

(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
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/100971 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/14 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) C23C 16/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050768
- (22) 国際出願日: 2010年1月22日(22.01.2010)
- (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 2009-050567 2009年3月4日(04.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 清 (OISHI Kiyoshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

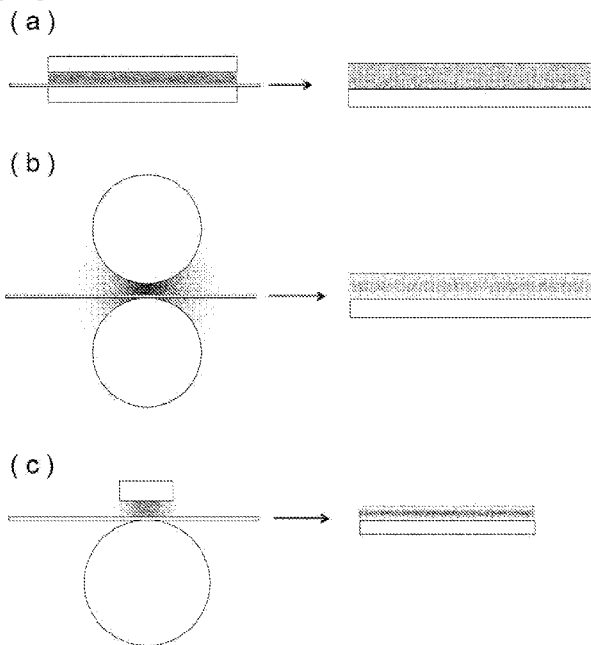
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BASE MATERIAL HAVING THIN FILM

(54) 発明の名称: 薄膜を有する基材

[図1]



(57) Abstract: Provided is a base material having a thin film which has a high film density, high film hardness, excellent adhesiveness to the base material and that between composition layers, high durability and high rub resistance, and does not easily generate a crack and the like even on the flexible base material. The base material has a single layer film having a configuration wherein a high film density region is sandwiched from the both sides with regions wherein the film density thereof continuously lowers in the thickness direction. Alternatively, the base material has a multilayer film composed of such single layer films. The ratio between the maximum film density value and the minimum film density value of the single layer film is 1.03-1.5.

(57) 要約: 本発明は、高膜密度、高膜硬度で基材とのまた構成層間の密着性がよく、フレキシブルな基材上においてもクラック等が生じにくい、高耐久性、高耐擦性の薄膜、を有する基材を提供する。本発明の基材は、高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する単層膜、またはこれらの積層膜を有する基材であって、前記単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比が、1.03~1.5であることを特徴とする。

WO 2010/100971 A1

明 細 書

発明の名称： 薄膜を有する基材

技術分野

[0001] 本発明は、膜密度が連続的な傾斜構造をもつ薄膜を有する基材に関する。

背景技術

[0002] 反射防止膜等の薄膜製品では耐久性向上や耐擦性向上のため高膜密度、高膜硬度の薄膜が求められているが、柔らかいフィルム上に高膜密度、膜硬度の薄膜をそのまま成膜すると密着性不良やクラック発生が問題となる。膜密度に段階的な傾斜構造を有する積層体を形成することで密着性やクラックを改善することが知られている（例えば特許文献1）。しかしながら、段階的な密度をもつ複数の層を積層するとき、例えば低密度膜上に高膜硬度、高密度膜を形成する場合等には、中密度膜の界面、また中密度膜と高密度膜の界面は必ずしも密着性が十分とはいえず、クラック等を生じやすい。この様に、より高い耐久性や耐擦性が要求される高機能化した近年の薄膜製品においては、さらなる性能向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2006/033233号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従って、本発明の目的は、高膜密度、高膜硬度で基材とのまた構成層間の密着性がよく、フレキシブルな基材上においてもクラック等が生じにくい、高耐久性、高耐擦性の薄膜、を有する基材を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の上記課題は以下の手段により達成される。

[0006] 1. 高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する単層膜、またはこれらの積層膜を有する基材であって、

前記単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比が、1.03～1.5であることを特徴とする基材。

- [0007] 2. 高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する前記単層膜、またはこれらの積層膜からなるユニットが、複数積層され形成された基材であって、
複数の前記ユニットが、少なくとも膜密度の平均が異なるユニットを含むことを特徴とする前記1に記載の基材。

発明の効果

- [0008] 本発明により薄膜製品における耐擦性や耐久性の高い高膜密度、高硬度の薄膜がえられ、フレキシブルな基材上に形成された場合においても、密着性不良や、クラック等を生じ難い薄膜が得られる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1] 平行平板型および対向ロール方式のプラズマCVD処理装置の電極配置を示す概略図である。
[図2] 本発明に用いられる二つのロール電極をもつプラズマ放電処理装置の一例を模式的に示す図である。
[図3] 膜密度に傾斜構造をもつ単層膜を複数積層した例を模式的に示す断面図である。
[図4] 単層膜を積層して1ユニットとして、このユニットを積層した例を模式的に示す図である。
[図5] 反射防止膜の構成の一例を示す断面模式図である。
[図6] 本発明の単層膜を利用してこれらの積層体を形成した例を示す断面模式図である。
[図7] ロール電極を用いた2周波の基プラズマ放電処理装置の別の一例を模式的に示す図である。
[図8] ガス供給手段の一例を示す模式図である。
[図9] 適用可能なロール電極の一例を示す斜視図である。
[図10] 平行平板型の電極構成を用いたプラズマCVD処理装置の一例を模式

的に示す図である。

[図11] 対向電極を角形棒状電極としたプラズマ放電処理装置の一例を模式的に示す図である。

[図12] 対向電極を角形棒状電極としたプラズマ放電処理装置の別の一例を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。なお、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0011] 本発明は、反射防止膜等の薄膜製品に利用される金属酸化物、窒化物、酸化窒化物等の薄膜を用いた高耐久性、高耐擦性の薄膜およびその製造に関する。

[0012] 例えば、柔らかい樹脂フィルム上に、酸化珪素の低密度膜（低屈折率層）、中密度膜、また、酸化チタン等の高密度膜（高屈折率層）を積層した構成はよく知られている。

[0013] 本発明は、この様に、薄膜製品として、密度の異なった複数の層を積層した基材において、高耐久性、高耐擦性の薄膜を得ようとするものである。

[0014] 本発明は、薄膜製品に利用される金属酸化物、窒化物、酸化窒化物等の薄膜が形成された基材であって、高膜密度領域の両側を、厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する単層膜、またはその積層膜を有する基材であり、前記単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比が、 $1.03 \sim 1.5$ であることを特徴とする基材である。この様な構成を有することで、形成される薄膜製品において、密着性の向上や、クラックの抑制が可能である。

[0015] 本発明においては、所定の密度をもつ層中の最大膜密度領域（高膜密度領域と呼ぶ）を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する単層膜、またはこれらの積層膜を有する基材であって、この様な膜密度に傾斜構造をもつ単層膜を用いることに特徴がある。

[0016] いわゆる、高膜密度領域とは、通常、例えば酸化珪素の場合、 2.1 を超

える領域であり、材料によって異なり、薄膜においては、バルク材料の密度に近い高密度領域をいい、また、アルミナ等であれば3.5を超える領域、例えば、酸化チタンであれば4.0を超える領域であり、それぞれ緻密なバルク材料の密度に近い膜密度で成膜された領域である。

[0017] 本発明においては、これと異なり、高膜密度領域とは、単一層内での高膜密度領域、低膜密度領域という相対的な意味であり、絶対的な意味においてその材料の高密度な膜という意味ではない。

[0018] 従って、形成された単層膜の高膜密度領域の膜密度を絶対的にバルク材料に近い密度とし平均膜密度を絶対的な意味で高くすれば、いわゆる「高密度」膜となり、高膜密度領域の膜密度を比較的低い膜密度で形成し平均膜密度を比較的低い密度としたとき、いわゆる「低密度」膜となる。要は膜密度に傾斜をもっていることが特徴である。

[0019] 例えば、低密度領域の密度が同じ場合、この比が大きいとき（例えば1.5）傾斜構造をもちながら全体としては「高密度」膜を、最小に近いとき（例えば1.03）「低密度」膜を構成する。

[0020] 本発明に係る前記単層膜において、膜密度の最大の値と、最小の値の比は、1.03～1.5の範囲にある。

[0021] 膜密度比が本発明の範囲にある単層膜は、基材（また単層膜同士の）と密着性、膜硬度、またクラック等が良好である。この膜密度比が小さすぎると結果として平均膜密度が高い膜の場合には密着性が低下しまたクラック等が入りやすくなる。また平均膜密度が低い場合には膜硬度に問題が出る。また膜密度比が大きすぎると密着性はよいもののクラックが悪化し表面の膜硬度も低下する。

[0022] 本発明において、この様な、膜密度が膜厚方向で連続的に傾斜構造を有する薄膜は、例えば塗布法や蒸着法、スパッタ法、スプレー熱分解法、減圧プラズマCVD法、大気圧プラズマCVD法などを用い形成することができ、その方法は問わないが、フレキシブルな基板を用い高い生産性を得るため、連続プロセスに適した方法が好ましく、中でも、連続生産性および膜質の観

点から大気圧プラズマCVD法が好ましい。

- [0023] プラズマCVD放電処理装置を用いた成膜では、放電強度が大きいプラズマ空間においては緻密な高膜密度の薄膜が形成され、放電強度が小さいところでは低膜密度の膜が形成される。従って放電出力が大きいところで高膜密度の膜が、放電出力が小さいところで低膜密度の膜が形成される。
- [0024] 例えば、平行平板電極をもつプラズマCVD処理装置の電極配置を図1（a）に示すが、平行電極間の電極間ギャップが均一であるため、放電強度も略均一であり、平行平板電極間の放電空間中を搬送される（また置かれた）基材上に、膜密度が略均一な単層膜を形成することができる。放電出力を上げると放電強度が上がり高膜密度の膜を、また放電出力を下げると低膜密度の膜を形成する。
- [0025] また、プラズマCVD装置の場合、放電強度はおおよそ放電空間の発光強度と略比例するので、発光強度と膜密度が略相関することになる。
- [0026] また、図1（b）に、対向ロール方式のプラズマCVD処理装置の電極配置の概略を示すが、この場合、対向ロール電極間で放電出力を大きくしてゆくと、放電はロール周方向に広がり、ロール電極の曲率のゆえ、ロール電極間の放電空間において放電強度には分布を生じる。即ち、放電ギャップ（電極間ギャップ）が狭い中央部では放電強度が高く、またこれからロール周方向に離れた、放電ギャップが広いところでは放電強度が低い状態となる。
- [0027] 図1（a）に、前記平行平板電極を用いたとき、また図1（b）に、対向ロール方式のプラズマCVD放電処理装置を用いたとき、それぞれの電極間の放電強度分布と、基材上に成膜される膜それぞれの膜厚方向の密度プロファイルを模式的に示した。図1（a）においては均一な膜密度プロファイルを有する単層膜が、また、図1（b）には、最大膜密度領域の両側が厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟まれた、膜密度が傾斜構造を有する単層膜が得られる。
- [0028] また、同じく図1（c）に示す片側をロール電極とした電極配置の場合であれば同様に放電強度の分布が生じ、同様に膜密度が傾斜構造を有する単層

膜が得られる。

- [0029] 対向ロール方式のプラズマCVD処理装置においては、対向ロール電極間を搬送される基材は、放電ギャップが一番狭い電極中央部から周方向に離れた放電空間において先ず基材が成膜され、これが搬送されつつ、徐々に放電ギャップの一番狭い電極中央部の放電強度の大きい部分で成膜され、また、ここを過ぎて再び中央部からロール周方向に離れた放電空間において成膜されることになるため、膜厚プロファイルを見ると、最大膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ膜密度が傾斜構造をもつ単層膜が得られる。
- [0030] 対向ロール方式のプラズマCVD放電処理装置を用い成膜したこのような膜密度が傾斜構造を有する単層膜は、搬送速度によりその膜厚が決定され、また、搬送速度と共に、放電条件によって、膜密度プロファイル（最大膜密度、最小膜密度）が決定される。一定速度で基材を搬送することで、前記のごとき最大膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ膜密度が傾斜構造をもつ単層膜が基材上に得られる。
- [0031] なお、得られる単層膜において、最大の膜密度を有する領域は、前記プラズマCVD装置において、放電空間中に基材を静置し、同じ放電条件で成膜を行ったのち、放電ギャップの一番狭い電極中央部で形成された膜の膜密度と対応し、またロール電極の周方向に離れた放電空間において成膜された薄膜の膜密度が低膜密度領域の膜密度に対応している。
- [0032] 本発明において、樹脂基材上に形成される薄膜の密度は、公知の分析手段を用いて求めることができるが、本発明においては、X線反射率法により求めた値を用いる。
- [0033] X線反射率法の概要は、X線回折ハンドブック 151ページ（理学電機株式会社編 2000年 国際文献印刷社）や化学工業1999年1月No. 22を参照して行うことができる。
- [0034] 本発明に有用な測定方法の具体例を以下に示す。
- [0035] X線反射率法は、表面が平坦な物質に非常に浅い角度でX線を入射させ測

定を行う方法で、測定装置としては、マックサイエンス社製MXP21を用いて行う。X線源のターゲットには銅を用い、42kV、500mAで作動させる。インシデントモノクロメータには多層膜パラボラミラーを用いる。入射スリットは0.05mm×5mm、受光スリットは0.03mm×20mmを用いる。2θ/θスキャン方式で0から5°をステップ幅0.005°、1ステップ10秒のFT法にて測定を行う。得られた反射率曲線に対し、マックサイエンス社製Reflectivity Analysis Program Ver. 1を用いてカーブフィッティングを行い、実測値とフィッティングカーブの残差平方和が最小になるように各パラメータを求める。各パラメータから積層膜の厚さ及び密度を求めることができる。本発明における積層膜の膜厚評価も上記X線反射率測定より求めることができる。

[0036] この方法を用いて、大気圧プラズマ法、また蒸着法等他の方法により形成された酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素等のセラミック膜についても、その密度の測定を行うことができる。

[0037] この方法によって、搬送速度、また成膜条件を変えることで、単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比が、種々の値をもつ単層膜を成膜することができる。

[0038] 本発明においては、この高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比は1.03～1.5の範囲である。このような単層膜を用いることで、低密度領域の応力緩和作用のため、密着性よく種々の基材上に成膜を行うことができ、また積層時にも膜間の密着性がよい。

[0039] 本発明において、基材上に成膜するとき、成膜初期においては低密度の、従って柔軟性のある膜が形成されるため、膜付きがよく、また、基材の曲げ折れ等によっても割れ難い膜となる。また、膜密度に傾斜構造をもつ単層膜同士の積層の場合、膜密度の平均が段階的に異なる膜同士の積層であっても、その界面は、低密度膜同士の界面となるので、密着性がよく膜付きは良好である。

- [0040] また、低密度領域は柔軟性があり、応力緩和作用をもつため、このような単層膜を用いる場合、複数を積層しても高密度膜単層で形成する場合に比べ、クラック等を生じにくい。
- [0041] 図3(a)は、平均膜密度が等しいこのような単層膜を積層した例を模式的に示す断面図である。
- [0042] 図3(b)は、平均膜密度が異なり膜密度に傾斜構造をもつ単層膜を複数積層した例を同じく断面図で示す。ここでは、平均膜密度が異なる単層膜をそれぞれ一つのユニットとして4層積層しており、各層(ユニット)の平均膜密度を、例えば、基材F/層1<層2<層3>層4のように設計することができる。
- [0043] また、図4に、平均膜密度が同じ膜密度に傾斜構造をもつ単層膜を積層して一ユニットとし、このユニットを積層した例を示す。膜密度が傾斜構造をもつ単層膜が複数、積層されたユニットを単位として、平均膜密度が異なる複数のユニットを積層して、前記のように各層ユニットの平均膜密度が、層ユニット1<層ユニット2<層ユニット3>層ユニット4のように設計することもできる。図4にこの例を模式的に示す。
- [0044] 図4では、膜密度が傾斜構造を有する単層膜を二層積層して一ユニットとしているが、三層以上で構成してもよい。一ユニットを構成する単層膜の積層数が増えても(層厚が増加しても)、同じ膜密度を有し同じ膜厚をもつ均一な単層膜に比べ、割れや剥がれ等が発生しにくく、クラックの起こりにくい柔軟性を有する積層膜が形成される。
- [0045] 膜密度が傾斜構造を有する単層膜が二層積層され形成される膜ユニットは、後述する図7に示すような対向ロール電極を有する大気圧プラズマCVD処理装置を用いることで容易に形成される。この装置では2回、ロール状の基材がプラズマ放電処理を受けるので前記のような、膜密度に連続的な傾斜構造を有する薄膜が二度、積層形成される。従ってこれを一ユニットとして、異なった放電条件を用いてさらに薄膜を複数積層形成すると、図4に示した、平均膜密度の異なったユニットを積層した基材を得ることができる。

- [0046] 図5は、基材F上に、均質な、低密度層（低屈折率）L、中密度層（中屈折率）M、高密度層（高屈折率）Hを積層した、反射防止膜の構成の一例を示す。
- [0047] 高密度層（高屈折率）の屈折率は、例えば、波長450nmの光束に対する屈折率で1.8以上で2.2以下、また、低密度層（低屈折率）の屈折率は1.4以上で1.6以下程度になるよう構成され、中密度層の屈折率はまたこの中間が選ばれる。
- [0048] このような構成についても、低密度膜の応力緩和作用を利用して、ある程度の、曲げや、熱膨張等にたいし、クラック等が生じにくい構成となっている。
- [0049] しかしながら、高密度層、中密度層、低密度層それぞれの層界面では非連続の密度変化があり、密着性が十分とはいえず、温度履歴、またフレキシブルな基材上に形成され曲げ等に晒される場合等、なおクラックが生じやすい。しかしながら図4、或いは6に示した、本発明に係る、膜密度が傾斜構造を有する単層膜ユニット或いは該単層膜が複数で構成するユニットを用いれば、この問題を解決することができる。本発明の膜密度が傾斜構造を有する単層膜同士の積層は、積層する平均膜密度が互いに異なっても、いずれの膜も膜表面の膜密度は膜厚中心部の膜密度より低いため、積層される膜間で大きな密度のギャップがなく密着性が向上する。
- [0050] 図6に、膜密度に傾斜構造をもつ本発明の単層膜を利用してこれらの積層体を形成した例を示す。
- [0051] 図6（a）に平均膜密度の異なる本発明の単層膜を、低密度層（低屈折率）L、中密度層（中屈折率）M、高密度層（高屈折率）Hとして用いた例を、また、図6（b）に平均膜密度が同じ本発明の単層膜を二層積層して層ユニットとして、それぞれ、低密度層（低屈折率）L、中密度層（中屈折率）M、高密度層（高屈折率）Hとして各層ユニットを用いた例を示した。平均膜密度の異なった前記の層を積層したとき、各構成層間は低密度領域同士が密着することとなるので、平均膜密度の異なった別の層ではあっても、密着

性に問題は生じにくい。

- [0052] 尚、パスの異なる各単層膜は、断層写真で確認することができる。
- [0053] この様な膜構成をとるとき、即ち、各単層膜自体が膜密度に関して傾斜構造をもち、更に全体としても平均密度の異なる膜の積層構造とすることで、さらなる応力緩和効果があり、もちろん密着性が向上して、クラックの抑制に大きな効果がある。
- [0054] 次に、高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する、本発明に係る単層膜を作成する方法について説明する。
- [0055] 本発明は、前記の通り、対向ロール方式の大気圧プラズマCVD処理装置を用いてその放電強度分布を利用して実施することができる。対向ロール方式で放電出力を大きくしてゆくと周方向に放電が広がり、放電空間はその曲率が故に放電強度の分布を有する状態となる。放電ギャップが狭い部位では放電強度が大きく、広い部位即ち放電最端部においては小さい状態になり、その結果、この放電空間を搬送され、基材上に成膜が行われるとき、膜質、特に膜密度が厚さ方向で傾斜構造を有したものとなる。
- [0056] 概ね、放電ギャップ最狭部の発光強度／放電最端部の発光強度＝1.5以上であり、発光強度分布≒放電強度分布と考えてよく、通常は、最狭部の膜密度／放電最端部の膜密度＝1.5以上となる。
- [0057] 従って、本発明においては、放電ギャップ最狭部の発光強度即ち放電強度を調整することによって、形成される単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比が、1.03～1.5であるように調整する。膜密度比が本発明の範囲にあるものは基材との（また単層膜同士の）密着性が良好であり、膜硬度、クラック等も良好である。
- [0058] 次に大気圧プラズマCVD処理装置について、説明する。
- [0059] 図2は、本発明に用いられるプラズマ放電処理装置の一例で、二つのロール電極を用いて基材上に薄膜を形成するのに用いるプラズマ放電処理装置を模式的に示した図である。このプラズマ放電処理装置は、同一の径を有する

一対のロール電極 10A とロール電極 10B を有し、これらのロール電極 10A と 10B にはプラズマ放電のための電圧を印加できる電源 80 が電圧供給手段 81 と 82 を介して接続されている。ロール電極 10A と 10B は、基材 F を巻き回しながら回転することができる回転電極である。放電部（放電空間ともいう）100 は、例えば、大気圧もしくはその近傍の圧力下に維持され、処理ガス供給部 30 から処理ガス G が供給され、放電空間間隙が L の放電部 100 においてプラズマ放電が行われる。

[0060] 前工程または元巻きロールから供給される基材 F は、ガイドロール 20 によりロール電極 10A に密着され、同期して回転移送され、放電部 100 で、処理ガス G によりプラズマ放電処理が施される。

[0061] 処理ガス供給手段 30 は基材の幅と同等か、あるいはそれよりやや幅が広いスリット状であることが好ましく、あるいはパイプ状の吹き出し口を横に並べて基材の幅同等となるように配置したものでもよく、幅方向全体で均一な流量或いは流速で処理ガス G が放電部 100 に導入されるようにするのがよい。処理された基材 F はロール 11 を経て、巻き取り、または次工程（何れも図示してない）に移送される。処理後のガス G' は排気口 40 より排気される。排気口 40 からの排気流量は処理ガス供給手段 30 からの流量と同等か、やや多いことが好ましい。放電部 100 のロール電極 10A 及び 10B の側面側を遮蔽しても、また装置全体を囲い、全体を希ガス或いは処理ガスで満たしてもよい。

[0062] 上記プラズマ放電処理装置においては、処理ガス供給手段が、対向電極間に大気圧またはその近傍の圧力の処理ガスを供給すること、あるいは放電空間が大気圧またはその近傍の圧力下で形成されていることが好ましい。

[0063] 大気圧もしくはその近傍の圧力下で行われるプラズマ放電処理装置は、真空下のプラズマ CVD 法に比べ、減圧にする必要がなく、生産性が高いだけでなく、プラズマ密度が高密度であるために製膜速度が速く、さらには通常の CVD 法の条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて質高い膜が得られる。本発明でいう大気

圧近傍とは、 $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ の圧力を表すが、良好な効果を得るためには、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$ が好ましい。

[0064] 図2は、ロール電極に単一のプラズマ放電のための電圧を印加できる電源80を備え高周波電源が1周波数帯であるプラズマ放電処理装置であるが、各々のロール電極に異なる周波数の電源を設置し、第1の高周波電界と第2の高周波電界とを重畳し、プラズマ放電させるプラズマ放電処理装置を用いることも好ましい態様の1つである。

[0065] 図7は、本発明に用いられるプラズマ放電処理装置の別の一例で、2周波のロール電極を用いて基材を処理するプラズマ放電処理装置を模式的に示した図である。この装置は、一对のロール電極10A（第1電極）とロール電極10B（第2電極）を有する。ロール電極10Aには、プラズマ放電のための周波数 ω_1 の高周波電圧 V_1 を印加できる第1電源801が電圧供給手段811を介して接続されている。ロール電極10Bには、プラズマ放電のための周波数 ω_2 の高周波電圧 V_2 を印加できる第2電源802が電圧供給手段812を介して接続されている。第1電源801は第2電源802より大きな高周波電圧（ $V_1 > V_2$ ）を印加できる能力を有していることが好ましく、また第1電源801の第1の周波数 ω_1 と第2電源802の第2の周波数 ω_2 は $\omega_1 < \omega_2$ であることが好ましい。ロール電極10Aと第1電源801との間には、第1電源801からの電流がロール電極10Aに向かって流れるように第1フィルターが設置されており（省略されている）、第1電源801からの電流 I_1 をアース側へ通過しにくくし、第2電源802からの電流 I_2 がアース側へ通過し易くするように設計されている。また、ロール電極10Bと第2電源802との間には、第2電源802からの電流がロール電極10Cに向かって流れるように第2フィルターが設置されており（省略）、第2電源802からの電流 I_2 をアース側へ通過しにくくし、第1電源801からの電流 I_1 がアース側へ通過し易くするように設計されている。

[0066] また、別の放電条件としては、対向する第1電極と第2電極との間に、高

周波電圧を印加し、高周波電圧が、第1の高周波電圧 V_1 及び第2の高周波電圧 V_2 を重畳したものであって、放電開始電圧を $I V$ としたとき、 $V_1 \geq I V > V_2$ または $V_1 > I V \geq V_2$ を満たすことが好ましく、更に好ましくは、 $V_1 > I V > V_2$ を満たすことである。

[0067] ここで、第1電源の周波数としては、200kHz以下が好ましく用いることができる。またこの電界波形としては、サイン波でもパルスでもよい。下限は1kHz程度が望ましい。

[0068] 一方、第2電源の周波数としては、800kHz以上が好ましく用いられる。

[0069] この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は200MHz程度が望ましい。

[0070] 前工程または元巻きロールから供給される基材Fは、ガイドロール20によりロール電極10Aに密着され、同期して回転移送され、放電部100で、処理ガスGによりプラズマ放電処理が施される。

[0071] 処理ガス供給手段30は基材の幅と同等か、あるいはそれよりやや幅が広いスリット状であることが好ましく、あるいはパイプ状の吹き出し口を横に並べて基材の幅同等となるように配置したものでよく、幅方向全体で均一な流量或いは流速で処理ガスGが放電部100に導入されるようにするのがよい。処理された基材Fは折り返しロール11A、11B、11C及び11Dを経て、逆方向に移送されロール電極10Bに抱かれて再び放電部100でプラズマ放電処理が施されガイドロール21を介して巻き取り、または次工程（何れも図示してない）に移送される。処理後のガスG'は排気口40より排気される。排気口40からの排気流量は処理ガス供給手段30からの流量と同等か、やや多いことが好ましい。放電部100のロール電極10A及び10Bの側面側を遮蔽しても、また装置全体を囲い、全体を希ガス或いは処理ガスで満たしてもよい。

[0072] 上記プラズマ放電処理装置においては、処理ガス供給手段が、対向電極間に大気圧またはその近傍の圧力の処理ガスを供給すること、あるいは放電空

間が大気圧またはその近傍の圧力下で形成されていることが好ましい。

[0073] 図7は、印加電源として2周波方式を適用した構成を示したものであり、また、基材Fは二度同条件で放電処理されるため、膜厚方向に同じ傾斜構造をもつ単層膜を一度に二層成膜でき、図4に示した二層からなる膜ユニットを一度に形成することができる。

[0074] 第1の電源2（高周波電源）としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
A 1	神鋼電機	3 k H z	S P G 3 - 4 5 0 0
A 2	神鋼電機	5 k H z	S P G 5 - 4 5 0 0
A 3	春日電機	1 5 k H z	A G I - 0 2 3
A 4	神鋼電機	5 0 k H z	S P G 5 0 - 4 5 0 0
A 5	ハイデン研究所	1 0 0 k H z *	P H F - 6 k
A 6	パール工業	2 0 0 k H z	C F - 2 0 0 0 - 2 0 0 k

等の市販のものを挙げる事が出来、何れも使用することが出来る。

[0075] また、第2の電源（高周波電源）としては、

印加電源記号	メーカー	周波数	製品名
B 1	パール工業	8 0 0 k H z	C F - 2 0 0 0 - 8 0 0 k
B 2	パール工業	2 M H z	C F - 2 0 0 0 - 2 M
B 3	パール工業	1 3 . 5 6 M H z	C F - 5 0 0 0 - 1 3 M
B 4	パール工業	2 7 M H z	C F - 2 0 0 0 - 2 7 M
B 5	パール工業	1 5 0 M H z	C F - 2 0 0 0 - 1 5 0 M
B 6	パール工業	2 0 ~ 9 9 . 9 M H z	R P - 2 0 0 0 - 2 0 / 1 0 0 M

等の市販のものを挙げる事が出来、何れも使用することが出来る。

[0076] なお、上記電源のうち、*印はハイデン研究所インパルス高周波電源（連続モードで100kHz）である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。

[0077] [ガス供給手段]

プラズマ放電処理装置においては、膜質に傾斜構造を有する薄膜を安定して形成する観点から、下記に示す各種のガス供給手段を放電部に有していることが、より好ましい態様である。

[0078] 図8は、上記プラズマ放電処理装置に適用可能なガス供給手段の一例を示す模式図である。

[0079] 図7において、処理ガスGはロール電極10A、10Bとの間隙の方向に向かって吹き出す。その時ロール電極間の隙間が狭いと、必ずしも吹き出した処理ガス全量はその隙間を通過することができず、一部は処理ガス供給手段30とロール電極の間隙から漏れて外部に吹き出し、その分の処理ガスを余計に必要とし、さらに処理室内に充満することになる。ここでは、図8に示すように、漏れだした処理ガスを遮断する手段として処理ガス供給手段30に補助ガスCGを処理ガス吹き出し方向と同方向に吹き出すようにした吹き出し口を設けている。

[0080] ここで処理ガスGは、放電ガスと薄膜形成ガスからなり、さらに放電ガスは希ガスまたは窒素などの不活性ガスであり、薄膜形成ガスは堆積する膜の原料となる原料となる原料ガス及び分解を促進する反応ガスからなっている。また補助ガスCGは希ガスまたは窒素などの不活性ガスからなり、処理ガスG中の放電ガスと同じ組成、または放電ガスと反応ガスと同組成が好ましい。

[0081] さらに補助ガスが吹き出す流速は、処理ガス供給手段30の供給口での処理ガスGが吹き出す流速と同等以上、5倍以下が好ましい。これ以下であると補助ガスの効果が小さく、5倍以上であると処理ガスGを放電空間100に供給することが難しくなるからである。

[0082] 補助ガスCGがロール電極10A、10Bに吹き付ける角度 θ は、 $0 \leq \theta < 90^\circ$ の間で設定し、補助ガスCGとしての効果とともに、同伴エアが処理ガス供給手段30の側面とロール電極10A、10Cの間から混入することを防ぐことができる。そして好ましくは $0 \leq \theta < 60^\circ$ 、さらに好まし

くは $0 \leq \theta < 30^\circ$ が好ましい。 90° 以上になると放電空間 100 に向かう補助ガス CG の成分が減少し、効果が得られなくなるからである。ここで θ とは処理ガスが吹き出す方向と、補助ガスが吹き出す方向とのなす角度である。処理ガス G および補助ガス CG を供給するガス供給部 30 の材質はアルミナなどのセラミック、樹脂など絶縁性材料がよく、特に PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）などの耐熱性樹脂が好ましい。

[0083] 本発明において用いることの出来るプラズマ放電処理装置をさらに例示する。

[0084] 図 11 に、片側のみロール電極で対向電極を角形棒状電極としたプラズマ放電処理装置の一例で、同じく 2 周波のロール電極を用いて基材を処理するプラズマ放電処理装置を模式的に示した図である。この装置は、ロール電極 10A（第 1 電極）と角形棒状電極 10C（第 2 電極）を有する。ロール電極 10A には、プラズマ放電のための周波数 ω_1 の高周波電圧 V_1 を印加できる第 1 電源 801 が電圧供給手段 811 を介して接続されている。角形棒状電極 10C には、プラズマ放電のための周波数 ω_2 の高周波電圧 V_2 を印加できる第 2 電源 802 が電圧供給手段 812 を介して接続されている。第 1 電源 801 は第 2 電源 802 より大きな高周波電圧 ($V_1 > V_2$) を印加できる能力を有していることが好ましく、また第 1 電源 801 の第 1 の周波数 ω_1 と第 2 電源 802 の第 2 の周波数 ω_2 は $\omega_1 < \omega_2$ であることが好ましい。ロール電極 10A と第 1 電源 801 との間には、第 1 電源 801 からの電流がロール電極 10A に向かって流れるように第 1 フィルターが設置されており（省略されている）、第 1 電源 801 からの電流 I_1 をアース側へ通過しにくくし、第 2 電源 802 からの電流 I_2 がアース側へ通過し易くするように設計されている。また、角形棒状電極 10C と第 2 電源 802 との間には、第 2 電源 802 からの電流がロール電極 10C に向かって流れるように第 2 フィルターが設置されており（省略）、第 2 電源 802 からの電流 I_2 をアース側へ通過しにくくし、第 1 電源 801 からの電流 I_1 がアース側へ通過し易くするように設計されている。

- [0085] また、別の放電条件としては、対向する第1電極と第2電極との間に、高周波電圧を印加し、高周波電圧が、第1の高周波電圧 V_1 及び第2の高周波電圧 V_2 を重畳したものであって、放電開始電圧を $I V$ としたとき、 $V_1 \geq I V > V_2$ または $V_1 > I V \geq V_2$ を満たすことが好ましく、更に好ましくは、 $V_1 > I V > V_2$ を満たすことである。
- [0086] 第1電源の周波数としては、 200 kHz 以下が好ましく用いることができる。またこの電界波形としては、サイン波でもパルスでもよい。下限は 1 kHz 程度が望ましい。
- [0087] 一方、第2電源の周波数としては、 800 kHz 以上が好ましく用いられる。
- [0088] この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は 200 MHz 程度が望ましい。
- [0089] 前工程または元巻きロールから供給される基材Fは、ガイドロール20によりロール電極10Aに密着され、同期して回転移送され、放電部100で、処理ガスGによりプラズマ放電処理が施される。
- [0090] 処理ガス供給手段30は基材の幅と同等か、あるいはそれよりやや幅が広いスリット状であることが好ましく、あるいはパイプ状の吹き出し口を横に並べて基材の幅同等となるように配置したものでよく、幅方向全体で均一な流量或いは流速で処理ガスGが放電部100に導入されるようにするのがよい。処理された基材Fはガイドロール22を経て巻き取り、または次工程（何れも図示してない）に移送される。
- [0091] 一方、角形棒状電極10C（第2電極）上を、逆方向に移送される基材F'は角形棒状電極10Cのクリーニング用基材でありPETフィルム等が用いられ、放電空間を通過後ガイドロール21を介して巻き取られる。また循環して用いられてもよい。
- [0092] 処理後のガスG'は排気口40より排気される。排気口40からの排気流量は処理ガス供給手段30からの流量と同等か、やや多いことが好ましい。放電部100のロール電極10A及び10Bの側面側を遮蔽しても、また装

置全体を囲い、全体を希ガス或いは処理ガスで満たしてもよい。

[0093] 上記プラズマ放電処理装置においては、処理ガス供給手段が、対向電極間に大気圧またはその近傍の圧力の処理ガスを供給すること、あるいは放電空間が大気圧またはその近傍の圧力下で形成されていることが好ましい。

[0094] 図 1 1 に記載のプラズマ放電処理装置についても、第 1 の電源（高周波電源）、また、第 2 の電源（高周波電源）としては、図 7 の装置と同様のものを用いることが出来る。

[0095] また、ガス供給手段についても図 8 に示した。

[0096] 図 1 2 に、さらに、片側のみロール電極で対向電極を角形棒状電極としたプラズマ放電処理装置の別の一例を示す。図 1 1 に示したものとは、角形棒状電極 1 0 C（第 2 電極）にクリーニング用の基材を用いないより簡易なプラズマ放電処理装置であり小スケールでの実施に適する。基本的に図 1 1 の装置とその他の部分の構成については同様であり説明は省略する。

[0097] 次いで、本発明に用いるプラズマ放電処理装置の主要構成要素の詳細について説明する。

[0098] [ロール電極]

図 9 は、適用可能なロール電極の一例を示す斜視図である。

[0099] ロール電極 1 0 の構成について説明すると、図 9 の（a）において、ロール電極 1 0 は、金属等の導電性母材 2 0 0 a（以下、「電極母材」ともいう。）に対しセラミックスを溶射後、無機材料を用いて封孔処理したセラミック被覆処理誘電体 2 0 0 b（以下、単に「誘電体」ともいう。）を被覆した組み合わせで構成されている。また、溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化ケイ素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

[0100] また、図 9 の（b）に示すように、金属等の導電性母材 2 0 0 A にライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体 2 0 0 B を被覆した組み合わせでロール電極 1 0' を構成してもよい。ライニング材としては、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラ

ス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩ガラス、バナジン酸塩ガラス等が好ましく用いられるが、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

[0101] 金属等の導電性母材 200a、200Aとしては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等が挙げられるが、加工の観点からステンレスが好ましい。

[0102] 本発明に係る各ロール電極 10は、必要に応じて加熱あるいは冷却等の温度調整することが望ましい。例えば、ロール電極内部に液体を供給して、電極表面の温度及び基材の温度を制御する。温度を与える液体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましい。基材の温度は処理条件によって異なるが、通常、室温～200℃とすることが好ましく、より好ましくは室温～120℃とすることである。

[0103] ロール電極の表面は、基材が密着して基材と電極とが同期して移送及び回転するので高い平滑性が求められる。平滑性はJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ (Rmax) 及び中心線平均表面粗さ (Ra) として表される。本発明に係るロール電極の表面粗さのRmaxは10μm以下であることが好ましく、より好ましくは8μm以下であり、特に好ましくは7μm以下である。またRaは0.5μm以下が好ましく、より好ましくは0.1μm以下である。

[0104] 本発明において、ロール電極間の間隙は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的、電極の形状等を考慮して決定される。電極表面同士の距離は、プラズマ放電を均一に発生させるという観点から0.5～20mmが好ましく、より好ましくは0.5～5mmであり、特に好ましくは1mm±0.5mmである。本発明でいうロール電極間の間隙とは対向する電極表面が互いに最も接近している間隔をいう。ロール電極の直径は10～1000mmが好ましく、20～500mmがより好ましい。またロール電極の周速は1～100m/minであり、さらに好ましくは5～50m/minである。

[0105] [処理ガス]

本発明に係る金属酸化物、窒化物、酸化窒化物等の薄膜を、プラズマ放電処理装置を用いて作成するとき使用する処理ガスについて説明する。

[0106] 処理ガスとしては、主に放電ガスと薄膜形成ガス（反応性ガスともいう）の混合ガスを用いるのが特に好ましい。

[0107] （放電ガス）

有用な放電ガス（希ガスともいう）の元素としては、窒素及び周期表の第18属元素、具体的には、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等を挙げることができるが、本発明においては、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。処理ガス中の希ガスの濃度は、90体積%以上あることが安定したプラズマを発生させるために好ましい。特に90～99.99体積%が好ましい。希ガスはプラズマ放電を発生するために必要であり、該プラズマ放電中の反応性ガスをイオン化またはラジカル化し、表面処理に寄与する。

[0108] （薄膜形成ガス）

本発明において、薄膜形成ガスは基材上に形成される機能性薄膜の種類によって様々な物質が用いられる。例えば、薄膜形成ガスとして、珪素化合物を用いることにより、反射防止層等に有用な低屈折率層を形成することもできる。また、Ti、Zr、Sn、SiあるいはZnのような金属を含有する有機金属化合物を用いることにより、金属酸化物層または金属窒化物層等を形成することができ、これらは反射防止層等に有用な中屈折率層や高屈折率層を形成することができ、更には導電層や帯電防止層を形成することもできる。

[0109] このように、本発明に有用な反応性ガスの物質として、金属化合物等を好ましく挙げることができる。

[0110] 本発明に好ましく使用できる反応性ガスの金属化合物としては、Al、As、Au、B、Bi、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、In、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Pt、Rh、S

b、S e、S i、S n、V、W、Y、Z nまたはZ r等の金属化合物または有機金属化合物を挙げることができ、A l、G e、I n、S b、S i、S n、T i、W、Z nまたはZ rが有機金属化合物として好ましく用いられる。

[0111] これらのうち珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシラン等のアルキルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の珪素アルコキシド等の有機珪素化合物；モノシラン、ジシラン等の珪素水素化合物、ジクロルシラン、トリクロルシラン、テトラクロルシラン等のハロゲン化珪素化合物、その他オルガノシラン等を挙げることができ、何れも好ましく用いることができる。本発明においては、これらに限定されない。また、これらは適宜組み合わせて用いることができる。上記の有機珪素化合物は、取り扱い上の観点から珪素アルコキシド、アルキルシラン、有機珪素水素化合物が好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、特に有機珪素化合物として珪素アルコキシドが好ましい。

[0112] 本発明に有用な反応性ガスとしての珪素以外の金属化合物としては、特に限定されないが、有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、金属水素化合物等を挙げることができる。有機金属化合物の有機成分としてはアルキル基、アルコキシド基、アミノ基が好ましく、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラジメチルアミノチタン等を好ましく挙げることができる。またハロゲン化金属化合物としては、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン等を挙げることができ、更に金属水素化合物としては、モノチタン、ジチタン等を挙げることができる。本発明においては、チタン系の有機金属化合物を好ましく用いることができる。

[0113] 上記有機金属化合物を放電部に導入するには、何れも、常温常圧で、気体、液体または固体の何れの状態のものであっても構わないが、それが液体または固体の場合は、加熱、減圧または超音波照射等の気化装置などの手段により気化させて使用すればよい。本発明においては、気化したり、蒸発させ

てガス状としたりして使用することが好ましい。常温常圧で液体の有機金属化合物の沸点が200℃以下のものであれば気化を容易にできるので、本発明の薄膜の製造に好適である。また有機金属化合物が金属アルコキシド、例えばテトラエトキシシランやテトライソプロポキシチタンのような場合、有機溶媒に易溶であるため有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、n-ヘキサン等に希釈して使用してもよい。有機溶媒は、混合溶媒として使用してもよい。

[0114] 本発明において、有機金属化合物を反応性ガスとして処理ガスに使用する場合、処理ガス中の含有率は、0.01～10体積%であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積%である。上記金属化合物は同種あるいは異種の金属化合物を数種類混合して使用してもよい。

[0115] なお、上記のような有機金属化合物の反応性ガスに水素、酸素、窒素、一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化炭素、オゾン、過酸化水素を希ガスに対して0.1～10体積%混合させて使用してもよく、このように補助的に使用することにより薄膜の硬度を著しく向上させることができる。

[0116] 本発明に適用する基体が、反射防止層を有するフィルムの場合、例えば、有機珪素化合物は膜密度の傾斜構造をもちながら平均膜密度の小さい低屈折率層を形成するのに適しており、また、チタン系有機金属化合物は平均膜密度の大きい高屈折率層を形成するのに適しており、何れも好ましく用いられる。また、これらを混合したガスを用いて、その混合比率を調整することにより密度（屈折率）を制御して中屈折率層とすることもできる。

[0117] [基材]

次に、本発明に係る基材について説明する。

[0118] 本発明に係わる基材としては、セルロースエステルフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルム、セルロース系フィルム、その他の樹脂フィルム等を挙げることができ、例えば、セルロースエステルフィルムとしてはセルロースジアセテートフィルム、セルロースアセター

トブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートフタレートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート；ポリエステルフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンフタレートフィルム、1,4-ジメチレンシクロヘキシレンテレフタレート、あるいはこれら構成単位のコポリエステルフィルム；ポリカーボネートフィルムとしてはビスフェノールAのポリカーボネートフィルム；ポリスチレンフィルムとしては、シンジオタクティックポリスチレンフィルム；ポリオレフィンフィルムとしてはポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム；ポリビニルアルコール系フィルムとしてはポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム；セルロース系フィルムとしてはセロファン；その他の樹脂フィルムとしては、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムあるいはポリアリレートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム等を挙げることができる。

[0119] これらのフィルムの素材を適宜混合して得られたフィルムも好ましく用いることができる。例えば、ゼオネックス（日本ゼオン（株）製）、ARTON（JSR（株）製）などの市販品の樹脂を混合したフィルムを用いることもできる。また、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホン等の固有の複屈折率が高い素材であっても、溶液流延あるいは溶融押し出し等の条件、更には縦、横方向に延伸する条件等を適宜設定することにより、本発明に適した基材を得ることができる。本発明においては、上記の記載のフィルムに限定されない。

[0120] 本発明のプラズマ放電処理装置に適した基材の厚さとしては、10～1000 μm 程度のフィルムを好ましく用いることができ、より好ましくは10

～200 μmであり、特に10～60 μmの薄手の基材を好ましく用いることができる。

[0121] 〔薄膜、積層体及びフィルム〕

本発明において、薄膜の形成は、対向電極の間隙の放電部で、基材を大気圧もしくはその近傍の圧力下で上記処理ガスによりプラズマ放電処理することによって行われる。本発明における大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理は、基材の幅が、例えば2000mmもの非常に幅広いものを行うことができ、また、処理速度を100m/分の速度で行うこともできる。本発明において、プラズマ放電を開始する際、まず処理室の空気を真空ポンプで引きながら、処理ガスまたは希ガスを処理室に導入して、空気と置換してから放電部に処理ガスを供給し、放電部を満たすのが好ましい。その後基材を移送させて処理を行う。

[0122] 形成される膜の膜密度プロファイル（膜密度の最大の値、また、膜密度の最大の値と最小の値の比等）については、前述のように、（最高膜密度と）膜厚は放電部の放電強度、従って、印加高周波電力、処理ガス濃度、基材の搬送速度等によって適宜調整することができる。

[0123] 本発明において、プラズマ放電処理装置による薄膜形成条件は前述プラズマ放電処理装置のところで述べたが、更に、処理するためのその他の条件等について述べる。

[0124] 本発明の薄膜を形成する際、あらかじめ基材を50～120℃に熱処理してからプラズマ放電処理することにより均一な薄膜を形成し易く、予加熱するのは好ましい方法である。熱処理することにより、吸湿していた基材を乾燥させることができ、低湿度に維持したままプラズマ放電処理することが好ましい。60%RH未満、より好ましくは40%RHで調湿した基材を吸湿させることなくプラズマ放電処理することが好ましい。含水率は3%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましく、1%以下であることが更に好ましい。

[0125] また、プラズマ放電処理後の基材を50～130℃の熱処理ゾーンで1～

30分熱処理することにより薄膜を安定化させることができ、有効な手段である。

[0126] 更に、本発明の多段のプラズマ放電処理により積層体を作製する際、それぞれのプラズマ放電処理前後に処理面に紫外線を照射してもよく、形成した薄膜の基材への密着性（接着性）や安定性を改善することができる。紫外線照射光量としては50～2000mJ/cm²であることが好ましく、50mJ/cm²未満では効果が十分ではなく、2000mJ/cm²を越えると基材の変形等が生じる恐れがある。

[0127] 本発明で形成される単層膜の膜厚としては、1～1000nmの範囲が好ましい。

[0128] 本発明の、高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成（膜密度の傾斜構造）を有する単層膜、またはこれらの積層膜を有する基材は、反射防止フィルム、防眩性反射防止フィルム、電磁波遮蔽フィルム、導電性フィルム、帯電防止フィルム、等に適用できるがこれらに限定されない。

実施例

[0129] 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。

[0130] 実施例1～3、6、比較例1～3

《薄層積層体の作製》

[薄層積層体の作製]

[製膜工程]

基材Fとして、厚さ100μmのロール状のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、図7に記載の大気圧プラズマ放電処理装置に第1の高周波電界と第2の高周波電界とを重畳してプラズマを発生させ、下記の放電条件で、放電空間100を1回通過させて、厚さが100nmのSiO₂薄膜を形成した。

[0131] なお、使用した電極 10A、10Bは、冷却水による冷却手段を有するチタン合金 T64 製母材に対して、大気プラズマ法により高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆した。プラズマ放電中、電極が 80°C になるように調節保温した。

[0132] (製膜条件)

〈ガス条件〉

放電ガス：窒素ガス 95.8 体積%

薄膜形成性ガス：テトラメトキシシラン (TMOS)

(リンテック社製気化器にて窒素ガスに混合して気化) 0.3 体積%

添加ガス：水素ガス 4.0 体積%

〈電源条件〉

第 1 電極側	電源種類	応用電機社製高周波電源
	周波数	80 kHz
	出力密度	表 1 のように変化 (W/cm^2)
第 2 電極側	電源種類	パール工業社製高周波電源
	周波数	13.56 MHz
	出力密度	表 1 のように変化 (W/cm^2)

第一電極出力密度および第二電極出力密度をかえ電源条件を表 1 のようにかえて、発光強度 (放電強度) を変化させ、成膜を行って実施例 1~3、また比較例 2、3 の試料を作製した。

[0133] また、別に図 11 に記載の大気圧プラズマ放電処理装置に第 1 の高周波電界と第 2 の高周波電界とを重畳してプラズマを発生させ、下記の放電条件で、放電空間 100 を 1 回通過させて、厚さが 100 nm の SiO_2 薄膜を形成した。

[0134] 成膜条件は前記同様であり、電極条件についても電極 10B を電極 10C と置き換えた以外は同様であり、第一電極出力密度および第二電極出力密度を表 1 のようにして、成膜を行って実施例 6 の試料を作製した。

[0135] また、比較例 1 として、図 7 に示す装置を、図 10 に示す電極 10a、1

0 bからなる平行平板型の電極構成にかえたプラズマCVD処理装置を用いて作成し厚さが100nmの均一な膜密度構成をもつSiO₂薄膜試料を作製した。

[0136] 放電条件

第1電極側	電源種類	応用電機社製高周波電源
	周波数	80kHz
	出力密度	8W/cm ²
第2電極側	電源種類	パール工業社製高周波電源
	周波数	13.56MHz
	出力密度	6W/cm ²

各試料に対し、成膜した膜中の膜密度（最高膜密度値と最低膜密度値）また密度比、またこれを用いて以下の密着性、膜硬度試験を実施した結果を表1に示す。

[0137] （評価方法）

密着性：

JISK5600-5-6準拠して、クロスカット法によりテープピール試験を行い、密着性について評価した。

[0138] ○ カットの縁もなめらかで、どの格子の目にも剥がれがない。（分類0）

△ カットの縁に沿ってまた交差点において剥がれが生じている。（分類1～2）

× カットに沿って部分的また全面的に剥がれが生じている。（分類3～5）

膜硬度：

スチールウール#0000で摩擦した後の傷の本数/cm巾を評価。

[0139] （9.8×10³Pa×50往復）

○ 傷が見られない。

[0140] △ 傷の数が10本/cm未満である。

[0141] × 傷の数が11本/cm以上である。

クラック：

直径50mmの曲率で曲げを100回繰り返した後、Nikon社製微分干渉顕微鏡にて観察。

[0142] × 全面に発生

△ 面積の半分程度で発生

○ 発生なし

なお、膜密度はマックサイエンス社製MXP21によるX線反射率測定法により測定した。また発光強度についてはオーシャンオプティクス社製オージェ電子分光装置により測定した。

[0143]

[表1]

	装置	出力密度(W/cm ²)		発光強度比	膜密度(g/cm ³)	膜密度比	密着性(テープピール試験)	膜硬度(スチールウール試験)	クラック
		第一電極	第二電極						
実施例1	7	8	6	1.06	2.0~2.1	1.05	○	○	○
実施例2	7	8	4	1.29	1.6~2.1	1.30	○	○	○
実施例3	7	8	8	1.31	1.7~2.2	1.30	○	○	○
実施例6	11	8	6	1.04	2.01~2.09	1.04	○	○	△
比較例1	10	8	6	1.01	2.1	1.00	×	○	×
比較例2	7	6	6	1.02	2.05~2.1	1.02	△	○	×
比較例3	7	10	8	1.62	1.4~2.2	1.60	○	△	△

[0144] 表で分かるとおり、膜密度比が本発明の範囲にあるものは基材（また単層膜同士の）と密着性、膜硬度（スチールウール試験）、クラック等が良好である。膜密度比が小さすぎると、密着性が低下し、膜密度比が大きすぎると

クラックが悪化、膜硬度も低下する。

[0145] 実施例 4、5、比較例 4、5

以下のように薄層積層体を作成した。

[0146] 実施例 4、5 また比較例 5 の試料については、図 7 に記載の大気圧プラズマ放電処理装置に第 1 の高周波電界と第 2 の高周波電界とを重畳してプラズマを発生させ、下記の放電条件以外は実施例 1 と同様の条件で、放電空間 100 をそれぞれ、表 2 に記載の単層数と同じ回数通過させて、密度が傾斜構造をもつ単層膜が表 2 に記載の数積層されたトータルの厚さがそれぞれ 100 nm の、平均膜密度 1.9 g/cm³ 未満の最下層ユニット (L)、平均膜密度 1.9 g/cm³ 以上、2.1 g/cm³ 未満の中間層ユニット (M)、また、平均膜密度 2.1 g/cm³ 以上の最上層ユニット (H)、をそれぞれ形成し、複数の単層膜からなる層ユニットで構成される積層体を作成した。作成した積層体の構成を表 2 に示す。

[0147] また、実施例 4、5 また比較例 5 の、各積層体における最下層ユニット (L)、中間層ユニット (M)、最上層ユニットのそれぞれの成膜条件 (第一電極、第二電極の出力密度) を表 3 に示した。これらの試料では各層ユニットの (従って単層膜の) 平均膜密度は同じとしているが、各ユニットを構成する単層膜の膜密度比をこれにより変化させた (表 2 に記載)。

[0148] また、実施例 7 については、別に図 11 に記載の大気圧プラズマ放電処理装置に、放電条件以外は実施例 1 と同様の条件で、第 1 の高周波電界と第 2 の高周波電界とを重畳してプラズマを発生させ、放電空間 100 をそれぞれ、表 2 に記載の単層数と同じ回数通過させて、密度が傾斜構造をもつ単層膜が表 2 に記載の数積層されたトータルの厚さがそれぞれ 100 nm の、平均膜密度 1.9 g/cm³ 未満の最下層ユニット (L)、平均膜密度 1.9 g/cm³ 以上、2.1 g/cm³ 未満の中間層ユニット (M)、また、平均膜密度 2.1 g/cm³ 以上の最上層ユニット (H)、をそれぞれ形成し、複数の単層膜からなる層ユニットで構成される積層体を作成した。作成した積層体の構成を表 2 に示す。

[0149] また、実施例 7 の、各積層体における最下層ユニット（L）、中間層ユニット（M）、最上層ユニットのそれぞれの成膜条件（第一電極、第二電極の出力密度）を表 3 に示した。これらの試料では各層ユニットの（従って単層膜の）平均膜密度は同じとしているが、各ユニットを構成する単層膜の膜密度比をこれにより変化させた（表 2 に記載）。

[0150] また、比較例 4 については、図 10 に記載の大気圧プラズマ放電処理装置を用いて作成した。同じく出力密度については条件を表 3 に示すが、各単層膜は均一な膜厚プロファイルを示す（膜密度比 1.00）。

[0151]

[表2]

	装置	ユニット構成			単層数/1ユニット			膜密度比			密着性 (テープ ピール試験)	膜硬度 (スチール ウール試験)	クラック
		最下層	中間層	最上層	最下層	中間層	最上層	最下層	中間層	最上層			
実施例 4	7	L	M	H	5	5	5	1.07	1.08	1.07	○	○	○
実施例 5	7	L	-	H	10	-	5	1.25	-	1.30	○	○	○
実施例 7	11	L	M	H	5	5	5	1.03	1.04	1.05	△	○	△
比較例 4	10	L	M	H	5	5	5	1.00	1.00	1.00	△	○	×
比較例 5	7	L	-	H	10	-	5	1.01	-	1.02	×	○	×

[0152]

[表3]

	装置	出力密度(W/cm ²)					
		最下層		中間層		最上層	
		第一電極	第二電極	第一電極	第二電極	第一電極	第二電極
実施例 4	7	7	6	7	7	8	7
実施例 5	7	8	3	—	—	8	8
実施例 7	11	7	5	8	6	8	8
比較例 4	10	6	6	8	6	8	8
比較例 5	7	5	5	—	—	6	8

[0153] 得られた試料について実施例 1～3、また比較例 1～3の試料と同様の評価を行った結果を表 2 にその構成と共に示す。

[0154] 本発明の試料は密着性がよく、また、膜硬度も良好であり、クラックの発生がないことが積層膜においても認められる。

符号の説明

- [0155] 10A、10B ロール電極
 11 ロール
 11A、11B、11C、11D 折り返しロール
 20、21 ガイドロール
 30 処理ガス供給部
 40 排気口
 80 電源
 81、82 電圧供給手段
 801 第一電源
 811 電圧供給手段
 802 第二電源
 812 電圧供給手段
 100 放電部（放電空間）
 F 基材
 G 処理ガス

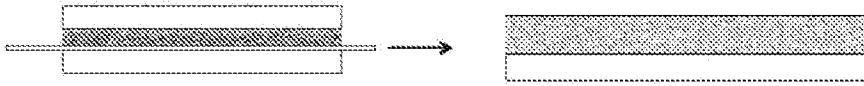
G' 処理後のガス

請求の範囲

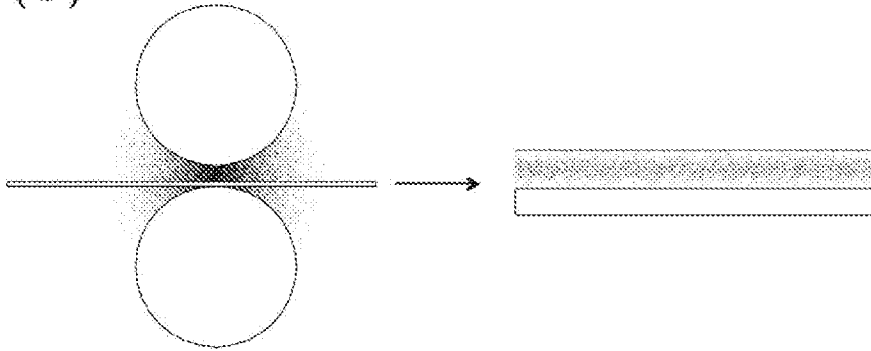
- [請求項1] 高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する単層膜、またはこれらの積層膜を有する基材であって、
- 前記単層膜の、膜密度の最大の値と、最小の値の比が、 $1.03 \sim 1.5$ であることを特徴とする基材。
- [請求項2] 高膜密度領域の両側を厚さ方向に連続的に膜密度が低下する領域で挟んだ構成を有する前記単層膜、またはこれらの積層膜からなるユニットが、
- 複数積層され形成された基材であって、
- 複数の前記ユニットが、少なくとも膜密度の平均が異なるユニットを含むことを特徴とする前記1に記載の基材。

[図1]

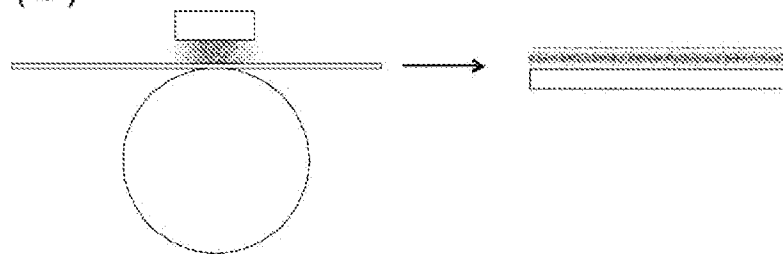
(a)



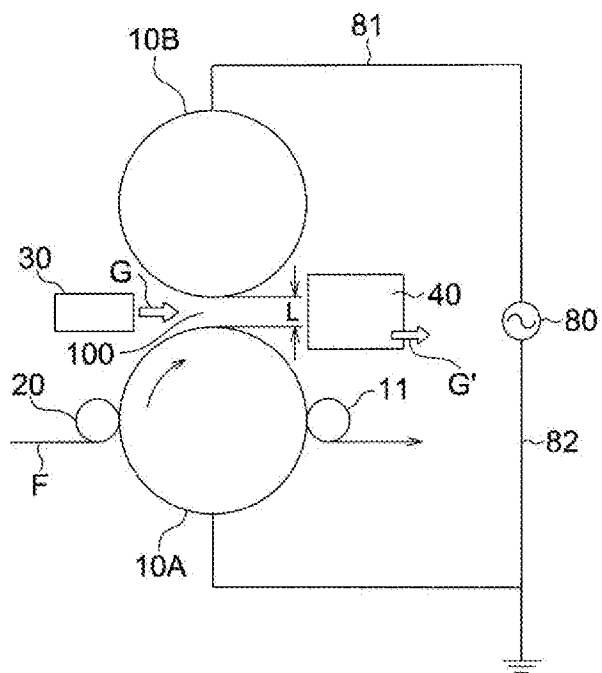
(b)



(c)



[図2]

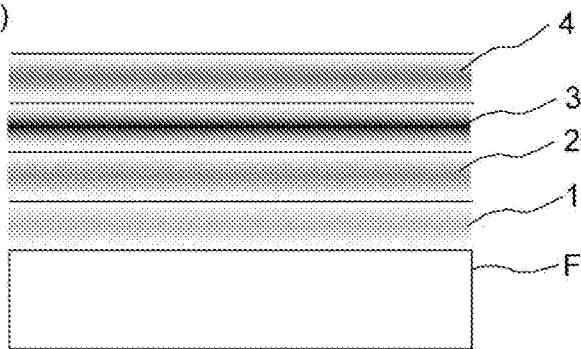


[図3]

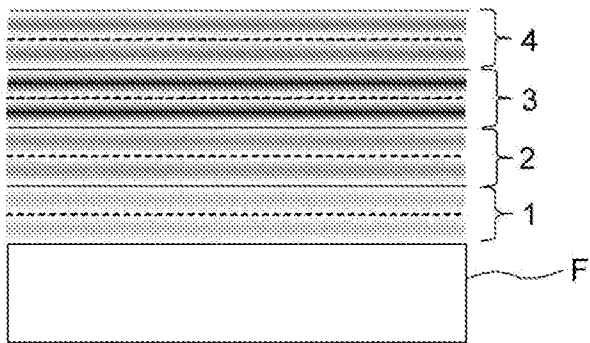
(a)



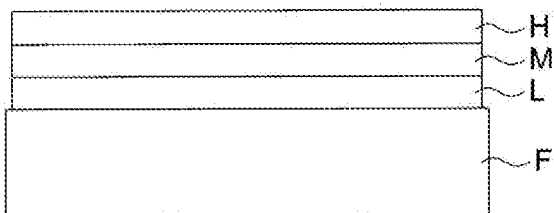
(b)



[図4]

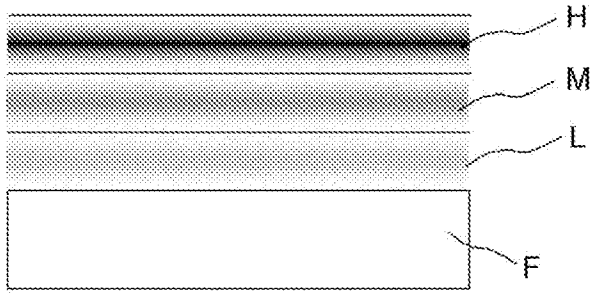


[図5]



[図6]

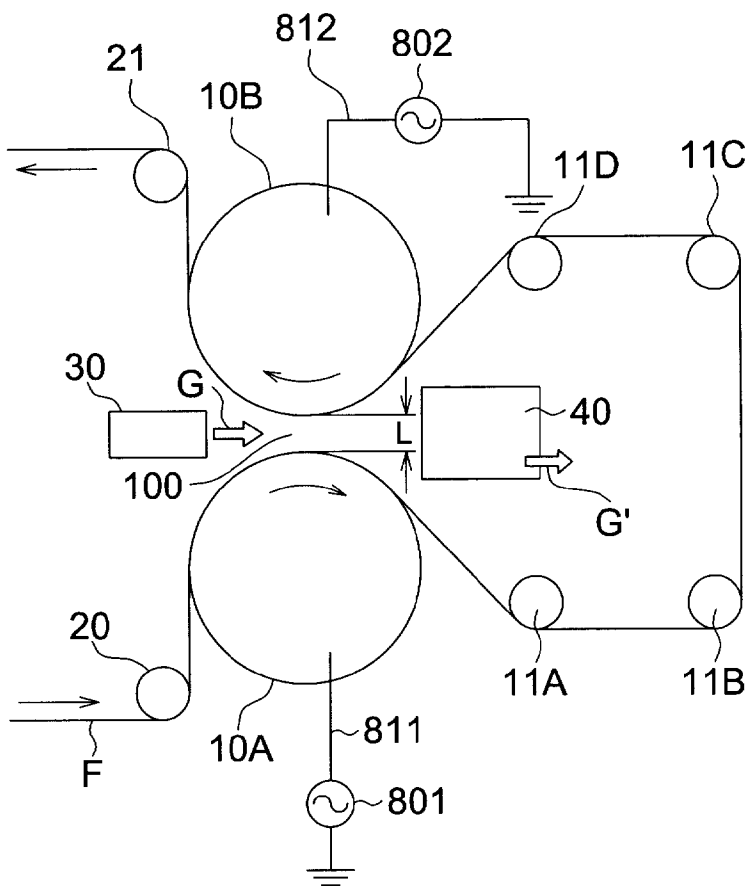
(a)



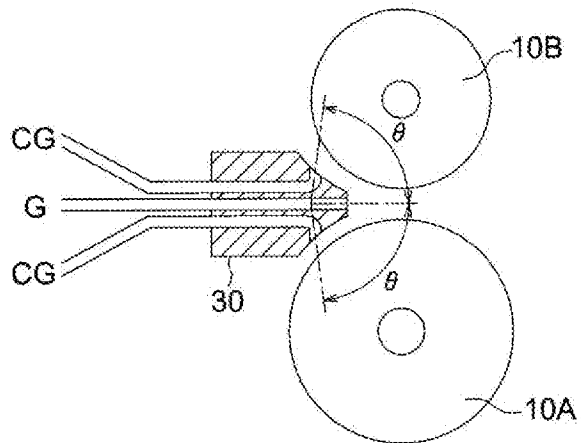
(b)



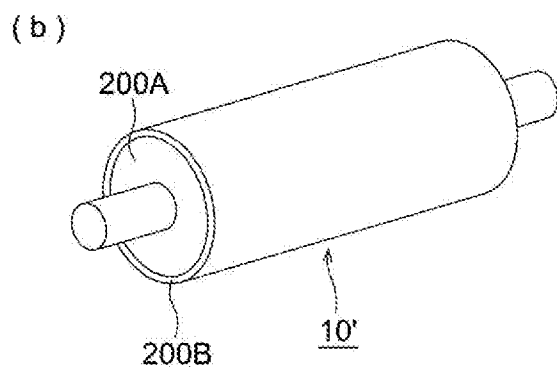
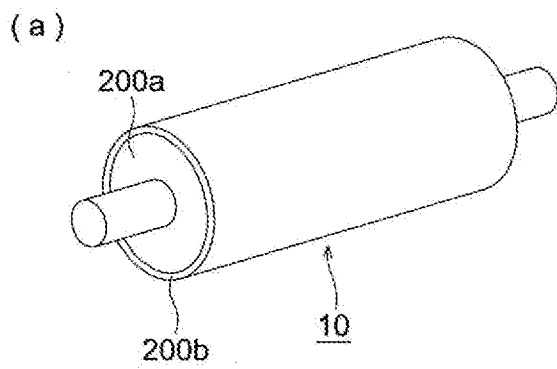
[図7]



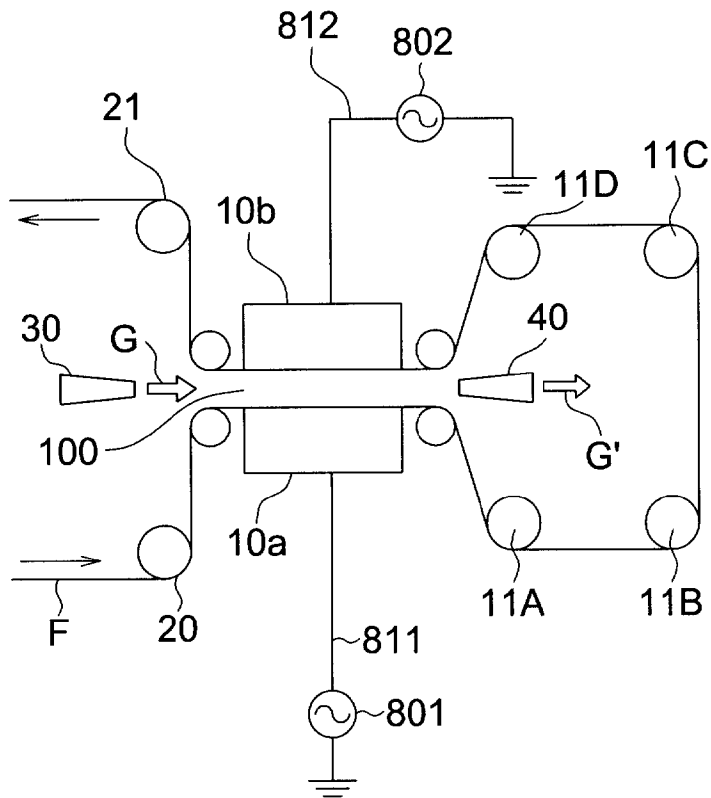
[図8]



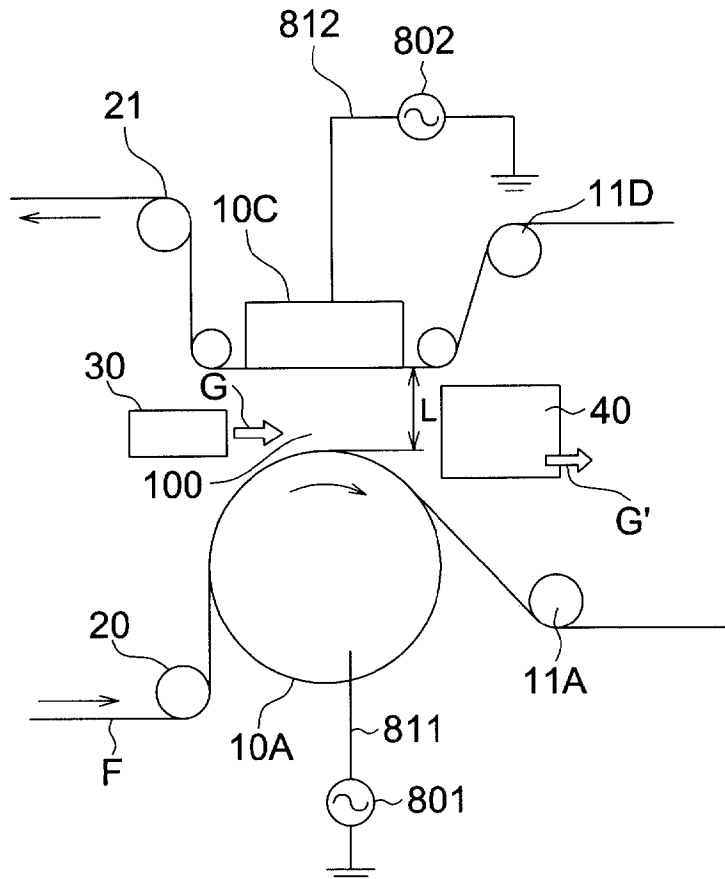
[図9]



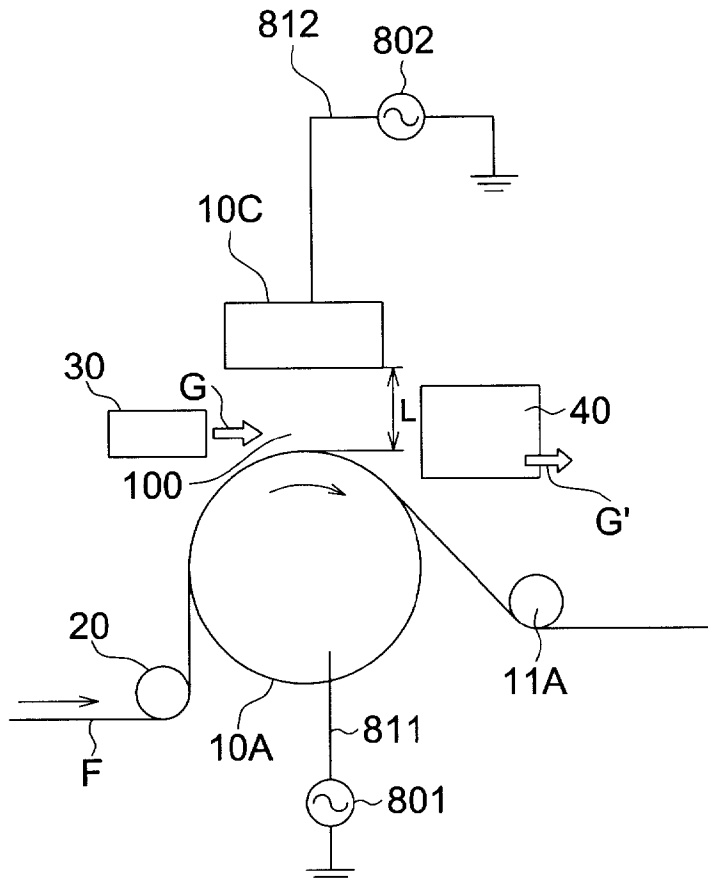
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/14(2006.01) i, B32B7/02(2006.01) i, B32B9/00(2006.01) n, C23C16/54 (2006.01) n

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)

B32B1/00-43/00, C23C16/00-16/56

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/033233 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 30 March 2006 (30.03.2006), claims; paragraphs [0038] to [0044]; examples; drawings & EP 1792726 A1 & US 2008/0085418 A1	1-2
X	WO 2008/096615 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; examples; drawings & EP 2116368 A & US 2010/0009147 A	1-2
X	JP 2004-314599 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; examples; drawings & US 2004/0253451 A1 & US 2008/0050567 A1	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2010 (10.03.10)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B5/14(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)n, C23C16/54(2006.01)n

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. B32B1/00-43/00, C23C16/00-16/56

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/033233 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.03.30, 請求の範囲, [0038]-[0044], 実施例, 図面 & EP 1792726 A1 & US 2008/0085418 A1	1-2
X	WO 2008/096615 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.08.14, 請求の範囲, 実施例, 図面 & EP 2116368 A & US 2010/0009147 A	1-2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

10.03.2010

国際調査報告の発送日

23.03.2010

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)

山本 昌広

4S

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
X	JP 2004-314599 A (大日本印刷株式会社) 2004.11.11, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 & US 2004/0253451 A1 & US 2008/0050567 A1	1 - 2