

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175170 A1

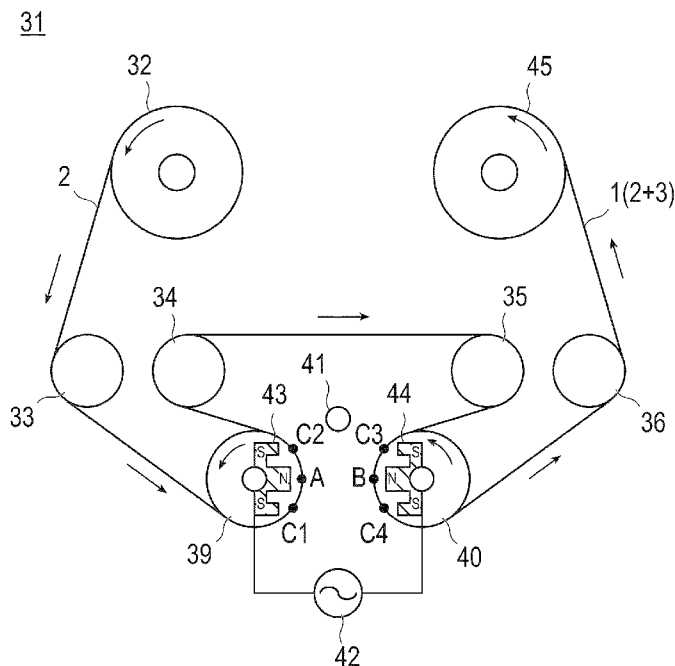
- (51) 国際特許分類:
C23C 16/44 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060981
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-089704 2013 年 4 月 22 日(22.04.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 一生(SUZUKI, Issei); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 有田 浩了(ARITA, Hiroaki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM FORMATION DEVICE, ELECTRODE ROLL, AND METHOD FOR PRODUCING GAS BARRIER FILM

(54) 発明の名称: 成膜装置、電極ロールおよびガスバリア性フィルムの製造方法



(57) Abstract: [Problem] To prevent the adhesion of a film-forming material onto an electrode roll, and to provide a plasma CVD film formation device which enables the formation of a film having reduced film defects. [Solution] According to the present invention, a plasma CVD film formation device for forming a film on at least one surface of a base material is provided. The device is equipped with a first electrode roll that is equipped with a magnetic field formation means and a second electrode roll that is so arranged as to face the first electrode roll and is equipped with a magnetic field formation means, wherein the first electrode roll and/or the second electrode roll has a surface energy of 10 to 30 mN/m and a friction coefficient of 0.1 to 0.4.

(57) 要約: 【課題】電極ロールへの成膜材料の付着を防止し、膜欠陥の低減された成膜が可能となるプラズマCVD成膜装置を提供する。【解決手段】本発明によれば、基材の少なくとも一方の面に膜を形成するプラズマCVD成膜装置であって、磁場形成手段を備えた第一電極ロールと、第一電極ロールに対向して配置された、磁場形成手段を備えた第二電極ロールと、を備え、

前記第一電極ロールおよび第二電極ロールの少なくとも一方の表面エネルギーが10～30mN/mであり、かつ、摩擦係数が0.1～0.4であるプラズマCVD成膜装置が提供される。

明 細 書

発明の名称：

成膜装置、電極ロールおよびガスバリア性フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成膜装置、電極ロールおよびガスバリア性フィルムの製造方法に関する。より詳細には、ガスバリア性フィルムの製造に好適なプラズマCVD成膜装置、これに用いる電極ロール、前記プラズマCVD成膜装置を用いたガスバリア性フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチック基板やフィルム表面に、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物の薄膜を形成したガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途等に広く用いられている。また、包装用途以外にも、液晶表示素子、太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELと略記する）素子等で使用されている。特に、液晶表示素子や有機EL素子などでは、水蒸気や空気の内部浸透が品質の劣化を招く要因となるため、高度なガスバリア性（ガス遮断性）が要求されている。

[0003] このような水蒸気や空気等の高いガスバリア性への要望は、近年より厳しいものとなってきており、そのために様々な試みがなされている。このような従来技術として、真空プロセスにより、透明なガスバリア膜をフィルム基板上に作製する技術が知られている（下記特許文献1）。特に、有機EL発光素子には、耐久性のため水蒸気や酸素の透過をなるべく遮断することが求められ、高いガスバリア性能が要求されている。ガスバリア性フィルムのガスバリア性を高めるために、スパッタリングやプラズマCVD法等の方法によって無機層を製膜することが行われている（下記特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 1 9 6 1 5 5 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 1 2 ／ 0 4 6 7 6 7 号明細書

発明の概要

[0005] ガスバリア性フィルムの製造において用いられているプラズマ C V D 成膜装置は、ガスバリア性を示す膜を成膜するため、基材を搬送し、プラズマを発生させかつこれに基材を接触させる電極ロールを備えている。上記従来技術によるガスバリア性フィルムの製造においては、通常チタン製の電極ロールが装着されたプラズマ C V D 成膜装置が用いられている。

[0006] しかしながら、従来のチタン製の電極ロールは、使用しているうちに成膜材料が電極ロール表面に付着し堆積するという問題があった。電極ロールに成膜材料が付着すると、膜欠陥の原因となったり、電極ロールと基材との密着性不良のため異常放電の原因となったりする恐れがある。ガスバリア性フィルムを製造する場合には、得られたフィルムのガスバリア性能が不十分となる恐れがある。

[0007] 本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、得られる膜の膜欠陥を低減されたものとするため、電極ロールに成膜材料の付着しにくいプラズマ C V D 成膜装置、およびそのような電極ロールを提供することを目的とする。

[0008] 本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0009] 基材の少なくとも一方の面に膜を形成するプラズマ C V D 成膜装置であって、

磁場形成手段を備えた第一電極ロールと、

第一電極ロールに対向して配置された、磁場形成手段を備えた第二電極ロールと、

を備え、

前記第一電極ロールおよび第二電極ロールの少なくとも一方の表面エネルギーが $10 \sim 30 \text{ mN/m}$ であり、かつ、摩擦係数が $0.1 \sim 0.4$ である

プラズマＣＶＤ成膜装置。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一例であるプラズマＣＶＤ装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。初めに、本発明のプラズマＣＶＤ成膜装置の好ましい実施形態の一例について、図面を参照しながら、装置全体の構成を説明する。以下の説明および図面中、同一または相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0012] [プラズマＣＶＤ成膜装置の構成]

図１に示すプラズマＣＶＤ成膜装置３１は、送り出しローラ３２と、搬送ローラ３３、３４、３５、３６と、電極ロール３９、４０（第一電極ロールおよび第二電極ロール）と、ガス供給管４１と、プラズマ発生用電源４２と、電極ロール３９および４０の内部に設置された磁場発生装置４３、４４と、巻取りローラ４５とを備えている。また、このような装置においては、少なくとも電極ロール３９、４０と、ガス供給管４１と、プラズマ発生用電源４２と、磁場発生装置４３、４４とが図示を省略した真空チャンバ内に配置されている。さらに、このようなプラズマＣＶＤ成膜装置３１において前記真空チャンバは図示を省略した真空ポンプに接続されており、かかる真空ポンプにより真空チャンバ内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0013] プラズマＣＶＤ成膜装置３１においては、一对の電極ロール（電極ロール３９と電極ロール４０）を一对の対向電極として機能させることが可能となるように、各電極ロールがそれぞれプラズマ発生用電源４２に接続されている。そのため、プラズマＣＶＤ成膜装置３１においては、プラズマ発生用電源４２により電力を供給することにより、電極ロール３９と電極ロール４０との間の空間に放電することが可能であり、これにより電極ロール３９と電極ロール４０との間の空間にプラズマを発生させることができる。また、電極ロール３９および電極ロール４０の少なくとも一方は、後述するように特定の表面物性を有している。また、プラズマＣＶＤ成膜装置３１においては

、一対の電極ロール（電極ロール３９および４０）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置する、すなわち平行に延在して対向配置されている。このようにして、一対の電極ロール（電極ロール３９および４０）を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できる。両ロールは導電性材料で形成され、それぞれ回転しながら基材２を搬送する。また、電極ロール３９と電極ロール４０とは、相互に絶縁されていると共に、共通するプラズマ発生用電源５１に接続されている。

[0014] さらに、電極ロール３９と電極ロール４０は、内部に磁場形成装置４３、４４が格納されている。磁場形成装置４３、４４は、空間に磁場を形成する部材であり、電極ロール３９および電極ロール４０と共に回転しないようにして格納されている。

[0015] 磁場形成装置４３、４４は、電極ロール３９、電極ロール４０の延在方向と同方向に延在する中心磁石と、中心磁石の周囲を囲みながら電極ロール３９、電極ロール４０の延在方向と同方向に延在して配置される円環状の外部磁石と、を有している。磁場形成装置４３では、中心磁石と外部磁石とを結ぶ磁力線（磁界）が、無終端のトンネルを形成している。磁場形成装置４４においても同様に、中心磁石と外部磁石とを結ぶ磁力線が、無終端のトンネルを形成している。

[0016] この磁力線と、電極ロール３９と電極ロール４０との間に形成される電界と、が交叉するマグネトロン放電によって、成膜ガスの放電プラズマを生じさせる。すなわち、この空間は、プラズマＣＶＤ成膜を行う成膜空間として用いられ、基材２において電極ロール３９および電極ロール４０に接しない面（成膜面）には、成膜ガスを形成材料とする膜が形成される。

[0017] このようなプラズマＣＶＤ成膜装置３１によれば、ＣＶＤ法により基材２の表面上に膜３を形成することが可能であり、電極ロール３９上において基材２の表面上に成膜成分を堆積させつつ、さらに電極ロール４０上においても基材２の表面上に成膜成分を堆積させることもできる。

[0018] 以上のようなプラズマCVD成膜装置31においては、以下のようにして基材2に対し成膜が行われる。まず、真空チャンバー内を減圧環境とし、電極ロール39、電極ロール40に電圧を印加して空間に電界を生じさせる。電極ロール39、電極ロール40からは真空チャンバー内に電子が放出される。この際、磁場形成装置43、44では上述した無終端のトンネル状の磁場を形成しているため、成膜ガスを導入することにより、該磁場と空間に放出される電子とによって、該トンネルに沿ったドーナツ状の成膜ガスの放電プラズマが形成される。この放電プラズマは、数Pa近傍の低圧力で発生可能であるため、真空チャンバー内の温度を室温近傍とすることが可能になる。

[0019] 一方、磁場形成装置43、44が形成する磁場に高密度で捉えられている電子の温度は高いので、当該電子と成膜ガスとの衝突により生じる放電プラズマが生じる。すなわち、空間に形成される磁場と電場により電子が空間に閉じ込められることにより、空間に高密度の放電プラズマが形成される。より詳しくは、無終端のトンネル状の磁場と重なる空間においては、高密度の（高強度の）放電プラズマが形成され、無終端のトンネル状の磁場とは重ならない空間においては低密度の（低強度の）放電プラズマが形成される。これら放電プラズマの強度は、連続的に変化するものである。

[0020] 本発明によれば、成膜材料の付着が低減され、これにより膜欠陥の低減された成膜が可能な電極ロールおよびそのような電極ロールを備えたプラズマCVD成膜装置が提供される。本発明のプラズマCVD成膜装置でガスバリア性フィルムを製造すれば、膜欠陥の低減によりガスバリア性能に優れたフィルムが提供できる。

[0021] 以下、装置を構成する各部について説明する。

[0022] [電極ロール]

本発明のプラズマCVD成膜装置では、電極ロール39および電極ロール40（第一電極ロールおよび第二電極ロール）の少なくとも一方が、表面エネルギーが10～30mN/mであり、かつ、摩擦係数が0.1～0.4で

ある電極ロールを使用する。したがって、本発明の一実施形態は、表面エネルギーが $10 \sim 30 \text{ mN/m}$ であり、かつ、摩擦係数が $0.1 \sim 0.4$ であるプラズマCVD成膜装置用電極ロールも提供する。このような、表面物性を示す電極ロールを使用することによって、電極ロールに成膜材料の付着しにくいプラズマCVD装置として使用することができる。さらには、後述するように、(i)、(ii)、(iii)を満たすガスバリア層は、膜の組成上、電極ロールに付着した成膜材料等の影響を受けやすいために、得られるガスバリア層の欠陥を大幅に低減できる。成膜材料の付着を低減し、膜欠陥の低減されたフィルムを製造するという効果のためには、電極ロール39および電極ロール40の少なくとも一方が上記の表面エネルギーおよび摩擦係数の範囲を満たしていれば十分である。さらに、電極ロール39および電極ロール40の両方が上記の表面エネルギーおよび摩擦係数の範囲を満たしていると、所期の効果が高いため、より好ましい。

[0023] 本発明者らの検討により、第一及び第二電極ロールの少なくとも一方の表面エネルギーを $10 \sim 30 \text{ mN/m}$ にすることで、真空ポンプで排気しきれずにチャンバー内を拡散する原料プレカーサーについて、電極ロールへの付着を低減することが出来ることが分かった。特に、原料ガスにヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を用いたときに、そのプレカーサー自身の自由エネルギーとの関係から、上記範囲内に規定することで特にその効果が大きいことがわかった。表面エネルギーは、より好ましくは、 $15 \sim 27 \text{ mN/m}$ である。表面エネルギーがかかる範囲であると、ガスバリア性能がより向上することからより好ましい。

[0024] すなわち、表面エネルギーが上記の範囲であると、プラズマCVD成膜装置で成膜する際に、成膜材料が電極ロール表面に付着することを防止できる。特に、被着体である成膜材料の表面エネルギーが $35 \sim 70 \text{ mN/m}$ の範囲であると、電極ロール表面への付着防止にさらに効果的である。また、ガスバリアフィルムを製造する場合には、第一及び第二電極ロールの表面エネルギーが上記の範囲であると、ガスバリア層の材料であるヘキサメチルジシ

ロキサン（HMDSO）等の有機ケイ素化合物が付着することを効果的に防止できる。これにより、得られるガスバリア層の膜欠陥が低減されるため、ガスバリア性能に優れたガスバリアフィルムが製造できる。また、摩擦係数が0.1～0.4の範囲であると、電極ロール上の基材2のすべり性を向上させることができる。これにより、基材2がプラズマ発生時の熱で変形し、しわが寄るなどの現象を併せて防止することができる。摩擦係数は、より好ましくは、0.1～0.19である。摩擦係数がかかる範囲であると、ガスバリア性能がより向上することからより好ましい。

[0025] なお、電極ロールの表面エネルギー（表面自由エネルギー）は、市販の接触角計（例えば、協和界面科学社製ポータブル接触角計PCA-1）を用いて測定できる。また、摩擦係数（静摩擦係数）は、市販の摩擦計（例えば、HEIDON社ポータブル摩擦計ミューズTYPE: 94i-11）を用いて測定できる。

[0026] また、電極ロール39および40のうち、上記の特定範囲の表面エネルギーおよび摩擦係数を備える電極ロールは、さらに表面の硬度が1000～4000Hvであることが好ましい。硬度が上記範囲であれば、電極ロール表面のコーティングがはがれることなく、膜の汚染をより防止しうる。すなわち、本発明の一実施形態は、前記少なくとも一方の電極ロールの表面の硬度が1000～4000Hvである上記のプラズマCVD成膜装置を提供する。電極ロールの表面硬度のより好ましい範囲は、2000～3500Hvである。電極ロール表面の硬度がかかる範囲であると、ガスバリア性能がより向上することからより好ましい。なお、Hvはビッカース硬度を表し、ビッカース硬度試験機（例えば、アカシ社製HM-112）を用いて、荷重100g、負荷時間15secの条件下にて、測定した値をいう。また、電極ロール表面の平均表面粗さは0.5～5nmであることが好ましい。表面粗さが上記範囲内であれば、基材のすべり性がよく、熱による基材の搬送中の変形を防止しうる。

[0027] 上記のような表面エネルギーおよび摩擦係数の表面物性が得られれば、電

極ロール 39 および 40 の少なくとも一方の表面はどのような素材で構成されていてもよい。また、表面エネルギーおよび摩擦係数は、素材を選択する以外にも、UV 処理や研磨処理によっても制御することができる。しかし、従来の表面被覆のされていないチタン製の電極ロール上の少なくとも一部を、ダイヤモンドライクカーボン（以下、DLC とも表記する）でコーティングした電極ロールが特に好適である。本発明の一実施形態は、前記少なくとも一方の電極ロールの表面がダイヤモンドライクカーボンでコーティングされている上記のプラズマ CVD 成膜装置を提供する。ダイヤモンドライクカーボンとは、主に炭化水素からなるアモルファスの硬化膜の総称である。本発明においては、ラマン分光法により電極ロール表面の結晶性を評価した場合に、ダイヤモンドやグラファイトのような結晶構造とは区別しうる、アモルファス特性を示す炭化水素を含む硬化膜であれば、ダイヤモンドライクカーボンとする。炭化水素外に、第三の成分元素が含まれていてもよい。

[0028] 本発明では、DLC 膜は表面の撥水性が高い（表面エネルギーが小さい）ため、電極ロール表面に成膜材料が固着しにくく、成膜する際の膜欠陥を低減できると考えられる。また DLC 膜はアモルファスであるため結晶粒界を持たず、平滑な表面を有しているため、基材 2 のすべり性にも優れている。DLC コーティングの厚みは、50～1000 nm の範囲が好ましい。すなわち、本発明の一実施形態は、前記少なくとも一方のダイヤモンドライクカーボンの厚みが 50～1000 nm である上記のプラズマ CVD 成膜装置を提供する。この範囲であると、プラズマ放電の安定性がより高いため、均質な成膜ができるためである。

[0029] 膜厚の測定は、分光干渉法を用いた非接触の膜厚測定装置を用いることができる。薄膜サンプルに白色光を照射して表面と基板との界面からの反射スペクトルをカーブフィッティング法、または FFT（高速フーリエ変換）により解析して膜厚を測定する。

[0030] 本発明で好ましく用いることの出来る DLC コーティングは、例えばイオン化蒸着法により成膜することが出来る。即ち、真空チャンバ内にベンゼン

などの炭化水素ガスを導入し、直流アーク放電でこのガスをプラズマ化して炭化水素イオンを発生させ、このイオンを従来の電極ロール表面に衝突させることでDLCによるアモルファス膜を成膜することが可能である。DLCコーティングの成膜温度は、約200℃以下であることが好ましい。

[0031] 例えばDLC成膜装置としてNANOCOAT-1000、NANOCOAT-4000（ナノテック株式会社製）等があり、基板回転機構を備えた装置により、均一なコーティングをすることが出来る。なお、イオン化蒸着法の代わりに、高周波プラズマCVD法、また、アークイオンプレーティング法、スパッタリング法などの物理的气相蒸着法（PVD法）を用いることもできる。PVD法を用いるときはグラファイトをターゲットとして用いる。

[0032] また、電極ロール39および40は、より効率よく薄膜を形成せしめるという観点から、直径が同一のものをすることが好ましい。また、このような電極ロール39および40の直径としては、放電条件、チャンバのスペース等の観点から、直径が300～1000mmφの範囲、特に300～700mmφの範囲が好ましい。電極ロールの直径が300mmφ以上であれば、プラズマ放電空間が小さくなることがないため生産性の劣化もなく、短時間でプラズマ放電の全熱量が基材2にかかることを回避できることから、基材2へのダメージを軽減でき好ましい。一方、電極ロールの直径が1000mmφ以下であれば、プラズマ放電空間の均一性等も含めて装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0033] [磁場形成手段]

電極ロール39および電極ロール40の内部には、電極ロールが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置（磁場形成手段）43および44がそれぞれ設けられている。電極ロール39および電極ロール40にそれぞれ設けられた磁場発生装置43および44は、一方の電極ロール39に設けられた磁場発生装置43と他方の電極ロール40に設けられた磁場発生装置44との間で磁力線がまたがらず、それぞれの磁場発生装置43、4

4 がほぼ閉じた磁気回路を形成するように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置 4 3、4 4 を設けることにより、各電極ロール 3 9、4 0 の対向側表面付近に磁力線が膨らんだ磁場の形成を促進することができ、その膨出部にプラズマが収束され易くなるため、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0034] また、電極ロール 3 9 および電極ロール 4 0 にそれぞれ設けられた磁場発生装置 4 3 および 4 4 は、適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。磁場発生装置 4 3 および 4 4 は、それぞれローラ軸方向に長いレーストラック状の磁極を備え、一方の磁場発生装置 4 3 と他方の磁場発生装置 4 4 とは向かい合う磁極が同一極性となるように磁極を配置することが好ましい。このような磁場発生装置 4 3、4 4 を設けることにより、それぞれの磁場発生装置 4 3、4 4 について、磁力線が対向するローラ側の磁場発生装置にまたがることなく、ローラ軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラ表面付近にレーストラック状の磁場を容易に形成することができ、その磁場にプラズマを収束させることができたため、ローラ幅方向に沿って巻き掛けられた幅広の基材 2 を用いて効率的に膜 3 を形成することができる点で優れている。

[0035] [送り出しローラおよび搬送ローラ]

プラズマ CVD 成膜装置に用いる送り出しローラ 3 2 および搬送ローラ 3 3、3 4、3 5、3 6 としては適宜公知のローラを用いることができる。また、巻取りローラ 4 5 としても、基材 2 上に膜 3 を形成したフィルム 1 を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラを用いることができる。

[0036] [ガス供給管および真空ポンプ]

また、ガス供給管 4 1 および真空ポンプとしては、原料ガス等を所定の速度で供給または排出することが可能なものを適宜用いることができる。

[0037] また、ガス供給手段であるガス供給管 4 1 は、電極ロール 3 9 と電極ロール 4 0 との間の対向空間（放電領域；成膜ゾーン）の一方に設けることが好

ましく、真空排気手段である真空ポンプ（図示せず）は、前記対向空間の他方に設けることが好ましい。このようにガス供給手段であるガス供給管 4 1 と、真空排気手段である真空ポンプを配置することにより、電極ロール 3 9 と電極ロール 4 0 との間の対向空間に効率良く成膜ガスを供給することができ、成膜効率を向上させることができる点で優れている。

[0038] [プラズマ発生用電源]

さらに、プラズマ発生用電源 4 2 としては、適宜公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源 4 2 は、これに接続された電極ロール 3 9 と電極ロール 4 0 とに電力を供給して、これらを放電のための対向電極として利用することを可能とする。このようなプラズマ発生用電源 4 2 としては、より効率よくプラズマ C V D を実施することが可能となることから、前記一对の電極ロールの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源 4 2 としては、より効率よくプラズマ C V D を実施することが可能となることから、印加電力を 1 0 0 W ~ 1 0 k W とすることができ、かつ交流の周波数を 5 0 H z ~ 5 0 0 k H z とすることが可能なものであることがより好ましい。

[0039] [ガスバリア性フィルムの製造方法]

図 1 に好ましい実施形態を示した、本発明のプラズマ C V D 成膜装置は、プラズマ C V D 法により成膜することのできるどのようなフィルムの製造にも用いることができる。しかしながら、本発明のプラズマ C V D 成膜装置は、特にガスバリア性フィルムの製造に好適である。以下、好ましい一応用例として、ガスバリア性フィルムの製造方法について説明する。すなわち、本発明によれば、本発明のプラズマ C V D 成膜装置を用いて、基材上にガスバリア膜を成膜する工程を有するガスバリア性フィルムの製造方法も提供される。

[0040] ガスバリア性フィルム（フィルム 1）は、基材 2 上にプラズマ C V D 成膜装置によりバリア層（膜 3）が形成された構成のものが好ましい。なお、本

発明において、ガスバリア性を示すとは、ガスバリア性フィルムが、全体として、水蒸気透過率 $0.01 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、酸素透過率 $0.01 \text{ ml/m}^2/\text{day/atm}$ 以下を示すことをいう。水蒸気透過率は、JIS K 7129 B や特開 2004-333127 号公報等に記載された方法により測定することができる ($\text{g/m}^2/\text{day}$)。また、酸素透過率についても同じく、JIS K 7126 B 等に記載された方法で測定することができる ($\text{ml/m}^2/\text{day/atm}$)。上記のガスバリア性を有するためには、ガスバリア性フィルムは、併せて $1 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下の水蒸気透過係数を有するように形成されることが好ましい。また、水蒸気透過係数は以下の方法で測定することができる。既知の支持体（例えばセルローストリアセレートフィルム；厚み $100 \mu\text{m}$ ）上に試料膜を形成し、この試料膜を挟んで隔てた一次側と二次側の 2 つの容器を真空にする。一次側に相対湿度 92% の水蒸気を導入し、試料膜を透過し二次側に出てきた水蒸気量を、 250°C において真空計を用いて計測する。これを経時で測定し、縦軸に二次側水蒸気圧 (Pa)、横軸に時間 (秒) をとり透過曲線を作成する。この透過曲線の直線部の勾配を用いて水蒸気透過係数 ($\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) を求める。支持体の水蒸気透過係数は既知なので、この厚みおよび支持体上に形成した試料膜の厚みから、水蒸気透過係数が計算できる。

[0041] (基材)

基材 2 としては、樹脂または樹脂を含む複合材料からなるフィルム又はシートが好適に用いられる。このような樹脂フィルムまたはシートは、透光性を有していても良く、また、不透明であっても良い。

[0042] 基材 2 を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等のポリエステル樹脂；ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化

物；ポリアクリロニトリル樹脂；アセタール樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルサルファイド（PES）が挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を組み合わせることもできる。透明性、耐熱性、線膨張性等の必要な特性に合わせて、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれることが好ましく、PET、PEN、環状ポリオレフィンがより好ましい。また、樹脂を含む複合材料としては、ポリジメチルシロキサン、ポリシルセスキオキサンなどのシリコン樹脂、ガラスコンポジット基板、ガラスエポキシ基板などが挙げられる。これらの樹脂の中でも、耐熱性及び線膨張率が高いという観点から、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ガラスコンポジット基板、ガラスエポキシ基板が好ましい。また、これらの樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

[0043] 基材2の厚みは、基材2を製造する際の安定性等を考慮して適宜設定されるが、真空中においても基材2の搬送が容易であることから、 $5\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに、本実施形態で採用するガスバリア膜の形成では、基材2を通して放電を行うことから、基材2の厚みは $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0044] なお、基材2は、形成するガスバリア膜との密着性の観点から、その表面を清浄するための表面活性処理を施してもよい。このような表面活性処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理が挙げられる。

[0045] （バリア層）

バリア層（ガスバリア層）は、ガスバリア性フィルムのガスバリア性能を発揮する層であり、以下の関係を満たすことが好ましい。

（i）バリア層の膜厚方向における前記バリア層表面からの距離（L）と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率（酸素の原子比）との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記Lとケイ素原子、酸

素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係を示す炭素分布曲線において、前記バリア層の膜厚の90%以上（上限：100%）の領域で、（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順で多い（原子比が $O > Si > C$ ）；
（ii）前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する；
（iii）前記炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $C_{max} - C_{min}$ 差」とも称する）が3at%以上である。

[0046] まず、バリア層は、（i）前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層表面からの距離（L）と、ケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の量の比率（ケイ素の原子比）との関係を示すケイ素分布曲線、前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の量の比率（酸素の原子比）との関係を示す酸素分布曲線、ならびに前記Lとケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の量の比率（炭素の原子比）との関係を示す炭素分布曲線において、前記バリア層の膜厚の90%以上（上限：100%）の領域で、（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）、（炭素の原子比）の順で多い（原子比が $O > Si > C$ ）。前記の条件（i）を満たす場合、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性や屈曲性により優れる。ここで、上記炭素分布曲線において、上記（酸素の原子比）、（ケイ素の原子比）および（炭素の原子比）の関係は、バリア層の膜厚の、少なくとも90%以上（上限：100%）の領域で満たされることがより好ましく、少なくとも93%以上（上限：100%）の領域で満たされることがより好ましい。ここで、バリア層の膜厚の少なくとも90%以上とは、バリア層中で連続していなくてもよく、単に90%以上の部分で上記した関係を満たしていればよい。

[0047] また、バリア層は、（ii）前記炭素分布曲線が少なくとも2つの極値を有する。該バリア層は、前記炭素分布曲線が少なくとも3つの極値を有することが好ましく、少なくとも4つの極値を有することがより好ましいが、5

つ以上有してもよい。前記炭素分布曲線の極値が少なくとも2つである場合、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性により優れる。なお、炭素分布曲線の極値の上限は、特に制限されないが、例えば、好ましくは30以下、より好ましくは25以下である。極値の数は、バリア層の膜厚にも起因するため、一概に規定することはできない。

[0048] ここで、少なくとも3つの極値を有する場合においては、前記炭素分布曲線の有する1つの極値および該極値に隣接する極値における前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層の表面からの距離(L)の差の絶対値(以下、単に「極値間の距離」とも称する)が、いずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、75nm以下であることが特に好ましい。このような極値間の距離であれば、バリア層中に炭素原子比が多い部位(極大値)が適度な周期で存在するため、バリア層に適度な屈曲性を付与し、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラックの発生をより有効に抑制・防止できる。なお、本明細書において「極値」とは、前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層の表面からの距離(L)に対する元素の原子比の極大値または極小値のことをいう。また、本明細書において「極大値」とは、バリア層の表面からの距離を変化させた場合に元素(酸素、ケイ素または炭素)の原子比の値が増加から減少に変わる点であって、かつその点の元素の原子比の値よりも、該点からバリア層の膜厚方向におけるバリア層の表面からの距離をさらに4~20nmの範囲で変化させた位置の元素の原子比の値が3at%以上減少する点のことをいう。すなわち、4~20nmの範囲で変化させた際に、いずれかの範囲で元素の原子比の値が3at%以上減少していればよい。同様にして、本明細書において「極小値」とは、バリア層の表面からの距離を変化させた場合に元素(酸素、ケイ素または炭素)の原子比の値が減少から増加に変わる点であり、かつその点の元素の原子比の値よりも、該点からバリア層の膜厚方向におけるバリア層の表面からの距離をさらに4~20nm変化させた位置の元素の原子比の値が3at%以上増加する点のことをいう。すなわち、4~20nmの範囲で変化

させた際に、いずれかの範囲で元素の原子比の値が3 a t %以上増加していればよい。ここで、少なくとも3つの極値を有する場合の、極値間の距離の下限は、極値間の距離が小さいほどガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果が高いため、特に制限されないが、バリア層の屈曲性、クラックの抑制／防止効果、熱膨張性を考慮すると、10 n m以上であることが好ましく、30 n m以上であることがより好ましい。

[0049] さらに、バリア層は、(i i i) 前記炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $C_{max} - C_{min}$ 差」とも称する）が3 a t %以上であることが好ましい。前記絶対値が3 a t %以上であれば、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合に、ガスバリア性により優れる。 $C_{max} - C_{min}$ 差は5 a t %以上であることが好ましく、7 a t %以上であることがより好ましく、10 a t %以上であることが特に好ましい。上記 $C_{max} - C_{min}$ 差とすることによって、ガスバリア性をより向上することができる。なお、本明細書において、「最大値」とは、各元素の分布曲線において最大となる各元素の原子比であり、極大値の中で最も高い値である。同様にして、本明細書において、「最小値」とは、各元素の分布曲線において最小となる各元素の原子比であり、極小値の中で最も低い値である。ここで、 $C_{max} - C_{min}$ 差の上限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果などを考慮すると、50 a t %以下であることが好ましく、40 a t %以下であることがより好ましい。

[0050] 本発明において、前記バリア層の前記酸素分布曲線が少なくとも1つの極値を有することが好ましく、少なくとも2つの極値を有することがより好ましく、少なくとも3つの極値を有することがさらに好ましい。前記酸素分布曲線が極値を少なくとも1つ有する場合、得られるガスバリア性フィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性がより向上する。なお、酸素分布曲線の極値の上限は、特に制限されないが、例えば、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。酸素分布曲線の極値の数においても、バリア層

の膜厚に起因する部分があり一概に規定できない。また、少なくとも3つの極値を有する場合においては、前記酸素分布曲線の有する1つの極値および該極値に隣接する極値における前記バリア層の膜厚方向におけるバリア層の表面からの距離の差の絶対値がいずれも200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。このような極値間の距離の距離であれば、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラックの発生をより有効に抑制・防止できる。ここで、少なくとも3つの極値を有する場合の、極値間の距離の下限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果、熱膨張性を考慮すると、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。

[0051] 加えて、本発明において、前記バリア層の前記酸素分布曲線における酸素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $O_{max}-O_{min}$ 差」とも称する）が3at%以上であることが好ましく、6at%以上であることがより好ましく、7at%以上であることがさらに好ましい。前記絶対値が3at%以上であれば、得られるガスバリア性フィルムのフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリア性がより向上する。ここで、 $O_{max}-O_{min}$ 差の上限は、特に制限されないが、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果などを考慮すると、50at%以下であることが好ましく、40at%以下であることがより好ましい。

[0052] 本発明において、前記バリア層の前記ケイ素分布曲線におけるケイ素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $Si_{max}-Si_{min}$ 差」とも称する）が10at%以下であることが好ましく、7at%以下であることがより好ましく、3at%以下であることがさらに好ましい。前記絶対値が10at%以下である場合、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性がより向上する。ここで、 $Si_{max}-Si_{min}$ 差の下限は、 $Si_{max}-Si_{min}$ 差が小さいほどガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生抑制／防止の向上効果が高いため、特に制限されないが、ガスバリア性を考慮すると、1at%以上であることが好ましく、2at%以上であることがよ

り好ましい。

[0053] また、本発明において、バリア層の膜厚方向に対する炭素および酸素原子の合計量はほぼ一定であることが好ましい。これにより、バリア層は適度な屈曲性を発揮し、ガスバリア性フィルムの屈曲時のクラック発生をより有効に抑制・防止されうる。より具体的には、バリア層の膜厚方向における該バリア層の表面からの距離（ L ）とケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する、酸素原子および炭素原子の合計量の比率（酸素および炭素の原子比）との関係を示す酸素炭素分布曲線において、前記酸素炭素分布曲線における酸素および炭素の原子比の合計の最大値および最小値の差の絶対値（以下、単に「 $OC_{max} - OC_{min}$ 差」とも称する）が5 at %未満であることが好ましく、4 at %未満であることがより好ましく、3 at %未満であることがさらに好ましい。前記絶対値が5 at %未満であれば、得られるガスバリア性フィルムのガスバリア性がより向上する。なお、 $OC_{max} - OC_{min}$ 差の下限は、 $OC_{max} - OC_{min}$ 差が小さいほど好ましいため、0 at %であるが、0.1 at %以上であれば十分である。

[0054] 前記ケイ素分布曲線、前記酸素分布曲線、前記炭素分布曲線、および前記酸素炭素分布曲線は、X線光電子分光法（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）の測定とアルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆるXPSデプスプロファイル測定により作成することができる。このようなXPSデプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比（単位：at %）とし、横軸をエッチング時間（スパッタ時間）として作成することができる。なお、このように横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線においては、エッチング時間は膜厚方向における前記バリア層の膜厚方向における前記バリア層の表面からの距離（ L ）に概ね相関することから、「バリア層の膜厚方向におけるバリア層の表面からの距離」として、XPSデプスプロファイル測定の際に採用したエッチング速度とエッチング時間との関係から算出されるバリア層の

表面からの距離を採用することができる。なお、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線および酸素炭素分布曲線は、下記測定条件にて作成することができる。

[0055] (測定条件)

エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+) ;

エッチング速度 (SiO_2 熱酸化膜換算値) : 0.05 nm/sec ;

エッチング間隔 (SiO_2 換算値) : 10 nm ;

X線光電子分光装置 : Thermo Fisher Scientific 社製、機種名 "VG Theta Probe" ;

照射X線 : 単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$

X線のスポットおよびそのサイズ : $800 \times 400 \mu\text{m}$ の楕円形。

[0056] バリア層の厚み (乾燥膜厚) は、上記 (i) ~ (iii) を満たす限り、特に制限されない。バリア層の厚みは、 $20 \sim 3000 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $50 \sim 2500 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ であることが特に好ましい。このような厚みであれば、ガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性および屈曲時のクラック発生抑制／防止効果を発揮できる。なお、バリア層が2層以上から構成される場合には、各バリア層が上記したような厚みを有することが好ましい。また、バリア層が2層以上から構成される場合のバリア層全体の厚みは特に制限されないが、バリア層全体の厚み (乾燥膜厚) が $1000 \sim 2000 \text{ nm}$ 程度であることが好ましい。このような厚みであれば、ガスバリア性フィルムは、優れたガスバリア性および屈曲時のクラック発生抑制／防止効果を発揮できる。

[0057] 本発明において、膜面全体において均一でかつ優れたガスバリア性を有するバリア層を形成するという観点から、前記バリア層が膜面方向 (バリア層の表面に平行な方向) において実質的に一様であることが好ましい。ここで、バリア層が膜面方向において実質的に一様とは、XPSデプスプロファイル測定によりバリア層の膜面の任意の2箇所の測定箇所について前記酸素分布曲線、前記炭素分布曲線および前記酸素炭素分布曲線を作成した場合に、

その任意の2箇所の測定箇所において得られる炭素分布曲線が持つ極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値および最小値の差の絶対値が、互いに同じであるかもしくは5 a t %以内の差であることをいう。

[0058] さらに、本発明においては、前記炭素分布曲線は実質的に連続であることが好ましい。ここで、炭素分布曲線が実質的に連続とは、炭素分布曲線における炭素の原子比が不連続に変化する部分を含まないことを意味し、具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される前記バリア層のうちの少なくとも1層の膜厚方向における該バリア層の表面からの距離（x、単位：n m）と、炭素の原子比（C、単位：a t %）との関係において、下記数式3で表される条件を満たすことをいう。

[0059] [数1]

$$(dC/dx) \leq 0.5 \quad \cdots \text{数式3}$$

[0060] 本発明に係るガスバリア性フィルムにおいて、上記条件（i）～（i i i）を全て満たすバリア層は、1層のみを備えていてもよいし2層以上を備えていてもよい。さらに、このようなバリア層を2層以上備える場合には、複数のバリア層の材質は、同一であってもよいし異なってもよい。

[0061] 前記ケイ素分布曲線、前記酸素分布曲線、および前記炭素分布曲線において、ケイ素の原子比、酸素の原子比、および炭素の原子比が、該バリア層の膜厚の90%以上の領域において前記（i）で表される条件を満たす場合には、前記バリア層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対するケイ素原子の含有量の原子比率は、20～45 a t %であることが好ましく、25～40 a t %であることがより好ましい。また、前記バリア層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する酸素原子の含有量の原子比率は、45～75 a t %であることが好ましく、50～70 a t %であることがより好ましい。さらに、前記バリア層中におけるケイ素原子、酸素原子、および炭素原子の合計量に対する炭素原子の含有量の原子比率は、0～25 a t %であることが好ましく、1～20 a t %で

あることがより好ましい。

[0062] (バリア層の製造方法)

上記したバリア層は、図1に示すプラズマCVD成膜装置31を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、真空チャンバ内の圧力、電極ロールの直径、ならびにフィルム（基材）の搬送速度を適宜調整することにより、本発明に係るバリア層を製造することができる。すなわち、図1に示すプラズマCVD成膜装置31を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバ内に供給しつつ、一对の電極ロール（電極ロール39および40）間に放電を発生させることにより、前記成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、電極ロール39上の基材2の表面上および電極ロール40上の基材2の表面上に、バリア層（膜3）がプラズマCVD法により形成される。この際、電極ロール39、40のローラ軸の長さ方向に沿って対向空間（放電領域）に面したローラ表面付近にレーストラック状の磁場が形成して、磁場にプラズマを収束させる。このため、基材2が、図1中の電極ロール39のA地点および電極ロール40のB地点を通過する際に、バリア層で炭素分布曲線の極大値が形成される。これに対して、基材2が、図2中の電極ロール39のC1およびC2地点、ならびに電極ロール40のC3およびC4地点を通過する際に、バリア層で炭素分布曲線の極小値が形成される。このため、2つの電極ロールに対して、通常、5つの極値が生成する。また、バリア層の極値間の距離（炭素分布曲線の有する1つの極値および該極値に隣接する極値におけるバリア層の膜厚方向におけるバリア層の表面からの距離（L）の差の絶対値）は、電極ロール39、40の回転速度（基材の搬送速度）によって調節できる。なお、このような成膜に際しては、基材2が送り出しローラ32や電極ロール39等により、それぞれ搬送されることにより、ロールツーロール方式の連続的な成膜プロセスにより基材2の表面上にバリア層が形成される。

[0063] また、プラズマCVD法においてプラズマを発生させる際には、複数の電極ロールの間の空間にプラズマ放電を発生させることが好ましく、一对の電

極ロールを用い、その一対の電極ロールのそれぞれに前記基材を配置して、一対の電極ロール間に放電してプラズマを発生させることがより好ましい。このようにして、一対の電極ロールを用い、その一対の電極ロール上に基材を配置して、かかる一対の電極ロール間に放電することにより、成膜時に一方の電極ロール上に存在する基材の表面部分を成膜しつつ、もう一方の電極ロール上に存在する基材の表面部分も同時に成膜することが可能となって効率よく薄膜を製造できるばかりか、通常のローラを使用しないプラズマCVD法と比較して成膜レートを倍にでき、なおかつ、略同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となり、効率よく上記条件（i）～（iii）を全て満たす層を形成することが可能となる。

[0064] また、このようにして一対の電極ロール間に放電する際には、前記一対の電極ロールの極性を交互に反転させることが好ましい。さらに、このようなプラズマCVD法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物と酸素とを含むものが好ましく、その成膜ガス中の酸素の含有量は、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量未満であることが好ましい。また、本発明のガスバリア性フィルムにおいては、前記バリア層が連続的な成膜プロセスにより形成された層であることが好ましい。

[0065] また、本発明に係るガスバリア性フィルムは、生産性の観点から、ロールツーロール方式で前記基材の表面上に前記バリア層を形成させることが好ましい。また、このようなプラズマCVD法によりバリア層を製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一対の電極ロールと、プラズマ電源とを備え、かつ前記一対の電極ロール間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図1に示すプラズマCVD成膜装置を用いた場合には、プラズマCVD法を利用しながらロールツーロール方式で製造することも可能となる。

[0066] （成膜ガス）

前記ガス供給管 41 から対向空間に供給される成膜ガス（原料ガス等）としては、原料ガス、反応ガス、キャリアガス、放電ガスが単独または 2 種以上を混合して用いることができる。バリア層の形成に用いる前記成膜ガス中の原料ガスとしては、形成するバリア層の材質に応じて適宜選択して使用することができる。このような原料ガスとしては、例えば、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物や炭素を含有する有機化合物ガスを用いることができる。このような有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、ヘキサメチルジシラン（HMDS）、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

[0067] これらの有機ケイ素化合物の中でも、化合物の取り扱い性および得られるバリア層のガスバリア性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。これらの有機ケイ素化合物は、単独でもまたは 2 種以上を組み合わせても使用することができる。また、炭素を含有する有機化合物ガスとしては、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレンを例示することができる。これら有機ケイ素化合物ガスや有機化合物ガスは、バリア層の種類に応じて適切な原料ガスが選択される。さらに、原料ガスとして、上述の有機ケイ素化合物の他にモノシランを含有させ、形成するバリア膜のケイ素源として使用することとしてもよい。

[0068] また、前記成膜ガスとしては、前記原料ガスの他に反応ガスを用いてもよい。このような反応ガスとしては、前記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を

形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、単独でもまたは2種以上を組み合わせても使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせ使用することができる。

[0069] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバ内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガスおよび放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素を用いることができる。

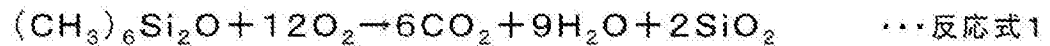
[0070] このような成膜ガスが原料ガスと反応ガスを含有する場合には、原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことで、形成されるバリア層によって、優れたバリア性や耐屈曲性を得ることができる点で優れている。また、前記成膜ガスが前記有機ケイ素化合物と酸素とを含有するものである場合には、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

[0071] 以下、前記成膜ガスとして、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物、HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）を含有するものを用い、ケイ素－酸素系の薄膜を製造する場合を例に挙げて、成膜ガス中の原料ガスと反応ガスとの好適な比率等について、より詳細に説明する。

[0072] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）と、を含有する成膜ガスをプラズマCVDにより反応させてケイ素－酸素系の薄膜を作製する場合、その成膜

ガスにより下記反応式 1 で表されるような反応が起こり、二酸化ケイ素が生成する。

[0073] [化1]



[0074] このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルを完全酸化するのに必要な酸素量は 12 モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対して酸素を 12 モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまう（炭素分布曲線が存在しない）ため、上記条件 (i) ~ (iii) を全て満たすバリア層を形成することができなくなってしまう。そのため、本発明において、バリア層を形成する際には、上記反応式 1 の反応が完全に進行してしまわないように、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対して酸素量を化学量論比の 12 モルより少なくすることが好ましい。

[0075] なお、実際のプラズマ CVD チャンバ内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスの酸素とは、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の 12 倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる（例えば、CVD により完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の 20 倍以上程度とする場合もある）。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）は、化学量論比である 12 倍量以下（より好ましくは、10 倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロキサンおよび酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子がバリア層中に取り込まれ、上記条件 (i) ~ (iii) を全て満たすバリア層を形成することが可能となって、得られるガスバリア性フィルムにおいて優れたガス

バリア性および耐屈曲性を発揮させることが可能となる。

[0076] なお、有機EL素子や太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板への利用の観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサン（流量）に対する酸素のモル量（流量）の下限は、ヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の0.1倍より多い量とすることが好ましく、0.5倍より多い量とすることがより好ましい。

[0077] 真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、空間の圧力が0.1Pa～50Paであることが好ましい。気相反応を抑制する目的により、プラズマCVDを低圧プラズマCVD法とする場合、通常0.1Pa～10Paである。また、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.1kW～10kWであることが好ましい。

[0078] 基材2の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.1m/min～100m/minであることが好ましく、0.5m/min～20m/minであることがより好ましい。ライン速度が下限未満では、基材100に熱に起因する皺の発生しやすくなる傾向にあり、他方、ライン速度が上限を超えると、形成されるバリア膜の厚みが薄くなる傾向にある。搬送する際には、搬送ローラから送り出され、電極ロール39上で成膜された基材2は、成膜面をターンバーに巻き掛けながら電極ロール40に搬送される。

実施例

[0079] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例には限定されない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0080] [実施例1]

[ガスバリア性フィルム1の作製]

(樹脂基材の準備)

2軸延伸のポリエチレンナフタレートフィルム(PENフィルム、厚み：100 μ m、幅：350mm、帝人デュポンフィルム(株)製、商品名「テオネックスQ65FA」)を、樹脂基材として用いた。

[0081] (アンカー層の形成)

上記樹脂基材の易接着面に、JSR株式会社製UV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材OPSTARZ7501を乾燥後の層厚が4 μ mになるようにワイヤーバーで塗布した後、乾燥条件として、80℃で3時間の乾燥を行った後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプ使用、硬化条件；1.0J/cm²で硬化を行い、アンカー層を形成した。

[0082] (ガスバリア層の形成)

第一及び第二成膜ロール上にダイヤモンドライクカーボンを200nmコーティングしたプラズマCVD装置を用いてガスバリア膜を成膜した。この時第一及び第二電極ロールの摩擦係数は0.15であり、表面エネルギーは20mN/mであった。樹脂基材のアンカー層を形成した面とは反対側の面が電極ロールと接触するようにして、樹脂基材を装置に装着し、下記の成膜条件(プラズマCVD条件)により、アンカー層上にガスバリア膜を、厚さが300nmとなる条件で成膜した。

[0083] 〈プラズマCVD条件〉

原料ガス(ヘキサメチルジシロキサン、HMDSO)の供給量：50sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute)

酸素ガス(O₂)の供給量：500sccm

真空チャンバー内の真空度：3Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8kW

プラズマ発生用電源の周波数：70kHz

樹脂基材の搬送速度：2m/min

得られた試料の摩擦係数、表面エネルギーおよび表面硬度測定並びに評価

は、以下の方法で行った。

[0084] <摩擦係数測定>

電極ロールの静摩擦係数は、H E I D O N 社ポータブル摩擦計ミューズ T Y P E : 9 4 i - 1 1 を用いて測定をおこなった。

[0085] <表面エネルギー測定>

電極ロールの表面エネルギーは、協和界面科学社製ポータブル接触角計 P C A - 1 を用いて測定をおこなった。

[0086] <表面硬度測定>

表面硬度は、ビッカース硬度試験機（アカシ社製 H M - 1 1 2 ）を用いて、荷重 1 0 0 g 、負荷時間 1 5 s e c の条件下にて、測定した。

[0087] <膜面欠陥評価>

光学顕微鏡を用いて、バリア膜面欠陥数をカウントした。

1 0 個未満 / 1 0 0 c m ² : 評価ランク◎

1 0 個以上 1 0 0 個未満 / 1 0 0 c m ² : 評価ランク○

1 0 0 個以上 1 0 0 0 個未満 / 1 0 0 c m ² : 評価ランク△

1 0 0 0 個以上 / 1 0 0 c m ² : 評価ランク×

[0088] （放電安定性評価）

オシロスコープ（テクトロニクス社製 T D S 1 0 0 1 ）によりプラズマ放電中の電流電圧波形を観測、放電安定性を評価した。周期性のある波形が観測されたときは放電安定。周期性を欠いた異常波形が観測されたときは放電不安定とした。

[0089] <水蒸気透過率測定>

M O C O N 社製水蒸気透過率測定装置 A Q U A T R A N を用いて、水蒸気透過率（W V T R）を測定した。

[0090] [実施例 2]

[ガスバリア性フィルム 2 の作製]

実施例 1 において、ダイヤモンドライクカーボンコーティングを第一およびは第二電極ロールの一方のみにしたこと以外は全て同様にしてガスバリア

膜を作製した。このとき、コーティングした電極ロールの摩擦係数は0.15、表面エネルギーは20 mN/mであり、コーティングしていない電力ロールの摩擦係数は0.6、表面エネルギーは50 mN/mであった。下記表1において、ダイヤモンドライクカーボンコーティングしていない電極ロールの値は、括弧書きで示した。

[0091] [実施例3]

[ガスバリア性フィルム3の作製]

実施例1において、ダイヤモンドライクカーボンを100 nmコーティングし、低圧水銀ランプを用いて10分紫外線照射したこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき、電極ロールの摩擦係数は0.2であり、表面エネルギーは13 mN/mであった。

[0092] [実施例4]

[ガスバリア性フィルム4の作製]

実施例1において、第一及び第二電極ロールにダイヤモンドライクカーボンを1 μ mコーティングし、低圧水銀ランプを用いて1時間紫外線照射したこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき、電極ロールの摩擦係数は0.12であり、表面エネルギーは27 mN/mであった。

[0093] [ガスバリア性フィルム5の作製]

実施例1において、第一及び第二電極ロールにダイヤモンドライクカーボンを400 nmコーティングし、低圧水銀ランプを用いて12時間間紫外線照射したこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき、電極ロールの摩擦係数は0.38であり、表面エネルギーは28 mN/mであった。

[0094] [比較例1]

実施例1において、第一及び第二電極ロールにダイヤモンドライクカーボンコーティングしないこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき電極ロールの摩擦係数は0.6であり、表面エネルギーは50 mN/mであった。

[0095] [比較例 2]

実施例 1 において、第一及び第二電極ロールにダイヤモンドライクカーボンを $2\ \mu\text{m}$ コーティングしたこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき電極ロールの摩擦係数は 0.08 であり、表面エネルギーは $15\ \text{mN/m}$ であった。

[0096] [比較例 3]

実施例 1 において、第一及び第二電極ロールにフッ素コーティング剤 (PTFE) を $0.5\ \mu\text{m}$ コーティングしたこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき、電極ロールの摩擦係数は 0.1 であり、表面エネルギーは $5\ \text{mN/m}$ であった。

[0097] [比較例 4]

実施例 1 において、第一及び第二電極ロールにガラスコーティング剤を $0.5\ \mu\text{m}$ コーティングしたこと以外は全て同様にしてガスバリア膜を作製した。このとき、電極ロールの摩擦係数は 0.5 であり、表面エネルギーは $10\ \text{mN/m}$ であった。

[0098]

[表1]

表 1

	電極ロール 摩擦係数	電極ロール 表面 エネルギー	膜面欠陥 評価	放電 安定性	バリア性能 WVTR	硬度 H _v
実施例 1	0.15	20	◎	安定	0.001	3000
実施例 2	0.15 (0.6)	20 (50)	○	安定	0.005	3000
実施例 3	0.2	13	◎	安定	0.004	2500
実施例 4	0.12	27	◎	安定	0.003	3200
実施例 5	0.38	28	◎	安定	0.004	2700
比較例 1	0.6	50	△	安定	0.02	500
比較例 2	0.08	15	○	不安定	0.02	3000
比較例 3	0.1	5	△	不安定	0.04	700
比較例 4	0.5	10	△	安定	0.03	600

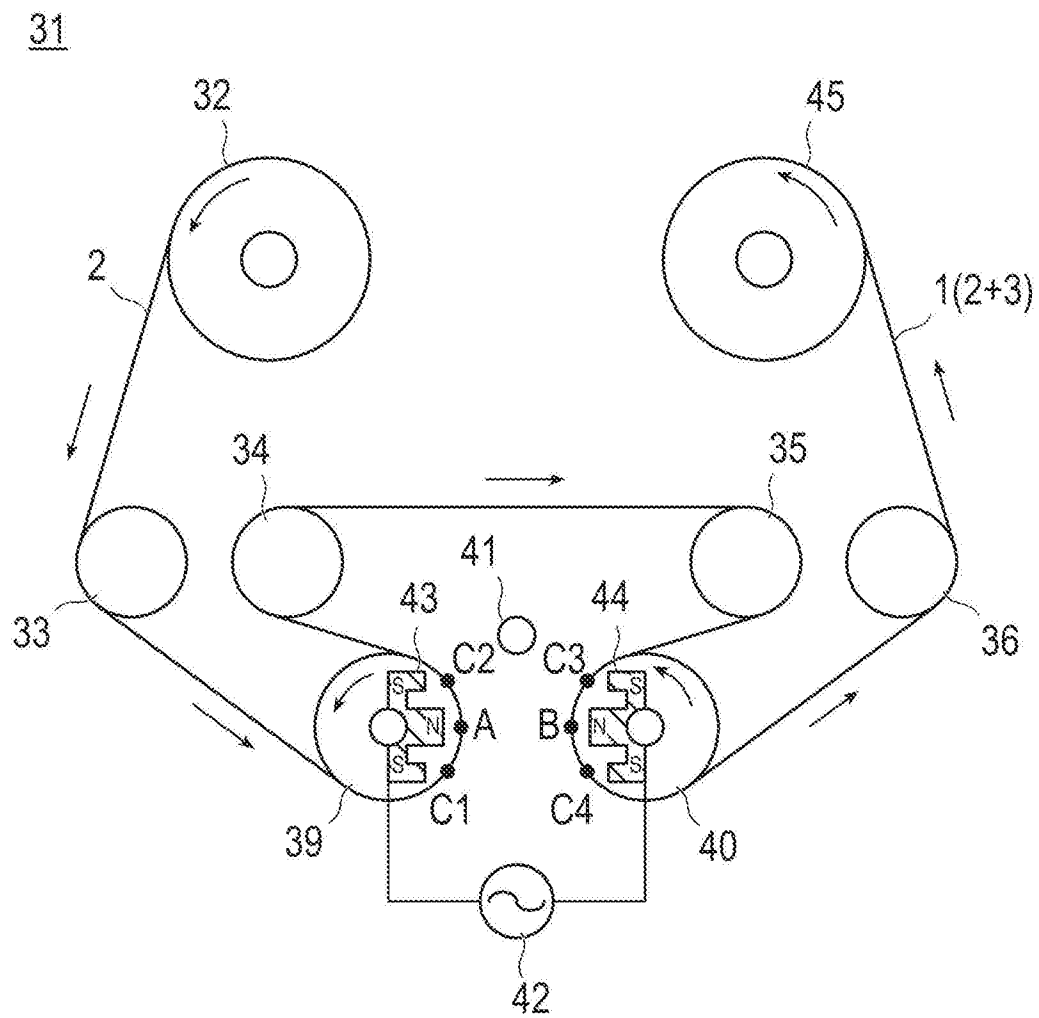
[0099] 表1に示されるように、電極ロールの摩擦係数および表面エネルギーが本発明の規定範囲を満たしている実施例は、得られたガスバリア性フィルムの膜面欠陥が低減され、優れたガスバリア性を示した。これに対して、電極ロールの摩擦係数および表面エネルギーが本発明の規定範囲を上回っている比較例1は、膜面欠陥が発生し、ガスバリア性に劣った結果となった。また、電極ロールの表面エネルギーが本発明の規定範囲を外れている比較例3、および、摩擦係数が本発明の規定範囲を外れている比較例2および比較例4は、ガスバリア性に劣ることが分かった。また、比較例2はダイヤモンドライクカーボンの厚さのため放電が不安定となったと考えられる。

[0100] なお、本出願は、2013年4月22日に出願された日本国特許出願第2013-089704号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

- [請求項1] 基材の少なくとも一方の面に膜を形成するプラズマCVD成膜装置であって、
- 磁場形成手段を備えた第一電極ロールと、
- 第一電極ロールに対向して配置された、磁場形成手段を備えた第二電極ロールと、
- を備え、
- 前記第一電極ロールおよび第二電極ロールの少なくとも一方の表面エネルギーが $10 \sim 30 \text{ mN/m}$ であり、かつ、摩擦係数が $0.1 \sim 0.4$ であるプラズマCVD成膜装置。
- [請求項2] 前記少なくとも一方の電極ロールの表面の硬度が $1000 \sim 4000 \text{ Hv}$ である請求項1に記載のプラズマCVD成膜装置。
- [請求項3] 前記少なくとも一方の電極ロールの表面がダイヤモンドライクカーボンでコーティングされている請求項1または2に記載のプラズマCVD成膜装置。
- [請求項4] 前記ダイヤモンドライクカーボンの厚みが $50 \sim 1000 \text{ nm}$ である請求項3に記載のプラズマCVD成膜装置。
- [請求項5] 表面エネルギーが $10 \sim 30 \text{ mN/m}$ であり、かつ、摩擦係数が $0.1 \sim 0.4$ であるプラズマCVD成膜装置用電極ロール。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載のプラズマCVD成膜装置を用いて、基材上にガスバリア層を成膜する工程を有するガスバリア性フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/44(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C16/00-16/56, B32B7/02, B32B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-97354 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), full specification & WO 2012/046778 A1 & TW 201229306 A	1-6
A	JP 2011-37587 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), full specification (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2014 (03.07.14)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/44(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/00-16/56, B32B7/02, B32B9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-97354 A（住友化学株式会社）2012.05.24, 明細書全文 & WO 2012/046778 A1 & TW 201229306 A	1-6
A	JP 2011-37587 A（富士電機ホールディングス株式会社）2011.02.24, 明細書全文（ファミリーなし）	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

末松 佳記

4 G

3 4 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6