

(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10月15日(15.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/209202 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/42 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C23C 16/505* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/015354

(22) 国際出願日: 2020年4月3日(03.04.2020)

(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 2019-073978 2019年4月9日(09.04.2019) JP
特願 2019-133403 2019年7月19日(19.07.2019) JP
特願 2020-026878 2020年2月20日(20.02.2020) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0 番地 Yamaguchi (JP). 公益財団法人相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 杉本 俊 (SUGIMOTO Shun); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 千葉 洋一 (CHIBA Hirokazu); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 田中 陵二 (TANAKA Ryoji); 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 公益財団法人相模中央化学研究所内 Kanagawa (JP). 布川 真理奈 (FUKAWA Marina); 〒2521193 神奈川県綾瀬市早川2 7 4 3 番地1 公益財団法人相模中央化学研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京

都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO神田司町3階 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, 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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** SILICON OXIDE FILM, MATERIAL FOR GAS BARRIER FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SILICON OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 酸化ケイ素膜、ガスバリア膜用材料及び酸化ケイ素膜の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a silicon oxide film that exhibits excellent gas barrier properties even as a thin film. The silicon oxide film is characterized by satisfying the following conditions (1) and (2). (1) The water vapor transmission rate (WVTR) at a film thickness of 500nm or less is at most $9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$. (2) The carbon concentration in the film as measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is at most 3.0atom%.

(57) 要約: 薄膜下においても高いガスバリア性能を示す酸化ケイ素膜を提供する。下記の(1)及び(2)の要件を満たすことを特徴とする酸化ケイ素膜。(1)膜厚500nm以下における水蒸気透過率(WVTR)が $9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。(2)X線光電子測定分光法(XPS)で測定した膜中炭素濃度が、3.0atom%以下である。



WO 2020/209202 A1

明 細 書

発明の名称：

酸化ケイ素膜、ガスバリア膜用材料及び酸化ケイ素膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア膜として有用な酸化ケイ素膜、ガスバリア膜用材料及び該ガスバリア膜用材料を用いた酸化ケイ素膜の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] プラスチック基板やプラスチックフィルム上に成膜することでガスバリア性能を付与したガスバリア膜としては、物理的成膜法、CVD法（Chemical Vapor Deposition法）などで成膜されたガスバリア膜があり、該ガスバリア膜の材料としては SiO_2 、 Al_2O_3 等の酸化物、 SiN 等の窒化物が挙げられる。

例えば、特許文献1では、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等と、酸素と、ヘリウム又はアルゴン等の不活性ガスとの混合ガスとを原料としてプラズマ励起化学気相成長法（PECVD法：Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition法）により、 SiO_2 のガスバリア層を形成したバリア袋用フィルムを提案している。しかし、該フィルムはガスバリア性能の指標となる水蒸気透過率（WVTR）が $0.2 \sim 0.6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、酸素透過率が $0.4 \sim 0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ と高い値であり、すなわち、ガスバリア性能が低い。

[0003] 特許文献2では、テトラエトキシシランと酸素とを原料としたPECVD法により、成膜圧力 20 Pa 以下で SiO_2 ガスバリア層を形成したポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムを製造している。しかし、成膜圧力が高く、また、WVTRは $1.7 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ と大きく、未だ充分

なガスバリア性とは言えないものであった。

また、特許文献3には有機シラン化合物を用い、PECVD法により低誘電率絶縁膜を形成する方法が記載されている。WVTRは記載されていないが、成膜時の高周波電源（RF電源）の電力が75Wと低く、低密度な薄膜を形成する方法であることから、形成された膜はガスバリア材に適する膜ではないと推認される。

[0004] 特許文献4では、有機物薄膜－無機物薄膜の積層膜とすることにより、WVTRが $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ と非常に低い膜が開示されている。しかし、有機物薄膜と無機物薄膜を個別の成膜プロセスで成膜する必要があるため、製造プロセス数が増え、ガスバリア膜の製造コストが上がってしまう問題があった。

特許文献5では、特定の構造を有する有機シラン化合物をPECVD法で成膜することにより、膜厚800nmの単層膜で、WVTRが $2.1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ という低い値を示すガスバリア膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特許第4139446号公報

特許文献2：日本特開2016-176091号公報

特許文献3：日本特許第4863182号公報

特許文献4：日本特許第5394867号公報

特許文献5：日本特許第6007662号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、ガスバリア膜の薄膜化に伴い、より薄い膜でも高いガスバリア性が求められている。一般的に、膜厚が薄くなるとWVTRが高くなる傾向にある。本発明は、500nm以下の膜厚でも $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダー以下のWVTRを示す高いガスバリア性を有する酸化ケイ素膜、ガスバリア膜

用材料、及び該ガスバリア膜用材料を用いた酸化ケイ膜の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の特性を有する酸化ケイ素膜、ガスバリア膜用材料を用いることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、以下の態様を有する。

[1] 下記の(1)及び(2)の要件を満たすことを特徴とする酸化ケイ素膜。

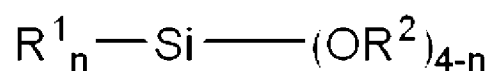
(1) 膜厚500nm以下における水蒸気透過率(WVTR)が $9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。

(2) X線光電子測定分。光法(XPS)で測定した膜中炭素濃度が3.0atom%以下である

[2] 膜厚500nm以下における水蒸気透過率(WVTR)が $1.0 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ である上記[1]に記載の酸化ケイ素膜。

[0008] [3] 下記式(1)で示される有機シラン化合物よりなる化学気相成長法のガスバリア膜用材料。

[化1]



(1)

(R¹は、炭素数1～20のアルキル基又は水素原子を表す。nは1～3の整数を表す。nが2以上の場合、複数のR¹は同一又は相異なってもよく、又、二つのR¹は互いに結合し、アルカンジイル基を形成してもよい。R²は、炭

素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。n が 2 以下の場合、複数の R^2 は同一又は相異なってもよい。) で示される有機シラン化合物よりなる化学気相成長法のガスバリア膜用材料。

[4] R^1 が、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である上記 [3] に記載のガスバリア膜用材料。

[5] R^2 が、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基である上記 [3] 又は [4] に記載のガスバリア膜用材料。

[6] R^1 が、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基及び 2, 2-ジメチルプロピル基からなる群より選ばれる上記 [3] ～ [5] のいずれかに記載のガスバリア膜用材料。

[0009] [7] ガスバリア膜用材料が、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシプロピルシラン、トリメトキシプロピルシラン、ジメトキシイソプロピルシラン、トリメトキシイソプロピルシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、s-ブチルジメトキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、ジメトキシペンチルシラン、トリメトキシペンチルシラン、1-メチルブチルジメトキシシラン、1-メチルブチルトリメトキシシラン、2-メチルブチルジメトキシシラン、2-メチルブチルトリメトキシシラン、3-メチルブチルジメトキシシラン、3-メチルブチルトリメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、シクロペンチルジメトキシシラ

ン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、ジエトキシエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン、ジエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、*s*-ブチルジエトキシシラン、*s*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルジエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、ジエトキシペンチルシラン、トリエトキシペンチルシラン、ジエトキシ-1-メチルブチルシラン、トリエトキシ-1-メチルブチルシラン、ジエトキシ-2-メチルブチルシラン、トリエトキシ-2-メチルブチルシラン、ジエトキシ-3-メチルブチルシラン、トリエトキシ-3-メチルブチルシラン、ジエトキシ-1, 1-ジメチルプロピルシラン、トリエトキシ-1, 1-ジメチルプロピルシラン、ジエトキシ-1, 2-ジメチルプロピルシラン、トリエトキシ-1, 2-ジメチルプロピルシラン、ジエトキシ-2, 2-ジメチルプロピルシラン、トリエトキシ-2, 2-ジメチルプロピルシラン、シクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、メトキシトリメチルシランのいずれかである上記〔3〕～〔6〕のいずれかに記載のガスバリア膜用材料。

[0010] 〔8〕 上記〔1〕又は〔2〕に記載の酸化ケイ素膜の製造方法であって、上記〔3〕～〔7〕のいずれかに記載のガスバリア膜用材料を、成膜圧力0.01Pa以上20Pa未満の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜する酸化ケイ素膜の製造方法。

〔9〕 高周波電源（RF電源）の電力が100W以上の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜する上記〔8〕に記載の酸化ケイ素膜の製造方法。

〔10〕 高周波電源（RF電源）の電力密度が0.1W/cm²以上の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜する上記〔8〕又は〔9〕に記載

の酸化ケイ素膜の製造方法。

[11] 上記[1]又は[2]に記載の酸化ケイ素膜と基板からなる積層膜。

[12] 上記[1]又は[2]に記載の酸化ケイ素膜よりなるガスバリア膜。

[13] 上記[11]に記載の積層膜からなるガスバリア膜。

発明の効果

[0011] 本発明の酸化ケイ素膜は、ガスバリア膜、絶縁膜、半導体のゲート酸化膜、保護膜等に好適である。なかでも、膜厚が500nm以下においても、水蒸気透過率(WVTR)が $9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下の低い値を有することから、特にガスバリア膜に好適である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

<酸化ケイ素膜>

本発明の酸化ケイ素膜は、厚みが500nm以下、好ましくは50～500nm、更に好ましくは100～500nm、特に好ましくは200～500nmにおける水蒸気透過率(WVTR)が、 $9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、特に好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ である。

ここで、水蒸気透過率(WVTR)はガスクロマトグラフ法(GC法)で測定したものである。

[0013] また、本発明の酸化ケイ素膜は、X線光電子測定分光法(XPS)で測定した膜中炭素濃度が、3.0atom%以下であり、好ましくは1.5atom%以下、特に好ましくは1.0atom%以下である。

また、酸化ケイ素膜の厚みは、高いガスバリア性能を実現するため10nm以上であることが好ましく、更に好ましくは50nm～1000nm、特に好ましくは100nm～1000nmである。

なお、本発明におけるガスバリア膜とは、酸素、窒素、二酸化炭素、水蒸気などのガスに対する不透過性能を意味する。また、ガスバリア性能は、測定指標として当該材料分野において一般的に採用されている理由で、水蒸気透過率（WVTR）で評価される。

[0014] 本発明における酸化ケイ素膜は、酸化ケイ素膜と基板とからなる積層膜とすることもできる。

基板としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルスルホン（PES）、シクロオレフィン共重合体（COC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ABS樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等が挙げられ、その中でもポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルスルホン（PES）、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂等が好ましい。特に好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、シクロオレフィンポリマー（COP）等である。

[0015] 積層膜は、可視光線透過率が、80%以上が好ましく、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは88%以上である。

ここで、可視光線透過率は分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、U-4100）を用いて、波長380～780nmでの平均透過率（基板を含む）による測定値である。また、基板の平均透過率も同装置による測定値である。

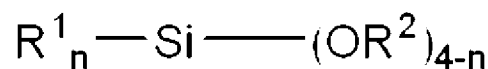
積層膜は、表面粗さ（Ra）が、10nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.0nm以下、特に好ましくは3.0nm以下である。ここで、表面粗さ（Ra）は原子間力顕微鏡より測定する。

積層膜の膜厚み（酸化ケイ素膜と基板の合計の厚み）は10μm以上であることが好ましく、更に好ましくは50μm～2000μm、特に好ましくは100μm～1000μmである。積層膜における酸化ケイ素膜の好ましい厚みは、上記したとおりである。

[0016] <ガスバリア膜用材料>

ガスバリア膜用材料は、下記式（1）で示される有機シラン化合物（有機シラン化合物（1）ともいう。）よりなる化学気相成長法用の酸化ケイ素膜用材料である。

[化2]



（1）

式（1）中、R¹は、炭素数1～20のアルキル基又は水素原子を表す。nは1～3の整数を表す。nが2以上の場合、複数のR¹は同一又は相異なってもよく、また、二つのR¹は互いに結合し、アルカンジイル基を形成してもよい。R²は、炭素数1～10のアルキル基を表す。nが2以下の場合、複数のR²は同一又は相異なってもよい。

[0017] 式（1）におけるR¹の炭素数1～20のアルキル基としては直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有してよい。また、分子内に複数のR¹を有する

場合、二つのR¹が互いに結合しアルカンジイル基を形成したのも本発明の範囲に含まれる。炭素数1～20のアルキル基としては、高いガスバリア性を得られ、又、蒸気圧が高く気化に好適な点で、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、更に炭素数1～5のアルキル基が更に好ましく、特に炭素数1～4のアルキル基が好ましい。また、複数のR¹は、同一であっても相異なっても良い。

[0018] 炭素数1～20のアルキル基におけるR¹としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イコシル基等が例示できる。

二つのR¹は互いに結合しアルカンジイル基を形成してもよく、該アルカンジイル基としては、例えばプロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-2, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基等が挙げられる。

[0019] 原料の入手が容易であり、式(1)で示されるガスバリア膜用材料の蒸気圧が高いという点から、R¹としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、又はノニル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、又は

2, 2-ジメチルプロピル基が特に好ましい。

[0020] R^2 における炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基等が挙げられ、その中でも原料入手が容易な点から、メチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基が好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

nは、1～3の整数を表す。

[0021] 式(1)で示される有機シラン化合物の具体例としては、下記のものが挙げられる。

ジメトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシプロピルシラン、トリメトキシプロピルシラン、ジメトキシイソプロピルシラン、トリメトキシイソプロピルシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、s-ブチルジメトキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、ジメトキシペンチルシラン、トリメトキシペンチルシラン、1-メチルブチルジメトキシシラン、1-メチルブチルトリメトキシシラン、2-メチルブチルジメトキシシラン、2-メチルブチルトリメトキシシラン、3-メチルブチルジメトキシシラン、3-メチルブチルトリメトキシシラン、1-エチルプロピルジメトキシシラン、1-エチルプロピルトリメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、シクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリ

メトキシシラン、シクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、

[0022] ジエトキシシラン、トリメトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、ジエトキシエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン、ジエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、s-ブチルジエトキシシラン、s-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルジエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ジエトキシペンチルシラン、トリエトキシペンチルシラン、1-メチルブチルジエトキシシラン、1-メチルブチルトリエトキシシラン、2-メチルブチルジエトキシシラン、2-メチルブチルトリエトキシシラン、3-メチルブチルジエトキシシラン、3-メチルブチルトリエトキシシラン、1-エチルプロピルジエトキシシラン、1-エチルプロピルトリエトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルジエトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルジエトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルジエトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、シクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、

[0023] トリプロポキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、トリプロポキシプロピルシラン、トリプロポキシイソプロピルシラン、ブチルトリプロポキシシラン、イソブチルトリプロポキシシラン、s-ブチルトリプロポキシシラン、t-ブチルトリプロポキシシラン、ペンチルトリイソプロポキシシラン、1-メチルブチルトリイソプロポキシシラン、2-メチルブチルトリイソプロポキシシラン、3-メチルブチルトリイソプロポキシシラン、1-エチルプロピルトリイソプロポキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリイソプロポキシシラン、1, 2-ジメチルプロピ

ルトリイソプロポキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリイソプロポキシシラン、シクロペンチルトリイソプロポキシシラン、

[0024] メトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルイソプロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジエチルメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、エトキシジエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエチルプロポキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルイソプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジイソプロピルメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルエトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルプロポキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジイソプロピルイソプロポキシシラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジー s-ブチルメトキシシラン、ジー s-ブチルジメトキシシラン、ジー s-ブチルエトキシシラン、ジー s-ブチルジエトキシシラン、ジー s-ブチルプロポキシシラン、ジー s-ブチルジプロポキシシラン、ジー s-ブチルイソプロポキシシラン、ジー s-ブチルジイソプロポキシシラン、ジー t-ブチルメトキシシラン、ジー t-ブチルジメトキシシラン、ジー t-ブチルエトキシシラン、ジー t-ブチルジエトキシシラン、ジー t-ブチルプロポキシシラン、ジー t-ブチルジプロポキシシラン、ジー t-ブチルイソプロポキシシラン、ジー t-ブチルジイソプロポキシシラン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、トリエチルメトキシシラン、エトキシトリエチルシラン、1, 1-ジメトキシ-1-シラシクロペンタン、1, 1-ジエトキシ-1-シラシクロペンタン、1, 1-ジメトキシ-1-シラシクロペンタン等。

[0025] 式(1)で示される有機シラン化合物は、上記の中でも、蒸気圧が高く、又はWVTRが低いガスバリア膜用材料となることから、下記のものが好ましい。

ジメトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルジメトキシ

シラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシプロピルシラン、トリメトキシプロピルシラン、ジメトキシイソプロピルシラン、トリメトキシイソプロピルシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、s-ブチルジメトキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、1-メチルブチルジメトキシシラン、1-メチルブチルトリメトキシシラン、2-メチルブチルジメトキシシラン、2-メチルブチルトリメトキシシラン、3-メチルブチルジメトキシシラン、3-メチルブチルトリメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシクロペンチルシラン、

ジエトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、エチルジエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン、ジエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、s-ブチルジエトキシシラン、s-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルジエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、1-メチルブチルジエトキシシラン、1-メチルブチルトリエトキシシラン、2-メチルブチルジエトキシシラン、2-メチルブチルトリエトキシシラン、3-メチルブチルジエトキシシラン、3-メチルブチルトリエトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルジエトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルジエトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルジエトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、トリエトキシクロペンチルシラン、

[0026] ジメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチ

ルシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジー s - ブチルジメトキシシラン、ジー s - ブチルジエトキシシラン、ジー t - ブチルジメトキシシラン、又はジー t - ブチルジエトキシシランが好ましく、

ジメトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、トリメトキシプロピルシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、s - ブチルトリメトキシシラン、t - ブチルジメトキシシラン、t - ブチルトリメトキシシラン、1 - メチルブチルトリメトキシシラン、1, 1 - ジメチルプロピルトリメトキシシラン、1, 2 - ジメチルプロピルトリメトキシシラン、

[0027] ジエトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、エチルトリエトキシシラン、トリエトキシプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、s - ブチルトリエトキシシラン、t - ブチルジエトキシシラン、t - ブチルトリエトキシシラン、1 - メチルブチルトリエトキシシラン、1, 1 - ジメチルプロピルトリエトキシシラン、1, 2 - ジメチルプロピルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエチルジメトキシシラン、又はジエトキシジエチルシラン。

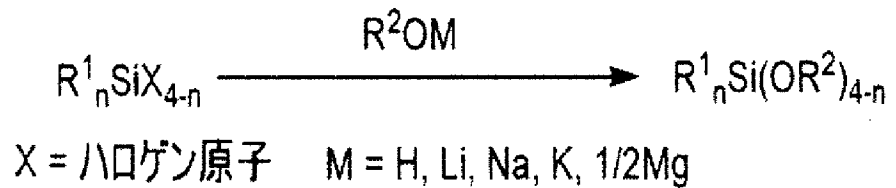
[0028] 式(1)で示されるガスバリア膜用材料である有機シラン化合物の入手方法について説明する。

式(1)で示される有機シラン化合物は、市販品そのままで、又はそれを適宜精製して用いても、あるいは適宜合成したものをを用いても良い。これらの有機シラン化合物は、アルキルハロシラン化合物にアルコール及び／又は金属アルコキッドを作用させる方法(合成法1. 例えば、K. Lin、R. J. Wiles、C. B. Kelly、G. H. M. Davies、G. A. Molander、ACS Catalysis、2017年、7巻、5129～5133頁、に記載の方法)、又は、アルコ

キシラン類にアルキルアルキルマグネシウムハライド又はアルキルリチウムを作用させる方法（合成法2．例えば、S. Masaoka, T. Banno, M. Ishikawa, Journal of Organometallic Chemistry, 2006年、691巻、182～192頁．に記載の方法）等により合成することができる。合成により得た有機シラン化合物は、再結晶、蒸留、及びカラムクロマトグラフィー等の汎用的な方法により精製して成膜に用いることもできる。

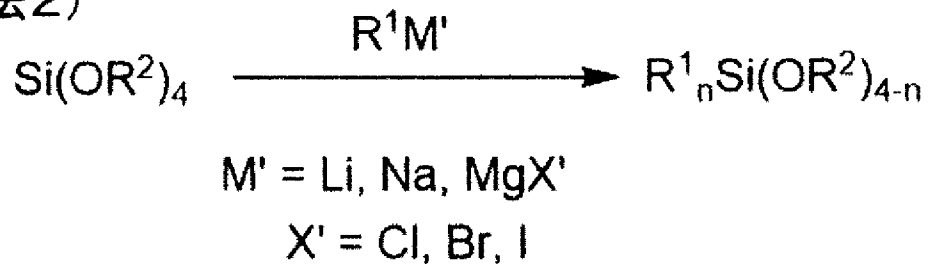
[0029] [化3]

（合成法1）



[化4]

（合成法2）



（式中、 R^1 、 R^2 及び n は、式（1）の R^1 、 R^2 及び n と同義を表す。）

[0030] <酸化ケイ素膜の製造方法>

本発明の酸化ケイ素膜は、上記ガスバリア膜用材料を、成膜圧力（ゲージ圧、特に、言及のない限り同じである。）0.01Pa以上20Pa未満の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜することにより製造する。

なお、酸化ケイ素膜の製造方法では、以下の通り基板上に酸化ケイ素膜を製造することから、同時に積層膜も製造することができる。

[0031] 酸化ケイ素膜を製造する際には、プラズマ励起化学気相成長法（PECVD法）で成膜し、その際に有機シラン化合物（1）に加え酸素を供給するこ

とが必須である。具体的には、PECVD法で有機シラン化合物（１）及び酸素を原料としてガスバリア膜を製造する際、有機シラン化合物（１）を気化して成膜用基板を設置した成膜室に供給する。気化する方法としては、例えば加熱した恒温槽に有機シラン化合物（１）を入れ、真空ポンプ等を用いて減圧して気化する方法、加熱した恒温槽に有機シラン化合物（１）を入れ、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンもしくは窒素などのキャリアガスを吹き込み気化する方法、又は有機シラン化合物（１）をそのままもしくは溶液とし、これを気化器に送って加熱して気化器内で気化する方法（リキッドインジェクション法）等がある。

溶液とする場合に用いる溶媒としては、１，２－ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の炭化水素類を例示することが出来る。これらのうち一種を単独で用いても、二種以上を任意の比で混合して用いることが出来る。

[0032] このようにして成膜室に供給した有機シラン化合物（１）及び酸素は、成膜室内で発生させたプラズマにより反応し、成膜用基板上へガスバリア膜が形成される。成膜はプラズマのみでも進行するが、光照射や成膜用基板の加熱等を併用してもよい。

プラズマの発生源には特に限定はなく、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、ヘリコン波プラズマ、表面波プラズマ、電子サイクロトロン共鳴プラズマ等が挙げられる。

[0033] 酸化ケイ素膜の製造に用いる成膜装置としては、当業者が通常用いる化学気相蒸着用装置を用いればよく、例えばバッチ式、枚葉式、ロールツーロール方式等が挙げられる。

成膜室の圧力は 0.01 Pa 以上 20 Pa 未満の範囲にあることが必須であり、得られるガスバリア膜のWVTRが低い点及び真空度の制御が容易な

点から 0.1 Pa 以上 15 Pa 未満が好ましい。

高周波電源（RF 電源）の電力は 100 W 以上であることが好ましく、得られるガスバリア膜の WVT R が低い点から $200 \text{ W} \sim 1500 \text{ W}$ が更に好ましい。

プラズマ放電のために電極に印可する電力の密度は、 $0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、得られるガスバリア膜の WVT R が低い点から $2.0 \text{ W}/\text{cm}^2 \sim 100 \text{ W}/\text{cm}^2$ が更に好ましい。

成膜中の成膜用基板の温度は特に限定はなく、成膜用基板の耐熱温度以下であり、 $0^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

[0034] 成膜用基板の種類は特に限定はなく、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルスルホン（PES）、シクロオレフィン共重合体（COC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ABS 樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等が挙げられる。

[0035] 成膜時に供給する有機シラン化合物（1）の供給流量を X、酸素の供給流量を Y とすると、有機シラン化合物（1）に対する酸素の比（ Y/X ）は 1 以上が好ましく、 $5 \sim 100$ が更に好ましい。

実施例

[0036] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

容量結合型 PECVD 法により成膜を行う一般的な CVD 装置を用いて、

基板にガスバリア膜を成膜した。成膜用基板には厚さ $125\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム（可視光線透過率 88.3% 、表面粗さ $Ra0.71\text{nm}$ ）、厚さ $125\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（可視光線透過率 89.3% 、表面粗さ $Ra1.17\text{nm}$ ）を使用した。原料ガスとして、恒温槽中で気化させた有機シラン化合物、酸素ガス、アルゴンガスを用いた。さらに、電源として周波数 13.56MHz の高周波電源を用いた。

[0037] 成膜した膜の膜厚みは、電界放射型走査電子顕微鏡（日本電子社製、FE-SEM）JSM-7600Fを用いて膜の断面像を撮影し、概算した。

ガスバリア性能の指標となる水蒸気透過率（WVTR）は、水分透過率測定装置（GTRテック社製、GTR3000シリーズ）を用いてガスクロマトグラフ法（GC法）で測定した。

ガスバリア膜の膜組成（炭素濃度を含む）はX線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ社製、XPS）PHI5000 VersaProbe Iを用いて分析した。

[0038] 合成した有機シラン化合物（1）の分析は、 ^1H -NMR（プロトン核磁気共鳴スペクトル）、 ^{13}C -NMR（炭素 13 核磁気共鳴スペクトル）及び ^{29}Si -NMR（ケイ素 29 核磁気共鳴スペクトル）測定はBruker-Avance社のDPX-400核磁気共鳴分光計を用い、溶媒には重クロロホルムを用いた。IR（赤外吸収）スペクトルは、堀場製作所社のFT-720分光光度計を用い、SensIRtechnologies社のDuraSampleIR II（反射型）を用いて測定を行った。質量スペクトル測定は、ガスクロマトグラフィー型質量分析装置（島津製作所社製、GCMS-QP2010型）を使用し、キャピラリーカラムにはアジレント・テクノロジー社製のDB-5MSを使用した。

[0039] （実施例1） γ -ブチルトリエトキシシランを用いた成膜

K. Lin, R. J. Wiles, C. B. Kelly, G. H. M. Davies, G. A. Molander, ACS Ca

t a l y s i s、2017年、7巻、5129～5133頁、に記載の方法を参考に合成したt-ブチルトリエトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。t-ブチルトリエトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000 Wとし、14分間成膜を行った。また、t-ブチルトリエトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

[0040] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは800 nmであった。膜の組成は、Si = 33 atom%、O = 67 atom%であり、炭素濃度は1.0 atom%未満であった。WVTRは $2.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.2%であった。表面粗さ（Ra）は0.68 nmであった。

t-ブチルトリエトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。t-ブチルトリエトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000 Wとし、7分間成膜を行った。また、t-ブチルトリエトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

[0041] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは400 nmであった。WVTRは $4.3 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.5%であった。

t-ブチルトリエトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法により成膜すると、酸化ケイ素膜厚が400 nmと薄い膜であっても、WVTRが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダー以下の $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーを示し、ガスバリア膜として好適である。

[0042] （実施例2） t-ブチルトリエトキシシランを用いた成膜

実施例1と同様に得たt-ブチルトリエトキシシランを用い、酸素と共に

P E C V D法によりP E Tフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。t-ブチルトリエトキシシランの供給流量を80 s c c m、酸素供給流量を2100 s c c m、成膜室圧力を8 P a、電源周波数13.56 M H zの高周波電源（R F電源）の電力を1000 Wとし、8分間成膜を行った。また、t-ブチルトリエトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

[0043] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは500 n mであった。W V T Rは $3.9 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。酸化ケイ素膜とP E Tフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は91.0%であった。

t-ブチルトリエトキシシランを用い、酸素と共にP E C V D法により成膜すると、酸化ケイ素膜厚が500 n mと薄い膜であってもW V T Rが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーを示し、ガスバリア膜として好適である。

[0044] （実施例3）イソプロピルトリメトキシシランを用いた成膜

K. Lin, R. J. Wiles, C. B. Kelly, G. H. M. Davies, G. A. Molander, ACS Catalysis, 2017年、7巻、5129~5133頁、に記載の方法を参考に合成したイソプロピルトリメトキシシランを用い、酸素と共にP E C V D法によりP E Nフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。イソプロピルトリメトキシシランの供給流量を80 s c c m、酸素供給流量を2100 s c c m、成膜室圧力を8 P a、電源周波数13.56 M H zの高周波電源（R F電源）の電力を1000 Wとし、11分間成膜を行った。また、イソプロピルトリメトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

[0045] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは800 n mであった。膜の組成は、S i = 33 a t o m %、O = 67 a t o m %であり、炭素濃度は1.0 a t m %未満であった。W V T Rは $2.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

酸化ケイ素膜とP E Nフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.2%であった。表面粗さ表面粗さ（R a）は0.67 n mであった。

イソプロピルトリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。イソプロピルトリメトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000 Wとし3分間成膜を行った。また、イソプロピルトリメトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

- [0046] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは200 nmであった。WVTRは $6.9 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.4%であった。

イソプロピルトリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法により成膜すると、酸化ケイ素膜の厚みが200 nmと薄い膜であってもWVTRが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダー以下の $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーを示し、ガスバリア膜として好適である。

- [0047] （合成例1）（1，2-ジメチルプロピル）トリメトキシシランの合成
磁気攪拌子、ジムロート冷却管、滴下ロート及び三方コックを備えた500 mL三口フラスコをアルゴンで置換し、脱水メタノール136 g（4.26 mol）、トリエチルアミン422 g（4.17 mol）及びジエチルエーテル1800 mLを収めた。反応容器を氷浴で冷やしながら、滴下ロートから文献記載法（M. G. Voronkov, N. G. Romanova, L. G. Smirnova, *Chemicke Listy pro Vedu a Prumysl*, 52巻, 640~653頁, 1958年）に従って合成したトリクロロ-1，2-ジメチルプロピルシラン275 g（1.34 mol）を3.5時間かけて滴下し、さらに16時間室温で攪拌した。反応混合物をブフナー漏斗でろ過し、固体不純物をろ別した。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、ヘキサンを加え水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後にろ過し、再度ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた混合物を減圧蒸留（沸点79℃/3.3 kPa）するこ

とにより、(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランを無色透明な液体として226g (収率87.7%) 得た。

[0048] 質量スペクトル (EI, 70 eV) m/z (%) 177 ($[M-CH_3]^+$, 1.1), 121 ($Si(OMe)_3^+$, 100). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 0.83~0.90 (m, 1H), 0.92~1.00 (m, 9H), 1.78~1.90 (m, 1H), 3.58 (s, 9H). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 10.01, 20.57, 22.09, 23.53, 28.76, 50.65. $^{29}Si-NMR$ (80 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) -43.7. IR (薄膜, cm^{-1}) 2956, 2945, 2875, 2841, 1466, 1387, 1375, 1365, 1230, 1190, 1082, 910, 793, 727.

[0049] (実施例4) (1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランを用いた成膜

合成例1で得られた(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室の圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源(RF電源)の電力を1000Wとし、11分間成膜を行った。また、(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランの流量に対する酸素の流量比(Y/X)は26.3であった。

得られた酸化ケイ素膜の厚みは800 nmであった。膜の組成は、Si = 33 atom%、O = 67 atom%であり、炭素濃度は1.0 atom%未満であった。WVTRは $2.0 \times 10^{-4} g/m^2 \cdot day$ であった。

酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.1%であった。表面粗さ(Ra)は0.62 nmであった。

[0050] 合成例1で得られた(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成

膜した。(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室の圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源(RF電源)の電力を1000 Wとし、3分間成膜を行った。また、(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランの流量に対する酸素の流量比(Y/X)は26.3であった。

[0051] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは250 nmであった。WVTRは $7.2 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.2%であった。

(1, 2-ジメチルプロピル)トリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法により成膜すると、酸化ケイ素膜厚が250 nmと薄い膜であってもWVTRが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダー以下の $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーを示し、ガスバリア膜として好適である。

[0052] (実施例5) t-ブチルトリメトキシシランを用いた成膜

K. Lin, R. J. Wiles, C. B. Kelly, G. H. M. Davies, G. A. Molander, ACS Catalysis, 2017年、7巻、5129~5133頁、に記載の方法を参考に合成したt-ブチルトリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。t-ブチルトリメトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室の圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源(RF電源)の電力を1000 Wとし、14分間成膜を行った。また、t-ブチルトリメトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比(Y/X)は26.3であった。

[0053] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは800 nmであった。WVTRは $4.1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。膜の組成は、Si=35 atom%、O=65 atom%であり、炭素濃度は1.0 atom%未満であった。

酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.1%であった。表面粗さ(Ra)は0.70 nmであった。

t-ブチルトリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。t-ブチルトリメトキシシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000 Wとし4分間成膜を行った。また、t-ブチルトリメトキシシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

[0054] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは250 nmであった。WVTRは $8.5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.2%であった。

t-ブチルトリメトキシシランを用い、酸素と共にPECVD法により成膜すると、酸化ケイ素膜厚が250 nmと薄い膜であってもWVTRが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダー以下の $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーと低く、ガスバリア膜として好適である。

[0055] （実施例6）ジメトキシジメチルシランを用いた成膜

ジメトキシジメチルシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。ジメトキシジメチルシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室の圧力を8 Pa、電源周波数13.56 MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000 Wとし、8分間成膜を行った。また、ジメトキシジメチルシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

得られた酸化ケイ素の厚みは800 nmであった。WVTRは $7.3 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。膜の組成は、Si=36 atom%、O=64 atom%であり、炭素濃度は1.0 atom%未満であった。

[0056] 酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.5%であった。表面粗さ（Ra）は0.70 nmであった。

ジメトキシジメチルシランを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に酸化ケイ素膜を成膜した。ジメトキシジメチルシランの供給流量を80 sccm、酸素供給流量を2100 sccm、成膜室の圧力を8 Pa

a、電源周波数13.56MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000Wとし、2分間成膜を行った。また、ジメトキシジメチルシランの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

[0057] 得られた酸化ケイ素膜の厚みは200nmであった。WVTRは $2.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。酸化ケイ素膜とPENフィルムからなる積層膜の可視光線透過率は88.3%であった。

ジメトキシジメチルシランを用い、酸素と共にPECVD法により成膜すると、酸化ケイ素膜厚が200nmと薄い膜であってもWVTRが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーを示し、ガスバリア膜として好適である。

[0058] （比較例1）ヘキサメチルジシロキサンを用いた成膜

ヘキサメチルジシロキサンを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に成膜した。ヘキサメチルジシロキサンの供給流量を80sccm、酸素供給流量を2100sccm、成膜室の圧力を6Pa、電源周波数13.56MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000Wとし、7分間成膜を行った。また、ヘキサメチルジシロキサンの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。得られた膜の厚みは800nmであった。WVTRは $2.8 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であり、高い値を示した。

[0059] ヘキサメチルジシロキサンを用い、酸素と共にPECVD法によりPENフィルム上に成膜した。ヘキサメチルジシロキサンの供給流量を80sccm、酸素供給流量を2100sccm、成膜室の圧力を6Pa、電源周波数13.56MHzの高周波電源（RF電源）の電力を1000Wとし、2分間成膜を行った。また、ヘキサメチルジシロキサンの供給流量に対する酸素の供給流量比（Y/X）は26.3であった。

得られた膜の厚みは200nmであった。WVTRは $2.4 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であり、高い値を示した。

[0060] 本発明の式（1）で示される有機シラン化合物を用いて製造される酸化ケイ素膜は、厚みが500nm以下においてもWVTRが $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$

y オーダー以下の高いガスバリア性を有することから、ガスバリア膜として好適である。

本発明の式（１）で示される有機シラン化合物の範囲外であるシラン化合物では、比較例より、成膜した場合、膜厚 500 nm 以下では、WVTR が $10^{-3} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ オーダーより高くガスバリア性が低くガスバリア膜には適さない。

請求の範囲

[請求項1] 下記の（１）及び（２）の要件を満たすことを特徴とする酸化ケイ素膜。

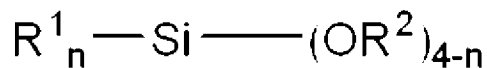
（１）膜厚 500 nm 以下における水蒸気透過率（WVTR）が $9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。

（２）X線光電子測定分光法（XPS）で測定した膜中炭素濃度が 3.0 atom% 以下である。

[請求項2] 膜厚 500 nm 以下における水蒸気透過率（WVTR）が $1.0 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ である請求項 1 に記載の酸化ケイ素膜。

[請求項3] 下記式（１）で示される有機シラン化合物よりなる化学気相成長法用のガスバリア膜用材料。

[化1]



（１）

（R¹は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は水素原子を表す。n は 1 ～ 3 の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数の R¹ は同一又は相異なってもよく、また、二つの R¹ は互いに結合し、アルカンジイル基を形成してもよい。R² は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。n が 2 以下の場合、複数の R² は同一又は相異なってもよい。）

[請求項4] R¹ が水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である請求項 3 に記載のガスバリア膜用材料。

[請求項5] R² が炭素数 1 ～ 3 のアルキル基である請求項 3 又は 4 に記載のガスバリア膜用材料。

[請求項6] R^1 が、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基及び2, 2-ジメチルプロピル基からなる群より選ばれる、請求項3～5のいずれかに記載のガスバリア膜用材料。

[請求項7] ガスバリア膜用材料が、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシプロピルシラン、トリメトキシプロピルシラン、ジメトキシイソプロピルシラン、トリメトキシイソプロピルシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、s-ブチルジメトキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、ジメトキシペンチルシラン、トリメトキシペンチルシラン、1-メチルブチルジメトキシシラン、1-メチルブチルトリメトキシシラン、2-メチルブチルジメトキシシラン、2-メチルブチルトリメトキシシラン、3-メチルブチルジメトキシシラン、3-メチルブチルトリメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 1-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、1, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルジメトキシシラン、2, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、シクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、ジエトキシエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン、ジエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルトリ

エトキシシラン、イソブチルジエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、*s*-ブチルジエトキシシラン、*s*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルジエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、ジエトキシペンチルシラン、トリエトキシペンチルシラン、ジエトキシ-1-メチルブチルシラン、トリエトキシ-1-メチルブチルシラン、ジエトキシ-2-メチルブチルシラン、トリエトキシ-2-メチルブチルシラン、ジエトキシ-3-メチルブチルシラン、トリエトキシ-3-メチルブチルシラン、ジエトキシ-1, 1-ジメチルプロピルシラン、トリエトキシ-1, 1-ジメチルプロピルシラン、ジエトキシ-1, 2-ジメチルプロピルシラン、トリエトキシ-1, 2-ジメチルプロピルシラン、ジエトキシ-2, 2-ジメチルプロピルシラン、トリエトキシ-2, 2-ジメチルプロピルシラン、シクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、メトキシトリメチルシランのいずれかである、請求項3～6のいずれかに記載のガスバリア膜用材料。

[請求項8] 請求項1又は2に記載の酸化ケイ素膜の製造方法であって、請求項3～7のいずれかに記載のガスバリア膜用材料を、成膜圧力0.01 Pa以上20 Pa未満の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜する酸化ケイ素膜の製造方法。

[請求項9] 高周波電源（RF電源）の電力が100 W以上の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜する請求項8に記載の酸化ケイ素膜の製造方法。

[請求項10] 高周波電源（RF電源）の電力密度が0.1 W/cm²以上の条件でプラズマ励起化学気相成長法により成膜する請求項8又は9に記載の酸化ケイ素膜の製造方法。

[請求項11] 請求項1又は2に記載の酸化ケイ素膜と基板からなる積層膜。

- [請求項12] 請求項 1 又は 2 に記載の酸化ケイ素膜よりなるガスバリア膜。
- [請求項13] 請求項 1 1 に記載の積層膜からなるガスバリア膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/015354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C16/42 (2006.01)i, B32B9/00 (2006.01)i, B32B27/00 (2006.01)i, C07F7/18 (2006.01)i, C23C16/18 (2006.01)i, C23C16/505 (2006.01)i
FI: C23C16/42, C23C16/505, C07F7/18B, B32B27/00101, B32B9/00A, C23C16/18
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. C23C16/42, B32B9/00, B32B27/00, C07F7/18, C23C16/18, C23C16/505

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/203892 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 24.12.2014 (2014-12-24), claim 1, paragraphs [0119], [0205]-[0262]	1-9, 11-13
Y	claim 1, paragraphs [0028], [0119], [0205]-[0262]	10
Y	JP 2016-176091 A (TOSOH CORPORATION) 06.10.2016 (2016-10-06), paragraph [0015]	10
A	JP 2012-86378 A (LINTEC CORPORATION) 10.05.2012 (2012-05-10), claims 1-12	1-13
A	JP 2014-205855 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 30.10.2014 (2014-10-30), paragraphs [0066]-[0085]	1-13

☐ 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
02.06.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/015354

WO 2014/203892 A1	24.12.2014	(Family: none)
JP 2016-176091 A	06.10.2016	(Family: none)
JP 2012-86378 A	10.05.2012	US 2013/0230731 A1 claims 1-20 WO 2012/050161 A1 CN 103262175 A
JP 2014-205855 A	30.10.2014	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/42(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C07F 7/18(2006.01)i; C23C 16/18(2006.01)i; C23C 16/505(2006.01)i FI: C23C16/42; C23C16/505; C07F7/18 B; B32B27/00 101; B32B9/00 A; C23C16/18		
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）） C23C16/42; B32B9/00; B32B27/00; C07F7/18; C23C16/18; C23C16/505 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で利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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
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	WO 2014/203892 A1 (コニカミノルタ株式会社) 24.12.2014 (2014-12-24) 請求項1、段落0119、0205-0262	1-9、11-13
Y	請求項1、段落0028、0119、0205-0262	10
Y	JP 2016-176091 A (東ソー株式会社) 06.10.2016 (2016-10-06) 段落0015	10
A	JP 2012-86378 A (リンテック株式会社) 10.05.2012 (2012-05-10) 請求項1-12	1-13
A	JP 2014-205855 A (積水化学工業株式会社) 30.10.2014 (2014-10-30) 段落0066-0085	1-13
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 02.06.2020		国際調査報告の発送日 09.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神▲崎▼ 賢一 4G 6109 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/015354

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/203892	A1	24.12.2014	(ファミリーなし)	
JP	2016-176091	A	06.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2012-86378	A	10.05.2012	US 2013/0230731	A1
				請求項 1 - 20	
				WO 2012/050161	A1
				CN 103262175	A
JP	2014-205855	A	30.10.2014	(ファミリーなし)	