

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-51708
(P2019-51708A)

(43) 公開日 平成31年4月4日(2019.4.4)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) | | |
|--------------|--------------|------------------|------|-------|---|-------------|--|--|
| B32B | 9/00 | (2006.01) | B32B | 9/00 | A | 3K107 | | |
| C23C | 16/42 | (2006.01) | C23C | 16/42 | | 4F100 | | |
| H01L | 51/50 | (2006.01) | H05B | 33/14 | A | 4K030 | | |
| H05B | 33/04 | (2006.01) | H05B | 33/04 | | | | |
| H05B | 33/02 | (2006.01) | H05B | 33/02 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2018-167806 (P2018-167806)
 (22) 出願日 平成30年9月7日 (2018.9.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-175616 (P2017-175616)
 (32) 優先日 平成29年9月13日 (2017.9.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100172605
 弁理士 岩木 郁子
 (72) 発明者 李 冠
 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社
 社内
 (72) 発明者 大関 美保
 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルムおよびフレキシブル電子デバイス

(57) 【要約】

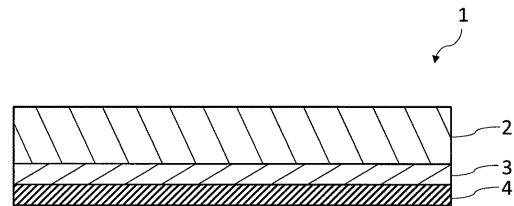
【課題】 ガスバリア性とフレキシブル性に優れると共に、特に高湿条件下での層間の密着性の低下および光学特性の低下が抑制されたガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 可撓性基材を少なくとも含む基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有するガスバリア性フィルムであって、該ガスバリア性フィルムの23、50%RHにおける水蒸気透過度は、 $0.001\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、該ガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面について、#0000番のステールウールを用い、荷重 50 gf/cm^2 、速度 60 rpm/min 、片道距離 3 cm の条件でステールウール試験を行い測定される耐久回数Nが、式(1)：

$$N \geq 200 \quad (1)$$

を満たす、ガスバリア性フィルム。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可撓性基材を少なくとも含む基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有するガスバリア性フィルムであって、

該ガスバリア性フィルムの 23、50% RH における水蒸気透過度は、 $0.001 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、

該ガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面について、#0000 番のステールウールを用い、荷重 $50 \text{ gf} / \text{cm}^2$ 、速度 $60 \text{ rpm} / \text{min}$ 、片道距離 3 cm の条件でステールウール試験を行い測定される耐久回数 N が、式 (1)：

$$N \geq 200 \quad (1)$$

10

を満たす、ガスバリア性フィルム。

【請求項 2】

アンダーコート層は重合性官能基を有する光硬化性化合物の重合物を含有する、請求項 1 に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 3】

ガスバリア性フィルムの一方の最表面と他方の最表面との間の動摩擦係数は 0.5 以下である、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】

アンダーコート層の赤外吸収スペクトルにおける $1,000 \sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークの強度を I_a とし、 $1,700 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークの強度を I_b とすると、 I_a および I_b は式 (2)：

20

$$0.05 \leq I_b / I_a \leq 1.0 \quad (2)$$

を満たす、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 5】

無機薄膜層は、珪素原子、酸素原子および炭素原子を少なくとも含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 6】

無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の膜厚方向における 90% 以上の領域において、連続的に変化する、請求項 5 に記載のガスバリア性フィルム。

30

【請求項 7】

無機薄膜層の膜厚方向における、該無機薄膜層の表面からの距離と、各距離における該無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対する炭素の原子数比との関係を示す炭素分布曲線が、8 つ以上の極値を有する、請求項 5 または 6 に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 8】

前記無機薄膜層上に保護薄膜層を有し、該保護薄膜層は珪素化合物を含有する塗布液から得られた塗膜に改質処理を施されたものである、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のガスバリア性フィルムを有するフレキシブル電子デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性フィルムならびに該ガスバリア性フィルムを有するフレキシブル電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ガスバリア性フィルムは、食品、工業用品、医薬品などの包装用途において広く使用さ

50

れている。近年、太陽電池および有機ELディスプレイ等の電子デバイスのフレキシブル基板等において、上記食品用途等と比較してさらに向上したガスバリア性を有するフィルムが求められている。ガスバリア性フィルムのガスバリア性、フレキシブル性等の性能を高めるために、ガスバリア性フィルムの構成やその製造方法の検討が種々なされている。

【0003】

例えば特許文献1には、樹脂基材と、該樹脂基材の両面に応力吸収層と、該応力吸収層の少なくとも一方の面にガスバリア層が積層されたガスバリア性フィルムが記載されている。

【0004】

特許文献2には、基材と、基材の片面に配置されたアンダーコート層と、アンダーコート層上に配置されたバリア層と、基材のアンダーコート層が配置された面とは反対側の面に配置されたハードコート層とを有するガスバリア性フィルムが記載されている。

10

【0005】

特許文献3には、可撓性基材と、前記基材の少なくとも片面に接して設けられた有機層と、該有機層上に接して設けられた薄膜層とを有する積層フィルムが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-83690号公報

【特許文献2】国際公開第2016/043141号

20

【特許文献3】特開2016-68383号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ガスバリア性とフレキシブル性を両立するために種々の試みがなされているものの、従来のガスバリア性フィルムは、各層間の密着性が十分とはいえず、ガスバリア性フィルムを含むデバイスを特に高湿条件下で使用すると、層間に剥離が生じる場合があった。また、ガスバリア性フィルムを含むデバイスを特に高湿条件下で使用すると、フィルムが白化し、光学特性を維持できない場合があった。特許文献1～3に記載されるフィルムはいずれも、高湿条件下で使用後の層間の密着性や光学特性について何ら着目するものではない。

30

【0008】

そこで、本発明は、ガスバリア性とフレキシブル性に優れると共に、特に高湿条件下での層間の密着性の低下および光学特性の低下が抑制された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】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために、ガスバリア性フィルムの構成について詳細に検討を重ね、本発明を完成させるに至った。

【0010】

40

すなわち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

(1) 可撓性基材を少なくとも含む基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有するガスバリア性フィルムであって、

該ガスバリア性フィルムの23、50%RHにおける水蒸気透過度は、 $0.001\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、

該ガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面について、#0000番のスチールウールを用い、荷重 50 g/cm^2 、速度 60 rpm/min 、片道距離 3 cm の条件でスチールウール試験を行い測定される耐久回数Nが、式(1)：

$$N \geq 200 \quad (1)$$

を満たす、ガスバリア性フィルム。

50

〔 2 〕アンダーコート層は重合性官能基を有する光硬化性化合物の重合物を含有する、前記〔 1 〕に記載のガスバリア性フィルム。

〔 3 〕ガスバリア性フィルムの一方の最表面と他方の最表面との間の動摩擦係数は 0 . 5 以下である、前記〔 1 〕または〔 2 〕に記載のガスバリア性フィルム。

〔 4 〕アンダーコート層の赤外吸収スペクトルにおける $1,000 \sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークの強度を I_a とし、 $1,700 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークの強度を I_b とすると、 I_a および I_b は式 (2) :

$$0.05 \leq I_b / I_a \leq 1.0 \quad (2)$$

を満たす、前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

〔 5 〕無機薄膜層は、珪素原子、酸素原子および炭素原子を少なくとも含有する、前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。 10

〔 6 〕無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の膜厚方向における 90 % 以上の領域において、連続的に変化する、前記〔 5 〕に記載のガスバリア性フィルム。

〔 7 〕無機薄膜層の膜厚方向における、該無機薄膜層の表面からの距離と、各距離における該無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対する炭素の原子数比との関係を示す炭素分布曲線が、8 つ以上の極値を有する、前記〔 5 〕または〔 6 〕に記載のガスバリア性フィルム。

〔 8 〕前記無機薄膜層上に保護薄膜層を有し、該保護薄膜層は珪素化合物を含有する塗布液から得られた塗膜に改質処理を施して形成されたものである、前記〔 1 〕～〔 7 〕のい 20

ずれかに記載のガスバリア性フィルム。

〔 9 〕前記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載のガスバリア性フィルムを有するフレキシブル電子デバイス。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、ガスバリア性とフレキシブル性に優れると共に、特に高湿条件下での層間の密着性の低下および光学特性の低下が抑制されたガスバリア性フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明のガスバリア性フィルムの一例を示す断面模式図である。

【図 2】本発明のガスバリア性フィルムの他の一例を示す断面模式図である。

【図 3】本発明のガスバリア性フィルムのさらなる他の一例を示す断面模式図である。

【図 4】本発明のガスバリア性フィルムのさらなる他の一例を示す断面模式図である。

【図 5】実施例および比較例で使用したガスバリア性フィルムの製造装置を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更をすることができる。 40

【 0 0 1 4 】

〔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、可撓性基材を少なくとも含む基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有する。

【 0 0 1 5 】

本発明のガスバリア性フィルムの 23 ± 1 、 $50\% \text{ RH}$ における水蒸気透過度は $0.001 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下である。 23 ± 1 、 $50\% \text{ RH}$ における水蒸気透過度が $0.001 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ を超える場合、ガスバリア性フィルムを電子デバイス等のフレキシブル基板として用いる場合に水蒸気の透過を十分に防止することができない。上記の水蒸気透 50

過度は、ガスバリア性をより高める観点からは、好ましくは $0.0001 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $0.00001 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である。上記の水蒸気透過度は低ければ低いほど好ましく、その下限は特に限定されず、通常は $0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上である。ここで、水蒸気透過度は、ISO/WD 15106-7 (Annex C) に準拠してCa腐食試験法で測定することができる。

【0016】

ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度を上記の範囲にする方法としては、例えば無機薄膜層の厚みを調整する方法や、アンダーコート層の平坦性を調整する方法が挙げられる。

【0017】

本発明のガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面について、#0000番のスチールウールを用い、荷重 50 gf/cm^2 、速度 60 rpm/min 、片道距離 3 cm の条件でスチールウール試験を行い測定される耐久回数Nは、式(1)：

$$N \geq 200 \quad (1)$$

を満たす。上記の耐久回数Nが200回を超える場合、無機薄膜層側の最表面の硬度が高くなりすぎること起因して、高湿条件下での層間の密着性が低下する。無機薄膜層側の最表面の硬度が高いことは、無機薄膜層および/またはアンダーコート層が硬いことを表していると考えられ、このため、これらの2層間での密着性が得られず、高湿条件下での層間に隙間等が生じると考えられる。なお、アンダーコート層中のシロキサン由来のSi-O-Si結合に対するC=O二重結合の割合が相対的に高くなりすぎることが、アンダーコート層が硬くなりすぎると考えられる。なお、本願発明は、上記メカニズムに何ら限定されるものではない。上記の耐久回数Nは、高湿条件下での層間の密着性を高めやすい観点から、好ましくは200回以下、より好ましくは120回以下、さらに好ましくは70回以下である。

【0018】

本発明のガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面について、上記と同様にして測定される耐久回数Nの下限は特に限定されず、0回以上であればよいが、動摩擦係数を好ましい範囲に調整しやすい観点から、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、さらに好ましくは30以上、特に好ましくは40以上である。上記耐久回数によって表される無機薄膜層側の最表面の硬度が低すぎる場合、高湿条件下で白化が生じ、ガスバリア性フィルムの光学特性が低下する場合がある。耐久回数が低いことは、無機薄膜層および/またはアンダーコート層が柔らかいことを表していると考えられ、この場合、これらの層が高湿条件下で吸水しやすく、吸水により層の白化が生じると考えられる。なお、本願発明は、上記メカニズムに何ら限定されるものではない。そのため、上記の耐久回数Nが上記の下限以上である場合、ガスバリア性フィルムの特に高湿条件下での光学特性を高めやすい。

【0019】

ここで、スチールウール試験は、測定装置として新東科学(株)製 表面性測定機を用いて行うことができる試験であり、具体的には、上記最表面(ガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面)に、 50 gf/cm^2 の荷重をかけた#0000番のスチールウール(好ましくはボンスター スチールウール#0000)を、 60 rpm/min の速度、片道距離 3 cm (往復距離 6 cm)の条件で往復させることにより、最表面とスチールウールとの間に摩擦を生じさせて行う。そして、該試験において、無機薄膜層側の最表面を目視にて観察し、キズが生じるまでのスチールウールを往復摩擦させた回数を測定し、該回数を耐久回数Nとする。なお、 60 rpm/min の速度とは、1分間にスチールウールを60往復させることを表す。また、無機薄膜層側の最表面について測定するとは、ガスバリア性フィルムに含まれる無機薄膜層がガスバリア性フィルムの最表面に配置される場合には、該無機薄膜層の表面について測定を行うことを表し、ガスバリア性フィルムに含まれる無機薄膜層の上にさらなる層が形成されている場合には、ガスバリア性フィルムの最表面のうち無機薄膜層の表面に近い方の最表面において測定を行うことを表す。ガスバリア性フィルムの両面が無機薄膜層である場合や、ガスバリア性フィルムの最表面の

10

20

30

40

50

いずれもが無機薄膜層の表面から同程度の距離に存在する場合には、少なくとも一方の最表面が、上記耐久回数を有していればよい。なお、上記スチールウール試験は、JIS K 7204を参考に、条件を上記のように設定した試験方法である。

【0020】

ガスバリア性フィルムのスチールウール試験における耐久回数を上記の範囲にする方法としては、例えばアンダーコート層の反応率を調整する方法が挙げられる。

【0021】

本発明のガスバリア性フィルムにおいて、一方の最表面と他方の最表面との間の動摩擦係数は、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.3以下である。動摩擦係数が上記の上限以下である場合、ガスバリア性フィルムを製造時に巻取りを行う場合や、必要に応じて裁断したフィルムを重ねる場合に、バリアフィルムへのダメージが少ないため、ガスバリア性フィルムの取扱い性を高めやすい。動摩擦係数の下限は特に限定がなく、通常は0以上である。動摩擦係数は、JIS K 7125に準拠して測定することができる。

【0022】

本発明のガスバリア性フィルムは、目視で観察した場合に透明であることが好ましい。具体的には、ガスバリア性フィルムの全光線透過率(Tt)は、JIS K 7105:1981に準拠して測定して、好ましくは88.0%以上、より好ましくは88.5%以上、さらに好ましくは89.0%以上、特に好ましくは89.5%以上、きわめて好ましくは90.0%以上である。本発明のガスバリア性フィルムの全光線透過率が上記の下限以上であると、該フィルムを画像表示装置等のフレキシブル電子デバイスに組み込んだ際に、十分な視認性を確保しやすい。なお、本発明のガスバリア性フィルムの全光線透過率の上限値は特に限定されず、100%以下であればよい。ガスバリア性フィルムの全光線透過率は、スガ試験機(株)製の直読ヘーズコンピュータ(型式HGM-2DP)によって測定することができる。60で相対湿度90%の環境下に250時間暴露後のガスバリア性フィルムが、上記範囲の全光線透過率をなお有することが好ましい。

【0023】

本発明のガスバリア性フィルムのヘーズ(曇価)は、スガ試験機(株)製の直読ヘーズコンピュータ(型式HGM-2DP)で測定して、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.8%以下、さらにより好ましくは0.5%以下である。本発明のガスバリア性フィルムのヘーズが上記の上限以下であると、該フィルムを画像表示装置等のフレキシブル電子デバイスに組み込んだ際に、十分な視認性を確保しやすい。なお、本発明のガスバリア性フィルムのヘーズの下限値は特に限定されず、0%以上であればよい。ガスバリア性フィルムのヘーズは、スガ試験機(株)製の直読ヘーズコンピュータ(型式HGM-2DP)によって測定することができる。60で相対湿度90%の環境下に250時間暴露後のガスバリア性フィルムが、上記範囲のヘーズをなお有することが好ましい。

【0024】

本発明のガスバリア性フィルムの黄色度(b*)は、ASTM E313に従って、分光測色計(CM3700d、コニカミノルタセンシング(株)製)で測定して、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、さらにより好ましくは6以下である。本発明のガスバリア性フィルムの黄色度が上記の上限以下であると、外観がより綺麗に見える。また、該黄色度の下限は特に限定されず、通常は0以上である。60で相対湿度90%の環境下に250時間暴露後のガスバリア性フィルムが、上記範囲の黄色度をなお有することが好ましい。

【0025】

本発明のガスバリア性フィルムの厚みは、用途に応じて適宜調整してよいが、好ましくは5~200μm、より好ましくは10~150μm、さらに好ましくは20~100μmである。ガスバリア性フィルムの厚みは、厚み計によって測定することができる。厚みが上記の下限以上であることが、フィルムとしての取扱い性を向上しやすく、鉛筆硬度などを高めやすいため好ましい。また、厚みが上記の上限以下であることが、フィルムの屈

10

20

30

40

50

曲耐性を高めやすいため好ましい。

【0026】

(アンダーコート層)

本発明のガスバリア性フィルムは、基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有する。本発明のガスバリア性フィルムは、基材層と無機薄膜層との間に存在する少なくとも1層のアンダーコート層を有すればよく、上記順に存在するアンダーコート層を少なくとも有する限り、別の部分に積層されたさらなるアンダーコート層を有していてもよい。アンダーコート層は、平坦化層としての機能を有する層であってもよいし、アンチブロッキング層としての機能を有する層であってもよいし、これらの両方の機能を有する層であってもよい。アンダーコート層は単層でもよいし、2層以上の多層であってもよい。また、アンダーコート層に無機粒子が含まれていてもよい。

10

【0027】

本発明のガスバリア性フィルムにおけるアンダーコート層の厚みは、用途に応じて適宜調整してよいが、好ましくは0.1~5 μm 、より好ましくは0.5~3 μm 、さらに好ましくは1~3 μm である。アンダーコート層の厚みは、膜厚反射計によって測定することができる。厚みが上記の下限以上であると、鉛筆硬度が向上しやすい。また、厚みが上記の上限以下であると、屈曲性が向上しやすい。本発明のガスバリア性フィルムが2つ以上のアンダーコート層を有する場合、各アンダーコート層が上記の厚みを有することが好ましい。

【0028】

アンダーコート層は、例えば、重合性官能基を有する光硬化性化合物を含む組成物を、基材層上に塗布し、硬化することにより形成することができる。アンダーコート層を形成するための組成物に含まれる光硬化性化合物としては、紫外線または電子線硬化性の化合物が挙げられ、このような化合物としては、重合性官能基を分子内に1個以上有する化合物、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性官能基を有する化合物が挙げられる。アンダーコート層を形成するための組成物は、1種類の光硬化性化合物を含有してもよいし、2種以上の光硬化性化合物を含有してもよい。アンダーコート層を形成するための組成物に含まれる重合性官能基を有する光硬化性化合物を硬化させることにより、光硬化性化合物が重合して、光硬化性化合物の重合物を含むアンダーコート層が形成される。

20

30

【0029】

アンダーコート層における該重合性官能基を有する光硬化性化合物の重合性官能基の反応率は、外観品質を高めやすい観点から、好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上である。前記反応率の上限は特に限定されないが、外観品質を高めやすい観点から、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下である。反応率が上記の下限以上である場合、無色透明化しやすい。また、反応率が上記の上限以下である場合、耐屈曲性を向上させやすい。反応率は、重合性官能基を有する光硬化性化合物の重合反応が進むにつれて高くなるため、例えば光硬化性化合物が紫外線硬化性化合物である場合には、照射する紫外線の強度を高くしたり、照射時間を長くしたりすることにより、高めることができる。上記のような硬化条件を調整することにより、反応率を上記の範囲内にすることができる。

40

【0030】

反応率は、アンダーコート層を形成するための組成物を基材上に塗布し、必要に応じて乾燥させて得た硬化前の塗膜、および、該塗膜を硬化後の塗膜について、塗膜表面から全反射型FT-IRを用いて赤外吸収スペクトルを測定し、重合性官能基に由来するピークの強度の変化量から測定することができる。例えば、重合性官能基が(メタ)アクリロイル基である場合、(メタ)アクリロイル基中のC=C二重結合部分が重合に関与する基であり、重合の反応率が高くなるにつれてC=C二重結合に由来するピークの強度が低下する。一方、(メタ)アクリロイル基中のC=O二重結合部分は重合に関与せず、C=O二重結合に由来するピークの強度は重合前後で変化しない。そのため、硬化前の塗膜につい

50

て測定した赤外吸収スペクトルにおける(メタ)アクリロイル基中のC=O二重結合に由来するピークの強度($I_{C=O_1}$)に対するC=C二重結合に由来するピークの強度($I_{C=C_1}$)の割合($I_{C=C_1}/I_{C=O_1}$)と、硬化後の塗膜について測定した赤外吸収スペクトルにおける(メタ)アクリロイル基中のC=O二重結合に由来するピークの強度($I_{C=O_2}$)に対するC=C二重結合に由来するピークの強度($I_{C=C_2}$)の割合($I_{C=C_2}/I_{C=O_2}$)とを比較することで、反応率を算出することができる。この場合、反応率は、式(3)：

$$\text{反応率}[\%] = [1 - (I_{C=C_2}/I_{C=O_2}) / (I_{C=C_1}/I_{C=O_1})] \times 100 \quad (3)$$

により算出される。なお、C=C二重結合に由来する赤外吸収ピークは通常 $1,350 \sim 1,450 \text{ cm}^{-1}$ の範囲、例えば $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察され、C=O二重結合に由来する赤外吸収ピークは通常 $1,700 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲、例えば $1,700 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察される。

【0031】

アンダーコート層の赤外吸収スペクトルにおける $1,000 \sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークの強度を I_a とし、 $1,700 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークの強度を I_b とすると、 I_a および I_b は式(2)：

$$0.05 \leq I_b / I_a \leq 1.0 \quad (2)$$

を満たすことが好ましい。ここで、 $1,000 \sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークは、アンダーコート層に含まれる化合物および重合体(例えば、重合性官能基を有する光硬化性化合物および/またはその重合体)中に存在するシロキサン由来のSi-O-Si結合に由来する赤外吸収ピークであり、 $1,700 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収ピークは、アンダーコート層に含まれる化合物および重合体(例えば、重合性官能基を有する光硬化性化合物および/またはその重合体)中に存在するC=O二重結合に由来する赤外吸収ピークであると考えられる。そして、これらのピークの強度の比(I_b/I_a)は、アンダーコート層中のシロキサン由来のSi-O-Si結合に対するC=O二重結合の相対的な割合を表すと考えられる。ピークの強度の比(I_b/I_a)が上記所定の範囲である場合、アンダーコート層の均一性を高めやすいと共に、層間の密着性、特に高湿環境下での密着性を高めやすくなる。ピークの強度の比(I_b/I_a)は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上、さらに好ましくは0.20以上である。ピーク強度の比が上記の下限以上である場合、アンダーコート層の均一性を高めやすい。これは、本願発明は後述するメカニズムに何ら限定されないが、アンダーコート層に含まれる化合物および重合体中に存在するシロキサン由来のSi-O-Si結合が多くなりすぎるとアンダーコート層中に凝集物が生じ、層が脆化する場合があります。このような凝集物の生成を低減しやすくなるためであると考えられる。ピークの強度の比(I_b/I_a)は、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.5以下、とりわけ好ましくは0.4以下である。ピーク強度の比が上記の上限以下である場合、アンダーコート層の密着性を高めやすい。これは、本願発明は後述するメカニズムに何ら限定されないが、アンダーコート層に含まれる化合物および重合体中にシロキサン由来のSi-O-Si結合が一定量以上存在することにより、アンダーコート層の硬さが適度に低減されるためであると考えられる。アンダーコート層の赤外吸収スペクトルは、ATRアタッチメント(PIKE MIRacle)を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光(株)製、FT/IR-460Plus)により測定できる。

【0032】

アンダーコート層を形成するための組成物に含まれる光硬化性化合物は、紫外線等により重合が開始し、硬化が進行して、重合体である樹脂となる化合物である。光硬化性化合物は、硬化効率の観点から、好ましくは(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、単官能のモノマーまたはオリゴマーであってもよいし、多官能のモノマーまたはオリゴマーであってもよい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルおよび/またはメタクリロイルを表し、

10

20

30

40

50

「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび/またはメタクリルを表す。

【0033】

(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、(メタ)アクリル系化合物が挙げられ、具体的には、アルキル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ならびに、その重合体及び共重合体等が挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、並びにその重合体及び共重合体等が挙げられる。

10

【0034】

アンダーコート層を形成するための組成物に含まれる光硬化性化合物は、上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物に代えて、または、上記(メタ)アクリロイル基を有する化合物に加えて、例えば、メトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、及びトリフェニルエトキシシラン等を含むことが好ましい。これら以外のアルコキシシランを用いてもよい。

20

【0035】

上記に述べた重合性官能基を有する光硬化性化合物以外の光硬化性化合物としては、重合によりポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、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、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、スチレン樹脂、およびアルキルチタネート等の樹脂となる、モノマーまたはオリゴマーが挙げられる。

【0036】

アンダーコート層を形成するための組成物は、上記に述べた重合性官能基を有する光硬化性化合物の他に、必要に応じて、溶剤、光重合開始剤、熱重合開始剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、カール抑制剤等の添加剤を含んでもよい。

30

【0037】

アンダーコート層は、例えば、光硬化性化合物を含む光硬化性組成物を、可撓性基材を少なくとも含む基材上に塗布し、必要に応じて乾燥後、紫外線もしくは電子線を照射することにより、光硬化性化合物を硬化させて形成することができる。

【0038】

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

40

【0039】

アンダーコート層が平坦化層としての機能を有する場合、アンダーコート層は、(メタ)アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、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、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、スチレン樹脂、およびアルキルチタネート等を含むことが好ましい。アンダーコート層はこれらの樹脂を1種類または2種以上を組合せて含むことが好ましい。

【0040】

アンダーコート層が平坦化層としての機能を有する場合、平坦化層は、剛体振り子型物性試験機(例えばエー・アンド・デイ(株)RPT-3000W等)により前記平坦化層

50

表面の弾性率の温度変化を評価した場合、前記平坦化層表面の弾性率が50%以上低下する温度が150以上であることが好ましい。

【0041】

アンダーコート層が平坦化層としての機能を有する場合、平坦化層を白色干渉顕微鏡で観察して測定される面粗さは、好ましくは3nm以下、より好ましくは2nm以下、さらに好ましくは1nm以下である。平坦化層の面粗さが上記の上限以下である場合、バリア層の欠陥が少なくなり、バリア性がより高められる効果がある。面粗さは、平坦化層を白色干渉顕微鏡で観察し、サンプル表面の凹凸に応じて、干渉縞が形成されることにより測定される。

【0042】

アンダーコート層がアンチブロッキング層としての機能を有する場合、アンダーコート層は、上記に述べた樹脂に加えて、無機粒子を含有してよい。無機粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等が挙げられる。

【0043】

(無機薄膜層)

本発明のガスバリア性フィルムは、基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有する。本発明のガスバリア性フィルムは、基材層の少なくとも一方の面に積層されたアンダーコート層の、基材層と接する表面とは反対側の表面に積層された少なくとも1層の無機薄膜層を有すればよく、上記順に存在する少なくとも1層の無機薄膜層を有する限り、別の部分に積層されたさらなる無機薄膜層を有していてもよい。無機薄膜層は、ガスバリア性を有する無機材料の層であれば特に限定されず、公知のガスバリア性を有する無機材料の層を適宜利用することができる。無機材料の例としては、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属酸炭化物およびこれらのうちの少なくとも2種を含む混合物が挙げられる。無機薄膜層は単層膜であってもよいし、上記薄膜層を少なくとも含む2層以上が積層された多層膜であってもよい。

【0044】

本発明のガスバリア性フィルムにおける無機薄膜層の厚みは、用途に応じて適宜調整してよいが、好ましくは0.1~2μm、より好ましくは0.2~1.5μm、さらに好ましくは0.3~1μmである。無機薄膜層の厚みは、段差計によって測定することができる。厚みが上記の下限以上であると、バリア性が向上しやすい。また、厚みが上記の上限以下であると、屈曲性が向上しやすい。本発明のガスバリア性フィルムが2つ以上の無機薄膜層を有する場合、各無機薄膜層が上記の厚みを有することが好ましい。

【0045】

無機薄膜層は、より高度なガスバリア性(特に水蒸気透過防止性)を発揮しやすい観点、ならびに、耐屈曲性、製造の容易性および低製造コストといった観点から、少なくとも珪素原子(Si)、酸素原子(O)、および炭素原子(C)を含有することが好ましい。

【0046】

この場合、無機薄膜層は、一般式が SiO_xC_y [式中、 x および y は、それぞれ独立に、2未満の正の数を表す]で表される化合物が主成分であることができる。ここで、「主成分である」とは、材質の全成分の質量に対してその成分の含有量が50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であることをいう。無機薄膜層は一般式 SiO_xC_y で表される1種類の化合物を含有してもよいし、一般式 SiO_xC_y で表される2種以上の化合物を含有してもよい。前記一般式における x および y / または x/y は、無機薄膜層の膜厚方向において一定の値でもよいし、変化していてもよい。

【0047】

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

【0048】

10

20

30

40

50

無機薄膜層は、無機薄膜層中の珪素原子 (Si) に対する炭素原子 (C) の平均原子数比を C/Si で表した場合に、緻密性を高くし、微細な空隙やクラック等の欠陥を少なくする観点から、 C/Si の範囲は式 (4) を満たすことが好ましい。

$$0.02 < C/Si < 0.50 \quad (4)$$

C/Si は、同様の観点から、 $0.03 < C/Si < 0.45$ の範囲にあるとより好ましく、 $0.04 < C/Si < 0.40$ の範囲にあるとさらに好ましく、 $0.05 < C/Si < 0.35$ の範囲にあると特に好ましい。

【0049】

また、無機薄膜層は、薄膜層中の珪素原子 (Si) に対する酸素原子 (O) の平均原子数比を O/Si で表した場合に、緻密性を高くし、微細な空隙やクラック等の欠陥を少なくする観点から、 $1.50 < O/Si < 1.98$ の範囲にあると好ましく、 $1.55 < O/Si < 1.97$ の範囲にあるとより好ましく、 $1.60 < O/Si < 1.96$ の範囲にあるとさらに好ましく、 $1.65 < O/Si < 1.95$ の範囲にあると特に好ましい。

10

【0050】

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

< XPS デプスプロファイル測定 >

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

20

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値)： 0.027 nm/sec

スパッタ時間： 0.5 min

X線光電子分光装置：アルバック・ファイ (株) 製、機種名「Quanteria SX M」

照射 X 線：単結晶分光 AlK ($1,486.6 \text{ eV}$)

X 線のスポットおよびそのサイズ： $100 \mu\text{m}$

検出器：Pass Energy 69 eV , Step size 0.125 eV

帯電補正：中和電子銃 (1 eV)、低速 Ar イオン銃 (10 V)

【0051】

無機薄膜層の表面に対して赤外分光測定 (ATR 法) を行った場合、 $950 \sim 1,050 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度 (I_1) と、 $1,240 \sim 1,290 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度 (I_2) との強度比 (I_2/I_1) が式 (5) を満たすことが好ましい。

30

$$0.01 < I_2/I_1 < 0.05 \quad (5)$$

【0052】

赤外分光測定 (ATR 法) から算出したピーク強度比 I_2/I_1 は、無機薄膜層中の $Si-O-Si$ に対する $Si-CH_3$ の相対的な割合を表すと考えられる。式 (5) で表される関係を満たす無機薄膜層は、緻密性が高く、微細な空隙やクラック等の欠陥を低減しやすいため、ガスバリア性および耐衝撃性を高めやすいと考えられる。ピーク強度比 I_2/I_1 は、無機薄膜層の緻密性を高く保持しやすい観点から、 $0.02 < I_2/I_1 < 0.04$ の範囲がより好ましい。

40

【0053】

無機薄膜層が上記ピーク強度比 I_2/I_1 の範囲を満たす場合、本発明のガスバリア性フィルムが適度に滑りやすくなり、ブロッキングを低減しやすい。上記ピーク強度比 I_2/I_1 が大きすぎると、 $Si-C$ が多すぎることを意味し、この場合、屈曲性が悪く、かつ滑りにくくなる傾向がある。また、上記ピーク強度比 I_2/I_1 が小さすぎると、 $Si-C$ が少なすぎるにより屈曲性が低下する傾向がある。

【0054】

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

50

【0055】

無機薄膜層の表面に対して赤外分光測定（ATR法）を行った場合、 $950 \sim 1,050 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（ I_1 ）と、 $770 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（ I_3 ）との強度比（ I_3 / I_1 ）が式（6）を満たすことが好ましい。

$$0.25 \leq I_3 / I_1 \leq 0.50 \quad (6)$$

【0056】

赤外分光測定（ATR法）から算出したピーク強度比 I_3 / I_1 は、無機薄膜層中の Si-O-Si に対する Si-C や Si-O 等の相対的な割合を表すと考えられる。式（6）で表される関係を満たす無機薄膜層は、高い緻密性を保持しつつ、炭素が導入されることから耐屈曲性を高めやすく、かつ耐衝撃性も高めやすいと考えられる。ピーク強度比 I_3 / I_1 は、無機薄膜層の緻密性と耐屈曲性のバランスを保つ観点から、 $0.25 \leq I_3 / I_1 \leq 0.50$ の範囲が好ましく、 $0.30 \leq I_3 / I_1 \leq 0.45$ の範囲がより好ましい。

10

【0057】

前記薄膜層は、薄膜層表面に対して赤外分光測定（ATR法）を行った場合、 $770 \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（ I_3 ）と、 $870 \sim 910 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（ I_4 ）との強度比が式（7）を満たすことが好ましい。

$$0.70 \leq I_4 / I_3 < 1.00 \quad (7)$$

【0058】

赤外分光測定（ATR法）から算出したピーク強度比 I_4 / I_3 は、無機薄膜層中の Si-C に関連するピーク同士の比率を表すと考えられる。式（7）で表される関係を満たす無機薄膜層は、高い緻密性を保持しつつ、炭素が導入されることから耐屈曲性を高めやすく、かつ耐衝撃性も高めやすいと考えられる。ピーク強度比 I_4 / I_3 の範囲について、無機薄膜層の緻密性と耐屈曲性のバランスを保つ観点から、 $0.70 \leq I_4 / I_3 < 1.00$ の範囲が好ましく、 $0.80 \leq I_4 / I_3 < 0.95$ の範囲がより好ましい。

20

【0059】

無機薄膜層の厚さは、無機薄膜層を曲げた時に割れ難くするという観点から、 $5 \sim 3,000 \text{ nm}$ であることが好ましい。さらに、後述するように、グロー放電プラズマを用いて、プラズマ CVD 法により薄膜層を形成する場合には、基材を通して放電しつつ前記薄膜層を形成することから、 $10 \sim 2,000 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 1,000 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

30

【0060】

無機薄膜層は、好ましくは 1.8 g/cm^3 以上の高い平均密度を有し得る。ここで、無機薄膜層の「平均密度」は、ラザフォード後方散乱法（Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS）で求めた珪素の原子数、炭素の原子数、酸素の原子数と、水素前方散乱法（Hydrogen Forward scattering Spectrometry: HFS）で求めた水素の原子数とから測定範囲の薄膜層の重さを計算し、測定範囲の薄膜層の体積（イオンビームの照射面積と膜厚との積）で除することで求められる。無機薄膜層の平均密度が上記下限以上であると、緻密性が高く、微細な空隙やクラック等の欠陥を低減しやすい構造となるため好ましい。無機薄膜層が珪素原子、酸素原子、炭素原子および水素原子からなる本発明の好ましい一態様において、無機薄膜層の平均密度が 2.22 g/cm^3 未満であることが好ましい。

40

【0061】

無機薄膜層が少なくとも珪素原子（Si）、酸素原子（O）、および炭素原子（C）を含有する本発明の好ましい一態様において、該無機薄膜層の膜厚方向における該無機薄膜層表面からの距離と、各距離における珪素原子の原子比との関係を示す曲線を珪素分布曲線という。ここで、無機薄膜層表面とは、本発明のガスバリア性フィルムの表面となる面を指す。同様に、膜厚方向における該無機薄膜層表面からの距離と、各距離における酸素原子の原子比との関係を示す曲線を酸素分布曲線という。また、膜厚方向における該無機薄膜層表面からの距離と、各距離における炭素原子の原子比との関係を示す曲線を炭素分

50

布曲線という。珪素原子の原子比、酸素原子の原子比および炭素原子の原子比とは、無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対するそれぞれの原子数の比率を意味する。

【0062】

屈曲によるガスバリア性の低下を抑制しやすい観点からは、前記無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において連続的に変化することが好ましい。ここで、上記炭素原子の原子数比が、無機薄膜層の膜厚方向において連続的に変化すると、例えば上記の炭素分布曲線において、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表す。具体的には、膜厚方向における前記薄膜層表面からの距離を x [nm]、炭素の原子比を C としたときに、後述する式(9)を満たすことが好ましい。

10

【0063】

前記無機薄膜層の炭素分布曲線が8つ以上の極値を有することが、フィルムの屈曲性およびバリア性の観点から好ましい。

【0064】

前記無機薄膜層の珪素分布曲線、酸素分布曲線および炭素分布曲線が、下記の条件(i)および(ii)を満たすことが、フィルムの屈曲性およびバリア性の観点から好ましい。

(i) 珪素の原子数比、酸素の原子数比および炭素の原子数比が、前記薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において、式(8)で表される条件を満たす、および、

$$(\text{酸素の原子数比}) > (\text{珪素の原子数比}) > (\text{炭素の原子数比}) \quad (8)$$

20

(ii) 前記炭素分布曲線が好ましくは少なくとも1つ、より好ましくは8つ以上の極値を有する。

【0065】

無機薄膜層の炭素分布曲線は、実質的に連続であることが好ましい。炭素分布曲線が実質的に連続とは、炭素分布曲線における炭素の原子比が不連続に変化する部分を含まないことである。具体的には、膜厚方向における前記薄膜層表面からの距離を x [nm]、炭素の原子比を C としたときに、式(9)を満たすことが好ましい。

$$|dC/dx| \leq 0.01 \quad (9)$$

30

【0066】

また、無機薄膜層の炭素分布曲線は少なくとも1つの極値を有することが好ましく、8つ以上の極値を有することがより好ましい。ここでいう極値は、膜厚方向における無機薄膜層表面からの距離に対する各元素の原子比の極大値または極小値である。極値は、膜厚方向における無機薄膜層表面からの距離を変化させたときに、元素の原子比が増加から減少に転じる点、または元素の原子比が減少から増加に転じる点での原子比の値である。極値は、例えば、膜厚方向において複数の測定位置において、測定された原子比に基づいて求めることができる。原子比の測定位置は、膜厚方向の間隔が、例えば20nm以下となるような位置に設定される。膜厚方向において極値を示す位置は、各測定位置での測定結果を含んだ離散的なデータ群について、例えば互いに異なる3以上の測定位置での測定結果を比較し、測定結果が増加から減少に転じる位置または減少から増加に転じる位置を求めることによって得ることができる。極値を示す位置は、例えば、前記の離散的なデータ群から求めた近似曲線を微分することによって、得ることもできる。極値を示す位置から、原子比が単調増加または単調減少する区間が例えば20nm以上である場合に、極値を示す位置から膜厚方向に20nmだけ移動した位置での原子比と、極値との差の絶対値は例えば0.03以上である。

40

【0067】

前記のように炭素分布曲線が好ましくは少なくとも1つ、より好ましくは8つ以上の極値を有する条件を満たすように形成された無機薄膜層は、屈曲前のガス透過率に対する屈曲後のガス透過率の増加量が、前記条件を満たさない場合と比較して少なくなる。すなわち、前記条件を満たすことにより、屈曲によるガスバリア性の低下を抑制する効果が得ら

50

れる。炭素分布曲線の極値の数が2つ以上になるように前記薄膜層を形成すると、炭素分布曲線の極値の数が1つである場合と比較して、前記の増加量が少なくなる。また、炭素分布曲線の極値の数が3つ以上になるように前記薄膜層を形成すると、炭素分布曲線の極値の数が2つである場合と比較して、前記の増加量が少なくなる。炭素分布曲線が2つ以上の極値を有する場合に、第1の極値を示す位置の膜厚方向における前記薄膜層表面からの距離と、第1の極値と隣接する第2の極値を示す位置の膜厚方向における前記薄膜層表面からの距離との差の絶対値が、1 nm以上200 nm以下の範囲内であることが好ましく、1 nm以上100 nm以下の範囲内であることがさらに好ましい。

【0068】

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

10

【0069】

珪素分布曲線における珪素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値が低くなるほど、無機薄膜層のガスバリア性が向上する傾向がある。このような観点で、前記の絶対値は、0.05未満(5 at%未満)であることが好ましく、0.04未満(4 at%未満)であることがより好ましく、0.03未満(3 at%未満)であることが特に好ましい。

20

【0070】

また、酸素炭素分布曲線において、各距離における酸素原子の原子比および炭素原子の原子比の合計を「合計原子比」としたときに、合計原子比の最大値および最小値の差の絶対値が低くなるほど、前記薄膜層のガスバリア性が向上する傾向がある。このような観点で、前記の合計原子比は、0.05未満であることが好ましく、0.04未満であることがより好ましく、0.03未満であることが特に好ましい。

【0071】

前記無機薄膜層表面方向において、無機薄膜層を実質的に一様な組成にすると、無機薄膜層のガスバリア性を均一にするとともに向上させることができる。実質的に一様な組成であるとは、酸素分布曲線、炭素分布曲線および酸素炭素分布曲線において、前記無機薄膜層表面の任意の2点で、それぞれの膜厚方向に存在する極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子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0.05以内の差であることをいう。

30

【0072】

前記条件を満たすように形成された無機薄膜層は、例えば有機EL素子を用いたフレキシブル電子デバイスなどに要求されるガスバリア性を発現することができる。

【0073】

無機薄膜層が少なくとも珪素原子、酸素原子、および炭素原子を含有する本発明の好ましい一態様において、このような原子を含む無機材料の層は、緻密性を高めやすく、微細な空隙やクラック等の欠陥を低減しやすい観点から、化学気相成長法(CVD法)で形成されることが好ましく、中でも、グロー放電プラズマなどを用いたプラズマ化学気相成長法(PECVD法)で形成されることがより好ましい。

40

【0074】

化学気相成長法において使用する原料ガスの例は、珪素原子および炭素原子を含有する有機ケイ素化合物である。このような有機ケイ素化合物の例は、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

50

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である。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無機薄膜層のガスバリア性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンが好ましい。原料ガスとして、これらの有機ケイ素化合物の1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0075】

また、上記原料ガスに対して、上記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物を形成可能とする反応ガスを適宜選択して混合することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、1種を単独でまたは2種以上を組合せて使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスを組合せて使用することができる。原料ガスと反応ガスの流量比は、成膜する無機材料の原子比に応じて適宜調節できる。

10

【0076】

上記原料ガスを真空チャンパー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガス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。

20

【0077】

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

【0078】

（基材層）

本発明のガスバリア性フィルムは、可撓性基材を少なくとも含む基材層を有する。可撓性基材は、無機薄膜層を保持することができる可撓性の基材である。可撓性基材としては、樹脂成分として少なくとも1種の樹脂を含む樹脂フィルムを用いることができる。可撓性基材は透明な樹脂基材であることが好ましい。

30

【0079】

可撓性基材において用い得る樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物；ポリアクリロニトリル樹脂；アセタール樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルサルファイド（PES）が挙げられる。可撓性基材として、上記樹脂の1種を使用してもよいし、2種以上の樹脂を組合せて使用してもよい。これらの中でも、透明性、耐熱性、線膨張性等の特性を高めやすい観点から、ポリエステル樹脂およびポリオレフィン樹脂からなる群から選択される樹脂を用いることが好ましく、PET、PENおよび環状ポリオレフィンからなる群から選択される樹脂を用いることがより好ましい。

40

【0080】

可撓性基材は、未延伸の樹脂基材であってもよいし、未延伸の樹脂基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、樹脂基材の流れ方向（MD方向）、および/または、樹脂基材の流れ方向と直角方向（TD方向）に延伸した延伸樹脂基材であってもよい。可撓性基材は、上述した樹脂の層を2層以上積層した積層体であってもよい。

【0081】

可撓性基材の厚みは、ガスバリア性フィルムを製造する際の安定性等を考慮して適宜設定してよいが、真空中における可撓性基材の搬送を容易にし易い観点から、5 ~ 500 μ

50

mであることが好ましい。さらに、上記プラズマCVD法により無機薄膜層を形成する場合、可撓性基材の厚みは10～200 μ mであることがより好ましく、15～100 μ mであることがさらに好ましい。ここで、可撓性基材の厚みは、ダイヤルゲージや干渉式厚み計により測定される。

【0082】

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

10

【0083】

可撓性基材が $\lambda/4$ 位相差フィルムである場合の波長550nmでの面内位相差 $Re(550)$ は、100～180nmであることができ、好ましくは110～170nmであり、さらに好ましくは120～160nmである。

20

【0084】

可撓性基材が $\lambda/2$ 位相差フィルムである場合の波長550nmでの面内位相差 $Re(550)$ は、220～320nmであることができ、好ましくは240～300nmであり、さらに好ましくは250～280nmである。

【0085】

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

【0086】

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

30

【0087】

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

【0088】

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

40

【0089】

可撓性基材の表面には、無機薄膜層等との密着性の観点から、その表面を清浄するための表面活性処理を施してもよい。このような表面活性処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理が挙げられる。

【0090】

本発明のガスバリア性フィルムにおいて、基材層は、上記可撓性基材の他に、プライマリー層、易接着層、カール調整層、応力緩和層、耐熱層等を有してよい。そのため、本発明においては、可撓性基材と、上記のようなプライマリー層等とが積層された部分を

50

合わせて基材層とする。言い換えると、本発明のガスバリア性フィルムにおいては、基材層に含まれる可撓性基材と、アンダーコート層が必ずしも隣接している必要はなく、可撓性基材とアンダーコート層の間に、上記のようなプライマリー層等が積層されていてもよい。

【0091】

(層構成)

本発明のガスバリア性フィルムの層構成は、基材層、アンダーコート層、および、無機薄膜層をこの順に少なくとも有する限り特に限定されない。具体的には、基材層/アンダーコート層/無機薄膜層(図1に示される構成)の3層構成であってもよいし、無機薄膜層/基材層/アンダーコート層/無機薄膜層(図2に示される構成)、アンダーコート層/基材層/アンダーコート層/無機薄膜層(図3に示される構成)、基材層/アンダーコート層/無機薄膜層/アンダーコート層などの4層構成であってもよいし、無機薄膜層/アンダーコート層/基材層/アンダーコート層/無機薄膜層(図4に示される構成)、アンダーコート層/無機薄膜層/基材層/アンダーコート層/無機薄膜層、アンダーコート層/無機薄膜層/基材層/アンダーコート層/無機薄膜層/アンダーコート層などの5層以上の構成であってもよい。なお、本発明のガスバリア性フィルムの層構成における各層は、単層であってもよいし多層であってもよい。また、本発明のガスバリア性フィルムの層構成に2以上の基材層が含まれる場合、該2以上の基材層は同一の層であってもよいし、互いに異なる層であってもよい。2以上のアンダーコート層、または、2以上の無機薄膜層が含まれる場合についても同様である。上記に記載した層以外に、さらなる層を有していてもよい。さらなる層としては、例えば易滑層、ハードコート層、透明導電膜層やカラーフィルター層などが挙げられる。なお、上記に述べたように、アンダーコート層は、平坦化層としての機能を有する層であってもよいし、アンチブロッキング層としての機能を有する層であってもよいし、これらの両方の機能を有する層であってもよい。したがって、アンダーコート層は、例えばアンチブロッキング層または平坦化層と言い換えることができる。上記層構成の例に示されるように、本発明のガスバリア性フィルムは、例えばアンダーコート層(第1のアンダーコート層)/基材層/アンダーコート層(第2のアンダーコート層)/無機薄膜層のような層構成を有してもよい。この場合、第1のアンダーコート層は、ガスバリア性フィルムの最表面に存在する層である。上記層構成の例からも明らかかなように、本明細書において、アンダーコート層とは、いずれかの層の下に存在する層であることを意味するものではなく、例えばアンチブロッキング層または平坦化層と言い換えられるような層である。

【0092】

(第1実施形態)

本発明のガスバリア性フィルムは、好ましい第1実施形態において、基材層/アンダーコート層/無機薄膜層の層構成(図1に示される構成)を少なくとも有する。本実施形態において、アンダーコート層は平坦化層としての機能を有する層であってもよいし、アンチブロッキング層としての機能を有する層であってもよいが、平坦化層としての機能を有する層であることが好ましい。

【0093】

(第2実施形態)

本発明のガスバリア性フィルムは、好ましい第2実施形態において、無機薄膜層A/基材層/アンダーコート層/無機薄膜層Bの層構成(図2に示される構成)を少なくとも有する。本実施形態において、アンダーコート層は平坦化層としての機能を有する層であってもよいし、アンチブロッキング層としての機能を有する層であってもよいが、平坦化層としての機能を有する層であることが好ましい。本実施形態においては、ガスバリア性フィルムが少なくとも2つの無機薄膜層を有するため、これらが無機薄膜層Aおよび無機薄膜層Bと称する。無機薄膜層Aおよび無機薄膜層Bは、上記に述べたとおり、互いに同一の層であってもよいし、組成や層数等において互いに異なる層であってもよい。

【0094】

10

20

30

40

50

(第3実施形態)

本発明のガスバリア性フィルムは、好ましい第3実施形態において、アンダーコート層A / 基材層 / アンダーコート層B / 無機薄膜層の層構成(図3に示される構成)を少なくとも有する。本実施形態においては、ガスバリア性フィルムが少なくとも2つのアンダーコート層を有するため、これらをアンダーコート層Aおよびアンダーコート層Bと称する。本実施形態において、アンダーコート層Aおよびアンダーコート層Bは、上記に述べたとおり、互いに同一の層であってもよいし、組成、機能、層数等において互いに異なる層であってもよい。本実施形態において、アンダーコート層Aおよびアンダーコート層Bはそれぞれ、平坦化層としての機能を有する層であってもよいし、アンチブロッキング層としての機能を有する層であってもよいが、アンダーコート層Aがアンチブロッキング層としての機能を有する層であり、アンダーコート層Bが平坦化層としての機能を有する層であることが好ましい。このような層構成を有する場合、ガスバリア性フィルムを製造時に巻取りを行う場合や、必要に応じて裁断したフィルムを重ねる場合に、バリアフィルムへのダメージが少なくなる。

10

【0095】

(第4実施形態)

本発明のガスバリア性フィルムは、好ましい第4実施形態において、無機薄膜層A / アンダーコート層A / 基材層 / アンダーコート層B / 無機薄膜層Bの層構成(図4に示される構成)を少なくとも有する。本実施形態において、アンダーコート層Aおよびアンダーコート層Bは、上記に述べたとおり、互いに同一の層であってもよいし、組成、機能、層数等において互いに異なる層であってもよい。また、無機薄膜層Aおよび無機薄膜層Bは、上記に述べたとおり、互いに同一の層であってもよいし、組成や層数等において互いに異なる層であってもよい。本実施形態において、アンダーコート層Aおよびアンダーコート層Bはそれぞれ、平坦化層としての機能を有する層であってもよいし、アンチブロッキング層としての機能を有する層であってもよいが、アンダーコート層Aがアンチブロッキング層としての機能を有する層であり、アンダーコート層Bが平坦化層としての機能を有する層であることが好ましい。このような層構成を有する場合、フィルムのバリア性と搬送性を両立することができる。

20

【0096】

本発明のガスバリア性フィルムは、基材層、アンダーコート層および無機薄膜層を別々に製造し貼り合わせる方法や、基材層上にアンダーコート層を形成させた後、さらに無機薄膜層を形成させる方法などにより製造することができる。無機薄膜層の緻密性を高めやすく、微細な空隙やクラック等の欠陥を低減しやすい観点からは、上記のように、可撓性基材または可撓性基材の表面に積層されたアンダーコート層上に、グロー放電プラズマを用いて、CVD法等の公知の真空成膜手法で前記薄膜層を形成させて製造することが好ましい。このようにして得た積層フィルムに、公知の方法でさらなるアンダーコート層を形成させてもよい。無機薄膜層は、連続的な成膜プロセスで形成させることが好ましく、例えば、長尺の基材を連続的に搬送しながら、その上に連続的に薄膜層を形成させることがより好ましい。具体的には、アンダーコート層を形成させた可撓性基材を送り出しロールから巻き取りロールへ搬送しながら無機薄膜層を形成させてよい。その後、送り出しロールおよび巻き取りロールを反転させて、逆向きに基材を搬送させることで、さらに上から無機薄膜層を形成させてもよい。

30

40

【0097】

本発明のガスバリア性フィルムは、無機薄膜層上に珪素化合物を含有する塗布液を塗布し、得られた塗膜に改質処理を施して形成される保護薄膜層を有していてもよい。

【0098】

前記保護薄膜層を形成するにあたって、珪素化合物としては、ポリシロキサン化合物、ポリシラザン化合物、ポリシラン化合物、またはそれらの混合物等が好ましい。特に水添シルセスキオキサン、ペルヒドロポリシラザン等の無機珪素化合物が好ましい。ペルヒドロポリシラザンとしては、例えばメルクパフォーマンスマテリアルズ社のAZ無機シラザ

50

ンコーティング材（NAXシリーズ、NLシリーズ、NNシリーズ）等が挙げられる。

【0099】

前記保護薄膜層を形成するにあたって、珪素化合物を含有する塗布液を塗布する方法の例としては、従来用いられる種々の塗布方法、例えば、スプレー塗布、スピン塗布、バーコート、カーテンコート、浸漬法、エアナイフ法、スライド塗布、ホッパー塗布、リバースロール塗布、グラビア塗布、エクストリュージョン塗布等の方法が挙げられる。

【0100】

前記保護薄膜層の厚みは、適宜目的に応じて設定されるが、例えば10nm～10μm、より好ましくは100nm～1μmの範囲で形成される。また、保護薄膜層は平坦である方が好ましく、白色干渉顕微鏡で観察して得られる平均面粗さが、好ましくは50nm以下、より好ましくは10nm以下である。

10

【0101】

前記保護薄膜層を形成するにあたって、一回の塗布で所望の膜厚に調整することもできるし、複数回塗布し所望の膜厚に調整することもできる。複数回塗布する場合には、一回の塗布ごとに改質処理を実施するのが好ましい。

【0102】

前記保護薄膜層を形成するにあたって、塗膜の改質処理の方法としては、加熱処理、湿熱処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、エキシマ照射処理（真空紫外線照射処理）、電子線照射処理、イオン注入処理等が挙げられる。塗膜の表面および/または内部を、低温で効率的に酸化珪素や酸化窒化珪素へ改質する観点から、エキシマ照射処理やイオン注入処理等が好ましい。

20

【0103】

本発明のガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性を有する。本発明のガスバリア性フィルムは、ガスバリア性を必要とする、食品、工業用品、医薬品などの包装用途として用いることができる。また、本発明は、本発明のガスバリア性フィルムを有するフレキシブル電子デバイスも提供する。本発明のガスバリア性フィルムは、より高いガスバリア性が要求される液晶表示素子、太陽電池、有機ELディスプレイ、有機ELマイクロディスプレイ、有機EL照明および電子ペーパー等のフレキシブル電子デバイス（例えばフレキシブルディスプレイ）のフレキシブル基板としても用いることができる。本発明のガスバリア性フィルムを電子デバイスのフレキシブル基板として用いる場合、本発明のガスバリア性フィルム上に直接素子を形成してもよいし、別の基板上に素子を形成させた後で、本発明のガスバリア性フィルムを接着層や粘着層を介して上から重ね合せてもよい。

30

【実施例】

【0104】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0105】

〔膜厚〕

可撓性基材上に無機薄膜層、アンダーコート層を形成し、小坂研究所製サーフコーダET200を用いて、無成膜部と成膜部の段差測定を行い、各層の膜厚（T）を求めた。

40

【0106】

〔ガスバリア性フィルムの水蒸気透過度〕

水蒸気透過度は、温度23℃、湿度50%RHの条件において、ISO/WD 15106-7（Annex C）に準拠してCa腐食試験法で測定した。

【0107】

〔ガスバリア性フィルムの無機薄膜層側の最表面の耐久回数N〕

ガスバリア性フィルムのアンダーコート層上に積層された無機薄膜層側の最表面を、#0000番のスチールウールで50gf/cm²の荷重をかけながら、60rpm/minの速度で、片道距離3cm（往復距離6cm）の条件で摩擦させてスチールウール試験を行い、アンダーコート層上に積層された無機薄膜層側の最表面を目視で観察し、傷が生

50

じるまでの往復摩擦回数を測定し、耐久回数 N とした。

【 0 1 0 8 】

〔ガスバリア性フィルムの表裏を重ねた時の動摩擦係数〕

動摩擦係数の測定は、JIS K 7 1 2 5 (重り：2 0 1 g、速度：1 0 0 mm / m i m) に基づいて行った。

【 0 1 0 9 】

〔ガスバリア性フィルムの最表面の鉛筆硬度〕

JIS K 5 6 0 0 に準じて、鉛筆硬度試験機〔(株)安田精機製作所〕を用いて評価した。

【 0 1 1 0 】

〔ガスバリア性フィルムのフレキシビリティ性(耐屈曲回数)〕

ユアサシステム機器(株)製のDLDM 1 1 1 LHのU字折り返し試験機を用いて、フレキシビリティ性の評価を実施した。具体的には、アンダーコート層上に積層された無機薄膜層側を内側として、曲げ半径5 mm、3 0 r m p / m i nの往復速度で測定を行い、ガスバリア性フィルムにクラックが生じるまでの往復回数を測定し、耐屈曲回数とした。なお、耐屈曲回数が多いほど、フレキシビリティ性に優れていると言える。

10

【 0 1 1 1 】

〔ガスバリア性フィルムの光学特性〕

(全光線透過率)

ガスバリア性フィルムの全光線透過率は、スガ試験機(株)製の直読ヘーズコンピュータ(型式HGM - 2 DP)によって測定した。サンプルがない状態でバックグランド測定を行った後、ガスバリア性フィルムをサンプルホルダーにセットして測定を行い、全光線透過率を求めた。

20

【 0 1 1 2 】

(ヘーズ)

積層フィルムのヘーズは、スガ試験機(株)製の直読ヘーズコンピュータ(型式HGM - 2 DP)によって測定した。サンプルがない状態でバックグランド測定を行った後、積層フィルムをサンプルホルダーにセットして測定を行い、ヘーズを求めた。

【 0 1 1 3 】

(黄色度)

積層フィルムの黄色度(b^*)は、フィルム試料1枚をASTM E 3 1 3に従って、分光測色計(CM 3 7 0 0 d、コニカミノルタセンシング(株)製)を使用して測定した。

30

【 0 1 1 4 】

〔アンダーコート層における反応率〕

コーティング剤の反応率は、各工程において塗液を塗布、乾燥後、硬化前後に塗膜表面側からATRアタッチメント(PIKE MIRacle)を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光(株)製、FT/IR - 4 6 0 P l u s)によって測定し、カルボニル基C=O由来のピーク($1, 7 0 0 \text{ cm}^{-1}$)とアクリレート基C=C-C=O由来のピーク($1, 4 0 0 \text{ cm}^{-1}$)の面積比を算出した。

40

反応率 [%] = $[1 - (S_{a1, 400} / S_{a1, 700}) / (S_{b1, 400} / S_{b1, 700})]$

【 0 1 1 5 】

〔アンダーコート層における I_b / I_a 〕

アンダーコート層の赤外吸収測定は、プリズムにゲルマニウム結晶を用いたATRアタッチメント(PIKE MIRacle)を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光(株)製、FT/IR - 4 6 0 P l u s)によって測定することができる。

【 0 1 1 6 】

〔無機薄膜層表面のX線光電子分光測定〕

ガスバリア性フィルムの無機薄膜層表面の原子数比は、X線光電子分光法(ULVAC

50

PHI (株) 製、Quantera SXM) によって測定した。X線源としてはAlK線 (1486.6 eV、X線スポット100 μm) を使い、また、測定時の帯電補正のために、中和電子銃 (1 eV)、低速Arイオン銃 (10 V) を使用した。測定後の解析は、MultiPak V6.1A (アルバック・ファイ (株)) を用いてスペクトル解析を行い、測定したワイドスキャンスペクトルから得られるSiの2p、Oの1s、Nの1s、およびCの1sそれぞれのバインディングエネルギーに相当するピークを用いて、Siに対するCの表面原子数比を算出した。表面原子数比としては、5回測定した値の平均値を採用した。

【0117】

〔無機薄膜層表面の赤外分光測定 (ATR法)〕

ガスバリア性フィルムの無機薄膜層表面の赤外分光測定は、プリズムにゲルマニウム結晶を用いたATRアタッチメント (PIKE MIRacle) を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計 (日本分光 (株) 製、FT/IR-460 Plus) によって測定した。

【0118】

〔無機薄膜層の製造方法〕

図5に示す製造装置を用いて基材層上、または基材層上に積層されたアンダーコート層上に無機薄膜層を積層させた。具体的には、図5に示すように、アンダーコート層を有する樹脂フィルム基材を送り出しロール5に装着し、真空チャンパー内を 1×10^{-3} Pa以下にした後、樹脂フィルム基材上に無機薄膜層の成膜を行った。無機薄膜層を形成させるために用いるプラズマCVD装置においては、一對のロール状電極表面にそれぞれ樹脂フィルム基材を密接させながら搬送させ、一對の電極間でプラズマを発生させて、原料をプラズマ中で分解させて樹脂フィルム基材上に無機薄膜層を形成させる。前記の一對の電極は、磁束密度が電極および樹脂フィルム基材表面で高くなるように電極内部に磁石が配置されており、プラズマ発生時に電極及び樹脂フィルム基材上でプラズマが高密度に拘束される。無機薄膜層の成膜にあたっては、成膜ゾーンとなる電極 (成膜ロール7および成膜ロール8) 間の空間に向けてヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) ガス、酸素ガスを導入し、電極ロール間に交流電力を供給し、放電してプラズマを発生させた。次いで、真空チャンパー内の排気口周辺における圧力が1 Paになるように排気量を調節した後、プラズマCVD法により樹脂フィルム基材上に緻密な無機薄膜層を形成した。

成膜条件 1

原料ガスの供給量: 50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute、0、1気圧基準)

酸素ガスの供給量: 500 sccm

真空チャンパー内の真空度: 1 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力: 0.4 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: 3.0 m/min

パス回数: 28回

【0119】

〔信頼性試験後の密着性〕

信頼性試験後のガスバリア性フィルムを測定試料とし、ASTM D3359に従い、密着性の測定を行った。具体的には、5 cm × 5 cmのガスバリア性フィルムを60%湿度90%の環境下に250時間の条件で放置して信頼性試験を行い、試験後のフィルムについて、次の条件でクロスカット試験を行い、密着性を評価した。クロスカット試験は、清浄なガラス基板の上に、ガスバリア性フィルムのアンダーコート層上に積層された無機薄膜層側の表面がガラス基板とは反対側となる様にガスバリア性フィルムを設置し、カッターガイドとカッターナイフを用いて、アンダーコート層上に積層された無機薄膜層に基材層に達する10本 × 10本 (100マス) の切り傷をつける。切り傷による格子部 (クロスカット部) にテープ (ニチバン (株) 製、セロテープ (登録商標)、CT-12M) を格子部 + 20 mmの範囲にわたり気泡等が入らない様、平らに貼り付ける。貼り付けた

テープを60°の角度で0.5～1秒の間に剥がし、格子部の状態を顕微鏡（例えば、（株）ハイロックス製、DIGITAL MICROSCOPE KH7700）を用いて観察し、剥離されず残ったマス数を数えた。剥離されず残ったマス数の多いほど、密着性が高いといえる。

【0120】

〔コーティング組成物の調製〕

後述する実施例および比較例において、アンダーコート層を形成するために使用した重合性官能基を有する光硬化性化合物を含む組成物（以下において「コーティング剤組成物」と称する）を使用した。

【0121】

（コーティング剤組成物1）

日本化工塗料（株）製、TOMAX FA-3292をコーティング組成物1として使用した。コーティング組成物1は、溶剤として酢酸エチルを8.1重量%、プロピレングリコールモノメチルエーテルを52.1重量%、固形分としてUV硬化オリゴマーを10-20重量%、シリカを20-30重量%、添加剤として光開始剤を含有する組成物である。

【0122】

（コーティング剤組成物2）

東亜合成（株）製のアロニックスUV-3701をコーティング組成物2として使用した。コーティング組成物2は、特殊アクリル酸エステル類を約80重量%、N-ビニル-2-ヒロリドン（N-Vinyl-2-pyrrolidone）を17～18重量%、添加剤として、それぞれ約2%のレベリング剤および光開始剤を含有する組成物である。

【0123】

〔実施例1〕

可撓性基材であるシクロオレフィンポリマーフィルム（COPフィルム、厚み：50μm、幅：350mm、日本ゼオン（株）製、商品名「ゼオノアフィルム（登録商標）、ZF-16」）の片面にコーティング剤組成物1（日本化工塗料（株）、TOMAX FA-3292）をグラビアコーティング法にて塗布し、100℃で1分乾燥させた後、高圧水銀ランプを用いて、積算光量500mJ/cm²の条件で紫外線照射し、反応率が80%であり、厚み1.5μmの有機層A1（アンダーコート）を積層させて、基材層となる積層フィルムを得た。このようにして得た積層フィルムの有機層A1側の表面に、上記無機薄膜層の製造方法に従い、無機薄膜層を積層させ、ガスバリア性フィルム1を得た。

実施例1で得たガスバリア性フィルムは、基材層/アンダーコート層（平坦化層）/無機薄膜層の層構成を有するフィルムであり、表裏を重ねた時の最表面間の動摩擦係数は0.30であった。

【0124】

得られたガスバリア性フィルムは、無機薄膜層の膜厚方向における90%以上の領域において、原子数比が大きい方から酸素、珪素および炭素の順となっており、また膜厚方向の炭素分布曲線の極値を100以上有し、さらに炭素分布曲線における炭素の原子数比の最大値および最小値の差の絶対値が5%以上であった。

【0125】

また、XPSデプスプロファイル測定を行い、得られた珪素原子、酸素原子および炭素原子の分布曲線から、それぞれの原子の厚み方向における平均原子濃度を求めた後、平均原子数比C/SiおよびO/Siを算出した結果、平均原子数比C/Si=0.30、O/Si=1.73であった。また、無機薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子および炭素原子の合計数に対する炭素原子の原子数比は、無機薄膜層の膜厚方向において連続的に変化していた。

< XPSデプスプロファイル測定 >

エッチングイオン種：アルゴン（Ar⁺）

エッチングレート（SiO₂熱酸化膜換算値）：0.027nm/sec

10

20

30

40

50

スパッタ時間：0.5 min

X線光電子分光装置：アルバック・ファイ（株）製、機種名「Quanteria SX M」

照射X線：単結晶分光AlK (1,486.6 eV)

X線のスポットおよびそのサイズ：100 μm

検出器：Pass Energy 69 eV, Step size 0.125 eV

帯電補正：中和電子銃（1 eV）、低速Arイオン銃（10 V）

【0126】

得られたガスバリア性フィルムの無機薄膜層について、前記条件にて赤外分光測定を行った。得られた赤外吸収スペクトルから、950～1,050 cm⁻¹に存在するピーク強度（I₁）と、1,240～1,290 cm⁻¹に存在するピーク強度（I₂）との吸収強度比（I₂/I₁）を求めると、I₂/I₁ = 0.03であった。また、950～1,050 cm⁻¹に存在するピーク強度（I₁）と、770～830 cm⁻¹に存在するピーク強度（I₃）との吸収強度比（I₃/I₁）を求めると、I₃/I₁ = 0.36であった。また、770～830 cm⁻¹に存在するピーク強度（I₃）と、870～910 cm⁻¹に存在するピーク強度（I₄）との吸収強度比（I₄/I₃）を求めると、I₄/I₃ = 0.84であった。

10

【0127】

得られたガスバリア性フィルムの基材層の厚みは52 μm、アンダーコート層の厚みは1.5 μm、無機薄膜層の厚みは0.5 μmであった。

20

【0128】

〔実施例2〕

実施例1において、コーティング剤組成物1（日本化工塗料（株）、TOMAX FA-3292）に積算光量800 mJ/cm²の条件で紫外線照射し、反応率が90%であったこと以外は実施例1と同様にして、ガスバリア性フィルム2を得た。

実施例2で得たガスバリア性フィルムは、基材層/アンダーコート層（平坦化層）/無機薄膜層の層構成を有するフィルムであり、表裏を重ねた時の最表面間の動摩擦係数は0.25であった。

【0129】

〔実施例3〕

実施例1において、コーティング剤組成物1（日本化工塗料（株）、TOMAX FA-3292）に積算光量350 mJ/cm²の条件で紫外線照射し、反応率が75%であったこと以外は実施例1と同様にして、基材層となる積層フィルムを得た。このようにして得た積層フィルムの有機層A1側とコーティングしていない面（基材面）に、上記無機薄膜層の製造方法に従い、無機薄膜層を積層させ、ガスバリア性フィルム3を得た。

実施例3で得たガスバリア性フィルムは、無機薄膜層/基材層/アンダーコート層（平坦化層）/無機薄膜層の層構成を有するフィルムであり、表裏を重ねた時の最表面間の動摩擦係数は0.35であった。

30

【0130】

〔比較例1〕

可撓性基材であるシクロオレフィンポリマーフィルム（COPフィルム、厚み：50 μm、幅：350 mm、日本ゼオン（株）製、商品名「ゼオノアフィルム（登録商標）、ZF-16」）の片面にコーティング剤組成物2（東亜合成（株）、アロニックスUV3701）をグラビアコーティング法にて塗布し、100℃で1分乾燥させた後、高圧水銀ランプを用いて、積算光量300 mJ/cm²の条件で紫外線照射し、反応率が80%であり、厚み1.5 μmの有機層A2（平坦化層）を積層させ、基材層となる積層フィルムを得た。このようにして得た積層フィルムの有機層A2側の表面とコーティングしていない面（基材面）に、上記無機薄膜層の製造方法に従い、無機薄膜層を積層させ、ガスバリア性フィルム4を得た。

40

比較例1で得たガスバリア性フィルムは、無機薄膜層/基材層/アンダーコート層（平

50

平坦化層) / 無機薄膜層の層構成を有するフィルムであり、表裏を重ねた時の最表面間の動摩擦係数は0.60であった。

【0131】

〔比較例2〕

比較例1において、コーティング剤組成物2(東亜合成(株)、アロニックスUV3701)に積算光量 150 mJ/cm^2 の条件で紫外線照射し、反応率が50%であったこと以外は比較例1と同様にして、ガスバリア性フィルム5を得た。

比較例2で得たガスバリア性フィルムは、無機薄膜層/基材層/アンダーコート層(平坦化層) / 無機薄膜層の層構成を有するフィルムであり、表裏を重ねた時の最表面間の動摩擦係数は0.80であった。

【0132】

上記のようにして得た実施例および比較例のガスバリア性フィルムについて、上記測定方法に従い、水蒸気透過度、耐久回数N、鉛筆硬度およびフレキシビリティ性を測定した。また、アンダーコート層における I_b/I_a も測定した。得られた結果を表1に示す。なお、表1中のUC側とは、ガスバリア性フィルムの最表面のうち、基材層に対しアンダーコート層を積層させた側の表面を意味し、反対側とは基材層に対しアンダーコート層を積層させた側と反対側の表面を意味する。

【0133】

【表1】

| | | 耐久回数N [回] | I_b/I_a | 鉛筆硬度 (UC側/反対側) | 水蒸気透過度 [$\text{g/m}^2/\text{day}$] | 耐屈曲回数 |
|-----|---|--------------|-----------|-------------------|---|--------|
| 実施例 | 1 | 70 | 0.28 | HB/B | $< 1 \times 10^{-5}$ | > 10万回 |
| | 2 | 120 | 0.31 | F/B | $< 1 \times 10^{-5}$ | > 10万回 |
| | 3 | 40 | 0.22 | HB/B | $< 1 \times 10^{-5}$ | > 10万回 |
| 比較例 | 1 | 250 | 1.28 | F/B | $< 1 \times 10^{-5}$ | < 1万回 |
| | 2 | 10 | 0.78 | B/B | $> 1 \times 10^{-3}$ | < 2万回 |

【0134】

上記実施例および比較例で得たガスバリア性フィルムについて、上記測定方法に従い、光学特性を測定した。また、上記方法に従い、信頼性試験を行い、試験後フィルムについて密着性および光学特性を測定した。得られた結果を表2に示す。

【0135】

【表2】

| | | 信頼性試験前 | | | 信頼性試験後 | | | |
|-----|---|-----------|-------------|-----|--------|------|-----|---------|
| | | Tt [%] | Haze [%] | b* | Tt | Haze | b* | 密着性 |
| 実施例 | 1 | 91 | 0.5 | 2.1 | 91 | 0.5 | 2.1 | 100/100 |
| | 2 | 91 | 0.6 | 2.2 | 91 | 0.6 | 2.2 | 100/100 |
| | 3 | 91 | 0.5 | 2.1 | 91 | 0.5 | 2.1 | 100/100 |
| 比較例 | 1 | 91 | 0.5 | 2.3 | 91 | 0.5 | 2.3 | 0/100 |
| | 2 | 91 | 0.8 | 2.1 | 90 | 1.6 | 2.1 | 20/100 |

【符号の説明】

【0136】

- 1 ガスバリア性フィルム
- 2 基材層
- 3 アンダーコート層
- 4 無機薄膜層
- 5 送り出しロール
- 6 搬送ロール

10

20

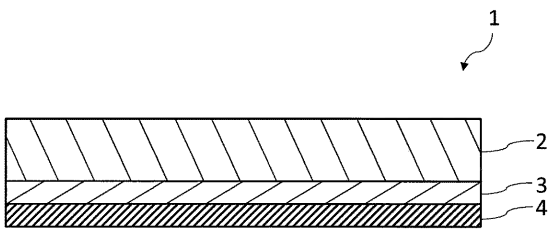
30

40

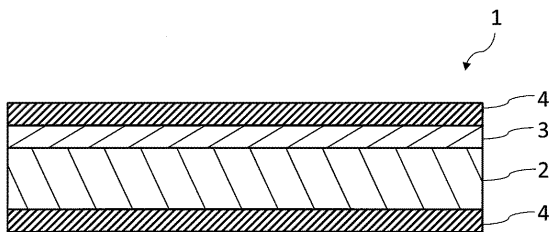
50

- 7 成膜ロール
- 8 成膜ロール
- 9 ガス供給管
- 10 プラズマ発生用電源
- 11 磁場発生装置
- 12 巻取りロール
- 13 フィルム

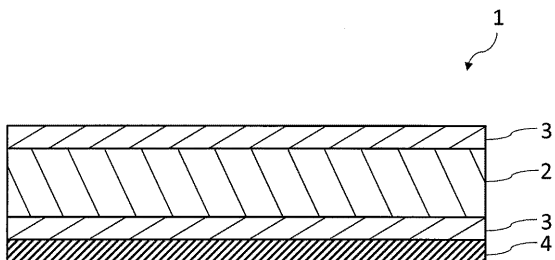
【図1】



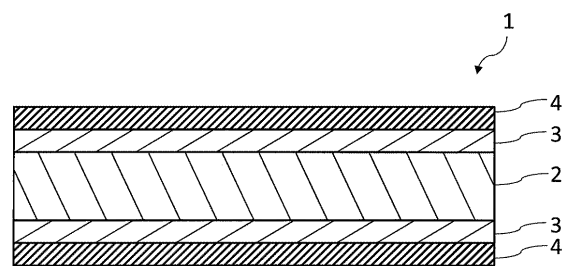
【図2】



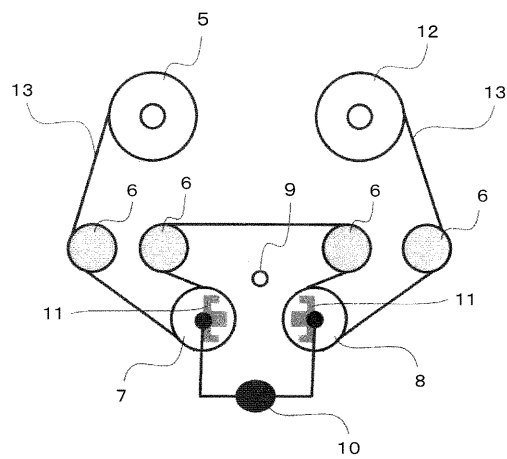
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 恭弘

茨城県つくば市北原 6 番 住友化学株式会社内

(72)発明者 花岡 秀典

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC21 CC23 CC25 CC41 DD17 DD19 EE45
EE48 EE49 EE50 FF00 FF02 FF14
4F100 AA01C AA15 AA15C AA20 AA20C AB11C AB11D AK02 AR00B AS00D
AT00A BA03 BA04 BA07 BA44C EH46 EH46D EH66 EJ08 EJ52
EJ54 EJ65 EJ65B GB48 JB14C JD04A JD04B JD04C JK04 JK06
JK09C JK12 JK16 JK16C JK17 JK17A JN01 JN02 YY00A YY00B
YY00C
4K030 AA06 AA09 AA14 BA35 BA48 CA07 CA17 FA01 HA04 LA15