(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108368610 A
(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680064665.6

(22)申请日 2016.11.04

(30)优先权数据
2015-217014 2015.11.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.05.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/082783 2016.11.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/078133 EN 2017.05.11

(71)申请人 利乐拉瓦尔集团及财务有限公司
地址 瑞士普利
申请人 学校法人庆应义塾

(72)发明人 铃木哲也 二神油谷 白仓明良
小野一哉

(74)专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263
代理人 樊英如 张华

(51)Int.Cl.
C23C 16/54(2006.01)
C23C 16/40(2006.01)
C23C 16/26(2006.01)
C08J 7/14(2006.01)

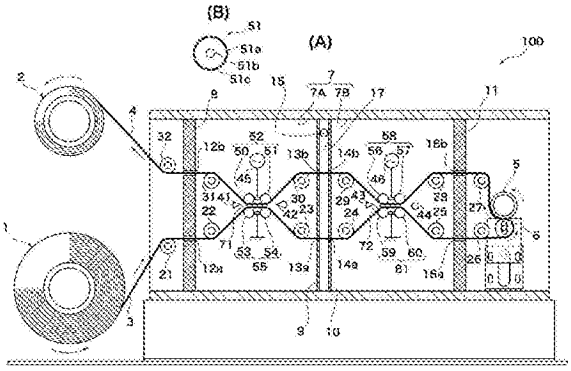
权利要求书2页 说明书14页 附图7页

(54)发明名称

层压膜

(57)摘要

本发明的目的在于以低成本提供具有优异阻隔性的薄膜层压膜。本发明的另一个目的在于提供一种制造薄膜层压膜的方法，其中借助于具有低设备成本和运行成本的大气压等离子体CVD将多个薄膜涂覆在塑料膜上，并且还在于提供一种能够长时间连续操作并能够产生高速涂布的薄膜层压膜生产设备。根据本发明的薄膜包括塑料膜、包含氧化硅作为主要成分的第一氧化硅基薄膜和第一无定形碳基薄膜。第一无定形碳基薄膜形成在第一氧化硅基薄膜上。第一氧化硅基薄膜具有直径在10-200nm范围内的针孔。



CN 108368610 A

1.薄膜层压膜,其包括:

塑料膜;

包含氧化硅作为主要组成的第一氧化硅基薄膜;和

第一无定形碳基薄膜,

其中所述第一无定形碳基薄膜形成在所述第一氧化硅基薄膜上,并且,

所述第一氧化硅基薄膜具有直径在10-200nm范围内的针孔。

2.根据权利要求1所述的薄膜层压膜,其中所述第一无定形碳基薄膜的一部分贴合至所述针孔中。

3.根据权利要求1或2所述的薄膜层压膜,其还包括第二氧化硅基薄膜和/或第二无定形碳基薄膜。

4.薄膜层压膜,其包括:

塑料膜;

在所述塑料膜的一个表面上形成的第一无定形碳基薄膜;

在所述第一无定形碳基薄膜的一个表面上形成的第一氧化硅基薄膜;和

在所述第一氧化硅基薄膜的一个表面上形成的第二无定形碳基薄膜,

其中所述第一氧化硅基薄膜具有直径在10-200nm范围内的针孔。

5.根据权利要求4所述的薄膜层压膜,其中所述第二无定形碳基薄膜的一部分贴合至所述针孔中。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的薄膜层压膜,其中,在不存在针孔的位置处,所述第一无定形碳基薄膜的厚度为10-150nm,并且

在不存在针孔的位置处,所述第一氧化硅基薄膜的厚度为5-100nm。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的薄膜层压膜,其中,所述塑料膜为聚酯基膜或尼龙膜。

8.制造薄膜层压膜的方法,其包括:

在大气压下向碳基原料气体施加高频脉冲电压的步骤,所述碳基原料气体是包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物,由此所述碳基原料气体形成放电等离子体,使形成为放电等离子体的所述碳基原料气体与其上要形成膜的表面接触,并且在所述表面上形成无定形碳基薄膜;以及

在大气压下向金属氧化物原料气体施加高频脉冲电压的步骤,所述金属氧化物原料气体是包含惰性气体的稀释气体、气化的含硅有机金属化合物和氧气的混合物,由此所述金属氧化物原料气体形成放电等离子体,并且使形成为放电等离子体的所述金属氧化物原料气体与其上要形成膜的表面接触,并在所述表面上形成氧化硅基薄膜。

9.制造薄膜层压膜的方法,其包括:

制备塑料膜的步骤;

在大气压下将高频脉冲电压施加到碳基原料气体的步骤,所述碳基原料气体是包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物,由此所述碳基原料气体形成放电等离子体,以及使形成为放电等离子体的所述碳基原料气体与所述塑料膜的一个表面接触,以形成第一无定形碳基薄膜,

在大气压下向金属氧化物原料气体施加高频脉冲电压的步骤,所述金属氧化物原料气

体是包含惰性气体的稀释气体、气化的含硅有机金属化合物和氧气的混合物，由此所述金属氧化物原料气体形成放电等离子体，以及使形成为放电等离子体的所述金属氧化物原料气体与所述第一无定形碳基薄膜的一个表面接触以形成第一氧化硅基薄膜，以及

在大气压下将高频脉冲电压施加到碳基原料气体的步骤，所述碳基原料气体是包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物，由此所述碳基原料气体形成放电等离子体，以及使形成为放电等离子体的所述碳基原料气体与所述第一氧化硅基薄膜的一个表面接触以形成第二无定形碳基薄膜。

10.根据权利要求8或9所述的薄膜层压膜的制造方法，其中，所述有机金属化合物为选自三甲基硅烷(TrMS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四甲氧基硅烷(TMOS)和六甲基二硅氧烷(HMDSO)中的至少一种。

11.用于制造薄膜层压膜的设备，其中，在构成基材的条状塑料膜的至少一个表面上，通过大气压等离子体CVD层压至少2个薄膜，

所述设备包括排成一行的至少两个室和高频脉冲电源；

所述室中的每一个包括入口/出口，所述条状塑料膜在所述室内来回穿过该入口/出口；

第一辊电极组，其包括多个辊电极，所述多个辊电极接触所述条状塑料膜的在其向外路径上的非成膜表面并通过围绕其轴线旋转来传送所述条状塑料膜；以及第二辊电极组，其包括多个辊电极，所述多个辊电极接触所述条状塑料膜的在其返回路径上的非成膜表面并通过围绕其轴线旋转传送所述条状塑料膜，所述第一辊电极组和所述第二辊电极组布置在每个室的内部空间内、在使得所述条状塑料膜的在其向外路径上的所述成膜表面和所述条状塑料膜的在其返回路径上的所述成膜表面平行且在它们之间有间隙的位置处，并且用于吹出用于形成一层所述薄膜的原料气体的原料气体喷嘴也设置在其中；

所述第一辊电极组中的所述多个辊电极彼此不接触并且在辊外周上具有介电层，

所述第二辊电极组中的所述多个辊电极彼此不接触并且在辊外周上具有介电层，

所述第一辊电极组或所述第二辊电极组中的任一个具有从所述高频脉冲电源施加到其上的高频脉冲电压，而另一个接地，并且所述第一辊电极组和所述第二辊电极组之间的空间由于施加所述高频脉冲电压而形成放电空间；

所述原料气体喷嘴将所述原料气体吹向所述放电空间；以及

相邻室中的所述原料气体喷嘴提供不同原料气体流。

层压膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在包含塑料材料的基材表面上形成薄膜的层压体及其制造方法和用于制造其的设备。更具体地说，本发明涉及一种包装材料，其中具有优异气体阻隔性的薄膜被层压在塑料基材的表面上。

背景技术

[0002] 由于塑料膜的加工性能和密封性能高，常常用于包装食品和药品，近年来也将注意力集中在易受氧气和湿气影响的电子设备的包装材料上。

[0003] 为了改善储存内容物的性能，使用各种技术来改善塑料膜的气体阻隔性。例如，传统上使用诸如铝蒸镀或层压的技术或者涂覆或层压具有高气体阻隔性但低加工性的聚合物材料(如偏二氯乙烯树脂或乙烯-乙烯醇共聚物)到通常用作包装用膜材料的气体阻隔性不高的材料(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚酰胺(PA))上的技术。

[0004] 然而，具有高阻隔性能的聚合物材料成本高并且在高温和高湿度下存在性能下降的风险。此外，诸如铝之类的金属材料不透明并且由于加工过程中的损坏而降低了其阻隔性能，并且在作为包装材料的再循环方面也存在问题。近年来已经开发了一种技术，其中在塑料膜表面上涂覆包含金属氧化物(如氧化硅或氧化铝)的无机薄膜以形成具有气体阻隔性的塑料膜，并且其作为食品和药品用包装材料已经变得更加普遍(例如参照专利文献1)。也正在为金属氧化物薄膜开发能够提供包装材料在印刷、加工、填充和密封过程中抵抗变形和应力的技术。此外，还开发了用无定形碳薄膜(类金刚石碳(DLC)等)代替金属氧化物涂覆塑料膜表面的技术(例如参见专利文献2)。

[0005] 这些薄膜通常通过使用物理气相沉积方法(如真空溅射、离子电镀或真空沉积)或使用等离子体CVD通过成膜来形成，在该等离子体CVD中化学物质通过由高频或微波激发的等离子体激活以产生反应性沉积。无论哪种情况，都是在塑料膜能够承受的常温区域进行成膜，所以必须在从高真空到中真空的低压区域中形成膜(例如参照非专利文献1)。因此，成膜设备需要昂贵的设施，例如用于保持真空的真空室和真空泵，并且存在运行成本增加的问题以及存在管理设备的难度的问题。为了解决由这些真空工艺引起的问题，还提出了在大气压下形成薄膜的大气压等离子体CVD法(参见例如专利文献3或专利文献4)。

引用列表

专利文献

[0006] [PTL 1]JP 11-348171A

[PTL 2]JP 9-272567A

[PTL 3]JP 2010-208277A

[PTL 4]JP 2014-65281A

非专利文献

[0007] [NPL 1]INAGAKI,TASAKA,and HIRAMATU,Journal of Applied Polymer Science,Vol.71,2091-2100(1999)

发明内容

技术问题

[0008] 然而，相比于通过真空方法形成的膜，利用大气压等离子体CVD形成的薄膜(诸如DLC或氧化硅之类的薄膜)具有更低的密度，并且对于相同的膜厚度，气体阻隔性有所劣化，因此与真空方法相比，需要形成更厚的膜，形成膜所需的时间变长，并且存在在处理期间由于弯曲应力等而发生裂纹和阻隔性劣化的问题等等。此外，在大气压等离子体CVD法中，在大气压下保持等离子体放电，因此需要在其间间隙为数毫米左右的电极之间施加高频脉冲电压，并且在面向膜基材的对电极上产生并沉积颗粒状化合物，在颗粒状化合物中，源自原料气体的活性物质重新结合，因此难以连续地产生稳定的涂膜。

[0009] 本发明的目的在于通过廉价地提供具有优异阻隔性的薄膜层压膜来解决上述问题。本发明的另一个目的在于提供一种制造薄膜层压膜的方法，其中借助于具有低设备成本和运行成本的大气压等离子体CVD将多个薄膜涂覆在塑料膜上，并且还提供一种能够长时间连续操作并能够产生高速涂布的薄膜层压膜生产设备。

问题的解决方案

[0010] 根据本发明的薄膜层压膜包括塑料膜、含有氧化硅作为主要组成的第一氧化硅基薄膜和第一无定形碳基薄膜，其中第一无定形碳基薄膜在第一氧化硅基薄膜上形成，并且第一氧化硅基薄膜具有直径在10-200nm范围内的针孔。

[0011] 根据本发明的薄膜层压膜包括其中第一无定形碳基薄膜的一部分贴合(fit)到针孔中的模式。另外，根据本发明的薄膜层压膜优选还包含第二氧化硅基薄膜和/或第二无定形碳基薄膜。

[0012] 根据本发明的薄膜层压膜包括塑料膜、在塑料膜的一个表面上形成的第一无定形碳基薄膜、在第一无定形碳的一个表面上形成的第一氧化硅基薄膜以及在所述第一氧化硅基薄膜的一个表面上形成的第二无定形碳基薄膜，其中所述第一氧化硅基薄膜具有直径在10-200nm范围内的针孔。通过采用该结构，能够提高薄膜对基材的粘附性，并且能够进一步提高气体阻隔性。当薄膜层压膜经历涉及弯曲或变形等的二次加工时，还可以限制气体阻隔性下降。根据本发明的薄膜层压膜包括其中第二无定形碳基薄膜的一部分贴合到针孔中的模式。

[0013] 在根据本发明的薄膜层压膜中，优选第一无定形碳基薄膜的厚度在没有针孔的位置处为每层10-150nm，并且第一氧化硅基薄膜的厚度在没有针孔的位置处为每层5-100nm。通过采用这种结构，可以进一步提高气体阻隔性，同时限制薄膜中裂缝的形成。

[0014] 在根据本发明的薄膜层压膜中，塑料膜优选为聚酯基膜或尼龙膜。由于聚酯膜作为包装材料具有各种等级，因此易于使用，并且尽管尼龙膜具有在高湿度下降低氧气阻隔性的性质，但通过本发明可以限制该降低。

[0015] 根据本发明的用于制造薄膜层压膜的方法包括以下步骤：在大气压下向碳基原料气体施加高频脉冲电压的步骤，所述碳基原料气体是包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物，由此所述碳基原料气体形成放电等离子体，使形成为放电等离子体的所述碳基原料气体与其上要形成膜的表面接触，并且在所述表面上形成无定形碳基薄膜；以及在大气压下向金属氧化物原料气体施加高频脉冲电压的步骤，所述金属氧化物原料气体是包含惰

性气体的稀释气体、气化的含硅有机金属化合物和氧气的混合物，由此金属氧化物原料气体形成放电等离子体，使形成为放电等离子体的所述金属氧化物原料气体与其上要形成膜的表面接触，并在所述表面上形成氧化硅基薄膜。另外，根据本发明的用于制造薄膜层压膜的方法包括：制备塑料膜的步骤；在大气压下将高频脉冲电压施加到碳基原料气体的步骤，所述碳基原料气体是包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物，由此所述碳基原料气体形成放电等离子体，以及使形成为放电等离子体的所述碳基原料气体与所述塑料膜的一个表面接触，以形成第一无定形碳基薄膜；在大气压下向金属氧化物原料气体施加高频脉冲电压的步骤，所述金属氧化物原料气体是包含惰性气体的稀释气体、气化的含硅有机金属化合物和氧气的混合物，由此所述金属氧化物原料气体形成放电等离子体，以及使形成为放电等离子体的所述金属氧化物原料气体与所述第一无定形碳基薄膜的一个表面接触以形成第一氧化硅基薄膜；以及在大气压下将高频脉冲电压施加到碳基原料气体的步骤，所述碳基原料气体是包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物，由此所述碳基原料气体形成放电等离子体，以及使形成为放电等离子体的所述碳基原料气体与所述第一氧化硅基薄膜的一个表面接触以形成第二无定形碳基薄膜。

[0016] 在本发明的薄膜层压膜的制造方法中，所述有机金属化合物为选自三甲基硅烷(TrMS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四甲氧基硅烷(TMOS)和六甲基二硅氧烷(HMDSO)中的至少一种。这使得可以稳定地形成氧化硅基薄膜。

[0017] 根据本发明的用于制造薄膜层压膜的设备是在构成基材的条状塑料膜的至少一个表面上，通过大气压等离子体CVD层压至少2个薄膜的设备，所述设备的特征在于其包括排成一行的至少两个室和高频脉冲电源；所述室中的每一个包括入口/出口，所述条状塑料膜在室内来回穿过该入口/出口；第一辊电极组，其包括多个辊电极，所述多个辊电极接触所述条状塑料膜的在其向外路径上的非成膜表面并通过围绕其轴线旋转来传送所述条状塑料膜；以及第二辊电极组，其包括多个辊电极，所述多个辊电极接触所述条状塑料膜的在其返回路径上的非成膜表面并通过围绕其轴线旋转传送所述条状塑料膜，第一辊电极组和第二辊电极组布置在每个室的内部空间内、在使得条状塑料膜的在其向外路径上的成膜表面和条状塑料膜的在其返回路径上的成膜表面平行且在它们之间具有间隙的位置处，并且用于吹出用于形成一层薄膜的原料气体的原料气体喷嘴也设置在其中；所述第一辊电极组中的所述多个辊电极彼此不接触并且在辊外周上具有介电层，所述第二辊电极组中的所述多个辊电极彼此不接触并且在辊外周上具有介电层，所述第一辊电极组或所述第二辊电极组中的任一个具有从高频脉冲电源施加到其上的高频脉冲电压，而另一个接地，并且所述第一辊电极组和所述第二辊电极之间的空间由于施加所述高频脉冲电压而形成放电空间；所述原料气体喷嘴将所述原料气体吹向所述放电空间；并且相邻室中的所述原料气体喷嘴提供不同原料气体流。

发明的有益效果

[0018] 根据本发明的薄膜层压膜具有高气体阻隔性，其不易由于在作为包装材料的加工期间的弯曲或由于来自印刷等的应力而劣化。此外，由于使用大气压CVD，所以它与传统的真空工艺相比，可以降低设备成本和运行成本。成膜速率也大于真空工艺的成膜速度，并且生产成本可以显著降低。

附图说明

[0019] 图1是根据实施方式的一种模式的用于制造薄膜层压膜的设备的示意图，其中(A)是整体视图，(B)是辊电极51的放大图；

图2是根据实施方式的一种模式的用于制造薄膜层压膜的设备的变形例1的示意图。

图3是表示实施方式的一种模式的用于制造薄膜层压膜的设备的变形例2的示意图。

图4是根据实验示例1的没有涂层的SEM图像；

图5是根据实验示例3的SEM图像，其具有50nm SiOx膜的涂层；

图6是根据实验示例5的SEM图像，其具有100nm SiOx膜的涂层；

图7是根据实验示例7的SEM图像，其具有50nm DLC膜的涂层；

图8是根据实验示例9的SEM图像，其具有100nm DLC膜的涂层；

图9是根据实验示例15的SEM图像，其具有100nm DLC/50nm SiOx/100nm DLC层压膜的涂层；

图10是根据实验示例19的SEM图像，其具有100nm DLC/100nm SiOx/100nm DLC层压膜的涂层；和

图11是根据实验示例33的SEM图像，具有50nm SiOx/100nm DLC层压膜的涂层。

具体实施方式

[0020] 下面将参照附图详细描述本发明的实施方式的模式。应该注意的是，本发明不限于下面描述的实施方式的模式。示例性实施方式仅仅是示例，并且可以根据本领域技术人员的知识来实现各种修改或改进。应该注意的是，在说明书和附图中具有相同附图标记的组成元件表示相同的部件。

[0021] (薄膜层压膜)

根据本实施方式的模式的薄膜层压膜具有这样的结构，其中每个一层或总共三层或更多层的交替层的以氧化硅为主要成分的氧化硅基薄膜和无定形碳基薄膜在构成基材的塑料膜的至少一个表面上被层压，所述薄膜层压膜包括由一组形成的至少一个层压单元，其中在所述氧化硅基薄膜上形成所述无定形碳基薄膜，氧化硅基薄膜具有直径在10-200nm范围内的针孔。在此，根据本实施方式的模式的薄膜层压膜包括使形成于氧化硅基薄膜上的无定形碳基薄膜配合到氧化硅基薄膜中的针孔内的模式。

[0022] 通过大气压CVD形成的无定形碳基薄膜在提高气体阻隔性方面没有很大的效果，因为所述膜是类聚合物的，但是所述膜是柔性的并且改善了与基材的粘合性，因此具有很强的抗弯曲性。同时，根据SEM观察，氧化硅基薄膜形成有大量直径为0.01-0.2微米的针孔。然而，氧化硅基薄膜比无定形碳基薄膜更接近无机膜，并且除了针孔以外具有更高的气体阻隔性。然而，氧化硅基薄膜致密且因此具有较差的粘附性和较弱的抗弯曲加工性。当在硅氧化物基薄膜上涂覆无定形碳基薄膜时，以无定形碳填充氧化硅基薄膜中的针孔的方式进行沉积，并且在由于无定形碳基薄膜被缓冲而降低加工损伤时气体阻隔性有显著提高。

[0023] 构成基材的塑料膜优选为聚酯膜或尼龙膜。聚酯膜包括：聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯树脂(例如在聚酯醇组分中用环己烷二甲醇代替乙二醇的共聚物)、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂和聚萘二甲酸乙二醇酯树脂。尼龙膜包括：

包括尼龙6、尼龙66和尼龙12的脂族聚酰胺，以及其中芳族聚酰胺芳族二羧酸和例如间苯二甲胺(meta-xylylenediamine)与脂族聚酰胺共混的聚酰胺膜。膜厚例如为12-50μm，更优选为12-20μm。层压膜的成膜表面是塑料膜的一个或两个表面。当仅在层压膜的一个表面上形成膜时，可以在其上未层压薄膜的表面上层压不同的塑料膜或纸或纸板。

[0024] 以氧化硅为主要成分的氧化硅基薄膜不限于SiO_2膜，还包括SiO_x膜，其为表示为SiO:CH等的膜，其中来源于有机硅化合物的C和H结合到骨架(skeleton)上。此处，在等离子体CVD法中使用比大气压低的压强的成膜真空法时，氧化硅基薄膜不形成为具有针孔(例如参照非专利文献1的图8)。然而，当在大气压下使用大气压方法形成膜时，形成上述针孔。因此，根据该实施方式的模式的薄膜层压膜解决了当使用大气压方法时产生的针孔的问题。氧化硅基薄膜的厚度在没有针孔的位置处优选为每层5-100nm，并且更优选10-50nm。如果膜厚小于5nm，则可能无法实现气体阻隔性。此外，如果膜厚超过100nm，则可能形成裂纹。

[0025] 无定形碳基薄膜包括含有最多50原子％氢原子的无定形碳氢化合物膜(a-C:H)，其是通过大气压方法形成的DLC。无定形碳基薄膜的层压厚度在氧化硅基薄膜中不存在针孔的位置每层优选为10-150nm，更优选为50-100nm。如果膜厚小于10nm，则可能无法实现气体阻隔性。此外，如果膜厚超过150nm，则可能形成裂纹。此外，当发生层压时，无定形碳基薄膜的厚度优选大于氧化硅基薄膜的厚度。这使得可以展现限制氧化硅基薄膜中裂纹形成的更大效果。

[0026] 接下来将描述氧化硅基薄膜和无定形碳基薄膜的层压形式。根据该实施方式的模式的薄膜层压膜包括至少一个层压组，其中在氧化硅基薄膜上形成无定形碳基薄膜。当层压氧化硅基薄膜和无定形碳基薄膜中的每一层时，在塑料膜上形成氧化硅基薄膜，并且在氧化硅基薄膜上形成无定形碳基薄膜。当层压总共三层交替层时，在塑料膜上形成氧化硅基薄膜，在氧化硅基薄膜上形成无定形碳基薄膜，并在无定形碳基薄膜上形成氧化硅基薄膜，并且当进一步层压时，这些薄膜交替层压。此外，根据不同的形式，在塑料膜上形成无定形碳基薄膜，在无定形碳基薄膜上形成氧化硅基薄膜，并且在氧化硅基薄膜上形成无定形碳基薄膜，并且当进一步的层被层压，这些薄膜被交替地层压。无论哪种形式，至少包括一个层压单元。

[0027] 优选地，根据本实施方式的薄膜层压膜形成在塑料膜的表面上，并且交替层压总共三层或更多层薄膜，其中氧化硅基薄膜和无定形碳基薄膜在无定形碳基薄膜上连续形成。通过在塑料膜的表面上形成无定形碳基薄膜，可以实现优异的粘合。此外，通过层压一组或多组层压单元，其中氧化硅基薄膜中的针孔被无定形碳基薄膜覆盖，可以实现高气体阻隔性。层压的层数的上限优选为包含氧化硅基薄膜层和无定形碳基薄膜层的合计10层。如果层数多于10层，则膜厚增加并且在层压薄膜中存在形成裂缝的风险，而层压过程也变得复杂，需要更多时间并且在实际应用方面存在经济缺陷。层压的层数优选在三层和五层之间。

[0028] (薄膜层压膜的制造方法)

接下来将描述用于制造薄膜层压膜的方法。薄膜层压膜的层压形式如上所述。分别执行以下步骤以形成无定形碳基薄膜或氧化硅基薄膜。

[0029] (形成无定形碳基薄膜的步骤)

所使用的原料气体是作为包含惰性气体的稀释气体和烃气体的混合物的碳基原料气

体。使用大气压等离子体方法，并且因此惰性气体优选为氮气。烃气体是含有碳、氢和/或氧的混合物，优选乙炔、甲烷、乙烷或丙烷或其混合物中的任何一种。碳基原料气体中的烃气体浓度优选为1-10体积％，更优选为2-5体积％。在大气压下施加高频脉冲电压，由此碳基原料气体形成放电等离子体，使形成为放电等离子体的碳基原料气体与其上要形成膜的表面接触，并且在所述表面上形成无定形碳基薄膜。高频脉冲电压的脉冲重复频率优选为10-50kHz，更优选为15-30kHz。施加的高频脉冲电压优选在0-峰值处为5-30kV，并且更优选在7-20kV。此外，脉冲峰值宽度优选为1-10微秒，更优选为2-5微秒。成膜时间优选为达到所需膜厚的时间，但是例如优选为0.5-2秒。

[0030] (形成氧化硅基薄膜的步骤)

所使用的原料气体是金属氧化物原料气体，其是包含惰性气体的稀释气体、气化的含硅有机金属化合物和氧气的混合物。惰性气体优选为氮气。有机金属化合物优选为选自由三甲基硅烷(TrMS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四甲氧基硅烷(TMOS)和六甲基二硅氧烷(HMDSO)组成的组中的至少一种。有机金属化合物在金属氧化物原料气体中的浓度优选为10-200ppm(体积比)，更优选为20-100ppm。金属氧化物原料气体中的氧气浓度优选为1-10体积％，更优选为2-5体积％。混合惰性气体、有机金属化合物和氧气的顺序可以包括同时混合三者或开始混合任何两者然后进一步混合剩余的一者。在这种实施方式中优选的顺序包括首先混合惰性气体和有机金属化合物，因为有机金属化合物起泡，然后与氧气混合。TrMS在常温和大气压下是气体，因此可以通过将惰性气体和氧气以各自的预定比率混合来获得原料气体。在大气压下施加高频脉冲电压，由此金属氧化物原料气体形成放电等离子体，并且使形成为放电等离子体的金属氧化物原料气体与其上要形成膜的表面接触，并且在所述表面上形成氧化硅基薄膜。施加高频脉冲电压的条件与形成无定形碳基薄膜时的条件相同。

[0031] 形成无定形碳基薄膜的步骤或形成氧化硅基薄膜的步骤中的任一个都可以先进行，然后再进行另一步骤，由此可以层压膜。如果需要，交替重复这些步骤。当重复这些步骤时，执行在先的薄膜形成步骤，之后优选在0-60秒的范围内进行随后的薄膜形成步骤。层压间隔越短，大气中的水分等的吸附越少，并且薄膜之间的粘合性越好。

[0032] (用于制造薄膜层压膜的设备)

根据本实施方式的用于制造薄膜层压膜的设备采用膜形成，其中至少两个薄膜通过大气压等离子体CVD层压在构成基材的条状塑料膜的至少一个表面上。生产设备在传送条状塑料膜的同时进行连续成膜，并且可以层压这些薄膜，并具有高生产率。将参照图1描述根据本实施方式的模式的用于制造薄膜层压膜的设备。

[0033] 图1示出了根据该实施方式的模式的用于制造薄膜层压膜的设备100，其中(A)是整体视图，(B)是辊电极51的放大图。制造设备100包括至少两个排成一行的室7(7A,7B)和高频脉冲电源45,46。在图1中，室7A和室7B串联设置。如果生产设备100包括三个或更多个室7(未示出)，则这些室也被串联布置。生产设备100包括：成膜辊1，其上缠绕构成基材的条状塑料膜；以及辊2，其用于缠绕成膜后的条状塑料膜。首先从辊1卷绕出的条状塑料膜穿过其中形成有第一层薄膜的室7A的内部，然后穿过其中形成第二层薄膜的室7B的内部。在离开室7B之后，条状塑料膜通过传送辊5,6向后折回，并且再次通过其中形成第三层薄膜的室7B的内部。然后条状塑料膜再次穿过其中形成第四层薄膜的室7A的内部。条状塑料膜然后

离开室7A，然后卷绕到辊2上。直到它到达用于折回的传送辊5,6，条状塑料膜在其向外路径上是塑料膜3，之后，其在返回路径上变成塑料膜4。在其向外路径上的塑料膜3的传送路径由传送辊21,22,23,24,25,26确定。塑料膜4的传送路径由传送辊27,28,29,30,31,32决定。用于折回的传送辊5,6夹紧其间的塑料膜。此外，所有的传送辊优选以同步旋转的方式驱动，使得塑料膜能够平稳地传送。

[0034] 制造设备100使得第一层薄膜和第四层薄膜具有相同的组成(称为“组成A”)，并且第二层薄膜和第三层薄膜具有相同的组成(称为“组成B”)。所得到的薄膜层压膜因此具有三层结构，从底部开始在条状塑料膜上包含组成A/组成B/组成A.

[0035] 接下来将详细描述室7A。室7A包括分隔件8中的入口/出口12a,12b以及分隔件9中的入口/出口13a,13b，以便条状塑料膜3,4来回穿过室7A内部。从入口/出口的角度看，膜与入口/出口端部之间的距离优选为0.1-0.5mm，而不干扰条状塑料膜3,4，并且最小化气体的进出室的进入和离开。通过在入口/出口13a,13b中提供片状或布状帘以便接触塑料膜，可以防止气体进出室的进入和离开。第一辊电极组55包括多个辊电极53,54，所述多个辊电极53,54接触条状塑料膜3的在其向外路径上的非成膜表面并通过围绕其轴线旋转来传送条状塑料膜3，并且第二辊电极组52包括多个辊电极50,51，所述多个辊电极50,51与条状塑料膜4的在其返回路径上的非成膜表面接触，并通过围绕其轴线旋转来传送条状塑料膜4，第一辊电极组55和第二辊电极组52设置在室7A的内部空间内，在使得条状塑料膜3的在其向外路径上的成膜表面和条状塑料膜4的在其返回路径上的成膜表面平行且其间有间隙的位置处。由间隙(条状塑料膜3的在其向外路径上的成膜表面与条状塑料膜4的在其返回路径上的成膜表面之间的距离)形成的间隔优选为1-5mm，特别优选为1-3mm。应该注意的是，由间隙形成的间隔可以通过用于移动辊电极的机构来调整。第一辊电极组55中的多个辊电极53,54以不相互接触的方式间隔设置。图1示出了第一辊电极组55中的多个辊电极有两个的模式，但可以有三个或更多。第二辊电极组52中的多个辊电极50,51以不相互接触的方式间隔设置。图1示出了第二辊电极组52中的多个辊电极有两个的模式，但也可以有三个或更多。第一辊电极组55中的多个辊电极53,54和第二辊电极组52中的多个辊电极50,51在其辊外周上包括介电层。将参照图1(B)描述辊电极51。辊电极51包括圆柱形电极体51a和位于圆柱体轴线上的旋转轴51b，并且还包括在圆柱形电极体51a的辊外周上的介电层51c。其他辊电极50,53,54,56,57,59,60也是相同的。例如，介电层51c具有将聚酰亚胺带、氟基橡胶带或硅橡胶带缠绕在辊外周上的形式，或者在辊的外周上涂覆诸如氧化铝之类的绝缘氧化物膜的形式。辊外周的整个表面优选被介电层覆盖。在图1中，第一辊电极组55接地。此外，第二辊电极组52具有从高频脉冲电源45施加的高频脉冲电压。应该注意，高频脉冲电压可以施加到第一辊电极组55，并且第二辊电极组52可以接地。第一辊电极组55中的多个辊电极53,54通过优选接地的导电构件彼此电连接。此外，第二辊电极组52中的多个辊电极50,51通过优选被施加了高频脉冲电压的导电构件彼此电连接。例如，导电构件优选与辊电极的旋转轴一起导电。作为施加高频脉冲电压的结果，第一辊电极组55与第二辊电极组52之间的空间71形成放电空间。此外，用于吹出用于形成第一层薄膜的原料气体的原料气体喷嘴41设置在室7A内的空间中。原料气体喷嘴41优选设置在在其向外路径的塑料膜3和在其返回路径上的塑料膜4最初穿过空间71的位置之前的位置，如从在其向外路径的塑料膜3看到的。例如，空间71在膜传送方向上的长度为20-200mm。原料气体喷嘴41朝向放电空间(空间

71)吹出原料气体。另外，在室7A的内部空间中隔着空间71与原料气体喷嘴41相对的位置设置有排出口42。通过放电空间(空间71)的原料气体通过排出口42被排出。

[0036] 接下来将详细描述室7B。室7B包括分隔件10中的入口/出口14a,14b和分隔件11中的入口/出口16a,16b，以便条状塑料膜3,4来回穿过室7B内部。从入口/出口的角度看，膜与入口/出口端部之间的距离优选为0.1-0.5mm，而不干扰条状塑料膜3,4，并且最小化气体的进出室的进入和离开。通过在入口/出口14a,14b中提供片状或布状帘以便接触塑料膜，可以防止气体进出室的进入和离开。第一辊电极组61包括多个辊电极59,60，所述多个辊电极59,60接触条状塑料膜3的在其向外路径上的非成膜表面并且通过围绕其轴线旋转来传送条状塑料膜3，并且第二辊电极组58包括多个辊电极56,57，所述多个辊电极56,57与条状塑料膜4的在其返回路径上的非成膜表面接触，并且通过围绕其轴线旋转来传送条状塑料膜4，第一辊电极组61和第二辊电极组58设置在室7B的内部空间的内侧，在使得其向外路径上的条状塑料膜3的成膜表面和其返回路径上的条状塑料膜4的成膜表面平行与其间有间隙的位置处。由间隙(条状塑料膜3的其向外路径上的成膜表面与条状塑料膜4的在返回路径上的成膜表面之间的距离)形成的间隔优选为1-5mm，特别优选为1-3mm。应该注意的是，由间隙形成的间隔可以通过用于移动辊电极的机构来调整。第一辊电极组61中的多个辊电极59,60以不相互接触的方式间隔设置。图1示出了第一辊电极组61中的多个辊电极有两个的模式，但也可以是三个或更多。第二辊电极组58中的多个辊电极56,57以不相互接触的方式间隔设置。图1示出了第二辊电极组58中的多个辊电极有两个的模式，但也可以是三个或更多。第一辊电极组61中的多个辊电极59,60和第二辊电极组58中的多个辊电极56,57在辊的外周上包括介电层(这与辊电极51的介电层51c相同)。例如，介电层具有聚酰亚胺带、氟类橡胶带或硅橡胶带缠绕在辊外周的形式，或者在辊的外周上涂覆氧化铝等绝缘氧化物膜的形式。辊外周的整个表面优选被介电层覆盖。在图1中，第一辊电极组61接地。此外，第二辊电极组58具有从高频脉冲电源46向其施加的高频脉冲电压。应该注意，高频脉冲电压可以施加到第一辊电极组61，并且第二辊电极组58可以接地。第一辊电极组61中的多个辊电极59,60通过优选接地的导电构件彼此电连接。此外，第二辊电极组58中的多个辊电极56,57通过优选被施加高频脉冲电压的导电构件彼此电连接。例如，导电构件优选与辊电极的旋转轴一起导电。作为施加高频脉冲电压的结果，第一辊电极组61和第二辊电极组58之间的空间72形成放电空间。用于吹出用于形成第一层薄膜的原料气体的原料气体喷嘴43还设置在室7B内的空间中。原料气体喷嘴43优选设置在向外路径上的塑料膜3和其返回路径上的塑料膜4开始通过空间72的位置之前的位置处，如从向外路径上的塑料膜3所看到的。例如，膜传送方向上的空间72的长度为20-200mm。原料气体喷嘴43朝向放电空间(空间72)吹出原料气体。另外，在室7B的内部空间中隔着空间72与原料气体喷嘴43相对的位置处设有排出口44。已通过放电空间(空间72)的原料气体通过排出口44被排出。

[0037] 优选在室7A与室7B之间设置由分隔件9,10包围的中央隔室17。排出口15设置在中央隔室17中。包含来自室7A,7B的从入口/出口13a,13b,14a,14b泄漏到中央隔室17的原料气体的气体从排出口15排出。这使得可以限制每个室7A,7B的内部空间中的气体的混合。

[0038] 相邻室(7A和7B)中的原料气体喷嘴41,43提供不同类型的原料气体流。就原料气体而言，例如，碳基原料气体从室7A中的原料气体喷嘴41流出，同时碳基原料气体从室7B中的原料气体喷嘴43流出并且金属氧化物原料气体也从其中流出。通过这种方式，薄膜层压

膜具有三层结构，即，从底部开始，在条状塑料膜上的无定形碳基薄膜/氧化硅基薄膜/无定形碳基薄膜。此外，如果气体类型的关系颠倒，则薄膜层压膜具有三层结构，即，从底部开始，条状塑料膜上的氧化硅基薄膜/无定形碳基薄膜/无定形碳基薄膜。

[0039] 接下来将描述生产设备100的变型例。在室7A,7B和用于折回的传送辊5,6连续布置的位置处可以增加一个室，使得该布置是按照以下顺序：室7A、室7B、室(未示出；以下称为“室C”)、用于折回的传送辊5,6。通过将三个室串联排列，并从原料气体喷嘴和相邻的室提供不同种类的原料气体流，可以增加层压的薄膜的数量。例如，如果在室7A中使用用于形成具有组成A的薄膜的原料气体A，则在室7B中使用用于形成具有组成B的薄膜的原料气体B，并且原料气体A用于室C1中，薄膜层压膜具有五层结构，即，从底部开始，条状塑料膜上的组成A薄膜/组成B薄膜/组成A薄膜/组成B薄膜/组成A薄膜。另外，可以在室C和用于折回的传送辊5,6之间添加一个或多个室。这使得可以进一步增加层压的数量。

[0040] 接下来参照图2描述生产设备20。代替生产设备100的辊电极组，生产设备200设置有成对的板状电极152,155。高频脉冲功率电源145连接到板状电极152的板152a。板状电极155的板155a接地。这种连接关系可能会颠倒过来。用于将塑料膜3,4平滑地导入在成对的板状电极152,155之间形成的空间中的传送辊153优选地布置在板状电极152,155的在塑料膜3,4的前进方向上的前部和后部。介电层152b,155b可以分别设置在板152a,155a的相对表面上。介电层152b,155b可以与生产设备100中的介电层相同。在这种情况下，介电层152b,155b的表面优选具有与塑料膜3,4的低摩擦系数，使得所述塑料膜3,4与其光滑接触。而且，在室7B中设置成对的板状电极158,161来代替辊电极组。成对的板状电极158,161优选与成对的板状电极152,155具有相同的结构。

[0041] 接下来参考图3描述生产设备300。代替生产设备100的辊电极组，生产设备300设置有带状电极组252，在该带状电极组252中，导电带270卷绕到带驱动辊250,251上。所述生产设备还设置有带状电极组255，其中导电带271缠绕到带驱动辊253,254上。带状电极组252和带状电极组255成对，并且带状电极组252和带状电极组255被布置成使得带270和271的相对表面平行。带驱动辊251可以通过旋转轴251a旋转，而另一个带驱动辊同样具有旋转轴。带驱动辊250,251,253,254优选具有用于在传送塑料膜3,4的同时转动带270,271的机构。带270,271的材料优选为金属，例如金、银、铂、不锈钢、铜或铁，并且带270,271的相对表面优选由介电层270a,271a覆盖。介电层270a,271a优选为诸如硅橡胶或耐热塑料之类的介电片。带270的与其上设置有介电层270a的表面相对的表面(即，带270的内表面)是与辊式触头274接触的金属暴露表面。高频脉冲功率电源245连接到辊式触头274的旋转轴。带271的与其上设置有介电层271a的表面相对的表面(即带271的内表面)是与辊式触头275接触的金属暴露表面。辊式触头275的旋转轴接地。应该注意的是，功率输入和接地连接关系可以颠倒。此外，设置成对的带状电极组258,261来代替室7B中的辊电极组。成对的带状电极组258,261优选与成对的带状电极组252,255具有相同的结构。

[0042] 通过原料气体供给量、原料气体浓度和原料气体等离子体形成条件等调节在室内形成薄膜的速度，使得在预定膜传送速率实现所需的膜厚度。此外，在确定成膜条件的实验操作期间，所述操作是在这样的条件下进行的，即在室中形成薄膜的速率恒定(例如，DLC成膜速率为50nm/秒，SiOx成膜速率为10nm/秒)，并且可以通过调节膜传送速率以达到所需膜厚的方式形成膜。在这种情况下，可以通过在适当的时间开启/关闭室中的膜形成而不是永

久地形成膜来调整膜传送速率。

实施例

[0043] 以下将通过示例性实施方式来更详细地描述本发明，但是本发明决不限于这些示例性实施方式。

[0044] 将描述一个实例，其中作为本发明的目的的薄膜层压膜是使用如下类型的设备来生产的：其中三个室(室7A、室7B和未在图1中示出的室C)串联布置，如生产设备100的变型示例中所示。室7A位于成膜辊1的一侧，而室C位于传送辊5,6的一侧。

[0045] (基材)

尼龙膜(由Kohjin Co.,Ltd.生产;Bonyl RX，厚度15微米)被用作基材，并被形成为宽度为100mm、长度为10m的辊状。此外，聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(由Toray Industries,Inc.生产;Lumirror S10，厚度23微米)被使用并且形成为具有100mm宽度和10m长度的辊状。

[0046] 表1a、表1b、表1c和表1d显示了实验示例的实验条件。应该注意的是，由放电空间(空间71,72)形成的间隙在所有的室中都是2mm。在95kPa(0.095MPa)的常压条件下形成放电等离子体，并且室内压强(包括放电空间(空间71,72)内的压强)也保持相同。在18kV的负峰值电压和10微秒的20kHz的峰值宽度条件下施加高频电压。此外，常压条件通过在95kPa的压强下用氮气置换而在室内设置。辊电极由铜制成，并且缠绕在辊外周上的介电层是硅橡胶带。在空间(在该空间中由面对的辊电极产生等离子体)中的间隔在膜的前进方向上为20mm。

[0047] 室B中的金属氧化物原料气体如下制备。

[0048] (使用TrMS)

将包含氮气的稀释气体、TrMS和氧气混合而得到的原料气体导入原料气体喷嘴43。

[0049] (使用HMDSO)

通过在蒸汽发生器(蒸发器)中将包含氮气的稀释气体和HMDSO混合以形成蒸气形式的前体混合物并随后与氧气混合而获得的原料气体引入原料气体喷嘴43。

[0050] 原料气体喷嘴包括狭缝状的气体导入部，其宽度与放电空间(空间71,72)的宽度相同。排出口由狭缝状的吸气口构成，其宽度与放电空间(空间71,72)的宽度相同。

[0051] 每次调整膜传送速率以达到每个层压层的预定膜厚度。在这些实验的条件下，无定形碳基薄膜(表示为DLC薄膜)的成膜速率为50nm/秒，氧化硅基薄膜的成膜速度(表示为SiOx薄膜)为10nm/秒，因此为了控制各层的厚度，根据传送时间调整在等离子体产生空间中移动20mm距离的时间。此外，如上所述，当在所使用的实际设备中传送速度恒定时，可以通过改变等离子体产生空间的距离来控制每层的厚度。

[0052] 如下在实验示例33和34中形成膜。即，在室7A中未形成膜，而是通过穿过室7B形成膜，并且通过穿过室7C进一步形成膜之后，返回路径包括卷绕而不在室7B或室7A中形成膜。

[0053] (OTR)

使用氧气透过率测定装置(Mocon,Inc.制造，型号OX-TRAN 2/20)测定透氧系数(透氧率:OTR)。

(膜厚)

使用触针表面轮廓仪(Dektak 3030，由Veeco Instruments,Inc.,USA制造)测量膜厚

度。

[0054] 表1a

实验示例		基材膜	室 7A			室 7B				室 C				薄膜层结构			
		树脂型/厚度(μm)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率	氧气流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec	合成压强(kPa)	材料/厚度(nm)(从底层向顶层给出)	相对湿度(% RH)	OTR (cc/m²/24h/atm)
1	参考示例	PA/15	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	基材膜(无膜/控制)	50	39
2	参考示例	PA/15	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-		90	135
3	对照示例	PA/15	-	-	-	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95	SiOx50	50	15.5
4	对照示例	PA/15	-	-	-	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95		90	66
5	对照示例	PA/15	-	-	-	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95	SiOx100	50	5.2
6	对照示例	PA/15	-	-	-	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95		90	36
7	对照示例	PA/15	乙炔/1			-	-	-	-	-	-	-	95	DLC50	50	40
8	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-	-	-	95		90	135
9	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-	-	-	95	DLC100	50	38
10	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-	-	-	95		90	130

表1b

实验示例		基材膜	室 7A			室 7B				室 C				薄膜层结构		
		树脂型/厚度(μm)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率	氧气流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec	合成压强(kPa)	材料/厚度(nm)(从底层向顶层给出)	相对湿度(% RH)	OTR (cc/m²/24h/atm)
11	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-	-	-	95	DLC150	50	38
12	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-		-	95		90	130
13	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-	-	-	95	DLC200	50	38
14	对照示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	-	-	-	-	-	-	-	95		90	127
15	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95	DLC100/SiOx50/DLC100	50	3
16	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95		90	16
17	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	乙炔/1	5	18/20/10	95	DLC100/SiOx50/DLC100/SiOx50/DLC100	50	2
18	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	乙炔/1	5	18/20/10	95		90	12

表1c

实验示例		基材膜	室 7A			室 7B				室 C			合成压强(kPa)	薄膜层结构	相对湿度(% RH)	OTR (cc/m²/24h/atm)
		树脂型/厚度(μm)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率	氧气流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec		材料/厚度(nm)(从底层向顶层给出)		
19	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95	DLC100/SiOx100/DLC100	50	5
20	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95		90	18
21	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95	DLC150/SiOx50/DLC150	50	1
22	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	-	-	-	95		90	4
23	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	乙炔/1	5	18/20/10	95	DLC150/SiOx50/DLC150/SiOx50/DLC150	50	1
24	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	18/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	乙炔/1	5	18/20/10	95		90	1
25	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	14/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	14/20/10	-	-	-	95	DLC50/SiOx50/DLC50	50	15
26	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	14/20/10	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	14/20/10	-	-	-	95		90	48

表1d

实验示例		基材膜	室 7A			室 7B				室 C			合成压强(kPa)	薄膜层结构	相对湿度	OTR (cc/m²/24h/
		树脂型/厚度(μm)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率	氧气流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec)	原料气体/流率(L/分)	氮气流率(L/分)	高频脉冲电压(kV)/频率(kHz)/峰宽(μsec		材料/厚度(nm)(从底层向顶层给出)	(% RH)	atm)
27	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	14/20/10	TrMS/0.02g/分钟	0.5	20	14/20/10	-	-	-	95	DLC100/SiOx50/DLC100	50	12
28	实验示例	PA/15	乙炔/1	5	14/20/10	TrMS/0.02g/分钟	0.5	20	14/20/10	-	-	-	95		90	38
29	参考示例	PET/23	乙炔/1	-	-	-	-	-	-	--	-	--	-	基材膜(没有膜/对照)	50	50
30	参考示例	PET/23	乙炔/1	-	-	-	-	-	-	--	-	--	-		90	52
31	实验示例	PET/23	乙炔/1	5	14/20/10	TrMS/0.02g/分钟	0.5	20	14/20/10	-	-	-	95	DLC100/SiOx50/DLC100	50	20
32	实验示例	PET/23	乙炔/1	5	14/20/10	TrMS/0.02g/分钟	0.5	20	14/20/10	-	-	-	95		90	21
33	实验示例	PA/15	-	-	-	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	乙炔/1	5	18/20/10	95	SiOx50/DLC100 (注 1)	50	6
34	实验示例	PA/15	-	-	-	TrMS/0.5ml/分钟	0.5	20	18/20/10	乙炔/1	5	18/20/10	95		90	29

PA:Kohjin,Bonyl RX,厚度15微米

TrMS:三甲基硅烷

HMDSO:六甲基二硅氧烷

PET:Toray,Lumirror S10,厚度23微米

(注1)在室7A内未形成膜,通过穿过室7B形成膜,通过穿过室7C进一步形成膜,然后返回路径包括卷绕而不在室7B或室7A中形成膜。

[0055] 实验条件、得到的薄膜层结构和OTR测量结果在实验示例1-34中进行比较。此外，图4-图11显示了通过扫描电子显微镜进行表面观察的图像。图4是根据实验示例1的SEM图像，其中基材未涂布。图5是根据实验示例3的SEM图像，其具有50nm SiOx膜涂层。图6是根据实验示例5的SEM图像，其具有100nm SiOx膜涂层。图7是根据实验示例7的SEM图像，其具有50nm DLC膜涂层。图8是根据实验示例9的SEM图像，其具有100nm DLC膜涂层。图9是根据实验示例15的SEM图像，其具有100nm DLC/50nm SiOx/100nm DLC层压膜涂层。图10是根据实验示例19的SEM图像，其具有100nm DLC/100nm SiOx/100nm DLC层压膜涂层。图11是根据实验示例33的SEM图像，其具有50nm SiOx/100nm DLC层压膜涂层。

[0056] 参考图5和图6，在基材上形成的SiOx膜中产生了大量直径为10-200nm的针孔。与此相反，参照图7和图8，在基材上形成的DLC膜中，针孔的形成不明显，表面光滑。另外，参照图9和图10，在基材上形成有由DLC/SiOx/DLC构成的三层结构的薄膜中，观察到白色的点状体。此外，参照图11，在基材上形成的包含SiOx/DLC的双层结构的薄膜中观察到与三层结构中相同的白色点状体。

[0057] 图9和图10中的白色点状区域可以确认为从在顶部形成的DLC薄膜填充的DLC薄膜上形成的SiOx薄膜中形成的针孔的痕迹。DLC薄膜也形成在SiOx薄膜的没有针孔的区域中。还可以确认，在SiOx薄膜上形成的DLC薄膜贴合到SiOx薄膜中的针孔中。从图11可以确认，即使仅在SiOx薄膜上形成DLC薄膜时，SiOx薄膜中的针孔也被填充。

[0058] 针对气体阻隔性，比较氧气透过率(OTR)的改善率。例如，当使用厚度为15微米(39cc/天/m^2/atm，50％RH，135cc/天/m^2/atm，90％RH)的聚酰胺膜作为基材时，在通过膜厚度为50nm的大气压CVD形成的SiOx涂层(实验示例3和4)的情况下，OTR为15.5cc/天/m^2/atm，50％RH，66cc/天/m^2/atm，90％RH。在通过膜厚为100nm的大气压CVD形成的DLC涂层(实验示例9和10)的情况下，所述值为38cc/天/m^2/atm，50％RH，130cc/天/m^2/atm，90％RH。然而，当层压结构包括三层，即DLC 100nm/SiOx 50nm/DLC 100nm(实验示例15和16)时，所述值降低至6cc/天/m^2/atm，50％RH，18cc/天/m^2/atm，90％RH。另外，当构造为DLC 100nm/SiOx 50nm/DLC 100nm/SiOx 50nm/DLC 100nm(实验示例17和18)时，所述值降低至2.5cc/天/m^2/atm，50％RH，12cc/天/m^2/atm，90％RH。此外，在诸如SiOx 50nm/DLC 100nm的双层结构(实验示例33和34)的情况下，所述值仍下降到6cc/天/m^2/atm，50％RH，29cc/天/m^2/atm，90％RH。另外，当湿度条件从50％RH变为90％RH时，聚酰胺膜中的OTR显著增加，但是在包括两层、三层或五层的层压膜中，减少OTR的增加的效果是显而易见的。

[0059] 其原因在于，通过大气压CVD形成的DLC层在提高气体阻隔性方面不具有大的效果，因为所述膜是类聚合物的，但所述膜是柔性的并且改善了与基材的粘合，因此具有很强的抗弯曲性；同时，根据SEM观察，SiOx膜形成有大量10-200nm的针孔，但是所述膜比DLC薄膜更接近无机膜并且除了针孔之外具有更高的气体阻隔性(来自实验示例3和7的比较)。然而，SiOx膜是致密的，因此具有较差的粘附性和较弱的抗弯曲加工性。当将DLC膜涂布在SiOx膜上时，认为沉积发生的方式使得DLC填充SiOx膜中的针孔，并且在加工损害减少的同时气体阻隔性显著提高，因为DLC膜是缓冲的。此外，首先将DLC膜涂布在基材上，因此所述DLC膜由于吸湿和应力而对基材中产生的变形提供缓冲，并且由于其还与SiOx膜具有良好的粘附，所以相信这对于防止当SiOx膜受到变形时的破裂现象是有效的。

附图标记列表

[0060] 100,200,300...用于制造薄膜层压膜的设备

1...成膜前卷绕有条状塑料膜的成膜辊

2...成膜后卷绕条状塑料膜的辊

3...向外路径上的塑料膜

4...返回路径上的塑料膜

5,6...用于折回的传送辊

7(7A,7B).....室

8,9,10,11...分隔件

12a,12b,13a,13b,14a,14b,16a,16b...入口/出口

17...中央隔室

15,42,44...排出口

21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,153,154...传送辊

41,43...原料气体喷嘴

45,46,145,146,245,246...高频脉冲电源

50,51,53,54,56,57,59,60...辊电极

51a...圆柱形电极体

51b,251a...旋转轴

51c...介电层

55,61...第一辊电极组

52,58...第二辊电极组

71,72...放电空间(空间)

152,155,158,161...板状电极

152a,155a,158a,161a...板

152b,155b,158b,161b...介电层

250,251,253,254,256,257,259,260...带驱动辊

252,255,258,261...带状电极组

270,271,272,273...带

270a,271a,272a,273a...介电层

274,275,276,277...滚动式触点

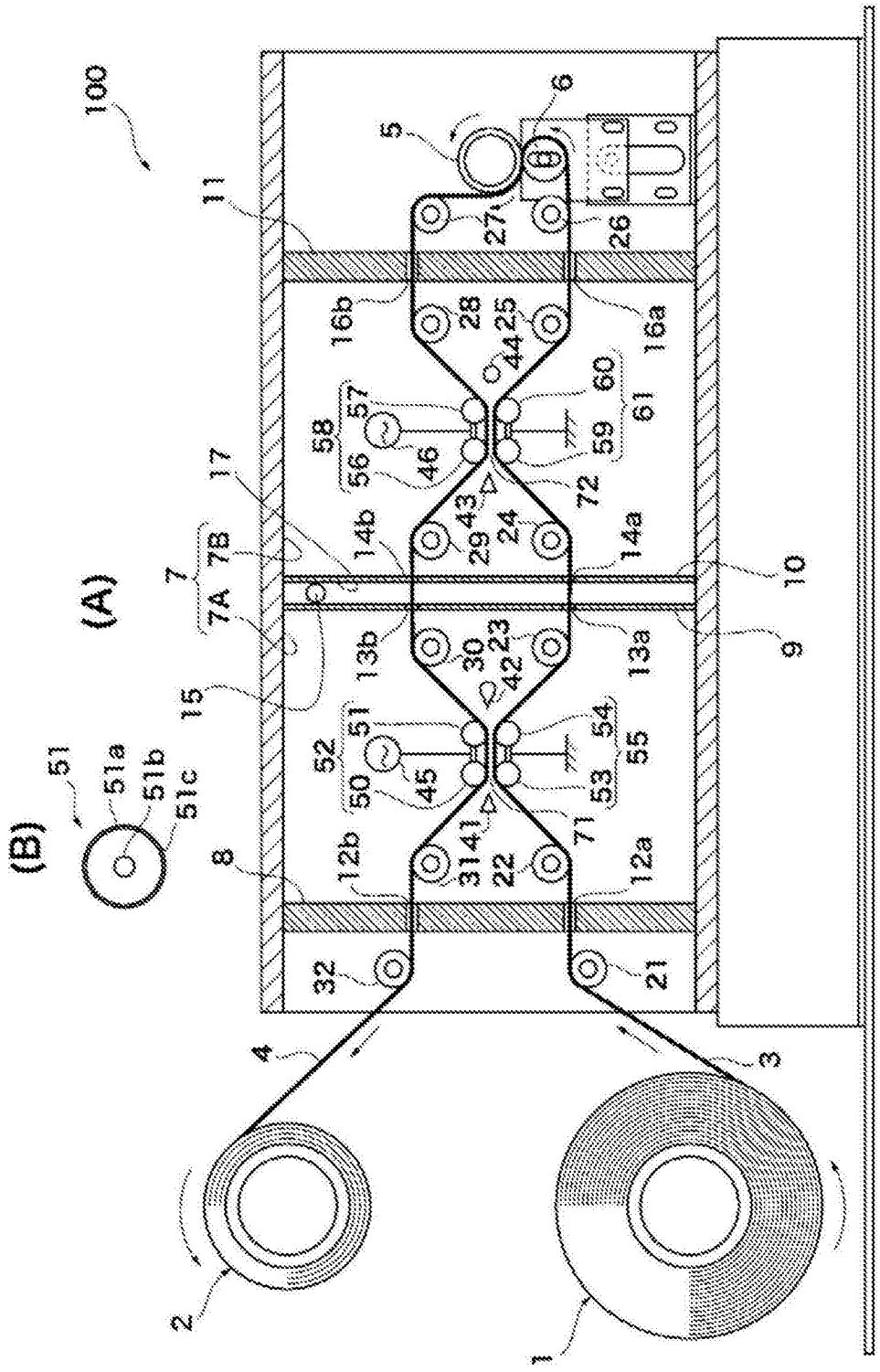

100
11
5
6
27
26
16b
28
25
16a
44
60
61
58
57
59
56
46
72
17
43
7
7B
7A
14b
29
24
14a
10
(A)
13b
30
23
13a
9
15
42
51
54
52
55
50
45
53
71
(B)
51
51a
51b
51c
8
12b
31
41
22
12a
32
21
4
3
2
1

图1

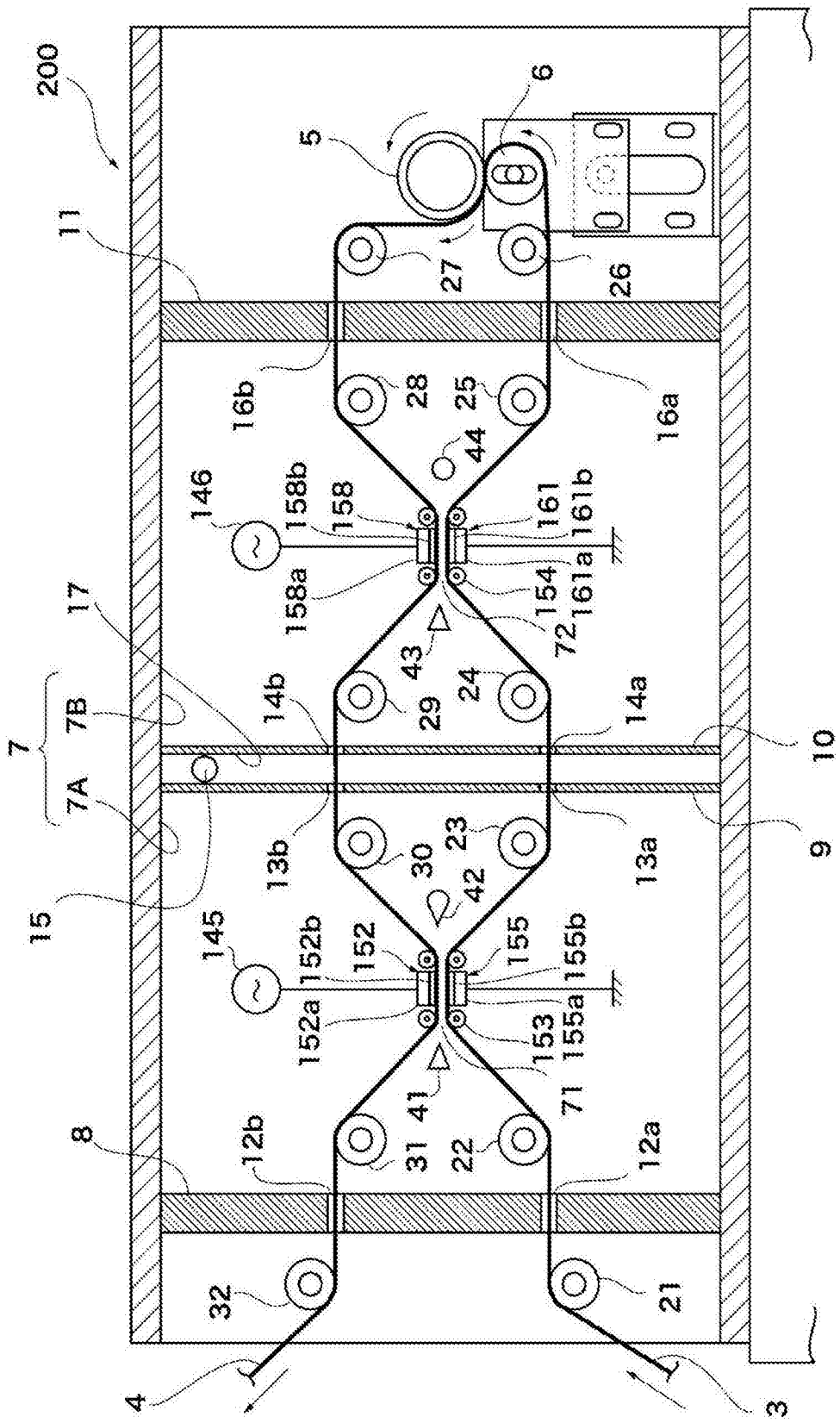

200
6
5
11
27
26
16b
28
25
16a
44
146
158b
158
161
161b
158a
154
161a
72
17
43
7
7B
14b
24
14a
10
29
7A
13b
23
13a
9
30
42
15
145
152b
152
155
155b
152a
153
155a
71
41
8
12b
31
22
12a
32
21
4
3

图2

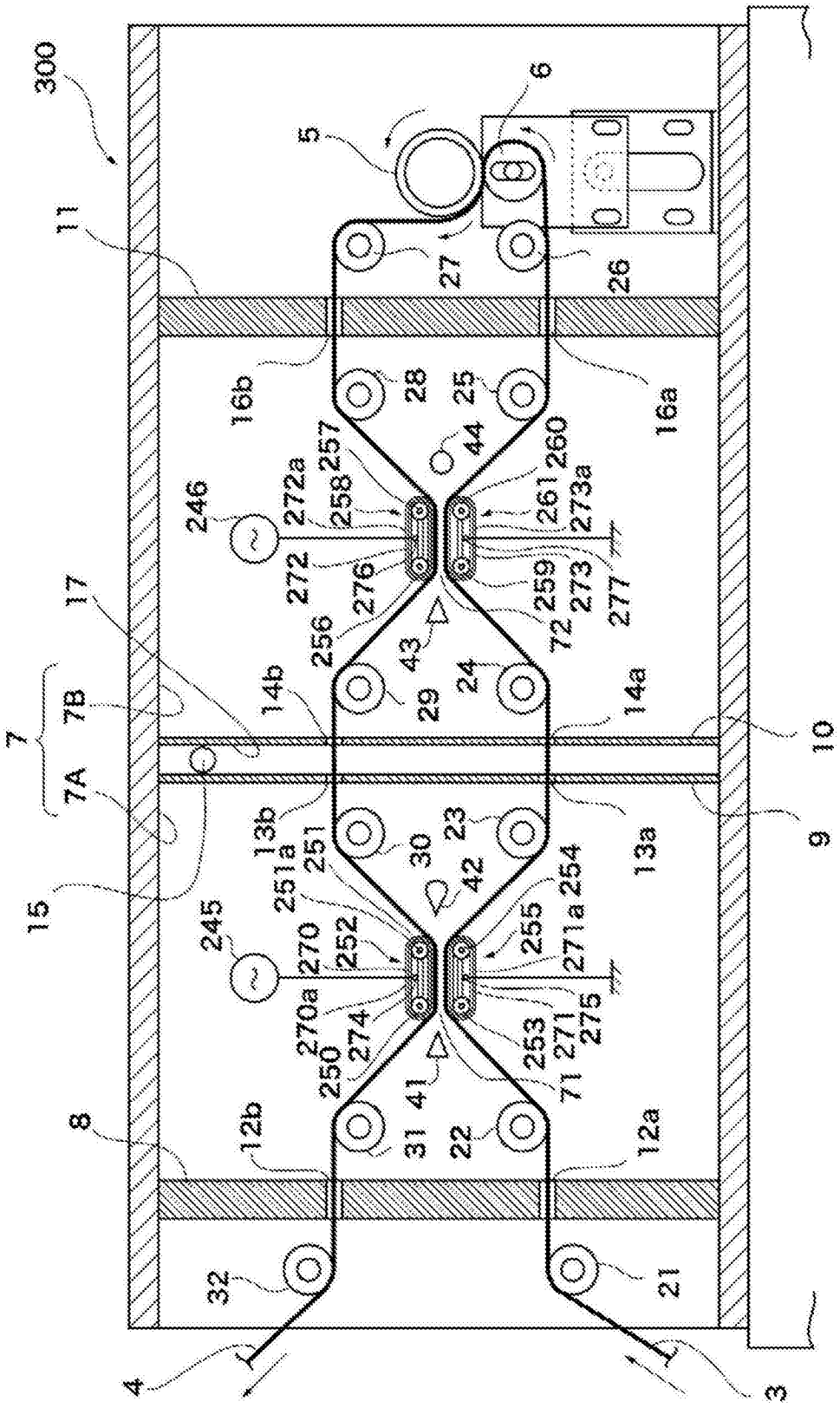

300
11
5
6
27
26
16b
16a
28
25
44
257
258
272a
246
272
276
256
43
260
261
273a
259
273
277
72
17
7
7B
7A
14b
29
24
14a
10
9
15
13b
251a
251
30
23
42
13a
254
271a
255
245
270
252
270a
274
250
253
271
275
71
41
31
22
12b
12a
8
32
21
4
3

图3

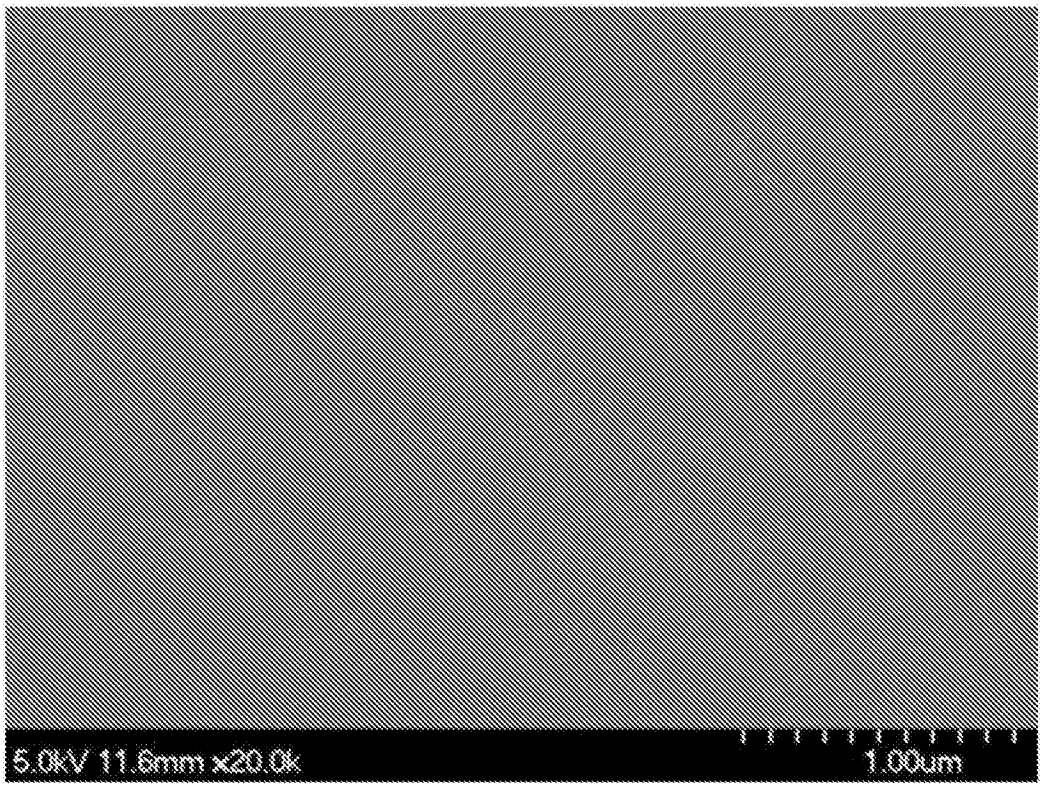


图4

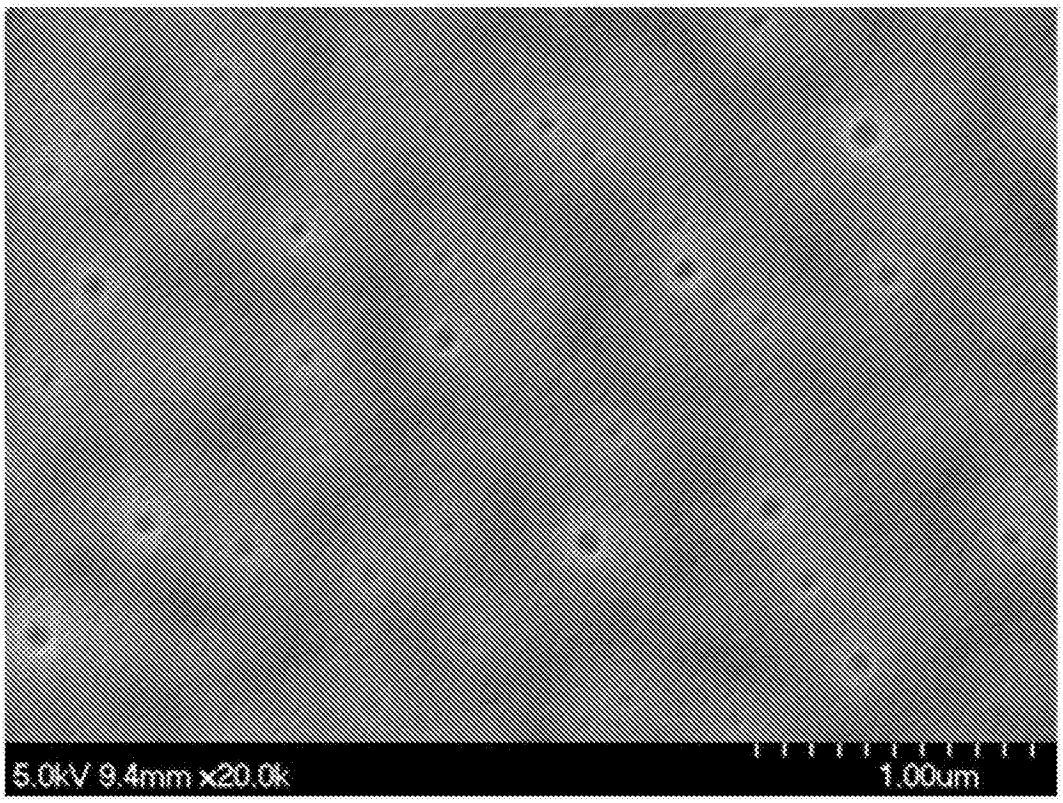


图5

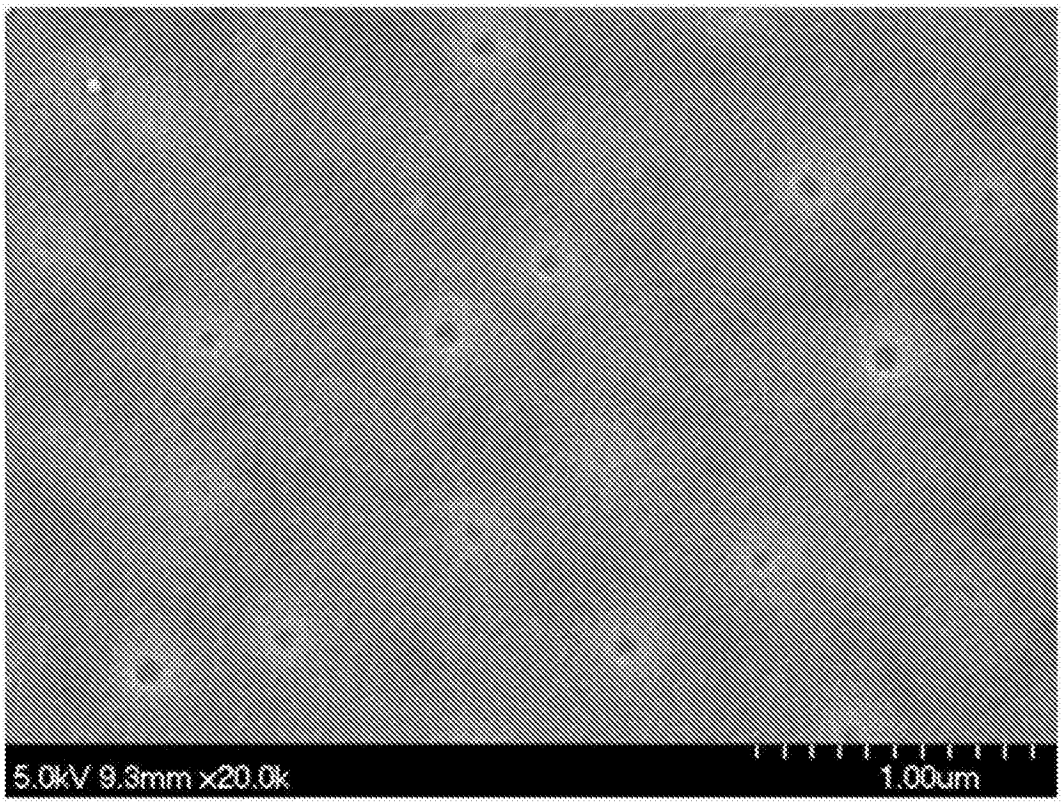


图6

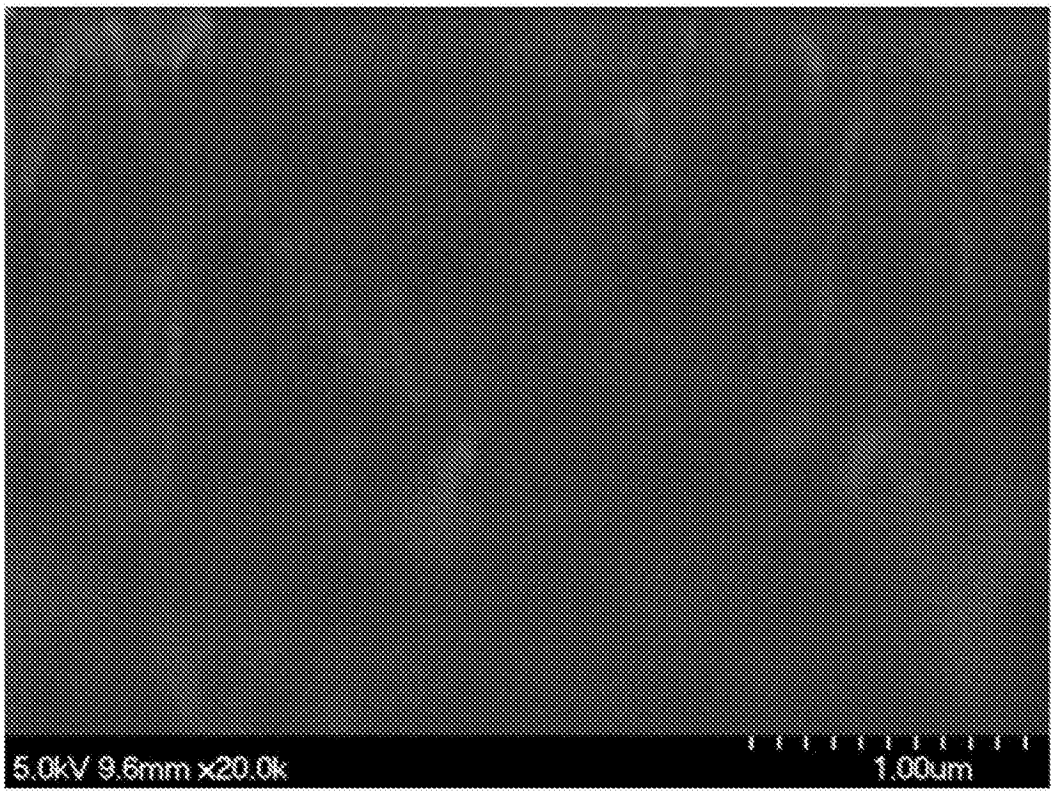


图7

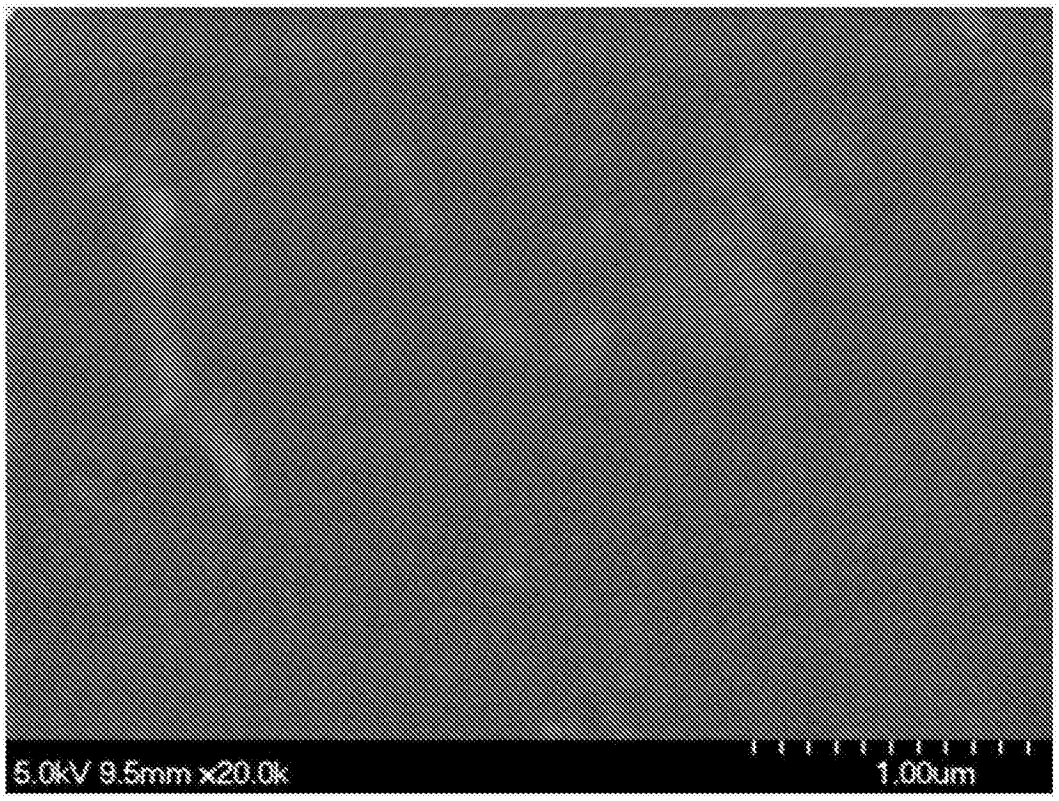


图8

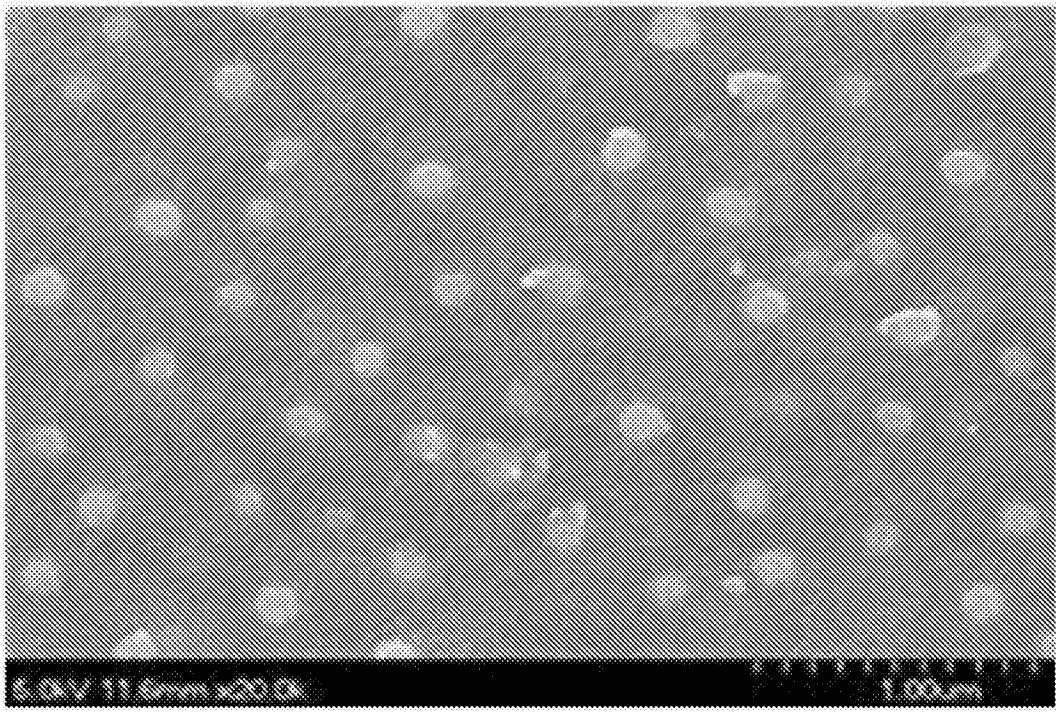


图9

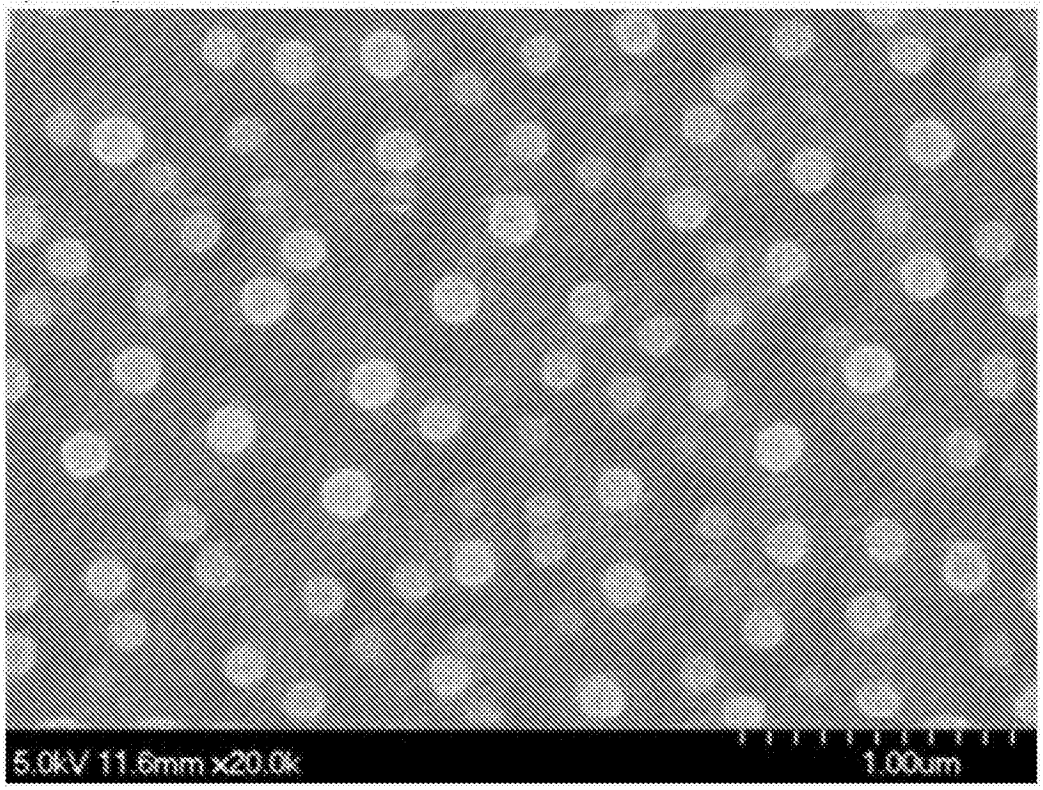


图10

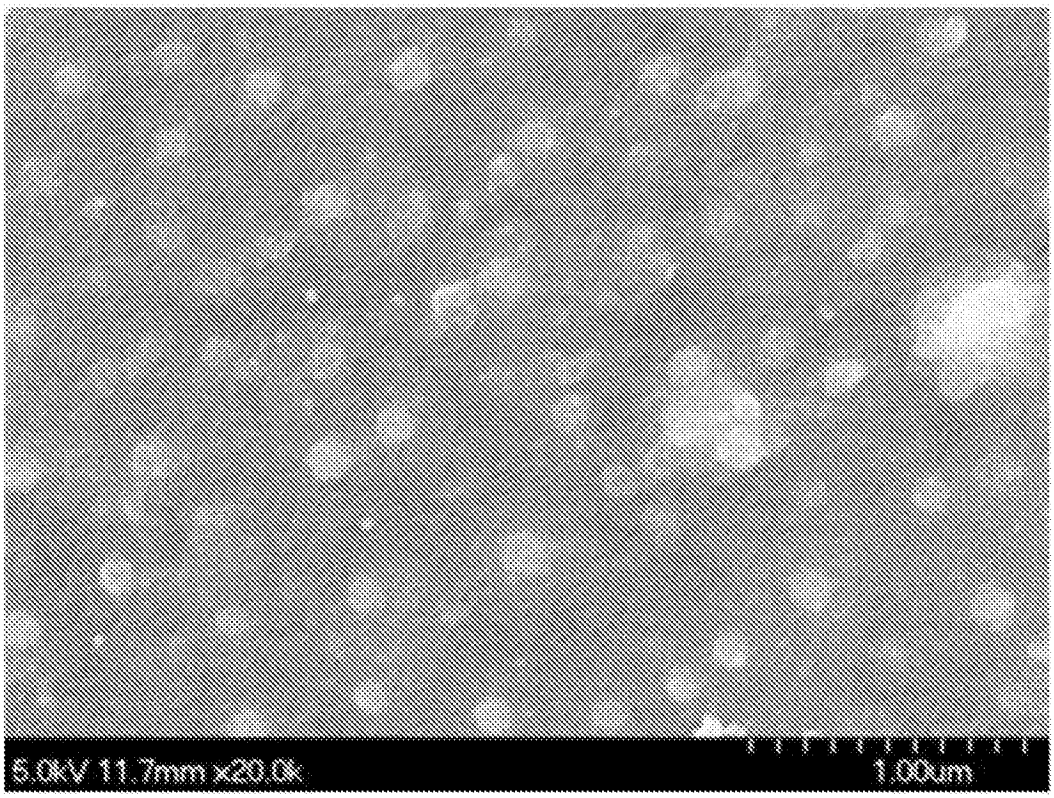


图11