(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0151785
(43) 공개일자 2024년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B32B 37/10 (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)
C08F 2/50 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C09D 135/02 (2006.01) *C23C 16/42* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7030376
(22) 출원일자(국제) 2022년11월14일
심사청구일자 2024년09월10일
(85) 번역문제출일자 2024년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/042287
(87) 국제공개번호 WO 2023/181489
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-050807 2022년03월25일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
모치즈키 요시히코
일본 가나가와켕 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
나가노 사토시
일본 가나가와켕 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

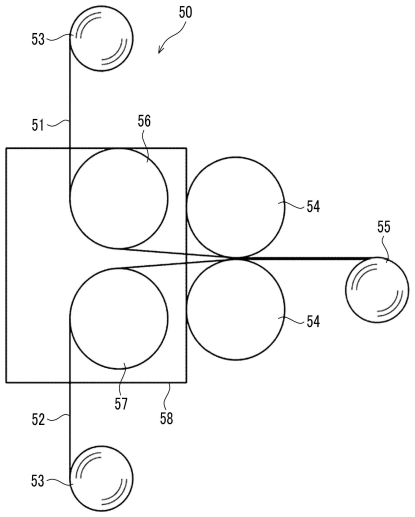
(54) 발명의 명칭 **적층체 및 적층체의 제조 방법**

(57) 요 약

제1 수지층과, 무기층과, 제2 수지층을 구비하고, 또한

상기 제1 수지층 및 상기 무기층의 사이, 및 상기 제2 수지층 및 상기 무기층의 사이에, 혼합층을 구비하는, 적층체, 및 적층체의 제조 방법.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
B32B 37/10 (2013.01)
B32B 7/023 (2019.01)
C08F 2/50 (2013.01)
C08F 222/10 (2013.01)
C09D 135/02 (2013.01)
C23C 16/42 (2013.01)
B32B 2255/28 (2013.01)
(72) 발명자
하라사와 다케히코
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
세키 도모카즈
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 수지층과, 무기층과, 제2 수지층을 구비하고, 또한

상기 제1 수지층 및 상기 무기층의 사이, 및 상기 제2 수지층 및 상기 무기층의 사이에, 혼합층을 구비하는, 적층체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 무기층이 연속층인, 적층체.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 무기층의 공극률이, 25% 이하인, 적층체.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합층의 두께가, 1nm~30nm인, 적층체.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기층이, 규소 산화물, 규소 질화물, 알루미늄 산화물 및 알루미늄 질화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 무기 재료를 1종 이상 함유하는, 적층체.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기층이, 이산화 규소를 포함하는, 적층체.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기층의 두께가, 5nm 이하인, 적층체.

청구항 8

제1 수지층과, 제2 수지층을 구비하는 적층체로서,

상기 제1 수지층 및 상기 제2 수지층의 사이에, 무기 재료를 함유하는 콘트라스트층을 구비하고,

상기 적층체의 단면에 대하여, 투과 전자 현미경에 의하여 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사하며, 전자선 조사 후의 상기 시험편의 단면 화상을 입수하고, 상기 단면 화상의 상기 콘트라스트층의 내부로부터 표면을 향하여, 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정되는 농도가 저하되는, 적층체.

청구항 9

제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 혼합층 및 무기층을 이 순서로 형성시켜, 상기 제1 수지층, 상기 혼합층 및 상기 무기층을 구비하는 제1 적층체와, 상기 제2 수지층, 상기 혼합

층 및 상기 무기층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정과,

상기 제1 적층체의 상기 무기층과, 상기 제2 적층체의 상기 무기층을 적층하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 제1 수지층 및 상기 제2 수지층으로의 상기 혼합층 및 상기 무기층의 형성과, 상기 제1 적층체 및 상기 제2 적층체의 적층을 동시에 행하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 제1 적층체의 상기 무기층, 및 상기 제2 적층체의 상기 무기층의 표면 조도 Ra가, 2㎚ 이하인, 적층체의 제조 방법.

청구항 12

제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 콘트라스트층을 형성시켜, 상기 제1 수지층 및 상기 콘트라스트층을 구비하는 제1 적층체와, 상기 제2 수지층 및 상기 콘트라스트층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정과,

상기 제1 적층체의 상기 콘트라스트층과, 상기 제2 적층체의 상기 콘트라스트층을 적층하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 제1 수지층 및 상기 제2 수지층으로의 상기 콘트라스트층의 형성과, 상기 제1 적층체 및 상기 제2 적층체의 적층을 동시에 행하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 14

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 제1 적층체의 상기 콘트라스트층, 및 상기 제2 적층체의 상기 콘트라스트층의 표면 조도 Ra가, 2㎚ 이하인, 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 적층체 및 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기재와, 기재 표면에 마련된 금속 산화물 등의 무기층을 구비하는 적층체끼리의 적층 방법으로서, 무기층 표면을 활성화시켜, 첩합하는 방법이 알려져 있다.

[0003] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2019-119086호에서는, 기재의 표면에 스퍼터법에 의하여, 금속 산화막을 형성시켜, 적층체로 하고, 2매의 적층체의 금속 산화막끼리를 첩합하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법에 의하면, 접착제 등을 사용할 필요가 없기 때문에, 얻어지는 적층체의 두께를 저감시킬 수 있음과 함께, 제조 비용을 삭감시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 금번, 본 발명자들은, 일본 공개특허공보 2019-119086호에 있어서 개시되는 방법에 의하여 제조되는 적층체는, 금속 산화막끼리의 밀착성은 우수하지만, 기재와 금속 산화막의 사이의 밀착성에는 개선의 여지가 있다는 지견(知見)을 새롭게 얻었다.

[0005] 본 개시의 일 실시형태가 해결하고자 하는 과제는, 층간의 밀착성이 우수한 적층체 및 적층체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시는, 이하의 양태를 포함한다.

[0007] <1> 제1 수지층과, 무기층과, 제2 수지층을 구비하고, 또한

[0008] 상기 제1 수지층 및 상기 무기층의 사이, 및 상기 제2 수지층 및 상기 무기층의 사이에, 혼합층을 구비하는, 적층체.

[0009] <2> 상기 무기층이 연속층인, 상기 <1>에 기재된 적층체.

[0010] <3> 상기 무기층의 공극률이, 25% 이하인, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 적층체.

[0011] <4> 상기 혼합층의 두께가, 1nm~30nm인, 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 적층체.

[0012] <5> 상기 무기층이, 규소 산화물, 규소 질화물, 알루미늄 산화물 및 알루미늄 질화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 무기 재료를 1종 이상 함유하는, 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 적층체.

[0013] <6> 상기 무기층이, 이산화 규소를 포함하는, 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 적층체.

[0014] <7> 상기 무기층의 두께가, 5nm 이하인, 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 적층체.

[0015] <8> 제1 수지층과, 제2 수지층을 구비하는 적층체로서,

[0016] 상기 제1 수지층 및 상기 제2 수지층의 사이에, 무기 재료를 함유하는 콘트라스트층을 구비하고,

[0017] 상기 적층체의 단면에 대하여, 투과 전자 현미경에 의하여 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사하며, 전자선 조사 후의 상기 시험편의 단면 화상을 입수하고, 상기 단면 화상의 상기 콘트라스트층의 내부로부터 표면을 향하여, 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정되는 농도가 저하되는, 적층체.

[0018] <9> 제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 혼합층 및 무기층을 이 순서로 형성시켜, 상기 제1 수지층, 상기 혼합층 및 상기 무기층을 구비하는 제1 적층체와, 상기 제2 수지층, 상기 혼합층 및 상기 무기층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정과,

[0019] 상기 제1 적층체의 상기 무기층과, 상기 제2 적층체의 상기 무기층을 적층하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

[0020] <10> 상기 제1 수지층 및 상기 제2 수지층으로의 상기 혼합층 및 상기 무기층의 형성과, 상기 제1 적층체 및 상기 제2 적층체의 적층을 동시에 행하는, 상기 <9>에 기재된 적층체의 제조 방법.

[0021] <11> 상기 제1 적층체의 상기 무기층, 및 상기 제2 적층체의 상기 무기층의 표면 조도 Ra가, 2nm 이하인, 상기 <9> 또는 <10>에 기재된 적층체의 제조 방법.

[0022] <12> 제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 콘트라스트층을 형성시켜, 상기 제1 수지층 및 상기 콘트라스트층을 구비하는 제1 적층체와, 상기 제2 수지층 및 상기 콘트라스트층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정과,

[0023] 상기 제1 적층체의 상기 콘트라스트층과, 상기 제2 적층체의 상기 콘트라스트층을 적층하는 공정을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

[0024] <13> 상기 제1 수지층 및 상기 제2 수지층으로의 상기 콘트라스트층의 형성과, 상기 제1 적층체 및 상기 제2 적층체의 적층을 동시에 행하는, 상기 <9>에 기재된 적층체의 제조 방법.

[0025] <14> 상기 제1 적층체의 상기 콘트라스트층, 및 상기 제2 적층체의 상기 콘트라스트층의 표면 조도 Ra가, 2nm 이하인, 상기 <9> 또는 <10>에 기재된 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

[0026] 본 개시의 일 실시형태에 의하면, 층간의 밀착성이 우수한 적층체 및 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은, 제1 실시형태에 관한 적층체의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는, 제1 실시형태에 관한 적층체의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

도 3은, 제1 실시형태에 관한 적층체 및 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조에 사용할 수 있는 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.

도 4는, 제1 실시형태에 관한 적층체 및 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조에 사용할 수 있는 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.

도 5는, 제1 실시형태에 관한 적층체 및 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조에 사용할 수 있는 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 개시의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 본 개시는, 이하의 실시형태에 결코 제한되지 않는다. 이하의 실시형태는, 본 개시의 목적의 범위 내에 있어서 적절히 변경되어도 된다.

[0029] 본 개시에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "~" 전에 기재되는 수치를 하한값으로서, "~" 전에 기재되는 수치를 상한값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 개시에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정의 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 개시에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정의 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.

[0030] 본 개시에 있어서 각 성분은 해당하는 물질을 복수 종 포함하고 있어도 된다. 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 종 존재하는 경우, 각 성분의 함유율 또는 함유량은, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수 종의 물질의 합계의 함유율 또는 함유량을 의미한다.

[0031] 본 개시에 있어서 "층" 또는 "막"이라는 용어에는, 당해 층 또는 막이 존재하는 영역을 관찰했을 때에, 당해 영역의 전체에 형성되어 있는 경우에 더하여, 당해 영역의 일부에만 형성되어 있는 경우도 포함된다.

[0032] 본 개시에 있어서 "적층"이라는 말은, 층을 쌓아 올리는 것을 나타내고, 2 이상의 층이 결합되어 있어도 되며, 2 이상의 층이 착탈 가능해도 된다.

[0033] 본 개시에 있어서 "(메트)아크릴로일기"란, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기 중 적어도 일방을 의미하고, "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 중 적어도 일방을 의미한다.

[0034] 본 개시에 있어서, "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 소기의 목적이 달성되는 경우에는 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함한다.

[0035] 본 개시에 있어서, 각층(各層)의 두께는, 후술하는 혼합층의 존재를 확인하는 방법에 의하여 얻어지는 단면 화상에 의하여 측정한다.

[0036] 본 개시에 있어서 실시형태를 도면을 참조하여 설명하는 경우, 당해 실시형태의 구성은 도면에 나타난 구성에 한정되지 않는다. 또, 각 도에 있어서의 부재의 크기는 개념적인 것이며, 부재 간의 크기의 상대적인 관계는 이에 한정되지 않는다.

[0037] [제1 실시형태에 관한 적층체]

[0038] 제1 실시형태에 관한 적층체(10)는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 제1 수지층(11)과, 무기층(12)과, 제2 수지층(13)을 구비하고, 또한 제1 수지층(11) 및 무기층(12)의 사이, 및 제2 수지층(13) 및 무기층(12)의 사이에, 혼합층(14)을 구비한다.

[0039] 제1 실시형태에 관한 적층체(10)는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 그 최표면에 지지체(15)를 구비하고 있어도 된다.

[0040] 제1 실시형태에 관한 적층체는, 층간의 밀착성이 우수하다. 제1 적층체가 상기 효과를 나타내는 이유는 명확하지 않지만, 이하와 같이 추측한다.

[0041] 제1 실시형태에 관한 적층체는, 제1 수지층과 무기층의 사이, 및 제2 수지층과 무기층의 사이에, 이들 층을 구성하는 재료가 혼합된 혼합층을 구비하고 있고, 상기 혼합층은, 제1 수지층 및 무기층의 밀착성, 및 제2 수지층 및 무기층의 밀착성이 우수하기 때문에, 층간의 밀착성이 향상된다고 추측한다.

[0042] 제1 실시형태에 관한 적층체가 구비하는 제1 수지층, 혼합층, 무기층, 혼합층 및 제2 수지층은, 연속하여 마련되어 있는 것이 바람직하다.

[0043] 본 개시에 있어서, "연속하여 마련되어 있다"란, 층간에 다른 층이 존재하지 않는(즉, 계면이 존재하지 않는) 것을 의미한다.

[0044] 제1 실시형태에 관한 적층체(20)는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 제2 수지층(22)의 표면에, 혼합층(23), 무기층(24), 혼합층(23), 제3 수지층(25)을 구비하고 있어도 된다. 또, 제3 수지층의 표면에, 혼합층, 무기층, 혼합층 및 제n 수지층으로 이루어지는 구조를 반복하여 구비하고 있어도 된다(도시하지 않음.).

[0045] 또한, 도 2에 있어서, 제1 수지층은 부호 21, 지지체는 부호 26으로 나타낸다.

[0046] (제1 수지층 및 제2 수지층)

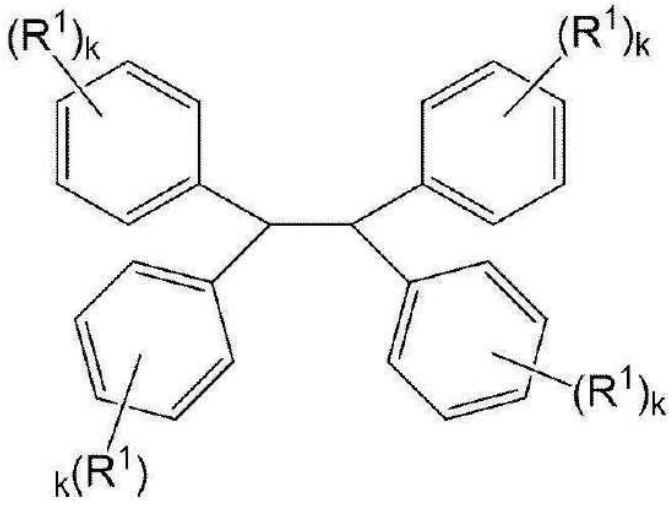
[0047] 제1 수지층 및 제2 수지층(이하, 통틀어, 수지층이라고도 한다.)은, 에폭시 수지, (메트)아크릴 수지, 액정 폴리머, 폴리에스터 수지, 폴리스타이렌 수지, 불소 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리아마이드이미드 수지, 폴리에터이미드 수지, 셀룰로스 수지, 폴리유레테인 수지, 폴리에터케톤 수지, 폴리카보네이트 수지 등의 수지를 함유할 수 있다.

[0048] 또, 수지층은, (메트)아크릴 모노머와 광중합 개시제의 반응물을 포함하고 있어도 된다.

[0049] 수지층은, 단층 구조를 갖는 것이어도 되고, 다층 구조를 갖는 것이어도 된다. 수지층이 다층 구조를 갖는 경우, 각층의 구성은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0050] (메트)아크릴 모노머로서는, 하기 일반식으로 나타나는 것을 사용할 수 있다.

[0051] [화학식 1]

[0052] 

[0053] 일반식 중, R^1은, 치환기를 나타내고, 각각, 동일해도 되고 상이해도 된다. k는, 0~5의 정수를 나타내고, 각각, 동일해도 되고 상이해도 된다. 단, R^1의 적어도 하나는 중합성기를 포함한다.

[0054] R^1의 치환기로서는, $-CR^2_2-$(R^2는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.), -CO-, -O-, 페닐렌기, -S-, $-C\equiv C-$, $-NR^3-$(R^3은, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.), $-CR^4=CR^5-$(R^4, R^5는, 각각, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.) 중 하나 이상과, 중합성기의 조합으로 이루어지는 기를 들 수 있으며, $-CR^2_2-$, -CO-, -O- 및 페닐렌

기 중 하나 이상과, 중합성기의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하다.

[0055] R^2는, 수소 원자 또는 하이드록시기인 것이 바람직하다.

[0056] 경화성의 관점에서, 적어도 하나의 R^1이, 하이드록시기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 적어도 하나의 R^1 분자량이, 10~250인 것이 바람직하고, 70~150인 것이 보다 바람직하다.

[0058] R^1의 결합 위치는, 파라위인 것이 바람직하다.

[0059] k는, 0~5의 정수를 나타내며, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하며, 모두 1인 것이 더 바람직하다.

[0060] 상기 일반식으로 나타나는 화합물은, R^1의 적어도 2개가 동일 구조인 것이 바람직하다.

[0061] 또, n이 모두 1이고, 또한 4개의 R^1의 2개씩이 동일한 구조인 것이 보다 바람직하며, n이 모두 1이고, 4개의 R^1이 동일한 구조인 것이 더 바람직하다.

[0062] 상기 중합성기는, (메트)아크릴로일기 또는 에폭시기인 것이 바람직하고, (메트)아크릴로일기인 것이 보다 바람직하다.

[0063] 중합성기의 수는, 2개 이상인 것이 바람직하고, 3개 이상인 것이 보다 바람직하다.

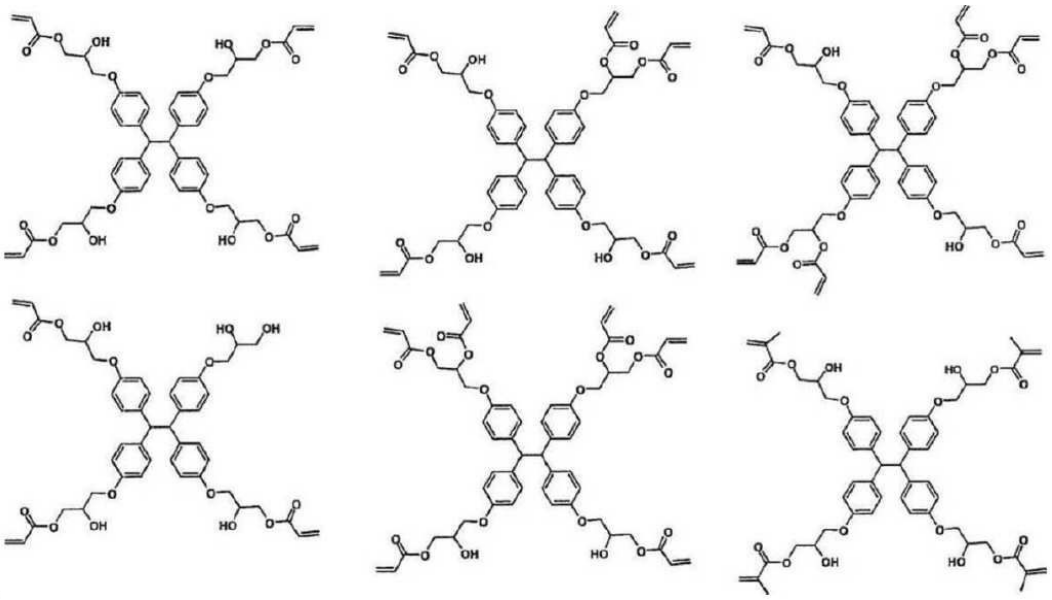
[0064] 또, 중합성기의 수의 상한은 특별히 정하는 것은 아니지만, 8개 이하인 것이 바람직하고, 6개 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 상기 일반식으로 나타나는 화합물의 분자량은, 600~1400인 것이 바람직하고, 800~1200인 것이 보다 바람직하다.

[0066] 이하에, 상기 일반식으로 나타나는 화합물의 구체예를 나타내지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

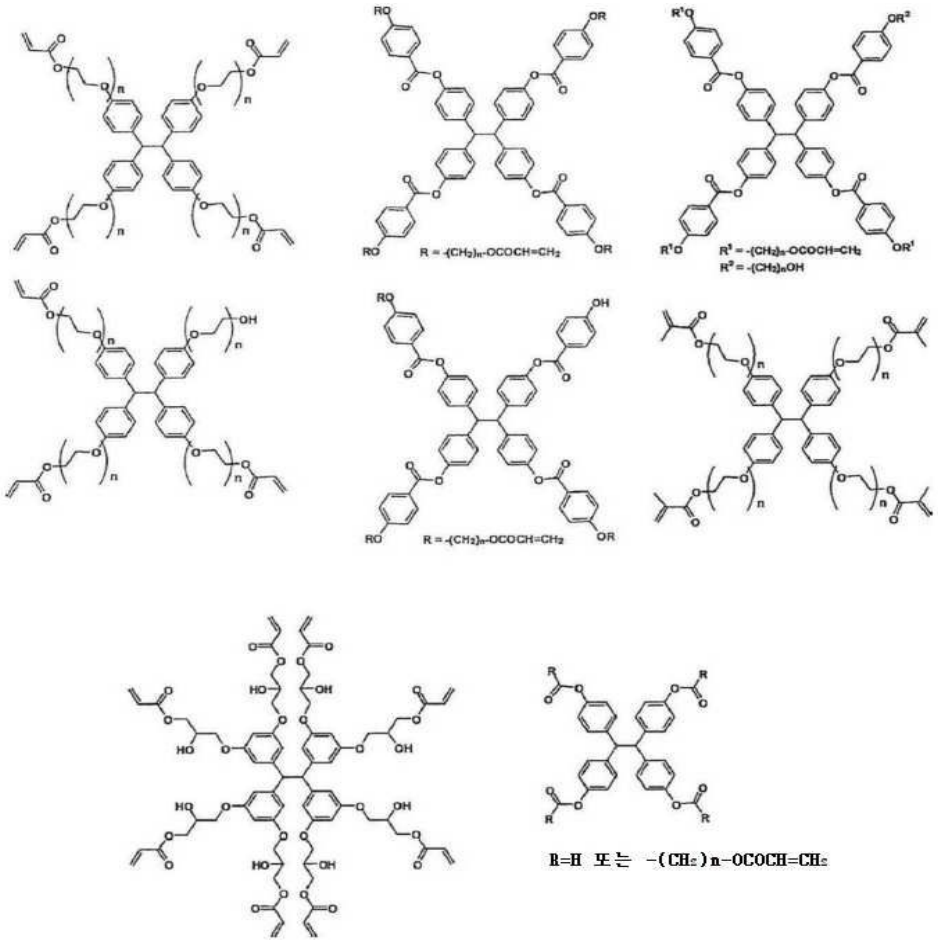
[0067] 하기 화합물에 있어서의 n은, 0~5의 정수를 나타내고, 0~2의 정수인 것이 바람직하며, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하고, 모두 1인 것이 더 바람직하다.

[0068] [화학식 2]



[0069]

[0070] [화학식 3]



[0071]

[0072] 광중합 개시제로서는, 종래 공지의 것을 사용할 수 있으며, α-카보닐 화합물, 아실로인에터 화합물, α-탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물, 다핵 퀴논 화합물, 트라이아릴이미다졸 다이머와 p-아미노페닐케톤의 조합, 아크리딘 화합물, 페나진 화합물, 옥사다이아졸 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다.

[0073] 수지층의 총 질량에 대한 수지의 함유율은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 50질량%~100질량%여도 되며, 70질량%~95질량%여도 되고, 80질량%~90질량%여도 된다.

[0074] 수지층은, 안료, 염료, 자외선 흡수제, 광 안정화제, 산화 방지제, 왁스 등의 첨가제를 함유해도 된다.

[0075] 층간의 밀착성의 관점에서, 수지층의 두께는, 0.05μm~50μm인 것이 바람직하고, 0.1μm~20μm인 것이 보다 바람직하며, 0.5μm~10μm인 것이 더 바람직하다.

[0076] 제1 수지층 및 제2 수지층에 포함되는 수지 등의 재료는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0077] 또, 제1 수지층 및 제2 수지층의 두께는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0078] 또한, 제1 실시형태에 관한 적층체가, 제1 수지층 및 제2 수지층에 더하여, 수지층(제3 수지층, 제4 수지층…)을 더 구비하는 경우, 이들 수지층의 재료 및 두께는, 제1 수지층 및 제2 수지층과 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0079] 수지층은, 지지체의 표면에, 상기 수지 등을 함유하는 수지 조성물을 도포하고, 건조함으로써 형성할 수 있다. 또, 건조 후에 자외선, 전자선 등을 조사하고, 광경화시켜도 된다.

[0080] (무기층)

[0081] 무기층은, 무기 재료를 함유할 수 있고, 무기 재료로서는, 무기 산화물, 무기 질화물, 금속 산화물, 금속 질화물 등을 들 수 있다.

[0082] 무기 산화물로서는, 규소 산화물, 붕소 산화물 등을 들 수 있다.

[0083] 무기 질화물로서는, 규소 질화물, 붕소 질화물 등을 들 수 있다.

[0084] 금속 산화물로서는, 알루미늄 산화물, 타이타늄 산화물, 철 산화물, 구리 산화물, 크로뮴 산화물, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물 등을 들 수 있다.

[0085] 금속 질화물로서는, 알루미늄 질화물, 타이타늄 질화물, 철 질화물, 구리 질화물, 크로뮴 질화물, 마그네슘 질화물, 지르코늄 질화물 등을 들 수 있다.

[0086] 상기한 것 중에서도, 층간의 밀착성의 관점에서, 무기층은, 규소 산화물, 규소 질화물, 알루미늄 산화물 및 알루미늄 질화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 무기 재료를 1종 이상 함유하는 것이 바람직하고, 규소 산화물 및 규소 질화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 무기 재료를 1종 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0087] 층간의 밀착성의 관점에서, 무기층은, 규소 산화물을 포함하는 것이 바람직하고, 이산화 규소를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0088] 층간의 밀착성의 관점에서, 무기층의 총 질량에 대한 무기 재료의 함유율은, 50질량%~100질량%인 것이 바람직하고, 70질량%~95질량%인 것이 보다 바람직하며, 80질량%~90질량%인 것이 더 바람직하다.

[0089] 무기층은, 연속층인 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서, 연속층이란, 무기층 내의 공극률이 50% 이하인 층을 의미한다. 또한, 본 개시에 있어서, 공극에는, 결함은 포함되지 않는다.

[0090] 층간의 밀착성의 관점에서, 무기층의 공극률은 25% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이하인 것이 보다 바람직하다. 무기층의 공극률의 하한은 특별히 한정되는 것은 아니고, 0%여도 된다.

[0091] 본 개시에 있어서, 공극률은 이하와 같이 하여 측정한다.

[0092] 먼저, 후술하는 혼합층의 존재를 확인하는 방법에 의하여 얻어지는 단면 화상을 준비한다.

[0093] 상기 단면 화상의 무기층 형성 부분에 있어서 농도가 0~50으로 되는 부분이며, 두께 방향의 길이가 2nm 이상으로 되는 부분의 면적(S0)을 구하고, 무기층 형성 부분 전체의 면적(S1)에 의하여 나누어, 100배함으로써, 무기층의 공극률을 구한다.

[0094] 또한, 농도가 0~50으로 되는 부분이더라도, 두께 방향의 길이가 2nm 미만인 경우는, 공극으로 하지 않는다.

[0095] 또한, 제1 실시형태에 관한 적층체가, 복수의 무기층을 구비하는 경우, 각 무기층의 재료 및 두께는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0096] 무기층의 두께는, 층간의 밀착성의 관점에서, 30nm 이하인 것이 바람직하고, 28nm 이하인 것이 보다 바람직하며, 23nm 이하인 것이 더 바람직하고, 5nm 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 무기층의 두께가 30nm 이하임으로써, 적층체를 구부리거나, 힘을 가했을 때에 기인하는 층간의 밀착성의 저하를 억제할 수 있다.

[0097] 무기층의 두께는, 층간의 밀착성의 관점에서, 1nm 이상인 것이 바람직하고, 2nm 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0098] 무기층의 두께는, 1nm~30nm인 것이 바람직하고, 1nm~28nm인 것이 보다 바람직하며, 1nm~23nm인 것이 더 바람직하고, 2nm~5nm인 것이 특히 바람직하다.

[0099] 무기층의 두께는, 후술하는 적층체의 제조 방법에 있어서, 수지층의 송출 속도, 무기층 및 혼합층의 형성에 사용되는 원료 및 산소 가스 등의 유속, 피크 전압 등을 변경함으로써, 조정할 수 있다.

[0100] (혼합층)

[0101] 제1 실시형태에 관한 적층체는, 제1 수지층 및 무기층의 사이, 및 제2 수지층 및 무기층의 사이에, 혼합층을 구비한다. 혼합층은, 제1 수지층 또는 제2 수지층 표면에 무기층을 형성할 때에, 형성되는 층이며, 이하의 방법에 의하여, 그 존재를 확인한다.

[0102] 제1 실시형태에 관한 적층체를, 세로 3㎜×가로 3㎜의 사이즈로 잘라내, 시험편 A로 한다.

[0103] 시험편 A를, 투과 전자 현미경에 넣고, 시험편의 두께 방향의 단면에 대하여, 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사한다.

[0104] 전자선 조사 후의 시험편 A의 단면 화상(배율 100만배)을 취득한다. 단면 화상의 농도를 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정한다.

[0105] 상기 단면 화상에 있어서의 가장 농도가 진한 부분(무기층 부분)의 농도를 100, 및 가장 농도가 낮은 부분(제1 수지층 부분 및 제2 수지층 부분)의 농도를 0으로 했을 때, 무기층과 수지층의 사이(두께 방향)에 농도가 10~90으로 되는 부분의 존재를 확인하고, 확인할 수 있었던 경우에는, 혼합층이 존재하고 있는 것으로 한다.

[0106] 일 실시형태에 있어서, 상기 시험편 A를 용융한 수지에 매립하고, 이어서, 수지에 광조사하여, 경화시켜, 경화물 A로 하며, 이 경화물 A를 세로 20nm의 두께로 되도록 잘라내, 시험편 B로 하고, 이 시험편 B의 두께 방향의 단면에 대하여, 전자선을 조사해도 된다.

[0107] 또한, 투과 전자 현미경으로서는, 니혼 덴시 주식회사제의 JEM-2011, 또는 이것과 동일한 정도의 장치를 사용할 수 있다.

[0108] 또, 단면 화상에 있어서의 농도는, 화상 해석 소프트웨어 Image J, 이것과 동일한 정도의 소프트웨어에 의하여 확인한다.

[0109] 또, 상기 수지로서는, 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0110] 혼합층은, 수지층에 함유되는 수지와, 무기층에 함유되는 무기 재료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0111] 층간의 밀착성의 관점에서, 혼합층의 총 질량에 대한 수지의 함유율은, 5질량%~90질량%인 것이 바람직하고, 20질량%~80질량%인 것이 보다 바람직하며, 30질량%~70질량%인 것이 더 바람직하다.

[0112] 층간의 밀착성의 관점에서, 혼합층의 총 질량에 대한 무기 재료의 함유율은, 10질량%~95질량%인 것이 바람직하고, 20질량%~80질량%인 것이 보다 바람직하며, 30질량%~70질량%인 것이 더 바람직하다.

[0113] 층간의 밀착성의 관점, 및 적층체를 굽히거나, 힘을 가했을 때에 의한 층간의 밀착성의 저하를 억제하는 관점에서, 혼합층의 두께는, 1nm~30nm인 것이 바람직하고, 2nm~25nm인 것이 보다 바람직하며, 2nm~20nm인 것이 더 바람직하고, 3nm~15nm인 것이 특히 바람직하다.

[0114] 혼합층의 두께는, 후술하는 적층체의 제조 방법에 있어서, 수지층의 송출 속도, 무기층 및 혼합층의 형성에 사용되는 원료 및 산소 가스 등의 유속, 피크 전압 등을 변경함으로써, 조정할 수 있다.

[0115] <지지체>

[0116] 지지체는, 폴리에스터 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리스타이렌 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아마이드이미드 수지, (메트)아크릴 수지 등의 수지를 함유할 수 있다.

[0117] 또, 지지체는, 상기 첨가제를 함유할 수 있다.

[0118] 지지체는, 단층 구조를 갖는 것이어도 되고, 다층 구조를 갖는 것이어도 된다. 지지체가 다층 구조를 갖는 경우, 각층의 구성은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0119] 지지체의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 10㎛~500㎛로 할 수 있다.

[0120] 지지체는, 종래 공지의 방법에 의하여 제조한 것을 사용해도 되고, 시판되는 것을 사용해도 된다.

[0121] 제1 실시형태에 관한 적층체는, 후술하는 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0122] <제2 실시형태에 관한 적층체>

[0123] 제2 실시형태에 관한 적층체는, 제1 수지층과, 제2 수지층을 구비하는 적층체로서,

[0124] 제1 수지층 및 제2 수지층의 사이에, 무기 재료를 함유하는 콘트라스트층을 구비하고,

[0125] 적층체의 단면에 대하여, 투과 전자 현미경에 의하여 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사하며, 전자선 조사 후의 상기 시험편의 단면 화상을 입수하고, 단면 화상의 콘트라스트층의 내부로부터 표면 방향을 향하여, 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정되는 농도가 저하된다.

[0126] 본 개시에 있어서, 콘트라스트층의 표면이란, 표면으로부터 두께 방향으로 2nm의 범위를 "표면"으로 한다.

[0127] 또, 본 개시에 있어서, 콘트라스트층의 내부란, 콘트라스트층의 표면 이외의 부분을 가리킨다.

[0128] 제2 실시형태에 관한 적층체는, 그 최표면에 지지체를 구비하고 있어도 된다.

[0129] 제2 실시형태에 관한 적층체는, 제2 수지층의 표면에, 콘트라스트층 및 제3 수지층을 더 구비하고 있어도 된다.

또, 제3 수지층의 표면에, 콘트라스트층 및 제n 수지층으로 이루어지는 구조를 반복하여 구비하고 있어도 된다.

[0130] 수지층, 지지체에 대해서는, 제1 실시형태에 관한 적층체와 동일하기 때문에, 여기에서는 기재를 생략한다.

[0131] (콘트라스트층)

[0132] 제2 실시형태에 관한 적층체는, 수지층 사이에, 콘트라스트층을 구비한다.

[0133] 본 개시에 있어서, 콘트라스트층이란, 투과 전자 현미경에 의하여 얻어지는 단면 화상의 콘트라스트층의 내부로부터 표면 방향을 향하여, 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정되는 농도가 저하되는 층을 가리킨다.

[0134] 콘트라스트층의 존재는, 이하와 같이 하여 확인한다.

[0135] 제2 실시형태에 관한 적층체를, 세로 3㎜×가로 3㎜의 사이즈로 잘라내, 시험편 a로 한다.

[0136] 시험편 a를, 투과 전자 현미경에 넣고, 시험편의 두께 방향의 단면에 대하여, 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사한다.

[0137] 전자선 조사 후의 시험편 a의 단면 화상(배율 100만배)을 취득한다.

[0138] 단면 화상에 의하여, 콘트라스트층의 농도 데이터를 취득하고, 콘트라스트층 내부로부터 표면을 향하여 농도가 저하되어 있는지 아닌지를 확인한다.

[0139] 일 실시형태에 있어서, 상기 시험편 a를 용융한 수지에 매립하고, 이어서, 수지에 광조사하여, 경화시켜, 경화물 a로 하며, 이 경화물 a를 세로 20nm의 두께로 되도록 잘라내, 시험편 b로 하고, 이 시험편 b의 두께 방향의 단면에 대하여, 전자선을 조사해도 된다.

[0140] 또한, 투과 전자 현미경으로서는, 니혼 덴시 주식회사제의 JEM-2011, 또는 이것과 동일한 정도의 장치를 사용할 수 있다.

[0141] 또, 단면 화상에 있어서의 농도는, 화상 해석 소프트웨어 Image J, 이것과 동일한 정도의 소프트웨어에 의하여 확인한다.

[0142] 또, 상기 수지로서는, 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0143] 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정되는 콘트라스트층의 내부의 최대 농도를 100, 제1 수지층 및 제2 수지층의 농도를 0으로 했을 때, 콘트라스트층은, 내부로부터 표면을 향하여 1nm당 3~50의 농도가 저하되는 것이 바람직하고, 10~35의 농도가 저하되는 것이 보다 바람직하다.

[0144] 콘트라스트층은, 제1 수지층 또는 제2 수지층 표면에 무기층을 형성할 때에, 형성되는 층이며, 상기한 무기층 및 혼합층을 포함하는 것이어도 되고, 혼합층만을 포함하는 것이어도 된다. 무기층 및 혼합층에 대해서는, 상기했기 때문에, 여기에서는 기재를 생략한다.

[0145] 층간의 밀착성의 관점에서, 콘트라스트층의 두께는, 1nm~30nm인 것이 바람직하고, 2nm~20nm인 것이 보다 바람직하며, 2nm~15nm인 것이 더 바람직하고, 2nm~10nm인 것이 특히 바람직하다.

[0146] 제2 실시형태에 관한 적층체는, 후술하는 적층체의 제조 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0147] 제1 실시형태에 관한 적층체 및 제2 실시형태에 관한 적층체는, 유기 EL(Electroluminescence) 디스플레이, 유기 EL 조명, 유기 태양 전지, CIGS(Copper indium gallium selenide) 태양 전지 등의 전자 디바이스, AR 글라스 등의 광학 디바이스 등의 용도에 적용할 수 있다.

[0148] <제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법>

[0149] 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 혼합층 및 무기층을 이 순서로 형성시켜, 제1 수지층, 혼합층 및 무기층을 구비하는 제1 적층체와, 제2 수지층, 혼합층 및 무기층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정(이하, 혼합층 및 무기층을 형성하는 공정이라고도 한다.)과,

[0150] 제1 적층체의 무기층과, 제2 적층체의 무기층을 적층하는 공정(이하, 적층 공정이라고도 한다.)을 포함한다.

[0151] 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 의하면, 층간의 밀착성이 우수한 적층체를 제조할 수 있다. 상기 효과를 나타내는 이유는 명확하지 않지만, 이하와 같이 추측한다.

[0152] 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 있어서, 제1 수지층 및 제2 수지층에 플라즈마 화학 증착법에 의하여 무기층을 형성시킴으로써, 혼합층이 형성된다. 이것은, 플라즈마 화학 증착에 의하여, 제1 수지층 및 제2 수지층의 표면이 에칭되고, 에칭된 부분에 무기층을 형성하기 위한 무기 재료가 침입하기 때문에, 혼합층이 형성된다고 추측한다.

[0153] 그리고, 상기 혼합층은, 제1 수지층 및 무기층의 밀착성, 및 제2 수지층 및 무기층의 밀착성이 우수하고, 또, 플라즈마 화학 증착법에 의하여 형성된 무기층은, 표면 활성화되어 있으며, 무기층끼리를 적층함으로써 무기층끼리의 밀착성도 우수하기 때문에, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 의하여 제조되는 적층체의 층간의 밀착성은 우수하다고 추측한다.

[0154] 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 혼합층 및 무기층을 형성하는 공정, 및 적층 공정을 복수 회 반복해도 된다.

[0155] 예를 들면, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 제조된 적층체의 제2 수지층과, 별도로 준비한 제3 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 혼합층 및 무기층을 이 순서로 형성시켜, 제1 수지층, 혼합층, 무기층, 혼합층, 제2 수지층, 혼합층 및 무기층을 구비하는 제3 적층체와, 제3 수지층, 혼합층 및 무기층을 구비하는 제4 적층체를 얻는 공정과,

[0156] 제3 적층체가 최표면에 구비하는 무기층과, 제4 적층체의 무기층을 적층하는 공정을 포함할 수 있다.

[0157] (혼합층 및 무기층을 형성하는 공정)

[0158] 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법(이하, 플라즈마 CVD법이라고도 한다.)에 의하여, 혼합층 및 무기층을 이 순서로 형성시켜, 제1 수지층, 혼합층 및 무기층을 구비하는 제1 적층체와, 제2 수지층, 혼합층 및 무기층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정을 포함한다.

[0159] 제1 수지층, 제2 수지층, 혼합층 및 무기층의 상세는, 상기했기 때문에, 여기에서는 기재를 생략한다.

[0160] 수지층으로의 혼합층 및 무기층의 형성은, 플라즈마 화학 증착법에 의하여 행해진다. 보다 구체적으로는, 실레인 등의 무기층 및 혼합층을 형성하기 위한 원료를 포함하는 산소 가스를 플라즈마 여기 전력에 의하여 플라즈마 상태로 하고, 플라즈마 상태로 한 산소 가스를 이용하여 수지층의 표면을 플라즈마 처리하는 방법에 의하여, 혼합층 및 무기층을 형성할 수 있다.

[0161] 플라즈마 처리 방법으로서는, 플라즈마 조사 장치를 사용하여, 수지층의 표면에 플라즈마를 조사하는 방법, 상기 산소 가스 분위기하에 있어서 전극 롤러와 지지 롤러의 사이를 수지층에 통과시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0162] 원료를 포함하는 산소 가스에 더하여, 수소 가스, 질소 원자를 포함하는 가스, 불활성 가스 등을 사용해도 된다.

[0163] 질소 원자를 포함하는 가스로서는, 질소 가스(N_2), 암모니아 가스(NH_3), 아산화 질소 가스(N_2O) 등을 들 수 있다.

[0164] 불활성 가스로서는, 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스, 제논 가스, 라돈 가스 등을 들 수 있다.

[0165] 수지층 표면에 혼합층 및 무기층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 산소 가스의 유속은, 30mL/분~350mL/분인 것이 바람직하고, 40mL/분~300mL/분인 것이 보다 바람직하며, 50mL/분~250mL/분인 것이 더 바람직하다.

[0166] 수지층 표면에 혼합층 및 무기층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 원료의 유속은, 2mg/분~17mg/분인 것이 바람직하고, 3mg/분~15mg/분인 것이 보다 바람직하며, 4mg/분~10mg/분인 것이 더 바람직하다.

[0167] 수지층 표면에 혼합층 및 무기층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 원료 가스의 플라즈마화에 있어서 사용하는 플라즈마 여기 전력의 피크 전압은, 층간의 밀착성의 관점에서, 3kV~17kV인 것이 바람직하고, 4kV~15kV인 것이 보다 바람직하며, 6kV~10kV인 것이 더 바람직하다.

[0168] 또한, 본 개시에 있어서, "플라즈마 여기 전력의 피크 전압"이란, 원료 가스의 플라즈마화에 있어서의 플라즈마 여기 전력의 최댓값을 의미한다.

[0169] (적층 공정)

[0170] 제1 적층체와, 제2 적층체의 적층 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 제1 적층체의 무기층과, 제2 적층체의 무기층을 마주보게 하여, 이들을 압착함으로써 행해도 된다.

[0171] 적층체끼리의 압착은, 적층체를 중첩하고, 롤러 사이를 통과시킴으로써 행해도 된다.

[0172] 롤러에 의하여 적층체에 가해지는 압력은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 0.1MPa~5MPa로 할 수 있다.

[0173] 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 있어서는, 제1 수지층 및 제2 수지층으로의 혼합층 및 무기층의 형성과, 제1 적층체 및 제2 적층체의 적층을 동시에 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 에칭에 의하여 수지층 표면에 요철이 형성되고, 상기 요철 부분에, 무기층을 형성하는 재료가 침입하는 것과, 적층체의 무기층끼리의 적층이 동시에 행해지기 때문에, 적층되는 무기층끼리의 계면의 평활성이 향상되어, 층간의 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0174] 층간의 밀착성의 관점에서, 제1 적층체의 무기층, 및 제2 적층체의 무기층의 표면 조도 Ra는, 2nm 이하인 것이 바람직하고, 1.5nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 표면 조도의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 0.3nm 이상으로 할 수 있다.

[0175] 또한, 본 개시에 있어서, 표면 조도 Ra는, "JIS B 0601(2013년)"에 근거하여 측정한다.

[0176] 측정 장치로서는, AFM(히타치 하이테크 주식회사제, SPA400) 또는 이것과 동일한 정도의 장치에 의하여 측정한다.

[0177] 이하, 도 3~도 5를 참조하여, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법의 일 실시형태를 설명한다.

[0178] 도 3은, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 사용할 수 있는 장치의 일 실시형태를 나타낸다.

[0179] 도 3에 나타내는 장치(30)는, 제1 수지층(31) 및 제2 수지층(32)을 송출하기 위한 권출 롤러(33)를 구비한다.

[0180] 또한, 제1 수지층(31) 및 제2 수지층(32)은, 각각, 지지체 표면에 형성되고, 지지체 및 수지층을 구비하는 적층체를 권출해도 된다.

[0181] 또, 장치(30)는, 제1 수지층(31), 및 제2 수지층(32)의 표면에, 혼합층 및 무기층을 형성하고, 제1 적층체 및 제2 적층체로 하기 위한 플라즈마를 조사하는 플라즈마 조사 장치(34)를 구비한다.

[0182] 또, 장치(30)는, 제1 적층체의 무기층과, 제2 적층체의 무기층을 적층시키기 위한 가압 롤러(35)를 구비한다.

[0183] 또, 장치(30)는, 가압 롤러에 의하여 제1 적층체 및 제2 적층체를 적층함으로써 얻어지는 적층체를 권취하는 롤러(36)(권취 롤러)를 구비한다.

[0184] 장치(30)에 의하면, 제1 수지층 및 제2 수지층으로의 혼합층 및 무기층의 형성과, 제1 적층체 및 제2 적층체의 적층을 동시에 행할 수 있다.

[0185] 먼저, 권출 롤러(33)에 의하여, 제1 수지층(31) 및 제2 수지층(32)이 송출된다.

[0186] 이어서, 플라즈마 조사 장치(34)에 의하여, 플라즈마가 가압 롤러(35)의 접합 개소를 향하여 조사되고, 제1 수지층(31), 및 제2 수지층(32)의 표면에, 혼합층 및 무기층이 형성되어, 제1 적층체 및 제2 적층체를 얻음과 함께, 제1 적층체의 무기층과, 제2 적층체의 무기층이 적층된다.

[0187] 도 4는, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 사용할 수 있는 장치의 다른 실시형태를 나타낸다.

[0188] 도 4에 나타내는 장치(40)에 의하면, 제1 수지층 및 제2 수지층으로의 혼합층 및 무기층의 형성 후에, 제1 적층체 및 제2 적층체의 적층이 행해진다.

[0189] 장치(40)에 있어서, 제1 수지층을 부호 41, 제2 수지층을 부호 42, 권출 롤러를 부호 43, 플라즈마 조사 장치를 부호 44, 가압 롤러를 부호 45, 권취 롤러 부호 47로 나타낸다.

[0190] 도 5는, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 사용할 수 있는 장치의 또 다른 실시형태를 나타낸다.

[0191] 도 5에 나타내는 장치(50)는, 전극 롤러(56) 및 지지 롤러(57)를 구비하고, 이들 롤러 사이에 있어서, 원료를 포함하는 산소 가스를 플라즈마화하여, 제1 수지층 및 제2 수지층 표면에, 혼합층 및 무기층을 형성할 수 있다.

[0192] 또, 도 5에 구비하는 장치(50)는, 전극 롤러(56) 및 지지 롤러(57) 사이에, 상기 산소 가스를 충만시키기 위한 케이싱(58) 및 산소 가스를 도입하기 위한 노즐(도시하지 않음)을 구비하고 있어도 된다.

[0193] 도 5에 있어서, 제1 수지층을 부호 51, 제2 수지층을 부호 52, 권출 롤러를 부호 53, 가압 롤러를 부호 54, 권취 롤러 부호 55로 나타낸다.

[0194] <제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법>

[0195] 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 콘트라스트층을 형성시켜, 제1 수지층 및 콘트라스트층을 구비하는 제1 적층체와, 제2 수지층 및 콘트라스트층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정(이하, 콘트라스트층을 형성하는 공정이라고도 한다.)과,

[0196] 제1 적층체의 콘트라스트층과, 제2 적층체의 콘트라스트층을 적층하는 공정(이하, 적층 공정이라고도 한다.)을 포함한다.

[0197] 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 콘트라스트층을 형성하는 공정, 및 적층 공정을 복수 회 반복해도 된다.

[0198] 예를 들면, 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 제조된 적층체의 제2 수지층과, 별도로 준비한 제3 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 콘트라스트층을 형성시켜, 제1 수지층, 콘트라스트층, 제2 수지층 및 콘트라스트층을 구비하는 제3 적층체와, 제3 수지층 및 콘트라스트층을 구비하는 제4 적층체를 얻는 공정과,

[0199] 제3 적층체가 최표면에 구비하는 콘트라스트층과, 제4 적층체의 콘트라스트층을 적층하는 공정을 포함할 수 있다.

[0200] (콘트라스트층을 형성하는 공정)

[0201] 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 제1 수지층 및 제2 수지층의 각각의 표면에, 플라즈마 화학 증착법에 의하여, 콘트라스트층을 형성시켜, 제1 수지층 및 콘트라스트층을 구비하는 제1 적층체와, 제2 수지층 및 콘트라스트층을 구비하는 제2 적층체를 얻는 공정을 포함한다.

[0202] 제1 수지층, 제2 수지층 및 콘트라스트층의 상세는, 상기했기 때문에, 여기에서는 기재를 생략한다.

[0203] 수지층으로의 콘트라스트층의 형성은, 플라즈마 화학 증착법에 의하여 행해진다. 보다 구체적으로는, 실레인 등의 원료 가스와 산소 가스를 혼합한 가스를 여기 전력에 의하여 플라즈마 상태로 하고, 플라즈마 상태로 한 가스를 이용하여 수지층의 표면을 플라즈마 처리하는 방법에 의하여, 콘트라스트층을 형성할 수 있다.

[0204] 콘트라스트층은, 수지층 표면으로의 무기층의 형성 속도보다 수지층 표면의 에칭 속도가 클 때에 형성된다. 무기층의 형성 속도는, 산소 가스 및 원료의 유속을 변경함으로써 조정할 수 있다. 에칭 속도는 피크 전압을 변경함으로써 조정할 수 있다.

[0205] 플라즈마 처리 방법으로서는, 플라즈마 조사 장치를 사용하여, 수지층의 표면에 플라즈마를 조사하는 방법, 상기 산소 가스 분위기하에 있어서 전극 롤러와 지지 롤러의 사이를 수지층에 통과시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0206] 원료 가스 및 산소 가스에 더하여, 수소 가스, 질소 원자를 포함하는 가스, 불활성 가스 등을 사용해도 된다.

[0207] 질소 원자를 포함하는 가스로서는, 질소 가스(N_2), 암모니아 가스(NH_3), 아산화 질소 가스(N_2O) 등을 들 수 있다.

[0208] 불활성 가스로서는, 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스, 제논 가스, 라돈 가스 등을 들 수 있다.

[0209] 수지층 표면에 콘트라스트층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 산소 가스의 유속은, 30mL/분~350mL/분인 것이 바람직하고, 40mL/분~300mL/분인 것이 보다 바람직하며, 50mL/분~250mL/분인 것이 더 바람직하다.

[0210] 수지층 표면에 무기층을 포함하지 않는 콘트라스트층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 산소 가스의 유속은, 5mL/분~28mL/분인 것이 바람직하고, 6mL/분~25mL/분인 것이 보다 바람직하며, 7mL/분~23mL/분인 것이 더 바람직하다.

[0211] 수지층 표면에 콘트라스트층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 원료의 유속은, 2mg/분

~17mg/분인 것이 바람직하고, 3mg/분~15mg/분인 것이 보다 바람직하며, 4mg/분~10mg/분인 것이 더 바람직하다.

[0212] 수지층 표면에 무기층을 포함하지 않는 콘트라스트층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 원료의 유속은, 0.1mg/분~1.8mg/분인 것이 바람직하고, 0.3mg/분~1.5mg/분인 것이 보다 바람직하며, 0.5mg/분~1.3mg/분인 것이 더 바람직하다.

[0213] 수지층 표면에 콘트라스트층을 형성하고, 또한 층간의 밀착성을 향상시키는 원료 가스의 플라즈마화에 있어서 사용하는 플라즈마 여기 전력의 피크 전압은, 층간의 밀착성의 관점에서, 3kV~17kV인 것이 바람직하고, 4kV~15kV인 것이 보다 바람직하며, 6kV~10kV인 것이 더 바람직하다.

[0214] (적층 공정)

[0215] 제1 적층체와, 제2 적층체의 적층 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 제1 적층체의 콘트라스트층과, 제2 적층체의 콘트라스트층을 마주보게 하여, 이들을 압착함으로써 행해도 된다.

[0216] 적층체끼리의 압착은, 적층체를 중첩하고, 롤러 사이를 통과시킴으로써 행해도 된다.

[0217] 롤러에 의하여 적층체에 가해지는 압력은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 0.1MPa~5MPa로 할 수 있다.

[0218] 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 있어서는, 제1 수지층 및 제2 수지층으로의 콘트라스트층의 형성과, 제1 적층체 및 제2 적층체의 적층을 동시에 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 에칭에 의하여 수지층 표면에 요철이 형성되고, 상기 요철 부분에, 콘트라스트층을 형성하는 재료가 침입하는 것과, 적층체의 콘트라스트층끼리의 적층이 동시에 행해지기 때문에, 적층되는 콘트라스트층끼리의 계면의 평활성이 향상되어, 층간의 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

[0219] 층간의 밀착성의 관점에서, 제1 적층체의 콘트라스트층, 및 제2 적층체의 콘트라스트층의 표면 조도는, 2nm 이하인 것이 바람직하고, 1.5nm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0220] 제2 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 있어서도, 제1 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법에 있어서 사용할 수 있는 장치를 사용할 수 있다.

[0221] 실시예

[0222] 이하, 실시예에 의하여 본 개시를 상세하게 설명한다. 단, 본 개시는, 이하의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0223] <실시예 1>

[0224] 지지체로서, 두께 100㎛, 폭 50㎜의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도요보 주식회사제, A4100)을 2장 준비했다.

[0225] 각 지지체의 일방의 표면에, 하기 조성의 수지 조성물을 도포, 건조, 광경화시켜, 두께 2㎛의 제1 수지층 및 제2 수지층을 형성했다.

[0226] (수지 조성물의 조성)

[0227] ·아크릴 모노머(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제, TMPTA) 95.5질량%

[0228] ·광중합 개시제(Lamberti사제, KTO46) 4.5질량%

[0229] 도 3에 나타내는 장치(30)를 준비했다.

[0230] 권출 롤러(33)의 각각으로부터, 지지체 및 제1 수지층을 구비하는 적층체와, 지지체 및 제2 수지층을 구비하는 적층체를, 1m/분의 속도로 반송했다.

[0231] 장치(30)가 구비하는 가압 롤러(35)의 접합 개소를 향하여, 하기 플라즈마 조사 장치(34)로부터, 하기 조건으로, 플라즈마를 조사하고, 제1 수지층 및 제2 수지층 표면에 혼합층 및 무기층(5nm)을 형성하여, 제1 적층체 및 제2 적층체로 함과 함께, 제1 적층체의 무기층(이산화 규소)과, 제2 적층체의 무기층(이산화 규소)을 적층하여, 적층체를 얻었다. 또한, 가압 롤러에 의하여, 적층체에 가해지는 압력은 0.2MPa로 했다. 적층체에 있어서의 무기층의 두께는 10nm였다.

[0232] 제1 적층체의 무기층 및 제2 적층체의 무기층의 표면 조도 Ra를 측정하기 위하여, 상기한 조건과 동일한 조건에서, 제1 적층체 및 제2 적층체를 제작하고, 각 적층체가 구비하는 무기층의 표면 조도 Ra를, "JIS B 0601(2013

년)"에 근거하여, AFM(히타치 하이테크 주식회사제, SPA400)을 사용하여 측정한 결과, 모두 0.9nm였다.

[0233] (플라즈마 조사 장치)

[0234] · 대기압 플라즈마 제트 장치(뷰렛 노즐 이중관형)

[0235] · 이중관 구조: 외관의 외경 φ15mm, 내관의 외경 φ8mm

[0236] · 외관의 외측에 구리 전극을 배치

[0237] · 피크 전압: 8kV

[0238] · 펄스 폭: 5마이크로초

[0239] · 바이폴라 펄스: 10kHz

[0240] · 외관을 흐르는 가스: 헬륨 가스(플라즈마 생성 가스, 유속: 10L/분)

[0241] · 내관을 흐르는 가스: 테트라에톡시실레인(TEOS라고도 한다. 유속: 5mg/분), 산소 가스(유속: 100mL/분), 질소 가스(유속: 500mL/분)

[0242] 상기와 같이 하여 제조한 적층체를 세로 3mm×가로 3mm의 사이즈로 잘라내, 시험편 A로 했다.

[0243] 상기 시험편 A를 용융한 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트에 매립하고, 이어서, 광조사하여, 경화물 A(두께 200㎛, 세로 5mm, 가로 10mm)로 하며, 이 경화물 A를 세로 20nm의 두께로 되도록 잘라내, 시험편 B로 하고, 이 시험편 B의 두께 방향의 단면에 대하여, 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사했다.

[0244] 전자선 조사 후의 시험편 B의 단면 화상(배율 100만배)을 취득했다. 단면 화상의 농도를 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정했다.

[0245] 상기 단면 화상에 있어서의 가장 농도가 진한 부분(무기층 부분)의 농도를 100, 및 가장 농도가 낮은 부분(제1 수지층 부분 및 제2 수지층 부분)의 농도를 0으로 했을 때, 무기층과 제1 수지층의 사이, 무기층과 제2 수지층의 사이에 농도가 10~90으로 되는 부분의 존재를 확인할 수 있었다.

[0246] 또한, 투과 전자 현미경으로서는, 니혼 덴시 주식회사제의 JEM-2011을 사용했다.

[0247] 또, 단면 화상에 있어서의 농도는, 화상 해석 소프트웨어 Image J에 의하여 확인했다.

[0248] 상기 단면 화상으로부터, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 10nm, 5nm였다.

[0249] 상기 단면 화상의 무기층 형성 부분에 있어서 농도가 0~50으로 되는 부분으로서, 두께 방향의 길이가 2nm 이상으로 되는 부분의 면적(S0)을 구하고, 무기층 형성 부분 전체의 면적(S1)에 의하여 나누어, 100배함으로써, 무기층의 공극률을 구한 결과 5% 미만이었다.

[0250] <실시예 2>

[0251] 피크 전압을 6kV로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0252] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 9nm, 2nm였다.

[0253] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0254] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.9nm였다.

[0255] <실시예 3>

[0256] 피크 전압을 10kV로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0257] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 12nm, 10nm였다.

[0258] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0259] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 1.0nm였다.

[0260] <실시예 4>

[0261] 피크 전압을 15kV로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0262] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 14nm, 28nm였다.

[0263] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0264] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 1.2nm였다.

[0265] <실시예 5>

[0266] 테트라에톡시실레인 가스 및 산소 가스의 유속을, 각각, 10mg/분, 200mL/분으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0267] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 22nm, 5nm였다.

[0268] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0269] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 1.3nm였다.

[0270] <실시예 6>

[0271] 테트라에톡시실레인 가스 및 산소 가스의 유속을, 각각, 15mg/분, 300mL/분으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0272] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 28nm, 5nm였다.

[0273] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0274] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 1.4nm였다.

[0275] <실시예 7>

[0276] 테트라에톡시실레인 가스 및 산소 가스의 유속을, 각각, 2g/분, 40mL/분으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0277] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 4nm, 5nm였다.

[0278] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0279] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.8nm였다.

[0280] <실시예 8>

[0281] 테트라에톡시실레인을, 트라이메틸알루미늄으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 제조했다.

[0282] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층(산화 알루미늄), 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 10nm, 4nm였다.

[0283] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0284] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 1nm였다.

[0285] <실시예 9>

[0286] 도 4에 나타내는 적층체의 제조 장치(40)를 준비했다.

[0287] 권출 롤러(43)의 각각으로부터, 지지체 및 제1 수지층을 구비하는 적층체와, 지지체 및 제2 수지층을 구비하는 적층체를, 1m/분의 속도로 반송했다.

[0288] 하기 플라즈마 조사 장치로부터, 하기 조건에서, 플라즈마를 조사하고, 제1 수지층 및 제2 수지층 표면에 혼합층 및 무기층을 형성하여, 제1 적층체 및 제2 적층체를 얻었다.

[0289] 장치(40)가 구비하는 가압 롤러(45)에 의하여, 제1 적층체의 무기층과, 제2 적층체의 무기층을 적층하여, 적층체를 얻었다. 또한, 가압 롤러에 의하여, 적층체에 가해지는 압력은 0.2MPa로 했다.

[0290] (플라즈마 조사 장치)

[0291] · 대기압 플라즈마 제트 장치(뷰렛 노즐 이중관형)

[0292] · 이중관 구조: 외관의 외경 φ15㎜, 내관의 외경 φ8㎜

[0293] · 외관의 외측에 구리 전극을 배치

[0294] · 피크 전압: 8kV

[0295] · 펄스 폭: 5마이크로초

[0296] · 바이폴라 펄스: 10kHz

[0297] · 외관을 흐르는 가스: 헬륨 가스(플라즈마 생성 가스, 유속: 10L/분)

[0298] · 내관을 흐르는 가스: 테트라에톡시실레인 가스(유속: 2mg/분), 산소 가스(유속: 40mL/분), 질소 가스(유속: 500mL/분)

[0299] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 4㎚, 5㎚였다.

[0300] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 25%였다.

[0301] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.8㎚였다.

[0302] <실시예 10>

[0303] 플라즈마 조사부부터 가압 롤러까지 케이싱에 의하여 둘러싸고, 케이싱 내를 질소 분위기로 한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여, 적층체를 제조했다.

[0304] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 4㎚, 5㎚였다.

[0305] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 10%였다.

[0306] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.8㎚였다.

[0307] <실시예 11>

[0308] 도 5에 나타내는 적층체의 제조 장치(50)를 준비했다.

[0309] 권출 롤러(53)의 각각으로부터, 지지체 및 제1 수지층을 구비하는 적층체와, 지지체 및 제2 수지층을 구비하는 적층체를, 1m/분의 속도로 반송했다.

[0310] 케이싱(58) 내에, 노즐로부터 테트라에톡시실레인 가스(유속: 5mg/분), 산소 가스(유속: 100mL/분), 및 질소 가스(유속: 500mL/분)를 도입하고, 지지체 및 제1 수지층을 구비하는 적층체, 및 지지체 및 제2 수지층을 구비하는 적층체를, 케이싱(58) 내에 마련된 전극 롤러(56) 및 지지 롤러(57) 사이를 통과시켜, 제1 수지층 및 제2 수지층 표면에 혼합층 및 무기층을 형성하여, 제1 적층체 및 제2 적층체를 얻었다.

[0311] 장치(50)가 구비하는 가압 롤러(54)에 의하여, 제1 적층체의 무기층과, 제2 적층체의 무기층을 적층하여, 적층체를 얻었다. 또한, 가압 롤러에 의하여, 적층체에 가해지는 압력은 0.2MPa로 했다.

[0312] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인함과 함께, 적층체가 구비하는 무기층, 및 혼합층의 두께를 측정한 결과, 각각, 3㎚, 6㎚였다.

[0313] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 25%였다.

[0314] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.8㎚였다.

[0315] <비교예 1>

[0316] 대기압 플라즈마 제트 장치 대신에, 스퍼터 장치를 마련하고, 하기 조건의 스퍼터법에 의하여, 제1 수지층 및

제2 수지층의 표면에 무기층(이산화 규소)을 형성시킨 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 적층체를 제조했다.

[0317] (스퍼터법의 조건)

[0318] · 아르곤 유량: 100mL/분

[0319] · 전력: 200W

[0320] · 주파수: 13.56MHz

[0321] 실시예 1과 동일하게 하여, 혼합층의 존재를 확인했지만, 혼합층의 존재는 확인되지 않았다. 또, 적층체가 구비하는 무기층의 두께를 측정한 결과, 10nm였다.

[0322] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 공극률을 구한 결과, 27%였다.

[0323] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.7nm였다.

[0324] <밀착성 평가-1>

[0325] 지지체의 표면에 제1 수지층을 형성할 때, 지지체의 단부에, 폭 50㎜×길이 10㎜의 필름을 끼워, 지지체와 제1 수지층이 밀착되지 않는 부분을 마련한 것 이외에는, 상기 실시예 및 비교예와 동일하게 하여, 적층체를 제조했다.

[0326] 상기 적층체를, 반송 방향 50㎜×폭방향 25㎜의 사이즈로 잘라내, 시험편으로 하고, 제2 수지층 측의 지지체를 토대로 양면 테이프에 의하여 첩부하여, 고정했다.

[0327] 이어서, 시험편이 구비하는 제1 수지층과 접하는 지지체의 상기 비밀착 부분을 되접어 꺾었다.

[0328] 되접어 꺾음 부분을, 박리 시험기(주식회사 시마즈 세이사쿠쇼제, 만능 시험기 AGS-100NX)에 의하여, 180° 방향으로 잡아 당겨(박리 속도: 5㎜/초), 최대 하중(N/25㎜)을 측정했다. 측정 결과를 표 1에 정리했다.

[0329] <밀착성 평가-2>

[0330] 밀착성 평가-1에 있어서 제작한 시험편에 대하여, 하기 굽힘 시험을 행한 후, 밀착성 평가-1과 동일하게 하여, 최대 하중(N/25㎜)을 측정하여, 표 1에 정리했다.

[0331] 상기 시험편의 길이 방향의 일단을 고정했다. 시험편의 중앙에 φ10㎜의 봉을 대고, 이곳을 지점으로 하여, 시험편의 고정되어 있지 않은 일단을 180° 절곡한 후, 원래대로 되돌렸다. 상기 절곡을 10000회 반복했다.

[0332] [표 1]

	무기층의 형성 방법	피크 전압 (kV)	TEOS의 유속 (mg/분)	트라이메틸 알루미늄의 유속 (mg/분)	산소 가스의 유속 (mL/분)	혼합층 및 무기층의 형성과, 제1 수지층 및 제2 수지층의 적층의 타이밍	무기층의 두께 (nm)	혼합층의 두께 (nm)	무기층의 공극률 (%)	밀착성 평가-1 (N/25mm)	밀착성 평가-2 (N/25mm)
실시예 1	플라즈마 CVD법	8	5	-	100	동시	10	5	<5	>20	>20
실시예 2	플라즈마 CVD법	6	5	-	100	동시	9	2	<5	>20	>20
실시예 3	플라즈마 CVD법	10	5	-	100	동시	12	10	<5	>20	>20
실시예 4	플라즈마 CVD법	15	5	-	100	동시	14	28	<5	>20	>20
실시예 5	플라즈마 CVD법	8	10	-	200	동시	22	5	<5	>20	>20
실시예 6	플라즈마 CVD법	8	15	-	300	동시	28	5	<5	>20	>20
실시예 7	플라즈마 CVD법	8	2	-	40	동시	4	5	<5	>20	>20
실시예 8	플라즈마 CVD법	8	-	5	100	동시	10	4	<5	>20	>20
실시예 9	플라즈마 CVD법	8	2	-	40	비동시	4	5	25	9	9
실시예 10	플라즈마 CVD법	8	2	-	40	비동시	4	5	10	14	14
실시예 11	플라즈마 CVD법	8	2	-	40	비동시	3	6	25	10	10
비교예 1	스퍼터법	-	-	-	-	-	10	-	27	<1	<1

[0333]

[0334] <실시예 12>

[0335] 지지체로서, 두께 100㎛, 폭 50㎜의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도요보 주식회사제, A4100)을 2장 준비했다.

[0336] 각 지지체의 일방의 표면에, 하기 조성의 수지 조성물을 도포, 건조, 광경화시켜, 두께 2㎛의 제1 수지층 및 제2 수지층을 형성했다.

[0337] (수지 조성물의 조성)

[0338] ·아크릴 모노머(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제, TMPTA) 95.5질량%

[0339] ·광중합 개시제(Lamberti사제, KTO46) 4.5질량%

[0340] 도 3에 나타내는 장치(30)를 준비했다.

[0341] 권출 롤러(33)의 각각으로부터, 지지체 및 제1 수지층을 구비하는 적층체와, 지지체 및 제2 수지층을 구비하는

적층체를, 1m/분의 속도로 반송했다.

[0342] 장치(30)가 구비하는 가압 롤러(35)의 접합 개소를 향하여, 하기 플라즈마 조사 장치(34)로부터, 하기 조건으로, 플라즈마를 조사하고, 제1 수지층 및 제2 수지층 표면에 콘트라스트층을 형성하여, 제1 적층체 및 제2 적층체로 함과 함께, 제1 적층체의 콘트라스트층과, 제2 적층체의 콘트라스트층을 적층하여, 적층체를 얻었다. 또한, 가압 롤러에 의하여, 적층체에 가해지는 압력은 0.2MPa로 했다.

[0343] (플라즈마 조사 장치)

[0344] · 대기압 플라즈마 제트 장치(뷰렛 노즐 이중관형)

[0345] · 이중관 구조: 외관의 외경 φ15mm, 내관의 외경 φ8mm

[0346] · 외관의 외측에 구리 전극을 배치

[0347] · 피크 전압: 8kV

[0348] · 펄스 폭: 5마이크로초

[0349] · 바이폴라 펄스: 10kHz

[0350] · 외관을 흐르는 가스: 헬륨 가스(플라즈마 생성 가스, 유속: 10L/분)

[0351] · 내관을 흐르는 가스: 테트라에톡시실레인(TEOS라고도 한다. 유속: 1mg/분), 산소 가스(유속: 20mL/분), 질소 가스(유속: 500mL/분)

[0352] 상기와 같이 하여 제조한 적층체를 세로 3mm×가로 3mm의 사이즈로 잘라내, 시험편 a로 했다.

[0353] 상기 시험편 a를 용융한 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트에 매립하고, 이어서, 광조사하여, 경화물 b(두께 200㎛, 세로 5mm, 가로 10mm)로 하며, 이 경화물 b를 세로 20nm의 두께로 되도록 잘라내, 시험편 b로 하고, 이 시험편 b의 두께 방향의 단면에 대하여, 전압 300kV의 조건에서, 10분간 전자선 조사했다.

[0354] 전자선 조사 후의 시험편 b의 단면 화상(배율 100만배)을 취득했다. 단면 화상의 농도를 화상 해석 소프트웨어에 의하여 측정했다.

[0355] 상기 단면 화상의 콘트라스트층의 내부의 최대 농도를 100, 제1 수지층 및 제2 수지층의 농도를 0으로 했을 때, 콘트라스트층의 내부로부터 표면을 향하여 1nm당 농도가 25 저하되는 것이 확인되었다.

[0356] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 콘트라스트층의 공극률을 구한 결과, 5% 미만이었다.

[0357] 또, 실시예 1과 동일하게 하여, 무기층의 표면 조도 Ra를 구한 결과, 0.6nm였다.

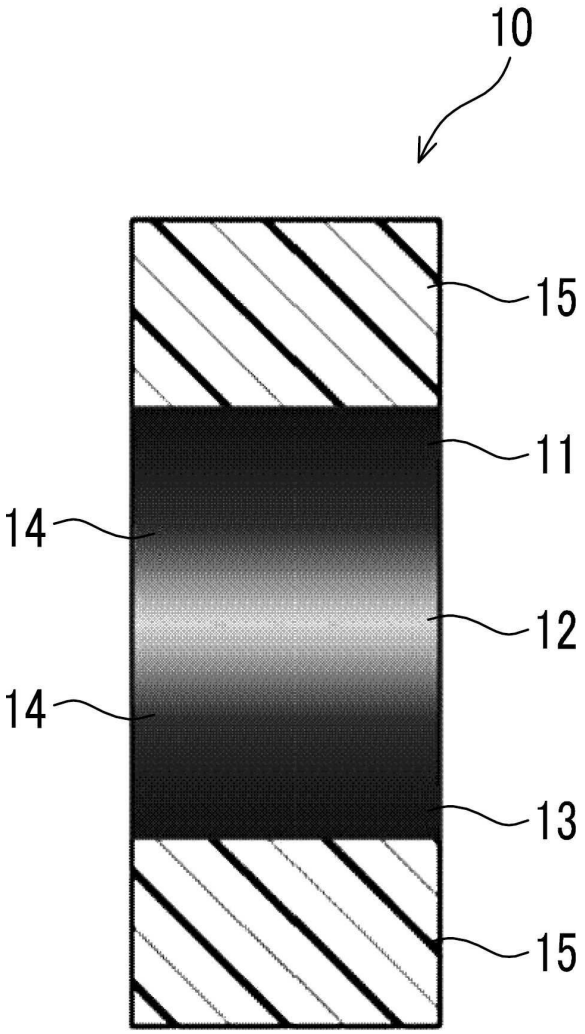
[0358] 실시예 1 등과 동일하게 하여, 밀착성 평가-1 및 밀착성 평가-2를 실시한 결과, 최대 하중은 모두, 12N/25mm였다.

[0359] 이상의 실시예 및 비교예로부터, 실시예에 있어서 제조된 적층체는, 비교예에 있어서 제조된 적층체에 비하여, 층간의 밀착성이 우수한 것을 알 수 있었다.

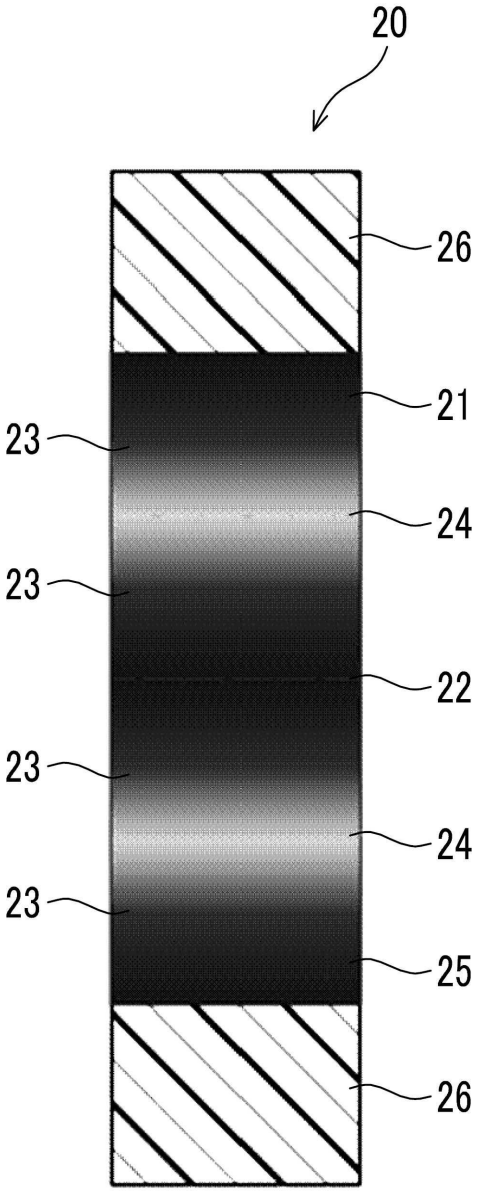
[0360] 2022년 3월 25일에 출원된 일본 특허출원 2022-050807호의 개시는, 그 전체가 참조에 의하여 본 명세서에 원용된다. 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술 규격이 참조에 의하여 원용되는 것이 구체적이고 또한 개개에 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서에 참조에 의하여 원용된다.

도면

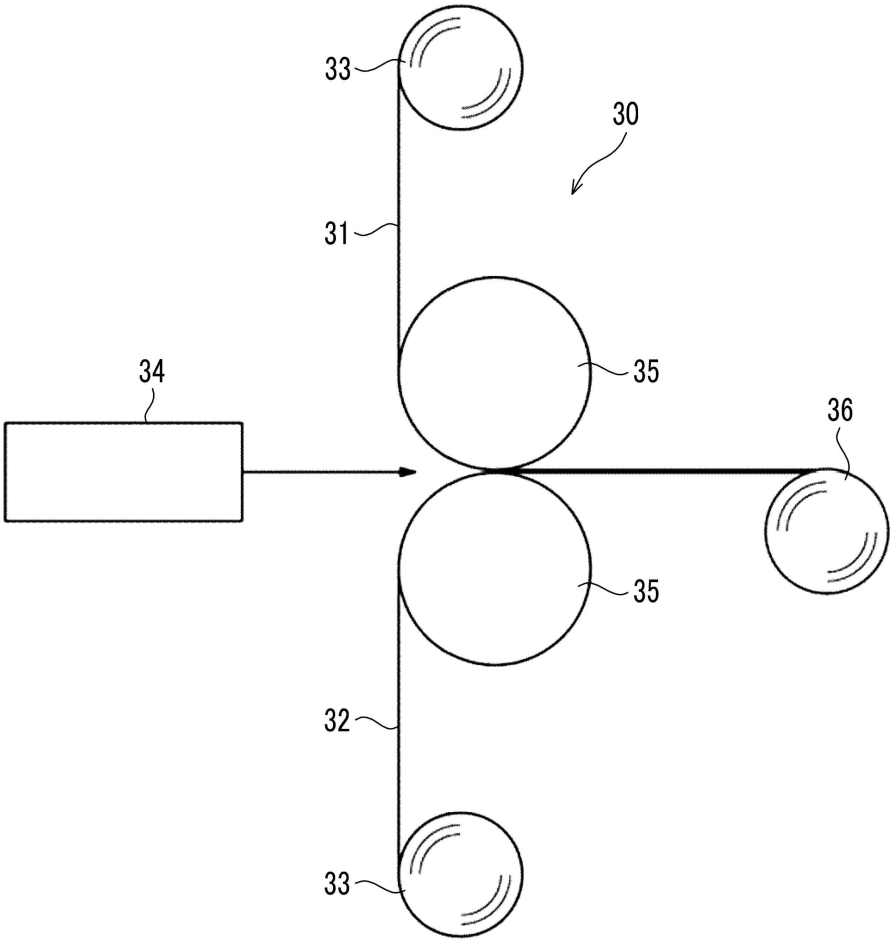
도면1



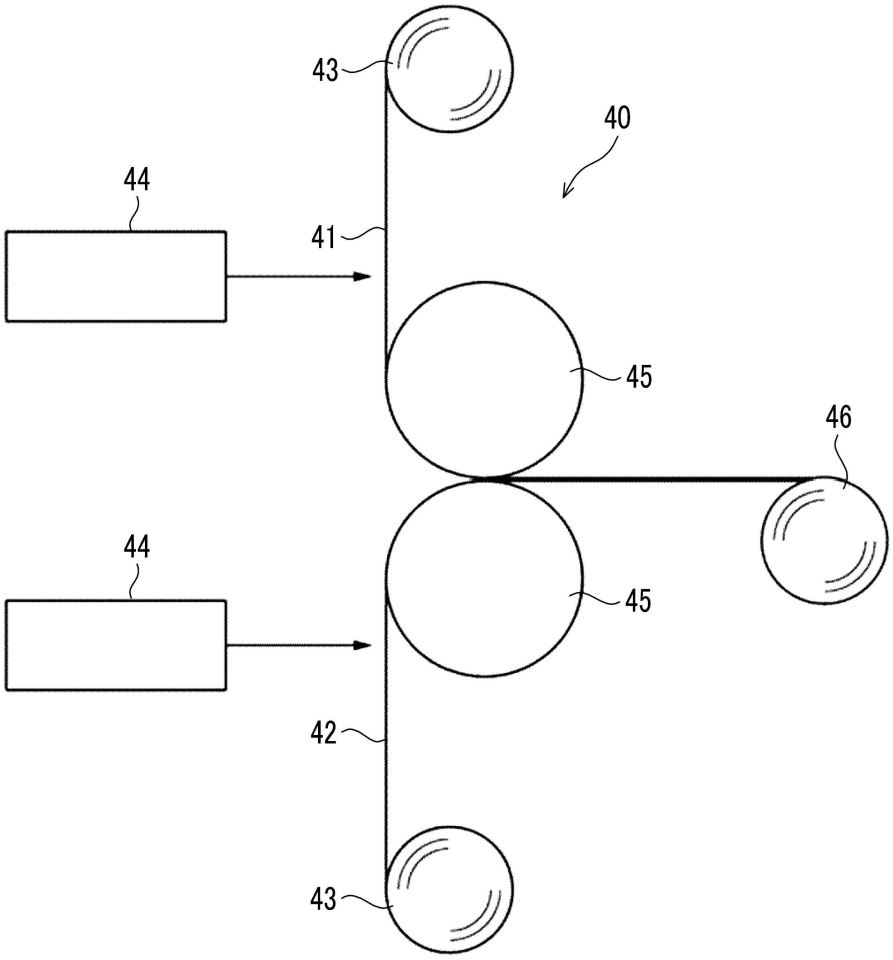
도면2



도면3



도면4



도면5

