

(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 11 月 27 日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/188981 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 1/38 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063119
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 16 日(16.05.2014)
- (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 2013-107168 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013) 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: 近藤 麻衣子(KONDO, Maiko); 〒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

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルム

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a gas barrier film that has high gas barrier properties and excels in storage stability, in particular, storage stability under high temperature and high humidity conditions. The present invention is a gas barrier film having a substrate and a gas barrier layer on the substrate. The gas barrier layer has the following: a layer (A) formed by coating a coating liquid containing a silicon compound represented by general formula (1) and alcohols, and carrying out modification processing; and a layer (B) formed by coating a coating liquid containing the silicon compound represented by general formula (1) and at least one selected from group II to XIV metal elements (excluding carbon and silicon) and carrying out modification processing. The layer (A) and the layer (B) are adjacent. General formula (1): $-\text{[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N(R}^3\text{)]}_n-$ (R^1 , R^2 and R^3 represent a hydrogen atom or the like, and n is an integer.)

(57) 要約: 本発明は、ガスバリア性が高く、保存安定性、特に高温高湿条件下での保存安定性に優れるガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。本発明は、基材、および前記基材上にガスバリア層を有するガスバリア性フィルムであって、前記ガスバリア層は、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物とアルコール類とを含有する塗布液を塗布し、改質処理して形成される層A、および下記一般式(1)で表されるケイ素化合物と第2族～第14族の金属元素(ただし、炭素およびケイ素を除く)より選択される少なくとも1種とを含有する塗布液を塗布し、改質処理して形成される層Bを有し、前記層Aと前記層Bとが隣接する、ガスバリア性フィルムである。一般式(1): $-\text{[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N(R}^3\text{)]}_n-$ (R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素原子等を表し、 n は整数である。)

WO 2014/188981 A1

明 細 書

発明の名称： ガスバリア性フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルムに関する。より詳細には、本発明は、ガスバリア性が高く、特に高温高湿下での保存安定性に優れるガスバリア性フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、食品、包装材料、医薬品などの分野で、水蒸気や酸素などのガスの透過を防ぐため、樹脂基材の表面に金属や金属酸化物の蒸着膜などの無機膜を設けた比較的簡易な構造を有するガスバリア性フィルムが用いられてきた。

[0003] 近年、このような水蒸気や酸素などの透過を防ぐガスバリア性フィルムが、液晶表示素子（LCD）、太陽電池（PV）、有機エレクトロルミネッセンス（EL）などの電子デバイスの分野にも利用されつつある。このような電子デバイスに、フレキシブル性と軽くて割れにくいという性質を付与するためには、硬くて割れ易いガラス基板ではなく、高いガスバリア性を有するガスバリア性フィルムが必要となってくる。

[0004] 電子デバイスに適用可能なガスバリア性フィルムを得るための方策としては、樹脂基材上にプラズマCVD法（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長法、化学蒸着法）によってフィルムなどの基材上にガスバリア層を形成する方法や、ポリシラザンを主成分とする塗布液を基材上に塗布した後、表面処理（改質処理）を施してガスバリア層を形成する方法が知られている（例えば、特開2012-16854号公報）。特開2012-16854号公報では、露点を細かく制御することで、シラノール化を抑制し、ポリシラザンを改質することによって形成されたガスバリア層を開示している。

[0005] また、特開平6-240208号公報では、ポリシラザン塗布液中にアル

コール類を加え、事前に反応させて、変性ポリシラザンを含むコーティング用組成物を塗布して、焼成することによって形成された被膜を開示している。

[0006] 一方、特開２００９－２５５０４０号公報では、ポリシラザンを含む液体を、湿式塗布法を用いてポリシラザン膜を形成する工程と、そのポリシラザン膜に真空紫外線を照射する工程を、それぞれ２回以上繰り返して行って、基材上に薄膜を積層する技術を開示している。

発明の概要

[0007] しかしながら、特開２０１２－１６８５４号公報に記載の技術では、緻密なガスバリア層を得るために、酸窒化ケイ素層を形成する必要があるが、当該酸窒化ケイ素層は、加水分解によりアンモニアが発生する恐れがあり、それによりガスバリア層が劣化する懸念がある。そのため、特に高温高湿下での経時的な保存安定性において懸念がある。

[0008] また、特開平６－２４０２０８号公報に記載の技術は、高温下での焼成が必要であるため、ガスバリア性フィルムに用いられるフレキシブルな樹脂支持基材には、適用不可能である。また、このような技術によって作製されるガスバリア性フィルムのガスバリア性について、検討した結果、ガスバリア性が十分ではなかったことが分かった。

[0009] また、特開２００９－２５５０４０号公報に記載の技術によって形成されたガスバリア層は、加水分解によってアンモニアが発生する恐れがあり、または未反応（未改質）領域が残留しており、経時的な保存安定性において懸念がある。

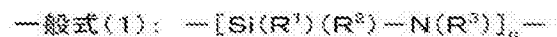
[0010] したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、ガスバリア性が高く、保存安定性、特に高温高湿条件下での保存安定性に優れるガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

[0011] 本発明者は、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、特定の層構成を有するガスバリア性フィルムによって、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段により達成される。

[0013] 基材、および前記基材上にガスバリア層を有するガスバリア性フィルムであって、前記ガスバリア層は、下記一般式（１）で表されるケイ素化合物とアルコール類とを含有する塗布液を塗布し、改質処理して形成される層Ａ、および下記一般式（１）で表されるケイ素化合物と第２族～第１４族の金属元素（ただし、炭素およびケイ素を除く）より選択される少なくとも１種とを含有する塗布液を塗布し、改質処理して形成される層Ｂを有し、前記層Ａと前記層Ｂとが隣接する、ガスバリア性フィルム。

[0014] [化１]



[0015] （この際、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のビニル基または置換若しくは非置換の（トリアルコキシシリル）アルキル基を表し、および n は式： $\text{---}[\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{---N}(\text{R}^3)]_n\text{---}$ の構成単位の数を表わす整数である。）

図面の簡単な説明

[0016] [図１]本発明のガスバリア性フィルムの層構成の一実施形態を示す概略断面図である。

[図２]本発明の蒸着膜を有するガスバリア性フィルムの層構成の一実施形態を示す概略断面図である。

[図３]本発明のガスバリア性フィルムの層構成の一実施形態を示す概略断面図である。

[図４]本発明の蒸着膜を有するガスバリア性フィルムの層構成の一実施形態を示す概略断面図である。

[図５]本発明のガスバリア性フィルムを備える有機ＥＬ素子の断面図である。

[図６]本発明に係る蒸着膜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。

[0017] [図面中の符号の説明]

- 1 層 A、
- 2 層 B、
- 3 蒸着膜、
- 4 基材、
- 5 a、5 b、5 c、5 d ガスバリア層、
- 10 a、10 b、10 c、10 d、10 b' ガスバリア性フィルム、
- 20 有機 E L 素子、
- 21 ガスバリア性フィルム、
- 22 第 1 電極層、
- 23 正孔輸送層、
- 24 発光層、
- 25 電子輸送層、
- 26 電子注入層、
- 27 第 2 電極層、
- 28 接着材層、
- 29 アルミニウム箔／P E T フィルム複合封止部材、
- 31 製造装置、
- 32 送り出しローラー、
- 33、34、35、36 搬送ローラー、
- 39、40 成膜ローラー、
- 41 ガス供給管、
- 42 プラズマ発生用電源、
- 43、44 磁場発生装置、
- 45 巻取りローラー。

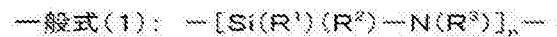
発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0019] 本発明の第一の形態によれば、基材、および前記基材上にガスバリア層を有するガスバリア性フィルムであって、前記ガスバリア層は、下記一般式（

1) で表されるケイ素化合物とアルコール類とを含有する塗布液を塗布して形成される層 A、および下記一般式 (1) で表されるケイ素化合物と第 2 族～第 14 族の金属元素（ただし、炭素およびケイ素を除く）より選択される少なくとも 1 種とを含有する塗布液を塗布して形成される層 B を有し、前記層 A と前記層 B とが隣接する、ガスバリア性フィルムが提供される。

[0020] [化2]



[0021] (この際、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のビニル基または置換若しくは非置換の（トリアルコキシシリル）アルキル基を表し、および n は式： $\text{---}[\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{---N}(\text{R}^3)]_n\text{---}$ の構成単位の数を表わす整数である。)

本発明は、前記層 A と前記層 B とを隣接させることにより、本発明の効果を有効に発現することができる。すなわち、ガスバリア性が高く、保存安定性、特に高温高湿下での保存安定性に優れるガスバリア性フィルムを提供することができる。

[0022] 本発明者の鋭意研究により、特開平 6-240208 号公報に記載のような変性ポリシラザンに対して、焼成を行わずに、低温条件での改質処理によってガスバリア層を形成できることを見出した。また、本発明者は、特開平 6-240208 号公報のように予めポリシラザンとアルコール類とを反応させ、変性ポリシラザンを得る技術を応用して、事前に Si-H や Si-N 結合に、アルコール類を反応させ、 Si-O-R 結合（ R は、アルキル基を表す。）を形成させることによって、改質時の未反応領域を減らすことができ、経時的な保存安定性を向上できると考えた。そこで、得られた Si-O-R 結合を有する変性ポリシラザンと、特開 2009-255040 号公報に記載のポリシラザンと、を併用して、積層型のガスバリア性フィルムを作製した。

[0023] しかしながら、上記で作製した積層型のガスバリア性フィルムを評価した

ところ、ガスバリア性において十分ではない上に、高温高湿下での長期保存後にも、ガスバリア性が著しく低下したことがわかった。

[0024] そこで、本発明者は、鋭意検討を行ったところ、アルコール類を含有するポリシラザン塗布液によって形成された層（層A）と、金属元素を含有するポリシラザン塗布液によって形成された層（層B）と、を隣接させることにより、形成されたガスバリア性フィルムは、ガスバリア性が向上でき、特に高温高湿条件下での保存安定性においても優れることを見出した。ここで、本発明の構成による上記作用効果の発揮のメカニズムは、以下のように推測されるが、下記に限定されるものではない。

[0025] アルコールを含有するポリシラザン塗布液（以下、単に「変性ポリシラザン塗布液」とも称する）は、アルコール類を含有しない一般的なポリシラザンを含む塗布液（以下、単に「一般的なポリシラザン塗布液」とも称する）に比べて、S i - NまたはS i - H結合が少なく、製造する際に用いられる改質処理のエネルギー（例えば、活性エネルギー線としてのエキシマエネルギーまたは熱エネルギー等）が透過しやすい。このため、当該アルコールで変性したポリシラザン塗布液からなる塗膜下面の界面付近までしっかりと改質され、緻密な膜を形成することができる。しかしながら、一般的なポリシラザン塗布液を用いて形成された膜は、表層部に密度が高く高硬度の改質層が形成されるため、前記アルコールで変性したポリシラザン塗布液を用いて形成された膜と積層すると、上層の変性ポリシラザン塗布液で形成された膜に内部ストレスがかかってしまい、クラック等の欠陥が発生しやすくなり、ガスバリア性が低下してしまうのではないかと推測した。また逆に、変性ポリシラザン塗布液で形成された膜が、一般的なポリシラザン塗布液で形成された膜の下面に位置する場合では、一般的なポリシラザン塗布液で形成された膜の内部には、改質時に未反応領域が残留し易く、結果として保存安定性が低下してしまう。さらに、一般的なポリシラザン塗布液で形成された膜の内部を完全に改質するためには、多くのエネルギーが必要で生産性が悪い上、形成される膜が硬いため、上層の一般的なポリシラザン塗布液で形成され

た膜にもクラック等の欠陥が発生しやすくなり、結果としてガスバリア性が低下する。

[0026] これに対して、金属元素を含有するポリシラザン塗布液によって形成された膜は、金属元素を含有することによって、当該膜の柔軟性が増大するので、その膜下面の界面まで改質エネルギーが伝わる。このため、変性ポリシラザン塗布液で形成された膜と、金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜とを、隣接させると、上述した変性ポリシラザンと一般的なポリシラザンとを併用して積層した場合の欠陥が発生しなくなり、形成されたガスバリア性フィルムは、ガスバリア性が向上でき、特に高温高湿条件下での保存安定性においても優れることが本発明者によって見出された。この結果から、以下の理由が推察される。すなわち、変性ポリシラザン塗布液で形成された膜が、金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜の上面に位置する場合には、たとえ改質処理中に変性ポリシラザン塗布液で形成された膜に内部ストレスがかかってしまっても、下層の金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜が柔軟性に優れるため、両膜の界面から前記ストレスが柔軟な金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜に逃げるため、上層の変性ポリシラザン塗布液で形成された膜には、クラック等の欠陥が発生しなくなり、ガスバリア性が著しく向上できると推察される。また逆に、変性ポリシラザン塗布液で形成された膜が、金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜の下面に位置する場合においても、同様にたとえ変性ポリシラザン塗布液で形成された膜に内部ストレスがかかってしまっても、両膜の界面から前記ストレスが柔軟な金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜に逃げるため、いずれの膜においてもクラック等の欠陥が発生しなくなり、ガスバリア性が著しく向上できると推察される。さらに、変性ポリシラザンを含む塗布液で形成された膜および金属元素を含む含有するポリシラザン塗布液で形成された膜において、特に、金属元素を含有するポリシラザン塗布液で形成された膜が柔軟性に優れ、いずれの膜においても、 $\text{Si}-\text{N}$ または $\text{Si}-\text{H}$ 結合

が少ないため改質処理のエネルギーが伝わりやすく、膜全体にわたって緻密なガスバリア層を形成することができるため、高温高湿条件下での保存安定性においても優れると推察される。

[0027] 以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施形態のみには限定されない。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0028] また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味し、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」及び「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、特記しない限り、操作および物性などの測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%の条件で測定する。

[0029] {ガスバリア性フィルム}

本発明のガスバリア性フィルムとは、酸素および水蒸気の透過を阻止するためのフィルムである。本発明でいうガスバリア性フィルムは、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（60±0.5℃、相対湿度（90±2）%RH）が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが好ましい。

[0030] 本発明のガスバリア性フィルムの層構成について、図1～図4を用いて説明する。

[0031] 図1において、本発明のガスバリア性フィルム10aは、基材4、ならびに基材4上に層A 1および層B 2をこの順で形成されてなるガスバリア層5aを有する。また、本発明のガスバリア性フィルムは、層Aと層Bとが隣接していれば、層Aおよび層Bの積層順は特に限定されず、例えば、基材4、ならびに基材4の上に層B 2および層A 1をこの順で形成されてなるガスバリア層5cを有することもできる（図3）。なお、より効果的にガスバリア性を向上させる構成の観点から、基材4、ならびに基材4の上に層B 2および層A 1をこの順で形成されてなるガスバリア層5cを有することが好ましい。

[0032] また、図2および図4に示すように、本発明に係るガスバリア層は、ガス

バリア性の観点から、前記層 A および層 B の他に、蒸着法により形成された蒸着膜をさらに有することが好ましい。すなわち、本発明のガスバリア性フィルム 10b は、基材 4、ならびに基材 4 上に、蒸着膜 3、層 A 1、および層 B 2 をこの順で形成されてなるガスバリア層 5b を有することができる（図 1）。また、本発明のガスバリア性フィルムは、蒸着膜を有する場合においても、層 A と層 B とが隣接していれば、層 A、層 B、および蒸着膜の積層順が特に限定されず、例えば、基材 4、ならびに前記基材 4 の上に、（ア）蒸着膜 3、層 B 2、および層 A 1 をこの順で形成されてなるガスバリア層 5d を有することもでき（図 4）、（イ）層 A 1、層 B 2、および蒸着膜 3 をこの順で形成されてなるガスバリア層を有することもでき（図示せず）、（ウ）層 B 2、層 A 1、および蒸着膜 3 をこの順で形成されてなるガスバリア層を有することもできる（図示せず）。なお、蒸着膜付与によって、より効果的にガスバリア性向上できる構成の観点から、基材 4、ならびに基材 4 の上に、（ア）蒸着膜 3、層 B 2、および層 A 1 をこの順で形成されてなるガスバリア層 5d、または（ウ）層 B 2、層 A 1、および蒸着膜 3 をこの順で形成されてなるガスバリア層を有することが好ましく、ア）蒸着膜 3、層 B 2、および層 A 1 をこの順で形成されてなるガスバリア層 5d が特に好ましい。

[0033] また、本発明において、本発明に係るガスバリア層は、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。

[0034] さらに、本発明のガスバリア性フィルムは、層 A および層 B を隣接して有していれば、必要に応じて、他の部材を有していてもよい。ここで、他の部材としても、特に限定されず、従来のガスバリア性フィルムに使用される部材が同様にしてあるいは適宜に修飾して用いられる。具体的には、中間層、保護層、平滑層、アンカーコート層、ブリードアウト防止層、水分吸着性を有するデシカント性層、帯電防止層などの機能化層が挙げられる。また、本発明に係るガスバリア層は、層 A と層 B を隣接して有していれば、上述したその他の塗布で形成された層または蒸着層など以外に、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。さらに、本発明において、ガスバリア層には、層Aと層Bとが隣接していれば、2層以上の層Aまたは2層以上の層Bを有していてもよく、蒸着膜を含む場合においても、2層以上の蒸着膜を有していてもよい。

[0035] <基材>

本発明に係る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またはシートが用いられ、無色透明な樹脂からなるフィルムまたはシートが好ましく用いられる。用いられるプラスチックフィルムは、ガスバリア層などを保持できるフィルムであれば材質、厚さなどに特に限定はなく、使用目的など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。

[0036] 本発明に係るガスバリア性フィルムを有機EL素子などの電子デバイスの基板として使用する場合は、前記基材は耐熱性を有する素材からなることが好ましい。具体的には、線膨張係数が 15 ppm/K 以上 100 ppm/K 以下で、かつガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上 300°C 以下の樹脂基材が使用される。

[0037] 本発明に係るガスバリア性フィルムは、有機EL素子などの電子デバイスとして利用されることから、基材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。

[0038] 本発明に係るガスバリア性フィルムに用いられる基材の厚さは、用途によって適宜選択されるため特に限定がないが、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、プライマー層など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。

[0039] 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、少なくともガス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。

[0040] また、上記に挙げた樹脂などを用いた基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

[0041] また、本発明で用いられる基材は、片面または両面に易接着加工されたものであってもよく、例えば帝人デュポンフィルム株式会社製の極低熱収PET Q83などが挙げられる。

[0042] 基材の少なくとも本発明に係るガスバリア層を設ける側には、密着性向上のための公知の種々の処理、例えばコロナ放電処理、火炎処理、酸化処理、またはプラズマ処理や、後述するプライマー層の積層などを行ってもよく、必要に応じて上記処理を組み合わせる行うことが好ましい。

[0043] <ガスバリア層>

以下、本発明に係るガスバリア層について説明する。

[0044] 本発明において、ガスバリア層とは、酸素および水蒸気の透過を阻止する機能を有する層である。

[0045] 本発明に係るガスバリア層の厚さは、用いられる材料の種類、含まれる構

成により最適条件によって異なるが、5～2000nmの範囲内であることが好ましい。

[0046] 本発明に係るガスバリア層は、後述する層Aおよび層Bを隣接して有する。また、層Aおよび層B以外のガスバリア層を有していてもよい。以下では、それぞれのガスバリア層について、詳細に説明する。

[0047] [層A]

(層Aの構成)

本発明に係る層Aは、ケイ素化合物とアルコール類とを含有する塗布液（層A形成用塗布液）を塗布して形成される。具体的に、層A形成用塗布液を塗布して形成された塗膜に、後述する改質処理によって形成される。本発明に係る層Aを形成するために使用されるケイ素化合物およびアルコール類などの原料から、形成された層Aには、構成元素としてケイ素、酸素、窒素、炭素、または水素などを含有することができる。しかしながら、前記塗布液の組成、塗布の条件、または活性エネルギー線照射の条件などによって形成される層Aの構成は異なる場合もあり、層Aの構成を一義的に規定することは難しい。

[0048] 本発明に係る層Aの組成は、XPS表面分析装置を用いて、構成元素の存在比（元素比）を測定することによって決定することができる。また、層Aを切断して切断面をXPS表面分析装置を用いて構成元素の存在比（元素比）を測定することによって決定することができる。本発明において、層Aは、少なくともケイ素および酸素を構成元素として含有することが好ましい。この際、層Aの内部、特に層Aのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する酸素の存在比（O/Si）が0.4～2.2であることが好ましく、0.5～2.2であることがより好ましく、1.4～2.2であることが特に好ましい。なお、本発明において、層Aのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する酸素の存在比（または後述のケイ素に対する窒素もしくは炭素の存在比）とは、ガスバリア層としての層Aの全膜厚100%に対して、基材側から層Aの表

面に向かって90%の部分までの領域内の任意箇所における各元素の存在比平均値を意味する。ケイ素に対する酸素の存在比(O/Si)が、0.4～2.2の範囲であれば、高温高湿下における水分との反応を抑制できるため、高温高湿下におけるガスバリア性が維持される。

[0049] また、層Aの内部、特に層Aのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する窒素の存在比(N/Si)が0～0.7であることが好ましく、0～0.6であることがより好ましく、0～0.4であることがさらに好ましい。ケイ素に対する窒素の存在比が0～0.6の範囲であれば、高温高湿下における水分との反応を抑制できるため、高温高湿下におけるガスバリア性が維持される。

[0050] さらに、層Aのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する炭素の存在比(C/Si)が0～0.3であることが好ましく、0～0.2であることがより好ましく、0～0.1であることがさらに好ましい。ケイ素に対する炭素の存在比(C/Si)が0～0.2の範囲であれば、不純物の含有が少なくガスバリア性が優れたものとなる。なお、本発明において、元素の存在比は、実施例に記載の方法によって測定されるものとする。

[0051] また、本発明に係る層Aの膜密度は、 $1.8 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.9 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることが特に好ましい。前記膜密度が 1.8 g/cm^3 以上であれば、ガスバリア層としての層Aへの改質未了または低分子量触媒が層内に残存することなく、ガスバリア性が高い。また、前記膜密度が 2.2 g/cm^3 以下であれば、クラックの発生が少なく、故に経時的なガスバリア性の低下も発生しにくい。特に、本発明に係る層Aの膜密度が $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲であると、ガスバリア性がより高く、高温高湿条件下での保存性も非常に優れている。なお、本発明において、膜密度は、後述する改質処理などの条件（例えば、改質に用いられる真空紫外線の積算光量を調整すること）によって適切に設定することができ、またX線反射率測定法に

よって、測定される。具体的には、X線発生源は銅をターゲットとし、50 kV-300 mAで作動させる。多層膜ミラーとGe (111) チャンネルカットモノクロメーターにて単色化したX線を使用する。測定は、ソフトウェアATX-Crystal Guide Ver. 6.5.3.4を用い、半割、アライメント調整後、 $2\theta/\omega = 0$ 度から1度を0.002度/stepで0.05度/min. で走査する。上記の測定条件で反射率曲線を測定した後、株式会社リガク製GXRR Ver. 2.1.0.0解析ソフトウェアを用いて求めることができる。

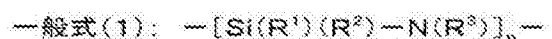
[0052] [層Aの形成方法]

次に、本発明に係る層Aを形成する好ましい方法について説明する。本発明に係る層Aの形成方法は、特に限定されず、例えば、有機溶剤中にケイ素化合物、アルコール類、および必要に応じて触媒を含む層A形成用塗布液を、公知の湿式塗布方法により、塗布し、使用する溶剤を蒸発することによって除去し、その後改質処理を行う方法が好ましい。

[0053] (ケイ素化合物)

本発明に係る層Aの形成に用いられるケイ素化合物は、下記一般式(1)で表され、構造内にケイ素-窒素(Si-N)結合を有するポリマーである。より具体的に、その構造内にSi-N、Si-H、またはN-Hなどの結合を有し、 SiO_2 、 Si_3N_4 、および両方の中間固溶体である SiO_xN_y などのセラミック前駆体無機ポリマーである。本明細書において、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物を「ポリシラザン」とも称する。

[0054] [化3]



[0055] (この際、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のビニル基または置換若しくは非置換の(トリアルコキシシリル)アルキル基を表し、およびnは式： $\text{---}[\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{---N}(\text{R}^3)]\text{---}$ の構成単位の数を表わす整数である。)

上記一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基または (トリアルコキシシリル) アルキル基である。この際、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、同じであっても異なるものであってもよい。ここで、アルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基が挙げられる。より具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などがある。また、アリール基としては、炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基が挙げられる。より具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基；ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナфтаセニル基などの縮合多環炭化水素基が挙げられる。(トリアルコキシシリル) アルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基で置換されたシリル基を有する炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基が挙げられる。より具体的には、3-(トリエトキシシリル) プロピル基、3-(トリメトキシシリル) プロピル基などが挙げられる。上記 R^1 ~ R^3 に場合によって存在する置換基は、特に制限はないが、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基 ($-OH$)、メルカプト基 ($-SH$)、シアノ基 ($-CN$)、スルホ基 ($-SO_3H$)、カルボキシル基 ($-COOH$)、ニトロ基 ($-NO_2$) などがある。なお、場合によって存在する置換基は、置換する R^1 ~ R^3 と同じとなることはない。例えば、 R^1 ~ R^3 がアルキル基の場合には、さらにアルキル基で置換されることはない。これらのうち、好ましくは、 R^1 、 R^2 および R^3 は、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、*tert*-ブチル基、フェニル基、ビニル基、3-(トリエトキシシリル)プロピル基または3-(トリメトキシシリルプロピル)基である。

[0056] また、上記一般式(Ⅰ)において、 n は、整数であり、一般式(Ⅰ)で表される構造を有するポリシラザンが150～150,000g/モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。

[0057] 上記一般式(Ⅰ)で表される構造を有する化合物において、好ましい態様の一つは、 R^1 、 R^2 および R^3 のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンである。

[0058] または、ポリシラザンとしては、下記一般式(Ⅱ)で表される構造を有する。

[0059] [化4]

一般式(Ⅱ):



[0060] 上記一般式(Ⅱ)において、 $R_{1'}$ 、 $R_{2'}$ 、 $R_{3'}$ 、 $R_{4'}$ 、 $R_{5'}$ および $R_{6'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基または(トリアルコキシシリル)アルキル基である。この際、 $R_{1'}$ 、 $R_{2'}$ 、 $R_{3'}$ 、 $R_{4'}$ 、 $R_{5'}$ および $R_{6'}$ は、それぞれ、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。上記における、置換または非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基または(トリアルコキシシリル)アルキル基は、上記一般式(Ⅰ)の定義と同様であるため、説明を省略する。

[0061] また、上記一般式(Ⅱ)において、 n' および p は、整数であり、一般式(Ⅱ)で表される構造を有するポリシラザンが150～150,000g/モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。なお、 n' および p は、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。

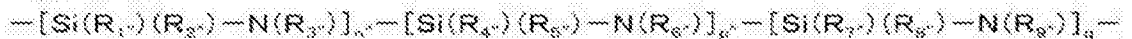
[0062] 上記一般式(Ⅱ)のポリシラザンのうち、 $R_{1'}$ 、 $R_{3'}$ および $R_{6'}$ が各々水素原子を表し、 $R_{2'}$ 、 $R_{4'}$ および $R_{5'}$ が各々メチル基を表す化合物； $R_{1'}$ 、 $R_{3'}$ および $R_{6'}$ が各々水素原子を表し、 $R_{2'}$ 、 $R_{4'}$ が各々メチル基を表し

、 $R_{5'}$ がビニル基を表す化合物； $R_{1'}$ 、 $R_{3'}$ 、 $R_{4'}$ および $R_{6'}$ が各々水素原子を表し、 $R_{2'}$ および $R_{5'}$ が各々メチル基を表す化合物が好ましい。

[0063] または、ポリシラザンとしては、下記一般式 (I I I) で表される構造を有する。

[0064] [化5]

一般式 (III) :



[0065] 上記一般式 (I I I) において、 $R_{1''}$ 、 $R_{2''}$ 、 $R_{3''}$ 、 $R_{4''}$ 、 $R_{5''}$ 、 $R_{6''}$ 、 $R_{7''}$ 、 $R_{8''}$ および $R_{9''}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基または (トリアルコキシシリル) アルキル基である。この際、 $R_{1''}$ 、 $R_{2''}$ 、 $R_{3''}$ 、 $R_{4''}$ 、 $R_{5''}$ 、 $R_{6''}$ 、 $R_{7''}$ 、 $R_{8''}$ および $R_{9''}$ は、それぞれ、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。上記における、置換または非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基または (トリアルコキシシリル) アルキル基は、上記一般式 (I) の定義と同様であるため、説明を省略する。

[0066] また、上記一般式 (I I I) において、 n'' 、 p'' および q は、整数であり、一般式 (I I I) で表される構造を有するポリシラザンが 150 ~ 1500, 000 g / モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。なお、 n'' 、 p'' および q は、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。

[0067] 上記一般式 (I I I) のポリシラザンのうち、 $R_{1''}$ 、 $R_{3''}$ および $R_{6''}$ が各々水素原子を表し、 $R_{2''}$ 、 $R_{4''}$ 、 $R_{5''}$ および $R_{8''}$ が各々メチル基を表し、 $R_{9''}$ が (トリエトキシシリル) プロピル基を表し、 $R_{7''}$ がアルキル基または水素原子を表す化合物が好ましい。

[0068] 一方、その Si と結合する水素原子部分の一部がアルキル基等で置換されたオルガノポリシラザンは、メチル基等のアルキル基を有することにより下地である基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいポリシラザンによるセラミック膜に韌性を持たせることができ、より (平均) 膜厚を厚くした場

合でもクラックの発生が抑えられる利点がある。このため、用途に応じて適宜、これらパーヒドロポリシラザンとオルガノポリシラザンとを選択してよく、混合して使用することもできる。

[0069] パーヒドロポリシラザンは、直鎖構造と6および8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量（ M_n ）で約600～2000程度（ポリスチレン換算）で、液体または固体の物質があり、その状態は分子量により異なる。

[0070] ポリシラザンは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン層形成用塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のアクアミカ（登録商標）NN120-10、NN120-20、NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL120-20、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

[0071] （アルコール類）

本発明に係る層A形成用塗布液に用いられるアルコール類としては、炭素数1～10のアルコール、またはアルコール性を有する炭素数6～10の芳香族フェノール類、炭素数5～10の芳香族アルコール類などが挙げられるが、前記アルコール類は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、または分岐アルコールであってもよく、直鎖アルコールであってもよく、さらに、水酸基（OH基）の数が2～4の多価アルコールであってもよい。

[0072] 前記炭素数1～10のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール（1-プロパノール）、イソプロピルアルコール（2-プロパノール）、*n*-ブチルアルコール（1-ブタノール）、イソブチルアルコール（2-メチル-1-プロパノール）、*sec*-ブチルアルコール（2-ブタノール）、*tert*-ブチルアルコール（2-メチル-2-プロパノール）、*n*-ペンチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*t*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール（1-ヘキサノール）、2-ヘキサ

ノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコールなど2-エチルヘキシルアルコール、およびアミルアルコールなどの一価アルコール、または1, 2-エタンジオールなどの多価アルコールなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0073] 前記炭素数6～10の芳香族フェノール類としては、フェノール、キノール、ヒドロキシキノール、クレゾール、キシレノール、炭素数1～4のアルキル基で置換されたフェノールなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0074] 前記炭素数5～10の芳香族アルコール類としては、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、ジメチルベンジルアルコール、キシリレンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、2-フリルメタノールなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] これらの中で、炭素数1～4のアルコールが好ましく用いられる。特に、揮発しやすさ(バリア膜に炭素原子が残存しにくいということ)の観点から、沸点が100℃以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、および2-プロパノールからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく用いられる。

[0076] (層A形成用塗布液)

本発明に係る層A形成用塗布液には、上述したポリシラザンとアルコール類とを混合させることによって調製されうる。上述したポリシラザンとアルコール類とを混合する際に、無溶剤であってもよいが、上述したポリシラザンとアルコール類との反応を制御する観点、または塗布操作の観点から適宜に溶剤を使用したほうが好ましい。用いられる溶剤として、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などの炭化水素系溶剤、脂肪族エーテル、脂環式エーテルなどのエーテル系溶剤が挙げられる。より詳細には、炭化水素溶剤としては、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、ターペン、塩化メチレン、トリクロロエタンなどが挙げられる。また、エーテル系溶剤としては、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらの溶剤は、用いられるポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度などの目的に応じて適宜に選択され、単独でまたは2種以上混合して使用されてもよい。

[0077] 本発明に係る層A形成用塗布液におけるケイ素化合物の固形分濃度は、特に限定されず、層の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、塗布液100質量%に対して、好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは0.5~20質量%、さらに好ましくは1~15質量%である。

[0078] 本発明において、上述したアルコール類をポリシラザンを含む塗布液中に添加することによって、ポリシラザン骨格中に存在するSi-H結合またはSi-N結合とアルコール類の水酸基との間に縮合反応が起き、一部のポリシラザンが変性され、Si-O-R結合が形成される。本発明に係る層A形成用塗布液中に、適宜にアルコール変性ポリシラザン（Si-O-R結合を有する）が存在することによって、改質の際に未反応領域を減らすことができるため、高温高湿下での保存性が改良できる。

[0079] 本発明に係る層A形成用塗布液におけるアルコール類の添加量は、使用されるポリシラザン由来のケイ素100mol%に対して、10~600mol%であることが好ましく、50~500mol%であることがより好ましく、100~500mol%であることがさらに好ましく、210~500mol%であることが特に好ましい。アルコール類の含有量が10mol%より少ない場合は、アルコール類とポリシラザンとの反応がほとんど進まず、塗布液中にアルコール変性ポリシラザンがほとんど存在しないため、本発明の効果を十分に得ることができない恐れがある。一方、アルコール類の含有量が600mol%より多い場合は、改質後にもアルコール類が不純物として層Aに残留する恐れがあり、それによりガスバリア性が低下してしまう可能性がある。

[0080] また、本発明に係る層A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。本発明に適用可能な触媒としては、塩基性触媒が好ましく、特に、N，N－ジメチルエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3－モルホリノプロピルアミン、N，N，N’，N’－テトラメチル－1，3－ジアミノプロパン、N，N，N’，N’－テトラメチル－1，6－ジアミノヘキサンなどのアミン触媒、PtアセチルアセトナートなどのPt化合物、プロピオン酸PdなどのPd化合物、RhアセチルアセトナートなどのRh化合物などの金属触媒、N－複素環式化合物が挙げられる。これらのうち、アミン触媒を用いることが好ましい。この際添加する触媒の濃度としては、ケイ素化合物を基準としたとき、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～7重量%の範囲である。触媒添加量をこの範囲とすることで、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成、および膜密度の低下、膜欠陥の増大などを避けることができる。

[0081] 本発明に係る層A形成用塗布液には、必要に応じて下記に挙げる添加剤を用いることができる。例えば、セルロースエーテル類、セルロースエステル類；例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレートなど、天然樹脂；例えば、ゴム、ロジン樹脂など、合成樹脂；例えば、重合樹脂など、縮合樹脂；例えば、アミノプラスチック、特に尿素樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステルもしくは変性ポリエステル、エポキシド、ポリイソシアネートもしくはブロック化ポリイソシアネート、ポリシロキサンなどである。

[0082] (本発明に係る層A形成用塗布液を塗布する方法)

本発明に係る層A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、グラビア印刷法などが挙げられる。

[0083] 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 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば十分なバリア性を得ることができ、 $1 \mu\text{m}$ 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。

[0084] 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。塗膜を乾燥することによって、塗膜中に含有される有機溶媒を除去することができる。この際、塗膜に含有される有機溶媒は、すべてを乾燥させてもよいが、一部残存させていてもよい。一部の有機溶媒を残存させる場合であっても、好適な層Aが得られうる。なお、残存する溶媒は後に除去されうる。

[0085] 塗膜の乾燥温度は、適用する基材によっても異なるが、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ であることが好ましい。例えば、ガラス転移温度 (T_g) が 70°C のポリエチレンテレフタレート基材を基材として用いる場合には、乾燥温度は、熱による基材の変形などを考慮して 150°C 以下に設定することが好ましい。上記温度は、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することによって設定されうる。乾燥時間は短時間に設定することが好ましく、例えば、乾燥温度が 150°C である場合には30分以内に設定することが好ましい。また、乾燥雰囲気は、大気雰囲気下、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下、真空雰囲気下、酸素濃度をコントロールした減圧雰囲気下などのいずれの条件であってもよい。

[0086] (改質処理)

本発明において、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。

[0087] このような改質処理は、公知の方法で行われ、具体的には、加熱処理、プラズマ処理、活性エネルギー線照射処理などが挙げられる。中でも、低温で

改質可能であり基材種の選択の自由度が高いという観点から、改質処理は、活性エネルギー線を照射することによって行われることが好ましい。

[0088] (加熱処理)

加熱処理の方法としては、例えば、ヒートブロックなどの発熱体に基板を接触させ熱伝導により塗膜を加熱する方法、抵抗線などによる外部ヒーターにより塗膜が載置される環境を加熱する方法、IRヒーターといった赤外領域の光を用いた方法などが挙げられるが、これらに限定されない。加熱処理を行う場合、塗膜の平滑性を維持できる方法を適宜選択すればよい。

[0089] 塗膜を加熱する温度としては、40～250℃の範囲が好ましく、60～150℃の範囲がより好ましい。加熱時間としては、10秒～100時間の範囲が好ましく、30秒～5分の範囲が好ましい。

[0090] (プラズマ処理)

本発明において、改質処理として用いることのできるプラズマ処理は、公知の方法を用いることができるが、好ましくは大気圧プラズマ処理などを挙げることが出来る。大気圧近傍でのプラズマCVD処理を行う大気圧プラズマCVD法は、真空下のプラズマCVD法に比べ、減圧にする必要がなく生産性が高いだけでなく、プラズマ密度が高密度であるために成膜速度が速く、更には通常のCVD法の条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて均質の膜が得られる。

[0091] 大気圧プラズマ処理の場合は、放電ガスとしては窒素ガスまたは長周期型周期表の第18族原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンなどが用いられる。これらの中でも窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、特に窒素がコストも安く好ましい。

[0092] (活性エネルギー線照射処理)

活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線などが使用可能であるが、電子線または紫外線が好ましく、紫外線がより好ましい。紫外線（紫外光と同義）によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温で高い緻密性

と絶縁性とをシリコン含有膜を形成することが可能である。

[0093] 紫外線照射処理においては、通常使用されているいずれの紫外線発生装置を使用することも可能である。

[0094] なお、本発明でいう紫外線とは、一般には、10～400nmの波長を有する電磁波をいうが、後述する真空紫外線（10～200nm）処理以外の紫外線照射処理の場合は、好ましくは210～375nmの紫外線を用いる。

[0095] 紫外線の照射は、照射されるガスバリア層の前駆体である塗膜を担持している基材がダメージを受けない範囲で、照射強度や照射時間を設定することが好ましい。

[0096] このような紫外線の発生手段としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ（172nm、222nm、308nmの単一波長、例えば、ウシオ電機株式会社製や株式会社エム・ディ・コム製）、UV光レーザーなどが挙げられるが、特に限定されない。また、発生させた紫外線をシリコン含有膜に照射する際には、効率向上と均一な照射を達成する観点から、発生源からの紫外線を反射板で反射させてからシリコン含有膜に当てることが望ましい。

[0097] 紫外線照射に要する時間は、使用する基材やガスバリア層の組成、濃度にもよるが、一般に0.1秒～10分であり、好ましくは0.5秒～3分である。

[0098] （真空紫外線照射処理：エキシマ照射処理）

本発明において、最も好ましい活性エネルギー線を照射することによって行われる改質処理方法としては、真空紫外線照射による処理（エキシマ照射処理）である。真空紫外線照射による処理は、ポリシラザン化合物内の原子間結合力より大きい100～200nmの光エネルギーを用い、好ましくは100～180nmの波長の光エネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみの作用により、直接切断しながら活性酸素やオゾン

による酸化反応を進行させることで、比較的低温（約200℃以下）で、酸化ケイ素膜の形成を行う方法である。

[0099] 本発明においての放射線源は、100～180nmの波長の光を発生させるものであれば良いが、好適には約172nmに最大放射を有するエキシマラジエータ（例えば、Xeエキシマランプ）、約185nmに輝線を有する低圧水銀蒸気ランプ、ならびに230nm以下の波長成分を有する中圧および高圧水銀蒸気ランプ、および約222nmに最大放射を有するエキシマランプである。

[0100] このうち、Xeエキシマランプは、波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから、発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいため、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。

[0101] また、波長の短い172nmの光のエネルギーは、有機物の結合を解離させる能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン層の改質を実現できる。

[0102] エキシマランプは光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域で、すなわち短い波長でエネルギーを照射するため、解射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影響を受けやすいとされるPETなどのフレキシブルフィルム材料に適している。

[0103] 紫外線照射時の反応には、酸素が必要であるが、真空紫外線は、酸素による吸収があるため紫外線照射工程での効率が低下しやすいことから、真空紫外線の照射は、可能な限り酸素濃度および水蒸気濃度の低い状態で行うことが好ましい。すなわち、真空紫外線照射時の酸素濃度は、10～210,000体積ppmとすることが好ましく、より好ましくは50～10,000体積ppmであり、最も好ましくは100～5000ppmである。また、

転化プロセスの間の水蒸気濃度は、好ましくは1000～4000体積ppmの範囲である。

[0104] 真空紫外線照射時に用いられる、照射雰囲気を満たすガスとしては乾燥不活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0105] 塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、200～10000mJ/cm²であることが好ましく、500～5000mJ/cm²であることがより好ましい。200mJ/cm²未満では、改質が不十分となる懸念があり、10000mJ/cm²超えると過剰改質によるクラック発生や、基材の熱変形の懸念が出てくる。

[0106] また、改質に用いられる真空紫外線は、CO、CO₂およびCH₄の少なくとも一種を含むガスで形成されたプラズマにより発生させてもよい。さらに、CO、CO₂およびCH₄の少なくとも一種を含むガス（以下、炭素含有ガスとも称する）は、炭素含有ガスを単独で使用してもよいが、希ガスまたはH₂を主ガスとして、炭素含有ガスを少量添加することが好ましい。プラズマの生成方式としては容量結合プラズマなどが挙げられる。

[0107] 上述した改質処理によって、本発明に係る層Aを形成することができる。

[0108] [層B]

（層Bの構成）

本発明に係る層Aに隣接する層Bは、上述した一般式（1）で表されるケイ素化合物と第2族～第14族の金属元素（ただし、炭素およびケイ素を除く）より選択される少なくとも1種とを含有する塗布液（層B形成用塗布液）を塗布して形成される。なお、ここで、本発明に係る層Aに用いられるケイ素化合物と層Bに用いられるケイ素化合物とは、同一であってもよく異なってもよい。具体的には、層B形成用塗布液を塗布して形成された塗膜に、例えば改質処理によって形成される。なお、層Bを形成する際の改質処理としては、前述した層Aを形成する際の改質処理と同じであってもよく、

異なってもよいが、活性エネルギー線を照射することによって行われることがより好ましい。本発明に係る層Bを形成するために使用されるケイ素化合物および金属などの原料から、形成された層Bには、構成元素としてケイ素、添加された金属元素、酸素、窒素、炭素、または水素などを含有することができる。

[0109] 形成された本発明に係る層Bの組成は、前述した層Aの組成を測定する方法と同様の方法を用いて測定することができる。また、本発明に係る層Bには、含有される金属元素の他に、少なくともケイ素および酸素を構成元素として含有することが好ましい。また、本発明の効果を損なわない限り、層Bには窒素および炭素を含有してもよい。この際、層Bの内部、特に層Bのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する酸素の存在比 (O/Si) が0.8~2.2であることが好ましく、1.3~2.1であることが特に好ましい。なお、本発明において、層Bのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する酸素の存在比（または後述のケイ素に対する窒素もしくは炭素の存在比）とは、ガスバリア層としての層Bの全膜厚100%に対して、基材側から層Bの表面に向かって90%の部分までの領域内の任意箇所における各元素の存在比平均値を意味する。ケイ素に対する酸素の存在比 (O/Si) が、0.8~2.2の範囲であれば、高温高湿下における水分との反応を抑制できるため、高温高湿下におけるガスバリア性が維持される。また層Bの内部、特に層Bのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する窒素の存在比 (N/Si) が0~0.6であることが好ましく、0~0.3であることがより好ましい。ケイ素に対する窒素の存在比が0~0.5の範囲であれば、高温高湿下における水分との反応を抑制できるため、高温高湿下におけるガスバリア性が維持される。さらに層Bの内部、特に層Bのガスバリア層深さ方向の基材側から90%の部分において、ケイ素に対する炭素の存在比 (C/Si) が0~0.3であることが好ましく、0~0.2であることがより好ましく、0~0.1であることがさらに好ましい。ケイ素に

対する炭素の存在比 (C/S i) が 0~0.2 の範囲であれば、不純物の含有が少なくガスバリア性が優れたものとなる。

[0110] 本発明に係る層 B に含有される金属元素の例としては、ベリリウム (Be)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、スカンジウム (Sc)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ストロンチウム (Sr)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd)、インジウム (In)、スズ (Sn)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジム (Pr)、ネオジム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロジウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au)、水銀 (Hg)、タリウム (Tl)、鉛 (Pb)、ラジウム (Ra) などが挙げられる。

[0111] これら元素の中でも、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ジルコニウム (Zr)、インジウム (In)、およびロジウム (Rh) が好ましく、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、およびインジウム (In) がさらに好ましい。ホウ素 (B) およびアルミニウム (Al) などの第 13 族元素は、3 価の原子価となり、ケイ素の原子価である 4 価と比べて、価数が不足しているため、膜の柔軟性が高くなるため、さらにより好まし

く、アルミニウム（Al）は特に好ましい。この柔軟性の向上により、欠陥が修復され、層Bは緻密な膜となり、ガスバリア性が向上する。また、柔軟性が高くなることで、層Bの内部まで酸素が供給され、膜内部まで酸化が進んだガスバリア層となり、製膜が済んだ状態では酸化耐性が高い層B（ガスバリア層）となる。さらに、前記層Bと前記層Aを隣接させることによって、層Aの内部ストレスもしっかり補修できて、特に高温高湿下に強いガスバリア層になっているものと考えられる。

[0112] なお、これらの金属元素は、1種単独でも、または2種以上の混合物の形態で存在してもよい。

[0113] また、本発明に係る層Bの膜密度は、 $1.8 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.9 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることが特に好ましい。前記膜密度が 1.8 g/cm^3 以上であれば、形成された層Bのガスバリア性が高く、また、前記膜密度が 2.2 g/cm^3 以下であれば、クラックの発生が少なく、故に経時的なバリア性の低下も発生しにくい。特に、本発明に係る層Bの膜密度が $1.9 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲であると、ガスバリア性がより高く、高温高湿条件下での保存性も非常に優れている。

[0114] [層Bの形成方法]

次に、本発明に係る層Bを形成する好ましい方法について説明する。本発明に係る層Bの形成方法は、特に限定されず、公知の方法が適用できるが、有機溶剤中にケイ素化合物、金属元素を含む金属化合物、および必要に応じて触媒を含む層B形成用塗布液を、公知の湿式塗布方法により、塗布し、使用する溶剤を蒸発することによって除去し、その後改質処理を行う方法が好ましい。

[0115] なお、本発明に係る層Bを形成する際に用いられる前記一般式（1）で表されるケイ素化合物については、上述した層Aを形成する際と同様な態様が好ましく用いられるため、ここで説明を省略する。

[0116] （金属元素化合物）

本発明に係る層Bに、炭素およびケイ素を除いた第2族～第14族の金属元素を含有させるために、係る金属元素化合物を本発明に係る層B形成用塗布液中に添加することによって達成できる。前記金属元素化合物の種類は、特に限定されないが、金属アルコキシド、金属アミド、金属イミド、金属ヒドロキサイド、金属アセチルアセタートなどが好ましく挙げられる。これらの中に、本発明に係る層Bをより効率的に形成することができるという観点から、金属アルコキシドがより好ましく用いられる。ここで「金属アルコキシド」とは、金属元素に対して結合する少なくとも1つのアルコキシ基を有する化合物を指す。なお、添加する金属元素化合物は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。さらに、これらの金属元素化合物として、市販品を用いてもよく合成品を用いてもよい。

[0117] 本発明に係る層Bの形成において、添加する金属アルコキシドの例としては、ベリリウムアセチルアセトネート、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリn-プロピル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリn-ブチル、ホウ酸トリtert-ブチル、マグネシウムエトキシド、マグネシウムエトキシエトキシド、マグネシウムメトキシエトキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリn-プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリn-ブトキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド、アルミニウムトリtert-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジn-ブチレート、アルミニウムジエチルアセトアセテートモノn-ブチレート、アルミニウムジイソプロピレートモノsec-ブチレート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ビス（エチルアセトアセテート）（2，4-ペンタンジオナト）アルミニウム、アルミニウムアルキルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムオキサidoイソプロポキサidoトリマー、アルミ

ニウムオキサイドオクチレートトリマー、カルシウムメトキシド、カルシウムエトキシド、カルシウムイソプロポキシド、カルシウムアセチルアセトネート、スカンジウムアセチルアセトネート、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラノルマルプロポキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラノルマルブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムジイソプロポキシジノルマルブトキシド、チタニウムジターシャリーブトキシジイソプロポキシド、チタニウムテトラ *tert*-ブトキシド、チタニウムテトライソオクチロキシド、チタニウムテトラステアリルアルコキシド、バナジウムトリイソブトキシドオキシド、トリス（2，4-ペンタンジオナト）クロム、クロム *n*-プロポキシド、クロムイソプロポキシド、マンガンメトキシド、トリス（2，4-ペンタンジオナト）マンガン、鉄メトキシド、鉄エトキシド、鉄 *n*-プロポキシド、鉄イソプロポキシド、トリス（2，4-ペンタンジオナト）鉄、コバルトイソプロポキシド、トリス（2，4-ペンタンジオナト）コバルト、ニッケルアセチルアセトネート、銅メトキシド、銅エトキシド、銅イソプロポキシド、銅アセチルアセトネート、亜鉛エトキシド、亜鉛エトキシエトキシド、亜鉛メトキシエトキシド、ガリウムメトキシド、ガリウムエトキシド、ガリウムイソプロポキシド、ガリウムアセチルアセトネート、ゲルマニウムメトキシド、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムイソプロポキシド、ゲルマニウム *n*-ブトキシド、ゲルマニウム *tert*-ブトキシド、エチルトリエトキシゲルマニウム、ストロンチウムイソプロポキシド、イットリウム *n*-プロポキシド、イットリウムイソプロポキシド、イットリウムアセチルアセトネート、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウム *n*-プロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウム *tert*-ブトキシド、テトラキス（2，4-ペンタンジオナト）ジルコニウム、ニオブエトキシド、ニオブ *n*-ブトキシド、ニオブ *tert*-ブトキシド、モリブデンエトキシド、モリブデンアセチルアセトネート、パラジウムアセチルアセトネート、銀アセチルアセトネート、カドミウムアセチルアセトネート、トリス（2，4-ペンタンジオナト）

ト) インジウム、インジウムイソプロポキシド、インジウムイソプロポキシド、インジウムn-ブトキシド、インジウムメトキシエトキシド、スズn-ブトキシド、スズtert-ブトキシド、スズアセチルアセトネート、バリウムジイソプロポキシド、バリウムtert-ブトキシド、バリウムアセチルアセトネート、ランタンイソプロポキシド、ランタンメトキシエトキシド、ランタンアセチルアセトネート、セリウムn-ブトキシド、セリウムtert-ブトキシド、セリウムアセチルアセトネート、プラセオジウムメトキシエトキシド、プラセオジウムアセチルアセトネート、ネオジウムメトキシエトキシド、ネオジウムアセチルアセトネート、ネオジウムメトキシエトキシド、サマリウムイソプロポキシド、サマリウムアセチルアセトネート、ユーロピウムアセチルアセトネート、ガドリニウムアセチルアセトネート、テルビウムアセチルアセトネート、ホルミウムアセチルアセトネート、イッテルビウムアセチルアセトネート、ルテチウムアセチルアセトネート、ハフニウムエトキシド、ハフニウムn-ブトキシド、ハフニウムtert-ブトキシド、ハフニウムアセチルアセトネート、タンタルメトキシド、タンタルエトキシド、タンタルn-ブトキシド、タンタルブトキシド、タンタルテトラメトキシドアセチルアセトネート、タングステンエトキシド、イリジウムアセチルアセトネート、イリジウムジカルボニルアセチルアセトネート、タリウムエトキシド、タリウムアセチルアセトネート、鉛アセチルアセトネートなどが挙げられる。これら金属アルコキシドの中でも、ホウ酸トリイソプロピル、マグネシウムエトキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート、カルシウムイソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、ガリウムイソプロポキシド、アルミニウムジイソプロピレートモノsec-ブチレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジn-ブチレート、アルミニウムジエチルアセトアセテートモノn-ブチレートが好ましい。

[0118] (層B形成用塗布液)

本発明に係る層B形成用塗布液を調製するための溶剤としては、本発明に

係るケイ素化合物および添加する金属元素化合物を溶解できるものであれば特に限定されないが、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、ヒドロキシル基またはアミン基など）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。具体的な溶剤の例としては、前述した層A形成用塗布液に用いられる溶剤の例が適宜に参照されうる。

[0119] 本発明に係る層B形成用塗布液におけるケイ素化合物の固形分濃度は、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、塗布液100質量%に対して、好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.5～20質量%、さらに好ましくは1～15質量%である。

[0120] また、本発明に係る層B形成用塗布液における金属元素化合物の固形分濃度は、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、塗布液100質量%に対して、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.2～5質量%である。

[0121] さらに、本発明に係る層B形成用塗布液中に、添加される金属化合物の含有量は、使用されるポリシラザン由来のケイ素100mol%に対して、1～30mol%であることが好ましく、3～20mol%であることがより好ましく、5～15mol%であることが特に好ましい。金属化合物の含有量が1mol%より少ない場合は、金属元素の効果を発揮することができない可能性がある。一方、金属化合物の含有量が30mol%より多い場合は、金属元素の存在が多くなり逆にガスバリア性が低下してしまう恐れがある。

[0122] また、本発明に係る層B形成用塗布液中に、改質を促進するための触媒、他の添加剤などを、上述した層A形成用塗布液中に使用できる触媒または他の添加剤などと同じ態様で使用する事ができる。それらの例挙、好ましい使用量などについては、ここで説明を省略する。

[0123] 本発明において、層B形成用塗布液を塗布する方法、塗布の乾燥温度、改

質処理などについては、すべて上述した層 A を形成する際の態様と同様に行うことができる。その詳細については、層 A を形成する説明部分が適宜に参照されうる。

[0124] [層 A および層 B 以外のガスバリア層（他のガスバリア層）]

本発明に係るガスバリア層は、上述した層 A および層 B の他に、アルコール類および第 2 族～第 14 族の金属元素を配合していない、すなわちケイ素化合物を原料とする一般的なバリア膜を有してもよい。このようなガスバリア層は、ケイ素化合物を含む塗布液を塗布して形成される塗膜を改質処理することによって形成されてもよく、物理気相成長法（PVD 法）または化学気相成長法（CVD 法）などの真空製膜法を用いて蒸着膜として形成されてもよい。

[0125] 本発明において、他のガスバリア層を有する場合に、塗布して塗膜を改質処理することによって他ガスバリア層を形成する方法は、前述した層 A または層 B を形成する際に、アルコール類または金属化合物を添加しないこと以外は同様な操作で行うことができる。その際の好適態様などについても上述した層 A または層 B の相当する説明部分が適宜に参照されうる。

[0126] 以下では、他のガスバリア層として、蒸着によって形成される本発明に係る蒸着膜について説明する。

[0127] [蒸着膜]

（蒸着膜の構成）

本発明に係るガスバリア層は、ガスバリア性の観点から蒸着膜をさらに有することが好ましい。なお、本発明に係る蒸着膜は、その構成元素として炭素、ケイ素、および酸素を含むことが好ましい、より好適な形態は、以下の（i）の要件を満たす蒸着膜である。

[0128] （i）蒸着膜の膜厚方向における前記蒸着膜表面からの距離（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、前記蒸着膜の膜厚の90%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 $O > Si > C$)。

[0129] さらに、より好適な形態としては、本発明に係る蒸着膜が以下の(i i)および(i i i)の要件も満たす。

[0130] (i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する；

(i i i) 前記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(以下、単に「 $C_{max} - C_{min}$ 差」とも称する)が3 at %以上である。

[0131] まず、該蒸着膜は、(i) 前記蒸着膜の膜厚方向における前記蒸着膜表面からの距離(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、前記蒸着膜の膜厚の90%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 $O > Si > C$)。前記の条件(i)を満たさない場合、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不十分となる。ここで、上記炭素分布曲線において、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、蒸着膜の膜厚の、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。ここで、蒸着膜の膜厚の少なくとも90%以上とは、蒸着膜中で連続していなくてもよく、単に90%以上の部分で上記した関係を満たしていればよい。

[0132] また、蒸着膜は、(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する。該蒸着膜は、前記炭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4つの極値を有することがより好ましいが、5つ以上有していてもよい。前記炭素分布曲線の極値が1つ以下である場合、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不十分となる。なお、炭素分布曲線の極値の上限は、特に制限されないが、例えば、好ましくは30以下、より好ましくは25以下である。極値の数は、蒸着膜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。

[0133] ここで、少なくとも3つの極値を有する場合においては、前記炭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前記蒸着膜の膜厚方向における前記蒸着膜の表面からの距離(L)の差の絶対値(以下、単に「極値間の距離」とも称する)が、いずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、75nm以下であることが特に好ましい。このような極値間の距離であれば、蒸着膜中に炭素原子比が多い部位(極大値)が適度な周期で存在するため、蒸着膜に適度な屈曲性を付与し、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラックの発生をより有効に抑制・防止できる。なお、本明細書において「極値」とは、前記蒸着膜の膜厚方向における前記蒸着膜の表面からの距離(L)に対する元素の原子比の極大値または極小値のことをいう。また、本明細書において「極大値」とは、蒸着膜の表面からの距離を変化させた場合に元素(酸素、ケイ素または炭素)の原子比の値が増加から減少に変わる点であって、かつその点の元素の原子比の値よりも、該点から蒸着膜の膜厚方向における蒸着膜の表面からの距離をさらに4~20nmの範囲で変化させた位置の元素の原子比の値が3at%以上減少する点のことをいう。すなわち、4~20nmの範囲で変化させた際に、いずれかの範囲で元素の原子比の値が3at%以上減少していればよい。同様にして、本明細書において「極小値」とは、蒸着膜の表面からの距離を変化させた場合に元素(酸素、ケイ素または炭素)の原子比の値が減少から増加に変わる点であり、かつその点の元素の原子比の値よりも

、該点から蒸着膜の膜厚方向における蒸着膜の表面からの距離をさらに4～20nm変化させた位置の元素の原子比の値が3at%以上増加する点のことをいう。すなわち、4～20nmの範囲で変化させた際に、いずれかの範囲で元素の原子比が3at%増加していればよい。ここで、少なくとも3つの極値を有する場合の、極値間の距離の下限は、極値間の距離が小さいほどガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果が高いため、特に制限されないが、蒸着膜の屈曲性、クラックの抑制／防止効果、熱膨張性などを考慮すると、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。

[0134] さらに、蒸着膜は、(iii)前記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（以下、単に「 $C_{max}-C_{min}$ 差」とも称する）が3at%以上である。前記絶対値が3at%未満では、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合に、ガスバリア性が不十分となる。 $C_{max}-C_{min}$ 差は5at%以上であることが好ましく、7at%以上であることがより好ましく、10at%以上であることが特に好ましい。上記 $C_{max}-C_{min}$ 差とすることによって、ガスバリア性をより向上することができる。なお、本明細書において、「最大値」とは、各元素の分布曲線において最大となる各元素の原子比であり、極大値の中で最も高い値である。同様にして、本明細書において、「最小値」とは、各元素の分布曲線において最小となる各元素の原子比であり、極小値の中で最も低い値である。ここで、 $C_{max}-C_{min}$ 差の上限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果などを考慮すると、50at%以下であることが好ましく、40at%以下であることがより好ましい。

[0135] 本発明において、前記蒸着膜の前記酸素分布曲線が少なくとも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い。前記酸素分布曲線が極値を少なくとも1つを有する場合、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、蒸着膜の膜厚に起因する場合がありますが一概に規定できない。また、少なくとも3つの極値を有する場合においては、前記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前記蒸着膜の膜厚方向における蒸着膜の表面からの距離の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。このような極値間の距離であれば、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラックの発生をより有効に抑制・防止できる。ここで、少なくとも3つの極値を有する場合の、極値間の距離の下限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果、熱膨張性などを考慮すると、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。

[0136] 加えて、本発明において、前記蒸着膜の前記酸素分布曲線における酸素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $O_{max} - O_{min}$ 差」とも称する）が3at%以上であることが好ましく、5at%以上であることがより好ましく、6at%以上であることがさらにより好ましく、7at%以上であることが特に好ましい。前記絶対値が3at%以上であれば、得られるガスバリア性フィルムの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。ここで、 $O_{max} - O_{min}$ 差の上限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果などを考慮すると、50at%以下であることが好ましく、40at%以下であることがより好ましい。

[0137] 本発明において、前記蒸着膜の前記ケイ素分布曲線におけるケイ素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $Si_{max} - Si_{min}$ 差」とも称する）が10at%以下であることが好ましく、7at%以下であることがより好ましく、3at%以下であることがさらに好ましい。前記絶対値が10at%以下である場合、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。ここで、 $Si_{max} - Si_{min}$ 差の下限は、 $Si_{max} - Si_{min}$

i_{min} 差が小さいほどガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果が高いため、特に制限されないが、ガスバリア性などを考慮すると、1 at %以上であることが好ましく、2 at %以上であることがより好ましい。

[0138] また、本発明において、蒸着膜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、蒸着膜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・防止されうる。より具体的には、蒸着膜の膜厚方向における該蒸着膜の表面からの距離（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）との関係を示す酸素炭素分布曲線において、前記酸素炭素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。

[0139] 前記ケイ素分布曲線、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（単位：at %）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蒸着膜の膜厚方向における前記蒸着膜の表面からの

距離（L）に概ね相関することから、「蒸着膜の膜厚方向における蒸着膜の表面からの距離」として、XPSデプスプロファイル測定の際に採用したエッチング速度とエッチング時間との関係から算出される蒸着膜の表面からの距離を採用することができる。なお、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線および酸素炭素分布曲線は、下記測定条件にて作成することができる。

[0140] （測定条件）

エッチングイオン種：アルゴン（ Ar^+ ）；

エッチング速度（ 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）：10 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 $Al K\alpha$

X線のスポットおよびそのサイズ：800×400 μm の楕円形。

[0141] 本発明において、蒸着膜の厚み（乾燥膜厚）は、特に制限されないが、20～3000 nmであることが好ましく、50～2500 nmであることがより好ましく、100～1000 nmであることが特に好ましい。このような厚みであれば、ガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性および屈曲時のクラック発生抑制／防止効果を発揮できる。なお、蒸着膜が2層以上から構成される場合には、各蒸着膜が上記したような厚みを有することが好ましい。また、蒸着膜が2層以上から構成される場合の蒸着膜全体の厚みは特に制限されないが、蒸着膜全体の厚み（乾燥膜厚）が1000～2000 nm程度であることが好ましい。このような厚みであれば、ガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性および屈曲時のクラック発生抑制／防止効果を発揮できる。

[0142] 本発明において、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蒸着膜を形成するという観点から、前記蒸着膜が膜面方向（蒸着膜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、蒸着

膜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蒸着膜の膜面の任意の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。

[0143] さらに、本発明においては、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前記蒸着膜のうちの少なくとも1層の膜厚方向における該蒸着膜の表面からの距離（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。

[0144] [数1]

$$(dC/dx) \leq 0.5 \quad \cdots \text{数式1}$$

[0145] 本発明に係るガスバリア性フィルムにおいて、上述した層Aおよび層Bに加えて、蒸着膜は、1層のみを備えていてもよいし2層以上を備えていてもよい。さらに、このような蒸着膜を2層以上備える場合には、複数の蒸着膜の材質は、同一であってもよいし異なってもよい。

[0146] 前記ケイ素分布曲線、前記酸素分布曲線、および前記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、該蒸着膜の膜厚の90%以上の領域において前記(i)で表される条件を満たす場合には、前記蒸着膜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、20～45 at %であることが好ましく、25～40 at %であることがより好ましい。また、前記蒸着膜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、45～75 at %であることが好ましく、50～7

0 a t %であることがより好ましい。さらに、前記蒸着膜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、0.5～25 a t %であることが好ましく、1～20 a t %であることがより好ましい。

[0147] (蒸着膜の形成)

本発明に係る蒸着膜を形成するための蒸着法は、特に限定されず、例えば、物理気相成長法および化学気相成長法が挙げられる。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（例えば、炭素膜など）の薄膜を堆積する方法であり、この方法としては、例えば、真空蒸着法（抵抗加熱法、電子ビーム蒸着法、分子線エピタキシー法）、イオンプレーティング法、スパッタ法などが挙げられる。

[0148] 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、基板表面または気相での化学反応により膜を堆積する方法である。この方法としては、例えば、熱CVD法、触媒化学気相成長法、光CVD法、真空プラズマCVD法、大気圧プラズマCVD法など公知のCVD方式が挙げられ、特に限定されるものではない。

[0149] これらの中で、本発明に係る蒸着膜は、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、基材を一对の成膜ローラー上に配置し、前記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プラズマCVD法により形成されることがより好ましい。

[0150] また、本発明に係る蒸着膜の配置は、特に限定されず、基材上に配置されていてもよく、基材上に形成された層Aもしくは層Bの上に配置されていてもよい。

[0151] 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、基

材上に蒸着膜を形成する方法を説明する。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。

[0152] また、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前記基材を配置して、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ばかりか、通常のローラーを使用しないプラズマCVD法と比較して成膜レートを倍にでき、なおかつ、略同一の同じ構造の膜を成膜できるので、効率よく形成することが可能となる。

[0153] 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、前記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、本発明のガスバリア性フィルムにおいては、前記蒸着膜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。

[0154] 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前記基材の表面上に前記蒸着膜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法により蒸着膜を製造する際に用いることが可能な装置としては、特に限定されないが、少なくとも一对の成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ前記一对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6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。

[0155] 以下、図6を参照しながら、本発明に係る蒸着膜の形成方法について、より詳細に説明する。なお、図6は、本発明に係る蒸着膜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。

[0156] 図6に示す製造装置31は、送り出しローラー32と、搬送ローラー33、34、35、36と、成膜ローラー39、40と、ガス供給管41と、プラズマ発生用電源42と、成膜ローラー39および40の内部に設置された磁場発生装置43、44と、巻取りローラー45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39、40と、ガス供給管41と、プラズマ発生用電源42と、磁場発生装置43、44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31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。

[0157] 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39と成膜ローラー40）を一对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42に接続されている。そのため、このような製造装置31においては、プラズマ発生用電源42により電力を供給することにより、成膜ローラー39と成膜ローラー40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39と成膜ローラー40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39と成膜ローラー40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39および40）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３９および４０）を配置することにより、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４の表面上に蒸着膜３を形成することが可能であり、成膜ローラー３９上において基材４の表面上に蒸着膜成分を堆積させつつ、さらに成膜ローラー４０上においても基材４の表面上に蒸着膜成分を堆積させることもできるため、基材４の表面上に蒸着膜を効率よく形成することができる。

[0158] 成膜ローラー３９および成膜ローラー４０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４３および４４がそれぞれ設けられている。

[0159] 成膜ローラー３９および成膜ローラー４０にそれぞれ設けられた磁場発生装置４３および４４は、一方の成膜ローラー３９に設けられた磁場発生装置４３と他方の成膜ローラー４０に設けられた磁場発生装置４４との間で磁力線がまたがらず、それぞれの磁場発生装置４３、４４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４３、４４を設けることにより、各成膜ローラー３９、４０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。

[0160] また、成膜ローラー３９および成膜ローラー４０にそれぞれ設けられた磁場発生装置４３および４４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４３と他方の磁場発生装置４４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４３、４４を設けることにより、それぞれの磁場発生装置４３、４４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4を用いて効率的に蒸着膜3を形成することができる点で優れている。

[0161] 成膜ローラー39および成膜ローラー40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39および40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使うことが好ましい。また、このような成膜ローラー39および40の直径としては、放電条件、チャンバのスペースなどの観点から、直径が300～1000mmφの範囲、特に300～700mmφの範囲が好ましい。成膜ローラーの直径が300mmφ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4にかかることを回避できることから、基材4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1000mmφ以下であれば、プラズマ放電空間の均一性など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。

[0162] このような製造装置31においては、基材4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39と成膜ローラー40）上に、基材4が配置されている。このようにして基材4を配置することにより、成膜ローラー39と成膜ローラー40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4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39上にて基材4の表面上に蒸着膜成分を堆積させ、さらに成膜ローラー40上にて蒸着膜成分を堆積させることができるため、基材4の表面上に蒸着膜を効率よく形成することが可能となる。

[0163] このような製造装置に用いる送り出しローラー32および搬送ローラー33、34、35、36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４５としても、基材４上に蒸着膜３を形成したガスバリア性フィルム１０ｂ'を巻き取ることが可能なものであればよく、特に限定されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0164] また、ガス供給管４１および真空ポンプとしては、原料ガスなど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。

[0165] また、ガス供給手段であるガス供給管４１は、成膜ローラー３９と成膜ローラー４０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４１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３９と成膜ローラー４０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。

[0166] さらに、プラズマ発生用電源４２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４２は、これに接続された成膜ローラー３９と成膜ローラー４０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４２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４２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４３、４４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４としては、本発明で用いられる基材の他に、蒸着膜３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４として蒸着膜３を予め形成させたものを用いることにより、蒸着膜３の厚さを厚くすることも可能である。

[0167] このような図６に示す製造装置３１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、本発明に係る蒸着膜を製造することができる。すなわち、図6に示す製造装置31を用いて、成膜ガス（原料ガスなど）を真空チャンバ内に供給しつつ、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39および40）間に放電を発生させることにより、前記成膜ガス（原料ガスなど）がプラズマによって分解され、成膜ローラー39上の基材4の表面上および成膜ローラー40上の基材4の表面上に、蒸着膜3がプラズマCVD法により形成される。この際、成膜ローラー39、40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4が、図4中の成膜ローラー39のAおよび成膜ローラー40のB地点を通過する際に、蒸着膜で炭素分布曲線の極大値が形成される。これに対して、基材4が、図6中の成膜ローラー39のC1およびC2地点、ならびに成膜ローラー40のC3およびC4地点搬送ローラー34、35の中央C地点（成膜ローラー39のAと成膜ローラー40のB地点とを結ぶ直線の中点に対応）を通過する際に、蒸着膜で炭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、35つの極値が生成する。また、蒸着膜の極値間の距離（炭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蒸着膜の膜厚方向における蒸着膜の表面からの距離（L）の差の絶対値）は、成膜ローラー39、40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4が送り出しローラー32や成膜ローラー39などにより、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4の表面上に蒸着膜3が形成される。

[0168] 前記ガス供給管41から対向空間に供給される成膜ガス（原料ガスなど）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。蒸着膜3の形成に用いる前記成膜ガス中の原料ガスとしては、形成する蒸着膜3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（TMO S）、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蒸着膜のガスバリア性などの特性の観点から、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、蒸着膜3の種類に応じて適切な原料ガスが選択される。

[0169] 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、窒化物など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。

[0170] 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、放電用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用ガスとしては、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、キセノンなどの希ガス、または水素を用いることができる。

[0171] 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、形成される蒸着膜3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。

[0172] 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などについて、より詳細に説明する。

[0173] 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。

[0174] [化6]



[0175] 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）～（iii）を全て満たす蒸着膜を形成することができなくなってしまう。そのため、本発明において、蒸着膜を形成する際には、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 1.2 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 1.2 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 1.2 倍量以下（より好ましくは、1.0 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蒸着膜中に取り込まれ、上記条件（i）～（iii）を全て満たす蒸着膜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のモル量（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のモル量（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。

[0176] また、真空チャンバ内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類などに応じて適宜調整することができるが、0.5 Pa～50 Pa の範囲とすることが好

ましい。

[0177] また、このようなプラズマCVD法において、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間に放電するために、プラズマ発生用電源42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39および40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など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、0.1～10kWの範囲とすることが好ましい。このような印加電力が100W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、10kW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。

[0178] 基材4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などに応じて適宜調整することができるが、0.25～100m/minの範囲とすることが好ましく、0.5～20m/minの範囲とすることがより好ましい。ライン速度が0.25m/min以上であれば、基材に熱に起因する皺の発生を効果的に抑制することができる。他方、100m/min以下であれば、生産性を損なうことなく、蒸着膜として十分な厚さを確保することができる点で優れている。

[0179] 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、本発明に係る蒸着膜を、図6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蒸着膜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。

[0180] <平滑層（下地層、プライマー層）>

本発明のガスバリア性フィルムは、基材のガスバリア層を有する面、好ましくは基材とガスバリア層の間に平滑層（下地層、プライマー層）を有していてもよい。平滑層は突起などが存在する基材の粗面を平坦化するために、あるいは、基材に存在する突起により、ガスバリア層に生じた凹凸やピンホールを埋めて平坦化するために設けられる。このような平滑層は、いずれの材料で形成されてもよいが、炭素含有ポリマーを含むことが好ましく、炭素含有ポリマーから構成されることがより好ましい。すなわち、本発明のガスバリア性フィルムは、基材とガスバリア層との間に、炭素含有ポリマーを含む平滑層をさらに有することが好ましい。

[0181] また、平滑層は、炭素含有ポリマー、好ましくは硬化性樹脂を含む。前記硬化性樹脂としては特に限定されず、活性エネルギー線硬化性材料などに対して紫外線など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などが挙げられる。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。

[0182] 平滑層の形成に用いられる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などの多官能アクリレートモノマーを含有する組成物などが挙げられる。具体的には、J S R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限定はない。

[0183] より具体的な平滑層の構成材料、形成方法、表面粗さ、膜厚等は、特開 2013-52561 号公報の段落「0233」～「0248」に開示される材料、方法等が適宜採用される。

[0184] 平滑層の平滑性は、JIS B 0601:2001 年で規定される表面粗さで表現される値で、10 点平均表面粗さ (R_z) が、10 nm 以上、30 nm 以下であることが好ましい。

[0185] 表面粗さは、AFM (原子間力顕微鏡) で、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が数十 μm の区間内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する粗さである。

[0186] 平滑層の厚さとしては、特に限定されないが、0.1～10 μm の範囲が好ましい。

[0187] <アンカーコート層>

本発明に係る基材の表面には、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。アンカーコート層の構成材料、形成方法等は、特開 2013-52561 号公報の段落「0229」～「0232」に開示される材料、方法等が適宜採用される。

[0188] <ブリードアウト層>

本発明のガスバリア性フィルムは、ガスバリア層が設ける面と反対側の基材面にブリードアウト防止層をさらに有することができる。ブリードアウト防止層は、平滑層を有するフィルムを加熱した際に、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、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、膜厚等は、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。

[0189] ブリードアウト防止層の厚さとしては、1～10 μm 、好ましくは 2～7

μm であることが望ましい。 $1\ \mu\text{m}$ 以上にすることにより、フィルムとしての耐熱性を十分なものにし易くなり、 $10\ \mu\text{m}$ 以下にすることにより、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、平滑層を透明高分子フィルムの一方向の面に設けた場合におけるバリア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。

[0190] 本発明のガスバリア性フィルム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。

[0191] {ガスバリア性フィルムの製造方法}

本発明の第二の形態によれば、ガスバリア性フィルムの製造方法が提供される。すなわち、基材、および前記基材上に隣接された層Aと層Bとを含むガスバリア層を有するガスバリア性フィルムの製造方法であって、前記層Aの形成は、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物とアルコール類とを含む塗布液(A)を塗布して、塗膜(A)を作製する工程と、前記塗膜(A)に活性エネルギー線を照射する工程と、を有し、前記層Bの形成は、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物と第2族～第14族の金属元素(ただし、炭素およびケイ素を除く)より選択される少なくとも1種とを含む塗布液(B)を塗布して、塗膜(B)を作製する工程と、前記塗膜(B)に活性エネルギー線を照射する工程と、を有する、ガスバリア性フィルムの製造方法が提供される。

[0192] [化7]



[0193] (この際、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のビニル基または置換若しくは非置換の(トリアルコキシシリル)アルキル基を表し、およびnは式： $\text{—[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)—N(R}^3\text{)]—}$ の構成単位の数を表わす整数である。)

本発明において、塗膜(A)を作製する工程および塗膜(A)に活性エネ

ルギー線を照射する工程については、前述した本発明に係る層 A の形成方法の記載が適宜に参照されうる。また、塗膜（B）を作製する工程および塗膜（B）に活性エネルギー線を照射する工程については、前述した本発明に係る層 B の形成方法の記載が適宜に参照されうる。

[0194] さらに、本発明の他の形態において、前記ガスバリア性フィルムの製造方法は、蒸着膜を形成する工程をさらに含んでもよい。なお、当該蒸着膜を形成する工程については、前述した本発明に係る蒸着膜の形成方法記載が適宜に参照されうる。

[0195] {電子デバイス}

本発明のさらなる形態において、本発明のガスバリア性フィルムを有する電子デバイスが提供される。

[0196] 本発明のガスバリア性フィルムは、空気中の化学成分（酸素、水、窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾンなど）によって性能が劣化するデバイスに好ましく用いることができる。前記デバイスの例としては、例えば、有機 EL 素子、液晶表示素子（LCD）、薄膜トランジスタ、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池（PV）などの電子デバイスを挙げることができる。本発明の効果がより効率的に得られるという観点から、有機 EL 素子または太陽電池に好ましく用いられ、有機 EL 素子に特に好ましく用いられる。

[0197] 本発明のガスバリア性フィルムは、また、デバイスの膜封止に用いることができる。すなわち、デバイス自体を支持体として、その表面に本発明のガスバリア性フィルムを設ける方法である。ガスバリア性フィルムを設ける前にデバイスを保護層で覆ってもよい。

[0198] 本発明のガスバリア性フィルムは、デバイスの基板や固体封止法による封止のためのフィルムとしても用いることができる。固体封止法とはデバイスの上に保護層を形成した後、接着剤層、ガスバリア性フィルムを重ねて硬化する方法である。接着剤は特に限定はないが、熱硬化性エポキシ樹脂、光硬化性アクリレート樹脂などが例示される。

[0199] <有機 EL 素子>

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

[0200] <液晶表示素子>

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板、そして偏光膜からなる構成を有する。本発明におけるガスバリア性フィルムは、前記透明電極基板および上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、 $\lambda/4$ 板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板および偏光膜からなる構成を有する。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を下透明電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。液晶セルの種類は特に限定されないが、より好ましくはTN型 (Twisted Nematic)、STN型 (Super Twisted Nematic) またはHAN型 (Hybrid Aligned Nematic)、VA型 (Vertically Alignment)、ECB型 (Electrically Controlled Birefringence)、OCB型 (Optically Compensated Bend)、IPS型 (In-Plane Switching)、CPA型 (Continuous Pinwheel Alignment) であることが好ましい。

[0201] <太陽電池>

本発明のガスバリア性フィルムは、太陽電池素子の封止フィルムとしても用いることができる。ここで、本発明のガスバリア性フィルムは、バリア層が太陽電池素子に近い側となるように封止することが好ましい。本発明のガスバリア性フィルムが好ましく用いられる太陽電池素子としては、特に限定はないが、例えば、単結晶シリコン系太陽電池素子、多結晶シリコン系太陽電池素子、シングル接合型、またはタンデム構造型などで構成されるアモル

ファスシリコン系太陽電池素子、ガリウムヒ素（GaAs）やインジウム燐（InP）などのⅢ-Ⅴ族化合物半導体太陽電池素子、カドミウムテルル（CdTe）などのⅡ-Ⅵ族化合物半導体太陽電池素子、銅／インジウム／セレン系（いわゆる、CIS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン系（いわゆる、CIGS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン／硫黄系（いわゆる、CIGSS系）などのⅠ-Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体太陽電池素子、色素増感型太陽電池素子、有機太陽電池素子などが挙げられる。中でも、本発明においては、上記太陽電池素子が、銅／インジウム／セレン系（いわゆる、CIS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン系（いわゆる、CIGS系）、銅／インジウム／ガリウム／セレン／硫黄系（いわゆる、CIGSS系）などのⅠ-Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体太陽電池素子であることが好ましい。

[0202] <その他>

その他の適用例としては、特表平10-512104号公報に記載の薄膜トランジスタ、特開平5-127822号公報、特開2002-48913号公報などに記載のタッチパネル、特開2000-98326号公報に記載の電子ペーパーなどが挙げられる。

[0203] {光学部材}

また、本発明のガスバリア性フィルムは、光学部材として用いられることもできる。光学部材の例としては円偏光板などが挙げられる。

[0204] <円偏光板>

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

実施例

[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。また、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「重量部」あるいは「重量%」を表す。また、下記操作において、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%の条件で行う。

[0206] さらに、下記操作に使用される各アルコールとして、特記しない限り、ノルマルアルコールを指す。例えば、「プロパノール」と記載する際に「1-プロパノール」を指し、「ブタノール」と記載する際に「1-ブタノール」を指し、「ヘキサノール」と記載する際に、「1-ヘキサノール」を指す。

[0207] {ガスバリア性フィルムの作製}

＜ガスバリア性フィルム1の作製＞

[基材1の作製]

基材として、両面に易接着加工された厚さ125 μm のポリエステルフィルムである極低熱収PET Q83（帝人デュポンフィルム株式会社製）を用いた。

[0208] [ブリードアウト防止層の形成]

上記基材1の一方の面に、感光性樹脂である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） Z7535（JSR株式会社製）を、乾燥後の膜厚が4.0 μm となるように塗布した。得られた塗膜を高圧水銀ランプで照射し、硬化させることでブリードアウト防止層を形成した。なお、照射は、空気雰囲気下、照射エネルギー量1.0 J/cm²で80℃、3分間行った。

[0209] [平滑層の形成]

次いで、上記基材1の前記ブリードアウト防止層とは反対側の面に、感光性樹脂である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） Z7501（JSR株式会社製）を、乾燥後の膜厚が4.0 μm となるように塗布した。得られた塗膜を高圧水銀ランプで照射し、

硬化させることで平滑層を形成した。なお、照射は、空気雰囲気下、照射エネルギー量 1.0 J/cm^2 で 80°C 、3 分間行った。

[0210] このようにして得られた中間層（ブリードアウト防止層および平滑層）を有する基材 1 の平滑層について、10 点平均表面粗さ（ R_z ）および中心線平均粗さ（ R_a ）を測定した。前記 R_z および R_a は、JIS B 0601：2001 で規定される方法に準拠して測定した。具体的には、装置として AFM（原子間力顕微鏡）SPI 3800N DFM（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用いて、1 回の測定範囲を $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ と設定し、測定箇所を変えて 3 回測定を行った。その結果、 R_z は 20 nm であり、 R_a は 1 nm であった。

[0211] [第 1 層のガスバリア層の形成]

（第 1 層のガスバリア層形成用塗布液の調製）

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（登録商標）NN120-20：AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）と、1 質量%のアミン触媒（N，N，N'，N'-テトラメチルー 1，6-ジアミノヘキサン）および 19 質量%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（登録商標）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（重量比）で混合し（この混合液を「ポリシラザン混合液」とも略記する。）、ジブチルエーテルを用いて固形分濃度が 7 質量%であるように希釈し、第 1 層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0212] （第 1 層のガスバリア層の形成）

上記で得られた中間層を有する基材 1 の平滑層上に、前記第 1 層のガスバリア層形成用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が 200 nm となるように塗布し、 100°C で 2 分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線（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 172 nm 、ステージ温度 100°C 、積算光量 3 J/cm^2 、酸素濃度 0.1 体積%）を照射して、第 1 層のガス

バリア層を形成した。

[0213] なお、本明細書において、上記のように形成された第1層のガスバリア層は、用いられた原料から「PHPS層」とも略記する。

[0214] [第2層のガスバリア層の形成]

(第2層のガスバリア層形成用塗布液の調製)

前記第1層のガスバリア層形成用塗布液と同様なポリシラザン混合液中に、プロパノールを、前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して20mol%となるように添加した。その後、ジブチルエーテルを用いて、固形分濃度が5質量%となるように希釈し、第2層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0215] (第2層のガスバリア層の形成)

上記形成された第1層のガスバリア層であるPHPS層上に、前記第2層のガスバリア層形成用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が150nmとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線（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、ステージ温度100℃、積算光量3J/cm²、酸素濃度0.1体積%）を照射して、第2層のガスバリア層を形成した。

[0216] このように、ガスバリア性フィルム1を作製した。なお、当該ガスバリア性フィルム1は、本発明の比較例として用いられる。

[0217] また、本明細書において、「第1層」、「第2層」または後述する「第3層」のガスバリア層とは、特別な意味を持たず、基材側から、第1層、第2層、および第3層をこの順で形成するガスバリア層の構成順を示すものである。例えば、前記ガスバリア性フィルム1は、基材側から、PHPS層、層Aをこの順で形成されたガスバリア性フィルムであり、「層A/PHPS層（基材側）」とも記載する。

[0218] <ガスバリア性フィルム2の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成

用塗布液中に、ALCH（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して2m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム2を作製した。

[0219] <ガスバリア性フィルム3の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ALCH（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して10m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム3を作製した。

[0220] <ガスバリア性フィルム4の作製>

前記ガスバリア性フィルム3の作製において、第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、プロパノールを、前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して150m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム4を作製した。

[0221] <ガスバリア性フィルム5の作製>

前記ガスバリア性フィルム3の作製において、第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、プロパノールを、前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して300m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム5を作製した。

[0222] <ガスバリア性フィルム6の作製>

前記ガスバリア性フィルム3の作製において、第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールを、前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して300m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム6を作製した。

[0223] <ガスバリア性フィルム7の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ALCH（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウム

エチルアセトアセテート・ジイソプロピレート)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して2mोल%となるように添加し、および第2層のガスバリア層形成用塗布液中にプロパノールを使用せず溶剤としてジブチルエーテルのみを使用したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム7を作製した。

[0224] なお、当該ガスバリア性フィルム7は、本発明の比較例として用いられる。

[0225] <ガスバリア性フィルム8の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ALCH(川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して20mोल%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム8を作製した。

[0226] <ガスバリア性フィルム9の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ホウ酸トリイソプロピル(和光純薬工業株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して2mोल%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム9を作製した。

[0227] <ガスバリア性フィルム10の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、インジウムイソプロポキシド(和光純薬工業株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して2mोल%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム10を作製した。

[0228] <ガスバリア性フィルム11の作製>

前記ガスバリア性フィルム1の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、マグネシウムエトキシド(和光純薬工業株式会社製)を前記

ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 2 mol % となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 11 を作製した。

[0229] <ガスバリア性フィルム 12 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 1 の作製において、第 1 層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライド（Gelest, Inc. 製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 2 mol % となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 12 を作製した。

[0230] <ガスバリア性フィルム 13 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 7 の作製において、第 1 層のガスバリア層形成用塗布液中に、ALCH の代わりにエタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 50 mol % となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 13 を作製した。

[0231] なお、当該ガスバリア性フィルム 13 は、本発明の比較例として用いられる。

[0232] <ガスバリア性フィルム 14 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 13 の作製において、第 2 層のガスバリア層形成用塗布液中に ALCH（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 10 mol % となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 14 を作製した。

[0233] <ガスバリア性フィルム 15 の作製>

[第 1 層のガスバリア層の形成]

（第 1 層のガスバリア層形成用塗布液の調製）

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（登録商標） NN120-20 : AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）と、1 質量%のアミン触媒（N, N, N', N' - テトラメ

チルー 1, 6-ジアミノヘキサン) および 19 質量%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 (登録商標) 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 (重量比) で混合し、ジブチルエーテルを用いて固形分濃度が 5 質量%であるように希釈し、第 1 層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0234] (第 1 層のガスバリア層の形成)

前記ガスバリア性フィルム 1 の作製によって得られた基材 1 の平滑層上に、前記第 1 層のガスバリア層形成用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が 150 nm となるように塗布し、100℃で 2 分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線 (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 172 nm、ステージ温度 100℃、積算光量 3 J/cm²、酸素濃度 0.1 体積%) を照射して、第 1 層のガスバリア層を形成した。

[0235] [第 2 層のガスバリア層の形成]

(第 2 層のガスバリア層形成用塗布液の調製)

前記第 1 層のガスバリア層形成用塗布液と同様なポリシラザン混合液中に、ジブチルエーテルを用いて固形分濃度が 4 質量%であるように希釈し、第 2 層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0236] (第 2 層のガスバリア層の形成)

上記形成された第 1 層のガスバリア層である PHPS 層上に、前記第 2 層のガスバリア層形成用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が 120 nm となるように塗布し、100℃で 2 分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線 (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 172 nm、ステージ温度 100℃、積算光量 3 J/cm²、酸素濃度 0.1 体積%) を照射して、第 2 層のガスバリア層を形成した。ここで形成された第 2 層のガスバリア層も「PHPS 層」と略記できる。

[0237] [第 3 層のガスバリア層の形成]

(第3層のガスバリア層形成用塗布液の調製)

前記第2層のガスバリア層形成用塗布液と同様なポリシラザン混合液中に、エタノールを、前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して50mol%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、第3層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0238] (第3層のガスバリア層の形成)

上記形成された第2層のガスバリア層であるPHPS層上に、前記第3層のガスバリア層形成用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が120nmとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線(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、ステージ温度100℃、積算光量3J/cm²、酸素濃度0.1体積%)を照射して、第3層のガスバリア層を形成した。

[0239] このように、ガスバリア性フィルム15を作製した。なお、当該ガスバリア性フィルム15は、本発明の比較例として用いられる。

[0240] <ガスバリア性フィルム16の作製>

前記ガスバリア性フィルム15の作製において、第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ホウ酸トリイソプロピル(和光純薬工業株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して5mol%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム16を作製した。

[0241] なお、当該ガスバリア性フィルム16は、本発明の比較例として用いられる。

[0242] <ガスバリア性フィルム17の作製>

前記ガスバリア性フィルム15の作製において、第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、ホウ酸トリイソプロピル(和光純薬工業株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して5mol%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム17を

作製した。

[0243] <ガスバリア性フィルム 18 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 16 の作製において、下記 (1) および (2) に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 18 を作製した。

[0244] (1) : 第 2 層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol% に対して 150 mol% となるように添加した。

[0245] (2) : 第 3 層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールを使用せず溶剤としてジブチルエーテルのみを使用した。

[0246] <ガスバリア性フィルム 19 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 15 の作製において、下記 (1) および (2) に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 19 を作製した。

[0247] (1) : 第 2 層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol% に対して 250 mol% となるように添加した。

[0248] (2) : 第 3 層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールの代わりにホウ酸トリイソプロピル（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol% に対して 5 mol% となるように添加した。

[0249] <ガスバリア性フィルム 20 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 19 の作製において、第 3 層のガスバリア層形成用塗布液中に、ホウ酸トリイソプロピルの代わりに ALCH（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol% に対して 5 mol% となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 20 を作製した。

[0250] <ガスバリア性フィルム 21 の作製>

前記ガスバリア性フィルム１５の作製において、下記（１）および（２）に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム２１を作製した。

[0251] （１）：第１層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素１００ｍｏｌ％に対して５０ｍｏｌ％となるように添加した。

[0252] （２）：第３層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールを使用せず溶剤としてジブチルエーテルのみを使用した。

[0253] なお、当該ガスバリア性フィルム２１は、本発明の比較例として用いられる。

[0254] ＜ガスバリア性フィルム２２の作製＞

前記ガスバリア性フィルム１５の作製において、下記（１）および（２）に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム２２を作製した。

[0255] （１）：第２層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素１００ｍｏｌ％に対して２５０ｍｏｌ％となるように添加した。

[0256] （２）：第３層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールを使用せず溶剤としてジブチルエーテルのみを使用した。

[0257] なお、当該ガスバリア性フィルム２２は、本発明の比較例として用いられる。

[0258] ＜ガスバリア性フィルム２３の作製＞

前記ガスバリア性フィルム１５の作製において、第３層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールの代わりにホウ酸トリイソプロピル（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素１００ｍｏｌ％に対して５ｍｏｌ％となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム２３を作製した。

[0259] なお、当該ガスバリア性フィルム２３は、本発明の比較例として用いられ

る。

[0260] <ガスバリア性フィルム24の作製>

前記ガスバリア性フィルム15の作製において、下記(1)および(2)に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム24を作製した。

[0261] (1) : 第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、アルミニウムアルキルアセトアセテートジイソプロピレート(川研ファインケミカル株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して5mol%となるように添加した。

[0262] (2) : 第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールを使用せず溶剤としてジブチルエーテルのみを使用した。

[0263] なお、当該ガスバリア性フィルム24は、本発明の比較例として用いられる。

[0264] <ガスバリア性フィルム25の作製>

前記ガスバリア性フィルム18の作製において、下記(1)および(2)に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム25を作製した。

[0265] (1) : 第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ホウ酸トリイソプロピルの代わりに、ヘキサノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して50mol%となるように添加した。

[0266] (2) : 第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールの代わりにジルコニウムトリイソプロピル(和光純薬工業株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して1mol%となるように添加した。

[0267] <ガスバリア性フィルム26の作製>

[基材2の作製]

2軸延伸のポリエチレンナフタレートフィルム(PENフィルム、厚み: 100 μ m、幅: 350mm、帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名「

テオネックス（登録商標）Q 6 5 F A」）を、樹脂基材として用いた。

[0268] [アンカーコート層の形成]

上記樹脂基材 2 の易接着面に、J S R 株式会社製 U V 硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材 O P S T A R（登録商標）Z 7 5 0 1 を乾燥後の層厚が $4\ \mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーで塗布した後、乾燥条件として、 80°C で 3 分間の乾燥を行った後、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、アンカーコート層を形成した。

[0269] [第 1 層のガスバリア層の形成]

（蒸着膜の形成：ローラー C V D 法）

図 6 に記載の磁場を印加したローラー間放電プラズマ C V D 装置（以下、この方法をローラー C V D 法と称す。）を用い、樹脂基材のアンカーコート層を形成した面とは反対側の面が成膜ローラーと接触するようにして、樹脂基材を装置に装着し、下記の成膜条件（プラズマ C V D 条件）により、アンカーコート層上に蒸着膜を、厚さが $300\ \text{nm}$ となる条件で成膜した。

[0270] 〈プラズマ C V D 条件〉

原料ガス（ヘキサメチルジシロキサン、H M D S O）の供給量： $50\ \text{sccm}$ （Standard Cubic Centimeter per Minute）

酸素ガス（ O_2 ）の供給量： $500\ \text{sccm}$

真空チャンバ内の真空度： $3\ \text{Pa}$

プラズマ発生用電源からの印加電力： $0.8\ \text{kW}$

プラズマ発生用電源の周波数： $70\ \text{kHz}$

樹脂基材の搬送速度： $2\ \text{m}/\text{min}$ 。

[0271] 〈元素分布プロファイルの測定〉

上記形成した蒸着膜について、下記条件にて X P S デプスプロファイル測定を行い、層厚方向の薄膜層の表面からの距離における、ケイ素元素分布、酸素元素分布、炭素元素分布および酸素炭素分布を得た。

[0272] 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) : 10 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線のスポットおよびそのサイズ : $800 \times 400 \mu\text{m}$ の楕円形。

[0273] 以上のようにして測定した蒸着膜全層領域におけるケイ素元素分布、酸素元素分布、炭素元素分布および酸素炭素分布より、膜組成における連続変化領域の有無、極値の有無、炭素の原子比率の最大値と最小値の差、全層厚の90%以上の領域において、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の平均原子比率を求めた。

[0274] その結果、膜組成における連続変化領域、および極値が存在し、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の平均原子比率が、全層厚の90%以上の領域で、(炭素平均原子比率) < (ケイ素平均原子比率) < (酸素平均原子比率) の関係を満たしていることを確認した。

[0275] [第2層のガスバリア層の形成]

(第2層のガスバリア層形成用塗布液の調製)

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(登録商標) NN120-20:AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製)と、1質量%のアミン触媒(N, N, N', N'-テトラメチルー1, 6-ジアミノヘキサン)および19質量%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(登録商標) 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(重量比)で混合し、得られたポリシラザン混合液中にメタノールを、前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して200mol%となるように添加した。その後、ジブチルエーテルを用いて、固形分濃度が5質量%となるように希釈し、第2層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0276] (第2層のガスバリア層の形成)

前記第1層のガスバリア層として得られた蒸着膜上に、前記第2層のガスバリア層形成用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が150 nmとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線（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172 nm、ステージ温度100℃、積算光量3 J/cm²、酸素濃度0.1体積%）を照射して、第2層のガスバリア層を形成した。

[0277] このように、ガスバリア性フィルム26を作製した。なお、当該ガスバリア性フィルム26は、本発明の比較例として用いられる。

[0278] <ガスバリア性フィルム27の作製>

前記ガスバリア性フィルム26の作製と同様な操作を行い、第2層のガスバリア層までを形成した。

[0279] [第3層のガスバリア層の形成]

(第3層のガスバリア層形成用塗布液の調製)

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（登録商標） NN120-20:AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）と、1質量%のアミン触媒（N,N,N',N'-テトラメチルー1,6-ジアミノヘキサン）および19質量%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（登録商標） 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（重量比）で混合し、得られたポリシラザン混合液中にトリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライド（Gelest, Inc. 製）を、前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して25mol%となるように添加した。その後、ジブチルエーテルを用いて、固形分濃度が5質量%となるように希釈し、第3層のガスバリア層形成用塗布液を調製した。

[0280] (第3層のガスバリア層の形成)

前記得られた第2層のガスバリア層上に、前記第3層のガスバリア層形成

用塗布液を、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が150nmとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥させて、塗膜を得た。得られた塗膜に真空紫外線（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、ステージ温度100℃、積算光量3J/cm²、酸素濃度0.1体積%）を照射して、第3層のガスバリア層を形成した。

[0281] このように、ガスバリア性フィルム27を作製した。

[0282] <ガスバリア性フィルム28の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにカルシウムイソプロポキシド（シグマアルドリッチ社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して25mol%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム28を作製した。

[0283] <ガスバリア性フィルム29の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにマグネシウムイソプロポキシド（シグマアルドリッチ社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して25mol%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム29を作製した。

[0284] <ガスバリア性フィルム30の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにインジウムイソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して25mol%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム30を作製した。

[0285] <ガスバリア性フィルム31の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにガリウムイソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mole%に対して25mole%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム31を作製した。

[0286] <ガスバリア性フィルム32の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにホウ酸トリメチル（東京化成社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mole%に対して25mole%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム32を作製した。

[0287] <ガスバリア性フィルム33の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにAMD（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリーブチレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mole%に対して25mole%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム33を作製した。

[0288] <ガスバリア性フィルム34の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにAMD（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリーブチレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mole%に対して3mole%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム34を作製した。

[0289] <ガスバリア性フィルム35の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにAMD（川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリーブチレート）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して10m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム35を作製した。

[0290] <ガスバリア性フィルム36の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、下記（1）および（2）に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム36を作製した。

[0291] （1）：第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールの代わりにブタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して600m o l %となるように添加した。

[0292] （2）：第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにチタンイソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して25m o l %となるように添加した。

[0293] <ガスバリア性フィルム37の作製>

前記ガスバリア性フィルム36の作製において、第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールの代わりにブタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して200m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム37を作製した。

[0294] <ガスバリア性フィルム38の作製>

前記ガスバリア性フィルム37の作製において、第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、チタンイソプロポキシドの代わりにケロープACS-2（アルミニウムモノnブトキシジエチルアセト酢酸エステル、ホープ製薬社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100m o l %に対して25m o l %となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィル

ム 38 を作製した。

[0295] <ガスバリア性フィルム 39 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 35 の作製において、第 2 層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 300 mol % となるように添加した、および第 2 層のガスバリア層を形成する際に乾燥後の膜厚が 50 nm となるように塗布したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 39 を作製した。

[0296] <ガスバリア性フィルム 40 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 27 の作製において、下記 (1) および (2) に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム 40 を作製した。

[0297] (1) : 第 2 層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールの代わりにケロープ ACS-2 (ホープ製薬社製) を前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 10 mol % となるように添加した。

[0298] (2) : 第 3 層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス (ジブチルスルフィド) ロジウムトリクロライドの代わりにヘキサノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 20 mol % となるように添加した。

[0299] <ガスバリア性フィルム 41 の作製>

前記ガスバリア性フィルム 1 の作製において、第 2 層のガスバリア層形成用塗布液中に、プロパノールの代わりにメタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素 100 mol % に対して 150 mol % となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、第 2 層のガスバリア層まで形成した。

[0300] 次に、前記得られた第 2 層のガスバリア層上に、前記ガスバリア性フィルム 26 の作製における第 1 層のガスバリア層の形成と同様な操作を行い、第 3 層のガスバリア層として蒸着膜を形成した。

[0301] このように、ガスバリア性フィルム 41 を作製した。なお、当該ガスバリア性フィルム 41 は本発明の比較例として用いられる。

[0302] <ガスバリア性フィルム42の作製>

前記ガスバリア性フィルム41の作製において、下記(1)および(2)に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム42を作製した。

[0303] (1) : 第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ヘキサノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して25mोल%となるように添加した。

[0304] (2) : 第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールの代わりにマグネシウムエトキシド(和光純薬工業株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して3mोल%となるように添加した。

[0305] <ガスバリア性フィルム43の作製>

前記ガスバリア性フィルム42の作製において、マグネシウムエトキシドの代わりにアルミニウムセカンダリーブチレート(川研ファインケミカル株式会社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して3mोल%となるように添加したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム43を作製した。

[0306] <ガスバリア性フィルム44の作製>

前記ガスバリア性フィルム42の作製において、下記(1)および(2)に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム44を作製した。

[0307] (1) : 第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、ヘキサノールの代わりにケロープACS-2(ホープ製薬社製)を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して10mोल%となるように添加した。

[0308] (2) : 第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、マグネシウムエトキシドの代わりにプロパノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して20mोल%となるように添加した。

[0309] <ガスバリア性フィルム45の作製>

前記ガスバリア性フィルム21の作製において、下記(1)および(2)

に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム45を作製した。

[0310] (1) : 第1層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールの代わりにチタンイソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して10mोल%となるように添加した。

[0311] (2) : 第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、ブタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して5mोल%となるように添加した。

[0312] <ガスバリア性フィルム46の作製>

前記ガスバリア性フィルム15の作製において、下記(1)、(2)および(3)に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム46を作製した。

[0313] (1) : 第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス(2,4-ペンタンジオナト)鉄(III)（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して10mोल%となるように添加した。

[0314] (2) : 第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、エタノールの代わりに2-プロパノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して500mोल%となるように添加した。

[0315] (3) : 第3のガスバリア層を形成する際に、真空紫外線の積算光量を1Jとした。

[0316] <ガスバリア性フィルム47の作製>

前記ガスバリア性フィルム27の作製において、下記(1)および(2)に示したこと以外は、同様な操作を行い、ガスバリア性フィルム47を作製した。

[0317] (1) : 第2層のガスバリア層形成用塗布液中に、メタノールの代わりにブタノールを前記ポリシラザン混合液のケイ素100mोल%に対して400mोल%となるように添加した。

[0318] (2) : 第3層のガスバリア層形成用塗布液中に、トリス（ジブチルスルフィド）ロジウムトリクロライドの代わりにチタンイソプロポキシド（和光純薬工業株式会社製）を前記ポリシラザン混合液のケイ素100mol%に対して25mol%となるように添加した。

[0319] 《ガスバリア層の膜密度の測定》

前記作製したガスバリア性フィルム1～47において、各ガスバリア層を形成した際に、蒸着層以外のガスバリア層に対して、X線反射率測定法を用いて、X線発生源は銅をターゲットとし、50kV－300mAで作動させた。多層膜ミラーとGe（111）チャンネルカットモノクロメーターにて単色化したX線を使用した。測定は、ソフトウェアATX-Crystal Guide Ver. 6.5.3.4を用い、半割、アライメント調整後、 $2\theta/\omega=0$ 度から1度を0.002度/stepで0.05度/min. で走査した。上記の測定条件で反射率曲線を測定した後、株式会社リガク製GXRR Ver. 2.1.0.0解析ソフトウェアを用いて、それぞれの膜密度を測定し、その結果を表1に示す。

[0320] 《ガスバリア層における酸素、窒素、および炭素のケイ素に対する存在比の測定》

前記作製したガスバリア性フィルム1～47において、各ガスバリア層を形成した際に、各ガスバリア層の組成は、下記の方法で測定することができる。また、深さ方向のプロファイル分布は、FIB（収束イオンビーム）加工装置による膜加工、およびTEM（透過型電子顕微鏡）により実膜厚を求めXPSの結果と対応させることで算出できる。

[0321] 本発明においては、以下に示す装置および手法を用いた。

[0322] （スパッタ条件）

イオン種：Arイオン

加速電圧：1kV

（X線光電子分光測定条件）

装置：VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200R

X線アノード材：Mg

出力：600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）

尚、測定の分解能は0.5nmでありこれに応じた各サンプリング点において、各元素比をプロットすることで得られる。

[0323] (FIB加工)

装置：SII製SMI2050

加工イオン：(Ga 30kV)

(TEM観察)

装置：日本電子製JEM2000FX（加速電圧：200kV）

電子線照射時間：5秒から60秒

(バリア層の表面からの膜厚の深さ方向の元素比)

上述の第2のバリア層表面からのスパッタにより得られた各深さでのXPS測定(Si、O、Nに注目)とTEMによる断層面観察の結果を照合させて、O/SiおよびN/Siの平均値を算出した。

[0324] 上記と同様にして、層Aの内部（層Aのバリア層深さ方向の基材側から90%の部分）の、ケイ素原子に対する酸素原子の存在比の平均値、ケイ素原子に対する窒素原子の平均値、ケイ素原子に対する炭素原子の存在比の平均値を算出した値を表1に示す。

[0325] 《ガスバリア性テストの評価》

前記作製したガスバリア性フィルム1～47について、85℃85%RHの高温高湿下に500hrさらしたサンプル（DH500時間後）を準備した。

[0326] バリア性テストは、80nm厚の金属カルシウムをガスバリア性フィルム上に蒸着製膜し、その50%の面積になる時間を劣化時間として評価することで行った。

[0327] (金属カルシウム製膜装置)

蒸着装置：日本電子（株）製真空蒸着装置JEE-400

恒温恒湿度オープン：Yamato Humidic Chamber I

G 4 7 M

(原材料)

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（ ϕ 3 ～ 5 mm、粒状）

(水蒸気バリア性評価試料の作製)

真空蒸着装置（日本電子製真空蒸着装置 J E E - 4 0 0）を用い、作製したガスバリア性フィルムのバリア層表面に、マスクを通して 1 2 mm × 1 2 mm のサイズで金属カルシウムを蒸着させた。この際、蒸着膜厚は 8 0 nm となるようにした。

[0328] その後、真空状態のままマスクを取り去り、シート片側全面にアルミニウムを蒸着させて仮封止をした。次いで、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下に移して、アルミニウム蒸着面に封止用紫外線硬化樹脂（ナガセケムテックス社製）を介して厚さ 0. 2 mm の石英ガラスを張り合わせ、紫外線を照射して樹脂を硬化接着させて本封止することで、水蒸気バリア性評価試料を作製した。

[0329] 得られた試料を 4 0 °C、9 0 % R H の高温高湿下で保存し、保存時間に対して金属カルシウムが腐食して行く様子を観察した。観察は 1 2 mm × 1 2 mm の金属カルシウム蒸着面積に対する金属カルシウムが腐食した面積が 1 % になる時間を観察結果から直線で内挿して求めた。この結果から、公知の方法により水蒸気透過率を算出した。8 5 °C 8 5 % R H の高温高湿下に 5 0 0 h r さらす前後のサンプルについて結果を表 2 に示した。

[0330] また、本発明のガスバリア性フィルムの高温高湿条件（8 5 °C 8 5 % R H の高温高湿下に 5 0 0 h r）下での保存安定性について、以下の基準に従い、評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0331] 8 5 °C 8 5 % R H の高温高湿下に 5 0 0 h r さらす前のガスバリア性フィルムの水蒸気透過率を X とし、8 5 °C 8 5 % R H の高温高湿下に 5 0 0 h r さらした後のガスバリア性フィルムの水蒸気透過率を Y とする際の変化率 Y/X を基準として、保存安定性を評価した。なお、変化率 Y/X の値が小さ

ければ小さいほど保存安定性に優れることを表し、具体的には、2.0以下であればよく、1.5以下であればより好ましく、1.3以下であれば特に好ましい。

[0332] {有機薄膜電子デバイスの作製}

前記作製したガスバリア性フィルム1~47を封止フィルムとして用いて、図5に示すような有機薄膜電子デバイスである有機EL素子を以下の方法を用いて作製した。

[0333] <有機EL素子の作製>

(第1電極層22の形成)

各ガスバリア性フィルム上に、厚さ150nmのITO（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターンニングを行い、第1電極層22を形成した。なお、パターンは発光面積が50mm平方になるようなパターンとした。

[0334] (正孔輸送層23の形成)

上記で形成された第1電極層22の上に、以下に示す正孔輸送層形成用塗布液を、25℃相対湿度50%の環境下で、押出し塗布機で塗布した後、下記の条件で乾燥および加熱処理を行い、正孔輸送層23を形成した。正孔輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚みが50nmになるように塗布した。

[0335] 正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、ガスバリア性フィルム21の洗浄表面改質処理を、波長184.9nmの低圧水銀ランプを使用し、照射強度15mW/cm²、距離10mmで実施した。なお、帯電除去処理には、微弱X線による除電器を使用し行った。

[0336] <正孔輸送層形成用塗布液の準備>

ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製 Bytron（登録商標） PAI 4083）を純水で65%、メタノール5%で希釈した溶液を正孔輸送層形成用塗布液として準備した。

[0337] <乾燥および加熱処理条件>

上記で得られた正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ 100 mm、吐出風速 1 m/s、幅手の風速分布 5%、温度 100℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置を用い温度 150℃で裏面伝熱方式の熱処理を行い、正孔輸送層 23 を形成した。

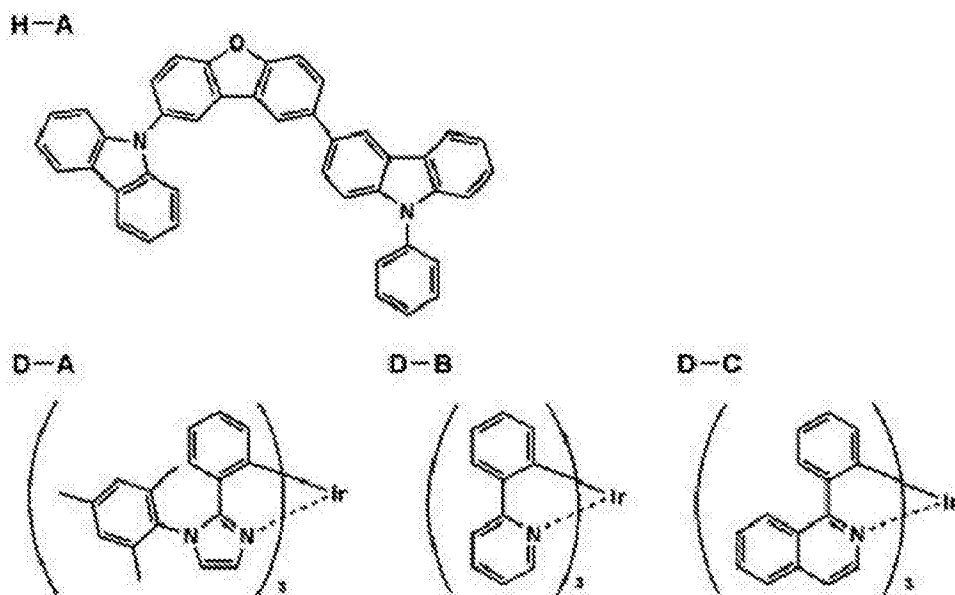
[0338] (発光層 24 の形成)

上記で形成した正孔輸送層 23 上に、以下に示す白色発光層形成用塗布液を、下記の条件により押し出し塗布機で塗布した後、下記の条件で乾燥および加熱処理を行い、発光層 24 を形成した。白色発光層形成用塗布液は乾燥後の厚みが 40 nm になるように塗布した。

[0339] 〈白色発光層形成用塗布液〉

ホスト材として下記化学式 H-A で表される化合物 1.0 g と、ドーパント材として下記化学式 D-A で表される化合物を 100 mg、ドーパント材として下記化学式 D-B で表される化合物を 0.2 mg、およびドーパント材として下記化学式 D-C で表される化合物を 0.2 mg を、100 g のトルエンに溶解し、白色発光層形成用塗布液として準備した。

[0340] [化8]



[0341] 〈塗布条件〉

塗布工程を窒素ガス濃度 99%以上の雰囲気、塗布温度を 25℃とし、

塗布速度 1 m/min で行った。

[0342] 〈乾燥および加熱処理条件〉

白色発光層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ 100 mm 、吐出風速 1 m/s 、幅手の風速分布 5% 、温度 60°C で溶媒を除去した後、引き続き、温度 130°C で加熱処理を行い、発光層 24 を形成した。

[0343] (電子輸送層 25 の形成)

上記で形成した発光層 24 の上に、以下に示す電子輸送層形成用塗布液を下記の条件により押し出し塗布機で塗布した後、下記の条件で乾燥および加熱処理し、電子輸送層 25 を形成した。電子輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚みが 30 nm になるように塗布した。

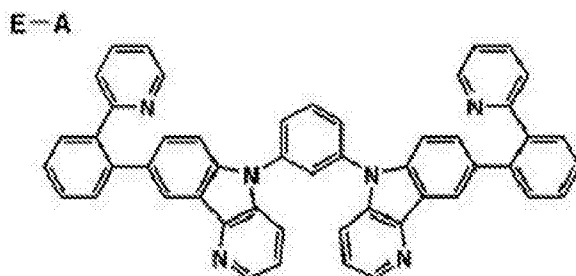
[0344] 〈塗布条件〉

塗布工程は窒素ガス濃度 99% 以上の雰囲気中、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を 25°C とし、塗布速度 1 m/min で行った。

[0345] 〈電子輸送層形成用塗布液〉

電子輸送層は下記化学式 E-A で表される化合物を、 $0.5\text{ 質量}\%$ 溶液となるように、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール中に溶解し、電子輸送層形成用塗布液を準備した。

[0346] [化9]



[0347] 〈乾燥および加熱処理条件〉

電子輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ 100 mm 、吐出風速 1 m/s 、幅手の風速分布 5% 、温度 60°C で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理部で、温度 200°C で加熱処理を行い、電子輸送層 25 を形成した。

[0348] (電子注入層 26 の形成)

上記で形成した電子輸送層 25 上に、電子注入層 26 を形成した。まず、基板を減圧チャンバーに投入し、 5×10^{-4} Pa まで減圧した。あらかじめ、真空チャンバーにタンタル製蒸着ボートに用意しておいたフッ化セシウムを加熱し、厚さ 3 nm の電子注入層を形成した。

[0349] (第 2 電極 27 の形成)

上記で形成した電子注入層 26 の上であって、第 1 電極 22 の取り出し電極になる部分を除く部分に、 5×10^{-4} Pa の真空下で、第 2 電極形成材料としてアルミニウムを使用し、取り出し電極を有するように蒸着法にて、発光面積が 50 mm 平方になるようにマスクパターン成膜し、厚さ 100 nm の第 2 電極 27 を積層した。

[0350] (裁断)

以上のように、第 2 電極 27 までが形成された各積層体を、再び窒素雰囲気に移動し、規定の大きさに、紫外線レーザーを用いて裁断し、有機 EL 素子を作製した。

[0351] (電極リード接続)

作製した有機 EL 素子に、ソニーケミカル & インフォメーションデバイス株式会社製の異方性導電フィルム DP3232S9 を用いて、フレキシブルプリント基板（ベースフィルム：ポリイミド 12.5 μ m、圧延銅箔 18 μ m、カバーレイ：ポリイミド 12.5 μ m、表面処理 NiAu メッキ）を接続した。

[0352] 圧着条件：温度 170℃（別途熱伝対を用いて測定した ACF 温度 140℃）、圧力 2 MPa、10 秒で圧着を行った。

[0353] (封止)

封止部材 29 として、30 μ m 厚のアルミニウム箔（東洋アルミニウム株式会社製）に、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（12 μ m 厚）をドライラミネーション用の接着剤（2 液反応型のウレタン系接着剤）を用いラミネートした（接着剤層の厚み 1.5 μ m）ものを用意した。

[0354] 用意した封止部材 29 のアルミニウム面に熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用してアルミ箔の接着面（つや面）に沿って厚み $20\ \mu\text{m}$ で均一に塗布し、接着剤層 28 を形成した。

[0355] このとき、熱硬化性接着剤としては以下の成分を含むエポキシ系接着剤を用いた。

[0356] ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（DGEBA）、ジシアンジアミド（DICY）、エポキシアダクト系硬化促進剤。

[0357] 封止部材 29 を、取り出し電極および電極リードの接合部を覆うようにして密着・配置して、圧着ロールを用いて圧着条件、圧着ロール温度 120°C 、圧力 $0.5\ \text{MPa}$ 、装置速度 $0.3\ \text{m/min}$ で密着封止した。

[0358] 《有機 EL 素子の評価》

上記作製した各有機 EL 素子について、下記の方法に従って、耐久性の評価を行った。

[0359] [耐久性の評価]

（加速劣化処理）

上記作製した各有機 EL 素子を、 85°C 、 $85\%\ \text{RH}$ の環境下で 500 時間の加速劣化処理を施した後、下記のダークスポット（黒点）に関する評価を行った。

[0360] （黒点の評価）

加速劣化処理を施した各有機 EL 素子に対し、 $1\ \text{mA/cm}^2$ の電流を印加し、 24 時間連続発光させた後、 100 倍のマイクロスコプ（株式会社モリテックス製 MS-804、レンズ MP-ZE25-200）でパネルの一部を拡大し、撮影を行った。撮影画像を $2\ \text{mm}$ 四方スケール相当に切り抜き、ダークスポットの発生面積比率を求め、下記の基準に従って耐久性を評価した。

[0361] ランク 1：ダークスポット発生率が、 0.3% 未満である

ランク 2：ダークスポット発生率が、 0.3% 以上 1.0% 未満である

ランク 3：ダークスポット発生率が、 1.0% 以上 3.0% 未満である

ランク4：ダークスポット発生率が、3.0%以上5.0%未満である

ランク5：ダークスポット発生率が、5.0%以上である

評価結果を、下記表2に示す。なお、本発明のガスバリア性フィルムを用いて作製した有機EL素子において、上記黒点の評価がランク「3」以下であればよく、ランク「2」以下であることがより好ましく、ランク「1」であることが特に好ましい。

[0362] また、本発明のガスバリア性フィルムを用いた有機EL素子の高温高湿条件（85℃85%RHの高温高湿下に500hr）下での保存安定性について、以下の式で示す保存前後の評価ランク差（ランク変化）を指標として、評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0363] 評価ランク差（ランク変化）＝保存後の評価ランク－保存前の評価ランク
ランク変化の値が0に近づけば近づくほど、保存安定性に優れることを表し、1であればよく、0であれば特に好ましい。

[0364]

[表1-1]

備考		フィルム番号	ガスバリア層																
			第1層					第2層											
			名称	原料		膜密度 (g/cm ³)	元素存在比			名称	原料		膜密度 (g/cm ³)	元素存在比					
				構成	PHPS		O/ Si	N/ Si	C/ Si		構成	PHPS		O/ Si	N/ Si	C/ Si			
比較例	1	PHPS層	PHPS	2	2.01	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	20	2.08	0.6	0.5	0.1	—	—	—
本発明	2	層B	PHPS+Al化合物	2	2.03	2.1	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.5	0.0	—	—	—
本発明	3	層B	PHPS+Al化合物	10	2.07	2.1	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	0.0	—	—	—
本発明	4	層B	PHPS+Al化合物	10	2.07	2.1	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	150	2.01	0.8	0.6	<0.1	—	—	—
本発明	5	層B	PHPS+Al化合物	10	2.07	2.1	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	300	2.12	1.7	0.2	<0.1	—	—	—
本発明	6	層B	PHPS+Al化合物	10	2.07	2.1	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+Mgノール	300	2.15	2.0	0.0	0.0	—	—	—
比較例	7	層B	PHPS+Al化合物	2	2.03	2.1	0.0	0.1	0.1	層B	PHPS	—	1.96	0.3	0.7	0.0	—	—	—
本発明	8	層B	PHPS+Al化合物	20	2.10	2.2	0.0	0.1	0.1	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	0.0	—	—	—
本発明	9	層B	PHPS+ホウ素化合物	2	2.00	2.1	0.0	0.1	0.1	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	0.0	—	—	—
本発明	10	層B	PHPS+In化合物	2	2.01	2.2	0.0	0.1	0.1	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	0.0	—	—	—
本発明	11	層B	PHPS+Me化合物	2	2.02	2.1	0.0	0.1	0.1	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	0.0	—	—	—
本発明	12	層B	PHPS+Rt化合物	2	2.02	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	0.0	—	—	—
比較例	13	層A	PHPS+エタノール	50	2.08	2.2	0.0	0.0	0.0	層B	PHPS	—	1.96	0.3	0.7	0.0	—	—	—
本発明	14	層A	PHPS+エタノール	50	2.08	2.2	0.0	0.0	0.0	層B	PHPS+Al化合物	10	2.01	1.9	0.1	0.0	—	—	—
比較例	15	PHPS層	PHPS	—	2.03	2.2	0.0	0.0	0.0	PHPS層	PHPS	—	1.97	0.3	0.7	0.0	層A	PHPS+エタノール	50
比較例	16	層B	PHPS+ホウ素化合物	5	2.02	2.2	0.0	0.0	0.0	PHPS層	PHPS	—	1.97	0.3	0.7	0.0	層A	PHPS+エタノール	50
本発明	17	PHPS層	PHPS	—	2.03	2.2	0.0	0.0	0.0	層B	PHPS+ホウ素化合物	5	2.03	1.5	0.3	0.0	層A	PHPS+エタノール	50
本発明	18	層B	PHPS+ホウ素化合物	5	2.02	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+エタノール	150	2.11	1.7	0.2	<0.1	PHPS層	PHPS	—
本発明	19	PHPS層	PHPS	—	1.96	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+エタノール	250	2.18	1.9	0.1	<0.1	層B	PHPS+ホウ素化合物	5
本発明	20	PHPS層	PHPS	—	1.96	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+エタノール	250	2.18	2.1	0.1	0.0	層B	PHPS+Al化合物	5
比較例	21	層A	PHPS+エタノール	50	2.08	2.2	0.0	0.0	0.0	PHPS層	PHPS	—	1.99	0.3	0.7	0.0	PHPS層	PHPS	—
比較例	22	PHPS層	PHPS	—	1.96	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+エタノール	250	2.18	2.1	0.1	0.0	PHPS層	PHPS	—
比較例	23	PHPS層	PHPS	—	1.96	2.2	0.0	0.0	0.0	層B	PHPS	—	1.99	0.3	0.7	0.0	層B	PHPS+ホウ素化合物	5
比較例	24	PHPS層	PHPS	—	1.96	2.2	0.0	0.0	0.0	層B	PHPS+Al化合物	5	2.11	1.5	0.3	0.0	PHPS層	PHPS	—
本発明	25	層A	PHPS+ヘキサノール	50	1.99	2.2	0.0	<0.1	<0.1	層B	PHPS+エタノール	1	2.12	1.3	0.4	0.0	PHPS層	PHPS	—

[表1-2]

備考	サンプル番号	第1層										第2層										第3層															
		名称	原料		添加量 ^{a)}	膜密度 (g/cm ³)	元素存在比			名称	原料		添加量 ^{a)}	膜密度 (g/cm ³)	元素存在比			名称	原料		添加量 ^{a)}	膜密度 (g/cm ³)	元素存在比														
			構成				O ¹	N ¹	Si		C ¹	構成				O ¹	N ¹		Si	C ¹			構成		O ¹	N ¹	Si	C ¹									
比較例	26	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	0.1	—	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
本発明	27	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	25	1.99	1.3	0.4	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
本発明	28	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Ca化合物	25	1.98	0.9	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
本発明	29	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.12	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Mg化合物	25	1.99	0.9	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	30	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	25	1.96	0.9	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	31	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Ca化合物	25	1.99	0.9	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	32	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+ホウ素化合物	25	2.00	0.9	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	33	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	25	2.01	2.2	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	34	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.11	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	3	2.10	2.0	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	35	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.13	1.9	0.1	<0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	10	2.12	2.0	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	36	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	500	1.98	0.6	0.6	0.3	—	層B	PHPS+Al化合物	25	2.02	1.5	0.3	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明	37	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.08	1.2	0.4	0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	25	2.02	1.8	0.2	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明	38	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	200	2.08	1.2	0.4	0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	25	2.01	1.8	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明	39	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	300	2.20	2.0	0.0	0.0	—	層B	PHPS+Al化合物	10	2.12	2.0	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明	40	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層B	PHPS+Al化合物	10	2.11	1.5	0.3	0.3	—	層A	PHPS+ヘキサノール	20	2.08	0.6	0.6	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例	41	PHPS膜	PHPS	—	2.01	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+メタノール	150	2.13	1.7	0.2	<0.1	—	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	42	層A	PHPS+ヘキサノール	25	2.11	2.2	0.0	<0.1	—	層B	PHPS+Mg化合物	3	2.08	1.4	0.3	0.0	—	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	43	層A	PHPS+ヘキサノール	25	2.11	2.2	0.0	<0.1	—	層B	PHPS+Al化合物	3	2.10	1.9	0.1	0.4	—	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	44	層B	PHPS+Al化合物	10	2.07	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+プロパノール	20	2.09	0.6	0.6	<0.1	—	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	45	層B	PHPS+Al化合物	10	2.01	2.2	0.0	0.0	0.0	層A	PHPS+メタノール	5	1.96	0.4	0.7	0.0	—	PHPS膜	PHPS	—	2.00	0.3	0.7	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
本発明	46	PHPS膜	PHPS	—	1.96	2.2	0.0	0.0	0.0	層B	PHPS+Fe化合物	10	1.97	0.8	0.5	0.0	—	層A	PHPS+2-プロパノール	500	1.88	0.6	0.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明	47	蒸着膜	HMDSO	—	—	—	—	—	—	層A	PHPS+メタノール	400	2.00	1.5	0.6	0.2	—	層B	PHPS+Al化合物	25	1.92	0.8	0.6	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注) a)：本発明に係る層Aの増減に、使用される遊離ポリシランのケイ素10.0mol％に對する、添加されるアルコール類の量であり、本発明に係る層Bの場合に、使用される混合ポリシランのケイ素10.0mol％に對する。

注) a) : 本発明に係る層Aの場合に、使用される混合ポリシランのケイ素100mol%に對する、添加される金属化合物の量であり、単位が「mol%」である。

[表2-1]

(表2)

備考	フィルム 番号	ガスバリア層の層構成	ガスバリア性評価 (水蒸気透過率(g/m ² /24h))				有機EL素子の評価 (露点の評価)			
			保存前の 水蒸気透過率X	保存後の 水蒸気透過率Y	保存安定性の評価 [変化率Y/X]	保存前 評価ランク	保存後 評価ランク	評価ランク差 [保存後評価ランク-保存前評価ランク]		
比較例	1	層A/PHPS層(基材側)	0.0051	0.03	5.88	5	5	0		
本発明	2	層A/層B(基材側)	0.00062	0.00075	1.20	2	2	0		
本発明	3	層A/層B(基材側)	0.0005	0.00055	1.1	2	2	0		
本発明	4	層A/層B(基材側)	0.00041	0.00045	1.10	1	2	1		
本発明	5	層A/層B(基材側)	0.00038	0.00041	1.08	1	1	0		
本発明	6	層A/層B(基材側)	0.0003	0.00031	1.03	1	1	0		
比較例	7	PHPS層/層B(基材側)	0.0031	0.029	9.03	4	5	1		
本発明	8	層A/層B(基材側)	0.00055	0.00065	1.18	2	2	0		
本発明	9	層A/層B(基材側)	0.00076	0.00093	1.22	2	2	0		
本発明	10	層A/層B(基材側)	0.00093	0.0012	1.29	2	3	1		
本発明	11	層A/層B(基材側)	0.0009	0.0011	1.22	2	3	1		
本発明	12	層A/層B(基材側)	0.001	0.0013	1.3	2	3	1		
比較例	13	PHPS層/層A(基材側)	0.004	0.010	2.5	4	5	1		
本発明	14	層B/層A(基材側)	0.0015	0.0019	1.27	2	3	1		
比較例	15	層A/PHPS層/PHPS層(基材側)	0.00043	0.00078	1.81	4	5	1		
比較例	16	層A/PHPS層/層B(基材側)	0.00041	0.00080	1.96	4	5	1		
本発明	17	層A/層B/PHPS層(基材側)	0.00082	0.00011	1.34	3	3	0		
本発明	18	PHPS層/層A/層B(基材側)	0.000062	0.000075	1.21	2	2	0		
本発明	19	層B/層A/PHPS層(基材側)	0.00009	0.00015	1.67	2	3	1		
本発明	20	層B/層A/PHPS層(基材側)	0.00012	0.00015	1.25	2	3	1		
比較例	21	PHPS層/PHPS層/層A(基材側)	0.00050	0.00086	1.72	4	4	0		
比較例	22	PHPS層/層A/PHPS層(基材側)	0.0003	0.00068	2.27	4	4	0		
比較例	23	層B/PHPS層/PHPS層(基材側)	0.00062	0.0019	3.06	4	5	1		
比較例	24	PHPS層/層B/PHPS層(基材側)	0.00058	0.0014	2.41	4	5	1		
本発明	25	PHPS層/層B/層A(基材側)	0.000087	0.00013	1.49	3	3	0		

[0367]

[表2-2]

(表2の続き)

備考	フィルム番号	ガスバリア層の層構成	ガスバリア性評価 (水蒸気透過率(g/m ² /24h))			有機EL素子の評価 (黒点の評価)		
			保存前の 水蒸気透過率X	保存後の 水蒸気透過率Y	保存安定性の評価 [変化率Y/X]	保存前 評価ランク	保存後 評価ランク	評価ランク差 [保存後評価ランク-保存前評価ランク]
比較例	26	層A/蒸着膜(基材側)	0.0032	0.0078	2.44	4	5	1
本発明	27	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00072	0.00090	1.25	2	2	0
本発明	28	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00062	0.00072	1.16	1	2	1
本発明	29	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.0006	0.00069	1.15	1	2	1
本発明	30	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00054	0.00060	1.11	2	2	0
本発明	31	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00053	0.00060	1.13	2	2	0
本発明	32	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00051	0.00056	1.10	1	2	1
本発明	33	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00040	0.00043	1.08	1	2	1
本発明	34	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00037	0.00039	1.05	1	2	1
本発明	35	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00033	0.00035	1.06	1	1	0
本発明	36	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00089	0.00013	1.46	3	3	0
本発明	37	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00078	0.00010	1.28	2	3	1
本発明	38	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00077	0.00097	1.26	2	3	1
本発明	39	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00041	0.00042	1.02	1	1	0
本発明	40	層A/層B/蒸着膜(基材側)	0.00050	0.00055	1.1	1	1	0
比較例	41	蒸着膜/層A/PPS層(基材側)	0.0023	0.001	4.35	4	5	1
本発明	42	蒸着膜/層B/層A(基材側)	0.00065	0.00080	1.23	2	2	0
本発明	43	蒸着膜/層B/層A(基材側)	0.00063	0.00078	1.24	2	2	0
本発明	44	蒸着膜/層A/層B(基材側)	0.00075	0.00095	1.32	2	3	1
本発明	45	PPS層/層A/層B(基材側)	0.00095	0.00015	1.58	3	3	0
本発明	46	層A/層B/PPS層(基材側)	0.00092	0.00015	1.63	3	3	0
本発明	47	層B/層A/蒸着膜(基材側)	0.00045	0.00050	1.11	1	1	0

[0368] 上記表2の結果から明らかなように、本発明のガスバリア性フィルムは、

比較例のバスバリア性フィルムよりも、ガスバリア性が高く、且つ保存安定性、特に高温高湿条件下での保存安定性に優れることが分かった。さらに、本発明のガスバリア性フィルムを用いた有機EL素子は、優れた耐湿熱性を有することが分かった。

[0369] また、本発明のガスバリア性フィルムにおいて、層Aおよび層Bの二層から構成されるガスバリア層の場合では、ガスバリア性フィルム5および6は、ガスバリア性フィルム2～4、8～12、および14よりも優れた効果（高いガスバリア性且つ高い保存安定性）を示していることが分かった。これは、（1）「層A／層B（基材側）」の積層順であること、（2）層Aの膜密度が $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であること、（3）層Aのケイ素に対する酸素の存在比（O/Si）が $0.5 \sim 2.2$ であり、ケイ素に対する窒素の存在比（N/Si）が $0 \sim 0.6$ であり、ケイ素に対する炭素の存在比（C/Si）が $0 \sim 0.2$ であること、（4）層Bは、膜密度が $1.9 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であること、（5）層Bに含有される金属元素がホウ素（B）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、チタン（Ti）、鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ジルコニウム（Zr）、インジウム（In）、およびロジウム（Rh）からなる群より選択されること、および（6）層Aに含有されるアルコール類が炭素数1～4のアルコールであることから得られた結果であると考えられる。

[0370] また、層A、層Bおよび他のガスバリア層としてのPHPS層から構成されるガスバリア層の場合では、ガスバリア性フィルム18、19および20は、ガスバリア性フィルム20、25、45よりも優れた効果を示していることが分かった。これは、ガスバリア性フィルム18、19および20が上述した（2）～（6）を満たしているからこそその結果であると考えられ、更にこれらの中で、最もよい効果を示しているガスバリア性フィルム18が上述した（1）～（6）を全て満たしていることから得られた結果であると考えられる。

[0371] また、層 A、層 B および蒸着膜から構成されるガスバリア層の場合では、蒸着膜の上に層 A、または、層 B が形成される構成を有するガスバリア性フィルムにおいて優れた効果が得られていることが分かった。これは、蒸着膜付与によって、より効果的にガスバリア性が向上できること、および蒸着膜に生じる欠陥を層 A、または、層 B が効果的に補修することにより得られる効果であると考えられる。

[0372] なお、本出願は、2013 年 5 月 21 日に出願された日本特許出願番号 2013-107168 号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

【請求項1】 基材、および前記基材上にガスバリア層を有するガスバリア性フィルムであって、

前記ガスバリア層は、下記一般式（1）で表されるケイ素化合物とアルコール類とを含有する塗布液を塗布し、改質処理して形成される層A、および下記一般式（1）で表されるケイ素化合物と第2族～第14族の金属元素（ただし、炭素およびケイ素を除く）より選択される少なくとも1種とを含有する塗布液を塗布し、改質処理して形成される層Bを有し、前記層Aと前記層Bとが隣接する、ガスバリア性フィルム。

【化1】



（この際、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のビニル基または置換若しくは非置換の（トリアルコキシシリル）アルキル基を表し、および n は式： $\text{---}[\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{---N}(\text{R}^3)]\text{---}$ の構成単位の数を表わす整数である。）

【請求項2】 前記改質処理が、活性エネルギー線を照射することによって行われる、請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】 前記基材上に、前記層Bと、前記層Aと、をこの順で形成されてなるガスバリア層を有する、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】 前記層Aは、膜密度が $1.9 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であり、少なくともケイ素および酸素を含有し、かつケイ素に対する酸素の存在比（ O/Si ）が $0.5 \sim 2.2$ であり、ケイ素に対する窒素の存在比（ N/Si ）が $0 \sim 0.6$ であり、ケイ素に対する炭素の存在比（ C/Si ）が $0 \sim 0.2$ であり、

前記層Bは、膜密度が $1.9 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ である、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] 前記層Aは、膜密度が $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ である、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。

[請求項6] 前記金属元素は、ホウ素（B）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、チタン（Ti）、鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ジルコニウム（Zr）、インジウム（In）、およびロジウム（Rh）からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項7] 前記アルコール類は、炭素数1～4のアルコールからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項8] 前記ガスバリア層は、蒸着法により形成された蒸着膜をさらに有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項9] 基材、および前記基材上に隣接された層Aと層Bとを含むガスバリア層を有するガスバリア性フィルムの製造方法であって、

前記層Aの形成は、下記一般式（1）で表されるケイ素化合物とアルコール類とを含む塗布液（A）を塗布して、塗膜（A）を作製する工程と、前記塗膜（A）に活性エネルギー線を照射する工程と、を有し、

前記層Bの形成は、下記一般式（1）で表されるケイ素化合物と第2族～第14族の金属元素（ただし、炭素およびケイ素を除く）より選択される少なくとも1種とを含む塗布液（B）を塗布して、塗膜（B）を作製する工程と、前記塗膜（B）に活性エネルギー線を照射する工程と、を有する、ガスバリア性フィルムの製造方法。

[化2]

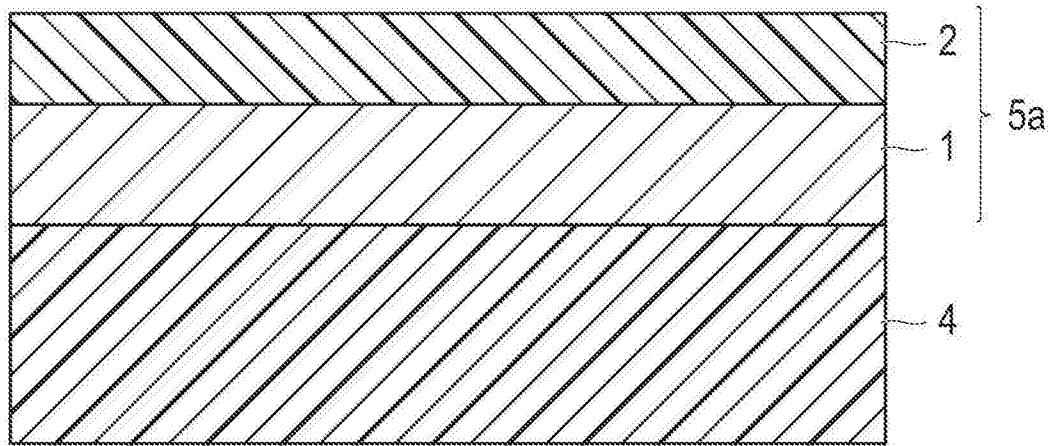


（この際、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換

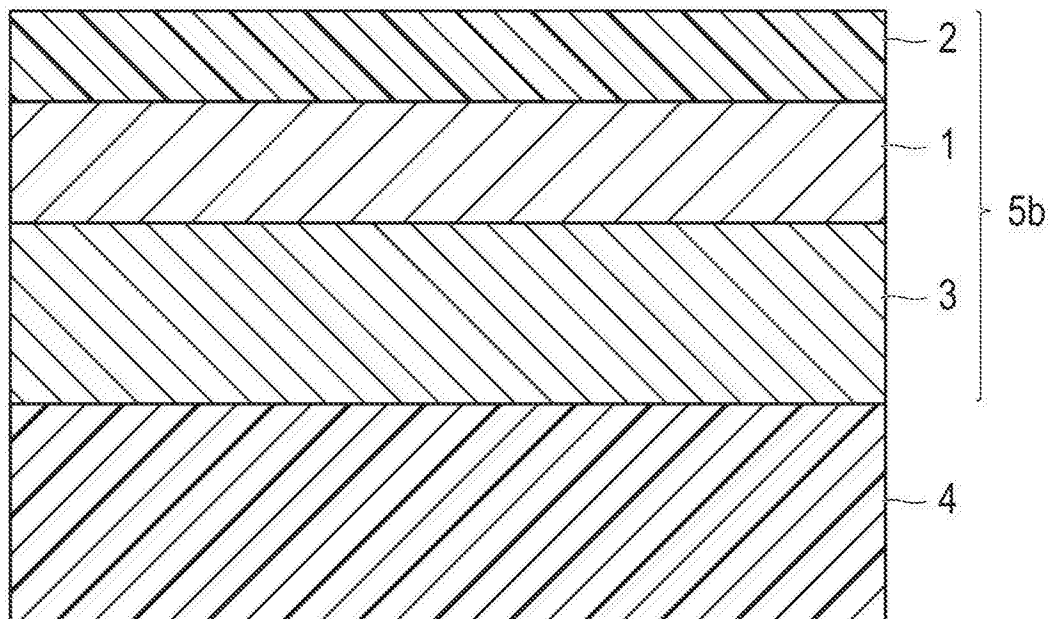
若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のビニル基または置換若しくは非置換の（トリアルコキシシリル）アルキル基を表し、および n は式： $-\left[\text{Si} \left(\text{R}^1 \right) \left(\text{R}^2 \right) - \text{N} \left(\text{R}^3 \right) \right] -$ の構成単位の数を表わす整数である。）

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム、または請求項9に記載の方法によって製造されるガスバリア性フィルムを有する、電子デバイス。

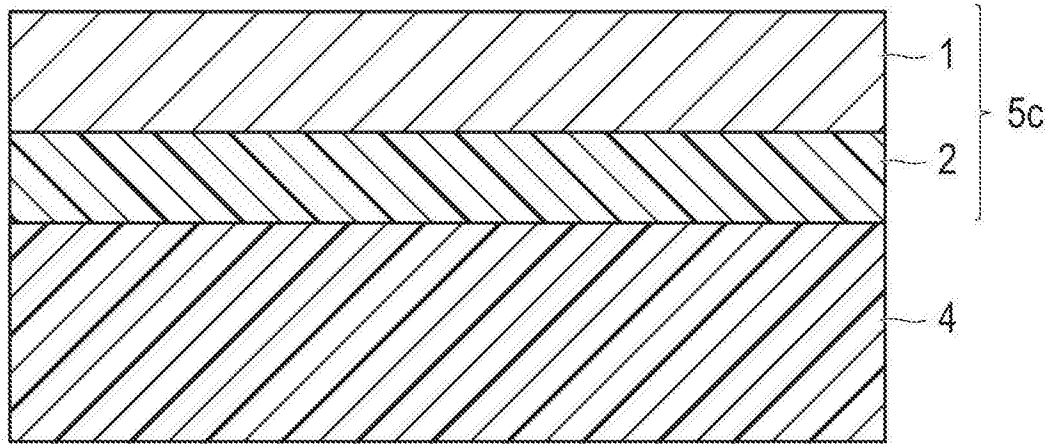
[図1]

10a

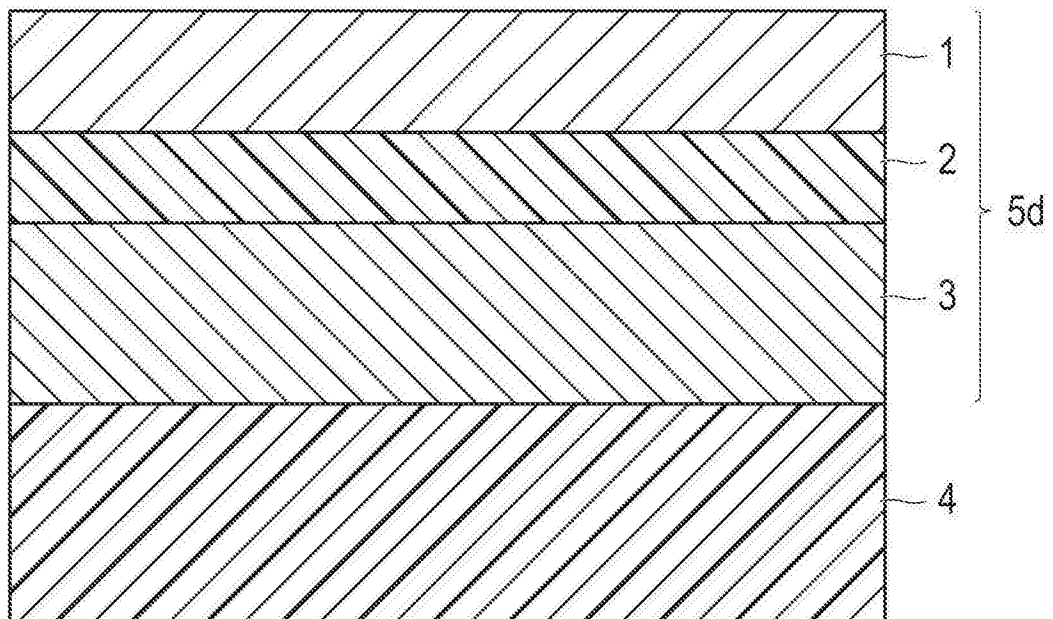
[図2]

10b

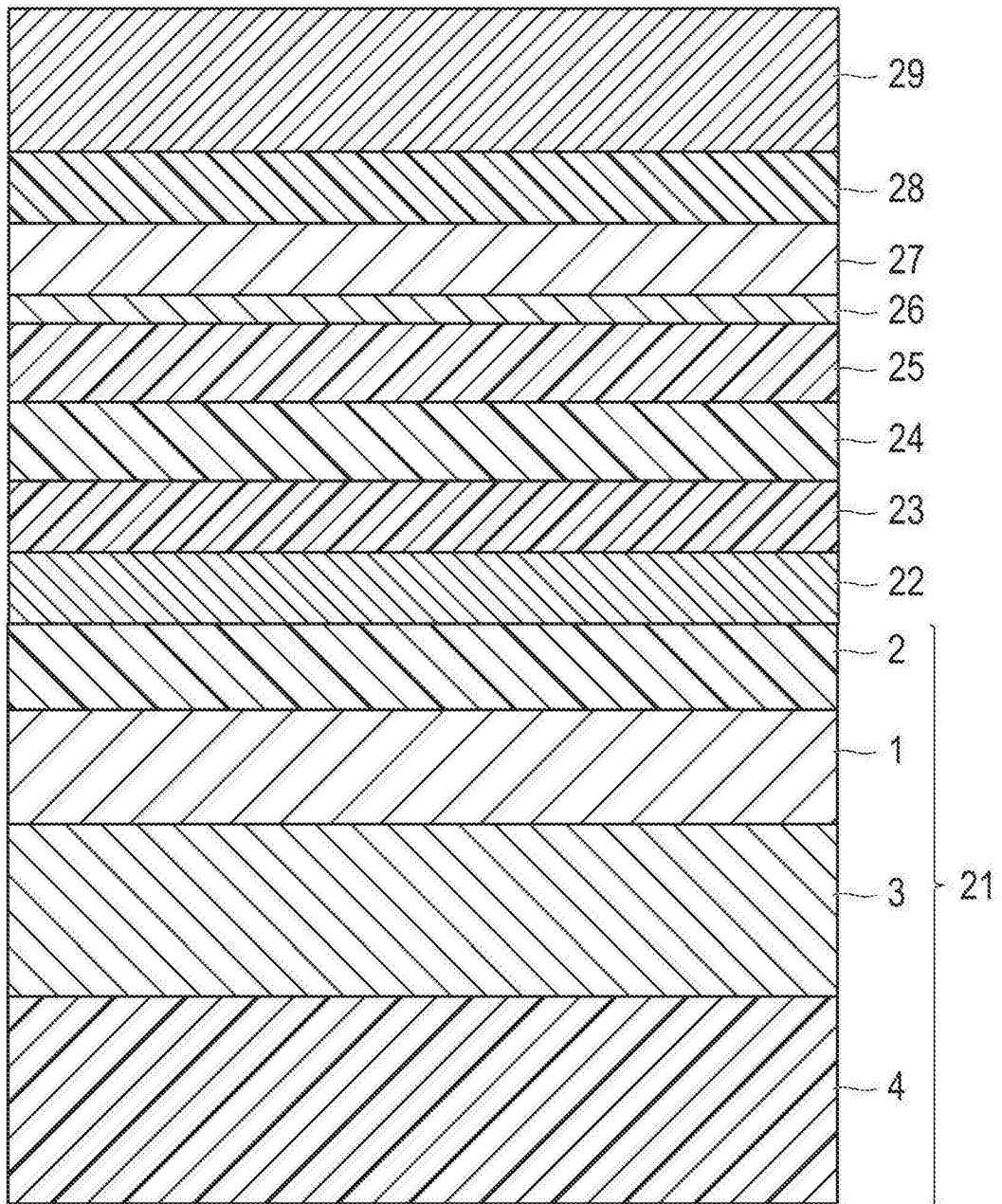
[図3]

10c

[図4]

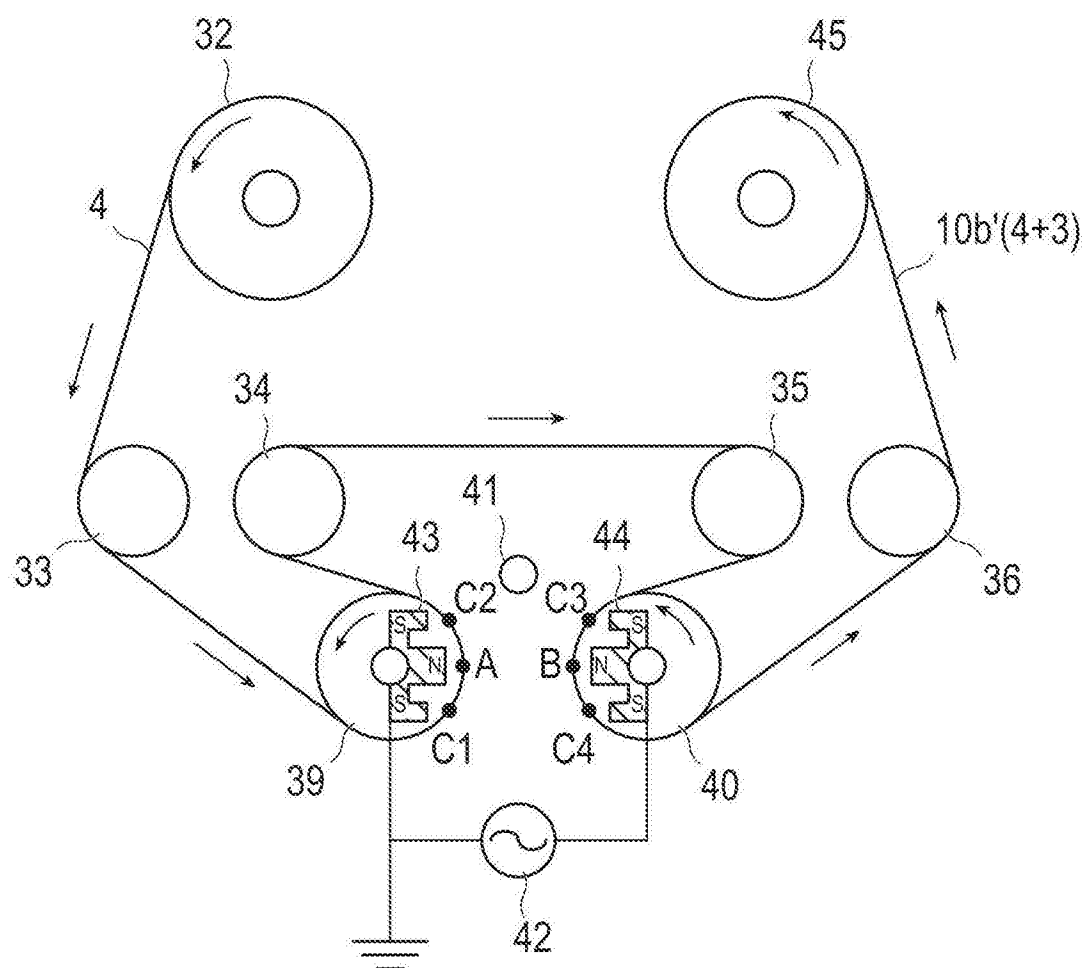
10d

[図5]

20

[図6]

31



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, B05D1/38(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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, B05D1/00-7/26, H01L51/00-51/56, H05B33/00-33/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-250181 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0029] to [0056]; examples; drawings (Family: none)	1-7, 10 8 9
X Y A	WO 2011/074363 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; paragraphs [0029] to [0090]; examples; drawings (Family: none)	1-7, 10 8 9

☒ 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
05 August, 2014 (05.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 5-38480 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 February 1993 (19.02.1993), claims; paragraphs [0009] to [0030]; examples & DE 69111578 T2 & EP 489428 A1 & US 5254411 A	1-7, 10 8 9
Y	WO 2012/067186 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims; examples; drawings (Family: none)	8

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, B05D1/38(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(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, B05D1/00-7/26, H01L51/00-51/56, H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-250181 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.12.20, 特許請求の範囲, [0029]-[0056], 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 7, 10 8 9
X Y A	WO 2011/074363 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2011.06.23, 請求の範囲, [0029]-[0090], 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 7, 10 8 9

☒ 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

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 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）

山 本 昌 広

4 S

9 2 8 0

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
X	JP 5-38480 A (信越化学工業株式会社)	1 - 7, 10
Y	1993.02.19, 特許請求の範囲, [0009]-[0030], 実施例	8
A	& DE 69111578 T2 & EP 489428 A1 & US 5254411 A	9
Y	WO 2012/067186 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.05.24, 請求の範囲, 実施例, 図面 (ファミリーなし)	8