

(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 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/147661 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/54 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01) C23C 16/50 (2006.01)
C23C 14/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/001904
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 21 日(21.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 森 孝博(MORI, Takahiro).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-2-3-7 新宿ファーストウェスト 8 階 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

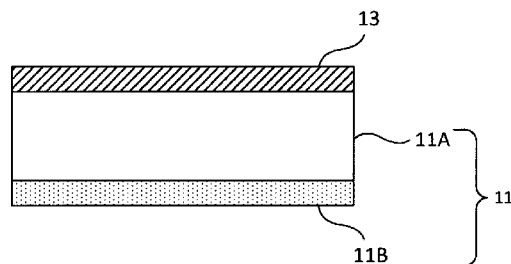
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ROLL OF GAS-BARRIER FILM, AND PROCESS FOR PRODUCING GAS-BARRIER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルムのロール体、およびガスバリア性フィルムの製造方法

10



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a gas-barrier film which has high gas-barrier properties and satisfactory flatness. This gas-barrier film is a roll of a gas-barrier film which comprises a base and a gas-barrier layer, wherein the gas-barrier layer contains silicon atoms, oxygen atoms, and carbon atoms and, when the distance from the surface of the gas-barrier layer is taken as X value and the proportion of the content of carbon atoms to the total content of silicon atoms, oxygen atoms, and carbon atoms is taken as Y value, then the gas-barrier layer gives a carbon atom distribution curve which has maximum and minimum values. In the gas-barrier film, the surface of the base on the reverse side from the gas-barrier layer has 500-10,000 protrusions A per mm² which have a height from the roughness center of 10 nm or greater but less than 100 nm and 0-500 protrusions B per mm² which have a height from the roughness center of 100 nm or greater. The base has a haze, as measured in accordance with JIS K-7136, of 1% or less, and the gas-barrier film has a flatness index, as measured under specific conditions, of 0-5.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/147661 A1



本発明は、高いガスバリア性を有し、かつ良好な平面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。本発明は、基材と、ガスバリア性層とを有するガスバリア性フィルムのロール体であって、ガスバリア性層が、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有し、ガスバリア性層の表面からの距離をX値とし、珪素原子、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比率をY値とする炭素分布曲線が極大値と極小値とを有し、基材のガスバリア性層が配置される側とは反対側の面が、粗さ中心面からの高さが10nm以上100nm未満の突起Aを500～10000個/mm²と、粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bを0～500個/mm²とを有し、かつ基材のJIS K-7136に準拠して測定されるヘイズが1%以下であり、ガスバリア性フィルムの特典条件で測定される平面性指標が0～5の範囲にある。

明 細 書

発明の名称：

ガスバリア性フィルムのロール体、およびガスバリア性フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性フィルムのロール体、およびガスバリア性フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] フレキシブル有機ＥＬディスプレイなどのフレキシブル電子デバイスのガスバリア性基板や封止用基板として、ガスバリア性フィルムが用いられている。このようなガスバリア性フィルムは、屈曲された状態でも、高いガスバリア性を有することが求められる。

[0003] そのようなガスバリア性フィルムとして、基材層と；珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有し、表面からの距離を X 値とし、炭素原子／（珪素原子＋酸素原子＋炭素原子）の含有比率を Y 値とする炭素原子分布曲線が極値を有するガスバリア層と有するガスバリア性フィルムが提案されている（例えば、特許文献１および２）。このガスバリア性フィルムのガスバリア層は、例えば図３に示される特定のプラズマＣＶＤ成膜装置によって形成されることが記載されている。

[0004] 図３は、プラズマＣＶＤ成膜装置の基本構成を示す模式図である。図３に示されるように、成膜装置３０は、真空チャンバー（不図示）と、その内部に配置され、長尺状の基材を搬送する一対の成膜ロール３１および３３とを有する。そして、一対の成膜ロール３１および３３の間に形成される成膜空間に対向する基材上に、ガスバリア性の薄膜が形成される。

[0005] ところで、ガスバリア性フィルムを含む電子デバイスでは、高いガスバリア性だけでなく、シワなどがなく、良好な平面性を有することも重要である。特に、大型の電子デバイスでは、ガスバリア性フィルムの平面性が低いと

、電子デバイスのゆがみを生じやすい。

- [0006] また、有機ＥＬ表示装置の封止方式の一つとして、面封止（固体封止）方式がある。面封止（固体封止）方式では、有機ＥＬ素子上に、液体接着剤やシート状接着剤を介して封止基板を貼り付けて、有機ＥＬ素子を封止する（例えば、特許文献３および４を参照）。このとき、封止基板であるガスバリア性フィルムの平面性が低いと、貼り付け時にしわなどを生じることがある。貼り付け時のしわは、特に大型の有機ＥＬ表示装置において生じやすい。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献１：特開２０１２－９７３５４号公報
特許文献２：特開２０１２－８２４６８号公報
特許文献３：特開２００２－２１６９５０号公報
特許文献４：特開２０１１－０３１４７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献１および２に示されるガスバリア性フィルムは、フィルムの平面性が低いという問題があった。
- [0009] この原因は、必ずしも明らかではないものの、以下のように推測される。即ち、図３に示される成膜装置３０では、成膜ロール３１および３３の抱き角が大きく、基材の裏面と成膜ロール３１および３３の表面との接触面積が大きくなっている。そのため、基材が成膜ロール上で滑りにくく、基材に加わる張力が不均一となりやすい。基材に加わる張力が不均一であると、基材が不均一に伸びたり、成膜ロールとの密着性が不均一となったりしやすく、得られるフィルムの平面性が低下しやすいと考えられる。
- [0010] 包装用途に用いられる低バリア性のバリアフィルムの基材フィルムは、成膜ロール上での適度な滑り性を得るために、該基材フィルムの裏面に凹凸を付与する方法として、一般的に、基材フィルムにフィラーを添加することが

ある。しかしながら、フィラーが添加された基材フィルムは表面に凹凸が生じるため、基材フィルム同士を積層して保存する際などに、基材フィルムの表面が上記凹凸によって損傷を受けやすく、バリア性が低下しやすい。そのため、高バリア性のバリアフィルムに用いるためには、当該基材フィルムの表面に比較的厚い（ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ）平坦化層を設ける必要があり、フィルムが厚膜化するだけでなく、製造プロセスが複雑になりやすい。さらに、フィラーが添加された基材フィルムはヘイズが高くなるため、ディスプレイ、有機EL照明、太陽電池のフロントシートといった透明性が要求される用途には適していない。

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高いガスバリア性を有し、かつ良好な平面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。

課題を解決するための手段

[0012] [1] 基材と、ガスバリア性層とを有するガスバリア性フィルムを、フィルムの幅方向に対して垂直方向に巻き取って得られるガスバリア性フィルムのロール体であって、前記ガスバリア性層が、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有し、前記ガスバリア性層の表面からの膜厚方向の距離をX値とし、前記珪素原子、前記酸素原子および前記炭素原子の合計量に対する前記炭素原子の含有量の比率をY値とする炭素分布曲線が、極大値と極小値とを有し、

前記基材の前記ガスバリア性層が配置される側とは反対側の面が、粗さ中心面からの高さが 10 nm 以上 100 nm 未満の突起Aを $500 \sim 1000$ 個/ mm^2 と、粗さ中心面からの高さが 100 nm 以上の突起Bを $0 \sim 500$ 個/ mm^2 とを有し、かつ前記基材のJIS K-7136に準拠して測定されるヘイズが1%以下であり、前記ガスバリア性フィルムの幅方向両端部を含み、かつ前記ガスバリア性フィルムの幅方向に平行に切り取って得られる幅 20 mm の短冊片を、ステージ上で、 25°C $50\% \text{ RH}$ 下で10分間保存後に、前記ステージ面から 1 mm 以上浮き上がった箇所を前記短冊片の長

さ方向にカウントしたときの、前記ステージ面から1 mm以上浮き上がった箇所の前記短冊片の全長さあたりの数として定義される平面性指標が0～5の範囲にある、ガスバリア性フィルムのロール体。

[2] 前記基材の厚みが、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 超 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[1]に記載のガスバリア性フィルムのロール体。

[3] 前記基材が、前記ガスバリア性層が配置される側とは反対側の面に、微粒子を含有するコーティング層を有する、[1]または[2]に記載のガスバリア性フィルムのロール体。

[0013] [4] 真空チャンバーと、前記真空チャンバー内に配置され、互いに回転軸が略平行となるように対向して配置され、内部に磁場発生部材を有する一对の成膜ロールと、前記一对の成膜ロール間に電位差を設ける電源とを有するプラズマCVD成膜装置を用いてガスバリア性フィルムを製造する方法であって、長尺状の基材を前記一对の成膜ロールに巻き掛けながら搬送させ、一方の前記成膜ロールに巻き掛けられた長尺状の基材の成膜される面と、他方の前記成膜ロールに巻き掛けられた前記長尺状の基材の成膜される面とが、成膜空間を介して対向しており、かつ前記巻き掛けられた基材の前記成膜ロールの抱き角は 150 度以上であり、前記成膜空間に有機珪素化合物ガスと酸素ガスとを含む成膜ガスを供給し、前記電源により前記一对の成膜ロール間に電位差を設けて前記成膜空間に放電プラズマを発生させて、前記基材の成膜される面上に、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有する薄膜状のガスバリア性層を形成する工程を含み、前記基材の、JIS K-7136に準拠して測定されるヘイズが 1% 以下であり、かつ前記基材の前記成膜ロールと接する面が、粗さ中心面からの高さが 10 nm 以上 100 nm 未満の突起Aを $500\sim1000$ 個/ mm^2 と、粗さ中心面からの高さが 100 nm 以上の突起Bを $0\sim500$ 個/ mm^2 とを有する、ガスバリア性フィルムの製造方法。

[5] 前記基材の厚みが、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 超 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[4]に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

〔６〕 前記基材は、前記成膜ロールと接する面に、微粒子を含有するコーティング層を有する、〔４〕または〔５〕に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高いガスバリア性を有し、かつ良好な平面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。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のガスバリア性フィルムの実施形態の一つを示す模式図である。

[図2]特定原子の分布曲線における極大値と極小値について説明する図である。

[図3]本発明のガスバリア性フィルムの製造方法に用いられるプラズマCVD成膜装置の基本構成の一例を示す模式図である。

[図4]ガスバリア性フィルムの平面性の評価に用いる短冊片Sのサンプルリング方法を示す模式図である。

[図5]図4の短冊片Sの長さ方向の断面形状を示す模式図である。

[図6]面封止方式の有機EL表示装置の構成の一例を示す模式図である。

[図7]基板上の有機EL素子の構成の一例を示す模式図である。

[図8]実施例における珪素原子、酸素原子および炭素原子の濃度とガスバリア性層の表面からの距離（nm）との関係を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] １．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、基材と、ガスバリア性層とを含む。

[0017] 基材について

基材は、樹脂フィルムを含みうる。樹脂フィルムを構成する樹脂の例には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリスチレン系樹脂；ポリビニルアルコール系

樹脂；エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化物；ポリアクリロニトリル系樹脂；アセタール系樹脂；ポリイミド系樹脂などが含まれる。なかでも、耐熱性および線膨張率が高く、製造コストが低いなどの観点から、ポリエステル系樹脂やポリオレフィン系樹脂が好ましく、PET、PENがより好ましい。樹脂フィルムを構成する樹脂は、一種類であってもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。

[0018] 本発明のガスバリア性フィルムは、後述するように、図3に示される成膜装置にて、基材上にガスバリア性層を成膜する工程を経て得られる。しかしながら、図3に示される成膜装置で作製されるガスバリア性フィルムは、前述の通り、成膜ロールの抱き角が大きいため、基材が成膜ロール上で滑りにくいと考えられる。それにより、基材に加わる張力が不均一となり、得られるガスバリア性フィルムに略長尺方向に延びたシワが生じやすく、平面性が低下しやすいという不具合があった。

[0019] このようなガスバリア性フィルムの平面性の低下を抑制するためには、成膜時の基材に加わる張力を均一にすることが有効であり；基材に加わる張力を一定にするためには、基材の成膜ロール上での滑り性を適度に高めることが有効と考えられる。そこで、本発明では、基材のガスバリア性層が配置される面とは反対側の面（裏面）の表面性状（突起の高さとその存在密度）が、所定の範囲に調整される。

[0020] 具体的には、基材の裏面は、粗さ中心面からの高さが10nm以上100nm未満の突起Aを有することが好ましい。突起Aの存在密度は、500～10000個/mm²であることが好ましく、2000～8000個/mm²であることがより好ましい。突起Aの存在密度が低すぎると、成膜ロール上での滑り性を十分には改善できず、張力を十分には均一にすることができない可能性がある。一方、突起Aの存在密度が高すぎると、ロール体としたときに、隣接するガスバリア性層を損傷する可能性がある。

[0021] 突起Aのなかでも、粗さ中心面からの高さが50nm以上の突起A'は、長尺状のガスバリア性フィルムのロール体としたときに、隣接するガスバリ

ア性層を損傷するおそれがある。そのため、突起Aのうち、粗さ中心面からの高さが50nm以上100nm未満の突起A'の存在密度は、1000個/mm²以下であることが好ましく、600個/mm²以下であることがより好ましい。

[0022] 基材の裏面は、粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bをさらに有していてもよい。しかしながら、突起Bの高さが比較的大きいため、長尺状のガスバリア性フィルムのロール体としたときに、隣接するガスバリア性層を損傷しやすい。そのため、突起Bの存在密度は、500個/mm²以下であることが好ましく、300個/mm²以下であることがより好ましく、150個/mm²以下であることがさらに好ましい。

[0023] 即ち、粗さ中心面からの高さが10nm以上100nm未満の突起Aの存在密度を500～10000個/mm²とし；かつ粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bの存在密度を500個/mm²以下とすることが好ましい。

[0024] 基材の裏面の突起AおよびBの存在密度は、以下の手順で測定することができる。

1) まず、基材の裏面の表面形状を、Veeco社製の非接触3次元表面形状粗さ計WykoNT9300を用いて、PSIモード、測定倍率40倍にて測定する。1回の測定での測定領域は、159.2μm×119.3μmとし；測定点は、640×480点（画像表示ではピクセル数）とする。

2) 前記1)で得られた測定データを、グレースケールの色分け高さ表示画像（高さスケール表示の最高点が白、最低点が黒）とし；傾き補正と円筒状変形の補正を行う。高さスケールの表示の最高点を10nm、最低点を10nmとする色分け高さ表示画像1では、粗さ中心面からの高さが10nm以上の領域が白で表示され；10nm未満の領域が黒で表示される。そして、色分け高さ表示画像1における、島状の白い領域の測定領域（159.2μm×119.3μm）の面積当たりの個数をカウントして、「粗さ中心面からの高さが10nm以上の突起の存在密度（個/mm²）」を求める。なお

、測定領域の最外周の4辺に接する島状の白い領域は1／2個としてカウントする。

3) 同様に、前記1) で得られた測定データを、高さスケールの表示の最高点を100nm、最低点を100nmとする色分け高さ表示画像2とする。色分け高さ表示画像2では、粗さ中心面からの高さが100nm以上の領域が白で表示され；100nm未満の領域が黒で表示される。そして、色分け高さ表示画像2における、島状の白い領域の測定領域(159.2μm×119.3μm)の面積当たりの個数をカウントして、「粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bの存在密度(個/mm²)」を求める。

4) そして、前記2) で得られた「粗さ中心面からの高さが10nm以上の突起の存在密度(個/mm²)」から、前記3) で得られた「粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bの存在密度(個/mm²)」を差し引いて、「粗さ中心面からの高さが10nm以上100nm未満の突起Aの存在密度(個/mm²)」を求める。

5) 同様に、前記1) で得られた測定データを、高さスケールの表示の最高点を50nm、最低点を50nmとする色分け高さ表示画像3とする。色分け高さ表示画像3では、粗さ中心面からの高さが50nm以上の領域が白で表示され；50nm未満の領域が黒で表示される。そして、色分け高さ表示画像3における、島状の白い領域の測定領域(159.2μm×119.3μm)の面積当たりの個数をカウントして、「粗さ中心面からの高さが50nm以上の突起の存在密度(個/mm²)」を求める。

6) そして、前記5) で得られた「粗さ中心面からの高さが50nm以上の突起の存在密度(個/mm²)」から、前記3) で得られた「粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bの存在密度(個/mm²)」を差し引いて、「粗さ中心面からの高さが50nm以上100nm未満の突起A'の存在密度(個/mm²)」を求める。

[0025] 前記1) の測定は、基材の裏面の任意の5点で行う。そして、各突起の存在密度は、5回の測定値の平均値とする。

[0026] 基材の裏面における突起の高さやその存在密度は、任意の方法で調整される。例えば、前記樹脂フィルムの裏面を、エッチングなどにより粗面化処理してもよいし；前記樹脂フィルムの裏面に、微粒子を含有するコーティング層を設けたりしてもよい。

[0027] なかでも、突起の高さや存在密度を自在に調整しやすいことから、前述の樹脂フィルムの裏面に、微粒子を含有するコーティング層を設けることが好ましい。即ち、基材は、樹脂フィルムと、その裏面に設けられ、微粒子を含有するコーティング層とを有することが好ましい。

[0028] コーティング層について

コーティング層は、硬化性樹脂（バインダ樹脂）の硬化物と、それによって保持された微粒子とを含む。

[0029] 硬化性樹脂の硬化物における硬化性樹脂は、重合性基または架橋性基を有する有機樹脂または有機無機複合樹脂でありうる。

[0030] 架橋性基とは、光照射や熱処理によって架橋反応する基をいう。そのような架橋基の例には、付加重合し得る官能基や、ラジカルになり得る官能基が含まれる。付加重合し得る官能基の具体例には、エチレン性不飽和基やエポキシ基／オキセタニル基等の環状エーテル基が含まれ；ラジカルになり得る官能基の例には、チオール基、ハロゲン原子、オニウム塩構造等が含まれる。

[0031] 有機樹脂は、有機化合物からなるモノマー、オリゴマー、ポリマー等から得られる樹脂である。有機無機複合樹脂は、有機基を有するシロキサンやシルセスキオキサンのモノマー、オリゴマー、ポリマー等から得られる樹脂や；無機ナノ粒子と樹脂エマルジョンとを複合化した樹脂でありうる。

[0032] 中でも、硬化性樹脂は、エチレン性不飽和基を有する化合物を含むことが好ましい。エチレン性不飽和基を有する化合物は、（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。（メタ）アクリレート化合物の例には、

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等の単官能化合物；

エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1, 2, 4-ブタンジオールトリアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジアクリレート、ジアリルフマレー

ト、1,10-デカンジオールジメチルアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の二官能以上の多官能化合物等が含まれる。(メタ)アクリレート化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはそれらの混合物でありうる。

[0033] 微粒子は、無機微粒子、有機微粒子、有機無機複合微粒子のいずれであってもよい。これらのなかでも、耐摩耗性が良好であることから、無機微粒子が好ましい。

[0034] 無機微粒子を構成する無機化合物は、透明性を有することから、金属酸化物であることが好ましい。金属酸化物の例には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 VO_2 、 V_2O_5 、 CrO_2 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 WO_3 、 LiMn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 CdIn_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、 ZnSnO_3 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 Cd_2SnO_4 、 CdIn_2O_4 、 Zn_2SnO_4 、 ZnSnO_3 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ などが含まれる。コーティング層に含まれる微粒子は、一種類であってもよいし、二種類以上を組み合わせてもよい。

[0035] コーティング層表面における突起の高さは、例えば微粒子の平均粒径などによって調整され；突起の存在密度は、例えば微粒子の含有量によって調整されうる。

[0036] 微粒子の平均粒径は、少なくともコーティング層表面にある突起の高さが10nm以上100nm未満の範囲となるように設定されればよく、例えば10nm～2μmとすることができ、30nm～300nmであることが好ましく、40nm～200nmであることがより好ましい。微粒子の平均粒径が10nm未満であると、突起を形成ができない可能性がある。一方、微粒子の平均粒径が2μm超であると、突起の粗さ中心面からの高さが高くなりすぎて、100nm未満に調整できない可能性がある。

[0037] 微粒子の含有量も、所定の突起の存在密度が所定の範囲になるように設定されればよく、例えばコーティング層全体に対して0.001～10質量%の範囲とすることができ、0.01～3質量%の範囲とすることが好ましい。

。微粒子の含有量が0.001質量%未満であると、突起Aの存在密度が低くなりすぎる可能性がある。一方、微粒子の含有量が10質量%超であると、突起Aの存在密度が高くなりすぎて、ロール体としたときに隣接するガスバリア性層を損傷する可能性がある。

[0038] コーティング層は、必要に応じて他の成分をさらに含んでもよい。

[0039] コーティング層の厚みは、特に制限されず、微粒子を十分に保持して脱落を抑制し、コーティング層表面の突起の高さや存在密度を調整できるように設定されうる。コーティング層の厚みは、例えば0.01～5 μm 程度とすることができ、0.05～1 μm であることが好ましい。

[0040] このようなコーティング層は、前述の硬化性樹脂、微粒子、および必要に応じて重合開始剤や架橋剤を含有するコーティング層用樹脂組成物を塗布した後；得られる塗布層に光照射または熱処理して、塗布層中の硬化性樹脂を硬化させるステップを経て形成されうる。

[0041] 無機微粒子は、溶媒に一次粒子として分散された分散液としてコーティング層用樹脂組成物に含まれてもよい。無機微粒子の分散液は、近年の学術論文に記載の方法で調整されうるが、市販品であってもよい。市販品の例には、日産化学社製のスノーテックスシリーズやオルガノシリカゾル、ビッケミー・ジャパン社製のNANOBYKシリーズ、Nanophase Technologies社製のNanoDurなどの各種金属酸化物の分散液が含まれる。これらの無機微粒子は、表面処理されていてもよい。

[0042] コーティング層用樹脂組成物は、必要に応じて硬化性樹脂などを分散または溶解させる溶媒をさらに含有してもよい。そのような溶媒の例には、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが含まれる。

[0043] コーティング層用樹脂組成物の塗布量は、前述の通り、微粒子の脱落を防止し、コーティング層表面の突起の高さが調整しやすいように設定されればよく、例えば0.05～5 g/m^2 とすることができ、0.1～3 g/m^2 とすることが好ましい。塗布量が0.05 g/m^2 未満であると、微粒子を十分

には保持できず、脱落を生じる可能性がある。一方、塗布量が 5 g/m^2 超であると、性能上のメリットはないことが多い。

[0044] 基材は、必要に応じて樹脂フィルムとコーティング層との間に他の層をさらに有していてもよい。

[0045] 基材の、ガスバリア性層が配置される面は、後述するガスバリア性層との密着性を高めるためなどから、表面活性化処理が施されていてもよい。そのような表面活性化処理の例には、コロナ処理、プラズマ処理、フレーム処理などが含まれる。

[0046] 基材の厚みは、搬送時の張力に耐える機械的強度を得るためには、 $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく；ガスバリア性フィルムを表示装置の透明基板（または封止基板）として用いるためには、それを構成する基材の厚みは、 $25 \mu\text{m}$ 超であることが好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。一方、プラズマ放電の安定性を確保するためには、 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0047] 基材の、JIS K-7136 に準拠して測定されるヘイズは、 1% 以下であり、 0.8% 以下であることが好ましく、 0.5% 以下であることがより好ましい。このように、ヘイズが低いガスバリア性フィルムは、例えば表示装置の透明基板（または封止基板）として好適である。具体的には、本発明のガスバリア性フィルムをトップエミッション構造の有機 EL 表示装置の封止基板などに用いた際に、有機 EL 素子からの光の取り出し効率の低下を抑制しうる。ヘイズの測定は、 23°C $55\% \text{RH}$ の条件下で、市販のヘイズメーター（濁度計）（例えば、型式：NDH 2000、日本電色（株）製）を用いて行うことができる。

[0048] ガスバリア性層について

ガスバリア性層は、前記基材の一方の面に設けられ、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有する薄膜である。ガスバリア性層は、後述する図 3 に示される成膜装置により形成されうる。

- [0049] ガスバリア性層の表面からの膜厚方向の距離をX値（単位：nm）とし、ガスバリア性層中の珪素原子、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比（炭素原子の含有比率）をY_c値（単位：at%）とする炭素分布曲線が、実質的に連続であることが好ましい。
- [0050] ガスバリア性層の炭素分布曲線は、少なくとも1つの極値を有することが好ましく、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。フィルムを屈曲させた場合のガスバリア性が良好であるからである。
- [0051] 「極値」とは、ガスバリア性層の表面からの膜厚方向の距離（X値）に対する、特定原子の含有比率（Y値）の極大値または極小値をいう。
- [0052] 図2は、特定原子の分布曲線における極大値と極小値について説明する図である。図2に示されるように、「極大値」とは、i) ガスバリア性層表面からの膜厚方向の距離（X値）の連続的变化に伴い、特定原子の含有比率（Y値）が増加から減少に変わる点であり、かつii) 該点のX値をX_{max}、Y値をY_{max}とし、該点から膜厚方向に+20nm変化させた点のX値をX₁、Y値をY₁とし、該点から膜厚方向に-20nm変化させた点のX値をX₁'、Y値をY₁'としたとき、 $|Y_1 - Y_{max}|$ および $|Y_1' - Y_{max}|$ が3at%以上となる点である。
- [0053] 「極小値」とは、i) ガスバリア性層表面からの膜厚方向の距離（X値）の連続的变化に伴い、特定原子の含有比率（Y値）が減少から増加に変わる点であり、かつii) 該点のX値をX_{min}、Y値をY_{min}とし；該点から膜厚方向に+20nm変化させた点のX値をX₂、Y値をY₂とし；該点から膜厚方向に-20nm変化させた点のX値をX₂'、Y値をY₂'としたとき、 $|Y_2 - Y_{min}|$ および $|Y_2' - Y_{min}|$ が3at%以上となる点である。
- [0054] ガスバリア性層の炭素分布曲線は、少なくとも極大値と極小値とをそれぞれ有することが好ましい。極大値の最大値と極小値の最小値との差の絶対値は、5at%以上であることが好ましく、6at%以上であることがより好

ましく、7 a t %以上であることがさらに好ましい。フィルムを屈曲させた場合のガスバリア性が良好であるからである。

[0055] ガスバリア性層の炭素分布曲線において、炭素原子の含有比率（Y c 値）は、当該層の膜厚方向の全領域において1 a t %以上であることが好ましく、3 a t %以上であることがより好ましい。ガスバリア性層が、炭素原子をほとんど含まないか、全く含まない領域を有していると、フィルムを屈曲させた場合のガスバリア性が十分でないことがある。炭素原子の含有比率（Y c 値）の上限は、ガスバリア性層の膜厚の全領域において6 7 a t %以下としうる。

[0056] ガスバリア性層表面からの膜厚方向の距離をX 値とし、ガスバリア性層中の珪素原子、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（酸素原子の含有比率）をY o 値とする酸素分布曲線も、前述と同様に、少なくとも1つの極値を有することが好ましく、少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することがさらに好ましい。酸素分布曲線が極値を有しないと、フィルムを屈曲させた場合のガスバリア性が低下する傾向がある。

[0057] 酸素分布曲線が少なくとも3つの極値を有する場合、一の極値のX 値と、それと隣接する他の極値のX 値の差の絶対値が、2 0 0 n m以下であることが好ましく、1 0 0 n m以下であることがより好ましい。

[0058] ガスバリア性層の酸素分布曲線における酸素原子の含有比率（Y o 値）の最大値と最小値の差の絶対値は、5 a t %以上であることが好ましく、6 a t %以上であることがより好ましく、7 a t %以上であることがさらに好ましい。酸素原子の含有比率の絶対値の差が小さすぎると、フィルムを屈曲させた場合のガスバリア性が低下する傾向にある。

[0059] ガスバリア性層の表面からの膜厚方向の距離（X 値）と、該層中における珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計量に対する珪素原子の含有量の比率（珪素原子の含有比率）をY s_i 値とする珪素分布曲線において、Y s_i 値の最大値と最小値の差の絶対値は、5 a t %以下であることが好ましく、4 a

t %未満であることがより好ましく、3 a t %未満であることがさらに好ましい。Y_{Si} 値の最大値と最小値の差の絶対値が上限を超えると、フィルムのガスバリア性が低下する傾向にある。

[0060] 前記珪素分布曲線において、ガスバリア性層の膜厚の90%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは100%の領域において、珪素原子の含有比率が30 a t %以上37 a t %以下であることが好ましい。珪素原子の含有比率が当該範囲内にあることにより、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良好となる。

[0061] ガスバリア性層における、珪素原子の含有量に対する酸素原子と炭素原子の合計量の比率は、1.8超2.2以下であることが好ましい。酸素原子と炭素原子の合計量の比率が上記範囲にあると、フィルムを屈曲させた場合のガスバリア性がより良好となる。

[0062] ガスバリア性層の膜厚の90%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは100%の領域において、珪素原子の含有比率、酸素原子の含有比率および炭素原子の含有比率が、それぞれ下記式(1)または(2)の関係を満たすことが好ましい。それにより、フィルムのガスバリア性がより良好となる。

(酸素原子の含有比率) > (珪素原子の含有比率) > (炭素原子の含有比率)

… (1)

(炭素原子の含有比率) > (珪素原子の含有比率) > (酸素原子の含有比率)

… (2)

[0063] ガスバリア性層が前記式(1)の関係を満たす場合、ガスバリア性層中の珪素原子の含有比率(珪素原子の量 / (珪素原子の量 + 酸素原子の量 + 炭素原子の量))は、25~45 a t %であることが好ましく、30~40 a t %であることがより好ましい。酸素原子の含有比率(酸素原子の量 / (珪素原子の量 + 酸素原子の量 + 炭素原子の量))は、33~67 a t %であるこ

とが好ましく、45～67 at %であることがより好ましい。炭素原子の含有比率（炭素原子の量／（珪素原子の量＋酸素原子の量＋炭素原子の量））は、3～33 at %であることが好ましく、3～25 at %であることがより好ましい。

[0064] ガスバリア性層が前記式（2）の関係を満たす場合、珪素原子の含有比率（珪素原子の量／（珪素原子の量＋酸素原子の量＋炭素原子の量））は、25～45 at %であることが好ましく、30～40 at %であることがより好ましい。酸素原子の含有比率（酸素原子の量／（珪素原子の量＋酸素原子の量＋炭素原子の量））は、1～33 at %であることが好ましく、10～27 at %であることがより好ましい。炭素原子の含有比率（炭素原子の量／（珪素原子の量＋酸素原子の量＋炭素原子の量））は、33～66 at %であることが好ましく、40～57 at %であることがより好ましい。

[0065] 珪素分布曲線、酸素分布曲線および炭素分布曲線は、ガスバリア性フィルムの試料の表面を、スパッタ法にてエッチングしながら；露出した試料内部の表面組成を、X線光電子分光法（XPS：X ray Photoelectron Spectroscopy）にて測定する、XPSデプスプロファイル測定により得ることができる。

[0066] スパッタ法は、エッチングイオン種としてアルゴン（Ar⁺）などの希ガスを用いたイオンスパッタ法であることが好ましい。エッチング速度（エッチングレート）は、0.05 nm/sec（SiO₂熱酸化膜換算値）としうる。

[0067] 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、縦軸を各原子の含有比率（単位：at %）とし、横軸をエッチング時間（スパッタ時間）としたものでありうる。エッチング速度とエッチング時間との関係から、ガスバリア性層表面からの膜厚方向の距離を算出することができる。それにより、縦軸を各原子の含有比率（単位：at %）とし、横軸をガスバリア性層表面からの膜厚方向の距離（単位：nm）とする分布曲線を得ることができる。

- [0068] ガスバリア性層に含まれる炭素原子と珪素原子とは、ガスバリア性を高める観点などから、直接結合していることが好ましい。
- [0069] ガスバリア性層の厚みは、5～3000nmの範囲であることが好ましく、10～2000nmの範囲であることより好ましく、100～1000nmの範囲であることが特に好ましい。ガスバリア性層の厚みが小さすぎると、酸素ガスや水蒸気に対する十分なバリア性が得られない傾向がある。一方、ガスバリア性層の厚みが大きすぎると、屈曲によりガスバリア性が低下する傾向にある。
- [0070] このようなガスバリア性層は、好ましくはプラズマ化学気相成長法により形成されうる。
- [0071] ガスバリア性フィルムは、必要に応じて、一以上の他の薄膜層をさらに有してもよい。一以上の他の薄膜層は、基材のガスバリア性層が形成される面に配置されてもよいし、それとは反対側の面（裏面）に配置されてもよい。複数の薄膜層の組成は、同一であっても異なってもよい。一以上の他の薄膜層は、必ずしもガスバリア性を有しなくてもよい。
- [0072] ガスバリア性フィルムが一以上の他の薄膜層を有する場合、ガスバリア性層と他の薄膜層の厚みの合計値は、通常、10～10000nmの範囲であり、10～5000nmの範囲であることが好ましく、100～3000nmの範囲であることより好ましく、200～2000nmの範囲であることが特に好ましい。ガスバリア性層と薄膜層の厚みの合計値が大きすぎると、屈曲によりガスバリア性が低下しやすくなることがある。
- [0073] 図1は、本発明のガスバリア性フィルムの実施形態の一つを示す模式図である。図1に示されるように、ガスバリア性フィルム10は、樹脂フィルム11Aと、その裏面に設けられたコーティング層11Bとを有する基材11と、ガスバリア性層13とを有する。
- [0074] ガスバリア性フィルムの厚みは、例えば電子デバイスの封止基板として用いられる場合、12～300μm程度としうる。
- [0075] ガスバリア性フィルムは、後述するように、有機EL表示装置や液晶表示

装置などの透明基板または保護フィルムとして用いられる場合、一定以上の透明性を有することが求められる。そのため、ガスバリア性フィルムの可視光透過率は、90%以上であることが好ましく、93%以上であることがより好ましい。ガスバリア性フィルムの可視光透過率は、市販のヘイズメーター（濁度計）（例えば、型式：NDH 2000、日本電色（株）製）にて測定することができる。ガスバリア性フィルムのJIS K-7136に準拠して測定されるヘイズは、1%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。

[0076] このように、本発明では、ガスバリア性フィルムの裏面のみに適度な凹凸を付与しうる。そのため、ガスバリア性フィルムの表面に不要な凹凸を形成してバリア性を低下させたり、フィルムのヘイズを高めたりすることなく、フィルムの裏面に良好な滑り性を付与しうる。

[0077] 2. ガスバリア性フィルムの製造方法

本発明のガスバリア性フィルムは、前記基材上に、プラズマ化学気相成長法（プラズマCVD法）によりガスバリア性層を形成するステップを経て製造されうる。

[0078] 図3は、本発明のガスバリア性フィルムの製造方法に用いられるプラズマCVD成膜装置の基本構成の一例を示す模式図である。図3に示されるように、プラズマCVD成膜装置30は、真空チャンバー（不図示）と、その内部に配置された、一对の成膜ロール31および33と、成膜ロールの内部に設けられた磁場発生装置35および37と、一对の成膜ロール間に電位差を設ける電源39と、一对の成膜ロール間にガスを供給するガス供給管41とを有する。長尺状の基材100は、送り出しロール43、搬送ロール45、成膜ロール31、搬送ロール47および49、成膜ロール33、搬送ロール51および巻き取りロール53に巻き掛けられて搬送されるようになっている。

[0079] 一对の成膜ロール31および33は、回転軸が互いに略平行となるように対向して配置されている。一对の成膜ロール31および33の間に形成され

る空間が、成膜空間となる。

- [0080] 一对の成膜ロール31および33は、通常、金属材料で構成されており、長尺状の基材100を支持する機能だけでなく、電源39により電位差が設けられる電極としても機能しうる。一对の成膜ロール31および33のロール径は、効率よく薄膜形成を行うためには、互いに同一であることが好ましい。成膜ロール31および33のロール径（直径）は、放電条件やチャンバーのスペース等の観点から、5～100cm程度とすることができ、好ましくは10～30cm程度としうる。
- [0081] 一对の成膜ロール31および33は、内部に磁場発生装置35または37を有している。磁場発生装置35および37は、永久磁石からなる磁場発生機構である。例えば、中央磁石と、それを取り囲む外周磁石と、中央磁石と外周磁石を接続する磁界短絡部材とで構成されうる。
- [0082] 電源39は、一对の成膜ロール31および33の間に電位差を設けることで、一对の成膜ロール31および33の間にプラズマを発生させるように構成されている。電源39は、より効率よくプラズマCVDを実施しやすいことから、一对の成膜ロール31および33の極性を交互に反転させうるもの（交流電源など）であることが好ましい。ガス供給管41は、ガスバリア性を形成するための成膜ガスを成膜空間に供給できるように構成されている。
- [0083] このような成膜装置30では、成膜ロール31に巻き掛けられた基材100の成膜されるべき面と、成膜ロール33に巻き掛けられた基材100の成膜されるべき面とが、成膜空間を介して対向している。巻き掛けられた基材100の成膜ロール31および33の抱き角 α は、特に制限されないが、120～270度とすることができ、好ましくは150～210度としうる。
- [0084] そして、基材100を搬送しながら、成膜空間に、ガス供給管41から有機珪素化合物ガスと酸素ガスとを含む成膜ガスを供給する。また、電源39により、一对の成膜ロール31および33の間に電位差を設けて、成膜空間に放電プラズマを発生させる。それにより、一对の成膜ロール31および3

3上を搬送する基材100の表面上に、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有する薄膜状のガスバリア性層を同時に形成する。

[0085] 基材100の幅は、用途に応じて設定されればよく、200～2000mm程度とすることができ、好ましくは300～1500mmとする。

[0086] 成膜空間に供給する成膜ガスは、ガスバリア性層の原料となる原料ガスを含み、必要に応じて原料ガスと反応して化合物を形成する反応ガスや、得られる膜には含まれないが、プラズマ発生や膜質を向上させる補助ガスをさらに含んでもよい。

[0087] 成膜ガスに含まれる原料ガスは、ガスバリア性層の組成に応じて選択される。原料ガスの例には、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物が含まれる。有機ケイ素化合物の例には、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが含まれる。これらの中でも、化合物の取り扱い性や得られる膜のガスバリア性等が良好であることから、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種であってもよいし；2種以上を組み合わせてもよい。原料ガスは、前述の有機珪素化合物のほかに、モノシランをさらに含んでもよい。

[0088] 成膜ガスに含まれる反応ガスは、原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物を形成するガスでありうる。酸化物を形成するための反応ガスの例には、酸素、オゾンが含まれる。窒化物を形成するための反応ガスの例には、窒素、アンモニアなどが含まれる。これらの反応ガスは、1種であってもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。例えば、酸窒化物を含む薄膜を形成する場合、成膜ガスは、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含みうる。

[0089] 成膜ガスは、必要に応じて、原料ガスを真空チャンバー内に供給しやすくするためのキャリアガスや、プラズマ放電を発生させやすくするための放電用ガスなどをさらに含んでもよい。キャリアガスおよび放電用ガスの例には、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスや水素ガスなどが含まれる。

[0090] 原料ガスと反応ガスを含有する成膜ガスにおいて、反応ガスのモル量は、原料ガスと反応ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる量よりも多くしすぎないことが好ましい。反応ガスのモル量を多くし過ぎると、前述の特性を満たすガスバリア性層が得られにくいことがある。例えば、成膜ガスが、原料ガスとしてヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物）と、反応ガスとして酸素（ O_2 ）とを含有する場合、成膜ガス中の酸素のモル量は、ヘキサメチルジシロキサンの全量を完全酸化するのに必要な理論量以下であることが好ましい。

[0091] 成膜ガスの組成を上記のように調整することで、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、得られるガスバリア性層中に取り込まれ、前述の特性を満たすガスバリア性層が得られやすい。

[0092] 一方、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサンのモル量に対する酸素のモル量が少なすぎると、酸化されなかった炭素原子や水素原子が、ガスバリア性層中に過剰に取り込まれるため、得られるガスバリア性層の透明性が低下し、透明性を必要とする用途に適さないことがある。このような観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサンのモル量に対する酸素のモル量の下限は、ヘキサメチルジシロキサンのモル量の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。

[0093] 電源39による印加電力は、例えば100W～10kWとし；交流の周波数は、50Hz～500kHzとしうる。

[0094] 真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類に応じて適宜設定され、例えば0.1～50Paの範囲としうる。

[0095] プラズマCVD法において、成膜ロール31および33間に印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて設定され、例えば0.1～10kWの範囲としうる。印加電力が低すぎると、得られるガスバリア性層にパーティクルが含まれやすい傾向がある。一方、印加電力が高すぎると、成膜時に発生する熱量が多くなり、成膜時の基材100の表面の温度が上昇し、その熱により成膜時に皺が生じたり、熱で溶けたりする可能性がある。

[0096] 基材100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ー内の圧力等に応じて適宜設定されうるが、例えば0.1～100m/minの範囲とすることができ、0.5～20m/minの範囲とすることが好ましい。ライン速度が低すぎると、基材に熱に起因する皺が生じやすい傾向があり、ライン速度が高すぎると、形成される薄膜層の厚みが小さくなる傾向がある。

[0097] 前述の通り、本発明では、基材100の成膜される面とは反対側の面（裏面）の表面性状（突起の高さと存在密度）が、所定の範囲に調整されている。それにより、成膜ロール31および33の基材100の抱き角が大きいにもかかわらず、成膜ロール31および33における基材100の滑り性が良好となる。それにより、基材100の張力が均一となり、略長尺方向に延びたシワなどが抑制された、平面性の高いガスバリア性フィルムを得ることができる。

[0098] ガスバリア性フィルムの、以下の方法で測定される平面性指標が、0～5であることが好ましく、0～3であることがより好ましく、0～2であることがさらに好ましい。

[0099] ガスバリア性フィルムの平面性は、以下の方法で評価することができる。図4は、ガスバリア性フィルムの平面性の評価に用いる短冊片Sのサンプルリング方法を示す模式図であり；図5は、図4の短冊片Sの長さ方向の断面形状を示す模式図である。

1) まず、図4に示されるように、長尺状のガスバリア性フィルムGの幅

方向両端部を含み、かつ該フィルムの幅方向に平行な短冊片 S を切り出す。図 4 に示されるように、短冊片 S の幅は 20 mm とし；短冊片 S の長さはガスバリア性フィルムの全幅としうる。短冊片 S は、ガスバリア性フィルム G の長尺方向に 100 mm おきに 5 枚切り出す。

2) 次いで、図 5 に示されるように、得られた短冊片 S を、ガスバリア性層が上になるようにステージ 20 上に配置する。そして、25℃50%RH 下で静置して 10 分経過後に、短冊片 S がステージ 20 の表面から 1 mm 以上浮き上がっている箇所（矢印部分）を、短冊片 S の長さ方向に沿ってカウントする。具体的には、短冊片 S の幅方向の一方のサイド a から目視観察したときの、短冊片 S の長さ方向の全長さにわたって、浮き上がっている箇所の数 c_a をカウントする。ただし、複数の浮き上がっている箇所のうち、（短冊片 S の長さ方向の）両端部の浮き上がっている箇所は、カウントしないこととする。同様にして、短冊片 S の幅方向の他方のサイド b から観察した場合の、浮き上がり箇所の数 c_b もカウントする。そして、得られた数 c_a と c_b のうち、大きい方の値を「浮き上がっている箇所の数 c 」とする。同様の測定を、5 枚の短冊片 S についても行う。

3) 前記 2) で得られた、5 枚の短冊片 S の浮き上がっている箇所の数 c の平均値を「平面性指標」とする。

[0100] 3. 電子デバイス

本発明のガスバリア性フィルムは、例えばガスバリア性が求められる有機 EL 表示装置や液晶表示装置などの電子デバイスの透明基板（または封止基板）として用いられうる。本発明のガスバリア性フィルムは、可とう性を有することから、好ましくはフレキシブル有機 EL 表示装置や液晶表示装置などのフレキシブル電子デバイスの透明基板（または封止基板）；より好ましくは面封止方式のフレキシブル有機 EL 表示装置の透明基板（または封止基板）として好ましく用いられる。

[0101] 図 6 は、面封止方式の有機 EL 表示装置の構成の一例を示す模式図である。図 6 に示されるように、面封止方式の有機 EL 表示装置 60 は、基板 61

と、その上に設けられた有機EL素子63と、有機EL素子63を封止する封止基板（透明基板）65と、基板63と封止基板65との間に充填された封止樹脂層67とを有する。本発明のガスバリア性フィルムは、封止基板65として好ましく用いることができる。

[0102] 図7は、基板61上に設けられた有機EL素子63の構成の一例を示す模式図である。図7に示されるように、有機EL素子63は、アノード電極としての下部電極71、正孔輸送層73、発光層75、電子輸送層77、およびカソード電極としての上部電極79をこの順に有する。このような構成により、下部電極71と上部電極79から注入された電子と正孔が、発光層75にて再結合する際に生じる発光が、封止基板65（図6参照）側から取り出される。

[0103] このような面封止タイプの面封止方式の有機EL表示装置は、例えば1）基板61上に有機EL素子63を形成して素子部材Lを作製する工程；2）有機EL素子63全体を覆う状態で未硬化の樹脂材料Mを素子部材L上に供給して封止樹脂層67を形成する工程；3）封止樹脂層67上に、略水平に保持した封止基板65を載置して押し付けて、封止基板65を貼り合わせる工程；4）封止樹脂層67を硬化させる工程、を経て製造されうる。

[0104] 封止基板65として用いられうる本発明のガスバリア性フィルムGは、良好な平面性を有する。そのため、前記3）の工程において、ガスバリア性フィルムに歪みやシワなどが生じるのを抑制することができる。

実施例

[0105] 以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0106] 1. 基材フィルムの作製

1) 基材フィルム0

基材フィルム0として、350mm幅の厚さ100 μ mのポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、Q65FWA）を準備した。

[0107] 2) 基材フィルム 1

まず、コーティング層用樹脂組成物 A として、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 Z 7 5 3 5 を、プロピレングリコールモノメチルエーテルで適宜希釈したものを準備した。

[0108] 次に、上記コーティング層用樹脂組成物 A を、厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、Q 6 5 F W A）の成膜面とは反対側の面（裏面）に、ロール・トゥ・ロールの塗布ラインにおいて、公知の押し出し式コーターを用いて、乾燥後のコーティング量が $0.3\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した。コーティング層用樹脂組成物 A が塗布されたフィルムを、 80°C で 3 分間乾燥ゾーンを通過させた。その後、得られたコーティング層用樹脂組成物 A の塗布層に、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにて照射エネルギー量 $1.0\ \text{J}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射して硬化させた。それにより、裏面にコーティング層を有する基材フィルム 1 を得た。

[0109] 3) 基材フィルム 2 ～ 10

コーティング層用樹脂組成物 B ～ J の調製

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 Z 7 5 3 5 に、後述の表 1 に示される平均粒子径のシリカ微粒子を、固型分中の微粒子の含有比率が後述の表 1 に示される値となるように混合・分散させて、コーティング層用樹脂組成物 B ～ J を得た。

[0110] 得られたコーティング層用樹脂組成物 B ～ J を、前述と同様にして、厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、Q 6 5 F W A）の成膜面とは反対側の面（裏面）に、公知の押し出し式コーターを用いて、乾燥後のコーティング量が後述の表 1 に示される値となるように塗布した以外は、前述の基材フィルム 1 の作製と同様にしてコーティング層を有する基材フィルム 2 ～ 10 を得た。

[0111] 得られた基材フィルム 0 ～ 10 の裏面の表面状態（具体的には、突起の高さと存在密度）を、以下の方法で測定した。

[0112] [突起高さと存在密度]

1) まず、得られた基材フィルムの裏面（基材フィルム1～10では、コーティング層の表面）の表面形状を、Veeco社製の非接触3次元表面形状粗さ計Wyko NT9300を用いて、PSIモード、測定倍率40倍にて測定した。1回の測定での測定範囲は、 $159.2\mu\text{m} \times 119.3\mu\text{m}$ とし；測定点は、 640×480 点（画像表示ではピクセル数）とした。

2) 次に、得られた測定データを、グレースケールの色分け高さ表示画像（高さスケール表示の最高点が白、最低点が黒）とし；傾き補正と円筒状変形の補正を行った。高さスケールの表示の最高点を 10nm 、最低点を 10nm とする色分け高さ表示画像1では、粗さ中心面からの高さが 10nm 以上の領域が白で表示され； 10nm 未満の領域が黒で表示される。このとき、基材フィルムの裏面の突起は、島状の白い領域として表示される。そのため、当該色分け高さ表示画像1における島状の白い領域の $159.2\mu\text{m} \times 119.3\mu\text{m}$ の面積当たりの個数をカウントして、「粗さ中心面からの高さが 10nm 以上の突起の存在密度（個/ mm^2 ）」を算出した。なお、測定領域の最外周の4辺に接する島状の白い領域は $1/2$ 個としてカウントした。

3) 同様に、高さスケールの表示の最高点を 100nm 、最低点を 100nm とする色分け高さ表示画像2では、粗さ中心面からの高さが 100nm 以上の領域が白で表示され； 100nm 未満の領域が黒で表示される。このときの島状の白い領域の、 $159.2\mu\text{m} \times 119.3\mu\text{m}$ の面積当たりの個数をカウントして、「粗さ中心面からの高さが 100nm 以上の突起Bの存在密度（個/ mm^2 ）」を算出した。

4) そして、前記2)で得られた「粗さ中心面からの高さが 10nm 以上の突起の存在密度（個/ mm^2 ）」から、前記3)で得られた「粗さ中心面からの高さが 100nm 以上の突起Bの存在密度（個/ mm^2 ）」を差し引いて、「粗さ中心面からの高さが 10nm 以上 100nm 未満の突起Aの存在密度（個/ mm^2 ）」を求めた。

ただし、突起の中には、高さ方向の途中から枝分かれするものもある。そ

のような突起は、例えば色分け高さ表示画像 1 では「1 つの島状の白い領域」として観察されるが；色分け高さ表示画像 2 では「複数の島状の白い領域」として観察される場合がある。その場合、突起 A の存在密度の算出においては、色分け高さ表示画像 2 における島状の白い領域の数は「1」とカウントした。

[0113] 5) 同様に、高さスケールの表示の最高点を 50 nm、最低点を 50 nm とする色分け高さ表示画像 3 では、粗さ中心面からの高さが 50 nm 以上の領域が白で表示され；50 nm 未満の領域が黒で表示される。このときの島状の白い領域の、 $159.2 \mu\text{m} \times 119.3 \mu\text{m}$ の面積当たりの個数をカウントして、「粗さ中心面からの高さが 50 nm 以上の突起の存在密度（個/ mm^2 ）」を算出した。

6) そして、前記 5) で得られた「粗さ中心面からの高さが 50 nm 以上の突起の存在密度（個/ mm^2 ）」から、前記 3) で得られた「粗さ中心面からの高さが 100 nm 以上の突起 B の存在密度（個/ mm^2 ）」を差し引いて、「粗さ中心面からの高さが 50 nm 以上 100 nm 未満の突起 A' の存在密度（個/ mm^2 ）」を求めた。

7) 前記 1) の測定は、基材フィルムの裏面の任意の 5 点で行なった。そして、各突起の存在密度は、5 回の測定値の平均値とした。

[0114] [ヘイズ]

得られた基材フィルムのヘイズを、JIS K-7136 に準拠して、 23°C 55%RH の条件下で、ヘイズメーター（濁度計）（型式：NDH 2000、日本電色（株）製）にて測定した。

[0115] 基材フィルム 0～10 の評価結果を、表 1 に示す。

[表1]

基材フィルム No.	裏面コーティング*				裏面突起密度(個/mm ²)			ヘイズ*
	種類	シリカ粒子		コーティング 量 (g/m ²)	突起 A		突起 B	
		平均粒子径 (μ m)	含有比率 (質量%)		10~ 100nm	50~ 100nm	100nm 以上	
0	なし				300	110	160	0.4
1	A			0.3	160	0	0	0.4
2	B	0.3	0.05	0.3	2000	160	0	0.4
3	C	0.3	0.1	0.3	4110	420	50	0.4
4	D	0.3	0.2	0.3	7950	740	110	0.5
5	E	0.3	0.3	0.3	12110	890	260	0.6
6	F	0.5	0.4	0.5	5420	1210	210	0.6
7	G	1	1	1.2	3210	580	370	0.4
8	H	2	3	2.5	3520	530	160	0.4
9	I	0.5	0.1	0.4	1420	900	680	0.4
10	J	1	0.5	0.5	210	160	2000	0.4

[0116] 表1に示されるように、コーティング層中の微粒子の平均粒子径やコーティング量などによって突起の高さを調整でき；コーティング層における微粒子の含有量やコーティング量などによって突起の存在密度を調整できることがわかる。

[0117] 2. ガスバリア性フィルムの作製

(実施例1)

前述で作製した基材フィルム1を、前述の図3に示されるように、成膜装置30にセットして、搬送させた。次いで、成膜ロール31と成膜ロール33との間に磁場を印加すると共に、成膜ロール31と成膜ロール33にそれぞれ電力を供給して、成膜ロール31と成膜ロール33との間に放電してプラズマを発生させた。次いで、形成された放電領域に、成膜ガス（原料ガスとしてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）と反応ガスとして酸素ガス（放電ガスとしても機能する）の混合ガス）を供給し、基材フィルム1上に、プラズマCVD法にてガスバリア性の薄膜を形成し、ガスバリア性フィルムを得た。成膜ロール31と33におけるガスバリア性フィルムの抱き角は260度とした。ガスバリア性フィルムの厚みは、100 μ mであり、ガスバリア性層の厚みは、150nmであった。成膜条件は、以下の通りとした。

(成膜条件)

原料ガスの供給量：50sccm（Standard Cubic Ce

ntimeter per Minute、0℃、1気圧基準)

酸素ガスの供給量：500 sccm (0℃、1気圧基準)

真空チャンバー内の真空度：3 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8 kW

プラズマ発生用電源の周波数：70 kHz

フィルムの搬送速度：1.0 m/min

[0118] (実施例2～6、比較例1～5)

基材フィルムの種類を、表2に示されるように変更した以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0119] 得られたガスバリア性フィルムの透湿性および平面性を、以下の方法で評価した。これらの測定結果を、表2に示す。

[0120] [透湿性]

得られた長尺状のガスバリア性フィルムのロール体から、該フィルムを巻き出して、成膜終わりの端部から長尺方向に2000mm付近で所定のサイズに切り取り、試験片とした。得られた試験片の38℃100%RH条件下での透湿度を、JIS K 7129BおよびASTM F1249-90に示された方法に準拠して、MOCON社の水蒸気透過度測定装置を用いて測定した。

[0121] [平面性]

ガスバリア性フィルムの平面性は、以下の手順で測定した。

1) まず、前述の図4に示されるように、得られた長尺状のガスバリア性フィルムの幅方向両端部を含み、かつ該フィルムの幅方向に平行な短冊片Sを切り出した。図4に示されるように、短冊片Sの幅は20mmとし；短冊片Sの長さはガスバリア性フィルムの全幅(350mm)とした。短冊片Sは、ガスバリア性フィルムの長尺方向に100mmおきに5枚切り出した。

2) 次に、前述の図5に示されるように、得られた短冊片Sを、ガスバリア性層が上になるようにステージ20上に配置した。そして、25℃50%RH下で静置して10分経過後に、短冊片Sがステージ20の表面から1

mm以上浮き上がっている箇所（矢印部分）を、短冊片Sの長さ方向に沿ってカウントした。具体的には、短冊片Sの幅方向の一方のサイドaから目視観察したときの、短冊片Sの長さ方向の全長さにわたって、浮き上がっている箇所の数 c_a をカウントした。ただし、複数の浮き上がっている箇所のうち、（短冊片Sの長さ方向の）両端部の浮き上がっている箇所は、カウントしなかった。同様に、短冊片Sの幅方向の他方のサイドbから観察した場合の浮き上がり箇所の数 c_b もカウントした。そして、得られた数 c_a と c_b のうち、大きい方の値を「浮き上がっている箇所の数 c 」とした。5枚の短冊片Sについて、同様の測定を行った。

3) 前記2) で得られた、5枚の短冊片Sの浮き上がっている箇所の数 c の平均値を「平面性指標」とした。

[0122] また、実施例で形成したガスバリア性層の厚さ方向の組成分布を、以下の方法で測定した。その結果を、図8に示す。

[0123] [XPSデプスプロファイル測定]

実施例1で得られたガスバリア性フィルムのXPSデプスプロファイル測定を行った。それにより、縦軸を特定原子の濃度（原子%）とし、横軸をスパッタ時間（分）とする珪素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線および酸素炭素分布曲線を得た。測定条件は、以下の通りとした。

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値) : 0.05 nm/sec

エッチング間隔 (SiO_2 換算値) : 10 nm

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

照射X線 : 単結晶分光 $Al K\alpha$

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

[0124] 図8は、実施例1における珪素原子、酸素原子および炭素原子の含有比率（at%）とガスバリア性層の表面からの距離（nm）との関係を示す模式図である。図8に記載のグラフの横軸に記載の「距離（nm）」は、スパッ

夕時間とスパッタ速度とから計算された値である。

[表2]

	基材フィルム No.	裏面コーティング				裏面突起密度(個/mm ²)			評価結果	
		種類	シリカ粒子		コーティング量 (g/m ²)	突起 A			透湿性	平面性
			平均粒子径 (μm)	含有比率 (質量%)		10~ 100nm	50~ 100nm	突起 B 100nm 以上		
比較例 1	0	なし				300	110	160	0.013	6.2
比較例 2	1	A				160	0	0	0.013	7
実施例 1	2	B	0.3	0.05	0.3	2000	160	0	0.01 未満	2
実施例 2	3	C	0.3	0.1	0.3	4110	420	50	0.01 未満	2
実施例 3	4	D	0.3	0.2	0.3	7950	740	110	0.01 未満	2
比較例 3	5	E	0.3	0.3	0.3	12110	890	260	0.02	2
実施例 4	6	F	0.5	0.4	0.5	5420	1210	210	0.012	2
実施例 5	7	G	1	1	1.2	3210	580	370	0.013	2
実施例 6	8	H	2	3	2.5	3520	530	160	0.01 未満	2
比較例 4	9	I	0.5	0.1	0.4	1420	900	680	0.035	2
比較例 5	10	J	1	0.5	0.5	210	160	2000	0.08	2

[0125] 表 2 に示されるように、実施例 1 ~ 6 のガスバリア性フィルムは、平面性

が高く、かつ透湿性も低いことがわかる。

[0126] 一方、比較例 1 および 2 のガスバリア性フィルムは、突起 A の密度が低すぎるため、成膜ロール上での滑り性が改善されず、平面性が低いことがわかる。一方、比較例 3～5 のフィルムは、突起 A あるいは突起 B の密度が高すぎるため、いずれもロール体としたときに隣接するガスバリア性層を損傷し、透湿性が低下したと考えられる。

[0127] また、図 8 に示されるように、実施例 1 のフィルムのガスバリア性層の炭素分布曲線は、実質的に連続であり、少なくとも 2 つの極値を有することがわかる。また、ガスバリア性層における炭素原子の含有比率は、膜厚方向全体にわたって 1 a t % 以上であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明によれば、高いガスバリア性を有し、かつ良好な平面性を有するガスバリア性フィルムを提供することができる。

符号の説明

- [0129] 1 0 ガスバリア性フィルム
- 1 1 基材
 - 1 1 A 樹脂フィルム
 - 1 1 B コーティング層
 - 1 3 ガスバリア性層
 - 3 0 プラズマ C V D 成膜装置
 - 3 1、3 3 成膜ロール
 - 3 5、3 7 磁場発生装置
 - 3 9 電源
 - 4 1 ガス供給管
 - 4 3 送り出しロール
 - 4 5、4 7、4 9、5 1 搬送ロール
 - 5 3 巻き取りロール
 - 6 0 有機 E L 表示装置

- 6 1 基板
- 6 3 有機 E L 素子
- 6 5 封止基板（透明基板）
- 6 7 封止樹脂層
- 7 1 下部電極
- 7 3 正孔輸送層
- 7 5 発光層
- 7 7 電子輸送層
- 7 9 上部電極
- 1 0 0 基材
- S 1、S 2、S 短冊片
- G ガスバリア性フィルム

請求の範囲

[請求項1]

基材と、ガスバリア性層とを有するガスバリア性フィルムを、フィルムの幅方向に対して垂直方向に巻き取って得られるガスバリア性フィルムのロール体であって、

前記ガスバリア性層が、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有し、

前記ガスバリア性層の表面からの膜厚方向の距離をX値とし、前記珪素原子、前記酸素原子および前記炭素原子の合計量に対する前記炭素原子の含有量の比率をY値とする炭素分布曲線が、極大値と極小値とを有し、

前記基材の前記ガスバリア性層が配置される側とは反対側の面が、粗さ中心面からの高さが10nm以上100nm未満の突起Aを500～10000個/mm²と、粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bを0～500個/mm²とを有し、かつ

前記基材のJIS K-7136に準拠して測定されるヘイズが1%以下であり、

前記ガスバリア性フィルムの幅方向両端部を含み、かつ前記ガスバリア性フィルムの幅方向に平行に切り取って得られる幅20mmの短冊片を、ステージ上で、25℃50%RH下で10分間保存後に、前記ステージ面から1mm以上浮き上がった箇所を前記短冊片の長さ方向にカウントしたときの、前記ステージ面から1mm以上浮き上がった箇所の前記短冊片の全長さあたりの数として定義される平面性指標が0～5の範囲にある、

ガスバリア性フィルムのロール体。

[請求項2]

前記基材の厚みが、25μm超200μm以下である、請求項1に記載のガスバリア性フィルムのロール体。

[請求項3]

前記基材が、前記ガスバリア性層が配置される側とは反対側の面に、微粒子を含有するコーティング層を有する、請求項1に記載のガス

バリア性フィルムのロール体。

[請求項4]

真空チャンバーと、前記真空チャンバー内に配置され、互いに回転軸が略平行となるように対向して配置され、内部に磁場発生部材を有する一対の成膜ロールと、前記一対の成膜ロール間に電位差を設ける電源とを有するプラズマCVD成膜装置を用いてガスバリア性フィルムを製造する方法であって、

長尺状の基材を前記一対の成膜ロールに巻き掛けながら搬送させ、一方の前記成膜ロールに巻き掛けられた長尺状の基材の成膜される面と、他方の前記成膜ロールに巻き掛けられた前記長尺状の基材の成膜される面とが、成膜空間を介して対向しており、かつ

前記巻き掛けられた基材の前記成膜ロールの抱き角は150度以上であり、

前記成膜空間に有機珪素化合物ガスと酸素ガスとを含む成膜ガスを供給し、前記電源により前記一対の成膜ロール間に電位差を設けて前記成膜空間に放電プラズマを発生させて、前記基材の成膜される面上に、珪素原子、酸素原子および炭素原子を含有する薄膜状のガスバリア性層を形成する工程を含み、

前記基材の、JIS K-7136に準拠して測定されるヘイズが1%以下であり、かつ

前記基材の前記成膜ロールと接する面が、粗さ中心面からの高さが10nm以上100nm未満の突起Aを500～1000個/mm²と、粗さ中心面からの高さが100nm以上の突起Bを0～500個/mm²とを有する、ガスバリア性フィルムの製造方法。

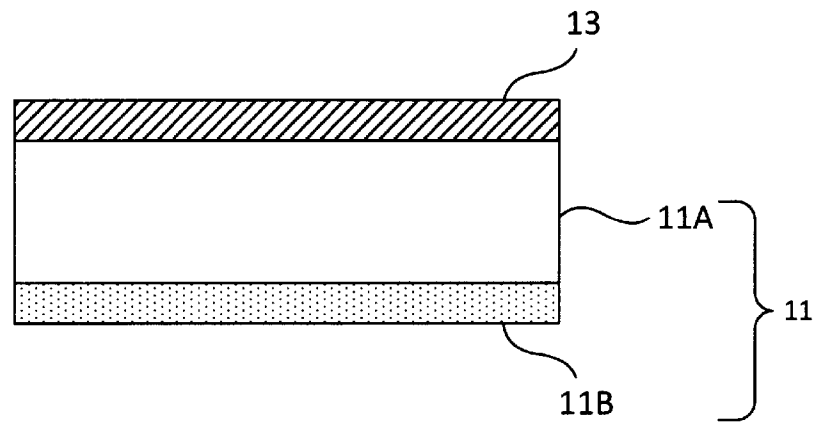
[請求項5]

前記基材の厚みが、25μm超200μm以下である、請求項4に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

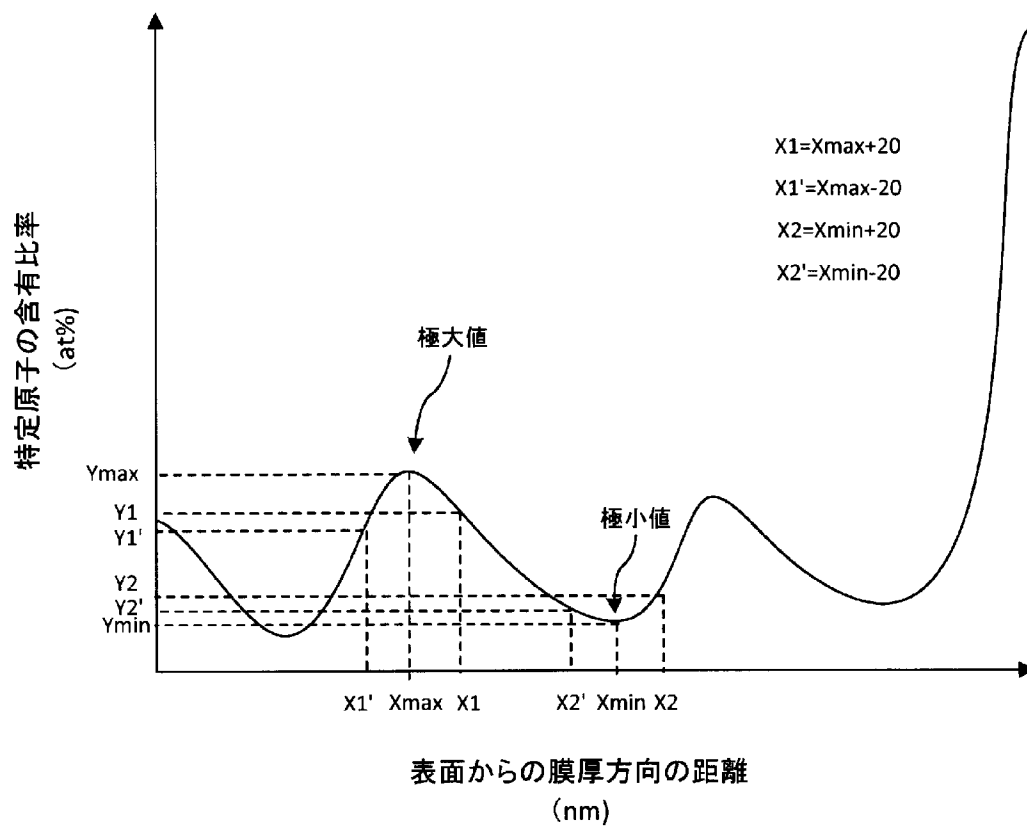
[請求項6]

前記基材は、前記成膜ロールと接する面に、微粒子を含有するコーティング層を有する、請求項4に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

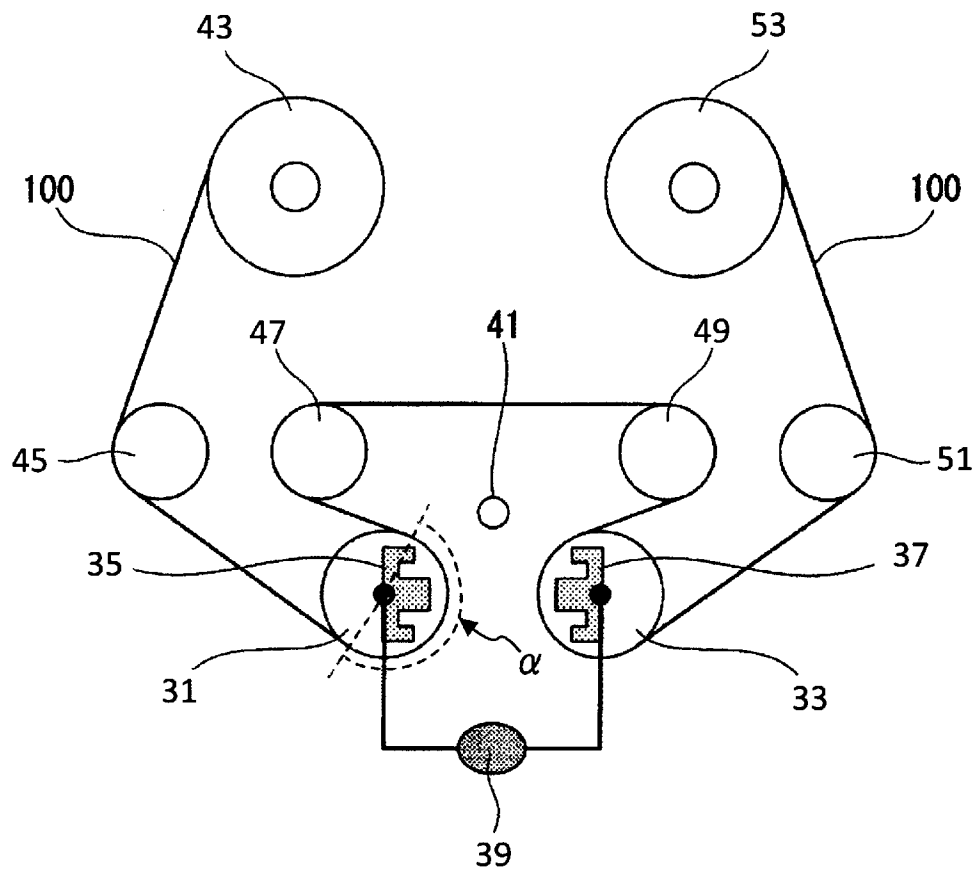
[図1]

10

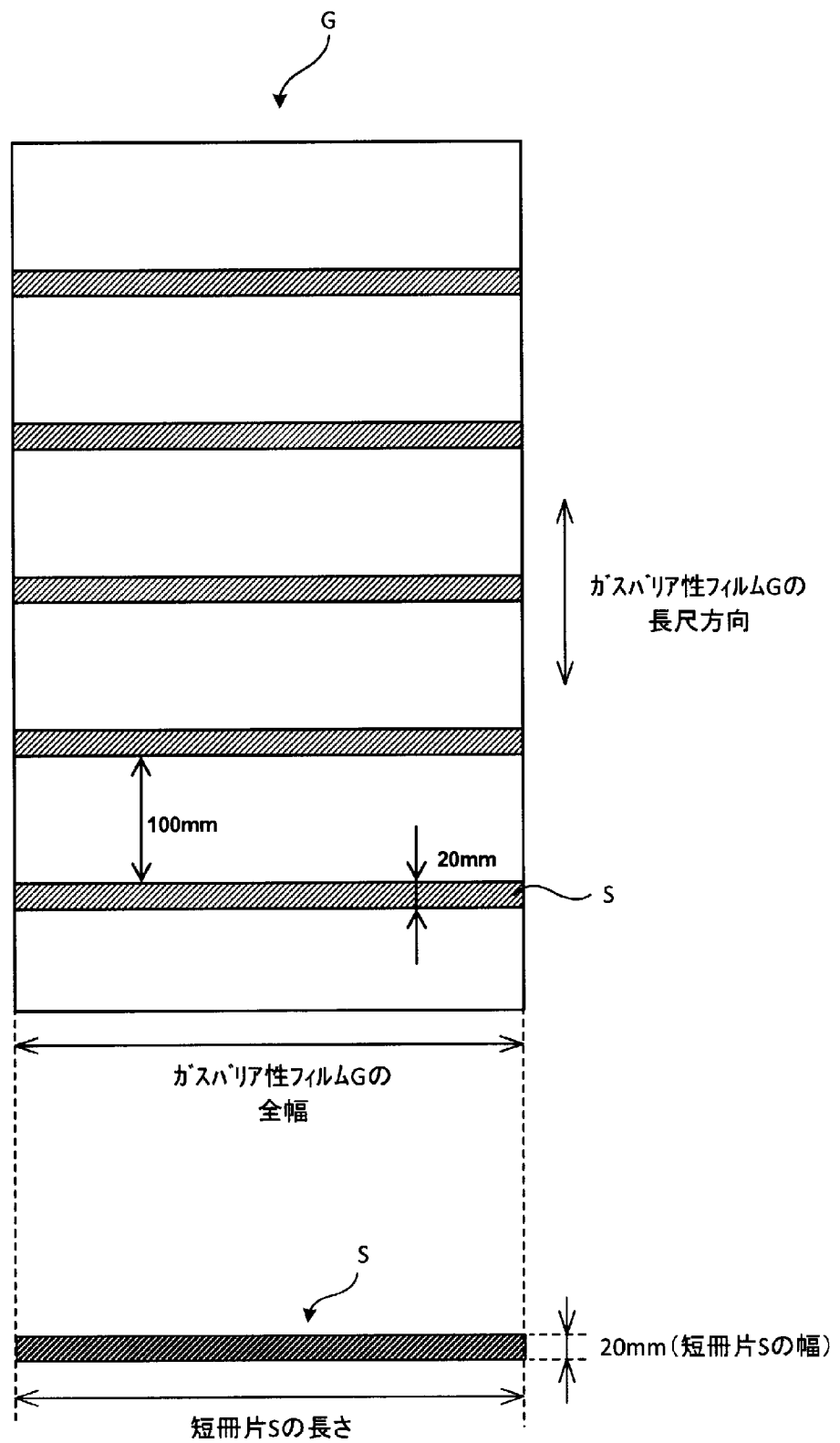
[図2]



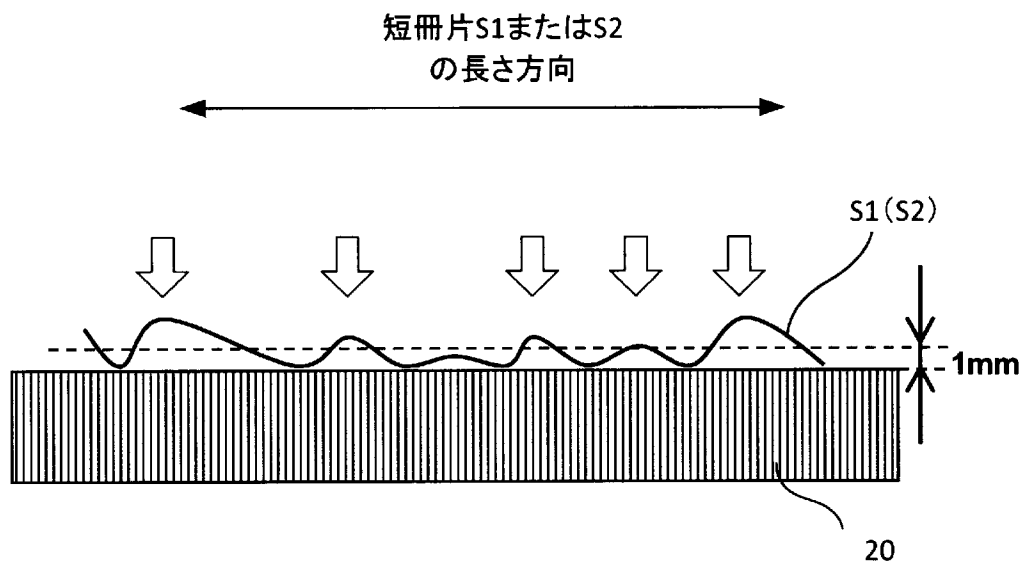
[図3]

30

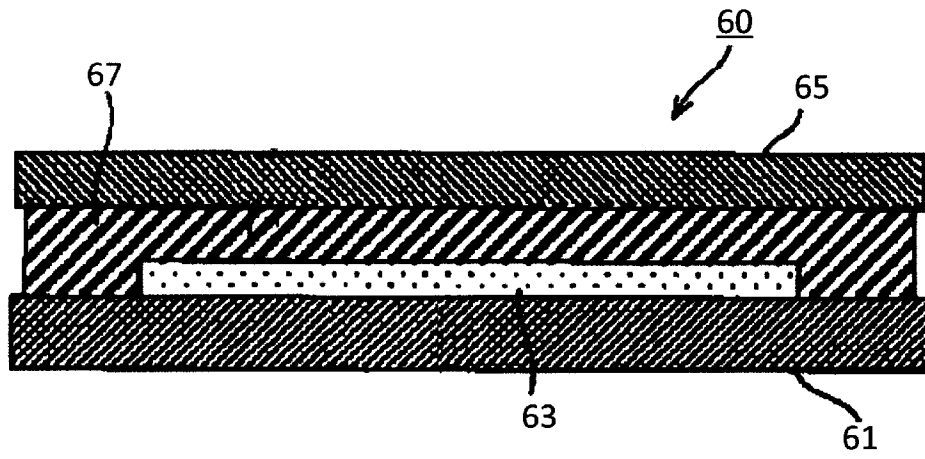
[図4]



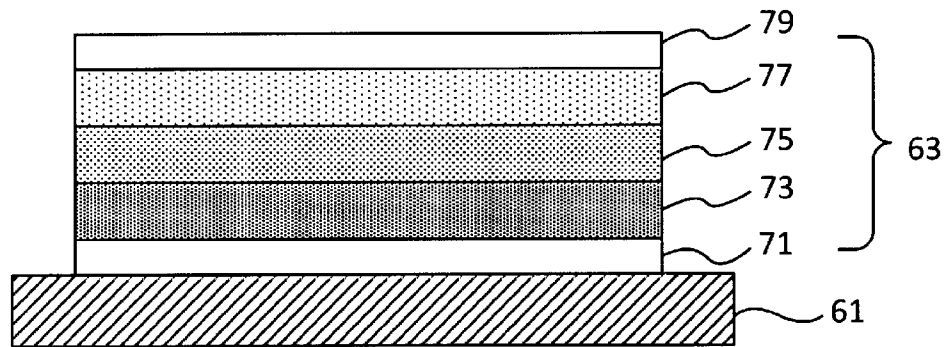
[図5]



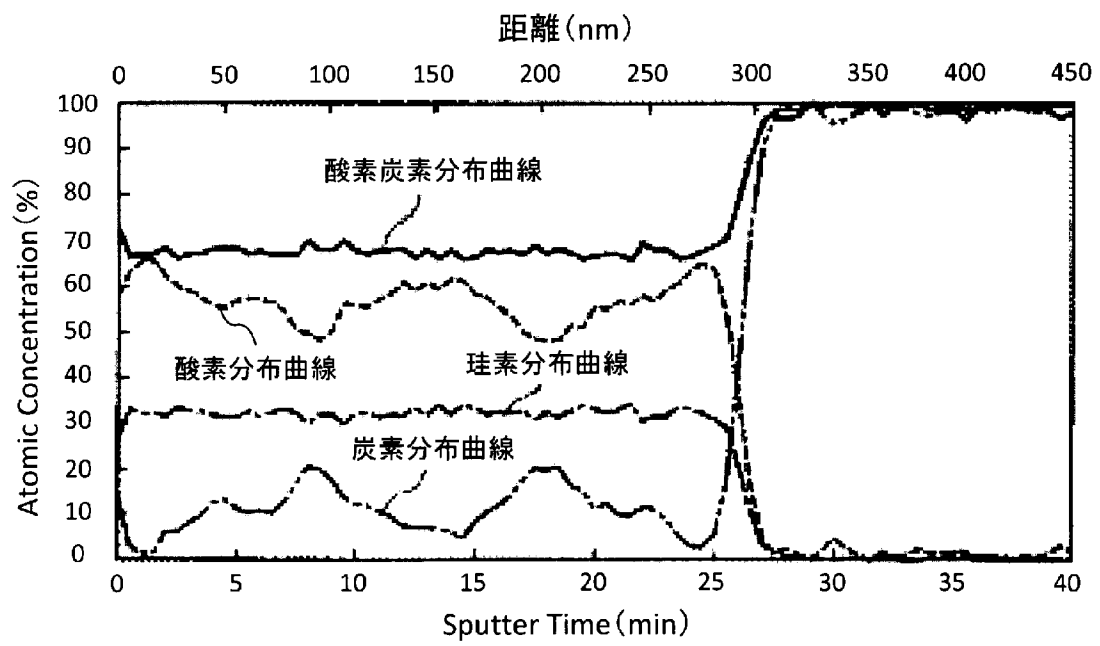
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/54(2006.01)i, C23C14/02(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/50(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)

C23C16/00-16/56, C23C14/00-14/58, B32B9/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012-82468 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims 1, 5; paragraphs [0001] to [0006], [0017] to [0022], [0028], [0029], [0033], [0051], [0053] to [0074]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2009-291971 A (Toray Industries, Inc.), 17 December 2009 (17.12.2009), claim 1; paragraphs [0001], [0008], [0015], [0016], [0031], [0033], [0040], [0086] (Family: none)	1-6
Y	WO 2003/074611 A1 (Toray Industries, Inc.), 12 September 2003 (12.09.2003), page 1, lines 7 to 10; page 11, lines 21 to 26 & US 2005/0100723 A1 & EP 1489139 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2013 (05.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-212857 A (Toray Industries, Inc.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1, 2; paragraphs [0040] to [0044] (Family: none)	1-6
A	JP 11-320794 A (Toray Industries, Inc.), 24 November 1999 (24.11.1999), claim 1; paragraphs [0018] to [0020] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/54(2006.01)i, C23C14/02(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/50(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. C23C16/00-16/56, C23C14/00-14/58, B32B9/00

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2012-82468 A (住友化学株式会社) 2012.04.26, 請求項 1, 5, 【0001】-【0006】, 【0017】-【0022】, 【0028】, 【0029】, 【0033】, 【0051】, 【0053】-【0074】, 図1 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2009-291971 A (東レ株式会社) 2009.12.17, 請求項 1, 【0001】, 【0008】, 【0015】, 【0016】, 【0031】, 【0033】, 【0040】, 【0086】 (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

末松 佳記

4 G

3 4 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	WO 2003/074611 A1 (東レ株式会社) 2003.09.12, 1 頁 7 - 1 0 行, 1 1 頁 2 1 - 2 6 行 & US 2005/0100723 A1 & EP 1489139 A1	1-6
A	JP 2011-212857 A (東レ株式会社) 2011.10.27, 請求項 1, 2, 【0 0 4 0】 - 【0 0 4 4】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-320794 A (東レ株式会社) 1999.11.24, 請求項 1, 【0 0 1 8】 - 【0 0 2 0】 (ファミリーなし)	1-6