

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-111729

(P2005-111729A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 9/00	B 3 2 B 9/00 A	2 H 0 9 0
C 2 3 C 16/42	C 2 3 C 16/42	3 K 0 0 7
G 0 2 F 1/1333	G 0 2 F 1/1333 5 0 0	4 F 1 0 0
// H 0 5 B 33/02	G 0 2 F 1/1333 5 0 5	4 K 0 3 0
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/02	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-346433 (P2003-346433)

(22) 出願日 平成15年10月3日(2003.10.3)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(72) 発明者 齊藤 公彦

千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化

学株式会社内

Fターム(参考) 2H090 HB04X HC03 HC05 HC15 JB03

JB06 JC07 JD11 JD12

3K007 AB08 AB11 AB12 AB13 BA07

CA06 DB03

4F100 AA32B AA32C AD05C AK01B AK42

AK52B AR00A BA03 BA07 BA10A

BA10C EH46 EH66 EH66C EJ05

GB41 JD02 JK12 JK17 JM02C

JN01A JN01B

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア性、可視光線透過性、表面平滑性に優れ、変形させてもガスバリア性の低下しない柔軟性を有するガスバリアフィルムを提供すること。

【解決手段】 透明基体フィルム表面上に珪素を含む透明樹脂層を積層し、更に該樹脂層上に、珪素を含む透明無機薄膜層を積層することで、上記の性能を満たすガスバリアフィルムが得られる。上記の透明無機薄膜層は、窒化珪素膜であることが好ましく、更に化学的気相蒸着方法により形成されることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基体フィルム（A）と、
珪素を含む透明樹脂層（B）と、
珪素を含む透明無機薄膜層（C）とからなり、
A / B / C の順の積層構造を有するガスバリアフィルム。

【請求項 2】

透明無機薄膜層（C）が窒化珪素膜層（C 1）であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】

透明無機薄膜層（C）が化学的気相蒸着方法により形成される窒化珪素膜（C 2）であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリアフィルム。

【請求項 4】

透明無機薄膜層（C）が、真空容器内にガスを導入し、該導入ガスを発熱体により分解活性化させて基板に成膜を行って得られる窒化珪素膜（C 3）であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリアフィルム。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のガスバリアフィルムを表示部基板として用いた表示デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガスバリアフィルムに関する。また、本発明は該ガスバリアフィルムを用いた表示デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、飲食品、医薬品、化学薬品、日用品、雑貨品、種々の物品包装に対し、ガスバリア性の高いプラスチックフィルムが求められている。一般にプラスチックフィルムは、ガラスなどに比べてガスバリア性に劣るため、種々のガスバリア膜をプラスチックフィルムにコーティングする種々の方法が提案されている。特に内容物の劣化を防ぎ、かつ、例えば内容物中の異物の確認が目視や金属探知機等により行えるようにするため、特に酸素および水蒸気を遮断し、かつ、透明である種々のガスバリア膜が提案、開発されている。近年の被包装体の高機能化に伴い、酸素や水蒸気に対する耐性は低下する傾向にあり、上記プラスチックフィルムにますます高いガスバリア性能が要求されるようになってきている。

【0003】

また、近年、有機エレクトロルミネッセンス（EL）や液晶等を用いた表示デバイスについて、軽量化および薄膜化、またフレキシブル化の観点からプラスチック薄板やプラスチックフィルムを基板として用いる方法が提案されている。このプラスチック基板に対しても、表示部の視認性を維持しつつ、かつ、基板表面上に形成した素子部の酸化劣化防止の観点から、透明、かつ、酸素および水蒸気の遮断性の非常に高いガスバリア性が求められている。上記の用途には更に、高い表面平滑性を有し、ダークスポットの発生を抑制すべくピンホールの無いガスバリア膜が要求される。これは、特に有機EL素子を形成する場合においては、発光層の厚みが 100 nm 程度と非常に薄いため、発光層の膜厚不均一性や電極突起部での電界集中を防ぐために、下地層となる該ガスバリア膜の表面平坦性が要求されるためである。これに対し、前述したこのような目的の無機材料の高性能ガスバリア膜として、窒化珪素膜や酸窒化珪素膜をスパッタ法やCVD法によりコーティングする方法が提案されている。例えば、特開2003-089165号公報（特許文献1）の報告がある。

【0004】

その中で、窒化シリコン膜の形成については、例えば、1600～1800 程度に加熱したタングステン線からなる発熱体に、例えば、シラン（SiH₄）ガスおよびアンモニア

10

20

30

40

50

(NH_3) ガスを原料ガスとして供給して分解活性化させることにより、基板上に窒化シリコン膜を堆積させる化学蒸着法(触媒CVD(Cat CVD)法、またはHot Wire CVD法)が、透明、かつ、酸素および水蒸気の遮断性を有するガスバリア膜形成方法の一つとして、近年注目を集めている。

【0005】

無機材料のガスバリア膜、特に硬い材料である窒化シリコン膜は、ガスバリア性能を向上させるために膜厚を厚くすると、基板を湾曲させると膜が割れ、これによりガスバリア性能が低下する場合があることが問題とされている。一方、表示デバイスにおいてはダークスポットの発生要因となるピンホールを低減するために、均一な膜形成が必要とされていた。このため、望ましくは、100nm以下の薄い膜厚において、均一かつ緻密性の高い膜形成を行い、ガスバリア性能を向上させる必要があると考えられている。

【0006】

しかしながら、一般に耐熱性の低いプラスチック基板においては、低い基板温度で成膜を行わなくてはならず、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂の場合、ガラス転移点温度を超えずに成膜を行うには、基板温度を約80℃以下にする必要がある。しかし、このような温度で膜成長を行った場合、基板表面に飛来した成膜種の表面移動距離が短く、かつ、プラスチック基板表面においては、一般的に、該成膜種が捕獲される部位が少ないため、膜厚の薄い状態では、密度の低い島状の膜成長が起こってしまう。このため、十分なガスバリア性能を得るためには、これら島状膜が結合して一様な膜となる膜厚まで膜成長しなければならず、島状膜の密度が低ければ低いほど、膜厚を厚くする必要があった。また、密度の低い島状の膜成長が起きている場合、所望のガスバリア性能の発現まで膜厚を厚くすると、その島状膜の起伏が増大するために表面の平坦性が損なわれてしまうという問題を有していた。

【特許文献1】特開2003-089165号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の課題は、透明性、ガスバリア性、表面平滑性、ピンホールの少ないフィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するため本発明者らが検討を行った結果、透明基体フィルムと、珪素を含む透明樹脂層と、珪素を含む透明無機薄膜層とからなり、特定の順の積層構造を有するガスバリアフィルムが、高い透明性、ガスバリア性、表面平滑性を有することを見いだし、本発明を完成した。すなわち本発明は、

(1) 透明基体フィルム(A)と、

珪素を含む透明樹脂層(B)と、

珪素を含む透明無機薄膜層(C)とからなり、

A/B/Cの順の積層構造を有するガスバリアフィルムであり、

(2) 好ましくは透明無機薄膜層(C)が窒化珪素膜層(C1)であることを特徴とするガスバリアフィルムであり、

(3) 好ましくは透明無機薄膜層(C)が化学的気相蒸着方法により形成される窒化珪素膜(C2)であることを特徴とするガスバリアフィルムであり、

(4) 好ましくは透明無機薄膜層(C)が、真空容器内にガスを導入し、該導入ガスを発熱体により分解活性化させて基板に成膜を行って得られる窒化珪素膜(C3)であることを特徴とするガスバリアフィルムであり、

(5) 上記のガスバリアフィルムを表示部基板として用いた表示デバイスである。

【発明の効果】

【0009】

本発明のガスバリアフィルムは、ガスバリア性に加え、表面平滑性にも優れている。そ

のため、例えば有機EL等に用いた場合に発光層の保護が可能で、且つ、電界集中も防ぐことができる。このため、有機ELなどの表示材料に好適に利用できる。また、包装材料に用いることも可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のガスバリアフィルムは、透明基体フィルム(A)と、珪素を含む透明樹脂層(B)と、珪素を含む透明無機薄膜層(C)とからなり、特定の順の積層構造を有することを特徴とする。以下、各構成要素を詳述する。

(透明基体フィルム(A))

本発明にかかる透明基体フィルム(A)としては、プラスチックフィルムが好適に使用される。上記プラスチックフィルムは、透明性を有するフィルムであれば特に制限はない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアセテート、ポリアミド、ポリ4-メチルペンテン-1、セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂等の透明性を有する樹脂からなるフィルムを例示できる。

【0011】

本発明の透明基体フィルムの厚さは特に制限はないが、フィルムの自立性、ハンドリング性、耐衝撃性等を考慮すると、 $10\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ である。

【0012】

(珪素を含む透明樹脂層(B))

本発明における、透明で珪素を含有する樹脂としては、代表的なものとして、シリコン樹脂を例示することが出来る。シリコン樹脂は、珪素、酸素、水素を主成分とする樹脂であり、様々な組成、分子量等を有する製品が市販されている。

【0013】

本発明における珪素を含有する透明樹脂層(B)は、上記の透明樹脂を公知の方法で製膜する事で形成することが出来る。具体的名例としては、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、スプレーコート等を挙げることが出来る。

【0014】

本発明の透明樹脂層(B)の膜厚は、各種用途により要求される製造コストや表面平滑性などの要件に応じての観点から適宜決定されるので特に制限はないが、一般的には $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ である。

【0015】

本発明の透明樹脂層(B)を設けることにより、理由は定かではないが、後述する珪素を含有する透明無機薄膜層(C)を平滑でピンホールが少ない形状にすることが出来る。

【0016】

(珪素を含む透明無機薄膜層(C))

本発明において、珪素を含有する透明無機薄膜層(C)として具体的には、窒化珪素薄膜層や酸化窒化珪素薄膜層を代表例として挙げることが出来る。特に窒化珪素薄膜(C1)であることが好ましい。

【0017】

本発明における透明無機薄膜層(C)は、公知の成膜方法で形成することが出来る。具体的には、スパッタやCVD法により成膜を行う方法を例示することが出来る。後述するように、上記透明無機薄膜層は、透明樹脂層(B)上に形成する事が好ましい。特に表面平滑性に優れた形状の膜を得るためには、珪素を含有する透明樹脂層(B)表面と、珪素を含有する無機薄膜形成における成膜飛来種の結合反応が速やかに行われることが好ましい。上記の結合反応を迅速に完了させるには、その成膜飛来種が化学的に活性な分子種もしくは原子種であることが望ましく、よって成膜法としては化学的気相蒸着法(CVD法

）が望ましい。これにより、珪素が含有される表面と、主には珪素を含有する化学的に活性な分子種が速やかに反応することにより、ガスバリア膜形成の初期において島状膜の密度が上昇し、比較的薄い膜厚においても島状膜が結合してガスバリア機能が発現し、また表面平坦かつ均一性の高い膜が得られる。

【0018】

CVD法の中でも、ガス分子を発熱体により分解活性化させて基板に成膜を行う、所謂触媒CVD法を用いると、緻密すなわちガスバリア性に優れ、かつ、透明で、さらに応力の低い、すなわち柔軟性のある膜を形成することができるので、更に望ましい。

【0019】

本発明における透明無機薄膜層（C）の膜厚は、ガスバリア性能、およびガスバリア性能に対する耐屈曲性の観点から、好ましくは5～500nm、より好ましくは10～200nmである。

【0020】

（ガスバリアフィルム）

本発明におけるガスバリアフィルムは、透明基体フィルム（A）と、透明樹脂層（B）と、透明無機薄膜層（C）とからなり、A/B/Cの順の積層構造を有することを特徴とする。本発明のガスバリアフィルムの製造方法としては、透明基体フィルム（A）上に透明樹脂層（B）を公知の方法で形成し、更に透明無機薄膜層（C）を上記の方法で形成する方法が挙げられる。

【0021】

上記の各層は3種3層に限られるわけではなく、A/B/Cの順となる組合せが1つ以上あれば、必要に応じて複数層を形成しても良い。但し、品質管理や製造コストの観点から各層の上限は10層であることが好ましく、更には5層であることが好ましい。また、透明無機薄膜層（C）は、透明樹脂層（B）上に形成されていることが好ましい。

【0022】

本発明のガスバリアフィルムは、その目的を損なわない範囲で他の層を含んでいても、他の層が形成されていても良い。例えば珪素以外の金属の透明金属薄膜層や透明金属酸化物層等が挙げられる。更には、光拡散層、防汚層、ハードコート層、帯電防止層、紫外線吸収層等の機能性透明層が挙げられる。また、上記の透明基体フィルム（A）や透明樹脂層（B）は、コロナ処理やプラズマ処理を行っても良い。これらを好適に組み合わせることにより、反射防止性能や防眩性能を付与することも出来る。

【0023】

本発明のガスバリアフィルムの可視光線透過率は、70%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。可視光線透過率の上限値は、100%であるが、実際には表面反射や、材料による吸収があるので95%以下である場合が多い。また、本発明のガスバリアフィルムの平均粗さRaは例えば1 μm^2 エリアにおいて0～1nmである事が好ましく、更には0～0.5nmであることが好ましい。

【0024】

本発明のガスバリアフィルムは、特に液晶や有機EL等の表示デバイスに用いることが出来る。具体的には上記デバイスの表示部の素子基板として有用であり、表示基体部を構成するとともに、表示素子部への酸素や水蒸気等の進入による、素子劣化に対する保護を行うことができる。

【実施例】

【0025】

以下に、本発明の実施形態例を示す。

基板には厚み125 μm のPETフィルムを用い、当該フィルム上に固形シリコン樹脂（ラダー型シリコンオリゴマー 商品名：グラスレジンGR100 昭和電工社製）をイソプロピルアルコールに30wt%となるように溶解した液をスピンコートにより厚み2 μm となるようにコーティングを行い、その後、クリーンオープンにて120℃、12時間の架橋反応および乾燥を行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

続いて、当該フィルムのシリコン樹脂層上に、触媒CVD法により、当該フィルムが配備されている真空容器内にシランガス、アンモニアガス、水素ガスを導入し、発熱体であるタングステン線を約1700 に加熱して、また基板温度を70 となるよう保持することにより、窒化珪素薄膜を膜厚50nmとなるように形成を行った。

【 0 0 2 7 】

図1は本実施例の構成であり、フィルム基板11上にシリコン樹脂層12が形成され、更に窒化珪素薄膜13が積層されたものである。

当該構成においてフィルムは無色透明であった。また、 $1\mu\text{m}^2$ エリアでの原子間力顕微鏡像により求めた平均粗さRaは0.3nm、(最高点-最低点)を表すRmaxは3.2nmとなり、平坦かつ均一な窒化珪素膜が得られた。また、モダンコントロール社製PE RMATRAN-W600により、温度40 、相対湿度100%における透湿度測定を行ったところ、本測定での検出限界である $0.02\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下の値となり、高いガスバリア性能が得られた。

【 0 0 2 8 】

以上、本発明の好ましい実施形態例を説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載から把握される技術範囲において、種々の形態に変更可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

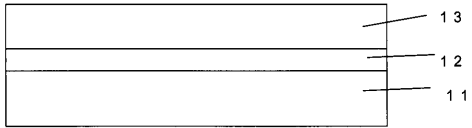
【 図 1 】 本発明における実施形態例の反射防止フィルム断面の概略図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 0 】

- 11 フィルム基板 (PETフィルム)
- 12 シリコン樹脂層
- 13 窒化珪素薄膜

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

A

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA13 AA17 BA40 CA07 CA12 FA17 HA04 LA18