

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-158820

(P2012-158820A)

(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)

|                                |               |             |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C 2 3 C</b> 14/08 (2006.01) | C 2 3 C 14/08 | 4 F 1 0 0   |
| <b>B 3 2 B</b> 9/00 (2006.01)  | B 3 2 B 9/00  | 4 K 0 2 9   |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2011-20713 (P2011-20713)  
 (22) 出願日 平成23年2月2日 (2011.2.2)

(71) 出願人 000006264  
 三菱マテリアル株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号  
 (74) 代理人 100085372  
 弁理士 須田 正義  
 (72) 発明者 有泉 久美子  
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内  
 (72) 発明者 吉田 勇氣  
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内  
 (72) 発明者 桜井 英章  
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内

最終頁に続く

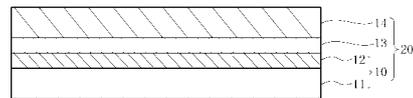
(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法及び薄膜形成用の共蒸着用蒸着材、該方法により得られる薄膜、該薄膜を備える薄膜シート並びに積層シート

(57) 【要約】

【課題】 透明性及びガスバリア性に優れた薄膜の製造方法、該薄膜の形成に好適な共蒸着用蒸着材、該方法により得られる薄膜、該薄膜を備える薄膜シート並びに積層シートを提供する。

【解決手段】 本発明の薄膜の製造方法は、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる熔融性蒸着材を用い、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により、基材上に第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜を形成することを特徴とする。

【選択図】 図1



10 薄膜シート 13 接着剤  
 11 第1基材フィルム 14 第2基材フィルム  
 12 薄膜 20 積層シート

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材を用い、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により、基材上に前記第 1 酸化物及び前記第 2 酸化物から構成された酸化物薄膜を形成することを特徴とする薄膜の製造方法。

## 【請求項 2】

前記形成する薄膜の塩基度が 0.03 以上となるように、前記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と前記第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材とを組み合わせる請求項 1 記載の薄膜の製造方法。

## 【請求項 3】

前記形成する薄膜の第 1 酸化物と第 2 酸化物とのモル比率が 5 ~ 85 : 95 ~ 15 となるように、前記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と前記第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材とを組み合わせる請求項 1 又は 2 記載の薄膜の製造方法。

## 【請求項 4】

前記昇華性蒸着材の第 1 酸化物が ZnO、CaO、MgO、SnO<sub>2</sub>及びCeO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であり、前記溶融性蒸着材の第 2 酸化物が SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の薄膜の製造方法。

## 【請求項 5】

前記真空成膜法が電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、反応性プラズマ蒸着法、抵抗加熱法又は誘導加熱法のいずれかである請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の薄膜の製造方法。

## 【請求項 6】

前記昇華性蒸着材の第 1 酸化物粒子の平均粒径並びに前記溶融性蒸着材の第 2 酸化物粒子の平均粒径がそれぞれ 0.1 ~ 10 μm である請求項 1 ないし 5 いずれか 1 項に記載の薄膜の製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 いずれか 1 項に記載の製造方法に用いられ、

前記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と前記第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材との組み合わせからなることを特徴とする共蒸着用蒸着材。

## 【請求項 8】

前記昇華性蒸着材の第 1 酸化物が ZnO、CaO、MgO、SnO<sub>2</sub>及びCeO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であり、前記溶融性蒸着材の第 2 酸化物が SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 7 記載の共蒸着用蒸着材。

## 【請求項 9】

前記昇華性蒸着材の第 1 酸化物粒子の平均粒径並びに前記溶融性蒸着材の第 2 酸化物粒子の平均粒径がそれぞれ 0.1 ~ 10 μm である請求項 7 又は 8 記載の共蒸着用蒸着材。

## 【請求項 10】

請求項 1 ないし 6 いずれか 1 項に記載の製造方法により得られ、

前記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と前記第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材を用いた真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜した、前記第 1 酸化物及び前記第 2 酸化物から構成された酸化物薄膜。

## 【請求項 11】

第 1 基材フィルム上に、請求項 1 ないし 6 いずれか 1 項に記載の製造方法により、前記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と前記第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材を用いた真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜した、前記第 1 酸化物及び前記第 2 酸化物から構成された酸化物薄膜を形成してなる薄膜シート。

## 【請求項 12】

前記真空成膜法が電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、反応性プラズマ蒸着法

10

20

30

40

50

、抵抗加熱法又は誘導加熱法のいずれかである請求項 1 1 記載の薄膜シート。

【請求項 1 3】

温度 2 0 、 相対湿度 5 0 % R H の条件で 1 時間放置したときの水蒸気透過度 S が 0 . 3 g / m<sup>2</sup> · d a y 以下である請求項 1 1 又は 1 2 記載の薄膜シート。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 ないし 1 3 いずれか 1 項に記載の薄膜シートの薄膜形成側に接着層を介して第 2 基材フィルムを積層してなる積層シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、透明性、ガスバリア性等の諸特性に優れた薄膜の製造方法、該薄膜の形成に好適な共蒸着用蒸着材、該方法により得られる酸化物薄膜、該薄膜を備える薄膜シート並びに積層シートに関する。更に詳しくは、これらの諸特性に優れ、特に液晶ディスプレイ、有機 E L ディスプレイ、プラズマディスプレイ又は太陽電池モジュール等のガスバリア材として好適な薄膜の製造方法、該薄膜の形成に好適な共蒸着用蒸着材、該方法により得られる酸化物薄膜、該薄膜を備える薄膜シート並びに積層シートに関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

液晶ディスプレイ、有機 E L ディスプレイ或いは太陽電池等の機器は、一般に湿気に弱く、吸湿によって急速にその特性を劣化させるため、高防湿性、即ち酸素や水蒸気等の透過又は侵入を防止するガスバリア性を有する部品を装備することが不可欠である。

【0 0 0 3】

例えば、太陽電池の例では、太陽電池モジュールの受光面とは反対側の裏面にバックシートが設けられている。このバックシートは、基材に、高防湿性を有するガスバリア材と、それらを保護する部材等から構成されたものが代表的である。

【0 0 0 4】

このような太陽電池モジュールを構成するバックシートとしては、例えば、高強度の耐熱性耐候性樹脂により防湿性金属箔をサンドイッチし、更にその一方にガラス質の蒸着皮膜を設けてなる太陽電池モジュールの裏面保護用シート材料が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。このシート材料では、ガスバリア材として、アルミニウム箔、亜鉛メッキ鉄箔、錫メッキ鉄箔等の金属箔が用いられている。

【0 0 0 5】

また、高防湿フィルムと高耐候フィルムとを積層して一体化してなる太陽電池カバー材を、裏面側保護部材に用いた太陽電池が開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。この太陽電池カバー材における高防湿フィルムには、P E T フィルム等の基材フィルムに、ガスバリア材として、C V D（化学蒸着）、P V D（反応蒸着）法等によってシリカ、アルミナ等の無機酸化物のコーティング膜よりなる防湿膜を形成したものが用いられている。また、基材フィルムとバリア層とを有し、バリア層がホローカソード型イオンプレートティングにより成膜した無機窒化物薄膜又は無機窒化酸化物薄膜である透明バリアフィルムが開示されている（例えば、特許文献 3 参照。）。また、太陽電池素子の表面に、水蒸気、酸素ガス、分解物、又は添加剤の 1 種以上の透過を阻止する障壁層を設けた太陽電池モジュールが開示されている（例えば、特許文献 4 参照。）。この太陽電池モジュールでは、障壁層として、樹脂膜、バリア性樹脂膜、無機酸化物の蒸着膜、ケイ素化合物の加水分解による重縮合物からなる組成物によるコ - ティング膜、又は、それらの 2 種以上からなる複合膜が用いられている。

【0 0 0 6】

また、無機酸化物層を呈するプラスチックフィルム又はプラスチック複合材からなるバリア層を備えた光起電モジュールが開示されている（例えば、特許文献 5 参照。）。この無機酸化物層には、酸化アルミニウム又は酸化珪素がそのコーティング材料として使用されている。また、耐熱、耐候性プラスチックフィルムに無機酸化物薄膜層を設け、その薄

10

20

30

40

50

膜層面に同一樹脂からなる他の耐熱、耐候性プラスチックフィルムを積層した積層体からなる太陽電池用裏面保護シートが開示されている（例えば、特許文献6参照。）。この太陽電池用裏面保護シートでは、無機酸化物薄膜層として、酸化珪素又は酸化アルミニウムのいずれかで形成されたものが用いられている。

【0007】

また、透明性を有する基材フィルムに、3価以上の金属、若しくは半導体をドーブしてなる紫外線遮蔽特性を有する酸化亜鉛層と、ガスバリア性に優れる金属酸化物層を順次積層してなる積層体が開示されている（例えば、特許文献7参照。）。この積層体の金属酸化物層としては、酸化珪素、酸化アルミニウム又は酸化マグネシウムが用いられている。

【0008】

また、高分子フィルム基材の少なくとも片面に金属もしくは金属酸化物からなるガスバリア層を気相成長法により成膜し、このガスバリア層上に超微粒子を含有する樹脂層を形成した紫外線カット性を有する透明性ガスバリア複合フィルム材料が開示されている（例えば、特許文献8参照。）。この透明性ガスバリア複合フィルム材料のガスバリア層としては、アルミニウムからなる単層構造又は多層構造やアルミニウム酸化物、珪素酸化物及びマグネシウム酸化物の少なくとも一種からなる単層構造又は多層構造が用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】実公平2-44995号公報（実用新案登録請求の範囲及びコラム5の41～44行目）

【特許文献2】特開2000-174296号公報（請求項1、請求項7及び段落[0019]）

【特許文献3】特開2000-15737号公報（請求項1）

【特許文献4】特開2001-217441号公報（請求項1,3）

【特許文献5】特表2002-520820号公報（請求項1及び段落[0019]）

【特許文献6】特開2002-134771号公報（請求項1,2）

【特許文献7】特開平7-256813号公報（請求項1,3、段落[0015]～[0016]）

【特許文献8】特開2000-6305号公報（請求項1,7,8、段落[0020]）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1に示された裏面保護用シート材料は、ガスバリア材として、アルミニウム箔等の金属箔が使用されているため、このシート材料を太陽電池モジュールのバックシートに適用すると、耐電圧性が低下し、電流がリークするおそれがある。また、金属箔を使用したシート材料は、金属箔の厚さが20μm以下になると、耐熱性耐候性樹脂と金属箔との間に発生するピンホールが増加し、ガスバリア性が著しく低下する。一方、金属箔の厚さを厚くすれば、製造コストが上がってしまうという問題が生じ、また、廃棄物として分別が必要であったり、光が透過しないため、太陽電池の受光面では使用することができず、更に、電源端子用の打ち抜き穴の周りでは金属箔のバリが発生し、回路短絡の危険があった。

【0011】

また、上記特許文献2～8において使用されているシリカ、アルミナ等の無機酸化物の場合、高いガスバリア性を得るには膜の厚さを100nm以上確保しなければならず、それでもガスバリア性が十分であるとは言えない。

【0012】

本発明の目的は、透明性及びガスバリア性に優れた薄膜を形成し得る、薄膜の製造方法及び薄膜形成用の共蒸着用蒸着材を提供することにある。

10

20

30

40

50

## 【0013】

本発明の別の目的は、透明性及びガスバリア性に優れた薄膜、該薄膜を備える薄膜シート及び積層シートを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明の第1の観点は、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶解性蒸着材を用い、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により、基材上に第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜を形成することを特徴とする薄膜の製造方法である。

## 【0015】

本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に形成する膜の塩基度が0.03以上となるように、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶解性蒸着材とを組み合わせることを特徴とする。

## 【0016】

本発明の第3の観点は、第1又は第2の観点に基づく発明であって、更に形成する薄膜の第1酸化物と第2酸化物とのモル比率が5～85：95～15となるように、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶解性蒸着材とを組み合わせることを特徴とする。

## 【0017】

本発明の第4の観点は、第1ないし第3の観点に基づく発明であって、更に昇華性蒸着材の第1酸化物がZnO、CaO、MgO、SnO<sub>2</sub>及びCeO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも1種であり、溶解性蒸着材の第2酸化物がSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

## 【0018】

本発明の第5の観点は、第1ないし第4の観点に基づく発明であって、更に真空成膜法が電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、反応性プラズマ蒸着法、抵抗加熱法又は誘導加熱法のいずれかであることを特徴とする。

## 【0019】

本発明の第6の観点は、第1ないし第5の観点に基づく発明であって、更に昇華性蒸着材の第1酸化物粒子の平均粒径並びに溶解性蒸着材の第2酸化物粒子の平均粒径がそれぞれ0.1～10μmであることを特徴とする。

## 【0020】

本発明の第7の観点は、第1ないし第6の観点に基づく製造方法に用いられ、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶解性蒸着材との組み合わせからなることを特徴とする共蒸着用蒸着材である。

## 【0021】

本発明の第8の観点は、第7の観点に基づく発明であって、更に昇華性蒸着材の第1酸化物がZnO、CaO、MgO、SnO<sub>2</sub>及びCeO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも1種であり、溶解性蒸着材の第2酸化物がSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

## 【0022】

本発明の第9の観点は、第7又は第8の観点に基づく発明であって、更に昇華性蒸着材の第1酸化物粒子の平均粒径並びに溶解性蒸着材の第2酸化物粒子の平均粒径がそれぞれ0.1～10μmであることを特徴とする。

## 【0023】

本発明の第10の観点は、第1ないし第6の観点に基づく製造方法により得られ、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶解性蒸着材を用いた真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜した、第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜である。

## 【0024】

10

20

30

40

50

本発明の第11の観点は、図1に示すように、第1基材フィルム11上に、第1ないし第6の観点に基づく製造方法により、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶融性蒸着材を用いた真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜した、第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜12を形成してなる薄膜シート10である。

【0025】

本発明の第12の観点は、第11の観点に基づく発明であって、更に真空成膜法が電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、反応性プラズマ蒸着法、抵抗加熱法又は誘導加熱法のいずれかであることを特徴とする。

【0026】

本発明の第13の観点は、第11又は第12の観点に基づく発明であって、更に温度20、相対湿度50%RHの条件で1時間放置したときの水蒸気透過度Sが $0.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることを特徴とする。

【0027】

本発明の第14の観点は、図1に示すように、第11ないし第13の観点に基づく薄膜シート10の薄膜12形成側に接着層13を介して第2基材フィルム14を積層してなる積層シート20である。

【発明の効果】

【0028】

本発明の薄膜の製造方法では、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により制御しながら成膜するので、従来法では組成均一な膜を作製することができなかった材料の組み合わせも利用できるため、材料選択の幅が広がり、多様な組成の膜を均一に作製することができる。また、得られる薄膜は単層でのバリア性に優れるので、少ない積層数で高いバリア性を得ることが可能となるため、生産性を向上でき、コストも低減できる。そして、単層或いは少ない積層数のバリア膜とすることで、合計の膜厚が薄くなり、バリアシートの製造時の割れ、歪み等が軽減できる。このような薄い膜厚のバリア膜を折り曲げ可能な太陽電池に使用した場合、曲げ耐性が向上し太陽電池の耐久性が向上する。また、得られる薄膜は透明性に優れるため、長波長領域に渡り、高透過率を維持できる。そのため、太陽電池モジュールをガラス製ではなく樹脂製とする場合には、受光面のバリア材としても有効であり、太陽電池の透過率向上に寄与する。また、形成する薄膜の塩基度が0.03以上となるように、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶融性蒸着材とを組み合わせることで、優れた透明性及びガスバリア性を有する薄膜を形成することができる。また、昇華性蒸着材の第1酸化物粒子の平均粒径並びに溶融性蒸着材の第2酸化物粒子の平均粒径がそれぞれ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることにより、蒸着効率の良い、稠密な蒸着膜に形成できるので、高いガスバリア性を維持し安定化させることができる。

【0029】

本発明の共蒸着用蒸着材は、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶融性蒸着材との組み合わせからなるので、優れた透明性及びガスバリア性を有する薄膜を形成することができる。また、昇華性蒸着材の第1酸化物粒子の平均粒径並びに溶融性蒸着材の第2酸化物粒子の平均粒径がそれぞれ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることにより、蒸着効率の良い、稠密な蒸着膜に形成できるので、高いガスバリア性を維持し安定化させることができる。

【0030】

本発明の薄膜は、第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜であり、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜されているため、優れた透明性及びガスバリア性を有する。

【0031】

本発明の薄膜シートは、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜した第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜を備えることにより、優れた透明性及びガスバリア性を有する。また、温度20、相対湿度50%RHの条件で1時間放置したと

10

20

30

40

50

きの水蒸気透過度  $S$  が  $0.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下という非常に高く、かつ時間経過による劣化が少ないガスバリア性を有する。

【0032】

更に、本発明の積層シートは、上記薄膜シートの薄膜形成側に、更に接着層を介して第2基材フィルムが積層する構造をとる。これにより、第2基材フィルムが薄膜を保護できるため、高いガスバリア性を維持し安定化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明実施形態の薄膜シート及び積層シートの積層構造を模式的に表した断面図である。

【図2】従来の薄膜シートの断面構造を模式的に表した図である。

【図3】本発明実施形態の薄膜シートの断面構造を模式的に表した図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

【0035】

本発明の薄膜の製造方法は、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物からなる溶融性蒸着材を用い、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により、基材上に第1酸化物及び第2酸化物から構成された酸化物薄膜を形成することを特徴とする。

【0036】

例えば、2種類の酸化物が含まれる一体型の蒸着材を用いて成膜する場合には、昇華し易い酸化物（昇華性酸化物）と溶融し易い酸化物（溶融性酸化物）との組み合わせであると、昇華性酸化物が昇華する温度であっても溶融性酸化物は昇華し難いため、結果として組成均一な膜を作製し難いという問題があった。

【0037】

本発明の製造方法では、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により制御しながら成膜するので、従来法では組成均一な膜を作製することができなかった材料の組み合わせも利用できるため、材料選択の幅が広がり、多様な組成の薄膜を均一に作製することができる。

【0038】

本発明で使用される昇華性蒸着材とは、蒸着材を加熱したときに、蒸着材が溶融せずに元素の昇華が起こるものを、溶融性蒸着材とは、蒸着材を加熱したときに蒸着材の溶融が起こり、液相を経て元素の蒸発が起こるものをいう。

【0039】

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末は  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SnO}_2$  及び  $\text{CeO}_2$  からなる群より選ばれた少なくとも1種であって、この第1酸化物粉末の第1酸化物純度は98%以上、好ましくは99.5%以上である。溶融性蒸着材の第2酸化物粉末は  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  からなる群より選ばれた少なくとも1種であって、この第2酸化物粉末の第2酸化物純度は98%以上、好ましくは98.4%以上である。ここで、第1酸化物粉末における第1酸化物純度を98%以上に限定したのは、98%未満では不純物により膜の緻密性が悪化し、結果的にバリア特性が低下するからである。また、第2酸化物粉末の第2酸化物純度を98%以上に限定したのは、98%未満では不純物により膜の緻密性が悪化し、結果的にバリア特性が低下するからである。なお、本明細書における粉末の純度とは、分光分析法（誘導結合プラズマ発光分析装置：日本ジャーレルアッシュ製 ICA P - 88）によって測定したものである。

【0040】

また、この昇華性蒸着材の第1酸化物粒子の平均粒径並びに溶融性蒸着材の第2酸化物粒子の平均粒径はそれぞれ  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  である。また、形成される薄膜中の第1酸化物と第2酸化物とのモル比率は  $5 \sim 85 : 15 \sim 95$  に制御される。更に、形成される薄膜の塩基度は  $0.03$  以上となるように、第1酸化物からなる昇華性蒸着材と第2酸化物

10

20

30

40

50

からなる溶融性蒸着材とを組み合わせる。このように微細化した第1酸化物粒子並びに第2酸化物粒子を用い、真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により、所定の割合となるように制御することで形成される薄膜に、高いガスバリア性を発現させることができる。

#### 【0041】

その技術的な理由は、通常、(1)第1酸化物粒子のみ或いは第2酸化物粒子のみの単一組成の薄膜、(2)第1酸化物粒子及び第2酸化物粒子の双方を含むがいずれか一方の含有割合が少ない薄膜の場合、図2に示すように、第1基材フィルム11上に形成される酸化物薄膜32は、柱状晶の結晶がガスの浸透方向に対して平行に集合した構造になる。水蒸気等のガス分子は平行に集合した粒界の界面に沿って進むため、上記柱状晶の結晶が平行に集合した構造の薄膜32ではバリア性が低いことになる。一方、微細化した第1酸化物粒子又は第2酸化物粒子を所定の割合となるように含有させた場合、図3に示すように、第1基材フィルム11上に形成される酸化物薄膜12は、単一組成の膜に形成されていた柱状晶の一部が崩れ、アモルファス状態に近い緻密な微細構造になる。アモルファス状態に近い緻密な微細構造では水蒸気等のガス分子は迷路状の中を長距離にわたり移動する必要があるので、上記アモルファス状態に近い緻密な微細構造の薄膜12ではバリア性が向上することになる。このように、結晶構造が柱状晶ではなく、水分等の透過又は侵入を防ぐのに好適な構造に成膜されることによって、ガスバリア性が向上するものと推定される。また、含有する第1酸化物粒子及び第2酸化物粒子の双方が微細化されていれば、蒸着法により薄膜を成長させる際に、僅かな電子ビーム又はプラズマの量で成膜できるため、緻密な膜が形成でき、これによりガスバリア性が向上するとも考えられる。ここで、第1酸化物粒子及び第2酸化物粒子の双方の平均粒径を上記範囲に限定したのは、各々の平均粒径が下限値未満では、蒸着材の製造工程において、粉末の凝集が著しくなり均一な混合が妨げられるからであり、各々の平均粒径が上限値を越えると、ガスバリア性向上に寄与する擬似固容体を形成する効果が十分に得られないからである。なお、本明細書中、平均粒径とは、レーザー回折・散乱法(マイクロトラック法)に従い、日機装社製(FRA型)を用い、分散媒としてヘキサメタリン酸Naを使用し、1回の測定時間を30秒として3回測定した値を平均化したものである。

#### 【0042】

また、第1酸化物と第2酸化物とのモル比率を上記範囲に限定したのは、第1酸化物のモル比率が5未満では、第1酸化物粒子の含有割合が少なくなりすぎて単一組成に近づくことで、緻密な微細構造を有する薄膜が形成できないからである。また、第2酸化物のモル比率が15未満では、第2酸化物粒子の含有割合が少なくなりすぎて単一組成に近づくことで、柱状晶の結晶がガスの浸透方向に対して平行に集合した構造をとり易くなるためガスが通過しやすくなり、ガスのバリア特性が低下するからである。

#### 【0043】

更に、形成される薄膜の塩基度を0.03以上に規定したのは、0.03未満では、薄膜が、柱状晶の一部が崩れたアモルファス状態に近い緻密な微細構造をとり難くなるためである。この「塩基度」は、森永健次らにより提案されたものであり、例えば彼の著書「K.Morinaga, H.Yoshida And H.Takebe:J.Am.Cerm.Soc.,77,3113(1994)」の中で以下に示すような式を用いてガラス粉末の塩基度を規定している。この抜粋を以下に示す。

#### 【0044】

「酸化物 $M_iO$ の $M_i-O$ 間の結合力は陽イオン-酸素イオン間引力 $A_i$ として次式で与えられる。

#### 【0045】

$$A_i = Z_i \cdot Z_{O^{2-}} / (r_i + r_{O^{2-}})^2 = Z_i \cdot 2 / (r_i + 1.40)^2$$

$Z_i$ : 陽イオンの価数, 酸素イオンは2

$R_i$ : 陽イオンのイオン半径( ), 酸素イオンは1.40

この $A_i$ の逆数 $B_i (1/A_i)$ を単成分酸化物 $M_iO$ の酸素供与能力とする。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

$$B_i = 1 / A_i$$

この  $B_i$  を  $B_{CaO} = 1$ 、 $B_{SiO_2} = 0$  と規格化すると、各単成分酸化物の  $B_i$  - 指標が与えられる。この各成分の  $B_i$  - 指標を陽イオン分率により多成分系へ拡張すると、任意の組成のガラス酸化物の融体の  $B$  - 指標 (= 塩基度) が算出できる。  $B = \sum n_i \cdot B_i$

$n_i$  : 陽イオン分率

このようにして規定された塩基度は上記のように酸素供与能力をあらわし、値が大きいほど酸素を供与し易く、他の金属酸化物との酸素の授受が起こり易い。」

本発明では、ガラス粉末の塩基度の指標について、ガラスを酸化物と置き換えて解釈することで、酸化物混合物の塩基度を薄膜におけるアモルファス状態に近い緻密な微細構造になり易さの指標として整理したものである。ガラスの場合は溶融という概念であるが、本発明では、成膜時にガラス形成のメカニズムが発生することを基本としている。蒸着材から昇華された元素がイオン状態になり、基板上で非平衡な状態で元素が堆積する。このとき上記式により得られる薄膜の塩基度が 0.03 以上であれば、ガラス状 (アモルファス) で膜が成長し、非常に緻密な状態で整然と元素が配列されていく。

【0047】

本発明の製造方法により得られる薄膜は、単層でのバリア性に優れるので、少ない積層数で高いバリア性を得ることが可能となるため、生産性を向上でき、コストも低減できる。そして、単層或いは少ない積層数のバリア膜とすることで、合計の膜厚が薄くなり、バリアシートの製造時の割り、歪み等が軽減できる。このような薄い膜厚のバリア膜を折り曲げ可能な太陽電池に使用した場合、曲げ耐性が向上し太陽電池の耐久性が向上する。また、高いガスバリア性を有することから、太陽電池のバックシートを構成する防湿膜等のガスバリア材の用途の他に、液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ又は照明用有機 EL ディスプレイ等のガスバリア材としても好適に利用できる。また、この薄膜は、透過率が 85% 以上の優れた透明性が得られるため、長波長領域に渡り、高透過率を維持できる。そのため、高いガスバリア性が要求され、なおかつ光の透過が要求されるような部材、例えば、太陽電池の受光面側や、ディスプレイの画像視覚側等に用いられるガスバリア材等としても好適である。

【0048】

続いて、本発明の薄膜シート及び積層シートについて、その製造方法とともに説明する。図 1 に示すように、本発明の薄膜シート 10 は、第 1 基材フィルム 11 と、上記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材を用いた真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法で成膜した本発明の薄膜 12 を有する。そして、本発明の積層シート 20 は、上記本発明の薄膜シート 10 と、この薄膜シート 10 の薄膜形成側に接着層 13 を介して接着された第 2 基材フィルム 14 とを有する。

【0049】

第 1 基材フィルム 11 及び第 2 基材フィルム 14 は、長時間の高温高湿度環境試験に耐え得る機械的強度や耐候性等を有するものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロース (TAC)、環状オレフィン (コ) ポリマー等の樹脂フィルムが挙げられる。これらの樹脂フィルムは、必要に応じて難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等が配合されていても構わない。第 1 基材フィルム 11 及び第 2 基材フィルム 14 の厚さは、好ましくは 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは 10 ~ 150  $\mu\text{m}$  である。

【0050】

この第 1 基材フィルム 11 上に、上記第 1 酸化物からなる昇華性蒸着材と第 2 酸化物からなる溶融性蒸着材を用いた真空成膜法によって同時に蒸着する共蒸着法により、ガスバリア材としての薄膜 12 が形成される。薄膜 12 の厚さは 10 ~ 200 nm の範囲内が好ましい。下限値未満では、ガスバリア材としての十分なガスバリア性が得られ難く、また、薄膜の耐久性が低下し易い。一方、上限値を越えると材料が無駄になり、また、厚み効果により、折り曲げ等の外力によるクラックが生じ易くなる。このうち、薄膜 12 の厚さ

10

20

30

40

50

は、20～100nmの範囲内が特に好ましい。薄膜12の形成方法としては、電子ビーム蒸着法（Electron Beam Evaporation Method 以下、EB法という）、イオンプレーティング法、反応性プラズマ蒸着法（Reactive Plasma Deposition Method 以下、RPD法という）、抵抗加熱法又は誘導加熱法等の真空成膜法が挙げられる。

【0051】

なお、図1には図示しないが、第1基材フィルム11上には薄膜12との密着強度を向上させるため、必要に応じて、アクリルポリオール、イソシアネート、シランカップリング剤からなるプライマーコーティング層を設けるか、或いは蒸着工程前にプラズマ等を用いた表面処理を施しても構わない。

【0052】

一方、形成した薄膜12表面が剥き出しの状態では、シートを取扱う際に、薄膜の表面にキズがついたり、こすれたりすると、ガスバリア性に大きな影響を与える。そのため、薄膜12上には、図示しない薄膜12表面を保護するガスバリア性被膜等を設けるのが好ましい。このガスバリア性被膜は、例えばアルコキシシル基を有するケイ素化合物、チタン化合物、ジルコニア化合物、錫化合物又はその加水分解物と水酸基を有する水溶性高分子とを混合した溶液を、薄膜12表面に塗布した後、加熱乾燥して形成することができる。このガスバリア性被膜は、薄膜12の保護層として機能するだけでなく、ガスバリア性を向上させる効果も有する。

【0053】

このように形成された本発明の薄膜シート10は、例えば、温度20℃、相対湿度50%RHの条件で1時間放置した後、温度40℃、相対湿度90%RHの条件で測定した水蒸気透過度Sが0.3g/m<sup>2</sup>・day以下を示す。

【0054】

更に、本発明の積層シート20では、上記本発明の薄膜シート10の薄膜形成側、即ち薄膜12上又は上記ガスバリア性被膜上に、接着層13が形成され、この接着層13は、薄膜12が形成された第1基材フィルム11と第2基材フィルム14とを貼り合わせるための接着剤として機能するものである。そのため、接着強度が長期間にわたって劣化せず、デラミネーション等を生じないこと、また、黄変しないこと等の条件が必要であり、例えばポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエステル-ポリウレタン系、ポリカーボネート系、ポリエポキシ-アミン系、ホットメルト系接着剤等が挙げられる。接着層13の積層方法は、ドライラミネート法等の公知の方法で積層することができる。

【0055】

この接着層13上に第2基材フィルム14を接着して貼り合わせるにより、積層シート20が完成する。なお、薄膜12と接着層13は、図1に示すように、それぞれが1層ずつ積層したものに限定する必要はなく、薄膜12と接着層13を交互に、或いは薄膜12、上記ガスバリア性被膜等の他の部材及び接着層13を交互又はランダムに積層した2～10層の複層としても良い。これにより、更にガスバリア性や耐候性も向上させることができる。

【0056】

この積層シート20は、太陽電池モジュールのバックシート、液晶ディスプレイ又は有機ELディスプレイ又は照明用有機ELディスプレイ等の用途として好適に利用できる。

【実施例】

【0057】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【0058】

<実施例1>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法（RPD法）によって同時に蒸着

10

20

30

40

50

する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 20モル%、SiO<sub>2</sub> 80モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

【0059】

<実施例2>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 50モル%、SiO<sub>2</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

10

【0060】

<実施例3>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 80モル%、SiO<sub>2</sub> 30モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

20

【0061】

<実施例4>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 20モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

30

【0062】

<実施例5>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 50モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

40

【0063】

<実施例6>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着

50

する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 80モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

【0064】

<実施例7>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 20モル%、TiO<sub>2</sub> 80モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

10

【0065】

<実施例8>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 50モル%、TiO<sub>2</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

20

【0066】

<実施例9>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO 80モル%、TiO<sub>2</sub> 20モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

30

【0067】

<実施例10>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度CaO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がCaO 50モル%、SiO<sub>2</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるCaO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるCaO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

40

【0068】

<実施例11>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度CaO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着

50

する共蒸着により、膜中の含有率がCaO 50モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるCaO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

【0069】

<実施例12>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度CaO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がCaO 50モル%、TiO<sub>2</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるCaO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるCaO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

10

【0070】

<実施例13>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.9μm、純度が99.7%の高純度MgO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がMgO 50モル%、SiO<sub>2</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるMgO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるMgO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

20

【0071】

<実施例14>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.9μm、純度が99.7%の高純度MgO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がMgO 50モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるMgO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

30

【0072】

<実施例15>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.9μm、純度が99.7%の高純度MgO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がMgO 50モル%、TiO<sub>2</sub> 50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるMgO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるMgO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

40

【0073】

<実施例16>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SnO<sub>2</sub>粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸

50

着する共蒸着により、膜中の含有率が $\text{SnO}_2$  50モル%、 $\text{SiO}_2$  50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{SnO}_2$ 粒子及び $\text{SiO}_2$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

## 【0074】

## &lt;実施例17&gt;

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{SnO}_2$ 粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.6\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率が $\text{SnO}_2$  50モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{SnO}_2$ 粒子及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

10

## 【0075】

## &lt;実施例18&gt;

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{SnO}_2$ 粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.4\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{TiO}_2$ 粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率が $\text{SnO}_2$  50モル%、 $\text{TiO}_2$  50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{SnO}_2$ 粒子及び $\text{TiO}_2$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

20

## 【0076】

## &lt;実施例19&gt;

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が99.5%の高純度 $\text{CeO}_2$ 粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{SiO}_2$ 粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率が $\text{CeO}_2$  50モル%、 $\text{SiO}_2$  50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{CeO}_2$ 粒子及び $\text{SiO}_2$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

30

## 【0077】

## &lt;実施例20&gt;

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が99.5%の高純度 $\text{CeO}_2$ 粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.6\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率が $\text{CeO}_2$  50モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{CeO}_2$ 粒子及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

40

## 【0078】

## &lt;実施例21&gt;

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が99.5%の高純度 $\text{CeO}_2$ 粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.4\ \mu\text{m}$ 、純度が99.8%の高純度 $\text{TiO}_2$ 粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)によって同時に蒸

50

着する共蒸着により、膜中の含有率がCeO<sub>2</sub>50モル%、TiO<sub>2</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるCeO<sub>2</sub>粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるCeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

【0079】

<実施例22>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、電子ビーム蒸着法(EB法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO50モル%、SiO<sub>2</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表1に示す。

10

【0080】

<実施例23>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、電子ビーム蒸着法(EB法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO50モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

20

【0081】

<実施例24>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、電子ビーム蒸着法(EB法)によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO50モル%、TiO<sub>2</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

30

【0082】

<実施例25>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、抵抗加熱法によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO50モル%、SiO<sub>2</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、SiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

40

【0083】

<実施例26>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、抵抗加熱法によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中

50

の含有率がZnO50モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

【0084】

<実施例27>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末及び溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。上記2種類の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、抵抗加熱法によって同時に蒸着する共蒸着により、膜中の含有率がZnO50モル%、TiO<sub>2</sub>50モル%となるように制御して、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子及びTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnO、TiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

10

【0085】

<比較例1>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.8μm、純度が99.8%の高純度ZnO粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)により、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるZnO粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるZnOの含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

20

【0086】

<比較例2>

溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.7μm、純度が99.8%の高純度SiO<sub>2</sub>粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)により、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるSiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるSiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

【0087】

<比較例3>

溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)により、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

30

【0088】

<比較例4>

溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が0.4μm、純度が99.8%の高純度TiO<sub>2</sub>粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)により、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるTiO<sub>2</sub>の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

40

【0089】

<比較例5>

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が0.6μm、純度が99.8%の高純度CaO粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ75μmのPETフィルム上に、反応性プラズマ蒸着法(RPD法)により、膜厚100nmの薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれるCaO粒子の平均粒径、薄膜中に含まれるCaOの含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

【0090】

50

## &lt; 比較例 6 &gt;

昇華性蒸着材の第 1 酸化物粉末として平均粒径が  $0.9 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.7\%$  の高純度  $\text{MgO}$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{MgO}$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{MgO}$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

## &lt; 比較例 7 &gt;

昇華性蒸着材の第 1 酸化物粉末として平均粒径が  $0.7 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.8\%$  の高純度  $\text{SnO}_2$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{SnO}_2$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{SnO}_2$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

10

【 0 0 9 2 】

## &lt; 比較例 8 &gt;

昇華性蒸着材の第 1 酸化物粉末として平均粒径が  $0.7 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.5\%$  の高純度  $\text{CeO}_2$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{CeO}_2$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{CeO}_2$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

20

【 0 0 9 3 】

## &lt; 比較例 9 &gt;

昇華性蒸着材の第 1 酸化物粉末として平均粒径が  $0.8 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.8\%$  の高純度  $\text{ZnO}$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、電子ビーム蒸着法 (EB 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{ZnO}$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{ZnO}$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

## &lt; 比較例 10 &gt;

熔融性蒸着材の第 2 酸化物粉末として平均粒径が  $0.7 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.8\%$  の高純度  $\text{SiO}_2$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、電子ビーム蒸着法 (EB 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{SiO}_2$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{SiO}_2$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

30

【 0 0 9 5 】

## &lt; 比較例 11 &gt;

熔融性蒸着材の第 2 酸化物粉末として平均粒径が  $0.6 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.8\%$  の高純度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、電子ビーム蒸着法 (EB 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

40

【 0 0 9 6 】

## &lt; 比較例 12 &gt;

熔融性蒸着材の第 2 酸化物粉末として平均粒径が  $0.4 \mu\text{m}$ 、純度が  $99.8\%$  の高純度  $\text{TiO}_2$  粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  の PET フィルム上に、電子ビーム蒸着法 (EB 法) により、膜厚  $100 \text{nm}$  の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる  $\text{TiO}_2$  粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる  $\text{TiO}_2$  の含有率、薄膜の塩基度を以下の表 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

## &lt; 比較例 13 &gt;

50

昇華性蒸着材の第1酸化物粉末として平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ 、純度が $99.8\%$ の高純度 $\text{ZnO}$ 粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、抵抗加熱法により、膜厚 $100\ \text{nm}$ の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{ZnO}$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{ZnO}$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

【0098】

<比較例14>

溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ 、純度が $99.8\%$ の高純度 $\text{SiO}_2$ 粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、抵抗加熱法により、膜厚 $100\ \text{nm}$ の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{SiO}_2$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{SiO}_2$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

10

【0099】

<比較例15>

溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.6\ \mu\text{m}$ 、純度が $99.8\%$ の高純度 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、抵抗加熱法により、膜厚 $100\ \text{nm}$ の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

20

【0100】

<比較例16>

溶融性蒸着材の第2酸化物粉末として平均粒径が $0.4\ \mu\text{m}$ 、純度が $99.8\%$ の高純度 $\text{TiO}_2$ 粉末を用意した。上記単一の蒸着材を用いて、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のPETフィルム上に、抵抗加熱法により、膜厚 $100\ \text{nm}$ の薄膜を成膜し、薄膜シートを形成した。蒸着材に含まれる $\text{TiO}_2$ 粒子の平均粒径、薄膜中に含まれる $\text{TiO}_2$ の含有率、薄膜の塩基度を以下の表2に示す。

【0101】

<比較試験及び評価1>

以下の表1～表2に示す薄膜中に含まれる第1酸化物と第2酸化物の膜中の含有率(mol%)については、下記の計算式により求めた。

30

【0102】

膜厚は、第1酸化物と第2酸化物の蒸着源の上部に膜厚計をそれぞれ設置し、各蒸着源からの蒸着膜の厚さを測定した。

【0103】

共蒸着のバリア膜の膜厚 $t = t_1 + t_2$

ここで、 $t_1$ は第1酸化物の膜厚、 $t_2$ は第2酸化物の膜厚である。

【0104】

$10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ 角基板上的膜重量 $w$

第1酸化物の膜重量 $w_1 = t_1 \times 10^{-7} \times 10 \times 10 \times d_1$

第2酸化物の膜重量 $w_2 = t_2 \times 10^{-7} \times 10 \times 10 \times d_2$

ここで、 $d_1$ は第1酸化物の理論密度、 $d_2$ は第2酸化物の理論密度である。

40

【0105】

膜中の第1酸化物の分子量 $\text{mol}_1 = w_1 / M_1$

膜中の第2酸化物の分子量 $\text{mol}_2 = w_2 / M_2$

ここで、 $M_1$ は第1酸化物の分子量、 $M_2$ は第2酸化物の分子量である。

【0106】

第1酸化物の膜中の含有率(mol%) =  $\text{mol}_1 / (\text{mol}_1 + \text{mol}_2) \times 100$

第2酸化物の膜中の含有率(mol%) =  $\text{mol}_2 / (\text{mol}_1 + \text{mol}_2) \times 100$

次に、実施例1～27及び比較例1～16で得られた薄膜シートについて、水蒸気透過度を測定し、ガスバリア性を評価した。更に、これらの薄膜シートについて、光透過率を

50

測定し、透明性を評価した。これらの結果を以下の表 1 ~ 表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

(1) ガスバリア性：薄膜シートを、温度 20℃、相対湿度 50% RH に設定したクリーンルーム内に 1 時間放置した後、MOCON 社製の水蒸気透過率測定装置（型名：PERMATRAN-W タイプ 3 / 33）を用い、温度 40℃、相対湿度 90% RH の条件で水蒸気透過度を測定した。

【 0 1 0 8 】

(2) 光透過率：薄膜シートを株式会社日立製作所社製の分光光度計（型名：U - 4000）を用いて、波長 380 ~ 780 nm における光透過率を測定した。

【 0 1 0 9 】

【表 1】

|       | 成膜方法 | 昇華性蒸着材 (第1酸化物)   |                  |                      | 溶解性蒸着材 (第2酸化物)                 |                  |                      | 膜厚<br>[nm] | 薄膜の<br>塩基度 | 水蒸気<br>透過率<br>[g/m <sup>2</sup> ·day] | 光透<br>過率<br>[%] |
|-------|------|------------------|------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|------------|------------|---------------------------------------|-----------------|
|       |      | 酸化物種             | 平均<br>粒径<br>[μm] | 膜中の<br>含有率<br>[mol%] | 酸化物種                           | 平均<br>粒径<br>[μm] | 膜中の<br>含有率<br>[mol%] |            |            |                                       |                 |
| 実施例 1 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 20                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 80                   | 100        | 0.14       | 0.07                                  | 90              |
| 実施例 2 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.36       | 0.05                                  | 86              |
| 実施例 3 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 80                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 20                   | 100        | 0.58       | 0.10                                  | 90              |
| 実施例 4 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 20                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 80                   | 100        | 0.30       | 0.11                                  | 90              |
| 実施例 5 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.46       | 0.05                                  | 88              |
| 実施例 6 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 80                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 20                   | 100        | 0.62       | 0.18                                  | 90              |
| 実施例 7 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 20                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 80                   | 100        | 0.25       | 0.10                                  | 90              |
| 実施例 8 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.43       | 0.06                                  | 88              |
| 実施例 9 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 80                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 20                   | 100        | 0.60       | 0.12                                  | 90              |
| 実施例10 | RPD  | CaO              | 0.6              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.50       | 0.05                                  | 87              |
| 実施例11 | RPD  | CaO              | 0.6              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.60       | 0.07                                  | 88              |
| 実施例12 | RPD  | CaO              | 0.6              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.57       | 0.09                                  | 88              |
| 実施例13 | RPD  | MgO              | 0.9              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.32       | 0.07                                  | 85              |
| 実施例14 | RPD  | MgO              | 0.9              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.42       | 0.08                                  | 89              |
| 実施例15 | RPD  | MgO              | 0.9              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.39       | 0.10                                  | 89              |
| 実施例16 | RPD  | SnO <sub>2</sub> | 0.7              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.08       | 0.08                                  | 85              |
| 実施例17 | RPD  | SnO <sub>2</sub> | 0.7              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.18       | 0.10                                  | 89              |
| 実施例18 | RPD  | SnO <sub>2</sub> | 0.7              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.14       | 0.10                                  | 88              |
| 実施例19 | RPD  | CeO <sub>2</sub> | 0.7              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.14       | 0.09                                  | 90              |
| 実施例20 | RPD  | CeO <sub>2</sub> | 0.7              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.24       | 0.09                                  | 90              |
| 実施例21 | RPD  | CeO <sub>2</sub> | 0.7              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.21       | 0.13                                  | 91              |
| 実施例22 | EB   | ZnO              | 0.8              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.36       | 0.07                                  | 86              |

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

【表 2】

|       | 成膜方法 | 昇華性蒸着材(第1酸化物)    |                  |                      | 溶解性蒸着材(第2酸化物)                  |                  |                      | 膜厚<br>[nm] | 薄膜の<br>塩基度 | 水蒸気<br>透過率<br>[g/m <sup>2</sup> ·day] | 光透<br>過率<br>[%] |
|-------|------|------------------|------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|------------|------------|---------------------------------------|-----------------|
|       |      | 酸化物種             | 平均<br>粒径<br>[μm] | 膜中の<br>含有率<br>[mol%] | 酸化物種                           | 平均<br>粒径<br>[μm] | 膜中の<br>含有率<br>[mol%] |            |            |                                       |                 |
| 実施例23 | EB   | ZnO              | 0.8              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.46       | 0.08                                  | 88              |
| 実施例24 | EB   | ZnO              | 0.8              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.43       | 0.10                                  | 88              |
| 実施例25 | 抵抗加熱 | ZnO              | 0.8              | 50                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 50                   | 100        | 0.36       | 0.09                                  | 86              |
| 実施例26 | 抵抗加熱 | ZnO              | 0.8              | 50                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 50                   | 100        | 0.46       | 0.13                                  | 88              |
| 実施例27 | 抵抗加熱 | ZnO              | 0.8              | 50                   | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 50                   | 100        | 0.43       | 0.13                                  | 87              |
| 比較例 1 | RPD  | ZnO              | 0.8              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 0.72       | 0.34                                  | 87              |
| 比較例 2 | RPD  | —                | —                | —                    | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 100                  | 100        | 0.00       | 1.52                                  | 94              |
| 比較例 3 | RPD  | —                | —                | —                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 100                  | 100        | 0.20       | 4.16                                  | 92              |
| 比較例 4 | RPD  | —                | —                | —                    | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 100                  | 100        | 0.13       | 1.71                                  | 91              |
| 比較例 5 | RPD  | CaO              | 0.6              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 1.00       | 3.70                                  | 99              |
| 比較例 6 | RPD  | MgO              | 0.9              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 0.64       | 0.74                                  | 96              |
| 比較例 7 | RPD  | SnO <sub>2</sub> | 0.7              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 0.15       | 1.87                                  | 92              |
| 比較例 8 | RPD  | CeO <sub>2</sub> | 0.7              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 0.28       | 1.54                                  | 91              |
| 比較例 9 | EB   | ZnO              | 0.8              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 0.72       | 1.41                                  | 86              |
| 比較例10 | EB   | —                | —                | —                    | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 100                  | 100        | 0.00       | 1.98                                  | 89              |
| 比較例11 | EB   | —                | —                | —                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 100                  | 100        | 0.20       | 2.15                                  | 89              |
| 比較例12 | EB   | —                | —                | —                    | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 100                  | 100        | 0.13       | 1.98                                  | 87              |
| 比較例13 | 抵抗加熱 | ZnO              | 0.8              | 100                  | —                              | —                | —                    | 100        | 0.72       | 1.45                                  | 88              |
| 比較例14 | 抵抗加熱 | —                | —                | —                    | SiO <sub>2</sub>               | 0.7              | 100                  | 100        | 0.00       | 2.51                                  | 89              |
| 比較例15 | 抵抗加熱 | —                | —                | —                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.6              | 100                  | 100        | 0.20       | 2.87                                  | 87              |
| 比較例16 | 抵抗加熱 | —                | —                | —                    | TiO <sub>2</sub>               | 0.4              | 100                  | 100        | 0.13       | 2.35                                  | 85              |

表 1 及び表 2 から明らかなように、単一の蒸着材を用いて成膜した比較例 1 ~ 16 の薄膜シートでは、光透過率は 85 ~ 99 % と高透過率が得られているが、水蒸気透過度 S が大きく、ガスバリア性に劣る結果であった。

## 【0111】

一方、2 種類の蒸着材を用いて共蒸着により成膜した実施例 1 ~ 27 の薄膜シートでは、光透過率は 85 ~ 91 % と高透過率が得られ、水蒸気透過度 S は、0.18 g / m<sup>2</sup> · day 以下であり、このうち、実施例 1 ~ 3, 実施例 5, 実施例 7, 実施例 8, 実施例 10 ~ 20, 実施例 22 ~ 25 では、0.1 g / m<sup>2</sup> · day 以下であった。

## 【0112】

更に、同じ条件で得た蒸着材を用い、かつ異なる方法でそれぞれ成膜を行った実施例 2

10

20

30

40

50

、 2 2 , 2 5 や、実施例 5 , 2 3 , 2 6、実施例 8 , 2 4 , 2 7、比較例 1 ~ 4 , 比較例 9 ~ 1 2 , 比較例 1 3 ~ 1 6 についてそれぞれ比較すると、評価項目によっては R P D 法で成膜した薄膜よりも若干劣る傾向がみられるものの、E B 法で成膜した実施例 2 2 , 2 3 , 2 4、抵抗加熱法で成膜した実施例 2 5 , 2 6 , 2 7 の薄膜も、十分なガスバリア性並びに透明性を備えることが判る。

【 0 1 1 3 】

これらの結果から、本発明の共蒸着により成膜した薄膜は、非常に優れたガスバリア性並びに透明性を有することが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 4 】

本発明の薄膜は、透明性、ガスバリア性等の諸特性に優れるので、特に液晶ディスプレイ、有機 E L ディスプレイ、プラズマディスプレイ又は太陽電池モジュール等のガスバリア材として好適に利用できる。

【 符号の説明 】

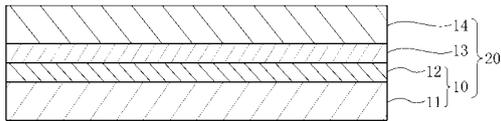
【 0 1 1 5 】

- 1 0 薄膜シート
- 1 1 第 1 基材フィルム
- 1 2 薄膜
- 1 3 接着層
- 1 4 第 2 基材フィルム
- 2 0 積層シート

10

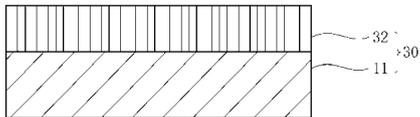
20

【 図 1 】

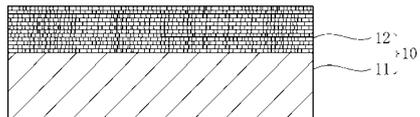


- |               |               |
|---------------|---------------|
| 10 薄膜シート      | 13 接着層        |
| 11 第 1 基材フィルム | 14 第 2 基材フィルム |
| 12 薄膜         | 20 積層シート      |

【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA17A AA18A AA19A AA20A AA21A AA25A AA28A AT00B BA02 EH66A  
GB41 JD02 JN01  
4K029 AA11 AA25 BA50 BC01 CA01 CA03 DB05 DB10 DB18 DB21  
DD02 JA10 KA03