

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5667732号  
(P5667732)

(45) 発行日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 3 2 B 7/02 (2006.01)** B 3 2 B 7/02 1 0 3  
**B 3 2 B 9/00 (2006.01)** B 3 2 B 9/00 A

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-538950 (P2014-538950)	(73) 特許権者	000002174
(86) (22) 出願日	平成26年6月27日 (2014.6.27)		積水化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/067187		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
審査請求日	平成26年10月17日 (2014.10.17)	(74) 代理人	110001232
(31) 優先権主張番号	特願2013-138161 (P2013-138161)		特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(32) 優先日	平成25年7月1日 (2013.7.1)	(72) 発明者	浅野 元彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2014-1597 (P2014-1597)	(72) 発明者	奥山 絃章
(32) 優先日	平成26年1月8日 (2014.1.8)		大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	飛鳥 政宏
早期審査対象出願			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機膜及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機材料からなり、一方面から他方面に向かって、屈折率が  $n_1$  から  $n_2$  ( $n_1 < n_2$ ) に連続的に変化し、機能性膜である屈折率傾斜膜 A と、無機材料からなり、一方面から他方面に向かって、屈折率が  $n_3$  から  $n_4$  ( $n_4 < n_3$ ) に連続的に変化し、機能性膜である屈折率傾斜膜 B とを備え、屈折率傾斜膜 A の屈折率が  $n_2$  である側の面に、屈折率傾斜膜 B が前記屈折率が  $n_3$  である面側から直接または間接的に接するように積層されており、 $n_2$  と  $n_3$  との差が 0.1 以下であって、

前記無機材料が、Si と Al のうちの少なくとも一方と、Zn と、Sn とを含む複酸化物である、無機膜。

【請求項2】

前記屈折率傾斜膜 A と、屈折率傾斜膜 B のうち少なくとも一方が、Si、Zn 及び Sn を含む複酸化物からなることを特徴とする、請求項1に記載の無機膜。

【請求項3】

前記 Si、Zn 及び Sn を含む複酸化物において Zn と Sn の総和に対する Sn の比  $X_s$  が  $70 > X_s > 0$  を満たす、請求項2に記載の無機膜。

【請求項4】

前記屈折率傾斜膜 A と、屈折率傾斜膜 B のうち少なくとも一方が、Al、Zn 及び Sn を含む複酸化物からなることを特徴とする、請求項1に記載の無機膜。

【請求項5】

前記屈折率傾斜膜 A が、Al、Zn 及び Sn を含む複酸化物からなり、前記屈折率傾斜膜 B が、Si、Zn 及び Sn を含む複酸化物からなることを特徴とする、請求項 1 に記載の無機膜。

【請求項 6】

有機膜上に請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の無機膜が形成されており、有機膜の屈折率を  $n_0$  としたときに  $n_0 < n_1$  である、積層体。

【請求項 7】

前記無機膜上に樹脂層が形成されており、樹脂層の屈折率を  $n_5$  としたときに  $n_4 < n_5$  である、請求項 6 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い屈折率を有し、光学的干渉が抑えられている無機膜及びその無機膜を樹脂等の有機物に積層した積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

軽量で自在に曲げることのできる、フレキシブルデバイスにおいては基材や素子自体に樹脂等の有機物が用いられている。基材として樹脂等からなるフレキシブル基材を用いた、いわゆるフレキシブルデバイスにおいては、封止部材としてガスバリア性及び透明性に加えフレキシブル性を兼ね備えたガスバリアフィルムが要求されている。

20

【0003】

特許文献 1 には、ガスバリア性及びフレキシブル性を併せもったガスバリアフィルムが開示されている。特許文献 1 では、ガスバリア性を高めるために、亜鉛スズ酸化物が用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2010 - 524732 号広報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に開示されている亜鉛スズ酸化物は屈折率が高く、基材フィルムやアンカーコート層等の樹脂材料上に付与された場合、それらの材料との屈折率差から光学干渉を生じる。従って、光線透過率が低下してしまうという問題点を有している。

【0006】

本発明の目的は、樹脂等の有機物と積層した際にも光線透過率を低下させることのない無機膜及び該無機膜を有する積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る無機膜は、無機材料からなり、一方面から他方面に向かって、屈折率が  $n_1$  から  $n_2$  ( $n_1 < n_2$ ) に連続的に変化し、機能性膜である屈折率傾斜膜 A と、無機材料からなり、一方面から他方面に向かって、屈折率が  $n_3$  から  $n_4$  ( $n_4 < n_3$ ) に連続的に変化し、機能性膜である屈折率傾斜膜 B とを備え、屈折率傾斜膜 A の屈折率が  $n_2$  である側の面に、屈折率傾斜膜 B が上記屈折率が  $n_3$  である面側から直接または間接的に接するように積層されており、 $n_2$  と  $n_3$  との差が 0.1 以下であって、前記無機材料が、Si と Al のうちの少なくとも一方と、Zn と、Sn とを含む複酸化物である。

40

【0008】

本発明に係る無機膜では、好ましくは、前記屈折率傾斜膜 A と、屈折率傾斜膜 B のうち少なくとも一方が、Si、Zn 及び Sn を含む複酸化物からなる。

【0009】

50

本発明に係る無機膜では、好ましくは、前記Si、Zn及びSnを含む複酸化物においてZnとSnの総和に対するSnの比 $X_s$ が $70 > X_s > 0$ を満たす。

【0010】

本発明に係る無機膜では、好ましくは、前記屈折率傾斜膜Aと、屈折率傾斜膜Bのうち少なくとも一方が、Al、Zn及びSnを含む複酸化物からなる。

【0011】

本発明に係る無機膜では、好ましくは、前記屈折率傾斜膜Aが、Al、Zn及びSnを含む複酸化物からなり、前記屈折率傾斜膜Bが、Si、Zn及びSnを含む複酸化物からなる。

【0012】

本発明に係る積層体は、有機膜上に、本発明に従って構成されている無機膜が構成されており、有機膜の屈折率を $n_0$ としたときに、 $n_0 < n_1$ である積層体である。

【0013】

本発明の積層体では、前記無機膜上に樹脂層が形成されていて、樹脂層の屈折率を $n_5$ としたとき、 $n_4 < n_5$ であることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明の無機膜及び積層体は、上述の如き構成を有しており、屈折率傾斜膜Aにおいては膜厚方向に屈折率が $n_1$ から $n_2$ へと連続的に大きくなり、さらに、屈折率傾斜膜Bにおいて屈折率が $n_3$ から $n_4$ へと連続的に小さくなっており、 $n_2$ と $n_3$ との差が0.1以下であるため、屈折率差による反射が抑制される。従って、光線透過率の低下を防止することができる。そのため、屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bとして、種々の機能を付与し得る屈折率の高い材料を用いたとしても、光線透過率の低下を防止することができる。よって、機能性と、高い光線透過率を併せて持たせることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る無機膜を有する積層体を示す断面図である。

【図2】図2は、図1に示した積層体の各層の屈折率を示す断面図である。

【図3】図3は、本発明の無機膜を形成するために用いられる装置の一例の構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の一実施形態の無機膜を用いた積層体を、図面を参照しつつ説明する。図1に示すように、基材11上に有機物よりなる平坦化層12、無機材料からなる屈折率傾斜膜13a、無機材料からなる屈折率傾斜膜13b、樹脂層14が該順に積層一体化されて積層体が構成されている。ここで、屈折率傾斜膜Aとしての屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜Bとしての屈折率傾斜膜13bが本実施形態の無機膜13を構成している。

【0017】

図2に示すように、屈折率傾斜膜13aでは、平坦化層12に接する面の屈折率である $n_1$ が、屈折率傾斜膜13bと接する面の屈折率である $n_2$ へと連続的に単調に増大している。屈折率傾斜膜13bでは、屈折率傾斜膜13aに接する面の屈折率である $n_3$ が、樹脂層14と接する面の屈折率である $n_4$ へと連続的に単調に減少している。ここで各層の屈折率は $n_1 < n_2$ 、かつ $n_3 > n_4$ である。さらに、屈折率 $n_2$ と屈折率 $n_3$ とは本実施形態では等しく、 $n_2 = n_3$ とされている。

【0018】

もっとも、 $n_2$ と $n_3$ との屈折率差は、0.1以下であればよい。その場合には、屈折率傾斜膜13aと屈折率傾斜膜13bとの界面における屈折率の変化を小さくすることができる。それによって、屈折率差に起因する反射を抑制することができ、光線透過率の低下を抑制することができる。これを、以下においてより具体的に説明する。

【0019】

10

20

30

40

50

屈折率傾斜膜 13 a 及び屈折率傾斜膜 13 b は機能性膜である。本実施形態では、機能として、高いガスバリア性を発現する。ここで、ガスバリア性とは、二酸化炭素、酸素、水蒸気などの気体の透過を十分に低減させる特性を有するものとする。

【0020】

本実施形態では、屈折率傾斜膜 13 a 及び屈折率傾斜膜 13 b は、上記屈折率が連続的に変化している構造を有する。そして、屈折率傾斜膜 13 a と屈折率傾斜膜 13 b との界面では、両者の屈折率はある程度高いものの、屈折率差が 0.1 以下と小さい。従って、屈折率差に起因する反射を抑制することができる。加えて、屈折率が相対的に高い界面付近において、上記ガスバリア性を十分に発現させることができる。

【0021】

他方、界面とは反対側、すなわち屈折率傾斜膜 13 a 及び屈折率傾斜膜 13 b の外側の面では屈折率が低くなっている。そのため、十分な光透過性が確保される。

【0022】

上記のように、屈折率が高くなるほどガスバリア性などの機能が高くなる屈折率傾斜膜 13 a, 13 b を上記のように積層してなる無機膜では、屈折率が高い部分においてガスバリア性を効果的に高めることができる。しかも、 $n_2$  と  $n_3$  との差が 0.1 以下であるため、両者の界面における光線透過率の低下も抑制することができる。

【0023】

上記のように屈折率が高くなるほどガスバリア性が高くなる屈折率傾斜膜 13 a 及び屈折率傾斜膜 13 b を構成する無機材料の組み合わせとしては、このような機能を発現する限り特に限定されない。たとえば、酸化珪素と亜鉛スズ酸化物、酸化珪素とアルミ亜鉛酸化物、酸化アルミと亜鉛スズ酸化物などを挙げることができる。

【0024】

本実施形態の積層体では、基材 11 上に、平坦化層 12、屈折率傾斜膜 13 a、屈折率傾斜膜 13 b、樹脂層 14 が該順で積層されている。従って、各層間での屈折率の急峻な変化を解消することができる。よって、屈折率差に起因する反射を防止することができる。この反射防止効果により積層体の光線透過率を向上させることができる。

【0025】

屈折率傾斜膜 13 a 及び 13 b の膜厚あたりの屈折率変化率をそれぞれ屈折率変化率  $A = (n_3 - n_2) / t_1$  [  $t_1$  = 傾斜膜 A の膜厚, 単位: nm ] 及び屈折率変化率  $B = (n_4 - n_5) / t_2$  [  $t_2$  = 傾斜膜 B の膜厚, 単位: nm ] としたとき、屈折率変化率  $X$  は  $0 < X < 0.01 / \text{nm}$  を満たしていることが望ましく、 $0 < X < 0.006 / \text{nm}$  を満たしていることがより望ましい。ここで単位膜厚あたりの屈折率変化である屈折率変化率  $X$  が  $0.01 / \text{nm}$  を超えた場合、急激な屈折率変化に起因した光学的干渉が生じてしまい十分な透過率向上効果が得られなくなってしまう。

【0026】

上記積層体の膜厚を  $t$  とした場合、膜厚  $t$  の値の範囲としては特に限定はされないが、十分なガスバリア性を得るために  $30 \text{ nm} < t < 3000 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $50 \text{ nm} < t < 1000 \text{ nm}$  であることがより好ましい。

【0027】

ガスバリア積層体の基材 11 を構成している材料としては、特に限定されず、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、イソフタレート共重合体などのポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。なお、合成樹脂は、1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

【0028】

有機層からなる平坦化層 12 を構成している材料としては、表面の平滑性を得られるものであれば特に限定されず、例えば、ラジカル重合性基を有するアルコキシシラン、ラジカル重合性基を有しないアルコキシシラン及び水を含む組成物を作成し、該組成物を塗布

10

20

30

40

50

した後、塗布した上記組成物に活性エネルギー線を照射することにより得られる。

【0029】

平坦化層の厚みは、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が特に好ましい。厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 未満である場合には十分なガスバリア性を有していないおそれがある。また、厚みが $100 \mu\text{m}$ を超える平坦化層では、剛性が高くなり過ぎてガスバリア性フィルムの取扱性を低下させるおそれがある。

【0030】

屈折率傾斜膜13aは、1)膜厚方向に屈折率が連続的に単調増加する屈折率傾斜構造を有し、2)平坦化層12との界面においては、平坦化層12の屈折率 $n_0$ と平坦化層12と接する面の屈折率 $n_1$ が $n_0 < n_1$ の条件を満たし、3)前述したように屈折率 $n_2$ と屈折率 $n_3$ との差が $0.1$ 以下であればよい。

10

【0031】

屈折率傾斜膜13aを構成する材料としては、SiとAlのうち少なくとも一方と、Znと、Snとを含んでいる限り、特に限定されない。これらの材料に加え、例えば、In、Ti、Mg、Zr、Ni、Ta、W、Cu若しくはこれらを2種以上含む合金の酸化物又は酸化窒化物を含んでいてもよい。高温時のガスバリア性を高める観点から、屈折率傾斜膜13aは、Al、Zn及びSnを含む複酸化物からなることが好ましい。

$n_1$ の値としては有機物である $n_0$ との屈折率差を小さくするために $1.7$ 以下であることが好ましく、 $1.6$ 以下であることが特に好ましい。また、 $n_2$ の値としては特に限定はされないが、ガスバリア性を得るために材料を選択した場合、 $1.7$ より大きな値であることが好ましく、 $1.8$ 以上であることがより好ましい。

20

【0032】

屈折率傾斜膜13bは、1)膜厚方向に屈折率が連続的に単調減少する屈折率傾斜構造を有し、2)樹脂層14との界面においては、樹脂層14の屈折率 $n_5$ の面と接する面の屈折率 $n_4$ が $n_4 < n_5$ の条件を満たし、3)前述したように屈折率 $n_2$ と屈折率 $n_3$ との差が $0.1$ 以下であればよい。

【0033】

屈折率傾斜膜13bを構成する材料としては、SiとAlのうち少なくとも一方と、Znと、Snとを含んでいる限り、特に限定されない。これらの材料に加え、例えば、In、Ti、Mg、Zr、Ni、Ta、W、Cu若しくはこれらを2種以上含む合金の酸化物又は酸化窒化物を含んでいてもよい。高温時のガスバリア性を高める観点から、屈折率傾斜膜13aは、Al、Zn及びSnを含む複酸化物からなることが好ましい。

30

$n_4$ の値としては有機物である樹脂層14の屈折率 $n_5$ との屈折率差を小さくするために $1.7$ 以下であることが好ましく、 $1.6$ 以下であることが特に好ましい。

【0034】

なお、屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜13bは同一の材料で構成されていても、異なる材料で構成されていてもよい。また、屈折率傾斜膜13aと屈折率傾斜膜13bの間に屈折率が $n_2$ または $n_3$ と等しい機能性膜が形成されていてもよい。すなわち、屈折率傾斜膜13aと屈折率傾斜膜13bは、機能性膜などを介して間接的に積層されていてもよい。

40

【0035】

上記無機膜においては、屈折率傾斜膜13aは屈折率が $n_2$ である側の面に、屈折率傾斜膜13bが屈折率が $n_3$ である面側から上記のように間接的に積層されてもよく、また前述したように直接接触するように積層されていてもよい。

【0036】

樹脂層14としては特に限定されることなく、有機物により構成されておればよい。樹脂層の機能としては、例えば、平坦化、応力緩和、密着性向上、他の部材とのラミネートがあげられる。例えば、エチレン-不飽和カルボン酸-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸-メタクリル酸エステル共重合体、熱可塑性エラストマー、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー

50

、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ニトロセルロース、酢酸セルロース、シリコン、ジイソシアネートとポリエーテルポリオールとの縮合体であるポリエーテルポリウレタン、ジイソシアネートとポリエステルポリオールの縮合体であるポリエステルポリウレタンなどのポリウレタン系樹脂などが挙げられる。なお、ラミネート材料は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0037】

次に、屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜13bの形成方法について説明する。屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜13bを形成する方法としては、特に限定されず、例えば、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法などの物理的気相成長法(PVD)や、化学的気相成長法(CVD)などが挙げられる。これらの成膜方法において、屈折率が連続的に変化するように成膜条件を変化させればよい。それによって、屈折率傾斜構造を有する屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜13bを形成することができる。屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜13bの形成方法が同一の方法であっても、異なる方法を用いてもよい。

10

【0038】

なお、上記実施形態では、屈折率傾斜膜13a及び屈折率傾斜膜13bは、ガスバリア性を果たす機能膜であったが、本発明における機能膜の機能はガスバリア性に限定されるものではない。すなわち、屈折率が高く様々な機能を発現する機能性膜を用いることができる。このような機能としては、たとえば、透明導電膜などが挙げられる。導電性が高い屈折率傾斜膜は、たとえば材料としてInSnO、AlZnO等を用いることにより構成することができる。

20

【0039】

本発明では、上記のように屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bにおいて、屈折率が外側から両者の界面に向かって高くなるように屈折率が傾斜されており、両者の界面における屈折率差が0.1以下と小さくされているので、外側表面では、低い屈折率により十分な光透過性を確保することができる。また、両者の界面付近では、 $n_2$ と $n_3$ との差、すなわち屈折率差が小さく、しかも屈折率 $n_2$ 、 $n_3$ 自体は高いため、良好な機能を発現するとともに、光線透過率の低下を抑制することができる。

【0040】

本発明の一つの応用例としてSiZnSnOガスバリア膜を挙げることができる。屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜BとしてSiZnSnO膜を、屈折率が外側から両者の界面に向かって高くなるように屈折率が傾斜されるように、SiZnSnO膜中のSi含有量が両者の界面に向かって連続的に少なくなるように変化させ形成した。

30

SiZnSnOガスバリア膜において、高いガスバリア性、屈曲性を得るためには、ZnとSnの総和に対するSnの重量比 $X_s$ が、 $70 > X_s > 0$ を満たしていることが好ましく、 $50 > X_s > 0$ を満たしていることがより好ましく、 $30 > X_s > 5$ を満たしていることがさらに好ましく、 $10 > X_s > 5$ を満たしていることが最も好ましい。

【0041】

本発明の他の応用例としてAlZnSnOガスバリア膜を挙げることができる。屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜BとしてAlZnSnO膜を、屈折率が外側から両者の界面に向かって高くなるように屈折率が傾斜されるように、AlZnSnO膜中のAl含有量が両者の界面に向かって連続的に少なくなるように変化させ形成した。

40

また、AlZnSnOガスバリア膜において、高いガスバリア性、屈曲性を得るためには、ZnとSnの総和に対するSnの重量比 $X_s$ が、 $50 > X_s > 0$ を満たしていることが好ましく、 $50 > X_s > 0$ を満たしていることがより好ましく、 $30 > X_s > 0$ を満たしていることがさらに好ましく、 $30 > X_s > 10$ を満たしていることが最も好ましい。

【0042】

本発明においては、屈折率傾斜膜AにAlZnSnOガスバリア膜を用い、屈折率傾斜膜BにSiZnSnOガスバリア膜を用いてもよい。その場合においては、屈折率が外側から両者の界面に向かって高くなるように屈折率が傾斜されるように、SiZnSnO膜

50

中のSi含有量又はAlZnSnO膜中のAl含有量が両者の界面に向かって連続的に少なくなるように変化させ形成した。もっとも、本発明においては、屈折率傾斜膜AにSiZnSnOガスバリア膜を用い、屈折率傾斜膜BにAlZnSnOガスバリア膜を用いてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0043】

次に本発明の実施例を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0044】

(実施例1)

積層体としてバリアフィルムを作製した。バリアフィルムの基材としてPETフィルム(東レ社製、商品名:「ルミラー50T60」)を用いた。

#### 【0045】

平坦化層の形成

次に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン80重量部、テトラエトキシシラン53重量部、チタニウムテトラブトキシド30重量部及び水4.9重量部含む組成物に、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン(チバ・スペシャリティケミカルズ社製、商品名:「イルガキュア907」)0.1重量部を加えて、9Wの紫外線ランプを用いて紫外線を15分間照射して予備重合を行った。この組成物をグラビアコーターにより上記基材の一面に塗布し、塗布した組成物に電子線照射装置(ESI社製、製品名:「EC300/165/800」)を用いて、加速電圧175kV、照射線量150kGyの条件で電子線を照射することによって、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのラジカル重合を行ってラジカル重合体を形成した後、電子線照射を行った組成物を一面に有するポリエチレンテレフタレートフィルムを45%、相対湿度65%RHの環境下に1時間放置し、加水分解及び脱水縮合反応を促進することにより上記ラジカル重合体の主鎖間を架橋するテトラエトキシシランの脱水縮合物を形成し、平坦化層(厚み8μm)を得た。

#### 【0046】

無機膜の形成方法

ガスバリア層を図3に示すRtORスパッタリング装置31を用いて形成した。本装置は巻出し巻き取り室32と成膜室40により構成されている。巻出し巻き取り室32には巻出し軸33、巻き取り軸34、ガイドロール35及び36及びキャンロール37が備えられていて、真空ポンプ38により排気され減圧状態になる。巻出し軸33には基材となるフィルム原反が取り付けられ、フィルム原反から巻き出された基材フィルム30はガイドロール35、キャンロール37及びガイドロール36を経て巻き取り軸34に巻き取られる。また、成膜室40にはターゲット41及び42が備えられバイポーラー電源43に接続されている。このバイポーラー電源43によりターゲット41とターゲット42に交互にパルス電力を供給することができる。さらに、成膜室40にはアルゴンガス供給ライン44と酸素ガス供給ライン45が接続されていて、成膜室40内にアルゴンガス及び酸素ガスを供給することができる。成膜室40にも真空ポンプ39が接続されていて、成膜室内を減圧することができる。成膜室40を減圧後、アルゴンガス及び酸素ガスを所定の流量で供給し、さらに、ターゲット41、ターゲット42に電力を供給することにより、該ターゲットとキャンロール37間の空間にプラズマを形成することができる。このプラズマによりターゲット41及びターゲット42を構成している材料が、該ターゲット表面から弾き出される。そして、弾き出された材料がキャンロール37面上を通過する基材表面に堆積し、薄膜を形成する。バイポーラー電源43はターゲット41とターゲット42に供給するパルス数比を任意に制御することができる。パルス数比を制御することにより、ターゲット41表面から弾き出され基材上に堆積する材料の量とターゲット42表面から弾き出され基材フィルム30上に堆積する材料の量の比をコントロールすることができる。ターゲット41とターゲット42に異なる材料を選択した場合、パルス数比を制御することにより基材フィルム30上に堆積する合金酸化物の組成を制御することができる。

## 【0047】

## 屈折率傾斜膜Aの形成

平坦化層が片面に形成された基材フィルムを巻出し軸33にセットし、さらにターゲット41としてSiを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=70:30wt%)ターゲットを取り付けた。RtoRスパッタリング装置31を真空ポンプ38及び真空ポンプ39により排気し、 $3.0 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した。その後、基材フィルムを巻出し軸33から巻き取り軸34の方向にガイドロール35、キャンロール37、ガイドロール36を通る経路で搬送しながら、成膜室40において以下に示す条件で平坦化層上にSiZnSnO薄膜を形成し、屈折率傾斜膜Aを得た。

## 【0048】

## (成膜条件A)

基材搬送速度: 0.1 m/分, 張力100 N, キャンロール冷却温度: 10

アルゴンガス流量: 80 sccm, 酸素ガス流量: 80 sccm

電源出力: 5 kW, 電力パルス比: ターゲット41: ターゲット42 = 3:1

## 【0049】

## 屈折率傾斜膜Bの形成

次に、屈折率傾斜膜Aが形成され、巻き取り軸34に巻き取られた基材フィルムを巻き取り軸34から巻出し軸33の方向に搬送しながら、屈折率傾斜膜Aの表面に成膜条件Aに示す条件でSiZnSnO膜を形成し、屈折率傾斜膜Bを得た。

## 【0050】

## 樹脂層の形成

屈折率傾斜膜Bの表面に粘着材(積水化学工業社製、商品名:「ダブルタックテープ」、品番:5405A、厚み50 μm)を貼付し、樹脂層を得た。

## 【0051】

## 耐候性樹脂基材の貼合

粘着材を貼付した後、ETFE(テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体)フィルム(旭硝子社製、商品名:「アフレックス」、厚み100 μm)と貼合しガスバリアフィルム1を作製した。

## 【0052】

## (実施例2)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいて基材フィルム搬送条件を0.075 m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム2を作製した。

## 【0053】

## (実施例3)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいて基材フィルム搬送条件を0.2 m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム3を作製した。

## 【0054】

## (実施例4)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてSiを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=90:10wt%)ターゲットを取り付けたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム4を作製した。

## 【0055】

## (実施例5)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてSiを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=95:5wt%)ターゲットを取り付けたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム5を作製した。

## 【0056】

## (実施例6)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてSiを

10

20

30

40

50



、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=30:70wt%)ターゲットを取り付けたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム6を作製した。

【0057】

(実施例7)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてAlを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=70:30wt%)ターゲットを取り付け、基材フィルム搬送条件を0.05m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム7を作製した。

【0058】

(実施例8)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてAlを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=90:10wt%)ターゲットを取り付け、基材フィルム搬送条件を0.05m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム8を作製した。

【0059】

(実施例9)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてAlを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=50:50wt%)ターゲットを取り付け、基材フィルム搬送条件を0.05m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム9を作製した。

【0060】

(実施例10)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいて基材フィルム搬送条件を0.15m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム10を作製した。

【0061】

(実施例11)

屈折率傾斜膜A及び屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてSiを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=50:50wt%)ターゲットを取り付けたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム11を作製した。

【0062】

(実施例12)

屈折率傾斜膜Aの成膜条件Aにおいてターゲット41としてAlを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=90:10wt%)ターゲットを取り付け、基材フィルム搬送条件を0.05m/分とし、さらに屈折率傾斜膜Bの成膜条件Aにおいてターゲット41としてSiを、ターゲット42としてZnSn合金(Zn:Sn=90:10wt%)ターゲットを取り付け、基材フィルム搬送条件を0.15m/分としたこと以外は、実施例1と同様としてガスバリアフィルム12を作製した。

【0063】

(比較例1)

ターゲット41及びターゲット42にZnSn合金(Zn:Sn=70:30wt%)を取り付けた。成膜条件Bに示す条件で平坦化層上にガスバリア層としてZnSnO膜を形成し、ガスバリアフィルム13を作製した。

【0064】

(成膜条件B)

基材搬送速度: 0.1m/分, 張力100N, キャンロール冷却温度: 10

アルゴンガス流量: 80sccm, 酸素ガス流量: 80sccm

電源出力: 5kW, 電力パルス比: ターゲット: ターゲット = 1:1

【0065】

(ガスバリア性)

10

20

30

40

50

得られたガスバリアフィルムのガスバリア性を評価するために、差圧式透湿度測定装置（GTRテック社製、品番：GTR-300XASC）により40℃、90%の条件で水蒸気透過率を測定した。

【0066】

（透明性）

ガスバリアフィルムの透明性の評価については、全光線透過率をヘイズメーター（東洋精機製作所社製、商品名：「ヘイズガード2」）によりJIS K7361に基づいて透過率を測定した。

【0067】

（屈曲性）

ガスバリアフィルムの屈曲性はJIS C5016に示されている耐屈曲性試験に基づいて行った。得られたガスバリアフィルムを耐屈曲性試験装置の固定板と可動板に屈曲半径が5mmとなるように固定し、ストローク120mm、繰り返し屈曲回数を10000として試験を行い、試験後の水蒸気透過率で評価した。

【0068】

（屈折率）

ガスバリアフィルムの各層の屈折率は反射分光膜厚計（大塚電子社製、FE-3000）にて測定した。

【0069】

（Sn比率の測定）

試料表面にカーボン蒸着後、FIBにより薄膜切片を作製し、透過型電子顕微鏡FE-TEM（日本電子社製：JEM-2010FEF）によりEDS線分析により測定した。

【0070】

（評価結果）

ガスバリア性、透明性、屈曲性評価結果を表1及び表2に示す。

【0071】

〔ガスバリア性評価基準〕

水蒸気透過率：WVTR (g / m<sup>2</sup> / day)

WVTR < 1.0 × 10<sup>-3</sup> ... A

1.0 × 10<sup>-3</sup> < WVTR < 5.0 × 10<sup>-3</sup> ... B

5.0 × 10<sup>-3</sup> < WVTR < 1.0 × 10<sup>-2</sup> ... C

WVTR > 1.0 × 10<sup>-2</sup> ... D

【0072】

〔屈曲性評価基準〕

耐屈曲性試験後の水蒸気透過率：B-WVTR (g / m<sup>2</sup> / day)

B-WVTR < 1.0 × 10<sup>-3</sup> ... A

1.0 × 10<sup>-3</sup> < B-WVTR < 5.0 × 10<sup>-3</sup> ... B

5.0 × 10<sup>-3</sup> < B-WVTR < 1.0 × 10<sup>-2</sup> ... C

B-WVTR > 1.0 × 10<sup>-2</sup> ... D

【0073】

10

20

30

40

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
表面基材	---			ETFE(100 μm)			
樹脂層			樹脂層 (50 μm n5=1.48)				
構成	屈折率						
	n5						
	n4	SiZnSnO (150nm) n4=1.51	SiZnSnO (200nm) n4=1.51	SiZnSnO (75nm) n4=1.51	SiZnSnO (150nm) n4=1.51	SiZnSnO (150nm) n4=1.51	SiZnSnO (100nm) n4=1.67
	n3	n3=1.96	n3=1.96	n3=1.96	n3=1.96	n3=1.96	n3=2.03
	n2	SiZnSnO (150nm) n2=1.96	SiZnSnO (200nm) n2=1.96	SiZnSnO (75nm) n2=1.96	SiZnSnO (150nm) n2=1.96	SiZnSnO (150nm) n2=1.96	SiZnSnO (100nm) n2=2.03
	n1	n1=1.51	n1=1.51	n1=1.51	n1=1.51	n1=1.51	n1=1.67
平坦化層			平坦化層 (8 μm, n0=1.47)				
基材			PET(50 μm)				
屈折率変化率Xb	0.003	0.002	0.006	0.003	0.003	0.003	0.0036
屈折率変化率Xa	0.003	0.002	0.006	0.003	0.003	0.003	0.0036
Sn比率Xs	30	30	30	10	5	70	30
ガスバリア性	B	A	C	A	A	C	A
透過率	91.2 (O)	92.5 (O)	91 (O)	91.7 (O)	91.3 (O)	91.2 (O)	90.2 (O)
屈曲性	B	A	C	A	A	C	A

\*Xs=Sn/(Zn+Sn) (wt%)

【 0 0 7 4 】

【 表 2 】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1
表面基材	ETFE(100μm)					
樹脂層	樹脂層 (50μm n5=1.48)					
屈折率傾斜 ガスバリア膜B	n4	AlZnSnO (100nm)	AlZnSnO (100nm)	SiZnSnO (150nm)	SiZnSnO (100nm)	ZnSnO (200nm)
	n3	n4=1.68 n3=2.03	n4=1.67 n3=2.03	n4=1.51 n3=1.96	n4=1.51 n3=1.96	n4=1.51 n3=1.96
屈折率傾斜 ガスバリア膜A	n2	AlZnSnO (100nm)	AlZnSnO (100nm)	SiZnSnO (100nm)	AlZnSnO (100nm)	n=1.98
	n1	n2=2.03 n1=1.68	n2=2.03 n1=1.67	n2=1.96 n1=1.51	n2=1.96 n1=1.51	
平坦化層	平坦化層 (8μm, n0=1.47)					
基材	PET(50μm)					
屈折率変化率Xb	0.0036	0.0036	0.0045	0.003	0.0036	---
屈折率変化率Xa	0.0036	0.0036	0.0045	0.003	0.0045	---
Sn比率Xs	10	50	30	50	10	30
ガスバリア性	A	B	B	B	A	B
透過率	90.7 (○)	90.5 (○)	92.1 (○)	91.4 (○)	92.3 (○)	87.4 (×)
屈曲性	A	B	B	B	A	B

\*Xs=Sn/(Zn+Sn) (wt%)

【 0 0 7 5 】

実施例によれば、屈折率傾斜構造を有する無機膜であるため、比較例（単層膜）に比べて透明性の高いガスバリアフィルムを得ることができた。さらに、SiZnSnO膜に含まれるZnとSnの総和に対するSnの比率：Xs (wt%)を70 > Xs > 0とするこ

とによりガスバリア性の高いガスバリアフィルムを得ることができた。

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

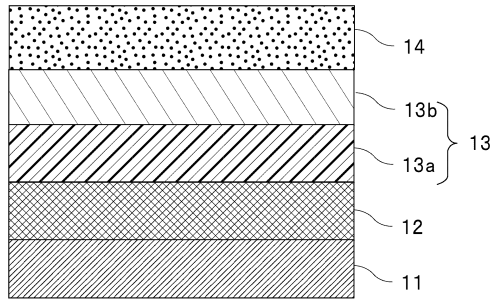
- 1 1 ... 基材
- 1 2 ... 平坦化層
- 1 3 ... 無機膜
- 1 3 a ... 屈折率傾斜膜
- 1 3 b ... 屈折率傾斜膜
- 1 4 ... 樹脂層
- 3 0 ... 基材フィルム 10
- 3 1 ... R t o R スパッタリング装置
- 3 2 ... 巻出し巻き取り室
- 3 3 ... 巻出し軸
- 3 4 ... 巻き取り軸
- 3 5 ... ガイドロール
- 3 6 ... ガイドロール
- 3 7 ... キャンロール
- 3 8 ... 真空ポンプ
- 3 9 ... 真空ポンプ
- 4 0 ... 成膜室 20
- 4 1 ... ターゲット
- 4 2 ... ターゲット
- 4 3 ... パイポラー電源
- 4 4 ... アルゴンガス供給ライン
- 4 5 ... 酸素ガス供給ライン

【要約】

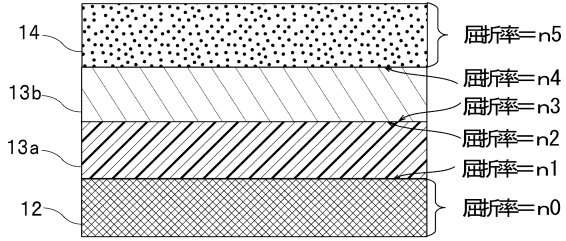
樹脂等の有機物と積層した際にも光線透過率を低下させることのない無機膜及び積層体を提供する。

屈折率が  $n_1$  から  $n_2$  ( $n_1 < n_2$ ) に連続的に変化し、かつ機能性膜である屈折率傾斜膜 1 3 a と、屈折率が  $n_3$  から  $n_4$  ( $n_4 < n_3$ ) に連続的に変化し、かつ機能性膜である屈折率傾斜膜 1 3 b から構成され、さらに、 $n_2$  と  $n_3$  との差が 0 . 1 以下である無機膜 1 3 。 30

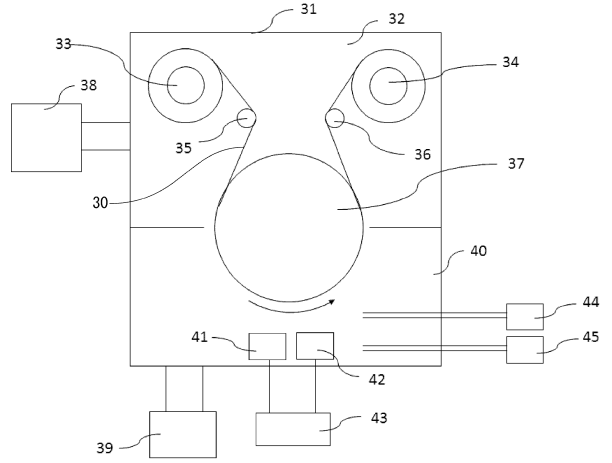
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開平05 - 193995 (JP, A)  
特開2010 - 137447 (JP, A)  
米国特許出願公開第2008 / 0310019 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B 1/00 - 43/00