

(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
2020年4月23日(23.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/080136 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/039274

(22) 国際出願日: 2019年10月4日(04.10.2019)

(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 2018-196503 2018年10月18日(18.10.2018) JP
特願 2019-039265 2019年3月5日(05.03.2019) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 徳永 幸大 (**TOKUNAGA, Kodai**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 佐藤 誠 (**SATO, Makoto**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 上林 浩行 (**UEBAYASHI, Hiroyuki**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, JO, JP, KE, KG, KH, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

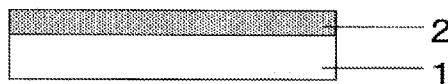
添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAYERED BODY

(54) 発明の名称: 積層体

[図1]



(57) **Abstract:** This layered body has an A layer on at least one side of a base material, the A layer containing oxygen and at least two elements selected from the group consisting of the elements from groups 2 to 5 and groups 12 to 14 of the periodic table, the arithmetic mean roughness Ra of the A layer surface, as calculated by an atomic force microscope (AFM) being 5.0 nm or less. Despite being low cost and having a simple structure, a layered body having high gas barrier properties is provided.

(57) 要約: 基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層表面の原子間力顕微鏡 (AFM) により算出される算術平均粗さRaが5.0 nm以下である、積層体。低コストかつシンプルな構成でも高度なガスバリア性を有する積層体を提供する。



WO 2020/080136 A1

明 細 書

発明の名称：積層体

技術分野

[0001] 本発明は、高いガスバリア性が必要とされる食品、医薬品の包装材料や、太陽電池、電子ペーパー、有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）ディスプレイなどの電子部品の材料に使用される積層体に関する。

背景技術

[0002] フィルム基材の表面に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（ＰＶＤ法）、または、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（ＣＶＤ法）等を利用して、無機物（無機酸化物を含む）の無機層を形成してなるガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素などの各種ガスの遮断を必要とする食品や医薬品などの包装材および電子ペーパー、太陽電池などの電子デバイス部材として用いられており、それらの部材において、水蒸気透過度で $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下の高いガスバリア性が求められている。

[0003] 高いガスバリア性を満たす方法の１つとして、有機層と無機層を交互に多層積層させることで、穴埋め効果により欠陥の発生を防止したガスバリア性フィルム（特許文献１）や、 ZnO と SiO_2 を主成分とするターゲットを用いてスパッタリングすることで、 ZnO-SiO_2 系のような複合酸化物膜をフィルム基材上に形成した簡便な膜構成のガスバリア性フィルム（特許文献２）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００５－３２４４０６号公報

特許文献２：特開２０１３－１４７７１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1のように有機層と無機層を交互に多層積層させることにより、高いバリア性を発現させることは可能であるが、積層させることから工程数が多くなり高コストとなる問題点があった。また、特許文献2のように複合酸化物をスパッタリングにより形成する積層体は、特許文献1に比べると低コストで製造出来るものの、製造方法の性質上、成膜速度の高速化に限界があること等から、低コスト化することが困難であった。

[0006] 本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、低コストかつシンプルな構成でも高度なガスバリア性を有する積層体を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用する。すなわち、以下である。

[0008] (1) 基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層表面の原子間力顕微鏡(AFM)により算出される算術平均粗さRaが5.0nm以下である、積層体。

[0009] (2) 基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層は、陽電子ビーム法により測定される平均寿命が0.935ns以下である、積層体。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、水蒸気に対する高度なガスバリア性を有する積層体を、低コストにて提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の積層体の一例を示した断面図である。

[図2]本発明の積層体の他の一例を示した断面図である。

[図3]本発明の積層体を製造するための巻き取り式電子線蒸着装置を模式的に示す概略図である。

[図4]本発明の積層体を製造するための材料配置を上部から模式的に表す図で

ある。

[図5]本発明の積層体を製造するための材料配置を横から模式的に表す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に本発明の詳細を説明する。

[0013] なお、本発明 1 と記した場合、それは以下の態様の本発明を意味する。

[0014] 基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層表面の原子間力顕微鏡（以下、AFM）により算出される算術平均粗さRaが5.0nm以下である、積層体。

[0015] また、本発明 2 と記した場合、それは以下の態様の本発明を意味する。

[0016] 基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層は、陽電子ビーム法により測定される平均寿命が0.935ns以下である、積層体。

[0017] そして、単に本発明と記した場合には、それは本発明 1 と本発明 2 の総称である。

[0018] [積層体]

本発明 1 の積層体は、基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層表面の原子間力顕微鏡（AFM）により算出される算術平均粗さRaが5.0nm以下である、積層体である。また本発明 2 の積層体は、基材の少なくとも片側に、A層を有し、前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、前記A層は、陽電子ビーム法により測定される平均寿命が0.935ns以下である、積層体である。

[0019] A層に含まれる、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素は、マグ

ネシウム、カルシウム、ストロンチウム、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ等が挙げられる。周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素の組み合わせとしては限定されないが、ガスバリア性、非晶質膜を形成することなどの観点から、少なくとも2種の元素として、マグネシウム及びケイ素、亜鉛及びケイ素、スズ及び亜鉛、カルシウム及びケイ素、ジルコニウム及びケイ素、アルミニウム及びケイ素であることが好ましい。ガスバリア性、シリケート結合を有する観点から、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素としては、マグネシウム及びケイ素の組み合わせ、又は、亜鉛及びケイ素の組み合わせであることがより好ましい。

[0020] A層に含まれる周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素の形態は、酸化物、窒化物、酸化窒化物、炭化物などが挙げられ、特に限定されないが、ガスバリア性、光学特性などの観点から、酸化物、窒化物、酸化窒化物の形態として存在することが好ましい。非晶質膜を形成することやガスバリア性の観点から、酸化物、窒化物、酸化窒化物および炭化物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物として含有されていることがより好ましい。

[0021] 本発明の積層体のA層が、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに酸素を含んでいれば、その他の無機化合物が含まれていても構わない。

[0022] 本発明1の積層体のA層表面のAFMにより算出される算術平均粗さ R_a は、5.0nm以下である。 R_a が5.0nmより大きくなると、A層が緻密でなくなるため、ガスバリア性が発現しなくなる可能性がある。ガスバリア性の観点から、 R_a は3.0nm以下であることが好ましく、2.0nm以下がより好ましい。また、 R_a の下限は特に限定されないが、0.1nm以上であることが好ましい。 R_a が0.1nmよりも小さいと密着性が悪くなる場合がある。なお、算術平均粗さ R_a を算出する際のAFMの分析範囲

は $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ とする。

[0023] 本発明 1 で規定する、A 層表面の原子間力顕微鏡 (AFM) により算出される算術平均粗さ R_a を $5.0\ \text{nm}$ 以下とするためには、例えば R_a が $5.0\ \text{nm}$ 以下の基材上に、複合酸化物膜を適した組成比率で形成することにより達成される。A 層として複合酸化物膜を形成することにより、A 層として単一金属の酸化物膜を形成した場合よりも平滑な膜を形成することができる。

[0024] 本発明 2 の積層体の A 層は、陽電子ビーム法 (薄膜対応陽電子消滅寿命測定法) (「陽電子計測の科学」(日本アイソトープ協会) I 章 1 節, V 章 2 節参照) により測定される平均寿命が $0.935\ \text{ns}$ 以下である。陽電子ビーム法は、陽電子消滅寿命測定法の一つであり、陽電子が試料に入射してから消滅するまでの時間 (数百 ps ~ 数十 ns オーダー) を測定し、その消滅寿命から約 $0.1 \sim 10\ \text{nm}$ の空孔の大きさ、数濃度、さらには大きさの分布に関する情報を非破壊的に評価する手法である。陽電子線源として放射性同位体 (^{22}Na) の代わりに陽電子ビームを用いる点が、通常の陽電子消滅法と大きく異なり、シリコンや石英基板上に製膜された数百 nm 厚程度の薄膜の測定を可能とした手法である。得られた測定値から非線形最小二乗プログラム POSITRONFIT により、平均細孔半径や細孔の数濃度を求めることが出来る。サブ nm オーダーの細孔や基本骨格に対応するものは、第 3 成分および第 4 成分の平均寿命を解析することで得られる。

[0025] ここで、第 3 成分とは、陽電子ビーム法による平均寿命の測定条件として 3 成分に対する解析を選択することにより得られた平均寿命をいい、第 4 成分とは、陽電子ビーム法による平均寿命の測定条件として 4 成分に対する解析を選択することにより得られた平均寿命をいう。POSITRONFIT により解析をする際には、逆ラプラス変換法に基づく分布解析プログラム CONTIN を用いて算出した細孔半径分布曲線で得られたピーク数から、POSITRONFIT の成分数を決定する。POSITRONFIT から算出した平均細孔半径と CONTIN の細孔半径分布曲線のピーク位置が一致

していることで、解析が妥当であることを判断する。本発明 2 でいう平均寿命は、第 3 成分の平均寿命のことを指す。

[0026] 平均寿命が 0.935 ns より大きくなると、A 層が緻密でなくなるため、ガスバリア性が発現しなくなる可能性がある。ガスバリア性の観点から、陽電子ビーム法により測定される平均寿命は 0.912 ns 以下であることが好ましく、 0.863 ns 以下がより好ましい。また、平均寿命の下限は特に限定されないが、 0.542 ns 以上であることが好ましい。平均寿命が 0.542 ns よりも小さいと屈曲性が低下する場合がある。

[0027] 本発明 2 で規定する、A 層の陽電子ビーム法により測定される平均寿命が 0.935 ns 以下とするためには、例えば R_a が 3.0 nm 以下の基材上に、複合酸化物膜を適した組成比率で緻密に形成することにより達成される。ここでいう緻密に形成するとは、それぞれの酸化物が原子レベルで混ざり合い緻密なネットワークを形成している状態をいう。

[0028] 本発明の積層体の A 層は、非晶質膜であることが好ましい。非晶質とは、原子や分子が結晶のように長距離的に規則正しい秩序構造を取らず、不規則な構造であることを言う。結晶構造であると、結晶粒界が生じることから水蒸気透過経路となりガスバリア性が悪くなったり、割れやすくなることから、非晶質であることが好ましい。非晶質であるか否かは断面 TEM や X 線回折 (XRD) などの分析方法によって確認することができる。断面 TEM の場合、非晶質膜ではコントラストは均一となり、結晶粒界は見られない一方で、結晶膜では微結晶状態や柱状構造など結晶構造に応じた結晶粒界が観察される。

[0029] 本発明の A 層は、X 線光電子分光により測定される酸素原子 ($O 1s$) のピークの半値幅が 3.25 eV 以下であることが好ましい。半値幅は、ピークの最大値を F_{max} とした場合、ピークの強度が $F_{\text{max}}/2$ の時のピーク幅のことを言う。 $O 1s$ のピークの半値幅が狭い方が均一な結合のネットワーク構造が形成されることから、緻密な膜となりやすい。結合の均一性、バリア性の観点より、 3.00 eV 以下がより好ましく、 2.75 eV 以下が更に

好ましい。また、下限は特に限定されないが、 1.65 eV 以上であることが好ましい。

[0030] 本発明の積層体は、水蒸気透過度が $5.0 \times 10^{-2}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満であることが好ましい。比較的高いガスバリア性が要求される高級包装材料や電子デバイス用途に使用される観点から、本発明の積層体の水蒸気透過度は $1.0 \times 10^{-2}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満であることがより好ましい。また水蒸気透過度下限は特に限定されないが、膜が必要以上に緻密になるとクラックが生じやすくなることから、本発明の積層体の水蒸気透過度は $1.0 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上であることが好ましい。

[0031] 前記A層は、シリケート結合を有することが好ましい。シリケート結合とは、ケイ素(Si)と金属(M)の酸素(O)を介した結合であり、Si-O-Mと記載することができる。例えば、亜鉛シリケート結合(Si-O-Zn)、マグネシウムシリケート結合(Si-O-Mg)、アルミニウムシリケート結合(Si-O-Al)などが挙げられる。A層中にシリケート結合を有することで、緻密な構造となり、高いガスバリア性が得られる。シリケート結合の有無の分析方法(確認方法)として、X線光電子分光やX線吸収微細構造(XAFS)等の方法が挙げられる。

[0032] A層がシリケート結合を有するためには、前述のとおり、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素として、A層がマグネシウム及びケイ素の組み合わせ、又は、亜鉛及びケイ素の組み合わせを含み、さらに酸素を含むことが好ましい。なおシリケート結合の有無は、X線光電子分光にて確認可能であり、その詳細な方法は実施例の項に記す。

[0033] A層の膜密度は、ガスバリア性及び緻密性の観点より $2.0 \sim 7.0\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。 2.0 g/cm^3 より小さいと、得られたA層は緻密でなく、十分なガスバリア性が得られない場合がある。一方、A層の膜密度が 7.0 g/cm^3 より大きいとA層が硬くなりやすく、クラックが入りやすくなったり割れやすくなったりする場合がある。ガスバリア性や割れ

やすさの観点より、A層の膜密度は $2.5 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。

[0034] 本発明において、A層の膜密度はX線反射率法（XRR法）（「X線反射率入門」（桜井健次編集）p. 51～78）により測定する値である。具体的には、まずX線源からX線を発生させ、多層膜ミラーにて平行ビームにした後、入射スリットを通してX線角度を制限し、測定試料に入射させる。X線の試料への入射角度を測定する試料表面とほぼ平行な浅い角度で入射させることによって、試料の各層、基材界面で反射、干渉したX線の反射ビームが発生する。発生した反射ビームを受光スリットを通して必要なX線角度に制限した後、ディテクタに入射させることでX線強度を測定する。本方法を用いて、X線の入射角度を連続的に変化させることによって、各入射角度における全反射X線強度プロファイルを得ることができる。

[0035] 各層の膜密度の解析方法としては、得られたX線の入射角度に対する全反射X線強度プロファイルの実測データをParrottの理論式に非線形最小二乗法でフィッティングさせることで求められる（「X線反射率入門」（桜井健次編集）p. 81～141参照）。

[0036] A層の形成方法は特に限定されず、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法、原子層堆積（ALD）などの形成方法が用いられる。これらの方法の中でも、安価、簡便かつ所望の性質を得られる手法として、真空蒸着法が好ましい。つまりA層は、真空蒸着法により形成される層であることが好ましい。真空蒸着法の中でも、化合物を蒸着し膜組成を制御する観点から電子線（EB）蒸着法が更に好ましい。また、反応性ガスとして酸素、窒素、水蒸気などを導入したり、イオンアシストなどを用いた反応性蒸着としても良い。また、真空蒸着法は枚葉式、巻き取り式などの成膜様式いずれでもよい。図3には巻き取り式装置の一例を示す。

[0037] [A層の製造方法一例]

巻き取り式蒸着装置図3によるA層の形成方法の一例を示す。電子線蒸着法により、基材1の表面にA層として、材料BとCの化合物薄膜を設ける。

まず、蒸着材料として、2～5 mm程度の大きさの顆粒状の材料Bと材料Cを図4，5のように交互に配置する。交互に配置する際の面積比率は、A層の狙い膜組成やEB照射方法等に応じて配置する。その際の配置する材料毎の幅は、10～100 mmであることが好ましい。100 mmより大きいと材料BとCの幅方向における組成比や膜質のバラつきが大きくなりやすい。10 mm未満であると材料を配置する際の作業性が低下する可能性がある。幅方向の組成比や膜質のバラつき、作業性などの観点より10～80 mmであることがより好ましい。また、蒸着材料は顆粒に限らず、角形やタブレット型などの成形体などの形状のものをを用いても良い。また、蒸着材料が吸湿していると材料中の水分がA層中に取り込まれ、所望の膜組成や物性が得られなくなる可能性があることから、材料を使用前に加熱による脱水処理を行うことが好ましい。巻き取り室5の中で、巻き出しロール6に前記基材1のA層を設ける側の面がハースライナー11に対向するようにセットし、巻き出し、ガイドロール7，8，9を介して、メインドラム10に通す。次に、真空ポンプにより、蒸着装置4内を減圧し、 5.0×10^{-3} Pa以下を得る。到達真空度は 5.0×10^{-3} Pa以下が好ましい。到達真空度は 5.0×10^{-3} Paより大きいと残留ガスがA層中に取り込まれ、所望の膜組成や物性が得られなくなる可能性がある。メインドラム10の温度は一例として、 -15°C に設定する。基材の熱負けを防ぐ観点から、 20°C 以下が好ましく、より好ましくは 0°C 以下である。次に、加熱源として一台の電子銃（以下、EB銃）13を用い、材料B、C表面を均一に加熱した。EB銃は加速電圧6 kV、印加電流50～200 mA、蒸着レート1 nm/secとなるようにし、EB蒸着により前記基材1の表面上にA層を形成する。また、形成するA層の厚みは、フィルム搬送速度により調整した。その後、ガイドロール15，16，17を介して巻き取りロール18に巻き取る。

[0038] A層の組成比率はX線光電子分光法（XPS法）や蛍光X線（XRF）分析により測定することができる。X線光電子分光法を用いる場合、最表面には空気中に含まれる炭化水素や水が吸着し、A層の正しい組成を反映しない

ことから、最表面から5 nm程度アルゴンイオンエッチングにより層を除去して各元素の含有比率を測定する。蛍光X線分光法を用いる場合、ファンダメンタル・パラメータ法（FP法）により構成元素の含有比率を測定する。

[0039] A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素として、マグネシウム及びケイ素を含み、X線光電子分光により測定されるマグネシウム（Mg）原子濃度が5～50 at m%、ケイ素（Si）原子濃度が2～30 at m%、及び酸素（O）原子濃度が45～70 at m%であることが好ましい。膜質やガスバリア性の観点より、マグネシウム（Mg）原子濃度が8～35 at m%、ケイ素（Si）原子濃度が6～25 at m%、及び酸素（O）原子濃度が50～65 at m%であることがより好ましい。マグネシウム原子濃度が50 at m%よりも多い、またはケイ素原子濃度が2 at m%よりも少ないと、ケイ素原子の割合が少なくなることでA層は結晶層になりやすく、クラックが入りやすくなる場合がある。マグネシウム原子濃度が5 at m%よりも少ない、またはケイ素原子濃度が30 at m%よりも多いと、A層中のシリケート結合の割合が少なくなるため、緻密性が低下しガスバリア性が発現しない場合がある。酸素原子濃度が45 at m%よりも少ないと、マグネシウム、ケイ素は酸化不足となり、光線透過率が低下する場合がある。また、酸素原子濃度が70 at m%よりも多いと、酸素が過剰に取り込まれるため、空隙や欠陥が増加し、ガスバリア性が低下する場合がある。

[0040] 前記A層は、マグネシウム（Mg）原子とケイ素（Si）原子の原子濃度（at m%）の比率Mg/Siが、0.30～11.00であることが好ましい。原子濃度（at m%）の比率Mg/Si<0.30である場合、A層中のシリケート結合の割合が少なくなるため、緻密性が低下しガスバリア性が発現しない場合がある。原子濃度（at m%）の比率Mg/Si>11.00である場合、A層は結晶層になりやすく、クラックが入りやすくなる場合がある。ガスバリア性の観点より、原子濃度（at m%）の比率Mg/Siは0.50～4.60がより好ましく、0.80～2.70が更により好

ましい。

[0041] 本発明におけるA層の厚みは、透過型電子顕微鏡（TEM）及びX線反射率法（XRR法）による評価で得ることができる。A層の厚みは5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましい。厚みが5 nmよりも薄いと層として形成されない領域が発生し、十分なガスバリア性が確保できない場合がある。また、A層の厚みは500 nm以下が好ましく、300 nm以下がより好ましい。A層の厚みが500 nmよりも厚いとクラックが入りやすくなったり耐屈曲性や延伸性が低下したりする場合がある。

[0042] [基材]

本発明に用いられる基材は、柔軟性を確保する観点からフィルム形態を有することが好ましい。フィルムの構成としては、単層フィルム、または2層以上の、例えば、共押し出し法で製膜したフィルムであってもよい。フィルムの種類としては、無延伸、一軸延伸あるいは二軸延伸フィルム等を使用してもよい。

[0043] 本発明に用いられる基材の素材は特に限定されないが、有機高分子を主たる構成成分とするものであることが好ましい。本発明に好適に用いることができる有機高分子としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィン、環状構造を有する非晶性環状ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、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、ポリアセタール等の各種ポリマーなどを挙げることができる。これらの中でも、透明性や汎用性、機械特性に優れた非晶性環状ポリオレフィンまたはポリエチレンテレフタレートを用いることが好ましい。また、前記有機高分子は、単独重合体、共重合体のいずれでもよいし、有機高分子として1種類のみを用いてもよいし、複数種類をブレンドして用いてもよい。

[0044] 基材のA層を形成する側の表面には、密着性や平滑性を良くするためにコロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理、イオンボンバード処理、溶剤処理、

有機物もしくは無機物またはそれらの混合物で構成されるアンカーコート層の形成処理、等の前処理が施されていてもよい。また、A層を形成する側の反対側には、基材の巻き取り時の滑り性の向上や基材の耐擦傷性を目的として、有機物や無機物あるいはこれらの混合物のコーティング層が積層されていてもよい。

[0045] 本発明に使用する基材の厚みは特に限定されないが、柔軟性を確保する観点から500 μ m以下が好ましく、引張りや衝撃に対する強度を確保する観点から5 μ m以上が好ましい。さらに、フィルムの加工やハンドリングの容易性から基材の厚みは10 μ m以上、200 μ m以下がより好ましい。

[0046] [アンカーコート層]

本発明の積層体は、アンカーコート層を有し、前記アンカーコート層は、一方の面が前記基材と接し、他方の面が前記A層と接していることが好ましい。さらにアンカーコート層は、芳香族環構造を有するポリウレタン化合物を架橋して得られる構造を含んでいることがより好ましい。基材上に突起や傷などの欠点が存在する場合、前記欠点を起点に基材上に積層するA層にもピンホールやクラックが発生してガスバリア性や耐屈曲性が損なわれる場合があるため、アンカーコート層を設けることが好ましい。また、基材とA層との熱寸法安定性差が大きい場合もガスバリア性や屈曲性が低下する場合があるため、アンカーコート層を設けることが好ましい。また、本発明に用いられるアンカーコート層は、熱寸法安定性、耐屈曲性の観点から芳香族環構造を有するポリウレタン化合物を架橋して得られる構造を含有することが好ましく、さらに、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤、有機ケイ素化合物および／または無機ケイ素化合物を含有することがより好ましい。

[0047] 本発明の積層体のA層に用いられる芳香族環構造を有するポリウレタン化合物は、主鎖あるいは側鎖に芳香族環およびウレタン結合を有するものであり、例えば、分子内に水酸基と芳香族環とを有するエポキシ（メタ）アクリレート、ジオール化合物、ジイソシアネート化合物とを重合させて得ることができる。

[0048] 分子内に水酸基と芳香族環とを有するエポキシ（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールF型、レゾルシン、ヒドロキノン等の芳香族グリコールのジエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸誘導体とを反応させて得ることができる。

[0049] ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1, 3-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、4, 4'-チオジフェノール、ビスフェノールA、4, 4'-メチレンジフェノール、4, 4'-(2-ノルボルニリデン)ジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、o-, m-, 及びp-ジヒドロキシベンゼン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビンジオール、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、ビスフェノールAなどを用いることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

[0050] ジイソシアネート化合物としては、例えば、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2

、4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等の脂環族系イソシアネート化合物、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族系イソシアネート化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

[0051] 前記分子内に水酸基と芳香族環とを有するエポキシ(メタ)アクリレート、ジオール化合物、ジイソシアネート化合物の成分比率は所望の重量平均分子量になる範囲であれば特に限定されない。本発明における芳香族環構造を有するポリウレタン化合物の重量平均分子量(Mw)は、5,000~100,000であることが好ましい。重量平均分子量(Mw)が5,000~100,000であれば、得られる硬化皮膜の熱寸法安定性、耐屈曲性が優れるため好ましい。なお、本発明における重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法を用いて測定され標準ポリスチレンで換算された値である。

[0052] エチレン性不飽和化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールS型エポキシジ(メタ)アクリレート等のエポキシアクリレート等を挙げられる。これらの中でも、熱寸法安定性、表面保護性能に優れた多官能(メタ)アクリレートが好ましい。また、これらは単一の組成で用いてもよいし、二成分以上を混合して使用してもよい。

[0053] エチレン性不飽和化合物の含有量は特に限定されないが、熱寸法安定性、表面保護性能の観点から、芳香族環構造を有するポリウレタン化合物との合計量100質量%中、5～90質量%の範囲であることが好ましく、10～80質量%の範囲であることがより好ましい。

[0054] 光重合開始剤としては、本発明の積層体のガスバリア性および耐屈曲性を保持することができれば素材は特に限定されない。本発明に好適に用いることができる光重合開始剤としては、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等のアルキルフェノン系光重合開始剤、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン系光重合開始剤、1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]等オキシムエステル構造を持つ光重合開始剤等が挙げられる。

[0055] これらの中でも、硬化性、表面保護性能の観点から、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾ

イルージフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシドから選ばれる光重合開始剤が好ましい。また、これらは単一の組成で用いてもよいし、二成分以上を混合して使用してもよい。

[0056] 光重合開始剤の含有量は特に限定されないが、硬化性、表面保護性能の観点から、重合性成分の合計量中、０．０１～１０質量％の範囲であることが好ましく、０．１～５質量％の範囲であることがより好ましい。

[0057] 有機ケイ素化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0058] これらの中でも、硬化性、活性エネルギー線照射による重合活性の観点から、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも１つの有機ケイ素化合物が好ましい。また、これらは単一の組成で用いてもよいし、二成分以上を混合して使用してもよい。

[0059] 有機ケイ素化合物の含有量は特に限定されないが、硬化性、表面保護性能の観点から、重合性成分の合計量中、０．０１～１０質量％の範囲であるこ

とが好ましく、0.1～5質量%の範囲であることがより好ましい。

[0060] 無機ケイ素化合物としては、表面保護性能、透明性の観点からシリカ粒子が好ましく、さらにシリカ粒子の一次粒子径が1～300nmの範囲であることが好ましく、5～80nmの範囲であることがより好ましい。なお、ここでいう一次粒子径とは、ガス吸着法により求めた比表面積 s を下記の式(1)に適用することで求められる粒子直径 d を指す。

$$d = 6 / \rho s \quad \cdots \quad (1)$$

ρ ：密度。

[0061] アンカーコート層の厚みは、200nm以上、4,000nm以下が好ましく、300nm以上、2,000nm以下がより好ましく、500nm以上、1,000nm以下がさらに好ましい。アンカーコート層の厚みが200nmより薄くなると、基材上に存在する突起や傷などの欠点の悪影響を抑制できない場合がある。アンカーコート層の厚みが4,000nmより厚くなると、アンカーコート層の平滑性が低下して前記アンカーコート層上に積層するA層表面の凹凸形状も大きくなり、積層される蒸着膜が緻密になりにくく、ガスバリア性の向上効果が得られにくくなる場合がある。ここでアンカーコート層の厚みは、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察画像から測定することが可能である。

[0062] アンカーコート層の算術平均粗さ R_a は、10nm以下であることが好ましい。 R_a を10nm以下にすると、アンカーコート層上に均質なA層を形成しやすくなり、ガスバリア性の繰り返し再現性が向上するため好ましい。アンカーコート層の表面の R_a が10nmより大きくなると、アンカーコート層上のA層表面の凹凸形状も大きくなり、蒸着膜が緻密になりにくく、ガスバリア性の向上効果が得られにくくなる場合があり、また、凹凸が多い部分で応力集中によるクラックが発生し易いため、ガスバリア性の繰り返し再現性が低下する原因となる場合がある。従って、本発明においては、アンカーコート層の R_a を10nm以下にすることが好ましく、より好ましくは5nm以下である。本発明におけるアンカーコート層の R_a は、原子間力顕微

鏡（A F M）などを用いて測定することができる。

[0063] 本発明の積層体にアンカーコート層を適用する場合、アンカーコート層を形成する樹脂を含む塗液の塗布手段としては、まず基材上に芳香族環構造を有するポリウレタン化合物を含む塗料を乾燥後の厚みが所望の厚みになるよう固形分濃度を調整し、例えばリバースコート法、グラビアコート法、ロッドコート法、バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、スピンコート法などにより塗布することが好ましい。また、本発明においては、塗工適性の観点から有機溶剤を用いて芳香族環構造を有するポリウレタン化合物を含む塗料を希釈することが好ましい。

[0064] 具体的には、キシレン、トルエン、メチルシクロヘキサン、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素系溶剤、ジブチルエーテル、エチルブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤などを用いて、固形分濃度が10質量%以下に希釈して使用することが好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いてもよい。また、アンカーコート層を形成する塗料には、各種の添加剤を必要に応じて配合することができる。例えば、触媒、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの安定剤、界面活性剤、レベリング剤、帯電防止剤などを用いることができる。

[0065] 次に、塗布後の塗膜を乾燥させて希釈溶剤を除去することが好ましい。ここで、乾燥に用いられる熱源としては特に制限は無く、スチームヒーター、電気ヒーター、赤外線ヒーターなど任意の熱源を用いることができる。なお、ガスバリア性向上のため、加熱温度は50～150℃で行うことが好ましい。また、加熱処理時間は数秒～1時間行うことが好ましい。さらに、加熱処理中は温度が一定であってもよく、徐々に温度を変化させてもよい。また、乾燥処理中は湿度を相対湿度で20～90%RHの範囲で調整しながら加熱処理してもよい。前記加熱処理は、大気中もしくは不活性ガスを封入しながら行ってもよい。

[0066] 次に、乾燥後の芳香族環構造を有するポリウレタン化合物を含む塗膜に活性エネルギー線照射処理を施して前記塗膜を架橋させて、アンカーコート層

を形成することが好ましい。

[0067] かかる場合に適用する活性エネルギー線としては、アンカーコート層を硬化させることができれば特に制限はないが、汎用性、効率の観点から紫外線処理を用いることが好ましい。紫外線発生源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、マイクロ波方式無電極ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ等、既知のものをを用いることができる。また、活性エネルギー線は、硬化効率の観点から窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で用いることが好ましい。紫外線処理としては、大気圧下または減圧下のどちらでも構わないが、汎用性、生産効率の観点から本発明では大気圧下にて紫外線処理を行うことが好ましい。前記紫外線処理を行う際の酸素濃度は、アンカーコート層の架橋度制御の観点から酸素ガス分圧は1.0%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましい。相対湿度は任意でよい。

[0068] 紫外線発生源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、マイクロ波方式無電極ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ等、既知のものをを用いることができる。

[0069] 紫外線照射の積算光量は0.1～1.0 J/cm²であることが好ましく、0.2～0.6 J/cm²がより好ましい。前記積算光量が0.1 J/cm²以上であれば所望のアンカーコート層の架橋度が得られるため好ましい。また、前記積算光量が1.0 J/cm²以下であれば基材へのダメージを少なくすることができるため好ましい。

[0070] [その他の層]

本発明の積層体の最表面の上、つまりA層の上には、ガスバリア性が低下しない範囲で耐擦傷性や耐薬品性、印刷性等の向上を目的としたオーバーコート層を形成してもよいし、素子等に貼合するための有機高分子化合物からなる粘着層やフィルムをラミネートした積層構成としてもよい。また、光学特性を向上させるための低屈折率層を形成してもよい。なお、ここでいう最表面とは、基材上にA層が積層された後の、A層の表面をいう。

[0071] [積層体の用途]

本発明の積層体は高いガスバリア性を有するため、ガスバリア性フィルムとして好適に用いることができる。また、本発明の積層体は、様々な電子デバイスに用いることができる。例えば、太陽電池やフレキシブル回路基材、有機EL照明、フレキシブル有機ELディスプレイ、シンチレータのような電子デバイスに好適に用いることができる。また、高いバリア性を活かして、リチウムイオン電池の外装材や医薬品の包装材等としても好適に用いることができる。

実施例

[0072] 以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0073] [評価方法]

(1) 各層の厚み

断面観察用サンプルをマイクロサンプリングシステム（（株）日立製作所製 FB-2000A）を使用してFIB法により（具体的には「高分子表面加工学」（岩森暁著）p. 118～119に記載の方法に基づいて）作製した。透過型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 H-9000UHR11）により、加速電圧300kVとして、観察用サンプルの断面を観察し、積層体のA層、アンカーコート層の厚みを測定した。

[0074] (2) A層の組成、酸素原子（O1s）ピークの半値幅、シリケート結合の有無（A層中の原子の原子濃度、原子濃度の比率Mg/Si）

積層体のA層の組成分析は、X線光電子分光法（XPS法）により行った。最表面から5nm程度アルゴンイオンエッチングにより層を除去して下記の条件で各元素の含有比率を測定した。XPS法の測定条件は下記の通りとした。

・装置	: PHI 5000 Versa Probe 2 (アルバックファイ社製)
・励起X線	: monochromatic AlK α
・分析範囲	: ϕ 100 μ m

- ・光電子脱出角度 : 45°
- ・A r イオンエッチング : 2.0 kV、ラスターサイズ 2×2、エッチング時間 1 m i n。

[0075] 酸素原子 (O 1 s) ピークの半値幅は、測定装置付帯の解析ソフト M u l t i p a k により算出される値とした。

[0076] またシリケート結合の有無については、上述の条件で X P S 法による分析後、O 1 s のピークトップを 531.0 eV で校正した後、S i 2 p のピークトップ位置を確認し、101.0~103.0 eV の範囲に入っていればシリケート結合有り (Y)、範囲外であればシリケート結合無し (N)、S i が含有していない場合には S i ピーク無し (—) とした。

[0077] (3) 水蒸気透過度 (g / m² / d a y)

積層体の水蒸気透過度は、温度 40℃、湿度 90% R H、測定面積 50 c m² の条件で、英国、テクノロックス (T e c h n o l o x) 社製の水蒸気透過率測定装置 (機種名: D E L T A P E R M (登録商標)) を使用して測定した。サンプル数は水準当たり 2 サンプル行った。2 サンプルの測定を行い得たデータを平均し、小数点第 2 位を四捨五入し、当該水準における平均値を求め、その値を水蒸気透過度 (g / m² / d a y) とした。

[0078] (4) 表面粗さの測定

算術平均粗さ R a は、原子間力顕微鏡 (A F M) を用いて測定を行った。積層体を任意の大きさに切り出し、A 層表面の 1 μ m × 1 μ m の視野に関して下記の条件で測定を行った。測定 n = 2 で行い、R a の値は n = 2 の平均値を用いた。なお、A 層の上にハードコート層等の他の層が存在する場合は、当該他の層を除去した上で、A 層表面において測定を行うこととする。

- ・測定装置: B r u k e r 製 D e m e n s i o n i c o n
- ・測定範囲: 1 μ m × 1 μ m
- ・s c a n r a t e : 1 H z
- ・s c a n l i n e : 512
- ・解析ソフト: N a n o s c o p e A n a l y s i s。

[0079] (5) 陽電子寿命及び細孔半径分布

陽電子寿命及び細孔半径分布は、陽電子ビーム法（薄膜対応陽電子消滅寿命測定法）により測定を行った。測定するサンプルを15mm×15mm角のSiウェハに貼り付けて室温で真空脱気した後、測定を行った。測定条件は下記のとおりである。

- ・装置 : フジ・インバック製小型陽電子ビーム発生装置PAL S200A
- ・陽電子線源 : ^{22}Na ベースの陽電子ビーム
- ・ γ 線検出器 : BaF_2 製シンチレータ+光電子増倍管
- ・装置定数 : 255~278 ps, 24.55 ps/ch
- ・ビーム強度 : 1 keV
- ・測定深さ : 0~100 nm付近（推定）
- ・測定温度 : 室温
- ・測定雰囲気 : 真空
- ・測定カウント数 : 約5,000,000カウント

測定結果について、非線形最小二乗プログラムPOSITRONFITにより、3成分あるいは4成分解析を行った。

[0080] (実施例1)

(芳香族環構造を有するポリウレタン化合物の合成)

5リットルの4つ口フラスコに、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物（共栄社化学社製、商品名：エポキシエステル3000A）を300質量部、酢酸エチル710質量部を入れ、内温60℃になるよう加温した。合成触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.2質量部を添加し、攪拌しながらジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネート（東京化成工業社製）200質量部を1時間かけて滴下した。滴下終了後2時間反応を続行し、続いてジエチレングリコール（和光純薬工業社製）25質量部を1時間かけて滴下した。滴下後5時間反応を続行し、重量平均分子量20,000の芳香族環構造を有するポリウレタン化合物を得た。

[0081] (アンカーコート層の形成)

基材として、厚み $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）U48）を用いた。

[0082] アンカーコート層形成用の塗液として、前記ポリウレタン化合物を150質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（共栄社化学社製、商品名：ライトアクリレートDPE-6A）を20質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASFジャパン社製、商品名：「IRGACURE」（登録商標）184）を5質量部、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン（信越シリコン社製、商品名：KBM-503）を3質量部、酢酸エチルを170質量部、トルエンを350質量部、シクロヘキサノン 170 質量部配合して塗液を調整した。次いで、塗液を基材上にマイクログラビアコーター（グラビア線番150UR、グラビア回転比100%）で塗布、 100°C で1分間乾燥し、乾燥後、下記条件にて紫外線処理を施して厚み $1\mu\text{m}$ のアンカーコート層を設けた。

[0083] 紫外線処理装置：LH10-10Q-G（フュージョンUVシステムズ・ジャパン社製）

導入ガス： N_2 （窒素イナートBOX）

紫外線発生源：マイクロ波方式無電極ランプ

積算光量： $400\text{mJ}/\text{cm}^2$

試料温調：室温。

[0084] (A層の形成)

図3に示す巻き取り式蒸着装置を使用し、電子線（EB）蒸着法により、基材のアンカーコート層表面に、A層として $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ 層を厚み 150nm で設けた。

[0085] 具体的な操作は以下の通りである。まず、蒸着材料として、 $2\sim 5\text{mm}$ 程度の大きさの顆粒状の酸化マグネシウム MgO （純度99.9%）と二酸化ケイ素 SiO_2 （純度99.99%）を事前にそれぞれ 100°C 、8時間加熱を行った。続いて、それぞれの材料を図4のようにカーボン製ハースライナ

ー 1 1 にセットした。MgOとSiO₂の材料面積比率はMgO : SiO₂ = 4 : 1 となるようにした。巻き取り室 5 の中で、巻き出しロール 6 に前記基材 1 の A 層を設ける側（アンカーコートが形成された側）の面がハースライナー 1 1 に対向するようにセットし、巻き出し、ガイドロール 7, 8, 9 を介して、メインドラム 1 0 に通した。このとき、メインドラムは温度 - 1 5 °C に制御した。次に、真空ポンプにより、蒸着装置 4 内を減圧し、 5.0×10^{-3} Pa 以下を得た。次に、加熱源として一台の電子銃（以下、EB 銃）1 3 を用い、MgOとSiO₂を均一加熱した。EB 銃は加速電圧 6 kV、印加電流 5 0 ~ 2 0 0 mA、蒸着レート 1 nm / sec となるようにした。EB 蒸着により前記基材のアンカーコート層表面上に A 層を形成した。また、形成する A 層の厚みは、フィルム搬送速度により調整した。その後、ガイドロール 1 5, 1 6, 1 7 を介して巻き取りロール 1 8 に巻き取った。

[0086] 続いて、得られた積層体から試験片を切り出し、各種評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0087] （実施例 2）

A 層である MgO + SiO₂ 層の形成において、MgOとSiO₂の材料面積比率を MgO : SiO₂ = 3 : 1 となるようにし組成を制御した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を得た。結果を表 1 に示す。

[0088] （実施例 3）

A 層である MgO + SiO₂ 層の形成において、MgOとSiO₂の材料面積比率を MgO : SiO₂ = 7 : 3 となるようにし組成を制御した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を得た。結果を表 1 に示す。

[0089] （実施例 4）

A 層である MgO + SiO₂ 層の形成において、MgOとSiO₂の材料面積比率を MgO : SiO₂ = 2 : 1 となるようにし組成を制御した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を得た。結果を表 1 に示す。

[0090] （実施例 5）

A 層である MgO + SiO₂ 層の形成において、MgOとSiO₂の材料面

積比率を $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 6.5 : 3.5$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0091] (実施例6)

A層である $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ 層の形成において、 MgO と SiO_2 の材料面積比率を $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 5.5 : 4.5$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0092] (実施例7)

蒸着材料として、1～3mm程度の大きさの顆粒状の酸化亜鉛 ZnO （純度99.9%）と2～5mm程度の大きさの顆粒状の酸化ケイ素 SiO （純度99.9%）を用い、A層である $\text{ZnO} + \text{SiO}$ 層を形成において、 ZnO と SiO の材料面積比率を $\text{ZnO} : \text{SiO} = 3 : 1$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0093] (実施例8)

A層である $\text{ZnO} + \text{SiO}$ 層の形成において、 ZnO と SiO の材料面積比率を $\text{ZnO} : \text{SiO} = 2 : 1$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例7と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0094] (実施例9)

A層である $\text{ZnO} + \text{SiO}$ 層の形成において、 ZnO と SiO の材料面積比率を $\text{ZnO} : \text{SiO} = 1 : 1$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例7と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0095] (実施例10)

蒸着材料として、1～3mm程度の大きさの顆粒状の酸化亜鉛 ZnO （純度99.9%）と2～5mm程度の大きさの顆粒状の酸化スズ SnO （純度99.9%）を用い、A層である $\text{ZnO} + \text{SnO}$ 層の形成において、 ZnO と SnO の材料面積比率を $\text{ZnO} : \text{SnO} = 3 : 1$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0096] (実施例11)

基材として、厚み $12\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ

株式会社製“ルミラー”（登録商標）P60）を用い、アンカーコート層を形成せずに直接A層を形成した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0097] （実施例12）

基材として、厚み12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）P60）を用い、アンカーコート層を形成せずに直接A層を形成した以外は、実施例5と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0098] （実施例13）

蒸着材料として、2～5mm程度の大きさの顆粒状の酸化カルシウムCaO（純度99.9%）と2～5mm程度の大きさの顆粒状の二酸化ケイ素SiO₂（純度99.9%）を用い、A層であるCaO+SiO₂層の形成において、CaOとSiO₂の材料面積比率をCaO：SiO₂=8：1となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0099] （実施例14）

蒸着材料として、2～5mm程度の大きさの顆粒状の酸化ジルコニウムZrO₂（純度99.9%）と2～5mm程度の大きさの顆粒状の二酸化ケイ素SiO₂（純度99.9%）を用い、A層であるZrO₂+SiO₂層の形成において、ZrO₂とSiO₂の材料面積比率をZrO₂：SiO₂=8：1となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0100] （比較例1）

蒸着材料として、2～5mm程度の大きさの顆粒状の酸化マグネシウムMgO（純度99.9%）を用い、仕切りの無いカーボン製ハースライナー11にセットし、EB銃は加速電圧6kV、印加電流50～200mA、蒸着レート1nm/secで蒸着材料を加熱した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0101] (比較例 2)

蒸着材料として、2～5 mm程度の大きさの顆粒状の二酸化ケイ素 SiO_2 （純度99.99%）を用いた以外は、比較例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0102] (比較例 3)

蒸着材料として、1～3 mm程度の大きさの顆粒状の酸化亜鉛 ZnO （純度99.99%）を用いた以外は、比較例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0103] (比較例 4)

基材上にアンカーコート層を形成せずに直接A層を形成した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0104] (比較例 5)

基材上にアンカーコート層を形成せずに直接A層を形成した以外は、実施例5と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0105] (比較例 6)

蒸着材料として、2～5 mm程度の大きさの薄片状のマグネシウム Mg （純度99.9%）と2～5 mm程度の大きさの顆粒状のケイ素 Si （純度99.9%）を用い、A層である $\text{Mg} + \text{Si}$ 層の形成において、 Mg と Si の材料面積比率を $\text{Mg} : \text{Si} = 5 : 1$ となるようにし組成を制御した以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0106] (比較例 7)

蒸着材料として、2～5 mm程度の大きさの顆粒状の酸化スズ SnO （純度99.99%）を用いた以外は、比較例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0107] (比較例 8)

蒸着材料として、2～5 mm程度の大きさの顆粒状の酸化カルシウム CaO （純度99.99%）を用いた以外は、比較例1と同様にして積層体を得た。結果を表1に示す。

[0108] (比較例 9)

蒸着材料として、2～5 mm 程度の大きさの顆粒状の酸化ジルコニウム ZrO_2 (純度 99.99%) を用いた以外は、比較例 1 と同様にして積層体を得た。結果を表 1 に示す。

[0109]

[表1]

【表1】

	蒸着材料	A層													AFMによる 表面粗さ	水蒸気透過度 (g/m ² /day)
		A層中の原子の比率[atm%]														
		Mg	Si	Zn	Sn	Ca	Zr	O	(1)	(2)	(1)/(2)	膜質	シリケート 結合	厚み [nm]		
									Ra [nm]							
実施例1	MgO+SiO ₂	25.1	11.7					63.2	Mg	Si	2.15	非晶	Y	150	1.5	1.6×10 ⁻²
実施例2	MgO+SiO ₂	24.7	12.7					62.6	Mg	Si	1.93	非晶	Y	150	1.0	3.7×10 ⁻³
実施例3	MgO+SiO ₂	24.0	13.9					62.1	Mg	Si	1.73	非晶	Y	150	0.8	2.6×10 ⁻³
実施例4	MgO+SiO ₂	23.3	15.0					61.7	Mg	Si	1.56	非晶	Y	150	0.7	6.8×10 ⁻⁴
実施例5	MgO+SiO ₂	22.9	16.1					61	Mg	Si	1.41	非晶	Y	150	1.4	1.1×10 ⁻³
実施例6	MgO+SiO ₂	19.2	20.3					60.5	Mg	Si	0.95	非晶	Y	150	1.5	1.2×10 ⁻²
実施例7	ZnO+SiO		19.4	17.6				63.0	Zn	Si	1.10	非晶	Y	150	4.0	2.2×10 ⁻³
実施例8	ZnO+SiO		23.3	15.6				61.1	Zn	Si	1.49	非晶	Y	150	3.5	1.6×10 ⁻²
実施例9	ZnO+SiO		33.1	10.7				56.2	Zn	Si	3.09	非晶	Y	150	3.1	3.2×10 ⁻²
実施例10	ZnO+SnO			29.8	8.9			61.3	Zn	Sn	3.35	非晶	—	150	2.8	1.4×10 ⁻²
実施例11	MgO+SiO ₂	24.5	12.3					63.2	Mg	Si	1.99	非晶	Y	150	3.8	7.5×10 ⁻²
実施例12	MgO+SiO ₂	21.4	17.6					61.0	Mg	Si	1.22	非晶	Y	150	4.3	9.8×10 ⁻²
実施例13	CaO+SiO ₂		17.8			23.2		59.0	Ca	Si	1.30	非晶	Y	150	3.5	2.4×10 ⁻²
実施例14	ZrO ₂ +SiO ₂		25.7				11.9	62.4	Zr	Si	0.46	非晶	Y	150	4.4	4.8×10 ⁻²
比較例1	MgO	48.5						51.5	Mg	—	—	結晶	—	150	3.2	3.0×10 ⁻²
比較例2	SiO ₂		35.2					64.8	Si	—	—	非晶	N	150	2.1	>0.5(測定上限)
比較例3	ZnO			48.9				51.1	Zn	—	—	結晶	—	150	6.2	>0.5(測定上限)
比較例4	MgO+SiO ₂	24.7	12.1					63.2	Mg	Si	2.04	非晶	Y	150	7.0	>0.5(測定上限)
比較例5	MgO+SiO ₂	21.8	17.2					61.0	Mg	Si	1.27	非晶	N	150	6.2	>0.5(測定上限)
比較例6	Mg+Si	60.5	34.3					5.2	Mg	Si	1.76	結晶	N	150	8.2	>0.5(測定上限)
比較例7	SnO				52.3			47.7	Sn	—	—	非晶	—	150	6.8	>0.5(測定上限)
比較例8	CaO					48.2		51.8	Ca	—	—	結晶	—	150	3.5	>0.5(測定上限)
比較例9	ZrO ₂						32.1	67.9	Zr	—	—	結晶	—	150	4.2	>0.5(測定上限)

[0110] [表2]

【表2】

	蒸着材料	A層				
		陽電子ビーム法				酸素原子(O1s) ピークの半値幅 [eV]
		第3成分		第4成分		
		平均寿命 [ns]	平均細孔半径 [nm]	平均寿命 [ns]	平均細孔半径 [nm]	
実施例1	MgO+SiO ₂	0.922	0.152	3.945	0.419	2.74
実施例2	MgO+SiO ₂	0.853	0.138	—	—	2.34
実施例3	MgO+SiO ₂	0.808	0.129	—	—	2.22
実施例4	MgO+SiO ₂	0.720	0.111	—	—	2.15
実施例5	MgO+SiO ₂	0.768	0.121	—	—	2.19
実施例6	MgO+SiO ₂	0.902	0.148	—	—	2.72
実施例7	ZnO+SiO	0.838	0.135	—	—	2.10
実施例8	ZnO+SiO	0.917	0.151	3.308	0.382	2.15
実施例9	ZnO+SiO	0.922	0.152	3.619	0.400	1.76
実施例10	ZnO+SnO ₂	0.912	0.150	3.187	0.375	2.12
実施例11	MgO+SiO ₂	0.947	0.157	3.654	0.402	2.80
実施例12	MgO+SiO ₂	0.952	0.158	3.775	0.409	2.77
実施例13	CaO+SiO ₂	0.923	0.154	3.621	0.403	2.60
実施例14	ZrO ₂ +SiO ₂	0.929	0.155	3.632	0.405	2.64
比較例1	MgO	0.937	0.155	3.938	0.421	1.68
比較例2	SiO ₂	0.941	0.156	4.647	0.458	1.65
比較例3	ZnO	0.986	0.165	4.346	0.442	1.70
比較例4	MgO+SiO ₂	0.976	0.163	4.173	0.432	2.85
比較例5	MgO+SiO ₂	0.981	0.164	4.208	0.434	2.78
比較例6	Mg+Si	0.961	0.160	4.139	0.430	—
比較例7	SnO	0.988	0.166	4.349	0.445	1.68
比較例8	CaO	0.958	0.161	3.778	0.413	1.71
比較例9	ZrO ₂	0.962	0.163	3.780	0.414	1.67

[0111] なお、表において（１）がMgで、（２）がSiの場合の（１）／（２）は、マグネシウム（Mg）原子とケイ素（Si）原子の原子濃度（atm％）の比率Mg／Siを意味する。

[0112] 実施例１～６は、A層表面のRaが2.0nm以下の酸化マグネシウムと二酸化ケイ素の複合酸化物膜を形成し、水蒸気透過度が 5.0×10^{-2} （g／m²／day）未満と良好である。また、実施例２～５においては、陽電子ビーム法における第３成分の平均寿命が0.860ns以下（平均細孔半径が0.138nm以下）であり、水蒸気透過度が 5.0×10^{-3} （g／m²／

d a y) 未満とさらに良好である。

[0113] 実施例 7 ～ 10, 13, 14 のように、異なる複合酸化物（酸化亜鉛と酸化ケイ素、および酸化亜鉛と酸化スズ、酸化カルシウムと二酸化ケイ素、酸化ジルコニウムと二酸化ケイ素）においても、水蒸気透過度が 5.0×10^{-2} (g/m²/d a y) 未満と良好である。

[0114] また、実施例 11, 12 のように、アンカーコート層がなくとも、A 層表面の R a が 5.0 nm 以下であることで、水蒸気透過度が 1.0×10^{-1} (g/m²/d a y) 未満を発現する。

[0115] 一方で、比較例 1, 2, 8, 9 は単一材料であり、2 種類の蒸着材料を混合した実施例に比べて、ガスバリア性に劣る。また、比較例 3, 7 は密着性が悪く、ガスバリア性も発現しない。また、比較例 4, 5 は、A 層表面の表面粗さが大きいことにより、緻密な膜が形成されずガスバリア性は発現しない。比較例 6 は複合金属膜を形成するが、ガスバリア性は発現しない。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の積層体は、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性に優れているため、例えば、食品、医薬品などの包装材および有機 E L テレビ、太陽電池などの電子デバイス用部材として有用に用いることができるが、用途がこれらに限定されるものではない。

符号の説明

- [0117] 1 基材
2 A 層
3 アンカーコート層
4 巻き取り式電子線 (E B) 蒸着装置
5 巻き取り室
6 巻き出しロール
7, 8, 9 巻き出し側ガイドロール
10 メインドラム
11 ハースライナー

- 1 2 蒸着材料
- 1 3 電子銃
- 1 4 電子線
- 1 5, 1 6, 1 7 巻き取り側ガイドロール
- 1 8 巻き取りロール
- 1 9 蒸着材料B
- 2 0 蒸着材料C

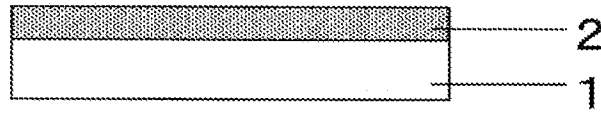
請求の範囲

- [請求項1] 基材の少なくとも片側に、A層を有し、
前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、
前記A層表面の原子間力顕微鏡（AFM）により算出される算術平均粗さR_aが5.0nm以下である、積層体。
- [請求項2] 基材の少なくとも片側に、A層を有し、
前記A層は、周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素、並びに、酸素を含み、
前記A層は、陽電子ビーム法により測定される平均寿命が0.935ns以下である、積層体。
- [請求項3] 前記A層は、マグネシウム、カルシウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛、及びアルミニウムからなる群より選ばれる1種、並びに、ケイ素またはスズまたはゲルマニウムのいずれかを含む、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記A層は、非晶質膜である、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] 前記A層は、X線光電子分光により測定される酸素原子（O1s）のピークの半値幅が3.25eV以下である請求項1～4のいずれかに記載の積層体。
- [請求項6] 水蒸気透過度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満である、請求項1～5のいずれかに記載の積層体。
- [請求項7] 前記A層は、前記周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素として、マグネシウム及びケイ素、または、亜鉛及びケイ素を含む、請求項1～6のいずれかに記載の積層体。
- [請求項8] 前記A層は、シリケート結合を有する、請求項1～7のいずれかに記載の積層体。

- [請求項9] アンカーコート層を有し、前記アンカーコート層は、一方の面が前記基材と接し、他方の面が前記A層と接している、請求項1～8のいずれかに記載の積層体。
- [請求項10] 前記A層は、前記周期表の第2～5、及び、12～14族の元素からなる群より選ばれる少なくとも2種の元素として、マグネシウム及びケイ素を含み、X線光電子分光により測定されるマグネシウム(Mg)原子濃度が5～50atm%、ケイ素(Si)原子濃度が2～30atm%、及び酸素(O)原子濃度が45～70atm%である、請求項1～9のいずれかに記載の積層体。
- [請求項11] 前記A層は、マグネシウム(Mg)原子とケイ素(Si)原子の原子濃度(atm%)の比率Mg/Siが、0.30～11.00である、請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] 前記A層が真空蒸着法により形成される層である、請求項1～11のいずれかに記載の積層体。

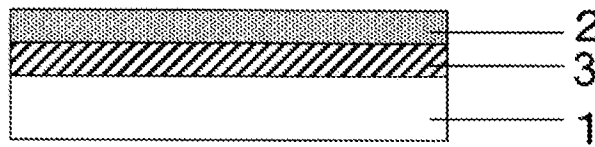
[図1]

【図1】



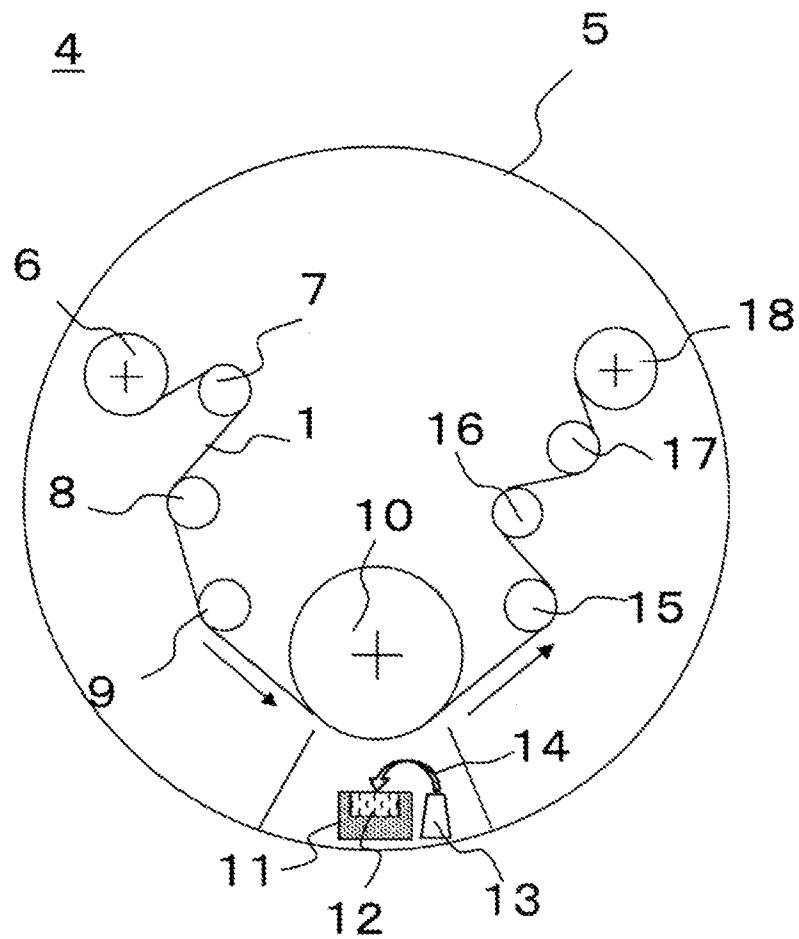
[図2]

【図2】



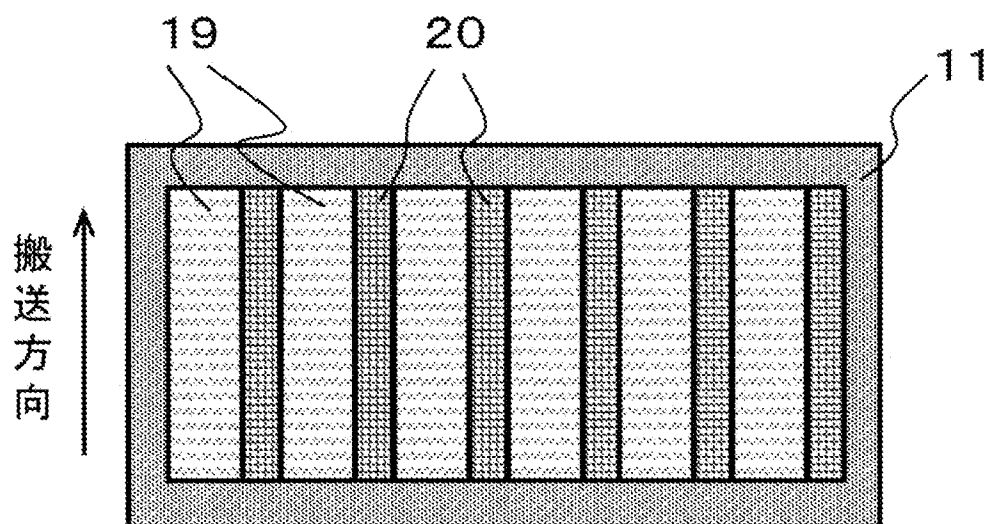
[図3]

【図3】



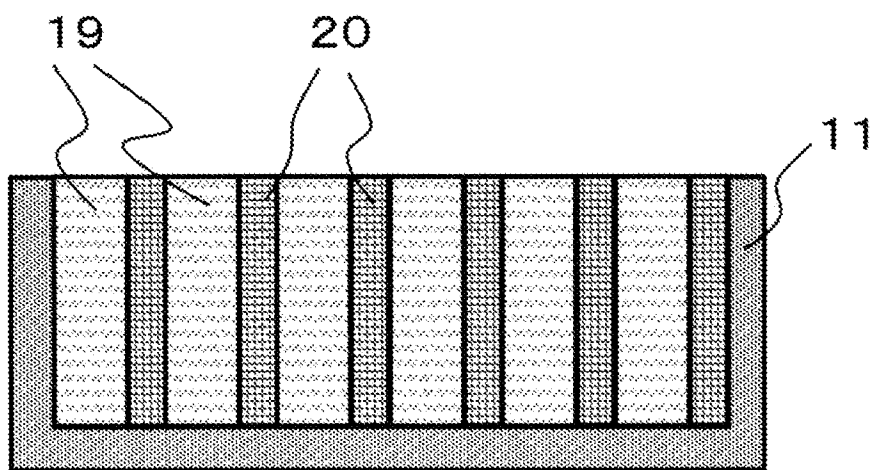
[図4]

【図4】



[図5]

【図5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B9/00 (2006.01) i, C23C14/08 (2006.01) i, C23C14/24 (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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C23C14/00-14/58

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2016-64650 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 April 2016, claims, paragraphs [0001], [0020]-[0034], [0080]-[0105], examples (Family: none)	1-9, 12
X Y	JP 2018-1521 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 11 January 2018, claims, paragraphs [0001], [0018]-[0047], [0067]-[0092], examples (Family: none)	1-9, 12 1-12

☒ 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

"I" 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
06 December 2019 (06.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

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/JP2019/039274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-174270 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05	1-9, 12
Y	October 2015, claims, paragraphs [0001], [0023]-[0038], [0061]-[0086], examples (Family: none)	1-12
Y	JP 7-331419 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 19 December 1995, claims, paragraphs [0001], [0017] (Family: none)	1-12

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, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/24(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. B32B1/00-43/00, C23C14/00-14/58

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2016-64650 A（東レ株式会社）2016.04.28, 特許請求の範囲, 0001, 0020-0034, 0080-0105, 実施例 （ファミリーなし）	1-9, 12
X Y	JP 2018-1521 A（東レ株式会社）2018.01.11, 特許請求の範囲, 0001, 0018-0047, 0067-0092, 実施例 （ファミリーなし）	1-9, 12 1-12

☒ 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

06.12.2019

国際調査報告の発送日

17.12.2019

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）

清水 晋治

4S

3535

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
X	JP 2015-174270 A (東レ株式会社) 2015. 10. 05,	1-9, 12
Y	特許請求の範囲, 0001, 0023-0038, 0061-0086, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 7-331419 A (東洋インキ製造株式会社) 1995. 12. 19, 特許請求の範囲, 0001, 0017 (ファミリーなし)	1-12