

(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
2025年4月24日(24.04.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/084406 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
C23C 14/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/037206

(22) 国際出願日: 2024年10月18日(18.10.2024)

(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 2023-180257 2023年10月19日(19.10.2023) JP

(71) 出願人: T O P P A N ホールディングス株式会社 (TOPPAN HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 (JP).

(72) 発明者: 鋏形 友輔 (KUWAGATA Yusuke); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP). 松久 健司 (MATSUHISA Kenji); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP). 谷卓行 (TANI Takayuki); 〒1100016 東京都台東

区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP).

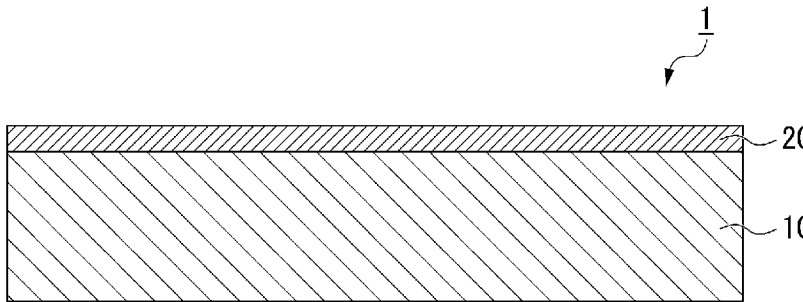
(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: ガスバリアフィルムおよび製造方法



(57) Abstract: This gas barrier film is provided with a base material layer and a gas barrier layer that is formed on the base material layer and that contains silicon oxide. In an infrared absorption spectrum of the gas barrier layer obtained from the surface side thereof, the ratio of the peak area of an absorption peak at $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ derived from OH bonds with respect to the peak area of an absorption peak at $720\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ derived from Si-O-Si bonds is 0.25 or less.

(57) 要約: 基材層と、基材層上に形成され、酸化ケイ素を含むガスバリア層とを備えるガスバリアフィルムにおいて、ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、Si-O-Si結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、OH結合に由来する 3100 cm^{-1} 以上 3700 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.25以下である。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ガスバリアフィルムおよび製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアフィルム、より詳しくは、食品、医薬品、精密電子部品等の包装に適したガスバリアフィルムに関する。このガスバリアフィルムの製造方法に関しても言及する。

本願は、2023年10月19日に、日本に出願された特願2023-180257号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 食品や医薬品に用いられる包装材料において、内容物の変質を抑制し、それらの機能や性質を保持する観点から、内容物を変質させ、包装材料を透過する酸素や水蒸気、その他の気体を遮断するガスバリア性が求められることがある。また、ガスバリア性を有する包装材料として、温度、湿度などの影響が少ないアルミ等の金属箔をガスバリア層として用いたガスバリアフィルムが知られている。

[0003] ガスバリアフィルムの他の構成として、高分子材料で形成された基材フィルム上に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を真空蒸着やスパッタ等により形成したフィルムが知られている（例えば特許文献1参照）。これらのガスバリアフィルムは、透明性及び酸素、水蒸気等のガス遮断性を有する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開昭60-049934号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 発明者らは、ガスバリア層が酸化ケイ素の蒸着膜からなる場合、水蒸気バリア性のばらつきが比較的大きい傾向があることを見出した。発明者らは、

これを抑制するために鋭意検討し、本発明を完成させた。

[0006] 上記事情を踏まえ、酸化ケイ素を含むガスバリア層を備えつつ、水蒸気バリア性が安定したガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] [1] 本発明の第一の態様は、基材層と、基材層上に形成され、酸化ケイ素を含むガスバリア層とを備えるガスバリアフィルムである。

ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、 Si-O-Si 結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、 OH 結合に由来する 3100 cm^{-1} 以上 3700 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が 0.25 以下である。

[2] 前記ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、 Si-O-Si 結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、 Si-OH 結合に由来する 830 cm^{-1} 以上 910 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が 0.025 以下である、[1]に記載のガスバリアフィルム。

[3] 前記ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、 Si-O-Si 結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、 Si-H 結合に由来する 2100 cm^{-1} 以上 2200 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が 0.003 以下である、[1]または[2]に記載のガスバリアフィルム。

[4] 前記ガスバリア層の表面において、X線光電子分光(XPS)により測定される $\text{Si } 2p$ ピークの全ピーク($a = \text{Si}^{4+}$ 、 Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si)に対する Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si のピーク($b = \text{Si}^{3+}$ 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si)の比 b/a の値が 0.122 より大きい、[1]～[3]のいずれか1つに記載のガスバリアフィルム。

[5] 前記ガスバリア層の表面において、X線光電子分光(XPS)より測定される酸素(O)の原子数とケイ素(Si)の原子数との比(O/Si)が、 1.41 以上 1.9 以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記

載のガスバリアフィルム。

[6] 前記ガスバリア層の厚さが10nm以上60nm以下である、[1]～[5]のいずれか1つに記載のガスバリアフィルム。

[7] 前記ガスバリア層上に形成されたオーバーコート層をさらに備える、[1]～[6]のいずれか1つに記載のガスバリアフィルム。

[8] 前記オーバーコート層は、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物、金属アルコキシドの反応生成物、および金属アルコキシドの加水分解物の反応生成物の少なくとも1つと、水溶性高分子とを含む、[7]に記載のガスバリアフィルム。

[9] 前記オーバーコート層は、シランカップリング剤、シランカップリング剤の加水分解物、シランカップリング剤の反応生成物、およびシランカップリング剤の加水分解物の反応生成物の少なくとも1つを含む、[7]または[8]に記載のガスバリアフィルム。

[10] 前記基材層と前記ガスバリア層との間に設けられたアンダーコート層をさらに備え、前記アンダーコート層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂の少なくとも1つを含む、[1]～[9]のいずれか1つに記載のガスバリアフィルム。

[11] 前記基材層と前記ガスバリア層との間に設けられたアンダーコート層をさらに備え、前記アンダーコート層は、有機酸基を有するアクリルポリオール樹脂とポリイソシアネートとを含む組成物の硬化物からなる、[1]～[10]のいずれか1つに記載のガスバリアフィルム。

[0008] 本発明の第二の態様は、第一の態様に係るガスバリアフィルムの製造方法である。

この製造方法においては、成膜室と巻出巻取室とを備え、かつ成膜室内および巻出巻取室内に気体吸着装置（気体（水蒸気）を凝縮・吸着する装置）を有する成膜装置を準備し、巻出巻取室に配置した巻出しロールにロール状の基材層を取り付け、成膜室内および巻出巻取室内の気体吸着装置を作動させて成膜室内の m/z 18の分圧値を0.05Pa以下とした状態で、Si

材料とSiO₂材料とを混合した蒸着材料を用いて成膜室内を通過する基材層にガスバリア層を形成する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、酸化ケイ素を含むガスバリア層を備えつつ、水蒸気バリア性が安定したガスバリアフィルムを提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第一実施形態に係るガスバリアフィルムの模式断面図である。

[図2]同ガスバリアフィルムの製造装置の一例を示す模式図である。

[図3]本発明の第二実施形態に係るガスバリアフィルムの模式断面図である。

[図4]同ガスバリアフィルムの変形例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の第一実施形態について、図1を参照して説明する。

図1は、本実施形態に係るガスバリアフィルム1の模式断面図である。ガスバリアフィルム1は、基材層10と、基材層10の一方の面に設けられたガスバリア層20とを備える。

[0012] 基材層10は、合成樹脂で形成されている。基材層10の材料に特に制限はなく、公知の各種材料を使用することができる。具体例として、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル系（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリイミド系、ポリアミド系（ナイロンー6、ナイロンー66等）、ポリスチレン、エチレンビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、アクリル、セルロース系（トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等）などが挙げられる。実際的には、用途や要求物性により適宜選定をすることが好ましい、電子部材、光学部材等の極端に水分を嫌う内容物を保護する包装には、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド類、ポリエーテルスルホンなどのそれ自体も高いガスバリア性を有する材料を用いることが好ましい。包装材用途の場合は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いることが好ま

しい。

- [0013] 基材層10の厚みは特に包装材料に用いる際には可撓性と加工に耐えうる剛性とを有していることが好ましく、 $9\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ 程度とできる。より好ましくは、 $9\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。この範囲内の厚さの基材層10は、適度な可撓性を有し、ロール状に巻き取ることもできるため、取り扱いがしやすい。
- [0014] 基材層10の形態は、長尺材であってもよいし枚葉材であってもよいが、長尺のものを好ましく用いることができる。長尺の基材層10の長手方向の長さは特に限定されないが、例えば 10m 以上の樹脂フィルムが好ましく用いられる。なお、長さの上限は限定されず、例えば 10km 程度のものであってもよい。
- [0015] 基材層10の表面には、必要に応じて帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑り剤といった添加剤が含まれてもよい。さらに、基材層10の表面に、密着性を高めるため、コロナ処理、フレイム処理、プラズマ処理、易接着処理等の物理的処理や、酸やアルカリによる薬液処理等の化学的処理改質処理を施してもよい。基材層10の表面はガスバリア層を形成する際の真空成膜の初期成長段階における緻密性に寄与するものであり、この観点からはできるだけ平滑であることが好ましい。
- [0016] ガスバリア層20は、ガスバリアフィルム1が発揮するガスバリア性において主要な役割を占める層であり、酸化ケイ素(SiO_x)を少なくとも含む無機酸化物からなる膜である。
- [0017] 本実施形態に係るガスバリア層20は、酸素(O)の原子数とケイ素(Si)の原子数との比(O/Si)が、少なくともガスバリア層20の表面において 1.0 以上 1.9 以下である。ガスバリアフィルム1全体としての透明性を考慮すると、 O/Si は 1.3 以上がより好ましい。バリア性と透明性の両立の観点から、 O/Si は 1.3 以上 1.9 以下、より好ましくは、 1.4 以上 1.9 以下、 1.41 以上 1.9 以下、 1.45 以上 1.9 以下、 1.5 以上 1.9 以下、 1.6 以上 1.9 以下、 1.7 以上 1.9 以下、

1.41以上1.85以下、1.41以上1.8以下、1.45以上1.85以下、1.45以上1.8以下、が好ましい。

ガスバリア層20のO/Siは、XPS（X線光電子分析装置）等の分析装置で評価できる。XPS（X線光電子分析装置）等の分析装置では、膜中の分析のためにアルゴン（Ar）イオンによるスパッタエッチングが用いられることがあるが、ケイ素（Si）を含む透明酸化物膜層は還元されて正しいケイ素（Si）の原子数と酸素（O）の原子数との比（O/Si）を得られないため、層の表面を分析することが望ましい。

[0018] ガスバリア層20の形成方法に制限はなく、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、プラズマ化学気相成長法（PECVD）等公知の成膜方法を使用できるが、生産性に優れることから、真空蒸着法が特に好ましい。真空蒸着法の方法加熱手段としては、抵抗加熱式、高周波誘導加熱式、電子線加熱式等を用いることができる。さらにプラズマアシスト法やイオンビームアシスト法などを組み合わせると、ガスバリア層20を緻密に形成してバリア性を向上できる。

[0019] ガスバリア層20を真空蒸着法で成膜する場合、成膜時に分圧計（ファラデーカップを用いた四重極質量分析計）で計測した m/z 18の分圧値が0.05 Pa以下となるように設定する。成膜時に質量分析計で計測した m/z 18の分圧が0.09 Paを超えると、蒸着雰囲気中の水分子の量が多いことで、無機酸化物膜中のOHの量が多くなり、また、Siに結合するOHやHの量が多くなるため、好ましくない。

ここで、 m/z （正確には斜体字）とは、イオンの質量を統一原子質量単位で割って得られた無次元量をさらにイオンの電荷数の絶対値で割って得られた無次元量と定義されている値であり、質量分析計で測定されるマススペクトルの横軸に採用されている値である。 m/z は、国際純正・応用科学連合（IUPAC）により学術用語として定められている。 m/z 18とは、水分に係る H_2O^+ イオンに由来する m/z である。水分に係るイオンとしては、 m/z 18の他に、 m/z 17等のフラグメントイオンもあるが、本発明

では、最も強いスペクトル強度をとる H_2O^+ イオンに由来する m/z 18を指標とした。

成膜時の m/z 18の分圧の具体的調整方法としては、成膜環境に気体を吸着する機構を設けることが典型的である。例えば、気体（水蒸気）を凝縮・吸着する装置（以下、「気体吸着装置」）を成膜装置の成膜室内に設けることで、成膜室内の水蒸気を低減する効果を得られる。これにより、成膜時の m/z 18の分圧を0.05 Pa以下に抑えることができる。さらに巻出巻取室内の中、特に巻き出しロール近傍にも気体吸着装置を設けることで、基材から放出される水分に由来する水蒸気を低減する効果が得られる。基材から放出される水分は、ガスバリア層の初期の膜成長を阻害する場合がある。基材から放出される水分に由来する水蒸気を制御することで、初期の膜成長において緻密なガスバリア層を製膜することができ、初期に形成された膜の水蒸気バリア性だけでなく、ガスバリア層の全体において安定した水蒸気バリア性を得ることができる。

気体吸着装置としては、マイスナーコイル、クライオパネル、クライオポンプ、ソープションポンプ、イオンポンプ、ゲッタポンプが好ましく用いられ、吸着面積を大きくできることから、マイスナーコイル、クライオパネルがより好ましく用いられる。例えば、マイスナーコイルやクライオパネルを用いた場合、気体を凝縮・吸着する性能を十分得る観点からは、冷却温度が -100°C 以下であることが好ましく、 -110°C 以下であることがより好ましい。

[0020] 発明者らは、上述した O/Si の値と、成膜時の m/z 18の分圧とを所定の範囲に調整することで、形成される無機酸化物膜の分子間の隙間が一般的な蒸着プロセスに比して少なくなることを見出した。このような無機酸化物膜においては、吸着水の入り込む余地が少なくなり、無機酸化物膜中の OH の量が少なくなる。さらに、未結合手が減少することで、 Si と結合できる OH や H の量も少なくなるため、これをガスバリア層20とすることで、発揮される水蒸気バリア性の安定性を高めることができる。

[0021] ガスバリア層20における上述した状態は、FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）分析を用いてOH量、Si-OH量、Si-H量等を算出することで評価できる。

具体的には、FT-IR分析で得られた赤外吸収スペクトルにおいて、装置付属のソフトウェアを用いて、Si-O-Si結合（ $720\text{ cm}^{-1}\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積、OH結合（ $3100\text{ cm}^{-1}\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積、Si-OH結合（ $830\text{ cm}^{-1}\sim 910\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積、およびSi-H結合（ $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積のそれぞれにおいて、定義した範囲の両端におけるプロットを結ぶベースラインを引き、スペクトルおよびベースラインに囲まれた部分の面積を算出する。このとき、ベースラインより下にある領域は無視して面積に含めない。FT-IR分析はATR法で測定されることが多いが、発明者らの検討では、ATR補正やベースライン補正等の補正を行う前のデータの方がガスバリア層20の性状をより正確に反映しているとの知見が得られている。このため、以降で言及するパラメータの値については、FT-IR分析で得られた未補正データのものと定義する。

[0022] 詳細は後に実施例を用いて示すが、

- ・ Si-O-Si結合（ $720\text{ cm}^{-1}\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積に対する、OH結合（ $3100\text{ cm}^{-1}\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積の比が0.25以下であること

- ・ Si-O-Si結合（ $720\text{ cm}^{-1}\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積に対する、Si-OH結合（ $830\text{ cm}^{-1}\sim 910\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積の比が0.025以下であること

- ・ Si-O-Si結合（ $720\text{ cm}^{-1}\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積に対する、Si-H結合（ $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ ）に由来するピーク面積の比が0.003以下であること

は、いずれもガスバリア層20の分子間の隙間が少なく、膜として緻密であることの独立した指標となることが、発明者らの検討により明らかになった

。

OH結合はガスバリア層20中の水分吸着量と相関する指標である。Si-O-Si結合(720 cm⁻¹~1320 cm⁻¹)に由来するピーク面積に対する、OH結合(3100⁻¹~3700 cm⁻¹)に由来するピーク面積の比が小さいほど、ガスバリア層20の構造中の水分吸着量が少ないと考えられる。

Si-OH結合は、ガスバリア層20中の水分吸着量とSiの未結合手の量と相関する指標である。Si-O-Si結合(720 cm⁻¹~1320 cm⁻¹)に由来するピーク面積に対する、Si-OH結合(830⁻¹~910 cm⁻¹)に由来するピーク面積の比が小さいほどガスバリア層20の構造中の水分吸着量とSiの未結合手の量が少ないと考えられる。

Si-H結合は、ガスバリア層20中のSiの未結合手の量と相関する指標である。Si-O-Si結合(720 cm⁻¹~1320 cm⁻¹)に由来するピーク面積に対する、Si-H結合(2100⁻¹~2200 cm⁻¹)に由来するピーク面積の比が小さいほどガスバリア層20の構造中のSiの未結合手の量が少ないと考えられる。

上記のOH結合、Si-OH結合、およびSi-H結合に基づく3つの指標はいずれもSi-O-Si構造中の欠陥の量を反映しているが、OH結合、Si-OH結合、Si-H結合の順に反映する欠陥のサイズが小さくなる。また、OH結合、Si-OH結合、Si-H結合の順にそれぞれに由来するピーク面積を減らすためには高度なm/z 18の分圧の制御が必要になる。

特にSi-OH結合、Si-H結合の両者に由来するピーク面積を減らすことで、初期の膜成長において緻密なガスバリア層を製膜することができ、初期に形成された膜の水蒸気バリア性だけでなく、ガスバリア層の全体において安定した水蒸気バリア性を得ることができる。

本発明に係るガスバリアフィルムは、上記指標の少なくとも一つを満たしたガスバリア層20を備えることにより、安定したガスバリア性を発揮する

。また、量産プロセスにおいてもガスバリア性が高いレベルで安定し、高品質のガスバリアフィルムを効率よく製造することができる。

[0023] ガスバリア層20の化学結合状態は、X線光電子分光法（以下、「XPS」と称することがある。）を用いても分析できる。XPSは、測定対象に対してX線を照射し、測定対象の表面から放出される光電子をエネルギー分析する手法であり、測定対象の表面から数nmの深さの領域の組成や元素の化学結合状態を分析することができる。無機酸化物膜層13の酸化ケイ素に関する化学結合状態は、 SiO_2 (Si^{4+}) の他に Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^{+} の3つのサブオキサイド成分およびSiの5つが存在することが知られている。これらはXPSで Si_{2p} のナローズペクトルを測定した場合に、 SiO_2 が103.5~104.5 eV付近に観測され、 Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^{+} およびSiは SiO_2 よりも低エネルギー側にシフトした位置に、それぞれが約1 eVずつ離れた位置に観測される。

[0024] また、汎用的に用いられるX線源が $\text{Mg K}\alpha$ または $\text{Al K}\alpha$ で、パスエネルギーが10 eV程度のXPSを用いて Si_{2p} のナローズペクトルを測定した場合には、各結合のピークが分離されず、合成された形で観測される。このため、 Si_{2p} のナローズペクトルにおいて、 SiO_2 膜の場合には103.5~104.5 eV付近にピークトップが検出されるが、 SiO_2 を主として他の複数の化学結合状態を含む酸化珪素膜の場合には、ピークトップが101~103.5 eVの範囲にシフトする。また、 SiO_2 膜の場合に比べ、 SiO_2 を主として他の複数の化学結合状態を含む酸化珪素膜の場合には Si_{2p} ピークの半値全幅（FWHM）が広がる。なお、帯電によるピークシフトが発生するため、表面汚染炭化水素に由来して検出される C_{1s} ピークを用いて補正する必要がある。本発明において、表面汚染炭化水素に由来して検出される C_{1s} ピークは284.6 eVとした。また、XPSでは深さ方向の分析のためにアルゴン（Ar）イオンによるスパッタエッチングが用いられることがあるが、アルゴン（Ar）イオンの衝突による還元やミキシング等が発生し、元の酸化珪素膜中の化学結合状態から変化してしまう可能性があるた

め、スパッタエッチングは用いずに表面を分析することが好ましい。

[0025] 本実施形態に係るガスバリア層20の表面において、X線光電子分光(XPS)により測定されるSi_{2p}ピークの全ピーク(a=Si⁴⁺、Si³⁺、Si²⁺、Si⁺、Si)に対するSi³⁺、Si²⁺、Si⁺、Siのピーク(b=Si³⁺、Si²⁺、Si⁺、Si)の比b/aの値が0.122より大きいことが好ましい。b/aの値が0.122より大きいと、SiO₂以外の複数の化学結合状態を多く含む酸化珪素膜であるため、緻密な構造となり、ガス分子の透過経路を低減することができる。0.153以下であると十分な透明性を得ることができる。バリア性と透明性の両立の観点から、b/aは0.123以上0.153以下、より好ましくは、0.123以上0.148以下、0.123以上0.147以下、0.123以上0.145以下、0.123以上0.143以下、0.123以上0.138以下、0.123以上0.133以下、0.126以上0.147以下、0.128以上0.147以下、0.128以上0.145以下、0.128以上0.143以下が好ましい。

[0026] 本実施形態に係るガスバリア層20は、非晶質であることが好ましい。多結晶膜の場合には粒界が生じるが、ガスバリア層20が非晶質膜であることで、粒界のない膜となるため、ガス分子の透過経路を低減することができる。ガスバリア層20が、非晶質であるか否かは、公知の方法で評価できる。例えば、XRD(X線回折装置)等の分析装置で得られたX線回折パターンで、結晶の回折ピークを持つか否かで評価できる。

[0027] ガスバリア層20の厚さは、用いられる構成・成膜方法により異なるが、一般的には1~200nmの範囲内で適宜設定できる。ガスバリア層20の厚さが1nm未満であると、均一な膜が得られないことや膜厚が十分ではないことがあり、ガスバリア層としての機能を十分に発揮しない場合がある。ガスバリア層20の厚さが200nmを超えると、成膜後に折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により亀裂を生じてバリア性を失う可能性がある。好ましくは、5~150nmの範囲内であり、より好ましくは10~120nm

、10～60nm、10～50nm、10～45nm、10～40nmの範囲内である。

[0028] 図2は、本発明の実施形態に係るガスバリアフィルムの製造装置の一例を示す模式図である。製造には、真空の成膜室40と巻出しロール42が配置された巻出巻取室50とを備えた成膜装置100を用いる。成膜室40と巻出巻取室50は隔壁により仕切られており、独立した排気系を有している。成膜室40には気体吸着装置48が設置されており、巻出巻取室50内の巻出しロール42付近にも気体吸着装置48と同様の機能を有する気体吸着装置49が設置されている。気体吸着装置49は、気体を凝縮・吸着するものであればよく、気体吸着装置48と同種であっても異なる物であってもよい。

基材層10となるプラスチックフィルム41を巻出しロール42にセットする。巻出しロール42より引き出されたプラスチックフィルム41は、成膜室40内に露出する成膜ロール43を通過した後、巻取りロール44に巻き取られる。成膜室40内には、ガスバリア層20を成膜するための蒸着材料45がセットされ、蒸着手段としての電子ビーム銃46が設置されている。電子ビームにより加熱された蒸着材料45は、蒸気の蒸着粒子47となりプラスチックフィルムに蒸着される。これにより、ガスバリア層20がプラスチックフィルム41上に形成される。

[0029] 蒸着材料45は、Si材料とSiO₂材料とを混合した材料を含む。Si材料は、Si単体、および／または、SiO₂を除くSi元素を含有する材料を含む。Si材料とSiO₂材料の比率を適宜調整することにより、ガスバリア層のO/Siを調整できる。

図2において、蒸着材料45を加熱する方法として、電子ビーム銃46を用いた電子ビーム蒸着法を示したが、抵抗加熱法または高周波誘導加熱法などを用いて加熱し、蒸着材料45を蒸発させてもよい。また抵抗加熱法は、材料を詰めた坩堝を直接抵抗加熱する方式であってもよいし、別の方式であっても問題ない。いずれの方式も高い成膜速度を発現できる装置の構成にな

っていることが必要である。

[0030] ガスバリア層蒸着フィルムの製造装置は、この形に制限されるわけではなく、必要に応じて、プラズマ前処理装置を巻出巻取室内に設置したり、反応ガスの導入装置を成膜室内に設置したりしてもよい。ロールの配置に関しても、特に制限されるものではない。

[0031] 本実施形態においては、以下のような変更も可能である。

- ・基材層10の両面にガスバリア層を設ける。この際、2つのガスバリア層は同一であってもよいし、異なってもよい。

- ・基材層10にプラズマ処理を実施し、プラズマ処理を施した面にガスバリア層20を積層することにより基材層10とガスバリア層20との密着性やガスバリア性を高める。基材層10へのプラズマ処理として、RIE (Reactive Ion Etching) 処理、コロナ処理、ホローアノードプラズマ処理、平板型プラズマ処理など、公知の各種プラズマ処理のほか、オゾン処理、イオンビーム処理など、公知の各種表面処理もプラズマ処理同様の効果を奏する処理として採用できる。プラズマ処理に用いるガス種には、アルゴンや酸素、窒素、ヘリウム等、公知の放電用ガスを使用できる。

[0032] 本発明の第二実施形態について、図3を参照して説明する。以降の説明において、既に説明したものと共通する構成については、同一の符号を付して重複する説明を省略する。

[0033] 図3は、本実施形態に係るガスバリアフィルム2の模式断面図である。ガスバリアフィルム2は、ガスバリア層20上に設けられたオーバーコート層30をさらに備えている。

[0034] オーバーコート層30は、有機高分子樹脂を含む層であり、ガスバリア層20を保護し、擦れや屈曲によるクラックの発生を防止する機能を有する。

[0035] 公知の各種ガスバリア性皮膜をオーバーコート層30として用いることもできる。この場合、ガスバリアフィルム全体としてのバリア性をさらに向上させることができる。

オーバーコート層30は、例えばガスバリア層20上にウェットコート法

によりコーティング剤からなる塗膜を形成し、この塗膜を乾燥することにより得られる。なお、本明細書において、「塗膜」は湿潤膜を、「皮膜」は乾燥膜を、それぞれ意味する。

[0036] オーバーコート層30は、金属アルコキシドおよびその加水分解物、もしくはその反応生成物の少なくとも1つと、水溶性高分子とを含む皮膜（以下、「有機無機複合皮膜」と称することがある。）であってもよい。さらにシランカップリング剤およびその加水分解物の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0037] 有機無機複合膜に含まれる金属アルコキシド及びその加水分解物としては、例えば、テトラエトキシシラン $[Si(O C_2 H_5)_4]$ 及びトリイソプロポキシアルミニウム $[Al(O C_3 H_7)_3]$ 等の一般式 $M(O R)_n$ で表されるもの、並びにその加水分解物が挙げられる。これらのうちの1種を単独で、または2種以上を組み合わせて含んでもよい。

[0038] 有機無機複合膜における、金属アルコキシドおよびその加水分解物、もしくはその反応生成物の少なくとも1つの合計含有量は、例えば40～70質量%とできる。ガスバリア性を一層向上する観点から、有機無機複合膜における、金属アルコキシドおよびその加水分解物、もしくはその反応生成物の少なくとも1つの合計含有量の下限は、50質量%とできる。同様の観点から、有機無機複合膜における、金属アルコキシドおよびその加水分解物、もしくはその反応生成物の少なくとも1つの合計含有量の上限は、65質量%とできる。

[0039] 有機無機複合膜に含まれる水溶性高分子は、特に限定されず、ポリビニルアルコール系の高分子、アクリルポリオール系等の高分子、デンプン・メチルセルロース・カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を例示できる。ガスバリア性を一層向上させる観点からは、ポリビニルアルコール系の高分子を含むことが好ましい。水溶性高分子の数平均分子量は、例えば、40000～180000とできる。

[0040] ポリビニルアルコール系の水溶性高分子は、例えばポリ酢酸ビニルをけん

化（部分けん化も含む）して得ることができる。この水溶性高分子は、酢酸基が数十％残存しているものであってもよく、酢酸基が数％しか残存していないものであってもよい。

[0041] 有機無機複合膜における、水溶性高分子の含有量は、例えば15～50質量％とできる。水溶性高分子の含有量が20～45質量％であると、有機無機複合膜のガスバリア性をさらに向上でき、好ましい。

[0042] 有機無機複合膜に含まれるシランカップリング剤及びその加水分解物としては、有機官能基を有するシランカップリング剤が挙げられる。そのようなシランカップリング剤及びその加水分解物としては、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプリピルメチルジメトキシシラン、及びこれらの加水分解物が挙げられる。これらのうちの1種を単独で、または2種以上を組み合わせてもよい。

[0043] シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方は、有機官能基として、エポキシ基を有するものを用いることが好ましい。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、及び β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基を有するシランカップリング剤及びその加水分解物は、ビニル基、アミノ基、メタクリル基又はウレイル基のように、エポキシ基とは異なる有機官能基を有してもよい。

[0044] 有機官能基を有するシランカップリング剤およびその加水分解物は、その有機官能基と水溶性高分子の水酸基との相互作用によって、オーバーコート層30のガスバリア性と、ガスバリア層20との接着性を一層向上することができる。特に、シランカップリング剤及びその加水分解物のエポキシ基とポリビニルアルコールの水酸基とは、相互作用によって、オーバーコート層30とガスバリア層20との接着性を向上することができる。

- [0045] 有機無機複合膜における、シランカップリング剤およびその加水分解物、もしくはその反応生成物の少なくとも1つの合計含有量は、例えば1～15質量%とできる。シランカップリング剤およびその加水分解物、もしくはその反応生成物の少なくとも1つの合計含有量が2～12質量%であると、有機無機複合膜のガスバリア性をさらに向上でき、好ましい。
- [0046] オーバーコート層30の厚みは、要求されるガスバリア性に応じて設定でき、例えば0.05～5 μm とできる。オーバーコート層30の厚みは、0.05～1 μm が好ましく、0.1～0.5 μm がより好ましい。オーバーコート層30の厚みが0.05 μm 以上であれば、十分な酸素バリア性が得られやすい。オーバーコート層30の厚みが1 μm 以下であれば、均一な塗工面を形成することが容易で、乾燥負荷や製造コストを抑制できる。
- [0047] 上述した有機無機複合皮膜をオーバーコート層30として有するガスバリアフィルムは、ボイル処理やレトルト殺菌処理を行っても優れたガスバリア性を維持する。
- [0048] 上述した各実施形態に係るガスバリアフィルムにおいては、例えば図4に示す変形例のように、基材層10とガスバリア層20の間に、アンダーコート層15をさらに設けてもよい。すなわち、図4には第二実施形態に係る変形例のガスバリアフィルム2Aを示しているが、図1に示された第一実施形態に同様の変更がなされてもよい。また、基材層10の両面にアンダーコート層15とガスバリア層20の組が設けられてもよい。
- [0049] アンダーコート層15は、基材層10上に設けられることで、基材層10とガスバリア層20との密着性を高め、ガスバリア層20の剥離発生を防止し、さらに引っ掻き傷や擦り傷などの機械的外傷から保護するために設けられる。アンダーコート層15の材料としては、特に限定されるものではないが、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂などを用いることができる。
- [0050] アンダーコート層15を形成する熱硬化性樹脂としては、アクリルポリアル樹脂とイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化型ウレタン樹脂、

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、シリコン樹脂などが挙げられる。なかでも、ヒドロキシ基および／または有機酸基を含有するアクリルポリオール樹脂と、分子内にNCO基を少なくとも2個以上有するイソシアネート系化合物との複合物を用いて形成されることにより、基材層10とガスバリア層20との密着性を高めることができる。

[0051] アクリルポリオール樹脂とは、(メタ)アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られる高分子化合物、又は(メタ)アクリル酸誘導体モノマーとその他のモノマーとを共重合させて得られる高分子化合物等のうち、末端と側鎖とにヒドロキシ基を有するもので、イソシアネート系化合物のNCO基と反応するものである。(メタ)アクリル酸誘導体モノマーは、末端と側鎖とにヒドロキシ基を有する。(メタ)アクリル酸誘導体モノマーの例としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等がある。

[0052] 上記のその他のモノマーは、末端と側鎖とにヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体モノマーと共重合可能である。上記のその他のモノマーの例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート等の側鎖にアルキル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体モノマー、(メタ)アクリル酸等の側鎖にカルボキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体モノマー、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の側鎖に芳香環や環状構造を有する(メタ)アクリル酸誘導体モノマー等が考えられる。(メタ)アクリル酸誘導体モノマー以外では、スチレンモノマー、シクロヘキシルマレイミドモノマー、フェニルマレイミドモノマー等が考えられる。上記のその他のモノマーは、それ自身が末端と側鎖とに、ヒドロキシ基を有していてもよい。

[0053] アクリルポリオール樹脂は、特に(メタ)アクリル酸等の側鎖にカルボキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られる高分

子化合物であることが好ましい。アンダーコート層15を形成する際、カルボキシ基を有するモノマーを重合させて得られるアクリルポリオール樹脂とイソシアネート系化合物との複合物を用いて形成することにより、より高い水蒸気バリア性を有するガスバリア性積層フィルムを得ることができる。

[0054] アンダーコート層15に使用可能な、ヒドロキシ基を含有するアクリルポリオール樹脂について、特に限定しないが、ヒドロキシ基価が50 mg KOH/g以上250 mg KOH/g以下であることが望ましい。ここで、ヒドロキシ基価 (mg KOH/g) とは、アクリルポリオール樹脂中の、ヒドロキシ基量の指標であり、アクリルポリオール樹脂1 g中の、ヒドロキシ基をアセチル化するために必要な水酸化カリウムのmg数を示す。また、アクリルポリオール樹脂の重量平均分子量は特に限定しないが、具体的には、3000以上200000以下であると好ましい。特に、5000以上100000以下であると好ましい。更に、5000以上40000以下であると、より好ましい。

[0055] イソシアネート系化合物としては、その分子中に2個以上のNCO基を有するものを用いるのである。モノマー系イソシアネートの例として、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、キシレンジイソシアネート (XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 等の芳香族系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン (H6XDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (H12MDI) 等の脂肪族系イソシアネート等が考えられる。また、これらのモノマー系イソシアネートの重合体若しくは誘導体も使用可能である。例えば、3量体のヌレート型、1, 1, 1-トリメチロールプロパン等と反応させたアダクト型、ビウレットと反応させたビウレット型等がある。

[0056] イソシアネート系化合物は、上記のイソシアネート系化合物若しくはその重合体、誘導体から任意に選択でき、1種類若しくは2種類以上組み合わせ

て用いることができる。

[0057] アンダーコート層15の一例としては、上記のアクリルポリオール樹脂と上記のイソシアネート系化合物との複合物と溶媒とからなる溶液を基材層10上に塗工し、反応硬化させることにより形成される。アクリルポリオール樹脂のヒドロキシ基に対するイソシアネート化合物のNCO基の当量比(NCO/OH)は、0.3以上、2.5以下であることが好ましい。ここで用いられる溶媒は、上記アクリルポリオール樹脂及びイソシアネート系化合物を溶解する溶媒であれば良い。溶媒の例として、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。なお、実際には、これらの溶媒を1種類若しくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

[0058] アンダーコート層15を形成する熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、エポキシポリオール、などの、ヒドロキシ基を2個以上有するポリオールや、ポリ酢酸ビニルやポリ塩化ビニルなどのポリビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂などから適宜選択される。さらに、これらを任意の比率で混合してもよい。ポリオールのヒドロキシ基価は、特に限定しないが、10mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることが望ましい。

[0059] アンダーコート層15を形成する紫外線硬化性樹脂もしくは電子線硬化性樹脂としては、有機高分子樹脂として、特に限定しないが、ヒドロキシ基価が10以上100mg KOH/g以下の範囲にある樹脂を少なくとも含むことが望ましい。また、有機高分子樹脂として、特に限定しないが、酸価が10以上100mg KOH/g以下の範囲にある樹脂を少なくとも含むことが望ましい。ここで、酸価(mg KOH/g)とは、試料1g中に含有する遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数を示す。また、有機高分子樹脂として熱可塑性樹脂を少なくとも含むことが望

ましい。ヒドロキシ基価又は酸価が10mg KOH/g未満であると、官能基とガスバリア層20の表面との化学的な結合力が弱くなり、ガスバリア層20との密着性が低くなる傾向がある。ヒドロキシ基価又は酸価が100mg KOH/gを超えると、耐湿熱試験などの耐久性試験でアンダーコート層15の分解により生じたヒドロキシ基を含む析出物がアンダーコート層15とガスバリア層20との密着を阻害する傾向がある。

[0060] アンダーコート層15を形成する紫外線硬化性樹脂もしくは電子線硬化性樹脂に利用できるモノマーとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピプロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(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、ジエチレングリコール(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレートなどが使用できる。この紫外線硬化性樹脂もしくは電子線硬化性樹脂に利用できるオリゴマーとしては、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどがある。

[0061] アンダーコート層15を形成する有機高分子樹脂として、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂から選択される2種以上を併用する場合、その配合比は特に限定されない。

[0062] アンダーコート層15は、有機高分子樹脂以外に必要なに応じて添加物を更に含有していてもよい。添加物としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤、フィラー、界面活性剤、シランカップリング剤等が挙げられる。

[0063] アンダーコート層15の膜厚は、0.05 μ m以上10.0 μ m以下が望ましい。特に、0.05 μ m以上5.0 μ m以下であると好ましい。0.05 μ mよりも薄いと、基材層10とガスバリア層20との密着性が不十分と

なる。10.0 μm よりも厚いと内部応力の影響が大きくなり、ガスバリア層20がきれいに積層されず、バリア性の発現が不十分となり、さらに、透明性、塗工精度も不十分となる。

[0064] アンダーコート層15の形成方法としては、通常のコーティング方法を用いることができる。例えば、ディッピング法、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、コンマコート、ダイコート、スクリーン印刷法、スプレーコート、グラビアオフセット法、有機蒸着法等の周知の方法を用いることができる。乾燥方法は、熱風乾燥、熱ロール乾燥、高周波照射、赤外線照射、UV照射、電子線照射等の熱を加える方法を1種類若しくは2種類以上組み合わせて用いることができる。また、上記形成方法で別の樹脂基材にあらかじめコーティングされた膜を、粘着材転写、熱転写、UV転写等の転写法を用いて基材層10に転写するのもよい。

[0065] 本発明の各実施形態に係るガスバリアフィルムについて、実施例および比較例を用いてさらに説明する。本発明の技術的範囲は、実施例および比較例の具体的内容のみを根拠として限定されることはない。

[0066] (実施例1)

基材層として、厚み20 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いた。成膜室内および巻出巻取室内の巻出しロール付近に設置したマイスナーコイル(冷却温度:いずれも-120 $^{\circ}\text{C}$)を両方とも使用することで、成膜中に分圧計で計測した成膜室のm/z18の分圧を0.02 Paに調整した。成膜室内において、Si材料とSiO₂材料の比率を適宜調整したSiO_x蒸着材料を昇華させ、基材層上に電子ビーム蒸着法により酸化ケイ素(SiO_x)から成るガスバリア層(膜厚40 nm、O/Si 1.7)を形成した。

以上により、実施例1に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0067] (実施例2)

m/z18の分圧を0.01 Paに調整した点、およびSi材料とSiO₂材料の比率を適宜調整することにより、ガスバリア層のO/Siを1.3と

した点を除き、実施例1と同様の手順で実施例2に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0068] (実施例3)

m/z 18の分圧を0.04 Paに調整した点、およびSi材料とSiO₂材料の比率を適宜調整することにより、ガスバリア層のO/Siを1.8とした点を除き、実施例1と同様の手順で実施例3に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0069] (実施例4)

m/z 18の分圧を0.01 Paに調整した点を除き、実施例1と同様の手順で実施例4に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0070] (実施例5)

m/z 18の分圧を0.04 Paに調整した点を除き、実施例1と同様の手順で実施例5に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0071] (実施例6)

ガスバリア層の膜厚を10 nmに調整した点を除き、実施例1と同様の手順で実施例6に係るガスバリアフィルムを作製した。

(実施例7)

ガスバリア層の膜厚を120 nmに調整した点を除き、実施例1と同様の手順で実施例7に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0072] (実施例8)

実施例1に係るガスバリアフィルムのガスバリア層上に、下記(1)液と(2)液とを重量比6:4で混合したコーティング剤をグラビアコート法により塗布、乾燥し、厚さ0.4 μmのオーバーコート層を形成した。

(1)液: テトラエトキシシラン10.4 gに塩酸(0.1 N) 89.6 gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3 wt% (SiO₂換算)の加水分解溶液

(2)液: ポリビニルアルコールの3 wt%水/イソプロピルアルコール溶液(水:イソプロピルアルコール重量比 90:10)

以上により、実施例 8 に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0073] (実施例 9)

実施例 1 に係るガスバリアフィルムのガスバリア層上に、ポリビニルアルコールの水溶液と、テトラエトキシシランの加水分解溶液と、1, 3, 5-トリメトキシシリルプロピル イソシアヌレートシランカップリング剤の加水分解溶液とを、乾燥後の固形分重量比が 30 : 60 : 10 となるように混合した固形分 5 wt % のコーティング剤をグラビアコート法により塗布、乾燥し、厚さ 0.4 μm のオーバーコート層を形成した。

以上により、実施例 9 に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0074] (実施例 10)

基材層上に、アクリルポリオールとイソシアネートの混合溶液をグラビアコート法により塗布、乾燥し、厚さ 0.2 μm のアンダーコート層を形成した。アンダーコート層上に、実施例 1 と同様の手順でガスバリア層 20 を形成し、実施例 10 に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0075] (比較例 1)

成膜室内および巻出巻取室内に設置されたマイスナーコイルを両方とも使用せず、成膜中に分圧計で計測した成膜室の m/z 18 の分圧を 0.10 Pa とした点、および Si 材料と SiO₂ 材料の比率を適宜調整することにより、ガスバリア層の O/Si を 1.9 とした点を除き、実施例 1 と同様の手順で比較例 1 に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0076] (比較例 2)

m/z 18 の分圧を 0.04 Pa に調整した点、および Si 材料を混合せず、SiO₂ 材料のみを SiO_x 材料として用いた点を除き、実施例 1 と同様の手順で比較例 2 に係るガスバリアフィルム 1 を作製した。比較例 2 におけるガスバリア層の O/Si は、2.0 となった。

[0077] (比較例 3)

成膜室内および巻出巻取室内に設置されたマイスナーコイルを両方とも使用せず、成膜中に分圧計で計測した成膜室の m/z 18 の分圧を 0.10 Pa

aとした点を除き、実施例1と同様の手順で比較例3に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0078] (比較例4)

成膜室内に設置したマイスナーコイルのみ使用して、成膜中に分圧計で計測した成膜室の m/z 18の分圧を0.07Paとした点を除き、実施例1と同様の手順で比較例4に係るガスバリアフィルムを作製した。

[0079] 実施例および比較例に係る積層体に対して、以下の評価を行った。評価は、各例とも3サンプルについて行った。

(FT-IR分析)

FT-IR分析は、日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-4600) を用いて、下記測定条件で行った。

- ・測定方法：反射ATR法 (バリアフィルムのガスバリア層側から測定)
- ・測定雰囲気：大気
- ・測定温度：室温
- ・ATR結晶：ゲルマニウム (波数範囲600-5500 cm^{-1})
- ・分解能：4.0 cm^{-1}
- ・積算回数：64回

FT-IR分析で得られた赤外吸収スペクトルにおいて、装置付属のソフトウェアを用いて、Si-O-Si結合 (720-1320 cm^{-1}) に由来するピーク面積、OH結合 (3100-3700 cm^{-1}) に由来するピーク面積、Si-OH結合 (830-910 cm^{-1}) に由来するピーク面積、Si-H結合 (2100-2200 cm^{-1}) に由来するピーク面積、それぞれにおいて、定義した範囲の両端におけるプロットを結ぶベースラインを引き、スペクトルおよびベースラインに囲まれた部分の面積を算出した。なお、ベースラインより下にある領域は無視し、面積に含めないこととした。FT-IR分析はATR法で測定されたが、以下に示す面積比は、ATR補正やベースライン補正等の補正を行わない、補正前のデータに基づく。

[0080] (ガスバリア層のXPS分析)

ガスバリア層である無機酸化物膜の組成比と結合状態については、日本電子製のX線光電子分光装置（JPS-9010MX）を用いて測定した。X線源はMgK α を使用し、パスエネルギーを5 eVに設定した。Si_{2p}のナロースペクトルは95～106 eVの範囲にて、O_{1s}のナロースペクトルは525～538 eVの範囲を、C_{1s}のナロースペクトルは278～290 eVの範囲にてそれぞれ測定した。また、ノイズの影響を避けるため、各ナロースペクトルは30回以上の繰り返しスキャンと積算を実施した。その際、アルゴン（Ar）イオンの衝突による還元やミキシング等により酸化珪素膜中の化学結合状態が変化してしまうことを避けるため、アルゴンエッチングは実施せずに最表面の組成を測定した。また、帯電によるピークシフトが発生するため、表面汚染炭化水素に由来して検出されるC_{1s}ピークが284.6 eVとなるように補正を行った。

[0081]（水蒸気バリア性能評価）

各例に係るガスバリアフィルムについて、モコン社製の水蒸気透過率測定装置（製品名：PERMATRAN3/34G、測定条件：40℃-90%RH、単位：g / (m² · day)）を用いて、水蒸気透過率（WVTR）を評価した。

結果を表1に示す。

[0082]

[表1]

	m/z 18分丘 [Pa]	透明無機酸化物膜層 表面XPS評価結果		評価結果 (Lot. 1)			評価結果 (Lot. 2)			評価結果 (Lot. 3)			水蒸気 透過率の 標準偏差				
		透明無機 酸化物膜の 組成	Si 2p ピーク比 b/a	透明無機酸化物膜の 赤外吸収ピーク面積比		水蒸気 透過率 [g/m ² ・day]	透明無機酸化物膜の 赤外吸収ピーク面積比		水蒸気 透過率 [g/m ² ・day]	透明無機酸化物膜の 赤外吸収ピーク面積比		水蒸気 透過率 [g/m ² ・day]					
				OH/ Si-O-Si	Si-OH/ Si-O-Si		Si-OH/ Si-O-Si	Si-H/ Si-O-Si		OH/ Si-O-Si	Si-OH/ Si-O-Si			Si-H/ Si-O-Si			
実施例	1	0.02	1.7	0.133	0.10	0.008	0.0015	0.6	0.08	0.007	0.0013	0.5	0.12	0.010	0.0017	0.7	0.1
	2	0.01	1.3	0.152	0.07	0.006	0.0013	0.5	0.06	0.006	0.0011	0.4	0.09	0.008	0.0014	0.6	0.1
	3	0.04	1.8	0.126	0.18	0.015	0.0021	0.8	0.17	0.013	0.0019	0.7	0.19	0.016	0.0023	0.9	0.1
	4	0.01	1.7	0.141	0.08	0.007	0.0014	0.6	0.06	0.006	0.0012	0.5	0.10	0.008	0.0016	0.7	0.1
	5	0.04	1.7	0.128	0.17	0.013	0.0020	0.7	0.15	0.011	0.0017	0.6	0.18	0.015	0.0022	0.8	0.1
	6	0.02	1.7	0.133	0.10	0.008	0.0015	2.4	0.08	0.007	0.0013	2.1	0.12	0.010	0.0017	2.7	0.3
	7	0.02	1.7	0.133	0.10	0.008	0.0015	0.2	0.08	0.007	0.0013	0.1	0.12	0.010	0.0017	0.3	0.1
	8	0.02	1.7	0.132	0.10	0.008	0.0015	0.4	0.08	0.007	0.0013	0.3	0.12	0.010	0.0017	0.5	0.1
	9	0.02	1.7	0.135	0.10	0.008	0.0015	0.4	0.08	0.007	0.0013	0.3	0.12	0.010	0.0017	0.5	0.1
	10	0.02	1.7	0.133	0.15	0.004	0.0005	0.3	0.13	0.002	0.0003	0.2	0.20	0.008	0.0012	0.4	0.1
比較例	1	0.10	1.9	0.112	0.33	0.028	0.0036	5.3	0.30	0.028	0.0035	4.8	0.34	0.030	0.0037	6.0	0.6
	2	0.04	2.0	0.100	0.35	0.030	0.0038	6.2	0.31	0.029	0.0036	5.6	0.38	0.033	0.0041	6.9	0.7
	3	0.10	1.7	0.115	0.32	0.028	0.0034	4.2	0.28	0.027	0.0033	3.3	0.34	0.030	0.0035	4.8	0.8
	4	0.07	1.7	0.121	0.30	0.027	0.0033	2.7	0.27	0.026	0.0032	1.4	0.22	0.017	0.0027	0.9	0.9

[0083] 実施例に係るガスバリアフィルムは、いずれも無機酸化物膜層13のFT-IRにより算出されるSi-O-Si結合に由来する720cm⁻¹以上1

3200 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、OH結合に由来する3100 cm⁻¹以上3700 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.25以下であり、Si-O-Si結合に由来する720 cm⁻¹以上1320 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、Si-OH結合に由来する830 cm⁻¹以上910 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.025以下であり、Si-O-Si結合に由来する720 cm⁻¹以上1320 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、Si-H結合に由来する2100 cm⁻¹以上2200 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.003以下であった。

実施例のWVTRのばらつきは、いずれも±0.5 g以下（標準偏差0.5 g以下）であり、安定していた。

[0084] 一方、比較例1～3および比較例4のうちのLot 1～2は、いずれも無機酸化物膜層13のFT-IRにより算出されるSi-O-Si結合に由来する720 cm⁻¹以上1320 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、OH結合に由来する3100 cm⁻¹以上3700 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.25を超えており、Si-O-Si結合に由来する720 cm⁻¹以上1320 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、Si-OH結合に由来する830 cm⁻¹以上910 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.025を超えており、Si-O-Si結合に由来する720 cm⁻¹以上1320 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、Si-H結合に由来する2100 cm⁻¹以上2200 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.003を超えていた。

比較例1～4のWVTRのばらつきは、いずれも±0.5 gを超えており（標準偏差0.5 gを超えており）、品質も安定していなかった。唯一WVTRが1.0 g (m²・day) 未満であった比較例4のLot 3については、無機酸化物膜層13のFT-IRにより算出されるSi-O-Si結合に由来する720 cm⁻¹以上1320 cm⁻¹以下の吸収ピークのピーク面積に対する、OH結合に由来する3100 cm⁻¹以上3700 cm⁻¹以下の吸

収ピークのピーク面積の比が0.25以下、かつSi-O-Si結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、Si-OH結合に由来する 830 cm^{-1} 以上 910 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.025以下、かつSi-O-Si結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、Si-H結合に由来する 2100 cm^{-1} 以上 2200 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が0.003以下であった。このことから、これら3つのパラメータは、透明無機酸化物膜の性能評価に有用であり、O/Siだけを見てもわからない情報が得られることが示された。

[0085] さらに、実施例および比較例の結果から、気体吸着装置を用いて成膜室内の $m/z\ 18$ の分圧値を 0.05 Pa 以下とした状態で、Si材料と SiO_2 材料とを混合した蒸着材料を用いて成膜室内を通過する基材層にガスバリア層を形成することで、本実施形態に係るガスバリアフィルムを安定して製造できることが示された。

巻出巻取室の気体吸着装置を使用しないで作成された比較例4と比較し、実施例1のガスバリアフィルムは、巻出巻取室の気体吸着装置により、基材層上に初期に形成された蒸着膜の水蒸気バリア性が向上していると考えられる。これにより、ガスバリア層全体において安定した水蒸気バリア性が得られる。特に、実施例1のようにガスバリア層の膜厚を 40 nm としても、初期に形成された蒸着膜の水蒸気バリア性が向上することで、好適な水蒸気バリア性を獲得できることが判る。

[0086] 以上、本発明の各実施形態、および実施例について説明したが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の構成の変更、組み合わせなども含まれる。

符号の説明

[0087] 1、2、2A ガスバリアフィルム
10 基材層
15 アンダーコート層

- 20 ガスバリア層
- 30 オーバーコート層
- 40 成膜室
 - 41 プラスチックフィルム
 - 42 巻出しロール
 - 43 成膜ロール
 - 44 巻取りロール
 - 45 蒸着材料
 - 46 電子ビーム銃
 - 47 蒸着粒子
 - 48、49 気体吸着装置
- 50 巻出巻取室
- 100 成膜装置

請求の範囲

- [請求項1] 基材層と、
前記基材層上に形成され、酸化ケイ素を含むガスバリア層と、
を備え、
前記ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、
 Si-O-Si 結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、 OH 結合に由来する 3100 cm^{-1} 以上 3700 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が 0.25 以下である、
ガスバリアフィルム。
- [請求項2] 前記ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、
 Si-O-Si 結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、 Si-OH 結合に由来する 830 cm^{-1} 以上 910 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が 0.025 以下である、
請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項3] 前記ガスバリア層は、表面側からの赤外吸収スペクトルにおいて、
 Si-O-Si 結合に由来する 720 cm^{-1} 以上 1320 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積に対する、 Si-H 結合に由来する 2100 cm^{-1} 以上 2200 cm^{-1} 以下の吸収ピークのピーク面積の比が 0.003 以下である、
請求項1または2に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項4] 前記ガスバリア層の表面において、X線光電子分光(XPS)により測定される
 $\text{Si } 2p$ ピークの全ピーク($a = \text{Si}^{4+}$ 、 Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si)に対する Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si のピーク($b = \text{Si}^{3+}$ 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si)の比 b/a の値が 0.122 より大きい、
請求項1に記載のガスバリアフィルム。

- [請求項5] 前記ガスバリア層の表面において、X線光電子分光（XPS）より測定される酸素（O）の原子数とケイ素（Si）の原子数との比（O/Si）が、1.41以上1.9以下である、
請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項6] 前記ガスバリア層の厚さが10nm以上60nm以下である、
請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項7] 前記ガスバリア層上に形成されたオーバーコート層をさらに備える、
請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項8] 前記オーバーコート層は、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物、金属アルコキシドの反応生成物、および金属アルコキシドの加水分解物の反応生成物の少なくとも1つと、水溶性高分子とを含む、
請求項7に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項9] 前記オーバーコート層は、シランカップリング剤、シランカップリング剤の加水分解物、シランカップリング剤の反応生成物、およびシランカップリング剤の加水分解物の反応生成物の少なくとも1つを含む、
請求項7に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項10] 前記基材層と前記ガスバリア層との間に設けられたアンダーコート層をさらに備え、
前記アンダーコート層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂の少なくとも1つを含む、
請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項11] 前記基材層と前記ガスバリア層との間に設けられたアンダーコート層をさらに備え、
前記アンダーコート層は、有機酸基を有するアクリルポリオール樹脂とポリイソシアネートとを含む組成物の硬化物からなる、

請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

[請求項12]

請求項 1 に記載のガスバリアフィルムの製造方法であって、

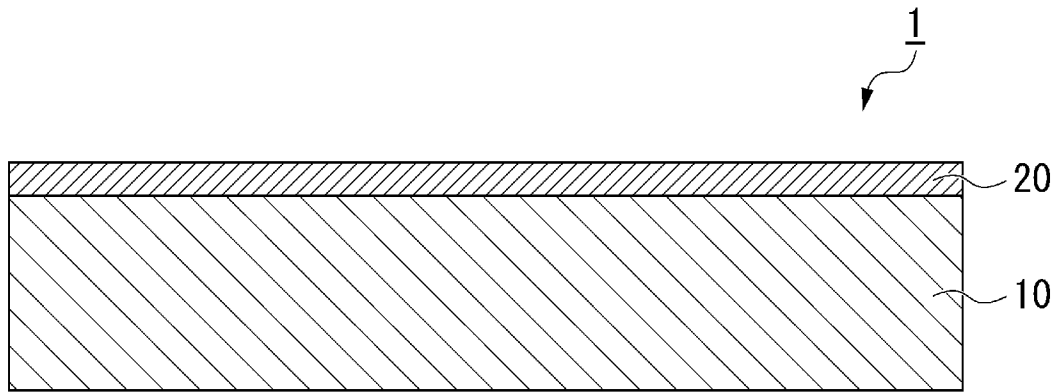
成膜室と巻出巻取室とを備え、かつ前記成膜室内および前記巻出巻取室内に気体吸着装置を有する成膜装置を準備し、

前記巻出巻取室に配置した巻出しロールにロール状の前記基材層を取り付け、

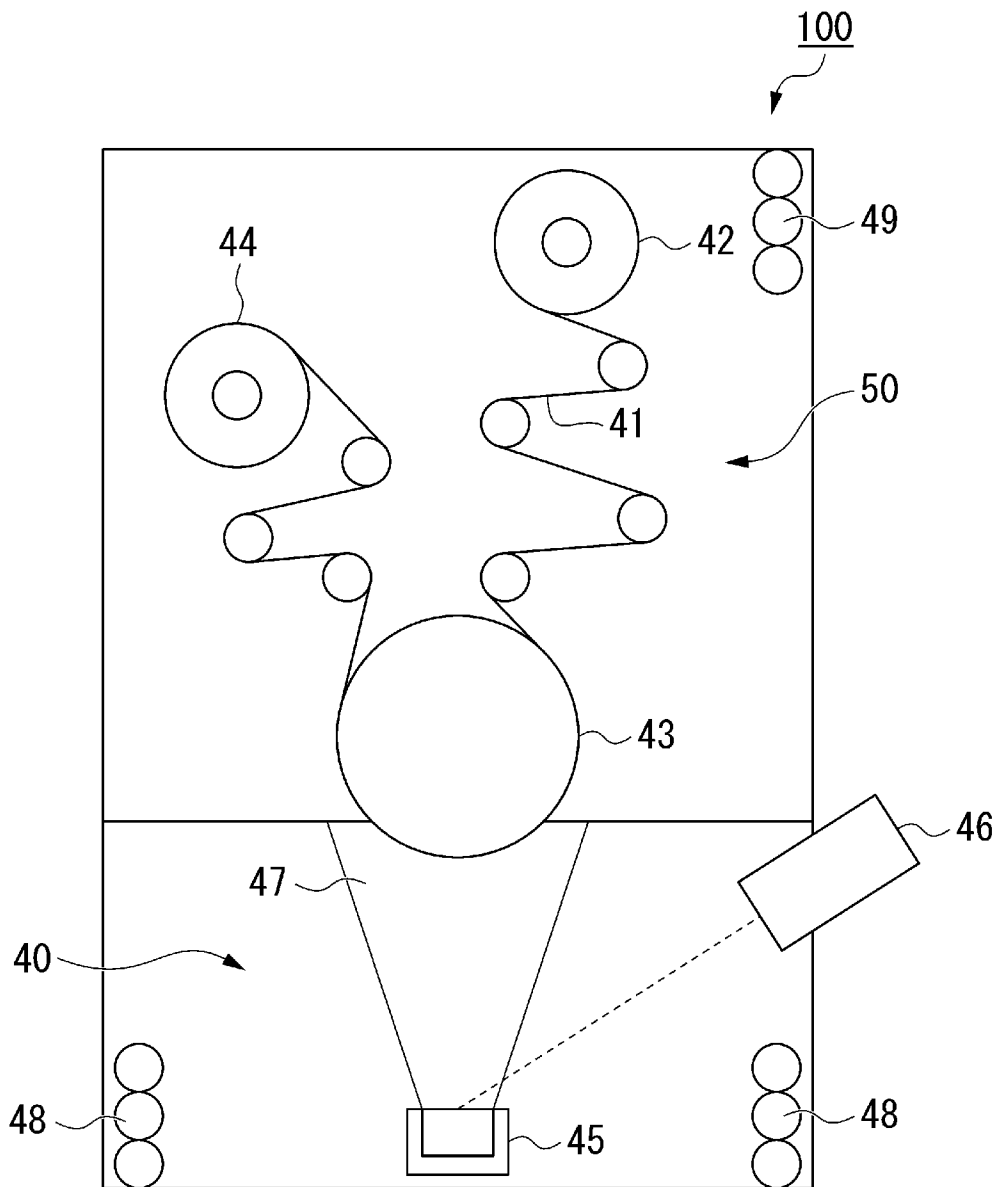
前記成膜室内および前記巻出巻取室内の前記気体吸着装置を作動させて前記成膜室内の m/z 18 の分圧値を 0.05 Pa 以下とした状態で、 Si 材料と SiO_2 材料とを混合した蒸着材料を用いて前記成膜室内を通過する前記基材層に前記ガスバリア層を形成する、

ガスバリアフィルムの製造方法。

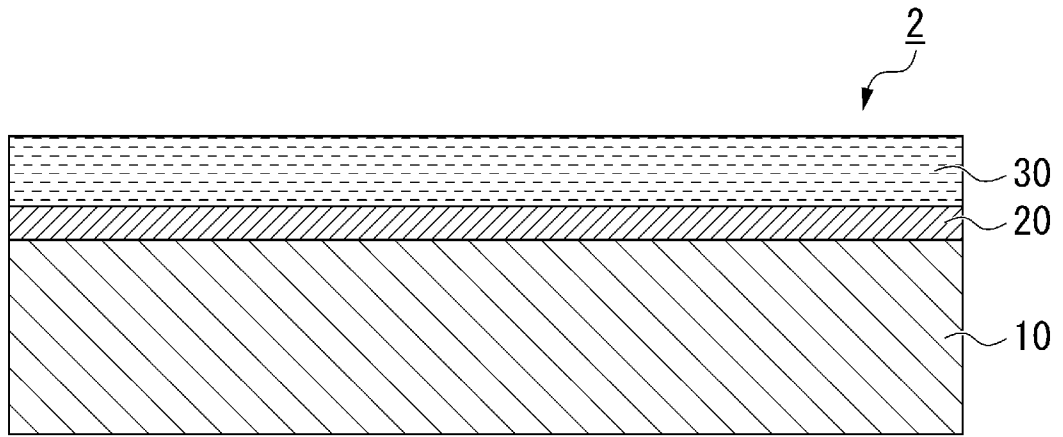
[図1]



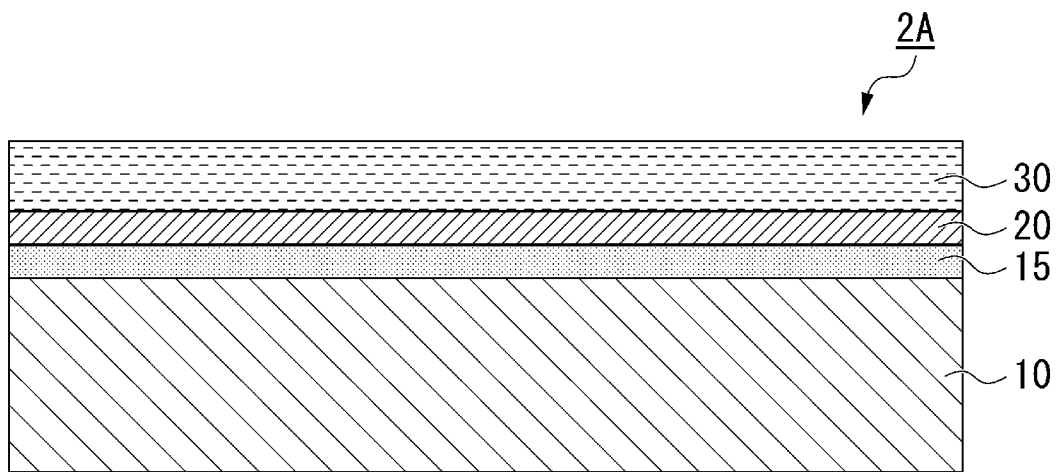
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/037206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>C23C 14/10</i> (2006.01)i; <i>C23C 14/24</i> (2006.01)i FI: B32B9/00 A; C23C14/24 R; C23C14/10		
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) B32B100-43/00; C23C14/00-14/58		
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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-194667 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 October 2011 (2011-10-06) paragraphs [0001], [0016]-[0028], [0031]-[0073], examples, fig. 1(a), 1(b), 3	1-4, 6, 10
Y		5, 7-12
Y	JP 2022-34746 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 04 March 2022 (2022-03-04) claims 1, 6, paragraphs [0025]-[0063], [0073]	5, 7-11
Y	JP 8-224825 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 03 September 1996 (1996-09-03) claim 1, paragraphs [0001], [0007]-[0008], [0013]	12
A	WO 2018/101084 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 07 June 2018 (2018-06-07) entire text	1-12
A	WO 2021/176948 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) entire text	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 08 January 2025		Date of mailing of the international search report 21 January 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/037206

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-194667 A	06 October 2011	(Family: none)	
JP 2022-34746 A	04 March 2022	(Family: none)	
JP 8-224825 A	03 September 1996	(Family: none)	
WO 2018/101084 A1	07 June 2018	CN 109963711 A KR 10-2019-0091296 A	
WO 2021/176948 A1	10 September 2021	US 2023/0087185 A1 whole document EP 4101639 A1 CN 115175815 A	
WO 2022/270490 A1	29 December 2022	US 2024/0149572 A1 whole document EP 4360871 A1 CN 117500659 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; C23C 14/10(2006.01)i; C23C 14/24(2006.01)i FI: B32B9/00 A; C23C14/24 R; C23C14/10		
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）） B32B100-43/00; C23C14/00-14/58 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 1971-2025年 日本国実用新案登録公報 1996-2025年 日本国登録実用新案公報 1994-2025年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-194667 A (富士フイルム株式会社) 06.10.2011 (2011-10-06) [0001], [0016] - [0028], [0031] - [0073], 実施 例, 図1(a), 図1(b), 図3	1-4, 6, 10
Y		5, 7-12
Y	JP 2022-34746 A (凸版印刷株式会社) 04.03.2022 (2022-03-04) 請求項1, 6, [0025] - [0063], [0073]	5, 7-11
Y	JP 8-224825 A (東洋紡績株式会社) 03.09.1996 (1996-09-03) 請求項1, [0001], [0007] - [0008], [0013]	12
A	WO 2018/101084 A1 (住友化学株式会社) 07.06.2018 (2018-06-07) 文献全体	1-12
A	WO 2021/176948 A1 (凸版印刷株式会社) 10.09.2021 (2021-09-10) 文献全体	1-12
A	WO 2022/270490 A1 (凸版印刷株式会社) 29.12.2022 (2022-12-29) 文献全体	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.01.2025	国際調査報告の発送日 21.01.2025	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 伊藤 寿美 4S 4143 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/037206

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-194667 A	06.10.2011	(ファミリーなし)	
JP 2022-34746 A	04.03.2022	(ファミリーなし)	
JP 8-224825 A	03.09.1996	(ファミリーなし)	
WO 2018/101084 A1	07.06.2018	CN 109963711 A KR 10-2019-0091296 A	
WO 2021/176948 A1	10.09.2021	US 2023/0087185 A1 whole document EP 4101639 A1 CN 115175815 A	
WO 2022/270490 A1	29.12.2022	US 2024/0149572 A1 whole document EP 4360871 A1 CN 117500659 A	