

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3734724号

(P3734724)

(45) 発行日 平成18年1月11日(2006.1.11)

(24) 登録日 平成17年10月28日(2005.10.28)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 9/00 (2006.01) B 3 2 B 9/00 A

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2001-173355 (P2001-173355)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成13年6月8日(2001.6.8)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2002-361774 (P2002-361774A)	(74) 代理人	100083839
(43) 公開日	平成14年12月18日(2002.12.18)		弁理士 石川 泰男
審査請求日	平成15年2月20日(2003.2.20)	(72) 発明者	駒田 実
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		審査官	平井 裕彰
		(56) 参考文献	特開平11-268171 (JP, A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	B32B1/00-35/00

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の片面または両面に、プラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜を有するガスバリアフィルムであって、
 前記酸化珪素膜は、Si原子数100に対してO原子数180~200の範囲内の成分割合であり、かつSi原子数100に対してC原子数40~80の成分割合からなり、さらに $1045 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ の間にSi-O-Si伸縮振動に基づくIR吸収があり、かつ $1274 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ にSi-CH₃伸縮振動に基づくIR吸収があることを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項2】

前記酸化珪素膜は、屈折率が1.50以上1.70以下であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリアフィルム。

【請求項3】

酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項4】

前記酸化珪素膜は、厚さが5~300nmであることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルム。

【請求項5】

前記請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルムにおける

10

20

少なくとも一方側の表面にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の積層材を用い、前記ヒートシール性樹脂層を熱融着して製袋または製函したことを特徴とする包装容器。

【請求項 7】

前記請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルムにおける少なくとも一方側の表面に導電性層が形成されていることを特徴とする積層材。

【請求項 8】

請求項 7 に記載した積層材を基材として用い、前記導電性層上に画像表示層が形成されてなることを特徴とする画像表示媒体。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料として主に用いられるガスバリアフィルムに関し、更に詳しくは、プラズマ CVD 法によって形成されたガスバリア性に優れた酸化珪素膜を有するガスバリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスバリアフィルムは、主に、(イ)内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、(ロ)液晶表示パネルや EL 表示パネル等に形成されている素子が、水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。ガスバリアフィルムには、ガスバリア性を有するフィルムを貼り合わせるものや、ガスバリア性を有する膜を湿式成膜または乾式成膜するものが従来より知られている。

20

【0003】

ガスバリア性を有する膜を高分子樹脂基材上に乾式成膜する方法として、プラズマ CVD 法等の乾式成膜法を用いて酸化珪素膜(シリカ膜)や酸化アルミニウム膜(アルミナ膜)を形成する方法が知られている。例えば、特開平 8 - 176326 号、特開平 11 - 309815 号、特開 2000 - 6301 等がある。特に、プラズマ CVD 法は、高分子樹脂基材に熱的ダメージを与えることなく、ガスバリア性と屈曲性に優れた酸化珪素膜や酸化

30

【0004】

しかしながら、プラズマ CVD 法で形成した酸化珪素膜を有する従来のガスバリアフィルムは、 $2 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の酸素透過率(OTR)や、 $2 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の水蒸気透過率(WVTR)を有するにすぎず、より高いガスバリア性を有する用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【0005】

また、酸化珪素膜等の無機酸化物膜をバリア膜として用いる場合、一般には、ガス透過率は、膜厚を増加させることによって小さくなることが知られているが、Society of Vacuum Coatersにおいて、J.T.Feltsら(34th Annual Technical Conference Proceedings(1991), p.99-104)や、J.E.Klemborg-Sapiehaら(36th Annual Technical Conference Proceedings(1993), p.445-449)は、膜厚が増して膜の内部応力が緩和するのに伴い、バリア膜にクラックが発生し、却ってガス透過率が大きくなってしまふことを指摘している。

40

【0006】

一方、このようなガスバリアフィルムは、上述したように包装材料としての用途があるが、包装に際してはフィルムを何らかの形に加工して用いる必要がある。しかしながら、上記酸化珪素膜等の無機酸化物膜は、このような加工性が悪く、加工するとガスバリア性を維持することができないといった問題があった。

【0007】

また、近年の液晶表示パネルや EL 表示パネル等に形成されている素子は、例えば携帯電

50

話の表示部等といったように携帯性が要求される場合があり、このような素子のパッケージ材料として用いる場合は、ある程度の耐衝撃性が必要とされる。しかしながら、従来の酸化珪素膜を用いたガスバリアフィルムは、耐衝撃性が悪く、実用に際して問題となる場合があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有し、さらに耐屈曲性および耐衝撃性を有するガスバリアフィルムを提供することを主目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、請求項1に記載するように、基材の片面または両面に、プラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜を有するガスバリアフィルムであって、上記酸化珪素膜は、Si原子数100に対してO原子数180~200の範囲内の成分割合であり、かつSi原子数100に対してC原子数40~80の成分割合からなり、さらに $1045 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ の間にSi-O-Si伸縮振動に基づくIR吸収があり、かつ $1274 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ にSi-CH₃伸縮振動に基づくIR吸収があることを特徴とするガスバリアフィルムを提供する。

【0010】

この発明によれば、ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜の成分割合とIR吸収とからなる特性を、上記の範囲内に制御したことによって、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムとすることができると共に、耐屈曲性および耐衝撃性にも優れたガスバリアフィルムとすることができる。また、C原子数が上記範囲を超えると、アモルファスカーボン膜となり、割れやすくなる可能性があるからである。

【0011】

上記請求項1に記載された発明において、上記酸化珪素膜は、屈折率が1.50以上1.70以下であることが好ましい。ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜の屈折率を、上記の範囲内に制御することによって、膜自体の緻密度を向上させ、ガスバリア性をより一層向上させることができるからである。

【0012】

さらに、上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。酸素透過率および水蒸気透過率を上記の範囲内とすることにより、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気を殆ど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途に好ましく用いることができるからである。

【0013】

上記請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項4に記載するように、上記酸化珪素膜は、厚さが5~300nmであることが好ましい。本発明によれば、5~300nmという極めて薄い蒸着膜を形成した場合であっても、優れたガスバリア性を発揮することができ、蒸着膜にクラックが入りづらくすることができるからである。さらに、上記範囲の厚さで蒸着膜を形成したガスバリアフィルムは透明性や外観等を損なうことがなく、またフィルムのカールの増大を抑制することもできるため生産性においても好ましいからである。

【0014】

本発明においては、請求項5に記載するように、上記請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載されたガスバリアフィルムにおける少なくとも一方側の表面にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材を提供する。

【0015】

このような積層材を用いると、請求項6に記載するように、上記積層材のヒートシール性樹脂層を熱融着して製袋または製函することにより包装容器を得ることができ、この包装

10

20

30

40

50

容器はガスバリア性に優れていることから、食品や医薬品、さらには電子デバイス等の包装材料として好適に用いることができる。

【 0 0 1 6 】

また、本発明においては、請求項 7 に記載するように、上記請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のガスバリアフィルムにおける少なくとも一方側の表面に導電性層が形成されていることを特徴とする積層材を提供する。このような積層材を用いると、請求項 8 に記載するように、上記導電性層上に画像表示層を形成することにより画像表示媒体とすることができる。この画像表示媒体は、基材として用いられる基材がガスバリア性および可撓性に優れたものであるため、耐候性、耐衝撃性に優れたものとすることができる。

10

【 0 0 1 7 】

【 発明の実施の形態 】

以下に、本発明のガスバリアフィルムについて図面を用いて具体的に説明する。

【 0 0 1 8 】

図 1 は、本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。図 1 に示すように、本発明のガスバリアフィルム 1 は、基材 2 と、当該基材 2 の両面または片面に形成された酸化珪素膜 3 とから構成されている。以下、この酸化珪素膜、および基材、さらには、このガスバリアフィルムの製造方法に分けて、それぞれ説明する。

【 0 0 1 9 】

A . 酸化珪素膜

本発明における酸化珪素膜は、好ましくはプラズマ C V D 法によって形成された蒸着膜であり、この酸化珪素膜は、S i 原子数 1 0 0 に対して O 原子数 1 8 0 ~ 2 0 0 および C 原子数 4 0 ~ 8 0 の成分割合からなり、 $1 0 4 5 \sim 1 0 6 0 \text{ cm}^{-1}$ の間に S i - O - S i 伸縮振動に基づく I R 吸収があり、さらに $1 2 7 4 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ に S i - C H₃ 伸縮振動に基づく I R 吸収があることを特徴とするものである。すなわち、本発明の特徴は、ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜 3 の成分割合と I R 吸収とからなる各特性を、上記の範囲内に制御したことによって、極めて優れたガスバリア性を発揮させたことにある。

20

【 0 0 2 0 】

さらに、このとき、1 . 5 0 以上 1 . 7 0 以下の屈折率を有するように形成することがより好ましい。このような特性の酸化珪素膜 3 を備えるガスバリアフィルム 1 は、構造が緻密であり極めて優れたガスバリア性を発揮する。

30

【 0 0 2 1 】

S i、O、C の各成分割合を、S i 原子数 1 0 0 に対して O 原子数 1 8 0 ~ 2 0 0 および C 原子数 4 0 ~ 8 0 にするには、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ等を調節することにより、制御することができる。具体的には、以下の方法を挙げることができる。

【 0 0 2 2 】

1 酸素ガス / 有機珪素化合物ガスの比率を、0 ~ 1 0 程度の範囲内に調整することにより、酸化珪素膜中に炭素を積極的に導入する方法。

【 0 0 2 3 】

2 有機珪素ガスの単位流量 (1 s c c m) 当りの投入電力密度を $0 . 0 1 \text{ k w} / \text{m}^2$ から $5 \text{ k w} / \text{m}^2$ に調整することにより、酸化珪素膜中に炭素を適量残す方法。

40

【 0 0 2 4 】

この範囲の成分組成を有する酸化珪素膜は、S i - C 結合を適度に含むものであるため、極めて優れたガスバリア性を有すると共に優れた耐屈曲性および耐衝撃性を有するものとなる。

【 0 0 2 5 】

上記酸化珪素膜中の各成分の割合を測定する方法としては、S i、O、C の各成分を定量的に測定できる方法であれば特に限定されるものではないが、代表的な方法としては、E S C A (Electron spectroscopy for chemical analysis) や、R B S (Rutherford back

50

scattering)、オージェ電子分光法等を挙げることができ、これらによって測定された結果により各成分の割合とすることができる。

【0026】

Oの成分割合が180未満となる場合は、(酸素ガス/有機珪素化合物ガス)の流量比が小さい場合(酸素ガス流量が相対的に少ない場合)や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力が小さい場合にしばしば見られ、緻密な結晶構造とすることができないことから、酸素透過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができないものであると考えられる。なお、O原子数は化学量論的に200を超えないことから、200を上限とした。

【0027】

また、Cの成分割合が40に満たない場合は、Si-CH₃結合が適度に導入されることにより得られる耐屈曲性および耐衝撃性を得ることができないため好ましくなく、Cの成分割合が80を超える場合は、C-C結合を主骨格とするカーボン膜(グラファイト膜、アモルファスカーボン膜)となり、ガスバリア性および屈曲耐性が低下するため好ましくない。

【0028】

IR測定において、1045~1060cm⁻¹の間にSi-O-Si伸縮振動に基づく吸収があるようにするには、上記Cの成分割合を40~80の範囲内とし、かつ緻密な結晶構造となるように、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ等を調節することにより制御することができる。具体的には、上述した成分割合を制御する方法と同様に、酸素ガス/有機珪素化合物ガスの比率を、0~10程度の範囲内に調整することにより、酸化珪素膜中に炭素を積極的に導入する方法や、有機珪素ガスの単位流量(1sccm)当たりの投入電力密度を0.01kw/m²から5kw/m²に調整することにより、酸化珪素膜中に炭素を適量残す方法等を挙げることができる。

【0029】

こうしたIR吸収が現れる酸化珪素膜は、Si-CH₃結合を適度に有し、かつ結晶構造を緻密に保つものであるため、優れたガスバリア性を有すると共に、耐屈曲性および耐衝撃性を有するものである。

【0030】

IR吸収は、IR測定用の赤外分光光度計で測定して評価される。好ましくは、赤外分光光度計にATR(多重反射)測定装置を取り付けて赤外吸収スペクトルを測定する。このとき、プリズムにはゲルマニウム結晶を用い、入射角45度で測定することが好ましい。

【0031】

この範囲にIR吸収がない場合は、(酸素ガス/有機珪素化合物ガス)の流量比が適正範囲に無い場合や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力が適正でない場合にしばしば見られ、結果的にCを含有するが、緻密な結晶構造とすることができず、結果的に、酸素透過率と水蒸気透過率が大きく、十分なガスバリア性を発揮することができないものとなる。

【0032】

酸化珪素膜の屈折率を1.50~1.70の範囲内とするには、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比や、有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ等を調節することによって制御することができる。具体的には、上記IR吸収の位置の調整の際に用いた方法を挙げることができる。

【0033】

こうした屈折率は、光学分光器によって測定された透過率と反射率とを測定し、光学干渉法を用いて633nmでの屈折率で評価したものである。

【0034】

屈折率が1.50未満となる場合は、成膜された酸化珪素膜が疎になって、酸素透過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができない。一方、屈折率

10

20

30

40

50

が1.70越える場合は、導入するC(炭素)の量が多すぎることから、結果的に成膜された酸化珪素膜が疎になって、酸素透過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができない。

【0035】

上述した各特性を有する酸化珪素膜を、5~300nmの厚さという薄い厚さで形成したガスバリアフィルムは、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化珪素膜にクラックが入りづらい。酸化珪素膜の厚さが5nm未満の場合は、酸化珪素膜が基材の全面を覆うことができないことがあり、ガスバリア性を向上させることができないため好ましくない。一方、酸化珪素膜の厚さが300nmを超えると、クラックが入り易くなること、透明性や外観が低下すること、フィルムのカールが増大すること、さらに、量産し難く生産性が低下してコストが増大すること、等の不具合が起こり易くなることから好ましくない。

10

【0036】

また、本発明のガスバリアフィルムを包装材料等、フレキシブル性が要求される用途として用いる場合には、形成される酸化珪素膜の機械的特性や用途を勘案し、その厚さを5~30nmとすることがより好ましい。酸化珪素膜の厚さを5~30nmとすることによって、軟包装材料としてのフレキシブル性を持たせることができ、フィルムを曲げた際のクラックの発生を防ぐことができる。また、本発明のガスバリアフィルムが比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求されるので、前述の5~30nmの範囲よりも厚めにするのが好ましく、その厚さを30~200nmとすることが生産性等も考慮した場合により好ましい。

20

【0037】

本発明のガスバリアフィルムを上記の用途に用いることにより、同程度のガスバリア性を有する従来品よりもさらに薄膜化が可能となる。

【0038】

上記、本発明の酸化珪素膜は、上記の基材の片面または両面に、特に限定されるものではないが、プラズマCVD法によって形成されることが好ましい。プラズマCVD法は、一定圧力の原料ガスを放電させてプラズマ状態にし、そのプラズマ中で生成された活性粒子によって基材表面での化学反応を促進して形成する方法である。このプラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温(およそ-10~200程度の範囲)で所望の材料を成膜でき、さらに原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力等によって得られる膜の種類や物性を制御できるという利点がある。

30

【0039】

酸化珪素膜3は、プラズマCVD装置の反応室内に、有機珪素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波から高周波の範囲内の一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機珪素化合物ガスと、酸素原子を有するガス、中でも酸素ガスとが反応することによって基材上に形成される。使用されるプラズマCVD装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマCVD装置を用いることができる。通常は、長尺の高分子樹脂フィルムを基材として用い、それを搬送させながら連続的に酸化珪素膜を形成することができる連続成膜可能な装置が好ましく用いられる。

40

【0040】

なお、本発明において、酸化珪素膜は透明であるが、各種の用途に供するために、基材やその他積層材料のうち、透明性が劣る層を任意に積層させることは自由であり、最終製品として求められるガスバリアフィルムの透明性およびその程度は、各種の用途によって異なる。例えば、本発明の酸化珪素膜を用いたガスバリアフィルムを包装材料として用いる場合には、内容物を光線から保護するために、有色インキ等で印刷して遮光性を出してもかまわない。その他帯電防止剤やフィラー等、ガスバリアフィルム全体の透明性を悪くす

50

る要因がある添加物を練り混んだ層を積層したり、透明性がない金属箔等を積層したりすることができる。ただし、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途に用いられる場合には、ガスバリアフィルム全体の透明性が要求されるので、本発明における酸化珪素膜の透明性による効果が大である。

【0041】

B. 基材

次に、本発明のガスバリアフィルムを構成する基材について説明する。

【0042】

本発明のガスバリアフィルムにおける基材は、上述したバリア性を有する酸化珪素膜を保持することができるフィルムであれば特に限定されるものではなく、いかなるフィルムをも用いることができる。

【0043】

具体的には、

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン（PO）樹脂、
 - ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂（APO）、
 - ・ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン2,6-ナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂、
 - ・ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド系（PA）樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）等のポリビニルアルコール系樹脂、
 - ・ポリイミド（PI）樹脂、
 - ・ポリエーテルイミド（PEI）樹脂、
 - ・ポリサルホン（PS）樹脂、
 - ・ポリエーテルサルホン（PES）樹脂、
 - ・ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、
 - ・ポリカーボネート（PC）樹脂、
 - ・ポリビニルブチラート（PVB）樹脂、
 - ・ポリアリレート（PAR）樹脂、
 - ・エチレン-四フッ化エチレン共重合体（ETFE）、三フッ化塩化エチレン（PFA）、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニル（PVF）、パーフルオロエチレン-パーフロロプロピレン-パーフロロビニルエーテル-共重合体（EPA）等のフッ素系樹脂、
- 等を用いることができる。

【0044】

また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、上記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によりなる樹脂組成物、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等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の1または2種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

【0045】

上記に挙げた樹脂等を用いた本発明の基材は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【0046】

本発明の基材は、従来公知の一般的な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し出し機により熔融し、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基材を製造することができる。また

10

20

30

40

50

、未延伸の基材を一軸延伸、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、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、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、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

【0047】

また、本発明の基材においては、蒸着膜を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。

【0048】

さらに、本発明の基材の表面には、蒸着膜との密着性の向上を目的としてアンカーコート剤層を形成してもよい。このアンカーコート剤層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1または2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、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方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。

【0049】

基材は、ロール状に巻き上げられた長尺品が便利である。基材の厚さは、得られるガスバリアフィルムの用途によって異なるので一概には規定できないが、一般的な包装材料やパッケージ材料用の基材として用いる場合には、 $3 \sim 188 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0050】

C. 製造方法

本発明のガスバリアフィルムは、種々の製造方法により製造することができるが、中でもプラズマCVD法により成膜されることが好ましい。

【0051】

このプラズマCVD法の好ましい成膜条件はとしては、まず成膜時の基材の温度が $-20 \sim 100$ の範囲内、好ましくは $-10 \sim 30$ の範囲内であることである。

【0052】

次に、原料ガスとして有機珪素ガスおよび酸素原子を含むガスを用い、この有機珪素化合物ガスと酸素原子を含むガスとの流量比を、有機珪素化合物ガスを1とした場合に、 $0 \sim 10$ の範囲内、好ましくは $0 \sim 5$ の範囲内とすることである。

【0053】

そして、プラズマCVD装置のプラズマ発生手段における単位面積当たりの投入電力を大きく設定したり、マグネット等プラズマの閉じ込め空間を形成しその反応性を高めることにより、その効果がより高く得られる。

【0054】

また、本発明においては、上記原料ガスの内、有機珪素化合物ガスとしては、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラエトキシシラン（TEOS）、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメトキシシラン等を好ましく用いることができる他、テトラメチルジシロキサン、ノルマルメチルトリメトキシシラン等の従来公知のものを、一種または二種以上用いることができる。

【0055】

しかしながら、本発明においては、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合をある程度含むことが必要であることから、特に分子内に炭素-珪素結合がある程度有する有機珪素化合物が好適に用いられ

10

20

30

40

50

る。具体的には、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、メチルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン等を挙げることができ、中でもヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)およびメチルトリメトキシシランを用いることが好ましい。

【0056】

また、酸素原子を含むガスとしては、 N_2O 、酸素、CO、 CO_2 等を挙げることができるが、中でも酸素ガスが好適に用いられる。

【0057】

このように、原料ガスのうち有機珪素化合物ガスとして炭素-珪素結合を有する有機化合物を用い、さらに上述したような開始時の基材の温度、原料ガスの流量比、さらにはプラズマ発生手段における投入電力を上述した範囲内とすることにより、よりガスバリア性の良好でかつ耐屈曲性および耐衝撃性に優れたガスバリアフィルムが得られるのは、炭素-珪素結合を有する有機化合物を用いているため、膜の中に適度にSi- CH_3 結合が導入される。これにより、緻密でかつある程度の可撓性を有する結晶構造が得られるためと考えられる。

【0058】

D. ガスバリアフィルム

本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5\text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは酸素透過率が $0.1\text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.1\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の極めて優れたガスバリア性を発揮する。

【0059】

さらに、本発明のガスバリアフィルムは、100mm幅のサンプルを100mmの長さでチャックに挟み、15mm/minの伸び速度で8%まで伸張し、この状態で10秒保持し、その後サンプルを取り外した後の酸素透過率が、 $0.5\text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下でかつ水蒸気透過率が $0.5\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下という極めて優れた加工後のガスバリア性を発揮する。

【0060】

本発明のガスバリアフィルムは、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。また、その高度なガスバリア性が、耐加工性を有するものであることから、例えば各種ディスプレイ用の基材として用いることが可能である。また、太陽電池のカバーフィルム等にも用いることができる。

【0061】

E. 積層材

上述したガスバリアフィルムに、さらに他の層を積層して積層材とすることにより、上述したような種々の用途にガスバリアフィルムを展開することが可能となる。ここに積層される他の層は、用いられる用途に応じて種々のものを用いることが可能であり特に限定されるものではないが、上述したガスバリアフィルムの特性を有効に活かすことができる積層材として、上記ガスバリアフィルムにヒートシール性樹脂層を積層した第1実施態様、および導電性層を積層した第2実施態様について、以下説明する。

【0062】

1. 第1実施態様

(積層材)

図2は、本発明の第1実施態様を示す概略断面図である。図2において積層材11は、基材2の一方の面に蒸着層3を備えたガスバリアフィルム1と、このガスバリアフィルム1の蒸着層3上にアンカーコート剤層および/または接着剤層12を介して形成したヒートシール性樹脂層13とを備えている。

【0063】

10

20

30

40

50

積層材 1 1 を構成するアンカーコート剤層 1 2 は、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤等を使用して形成することができる。アンカーコート剤層 1 2 の形成は、上記のようなアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート等の公知のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 程度が好ましい。

【0064】

また、積層材 1 1 を構成する接着剤層 1 2 は、例えば、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリ(メタ)アクリル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリオレフィン系、カゼイン、ワックス、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリブタジエン系等のビヒクルを主成分とする溶剤型、水性型、無溶剤型、あるいは、熱熔融型等の各種のラミネート用接着剤を使用して形成することができる。接着剤層 1 2 の形成は、上記のようなラミネート用接着剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のラミネート用接着剤の塗布量としては $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) 程度が好ましい。

【0065】

積層材 1 1 を構成するヒートシール性樹脂層 1 3 に用いるヒートシール性樹脂としては、熱によって熔融し相互に融着し得る樹脂を挙げることができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等を使用することができる。ヒートシール性樹脂層 1 3 は、上述のようなヒートシール性樹脂を塗布して形成してもよく、また、上述のようなヒートシール性樹脂からなるフィルムないしシートをラミネートして形成してもよい。このようなヒートシール性樹脂層 1 3 の厚みは、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内で設定することができる。

【0066】

図 3 は、本実施態様における積層材の他の例を示す概略断面図である。図 3 において積層材 2 1 は、基材 2 の一方の面に蒸着層 3 を備えたガスバリアフィルム 1 と、このガスバリアフィルム 1 の蒸着層 3 上にアンカーコート剤層および/または接着剤層 2 2 を介して形成したヒートシール性樹脂層 2 3 と、ガスバリアフィルム 1 の基材 2 の他方の面(蒸着層非形成面)に設けられた基材層 2 4 とを備えている。

【0067】

積層材 2 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 2 2 およびヒートシール性樹脂層 2 3 は、上述の積層材 1 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 1 2 およびヒートシール性樹脂層 1 3 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

【0068】

積層材 2 1 を構成する基材層 2 4 としては、例えば、積層材 2 1 が包装用容器を構成する場合、基材層 2 4 が基本素材となることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。具体的には、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂等の強靱な樹脂の延伸(一軸ないし

10

20

30

40

50

二軸)または未延伸のフィルムないしシートを挙げることができる。この基材層24の厚みは、5~100 μm 、好ましくは10~50 μm 程度が望ましい。

【0069】

また、本実施態様においては、基材層24に、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷が施されていてもよい。このような文字等は、積層材21を構成するガスバリアフィルム1が優れた透明性を有するので、このガスバリアフィルム1を介して極めて良好に視認することができる。

【0070】

さらに、本実施態様では、基材層24として、例えば、紙層を構成する各種の紙基材を使用することができる。具体的には、賦形性、耐屈曲性、剛性等をもたせた紙基材であり、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材を使用することができる。このような紙基材としては、坪量約80~600 g/m^2 程度のもの、好ましくは、坪量約100~450 g/m^2 程度のものを使用することが望ましい。

10

【0071】

また、本実施態様では、基材層24として、上述の樹脂のフィルムないしシートと上述の紙基材とを併用して使用することもできる。

【0072】

図4は、本実施態様の積層材における他の例を示す概略断面図である。図4において積層材31は、基材2の一方の面に蒸着層3を備えたガスバリアフィルム1と、このガスバリアフィルム1の蒸着層3上にアンカーコート剤層および/または接着剤層32を介して形成したヒートシール性樹脂層33と、ガスバリアフィルム1の基材2の他方の面(蒸着層非形成面)に設けられた基材層34と、この基材層34上に形成したヒートシール性樹脂層35とを備えている。

20

【0073】

積層材31を構成するアンカーコート剤層、接着剤層32およびヒートシール性樹脂層33、35は、上述の積層材11を構成するアンカーコート剤層、接着剤層12およびヒートシール性樹脂層13と同様とすることができ、また、積層材31を構成する基材層34は、上述の積層材21を構成する基材層24と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

30

【0074】

なお、本実施態様における積層材には、さらに、例えば、水蒸気、水等のバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリア性を有するポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。

【0075】

これらの材料は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができ、厚みは任意であるが、通常、5~300 μm 、好ましくは10~100 μm 程度である。

40

【0076】

さらに、包装用容器の用途に本実施態様の積層材が使用される場合、通常、包装用容器は物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、積層材にも厳しい包装適性が要求される。具体的には、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このため、本実施態様の積層材には、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して、基材2、基材層24、34、あるいは、他の構成部材として使用することができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノ

50

マー樹脂、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル - 塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体(A S系樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体(A B S系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。

10

【0077】

上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から300 μm 程度の範囲から選択して使用することができ、積層位置は特に制限はない。また、本発明においては、フィルムないしシートは、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0078】

上述の積層材11, 21, 31のような本実施態様における積層材は、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウエットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法等を用いて製造することができる。

20

【0079】

なお、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、イソシアネート系(ウレタン系)、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系等のラミネート用接着剤等の公知の接着剤等を使用することができる。

【0080】

(包装用容器)

次に、上記積層材を用いた包装用容器について説明する。この包装用容器は、上記第1実施態様の積層材を用いて熱融着により製袋または製函したものである。

30

【0081】

具体的には、包装用容器が軟包装袋の場合、第1実施態様の積層材のヒートシール性樹脂層の面を対向させて折り重ねるか、あるいは、本発明の積層材二枚を重ね合わせ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態により熱融着してシール部を形成することにより、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。

【0082】

上記において、熱融着は、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

40

【0083】

図5は、上記のような包装用容器の一例を示す斜視図である。図5において包装用容器51は、1組の本発明の積層材11を、そのヒートシール性樹脂層13が対向するように重ね合わせ、この状態で周辺部の三方において熱融着を行ってシール部52を形成したものである。この包装用容器51は、周辺部の残りの一方に形成された開口部53から内容物を充填することができる。そして、内容物を充填した後に、上記開口部53を熱融着してシール部を形成することにより、内容物を充填包装した包装用容器とすることができる。

【0084】

50

本発明の包装用容器は、上記の他に、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も可能であり、さらに、本発明の積層材を使用してチューブ容器等も製造することができる。

【0085】

なお、本発明においては、上記のような包装用容器に、例えば、ワンピースタイプ、ツーピースタイプ、その他の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0086】

また、本発明の包装用容器が紙基材を含む液体充填用紙容器の場合、紙基材を積層した本発明の積層材を使用して、所望の紙容器を製造するためのブランク板を作製し、このブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を形成することにより、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲーベルトップタイプの液体用紙容器等を製造することができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

10

【0087】

図6は、本発明の包装用容器である上記の液体充填用紙容器の一例を示す斜視図であり、図7は、図6に示される包装用容器に用いるブランク板の平面図である。ブランク板70は、例えば、図4に示される本発明の積層材31を使用し、容器形成における折り曲げ加工用の押圧線m、m・・・と、容器61の胴部62を構成する胴部パネル71、72、73、74と、容器61の頂部63を構成する頂部パネル71a、72a、73a、74aと、容器61の底部64を構成する底部パネル71b、72b、73b、74bと、筒体形成用の熱融着用パネル75とを備えるように打ち抜き加工して作製されたものである。このブランク板70を押圧線m、m・・・で折り曲げ、胴部パネル71の端部内側と熱融着用パネル75の外側とを熱融着して筒体を形成し、その後、底部パネル71b、72b、73b、74bを押圧線m、m・・・で折り曲げ熱融着し、頂部の開口から液体を充填した後に、頂部パネル71a、72a、73a、74aを押圧線m、m・・・で折り曲げ熱融着することにより、液体を充填包装した包装用容器61とすることができる。

20

【0088】

本発明の包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品、ケミカルカイロ等の雑貨品、その他等の種々の物品の充填包装に使用されるものである。

30

【0089】

2. 第2実施態様

(積層材)

本発明における第2実施態様は、上記ガスバリアフィルムの少なくとも一方側の表面に導電性層が形成されていることを特徴とする積層材である。図8は、本実施態様の一例を示すものである。本実施態様における積層材は、基材2と基材2上に形成された蒸着膜（酸化珪素膜）3とからなるガスバリアフィルム1上に導電性層41が形成されてなるものであるが、図8に示すように蒸着膜3と基材2との間に上述したように蒸着膜3の密着性を向上させるためのアンカーコート剤層42が形成されていてもよい。また、蒸着層3上にオーバーコート層43が形成されていてもよい。

40

【0090】

本実施態様に用いられるガスバリアフィルム1は、上述したガスバリアフィルムと同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0091】

本実施態様に用いられる導電性層41は、例えばITO膜が用いられ、これらはスパッタリング法、PVD法、イオンプレーティング法により形成される。本実施態様においては、中でも導電性の面内均一性を得るためにスパッタ法で得られたITO膜が好ましい。

【0092】

この導電性層41の膜厚は組成および用途等により大幅に変化するものであるが、通常100nm～200nmの範囲内で形成される。

50

【0093】

この導電性層41は、抵抗値が0～50 Ω、全光線透過率が85%以上といった特性を有するものであることが好ましい。

【0094】

このような導電性層41は、例えば液晶表示装置であれば液晶駆動用の透明電極として用いることができる。

【0095】

さらに、本発明に用いられるオーバーコート層43としては、融点50℃以上のエポキシアクリレートプレポリマーあるいは融点50℃以上のウレタンアクリレートプレポリマーの紫外線硬化膜等を用いることができ、液晶等の表示媒体用途としての特性を満足出来れば、熱的により安定な熱硬化型を用いても良い。しかしながら、生産性に優れた紫外線硬化型樹脂がより好ましい。当然ながら、高分子フィルムや無機層との密着力は不可欠であり、可撓性、耐薬品性が優れている事が必要である。この目的のためには、通常行われているプライマー層を設けても良い。

10

【0096】

(画像表示媒体)

本発明の画像表示媒体は、上記第2実施態様に示す積層材を基材として用い、上記導電性層上に画像表示層が形成されてなるものである。

【0097】

このような画像表示装置としては、液晶表示装置のようなバックライトの明るさをシャッターすることにより階調をつけて表示を行う非発光型ディスプレイと、プラズマディスプレイ(PDP)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(EL)のように蛍光体を何らかのエネルギーによって光らせて表示を行う自己発光型ディスプレイとを挙げることができる。

20

【0098】

上記画像表示媒体が液晶表示装置である場合、上記画像表示層は液晶層を示すものであり、また上記画像表示媒体が上述したような自己発光型のディスプレイの場合は、蛍光体を有する蛍光体層が上記画像表示層に該当する。

【0099】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

30

【0100】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【0101】

(実施例1)

図9に示すように、基材20として、シート状(30cm×21cm)の二軸延伸ポリアミドフィルム(東洋紡(株)製、N1102、厚さ15μm)を準備し、プラズマCVD装置101のチャンバー102内の下部電極114側に装着した。次に、CVD装置101のチャンバー102内を、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより、到達真空度 3.0×10^{-5} Torr (4.0×10^{-3} Pa)まで減圧した。また、原料ガス112として、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)ガス(東レ・ダウ・コーニング・シリコン(株)、SH200、0.65CSt)および酸素ガス(太陽東洋酸素(株)、純度99.9999%以上)を準備した。

40

【0102】

次に、下部電極114に90kHzの周波数を有する電力(投入電力:300W)を印加した。そして、チャンバー102内の電極近傍に設けられたガス導入口109から、HMDSOガスを1sccm、酸素ガスを5sccm、ヘリウムガスを30sccm導入し、真空ポンプ108とチャンバー102との間にあるバルブ113の開閉度を制御すること

50

により、成膜チャンバー内圧力を0.25 Torr (33.325 Pa) に保ち、基材フィルム2上に蒸着膜3としての酸化珪素膜の成膜を行った。ここで、sccmは、standard cubic cm per minuteの略である。膜厚が100nmになるまで成膜を行い、実施例1のガスバリアフィルムを得た。

【0103】

(実施例2)

有機珪素ガス(HMDSO)の流量、酸素ガス流量、および投入電力を以下に示す表に記載したように変更した以外は、上記実施例1と同様にして実施例2のガスバリアフィルムを得た。

【0104】

(比較例1~7)

有機珪素ガス(HMDSO)の流量、酸素ガス流量、および投入電力を以下に示す表に記載したように変更した以外は、上記実施例1と同様にして比較例1~7までのガスバリアフィルムを得た。

【0105】

(評価方法)

上記実施例1~2、および比較例1~7のガスバリアフィルムを以下の評価方法により評価した。

【0106】

1. 成分割合の測定

酸化珪素膜の成分は、ESCA(英国、VG Scientific社製、ESCALAB 220i-XL)によって測定した。X線源としては、Ag-3d-5/2ピーク強度、300K~1McpsとなるモノクロAlX線源、および直径約1mmのスリットを使用した。測定は、測定に供した試料面に対して法線上に検出器をセットした状態で行い、適正な帯電補正を行った。測定後の解析は、上述のESCA装置に付属されたソフトウェアEclipseバージョン2.1(英国、VG Scientific社製)を使用し、Si:2p、C:1s、O:1sのバインディングエネルギー(Binding Energy)に相当するピークを用いて行った。このとき、各ピークに対し、シャーリーのバックグラウンド除去を行い、ピーク面積に各元素の感度係数補正(C=1に対して、Si=0.817、O=2.930)を行い、原子数比を求めた。得られた原子数比について、Si原子数を100とし、他の成分であるOとCの原子数を算出して成分割合として評価した。

【0107】

2. IR測定

IR測定は、ATR(多重反射)測定装置(日本分光製、ATR-300/H)を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光製、Herschel FT/IR-610)によって測定した。赤外吸収スペクトルは、プリズムとしてゲルマニウム結晶を用い、入射角45度で測定した。

【0108】

3. 屈折率の測定

酸化珪素膜の屈折率は、光学分光器(島津製作所製、UV-3100PC)によって測定した。得られた透過率と反射率との測定結果から、光学干渉法を用いて633nmにおける屈折率で評価した。

【0109】

4. 引張試験

100mm幅のサンプルを、チャック間隔100mmとしてチャックに挟み、15mm/minの速度でチャック間隔を広げた。チャック間隔が2%、5%、および8%と伸ばした後、それぞれをその状態で10秒間保持し、その後ガス透過率試験に供した。

【0110】

5. 耐衝撃試験

10

20

30

40

50

デュポン衝撃試験機による耐衝撃試験(JIS-K-5400.6.13B)に基づき実施した。重り荷重100gで落下させた後、顕微鏡により1000倍に拡大して観察し、クラックの発生が認められない落下距離を測定した。

【0111】

6. ガス透過試験

酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置(MOCON社製、OX-TRAN 2/20)を用い、23℃、ドライ(0%Rh)の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置(MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31)を用い、37.8℃、100%Rhの条件で測定した。

【0112】

結果を以下の表にまとめる。表1は製膜条件を、表2は評価結果をまとめたものである。

【0113】

【表1】

	製膜条件				電力 (W)
	製膜ガス流量 (sccm)			ヘリウム	
	酸化珪素ガス (HMDSO)	酸素			
実施例 1	1	5	30	300	
実施例 2	1	3	30	300	
比較例 1	1	10	30	300	
比較例 2	1	8	30	300	
比較例 3	1	10	30	400	
比較例 4	5	3	30	150	
比較例 5	5	0	30	300	
比較例 6	5	5	30	150	
比較例 7	5	10	30	50	

【 0 1 1 4 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	耐引張性試験							耐衝撃試験				膜質			
	酸素透過率				水蒸気透過率			落下距離 (mm)	Si:O:C	Si-O-Si ピーク位置 IR (cm ⁻¹)	Si-CH ₃ 吸収強度 IR	屈折率 (633nm)			
	0%	2%	5%	8%	0%	2%	5%						8%		
実施例 1	0.10	0.11	0.13	0.25	0.10	0.13	0.12	0.15	1200	100:183:45	1050	0.012	1.51		
実施例 2	0.07	0.12	0.14	0.20	0.09	0.19	0.29	0.32	1500	100:193:68	1055	0.02	1.54		
比較例 1	0.08	0.53	1.20	2.50	0.30	0.40	0.50	0.60	300	100:185:13	1060	<0.005	1.47		
比較例 2	0.06	0.25	0.80	1.80	0.10	0.25	0.48	0.70	300	100:192:35	1056	<0.005	1.5		
比較例 3	0.03	0.80	1.80	3.50	0.08	0.17	0.35	0.55	300	100:195:12	1070	<0.005	1.53		
比較例 4	2	2.1	2.3	4	5	6.3	7.5	9	1200	100:175:64	1043	0.018	1.55		
比較例 5	3	5	10	15	3.5	4	5.5	8	800	100:160:90	1040	0.028	1.75		
比較例 6	10	10	12	13	3	3.2	3.2	5	1200	100:190:40	1040	0.015	1.51		
比較例 7	20	22	25	30	10	11.5	13	15	1200	100:178:41	1020	0.012	1.46		

【 0 1 1 5 】

比較例 1 ~ 3 に示すように、引っ張りを加えない状態では、炭素含有量が少ない方がガスバリア性は良好である。しかしながら、これらは引張後のガスバリア性が低く、耐衝撃性も悪い。これらの特性を向上させるためには Si - CH₃ が多いほうがよい (実施例 1 ~ 2、比較例 4、6 ~ 7 参照)。一方、炭素が多すぎると、カーボン膜となり、C - C 結合

10

20

30

40

50

で膜が硬くなり、引張後のガスバリア性が低下する（比較例5）。膜の疎密は、屈折率のみではあわせない（炭素含有量が増加すると屈折率が高くなる。）ので、本発明においてはSi、OおよびCの成分比、Si-O-Siピーク位置の限定およびSi-CH₃量を所定の範囲内に制御することにより初期のガスバリア性も良好でありかつ引張後のガスバリア性も良好で、さらに衝撃耐性も有するガスバリアフィルムとすることができる（実施例1および実施例2）。

【0116】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜の成分割合とIR吸収とからなる特性を、上述したような範囲内に制御したことによって、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムであって、かつ耐屈曲性および耐衝撃性にも優れたガスバリアフィルムとすることができる。したがって、加工後にも高いガスバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料に好ましく用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材（第1実施態様）の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材（第1実施態様）の他の例を示す概略断面図である。

20

【図4】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材（第1実施態様）の他の例を示す概略断面図である。

【図5】本発明のガスバリアフィルムを用いた包装用容器の一例を示す概略平面図である。

【図6】本発明のガスバリアフィルムを用いた包装用容器の他の例を示す概略斜視図である。

【図7】図6に示される包装用容器の製造に使用するブランク板の平面図である。

【図8】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材（第2実施態様）の一例を示す概略断面図である。

【図9】プラズマCVD装置の一例を示す構成図である。

30

【符号の説明】

1 ... ガスバリアフィルム

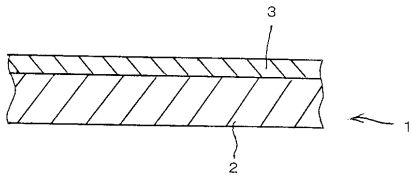
2 ... 基材

3 ... 蒸着膜

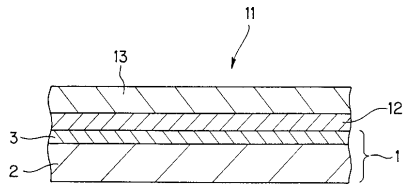
1 1 , 2 1 , 3 1 ... 積層材

1 3 , 2 3 , 3 3 ... ヒートシール性樹脂層

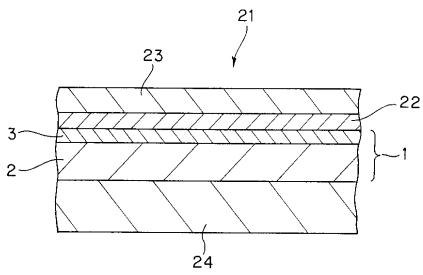
【 図 1 】



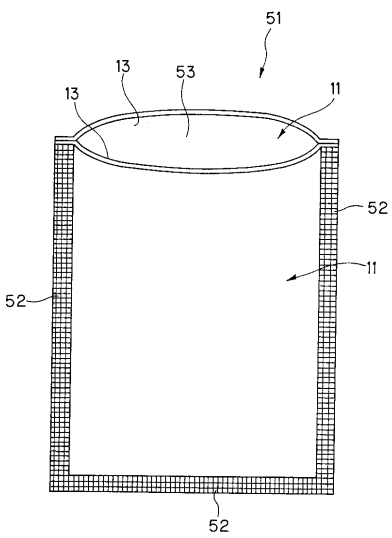
【 図 2 】



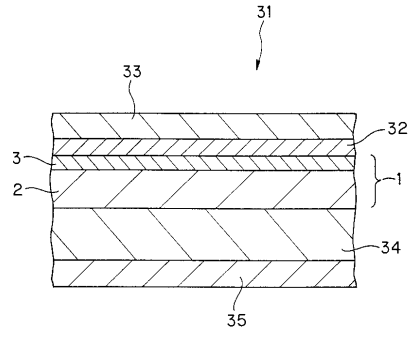
【 図 3 】



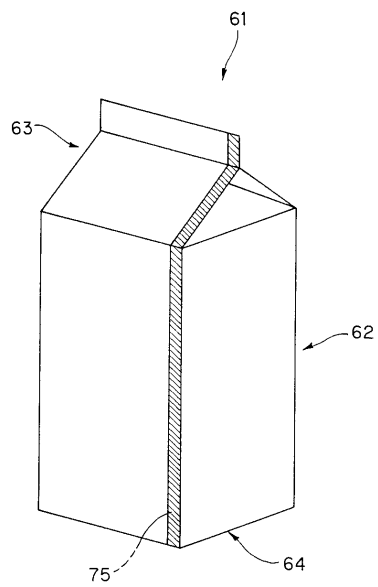
【 図 5 】



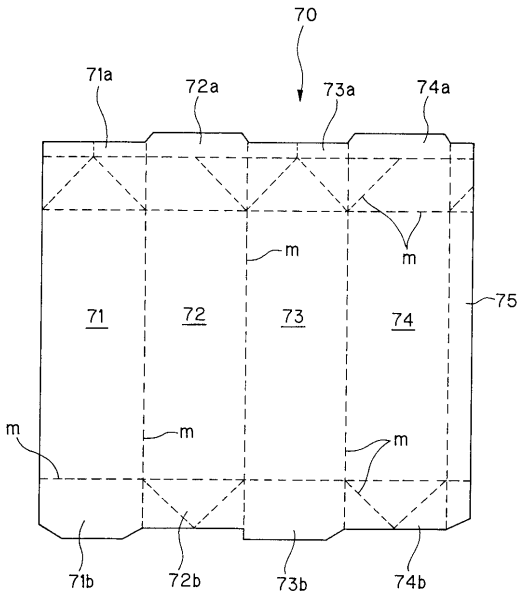
【 図 4 】



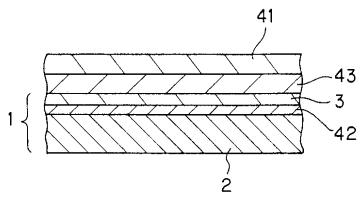
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】

