



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044853  
(43) 공개일자 2020년04월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 27/08 (2006.01) C23C 16/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B32B 27/08 (2013.01)  
C23C 16/42 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7007916
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월21일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년03월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/030793
- (87) 국제공개번호 WO 2019/039463  
국제공개일자 2019년02월28일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2017-162751 2017년08월25일 일본(JP)

- (71) 출원인  
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코
- (72) 발명자  
마키테라, 마사미  
일본 3003294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반  
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내  
아리무라, 다카시  
일본 3003294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반  
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 이석재

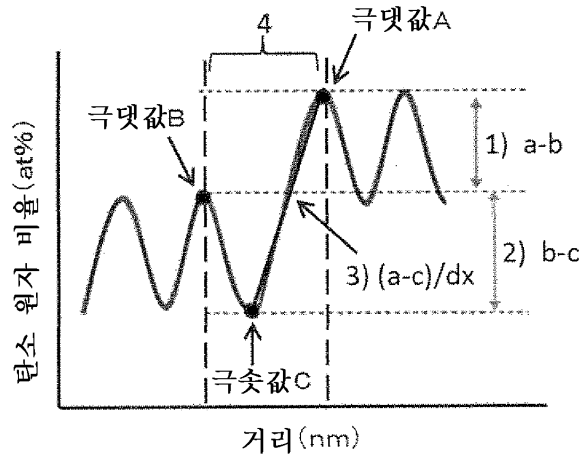
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 적층 필름

(57) 요약

기재와, 해당 기재의 적어도 한쪽 면에 적층된 박막층을 갖고, 해당 박막층은 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고, 해당 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 박막층의 표면으로부터의 거리와, 해당 거리에 위치하는 점의 박막층에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 탄소 원자수의 비율(탄소 원자 비율)의 관계를 나타내는 탄소 분포 곡선에 있어서, 적어도 3개의 극값을 갖고, 극값의 최댓값과 극값의 최솟값의 차는 14at% 이하이고, 또한 식 (1) 내지 (3): 3at% ≤ a-b (1) 3at% ≤ b-c (2) 0.5 < (a-c)/dx (3)의 관계를 충족하는 적어도 1개의 불연속 영역을 갖는 적층 필름.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B32B 2255/10 (2013.01)

B32B 2255/20 (2013.01)

(72) 발명자

**야마시타, 야스히로**

일본 3003294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반  
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

**하나오카, 히데노리**

일본 5548558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가스  
가테나카 3쵸메 1반 98고 스미토모 가가꾸 가부시  
키키가이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기재와, 해당 기재의 적어도 한쪽 면에 적층된 박막층을 갖고, 해당 박막층은 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고, 해당 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 박막층의 표면으로부터의 거리와, 해당 거리에 위치하는 점의 박막층에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 탄소 원자수의 비율(탄소 원자 비율)의 관계를 나타내는 탄소 분포 곡선에 있어서, 적어도 3개의 극값을 갖고, 극댓값의 최댓값과 극댓값의 최솟값의 차는 14at% 이하이고, 또한 식 (1) 내지 (3):

$$3at\% \leq a-b \quad (1)$$

$$3at\% \leq b-c \quad (2)$$

$$0.5 < (a-c)/dx \quad (3)$$

[식 (1) 내지 식 (3) 중, 탄소 분포 곡선에 있어서, 해당 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 기재측으로부터의 서로 인접하는 극값을 차례로, 극댓값 A, 극솟값 C, 극댓값 B라 했을 때, a는 극댓값 A의 탄소 원자 비율(at%)을 나타내고, b는 극댓값 B의 탄소 원자 비율(at%)을 나타내고, c는 극솟값 C의 탄소 원자 비율(at%)을 나타내고, dx는 극댓값 A와 극솟값 C의 거리(nm)를 나타낸다]

의 관계를 충족하는 적어도 1개의 불연속 영역을 갖는 적층 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값은, 1at%보다 크고, 5at% 이하인, 적층 필름.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 극솟값의 최댓값과 극솟값의 최솟값의 차는 14 내지 19at%인, 적층 필름.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 상기 박막층의 표면으로부터, 불연속 영역에 있어서의 극솟값 C까지의 거리 X(nm)와, 상기 박막층의 표면으로부터, 해당 박막층과 상기 기재의 계면까지의 거리 Y(nm)가 식 (4):

$$X < Y/2 \quad (4)$$

의 관계를 충족하고, 여기서, 불연속 영역이 2개 이상 있는 경우, 상기 극솟값 C는 2개 이상의 불연속 영역 중에서, 가장 탄소 원자 비율이 작은 극솟값을 나타내는, 적층 필름.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 식 (1)은  $3at\% \leq a-b \leq 10at\%$ 이며,

상기 식 (2)는  $3at\% \leq b-c \leq 10at\%$ 이며,

상기 식 (3)은  $0.5 < (a-c)/dx < 0.8$ 인, 적층 필름.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2개의 불연속 영역을 갖고, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값이 1at%보다 크고, 5at% 이하이고, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값이 23 내지 33at%인, 적층 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 화상 표시 장치 등에 사용되는 적층 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 가스 배리어성 필름은, 식품, 화장품, 세제 등의 물품의 충전 포장에 적합한 포장용 용기로서 적합하게 사용된다. 근년, 플라스틱 필름 등을 기재로 하여 기재의 한쪽 표면에 산화규소, 질화규소, 산질화규소, 산화알루미늄 등의 물질을 형성 재료로 하는 박막을 적층하여 이루어지는, 가스 배리어성을 갖는 적층 필름이 제안되고, 유기 일렉트로루미네센스(EL) 소자, 액정(LCD) 소자 등의 전자 디바이스로의 전개가 요망되어, 많은 검토가 이루어져 있다. 이러한 무기물의 박막을 플라스틱 기재의 표면 상에 성막하는 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 물리 기상 성장법(PVD), 감압 화학 기상 성장법, 플라즈마 화학 기상 성장법 등의 화학 기상 성장법(CVD)이 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하는 박막층(가스 배리어층)을 구비하고, 탄소 분포 곡선이 실질적으로 연속적으로 변화하는 굴곡성이 높은 적층 필름이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2013/146964호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 그러나, 종래의 적층 필름은, 박막층 표면의 습윤성이 충분하지 않은 경우가 있어, 박막층 표면 상에 형성되는 기능층 등의 막 두께가 불균일해져서, 적층 필름을 표시 소자 등에 적용한 경우에, 소자의 특성이 저하되는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0005] 따라서, 본 발명의 과제는, 박막층 표면의 습윤성이 우수한 적층 필름을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 박막층을 갖는 적층 필름에 있어서, 박막층에 소정의 불연속 영역을 마련하면, 박막층 표면의 습윤성이 개선되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명에는 이하의 것이 포함된다.

[0007] [1] 기재와, 해당 기재의 적어도 한쪽 면에 적층된 박막층을 갖고, 해당 박막층은 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고, 해당 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 박막층의 표면으로부터의 거리와, 해당 거리에 위치하는 점의 박막층에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 탄소 원자수의 비율(탄소 원자 비율)의 관계를 나타내는 탄소 분포 곡선에 있어서, 적어도 3개의 극값을 갖고, 극댓값의 최댓값과 극댓값의 최솟값의 차는 14at% 이하이고, 또한 식 (1) 내지 (3):

[0008]  $3at \% \leq a-b$  (1)

[0009]  $3at \% \leq b-c$  (2)

[0010]  $0.5 < (a-c)/dx$  (3)

[0011] [식 (1) 내지 식 (3) 중, 탄소 분포 곡선에 있어서, 해당 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 기재측으로부터의 서로 인접하는 극값을 차례로, 극댓값 A, 극솟값 C, 극댓값 B라 했을 때, a는 극댓값 A의 탄소 원자 비율(at%)을 나타내고, b는 극댓값 B의 탄소 원자 비율(at%)을 나타내고, c는 극솟값 C의 탄소 원자 비율(at%)을 나타내고, dx는 극댓값 A와 극솟값 C의 거리(nm)를 나타낸다]

- [0012] 의 관계를 충족하는 적어도 1개의 불연속 영역을 갖는 적층 필름.
- [0013] [2] 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값은,  $1at\%$ 보다 크고,  $5at\%$  이하인, [1]에 기재된 적층 필름.
- [0014] [3] 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 극솟값의 최댓값과 극솟값의 최솟값의 차는  $14$  내지  $19at\%$ 인, [1] 또는 [2]에 기재된 적층 필름.
- [0015] [4] 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 상기 박막층의 표면으로부터, 불연속 영역에 있어서의 극솟값 C까지의 거리  $X(nm)$ 와, 상기 박막층의 표면으로부터, 해당 박막층과 상기 기재의 계면까지의 거리  $Y(nm)$ 가 식 (4):
- [0016]  $X < Y/2$  (4)
- [0017] 의 관계를 충족하고, 여기서, 불연속 영역이 2개 이상 있는 경우, 상기 극솟값 C는 2개 이상의 불연속 영역 중에서, 가장 탄소 원자 비율이 작은 극솟값을 나타내는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.
- [0018] [5] 상기 식 (1)은  $3at\% \leq a-b \leq 10at\%$ 이며,
- [0019] 상기 식 (2)는  $3at\% \leq b-c \leq 10at\%$ 이며,
- [0020] 상기 식 (3)은  $0.5 < (a-c)/dx < 0.8$ 인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.
- [0021] [6] 적어도 2개의 불연속 영역을 갖고, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값이  $1at\%$ 보다 크고,  $5at\%$  이하이고, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값이  $23at\%$  내지  $33at\%$ 인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 적층 필름.

**발명의 효과**

- [0022] 본 발명의 적층 필름은, 박막층 표면의 우수한 습윤성을 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은, 본 발명의 적층 필름의 층 구성의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 2는, 도 1에 도시하는 적층 필름의 박막층의 탄소 분포 곡선에 있어서, 불연속 영역을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 3은, 도 2에 도시하는 불연속 영역의 확대 모식도이다.
- 도 4는, 본 발명의 적층 필름의 층 구성의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 5는, 도 4에 도시하는 적층 필름의 박막층의 탄소 분포 곡선에 있어서, 불연속 영역을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 6은, 본 발명의 적층 필름의 제조 장치의 일례를 도시하는 개략도이다.
- 도 7은, 실시예 1에서 얻어진 적층 필름의 박막층의 탄소 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은, 실시예 2에서 얻어진 적층 필름의 박막층의 탄소 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는, 실시예 3에서 얻어진 적층 필름의 박막층의 탄소 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 10은, 비교예 1에서 얻어진 적층 필름의 박막층의 탄소 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 본 발명의 적층 필름은, 기재와, 해당 기재의 적어도 한쪽 면에 적층된 박막층을 갖는다. 박막층은 기재의 편면 또는 양면에 적층할 수 있다. 이하에, 본 발명의 적층 필름의 실시 양태를 나타내고, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 양태에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] [적층 필름(1)]
- [0026] 도 1은, 1개의 불연속 영역을 갖는 본 발명의 적층 필름(1)의 층 구성의 일례를 도시하는 모식도이다. 적층 필름(1)은 기재(2)의 편면에, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하는 박막층(3)을 갖고, 박막층(3)은 기재(2) 상에 적층된 박막층(3a)과, 해당 박막층(3a) 상에 불연속 영역(4)을 개재하여 적층된 박막층(3b)으로 구

성된다.

[0027] (기재(2))

[0028] 기재(2)는 가요성을 갖고 고분자 재료를 형성 재료로 하는 필름이다. 기재(2)의 형성 재료는, 적층 필름이 광투과성을 갖는 경우, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르 수지; 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 환상 폴리올레핀 등의 폴리올레핀 수지; 폴리아미드 수지; 폴리 카르보네이트 수지; 폴리스티렌 수지; 폴리비닐알코올 수지; 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 비누화물; 폴리아크릴로니트릴 수지; 아세탈 수지; 폴리아미드 수지를 들 수 있다. 이들 수지 중에서도, 내열성이 높고, 선팅창률이 작다는 관점에서, 폴리에스테르계 수지 또는 폴리올레핀계 수지가 바람직하고, 폴리에스테르계 수지인 PET 또는 PEN이 보다 바람직하다. 또한, 이들 수지는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 적층 필름(1)의 광투과성이 중요시되지 않는 경우에는, 기재(2)로서, 예를 들어 상기 수지에 필러나 첨가제를 첨가한 복합 재료를 사용하는 것도 가능하다.

[0030] 기재(2)의 두께는, 적층 필름을 제조할 때의 안정성 등을 고려하여 적절히 설정되지만, 진공 중에 있어서도 기재(2)의 반송이 용이한 점에서, 5 내지 500 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 또한, 플라즈마 화학 기상 성장법(플라즈마 CVD법)을 사용하여 박막층을 형성하는 경우에는, 기재(2)를 통하여 방전을 행하는 점에서, 기재(2)의 두께는 50 내지 200 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하고, 50 내지 100 $\mu$ m인 것이 특히 바람직하다. 또한, 기재(2)는 형성하는 박막층과의 밀착력을 높이기 위해서, 표면을 청소하기 위한 표면 활성화 처리를 실시해도 된다. 이러한 표면 활성화 처리로서는, 예를 들어, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 프레임 처리를 들 수 있다.

[0031] (박막층(3))

[0032] 박막층(3)에 있어서, 박막층(3a 및 3b)은 각각 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고, 질소 원자, 알루미늄 원자 등을 더 함유할 수 있다. 적합하게는 박막층(3a 및 3b)은, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 주성분이란, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계량이, 박막층에 포함되는 원자의 합계량(100at%)에 대하여 90at% 이상인 것을 의미하고, 바람직하게는 100at%이다.

[0033] 도 2는, 박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)(박막층(3b))의 표면으로부터의 거리(거리 x라고 하는 경우가 있다)와, 해당 거리에 위치하는 점의 박막층(3)에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 탄소 원자수의 비율(탄소 원자 비율)의 관계를 나타내는 탄소 분포 곡선에 있어서, 불연속 영역을 설명하기 위한 모식도이다. 도 2는, 이해하기 쉽게 하기 위해서, 박막층(3a 및 3b)에 대응하는 부분에 있어서, 각각 소정의 극댓값 및 극솟값을 규칙적으로 반복하는 곡선으로 되어 있지만, 실제의 탄소 분포 곡선은 도 7(실시에 1)이나 도 8(실시에 2)에 나타낸 바와 같은 곡선이 된다.

[0034] 도 2에 있어서, 박막층(3b)은 박막층(3a)보다도 탄소 원자 비율의 평균값이 상대적으로 낮고, 박막층(3a)과 박막층(3b) 사이에 불연속 영역(4)이 존재한다. 즉, 해당 탄소 분포 곡선을 기재(2)측으로부터 박막층(3b)측을 향하여 설명하면, 기재(2)는 탄소 원자 비율이 극히 높기 때문에, 기재(2)와 박막층(3a)의 계면에 있어서 탄소 원자 비율이 극도로 감소한다. 그리고, 박막층(3a)에 있어서, 탄소 원자 비율이 박막층(3b)보다도 상대적으로 높은 범위에서 실질적으로 연속적으로 변화하고, 불연속 영역(4)에서 탄소 원자 비율의 평균값이 감소한다. 또한, 박막층(3b)에 있어서, 탄소 원자 비율이 박막층(3a)보다도 상대적으로 낮은 범위에서 실질적으로 연속적으로 변화한다. 부연하면, 본 명세서에 있어서, 탄소 분포 곡선이 실질적으로 연속적으로 변화한다란, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소 원자 비율이 연속적으로 증가 또는 감소하는 것을 나타내고, 불연속으로 변화하는 부분, 즉 상기 불연속 영역을 포함하지 않는 것을 의미한다. 구체적으로는, 상기 거리(x, 단위nm)와, 탄소 원자 비율(C, at%)의 관계에 있어서, 식 (A):

[0035]  $|dC/dx| \leq 0.5$  (A)

[0036] 로 표시되는 조건을 충족하는 것을 의미한다.

[0037] 도 3은, 도 2에 도시하는 불연속 영역(4)의 확대 모식도이다. 불연속 영역(4)이란, 도 3에 도시한 바와 같이, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 식 (1) 내지 (3):

[0038]  $3at\% \leq a-b$  (1)

[0039]  $3at\% \leq b-c$  (2)

[0040]  $0.5 < (a-c)/dx$  (3)

- [0041] [식 (1) 내지 식 (3) 중, 탄소 분포 곡선에 있어서, 해당 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 기재측으로부터의 서로 인접하는 극값을 차례로, 극댓값 A, 극솟값 C, 극댓값 B라 했을 때, a는 극댓값 A의 탄소 원자 비율(at %)을 나타내고, b는 극댓값 B의 탄소 원자 비율(at %)을 나타내고, c는 극솟값 C의 탄소 원자 비율(at %)을 나타내고, dx는 극댓값 A와 극솟값 C의 거리(nm)를 나타낸다]
- [0042] 의 관계를 충족하는 영역을 의미한다. 불연속 영역(4)은, 극댓값 A(점 A라고 한다)와 극댓값 B(점 B라고 한다) 사이의 영역이다. 불연속 영역(4)의 막 두께는 바람직하게는 0nm 초과 50nm 이하, 보다 바람직하게는 5 내지 50nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 45nm, 특히 바람직하게는 20 내지 45nm, 보다 특히 30 내지 45nm이다.
- [0043] 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(3a)의 영역은, 기재(2)측으로부터 박막층(3)(박막층(3b)) 표면측을 향하여 설명하면, 탄소 원자 비율이 급격하게 감소하는 영역의 직후의 극솟값(극솟값 D, 점 D라고 한다)과 점 A의 사이의 영역이다. 박막층(3a)의 탄소 원자 비율의 평균값은 이 영역의 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소 원자 비율을 평균한 값이다. 또한, 박막층(3b)의 영역은, 점 B와, 탄소 분포 곡선과 증축의 접점 사이의 영역이다.
- [0044] 부언하면, 박막층(3a)에 있어서, 기재(2)측으로부터 탄소 원자 비율이 급격하게 감소하는 영역의 직후의 극솟값이 없을 경우, 해당 영역의 근방이며, 박막층(3)의 표면으로부터의 거리를 변화시킨 경우에 탄소 원자 비율의 값이 증가하고 있는 영역에 있어서, 어떤 점(제1 점)과, 당해 점으로부터 박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)의 표면으로부터의 거리를 추가로 20nm 변화시킨 점(제2 점)의 탄소 원자 비율의 값의 차의 절댓값이 5at % 이하로 될 때의 제1 점을 기준으로 하여, 해당 제1 점에서, 상기 점 A 사이의 영역을 박막층(3a)의 영역으로 한다. 탄소 분포 곡선에 있어서, 극솟값 D 또는 제1 점이 박막층(3a)과 기재(2)의 계면이 된다.
- [0045] 박막층(3a)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값(at %)은 바람직하게는 10 내지 30at %, 보다 바람직하게는 13 내지 25at %, 더욱 바람직하게는 15 내지 17at %이다. 박막층(3a)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값이 상기 범위이면, 가스 배리어성과 내굴곡성의 관점에서 유리하다. 또한, 박막층(3b)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값은, 바람직하게는 1at % 초과 20at % 이하, 보다 바람직하게는 3 내지 15at %, 더욱 바람직하게는 5 내지 14at %, 특히 바람직하게는 7 내지 12at %이다. 박막층(3b)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값이 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성의 관점에서 유리하다.
- [0046] 적층 필름(1)이 투명성을 갖고 있는 경우, 적층 필름(1)의 기재(2)의 굴절률과, 박막층(3)의 굴절률의 차가 크면, 기재(2)와 박막층(3)의 계면에서 반사, 산란이 발생하여, 투명성이 저하될 우려가 있다. 이 경우, 박막층(3)의 탄소 원자 비율을 상기 수치 범위 내에서 조정하고, 기재(2)와 박막층(3)의 굴절률 차를 작게 함으로써, 적층 필름(1)의 투명성을 개선하는 것이 가능하다.
- [0047] 본 명세서에 있어서, 「극값」이란, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)의 표면으로부터의 거리에 대한 탄소 원자 비율의 극댓값 또는 극솟값을 말한다. 또한, 「극댓값」이란, 박막층(3)의 표면으로부터의 거리를 변화시킨 경우에 탄소 원자 비율의 값이 증가로부터 감소로 변하는 점을 말한다. 또한 「극솟값」이란, 박막층(3)의 표면으로부터의 거리를 변화시킨 경우에 탄소 원자 비율의 값이 감소로부터 증가로 변하는 점을 말한다.
- [0048] 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 극값의 수는 적어도 3이며, 바람직하게는 3 내지 40, 보다 바람직하게는 10 내지 35, 더욱 바람직하게는 15 내지 35, 특히 바람직하게는 24 내지 34이다. 또한, 극댓값의 수는 바람직하게는 3 내지 25, 보다 바람직하게는 7 내지 20, 특히 바람직하게는 12 내지 17이며, 극솟값의 수는 바람직하게는 3 내지 25, 보다 바람직하게는 7 내지 20, 특히 바람직하게는 12 내지 17이다. 극값, 극댓값 및 극솟값의 수가 상기 범위이면, 가스 배리어성을 향상시킬 수 있다. 또한, 가스 배리어성의 관점에서, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 연속하는 3개의 극값에 있어서, 인접하는 극값간의 거리가 모두 50nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 식 (1)은 바람직하게는  $3at \% \leq a-b \leq 10at \%$ 이며, 보다 바람직하게는  $4at \% \leq a-b \leq 8at \%$ 이다. 상기 식 (2)는 바람직하게는  $3at \% \leq b-c \leq 10at \%$ 이며, 보다 바람직하게는  $4at \% \leq a-b \leq 8at \%$ 이다. 상기 식 (3)은 바람직하게는  $0.5 < (a-c)/dx < 0.8$ 이며, 보다 바람직하게는  $0.5 < (a-c)/dx < 0.7$ 이다. 이러한 범위의 불연속 영역(4)을 가지면, 박막층 표면의 습윤성 및/또는 가스 배리어성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다.
- [0050] 본 발명의 적층 필름(1)은 불연속 영역(4)을 갖기 때문에, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다. 이 때문에, 박막층 표면 상에 균일한 막 두께의 기능층 등을 형성할 수 있고, 표시 소자 등에 적용한 경우에, 소자의 특성 저하 등을 유효하게 억제할 수 있다. 이러한 습윤성의 향상은, 박막층(3)이 박막층(3a)만으로 구성되어 있는 것이 아니고, 적층 필름(1)이 불연속 영역(4)을 가짐으로써, 탄소 원자 비율의 평균값이 박막층(3a)보다도 상대적으로 낮은 박막층(3b)이 박막층의 표면측에 존재하는 것에 기인한다고 추정된다. 부언하면, 본 명세서에

있어서, 박막층 표면의 「습윤성」이란 물에 대한 친화성을 의미하고, 습윤성이 향상된다란 박막층 표면이 보다 친수성이 된다는 의미이다. 「습윤성」은, 예를 들어 박막층 표면에 있어서의 접촉각에 의해 평가할 수 있고, 접촉각은, 예를 들어 실시예의 방법에 의해 구할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 적층 필름은 불연속 영역(4)을 갖기 때문에, 탄소 원자 비율의 평균값이 상이한 2개의 박막층(3a 및 3b)을 구비한다. 이 때문에, 가스 배리어성이 높고, 굴곡시킨 후에 있어서도 높은 가스 배리어성을 유지 가능하다.

[0052] 박막층(3)에 있어서, 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값은, 1at%보다 크고, 5at% 이하인 것이 바람직하다. 해당 최솟값의 하한값은 1.5at%, 2at%, 3at%, 또는 4at%여도 되고, 해당 최솟값의 상한값은 4.5at%, 4at%, 3at%, 또는 2at%여도 된다. 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값이 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다. 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값이란, 탄소 분포 곡선의 탄소 원자 비율이 가장 작은 값을 의미하고, 적층 필름(1)에 있어서는 박막층(3b)의 가장 탄소 원자 비율이 작은 극솟값을 의미한다.

[0053] 상기 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(3)(박막층(3b))의 표면으로부터, 불연속 영역(4)에 있어서의 극솟값 C(점 C라고 한다)까지의 거리 X(nm)와, 상기 박막층(3)의 표면으로부터, 해당 박막층(3)(박막층(3a))과 기재(2)의 계면까지의 거리 Y(nm)가 식(4):

[0054]  $X < Y/2$  (4)

[0055] 의 관계를 충족하는 것이 바람직하다. 상기 식(4)는 기재(2)보다도, 박막층(3)의 표면에 가까운 위치에 불연속 영역(4)의 극솟값 C가 존재하는 것을 나타낸다. 상기 식(4)는 보다 바람직하게는  $Y/10 \leq X < Y/2$ , 더욱 바람직하게는  $Y/5 \leq X < Y/2$ 이며, 이러한 위치에 불연속 영역(4)의 극솟값 C가 존재하는 것이, 박막층 표면의 습윤성의 관점에서 유리하다.

[0056] 박막층(3)에 있어서, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극솟값의 최댓값과 극솟값의 최솟값의 차는 바람직하게는 14 내지 19at%이다. 이 차가 상기 범위이면, 박막층(3) 표면의 우수한 습윤성을 갖는다. 극솟값의 최댓값이란, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극솟값 중, 탄소 원자 비율이 가장 높은 값을 나타내고, 극솟값의 최솟값이란, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극솟값 중, 탄소 원자 비율이 가장 작은 값을 나타낸다.

[0057] 박막층(3)에 있어서, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극댓값의 최댓값과 극댓값의 최솟값의 차는, 바람직하게는 5at% 이상, 보다 바람직하게는 7at% 이상, 더욱 바람직하게는 9at% 이상이며, 바람직하게는 14at% 이하이고, 보다 바람직하게는 12at% 이하, 더욱 바람직하게는 11at% 이하이다. 이 차가 상기 범위이면, 가스 배리어성과 내굴곡성의 관점에서 유리하다. 극댓값의 최댓값이란, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극댓값 중, 탄소 원자 비율이 가장 높은 값을 나타내고, 극댓값의 최솟값이란, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극댓값 중, 탄소 원자 비율이 가장 작은 값을 나타낸다.

[0058] 본 발명의 적층 필름은 박막층(3) 표면의 습윤성이 우수하다. 이러한 박막층(3) 표면의 물에 대한 접촉각은, 바람직하게는 40 내지 73°, 보다 바람직하게는 50 내지 70°, 더욱 바람직하게는 55 내지 66°이다. 접촉각은, 예를 들어 실시예의 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0059] 적층 필름(1)에 있어서, 박막층(3)의 막 두께는, 5nm 내지 3 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 10nm 내지 2 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하고, 100nm 내지 1 $\mu$ m인 것이 특히 바람직하다. 박막층(3)의 막 두께가 상기의 하한 이상인 것에 의해, 예를 들어 산소 가스나 수증기 등의 가스 배리어성을 한층 향상시킬 수 있고, 박막층(3)의 막 두께가 상기 상한 이하인 것에 의해, 굴곡시킨 경우의 가스 배리어성의 저하를 억제하는 한층 높은 효과가 얻어진다. 박막층(3)의 막 두께가 정해지면, 박막층(3a 및 3b)의 막 두께는 불연속 영역(4)의 위치에 따라 필연적으로 정해진다.

[0060] (탄소 분포 곡선의 작성 방법)

[0061] 탄소 분포 곡선은, X선 광전자 분광법(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)의 측정과 아르곤 등의 희가스 이온 스퍼터를 병용함으로써, 시료 내부를 노출시키면서 순차 표면 조성 분석을 하는, 소위 XPS 맵스 프로파일 측정을 행함으로써 작성할 수 있다. XPS 맵스 프로파일 측정에 의해 얻어지는 분포 곡선은, 종축이 탄소 원자 수의 비율(탄소 원자 비율)(단위: at%), 횡축이 에칭 시간으로서 구해진다. 이러한 XPS 맵스 프로파일 측정 시에는, 에칭 이온종으로서 아르곤(Ar<sup>+</sup>)을 사용한 희가스 이온 스퍼터링법을 채용하고, 에칭 속도(에칭 레이트)를 0.05nm/sec(SiO<sub>2</sub> 열산화막 환산값)로 하는 것이 바람직하다. 단, 박막층(3)과 같은 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(0<x<2, 0<y<2)는

SiO<sub>2</sub> 열산화막보다도 빠르게 에칭되기 때문에, SiO<sub>2</sub> 열산화막의 에칭 속도인 0.05nm/sec는 에칭 조건의 기준으로 사용한다. 즉, 에칭 속도인 0.05nm/sec와, 기재(2)까지의 에칭 시간의 곱은, 엄밀하게는 박막층(3)의 표면으로부터 기재(2)까지의 거리를 나타내지 않는다. 그래서, 박막층(3)의 막 두께를 별도로 측정하여 구하고, 구한 막 두께와, 박막층(3)의 표면으로부터 기재(2)까지의 에칭 시간으로부터, 에칭 시간에 「박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)의 표면으로부터의 거리」를 대응시킨다. 이에 의해, 종축을 탄소 원자 비율(단위: at%)로 하고, 횡축을 박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)의 표면으로부터의 거리(단위: nm)로 하는 탄소 분포 곡선을 작성할 수 있다.

[0062] 먼저, 박막층(3)의 막 두께는, FIB(Focused Ion Beam) 가공하여 제작한 박막층(3)의 절편 단면을 TEM 관찰함으로써 구한다. 이어서, 구한 막 두께와, 박막층(3)의 표면으로부터 기재(2)까지의 에칭 시간으로부터, 에칭 시간에 「박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)의 표면으로부터의 거리」를 대응시킨다. XPS 텡스 프로파일 측정에 있어서는, SiO<sub>2</sub>이나 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>를 형성 재료로 하는 박막층(3)으로부터, 고분자 재료를 형성 재료로 하는 기재(2)로 에칭 영역이 옮겨가는 때에, 측정되는 탄소 원자 비율이 급격하게 증가한다. 그래서, 본 발명에 있어서는, XPS 텡스 프로파일의 상기 「탄소 원자 비율이 급격하게 증가하는」 영역에 있어서, 기울기가 최대가 되는 시간을, XPS 텡스 프로파일 측정에 있어서의 박막층(3)과 기재(2)의 경계에 대응하는 에칭 시간으로 한다. XPS 텡스 프로파일 측정이, 에칭 시간에 대하여 이산적으로 행하여지는 경우에는, 인접하는 2점의 측정 시간에 있어서의 탄소 원자 비율의 측정값의 차가 최대가 되는 시간을 추출하고, 당해 2점의 중점을, 박막층(3)과 기재(2)의 경계에 대응하는 에칭 시간으로 한다. 또한, XPS 텡스 프로파일 측정이, 막 두께 방향에 대하여 연속적으로 행하여지는 경우에는, 상기 「탄소 원자 비율이 급격하게 증가하는」 영역에 있어서, 에칭 시간에 대한 탄소 원자 비율의 그래프의 시간 미분값이 최대가 되는 점을, 박막층(3)과 기재(2)의 경계에 대응하는 에칭 시간으로 한다. 즉, 박막층(3)의 절편 단면을 TEM 관찰로부터 구한 박막층의 막 두께를, 상기 XPS 텡스 프로파일에서 「박막층(3)과 기재(2)의 경계에 대응하는 에칭 시간」에 대응시킴으로써, 종축을 탄소 원자 비율, 횡축을 박막층(3)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(3)의 표면으로부터의 거리로 하는 탄소 분포 곡선을 작성할 수 있다.

[0063] 적층 필름(1)에 있어서는, 막면 전체에 있어서 균일하고 또한 우수한 박막층 표면의 습윤성 및 가스 배리어성을 갖는 박막층(3)을 형성한다는 관점에서, 박막층(3)이 막면 방향(박막층(3)의 표면에 평행한 방향)에 있어서 실질적으로 균일한 것이 바람직하다. 박막층(3)이 막면 방향에 있어서 실질적으로 균일하다란, XPS 텡스 프로파일 측정에 의해 박막층(3)의 막면의 임의의 2군데의 측정 개소에 대하여 탄소 분포 곡선을 작성한 경우에, 그 임의의 2군데의 측정 개소에 있어서 얻어지는 탄소 분포 곡선이 갖는 극값의 수가 동일하고, 각각의 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소 원자 비율의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이, 서로 동일하거나, 혹은 5at% 이내의 차인 것을 말한다.

[0064] [적층 필름(5)]

[0065] 도 4는, 2개의 불연속 영역을 갖는 본 발명의 적층 필름(5)의 층 구성의 일례를 도시하는 모식도이다. 적층 필름(5)은 기재(2)의 편면에, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하는 박막층(6)을 갖고, 박막층(6)은 기재(2) 상에 적층된 박막층(6a)과, 해당 박막층(6a) 상에 불연속 영역(7)을 개재하여 적층된 박막층(6b)과, 해당 박막층(6b) 상에 불연속 영역(8)을 개재하여 적층된 박막층(6c)으로 구성된다.

[0066] (박막층(6))

[0067] 박막층(6)에 있어서, 박막층(6a 내지 6c)은 각각 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고, 질소 원자, 알루미늄 원자 등을 더 함유하고 있어도 된다. 적합하게는 박막층(6a 내지 6c)은, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 주성분이란, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계량이, 박막층에 포함되는 원자의 합계량(100at%)에 대하여 90at% 이상인 것을 의미하고, 바람직하게는 100at%이다.

[0068] 도 5는, 박막층(6)의 막 두께 방향에 있어서의 박막층(6)(박막층(6c))의 표면으로부터의 거리(거리 x라고 하는 경우가 있다)와, 해당 거리에 위치하는 점의 박막층(6)에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 탄소 원자수의 비율(탄소 원자 비율)의 관계를 나타내는 탄소 분포 곡선에 있어서, 불연속 영역(7 및 8)을 설명하기 위한 모식도이다. 도 5는, 이해하기 쉽게 하기 위해서, 박막층(6a 내지 6c)에 각각 대응하는 부분에 있어서, 소정의 극댓값 및 극솟값을 규칙적으로 반복하는 곡선으로 되어 있지만, 실제의 탄소 분포 곡선은 도 9(실시예 3)에 나타낸 바와 같은 곡선이 된다. 박막층(6b)은 박막층(6a)보다도 탄소 원자 비율의 평균값이

상대적으로 낮고, 박막층(6a)과 박막층(6b) 사이에 불연속 영역(7)이 존재한다. 또한, 박막층(6c)은 박막층(6b)보다도 탄소 원자 비율의 평균값이 상대적으로 낮고, 박막층(6b)과 박막층(6c) 사이에 불연속 영역(8)이 존재한다. 즉, 해당 탄소 분포 곡선을 기재(2)측으로부터 박막층(6c)측을 향하여 설명하면, 기재(2)는 탄소 원자 비율이 극히 높기 때문에, 기재(2)와 박막층(6a)의 계면에 있어서 탄소 원자 비율이 극도로 감소한다. 이어서, 박막층(6a)에 있어서, 탄소 원자 비율이 박막층(6b)보다도 상대적으로 높은 범위에서 실질적으로 연속적으로 변화하고, 불연속 영역(7)에서 탄소 원자 비율의 평균값이 감소한다. 이어서, 박막층(6b)에 있어서, 탄소 원자 비율이 박막층(6a)보다도 상대적으로 낮은 범위에서 실질적으로 연속적으로 변화하고, 불연속 영역(8)에서 탄소 원자 비율의 평균값이 감소한다. 이어서, 박막층(6c)에 있어서, 탄소 원자 비율이 박막층(6b)보다도 상대적으로 낮은 범위에서 실질적으로 연속적으로 변화한다. 불연속 영역(7)의 영역은, 불연속 영역(7)에 있어서의 극댓값 A(점 A라고 한다)와 극댓값 B(점 B라고 한다) 사이의 영역이다. 또한, 불연속 영역(8)의 영역은, 불연속 영역(8)에 있어서의 극댓값 A(점 A라고 한다)와 극댓값 B(점 B라고 한다) 사이의 영역이다. 부연하면, 불연속 영역(7 및 8)의 막 두께는, 각각 바람직하게는 0 초과 50nm 이하, 보다 바람직하게는 5 내지 50nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 45nm, 특히 바람직하게는 20 내지 45nm, 보다 특히 바람직하게는 30 내지 45nm이다.

[0069] 도 5에 도시하는 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(6a)의 영역은, 기재(2)측으로부터 박막층(6) 표면측을 향하여 설명하면, 탄소 원자 비율이 급격하게 감소하는 영역의 직후의 극솟값(극솟값 D, 점 D라고 한다)과 불연속 영역(7)에 있어서의 점 A 사이의 영역이다. 박막층(6b)의 영역은, 불연속 영역(7)에 있어서의 점 B와 불연속 영역(8)에 있어서의 점 A 사이의 영역이다. 박막층(6c)의 영역은, 불연속 영역(8)에 있어서의 점 B와, 탄소 분포 곡선과 종축의 접점 사이의 영역이다. 부연하면, 해당 직후의 극솟값이 존재하지 않는 경우에 있어서의, 박막층(6a)의 영역의 규정 방법은, 상기 박막층(3a)에 나타난 규정 방법과 마찬가지로이다.

[0070] 박막층(6a)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값(at%)은 바람직하게는 15 내지 30at%, 보다 바람직하게는 17 내지 27at%, 더욱 바람직하게는 18 내지 25at%이다. 박막층(6a)에 있어서의 탄소 원자 비율이 상기 범위이면, 기재와 박막층의 밀착성의 관점에서 유리하다. 또한, 박막층(6b)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값(at%)은 바람직하게는 10 내지 25at%, 보다 바람직하게는 13 내지 20at%, 더욱 바람직하게는 15 내지 17at%이다. 박막층(6b)에 있어서의 탄소 원자 비율이 상기 범위이면, 가스 배리어성과 내굴곡성의 관점에서 유리하다. 또한, 박막층(6c)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값(at%)은 바람직하게는 1at% 초과 20at% 이하, 보다 바람직하게는 3 내지 15at%, 더욱 바람직하게는 5 내지 14at%, 특히 바람직하게는 7 내지 12at%이다. 박막층(6c)에 있어서의 탄소 원자 비율의 평균값이 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성의 관점에서 유리하다.

[0071] 적층 필름(5)이 투명성을 갖고 있는 경우, 적층 필름(5)의 기재(2)의 굴절률과, 박막층(6)의 굴절률의 차가 크면, 기재(2)와 박막층(6)의 계면에서 반사, 산란이 발생하여, 투명성이 저하될 우려가 있다. 이 경우, 박막층(6a 내지 6c)의 탄소 원자 비율을 상기 수치 범위 내에서 조정하고, 기재(2)와 박막층(6)의 굴절률 차를 작게 함으로써, 적층 필름(5)의 투명성을 개선하는 것이 가능하다.

[0072] 도 5에 도시하는 탄소 분포 곡선에 있어서, 극값의 수는 적어도 6개이며, 바람직하게는 6 내지 40, 보다 바람직하게는 15 내지 35, 더욱 바람직하게는 24 내지 32이다. 또한, 극댓값의 수는 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 7 내지 18, 더욱 바람직하게는 12 내지 16이며, 극솟값의 수는 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 7 내지 18, 더욱 바람직하게는 12 내지 16이다. 극값, 극댓값 및 극솟값의 수가 상기 범위이면, 가스 배리어성을 향상시킬 수 있다. 또한, 가스 배리어성의 관점에서, 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 연속하는 3개의 극값에 있어서, 인접하는 극값 간의 거리가 모두 50nm 이하인 것이 바람직하다.

[0073] 본 발명의 적층 필름(5)은 불연속 영역(7 및 8)을 갖기 때문에, 박막층(6)(박막층(6c)) 표면의 습윤성이 우수함과 함께, 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 밀착성도 우수하다. 이 때문에, 박막층 표면 상에 균일한 막 두께의 기능층 등을 형성할 수 있고, 표시 소자 등에 적용한 경우에, 소자의 특성 저하 등을 유효하게 억제할 수 있음과 함께, 고온 고습 환경 하에서, 크랙 등의 발생을 유효하게 억제할 수도 있다. 이것은, 박막층(6b)을 기준으로 하면, 불연속 영역(8)을 개재하여, 탄소 원자 비율의 평균값이 상대적으로 낮은 박막층(6c)을 박막층의 표면측에 갖기 때문에, 박막층 표면의 습윤성이 향상되기 때문이며, 또한 불연속 영역(7)을 개재하여, 탄소 원자 비율의 평균값이 상대적으로 높은 박막층(6a)을 갖기 때문에, 박막층(6a)과 기재(2)의 밀착성이 향상되기 때문이라고 추정된다. 또한, 탄소 원자 비율의 평균값이 상이한 3개의 박막층(6a 내지 6c)을 구비하기 때문에, 가스 배리어성이 높고, 굴곡시킨 후에 있어서도 높은 가스 배리어성을 유지할 수도 있다.

[0074] 박막층(6)에 있어서, 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값은, 바람직하게는 23 내지 33at%이다. 해당 최댓값의 하한값은 24at%, 25at%, 또는 26at%여도 되고, 해당 최댓값의 상한값은 33at%, 31at%, 또는 29at%여도 된

다. 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값이 상기 범위이면, 기재(2)와 박막층(6)(박막층(6a))의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값이란, 탄소 분포 곡선의 탄소 원자 비율이 가장 큰 값을 의미하고, 적층 필름(5)에 있어서는 박막층(6a)의 가장 탄소 원자 비율이 높은 극댓값을 의미한다.

[0075] 도 5의 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(6)(박막층(6c))의 표면으로부터, 불연속 영역(8)에 있어서의 극솟값 C(점 C라고 한다)까지의 거리 X(nm)와, 상기 박막층(6)의 표면으로부터, 해당 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 계면까지의 거리 Y(nm)가 하기 식 (4):

[0076]  $X < Y/2$  (4)

[0077] 의 관계를 충족하는 것이 바람직하다. 상기 식 (4)는 기재(2)보다도, 박막층(6)의 표면에 가까운 위치에 불연속 영역(8)의 극솟값 C가 존재하는 것을 나타낸다. 상기 식 (4)는 보다 바람직하게는  $Y/10 \leq X < Y/2$ , 더욱 바람직하게는  $Y/5 \leq X < Y/3$ 이며, 이러한 위치에 불연속 영역(8)의 극솟값 C가 존재하는 것이, 박막층 표면의 습윤성의 관점에서 유리하다. 부연하면, 상기 식 (4)에 있어서의 극솟값 C를 불연속 영역(8)의 극솟값 C로 하고 있는 것은, 상기 식 (4)에 있어서의 극솟값 C는, 불연속 영역이 2개 이상 있는 경우, 불연속 영역 중에서, 탄소 원자 비율이 가장 작은 극솟값을 나타내기 때문이다.

[0078] 도 5의 탄소 분포 곡선에 있어서, 불연속 영역(7)에 있어서의 극댓값 A로부터, 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 계면까지의 거리 Q(nm)와, 박막층(6)(박막층(6c))의 표면으로부터, 해당 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 계면까지의 거리 Y(nm)가

[0079] 식 (5):  $Q < Y/2$  (5)

[0080] 의 관계를 충족하는 것이 바람직하다. 상기 식 (5)는 박막층(6)의 표면보다도 기재(2)에 가까운 위치에 불연속 영역(7)의 극댓값 A가 존재하는 것을 나타낸다. 상기 식 (5)는 보다 바람직하게는  $Y/10 \leq Q < Y/2$ , 더욱 바람직하게는  $Y/5 \leq Q < Y/3$ 이며, 이러한 위치에 불연속 영역(7)의 극댓값 A가 존재하는 것이, 박막층(6)과 기재(2)의 밀착성의 관점에서 유리하다. 부연하면, 상기 식 (5)에 있어서의 극댓값 A를 불연속 영역(7)의 극댓값 A로 하고 있는 것은, 상기 식 (5)에 있어서의 극댓값 A는, 불연속 영역이 2개 이상 있는 경우, 불연속 영역 중에서, 탄소 원자 비율이 가장 큰 극댓값을 나타내기 때문이다.

[0081] 적층 필름(5)에 있어서는, 박막층(6c)의 영역에 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값을 갖는다. 박막층(6)에 있어서, 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값의 범위, 극솟값의 최댓값과 극솟값의 최솟값의 차의 범위, 및 극댓값의 최댓값과 극댓값의 최솟값의 차의 범위, 박막층(6)의 막 두께의 범위는 박막층(3)과 마찬가지로이다.

[0082] [다른 양태]

[0083] 1개의 불연속 영역을 갖는 적층 필름(1), 및 2개의 불연속 영역을 갖는 적층 필름(5)을 예로 들어 본 발명의 적층 필름을 설명했지만, 본 발명은 이들 양태에 한정되지 않는다.

[0084] 불연속 영역의 수나 위치는, 목적으로 하는 적층 필름에 따라서 적절히 선택할 수 있지만, 바람직하게는 불연속 영역의 수는 적어도 1개이며, 보다 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 내지 3, 특히 바람직하게는 1 또는 2이다. 적층 필름(1)을 예로 들어 설명한 대로, 적어도 1개의 불연속 영역을 가지면, 박막층 표면의 습윤성이 향상된다. 또한, 적층 필름(5)을 예로 들어 설명한 대로, 적어도 2개의 불연속 영역을 소정 위치에 가지면, 박막층 표면의 습윤성 및 기재와 박막층의 밀착성의 양쪽을 향상시킬 수 있어, 양쪽 특성이 우수한 적층 필름이 형성된다. 또한, 도 2 및 도 5는 막 조성에 분포가 있는 것을 모식적으로 도시한 것이기 때문에, 불연속 영역이 막 두께 방향에 대하여 수직인 면 상에 위치하는 도면으로 되어 있지만, 불연속 영역은 곡면상이어도 된다.

[0085] 박막층은, 기재 상에 1층 또는 2층 이상 구비하고 있어도 된다. 박막층을 2층 이상 구비하는 경우, 복수의 박막층에 있어서의 탄소 분포 곡선은 동일하거나 또는 상이해도 된다. 또한, 본 발명에 있어서의 불연속 영역을 갖는 박막층과, 불연속 영역을 갖지 않는 박막층을 구비하는 적층 필름이어도 된다. 본 발명의 적층 필름이 박막층을 2층 이상 갖는 경우, 박막층의 막 두께의 합계는, 100nm보다 크고, 3 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 박막층의 1층당의 막 두께는 50nm보다 큰 것이 바람직하다.

[0086] 본 발명의 적층 필름은 기재 및 박막층을 구비하는 것이지만, 필요에 따라, 추가로 프라이머 코팅층, 히트 시일성 수지층, 접착제층 등을 구비하고 있어도 된다. 이러한 프라이머 코팅층은, 적층 필름과의 접착성을 향상시키는 것이 가능한 공지된 프라이머 코팅제를 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 이러한 히트 시일성 수지층은, 적절히 공지된 히트 시일성 수지를 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 이러한 접착제층은, 적절히 공지된 접착제

를 사용하여 형성할 수 있고, 이러한 접촉제층에 의해 복수의 적층 필름끼리를 접촉시켜도 된다.

- [0087] [적층 필름의 제조 방법]
- [0088] 본 발명의 적층 필름의 제조 방법을 이하에 설명한다.
- [0089] 도 6은, 본 발명의 적층 필름의 제조 장치의 일례를 도시하는 개략도이며, 플라즈마 화학 기상 성장법(플라즈마 CVD법)에 의해 박막층을 형성하는 장치이다. 부연하면, 도 6에 있어서는, 도면을 보기 쉽게 하기 위해서, 각 구성 요소의 치수나 비율 등은 적절히 상이하게 하였다.
- [0090] 도 6에 도시하는 제조 장치(10)는 송출 롤(11), 권취 롤(12), 반송 롤(13 내지 16), 제1 성막 롤(17), 제2 성막 롤(18), 가스 공급관(19), 플라즈마 발생용 전원(20), 전극(21), 전극(22), 제1 성막 롤(17)의 내부에 설치된 자장 형성 장치(23), 및 제2 성막 롤(18)의 내부에 설치된 자장 형성 장치(24)를 구비하고 있다.
- [0091] 제조 장치(10)의 구성 요소 중, 제1 성막 롤(17), 제2 성막 롤(18), 가스 공급관(19), 자장 형성 장치(23), 및 자장 형성 장치(24)는 적층 필름을 제조할 때에, 도시 생략된 진공 챔버 내에 배치된다. 이 진공 챔버는, 도시 생략된 진공 펌프에 접속된다. 진공 챔버의 내부 압력은, 진공 펌프의 동작에 의해 조정된다. 이 장치를 사용하면, 플라즈마 발생용 전원(20)을 제어함으로써, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 사이의 공간에, 가스 공급관(19)으로부터 공급되는 성막 가스의 방전 플라즈마를 발생시킬 수 있고, 발생하는 방전 플라즈마를 사용하여 연속적인 성막 프로세스로 플라즈마 CVD 성막을 행할 수 있다.
- [0092] 송출 롤(11)에는, 성막 전의 기재(2)가 권취된 상태에서 설치되고, 기재(2)를 긴 방향으로 권출하면서 송출한다. 또한, 기재(2)의 단부측에는 권취 롤(12)이 마련되고, 성막이 행하여진 후의 기재(2)를 견인하면서 권취하여, 롤상으로 수용한다. 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)은 평행하게 연장되어 대향 배치되어 있다. 양 롤은 도전성 재료로 형성되고, 각각 회전하면서 기재(2)를 반송한다. 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)은 직경이 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 5cm 이상 100cm 이하의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 또한, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18)은, 서로 절연되어 있으면서, 공통되는 플라즈마 발생용 전원(20)에 접속되어 있다. 플라즈마 발생용 전원(20)으로부터 교류 전압을 인가하면, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 사이의 공간(SP)에 전기장이 형성된다. 플라즈마 발생용 전원(20)은 인가 전력을 100W 내지 10kW로 할 수 있고, 또한 교류의 주파수를 50Hz 내지 500kHz로 하는 것이 가능한 것이면 바람직하다.
- [0094] 자장 형성 장치(23) 및 자장 형성 장치(24)는 공간(SP)에 자장을 형성하는 부재이며, 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)의 내부에 저장되어 있다. 자장 형성 장치(23) 및 자장 형성 장치(24)는 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)과 함께 회전하지 않도록(즉, 진공 챔버에 대한 상대적인 자세가 변화하지 않도록) 고정되어 있다.
- [0095] 자장 형성 장치(23) 및 자장 형성 장치(24)는, 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)의 연장 방향과 동일 방향으로 연장하는 중심 자석(23a, 24a)과, 중심 자석(23a, 24a)의 주위를 둘러싸면서, 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)의 연장 방향과 동일 방향으로 연장하여 배치되는 원환상의 외부 자석(23b, 24b)을 갖고 있다. 자장 형성 장치(23)에서는, 중심 자석(23a)과 외부 자석(23b)을 연결하는 자력선(자계)이 무종단의 터널을 형성하고 있다. 자장 형성 장치(24)에 있어서도 마찬가지로, 중심 자석(24a)과 외부 자석(24b)을 연결하는 자력선이 무종단의 터널을 형성하고 있다. 이 자력선과, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 사이에 형성되는 전계가 교차하는 마그네트론 방전에 의해, 성막 가스의 방전 플라즈마가 생성된다. 즉, 상세하게는 후술하는 바와 같이, 공간(SP)은, 플라즈마 CVD 성막을 행하는 성막 공간으로서 사용되고, 기재(2)에 있어서 제1 성막 롤(17), 제2 성막 롤(18)에 접하지 않는 면(성막면)에는, 성막 가스가 플라즈마 상태를 경유하여 퇴적한 박막층이 형성된다. 공간(SP)의 근방에는, 공간(SP)에 플라즈마 CVD의 원료 가스 등의 성막 가스(G)를 공급하는 가스 공급관(19)이 마련되어 있다. 가스 공급관(19)은 제1 성막 롤(17) 및 제2 성막 롤(18)의 연장 방향과 동일 방향으로 연장되는 관상의 형상을 갖고 있으며, 복수 개소에 마련된 개구부로부터 공간(SP)으로 성막 가스(G)를 공급한다. 도면에서는, 가스 공급관(19)으로부터 공간(SP)을 향하여 성막 가스(G)를 공급하는 모습을 화살표로 나타내고 있다.
- [0096] 원료 가스는, 형성하는 박막층의 재질에 따라서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 원료 가스로서는, 예를 들어 규소를 함유하는 유기 규소 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 유기 규소 화합물로서는, 예를 들어, 헥사메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 비닐트리메틸실란, 메틸트리메틸실란, 헥사메틸디실란, 메틸실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 디에틸실란, 프로필실란, 페닐실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 테트라메톡

시실란, 테트라에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 옥타메틸시클로테트라실록산, 디메틸디실라잔, 트리메틸디실라잔, 테트라메틸디실라잔, 펜타메틸디실라잔, 헥사메틸디실라잔을 들 수 있다. 이들 유기 규소 화합물 중에서도, 화합물의 취급성이나 얻어지는 박막층의 습윤성이나 가스 배리어성 등의 관점에서, 헥사메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 바람직하다. 또한, 이들 유기 규소 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 원료 가스로서, 상술한 유기 규소 화합물 이외에 모노실란을 함유시키고, 형성하는 박막층의 규소원으로서 사용하는 것으로 해도 된다.

[0097] 성막 가스로서는, 원료 가스 이외에 반응 가스를 사용해도 된다. 이러한 반응 가스로서는, 원료 가스와 반응하여 산화물, 질화물 등의 무기 화합물이 되는 가스를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 산화물을 형성하기 위한 반응 가스로서는, 예를 들어, 산소, 오존을 사용할 수 있다. 또한, 질화물을 형성하기 위한 반응 가스로서는, 예를 들어, 질소, 암모니아를 사용할 수 있다. 이들 반응 가스는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 예를 들어 산질화물을 형성하는 경우에는, 산화물을 형성하기 위한 반응 가스와 질화물을 형성하기 위한 반응 가스를 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] 성막 가스에는, 원료 가스를 진공 챔버 내에 공급하기 위해서, 필요에 따라, 캐리어 가스를 포함하는 것으로 해도 된다. 또한, 성막 가스로서는, 방전 플라즈마를 발생시키기 위해서, 필요에 따라, 방전용 가스를 사용해도 된다. 이러한 캐리어 가스 및 방전용 가스로서는, 적절히 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 헬륨, 아르곤, 네온, 크세논 등의 희가스; 수소를 사용할 수 있다.

[0099] 진공 챔버 내의 압력(진공도)은 원료 가스의 종류 등에 따라서 적절히 조정할 수 있지만, 공간(SP)의 압력이 0.1 내지 50Pa인 것이 바람직하다. 기상 반응을 억제하는 목적에 따라, 플라즈마 CVD법을 저압 플라즈마 CVD법으로 하는 경우, 통상 0.1 내지 10Pa이다. 또한, 플라즈마 발생 장치의 전극 드럼의 전력은, 원료 가스의 종류나 진공 챔버 내의 압력 등에 따라서 적절히 조정할 수 있지만, 0.1 내지 10kW인 것이 바람직하다.

[0100] 기재(2)의 반송 속도(라인 속도)는 원료 가스의 종류나 진공 챔버 내의 압력 등에 따라서 적절히 조정할 수 있지만, 0.1 내지 100m/min인 것이 바람직하고, 0.5 내지 20m/min인 것이 보다 바람직하다. 라인 속도가 하한 미만이면, 기재(2)에 열에 기인하는 주름이 발생하기 쉬워지는 경향이 있고, 한편, 라인 속도가 상한을 초과하면, 형성되는 박막층의 막 두께가 얇아지는 경향이 있다.

[0101] 이상과 같은 제조 장치(10)에 있어서는, 이하와 같이 하여 기재(2)에 대하여 성막이 행하여진다. 먼저, 성막 전에, 기재(2)로부터 발생하는 아웃 가스가 충분히 적어지도록 사전의 처리를 행하면 된다. 기재(2)로부터의 아웃 가스의 발생량은, 기재(2)를 제조 장치에 장착하고, 장치 내(챔버 내)를 감압했을 때의 압력을 사용하여 판단할 수 있다. 예를 들어, 제조 장치의 챔버 내의 압력이,  $1 \times 10^{-3}$  Pa 이하이면 기재(2)로부터의 아웃 가스의 발생량이 충분히 적게 되어 있는 것이라고 판단할 수 있다. 기재(2)로부터의 아웃 가스의 발생량을 적게 하는 방법으로서, 진공 건조, 가열 건조, 및 이들의 조합에 의한 건조, 그리고 자연 건조에 의한 건조 방법을 들 수 있다. 어느 건조 방법이든, 물상으로 권취한 기재(2)의 내부 건조를 촉진하기 위해서, 건조 중에 물의 바퀴 감기(권출 및 권취)를 반복하여 행하고, 기재(2) 전체를 건조 환경 하에 노출시키는 것이 바람직하다.

[0102] 진공 건조는, 내압성의 진공 용기에 기재(2)를 넣고, 진공 펌프와 같은 감압기를 사용하여 진공 용기 내를 배기하여 진공으로 함으로써 행한다. 진공 건조 시의 진공 용기 내의 압력은, 1,000Pa 이하가 바람직하고, 100Pa 이하가 보다 바람직하고, 10Pa 이하가 더욱 바람직하다. 진공 용기 내의 배기는, 감압기를 연속적으로 운전함으로써 연속적으로 행하는 것으로 해도 되고, 내압이 일정 이상으로 되지 않도록 관리하면서, 감압기를 단속적으로 운전함으로써 단속적으로 행하는 것으로 해도 된다. 건조 시간은, 8시간 이상인 것이 바람직하고, 1주일 이상인 것이 보다 바람직하고, 1개월 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0103] 가열 건조는, 기재(2)를 50℃ 이상의 환경 하에 노출시킴으로써 행한다. 가열 온도는, 50 내지 200℃가 바람직하고, 70 내지 150℃가 더욱 바람직하다. 200℃를 초과하는 온도에서는, 기재(2)가 변형될 우려가 있다. 또한, 기재(2)로부터 올리고머 성분이 용출하여 표면에 석출됨으로써, 결함이 발생할 우려가 있다. 건조 시간은, 가열 온도나 사용하는 가열 수단에 의해 적절히 선택할 수 있다. 가열 수단으로서, 상압 하에서 기재(2)를 50 내지 200℃로 가열할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 통상 알려지는 장치 중에서는, 적외선 가열 장치, 마이크로파 가열 장치나, 가열 드럼이 바람직하게 사용된다.

[0104] 적외선 가열 장치란, 적외선 발생 수단으로부터 적외선을 방사함으로써 대상물을 가열하는 장치이다. 마이크로파 가열 장치란, 마이크로파 발생 수단으로부터 마이크로파를 조사함으로써 대상물을 가열하는 장치이다. 가열 드럼이란, 드럼 표면을 가열하고, 대상물을 드럼 표면에 접촉시킴으로써, 접촉 부분으로부터 열전도에 의해 가

열하는 장치이다.

- [0105] 자연 건조는, 기재(2)를 저습도의 분위기 중에 배치하고, 건조 가스(건조 공기, 건조 질소)를 통풍시킴으로써 저습도의 분위기를 유지하는 것에 의해 행한다. 자연 건조를 행할 때에는, 기재(2)를 배치하는 저습도 환경에 실리카겔 등의 건조제를 함께 배치하는 것이 바람직하다.
- [0106] 건조 시간은, 8시간 이상인 것이 바람직하고, 1주일 이상인 것이 보다 바람직하고, 1개월 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이들 건조는, 기재(2)를 제조 장치에 장착하기 전에 별도 행해도 되고, 기재(2)를 제조 장치에 장착한 후에, 제조 장치 내에서 행해도 된다.
- [0107] 기재(2)를 제조 장치에 장착한 후에 건조시키는 방법으로서, 송출 물로부터 기재(2)를 송출하여 반송하면서, 챔버 내를 감압하는 것을 들 수 있다. 또한, 통과시키는 물이 히터를 구비하는 것으로 하고, 물을 가열함으로써 해당 물을 상술한 가열 드럼으로서 사용하여 가열하는 것으로 해도 된다.
- [0108] 기재(2)로부터의 아웃 가스를 적게 하는 다른 방법으로서, 미리 기재(2)의 표면에 무기막을 성막해 두는 것을 들 수 있다. 무기막의 성막 방법으로서, 진공 증착(가열 증착), 전자 빔(Electron Beam, EB) 증착, 스퍼터, 이온 플레이팅 등의 물리적 성막 방법을 들 수 있다. 또한, 열 CVD, 플라즈마 CVD, 대기압 CVD 등의 화학적 퇴적법에 의해 무기막을 성막하는 것으로 해도 된다. 또한, 표면에 무기막을 성막한 기재(2)를 상술한 건조 방법에 의한 건조 처리를 실시함으로써, 더욱 아웃 가스의 영향을 적게 해도 된다.
- [0109] 이어서, 도시하지 않은 진공 챔버 내를 감압 환경으로 하고, 제1 성막 물(17), 제2 성막 물(18)에 인가하여 공간(SP)에 전계를 발생시킨다. 이때, 자장 형성 장치(23) 및 자장 형성 장치(24)에서는 상술한 무중단의 터널상의 자장을 형성하고 있기 때문에, 성막 가스를 도입함으로써, 해당 자장과 공간(SP)에 방출되는 전자에 의해, 해당 터널을 따른 도넛상의 성막 가스의 방전 플라즈마가 형성된다. 이 방전 플라즈마는, 수Pa 근방의 저압력에서 발생 가능하기 때문에, 진공 챔버 내의 온도를 실온 근방으로 하는 것이 가능해진다.
- [0110] 한편, 자장 형성 장치(23) 및 자장 형성 장치(24)가 형성하는 자장에 고밀도로 잡혀 있는 전자의 온도는 높으므로, 당해 전자와 성막 가스의 충돌에 의해 발생하는 방전 플라즈마가 발생한다. 즉, 공간(SP)에 형성되는 자장과 전기장에 의해 전자가 공간(SP)에 갇힘으로써, 공간(SP)에 고밀도의 방전 플라즈마가 형성된다. 보다 상세하게는, 무중단의 터널상의 자장과 겹치는 공간에 있어서는, 고밀도의(고강도의) 방전 플라즈마가 형성되고, 무중단의 터널상의 자장과 겹치지 않는 공간에 있어서는 저밀도의(저강도의) 방전 플라즈마가 형성된다. 이들 방전 플라즈마의 강도는 연속적으로 변화하는 것이다. 방전 플라즈마가 발생하면, 라디칼이나 이온을 많이 생성하여 플라즈마 반응이 진행하고, 성막 가스에 포함되는 원료 가스와 반응 가스의 반응이 발생한다. 예를 들어, 원료 가스인 유기 규소 화합물과, 반응 가스인 산소가 반응하여, 유기 규소 화합물의 산화 반응이 발생한다. 여기서, 고강도의 방전 플라즈마가 형성되어 있는 공간에서는, 산화 반응에 부여되는 에너지가 많기 때문에 반응이 진행하기 쉽고, 주로 유기 규소 화합물의 완전 산화 반응을 발생시키기 쉽다. 한편, 저강도의 방전 플라즈마가 형성되어 있는 공간에서는, 산화 반응에 부여되는 에너지가 적기 때문에 반응이 진행하기 어렵고, 주로 유기 규소 화합물의 불완전 산화 반응을 발생시키기 쉽다. 부연하면, 본 명세서에 있어서 「유기 규소 화합물의 완전 산화 반응」이란, 유기 규소 화합물과 산소의 반응이 진행하여, 유기 규소 화합물이 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)와 물과 이산화탄소로까지 산화 분해되는 것을 가리킨다.
- [0111] 예를 들어, 성막 가스가, 원료 가스인 헥사메틸디실록산(HMDSO: (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O)과, 반응 가스인 산소(O<sub>2</sub>)를 함유하는 경우, 「완전 산화 반응」이면 하기 반응식 (6)에 기재된 바와 같은 반응이 일어나서, 이산화규소가 제조된다.
- [0112] (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O+12O<sub>2</sub>→6CO<sub>2</sub>+9H<sub>2</sub>O+2SiO<sub>2</sub> (6)
- [0113] 또한, 본 명세서에 있어서 「유기 규소 화합물의 불완전 산화 반응」이란, 유기 규소 화합물이 완전 산화 반응을 하지 않고, SiO<sub>2</sub>가 아니라 구조 중에 탄소를 포함하는 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(0<x<2, 0<y<2)가 발생하는 반응이 되는 것을 가리킨다.
- [0114] 상술한 바와 같이 제조 장치(10)에서는, 방전 플라즈마가 제1 성막 물(17), 제2 성막 물(18)의 표면에 도넛상으로 형성되기 때문에, 제1 성막 물(17), 제2 성막 물(18)의 표면을 반송하는 기재(2)는, 고강도의 방전 플라즈마가 형성되어 있는 공간과, 저강도의 방전 플라즈마가 형성되어 있는 공간을 교대로 통과하게 된다. 그 때문에, 제1 성막 물(17), 제2 성막 물(18)의 표면을 통과하는 기재(2)의 표면에는, 완전 산화 반응에 의해 발생하는

SiO<sub>2</sub>를 많이 포함하는 부분과 불완전 산화 반응에 의해 발생하는 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>를 많이 포함하는 부분이 교대로 발생한다. 즉, 완전 산화 반응이 진행하기 쉽고, 탄소 원자 함유량이 적은 부분과, 불완전 산화 반응이 진행하기 쉽고, 탄소 원자 함유량이 많은 부분을 교대로 갖는 박막층이 형성된다. 이 때문에, 박막층에 있어서의 탄소 분포 곡선은 극값(극댓값 및 극솟값)을 갖게 된다.

[0115] 탄소 분포 곡선에 있어서, 극솟값, 극댓값, 최솟값, 및 최댓값(통합하여 X값이라고 하는 경우가 있다)은 공급되는 반응 가스와 원료 가스의 비율을 바꿈으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율을 증가시키면, 탄소 원자 비율의 평균값이 감소하기 때문에, X값을 저감시킬 수 있다. 이것은, 상대적으로 원료 가스의 양이 감소하기 때문에, 원료 가스가 완전 산화를 일으키기 쉬운 반응 조건에 가까워지기 때문이다. 한편, 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율을 감소시키면, 탄소 원자 비율의 평균값이 증가하기 때문에, X값을 증가시킬 수 있다. 이것은, 상대적으로 원료 가스의 양이 증가하기 때문에, 원료 가스가 불완전 산화를 일으키기 쉬운 반응 조건이 되기 때문이다. 또한, 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율은 바꾸지 않고, 성막 가스의 전체량을 증가시키면, 탄소 원자 비율의 평균값이 증가하기 때문에, X값을 증가시킬 수 있다. 이것은, 성막 가스의 전체량이 많으면, 원료 가스가 방전 플라즈마로부터 얻는 에너지가 상대적으로 저감되기 때문에, 원료 가스가 불완전 산화를 일으키기 쉬운 반응 조건이 되기 때문이다. 여기서, 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율을 증가시키는 방법으로는, 원료 가스의 양만을 저감시키는 방법, 또는 원료 가스의 양을 저감시키고, 또한 반응 가스의 양을 증가시키는 방법, 혹은 반응 가스의 양만을 증가시키는 방법을 들 수 있지만, 생산성의 관점에서, 반응 가스의 양만을 증가시키는 방법이 바람직하다. 이와 같이, 반응 가스와 원료 가스의 비율을 적절히 조정하여, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극솟값, 극댓값, 최댓값, 최솟값을 소정 범위로 조정할 수 있다.

[0116] 적층 필름(1)(도 1 및 도 2)의 제조 방법의 일례를 설명한다.

[0117] 적층 필름(1)은 도 6에 도시하는 장치를 사용하여, 바람직하게는 상술한 플라즈마 CVD법에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 플라즈마 CVD법에 의해 탄소 원자 비율의 평균값이 박막층(3b)보다도 상대적으로 높은 박막층(3a)을 기재(2) 상에 형성한다. 박막층(3a)에 있어서는, 탄소 원자 비율의 평균값이 상대적으로 높기 때문에, 한 쌍의 성막 물(19 및 20)의 공간(SP)에 공급되는 원료 가스와 반응 가스의 비율은, 원료 가스와 반응 가스를 완전히 반응시키기(원료 가스를 완전 산화시키기) 위해서 이론상 필요하게 되는 반응 가스 비율보다도 과잉으로 하지 않는 것이 바람직하다. 이것은, 원료 가스가 완전 산화되면, SiO<sub>2</sub>층을 생성하고, SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>층이 형성되지 않는, 즉, 원료 가스 중의 산화되지 않은 탄소 원자가 박막층 중에 도입되지 않게 되기 때문이다. 이 때문에, 한 쌍의 성막 물(19 및 20)의 공간(SP)에 공급되는 반응 가스의 체적 유량 V<sub>2</sub>와 원료 가스의 체적 유량 V<sub>1</sub>의 유량비(V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>)는 원료 가스에 포함되는 유기 실란 화합물을 완전 산화시키기 위하여 필요한, 반응 가스의 체적 유량 V<sub>O2</sub>와 원료 가스의 체적 유량 V<sub>O1</sub>의 최소 유량비(V<sub>O2</sub>/V<sub>O1</sub>)를 P<sub>0</sub>으로 했을 때, 바람직하게는 0.30 내지 0.95P<sub>0</sub>, 보다 바람직하게는 0.40 내지 0.90P<sub>0</sub>, 더욱 바람직하게는 0.50 내지 0.85P<sub>0</sub>이다. 유량비 V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>이 상기 범위이면, 가스 배리어성, 및 내굴곡성을 향상시킬 수 있다.

[0118] 이어서, 플라즈마 CVD법에 의해 탄소 원자 비율이 박막층(3a)보다도 상대적으로 낮은 박막층(3b)을 불연속 영역(4)을 개재하여 박막층(3a) 상에 형성한다. 박막층(3b)은 박막층(3a) 형성 시보다 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율을 증가시킴으로써 형성된다. 이때에, 박막층(3a)과 박막층(3b) 사이에서 탄소 원자 비율의 평균값이 저하되어, 불연속 영역(4)이 형성된다. 여기서, 실제의 CVD 챔버 내의 반응에서는, 가스 공급관으로부터 성막 영역으로 성막 가스가 공급되어 성막되기 때문에, 원료 가스를 완전 산화시키기 위하여 이론상 필요하게 되는 반응 가스 비율(원료 가스가 핵사메틸디실록산 및 반응 가스가 산소인 경우, 전자:후자=1몰:12몰)이어도, 현실적으로는 완전 산화 반응을 진행시킬 수 없어, 반응 가스의 함유량을 화학양론비에 비해 대과잉으로 공급하여 비로서 반응이 완결될 것으로 생각된다. 그 때문에, 탄소 원자 비율이 박막층(3a)보다도 상대적으로 낮고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 최솟값이 작은(1at%보다 크고, 5at% 이하인) 것이 바람직한 박막층(3b)의 형성에 있어서, 반응 가스의 공급량은, 화학양론비보다도 큰 것이 바람직하다.

[0119] 박막층(3b)에 형성에 있어서, 한 쌍의 성막 물(19 및 20)의 공간에 공급되는 반응 가스의 체적 유량 V<sub>4</sub>와 원료 가스의 체적 유량 V<sub>3</sub>의 유량비(V<sub>4</sub>/V<sub>3</sub>)는 원료 가스에 포함되는 유기 실란 화합물을 완전 산화시키기 위하여 필요한, 반응 가스의 체적 유량 V<sub>O2</sub>와 원료 가스의 체적 유량 V<sub>O1</sub>의 최소 유량비(V<sub>O2</sub>/V<sub>O1</sub>)를 P<sub>0</sub>으로 했을 때, 바람직하게는 1.0 내지 3.0P<sub>0</sub>, 보다 바람직하게는 1.1 내지 2.5P<sub>0</sub>, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 2.0P<sub>0</sub>이다. 유량비

$V_4/V_3$ 이 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다.

- [0120] 상술한 바와 같이, 불연속 영역은 원료 가스에 대한 반응 가스 비율을 소정 비율 증가시킴으로써 형성할 수 있다. 원료 가스의 공급량을 일정하게 한 경우, 박막층(3b) 형성 시의 반응 가스의 체적 유량은, 박막층(3a) 형성 시의 반응 가스의 체적 유량의 1.2의 내지 4배가 바람직하고, 1.3 내지 3배가 보다 바람직하고, 1.5 내지 2배가 더욱 바람직하다. 상기 배율 범위이면, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다.
- [0121] 박막층(3a 및 3b)의 형성에 있어서, 원료 가스의 유량은, 0°C 1기압 기준에 있어서, 바람직하게는 10 내지 1,000sccm, 보다 바람직하게는 20 내지 500sccm, 더욱 바람직하게는 30 내지 100sccm이다. 또한, 반응 가스, 바람직하게는 산소 가스의 유량은, 원료 가스의 종류 및 원료 가스의 유량에 따라,  $V_2/V_1$  또는  $V_4/V_3$ 을 고려하면서 선택할 수 있고, 0°C 1기압 기준에 있어서, 바람직하게는 50 내지 2,000sccm, 보다 바람직하게는 150 내지 1,500sccm, 더욱 바람직하게는 300 내지 1,000sccm이다.
- [0122] 박막층(3a 및 3b)의 형성에 있어서, 원료 가스의 공급량이나 산소 등의 반응 가스의 공급량 이외의 파라미터, 예를 들어 진공 챔버 내의 진공도, 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력, 플라즈마 발생용 전원의 주파수, 필름의 반응 속도 등은 동일하거나 또는 상이해도 된다. 불연속 영역의 위치는, 반응 가스의 비율을 증가시키는 타이밍을 제어함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 반응 가스 비율만을 변경함으로써 불연속 영역(4)을 형성시켜서 적층 필름(1)을 제조하는 경우, 박막층(3b) 형성 시간보다도 박막층(3a) 형성 시간을 길게 함으로써 식 (4)( $X < Y/2$ )의 관계를 충족하는 적층 필름(1)을 제조할 수 있다.
- [0123] 적층 필름(5)(도 4 및 5)의 제조 방법의 일례를 설명한다.
- [0124] 적층 필름(5)은 도 6에 도시하는 장치를 사용하여, 상술한 플라즈마 CVD법에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 박막층(6b)보다도 탄소 원자 비율이 상대적으로 높은 박막층(6a)을 기재(2) 상에 형성한다. 박막층(6a)의 형성에서는, 탄소 원자 비율이 상대적으로 높고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값이 큰(23 내지 33at%임) 것이 바람직하기 때문에, 원료 가스의 불완전 산화 반응이 유리하게 진행되는 반응 가스 비율을 사용한다. 그 때문에, 박막층(6a) 형성 시에 있어서, 한 쌍의 성막 롤(19 및 20)의 공간에 공급되는 반응 가스의 체적 유량  $V_6$ 과 원료 가스의 체적 유량  $V_5$ 의 유량비( $V_6/V_5$ )는 원료 가스에 포함되는 유기 실란 화합물을 완전 산화시키기 위하여 필요한, 반응 가스의 체적 유량  $V_{02}$ 와 원료 가스의 체적 유량  $V_{01}$ 의 최소 유량비( $V_{02}/V_{01}$ )를  $P_0$ 으로 했을 때, 바람직하게는 0.20 내지 0.70 $P_0$ , 보다 바람직하게는 0.30 내지 0.60 $P_0$ 이다. 유량비  $V_6/V_5$ 가 상기 범위이면, 기재(2)와 박막층(6a)의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0125] 이어서, 플라즈마 CVD법에 의해 박막층(6a)보다도 탄소 원자 비율이 상대적으로 낮은 박막층(6b)을 불연속 영역(7)을 개재하여 박막층(6a) 상에 형성한다. 박막층(6b)은 박막층(6a) 형성 시보다 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율을 소정 비율 증가시킴으로써 형성된다. 이때에, 박막층(6a)과 박막층(6b) 사이에서 탄소 원자 비율의 평균값이 저하되어, 불연속 영역(7)이 형성된다. 박막층(6b)의 형성 시에 있어서, 한 쌍의 성막 롤(19 및 20)의 공간에 공급되는 반응 가스의 체적 유량  $V_8$ 과 원료 가스의 체적 유량  $V_7$ 의 유량비( $V_8/V_7$ )는 원료 가스에 포함되는 유기 실란 화합물을 완전 산화시키기 위하여 필요한, 반응 가스의 체적 유량  $V_{02}$ 와 원료 가스의 체적 유량  $V_{01}$ 의 최소 유량비( $V_{02}/V_{01}$ )를  $P_0$ 으로 했을 때, 바람직하게는 0.30 내지 0.95 $P_0$ , 보다 바람직하게는 0.40 내지 0.90 $P_0$ , 더욱 바람직하게는 0.50 내지 0.85 $P_0$ 이다. 유량비  $V_8/V_7$ 이 상기 범위이면, 가스 배리어성 및 내굴곡성을 향상시킬 수 있다.
- [0126] 이어서, 플라즈마 CVD법에 의해 박막층(6b)보다도 탄소 원자 비율이 상대적으로 낮은 박막층(6c)을 불연속 영역(8)을 개재하여 박막층(6b) 상에 형성한다. 박막층(6c)은 박막층(6b) 형성 시보다 원료 가스에 대한 반응 가스의 비율을 소정 비율 증가시킴으로써 형성된다. 이때에, 박막층(6b)과 박막층(6c) 사이에서 탄소 원자 비율의 평균값이 저하되어, 불연속 영역(8)이 형성된다. 박막층(6c) 형성 시에 있어서, 한 쌍의 성막 롤(19 및 20)의 공간(SP)에 공급되는 반응 가스의 체적 유량  $V_{10}$ 과 원료 가스의 체적 유량  $V_9$ 의 유량비( $V_{10}/V_9$ )는 원료 가스에 포함되는 유기 실란 화합물을 완전 산화시키기 위하여 필요한, 반응 가스의 체적 유량  $V_{02}$ 와 원료 가스의 체적 유량  $V_{01}$ 의 최소 유량비( $V_{02}/V_{01}$ )를  $P_0$ 으로 했을 때, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 $P_0$ , 보다 바람직하게는 1.1 내지 2.5 $P_0$ , 더욱 바람직하게는 1.2 내지 2.0 $P_0$ 이다. 유량비  $V_{10}/V_9$ 가 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다.

- [0127] 상술한 바와 같이, 불연속 영역은 원료 가스에 대한 반응 가스 비율을 소정 비율 증가시킴으로써 형성할 수 있다. 원료 가스의 공급량을 일정하게 한 경우, 박막층(6b) 형성 시의 반응 가스의 체적 유량은, 박막층(6a) 형성 시의 반응 가스의 체적 유량의 1.2 내지 4배가 바람직하고, 1.3 내지 3배가 보다 바람직하고, 1.5 내지 2배가 더욱 바람직하다. 이 체적 유량의 배율이 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다. 또한, 박막층(6c) 형성 시의 반응 가스의 체적 유량은, 박막층(6b) 형성 시의 반응 가스의 체적 유량의 1.2 내지 4배가 바람직하고, 1.3 내지 3배가 보다 바람직하고, 1.5 내지 2배가 더욱 바람직하다. 이 체적 유량의 배율이 상기 범위이면, 박막층 표면의 습윤성을 향상시킬 수 있다.
- [0128] 박막층(6a 내지 6c)의 형성에 있어서, 원료 가스의 유량은, 0°C 1기압 기준에 있어서, 바람직하게는 10 내지 1,000sccm, 보다 바람직하게는 20 내지 500sccm, 더욱 바람직하게는 30 내지 100sccm이다. 또한, 반응 가스, 바람직하게는 산소 가스의 유량은, 원료 가스의 종류 및 원료 가스의 유량에 따라,  $V_6/V_5$ ,  $V_8/V_7$  또는  $V_{10}/V_9$ 를 고려하면서 선택할 수 있고, 0°C 1기압 기준에 있어서, 바람직하게는 50 내지 2,000sccm, 보다 바람직하게는 150 내지 1,500sccm, 더욱 바람직하게는 300 내지 1,000sccm이다.
- [0129] 박막층(6a 내지 6c)의 형성에 있어서, 원료 가스의 공급량이나 산소 등의 반응 가스의 공급량 이외의 파라미터, 예를 들어 진공 챔버 내의 진공도, 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력, 플라즈마 발생용 전원의 주파수, 필름의 반응 속도 등은 동일하거나 또는 상이해도 된다. 불연속 영역(7 및 8)의 위치는, 반응 가스의 비율을 증가시키는 타이밍을 제어함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 반응 가스 비율만을 변경함으로써 불연속 영역(7)을 형성시켜서 적층 필름(5)을 제조하는 경우, 박막층(6a) 형성 시간을 박막층(6) 형성 시간의 1/2보다 짧게 함으로써 상기 식 (4)( $X < Y/2$ )의 관계를 충족할 수 있고, 박막층(6c) 형성 시간을 박막층(6) 형성 시간의 1/2보다 짧게 함으로써 상기 식 (5)( $Q < Y/2$ )의 관계를 충족할 수 있다.
- [0130] 상기 적층 필름(1) 및 적층 필름(5)의 일 실시 형태에 있어서, 적층 필름(1)에서는 반응 가스 비율을 1회 증가시킴으로써, 불연속 영역(4)을 형성하고, 또한 적층 필름(5)에서는 반응 가스 비율을 2회 증가시킴으로써, 불연속 영역(7 및 8)을 형성했지만, 반응 가스 비율을 3회 이상 증가시킴으로써, 불연속 영역을 3개 이상 형성할 수도 있다.
- [0131] [표시 장치]
- [0132] 본 발명의 적층 필름은 표시 장치에 이용할 수 있다. 표시 장치란, 표시 기구를 갖는 장치이며, 발광원으로서 발광 소자 또는 발광 장치를 포함한다. 표시 장치로서는, 액정 표시 장치, 유기 일렉트로루미네센스(EL) 표시 장치, 무기 일렉트로루미네센스(EL) 표시 장치, 터치 패널 표시 장치, 전자 방출 표시 장치(전기장 방출 표시 장치(FED 등), 표면 전계 방출 표시 장치(SED)), 전자 페이퍼(전자 잉크나 전기 영동 소자를 사용한 표시 장치), 플라즈마 표시 장치, 투사형 표시 장치(그레이팅 라이트 밸브(GLV) 표시 장치, 디지털 마이크로미러 디바이스(DMD)를 갖는 표시 장치 등) 및 압전 세라믹 디스플레이 등을 들 수 있다. 액정 표시 장치는, 투과형 액정 표시 장치, 반투과형 액정 표시 장치, 반사형 액정 표시 장치, 직시형 액정 표시 장치 및 투사형 액정 표시 장치 등의 어느 것이든 포함한다. 이들 표시 장치는, 2차원 화상을 표시하는 표시 장치여도 되고, 3차원 화상을 표시하는 입체 표시 장치여도 된다. 특히, 본 발명의 적층 필름을 구비하는 표시 장치로서는, 유기 EL 표시 장치 및 터치 패널 표시 장치가 바람직하고, 특히 유기 EL 표시 장치가 바람직하다.
- [0133] 실시예
- [0134] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 부연하면, 적층 필름에 관한 각 측정값은, 이하의 방법에 의해 측정된 값을 채용하였다.
- [0135] [측정 방법]
- [0136] (1) 접촉각의 측정
- [0137] 23°C 50%RH의 분위기 하에서, 접촉각계(DropMaster DM-500, 교와 가이덴 가가꾸(주)제)를 사용하여, 적층 필름 A 내지 C의 박막층 표면의 수적에 대한 접촉각을 액적법에 의해 구하였다. 1.0  $\mu$ L의 수적을 박막층 표면에 적하 후, 1,000m초 후의 접촉각을 값으로서 사용하였다.
- [0138] (2) 박막층의 막 두께의 측정
- [0139] 박막층의 막 두께는, FIB(Focused Ion Beam) 가공에서 제작한 박막층의 절편의 단면을, 투과형 전자 현미경(니혼덴시(주)제, JEM-2200FS)을 사용하여 관찰함으로써 구하였다.

- [0140] (FIB 조건)
- [0141] · 장치: FB2200((주)히타치 하이테크놀러지스제)
- [0142] · 가속 전압: 40kV
- [0143] (3) 박막층의 탄소 분포 곡선
- [0144] 적층 필름의 박막층에 대해서, 탄소 분포 곡선은, 하기 조건에서 XPS 뎀스 프로파일 측정을 행하고, 횡축을 박막층의 표면으로부터의 거리(nm), 종축을 탄소 원소의 원자 백분율(탄소 원자 비율)로 하여 그래프화해서 작성하였다.
- [0145] (측정 조건)
- [0146] 에칭 이온종: 아르곤(Ar<sup>+</sup>)
- [0147] 에칭 레이트(SiO<sub>2</sub> 열산화막 환산값): 0.05nm/sec
- [0148] 에칭 간격(SiO<sub>2</sub> 열산화막 환산값): 3nm
- [0149] X선 광전자 분광 장치: 알박 파이(주)제, Quantera SXM
- [0150] 조사 X선: 단결정 분광 AlK $\alpha$
- [0151] X선의 스폿 형상 및 직경: 원형, 100 $\mu$ m
- [0152] [실시에 1]
- [0153] 도 6에 도시하는 제조 장치를 사용하여, 이하의 적층 필름(적층 필름 A라고 한다)을 제조하였다. 적층 필름 A의 층 구성은 도 1에 도시하는 것과 마찬가지로이다.
- [0154] 2축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름(PEN 필름, 두께: 100 $\mu$ m, 폭: 350mm, 데이진 듀퐁 필름(주)제, 상품명 「테오닉스 Q65FA」)을 기재(기재(2))로서 사용하고, 이것을 송출 롤(11)에 장착하였다. 그리고, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 사이의 공간에 무중단의 터널상의 자장이 형성되어 있는 곳에, 성막 가스(원료 가스(HMDSO) 및 반응 가스(산소 가스)의 혼합 가스)를 공급하고, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18)에 각각 전력을 공급하여 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 간에 방전시키고, 하기 성막 조건 1에서 15분간, 플라즈마 CVD법에 의해, 탄소 원자 비율이 박막층(3b)에 비하여 상대적으로 높은 박막층(3a)을 기재(2) 상에 형성한 후, 하기 성막 조건 2로 변경하고, 5분간, 플라즈마 CVD법에 의해, 탄소 원자 비율이 박막층(3a)에 비하여 상대적으로 낮은 박막층(3b)을 불연속 영역(4)을 개재하여 박막층(3a) 상에 형성하여, 1개의 불연속 영역(4)을 갖는 적층 필름 A를 얻었다. 적층 필름 A의 탄소 분포 곡선을 도 7에 도시하였다. 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(3a)에 상당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 16at%이며, 박막층(3b)에 상당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 12at%이며, 극솟값의 수는 17이며, 극댓값의 수는 17이며, 불연속 영역(4)의 막 두께는 37nm이며, X=Y/4.4[식 중, X(nm)는 박막층(3)(박막층(3b))의 표면으로부터, 불연속 영역(4)에 있어서의 극솟값 C까지의 거리를 나타내고, Y(nm)는 박막층(3)의 표면으로부터, 해당 박막층(3)(박막층(3a))과 기재(2)의 계면까지의 거리를 나타낸다]였다. 또한, 적층 필름 A의 막 두께는 100.392 $\mu$ m였다.
- [0155] (성막 조건 1)
- [0156] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0 $^{\circ}$ C, 1 기압 기준)
- [0157] 산소 가스의 공급량: 500sccm(0 $^{\circ}$ C, 1 기압 기준)
- [0158] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0159] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0160] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0161] 필름의 반송 속도: 0.8m/min
- [0162] 패스 횟수: 3회
- [0163] (성막 조건 2)

- [0164] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0165] 산소 가스의 공급량: 750sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0166] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0167] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0168] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0169] 필름의 반송 속도: 0.8m/min
- [0170] 패스 횟수: 1회
- [0171] [실시에 2]
- [0172] 성막 조건 1 및 2를, 이하의 성막 조건 3 및 4로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 1개의 불연속 영역(4)을 갖는 적층 필름(적층 필름 B라고 한다)을 얻었다. 적층 필름 B의 층 구성은 도 1에 도시하는 것과 마찬가지이다. 얻어진 적층 필름 B의 탄소 분포 곡선을 도 8에 도시하였다. 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(3a)에 해당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 15at%이며, 박막층(3b)에 해당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 7at%이며, 극솟값의 수는 12이며, 극댓값의 수는 12이며, 불연속 영역(4)의 막 두께는 38nm이며,  $X=Y/2.8$ [식 중, X(nm)는 박막층(3)(박막층(3b))의 표면으로부터, 불연속 영역(4)에 있어서의 극솟값 C까지의 거리를 나타내고, Y(nm)는 박막층(3)의 표면으로부터, 해당 박막층(3)(박막층(3a))과 기재(2)의 계면까지의 거리를 나타낸다]이었다. 또한, 적층 필름 B의 막 두께는 100.375 $\mu$ m였다.
- [0173] (성막 조건 3)
- [0174] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0175] 산소 가스의 공급량: 500sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0176] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0177] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0178] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0179] 필름의 반송 속도: 1.0m/min
- [0180] 패스 횟수: 3회
- [0181] (성막 조건 4)
- [0182] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0183] 산소 가스의 공급량: 1,000sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0184] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0185] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0186] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0187] 필름의 반송 속도: 1.0m/min
- [0188] 패스 횟수: 2회
- [0189] [실시에 3]
- [0190] 도 6에 도시하는 제조 장치를 사용하여, 이하의 적층 필름(적층 필름 C라고 한다)을 제조하였다. 적층 필름 C의 층 구성은 도 4에 도시하는 것과 마찬가지이다.
- [0191] 2축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름(PEN 필름, 두께: 100 $\mu$ m, 폭: 350mm, 데이진 듀폰 필름(주)제, 상품명 「테오넥스 Q65FA」)을 기재(기재(2))로서 사용하고, 이것을 송출 롤(11)에 장착하였다. 그리고, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 사이의 공간에 무중단의 터널상의 자장이 형성되어 있는 곳에, 성막 가스(원료 가스(HMDSO) 및 반응 가스(산소 가스)의 혼합 가스)를 공급하고, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18)에 각각 전력을

공급하여 제1 성막 물(17)과 제2 성막 물(18) 간에 방전시키고, 하기 성막 조건 5에서 5분간, 플라즈마 CVD법에 의해, 박막층(6b)보다도 탄소 원자 비율이 상대적으로 높은 박막층(6a)을 기재(2) 상에 형성한 후, 하기 성막 조건 6으로 변경하고, 10분간, 플라즈마 CVD법에 의해, 박막층(6a) 상에 불연속 영역(7)을 개재하여 박막층(6b)을 형성하고, 이어서, 하기 성막 조건 7로 변경하고, 5분간, 플라즈마 CVD법에 의해, 박막층(6b)보다도 탄소 원자 비율이 상대적으로 낮은 박막층(6c)을 불연속 영역(8)을 개재하여 박막층(6b) 상에 형성하고, 2개의 불연속 영역(7 및 8)을 갖는 적층 필름 C를 얻었다. 적층 필름 C의 탄소 분포 곡선을 도 9에 도시하였다. 탄소 분포 곡선에 있어서, 박막층(6a)에 해당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 18at%이며, 박막층(6b)에 해당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 17at%이며, 박막층(6c)에 해당하는 부분의 탄소 원자 비율의 평균값은 12at%이며, 극솟값의 수는 16이며, 극댓값의 수는 16이며, 불연속 영역(7)의 막 두께는 42nm이며, 불연속 영역(8)의 막 두께는 42nm이며, 탄소 분포 곡선에 있어서의 최댓값은 20at%이며,  $X=Y/5.0$ [식 중, X(nm)는 박막층(6)(박막층(6c))의 표면으로부터, 불연속 영역(8)에 있어서의 극솟값 C까지의 거리를 나타내고, Y(nm)는 박막층(6)의 표면으로부터, 해당 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 계면까지의 거리를 나타낸다]이며,  $Q=Y/4.7$ [식 중, Q(nm)는 불연속 영역(7)에 있어서의 극댓값 A로부터, 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 계면까지의 거리를 나타내고, Y(nm)는 박막층(6)(박막층(6c))의 표면으로부터, 해당 박막층(6)(박막층(6a))과 기재(2)의 계면까지의 거리를 나타낸다]이었다. 또한, 적층 필름 C의 막 두께는 100.392 $\mu$ m였다.

- [0192] (성막 조건 5)
- [0193] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0194] 산소 가스의 공급량: 300sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0195] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0196] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0197] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0198] 필름의 반송 속도: 0.8m/min
- [0199] 패스 횟수: 1회
- [0200] (성막 조건 6)
- [0201] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0202] 산소 가스의 공급량: 500sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0203] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0204] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0205] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0206] 필름의 반송 속도: 0.8m/min
- [0207] 패스 횟수: 2회
- [0208] (성막 조건 7)
- [0209] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0210] 산소 가스의 공급량: 750sccm(0℃, 1 기압 기준)
- [0211] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0212] 플라즈마 발생용 전원으로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0213] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0214] 필름의 반송 속도: 0.8m/min
- [0215] 패스 횟수: 1회
- [0216] [비교예 1]

- [0217] 도 6에 도시하는 제조 장치를 사용하여, 이하의 적층 필름(적층 필름 D라고 한다)을 제조하였다.
- [0218] 2축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름(PEN 필름, 두께: 100 $\mu$ m, 폭: 350mm, 데이진 듀폰 필름(주)제, 상품명 「테오넥스 Q65FA」)을 기재(기재(2))로서 사용하고, 이것을 송출 롤(11)에 장착하였다. 그리고, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 사이의 공간에 무중단의 터널상의 자장이 형성되어 있는 곳에, 성막 가스(원료 가스(HMDSO) 및 반응 가스(산소 가스)의 혼합 가스)를 공급하고, 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18)에 각각 전력을 공급하여 제1 성막 롤(17)과 제2 성막 롤(18) 간에 방전시키고, 하기 성막 조건 9에서 20분간, 플라즈마 CVD법에 의해, 박막층을 기재 상에 형성하여, 불연속 영역을 갖지 않는 적층 필름 D를 얻었다. 적층 필름 D의 탄소 분포 곡선을 도 10에 도시한다. 탄소 분포 곡선에 있어서, 탄소 원자 비율의 평균값은 16at%이며, 극솟값의 수는 19이며, 극댓값의 수는 19였다. 또한, 적층 필름 D의 막 두께는 100.418 $\mu$ m였다.
- [0219] (성막 조건 8)
- [0220] 원료 가스(HMDSO)의 공급량: 50sccm(0 $^{\circ}$ C, 1 기압 기준)
- [0221] 산소 가스의 공급량: 500sccm(0 $^{\circ}$ C, 1 기압 기준)
- [0222] 진공 챔버 내의 진공도: 1Pa
- [0223] 플라즈마 발생용 전원으로로부터의 인가 전력: 0.4kW
- [0224] 플라즈마 발생용 전원의 주파수: 70kHz
- [0225] 필름의 반송 속도: 0.8m/min
- [0226] 패스 횟수: 4회
- [0227] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 얻어진 적층 필름 A 내지 D의 탄소 분포 곡선에 기초하여, 불연속 영역의 조건인 상기 식 (1)의 a-b의 값, 상기 식 (2)의 b-c의 값, 상기 식 (3)의 (a-c)/dx의 값, 탄소 분포 곡선에 있어서의 극댓값의 최댓값과 극댓값의 최솟값의 차, 극솟값의 최댓값과 극솟값의 최솟값의 차, 및 최솟값(극솟값의 최솟값)을 산출하고, 표 1 및 표 2에 나타냈다. 또한, 적층 필름 A 내지 D의 박막층 표면의 접촉각을 표 2에 나타냈다. 부연하면, 실시예 3에 있어서는 2개의 불연속 영역을 갖기 때문에, 2개의 불연속 영역의 조건의 값을 나타냈다.

표 1

	불연속 영역의 조건			극댓값의 최댓값	극댓값의 최솟값	극댓값의 최댓값과 최솟값의 차
	$(a-c)/d \times x$	a-b	b-c			
실시예 1	0.5002	3at%	8at%	20at%	11at%	9at%
실시예 2	0.5492	8at%	4at%	20at%	9at%	11at%
실시예 3	0.5749	4at%	8at%	24at%	14at%	10at%
	0.5292	4at%	7at%	-	-	-
비교예 1	0.4126	-2at%	10at%	21at%	13at%	8at%

[0228]

표 2

	극솟값의 최댓값	극솟값의 최솟값	극솟값의 최댓값과 최솟값의 차	최솟값	접촉각
실시예 1	19at%	5at%	14at%	5at%	66 $^{\circ}$
실시예 2	16at%	2at%	14at%	2at%	55 $^{\circ}$
실시예 3	22at%	4at%	19at%	4at%	64 $^{\circ}$
	-	-	-	-	-
비교예 1	18at%	6at%	12at%	6at%	74 $^{\circ}$

[0229]

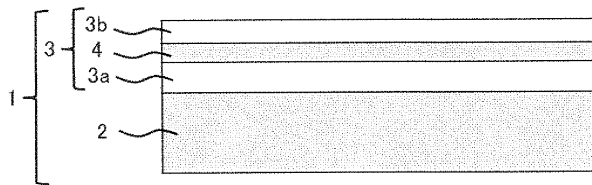
[0230] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서 얻어진 적층체 A 내지 C는, 비교예 1에서 얻어진 불연속 영역을 갖지 않는 적층체 D와 비교하여, 접촉각이 작고, 우수한 박막층 표면의 습윤성을 갖는 것이 확인되었다.

**부호의 설명**

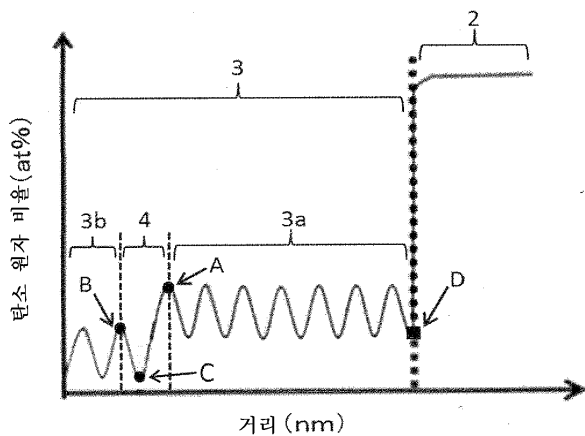
- [0231]
- 1, 5: 적층 필름
  - 2: 기재
  - 3, 3a, 3b, 6, 6a, 6b, 6c: 박막층
  - 4, 7, 8: 불연속 영역
  - 10: 제조 장치
  - 11: 송출 롤
  - 12: 권취 롤
  - 13 내지 16: 반송 롤
  - 17: 제1 성막 롤
  - 18: 제2 성막 롤
  - 19: 가스 공급관
  - 20: 플라즈마 발생용 전원
  - 23, 24: 자장 형성 장치
  - 2: 기재(필름)
  - SP: 공간(성막 공간)

**도면**

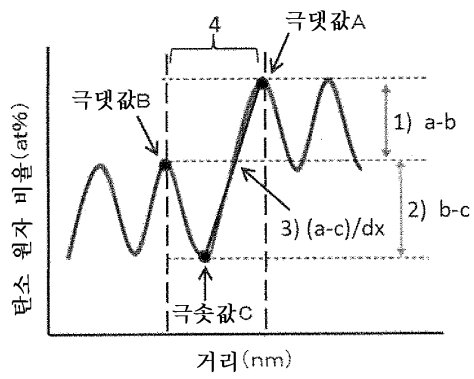
**도면1**



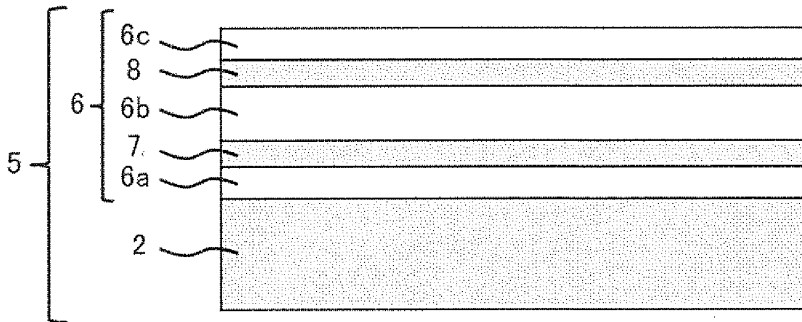
**도면2**



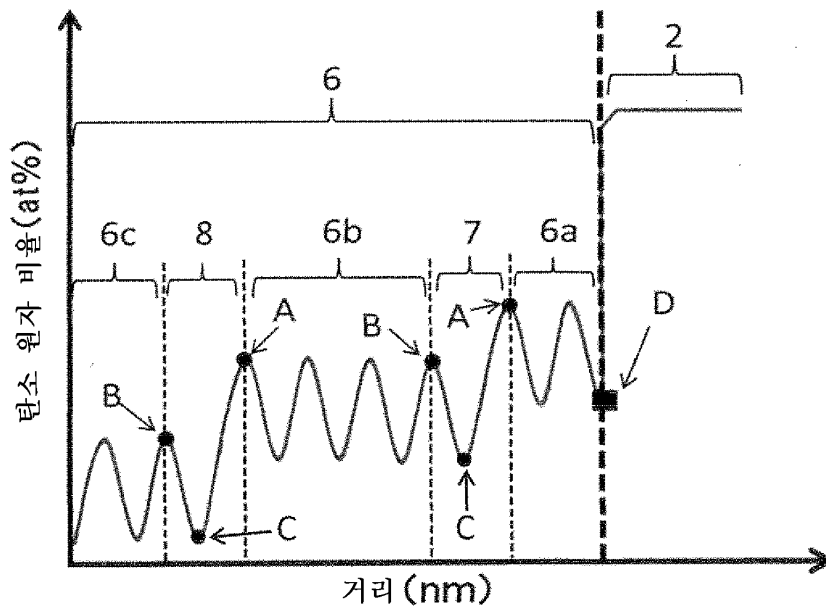
도면3



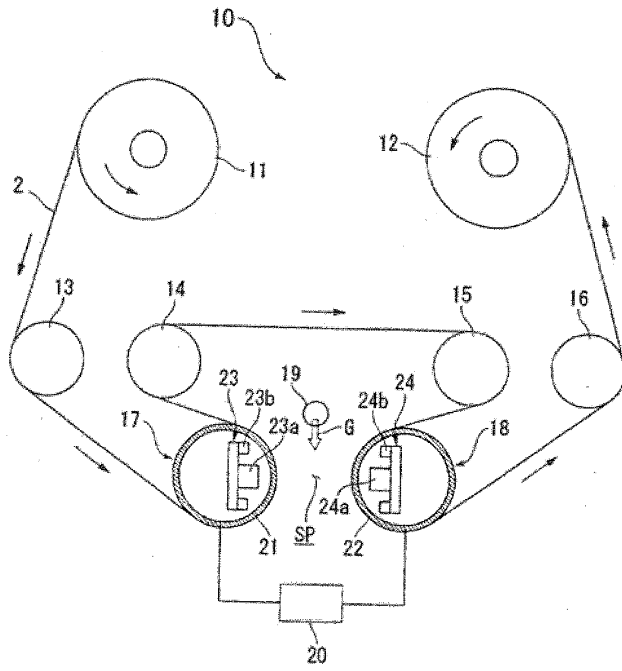
도면4



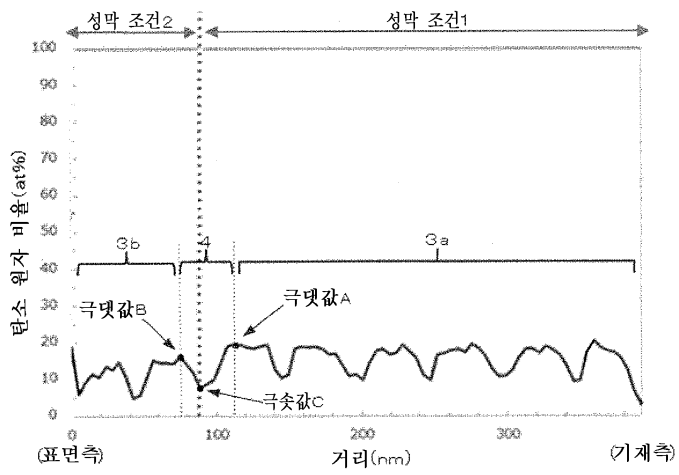
도면5



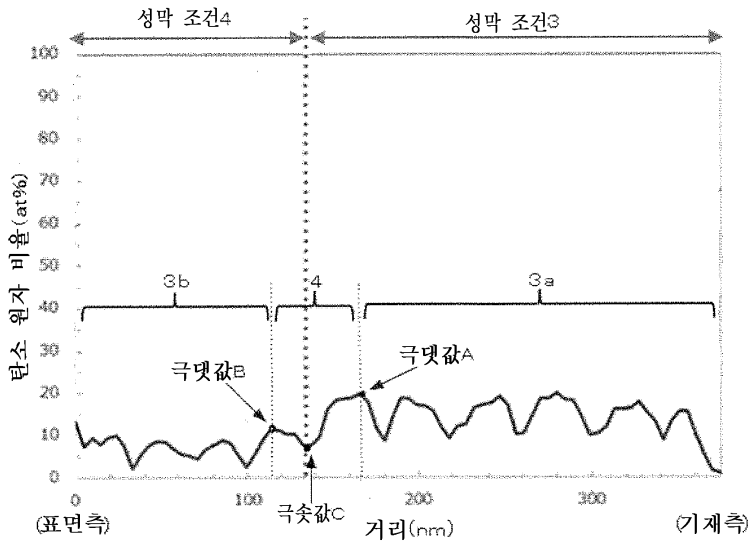
도면6



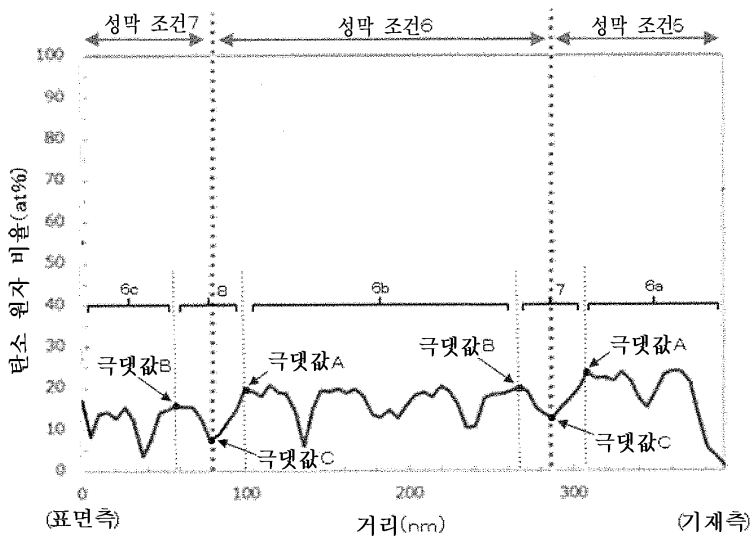
도면7



도면8



도면9



도면10

