

(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10月9日(09.10.2014)

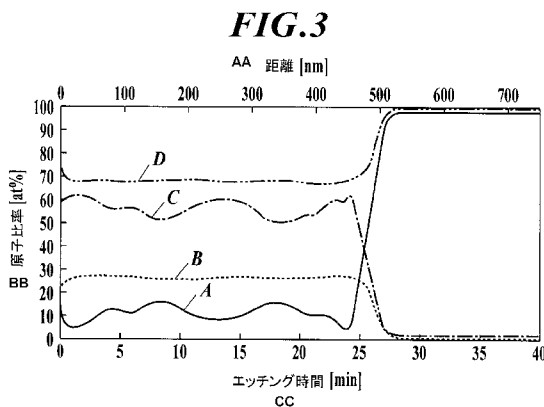


(10) 国際公開番号
WO 2014/163062 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/503 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059607
 - (22) 国際出願日: 2014年4月1日(01.04.2014)
 - (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 2013-076756 2013年4月2日(02.04.2013) JP
 - (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 江連 秀敏(EZURE, Hidetoshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GAS BARRIER FILM, GAS BARRIER FILM, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: ガスバリアー性フィルムの製造方法、ガスバリアー性フィルム及び電子デバイス



AA Distance (nm)
BB Atomic ratio (at%)
CC Etching time (min)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of manufacturing a gas barrier film having the gas barrier properties required for electronic device applications and having excellent flexibility (bendability) and adhesiveness. This method for manufacturing a gas barrier film comprises forming a smoothed layer on one surface of a resin substrate, and forming a gas barrier layer containing carbon atoms, silicon atoms, and oxygen atoms on the surface of the smoothed layer, wherein the method for manufacturing a gas barrier film is characterized in that the dispersed component of surface free energy on the surface of the smoothed layer in an environment of 23°C and 50% RH is adjusted so as to be in a range of 30 to 40 mN/m, and the gas barrier layer is formed on the surface of the smoothed layer by discharge-plasma chemical vapor deposition in which a discharge space is formed between magnetic-field-applied rollers by using oxygen gas and a source gas containing an organosilicon compound.

(57) 要約: 本発明の課題は、電子デバイス用途に必要なガスバリアー性を有し、かつフレキシブル性(屈曲性)及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムの製造方法を提供することである。本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法は、樹脂基材の一方の面上に平滑化層を形成し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、当該平滑

化層の表面の23°C、50%RHの環境下における表面自由エネルギーの分散成分が30~40mN/mの範囲内となるように調整し、かつ当該平滑化層の表面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスを用いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層を形成することを特徴とする。

WO 2014/163062 A1

明 細 書

発明の名称：

ガスバリアー性フィルムの製造方法、ガスバリアー性フィルム及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアー性フィルムとその製造方法、及びそれを用いた電子デバイスに関し、より詳しくは、主に有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELと略記する。）素子等の電子デバイスに用いられるガスバリアー性フィルムとその製造方法、そのガスバリアー性フィルムを用いた電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチック基板やフィルムの表面に、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物の薄膜を含む複数の層を積層して形成したガスバリアー性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途に広く用いられている。

[0003] ガスバリアー性フィルムは、包装用途以外にも、フレキシブル性を有する太陽電池素子、有機EL素子、液晶表示素子等のフレキシブル電子デバイスへの展開が要望され、多くの検討がなされている。しかし、これらフレキシブル電子デバイスにおいては、ガラス基材レベルの非常に高いガスバリアー性が要求されるため、現状では十分な性能を有するガスバリアー性フィルムはいまだ得られていないのが現状である。

[0004] このようなガスバリアー性フィルムを形成する方法としては、テトラエトキシシラン（以下、TEOSと略記する。）に代表される有機ケイ素化合物を用いて、減圧下、酸素プラズマで酸化しながら基板上に成膜する化学堆積法（プラズマCVD法：Chemical Vapor Deposition）や、半導体レーザーを用いて金属Siを蒸発させ酸素の存在下で基板

上に堆積する物理堆積法（真空蒸着法やスパッタ法）といった気相法が知られている。

[0005] 特許文献1には、図2に示すようなプラズマCVD装置を用い、ロール・ツー・ロール方式で、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-4} \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ レベルのガスバリアー性積層フィルムを製造する製造方法が開示されている。特許文献1に記載された方法で製造されたガスバリアー性フィルムは、炭素原子を基材周辺に多く配置することができるプラズマCVD法を適用することにより、基材との密着性及び屈曲性を向上させているが、屋外使用のような高温高湿の過酷な使用環境下では、有機EL素子をはじめとする電子デバイス用途におけるガスバリアー性、密着性、及び屈曲性としては不十分であることが判明した。

[0006] 一方、特許文献2には、生産性やコスト等で優位な特性を備えた塗布方式を適用したガスバリアー層の製造方法が開示されている。特許文献2に記載の方法では、無機前駆体化合物としてポリシラザンを用いて、塗布及び乾燥し、形成した塗膜に真空紫外光（以下、VUV光ともいう。）を照射することにより、ガスバリアー層を形成する方法である。また、特許文献3には、反応性希釈剤を用いた平坦化コーティング層を有する基板の上に原子層成長法（ALD）でガスバリアー層を設けたガスバリアー性フィルムが開示されている。しかしながら、特許文献2及び3に記載されている方法では、プラズマCVD法との組み合わせやそれにより得られる効果等については、言及していない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2012/046767号

特許文献2：特開2011-143577号公報

特許文献3：特表2011-518055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、屋外使用のような高温高湿の使用環境下でも電子デバイス用途に必要なガスバリアー性を有し、かつフレキシブル性（屈曲性）及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムの製造方法及びガスバリアー性フィルムと、それを用いた電子デバイス素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、樹脂基材上に、23℃、50%RHの環境下において特定の範囲内にある表面自由エネルギーを有する平滑化層を形成し、当該平滑化層の表面上に、放電プラズマ化学気相成長法により、成膜ガスとして、有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用い、構成元素として炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含むガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法によって、屋外使用のような高温高湿の使用環境下でも電子デバイス用途に必要なガスバリアー性を有し、かつフレキシブル性（屈曲性）及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムの製造方法を実現することができることを見出し本発明に至った。

[0010] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0011] 1. 樹脂基材の一方の面上に平滑化層を形成し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、

当該平滑化層の表面の23℃、50%RHの環境下における表面自由エネルギーの分散成分が30～40mN/mの範囲内となるように調整し、かつ当該平滑化層の表面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層を形成することを特徴とするガスバリアー性フィルムの製造方法。

[0012] 2. 前記ガスバリアー層を、下記条件（1）～（4）の全てを満たすよう

に形成することを特徴とする第1項に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

[0013] (1) ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内では、前記表面からの距離に対応して連続的に変化する。

[0014] (2) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内では、20at%未満である。

[0015] (3) ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに90~95%の距離範囲内では、連続的に増加する。

[0016] (4) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに90~95%の距離範囲内では、20at%以上である。

[0017] 3. 前記平滑化層が、ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤を含有する組成物を塗布して形成され、当該平滑化層中の反応性希釈剤の比率が0.1~10質量%の範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

[0018] 4. 前記ガスバリアー層の上に、ポリシラザン含有液を塗布及び乾燥し、形成した塗膜に波長200nm以下の真空紫外光を照射して改質処理して、第2のガスバリアー層を形成することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

[0019] 5. 樹脂基材の一方の面上に平滑化層を有し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を有するガスバリアー性フィルムであって、

当該平滑化層の表面が23℃、50%RHの環境下における表面自由エネルギーの分散成分が30~40mN/mの範囲内であり、当該平滑化層の表

面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層が形成されていることを特徴とするガスバリアー性フィルム。

[0020] 6. 下記条件(1)～(4)の全てを満たすことを特徴とする第5項に記載のガスバリアー性フィルム。

[0021] (1) 前記ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内では、前記表面からの距離に対応して連続的に変化している。

[0022] (2) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内では、20at%未満である。

[0023] (3) ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに90～95%の距離範囲内では、連続的に増加する。

[0024] (4) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに90～95%の距離範囲内では、20at%以上である。

[0025] 7. 第5項又は第6項に記載のガスバリアー性フィルムを具備していることを特徴とする電子デバイス。

発明の効果

[0026] 本発明の上記手段により、屋外使用のような高温高湿の使用環境下でも電子デバイス用途に必要なガスバリアー性を有し、かつフレキシブル性(屈曲性)及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムの製造方法及びガスバリアー性フィルムを提供することができる。

[0027] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0028] 本発明者は上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、表面自由エネルギーの分散成分が30～40mN/mの範囲内である平滑化層を有する樹脂基材を

用いて、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法でガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法を適用することにより、屋外使用のような高温高湿の使用環境下でも電子デバイス用途に必要な非常に優れたガスバリアー性能とフレキシブル性（屈曲性）及び密着性を有するガスバリアー性フィルムを製造することができることを見出し、本発明に至った次第である。

[0029] 先ず、密着性が向上する作用機構としては、樹脂基材のガスバリアー層を設置する面に、あらかじめラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤を含有する組成物を適宜選択して、特定の表面自由エネルギーに調整した平滑化層を形成し、次いで当該平滑化層の表面上に磁場を印加したローラー間放電のプラズマ化学気相成長法によるガスバリアー層を形成することで、樹脂基材に近い部分により多くの炭素原子成分が配置され、その結果、樹脂基材（平滑化層）とガスバリアー層との密着性が向上するものと考えられる。

[0030] 特に上記平滑化層が、組成成分である反応性希釈剤の特定の範囲の量を含有することにより、当該平滑化層表面に反応性希釈剤の反応性基でない比較的極性の強い部分が配向して、極性が比較的近いガスバリアー層の炭素原子成分が、特定のプラズマ化学気相成長法によって、当該平滑化層側により多く配置され結合することにより、密着性が向上したものと推測している。

[0031] また、屈曲性及びガスバリアー性については、ローラー間に発生するプラズマ放電により、形成するガスバリアー層内の炭素原子成分の濃度勾配が連続的に変化することによる効果と推定するが、特に屈曲性については上記樹脂基材周辺に炭素原子成分がより多く配置されることにより、当該炭素原子成分が樹脂基材からの応力を分散、緩和する効果を発現し、厳しい環境条件下でも上記性能の優れた効果を発揮できるものと推定している。

[0032] ちなみに、平坦電極（水平搬送）タイプを用いたプラズマ放電でのCVD法では、ガスバリアー層内及び樹脂基材周辺の炭素原子成分の濃度勾配の連続的な変化が起こらないため、本願の課題である密着性、屈曲性、及びガス

バリアー性の両立は困難である。本発明による効果は、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法で形成されるガスバリアー層内において、炭素原子成分の濃度勾配が連続的に変化することによって、密着性、屈曲性、及びガスバリアー性が両立するものである。

[0033] 更に、上記で形成したガスバリアー層上に、塗布方式によりポリシラザン含有液を用いて塗膜を形成した後、波長200nm以下の真空紫外光（VUV）を照射して改質処理することにより第2のガスバリアー層を設けることにより、プラズマCVD法で設けたガスバリアー層に残存する微小な欠陥を、上部からポリシラザンのガスバリアー成分で埋めることができるため、高温高湿下でも電子デバイスに必要な非常に良好なガスバリアー性と屈曲性を十分に発揮させることができるものと推測される。

図面の簡単な説明

[0034] [図1A]本発明のガスバリアー性フィルムの一例を示す基本構成を示す概略断面図

[図1B]本発明のガスバリアー性フィルムの一例を示す基本構成を示す概略断面図

[図2]本発明に係る磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD装置を用いたガスバリアー性フィルムの製造方法の一例を示す概略図

[図3]本発明のガスバリアー層のケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線の一例を示すグラフ

[図4]比較例のガスバリアー層のケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線の一例を示すグラフ

[図5]ガスバリアー性フィルムを具備した電子デバイスの模式図

発明を実施するための形態

[0035] 本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法は、樹脂基材の一方の面上に平滑化層を形成し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、当該平滑化層の表面が特定の表面自由エネルギーを有し、当該

平滑化層の表面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用いて、特定の放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層を形成することを特徴とする。かかる構成によって、屋外使用のような高温高湿の使用環境下でも電子デバイス用途に必要なガスバリアー性を有し、かつフレキシブル性（屈曲性）及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムの製造方法を提供するものである。この特徴は、請求項 1 から請求項 7 までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0036] なお、前記「磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法」を、本願では簡単に「磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法」、又は「ローラー間放電プラズマ化学気相成長法」と呼称する。

[0037] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、（１）前記ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100%としたときに 89%までの距離範囲内では、前記表面からの距離に対応して連続的に変化すること、（２）ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100%としたときに 89%までの距離範囲内では、20 at %未満であること、（３）ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100%としたときに 90～95%の距離範囲内では、連続的に増加すること、及び（４）ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100%としたときに 90～95%の距離範囲内では、20 at %以上であることが、更にフレキシブル性（屈曲性）及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムを得ることができる観点から好ましい。また前記平滑化層が、ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤を含有する組成物を塗布して形成され、前記平滑化層中の当該反応性希釈剤の比率が 0.1～10質量%であることが、所望の条件で炭素含有量を高度に制御できること

から、好ましい。

[0038] また、前記ガスバリアー層の上に、ポリシラザン含有液を塗布及び乾燥し、形成された塗膜に波長200nm以下の真空紫外光を照射して改質処理して第2のガスバリアー層を形成することが、プラズマCVD法で形成したガスバリアー層に残存する微小な欠陥を、上部からポリシラザンのガスバリアー成分で埋めることにより、より高度なガスバリアー性を達成することができる観点から好ましい。また、本発明のガスバリアー性フィルムを電子デバイスに具備させることにより、屋外において高温高湿の使用環境下でも非常に優れたガスバリアー性能とフレキシブル性（屈曲性）及び密着性が両立した電子デバイスを実現することができ、好ましい。

[0039] なお、本発明でいう「ガスバリアー性」とは、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度（温度：60±0.5℃、相対湿度（RH）：90±2%）が $3 \times 10^{-3} \text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{h})$ 以下であり、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{mL} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ 以下であることを意味する。

[0040] また、本発明において、「真空紫外線」、「真空紫外光」、「VUV」、「VUV光」とは、具体的には波長が100～200nmの光を意味する。

[0041] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0042] 《本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法の概要》

本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法は、樹脂基材の一方の面上に平滑化層を形成し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、

当該平滑化層の表面の23℃、50%RHの環境下における表面自由エネルギーの分散成分が30～40mN/mの範囲内となるように調整し、かつ当該平滑化層の表面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用

いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層を形成することを特徴とする。

[0043] 以下、本発明の特徴である平滑化層及びガスバリアー層の製造方法、及び層の構成内容について、順に説明する。

[0044] 《ガスバリアー性フィルムの基本構成》

図1は、本発明のガスバリアー性フィルムの基本構成の一例を示す概略断面図である。

[0045] 図1に示すように、本発明のガスバリアー性フィルム1は、支持体としての樹脂基材2と、樹脂基材2の一方の面側に平滑化層3を有し、樹脂基材2の平滑化層3を有する面の上に、ローラー間放電プラズマ化学気相成長法により形成されるガスバリアー層4を有する(図1A)。更に、ガスバリアー層4上には、必要に応じ、ポリシラザン塗膜を真空紫外線照射(VUV)処理してなる第2のガスバリアー層5が配置される(図1B)。

[0046] [1] 平滑化層

本発明のガスバリアー性フィルムにおいて、樹脂基材の本発明に係るガスバリアー層を形成する面に、23℃、50%RHの環境下における表面自由エネルギーの分散成分が30~40mN/mの範囲内である平滑化層を形成する。特に表面自由エネルギーの分散成分が33~38mN/mの範囲内とすることより密着性及びガスバリアー性が向上するので好ましい。

[0047] ガスバリアー層を形成する面に上記表面自由エネルギーの分散成分を有する平滑化層を形成して、ガスバリアー層を磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法で形成することにより、樹脂基材に近い部分に多くの炭素原子成分を配向させることができ、その結果、樹脂基材とガスバリアー層との密着性が向上し、ガスバリアー性も向上する。

[0048] 平滑化層における表面自由エネルギーの分散成分が30~40mN/mの範囲内であれば、ローラー間放電プラズマ化学気相成長法によるガスバリアー層と濡れ性が良好な表面を得ることができ、樹脂基材周辺部における炭素原子成分を所定の条件に制御することができ、その結果、優れた密着性及び

バリアー性を実現することができる。一方、表面自由エネルギーの分散成分が30 mN/m未満、40 mN/mより大きいと、樹脂基材周辺の炭素原子成分が少なくなり、その結果、密着性及びバリアー性が劣化する。

[0049] 本発明における表面自由エネルギーの分散成分 γ_{SD} 値は、以下の方法で測定する。

[0050] 作製した平滑化層表面と、標準液体として、水、ニトロメタン、ジヨードメタンの3種の溶媒との接触角を、自動接触角測定装置CA-V型（協和界面化学社製）を用いて測定し、下記式に基づき γ_{SH} 値を算出し、平滑化層の表面自由エネルギーの分散成分 γ_{SD} 、水素結合成分 γ_{SH} 値（mN/m）とした。なお、接触角は、23℃、50%RHの環境下で、平滑化層表面に溶媒3 μ l滴下し、着滴後100m秒後の値を用いた。

[0051]
$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) / 2 = (\gamma_{SD} \cdot \gamma_{LD})^{1/2} + (\gamma_{SP} \cdot \gamma_{LP})^{1/2} + (\gamma_{SH} \cdot \gamma_{LH})^{1/2}$$

式中、

γ_L : 液体の表面張力

θ : 液体と固体の接触角

γ_{SD} 、 γ_{SP} 、 γ_{SH} : 固体の表面自由エネルギーの分散、極性、水素結合成分

γ_{LD} 、 γ_{LP} 、 γ_{LH} : 液体の表面自由エネルギーの分散、極性、水素結合成分

$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LP} + \gamma_{LH}$ 、

$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} + \gamma_{SH}$

なお、標準液体の3成分の表面自由エネルギー（ γ_{SD} 、 γ_{SP} 、 γ_{SH} ）としては、下記の値を用いて、それぞれの接触角の値から3元連立方程式を解くことにより、固体表面の表面自由エネルギー各成分値（ γ_{sd} 、 γ_{sp} 、 γ_{sh} ）を求めた。

[0052] [水（29.1、1.3、42.4）、ニトロメタン（18.3、17.7、0）、ジヨードメタン（46.8、4.0、0）]

また、表面自由エネルギーの測定は、本発明に係る平滑化層上にガスバリアー層が形成された試料でも、当該ガスバリアー層をドライエッチング等の手段により剥離して測定することができる。例えば、ガスバリアー性フィルム表面の1cm×1cmのエリアでガスバリアー層をエッチングにより剥離した後、上記と同様にして表面自由エネルギーを測定することができる。剥離する具体的な手段、装置としては、例えばPanasonic（株）製ドライエッチング装置E600L、E620等を用いることができる。上記剥離した範囲において前記測定方法によって、平滑化層が本発明に係る表面自由エネルギーの範囲内にあるか否かを確認することができる。

[0053] 本発明に係る平滑化層は、上記表面自由エネルギーを備えていれば、その構成としては特に問わないが、ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤を含有する組成物を塗布して形成されることが好ましく、さらに反応性希釈剤を前記平滑化層中の含有比率として0.1～10質量%である構成であることが好ましい。当該平滑化層においては、ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤の構成比率や、各々の構成材料の構造やサイズ等を適宜調整することで、所望の表面自由エネルギーに調整することができる観点から好ましい。

[0054] 中でも、表面自由エネルギーの調整は、主に下記ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂の種類、及び反応性希釈剤の種類及び含有量によって制御される。

[0055] <1.1> ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂

本発明に係る平滑化層に適用可能な樹脂としては、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコーン系樹脂、エチレンビニルアセテート（EVA）樹脂等が挙げられる。これらを用いることにより、樹脂組成物の光透過性をより高めることができ、特に、上記樹脂群の中でも、ラジカル反応性不飽和結合を有する光硬化型あるいは熱硬化型樹脂タイプが好ましいが、その中でも、特に、生産性、得られる膜

硬度、平滑性、透明性等の観点から、紫外線硬化型樹脂が好ましい。

[0056] 紫外線硬化型樹脂としては、紫外線照射により硬化して、透明な樹脂組成物を形成する樹脂であれば、制限なく使用でき、特に好ましくは、得られる平滑化層の硬度、平滑性、透明性の観点から、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂等を用いることが好ましい。

[0057] アクリル系樹脂組成物としては、ラジカル反応性不飽和結合を有するアクリレート化合物、アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート等の多官能アクリレートモノマーを溶解させたもの等が挙げられる。また、上記のような樹脂組成物を任意の比率で混合した混合物として使用することも可能であり、光重合性不飽和結合を分子内に1個以上有する反応性のモノマーを含有している樹脂であれば特に制限はない。

[0058] 好ましい具体例としては、DIC（株）製のUV硬化型樹脂ユニディックV-4025 A-BPEF（フルオレン含有アクリレート：新中村化学社製）、及びLCH1559（トーヨーケム製：シリカ配合ハイブリッドハードコート剤）等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。この中では無機粒子を含有するLCH1559が好適である。光重合開始剤としては、イルガキュア184（BASFジャパン社製）等の公知のものを使用することができ、1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

[0059] 〈1. 2〉反応性希釈剤

本発明に係る反応性希釈剤は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を1分子当たり1個有する単官能の反応性モノマーであり、本来は高粘度のオリゴマーを低粘度化する希釈剤の役割を果たすものであるが、本発明では表面自由エネルギーの分散成分を調整する役割も果たすものである。

[0060] 本発明に係る反応性希釈剤は、表面自由エネルギーの分散成分を調整する役割があるので、極性基や疎水性基を有することが好ましい。極性基として

は、エポキシ基、エチレンオキサイド基、カルボニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、あるいは一級、二級又は三級アミノ基等を挙げることができ、疎水性基としては、メチレン基、イソボニル基、ペンテニオール基等を挙げることができ、両者構造を組み合わせることで、更に添加量を調整することで適宜表面自由エネルギーを調整することができる。

[0061] 本発明に係る反応性希釈剤の添加量は、得られる表面自由エネルギーの分散成分や硬化塗膜の形成や表面硬さ等の点から、平滑化層に対する質量比率として0.1～10質量%とすることが好ましい。更に好ましくは1～5質量%である。

[0062] 0.1～10質量%の範囲内であると、平滑化層表面に適度な表面自由エネルギーの分散成分が得られ、ガスバリア層との密着性やガスバリア性が十分に得られ好ましい。また、加えて十分な平滑性や硬さが得られて、ローラー間放電プラズマ化学気相成長法を行うときのローラー接触でキズが付いたりせず好ましい。

[0063] 好ましい反応性希釈剤の具体例としては、AGCセイミケミカル株式会社製のフッ素オリゴマー：サーフロンS-651、ヒドロキシエチルメタクリレート、FA-512M（ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート（日立化成（株）製））、リン酸アクリレート：ライトアクリレートP-1A（共栄社化学（株））、GMA（ライトエステルGグリシジルメタクリレート（共栄社化学（株）））、及びイソボニルメタクリレート：ライトエステルIB-X（共栄社化学）等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0064] <1.3> 無機粒子

無機微粒子としては、乾式シリカ、湿式シリカなどのシリカ微粒子、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化セリウム、酸化アンチモン、インジウムスズ混合酸化物及びアンチモンスズ混合酸化物などの金属酸化物微粒子、アクリル、スチレンなどの有機微粒子などが挙げられ、とりわけ、透明性、硬度の観点から10～50nmの範囲のシリカ微粒子を有

機溶媒に分散させたナノ分散シリカ微粒子であることが好ましい。

[0065] また、無機微粒子は、平滑化層を構成する硬化性樹脂100質量部に対し、5～50質量部の範囲で配合されることが好ましく、特に10～40質量部の範囲で配合されることが好ましい。添加量はまた後述する算術平均粗さによって適宜決定される。

[0066] <1.4> 平滑化層の形成方法

本発明に係る平滑化層は、上述したラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤を用いた組成物（平滑化層形成液）を、例えば、ドクターブレード法、スピコート法、ディッピング法、テーブルコート法、スプレー法、アプリケーション法、カーテンコート法、ダイコート法、インクジェット法、ディスペンサー法等により塗布し、必要に応じて硬化剤を加え、加熱や紫外線照射して樹脂組成物を硬化することで形成することができる。

[0067] 紫外線を照射して紫外線硬化型樹脂を硬化させる方法としては、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等を用い、これらの光源から発せられる100～400nmの範囲、好ましくは200～400nmの範囲内の波長領域の紫外線を照射する、又は走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる100nm以下の波長領域の電子線を照射することにより行うことができる。

[0068] 本発明に係る平滑化層の厚さは、特に限定されないが、0.1～10μmの範囲内が好ましく、特に0.5～5μmの範囲内が好ましい。また、平滑化層は2層以上の構成になっていても良い。

[0069] 本発明に係る平滑化層には、必要に応じて、さらに酸化防止剤、可塑剤、他のマット剤、及び熱可塑性樹脂等の添加剤を加えることができる。また、樹脂を溶媒に溶解又は分散させた平滑化層形成用塗布液を用いて平滑化層を形成する際に使用する溶媒としては、特に制限はなく、公知のアルコール系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒等の従来公知の有機溶媒より適宜選択して使用することができる。中で

もMEK（メチルエチルケトン）等は好適に使用できる。

[0070] 〈1.5〉平滑化層表面の算術平均粗さR_a

本発明に係る平滑化層は、表面の算術平均粗さR_a値が0.5～2.0nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.8～1.5nmの範囲内である。

[0071] 平滑化層の算術平均粗さR_aが0.5～2.0nmの範囲内であれば、平滑化層表面が適度な粗さを有し、ローラーとの摩擦性によって、ガスバリアー層形成時のローラー搬送性が安定し、ローラー間放電プラズマ化学気相成長法によるガスバリアー層の形成を精度よく行うことができるため、均一なガスバリアー層の形成が可能である。

[0072] 本発明に係る平滑化層の表面の算術平均粗さR_aは、以下の方法で測定することができる。

[0073] 〈表面の算術平均粗さR_a測定の方法；AFM測定〉

算術平均粗さR_aは、AFM（原子間力顕微鏡）、例えば、Digital Instruments社製D13100で、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が数十μmの区間内を多数回測定し、微細な凹凸の振幅に関する粗さとして求める。

[0074] 〔2〕ガスバリアー層

本発明に係るガスバリアー層は、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層の成膜ガスとして、有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用いて樹脂基材上の平滑化層の表面に形成され、ガスバリアー層の構成元素としては、炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有することを特徴としている。

[0075] 具体的には、樹脂基材の平滑化層を有する面とは反対側の面を、一对の成膜ローラー（ローラー電極）間に接触させながら搬送し、当該一对の成膜ローラー間に磁場を印加しながら成膜ガスを供給して、プラズマ放電を行うプラズマ化学気相成長法によって、樹脂基材上にガスバリアー層を形成する方

法である。

[0076] 本発明に係るガスバリアー層は、成膜ガスとして有機ケイ素化合物を含有する原料ガスと酸素ガスを用い、ガスバリアー層の構成元素として炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含むとともに、下記に示す条件（１）～（４）で規定する炭素原子分布プロファイルの全ての条件を満たすことが、より好ましい態様である。

[0077] （１）前記ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を１００％としたときに８９％までの距離範囲内では、前記表面からの距離に対応して連続的に変化する。

[0078] （２）ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を１００％としたときに８９％までの距離範囲内では、２０ａｔ％未満である。

[0079] （３）ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を１００％としたときに９０～９５％の距離範囲内では、連続的に増加する。

[0080] （４）ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を１００％としたときに９０～９５％の距離範囲内では、２０ａｔ％以上である。

[0081] 本発明において、本発明に係るガスバリアー層内における炭素原子の含有比率の平均値や炭素原子分布プロファイルは、後述するＸＰＳデプスプロファイルの測定によって求めることができる。

[0082] 以下、本発明に係るガスバリアー層の詳細について更に説明する。

[0083] 〈２．１〉ガスバリアー層における炭素原子プロファイル

本発明に係るガスバリアー層は、ガスバリアー層の構成元素として炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含み、かつガスバリアー層の層厚方向における表面からの距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率（炭素原子比率）との関係を示す炭素分布曲線において、炭素原子含有量プロファイルが、上記（１）項～（４）項の全ての条件を

満たすことが、より一層フレキシブル性（屈曲性）及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムを得ることができる観点から好ましい。

[0084] また、炭素原子比率がガスバリアー層の特定の領域において、濃度勾配を有して連続的に変化する構成を有することが、ガスバリアー性と屈曲性を両立する観点から好ましい態様である。

[0085] このような炭素原子分布プロファイルを有する本発明に係るガスバリアー層においては、層内における炭素分布曲線が少なくとも一つの極値を有することが好ましい。更に、少なくとも二つの極値を有することがより好ましく、少なくとも三つの極値を有することが特に好ましい。前記炭素分布曲線が極値を有する場合には、得られるガスバリアー性フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリアー性が向上し、好ましい。また、このように少なくとも二つ又は三つの極値を有する場合には、前記炭素分布曲線が有する一つの極値及び当該極値に隣接する極値における前記ガスバリアー層の層厚方向における前記ガスバリアー層の表面からの距離の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。

[0086] なお、本発明において極値とは、各元素の原子比率の極大値又は極小値のことをいう。

[0087] （2. 1. 1）極大値及び極小値

本発明において極大値とは、ガスバリアー層の表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比率の値が増加から減少に変わる点であって、かつその点の元素の原子比率の値よりも、該点からガスバリアー層の層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離を更に20nm変化させた位置の元素の原子比率の値が3at%以上減少する点のことをいう。

[0088] さらに、本発明において極小値とは、ガスバリアー層の表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比率の値が減少から増加に変わる点であり、かつその点の元素の原子比率の値よりも、該点からガスバリアー層の層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離を更に20nm変化させた位置の

元素の原子比率の値が3 a t %以上増加する点のことをいう。

[0089] 本発明に係るガスバリアー層においては、(1) 表面(樹脂基材に接する面とは反対側の面)から垂直方向に層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内における炭素原子比率の最大値が20 a t %未満であること、及び(3) 表面に対し、垂直方向に層厚を100%としたときに90~95%の距離範囲内における炭素原子比率の最大値が、20 a t %以上であること、が好ましい態様である。

[0090] (2. 1. 2) 濃度勾配の連続的变化

本発明においては、ガスバリアー層が、(2) 表面から垂直方向に層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内において、炭素原子比率が濃度勾配を有し、かつ濃度が連続的に変化する領域を有すること、及び(4) 表面から垂直方向に層厚を100%としたときに90~95%の範囲内における炭素原子比率が連続的に増加することが、好ましい態様である。

[0091] 本発明でいう「炭素原子比率の濃度勾配が連続的に変化するとは、炭素分布曲線における炭素原子比率が不連続に変化する部分を含まないことを意味し、具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される本発明に係るガスバリアー層の層厚方向における表面からの距離(x、単位:nm)と、炭素原子比率(C、単位:a t %)との関係において、下記式(F1)で表される条件を満たすことをいう。

[0092] 式(F1)

$$(dC/dx) \leq 0.5$$

<2. 2> ガスバリアー層における各元素プロファイル

本発明に係るガスバリアー層においては、構成元素として炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有することを特徴とするが、それぞれの原子の比率と、最大値及び最小値についての好ましい態様を、以下に説明する。

[0093] (2. 2. 1) 炭素原子比率の最大値と最小値の関係

本発明に係るガスバリアー層では、更には、炭素分布曲線における炭素原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が5 a t %以上であることが好まし

い。また、このようなガスバリアー層においては、炭素原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が6 a t %以上であることがより好ましく、7 a t %以上であることが特に好ましい。炭素原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が5 a t %以上とすることにより、作製したガスバリアー性フィルムを屈曲させた際のガスバリアー性がより向上し、好ましい。

[0094] (2. 2. 2) 酸素原子比率の最大値と最小値の関係

本発明に係るガスバリアー層においては、酸素分布曲線における最大値及び最小値の差の絶対値が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 %以上であることが特に好ましい。前記絶対値が5 a t %以上では、得られるガスバリアー性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリアー性がより向上し、好ましい。

(2. 2. 3) ケイ素原子比率の最大値と最小値の関係

本発明に係るガスバリアー層においては、ケイ素分布曲線における最大値及び最小値の差の絶対値が5 a t %未満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 %未満であることが特に好ましい。前記絶対値が5 a t %未満であれば、得られるガスバリアー性フィルムのガスバリアー性及び機械的強度がより向上し、好ましい。

[0095] (2. 2. 4) 酸素原子+炭素原子の合計量の比率

本発明に係るガスバリアー層においては、層厚方向における当該層の表面からの距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する酸素原子及び炭素原子の合計量の比率（酸素-炭素合計の原子比率という。）である酸素-炭素合計の分布曲線（酸素炭素分布曲線ともいう。）において、前記酸素-炭素合計の原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が5 a t %未満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 %未満であることが特に好ましい。前記絶対値が5 a t %未満であれば、得られるガスバリアー性フィルムのガスバリアー性がより向上し、好ましい。

[0096] なお、図3及び図4に示すような炭素原子分布プロファイル（ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線）に関する上記説明において、「ケイ

素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量」とは、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計原子数を意味し、「炭素原子の量」とは、炭素原子数を意味する。本発明でいう a t % とは、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の総原子数を 100 a t % としたときの各原子の原子数比率を意味する。また、図 3 及び図 4 に示すようなケイ素分布曲線、及び酸素炭素分布曲線についての「ケイ素原子の量」及び「酸素原子の量」についても同様である。

[0097] <2. 3> X P S による層厚方向の元素組成分布分析（デプスプロファイル）について

ガスバリアー層の層厚方向におけるケイ素分布曲線、酸素分布曲線、及び炭素分布曲線、並びに酸素－炭素合計の分布曲線等は、X線光電子分光法（X P S : X r a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y）の測定とアルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆる X P S デプスプロファイル測定により作成することができる。このような X P S デプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比率（単位：a t %）とし、横軸をエッチング時間（スパッタ時間）として作成することができる。なお、このように横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線においては、エッチング時間は、前記ガスバリアー層の層厚方向における前記ガスバリアー層の表面からの距離におおむね相関することから、「ガスバリアー層の層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離」として、X P S デプスプロファイル測定の際に採用したエッチング速度とエッチング時間との関係から算出されるガスバリアー層の表面からの距離を採用することができる。また、このような X P S デプスプロファイル測定に際して採用するスパッタ法としては、エッチングイオン種としてアルゴン（A r⁺）を用いた希ガスイオンスパッタ法を採用し、そのエッチング速度（エッチングレート）を 0.05 n m / s e c（S i O₂熱酸化膜換算値）とすることが好ましい。

[0098] また、本発明においては、層表面全体において均一で、かつ優れたガスバ

リアー性を有するガスバリアー層を形成するという観点から、ガスバリアー層が層表面方向（ガスバリアー層の表面に平行な方向）において実質的に一様であることが好ましい。本発明において、ガスバリアー層が層表面方向において実質的に一様とは、XPSデプスプロファイル測定によりガスバリアー層の層表面の任意の2か所の測定箇所について前記酸素分布曲線、前記炭素分布曲線及び前記酸素-炭素合計の分布曲線を作成した場合に、その任意の2か所の測定箇所において得られる炭素分布曲線が持つ極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が、互いに同じであるか若しくは5 at %以内の差であることをいう。

[0099] 本発明のガスバリアー性フィルムは、本発明で規定する前記条件（1）～（4）を全て満たすガスバリアー層を少なくとも1層備えることが好ましいが、そのような条件を満たす層を、2層以上を備えていてもよい。さらに、このようなガスバリアー層を2層以上備える場合には、複数のガスバリアー層の材質は、同一であってもよく、異なってもよい。また、このようなガスバリアー層を2層以上備える場合には、このようなガスバリアー層は前記基材の一方の表面上に形成されていてもよく、前記基材の両方の表面上に形成されていてもよい。また、このような複数のガスバリアー層としては、ガスバリアー性を必ずしも有しないガスバリアー層を含んでいてもよい。

[0100] また、前記ケイ素分布曲線、前記酸素分布曲線及び前記炭素分布曲線において、ケイ素原子比率、酸素原子比率及び炭素原子比率が、前記ガスバリアー層の表面から層厚の89%までの距離範囲内の領域において、前記ガスバリアー層中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対するケイ素原子比率の最大値は、19～40 at %の範囲であることが好ましく、25～35 at %の範囲であることがより好ましい。また、前記ガスバリアー層中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する酸素原子比率の最大値は、33～67 at %の範囲であることが好ましく、41～62 at %の範囲であることがより好ましい。さらに、前記ガスバリアー層

中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する炭素原子比率の最大値は、1～19 at %の範囲であることが好ましく、3～19 at %の範囲であることがより好ましい。

[0101] 〈2. 4〉ガスバリアー層の厚さ

本発明に係るガスバリアー層の厚さは、5～3000 nmの範囲内であることが好ましく、10～2000 nmの範囲内であることより好ましく、100～1000 nmの範囲内であることが特に好ましい。ガスバリアー層の厚さが前記範囲内であれば、酸素ガスバリアー性、水蒸気バリアー性等のガスバリアー性に優れ、屈曲によるガスバリアー性の低下がみられず、好ましい。

[0102] また、本発明のガスバリアー性フィルムが複数のガスバリアー層を備える場合には、それらのガスバリアー層の厚さのトータルの値は、通常10～10000 nmの範囲であり、10～5000 nmの範囲であることが好ましく、100～3000 nmの範囲であることより好ましく、200～2000 nmの範囲であることが特に好ましい。ガスバリアー層の厚さの合計値が前記範囲内であると、酸素ガスバリアー性、水蒸気バリアー性等のガスバリアー性が十分であり、屈曲によりガスバリアー性も低下しにくい傾向にある。

[0103] 〈2. 5〉ガスバリアー層の形成方法

本発明に係るガスバリアー層は、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法により、樹脂基材上の平滑化層の表面に形成することを特徴とする。

[0104] より詳しくは、本発明に係るガスバリアー層は、磁場を印加したローラー間放電プラズマ処理装置を用い、樹脂基材を一对の成膜ローラーに接触させながら搬送し、一对の成膜ローラー間に磁場を印加しながら成膜ガスを供給してプラズマ放電を行い、プラズマ化学気相成長法により形成される層である。また、このように一对の成膜ローラー間に磁場を印加しながら放電する際には、一对の成膜ローラー間の極性を交互に反転させることが好ましい。

更に、このようなプラズマ化学気相成長法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用い、その成膜ガス中の酸素ガスの含有量は、成膜ガス中の有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。また、本発明のガスバリアー性フィルムにおいては、ガスバリアー層が連続的な成膜プロセスにより形成された層であることが好ましい。

[0105] すなわち、本発明のガスバリアー性フィルムは、磁場を印加したローラー間放電プラズマ処理装置を用い、樹脂基材上に形成された平滑化層の表面上に、ガスバリアー層を形成することにより製造する。

[0106] 本発明に係るガスバリアー層においては、炭素原子比率が濃度勾配を有し、かつ層内で連続的に変化する層を形成するため、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法を用いることを特徴としている。

[0107] 本発明に係る磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法（以下、さらに簡単にローラーCVD法ともいう。）においては、プラズマを発生させる際に、複数の成膜ローラー間に磁場を印加しながら、形成した放電空間にプラズマ放電を発生させることが好ましく、本発明では一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラーのそれぞれに樹脂基材を接触させながら搬送して、当該一对の成膜ローラー間に、磁場を印加した状態で放電してプラズマを発生させることが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラー上に樹脂基材を接触させながら搬送して、かかる一对の成膜ローラー間にプラズマ放電することにより、樹脂基材と成膜ローラーとの間の距離が変化することによって、前記炭素原子比率が濃度勾配を有し、かつ層内で連続的に変化するようなガスバリアー層を形成することが可能となる。

[0108] また、成膜時に一方の成膜ローラー上に存在する樹脂基材の表面部分を成膜しつつ、もう一方の成膜ローラー上に存在する樹脂基材の表面部分も同時に成膜することが可能となって効率よく薄膜を製造できるばかりか、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲

線における極値を少なくとも倍増させることが可能となり、効率よく上記条件（１）～（４）を全て満たす層を形成することが可能となる。

[0109] また、本発明のガスバリアー性フィルムは、生産性の観点から、ロール・ツー・ロール方式で前記基材の表面上に前記ガスバリアー層を形成させることが好ましい。

[0110] また、このようなプラズマ化学気相成長法によりガスバリアー性フィルムを製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一对の磁場を印加する装置を具備した成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ一对の成膜ローラー間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図２に示す製造装置を用いた場合には、プラズマ化学気相成長法を利用しながらロール・ツー・ロール方式で、ガスバリアー性フィルムを製造することができる。

[0111] 以下、図２を参照しながら、本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法についてより詳細に説明する。なお、図２は、本発明のガスバリアー性フィルムを製造するのに好適に利用することが可能な磁場を印加したローラー間放電プラズマＣＶＤ装置の一例を示す模式図である。以下の説明における樹脂基材２とは、本発明に係る平滑化層を背面に有する樹脂基材をいう。

[0112] 図２に示す磁場を印加したローラー間放電プラズマＣＶＤ装置（以下、簡単にローラーＣＶＤ装置ともいう。）は、主には、送り出しローラー１１と、搬送ローラー２１、２２、２３及び２４と、成膜ローラー３１及び成膜ローラー３２と、成膜ガス供給管４１と、プラズマ発生用電源５１と、成膜ローラー３１及び成膜ローラー３２の内部に設置された磁場発生装置６１及び６２と、巻取りローラー７１とを備えている。また、このようなローラーＣＶＤ製造装置においては、少なくとも成膜ローラー３１及び成膜ローラー３２と、成膜ガス供給管４１と、プラズマ発生用電源５１と、磁場発生装置６１及び６２とが、図示を省略した真空チャンバー内に配置されている。更に、このようなローラーＣＶＤ装置において、真空チャンバー（不図示）は、真空ポンプ（不図示）に接続されており、この真空ポンプにより真空チャン

バー内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0113] このようなローラーCVD装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31と成膜ローラー32）を一对の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源51に接続されている。一对の成膜ローラー（成膜ローラー31と成膜ローラー32）に、プラズマ発生用電源51より電力を供給することにより、成膜ローラー31と成膜ローラー32との間の空間に放電することが可能となり、これにより成膜ローラー31と成膜ローラー32との間の空間（放電空間ともいう。）にプラズマを発生させることができる。なお、このように、成膜ローラー31と成膜ローラー32を電極として利用することになるため、電極として利用可能な材質や設計を適宜変更すればよい。また、このようなローラーCVD装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31及び成膜ローラー32）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31及び成膜ローラー32）を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となる。

[0114] また、成膜ローラー31及び成膜ローラー32の内部には、成膜ローラーが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置61及び62がそれぞれ設けられていることが特徴である。磁場発生装置は通常の永久磁石を用いることが好ましい。

[0115] 成膜ローラー31及び32にそれぞれ設けられた磁場発生装置61及び62は、一方の成膜ローラー31に設けられた磁場発生装置61と他方の成膜ローラー32に設けられた磁場発生装置62との間で磁力線がまたがらず、それぞれの磁場発生装置61及び62がほぼ閉じた磁気回路を形成するように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置61及び62を設けることにより、各成膜ローラー31及び32の対向側表面付近に磁力線が膨らんだ磁場の形成を促進することができ、その膨出部にプラズマが収束

されやすくなるため、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0116] また、成膜ローラー 3 1 及び 3 2 にそれぞれ設けられた磁場発生装置 6 1 及び 6 2 は、それぞれローラー軸方向に長いレーストラック状の磁極を備え、一方の磁場発生装置 6 1 と他方の磁場発生装置 6 2 とは向かい合う磁極が同一極性となるように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置 6 1 及び 6 2 を設けることにより、それぞれの磁場発生装置 6 1 及び 6 2 について、磁力線が対向するローラー側の磁場発生装置にまたがることなく、ローラー軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラー表面付近にレーストラック状の磁場を容易に形成することができ、その磁場にプラズマを収束させることができたため、ローラー幅方向に沿って巻き掛けられた幅広の樹脂基板 2 を用いて効率的に蒸着膜である無機ガスバリア層 4 を形成することができる点で優れている。

[0117] さらに、成膜ローラー 3 1 及び成膜ローラー 3 2 としては、適宜公知のローラーを用いることができる。成膜ローラー 3 1 及び成膜ローラー 3 2 としては、より効率よく薄膜を形成することができる観点から、直径が同一のものを使うことが好ましい。また、成膜ローラー 3 1 及び成膜ローラー 3 2 の直径としては、放電条件、チャンバーのスペース等の観点から、直径が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 m m ϕ の範囲、特に 1 0 0 0 ~ 7 0 0 m m ϕ の範囲が好ましい。直径が 1 0 0 m m ϕ 以上であれば、プラズマ放電空間が小さくなることはないため生産性の劣化もなく、短時間でプラズマ放電の全熱量がフィルムにかかることを回避でき、残留応力が大きくなりやすく好ましい。一方、直径が 1 0 0 0 m m ϕ 以下であれば、プラズマ放電空間の均一性等も含めて装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0118] また、このようなローラー C V D 装置に用いる送り出しローラー 1 1 及び搬送ローラー 2 1、2 2、2 3 及び 2 4 としては、公知のローラーを適宜選択して用いることができる。また、巻取りローラー 7 1 としても、ガスバリア層を形成した樹脂基材 2 を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0119] 成膜ガス供給管41としては、原料ガス及び酸素ガスを所定の速度で供給又は排出することが可能なものを適宜用いることができる。さらに、プラズマ発生用電源51としては、従来公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源51は、これに接続された成膜ローラー31と成膜ローラー32に電力を供給して、これらを放電のための対向電極として利用することを可能とする。このようなプラズマ発生用電源51としては、より効率よくローラーCVD法を実施することが可能となることから、一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源51としては、より効率よくローラーCVD法を実施することが可能となることから、印加電力を100W～10kWの範囲とすることができ、かつ交流の周波数を50Hz～500kHzの範囲とすることが可能なものであることがより好ましい。また、磁場発生装置61及び62としては、適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。

[0120] 図2に示すようなローラーCVD装置を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、磁場発生装置の強度、真空チャンバー内の圧力、成膜ローラーの直径、並びに、樹脂基材の搬送速度を適宜調整することにより、本発明のガスバリアー性フィルムを製造することができる。すなわち、図2に示すローラーCVD装置を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバー内に供給しつつ、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31及び成膜ローラー32）間に、磁場を印加しながらプラズマ放電を発生させることにより、成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー31上の樹脂基材2の表面上並びに成膜ローラー32上の樹脂基材2の表面上に、本発明に係るガスバリアー層がローラーCVD法により形成される。なお、このような成膜に際しては、樹脂基材2が送り出しローラー11や成膜ローラー31等により、それぞれ搬送されることにより、ロール・ツー・ロール方式の連続的な成膜プロセスにより樹脂基材2の表面上に前記ガスバリアー層が形成される。

[0121] (2. 5. 1) 原料ガス

本発明に係るガスバリアー層の形成に用いる成膜ガスを構成する原料ガスは、少なくともケイ素を含有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

[0122] 本発明に適用可能な有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、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等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、成膜での取扱い及び得られるガスバリアー層のガスバリアー性等の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0123] また、前記成膜ガスは、原料ガスの他に反応ガスとして、酸素ガスを含有することを特徴とする。酸素ガスは、前記原料ガスと反応して酸化物等の無機化合物となるガスである。

[0124] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガス及び放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスや水素ガスを用いることができる。

[0125] このような成膜ガスが、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスを含有する場合、原料ガスと酸素ガスの比率としては、原料ガスと酸素ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる酸素ガスの量の

比率よりも、酸素ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。酸素ガスの比率を過剰にし過ぎてしまうと、本発明で目的とするガスバリアー層が得られにくい。よって、所望したバリアー性フィルムとしての性能を得る上では、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下とすることが好ましい。

[0126] 以下代表例として、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物：HMDSO： $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ：）と、反応ガスである酸素（ O_2 ）の系について説明する。

[0127] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスである酸素（ O_2 ）とを含有する成膜ガスを、ローラーCVD法により反応させてケイ素－酸素系の薄膜を形成する場合、その成膜ガスにより下記反応式（1）で示される反応が起こり、二酸化ケイ素 SiO_2 からなる薄膜が形成される。

[0128] 反応式（1） $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O} + 12\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$

このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン1モルを完全酸化するのに必要な酸素量は12モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン1モルに対し、酸素を12モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまうため、原料のガス流量比を理論比である完全反応の原料比以下の流量に制御して、非完全反応を遂行させる。すなわち、ヘキサメチルジシロキサン1モルに対して酸素量を化学量論比の12モルより少なく設定する必要がある。

[0129] なお、実際のローラーCVD装置のチャンバー内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスである酸素は、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の12倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる。例えば、CVD法により完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモ

ル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサン（流量）の20倍以上程度とする場合もある。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサン（流量）に対する酸素（流量）は、化学量論比である12倍以下（より好ましくは、10倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロキサン及び酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子がガスバリアー層中に取り込まれ、所望したガスバリアー層を形成することが可能となって、得られるガスバリアー性フィルムに優れたバリアー性及び耐屈曲性を発揮させることが可能となる。なお、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサン（流量）に対する酸素（流量）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ー層中に過剰に取り込まれることになる。この場合、バリアー膜の透明性が低下して、バリアーフィルムは、電子デバイス、例えば、有機ELデバイスや有機薄膜太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板には利用できなくなってしまう。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（流量）に対する酸素（流量）の下限は、ヘキサメチルジシロキサン（流量）の0.1倍より多い量とすることが好ましく、0.5倍より多い量とすることがより好ましい。

[0130] (2.5.2) 真空度

真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、0.5～100Paの範囲とすることが好ましい。

[0131] (2.5.3) ローラー成膜

図2に示すようなローラーCVD装置等を用いたローラーCVD法においては、成膜ローラー31及び成膜ローラー32間に放電するために、プラズマ発生用電源51に接続された電極ドラム（図2においては、成膜ローラー31及び成膜ローラー32に設置されている。）に印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるものであり一概にいえるものでないが、0.1～10kWの範囲内とすること

が好ましい。このような範囲の印加電力であれば、パーティクル（不正粒子）の発生も見られず、成膜時に発生する熱量も制御範囲内であるため、成膜時の基材表面温度の上昇による、樹脂基材の熱変形、熱による性能劣化や成膜時の皺の発生もない。また、熱で樹脂基材が溶けて、裸の成膜ローラー間に大電流の放電が発生することによる成膜ローラーに対する損傷等を防止することができる。

[0132] 樹脂基材2の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、 $0.25 \sim 100 \text{ m/min}$ の範囲内とすることが好ましく、 $0.5 \sim 20 \text{ m/min}$ の範囲内とすることがより好ましい。ライン速度が前記範囲内であれば、樹脂基材の熱に起因する皺も発生し難く、形成されるガスバリアー層の厚さも制御可能となり、好ましい。

[0133] 以上のようにして形成される本発明のガスバリアー層のXPSデプスプロファイルによる層の厚さ方向の各元素プロファイルの一例を図3に示す。

[0134] 図3は、本発明のガスバリアー層のケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線の一例を示すグラフである。

[0135] 図3において、符号A～Dは、Aが炭素分布曲線、Bがケイ素分布曲線、Cが酸素分布曲線、Dが酸素－炭素分布曲線を表す。図3に示すグラフであるように、本発明のガスバリアー層が、当該ガスバリアー層の炭素原子比率として、表面から垂直方向に89%までの距離範囲内における炭素原子比率の最大値が20at%未満であり、かつ表面から垂直方向に89%までの距離範囲内における炭素原子比率が濃度勾配を有し、かつ濃度が連続的に変化する構造を有していることが分かる（本発明で規定する（1）項及び（2）項に該当する。）。

[0136] また、当該ガスバリアー層の炭素原子比率として、表面に対し、垂直方向の層厚を100%としたときに90～95%の距離範囲内において、炭素原子比率の最大値が、20at%以上であり、かつ炭素原子比率が連続的に増加する特性を有していることが分かる（本発明で規定する（3）項及び（4

) 項に該当する。)

[0137] 図4は、比較例のガスバリアー層の炭素分布曲線、ケイ素分布曲線及び酸素分布曲線の一例を示すグラフである。

[0138] 当該ガスバリアー層は、平型電極（水平搬送）タイプの放電プラズマCVD法で形成したガスバリアー層における炭素原子分布曲線A、ケイ素原子分布曲線B及び酸素原子分布曲線Cを示したものであるが、特に、炭素原子成分の濃度勾配の連続的な変化が起こらない構成であることが分かる。

[0139] [3] 樹脂基材

ここで本発明のガスバリアー性フィルムを構成する樹脂基材を説明する。樹脂基材としては、前述のガスバリアー性を有するガスバリアー層を保持することができる有機材料で形成されたものであれば、特に限定されるものではない。

[0140] 本発明に適用可能な樹脂基材としては、例えば、メタクリル酸エステル、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）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリスチレン（PS）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の各樹脂フィルム、更には上記樹脂を2層以上積層して成る積層フィルム等を挙げることができる。コストや入手の容易性の点では、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）、ポリカーボネート（PC）などの各樹脂フィルムが好ましく用いられる。

[0141] 樹脂基材の厚さは、5～500 μ mの範囲内が好ましく、更に好ましくは25～250 μ mの範囲内である。

[0142] また、本発明に係る樹脂基材は、透明であることが好ましい。樹脂基材が透明であり、当該樹脂基材上に形成する層も透明であると、透明なガスバリアー性フィルムとなるため、電子デバイス（例えば、有機EL等）等の透明基板として用いることも可能である。

[0143] また、上記樹脂等を用いた樹脂基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フ

ィルムでもよい。強度向上、熱膨張抑制の点から延伸フィルムが好ましい。また、延伸により位相差等を調整することもできる。

[0144] 本発明に係る樹脂基材は、従来公知の一般的なフィルム成膜方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押出機により熔融し、環状ダイやTダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の樹脂基材を製造することができる。また、材料となる樹脂を溶剤に溶解し、無端の金属樹脂支持体上に流延（キャスト）して乾燥、剥離することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸のフィルム状の樹脂基材を製造することもできる。

[0145] 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（縦軸、MD）方向、又は樹脂基材の流れ方向と直角（横軸、TD）方向に延伸することにより、延伸樹脂基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、樹脂基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、MD方向及びTD方向にそれぞれ2～10倍の範囲内が好ましい。

[0146] また、本発明に係る樹脂基材は、寸法安定性の点で弛緩処理、オフライン熱処理を行ってもよい。弛緩処理は、前述の成膜方法における延伸成膜工程中の熱固定した後、TD方向への延伸のテンター内、又はテンターを出た後の巻取りまでの工程で行われるのが好ましい。弛緩処理は、処理温度が80～200℃の範囲内で行われることが好ましく、より好ましくは、処理温度が100～180℃の範囲内である。オフライン熱処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、複数のローラー群によるローラー搬送方法、空気をフィルムに吹き付けて浮揚させるエア搬送などにより搬送させる方法（複数のスリットから加熱空気をフィルム面の片面あるいは両面に吹き付ける方法）、赤外線ヒーターなどによる輻射熱を利用する方法、フィルムを自重で垂れ下がらせ、下方で巻き取る等の搬送方法等を挙げることができる。熱処理の搬送張力は、できるだけ低くして熱収縮を促進することで、良好な寸法安定性の樹脂基材となる。処理温度としては（ $T_g + 50$ ）～（ $T_g +$

150) °Cの温度範囲が好ましい。ここでいうT_gとは、樹脂基材のガラス転移温度をいう。

[0147] 本発明に係る樹脂基材は、フィルム成膜の過程で、片面又は両面にインラインで下引層塗布液を塗布することができる。本発明において、このような成膜工程中での下引塗布をインライン下引という。本発明に有用な下引層塗布液に使用する樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンイミンビニリデン樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、変性ポリビニルアルコール樹脂及びゼラチン等を挙げることができ、いずれも好ましく用いることができる。これらの下引層には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記下引層は、ローラーコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知のコーティング方法を用いて形成することができる。上記の下引層の塗布量としては、0.01～2 g/m² (乾燥状態) の範囲内が好ましい。

[0148] [4] 第2のガスバリアー層

本発明のガスバリアー性フィルムにおいては、本発明に係るガスバリアー層の上に、ポリシラザン含有液を湿式塗布方式により塗布及び乾燥し、形成された塗膜に波長200 nm以下の真空紫外光 (VUV光) を照射して、形成した塗膜に改質処理を施して、第2のガスバリアー層を形成することが好ましい。

[0149] 本発明において、第2のガスバリアー層を、本発明に係る磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD法で設けたガスバリアー層上に形成することにより、既に形成されているガスバリアー層の形成時に生じた微小な欠陥部分を、上部から付与するポリシラザンより構成される第2のガスバリアー層成分で埋めることができ、ガスパーズ等を効率的に防止し、更なるガスバリアー性と屈曲性を向上できる観点で好ましい。

[0150] 第2のガスバリアー層の厚さは、1～500 nmの範囲内であることが好

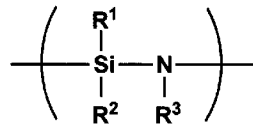
ましく、より好ましくは10～300 nmの範囲内である。第2のガスバリアー層の厚さが1 nm以上であれば、所望のガスバリアー性能を発揮することができ、500 nm以下であれば、緻密な酸化ケイ素膜でのクラックの発生等の膜質劣化を防止することができる。

[0151] 〈4. 1〉ポリシラザン

本発明に係るポリシラザンとは、分子構造内にケイ素-窒素結合を有するポリマーで、酸化ケイ素の前駆体となるポリマーであり、適用するポリシラザンとしては、特に制限はないが、下記一般式(1)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0152] [化1]

一般式(1)



[0153] 上記一般式(1)において、R¹、R²及びR³は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、又はアルコキシ基を表す。

[0154] 本発明では、得られる第2のガスバリアー層としての緻密性の観点からは、R¹、R²及びR³の全てが水素原子で構成されているパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0155] パーヒドロポリシラザンは、直鎖構造と6員環及び8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されており、その分子量は、数平均分子量(M_n)で約600～2000程度(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算)であり、液体又は固体の物質である。

[0156] ポリシラザンは、有機溶媒に溶解した溶液の状態でも市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、例えば、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のNN120-20、NAX120-20、NL120-20などが挙げられる。

- [0157] 第2のガスバリアー層は、磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD法で形成したガスバリアー層上に、ポリシラザンを含む塗布液を塗布及び乾燥した後、真空紫外線を照射することにより形成することができる。
- [0158] ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系や水分を含有するものを用いることは避けることが好ましい。適用可能な有機溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用でき、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの有機溶媒は、ポリシラザンの溶解度や有機溶媒の蒸発速度等の目的にあわせて選択し、複数の有機溶媒を混合しても良い。
- [0159] ポリシラザンを含有する第2のガスバリアー層形成用塗布液中のポリシラザンの濃度は、第2のガスバリアー層の層厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは0.2～35質量%の範囲内である。
- [0160] 酸窒化ケイ素への変性を促進するために、第2のガスバリアー層形成用塗布液にアミン触媒や、Ptアセチルアセトナート等のPt化合物、プロピオン酸Pd等のPd化合物、Rhアセチルアセトナート等のRh化合物等の金属触媒を添加することもできる。本発明においては、アミン触媒を用いることが特に好ましい。具体的なアミン触媒としては、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルー1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチルー1,6-ジアミノヘキサン等が挙げられる。
- [0161] ポリシラザンに対するこれら触媒の添加量は、第2のガスバリアー層形成用塗布液全質量に対して0.1～10質量%の範囲内であることが好ましく

、0.2～5質量%の範囲内であることがより好ましく、0.5～2質量%の範囲内であることが更に好ましい。触媒添加量を上記で規定する範囲内とすることにより、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成、及び膜密度の低下、膜欠陥の増大のなどを避けることができる。

[0162] ポリシラザンを含む第2のガスバリアー層形成用塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、例えば、ローラーコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0163] 塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さとして50nm～2μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは70nm～1.5μmの範囲内にあり、100nm～1μmの範囲内にあることが更に好ましい。

[0164] 〈4.2〉エキシマ処理

本発明に係る第2ガスバリアー層は、ポリシラザンを含む層に真空紫外線(VUV)を照射する工程で、ポリシラザンの少なくとも一部が酸化ケイ素へと改質される。

[0165] ここで、真空紫外線照射工程でポリシラザンを含む塗膜が改質され、 SiO_xN_y の特定組成となる推定メカニズムについて、パーヒドロポリシラザンを一例として説明する。

[0166] パーヒドロポリシラザンは「 $-(SiH_2-NH)_n-$ 」の組成で示すことができる。 SiO_xN_y で示す場合、 $x=0$ 、 $y=1$ である。 $x>0$ となるためには外部の酸素源が必要であるが、これは、

- (i) ポリシラザン塗布液に含まれる酸素や水分、
- (ii) 塗布乾燥過程の雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、
- (iii) 真空紫外線照射工程での雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、オゾン、一重項酸素、
- (iv) 真空紫外線照射工程で印加される熱等により基材側からアウトガス

として塗膜中に移動してくる酸素や水分、

(v) 真空紫外線照射工程が非酸化性雰囲気で行われる場合には、その非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気へと移動した際に、その雰囲気から塗膜に取り込まれる酸素や水分、などが酸素源となる。

[0167] 一方、 y については、 S_i の酸化よりも窒化が進行する条件は非常に特殊であると考えられるため、基本的には1が上限である。

[0168] また、 S_i 、 O 、 N の結合手の関係から、基本的には、 x 、 y は $2x + 3y \leq 4$ の範囲にある。酸化が完全に進んだ $y = 0$ の状態においては、塗膜中にシラノール基を含有するようになり、 $2 < x < 2.5$ の範囲となる場合もある。

[0169] 真空紫外線照射工程でパーヒドロポリシラザンから酸窒化ケイ素、さらには酸化ケイ素が生じると推定される反応機構について、以下に説明する。

[0170] (1) 脱水素、それに伴う S_i-N 結合の形成

パーヒドロポリシラザン中の S_i-H 結合や $N-H$ 結合は真空紫外線照射による励起等で比較的容易に切断され、不活性雰囲気下では S_i-N として再結合すると考えられる(S_i の未結合手が形成される場合もある)。すなわち、酸化することなく S_iN_y 組成として硬化する。この場合はポリマー主鎖の切断は生じない。 S_i-H 結合や $N-H$ 結合の切断は触媒の存在や、加熱によって促進される。切断された H は H_2 として膜外に放出される。

[0171] (2) 加水分解及び脱水縮合による S_i-O-S_i 結合の形成

パーヒドロポリシラザン中の S_i-N 結合は水により加水分解され、ポリマー主鎖が切断されて S_i-OH を形成する。二つの S_i-OH が脱水縮合して S_i-O-S_i 結合を形成して硬化する。これは大気中でも生じる反応であるが、不活性雰囲気下での真空紫外線照射中では、照射の熱によって樹脂基材からアウトガスとして生じる水蒸気が主な水分源となると考えられる。水分が過剰になると、脱水縮合しきれない S_i-OH が残存し、 $S_iO_{2.1} \sim S_iO_{2.3}$ の組成で示されるガスバリアー性の低い硬化膜となる。

[0172] (3) 一重項酸素による直接酸化、 S_i-O-S_i 結合の形成

真空紫外線照射中、雰囲気下に適量の酸素が存在すると、酸化力の非常に強い一重項酸素が形成される。パーヒドロポリシラザン中のHやNは、Oと置き換わってSi-O-Si結合を形成して硬化する。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えが生じる場合もあると考えられる。

[0173] (4) 真空紫外線照射及び励起によるSi-N結合切断を伴う酸化

真空紫外線のエネルギーは、パーヒドロポリシラザン中のSi-Nの結合エネルギーよりも高いため、Si-N結合は切断され、周囲に酸素、オゾン、水等の酸素源が存在すると、酸化されてSi-O-Si結合やSi-O-N結合が生じると考えられる。ポリマー主鎖の切断により、結合の組み換えが生じる場合もあると考えられる。

[0174] ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施した層の酸化ケイ素の組成の調整は、上述の(1)～(4)の酸化機構を適宜組み合わせて酸化状態を制御することで行うことができる。

[0175] 本発明における真空紫外線照射工程において、ポリシラザン層塗膜が受ける塗膜面での真空紫外線の照度は30～200 mW/cm²の範囲内であることが好ましく、50～160 mW/cm²の範囲内であることがより好ましい。30 mW/cm²以上であれば、改質効率の低下の懸念がなく、200 mW/cm²以下であれば、塗膜にアブレーションを生じることがなく、基材にダメージを与えないため好ましい。

[0176] ポリシラザン層塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、200～10000 mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、500～5000 mJ/cm²の範囲内であることがより好ましい。200 mJ/cm²以上であれば、改質を十分に行うことができ、10000 mJ/cm²以下であれば、過剰改質にならずクラック発生や、樹脂基材の熱変形を防止することができる。

[0177] 真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。Xe、Kr、Ar、Neなどの希ガスの原子は、化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。

- [0178] Xeエキシマランプは、波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから、発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きい
ため、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することが
できる。
- [0179] また、波長の短い172nmの光のエネルギーは、有機物の結合を解離さ
せる能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が
持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン層の改質を実現できる
。
- [0180] したがって、波長185nm、254nmの発する低圧水銀ランプやプラ
ズマ洗浄と比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮
小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板などへの照
射を可能としている。
- [0181] エキシマランプは光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させる
ことが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発
せず、紫外線領域で、すなわち短い波長でエネルギーを照射するため、解射
対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影
響を受けやすいとされるPETなどのフレキシブルフィルム材料に適してい
る。
- [0182] 紫外線照射時の反応には、酸素が必要であるが、真空紫外線は、酸素によ
る吸収があるため紫外線照射工程での効率が低下しやすいことから、真空紫
外線の照射は、可能な限り酸素濃度の低い状態で行うことが好ましい。すな
わち、真空紫外線照射時の酸素濃度は、10~10000ppmの範囲内と
することが好ましく、より好ましくは50~5000ppmの範囲内であり
、更に好ましく1000~4500ppmの範囲内である。
- [0183] 真空紫外線照射時に用いられる、照射雰囲気を満たすガスとしては乾燥不
活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにする
ことが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガ
スの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0184] [5] 各機能層

本発明のガスバリアー性フィルムにおいては、上記説明した各構成層のほかに、必要に応じて、各機能層を設けることができる。

[0185] <5. 1> オーバーコート層

本発明に係る第2ガスバリアー層の上には、屈曲性を更に改善する目的で、オーバーコート層を形成しても良い。オーバーコート層の形成に用いられる有機物としては、有機モノマー、オリゴマー、ポリマー等の有機樹脂、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、ポリマー等を用いた有機無機複合樹脂層を好ましく用いることができる。これらの有機樹脂若しくは有機無機複合樹脂は、重合性基や架橋性基を有することが好ましく、これらの有機樹脂若しくは有機無機複合樹脂を含有し、必要に応じて重合開始剤や架橋剤等を含有する有機樹脂組成物塗布液から塗布形成した層に、光照射処理や熱処理を加えて硬化させることが好ましい。

[0186] [6] 電子デバイス

本発明のガスバリアー性フィルムは、電子デバイス用のフィルムとして具備されることが好ましい。

[0187] 本発明の電子デバイスとしては、例えば、有機エレクトロルミネッセンスパネル（有機ELパネル）、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、有機光電変換素子、液晶表示素子等が挙げられる。

[0188] <6. 1> 電子デバイスとしての有機ELパネルの例

図1に示す構成からなる本発明のガスバリアー性フィルム1は、例えば、太陽電池、液晶表示素子、有機EL素子等の樹脂基材又は有機EL層を封止する封止フィルムとして用いることができる。

[0189] このガスバリアー性フィルム1を樹脂基材として用いた電子デバイスである有機ELパネルPの一例を図5に示す。

[0190] 有機ELパネルPは、図5に示すように、本発明のガスバリアー性フィルム1と、ガスバリアー性フィルム1上に形成されたITOなどの透明電極6と、透明電極6を介してガスバリアー性フィルム1上に形成された電子デバ

イス本体である有機EL素子7と、その有機EL素子7を覆うように接着剤層8を介して配設された対向フィルム9等を備えている。なお、透明電極6は、有機EL素子7の一部を成すこともある。

[0191] このガスバリアー性フィルム1におけるガスバリアー層4及び第2のガスバリアー層5側の表面には、透明電極6と有機EL素子7が形成されるようになっている。

[0192] そして、有機ELパネルPにおいて、有機EL素子7は水蒸気に晒されないように好適に封止されており、有機EL素子7は劣化し難くなっているため、有機ELパネルPを長く使用することが可能になり、有機ELパネルPの寿命が延びる。

[0193] なお、対向フィルム9は、アルミ箔などの金属フィルムのほか、本発明のガスバリアー性フィルムを用いてもよい。対向フィルム9としてガスバリアー性フィルムを用いる場合、ガスバリアー層4が形成された面側を有機EL素子7に向けて、接着剤層8によって貼付するようにすればよい。

[0194] 〈6. 2〉有機EL素子

有機ELパネルPにおいて、ガスバリアー性フィルム1を基板として用いる有機EL素子7について説明する。

[0195] 以下に、有機EL素子7の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0196] (1) 陽極／発光層／陰極

(2) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(3) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(5) 陽極／陽極バッファ層（正孔注入層）／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極バッファ層（電子注入層）／陰極

<陽極>

陽極（第1電極）としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用

いられる。

<正孔注入層>

第1電極と発光層又は正孔輸送層との間に、正孔注入層（陽極バッファ層ともいう。）を存在させてもよい。正孔注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層である。

<正孔輸送層>

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は、単層又は複数層設けることができる。

<発光層>

発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0197] 発光層には、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）とを含有することが好ましい。

[0198] 発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

<電子輸送層>

電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は、単層又は複数層設けることができる。

<電子注入層>

陰極（第2電極）と発光層又は電子輸送層との間に、電子注入層（陰極バッファ層ともいう。）を存在させてもよい。電子注入層は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子輸送層に含まれる。電子注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層である。

<陰極>

陰極（第2電極）としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する。）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。

<有機EL素子の製造方法>

有機EL素子本体部の（正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）の形成方法について説明する。

[0199] 有機EL素子本体部の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう。）等による形成方法を用いることができる。

[0200] 湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアプロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール to ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0201] また、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、層厚0.1 nm～5 μm、好ましくは5 nm～200 nmの範囲内で適宜選ぶことが望ましい。

[0202] 有機機能層の形成は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0203] 有機EL素子の具体的な層構成、部材及び製造方法等については、特開2011-238355号公報、特開2013-077585号公報、特開2013-187090号公報、特開2013-229202号公報、特開2013-232320号公報、特開2014-026853号公報のそれぞれ

れに詳述されており参照できる。

実施例

[0204] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0205] 実施例 1

《樹脂基材の準備》

熱可塑性樹脂基材（支持体）として、両面に易接着加工された厚さ 125 μm のロール状のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、ポリエチレンテレフタレート、KDL86WA、表 1 には PET と略記する。）をそのまま樹脂基材として用いた。樹脂基材について測定した表面粗さ（JIS B 0601 準拠）は、算術平均粗さ Ra で 4 nm、十点平均粗さ Rz で 320 nm であった。

[0206] 《平滑化層付樹脂基材の作製》

〔平滑化層付樹脂基材 1 の作製〕

下記の平滑化層形成用塗布液 1 を、樹脂基材のガスバリアー層設置側に、乾燥後の層厚が 4 μm になるようにワイヤーバーで塗布した後、80°C で 3 分間乾燥し、次いで、硬化条件として 0.5 J/cm² 空気下で、高圧水銀ランプを使用して硬化を行い、平滑化層付樹脂基材 1 を作製した。

[0207] （平滑化層形成用塗布液 1 の調製）

DIC（株）製の UV 硬化型樹脂ユニディック V-4025 に、AGC セイメイケミカル株式会社製のフッ素オリゴマー：サーフロン S-651 を固形分（質量比率）で UV 硬化型樹脂/S-651：99.8/0.2 になるように添加し、更に、光重合開始剤としてイルガキュア 184（BASF ジャパン社製）を、固形分比（質量比率）で UV 硬化型樹脂/光重合開始剤：95/5 になるように添加して、更に溶媒として MEK で希釈して、平滑化層形成用塗布液 1（NV30 質量%）を調製した。

[0208] 〔平滑化層付樹脂基材 2～5、及び 11 の作製〕

上記平滑化層付樹脂基材 1 の作製において、平滑化層形成用塗布液 1 における S-651 をヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA：ライトエステル HO-250 共栄社化学）に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 2 を用いて、平滑化層付樹脂基材 2～5、11 を作製した。

[0209] [平滑化層付樹脂基材 6 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 1 の作製において、平滑化層形成用塗布液 1 における S-651 を添加せず、また UV 硬化型樹脂を、V-4025 と A-BPEF（フルオレン含有アクリレート：新中村化学社製）の質量比率を 50/50 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 6 を用いて、平滑化層付樹脂基材 6 を作製した。

[0210] [平滑化層付樹脂基材 7 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 1 の作製において、平滑化層形成用塗布液 1 における S-651 を添加せず、また UV 硬化型樹脂を、ZX-212（T&K-TOKA 社製）に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 7 を用いて、平滑化層付樹脂基材 7 を作製した。

[0211] [平滑化層付樹脂基材 8 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 1 の作製において、平滑化層形成用塗布液 1 における S-651 を FA-512M（ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート（日立化成（株）製））に変更し、UV 硬化型樹脂/FA-512M の添加質量比率を 82/18 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 8 を用いて、平滑化層付樹脂基材 8 を作製した。

[0212] [平滑化層付樹脂基材 9 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 6 の作製において、平滑化層形成用塗布液 6 における UV 硬化型樹脂の V-4025 と A-BPEF（フルオレン含有アクリレート：新中村化学社製）の質量比率を、75/25 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 9 を用いて、平滑化層付樹脂基材 9 を作製した。

[0213] [平滑化層付樹脂基材 10 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 1 の作製において、平滑化層形成用塗布液 1 における S-651 を添加せず、また UV 硬化型樹脂を、LCH1559（トーヨーケム製：シリカ配合ハイブリッドハードコート剤）に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 10 を用いて、平滑化層付樹脂基材 10 を作製した。

[0214] 〔平滑化層付樹脂基材 12 の作製〕

上記平滑化層付樹脂基材 2 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 において UV 硬化型樹脂／HEMA の添加質量比率を 95／5 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 12 を用いて、平滑化層付樹脂基材 12 を作製した。

[0215] 〔平滑化層付樹脂基材 13 の作製〕

上記平滑化層付樹脂基材 2 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 における UV 硬化型樹脂／HEMA の添加質量比率を 99／1 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 13 を用いて、平滑化層付樹脂基材 13 を作製した。

[0216] 〔平滑化層付樹脂基材 14 の作製〕

上記平滑化層付樹脂基材 12 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 における HEMA を CB-1（2-メタクリロイロキシエチルフタル酸：新中村化学）に、更に UV 硬化型樹脂／CB-1 の添加質量比率を 92／8 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 14 を用いて、平滑化層付樹脂基材 14 を作製した。

[0217] 〔平滑化層付樹脂基材 15 の作製〕

上記平滑化層付樹脂基材 2 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 における V-4025 を LCH1559（トーヨーケム製：シリカ配合ハイブリッドハードコート剤）に、HEMA をリン酸アクリレート：ライトアクリレート P-1A（共栄社化学）に、更に UV 硬化型樹脂／P-1 の添加質量比率を 99／1 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 15 を用いて、平滑化層付樹脂基材 15 を作製した。

[0218] [平滑化層付樹脂基材 16 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 2 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 における V-4025 を LCH1559 (トーヨーケム製: シリカ配合ハイブリッドハードコート剤) に、HEMA をイソボニルメタクリレート: ライトエステル I B-X (共栄社化学) に、更に UV 硬化型樹脂 / I B-X の添加質量比率を 96 / 4 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 16 を用いて、平滑化層付樹脂基材 16 を作製した。

[0219] [平滑化層付樹脂基材 17 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 2 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 における V-4025 を LCH1559 (トーヨーケム製: シリカ配合ハイブリッドハードコート剤) に、HEMA を GMA (ライトエステル G グリシジルメタクリレート (共栄社化学) に、更に UV 硬化型樹脂 / ライトエステル G の添加質量比率を 97 / 3 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 17 を用いて、平滑化層付樹脂基材 17 を作製した。

[0220] [平滑化層付樹脂基材 18 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 2 の作製において、平滑化層形成用塗布液 2 における V-4025 を LCH1559 (トーヨーケム製: シリカ配合ハイブリッドハードコート剤) に、HEMA を FA-512M ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート (日立化成) に、更に UV 硬化型樹脂 / FA-512M の添加質量比率を 99 / 1 に変更した以外は同様にして調製した平滑化層形成用塗布液 18 を用いて、平滑化層付樹脂基材 18 を作製した。

[0221] [平滑化層付樹脂基材 19、及び 21~25 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 18 の作製において、平滑化層形成用塗布液 18 を用いて、樹脂基材をポリエチレンテレフタレートから、両面に易接着加工が施された厚さ 125 μm のポリエステル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、表 1 には PEN と略記する。) に変更した以外は同様にして、平滑化層付樹脂基材 19、及び 21~25 を作製した。

[0222] [平滑化層付樹脂基材 20 の作製]

上記平滑化層付樹脂基材 18 の作製において、平滑化層形成用塗布液 18 を用いて、樹脂基材をポリエチレンテレフタレートから、厚さ 100 μm のポリカーボネートフィルム（帝人化成株式会社製、WR-S5、表 1 には PC と略記する。）に変更した以外は同様にして、平滑化層付樹脂基材 20 を作製した。

[0223] 《ガスバリアー性フィルムの作製》

[ガスバリアー性フィルム 1 の作製]

図 2 に記載の磁場を印加したローラー間放電プラズマ CVD 装置を用いて、平滑化層付樹脂基材 1 の平滑化層を形成した面に、以下の方法によってガスバリアー層を形成して、ガスバリアー性フィルム 1 を作製した。この成膜方法を、ローラー CVD 法と略記する。

[0224] 上記作製した平滑化層付樹脂基材 1 の形成した平滑化層と反対側の面が成膜ローラーと接触する面になるように、図 2 に示されるような製造装置 31 にセットして、搬送させた。次いで、成膜ローラー 31 と成膜ローラー 32 との間に磁場を印加するとともに、成膜ローラー 31 と成膜ローラー 32 にそれぞれ電力を供給して、成膜ローラー 31 と成膜ローラー 32 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）との混合ガスを供給し、基材上に、プラズマ CVD 法にて厚さ 500 nm のガスバリアー層を形成し、ガスバリアー性フィルム 1 を作製した。

[0225] （成膜条件）

原料ガス（ヘキサメチルジシロキサン、HMDSO）の供給量：50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

酸素ガス (O_2) の供給量：500 sccm

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

平滑化層付樹脂基材の搬送速度；0.8 m/min

〔ガスバリアー性フィルム2の作製〕

下記に記載の条件に従って、プラズマ放電方式により、平滑化層付樹脂基材2の平滑化層を形成した面に第1のセラミック層及び第2のセラミック層から構成される厚さ500 nmのガスバリアー性フィルム2を形成した。この成膜方法を、CVD法と称す。

[0226] (第1のセラミック層の形成)

〈第1のセラミック層形成用の混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素ガス 94.9体積%

薄膜形成ガス：テトラエトキシシラン 0.5体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0体積%

(第1のセラミック層の成膜条件)

第1電極側 電源種類 応用電機製 80 kHz

周波数 80 kHz

出力密度 8 W/cm²

電極温度 120℃

第2電極側 電源種類 パール工業製 13.56 MHz CF-500

0-13M

周波数 13.56 MHz

出力密度 10 W/cm²

電極温度 90℃

(第2のセラミック層の形成)

〈第2のセラミック層形成用の混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素ガス 94.9体積%

薄膜形成ガス：テトラエトキシシラン 0.1体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0体積%

〈第2のセラミック層の成膜条件〉

第1電極側 電源種類 ハイデン研究所 100kHz（連続モード）
PHF-6k

周波数 100kHz
出力密度 10W/cm²
電極温度 120℃

第2電極側 電源種類 パール工業 13.56MHz CF-5000
-13M

周波数 13.56MHz
出力密度 10W/cm²
電極温度 90℃

〔ガスバリアー性フィルム3の作製〕

下記に記載の条件に従って、従来公知のスパッタ法を用いて、平滑化層付樹脂基材2の平滑化層を形成した面に、SiO₂からなる厚さ500nmのガスバリアー層を形成して、ガスバリアー性フィルム3を作製した。この成膜方法を、スパッタ方法と称す。

[0227] 〔ガスバリアー性フィルム4の作製〕

真空蒸着装置を用いて、SiO₂を装着した抵抗加熱ボートを通電及び加熱し、蒸着速度1~2nm/秒で、平滑化層付樹脂基材2の平滑化層を形成した面に、SiO₂からなる厚さ500nmのガスバリアー層を形成して、ガスバリアー性フィルム4を作製した。

[0228] 〔ガスバリアー性フィルム5の作製〕

上記作製した平滑化層付樹脂基材2の平滑化層を形成した面に、PHPS-エキシマ方法に従って、厚さ300nmのガスバリアー層を形成して、ガスバリアー性フィルム5を作製した。この成膜方法を、PHPS-エキシマ方法（表1には、単にエキシマ方法と記載。）と称す。

[0229] （ポリシラザンよりなるSiO₂膜の形成）

〈ポリシラザン層形成用塗布液の調製〉

パーヒドロポリシラザン（アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）の10質量%ジブチルエーテル溶液を、ポリシラザン層形成用塗布液として用いた。

[0230] 〈ポリシラザン層の形成〉

上記調製したポリシラザン層形成用塗布液を、ワイヤーバーにて、乾燥後の（平均）層厚が300nmとなるように塗布し、温度85℃、相対湿度55%の雰囲気下で1分間処理して乾燥させ、更に温度25℃、相対湿度10%（露点温度-8℃）の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行って、ポリシラザン層を形成した。

[0231] 〈ガスバリアー層の形成：紫外光によるポリシラザン層のシリカ転化処理〉

次いで、上記形成したポリシラザン層に対し、下記紫外線装置を真空チャンバー内に設置して、装置内の圧力を調整して、シリカ転化処理を実施した。

[0232] 〈紫外線照射装置〉

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL：MECL-M-1-200

照射波長：172nm

ランプ封入ガス：Xe

〈改質処理条件〉

稼働ステージ上に固定したポリシラザン層を形成した平滑化層付樹脂基材2に対し、以下の条件で改質処理を行って、ガスバリアー層を形成し、ガスバリアー性フィルム5を作製した。

[0233] エキシマランプ光強度 : 130mW/cm² (172nm)

試料と光源の距離 : 1mm

ステージ加熱温度 : 70℃

照射装置内の酸素濃度 : 1.0%

エキシマランプ照射時間 : 5秒

〔ガスバリアー性フィルム6～20の作製〕

上記ガスバリアー性フィルム1の作製において、平滑化層付樹脂基材1に代えて、それぞれ平滑化層付樹脂基材6～20を用い、樹脂基材の平滑化層を形成した面に、ローラーCVD法によりガスバリアー層を設けた以外は同様にして、ガスバリアー性フィルム6～20を作製した。

[0234] 〔ガスバリアー性フィルム21の作製〕

上記作製したガスバリアー性フィルム19を用い、更にガスバリアー層上に下記の方法に従ってオーバーコート層を形成して、ガスバリアー性フィルム21を作製した。

[0235] (オーバーコート層の形成)

ガスバリアー性フィルム19のガスバリアー層上に、和信化学工業(株)製のワシンコートMP6103を、乾燥後の層厚が500nmとなる条件で塗布し、120℃で3分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

[0236] 〔ガスバリアー性フィルム22の作製〕

上記作製したガスバリアー性フィルム19を用い、形成したガスバリアー層上に、前記ガスバリアー性フィルム5の作製で用いたのと同様の方法で、PHPS-エキシマ方法により、厚さ300nmの第2のガスバリアー層を形成して、ガスバリアー性フィルム22を作製した。

[0237] 〔ガスバリアー性フィルム23の作製〕

上記作製したガスバリアー性フィルム19を用い、形成したガスバリアー層上に、更に同一構成のガスバリアー層(第2のガスバリアー層)を厚さ500nmで積層して、ガスバリアー層の総厚が1000nmのガスバリアー性フィルム23を作製した。

[0238] 〔ガスバリアー性フィルム24の作製〕

上記作製したガスバリアー層及び第2のガスバリアー層を積層したガスバリアー性フィルム22を用い、第2のガスバリアー層上に、更に下記の方法に従ってオーバーコート層を形成して、ガスバリアー性フィルム24を作製した。

[0239] (オーバーコート層の形成)

ガスバリアー性フィルム22の第2のガスバリアー層上に、和信化学工業(株)製のワシンコートMP6103を、乾燥後の層厚が500nmとなる条件で塗布し、120℃で3分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

[0240] [ガスバリアー性フィルム25の作製]

上記作製したガスバリアー層及び第2のガスバリアー層を積層したガスバリアー性フィルム22を用い、第2のガスバリアー層上に、更に下記の方法に従ってオーバーコート層を形成して、ガスバリアー性フィルム25を作製した。

[0241] (オーバーコート層の形成)

ガスバリアー性フィルム22の第2のガスバリアー層上に、JSR(株)製グラスカHPC7003を、乾燥後の層厚が500nmとなる条件で塗布し、120℃で3分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。

[0242] 以上により作製した各ガスバリアー性フィルムの構成を表1に示す。

[0243]

[表1]

ガス バリアー性 フィルム No.	樹脂 基材	平滑化層							ガス バリアー層 方法	第2ガス バリアー層 方法	オーバー コート層 樹脂	備考
		樹脂	無機 粒子	反応性 希釈剤	添加 (質量%)	溶媒	表面自由エネルギー の分散成分 (mN/m)	算術平均粗さ Ra (nm)				
1	PET	V-4025	-	S-651	0.2	MEK	23	0.4	ローラーCVD	-	-	比較例
2	PET	V-4025	-	HEMA	0.2	MEK	31	0.9	CVD	-	-	比較例
3	PET	V-4025	-	HEMA	0.2	MEK	31	0.9	スパッタ	-	-	比較例
4	PET	V-4025	-	HEMA	0.2	MEK	31	0.9	蒸着	-	-	比較例
5	PET	V-4025	-	HEMA	0.2	MEK	31	0.9	エキシマ	-	-	比較例
6	PET	V-4025/ A-BPEF (50/50)	-	-	-	MEK	43	1.8	ローラーCVD	-	-	比較例
7	PET	ZX-212	-	-	-	MEK	45	0.3	ローラーCVD	-	-	比較例
8	PET	V-4025	-	FA-512M	13.0	MEK	48	1.6	ローラーCVD	-	-	比較例
9	PET	V-4025/ A-BPEF (75/25)	-	-	-	MEK	38	1.2	ローラーCVD	-	-	本発明
10	PET	LCH1559	有	-	-	MEK	31	1.6	ローラーCVD	-	-	本発明
11	PET	V-4025	-	HEMA	0.2	MEK	31	0.9	ローラーCVD	-	-	本発明
12	PET	V-4025	-	HEMA	5.0	MEK	35	1.1	ローラーCVD	-	-	本発明
13	PET	V-4025	-	HEMA	1.0	MEK	34	1.0	ローラーCVD	-	-	本発明
14	PET	V-4025	-	CB-1	8.0	MEK	39	1.4	ローラーCVD	-	-	本発明
15	PET	LCH1559	有	P-1A(N)	1.0	MEK	36	1.3	ローラーCVD	-	-	本発明
16	PET	LCH1559	有	IB-X	4.0	MEK	39	1.5	ローラーCVD	-	-	本発明
17	PET	LCH1559	有	GMA	3.0	MEK	38	1.2	ローラーCVD	-	-	本発明
18	PET	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	-	-	本発明
19	PEN	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	-	-	本発明
20	PC	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	-	-	本発明
21	PEN	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	-	MP6103	本発明
22	PEN	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	エキシマ	-	本発明
23	PEN	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	ローラーCVD	-	本発明
24	PEN	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	エキシマ	MP6103	本発明
25	PEN	LCH1559	有	FA-512M	1.0	MEK	36	0.9	ローラーCVD	エキシマ	ガラスカ	本発明

IB-X: ライトエステル IB-X

P-1A(N): ライトアクリレート P-1A(N)

[0244] なお、表1に略称で記載した各構成要素及び表面自由エネルギーの分散成

分の測定方法の詳細は、下記に示すとおりである。

[0245] (樹脂材料)

P E T : ポリエチレンテレフタレート

P E N : ポリエチレンナフタレート

P C : ポリカーボネート

(平滑化層)

〈樹脂〉

V-4025 : D I C (株) 製 UV硬化型樹脂 ユニディックV-40
25

フルオレン含有アクリレート : A-B P E F (新中村化学)

Z X-212 (T O K A) : フッ素系ハードコート剤

L C H 1 5 5 9 (トーヨーケム製) : シリカ配合ハイブリッドハードコー
ト剤

〈反応性希釈剤〉

H E M A : ヒドロキシエチルメタクリレート (ライトエステルH O-25
O 共栄社化学)

リン酸アクリレート : ライトアクリレートP-1A (共栄社化学)

C B-1 (2-メタクリロイロキシエチルフタル酸 (新中村化学)

イソボニルメタクリレート : ライトエステルI B-X (共栄社化学)

G M A : ライトエステルGグリシジルメタクリレート (共栄社化学)

F A-512M ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート (日立
化成)

(オーバーコート層)

M P 6 1 0 3 : 和信化学工業 (株) 製 ワシンコートM P 6 1 0 3

グラスカ : J S R (株) 製 グラスカH P C 7 0 0 3

《評価》

(表面自由エネルギーの分散成分の測定)

表面自由エネルギーの分散成分の測定は、平滑化層を形成した樹脂基材を

、23℃、50%RHの環境下で24時間調湿した後、本発明における表面自由エネルギーの分散成分 γ_{SD} 値を、以下の方法で測定した。

[0246] 作製した平滑化層表面と、標準液体として、水、ニトロメタン、ジヨードメタンの3種の溶媒との接触角を、自動接触角測定装置CA-V型（協和界面化学社製）を用いて測定し、下記式に基づき γ_{SH} 値を算出し、平滑化層の表面自由エネルギーの分散成分 γ_{SD} 、極性成分 γ_{SP} 値、及び水素結合成分 γ_{SH} 値（mN/m）とした。なお、接触角は、23℃50%RHの環境下で、平滑化層表面に標準液体を約3 μ l滴下して、着滴後100m秒後の値を用いた。数値はN=5の平均値とした。

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) / 2 = (\gamma_{SD} \cdot \gamma_{LD})^{1/2} + (\gamma_{SP} \cdot \gamma_{LP})^{1/2} + (\gamma_{SH} \cdot \gamma_{LH})^{1/2}$$

式中、

γ_L ：液体の表面張力

θ ：液体と固体の接触角

γ_{SD} 、 γ_{SP} 、 γ_{SH} ：固体の表面自由エネルギーの分散、極性、水素結合成分

γ_{LD} 、 γ_{LP} 、 γ_{LH} ：液体の表面自由エネルギーの分散、極性、水素結合成分

$$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LP} + \gamma_{LH}$$

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} + \gamma_{SH}$$

なお、標準液体の3成分の表面自由エネルギー（ γ_{SD} 、 γ_{SP} 、 γ_{SH} ）としては、下記の値を用いて、それぞれの接触角の値から3元連立方程式を解くことにより求めた。

[0247] [水（29.1、1.3、42.4）、ニトロメタン（18.3、17.7、0）、ジヨードメタン（46.8、4.0、0）]

《ガスバリアー性フィルムの特性値の測定及び評価》

〔原子分布プロファイル（XPSデータ）測定〕

下記条件にて、作製した各ガスバリアー性フィルムのXPSデプスプロフ

ァイル測定を行い、ケイ素原子分布、酸素原子分布、及び炭素原子分布を得た。

- [0248] 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 $AlK\alpha$
X線のスポット及びそのサイズ： $800 \times 400\ \mu\text{m}$ の楕円形。

- [0249] 表2には、ガスバリアー層全域におけるケイ素原子の最大at%、ガスバリアー層全域における酸素原子の最大at%、ガスバリアー層の表面から垂直方向に89%までの距離範囲内の領域における炭素原子の最大at%と炭素原子比率が連続的に変化する領域の有無、ガスバリアー層の表面に対し垂直方向に90~95%の距離範囲内（樹脂基材に隣接する面から垂直方向に5~10%の距離範囲内）における炭素原子比率の最大at%と炭素原子比率が連続的に増加する領域の有無について、表示した。

- [0250] 上記条件で測定したデータをもとに、ガスバリアー層の表面からの距離を横軸にケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線の一例として、表1及び表2に記載の本発明のガスバリアー性フィルム17について図3に、比較例のガスバリアー性フィルム2について図4に示した。

- [0251] [水蒸気透過係数 (WVTR) の測定 (作製直後試料の評価)]
ガスバリアー性フィルムの水蒸気透過係数 (WVTR) は、以下に示すCa測定法に従って測定した。

- [0252] (水蒸気バリアー性評価試料の作製装置)
蒸着装置：日本電子 (株) 製真空蒸着装置 JEE-400
恒温恒湿度オープン：Yamato Humidic Chamber I
G47M
〈原材料〉

水分と反応して腐食する金属：カルシウム（粒状）

水蒸気不透過性の金属：アルミニウム（ ϕ 3～5 mm、粒状）

（水蒸気バリアー性評価試料の作製）

真空蒸着装置（日本電子製真空蒸着装置 J E E - 4 0 0）を用い、作製した各ガスバリアー性フィルムのガスバリアー層形成面に、マスクを通して 1 2 m m × 1 2 m m のサイズで金属カルシウムを蒸着させた。この際、蒸着膜厚は 8 0 n m となるようにした。

[0253] 次いで、真空状態のままマスクを取り去り、シート片側全面にアルミニウムを蒸着させて仮封止をした。次いで、真空状態を解除し、速やかに乾燥窒素ガス雰囲気下に移して、アルミニウム蒸着面に封止用紫外線硬化樹脂（ナガセケムテックス社製）を介して厚さ 0. 2 m m の石英ガラスを張り合わせ、紫外線を照射して樹脂を硬化接着させて本封止することで、水蒸気バリアー性評価試料を作製した。

[0254] 得られた試料を 6 0 ° C、9 0 % R H の高温高湿下で保存し、保存時間に対して金属カルシウムが腐食して行く様子を観察した。観察は、保存時間 6 時間までは 1 時間ごとに、それ以降 2 4 時間までは 3 時間ごとに、それ以降 4 8 時間までは 6 時間ごとに、それ以降は 1 2 時間ごとに行い、1 2 m m × 1 2 m m の金属カルシウム蒸着面積に対する金属カルシウムが腐食した面積を % 表示で算出した。金属カルシウムが腐食した面積が 1 % となった時間を観察結果から直線で内挿して求め、金属カルシウム蒸着面積と、面積 1 % 分の金属カルシウムを腐食させる水蒸気量と、それに要した時間との関係からそれぞれのガスバリアー性フィルムの水蒸気透過率を算出した。

[0255] [密着性の評価（作製直後試料の評価）]

ガスバリアー性フィルムの密着性の評価は、J I S K 5 6 0 0 の 5. 6（2 0 0 4 年度版）の記載の基盤目試験法に準じて行った。

[0256] ガスバリアー性フィルムのガスバリアー層を形成した面側に、カッターナイフで樹脂基材に達する 1 m m 角の 1 0 0 個の基盤目状の切り傷を 1 m m 間隔のカッターガイドを用いて付け、セロハン粘着テープ（ニチバン社製「C

T405AP-18」；18mm幅）を切り傷面に貼り付け、消しゴムで上からこすって完全にテープを付着させた後、垂直方向に引き剥がして、ガスバリアー層が樹脂基材表面にどのくらい残存しているかを、100個の碁盤目について計測し、下記の基準に従って密着性の評価を行った。

- [0257] ○：碁盤目試験にて剥離した碁盤目数が、4個以下である
○△：碁盤目試験にて剥離した碁盤目数が、5～10個の範囲内である
△：碁盤目試験にて剥離した碁盤目数が、11～15個の範囲内である
△×：碁盤目試験にて剥離した碁盤目数が、16～20個の範囲内である
×：碁盤目試験にて剥離した碁盤目数が、21～30個の範囲内である
××：碁盤目試験にて剥離した碁盤目数が、31個以上である

〔耐久性の評価〕

各ガスバリアー性フィルムについて、第1ステップとして、温度85℃、相対湿度85%の環境下で3000時間保存して、高温高湿処理を施した。

- [0258] 次に、第2のステップとして、更に金属製の円柱にガスバリアー性フィルムを、ガスバリアー層形成面が外側になるようにして巻き付けた後、1分間放置する屈曲性試験を施した。

- [0259] 上記各処理を施したガスバリアー性フィルムについて、上記と同様の方法で、水蒸気透過係数(WVTR)の測定及び密着性の評価を行った。

- [0260] なお、屈曲性試験における曲率半径Rは棒の直径の1/2に相当するが、ガスバリアー性フィルムの巻き数が多くなる場合には、フィルムを巻き付けた時の直径の1/2を曲率半径Rとした。Rは、8mmにて屈曲性試験を行った。

- [0261] 以上により得られた結果を、表2に示す。

[0262]

[表2]

ガス バリアー性 フィルム No.	XPS										即評価		高温高湿処理+屈曲性試験後		備考
	Si 最大値 (at%)	0 最大値 (at%)	表面~89%領域		90~95%領域		WVTR Ca評価 (g/m ² ・24h)	密着性	WVTR Ca評価 (g/m ² ・24h)	密着性					
			最大値 (at%)	連続変化	最大値 (at%)	連続変化									
											最大値 (at%)	連続変化			
1	33	62	5	有	2	有	2.0×10 ⁻⁴	△×	2.5×10 ⁻¹	△×	××	比較例			
2	31	65	4	無	8	無	6.0×10 ⁻⁴	△×	1.2×10 ⁻¹	△×	××	比較例			
3	32	68	0	無	0	無	1.5×10 ⁻⁴	△×	3.5×10 ⁻²	△×	××	比較例			
4	34	66	0	無	0	無	4.0×10 ⁻⁴	△×	7.0×10 ⁻¹	△×	××	比較例			
5	31	69	0	無	0	無	2.0×10 ⁻⁴	○	1.0×10 ⁻²	○	××	比較例			
6	25	64	11	有	15	有	3.0×10 ⁻⁴	△×	5.0×10 ⁻¹	△×	××	比較例			
7	26	70	4	有	4	有	6.5×10 ⁻⁴	△×	7.0×10 ⁻¹	△×	××	比較例			
8	25	60	15	有	12	有	8.0×10 ⁻⁴	△	8.0×10 ⁻²	△	××	比較例			
9	25	64	11	有	21	有	1.5×10 ⁻⁴	△	9.0×10 ⁻³	△	△	本発明			
10	27	58	15	有	23	有	6.0×10 ⁻⁴	△	1.0×10 ⁻⁴	△	△	本発明			
11	27	59	14	有	30	有	1.0×10 ⁻⁴	○	5.0×10 ⁻³	○	○△	本発明			
12	31	59	10	有	24	有	1.0×10 ⁻⁴	○	3.5×10 ⁻⁴	○	○△	本発明			
13	28	56	16	有	25	有	2.0×10 ⁻⁴	○	5.0×10 ⁻⁴	○	○△	本発明			
14	26	68	6	有	23	有	3.0×10 ⁻⁴	○△	8.0×10 ⁻³	○△	△	本発明			
15	27	57	16	有	33	有	6.0×10 ⁻⁵	○	1.5×10 ⁻⁴	○	○△	本発明			
16	27	57	16	有	27	有	1.0×10 ⁻⁴	○	4.0×10 ⁻³	○	○	本発明			
17	25	61	14	有	43	有	8.0×10 ⁻⁵	○	4.0×10 ⁻⁴	○	○	本発明			
18	28	56	16	有	36	有	5.5×10 ⁻⁵	○	9.0×10 ⁻⁵	○	○	本発明			
19	26	60	14	有	38	有	7.0×10 ⁻⁵	○	8.0×10 ⁻⁵	○	○△	本発明			
20	22	65	13	有	34	有	7.0×10 ⁻⁵	○	7.0×10 ⁻⁵	○	○△	本発明			
21	26	59	15	有	40	有	4.0×10 ⁻⁵	○	5.0×10 ⁻⁵	○	○	本発明			
22	27	58	15	有	40	有	1.0×10 ⁻⁵	○	1.5×10 ⁻⁵	○	○	本発明			
23	28	57	15	有	39	有	4.0×10 ⁻⁵	○	5.0×10 ⁻⁴	○	○	本発明			
24	27	59	14	有	38	有	3.0×10 ⁻⁶	○	6.0×10 ⁻⁶	○	○	本発明			
25	28	56	16	有	38	有	3.0×10 ⁻⁶	○	5.0×10 ⁻⁶	○	○	本発明			

[0263] 表2に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなるガ

スバリアー性フィルムは、比較例に対し、ガスバリアー性（水蒸気遮断性）及び密着性に優れ、高温高湿環境下で保管した後、屈曲処理を施しても、形成したガスバリアー層のひび割れや膜剥がれが生じることなく、優れたガスバリアー性及び密着性を維持しており、耐久性に優れていることが分かる。

[0264] 特に、平滑化層に反応性希釈剤を添加したガスバリアー性フィルム、及び第2ガスバリアー層、又はオーバーコート層を設けたガスバリアー性フィルムはさらに優れた性能を有していることが分かる。

[0265] 実施例2

《有機EL素子の作製》

実施例1で作製したガスバリアー性フィルム1～25を用いて、電子デバイスの一例として、下記の方法に従って、有機EL素子1～25を作製した。

[0266] [有機EL素子1の作製]

（第1電極層の形成）

実施例1で作製したガスバリアー性フィルム1のガスバリアー層上に、厚さ150nmのITO膜（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行い、第1電極層を形成した。なお、パターンは、発光面積が50mm²になるようなパターンとして形成した。

[0267] （正孔輸送層の形成）

第1電極層を形成したガスバリアー性フィルム1の第1電極層上に、以下に記載の正孔輸送層形成用塗布液を用い、25℃、相対湿度50%の環境下で、押出し塗布機で塗布し、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行って、正孔輸送層を形成した。なお、正孔輸送層形成用塗布液は、乾燥後の厚さが50nmとなる条件で塗布した。

[0268] 正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、ガスバリアー性フィルム1の両面に対し洗浄表面改質処理として、波長184.9nmの低圧水銀ランプを使用し、照射強度15mW/cm²、距離10mmで実施した。帯電除去処理

は、微弱X線による除電器を使用し行った。

[0269] 〈正孔輸送層形成用塗布液の調製〉

ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer社製 Bytron PAI 4083) を、純水で65%、メタノール5%で希釈した溶液を、正孔輸送層形成用塗布液として準備した。

[0270] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、正孔輸送層形成面に対し、高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度100℃で溶媒を除去した後、加熱処理装置を用い、温度150℃で裏面伝熱方式の熱処理を行い、正孔輸送層を形成した。

[0271] (発光層の形成)

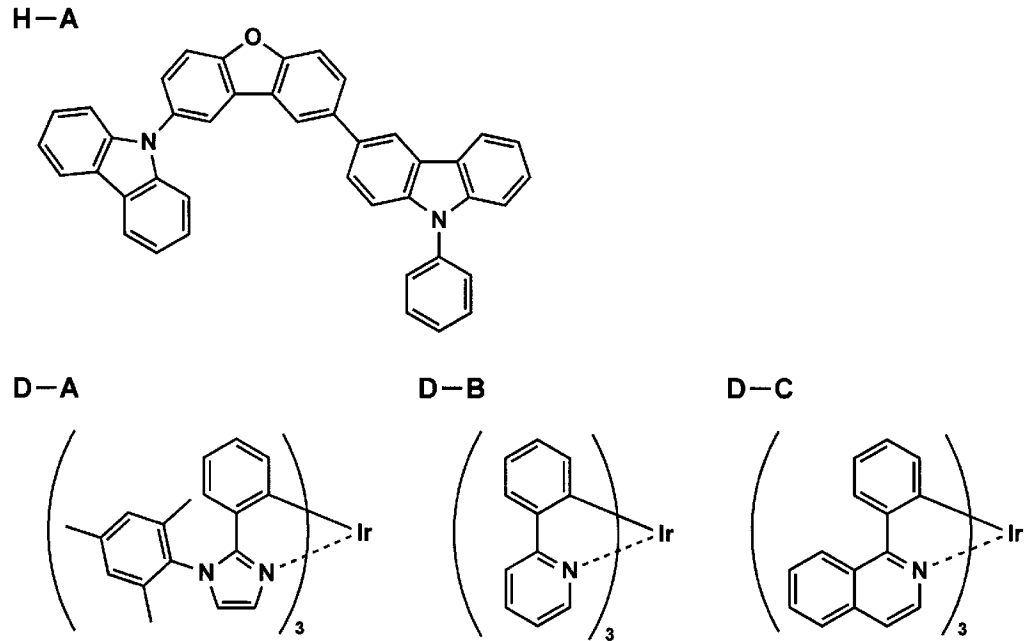
上記で形成した正孔輸送層上に、以下に示す白色発光層形成用塗布液を、下記の条件により押し出し塗布機で塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行い、発光層を形成した。白色発光層形成用塗布液は、乾燥後の厚さが40nmとなる条件で塗布した。

[0272] 〈白色発光層形成用塗布液の調製〉

ホスト材料として、下記に示す化合物H-Aを1.0gと、第1のドーパント材料として下記化合物D-Aを100mgと、第2のドーパント材料として下記化合物D-Bを0.2mgと、第3のドーパント材料として下記化合物D-Cを0.2mgとを、100gのトルエンに溶解して、白色発光層形成用塗布液を調製した。

[0273]

[化2]



[0274] 〈塗布条件〉

塗布工程としては、窒素ガス濃度99%以上の雰囲気下で、塗布温度を25℃、塗布速度1m/minで行った。

[0275] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

白色発光層形成用塗布液を、正孔輸送層上に塗布した後、成膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60℃で溶媒を除去した後、引き続き、温度130℃で加熱処理を行い、発光層を形成した。

[0276] (電子輸送層の形成)

上記で形成した発光層上に、以下に示す電子輸送層形成用塗布液を下記の条件により押し出し塗布機で塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理し、電子輸送層を形成した。電子輸送層形成用塗布液は、乾燥後の厚さが30nmとなる条件で塗布した。

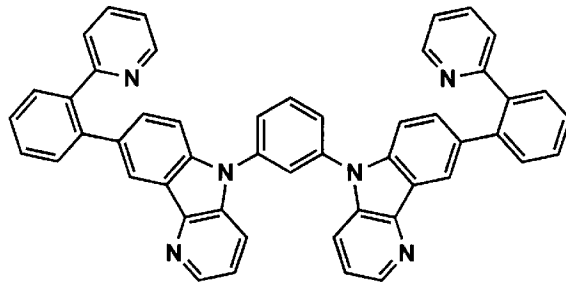
[0277] 〈電子輸送層形成用塗布液の調製〉

電子輸送層形成用塗布液は、下記化合物E-Aを、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール中に溶解し、0.5質量%溶液として調製し

た。

[0278] [化3]

E-A



[0279] 〈塗布条件〉

塗布工程は、窒素ガス濃度99%以上の雰囲気下で、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を25℃とし、塗布速度1m/minで行った。

[0280] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

電子輸送層形成用塗布液を、発光層上に塗布した後、成膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理部で、温度200℃で加熱処理を行い、電子輸送層を形成した。

[0281] (電子注入層の形成)

上記形成した電子輸送層上に、下記の方法に従って、電子注入層を形成した。

[0282] 電子輸送層まで形成したガスバリアー性フィルム1を減圧チャンバーに投入し、 5×10^{-4} Paまで減圧した。あらかじめ、真空チャンバー内のタンタル製蒸着ボートに装填しておいたフッ化セシウムを加熱し、厚さ3nmの電子注入層を形成した。

[0283] (第2電極の形成)

上記で形成した電子注入層上であって、第1電極の取り出し電極になる部分を除く部分に、 5×10^{-4} Paの真空下で、第2電極形成材料としてアルミニウムを使用し、取り出し電極を有するように蒸着法により、発光面積が50mm²平方になるようにマスクパターン成膜し、厚さ100nmの第2電極

を積層した。

[0284] (裁断)

以上のように、第2電極まで形成した積層体を、再び窒素雰囲気へ移動し、規定の大きさに、紫外線レーザーを用いて裁断し、有機EL素子1を作製した。

[0285] (電極リード接続)

作製した有機EL素子1に、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社製の異方性導電フィルムDP3232S9を用いて、フレキシブルプリント基板(ベースフィルム:ポリイミド12.5 μ m、圧延銅箔18 μ m、カバーレイ:ポリイミド12.5 μ m、表面処理NiAuメッキ)を接続した。

[0286] 圧着条件:温度170 $^{\circ}$ C(別途熱伝対を用いて測定したACF温度140 $^{\circ}$ C)、圧力2MPa、10秒で圧着を行った。

[0287] (封止)

封止部材として、30 μ m厚のアルミニウム箔(東洋アルミニウム株式会社製)に、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(12 μ m厚)をドライラミネーション用の接着剤(2液反応型のウレタン系接着剤)を用いてラミネートした(接着剤層の厚さ1.5 μ m)ものを用意した。

[0288] 用意した封止部材のアルミニウム面に、熱硬化性接着剤を、ディスペンサーを使用してアルミ箔の接着面(つや面)に沿って厚さ20 μ mで均一に塗布し、接着剤層を形成した。

[0289] このとき、熱硬化性接着剤としては、下記の(A)~(C)を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

[0290] (A)ビスフェノールAジグリシジルエーテル(DGEBA)

(B)ジシアンジアミド(DICY)

(C)エポキシアダクト系硬化促進剤

封止部材を、取り出し電極及び電極リードの接合部を覆うようにして密着配置して、圧着ローラーを用いて圧着条件、圧着ローラー温度120 $^{\circ}$ C、

圧力0.5 MPa、装置速度0.3 m/minで密着封止した。

[0291] [有機EL素子2～25の作製]

上記有機EL素子1の作製において、ガスバリアー性フィルム1に代えて、実施例1で作製したガスバリアー性フィルム2～25を用いた以外は同様に、有機EL素子2～25を作製した。

[0292] 《有機EL素子の評価》

上記作製した有機EL素子1～25について、下記の方法に従って、耐久性の評価を行った。

[0293] [耐久性の評価]

(加速劣化処理)

上記作製した各有機EL素子を、60℃、90%RHの環境下で400時間の加速劣化処理を施した後、加速劣化処理を施していない有機EL素子とともに、下記に記載の方法に従って、黒点に関する評価を行った。

[0294] (黒点数の測定及び耐久性の判定)

加速劣化処理を施した有機EL素子及び加速劣化処理を施していない有機EL素子(ブランク試料)に対し、それぞれ1 mA/cm²の電流を印加し、24時間連続発光させた後、100倍のマイクروسコープ(株式会社モリテックス製MS-804、レンズMP-ZE25-200)でパネルの一部を拡大し、撮影を行った。撮影画像を2 mm四方に分割し、黒点の発生面積比率を求め、下式に従って素子劣化耐性率を算出した。

[0295] 次いで、求めた素子劣化耐性率を基に、下記の基準に従って耐久性を判定した。評価ランクが、◎及び○であれば、実用上好ましい特性であると判定した。

[0296] 素子劣化耐性率 = (加速劣化処理を施していない素子で発生した黒点の面積 / 加速劣化処理を施した素子で発生した黒点の面積) × 100 (%)

◎ : 素子劣化耐性率が、90%以上である

○ : 素子劣化耐性率が、75%以上、90%未満である

△ : 素子劣化耐性率が、60%以上、75%未満である

△×：素子劣化耐性率が、45%以上、60%未満である

×：素子劣化耐性率が、45%未満である

以上により得られた結果を、表3に示す。

[0297] [表3]

ガスバリアー性フィルムNo.	有機EL素子評価	備考
1	×	比較例
2	×	比較例
3	△×	比較例
4	×	比較例
5	△×	比較例
6	×	比較例
7	×	比較例
8	×	比較例
9	△	本発明
10	△	本発明
11	○	本発明
12	○	本発明
13	○	本発明
14	○	本発明
15	○	本発明
16	○	本発明
17	○	本発明
18	○	本発明
19	◎	本発明
20	◎	本発明
21	◎	本発明
22	◎	本発明
23	◎	本発明
24	◎	本発明
25	◎	本発明

[0298] 表3に記載の結果より明らかなように、本発明のガスバリアー性フィルムを備えた有機EL素子は、素子劣化耐性率が75%以上であり、良好な耐久性を備えていることが分かる。一方、比較例のガスバリアー性フィルムを備えた素子は、素子劣化耐性率が60%未満であった。

[0299] したがって、本発明の実施例のガスバリアー性フィルムは、電子デバイスである有機EL素子の樹脂基材及び封止フィルムとして用いることが可能な非常に優れたガスバリアー性を有していることが分かる。

[0300] また、平滑化層に反応性希釈剤を添加したガスバリアー性フィルム、及び第2ガスバリアー層、又はオーバーコート層を設けたガスバリアー性フィルムを使用した有機EL素子はさらに優れた性能を有していることが分かる。

産業上の利用の可能性

[0301] 本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法は、電子デバイス用途に必要なガスバリアー性を有し、かつフレキシブル性（屈曲性）及び密着性に優れたガスバリアー性フィルムの製造方法であり、当該製造方法によって製造されたガスバリアー性フィルムは、有機エレクトロルミネッセンスパネル（有機ELパネル）、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）、有機光電変換素子、及び液晶表示素子等に好適に用いられる。

符号の説明

- [0302]
- 1 ガスバリアー性フィルム
 - 2 樹脂基材
 - 3 平滑化層
 - 4 ガスバリアー層
 - 5 第2のガスバリアー層
 - 6 透明電極
 - 7 有機EL素子（電子デバイス本体）
 - 8 接着剤層
 - 9 対向フィルム
 - P 有機ELパネル（電子デバイス）
 - 11 送り出しローラー
 - 21、22、23、24 搬送ローラー
 - 31、32 成膜ローラー
 - 41 ガス供給管
 - 51 プラズマ発生用電源
 - 61、62 磁場発生装置
 - 71 巻取りローラー

- A 炭素分布曲線
- B ケイ素分布曲線
- C 酸素分布曲線
- D 酸素－炭素分布曲線

請求の範囲

[請求項1] 樹脂基材の一方の面上に平滑化層を形成し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を形成するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、

当該平滑化層の表面の 23°C 、 $50\% \text{RH}$ の環境下における表面自由エネルギーの分散成分が $30\sim 40 \text{ mN/m}$ の範囲内となるように調整し、かつ当該平滑化層の表面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層を形成することを特徴とするガスバリアー性フィルムの製造方法。

[請求項2] 前記ガスバリアー層を、下記条件(1)～(4)の全てを満たすように形成することを特徴とする請求項1に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

(1) ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100% としたときに 89% までの距離範囲内では、前記表面からの距離に対応して連続的に変化する。

(2) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100% としたときに 89% までの距離範囲内では、 $20 \text{ at}\%$ 未満である。

(3) ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100% としたときに $90\sim 95\%$ の距離範囲内では、連続的に増加する。

(4) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を 100% としたときに $90\sim 95\%$ の距離範囲内では、 $20 \text{ at}\%$ 以上である。

[請求項3] 前記平滑化層が、ラジカル反応性不飽和結合を有する樹脂、無機粒子、光開始剤、溶媒及び反応性希釈剤を含有する組成物を塗布して形

成され、当該平滑層中の反応性希釈剤の比率が0.1～10質量%の範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

[請求項4] 前記ガスバリアー層の上に、ポリシラザン含有液を塗布及び乾燥し、形成した塗膜に波長200nm以下の真空紫外光を照射して改質処理して、第2のガスバリアー層を形成することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

[請求項5] 樹脂基材の一方の面上に平滑化層を有し、当該平滑化層の表面上に炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有するガスバリアー層を有するガスバリアー性フィルムであって、

当該平滑化層の表面が23℃、50%RHの環境下における表面自由エネルギーの分散成分が30～40mN/mの範囲内であり、当該平滑化層の表面上に有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により、ガスバリアー層が形成されていることを特徴とするガスバリアー性フィルム。

[請求項6] 下記条件(1)～(4)の全てを満たすことを特徴とする請求項5に記載のガスバリアー性フィルム。

(1) 前記ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内では、前記表面からの距離に対応して連続的に変化している。

(2) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに89%までの距離範囲内では、20at%未満である。

(3) ガスバリアー層の炭素原子比率が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに9

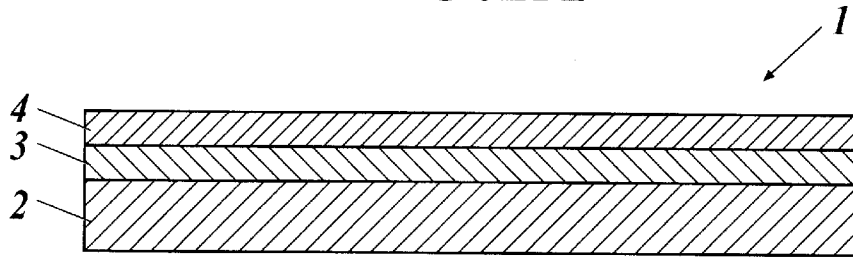
0～95%の距離範囲内では、連続的に増加する。

(4) ガスバリアー層の炭素原子比率の最大値が、層厚方向において、前記ガスバリアー層の表面から垂直方向に層厚を100%としたときに90～95%の距離範囲内では、20at%以上である。

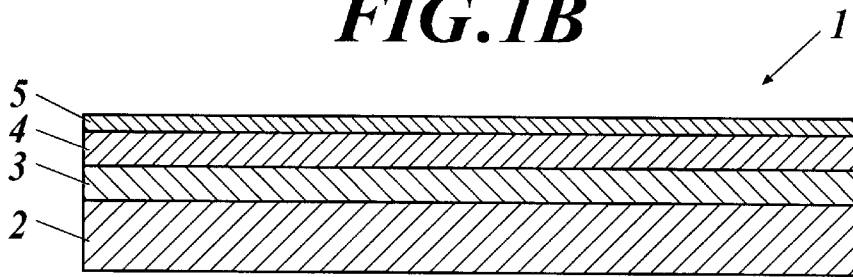
[請求項7]

請求項5又は請求項6に記載のガスバリアー性フィルムを具備していることを特徴とする電子デバイス。

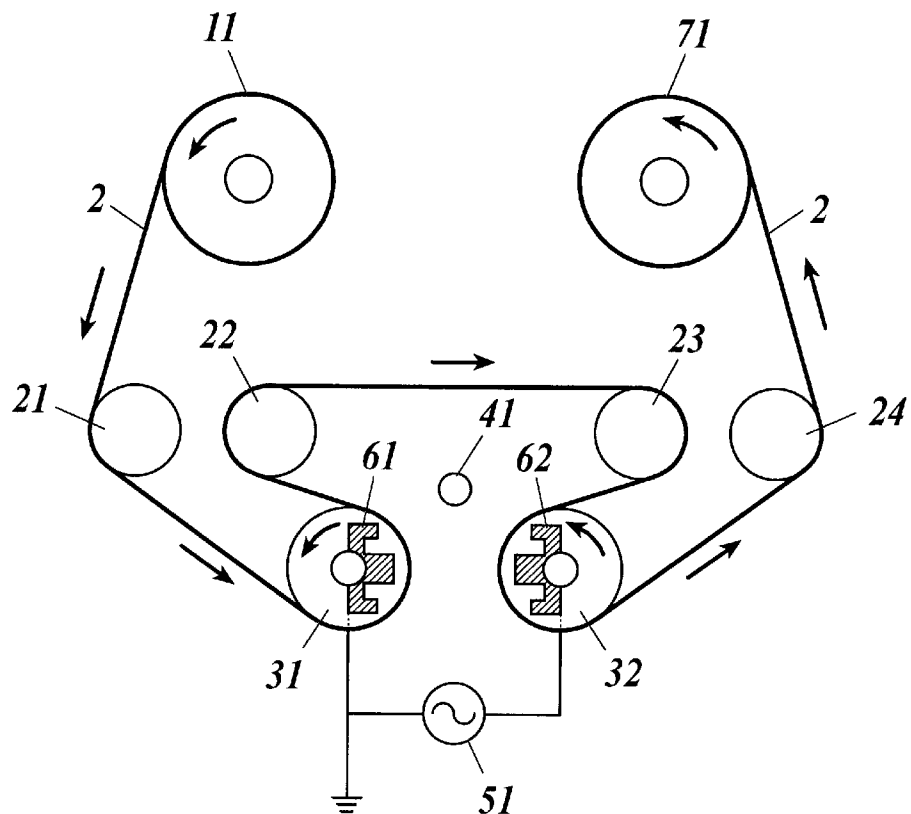
[図1A]

FIG.1A

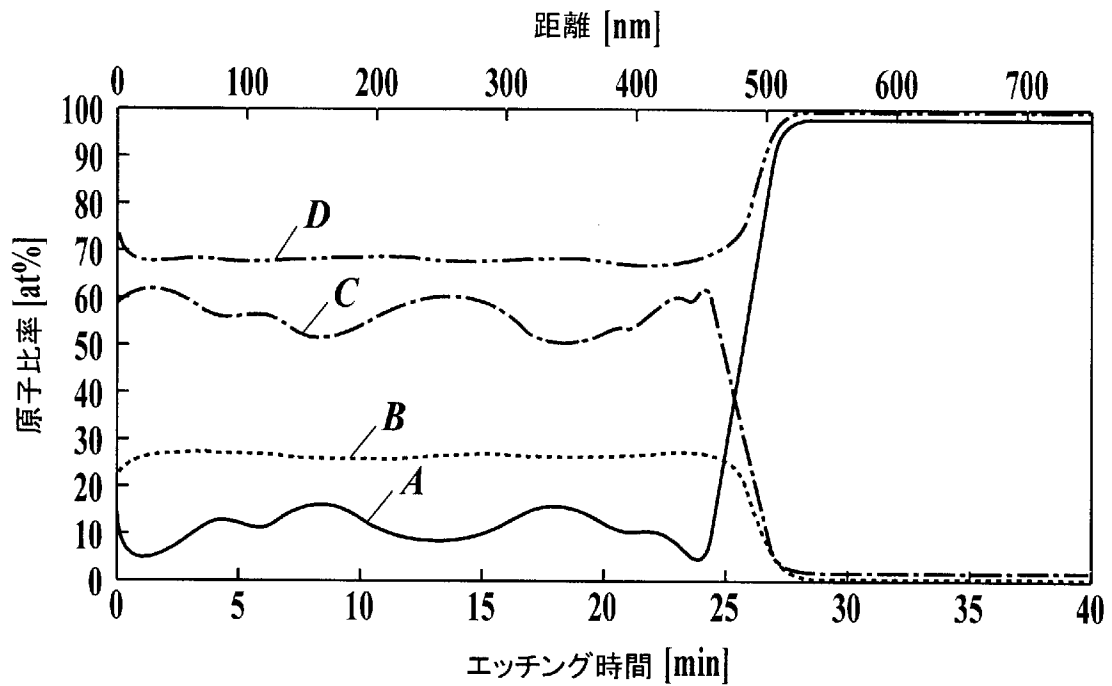
[図1B]

FIG.1B

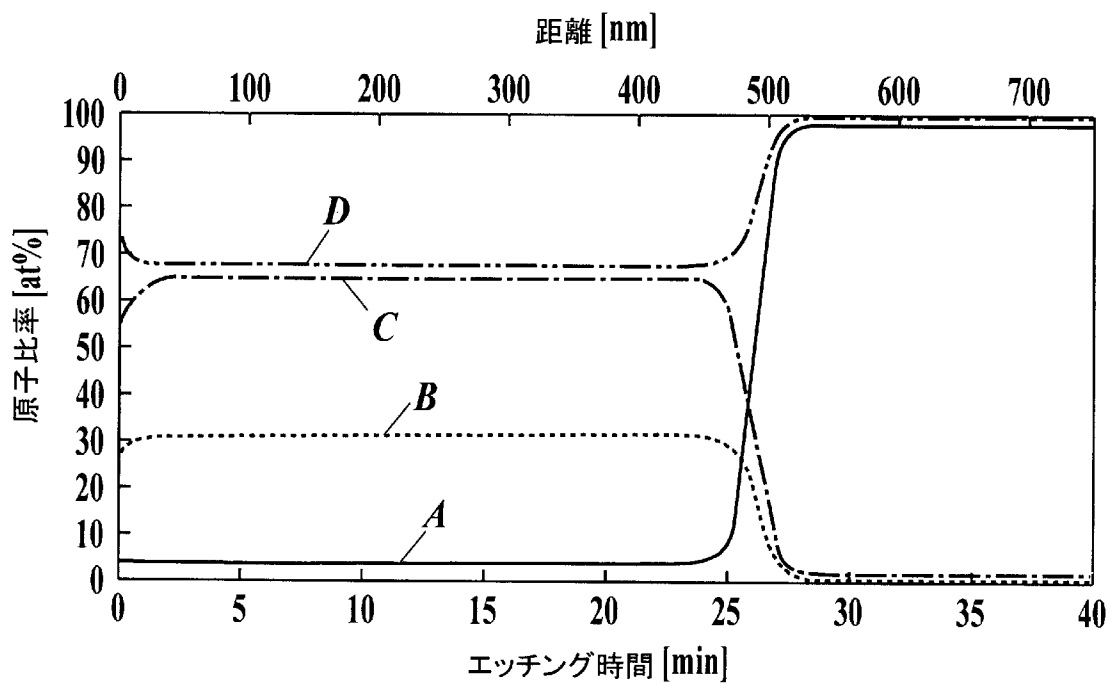
[図2]

FIG.2

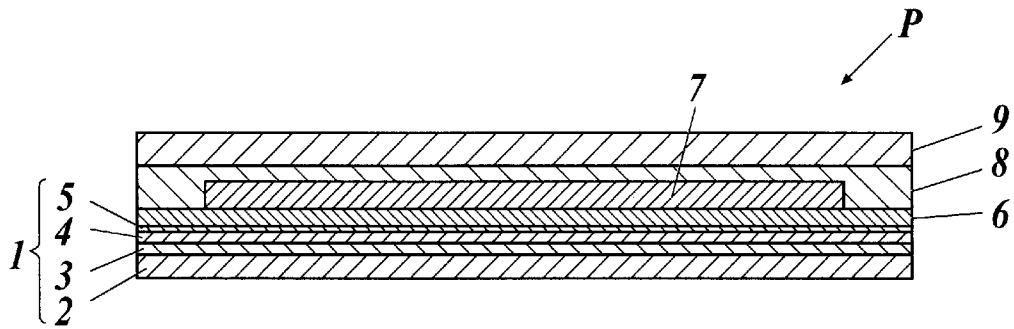
[図3]

FIG.3

[図4]

FIG.4

[図5]

FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C16/503(2006.01) i, B32B9/00(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)
C23C16/503, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-027712 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-143577 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2012/033133 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), entire text & US 2013/0149597 A1 & EP 2615658 A1 & CN 103098257 A & TW 201232887 A	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 June, 2014 (24.06.14)	Date of mailing of the international search report 08 July, 2014 (08.07.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2013-237264 A (Toray Industries, Inc.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C23C16/503(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C23C16/503, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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
A	JP 2006-027712 A（凸版印刷株式会社）2006.02.02, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2011-143577 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2011.07.28, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2012/033133 A1（凸版印刷株式会社）2012.03.15, 全文 & US 2013/0149597 A1 & EP 2615658 A1 & CN 103098257 A & TW 201232887 A	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 24.06.2014	国際調査報告の発送日 08.07.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 村岡 一磨 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3448

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
P, A	JP 2013-237264 A (東レ株式会社) 2013. 11. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-7