

(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
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/130568 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C23C 14/10 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085997
- (22) 国際出願日: 2016年12月5日(05.12.2016)
- (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 2016-016091 2016年1月29日(29.01.2016) JP
特願 2016-222343 2016年11月15日(15.11.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 亜矢(NAKAYAMA Aya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 順子, 外(NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 FFTP MO棟6F Kanagawa (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS BARRIER FILM AND METHOD FOR PRODUCING GAS BARRIER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリアフィルムおよびガスバリアフィルムの製造方法

(57) Abstract: Provided are a gas barrier film having excellent barrier properties even at high temperatures and high humidity, and a method for producing this gas barrier film. The gas barrier film includes a film substrate, an organic layer, and a silica layer in the stated order. The silica layer includes a silica polymer including at least a covalent bond between a silicon atom and an oxygen atom. The concentration of carbon atoms in the organic layer is at least 50%. In the method for manufacturing the gas barrier film, an organic layer having a carbon atom concentration of at least 50% is formed on a film substrate, a coating solution containing a silicon compound is applied onto the organic layer and a layer containing the silicon compound is formed, the layer containing the silicon compound is irradiated with vacuum UV, and a silica layer including a silica polymer having at least a covalent bond between a silica atom and an oxygen atom is formed.

(57) 要約: 高温高湿度下でもバリア性の高いガスバリアフィルムおよびその製造方法を提供する。ガスバリアフィルムは、フィルム基材と有機層とシリカ層とをこの順に含み、上記シリカ層はケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも含むシリカ高分子を含み、上記有機層の炭素原子の濃度が50%以上である。ガスバリアフィルムの製造方法は、フィルム基材上に炭素原子の濃度が50%以上である有機層を形成し、上記有機層上にケイ素化合物を含む塗布液を塗布してケイ素化合物を含む層を形成し、上記ケイ素化合物を含む層に真空紫外線を照射して、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも有するシリカ高分子を含むシリカ層を形成する。

WO 2017/130568 A1

明 細 書

発明の名称：

ガスバリアフィルムおよびガスバリアフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアフィルムおよびガスバリアフィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ガスバリアフィルムとしては、従来から、プラスチックフィルムの表面に無機層を形成したフィルムが知られている。近年は、特許文献1または2に見られるように、ガラスコーティング剤として知られるポリシラザン溶液の塗布膜を真空紫外線照射処理して得られるガスバリア層を含むガスバリアフィルムも開発されている。特許文献1または2に記載のガスバリアフィルムにおいては、シリカ粒子と樹脂とから形成される層やポリシロキサンから形成される層を上記ガスバリア層と基材との間に設けて、耐久性や高いバリア性の維持が図られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許5741489

特許文献2：特開2013-39786号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者が特許文献1または2に記載のガスバリアフィルムについて検討していたところ、高温高湿度下においてバリア性が低下する例が見られた。本発明の課題は、ポリシラザン溶液等の塗布膜から形成されるシリカ層を含むガスバリアフィルムとして高温高湿度下でもバリア性の高いガスバリアフィルムおよびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題の解決のため、ガスバリア層と基材との間に設けられる層について種々検討し、特許文献1または2に開示の層では、シリカ粒子の吸着水が高温下で放出したり、ポリシロキサン中の未反応部分が反応して、アルコールや水が放出したりすることによるガスバリア層の劣化がガスバリアフィルムにおけるバリア性の低下を招いていると推定した。この推定に基づき、本発明者は、さらに検討を重ね、ガスバリア層と基材との間に設けられる層として好ましい組成を見出し、本発明の完成に至った。

[0006] すなわち、本発明は以下の[1]～[16]を提供するものである。

[1] フィルム基材と、第1の有機層と、シリカ層と、をこの順に含み、上記シリカ層は、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも含むシリカ高分子を含み、
上記第1の有機層の炭素原子の濃度が50%以上であるガスバリアフィルム。

[2] 上記第1の有機層と上記シリカ層とが直接接している、[1]に記載のガスバリアフィルム。

[3] さらに、無機層を含み、
上記第1の有機層と上記無機層とが直接接している、[1]または[2]に記載のガスバリアフィルム。

[4] さらに、無機層を含み、
上記フィルム基材と、上記第1の有機層と、上記シリカ層と、上記無機層と、をこの順で含む[1]または[2]に記載のガスバリアフィルム。

[5] 上記無機層が蒸着層である[3]または[4]に記載のガスバリアフィルム。

[6] 上記第1の有機層の原子数比が $O/C=0.050\sim1.0$ かつ $Si/C=0.00\sim0.10$ である[1]～[5]のいずれか一つに記載のガスバリアフィルム。

[0007] [7] 上記第1の有機層の膜厚が $0.5\sim10\mu m$ である[1]～[6]の

いずれか一つに記載のガスバリアフィルム。

[8] 上記シリカ層の膜厚が50～1000nmである[1]～[7]のいずれか一つに記載のガスバリアフィルム。

[9] 上記シリカ層の原子数比が $\text{Si} : \text{O} : \text{N} = 1 : 0.1 \sim 1.2 : 0.5 \sim 1.5$ である[1]～[8]のいずれか一つに記載のガスバリアフィルム。

[10] さらに、無機層と、第2の有機層と、を含み、
上記フィルム基材と、上記第1の有機層と、上記シリカ層と、上記無機層と、
上記第2の有機層と、をこの順で含み、上記第2の有機層の炭素原子の濃度が50%以上である[1]または[2]に記載のガスバリアフィルム。

[0008] [11] フィルム基材上に、炭素原子の濃度が50%以上である有機層を形成すること、
上記有機層上に、ケイ素化合物を含む塗布液を塗布してケイ素化合物を含む塗布層を形成すること、
上記ケイ素化合物を含む塗布層に真空紫外線を照射して、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも有するシリカ高分子を含むシリカ層を形成すること、
を含むガスバリアフィルムの製造方法。

[12] 上記塗布層を形成することが、上記有機層表面に塗布液を塗布することであり、
上記シリカ層の表面に蒸着法またはスパッタリング法によって無機層を形成することをさらに含む[11]に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

[13] 上記有機層の表面に蒸着法またはスパッタリング法によって無機層を形成することをさらに含み、
上記塗布層を形成することが、上記無機層の表面に塗布液を塗布することである[11]に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

[14] 上記無機層を化学的気相蒸着法によって形成する[12]または[13]に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

[15] 上記ケイ素化合物がパーヒドロポリシラザンである[11]～[14]のいずれか一つに記載の製造方法。

[16] 上記有機層の原子数比が $O/C = 0.050 \sim 1.0$ かつ $Si/C = 0 \sim 0.1$ である[11]～[15]のいずれか一つに記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明により、高温高湿度下でもバリア性の高いガスバリアフィルムおよびその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。本明細書において、「(メタ)アクリレート」との記載は、「アクリレートおよびメタクリレートのいずれか一方または双方」の意味を表す。「(メタ)アクリロイル基」等も同様である。

[0011] <ガスバリアフィルム>

本発明のガスバリアフィルムは、フィルム基材、有機層、およびシリカ層を、この順で含む。本発明のガスバリアフィルムは、さらに、無機層を含むことも好ましい。無機層は、有機層、シリカ層、および無機層がこの順になるように、または有機層、無機層、およびシリカ層がこの順になるように含まれることが好ましく、有機層、シリカ層、および無機層がこの順になるように含まれることがより好ましい。本発明のガスバリアフィルムにおいては、有機層とシリカ層とが直接接している、または、さらに無機層を含み、有機層と無機層とが直接接していることが好ましい。

[0012] 本発明のガスバリアフィルムは、他の層を含んでもよい。例えば、第2の有機層をさらに含むことも好ましい。本発明のガスバリアフィルムは、2層以上のシリカ層を含むものであっても、2層以上の無機層を含むものであってもよく、2層以上のシリカ層と2層以上の無機層とが交互に積層しているものであってもよい。

[0013] ガスバリアフィルムの層構成の好ましい例としては、以下が挙げられる。なお、記載順に積層されているものとする。

フィルム基材、有機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機

層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、無機層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、シリカ層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、シリカ層、無機層、シリカ層、無機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、シリカ層、無機層、無機層；フィルム基材、有機層、無機層、無機層、シリカ層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、無機層、有機層、シリカ層、無機層；

[0014] フィルム基材、有機層、シリカ層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、シリカ層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、無機層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、無機層、シリカ層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層、無機層、第2の有機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、無機層、有機層、シリカ層、無機層、第2の有機層。

[0015] これらのうち、

フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、シリカ層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層、無機層；フィルム基材、有機層、シリカ層、無機層、シリカ層、無機層、シリカ層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、無機層；フィルム基材、有機層、無機層、シリカ層、無機層、シリカ層の構成が特に好ましい。

[0016] ガスバリアフィルムを構成する層数に関しては特に制限はないが、典型的

には3層～10層が好ましく、4～7層がより好ましい。本発明のガスバリアフィルムは、フィルム基材、有機層、無機層、およびシリカ層以外の機能層を有していてもよい。機能層については、特開2006-289627号公報の段落番号0036～0038に詳しく記載されている。これら以外の機能層の例としてはマット剤層、耐溶媒層、帯電防止層、平滑化層、密着改良層、遮光層、反射防止層、ハードコート層、応力緩和層、防曇層、防汚層、被印刷層等が挙げられる。

ガスバリアフィルムの膜厚は10 μ m～200 μ mであることが好ましく、20 μ m～150 μ mであることがより好ましい。

[0017] 本発明のガスバリアフィルムは、高温高湿度下でもバリア性の高いガスバリアフィルムである。本発明のガスバリアフィルムは、85℃85%RHの条件下で250時間放置する湿熱試験の前後の水蒸気透過率[g/m²・day]が以下式(A)を満たすことが好ましい。

$$WVTR(0)/WVTR(1) \geq 0.1 \quad \dots (A)$$

WVTR(0)：作製直後(湿熱試験前)の水蒸気透過率

WVTR(1)：湿熱試験後の水蒸気透過率

WVTR(0)/WVTR(1) $\geq$ 0.2であることがより好ましい。

[0018] [フィルム基材]

フィルム基材はプラスチックフィルムであればよい。用いられるプラスチックフィルムは、その上に設けられる、有機層およびシリカ層を含む積層体を保持できるフィルムであれば材質、厚み等に特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜選択することができる。プラスチックフィルムとしては、具体的には、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)などのポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂

、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィレンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。フィルム基材としては特にポリエステル樹脂を好ましく用いることができる。

フィルム基材の膜厚は $8\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $18\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0019] [シリカ層]

シリカ層は、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも含むシリカ高分子を含む層である。シリカ層は、後述の無機層とは区別される層であり、走査型透過電子顕微鏡（STEM）でガスバリアフィルムの断面を透過電子像（TEM像）で撮影した際に、無機層よりも薄い色の層として確認することができる層である。色が薄く観測されるのは、原子の密度がより小さいためと考えられる。シリカ層はガラス状の層であればよい。シリカ層は、上記シリカ高分子の原料を含む塗布液を塗布した層から形成される層である。

[0020] シリカ層のケイ素原子（Si）、酸素原子（O）、窒素原子（N）の原子数比は、 $\text{Si}:\text{O}:\text{N}=1:0.1\sim 1.2:0.5\sim 1.5$ であることが好ましく、 $\text{Si}:\text{O}:\text{N}=1:0.1\sim 0.5:0.8\sim 1.4$ であることがさらに好ましい。ケイ素、酸素、窒素の原子数比は、XPS法（X線光電子分光法）により測定した値である。XPS表面分析装置としては、特に限定はなく、例えば、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いることができる。

シリカ層は、炭素原子を含んでいてもよいが、実質的に含まないことが好ましい。具体的には、シリカ層はXPS法において炭素原子が検出されない層であることが好ましい。

[0021] シリカ高分子は、塗布層の紫外線照射によって、原料であるケイ素化合物から得られる生成物であり、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも含む。シリカ高分子はケイ素原子同士の共有結合を含んでいてもよく、ケ

イ素原子と酸素原子との共有結合を含んでいてもよい。シリカ高分子は、酸化ケイ素または酸化窒化ケイ素であることがより好ましい。シリカ層中のシリカ高分子は、原子間の共有結合によって3次元的に架橋して高分子を形成している。そのため、例えば、後述の無機層と、酸化ケイ素または酸化窒化ケイ素であるという点で一致している場合であっても、層中の化合物の立体構造は互いに異なっていると考えられる。

[0022] 原料となるケイ素化合物は、ケイ素原子を含む化合物であり、好ましくはケイ素原子および窒素原子、またはケイ素原子、窒素原子、および酸素原子を含む。ケイ素化合物は炭素原子を含む有機化合物であってもよい。ケイ素化合物は、無機ケイ素化合物であることが好ましい。また、ケイ素化合物は、高分子であってもよく、架橋していてもよい。ケイ素化合物は、ケイ素原子と窒素原子との共有結合を少なくとも含む高分子であることが好ましい。ケイ素化合物の例としては、ポリシラザン、シロキサン、ポリシロキサン等の化合物が挙げられる。具体例としては、特開2015-147952号公報の段落0128～0129に記載の化合物などが挙げられる。

ケイ素化合物としては特にパーヒドロポリシラザンが好ましい。

[0023] シリカ層は、上記ケイ素化合物とともに、触媒を含む塗布液より形成され、その結果、本発明のガスバリアフィルムのシリカ層は上記触媒を含んでいることが好ましい。触媒の例としては、アミン触媒、金属触媒、ピリジン化合物触媒、無機酸触媒などが挙げられ、具体的には特開2014-201032号公報の段落0152、特開2014-2400512号公報の段落0064に記載の触媒が挙げられる。

[0024] 触媒としては、分子量が200以上でかつ沸点が230℃以上であるアミンが特に好ましい。本発明者らは分子量が200以上でかつ沸点が230℃以上であるアミンを触媒として用いることによって、シリカ層の表面に無機層が形成されているガスバリアフィルムのバリア性が高温、高湿度下でも低下しにくいことを見いだした。特定の理論に拘泥するものではないが、分子量が200以上でかつ沸点が230℃以上であるアミンは、触媒として緻密

なシリカ層の形成を可能とするとともに、形成されたシリカ層が高温高湿条件下におかれても、ブリードアウトしにくいためと考えられる。ブリードアウトによってはシリカ層の緻密さが低減してバリア性が低下する可能性がある。また、特に無機層がその表面に形成されている場合、ブリードアウトした触媒が界面に存在することで層間密着の低下や無機層の破壊を引き起こしバリア性の低下がもたらされる可能性がある。シリカ層を上記の特定のアミンを含む塗布液を使用して形成すると、高温高湿条件下におかれてもバリア性が低下しにくい。

[0025] 分子量が200以上でかつ沸点が230℃以上であるアミンの例としては、トリヘキシルアミン（分子量：269.5、沸点：265℃）、トリオクチルアミン（分子量：353.7、沸点：367℃）、ジオクチルアミン（分子量：241.5、沸点：298℃）、およびトリフェニルアミン（分子量：245.3、沸点：347℃）などが挙げられる。これらのうち、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、またはジオクチルアミンが好ましい。

[0026] 本発明のガスバリアフィルムは、後述の有機層を含むため、シリカ層が分子量が200以上でかつ沸点が230℃以上であるアミンを含まないガスバリアフィルムにおいても、高温高湿度下でもより高いバリア性を実現することができる。

[0027] シリカ層の膜厚は50～1000nmであることが好ましく、100～500nmであることがより好ましく、150～350nmであることがさらに好ましい。

ケイ素化合物を含む塗布液中の上記ケイ素化合物の含量は、塗布液の固形分の総質量（溶媒を除いた質量）に対し、94.0質量％～99.9質量％であることが好ましく、96.0質量％～99.7質量％であることがより好ましい。

塗布液が上記触媒を含む場合、塗布液中の触媒の含量は、塗布液の固形分の総質量（溶媒を除いた質量）に対し、0.1質量％～10.0質量％であ

ることが好ましく、0.3質量%～5.0質量%であることがより好ましい。触媒が200以上でかつ沸点が230℃以上であるアミンである場合は、塗布液の固形分の総質量（溶媒を除いた質量）に対し、0.1質量%～5.0質量%であることが好ましく、0.3質量%～3.0質量%であることがより好ましい。

[0028] 塗布液は、上記ケイ素化合物および上記触媒以外の他の添加剤を含んでいてもよい。

また、塗布液の溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒；塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル等のエーテル類；ソルベッソ（SOLVESSO（登録商標）、エクソンモービル社製）等の芳香族炭化水素溶媒を挙げることができる。これらのうち、ジブチルエーテル、キシレン、ソルベッソが好ましい。

[0029] シリカ層形成のための塗布液は、有機層上に塗布されればよい。具体的には有機層表面または有機層上に形成されている無機層表面または有機層上に形成されているシリカ層表面に塗布されればよい。

[0030] 塗布方法としては、スプレーコート法、スピンコート法、インクジェット法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、ダイコート法、法流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が例示される。これらのうち、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ダイコート法が好ましい。

塗布液が溶媒を含む場合においては塗布後、紫外線照射の前に乾燥されてもよい。

[0031] シリカ層は、ケイ素化合物を含む塗布液の塗布層に真空紫外線を照射することにより得られる。真空紫外線を照射することにより塗布層が改質し、よ

り緻密な層が形成される。真空紫外線の照射処理はエキシマ照射処理であればよい。真空紫外線の波長は、 $100\sim 200\text{ nm}$ 、好ましくは $100\sim 180\text{ nm}$ の波長である。また、真空紫外線の照度は $30\sim 280\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $60\sim 180\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましい。真空紫外線の露光積算量は、 $10\sim 10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100\sim 8000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $200\sim 6000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。

[0032] 真空紫外線の照射は、酸素濃度および水蒸気濃度の低い状態で行うことが好ましく、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うことがより好ましい。真空紫外線の照射は、 $60^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ などの常温より高い温度条件下で行ってもよく、常温で行ってもよい。

シリカ層の形成方法の詳細については、特開2014-201032号公報の段落0149～0208の記載を参照することができる。

[0033] [無機層]

無機層は、金属化合物からなる薄膜の層である。

無機層に含まれる成分は、ガスバリア性能を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸化窒化物または金属酸化炭化物であり、Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、またはTaから選ばれる1種以上の金属を含む酸化物、窒化物、炭化物、酸化窒化物、酸化炭化物などを好ましく用いることができる。ただし、金属化合物が、Siを含む酸化物又はSiを含む酸化窒化物である場合、金属化合物はシリカ高分子とは異なる化合物である。したがって、無機層中の化合物の立体構造は、シリカ層中の化合物の立体構造とは互いに異なる。これらの中でも、Si、Al、In、Sn、Zn、Tiから選ばれる金属の酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物が好ましく、特にSiの酸化物、Siの窒化物もしくはSiの酸化窒化物、またはAlの酸化物、Alの窒化物もしくはAlの酸化窒化物が好ましい。これらは、副次的な成分として他の原子を含有していてもよい。

無機層としては、Si（ケイ素）を含む無機層が最も好ましい。より透明性が高く、かつ、より優れたガスバリア性を有しているからである。その中でも特に、酸化窒化ケイ素または窒化ケイ素からなる無機層が好ましい。

[0034] 無機層は、例えば、金属の酸化物、窒化物もしくは酸窒化物が、水素を含んでいてもよいが、前方ラザフォード散乱における水素濃度が30%以下であることが好ましい。

無機層の平滑性は、1 μm 角（1辺が1 μm の正方形）の平均粗さ（Ra値）として3 nm未満であることが好ましく、1 nm以下がより好ましい。

[0035] 無機層の厚みに関しては特に限定されないが、1層につき、通常、5～1000 nmの範囲内であり、好ましくは20～500 nm、さらに好ましくは50～300 nmである。1層の無機層は複数のサブレイヤーを有して構成される積層構造であってもよい。この場合、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。

本発明のガスバリアフィルムが、2層以上の無機層を含むとき、各無機層はその組成、形成方法、膜厚等において、同一であっても異なってもよい。各無機層はその組成において同一であることが好ましく、組成および形成方法において、同一であることがより好ましい。

[0036] 無機層は、蒸着層であることが好ましい。すなわち、無機層は蒸着法またはスパッタリング法で形成することが好ましい。蒸着法としては、イオンプレーティング法等の物理的气相成長法（PVD）および種々の化学的气相蒸着法（CVD）が挙げられる。無機層は化学的气相蒸着法（CVD）で形成することが好ましい。

無機層は例えば、有機層の表面、またはシリカ層の表面、または無機層の表面に形成することができる。

[0037] 化学的气相成長法の例としては、例えば、特開2012-097291号公報段落0023～0044に記載のプラズマCVD法を挙げることができる。化学的气相蒸着法の際の印加電力は0.1～10 kWであり、かつ交流の周波数が0.05～500 kHzであることが好ましい。真空チャンバー

内の真空度は、原料ガスの種類等に応じて、 $0.5 \sim 100 \text{ Pa}$ とすることが好ましい。有機ケイ素化合物を用いる場合の原料ガスやそのたの化学的気相蒸着法に必要なガスの種類やその量については例えば、特開2015-147952号公報の段落0110～0119の記載を参照することができる。原料ガスは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、化学的気相蒸着法に必要なガスは、酸素ガス、オゾンガス、窒素ガス、アンモニアガスが好ましい。

[0038] [有機層]

本発明のガスバリアフィルムは、有機層を含む。ガスバリアフィルムは、フィルム基材とシリカ層との間に第1の有機層を含み、さらに、複数の有機層を含むことができる。（以下、第1の有機層、および／または、さらに含むことができる複数の有機層を、単に「有機層」ということがある。）本発明のガスバリアフィルムにおいて、第1の有機層は、炭素原子の濃度が50%以上である。本明細書において、炭素原子の濃度とは、各有機層に含まれる総原子数に対する炭素原子の原子数を百分率で表したものである。炭素原子の濃度は、XPS法（X線光電子分光法）により測定した値から求められる原子数比より計算される値とする。XPS表面分析装置としては、特に限定はなく、例えば、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いることができる。

各有機層は、炭素原子の濃度が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

[0039] 本発明のガスバリアフィルムにおいて、有機層の原子数比は、 $\text{O}/\text{C} = 0.050 \sim 1.0$ であることが好ましい。なお、 O/C は各有機層中の酸素原子数を炭素原子数で除した数であり、XPS法（X線光電子分光法）により測定した値から求められる原子数比に基づき計算される値である。上記のような原子数比の有機層とすることにより、アルコールや水が放出しにくく、シリカ層や無機層の劣化を生じさせにくくすることができる。有機層は、 $\text{O}/\text{C} = 0.070 \sim 0.80$ であることがより好ましく、 $\text{O}/\text{C} = 0.1$

0～0.70であることがさらに好ましい。

[0040] 本発明のガスバリアフィルムにおいて、有機層の原子数比は、 $Si/C = 0.00 \sim 0.10$ であることが好ましい。なお、 Si/C は各有機層中のケイ素原子数を炭素原子数で除した数であり、XPS法（X線光電子分光法）により測定した値から求められる原子数比に基づき計算される値である。上記のような原子数比の有機層とすることにより、アルコールや水が放出しにくく、シリカ層や無機層の劣化を生じさせにくくすることができる。有機層は、 $Si/C = 0.010 \sim 0.095$ であることがより好ましく、 $Si/C = 0.020 \sim 0.090$ であることがさらに好ましい。

有機層は、原子数比が $O/C = 0.050 \sim 1.0$ であり、かつ $Si/C = 0.00 \sim 0.10$ であることが特に好ましい。

[0041] 有機層は、有機層形成用組成物の硬化により形成することができる。有機層形成用組成物は重合性化合物を含み、その他、重合開始剤、シランカップリング剤、無機微粒子等を含んでいてもよい。

[0042] （重合性化合物）

上記重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を末端または側鎖に有する化合物、および／または、エポキシまたはオキセタンを末端または側鎖に有する化合物であることが好ましい。重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を末端または側鎖に有する化合物が特に好ましい。エチレン性不飽和結合を末端または側鎖に有する化合物の例としては、（メタ）アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物、無水マレイン酸等が挙げられ、（メタ）アクリレート系化合物が好ましく、特にアクリレート系化合物が好ましい。

[0043] （メタ）アクリレート系化合物としては、（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートやポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が好ましい。

（メタ）アクリレート系化合物として具体的には、例えば特開2013-43382号公報の段落0024～0036または特開2013-43384号公報の段落0036～0048に記載の化合物を用いることができる。

また、WO 2013/047524に記載のフルオレン骨格を有する多官能アクリルモノマーを用いることもできる。

[0044] 重合性化合物は、重合性組成物の固形分（揮発分が揮発した後の残分）に対し、50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれていることがより好ましい。上限は特にないが、99質量%以下含まれていることが好ましく、98質量%以下含まれていることがより好ましい。

有機層形成用組成物において重合性化合物は2種類以上含まれていてもよい。

[0045] (重合開始剤)

有機層形成用組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤を用いる場合、その含量は、重合に関与する化合物の合計量の0.1モル%以上であることが好ましく、0.5～5モル%であることがより好ましい。このような組成とすることにより、活性成分生成反応を経由する重合反応を適切に制御することができる。光重合開始剤の例としてはBASF社から市販されているイルガキュア (Irgacure) シリーズ（例えば、イルガキュア651、イルガキュア754、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819など）、ダロキュア (Darocure) シリーズ（例えば、ダロキュアTPO、ダロキュア1173など）、クオンタキュア (Quantacure) PDO、ランベルティ (Lamberti) 社から市販されているエザキュア (Ezacure) シリーズ（例えば、エザキュアTZM、エザキュアTZT、エザキュアKTO46など）等が挙げられる。

有機層形成用組成物中の重合開始剤の含量は、重合性化合物の合計量の0.1モル%以上であることが好ましく、0.5～2.0モル%であることがより好ましい。

[0046] (シランカップリング剤)

有機層形成用組成物は、シランカップリング剤を含んでいてもよい。シランカップリング剤としては、ケイ素に結合するメトキシ基、エトキシ基、ア

セトキシ基等の加水分解可能な反応性基とともに、エポキシ基、ビニル基、アミノ基、ハロゲン基、メルカプト基、（メタ）アクリロイル基から選択される1つ以上の反応性基を有する置換基を同じケイ素に結合する置換基として有するものが好ましい。シランカップリング剤は、（メタ）アクリロイル基を有していること特に好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、WO 2013/146069に記載の一般式（1）で表されるシランカップリング剤およびWO 2013/027786に記載の一般式（1）で表されるシランカップリング剤などが挙げられる。

シランカップリング剤の、有機層形成用組成物の全固形分（揮発分が揮発した後の残分）中に占める割合は、0.0～50質量%が好ましく、0.0～25質量%がより好ましい。上記範囲とすることで、高温高湿環境下でアルコールや水を放出しにくく、シリカ層や無機層の劣化を生させにくくすることができる。シランカップリング剤を含有することで、シリカ層や無機層との密着性を向上させることができる。

[0047] （無機微粒子）

有機層形成用組成物は、無機微粒子を含んでいてもよい。無機微粒子としては、シリカなどの酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムからなる群より選択されるいずれか1つ以上からなる微粒子を挙げることができる。特に、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等が好ましく用いられる。

無機微粒子の、有機層形成用組成物の全固形分（揮発分が揮発した後の残分）中に占める割合は、0.0～50質量%が好ましく、0.0～40質量%がより好ましく、0.0～25質量%がさらに好ましく、0.0～5質量%が特に好ましい。上記範囲とすることで、高温高湿環境下でアルコールや

水を放出しにくく、シリカ層や無機層の劣化を生させにくくすることができる。

[0048] (溶媒)

有機層形成用組成物は溶媒を含んでいてもよい。溶媒の例としては、メチルエチルケトン (MEK) などのケトン、エステル系の溶媒：2-ブタノン、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA)、シクロヘキサノン、またはこれら溶媒のいずれか2つ以上の混合溶媒が挙げられる。これらのうち、メチルエチルケトンが好ましい。

有機層形成用組成物の上記溶媒の含量は、有機層形成用組成物全量に対し、60～97質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましい。

[0049] (有機層の作製方法)

有機層の作製のため、有機層形成用組成物はまず、層状とされる。層状にするためには、フィルム基材上に、有機層形成用組成物を塗布すればよい。塗布は、フィルム基材表面や無機層表面に行えばよい。塗布方法としては、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、或いは、米国特許第2681294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法（ダイコート法とも呼ばれる）が例示され、この中でもエクストルージョンコート法が好ましく採用できる。

有機層形成用組成物は上記の塗布後、塗布膜として乾燥されてもよい。

[0050] 有機層形成用組成物は、光（例えば、紫外線）、電子線、または熱線にて、硬化させればよく、光によって硬化させることが好ましい。特に、有機層形成用組成物を25℃以上の温度（例えば、30～130℃）をかけて加熱しながら、硬化させることが好ましい。加熱により、有機層形成用組成物の自由運動を促進させることで効果的に硬化させ、かつ、フィルム基材等にダメージを与えずに成膜することができる。

[0051] 照射する光は、高圧水銀灯もしくは低圧水銀灯による紫外線であればよい。照射エネルギーは0.1 J/cm²以上が好ましく、0.5 J/cm²以上が

より好ましい。

[0052] 重合性化合物は空気中の酸素によって重合阻害を受けるため、重合時の酸素濃度もしくは酸素分圧を低くすることが好ましい。窒素置換法によって重合時の酸素濃度を低下させる場合、酸素濃度は2%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましい。減圧法により重合時の酸素分圧を低下させる場合、全圧が1000Pa以下であることが好ましく、100Pa以下であることがより好ましい。

[0053] 硬化後の有機層形成用組成物における重合性化合物の重合率は20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上が特に好ましい。ここでいう重合率とはモノマー混合物中の全ての重合性基（例えば、アクリロイル基およびメタクリロイル基）のうち、反応した重合性基の比率を意味する。重合率は赤外線吸収法によって定量することができる。

[0054] 有機層は、平滑で、膜硬度が高いことが好ましい。有機層の平滑性は1 μ m角の平均粗さ（Ra値）として3nm未満であることが好ましく、1nm未満であることがより好ましい。

有機層の膜厚は特に制限はないが、脆性や光透過率の観点から、0.5 μ m～10 μ mが好ましく、0.7 μ m～5 μ mがより好ましい。

[0055] 本発明のガスバリアフィルムは、第2の有機層を含んでいてもよい。第2の有機層は、フィルム基材、第1の有機層、シリカ層、無機層、第2の有機層がこの順となるように含まれていることが好ましく、ガスバリアフィルムに含まれるシリカ層、無機層、有機層の全てに対して最外層であることが好ましい。本発明のガスバリアフィルムは、第3以上の有機層を含んでいてもよい。第2以上の有機層は上述の第1の有機層と同一であっても、異なってもよい。第2以上の有機層は、炭素原子の濃度が上述の範囲ではなく上述の第1の有機層と異なってもよいが、炭素原子の濃度が上述の範囲であることが好ましい。また、O/C、Si/Cについても上述の第1の有機層の好ましい範囲が同様に当てはまる。

[0056] [ガスバリアフィルムの用途]

本発明のガスバリアフィルムは空気中の化学成分（酸素、水、窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾン等）によって性能が劣化するデバイスまたは光学部材に好ましく用いることができる。上記デバイスの例としては、例えば、有機EL素子、液晶表示素子、薄膜トランジスタ、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池等の電子デバイスを挙げることができ有機EL素子に好ましく用いられる。

[0057] 本発明のガスバリアフィルムは、デバイスの膜封止に用いることができる。また、本発明のガスバリアフィルムは、デバイスの基板や固体封止法による封止のためのフィルムとしても用いることができる。固体封止法とはデバイスの上に保護層を形成した後、接着剤層、ガスバリアフィルムを重ねて硬化する方法である。接着剤は特に制限はないが、熱硬化性エポキシ樹脂、光硬化性アクリレート樹脂等が例示される。

[0058] (有機EL素子)

ガスバリアフィルムを用いた有機EL素子の例は、特開2007-30387号公報に詳しく記載されている。

[0059] (液晶表示素子)

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板、そして偏光膜からなる構成を有する。本発明におけるガスバリアフィルムは、上記透明電極基板および上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、 $\lambda/4$ 板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板および偏光膜からなる構成を有する。このうち本発明のバリア性積層体またはガスバリアフィルムを含む基板は、上記上透明電極および上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を下透明電極と下配向膜との間、または上配向膜と透

明電極との間に設けることが好ましい。液晶セルの種類は特に限定されないが、より好ましくはＴＮ型（Twisted Nematic）、ＳＴＮ型（Super Twisted Nematic）またはＨＡＮ型（Hybrid Aligned Nematic）、ＶＡ型（Vertically Alignment）、ＥＣＢ型（Electrically Controlled Birefringence）、ＯＣＢ型（Optically Compensated Bend）、ＣＰＡ型（Continuous Pinwheel Alignment）、ＩＰＳ型（In Plane Switching）であることが好ましい。

[0060] （その他）

その他の適用例としては、特表平１０－５１２１０４号公報に記載の薄膜トランジスタ、特開平５－１２７８２２号公報、特開２００２－４８９１３号公報等に記載のタッチパネル、特開２０００－９８３２６号公報に記載の電子ペーパー、特開平９－０１８０４２号公報に記載の太陽電池等が挙げられる。

[0061] （光学部材）

本発明のガスバリアフィルムを用いる光学部材の例としては円偏光板等が挙げられる。

本発明ガスバリアフィルムを基板とし $\lambda/4$ 板と偏光板とを積層し、円偏光板を作製することができる。この場合、 $\lambda/4$ 板の遅相軸と偏光板の吸収軸とが 45° になるように積層する。このような偏光板は、長手方向（ＭＤ）に対し 45° の方向に延伸されているものを用いることが好ましく、例えば、特開２００２－８６５５５４号公報に記載のものを好適に用いることができる。

実施例

[0062] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0063] ＜実施例１のガスバリアフィルムの作製＞

〔有機層の形成〕

ポリエチレンナフタレート（PEN、帝人デュポン社製、テオネックスQ65FA、厚み：100 μ m）上に、重合性化合物（ダイセル・オルネクス社製、TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート）と光重合開始剤（BASF社製、IRGACURE819）と、2-ブタノンとを含む重合性組成物（質量比でTMPTA：IRGACURE819：2-ブタノン＝19.4：0.6：80とした）をワイヤーバーで塗布し、80℃で、3分間乾燥させた。次いで、乾燥後の重合性組成物に、酸素含有量100ppm以下の窒素雰囲気下で高圧水銀ランプを使用して紫外線を照射して（照射量0.5J/cm²）硬化させ、厚み4 μ mの有機層を作製した。

[0064] [シリカ層の形成]

上記有機層の表面に塗布液Aをスピンコート法により塗布後、塗布層を80℃で1分間乾燥した。乾燥後の塗布層に条件Aの照射処理を行い、厚さ250nmのシリカ層を設けた積層体を得た。

（塗布液A）

パーヒドロポリシラザン（PHPS）溶液（PHPS 20質量%、ジブチルエーテル80%）とアミン溶液（N，N，N'，N'-テトラメチルー1，6-ジアミノヘキサン 5質量%、ジブチルエーテル95%）を混合し、パーヒドロポリシラザンとN，N，N'，N'-テトラメチルー1，6-ジアミノヘキサンの質量比が100：1となるように調製したのち、塗布液Aの質量%が10質量%となるようにジブチルエーテルで希釈し塗布液Aを得た。

[0065] （条件A）

ステージ可動型キセノンエキシマ照射装置（エム・ディ・エキシマ社製MECL-M-1-200）を使用し、下記条件にて照射処理を行った。また、酸素濃度の調整は、照射庫内に導入する窒素ガス、及び酸素ガスの流量をフローメーターにより測定し、庫内に導入するガスの窒素ガス／酸素ガス流量比により行った。

照度：140mW/cm²（メインピーク発光波長172nm）

ステージ温度：100℃

試料と光源の距離 1 mm

処理環境：ドライ窒素ガス雰囲気下

処理環境の酸素濃度：0.1体積%

ステージ可動速度：10 mm/秒

エキシマ光露光積算量：6500 mJ/cm²

[0066] [無機層の作製]

上記シリカ層の表面に条件Bにて、厚さ250 nmの無機層を設けて、積層体を得た。（条件B）

積層体の前後方向にポリエチレンナフタレート（PEN、帝人デュポン社製、テオネックスQ65FA）を接合しロールを作製した。特開2012-97291号公報の図1に記載の装置を用いて下記成膜条件でシリカ層表面に無機層を設けた。

（成膜条件）

原料ガス（HMDSO：ヘキサメチルジシロキサン）の供給量：25 ml/min

酸素ガス（O₂）の供給量：500 ml/min

真空チャンバー内の真空度：2 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：1.2 kW

プラズマ発生用電源の周波数：80 kHz

フィルムの搬送速度：0.5 m/min

[0067] <実施例2～7、比較例1および比較例2のガスバリアフィルムの作製>

有機層を以下のように形成した以外は実施例1のガスバリアフィルムの作製と同様の手順で実施例2～7、比較例1，2のガスバリアフィルムを作製した。

（実施例2）

有機層の重合性化合物を、TMPTAから新中村化学社製、ADC Pに変更した以外は実施例1と同様にガスバリアフィルムを作製した。

(実施例3)

有機層の重合性化合物を、TMPTAと信越化学社製、KBM5103の混合化合物（質量比でTMPTA：KBM5103＝80：20）に変更した以外は実施例1と同様にガスバリアフィルムを作製した。

(実施例4)

有機層の重合性化合物を、ADCＰとKBM5103の混合化合物（質量比でADCＰ：KBM5103＝80：20）に変更した以外は実施例1と同様にガスバリアフィルムを作製した。

[0068] (実施例5)

有機層の重合性化合物を、TMPTAから東亜合成株式会社製、M-305に変更した以外は実施例1と同様にガスバリアフィルムを作製した。

(実施例6)

有機層の重合性化合物を、TMPTAと信越化学社製、KBM5103の混合化合物（質量比でTMPTA：KBM5103＝50：50）に変更した以外は実施例1と同様にガスバリアフィルムを作製した。

(実施例7)

実施例1で用いた重合性組成物に、さらにシリカ粒子（日産化学社製、MEK-ST-40、粒子径10～15nm、固形分濃度40質量％）を加えて重合性組成物（質量比でTMPTA：MEK-ST-40：IRGACURE819：2-ブタノン＝15.5：9.8：0.6：74.1とした）とした以外は実施例1と同様にガスバリアフィルムを作製した。

[0069] (比較例1)

有機層の重合性化合物を、TMPTAから東亜合成株式会社製、M-240に変更した以外は実施例7と同様にガスバリアフィルムを作製した。

(比較例2)

重合性組成物中の質量比を、TMPTA：MEK-ST-40：IRGACURE819：2-ブタノン＝9.7：24.3：0.6：65.4とした以外は実施例7と同様にガスバリアフィルムを作製した。

[0070] <ガスバリアフィルムの評価>

(水蒸気透過率測定)

得られた各ガスバリアフィルムの水蒸気透過率 $[g / (m^2 \cdot day)]$ を、カルシウム腐食法（特開 2005-283561 号公報に記載される方法）によって、測定した。作製直後の水蒸気透過率を $WVTR(0)$ 、 $85^\circ C$ $85\%RH$ で 250 時間放置後の水蒸気透過率を $WVTR(1)$ とした。結果を表 1 に示す。

(シリカ層の原子数比 (Si : O : N) の測定)

上記の無機層形成前のシリカ層表面を用いて XPS 法にてシリカ層の原子数比を測定した。XPS には VG サイエントフィックス社製 ESCALAB-200R を用いた。X 線アノードには Mg を用い、出力 600W（加速電圧 15 kV、エミッション電流 40 mA）で測定した。結果を表 1 に示す。

(有機層の原子数比 (Si : O : C) の測定)

上記のシリカ層形成前の有機層表面を用いて、シリカ層の原子数比の測定と同様に、XPS 法にて有機層の原子数比を評価した。表中、有機層の炭素原子濃度を「C 率」と表す。

[0071] [表1]

	C 率	O/C	Si/C	WVTR(0)	WVTR(1)	WVTR(0)/WVTR(1)
実施例1	67	0.48	0.00	2×10^{-5}	6×10^{-5}	0.33
実施例2	82	0.22	0.00	2×10^{-5}	5×10^{-5}	0.40
実施例3	65	0.51	0.02	2×10^{-5}	6×10^{-5}	0.33
実施例4	78	0.27	0.02	2×10^{-5}	4×10^{-5}	0.50
実施例5	62	0.58	0.00	2×10^{-5}	1×10^{-4}	0.20
実施例6	64	0.52	0.05	2×10^{-5}	2×10^{-4}	0.10
実施例7	57	0.68	0.09	2×10^{-5}	2×10^{-4}	0.10
比較例1	45	1.09	0.14	2×10^{-5}	5×10^{-4}	0.04
比較例2	39	1.20	0.35	2×10^{-5}	6×10^{-4}	0.03

[0072] <実施例 11～17、比較例 11 および比較例 12 のガスバリアフィルムの作製>

シリカ層の形成に用いた塗布液 A のアミン溶液に代えて、別のアミン溶液

(トリヘキシルアミン 5 質量%、ジブチルエーテル 9 5 質量%) を用い、パーヒドロポリシラザンとトリヘキシルアミンの質量比が 1 0 0 : 1 となるように調製した以外は実施例 1 ~ 7、比較例 1 および比較例 2 のガスバリアフィルムの作製とそれぞれ同様の手順で実施例 1 1 ~ 1 7、比較例 1 1 および比較例 1 2 のガスバリアフィルムを作製し、同様に評価した。結果を表 2 に示す。

[0073] [表2]

	C率	O/C	Si/C	WVTR(0)	WVTR(1)	WVTR(0)/WVTR(1)
実施例11	67	0.48	0.00	2×10^{-5}	5×10^{-5}	0.40
実施例12	82	0.22	0.00	2×10^{-5}	4×10^{-5}	0.50
実施例13	65	0.51	0.02	2×10^{-5}	4×10^{-5}	0.50
実施例14	78	0.27	0.02	2×10^{-5}	3×10^{-5}	0.67
実施例15	62	0.58	0.00	2×10^{-5}	8×10^{-5}	0.25
実施例16	64	0.52	0.05	2×10^{-5}	8×10^{-5}	0.25
実施例17	57	0.68	0.09	2×10^{-5}	1×10^{-4}	0.20
比較例11	45	1.08	0.14	2×10^{-5}	3×10^{-4}	0.07
比較例12	39	1.20	0.35	2×10^{-5}	4×10^{-4}	0.05

請求の範囲

- [請求項1] フィルム基材と、
第1の有機層と、
シリカ層と、をこの順に含み、
前記シリカ層は、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも含むシリカ高分子を含み、
前記第1の有機層の炭素原子の濃度が50%以上であるガスバリアフィルム。
- [請求項2] 前記第1の有機層と前記シリカ層とが直接接している、請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項3] さらに、無機層を含み、
前記第1の有機層と前記無機層とが直接接している、請求項1または2に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項4] さらに、無機層を含み、前記フィルム基材と、前記第1の有機層と、
前記シリカ層と、前記無機層と、をこの順で含む請求項1または2に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項5] 前記無機層が蒸着層である請求項3または4に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項6] 前記第1の有機層の原子数比が $O/C=0.050\sim1.0$ かつ $Si/C=0.00\sim0.10$ である請求項1～5のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項7] 前記第1の有機層の膜厚が $0.5\sim10\mu m$ である請求項1～6のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項8] 前記シリカ層の膜厚が $50\sim1000nm$ である請求項1～7のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項9] 前記シリカ層の原子数比が $Si:O:N=1:0.1\sim1.2:0.5\sim1.5$ である請求項1～8のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。

- [請求項10] さらに、無機層と、第2の有機層と、を含み、
前記フィルム基材と、前記第1の有機層と、前記シリカ層と、前記無機層と、前記第2の有機層と、をこの順で含み、前記第2の有機層の炭素原子の濃度が50%以上である請求項1または2に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項11] フィルム基材上に、炭素原子の濃度が50%以上である有機層を形成すること、
前記有機層上に、ケイ素化合物を含む塗布液を塗布してケイ素化合物を含む塗布層を形成すること、
前記ケイ素化合物を含む塗布層に真空紫外線を照射して、ケイ素原子と酸素原子との共有結合を少なくとも有するシリカ高分子を含むシリカ層を形成すること、を含むガスバリアフィルムの製造方法。
- [請求項12] 前記塗布層を形成することが、前記有機層表面に塗布液を塗布することであり、
前記シリカ層の表面に蒸着法またはスパッタリング法によって無機層を形成することをさらに含む請求項11に記載のガスバリアフィルムの製造方法。
- [請求項13] 前記有機層の表面に蒸着法またはスパッタリング法によって無機層を形成することをさらに含み、
前記塗布層を形成することが、前記無機層の表面に塗布液を塗布することである請求項11に記載のガスバリアフィルムの製造方法。
- [請求項14] 前記無機層を化学的気相蒸着法によって形成する請求項12または13に記載のガスバリアフィルムの製造方法。
- [請求項15] 前記ケイ素化合物がパーヒドロポリシラザンである請求項11～14のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項16] 前記有機層の原子数比が $O/C = 0.050 \sim 1.0$ かつ $Si/C = 0 \sim 0.1$ である請求項11～15のいずれか一項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, C23C14/10(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(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)

B32B9/00, C23C14/10, C23C16/42, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/115510 A1 (Konica Minolta, Inc.), 06 August 2015 (06.08.2015), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2013-63658 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 April 2013 (11.04.2013), entire text & US 2009/0053526 A1 the whole document & WO 2006/025356 A1 & EP 1785266 A1	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 December 2016 (21.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/50161 A1 (Lintec Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text & US 2013/0230731 A1 the whole document & EP 2629307 A1 & CN 103262175 A & KR 10-2013-0086353 A & TW 201231288 A	1-16
A	WO 2011/74363 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text & JP 5761030 B2	1-16
A	JP 2013-43382 A (Fujifilm Corp.), 04 March 2013 (04.03.2013), entire text & US 2014/0134362 A1 the whole document & WO 2013/027786 A1 & EP 2749409 A1 & CN 103764386 A & KR 10-2014-0058612 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, C23C14/10(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(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 (IPC))

Int.Cl. B32B9/00, C23C14/10, C23C16/42, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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	WO 2015/115510 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2015.08.06, 全文参照 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2013-63658 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2013.04.11, 全文参照 & US 2009/0053526 A1 (the whole document) & WO 2006/025356 A1 & EP 1785266 A1	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

21.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

井上 由美子

4 S

4662

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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	WO 2012/50161 A1 (リンテック株式会社) 2012. 04. 19, 全文参照 & US 2013/0230731 A1 (the whole document) & EP 2629307 A1 & CN 103262175 A & KR 10-2013-0086353 A & TW 201231288 A	1-16
A	WO 2011/74363 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011. 06. 23, 全文参照 & JP 5761030 B2	1-16
A	JP 2013-43382 A (富士フイルム株式会社) 2013. 03. 04, 全文参照 & US 2014/0134362 A1 (the whole document) & WO 2013/027786 A1 & EP 2749409 A1 & CN 103764386 A & KR 10-2014-0058612 A	1-16