(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월26일
(11) 등록번호 10-2401713
(24) 등록일자 2022년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/16 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/16 (2021.01)
B32B 27/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7007561
(22) 출원일자(국제) 2015년09월28일
심사청구일자 2020년06월05일
(85) 번역문제출일자 2017년03월20일
(65) 공개번호 10-2017-0063584
(43) 공개일자 2017년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/077240
(87) 국제공개번호 WO 2016/052369
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-199906 2014년09월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP5565537 B1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 신재경

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
리 관
일본 300-3294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 나이
야마시타 야스히로
일본 300-3294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 나이
노도노 미츠노리
일본 300-3294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

(54) 발명의 명칭 **적층 필름 및 플렉시블 전자 디바이스**

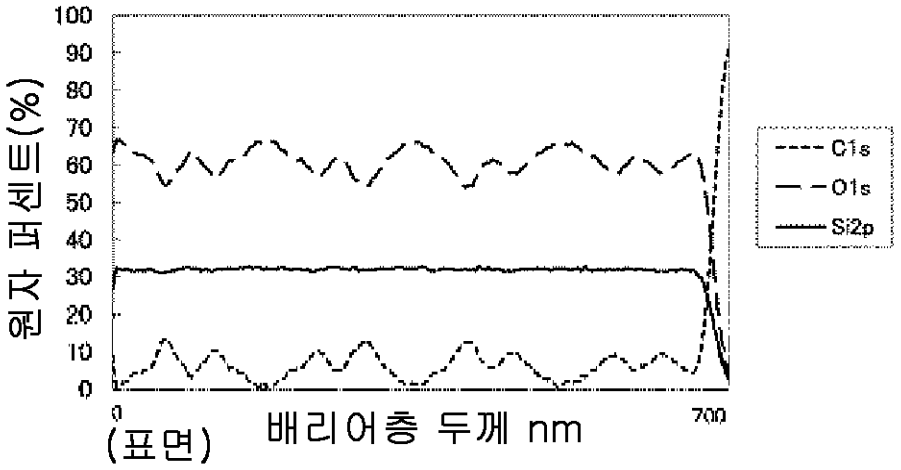
(57) 요 약

본 발명은 고온에서의 사용 환경 하에 있어서도 높은 밀착성을 갖는, 가스 배리어성의 적층 필름을 제공하는 것을 과제로 한다.

가요성 기재와, 상기 기재의 적어도 한면에 접하여 마련된 유기층과, 상기 유기층 상에 접하여 마련된 박막층을

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



가지고, 상기 유기층이 아크릴레이트 수지를 함유하며, 상기 박막층이 Si, O 및 C를 함유하고, 상기 박막층의 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선에 있어서, 하기의 조건 (i)~(iii)을 전부 만족시키는 적층 필름.

(i) Si의 원자수비, O의 원자수비 및 C의 원자수비가, 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, 하기 식 (1)을 만족시킴,

O의 원자수비>Si의 원자수비>C의 원자수비 (1)

(ii) 상기 탄소 분포 곡선이 적어도 하나의 극값을 갖음, 및

(iii) 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상임.

(52) CPC특허분류
B32B 27/308 (2013.01)
C23C 16/30 (2013.01)
C23C 16/50 (2013.01)
B32B 2255/10 (2013.01)
B32B 2457/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
WO2015186434 A1
WO2013146964 A1
JP2013071390 A
JP2013226767 A
JP2014195953 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

가요성 기재와, 상기 기재의 적어도 한면에 접하여 마련된 유기층과, 상기 유기층 상에 접하여 마련된 박막층을 가지고,

상기 유기층이 아크릴레이트 수지를 함유하며,

상기 박막층이 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고,

상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의, 상기 박막층의 표면으로부터의 거리와, 상기 거리에 위치하는 점의 상기 박막층에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 규소 원자수의 비율(규소의 원자수비), 산소 원자수의 비율(산소의 원자수비), 탄소 원자수의 비율(탄소의 원자수비)의 관계를 각각 나타내는 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선에 있어서, 하기의 조건 (i)~(iii):

(i) 규소의 원자수비, 산소의 원자수비 및 탄소의 원자수비가, 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, 하기 식 (1)을 만족시키는 것,

산소의 원자수비>규소의 원자수비>탄소의 원자수비 (1)

(ii) 상기 탄소 분포 곡선이 적어도 하나의 극값을 갖는 것,

(iii) 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상인 것

을 전부 만족시키고,

상기 유기층은 필러 성분을 포함하고, 상기 유기층의 전체 중량으로부터, 상기 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)에 대한, 상기 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)을 중량비(W_1/W_0)로 나타낸 경우, 하기 식 (2)의 범위에 있고:

$0.60 \leq W_1/W_0 \leq 0.99$ (2)

상기 유기층의 막 두께는 1 ㎛~3 ㎛이고, 상기 유기층은 박막층과 접하는 측의 평균 표면 거칠기가 0.1 nm~5.0 nm이고, 상기 평균 표면 거칠기는 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope: AFM)을 이용하여 한 변이 1 ㎛인 정사각형 시야로 측정한 것인, 적층 필름.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기층의 전체 중량으로부터, 상기 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)에 대한, 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)을 중량비(W_2/W_0)로 나타낸 경우, 하기 식 (3)의 범위에 있는 적층 필름.

$W_2/W_0 \leq 0.10$ (3)

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 박막층 표면을 적외 분광 측정한 경우, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 1240~1290 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_2)의 강도비가 하기 식 (4)의 범위에 있는 적층 필름.

$0.01 \leq I_2/I_1 < 0.05$ (4)

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 박막층 표면을 적외 분광 측정한 경우, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)의 강도비가 하기 식 (5)의 범위에 있는 적층 필름.

$$0.25 \leq I_3/I_1 \leq 0.50 \quad (5)$$

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 박막층 표면을 적외 분광 측정한 경우, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)와, 870~910 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_4)의 강도비가 하기 식 (6)의 범위에 있는 적층 필름.

$$0.70 \leq I_4/I_3 < 1.00 \quad (6)$$

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 박막층이 플라즈마 CVD법에 의해 형성된 것인 적층 필름.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 기재된 적층 필름을 기판으로서 이용하는 플렉시블 전자 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적층 필름 및 플렉시블 전자 디바이스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 필름형의 기재에 기능성을 부여하기 위해, 기재의 표면에 박막층을 형성(적층)한 적층 필름이 알려져 있다. 예컨대, 플라스틱 필름 상에 박막층을 형성함으로써 가스 배리어성을 부여한 적층 필름은, 음식품, 화장품, 세제 등의 물품의 충전 포장에 적합하다. 최근, 액정 표시 소자나 유기 EL 소자 등의 분야에 있어서는, 유리 기판이 갖는, 무겁고, 딱딱하고, 또한 깨지기 쉬운 결점을 해소하기 위해, 플라스틱 필름 기판이 채용되고 있다. 그러나, 유리 기판과 비교하면 가스 배리어성이 뒤떨어져, 플라스틱 필름 기판을 액정 표시 소자에 이용하면, 수증기가 디바이스 내에 침입하여, 표시 결함이 발생하는 일이 있었다.

[0003] 이 문제를 해결하기 위해, 플라스틱 필름 등의 기재 필름의 한쪽의 표면 상에, 무기 산화물의 박막을 형성하는 방법이 한창 행해지고 있다. 또한, 특허문헌 1에는, 기재 필름의 표면에, 유리 전이 온도가 10℃(비교예 2)-68℃(실시예 4)인 아크릴레이트를 주성분으로서 포함하는 유기층을 마련하고, 그 유기층의 표면에 규소 산화물(SiO)의 무기층을 적층한 적층 필름이 기재되어 있다. 상기 구조를 채용함으로써, 고온 하 및 저온 하가 교대로 반복되는 환경 하(90℃-20분, 40℃-20분)라도 가스 배리어성이 열화하기 어려운 적층 필름을 제공할 수 있는 것이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2011-167882호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 가스 배리어성의 적층 필름은, 고온에서의 사용 환경 하에 있어서, 유기층과 박막

층의 계면의 밀착력이 반드시 충분하지 않아, 박리하기 쉽다고 하는 문제점을 가지고 있었다.

[0006] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 고온에서의 사용 환경 하에 있어서도 높은 밀착성을 갖는, 가스 배리어성의 적층 필름을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 가요성 기재와, 상기 기재의 적어도 한면에 접하여 마련된 유기층과, 상기 유기층 상에 접하여 마련된 박막층을 가지고,

[0008] 상기 유기층이 아크릴레이트 수지를 함유하며,

[0009] 상기 박막층이 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하고,

[0010] 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의, 상기 박막층의 표면으로부터의 거리와, 상기 거리에 위치하는 점의 상기 박막층에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 규소 원자수의 비율(규소의 원자수비), 산소 원자수의 비율(산소의 원자수비), 탄소 원자수의 비율(탄소의 원자수비)의 관계를 각각 나타내는 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선에 있어서, 하기의 조건 (i)~(iii):

[0011] (i) 규소의 원자수비, 산소의 원자수비 및 탄소의 원자수비가, 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, 하기 식 (1)로 나타내는 조건을 만족시키는 것,

[0012] 산소의 원자수비>규소의 원자수비>탄소의 원자수비 (1)

[0013] (ii) 상기 탄소 분포 곡선이 적어도 하나의 극값을 갖는 것,

[0014] (iii) 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상인 것

[0015] 을 전부 만족시키는 것을 특징으로 하는 적층 필름을 제공한다.

[0016] 본 발명의 적층 필름은, 상기 유기층의 전체 중량으로부터, 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)에 대한 상기 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)을 중량비(W_1/W_0)로 나타낸 경우, 하기 식 (2)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0017] $0.60 \leq W_1/W_0 \leq 1.00$ (2)

[0018] 본 발명의 적층 필름은, 상기 유기층의 전체 중량으로부터, 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)에 대한, 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)을 중량비(W_2/W_0)로 나타낸 경우, 하기 식 (3)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0019] $W_2/W_0 \leq 0.10$ (3)

[0020] 본 발명의 적층 필름은, 상기 박막층 표면에 대하여 적외 분광 측정을 행한 경우, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 1240~1290 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_2)의 강도비가 하기 식 (4)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0021] $0.01 \leq I_2/I_1 < 0.05$ (4)

[0022] 본 발명의 적층 필름은, 상기 박막층 표면에 대하여 적외 분광 측정을 행한 경우, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)의 강도비가 하기 식 (5)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0023] $0.25 \leq I_3/I_1 \leq 0.50$ (5)

[0024] 본 발명의 적층 필름은, 상기 박막층 표면에 대하여 적외 분광 측정을 행한 경우, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)와, 870~910 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_4)의 강도비가 하기 식 (6)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0025] $0.70 \leq I_4/I_3 < 1.00$ (6)

[0026] 본 발명의 적층 필름은, 상기 박막층이 플라즈마 CVD법에 따라 형성된 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명은, 적층 필름을 기판으로서 이용한 플렉시블 전자 디바이스도 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 고온의 사용 환경 하에서도 높은 밀착성을 갖는 적층 필름을 제공할 수 있다. 본 발명의 적층 필름은, 플렉시블 전자 디바이스의 기판으로서 이용할 수 있어, 공업적으로 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 적층 필름(1)에 있어서의 박막층의 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선, 질소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 2는 비교예 3에서 얻어진 적층 필름(6)에 있어서의 박막층의 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선, 질소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0031] [적층 필름]

[0032] 본 발명의 적층 필름은, 가요성 기재와, 상기 기재의 적어도 한면에 접하여 마련된 유기층과, 상기 유기층 상에 접하여 마련된 박막층을 가지고, 상기 박막층이 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유하며, 또한, 상기 유기층이 아크릴레이트 수지를 함유하는 것이다.

[0033] 본 발명의 적층 필름은, 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의, 상기 박막층의 표면으로부터의 거리와, 상기 거리에 위치하는 점의 상기 박막층에 포함되는 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 합계수에 대한 규소 원자수의 비율(규소의 원자수비), 산소 원자수의 비율(산소의 원자수비), 탄소 원자수의 비율(탄소의 원자수비)의 관계를 각각 나타내는 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선에 있어서, 하기의 조건 (i)~(iii)을 전부 만족시킨다.

[0034] (i) 규소의 원자수비, 산소의 원자수비 및 탄소의 원자수비가, 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, 하기 식 (1)을 만족시키는 것,

[0035] 산소의 원자수비 > 규소의 원자수비 > 탄소의 원자수비 (1)

[0036] (ii) 상기 탄소 분포 곡선이 적어도 하나의 극값을 갖는 것,

[0037] (iii) 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상인 것.

[0038] 여기서, 조건 (iii)에 있어서의 「탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상」이란, 백분율로 나타내면 차가 5% 이상인 것을 의미한다.

[0039] 본 명세서에 있어서, 적층 필름이란, 가요성 기재의 2표면 중, 한쪽의 표면 상에 1층의 유기층과, 추가로 그 유기층 상에 박막층이 형성된 것이다. 또한, 상기 적층 필름은, 가요성 기재의 한쪽의 표면뿐만 아니라, 다른쪽의 표면 상에도 유기층 및 박막층이 형성된 것이어도 좋다. 여기서, 층이란, 단일의 제조법으로 만들어진 것을 말한다.

[0040] 이하에, 본 발명에 있어서의, 가요성 기재의 표면 상에 유기층을 형성하는 방법의 일례에 대해서 설명한다.

[0041] 상기 유기층의 형성은, 다음 공정 (1)을 포함하는 방법에 따라 행해진다.

[0042] (1) 아크릴레이트 수지, 아크릴레이트 모노머 및 아크릴레이트 올리고머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 유기물을 가요성 기재 상에 도포하여 도포막을 얻는 공정.

[0043] 상기 유기물이 아크릴레이트 모노머 또는 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 경우는, 공정 (2)를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0044] (2) 상기 도포막을 경화시켜 경화막을 얻는 공정.

[0045] 공정 (1)에서 얻어지는 도포막을 유기층으로 할 수도 있고, 공정 (2)에서 얻어지는 경화막을 유기층으로 할 수도 있다.

[0046] <공정 (1)>

[0047] 상기 가요성 기재는, 필름형 또는 시트형이며, 그 재질의 예로서는, 수지 또는 수지를 포함하는 복합재를 들 수 있다.

[0048] 상기 수지의 예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 환형 폴리올레핀(COP, COC), 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 에틸렌-초산비닐 공중합체의 비누화물, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아세탈, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르설파이드(PES), 폴리에테르에테르케톤 등을 들 수 있다.

[0049] 수지를 포함하는 복합재의 예로서는, 폴리디메틸실록산 등의 실리콘 수지 기판, 폴리실세스퀴옥산 등의 유기 무기 하이브리드 수지 기판, 유리 컴포지트 기판, 유리 에폭시 기판 등을 들 수 있다.

[0050] 가요성 기재의 재질은, 1종만이어도 좋고, 2종 이상이어도 좋다.

[0051] 이들 중에서도, 가요성 기재의 재질은, 투명성 및 내열성이 높고, 열선팽창률이 낮다고 하는 관점에서, PET, PBT, PEN, 환형 폴리올레핀, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드, 유리 컴포지트 기판 또는 유리 에폭시 기판이 바람직하다.

[0052] 가요성 기재는, 광을 투과시키거나 흡수시키거나 할 수 있다고 하는 관점에서, 무색 투명한 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 전광선 투과율이 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 담가(曇價)가 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하인 것이 보다 바람직하며, 1% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0053] 가요성 기재는, 전자 디바이스나 에너지 디바이스의 기재로서 사용할 수 있다고 하는 관점에서, 절연성인 것이 바람직하고, 전기 저항률이 10^6 Ω㎝ 이상인 것이 바람직하다.

[0054] 가요성 기재의 두께는, 안정된 적층 필름의 제조를 고려하여 적절하게 설정할 수 있다. 예컨대, 진공 중에 있어서도 필름을 반송할 수 있다고 하는 관점에서, 5～500 ㎛인 것이 바람직하고, 10～200 ㎛인 것이 보다 바람직하며, 50～100 ㎛인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 가요성 기재의 표면은, 유기층과의 밀착성을 높게 하기 위해, 필요에 따라, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 글로우 방전 처리, 조면화 처리, 약품 처리 및 이접착 처리 등의 표면 처리를 행하여도 좋다. 이러한 표면 처리의 구체적인 방법은 종래 공지의 것을 적절하게 이용할 수 있다.

[0056] 상기 유기물을 도포하는 방법으로서는, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 블레이드 코팅법, 딥 코팅법, 롤러 코팅법 및 랜드 코팅법 등에 의한 웨트 코팅법, 또는 증착법 등의 드라이 코팅법 중 어느 것이나 이용할 수 있다.

[0057] 상기 유기물을 도포할 때에, 상기 유기물을 용매에 녹여도 좋다. 용매로서는, 예컨대, 크실렌, 헥산, 시클로헥산 등의 무극성 용매, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, DMAc, DMF, γ부티로락톤, NMP, DMSO 등의 비프로톤성 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 디아세톤알코올, 물 등의 프로톤성 극성 용매, 클로로포름, 디클로로메탄, 4염화탄소 등의 할로겐계 용매 등을 들 수 있다.

[0058] 본 발명의 적층 필름의 유기층은, 아크릴레이트 수지를 함유한 것이다. 상기 아크릴레이트 수지는, 광경화성 수지인 것이 바람직하다. 광경화성 수지는, 자외선이나 전자선 등에 의해 중합이 개시되어, 경화가 진행되는 수지이다.

[0059] 상기 유기층은, 효과를 손상시키지 않을 정도로 아크릴레이트 수지 이외의 수지를 포함하여도 좋다. 구체적으로는, 폴리에스테르 수지, 이소시아네이트 수지, 에틸렌비닐알코올 수지, 비닐 변성 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 요소멜라민 수지, 스티렌 수지 및 알킬티타네이트 등을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상 포함하여도 좋다.

[0060] 아크릴레이트 수지로서는, (메타)아크릴로일기를 갖는 아크릴 모노머 유래의 구성 단위를 주성분으로서 포함하는 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 여기서, 「주성분」이란, 유기층의 전체 성분의 질량에 대하여 그 성분의

함유량이 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상인 것을 말한다. 상기 아크릴레이트 수지로서는, 예컨대, 아크릴레이트 수지, 우레탄 아크릴레이트 수지, 폴리에스테르 아크릴레이트 수지, 에폭시 아크릴레이트 수지, 폴리올 아크릴레이트 수지를 들 수 있다. 상기 아크릴레이트 수지는, 자외선 경화형 아크릴레이트 수지, 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 수지, 자외선 경화형 폴리에스테르 아크릴레이트 수지, 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트 수지, 자외선 경화형 폴리올 아크릴레이트 수지인 것이 바람직하다. 여기서 (메타)아크릴로일이란 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.

[0061] 아크릴레이트 수지로서는, 강체 진자형 물성 시험기에 의해 상기 유기층 표면의 탄성률의 온도 변화를 평가한 경우, 상기 유기층 표면의 탄성률이 50% 이상 저하하는 온도가 150℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0062] 상기 유기물은, 표면 경도를 높게 하거나, 굴절률을 제어하거나 하는 것을 목적으로 하여, 무기 산화물 필러를 포함하여도 좋다. 구체적으로는, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미나 등을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상 포함하여도 좋다.

[0063] 상기 유기물은, 광중합을 개시시키기 쉽게 하는 것을 목적으로 하여, 광중합 개시제를 포함하여도 좋다. 광중합 개시제의 예로서는, 벤조페논이나 그 유도체, 벤질디메틸케탈류, α-히드록시알킬페논류, 히드록시케톤류, 아미노알킬페논류 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 치바 스페셜티 케미컬사로부터 시판되고 있는 이가큐어(Irgacure) 시리즈(예컨대 이가큐어 651, 이가큐어 754, 이가큐어 184 등), 다로큐어(Darocure) 시리즈(예컨대 다로큐어 TPO, 다로큐어 1173 등), 퀀타큐어(Quantacure) PDO, 사토머(Sartomer)사로부터 시판되고 있는 에자큐어(Ezacure) 시리즈(예컨대 에자큐어 TZM, 에자큐어 TZT 등) 등을 이용할 수 있다.

[0064] 상기 유기물 중에는, 본 발명의 적층 필름의 성능을 손상시키지 않을 정도로, 상기 아크릴레이트 수지 등, 상기 필러 및 상기 광중합 개시제 이외의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다. 첨가제로서는, 예컨대 레벨링제, 점도 조정제, 산화 방지제, 블루잉제, 색소, UVA, 안티 블로킹제 등을 들 수 있다.

[0065] 본 발명의 유기층은, 유기층 전체의 중량으로부터, 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)에 대한, 상기 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)을 중량비(W_1/W_0)로 나타낸 경우, 하기 식 (2)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0066] $0.60 \leq W_1/W_0 \leq 1.00$ (2)

[0067] 본 발명의 유기층은, 상기 박막층과의 밀착성이 높고, 또한 충분히 중합 반응하는 관점에서, $0.60 \leq W_1/W_0 \leq 1.00$의 범위가 바람직하고, $0.60 \leq W_1/W_0 \leq 0.99$의 범위가 보다 바람직하며, $0.70 \leq W_1/W_0 \leq 0.98$의 범위가 보다 바람직하고, $0.80 \leq W_1/W_0 \leq 0.97$의 범위가 더욱 바람직하다.

[0068] 상기 유기층은, 계면 활성제로서의 실란 커플링제 등에 유래하여, 유기 규소 화합물을 포함하고 있어도 좋다.

[0069] 유기층 전체의 중량으로부터, 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)에 대한, 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)을 중량비(W_2/W_0)로 나타낸 경우, 하기 식 (3)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0070] $W_2/W_0 \leq 0.10$ (3)

[0071] 본 발명의 유기층은, 상기 박막층과의 밀착성이 높고, 또한 표면 평활성이 향상하는 관점에서, $W_2/W_0 \leq 0.10$의 범위가 바람직하고, $W_2/W_0 \leq 0.08$의 범위가 보다 바람직하며, $W_2/W_0 \leq 0.05$의 범위가 더욱 바람직하다.

[0072] 유기층의 막 두께는, 유기층의 막 두께의 균일성과 크랙 등의 결함을 적게 하는 관점에서, 유기층의 두께는 500 ㎚~5 ㎛가 바람직하고, 1 ㎛~3 ㎛가 보다 바람직하다.

[0073] 본 발명의 유기층은, 박막층과 접하는 측의 평균 표면 거칠기가 0.1~5.0 ㎚인 것이 바람직하다. 이에 의해 박막층은 보다 치밀해진다. 여기서 평균 표면 거칠기는, 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope: AFM)을 이용하여 측정할 수 있고, 이때 한 변이 1 ㎛인 정사각형 시야로 측정하는 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명의 유기층은, 기재와 박막층 사이의 중간층으로서 배치된다. 상기 유기층이 중간층 전체를 만족시키는 균일층이어도 좋고, 또한 상기 유기층과 기재 사이에 별도의 중간층이 있어도 좋다.

[0075] 유기층은, 상기 박막층 형성 시에 받는 온도에 견딜 수 있는 관점에서, 150℃ 이상의 내열성을 갖는 것이 바람

직하다. 160℃ 이상이면 보다 바람직하고, 170℃ 이상이면 더욱 바람직하며, 180℃ 이상이면 특히 바람직하다. 여기서 말하는 내열성은, 이하에 나타내는 방법으로 실시한 경우에 내열성 양호가 되는 온도를 말한다.

[0076] <유기층의 내열성 평가>

[0077] 가요성 기재 상에 유기층을 형성한 필름을 2장 이용하여, 유기층 표면끼리를 중합시킨 적층체 샘플을 제작한다. 얻어진 적층체 샘플을 양측으로부터 유리판으로 끼워, 소정 온도로 2시간 가열한 후에, 중합시킨 2장의 필름을 유기층 계면에서 박리하여, 박리의 난이도에 대해서, 하기 기준에 기초하여 유기층의 내열 평가를 행한다.

[0078] 평가 기준:

[0079] · 내열성 불량: 달라붙어 벗겨지지 않거나, 또는 벗길 때에 저항은 있지만 벗겨진다.

[0080] · 내열성 양호: 변화(저항이나 외관)없이, 벗겨진다.

[0081] <공정 (2)>

[0082] <공정 (1)>에서 얻어진 유기층을 경화시키는 방법으로서는, 예컨대, 광조사를 들 수 있다.

[0083] 상기 아크릴 모노머의 광중합법으로서는, 조사하는 광은, 통상, 수은등 혹은 LED등에 의한 자외선이 바람직하다. 아크릴레이트, 메타크릴레이트는, 공기 중의 산소에 의해 중합 저해를 받기 때문에, 중합 시의 산소 농도 혹은 산소 분압을 낮게 하는 것이 바람직하다. 질소 치환법에 따라 중합 시의 산소 농도를 저하시키는 경우, 산소 농도는 2% 이하가 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하다.

[0084] 유기층은, 상기 박막층과의 밀착성이 향상됨으로써, 박막층 형성측의 표면을 청소하기 위한 액체 세정 처리가 실시되고 있어도 좋다. 이러한 액체 세정 처리의 예로서는, 순수 세정 처리, 초순수 세정 처리, 초음파 수세정 처리, 스크럽 세정 처리, 린스 세정 처리, 2류체 린스 처리 등을 들 수 있다.

[0085] 유기층은, 상기 박막층과의 밀착성이 향상됨으로써, 박막층 형성측의 표면을 청소하기 위한 표면 활성 처리가 실시된 것이 바람직하다. 이러한 표면 활성 처리의 예로서는, 코로나 처리, 진공 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, UV 오존 처리, 진공 자외 엑시머 램프 처리, 프레임 처리 등을 들 수 있다.

[0086] 다음에, 본 발명에 있어서의 박막층의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0087] 상기 박막층은, 치밀성이 높고, 미세한 공극이나 크랙 등의 결함을 적게 하는 관점에서, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자를 함유한다. 이 경우, 상기 박막층은, 일반식이 $SiO_{\alpha}C_{\beta}$로 나타내는 화합물이 주성분인 것이 바람직하다. 여기서, 「주성분」이란, 재질의 전체 성분의 질량에 대하여 그 성분의 함유량이 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상인 것을 말한다. 이 일반식에 있어서, α는 2 미만의 양수에서 선택되고, β는 2 미만의 양수에서 선택된다. 상기 일반식에 있어서의 α 및 β의 1 이상은, 상기 박막층의 두께 방향에 있어서 일정한 값이어도 좋고, 변화하고 있어도 좋다.

[0088] 또한 상기 박막층은 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자 이외의 원소, 예컨대, 수소 원자, 질소 원자, 붕소 원자, 알루미늄 원자, 인 원자, 황 원자, 불소 원자 및 염소 원자 중 1 이상의 원자를 함유하고 있어도 좋다.

[0089] 상기 박막층은, 규소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자에 더하여, 수소 원자를 함유하는 경우, 일반식이 $SiO_{\alpha}C_{\beta}H_{\gamma}$로 표시되는 화합물이 주성분인 것이 바람직하다. 여기서, 「주성분」이란, 재질의 전체 성분의 질량에 대하여 그 성분의 함유량이 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상인 것을 말한다. 이 일반식에 있어서, α는 2 미만의 양수, β는 2 미만의 양수, γ는 6 미만의 양수에서 각각 선택된다. 상기 일반식에 있어서의 α, β 및 γ의 1 이상은, 상기 박막층의 두께 방향에 있어서 일정한 값이어도 좋고, 변화하고 있어도 좋다.

[0090] 상기 박막층은, 박막층 중에 있어서의 규소 원자(Si) 및 탄소 원자(C)의 평균 원자수비를 C/Si로 나타낸 경우에, 치밀성이 높고, 미세한 공극이나 크랙 등의 결함을 적게 하는 관점에서, $0.10<C/Si<0.50$의 범위에 있으면 바람직하고, $0.15<C/Si<0.45$의 범위에 있으면 보다 바람직하며, $0.20<C/Si<0.40$의 범위에 있으면 더욱 바람직하고, $0.25<C/Si<0.35$의 범위에 있으면 특히 바람직하다.

[0091] 또한 상기 박막층은, 박막층 중에 있어서의 규소 원자(Si) 및 산소 원자(O)의 평균 원자수비를 O/Si로 나타낸 경우에, 치밀성이 높고, 미세한 공극이나 크랙 등의 결함을 적게 하는 관점에서, $1.50<O/Si<1.90$의 범위에 있으면 바람직하고, $1.55<O/Si<1.85$의 범위에 있으면 보다 바람직하며, $1.60<O/Si<1.80$의 범위에 있으면 더욱

바람직하고, 1.65<O/Si<1.75의 범위에 있으면 특히 바람직하다.

[0092] 또한, 상기 평균 원자수비 C/Si 및 O/Si는, 하기 조건에서 X선 광전자 분광법(XPS)으로 깊이 프로파일(depth profile) 측정을 행하여, 얻어진 규소 원자, 질소 원자, 산소 원자 및 탄소 원자의 각각의 분포 곡선으로부터, 두께 방향에 있어서의 각각의 원자의 평균 원자 농도를 구한 후, 산출할 수 있다.

[0093] <XPS 깊이 프로파일 측정>

[0094] 에칭 이온종: 아르곤(Ar^+)

[0095] 에칭 레이트(SiO_2 열산화막 환산값): 0.05 nm/sec

[0096] 에칭 간격(SiO_2 환산값): 10 nm

[0097] X선 광전자 분광 장치: Thermo Fisher Scientific사 제조, 기종명 「VG Theta Probe」

[0098] 조사 X선: 단결정 분광 AlKα

[0099] X선의 스폿 및 그 사이즈: 800×400 ㎛의 타원형

[0100] 상기 박막층은, 박막층 표면을 적외 분광 측정한 경우, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 1240~1290 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_2)의 강도비가 하기 식 (4)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0101] $0.01 \leq I_2/I_1 < 0.05$ (4)

[0102] 적외 분광 측정으로부터 산출한 피크 강도비(I_2/I_1)는, 상기 박막층 중의 결합 Si-O-Si에 대한 결합 $Si-CH_3$의 상대적인 비율을 나타낸다고 생각된다. 상기 식 (4)를 만족시키는 상기 적층 필름은, 치밀성이 높고, 미세한 공극이나 크랙 등의 결함을 적게 하는 관점에서, 가스 배리어성이 우수하며, 또한 내충격성이 우수한 경향이 있다. 피크 강도비(I_2/I_1)의 범위에 대해서, 상기 적층 필름의 치밀성을 높게 유지하는 관점에서, $0.01 \leq I_2/I_1 < 0.05$의 범위가 바람직하고, $0.02 \leq I_2/I_1 < 0.04$의 범위가 보다 바람직하다.

[0103] 적층 필름의 박막층의 적외 분광 측정은, 프리즘에 게르마늄 결정을 이용한 ATR 어태치먼트(PIKE MIRacle)를 구비한 푸리에 변환형 적외 분광 광도계(니혼분코 제조, FT/IR-460 Plus)에 의해 측정할 수 있다.

[0104] 상기 박막층은, 박막층 표면을 적외 분광 측정한 경우, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)의 강도비가 하기 식 (5)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0105] $0.25 \leq I_3/I_1 \leq 0.50$ (5)

[0106] 적외 분광 측정으로부터 산출한 피크 강도비(I_3/I_1)는, 상기 박막층 중의 결합 Si-O-Si에 대한 결합 Si-C 또는 Si-O 등의 상대적인 비율을 나타낸다고 생각된다. 상기 식 (5)를 만족시키는 상기 적층 필름은, 높은 치밀성을 유지하면서, 탄소가 도입되기 때문에 내굴곡성이 우수하며, 또한 내충격성이 우수한 것이 된다고 생각된다. 피크 강도비(I_3/I_1)의 범위에 대해서, 상기 적층 필름의 치밀성과 내굴곡성의 밸런스를 유지하는 관점에서, $0.25 \leq I_3/I_1 \leq 0.50$의 범위가 바람직하고, $0.30 \leq I_3/I_1 \leq 0.45$의 범위가 보다 바람직하다.

[0107] 상기 박막층은, 박막층 표면을 적외 분광 측정한 경우, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)와, 870~910 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_4)의 강도비가 하기 식 (6)의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0108] $0.70 \leq I_4/I_3 < 1.00$ (6)

[0109] 적외 분광 측정으로부터 산출한 피크 강도비(I_4/I_3)는, 상기 박막층 중의 결합 Si-C에 유래하는 피크의 비율을 나타낸다고 생각된다. 상기 식 (6)을 만족시키는 상기 적층 필름은, 높은 치밀성을 유지하면서, 탄소가 도입되기 때문에 내굴곡성이 우수하며, 또한 내충격성이 우수한 것이 된다고 생각된다. 피크 강도비(I_4/I_3)의 범위에

대해서, 상기 적층 필름의 치밀성과 내굴곡성의 밸런스를 유지하는 관점에서, $0.70 \leq I_4/I_3 < 1.00$의 범위가 바람직하고, $0.80 \leq I_4/I_3 < 0.95$의 범위가 보다 바람직하다.

[0110] 상기 박막층은, 후술하는 바와 같이, 플라즈마 화학 기상 성장법(플라즈마 CVD법)에 따라 형성된 것이 바람직하다.

[0111] 상기 박막층은, 글로우 방전 플라즈마를 이용하여, 형성된 것이 바람직하다.

[0112] 상기 박막층의 두께는, 적층 필름을 굽혔을 때에 갈라지기 어렵게 한다고 하는 관점에서, 5~3000 ㎚인 것이 바람직하다. 또한, 후술하는 바와 같이 글로우 방전 플라즈마를 이용하여, 플라즈마 CVD법에 따라 박막층을 형성하는 경우에는, 기재를 통하여 방전하면서 상기 박막층을 형성하기 때문에, 10~2000 ㎚인 것이 보다 바람직하고, 100~1000 ㎚인 것이 더욱 바람직하다.

[0113] 본 실시형태에 이용되는 적층 필름이 구비하는 박막층은, 평균 밀도가 1.8 g/㎤ 이상의 높은 밀도로 되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서의 박막층의 「평균 밀도」는, 러더포드 후방 산란법(Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS)으로 구한 규소의 원자수, 탄소의 원자수, 산소의 원자수와, 수소 전방 산란법(Hydrogen Forward scattering Spectrometry: HFS)으로 구한 수소의 원자수로부터 측정 범위의 박막층의 무게를 계산하여, 측정 범위의 박막층의 체적(이온 빔의 조사 면적과 막 두께의 곱)으로 나눔으로써 구해진다.

[0114] 상기 박막층이 1.8 g/㎤ 이상의 밀도를 가지고 있음으로써, 상기 적층 필름은 치밀성이 높고, 미세한 공극이나 크랙 등의 결함이 적은 구조를 갖는다. 박막층이 규소 원자, 산소 원자, 탄소 원자 및 수소 원자로 이루어지는 경우에는, 박막층의 평균 밀도는 2.22 g/㎤ 미만인 것이 바람직하다.

[0115] 본 발명의 적층 필름은, 높은 투명성을 갖는 점에서, 전광선 투과율이, 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하다. 전광선 투과율은, 스가시켄키사 제조의 직독 헤이즈 컴퓨터(형식 HGM-2DP)에 의해 측정할 수 있다.

[0116] 본 실시형태에서는, 상기 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리와, 각 거리에 있어서의 규소 원자의 원자비의 관계를 나타내는 곡선을 규소 분포 곡선이라고 한다. 여기서, 상기 박막층 표면이란, 상기 적층 필름의 표면이 되는 면을 가리킨다. 마찬가지로, 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리와, 각 거리에 있어서의 산소 원자의 원자비의 관계를 나타내는 곡선을 산소 분포 곡선이라고 한다. 또한, 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리와, 각 거리에 있어서의 탄소 원자의 원자비의 관계를 나타내는 곡선을 탄소 분포 곡선이라고 한다. 규소 원자의 원자비, 산소 원자의 원자비 및 탄소 원자의 원자비란, 각각의 원자수의 비율을 의미한다.

[0117] 상기 박막층의 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선 및 탄소 분포 곡선은, 하기의 조건 (i)~(iii)을 만족시킨다.

[0118] (i) 규소의 원자수비, 산소의 원자수비 및 탄소의 원자수비가, 상기 제1 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, 하기 식 (1)을 만족시킴,

[0119] 산소의 원자수비 > 규소의 원자수비 > 탄소의 원자수비 (1)

[0120] (ii) 상기 탄소 분포 곡선이 적어도 하나의 극값을 갖음, 및

[0121] (iii) 상기 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상임.

[0122] 상기 박막층의 탄소 분포 곡선은, 실질적으로 연속인 것이 바람직하다. 탄소 분포 곡선이 실질적으로 연속이란, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자비가 불연속으로 변화하는 부분을 포함하지 않는 것이다. 구체적으로는, 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리를 x[㎚], 탄소의 원자비를 C로 하였을 때에, 하기의 식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0123] $|dC/dx| \leq 0.01$

[0124] 또한, 상기 박막층의 탄소 분포 곡선은 적어도 하나의 극값을 갖는다. 여기서 말하는 극값은, 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리에 대한 각 원소의 원자비의 극대값 또는 극소값이다. 극값은, 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리를 변화시켰을 때에, 원소의 원자비가 증가로부터 감소로 바뀌는 점, 또는 원소의 원자비가 감소로부터 증가로 바뀌는 점에서의 원자비의 값이다. 극값은, 예컨대, 막 두께 방향에 있어서 복수의 측정 위치에 있어서 측정된 원자비에 기초하여 구할 수 있다. 원자비의 측정 위치는, 막 두께 방향의 간격이 예컨대 20 ㎚ 이하로 설정된다. 막 두께 방향에 있어서 극값을 나타내는 위치는, 각 측

정 위치에서의 측정 결과를 포함한 이산적인 데이터군에 대해서, 예컨대 서로 상이한 3 이상의 측정 위치에서의 측정 결과를 비교하여, 측정 결과가 증가로부터 감소로 바뀌는 위치 또는 감소로부터 증가로 바뀌는 위치를 구함으로써, 얻을 수 있다. 극값을 나타내는 위치는, 예컨대, 상기 이산적인 데이터군으로부터 구한 근사 곡선을 미분함으로써, 얻을 수도 있다. 극값을 나타내는 위치로부터 원자비가 단조 증가 또는 단조 감소하는 구간이 예컨대 20 ㎚ 이상인 경우에, 극값을 나타내는 위치로부터 막 두께 방향으로 20 ㎚만큼 이동한 위치에서의 원자비와, 극값의 차의 절대값은 예컨대 0.03 이상이다.

[0125] 상기한 바와 같이 탄소 분포 곡선이 적어도 하나의 극값을 갖는 조건을 만족시키도록 형성된 상기 박막층은, 굴곡 전의 가스 투과율에 대한 굴곡 후의 가스 투과율의 증가량이, 상기 조건을 만족시키지 않는 경우와 비교하여 적어진다. 즉, 상기 조건을 만족시킴으로써, 굴곡에 의한 가스 배리어성의 저하를 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 탄소 분포 곡선의 극값의 수가 2개 이상이 되도록 상기 박막층을 형성하면, 탄소 분포 곡선의 극값의 수가 1개인 경우와 비교하여, 상기 증가량이 적어진다. 또한, 탄소 분포 곡선의 극값의 수가 3개 이상이 되도록 상기 박막층을 형성하면, 탄소 분포 곡선의 극값의 수가 2개인 경우와 비교하여, 상기 증가량이 적어진다. 탄소 분포 곡선이 2개 이상의 극값을 갖는 경우에, 제1 극값을 나타내는 위치의 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리와, 제1 극값과 인접하는 제2 극값을 나타내는 위치의 막 두께 방향에 있어서의 상기 박막층 표면으로부터의 거리의 차의 절대값이, 1 ㎚ 이상 200 ㎚ 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 1 ㎚ 이상 100 ㎚ 이하의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

[0126] 상기 박막층의 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값은, 0.05 이상이다. 상기 조건을 만족시키도록 형성된 상기 박막층은, 굴곡 전의 가스 투과율에 대한 굴곡 후의 가스 투과율의 증가량이, 상기 조건을 만족시키지 않는 경우와 비교하여 적어진다. 즉, 상기 조건을 만족시킴으로써, 굴곡에 의한 가스 배리어성의 저하를 억제하는 효과가 얻어진다. 탄소의 원자비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.06 이상이면 상기 효과가 높아지고, 0.07 이상이면 상기 효과가 더욱 높아진다.

[0127] 규소 분포 곡선에 있어서의 규소의 원자비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 낮아질수록, 상기 박막층의 가스 배리어성이 향상하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 상기 절대값은, 0.05 미만(5 at% 미만)인 것이 바람직하고, 0.04 미만(4 at% 미만)인 것이 보다 바람직하며, 0.03 미만(3 at% 미만)인 것이 더욱 바람직하다.

[0128] 또한, 산소 탄소 분포 곡선에 있어서, 각 거리에 있어서의 산소 원자의 원자비 및 탄소 원자의 원자비의 합계를 「합계 원자비」라고 하였을 때에, 합계 원자비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 낮아질수록, 상기 박막층의 가스 배리어성이 향상하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 상기한 합계 원자비는, 0.05 미만인 것이 바람직하고, 0.04 미만인 것이 보다 바람직하며, 0.03 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0129] 상기 박막층 표면 방향에 있어서, 상기 박막층을 실질적으로 똑같은 조성으로 하면, 상기 박막층의 가스 배리어성을 균일하게 하며 향상시킬 수 있다. 실질적으로 똑같은 조성이라는 것은, 산소 분포 곡선, 탄소 분포 곡선 및 산소 탄소 분포 곡선에 있어서, 상기 박막층 표면의 임의의 2점에서, 각각의 막 두께 방향에 존재하는 극값의 수가 동일하며, 각각의 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이, 서로 동일하거나 혹은 0.05 이내의 차인 것을 말한다.

[0130] 상기 조건을 만족시키도록 형성된 상기 박막층은, 예컨대 유기 EL 소자를 이용한 플렉시블 전자 디바이스 등에 요구되는 가스 배리어성을 발현시킬 수 있다.

[0131] [적층 필름의 제조 방법]

[0132] 본 발명의 적층 필름은, 상기 유기층 상에, 글로우 방전 플라즈마를 이용하여, 플라즈마 CVD법 등의 공지의 진공 성막 방법으로 상기 박막층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 발생한 플라즈마는 고밀도이고 또한 저온 플라즈마이기 때문에, 본 발명에서 이용하는 것 같은 내열성이 낮은 가요성 기재 상에 치밀한 박막을 형성하는 데 있어서 알맞아, 바람직하다.

[0133] 상기 박막층을 플라즈마 CVD법에 따라 형성(성막)하는 경우에는, 가요성 기재를 한쌍의 성막 전극 상에 배치하고, 상기 한쌍의 성막 전극 사이에 방전하여 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 CVD법에 따라 형성하는 것이 바람직하다. 상기 한쌍의 성막 전극은 평행 평판 형상이어도 좋고, 롤 형상이어도 좋다. 또한, 이와 같이 하여 한쌍의 성막 롤 사이에 방전할 때에는, 상기 한쌍의 성막 롤의 극성을 교대로 반전시키는 것이 바람직하다.

[0134] 플라즈마 CVD법으로 플라즈마를 발생시킬 때에는, 복수의 성막 롤 사이의 공간에 플라즈마 방전을 발생시키는 것이 바람직하고, 한쌍의 성막 롤을 이용하여, 그 한쌍의 성막 롤의 각각에 기재를 배치하여, 한쌍의 성막 롤 사이에 방전하여 플라즈마를 발생시키는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 성막 시에 한쪽의 성막 롤 상에 존

재하는 기재의 표면 부분을 성막하면서, 다른 한쪽의 성막 롤 상에 존재하는 기재의 표면 부분도 동시에 성막할 수 있어, 효율적으로 상기 박막층을 형성할 수 있을뿐만 아니라, 성막 레이트를 배로 할 수 있다. 또한, 생산성의 관점에서, 상기 박막층은, 롤 투 롤 방식으로 기재의 표면 상에 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 플라즈마 CVD법에 따라 적층 필름의 제조에 사용할 수 있는 장치로서는, 적어도 한쌍의 성막 롤과, 플라즈마 전원을 구비하며, 또한 상기 한쌍의 성막 롤 사이에서 방전할 수 있는 구성으로 되어 있는 장치인 것이 바람직하다.

[0135] 롤 투 롤 방식의 플라즈마 CVD법에 적용하는 성막 장치의 예로서는, 성막 상류측(기재의 반송 방향의 상류측)으로부터 순서대로, 송출 롤, 반송 롤, 성막 롤, 반송 롤, 권취 롤을 구비하고, 가스 공급관, 플라즈마 발생용 전원 및 자장 발생 장치를 구비한 것을 들 수 있다. 이들 중, 적어도 성막 롤, 가스 공급관 및 자장 발생 장치는, 상기 박막층을 형성할 때에, 진공 챔버 내에 배치되며, 이 진공 챔버는, 진공 펌프에 접속된다. 진공 챔버의 내부의 압력은, 진공 펌프의 동작에 의해 조정된다.

[0136] 상기 성막 장치는, 성막 롤로서 한쌍의 성막 롤을 구비한 것이 바람직하고, 이들 성막 롤 사이에 추가로 반송 롤을 구비한 것이 바람직하다. 그리고, 이들 성막 롤의 내부에 자장 발생 장치가 배치되며, 이들 자장 발생 장치는, 성막 롤의 회전에 따라 자세가 변화하지 않도록 부착되어 있는 것이 바람직하다.

[0137] 이러한 성막 장치를 이용한 경우, 송출 롤에 권취되어 있는 기재는, 송출 롤로부터 최상류측의 반송 롤을 경유하여, 전단(상류측)의 성막 롤에 반송된다. 그리고, 기재의 표면에 상기 박막층이 형성된 적층 필름은, 전단의 성막 롤로부터, 반송 롤을 경유하여, 후단(하류측)의 성막 롤에 반송된다. 그리고, 추가로 성막되어 상기 박막층이 형성되어 얻어진 적층 필름은, 후단의 성막 롤로부터 이것보다 더 하류측(최하류측)의 반송 롤을 경유하여 권취 롤에 반송되어, 이 권취 롤에 권취된다.

[0138] 상기 성막 장치에 있어서, 한쌍(전단 및 후단)의 성막 롤은, 서로 대향하도록 배치되어 있다. 그리고, 이들 성막 롤의 축은 실질적으로 평행하며, 이들 성막 롤의 직경은 실질적으로 동일하다. 이러한 성막 장치에서는, 기재가 전단의 성막 롤 상을 반송되고 있을 때 및 상기 적층 필름이 후단의 성막 롤 상을 반송되고 있을 때에, 성막이 행해진다. 상기 성막 장치는, 예컨대 일본 특허 공개 제2011-73430호 공보에 기재된 장치 등이 사용된다.

[0139] 성막 장치는, 한쌍의 성막 롤로 끼워지는 공간에 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 플라즈마 발생용 전원은, 이들 성막 롤 중의 전극과 전기적으로 접속되어 있고, 이들 전극은, 상기 공간을 사이에 두도록 배치된다.

[0140] 상기 성막 장치는, 플라즈마 발생용 전원으로부터 상기 전극에 공급된 전력에 의해, 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 플라즈마 발생용 전원으로서는, 공지의 전원 등을 적절하게 이용할 수 있고, 예컨대, 상기 2개의 전극의 극성을 교대로 반전시킬 수 있는 교류 전원을 들 수 있다. 플라즈마 발생용 전원은, 효율적으로 성막할 수 있는 관점에서, 그 공급하는 전력이, 예컨대 0.1~10 ㎾로 설정되고, 또한 교류의 주파수가, 예컨대 50 ㎐~100 ㎒로 설정된다. 원료 가스의 분해 효율을 올린다고 하는 관점에서, 1 ㎒~100 ㎒로 설정된 교류 주파수를 이용하여도 좋다.

[0141] 성막 롤의 내부에 배치된 자장 발생 장치는, 상기 공간에 자장을 발생시킬 수 있고, 성막 롤 상에서의 반송 방향에서, 자속 밀도가 변화하도록 자장을 발생시켜도 좋다.

[0142] 가스 공급관은, 상기 박막층의 형성에 이용하는 공급 가스를 상기 공간에 공급할 수 있다. 공급 가스는, 상기 박막층의 원료 가스를 포함한다. 가스 공급관으로부터 공급된 원료 가스는, 상기 공간에 발생하는 플라즈마에 의해 분해되어, 박막층의 막 성분이 생성된다. 상기 박막층의 막 성분은, 한쌍의 성막 롤 상을 반송되고 있는 기재 또는 상기 적층 필름 상에 퇴적한다.

[0143] 원료 가스로서는, 예컨대, 규소를 함유하는 유기 규소 화합물을 이용할 수 있다. 이러한 유기 규소 화합물로서는, 예컨대, 헥사메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 비닐트리메틸실란, 메틸트리메틸실란, 헥사메틸디실란, 메틸실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 디에틸실란, 프로필실란, 페닐실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 옥타메틸시클로테트라실록산을 들 수 있다. 이들 유기 규소 화합물 중에서도, 화합물의 취급성 및 얻어지는 박막층의 가스 배리어성 등의 특성의 관점에서, 헥사메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 바람직하다. 또한, 이들 유기 규소 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0144] 또한, 원료 가스로서, 상기 유기 규소 화합물 외에 모노실란을 함유시켜, 형성하는 배리어막의 규소원으로서 이용하여도 좋다.

[0145] 공급 가스는, 원료 가스의 외에 반응 가스를 포함하고 있어도 좋다. 반응 가스로서는, 원료 가스와 반응하여 산

화물, 질화물 등의 무기 화합물이 되는 가스를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 산화물을 형성하기 위한 반응 가스로서는, 예컨대, 산소, 오존을 들 수 있다. 또한, 질화물을 형성하기 위한 반응 가스로서는, 예컨대, 질소, 암모니아를 들 수 있다. 이들 반응 가스는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있고, 예컨대, 산질화물을 형성하는 경우에는, 산화물을 형성하기 위한 반응 가스와 질화물을 형성하기 위한 반응 가스를 조합하여 이용할 수 있다.

[0146] 공급 가스는, 캐리어 가스 및 방전용 가스 중 적어도 한쪽을 포함하고 있어도 좋다. 캐리어 가스로서는, 원료 가스의 진공 챔버 내로의 공급을 촉진하는 가스를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 방전용 가스로서는, 공간 스페이스에서의 플라즈마 방전의 발생을 촉진하는 가스를 적절하게 선택하여 이용할 수 있다. 캐리어 가스 및 방전용 가스로서는, 예컨대, 헬륨 가스, 아르곤 가스, 네온 가스, 크세논 가스 등의 희가스; 수소 가스를 들 수 있다. 캐리어 가스 및 방전용 가스는, 모두, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0147] 이하, 규소-산소계의 상기 박막층을 제조하는 경우를 예로 들어 설명한다. 본 예의 공급 가스는, 원료 가스로서의 헥사메틸디실록산(유기 규소 화합물:HMDSO:$(CH_3)_6Si_2O$)과, 반응 가스로서의 산소(O_2)를 함유하고 있다.

[0148] 플라즈마 CVD법에 있어서, 헥사메틸디실록산 및 산소를 함유하는 공급 가스를 반응시키면, 하기 식 (A)로 나타내는 반응에 의해, 이산화규소가 생성된다.

[0149] $(CH_3)_6Si_2O+12O_2 \rightarrow 6CO_2+9H_2O+2SiO_2$ (A)

[0150] 공급 가스 중의 원료 가스의 양에 대한 반응 가스의 양의 비율은, 예컨대, 원료 가스를 완전히 반응시키기 위해 화학 양론적으로 필요한 비율(화학 양론비)에 대하여, 지나치게 너무 높아지지 않도록 설정된다. 예컨대, 식 (A)에 나타내는 반응에 있어서, 헥사메틸디실록산 1 몰을 완전 산화하는 데 화학 양론적으로 필요한 산소량은 12 몰이다. 즉, 공급 가스가 헥사메틸디실록산 1 몰에 대하여 산소를 12 몰 이상 함유하고 있는 경우에, 이론상은, 박막층으로서 균일한 이산화규소막이 형성되게 된다. 그러나, 실제로는, 공급된 반응 가스의 일부가 반응에 기여하지 않는 경우가 있다. 그래서, 원료 가스를 완전히 반응시키기 위해서는, 통상은 화학 양론비보다 높은 비율로 반응 가스를 포함하는 가스가 공급된다. 실제로 원료 가스를 완전히 반응시켜 얻는 반응 가스의 원료 가스에 대한 몰비(이하, 「실효 비율」이라고 함)는, 실험 등에 의해 조사할 수 있다. 예컨대, 플라즈마 CVD법으로 헥사메틸디실록산을 완전 산화하기 위해서는, 산소의 몰량(유량)을 원료의 헥사메틸디실록산의 몰량(유량)의 20배(실효 비율을 20) 이상으로 하는 경우도 있다. 이러한 관점에서, 공급 가스 중의 원료 가스의 양에 대한 반응 가스의 양의 비율은, 실효 비율(예컨대 20) 미만이어도 좋고, 화학 양론비(예컨대 12) 이하여도 좋으며, 화학 양론비보다 낮은 값(예컨대 10)이어도 좋다.

[0151] 본 예에 있어서, 원료 가스를 완전히 반응시킬 수 없도록, 반응 가스가 부족한 조건으로 반응 조건을 설정하면, 완전 산화되지 않은 헥사메틸디실록산 중의 탄소 원자나 수소 원자가 상기 박막층 중에 도입된다. 예컨대, 상기 성막 장치에 있어서, 원료 가스의 종류, 공급 가스 중의 원료 가스의 몰량에 대한 반응 가스의 몰량의 비율, 전극에 공급하는 전력, 진공 챔버 내의 압력, 한쌍의 성막 롤의 직경 및 기재의 반송 속도 등의 파라미터의 하나 이상을 적절하게 조정함으로써, 소정의 조건을 만족시키도록, 상기 박막층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 파라미터의 하나 이상은, 기재가 상기 공간에 면하는 성막 영역 내를 통과하는 기간 내에 시간적으로 변화하여도 좋고, 성막 영역 내에서 공간적으로 변화하여도 좋다.

[0152] 전극에 공급하는 전력은, 원료 가스의 종류나 진공 챔버 내의 압력 등에 따라 적절하게 조정할 수 있고, 예컨대, 0.1~10 ㎾로 설정할 수 있다. 전력이 0.1 ㎾ 이상임으로써, 파티클의 발생을 억제하는 효과가 높아진다. 또한, 전력이 10 ㎾ 이하임으로써, 전극으로부터 받는 열에 의해 가요성 기재에 주름이나 손상이 생기는 것을 억제하는 효과가 높아진다.

[0153] 진공 챔버 내의 압력(진공도)은, 배기구 내에 설치되어, 원료 가스의 종류 등에 따라 적절하게 조정할 수 있고, 예컨대, 0.1 Pa~50 Pa로 설정할 수 있지만, 0.2 Pa~10 Pa이면 바람직하며, 0.3 Pa~5 Pa이면 보다 바람직하고, 0.4 Pa~2 Pa이면 더욱 바람직하며, 0.5 Pa~1.5 Pa이면 특히 바람직하다. 이 범위보다 압력이 높은 경우, 박막층 형성 시에 기재에의 손상이 억제되기 때문에 무색 투명한 박막층이 얻어지지만, 한편으로, 박막층의 밀도가 낮아져, 배리어성이 저하한다. 또한 이 범위보다 압력이 낮은 경우, 박막층 형성 시에 기재에 손상을 부여하기 때문에, 밀착성은 높지만 노르스름해지는 등의 착색이 문제가 된다.

[0154] 가요성 기재의 반송 속도(라인 속도)는, 원료 가스의 종류나 진공 챔버 내의 압력 등에 따라 적절하게 조정할 수 있지만, 상기한 바와 같이 기재를 반송 롤에 접촉시킬 때의 기재의 반송 속도와 동일한 것이 바람직하다.

[0155] 상기 박막층은, 연속적인 성막 프로세스로 형성하는 것이 바람직하고, 장척의 기재를 연속적으로 반송하면서, 그 위에 연속적으로 박막층을 형성하는 것이 보다 바람직하다.

[0156] 상기 박막층은, 가요성 기재를 송출 롤로부터 권취 롤에 반송하면서 형성한 후에, 송출 롤 및 권취 롤을 반전시켜, 역방향으로 기재를 반송시킴으로써, 더욱 위로부터 형성할 수 있다. 원하는 적층수, 막 두께, 반송 속도에 따라, 적절하게 변경할 수 있다.

[0157] 이상과 같이, 본 발명에 있어서의 적층 필름은, 기재와의 밀착성이 높은 박막층 상에, 무색 투명하며 높은 광학 특성을 갖는 박막을 형성함으로써, 광학 특성, 가스 배리어성, 내굴곡성 및 밀착성을 양립할 수 있고, 추가로 별도의 층을 박막층 상에 마련한 경우에 우수한 밀착성 및 내충격성을 갖는 적층 필름을 제공한다. 본 발명에 있어서의 적층 필름은, 가스 배리어성을 필요로 하는, 식품, 공업 용품, 의약품 등의 포장 용도로서 이용할 수 있으며, 액정 표시 소자, 태양 전지 또는 유기 EL 등 전자 디바이스의 플렉시블 기판으로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0158] 또한, 전자 디바이스의 플렉시블 기판으로서 이용하는 경우, 상기 적층 필름 상에 직접 소자를 형성하여도 좋고, 또한 별도의 기판 상에 소자를 형성한 후에 상기 적층 필름을 위로부터 중첩시켜도 좋다.

[0159] **실시예**

[0160] 이하, 구체적 실시예에 의해, 본 발명에 대해서 더욱 자세히 설명한다.

[0161] <유기층의 내열성 평가 1>

[0162] 가요성 기재 상에 유기층을 형성하고, 그 필름을 2장 이용하여, 유기층 표면끼리를 중첩한 적층체 샘플을 제작하였다. 얻어진 적층체 샘플을 양측으로부터 유리판으로 사이에 끼워, 180℃에서 2시간 가열한 후에, 중첩한 2장의 필름을 유기층 계면에서 박리하고, 박리의 난이도에 대해서, 하기 기준에 기초하여 유기층의 내열 평가를 행하였다.

[0163] (평가 기준)

[0164] ·내열성 불량: 달라붙어 벗겨지지 않거나, 또는 벗길 때에 저항은 있지만 벗겨진다.

[0165] ·내열성 양호: 변화(저항이나 외관)없이, 벗겨진다.

[0166] <유기층의 내열성 평가 2>

[0167] 가요성 기재 상에 유기층을 형성하여, 적층체 샘플을 제작하였다. 얻어진 적층체 샘플에 대해서, 강체 진자형 물성 시험기(에이 앤드 디사 제조, RPT-3000W)를 이용하여 상대 탄성률을 측정하였다. 승온 속도 10℃/min으로 25℃부터 160℃까지 승온시켜, 25℃에 있어서의 탄성률에 대한 150℃에 있어서의 탄성률의 저하율을 산출하였다.

[0168] <적층 필름의 밀착성 측정>

[0169] (i) JIS K5600에 준거하여, 시험면에 컷터 나이프를 이용하여, 1 ㎜의 간격으로 소지에 달하는 6개의 칼자국을 내어 25개의 그리드를 만들고, 그리드 부분에 셀로판 테이프(니치반 가부시키가이샤 제조, 셀로 테이프(등록 상표) No.405(산업용), 점착력: 3.93 N/10 ㎜)를 강하게 압착시켜, 테이프의 끝을 60° 의 각도로 당겨 벗긴 결과의 파단 상황으로 유기층과 박막층의 밀착성을 평가하였다.

[0170] (ii) 밀착성 측정 (i)와 동일하게 그리드를 만들고, 100℃의 열수에 샘플을 2시간 침지하여, 말리고 나서, 샘플의 그리드 부분에 셀로판 테이프(니치반 가부시키가이샤 제조, 셀로 테이프(등록 상표) No.405(산업용), 점착력: 3.93 N/10 ㎜)를 강하게 압착시켜, 테이프의 끝을 60° 의 각도로 당겨 벗긴 결과의 파단 상황으로 유기층과 박막층의 밀착성을 평가하였다.

[0171] 밀착성 측정 (i) 및 밀착성 측정 (ii)의 측정법에 있어서, 25개의 그리드 중, 육안으로 보아 박리가 관찰되지 않은 개수를 카운트하여, 백분율로 나타내었다.

[0172] <적층 필름의 광학 특성>

[0173] 적층 필름의 전광선 투과율은, 스가시켄키사 제조의 직독 헤이즈 컴퓨터(형식 HGM-2DP)에 의해 측정하였다. 샘플이 없는 상태로 백그라운드 측정을 행한 후, 적층 필름을 샘플 홀더에 셋트하여 측정을 행하여, 전광선 투과율을 구하였다.

[0174] <적층 필름의 가스 배리어성>

[0175] 적층 필름의 가스 배리어성은, 온도 40℃, 습도 90% RH의 조건에 있어서, 칼슘 부식법(일본 특허 공개 제2005-283561호 공보에 기재된 방법)에 따라 측정하여, 적층 필름의 수증기 투과도를 구하였다.

[0176] <박막층의 막 두께>

[0177] 가요성 기재 상에 박막층을 형성하고, 고사카켄큐쇼 제조 서프코더 ET200을 이용하여, 무성막부와 성막부의 단차 측정을 행하여, 박막층의 막 두께(T)를 구하였다.

[0178] [실시예 1]

[0179] 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(데이진듀퐁필름사 제조, Q65HA, 두께 100 ㎛, 양면 이접착 처리)을 기재로서 이용하고, 상기 기재의 한면에 유기 도포액으로서 필러를 포함하지 않는 자외선 경화형 아크릴레이트 모노머액(도아고세이(주) 제조, 상품명: 아로닉스 UV-3701)을 웨트 코팅법으로 도포하여, 80℃에서 1분간 건조시킨 후, 적산 광량 30 mJ/㎠의 조건으로 자외선 조사(우시오덴키 가부시키가이샤 제조, SP-9)하여, 두께 2 ㎛의 유기층을 형성하였다. 얻어진 유기층 중에 포함되는 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_1/W_0)는 0.8이며, 유기층 중에 포함되는 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_2/W_0)는 0이었다. 얻어진 기재/유기층 필름(1)에 있어서, 내열성 평가 1의 방법에 따라 180℃ 이상의 내열성을 구비하고 있는 것을 확인하고, 내열성 평가 2의 방법에 따라 탄성률의 저하율이 1%인 것을 확인하였다.

[0180] 상기 유기층을 도포한 기재(두께 102 ㎛, 폭 700 ㎜)를, 진공 챔버 내의 송출 롤에 장착하였다. 진공 챔버 내를 1×10^{-3} Pa 이하로 한 후, 기재를 0.6 m/min의 일정 속도로 반송시키면서 상기 유기층 상에 박막층의 성막을 행하였다.

[0181] 박막층을 형성시키기 위해 이용한 플라즈마 CVD 장치에 있어서는, 한쌍의 성막 롤로 이루어지는 전극 사이에서 플라즈마를 발생시켜, 상기 전극 표면에 밀접하면서 기재가 반송되어, 기재 상에 박막층이 형성된다. 또한, 상기 한쌍의 성막 롤로 이루어지는 전극은, 자속 밀도가 전극 및 기재 표면에서 높아지도록 전극 내부에 자석이 배치되어 있어, 플라즈마 발생 시에 전극 및 기재 상에서 플라즈마가 고밀도로 구속된다.

[0182] 박막층의 성막은, 성막 존이 되는 전극 사이의 공간을 향하여 헥사메틸디실록산 가스를 100 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute, 0℃, 1기압 기준), 산소 가스를 900 sccm 도입하여, 전극 롤 사이에 1.6 ㎾, 주파수 70 ㎑의 교류 전력을 공급하고, 방전하여 플라즈마를 발생시켰다. 계속해서, 진공 챔버 내의 배기구 주변에 있어서의 압력이 1.0 Pa가 되도록 배기량을 조절한 후, 플라즈마 CVD법에 따라 반송 기재 상에 박막층을 형성하였다. 이와 같이 하여 얻어진 적층 필름(1)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 각각 박리되지 않은 개소는 100%로 밀착성은 양호하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(1)의 박막층의 두께는 700 ㎚, 전광선 투과율은 87%, 수증기 투과도는 3×10^{-5} g/㎡/day였다. 얻어진 적층 필름(1)에 있어서의 박막층의 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선, 질소 분포 곡선, 탄소 분포 곡선을 도 1에 나타낸다.

[0183] 또한, 적층 필름(1)의 박막층만의 적외 분광 측정을 실시하기 위해, 환형 시클로올레핀 필름(니폰제온사 제조, 제오노아 ZF16, 두께 100 ㎛, 폭 700 ㎜)을 기재로서 이용한 경우에 대해서도, 동일한 조작으로 박막층을 형성하여 적층 필름(1')을 얻었다. 또한, 얻어진 적층 필름(1')에 있어서의 박막층의 두께 및 구성은 적층 필름(1)과 동일하였다. 얻어진 적층 필름(1')에 대해서 적외 분광 측정을 행하였다.

[0184] 얻어진 적외 흡수 스펙트럼으로부터, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 1240~1290 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_2)의 흡수 강도비(I_2/I_1)를 구하면, I_2/I_1=0.03이었다. 또한, 950~1050 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_1)와, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)의 흡수 강도비(I_3/I_1)를 구하면, I_3/I_1=0.37이었다. 또한, 770~830 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_3)와, 870~910 cm^{-1}에 존재하는 피크 강도(I_4)의 흡수 강도비(I_4/I_3)를 구하면, I_4/I_3=0.91이었다.

[0185] [실시예 2]

[0186] 유기 도포액에 필러를 포함하지 않는 자외선 경화형 아크릴레이트 모노머액(도요잉크(주) 제조, 상품명:

LCH1559)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 기재/유기층 필름(2) 및 적층 필름(2)을 얻었다. 얻어진 유기층 중에 포함되는 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_1/W_0)는 0.6이며, 유기층 중에 포함되는 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_2/W_0)는 0이었다.

[0187] 기재/유기층 필름(2)에 있어서, 내열성 평가 1의 방법에 따라 180℃ 이상의 내열성을 구비하고 있는 것을 확인하고, 내열성 평가 2의 방법에 따라 탄성률의 저하율이 0%인 것을 확인하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(2)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 각각 박리되지 않은 개소는 100%로 밀착성은 양호하였다.

[0188] 또한, 얻어진 적층 필름(2)의 박막층의 두께는 700 ㎚, 전광선 투과율은 87%, 수증기 투과도는 4×10^{-5} g/㎡/day였다.

[0189] 얻어진 적층 필름(7)은, 실시예 1과 마찬가지로, 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, (산소의 원자수비)>(규소의 원자수비)>(탄소의 원자수비)의 순서이며, 탄소 분포 곡선이 1개 이상의 극값을 가지고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상이 된다.

[0190] [실시예 3]

[0191] 유기 도포액에 필러를 포함하지 않는 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 모노머액(아라카와카가쿠(주) 제조, 상품명: 빔셋트 381)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 기재/유기층 필름(3) 및 적층 필름(3)을 얻었다. 얻어진 유기층 중에 포함되는 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_1/W_0)는 0.7이며, 유기층 중에 포함되는 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_2/W_0)는 0이었다. 기재/유기층 필름(3)에 있어서, 내열성 평가 1의 방법에 따라 180℃ 이상의 내열성을 구비하고 있는 것을 확인하고, 내열성 평가 2의 방법에 따라 탄성률의 저하율이 0%인 것을 확인하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(3)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 각각 박리되지 않은 개소는 100%로 밀착성은 양호하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(3)의 박막층의 두께는 700 ㎚, 전광선 투과율은 87%, 수증기 투과도는 5×10^{-5} g/㎡/day였다.

[0192] 얻어진 적층 필름(3)은, 실시예 1과 마찬가지로, 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, (산소의 원자수비)>(규소의 원자수비)>(탄소의 원자수비)의 순서이며, 탄소 분포 곡선이 하나 이상의 극값을 가지고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상이 된다.

[0193] [비교예 1]

[0194] 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(데이진듀퐁필름사 제조, Q65HA, 두께 100 ㎛, 양면 이접착 처리)을 기재로서 이용하여, 유기 도포액에 필러를 포함하지 않는 열경화형 실리콘 수지액(모멘티브 퍼포먼스 마테리얼즈 재팬 고도가이샤 제조, 상품명: TSR144)을 상기 기재의 한면에 웨트 코팅법으로 도포하고, 100℃ 1시간으로 경화시킨 후, 두께 2 ㎛의 유기층을 형성하였다. 얻어진 유기층 중에 포함되는 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_1/W_0)는 0이며, 유기층 중에 포함되는 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)과, 유기층의 중량(W_0)의 비(W_2/W_0)는 0.2였다. 얻어진 기재/유기층 필름(4)에 있어서, 180℃ 이상의 내열성을 구비하고 있는 것을 확인하였다. 또한, 얻어진 기재/유기층 필름(4) 상에, 실시예 1과 동일하게 하여 박막층을 형성하여, 적층 필름(4)을 얻었다. 한편으로, 얻어진 적층 필름(4)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 80%이고, 밀착성 측정법 (ii)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 20%으로, 밀착성 불량이 생겼다.

[0195] [비교예 2]

[0196] 유기 도포액에 필러를 포함하는 열경화형 에폭시 수지액(아라카와카가쿠(주) 제조, 상품명: 콤포세란 103D)을 이용하여, 150℃에서 1시간 경화시킨 후, 두께 2 ㎛의 유기층을 형성하였다. 얻어진 유기층 중에 포함되는 아크릴레이트 수지 성분의 중량(W_1)과, 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)의 비(W_1/W_0)는 0이며, 유기층 중에 포함되는 유기 규소 화합물 성분의 중량(W_2)과, 유기층 중에 포함되는 필러 성분을 제외한 중량(W_0)의

비(W_2/W_0)는 0이었다. 얻어진 기재/유기층 필름(5)에 있어서, 180℃ 이상의 내열성을 구비하고 있는 것을 확인하였다. 추가로, 얻어진 기재/유기층 필름(5) 상에, 실시예 1과 동일하게 하여 박막층을 형성하여, 적층 필름(5)을 얻었다. 한편으로, 얻어진 적층 필름(5)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 100%이고, 밀착성 측정법 (ii)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 16%로, 밀착성 불량이 생겼다.

[0197] [비교예 3]

[0198] 실시예 1에서 얻어진 기재/유기층 필름(1) 상에, 글로우 방전 플라즈마를 이용한 유도 결합 플라즈마 CVD법에 따라, 박막층을 형성하였다. 유도 결합 플라즈마 CVD법은 전술한 플라즈마 CVD법과 다르게, 유도 코일에 대하여 고주파 전력을 인가함으로써 유도 전계를 형성하여, 플라즈마를 발생시키는 방법이다. 기재에 이용한 2축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름은 한면에 이접착 처리를 실시한 비대칭 구조를 하고 있으며, 이접착 처리가 실시되어 있지 않은 면에 박막층의 성막을 행하였다. 성막에 있어서, 성막 존에 헥사메틸디실록산 가스를 30 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute, 0℃, 1기압 기준), 산소 가스를 150 sccm, 아르곤 가스를 100 sccm 도입하고, 유도 코일에 0.9 ㎾, 주파수 13.56 ㎑의 전력을 공급하여, 방전하여 플라즈마를 발생시켰다. 계속해서, 진공 챔버 내의 압력이 2.5 Pa가 되도록 배기량을 조절한 후, 유도 결합 플라즈마 CVD법에 따라 반송 기재 상에 박막층을 형성하여, 적층 필름(6)을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 적층 필름(6)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 100%로 밀착성은 양호하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(6)의 박막층의 두께는 1000 ㎚, 전광선 투과율은 90%, 수증기 투과도는 1.3 g/㎡/day였다. 얻어진 적층 필름(6)에 있어서의 박막층의 규소 분포 곡선, 산소 분포 곡선, 질소 분포 곡선, 탄소 분포 곡선을 도 2에 나타낸다.

[0199] [실시예 4]

[0200] 박막층의 성막 시에 헥사메틸디실록산 가스를 100 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute, 0℃, 1기압 기준), 산소 가스를 600 sccm 도입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름(7)을 제작하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(7)의 박막층의 두께는 700 ㎚, 전광선 투과율은 89%, 수증기 투과도는 4×10^{-5} g/㎡/day였다. 적층 필름(7)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 100%로 밀착성은 양호하였다.

[0201] 얻어진 적외 흡수 스펙트럼으로부터, 흡수 강도비(I_2/I_1)=0.03이었다. 또한, 흡수 강도비(I_3/I_1)=0.42였다. 또한, 흡수 강도비(I_4/I_3)=0.90이었다.

[0202] 얻어진 적층 필름(7)은, 실시예 1과 마찬가지로, 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, (산소의 원자수비)>(규소의 원자수비)>(탄소의 원자수비)의 순서이며, 탄소 분포 곡선이 하나 이상의 극값을 가지고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상이 된다.

[0203] [실시예 5]

[0204] 박막층의 성막 시에 헥사메틸디실록산 가스를 100 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute, 0℃, 1기압 기준), 산소 가스를 800 sccm 도입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름(8)을 제작하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(8)의 박막층의 두께는 700 ㎚, 전광선 투과율은 88%, 수증기 투과도는 1×10^{-5} g/㎡/day였다. 적층 필름(8)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 박리되지 않은 개소는 100%로 밀착성은 양호하였다.

[0205] 얻어진 적외 흡수 스펙트럼으로부터, 흡수 강도비(I_2/I_1)=0.03이었다. 또한, 흡수 강도비(I_3/I_1)=0.39였다. 또한, 흡수 강도비(I_4/I_3)=0.90이었다.

[0206] 얻어진 적층 필름(8)은, 실시예 1과 마찬가지로, 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, (산소의 원자수비)>(규소의 원자수비)>(탄소의 원자수비)의 순서이며, 탄소 분포 곡선이 하나 이상의 극값을 가지고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상이 된다.

[0207] [실시예 6]

[0208] 박막층의 성막 시에 헥사메틸디실록산 가스를 100 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute, 0℃, 1기압 기

준), 산소 가스를 2000 sccm 도입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름(9)을 제작하였다. 또한, 얻어진 적층 필름(9)의 박막층의 두께는 700 ㎚, 전광선 투과율은 88%, 수증기 투과도는 2×10^{-5} g/㎡/day였다. 적층 필름(9)에 있어서, 상기 밀착성 측정법 (i) 및 (ii)를 실시한 바, 박리되지 않은 부분은 100%로 밀착성은 양호하였다.

[0209] 얻어진 적외 흡수 스펙트럼으로부터, 흡수 강도비(I_2/I_1)=0.03이었다. 또한, 흡수 강도비(I_3/I_1)=0.29였다. 또한, 흡수 강도비(I_4/I_3)=0.84였다.

[0210] 얻어진 적층 필름(9)은, 실시예 1과 마찬가지로, 박막층의 막 두께 방향에 있어서의 90% 이상의 영역에 있어서, (산소의 원자수비)>(규소의 원자수비)>(탄소의 원자수비)의 순서이며, 탄소 분포 곡선이 하나 이상의 극값을 가지고, 탄소 분포 곡선에 있어서의 탄소의 원자수비의 최대값 및 최소값의 차의 절대값이 0.05 이상이 된다.

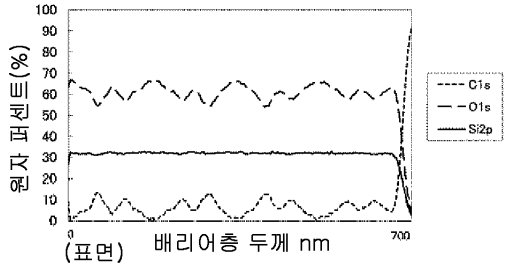
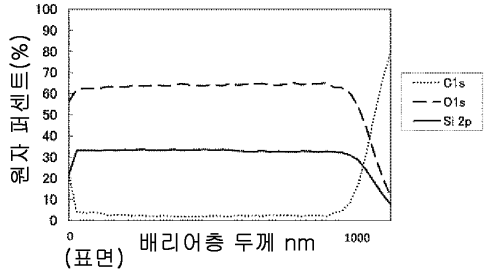
[0211] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 적층 필름은, 고온에서의 사용 환경에 있어서도 밀착성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명에 따른 적층 필름은, 높은 가스 배리어성이나 광학 특성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0212] 본 발명은 가스 배리어성 필름에 이용할 수 있다.

도면

도면1



도면2