

(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 7 月 3 日(03.07.2014)



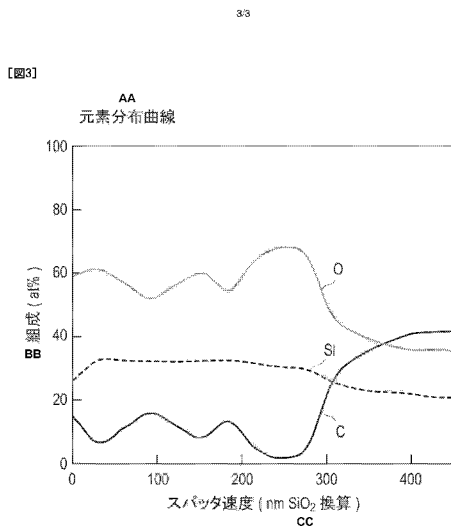
(10) 国際公開番号
WO 2014/103756 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C23C 14/12 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083515
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 13 日(13.12.2013)
- (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 2012-281700 2012 年 12 月 25 日(25.12.2012) JP
特願 2013-026854 2013 年 2 月 14 日(14.02.2013) 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: 高木 宏司(TAKAGI, Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: GAS-BARRIER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルム



AA Element distribution curve
BB Composition (at%)
CC Sputter rate (nm in terms of SiO₂)

(57) Abstract: Provided is a gas-barrier film which exhibits a low water vapor permeability and high impact resistance. A gas-barrier film comprises a substrate, a barrier layer that is formed on one surface of the substrate and that contains silicon, oxygen and carbon, and an organic layer, said barrier layer satisfying all of the requirements: (i) in a region occupying at least 90% of the film thickness of the barrier layer, the atomic ratio of oxygen, the atomic ratio of silicon, and the atomic ratio of carbon decrease in this order; (ii) the carbon distribution curve has at least two extreme values; and (iii) the absolute value of difference between the maximum and minimum atomic ratios of carbon on the carbon distribution curve is 3at% or more.

(57) 要約: 低い水蒸気透過率および高い耐衝撃性を有するガスバリア性フィルムを提供する。ガスバリア性フィルムは、基材、該基材の一面に形成されたケイ素、酸素および炭素を含有するバリア層、ならびに有機層を含み、該バリア層が、条件: (i) バリア層の膜厚の90%以上の領域で、多いほうから(酸素の原子比)、(ケイ素の原子比)、(炭素の原子比)の順となっている。(ii) 炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する。(iii) 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3at%以上である。ことを全て満たすガスバリア性フィルム。



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： ガスバリア性フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルムに関する。より詳細には、本発明は、低い水蒸気透過率を有するガスバリア性フィルムに関する。

背景技術

[0002] 水蒸気や酸素の透過を遮断する性質、いわゆるガスバリア性を有するフィルムに関し、従来、さまざまな検討がなされている。このような検討の中では、フィルムのガスバリア性を高めるために、スパッタリングやプラズマCVD法等の方法によって無機層を製膜する技術が提案されている（特開平6-234186号公報）。

[0003] 近年、軽量化、大型化という要求に加え、長期信頼性や形状の自由度が高いこと、曲面表示が可能であること等の要求が加わり、重くて割れやすく大面積化が困難なガラス基板に代わって透明プラスチック等のフィルム基材が採用され始めている。

[0004] しかしながら、透明プラスチック等のフィルム基材はガラスに対しガスバリア性が劣るという問題がある。ガスバリア性が劣る基材を用いると、水蒸気や空気が浸透し、例えば電子デバイス内の機能を劣化させてしまう。

[0005] 包装材や液晶表示素子に使用されるガスバリア性フィルムとしてはプラスチックフィルム上に酸化珪素を蒸着したものや酸化アルミニウムを蒸着したものが知られている。しかしながら、それらの技術では、せいぜい $1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気バリア性しか得られていない。一方、近年では、液晶ディスプレイの大型化、高精細ディスプレイ等の開発によりフィルム基板へのガスバリア性能について水蒸気透過度で $0.1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度、さらに有機エレクトロルミネッセンスについては水蒸気透過度で $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ g/m}^2/\text{day}$ のオーダーにまで要求が上がってきている。

[0006] 上記課題に対して、特開2005-288851号公報では、ポリマー多

層（Polymer Multilayer、PML）技法が記載されている。この技法は、ポリマーの層と酸化アルミニウムの層とからなるコーティングをフレキシブル基板に施してその基板をシールする。両方とも堆積工程は、ウェブ処理装置を使って極めて高速で操作することができる。水および酸素の浸透性に対する耐性は、未コートのパET膜に比して3ないし4桁まで改善されることが開示されている。

[0007] かかるポリマー多層技法では、ポリマー層が、隣接するセラミック層内のあらゆる欠陥を覆い隠して、バリア層内のこれらの欠陥によって作られるチャンネルを通る酸素や水蒸気の拡散速度を低下させるように働くことが示唆されている。しかしながら、ポリマー層と酸化アルミニウムの層との境界面は隣接する材料の不相溶性のために一般的に弱いため、剥離しやすく、長期保存では十分なバリア能が得られないという問題を有していた。

[0008] 一方、上記課題に対して、特開2012-84306号公報では、特定の組成で珪素、酸素および炭素を含むガスバリア層を有する有機EL装置が報告されている。上記ガスバリア層は、高いガスバリア性を備え、フィルムを屈曲させたときにもガスバリア性が低下しにくく、簡易な工程で、短時間で形成することが可能であると、開示されている。

発明の概要

[0009] しかしながら、特開2012-84306号公報に記載のガスバリア層は、折り曲げ等の性能は強いが、他の物体に当たった場合にクラックが発生しやすく、耐衝撃性に劣ることがわかった。耐衝撃性が低いと、次行程での環境デバイスとの組み上げを行う際の手扱い性に劣る。ゆえに、より高い水蒸気透過性を有し、クラックの発生を抑制・防止して、高いガスバリア性を維持できるガスバリア性フィルムに対する要望は依然として存在していた。

[0010] したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、低い水蒸気透過率および高い耐衝撃性を有するガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

[0011] 本発明者は、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、特定の組

成で珪素、酸素および炭素を含むバリア層と有機層とを組み合わせることによって、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、上記諸目的は、基材、該基材の少なくとも一方の面に形成された、ケイ素、酸素、および炭素を含有するバリア層ならびに有機層を有するガスバリア性フィルムであって、

該バリア層が、下記条件 (i) ~ (iii) :

(i) 前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層表面からの距離 (L) と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率 (ケイ素の原子比) との関係を示すケイ素分布曲線、前記 L とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率 (酸素の原子比) との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記 L とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率 (炭素の原子比) との関係を示す炭素分布曲線において、

前記バリア層の膜厚の 90% 以上の領域で、多いほうから (酸素の原子比)、(ケイ素の原子比)、(炭素の原子比) の順となっている、

(ii) 前記炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有する、

(iii) 前記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 at % 以上である、

を満たす、ガスバリア性フィルムによって達成できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係るバリア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り、1はガスバリア性フィルムであり、2は基材であり、3はバリア層であり、31は製造装置であり、32は送り出しローラーであり、33、34、35、および36は搬送ローラーであり、39および40は成膜ローラーであり、41はガス供給管であり、42はプラズマ発生用電源であり、43および44は磁場発生装置であり、45は巻取りローラーである。

[図2]本発明の実施形態に係るガスバリアフィルムの製造に用いられる製造装

置の有機層形成ユニットの要部を示す模式的斜視図であり、126はドラムであり、136は制御部であり、150は有機層原料蒸着部であり、152は配管であり、154は有機層原料供給部であり、156は硬化部であり、156aはUV光であり、160は成膜電極であり、170はタンクであり、172はシリンジポンプであり、174は配管であり、176は液体噴射部であり、178はガス供給部であり、176aは液滴噴射口であり、178はガス供給部であり、180は加熱板であり、 ω は回転方向であり、Zは基板である。

[図3]実施例1のバリア層の炭素分布曲線、酸素分布曲線および珪素分布曲線のグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、基材、該基材の少なくとも一方の面に形成された、ケイ素、酸素、および炭素を含有するバリア層（以下、単に「バリア層」とも称する）ならびに有機層を有するガスバリア性フィルムである。ここで、該バリア層は、下記条件（i）～（iii）を全て満たす：

（i）前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層表面からの距離（L）と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率（酸素の原子比）との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係を示す炭素分布曲線において、

前記バリア層の膜厚の90%以上の領域で、多いほうから（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順となっている；

（ii）前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する；および

（iii）前記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3at%以上である。

[0015] 本発明は、上記条件（i）～（iii）を全て満たす特定のバリア層と有

機層とを組み合わせることに特徴がある。かような構成を有する本発明のガスバリア性フィルムは、低い水蒸気透過率および高い耐衝撃性を有する。

[0016] 本発明に係るバリア層は、単独で使用する、耐衝撃性が低く、他の物体と当たった場合にクラックが発生し、ガスバリア性の低下を誘発してしまう。耐衝撃性が低いと、次行程での環境デバイスとの組み上げ（組み立て）を行う際の取扱い性に劣る。これに対して、本発明に係るバリア層に本発明に係る有機層を組み合わせると、驚くべきことに、耐衝撃性が向上し、他の物体に当たった場合であってもクラックの発生を抑制・防止できる。ここで、本発明の構成による上記作用効果の発揮のメカニズムは以下のように推測される。なお、本発明は下記に限定されるものではない。すなわち、本発明に係るバリア層にはケイ素原子および酸素原子に加えて炭素原子が存在するが、このうちケイ素原子および酸素原子を存在させることによってガスバリア性を付与でき、炭素原子を存在させることによってバリア層に柔軟性を付与することができる。このため、本発明に係るバリア層は、ガスバリア性および柔軟性を有する。しかしながら、本発明に係るバリア層は、膜厚方向および面方向に元素比が変化していくため、バリア層表面を微視的にみると、硬い部分（例えば、炭素含有量が低い部分）と柔らかい部分（例えば、炭素含有量が高い部分）とが点在していると思われる。そのため、フィルムに応力が加えられた際、バリア層の硬い部分では応力が緩和されにくく、クラックが生じやすい状態と考えられる。すなわち、本発明に係るバリア層は、単独で存在すると、耐衝撃性が低く、クラックが発生してガスバリア性が低下する。一方、本発明に係る有機層は、ガスバリア性は低いものの、ネットワーク構造を有しているため、耐衝撃性が高く、例えばデバイスの組み上げや輸送などで衝撃が与えられた場合であっても、クラックが生じにくい。このため、本発明は、バリア層および有機層を有するフィルムとすることにより、有機層が応力を緩和し、バリア層への衝撃を緩和し、耐衝撃性の高いフィルムとすることができることを見出したものである。また、バリア層中に存在する炭素部分と本発明に係る有機層中の有機化合物との相互作用により、両

者を隣接させると、バリア層と有機層とは強固に密着しあい、これらの層を積層した場合であっても、双方の層間にガス（例えば、水蒸気や酸素）が侵入することがない。このため、本発明のガスバリア性フィルムは、バリア層および有機層それぞれを単独で使った場合に比して、ガスバリア性（例えば、低い水蒸気透過率）を相乗的に向上できる。

[0017] 以上のように、本発明に係るフィルムは、低い水蒸気透過率および優れた耐衝撃性を有しているため、例えばデバイスの組み上げや輸送などで衝撃が与えられた場合であっても、クラックの発生を抑制・防止して、本発明のガスバリア性フィルムは優れたガスバリア性（例えば、低い水蒸気透過率および酸素透過率）を維持できる。このため、本発明のガスバリア性フィルムは、高いガスバリア性が要求される電子デバイス等のパッケージ、光電変換素子や有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、液晶表示素子等の電子デバイスにも好適に適用できる。

[0018] 以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0019] また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味し、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」および「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%の条件で測定する。

[0020] <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、基材上に、バリア層および有機層を有する。ここで、バリア層および有機層の積層順序は特に制限されないが、基材上に、バリア層および有機層がこの順に積層されることが好ましい。このような構造により、バリア層によるガスバリア性をより有効に発揮し、また、有機層が衝撃によるバリア層の硬い部分（例えば、炭素含有量が低い部分）への応力を緩和することができ、クラックの発生をより効果的に抑制・防止できる。

[0021] また、本発明のガスバリア性フィルムは、基材、バリア層および有機層を必須に有するが、他の部材をさらに含むものであってもよい。本発明のガスバリア性フィルムは、例えば、基材と、バリア層または有機層との間に；バリア層と有機層との間に；またはバリア層もしくは有機層が形成されていない他方の面に、他の部材を有していてもよい。ここで、他の部材としては、特に制限されず、従来のガスバリア性フィルムに使用される部材が同様にしているいは適宜修飾して使用できる。具体的には、酸化珪素、二酸化珪素、酸化アルミ、または酸化アルミ珪素等の無機層、下地層、アンカーコート層、ブリードアウト防止層、ならびに保護層、吸湿層や帯電防止層の機能化層などが挙げられる。

[0022] なお、本発明において、バリア層および有機層は、それぞれ、単一層として存在してもあるいは2層以上の積層構造を有していてもよい。後者の場合には、1層または複数層のバリア層または有機層が1つのユニットとして存在しても、あるいは上記ユニットが2以上積層した状態で存在していてもよい。

[0023] さらに、本発明では、バリア層および有機層は、基材の少なくとも一方の面に形成されていればよい。このため、本発明のガスバリア性フィルムは、基材の一方の面にバリア層および有機層が形成される形態、ならびに基材の両面にバリア層および有機層が形成される形態双方を包含する。

[0024] [基材]

本発明に係るガスバリア性フィルムは、通常、基材として、プラスチックフィルムまたはシートが用いられ、無色透明な樹脂からなるフィルムまたはシートが好ましく用いられる。用いられるプラスチックフィルムは、バリア層、ハードコート層等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

脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0025] 本発明に係るガスバリア性フィルムを有機EL素子等の電子デバイスの基板として使用する場合は、前記基材は耐熱性を有する素材からなることが好ましい。具体的には、線膨張係数が 15 ppm/K 以上 100 ppm/K 以下で、かつガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上 300°C 以下の樹脂基材が使用される。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。

[0026] 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°C)、ポリカーボネート(PC: 140°C)、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) $1600:160^\circ\text{C}$)、ポリアリレート(PAr: 210°C)、ポリエーテルスルホン(PES: 220°C)、ポリスルホン(PSF: 190°C)、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°C)、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）。

[0027] 本発明に係る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層がセルの内側に向くように配置することが好ましい。より好ましくは、ガスバリア性フィルムの有機層がセルの最も内側に（素子に隣接して）配置する。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。

[0028] 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（JSR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：U100（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。

[0029] 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。

[0030] 本発明に係るガスバリア性フィルムは、有機EL素子等の電子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、JIS K7105:1981に記載された方法、すなわち積分球式光線透過率測定装置を用いて全光線透過率および散乱光量を測定し、全光線透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。

[0031] ただし、本発明に係る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。

[0032] 本発明に係る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、プライマー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。

[0033] 基材は、表面の平滑性が高いものが好ましい。表面の平滑性としては、平均表面粗さ(Ra)が2nm以下であるものが好ましい。下限は特にないが、実用上、0.01nm以上である。必要に応じて、基材の両面、少なくともバリア層を設ける側を研磨し、平滑性を向上させておいてもよい。

[0034] 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。

[0035] 本発明で用いられる基材は、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。

[0036] 基材の少なくとも本発明に係るバリア層を設ける側には、密着性向上のための公知の種々の処理、例えばコロナ放電処理、火炎処理、酸化処理、またはプラズマ処理や、後述するプライマー層の積層等を行うことが好ましく、必要に応じて上記処理を組み合わせる方がより好ましい。

[0037] [バリア層]

本発明に係るバリア層は、基材の一方の面に形成される層であり、ケイ素、酸素、および炭素を含有する層である。そして、該バリア層は、上記条件(i)～(iii)を満たす。

[0038] まず、バリア層は、(i) 前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層表面からの距離(L)と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率（酸素の原子比）との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係を示す炭素分布曲線において、前記バリア層の膜厚の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 $O > Si > C$ ）。前記の条件(i)を満たさない場合、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性や屈曲性が不十分となる。ここで、上記炭素分布曲線において、上記（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）および（炭素の原子比）

の関係は、バリア層の膜厚の、少なくとも90%以上（上限：100%）の領域で満たされることがより好ましく、少なくとも93%以上（上限：100%）の領域で満たされることがより好ましい。ここで、バリア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。

[0039] また、バリア層は、(i i) 前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する。該バリア層は、前記炭素分布曲線が少なくとも3つの極値を有することが好ましく、少なくとも4つの極値を有することがより好ましいが、5つ以上有していてもよい。前記炭素分布曲線の極値が1つ以下である場合、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性が不十分となる。なお、炭素分布曲線の極値の上限は、特に制限されないが、例えば、好ましくは30以下、より好ましくは25以下である。極値の数は、バリア層の膜厚にも起因するため、一概に規定できない。

[0040] ここで、少なくとも3つの極値を有する場合においては、前記炭素分布曲線の有する1つの極値および該極値に隣接する極値における前記バリア層の膜厚方向における前記バリア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、バリア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、バリア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、前記バリア層の膜厚方向における前記バリア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、バリア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をさらに4～20nmの範囲で変化させた位置の

元素の原子比の値が3 a t %以上減少する点のことをいう。すなわち、4 ~ 2 0 n mの範囲で変化させた際に、いずれかの範囲で元素の原子比が3 a t %以上減少してればよい。同様にして、本明細書において「極小値」とは、バリア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をさらに4 ~ 2 0 n m変化させた位置の元素の原子比の値が3 a t %以上増加する点のことをいう。すなわち、4 ~ 2 0 n m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 a t %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、特に制限されないが、バリア層の屈曲性、クラックの抑制／防止効果、熱膨張性を考慮すると、1 0 n m以上であることが好ましく、3 0 n m以上であることがより好ましい。

[0041] さらに、バリア層は、(i i i) 前記炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $C_{max} - C_{min}$ 差」とも称する）が3 a t %以上である。前記絶対値が3 a t %未満では、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合に、ガスバリア性が不十分となる。 $C_{max} - C_{min}$ 差は5 a t %以上であることが好ましく、7 a t %以上であることがより好ましく、1 0 a t %以上であることが特に好ましい。上記 $C_{max} - C_{min}$ 差とすることによって、ガスバリア性をより向上することができる。なお、本明細書において、「最大値」とは、各元素の分布曲線において最大となる各元素の原子比であり、極大値の中で最も高い値である。同様にして、本明細書において、「最小値」とは、各元素の分布曲線において最小となる各元素の原子比であり、極小値の中で最も低い値である。ここで、 $C_{max} - C_{min}$ 差の上限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果などを考慮すると、5 0 a t %以下であることが好ましく、4 0 a t %以下であることがより好ましい。

[0042] 本発明において、前記バリア層の前記酸素分布曲線が少なくとも1つの極値を有することが好ましく、少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することがさらに好ましい。前記酸素分布曲線が極値を少なくとも1つを有する場合、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性がより向上する。なお、酸素分布曲線の極値の上限は、特に制限されないが、例えば、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。酸素分布曲線の極値の数においても、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、前記酸素分布曲線の有する1つの極値および該極値に隣接する極値における前記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の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。このような極値間の距離であれば、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラックの発生をより有効に抑制・防止できる。ここで、少なくとも3つの極値を有する場合の、極値間の距離の下限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果、熱膨張性を考慮すると、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。

[0043] 加えて、本発明において、前記バリア層の前記酸素分布曲線における酸素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $O_{max} - O_{min}$ 差」とも称する）が3at%以上であることが好ましく、5at%であることがより好ましく、6at%以上であることがさらにより好ましく、7at%以上であることが特に好ましい。前記絶対値が3at%以上であれば、得られるガスバリア性フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性がより向上する。ここで、 $O_{max} - O_{min}$ 差の上限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果などを考慮すると、50at%以下であることが好ましく、40at%以下であることがより好ましい。

[0044] 本発明において、前記バリア層の前記ケイ素分布曲線におけるケイ素の原

子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $S_{i_{max}} - S_{i_{min}}$ 差」とも称する）が10at%以下であることが好ましく、7at%以下であることがより好ましく、3at%以下であることがさらに好ましい。前記絶対値が10at%以下である場合、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性がより向上する。ここで、 $S_{i_{max}} - S_{i_{min}}$ 差の下限は、 $S_{i_{max}} - S_{i_{min}}$ 差が小さいほどガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果が高いため、特に制限されないが、ガスバリア性を考慮すると、1at%以上であることが好ましく、2at%以上であることがより好ましい。

[0045] また、本発明において、バリア層の膜厚方向に対する炭素および酸素原子の合計量はほぼ一定であることが好ましい。これにより、バリア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・防止されうる。より具体的には、バリア層の膜厚方向における該バリア層の表面からの距離（L）とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する、酸素原子および炭素原子の合計量の比率（酸素および炭素の原子比）との関係を示す酸素炭素分布曲線において、前記酸素炭素分布曲線における酸素および炭素の原子比の合計の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $OC_{max} - OC_{min}$ 差」とも称する）が5at%未満であることが好ましく、4at%未満であることがより好ましく、3at%未満であることがさらに好ましい。前記絶対値が5at%未満であれば、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性がより向上する。なお、 $OC_{max} - OC_{min}$ 差の下限は、 $OC_{max} - OC_{min}$ 差が小さいほど好ましいため、0at%であるが、0.1at%以上であれば十分である。

[0046] 前記ケイ素分布曲線、前記酸素分布曲線、前記炭素分布曲線、および前記酸素炭素分布曲線は、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）の測定とアルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆるXPSデプスプロファイル測定により作成するこ

とができる。このようなXPSデプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比（単位：at%）とし、横軸をエッチング時間（スパッタ時間）として作成することができる。なお、このように横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線においては、エッチング時間は膜厚方向における前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層の表面からの距離（L）に概ね相関することから、「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」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バリア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。

[0047] （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（SiO₂熱酸化膜換算値）：0.05nm/sec；

エッチング間隔（SiO₂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AlK α

X線のスポットおよびそのサイズ：800×400 μ mの楕円形。

[0048] 本発明において、バリア層の厚み（乾燥膜厚）は、上記（i）～（iii）を満たす限り、特に制限されない。バリア層の厚みは、20～3000nmであることが好ましく、50～2500nmであることがより好ましく、100～1000nmであることが特に好ましい。このような厚みであれば、ガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性および屈曲時のクラック発生抑制／防止効果を発揮できる。なお、バリア層が2層以上から構成される場合には、各バリア層が上記したような厚みを有することが好ましい。また、バリア層が2層以上から構成される場合のバリア層全体の厚みは特に制限されないが、バリア層全体の厚み（乾燥膜厚）が1000～2000nm程

度であることが好ましい。このような厚みであれば、ガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性および屈曲時のクラック発生抑制／防止効果を発揮できる。

[0049] 本発明において、膜面全体において均一でかつ優れたガスバリア性を有するバリア層を形成するという観点から、前記バリア層が膜面方向（バリア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、バリア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バリア層の膜面の任意の2箇所の測定箇所について前記酸素分布曲線、前記炭素分布曲線および前記酸素炭素分布曲線を作成した場合に、その任意の2箇所の測定箇所において得られる炭素分布曲線が持つ極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値が、互いに同じであるかもしくは5 at %以内の差であることをいう。

[0050] さらに、本発明においては、前記炭素分布曲線は実質的に連続であることが好ましい。ここで、炭素分布曲線が実質的に連続とは、炭素分布曲線における炭素の原子比が不連続に変化する部分を含まないことを意味し、具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される前記バリア層のうちの少なくとも1層の膜厚方向における該バリア層の表面からの距離（x、単位：nm）と、炭素の原子比（C、単位：at %）との関係において、下記数式（1）で表される条件を満たすことをいう。

[0051] [数1]

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

[0052] 本発明に係るガスバリア性フィルムにおいて、上記条件（i）～（iii）を全て満たすバリア層は、1層のみを備えていてもよいし2層以上を備えていてもよい。さらに、このようなバリア層を2層以上備える場合には、複数のバリア層の材質は、同一であってもよいし異なってもよい。

[0053] 前記ケイ素分布曲線、前記酸素分布曲線、および前記炭素分布曲線において、ケイ素の原子比、酸素の原子比、および炭素の原子比が、該バリア層の

膜厚の90%以上の領域において前記(i)で表される条件を満たす場合には、前記バリア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、20~45at%であることが好ましく、25~40at%であることがより好ましい。また、前記バリア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、45~75at%であることが好ましく、50~70at%であることがより好ましい。さらに、前記バリア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、0.5~25at%であることが好ましく、1~20at%であることがより好ましい。

[0054] 本発明では、バリア層の形成方法は特に制限されず、従来と方法を同様にしてあるいは適宜修飾して適用できる。バリア層は、好ましくは化学気相成長(CVD)法、特に、プラズマ化学気相成長法(プラズマCVD、PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)、以下、単に「プラズマCVD法」とも称する)により形成され、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。

[0055] 該バリア層の配置は、特に制限されないが、基材上に配置されればよい。

[0056] 以下では、本発明で好ましく使用されるプラズマCVD法を利用してバリア層を形成する方法を以下に説明する。

[0057] [バリア層の形成方法]

次に、本発明に係るバリア層を形成する好ましい方法について説明する。本発明のガスバリア性フィルムは、前記基材の少なくとも一方の表面上にバリア層を形成させた後、さらに有機層を前記バリア層上に形成することにより製造することができる。本発明に係るバリア層を前記基材の表面上に形成させる方法としては、ガスバリア性の観点から、プラズマCVD法を採用することが好ましい。なお、前記プラズマCVD法はペニング放電プラズマ方式のプラズマCVD法であってもよい。

[0058] また、プラズマCVD法においてプラズマを発生させる際には、複数の成膜ローラーの間の空間にプラズマ放電を発生させることが好ましく、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラーのそれぞれに前記基材を配置して、一对の成膜ローラー間に放電してプラズマを発生させることがより好ましい。このようにして、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラー上に基材を配置して、かかる一对の成膜ローラー間に放電することにより、成膜時に一方の成膜ローラー上に存在する基材の表面部分を成膜しつつ、もう一方の成膜ローラー上に存在する基材の表面部分も同時に成膜することが可能となって効率よく薄膜を製造できるばかりか、通常のローラーを使用しないプラズマCVD法と比較して成膜レートを倍にでき、なおかつ、略同一の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)～(iii)を全て満たす層を形成することが可能となる。

[0059] また、このようにして一对の成膜ローラー間に放電する際には、前記一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが好ましい。さらに、このようなプラズマCVD法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物と酸素とを含むものが好ましく、その成膜ガス中の酸素の含有量は、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量未満であることが好ましい。また、本発明のガスバリア性フィルムにおいては、前記バリア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。

[0060] また、本発明に係るガスバリア性フィルムは、生産性の観点から、ロールツーロール方式で前記基材の表面上に前記バリア層を形成させることが好ましい。また、このようなプラズマCVD法によりバリア層を製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一对の成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ前記一对の成膜ローラー間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図1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。

[0061] 以下、図1を参照しながら、本発明に係るバリア層の形成方法について、より詳細に説明する。なお、図1は、本発明に係るバリア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。

[0062] 図1に示す製造装置31は、送り出しローラー32と、搬送ローラー33、34、35、36と、成膜ローラー39、40と、ガス供給管41と、プラズマ発生用電源42と、成膜ローラー39および40の内部に設置された磁場発生装置43、44と、巻取りローラー45とを備えている。また、このような製造装置においては、少なくとも成膜ローラー39、40と、ガス供給管41と、プラズマ発生用電源42と、磁場発生装置43、44とが図示を省略した真空チャンバ内に配置されている。さらに、このような製造装置31において前記真空チャンバは図示を省略した真空ポンプに接続されており、かかる真空ポンプにより真空チャンバ内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0063] このような製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39と成膜ローラー40）を一对の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源42に接続されている。そのため、このような製造装置31においては、プラズマ発生用電源42により電力を供給することにより、成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の空間に放電することが可能であり、これにより成膜ローラー39と成膜ローラー40との間の空間にプラズマを発生させることができる。なお、このように、成膜ローラー39と成膜ローラー40とを電極としても利用する場合には、電極としても利用可能なようにその材質や設計を適宜変更すればよい。また、このような製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー39および40）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ロー

ラー（成膜ローラー 39 および 40）を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となる。そして、このような製造装置によれば、CVD法により基材 2 の表面上にバリア層 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 の表面上にバリア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 の表面上にバリア層成分を堆積させることもできるため、基材 2 の表面上にバリア層を効率よく形成することができる。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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バリア層3を形成することができる点で優れている。

[0067] 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。

[0068] 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の表面上にバリア層成分を堆積させ、さらに成膜ローラー40上にてバリア層成分を堆積させることができるため、基材2の表面上にバリア層を効率よく形成することが可能となる。

[0069] 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上にバリア層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。

[0070] また、ガス供給管 4 1 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。

[0071] また、ガス供給手段であるガス供給管 4 1 は、成膜ローラー 3 9 と成膜ローラー 4 0 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 4 1 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 3 9 と成膜ローラー 4 0 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。

[0072] さらに、プラズマ発生用電源 4 2 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 4 2 は、これに接続された成膜ローラー 3 9 と成膜ローラー 4 0 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 4 2 としては、より効率よくプラズマ CVD を実施することが可能となることから、前記一対の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源 4 2 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 4 3、4 4 としては適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。さらに、基材 2 としては、本発明で用いられる基材の他に、バリア層 3 を予め形成させたものを用いることができる。このように、基材 2 としてバリア層 3 を予め形成させたものを用いることにより、バリア層 3 の厚みを厚くすることも可能である。

[0073] このような図 1 に示す製造装置 3 1 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

一の直径、ならびにフィルム（基材）の搬送速度を適宜調整することにより、本発明に係るバリア層を製造することができる。すなわち、図1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、前記成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー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、バリア層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1中の成膜ローラー39のAおよび成膜ローラー40のB地点を通過する際に、バリア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1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、バリア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、成膜ローラー39、40の回転速度（基材の搬送速度）によって調節できる。なお、このような成膜に際しては、基材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の表面上にバリア層3が形成される。

[0074] 前記ガス供給管41から対向空間に供給される成膜ガス（原料ガス等）としては、原料ガス、反応ガス、キャリアガス、放電ガスが単独または2種以上を混合して用いることができる。バリア層3の形成に用いる前記成膜ガス中の原料ガスとしては、形成するバリア層3の材質に応じて適宜選択して使用することができる。このような原料ガスとしては、例えば、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物や炭素を含有する有機化合物ガスを用いることができ

る。このような有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、ヘキサメチルジシラン（HMDS）、1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、化合物の取り扱い性および得られるバリア層のガスバリア性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラメチルジシロキサンが好ましい。これらの有機ケイ素化合物は、単独でもまたは2種以上を組み合わせても使用することができる。また、炭素を含有する有機化合物ガスとしては、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレンを例示することができる。これら有機ケイ素化合物ガスや有機化合物ガスは、バリア層3の種類に応じて適切な原料ガスが選択される。

[0075] また、前記成膜ガスとしては、前記原料ガスの他に反応ガスを用いてもよい。このような反応ガスとしては、前記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、単独でもまたは2種以上を組み合わせても使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせ使用することができる。

[0076] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバ内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用い

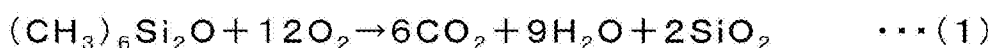
てもよい。このようなキャリアガスおよび放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素を用いることができる。

[0077] このような成膜ガスが原料ガスと反応ガスを含有する場合には、原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことで、形成されるバリア層 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、前記成膜ガスが前記有機ケイ素化合物と酸素とを含有するものである場合には、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

[0078] 以下、前記成膜ガスとして、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物、HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）を含有するものを用い、ケイ素－酸素系の薄膜を製造する場合を例に挙げて、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスとの好適な比率等について、より詳細に説明する。

[0079] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）と、を含有する成膜ガスをプラズマ CVD により反応させてケイ素－酸素系の薄膜を作製する場合、その成膜ガスにより下記反応式（1）で表されるような反応が起こり、二酸化ケイ素が生成する。

[0080] [化1]



[0081] このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルを完全酸化するのに必要な酸素量は 12 モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対して酸素を 12 モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまう（炭素分布曲線が存在しない）ため、上記条件（i）～（iii）を全て満たすバリア層

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、バリア層を形成する際には、上記反応式（１）の反応が完全に進行してしまわないように、ヘキサメチルジシロキサン１モルに対して酸素量を化学量論比の１／２モルより少なくすることが好ましい。なお、実際のプラズマＣＶＤチャンバ内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスの酸素とは、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の１／２倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる（例えば、ＣＶＤにより完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の２０倍以上程度とする場合もある）。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）は、化学量論比である１／２倍量以下（より好ましくは、１／１０倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロキサンおよび酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子がバリア層中に取り込まれ、上記条件（ｉ）～（ｉｉｉ）を全て満たすバリア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。

[0082] 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、０．５Ｐａ～５０Ｐａの範囲とすることが好ましい。

[0083] 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、0.1～10kWの範囲とすることが好ましい。このような印加電力が100W以上であれば、パーティクルが発生を十分に抑制することができ、他方、10kW以下であれば、成膜時に発生する熱量を抑えることができ、成膜時の基材表面の温度が上昇するのを抑制できる。そのため基材が熱負けすることなく、成膜時に皺が発生するのを防止できる点で優れている。

[0084] 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、0.25～100m/minの範囲とすることが好ましく、0.5～20m/minの範囲とすることがより好ましい。ライン速度が0.25m/min以上であれば、基材に熱に起因する皺の発生を効果的に抑制することができる。他方、100m/min以下であれば、生産性を損なうことなく、バリア層として十分な厚みを確保することができる点で優れている。

[0085] 上記したように、本実施形態のより好ましい態様としては、本発明に係るバリア層を、図1に示す対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールツーロール方式）を用いたプラズマCVD法によって成膜することを特徴とするものである。これは、対向ロール電極を有するプラズマCVD装置（ロールツーロール方式）を用いて量産する場合に、可撓性（屈曲性）に優れ、機械的強度、特にロールツーロールでの搬送時の耐久性と、バリア性能とが両立するバリア層を効率よく製造することができるためである。このような製造装置は、太陽電池や電子部品などに使用される温度変化に対する耐久性が求められるガスバリア性フィルムを、安価でかつ容易に量産することができる点でも優れている。

[0086] [有機層]

本発明のガスバリア性フィルムは、基材上に、バリア層に加えて、有機層を形成されてなる。ここで、バリア層および有機層の積層順序は特に制限されないが、基材上に、バリア層および有機層がこの順に積層されることが好ましい。このような構造により、有機層がバリア層の硬い部分への応力をより緩和して、耐衝撃性を改善し、クラックの発生をより効果的に抑制・防止できる。

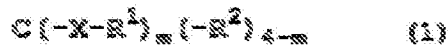
[0087] 本発明における有機層は、有機材料の少なくとも1種を含む（またはこれらから構成される）。本発明の一部の実施態様において、有機材料は、重合可能および／もしくは架橋性モノマーまたはモノマー材料（以下、重合可能および／もしくは架橋性モノマーまたはモノマー材料を、まとめて単に「モノマー化合物」と称する場合もある。）を含む。本発明では、有機層は、モノマー化合物を重合することによって得られるものである。

[0088] 本明細書で使用される「モノマー」という用語は、一般に真空条件下で堆積でき、続いて架橋できる任意のモノマーをいう。したがって、モノマーは1価または多価であってもよく、実際、オリゴマーまたはモノマーとオリゴマーとの混合物であってもよい。モノマーは、例えばUV（または他の化学線）照射、および架橋剤またはラジカル開始剤の影響を受けて異なるメカニズムで架橋される異なる官能基を有する異なるタイプを含んでもよい。好ましくは、有機層は、例えば、低分子量付加重合体、天然油、シリコーン、縮合重合体、並びに重合または架橋できる不飽和を含む他のモノマーおよび材料のような重合できる不飽和有機材料を含む。不飽和材料は、1つ以上の二重結合、または場合によっては三重結合を有する。

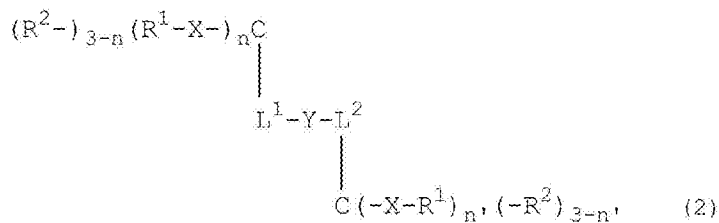
[0089] 本発明の一実施態様において、有機層は、有機材料として、（メタ）アクリル化合物を含むのが好ましい。すなわち、有機層は、アクリレートおよび／またはメタクリレートモノマーの重合体を主成分とするアクリル樹脂あるいはメタクリル樹脂（（メタ）アクリル化合物）であるのが好ましい。その反応性、物理的特性、および形成される有機層の特性のために、有機材料（（メタ）アクリル化合物）のモノマー化合物としては、多官能性アクリレート

であるのがより好ましい。多官能アクリレートは、特に有用なモノマー化合物である。多官能性アクリレートとしては、下記一般式（１）、（２）または（３）により表される。

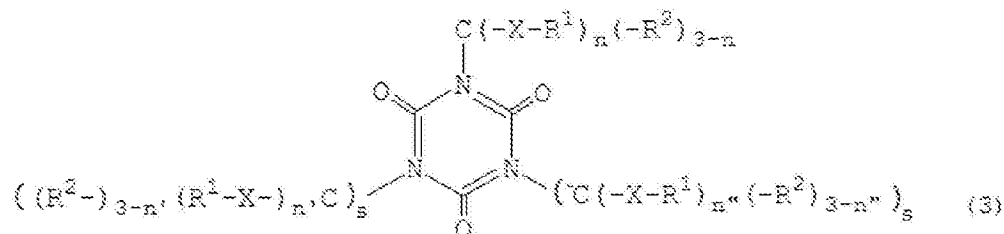
[0090] [化2]



[0091] [化3]



[0092] [化4]



[0093] 式（１）中、

Xは、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは非置換の炭素数１～２４のアルキレン基、 $-(\text{CR}^3\text{R}^4)_p-[\text{O}(\text{CR}^3\text{R}^4)(\text{CR}^3\text{R}^4)]_t-$ 、 $-(\text{CR}^3\text{R}^4)_p-\text{O}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_q-$ 、 $-(\text{CR}^3\text{R}^4)_p-\text{NHCOO}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_q-$ 、または $-(\text{CR}^3\text{R}^4)_p-\text{OC}(=\text{O})-(\text{CR}^3\text{R}^4)_q-$ 、または $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-[\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_t-$ で表される基であり、この際、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または置換または非置換の炭素数１～５のアルキル基であり、Arは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の炭素数６～２４のアリール基であり、pおよびqは、それぞれ独立して、０～１０の整数であり、tは、それぞれ独立して、０～１０の整数であり、

R^1 は、それぞれ独立して、 $-\text{OC}(=\text{O})-\text{CR}^5=\text{CH}_2$ で表されるアクリル酸残基を表し、この際、 R^5 は、それぞれ独立して、水素原子または置換

または非置換の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、

R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 24 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 24 のアルコキシ基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 ～ 24 のアリーロキシ基であり、この際、2 以上の R^2 が、一緒になって環を形成してもよく、 m は、1 ～ 4 の整数である。

[0094] 式 (2) 中、

X 、 R^1 および R^2 は、上記定義と同様であり、

Y は、単結合、C (炭素原子)、O (酸素原子)、または S (硫黄原子) であり、

L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、単結合、または炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であり、

n および n' は、1 ～ 3 の整数である。

[0095] 式 (3) 中、

X 、 R^1 および R^2 は、上記定義と同様であり、

n 、 n' および n'' は、1 ～ 3 の整数であり、

s は、それぞれ独立して、1 または 0 である。

[0096] 式 (3) 中、 s が 0 の場合、N 原子が無置換 (水素) であることを意味する。

[0097] 上記式 (1) および (2) 中、炭素数 1 ～ 24 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、オクタデカメチレン基などの直鎖または分岐状のアルキレン基が挙げられる。

[0098] 炭素数 1 ～ 24 のアルキル基としては、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、

t e r t -ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t e r t -ペンチル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1, 2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-t-ブチル-2-メチルプロピル基、n-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ウンデシル基、1-メチルデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基、n-ヘンエイコシル基、n-ドコシル基、n-トリコシル基、およびn-テトラコシル基等の直鎖または分岐状のアルキル基が挙げられる。これらのうち、炭素原子数1~20の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1~8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がさらにより好ましく、炭素原子数1~3の直鎖のアルキル基が特に好ましい。

[0099] 炭素数6~24のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、およびフェナンスリル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0100] 炭素数1~24のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-オクチルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-ヘキシルデシルオキシ基、および2-デ

シルテトラデシルオキシ基などが挙げられる。これらのうち、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖もしくは分岐状のアルコキシ基がさらにより好ましく、炭素原子数 1 ～ 4 の直鎖のアルコキシ基が特に好ましい。

[0101] 炭素原子数 6 ～ 24 のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

[0102] 式 (1) および (2) 中、 R^2 は、2 以上の R^2 が、一緒になって環を形成してもよく、環を形成した場合の例としては、 $C(R^2)_3$ (この際、 $m=1$) が、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ビス(メチル)ノルボルニル基等を形成する。

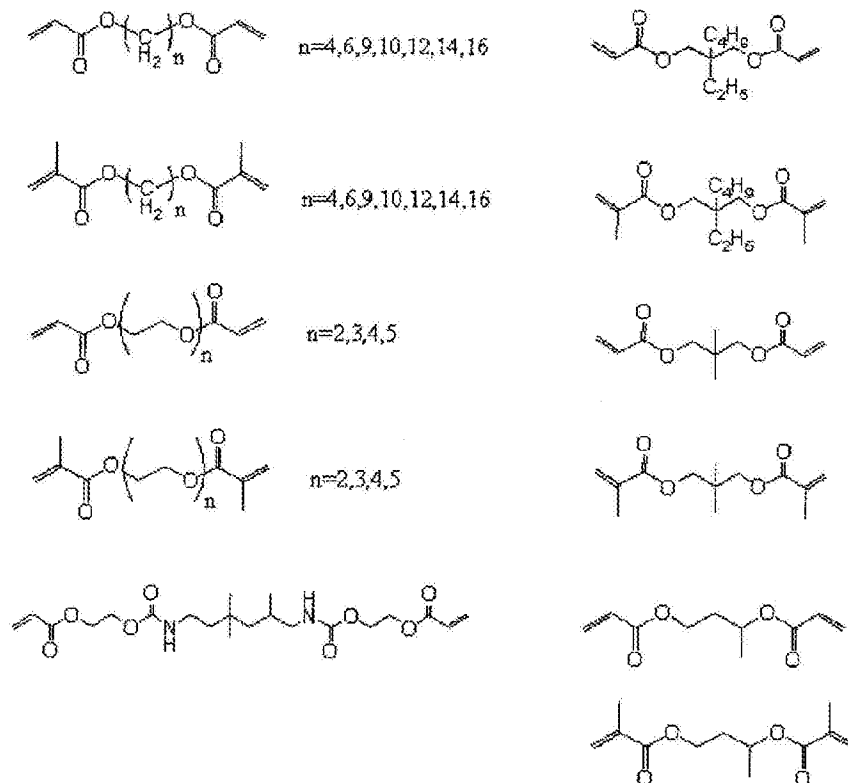
[0103] 式 (1) および (2) 中の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基としては、上述した基と同様であるため省略する。

[0104] 上記アルキル基が有しうる置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (例えば、フッ素、塩素、臭素等)、ヒドロキシル基、シアノ基 ($-CN$)、リン酸基 ($-O-P(=O)(OH)_2$)、炭素数 1 ～ 12 のアルキルシリル基 (例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基)、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシシリル基 (例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基)、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基)、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基 (例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)、炭素数 6 ～ 24 のアリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基)、炭素数 1 ～ 12 のヒドロキシアリル基 (例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基)、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシアリル基 (例えば、メトキシエチル基等)、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等)、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基 (例えば、ビニル基、

アリル基等)、アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基)、複素環基(例えば、モルホニル基、フラニル基等)等がある。

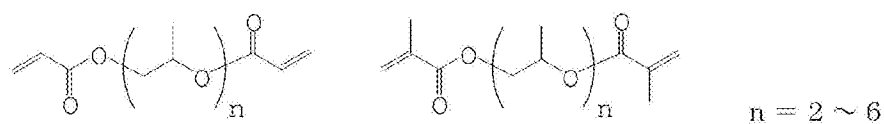
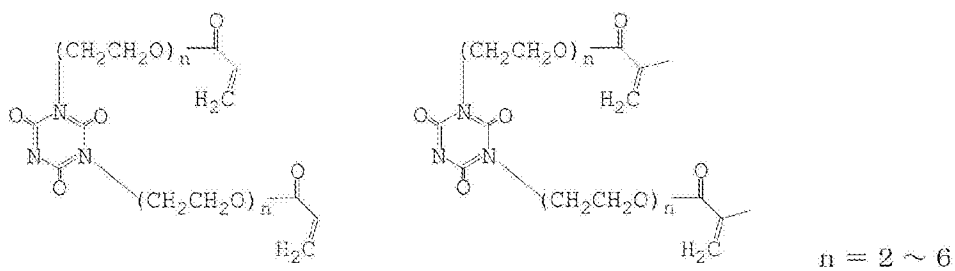
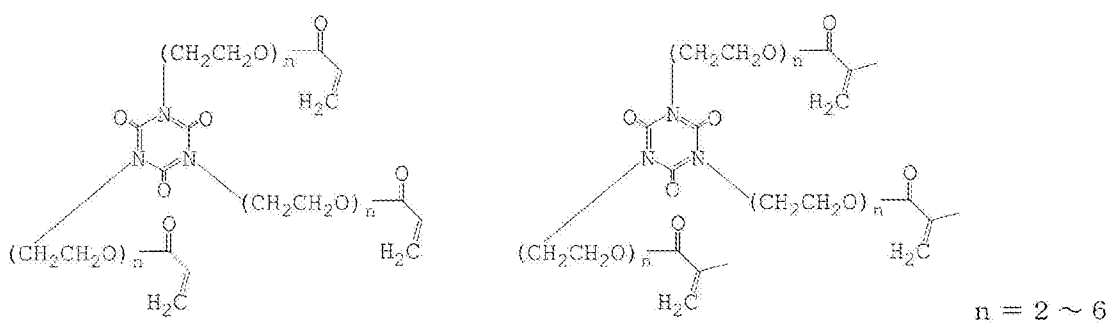
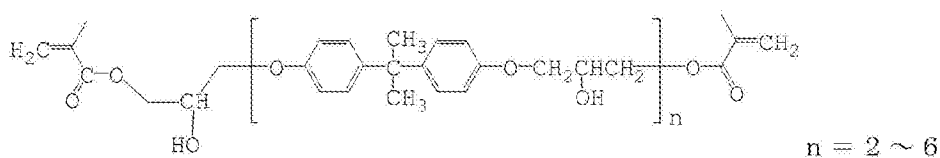
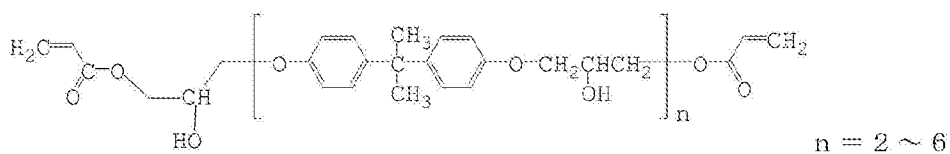
[0105] 式(1)または(2)で表される多官能アクリレート的好ましい例を下記に例示する。しかし、本発明において、アクリレートおよびメタクリレートモノマーは、これらに限定されるものではない。

[0106] [化5]



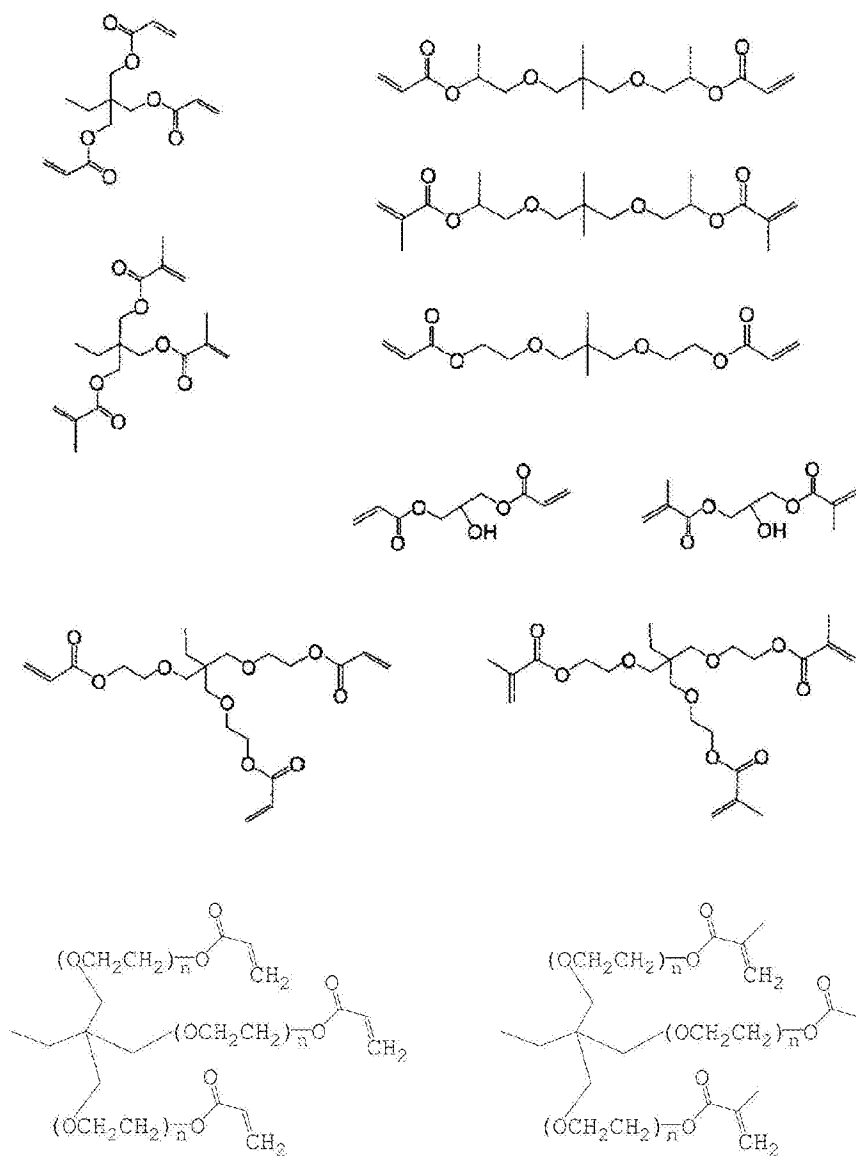
[0107]

[化6]



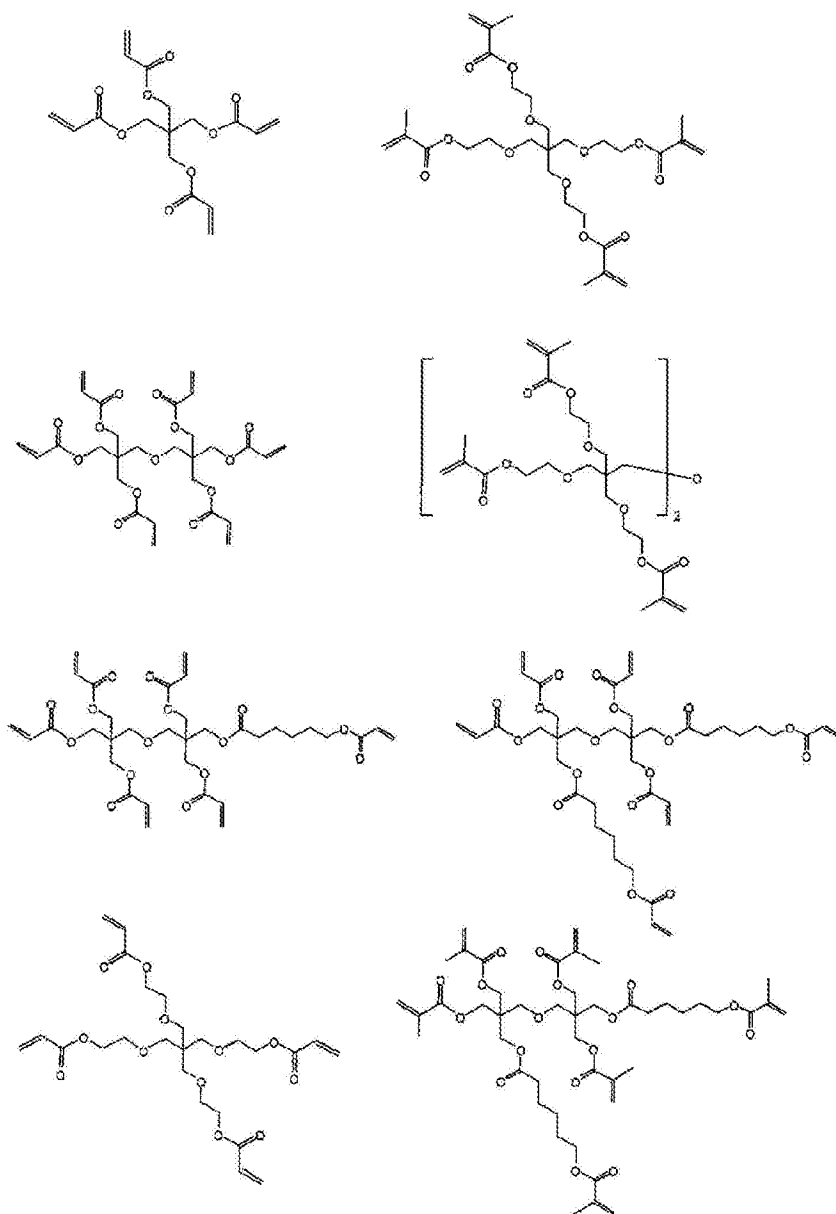
[0108]

[化7]



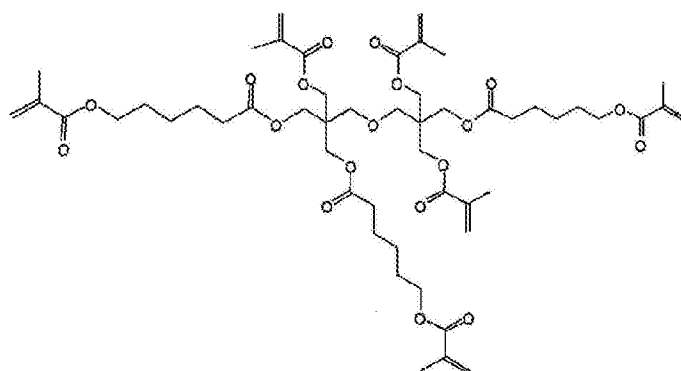
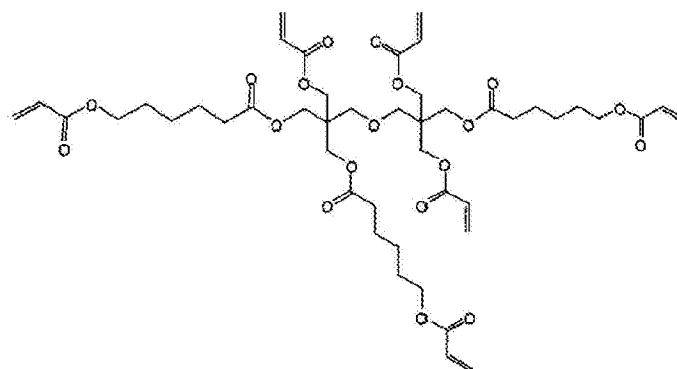
[0109]

[化8]



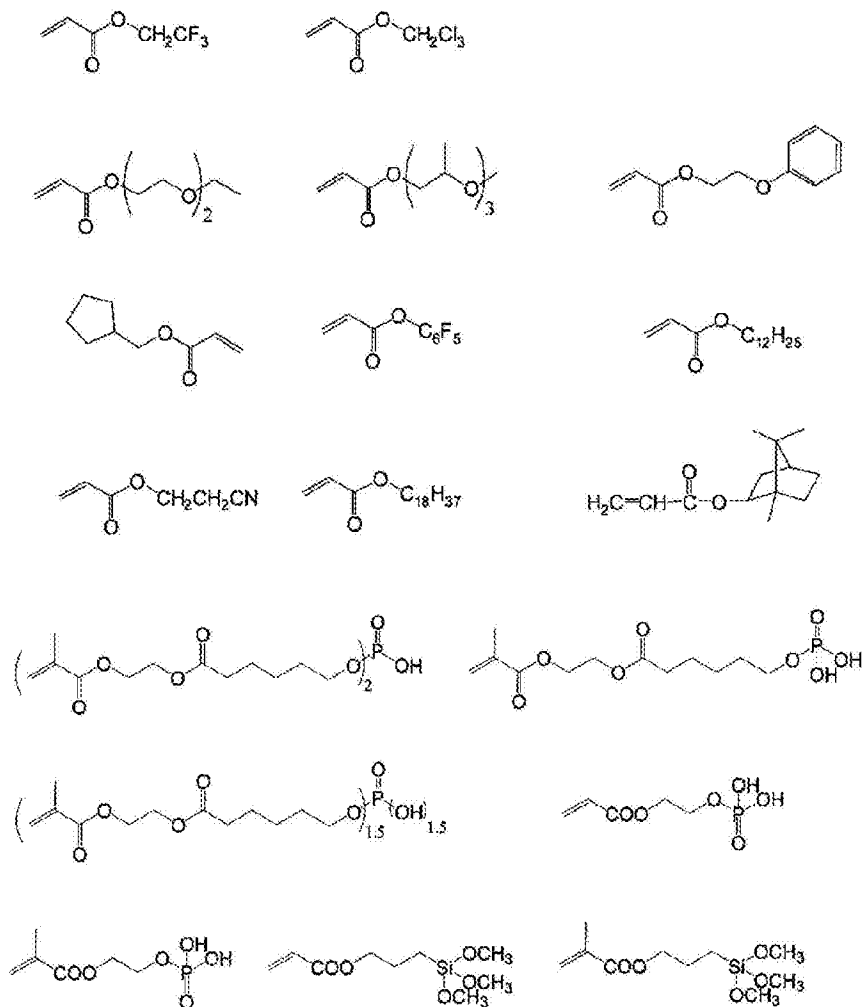
[0110]

[化9]



[0111]

[化10]



[0112] 式（１）または（２）で表される多官能アクリレートの好ましい例を下記に例示する。しかし、本発明において、アクリレートおよびメタクリレートモノマーは、これらに限定されるものではない。

[0113] これらアクリレートおよび/またはメタクリレートモノマーの市販製品としては、ライトアクリレートBEPG-A（共栄社化学（株）、２－ブチルー２－エチルプロパンジオールジアクリレート）、ライトアクリレートTMP-A（共栄社化学（株）、トリメチロールプロパントリアクリレート）、エベクリルEB600（ダイセル・ユーシービー社製、ビスフェノールA型エポシアクリレート）、アロニックスM-350（東亜合成社製、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート）、アロニックスM315（東亜合成社製、イソシアヌル酸EO変性ジおよびトリアクリレ

ート)、アロニックスM-270(東亜合成社製、ポリプロピレングリコールジアクリレート)等が挙げられる。

[0114] 本実施形態において、有機層のガラス転移温度が、105℃以上であるのが好ましい。すなわち、本発明の有機層は、ガラス転移温度が105℃以上の(メタ)アクリル化合物で構成されるのが好ましい。有機層のガラス転移温度が105℃以上とすることにより、表面平滑性、プラズマ耐性、およびガスバリア性が優れる。また、有機層においては、有機層のガラス転移温度が130℃以上であると、ガスバリア性および表面平滑性がさらに向上するため好ましい。また、ガラス転移温度が190℃以上であると、プラズマに晒された場合の表面安定性がさらに向上するため、より好ましい。ガラス転移温度の上限は、特に制限されないが、500℃以下であり、さらに好ましくは300℃以下である。

[0115] また、有機層がバリア層上に形成される場合、有機層は、バリア層の表面の粗さを被覆して平滑にするとともに、高バリア性が得られること、さらに有機層上にバリア層を積層させる場合にバリア層形成の際にプラズマに晒されても、その表面が安定していることが要求される。有機層のガラス転移温度が105℃以上である場合、これらの構成において、本発明の効果がさらに発揮される。

[0116] ガラス転移点で急激に変化する物性は剛性と粘度以外にもあるが、基本的にはこれら変化する物性を測定して温度による変化を捉えることによりガラス転移点を決定できる。特にガラス転移点では吸熱や発熱を伴うことが多いので、手軽に測定できるDSC(示差走査熱量測定)はその決定に広く使われている。融点は温度軸の1点であり固体と液体という異なる相が共存して平衡状態である温度として正確な1点に定まるが、ガラス転移点は非平衡状態で測定するものであり、点ではなくある温度範囲であり、また温度変化速度でも変わる。つまり、ガラス状態と液体状態とが一定の温度で共存して平衡状態となることはない。実用的には、測定する物性の温度変化グラフに現れるピーク上のある点(例えばピーク頂点)をガラス転移点と定義する。本発

明では、当該ガラス転移点の温度をガラス転移温度とする。

[0117] 本発明においては、ガラス転移点の測定方法には、以下の3つを用いることができる。(1) 試料の温度をゆっくりと上昇または下降させながら力学的物性の変化を測定すること、(2) 試料の温度をゆっくりと上昇または下降させながら吸熱や発熱を測定すること、(3) 試料に加える周期的力の周波数を変えながらその応答を測定することである。上記(2)は、例えば、DSCであり、(3)は、例えば、動的粘弾性測定である。下記実施例のガラス転移温度は、DSCの方法を用いたものを採用して測定したものである。

[0118] また、有機層は、モノマー中のC-C結合密度が0.19以上の(メタ)アクリル化合物を含有するのが好ましい。有機層において、モノマー中のC-C結合密度が0.19以上の(メタ)アクリル化合物を含むことにより、プラズマ耐性が良好になる。有機層においては、モノマー中のC-C結合密度が0.21以上であると、プラズマ耐性および表面平滑性がさらに向上するため好ましい。

[0119] 本発明において、C-C結合密度は、上述のように、プラズマ耐性を示すパラメータである。このC-C結合密度は、X線光電子分光法(以下、XPSという)を用いて求められる。XPSにより、C1s光電子ピークを波形分離し、C-C、C-O、C-N、C-H等の結合密度を定量化する。この定量化した値を用いて、C-C結合密度を算出する。C-C結合密度は、Nを全原子数とし、N_cをC-C結合数とし、N_oをC-O結合数とした場合、下記の数式1により算出することができる。

[0120] [数2]

$$\frac{(N_c - N_o)}{N} = \text{C-C結合密度} \quad (\text{数式1})$$

[0121] なお、本発明に係る有機層は、(メタ)アクリル化合物以外の他の化合物を含んでもよい。

[0122] 本発明において、有機層の厚み(乾燥膜厚)は、40～550nmであることが好ましく、45～500nmであることがより好ましく、50nm以

上500nm未満であることがさらに好ましく、50nm以上490nm未満であることが特に好ましく、50～400nmであることがもっとも好ましい。このような厚みであれば、有機層は、ガスバリア性およびバリア層との優れた密着性を発揮でき、耐衝撃性が向上する。なお、有機層が2層以上から構成される場合には、有機層が上記したような厚みを有することが好ましい。また、有機層が2層以上から構成される場合のバリア層全体の厚みは特に制限されないが、有機層全体の厚み（乾燥膜厚）が50～500nm程度であることが好ましい。このような厚みであれば、有機層は、ガスバリア性およびバリア層との優れた密着性を発揮できる。

[0123] また、本発明において、バリア層と有機層との厚み（乾燥膜厚）の比は、特に制限されない。バリア層と該有機層との膜厚比（バリア層の膜厚（nm）：有機層の膜厚（nm））が、1：0.1～10であることが好ましく、1：0.12～8であることがより好ましく、1：0.15～5であることがさらに好ましく、1：1～10であることが特に好ましい。このような比であると、得られるガスバリア性フィルムは、さらに優れたガスバリア性、耐衝撃性（衝撃時のクラック発生抑制／防止効果性）およびバリア層との優れた密着性を発揮でき、耐衝撃性が向上する。

[0124] [有機層の形成方法]

次に、本発明に係る有機層を形成する好ましい方法について説明する。

[0125] 本発明の有機層は、上述したモノマー化合物を、必要に応じて、重合開始剤と混合し、基板、バリア層、またはバリア層上に形成された他の層の上に塗布して重合させることにより得られる。なお、これらの成分の混合順序は特に制限されない。

[0126] 重合開始剤としては、特に制限されないが、光重合開始剤が好ましく用いられ、例えば、ベンゾインアルキルエーテル系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、フェニルケトン系化合物、チオキサントン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物およびアントラキノン系化合物などが挙げられる。より具体的には、イルガキュア369、イル

ガキュア 907（両者とも日本チバガイギー（株）製）などのアセトフェノン系化合物などが挙げられる。

[0127] 光重合開始剤の添加量は、特に限定されるものではないが、アセトフェノン系化合物（イルガキュア 369、イルガキュア 907 など）については、モノマー化合物（例えば、ジペンタエリスリトールヘキサクリレートなど）を 100 質量部とした際に、好ましくは 0.01～30 質量部、より好ましくは 0.05～15 質量部の割合で添加されることが好ましい。

[0128] ここで、上記各成分の混合時に溶媒を添加してもよい。溶媒としては、上記添加する各成分を溶解できるものであれば特に制限されず、上記モノマー化合物の種類によって適宜選択されうる。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、ノルマルプロピルアルコール、ブタノール、イソブタノール、ターシャリーブタノール、ブタンジオール、エチルヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ノルマルヘプタン、イソオクタン、ノルマルデカン等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸セロソルブ、酢酸アミル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル系溶剤；イソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、メチルターシャリーブチルエーテル（MTBE）、ブチルカルビトール等のエーテル系溶剤；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）等のアミン系溶剤、水などが挙げられる。

[0129] 上記のようにして調製された有機層形成用液を、所定の層（例えば、基材、バリア層、またはバリア層上に形成された他の層など、好ましくは、バリア層）上に塗布した後、加熱する。これにより、有機層が所定の層（例えば

、基材、バリア層、またはバリア層上に形成された他の層など、好ましくは、バリア層）上に形成される。ここで、塗布方法は、特に制限されず、スプレーコート法、スピコート法、バーコート法、ドクターブレード法、スキージ法、スクリーン印刷法など公知の方法が使用できる。また、加熱条件は、有機層が硬化する条件であれば特に制限されない。

[0130] また、本発明においては、有機層がフラッシュ蒸着法により形成されたものであることが好ましい。有機層がフラッシュ蒸着より形成される場合、膜の均一性が増し、耐衝撃性がより向上される。

[0131] 以下、本発明の好ましい実施形態であるフラッシュ蒸着の方法について述べる。

[0132] 本発明の有機層を形成するフラッシュ蒸着する装置としては、図2の装置が例示される。なお、本発明の有機層を形成するフラッシュ蒸着の方法は、下記方法に限定されない。

[0133] 図2の装置について、以下に説明する。

[0134] 有機層形成ユニットは、ドラム126の表面126aに対向して設けられた有機層原料蒸着部150と、有機層原料蒸着部150に対して搬送方向Dの下流側に設けられた硬化部156と、有機層原料蒸着部150に配管152を介して接続される有機層原料供給部54とを有する。

[0135] 有機層形成ユニットの有機層原料蒸着部150、有機層原料供給部154、硬化部156は、図示はしないが制御部136に接続されている。この制御部136により、有機層原料蒸着部150、有機層原料供給部154、硬化部156が制御される。

[0136] 有機層原料供給部154は、形成する有機層の原料となる、液体状のモノマー化合物を蒸発させて、そのモノマー化合物の蒸気を、配管152を通して有機層原料蒸着部150に供給するものである。

[0137] この有機層原料供給部154は、図2に示すように、液体状のモノマー化合物が貯留され、所定の減圧された圧力に保たれるとともに、内部を所定の圧力に減圧する排気手段と攪拌手段が設けられたタンク170と、このタン

ク 1 7 0 に接続されたシリンジポンプ 1 7 2 と、このタンク 1 7 0 に配管 1 7 4 を介して接続された液体噴射部 1 7 6 とを有する。有機層原料供給部 1 5 4 においては、さらに、配管 1 7 4 を介して液体噴射部 1 7 6 にガス供給部 1 7 8 が接続されている。

[0138] タンク 1 7 0 内の液体状のモノマー化合物は、減圧下で攪拌手段により攪拌されて、脱泡されることで余分なガスが取り除かれる。このモノマー化合物が、シリンジポンプ 1 7 2 により、タンク 1 7 0 から液体噴射部 1 7 6 に圧送される。このシリンジポンプ 1 7 2 による圧送は、そのシリンジポンプ圧が 5 0 ～ 5 0 0 P S I 、送液量が 0 . 1 ～ 5 0 m l / 分であることが好ましい。このシリンジポンプ圧と送液量は、形成する層の厚さにより適宜設定される。

[0139] 液体噴射部 1 7 6 は、中空の構成であり、内部に加熱板 1 8 0 が設けられている。この液体噴射部 1 7 6 内部を真空にする排気手段、および加熱板 1 8 0 を加熱する加熱手段が図示はしないが設けられている。また、液体噴射部 1 7 6 は、配管 1 7 4 との接続部に液滴噴射口 1 7 6 a が設けられている。この液滴噴射口 1 7 6 a には、図示はしないが超音波印加手段および冷却手段が設けられている。

[0140] 液体噴射部 1 7 6 では、内部が真空の状態、シリンジポンプ 1 7 2 により圧送された液体状のモノマー化合物が、超音波が印加された液滴噴射口 1 7 6 a で微小な液滴状態にされて、加熱板 1 8 0 に向かって噴射される。微小な液滴状態のモノマー化合物が加熱板 1 8 0 に接触すると蒸発し、蒸発体を得る。この蒸発体となったモノマー化合物は、配管 1 5 2 を通り、有機層原料蒸着部 1 5 0 に供給される。

[0141] なお、超音波を印加して、液体状のモノマー化合物を微粒子化することにより、モノマー化合物の蒸発効率を向上させることができる。また、噴射口 1 7 6 a に超音波が印加されることによる急激な温度上昇で、モノマー化合物の熱硬化を防ぐため、冷却手段で、例えば、噴射口 1 7 6 a を温度 5 ～ 5 0 ° C にすることが好ましい。なお、加熱板 1 8 0 は、蒸発効率を考慮し、温

度 150～300℃にすることが好ましい。

[0142] 有機層原料供給部 154 のガス供給部 178 は、モノマー化合物が通る配管 174 の内部の残留モノマーを、液体噴射部 76 に押し出すものである。このガス供給部 178 は、Ar ガス、He ガス、N₂ ガス等の不活性ガスが貯留された各種のガスボンベ、および供給する不活性ガスの流量を調整するバルブなどを備えるものである。

[0143] このガス供給部 178 による配管 174 の内部の残留モノマーの押し出しは、メンテナンス時になされるものである。このため、通常の成膜時には、ガス供給部 178 は、使用されない。

[0144] 有機層原料蒸着部 150 は、有機層原料供給部 154 から供給された有機層となるモノマーの蒸気体を、ドラム 126 に巻き掛けられた基板 Z の表面 Zf または基板上に形成された所望の層（例えば、バリア層、またはバリア層上に形成された他の層など、好ましくは、バリア層）Zf' 上に供給して凝集させるものである。

[0145] 有機層原料蒸着部 150 は、図示はしないが加熱制御手段を備え、周囲が凝集温度以上蒸発温度以下の温度に加熱される加熱ノズル 150a を有する。

[0146] 有機層原料供給部 154 から供給されたモノマーの蒸発体が、加熱ノズル 150a を通過し、基板 Z 上に一定量凝集される。この場合、加熱ノズル 150a の温度は 150～300℃に保持されていることが好ましい。

[0147] また、凝集効率を向上させるために、ドラム 26 を冷却して基板 Z を、例えば、-15～25℃に保持することが好ましい。

[0148] 硬化部 156 は、基板 Z 上に凝集された有機層となるモノマー化合物を硬化させて有機層とするものである。この硬化部 156 は、例えば、UV 光 156a（図 2 参照）を照射する UV 照射手段が用いられる。この UV 照射手段においては、UV 照度は 10～100 mW/cm²であることが好ましい。

[0149] なお、硬化部 156 としては、電子線を照射する電子線照射手段、またはマイクロ波を照射するマイクロ波照射手段を用いてもよい。

[0150] これらの方法により得られる有機層の厚み（乾燥膜厚）は、特に制限されないが、有機層を、上記したような厚みに、より好ましくは上記したような厚みにかつ上記したようなバリア層との厚み比で、所定の層（例えば、基材、バリア層、またはバリア層上に形成された他の層など、好ましくは、バリア層）上に形成することが好ましい。

[0151] [下地層（平滑層、プライマー層）]

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

[0152] また、下地層は、炭素含有ポリマー、好ましくは硬化性樹脂を含む。前記硬化性樹脂としては特に制限されず、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。

[0153] 下地層の形成に用いられる活性エネルギー線硬化性材料としては、例えば、アクリレート化合物を含有する組成物、アクリレート化合物とチオール基を含有するメルカプト化合物とを含有する組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート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。

[0154] 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-プロパンジオールジアクリレート、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、プロピ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、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。

[0155] 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。

[0156] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-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、アントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、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-プロパンジオン-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、カンファーキノン、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 사용할 ことができる。

[0157] 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、EPICL ON (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。

[0158] 下地層の形成方法は、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を用い好ましくは100～400 nm、より好ましくは200～400 nm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100 nm以下の波長領域の電子線を照射する方法が挙げられる。

[0159] 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下地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-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。

[0160] 下地層は、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、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

[0161] 下地層の平滑性は、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 年で規定される表面粗さで表現される値で、最大断面高さ R_t (p) が、10 nm 以上、30 nm 以下であることが好ましい。

[0162] 表面粗さは、AFM（原子間力顕微鏡）で、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が数十 μm の区間内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する粗さである。

[0163] 下地層の厚さとしては、特に制限されないが、0.1 ~ 10 μm の範囲が好ましい。

[0164] [アンカーコート層]

本発明に係る基材の表面には、接着性（密着性）の向上を目的として、ア

ンカーコート層を易接着層として形成してもよい。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種または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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] [ブリードアウト防止層]

本発明のガスバリア性フィルムは、ブリードアウト防止層をさらに有することができる。ブリードアウト防止層は、下地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、平滑層を有する基材の反対面に設けられる。ブリードアウト防止層は、この機能を有していれば、基本的に平滑層と同じ構成をとっても構わない。

[0169] ブリッドアウト防止層に含ませることが可能な化合物としては、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のハードコート剤を挙げることができる。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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

m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。

[0181] ブリッドアウト防止層の厚さとしては、1～10 μm 、好ましくは2～7 μm であることが望ましい。1 μm 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 μm 以下にすることにより、平滑フィルムの光学特性のバランスを調整し易くなると共に、平滑層を透明高分子フィルム的一方の面に設けた場合におけるバリアフィルムのカールを抑え易くすることができるようになる。

[0182] 本発明のガスバリア性フィルムは上述したもののほか、特開2006-289627号公報の段落番号「0036」～「0038」に記載されているものを好ましく採用できる。

[0183] <電子デバイス>

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

[0184] 本発明のガスバリア性フィルムは、また、デバイスの膜封止に用いることができる。すなわち、デバイス自体を支持体として、その表面に本発明のガスバリア性フィルムを設ける方法である。ガスバリア性フィルムを設ける前にデバイスを保護層で覆ってもよい。

[0185] 本発明のガスバリア性フィルムは、デバイスの基板や固体封止法による封止のためのフィルムとしても用いることができる。固体封止法とはデバイスの上に保護層を形成した後、接着剤層、ガスバリア性フィルムを重ねて硬化する方法である。接着剤は特に制限はないが、熱硬化性エポキシ樹脂、光硬化性アクリレート樹脂等が例示される。

[0186] （有機EL素子）

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

[0187] (液晶表示素子)

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

[0188] (太陽電池)

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

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

[0189] （その他）

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

[0190] ＜光学部材＞

本発明のガスバリア性フィルムは、光学部材としても用いることができる。光学部材の例としては円偏光板等が挙げられる。

[0191] （円偏光板）

本発明におけるガスバリア性フィルムを基板とし $\lambda/4$ 板と偏光板とを積層し、円偏光板を作製することができる。この場合、 $\lambda/4$ 板の遅相軸と偏光板の吸収軸とのなす角が 45° になるように積層する。このような偏光板は、長手方向（MD）に対し 45° の方向に延伸されているものを用いることが好ましく、例えば、特開2002-86554号公報に記載のものを好適に用いることができる。

実施例

[0192] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。また、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「重量部」あるいは「重量%」を表す。また、下記操作において、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%の条件で行う。

[0193] 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。

[0194] [水蒸気バリア性の評価方法]

各ガスバリア性フィルム試料のバリア層面に、真空蒸着装置（日本電子製真空蒸着装置 JEE-400）を用い、ガスバリア性フィルム試料の蒸着させたい部分（12mm×12mmを9箇所）以外をマスクし、金属カルシウムを蒸着させた。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る。アルミニウム封止後、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下で、厚さ0.2mmの石英ガラスに封止用紫外線硬化樹脂（ナガセケムテックス製）を介してアルミニウム封止側と対面させ、紫外線を照射することで、水蒸気バリア性評価用セルを作製した。

[0195] 得られた両面を封止した試料を、60℃、90%RHの高温高湿下で保存し、特開2005-283561号公報に記載の方法に基づき、金属カルシウムの腐食量からセル内に透過した水分量を計算した。

[0196] なお、ガスバリア性フィルム面以外からの水蒸気の透過がないことを確認するために、比較試料としてガスバリア性フィルム試料の代わりに、厚さ0.2mmの石英ガラス板を用いて金属カルシウムを蒸着した試料を、同様な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。

[0197] 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を評価した。

[0198] （使用した装置および材料）

蒸着装置：日本電子（株）製真空蒸着装置 JEE-400

恒温恒湿度オープン：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（ ϕ 3 ～ 5 mm、粒状）。

[0199] [屈曲性：屈曲試験後の水蒸気透過度の評価]

各ガスバリア性積層フィルムを、半径が 1 0 mm の曲率になるように、1
8 0 度の角度で 1 0 0 回の屈曲を繰り返した後、上記と同様の方法で透過水
分量を測定し、屈曲処理前後での透過水分量の変化より、下式に従って耐劣
化度を測定し、下記の基準に従って屈曲耐性を評価した。

[0200] 耐劣化度 = (屈曲試験前の透過水分量 / 屈曲試験後の透過水分量) $\times$ 1 0
0 (%)

5 : 耐劣化度が、9 0 % 以上である

4 : 耐劣化度が、8 0 % 以上、9 0 % 未満である

3 : 耐劣化度が、6 0 % 以上、8 0 % 未満である

2 : 耐劣化度が、3 0 % 以上、6 0 % 未満である

1 : 耐劣化度が、3 0 % 未満である。

[0201] [耐衝撃性：落錘衝撃試験後の水蒸気透過度の評価]

任意の高さから 1 0 g の錘（R = 2 . 5 mm）を 1 0 c m の高さからガス
バリア性積層フィルムの表面に垂直に自由落下させる試験を 5 回以上行い、
そのフィルムの水蒸気透過率を測定した。

[0202] 実施例 1 （フィルム 1 1 1 ～ 1 3 2）

1 . 基材

基材として、2 軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム（PEN フィル
ム、厚み：1 0 0 μ m、幅：3 5 0 mm、帝人デュポンフィルム（株）製、
商品名「テオネックス Q 6 5 F A」）を使用した。

[0203] 2 . 下地層の形成

（1）有機下地層

上記基材の易接着面に、トリメチロールプロパントリアクリレート（ライ

トアクリレートシリーズ TMP-A、共栄社化学社製) 198 g、紫外線重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Ciba イルガキュア907(商品名)) 2 gの混合溶液を用いてフラッシュ蒸着し、厚さ500 nmの有機下地層を作成した。

[0204] なお、フラッシュ蒸着は、基材上に下地層が形成されるよう、図2で示される装置に装着し、上記混合溶液を、下記条件下で、基材上のバリア層の表面に供給して凝集させ、下記条件下で、混合溶液中のモノマー化合物を硬化させて、4 μ mの厚さ(乾燥膜厚)の下地層を形成させた。なお、ここで用いたトリメチロールプロパントリアクリレートは、表1に「F」として記載された化合物である。

[0205] [化11]

<フラッシュ蒸着 製膜条件>

シリンジポンプ172のポンプ圧:100PS

シリンジポンプ172の送液量:25ml/分

噴射口176aの温度:25°C

加熱板180の温度:185°C

加熱ノズル150aの温度:185°C

基板Z(ドラム126)の冷却温度:10°C

UV光156aのUV照度:50mW/cm²

[0206] (2) 有機/無機ハイブリッド下地層

上記基材の易接着面に、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(登録商標) Z7501を、乾燥後の膜厚が4 μ mになるようにワイヤーバーで塗布した後、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 J/cm²で硬化を行い、下地層を形成した。このときの表面粗さを表す最大断面高さR_t(p)は16 nmであった。なお、表面粗さは、AFM(原子間力顕微鏡 AFM: Digital Instruments社製)を用い、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が30 μ mの区間内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する平均の粗さから求めた。

[0207] 3. バリア層の形成

(1) 窒化珪素膜

CVD装置（サムコ社製PD220NA）を用いて、基板の表面に厚さ100nmの窒化珪素膜を成膜して、ガスバリアフィルムを製造した。

[0208] 基板は、厚さ100 μ mのPETフィルム（東洋紡績社製 コスモシャインA4300）を用いた。基板Zを基板ホルダの所定位置に配置し、真空チャンバを閉塞した。なお、基板ホルダはアルミニウム製で、温度調整手段として冷媒の循環系を内蔵している。基板の温度が70℃となるように、基板ホルダに内蔵した温度調整手段を駆動した。温度調整手段は、基板ホルダの温度を測定して、この温度が70℃一定となるようにフィードバック制御することで、基板の温度を制御した。基板ホルダは熱伝導率が高いアルミニウム製であり、また、基板は、厚さは100 μ mと薄いので、基板ホルダの温度は、基板の温度と、ほぼ等しい。

[0209] 基板（基板ホルダ）の温度安定に必要な時間が経過した後、真空排気手段を駆動して真空チャンバ内を排気し、真空チャンバ内の圧力が0.01Paとなった時点で、ガス供給手段からシャワー電極に、原料ガスとして、シランガス、アンモニアガスおよび窒素ガスを供給した。シランガス流量は50sccm、アンモニアガス流量は50sccm、および、窒素ガス流量は400sccmとした。

[0210] 次に、真空チャンバ内の圧力（成膜圧力）が40Paとなるように、真空排気手段による排気を調節した。

[0211] 真空チャンバ内の圧力が安定した後、高周波電源を駆動して、シャワー電極に、プラズマ生成のための主となる電力として、周波数が13.56MHzの1000Wの電力を供給し、また、バイアス電源を駆動して、基板ホルダに、周波数100kHzのバイアス電位を印加して、基板の表面への窒化珪素膜の成膜を開始した。なお、バイアス電源の出力（基板ホルダへの供給電力）は、基板ホルダの電位が-100Vとなるように調整した。

[0212] すなわち、本例においては、シャワー電極に供給する電力／シランガス流量＝P／Q＝1000W／50sccm＝20W／sccmである。

[0213] (2) 炭素酸化珪素膜

上記2. で得られた下地層が表面に形成された基材を、下地層が上になるように、コベルコ社製プラズマCVDロールコーターW35シリーズ装置に装着して、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を用いて、下記製膜条件(プラズマCVD条件)にて製膜し、バリア層を300nmの厚さで下地層上に形成した。また、下地層を形成しない場合は、同様の製膜条件で、基材上に直接バリア層を形成した。

[0214] [化12]

<製膜条件>

原料ガス(HMDSO)の供給量:50sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute)

酸素ガス(O₂)の供給量:500sccm

真空チャンバ内の真空度:3Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力:0.8kW

プラズマ発生用電源の周波数:70kHz

フィルムの搬送速度:0.5m/min

[0215] 得られた試料を下記条件にてXPSデプスプロファイル測定を行い、珪素元素分布、酸素差元素分布および炭素元素分布を得た。炭素酸化珪素膜の結果を図3に示す(窒化珪素膜の結果は図示せず。)

[0216] [化13]

<XPSデプスプロファイル条件>

エッチングイオン種:アルゴン(Ar⁺)

エッチングレート(SiO₂熱酸化膜換算値):0.05nm/sec

エッチング間隔(SiO₂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AlK α

X線のスポットおよびそのサイズ:800×400 μ mの楕円形。

[0217] 窒化珪素膜のXPSデプスプロファイル測定により得られた炭素分布曲線は、極値を有していなかった。

[0218] また、炭素酸化珪素膜のXPSデプスプロファイル測定により得られた炭素分布曲線は、図3から明らかなように、得られた炭素分布曲線が複数(5)の明確な極値を有していること、炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値が3at%以上であること(フィルム113~125の炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値:14.02%)、並びに珪素の原子

比、酸素の原子比および炭素の原子比が、バリア層の膜厚の90%以上の領域で、多いほうから（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順となっていることが確認された。

[0219] 4. 有機層の形成

上記3. で得られたバリア層が表面に形成された基材を、バリア層上に有機層が形成されるよう、図2で示される装置に装着した。

[0220] 有機層形成材料としては、下記表1に示すモノマー化合物198g、紫外線重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Cibaイルガキュア907（商品名））2gの混合溶液を用いた。当該有機層形成材料を、下記条件下で、基材上のバリア層の表面に供給して凝集させ、下記条件下で、有機層形成材料中のモノマー化合物を硬化させ、種々の厚さ（乾燥膜厚）の有機層を形成させた。なお、有機層のそれぞれの厚さは、搬送条件を調整することにより調整した。表1には、用いたモノマー化合物、各モノマー化合物を用いて得られる有機層のガラス転移温度および各モノマー化合物のC-C結合密度も示す。

[0221] なお、有機層のガラス転移温度は、リガク社製 TMA 8310を用いて測定した。また、それぞれのモノマー化合物のXPS分析を行い、C-C結合密度を求めた。モノマー化合物のXPS分析は以下の条件で行った。

[0222] [化14]

<XPS条件>

エッチングイオン種:アルゴン(Ar^+)

エッチングレート(SiO_2 熱酸化膜換算値):0.05nm/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AlK α

X線のスポットおよびそのサイズ:800×400 μm の楕円形。

[0223]

[化15]

＜フラッシュ蒸着 製膜条件＞

シリンジポンプ172のポンプ圧:100PSI

シリンジポンプ172の送液量:25ml/分

噴射口176aの温度:25℃

加熱板180の温度:185℃

加熱ノズル150aの温度:185℃

基板Z(ドラム126)の冷却温度:10℃

UV光156aのUV照度:50mW/cm²

[0224] [表1]

表1.

記号	有機層のモノマー化合物	ガラス 転移点	C-C結合密度
A	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (エペクリルEB600(製品名)、ダイセル・ユーシービー社製)	105℃	0.24
B	エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (M-350(製品名)、東亜合成社製)	150℃	0.21
C	2-フチル-2-エチルプロパントリアルシマアクリレート (ライトアクリレートBEPG-A、共栄社化学社製)	204℃	0.27
D	イソシアヌル酸EO変性シマおよびトリアクリレート (M315(製品名)、東亜合成社製)	256℃	0.18
E (比較)	ホリフプロビレンクリコールシマアクリレート (M-270(製品名)、東亜合成社製)	95℃	0.21
F	トリメチロールプロパントリアクリレート (ライトアクリレートTMP-A(製品名)、共栄社化学社製)	250℃	0.21

[0225] 上記実施例1で作製されたガスバリア性フィルム111～132について、水蒸気透過率、屈曲性および耐衝撃性を評価し、結果を下記表2に示す。

[0226]

[表2]

実施例1

No.	下地層		有機層		バリア層				水蒸気透過率 g/(m ² ·day)	屈曲性 ラング	耐衝撃性 g/(m ² ·day)	備考
	化合物	厚さ nm	モノ化合物	厚さ nm	ガラス転移点 ℃	バリア組成	厚さ nm	Ci極値の枚 個	最大-最小 %			
111	F (フッ素シユス素)	4000	A	250	105	窒化珪素膜	300	0	—	2	5×10 ⁻⁴	比較
112	F (フッ素シユス素)	500	A	350	105	窒化珪素膜	300	0	—	2	6×10 ⁻⁴	比較
113	無	—	無	—	—	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	6×10 ⁻⁴	比較
114	OPSTAR Z7501	4000	無	—	—	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	6×10 ⁻⁴	比較
115	OPSTAR Z7501	4000	A	250	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	2×10 ⁻⁴	本発明
116	OPSTAR Z7501	4000	B	250	150	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	2×10 ⁻⁴	本発明
117	OPSTAR Z7501	4000	C	250	204	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	5	2×10 ⁻⁴	本発明
118	OPSTAR Z7501	4000	D	250	255	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	5	2×10 ⁻⁴	本発明
119	OPSTAR Z7501	4000	E	250	365	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	1×10 ⁻³	本発明
120	OPSTAR Z7501	4000	A	45	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	2×10 ⁻³	本発明
121	OPSTAR Z7501	4000	A	50	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	6×10 ⁻⁴	本発明
122	OPSTAR Z7501	4000	A	300	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	3×10 ⁻⁴	本発明
123	OPSTAR Z7501	4000	A	450	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	5×10 ⁻⁴	本発明
124	OPSTAR Z7501	4000	A	480	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	8×10 ⁻⁴	本発明
125	OPSTAR Z7501	4000	A	510	105	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	4	2×10 ⁻⁴	本発明
126	OPSTAR Z7501	4000	E	45	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	5×10 ⁻⁴	本発明
127	OPSTAR Z7501	4000	E	50	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	2×10 ⁻⁴	本発明
128	OPSTAR Z7501	4000	E	500	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	2×10 ⁻⁴	本発明
129	OPSTAR Z7501	4000	E	450	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	2×10 ⁻⁴	本発明
130	OPSTAR Z7501	4000	E	480	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	2×10 ⁻⁴	本発明
131	OPSTAR Z7501	4000	E	510	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	2×10 ⁻⁴	本発明
132	OPSTAR Z7501	4000	E	510	95	炭素酸化した珪素	300	5	14.02	3	4×10 ⁻⁴	本発明

[0227] 上記表2から、本発明のガスバリア性フィルム（フィルム114～132

）は、優れた水蒸気バリア性、屈曲性および耐衝撃性を示すことが示される。

[0228] 実施例 2（フィルム 211～215）

（1）フィルム 211、212、214

実施例 1 において、バリア層の成膜条件の搬送速度を 0.5 m/min から 0.43 m/min に変更し、バリア層および有機層の厚さ（乾燥後の膜厚）を、それぞれ、下記表 3 に示すように変更した以外は、上記実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルム 211、212、214 を作製した。なお、有機層の厚さは、搬送速度を調整することで 250 nm とした。

[0229] 各バリア層の形成工程にて形成されたバリア層について、実施例 1 と同様にして XPS デプスプロファイル測定を行い、珪素元素分布、酸素差元素分布、炭素元素分布および酸素炭素分布を得たところ、すべてのバリア層における、珪素の原子比、酸素の原子比および炭素の原子比が、バリア層の膜厚の 90% 以上の領域で、多いほうから（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順となっていることが確認された。

[0230] （2）フィルム 213、215

有機層形成材料として、表 2 に記載のモノマー化合物 198 g 、紫外線重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Ciba イルガキュア 907（商品名）） 2 g の混合溶液を用いた。

[0231] 次に、実施例 1 の 3. と同様にして得られたバリア層が表面に形成された基材のバリア層上に、上記で調製された有機層形成材料を、バーコート法により塗布し、 85°C で 30 分間加熱して、熱硬化させることにより、有機層（乾燥後の膜厚： $0.25 \mu\text{m}$ ）をバリア層上に形成したガスバリア性フィルム 213 および 215 を作製した。

[0232] 上記実施例 2 で作製されたガスバリア性フィルム 211～215 について、水蒸気透過率、屈曲性および耐衝撃性を評価し、結果を下記表 3 に示す。

[0233]

[表3]

実施例2

No.	下地層		有機層		バリア層			水蒸気透過率 g/(m ² ·day)	屈曲性	耐衝撃性	備考
	化合物	厚さ nm	モノマー化合物	厚さ nm	ガラス転移点 ℃	バリア組成	厚さ nm	D: 透過の数 個	最大-最小 %		
211	OPSTAR Z7501	4000	無	-		炭素酸化珪素	350	5	13.88	3	3×10 ⁻⁴ 比較
212	OPSTAR Z7501	4000	B	250	150	炭素酸化珪素	350	5	13.88	4	2×10 ⁻⁴ 本発明
213	無		B	250	150	炭素酸化珪素	350	5	13.88	4	3×10 ⁻⁴ 本発明
214	OPSTAR Z7501	4000	C	250	204	炭素酸化珪素	350	5	13.88	5	2×10 ⁻⁴ 本発明
215	無		C	250	204	炭素酸化珪素	350	5	13.90	4	3×10 ⁻⁴ 本発明

[0234] 上記表3から、本発明のガスバリア性フィルムは、比較ガスバリア性フィ

フィルムに比して、優れた水蒸気バリア性、屈曲性および耐衝撃性を示すことが示される。

[0235] 実施例 3（フィルム 3 1 1～3 1 5）

実施例 1 において、バリア層および有機層の厚さを、それぞれ、下記表 4 に示すように変更した以外は、上記実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルム 3 1 1～3 1 5 を作製した。なお、有機層の厚さは、搬送速度を調節することで 2 5 0 n m とした。

[0236] 各バリア層の形成工程にて形成されたバリア層について、実施例 1 と同様にして X P S デプスプロファイル測定を行い、珪素元素分布、酸素差元素分布、炭素元素分布および酸素炭素分布を得たところ、すべてのバリア層における、珪素の原子比、酸素の原子比および炭素の原子比が、バリア層の膜厚の 9 0 % 以上の領域で、多いほうから（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順となっていることが確認された。

[0237] 上記実施例 3 で作製されたガスバリア性フィルム 3 1 1～3 1 5 について、水蒸気透過率、屈曲性および耐衝撃性を評価し、結果を下記表 4 に示す。

[0238]

[表4]

実施例3

No.	下地層		清浄層			バリア層				水蒸気透過率 g/(m ² ・day)	屈曲性 ランク	耐衝撃性 g/(m ² ・day)	備考
	化合物	厚さ nm	モノマー化合物	厚さ nm	ガラス転移点 ℃	バリア組成	厚さ nm	C:極値の数 個	最大-最小 %				
211	OPSTAR Z7501	4000	無	~		炭素酸化珪素	350	5	13.88	3	9×10 ⁻⁴	比較	
212	OPSTAR Z7501	4000	A	250	105	炭素酸化珪素	350	5	13.88	4	2×10 ⁻⁴	本発明	
213	OPSTAR Z7501	4000	A	250	105	炭素酸化珪素	350	5	13.88	4	9×10 ⁻⁴	本発明	
214	OPSTAR Z7501	4000	C	250	204	炭素酸化珪素	350	5	13.88	5	2×10 ⁻⁴	本発明	
215	OPSTAR Z7501	4000	C	250	204	炭素酸化珪素	350	5	13.88	4	8×10 ⁻⁴	本発明	

[0239] 上記表 4 から、本発明のガスバリア性フィルムは、優れた水蒸気バリア性

、屈曲性および耐衝撃性を示すことが示される。

[0240] 実施例 4（フィルム 4 1 1～4 1 9）

（1）フィルム 4 1 1～4 1 4

実施例 1 において、有機層の厚み（乾燥膜厚）を、それぞれ、下記表 5 に示すように変更した以外は、上記実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルム 4 1 1～4 1 4 を作製した。なお、有機層のそれぞれの厚さは、搬送速度を調節することで調整した。

[0241] （2）フィルム 4 1 5

実施例 1 において、成膜条件の搬送速度を 0.5 m/min から 0.85 m/min に変更した以外は、上記実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルム 4 1 5 を作製した。なお、有機層の厚さは、搬送速度を調節することで 250 nm とした。

[0242] （3）フィルム 4 1 6～4 1 9

実施例 1 において、バリア層として 300 nm 積層したものを、それぞれ 2～4 回繰り返し、バリア層の厚み（乾燥膜厚）を $600 \sim 1200 \text{ nm}$ に変更した以外は、上記実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルム 4 1 6～4 1 9 を作製した。

[0243] 各バリア層の形成工程にて形成されたバリア層について、実施例 1 と同様にして XPS デプスプロファイル測定を行い、珪素元素分布、酸素差元素分布、炭素元素分布および酸素炭素分布を得たところ、すべてのバリア層における、珪素の原子比、酸素の原子比および炭素の原子比が、バリア層の膜厚の 90% 以上の領域で、多いほうから（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順となっていることが確認された。

[0244] 上記実施例 4 で作製されたガスバリア性フィルム 4 1 1～4 1 9 について、水蒸気透過率、屈曲性および耐衝撃性を評価し、結果を下記表 5 に示す。

[0245]

[表5]

実施例4

No.	下地層		有機層			バリア層				有機層/バリア層 比	水蒸気透過率 g/(m ² ・day)	屈曲性 ラック	耐衝撃性 g/(m ² ・day)	備考
	化合物	厚さ nm	モ/ア-化合物	厚さ nm	ガラス転移点 ℃	バリア組成	厚さ nm	C:極値の数 個	最大-最小 %					
411	OPSTAR Z7501	4000	C	490	204	炭素酸エステル	300	5	14.01	1.53	1×10 ⁻⁴	4	8×10 ⁻⁴	本発明
412	OPSTAR Z7501	4000	C	515	204	炭素酸エステル	300	5	13.98	1.72	1×10 ⁻⁴	4	2×10 ⁻³	本発明
413	OPSTAR Z7501	4000	C	45	204	炭素酸エステル	300	5	13.97	0.15	8×10 ⁻⁴	3	2×10 ⁻³	本発明
414	OPSTAR Z7501	4000	C	50	204	炭素酸エステル	300	5	13.98	0.17	1×10 ⁻⁴	4	6×10 ⁻⁴	本発明
415	OPSTAR Z7501	4000	C	250	204	炭素酸エステル	150	5	14.01	1.87	5×10 ⁻⁴	3	1×10 ⁻³	本発明
416	OPSTAR Z7501	4000	C	250	204	炭素酸エステル	300	5	14.02	0.53	1×10 ⁻⁴	5	2×10 ⁻⁴	本発明
417	OPSTAR Z7501	4000	C	280	204	炭素酸エステル	600	9	14.02	0.42	9×10 ⁻⁵	5	1×10 ⁻⁴	本発明
418	OPSTAR Z7501	4000	C	280	204	炭素酸エステル	800	13	14.03	0.38	8×10 ⁻⁵	5	1×10 ⁻⁴	本発明
418	OPSTAR Z7501	4000	C	280	204	炭素酸エステル	1200	17	14.02	0.21	1×10 ⁻⁴	4	3×10 ⁻⁴	本発明

[0246] 上記表5から、本発明のガスバリア性フィルムは、優れた水蒸気バリア性

、屈曲性および耐衝撃性を示すことが示される。

[0247] なお、本出願は、2012年12月25日に出願された日本特許出願第2012-281700号、および2013年2月14日に出願された日本特許出願第2013-26854号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

[請求項1] 基材、該基材の少なくとも一方の面に形成された、ケイ素、酸素および炭素を含有するバリア層、ならびに有機層を含むガスバリア性フィルムであって、

該バリア層が、下記条件 (i) ~ (iii) :

(i) 前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層表面からの距離 (L) と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率 (ケイ素の原子比) との関係を示すケイ素分布曲線、前記 L とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率 (酸素の原子比) との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記 L とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率 (炭素の原子比) との関係を示す炭素分布曲線において、

前記バリア層の膜厚の 90% 以上の領域で、多いほうから (酸素の原子比)、(ケイ素の原子比)、(炭素の原子比) の順となっている、

(ii) 前記炭素分布曲線が少なくとも 2 つの極値を有する、

(iii) 前記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 at % 以上である、
を全て満たす、ガスバリア性フィルム。

[請求項2] 該有機層が、ガラス転移温度が 105℃ 以上の (メタ) アクリル化合物により構成され、厚さが 50 nm 以上 500 nm 未満である、請求項 1 に記載のガスバリア性フィルム。

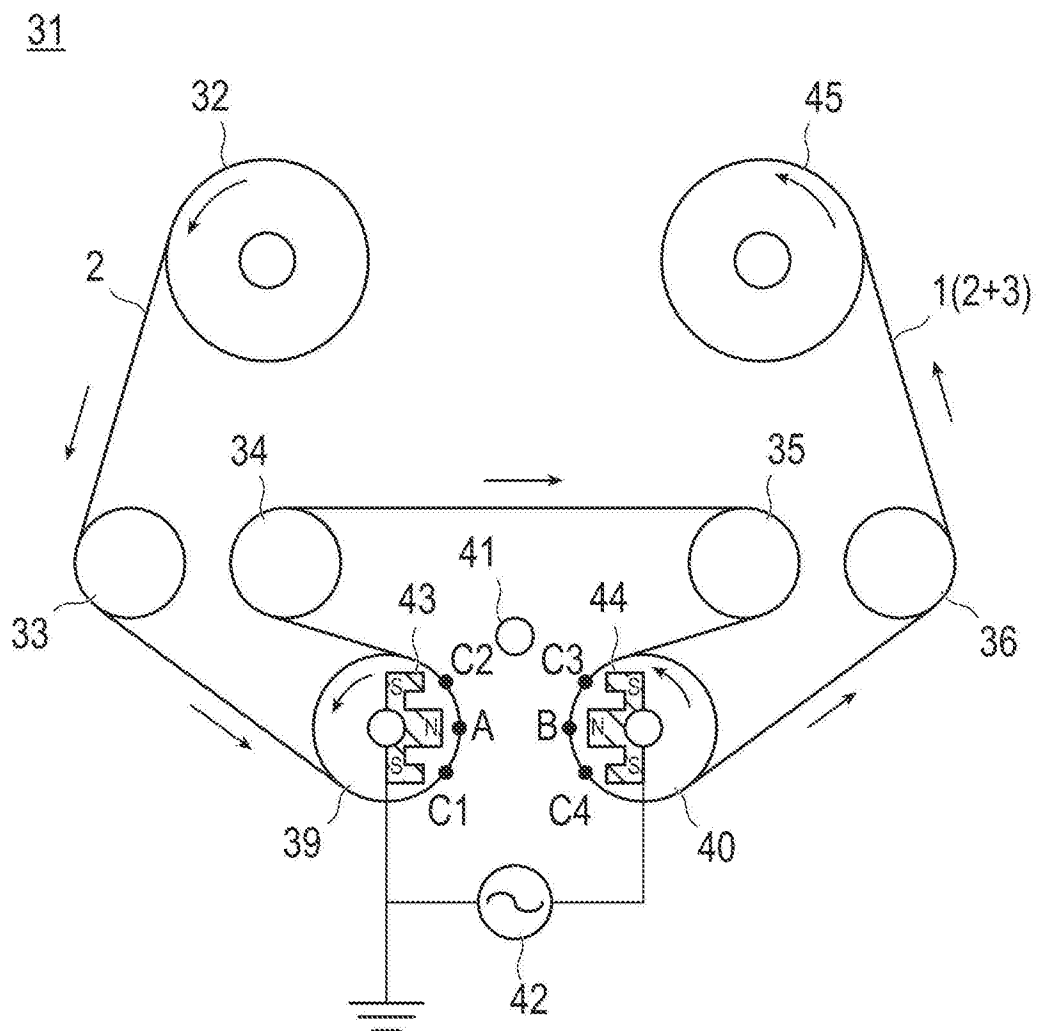
[請求項3] 該バリア層と該有機層との膜厚比 (バリア層の膜厚 (nm) : 有機層の膜厚 (nm)) が、1 : 0.1 ~ 10 である、請求項 1 または 2 に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項4] 該基材と該バリア層との間に、炭素含有ポリマーを含む下地層をさらに有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィ

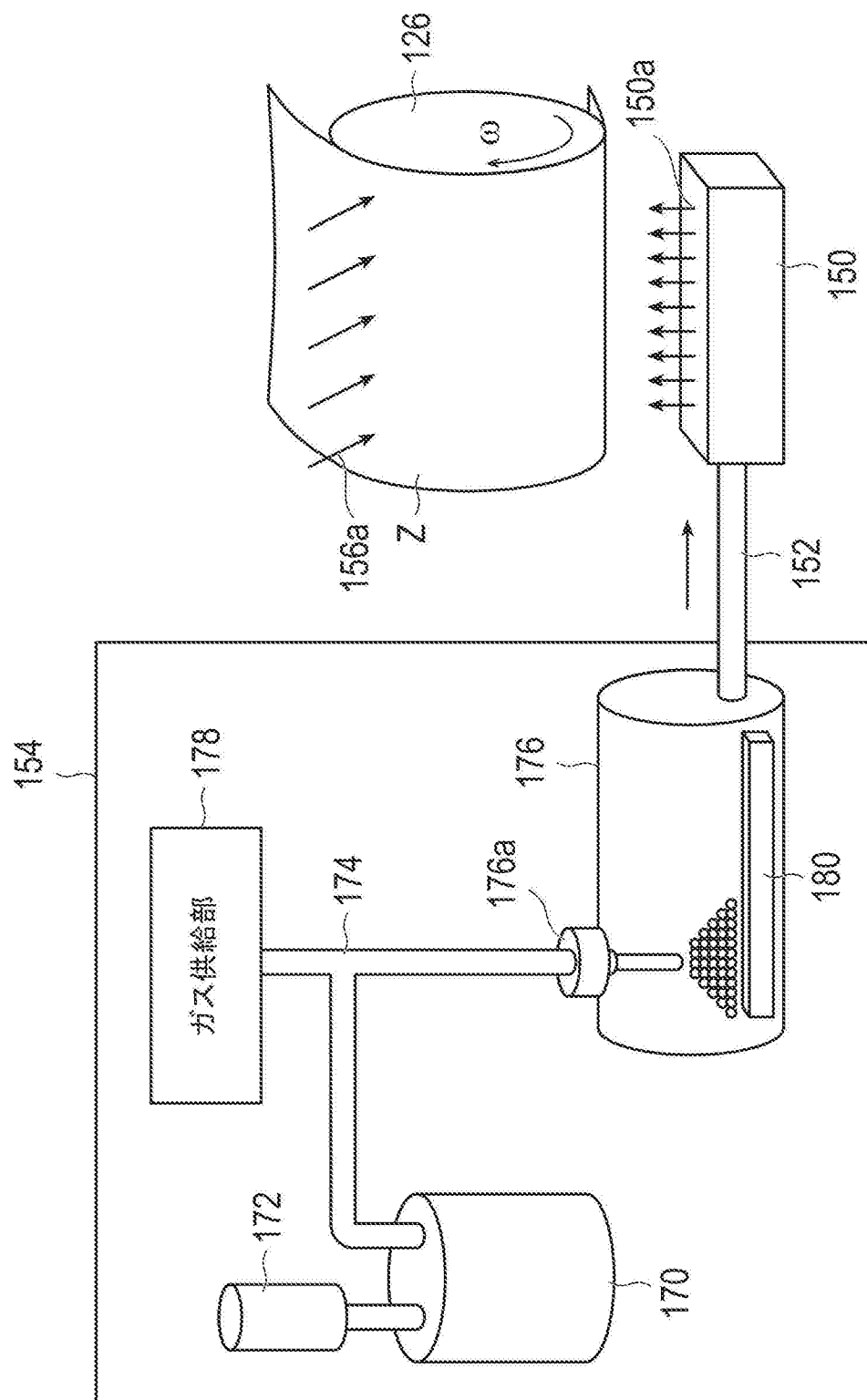
ルム。

[請求項5] 該有機層が、フラッシュ蒸着法により形成される、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。

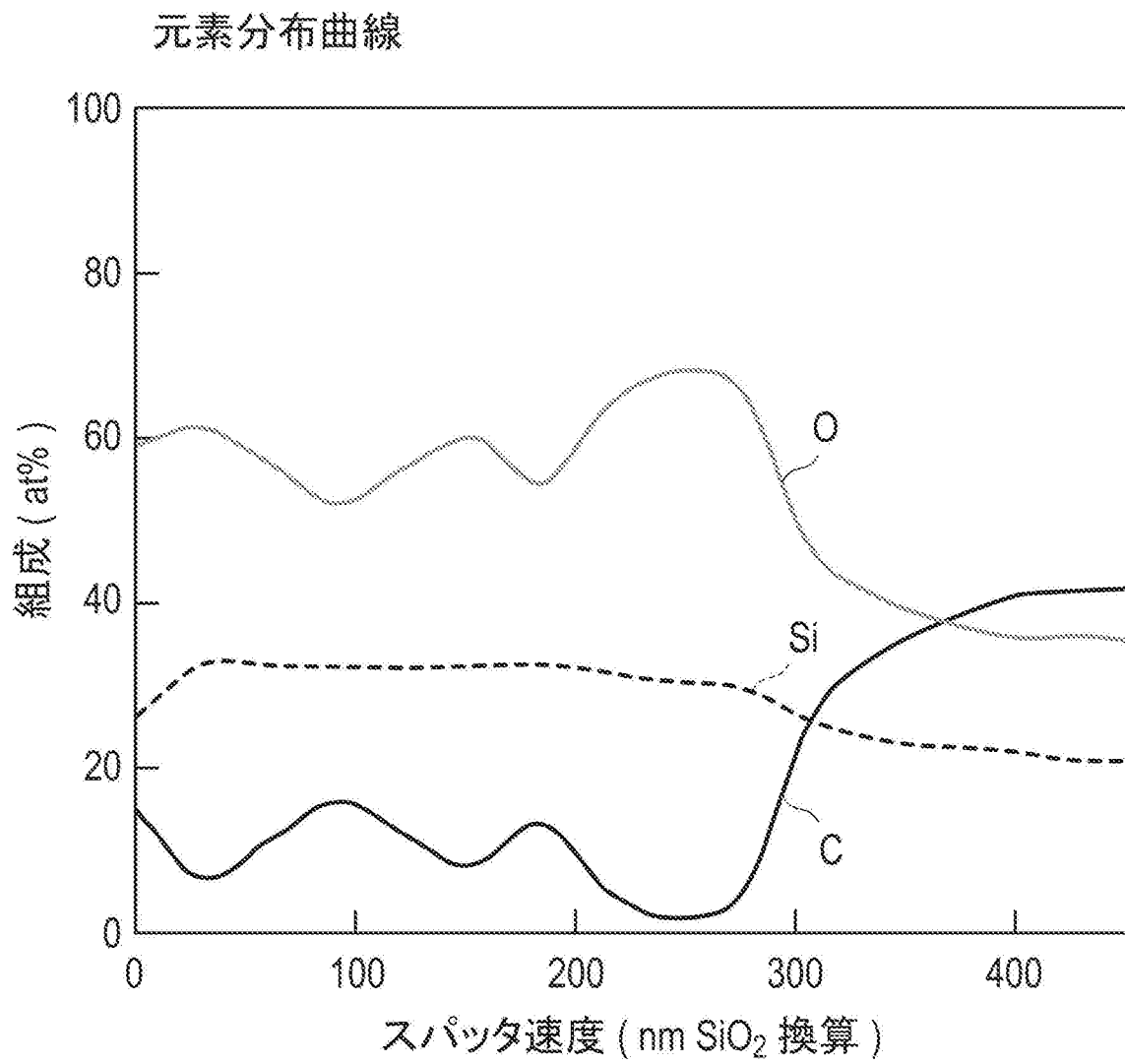
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, C23C14/12(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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)

B32B9/00, C23C14/12, C23C16/42, H01L51/50, H05B33/02

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-84306 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims 1, 3; paragraphs [0008], [0470], [0474]; fig. 6 to 11 & WO 2012/046736 A1 & TW 201228842 A	1-5
Y	JP 2006-188743 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 July 2006 (20.07.2006), claim 2; paragraphs [0011], [0012], [0013], [0017], [0018], [0033] to [0038], [0040], [0041] (Family: none)	1-5

☒ 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
17 March, 2014 (17.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083515

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 2008-265855 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claim 1; paragraphs [0001], [0054] (Family: none)	1
A	JP 2005-288851 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims 1, 4, 5, 6; paragraph [0001] (Family: none)	1-5
A	JP 2002-532850 A (Battelle Memorial Institute), 02 October 2002 (02.10.2002), claims; paragraph [0030] & WO 2000/036665 A1 & WO 2001/089006 A1 & WO 2003/028903 A2 & WO 2001/082389 A1 & WO 2008/094352 A1 & WO 2010/077544 A1 & WO 2008/094353 A1 & WO 2010/078405 A1	1-5
A	JP 2530350 B2 (Spectrum Control Inc.), 14 June 1996 (14.06.1996), claims & US 4954371 A & WO 1987/007848 A1	1-5

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, C23C14/12(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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. B32B9/00, C23C14/12, C23C16/42, H01L51/50, H05B33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-84306 A（住友化学株式会社）2012.04.26, 【請求項1】【請求項3】【0008】【0470】【0474】【図6】 ～【図11】 & WO 2012/046736 A1 & TW 201228842 A	1 - 5
Y	JP 2006-188743 A（凸版印刷株式会社）2006.07.20, 【請求項2】【0011】【0012】【0013】【0017】 【0018】【0033】～【0038】【0040】【0041】 (ファミリーなし)	1 - 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 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）

横島 隆裕

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

3 9 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-265855 A (大日本印刷株式会社) 2008. 11. 06, 【請求項 1】【0 0 0 1】【0 0 5 4】 (ファミリーなし)	1
A	JP 2005-288851 A (大日本印刷株式会社) 2005. 10. 20, 【請求項 1】【請求項 4】【請求項 5】【請求項 6】【0 0 0 1】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2002-532850 A (バトル・メモリアル・インスティテュート) 2002. 10. 02, 【特許請求の範囲】【0 0 3 0】 & WO 2000/036665 A1 & WO 2001/089006 A1 & WO 2003/028903 A2 & WO 2001/082389 A1 & WO 2008/094352 A1 & WO 2010/077544 A1 & WO 2008/094353 A1 & WO 2010/078405 A1	1 - 5
A	JP 2530350 B2 (スペクトラム コントロール, インコーポレイテッ ド) 1996. 06. 14, 【特許請求の範囲】 & US 4954371 A & WO 1987/007848 A1	1 - 5