

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176850 A1

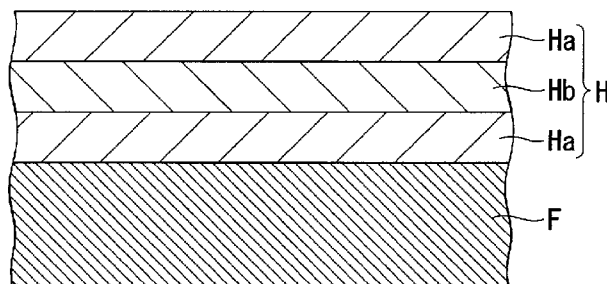
- (51) 国際特許分類:
C23C 16/42 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
G02B 1/10 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065896
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 21 日(21.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-137397 2011 年 6 月 21 日(21.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 彰 (HASEGAWA Akira) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED FILM AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 積層フィルム及び電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: The present invention is a laminated film that is provided with a substrate and at least one thin film layer formed on at least one surface of the substrate, and wherein at least one of the thin film layers contains silicon, oxygen, and hydrogen and the ratio of the total values of the Q¹, Q², and Q³ peak areas to the Q⁴ peak area on the basis of abundance of silicon atoms having different bonding states to oxygen atoms determined by means of ²⁹Si solid-state NMR of the thin film layer satisfies the following conditional expression (I): (value of total of Q¹, Q², and Q³ peak areas)/(Q⁴ peak area) < 1.0 (Q¹ is silicon atoms bonded to one neutral oxygen atom and three hydroxyl groups; Q² is silicon atoms bonded to two neutral oxygen atoms and two hydroxyl groups; Q³ is silicon atoms bonded to three neutral oxygen atoms and one hydroxyl group; and Q⁴ is silicon atoms bonded to four neutral oxygen atoms).

(57) 要約: 本発明は、基材と、前記基材の少なくとも片方の表面上に形成された少なくとも 1 層の薄膜層とを備える積層フィルムであって、前記薄膜層のうちの少なくとも 1 層がケイ素、酸素および水素を含んでおり、前記薄膜層の²⁹Si 固体 NMR 測定において求められる、酸素原子との結合状態が異なるケイ素原子の存在比に基づいて、Q⁴のピーク面積に対する、Q¹、Q²、Q³のピーク面積を合計した値の比が、下記条件式 (I) を満たす積層フィルムである。(Q¹、Q²、Q³のピーク面積を合計した値)/(Q⁴のピーク面積) < 1.0 (I) (Q¹: 1つの中性酸素原子及び3つの水酸基と結合したケイ素原子、Q²: 2つの中性酸素原子及び2つの水酸基と結合したケイ素原子、Q³: 3つの中性酸素原子及び1つの水酸基と結合したケイ素原子、Q⁴: 4つの中性酸素原子と結合したケイ素原子)

WO 2012/176850 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層フィルム及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性を有する積層フィルムに関する。また、このような積層フィルムを有する電子デバイスに関する。本願は、2011年6月21日に、日本に出願された特願2011-137397号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ガスバリア性フィルムは、飲食品、化粧品、洗剤といった物品の充填包装に適する包装用容器として好適に用いることができる。近年、プラスチックフィルム等を基材とし、基材の一方の表面に酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウムといった物質を形成材料とする薄膜を成膜してなるガスバリア性フィルムが提案されている。

[0003] このような薄膜をプラスチック基材の表面上に成膜する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（PVD）、減圧化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法等の化学気相成長法（CVD）が知られている。また、このような成膜方法で形成された積層フィルムとして、例えば、特許文献1には、プラスチック基材の表面上に、ケイ素酸化物系の薄膜を設けることで得られる積層フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-260347号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上述の特許文献1に記載の積層フィルムは、屈曲性には優れるが、ガスバリア性のさらなる向上が求められる。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、高いガスバリア

性を有する積層フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] ところで、ガスバリア性は、水蒸気透過度（水蒸気透過率ともいう）として評価することができる。水蒸気透過度は、低いほどガスバリア性が良いという指標となる。

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[0009] 本発明の第1の態様は、基材と、前記基材の少なくとも片方の表面上に形成された少なくとも1層の薄膜層とを備える積層フィルムであって、前記薄膜層のうちの少なくとも1層がケイ素、酸素および水素を含んでおり、前記薄膜層の ^{29}Si 固体NMR測定において求められる、酸素原子との結合状態が異なるケイ素原子の存在比に基づいて、 Q^4 のピーク面積に対する、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値の比が、下記条件式（1）を満たす、積層フィルムである。

$$\left(Q^1 + Q^2 + Q^3 \right) / \left(Q^4 \right) < 1.0 \dots (1)$$

（ Q^1 は、1つの中性酸素原子および3つの水酸基と結合したケイ素原子を示し、 Q^2 は、2つの中性酸素原子および2つの水酸基と結合したケイ素原子を示し、 Q^3 は、3つの中性酸素原子および1つの水酸基と結合したケイ素原子を示し、 Q^4 は、4つの中性酸素原子と結合したケイ素原子を示す）

[0010] 本発明の第2の態様は、前記薄膜層が、さらに炭素原子を含んでいる、前記第1の態様に記載の積層フィルムである。

[0011] 本発明の第3の態様は、前記薄膜層がプラズマ化学気相成長法により形成された層である、前記第1又は2の態様に記載の積層フィルムである。

[0012] 本発明の第4の態様は、前記プラズマ化学気相成長法に用いる成膜ガスが有機ケイ素化合物と酸素とを含む、前記第3の態様に記載の積層フィルムである。

[0013] 本発明の第5の態様は、前記薄膜層が、前記成膜ガス中の前記酸素の含有量を、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必

要な理論酸素量以下とする条件下で成膜される層である、前記第4の態様に記載の積層フィルムである。

[0014] 本発明の第6の態様は、前記薄膜層が、前記基材が巻き掛けられる第1成膜ロールと、前記第1成膜ロールに対向し、前記第1成膜ロールに対し前記基材の搬送経路の下流において前記基材が巻き掛けられる第2成膜ロールと、の間に交流電圧を印加することで、前記第1成膜ロールと前記第2成膜ロールとの間の空間において生じる、前記薄膜層の形成材料である成膜ガスの放電プラズマを用いて形成される層である、前記第3～5のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0015] 本発明の第7の態様は、前記薄膜層が、前記第1成膜ロールと前記第2成膜ロールとが対向する空間に、無終端のトンネル状の磁場を形成することにより、前記トンネル状の磁場に沿って形成される第1の放電プラズマと、前記トンネル状の磁場の周囲に形成される第2の放電プラズマと、に重なるように前記基材を搬送させて形成される層である、前記第6の態様に記載の積層フィルムである。

[0016] 本発明の第8の態様は、前記基材が帯状を呈し、前記薄膜層が、前記基材を長手方向に搬送しながら前記基材の表面に連続して形成された層である、前記第1～7のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0017] 本発明の第9の態様は、前記基材が、ポリエステル系樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂を用いている、前記第1～8のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0018] 本発明の第10の態様は、ポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレートである、前記第9の態様に記載の積層フィルムである。

[0019] 本発明の第11の態様は、前記薄膜層の厚みが5 nm以上3000 nm以下である前記第1～10のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0020] 本発明の第12の態様は、前記薄膜層の厚み方向における該層の表面から

の距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）、酸素原子の量の比率（酸素の原子比）及び炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係をそれぞれ示すケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、下記条件（i）～（iii）：

（i）ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上の領域において下記式（1）：

$$(\text{酸素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{炭素の原子比}) \cdots (1)$$

で表される条件を満たすこと、或いは、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上の領域において下記式（2）：

$$(\text{炭素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{酸素の原子比}) \cdots (2)$$

で表される条件を満たすこと、

（ii）前記炭素分布曲線が少なくとも1つの極値を有すること、

（iii）前記炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%（即ち、at%）以上であること、
を全て満たす前記第1～11のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0021] 本発明の第13の態様は、前記炭素分布曲線が実質的に連続である前記第12の態様に記載の積層フィルムである。

[0022] 本発明の第14の態様は、前記酸素分布曲線が少なくとも1つの極値を有する前記第12又は13の態様に記載の積層フィルムである。

[0023] 本発明の第15の態様は、前記酸素分布曲線における酸素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%以上である前記第12～14のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0024] 本発明の第16の態様は、前記ケイ素分布曲線におけるケイ素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%未満である前記第12～15のいずれか1つの態様に記載の積層フィルムである。

[0025] 本発明の第17の態様は、第1の基板上に設けられた機能性素子と、前記

第 1 の基板の前記機能性素子が形成された面に対向する第 2 の基板と、を有し、前記第 1 の基板と前記第 2 の基板とが、内部に前記機能性素子を封止する封止構造の少なくとも一部を形成し、前記第 1 の基板および前記第 2 の基板の少なくとも一方は、前記第 1 ～ 16 のいずれか 1 つの態様に記載の積層フィルムである、電子デバイスである。

[0026] 本発明の第 18 の態様は、前記機能性素子が、有機エレクトロルミネセンス素子を構成する、前記第 17 の態様に記載の電子デバイスである。

[0027] 本発明の第 19 の態様は、前記機能性素子が、液晶表示素子を構成する、前記第 17 の態様に記載の電子デバイスである。

[0028] 本発明の第 20 の態様は、前記機能性素子が、光を受光して発電する光電変換素子を構成する、前記第 17 の態様に記載の電子デバイスである。

発明の効果

[0029] この発明によれば、高いガスバリア性を有する積層フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本実施形態の積層フィルムの例を示す模式図である。

[図2]積層フィルムの製造に用いられる製造装置の一実施形態を示す模式図である。

[図3] ^{29}Si 固体 NMR 測定結果を示すチャートである。

[図4] ^{29}Si 固体 NMR 測定結果を示すチャートである。

[図5] ^{29}Si 固体 NMR 測定結果を示すチャートである。

[図6]本発明の電子デバイスである有機 EL 装置の側断面図である。

[図7]本発明の電子デバイスである液晶表示装置の側断面図である。

[図8]本発明の電子デバイスである光電変換装置の側断面図である。

発明を実施するための形態

[0031] [第 1 実施形態]

以下、図 1、2 を参照しながら、本発明の実施形態に係る積層フィルムについて説明する。なお、以下の全ての図面においては、図面を見やすくする

ため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。

[0032] (積層フィルム)

図1は、本実施形態の積層フィルムの例を示す模式図である。本実施形態の積層フィルムは、基材Fの表面に、ガスバリア性を担保する薄膜層Hが積層してなるものである。薄膜層Hは、薄膜層Hのうちの少なくとも1層がケイ素、酸素および水素を含んでおり、後述する成膜ガスの完全酸化反応によって形成される SiO_2 を多く含む第1層Ha、不完全酸化反応によって生じる SiO_xC_y を多く含む第2層Hbを含み、第1層Haと第2層Hbとが交互に積層された3層構造となっている。

[0033] ただし、図は膜組成に分布があることを模式的に示したものであり、実際には第1層Haと第2層Hbとの間は明確に界面が生じているものではなく、組成が連続的に変化している。薄膜層Hは、複数積層していることとしてもよい。図1に示す積層フィルムの製造方法については後に詳述する。

[0034] (薄膜層)

本実施形態の積層フィルムが備える薄膜層Hは、少なくとも1層がケイ素、酸素および水素を含んでおり、薄膜層Hの ^{29}Si 固体NMR測定において求められる、 Q^4 のピーク面積に対する、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値の比が、下記条件式(1)を満たす。

$$(Q^1, Q^2, Q^3 \text{のピーク面積を合計した値}) / (Q^4 \text{のピーク面積}) < 1.0 \dots (1)$$

[0035] ここで、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 は、薄膜層Hを構成するケイ素原子を、該ケイ素原子に結合する酸素の性質により区別して示すものである。すなわち、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 の各記号は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成する酸素原子を、水酸基に対して「中性」酸素原子としたとき、ケイ素原子に結合する酸素原子が以下のとおりであることを示す。

Q^1 : 1つの中性酸素原子、および3つの水酸基と結合したケイ素原子

Q^2 : 2つの中性酸素原子、および2つの水酸基と結合したケイ素原子

Q^3 : 3つの中性酸素原子、および1つの水酸基と結合したケイ素原子

Q⁴ : 4つの中性酸素原子と結合したケイ素原子

[0036] ここで、「薄膜層Hの²⁹S i 固体NMR」を測定する場合には、測定に用いる試験片に、基材Fが含まれていてもよい。

[0037] ²⁹S i 固体NMR測定において求められる各ピークの面積比は、各結合状態のケイ素原子の存在比を示す。

[0038] 固体NMRのピーク面積は、例えば、以下のように算出することができる。

まず、²⁹S i 固体NMR測定により得られたスペクトルをスムージング処理する。

以下の説明においては、スムージング後のスペクトルを「測定スペクトル」と称する。²⁹S i 固体NMR測定により得られたスペクトルには、ピークの信号より高い周波数のノイズが含まれていることが多いため、スムージングではこれらのノイズを取り除く。²⁹S i 固体NMR測定により得られたスペクトルをまずフーリエ変換し、100Hz以上の高周波を取り除く。100Hz以上の高周波ノイズを取り除いたら逆フーリエ変換し、これを「測定スペクトル」とする。

[0039] 次に、測定スペクトルを、Q¹、Q²、Q³、Q⁴の各ピークに分離する。すなわち、Q¹、Q²、Q³、Q⁴のピークが、それぞれ固有の化学シフトを中心とするガウス分布（正規分布）曲線を示すこととして仮定し、Q¹、Q²、Q³、Q⁴を合計したモデルスペクトルが、測定スペクトルのスムージング後のものと一致するように、各ピークの高さおよび半値幅等のパラメータを最適化する。

[0040] パラメータの最適化は、例えば反復法を用いることにより行う。すなわち、反復法を用いて、モデルスペクトルと測定スペクトルとの偏差の2乗の合計が極小値に収束するパラメータを算出する。

[0041] 次に、このようにして求めるQ¹、Q²、Q³、Q⁴のピークをそれぞれ積分することで、各ピーク面積を算出する。このようにして求めたピーク面積を用いて、上記式（1）左辺（Q¹、Q²、Q³のピーク面積を合計した値）／（

Q^4 のピーク面積)を求め、ガスバリア性の評価指標として用いる。

[0042] すなわち、本実施形態の積層フィルムは、 ^{29}Si 固体NMR測定により定量した薄膜層Hを構成するケイ素原子のうち、半数以上が Q^4 のケイ素原子であることを要件としている。 Q^4 のケイ素原子は、ケイ素原子の周囲が4つの中性酸素原子に囲まれ、さらに4つの中性酸素原子はケイ素原子と結合して網目構造を形成していると考えられる。対して、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のケイ素原子は、1以上の水酸基と結合しているため、隣り合うケイ素原子との間には共有結合が形成されない微細な空隙が存在することとなると考えられる。

[0043] したがって、 Q^4 のケイ素原子が多いほど、薄膜層Hが緻密な層となり、高いガスバリア性を実現する積層フィルムとすることができる。本願では、発明者の検討により、上記式(1)に示すように(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値) / (Q^4 のピーク面積)が1未満であると、高いガスバリア性を示す積層フィルムとなることを見出した。

[0044] (Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値) / (Q^4 のピーク面積)の値は、好ましくは0.8以下であり、さらに好ましくは0.6以下である。

すなわち、(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値) / (Q^4 のピーク面積)の値は、好ましくは0以上0.8以下であり、さらに好ましくは0以上0.6以下である。

[0045] 本発明の積層フィルムにおいて、 ^{29}Si 固体NMR測定により得られたスペクトルは、CP法(Cross Polarization法)により測定したが、DD法(Dipolar Decoupling法)によって測定した場合に、(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値) / (Q^4 のピーク面積)が、1より大きい値であっても、CP法により測定した結果、(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値) / (Q^4 のピーク面積)が、1以下である場合であって、基材と、前記基材の少なくとも片方の表面上に形成された少なくとも1層の薄膜層とを備える積層フィルムであって、前記薄膜層のうちの少なくとも1層がケイ素、酸素および水素を含んでいる積層フィルムであれば、本発明の積層フィルムに含まれる。

[0046] 本実施形態の対象となる薄膜層Hは、積層フィルムにおいて基材Fの少なくとも片面に形成される層である。また、薄膜層Hのうちの少なくとも1層は窒素、アルミニウム、チタンを更に含有していてもよい。薄膜層Hの構成については、後に詳述する。

[0047] 本実施形態の積層フィルムにおいて、薄膜層Hの厚みは、5 nm以上3000 nm以下の範囲であることが好ましく、10 nm以上2000 nm以下の範囲であることより好ましく、100 nm以上1000 nm以下の範囲であることが特に好ましい。薄膜層の厚みが前記下限値以上であることで、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性が一層向上する。また、前記上限値以下であることで、屈曲させた場合のガスバリア性の低下を抑制する一層高い効果が得られる。

[0048] また、本実施形態の積層フィルムが、前記薄膜層を2層以上積層したバリア層を有する場合には、これら薄膜層の厚みの合計値（前記薄膜層を積層したバリア膜の厚み）は、100 nmより大きく、3000 nm以下であることが好ましい。薄膜層の厚みの合計値が前記下限値以上であることにより、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性が一層向上する。また、前記上限値以下であることで、屈曲させた場合のガスバリア性の低下を抑制する一層高い効果が得られる。そして、前記薄膜層の1層あたりの厚みは50 nmより大きいことが好ましい。

[0049] (基材)

本実施形態の積層フィルムに用いる基材Fとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物；ポリアクリロニトリル樹脂；アセタール樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルサルファイド（PES）が挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を組み合わせ用いることもできる。透明性、耐熱性、

線膨張性等の必要な特性に合わせて、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれることが好ましく、PET、PEN、環状ポリオレフィンがより好ましい。また、樹脂を含む複合材料としては、ポリジメチルシロキサン、ポリシルセスキオキサンなどのシリコン樹脂、ガラスコンポジット基板、ガラスエポキシ基板などが挙げられる。これらの樹脂の中でも、耐熱性が高く、線膨張率が小さいという観点から、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ガラスコンポジット基板、ガラスエポキシ基板が好ましい。また、これらの樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

[0050] 基材Fとしてシリコン樹脂やガラスを含む材料を用いた場合には、固体NMR測定における基材F中のケイ素の影響を避けるために、基材Fから薄膜層Hを分離して、薄膜層H中に含まれるケイ素のみの固体NMRを測定する。

薄膜層Hと基材Fとを分離する方法としては、例えば、薄膜層Hを金属製のスパチュラなどで掻き落とし、固体NMR測定における試料管に採取する方法が挙げられる。また、基材Fのみを溶解する溶媒を用いて基材Fを除去し、残渣として残る薄膜層Hを採取してもかまわない。

[0051] 基材Fの厚みは、積層フィルムを製造する際の安定性等を考慮して適宜設定されるが、真空中においても基材Fの搬送が容易であることから、 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに、本実施形態で採用する薄膜層Hの形成では、後述するように基材Fを通して放電を行うことから、基材の厚みは $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0052] なお、基材Fは、形成する薄膜層Hとの密着性の観点から、その表面を清浄するための表面活性処理を施してもよい。このような表面活性処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理が挙げられる。

[0053] (その他の構成)

本実施形態の積層フィルムは、前記基材及び前記薄膜層を備えるものであ

るが、必要に応じて、更にプライマーコート層、ヒートシール性樹脂層、接着剤層等を備えていてもよい。このようなプライマーコート層は、前記基材及び前記薄膜層との接着性を向上させることが可能な公知のプライマーコート剤を用いて形成することができる。また、このようなヒートシール性樹脂層は、適宜公知のヒートシール性樹脂を用いて形成することができる。さらに、このような接着剤層は、適宜公知の接着剤を用いて形成することができ、このような接着剤層により複数の積層フィルム同士を接着させてもよい。

[0054] (積層フィルムの製造方法)

図2は、積層フィルムの製造に用いられる製造装置の一実施形態を示す模式図である。なお、図2においては、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。

[0055] 図に示す製造装置10は、送り出しロール11、巻き取りロール12、搬送ロール13～16、成膜ロール(第1製膜ロール)17、製膜ロール(第2製膜ロール)18、ガス供給管19、プラズマ発生用電源20、電極21、22、成膜ロール17の内部に設置された磁場形成装置23、及び成膜ロール18の内部に設置された磁場形成装置24を備えている。製造装置10の構成要素のうちで少なくとも成膜ロール17、18、ガス供給管19、及び磁場形成装置23、24は、積層フィルムを製造するときに、図示略の真空チャンバー内に配置される。この真空チャンバーは、図示略の真空ポンプに接続される。真空チャンバーの内部の圧力は、真空ポンプの動作により調整される。

[0056] この装置を用いると、プラズマ発生用電源20を制御することにより、成膜ロール17と成膜ロール18との間の空間に、ガス供給管19から供給される成膜ガスの放電プラズマを発生させることができ、発生する放電プラズマを用いてプラズマ化学気相成長法を用いたプラズマCVD成膜を行うことができる。

[0057] 送り出しロール11には、成膜前の帯状の基材Fが巻き取られた状態で設置され、基材Fを長尺方向に巻き出しながら送り出しする。また、基材Fの

端部側には巻取りロール 12 が設けられ、成膜が行われた後の基材 F を牽引しながら巻き取り、ロール状に收容する。

[0058] 成膜ロール 17 と成膜ロール 18 とは、平行に延在して対向配置されている。両ロールは導電性材料で形成されている。製膜ロール 17 には、基材 F が巻き掛けられ、また、製膜ロール 17 に対し基材 F の搬送経路の下流に配置される製膜ロール 18 にも、基材 F が巻き掛けられ、それぞれ回転しながら基材 F を搬送する。また、成膜ロール 17 と成膜ロール 18 とは、相互に絶縁されていると共に、共通するプラズマ発生用電源 20 に接続されている。プラズマ発生用電源 20 から交流電圧を印加すると、成膜ロール 17 と成膜ロール 18 との間の空間 S P に電場が形成される。

[0059] さらに、成膜ロール 17 と成膜ロール 18 は、内部に磁場形成装置 23、24 が格納されている。磁場形成装置 23、24 は、空間 S P に磁場を形成する部材であり、成膜ロール 17 および成膜ロール 18 と共には回転しないようにして格納されている。

[0060] 磁場形成装置 23、24 は、成膜ロール 17、成膜ロール 18 の延在方向と同方向に延在する中心磁石 23 a、24 a と、中心磁石 23 a、24 a の周囲を囲みながら成膜ロール 17、成膜ロール 18 の延在方向と同方向に延在して配置される円環状の外部磁石 23 b、24 b と、を有している。磁場形成装置 23 では、中心磁石 23 a と外部磁石 23 b とを結ぶ磁力線（磁界）が、無終端のトンネルを形成している。磁場形成装置 24 においても同様に、中心磁石 24 a と外部磁石 24 b とを結ぶ磁力線が、無終端のトンネルを形成している。

[0061] この磁力線と、成膜ロール 17 と成膜ロール 18 との間に形成される交流電界と、が交叉するマグネトロン放電によって、成膜ガスの放電プラズマが生成される。すなわち、詳しくは後述するように、空間 S P は、プラズマ C V D 成膜を行う成膜空間として用いられ、基材 F において成膜ロール 17、18 に接しない面（成膜面）には、成膜ガスを形成材料とする薄膜層が形成される。

[0062] 空間S Pの近傍には、空間S PにプラズマC V Dの原料ガスなどの成膜ガスを供給するガス供給管1 9が設けられている。ガス供給管1 9は、成膜ロール1 7及び成膜ロール1 8の延在方向と同一方向に延在する管状の形状を有しており、複数箇所に設けられた開口部から空間S Pに成膜ガスを供給する。図では、ガス供給管1 9から空間S Pに向けて成膜ガスを供給する様子を矢印で示している。

[0063] 原料ガスは、形成するバリア膜の材質に応じて適宜選択して使用することができる。原料ガスとしては、例えばケイ素を含有する有機ケイ素化合物を用いることができる。このような有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ジメチルジシラザン、トリメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ペンタメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザンが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、化合物の取り扱い性や得られるバリア膜のガスバリア性等の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。さらに、原料ガスとして、上述の有機ケイ素化合物の他にモノシランを含有させ、形成するバリア膜のケイ素源として使用することとしてもよい。

[0064] 成膜ガスとしては、原料ガスの他に反応ガスを用いてもよい。このような反応ガスとしては、原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いるこ

とができる。これらの反応ガスは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせ使用することができる。

[0065] 成膜ガスとしては、原料ガスを真空チャンバー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、成膜ガスとしては、放電プラズマを発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガス及び放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素を用いることができる。

[0066] 真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、空間ＳＰの圧力が０．１Ｐａ～５０Ｐａであることが好ましい。気相反応を抑制する目的により、プラズマＣＶＤを低圧プラズマＣＶＤ法とする場合、通常０．１Ｐａ～１０Ｐａである。また、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、０．１ｋＷ～１０ｋＷであることが好ましい。

[0067] 基材Ｆの搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、０．１ｍ／ｍｉｎ～１００ｍ／ｍｉｎであることが好ましく、０．５ｍ／ｍｉｎ～２０ｍ／ｍｉｎであることがより好ましい。ライン速度が下限未満では、基材Ｆに熱に起因する皺の発生しやすくなる傾向にあり、他方、ライン速度が上限を超えると、形成されるバリア膜の厚みが薄くなる傾向にある。

[0068] 以上のような製造装置（プラズマＣＶＤ成膜装置）１０においては、以下のようにして基材Ｆに対し成膜が行われる。

[0069] まず、成膜前に、基材Ｆから発生するアウトガスが十分に少なくなるように事前の処理を行うとよい。基材Ｆからのアウトガスの発生量は、基材Ｆを製造装置に装着し、装置内（チャンバー内）を減圧したときの圧力を用いて

判断することができる。例えば、製造装置のチャンバー内の圧力が、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下であれば、基材Fからのアウトガスの発生量が十分に少なくなっているものと判断することができる。

[0070] 基材Fからのアウトガスの発生量を少なくする方法としては、真空乾燥、加熱乾燥、およびこれらの組み合わせによる乾燥、ならびに自然乾燥による乾燥方法が挙げられる。いずれの乾燥方法であっても、ロール状に巻き取った基材Fの内部の乾燥を促進するために、乾燥中にロールの巻き替え（巻出しおよび巻き取り）を繰り返し行い、基材F全体を乾燥環境下に曝すことが好ましい。

[0071] 真空乾燥は、耐圧性の真空容器に基材Fを入れ、真空ポンプ等の減圧機を用いて真空容器内を排気して真空にすることにより行う。真空乾燥時の真空容器内の圧力は、 1000 Pa 以下が好ましく、 100 Pa 以下がより好ましく、 10 Pa 以下がさらに好ましい。真空容器内の排気は、減圧機を連続的に運転することで連続的に行うこととしてもよく、内圧が一定以上にならないように管理しながら、減圧機を断続的に運転することで断続的に行うこととしてもよい。乾燥時間は、少なくとも8時間以上であることが好ましく、1週間以上であることがより好ましく、1ヶ月以上であることがさらに好ましい。

[0072] 加熱乾燥は、基材Fを 50°C 以上の環境下に曝すことにより行う。加熱温度は、 50°C 以上 200°C 以下が好ましく、 70°C 以上 150°C 以下がさらに好ましい。 200°C を超える温度では、基材Fが変形するおそれがある。また、基材Fからオリゴマー成分が溶出し表面に析出することにより、欠陥が生じるおそれがある。乾燥時間は、加熱温度や用いる加熱手段により適宜選択することができる。

[0073] 加熱手段としては、常圧下で基材Fを 50°C 以上 200°C 以下に加熱できるものであれば、特に限られない。通常知られる装置の中では、赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置や、加熱ドラムが好ましく用いられる。

[0074] ここで、赤外線加熱装置とは、赤外線発生手段から赤外線を放射すること

により対象物を加熱する装置である。

[0075] マイクロ波加熱装置とは、マイクロ波発生手段からマイクロ波を照射することにより対象物を加熱する装置である。

[0076] 加熱ドラムとは、ドラム表面を加熱し、対象物をドラム表面に接触させることにより、接触部分から熱伝導により加熱する装置である。

[0077] 自然乾燥は、基材Fを低湿度の雰囲気中に配置し、乾燥ガス（乾燥空気、乾燥窒素）を通風させることで低湿度の雰囲気を維持することにより行う。自然乾燥を行う際には、基材Fを配置する低湿度環境にシリカゲルなどの乾燥剤と一緒に配置することが好ましい。

乾燥時間は、少なくとも8時間以上であることが好ましく、1週間以上であることがより好ましく、1ヶ月以上であることがさらに好ましい。

[0078] これらの乾燥は、基材Fを製造装置に装着する前に別途行ってもよく、基材Fを製造装置に装着した後に、製造装置内で行ってもよい。

基材Fを製造装置に装着した後に乾燥させる方法としては、送り出しロールから基材Fを送り出し搬送しながら、チャンバー内を減圧することが挙げられる。また、通過させるロールがヒーターを備えるものとし、ロールを加熱することで該ロールを上述の加熱ドラムとして用いて加熱することとしてもよい。

[0079] 基材Fからのアウトガスを少なくする別の方法として、予め基材Fの表面に無機膜を成膜しておくことが挙げられる。無機膜の成膜方法としては、真空蒸着（加熱蒸着）、電子ビーム（Electron Beam、EB）蒸着、スパッタ、イオンプレーティングなどの物理的成膜方法が挙げられる。また、熱CVD、プラズマCVD、大気圧CVDなどの化学的堆積法により無機膜を成膜することとしてもよい。さらに、表面に無機膜を成膜した基材Fを、上述の乾燥方法による乾燥処理を施すことにより、さらにアウトガスの影響を少なくしてもよい。

[0080] 次いで、不図示の真空チャンバー内を減圧環境とし、成膜ロール17、成膜ロール18に交流電圧を印加して空間SPに電界を生じさせる。

[0081] この際、磁場形成装置 23、24 では上述した無終端のトンネル状の磁場を形成しているため、成膜ガスを導入することにより、該磁場と空間 S P に放出される電子とによって、該トンネルに沿ったドーナツ状の成膜ガスの放電プラズマが形成される。この放電プラズマは、数 Pa 近傍の低圧力で発生可能であるため、真空チャンバー内の温度を室温近傍とすることが可能になる。

[0082] 一方、磁場形成装置 23、24 が形成する磁場に高密度で捉えられている電子の温度は高いので、当該電子と成膜ガスとの衝突により生じる放電プラズマが生じる。すなわち、空間 S P に形成される磁場と電場により電子が空間 S P に閉じ込められることにより、空間 S P に高密度の放電プラズマが形成される。より詳しくは、無終端のトンネル状の磁場と重なる空間においては、高密度の（高強度の）放電プラズマ（第 1 の放電プラズマ）が形成され、無終端のトンネル状の磁場とは重ならない空間においては低密度の（低強度の）放電プラズマ（第 2 の放電プラズマ）が形成される。これら放電プラズマの強度は、連続的に変化するものである。

[0083] 放電プラズマが生じると、ラジカルやイオンを多く生成してプラズマ反応が進行し、成膜ガスに含まれる原料ガスと反応ガスとの反応が生じる。例えば、原料ガスである有機ケイ素化合物と、反応ガスである酸素とが反応し、有機ケイ素化合物の酸化反応が生じる。

ここで、高強度の放電プラズマが形成されている空間では、酸化反応に与えることができるエネルギーが多いため反応が進行しやすく、主として有機ケイ素化合物の完全酸化反応を生じさせることができる。一方、低強度の放電プラズマが形成されている空間では、酸化反応に与えることができるエネルギーが少ないため反応が進行しにくく、主として有機ケイ素化合物の不完全酸化反応を生じさせることができる。

[0084] なお、本明細書において「有機ケイ素化合物の完全酸化反応」とは、有機ケイ素化合物と酸素との反応が進行し、有機ケイ素化合物が二酸化ケイ素（ SiO_2 ）と水と二酸化炭素にまで酸化分解されることを指す。「有機ケイ素

化合物の不完全酸化反応」とは、有機ケイ素化合物が完全酸化反応をせず、 SiO_2 ではなく構造中に炭素を含む SiO_xC_y ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$)が生じる反応となることを指す。

[0085] 上述のように放電プラズマは、成膜ロール17、成膜ロール18の表面にドーナツ状に形成されるため、成膜ロール17、成膜ロール18の表面を搬送される基材Fは、高強度の放電プラズマが形成されている空間と、低強度の放電プラズマが形成されている空間と、を交互に通過することとなる。そのため、成膜ロール17、成膜ロール18の表面を通過する基材Fの表面には、完全酸化反応によって生じる SiO_2 と不完全酸化反応によって生じる SiO_xC_y とが、交互に形成される。

[0086] これらに加えて、高温の2次電子が磁場の作用で基材Fに流れ込むのが防止され、よって、基材Fの温度を低く抑えたままで高い電力の投入が可能となり、高速成膜が達成される。膜の堆積は、主に基材Fの成膜面のみに起こり、成膜ロールは基材Fに覆われて汚れにくいために、長時間の安定成膜ができる。

[0087] このようにして形成される薄膜層Hは、ケイ素、酸素及び炭素を含有する薄膜層Hが、該層の厚み方向における該層の表面からの距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）、酸素原子の量の比率（酸素の原子比）及び炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係をそれぞれ示すケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、下記条件（i）～（iii）の全てを満たしている。

[0088] （i）まず、薄膜層Hが、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上（より好ましくは95%以上、特に好ましくは100%）の領域において下記式（1）：

$$(\text{酸素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{炭素の原子比}) \cdots (1)$$

で表される条件を満たすこと、或いは、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上（より好ましくは95%以上、特

に好ましくは100%)の領域において下記式(2)：

$$(\text{炭素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{酸素の原子比}) \cdots (2)$$

で表される条件を満たしている。

[0089] 薄膜層Hにおけるケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、(i)の条件を満たす場合には、得られるガスバリア性積層フィルムのガスバリア性が十分なものとなる。

[0090] (i i) 次に、このような薄膜層Hは、炭素分布曲線が少なくとも1つの極値を有するものである。

[0091] このような薄膜層Hにおいては、炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することが特に好ましい。炭素分布曲線が極値を有さない場合には、得られるガスバリア性積層フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性が不十分となる。また、このように少なくとも3つの極値を有する場合においては、炭素分布曲線の有する一つの極値及び該極値に隣接する極値における薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。

[0092] なお、本実施形態において極値とは、薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離に対する元素の原子比の極大値又は極小値のことをいう。また、本明細書において極大値とは、薄膜層Hの表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比の値が増加から減少に変わる点であって、且つその点の元素の原子比の値よりも、該点から薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離を更に20nm変化させた位置の元素の原子比の値が3原子%以上減少する点のことをいう。さらに、本実施形態において極小値とは、薄膜層Hの表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比の値が減少から増加に変わる点であり、且つその点の元素の原子比の値よりも、該点から薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離を更に20nm変化させた位置の元素の原子比の値が3原子%以上増加する点のことをいう。

[0093] (i i i) 更に、このような薄膜層Hは、炭素分布曲線における炭素の原

子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%以上である。

[0094] このような薄膜層Hにおいては、炭素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が6原子%以上であることがより好ましく、7原子%以上であることが特に好ましい。絶対値が5原子%未満では、得られるガスバリア性積層フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性が不十分となることがある。

[0095] 本実施形態においては、薄膜層Hの酸素分布曲線が少なくとも1つの極値を有することが好ましく、少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することが特に好ましい。酸素分布曲線が極値を有さない場合には、得られるガスバリア性積層フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性が低下する傾向にある。また、このように少なくとも3つの極値を有する場合においては、酸素分布曲線の有する一つの極値及び該極値に隣接する極値における薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。

[0096] また、本実施形態においては、薄膜層Hの酸素分布曲線における酸素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%以上であることが好ましく、6原子%以上であることがより好ましく、7原子%以上であることが特に好ましい。絶対値が下限未満では、得られるガスバリア性積層フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性が低下する傾向にある。

[0097] 本実施形態においては、薄膜層Hのケイ素分布曲線におけるケイ素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%未満であることが好ましく、4原子%未満であることがより好ましく、3原子%未満であることが特に好ましい。絶対値が上限を超えると、得られるガスバリア性積層フィルムのガスバリア性が低下する傾向にある。

[0098] また、本実施形態においては、薄膜層Hの厚み方向における該層の表面からの距離とケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する酸素原子及び炭素原子の合計量の比率（酸素及び炭素の原子比）との関係を示す酸素炭

素分布曲線において、酸素炭素分布曲線における酸素及び炭素の原子比の合計の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%未満であることが好ましく、4原子%未満であることがより好ましく、3原子%未満であることが特に好ましい。絶対値が上限を超えると、得られるガスバリア性積層フィルムのガスバリア性が低下する傾向にある。

[0099] ここで、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線及び酸素炭素分布曲線は、X線光電子分光法（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）の測定とアルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆるXPSデプスプロファイル測定により作成することができる。このようなXPSデプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比（単位：原子%）とし、横軸をエッチング時間（スパッタ時間）として作成することができる。なお、このように横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線においては、エッチング時間は厚み方向における薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離に概ね相関することから、「薄膜層Hの厚み方向における薄膜層Hの表面からの距離」として、XPSデプスプロファイル測定の際に採用したエッチング速度とエッチング時間との関係から算出される薄膜層Hの表面からの距離を採用することができる。また、このようなXPSデプスプロファイル測定に際して採用するスパッタ法としては、エッチングイオン種としてアルゴン（Ar⁺）を用いた希ガスイオンスパッタ法を採用し、そのエッチング速度（エッチングレート）を0.05nm/sec（SiO₂熱酸化膜換算値）とすることが好ましい。

[0100] また、本実施形態においては、膜面全体において均一で且つ優れたガスバリア性を有する薄膜層Hを形成するという観点から、薄膜層Hが膜面方向（薄膜層Hの表面に平行な方向）において実質的に一様であることが好ましい。本明細書において、薄膜層Hが膜面方向において実質的に一様とは、XPSデプスプロファイル測定により薄膜層Hの膜面の任意の2箇所の測定箇所

について酸素分布曲線、炭素分布曲線及び酸素炭素分布曲線を作成した場合に、その任意の2箇所の測定箇所において得られる炭素分布曲線が持つ極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が、互いに同じであるかもしくは5原子%以内の差であることをいう。

[0101] さらに、本実施形態においては、炭素分布曲線は実質的に連続であることが好ましい。

本明細書において、炭素分布曲線が実質的に連続とは、炭素分布曲線における炭素の原子比が不連続に変化する部分を含まないことを意味し、具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される薄膜層Hの厚み方向における該層の表面からの距離（ x 、単位：nm）と、炭素の原子比（ C 、単位：原子%）との関係において、下記数式（F1）：

$$|dC/dx| \leq 1 \quad \dots (F1)$$

で表される条件を満たすことをいう。

[0102] 本実施形態の方法により製造されるガスバリア性積層フィルムは、上記条件（i）～（iii）を全て満たす薄膜層Hを少なくとも1層備えるが、そのような条件を満たす層を2層以上備えていてもよい。さらに、このような薄膜層Hを2層以上備える場合には、複数の薄膜層Hの材質は、同一であってもよく、異なってもよい。また、このような薄膜層Hを2層以上備える場合には、このような薄膜層Hは基材の一方の表面上に形成されていてもよく、基材の両方の表面上に形成されていてもよい。また、このような複数の薄膜層Hとしては、ガスバリア性を必ずしも有しない薄膜層Hを含んでいてもよい。

[0103] また、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上の領域において式（1）で表される条件を満たす場合には、薄膜層H中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対するケイ素原子の含有量の原子比率は、25原子%以上45原子%以下であることが好ましく、30原

子%以上40原子%以下であることがより好ましい。また、薄膜層H中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する酸素原子の含有量の原子比率は、33原子%以上67原子%以下であることが好ましく、45原子%以上67原子%以下であることがより好ましい。さらに、薄膜層H中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する炭素原子の含有量の原子比率は、3原子%以上33原子%以下であることが好ましく、3原子%以上25原子%以下であることがより好ましい。

[0104] さらに、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上の領域において式(2)で表される条件を満たす場合には、薄膜層H中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対するケイ素原子の含有量の原子比率は、25原子%以上45原子%以下であることが好ましく、30原子%以上40原子%以下であることがより好ましい。また、薄膜層H中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する酸素原子の含有量の原子比率は、1原子%以上33原子%以下であることが好ましく、10原子%以上27原子%以下であることがより好ましい。さらに、薄膜層H中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する炭素原子の含有量の原子比率は、33原子%以上66原子%以下であることが好ましく、40原子%以上57原子%以下であることがより好ましい。

[0105] また、薄膜層Hの厚みは、5nm以上3000nm以下の範囲であることが好ましく、10nm以上2000nm以下の範囲であることより好ましく、100nm以上1000nm以下の範囲であることが特に好ましい。薄膜層Hの厚みが下限未満では、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性が劣る傾向にあり、他方、上限を超えると、屈曲によりガスバリア性が低下しやすくなる傾向にある。

[0106] また、本実施形態のガスバリア性積層フィルムが複数の薄膜層Hを備える場合には、それらの薄膜層Hの厚みの合計値は、通常10nm以上10000nm以下の範囲であり、10nm以上5000nm以下の範囲であること

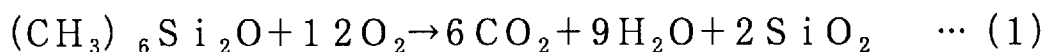
が好ましく、100nm以上3000nm以下の範囲であることより好ましく、200nm以上2000nm以下の範囲であることが特に好ましい。薄膜層Hの厚みの合計値が下限未満では、酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性が劣る傾向にあり、他方、上限を超えると、屈曲によりガスバリア性が低下しやすくなる傾向にある。

[0107] このような薄膜層Hを形成するには、成膜ガスに含まれる原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎてしまうと、上記条件(i)～(iii)を全て満たす薄膜層Hが得られ難くなる。

[0108] 以下、成膜ガスとして、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン(HMDSO: $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$)と反応ガスとしての酸素(O_2)を含有するものを用い、ケイ素-酸素系の薄膜層を製造する場合を例に挙げて、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスの好適な比率等についてより詳細に説明する。

[0109] 原料ガスとしてのHMDSOと、反応ガスとしての酸素とを含有する成膜ガスをプラズマCVDにより反応させてケイ素-酸素系の薄膜層を作製する場合、その成膜ガスにより下記反応式(1)に記載の反応が起こり、二酸化ケイ素が製造される。

[0110] [化1]



[0111] この反応においては、HMDSO 1モルを完全酸化するのに必要な酸素量は12モルである。そのため、成膜ガス中に、HMDSO 1モルに対して酸素を12モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまうため、上記条件(i)～(iii)を全て満たす薄膜層Hを形成することができなくなってしまう。そのため、本実施形態の薄膜層Hを形成する際には、上記(1)式の反応が完全に進行してしまわないように、HMDSO 1モルに対して酸素量を、HMDSO 1モルを完全酸化するのに必要な理論酸素量である化学量論比の12モルより少なくする必要

がある。

[0112] なお、製造装置 10 の真空チャンバー内の反応では、原料の HMDSO と反応ガスの酸素は、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料の HMDSO のモル量（流量）の 12 倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる（例えば、CVD により完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモル量（流量）を原料の HMDSO のモル量（流量）の 20 倍以上程度とする場合もある）。そのため、原料の HMDSO のモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）は、化学量論比である 12 倍量以下（より好ましくは、10 倍以下）の量であることが好ましい。

[0113] このような比で HMDSO 及び酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかった HMDSO 中の炭素原子や水素原子が薄膜層 H 中に取り込まれ、上記条件 (i) ~ (iii) を全て満たす薄膜層 H を形成することが可能となって、得られるガスバリア性積層フィルムに優れたバリア性及び耐屈曲性を発揮させることが可能となる。

[0114] なお、成膜ガス中の HMDSO のモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）が少なすぎると、酸化されなかった炭素原子や水素原子が薄膜層 H 中に過剰に取り込まれるため、この場合はバリア膜の透明性が低下する。このようなガスバリア性フィルムは有機 EL デバイスや有機薄膜太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板には利用できなくなってしまう。このような観点から、成膜ガス中の HMDSO のモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）の下限は、HMDSO のモル量（流量）の 0.1 倍より多い量とすることが好ましく、0.5 倍より多い量とすることがより好ましい。

[0115] このように、有機ケイ素化合物が完全酸化するか否かは、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスとの混合比の他に、成膜ロール 17、成膜ロール 18 に印加する印加電圧によっても制御することができる。

[0116] このような放電プラズマを用いたプラズマCVD法により、成膜ロール17、成膜ロール18に巻き掛けた基材Fの表面に対して薄膜層の形成を行うことができる。

[0117] (薄膜層の構成例)

また、上述のようにして形成する積層フィルムにおいては、前記薄膜層のうちの少なくとも1層において、該層の厚み方向における該層の表面からの距離と電子線透過度との関係を示す電子線透過度曲線が少なくとも1つの極値を有することとしてもよい。電子線透過度曲線が少なくとも1つの極値を有する場合には、その薄膜層により十分に高度なガスバリア性を達成することが可能となるとともに、フィルムを屈曲させてもガスバリア性の低下が十分に抑制することが可能となる。

[0118] このような薄膜層としては、より高い効果が得られることから、前記電子線透過度曲線が少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することが特に好ましい。また、このように少なくとも3つの極値を有する場合においては、前記電子線透過度曲線の有する一つの極値及び該極値に隣接する極値における前記薄膜層の厚み方向における前記薄膜層の表面からの距離の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。なお、本実施形態において極値とは、薄膜層の厚み方向における薄膜層の表面からの距離に対して電子線透過度の大きさをプロットした曲線（電子線透過度曲線）の極大値又は極小値のことをいう。また、本実施形態において電子線透過度曲線の極値（極大値又は極小値）の有無は、後述の極値の有無の判定方法に基づいて判断することができる。

[0119] また、本実施形態において電子線透過度とは、薄膜層内の所定の位置において薄膜層を形成する材料を電子線が透過する度合いを表すものである。このような電子線透過度の測定方法としては各種の公知の方法を採用することができ、例えば(i)透過型電子顕微鏡を用いた電子線透過度の測定方法、(ii)走査型電子顕微鏡を用いて2次電子や反射電子を測定することによ

り電子線透過度を測定する方法、を採用することができる。

以下、透過型電子顕微鏡を用いた場合を例に挙げて、電子線透過度の測定方法及び電子線透過度曲線の測定方法について説明する。

[0120] このような透過型電子顕微鏡を用いた場合における電子線透過度の測定方法においては、先ず、薄膜層を備える基材を薄膜層の表面に垂直な方向に切り出した薄片状の試料を作成する。次に、透過型電子顕微鏡を用いて、前記試料の表面（前記薄膜層の表面に垂直な面）の透過型電子顕微鏡の画像を得る。そして、このようにして透過型電子顕微鏡の画像を測定することにより、その画像上の各位置のコントラストに基づいて薄膜の各位置の電子線透過度を求めることができる。

[0121] ここで、薄膜層を備える基材を薄膜層の表面に垂直な方向に切り出した薄片状の試料について透過型電子顕微鏡を用いて観察した場合においては、透過型電子顕微鏡の画像の各位置のコントラストは各位置の材料の電子線透過度の変化を表す。このようなコントラストを電子線透過度に対応させるためには、透過型電子顕微鏡の画像に適切なコントラストを確保することが好ましく、試料の厚み（前記薄膜層の表面と平行な方向の厚み）や、加速電圧及び対物絞りの直径等の観測条件などを適切に選択することが好ましい。

[0122] 前記試料の厚みは、10 nm以上300 nm以下が好ましく、20 nm以上200 nm以下であることがより好ましく、50 nm以上200 nm以下であることがさらに好ましく、100 nmであることが特に好ましい。

[0123] 前記加速電圧は、50 kV以上500 kV以下が好ましく、100 kV以上300 kV以下であることがより好ましく、150 kV以上250 kV以下であることがさらに好ましく、200 kVであることが特に好ましい。

[0124] 前記対物絞りの直径は、5 μ m以上800 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以上200 μ m以下であることがより好ましく、160 μ mであることが特に好ましい。

[0125] また、このような透過型電子顕微鏡としては、透過型電子顕微鏡の画像について十分な分解能を有するものを用いることが好ましい。このような分解

能としては少なくとも10 nm以下であることが好ましく、5 nm以下であることがより好ましく、3 nm以下であることが特に好ましい。

[0126] また、このような電子線透過度の測定方法においては、画像上の各位置のコントラストに基づいて薄膜の各位置の電子線透過度を求めるために、透過型電子顕微鏡の画像（濃淡像）を、一定の単位領域の繰り返しに分割し、各単位領域にその単位領域の有する濃淡の程度に応じた断面濃淡変数（C）を付与する。このような画像処理は、通常コンピュータを用いた電子的な画像処理によって容易に行うことができる。

[0127] このような画像処理においては、先ず、得られた濃淡像から解析に適した任意の領域を切り出すことが好ましい。

[0128] このようにして切り出した濃淡像は、少なくとも薄膜層の一方の表面からそれと向かい合うもう一方の表面までの部分を含んでいなければならない。また、薄膜層に隣接する層を含んでいてもよい。このように薄膜層に隣接する層としては、例えば、基材、濃淡像を得る観察を実施するために必要な保護層が挙げられる。

[0129] また、このようにして切り出した濃淡像の端面（基準面）は、薄膜層の表面と平行な面でなければならない。また、このようにして切り出した濃淡像は、少なくとも薄膜層の表面に垂直な方向（厚み方向）に対して垂直で互いに対向している2つの辺によって囲まれた台形又は平行四辺形状であることが好ましく、このような2つの辺とこれらに垂直な（厚み方向に平行な）2つの辺とからなる四角形であることがより好ましい。

[0130] このようにして切り出した濃淡像は一定の単位領域の繰り返しに分割するが、その分割方法として、例えば格子状の区画で分割する方法を採用することができる。このような場合、格子状の区画により分割された各単位領域が、それぞれ一つの画素を構成する。このような濃淡像の画素は、誤差を小さくするためにはできるだけ細かいことが好ましいが、画素が細くなるほど解析に要する時間が増大する傾向にある。そこで、このような濃淡像の画素の一辺の長さは、試料の実寸に換算して、10 nm以下であることが好まし

く、5 nm以下であることより好ましく、3 nm以下であることが特に好ましい。

[0131] このようにして付与される断面濃淡変数 (C) は、各領域の濃淡の程度を数値情報に変換した値である。この断面濃淡変数 (C) への変換の方法は特に限定されないが、例えば、最も濃い単位領域を0とし、最も薄い単位領域を255とし、各単位領域の濃淡の程度に応じて0～255の間の整数を付与することによって設定 (256階調設定) することができる。ただし、この数値は、電子線透過度の高い部分の数値が大きくなるように数値を定めることが好ましい。

[0132] そして、この断面濃淡変数 (C) から、以下の方法により薄膜層の厚み方向における基準面からの距離 (z) における厚み方向濃淡変数 (CZ) を算出することができる。すなわち、薄膜層の厚み方向における基準面からの距離 (z) が所定の値となる単位領域の断面濃淡変数 (C) の平均値を算出して、厚み方向濃淡変数 (CZ) を求める。

[0133] なお、ここにいう断面濃淡変数 (C) の平均値は、基準面からの距離 (z) が所定の値 (同じ値) となる任意の100点以上の単位領域の断面濃淡変数 (C) の平均値であることが好ましい。また、このようにして厚み方向濃淡変数 (CZ) を求める場合には、ノイズ除去のためのノイズ除去処理を適宜実施することが好ましい。

[0134] ノイズ除去処理としては、移動平均法、補間法等を採用することができる。移動平均法としては、単純移動平均法、加重移動平均法、指数平滑移動平均法等が挙げられるが、単純移動平均法を採用することがより好ましい。また、単純移動平均法を用いる場合においては、平均をとる範囲は薄膜層の厚み方向の構造の典型的な大きさよりも十分に小さく且つ得られたデータが十分に滑らかになるように、適宜選択することが好ましい。また、補間法としては、スプライン補間法、ラグランジュ補間法、線形補間法等が挙げられるが、スプライン補間法、ラグランジュ補間法を採用することがより好ましい。

[0135] 上記ノイズ除去作業によって、薄膜層の両界面付近では厚み方向濃淡変数（ CZ ）の厚み方向の位置に対する変化が緩やかになる領域が発生する（これを遷移領域と呼ぶ）。この遷移領域は、後述の電子線透過度曲線の極値の有無判定における基準を明確にするという観点から、薄膜層の電子線透過度曲線の極値の判定領域から除去することが望ましい。

なお、このような遷移領域が発生する要因として、薄膜界面の非平面性、前述のノイズ除去作業などが考えられる。そのため、前記遷移領域は、以下の方法を採用することによって電子線透過度曲線の判定領域から除去することができる。

[0136] すなわち、先ず、前記濃淡像に基づいて求められる薄膜層の両界面付近で傾きの絶対値 $|dCZ/dz|$ が最も大きくなる薄膜層の厚み方向における基準面からの距離（ z ）の位置を仮界面位置として設定する。

[0137] 次に、仮界面位置の外側から内側（薄膜層側）に向かって前記傾き（ dCZ/dz ）の絶対値を順次確認していき、かかる絶対値が 0.1 nm^{-1} （256階調設定の場合）となる位置における薄膜層の厚み方向における基準面からの距離（ z ）（縦軸が dCZ/dz の絶対値であり且つ横軸が前記機銃面からの距離（ z ）であるグラフを考えた場合に、仮界面位置の外側の距離（ z ）から内側（薄膜層側）に向かってそのグラフをたどっていき、前記 dCZ/dz の絶対値が 0.1 nm^{-1} をはじめて下回る部位における距離（ z ））の位置を薄膜の界面として設定する。

[0138] そして、前記界面の外側の領域を薄膜層の電子線透過度曲線の判定領域から除去することにより、前記遷移領域を判定領域から除去することができる。また、このようにして厚み方向濃淡変数（ CZ ）を求める場合には、薄膜層に相当する範囲における厚み方向濃淡変数（ CZ ）の平均値が1となるように規格化することが好ましい。

[0139] このようにして算出される厚み方向濃淡変数（ CZ ）は電子線透過度（ T ）と比例関係にある。そのため、薄膜層の厚み方向における基準面からの距離（ z ）に対する厚み方向濃淡変数（ CZ ）を示すことによって電子線透過

度曲線を作成することができる。すなわち、薄膜層の厚み方向における基準面からの距離（ z ）に対する厚み方向濃淡変数（ CZ ）をプロットとすることにより、電子線透過度曲線を求めることができる。また、厚み方向濃淡変数（ CZ ）を薄膜層の厚み方向における基準面からの距離（ z ）で微分した傾き（ dCZ/dz ）を算出することにより、電子線透過度（ T ）の傾き（ dT/dz ）の変化を知ることができる。

[0140] また、このようにして求められる電子線透過度曲線においては、以下のようにして極値の有無を判定することができる。すなわち、電子線透過度曲線が極値（極大値又は極小値）を有する場合には、厚み方向の濃淡係数の傾き（ dCZ/dz ）の最大値は正の値となると共にその最小値は負の値になり両者の差の絶対値は大きくなるのに対し、極値が無い場合には、傾き（ dCZ/dz ）の最大値及び最小値は両方とも正又は負の値になり両者の差の絶対値は小さくなる。そのため、極値の有無を判定する際には、傾き（ dCZ/dz ）の最大値及び最小値が両方とも正の値又は両方とも負の値となるものではないかという点を判定することにより極値を有するかどうかを判断することができるとともに、傾き（ dCZ/dz ）の最大値（ dCZ/dz ） MAX 及び最小値（ dCZ/dz ） MIN の差の絶対値の大きさに基づいて、電子線透過度曲線が極値を有するかどうかを判断することもできる。

[0141] なお、前記厚み方向濃淡変数（ CZ ）は、極値が無い場合は常に規格化された平均値である 1 を示すはずであるが、実際は信号がわずかなノイズを含むことが多く、規格化された平均値 1 に近い値でノイズにより電子線透過度曲線に変動が起こる。そのため、電子線透過度曲線に極値があるか否かを判断する際に、電子線透過度曲線の傾きの最大値及び最小値が正又は負の値ではないか否かという観点や電子線透過度曲線の傾きの最大値及び最小値の差の絶対値の観点のみに基づいて極値を判断した場合においては、ノイズにより、電子線透過度曲線に極値があると判断されてしまう場合がある。

[0142] そこで、前記極値の有無を判定する際には、以下のような基準によりノイズによる変動と極値とを区別する。すなわち、厚み方向濃淡変数（ CZ ）の

傾き (dCZ/dz) がゼロをはさんで符号が逆転する点を仮極値点としたとき、該仮極値点における厚み方向濃淡変数 (CZ) と、隣接する仮極値点での厚み方向濃淡変数 (CZ) との差の絶対値 (隣接する仮極値点が2つある場合は差の絶対値が大きい方を選択する) が0.03以上の場合、該仮極値点は極値を持つ点であると判断することができる。言い換えると、該仮極値点における厚み方向濃淡変数 (CZ) と隣接する仮極値点での厚み方向濃淡変数 (CZ) との差の絶対値 (隣接する仮極値点が2つある場合は差の絶対値が大きい方を選択する) が0.03未満の場合は、該仮極値点はノイズであると判断することができる。

[0143] なお、該仮極値点が1点しかない場合には、厚み方向濃淡変数 (CZ) が、この規格化された平均値1との差の絶対値が0.03以上大きい場合にノイズではなく極値であると判断する方法を採用することができる。また、このような「0.03」という数値は、上述の256階調設定により求められる厚み方向濃淡変数 (CZ) の平均値を1として厚み方向濃淡変数 (CZ) の数値の大きさを規格化した際に求められる数値である (なお、規格化に際して256階調設定により求められた厚み方向濃淡変数の数値「0」はそのまま「0」とする。)。

[0144] 本実施形態の対象となる積層フィルムは、少なくとも1層の薄膜層が電子線透過度曲線において少なくとも1つの極値を有することとしてもよい。このような電子線透過度曲線に少なくとも1つの極値を有する薄膜層は、厚み方向において組成に変動のある層であるといえる。そして、このような薄膜層を備える積層フィルムにより、十分に高度なガスバリア性を達成することが可能となるとともに、フィルムを屈曲させてもガスバリア性の低下が十分に抑制することが可能となる。

[0145] また、前記電子線透過度曲線は実質的に連続であることが好ましい。本明細書において、電子線透過度曲線が実質的に連続とは、電子線透過度曲線における電子線透過度が不連続に変化する部分を含まないことを意味し、具体的には、前記厚み方向濃淡変数 (CZ) の傾き (dCZ/dz) の絶対値が

所定の値以下、好ましくは $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}$ 以下であることを意味する。

[0146] また、本実施形態においては、膜面全体において均一で且つ優れたガスバリア性を有する薄膜層を形成するという観点から、前記薄膜層が膜面方向（薄膜層の表面に平行な方向）において実質的に一様であることが好ましい。本明細書において、薄膜層が膜面方向において実質的に一様とは、薄膜層の膜面のいずれの箇所において電子線透過度を測定して電子線透過度曲線を作成した場合においても得られる電子線透過度曲線が持つ極値の数が同じであることをいう。なお、薄膜層の膜面から任意の2点の測定用の前記試料を切り出し、各試料の電子線透過度曲線を作成した場合において、前記試料の全てにおいて電子線透過度曲線が持つ極値の数が同じである場合には、その薄膜層は実質的に一様なものと擬制することができる。

本実施形態の積層フィルムは、例えば、以上のようにして製造することができる。

[0147] このようにして製造される積層フィルムについて、薄膜層Hの ^{29}Si 固体NMR測定を行い、 Q^4 のピーク面積に対する、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値の比が、上記条件式（I）を満たすものは、高いガスバリア性を有する。

[0148] 本発明の積層フィルムのガスバリア性を評価する指標の1つとして、上述の通り、水蒸気透過度があるが、本発明の積層フィルムの水蒸気透過度は、例えば、実施例で記載された測定方法によって測定することができる。本発明の積層フィルムが有する水蒸気透過度としては、例えば、温度40℃、低湿度側の湿度0%RH、高湿度側の湿度90%RHの条件で、好ましくは $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であり、より好ましくは、 $10^{-6} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である。

[0149] 例えば、上述の製造方法に示したように、長尺の基材Fに対し薄膜層Hを形成した積層フィルムを製造する場合には、長手方向の一定間隔毎に代表サンプルとして試験片を作成し、当該試験片の固体NMRを測定することによ

り、積層フィルムが上記条件式（１）を満たすことを確認することができる。

[0150] 以上のような構成の積層フィルムによれば、高いガスバリア性を有するものとすることができる。

[0151] 図６は、本実施形態の電子デバイスである有機エレクトロルミネッセンス（有機ＥＬ）装置の構成例を示す側断面図である。

[0152] 本実施形態に係る有機ＥＬ装置は、光を利用する各種の電子機器に適用可能である。本実施形態の有機ＥＬ装置は、例えば携帯機器等の表示部の一部でもよいし、例えばプリンター等の画像形成装置の一部でもよい。本実施形態の有機ＥＬ装置は、例えば液晶表示パネル等の光源（バックライト）でもよいし、例えば照明機器の光源でもよい。

[0153] 図６に示す有機ＥＬ装置５０は、一对の電極（第１電極５２及び第２電極５３）、発光層５４、積層フィルム（第１の基板）５５、積層フィルム（第２の基板）５６および封止材６５を備えている。積層フィルム５５、５６には、上述した本発明の積層フィルムが用いられ、積層フィルム５５は、基材５７及びバリア膜５８を備え、積層フィルム５６は、基材５９及びバリア膜６０を備えている。

[0154] 発光層５４は、第１電極５２と第２電極５３との間に配置されており、第１電極５２、第２電極５３、発光層５４は有機ＥＬ素子（機能性素子）を形成している。積層フィルム５５は、第１電極５２に対して発光層５４の反対側に配置されている。積層フィルム５６は、第２電極５３に対して発光層５４の反対側に配置されている。さらに、積層フィルム５５と積層フィルム５６とは、有機ＥＬ素子の周囲を取り囲むように配置されている封止材６５によって貼り合わされ、有機ＥＬ素子を内部に封止する封止構造を形成している。

[0155] 有機ＥＬ装置５０において、第１電極５２と第２電極５３との間に電力が供給されると、発光層５４にキャリア（電子及び正孔）が供給され、発光層５４に光が生じる。有機ＥＬ装置５０に対する電力の供給源は、有機ＥＬ装

置 5 0 と同じ装置に搭載されていてもよいし、この装置の外部に設けられていてもよい。発光層 5 4 から発せられた光は、有機 E L 装置 5 0 を含んだ装置の用途等に応じて、画像の表示や形成、照明等に利用される。

[0156] 本実施形態の有機 E L 装置 5 0 においては、第 1 電極 5 2、第 2 電極 5 3、発光層 5 4 の形成材料（有機 E L 素子の形成材料）として、通常知られた材料が用いられる。一般に、有機 E L 装置の形成材料は、水分や酸素により容易に劣化することが知られているが、本実施形態の有機 E L 装置 5 0 では、ガスバリア性の高い本発明の積層フィルム 5 5、5 6 と封止材 6 5 とで囲まれた封止構造で有機 E L 素子が封止されている。そのため、性能の劣化が少なく信頼性が高い有機 E L 装置 5 0 とすることができる。

[0157] 図 7 は、本実施形態に係る電子デバイスである液晶表示装置の側断面図である。

[0158] 図に示す液晶表示装置 1 0 0 は、第 1 基板 1 0 2、第 2 基板 1 0 3、及び液晶層 1 0 4 を備えている。第 1 基板 1 0 2 は、第 2 基板 1 0 3 に対向して配置されている。液晶層 1 0 4 は、第 1 基板 1 0 2 と第 2 基板 1 0 3 との間に配置されている。液晶表示装置 1 0 0 は、例えば、第 1 基板 1 0 2 と第 2 基板 1 0 3 とを封止材 1 3 0 を用いて貼り合せるとともに、第 1 基板 1 0 2 と第 2 基板 1 0 3 と封止材 1 3 0 とで囲まれた空間に液晶層 1 0 4 を封入することによって製造される。

[0159] 液晶表示装置 1 0 0 は、複数の画素を有している。複数の画素は、マトリックス状に配列されている。本実施形態の液晶表示装置 1 0 0 は、フルカラーの画像を表示可能である。液晶表示装置 1 0 0 の各画素は、サブ画素 P r、サブ画素 P g、及びサブ画素 P b を含んでいる。サブ画素の間は、遮光領域 B M になっている。3 種のサブ画素は、画像信号に応じた階調の互いに異なる色光を、画像の表示側に射出する。本実施形態では、サブ画素 P r から赤色光が射出され、サブ画素 P g から緑色光が射出され、サブ画素 P b から青色光が射出される。3 種のサブ画素から射出された 3 色の色光が混じり合っ

[0160] 第1基板102は、積層フィルム（第1の基板）105、素子層106、複数の画素電極107、配向膜108、及び偏光板109を備えている。画素電極107は、後述する共通電極114と一对の電極をなしている。積層フィルム105は、基材110及びバリア膜111を備えている。基材110は、薄板状又はフィルム状である。バリア膜111は、基材110の片面に形成されている。素子層106は、バリア膜111が形成された基材110の上に積層されて形成されている。複数の画素電極107は、素子層106の上に、液晶表示装置100のサブ画素ごとに独立して設けられている。配向膜108は、複数のサブ画素にわたって、画素電極107の上に間に設けられている。

[0161] 第2基板103は、積層フィルム（第2の基板）112、カラーフィルター113、共通電極114、配向膜115、及び偏光板116を備えている。積層フィルム112は、基材117及びバリア膜118を備えている。基材117は、薄板状又はフィルム状である。バリア膜118は、基材117の片面に形成されている。カラーフィルター113は、バリア膜111が形成された基材110の上に積層されて形成されている。共通電極114は、カラーフィルター113の上に設けられている。配向膜115は、共通電極114の上に設けられている。

[0162] 第1基板102と第2基板103は、画素電極107と共通電極114とが向き合うように対向して配置されて液晶層104を挟んだ状態で、互いに貼り合わされている。画素電極107、共通電極114、液晶層104は液晶表示素子（機能性素子）を形成している。さらに、積層フィルム105と積層フィルム112とは、液晶表示素子の周囲を取り囲むように配置されている封止材130と協働して、液晶表示素子を内部に封止する封止構造を形成している。

[0163] このような液晶表示装置100においては、ガスバリア性の高い本発明の積層フィルム105と積層フィルム112とが、液晶表示素子を内部に封止する封止構造の一部を形成しているため、液晶表示素子が空気中の酸素や水

分で劣化し性能が低下するおそれが少なく、信頼性が高い液晶表示装置 100 とすることができる。

[0164] 図 8 は、本実施形態の電子デバイスである光電変換装置の側断面図である。本実施形態の光電変換装置は、光検出センサーや太陽電池等のように、光エネルギーを電気エネルギーに変換する各種デバイス等に利用可能である。

[0165] 図に示す光電変換装置 400 は、一对の電極（第 1 電極 402 及び第 2 電極 403）、光電変換層 404、積層フィルム（第 1 の基板）405、及び積層フィルム（第 2 の基板）406 を備えている。積層フィルム 405 は、基材 407 及びバリア膜 408 を備えている。積層フィルム 406 は、基材 409 及びバリア膜 410 を備えている。光電変換層 404 は、第 1 電極 402 と第 2 電極 403 との間に配置されており、第 1 電極 402、第 2 電極 403、光電変換層 404 は光電変換素子（機能性素子）を形成している。

[0166] 積層フィルム 405 は、第 1 電極 402 に対して光電変換層 404 の反対側に配置されている。積層フィルム 406 は、第 2 電極 403 に対して光電変換層 404 の反対側に配置されている。さらに、積層フィルム 405 と積層フィルム 406 とは、光電変換素子の周囲を取り囲むように配置されている封止材 420 によって貼り合わされ、光電変換素子を内部に封止する封止構造を形成している。

[0167] 光電変換装置 400 は、第 1 電極 402 が透明電極であり、第 2 電極 403 が反射電極である。本例の光電変換装置 400 において、第 1 電極 402 を通って光電変換層 404 へ入射した光の光エネルギーは、光電変換層 404 で電気エネルギーに変換される。この電気エネルギーは、第 1 電極 402 及び第 2 電極 403 を介して、光電変換装置 400 の外部に取出される。光電変換装置 400 の外部から光電変換層 404 へ入射する光の光路に配置される各構成要素は、少なくとも光路に相当する部分が透光性を有するように、材質等が適宜選択される。光電変換層 404 からの光の光路以外に配置される構成要素については、透光性の材質でもよいし、この光の一部又は全部を遮る材質でもよい。

[0168] 本実施形態の光電変換装置400においては、第1電極402、第2電極403、光電変換層404として、通常知られた材料が用いられる。本実施形態の光電変換装置400では、ガスバリア性の高い本発明の積層フィルム405、406と封止材420とで囲まれた封止構造で光電変換素子が封止されている。そのため、光電変換層や電極が空気中の酸素や水分で劣化し性能が低下するおそれが少なく、信頼性が高い光電変換装置400とすることができる。

[0169] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施の形態例について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

実施例

[0170] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、積層フィルムの水蒸気透過度及び積層フィルムのバリア膜の ^{29}Si 固体NMRのスペクトルは、以下の方法により測定した。

[0171] (i) 積層フィルムの水蒸気透過度測定

温度40℃、低湿度側の湿度0%RH、高湿度側の湿度90%RHの条件において、水蒸気透過度測定機（GTRテック社製、機種名「GTR-3000」）を用いて、JIS K 7129:2008「プラスチック-フィルム及びシート-水蒸気透過度の求め方（機器測定法）」付属書C「ガスクロマトグラフ法による水蒸気透過度の求め方」に従い、積層フィルムの水蒸気透過度を測定した。

[0172] (ii) ^{29}Si 固体NMRスペクトルの測定

^{29}Si -NMR（BRUKER製 AVANCE300）を用いて ^{29}Si 固体NMRスペクトルを測定した。詳細な測定条件は以下の通りである（積算回数：49152回、緩和時間：5秒、共鳴周波数：59.581567

6 M H z、M A S 回 転：3 k H z、C P 法）。

[0173] ^{29}Si 固体 NMR のピーク面積は、以下のように算出した。本実施例において測定対象となる薄膜層には、 Q^3 又は Q^4 のケイ素原子のいずれかが含まれ、 Q^1 又は Q^2 のケイ素原子は含まれないことが予め分かっている。

[0174] まず、 ^{29}Si 固体 NMR 測定により得られたスペクトルをスムージング処理した。以下の説明においては、スムージング後のスペクトルを「測定スペクトル」と称する。

[0175] 次に、測定スペクトルを、 Q^3 および Q^4 のピークに分離した。すなわち、 Q^3 のピークおよび Q^4 のピークが、それぞれ固有の化学シフト（ Q^3 ： -102 ppm 、 Q^4 ： -112 ppm ）を中心とするガウス分布（正規分布）曲線を示すこととして仮定し、 Q^3 と Q^4 とを合計したモデルスペクトルが、測定スペクトルのスムージング後のものと一致するように、各ピークの高さおよび半値幅等のパラメータを最適化した。

[0176] パラメータの最適化には反復法を用い、モデルスペクトルと測定スペクトルとの偏差の 2 乗の合計が極小値に収束するように計算を行った。

[0177] 次に、このようにして求めた Q^3 、 Q^4 のピークと、ベースラインと、に囲まれた部分の面積を積分して求め、 Q^3 、 Q^4 のピーク面積として算出した。さらに、算出されたピーク面積を用い、 $(\text{Q}^3 \text{ のピーク面積}) / (\text{Q}^4 \text{ のピーク面積})$ を求め、 $(\text{Q}^3 \text{ のピーク面積}) / (\text{Q}^4 \text{ のピーク面積})$ の値と、ガスバリア性との関係の確認を行った。

[0178] （実施例 1）

前述の図 2 に示す製造装置を用いて積層フィルムを製造した。

すなわち、2 軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム（PEN フィルム、厚み： $100\text{ }\mu\text{m}$ 、幅： 700 mm 、帝人デュポンフィルム（株）製、商品名「テオネックス Q65FA」）を基材（基材 F）として用い、これを送り出しロール 11 に装着した。そして、成膜ロール 17 と成膜ロール 18 との間の空間に無終端のトンネル状の磁場を形成すると共に、成膜ロール 17 と成膜ロール 18 にそれぞれ電力を供給して成膜ロール 17 と成膜ロール 1

8との間に放電してプラズマを発生させ、このような放電領域に成膜ガス（原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）と反応ガスとしての酸素ガス（放電ガスとしても機能する）の混合ガス）を供給して、下記条件にてプラズマCVD法による薄膜形成を行った。この工程を3回行うことにより、実施例1の積層フィルムを得た。

[0179] 〈成膜条件〉

成膜ガスの混合比（ヘキサメチルジシロキサン／酸素）：100／1000
[単位：sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)]

真空チャンバー内の真空度：3 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：1.6 kW

プラズマ発生用電源の周波数：70 kHz

フィルムの搬送速度：0.5 m/min

[0180] 基材フィルムからのアウトガスを十分少なくするために、成膜日の前日に基材フィルムを製造装置の送り出しロールに装着後、真空にした状態で一晩おいて、基材フィルムを十分に乾燥した。成膜前の真空度は、 5×10^{-4} Pa以下であった。成膜により得られた積層フィルムのバリア膜の厚みは1.02 μ mであり、温度40℃、低湿度側の湿度0%RH、高湿度側の湿度90%RHの条件における水蒸気透過度は 2×10^{-5} g/(m²・day)であった。

[0181] また、バリア膜における、 Q^3/Q^4 の比を算出するため、²⁹Si 固体NMRを用いてスペクトルを測定した。サンプルは、バリア膜がついた基材を鋏で細かくカットして得た。得られたスペクトルを図3に示す。また、 Q^4 のピーク面積で規格化したピーク面積を表1に示す。

[0182]

[表1]

化学シフト (ppm)	帰属	積分比
-102.0	Q^3	0.51
-112.0	Q^4	1.00

[0183] 表1に示すように、得られたスペクトルにおいて、 Q^3 および Q^4 の面積比を算出し、 Q^3/Q^4 の比を求めたところ、 $Q^3/Q^4=0.51$ であった。

[0184] (比較例1)

成膜日の当日に基材フィルムを製造装置の送り出しロールに装着後、真空にした状態で1時間おいてから成膜した。成膜前の真空度は、 3×10^{-3} Pa程度であり、基材からアウトガスが出続けている状態であった。成膜前の製造装置内の真空度が異なる他は、実施例1と同様の方法で積層フィルムを製造した。

[0185] 得られた積層フィルムのバリア膜の厚みは $1.09 \mu m$ であり、温度 $40^\circ C$ 、低湿度側の湿度 $0\% RH$ 、高湿度側の湿度 $90\% RH$ の条件における水蒸気透過度は $2 \times 10^{-3} g/(m^2 \cdot day)$ であった。

[0186] また、バリア膜における、 Q^3/Q^4 の比を算出するため、 ^{29}Si 固体NMRを用いてスペクトルを測定した。サンプルは、バリア膜がついた基材を鋏で細かくカットして得た。得られたスペクトルを図4に示す。また、 Q^4 のピーク面積で規格化したピーク面積を表2に示す。

[0187] [表2]

化学シフト (ppm)	帰属	積分比
-102.0	Q^3	1.10
-112.0	Q^4	1.00

[0188] 表2に示すように、得られたスペクトルにおいて、 Q^3 および Q^4 の面積比を算出し、 Q^3/Q^4 の比を求めたところ、 $Q^3/Q^4=1.10$ であった。

[0189] (比較例2)

2軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム(PENフィルム、厚み：100 μ m、幅：350mm、帝人デュポンフィルム(株)製、商品名「テオネックスQ65FA」)を基材(基材F)として用い、下記条件にてプラズマCVD法による薄膜形成を行った以外は実施例1と同様にして、比較例2の積層フィルムを得た。

[0190] 〈成膜条件〉

成膜ガスの混合比(ヘキサメチルジシロキサン/酸素)：50/500 [単位：sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)]

真空チャンバー内の真空度：3Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8kW

プラズマ発生用電源の周波数：70kHz

フィルムの搬送速度：0.5m/min

[0191] 基材フィルムを製造装置の送り出しロールに装着後、比較例1と同様に真空にして乾燥する時間を十分にとらずに積層フィルムを製造した。得られた積層フィルムのバリア膜の厚みは1.23 μ mであり、温度40℃、低湿度側の湿度0%RH、高湿度側の湿度90%RHの条件における水蒸気透過度は $1.4 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ であった。

[0192] また、バリア膜における、 Q^3/Q^4 の比を調査するため、固体 $^{29}\text{Si-NMR}$ を用いてスペクトルを測定した。サンプルは、バリア膜がついた基材を鋏で細かくカットして得た。得られたスペクトルを図5に示す。また、 Q^4 のピーク面積で規格化したピーク面積を表3に示す。

[0193] [表3]

化学シフト(ppm)	帰属	積分比
-102.0	Q^3	5.0
-112.0	Q^4	1.0

[0194] 表3に示すように、得られたスペクトルにおいて、 Q^3 および Q^4 の面積比を算出し、 Q^3/Q^4 の比を求めたところ、 $Q^3/Q^4=5.0$ であった。

[0195] 以上の測定の結果、 Q^3/Q^4 が1未満である実施例1のサンプルは、水蒸気透過度が相対的に小さいことから高いガスバリア性を示し、 Q^3/Q^4 が1以上であるサンプル（比較例1、2）は、水蒸気透過度が相対的に大きいことから低いガスバリア性を示すと評価できる。

これらの結果から、本発明の有用性が確かめられた。

産業上の利用可能性

[0196] 本発明の積層フィルムは、高いガスバリア性を有しており、例えば、電子デバイス等に好適に用いることができる。

符号の説明

[0197] 10…製造装置、13～16…搬送ロール、17…第1成膜ロール、18…第2成膜ロール、50…有機EL装置（電子デバイス）、100…液晶表示装置（電子デバイス）、400…光電変換装置（電子デバイス）、55、105、405…積層フィルム（第1の基板）、56、106、406…積層フィルム（第2の基板）、F…フィルム（基材）、SP…空間（成膜空間）

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材の少なくとも片方の表面上に形成された少なくとも1層の薄膜層とを備える積層フィルムであって、
前記薄膜層のうちの少なくとも1層がケイ素、酸素および水素を含んでおり、
前記薄膜層の ^{29}Si 固体NMR測定において求められる、酸素原子との結合状態が異なるケイ素原子の存在比に基づいて、 Q^4 のピーク面積に対する、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピーク面積を合計した値の比が、下記条件式(1)を満たす、積層フィルム。 $(\text{Q}^1、\text{Q}^2、\text{Q}^3\text{のピーク面積を合計した値}) / (\text{Q}^4\text{のピーク面積}) < 1.0 \cdots (1)$
(Q^1 は、1つの中性酸素原子および3つの水酸基と結合したケイ素原子を示し、 Q^2 は、2つの中性酸素原子および2つの水酸基と結合したケイ素原子を示し、 Q^3 は、3つの中性酸素原子および1つの水酸基と結合したケイ素原子を示し、 Q^4 は、4つの中性酸素原子と結合したケイ素原子を示す)
- [請求項2] 前記薄膜層が、さらに炭素を含んでいる、請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記薄膜層が、プラズマ化学気相成長法により形成された層である、請求項1又は2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記プラズマ化学気相成長法に用いる成膜ガスが有機ケイ素化合物と酸素とを含む、請求項3に記載の積層フィルム。
- [請求項5] 前記薄膜層が、前記成膜ガス中の前記酸素の含有量を、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下とする条件下で成膜される層である、請求項4に記載の積層フィルム。
- [請求項6] 前記薄膜層が、前記基材が巻き掛けられる第1成膜ロールと、前記第1成膜ロールに対向し、前記第1成膜ロールに対し前記基材の搬送経路の下流において前記基材が巻き掛けられる第2成膜ロールと、の間

に交流電圧を印加することで、前記第1成膜ロールと前記第2成膜ロールとの間の空間において生じる、前記薄膜層の形成材料である成膜ガスの放電プラズマを用いて形成される層である、請求項3～5のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項7] 前記薄膜層が、前記第1成膜ロールと前記第2成膜ロールとが対向する空間に、無終端のトンネル状の磁場を形成することにより、前記トンネル状の磁場に沿って形成される第1の放電プラズマと、前記トンネル状の磁場の周囲に形成される第2の放電プラズマと、に重なるように前記基材を搬送させて形成される層である、請求項6に記載の積層フィルム。

[請求項8] 前記基材が帯状を呈し、
前記薄膜層が、前記基材を長手方向に搬送しながら前記基材の表面に連続して形成された層である、請求項1～7のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項9] 前記基材が、ポリエステル系樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂を用いている、請求項1～8のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項10] 前記ポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレートである、請求項9に記載の積層フィルム。

[請求項11] 前記薄膜層の厚みが5 nm以上3000 nm以下である、請求項1～10のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項12] 前記薄膜層の厚み方向における該層の表面からの距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）、酸素原子の量の比率（酸素の原子比）及び炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係をそれぞれ示すケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、下記条件（i）～（i i）：

（i）ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚

みの90%以上の領域において下記式(1)：

$$(\text{酸素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{炭素の原子比}) \cdots (1)$$

で表される条件を満たすこと、或いは、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、該層の厚みの90%以上の領域において下記式(2)：

$$(\text{炭素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{酸素の原子比}) \cdots (2)$$

で表される条件を満たすこと、

(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも1つの極値を有すること、

(i i i) 前記炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が5原子%以上であること、

を全て満たす請求項1～11のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項13]

第1の基板上に設けられた機能性素子と、

前記第1の基板の前記機能性素子が形成された面に対向する第2の基板と、を有し、

前記第1の基板と前記第2の基板とが、内部に前記機能性素子を封止する封止構造の少なくとも一部を形成し、

前記第1の基板および前記第2の基板の少なくとも一方は、請求項1～12のいずれか一項に記載の積層フィルムである、電子デバイス。

[請求項14]

前記機能性素子が、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する、請求項13に記載の電子デバイス。

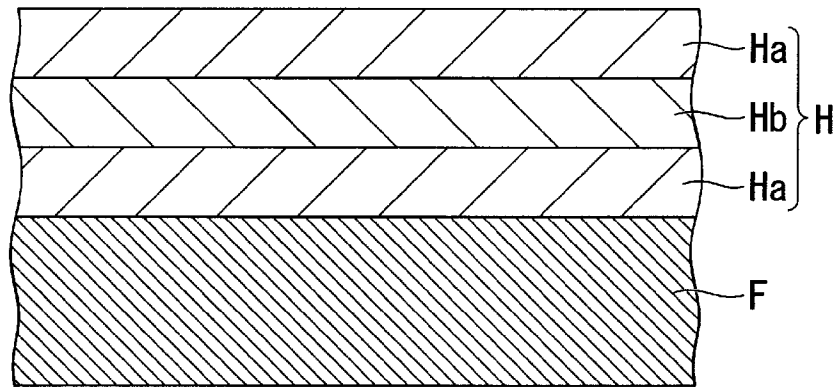
[請求項15]

前記機能性素子が、液晶表示素子を構成する、請求項13に記載の電子デバイス。

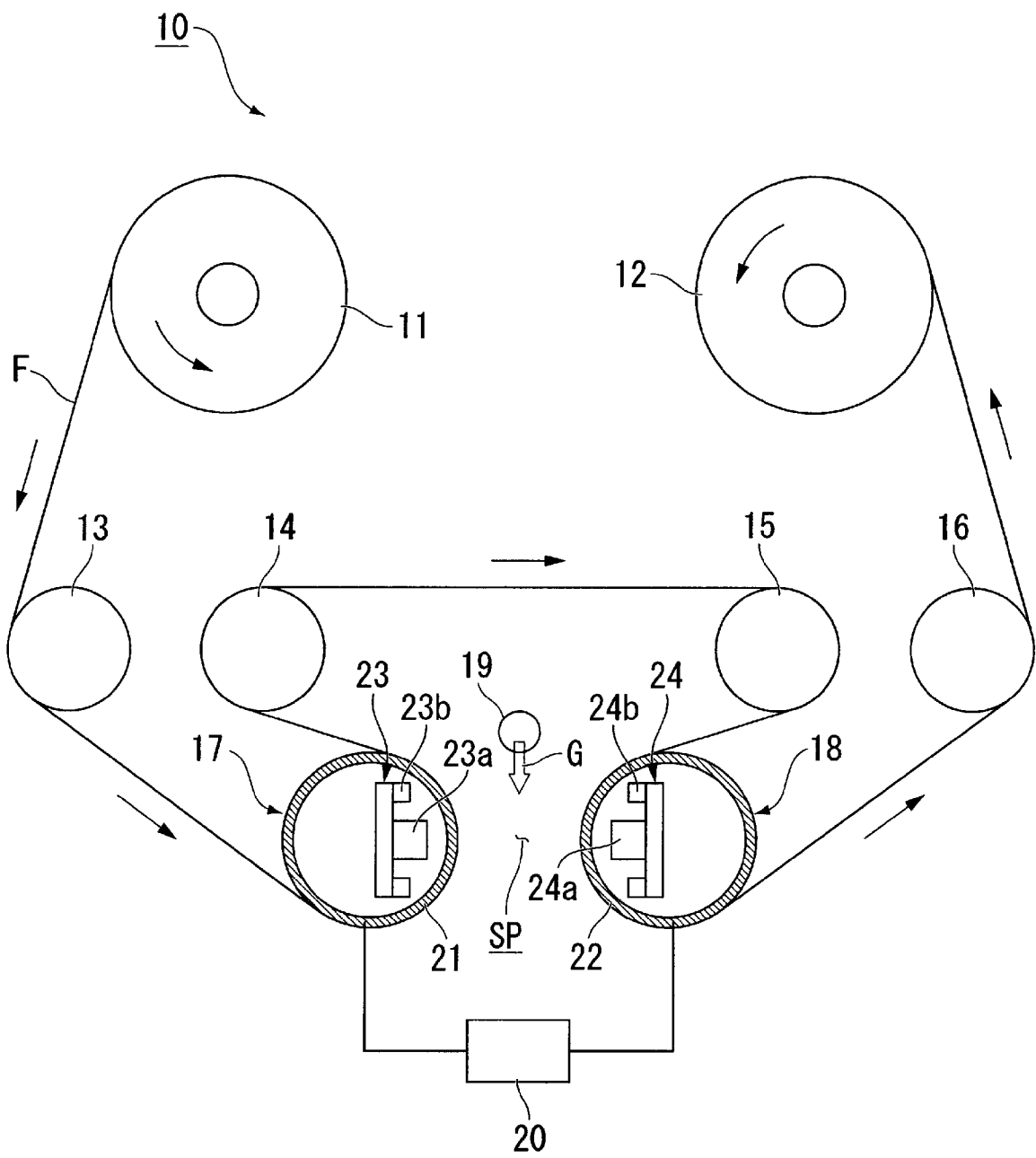
[請求項16]

前記機能性素子が、光を受光して発電する光電変換素子を構成する、請求項13に記載の電子デバイス。

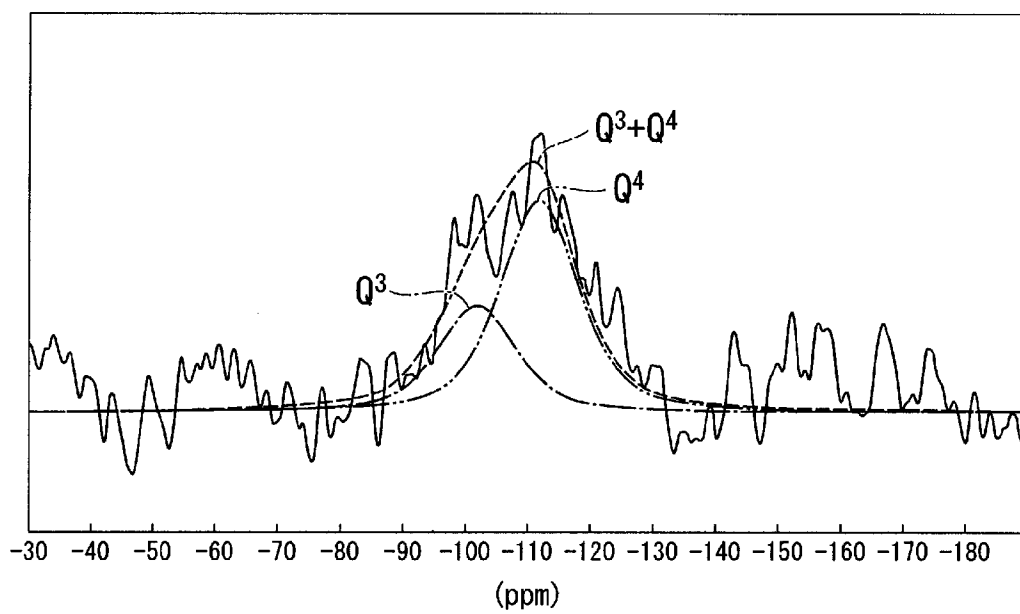
[図1]



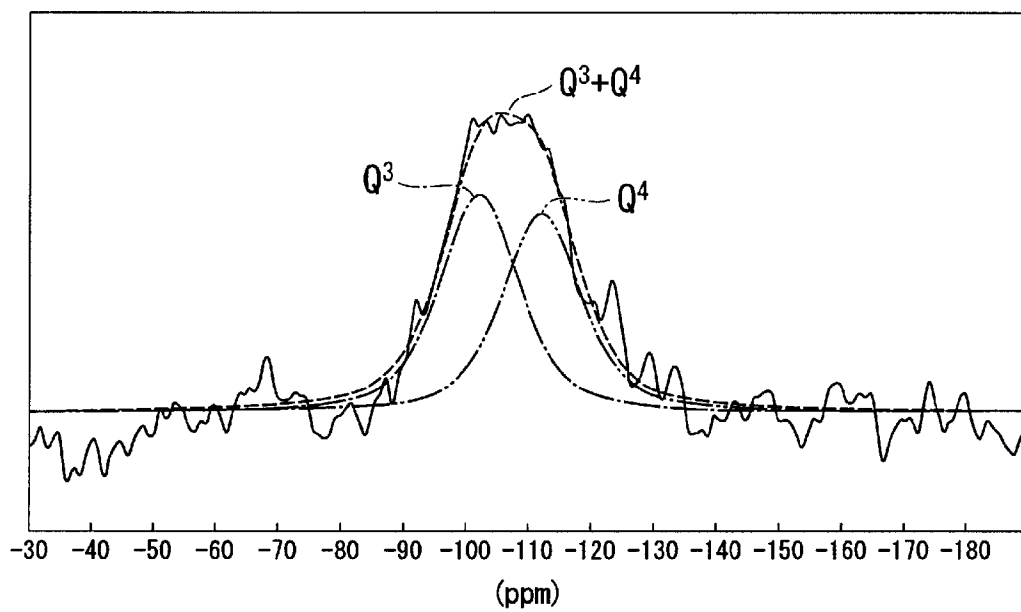
[図2]



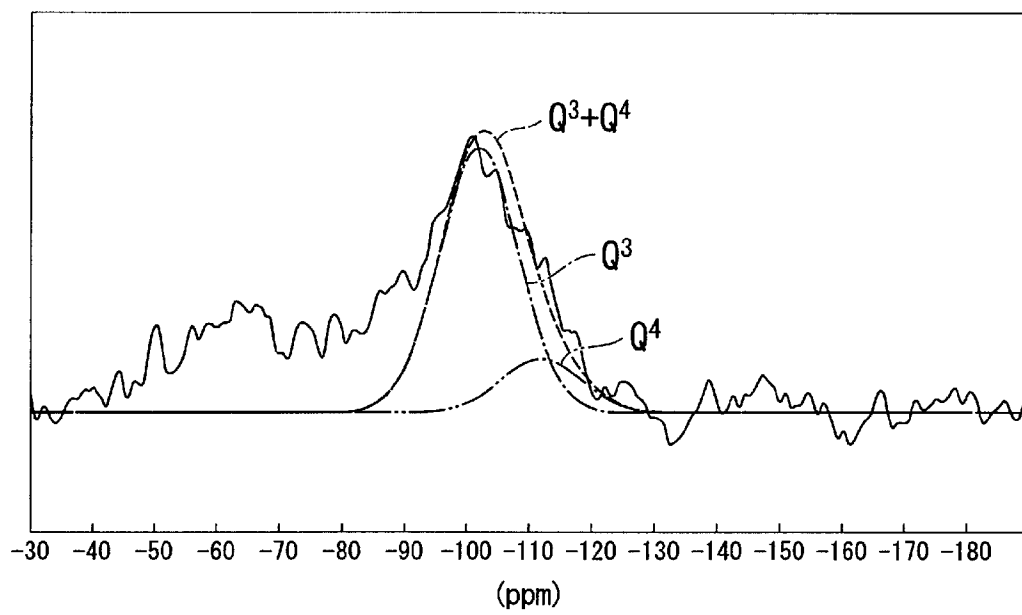
[図3]



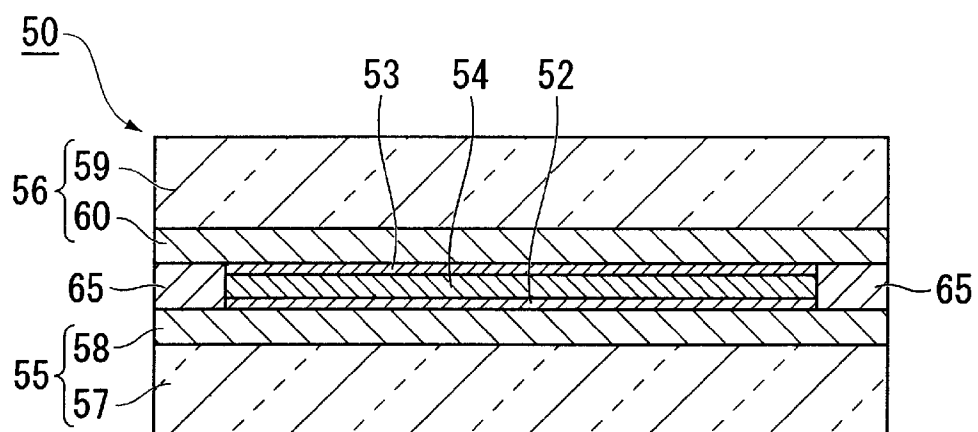
[図4]



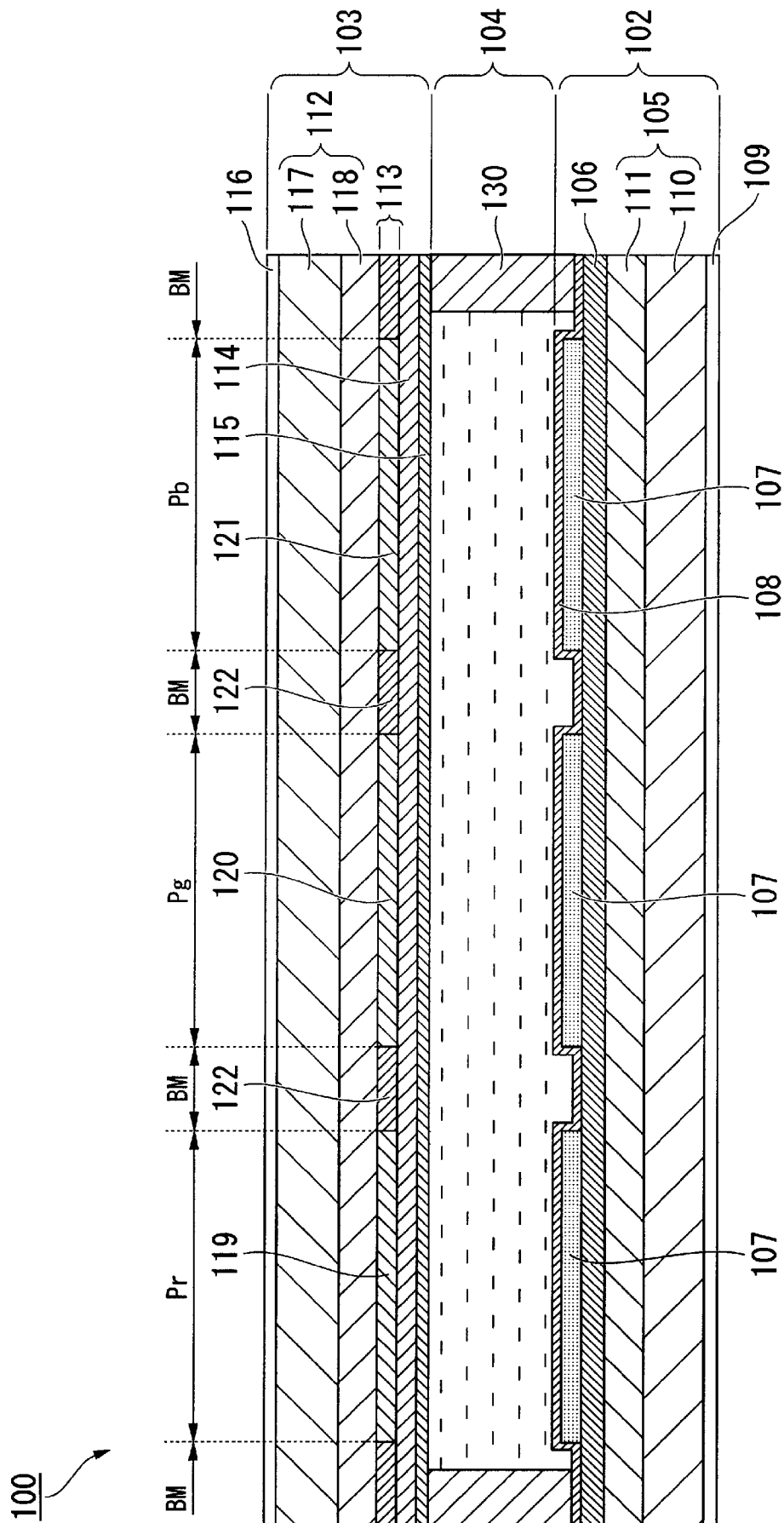
[図5]



[図6]



[図7]



A cross-sectional view of a semiconductor device 400. The device consists of a central core 402, which is a rectangular block with diagonal hatching. This core is surrounded by a layer 403, which is further enclosed by a layer 404. The entire structure is sandwiched between two large, rectangular blocks 405 and 406. Block 405 is at the bottom and contains layers 407 and 408. Block 406 is at the top and contains layers 409 and 410. The layers 407, 408, 409, and 410 are represented by diagonal hatching. The central core 402 is also surrounded by a layer 420, which is a thin layer with a different hatching pattern. The entire device is shown in a cross-sectional view, with dashed lines indicating the boundaries of the layers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/42(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C16/50(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C16/42, B32B9/00, C23C16/50, G02B1/10, H01L31/042, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-057085 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), paragraphs [0012], [0013], [0052], [0058]; table 1 (Family: none)	1-16
A	JP 2004-347092 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0028], [0100] to [0103] (Family: none)	1-16
A	JP 2007-169488 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraphs [0046], [0056], [0060], [0071] (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August, 2012 (21.08.12)

Date of mailing of the international search report

28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-114483 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0012], [0034], [0035] (Family: none)	1-16
A	JP 2004-025606 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), paragraph [0058] (Family: none)	1-16
A	WO 2011/004682 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraph [0060] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/42(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C16/50(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i,
H01L31/042(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/42, B32B9/00, C23C16/50, G02B1/10, H01L31/042, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-057085 A (水澤化学工業株式会社) 2006.03.02, 段落【0012】、【0013】、【0052】、【0058】、【表 1】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2004-347092 A (三菱化学株式会社) 2004.12.09, 段落【0028】、【0100】 - 【0103】 (ファミリーなし)	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 8 6 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-169488 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.07.05, 段落【0046】 , 【0056】 , 【0060】 , 【0071】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2009-114483 A (凸版印刷株式会社) 2009.05.28, 段落【0012】 , 【0034】 , 【0035】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2004-025606 A (株式会社日本触媒) 2004.01.29, 段落【0058】 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2011/004682 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.01.13, 段落[0060] (ファミリーなし)	1-16