

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6642003号
(P6642003)

(45) 発行日 令和2年2月5日 (2020. 2. 5)

(24) 登録日 令和2年1月8日 (2020. 1. 8)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 9/00 (2006. 01)

C 2 3 C 16/42 (2006. 01)

C 0 8 J 7/04 (2020. 01)

B 3 2 B 9/00 A

C 2 3 C 16/42

C 0 8 J 7/04 C F D P

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-554790 (P2015-554790)	(73) 特許権者	000002093
(86) (22) 出願日	平成26年12月11日 (2014. 12. 11)		住友化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/083495		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(87) 国際公開番号	W02015/098671	(74) 代理人	100113000
(87) 国際公開日	平成27年7月2日 (2015. 7. 2)		弁理士 中山 亨
審査請求日	平成29年11月8日 (2017. 11. 8)	(74) 代理人	100151909
(31) 優先権主張番号	特願2013-268640 (P2013-268640)		弁理士 坂元 徹
(32) 優先日	平成25年12月26日 (2013. 12. 26)	(72) 発明者	山下 恭弘
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社
前置審査		(72) 発明者	伊藤 豊
			茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社
			内
			内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムおよびフレキシブル電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可とう性基材と、前記基材の少なくとも片方の表面上に形成された少なくとも 1 層の薄膜層とを有する積層フィルムであって、

前記薄膜層のうち、少なくとも 1 層が下記条件 (i) および (i i) :

(i) 珪素原子 (S i)、酸素原子 (O) および窒素原子 (N) を含有すること、

(i i) 薄膜層の表面で基材からより離れた面に対して X 線光電子分光測定を行った場合、ワイドスキャンスペクトルから算出した珪素原子に対する炭素原子の原子数比が下記式 (1) :

$$0 < C / S i \leq 0.2 \quad (1)$$

で表される条件を満たすこと、

を全て満たし、

前記条件 (i) および (i i) を満たす薄膜層の厚みが 8 0 n m 以上であり、前記条件 (i) および (i i) を満たす薄膜層の表面から前記条件 (i) および (i i) を満たす薄膜層内部へ向けて厚み方向に 4 0 n m までの深さの範囲において珪素原子および酸素原子を含有し、 S i O α で表される化合物が主成分であり (ただし、 α は 1 . 5 ~ 3 . 0)

、珪素原子に対する窒素原子の原子数比が下記式 (2)

$$N / S i \leq 0.2 \quad (2)$$

の範囲にあり、

前記条件 (i) および (i i) を満たす薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子、窒素原

子および炭素原子（C）の合計数に対する珪素原子数の平均原子数比が、 $0.10 \sim 0.50$ の範囲にあり、酸素原子数の平均原子数比が、 $0.05 \sim 0.50$ の範囲にあり、窒素原子数の平均原子数比が、 $0.40 \sim 0.80$ の範囲にあり、炭素原子数の平均原子数比が、 $0 \sim 0.05$ の範囲にある、積層フィルム。

【請求項2】

前記条件（i）および（ii）を満たす薄膜層の屈折率が、 $1.6 \sim 1.9$ の範囲にある請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】

前記条件（i）および（ii）を満たす薄膜層の厚みが80nm以上であり、前記条件（i）および（ii）を満たす薄膜層と、基材または他の薄膜層との界面から前記条件（i）および（ii）を満たす薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において珪素原子および酸素原子を含有し、珪素原子に対する窒素原子の原子数比が下記式（3）の範囲にある請求項1または2に記載の積層フィルム。

$$N/Si = 0.2 \quad (3)$$

【請求項4】

前記条件（i）および（ii）を満たす薄膜層に対して赤外分光測定を行った場合、 $810 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（I）と、 $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（I'）との強度比が、下記式（4）の範囲にある請求項1～3のいずれか一項に記載の積層フィルム。

$$0.05 \leq I'/I \leq 0.20 \quad (4)$$

【請求項5】

前記条件（i）および（ii）を満たす薄膜層が誘導結合プラズマCVD法により形成されたものである請求項1～4のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の積層フィルムを基板として用いたフレキシブル電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層フィルムおよびフレキシブル電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

フィルム状の基材に機能性を付与するために、基材の表面に薄膜層を形成（積層）した積層フィルムが知られている。例えば、プラスチックフィルム上に薄膜層を形成することによりガスバリア性を付与した積層フィルムは、飲食品、化粧品、洗剤等の物品の充填包装に適している。近年、プラスチックフィルム等の基材フィルムの一方向の表面上に、酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜を形成してなる積層フィルムが提案されている。

無機酸化物の薄膜をプラスチック基材の表面上に形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（PVD）や、減圧化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法等の化学気相成長法（CVD）等の成膜法が知られている。

そして、特許文献1および特許文献2には、上述の方法で、窒化珪素、酸化窒化炭化珪素等の薄膜層を形成したガスバリア性の積層フィルムが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-231357号公報

【特許文献2】特開2005-219427号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、前記のガスバリア性の積層フィルムの上に、さらに透明導電層等の別機能を有する層を形成した場合、密着性が不十分であった。

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、光学特性および耐屈曲性を維持しつつ、透明導電層との接着に優れたガスバリア性の積層フィルムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記課題を解決するため、

本発明は、可とう性基材と、前記基材の少なくとも片方の表面上に形成された少なくとも1層の薄膜層とを有する積層フィルムであって、

前記薄膜層のうち、少なくとも1層が下記条件(i)および(ii)：

(i) 珪素原子(Si)、酸素原子(O)および窒素原子(N)を含有すること、

(ii) 薄膜層の表面に対してX線光電子分光測定を行った場合、ワイドスキャンスペクトルから算出した珪素原子に対する炭素原子の原子数比が下記式(1)：

$$0 < C / Si \leq 0.2 \quad (1)$$

で表される条件を満たすこと、

を全て満たす積層フィルムを提供する。

本発明の積層フィルムにおいては、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層に含まれる珪素原子、酸素原子、窒素原子および炭素原子(C)の合計数に対する珪素原子数の平均原子数比が、0.1～0.5の範囲にあり、酸素原子数の平均原子数比が、0.05～0.5の範囲にあり、窒素原子数の平均原子数比が、0.4～0.8の範囲にあり、炭素原子数の平均原子数比が、0～0.05の範囲にあることが好ましい。

本発明の積層フィルムにおいては、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層の屈折率が、1.6～1.9の範囲にあることが好ましい。

本発明の積層フィルムにおいては、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層の厚みが80nm以上であり、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層の表面から前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において珪素原子および酸素原子を含有し、珪素原子に対する窒素原子の原子数比が下記式(2)の範囲にあることが好ましい。

$$N / Si \leq 0.2 \quad (2)$$

前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層の厚みが80nm以上であり、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層と、基材または他の薄膜層との界面から前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において珪素原子および酸素原子を含有し、珪素原子に対する窒素原子の原子数比が下記式(3)の範囲にあることが好ましい。

$$N / Si \leq 0.2 \quad (3)$$

本発明の積層フィルムにおいては、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層に対して赤外分光測定を行った場合、810～880cm⁻¹に存在するピーク強度(I)と、2100～2200cm⁻¹に存在するピーク強度(I')との強度比が、下記式(4)の範囲にあることが好ましい。

$$0.05 \leq I' / I \leq 0.20 \quad (4)$$

本発明の積層フィルムにおいては、前記条件(i)および(ii)を満たす薄膜層が誘導結合プラズマCVD法により形成されたものであることが好ましい。

また、本発明の積層フィルムを基板として用いたフレキシブル電子デバイスが好ましい。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、光学特性および耐屈曲性を維持しつつ、透明導電層との接着に優れた

10

20

30

40

50

ガスバリア性の積層フィルムを提供することができる。本発明の積層フィルムは、フレキシブル電子デバイスの基板として用いることができ、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

図1は本実施形態の積層フィルムを作製するための誘導結合型プラズマCVD装置の一例である。

図2は実施例1で得られた積層フィルム1における薄膜層の珪素分布曲線、窒素分布曲線、酸素分布曲線および炭素分布曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

10

〔積層フィルム〕

本発明に係る積層フィルムは、上述した積層フィルムである。

ワイドスキャンスペクトルから算出した珪素原子に対する炭素原子の原子数比は、薄膜層の最表面の原子数比を表す。前記式(1)で表される関係を満たすように、薄膜層の最表面の珪素原子数に対する炭素原子数を一定の範囲に収めることにより、前記積層フィルムは、薄膜層の最表面に形成される原料中に含まれる不純物、成膜中に発生する不純物または成膜後に付着する不純物等が低減され、該薄膜層上に透明導電層を形成する上で、接着に優れたものとなる。炭素原子および珪素原子の元素比率は、薄膜層の最表面の不純物が低減されるので、 $C/Si = 0.15$ の範囲が好ましい。また、薄膜層の最表面の濡れ性を制御することができるので、 $C/Si = 0.02$ の範囲が好ましい。ここで、薄膜層の表面とは、薄膜層が積層体の最表面に存在するときは、積層体の表面を意味し、薄膜層の上(薄膜層において、基材からより離れた面上)にさらに他の層が存在する場合は、積層フィルムから薄膜層の上に存在する全ての層を除去したときに、積層体の表面となる面を意味する。薄膜層の上に他の層を形成する場合は、他の層を形成する前に、ワイドスキャンスペクトルを測定することが好ましく、既に他の層を形成した場合は、積層フィルムから薄膜層の上に存在する全ての層を除去して、ワイドスキャンスペクトルを測定することができる。

20

ワイドスキャンスペクトルは、X線光電子分光法(ULVAC PHI社製、Quantera SXM)によって測定できる。X線源としては $Al K\alpha$ 線(1486.6 eV、X線スポット100 μm)を用い、また、測定時の帯電補正のために、中和電子銃(1 eV)、低速Arイオン銃(10 V)を使用する。測定後の解析は、MultiPak V6.1A(アルバックファイ社)を用いてスペクトル解析を行い、測定したワイドスキャンスペクトルから得られる $Si: 2p$ 、 $O: 1s$ 、 $N: 1s$ 、 $C: 1s$ のバインディングエネルギーに相当するピークを用いて、 Si に対する C の原子数比を算出できる。

30

前記式(1)で表される原子数比を制御する手法としては、薄膜層表面を清浄するための表面活性処理が好ましい。表面活性処理の例としては、コロナ処理、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、UVオゾン処理、真空紫外エキシマランプ処理、フレイム処理等が挙げられる。

本発明の積層フィルムは、可とう性基材の主たる二表面のうち、片方の表面上に少なくとも1層の薄膜層が形成されたものである。ここで、層とは、単一の製法で作られたものをいう。前記積層フィルムは、可とう性基材の片方の表面だけでなく、他方の表面上にも薄膜層が形成されたものでもよい。また、前記薄膜層は単層のものだけでなく、複数層からなるものでもよく、この場合の各層は、すべて同じでもよいし、すべて異なってもよく、一部のみが同じであってもよい。前記薄膜層は、積層フィルムの最表面に存在することが好ましい。この場合、透明導電層接着の効果が高まる。

40

可とう性基材は、フィルム状またはシート状であり、その材質の例としては、樹脂または樹脂を含む複合材が挙げられる。

前記樹脂の例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート、ポリエチレン(PE)

50

、ポリプロピレン（PP）、環状ポリオレフィン（COP、COC）、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、ポリアクリロニトリル、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルファイド（PES）、ポリエーテルエーテルケトンが挙げられる。

また、樹脂を含む複合材の例としては、ポリジメチルシロキサン等のシリコン樹脂基板、ポリシルセスキオキサン等の有機無機ハイブリッド樹脂基板、ガラスコンポジット基板、ガラスエポキシ基板が挙げられる。

可とう性基材の材質は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。

これらの中でも、可とう性基材の材質は、透明性および耐熱性が高く、熱線膨張率が低いので、PET、PBT、PEN、環状ポリオレフィン、ポリイミド、芳香族ポリアミド、ガラスコンポジット基板またはガラスエポキシ基板が好ましい。

可とう性基材は、光を透過させたり吸収させたりすることが可能であるので、無色透明であることが好ましい。より具体的には、全光線透過率が８０％以上であることが好ましく、８５％以上であることがより好ましく、また、曇価が５％以下であることが好ましく、３％以下であることがより好ましく、１％以下であることがさらに好ましい。

可とう性基材は、電子デバイスやエネルギーデバイスの基材で使用できるので、絶縁性であることが好ましく、電気抵抗率が $10^6 \Omega \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

可とう性基材の厚さは、積層フィルムを製造する際の安定性を考慮して適宜設定できる。例えば、真空中においてもフィルムの搬送が可能であるので、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

なお、可とう性基材は、プライマーコート層およびアンダーコート層からなる群から選ばれる１種以上を有していてもよい。これらの層が前記可とう性基材の表面上に存在する場合、本発明においては、これらの層を含めて可とう性基材とみなす。プライマーコート層および／またはアンダーコート層は、可とう性基材と第１薄膜層との接着性および／または平坦性を向上させるのに用いられる。プライマーコート層および／またはアンダーコート層は、公知のプライマーコート剤、アンダーコート剤等を適宜用いて、形成することができる。

可とう性基材は、前記薄膜層との密着性が向上することから、薄膜層形成側の表面を清浄するための液体洗浄処理が施されたものが好ましい。液体洗浄処理の例としては、純水洗浄処理、超純水洗浄処理、超音波水洗浄処理、スクラブ洗浄処理、リンス洗浄処理、２流体リンス処理が挙げられる。

可とう性基材は、前記薄膜層との密着性が向上することから、薄膜層形成側の表面を清浄するための表面活性処理が施されたものが好ましい。表面活性処理の例としては、コロナ処理、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、UVオゾン処理、真空紫外エキシマランプ処理、フレイム処理が挙げられる。

前記薄膜層は、フレキシビリティおよびガスバリア性を両立することができるので、珪素原子、酸素原子および窒素原子を含有し、一般式が $\text{SiO}_\alpha \text{N}_\beta$ で表される化合物が主成分であることが好ましい。ここで、「主成分である」とは、材質の全成分の質量に対してその成分の含有量が５０質量％超、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上であることをいう。また、この一般式において、 α は１未満の正数から選択され、 β は３未満の正数から選択される。前記の一般式における α および β の少なくとも一方は、前記薄膜層の厚さ方向において一定の値でもよいし、変化していてもよい。

さらに前記薄膜層は、珪素原子、酸素原子および窒素原子以外の元素、例えば、炭素原子、ホウ素原子、アルミニウム原子、リン原子、イオウ原子、フッ素原子および塩素原子のうちの一以上を含有していてもよい。

前記薄膜層は、珪素原子、酸素原子、窒素原子および水素原子を含有していてもよい。この場合、前記薄膜層は、一般式が $\text{SiO}_\alpha \text{N}_\beta \text{H}_\gamma$ で表される化合物が主成分であることが好ましい。この一般式において、 α は１未満の正数、 β は３未満の正数、 γ は１０未

10

20

30

40

50

満の正数からそれぞれ選択される。前記の一般式における α 、 β および γ の少なくとも一つは、前記薄膜層の厚さ方向で一定の値でもよいし、変化していてもよい。

さらに前記薄膜層は、珪素原子、酸素原子、窒素原子および水素原子以外の元素、例えば、炭素原子、ホウ素原子、アルミニウム原子、リン原子、イオウ原子、フッ素原子および塩素原子のうちの一以上を含有していてもよい。

前記薄膜層において、珪素原子、酸素原子、窒素原子および炭素原子の合計数に対する珪素原子数の平均原子数比は、 $0.10 \sim 0.50$ の範囲にあることが好ましく、 $0.15 \sim 0.45$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.20 \sim 0.40$ の範囲にあることがさらに好ましい。

前記薄膜層において、珪素原子、酸素原子、窒素原子および炭素原子の合計数に対する酸素原子数の平均原子数比は、 $0.05 \sim 0.50$ の範囲にあることが好ましく、 $0.10 \sim 0.45$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.15 \sim 0.40$ の範囲にあることがさらに好ましい。

10

前記薄膜層において、珪素原子、酸素原子、窒素原子および炭素原子の合計数に対する窒素原子数の平均原子数比は、 $0.40 \sim 0.80$ の範囲にあることが好ましく、 $0.45 \sim 0.75$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.50 \sim 0.70$ の範囲にあることがさらに好ましい。

前記薄膜層において、珪素原子、酸素原子、窒素原子および炭素原子の合計数に対する炭素原子数の平均原子数比は、 $0 \sim 0.05$ の範囲にあることが好ましく、 $0.005 \sim 0.04$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.01 \sim 0.03$ の範囲にあることがさらに好ましい。

20

なお、前記平均原子数比 S_i 、 O および N は、下記条件にてXPSデプスプロファイル測定を行い、得られた珪素原子、窒素原子、酸素原子および炭素原子の分布曲線から、それぞれの原子の厚み方向における平均原子濃度を求めた後、平均原子数比 S_i 、 O および N を算出できる。

< XPSデプスプロファイル測定 >

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値) : 0.05 nm/sec

エッチング間隔 (SiO_2 換算値) : 10 nm

X線光電子分光装置：Thermo Fisher Scientific社製、機種名「VG Theta Probe」

30

照射X線：単結晶分光 $Al K\alpha$

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

前記薄膜層は、ガスバリア性および透明性を高めることができるので、屈折率が $1.6 \sim 1.9$ の範囲にあることが好ましく、 $1.65 \sim 1.85$ の範囲にあることがより好ましく、 $1.7 \sim 1.8$ の範囲であることがさらに好ましい。なお、前記薄膜層の屈折率は、分光エリプソメトリーを用いて評価を行い、 550 nm における複素屈折率の実部 n を求めることで算出できる。

前記薄膜層は、後述するように、プラズマ化学気相成長法（プラズマCVD法）により形成されたものであることが好ましい。

40

前記薄膜層の厚さは、ガスバリア性および透明性を高めることができるので、 $5 \sim 3000 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $10 \sim 2000 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $80 \sim 1500 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ であることが特に好ましい。

前記薄膜層の厚みが 80 nm 以上であり、前記薄膜層の表面から薄膜層内部へ向けて厚み方向に 40 nm までの深さの範囲において珪素原子および酸素原子を含有し、珪素原子に対する窒素原子の原子数比が下記式(2)の範囲にあると、フレキシビリティおよびガスバリア性を両立することができるので好ましい。

$$N/S_i \leq 0.2 \quad (2)$$

原子数比の測定は、前述のXPSデプスプロファイル測定により行うことができる。

50

前記薄膜層の表面から薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において、一般式が SiO_α で表される化合物が主成分であることが好ましい。 α が1.5～3.0の数であることが好ましく、2.0～2.5の数であることがより好ましい。 α は、前記第2薄膜層の表面から第2薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さにおいて一定の値でもよいし、変化していてもよい。

前記薄膜層の厚みが80nm以上であり、前記薄膜層と、基材または他の薄膜層との界面から、前記薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において珪素原子および酸素原子を含有し、珪素原子に対する酸素原子の原子数比が下記式(3)の範囲にあると、フレキシビリティおよびガスバリア性を両立できるので好ましい。

$$\text{N} / \text{Si} = 0.2 \quad (3)$$

10

原子数比の測定は、前述のXPSデプスプロファイル測定により行うことができる。

前記薄膜層と、基材または他の薄膜層との界面から、前記薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において、一般式が SiO_α で表される化合物が主成分であることが好ましい。 α が1.5～3.0の数であることが好ましく、2.0～2.5の数であることがより好ましい。 α は、前記第2薄膜層の表面から第2薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さにおいて一定の値でもよいし、変化していてもよい。

前記薄膜層は、透明性およびガスバリア性を両立することができるので、赤外分光測定から得られる赤外吸収スペクトルにおいて、 $810 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I)と $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度(I')の強度比 I' / I を求めた場合、下記式(4)の範囲にあることが好ましい。

20

$$0.05 \leq I' / I \leq 0.20 \quad (4)$$

なお、前記薄膜層の赤外吸収スペクトルの測定においては、環状シクロオレフィンフィルム(例えば、日本ゼオン社製ゼオノアZF16フィルム)を基材として用い、該基材表面上に薄膜層を単独で形成した後、赤外吸収スペクトルを算出できる。赤外吸収スペクトルは、プリズムにゲルマニウム結晶を用いたATRアタッチメント(PIKE MIRacle)を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光製、FT/IR-460Plus)によって測定できる。また、前記薄膜層は、一般的な誘導結合プラズマCVD装置を用いて、誘導コイルに対して高周波電力を印加することで誘導電界を形成し、原料ガスを導入してプラズマを発生させ、基材上に薄膜を形成することで得られる。薄膜層の製造条件が不明な場合は、薄膜層のみを剥がして赤外吸収スペクトルの測定を行ってもよい。

30

$810 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ に存在する吸収ピークはSi-Nに帰属され、 $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ に存在する吸収ピークはSi-Hに帰属される。即ち、ガスバリア性を高める観点で、前記薄膜層がより緻密な構造となり得るために、 I' / I が0.20以下であることが好ましく、また透明性を高める観点で、可視光領域における光線透過率を低下させないために、 I' / I が0.05以上であることが好ましい。

なお、前記積層フィルムは、前記薄膜層の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で、薄膜層上にヒートシール性樹脂層、オーバーコート層および接着剤層からなる群から選ばれる1種以上を有していてもよい。これらの層が前記薄膜層の表面上に存在する場合、本発明においては、これらの層を含めて積層フィルムとみなす。ヒートシール性樹脂層は、公知のヒートシール性樹脂等を適宜用いて、形成することができる。オーバーコート層は、第2薄膜層の保護や、他部材との接着性および/または平坦性を向上させるのに用いられる。オーバーコート層は、公知のオーバーコート剤等を適宜用いて、形成することができる。接着剤層は、複数の積層フィルムを互いに接着すること、積層フィルムを他の部材と接着すること等に用いられる。接着剤層は、公知の接着剤等を適宜用いて、形成することができる。

40

本発明の積層フィルムは、高い透明性を有するので、全光線透過率が、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。全光線透過率は、スガ試験機社製の直読ヘーズコンピュータ(型式HGM-2DP)によって測定できる。

[積層フィルムの製造方法]

本発明の積層フィルムは、基材の薄膜層形成側の表面上に、プラズマCVD法等の公知

50

の真空成膜手法で薄膜層を形成することで製造できる。なかでも、誘導結合プラズマCVD法により形成することが好ましい。誘導結合プラズマCVD法は、誘導コイルに対して高周波電力を印加することで誘導電界を形成し、プラズマを発生させる手法である。発生したプラズマは高密度かつ低温プラズマであり、また安定なグロー放電プラズマであるので、可とう性基材上に緻密な薄膜を形成するのに適している。

前記薄膜層は、一般的な誘導結合プラズマCVD装置を用いて、誘導コイルに対して高周波電力を印加することで誘導電界を形成し、原料ガスを導入してプラズマを発生させ、可とう性基材上に薄膜を形成することで形成される（例えば、特開2006-164543号公報参照）。図1は本実施形態の積層フィルムを作製するための誘導結合型プラズマCVD装置の一例である。真空チャンバー2の中に送り出しロール7および巻き取りロール8が配置され、基材9が連続的に搬送される。なお、送り出しロール7および巻き取りロール8は、状況に応じて反転することも可能で、送り出しロールが巻き取りロールへ、巻き取りロールが送り出しロールへと適宜変えることが可能である。基材9へ薄膜層が形成される成膜部11の上方に、酸化アルミニウム等で構成される矩形の誘電体窓を介して、磁場を発生させる誘導コイル3を備え、ガス導入配管10および余剰ガスを排気する真空ポンプ4が設けられている。なお、ガスの導入および排気する付近に、ガスを均一化するための整流板が設けられていてもよい。また、誘導コイル3は、マッチングボックス5を介して高周波電源6に接続されている。

本発明の積層フィルムは、このプラズマCVD装置1を用いて、基材9を一定速度で搬送しながら、前記ガス導入配管10から原料ガスを供給し、成膜部11にて誘導コイル3によってプラズマを発生させ、原料ガスを分解・再結合して成る薄膜層を基材9の上に形成することで製造する。

前記薄膜層の形成にあたっては、基材の搬送方向が、成膜部11の上部に配置された矩形の誘電体窓の一方の対辺二辺に対して平行であって、かつ残りの対辺二辺に対して垂直方向になるように、一定速度で搬送する。それによって、成膜部11を通過する際に、基材の搬送方向に対して垂直方向である誘電体窓の対辺二辺の真下において、プラズマ密度が減少し、それに伴って原料ガスが分解・再結合した後の薄膜層組成が変化し、前記第2の薄膜層および第3の薄膜層を安定的に形成することが可能となる。

前記薄膜層は、原料ガスとして無機シラン系ガス、アンモニアガス、酸素ガスおよび不活性ガスを用いることで形成される。前記薄膜層は、原料ガスを、それぞれ通常の誘導結合プラズマCVD法で用いられる範囲の流量および流量比を流すことで形成される。無機シラン系ガスとしては、例えば、モノシランガス、ジシランガス、トリシランガス、ジクロロシランガス、トリクロロシランガス、テトラクロロシランガス等の水素化シランガス、ハロゲン化シランガスが挙げられる。これらの無機シラン系ガスの中でも、化合物の取り扱い性および得られる薄膜層の緻密性が優れるので、モノシランガス、ジシランガスが好ましい。これらの無機シラン系ガスは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ネオンガス、キセノンガス等が挙げられる。

電極に供給する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができ、例えば、0.1~10kWに設定され、且つ交流の周波数が、例えば50Hz~100MHzに設定される。電力が0.1kW以上であることで、パーティクルの発生を抑制する効果が高くなる。電力が10kW以下であることで、電極から受ける熱によって可とう性基材に皺または損傷が生じることを抑制する効果が高くなる。さらに、原料ガスの分解効率を上げることができるので、1MHz~100MHzに設定された交流周波数を用いてもよい。

真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができ、例えば、0.1Pa~50Paに設定できる。

可とう性基材の搬送速度は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、基材を搬送ロールに接触させるときの、基材の搬送速度と同じであることが好ましい。

10

20

30

40

50

薄膜層は、連続的な成膜プロセスで形成することが好ましく、長尺の基材を連続的に搬送しながら、その上に連続的に薄膜層を形成することがより好ましい。

薄膜層は、可とう性基材を送り出しロールから巻き取りロールへ搬送しながら形成した後に、送り出しロールおよび巻き取りロールを反転させて、逆向きに基材を搬送させることで、更に上から形成することが可能である。所望の積層数、厚さ、搬送速度に応じて、適宜変更が可能である。

本発明における積層フィルムは、ガスバリア性を必要とする、食品、工業用品、医薬品等の包装用途として用いることができ、液晶表示素子、太陽電池または有機EL等の電子デバイスのフレキシブル基板として用いることが好ましい。

なお、電子デバイスのフレキシブル基板として用いる場合、前記積層フィルム上に直接素子を形成してもよいし、また別の基板上に素子を形成した後に前記積層フィルムを上から重ね合せてもよい。

【実施例】

【0009】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。なお、積層フィルムの薄膜層表面の組成分析や積層フィルムの光学特性、ガスバリア性および密着耐久性の評価は、以下の方法で行った。

< 薄膜層表面のX線光電子分光測定 >

積層フィルムの薄膜層表面の原子数比（薄膜層表面の元素比率）は、X線光電子分光法（ULVAC PHI社製、Quantera SXM）によって測定した。X線源としてはAl K α 線（1486.6 eV、X線スポット100 μ m）を用い、また、測定時の帯電補正のために、中和電子銃（1 eV）、低速Arイオン銃（10 V）を使用した。測定後の解析は、MultiPak V6.1A（アルバックファイ社）を用いてスペクトル解析を行い、測定したワイドスキャンスペクトルから得られるSi：2p、O：1s、N：1s、C：1sのバインディングエネルギーに相当するピークを用いて、Siに対するCの原子数比を算出した。表面原子数比を算出するにあたっては、5回測定した値の平均値を採用した。

< 積層フィルムの光学特性 >

積層フィルムの光学特性は、スガ試験機社製直読ヘーズコンピュータ（型式HGM-2DP）によって測定した。サンプルがない状態でバックグラウンド測定を行った後、積層フィルムをサンプルホルダーにセットして測定を行い、全光線透過率を求めた。

< 積層フィルムのガスバリア性 >

積層フィルムのガスバリア性は、温度40℃、湿度90%RHの条件において、カルシウム腐食法（特開2005-283561号公報に記載される方法）によって測定し、積層フィルムの水蒸気透過度（P1）を求めた。

< 積層フィルムの耐屈曲性 >

積層フィルムの耐屈曲性は、温度23℃、湿度50%RHの環境下において、薄膜層が外側になるように直径30mmのSUS製の棒に1回巻きつけた後の積層フィルムについて、温度40℃、湿度90%RHの条件において、カルシウム腐食法（特開2005-283561号公報に記載される方法）によって水蒸気透過度（P2）を求め、巻きつける前の水蒸気透過度との比率（P2/P1）を百分率で表して求めた。

< 積層フィルム/透明導電層の密着耐久性 >

ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）-ポリ（スチレンスルホナート）を含む水/アルコール分散液（Heraeus Precious Metals社製、商品名：CLEVIOS P VP-AI4083）を、積層フィルムの薄膜層上にスピンコート法（回転数1500rpm、回転時間30秒）で塗布後、130℃にて1時間乾燥し、厚さ35nmの透明導電層を設けた。得られた積層フィルムが、積層フィルム上でハジキなく均一に形成されていて、かつ温度85℃、湿度85%RHの条件において48時間保管した後、透明導電層の剥離がみられない場合を合格として、それ以外の場合を全て不合格とした。

10

20

30

40

50

[実施例 1]

二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム社製、テオネックスQ65FA、厚み100 μ m、幅350mm、長さ100m）を基材として用い、これを真空チャンバー内に設置された、送り出しロールに装着し、薄膜層の成膜ゾーンを経て、巻き取りロールまで連続的に搬送できるように装着した。基材を装着後、真空チャンバー内を1 $\times$ 10⁻³Pa以下になるまで真空引きした後、基材を0.1m/minの一定速度で搬送させながら基材上に薄膜層の成膜を行った。基材の搬送については、薄膜層の成膜ゾーン上部に設置されている矩形の誘電体窓の一方の対辺二辺に対して平行であって、かつ残りの対辺二辺に対して垂直方向になるように基材搬送を行った。

薄膜層の成膜について、グロー放電プラズマを用いた誘導結合プラズマCVD法により、基材上に形成した。基材に用いた二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムは片面に易接着処理を施した非対称構造をしており、易接着処理が施されていない面へ薄膜層の成膜を行った。成膜にあたって、成膜ゾーンにモノシランガスを100sccm（Standard Cubic Centimeter per Minute、0、1気圧基準）、アンモニアガスを500sccm、酸素ガスを0.75sccm導入し、誘導コイルに1.0kW、周波数13.56kHzの電力を供給し、放電してプラズマを発生させた。次いで、真空チャンバー内の圧力が1Paになるように排気量を調節した後、誘導結合プラズマCVD法により搬送基材上に薄膜層を形成し、積層フィルム1を得た。なお、積層フィルム1における薄膜層の厚みは500nmであった。

積層フィルム1について、下記条件にてXPSデプスプロファイル測定を行い、珪素原子、窒素原子、酸素原子および炭素原子の分布曲線を得た。

< XPSデプスプロファイル測定 >

エッチングイオン種：アルゴン（Ar⁺）

エッチングレート（SiO₂熱酸化膜換算値）：0.05nm/sec

エッチング間隔（SiO₂換算値）：10nm

X線光電子分光装置：Thermo Fisher Scientific社製、機種名「VG Theta Probe」

照射X線：単結晶分光AlK α

X線のスポットおよびそのサイズ：800 $\times$ 400 μ mの楕円形。

得られた珪素原子、窒素原子、酸素原子および炭素原子の分布曲線を、縦軸を各原子の原子数比とし、横軸をスパッタ時間（分）として作成したグラフを図2に示す。図2には、各原子の濃度と薄膜層の表面からの距離（nm）との関係を併せて示した。すなわち、図2は、実施例1で得られた積層フィルム1における薄膜層の珪素分布曲線、窒素分布曲線、酸素分布曲線および炭素分布曲線を示すグラフである。なお、図2に記載のグラフの横軸に記載の「距離（nm）」は、スパッタ時間とスパッタ速度とから計算して求められた値である。

図2に示す結果からも明らかなように、積層フィルム1の薄膜層は、薄膜層の表面から薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲および薄膜層と、基材との界面から、薄膜層内部へ向けて厚み方向に40nmまでの深さの範囲において、N/Si0.2を満たすことが明らかとなった。

積層フィルム1の薄膜層表面に対して、テクノビジョン社製UVオゾン洗浄装置UV-312を用いて、UV-O₃処理を600秒間施すことで積層フィルム2を得た。積層フィルム2の薄膜層表面の元素比率（表面組成）、光学特性、ガスバリア性、耐屈曲性および密着性の結果を表1に示す。

また、薄膜層の赤外分光測定を実施するために、環状シクロオレフィンフィルム（日本ゼオン社製、ゼオノアZF16、厚み100 μ m、幅350mm、長さ100m）を基材として用いた場合についても、同様の操作を加えて積層フィルム3を得た。なお、積層フィルム3における薄膜層の厚みおよび構成は積層フィルム1と同様であった。

積層フィルム3について、下記条件にて赤外分光測定を行った。

< 薄膜層の赤外分光測定 >

赤外分光測定は、プリズムにゲルマニウム結晶を用いたＡＴＲアタッチメント（ＰＩＫＥ ＭＩＲａｃｌｅ）を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計（日本分光製、ＦＴ／ＩＲ－４６０Ｐｌｕｓ）によって測定した。

得られた赤外吸収スペクトルから、 $810 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ の間に存在するピーク強度（ I ）と $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク強度（ I' ）の吸収強度比（ I'/I ）を求めると、 $I'/I = 0.11$ であった。

積層フィルム２の薄膜層に対して、分光エリプソメトリー（ＳＯＰＲＡ社ＧＲＳ－５）を用いて評価を行った。５５０ｎｍにおける複素屈折率の実部 n より、屈折率は１．７５であった。

〔比較例１〕

ＵＶ－Ｏ₃処理を６００秒間施すことに代えて、ＵＶ－Ｏ₃処理を１０秒間施したこと以外は、実施例１と同様の方法で、積層フィルム４を得た。積層フィルム４の薄膜層表面の元素比率（表面組成）、光学特性、ガスバリア性、耐屈曲性および密着性の結果を表１に示す。

積層フィルム４の薄膜層の屈折率は１．７５であった。

〔比較例２〕

ＵＶ－Ｏ₃処理を６００秒間施すことに代えて、ＵＶ－Ｏ₃処理を施さなかったこと以外は、実施例１と同様の方法で、積層フィルム５を得た。積層フィルム５の薄膜層表面の元素比率（表面組成）、光学特性、ガスバリア性、耐屈曲性および密着性の結果を表１に示す。

積層フィルム５の薄膜層の屈折率は１．７５であった。

【表１】

	薄膜層表面 元素比率 (C/Si)	光学特性 (%)	ガスバリア性 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$)	耐屈曲性 (%)	透明導電層 との密着性
実施例１	0.11	89%	2×10^{-4}	100	合格
比較例１	0.64	89%	2×10^{-4}	100	不合格
比較例２	0.64	89%	2×10^{-4}	100	不合格

前記結果より、本発明に係る積層フィルムは、透明性等の光学特性、水蒸気透過率等のガスバリア性、フレキシビリティを損なうことなく、積層フィルム上に形成された透明導電膜との密着性に優れたものであることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【００１０】

本発明は、ガスバリア性フィルムに利用可能である。

【符号の説明】

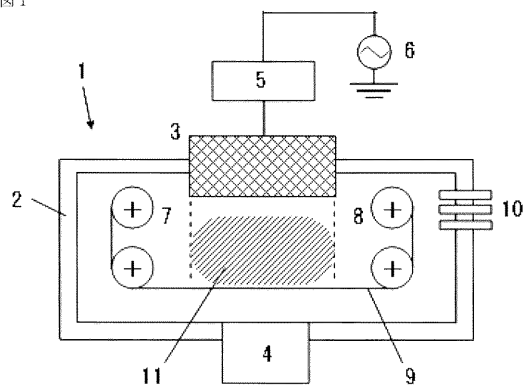
【００１１】

- １ プラズマＣＶＤ装置
- ２ 真空チャンバー
- ３ 誘導コイル、誘電体窓
- ４ 真空ポンプ（排気）
- ５ マッチングボックス
- ６ 高周波電源
- ７ 送り出しロール
- ８ 巻き取りロール

- 9 基材
- 10 ガス導入配管
- 11 成膜部

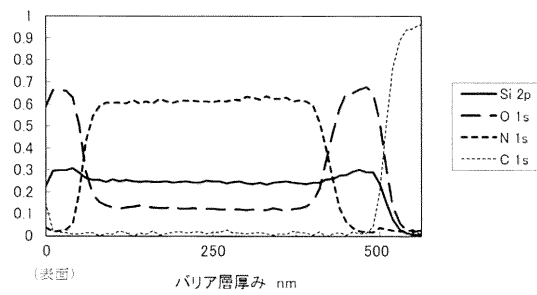
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 中島 秀明
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開2007-152772(JP,A)
特開2009-190216(JP,A)
特開2004-148673(JP,A)
特開2004-202906(JP,A)
特開2012-214726(JP,A)
国際公開第2013/146964(WO,A1)
特開2011-183773(JP,A)
特開2005-289041(JP,A)
特開2012-082468(JP,A)
特開2012-083491(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00 - 43/00
C08J	7/04 - 7/06
C23C	16/00 - 16/56