

(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 12 月 24 日(24.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/203892 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066030
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 17 日(17.06.2014)
- (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 2013-129963 2013 年 6 月 20 日(20.06.2013) 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: 廣瀬 達也(HIROSE, Tatsuya); 〒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). 河村 朋紀(KAWAMURA, Tomonori); 〒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, DO, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルム、およびその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a gas barrier film which exhibits sufficient gas barrier performance even under high temperature high humidity conditions. [Solution] A gas barrier film which comprises, in the following order, a base, a first layer that has barrier properties and a second layer that is formed by an atomic layer deposition method, and which is characterized in that: the second layer contains a region, in which the carbon concentration is from 0.3 at% to 3.0 at% (inclusive) relative to the total amount of aluminum, titanium, silicon, zirconium, oxygen and carbon, so that the region makes up 30% or more of the thickness of the second layer; and the carbon concentration relative to the total amount of aluminum, titanium, silicon, zirconium, oxygen and carbon in the second layer is 3.0 at% or less.

(57) 要約: 【課題】高温高湿条件下であっても十分なガスバリア性能を示すガスバリア性フィルムを提供すること。【解決手段】基材、バリア性能を有する第 1 の層、および原子層堆積法により形成される第 2 の層をこの順に含み、前記第 2 の層が、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、酸素および炭素の合計量に対して炭素濃度 0.3 at% 以上 3.0 at% 以下の領域を第 2 の層の膜厚に対して 30% 以上含み、かつ、前記第 2 の層内のアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、酸素および炭素の合計量に対して炭素濃度が 3.0 at% 以下であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

WO 2014/203892 A1

明 細 書

発明の名称： ガスバリア性フィルム、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルム、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチック基板やフィルムの表面に、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物を含む薄膜（ガスバリア層）を形成したガスバリア性フィルムが、食品、医薬品等の分野で物品を包装する用途に用いられている。ガスバリア性フィルムを用いることによって、水蒸気や酸素等のガスによる物品の変質を防止することができる。

[0003] 近年、このような水蒸気や酸素等の透過を防ぐガスバリア性フィルムについて、有機エレクトロルミネッセンス（E L）素子、液晶表示（L C D）素子等の電子デバイスへの展開が要望され、多くの検討がなされている。これらの電子デバイスにおいては、高いガスバリア性、例えば、ガラス基材に匹敵するガスバリア性が要求される。

[0004] ガスバリア性フィルムを製造する方法としては、蒸着法による無機成膜方法を利用した方法が知られている。当該蒸着法による無機成膜方法としては、CVD法（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長法、化学蒸着法）や、PVD法（PVD：Physical Vapor Deposition：物理気相成長法、物理蒸着法）が用いられている。

[0005] しかしながら、PVD法を用いる場合、薄膜の成長過程において、柱状の成長や島状の成長をすることが一般的であるため、膜中にグレイン・バウンダリーが発生し、高いバリア性を発現することが困難である。また、CVD法による成膜の場合、PVD法による成膜と比べて、グレイン・バウンダリーは少ないが、十分とは言えず、また、PVD法に比べてパーティクルを生成し、ピンホールなどのバリア性能を劣化させる欠陥を生成する。グレイン

・バウンダリーや欠陥が膜内に存在すると、膜厚を厚くしてもガスバリア性能は飽和する。

[0006] 上記PVD法やCVD法により成膜された金属酸化物層の不十分なガスバリア性能を補う目的で、特開2011-241421号公報では、PVD法／CVD法により成膜された層上に、さらに原子層堆積法を用いてガスバリア層を積層させる製造方法が開示されている。原子層堆積法により成膜を行うことで、PVD法／CVD法により発生したピンホールやグレイン・バウンダリー等の欠陥を覆う、または埋めることが可能である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記PVD法／CVD法により成膜されたガスバリア層上に原子層堆積法により成膜された金属酸化物膜を積層させたガスバリア性フィルムにおいては、高温高湿条件下に配置された場合、特に屈曲時に、ガスバリア性能が顕著に低下し、要求されるガスバリア性能に満たないものとなっていた。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の一目的は、ガスバリア性能に優れ、さらに高温高湿条件下で保存されても、十分なガスバリア性能を維持するガスバリア性フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のガスバリア性フィルムは、基材、バリア性能を有する第1の層、および原子層堆積法により形成される第2の層をこの順に含み、前記第2の層が、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対して炭素濃度0.3at%以上3.0at%以下の領域を第2の層の膜厚に対して30%以上含み、かつ、前記第2の層内のアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対する炭素濃度が3.0at%以下とすることに特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係る第1の層の形成に用いられる真空プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。101はプラズマCVD装置、102は真空槽、103はカソード電極、105はサセプタ、106は熱媒体循環系、107は真空排気系、108はガス導入系、109は高周波電源、110は基板、160は加熱冷却装置を示す。

[図2]本発明に係る第1の層の形成に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。11はガスバリア性フィルム、12は基材、13は製造装置、14は送り出しローラー、15、16、17、18は搬送ローラー、19、20は成膜ローラー、21はガス供給管、22はプラズマ発生用電源、23、24は磁場発生装置、25は巻取りローラー、26は第1の層を示す。

[図3]本発明に係る第2の層の形成に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。80は送り出しローラー、81は巻取りローラー、82は基材を示す。

[図4]本発明に係る第2の層の形成に用いられる製造装置の他の一例を示す模式図である。83は送り出しローラー、84は基材、85、88はガイドロール、86はMR、87はコーティングヘッド、89は巻取りローラー、90は温度調節手段を示す。

[図5]図3および図4に記載の装置で用いられるALD成膜のコーティングヘッドの一例を示す模式図である。70はコーティングヘッド、71は原料ガス供給装置、72は不活性ガス供給装置、73は第2のガス供給装置、74はガス導入管、75は排気管、76は基材を示す。

[図6]本発明に係るガスバリア性フィルムを封止フィルムとして用いた電子デバイスである有機ELパネルの一例である。4は透明電極、5は有機EL素子、6は接着剤層、7は対向フィルム、9は有機ELパネル、10はガスバリア性フィルムを示す。

[図7A]第1の層と第2の層が異種金属を主成分とする場合の第1の層および第2の層の界面を説明するための概略図である。

[図7B]第1の層と第2の層が同種金属を主成分とする場合の第1の層および

第2の層の界面を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の一実施形態は、基材、バリア性能を有する第1の層、および原子層堆積法により形成される第2の層をこの順に含み、前記第2の層が、炭素濃度0.3at%以上3.0at%以下の領域を第2の層の膜厚に対して30%以上含み、かつ、前記第2の層内のアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対する炭素濃度が3.0at%以下であることを特徴とするガスバリア性フィルムである。本発明のガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性を有するとともに、高温高湿条件下であっても十分なガスバリア性能を示す。
- [0012] 本発明は、ガスバリア性能を有する第1の層上に、原子層堆積法により形成され、かつ炭素が存在する領域が一定以上存在する第2の層を有することに特徴がある。かような構成とすることで、初期のガスバリア性能に優れるばかりでなく、ガスバリア性フィルムを高温高湿条件下に保存してもガスバリア性能（特に耐屈曲性）が維持される。
- [0013] 詳細なメカニズムは不明であるが、本発明の構成とすることで、上記効果が奏されるメカニズムは以下のとおりであると推定される。
- [0014] 第2の層は原子層堆積法により形成されるので、PVD法/CVD法により発生した第1の層のピンホールやグレイン・バウンダリー等の欠陥を覆う、または埋めるといった補修効果を有する。原子層堆積法により形成される無機酸化物は比較的分子量が小さく、第1の層に存在する微小欠陥を埋めることができ、微小欠陥の補修が可能となる。
- [0015] さらに、第2の層内に一定濃度の炭素原子が一定領域以上存在することで、酸化ケイ素などの無機酸化物のみから形成される膜と比較して、膜内に柔軟な部分が生成し、フィルムが屈曲した場合にもクラックの発生が抑制されると考えられる。また、湿熱環境下では、温度や湿度の変化による基材の形状変化（膨脹収縮）が発生する。かような基材の形状変化はガスバリア層よりも大きい。一方、炭素原子が第2の層内に存在することで、酸化ケイ素な

どの無機酸化物のみから形成される膜と比較して、膜が柔軟であるため、湿熱環境下にあると第2の層も膨張しやすく、第1のガスバリア性層の上下（基材および第2の層）が同様に横方向に膨張することで、第1の層に負荷される外力が低減し、第1の層が保護されるため、高温高湿条件下に保存されてもガスバリア性能が低下しないものと考えられる。

[0016] ただし、第2の層内の炭素濃度が高いと、空気中の H_2O と反応しやすくなり、経時で膜組成が変化しやすくなる。このため、第2の層内の炭素濃度は3.0at%以下である必要がある。

[0017] なお、上記メカニズムは推定であり、本発明の効果はこれらメカニズムに拘泥されるものではない。

[0018] したがって、本発明のガスバリア性フィルムにおいては、好適な一実施形態は、基材と、第1の層と、第1の層上に（直接）形成されてなる第2の層と、をこの順に有する形態である。

[0019] また、第1の層、および第2の層を有するガスバリア性ユニットは、基材の一方の表面上に形成されていてもよく、基材の両方の表面上に形成されていてもよい。また、該ガスバリア性ユニットは、ガスバリア性を必ずしも有しない層を含んでいてもよい。

[0020] また、本発明のガスバリア性フィルムは、後述の実施例に記載の方法により測定された透過水分量が $1 \times 10^{-3} g / (m^2 \cdot 24 h)$ 未満であることが好ましい。

[0021] 以下、本発明を実施するための好ましい形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%の条件で測定する。

[0022] [第1の層]

第1の層の厚みは特に限定されないが、ガスバリア性能を向上させ、一方で、欠陥を生じにくくするために、通常、20～1000nmの範囲内であり、好ましくは50～300nmである。ここでいう膜厚は複数のサブレイ

ヤーで構成されている場合、各サブレイヤーの合計である。ここで、第1の層の厚みは、後述の透過型顕微鏡（TEM）観察による膜厚測定法を採用する。第1の層は、複数のサブレイヤーからなる積層構造であってもよい。この場合サブレイヤーの層数は、2～30層であることが好ましい。また、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。

[0023] 第1の層はガスバリア性能を有する。ここで、ガスバリア性能を有するとは、基材上に第一の層のみを積層させ、後述の実施例に記載の方法により測定された透過水分量が $0.1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることを指し、 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることがより好ましい。

[0024] 第1の層は、ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物の少なくとも1種を含むことが好ましい。ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物としては、具体的には、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素（ SiON ）、酸炭化ケイ素（ SiOC ）、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、およびアルミニウムシリケートなどのこれらの複合体が挙げられる。これらは、副次的な成分として他の元素を含有してもよい。

[0025] 第1の層は、物理気相成長法または化学気相成長法により成膜することができる。物理気相成長法は、気相中で物質の表面に物理的手法により目的とする物質の薄膜を堆積する方法であり、これらの方法としては、蒸着（抵抗加熱法、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー）法、イオンプレーティング法、スパッタ法等がある。一方、化学気相成長法（化学蒸着法、Chemical Vapor Deposition）は、基材上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面或いは気相での化学反応により膜を堆積する方法である。また、化学反応を活性化する目的で、プラズマなどを発生させる方法などがあり、熱CVD法、触媒化学気相成長法、光CVD法、プラズマCVD法、大気圧プラズマCVD法など公知のCVD方式等が挙げられるが、本発明においては、いずれも有利に用いることができる。

[0026] 以下、CVD法のうち、好適な形態であるプラズマCVD法について具体的に説明する。

[0027] 図1は、本発明に係る第1の層の形成に用いられる真空プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

[0028] 図1において、真空プラズマCVD装置101は、真空槽102を有しており、真空槽102の内部の底面側には、サセプタ105が配置されている。また、真空槽102の内部の天井側には、サセプタ105と対向する位置にカソード電極103が配置されている。真空槽102の外部には、熱媒体循環系106と、真空排気系107と、ガス導入系108と、高周波電源109が配置されている。熱媒体循環系106内には熱媒体が配置されている。熱媒体循環系106には、熱媒体を移動させるポンプと、熱媒体を加熱する加熱装置と、冷却する冷却装置と、熱媒体の温度を測定する温度センサと、熱媒体の設定温度を記憶する記憶装置とを有する加熱冷却装置160が設けられている。

[0029] 加熱冷却装置160は、熱媒体の温度を測定し、熱媒体を記憶された設定温度まで加熱又は冷却し、サセプタ105に供給するように構成されている。供給された熱媒体はサセプタ105の内部を流れ、サセプタ105を加熱又は冷却して加熱冷却装置160に戻る。このとき、熱媒体の温度は、設定温度よりも高温又は低温になっており、加熱冷却装置160は熱媒体を設定温度まで加熱又は冷却し、サセプタ105に供給する。かくて冷却媒体はサセプタと加熱冷却装置160の間を循環し、サセプタ105は、供給された設定温度の熱媒体によって加熱又は冷却される。

[0030] 真空槽102は真空排気系107に接続されており、この真空プラズマCVD装置101によって成膜処理を開始する前に、予め真空槽102の内部を真空排気すると共に、熱媒体を加熱して室温から設定温度まで昇温させておき、設定温度の熱媒体をサセプタ105に供給する。サセプタ105は使用開始時には室温であり、設定温度の熱媒体が供給されると、サセプタ105は昇温される。

- [0031] 一定時間、設定温度の熱媒体を循環させた後、真空槽 102 内の真空雰囲気を持しながら真空槽 102 内に成膜対象の基板 110 を搬入し、サセプタ 105 上に配置する。
- [0032] カソード電極 103 のサセプタ 105 に対向する面には多数のノズル（孔）が形成されている。カソード電極 103 はガス導入系 108 に接続されており、ガス導入系 108 からカソード電極 103 に CVD ガスを導入すると、カソード電極 103 のノズルから真空雰囲気の真空槽 102 内に CVD ガスが噴出される。
- [0033] カソード電極 103 は高周波電源 109 に接続されており、サセプタ 105 及び真空槽 102 は接地電位に接続されている。
- [0034] ガス導入系 108 から真空槽 102 内に CVD ガスを供給し、加熱冷却装置 160 から一定温度の熱媒体をサセプタ 105 に供給しながら高周波電源 109 を起動し、カソード電極 103 に高周波電圧を印加すると、導入された CVD ガスのプラズマが形成される。
- [0035] プラズマ中で活性化された CVD ガスがサセプタ 105 上の基板 110 の表面に到達すると、基板 110 の表面に薄膜である第 1 の層が成長する。
- [0036] この際のサセプタ 105 とカソード電極 103 との距離は適宜設定される。
- [0037] また、原料ガスおよび分解ガスの流量は、原料ガスおよび分解ガス種等を考慮して適宜設定される。一実施形態として、原料ガスの流量は、5～300 sccm であり、分解ガスの流量は 10～1000 sccm である。
- [0038] 薄膜成長中は、加熱冷却装置 160 から一定温度の熱媒体がサセプタ 105 に供給されており、サセプタ 105 は、熱媒体によって加熱又は冷却され、一定温度に維持された状態で薄膜が形成される。
- [0039] 一般に、薄膜を形成する際の成長温度の下限温度は、薄膜の膜質により決まっており、上限温度は、基板 110 上に既に形成されている薄膜のダメージの許容範囲により決まっている。
- [0040] 下限温度や上限温度は形成する薄膜の材質や、既に形成されている薄膜の

材質等によって異なるが、ガスバリア性の高い膜質を確保するために下限温度は50℃以上であり、上限温度は基材の耐熱温度以下であることが好ましい。

[0041] 真空プラズマCVD法で形成される薄膜の膜質と成膜温度の相関関係と、成膜対象物（基板110）が受けるダメージと成膜温度の相関関係を予め求め、下限温度・上限温度が決定される。例えば、真空プラズマCVDプロセス中の（成膜開始時の）基板110の温度は20～250℃であることが好ましい。

[0042] 更に、カソード電極103に13.56MHz以上の高周波電圧を印加してプラズマを形成した場合の、サセプタ105に供給する熱媒体の温度と基板110の温度の関係が予め測定されており、真空プラズマCVDプロセス中に基板110の温度を、下限温度以上、上限温度以下に維持するために、サセプタ105に供給する熱媒体の温度が求められる。

[0043] 例えば、下限温度（ここでは50℃）が記憶され、下限温度以上の温度に温度制御された熱媒体がサセプタ105に供給されるように設定されている。サセプタ105から還流された熱媒体は、加熱又は冷却され、50℃の設定温度の熱媒体がサセプタ105に供給される。例えば、CVDガスとして、シランガスとアンモニアガスと窒素ガスの混合ガスが供給され、基板110が、下限温度以上、上限温度以下の温度条件に維持された状態で、SiN膜が形成される。

[0044] 真空プラズマCVD装置101の起動直後は、サセプタ105は室温であり、サセプタ105から加熱冷却装置160に還流された熱媒体の温度は設定温度よりも低い。したがって、起動直後は、加熱冷却装置160は還流された熱媒体を加熱して設定温度に昇温させ、サセプタ105に供給することになる。この場合、サセプタ105及び基板110は熱媒体によって加熱、昇温され、基板110は、下限温度以上、上限温度以下の範囲に維持される。

[0045] 複数枚の基板110に連続して薄膜を形成すると、プラズマから流入する

熱によってサセプタ 105 が昇温する。この場合、サセプタ 105 から加熱冷却装置 160 に還流される熱媒体は下限温度（50℃）よりも高温になっているため、加熱冷却装置 160 は熱媒体を冷却し、設定温度の熱媒体をサセプタ 105 に供給する。これにより、基板 110 を下限温度以上、上限温度以下の範囲に維持しながら薄膜を形成することができる。

[0046] このように、加熱冷却装置 160 は、還流された熱媒体の温度が設定温度よりも低温の場合には熱媒体を加熱し、設定温度よりも高温の場合は熱媒体を冷却し、いずれの場合も設定温度の熱媒体をサセプタに供給しており、その結果、基板 110 は下限温度以上、上限温度以下の温度範囲が維持される。

[0047] 薄膜が所定膜厚に形成されたら、基板 110 を真空槽 102 の外部に搬出し、未成膜の基板 110 を真空槽 102 内に搬入し、上記と同様に、設定温度の熱媒体を供給しながら薄膜を形成する。

[0048] 上記の操作は必要であれば繰り返し行ってもよい。

[0049] （第 1 の層の好適な形態）

第 1 の層は、条件（i）第 1 の層の膜厚方向における第 1 の層表面からの距離（L）と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、L とケイ素原子、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 L とケイ素原子、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、第 1 の層の膜厚の 80% 以上（上限：100%）の領域で、下記式（A）：式（A）（炭素の原子比）<（ケイ素の原子比）<（酸素の原子比）または下記式（B）：式（B）（酸素の平均原子比）<（ケイ素の原子比）<（炭素の原子比）で表される序列の大小関係を有することが好ましい。

[0050] 上記のような関係を第 1 の層が有することで、ケイ素原子及び酸素原子に加えて炭素原子が存在する。このうちケイ素原子及び酸素原子を存在させる

ことによってガスバリア性を付与でき、炭素原子を存在させることによってバリア層に柔軟性を付与することができ、耐湿熱耐性が向上するため好ましい。ここで、第1の層の膜厚の少なくとも80%以上とは、バリア層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。

[0051] 上記分布曲線において、上記（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）および（炭素の原子比）の関係は、バリア層の膜厚の、少なくとも90%以上（上限：100%）の領域で満たされることがより好ましく、少なくとも93%以上（上限：100%）の領域で満たされることがより好ましい。また、好ましくは、第1の層の膜厚の80%以上（上限：100%）の領域で、（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順で多い（原子比が $O > Si > C$ 、式（A）で表される序列の大小関係）。かような条件となることで、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性や屈曲性が十分となる。

[0052] ここで、条件（i）における「第1の層の膜厚の80%以上の領域」における第1の層の膜厚は、下記記載の「XPSデプスプロファイル測定により得られる分布曲線から算出される第1の層の膜厚」を指す。

[0053] また、隣接層が基材（特に樹脂基材）または有機層（硬化性樹脂層、平滑層、易接着層など）の場合、ケイ素分布曲線（at%）および炭素分布曲線（at%）において、深さ方向にXPSデプスプロファイルのデータをプロットしたときに、ケイ素原子比率が $-0.5 \text{ at\%/nm}$ 以上変化し、かつ炭素原子比率が $+1.0 \text{ at\%}$ 以上変化する点Pを、第1の層と隣接層との界面と定義する。

[0054] これは、XPSデプスプロファイルにて組成分析を行う際、測定の性質上、第1の層と、隣接層（基材又は基材上に形成された中間層層等の有機層）との界面で、必ず両方の組成が混在する遷移領域が存在することによる。

[0055] XPSは、真空下で試料表面にX線を照射し、光電効果により表面から真空中に放出される光電子の運動エネルギーを観測することにより、その表面

の元素組成や化学状態に関する情報を得ることができるものであるが、当該 X 線照射時に界面近傍では、膜だけでなく、基材にも X 線が到達してしまい、その影響を受けることにより、組成的に混在する遷移領域が存在し、界面として明確な位置を特定するのは困難である。したがって、本発明でいう「XPS デプスプロファイル測定により得られる分布曲線から算出される第 1 の層の膜厚」とは、第 1 の層と第 2 の層との界面から、第 1 の層の成分と基材や有機層の成分との両方が検出される遷移領域内であって、上記変化点である点 P までの距離と定義する。

[0056] さらに、第 1 の層と第 2 の層との界面は、以下のように決定する。

[0057] i) 第 1 の層と第 2 の層が異種金属を主成分とする場合（例えば、第 1 の層が SiOC からなる層、第 2 の層が AlOC からなる層である場合）深さ方向に XPS デプスプロファイルのデータをプロットしたときに、異なる二つの金属の交点を界面とする（図 7A 参照）。ここで、主成分とは、全金属およびケイ素原子中、最も含有比率が高い金属またはケイ素原子を指し、好適には、全金属およびケイ素原子中、80 at % 以上である金属を指す。

[0058] ii) 第 1 の層と第 2 の層が同種金属を主成分とする場合（例えば、第 1 の層が SiOC からなる層、第 2 の層が SiOC からなる層である場合）表面から深さ方向に XPS デプスプロファイルのデータをプロットしたときに、第 2 層の C 量の変化量 a が $a = \delta C \text{ (at \%)} / \delta \text{スパッタ深さ (nm)} \geq 2$ となる点で、かつ、第 2 層の表面から上記の点までの炭素の値がその区間の平均値 $\pm 2 \text{ at \%}$ 以内の両方を満たす点を A とし、更に点 A よりスパッタ深さが深い方向に炭素量を見たとき、第 2 層の C 量の変化量 a が $a = \delta C \text{ (at \%)} / \delta \text{スパッタ深さ (nm)} < 2$ となる点で、該点からスパッタ深さの深い方向の炭素量の値が該点の炭素量 $\pm 5 \text{ at \%}$ 以内を 5 nm 以上継続し、さらに上記点 A との炭素濃度差 Δ が 3 at % 以上である点を B とし、A 点と B 点の中点を界面と定義する。

[0059] ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、および炭素分布曲線において、ケイ素の原子比、酸素の原子比、および炭素の原子比が、該第 1 の層の膜厚の 80 %

以上の領域において、該式（A）の条件を満たす場合には、前記層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の含有量の原子比率は、25～45 at %であることが好ましく、30～40 at %であることがより好ましい。また、前記第1の層中におけるケイ素原子、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、33～67 at %であることが好ましく、45～67 at %であることがより好ましい。さらに、前記層中におけるケイ素原子、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、3～33 at %であることが好ましく、3～25 at %であることがより好ましい。

[0060] 本発明の第1の層は、第1の層の膜厚方向における第1の層表面からの距離（L）と、酸素原子に対する炭素原子の量の比率との関係を示す炭素／酸素分布曲線において、炭素／酸素分布曲線が少なくとも2つの極値を有することが好ましい。かような極値の存在は、膜内の炭素、および酸素の存在比が均一ではない層であることを示すものであり、部分的に炭素原子が多い部分が存在することで、層全体がフレキシブルな構造となり、屈曲性が向上する。第1の層は、炭素／酸素分布曲線が少なくとも3つの極値を有することが好ましく、少なくとも5つの極値を有することがより好ましい。また、後述の図2の装置において、対向ロール数（TR数、対極する二つのロールセット数）がn個の場合には（nは1以上の整数）、理論上の極値の数は、約（5 + 4 × （n - 1））個となる。しかしながら、実際の極値数は基材の搬送速度などにより、理論上の極値数となるとは限らず、増減する場合がある。炭素／酸素分布曲線の極値が2つ以上であることで、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十分となる。なお、炭素／酸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30以下、より好ましくは25以下である。極値の数は、バリア層の膜厚にも起因するため、一概に規定することはできない。

[0061] ケイ素分布曲線、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第1の層の膜厚方向における前記第1の層の表面からの距離（L）に概ね相関することから、「第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離」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第1の層の表面からの距離（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。

[0062] なお、本発明では、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線および炭素／酸素分布曲線は、下記測定条件にて作成した。

[0063] [測定条件]

エッチングイオン種：アルゴン（ Ar^+ ）

エッチングレート（ SiO_2 熱酸化膜換算値）：0.05 nm/sec

エッチング間隔（ SiO_2 換算値）：バリア膜の SiO_2 換算膜厚÷20 nm

X線光電子分光装置：Thermo Fisher Scientific社製、機種名「VG Theta Probe」

照射X線：単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$

X線のスポット及びそのサイズ：800×400 μm の楕円形。

[0064] また、対向ロール電極を持つプラズマCVD装置で作製した膜をプロットする場合は、通過する対向ロール数でプロット位置を定義する（下記エッチング間隔）。

[0065] [測定条件]

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値) : 0.05 nm/sec

エッチング間隔 (SiO_2 換算値) (データプロット間隔) : バリア膜の SiO_2 換算膜厚 $\div 10 \div \text{TR 数 (対向ロール数)}$ (nm)

X線光電子分光装置 : Thermo Fisher Scientific 社製、機種名「VG Theta Probe」

照射X線 : 単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$ X線のスポット及びそのサイズ : $800 \times 400 \mu\text{m}$ の楕円形。

[0066] また、フィルム膜厚方向の炭素／酸素組成分布の変化が急激であればあるほど、第2の層の積層による高温高湿条件下でのガスバリア性能の維持（湿熱耐性の向上）という効果が顕著となる。この観点からは、炭素／酸素分布曲線において、少なくとも1組の隣接する極値間の間隔が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であることで本発明の効果が顕著に得られる。より効果が顕著なのは、少なくとも1組の隣接する極値間の間隔が $1 \sim 7 \text{ nm}$ である。隣接する極値間隔が小さい、すなわち、急激な膜内組成変化を有する第1の層を有するフィルムは、上述したように高温高湿条件下でのガスバリア性能の低下が顕著であるが、かようなフィルムであっても、第2の層を設けることで高温高湿時のガスバリア性能の低下が抑制される。そして、驚くべきことに、本発明のフィルムの第1の層における極値間隔よりも広い極値間隔を有する（膜内の組成変化が少ない）第1の層を含むフィルム（第2の層は含まない）と比較しても、高温高湿時のガスバリア性能が良好となる。少なくとも1組の隣接する極値間の間隔は、例えば、後述の図2に記載の装置を用いた場合に基材の搬送速度に比例する値である。具体的には、基材の搬送速度を速めた場合には、隣接する極値間の間隔が短くなる傾向にある。また、現実的な搬送速度を考慮すると、少なくとも1組の隣接する極値間の間隔は 1 nm 以上となる。ここで、炭素／酸素分布曲線において、少なくとも1組の隣接する極値間の間隔が 10 nm 以下となる第1の層は、特に図2の装置において基材搬送速度 1 m/分 以上とした場合に容易に形成させることができる。更には 3 m/分

以上であれば更に容易である。すなわち、本発明の好適な一実施形態は、さらに、第1の層が、対向ロール電極を持つプラズマCVD装置を用いたプラズマCVD法により形成されてなる層であり、炭素／酸素分布曲線において、少なくとも1組の隣接する極値間の間隔が1～10nm（より好ましくは1～7nm）であるという要件を具備する形態である。

[0067] 炭素／酸素分布曲線における極値間の間隔は、炭素／酸素分布曲線から求められ、各極値の第1の層の表面からのSiO₂換算膜厚（nm）から算出される。なお、隣接する極値間の間隔とは、炭素／酸素分布曲線の有する1つの極値および該極値に隣接する極値における第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離（L）の差の絶対値（以下、単に「極値間の距離」とも称する）を指す。また、炭素／酸素分布曲線における「極値」とは、炭素／酸素分布曲線における、C／O（炭素原子／酸素原子）の極大値又は極小値のことをいう。また、炭素／酸素分布曲線における極大値とは、第1の層の表面からの距離を変化させた場合に酸素原子に対する炭素原子の原子比（C／O）の値が増加から減少に変わる点でのことをいう。さらに、炭素／酸素分布曲線における極小値とは、第1の層の表面からの距離を変化させた場合に炭素と酸素の元素の原子比（C／O）の値が減少から増加に変わる点のことをいう。

[0068] または、第1の層において、後述の実施例に記載の、透過型電子顕微鏡（TEM）観察による膜厚測定法により測定された膜厚（nm）を炭素／酸素分布曲線の極値数で除した値（以下、「TEMによる膜厚（nm）／極値数」とする）が、20（nm／数）以下であることが好ましい。この値は、膜厚と極値との関係を示すものであり、例えば、膜厚が同じ場合に、一方の極値数が多い場合には、極値数の多い第1の層のほうが、他方の第1の層よりも極値間隔が小さいものとなる。したがって、TEMによる膜厚（nm）／極値数が小さいほど、膜厚方向の組成が変化しているものと言える。本発明では、かような急激な膜内組成変化を有する第1の層を有するフィルムであっても、高温高湿時のガスバリア性能の低下が抑制される。TEMによる膜

厚 (nm) / 極値数の下限は特に限定されるものではないが、通常 3.5 (nm / 数) 以上である。TEM による膜厚 (nm) / 極値数が 15 (nm / 数) 以下の場合、特に効果が大きいと、より好ましい。ここで、TEM による膜厚 (nm) / 極値数が、20 (nm / 数) 以下である第 1 の層は、図 2 の装置 (つまり TR 数 = 1 の場合) において基材の搬送速度を速めた場合、特に搬送速度 1.5 m / min 以上とした場合に容易に形成させることができる。更に、酸素 / 炭素分布曲線において、少なくとも 1 組の隣接する極値間隔が 1 ~ 10 nm である、更には 2 組以上である場合、効果が大きい。すなわち、本発明の好適な一実施形態は、さらに、第 1 の層が、対向ロール電極を持つプラズマ CVD 装置を用いたプラズマ CVD 法により形成される層であり、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による膜厚測定法により測定された膜厚 (nm) を炭素 / 酸素分布曲線の極値数で除した値が、20 (nm / 数) 以下であるという要件を具備する形態である。

[0069] また、炭素分布曲線においても、少なくとも 2 つの極値を有することが好ましく、少なくとも 3 つの極値を有することが好ましく、少なくとも 5 つの極値を有することがより好ましい。炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有することで、炭素原子比率が濃度勾配を有して連続的に変化し、屈曲時のガスバリア性能が高まる。ここで、炭素分布曲線における「極値」とは、第 1 の層の膜厚方向における第 1 の層の表面からの距離 (L) と、炭素分布曲線における炭素原子の極大値又は極小値のことをいう。また、炭素分布曲線における極大値とは、第 1 の層の表面からの距離を変化させた場合に、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子比の値が増加から減少に変わる点でのことをいう。さらに、炭素分布曲線における極小値とは、第 1 の層の表面からの距離を変化させた場合に、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子比の値が減少から増加に変わる点のことをいう。

[0070] 第 1 の層の酸素分布曲線は、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。酸素分布曲線の極値の数においても、バリア層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、酸素分布曲線における「極値」とは、第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離(L)と、酸素分布曲線における酸素原子の極大値又は極小値のことをいう。また、酸素分布曲線における極大値とは、第1の層の表面からの距離を変化させた場合に、ケイ素原子、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、第1の層の表面からの距離を変化させた場合に、ケイ素原子、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。

[0071] また、第1の層の膜厚方向に対する炭素および酸素原子の合計量はほぼ一定であることが好ましい。これにより、第1の層は適度な屈曲性を発揮し、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生をより有効に抑制・防止される。より具体的には、第1の層の膜厚方向における該バリア層の表面からの距離(L)とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する、酸素原子および炭素原子の合計量の比率(酸素および炭素の原子比)との関係を示す分布曲線において、該分布曲線における酸素および炭素の原子比の合計の最大値および最小値の差の絶対値(以下、単に「 $OC_{max} - OC_{min}$ 差」とも称する)が5 at %未満であることが好ましく、4 at %未満であることがより好ましく、3 at %未満であることがさらに好ましい。前記絶対値が5 at %未満であれば、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性がより向上する。なお、 $OC_{max} - OC_{min}$ 差の下限は、 $OC_{max} - OC_{min}$ 差が小さいほど好ましいため、0 at %であるが、0.1 at %以上であれば十分である。

[0072] 膜面全体において均一でかつ優れたガスバリア性を有する第1の層を形成するという観点から、第1の層が膜面方向（第1の層の表面に平行な方向）において実質的に一様であることが好ましい。ここで、第1の層が膜面方向において実質的に一様とは、XPSデプスプロファイル測定により第1の層の膜面の任意の2箇所の測定箇所について前記酸素分布曲線、前記炭素分布曲線および前記酸素炭素分布曲線を作成した場合に、その任意の2箇所の測定箇所において得られる炭素分布曲線が持つ極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値が、互いに同じであるかもしくは5 at %以内の差であることをいう。

[0073] さらに、前記炭素分布曲線は実質的に連続であることが好ましい。ここで、炭素分布曲線が実質的に連続とは、炭素分布曲線における炭素の原子比が不連続に変化する部分を含まないことを意味し、具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される膜厚方向の表面からの距離（x、単位：nm）と、炭素の原子比（C、単位：at %）との関係において、下記数式（1）で表される条件を満たすことをいう。

[0074] [数1]

$$(dC/dx) \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

[0075] 第1の層の形成方法は特に制限されず、従来の方法と同様にしてあるいは適宜修飾して適用できる。第1の層は、好ましくは化学気相成長（CVD）法、特に、プラズマ化学気相成長法（プラズマCVD、PECVD（plasma-enhanced chemical vapor deposition））、以下、単に「プラズマCVD法」とも称する）により形成されることが好ましい。

[0076] 以下では、本発明で好ましく使用されるプラズマCVD法を利用して第1の層を形成する方法を説明する。

[0077] プラズマCVD法としては、特に限定されないが、国際公開第2006/033233号に記載の大気圧または大気圧近傍でのプラズマCVD法、対向ロール電極を持つプラズマCVD装置を用いたプラズマCVD法が挙げら

れる。中でも、生産性が高いことから、対向ロール電極を持つプラズマCVD装置を用いたプラズマCVD法により第1の層を形成することが好ましい。なお、前記プラズマCVD法はペニング放電プラズマ方式のプラズマCVD法であってもよい。

[0078] 以下、対向ロール電極を持つプラズマCVD装置を用いたプラズマCVD法により第1の層を形成する方法について説明する。

[0079] プラズマCVD法においてプラズマを発生させる際には、複数の成膜ローラーの間の空間にプラズマ放電を発生させることが好ましく、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラーのそれぞれに基材（ここでいう、基材には、基材が処理された、または基材上に中間層を有する形態も含む）を配置して、一对の成膜ローラー間に放電してプラズマを発生させることがより好ましい。このようにして、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラー上に基材を配置して、かかる一对の成膜ローラー間に放電することにより、成膜時に一方の成膜ローラー上に存在する基材の表面部分を成膜しつつ、もう一方の成膜ローラー上に存在する基材の表面部分も同時に成膜することが可能となって効率よく薄膜を製造できる。加えて、ローラーを使用しない通常のプラズマCVD法と比較して成膜レートを倍にでき、なおかつ、略同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となり、効率よく上記条件（i）および（ii）を満たす層を形成することが可能となる。

[0080] また、このようにして一对の成膜ローラー間に放電する際には、一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが好ましい。さらに、このようなプラズマCVD法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物と酸素とを含むものが好ましく、その成膜ガス中の酸素の含有量は、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量未満であることが好ましい。また、第1の層が連続的な成膜プロセスにより形成された層であることが好ましい。

[0081] また、本発明に係るガスバリア性フィルムは、生産性の観点から、ロール

ツーロール方式で基材の表面上に第１の層を形成させることが好ましい。また、このようなプラズマＣＶＤ法によりバリア層を製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一對の成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ前記一對の成膜ローラー間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図２に示す製造装置を用いた場合には、プラズマＣＶＤ法を利用しながらロールツーロール方式で製造することも可能となる。

[0082] 以下、図２を参照しながら、第１の層の形成方法について、より詳細に説明する。なお、図２は、第１の層を製造するために好適に利用することが可能な製造装置の一例を示す模式図である。また、以下の説明および図面中、同一または相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0083] 図２に示す製造装置１３は、送り出しローラー１４と、搬送ローラー１５、１６、１７、１８と、成膜ローラー１９、２０と、ガス供給管２１と、プラズマ発生用電源２２と、成膜ローラー１９および２０の内部に設置された磁場発生装置２３、２４と、巻取りローラー２５とを備えている。また、このような製造装置においては、少なくとも成膜ローラー１９、２０と、ガス供給管２１と、プラズマ発生用電源２２と、磁場発生装置２３、２４とが図示を省略した真空チャンバ内に配置されている。さらに、このような製造装置１３において前記真空チャンバは図示を省略した真空ポンプに接続されており、かかる真空ポンプにより真空チャンバ内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0084] このような製造装置においては、一對の成膜ローラー（成膜ローラー１９および成膜ローラー２０）を一對の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源２２に接続されている。そのため、このような製造装置１３においては、プラズマ発生用電源２２により電力を供給することにより、成膜ローラー１９と成膜ローラー２０との間の空間に放電することが可能であり、これにより成膜ローラー１９と成膜ローラー２０との間の空間にプラズマを発生させることができる。

なお、このように、成膜ローラー１９と成膜ローラー２０とを電極としても利用する場合には、電極としても利用可能なようにその材質や設計を適宜変更すればよい。また、このような製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー１９および２０）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラー（成膜ローラー１９および２０）を配置することにより、ローラーを使用しない通常のプラズマＣＶＤ法と比較して成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となる。そして、このような製造装置によれば、ＣＶＤ法により基材１２（ここでいう、基材には、基材が処理された、または基材上に中間層を有する形態も含む）の表面上に第１の層２６を形成することが可能であり、成膜ローラー１９上において基材１２の表面上に第１の層成分を堆積させつつ、さらに成膜ローラー２０上においても基材１２の表面上に第１の層成分を堆積させることもできるため、基材１２の表面上にバリア層を効率よく形成することができる。

[0085] 成膜ローラー１９および成膜ローラー２０の内部には、成膜ローラーが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置２３および２４がそれぞれ設けられている。

[0086] 成膜ローラー１９および成膜ローラー２０にそれぞれ設けられた磁場発生装置２３および２４は、一方の成膜ローラー１９に設けられた磁場発生装置２３と他方の成膜ローラー２０に設けられた磁場発生装置２４との間で磁力線がまたがらず、それぞれの磁場発生装置２３、２４がほぼ閉じた磁気回路を形成するように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置２３、２４を設けることにより、各成膜ローラー１９、２０の対向側表面付近に磁力線が膨らんだ磁場の形成を促進することができ、その膨出部にプラズマが収束され易くなるため、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0087] また、成膜ローラー１９および成膜ローラー２０にそれぞれ設けられた磁

場発生装置 23 および 24 は、それぞれローラー軸方向に長いレーストラック状の磁極を備え、一方の磁場発生装置 23 と他方の磁場発生装置 24 とは向かい合う磁極が同一極性となるように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置 23、24 を設けることにより、それぞれの磁場発生装置 23、24 について、磁力線が対向するローラー側の磁場発生装置にまたがることなく、ローラー軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラー表面付近にレーストラック状の磁場を容易に形成することができ、その磁場にプラズマを収束させることができたため、ローラー幅方向に沿って巻き掛けられた幅広の基材 12 を用いて効率的に蒸着膜である第 1 の層 26 を形成することができる点で優れている。

[0088] 成膜ローラー 19 および成膜ローラー 20 としては適宜公知のローラーを用いることができる。このような成膜ローラー 19 および 20 としては、より効率よく薄膜を形成せしめるという観点から、直径が同一のものをすることが好ましい。また、このような成膜ローラー 19 および 20 の直径としては、放電条件、チャンバのスペース等の観点から、直径が 300～1000 mm ϕ の範囲、特に 300～700 mm ϕ の範囲が好ましい。成膜ローラーの直径が 300 mm ϕ 以上であれば、プラズマ放電空間が小さくなることのないため生産性の劣化もなく、短時間でプラズマ放電の全熱量が基材 12 にかかることを回避できることから、基材 12 へのダメージを軽減でき好ましい。一方、成膜ローラーの直径が 1000 mm ϕ 以下であれば、プラズマ放電空間の均一性等も含めて装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0089] このような製造装置 13 においては、基材 12 の表面がそれぞれ対向するように、一对の成膜ローラー（成膜ローラー 19 と成膜ローラー 20）上に、基材 12 が配置されている。このようにして基材 12 を配置することにより、成膜ローラー 19 と成膜ローラー 20 との間の対向空間に放電を行ってプラズマを発生させる際に、一对の成膜ローラー間に存在する基材 12 のそれぞれの表面を同時に成膜することが可能となる。すなわち、このような製

造装置によれば、プラズマCVD法により、成膜ローラー19上にて基材12の表面上にバリア層成分を堆積させ、さらに成膜ローラー20上にてバリア層成分を堆積させることができるため、基材12の表面上にバリア層を効率よく形成することが可能となる。

[0090] このような製造装置に用いる送り出しローラー14および搬送ローラー15、16、17、18としては適宜公知のローラーを用いることができる。また、巻取りローラー25としても、基材12上に第1の層26を形成したガスバリア性フィルム11を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0091] また、ガス供給管21および真空ポンプとしては、原料ガス等を所定の速度で供給または排出することが可能なものを適宜用いることができる。

[0092] また、ガス供給手段であるガス供給管21は、成膜ローラー19と成膜ローラー20との間の対向空間（放電領域；成膜ゾーン）の一方に設けることが好ましく、真空排気手段である真空ポンプ（図示せず）は、前記対向空間の他方に設けることが好ましい。このようにガス供給手段であるガス供給管21と、真空排気手段である真空ポンプを配置することにより、成膜ローラー19と成膜ローラー20との間の対向空間に効率良く成膜ガスを供給することができ、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0093] さらに、プラズマ発生用電源22としては、適宜公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源22は、これに接続された成膜ローラー19と成膜ローラー20とに電力を供給して、これらを放電のための対向電極として利用することを可能とする。このようなプラズマ発生用電源22としては、より効率よくプラズマCVDを実施することが可能となることから、前記一対の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源22としては、より効率よくプラズマCVDを実施することが可能となることから、印加電力を100W～10kWとすることができ、かつ交流の周波数を50Hz～500kHzとすることが可

能なものであることがより好ましい。また、磁場発生装置 23、24 としては適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。さらに、基材 12 としては、本発明で用いられる基材の他に、第 1 の層 26 を予め形成させたものを用いることができる。このように、基材 12 として第 1 の層 26 を予め形成させたものを用いることにより、第 1 の層 26 の厚みを厚くすることも可能である。

[0094] このような図 2 に示す製造装置 13 を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、真空チャンバ内の圧力、成膜ローラーの直径、ならびにフィルム（基材）の搬送速度を適宜調整することにより、第 1 の層を製造することができる。すなわち、図 2 に示す製造装置 13 を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバ内に供給しつつ、一對の成膜ローラー（成膜ローラー 19 および 20）間に放電を発生させることにより、前記成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー 19 上の基材 12 の表面上および成膜ローラー 20 上の基材 12 の表面上に、第 1 の層 26 がプラズマ CVD 法により形成される。この際、成膜ローラー 19、20 のローラー軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラー表面付近にレーストラック状の磁場が形成して、磁場にプラズマを収束させる。このため、基材 12 が、図 2 中の成膜ローラー 19 の A 地点および成膜ローラー 20 の B 地点を通過する際に、第 1 の層で炭素／酸素分布曲線の極大値が形成される。これに対して、基材 12 が、図 2 中の成膜ローラー 19 の C1 および C2 地点、ならびに成膜ローラー 20 の C3 および C4 地点を通過する際に、第 1 のバリア層で炭素／酸素分布曲線の極小値が形成される。このため、2 つの成膜ローラーに対して、通常、5 つの極値が生成する。

[0095] また、第 1 の層の極値間の距離（炭素／酸素分布曲線の有する 1 つの極値および該極値に隣接する極値における第 1 の層の膜厚方向における第 1 のバリア層の表面からの距離（L）の差の絶対値）は、成膜ローラー 19、20 の回転速度（基材の搬送速度）によって調節できる。なお、このような成膜

に際しては、基材 12 が送り出しローラー 14 や成膜ローラー 19 等により、それぞれ搬送されることにより、ロールツーロール方式の連続的な成膜プロセスにより基材 12 の表面上に第 1 の層 26 が形成される。

[0096] 前記ガス供給管 21 から対向空間に供給される成膜ガス（原料ガス等）としては、原料ガス、反応ガス、キャリアガス、放電ガスが単独または 2 種以上を混合して用いることができる。第 1 の層 26 の形成に用いる前記成膜ガス中の原料ガスとしては、形成する第 1 の層 26 の材質に応じて適宜選択して使用することができる。このような原料ガスとしては、例えば、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物や炭素を含有する有機化合物ガスを用いることができる。このような有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、ヘキサメチルジシラン（HMDS）、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（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、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が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、化合物の取り扱い性および得られるバリア層のガスバリア性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。これらの有機ケイ素化合物は、単独でもまたは 2 種以上を組み合わせても使用することができる。また、炭素を含有する有機化合物ガスとしては、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレンを例示することができる。これら有機ケイ素化合物ガスや有機化合物ガスは、第 1 の層 26 の種類に応じて適切な原料ガスが選択される。

[0097] また、前記成膜ガスとしては、前記原料ガスの他に反応ガスを用いてもよい。このような反応ガスとしては、前記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を

形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、単独でもまたは2種以上を組み合わせても使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせ使用することができる。

[0098] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバ内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電ガスを用いてもよい。このようなキャリアガスおよび放電ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素；窒素を用いることができる。

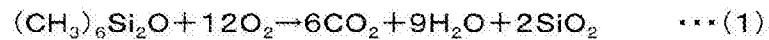
[0099] このような成膜ガスが原料ガスと反応ガスを含有する場合には、原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことで、形成される第1の層26によって、優れたバリア性や耐屈曲性を得ることができる点で優れている。また、前記成膜ガスが前記有機ケイ素化合物と酸素とを含有するものである場合には、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

[0100] 以下、前記成膜ガスとして、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物、HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）を含有するものを用い、ケイ素－酸素系の薄膜を製造する場合を例に挙げて、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスとの好適な比率等について、より詳細に説明する。

[0101] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）と、を含有する成膜ガスをプラズマCVDにより反応させてケイ素－酸素系の薄膜を作製する場合、その成膜

ガスにより下記反応式（１）で表されるような反応が起こり、二酸化ケイ素が生成する。

[0102] [化1]



[0103] このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン１モルを完全酸化するのに必要な酸素量は１２モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン１モルに対して酸素を１２モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまう（炭素分布曲線が存在しない）ため、上記条件（ｉ）および（ｉｉ）を満たす第１の層を形成することができなくなってしまう。そのため、第１の層を形成する際には、上記反応式（１）の反応が完全に進行してしまわないように、ヘキサメチルジシロキサン１モルに対して酸素量を化学量論比の１２モルより少なくすることが好ましい。なお、実際のプラズマＣＶＤチャンバ内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスの酸素とは、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の１２倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる（例えば、ＣＶＤにより完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の２０倍以上程度とする場合もある）。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）は、化学量論比である１２倍量以下（より好ましくは、１０倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロキサンおよび酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子がバリア層中に取り込まれ、上記条件（ｉ）および（ｉｉ）を満たす第１の層を形成することが可能となって、得られるガスバリア性フィルムにおいて優れたガスバリア性および耐屈曲性を発揮させることが可能となる。

なお、有機EL素子や太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板への利用の観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサン（モル量（流量））に対する酸素のモル量（流量）の下限は、ヘキサメチルジシロキサン（モル量（流量））の0.1倍より多い量とすることが好ましく、0.5倍より多い量とすることがより好ましい。

[0104] また、真空チャンバ内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、0.5 Pa～50 Paの範囲とすることが好ましい。

[0105] また、このようなプラズマCVD法において、成膜ローラー19と成膜ローラー20との間に放電するために、プラズマ発生用電源22に接続された電極ドラム（本実施形態においては、成膜ローラー19および20に設置されている）に印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバ内の圧力等に応じて適宜調整することができるものであり一概に言えるものでないが、0.1～10 kWの範囲とすることが好ましい。このような印加電力が100 W以上であれば、パーティクルが発生を十分に抑制することができ、他方、10 kW以下であれば、成膜時に発生する熱量を抑えることができ、成膜時の基材表面の温度が上昇するのを抑制できる。そのため基材が熱負けすることなく、成膜時に皺が発生するのを防止できる点で優れている。

[0106] 基材12の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバ内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.25～100 m/minの範囲とすることが好ましく、0.5～100 m/minの範囲とすることがより好ましい。

[0107] 図2のような対向ロール電極を持つプラズマCVD装置において、生産性を高める目的で基材の搬送速度を速くした場合に、高温高湿条件下にフィルムが配置されても、ガスバリア性能が維持される。このため、基材の搬送速度が速い場合に本願発明の効果がより顕著となる。すなわち、本発明の好適な製造方法は、基材を搬送速度1 m/分以上で対向ロール電極を持つプラズマCVD装置に搬送してケイ素、酸素および炭素を含有する第1の層を形成

する段階と、原子層堆積法により無機酸化物を含む第2の層を形成する段階と、を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法である。より好ましい形態は、基材を搬送速度5 m／分以上（さらに好ましくは10 m／分以上）で対向ロール電極を持つプラズマCVD装置に搬送してケイ素、酸素および炭素を含有する第1の層を形成する段階を含む。なお、ライン速度の上限は特に限定されず、生産性の観点からは速い方が好ましいが、100 m／min以下であれば、バリア層として十分な厚みを確保することができる点で優れている。

[0108] 上記したように、本実施形態のより好ましい態様としては、第1の層を、図2に示す対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールツーロール方式）を用いたプラズマCVD法によって成膜することを特徴とするものである。これは、対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールツーロール方式）を用いて量産する場合に、可撓性（屈曲性）に優れ、機械的強度、特にロールツーロールでの搬送時の耐久性と、バリア性能とが両立するバリア層を効率よく製造することができるためである。このような製造装置は、太陽電池や電子部品などに使用される温度変化に対する耐久性が求められるガスバリア性フィルムを、安価でかつ容易に量産することができる点でも優れている。

[0109] [第2の層]

第2の層は、原子層堆積法（ALD法）により形成される。以下、第2の層をALD層とも称する。

[0110] 第2の層は、ガスバリア性能の点から、無機酸化物、無機窒化物、無機酸窒化物を含むことが好ましく、無機酸化物を含むことがより好ましい。

[0111] 無機酸化物としては、特に限定されず、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、ハフニウム、ランタンなどの酸化物および複合酸化物が挙げられる。樹脂基材上に成膜することを考慮し、50～120℃の温度で良質な膜が得られる観点から、無機酸化物が Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 および ZrO からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。微

小な欠陥に材料を含浸できることから、材料の分子量の大きさを考慮して、 Al_2O_3 および TiO_2 を含むことが更に好ましい。

[0112] 無機窒化物としては、特に限定されず、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、ハフニウム、ランタンなどの窒化物および複合窒化物が挙げられる。

[0113] また、各ガスの導入時間や、成膜温度、成膜時の圧力を調整することにより AlO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 ZrO_x などの中間酸化物、窒化物なども可能であり、必要により使用することは問題ない。

[0114] 第2の層の厚さは、 $1\sim 100\text{ nm}$ であることが好ましく、 $10\sim 50\text{ nm}$ であることがより好ましい。第2の層の膜厚が 1 nm 以上であると、微細欠陥の補修といったALD層の効果が適切に得られ、ALDの製膜速度を考慮すると生産性の観点から 100 nm 以下であることが好ましい。

[0115] なお、第2の層はガスバリア性能を有するが、第1の層のガスバリア性が高いため、第2の層単独でのガスバリア性能は高くなくともよい。したがって、第2の層のガスバリア性能は、基材上に第2の層を形成させた積層体における後述の実施例に記載の方法により測定された透過水分量が $0.5\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ 以下であることがより好ましい。

[0116] 本発明においては、第2の層内において、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対する炭素濃度が $0.3\text{ at}\%$ 以上 $3.0\text{ at}\%$ 以下の領域（以下、単に炭素含有領域とも称する）が第2の層の膜厚に対して 30% 以上である。炭素濃度が $0.3\text{ at}\%$ 以上 $3.0\text{ at}\%$ 以下の領域が第2の層の膜厚に対して 30% 以上であることで、湿熱耐性が向上する。第2の層内に炭素原子が一定以上存在することで、酸化ケイ素などの無機酸化物のみから形成される膜と比較して、膜内に柔軟な部分が生成し、フィルムが屈曲した場合にもクラックの発生が抑制されることが考えられる。また、湿熱環境下では、温度や湿度の変化による基材の形状変化（膨脹収縮）が発生する。かような形状変化はガスバリア層よりも大き

い。一方、炭素原子が第2の層内に存在することで、酸化ケイ素などの無機酸化物のみから形成される膜と比較して、膜が柔軟であるため、湿熱環境下にあると第2の層も膨張しやすく、第1のガスバリア性層の上下（基材および第2の層）が同様に横方向に膨張することで、第1の層に負荷される外力が低減し、第1の層が保護されるため、高温高湿条件下に保存されてもガスバリア性能が低下しないものと考えられる。

[0117] なお、炭素含有領域は、第2の層中で連続していなくてもよく、非連続的であってもよく、非連続的である場合、炭素含有領域の合計膜厚が第2の層の膜厚に対して30%以上となる。

[0118] 炭素濃度が0.3at%以上の領域の膜厚方向の割合の上限は特に限定されるものではなく、全ての領域（第2の層の膜厚に対して100%）において炭素濃度が0.3at%以上3.0at%以下であってもよい。炭素含有領域は40%以上であることが好ましく、50%以上であることが好ましい。炭素含有領域の上限は100%（層内の炭素濃度が0.3～3.0at%）であるが、初期のガスバリア性能を確保するためには、炭素濃度が低い領域（炭素濃度が0.3at%未満の領域）が存在することが好ましく、0.3at%以上3.0at%以下の領域が第2の層の膜厚に対して70%以下であることが好ましい。

[0119] 第2の層内の炭素（原子）濃度はアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対して3.0at%以下である。すなわち、第2の層内における炭素濃度の最大値が3.0at%以下である。第2の層内の炭素濃度が高いと、空気中の H_2O と反応しやすくなり、経時で膜組成が変化しやすくなり、耐湿熱耐性が著しく低下する。このため、第2の層内の炭素濃度は3.0at%以下である必要がある。第2の層内の炭素濃度は2.5at%以下であることが好ましい。なお、第2の層内の炭素濃度とは、下記XPSデプスプロファイル測定により測定した膜厚方向の炭素濃度を指す。また、XPSデプスプロファイルを行う際には、表面近傍においては、表面の影響を受けて組成変化をしやすい。このため、表面と第2

の層の界面は、以下のように定義する。

[0120] i) スパッタ深さ 0～3 nm の範囲で炭素濃度が 5 at % 以上急激に変化し、かつ金属成分が相反して急激に増加する場合

炭素成分の傾き Δ 炭素濃度 (at %) / Δ スパッタ深さ (nm) が 0.5 at % / nm 未満となる点を表面とする。エッチングレートは、0.05 nm / sec であるので、0.05 nm ごとの炭素の変化量が 0.5 at % / nm 未満となる点ともいえる。

[0121] i i) i) 以外はスパッタ深さが 3 nm からを最表面（表面と第 2 層との界面）とする。

[0122] 上記炭素濃度が低い領域（炭素濃度が 0.3 at % 未満の領域）は基材と反対側の第 2 の層の表面側に存在することが好ましい。これは、炭素濃度が表層に多く存在すると、表面にある炭素が雰囲気中の水分と反応し、膜組成が変化し、その結果、膜に内部応力が発生し、初期のガスバリア性能が低下するためである。

[0123] したがって、本発明の好適な一実施形態は、第 2 の層の最表面から少なくとも 3 nm 以内の領域は、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対する平均炭素濃度が 0.3 at % 未満である。最表面から 3 nm 以内の領域の平均炭素濃度が 0.3 at % 未満であることで、初期のガスバリア性能が高くなる。ここで「最表面から少なくとも 3 nm 以内の領域」とは、「最表面から 3 nm 以内の領域」の平均炭素濃度が必須に 0.3 at % 未満であることを指し、3 nm を超える領域までの平均炭素濃度が 0.3 at % 未満であってもよいことを意味する。ここで、最表面から少なくとも 3 nm 以内の領域は、下記 XPS デプスプロファイルにおいて、「第 2 の層の膜厚方向における第 2 の層の表面からの距離」が 3 nm 以内の領域を指す。また、XPS デプスプロファイルにおける、「第 2 の層の膜厚方向における第 2 の層の表面からの距離」の算出方法は上記第 1 の層において記載した方法と同様である。

[0124] 第 2 の層内の膜厚方向の炭素濃度は、X 線光電子分光法 (XPS : Xra

y 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測定することができる。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、縦軸を炭素元素の原子比とし、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。

[0125] なお、本発明では、下記測定条件にて作成した。

[0126] [測定条件]

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値)：0.05 nm/sec

X線光電子分光装置：Thermo Fisher Scientific 社製、機種名「VG Theta Probe」

照射X線：単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$

X線のスポット及びそのサイズ：800×400 μm の楕円形。

[0127] また、最表面から3 nm以内の平均炭素濃度は膜厚方向の炭素組成を測定し、炭素量を膜厚方向で積分し、積分した範囲の膜厚で割った値である。

[0128] なお、下記実施例においては、ALD成膜を行った後、室温20～30℃(湿度なりゆき)の大気中に1週間以上保持し、そのあと、上記記載の条件で、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)で膜厚方向の炭素濃度を測定した。また、製造後のフィルムにおいては、ALD層が最表層である場合には、その表面が最表面であり、ALD層上に別の隣接層が積層されている場合には該隣接層とALD層との界面が最表面である。上記のように、第2の層内には炭素原子がある程度存在する。第2の層内の炭素原子は、好適には原料ガス中に含まれる炭素原子が残存したものである。したがって、原料ガスとして炭素原子を含むものを用いることが好ましい。

[0129] ALD法は、2種以上のガス(第1のガスおよび第2のガス)を基材上に交互に導入することにより、原子層を1層ごとに堆積させる方法である。製

膜サイクルを繰り返すことによって所望の膜厚とする。

[0130] ALD法は、はじめに原料ガスである第1のガスを第1の層上に導入してガス分子層を形成させ、次いで不活性ガス（パージガス）を導入することにより、第1のガスをパージ（除去）する。なお、形成された第1のガスのガス分子層は、化学吸着により不活性ガスを導入してもパージされない。次に、反応ガスである第2のガス（例えば、酸化性ガス）を導入して形成されたガス分子層を酸化して無機膜が形成される。最後に、不活性ガスを導入することにより、第2のガスをパージし、ALD法の1サイクルが完了する。上記サイクルを繰り返すことにより、原子層が1層ずつ堆積されて、所定の膜厚を有する第2の層を形成することができる。なお、ALD法は、下層の表面の凹凸によらず、陰影部分も含めて無機膜を形成することができる。

[0131] 第2の層内の炭素原子の濃度を制御する方法としては、（1）第1のガスが完全にパージされないように第1のガスの導入時間を制御する、および／または、不活性ガスの導入時間を制御する方法（以下、（1）の方法とする）が挙げられる。

[0132] 原料ガスを第1の層上に吸着させると、原料ガスが何層も吸着する。ここで、通常のALD法では、不活性ガスによって吸着していない原料ガスがパージされることによって、下層に吸着した第1のガスのガス分子層のみがほぼ単層として残る。そして、このガス分子層が第2のガスによりほぼ完全に酸化されるため、ガス分子層には炭素原子がほとんど残存しない。

[0133] 一方、第1のガスを基材上に導入してガス分子層を形成させた後、原料ガスが完全にパージされないように原料ガスの導入時間、および／または、不活性ガスの導入時間を制御することによって、ガス分子層が何層にも積層されたままとなる（下層に吸着していないガス分子層が複数層存在する）。この状態で第2のガスを導入すると、ガス分子層の表面のみが酸化されるため、表面層以外の下層のガス分子は酸化されずに、炭素原子を含む原料ガスのままで残存する。したがって、ALD法1サイクルで膜厚方向に炭素濃度傾斜を有する層が形成される。同様にサイクルを繰り返すことで、膜厚方向に

炭素濃度分布ができる層が形成されることとなる。

[0134] したがって、本発明の好適な一実施形態は、基材、バリア性能を有する第1の層、および原子層堆積法により形成される第2の層をこの順に含むガスバリア性フィルムの製造方法であって、前記原子層堆積法は、炭素を含む原料ガスである第1のガスを第1の層上に導入する工程（1）と、不活性ガスを導入することにより、第1のガスをパージする工程（2）と、酸化ガスである第2のガスを導入する工程（3）と、不活性ガスを導入することにより、第2のガスをパージする工程（4）と、をこの順に含み、炭素濃度0.3 at %以上3.0 at %以下の領域を第2の層の膜厚に対して30%以上含み、かつ、前記第2の層内の炭素濃度が3.0 at %以下となるように、前記工程（1）において第1のガスの導入時間を制御する、または、前記工程（2）において不活性ガスの導入時間を制御する、上記ガスバリア性フィルムの製造方法である。

[0135] 上記（1）の方法における第1のガスの導入時間は、ガスのパージ時間、成膜速度等とのバランスで適宜設定されるが、第1のガスの導入時間は、少なくとも1サイクルにおいて0.05～0.3秒未満であることが好ましく、0.01～0.15秒であることがより好ましい。なお、上記好適な第1のガスの導入時間は、全サイクルにおいて満たされていてもよく、サイクル中の一部が上記好適な第1のガス導入時間を満たしていてもよい。好適には、少なくとも基材側の第2の層の領域で上記好適な範囲となっていることが好ましく、具体的には、全膜厚の第2の層側（ALD積層の前半のサイクル）の25%を超える領域を形成するサイクルが少なくとも上記範囲内であることが好ましく、50%以上の領域で上記好適な範囲内であることが好ましく、全サイクルで上記好適な範囲内であることが好ましい。

[0136] 上記（1）の方法における第1のガスのパージ時間（不活性ガスの導入時間）は、少なくとも1サイクルにおいて0.1～20秒未満であることが好ましく、0.1～4.0秒であることがより好ましい。なお、上記好適な不活性ガスの導入時間は、全サイクルにおいて満たされていてもよく、サイクル

中の一部が上記好適な不活性ガス導入時間を満たしていてもよい。上述したように、第2の層の表面側は炭素が残存しない形態が好適であるため、上記好適な範囲は、基材側の領域を形成する際のサイクルで適用される。この際の基材側の領域としては、具体的には、基材側から膜厚で30%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは50%以上の領域であり、また好適には、80%以下の領域である。逆に、最表面から3nm以内の領域を形成する際には、平均炭素濃度が0.3at%未満となるように、炭素濃度0.3at%以上3.0at%以下の領域よりもパージ時間を長くすることが好ましい。

[0137] また、第2の層内の炭素濃度を適切に調整しやすいことから、工程(2)における第1のガスのパージ時間(秒)／第1のガスの導入時間(秒)＝10～100である工程を含むことが好ましく、第1のガスのパージ時間(秒)／第1のガスの導入時間(秒)＝10～50である工程を含むことがより好ましい。なお、上記好適な比は、全サイクルにおいて満たされていてもよく、サイクル中の一部が上記好適な比を満たしていてもよいが上述したように、第2の層の表面側は炭素が残存しない形態が好適であるため、上記好適な範囲は、基材側の領域を形成する際のサイクルで適用されることが好ましい。例えば、成膜の前半のサイクル(基材側)では、上記好適な範囲の比で行い、後半のサイクル(表層側)において、通常の比(例えば、100を超え、500以下)で行う形態などが挙げられる。

[0138] 第2の層の炭素原子の濃度を制御する他の方法としては、上記(1)の方法に加えて、(2)原子層堆積法における1サイクルの第1のガスの形成膜厚を制御する方法、(3)原子層堆積法において用いられる反応ガスとして水またはオゾンを用いる方法、(4)酸化ガスを導入して第2の層を形成する際の基材温度を制御する方法、等が挙げられる。これらの制御方法は全てのサイクルで行ってもよいし、一部のサイクルでのみ行ってもよい。すなわち、本発明において好適な一実施形態は、上記(1)の方法に加えて、(2)前記原子層堆積法における1サイクルの第1のガスの形成膜厚が0.2～

0.5 nm/サイクルである、(3) 前記原子層堆積法において用いられる反応ガスが水またはオゾンである、および(4) 前記工程(2)における基材の温度が120℃以下である、の(2)～(4)の少なくとも一を満たす、ガスバリア性フィルムの製造方法である。

[0139] 上記(2)の方法の場合、1サイクルの第1のガスの形成膜厚を比較的厚く制御することが好ましい。1サイクルでの形成膜厚が大きければ大きいほど、単分子層が何層にも積層された原料ガスの分子層が形成され、次工程の酸化ガス導入による酸化工程において原料ガスの分子層のうち、表層に近い単分子層が酸化され、第1の層に近い側の分子層は酸化されずに残ることとなる。このため、第1の層に近い側の分子層の炭素濃度が高くなるため、第2の層内の炭素濃度分布は大きくなる(炭素濃度が高い領域が存在しやすくなる)。このため、耐湿熱耐性が向上する。かような観点から、原子層堆積法における少なくとも1サイクルの第1のガスの形成膜厚は、0.2 nm/サイクル以上であることが好ましい。一方で、少なくとも1サイクルでの形成膜厚は0.5 nm/サイクル以下であることが好ましい。形成膜厚を0.5 nm/サイクル以下とすることで、過度に炭素濃度が高い領域が存在することがなく、初期のガスバリア性能が維持されるため好ましい。なお、上記好適なサイクル速度は、全サイクルにおいて満たされていてもよく、サイクル中の一部が上記好適なサイクル速度を満たしていてもよい。例えば、成膜の前半のサイクル(基材側)では、上記好適な範囲のサイクル速度で行い、後半のサイクル(表層側)において、通常のサイクル速度(例えば、0.05～0.2 nm/サイクル未満)でガスを導入する形態などが挙げられる。ここで、基材側の領域としては、具体的には、基材側から膜厚で30%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは50%以上の領域であり、また好適には、80%以下の領域である。

[0140] 上記(3)の方法の場合、酸化剤の酸化力が強力であると、原料ガスの酸化進行度を制御することが難しくなる。このため、酸化剤の中でも、反応の進行がマイルドで原料ガスの分子層の酸化を制御しやすいことから、酸化剤

として水またはオゾンを用いることが好ましい。

[0141] 上記（４）の方法の場合、第２の層を形成時の基材温度が高いと原料ガスの分子層と酸化ガスとの反応が進行しやすく、原料ガスの酸化が進行しやすいため、第２の層中の炭素濃度が減少する。具体的には、第２のガス反応時の基材温度は１２０℃以下であることが好ましく、１００℃以下であることが好ましい。なお、基材温度の下限は特に制限されないが、製膜温度は、ガス分子の基材への吸着のため基材表面の活性化が必要であり、製膜温度は、ある程度高温であることが好ましい。このため、プラスチック基材を用いる場合、反応時の基材温度は５０℃以上であることが好ましい。

[0142] 上記（２）～（４）は複数組み合わせてもよいし、全てを組み合わせてもよい。

[0143] ALD法において用いられる原料ガス、反応ガスおよび不活性ガスは従来公知のものを用いることができる。

[0144] 例えば、第２の層の無機酸化物が酸化アルミニウムの場合、前記第１のガスはアルミニウム化合物を気化して得られるガスであり、前記第２のガスは酸化性ガスでありうる。また、不活性ガスは、上記第１のガスおよび／または第２のガスと反応しないガスである。

[0145] 反応ガスとしては特に制限されず、形成する無機酸化物膜によって原料ガスを適宜選択すればよく、例えば、M. R i t a l a : A p p l . S u r f . S c i . 1 1 2 , 2 2 3 (1 9 9 7) に記載のものを使用することができる。

[0146] 上述のように本発明において用いる反応ガスは炭素原子を含む化合物を気化して得られるガスを含むことが好ましい。

[0147] 炭素原子を含む化合物としては、トリメチルアルミニウム（TMA）、トリエチルアルミニウム（TEA）などのアルミニウム化合物；アミノシラン系のテトラキスジメチルアミノシラン（ $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、4DMAS）、トリスジメチルアミノシラン（ $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、3DMASi）、ビスジエチルアミノシラン（ $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$ 、2DEAS）

、ビスターシャリーブチルアミノシラン ($\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ 、BTBAS) などのケイ素化合物；チタン(IV) イソプロポキシド ($\text{Ti}[(\text{OCH})(\text{CH}_3)_2]_4$)、テトラキスジメチルアミノチタン ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ 、TDMAT)、テトラキスジエチルアミノチタン ($\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_4$ 、TDEATi)、テトラメチルチタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 、TMEAT) などのチタン化合物；テトラキスジメチルアミノジルコニウム(IV) ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Zr}$) などのジルコニウム化合物などが挙げられる。

[0148] その他、上記炭素原子を含む化合物に加えて、その他の化合物を気化して得られるガスを含んでもよい。その他の化合物としては、トリクロロアルミニウム；モノクロロシラン (SiH_3Cl 、MCS)、ヘキサクロロジシラン (Si_2Cl_6 、HCD)、テトラクロロシラン (SiCl_4 、STC)、トリクロロシラン (SiHCl_3 、TCS) 等の他のクロロシラン系や、トリシラン (Si_3H_8 、TS)、ジシラン (Si_2H_6 、DS)、モノシラン (SiH_4 、MS) 等の無機原料；四塩化チタン (TiCl_4) などが挙げられる。

[0149] 第1のガスとしては、第1の層の微小欠陥の補修が効果的であり、初期のガスバリア性能が向上することから、分子量が240以下の化合物を気化して得られることが好ましい。分子量が240以下である化合物としては、トリメチルアルミニウム (TMA、分子量72.1)、トリエチルアルミニウム (TEA、分子量114.17)、テトラメトキシチタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 、分子量172)、テトラキスジメチルアミノチタン ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ 、TDMAT、分子量224.21) などが挙げられる。

[0150] 酸化性ガスとしては、ガス分子層を酸化できるものであれば特に制限はなく、例えば、オゾン (O_3)、水 (H_2O)、過酸化水素 (H_2O_2)、メタノール (CH_3OH)、およびエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 等が用いられうる。また、酸素ラジカルを用いることも可能である。ラジカルを用いる場合は、高

周波電源（例えば、周波数 13.56 MHz の電源）を用いてガスを励起させることで、高密度な酸素ラジカルを生じさせることが可能であり、酸化および窒化反応をより促進させることができる。装置の大型化や実用性等を考慮すると、13.56 MHz の電源を用いた ICP（Inductively Coupled Plasma）モードでの放電が望ましい。中でも、反応の進行がマイルドで原料ガスの分子層の酸化を制御しやすいことから、酸化剤として水またはオゾンを用いることが好ましい（上記方法（3）の形態）。

[0151] また、窒化物、及び窒酸化物にしたい場合は、窒素ラジカルを用いることができる。窒素ラジカルは、前述酸素ラジカル生成と同様にして生成することができる。

[0152] 不活性ガス（パージガス）としては、希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン）、窒素ガス等が用いられうる。

[0153] 第2のガスの導入時間は、10秒以下であることが好ましく、5秒以下であることがより好ましい。第2のガスの導入時間が5秒以下であることで、第2の層の反応が完全に進行せず、第2の層内の炭素濃度の制御が容易であることから好ましい。また、第2のガスの導入時間は、0.1秒以上であることが好ましく、0.5秒以上であることがより好ましい。第2のガスの導入時間が0.5秒以上であることで、無機酸化物等を形成させガスバリア性能を高めることができることから好ましい。

[0154] 第2のガスをパージするための不活性ガスの導入時間は、0.05～10秒であることが好ましい。不活性ガスの導入時間が0.05秒以上であると、第2のガスを十分にパージできることから好ましい。一方、不活性ガスの導入時間が10秒以下であると、1サイクルに要する時間が低減でき、形成された原子層への影響が少ないことから好ましい。

[0155] 第2の層は、ロールツーロール方式の成膜装置を用いて形成してもよい。第1の層をロールツーロール方式で生産する場合、継続してロールツーロール方式でフィルムを製造できるため、第2の層をロールツーロール方式の成

膜装置を用いて形成させると生産性が向上し、好ましい。ロールツーロール方式により第2の層を形成させる際に用いる装置としては、米国特許出願公開第2007/0224348号公報や米国特許出願公開第2008/0026162号公報に記載の装置を用いることができる。

[0156] 更に、ロールツーロール方式による第2の層の形成としては、特表2010-541242号等に記載のように、下記図3や図4のような装置を用いることもできる。図3のALD成膜用のロールツーロール装置では、送り出しローラー80から（第1の層および必要により他の層が積層された）基材82が巻き出され、巻き取りローラー81にて巻き取られる。送り出しローラー80から巻き取りローラー81に搬送される間に、コーティングヘッドより供給されるガスにより第2の層が形成される。図4のALD成膜用のロールツーロール装置では、送り出しローラー83から（第1の層および必要により他の層が積層された）基材84が巻き出され、基材は、ガイドロール85を経て、MR（メインロール）86上に供給される。MR上にはコーティングヘッド87が配置され、基材84はコーティングヘッドから供給されるガスに暴露される。基材84は、コーティングヘッドに供給される前に、温度調節手段90により、温度が適宜調整される。次いで、第2の層が形成された基材84はガイドロール88を経て、巻き取りローラー89で巻き取られる。なお、ガイドロールは成膜面（バリア面）と接触し水蒸気透過率の劣化がないように、特開2009-256709号のような段付きロールを用いてもよい。更に、巻き取り時の成膜面への傷を抑制するために、巻き取りローラーにより巻き取る前に粘着性保護フィルムを成膜面に張り付ける、又は保護層を設けると、巻き取り時のダメージを抑制できより好ましい（図3および4に示す「保護フィルム（の）巻き」）。特に粘着性保護フィルムを備えることにより、ガスバリア性フィルム表面を損傷から保護するのに役立ち、かつ、ガスバリア性フィルムを適用する対象物に設置し易い。粘着性保護フィルムとしては、ガスバリア性フィルムに適用できれば、特に制限はなく、従来公知のものを使用でき、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン樹脂

、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ケトン樹脂、ビニル樹脂、炭化水素樹脂等で形成されたものを使用できる。

[0157] 図5は、図3および図4に記載の装置で用いられるALD成膜用のコーティングヘッドの一例を示す模式図である。図5について説明すると、コーティングヘッド70は、原料ガスを供給する原料ガス供給装置71、不活性ガスを供給する不活性ガス供給装置72、第2のガスを供給する第2のガス供給装置、ガス導入管74および排気管75を有する。（第1の層および必要により他の層が積層された）基材76はA～B方向に搬送される。初めにガス導入管74を通じて第1のガス（原料ガス）供給装置71から原料ガスが基材に供給される。供給されたガスは次いで排気管75を通じて排気される。次いで、基材76に不活性ガス供給装置72から不活性ガスを導入し、原料ガスをパージ（除去）する。次に、ガス導入管74を通じて第2のガス（例えば、酸化性ガス）供給装置73から第2のガスを導入し無機膜が形成される。最後に、不活性ガス供給装置72から不活性ガスを導入することにより、第2のガスをパージし、ALD法の1サイクルが完了する。不活性ガスおよび第2のガスは、次工程のガス供給前に排気管を通じて排気される。なお、原料ガスおよび第2のガスは、不活性ガス（キャリアガス）と混合されて供給されてもよい（図3および図4参照）。コーティングヘッド内には、所望の膜厚を達成するために必要なサイクル数分のガス導入管および排気管を設ければよく、また、複数のコーティングヘッドを用いて、所望のサイクル数としてもよい。

[0158] これらのロールツーロール方式で製造できるALD装置を用いることで、高い生産性で、ALD膜を形成することができる。

[0159] [基材]

本発明のガスバリア性フィルムは、通常、基材として、プラスチックフィルムを用いる。用いられるプラスチックフィルムは、バリア性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。前記プラスチックフィルムとしては、具体的には、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。

[0160] ガスバリア性フィルムは有機EL素子等のデバイスとして利用されうることから、プラスチックフィルムは透明であることが好ましい。すなわち、光線透過率が通常80%以上、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。光線透過率は、JIS K7105:1981に記載された方法、すなわち積分球式光線透過率測定装置を用いて全光線透過率および散乱光量を測定し、全光線透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。

[0161] ガスバリア性フィルムに用いられるプラスチックフィルムの厚みは、用途によって適宜選択されるため特に制限がないが、典型的には1～800 μ mであり、好ましくは10～200 μ mである。これらのプラスチックフィルムは、透明導電層、平滑層等の機能層を有していても良い。機能層については、上述したもののほか、特開2006-289627号公報の段落番号0036～0038に記載されているものを好ましく採用できる。

[0162] 基材は、表面の平滑性が高いものが好ましい。表面の平滑性としては、平均表面粗さ(Ra)が2nm以下であるものが好ましい。下限は特にないが、実用上、0.01nm以上である。必要に応じて、基材の両面、少なくとも、バリア層を設ける側を研磨し、平滑性を向上させておいてもよい。

[0163] また、上記に挙げた樹脂等を用いた基材は、未延伸フィルムでもよく、延

伸フィルムでもよい。

[0164] 基材の両面、少なくとも本発明に係るバリア層（硬化型樹脂層）を設ける側には、接着性向上のための公知の種々の処理、コロナ放電処理、火炎処理、酸化処理、プラズマ処理、もしくは平滑層の積層等を、必要に応じて組み合わせることができる。

[0165] [中間層]

上述の基材、第1の層、および第2の層間または表面には、本発明の効果を損なわない範囲で別途中間層を設けてもよい。

[0166] 第2の層上に、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる層または硬化性樹脂層を有することが好ましい。かような層を有することで、バリア層を基材の熱膨張、屈曲などの応力から保護するという効果がある。

[0167] （ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる層（以下、単にケイ素化合物改質層とも称する））

（ケイ素化合物）

ケイ素化合物としては、ケイ素化合物を含有する塗布液の調製が可能であれば特に限定はされない。

[0168] 具体的には、例えば、パーヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、シルセスキオキサン、テトラメチルシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、1，1－ジメチル－1－シラシクロブタン、トリメチルビニルシラン、メトキシジメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジビニルシラン、ジメチルエトキシエチニルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジメトキシメチル－3，3，3－トリフルオロプロピルシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、アリールトリメトキシシラン、エトキシジメチルビニル

シラン、アリアルアミノトリメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリビニルシラン、ジアセトキシメチルビニルシラン、メチルトリアセトキシシラン、アリアルオキシジメチルビニルシラン、ジエチルビニルシラン、ブチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、テトラビニルシラン、トリアセトキシビニルシラン、テトラアセトキシシラン、3-トリフルオロアセトキシプロピルトリメトキシシラン、ジアリアルジメトキシシラン、ブチルジメトキシビニルシラン、トリメチル-3-ビニルチオプロピルシラン、フェニルトリメチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルイソペンチロキシビニルシラン、2-アリアルオキシエチルチオメトキシトリメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アリアルアミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ジメチルエチキシフェニルシラン、ベンゾイロキシトリメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロピルシラン、ジブトキシジメチルシラン、3-ブチルアミノプロピルトリメチルシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、ビス(ブチルアミノ)ジメチルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジアセトキシメチルフェニルシラン、ジメチル-p-トリルビニルシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ジエチルメチルフェニルシラン、ベンジルジメチルエトキシシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、デシルメチルジメトキシシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、オクチロキシトリメチルシラン、フェニルトリビニルシラン、テトラアリアルオキシシラン、ドデシルトリメチルシラン、ジアリアルメチルフェニルシラン、

ジフェニルメチルビニルシラン、ジフェニルエトキシメチルシラン、ジアセトキシジフェニルシラン、ジベンジルジメチルシラン、ジアリールジフェニルシラン、オクタデシルトリメチルシラン、メチルオクタデシルジメチルシラン、ドコシルメチルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 4-ビス(ジメチルビニルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アセトキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリビニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等を挙げることができる。

[0169] 中でも、成膜性、クラック等の欠陥が少ないこと、残留有機物の少なさの点で、パーヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン等のポリシラザン；シルセスキオキサン等のポリシロキサン等が好ましく、ガスバリア性能が高く、屈曲時および高温高湿条件下であってもバリア性能が維持されることから、ポリシラザンがより好ましい。

[0170] ポリシラザンとは、ケイ素-窒素結合を有するポリマーであり、 Si-N 、 Si-H 、 N-H 等の結合を有する SiO_2 、 Si_3N_4 、および両方の中間固溶体 SiO_xN_y 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

[0171] ポリシラザンとしては、具体的には国際公開2012-077553号(米国特許出願2013/236710号明細書)の段落「0103」～「0117」、特開2013-226758号公報の段落「0038」～「0056」に記載のポリシラザンが挙げられる。

[0172] ケイ素化合物改質層中におけるポリシラザンの含有率としては、ケイ素化合物改質層の全重量を100重量%としたとき、100重量%でありうる。また、ケイ素化合物改質層がポリシラザン以外のものを含む場合には、層中におけるポリシラザンの含有率は、10重量%以上99重量%以下であるこ

とが好ましく、40重量%以上95重量%以下であることがより好ましく、特に好ましくは70重量%以上95重量%以下である。

[0173] ケイ素化合物改質層の形成方法は、特に制限されず、公知の方法が適用できるが、有機溶剤中にケイ素化合物および必要に応じて触媒を含むケイ素化合物改質層形成用塗布液を公知の湿式塗布方法により塗布し、この溶剤を蒸発させて除去し、次いで、改質処理を行う方法が好ましい。

[0174] (ケイ素化合物改質層形成用塗布液)

ケイ素化合物改質層形成用塗布液を調製するための溶剤としては、ケイ素化合物を溶解できるものであれば特に制限されないが、ケイ素化合物と容易に反応してしまう水および反応性基（例えば、ヒドロキシル基、あるいはアミン基等）を含まず、ケイ素化合物に対して不活性の有機溶剤が好ましく、非プロトン性の有機溶剤がより好ましい。具体的には、溶剤としては、非プロトン性溶剤；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、ソルベッソ、ターベン等の、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒；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等の脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類；例えば、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、モノーおよびポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（ジグリム類）などを挙げることができる。上記溶剤は、ケイ素化合物の溶解度や溶剤の蒸発速度等の目的にあわせて選択され、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0175] ケイ素化合物改質層形成用塗布液におけるケイ素化合物の濃度は、特に制限されず、層の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは1～80重量%、より好ましくは5～50重量%である。

[0176] ケイ素化合物改質層形成用塗布液は、改質を促進するために、触媒を含有することが好ましい。

[0177] また、特開2005-231039号に記載のようにケイ素化合物改質層の形成にゾルゲル法を用いることができる。

[0178] (ケイ素化合物改質層形成用塗布液を塗布する方法)

ケイ素化合物改質層形成用塗布液を塗布する方法としては、従来公知の適切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、スピンコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0179] 塗布厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗布厚さは、乾燥後の厚さが10nm～10μm程度であることが好ましく、15nm～1μmであることがより好ましく、20～500nmであることがさらに好ましい。膜厚が10nm以上であれば十分なバリア性を得ることができ、10μm以下であれば、層形成時に安定した塗布性を得ることができ、かつ高い光線透過性を実現できる。

[0180] 塗布液を塗布した後は、塗膜を乾燥させることが好ましい。

[0181] ケイ素化合物改質層形成用塗布液を塗布して得られた塗膜（以下、単にケイ素化合物塗膜とする）は、改質処理前または改質処理中に水分を除去する工程を含んでいてもよい。

[0182] (ケイ素化合物改質層の改質処理)

本発明における改質処理とは、ケイ素化合物の酸化ケイ素または酸化窒化ケイ素への転化反応を指し、具体的には本発明のガスバリア性フィルムが全体としてガスバリア性（水蒸気透過率が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下）を発現するに貢献できるレベルの無機薄膜を形成する処理をいう。したがって、ケイ素化合物改質層もガスバリア性を有するガスバリア層である。

[0183] ケイ素化合物の酸化ケイ素または酸化窒化ケイ素への転化反応は、ケイ素化合物改質層の転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。改質処理としては、具体的には、プラズマ処理、紫外線照射処理、熱処理が挙げられる、特に真空紫外線照射処理が好ましい。各処理の方法、具体的条件は、国

際公開2012-077553号（米国特許出願2013/236710号明細書）の段落「0132」～「0162」、特開2013-232320号段落「0075」～「0095」などに記載の方法、条件を適宜用いることができる。

[0184] ケイ素化合物改質層の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、ケイ素化合物改質層の厚さは、10nm～10μm程度であることが好ましく、15nm～1μmであることがより好ましく、20～500nmであることがさらに好ましい。膜厚が10nm以上であれば十分なバリア性を得ることができ、10μm以下であれば、層形成時に安定した塗布性を得ることができ、かつ高い光線透過性を実現できる。

[0185] （硬化性樹脂層）

ガスバリア性フィルムは、基材上に、硬化性樹脂を硬化させて形成される硬化性樹脂層を有していてもよい。硬化性樹脂としては特に制限されず、活性エネルギー線硬化性材料等に対して紫外線等の活性エネルギー線を照射し硬化させて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂や、熱硬化性材料を加熱することにより硬化して得られる熱硬化性樹脂等が挙げられる。該硬化性樹脂は、単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0186] かような硬化性樹脂層は、（1）基材表面を平滑にする、（2）積層される上層の応力を緩和する、（3）基材と上層との接着性を高める、の少なくとも一つの機能を有する。このため、該硬化性樹脂層は、後述の、平滑層、アンカーコート層（易接着層）と兼用されてもよい。

[0187] 活性エネルギー線硬化性材料としては、例えば、アクリレート化合物を含有する組成物、アクリレート化合物とチオール基を含有するメルカプト化合物とを含有する組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート等の多官能アクリレートモノマーを含有する組成物等が挙げられる。具体的には、JSR株式会社製のUV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材 OPSTAR（登録商

標) シリーズ (シリカ微粒子に重合性不飽和基を有する有機化合物を結合させてなる化合物) を用いることができる。また、上記のような組成物の任意の混合物を使用することも可能であり、光重合性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する反応性のモノマーを含有している活性エネルギー線硬化性材料であれば特に制限はない。

[0188] 硬化性樹脂層の厚さとしては、特に制限されないが、0.1 ~ 10 μm の範囲が好ましい。

[0189] (プライマー層 (平滑層))

ガスバリア性フィルムは、基材のバリア層を有する面にプライマー層 (平滑層) を有していてもよい。プライマー層は突起等が存在する基材の粗面を平坦化するために設けられる。このようなプライマー層は、基本的には、活性エネルギー線硬化性材料または熱硬化性材料等を硬化させて形成される。プライマー層は、上記のような機能を有していれば、基本的に上記の硬化性樹脂層と同じ構成をとっても構わない。

[0190] 前記活性エネルギー線硬化性材料および前記熱硬化性材料の例、およびプライマー層の形成方法は、上記の硬化性樹脂層の欄で説明したものと同様であるので、ここでは説明を省略する。

[0191] プライマー層の厚さとしては、特に制限されないが、0.1 ~ 10 μm の範囲が好ましい。

[0192] なお、該平滑層は、下記アンカーコート層として用いてもよい。

[0193] (アンカーコート層)

基材表面には、バリア層との接着性 (密着性) の向上を目的として、アンカーコート層を易接着層として形成してもよい。このアンカーコート層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1 または 2 種以上併せて使用することができる。上記アンカーコート剤は、市販品を使用してもよい。具体的には、シロキサン

系UV硬化型ポリマー溶液（信越化学工業株式会社製、「X-12-2400」の3%イソプロピルアルコール溶液）を用いることができる。

[0194] これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。なお、市販の易接着層付き基材を用いてもよい。

[0195] または、アンカーコート層は、物理蒸着法または化学蒸着法といった気相法により形成することもできる。例えば、特開2008-142941号公報に記載のように、接着性等を改善する目的で酸化ケイ素を主体とした無機膜を形成することもできる。

[0196] また、アンカーコート層の厚さは、特に制限されないが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

[0197] （ブリードアウト防止層）

ガスバリア性フィルムにおいては、ブリードアウト防止層を設けることができる。ブリードアウト防止層は、硬化性樹脂層／平滑層を有するフィルムを加熱した際に、フィルム基材中から未反応のオリゴマー等が表面へ移行して、接触する面を汚染する現象を抑制する目的で、硬化性樹脂層／平滑層を有する基材の反対面に設けられる。ブリードアウト防止層は、この機能を有していれば、基本的に硬化性樹脂層／平滑層と同じ構成をとっても構わない。ブリードアウト防止層の構成材料、形成方法等は、特開2013-52561号公報の段落「0249」～「0262」に開示される材料、方法等が適宜採用される。

[0198] ブリードアウト防止層の厚さとしては、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 7 \mu\text{m}$ であることが望ましい。 $1 \mu\text{m}$ 以上により、フィルムとしての耐熱性を十分なものにし易くなり、 $10 \mu\text{m}$ 以下により、平滑

フィルムの光学特性のバランスを調整し易くなると共に、硬化性樹脂層／平滑層を透明高分子フィルム的一方の面に設けた場合におけるガスバリア性フィルムのカールを抑え易くすることができるようになる。

[0199] ガスバリア性フィルムには、必要に応じてさらに別の有機層や保護層、吸湿層、帯電防止層等の機能化層を設けることができる。

[0200] [ガスバリア性フィルムの製造方法]

本発明のガスバリア性フィルムの製造方法の好適な一実施形態は、基材を搬送速度 1 m／分以上で対向ロール電極を持つプラズマ C V D 装置に搬送してケイ素、酸素および炭素を含有する第 1 の層を形成する段階と、原子層堆積法により無機酸化物を含む第 2 の層を形成する段階と、を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法である。また、原子層堆積法において、酸化剤として少なくとも水またはオゾンを用いることがより好ましい。水またはオゾンは第 1 の層に物理的影響を与えることが少ないため、下層に対して微小欠陥等が発生させることが少ない。なお、第 1 の層への影響を考慮すれば、第 1 の層の表面～5 n m 程度まで酸化剤として水またはオゾンを用いて A L D 法により無機酸化物を形成させれば、それ以上の膜形成では、例えば I C P などを用いて酸素ラジカルにより無機酸化物を形成させてもよい。したがって、本発明の製造方法による好適な形態は、少なくとも、第 1 の層の表面から積層方向 5 n m まで、酸化剤として水またはオゾンを用いる原子層堆積法により第 2 の層を形成する方法である。各工程の詳細は各層で上述したとおりである。

[0201] [電子デバイス]

上記したような本発明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、本発明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（E L）素子、液晶表示素子等の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。

[0202] (電子素子本体)

電子素子本体は電子デバイスの本体であり、本発明に係るガスバリア性フィルム側に配置される。電子素子本体としては、ガスバリア性フィルムによる封止が適用されうる公知の電子デバイスの本体が使用できる。例えば、有機ＥＬ素子、太陽電池（ＰＶ）、液晶表示素子（ＬＣＤ）、電子ペーパー、薄膜トランジスタ、タッチパネル等が挙げられる。本発明の効果がより効率的に得られるという観点から、該電子素子本体は、有機ＥＬ素子または太陽電池であることが好ましい。これらの電子素子本体の構成についても、特に制限はなく、従来公知の構成を有しうる。

[0203] 以下、具体的な電子素子本体の一例として有機ＥＬ素子およびこれを用いた有機ＥＬパネルについて説明する。

[0204] 本発明に係るガスバリア性フィルム１０を封止フィルムとして用いた電子機器である有機ＥＬパネル９の一例を図６に示す。有機ＥＬパネル９は、図６に示すように、ガスバリア性フィルム１０と、ガスバリア性フィルム１０上に形成されたＩＴＯなどの透明電極４と、透明電極４を介してガスバリア性フィルム１０上に形成された有機ＥＬ素子５と、その有機ＥＬ素子５を覆うように接着剤層６を介して配設された対向フィルム７等を備えている。なお、透明電極４は、有機ＥＬ素子５の一部を成すともいえる。このガスバリア性フィルム１０におけるガスバリア層が形成された面に、透明電極４と有機ＥＬ素子５が形成されるようになっている。また、対向フィルム７は、アルミ箔などの金属フィルムのほか、本発明に係るガスバリア性フィルムを用いてもよい。対向フィルム７にガスバリア性フィルムを用いる場合、ガスバリア層が形成された面を有機ＥＬ素子５に向けて、接着剤層６によって貼付するようにすればよい。

実施例

[0205] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0206] (実施例１：ガスバリア性フィルム１の作製)

<試料の調製>

(基材)

熱可塑性樹脂である、両面に易接着加工された $125\mu\text{m}$ 厚みのポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、極低熱収PET Q83）を基材として用いた。

[0207] (ブリードアウト防止層の形成)

上記基材の片面に、JSR株式会社製 UV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材OPSTAR Z7535を塗布、乾燥後の膜厚が $4\mu\text{m}$ になるようにダイコーターで塗布した後、乾燥条件； 80°C 、3分で乾燥後、空気下、高圧水銀ランプ使用、硬化条件； $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ で硬化を行い、ブリードアウト防止層を形成した。

[0208] (硬化性樹脂層（平滑層）の形成)

続けて上記基材の反対面に、JSR株式会社製 UV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材OPSTAR Z7501を塗布、乾燥後の膜厚が $4\mu\text{m}$ になるようにダイコーターで塗布した後、乾燥条件； 80°C 、3分で乾燥後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用、硬化条件； $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ で硬化を行い、硬化性樹脂層を形成した。

[0209] (ガスバリア性フィルム1の作製)

(第1の層の形成)

図1に示す真空プラズマCVD装置を用いて、下記成膜条件にて硬化性樹脂層上に第1の層を形成した。

[0210] (CVD法による成膜条件)

真空プラズマCVD装置を用いて硬化性樹脂層上に厚さ 50nm の SiO_2 膜を成膜した。なお、カソード電極に電圧を印加する電源としては 27.12MHz の高周波電源を用い、電極間距離を 20mm とした。原料ガスとしては流量 7.5sccm のヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を用い、流量 30sccm の酸素ガスとともに真空槽内へ導入した。また、成膜開始時の基材温度を 100°C 、成膜時の装置内圧を 30Pa に設定した。

[0211] 続いて、同じ真空プラズマCVD装置を用いて、SiOC膜上に厚さ50nmのSiO₂膜を成膜した。電源としては27.12MHzの高周波電源を用い、電極間距離を20mmとした。原料ガスとしては流量7.5sccmのシランガスを用い、流量30sccmの酸素ガスとともに真空槽内へ導入した。また、成膜開始時の基材温度を100℃、成膜時の装置内圧を30Paに設定した。

[0212] 続いて、同じ真空プラズマCVD装置を用いて、SiO₂膜上に厚さ50nmのSiOC膜を成膜し、これらの膜（厚さ50nmのSiOC膜及び厚さ50nmのSiO₂膜及び厚さ50nmのSiOC膜）によってガスバリア層を形成した。電源としては27.12MHzの高周波電源を用い、電極間距離を20mmとした。原料ガスとしては流量7.5sccmのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を用い、流量30sccmの酸素ガスとともに真空槽内へ導入した。また、成膜開始時の基材温度を100℃、成膜時の装置内圧を30Paに設定した。

[0213] （第2の層の形成）

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6Pa（0.1～0.2Torr）の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が20.1nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.3nm/cycleであった（67サイクル）。ALD膜の成膜速度は、以下に記載の透過型電子顕微鏡による断面観察により、膜厚を測定し、その膜厚を形成するまでに要した第1のガス、パージガス、第2のガス、パージガスを1サイクルとしたサイクル数で割った値を成膜速度とした。

[0214] ＜各層の膜厚の測定方法＞

透過型電子顕微鏡（TEM）による断面観察により、各層の膜厚を10箇所測定し、平均した値を膜厚とした。

[0215] (膜厚方向の断面のTEM画像)

断面TEM観察として、観察試料を以下のFIB加工装置により薄片作成後、TEM観察を行った。(FIB加工)

装置：SII製SMI2050

加工イオン：(Ga 30kV)

試料厚み：100nm～200nm (TEM観察)

装置：日本電子製JEM2000FX (加速電圧：200kV)

尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

[0216] ・第1のガス TMA 0.05sec

・パージガス N₂ 1.5sec

・第2のガス H₂O 1.0sec

・パージガス N₂ 10.0sec

(実施例2：ガスバリア性フィルム2の作製)

ガスバリアフィルム1において、第1の層を以下のように形成した以外はガスバリアフィルム1の作製と同様にしてガスバリア性フィルム2を作製した。

[0217] (第1の層の形成)

図1に示す真空プラズマCVD装置を用いて、下記成膜条件にて硬化性樹脂層上に第1の層を形成した。

[0218] (CVD法による成膜条件)

真空プラズマCVD装置を用いて、硬化性樹脂層上に厚さ50nmのSiO₂膜を成膜した。電源としては27.12MHzの高周波電源を用い、電極間距離を20mmとした。原料ガスとしては流量7.5sccmのシランガスを用い、流量30sccmの酸素ガスとともに真空槽内へ導入した。また、成膜開始時の基材温度を100℃、成膜時の装置内圧を30Paに設定した。

[0219] (実施例3：ガスバリア性フィルム3の作製)

ガスバリア性フィルム1において、第2の層を以下のように形成した以外

は同様にしてガスバリア性フィルム3を作製した。

[0220] (第2の層の形成)

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr)の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が15 nmとなるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、0.3 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0221] ・第1のガス TMA 0.05 sec
・パージガス N₂ 1.5 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr)の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が5 nmとなるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、0.1 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0222] ・第1のガス TMA 0.05 sec
・パージガス N₂ 15.0 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

(実施例4：ガスバリア性フィルム4の作製)

ガスバリア性フィルム2に於いて、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム4を作製した。

[0223] (第2の層の形成)

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が15 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.3 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0224] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N₂ 1.5 sec
 ・第2のガス H₂O 1.0 sec
 ・パージガス N₂ 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が5 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.1 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0225] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N₂ 15.0 sec
 ・第2のガス H₂O 1.0 sec
 ・パージガス N₂ 10.0 sec

(実施例5：ガスバリア性フィルム5の作製)

ガスバリア性フィルム3において、第1の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム5を作製した。

- [0226] (第1の層の形成)

図2に示す真空プラズマCVD装置を用いて、下記成膜条件にて硬化性樹脂層上に第1の層を250 nm形成した。このとき、第1の層の膜厚の80

%以上の領域で、(i) 下記式(A) : 式(A) (炭素の原子比) < (ケイ素の原子比) < (酸素の原子比) で表される序列の大小関係を有し、(ii) 前記第1の層の膜厚方向における前記第1の層表面からの距離(L)と、酸素原子の量に対する炭素原子の量の比率との関係を示す炭素/酸素分布曲線において、前記炭素/酸素分布曲線が5個の極値を有していた。

[0227] [プラズマ成膜条件]

〈製膜条件〉

- ・原料ガス(HMDSO)の供給量: 50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)
- ・酸素ガス(O₂)の供給量: 500 sccm
- ・真空チャンバー内の真空度: 3 Pa
- ・プラズマ発生用電源からの印加電力: 1.2 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: 1 m/min
- ・TR通過回数: 2回

(実施例6: ガスバリア性フィルム6の作製)

ガスバリア性フィルム5において、第2の層に続いて、以下条件で更にケイ素化合物改質層を形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム6を作製した。

[0228] (ケイ素化合物改質層の形成)

(ポリシラザン塗布液の調製)

無触媒のパーヒドロポリシラザンを20質量%含むジブチルエーテル溶液(アクアミカ NN120-20: AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製)と、5質量%のアミン触媒(N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン)及び20質量%のパーヒドロポリシラザンを含むジブチルエーテル溶液(アクアミカ NAX120-20: AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製)と、を4:1の比率(質量比)で混合し、さらにジブチルエーテルで、塗布液の固形分が10重量%になるように、

塗布液を希釈調製した。ポリシラザン塗布液を調製した。得られた塗布液は、アミン触媒が1質量%（固形分）であった。

[0229] （ポリシラザン塗布液の塗布、乾燥）

上記で調製したポリシラザン塗布液を、乾燥後の層厚が100nmとなる条件で酸素濃度21%程度の大気下で第2の層上に塗布し、酸素濃度21%程度の雰囲気中で100℃で2分間乾燥させて、ポリシラザン層を設けた試料を得た。塗布にはスピンコーターを用い、常温で塗布を行った。

[0230] （改質処理）

ポリシラザン層を形成した上記試料を、以下の改質処理装置の稼働ステージ上に固定した後、以下の条件で改質処理を行って、ガスバリアー性フィルム6を作製した。なお、改質処理条件における「Pass数」とは、ポリシラザン層の改質にあたって試料がエキシマ光（紫外線）照射領域を通過する回数である。

[0231] 《改質処理装置》

装置 : 株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL : MECL-M-1-200

波長 : 172nm

ランプ封入ガス : Xe

《改質処理条件》

エキシマ光強度 : 130mW/cm² (172nm)

試料と光源の距離 : 1mm

ステージ加熱温度 : 70℃

照射装置内の酸素濃度 : 0.1体積%

フィルムの搬送速度 : 0.6m/min

Pass数 : 1回

エキシマ照射時間 : 5秒

1Passでポリシラザン塗膜に照射されるエネルギー : 3.0J/cm²

（実施例7：ガスバリアー性フィルム7の作製）

ガスバリア性フィルム5において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム7を作製した。

[0232] (第2の層の形成)

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTDMA T (テトラキスジメチルアミノチタン)、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が15 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.25 nm/cycleであった(60サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0233] ・第1のガス TDMA T 0.05 sec
・パージガス N₂ 1.5 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が5 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.1 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0234] ・第1のガス TMA 0.05 sec
・パージガス N₂ 15.0 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

(実施例8：ガスバリア性フィルム8の作製)

ガスバリアフィルム5において、第2の層を以下のように形成した以外は

同様にしてガスバリアフィルム8を作成した。

[0235] (第2の層の形成)

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3~26.6 Pa (0.1~0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が15.2 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.4 nm/cycleであった(38サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0236] ・第1のガス TMA 0.10 sec
・パージガス N₂ 1.5 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3~26.6 Pa (0.1~0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が5 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.1 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0237] ・第1のガス TMA 0.05 sec
・パージガス N₂ 15.0 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

(実施例9：ガスバリア性フィルム9の作製)

ガスバリアフィルム3において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリアフィルム9を作製した。

[0238] (第2の層の形成)

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはテトラキス(エチルメチルアミド)チタン(IV)(TMEAT)分子量280.28、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が14.8 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.2 nm/cycleであった(74サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0239] ・第1のガス TMEAT 0.05 sec
・パージガス N₂ 1.5 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が5 nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.1 nm/cycleであった(50サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0240] ・第1のガス TMA 0.05 sec
・パージガス N₂ 15.0 sec
・第2のガス H₂O 1.0 sec
・パージガス N₂ 10.0 sec

(実施例10：ガスバリア性フィルム10の作製)

ガスバリア性フィルム5において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム10を作製した。

- [0241] Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し

、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が7.2 nmとなるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、0.3 nm/cycleであった(24サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0242] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N₂ 1.5 sec
 ・第2のガス H₂O 1.0 sec
 ・パージガス N₂ 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が12.8 nmとなるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、0.1 nm/cycleであった(128サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0243] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N₂ 15.0 sec
 ・第2のガス H₂O 1.0 sec
 ・パージガス N₂ 10.0 sec

(比較例1：ガスバリア性フィルム11の作製)

ガスバリアフィルム1において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリアフィルム11を作製した。

- [0244] (第2の層の形成)

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr)

）の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が20nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.1nm/cycleであった（200サイクル）。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0245] ・第1のガス TMA 0.05sec
 ・パージガス N₂ 15.0sec
 ・第2のガス H₂O 1.0sec
 ・パージガス N₂ 10.0sec

（比較例2：ガスバリア性フィルム12の作製）

ガスバリアフィルム1において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリアフィルム12を作製した。

- [0246] （第2の層の形成）

Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6Pa（0.1～0.2Torr）の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が15.2nmとなるまでサイクルを繰り返した。また、成膜速度は、0.4nm/cycleであった（38サイクル）。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0247] ・第1のガス TMA 0.15sec
 ・パージガス N₂ 1.0sec
 ・第2のガス H₂O 1.0sec
 ・パージガス N₂ 10.0sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6Pa（0.1～0.2Torr）の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が5nmとなるまでサイク

ルを繰り返した。また、成膜速度は、 0.1 nm/cycle であった（50サイクル）。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0248] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N_2 15.0 sec
 ・第2のガス H_2O 1.0 sec
 ・パージガス N_2 10.0 sec

（比較例3：ガスバリア性フィルム13の作製）

ガスバリア性フィルム9において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム13を作製した。

- [0249] Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を 100°C に保持し、チャンバ内のベース圧は $13.3 \sim 26.6 \text{ Pa}$ （ $0.1 \sim 0.2 \text{ Torr}$ ）の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスには H_2O 、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が 3.6 nm となるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、 0.3 nm/cycle であった（12サイクル）。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0250] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N_2 1.5 sec
 ・第2のガス H_2O 1.0 sec
 ・パージガス N_2 10.0 sec

続いて、Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、更にALD膜を形成した。ここで、基材の温度を 100°C に保持し、チャンバ内のベース圧は $13.3 \sim 26.6 \text{ Pa}$ （ $0.1 \sim 0.2 \text{ Torr}$ ）の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスには H_2O 、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が 16.4 nm となるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、 0.1 nm/cycle であった（164サイクル）。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0251] ・第1のガス TMA 0.05 sec
 ・パージガス N₂ 15.0 sec
 ・第2のガス H₂O 1.0 sec
 ・パージガス N₂ 10.0 sec

(比較例4：ガスバリア性フィルム14の作製)

ガスバリア性フィルム11において、第2の層を以下のように形成した以外は同様にしてガスバリア性フィルム14を作製した。

- [0252] Cambridge NanoTech社製、Savannah S200を用いて、ALD膜を形成した。ここで、基材の温度を100℃に保持し、チャンバ内のベース圧は13.3～26.6 Pa (0.1～0.2 Torr) の窒素雰囲気とし、第1のガスにはTMA、第2のガスにはH₂O、パージガスには窒素をそれぞれ用い、膜厚が20 nmとなるまでサイクルを繰り返した。成膜速度は、0.4 nm/cycleであった(100サイクル)。尚、1サイクルの各ガスの供給時間は以下の通りであった。

- [0253] ・第1のガス TMA 2.0 sec
 ・パージガス N₂ 2.0 sec
 ・第2のガス H₂O 2.0 sec
 ・パージガス N₂ 2.0 sec

<水蒸気透過率の評価方法>

以下の測定方法に従って、各ガスバリア性フィルムの透過水分量を測定し、下記の基準に従って、水蒸気バリア性を評価した(下記表2、初期のWVTR)。

- [0254] (装置)

蒸着装置：日本電子株式会社製、真空蒸着装置JEE-400

恒温恒湿度オープン：Yamato Humidic Chamber I G47M

水分と反応して腐食する金属：カルシウム(粒状)

水蒸気不透過性の金属：アルミニウム(φ3～5 mm、粒状)

(水蒸気バリア性評価用セルの作製)

試料のバリア層面に、真空蒸着装置（日本電子株式会社製、真空蒸着装置 J E E - 4 0 0）を用い、透明導電膜を付ける前のガスバリア性フィルム試料の蒸着させたい部分（12mm×12mmを9箇所）以外をマスクし、金属カルシウム（粒状）を蒸着させた（蒸着膜厚80nm）。その後、真空状態のままマスクを取り去り、シート片側全面に水蒸気不透過性の金属である金属アルミニウム（φ3～5mm、粒状）をもう一つの金属蒸着源から蒸着させた。アルミニウム封止後、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下で、厚さ0.2mmの石英ガラスに封止用紫外線硬化樹脂（ナガセケムテックス製）を介してアルミニウム封止側と対面させ、紫外線を照射することで、評価用セルを作製した。

[0255] 得られた試料を、特開2005-283561号公報に記載の方法に基づき、金属カルシウムの腐食量からセル内に透過した水分量を計算した。

[0256] なお、ガスバリア性フィルム面以外からの水蒸気の透過がないことを確認するために、比較試料としてガスバリア性フィルム試料の代わりに、厚さ0.2mmの石英ガラス板を用いて金属カルシウムを蒸着した試料を、60℃、90%RHの高温高湿下保存を行い、1000時間経過後でも金属カルシウム腐食が発生しないことを確認した。

[0257] 以上により測定された各ガスバリア性フィルムの透過水分量（ $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ；表中の「WVTR」）をCa法によって評価し、以下のようにランク付けした。なお、ランク3以上であれば実使用上問題なく、合格品である。

[0258] （ランク評価）

5 : $1 \times 10^{-4} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満

4 : $1 \times 10^{-4} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上、 $5 \times 10^{-4} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満

3 : $5 \times 10^{-4} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上、 $1 \times 10^{-3} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満

2 : $1 \times 10^{-3} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上、 $1 \times 10^{-2} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満

1 : $1 \times 10^{-2} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上

〔高温高湿耐性の評価〕

得られたガスバリア性フィルムについて、屈曲させず、85℃、85%RHに調整した高温高湿槽（恒温恒湿度オープン：Yamato Humidic Chamber IG47M）内に、100時間連続で保管し、その後、半径10mmの曲率になるように、180度の角度で100回屈曲を繰り返し処理したフィルムを、同様にして水蒸気透過率を測定し、同様のランク評価を行った。なお、ランク3以上であれば実使用上問題なく、合格品である。

[0259] 下記表1に各ガスバリア性フィルムの組成を示し、下記表2に評価結果を示す。なお、実施例および比較例の第1の層はいずれもバリア性能を有していた。

[0260]

[表1]

No	層構成	第1の層			第2の層 の膜厚 [nm]	ALD 膜形成 時の温度 [°C]	原料ガス/ 反応ガス	炭素濃度 0. 0at%以上 3. 0at%以下の領域	ALD 膜の 最大炭素 含有量 (at%)	ALD 膜表面 (0~3nm)の 平均炭素含有量 (at%)	成膜速度 nm/cycle	
		組成	Si, C, O の関係	極値数							前半の サイクル	後半の サイクル
1	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	20.1	100	TMA/H ₂ O	90%	1.2	0.35	0.3	
2	ALD/PECVD/PET	SiO ₂	—	—	20.1	100	TMA/H ₂ O	90%	1.2	0.35	0.3	
3	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	20	100	TMA/H ₂ O	60%	1.2	0.1at%未満	0.3	0.1
4	ALD/PECVD/PET	SiO ₂	—	—	20	100	TMA/H ₂ O	60%	1.2	0.1at%未満	0.3	0.1
5	ALD/PECVD/PET	SiOC 傾斜	式(A)	5	20	100	TMA/H ₂ O	60%	1.2	0.1at%未満	0.3	0.1
6	PHPS/ALD/PECVD/PET	SiOC 傾斜	式(A)	5	20	100	TMA/H ₂ O	60%	1.2	0.1at%未満	0.3	0.1
7	ALD/PECVD/PET	SiOC 傾斜	式(A)	5	20	100	TDMA/H ₂ O	60%	2.8	0.1at%未満	0.25	0.1
8	ALD/PECVD/PET	SiOC 傾斜	式(A)	5	20.2	100	TMA/H ₂ O	60%	2.8	0.1at%未満	0.4	0.1
9	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	19.8	100	TMA/H ₂ O	60%	1.2	0.1at%未満	0.2	0.1
10	ALD/PECVD/PET	SiOC 傾斜	式(A)	5	20	100	TMA/H ₂ O	36%	1.2	0.1at%未満	0.3	0.1
11	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	20	100	TMA/H ₂ O	0%	0.1at%以下	0.1at%未満	0.1	
12	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	20.2	100	TMA/H ₂ O	60%	4.2	0.1at%未満	0.4	0.1
13	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	20	100	TMA/H ₂ O	18%	1.2	0.1at%未満	0.3	0.1
14	ALD/PECVD/PET	SiOC/SiO ₂ /SiOC	—	—	20	100	TMA/H ₂ O	90%	3.3	0.5at%	0.4	

* 上記表において、PHPSはポリシラン層を、ALDは原子堆積法によって形成された第2の層を、PECVDはプラズマCVD法によって形成された第1の層を示す。

[表2]

No	初期の WVTR [Rank]	高温高湿耐性 WVTR [Rank]
1	3	3
2	3	3
3	4	3
4	3	3
5	4	4
6	5	5
7	4	3
8	4	3
9	3	3
10	5	3
11	4	2
12	4	2
13	4	2
14	3	2

[0262] 上記結果より、フィルムNo. 1～10のガスバリア性フィルムは、初期のガスバリア性能が要求水準を満たしているとともに、高温高湿保存後であってもガスバリア性能が要求水準を満たしていた。一方、フィルムNo. 11～14のガスバリア性フィルムは、初期のガスバリア性能には優れるものの、高温高湿条件下の保存によってガスバリア性能が著しく低下し、ガスバリア性能が要求水準を満たさないものとなっていた。

[0263] 本出願は、2013年6月20日出願された日本特許出願番号2013-129963号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

[請求項1] 基材、バリア性能を有する第1の層、および原子層堆積法により形成される第2の層をこの順に含み、

前記第2の層が、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対して炭素濃度0.3at%以上3.0at%以下の領域を第2の層の膜厚に対して30%以上含み、かつ、前記第2の層内のアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対する炭素濃度が3.0at%以下であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

[請求項2] 前記第2の層の表面～少なくとも3nm以内の領域のアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、窒素、酸素および炭素の合計量に対する平均炭素濃度が0.3at%未満である、請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項3] 前記第1の層が、下記条件(i)および(ii)：

(i) 前記第1の層の膜厚方向における前記第1の層表面からの距離(L)と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率(ケイ素の原子比)との関係を示すケイ素分布曲線、前記Lとケイ素原子、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とケイ素原子、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、

前記第1の層の膜厚の80%以上の領域で、下記式(A)：式(A)
(炭素の原子比) < (ケイ素の原子比) < (酸素の原子比) または下記式(B)：式(B)
(酸素の原子比) < (ケイ素の原子比) < (炭素の原子比) で表される序列の大小関係を有する、

(ii) 前記第1の層の膜厚方向における前記第1の層表面からの距離(L)と、酸素原子の量に対する炭素原子の量の比率との関係を

示す炭素／酸素分布曲線において、前記炭素／酸素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する、を満たす、請求項1または2に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項4] 前記第2の層上に、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる層または硬化性樹脂層をさらに有する、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。

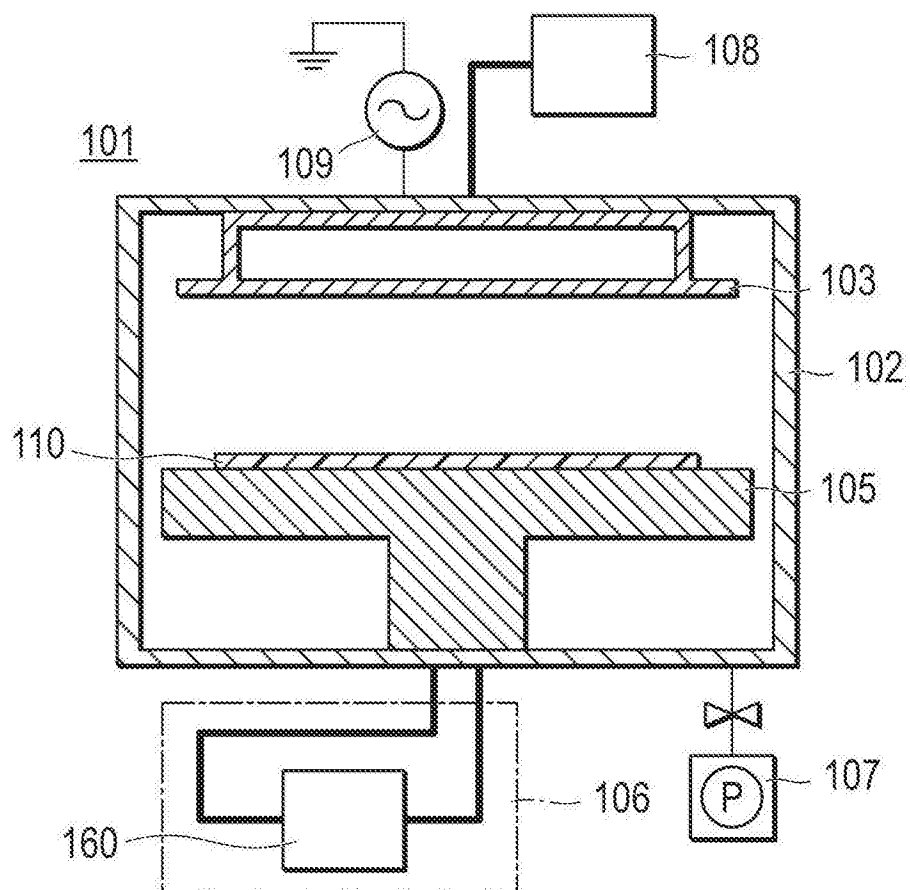
[請求項5] 基材、バリア性能を有する第1の層、および原子層堆積法により形成される第2の層をこの順に含むガスバリア性フィルムの製造方法であって、前記原子層堆積法は、炭素を含む原料ガスである第1のガスを第1の層上に導入する工程(1)と、不活性ガスを導入することにより、第2のガスをパージする工程(2)と、酸化ガスである第2のガスを導入する工程(3)と、不活性ガスを導入することにより、第2のガスをパージする工程(4)と、をこの順に含み、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、酸素および炭素の合計量に対して炭素濃度0.3at%以上3.0at%以下の領域を第2の層の膜厚に対して30%以上含み、かつ、前記第2の層内のアルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、酸素および炭素の合計量に対する炭素濃度が3.0at%以下となるように、前記工程(1)において第1のガスの導入時間を制御する、または、前記工程(2)において不活性ガスの導入時間を制御する、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] 前記原子層堆積法における少なくとも1サイクルの第1のガスの形成膜厚が0.2～0.5nm／サイクルである、前記原子層堆積法において用いられる反応ガスが水またはオゾンである、および前記工程(2)における基材の温度が120℃以下である、の少なくとも一を満たす、請求項5に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

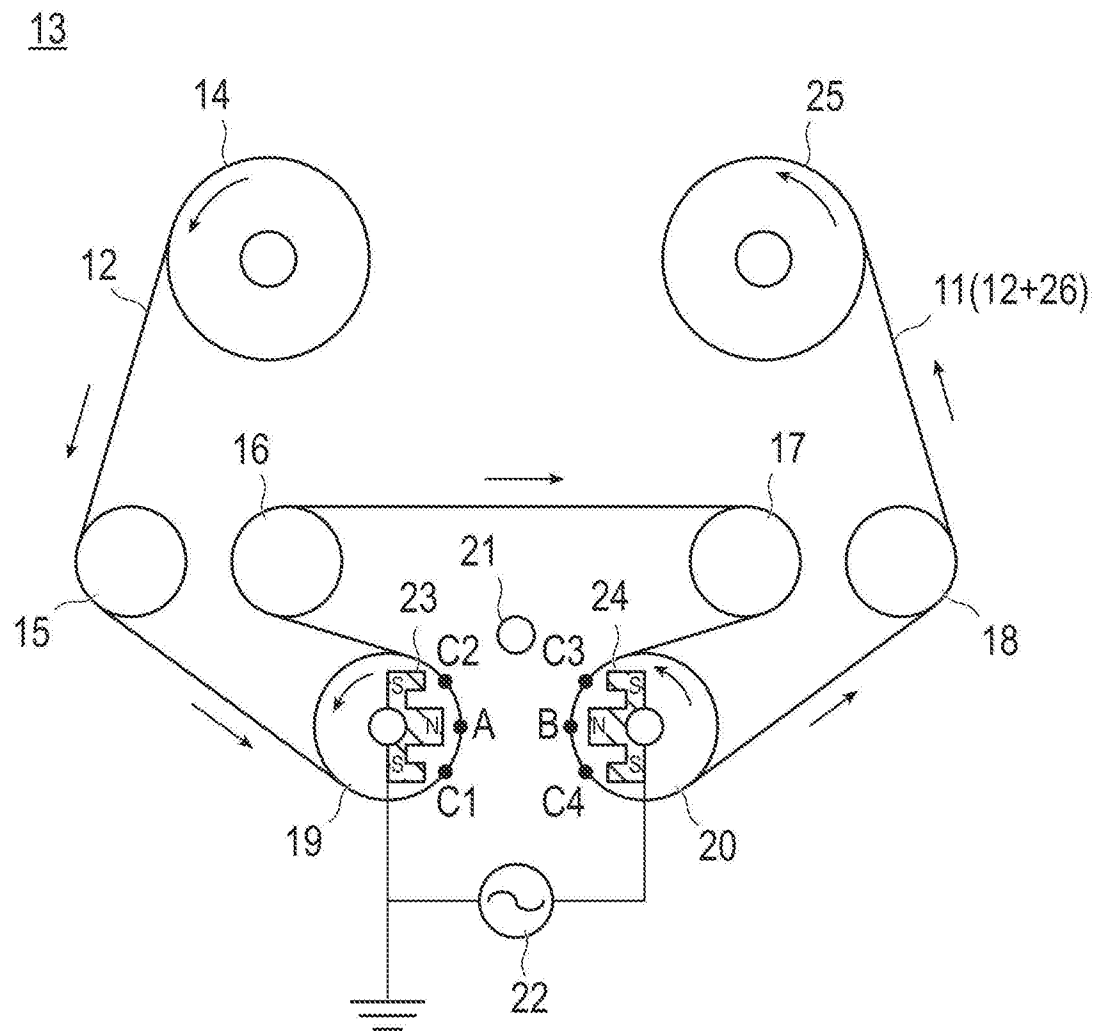
[請求項7] 前記第1のガスが分子量240以下の化合物を気化して得られるガスである、請求項5または6に記載のガスバリア性フィルムの製造方

法。

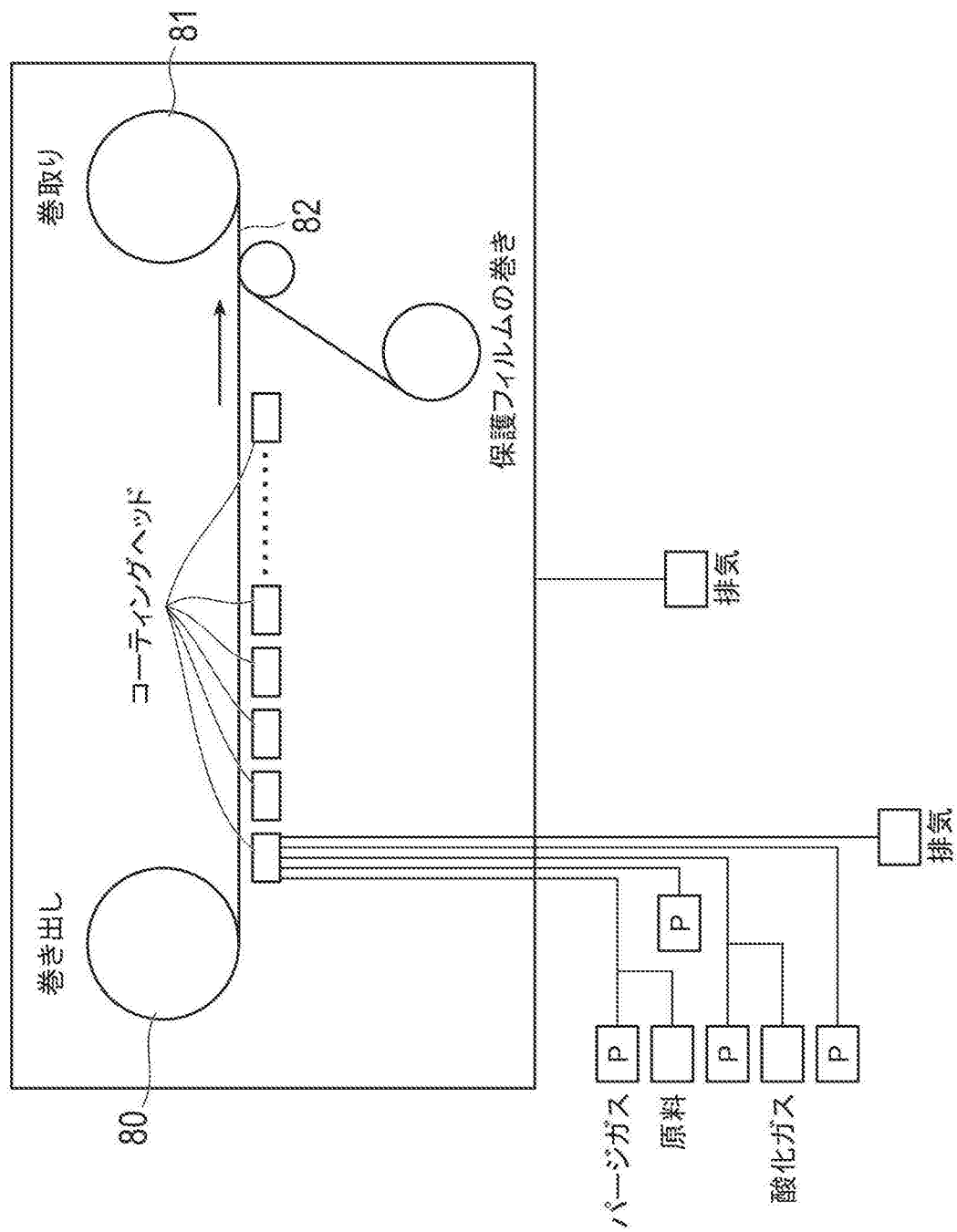
[図1]



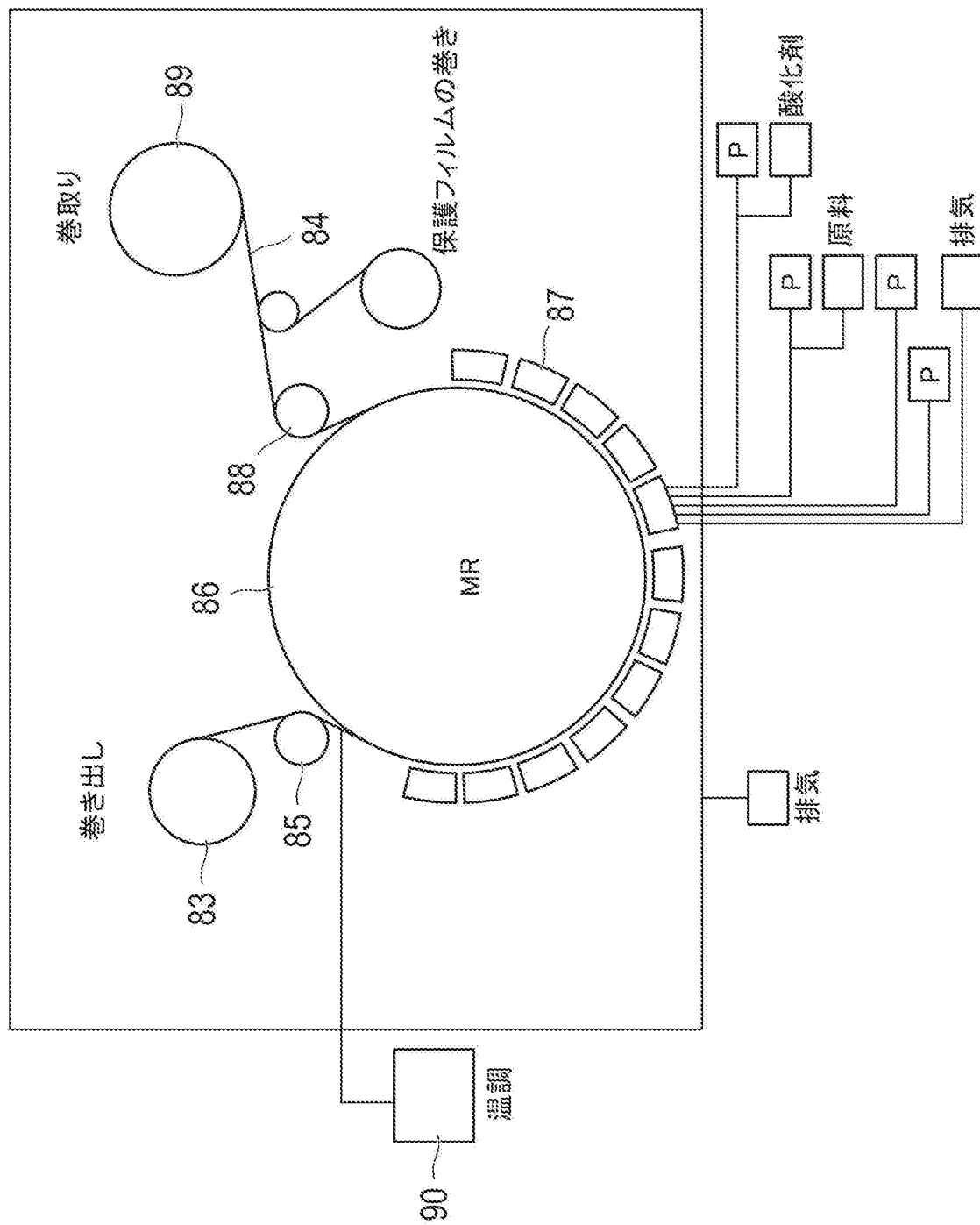
[図2]



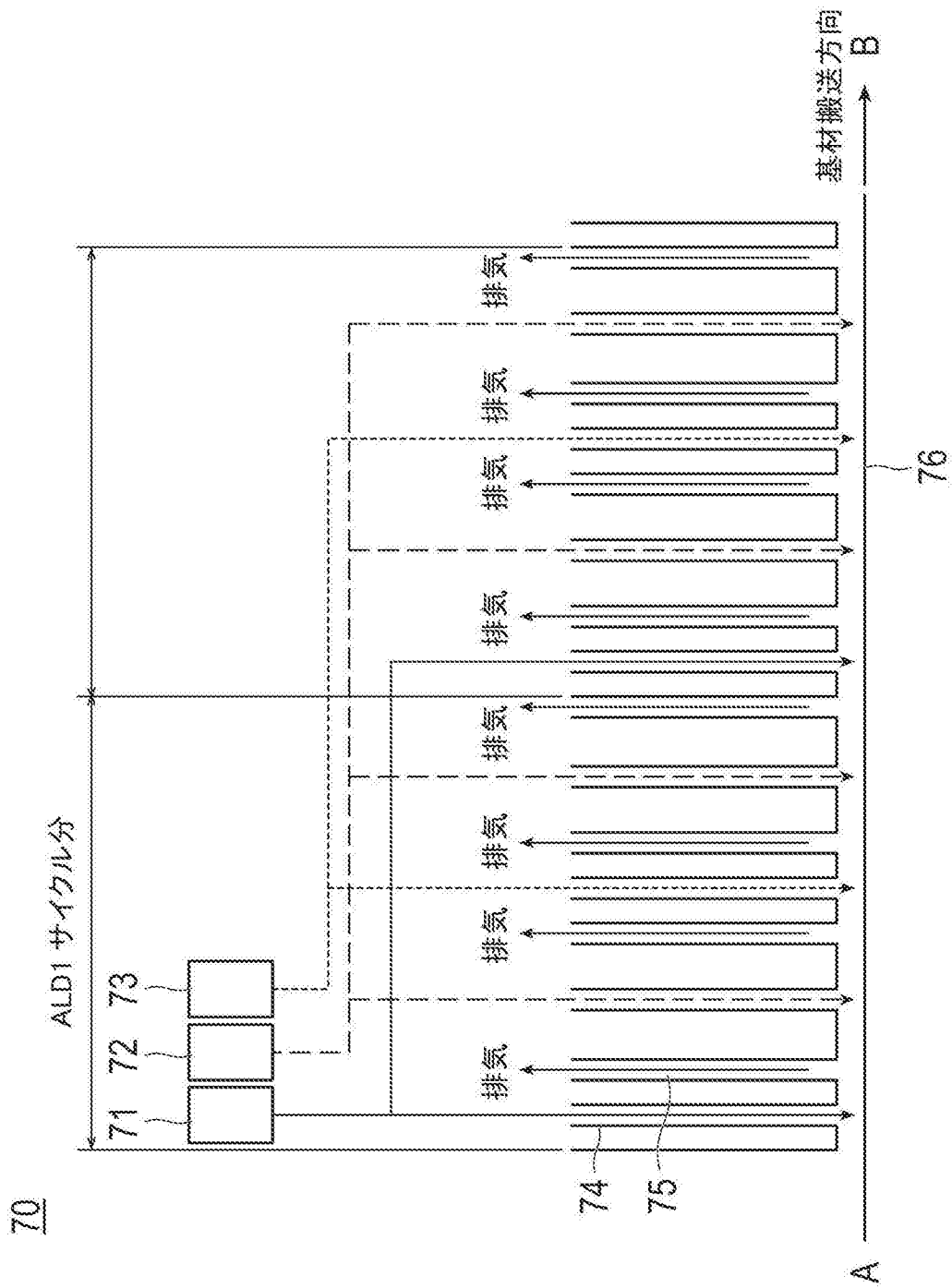
[図3]



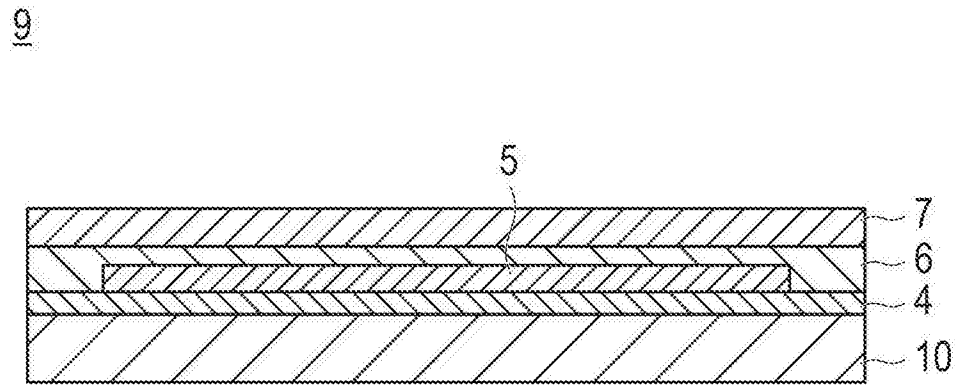
[図4]



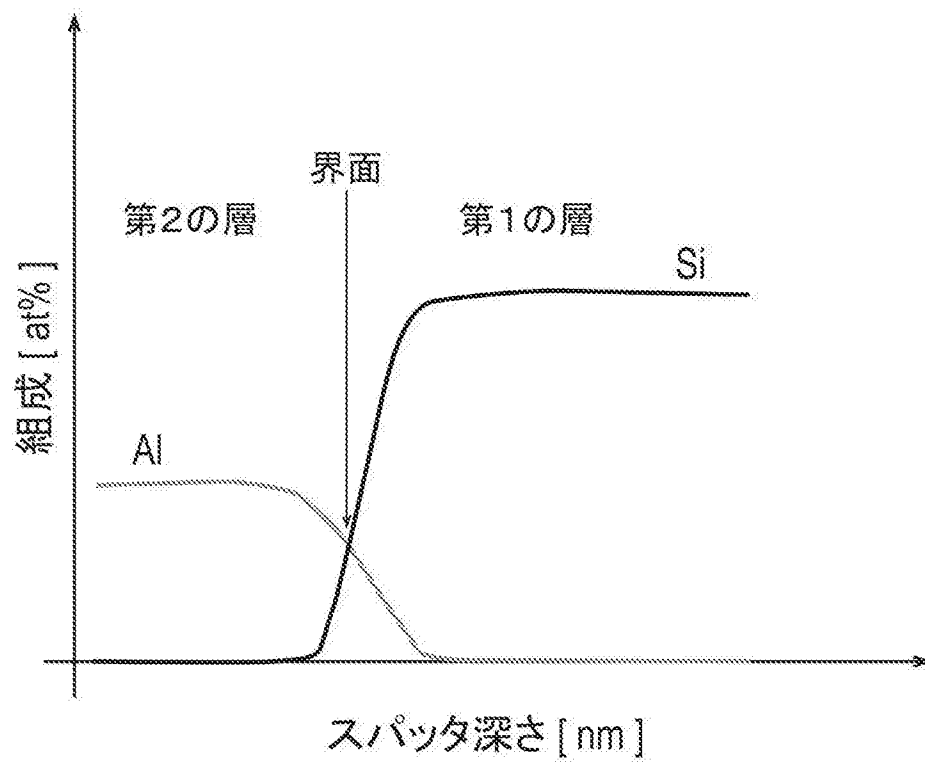
[図5]



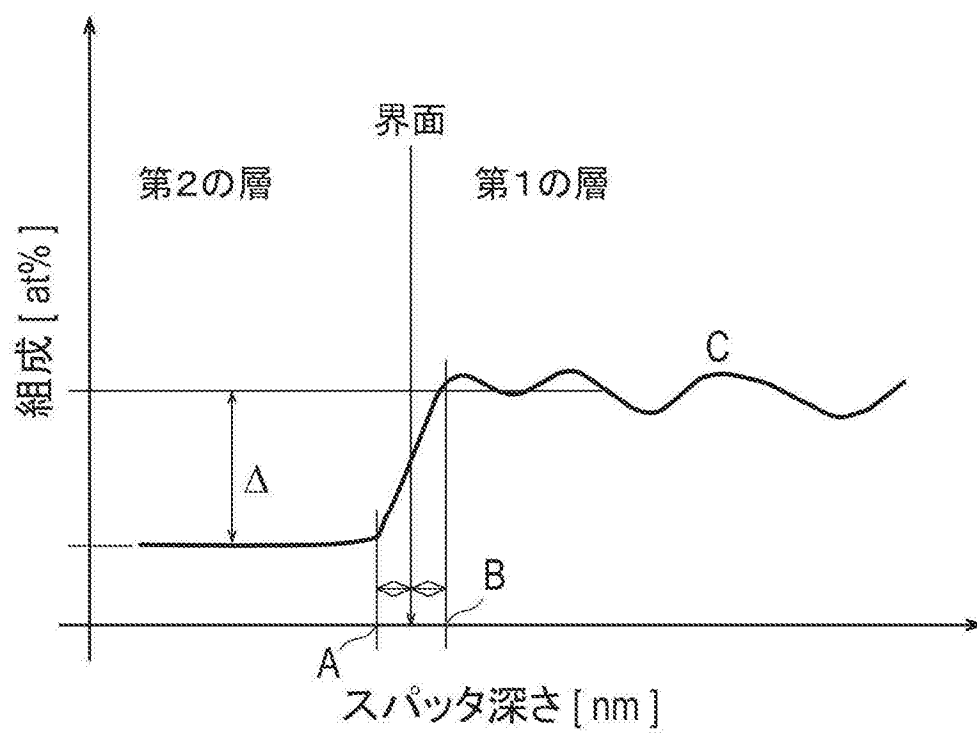
[図6]



[図7A]



[図7B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C23C16/455(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)

B32B1/00-43/00, C23C16/455

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.
Y	JP 2011-241421 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraphs [0023], [0033] to [0035]; examples (Family: none)	1-7
Y	WO 2012/081555 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0021], [0054] to [0056], [0060]; examples (Family: none)	1-7

☒ 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
18 August, 2014 (18.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066030

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-68992 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims; paragraphs [0010], [0042], [0051], [0074] to [0078]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-81632 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0007] to [0009], [0025] to [0028], [0035]; examples (Family: none)	3-7
Y	JP 2011-73430 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraphs [0005] to [0007], [0029] to [0031], [0039]; examples & US 2012/0040107 A1 & EP 2418081 A1 & WO 2010/117046 A1 & CN 102387920 A	3-7
Y	WO 2012/077553 A1 (Konica Minolta, Inc.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0129] to [0163]; examples & US 2013/0236710 A1 & EP 2650121 A1 & CN 103237657 A	4-7
E,A	WO 2014/092085 A1 (Konica Minolta, Inc.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims; examples; drawings (Family: none)	1-7
E,A	JP 5565537 B1 (Konica Minolta, Inc.), 06 August 2014 (06.08.2014), claims; examples; drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C23C16/455(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. B32B1/00-43/00, C23C16/455

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
Y	JP 2011-241421 A（凸版印刷株式会社）2011.12.01, 特許請求の範囲、【0023】、【0033】～【0035】、実施例（ファミリーなし）	1 - 7
Y	WO 2012/081555 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社）2012.06.21, 特許請求の範囲、【0021】、【0054】～【0056】、【0060】、実施例（ファミリーなし）	1 - 7

☒ 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

1 8 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柴田 昌弘

4 S

9 8 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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	JP 2006-68992 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.03.16, 特許請求の範囲、【0010】、【0042】、【0051】、 【0074】～【0078】、実施例 (ファミリーなし)	1－7
Y	JP 2012-81632 A (住友化学株式会社) 2012.04.26, 特許請求の範囲、 【0007】～【0009】、【0025】～【0028】、【0035】、 実施例 (ファミリーなし)	3－7
Y	JP 2011-73430 A (住友化学株式会社) 2011.04.14, 特許請求の範囲、 【0005】～【0007】、【0029】～【0031】、【0039】、 実施例 & US 2012/0040107 A1 & EP 2418081 A1 & W0 2010/117046 A1 & CN 102387920 A	3－7
Y	W0 2012/077553 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2012.06.14, 特許請 求の範囲、【0129】～【0163】、実施例 & US 2013/0236710 A1 & EP 2650121 A1 & CN 103237657 A	4－7
E A	W0 2014/092085 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2014.06.19, 特許請 求の範囲、実施例、図面 (ファミリーなし)	1－7
E A	JP 5565537 B1 (コニカミノルタ株式会社) 2014.08.06, 特許請求の 範囲、実施例、図面 (ファミリーなし)	1－7