

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/125953 A1

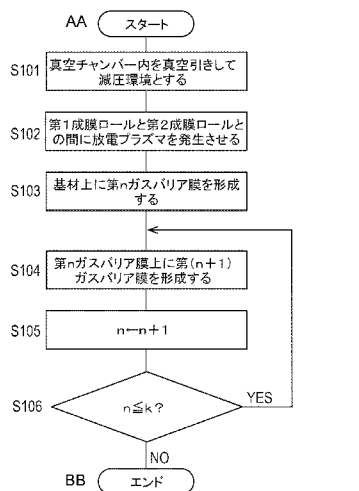
- (51) 国際特許分類:
C23C 16/30 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
C23C 16/54 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052462
- (22) 国際出願日: 2014年2月3日(03.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-028448 2013年2月15日(15.02.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森 孝博(MORI, Takahiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: GAS BARRIER FILM MANUFACTURING METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING GAS BARRIER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルムの製造方法、およびガスバリア性フィルムを含む電子デバイス

$$I_D = \frac{|D_n - D_{n+1}|}{D_n + D_{n+1}} \times 100(\%) \dots (\text{数式1}) \quad \text{CC}$$



S101 Evacuate interior of vacuum chamber to create a reduced pressure environment
S102 Generate a discharge plasma between the first film-forming roll and the second film-forming roll
S103 Form nth gas barrier film on substrate
S104 Form (n+1)th gas barrier film on nth gas barrier film
AA Start
BB End
CC Numerical expression (1)

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a gas barrier film, which, when the gas barrier film is used as a material for an electronic device, is capable of maintaining high gas barrier properties while providing the electronic device with adequate flex resistance. A gas barrier film manufacturing method for manufacturing a gas barrier film by conveying a substrate inside a vacuum chamber of a film-forming device with the substrate wound around a pair of opposing film-forming rolls while supplying a film-forming gas and generating a discharge plasma in the film-forming space (S) between the pair of film-forming rolls to laminate a gas barrier film on the substrate. The method comprises a process for forming an nth gas barrier film (n is a natural number) on the substrate and a process for forming an (n+1)th gas barrier film on the nth gas barrier film. The gas barrier film comprises one or more gas barrier film combinations for which the film thickness difference index (I_D) represented by the numerical expression (1) falls in the range of 2% to less than 20%.

(57) 要約: ガスバリア性フィルムを電子デバイスの材料として使用したときに、高いガスバリア性を維持しつつ、電子デバイスが十分な耐屈曲性を備えることができるガスバリア性フィルムの製造方法を提供する。成膜装置の真空チャンバー内において、基材を、対抗する成膜ロール対に巻き掛けた状態で搬送しながら、成膜ロール対の間の成膜空間Sに成膜ガスを供給しつつ放電プラズマを発生させて基材にガスバリア膜を積層してガスバリア性フィルムを製造するガスバリア性フィルムの製造方法であって、基材上に第nガスバリア膜 (nは自然数) を形成する工程と、上記第nガスバリア膜上に第(n+1)ガスバリア膜を形成する工程と、を含み、下記数式1で示す膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満の範囲に入るガスバリア膜の組み合わせを1つ以上有する。

WO 2014/125953 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

ガスバリア性フィルムの製造方法、およびガスバリア性フィルムを含む電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルムの製造方法、およびガスバリア性フィルムを含む電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] フィルム状の基材の表面に薄膜を形成することにより、基材に機能性を付与した機能性フィルムを作成する技術が知られている。機能性フィルムの例としては、基材の表面に酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウムといった無機酸化物の薄膜を形成することによりガスバリア性を付与したガスバリア性フィルムが挙げられる。ガスバリア性フィルムは、従来から食品、化粧品、工業用品、医薬品などの物品の密封包装容器に使用されてきた。

[0003] 近年、ガスバリア性フィルムは、液晶表示素子、光電変換素子、有機エレクトロルミネッセンス素子などの電子デバイスにも使用されるようになってきている。とくに、近年、有機電子デバイスを酸素や水蒸気などから保護するための被覆材または封止材としてガスバリア性フィルムを使用することが注目されている。

[0004] 有機電子デバイスの保護に使用されるガスバリア性フィルムは、食品などの密封包装に使用されるガスバリア性フィルムに比べてより高い遮断性が求められる。また、屈曲に対して柔軟性を有するフレキシブル電子デバイスの保護に使用されるガスバリア性フィルムは、被覆材または封止材として使用したときに屈曲に対する耐性（以下、耐屈曲性と称する。）も求められる。

[0005] 基材にガスバリア膜を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などの物理気相成長法（PVD：Physical

Vapor Deposition)、減圧化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法などの化学気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) が知られている。

[0006] 特許第4268195号公報には、長尺の基材を、対向する成膜ロール対に巻き掛けた状態で搬送しながら、上記成膜ロール対の間の成膜空間に成膜ガスを供給し、放電プラズマを発生させて上記基材にガスバリア膜を形成してガスバリア性フィルムを製造する方法が開示されている。

[0007] また、特開2012-82468号公報には、ガスバリア膜の膜厚方向の表面からの距離と、珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計量に対する炭素の原子比との関係を特定の条件とすることで、ガスバリア性フィルムのガスバリア性および耐屈曲性を改善する技術が開示されている。

[0008] このような特許第4268195号公報および特開2012-82468号公報などに記載のガスバリア性フィルムとその他のフィルムとを接着剤で封止接着して使用することにより、有機電子デバイスの被覆材または封止材を形成することができる。

[0009] ところが、ガスバリア性フィルムを含む有機電子デバイスの屈曲耐性は、ガスバリア性フィルム単体での屈曲耐性とは大きく異なる。これは、ガスバリア性フィルム単体で屈曲させた場合に基材とガスバリア膜間に生じる応力やひずみと、有機電子デバイスとして屈曲させた場合に基材とガスバリア膜間に生じる応力やひずみが大きく異なるためである。

[0010] たとえば、特許第4268195号公報に開示されている方法を用いて製造されたガスバリア性フィルムでは、ガスバリア性フィルム単体で屈曲させた場合には良好な性能を維持する。しかしながら、上記ガスバリア性フィルムを含む有機電子デバイスを屈曲させた場合には、ガスバリア膜と基材との界面で剥離を生じる虞があり、耐屈曲性が不十分である。とくに、ガスバリア性を向上させるために成膜工程を繰り返してガスバリア膜を厚く成膜していくと、屈曲による剥離が生じ易くなる問題がある。

発明の概要

[0011] 本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものである。したがって、本発明の目的は、ガスバリア性フィルムを電子デバイスの材料として使用したときに、高いガスバリア性を維持しつつ、電子デバイスが十分な耐屈曲性を備えることができるガスバリア性フィルムの製造方法、およびガスバリア性フィルムを含む電子デバイスを提供することである。

[0012] 本発明の上記目的は、下記によって達成される。

[0013] (1) 成膜装置の真空チャンバー内において、基材を、対向する成膜ロール対に巻き掛けた状態で搬送しながら、前記成膜ロール対の間の成膜空間に成膜ガスを供給しつつ放電プラズマを発生させて前記基材にガスバリア膜を積層してガスバリア性フィルムを製造するガスバリア性フィルムの製造方法であって、前記基材上に第 n ガスバリア膜(n は自然数)を形成する工程と、前記第 n ガスバリア膜上に第 $(n+1)$ ガスバリア膜を形成する工程と、を含み、下記数式1で示す膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満の範囲に入るガスバリア膜の組み合わせを1つ以上有する、ガスバリア性フィルムの製造方法。

[0014] [数1]

$$I_D = \frac{|D_n - D_{n+1}|}{D_n + D_{n+1}} \times 100(\%) \cdots (\text{数式1})$$

[0015] ただし、上記数式1において、 I_D は、膜厚差指標、 D_n は、第 n ガスバリア膜の膜厚、 D_{n+1} は、第 $(n+1)$ ガスバリア膜の膜厚、 n は、自然数。

[0016] (2) 前記第 n ガスバリア膜を形成するときの前記基材を搬送する速度と、前記第 $(n+1)$ ガスバリア膜を形成するときの前記基材を搬送する速度とは、実質的に同一であることを特徴とする上記(1)に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[0017] (3) 前記第 n ガスバリア膜と前記第 $(n+1)$ ガスバリア膜のすべての組み合わせで、前記膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満の範囲に入ることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

- [0018] (4) 前記成膜装置は、第 n 成膜装置と当該第 n 成膜装置と直列に接続された第 $(n+1)$ 成膜装置とを有し、前記第 n ガスバリア膜は、前記第 n 成膜装置で形成され、前記第 $(n+1)$ ガスバリア膜は、前記第 n 成膜装置で成膜された前記基材が搬送される前記第 $(n+1)$ 成膜装置で形成されることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載のガスバリア性フィルムの製造方法。
- [0019] (5) 前記成膜ロール対は、それぞれ内部に磁場発生部材を備え、前記磁場発生部材により前記成膜空間に磁場を発生させることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載のガスバリア性フィルムの製造方法。
- [0020] (6) 前記成膜ガスは、有機珪素化合物のガスと酸素ガスを含むことを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれか 1 つに記載のガスバリア性フィルムの製造方法。
- [0021] (7) 前記ガスバリア膜は、酸素、珪素及び炭素からなることを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれか 1 つに記載のガスバリア性フィルムの製造方法。
- [0022] (8) 前記ガスバリア膜の少なくとも 1 つが、下記条件 (i) および (i i) : (i) 前記ガスバリア膜の膜厚方向における前記ガスバリア膜の層表面からの距離 (L) と、珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する珪素原子の量の比率 (珪素の原子比) との関係を示す珪素分布曲線、前記 L と珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率 (酸素の原子比) との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記 L と珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率 (炭素の原子比) との関係を示す炭素分布曲線において、前記ガスバリア膜の膜厚の 80% 以上の領域で、下記式 (A) : 式 (A) (炭素の原子比) $<$ (珪素の原子比) $<$ (酸素の原子比) で表される序列の大小関係を有すること、ならびに (i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有すること、を満たすことを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[0023] (9) 上記(1)～(8)のいずれか1つに記載のガスバリア性フィルムの製造方法によって製造されたガスバリア性フィルムを含むことを特徴とする電子デバイス。

[0024] (10) 前記ガスバリア性フィルムを含む有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を有することを特徴とする上記(9)に記載の電子デバイス。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の第1の実施形態の成膜装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の第1の実施形態のガスバリア性フィルムを製造する方法を説明するフローチャートである。

[図3A]本発明の第1の実施形態のガスバリア性フィルム単体を屈曲させた場合の応力のかかり方を説明するための断面図である。

[図3B]本発明の第1の実施形態のガスバリア性フィルムを含む有機電子デバイスを屈曲させた場合の応力のかかり方を説明するための断面図である。

[図4]実施例1および比較例1のガスバリア性フィルムの評価結果を示すグラフである。

[図5]本発明の第2の実施形態の成膜装置の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。なお、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0027] (第1の実施形態)

図1を参照しつつ、本発明の第1の実施形態の成膜装置について説明する。図1は、本発明の第1の実施形態の成膜装置の一例を示す概略構成図である。なお、以下では、成膜装置として、プラズマCVD法によって薄膜を形成する、対向ロール型のロール・ツー・ロール真空成膜装置を例示して説明する。プラズマCVD法は、原料ガスをプラズマ状態にすることにより原料ガスの原子や分子を化学的に活性化して蒸着するCVD法的一种である。本実施形態では、プラズマCVD成膜装置を使用してガスバリア性フィルムを

製造する場合を例示して説明する。

[0028] 図1に示すとおり、本実施形態の成膜装置100は、送り出しロール10と、搬送ロール11～14と、第1および第2成膜ロール15, 16と、巻取りロール17と、ガス供給管18と、プラズマ発生用電源19と、磁場発生装置20, 21と、真空チャンバー30と、真空ポンプ40と、制御部41と、を有する。

[0029] 本実施形態では、送り出しロール10、搬送ロール11～14、第1および第2成膜ロール15, 16、および巻取りロール17は、真空チャンバー30に收容されている。なお、この実施形態に限定されるわけではなく、送り出しロール及び搬送ロールは、成膜ロールと別の真空チャンバーに收容されていてもよい。

[0030] 送り出しロール10は、予め巻き取られた状態で設置されている基材1を搬送ロール11に向けて送り出す。本実施形態では、送り出しロール10は、紙面に対して垂直方向に延在した円筒状のロールであり、図示しない駆動モーターにより反時計回りに回転（図1の矢印を参照）することにより、送り出しロール10に巻回された基材1を搬送ロール11に向けて送り出す。基材1としては、樹脂または樹脂を含む複合材料からなるフィルムまたはシートが使用されることが好ましい。

[0031] 基材1を構成する樹脂は、たとえば、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）など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など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）であり、これらの組合せであってもよい。また、基材1の厚さは、真空中における搬送の容易性を考慮して、たとえば5～500 μ mとすることが好ましい。さらに、本実施形態で採用するガスバリア性フィルムの形成では、後述するように基材1を通して放電を行うこと

から、基材 1 の厚みは $40 \sim 150 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがとくに好ましい。

[0032] 搬送ロール 11～14 は、送り出しロール 10 と略平行な回転軸を中心に回転可能に構成された円筒状のロールである。搬送ロール 11 は、基材 1 に適当な張力を付与しつつ、基材 1 を送り出しロール 10 から成膜ロール 15 に搬送するためのロールである。また、搬送ロール 12, 13 は、成膜ロール 15 で成膜された基材 1' に適当な張力を付与しつつ、基材 1' を成膜ロール 15 から成膜ロール 16 に搬送するためのロールである。さらに、搬送ロール 14 は、成膜ロール 16 で成膜された基材 1'' に適当な張力を付与しつつ、基材 1'' を成膜ロール 16 から巻取りロール 17 に搬送するためのロールである。

[0033] 第 1 成膜ロール 15 および第 2 成膜ロール 16 は、送り出しロール 10 と略平行な回転軸を有し、互いに所定距離だけ離間して対向配置された成膜ロール対である。図 1 に示す例では、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 との離間距離は、点 A と点 B とを結ぶ距離である。第 1 成膜ロール 15 および第 2 成膜ロール 16 は、導電性材料で形成された放電電極であり、互いに絶縁されている。なお、第 1 成膜ロール 15 および第 2 成膜ロール 16 の材質や構成は、電極として所望の機能を達成できるように適宜選択することができる。また、第 1 および第 2 成膜ロール 15, 16 の内部には、磁場発生装置 20 および 21 が各々設置されている。第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 とには、プラズマ発生用電源 19 によりプラズマ発生用の高周波電圧が印加される。それにより、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 との間の成膜空間 S に電場が形成され、ガス供給管 18 から供給される成膜ガスの放電プラズマが発生する。

[0034] 巻取りロール 17 は、送り出しロール 10 と略平行な回転軸を有し、基材 1'' を巻き取り、ロール状にして収容する。巻取りロール 17 は、図示しない駆動モーターにより反時計回りに回転（図 1 の矢印を参照。）することにより、基材 1'' を巻取る。

[0035] 送り出しロール10から送り出された基材1は、送り出しロール10と巻き取りロール17との間で、搬送ロール11～14、第1成膜ロール15、および第2成膜ロール16に巻き掛けられることにより適当な張力を保ちつつ、これらの各ロールの回転により搬送される。なお、基材1、1'、1''の搬送方向は矢印で示されている。基材1、1'、1''の搬送速度（たとえば、図1の点Cにおける搬送速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー30内の圧力などに応じて適宜調整されうる。搬送速度は、0.1～100m/minであることが好ましく、0.5～20m/minであることがより好ましい。搬送速度は、送り出しロール10および巻き取りロール17の駆動モーターの回転速度を制御部41によって制御することにより調整される。

[0036] また、本実施形態では、基材1、1'、1''の搬送方向を図1の矢印で示す方向（以下、順方向と称する。）とは反対方向（以下、逆方向と称する。）に設定してガスバリアフィルムの成膜工程を実行することもできる。具体的には、制御部41は、巻き取りロール17によって基材1''が巻き取られた状態において、送り出しロール10および巻き取りロール17の駆動モーターの回転方向を上述の場合とは逆方向に回転するように制御する。このように制御すると、巻き取りロール17から送り出された基材1''は、送り出しロール10と巻き取りロール17との間で、搬送ロール11～14、第1成膜ロール15、および第2成膜ロール16に巻き掛けられることにより適当な張力を保ちつつ、これらの各ロールの回転により逆方向に搬送される。

[0037] ガス供給管18は、真空チャンバー30内にプラズマCVDの原料ガスなどの成膜ガスを供給する。ガス供給管18は、成膜空間Sの上方に第1成膜ロール15および第2成膜ロール16の回転軸と同じ方向に延在する管状の形状を有しており、複数箇所設けられた開口部から成膜空間Sに成膜ガスを供給する。

[0038] 原料ガスには、たとえば、珪素を含有する有機珪素化合物を使用すること

ができる。有機珪素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン（以下、「HMDSO」と称する）、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。これらの有機珪素化合物の中でも、化合物の取り扱い易さや得られるガスバリア性フィルムの高いガスバリア性などの観点から、HMDSOを使用することが望ましい。なお、これらの有機珪素化合物は、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。また、原料ガスには、有機珪素化合物の他にモノシランが含有されてもよい。

[0039] 成膜ガスとしては、原料ガスの他に反応ガスが使用されてもよい。反応ガスとしては、原料ガスと反応して酸化物、窒化物などの無機化合物となるガスが選択される。薄膜として酸化物を形成するための反応ガスとしては、たとえば、酸素、オゾンを使用することができる。なお、これらの反応ガスは、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。

[0040] 成膜ガスとしては、原料ガスを真空チャンバー30内に供給するために、さらにキャリアガスが使用されてもよい。また、成膜ガスとして、プラズマを発生させるために、さらに放電用ガスが使用されてもよい。キャリアガスおよび放電ガスとしては、たとえば、アルゴンなどの希ガス、および水素や窒素が使用される。

[0041] 磁場発生装置20，21は、第1成膜ロール15と第2成膜ロール16との間の成膜空間Sに磁場を形成する部材であり、第1成膜ロール15および第2成膜ロール16の回転に追従せず、所定位置に格納されている。

[0042] 真空チャンバー30は、送り出しロール10、搬送ロール11～14、第

1 および第2成膜ロール15、16、および巻取りロール17を密封して減圧された状態を維持する。真空チャンバー30内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類などに応じて適宜調整することができる。成膜空間Sの圧力は、0.1～50Pa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0.1～100Paである。

[0043] 真空ポンプ40は、制御部41に通信可能に接続されており、制御部41の指令にしたがって真空チャンバー30内の圧力を適宜調整する。

[0044] 制御部41は、成膜装置100の各構成要素を制御する。制御部41は、送り出しロール10および巻取りロール17の駆動モーターに接続されており、これらの駆動モーターの回転数を制御することにより、基材1の搬送速度を調整する。また、駆動モーターの回転方向を制御することにより、基材1の搬送方向を変更する。

[0045] また、制御部41は、図示しない成膜ガスの供給機構と通信可能に接続されており、成膜ガスの各々の成分ガスの供給量を制御する。

[0046] また、制御部41は、プラズマ発生用電源19と通信可能に接続されており、プラズマ発生用電源19の出力電圧および出力周波数を制御する。

[0047] さらに、制御部41は、真空ポンプ40に通信可能に接続されており、真空チャンバー30内を所定の減圧雰囲気に維持するように真空ポンプ40を制御する。

[0048] 制御部41は、CPU (Central Processing Unit)、HDD (Hard Disk Drive)、RAM (Random Access Memory)、およびROM (Read Only Memory) を備える。

[0049] 上記HDDには、成膜装置100の各構成要素を制御して本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法を実現する手順を記述したソフトウェアプログラムが格納されている。そして、成膜装置100の電源が投入されると、上記ソフトウェアプログラムが上記RAMにロードされ上記CPUによって

逐次的に実行される。また、上記ROMには、上記CPUが上記ソフトウェアプログラムを実行する際に使用する各種データおよびパラメーターが記憶されている。

[0050] 本実施形態では、基材1を順方向および逆方向に搬送して成膜空間Sを往復させることにより、ガスバリア膜の成膜工程を複数回繰り返す。その結果、基材1上には、複数層のガスバリア膜が成膜される。ガスバリア膜は、珪素、酸素、および炭素を含む膜である。そして、ガスバリア膜の膜厚方向におけるガスバリア膜の表面からの距離と、珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素の原子比との関係を示す炭素分布曲線が実質的に連続であり、少なくとも1つの極値を有する。この条件を満たすようにガスバリア膜の組成を決定することにより、十分なガスバリア性を有するガスバリア膜を形成できる。なお、ガスバリア膜の組成とガスバリア性との関係および炭素分布曲線の詳細については、特開2010-260347号公報や特開2011-73430号公報に記載されており、周知であるので詳細な説明を省略する。

[0051] ガスバリア膜は、珪素、酸素および炭素を含有することが好ましい。ガスバリア膜は、条件(i)として、ガスバリア膜の膜厚方向におけるガスバリア膜表面からの距離(X)と、珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する珪素原子の量の比率(珪素の原子比)との関係を示す珪素分布曲線、Xと珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率(酸素の原子比)との関係を示す酸素分布曲線、ならびにXと珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率(炭素の原子比)との関係を示す炭素分布曲線において、ガスバリア膜の膜厚の80%以上(上限:100%)の領域で、下記式(A)：

式(A) (炭素の原子比) < (珪素の原子比) < (酸素の原子比)

で表される序列の大小関係を有すること、ならびに、

条件(ii)として、上記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有すること、を満足する。ここで、ガスバリア膜の膜厚の少なくとも80%以上とは

、ガスバリア膜中で連続していなくてもよく、単に80%以上の部分で上記した関係を満たしていればよい。

[0052] 珪素分布曲線、酸素分布曲線、および炭素分布曲線において、珪素の原子比、酸素の原子比、および炭素の原子比が、該ガスバリア膜の膜厚の80%以上の領域において、該式(A)の条件を満たす場合には、前記層中における珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する珪素原子の含有量の原子比率は、25~45at%であることが好ましく、30~40at%であることがより好ましい。また、前記ガスバリア膜中における珪素原子、酸素原子、およ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、33~67at%であることが好ましく、45~67at%であることがより好ましい。さらに、前記層中における珪素原子、酸素原子、およ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、3~33at%であることが好ましく、3~25at%であることがより好ましい。

[0053] 珪素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、および炭素／酸素分布曲線は、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、エッチング時間は膜厚方向における前記ガスバリア膜の膜厚方向における前記ガスバリア膜の表面からの距離(X)に概ね相関することから、「ガスバリア膜の膜厚方向におけるガスバリア膜の表面からの距離」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ガスバリア膜の表面からの距離(すなわち、 SiO_2 換算膜厚(nm) = (エッチング時間(sec) × エッチング速度(nm/sec))を採用することができる。

[0054] ガスバリア膜の酸素（炭素）分布曲線は、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さらに好ましく、少なくとも5つの極値を有することが特に好ましい。酸素（炭素）分布曲線が極値を少なくとも1つ有する場合、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性がより向上する。なお、酸素（炭素）分布曲線の極値の上限は、特に制限されないが、例えば、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。酸素（炭素）分布曲線の極値の数においても、ガスバリア膜の膜厚に起因する部分があり一概に規定できない。ここで、酸素（炭素）分布曲線における「極値」とは、ガスバリア膜の膜厚方向におけるガスバリア膜の表面からの距離（X）と、酸素（炭素）分布曲線における酸素（炭素）原子の極大値又は極小値のことをいう。また、酸素（炭素）分布曲線における極大値とは、ガスバリア膜の表面からの距離を変化させた場合に、珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子比の値が増加から減少に変わる点をいう。さらに、酸素分布曲線における極小値とは、ガスバリア膜の表面からの距離を変化させた場合に、珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子比の値が減少から増加に変わる点をいう。

[0055] 以下、成膜装置100の成膜空間Sにおける第1回目の成膜工程 P_1 で形成されたガスバリア膜を L_1 、第2回目の成膜工程 P_2 で形成されたガスバリア膜を L_2 、同様に第n回目の成膜工程 P_n で形成されたガスバリア膜を L_n と称する。また、ガスバリア膜 L_1 、 L_2 、 $\dots$ 、 L_n の膜厚をそれぞれ D_1 、 D_2 、 $\dots$ 、 D_n と称する。ただし、nは自然数の値をとるインデックスである。

[0056] 膜厚 D_1 、 D_2 、 $\dots$ 、 D_n は、制御部41によって成膜工程 P_1 、 P_2 、 $\dots$ 、 P_n の成膜条件を制御することにより変更可能である。より具体的には、制御部41は、たとえば、原料ガスの供給量、酸素ガスの供給量、プラズマ発生用電源19による印加電力および周波数などの成膜条件を制御することにより、基材1上に形成する複数層のガスバリア膜の膜厚を調整する。

[0057] とくに、本実施形態では、隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} の膜厚 D_n

と D_{n+1} について、下記数式 2 に示す膜厚差指標 I_D が 2 % 以上、かつ 20 % 未満の範囲に入るような組み合わせを少なくとも 1 回有するように制御部 41 によって成膜条件を制御する。

[0058] [数2]

$$I_D = \frac{|D_n - D_{n+1}|}{D_n + D_{n+1}} \times 100(\%) \cdots (\text{数式 2})$$

[0059] 膜厚差指標 I_D は、3 % 以上、かつ 10 % 未満の範囲に入ることがより好ましい。このように、本実施形態では、ガスバリア膜の膜厚 D_n と D_{n+1} を、膜厚差指標 I_D が 2 % 以上、かつ 20 % 未満の範囲に入るように形成することにより、基材 1 とガスバリア膜 L_1 との間の界面が剥離することを抑制できる。これは、以下に説明する理由からであると考えられる。

[0060] 上述したとおり、本実施形態のガスバリア性フィルムは、樹脂または樹脂を含む複合材料からなるフィルムまたはシートの基材 1 に珪素、酸素、および炭素を含むガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ が形成された多層構造を有する。

[0061] 基材 1 およびガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ の物性は、各々の層内で一様であると考えられる。また、ガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ の膜厚 $D_1 \sim D_k$ がすべて同じである場合には、すべてのガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ で同じ物性を有すると考えられる。一方、基材 1 とガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ は、異なる材料で形成されているので、異なる物性を有すると考えられる。ここで、上記物性は、たとえば弾性率である。

[0062] このように、各々一様な物性を有する基材 1 とガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ とを含むガスバリア性フィルムでは、ガスバリア性フィルムが屈曲した際に基材 1 とガスバリア膜 L_1 との間の界面にひずみや応力が集中する。その結果、ガスバリア膜 L_1 が基材 1 から剥離し易くなると考えられる。

[0063] これに対して、本実施形態では、隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} の膜厚 D_n と D_{n+1} の膜厚差指標を 2 % 以上異なるものとするこで、ガスバリア膜 L_n と L_{n+1} との間で物性差を生じさせる。ガスバリア膜 L_n と L_{n+1} との間で物性差を生じさせることにより、基材 1 とガスバリア膜 L_1 との間の物性

差で生じる応力が緩和され、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面における剥離を抑制できる。

[0064] すなわち、本実施形態では、隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} において意図的に物性差を作り出すので、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面に集中していたひずみや応力がガスバリア膜 L_n および L_{n+1} に分散する。その結果、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面にかかる応力を減少させることができるため、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面が剥離することを抑制できる。

[0065] また、成膜ガスの供給量を調整してガスバリア膜を変化させる場合、ガスバリア膜のガスバリア性を著しく損なわない範囲において、成膜工程で供給する成膜ガスの各元素の供給量を調整し、基材1に形成するガスバリア膜の膜厚を変化させる。具体的には、膜厚差指標 I_D を20%未満とすることで、ガスバリア膜 $L_1 \sim L_k$ のガスバリア性の劣化を抑制することができる。

[0066] さらに、膜厚 D_n と D_{n+1} のすべての組み合わせにおいて、膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満となるように制御することにより、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面における剥離を抑制する効果を高めることができる。

[0067] なお、ガスバリア性フィルムを効率的に生産する見地から、第 n 回目の成膜工程 P_n における基材1の搬送速度と、第 $(n+1)$ 回目の成膜工程 P_{n+1} における基材1の搬送速度とは、実質的に同一とすることが好ましい。

[0068] 以下、図2を参照しつつ、上述のとおり構成される本実施形態の成膜装置100を使用してガスバリア性フィルムを製造する方法についてより詳しく説明する。本実施形態では、基材1を順方向に搬送して第1回目の成膜工程 P_1 を実施し、基材1上にガスバリア膜 L_1 を形成し、ガスバリア膜 L_1 が形成された基材1を逆方向に搬送して第2回目の成膜工程 P_2 を実施する。ガスバリア膜 L_1 上には、ガスバリア膜 L_2 が形成される。同様に成膜工程を繰り返して、第 k 回目の成膜工程 P_k を実施し、ガスバリア膜 L_k を形成するまで繰り返す。なお、 k の値は所定の2以上の自然数であり、予めユーザーにより

成膜装置 100 に入力される。また、 n の初期値は 1 である。

[0069] まず、真空チャンバー 30 内を真空引きして減圧環境とする（ステップ S 101）。そして、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 内に収容された磁場発生装置 20、21 を用いて、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 との間に磁場を印加する。すなわち、磁場発生装置 20、21 を用いて、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 との成膜空間 S にまたがって磁力線を生じさせる。

[0070] この際、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 との間の磁場の強さを場所によって異なるようにする。具体的には、円筒状の第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 の中心軸を含む平面と第 1 および第 2 成膜ロール 15、16 表面とが交差する部分付近では磁場が弱く、当該部分から離れるにつれて（上記平面から平面の法線方向に離れるにつれて）磁場が強くなるように磁場を制御する。

[0071] 次に、第 1 成膜ロール 15 と第 2 成膜ロール 16 との間に放電プラズマを発生させる（ステップ S 102）。具体的には、プラズマ発生用電源 19 により第 1 および第 2 成膜ロール 15、16 に高周波電圧を印加して第 1 および第 2 成膜ロール 15、16 間に電界を生じさせる。そして、ガス供給管 18 を通じて成膜ガスを導入することにより、上記成膜ロール 15、16 にまたがる磁力線に沿うように放電プラズマを発生させる。すなわち、成膜空間 S に形成される磁場と電場により電子が成膜空間 S に閉じ込められることにより、成膜空間 S に高密度のプラズマが形成される。

[0072] このプラズマ源は、数 Pa 近傍の低圧力で動作可能で、中性粒子やイオンの温度は低く、室温近傍になる。一方、電子の温度は高いので、ラジカルやイオンを多く生成する。また、高温の 2 次電子が磁場の作用で基材 1 に流れ込むのが防止される。したがって、基材 1 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 1 の成膜面のみに起こり、成膜ロールは基材 1 に覆われて汚れにくいため、長時間の安定成膜ができる。

- [0073] 次に、基材 1 上に第 n ガスバリア膜を形成する（ステップ S 1 0 3）。送り出しロール 1 0 に予め巻き取られた基材 1 を順方向に搬送して第 n 回目の成膜工程 P_n を実施し、第 1 成膜ロール 1 5 と第 2 成膜ロール 1 6 との間に発生する放電プラズマにより基材 1 上にガスバリア膜 L_n を形成する。
- [0074] 形成されるガスバリア膜は、珪素、酸素および炭素を含むことが好ましく、さらに窒素を含むこととしても良い。すなわち、基材 1 を搬送する過程で、基材 1 は上述のプラズマ強度の異なる領域を通過することにより、基材 1 の表面には、膜厚方向に組成の異なるガスバリア膜が連続的に形成されることとなる。なお、この元素濃度は、XPS 分析装置により測定することができる。
- [0075] 次に、第 n ガスバリア膜上に第 $(n+1)$ ガスバリア膜を形成する（ステップ S 1 0 4）。制御部 4 1 は、第 n ガスバリア膜上に第 $(n+1)$ ガスバリア膜を形成するように成膜装置 1 0 0 の各構成要素を制御する。本実施形態では、制御部 4 1 は、ガスバリア膜の積層方向に隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} について、膜厚差指標 I_D が 2 % 以上、かつ 2 0 % 未満の範囲に入る膜厚 D_n と D_{n+1} の組み合わせを 1 つ以上有するように上記成膜条件を制御する。
- [0076] 次に、 n の値を 1 増加させる（ステップ S 1 0 5）。制御部 4 1 は、インデックス n の値を 1 増加させる。
- [0077] 次に、 n が k 以下であるか否かを判断する（ステップ S 1 0 6）。制御部 4 1 は、インデックス n の値が所定の k の値以下であるか否かを判断する。インデックス n の値が所定の k の値以下である場合（ステップ S 1 0 6 : YES）、ステップ S 1 0 4 の処理に移行し、ステップ S 1 0 4 ~ S 1 0 6 までの処理を繰り返す。
- [0078] 一方、インデックス n の値が所定の k の値以下ではない、すなわち $n > k$ 場合（ステップ S 1 0 6 : NO）、処理を終了する（エンド）。
- [0079] 本実施形態のガスバリア性フィルムには基材上に上記したガスバリア膜の他に各種機能性膜を本実施形態の効果を損なわない範囲で設けても構わない

。当該機能性膜とは、例えば、ガスバリア性フィルムで周知の平滑性を向上させる平滑層や接着性を向上させるアンダーコート層及びブリードアウト層等を挙げることができる。

[0080] 〔電子デバイス〕

上記したような本実施形態のガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性、透明性、屈曲性を有する。このため、本実施形態のガスバリア性フィルムは、電子デバイス等のパッケージ、光電変換素子（太陽電池素子）や有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、液晶表示素子等の電子デバイスに用いられるガスバリア性フィルムおよびこれを用いた電子デバイスなど、様々な用途に使用することができる。

[0081] （実施例１）

以下、本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法で製造したガスバリア性フィルムの実施例について説明する。

[0082] ＜ガスバリア性フィルムの作製＞

本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法でガスバリア性フィルムを作製した。基材としては、株式会社きもと製の両面ハードコート付き125 μm PETフィルム、KBフィルム125 G1 SBFを用いた。作製したガスバリア性フィルムの各ガスバリア膜の成膜条件を表1に例示する。なお、作製したガスバリア性フィルムのガスバリア膜の膜厚の80%以上の領域で、上記式（A）（炭素の原子比）＜（珪素の原子比）＜（酸素の原子比）で表される序列の大小関係が満たされ、かつ上記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する。

[0083] 本実施形態では、ガスバリア膜の積層方向に隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} について、膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満の範囲に入る膜厚 D_n と D_{n+1} の組み合わせを1つ以上有するように成膜条件が制御される。

[0084] 表1において、試料No. 4、5、7～9、12、14、16は、本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法で作製した実施例である。一方、試

料No. 1～3、6、10、11、13、15は、本実施例に対して成膜条件を変えて作製したガスバリア性フィルムの比較例である。表1において、成膜1は、ガスバリア膜を形成する前の基材1を順方向に搬送して実施した第1回目の成膜工程P₁である。また、成膜2は第1回目の成膜工程P₁でガスバリア膜L₁が形成され、巻取りロール17に巻き取られた基材1'を逆方向に搬送して実施した第2回目の成膜工程P₂である。

[0085] 表1に示すとおり、基材1の搬送速度、成膜1の成膜条件、成膜2の成膜条件のいずれかを变化させて基材1にガスバリア膜を成膜し、その膜厚を測定した。

[0086] たとえば、比較例1の試料No. 1については、搬送速度を0.5 (m/min)、成膜1の成膜条件として原料ガスの供給量を50 (sccm)、酸素ガスの供給量を500 (sccm)、真空度を3.0 (Pa)、印加電力を0.8 (kW)、電源の周波数を70 (kHz)で基材1にガスバリア膜を形成した。その結果、膜厚が300 (nm)のガスバリア膜が得られた。なお、成膜2については実施しなかった。

[0087] また、比較例1の試料No. 3については、基材1の搬送速度を1.0 (m/min)、成膜1の成膜条件は上記試料No. 1と同じで基材1にガスバリア膜を形成した結果、膜厚が150 (nm)のガスバリア膜が得られた。成膜2の成膜条件として原料ガスの供給量を50 (sccm)、酸素ガスの供給量を500 (sccm)、真空度を3.0 (Pa)、印加電力を0.8 (kW)、電源の周波数を70 (kHz)で基材1にガスバリア膜を形成した。その結果、膜厚が150 (nm)のガスバリア膜が得られた。

[0088] また、本実施例の試料No. 4については、基材1の搬送速度を1.0 (m/min)、成膜1の成膜条件を上記試料No. 1および3と同じにして基材1にガスバリア膜を形成した。その結果、膜厚が150 (nm)のガスバリア膜が得られた。そして、成膜2の成膜条件として電源の周波数を90 (kHz)、それ以外の条件を上記試料No. 3と同じにして基材1にガスバリア膜を形成した。その結果、膜厚が160 (nm)のガスバリア膜が得

られた。

[0089] なお、ガスバリア膜の膜厚を測定する方法は、以下のとおりである。まず、各々のガスバリア膜の成膜長を調整することで、基材 1 上にガスバリア膜 L_1 のみ、またはガスバリア膜 L_2 のみが形成された領域を作成した。次に、この領域をサンプリングして、断面を透過電子顕微鏡で観察することで、ガスバリア膜 L_1 およびガスバリア膜 L_2 の膜厚を求めた。

[0090] 表 1 の試料 No. 1 ~ 16 について、測定したガスバリア膜の膜厚に基づいて膜厚差指標 I_D を算出した結果を表 2 に示す。膜厚差指標 I_D [1 - 2] はガスバリア膜 L_1 とガスバリア膜 L_2 についての膜厚差指標である。また、表 2 には、作製されたガスバリア性フィルムの評価結果が示されている。以下、ガスバリア性フィルムの評価方法と評価結果について詳しく説明する。

[0091]

[表1]

試料 No.	搬送 速度 (m/min)	成膜1の成膜条件						成膜2の成膜条件					
		原料ガスの 供給量 (sccm)	酸素ガスの 供給量 (sccm)	真空度 (Pa)	印加 電力 (kW)	電源の 周波数 (kHz)	膜厚1 (nm)	原料ガスの 供給量 (sccm)	酸素ガスの 供給量 (sccm)	真空度 (Pa)	印加 電力 (kW)	電源の 周波数 (kHz)	膜厚2 (nm)
1	0.5	50	500	3.0	0.8	70	300						
2	1.0	50	500	3.0	0.8	70	150						
3	1.0	50	500	3.0	0.8	70	150	50	500	3.0	0.8	70	150
4	1.0	50	500	3.0	0.8	70	150	50	500	3.0	0.8	90	160
5	1.0	50	500	3.0	0.8	60	145	50	500	3.0	0.8	90	160
6	1.0	50	500	3.0	0.8	60	145	50	500	3.0	0.8	70	150
7	1.0	50	500	3.0	0.8	60	145	75	750	3.0	0.8	70	175
8	1.0	75	750	3.0	0.8	70	175	50	500	3.0	0.8	60	145
9	1.0	75	750	3.0	0.8	70	175	50	500	3.0	0.8	90	160
10	1.0	75	750	3.0	0.8	70	175	75	750	3.0	0.8	70	175
11	1.5	50	500	3.0	0.8	70	100	50	500	3.0	0.8	70	100
12	1.5	50	500	3.0	0.8	60	96	75	750	3.0	0.8	70	116
13	1.5	75	750	3.0	0.8	70	116	75	750	3.0	0.8	70	116
14	2.0	50	500	3.0	0.8	60	72	75	750	3.0	0.8	70	87
15	1.0	50	1000	3.0	0.8	70	95	50	500	3.0	0.8	70	150
16	1.0	50	400	3.0	0.8	60	130	75	750	3.0	0.8	70	175

[0092]

[表2]

試料 No.	膜厚差指標 _b [1-2] $ D_1 - D_2 / (D_1 + D_2) \times 100$ (%)	評価結果		実施例1 /比較例1
		ガス バリア性	素子形態 曲げ回数	
		(g/m ² /day)	(回)	
1	100.0	0.0020	50	比較例1
2	100.0	0.0070	150	比較例1
3	0.0	0.0010	50	比較例1
4	3.2	0.0008	120	実施例1
5	4.9	0.0010	200	実施例1
6	1.7	0.0010	70	比較例1
7	9.4	0.0011	250	実施例1
8	9.4	0.0007	230	実施例1
9	4.5	0.0008	200	実施例1
10	0.0	0.0012	60	比較例1
11	0.0	0.0030	70	比較例1
12	9.4	0.0016	>300	実施例1
13	0.0	0.0035	75	比較例1
14	9.4	0.0030	>300	実施例1
15	22.4	0.0100	30	比較例1
16	14.8	0.0018	>300	実施例1

[0093] <ガスバリア性フィルムの評価方法>

表1の試料No. 1～16について、ガスバリア性フィルムのガスバリア性および耐屈曲性について評価した。

[0094] (1) ガスバリア性の評価

ガスバリア性フィルムのガスバリア性については、水蒸気透過度測定装置（商品名：アクアトラン モコン社製）により40℃、90%相対湿度雰囲気下で測定し、評価した。評価結果を上記表2の「ガスバリア性」の欄に示す。表2に示すとおり、試料No. 1～16のいずれもガスバリア性は良好であった。

[0095] (2) 耐屈曲性の評価

ガスバリア性フィルムの耐屈曲性については、柔軟性を有する有機電子デバイス（フレキシブル電子デバイス）の形態を模した積層試料を作製し、当該積層試料を繰り返し曲げ、基材1と当該積層試料のガスバリア膜との界面

に剥離が生じるか否かにより評価した。図3Aは本実施形態のガスバリア性フィルム単体を屈曲させた場合の応力のかかり方を説明するための断面図であり、図3Bは本実施形態のガスバリア性フィルムを含む有機電子デバイスを屈曲させた場合の応力のかかり方を説明するための断面図である。

[0096] 有機電子デバイスの形態を模した積層試料でガスバリア性フィルムの耐屈曲性を評価する理由は、有機電子デバイスは、ガスバリア性フィルム単体に比べて、屈曲したときに基材1とガスバリア膜 L_1 との界面で剥離が生じ易くなると考えられるためである。

[0097] 具体的には、図3Aに示すようなガスバリア性フィルム単体と、図3Bに示すガスバリア性フィルム／有機素子／封止接着剤／AL—PET複合基材の構成の有機電子デバイスとを、ガスバリア膜が内曲げとなるように屈曲させた場合を想定する。

[0098] 図3Aガスバリア性フィルム単体の屈曲では、基材とガスバリア膜との界面が屈曲の曲げ中心線の内側となり、ガスバリア膜には圧縮応力が加わる。一方、図3Bに示す有機電子デバイスの屈曲では、基材とガスバリア膜との界面が屈曲の曲げ中心線の外側となり、ガスバリア膜には引張応力が加わる。また、基材は、ガスバリア膜よりも曲げ中心線の外側に存在するので、基材にも引張応力が加わる。しかし、ガスバリア膜に対して基材は非常に厚いため、基材とガスバリア膜との界面に剪断力が加わると推定される。このようなメカニズムで有機電子デバイスの屈曲においては、基材とガスバリア膜との界面で剥離が生じ易くなると考えられる。

[0099] (2-A) 積層試料の作製

ガスバリア性フィルムと封止部材シートとをシート状接着剤を用いて接着して有機電子デバイスを模した積層試料を作製した。

[0100] シート状接着剤としては、三井・デュポンポリケミカル社製のニユクレルAN4228Cを20 μ m厚のシート状にしたものを用いた。

[0101] 封止部材シートとしては、30 μ m厚のアルミニウム箔（東洋アルミニウム株式会社製）に、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（75

μm 厚)をドライラミネーション用の接着剤(2液反応型のウレタン系接着剤)を用いてラミネートした(接着剤層の厚み $1.5\mu\text{m}$)ものを用いた。

[0102] ガスバリア性フィルムのガスバリア膜表面と、封止部材シートのアルミニウム箔とが面々に対向するようにして積層した。積層には真空ラミネータを使用し、積層後、 100°C で10分間加熱した。

[0103] (2-B) 積層試料の曲げ評価

曲げ評価のガイドとして、直径 30mm の円筒を用いた。作製した積層試料のガスバリア性フィルム裏面側を上記円筒に押し当てて 180° 度巻き付けた後平面の状態に戻し、次いで、封止部材裏面側を円筒に押し当てて 180° 度巻き付けた後平面の状態に戻した。ここまでする操作とした。

[0104] 上記操作を積層試料の基材とガスバリア膜との界面とに剥離を生じるまで繰り返し、剥離を生じたときの繰り返し回数を測定した。その測定結果を表2の「素子形態曲げ回数」の欄に示す。とくに、 300 回繰り返ししても剥離を生じなかった場合は、「 >300 」と表記した。なお、積層試料の基材とガスバリア膜との界面とに剥離が生じたか否かについては目視によって判断した。

[0105] <評価結果>

図4は、実施例1および比較例1のガスバリア性フィルムの評価結果を示すグラフである。図4において、縦軸は素子形態曲げ回数(回)であり、横軸はガスバリア性($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)である。図4に示すとおり、本実施形態のガスバリア性フィルム(実施例1)は、ガスバリア性を維持しつつ、素子形態曲げ回数、すなわち有機電子デバイス形態の曲げにおける剥離耐性(耐屈曲性)が改善されている。

[0106] (実施例2)

次に、本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法で製造したガスバリア性フィルムの実施例2について説明する。なお、以下では、説明が煩雑になることを避けるため、ガスバリア膜が形成された基材についても、ガスバリア膜が形成される前の基材と同じ参照符号1で参照する。

- [0107] 基材としては、実施例1と同様に、株式会社きもと製の両面ハードコート付き125 μm PETフィルム、KBフィルム125 G1 SBFを用いた。作製したガスバリア性フィルムの各ガスバリア膜の成膜条件を表3に例示する。なお、作製したガスバリア性フィルムのガスバリア膜の膜厚の80%以上の領域で、上記式(A) (炭素の原子比) < (珪素の原子比) < (酸素の原子比) で表される序列の大小関係が満たされ、かつ上記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する。
- [0108] 表3において、試料No. 18および20は、本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法で作製した実施例2である。一方、試料No. 17および19は、本実施形態に対して成膜条件を変えて作製したガスバリア性フィルムの比較例2である。表3において、成膜1は、ガスバリア膜を形成する前の基材1を順方向に搬送して実施した第1回目の成膜工程 P_1 である。また、成膜2は、第1回目の成膜工程 P_1 でガスバリア膜 L_1 が形成されて巻取りロール17に巻き取られた基材1を逆方向に搬送して実施した第2回目の成膜工程 P_2 である。さらに、成膜3は、ガスバリア膜 L_2 が形成された基材1を順方向に搬送して実施した第3回目の成膜工程 P_3 であり、ガスバリア膜 L_3 が形成される。そして、成膜4は、第3回目の成膜工程 P_3 の後、ガスバリア膜 L_3 が形成された基材1を逆方向に搬送して実施した第4回目の成膜工程 P_4 であり、ガスバリア膜 L_4 が形成される。
- [0109] 各々のガスバリア膜の成膜長を調整することで、基材1上にガスバリア膜 L_1 のみ、ガスバリア膜 L_2 のみ、ガスバリア膜 L_3 のみ、ガスバリア膜 L_4 のみが形成された領域を作成し、この領域をサンプリングして、断面を透過電子顕微鏡で観察することで、各成膜工程で形成されたガスバリア膜の膜厚を求めた。
- [0110] 表3の試料No. 17~20について、ガスバリア膜の膜厚に基づいて膜厚差指標 I_D を算出した結果を表4に示す。膜厚差指標 I_D 〔1-2〕はガスバリア膜 L_1 とガスバリア膜 L_2 についての膜厚差指標であり、膜厚差指標 I_D 〔2-3〕はガスバリア膜 L_2 とガスバリア膜 L_3 についての膜厚差指標であ

る。また、膜厚差指標 I_D [3-4] は、ガスバリア膜 L_3 とガスバリア膜 L_4 についての膜厚差指標である。

[0111] また、表4には、作製されたガスバリア性フィルムの評価結果も示されている。ガスバリア性フィルムの評価方法については、実施例1と同じであるので説明を省略する。

[0112] 表4に示すとおり、本実施形態のガスバリア性フィルム（実施例2）でも、ガスバリア性を維持しつつ、素子形態曲げ回数、すなわち有機電子デバイス形態の曲げにおける剥離耐性（耐屈曲性）が改善されている。

[0113] 以上、説明した本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法は、下記の効果を奏する。

[0114] (a) 本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法は、ガスバリア膜の積層方向に隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} において意図的に物性差を作り出すので、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面にかかる応力を減少させることができる。したがって、ガスバリア性フィルムを有機電子デバイスに使用したときでも、高いガスバリア性を維持しつつ、基材1とガスバリア膜 L_1 との間の界面において、ガスバリア膜 L_1 が基材1から剥離することを抑制できる。その結果、ガスバリア性フィルムを有機電子デバイスの材料として使用したときに、高いガスバリア性を維持しつつ、有機電子デバイスが十分な耐屈曲性を備えることができる。

[0115]

[表3]

試料 No.	搬送 速度 (m/min)	成膜1の成膜条件						成膜2の成膜条件					
		原料ガスの 供給量 (sccm)	酸素ガスの 供給量 (sccm)	真空度 (Pa)	印加 電力 (kW)	電源の 周波数 (kHz)	膜厚1 (nm)	原料ガスの 供給量 (sccm)	酸素ガスの 供給量 (sccm)	真空度 (Pa)	印加 電力 (kW)	電源の 周波数 (kHz)	膜厚2 (nm)
17	2.0	50	500	3.0	0.8	70	75	50	500	3.0	0.8	70	75
18	2.0	50	500	3.0	0.8	60	73	50	500	3.0	0.8	90	80
19	2.0	50	500	3.0	0.8	60	73	50	500	3.0	0.8	70	75
20	2.0	50	500	3.0	0.8	60	73	75	750	3.0	0.8	70	88
試料 No.	搬送 速度 (m/min)	成膜3の成膜条件						成膜4の成膜条件					
		原料ガスの 供給量 (sccm)	酸素ガスの 供給量 (sccm)	真空度 (Pa)	印加 電力 (kW)	電源の 周波数 (kHz)	膜厚3 (nm)	原料ガスの 供給量 (sccm)	酸素ガスの 供給量 (sccm)	真空度 (Pa)	印加 電力 (kW)	電源の 周波数 (kHz)	膜厚4 (nm)
17	2.0	50	500	3.0	0.8	70	75	50	500	3.0	0.8	70	75
18	2.0	50	500	3.0	0.8	60	73	50	500	3.0	0.8	90	80
19	2.0	50	500	3.0	0.8	60	73	50	500	3.0	0.8	70	75
20	2.0	75	750	3.0	0.8	70	88	50	500	3.0	0.8	60	73

[0116]

[表4]

試料 No.	膜厚差指標 I_b [1-2]	膜厚差指標 I_b [2-3]	膜厚差指標 I_b [3-4]	評価結果		実施例2 /比較例2
	$ D_1-D_2 $ $/((D_1+D_2)$ $\times 100$	$ D_2-D_3 $ $/((D_2+D_3)$ $\times 100$	$ D_3-D_4 $ $/((D_3+D_4)$ $\times 100$	ガス バリア性	素子形態 曲げ回数	
	(%)	(%)	(%)	(g/m ² /day)	(回)	
17	0.0	0.0	0.0	0.0013	55	比較例2
18	4.6	4.6	4.6	0.0011	220	実施例2
19	1.4	1.4	1.4	0.0012	75	比較例2
20	9.3	0.0	9.3	0.0012	250	実施例2

[0117] (第2の実施形態)

第1の実施形態では、1台の成膜装置において一对の成膜ロールに巻き掛けられた基材を順方向および逆方向に繰り返し搬送することにより、基材に複数層のガスバリア膜を形成することについて説明した。一方、第2の実施形態では、複数台の成膜装置を直列に接続し、基材を順方向のみに搬送することにより、基材に複数層のガスバリア膜を形成することについて説明する。なお、本実施形態は、複数台の成膜装置を直列に接続し、基材を順方向のみに搬送することにより、基材に複数層のガスバリア膜を形成すること以外の構成については、第1の実施形態と同じである。説明の重複を避けるため、第1の実施形態と同じ構成については説明を省略する。

[0118] 図5は、本発明の第2の実施形態の成膜装置の一例を示す概略構成図である。図5に示すとおり、本実施形態の成膜装置200は、第1～第3の成膜装置100a、100b、100c、および制御部110を有する。本実施形態では、第2成膜装置100bは、第1成膜装置100aと直列に接続され、第3成膜装置100cは、第2成膜装置100bと直列に接続される。

[0119] 第1の成膜装置100aは、送り出しロール10、搬送ロール11a～14a、17a、第1成膜ロール15aおよび第2成膜ロール16a、真空チャンバー30a、真空ポンプ40aを有する。なお、説明を簡略化するため、ガス供給管、プラズマ発生用電源、および磁場発生装置については図示を省略している。

[0120] 第2の成膜装置100bは、搬送ロール10b～14b、第1成膜ロール

15bおよび第2成膜ロール16b、真空チャンバー30b、真空ポンプ40bを有する。なお、説明を簡略化するため、ガス供給管、プラズマ発生用電源、および磁場発生装置については説明を図示している。

[0121] 第3の成膜装置100cは、搬送ロール10c~14c、第1成膜ロール15cおよび第2成膜ロール16c、巻取りロール17、真空チャンバー30c、真空ポンプ40cを有する。なお、説明を簡略化するため、ガス供給管、プラズマ発生用電源、および磁場発生装置については図示を省略している。

[0122] 制御部110は、第1~第3の成膜装置100a, 100b, 100cの各構成要素を制御して、基板1を順方向に搬送しながら、基板1上に複数のガスバリア膜を連続的に形成する。

[0123] 本実施形態では、第1の成膜装置100aの送り出しロール10から送り出された基材1は、搬送ロール11a~14a、第1成膜ロール15a、および第2成膜ロール16aに巻き掛けられることにより適当な張力を保ちつつ、各ロールの回転により搬送される。そして、搬送ロール17aを経て第2の成膜装置100bの搬送ロール10b~14b、第1成膜ロール15b、および第2成膜ロール16bに巻き掛けられることにより適当な張力を保ちつつ、これらの各ロールの回転により搬送される。さらに、搬送ロール17bを経て第3の成膜装置100cの搬送ロール10c~14c、第1成膜ロール15c、および第2成膜ロール16cに巻き掛けられることにより適当な張力を保ちつつ、これらの各ロールの回転により搬送され、巻取りロール17によって巻き取られる。基材1は、第1の成膜装置100aの送り出しロール10から送り出され、第3の成膜装置100cの巻取りロール17に巻き取られる間に成膜ロール対15a, 16a, 15b, 16b, 15c, 16cにおいて成膜される。

[0124] なお、本実施形態では、成膜装置が直列に接続されているので、基材1の搬送速度は、いずれの位置でも実質的に同一である。したがって、第n回目の成膜工程 P_n における基材1の搬送速度と、第(n+1)回目の成膜工程P

$n+1$ における基材1の搬送速度とは実質的に同一である。

[0125] また、本実施形態では、制御部110は、ガスバリア膜の積層方向に隣接するガスバリア膜 L_n および L_{n+1} について、膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満の範囲に入る膜厚 D_n と D_{n+1} の組み合わせを1つ以上有するように成膜条件を制御する。

[0126] さらに、膜厚 D_n と D_{n+1} のすべての組み合わせにおいて、膜厚差指標 I_D が2%以上、かつ20%未満となるように制御することにより、基材1とガスバリア膜 L_1 間の剥離を抑制する効果を高めることができる。

[0127] 本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法の処理手順についても、図2に示すとおりである。本実施形態では、ユーザーによって $k=3$ に設定される。まず、第1の成膜装置100aにおいて、基材1を順方向に搬送して第1回目の成膜工程 P_1 を実施し、基材1上にガスバリア膜 L_1 を形成する。次に、第2の成膜装置100bにおいて、ガスバリア膜 L_1 が形成された基材1を順方向に搬送して第2回目の成膜工程 P_2 を実施し、ガスバリア膜 L_1 上にガスバリア膜 L_2 を形成する。同様に、第3の成膜装置100cにおいて、ガスバリア膜 L_2 が形成された基材1を順方向に搬送して第3回目の成膜工程 P_3 を実施し、ガスバリア膜 L_2 上にガスバリア膜 L_3 を形成する。

[0128] このように、第1ガスバリア膜 L_1 は、第1成膜装置100aで形成され、第2ガスバリア膜 L_2 は、第1成膜装置100aで第1ガスバリア膜 L_1 が形成された基材1が搬送される第2成膜装置100bで形成される。さらに、第3ガスバリア膜 L_3 は、第2成膜装置100bで第2ガスバリア膜 L_2 が形成された基材1が搬送される第3成膜装置100cで形成される。

[0129] 以上、説明した本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法は、第1の実施形態の効果に加えて下記の効果を奏する。

[0130] (b) 本実施形態のガスバリア性フィルムの製造方法は、複数台の成膜装置を直列に接続し、基材1を順方向のみに搬送するので、基材1の搬送速度を大きく設定できる。したがって、ガスバリア性フィルムの生産性を向上できる。

- [0131] 以上のとおり、実施形態において、本発明のガスバリア性フィルムの製造方法を説明した。しかしながら、本発明は、その技術思想の範囲内において当業者が適宜に追加、変形、および省略することができるというまでもない。
- [0132] たとえば、上述した第1および第2の実施形態では、プラズマCVD法によってガスバリア膜を形成する場合について説明した。しかしながら、本発明は、プラズマCVD法によってガスバリア膜を形成する場合に限定されず、他のCVD法によってガスバリア膜を形成する場合にも適用できる。
- [0133] また、上述した第2の実施形態では、3台の成膜装置を直列に接続し、基材を順方向のみに搬送することにより、基材に複数層のガスバリア膜を形成することについて説明した。しかしながら、成膜装置の台数は3台に限定されず、任意の複数台の成膜装置を直列に接続するように構成できる。また、基材を順方向のみに搬送するだけでなく、逆方向にも搬送することにより、基材に複数層のガスバリア膜を形成してもよい。
- [0134] さらに、本出願は、2013年2月25日に出願された日本特許出願番号2013-028448号に基づいており、それらの開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

- [0135] D_n ガスバリア膜の膜厚、
 L_n ガスバリア膜、
 S 成膜空間、
1 基材、
 $1'$, $1''$ 成膜された基材、
10 送り出しロール、
 $10b$, $10c$ 搬送ロール、
 $11 \sim 14$, $11a \sim 14a$, $17a$, $11b \sim 14b$, $11b \sim 14b$
搬送ロール、
 15 , $15a$, $15b$, $15c$ 第1成膜ロール、

16, 16a, 16b, 16c 第2成膜ロール、
17 巻取りロール、
18 ガス供給管、
19 プラズマ発生用電源、
20, 21 磁場発生装置、
30, 30a, 30b, 30c 真空チャンバー、
40, 40a, 40b, 40c 真空ポンプ、
41 制御部、
100 成膜装置、
100a 第1の成膜装置、
100b 第2の成膜装置、
100c 第3の成膜装置、
110 制御部、
200 成膜装置。

請求の範囲

[請求項1] 成膜装置の真空チャンバー内において、基材を、対向する成膜ロール対に巻き掛けた状態で搬送しながら、前記成膜ロール対の間の成膜空間に成膜ガスを供給しつつ放電プラズマを発生させて前記基材にガスバリア膜を積層してガスバリア性フィルムを製造するガスバリア性フィルムの製造方法であって、

前記基材上に第 n ガスバリア膜 (n は自然数) を形成する工程と、

前記第 n ガスバリア膜上に第 ($n + 1$) ガスバリア膜を形成する工程と、を含み、

下記数式 1 で示す膜厚差指標 I_D が 2 % 以上、かつ 20 % 未満の範囲に入るガスバリア膜の組み合わせを 1 つ以上有する、ガスバリア性フィルムの製造方法。

[数1]

$$I_D = \frac{|D_n - D_{n+1}|}{D_n + D_{n+1}} \times 100(\%) \dots (\text{数式1})$$

ただし、上記数式 1 において、

I_D は、膜厚差指標、

D_n は、第 n ガスバリア膜の膜厚、

D_{n+1} は、第 ($n + 1$) ガスバリア膜の膜厚、

n は、自然数。

[請求項2] 前記第 n ガスバリア膜を形成するときの前記基材を搬送する速度と、前記第 ($n + 1$) ガスバリア膜を形成するときの前記基材を搬送する速度とは、実質的に同一であることを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[請求項3] 前記第 n ガスバリア膜と前記第 ($n + 1$) ガスバリア膜のすべての組み合わせで、前記膜厚差指標 I_D が 2 % 以上、かつ 20 % 未満の範囲に入ることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[請求項4] 前記成膜装置は、第 n 成膜装置と当該第 n 成膜装置と直列に接続された第 $(n + 1)$ 成膜装置とを有し、

前記第 n ガスバリア膜は、前記第 n 成膜装置で形成され、

前記第 $(n + 1)$ ガスバリア膜は、前記第 n 成膜装置で成膜された前記基材が搬送される前記第 $(n + 1)$ 成膜装置で形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[請求項5] 前記成膜ロール対は、それぞれ内部に磁場発生部材を備え、前記磁場発生部材により前記成膜空間に磁場を発生させることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[請求項6] 前記成膜ガスは、有機珪素化合物のガスと酸素ガスを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[請求項7] 前記ガスバリア膜は、酸素、珪素及び炭素からなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

[請求項8] 前記ガスバリア膜の少なくとも 1 つが、下記条件 (i) および (i) :

(i) 前記ガスバリア膜の膜厚方向における前記ガスバリア膜の層表面からの距離 (X) と、珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する珪素原子の量の比率 (珪素の原子比) との関係を示す珪素分布曲線、前記 X と珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率 (酸素の原子比) との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記 X と珪素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率 (炭素の原子比) との関係を示す炭素分布曲線において、

前記ガスバリア膜の膜厚の 80% 以上の領域で、下記式 (A) :

式 (A) (炭素の原子比) < (珪素の原子比) < (酸素の原子比)

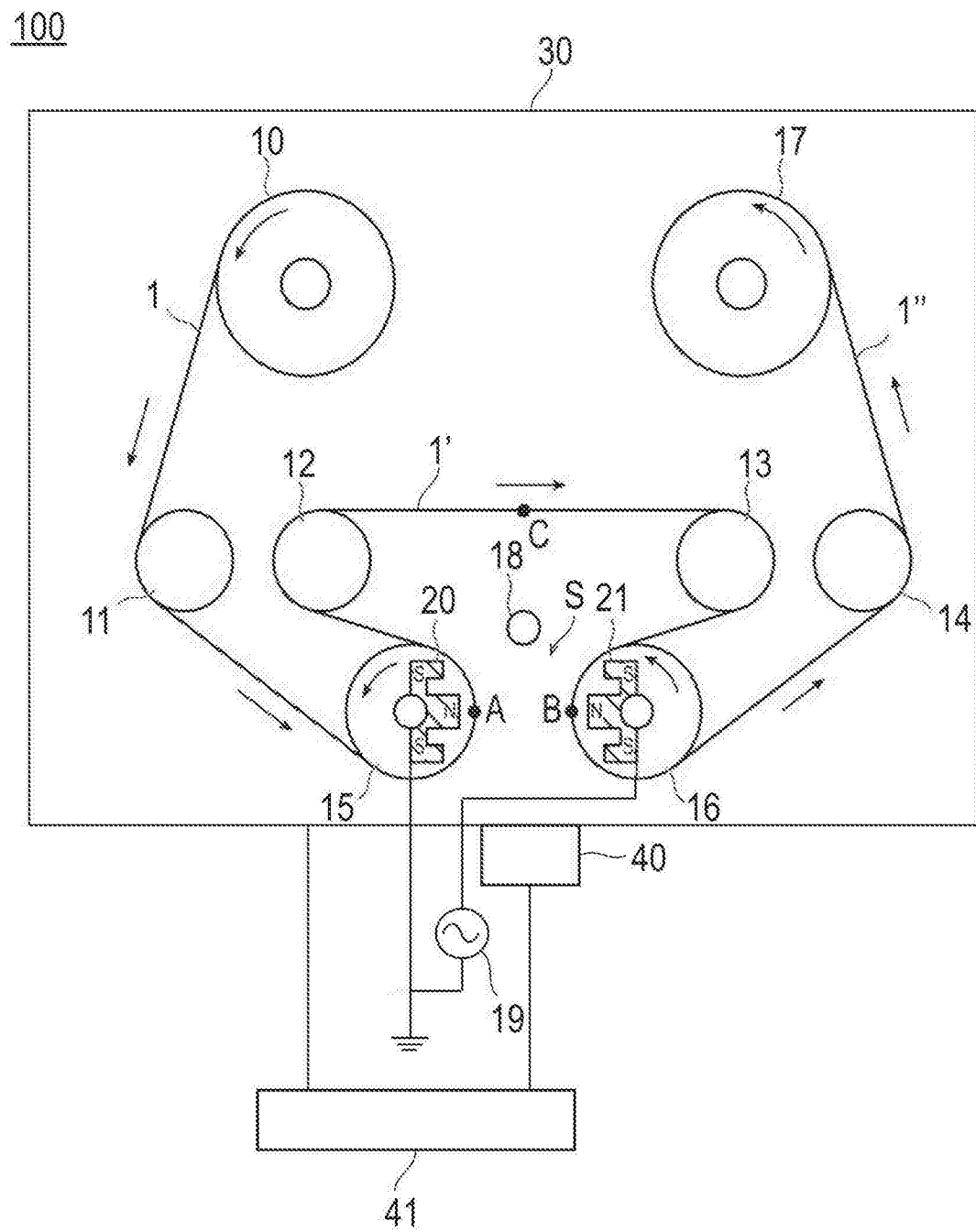
で表される序列の大小関係を有すること、ならびに

(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有すること、
を満たすことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

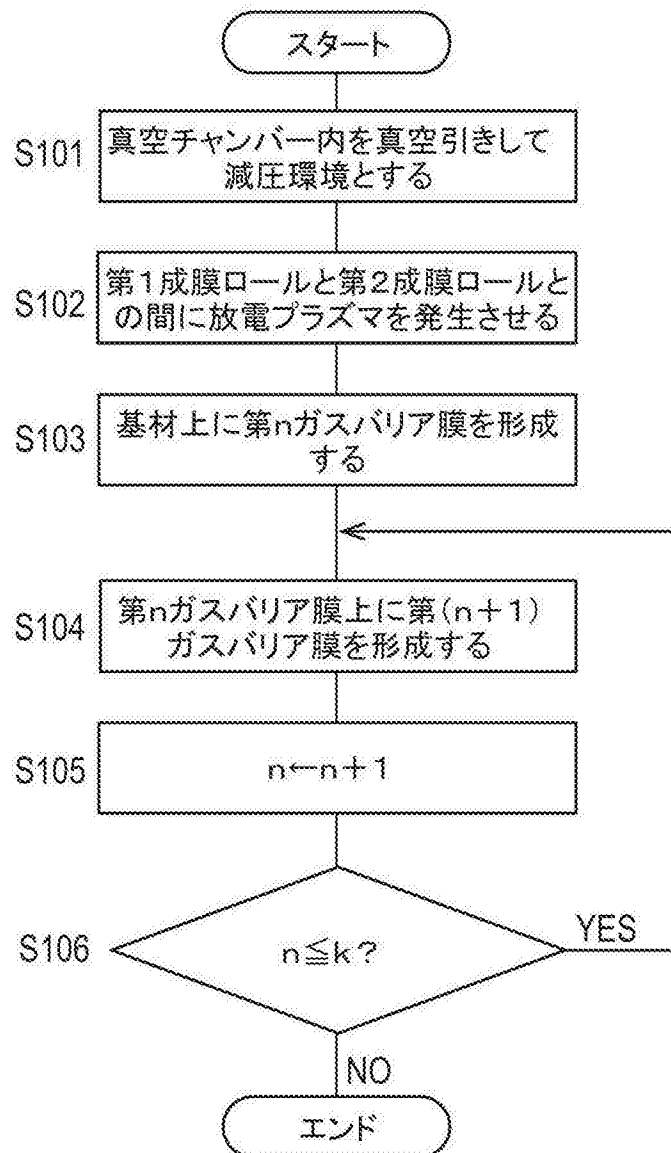
[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法によって製造されたガスバリア性フィルムを含むことを特徴とする電子デバイス。

[請求項10] 前記ガスバリア性フィルムを含む有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子を有することを特徴とする請求項9に記載の電子デバイス。

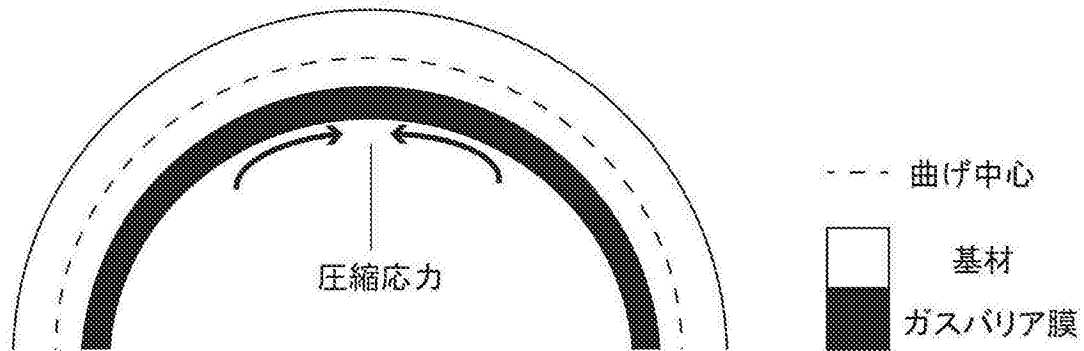
[図1]



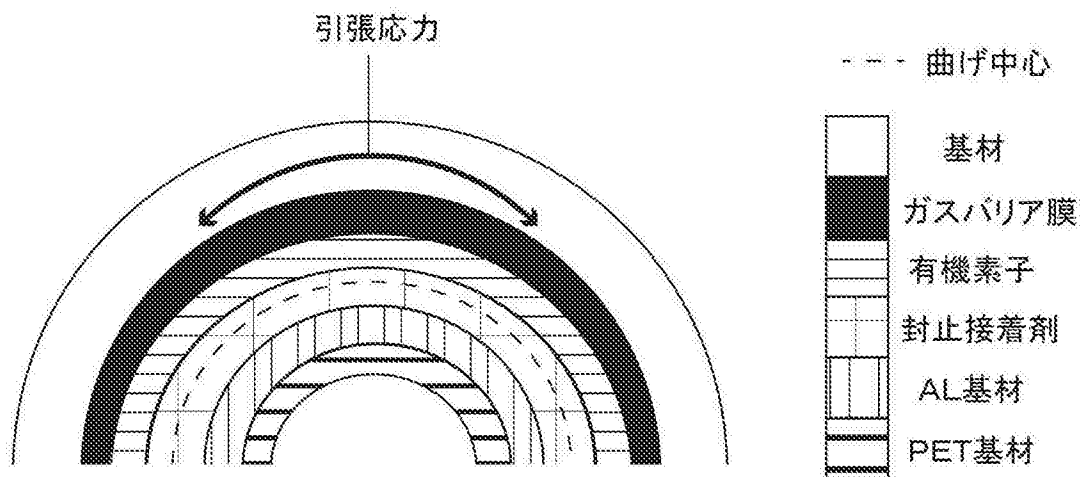
[図2]



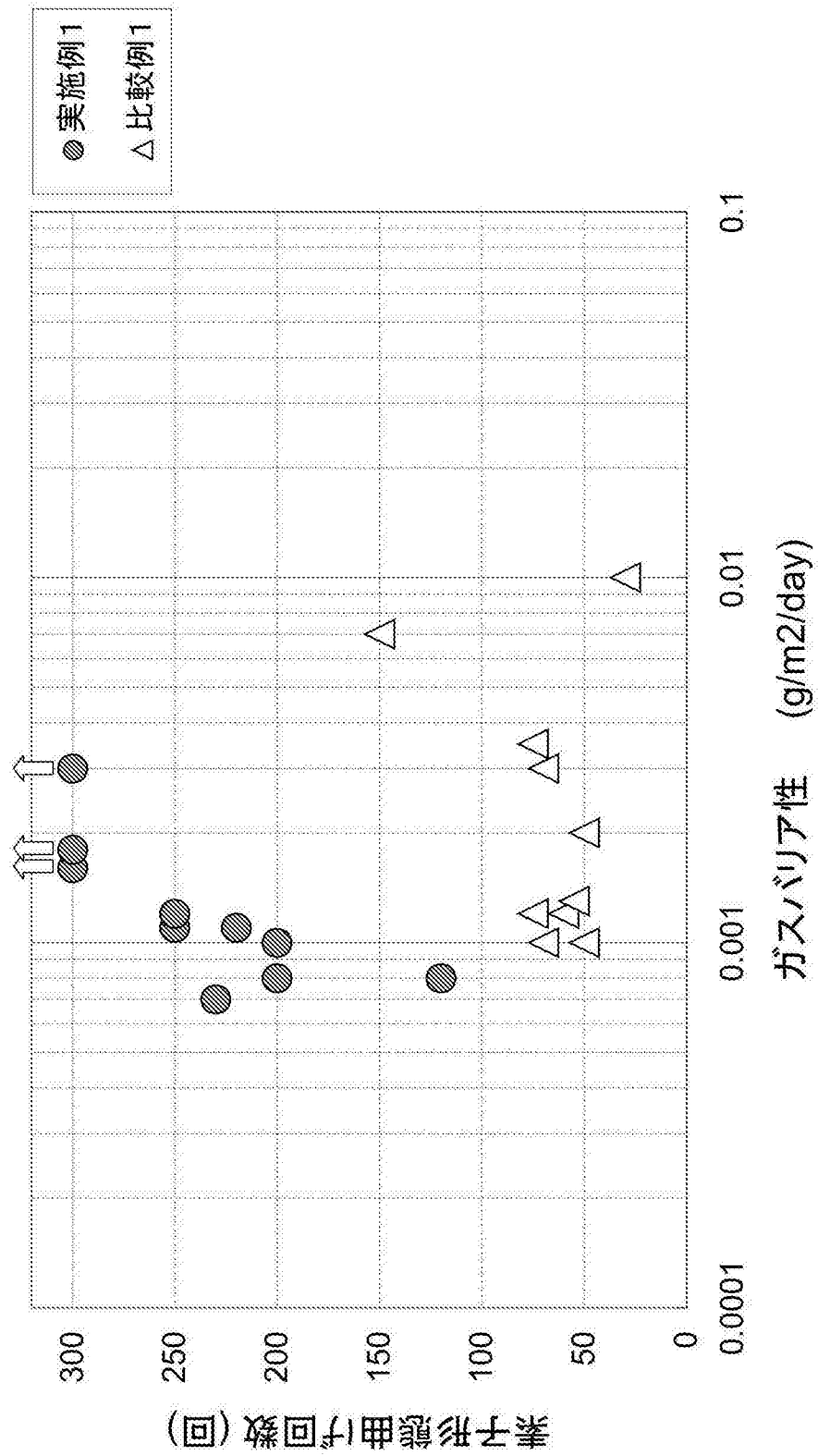
[図3A]



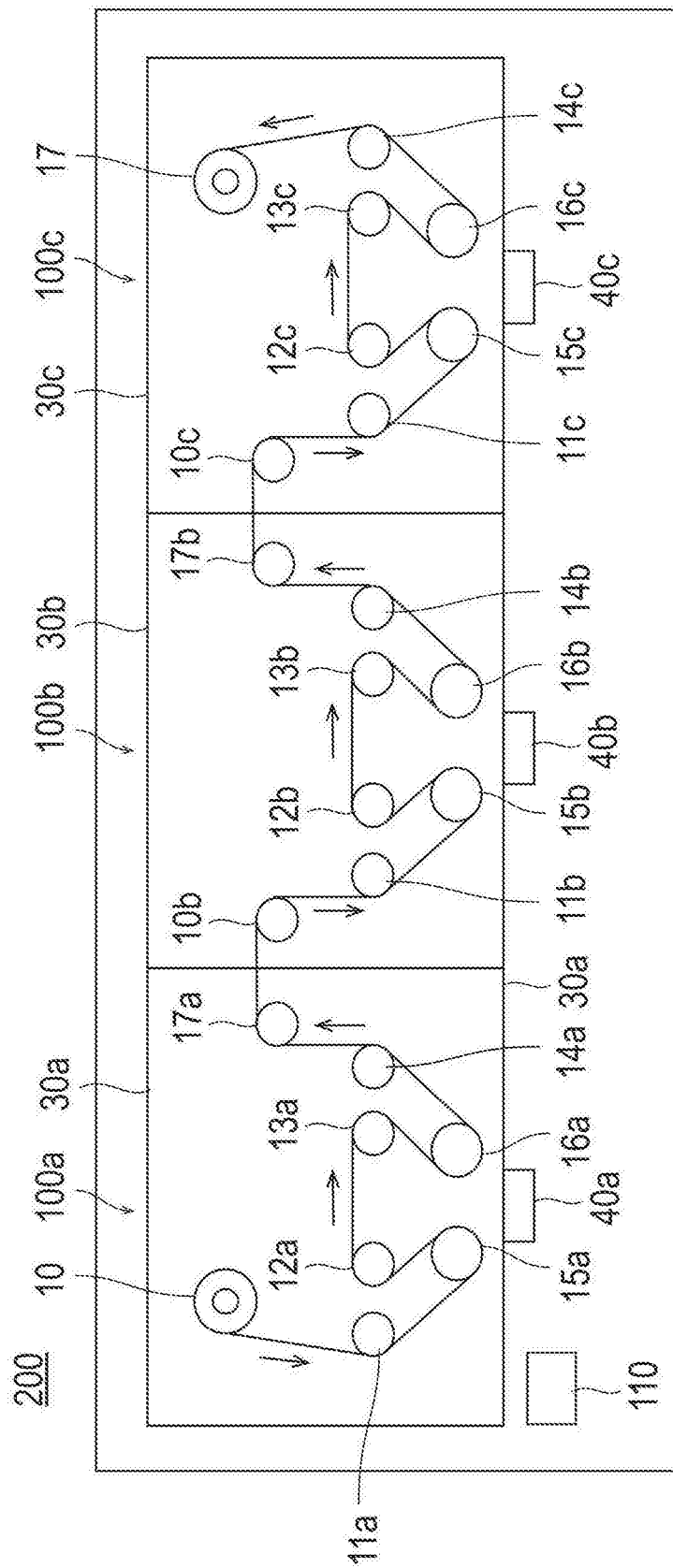
[図3B]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/30(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C16/54(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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)

C23C16/00-16/56, B32B9/00, H01L51/50, H05B33/02, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 2005-88422 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), claim 1; paragraphs [0026], [0093], [0119], [0157] to [0170]; fig. 1, 2 (Family: none)	9, 10 1-10
X Y	JP 2005-88424 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), claim 1; paragraphs [0017], [0076], [0110], [0147], [0159], [0162]; fig. 1, 2 (Family: none)	9, 10 1-10

☒ 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 April, 2014 (21.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/176824 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims 6 to 10; paragraphs [0062] to [0064], [0096] to [0099], [0170]; fig. 2 & JP 2013-29499 A & TW 201319296 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/30(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C16/54(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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（I P C））

Int.Cl. C23C16/00-16/56, B32B9/00, H01L51/50, H05B33/02, 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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	JP 2005-88422 A（大日本印刷株式会社）2005.04.07, 請求項1, 【0026】, 【0093】, 【0119】, 【0157】 - 【0170】, 図1, 2（ファミリーなし）	9, 10 1-10
X Y	JP 2005-88424 A（大日本印刷株式会社）2005.04.07, 請求項1, 【0017】, 【0076】, 【0110】, 【0147】, 【0159】, 【0162】, 図1, 2（ファミリーなし）	9, 10 1-10

☒ 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 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

安齋 美佐子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

9 4 3 9

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
Y	WO 2012/176824 A1 (住友化学株式会社) 2012. 12. 27, 請求項 6 - 1 0, [0 0 6 2] - [0 0 6 4], [0 0 9 6] - [0 0 9 9], [0 1 7 0], 図 2 & JP 2013-29499 A & TW 201319296 A	1-10