

(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 6 月 19 日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/092085 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083102
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 10 日(10.12.2013)
- (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 2012-273806 2012 年 12 月 14 日(14.12.2012) JP
特願 2013-023840 2013 年 2 月 8 日(08.02.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 廣瀬 達也(HIROSE, Tatsuya); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 河村 朋紀(KAWAMURA, Tomonori); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 大石 清(OISHI, Kiyoshi); 〒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), ユーロパ (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, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルム、その製造方法、およびこれを用いた電子デバイス

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a gas barrier film exhibiting sufficient gas barrier performance even under high-temperature and high-humidity conditions. The present invention pertains to a gas barrier film including a substrate, a first layer, a second layer, and a third layer in the sequence listed; the first layer including at least one of an oxide, a nitride, an oxynitride, and an oxycarbide of at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, and titanium and being formed by CVD; the second layer including an inorganic oxide and being formed by atomic layer deposition; and the third layer being obtained by performing a reforming process on a coating formed by applying a liquid containing a silicon compound.

(57) 要約: 本発明は、高温高湿条件下であっても十分なガスバリア性能を示すガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。本発明は、基材、第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層をこの順に含み、前記第 1 の層は、ケイ素、アルミニウム及びチタンからなる群から選択される少なくとも 1 種の酸化物、窒化物、酸窒化物又は酸炭化物の少なくとも 1 種を含み、かつ化学蒸着法により形成され、前記第 2 の層は、無機酸化物を含み、かつ原子層堆積法により形成され、前記第 3 の層は、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる、ガスバリア性フィルムに関する。

WO 2014/092085 A1

明 細 書

発明の名称：

ガスバリア性フィルム、その製造方法、およびこれを用いた電子デバイス
技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルム、その製造方法、およびこれを用いた電子デバイスに関する。

背景技術

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

[0003] 近年、このような水蒸気や酸素等の透過を防ぐガスバリア性フィルムについて、有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子、液晶表示（ＬＣＤ）素子等の電子デバイスへの展開が要望され、多くの検討がなされている。これらの電子デバイスにおいては、高いガスバリア性、例えば、ガラス基材に匹敵するガスバリア性が要求される。しかし、このような高いバリア性を有するガスバリア性フィルムは未だ得られていないのが現状である。

[0004] ガスバリア性フィルムを製造する方法としては、気相法による無機成膜方法を利用した方法が知られている。当該気相法による無機成膜方法としては、フィルム等の基材上に、プラズマＣＶＤ法（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長法、化学蒸着法）によって金属（テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）に代表される有機ケイ素化合物等）を酸素プラズマで酸化しながら蒸着して無機膜（ガスバリア層）を形成する方法、および半導体レーザー等を用いて金属を蒸発させて、酸素の存在下で基板上に堆積する真空蒸着法やスパッタ法により無機膜（ガスバリア層）を形成する方法等が挙げられる。

[0005] これらの気相法による無機成膜方法は、食品、医薬品等の分野で物品を包装に用いられるガスバリア性フィルムの製造に用いられてきた。そして近年、当該無機成膜方法により製造されたガスバリア性フィルムを電子デバイスに適用すべく、さらに高いガスバリア性を得るための検討が行われている。

[0006] かような検討としては、例えば、蒸着法により形成された金属酸化物層上にポリシラザンを含む塗布液を改質処理して得られる酸化物層を形成させた積層体のガスバリア性フィルムが開示されている（例えば、特開平 8-281861 号公報、特開 2012-106421 号公報参照）。

発明の概要

[0007] しかしながら、上記特開平 8-281861 号公報または特開 2012-106421 号公報に記載の従来のガスバリア性フィルムでは、ガスバリア性能は高いものの、フィルムを屈曲させた場合に、ガスバリア性能が低下する場合があった。特に、高温高湿条件下にフィルムが配置された場合、フィルムのガスバリア性能の低下が顕著となり、要求されるガスバリア性能に満たないものとなっていた。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、高温高湿条件下であっても十分なガスバリア性能を示すガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

[0009] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、基材、第 1 の層、第 2 の層、および第 3 の層をこの順に含み、前記第 1 の層は、ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも 1 種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物の少なくとも 1 種を含み、かつ化学蒸着法により形成され、前記第 2 の層は、無機酸化物を含み、かつ原子層堆積法により形成され、前記第 3 の層は、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる、ガスバリア性フィルム、とすることにより、上記課題が解決された優れたガスバリア性フィルムが得られることを見出した。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係る第1の層の形成に用いられる真空プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

[図2]本発明に係る第1の層の形成に用いられる他の製造装置の一例を示す模式図である。

[図3]極値等を有さないガスバリア層のXPSデプスプロファイルによる層の厚さ方向の各元素プロファイルの一例である。

[図4]実施例であるガスバリア性フィルム2における第1の層の膜厚組成を示す図である。

[図5]本発明に係るガスバリア性フィルムを封止フィルムとして用いた電子機器である有機ELパネルの一例である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、基材、第1の層、第2の層、および第3の層をこの順に含み、第1の層は、ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物の少なくとも1種を含み、かつ化学蒸着法により形成され、第2の層は、無機酸化物を含み、かつ原子層堆積法により形成され、第3の層は、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる、ガスバリア性フィルム、に関する。本発明のガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性を有するとともに、屈曲時または高温高湿条件下であっても十分なガスバリア性能を示す。

[0012] ガスバリア層を化学蒸着法（以下、単にCVD法とも称する）により形成することにより、ガスバリア性能が高いフィルムが得られ、また、CVD法は、成膜速度が速く、生産性が高いことから、CVD法によりガスバリア層を形成することはこれまでも行われていた。しかしながら、CVD法により膜面を形成すると、膜面に欠陥が生じ、また、CVD法は膜面をエッチングしやすく、膜表面の平滑性が悪い。

[0013] かようなCVD法によるガスバリア層の欠点を補うべく、例えば上記特開平8-281861号公報や特開2012-106421号公報のようにC

V D法によって形成される層（以下、C V D層とも称する）とケイ素化合物を改質することによって得られる層（以下、ケイ素化合物改質層とも称する）とを積層して得られるガスバリア性フィルムが提案されてきた。かようなガスバリア性フィルムは、異なる機構によってバリア層が形成されており、2つの層内のガスの通り道が異なり、このため両者を積層した場合、ガスバリア性能が向上する。さらに、C V D層の膜面欠陥に、ケイ素化合物改質層を形成される際に用いられる塗布液が含浸することによって、欠陥が補修され、ガスバリア性能が向上するものと考えられていた。

[0014] しかしながら、本発明者らは、かようなガスバリア性フィルムが、屈曲時にガスバリア性能が低下し、求められるガスバリア性能を満たさなくなることを見出した。そして、かような現象が引き起こされる要因を鋭意検討した結果、ケイ素化合物改質層を形成する際に用いる塗布液を塗布する際に、塗布面であるC V D層に存在するピンホールなどの微小欠陥が塗布液によっては未だ十分に補修されていないのではないかと考えた。これは、塗布液が大きな欠陥には入り込むことができるが、微小欠陥には入り込めないことが原因ではないかと推定される。

[0015] 上記微小欠陥の存在による、ガスバリア性能の低下の原因として以下のようなメカニズムが考えられる。真空紫外光やプラズマなどでケイ素化合物を改質する際に膜を緻密化させるにしたがって、ケイ素化合物層の膜厚が減少し、膜中に応力が残る。ケイ素化合物改質層を形成する際に用いる塗布液の塗布面にピンホールなどの微小欠陥があると、上記残存した応力が、ピンホール箇所に集中し、微小なクラックを生成する結果、バリア性能が劣化するものと考えられる。したがって、ケイ素化合物改質層を形成する際に用いる塗布液によっても微小欠陥が依然として塗布面に存在し、かような微小欠陥への改質時の応力集中が、特に屈曲時のガスバリア性層の向上を妨げる主因であると考えた。

[0016] 本願発明者らは上記課題に鑑み、上記微小欠陥を補修する際にA L D法によって形成される無機酸化物の第2の層をC V D層の上層に用いた結果、屈

曲時のフィルム性能を向上させることができた。これは、ALD法により形成される無機酸化物は比較的分子量が小さく、微小欠陥を埋めることができ、微小欠陥の補修が可能となったためであると考えられる。

[0017] また、ALD法により形成される無機酸化物層上に、ケイ素化合物改質層を形成させると、驚くべきことに、高温高湿時のガスバリア性能の低下が抑制され、十分なガスバリア性が確保されることを見出した。

[0018] 上記高温高湿時のガスバリア性能の低下を抑制することができる理由として以下のようなメカニズムが考えられる。

[0019] ケイ素化合物改質層と第2の層との接触面積が、微小欠陥の補修によりCVD層がケイ素化合物改質層の下層となる場合よりも増大し、ケイ素化合物改質層と第2の層との密着性が向上する。ケイ素化合物改質層は高温高湿条件下では膨張する性質がある。ケイ素化合物改質層と第2の層との密着性が向上することにより、かような膨張に働く力を打ち消す力が増大し、ガスバリア性能の低下を抑制できるものと考えられる。また、ALD法で堆積する膜で酸化物を形成することで、成膜面全面をOH基にすることができ、ケイ素化合物が原子単位で緻密に原子層堆積膜と密着し、ケイ素化合物改質層自体が緻密になるため、ガスバリア性能が向上するという面もあると考えられる。

[0020] なお、上記メカニズムは推定であり、本発明の効果はこれらメカニズムに拘泥されるものではない。

[0021] したがって、本発明のガスバリア性フィルムにおいては、好適な一実施形態は、基材と、第1の層と、第1の層上に形成されてなる第2の層と、第3の層と、をこの順に有する形態である。さらに、好適な一実施形態は、基材と、第1の層と、第1の層上に形成されてなる第2の層と、第2の層上に形成されてなる第3の層と、をこの順に有する形態である。

[0022] また、第1の層、第2の層、および第3の層を有するガスバリア性ユニットは、基材の一方の表面上に形成されていてもよく、基材の両方の表面上に形成されていてもよい。また、該ガスバリア性ユニットは、ガスバリア性を

必ずしも有しない層を含んでいてもよい。

[0023] また、本発明のガスバリア性フィルムは、後述の実施例に記載の方法により測定された透過水分量が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 未満であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 未満であることがより好ましい。

[0024] 以下、本発明を実施するための好ましい形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0025] 〔第1の層（CVD層）〕

第1の層の1層当たりの厚みは特に限定されないが、ガスバリア性能および欠陥の生じやすさという観点から、通常、 $30 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内であり、好ましくは $50 \sim 300 \text{ nm}$ である。第1の層は、各層がCVD法により形成される複数のサブレイヤーからなる積層構造であってもよい。この場合サブレイヤーの層数は、 $2 \sim 10$ 層であることが好ましい。また、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。

[0026] 第1の層は、ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物の少なくとも1種を含む。ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物としては、具体的には、酸化ケイ素 (SiO_2)、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素 (SiON)、酸炭化ケイ素 (SiOC)、酸化アルミニウム、酸化チタン、およびアルミニウムシリケートなどのこれらの複合体が挙げられる。これらは、副次的な成分として他の元素を含有してもよい。

[0027] 第1の層は上記化合物を有することで、ガスバリア性を有する。ここで、第1の層のガスバリア性は、基材上に第1の層を形成させた積層体で算出した際に、後述の実施例に記載の方法により測定された透過水分量が $0.1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが好ましく、 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることがより好ましい。

[0028] 第1の層は、化学蒸着法（CVD法）で形成される。化学蒸着法（化学気相成長法、Chemical Vapor Deposition）は、基

材上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面或いは気相での化学反応により膜を堆積する方法である。また、化学反応を活性化する目的で、プラズマなどを発生させる方法などがあり、熱CVD法、触媒化学気相成長法、光CVD法、真空プラズマCVD法、大気圧プラズマCVD法など公知のCVD方式等が挙げられる。特に限定されるものではないが、製膜速度や処理面積の観点から、プラズマCVD法を適用することが好ましい。化学蒸着法により第1の層を形成すると、ガスバリア性の点で有利である。

[0029] 真空プラズマCVD法、大気圧または大気圧近傍の圧力下でのプラズマCVD法により得られるガスバリア層は、原材料（原料ともいう）である金属化合物、分解ガス、分解温度、投入電力などの条件を選ぶことで、目的の化合物を製造できるため好ましい。

[0030] 例えば、ケイ素化合物を原料化合物として用い、分解ガスに酸素を用いれば、ケイ素酸化物が生成する。これはプラズマ空間内では非常に活性な荷電粒子・活性ラジカルが高密度で存在するため、プラズマ空間内では多段階の化学反応が非常に高速に促進され、プラズマ空間内に存在する元素は熱力学的に安定な化合物へと非常な短時間で変換されるためである。

[0031] 原料化合物としては、ケイ素化合物、チタン化合物、およびアルミニウム化合物を用いる。

[0032] これらのうち、ケイ素化合物として、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*t*-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、（3，3，3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（エチルアミノ）ジメチルシラン、N，O-ビス（トリメチルシリル）

アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス（ジメチルアミノ）シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス（トリメチルシリル）アセチレン、1，4－ビストリメチルシリル－1，3－ブタジイン、ジ－t－ブチルシラン、1，3－ジシラブタン、ビス（トリメチルシリル）メタン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、1－（トリメチルシリル）－1－プロピン、トリス（トリメチルシリル）メタン、トリス（トリメチルシリル）シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、Mシリケート51等が挙げられる。また、後述の好適な形態である（i）～（ii）の要件を満たす層の形成の際に用いられる原料化合物であるケイ素化合物が挙げられる。

[0033] チタン化合物としては、例えば、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンn－ブトキシド、チタンジイソプロポキシド（ビス－2，4－ペンタンジオネート）、チタンジイソプロポキシド（ビス－2，4－エチルアセトアセテート）、チタンジ－n－ブトキシド（ビス－2，4－ペンタンジオネート）、チタンアセチルアセトネート、ブチルチタネートダイマー等が挙げられる。

[0034] アルミニウム化合物としては、アルミニウムエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムn－ブトキシド、アルミニウムs－ブトキシド、アルミニウムt－ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、トリエチルジアルミニウムトリ－s－ブ

トキシド等が挙げられる。

[0035] また、これらの金属を含む原料ガスを分解して無機化合物を得るための分解ガスとしては、水素ガス、メタンガス、アセチレンガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、窒素ガス、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、酸素ガス、水蒸気などが挙げられる。また、上記分解ガスを、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスと混合してもよい。

[0036] 原料化合物を含む原料ガスと、分解ガスを適宜選択することで所望のバリア層を得ることができる。化学蒸着法により形成される第1の層は、酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物である。

[0037] 以下、CVD法のうち、好適な形態であるプラズマCVD法について具体的に説明する。

[0038] 図1は、本発明に係る第1の層の形成に用いられる真空プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

[0039] 図1において、真空プラズマCVD装置101は、真空槽102を有しており、真空槽102の内部の底面側には、サセプタ105が配置されている。また、真空槽102の内部の天井側には、サセプタ105と対向する位置にカソード電極103が配置されている。真空槽102の外部には、熱媒体循環系106と、真空排気系107と、ガス導入系108と、高周波電源109が配置されている。熱媒体循環系106内には熱媒体が配置されている。熱媒体循環系106には、熱媒体を移動させるポンプと、熱媒体を加熱する加熱装置と、冷却する冷却装置と、熱媒体の温度を測定する温度センサと、熱媒体の設定温度を記憶する記憶装置とを有する加熱冷却装置160が設けられている。

[0040] 加熱冷却装置160は、熱媒体の温度を測定し、熱媒体を記憶された設定温度まで加熱又は冷却し、サセプタ105に供給するように構成されている。供給された熱媒体はサセプタ105の内部を流れ、サセプタ105を加熱又は冷却して加熱冷却装置160に戻る。このとき、熱媒体の温度は、設定

温度よりも高温又は低温になっており、加熱冷却装置 160 は熱媒体を設定温度まで加熱又は冷却し、サセプタ 105 に供給する。かくして冷却媒体はサセプタと加熱冷却装置 160 の間を循環し、サセプタ 105 は、供給された設定温度の熱媒体によって加熱又は冷却される。

[0041] 真空槽 102 は真空排気系 107 に接続されており、この真空プラズマ CVD 装置 101 によって成膜処理を開始する前に、予め真空槽 102 の内部を真空排気すると共に、熱媒体を加熱して室温から設定温度まで昇温させておき、設定温度の熱媒体をサセプタ 105 に供給する。サセプタ 105 は使用開始時には室温であり、設定温度の熱媒体が供給されると、サセプタ 105 は昇温される。

[0042] 一定時間、設定温度の熱媒体を循環させた後、真空槽 102 内の真空雰囲気を持続しながら真空槽 102 内に成膜対象の基板 110 を搬入し、サセプタ 105 上に配置する。

[0043] カソード電極 103 のサセプタ 105 に対向する面には多数のノズル（孔）が形成されている。

[0044] カソード電極 103 はガス導入系 108 に接続されており、ガス導入系 108 からカソード電極 103 に CVD ガスを導入すると、カソード電極 103 のノズルから真空雰囲気の真空槽 102 内に CVD ガスが噴出される。

[0045] カソード電極 103 は高周波電源 109 に接続されており、サセプタ 105 及び真空槽 102 は接地電位に接続されている。

[0046] ガス導入系 108 から真空槽 102 内に CVD ガスを供給し、加熱冷却装置 160 から一定温度の熱媒体をサセプタ 105 に供給しながら高周波電源 109 を起動し、カソード電極 103 に高周波電圧を印加すると、導入された CVD ガスのプラズマが形成される。プラズマ中で活性化された CVD ガスがサセプタ 105 上の基板 110 の表面に到達すると、基板 110 の表面に薄膜である第 1 の層が成長する。

[0047] この際のサセプタ 105 とカソード電極 103 との距離は適宜設定される。

- [0048] また、原料ガスおよび分解ガスの流量は、原料ガスおよび分解ガス種等を考慮して適宜設定される。一実施形態として、原料ガスの流量は、30～300 sccmであり、分解ガスの流量は10～1000 sccmである。
- [0049] 薄膜成長中は、加熱冷却装置160から一定温度の熱媒体がサセプタ105に供給されており、サセプタ105は、熱媒体によって加熱又は冷却され、一定温度に維持された状態で薄膜が形成される。一般に、薄膜を形成する際の成長温度の下限温度は、薄膜の膜質により決まっており、上限温度は、基板110上に既に形成されている薄膜のダメージの許容範囲により決まっている。下限温度や上限温度は形成する薄膜の材質や、既に形成されている薄膜の材質等によって異なるが、ガスバリア性の高い膜質を確保するために下限温度は50℃以上であり、上限温度は基材の耐熱温度以下であることが好ましい。
- [0050] 真空プラズマCVD法で形成される薄膜の膜質と成膜温度の相関関係と、成膜対象物（基板110）が受けるダメージと成膜温度の相関関係を予め求め、下限温度・上限温度が決定される。例えば、真空プラズマCVDプロセス中の基板110の温度は50～250℃であることが好ましい。
- [0051] 更に、カソード電極103に13.56MHz以上の高周波電圧を印加してプラズマを形成した場合の、サセプタ105に供給する熱媒体の温度と基板110の温度の関係が予め測定されており、真空プラズマCVDプロセス中に基板110の温度を、下限温度以上、上限温度以下に維持するために、サセプタ105に供給する熱媒体の温度が求められる。
- [0052] 例えば、下限温度（ここでは50℃）が記憶され、下限温度以上の温度に温度制御された熱媒体がサセプタ105に供給されるように設定されている。サセプタ105から還流された熱媒体は、加熱又は冷却され、50℃の設定温度の熱媒体がサセプタ105に供給される。例えば、CVDガスとして、シランガスとアンモニアガスと窒素ガスの混合ガスが供給され、基板110が、下限温度以上、上限温度以下の温度条件に維持された状態で、SiN膜が形成される。

[0053] 真空プラズマCVD装置101の起動直後は、サセプタ105は室温であり、サセプタ105から加熱冷却装置160に還流された熱媒体の温度は設定温度よりも低い。したがって、起動直後は、加熱冷却装置160は還流された熱媒体を加熱して設定温度に昇温させ、サセプタ105に供給することになる。この場合、サセプタ105及び基板110は熱媒体によって加熱、昇温され、基板110は、下限温度以上、上限温度以下の範囲に維持される。

[0054] 複数枚の基板110に連続して薄膜を形成すると、プラズマから流入する熱によってサセプタ105が昇温する。この場合、サセプタ105から加熱冷却装置160に還流される熱媒体は下限温度（50℃）よりも高温になっているため、加熱冷却装置160は熱媒体を冷却し、設定温度の熱媒体をサセプタ105に供給する。これにより、基板110を下限温度以上、上限温度以下の範囲に維持しながら薄膜を形成することができる。

[0055] このように、加熱冷却装置160は、還流された熱媒体の温度が設定温度よりも低温の場合には熱媒体を加熱し、設定温度よりも高温の場合は熱媒体を冷却し、いずれの場合も設定温度の熱媒体をサセプタに供給しており、その結果、基板110は下限温度以上、上限温度以下の温度範囲が維持される。

[0056] 薄膜が所定膜厚に形成されたら、基板110を真空槽102の外部に搬出し、未成膜の基板110を真空槽102内に搬入し、上記と同様に、設定温度の熱媒体を供給しながら薄膜を形成する。

[0057] （第1の層の好適な形態）

また、本発明の第1の層の好適な一実施形態として、第1の層は構成元素に炭素、ケイ素、及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）～（ii）の要件を満たす層である。

[0058] （i）第1の層の膜厚方向における第1の層表面からの距離（L）と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、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、炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有する、

（ i i ）炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値と最小値との差の絶対値が 3 a t % 以上である。

[0059] かような組成をもつことで、ガスバリア性と屈曲性を高度に両立する観点から好ましい。

[0060] 更に、第 1 の層の全層厚の 90 % 以上の領域において、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量（100 a t %）に対する各原子の平均原子比率が、下記式（A）又は（B）で表される序列の大小関係を有することが好ましい。

[0061] 式（A） （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）

式（B） （酸素平均原子比率）<（ケイ素平均原子比率）<（炭素平均原子比率）であれば、屈曲耐性がさらに向上し、より好ましい。

[0062] 以下、上記好適な実施形態について説明する。

[0063] （ i ）第 1 の層の膜厚方向における第 1 の層表面からの距離（L）と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、L とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率（酸素の原子比）との関係を示す酸素分布曲線、ならびに L とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係を示す炭素分布曲線において、炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有することが好ましい。該第 1 の層は、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 つ以上有してもよい。炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有す

ることで、炭素原子比率が濃度勾配を有して連続的に変化し、屈曲時のガスバリア性能が高まる。極値の数の上限は、バリア層の膜厚にも起因するため、一概に規定することはできない。

[0064] ここで、少なくとも3つの極値を有する場合においては、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第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離(L)の差の絶対値(以下、単に「極値間の距離」とも称する)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、第1の層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、第1の層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、第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離(L)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、第1の層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、該点から第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離をさらに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。これは、第1の層の膜厚により変動する。例えば、第1の層が300nmである場合は、第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離を20nm変化させた位置の元素の原子比の値が3at%以上減少する点が好ましい。さらに、本明細書において極小値とは、第1の層の表面からの距離を変化させた場合に元素(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、該点から第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離をさらに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、4～20 nm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3 at %以上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。

[0065] さらに、該第1の層は、(i i) 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3 at %以上であることが好ましく、5 at %以上であることがより好ましく、7 at %以上であることがさらに好ましい。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3 at %以上であることで、屈曲時のガスバリア性能が高まる。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。

[0066] また、第1の層の膜厚の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 $O > Si > C$ ）ことが好ましい。ここで、第1の層の膜厚の少なくとも90%以上とは、バリア層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。かような条件となることで、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性や屈曲性が十分となる。ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、および炭素分布曲線において、ケイ素の原子比、酸素の原子比、および炭素の原子比が、該第1の層の膜厚の90%以上の領域において、該条件を満たす場合には、層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の含有量の原子比率は、25～45 at %であることが好ましく、30～40 at %であることがより好ましい。また、第1の層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の含有量の原子比率は、33～67 at %であることが好ましく、45～67 at %であることがより好ましい。さらに、第1の

層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の含有量の原子比率は、 $3 \sim 33 \text{ at} \%$ であることが好ましく、 $3 \sim 25 \text{ at} \%$ であることがより好ましい。

[0067] 第1の層の酸素分布曲線は、少なくとも1つの極値を有することが好ましく、少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することがさらに好ましい。酸素分布曲線が極値を少なくとも1つ有する場合、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性がより向上する。酸素分布曲線の極値の数の上限においても、バリア層の膜厚に起因する部分があり一概に規定できない。また、少なくとも3つの極値を有する場合においては、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第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離の差の絶対値がいずれも 200 nm 以下であることが好ましく、 100 nm 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。

[0068] 加えて、第1の層の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 $3 \text{ at} \%$ 以上であることが好ましく、 $5 \text{ at} \%$ 以上であることがより好ましく、 $6 \text{ at} \%$ 以上であることがより好ましく、 $7 \text{ at} \%$ 以上であることがさらに好ましい。上記絶対値が $3 \text{ at} \%$ 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。

[0069] さらに、第1の層の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 $5 \text{ at} \%$ 未満であることが好ましく、 $4 \text{ at} \%$ 未満であることがより好ましく、 $3 \text{ at} \%$ 未満であることがさらに好ましい。上記絶対値が $5 \text{ at} \%$ 未満である場合、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性および機械的強度がより向上する。ここで、 $Si_{\max} - Si_{\min}$ 差の下限は、 $Si_{\max} - Si_{\min}$ 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。

[0070] また、第1の層の膜厚方向に対する炭素及び酸素原子の合計量はほぼ一定であることが好ましい。これにより、第1の層は適度な屈曲性を発揮し、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生をより有効に抑制・防止される。より具体的には、第1の層の膜厚方向における該第1の層の表面からの距離(L)とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する、酸素原子および炭素原子の合計量の比率(酸素および炭素の原子比)との関係を示す酸素炭素分布曲線において、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。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。

[0071] 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、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、エッチング時間は第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離(L)に概ね相関することから、「第1の層の膜厚方向における第1の層の表面からの距離」として、XPSデプスプロファイル測定の際に採用したエッチング速度とエッチング時間との関係から算出される第1の層の表面からの距離を採用することができる。なお、本発明では、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線および酸素炭素分布曲線は、下記測定条件にて作成した。

[0072] (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線のスポット及びそのサイズ : $800 \times 400\ \mu\text{m}$ の楕円形。

[0073] 膜面全体において均一でかつ優れたガスバリア性を有する第1の層を形成するという観点から、第1の層が膜面方向（第1の層の表面に平行な方向）において実質的に一様であることが好ましい。ここで、第1の層が膜面方向において実質的に一様とは、XPSデプスプロファイル測定により第1の層の膜面の任意の2箇所の測定箇所について酸素分布曲線、炭素分布曲線および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 $5\text{ at}\%$ 以内の差であることをいう。

[0074] さらに、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第1の層のうちの少なくとも1層の膜厚方向における該第1の層の表面からの距離 (x 、単位 : nm) と、炭素の原子比 (C 、単位 : $\text{at}\%$) 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。

[0075] [数1]

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

[0076] また、炭素分布曲線において、当該第1の層の炭素原子比率が層全体の平均値として $8 \sim 20\text{ at}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $10 \sim 20\text{ at}\%$

%の範囲であることがより好ましい。当該範囲内にすることにより、ガスバリア性と屈曲性を十分に満たすガス第1の層を形成することができる。

[0077] なお、第1の層がサブレイヤーを有する場合、上記条件(i)～(ii)を全て満たすサブレイヤーが複数積層されて第1の層を形成していてもよい。サブレイヤーを2層以上備える場合には、複数のサブレイヤーの材質は、同一であってもよいし異なってもよい。

[0078] 第1の層の好適な形態である、(i)～(ii)の要件を満たす層は、プラズマCVD(PECVD)法により形成される層であることが好ましく、さらに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。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法であっても良い。

[0079] プラズマCVD法においてプラズマを発生させる際には、複数の成膜ローラーの間の空間にプラズマ放電を発生させることが好ましく、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラーのそれぞれに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、略同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となり、効率よく上記条件(i)～(ii)を全て満たす層を形成することが可能となる。

[0080] また、このようにして一对の成膜ローラー間に放電する際には、一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが好ましい。さらに、このようなプラズマCVD法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物と酸素とを

含むものが好ましく、その成膜ガス中の酸素の含有量は、成膜ガス中の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、第１の層が連続的な成膜プロセスにより形成された層であることが好ましい。

[0081] また、生産性の観点から、ロールツーロール方式で基材の表面上に第１の層を形成させることが好ましい。また、このようなプラズマＣＶＤ法により第１の層を製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一対の成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ一対の成膜ローラー間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図２に示す製造装置を用いた場合には、プラズマＣＶＤ法を利用しながらロールツーロール方式で製造することも可能となる。

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

[0083] 図２に示す製造装置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において真空チャンバは図示を省略した真空ポンプに接続されており、かかる真空ポンプにより真空チャンバ内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0084] このような製造装置においては、一対の成膜ローラー（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２の表面上に第１の層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２の表面上に第１の層成分を堆積させつつ、さらに成膜ローラー４０上においても基材２の表面上に第１の層成分を堆積させることもできるため、基材２の表面上に第１の層を効率よく形成することができる。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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 2 を用いて効率的に蒸着膜である第 1 の層 3 を形成することができる点で優れている。

[0088] 成膜ローラー 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等の観点から、直径が 300～1000 mm ϕ の範囲、特に 300～700 mm ϕ の範囲が好ましい。成膜ローラーの直径が 300 mm ϕ 以上であれば、プラズマ放電空間が小さくなることが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 2 にかかることを回避できることから、基材 2 へのダメージを軽減でき好ましい。一方、成膜ローラーの直径が 1000 mm ϕ 以下であれば、プラズマ放電空間の均一性等も含めて装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0089] このような製造装置 31 においては、基材 2 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 2 が配置されている。このようにして基材 2 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 2 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 2 の表面上に第 1 の層成分を堆積させ、さらに成膜ローラー 40 上にて第 1 の層成分を堆積させることができるため、基材 2 の表面上に第 1 の層を効率よく形成することが可能となる。

[0090] このような製造装置に用いる送り出しローラー 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 2 上に第 1 の層 3 を形成したガスバリア性フィルム 1 を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0091] ガス供給管 41 および真空ポンプとしては、原料ガス等を所定の速度で供給または排出することが可能なものを適宜用いることができる。

[0092] また、ガス供給手段であるガス供給管 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。

[0093] 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、一对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。

[0094] このような図2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、ならびにフィルムの搬送速度を適宜調整することにより、CVD法により形成される第1の層を製造することができる。すなわち、図2に示す製造装置31を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバ内に供給しつつ、一对の成膜ローラー（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、成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー39上の基材2の表面上および成膜ローラー40上の基材2の表面上に、第1の層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2が、図2中の成膜ローラー39のA及び成膜ローラー40のB地点を通過する際に、第1の層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2が、図2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地点を通過する際に、第1の層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、5つの極値が生成する。また、バリア層の極値間の距離（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バリア層の膜厚方向におけるバリア層の表面からの距離（L）の差の絶対値）は、成膜ローラ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2が送り出しローラー32や成膜ローラー39等により、それぞれ搬送されることによ

り、ロールツーロール方式の連続的な成膜プロセスにより基材 2 の表面上に第 1 の層 3 が形成される。

[0095] ガス供給管 4 1 から対向空間に供給される成膜ガス（原料ガス等）としては、原料化合物を含む原料ガス、反応ガス、キャリアガス、放電ガスが単独または 2 種以上を混合して用いることができる。第 1 の層 3 の形成に用いる成膜ガス中の原料ガスとしては、形成する第 1 の層 3 の材質に応じて適宜選択して使用することができる。

[0096] 上記 (i) ~ (i i) の要件を満たす層を形成するためには、原料化合物として有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。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 (HMD S O)、ヘキサメチルジシラン (HMD S)、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 (T M O S)、テトラエトキシシラン (T E O S)、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第 1 の層のガスバリア性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。これらの有機ケイ素化合物は、単独でもまたは 2 種以上を組み合わせても使用することができる。

[0097] また、成膜ガスとしては、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、原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、単独でもまたは 2 種以上を組み合わせても使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物

を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせ使用することができる。

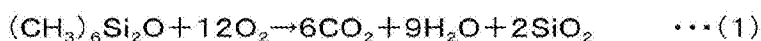
[0098] 成膜ガスとしては、原料ガスを真空チャンバ内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガスおよび放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素を用いることができる。

[0099] このような成膜ガスが原料ガスと反応ガスを含む場合には、原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことで、形成される第1の層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、成膜ガスが有機ケイ素化合物と酸素とを含むものである場合には、成膜ガス中の有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

[0100] 以下、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 ）を含むものを用い、ケイ素－酸素系の薄膜を製造する場合を例に挙げて、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスとの好適な比率等について、より詳細に説明する。

[0101] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）と、を含む成膜ガスをプラズマCVDにより反応させてケイ素－酸素系の薄膜を作製する場合、その成膜ガスにより下記反応式（1）で表されるような反応が起こり、二酸化ケイ素が生成する。

[0102] [化1]



[0103] このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルを完全酸化するのに必要な酸素量は 1.2 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 1.2 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ため、上記条件 (i) ~ (ii) を全て満たす第 1 の層を形成することができなくなってしまう。そのため、本発明において、第 1 の層を形成する際には、上記反応式 (1) の反応が完全に進行してしまわないように、ヘキサメチルジシロキサン 1 モル（ヘキサメチルジシロキサンの流量）に対して酸素量（酸素の流量）を化学量論比の 1.2 モル（流量比 1.2 倍）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 2.0 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第 1 の層中に取り込まれ、上記条件 (i) ~ (ii) を満たす第 1 の層を形成することが可能となって、得られるガスバリア性フィルムにおいて優れたガスバリア性および耐屈曲性を発揮させることが可能となる。なお、有機 EL 素子や太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板への利用の観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサンのモル量（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。

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

[0105] また、このようなプラズマCVD法において、成膜ローラー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等に応じて適宜調整することができるものであり一概に言えるものでないが、0.1～10 kWの範囲とすることが好ましい。このような印加電力が100 W以上であれば、パーティクルが発生を十分に抑制することができ、他方、10 kW以下であれば、成膜時に発生する熱量を抑えることができ、成膜時の基材表面の温度が上昇するのを抑制できる。そのため基材が熱負けすることなく、成膜時に皺が発生するのを防止できる点で優れている。

[0106] 基材2の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバ内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.25～100 m/minの範囲とすることが好ましく、0.5～20 m/minの範囲とすることがより好ましい。ライン速度が0.25 m/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、100 m/min以下であれば、生産性を損なうことなく、第1の層として十分な厚みを確保することができる点で優れている。

[0107] 上記したように、本実施形態のより好ましい態様としては、第1の層を、図2に示す対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールツーロール方式）を用いたプラズマCVD法によって成膜する。これは、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第1の層を効率よく製造するこ

とができるためである。このような製造装置は、太陽電池や電子部品などに使用される温度変化に対する耐久性が求められるガスバリア性フィルムを、安価でかつ容易に量産することができる点でも優れている。

[0108] 図3は、極値等を有さないガスバリア層のXPSデプスプロファイルによる層の厚さ方向の各元素プロファイルの一例である。当該ガスバリア層は、平坦電極（水平搬送）タイプのプラズマ放電でのCVD法で形成しており、炭素原子成分の濃度勾配の連続的な変化が起こらない様子がわかる。図3において、符号A～Dは、A：炭素分布曲線、B：ケイ素分布曲線、C：酸素分布曲線、D：酸素炭素分布曲線を各々表す。

[0109] 〔第2の層（無機酸化物層）〕

第2の層は、原子層堆積法（ALD法）により形成された無機酸化物層である。

[0110] 無機酸化物としては、特に限定されず、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、ハフニウム、ランタンなどの酸化物および複合酸化物が挙げられる。樹脂基材上に成膜することを考慮し50℃～120℃の温度で良質な膜が得られる観点から、無機酸化物が Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 および ZrO からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。微小な欠陥に材料を含浸できることから、材料の分子量の大きさを考慮して、無機酸化物がTMA（トリメチルアルミニウム）や $TiCl$ （塩化チタン）が使える Al_2O_3 および TiO_2 を含むことが更に好ましく、ガスバリア性能および高温高湿条件下でのガスバリア性能を考慮すると、無機酸化物が Al_2O_3 を含むことが特に好ましく、第2の層が Al_2O_3 層であることが最も好ましい。

[0111] また、各ガスの導入時間や、成膜温度、成膜時の圧力を調整することにより AlO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 ZrO_x などの中間酸化物、窒化物なども可能であり、必要により使用することは問題ない。

[0112] ALD法とは、2種以上のガス（第1のガスおよび第2のガス）を基材上に交互に導入することにより、原子層を1層ごとに堆積させる方法である。

より詳細には、はじめに第1のガスを基材上に導入してガス分子層（単原子層）を形成させる。次いで不活性ガスを導入することにより、第1のガスをパージ（除去）する。なお、形成された第1のガスのガス分子層は、化学吸着により不活性ガスを導入してもパージされない。次に、第2のガスを導入して形成されたガス分子層を酸化して無機膜が形成される。最後に、不活性ガスを導入することにより、第2のガスをパージし、ALD法の1サイクルが完了する。上記サイクルを繰り返すことにより、原子層が1層ずつ堆積されて、所定の膜厚を有する第1のガスバリア層を形成することができる。なお、ALD法は、基板の表面の凹凸によらず、陰影部分も含めて無機膜を形成することができる。

[0113] ガス分子の基材への吸着のため基材表面の活性化が必要である。このため、製膜温度は、ある程度高温であることが好ましく、基材のプラスチック基板のガラス転移温度あるいは分解開始温度を超えない範囲で適宜調整すればよい。プラスチック基材を用いる場合、通常反応器内の温度は、50～200℃程度である。サイクル1回の堆積速度は通常、0.01～0.3 nmであり、製膜サイクルを繰り返すことによって所望の膜厚とする。

[0114] 例えば、第2の層の無機酸化物が酸化アルミニウムの場合、第1のガスはアルミニウム化合物を気化して得られるガスであり、第2のガスは酸化性ガスでありうる。また、不活性ガスは、上記第1のガスおよび／または第2のガスと反応しないガスである。

[0115] アルミニウム化合物としては、アルミニウムを含み、気化できるものであれば特に制限はない。アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム（TMA）、トリエチルアルミニウム（TEA）、およびトリクロロアルミニウムが挙げられる。

[0116] その他、形成する無機酸化物膜によって原料ガスを適宜選択すればよく、例えば、M. Ritala: Appl. Surf. Sci. 112, 223 (1997) に記載のものを使用することができる。具体的には、第2の層の無機酸化物が酸化ケイ素の場合、第1のガスはケイ素化合物を気化して得

られるガスである。かようなケイ素化合物としては、モノクロロシラン (SiH_3Cl 、MCS)、ヘキサクロロジシラン (Si_2Cl_6 、HCD)、テトラクロロシラン (SiCl_4 、STC)、トリクロロシラン (SiHCl_3 、TCS) 等の他のクロロシラン系や、トリシラン (Si_3H_8 、TS)、ジシラン (Si_2H_6 、DS)、モノシラン (SiH_4 、MS) 等の無機原料や、アミノシラン系のテトラキスジメチルアミノシラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、4DMAS)、トリスジメチルアミノシラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、3DMASi)、ビスジエチルアミノシラン ($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$ 、2DEAS)、ビスターシャリーブチルアミノシラン ($\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ 、BTBAS) などが挙げられる。

[0117] また、第2の層の無機酸化物が酸化チタンの場合、第1のガスはチタン化合物を気化して得られるガスである。かようなチタン化合物としては、四塩化チタン (TiCl_4)、チタン(IV)イソプロポキシド ($\text{Ti}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ 、TDMATi)、テトラキスジメチルアミノチタン ($[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Ti}$ 、TDEATi) などが挙げられる。

[0118] また、第2の層の無機酸化物が酸化ジルコニウムの場合、前記第1のガスはジルコニウム化合物を気化して得られるガスである。かようなジルコニウム化合物としては、テトラキスジメチルアミノジルコニウム(IV)； $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Zr}$ などが挙げられる。

[0119] 酸化性ガスとしては、ガス分子層を酸化できるものであれば特に制限はなく、例えば、オゾン (O_3)、水 (H_2O)、過酸化水素 (H_2O_2)、メタノール (CH_3OH)、およびエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 等が用いられうる。また、酸素ラジカルを用いることも可能である。ラジカルを用いる場合は、高周波電源(例えば、周波数13.56MHzの電源)を用いてガスを励起させることで、高密度な酸素ラジカルを生じさせることが可能であり、酸化および窒化反応をより促進させることができる。装置の大型化や実用性等を考慮すると、13.56MHzの電源を用いたICP(Inductively

C o u p l e d P l a s m a) モードでの放電が望ましい。

[0120] また、窒化物、及び窒酸化物にしたい場合は、窒素ラジカルを用いることができる。窒素ラジカルは、前述の酸素ラジカル生成と同様にして生成することができる。

[0121] また、装置の大きさ、1 サイクル時間の短縮の観点から、酸化性ガスとしてオゾン、酸素ラジカルを用いることが好ましい。更に低温で緻密な膜を形成する観点からは、酸素ラジカルを用いることが好ましい。

[0122] 不活性ガスとしては、希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン）、窒素ガス等が用いられうる。

[0123] 第1 のガスの導入時間は、0. 05 ～10 秒であることが好ましく、0. 1 ～3 秒であることがより好ましく、0. 5 ～2 秒であることがさらに好ましい。第1 のガスの導入時間が0. 05 秒以上であると、ガス分子層を形成できる時間が十分に確保できることから好ましい。一方、第1 のガスの導入時間が10 秒以下であると、1 サイクルに要する時間が低減できることから好ましい。

[0124] また、第1 のガスをパージするための不活性ガスの導入時間は、0. 05 ～10 秒であることが好ましく、0. 5 ～6 秒であることがより好ましく、1 ～4 秒であることがさらに好ましい。不活性ガスの導入時間が0. 05 秒以上であると、第1 のガスを十分にパージできることから好ましい。一方、不活性ガスの導入時間が10 秒以下であると、1 サイクルに要する時間を低減でき、形成されたガス分子層への影響が少なくなることから好ましい。

[0125] さらに第2 のガスの導入時間は、0. 05 ～10 秒であることが好ましく、0. 1 ～3 秒であることがより好ましい。第2 のガスの導入時間が0. 05 秒以上であると、ガス分子層を酸化できる時間が十分に確保できることから好ましい。一方、第2 のガスの導入時間が10 秒以下であると、1 サイクルに要する時間が低減でき、副反応が防止されうることから好ましい。

[0126] また、第2 のガスをパージするための不活性ガスの導入時間は、0. 05 ～10 秒であることが好ましい。不活性ガスの導入時間が0. 05 秒以上で

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

[0127] 無機酸化物層の厚さは、1～100nmであることが好ましく、10～50nmであることがより好ましい。無機酸化物層の膜厚が1nm以上であると、微細欠陥の補修といったALD層の効果が適切に得られ、ALDの製膜速度を考慮すると生産性の観点から100nm以下であることが好ましい。

[0128] また、第1の層と、第2の層との膜厚との関係において、第1の層の膜厚が第2の層の膜厚の30倍未満であることが好ましく、2～10倍であることがより好ましい。両者の膜厚をかような範囲とすることで、ガスバリア性能が向上する。これは、第2の層の微小欠陥補修効果が適切に得られるためであると考えられる。

[0129] 無機酸化物層は、ALD法により形成されるため、下層の欠陥補修が行われやすい。この結果、ALD法により形成された無機酸化物層の膜面は平滑性が高い。したがって、下層の欠陥補修の程度を示しうる指標として、無機酸化物層の上層（好適にはケイ素化合物改質層）と接する面の中心線平均表面粗さ（Ra）を用いることが好適であると考えられる。ここで、無機酸化物層の上層と接する面の中心線平均表面粗さ（Ra）は、0.8～100nmであることが好ましく、1.0～10nmであることがより好ましい。かような範囲であれば、ALD層による欠陥の補修が好適に行われていると判断でき、フィルム全体のガスバリア性能が向上する。なお、中心線平均表面粗さ（Ra）は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0130] なお、第2の層はガスバリア性能を有するが、第1の層および第3の層のガスバリア性が高いため、第2の層単独でのガスバリア性能は高くなくともよい。したがって、第2の層のガスバリア性能は、基材上に第2の層を形成させた積層体における後述の実施例に記載の方法により測定された透過水分量が0.5g/(m²・24h)以下であることが好ましく、0.1g/(m²・24h)以下であることがより好ましい。

[0131] 〔第3の層（ケイ素化合物改質層）〕

第3の層は、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して形成される。

[0132] （ケイ素化合物）

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

[0133] 具体的には、例えば、パーヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、シルセスキオキサン、テトラメチルシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、1，1－ジメチル－1－シラシクロブタン、トリメチルビニルシラン、メトキシジメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジビニルシラン、ジメチルエトキシエチルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジメトキシメチル－3，3，3－トリフルオロプロピルシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、アリールトリメトキシシラン、エトキシジメチルビニルシラン、アリールアミノトリメトキシシラン、N－メチル－N－トリメチルシリルアセトアミド、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリビニルシラン、ジアセトキシメチルビニルシラン、メチルトリアセトキシシラン、アリールオキシジメチルビニルシラン、ジエチルビニルシラン、ブチルトリメトキシシラン、3－アミノプロピルジメチルエトキシシラン、テトラビニルシラン、トリアセトキシビニルシラン、テトラアセトキシシラン、3－トリフルオロアセトキシプロピルトリメトキシシラン、ジアリールジメトキシシラン、ブチルジメトキシビニルシラン、トリメチル－3－ビニルチオプロピルシラン、フェニルトリメチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、フェニルトリメトキシシラン、3－アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチル

イソペンチロキシビニルシラン、2-アリーールオキシエチルチオメトキシトリメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アリーールアミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ジメチルエチキシフェニルシラン、ベンゾイロキシトリメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロピルシラン、ジブトキシジメチルシラン、3-ブチルアミノプロピルトリメチルシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、ビス(ブチルアミノ)ジメチルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジアセトキシメチルフェニルシラン、ジメチル-p-トリルビニルシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ジエチルメチルフェニルシラン、ベンジルジメチルエトキシシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、デシルメチルジメトキシシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、オクチロキシトリメチルシラン、フェニルトリビニルシラン、テトラアリーールオキシシラン、ドデシルトリメチルシラン、ジアリーールメチルフェニルシラン、ジフェニルメチルビニルシラン、ジフェニルエトキシメチルシラン、ジアセトキシジフェニルシラン、ジベンジルジメチルシラン、ジアリーールジフェニルシラン、オクタデシルトリメチルシラン、メチルオクタデシルジメチルシラン、ドコシルメチルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 4-ビス(ジメチルビニルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アセトキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリビニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエトキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロ

キサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等を挙げることができる。

[0134] 上記シルセスキオキサンとしては、例えば、Mayaterials製Q8シリーズのOctakis (tetramethylammonium) pentacyclo-octasiloxane-octakis (yl oxide) hydrate; Octa (tetramethylammonium) silsesquioxane、Octakis (dimethylsiloxy) octasilsesquioxane、Octa [[3-[(3-ethyl-3-oxetanyl) methoxy] propyl] dimethylsiloxy] octasilsesquioxane; Octaallyloxetane silsesquioxane、Octa [(3-Propylglycidylether) dimethylsiloxy] silsesquioxane; Octakis [[3-(2, 3-epoxypropoxy) propyl] dimethylsiloxy] octasilsesquioxane、Octakis [[2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl] dimethylsiloxy] octasilsesquioxane、Octakis [2-(vinyl) dimethylsiloxy] silsesquioxane; Octakis (dimethylvinylsiloxy) octasilsesquioxane、Octakis [(3-hydroxypropyl) dimethylsiloxy] octasilsesquioxane、Octa [(methacryloylpropyl) dimethylsilyloxy] silsesquioxane、Octakis [(3-methacryloxypropyl) dimethylsiloxy] octasilsesquioxane及び有機基を含まない水素化シルセスキオキサン等が挙げられる。

[0135] 中でも、成膜性、クラック等の欠陥が少ないこと、残留有機物の少なさの点で、パーヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン等のポリシラザン；シルセスキオキサン等のポリシロキサン等が好ましく、ガスバリア性能が高

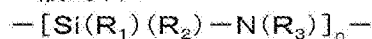
く、屈曲時および高温高湿条件下であってもバリア性能が維持されることから、ポリシラザンがより好ましい。

[0136] ポリシラザンとは、ケイ素－窒素結合を有するポリマーであり、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 等の結合を有する SiO_2 、 Si_3N_4 、および両方の中間固溶体 SiO_xN_y 等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

[0137] 具体的には、ポリシラザンは、好ましくは下記の構造を有する。

[0138] [化2]

一般式(I):



[0139] 上記一般式(I)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、同じであってもあるいは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

ー（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 $R_1 \sim R_3$ 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（ $-\text{OH}$ ）、メルカプト基（ $-\text{SH}$ ）、シアノ基（ $-\text{CN}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）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 $R_1 \sim R_3$ と同じとなることはない。例えば、 $R_1 \sim R_3$ 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。

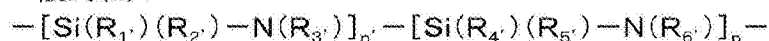
[0140] また、上記一般式（I）において、 n は、整数であり、一般式（I）で表される構造を有するポリシラザンが150～150,000g／モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] [化3]

一般式(II)：



[0144] 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。

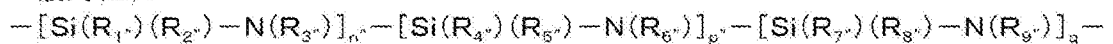
[0145] また、上記一般式 (I I) において、 n' および p は、整数であり、一般式 (I I) で表される構造を有するポリシラザンが $150 \sim 150,000$ g /モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。なお、 n' および p は、同じであってもあるいは異なるものであってもよい。

[0146] 上記一般式 (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、 $R_{2'}$ 、 $R_{4'}$ 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。

[0147] 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。

[0148] [化4]

一般式(III):



[0149] 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。

[0150] 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 $150 \sim 150,000$ 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。

- [0151] 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。
- [0152] 一方、その S_i 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靱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を選択してよく、混合して使用することもできる。
- [0153] 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。
- [0154] 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。
- [0155] 本発明で利用できるポリシラザンの別の例としては、以下に制限されないが、例えば、上記ポリシラザンにケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリシラザン (特開平 5-238827 号公報)、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン (特開平 6-122852 号公報)、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン (特開平 6-240208 号公報)、金属カルボン酸塩を反

応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン（特開平6-299118号公報）、金属を含むアセチルアセトナート錯体を反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン（特開平6-306329号公報）、金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン（特開平7-196986号公報）等の、低温でセラミック化するポリシラザンが挙げられる。

[0156] 本発明に係る第3の層中におけるポリシラザンの含有率としては、第3の層の全重量を100重量%としたとき、100重量%でありうる。また、第3の層がポリシラザン以外のものを含む場合には、層中におけるポリシラザンの含有率は、10重量%以上99重量%以下であることが好ましく、40重量%以上95重量%以下であることがより好ましく、特に好ましくは70重量%以上95重量%以下である。

[0157] 第3の層の形成方法は、特に制限されず、公知の方法が適用できるが、有機溶剤中にケイ素化合物および必要に応じて触媒を含むケイ素化合物改質層形成用塗布液を公知の湿式塗布方法により塗布し、この溶剤を蒸発させて除去し、次いで、改質処理を行う方法が好ましい。

[0158] （ケイ素化合物改質層形成用塗布液）

ケイ素化合物改質層形成用塗布液を調製するための溶剤としては、ケイ素化合物を溶解できるものであれば特に制限されないが、ケイ素化合物と容易に反応してしまう水および反応性基（例えば、ヒドロキシル基、あるいはアミン基等）を含まず、ケイ素化合物に対して不活性の有機溶剤が好ましく、非プロトン性の有機溶剤がより好ましい。具体的には、溶剤としては、非プロトン性溶剤；例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒；塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類；例えば

、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、モノーおよびポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（ジグライム類）などを挙げることができる。上記溶剤は、ケイ素化合物の溶解度や溶剤の蒸発速度等の目的にあわせて選択され、単独で使用されてもあるいは２種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0159] ケイ素化合物改質層形成用塗布液におけるケイ素化合物の濃度は、特に制限されず、層の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは１～８０重量％、より好ましくは５～５０重量％、特に好ましくは１０～４０重量％である。

[0160] ケイ素化合物改質層形成用塗布液は、改質を促進するために、触媒を含有することが好ましい。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 -ジエチルエタノールアミン、 N,N -ジメ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' -テトラメチルー１，３-ジアミノプロパン、 N,N,N',N' -テトラメチルー１，６-ジアミノヘキサン等のアミン触媒、 Pt -アセチルアセトナート等の Pt 化合物、プロピオン酸 Pd 等の Pd 化合物、 Rh -アセチルアセトナート等の Rh 化合物等の金属触媒、 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モル％、より好ましくは０．５～７モル％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。

[0161] ケイ素化合物改質層形成用塗布液には、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等、天然樹脂；例えば、ゴム、ロジン樹脂等、合成樹脂；例えば、重合樹脂等、縮合樹脂；例えば、アミノプラスト、

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、ポリシロキサン等である。

[0162] また、特開2005-231039号に記載のようにケイ素化合物改質層の形成にゾルゲル法を用いることができる。ゾルゲル法により改質層を形成する際に用いられる塗布液は、ケイ素化合物、ならびにポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体の少なくとも1種を含むことが好ましい。さらに、塗布液は、ゾルゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤を含むことが好ましい。ゾルゲル法では、かような塗布液を用いて重縮合することにより改質層が得られる。

[0163] ゾルゲル法に用いられるケイ素化合物としては、一般式 $R^A{}_pSi(OR^B)_4-p$ で表されるアルコキシドを用いることが好ましい。ここで、 R^A および R^B はそれぞれ独立して、炭素数1~20のアルキル基を表し、 O は、0以上の整数を表し、 p は、1以上の整数を表す。上記のアルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン $Si(OCH_3)_4$ 、テトラエトキシシラン $Si(OC_2H_5)_4$ 、テトラプロポキシシラン $Si(OC_3H_7)_4$ 、テトラブトキシシラン $Si(OC_4H_9)_4$ 、その他等を使用することができる。かようなケイ素化合物としては、市販品を使用してもよく、エチルシリケート40（コルコート株式会社製）などを用いてもよい。

[0164] 塗布液において、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせる場合、それぞれの配合割合としては、重量比で、ポリビニルアルコール系樹脂：エチレン・ビニルアルコール共重合体＝10：0.05～10：6であることが好ましい。また、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体の塗布液中の含有量は、上記のケイ素化合物の合計量100重量部に対して5～500重量部の範囲であり、好ましくは、約20～200重量部位の配合割合で調製することが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂としては、一般に、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものを使用することができる。

上記のポリビニルアルコール系樹脂としては、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコール系樹脂、酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールでも、または、OH基が変性された変性ポリビニルアルコール系樹脂のいずれでもよい。ポリビニルアルコール系樹脂の具体例としては、クラレ社製のクラレポバール、日本合成化学工業社製のゴーセノール等を使用することができる。また、本発明において、エチレン・ビニルアルコール共重合体としては、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物、すなわち、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものを使用することができる。具体的には、酢酸基が数十モル%残存している部分ケン化物から、酢酸基が数モル%しか残存していないかまたは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではないが、ガスバリア性の観点から好ましいケン化度は、80モル%以上、より好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、95モル%以上であるものを使用することが好ましい。また、上記のエチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンに由来する繰り返し単位の含量（以下「エチレン含量」ともいう）は、通常、0～50モル%、好ましくは、20～45モル%であるものを使用することが好ましいものである。上記のエチレン・ビニルアルコール共重合体の具体例としては、株式会社クラレ製、エバールEPF101（エチレン含量；32モル%）、日本合成化学工業株式会社製、ソアノールD2908（エチレン含量；29モル%）等を使用することができる。ゾルーゲル法触媒、主として、重縮合触媒としては、水に実質的に不溶であり、かつ有機溶媒に可溶な第三アミンが用いられる。具体的には、例えば、N、N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、その他等を使用することができる。また、酸としては、上記ゾルーゲル法の触媒、主として、アルコキシドやシランカップリング剤などの加水分解のための触媒として用いられる。上記の酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸、ならびに、酢酸、酒石酸な等の有機酸、その他等を使用することができる。更に、塗布液には、上記のアルコキシドの合計モル

量 1 モルに対して 0.1 ~ 100 モル、好ましくは、0.8 から 2 モルの割合の水を含有させることが好ましい。

[0165] ゾルゲル法による塗布液に用いられる、有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、その他等を用いることができる。また、溶媒中に可溶化されたエチレン・ビニルアルコール共重合体は、例えば、ソアノール（商品名）として市販されているものを使用することができる。さらに、ゾルゲル法による塗布液には例えば、シランカップリング剤等も添加することができるものである。

[0166] （塗れ性向上処理）

次いで、ケイ素化合物改質層形成用塗布液を下層（好適には ALD 層）に塗布するが、塗布前に、特開 2011-143577 号に記載の塗れ性向上処理、および該処理を行う前に加熱（加熱処理）を行ってもよい。

[0167] 塗れ性向上処理の具体的な方法としては、酸化性ガス雰囲気下での光照射処理（エキシマ照射、UV オゾン酸化など）、あるいは、プラズマ照射処理（真空酸素プラズマ、大気圧酸素プラズマなど）などのドライ処理に加え、コロナ放電処理などを適用することができる。あるいは、積層体を加熱したアルカリ液中で処理後、純水で洗浄するなどのウェット処理も適用可能である。不要な水分などを除去する工程が別途必要にならない点で、ドライ処理がより好ましい。

[0168] また、ドライ処理のなかでも、大気プロセスが可能で、かつ短時間化、低コスト化が可能な、酸化性ガス雰囲気下での光照射処理が最も好ましい。酸化性ガスとは、酸素、オゾン、原子状酸素のことを表す。塗れ性向上処理時の酸素濃度としては、0.05% ~ 21%（実際に検出される酸素濃度は、±10% の範囲を含む。）の範囲であることが好ましく、0.1% ~ 1% の範囲であることがより好ましい。

[0169] 塗れ性向上処理に適用する光照射処理としては、酸化性ガス雰囲気下での光照射処理における光が、紫外光であることがより好ましい。紫外光を照射

することで活性酸素やオゾンが発生し、処理表面におけるOH基、あるいはCOOH基などの反応性基の生成がより進行する。更に反応性オゾンの不足分を光照射部とは異なる部分で、放電法などの公知の方法により酸素からオゾンを生成し、紫外線照射部に導入しても良い。このときに照射する紫外線の波長は特に限定されるところではないが、紫外光の波長は100nm～450nmが好ましく、150nm～300nm程度の真空紫外光を照射することがより好ましい。光源は、低圧水銀灯、重水素ランプ、キセノンエキシマランプ、メタルハライドランプ、エキシマレーザーなどを用いることができる。ランプの出力としては400W～30kW、照度としては100mW/cm²～100kW/cm²、照射エネルギーとしては10mJ/cm²～5000mJ/cm²が好ましく、100mJ/cm²～2000mJ/cm²がより好ましい。また、紫外線照射の際の照度は1mW/cm²～10W/cm²が好ましい。上記の中でも、波長としては、100nm～200nmの真空紫外光が最も好ましく、酸化反応をより低温、短時間で進めることが可能となる。また、光源としては、キセノンエキシマランプなどの希ガスエキシマランプが最も好ましく用いられる。また、連続的に照射するだけでなく複数回の照射を行ってもよく、複数回の照射が短時間ないわゆるパルス照射であっても良い。

[0170] 塗れ性向上処理に要する時間は、選択する光源ランプや照度、あるいは処理条件などにより異なるが、おおまかに0.1秒から15分程度が好ましい。また、樹脂基材や塗布表面に与えるダメージを考慮すると、より短時間であることが好ましく、0.1秒から5分程度がより好ましい。

[0171] コロナ放電処理は、通常用いられている処理条件、例えば、電極先端と被処理基布間の距離0.2～5mmの条件で、その処理量としては、1m²当たり10W・分以上、好ましくは10～200W・分の範囲、さらに好ましくは20～180W・分の範囲である。

[0172] プラズマ照射処理は、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素、オゾン、一酸化炭素、二酸化炭素、二酸化硫黄等の

単体ガスまたはこれらの混合ガス、例えば、酸素濃度 5 ～ 15 容量%を含有する酸素と窒素の混合ガスを、対向電極間に供給して、電圧を印加してプラズマ放電を発生させることによって実施できる。プラズマ処理条件としては、例えば、処理するプラスチック基材が通過する電極間の距離は、基材の厚み、印加電圧の大きさ、混合ガスの流量等に応じて適宜決定されるが、通常 0.1 ～ 20 mm、好ましくは 0.2 ～ 10 mm の範囲であり、上記電極間に印加する電圧は印加した際の電界強度が 1 ～ 40 kV/cm となるように印加するのが好ましく、その際の交流電源の周波数は、1 ～ 100 kHz、好ましくは、1 ～ 100 kHz の範囲である。

[0173] さらに、塗れ性向上処理を行う前、塗れ性向上処理と同時、あるいは塗れ性向上処理を行った後に加熱処理を行うことが好ましい。具体的には、塗れ性向上処理を行う前や後に加熱する場合は、例えば、積層体をホットプレート上やオーブン中で加熱したり、赤外線ヒーターで加熱したりする方法が適用できる。また、塗れ性向上処理時に基材を加熱する場合は、エキシマ照射処理、あるいは、UV オゾン酸化処理などを行う際に、基材を設置する台を加熱したり、加熱雰囲気下で処理したりする方法が適用できる。バラツキを含めた塗布性、及び密着性の観点から、塗れ性向上処理時に積層体を加熱することがより好ましい。加熱する温度は、好ましくは、30℃～150℃であり、より好ましくは、50℃～100℃である。30℃より低いと前述したような加熱の効果が得られず、また、150℃より高いと、基材やその他の構成要素にダメージを与えてしまう懸念が生じる。該加熱処理の温度は、基材を設置する台やロールなどの温度が検出可能な装置である場合は、その設定温度で制御し、検出できない装置である場合は、処理前あるいは処理後に別途、水銀やアルコールなどの温度計（溶液の場合）、熱電対を用いた表面温度計、放射温度計、ファイバー温度計、サーモラベルなどによって検出し確認した。

[0174] （ケイ素化合物改質層形成用塗布液を塗布する方法）

ケイ素化合物改質層形成用塗布液を塗布する方法としては、従来公知の適

切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、スピンコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0175] 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 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であることが好ましく、 $15\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 500\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。膜厚が 10 nm 以上であれば十分なバリア性を得ることができ、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 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。

[0176] 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、好適なガスバリア層が得られうる。なお、残存する溶媒は後に除去されうる。

[0177] 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、ガラス転位温度 (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等を考慮して 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等のいずれの条件であってもよい。

[0178] ケイ素化合物改質層形成用塗布液を塗布して得られた塗膜（以下、単にケイ素化合物塗膜とする）は、改質処理前または改質処理中に水分を除去する工程を含んでいてもよい。水分を除去する方法としては、低湿度環境を維持

して除湿する形態が好ましい。低湿度環境における湿度は温度により変化する。温度と湿度の関係は露点温度の規定により好ましい形態が示される。好ましい露点温度は4℃以下（温度25℃／湿度25％）で、より好ましい露点温度は−5℃（温度25℃／湿度10％）以下であり、維持される時間は第3の層の膜厚によって適宜設定することが好ましい。第3の層の膜厚が1.0μm以下の条件においては、露点温度は−5℃以下で、維持される時間は1分以上であることが好ましい。なお、露点温度の下限は特に制限されないが、通常、−50℃以上であり、−40℃以上であることが好ましい。改質処理前、あるいは改質処理中に水分を除去することによって、シラノールに転化した第3の層の脱水反応を促進する観点から好ましい形態である。

[0179] （第3の層の改質処理）

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

[0180] ケイ素化合物の酸化ケイ素または酸化窒化ケイ素への転化反応は、第3の層の転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。改質処理としては、具体的には、プラズマ処理、紫外線照射処理、熱処理が挙げられる。ただし、熱処理による改質の場合、ケイ素化合物の置換反応による酸化ケイ素膜または酸化窒化ケイ素層の形成には450℃以上の高温が必要であるため、プラスチック等のフレキシブル基板においては、適応が難しい。このため、熱処理は他の改質処理と組み合わせて行うことが好ましい。

[0181] したがって、本発明のガスバリア性フィルムを作製に際しては、プラスチック基板への適応という観点から、より低温で、転化反応が可能なプラズマ処理や紫外線照射処理による転化反応が好ましい。

[0182] （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等をあげることが出来る。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。

[0183] 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周期表の第18属原子、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、ラドン等が用いられる。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。

[0184] また、プラズマ処理としては、低圧プラズマ処理をおこなってもよい。低圧プラズマ処理は、減圧することによって酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気にした後、ガスを装置内に導入することで行われる。低圧プラズマ処理では、低圧下のプラズマにより励起された原子、分子が基底状態もしくは下の準位に落ちる際の真空紫外の発光を利用する。低圧プラズマで発生する真空紫外光の波長は、プラズマを発生させるガス種に依存する。低圧プラズマ処理で利用する光の波長として50～125nmの範囲が好ましい。

[0185] プラズマで形成された励起状態の原子が発した真空紫外光が、別の基底状態の原子に吸収され、その原子の励起に使われる自己吸収の影響がある。そのため、あまり圧力が高いと、発生した真空紫外光は雰囲気ガスの原子や分子に吸収され、蒸着膜に効率よく照射されない虞がある。よって、圧力は100Pa以下が好ましい。一方、圧力があまり低く過ぎると、プラズマの発生が困難になる場合がある。よって、圧力の下限はプラズマの発生方式により異なるが、概ね0.1Pa以上が好ましい。

[0186] 低圧プラズマのガス種は、主としてヘリウム(He)、ネオン(Ne)、およびアルゴン(Ar)から選択される1種以上の希ガスが用いられる。これらの励起された希ガス原子の発する主要な真空紫外光の波長は、ヘリウム

(He)の場合で58.4 nm、ネオン(Ne)の場合で73.6 nmおよび74.4 nm、アルゴン(Ar)の場合で104.8 nmおよび106.7 nmであることが知られている。

[0187] 低圧プラズマの生成に必要な電源の周波数は、1 MHz～100 GHzが好ましい。この範囲であれば、プラズマ生成反応に直接寄与する電子に効率よくエネルギーを与えることができ、電子密度、すなわちプラズマ密度は高くなる。これに伴い、プラズマで発生する真空紫外光の強度も強くなる。また、エネルギーの伝達効率が向上する。電源の周波数は、より好ましくは、4 MHz～10 GHzである。

[0188] 波長150 nm以下の光を発するプラズマの生成方式は、従来公知の方式を用いることができる。好ましくは、幅広の基材に形成した蒸着膜の処理に対応できる方式がよく、例えば、容量結合プラズマ(CCP)、誘導結合プラズマ(ICP)、表面波プラズマ、電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ、ヘリコン波プラズマ等が挙げられる。

[0189] 蒸着膜と対向したプラズマへの投入電力の大きさの指標として、プラズマの大きさを反映するプラズマ源の占める面積で規格化した投入電力密度を定義する。これは、単位面積あたりの蒸着膜に照射される真空紫外光の照射強度に相関するパラメータとなる。特に、容量結合プラズマのような有電極プラズマの場合、高周波を印加する側の電極面積が、実質的にプラズマの大きさを規定しており、これをプラズマ源の占める面積とする。

[0190] 投入電力密度は、好ましくは0.1～20 W/cm²であり、より好ましくは0.3～10 W/cm²である。この範囲であれば、十分な強度の照射ができ、基材の温度上昇による熱変形、プラズマの不均一化、電極などのプラズマ源を構成する部材の損傷などを防止することができる。

[0191] (熱処理)

ケイ素化合物を含有する塗膜を他の改質処理、好適には後述のエキシマ照射処理等と組み合わせて、加熱処理することで、改質処理を効率よく行うことができる。

- [0192] また、ゾルゲル法を用いて層形成する場合には、加熱処理を用いることが好ましい。加熱条件としては、50～300℃、好ましくは、70～200℃の温度で、0.005～60分間、好ましくは、0.01～10分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、層を形成することができる。
- [0193] 加熱処理としては、例えば、ヒートブロック等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、抵抗線等による外部ヒーターにより雰囲気気を加熱する方法、IRヒーターの様な赤外領域の光を用いた方法等が上げられるが特に限定はされない。また、ケイ素化合物を含有する塗膜の平滑性を維持できる方法を適宜選択してよい。
- [0194] 加熱処理時の塗膜の温度としては、50～250℃の範囲に適宜調整することが好ましく、更に好ましくは50～120℃の範囲である。
- [0195] また、加熱時間としては、1秒～10時間の範囲が好ましく、更に好ましくは、10秒～1時間の範囲が好ましい。
- [0196] 本発明に於いて、好ましくはケイ素化合物を有する塗膜から形成した層（第3の層）自身がガスバリア性（好適には、水蒸気透過率が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下）を発現しており、かような第3の層を得るための改質手段としては、後述するエキシマ光処理が特に好ましい。
- [0197] （紫外線照射処理）
- 改質処理の方法の1つとして、紫外線照射による処理も好ましい。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を有する酸化ケイ素膜または酸化窒化ケイ素膜を形成することが可能である。
- [0198] この紫外線照射により、基材が加熱され、セラミックス化（シリカ転化）に寄与する O_2 と H_2O や、紫外線吸収剤、ポリシラザン自身が励起、活性化されるため、ポリシラザンが励起し、ポリシラザンのセラミックス化が促進され、また得られるセラミックス膜が一層緻密になる。紫外線照射は、塗膜形成後であればいずれの時点で実施しても有効である。
- [0199] 紫外線照射処理においては、常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。

[0200] なお、本発明でいう紫外線とは、一般には、 $10 \sim 400 \text{ nm}$ の波長を有する電磁波をいうが、後述する真空紫外線（ $10 \sim 200 \text{ nm}$ ）処理以外の紫外線照射処理の場合は、好ましくは $210 \sim 375 \text{ nm}$ の紫外線を用いる。

[0201] 紫外線の照射は、照射される第3の層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。

[0202] 基材としてプラスチックフィルムを用いた場合を例にとると、例えば、 2 kW （ $80 \text{ W/cm} \times 25 \text{ cm}$ ）のランプを用い、基材表面の強度が $20 \sim 300 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ になるように基材—紫外線照射ランプ間の距離を設定し、 $0.1 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分間}$ の照射を行うことができる。

[0203] 一般に、紫外線照射処理時の基材温度が 150°C 以上になると、プラスチックフィルム等の場合には、基材が変形したり、その強度が劣化したりする等、基材の特性が損なわれることになる。しかしながら、ポリイミド等の耐熱性の高いフィルムや、金属等の基板の場合には、より高温での改質処理が可能である。したがって、この紫外線照射時の基材温度としては、一般的な上限はなく、基材の種類によって当業者が適宜設定することができる。また、紫外線照射雰囲気特に制限はなく、空气中で実施すればよい。

[0204] 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（ 172 nm 、 222 nm 、 308 nm の単一波長、例えば、ウシオ電機（株）製）、UV光レーザー、等が挙げられるが、特に限定されない。また、発生させた紫外線を第3の層に照射する際には、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第3の層に当てることが望ましい。

[0205] 紫外線照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、使用する基材の形状によって適宜選定することができる。例えば、バッチ処理の場合に

は、第3の層を表面に有する積層体を上記のような紫外線発生源を具備した紫外線焼成炉で処理することができる。紫外線焼成炉自体は一般に知られており、例えば、アイグラフィクス（株）製の紫外線焼成炉を使用することができる。また、第3の層を表面に有する積層体が長尺フィルム状である場合には、これを搬送させながら上記のような紫外線発生源を具備した乾燥ゾーンで連続的に紫外線を照射することによりセラミックス化することができる。紫外線照射に要する時間は、使用する基材や第3の層の組成、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。

[0206] （真空紫外線照射処理：エキシマ照射処理）

本発明において、最も好ましい改質処理方法は、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。なお、エキシマ照射処理を行う際は、上述したように熱処理を併用することが好ましく、その際の熱処理条件の詳細は上述したとおりである。

[0207] 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、並びに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。

[0208] 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。

[0209] また、波長の短い 172 nm 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。

[0210] 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。

[0211] 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である。また、転化プロセス間の水蒸気濃度は、好ましくは1000～4000体積ppmの範囲である。

[0212] 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。

[0213] 真空紫外線照射工程において、塗膜が受ける塗膜面での該真空紫外線の照度は30～200 mW/cm²であることが好ましく、50～160 mW/cm²であることがより好ましい。30 mW/cm²未満では、改質効率が大きく低下する懸念があり、200 mW/cm²を超えると、塗膜にアブレーションを生じたり、基材にダメージを与えたりする懸念が出てくる。

[0214] 塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、 $200 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $500 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが

より好ましい。200 mJ / cm²未満では、改質が不十分となる懸念があり、5000 mJ / 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。

[0215] また、改質に用いられる真空紫外光は、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。

[0216] 次に、好適な形態であるケイ素化合物がパーヒドロポリシラザンである場合に、真空紫外線照射工程でパーヒドロポリシラザンから酸窒化ケイ素、さらには酸化ケイ素が生じると推定される反応機構について、以下に説明する。

[0217] (I) 脱水素、それに伴うSi-N結合の形成

パーヒドロポリシラザン中のSi-H結合やN-H結合は真空紫外線照射による励起等で比較的容易に切断され、不活性雰囲気下ではSi-Nとして再結合すると考えられる（Siの未結合手が形成される場合もある）。すなわち、酸化することなくSiN_y組成として硬化する。この場合はポリマー主鎖の切断は生じない。Si-H結合やN-H結合の切断は触媒の存在や、加熱によって促進される。切断されたHはH₂として膜外に放出される。

[0218] (II) 加水分解・脱水縮合によるSi-O-Si結合の形成

パーヒドロポリシラザン中のSi-N結合は水により加水分解され、ポリマー主鎖が切断されてSi-OHを形成する。二つのSi-OHが脱水縮合してSi-O-Si結合を形成して硬化する。これは大気中でも生じる反応であるが、不活性雰囲気下での真空紫外線照射中では、照射の熱によって基材からアウトガスとして生じる水蒸気が主な水分源となると考えられる。水分が過剰となると脱水縮合しきれないSi-OHが残存し、SiO_{2.1}～SiO_{2.3}の組成で示されるガスバリア性の低い硬化膜となる。

[0219] (I I I) 一重項酸素による直接酸化、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の形成

真空紫外線照射中、雰囲気下に適量の酸素が存在すると、酸化力の非常に強い一重項酸素が形成される。パーヒドロポリシラザン中のHやNはOと置き換わって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成して硬化する。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えを生じる場合もあると考えられる。

[0220] (I V) 真空紫外線照射・励起による $\text{Si}-\text{N}$ 結合切断を伴う酸化

真空紫外線のエネルギーはパーヒドロポリシラザン中の $\text{Si}-\text{N}$ の結合エネルギーよりも高いため、 $\text{Si}-\text{N}$ 結合は切断され、周囲に酸素、オゾン、水等の酸素源が存在すると酸化されて $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合や $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 結合が生じると考えられる。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えを生じる場合もあると考えられる。

[0221] ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施した層の酸化窒化ケイ素の組成の調整は、上述の(I)～(I V)の酸化機構を適宜組み合わせて酸化状態を制御することで行うことができる。

[0222] ここで、ケイ素化合物として好適なポリシラザンにおける場合、シリカ転化（改質処理）では、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 結合の切断と、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合の生成が起こり、シリカ等のセラミックスに転化するが、この転化の度合はIR測定によって、以下に定義する式(1)により、 SiO/SiN 比で半定量的に評価することができる。

[0223] [数2]

式(1)

$$\text{SiO}/\text{SiN比} = (\text{転化後のSiO吸光度}) / (\text{転化後のSiN吸光度})$$

[0224] ここで、 SiO 吸光度は約 1160 cm^{-1} 、 SiN 吸光度は約 840 cm^{-1} での吸収（吸光度）により算出する。 SiO/SiN 比が大きいほど、シリカ組成に近いセラミックスへの転化が進んでいることを示す。

[0225] ここで、セラミックスへの転化度合の指標となる SiO/SiN 比は0.3以上、好ましくは0.5以上とすることが好ましい。0.3未満では、期待するガスバリア性が得られないことがある。また、シリカ転化率（ SiO_x におけるx）の測定方法としては、例えば、XPS法を用いて測定すること

ができる。

[0226] 第3の層の膜組成は、XPS表面分析装置を用いて、原子組成比を測定することで測定できる。また、バリア層を切断して切断面をXPS表面分析装置で原子組成比を測定することでも測定することができる。

[0227] また、第3の層の膜密度は、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、第3の層の膜密度が、 $1.5 \sim 2.6 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが好ましい。この範囲を外れると、膜の緻密さが低下しバリア性の劣化や、湿度による膜の酸化劣化が起こる場合がある。

[0228] 第3の層の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、第3の層の厚さは、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $15 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 500 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。膜厚が 10 nm 以上であれば十分なバリア性を得ることができ、 $10 \mu\text{m}$ 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。

[0229] また、第3の層の膜厚が第2の層の膜厚の3倍以上であることが好ましい。高温高湿条件下では、基材、または第1の層が膨張する。すると第2の層に応力が働き、層に影響を与える場合がある。しかしながら、本発明では第3の層が存在するため、第2の層に働く応力が緩和される。そして、上記膜厚の範囲であることによって、高温高湿条件下での上記応力緩和の効果が一層向上するため、ガスバリア性が維持される。なお、第3の層の膜厚は第2の層の膜厚の $3 \sim 15$ 倍であることが好ましく、 $3 \sim 5$ 倍であることがより好ましい。

[0230] 第3の層の屈折率は、特に制限されないが、 $1.7 \sim 2.1$ であることが好ましく、 $1.8 \sim 2$ であることがより好ましく、 $1.9 \sim 2.0$ であることが特に好ましい。このような屈折率を有するバリア層は、可視光線透過率が高く、かつ高いガスバリア能が安定して得られる。

[0231] [基材]

本発明のガスバリア性フィルムは、通常、基材として、プラスチックフィ

ルムを用いる。用いられるプラスチックフィルムは、バリア性積層体を保持できるフィルムであれば材質、厚み等に特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜選択することができる。前記プラスチックフィルムとしては、具体的には、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィレンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0232] 本発明のガスバリア性フィルムを有機EL素子等の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 T_g が 100°C 以上 300°C 以下の脂基材が使用される。該基材は、電子部品用途、ディスプレイ用積層フィルムとしての必要条件を満たしている。即ち、これらの用途に本発明のガスバリア性フィルムを用いる場合、ガスバリア性フィルムは、 150°C 以上の工程に曝されることがある。この場合、ガスバリア性フィルムにおける基材の線膨張係数が 100 ppm/K を超えると、ガスバリア性フィルムを前記のような温度の工程に流す際に基板寸法が安定せず、熱膨張および収縮に伴い、遮断性性能が劣化する不都合や、或いは、熱工程に耐えられないという不具合が生じやすくなる。 15 ppm/K 未満では、フィルムがガラスのように割れてしまいフレキシビリティが劣化する場合がある。

[0233] 基材の T_g や線膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。基材として用いることができる熱可塑性樹脂のより好ましい具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET： 70°C ）、ポリエチレン

ナフタレート（PEN：120℃）、ポリカーボネート（PC：140℃）、脂環式ポリオレフィン（例えば日本ゼオン株式会社製、ゼオノア（登録商標）1600：160℃）、ポリアリレート（PAr：210℃）、ポリエーテルスルホン（PES：220℃）、ポリスルホン（PSF：190℃）、シクロオレフィンコポリマー（COC：特開2001-150584号公報に記載の化合物：162℃）、ポリイミド（例えば三菱ガス化学株式会社製、ネオプリム（登録商標）：260℃）、フルオレン環変性ポリカーボネート（BCF-PC：特開2000-227603号公報に記載の化合物：225℃）、脂環変性ポリカーボネート（IP-PC：特開2000-227603号公報に記載の化合物：205℃）、アクリロイル化合物（特開2002-80616号公報に記載の化合物：300℃以上）等が挙げられる（括弧内はT_gを示す）。特に、透明性を求める場合には脂環式ポリオレフィン等を使用するのが好ましい。

[0234] 本発明のガスバリア性フィルムを偏光板と組み合わせて使用する場合、ガスバリア性フィルムのバリア性積層体がセルの内側に向くようにし、最も内側に（素子に隣接して）配置することが好ましい。このとき、偏光板よりセルの内側にガスバリア性フィルムが配置されることになるため、ガスバリア性フィルムのレターデーション値が重要になる。このような態様でのガスバリア性フィルムの使用形態は、レターデーション値が10nm以下の基材フィルムを用いたガスバリア性フィルムと円偏光板（1/4波長板＋（1/2波長板）＋直線偏光板）を積層して使用するか、あるいは1/4波長板として使用可能な、レターデーション値が100nm～180nmの基材フィルムを用いたガスバリア性フィルムに直線偏光板を組み合わせて用いるのが好ましい。

[0235] レターデーションが10nm以下の基材フィルムとしては、例えば、セルローストリアセテート（富士フィルム株式会社製：フジタック（登録商標））、ポリカーボネート（帝人化成株式会社製：ピュアエース（登録商標）、株式会社カネカ製：エルメック（登録商標））、シクロオレフィンポリマー

(J S R株式会社製：アートン（登録商標）、日本ゼオン株式会社製：ゼオノア（登録商標））、シクロオレフィンコポリマー（三井化学株式会社製：アペル（登録商標）（ペレット）、ポリプラスチック株式会社製：トパス（登録商標）（ペレット））、ポリアリレート（ユニチカ株式会社製：U 1 0 0（ペレット））、透明ポリイミド（三菱ガス化学株式会社製：ネオプリム（登録商標））等を挙げることができる。

[0236] また1／4波長板としては、上記のフィルムを適宜延伸することで所望のレターデーション値に調整したフィルムを用いることができる。

[0237] 本発明のガスバリア性フィルムは有機E L素子等のデバイスとして利用されることから、プラスチックフィルムは透明であることが好ましい。すなわち、光線透過率が通常80％以上、好ましくは85％以上、さらに好ましくは90％以上である。光線透過率は、J I S K 7 1 0 5 : 1 9 8 1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。

[0238] ただし、本発明のガスバリア性フィルムをディスプレイ用途に用いる場合であっても、観察側に設置しない場合などは必ずしも透明性が要求されない。したがって、このような場合は、プラスチックフィルムとして不透明な材料を用いることもできる。不透明な材料としては、例えば、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、公知の液晶ポリマーなどが挙げられる。

[0239] 本発明のガスバリア性フィルムに用いられるプラスチックフィルムの厚みは、用途によって適宜選択されるため特に制限がないが、典型的には1～800 μ mであり、好ましくは10～200 μ mである。これらのプラスチックフィルムは、透明導電層、平滑層等の機能層を有していても良い。機能層については、上述したもののほか、特開2006-289627号公報の段落番号0036～0038に記載されているものを好ましく採用できる。

[0240] 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（R a）が2nm以下であるものが好ましい。下限は特にないが

、実用上、0.01nm以上である。必要に応じて、基材の両面、少なくとも、バリア層を設ける側を研磨し、平滑性を向上させておいてもよい。

[0241] また、上記に挙げた樹脂等を用いた基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

[0242] 本発明に用いられる基材は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸等の公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

[0243] 基材の両面、少なくとも本発明に係るバリア層（硬化型樹脂層）を設ける側には、接着性向上のための公知の種々の処理、コロナ放電処理、火炎処理、酸化処理、プラズマ処理、もしくは平滑層の積層等を、必要に応じて組み合わせることができる。

[0244] 〔中間層〕

上述の基材、第1の層、第2の層、および第3の層間または表面には、本発明の効果を損なわない範囲で別途中間層を設けてもよい。

[0245] （硬化性樹脂層）

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

もよい。

[0246] かような硬化性樹脂層は、(1) 基材表面を平滑にする、(2) 積層される上層の応力を緩和する、(3) 基材と上層との接着性を高める、の少なくとも一つの機能を有する。このため、該硬化性樹脂層は、後述の、平滑層、アンカーコート層（易接着層）と兼用されてもよい。

[0247] 活性エネルギー線硬化性材料としては、例えば、アクリレート化合物を含有する組成物、アクリレート化合物とチオール基を含有するメルカプト化合物とを含有する組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート等の多官能アクリレートモノマーを含有する組成物等が挙げられる。具体的には、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 O P S T A R（登録商標）シリーズ（シリカ微粒子に重合性不飽和基を有する有機化合物を結合させてなる化合物）を用いることができる。また、上記のような組成物の任意の混合物を使用することも可能であり、光重合性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する反応性のモノマーを含有している活性エネルギー線硬化性材料であれば特に制限はない。

[0248] 光重合性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する反応性モノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリ

レート、イソボニルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトリキエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1, 2, 4-ブタンジオールトリアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジアクリレート、ジアリルフマレート、1, 10-デカンジオールジメチルアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、および、上記のアクリレートをメタクリレートに換えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。上記の反応性モノマーは、1種または2種以上の混合物として、あるいはその他の化合物との混合物として使用することができる。

[0249] 活性エネルギー線硬化性材料を含む組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

[0250] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香

酸メチル、4, 4-ビス (ジメチルアミン) ベンゾフェノン、4, 4-ビス (ジエチルアミン) ベンゾフェノン、 α -アミノ・アセトフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、2-アミルアントラキノ、 β -クロルアントラキノ、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルアセトフェノン、2, 6-ビス (p-アジドベンジリデン) シクロヘキサン、2, 6-ビス (p-アジドベンジリデン) -4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2- (o-メトキシカルボニル) オキシム、1-フェニル-プロパントリオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2- (o-ベンゾイル) オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モノフォリノ-1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モノフォリノフェニル) -ブタノン-1、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、n-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノ、四臭化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組み合わせ等が挙げられ、これらの光重合開始剤を1種または2種以上の組み合わせで使用するこ

とができる。

[0251] 熱硬化性材料としては、具体的には、クラリアント社製のトゥットプロムシリーズ（有機ポリシラザン）、セラミックコート株式会社製のSP CO AT耐熱クリアー塗料、アデカ社製のナノハイブリッドシリコーン、DIC株式会社製のユニディック（登録商標）V-8000シリーズ、EPICLON（登録商標）EXA-4710（超高耐熱性エポキシ樹脂）、信越化学工業株式会社製のシリコン樹脂 X-12-2400（商品名）、日東紡績株式会社製の無機・有機ナノコンポジット材料SSGコート、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、ポリアミドアミン-エピクロルヒドリン樹脂等が挙げられる。

[0252] 硬化性樹脂層の形成方法は、特に制限はないが、硬化性材料を含む塗布液をスピンコーティング法、スプレー法、ブレードコーティング法、ディップ法、グラビア印刷法等のウェットコーティング法、または蒸着法等のドライコーティング法により塗布し塗膜を形成した後、可視光線、赤外線、紫外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等の活性エネルギー線の照射および／または加熱により、前記塗膜を硬化させて形成する方法が好ましい。活性エネルギー線を照射する方法としては、例えば超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等を用い好ましくは100～400nm、より好ましくは200～400nmの波長領域の紫外線を照射する、または、走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる100nm以下の波長領域の電子線を照射する方法が挙げられる。

[0253] 硬化性材料を溶媒に溶解または分散させた塗布液を用いて硬化性樹脂層を形成する際に使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、 α -もしくは β -テルピネオール等のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、*N*-メチルー

2-ピロリドン、ジエチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、シクロヘキシルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等の酢酸エステル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、安息香酸メチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

[0254] 硬化性樹脂層は、上述の材料に加えて、必要に応じて、熱可塑性樹脂や酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を含有することができる。また、成膜性向上および膜のピンホール発生防止等のために適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。熱可塑性樹脂としては、アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、酢酸ビニルおよびその共重合体、塩化ビニルおよびその共重合体、塩化ビニリデンおよびその共重合体等のビニル樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂、アクリル樹脂およびその共重合体、メタクリル樹脂およびその共重合体等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、線状ポリエステル樹脂、ポリカー

ポネート樹脂等が挙げられる。

[0255] 硬化性樹脂層の厚さとしては、特に制限されないが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0256] 硬化性樹脂層の平滑性は、中心線平均表面粗さ (R_a) は、 $0.3 \sim 2.0 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 1.0 \text{ nm}$ であることがより好ましい。かような範囲であれば、基材表面を平滑にするという硬化性樹脂層の一目的を達成しうる。なお、中心線平均表面粗さ (R_a) は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0257] 硬化性樹脂層の弾性率は、 $2.0 \sim 20.0 \text{ Pa}$ であることが好ましい。かような範囲であれば、膜面のハードコート性が向上し、上層積層による応力を緩和できるという硬化性樹脂層の一目的を達成しうる。なお、弾性率は、従来公知の弾性率測定方法により求めることができ、例えば、オリエンテック社製バイブロンDDV-2を用いて一定の歪みを一定の周波数 (Hz) で掛ける条件下で測定する方法、測定装置としてRSA-II (レオメトリックス社製) を用い、基材上に硬化性樹脂層を形成した後、一定周波数で印加歪を変化させたとき得られる測定値により求める方法、あるいは、ナノインデンテーション法を適用したナノインデント、例えば、MTSシステム社製のナノインデント (Nano Indenter TMXP/DCM) により測定することができる。

[0258] (プライマー層 (平滑層))

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

[0259] 前記活性エネルギー線硬化性材料および前記熱硬化性材料の例、およびプライマー層の形成方法は、上記の硬化性樹脂層の欄で説明したものと同様で

あるので、ここでは説明を省略する。

[0260] プライマー層の厚さとしては、特に制限されないが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0261] なお、該平滑層は、下記アンカーコート層として用いてもよい。

[0262] (アンカーコート層)

本発明に係る基材表面には、バリア層との接着性（密着性）の向上を目的として、アンカーコート層を易接着層として形成してもよい。このアンカーコート層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1または2種以上併せて使用することができる。上記アンカーコート剤は、市販品を使用してもよい。具体的には、シロキサン系UV硬化型ポリマー溶液（信越化学工業株式会社製、「X-12-2400」の3%イソプロピルアルコール溶液）を用いることができる。

[0263] これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。なお、市販の易接着層付き基材を用いてもよい。

[0264] または、アンカーコート層は、物理蒸着法または化学蒸着法といった気相法により形成することもできる。例えば、特開2008-142941号公報に記載のように、接着性等を改善する目的で酸化ケイ素を主体とした無機膜を形成することもできる。

[0265] また、アンカーコート層の厚さは、特に制限されないが、 $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

[0266] (ブリードアウト防止層)

本発明のガスバリア性フィルムにおいては、ブリードアウト防止層を設けることができる。ブリードアウト防止層は、硬化性樹脂層／平滑層を有するフィルムを加熱した際に、フィルム基材中から未反応のオリゴマー等が表面へ移行して、接触する面を汚染する現象を抑制する目的で、硬化性樹脂層／平滑層を有する基材の反対面に設けられる。ブリードアウト防止層は、この機能を有していれば、基本的に硬化性樹脂層／平滑層と同じ構成をとっても構わない。

[0267] ブリードアウト防止層に含ませることが可能な、ハードコート剤としては、分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多価不飽和有機化合物、あるいは分子中に1個の重合性不飽和基を有する単価不飽和有機化合物等を挙げることができる。

[0268] ここで、多価不飽和有機化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0269] また、単価不飽和有機化合物としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル

(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-メトキシプロピル (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0270] その他の添加剤として、マット剤を含有してもよい。マット剤としては、平均粒子径が0.1～5 μm 程度の無機粒子が好ましい。

[0271] このような無機粒子としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の1種または2種以上を併せて使用することができる。

[0272] ここで、無機粒子からなるマット剤は、ハードコート剤の固形分100重量部に対して2重量部以上、好ましくは4重量部以上、より好ましくは6重量部以上、20重量部以下、好ましくは18重量部以下、より好ましくは16重量部以下の割合で混合されていることが望ましい。

[0273] また、ブリードアウト防止層には、ハードコート剤およびマット剤の他の

成分として熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂、光重合開始剤等を含有させてもよい。

[0274] このような熱可塑性樹脂としては、アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、酢酸ビニルおよびその共重合体、塩化ビニルおよびその共重合体、塩化ビニリデンおよびその共重合体等のビニル系樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のアセタール系樹脂、アクリル樹脂およびその共重合体、メタクリル樹脂およびその共重合体等のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、線状ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

[0275] また、熱硬化性樹脂としては、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

[0276] また、電離放射線硬化性樹脂としては、光重合性プレポリマーもしくは光重合性モノマー等の１種または２種以上を混合した電離放射線硬化塗料に、電離放射線（紫外線または電子線）を照射することで硬化するものを使用することができる。ここで光重合性プレポリマーとしては、１分子中に２個以上のアクリロイル基を有し、架橋硬化することにより３次元網目構造となるアクリル系プレポリマーが特に好ましく使用される。このアクリル系プレポリマーとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート等が使用できる。また光重合性モノマーとしては、上記に記載した多価不飽和有機化合物等が使用できる。

[0277] また、光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンジルメチルケタール、ベンゾインベンゾエート、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-(4-モルフォリニル)-1-プロパン、 α -アシロキシムエステル、チオキサノン類等が挙げられる。

[0278] 以上のようなブリードアウト防止層は、ハードコート剤、および必要に応じて他の成分を配合して、適宜必要に応じて用いる希釈溶剤によって塗布液として調製し、塗布液を基材フィルム表面に従来公知の塗布方法によって塗布した後、電離放射線を照射して硬化させることにより形成することができる。なお、電離放射線を照射する方法としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等から発せられる好ましくは100～400nm、より好ましくは200～400nmの波長領域の紫外線を照射する、または走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる100nm以下の波長領域の電子線を照射することにより行うことができる。

[0279] 本発明におけるブリードアウト防止層の厚さとしては、1～10 μ m、好ましくは2～7 μ mであることが望ましい。1 μ 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 μ 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、硬化性樹脂層／平滑層を透明高分子フィルム的一方の面に設けた場合におけるガスバリア性フィルムのカールを抑え易くすることができるようになる。

[0280] 本発明のガスバリア性フィルムには、必要に応じてさらに別の有機層や保護層、吸湿層、帯電防止層等の機能化層を設けることができる。

[0281] [ガスバリア性フィルムの製造方法]

本発明のガスバリア性フィルムの製造方法の好適な一実施形態は、化学蒸着法によりSi、AlおよびTiの少なくとも一種を含む酸化物、窒化物、酸窒化物および酸炭化物からなる群から選択される少なくとも1種を含む第1の層を形成する段階と、原子層堆積法により無機酸化物を含む第2の層を形成する段階と、ケイ素化合物を含有する液を塗布し、得られる塗膜を改質処理して得られる第3の層を形成する段階と、を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法である。各工程の詳細は各層で上述したとおりである。さらに好適な一実施形態は、化学蒸着法によりSi、AlおよびTiの少なくとも一種を含む酸化物、窒化物、酸窒化物および酸炭化物からなる群から選択さ

れる少なくとも１種を含む第１の層を形成する段階と、前記第１の層上に、原子層堆積法により無機酸化物を含む第２の層を形成する段階と、前記第２の層上に、ケイ素化合物を含有する液を塗布し、得られる塗膜を改質処理して得られる第３の層を形成する段階と、を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法である。

[0282] 〔電子デバイス〕

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

[0283] （電子素子本体）

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

[0284] 以下、具体的な電子素子本体の一例として有機ＥＬ素子およびこれを用いた有機ＥＬパネルについて説明する。

[0285] （有機ＥＬ素子）

有機ＥＬパネル９において、ガスバリアフィルム１０で封止される有機ＥＬ素子５について説明する。

[0286] 本発明に係るガスバリア性フィルム１０を封止フィルムとして用いた電子機器である有機ＥＬパネル９の一例を図５に示す。有機ＥＬパネル９は、図

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

[0287] (有機EL素子)

有機ELパネル9において、ガスバリア性フィルム10で封止される有機EL素子5について説明する。

[0288] 以下に有機EL素子5の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0289] (1) 陽極／発光層／陰極

(2) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(3) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(5) 陽極／陽極バッファ層（正孔注入層）／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極バッファ層（電子注入層）／陰極

(陽極)

有機EL素子5における陽極（透明電極4）としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （IDIXO）等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （IDIXO）等の導電性透明材料が挙げられる。

○) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0290] 陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜として形成し、その薄膜をフォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

[0291] この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましい。また、陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。また、陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

[0292] (陰極)

有機EL素子5における陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が陰極として好適である。

[0293] 陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。また、陰極の膜厚は通常10 nm~5 μm 、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過

させるため、有機EL素子5の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば、発光輝度が向上し好都合である。

[0294] また、陰極の説明で挙げた上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0295] (注入層：電子注入層、正孔注入層)

注入層には電子注入層と正孔注入層があり、電子注入層と正孔注入層を必要に応じて設け、陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させる。

[0296] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

[0297] 陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号公報、特開平9-260062号公報、特開平8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

[0298] 陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、特開平9-17574号公報、特開平10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材

にもよるが、その膜厚は0.1 nm～5 μmの範囲が好ましい。

[0299] (発光層)

有機EL素子5における発光層は、電極（陰極、陽極）または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0300] 有機EL素子5の発光層には、以下に示すドーパント化合物（発光ドーパント）とホスト化合物（発光ホスト）が含有されることが好ましい。これにより、より一層発光効率を高くすることができる。

[0301] (発光ドーパント)

発光ドーパントは、大きく分けて蛍光を発光する蛍光性ドーパントとリン光を発光するリン光性ドーパントの2種類がある。

[0302] 蛍光性ドーパントの代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0303] リン光性ドーパントの代表例としては、好ましくは元素の周期表で8属、9属、10属の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。発光ドーパントは複数種の化合物を混合して用いてもよい。

[0304] (発光ホスト)

発光ホスト（単にホストとも言う）とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比（質量）の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物（単に、ドーパントとも言う）」という。例えば、発光層を化合物A、化合物Bという2種で構成し、その混合比がA：B＝10：90であれば化合物Aがドーパント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に発光層を化合物A、化合物B、化合物Cの3

種から構成し、その混合比が $A : B : C = 5 : 10 : 85$ であれば、化合物 A、化合物 B がドーパント化合物であり、化合物 C がホスト化合物である。

[0305] 発光ホストとしては構造的には特に制限はないが、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するもの、またはカルボリン誘導体やジアザカルバゾール誘導体（ここで、ジアザカルバゾール誘導体とは、カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の少なくとも一つの炭素原子が窒素原子で置換されているものを表す。）等が挙げられる。中でも、カルボリン誘導体、ジアザカルバゾール誘導体等が好ましく用いられる。

[0306] そして、発光層は上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。発光層としての膜厚は特に制限はないが、通常は $5 \text{ nm} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲で選ばれる。この発光層はドーパント化合物やホスト化合物が1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0307] （正孔輸送層）

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0308] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体

、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0309] 正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0310] (電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する電子輸送材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0311] 電子輸送材料としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、8-キノリノール誘導体の金属

錯体、例えば、トリス（８－キノリノール）アルミニウム（ Alq_3 ）、トリス（５，７－ジクロロ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５，７－ジブromo－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、ビス（８－キノリノール）亜鉛（ Znq ）等、及びこれらの金属錯体の中心金属が Li 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Sn 、 Ga または Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、 n 型－ Si 、 n 型－ SiC 等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0312] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、 LB 法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ 程度、好ましくは $5 \sim 200\text{ nm}$ である。電子輸送層は上記材料の１種または２種以上からなる一層構造であってもよい。

[0313] （有機 EL 素子の作製方法）

有機 EL 素子５の作製方法について説明する。

[0314] ここでは有機 EL 素子５の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機 EL 素子の作製方法について説明する。

[0315] まず、ガスバリア性フィルム１０上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 200\text{ nm}$ の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング、プラズマ CVD 等の方法により形成させ、陽極を作製する。

[0316] 次に、その上に有機 EL 素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の有機化合物薄膜を形成させる。この有機化合物

薄膜の成膜方法としては、蒸着法、ウェットプロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法）等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。更に層毎に異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{nm}\sim5\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim200\text{nm}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0317] これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

[0318] この有機EL素子5の作製は、一回の真空引きで一貫して陽極、正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。また、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

[0319] このようにして得られた有機EL素子5を備える多色の表示装置（有機ELパネル9）に、直流電圧を印加する場合には、陽極をプラス、陰極をマイナスの極性として電圧 $2\sim40\text{V}$ 程度を印加すると発光が観測できる。また、交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

実施例

[0320] 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。

[0321] 実施例1：ガスバリア性フィルムの作製

<試料の調製>

(基材)

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

[0322] (ブリードアウト防止層の形成)

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

[0323] (硬化性樹脂層（平滑層）の形成)

続けて上記基材の反対面に、JSR株式会社製 UV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材OPSTAR Z7501を塗布、乾燥後の膜厚が $4\mu\text{m}$ になるようにダイコーターで塗布した後、乾燥条件； 80°C 、3分で乾燥後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用、硬化条件； $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ で硬化を行い、硬化性樹脂層を形成した。このときの硬化性樹脂層表面のRaは 0.8nm であった。

[0324] [ガスバリア性フィルム1の作製]

(CVD層の形成)

図1に示す真空プラズマCVD装置を用いて、硬化性樹脂層を設けたフィルム上へSiOC膜の成膜を行った。この時使用した高周波電源は、 27.12MHz の高周波電源で、電極間距離は 20mm とした。原料ガスとしては、テトラエトキシシラン（TEOS）ガス流量を 7.5sccm 、酸素ガス流量を 30sccm として真空槽内へ導入した。このとき成膜開始時にフィルム基板温度を 100°C 、成膜時のガス圧を 30Pa に設定してSiOC膜 50nm を形成した。

[0325] 続いて上記と同じ装置を用いて、SiOC上に SiO_2 膜を形成した。この時、使用した高周波電源は、 27.12MHz の高周波電源で、電極間距離

は20mmとした。原料ガスとしては、シランガス流量を7.5sccm、酸素ガス流量を30sccmとして真空槽内へ導入した。このとき成膜開始時にフィルム基板温度を100℃、成膜時のガス圧を30Paに設定してSiO₂膜50nmを形成した。このときCVD層表面のRaは7.4nmであった。

[0326] (ALD層の形成)

続いて、SiO₂上にPicosun Oy社製SUNALE（登録商標）R-200ALDにて、アルミナAl₂O₃の薄膜を堆積させた。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム（TMA）、酸素源として水を用いた。

[0327] ALDフィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800~1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TMA：0.1秒、窒素パージ：4.0秒、水：0.1秒、窒素パージ：4.0秒、で行った。このときTMAおよび水からのAl₂O₃の堆積速度は0.1nm/サイクルであった。ここでは100サイクル行い10.0nmのAl₂O₃薄膜を形成した。このときALD層表面のRaは6.1nmであった。

[0328] (ポリシラザン層の形成)

続いてALD層上にポリシラザン塗膜を形成した。パーヒドロポリシラザンの10質量%ジブチルエーテル溶液（アクアミカ NN120-10、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）と、アミン触媒（アクアミカ LE xp. NAXCAT-10DB、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）のN, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサンの10質量%ジブチルエーテル溶液を99対1の割合で混合した液体を、ワイヤレスバーにて、乾燥後の（平均）膜厚が、150nmとなるように塗布し、温度25℃、露点-5℃の乾燥空気です1分間乾燥して塗布試料を得た。得られた塗布試料を、温度85℃、湿度55%RHの雰囲気です2分間処理した。

[0329] [ポリシラザン塗膜の改質処理]

ポリシラザン塗膜を乾燥した後の上記試料に対し、下記の装置、条件でエキシマ改質処理を施してポリシラザン改質層を形成した。改質処理時の露点温度は -20°C で実施した。改質後の膜厚は、 120 nm であった。

・改質処理装置

(株) エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL : MECL-M-1-200

波長 : 172 nm

ランプ封入ガス : Xe

・改質処理条件

エキシマ光強度 : $130\text{ mW}/\text{cm}^2$ (172 nm)

試料と光源の距離 : 2 mm

ステージ加熱温度 : 80°C

照射装置内の酸素濃度 : 0.3 体積%

エキシマ光照射時のステージ搬送速度 : $10\text{ mm}/\text{秒}$

エキシマ光照射時のステージ搬送回数 : 3 往復

このようにしてガスバリア性フィルム1を作製した。

[0330] [ガスバリア性フィルム2の作製]

CVD層を下記のように形成した以外はガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム2を作製した。

[0331] (CVD層の形成)

図2に示す真空プラズマCVD装置を用いて、下記成膜条件にてCVD層を 100 nm 形成した。このとき、CVD層表面の表面粗さ R_a は 8.6 nm であった。尚、このCVD層の膜厚組成は図4のようであった。

[0332] ここで、図4において、符号A~Dは、A : 炭素分布曲線、B : ケイ素分布曲線、C : 酸素分布曲線、D : 酸素炭素分布曲線を各々表す。図4の炭素分布曲線において、極値は9個存在する。また、図4の炭素分布曲線において、炭素の原子比の最大値と最小値との差の絶対値は $10\text{ at}\%$ 以上である

。

[0333] [プラズマ成膜条件]

- ・原料ガス（HMDSO）の供給量：50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)
- ・酸素ガス（O₂）の供給量：500 sccm
- ・真空チャンバー内の真空度：3 Pa
- ・プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8 kW
- ・プラズマ発生用電源の周波数：80 kHz
- ・フィルムの搬送速度；1.5 m/min

[ガスバリア性フィルム3の作製]

ポリシラザン膜の改質を下記のようにした以外はガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム3を作製した。

[0334] [ポリシラザン塗膜の改質処理]

作製したポリシラザン塗膜に対して下記条件にて低圧プラズマ処理を施した。

[0335] プラズマ処理装置：低圧容量結合プラズマ処理装置（ユーテック株式会社製）

- ガス：Ar + CO（COは1 vol %）
- 圧力：10 Pa 基材加熱温度：室温（25℃）
- 投入電力密度：1.3 W/cm²
- 周波数：13.56 MHz
- 処理時間：3秒

[ガスバリア性フィルム4の作製]

ALD層の形成を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム4を作製した。

[0336] (ALD層の形成)

Picosun Oy社製SUNALE（登録商標）R-200ALDにて、SiO₂の薄膜を堆積させた。Si源としてトリスジメチルアミノシラン

(3DMASi)、酸素源としてオゾンを用いた。

[0337] フィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800～1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、3DMASi：0.1秒、窒素パージ：8.0秒、オゾン：0.1秒、窒素パージ：8.0秒、である。このとき3DMASiおよびオゾンからのSiO₂の堆積速度は0.0625nm／サイクルであった。ここでは160サイクル行い10.0nmのSiO₂薄膜を形成した。このときのRaは6.0nmであった。

[0338] [ガスバリア性フィルム5の作製]

ALD層の形成を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム5を作製した。

[0339] (ALD層の形成)

Picosun Oy社製SUNALE（登録商標）R-200ALDにて、TiO₂の薄膜を堆積させた。Ti源としてテトラキスジメチルアミノチタン(TDMATi)、酸素源としてオゾンを用いた。

[0340] フィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800～1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TDMATi：0.1秒、窒素パージ：4.0秒、オゾン：0.1秒、窒素パージ：4.0秒、である。このときTDMATiおよびオゾンからのTiO₂の堆積速度は0.06nm／サイクルであった。ここでは167サイクル行い10.0nmのTiO₂薄膜を形成した。このときのRaは6.0nmであった。

[0341] [ガスバリア性フィルム6の作製]

ALD層の形成、及びCVD層の形成を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム6を作製した。

[0342] (CVD層の形成)

図1に示す真空プラズマCVD装置を用いて、硬化性樹脂層を設けたフィルム上へSiOC膜の成膜を行った。この時使用した高周波電源は、27.12MHzの高周波電源で、電極間距離は20mmとした。原料ガスとしては、テトラエトキシシラン(TEOS)ガス流量を7.5sccm、酸素ガス流量を30sccmとして真空槽内へ導入した。このとき成膜開始時にフィルム基板温度を100℃、成膜時のガス圧を30Paに設定してSiOC膜100nmを形成した。

[0343] 続いて上記と同じ装置を用いて、SiOC上にSiO₂膜を形成した。この時、使用した高周波電源は、27.12MHzの高周波電源で、電極間距離は20mmとした。原料ガスとしては、シランガス流量を7.5sccm、酸素ガス流量を30sccmとして真空槽内へ導入した。このとき成膜開始時にフィルム基板温度を100℃、成膜時のガス圧を30Paに設定してSiO₂膜100nmを形成した。このときCVD層表面のRaは9.8nmであった。

[0344] (ALD層の形成)

続いて、SiO₂膜上にPicosun Oy社製SUNALE(登録商標) R-200ALDにて、アルミナAl₂O₃の薄膜を堆積させた。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム(TMA)、酸素源として水を用いた。

[0345] ALDフィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800~1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TMA:0.1秒、窒素パージ:4.0秒、水:0.1秒、窒素パージ:4.0秒、で行った。このときTMAおよび水からのAl₂O₃の堆積速度は0.1nm/サイクルであった。ここでは200サイクル行い20.0nmのAl₂O₃薄膜を形成した。このときALD層表面のRaは7.1nmであった。

[0346] [ガスバリア性フィルム7の作製]

A L D層の形成を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム7を作製した。

[0347] (A L D層の形成)

続いて、 SiO_2 上にP i c o s u n O y社製S U N A L E (登録商標) R-200ALDにて、アルミナ Al_2O_3 の薄膜を堆積させた。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム (TMA)、酸素源として水を用いた。

[0348] A L Dフィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800~1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TMA : 0.1秒、窒素パージ : 4.0秒、水 : 0.1秒、窒素パージ : 4.0秒、で行った。このときTMAおよび水からの Al_2O_3 の堆積速度は0.1nm/サイクルであった。ここでは300サイクル行い30.0nmの Al_2O_3 薄膜を形成した。このときA L D層表面のRaは5.3nmであった。

[0349] [ガスバリア性フィルム8の作製]

A L D層の形成を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム8を作製した。

[0350] (A L D層の形成)

続いて、 SiO_2 上にP i c o s u n O y社製S U N A L E (登録商標) R-200ALDにて、アルミナ Al_2O_3 の薄膜を堆積させた。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム (TMA)、酸素源として水を用いた。

[0351] A L Dフィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800~1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TMA : 0.1秒、窒素パージ : 4.0秒、水 : 0.1秒、窒素パージ : 4.0秒、で行った。このときTMAおよび水からの Al_2O_3 の堆積速度は0.1nm/サ

イクルであった。ここでは400サイクル行い40.0nmの Al_2O_3 薄膜を形成した。このときALD層表面のRaは4.3nmであった。

[0352] [ガスバリア性フィルム9の作製]

ポリシラザン層の塗膜厚みを45nmになるように固形分濃度を調整して形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム9を作製した。

[0353] [ガスバリア性フィルム10の作製]

ALD層の形成、及びポリシラザン層の形成を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム10を作製した。

[0354] (ALD層の形成)

続いて、 SiO_2 膜上にPicosun Oy社製SUNALE（登録商標）R-200ALDにて、アルミナ Al_2O_3 の薄膜を堆積させた。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム（TMA）、酸素源として水を用いた。

[0355] ALDフィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800~1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TMA：0.1秒、窒素パージ：4.0秒、水：0.1秒、窒素パージ：4.0秒、で行った。このときTMAおよび水からの Al_2O_3 の堆積速度は0.1nm／サイクルであった。ここでは200サイクル行い20.0nmの Al_2O_3 薄膜を形成した。このときALD層表面のRaは5.0nmであった。

[0356] (ポリシラザン層の形成)

ポリシラザン層の塗膜厚みを55nmになるように固形分濃度を調整して形成した。

[0357] [ガスバリア性フィルム11の作製]

ALD層の形成、及びポリシラザン層の形成を下記のようにして形成した

以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム11を作製した。

[0358] (ALD層の形成)

続いて、 SiO_2 上にPicosun Oy社製SUNALE (登録商標) R-200ALDにて、アルミナ Al_2O_3 の薄膜を堆積させた。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム (TMA)、酸素源として水を用いた。

[0359] ALDフィルムを反応器内に取り付けて、その反応器を真空ポンプにて真空にし、次に窒素ガスをパージして反応器内の圧力を約800~1100Paに調整し、次いで基材温度を100℃に調整した。次いで原料を以下のサイクルでパルス状に反応器内に導入した。パルスサイクルは、TMA: 0.1秒、窒素パージ: 4.0秒、水: 0.1秒、窒素パージ: 4.0秒、で行った。このときTMAおよび水からの Al_2O_3 の堆積速度は0.1nm/サイクルであった。ここでは300サイクル行い30.0nmの Al_2O_3 薄膜を形成した。このときALD層表面のRaは4.7nmであった。

[0360] (ポリシラザン層の形成)

ポリシラザン層の塗膜厚みを30nmになるように固形分濃度を調整して形成した。

[0361] [ガスバリア性フィルム12の作製]

ポリシラザン層の代わりにケイ素化合物改質層を下記のようにして形成した以外は、ガスバリア性フィルム1と同様にしてガスバリア性フィルム12を作製した。

[0362] (ケイ素化合物改質層の形成)

下記の表1に示す組成にしたがって、組成A. EVOH (エチレン共重合比率29%、日本合成化学工業株式会社製、ソアノールD2908) をイソプロピルアルコールおよびイオン交換水の混合溶媒にて溶解したEVOH溶液に、予め調製した組成B. のエチルシリケート40、イソプロピルアルコール、アセチルアセトンアルミニウム、イオン交換水からなる加水分解液を加えて攪拌、さらに予め調製した組成C. のポリビニルアルコール (クラレ

社製、PVA110)、シランカップリング剤(エポキシシリカSH6040)、酢酸、イソプロピルアルコール及びイオン交換水からなる混合液を加えて攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を得た。

[0363] [表1]

A	EVOH	0.61質量%
	イソプロピルアルコール	3.30重量%
	H ₂ O	2.20質量%
B	エチルシリケート40	11.46質量%
	イソプロピルアルコール	17.66質量%
	アルミニウムアセチルアセトン	0.02質量%
	H ₂ O	13.75質量%
C	ポリビニルアルコール	1.52質量%
	シランカップリング剤	0.05質量%
	イソプロピルアルコール	13.84質量%
	H ₂ O	35.47質量%
	酢酸	0.12質量%

[0364] 上記で製造した塗布液を使用して、これをグラビアロールコート法によりコーティングし、次いで、100℃で30秒間、加熱処理して、厚さ0.4 g/m² (0.2 μm) (乾燥状態)のケイ素化合物改質層を形成した。

[0365] [ガスバリア性フィルム13の作製]

ガスバリア性フィルム1の形成において、ALD層形成を除いてガスバリア性フィルム13を作製した。

[0366] [ガスバリア性フィルム14の作製]

ガスバリア性フィルム2の形成において、ALD層形成を除いてガスバリア性フィルム14を作製した。

[0367] [ガスバリア性フィルム15の作製]

ガスバリア性フィルム1の形成において、CVD層の形成を以下のように変更し、かつALD層形成を除いてガスバリア性フィルム15を作製した。

[0368] (CVD層の形成)

市販のスパッタ装置の真空槽内に平滑層まで形成したフィルムをセットし、 1.0×10^{-4} Pa 台まで真空引きし、放電ガスとしてアルゴンと酸素を分圧で 0.5 Pa 導入した。雰囲気圧力が安定したところで放電を開始し Si ターゲット上にプラズマを発生させ、スパッタリングプロセスを開始した。プロセスが安定したところでシャッターを開きフィルムへの酸化ケイ素層の形成を開始し、100 nm の膜が堆積したところでシャッターを閉じて成膜を終了した。

[0369] [ガスバリア性フィルム 16 の作製]

ガスバリア性フィルム 1 の形成において、CVD 層の形成を以下のように変更し、かつ ALD 層形成を除いてガスバリア性フィルム 16 を作製した。

[0370] (CVD 層の形成)

市販の電子ビーム加熱方式の真空蒸着装置を用いて形成した。尚、蒸着材料は、金属ケイ素には $50 \mu\text{m}$ 以下の径を有する粉末が 95% 以上の粉末を、二酸化ケイ素には結晶構造を 95% 含み、 $50 \mu\text{m}$ 以下の径を有する粉末が 95% 以上の粉末を用意し、酸素の原子数とケイ素の原子数の比 (O/Si) を 1.50 となるように混合した金属ケイ素と二酸化ケイ素からなる混合蒸着用材料を作製した。この混合蒸着用材料を坩堝に投入し、嵩密度が 1.0 g/cm^3 となるようにプレス成型した。

[0371] この材料を電子ビーム加熱方式の真空蒸着装置で、電子銃から放出する電子ビームを混合蒸着用材料に照射し蒸発させ、 SiO_2 膜が 100 nm となるように形成した。

[0372] [評価方法]

ガスバリア性フィルムの各特性値は、下記の方法に従って測定される。

[0373] [中心線平均表面粗さ (R_a)]

原子間力顕微鏡 (AFM) として、セイコーインスツルメンツ株式会社製、走査型プローブ顕微鏡 SPI 3700 を使用し、ダイナミックフォースモードで試料の表面を、測定面積 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 角、走査速度 1 Hz、x-y 方向 512×256 分割、カンチレバー SLD-F-20 (Si、 $f = 12$

6 k H z、 $c = 16 \text{ N/m}$) の条件で測定した A F M トポグラフィー像につき傾斜自動補正処理を行い、次いで 3 次元粗さ解析にて中心線平均表面粗さ $R_a \text{ (nm)}$ を求めた。この際、測定に用いたカンチレバーは摩耗や汚れのない状態のものを用いた。

[0374] 〔水蒸気バリア性 (W V T R) の評価〕

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

[0375] (装置)

蒸着装置：日本電子株式会社製、真空蒸着装置 J E E - 4 0 0

恒温恒湿度オープン：Y a m a t o H u m i d i c C h a m b e r I G 4 7 M

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 ($\phi 3 \sim 5 \text{ mm}$ 、粒状)

(水蒸気バリア性評価用セルの作製)

試料のバリア層面に、真空蒸着装置 (日本電子株式会社製、真空蒸着装置 J E E - 4 0 0) を用い、透明導電膜を付ける前のガスバリア性フィルム試料の蒸着させたい部分 ($12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ を 9 箇所) 以外をマスクし、金属カルシウムを蒸着させた。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もう一つの金属蒸着源から蒸着させた。アルミニウム封止後、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下で、厚さ 0.2 mm の石英ガラスに封止用紫外線硬化樹脂 (ナガセケムテックス製) を介してアルミニウム封止側と対面させ、紫外線を照射することで、評価用セルを作製した。

[0376] 得られた両面を封止した試料を、特開 2 0 0 5 - 2 8 3 5 6 1 号公報に記載の方法に基づき、金属カルシウムの腐食量からセル内に透過した水分量を計算した。

[0377] なお、ガスバリア性フィルム面以外からの水蒸気の透過がないことを確認するために、比較試料としてガスバリア性フィルム試料の代わりに、厚さ 0

、2 mmの石英ガラス板を用いて金属カルシウムを蒸着した試料を、60℃、90%RHの高温高湿下保存を行い、1000時間経過後でも金属カルシウム腐食が発生しないことを確認した。

[0378] 以上により測定された各ガスバリア性フィルムの透過水分量 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$; 表中の「WVTR」) をCa法によって評価した。

[0379] (ランク評価)

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

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

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

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

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

〔折り曲げ耐性 (屈曲性) の評価〕

ガスバリア性フィルムについて、屈曲前後のガスバリア性の変化を確認するために、あらかじめ、半径10 mmの曲率になるように、180度の角度で100回屈曲を繰り返し処理したガスバリア性フィルムについて、水蒸気透過率 (WVTR) を測定し、同様のランク評価を行った。

[0380] 〔高温高湿耐性の評価〕

得られたガスバリア性フィルムについて、屈曲させず、60℃、90%RHに調整した高温高湿槽 (恒温恒湿度オープン: Yamato Humidic Chamber LG47M) 内に、100時間連続で保管し、その後、上記折り曲げ耐性評価を実施し、同様にして水蒸気透過率を測定し、同様のランク評価を行った。

[0381] 結果を下記表2に示す。なお、下記表2中、PPHS層とはパーヒドロポリシラザン (PPHS) を改質して得られた層を指す。

[0382]

[表2]

フィルム No	層構成	第3の層 厚み [nm]	第2の層		第1の層		バリア性能			備考
			金属酸化物種	層厚 [nm]	成膜 装置	層厚 [nm]	バリア 性能	折り曲げ 試験後 バリア性能	屈折試験+ 折り曲げ 試験後 バリア性能	
1	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	10	図1	100	4	4	4	実施例
2	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	10	図2	100	5	5	5	実施例
3	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	10	図1	100	4	4	4	実施例
4	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	SiO ₂	10	図1	100	3	3	3	実施例
5	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	TiO ₂	10	図1	100	3	3	3	実施例
6	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	20	図1	200	5	5	5	実施例
7	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	30	図1	100	5	4	4	実施例
8	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	40	図1	100	5	4	4	実施例
9	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	45	Al ₂ O ₃	10	図1	100	4	4	4	実施例
10	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	55	Al ₂ O ₃	20	図1	100	4	4	3	実施例
11	PHPS層/ALD層/CVD層(基材側)	30	Al ₂ O ₃	30	図1	100	4	4	3	実施例
12	ゾルゲル/ALD層/CVD層(基材側)	120	Al ₂ O ₃	10	図1	100	3	3	2	実施例
13	PHPS層/CVD層(基材側)	120			図1	100	3	2	1	比較例
14	PHPS層/CVD層(基材側)	120			図2	100	4	3	1	比較例
15	PHPS層/スパッタ膜(基材側)	120			図1	100	3	2	1	比較例
16	PHPS層/蒸着膜(基材側)	120			図1	100	3	2	1	比較例

[0383] 上記表2の結果に記載のように、フィルムNo. 1～12のフィルムは、屈曲耐性が高く、特に高温高湿条件下であっても屈曲耐性が高く、ガスバリア性能が維持されていることがわかる。

[0384] 実施例2：有機EL素子の作製

作製した試料1～16のガスバリア層上に、以下の方法により透明導電膜

を作製した。

[0385] ・透明導電膜の形成

プラズマ放電装置としては電極が平行平板型のものを用い、この電極間に上記各試料のガスバリアフィルムを載置し、且つ混合ガスを導入して薄膜形成を行った。なお、アース（接地）電極としては、200mm×200mm×2mmのステンレス板に高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行い、このようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にしてRmaxが5μmとなるように加工した電極を用いた。また、印加電極としては、中空の角型の純チタンパイプに対し、アース電極と同様の条件にて誘電体を被覆した電極を用いた。印加電極は複数作製し、アース電極に対向して設け放電空間を形成した。また、プラズマ発生に用いる電源としては、パール工業（株）製高周波電源CF-5000-13Mを用い、周波数13.56MHzで、5W/cm²の電力を供給した。そして、電極間に以下の組成の混合ガスを流し、プラズマ状態とし、上記のガスバリアフィルムを大気圧プラズマ処理し、ガスバリア層（セラミック膜）上に錫ドーパ酸化インジウム（ITO）膜を100nmの厚さで成膜し、透明導電膜付の試料1～16を得た。

[0386] 放電ガス：ヘリウム 98.5体積%

反応性ガス1：酸素 0.25体積%

反応性ガス2：インジウムアセチルアセトナート 1.2体積%

反応性ガス3：ジブチル錫ジアセテート 0.05体積%

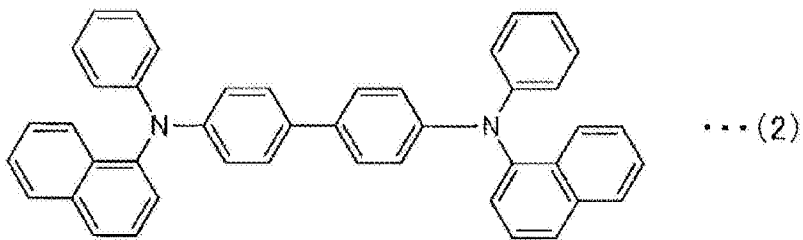
・有機EL素子の作製

得られた透明導電膜付の試料1～16の100mm×100mmを基板とし、これにパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けたガスバリアフィルム基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥した。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにα-NPD（下記の式（2））を2

00 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにホスト化合物として CBP（下記の式（3））を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにバソキュプロイン（BCP（下記の式（4）））を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Ir-1（下記の式（5））を 100 mg 入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Alq₃（下記の式（6））を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取付けた。

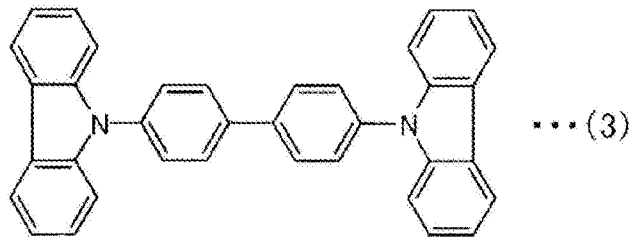
[0387] [化5]

α -NPD



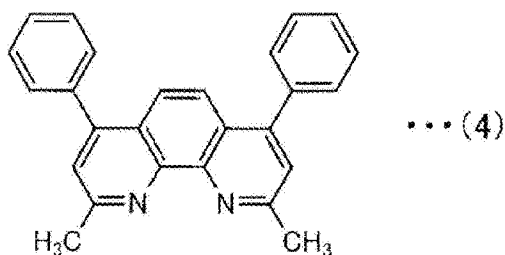
[0388] [化6]

CBP



[0389] [化7]

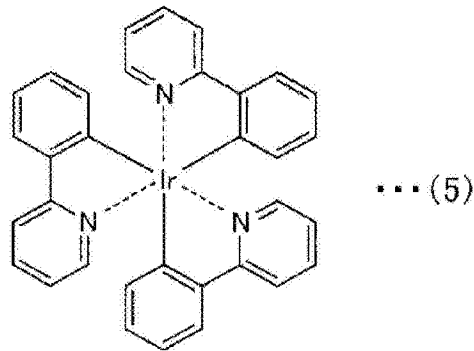
BCP



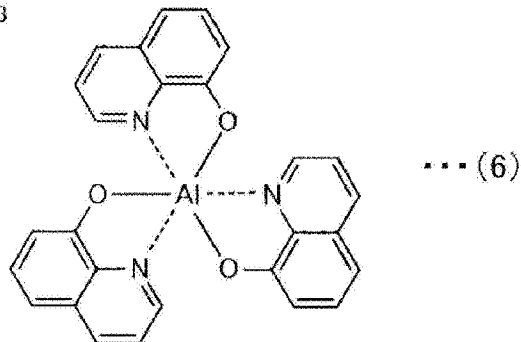
[0390]

[化8]

Ir-1



[0391] [化9]

Alq₃

[0392] 次いで、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、 α -NPD の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で透明支持基板に蒸着し、正孔輸送層を設けた。更に CBP と Ir-1 の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.2 nm/秒 、 0.012 nm/秒 で前記正孔輸送層上に共蒸着して発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。更に BCP の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で前記発光層の上に蒸着して膜厚 10 nm の正孔阻止層を設けた。その上に、更に Alq₃ の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒 で前記正孔阻止層の上に蒸着して、更に膜厚 40 nm の電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。引き続き、フッ化リチウム 0.5 nm 及びアルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、それぞれ透明導電膜付の試料 1～16 を用いた有機 EL 素子試料 1～16 を作製した。

[0393] ・有機 EL 素子試料の封止

窒素ガス（不活性ガス）によりパージされた環境下で、有機EL素子試料1～16のアルミニウム蒸着面と、厚さ100 μ mのアルミ箔を対面させる様にして、ナガセケムテックス社製エポキシ系接着剤を用いて接着させて封止を行った。

[0394] [有機EL素子試料の評価（ダークスポット）]

封止された有機EL素子試料1～16を60℃、90%RHの環境下で通電を行い、ダークスポットの発生等の発光ムラの状態を、0日から120日までの変化を観察した。

[0395] こうして観測された各試料の発光ムラを下記の5段階に分類し、評価した。

[0396] 5：0日目でダークスポット、輝度ムラは観察されず、120日経過後に非発光領域が全発光面積の0.1%以下で、発生したダークスポットは全て目視では容易に観察できない大きさ（0.1mm径以下）であった。

[0397] 4：0日目で発生したダークスポットは、全て目視では容易に観察できない大きさ（0.1mm以下）であり、輝度ムラは観察されず、120日経過後に非発光領域が全発光面積の0.1%超0.2%以下で、発生したダークスポットは目視では容易に観察できない大きさ（0.1mm以下）を維持した。

[0398] 3：0日目で発生したダークスポットは、全て目視では容易に観察できない大きさ（0.1mm以下）であり、120日経過後に非発光領域が全発光面積の2%を超えた。

[0399] 2：0日目に目視で判別可能なダークスポット、輝度ムラが観察され、120日経過後に非発光領域が全発光面積の2%を超え10%以下であった。

[0400] 1：0日目に目視で判別可能なダークスポット、輝度ムラの非発光領域が全発光面積の1%を超えて観察され、120日以内に非発光領域が全発光面積の10%を超えた。

[0401] 以上の評価結果（5段階評価）を表3に示す。

[0402] [有機EL素子試料の評価（折り曲げ後のダークスポット）]

封止された有機EL素子試料１～１６のダークスポットについて、屈曲前後のダークスポットの変化を確認するために、あらかじめ、半径１０mmの曲率になるように、１８０度の角度で１００回屈曲を繰り返し処理した後に前記のダークスポット評価条件で同様のランク評価を行った。以上の評価結果を表３に示す。

[0403] [表3]

有機EL素子 No	OLED 性能		備考
	ダークスポット	折り曲げ+ダークスポット	
1	5	4	実施例
2	5	5	実施例
3	5	4	実施例
4	4	4	実施例
5	4	3	実施例
6	5	5	実施例
7	5	4	実施例
8	5	4	実施例
9	4	4	実施例
10	4	3	実施例
11	4	3	実施例
12	3	3	実施例
13	3	1	比較例
14	3	2	比較例
15	3	1	比較例
16	3	1	比較例

[0404] 本発明の有機EL素子試料１～１２は、高温高湿環境および折り曲げ耐性に対するダークスポット評価において良好な結果を示した。一方、有機EL素子試料１３～１６は、高温高湿環境および折り曲げ耐性において顕著なダークスポットの発生がみられた。

[0405] 本出願は、２０１２年１２月１４日に出願された日本特許出願番号２０１

2-273806号および2013年2月8日に出願された日本特許出願番号2013-023840号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

- [0406] 1、10 ガスバリア性フィルム、
2 基材、
3 第1の層、
4 透明電極、
5 有機EL素子、
6 接着剤層、
7 対向フィルム、
9 有機ELパネル、
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、
101 プラズマCVD装置、
102 真空槽、
103 カソード電極、
105 サセプタ、
106 熱媒体循環系、
107 真空排気系、
108 ガス導入系、
109 高周波電源、

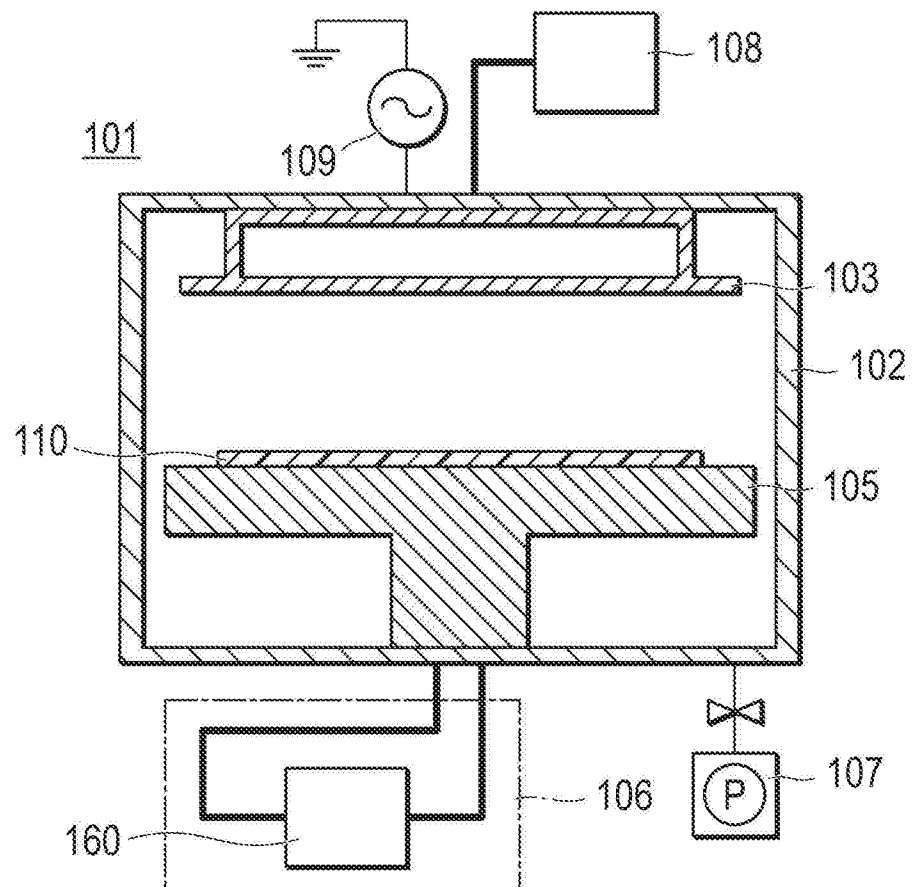
1 1 0 基板、

1 6 0 加熱冷却装置。

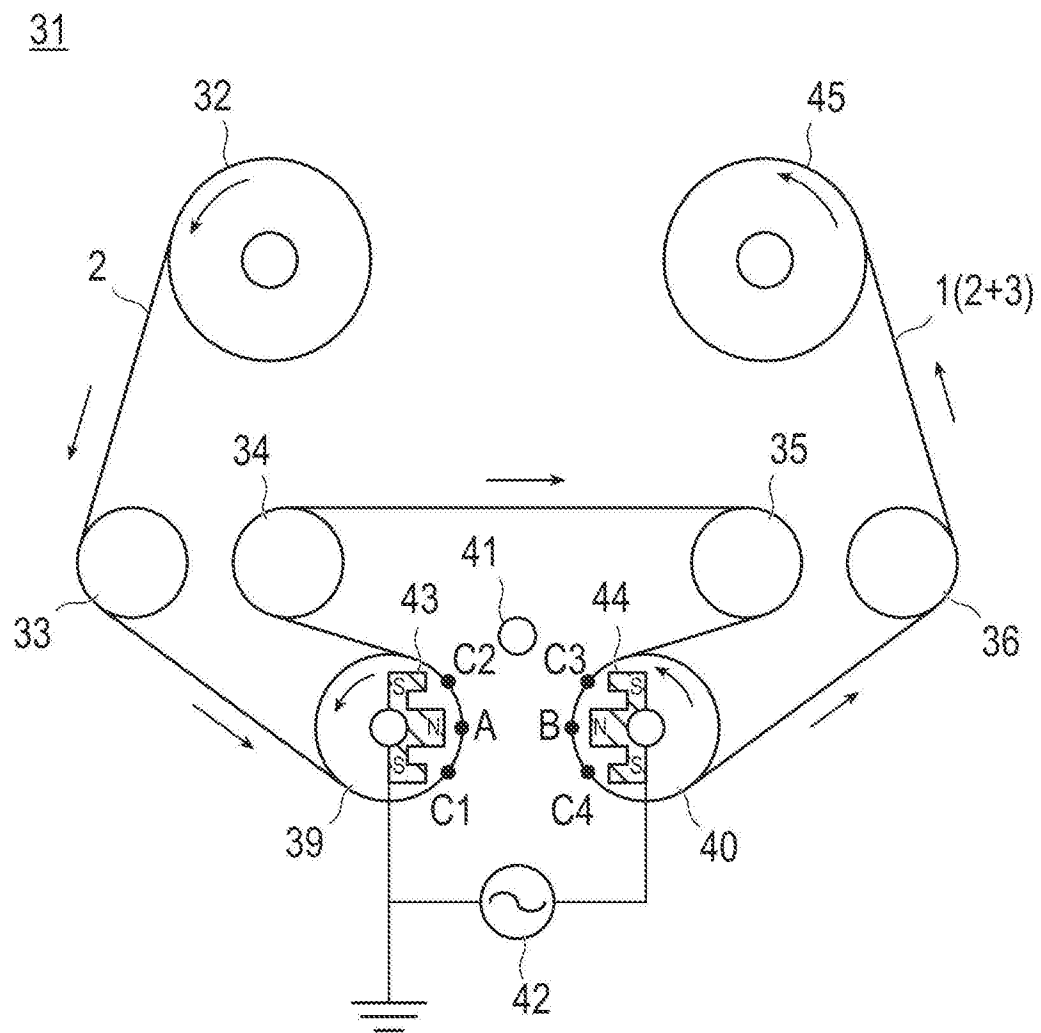
請求の範囲

- [請求項1] 基材、第1の層、第2の層、および第3の層をこの順に含み、
 前記第1の層は、ケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、窒化物、酸窒化物または酸炭化物の少なくとも1種を含み、かつ化学蒸着法により形成され、
 前記第2の層は、無機酸化物を含み、かつ原子層堆積法により形成され、
 前記第3の層は、ケイ素化合物を含有する液を塗布して形成される塗膜を改質処理して得られる、ガスバリア性フィルム。
- [請求項2] 前記ケイ素化合物がポリシラザンである、請求項1に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項3] 前記第3の層の膜厚が前記第2の層の膜厚の3倍以上である、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] 前記基材上に、硬化性樹脂を硬化させて形成されてなる硬化性樹脂層を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項5] 前記第1の層の膜厚が前記第2の層の膜厚の30倍未満である、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] 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を用いる電子デバイス。
- [請求項7] 化学蒸着法によりケイ素、アルミニウムおよびチタンの少なくとも一種を含む酸化物、窒化物、酸窒化物および酸炭化物からなる群から選択される少なくとも1種を含む第1の層を形成する段階と、
 原子層堆積法により無機酸化物を含む第2の層を形成する段階と、
 ケイ素化合物を含有する液を塗布し、得られる塗膜を改質処理して得られる第3の層を形成する段階と、を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法。

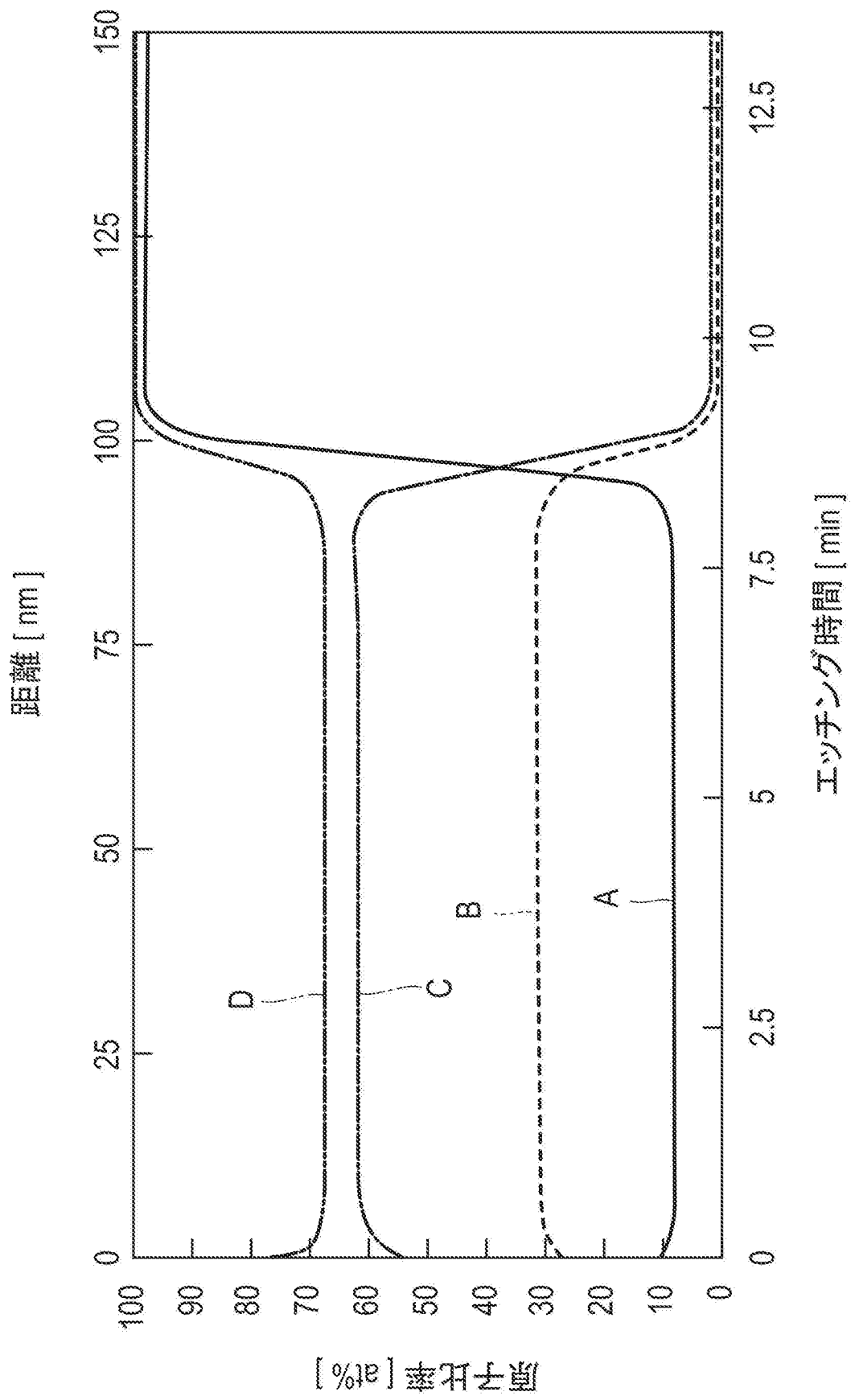
[図1]



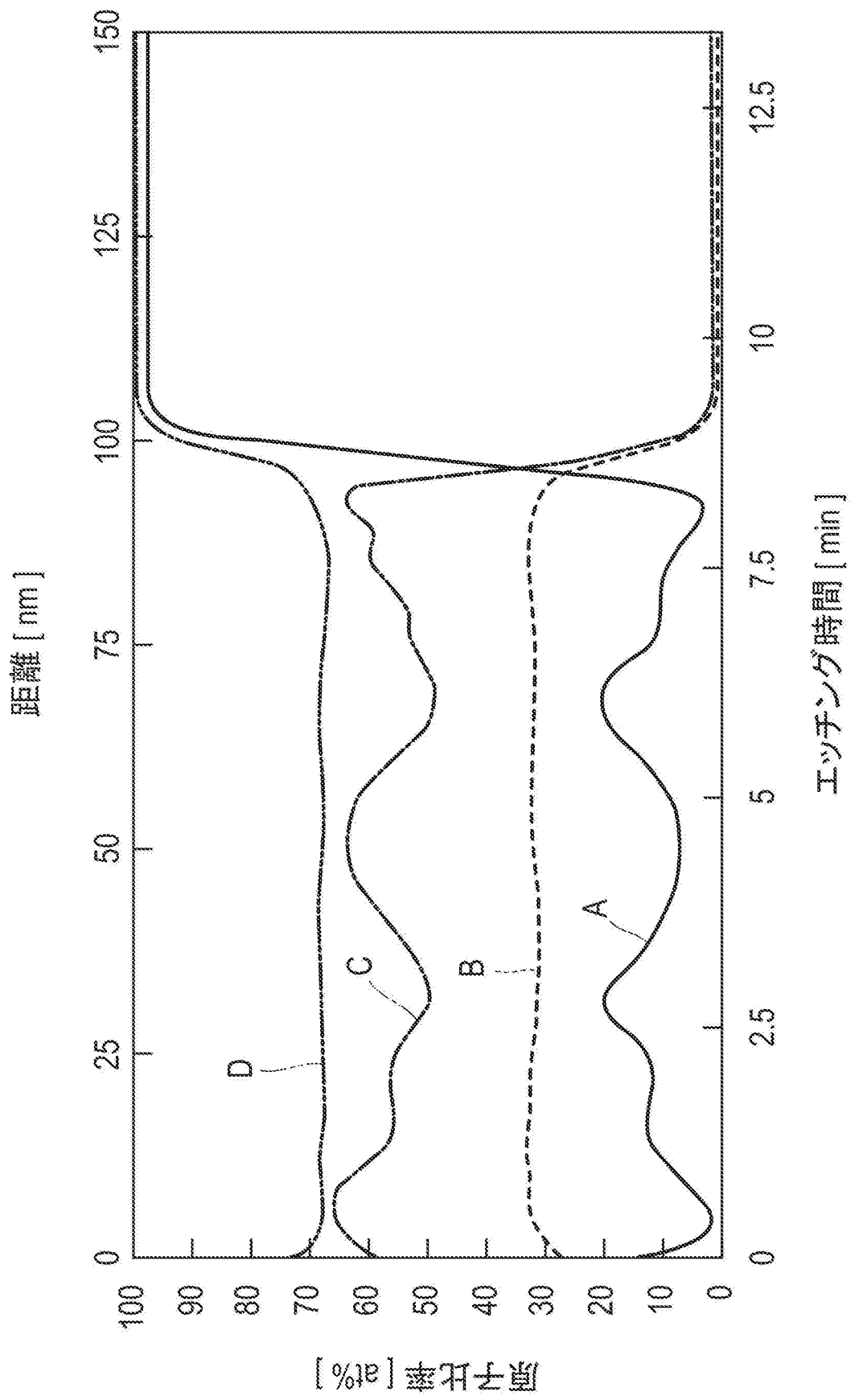
[図2]



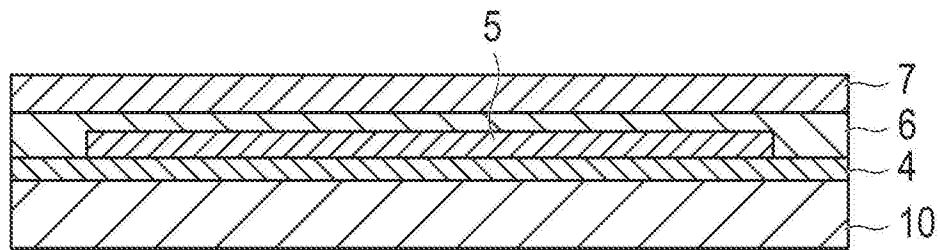
[図3]



[図4]



[図5]

9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/455(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, C23C16/00-16/56, 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.
Y	WO 2012/081555 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0032] to [0198]; examples; drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-106421 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims; paragraphs [0019] to [0063]; examples; drawings (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2014 (07.03.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083102

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-241421 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraphs [0020] to [0037]; examples; drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2012-116151 A (Sony Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0020] to [0065]; drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2003-211579 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 29 July 2003 (29.07.2003), claims; examples (Family: none)	1-7
P,A	WO 2013/161809 A1 (Konica Minolta, Inc.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i,
C23C16/455(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, C23C16/00-16/56, 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
Y	WO 2012/081555 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.06.21, 請求の範囲, [0032]-[0198], 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 2012-106421 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.06.07, 特許請求の範囲, [0019]-[0063], 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 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

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

4 S

9 2 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-241421 A (凸版印刷株式会社) 2011.12.01, 特許請求の範囲, [0020]-[0037], 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2012-116151 A (ソニー株式会社) 2012.06.21, 特許請求の範囲, [0020]-[0065], 図面 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2003-211579 A (住友ベークライト株式会社) 2003.07.29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 7
P, A	WO 2013/161809 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2013.10.31, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 7