

(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
2018年5月17日(17.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/088352 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/039903

(22) 国際出願日: 2017年11月6日(06.11.2017)

(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 2016-220807 2016年11月11日(11.11.2016) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大関 美保 (OZEKI, Miho); 〒3003294 茨城県つくば市北原6番住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 山下 恭弘 (YAMASHITA, Yasuhiro); 〒3003294 茨城県つくば市北原6番住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS BARRIER FILM AND DEVICE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルム及びそれを含むデバイス

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to suppress UV deterioration of the inside of a device positioned below a gas barrier film for moisture prevention used in a flexible display and/or UV deterioration of the gas barrier film itself by imparting the gas barrier film for moisture prevention with light resistance. A gas barrier film which sequentially comprises a substrate layer that contains at least a flexible substrate, an inorganic thin film layer and an ultraviolet absorbent-containing organic layer in this order, and which is configured such that: the inorganic thin film layer contains silicon atoms, oxygen atoms and carbon atoms; and the light transmittance of the gas barrier film at 380 nm is 20% or less.

(57) 要約: フレキシブルディスプレイに用いる防湿目的のガスバリア性フィルムへ耐光性を付与し、ガスバリア性フィルムより下層のデバイス内部のUV劣化抑制、及び／又はガスバリア性フィルム自体のUV劣化抑制を図ることを目的とする。可撓性基材を少なくとも含む基材層、無機薄膜層、紫外線吸収剤含有有機層をこの順に有するガスバリア性フィルムであって、前記無機薄膜層は珪素原子、酸素原子及び炭素原子を含有し、前記ガスバリア性フィルムの380nmにおける光線透過率が20%以下である、ガスバリア性フィルムを提供する。

WO 2018/088352 A1

明 細 書

発明の名称： ガスバリア性フィルム及びそれを含むデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルム及びそれを含むデバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来、有機ＥＬディスプレイ等に用いられるガスバリア性フィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献１：特開平８－１８７８２５号公報
特許文献２：特開２００６－２９７７３７号公報
特許文献３：特開２０１１－１９４７６６号公報
特許文献４：特開２０１２－６１５４号公報
特許文献５：特開２０１３－１５４５８４号公報
特許文献６：特開２０１２－６１５４号公報
特許文献７：特開２０１４－１８９５８５号公報
特許文献８：特開２０１４－２２６８９４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、前記ガスバリア性フィルムの耐光性は満足のものではなかった。したがって、本発明は、フレキシブルディスプレイ等のデバイスに用いる防湿目的のガスバリア性フィルムへ耐光性を付与し、ガスバリア性フィルムより下層のデバイス内部のＵＶ劣化抑制、及び／又はガスバリア性フィルム自体のＵＶ劣化抑制を図る。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、前課題を解決するために、ガスバリア性フィルムについて詳細に検討を重ねたところ、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

[1] 可撓性基材を少なくとも含む基材層、無機薄膜層、紫外線吸収剤含有有機層をこの順に有するガスバリア性フィルムであって、

前記無機薄膜層は珪素原子、酸素原子及び炭素原子を含有し、

前記ガスバリア性フィルムの380nmにおける光線透過率が20%以下である、ガスバリア性フィルム。

[2] さらに無機薄膜層を、紫外線吸収剤含有有機層側と反対側の基材層の表面に有する、[1]に記載のガスバリア性フィルム。

[3] 基材層は、有機層Aを可撓性基材の少なくとも一方の表面に有する、

[1]又は[2]に記載のガスバリア性フィルム。

[4] 有機層Aは、易滑層及び平坦層からなる群から選択される層である、

[1]～[3]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

[5] 前記無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子及び炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の厚さ方向において連続的に変化する、[1]～[4]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

[6] 前記無機薄膜層は、無機薄膜層中の珪素原子(Si)に対する炭素原子(C)の平均原子数比が式(1)の範囲にある、[1]～[5]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.10 < C/Si < 0.50 \quad (1)$$

[7] 前記無機薄膜層の膜厚方向における、前記無機薄膜層の表面からの距離と、各距離における前記無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子及び炭素原子の合計数に対する珪素の原子数比、酸素の原子数比、炭素の原子数比との関係をそれぞれ示す珪素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、条件(i)及び(ii)を満たす、[1]～[6]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

(i) 珪素の原子数比、酸素の原子数比及び炭素の原子数比が、前記無機薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において、式(5)で表される条件を満たす、

酸素の原子数比＞珪素の原子数比＞炭素の原子数比 (5)

(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも1つの極値を有する。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載のガスバリア性フィルムを、紫外線吸収剤を含むコーティング層が最外層となるように含むデバイス。

[9] 前記無機薄膜層の表面を赤外分光測定のアTR法で測定したとき、 $950\sim1050\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_1)と、 $1240\sim1290\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_2)との強度比が式(2)の範囲にある、[1]～[7]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.01 \leq I_2 / I_1 < 0.05 \quad (2)$$

[10] 前記無機薄膜層表面を赤外分光測定のアTR法で測定したとき、 $950\sim1050\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_1)と、 $770\sim830\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_3)との強度比が式(3)の範囲にある、[1]～[7]及び[9]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.25 \leq I_3 / I_1 \leq 0.50 \quad (3)$$

[11] 前記無機薄膜層表面を赤外分光測定のアTR法で測定したとき、 $770\sim830\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_3)と、 $870\sim910\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_4)との強度比が式(4)の範囲にある、[1]～[7]、[9]及び[10]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.70 \leq I_4 / I_3 < 1.00 \quad (4)$$

発明の効果

[0007] 本発明のガスバリア性フィルムは十分な耐光性及び屈曲性を有するためデバイスに好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例におけるガスバリア性フィルムを製造するための製造装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のガスバリア性フィルムは、可撓性基材を少なくとも有する基材層、無機薄膜層、紫外線吸収剤を含むコーティング層をこの順に有し、前記無

機薄膜層は珪素原子、酸素原子及び炭素原子を含有し、前記ガスバリア性フィルムとの380nmにおける光線透過率が20%以下である。

[0010] (基材層)

基材層は、可撓性基材を少なくとも有する。基材層は、単層であっても複数層であってもよい。基材層が単層である場合は、基材層が可撓性基材で構成されていることが好ましい。基材層が複数層である場合は、基材層が少なくとも可撓性基材を有し、かつ基材層が可撓性を示すことが好ましく、無機薄膜層が積層される基材層の面が可撓性基材であることがより好ましく、前記複数層がそれぞれ可撓性基材で構成されていることがさらに好ましい。

[0011] (可撓性基材)

可撓性基材としては、樹脂成分として少なくとも1種の樹脂を含む樹脂フィルムを用いることができ、無色透明な樹脂フィルムが好ましい。樹脂フィルムに用い得る樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル樹脂；ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物；ポリアクリロニトリル樹脂；アセタール樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルサルファイド(PES)が挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を組合せて用いることもできる。これらの中でも、透明性、耐熱性、線膨張性等の必要な特性に合せて、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂の中から選択して用いることが好ましく、PET、PEN、環状ポリオレフィンを用いることがより好ましい。

[0012] 可撓性基材は、未延伸の樹脂フィルムであってもよく、未延伸の樹脂基材を一軸延伸、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などの公知の方法により、樹脂基材の流れ方向(MD方向)、及び／又は樹脂基材の流れ方向と直角方向(TD方向)に延伸した樹脂フィルムであってもよい。

[0013] 可撓性基材の厚みは、安定したガスバリア性フィルムの製造を考慮して適宜設定できる。例えば、真空中においてもフィルムの搬送ができるという観点から、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。基材層が可撓性基材の単層の場合、基材層の厚さは、前記と同様に、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である。基材層が複数層の場合、可撓性基材を含む基材層を構成する全ての層の合計の厚さは、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0014] 可撓性基材を構成する層は、 $\lambda/4$ 位相差フィルム、 $\lambda/2$ 位相差フィルムなどの、面内における直交2成分の屈折率が互いに異なる位相差フィルムであってもよい。位相差フィルムの材料としては、セルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリサルフォン系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、液晶化合物の配向固化層などを例示することができる。中でもポリカーボネート系樹脂フィルムが、コスト的に安価で均一なフィルムが入手可能であるため好ましく用いられる。製膜方法としては、溶剤キャスト法やフィルムの残留応力を小さくできる精密押出法などを用いることができるが、均一性の点で溶剤キャスト法が好ましく用いられる。延伸方法は、特に制限なく、均一な光学特性が得られるロール間縦一軸、テンター横一軸延伸など適用できる。

[0015] 可撓性基材を構成する層が $\lambda/4$ 位相差フィルムである場合の波長 550nm での面内位相差 $R_e(550)$ は、好ましくは $100 \sim 180\text{nm}$ であり、より好ましくは $110 \sim 170\text{nm}$ であり、さらに好ましくは $120 \sim 160\text{nm}$ である。

[0016] 可撓性基材を構成する層が $\lambda/2$ 位相差フィルムである場合の波長 550nm での面内位相差 $R_e(550)$ は、好ましくは $220 \sim 320\text{nm}$ であり、よ

り好ましくは240～300nmであり、さらに好ましくは250～280nmである。

[0017] 可撓性基材が位相差フィルムである場合に、位相差値が測定光の波長に応じて大きくなる逆波長分散性を示してもよく、位相差値が測定光の波長に応じて小さくなる正の波長分散特性を示してもよく、位相差値が測定光の波長によってもほとんど変化しないフラットな波長分散特性を示してもよい。

[0018] 可撓性基材が逆波長分散性を示す位相差フィルムである場合、可撓性基材の波長 λ での位相差を $R_e(\lambda)$ と表記したときに、可撓性基材10は、 $R_e(450)/R_e(550) < 1$ 及び $R_e(650)/R_e(550) > 1$ を満たすことができる。

[0019] 可撓性基材は、光を透過させたり吸収させたりすることができるという観点から、無色透明であることが好ましい。より具体的には、全光線透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。また、曇価（ヘイズ）が5%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。

[0020] 可撓性基材は、有機デバイスやエネルギーデバイスの基材に使用することができるという観点から、絶縁性であることが好ましく、電気抵抗率が $10^6 \Omega \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

[0021] 可撓性基材の表面には、無機薄膜層等との密着性の観点から表面活性処理を施してもよい。表面活性処理としては、例えばコロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、液体洗浄処理等が挙げられる。

[0022] (有機層A)

基材層は、無機薄膜層との密着性及び／又は平坦性を向上させることを目的として、可撓性基材の少なくとも一方の表面に同一の又は異なった種類の有機層Aを含んでもよい。基材層が複数層の場合も同様に、基材層を構成する可撓性基材の少なくとも一方の表面に同一の又は異なった種類の有機層Aを含んでもよい。好ましい実施形態の例としては、無機薄膜層が積層される基材層の面（すなわち基材層の表面のうち少なくとも一方の面）が可撓性

基材であり、かつ当該可撓性基材の少なくとも一方の表面、より好ましくは無機薄膜層が積層される表面上に有機層Aを有する実施形態が挙げられる。他の好ましい実施形態の例としては、基材層の両面が可撓性基材であり、かつ当該可撓性基材の少なくとも一方の表面、より好ましくは無機薄膜層が積層される表面上に有機層Aを有する実施形態が挙げられる。有機層の厚みは、好ましくは0.5～10 μm であり、より好ましくは0.8～5 μm であり、さらに好ましくは1～3 μm である。有機層Aとしては、例えば平坦化層、易滑層及びアンチブロッキング層が挙げられる。

[0023] 基材層が有機層Aを含む場合、基材層は、可撓性基材の一方の表面にのみ有機層を有するものであったり、可撓性基材の両方の表面に異なった種類の有機層を有するもの例えば一方の表面に平坦層を有し、他方の表面に易滑層を有するものであったりしてよい。

[0024] 有機層Aは、通常、紫外線もしくは電子線硬化性樹脂のような光硬化性樹脂のモノマー及び／又はオリゴマーを含む樹脂組成物を可撓性基材上に塗布し、必要に応じて乾燥後、紫外線もしくは電子線の照射により硬化させて形成することができる。樹脂組成物は、必要に応じて、溶剤、光重合開始剤、熱重合開始剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を含んでもよい。

[0025] 塗布による方法の例としては、従来用いられる種々の塗布方法、例えば、スプレー塗布、スピン塗布、バーコート、カーテンコート、浸漬法、エアナイフ法、スライド塗布、ホッパー塗布、リバーシロール塗布、グラビア塗布、エクストリュージョン塗布等の方法が挙げられる。

[0026] 平坦化層は、UV硬化性樹脂を基材上に塗布し、UV硬化させることで形成される。例えばUV硬化型ウレタンアクリレート樹脂、UV硬化型エポキシアクリレート樹脂、UV硬化型ポリエステルアクリレート樹脂、UV硬化型エポキシ樹脂、UV硬化型ポリオールアクリレート樹脂等が挙げられる。

[0027] 平坦化層としては、剛体振り子型物性試験機（例えばエー・アンド・デイ（株）製 RPT-3000W等）により前記平坦化層表面の弾性率の温度変化を評価

した場合、前記平坦化層表面の弾性率が50%以上低下する温度が150℃以上であるものが好ましい。

[0028] 易滑層は、例えば無機粒子を含有するUV硬化性樹脂を基材上に塗布し、UV硬化させることで形成される。UV硬化性樹脂としては、例えばUV硬化型ウレタンアクリレート樹脂、UV硬化型エポキシアクリレート樹脂、UV硬化型ポリエステルアクリレート樹脂、UV硬化型エポキシ樹脂、UV硬化型ポリオールアクリレート樹脂等が挙げられる。無機粒子としては、例えばシリカ、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が挙げられる。有機層Aが易滑層である場合、ガスバリア性フィルムをロール搬送し易くすることができる。

[0029] (無機薄膜層)

無機薄膜層は、より高度な水蒸気透過防止性能を発揮できるといった観点、並びに、耐屈曲性、製造の容易性及び低製造コストといった観点から、少なくとも珪素原子(Si)、酸素原子(O)、及び炭素原子(C)を含有する。無機薄膜層としては、公知のガスバリア性を有する無機材料の層を適宜利用することができる。無機薄膜層は、1層であってもよいし、複数層であってもよい。また、無機薄膜層を形成する工程は、1回でもよいし、複数回行われてもよい。複数回行う場合は、同一条件下で行われてもよいし、異なる条件下で行われてもよい。

[0030] 無機材料の例は、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属酸炭化物、及び、これらのうちの少なくとも2種を含む混合物である。また、無機材料の層としては、上述した無機薄膜層を2層以上積層した多層膜を用いることもできる。また、無機薄膜層は、基材層の一方又は両方の表面に設けることができる。

[0031] 無機薄膜層は、一般式が $SiO_{\alpha}C_{\beta}$ 〔式中、 α 及び β は、それぞれ独立に、2未満の正の数を表す。〕で表される化合物が主成分であることができる。ここで、「主成分である」とは、無機薄膜層を構成する全成分の質量に対

してその成分の含有量が50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であることをいう。無機薄膜層は一般式 $\text{SiO}_\alpha\text{C}_\beta$ で表される1種類の化合物を含有してもよいし、一般式 $\text{SiO}_\alpha\text{C}_\beta$ で表される2種以上の化合物を含有してもよい。前記一般式における α 及び β の一以上は、無機薄膜層の厚さ方向において一定の値でもよいし、変化していてもよい。

[0032] さらに無機薄膜層は珪素原子、酸素原子及び炭素原子以外の元素、例えば、水素原子、窒素原子、ホウ素原子、アルミニウム原子、リン原子、イオウ原子、フッ素原子及び塩素原子のうちの一以上の原子を含有していてもよい。

[0033] 無機薄膜層が、珪素原子、酸素原子及び炭素原子に加え、水素原子を含有する場合、一般式が $\text{SiO}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\gamma$ [式中、 α 及び β は前記と同義であり、 γ は6未満の正の数を表す] で表される化合物が主成分であることが好ましい。ここで、「主成分である」とは、無機薄膜層を構成する全成分の質量に対してその成分の含有量が50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であることをいう。無機薄膜層は一般式 $\text{SiO}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\gamma$ で表される1種類の化合物を含有してもよいし、一般式 $\text{SiO}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\gamma$ で表される2種以上の化合物を含有してもよい。前記一般式における α 、 β 及び γ の一以上は、前記薄膜層の厚さ方向で一定の値でもよいし、変化していてもよい。

[0034] 無機薄膜層は、無機薄膜層中の珪素原子(Si)に対する炭素原子(C)の平均原子数比を C/Si で表した場合に、緻密性を高くし、微細な空隙やクラック等の欠陥を少なくする観点から、 C/Si の範囲は式(1)を満たすことが好ましい。

$$0.10 < \text{C/Si} < 0.50 \quad (1)$$

また、 $0.15 < \text{C/Si} < 0.45$ の範囲にあるとより好ましく、 $0.20 < \text{C/Si} < 0.40$ の範囲にあるとさらに好ましく、 $0.25 < \text{C/Si} < 0.35$ の範囲にあると特に好ましい。

[0035] また、無機薄膜層は、無機薄膜層中の珪素原子 (Si) に対する酸素原子 (O) の平均原子数比を O/Si で表した場合に、緻密性を高くし、微細な空隙やクラック等の欠陥を少なくする観点から、 $1.50 < \text{O}/\text{Si} < 1.90$ の範囲にあると好ましく、 $1.55 < \text{O}/\text{Si} < 1.85$ の範囲にあるとより好ましく、 $1.60 < \text{O}/\text{Si} < 1.80$ の範囲にあるとさらに好ましく、 $1.65 < \text{O}/\text{Si} < 1.75$ の範囲にあると特に好ましい。

[0036] なお、平均原子数比 C/Si 及び O/Si は、下記条件にて XPS デプスプロファイル測定を行い、得られた珪素原子、酸素原子及び炭素原子の分布曲線から、それぞれの原子の厚み方向における平均原子濃度を求めた後、平均原子数比 C/Si 及び O/Si を算出できる。

＜XPS デプスプロファイル測定＞

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値)：0.05 nm/sec

エッチング間隔 (SiO_2 換算値)：10 nm

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

照射X線：単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$

X線のスポット及びそのサイズ：800 μm × 400 μm の楕円形

[0037] 無機薄膜層は、無機薄膜層表面に対して赤外分光測定 (ATR法) を行った場合、950～1050 cm^{-1} に存在するピーク強度 (I_1) と、1240～1290 cm^{-1} に存在するピーク強度 (I_2) との強度比が式 (2) を満たす範囲にあってもよい。

$$0.01 \leq I_2/I_1 < 0.05 \quad (2)$$

[0038] 赤外分光測定 (ATR法) から算出したピーク強度比 I_2/I_1 は、無機薄膜層中の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に対する $\text{Si}-\text{CH}_3$ の相対的な割合を表すと考えられる。式 (2) で表される関係を満たす無機薄膜層は、緻密性が高く、微細な空隙やクラック等の欠陥が少なくなるため、ガスバリア性に優れ、かつ耐衝撃性に優れたものとなると考えられる。ピーク強度比 I_2/I_1 の範囲につ

いて、無機薄膜層の緻密性を高く保持する観点から、 $0.02 \leq I_2/I_1 < 0.04$ の範囲が好ましい。

[0039] さらに、前記ピーク強度比 I_2/I_1 の範囲を満たす場合には、ガスバリア性フィルムが適度に滑りやすくなり、よりブロッキングしにくくなる。逆に I_2/I_1 が大きい、すなわち Si-C が余りに多い場合には屈曲性が悪く、かつ滑りにくくなる傾向がある。また、 I_2/I_1 が小さい、すなわち Si-C が余りに少ない場合でも屈曲性が低下する傾向がある。

[0040] 無機薄膜層の表面の赤外分光測定は、プリズムにゲルマニウム結晶を用いた ATR アタッチメント (PIKE MIRacle) を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計 (日本分光 (株) 製、FT/IR-460Plus) によって測定することができる。

[0041] 無機薄膜層は、無機薄膜層表面に対して赤外分光測定 (ATR 法) を行った場合、 $950 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度 (I_1) と、 $770 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度 (I_3) との強度比が式 (3) の範囲にあってもよい。

$$0.25 \leq I_3/I_1 \leq 0.50 \quad (3)$$

[0042] 赤外分光測定 (ATR 法) から算出したピーク強度比 I_3/I_1 は、無機薄膜層中の Si-O-Si に対する Si-C や Si-O 等の相対的な割合を表すと考えられる。式 (3) で表される関係を満たす無機薄膜層は、高い緻密性を保持しつつ、炭素が導入されることから耐屈曲性に優れ、かつ耐衝撃性に優れたものとなると考えられる。ピーク強度比 I_3/I_1 の範囲について、無機薄膜層の緻密性と耐屈曲性のバランスを保つ観点から、 $0.25 \leq I_3/I_1 \leq 0.50$ の範囲が好ましく、 $0.30 \leq I_3/I_1 \leq 0.45$ の範囲がより好ましい。

[0043] 無機薄膜層は、無機薄膜層表面に対して赤外分光測定 (ATR 法) を行った場合、 $770 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度 (I_3) と、 $870 \sim 910 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度 (I_4) との強度比が式 (4) の範囲にあってもよい。

$$0.70 \leq I_4 / I_3 < 1.00 \quad (4)$$

[0044] 赤外分光測定（ATR法）から算出したピーク強度比 I_4 / I_3 は、無機薄膜層中の Si-C に関連するピーク同士の比率を表すと考えられる。式（4）で表される関係を満たす無機薄膜層は、高い緻密性を保持しつつ、炭素が導入されることから耐屈曲性に優れ、かつ耐衝撃性に優れたものとなると考えられる。ピーク強度比 I_4 / I_3 の範囲について、無機薄膜層の緻密性と耐屈曲性のバランスを保つ観点から、 $0.70 \leq I_4 / I_3 < 1.00$ の範囲が好ましく、 $0.80 \leq I_4 / I_3 < 0.95$ の範囲がより好ましい。

[0045] 無機薄膜層の厚さは、無機薄膜層を曲げた時に割れ難くするという観点から、5～3000nmであることが好ましい。さらに、グロー放電プラズマを用いて、プラズマCVD法により無機薄膜層を形成する場合には、基材を通して放電しつつ前記無機薄膜層を形成することから、10～2000nmであることがより好ましく、100～1000nmであることがさらに好ましい。

[0046] 無機薄膜層は、平均密度が 1.8 g/cm^3 以上であってもよい。なお、無機薄膜層の「平均密度」は、ラザフォード後方散乱法（Rutherford Backscattering Spectrometry:RBS）で求めた珪素の原子数、炭素の原子数、酸素の原子数と、水素前方散乱法（Hydrogen Forward scattering Spectrometry:HFS）で求めた水素の原子数とから測定範囲の無機薄膜層の重さを計算し、測定範囲の無機薄膜層の体積（イオンビームの照射面積と膜厚との積）で除することで求められる。無機薄膜層が 1.8 g/cm^3 以上の密度を有していることにより、無機薄膜層は、緻密性が高く、微細な空隙やクラック等の欠陥を少ない構造を有する。さらに、無機薄膜層が珪素原子、酸素原子、炭素原子及び水素原子からなる場合には、無機薄膜層の平均密度は 2.22 g/cm^3 未満であることが好ましい。

[0047] 無機薄膜層の膜厚方向における該無機薄膜層表面からの距離と、各距離における珪素原子の原子数比との関係を示す曲線を珪素分布曲線という。同様に、膜厚方向における該無機薄膜層表面からの距離と、各距離における酸素原子の原子数比との関係を示す曲線を酸素分布曲線という。また、膜厚方向

における該無機薄膜層表面からの距離と、各距離における炭素原子の原子数比との関係を示す曲線を炭素分布曲線という。珪素原子の原子数比、酸素原子の原子数比及び炭素原子の原子数比とは、無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子及び炭素原子の合計数に対する無機薄膜層表面からの各距離におけるそれぞれの原子数の比率を意味する。

[0048] 屈曲によるガスバリア性の低下を抑制しやすい観点からは、無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子及び炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の厚さ方向において連続的に変化することが好ましい。ここで、前記炭素原子の原子数比が、厚さ方向において連続的に変化すると、例えば前記の炭素分布曲線において、炭素原子の原子数比が所定の変位幅の範囲内で複数の極値を与える増加及び減少を連続的に繰り返すことを表し、炭素の原子数比が不連続に変化する部分を含まないこと、すなわち炭素原子の原子数比が単調に増加又は減少しないことを表す。

[0049] 前記無機薄膜層における珪素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線から得られる原子数比ならびに炭素分布曲線が、条件 (i) 及び (i i) を満たすことが、ガスバリア性や屈曲性の観点から好ましい。

(i) 珪素の原子数比、酸素の原子数比及び炭素の原子数比が、前記無機薄膜層の膜厚方向における 90% 以上の領域において、式 (5) で表される条件を満たす、

$$\text{酸素の原子数比} > \text{珪素の原子数比} > \text{炭素の原子数比} \quad (5)$$

(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも 1 つの極値を有する。

[0050] 無機薄膜層の炭素分布曲線は、実質的に連続であることが好ましい。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数比が不連続に変化する部分を含まないことである。具体的には、膜厚方向における前記無機薄膜層表面からの距離を x [nm]、炭素の原子数比を C としたときに、式 (6) を満たすことが好ましい。

$$|dC/dx| \leq 0.01 \quad (6)$$

[0051] また、無機薄膜層の炭素分布曲線は少なくとも 1 つの極値を有することが

好ましい。ここでいう極値は、膜厚方向における前記無機薄膜層表面からの距離に対する各元素の原子数比の極大値又は極小値である。極値は、膜厚方向における前記無機薄膜層表面からの距離を変化させたときに、元素の原子数比が増加から減少に転じる点、又は元素の原子数比が減少から増加に転じる点での原子数比の値である。極値は、例えば、膜厚方向において複数の測定位置において、測定された原子数比に基づいて求めることができる。原子数比の測定位置は、膜厚方向の間隔が、例えば20nm以下に設定される。膜厚方向において極値を示す位置は、各測定位置での測定結果を含んだ離散的なデータ群について、例えば互いに異なる3以上の測定位置での測定結果を比較し、測定結果が増加から減少に転じる位置又は減少から増加に転じる位置を求めることによって得ることができる。極値を示す位置は、例えば、前記の離散的なデータ群から求めた近似曲線を微分することによって、得ることもできる。極値を示す位置から、原子数比が単調増加又は単調減少する区間が例えば20nm以上である場合に、極値を示す位置から膜厚方向に20nmだけ移動した位置での原子数比と、極値との差の絶対値は例えば0.03以上である。

- [0052] 前記のように炭素分布曲線が少なくとも1つの極値を有する条件を満たすように形成された前記無機薄膜層は、屈曲前のガス透過率に対する屈曲後のガス透過率の増加量が、前記条件を満たさない場合と比較して少なくなる。すなわち、前記条件を満たすことにより、屈曲によるガスバリア性の低下を抑制する効果が得られる。炭素分布曲線の極値の数が2つ以上になるように前記無機薄膜層を形成すると、炭素分布曲線の極値の数が1つである場合と比較して、前記の増加量が少なくなる。また、炭素分布曲線の極値の数が3つ以上になるように前記無機薄膜層を形成すると、炭素分布曲線の極値の数が2つである場合と比較して、前記の増加量が少なくなる。炭素分布曲線が2つ以上の極値を有する場合に、第1の極値を示す位置の膜厚方向における前記無機薄膜層表面からの距離と、第1の極値と隣接する第2の極値を示す位置の膜厚方向における前記無機薄膜層表面からの距離との差の絶対値が、

1 nm以上200 nm以下の範囲内であることが好ましく、1 nm以上100 nm以下の範囲内であることがさらに好ましい。

[0053] また、前記無機薄膜層の炭素分布曲線における炭素の原子数比の最大値及び最小値の差の絶対値が0.01以上であることが好ましい。前記条件を満たすように形成された前記無機薄膜層は、屈曲前のガス透過率に対する屈曲後のガス透過率の増加量が、前記条件を満たさない場合と比較して少なくなる。すなわち、前記条件を満たすことにより、屈曲によるガスバリア性の低下を抑制する効果が得られる。炭素の原子数比の最大値及び最小値の差の絶対値が0.02以上であると前記の効果が高くなり、0.03以上であると前記の効果がさらに高くなる。

[0054] 珪素分布曲線における珪素の原子数比の最大値及び最小値の差の絶対値が低くなるほど、前記無機薄膜層のガスバリア性が向上する傾向がある。このような観点で、前記の絶対値は、好ましくは0.05未満（5 at %未満）であり、より好ましくは0.04未満（4 at %未満）であり、さらに好ましくは0.03未満（3 at %未満）である。

[0055] また、酸素炭素分布曲線において、各距離における酸素原子の原子数比及び炭素原子の原子数比の合計を「合計原子数比」としたときに、合計原子数比の最大値及び最小値の差の絶対値が低くなるほど、前記無機薄膜層のガスバリア性が向上する傾向がある。このような観点で、前記の合計原子数比は、好ましくは0.05未満であり、より好ましくは0.04未満であり、さらに好ましくは0.03未満である。

[0056] 前記無機薄膜層表面方向において、前記無機薄膜層を実質的に一様な組成にすると、前記無機薄膜層のガスバリア性を均一にするとともに向上させることができる。実質的に一様な組成であるとは、酸素分布曲線、炭素分布曲線及び酸素炭素分布曲線において、前記無機薄膜層表面の任意の2点で、それぞれの膜厚方向に存在する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数比の最大値及び最小値の差の絶対値が、互いに同じであるかもしくは0.05以内の差であることをいう。

- [0057] 前記条件を満たすように形成された無機薄膜層は、例えば有機ＥＬ素子を用いたフレキシブル電子デバイスなどに要求されるガスバリア性を発現することができる。
- [0058] 珪素原子、酸素原子及び炭素原子を含む無機薄膜層は、化学気相成長法（ＣＶＤ法）で形成されることが好ましく、中でも、グロー放電プラズマなどを用いたプラズマ化学気相成長法（ＰＥＣＶＤ法）で形成されることがより好ましい。
- [0059] 原料ガスの例としては、珪素原子及び炭素原子を含有する有機ケイ素化合物が挙げられる。有機ケイ素化合物の例としては、ヘキサメチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、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、テトラエトキシシラン、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及び得られる無機薄膜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。また、これらの有機ケイ素化合物は、１種を単独で又は２種以上を組合せて使用することができる。
- [0060] また、前記原料ガスに対して、前記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物を形成可能とする反応ガスを適宜選択して混合することができる。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、１種を単独で又は２種以上を組合せて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合せて使用することができる。原料ガスと反応ガスの流量比

は、成膜する無機材料の原子数比に応じて適宜調節できる。

[0061] 原料ガス及び反応ガスの流量比を調節することにより、前記C／Siの値を制御することができる。例えば、原料ガスとしてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を、反応ガスとして酸素をそれぞれ用いる場合は、HMDSO流量に対する酸素流量の比 O_2 ／HMDSOを5～25の範囲にすると、C／Siの値を前記した範囲に制御することができる。

[0062] 前記原料ガスを真空チャンバー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、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及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。

[0063] また、真空チャンバー内の圧力（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、0.5～50Paの範囲とすることが好ましい。

[0064] 図1は、ガスバリア性フィルムに含まれる無機薄膜層の製造に用いられる製造装置の一例を示す模式図であり、プラズマ化学気相成長法により無機薄膜層を形成する装置の模式図である。図1は、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。図1に示す製造装置は、送り出しロール11、巻き取りロール71、搬送ロール21～24、ガス供給管41、プラズマ発生用電源51、成膜ロール31及び32の内部にそれぞれ設置された磁場形成装置61及び62を有している。図1の装置において、成膜ロール31及び32は、電極も兼ねており、後述のロール状電極となっている。

[0065] 製造装置の構成要素のうち、少なくとも成膜ロール、ガス供給管、磁場形成装置は、無機薄膜層を形成するときに、真空チャンバー（図示せず）内に配置される。この真空チャンバーは、真空ポンプ（図示せず）に接続される。真空チャンバーの内部の圧力は、真空ポンプの動作により調整される。

[0066] この装置を用いると、プラズマ発生用電源を制御することにより、2つの

成膜ロールの間の空間に、ガス供給管から供給される成膜ガスの放電プラズマを発生させることができ、発生する放電プラズマを用いて連続的な成膜プロセスでプラズマCVD成膜を行うことができる。

[0067] 送り出しロールには、成膜前のフィルム100が巻き取られた状態で設置され、フィルムを長尺方向に巻き出しながら送り出しする。また、フィルムの端部側には巻取りロールが設けられ、成膜が行われた後のフィルムを牽引しながら巻き取り、ロール状に収容する。

[0068] 前記2つの成膜ロールは、平行に延在して対向配置されていることが好ましい。両ロールは導電性材料で形成され、それぞれ回転しながらフィルムを搬送する。2つの成膜ロールは、直径が同じものを用いることが好ましく、例えば、5cm以上100cm以下のものを用いることが好ましい。

[0069] 無機薄膜層は、形成する際に一对のロール状電極の表面にそれぞれ基材層を密接させながら搬送し、一对の電極間でプラズマを発生させて、原料をプラズマ中で分解させて可撓性基材上に無機薄膜層を形成させることが好ましい。前記の一对の電極は、磁束密度が電極及び可撓性基材表面で高くなるように電極内部に磁石が配置されることが好ましい。これにより、プラズマ発生時に電極及び可撓性基材上でプラズマが高密度に拘束される傾向にある。

[0070] (紫外線吸収剤含有有機層)

紫外線吸収剤含有有機層は無機薄膜層上に形成される。紫外線吸収剤含有有機層が無機薄膜層上に形成されることにより、すなわち本発明のガスバリア性フィルムがデバイスに貼り合わされたときに紫外線吸収剤含有有機層が無機薄膜層より外側に形成されることにより、電氣的又は電子的な装置や自然光等に含まれる紫外線が吸収及び／又は遮蔽され、無機薄膜層やデバイスの劣化を抑制することができる。したがって、本発明のガスバリア性フィルムは、紫外線吸収剤含有有機層が外側となるようにデバイスと貼り合わされるように構成される。ここで、紫外線吸収剤含有有機層が無機薄膜層より「外側に」形成されるとは、ガスバリア性フィルムがデバイスに貼り合わされた積層体において、紫外線吸収剤含有有機層が、基材層のデバイスが積層さ

れた面側とは反対側に形成されることを意味する。また、無機薄膜層が基材層の両側に形成される場合でも、紫外線吸収剤含有有機層は、デバイスと貼り合わされる面と反対側の無機薄膜層上に形成されていればよく、好ましくは、ガスバリア性フィルムのデバイスと貼り合わされる面と反対側の最外層に形成される。

- [0071] 紫外線吸収剤含有有機層は、380nmにおける光線透過率が好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下、さらにより好ましくは5%以下である。380nmにおける光線透過率は、分光光度計（日本分光（株）製 紫外可視近赤外分光光度計V-670）を用いて測定した。
- [0072] 紫外線吸収剤としては、特に制限はないが、有機紫外線吸収剤及び微粉末系紫外線遮断剤が挙げられる。
- [0073] 有機紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、アクリロニトリル系、ベンゾフェノン系、アミノブタジエン系、サリチレート系等が挙げられる。
- [0074] ベンゾトリアゾール系としては、例えば2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、2-[5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール等を挙げることができる。
- [0075] ベンゾトリアゾール系有機紫外線吸収剤の代表的市販品としては、住化ケムテックス（株）製 Sumisorb 200、Sumisorb 250、Sumisorb 300、Sumisorb 340、Sumisorb 350、Sumisorb 400、BASF社製TINUVIN PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、（株）ADEKA製アデカスタブ LA-24、アデカスタブ LA-29、アデカスタブ LA-31、アデカスタブ LA-32、アデカスタブ LA-36等が挙げられる。（Sumisorb、TINUVIN及びアデカスタブはいずれも登録商標である。）

- [0076] トリアジン系としては、例えば2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール等を挙げることができる。
- [0077] トリアジン系有機紫外線吸収剤の代表的市販品としては、BASF社製TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 477、TINUVIN 479、(株)ADEKA製アデカスタブ LA-46、アデカスタブ LA-F70等が挙げられる。
- [0078] また光安定剤としてヒンダードアミン等を使用してもよい。ヒンダードアミンとしては、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、ジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミン・N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物等を挙げることができる。
- [0079] HALS剤の代表的市販品としては、BASF社製TINUVIN 111、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN 5100、(株)ADEKA製アデカスタブ LA-52、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-63P、アデカスタブ LA-68、アデカスタブ LA-72、アデカスタブ LA-77、アデカスタブ LA-81、アデカスタブ LA-82、アデカスタブ LA-87、アデカスタブ LA-402、アデカスタブ LA-502等が挙げられる。
- [0080] 微粉末系紫外線遮断剤としては、微粒子金属酸化物が好ましく、その平均一次粒子径が1~100nmの範囲にあり紫外線防御効果を有するものがより好ましい。金属酸化物としては、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、酸化マグネシウムが挙げられる。これらの微粒子金属酸化物の1種以上、好ましくは2種以上を組み合わせてもよい。
- また、微粒子金属酸化物の形状としては、球状、針状、棒状、紡錘状、不

定形状、板状など特に限定されず、さらに結晶形についてもアモルファス、ルチル型、アナターゼ型など特に限定されない。

[0081] 微粒子金属酸化物は、従来公知の表面処理、例えばフッ素化合物処理、シリコン処理、シリコン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹼処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理などによって事前に表面処理されていることが好ましく、特にシリコン、シラン、フッ素化合物、アミノ酸系化合物、金属石鹼から選ばれる一種以上の表面処理剤により撥水化処理されていることが好ましい。

[0082] 微粒子金属酸化物の代表的市販品としては、住友大阪セメント（株）製HMZD-50等が挙げられる。

[0083] 紫外線吸収剤含有有機層は、紫外線吸収剤含有コーティング剤を、塗布したのち、必要に応じて乾燥させ、紫外線又は電子線の照射により硬化させた層であることが好ましい。

[0084] 紫外線吸収剤含有コーティング剤は、紫外線吸収剤と、樹脂成分として紫外線もしくは電子線硬化性樹脂のような光硬化性樹脂のモノマー及び／又はオリゴマーと、必要に応じて添加剤、例えば光重合開始剤、溶媒及び分散剤等とを含有するものであってよい。紫外線吸収剤含有コーティング剤は、紫外線吸収剤及び必要に応じて添加剤等を公知の方法により樹脂成分に溶解又は分散させて得ることができる。紫外線吸収剤含有コーティング剤中の前記紫外線吸収剤あるいは紫外線遮断剤は、紫外線透過率を調整するうえで適宜な量が含まれるが、好ましくは紫外線吸収剤含有コーティング剤の量を基準に0.1～50質量%であり、より好ましくは1～30質量%である。

[0085] 紫外線硬化性モノマーもしくはオリゴマー、又は電子線硬化性モノマーもしくはオリゴマーは、紫外線もしくは電子線の照射により架橋できる基を有するモノマー又はオリゴマーであれば特に限定はないが、アクリロイル基、メタクリロイル基及びオキセタン基からなる群から選択される基を有するモ

ノマー又はオリゴマーを用いることが好ましい。紫外線吸収剤含有有機層は、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートなどのうち、2官能以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる高分子を主成分とすることが好ましい。これらの2官能以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーは2種類以上を混合して用いてもよい、また1官能の（メタ）アクリレートを混合して用いてもよい。

[0086] 紫外線吸収剤含有コーティング剤の代表的市販品としては、東洋インキ（株）製 Lioduras（登録商標） TYN、アイカ工業（株）製 Z-735-27L（粒子入り）、（株）ADEKA製 KRX-705-6等が挙げられる。

[0087] 紫外線吸収剤含有有機層の形成方法としては、例えば塗布による方法等を挙げることができる。塗布による方法の例としては、従来用いられる種々の塗布方法、例えば、スプレー塗布、スピン塗布、バーコート、カーテンコート、浸漬法、エアナイフ法、スライド塗布、ホッパー塗布、リバーロール塗布、グラビア塗布、エクストリュージョン塗布等の方法が挙げられる。紫外線吸収剤含有コーティング剤を、無機薄膜層上に塗布した後、必要に応じて乾燥させ、紫外線もしくは電子線の照射により硬化して形成されることが好ましい

[0088] 紫外線吸収剤含有有機層の厚みは、好ましくは10～10000nmである。紫外線吸収剤含有有機層の厚みの上限は、より好ましくは8000nmであり、さらに好ましくは7000nmである。紫外線吸収剤含有有機層の厚みの下限は、より好ましくは50nmであり、さらに好ましくは100nmである。また、紫外線吸収剤含有有機層の厚みは、含まれる紫外線吸収剤、樹脂成分又は紫外線吸収剤含有コーティング剤などにより、好ましくは10～5000nmであり、より好ましくは50～5000nm、さらに好ましくは100～

5000nmである。

[0089] (有機層B)

ガスバリア性フィルムは、ガスバリア性フィルムの最外層に有機層Bを有してもよい。有機層Bは、ガスバリア性フィルムの方の面のみに形成されてもよいし、両面に形成されてもよい。有機層Bとしては、マツト剤層、保護層、帯電防止層、平滑化層、密着改良層、遮光層、反射防止層、ハードコート層、応力緩和層、防曇層、防汚層、被印刷層、及び易接着層等が挙げられる。

[0090] (ガスバリア性フィルム)

本発明のガスバリア性フィルムは、波長380nmにおける光線透過率が20%以下である。これにより、ガスバリア性フィルムへ耐光性を付与し、ガスバリア性フィルムより下層のデバイス内部のUV劣化を抑制したり、ガスバリア性フィルム自体のUV劣化を抑制したりすることができる。本発明のガスバリア性フィルムは、波長380nmにおける光線透過率が好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。本発明では、波長380nmにおける光線透過率は、分光光度計（日本分光（株）製 紫外可視近赤外分光光度計V-670）を用いて測定した。

[0091] 本発明のガスバリア性フィルムの層構成は、基材層、無機薄膜層、紫外線吸収剤含有有機層がこの順に積層されたものであれば特に限定されず、以下の層構成の例示に限定されるものでもない。層構成の例としては、具体的には、基材層／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層の3層構成；可撓性基材／有機層A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層や、有機層A／可撓性基材／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層、無機薄膜層／可撓性基材／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層、可撓性基材／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層／有機層B、有機層B／可撓性基材／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層の4層構成；可撓性基材／有機層A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層／有機層B、無機薄膜層／可撓性基材／有機層A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層などの5層構成；有機層B／無機薄膜層／可撓性基

材／有機層 A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層、無機薄膜層／有機層 A／可撓性基材／有機層 A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層、無機薄膜層／有機層 A／可撓性基材／有機層 A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層／有機層 B、有機層 B／無機薄膜層／有機層 A／可撓性基材／有機層 A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層、有機層 B／無機薄膜層／有機層 A／可撓性基材／有機層 A／無機薄膜層／紫外線吸収剤含有有機層／有機層 B などの 6 層以上の構成であってもよい。前記の層以外に、さらなる層 C を有していてもよい。このような層 C としては、例えば着色剤含有有機層、ブリードアウト防止層、反射防止層、粘着層、透明導電層、赤外線遮断層、真空紫外線硬化有機層等が挙げられる。

[0092] ガスバリア性フィルムは、ガスバリア性フィルムの一方向の表面と他方の表面との間の静止摩擦係数は、0.85 以上 2.0 以下である。

[0093] 静止摩擦係数は、上面及び下面を有するガスバリア性フィルムを 2 枚に分割し、1 枚目のガスバリア性フィルムの上面と、2 枚目のガスバリア性フィルムの下面とを接触させるようにして、静止摩擦係数を測定すればよい。静止摩擦係数は、JIS P 8147 の傾斜法に準拠し、温度 23℃、湿度 50RH% の環境下にて測定することができる。

[0094] 静止摩擦係数を調整するには、ガスバリア性フィルムの両面の表面粗さを調節すればよい。たとえば、無機薄膜層が基材層の一方面のみに設けられている場合には、無機薄膜層の露出面の表面粗さと、基材層の露出面の表面粗さとを調節すればよい。無機薄膜層が基材層の両方面に設けられている場合には、一方の無機薄膜層の露出面の表面粗さと、他方の無機薄膜層の露出面の表面粗さとを調節すればよい。ガスバリア性フィルムの少なくとも一方の面の表面粗さを大きくすると、表裏面間の静止摩擦係数は小さくなる傾向がある。

[0095] 無機薄膜層の表面粗さは、たとえば、無機薄膜層の成膜条件における真空チャンバー内の圧力（真空度）や成膜厚み等の条件や、無機成膜層の組成に応じて変更できる。また、無機薄膜層の表面粗さは、下地となる可撓性基材

の表面粗さや、無機薄膜層と可撓性基材との間に配置される中間層の表面粗さを調節することによっても調節できる。

[0096] 可撓性基材の表面粗さを調節するには、コロナ処理等の処理をすればよい。

[0097] 無機薄膜層の表面の算術平均粗さ R_a は、3 nm以上であることができる。算術平均粗さ R_a は、ガスバリア性フィルムを粘着剤付きエポキシ板に貼りつけた後、その表面を白色干渉顕微鏡で観察することにより得ることができる。算術平均粗さ R_a とは、JIS B 0601 : 2001による算術平均粗さである。

[0098] また、本実施形態にかかるガスバリア性フィルムにおいて、ガスバリア性フィルムから切り出した50 mm四方の部分を当該部分の中央部が水平面に接するように載置したとき、水平面から反り上がった四隅までの距離の平均値が2 mm以下である。

[0099] この平均値は以下のようにして測定できる。まず、ガスバリア性フィルムを温度23℃、湿度50 RH%の条件に48時間保持する。次に、当該ガスバリア性フィルムから50 mm四方の部分を切り出してサンプルを得る。サンプルの中央部が水平面に接するようにサンプルを水平面上に載置して、水平面から4隅までの距離を合計4点得る。最後に、これら4点の平均値を得る。

[0100] ガスバリア性フィルムの反りを低減して平面性を向上させるには、表裏面の各無機薄膜層の応力をバランスさせたり、片方の面の無機薄膜層とその下のコーティング層との応力をバランスさせたり、無機薄膜層自体の残留応力を低減したり、またこれらを組み合わせて両面の応力をバランスさせればよい。応力は、無機薄膜層形成時の成膜圧力、膜厚、コーティング層形成時の硬化収縮度合等により調整することができる。

[0101] ガスバリア性フィルムの40℃90%RHにおける水蒸気透過度は、0.1 g/m²/day以下であることができ、0.001 g/m²/day以下であってもよい。水蒸気透過度は、ISO/WD 15106-7 (Annex C) に準拠してCa腐食試験法で測定することができる。

[0102] 本発明のガスバリア性フィルムは、基材層、無機薄膜層及び紫外線吸収剤含有有機層を別々に製造し貼り合わせる方法や、基材層上に無機薄膜層及び紫外線吸収剤含有有機層を形成させる方法などにより製造することができる。無機薄膜層は、可撓性基材上又は可撓性基材の表面に積層された有機層A上に、グロー放電プラズマを用いて、CVD法等の公知の真空成膜手法で形成させて製造することが好ましい。このようにして得た積層フィルムに、公知の方法で紫外線吸収剤含有有機層やさらなる有機層Bを形成させてもよい。無機薄膜層は、連続的な成膜プロセスで形成させることが好ましく、例えば、長尺の基材を連続的に搬送しながら、その上に連続的に無機薄膜層を形成させることがより好ましい。具体的には、可撓性基材を送り出しロールから巻き取りロールへ搬送しながら無機薄膜層を形成させてよい。その後、送り出しロール及び巻き取りロールを反転させて、逆向きに基材を搬送させることで、さらに上から無機薄膜層を形成させてもよい。

[0103] 本発明のガスバリア性フィルムは、特に耐光性試験後に屈曲させた場合でもガスバリア性の低下が抑制された、ガスバリア性及び耐光性に優れたフィルムである。本発明のガスバリア性フィルムは、ガスバリア性を必要とする、食品、工業用品、医薬品などの包装用途として用いることができる。また、本発明は、本発明のガスバリア性フィルムを有するフレキシブル電子デバイスも提供する。本発明のガスバリア性フィルムは、より高いガスバリア性が要求される液晶表示素子、太陽電池及び有機ELディスプレイ等のフレキシブル電子デバイス（例えばフレキシブルディスプレイ）のフレキシブル基板としても用いることができる。本発明のガスバリア性フィルムを電子デバイスのフレキシブル基板として用いる場合、本発明のガスバリア性フィルム上に直接素子を形成してもよいし、また別の基板上に素子を形成させた後で、本発明のガスバリア性フィルムを上から重ね合せてもよい。

[0104] 以下、具体的実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。

実施例

[0105] <無機薄膜層、有機層A及び紫外線吸収剤含有有機層の膜厚>

可撓性基材上に無機薄膜層、有機層 A 又は紫外線吸収剤含有有機層を形成し、(株)小坂研究所製サーフコーダ E T 2 0 0 を用いて、無成膜部と成膜部の段差測定を行い、各層の膜厚 (T) を求めた。

[0106] <無機薄膜層の厚み方向 X P S デプスプロファイル測定>

ガスバリア性フィルムの無機薄膜層の厚み方向の原子数比は、X線光電子分光法によって測定した。

エッチングイオン種：アルゴン ($A r^{+}$)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値) : 0.05nm/sec

エッチング間隔 (SiO_2 換算値) : 10nm

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 $A l K \alpha$

X 線のスポット及びそのサイズ：800 $\mu m \times$ 400 μm の楕円形。

[0107] <無機薄膜層表面の赤外分光測定 (A T R 法)>

積層フィルムの無機薄膜層表面の赤外分光測定は、プリズムにゲルマニウム結晶を用いた A T R アタッチメント (PIKE MIRacle) を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計 (日本分光 (株) 製、FT/IR-460Plus) によって測定した。なお、可とう性基材として環状シクロオレフィンフィルム (日本ゼオン (株) 製、ゼオノア Z F 1 6) を基材として用い、前記基材上に無機薄膜層を形成することで赤外分光測定用の積層フィルムを得た。

[0108] <ガスバリア性>

ガスバリア性は、温度 40℃、湿度 90% R H の条件において、カルシウム腐食法 (特開 2005-283561 号公報に記載される方法) によって測定し、ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度を求めた。

[0109] (無機薄膜層の製造例 1)

可撓性基材を真空チャンバー内の送り出しロールに装着し、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-3} P a$ 以下にした後、可撓性基材上に無機薄膜層の成膜を行った。無機薄膜層を形成させるために用いるプラズマ C V D 装置においては

、一対のロール状電極表面にそれぞれ基材層を密接させながら搬送させ、一対の電極間でプラズマを発生させて、原料をプラズマ中で分解させて可撓性基材上に無機薄膜層を形成させた。前記の一対の電極は、磁束密度が電極及び可撓性基材表面で高くなるように電極内部に磁石が配置されており、プラズマ発生時に電極及び可撓性基材上でプラズマが高密度に拘束された。無機薄膜層の成膜にあたっては、成膜ゾーンとなる電極間の空間に向けてヘキサメチルジシロキサンガスを100sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute、0℃、1気圧基準)、酸素ガスを1400sccm導入し、電極ロール間に1.2kW、周波数70kHzの交流電力を供給し、放電してプラズマを発生させた。次いで、真空チャンバー内の排気口周辺における圧力が5Paになるように排気量を調節した後、プラズマCVD法により可撓性基材上に緻密な無機薄膜層を形成した。

[0110] 得られたガスバリア性フィルムの無機薄膜層について、前記条件にて赤外分光測定を行った。得られた赤外吸収スペクトルから、950～1050 cm^{-1} に存在するピーク強度(I_1)と、1240～1290 cm^{-1} に存在するピーク強度(I_2)との吸収強度比(I_2/I_1)を求めると、 $I_2/I_1=0.04$ であった。また、950～1050 cm^{-1} に存在するピーク強度(I_1)と、770～830 cm^{-1} に存在するピーク強度(I_3)との吸収強度比(I_3/I_1)を求めると、 $I_3/I_1=0.40$ であった。

また、770～830 cm^{-1} に存在するピーク強度(I_3)と、870～910 cm^{-1} に存在するピーク強度(I_4)との吸収強度比(I_4/I_3)を求めると、 $I_4/I_3=0.88$ であった。

[0111] なお、赤外吸収スペクトルは、後述のコロナ処理を施しても変化なく、前記の吸収強度比を示した。得られたガスバリア性フィルム1は、無機薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において、原子数比が大きい方から酸素、珪素及び炭素の順となっており、また膜厚方向の炭素分布曲線の極値を10以上有し、さらに炭素分布曲線における炭素の原子数比の最大値及び最小値の差の絶対値が0.02以上であった。

[0112] また、XPSデプスプロファイル測定を行い、得られた珪素原子、酸素原子及び炭素原子の分布曲線から、それぞれの原子の厚み方向における平均原子濃度を求めた後、平均原子数比C/Si及びO/Siを算出した結果、平均原子数比C/Si=0.27、O/Si=1.76であった。

[0113] 得られたガスバリア性フィルムにおける無機薄膜層の厚みは320nmであった。

[0114] (無機薄膜層の製造例2)

酸素ガスの供給量を900sccmとし、電極ロール間に供給する交流電力を0.6kWとし、真空チャンバー内の排気口周辺における圧力が1Paになるように排気量を調節したこと以外は、製造例1と同様にして、基材層上に無機薄膜層を形成した。

[0115] 得られたガスバリア性フィルムの無機薄膜層について、前記条件にて赤外分光測定を行った。得られた赤外吸収スペクトルから、950~1050cm⁻¹に存在するピーク強度(I₁)と、1240~1290cm⁻¹に存在するピーク強度(I₂)との吸収強度比(I₂/I₁)を求めると、I₂/I₁=0.03であった。また、950~1050cm⁻¹に存在するピーク強度(I₁)と、770~830cm⁻¹に存在するピーク強度(I₃)との吸収強度比(I₃/I₁)を求めると、I₃/I₁=0.36であった。

また、770~830cm⁻¹に存在するピーク強度(I₃)と、870~910cm⁻¹に存在するピーク強度(I₄)との吸収強度比(I₄/I₃)を求めると、I₄/I₃=0.84であった。

[0116] なお、赤外吸収スペクトルは、後述のコロナ処理を施しても変化なく、前記の吸収強度比を示した。得られたガスバリア性フィルム1は、無機薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において、原子数比が大きい方から酸素、珪素及び炭素の順となっており、また膜厚方向の炭素分布曲線の極値を10以上有し、さらに炭素分布曲線における炭素の原子数比の最大値及び最小値の差の絶対値が0.02以上であった。

[0117] また、XPSデプスプロファイル測定を行い、得られた珪素原子、酸素原

子及び炭素原子の分布曲線から、それぞれの原子の厚み方向における平均原子濃度を求めた後、平均原子数比 C/Si 及び O/Si を算出した結果、平均原子数比 $C/Si = 0.30$ 、 $O/Si = 1.73$ であった。

[0118] 得られたガスバリア性フィルムにおける無機薄膜層の厚みは250nmであった。

[0119] (実施例1)

シクロオレフィンポリマーフィルム(COPフィルム、日本ゼオン(株)製、ZF16、厚み100 μ m)上にコロナ処理を施した後、コーティング剤1(トーヨーケム(株)製、リオデュラス(登録商標)TYAB500LC3NS、粒子入り)をグラビアコーティング法にて塗布し、100℃で3分乾燥させた後、積算光量500mJ/cm²の条件で紫外線照射(ウシオ電機(株)製、SP-9)し、厚み1.5 μ mの有機層A1として易滑層を形成した。続いて、有機層A1の塗布面と反対側のCOP基材上にコロナ処理を施した後、コーティング剤2(東亜合成(株)製、アロニックス(登録商標)UV3701)をグラビアコーティング法にて塗布し、100℃で3分乾燥させた後、積算光量500mJ/cm²の条件で紫外線照射し、厚み1.8 μ mの有機層A2として平坦化層を形成して、可撓性基材を得た。

得られた可撓性基材の有機層A1の上に、製造例1の条件で無機薄膜層を形成し、有機層A2の上に、製造例2の条件で無機薄膜層を形成した。次いで、無機薄膜層を形成したフィルムの有機層A1側の最表面に、紫外線吸収剤含有有機層を形成して、ガスバリア性フィルムを製造した。紫外線吸収剤含有有機層の形成は、無機薄膜層を形成したフィルムの易滑層面側へコロナ処理した後に、コーティング剤3((株)ADEKA製、KRX-705-6)をウェットコーティング法にて塗布し、80℃で3分間乾燥させた後、積算光量500mJ/cm²の条件で紫外線照射(ウシオ電機(株)製、SP-9)し、厚み5.5 μ mの紫外線吸収剤含有有機層を形成した。

また、得られたガスバリア性フィルムにおいて、温度40℃、低湿度側の湿度0%RH、高湿度側の湿度90%RHの条件における水蒸気透過度は2×

$1.0 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ であった。

[0120] (実施例 2)

紫外線吸収剤含有有機層の厚みを $6.5 \mu\text{m}$ とする以外は実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルムを製造した。

また、得られたガスバリア性フィルムにおいて、温度 40°C 、低湿度側の湿度 $0\% \text{ RH}$ 、高湿度側の湿度 $90\% \text{ RH}$ の条件における水蒸気透過度は $2 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ であった。

[0121] (比較例 1)

COPフィルム（日本ゼオン（株）製、ゼオノア（登録商標） ZF16、厚み $100 \mu\text{m}$ ）上にコロナ処理を施した後、コーティング剤 4（アイカ工業（株）製、Z-735-27L、粒子入り）をグラビアコーティング法にて塗布し、 100°C で 2 分間乾燥させた後、積算光量 $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線照射し、厚み $3.5 \mu\text{m}$ の紫外線吸収剤含有有機層を易滑層として形成した。続いて、紫外線吸収剤含有有機層の塗布面と反対側の COP 基材上にコロナ処理を施した後、コーティング剤 2（東亜合成（株）製、アロニックス（登録商標） UV3701）をグラビアコーティング法にて塗布し、 100°C で 3 分乾燥させた後、積算光量 $500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線照射し、厚み $1.8 \mu\text{m}$ の有機層 A2 として平坦化層を形成した。

得られた基材の紫外線吸収剤含有有機層の上に、製造例 1 の条件で無機薄膜層を形成し、有機層 A2 の上に、製造例 2 の条件で無機薄膜層を形成しガスバリア性フィルムを製造した。

[0122] (比較例 2)

紫外線吸収剤含有有機層の厚みを $4.5 \mu\text{m}$ とする以外は比較例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルムを製造した。

[0123] (比較例 3)

紫外線吸収剤含有有機層を形成しない以外は実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルムを製造した。

[0124] 実施例 1～2、及び比較例 1～3 で得たガスバリア性フィルムについて、

分光光度計（日本分光（株）製 紫外可視近赤外分光光度計 V-670）を用いて 380nm における光線透過率（ T_t ）を測定した。得られた結果を表 1 に示す。

[0125] 実施例 1～2、及び比較例 1～3 で得たガスバリア性フィルムを、温度 40℃、照度 765 W/m² の耐光性試験機（ダイプラ・ウィンテス株（式）製、SWM-03F）に 168 時間放置することにより耐光性試験を行った。試験は、ガスバリア性フィルムの易滑層面側から光が入射するようにガスバリア性フィルムを配置して行った。

[0126] また、耐光性試験後のガスバリア性フィルムについて、半径 4mm のマンドレルに 1 回巻き付けた後で、バリア層に剥れ、クラック、着色などの劣化が発生せず、外観に変化が見られない面積が 100% の場合を「A」、80% 以上 100% 未満の場合を「B」、80% 未満の場合を「C」として評価した。その結果を表 1 に示す。

[0127] [表1]

	380nmにおける 光線透過率 (%)	耐光性試験後 屈曲後密着性
実施例 1	16.22	A
実施例 2	3.69	A
比較例 1	4.95	B
比較例 2	2.84	B
比較例 3	84.76	C

[0128] 表 1 に示す通り、実施例 1 及び 2 に示す本発明のガスバリア性フィルムは、紫外線吸収剤含有有機層を無機薄膜層上に有するため、耐光性試験後においても無機薄膜層が劣化せず、良好な屈曲後密着性を有する。比較例 1 及び 2 は、波長 380nm における光線透過率が低いものの、耐光性試験後において無機薄膜層が劣化しており、屈曲後密着性が低かった。したがって、本発明のガスバリア性フィルムは、表示装置等のデバイスにおいて好適に使用されることが理解される。

符号の説明

- [0129] 1 1 送り出しロール
2 1、2 2、2 3、2 4 搬送ロール
3 1、3 2 成膜ロール
4 1 ガス供給管
5 1 プラズマ発生用電源
6 1、6 2 磁場発生装置
7 1 巻取りロール
1 0 0 フィルム

請求の範囲

- [請求項1] 可撓性基材を少なくとも含む基材層、無機薄膜層、紫外線吸収剤含有有機層をこの順に有するガスバリア性フィルムであって、
前記無機薄膜層は珪素原子、酸素原子及び炭素原子を含有し、
前記ガスバリア性フィルムの380nmにおける光線透過率が20%以下である、ガスバリア性フィルム。
- [請求項2] さらに無機薄膜層を、紫外線吸収剤含有有機層側と反対側の基材層の表面に有する、請求項1に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項3] 基材層は、有機層Aを可撓性基材の少なくとも一方の表面に有する、請求項1又は2に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項4] 有機層Aは、易滑層及び平坦層からなる群から選択される層である、請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項5] 前記無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子及び炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の厚さ方向において連続的に変化する、請求項1～4のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項6] 前記無機薄膜層は、無機薄膜層中の珪素原子（Si）に対する炭素原子（C）の平均原子数比が式（1）の範囲にある、請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。
- $$0.10 < C/Si < 0.50 \quad (1)$$
- [請求項7] 前記無機薄膜層の膜厚方向における、前記無機薄膜層の表面からの距離と、各距離における前記無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子及び炭素原子の合計数に対する珪素の原子数比、酸素の原子数比、炭素の原子数比との関係をそれぞれ示す珪素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、条件（i）及び（ii）を満たす、請求項1～6のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。
- （i）珪素の原子数比、酸素の原子数比及び炭素の原子数比が、前記無機薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において、式（5）

で表される条件を満たす、

$$\text{酸素の原子数比} > \text{珪素の原子数比} > \text{炭素の原子数比} \quad (5)$$

(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも1つの極値を有する。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性フィルムを、紫外線吸収剤を含むコーティング層が最外層となるように含むデバイス。

[請求項9] 前記無機薄膜層の表面を赤外分光測定のアTR法で測定したとき、 $950 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_1)と、 $1240 \sim 1290 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_2)との強度比が式(2)の範囲にある、請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.01 \leq I_2 / I_1 < 0.05 \quad (2)$$

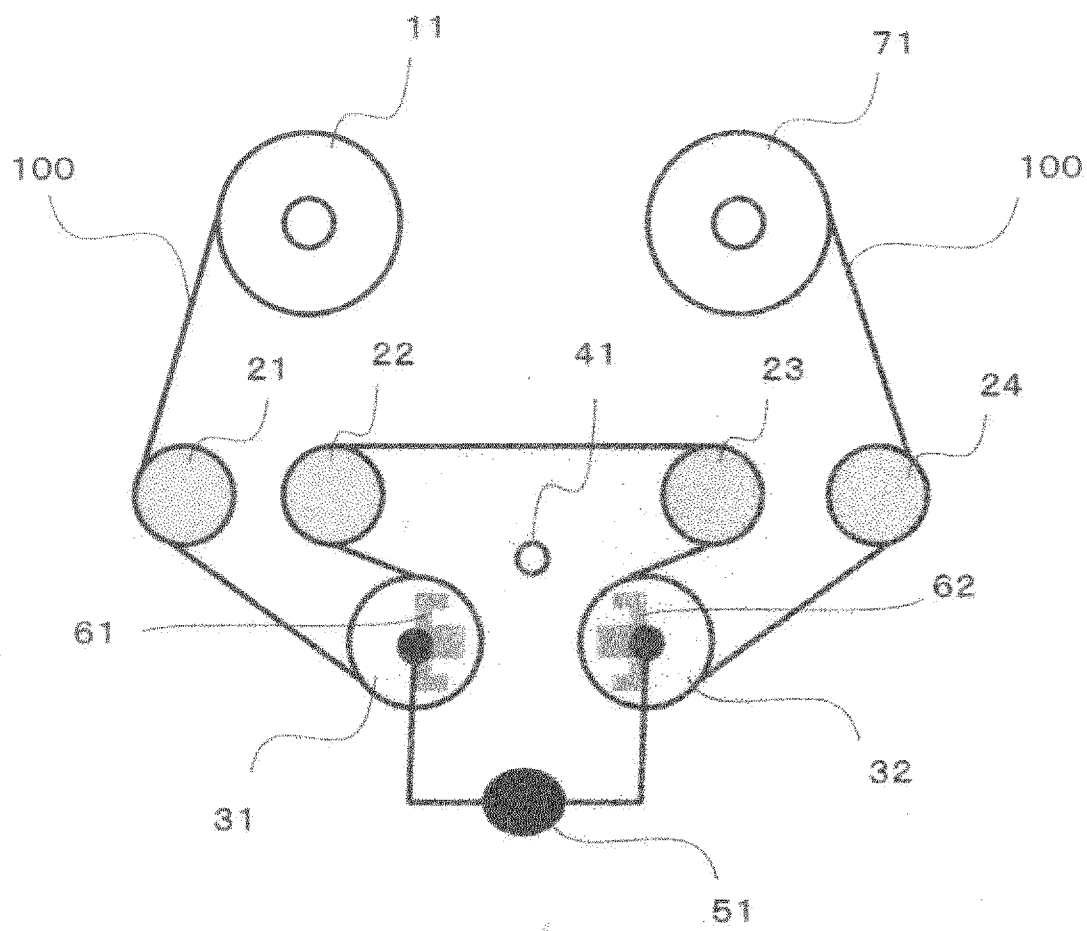
[請求項10] 前記無機薄膜層表面を赤外分光測定のアTR法で測定したとき、 $950 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_1)と、 $770 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_3)との強度比が式(3)の範囲にある、請求項1～7及び9のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.25 \leq I_3 / I_1 \leq 0.50 \quad (3)$$

[請求項11] 前記無機薄膜層表面を赤外分光測定のアTR法で測定したとき、 $770 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_3)と、 $870 \sim 910 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I_4)との強度比が式(4)の範囲にある、請求項1～7、9及び10のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

$$0.70 \leq I_4 / I_3 < 1.00 \quad (4)$$

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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)

Int.Cl. B32B1/00-B32B43/00, C23C16/42, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-297737 A (FUJIFILM CORP.) 02 November 2006 , claims 1-6, 11-12, paragraphs [0001], [0006], [0012]-[0038], [0080]-[0093] (Family: none)	1-11
Y	WO 2016/039280 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 17 March 2016, paragraphs [0015], [0017]-[0041], [0048]-[0050], [0080] & US 2017/0275752 A1 paragraphs [0020], [0023]-[0061], [0068]-[0073], [0105]-[0107] & CN 106660318 A & KR 10-2017-0082491 A & TW 201615878 A	1-11
Y	JP 2012-76386 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 19 April 2012, paragraphs [0001], [0058]-[0061], [0168]-[0180] (Family: none)	1-11
A	WO 2015/098647 A1 (LINTEC CORP.) 02 July 2015, entire text & US 2016/0329522 A1 & EP 3088485 A1 & KR 10-2016-0102437 A & CN 105849220 A & TW 201526335 A	1-11
A	JP 2004-243675 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 02 September 2004, entire text (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
15 December 2017 (15.12.2017)

Date of mailing of the international search report
26 December 2017 (26.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-B32B43/00, C23C16/42, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-297737 A (富士フイルム株式会社) 2006.11.02, 請求項1-6, 11-12, [0001], [0006], [0012] - [0038], [0080] - [0093] (ファミリーなし)	1-11
Y	WO 2016/039280 A1 (住友化学株式会社) 2016.03.17, [0015], [0017] - [0041], [0048] - [0050], [0080] & US 2017/0275752 A1([0020], [0023]-[0061], [0068]-[0073], [0105]-[0107]) & CN 106660318 A & KR 10-2017-0082491 A & TW 201615878 A	1-11

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

15.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 寿美

4 S

4143

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-76386 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.04.19, [0001], [0058] – [0061], [0168] – [0180] (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2015/098647 A1 (リンテック株式会社) 2015.07.02, 全文 & US 2016/0329522 A1 & EP 3088485 A1 & KR 10-2016-0102437 A & CN 105849220 A & TW 201526335 A	1-11
A	JP 2004-243675 A (凸版印刷株式会社) 2004.09.02, 全文 (ファミ リーなし)	1-11