(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118900765 A
(43)申请公布日 2024.11.05

(21)申请号 202280093717.8
(22)申请日 2022.11.14
(30)优先权数据
2022-050807 2022.03.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042287 2022.11.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/181489 JA 2023.09.28
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 望月佳彦 长野谕史 原泽岳彦 关友和
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 张志楠 庞东成
(51)Int.Cl.
B32B 9/00(2006.01)
B32B 37/20(2006.01)
C23C 16/42(2006.01)

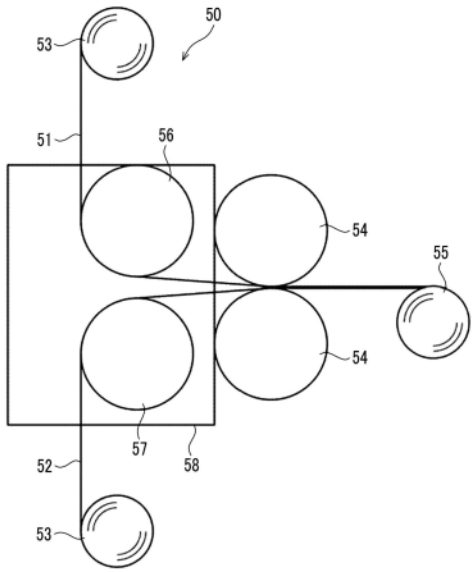
权利要求书1页 说明书21页 附图5页

(54)发明名称

层叠体及层叠体的制造方法

(57)摘要

一种层叠体及层叠体的制造方法,所述层叠体具备第1树脂层、无机层及第2树脂层,并且在上述第1树脂层与上述无机层之间及上述第2树脂层与上述无机层之间具备混合层。



CN 118900765 A

1.一种层叠体,其具备第1树脂层、无机层及第2树脂层,并且

在所述第1树脂层与所述无机层之间及所述第2树脂层与所述无机层之间具备混合层。

2.根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述无机层为连续层。

3.根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

所述无机层的孔隙率为25%以下。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的层叠体,其中,

所述混合层的厚度为1nm～30nm。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的层叠体,其中,

所述无机层含有1种以上选自包括硅氧化物、硅氮化物、铝氧化物及铝氮化物的组中的无机材料。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的层叠体,其中,

所述无机层包含二氧化硅。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的层叠体,其中,

所述无机层的厚度为5nm以下。

8.一种层叠体,其具备第1树脂层及第2树脂层,

在所述第1树脂层与所述第2树脂层之间具备含有无机材料的对比层,

利用透射电子显微镜在电压300kV的条件下,对所述层叠体的截面照射10分钟电子束,获得电子束照射后的所述试验片的截面图像,通过图像分析软件测定的浓度从所述截面图像的所述对比层的内部朝向表面降低。

9.一种层叠体的制造方法,其包括如下工序:

通过等离子体化学气相沉积法,在第1树脂层及第2树脂层各自的表面上依次形成混合层及无机层,获得第1层叠体和第2层叠体,所述第1层叠体具备所述第1树脂层、所述混合层及所述无机层,所述第2层叠体具备所述第2树脂层、所述混合层及所述无机层;及

将所述第1层叠体的所述无机层与所述第2层叠体的所述无机层层叠。

10.根据权利要求9所述的层叠体的制造方法,其同时进行在所述第1树脂层及所述第2树脂层上的所述混合层及所述无机层的形成和所述第1层叠体及所述第2层叠体的层叠。

11.根据权利要求9或10所述的层叠体的制造方法,其中,

所述第1层叠体的所述无机层及所述第2层叠体的所述无机层的表面粗糙度Ra为2nm以下。

12.一种层叠体的制造方法,其包括如下工序:

通过等离子体化学气相沉积法,在第1树脂层及第2树脂层各自的表面上形成对比层,获得第1层叠体和第2层叠体,所述第1层叠体具备所述第1树脂层及所述对比层,所述第2层叠体具备所述第2树脂层及所述对比层;及

层叠所述第1层叠体的所述对比层和所述第2层叠体的所述对比层。

13.根据权利要求9所述的层叠体的制造方法,其同时进行在所述第1树脂层及所述第2树脂层上的所述对比层的形成和所述第1层叠体及所述第2层叠体的层叠。

14.根据权利要求9或10所述的层叠体的制造方法,其中,

所述第1层叠体的所述对比层及所述第2层叠体的所述对比层的表面粗糙度Ra为2nm以下。

层叠体及层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体及层叠体的制造方法。

背景技术

[0002] 作为具备基材和设置于基材表面的金属氧化物等无机层的层叠体彼此的层叠方法,已知有激活并贴合无机层表面的方法。

[0003] 例如,在日本特开2019-119086号公报中,公开了一种通过溅射法在基材的表面形成金属氧化膜,制成层叠体并将2个层叠体的金属氧化膜彼此贴合的方法。根据上述方法,由于不需要使用粘接剂等,因此能够减少所得到的层叠体的厚度,并且能够削减制造成本。

发明内容

[0004] 发明要解决的技术课题

[0005] 近来,本发明人等新获得了如下见解:通过日本特开2019-119086号公报中所公开的方法制造的层叠体虽然金属氧化膜彼此的密合性优异,但基材与金属氧化膜之间的密合性存在改善的余地。

[0006] 本发明的一实施方式所要解决的课题在于提供一种层间密合性优异的层叠体及层叠体的制造方法。

[0007] 用于解决技术课题的手段

[0008] 本发明包括以下的方式。

[0009] <1>一种层叠体,其具备第1树脂层、无机层及第2树脂层,并且

[0010] 在上述第1树脂层与上述无机层之间及上述第2树脂层与上述无机层之间具备混合层。

[0011] <2>根据上述<1>所述的层叠体,其中,

[0012] 上述无机层为连续层。

[0013] <3>根据上述<1>或<2>所述的层叠体,其中,

[0014] 上述无机层的孔隙率为25%以下。

[0015] <4>根据上述<1>至<3>中任一项所述的层叠体,其中,

[0016] 上述混合层的厚度为1nm~30nm。

[0017] <5>根据上述<1>至<4>中任一项所述的层叠体,其中,

[0018] 上述无机层含有1种以上选自包括硅氧化物、硅氮化物、铝氧化物及铝氮化物的组中的无机材料。

[0019] <6>根据上述<1>至<5>中任一项所述的层叠体,其中,

[0020] 上述无机层包含二氧化硅。

[0021] <7>根据上述<1>至<6>中任一项所述的层叠体,其中,

[0022] 上述无机层的厚度为5nm以下。

[0023] <8>一种层叠体,其具备第1树脂层和第2树脂层,

[0024] 在上述第1树脂层与上述第2树脂层之间具备含有无机材料的对比层，

[0025] 利用透射电子显微镜在电压300kV的条件下，对上述层叠体的截面照射10分钟电子束，获得电子束照射后的上述试验片的截面图像，通过图像分析软件测定的浓度从上述截面图像的上述对比层的内部朝向表面降低。

[0026] ＜9＞一种层叠体的制造方法，其包括如下工序：

[0027] 通过等离子体化学气相沉积法，在第1树脂层及第2树脂层各自的表面上依次形成混合层及无机层，获得具备上述第1树脂层、上述混合层及上述无机层的第1层叠体和具备上述第2树脂层、上述混合层及上述无机层的第2层叠体；及

[0028] 将上述第1层叠体的上述无机层与上述第2层叠体的上述无机层层叠。

[0029] ＜10＞根据上述＜9＞所述的层叠体的制造方法，其同时进行在上述第1树脂层及上述第2树脂层上形成上述混合层及上述无机层和层叠上述第1层叠体及上述第2层叠体。

[0030] ＜11＞根据上述＜9＞或＜10＞所述的层叠体的制造方法，其中，

[0031] 上述第1层叠体的上述无机层及上述第2层叠体的上述无机层的表面粗糙度Ra为2nm以下。

[0032] ＜12＞一种层叠体的制造方法，其包括如下工序：

[0033] 通过等离子体化学气相沉积法，在第1树脂层及第2树脂层各自的表面上形成对比层，获得具备上述第1树脂层及上述对比层的第1层叠体和具备上述第2树脂层及上述对比层的第2层叠体；及

[0034] 层叠上述第1层叠体的上述对比层和上述第2层叠体的上述对比层。

[0035] ＜13＞根据上述＜9＞所述的层叠体的制造方法，其同时进行在上述第1树脂层及上述第2树脂层上形成上述对比层和层叠上述第1层叠体及上述第2层叠体。

[0036] ＜14＞根据上述＜9＞或＜10＞所述的层叠体的制造方法，其中，

[0037] 上述第1层叠体的上述对比层及上述第2层叠体的上述对比层的表面粗糙度Ra为2nm以下。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明的一实施方式，能够提供一种层间的密合性优异的层叠体及层叠体的制造方法。

附图说明

[0040] 图1是表示第1实施方式所涉及的层叠体的一实施方式的示意剖视图。

[0041] 图2是表示第1实施方式所涉及的层叠体的一实施方式的示意剖视图。

[0042] 图3是表示能够用于制造第1实施方式所涉及的层叠体及第2实施方式所涉及的层叠体的装置的一实施方式的示意图。

[0043] 图4是表示能够用于制造第1实施方式所涉及的层叠体及第2实施方式所涉及的层叠体的装置的一实施方式的示意图。

[0044] 图5是表示能够用于制造第1实施方式所涉及的层叠体及第2实施方式所涉及的层叠体的装置的一实施方式的示意图。

具体实施方式

[0045] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。本发明不限于以下的实施方式。以下的实施方式在本发明的目的的范围内可以进行适当变更。

[0046] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围表示包含记载于“~”前的数值作为下限值且包含记载于“~”前的数值作为上限值的范围。在本发明中阶段性地记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值也可以替换为实施例中示出的值。

[0047] 在本发明中,各成分也可以包含多种相应的物质。在组合物中存在多种与各成分对应的物质的情况下,若无特别限制,则各成分的含有率或含量表示存在于组合物中的该多种物质的总含有率或总含量。

[0048] 在本发明中,关于“层”或“膜”这一术语,在观察该层或膜所存在的区域时,除了包括在整个该区域上形成的情况以外,还包含仅在该区域的一部分上形成的情况。

[0049] 在本发明中,“层叠”这一术语表示层叠层,可以使两个以上的层键合,也可以使两个以上的层可装卸。

[0050] 在本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的至少一种,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一种。

[0051] 在本发明中,“工序”这一术语不仅包含独立的工序,在可实现预期目的情况下,也包含无法与其他工序明确区分的工序。

[0052] 在本发明中,各层的厚度根据通过确认后述的混合层的存在的方法所获得的截面图像来测定。

[0053] 在本发明中,参考附图对实施方式进行说明的情况下,该实施方式的结构并不限定于附图中所示出的结构。并且,各图中的部件的大小是概念性的,部件之间的大小的相对关系并不限定于此。

[0054] [第1实施方式所涉及的层叠体]

[0055] 如图1所示,第1实施方式所涉及的层叠体10具备第1树脂层11、无机层12及第2树脂层13,并且在第1树脂层11及无机层12之间及第2树脂层13及无机层12之间具备混合层14。

[0056] 如图1所示,第1实施方式所涉及的层叠体10可以在其最表面具备支撑体15。

[0057] 第1实施方式所涉及的层叠体的层间密合性优异。第1层叠体发挥上述效果的原因尚不明确,但是如下推测。

[0058] 推测为,第1实施方式所涉及的层叠体在第1树脂层与无机层之间及第2树脂层与无机层之间具备构成这些层的材料混合而成的混合层,由于上述混合层与第1树脂层及无机层的密合性以及与第2树脂层及无机层的密合性优异,因此层间的密合性提高。

[0059] 第1实施方式所涉及的层叠体所具备的第1树脂层、混合层、无机层、混合层及第2树脂层优选连续设置。

[0060] 在本发明中,“连续设置”是指在层间不存在其他层(即,不存在界面)。

[0061] 如图2所示,第1实施方式所涉及的层叠体20可以在第2树脂层22的表面具备混合层23、无机层24、混合层23及第3树脂层25。并且,可以在第3树脂层的表面重复具备由混合

层、无机层、混合层及第n树脂层构成的结构(未图示。)。

[0062] 另外,在图2中,第1树脂层用符号21表示,支撑体用符号26表示。

[0063] (第1树脂层及第2树脂层)

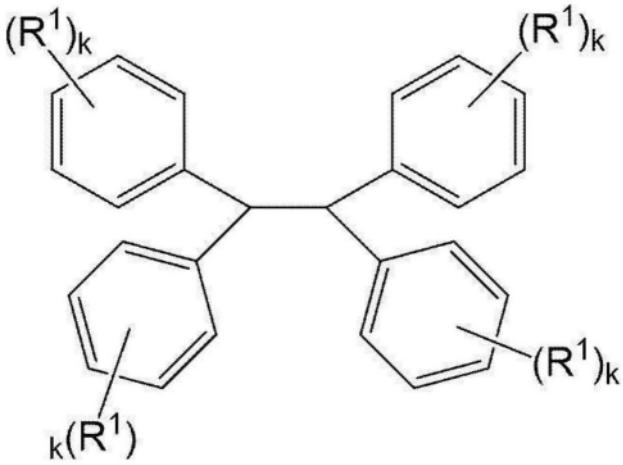
[0064] 第1树脂层及第2树脂层(以下,统称为树脂层。)能够含有环氧树脂、(甲基)丙烯酸树脂、液晶聚合物、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、氟树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、纤维素树脂、聚氨酯树脂、聚醚酮树脂、聚碳酸酯树脂等树脂。

[0065] 并且,树脂层可以包含(甲基)丙烯酸单体与光聚合引发剂的反应物。

[0066] 树脂层可以具有单层结构,也可以具有多层结构。在树脂层具有多层结构的情况下,各层的结构可以相同,也可以不同。

[0067] 作为(甲基)丙烯酸单体,能够使用下述通式所表示的单体。

[0068] [化学式1]

[0069] 

[0070] 通式中,R^1表示取代基,分别可以相同,也可以不同。k表示0~5的整数,分别可以相同,也可以不同。但是,R^1中的至少一个包含聚合性基团。

[0071] 作为R^1的取代基,可以举出由$-CR^2_2-$(R^2表示氢原子或取代基。)、-CO-、-O-、亚苯基、-S-、$-C\equiv C-$、$-NR^3-$(R^3表示氢原子或取代基。)、$-CR^4=CR^5-$(R^4、R^5分别表示氢原子或取代基。)中的1个以上与聚合性基团的组合构成的基团,优选由$-CR^2_2-$、-CO-、-O-及亚苯基中的1个以上与聚合性基团的组合构成的基团。

[0072] R^2优选为氢原子或羟基。

[0073] 从固化性的观点出发,优选至少1个R^1含有羟基。

[0074] 至少1个R^1分子量优选为10~250,更优选为70~150。

[0075] R^1的键合位置优选为对位。

[0076] k表示0~5的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选均为1。

[0077] 上述通式所表示的化合物优选R^1的至少2个为相同结构。

[0078] 并且,更优选为n均为1且4个R^1中的每2个具有相同的结构,进一步优选为n均为1,4个R^1为相同结构。

[0079] 上述聚合性基团优选为(甲基)丙烯酰基或环氧基,更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0080] 聚合性基团的数量优选为2个以上,更优选为3个以上。

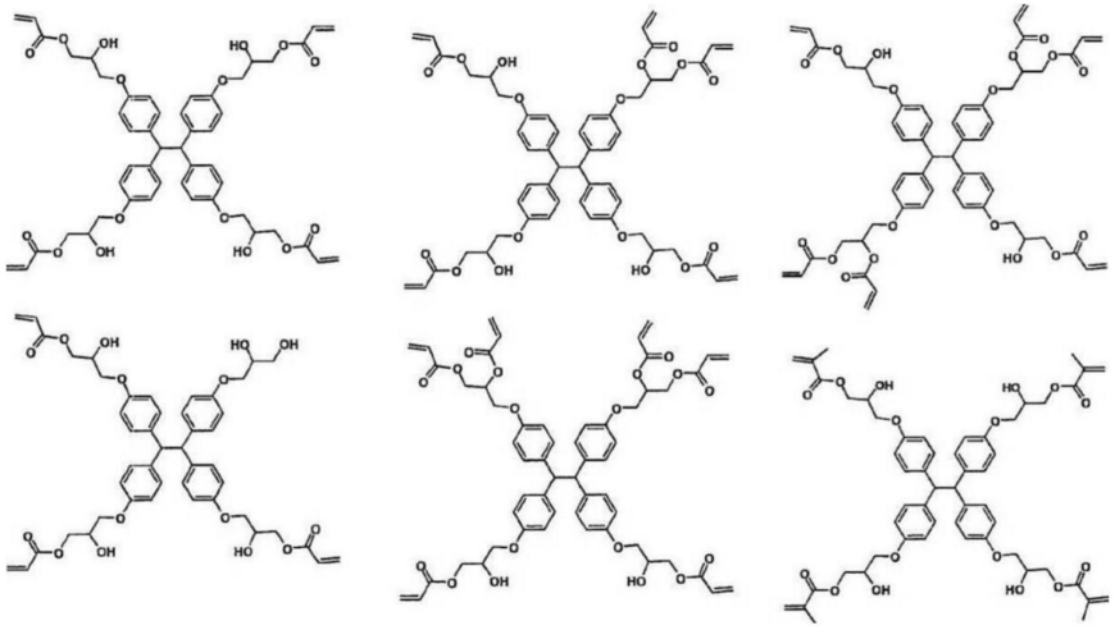
[0081] 并且,聚合性基团的数量的上限并没有特别限定,但优选为8个以下,更优选为6个以下。

[0082] 上述通式所表示的化合物的分子量优选为600～1400,更优选为800～1200。

[0083] 以下,示出上述通式所表示的化合物的具体例,但并不限定于此。

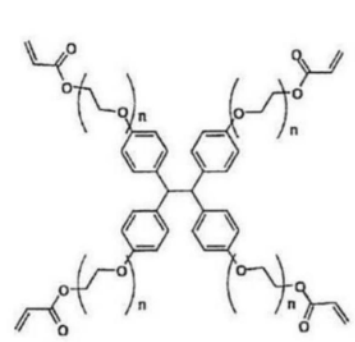
[0084] 下述化合物中的n表示0～5的整数,优选为0～2的整数,更优选为0或1,进一步优选均为1。

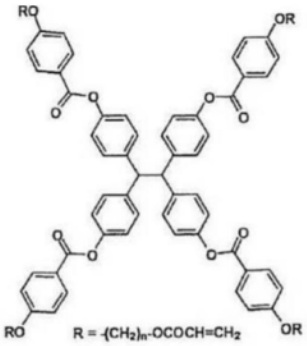
[0085] [化学式2]

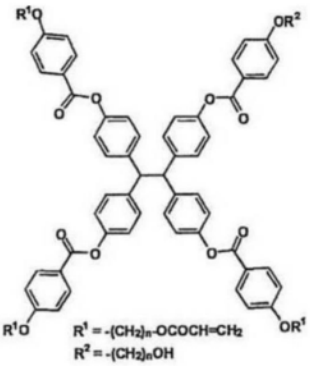
[0086] 

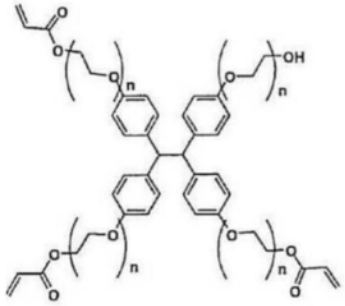
[0087] [化学式3]

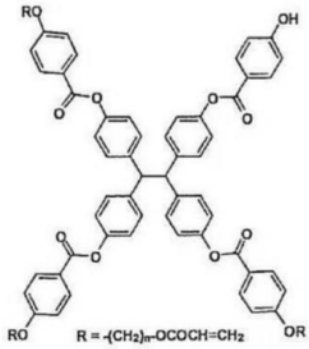
[0088]

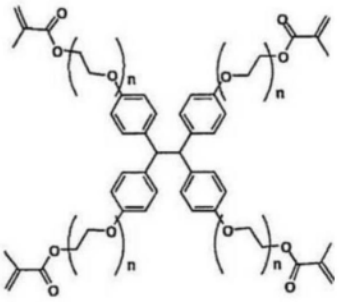


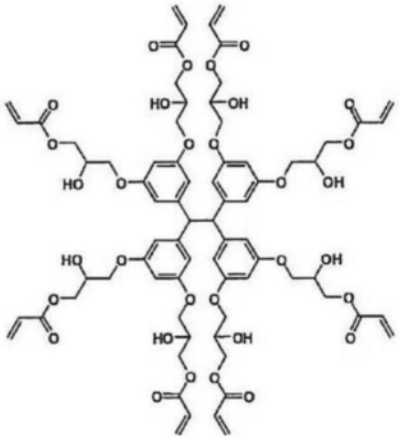


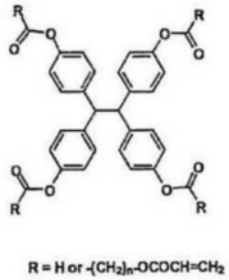












[0089] 作为光聚合引发剂,能够使用以往公知的光聚合引发剂,可以举出α-羰基化合物、偶姻醚化合物、α-烃取代芳香族偶姻化合物、多核醌化合物、三芳基咪唑二聚物与对氨基苯基酮的组合、吖啶化合物、吩嗪化合物、噁二唑化合物、酰基氧化膦化合物等。

[0090] 树脂相对于树脂层的总质量的含有率并没有特别限定,可以为50质量%~100质量%,也可以为70质量%~95质量%,还可以为80质量%~90质量%。

[0091] 树脂层可以含有颜料、染料、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、蜡等添加剂。

[0092] 从层间的密合性的观点出发,树脂层的厚度优选为0.05μm~50μm,更优选为0.1μm~20μm,进一步优选为0.5μm~10μm。

[0093] 第1树脂层及第2树脂层中所含的树脂等材料可以相同,也可以不同。

[0094] 并且,第1树脂层及第2树脂层的厚度可以相同,也可以不同。

[0095] 另外,在第1实施方式所涉及的层叠体除了第1树脂层及第2树脂层以外,还具备树脂层(第3树脂层、第4树脂层……)的情况下,这些树脂层的材料及厚度可以与第1树脂层及

第2树脂层相同,也可以不同。

[0096] 树脂层能够通过在支撑体的表面涂布含有上述树脂等的树脂组合物并使其干燥而形成。并且,也可以在干燥后照射紫外线、电子束等,使其光固化。

[0097] (无机层)

[0098] 无机层能够含有无机材料,作为无机材料,可以举出无机氧化物、无机氮化物、金属氧化物、金属氮化物等。

[0099] 作为无机氧化物,可以举出硅氧化物、硼氧化物等。

[0100] 作为无机氮化物,可以举出硅氮化物、硼氮化物等。

[0101] 作为金属氧化物,可以举出铝氧化物、钛氧化物、铁氧化物、铜氧化物、铬氧化物、镁氧化物、锆氧化物等。

[0102] 作为金属氮化物,可以举出铝氮化物、钛氮化物、铁氮化物、铜氮化物、铬氮化物、镁氮化物、锆氮化物等。

[0103] 如上所述,从层间的密合性的观点出发,无机层优选含有1种以上选自包括硅氧化物、硅氮化物、铝氧化物及铝氮化物的组中的无机材料,更优选含有1种以上选自包括硅氧化物及硅氮化物的组中的无机材料。

[0104] 从层间密合性的观点出发,无机层优选包含氧化硅,更优选包含二氧化硅。

[0105] 从层间的密合性的观点出发,无机材料相对于无机层的总质量的含有率优选为50质量%~100质量%,更优选为70质量%~95质量%,进一步优选为80质量%~90质量%。

[0106] 无机层优选为连续层。在本发明中,连续层是指无机层内的孔隙率为50%以下的层。另外,在本发明中,孔隙不包含缺陷。

[0107] 从层间的密合性的观点出发,无机层的孔隙率优选为25%以下,更优选为10%以下。关于无机层的孔隙率的下限,并没有特别限定,可以为0%。

[0108] 在本发明中,如下测定孔隙率。

[0109] 首先,准备通过确认后述的混合层的存在的方法所获得的截面图像。

[0110] 在上述截面图像的无机层形成部分中,求出浓度为0~50且厚度方向的长度成为2nm以上的部分的面积S0,通过除以无机层形成部分整体的面积S1并乘以100来求出无机层的孔隙率。

[0111] 另外,即使是浓度成为0~50的部分,在厚度方向的长度小于2nm的情况下,也不是孔隙。

[0112] 另外,在第1实施方式所涉及的层叠体具备多个无机层的情况下,各无机层的材料及厚度可以相同,也可以不同。

[0113] 从层间的密合性的观点出发,无机层的厚度优选为30nm以下,更优选为28nm以下,进一步优选为23nm以下,尤其优选为5nm以下。并且,通过无机层的厚度为30nm以下,能够抑制由于弯曲层叠体或施加力所导致的层间密合性的下降。

[0114] 从层间的密合性的观点出发,无机层的厚度优选为1nm以上,更优选为2nm以上。

[0115] 无机层的厚度优选为1nm~30nm,更优选为1nm~28nm,进一步优选为1nm~23nm,尤其优选为2nm~5nm。

[0116] 无机层的厚度能够通过如下方式进行调整:在后述的层叠体的制造方法中,变更树脂层的送出速度、无机层及混合层的形成中所使用的原料及氧气等的流速、峰电压等。

[0117] (混合层)

[0118] 第1实施方式所涉及的层叠体在第1树脂层与无机层之间,以及第2树脂层与无机层之间具备混合层。混合层是在第1树脂层或第2树脂层表面上形成无机层时所形成的层,通过如下方法确认其存在。

[0119] 将第1实施方式所涉及的层叠体切割成纵3mm×横3mm的尺寸,制程试验片A。

[0120] 将试验片A放入透射电子显微镜中,在电压300kV的条件下,对试验片的厚度方向的截面照射10分钟的电子束。

[0121] 获得电子束照射后的试验片A的截面图像(倍率100万倍)。通过图像分析软件对截面图像的浓度进行测定。

[0122] 在将上述截面图像中的浓度最浓的部分(无机层部分)的浓度设为100及将浓度最低的部分(第1树脂层部分及第2树脂层部分)的浓度设为0时,确认在无机层与树脂层之间(厚度方向)存在浓度成为10～90的部分,在能够确认的情况下,认为存在混合层。

[0123] 在一实施方式中,可以将上述试验片A埋入熔融的树脂中,接着,对树脂进行光照射并使其固化而制成固化物A,将该固化物A切割成纵20nm的厚度而制成试验片B,对该试验片B的厚度方向的截面照射电子束。

[0124] 另外,作为透射电子显微镜,能够使用JEOL Ltd.制造的JEM-2011或与其相同程度的装置。

[0125] 并且,关于截面图像中的浓度,通过图像分析软件Image J、与其相同程度的软件来确认。

[0126] 并且,作为上述树脂,能够使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0127] 混合层优选含有树脂层中所包含的树脂和无机层中所包含的无机材料。

[0128] 从层间的密合性的观点出发,相对于混合层的总质量的树脂的含有率优选为5质量%～90质量%,更优选为20质量%～80质量%,进一步优选为30质量%～70质量%。

[0129] 从层间的密合性的观点出发,相对于混合层的总质量的无机材料的含有率优选为10质量%～95质量%,更优选为20质量%～80质量%,进一步优选为30质量%～70质量%。

[0130] 从层间的密合性的观点,以及抑制由于弯曲层叠体或施加力所导致的层间的密合性的下降的观点出发,混合层的厚度优选为1nm～30nm,更优选为2nm～25nm,进一步优选为2nm～20nm,尤其优选为3nm～15nm。

[0131] 关于混合层的厚度,能够通过如下方式进行调整:在后述的层叠体的制造方法中,变更树脂层的送出速度、无机层及混合层的形成中所使用的原料及氧气等的流速、峰电压等。

[0132] ＜支撑体＞

[0133] 支撑体能够含有聚酯树脂、聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、(甲基)丙烯酸树脂等树脂。

[0134] 并且,支撑体能够含有上述添加剂。

[0135] 支撑体可以具有单层结构,也可以具有多层结构。在支撑体具有多层结构的情况下,各层的结构可以相同,也可以不同。

[0136] 关于支撑体的厚度,并没有特别限定,例如,能够设为10μm～500μm。

[0137] 支撑体可以使用通过以往公知的方法制造的支撑体,也可以使用市售的支撑体。

[0138] 第1实施方式所涉及的层叠体能够通过后述的第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法来制造。

[0139] ＜第2实施方式所涉及的层叠体＞

[0140] 第2实施方式所涉及的层叠体是具备第1树脂层和第2树脂层的层叠体,其中,在第1树脂层与第2树脂层之间具备含有无机材料的对比层,利用透射电子显微镜在电压300kV的条件下,对层叠体的截面照射10分钟的电子束,获得电子束照射后的所述试验片的截面图像,通过图像分析软件测定的浓度从截面图像的对比层的内部朝向表面方向下降。

[0141] 在本发明中,对比层的表面是指,将从表面在厚度方向上2nm的范围设为“表面”。

[0142] 并且,在本发明中,对比层的内部是指除了对比层的表面以外的部分。

[0143] 第2实施方式所涉及的层叠体可以在其最表面具备支撑体。

[0144] 第2实施方式所涉及的层叠体可以在第2树脂层的表面还具备对比层及第3树脂层。并且,可以在第3树脂层的表面重复具备由对比层及第n树脂层构成的结构。

[0145] 关于树脂层、支撑体,与第1实施方式所涉及的层叠体相同,因此在此省略记载。

[0146] (对比层)

[0147] 第2实施方式所涉及的层叠体在树脂层之间具备对比层。

[0148] 在本发明中,对比层是指,通过图像分析软件测定的浓度从通过透射电子显微镜获得的截面图像的对比层的内部朝向表面方向下降的层。

[0149] 如下确认对比层的存在。

[0150] 将第2实施方式所涉及的层叠体切割成纵3mm×横3mm的尺寸,制成试验片a。

[0151] 将试验片a放入透射电子显微镜中,在电压300kV的条件下,对试验片的厚度方向的截面照射10分钟的电子束。

[0152] 获得电子束照射后的试验片a的截面图像(倍率100万倍)。

[0153] 通过截面图像获得对比层的浓度数据,并确认浓度是否从对比层内部朝向表面降低。

[0154] 在一实施方式中,可以将上述试验片a埋入熔融的树脂中,接着,对树脂进行光照射并使其固化而制成固化物a,将该固化物a切割成纵20nm的厚度而制成试验片b,对该试验片b的厚度方向的截面照射电子束。

[0155] 另外,作为透射电子显微镜,能够使用JEOL Ltd.制造的JEM-2011或与其相同程度的装置。

[0156] 并且,关于截面图像中的浓度,通过图像分析软件Image J、与其相同程度的软件来确认。

[0157] 并且,作为上述树脂,能够使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0158] 当将由图像分析软件测定的对比层的内部的最大浓度设为100,将第1树脂层及第2树脂层的浓度设为0时,对比层优选从内部朝向表面每1nm下降3～50的浓度,更优选下降10～35的浓度。

[0159] 对比层为在第1树脂层或第2树脂层表面形成无机层时所形成的层,可以包括上述无机层及混合层,也可以仅包括混合层。关于无机层及混合层,如上所述,因此在此省略记载。

[0160] 从层间的密合性的观点出发,对比层的厚度优选为1nm～30nm,更优选为2nm～

20nm,进一步优选为2nm～15nm,尤其优选为2nm～10nm。

[0161] 第2实施方式所涉及的层叠体能够通过后述的层叠体的制造方法来制造。

[0162] 第1实施方式所涉及的层叠体及第2实施方式所涉及的层叠体能够应用于有机EL(Electroluminescence:电致发光)显示器、有机EL照明、有机太阳能电池、CIGS(Copper indium gallium selenide:铜铟镓硒)太阳能电池等电子器件、AR眼镜等光学器件等用途。

[0163] ＜第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法＞

[0164] 第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法包括如下工序:通过等离子体化学气相沉积法,在第1树脂层及第2树脂层各自的表面依次形成混合层及无机层,获得具备第1树脂层、混合层及无机层的第1层叠体和具备第2树脂层、混合层及无机层的第2层叠体的工序(以下,还称为形成混合层及无机层的工序。);及

[0165] 层叠第1层叠体的无机层与第2层叠体的无机层的工序(以下,还称为层叠工序。)。

[0166] 根据第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法,能够制造层间的密合性优异的层叠体。发挥上述效果的理由尚不明确,但是推测为如下。

[0167] 在第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法中,通过利用等离子体化学气相沉积法在第1树脂层及第2树脂层上形成无机层,从而形成混合层。据推测,这是因为通过等离子体化学气相沉积,第1树脂层及第2树脂层的表面被蚀刻,用于形成无机层的无机材料侵入被蚀刻的部分,从而形成混合层。

[0168] 另外,据推测,上述混合层与第1树脂层及无机层的密合性、以及与第2树脂层及无机层的密合性优异,并且通过等离子体化学气相沉积法形成的无机层被表面活性化,通过将无机层层叠,无机层彼此的密合性也优异,因此通过第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法制造的层叠体的层间的密合性优异。

[0169] 第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法可以重复进行多次形成混合层及无机层的工序及层叠工序。

[0170] 例如,第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法包括如下工序:通过等离子体化学气相沉积法,在所制造的层叠体的第2树脂层及另外准备的第3树脂层的各自的表面依次形成混合层及无机层,获得具备第1树脂层、混合层、无机层、混合层、第2树脂层、混合层及无机层的第3层叠体和具备第3树脂层、混合层及无机层的第4层叠体;及

[0171] 层叠第3层叠体在最表面所具备的无机层和第4层叠体的无机层。

[0172] (形成混合层及无机层的工序)

[0173] 第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法包括如下工序:通过等离子体化学气相沉积法(以下,也称为等离子体CVD法。),在第1树脂层及第2树脂层各自的表面依次形成混合层及无机层,获得具备第1树脂层、混合层及无机层的第1层叠体和具备第2树脂层、混合层及无机层的第2层叠体。

[0174] 关于第1树脂层、第2树脂层、混合层及无机层的详细内容,如上所述,因此在此省略记载。

[0175] 在树脂层上形成混合层及无机层通过等离子体化学气相沉积法来进行。更具体而言,能够通过如下方法形成混合层及无机层:利用等离子体激励电力将包含用于形成硅烷等无机层及混合层的原料的氧气成为等离子体状态,并使用成为等离子体状态的氧气对树脂层的表面进行等离子体处理。

[0176] 作为等离子体处理方法,可以举出使用等离子体照射装置对树脂层的表面照射等离子体的方法、在上述氧气气氛下使树脂层通过电极辊与支撑辊之间的方法等。

[0177] 除了包含原料的氧气以外,还可以使用氢气、包含氮原子的气体、惰性气体等。

[0178] 作为包含氮原子的气体,可以举出氮气(N_2)、氨气(NH_3)、亚氮气(N_2O)等。

[0179] 作为惰性气体,可以举出氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气等。

[0180] 从在树脂层表面形成混合层及无机层且提高层间的密合性的观点出发,氧气的流速优选为30mL/分钟～350mL/分钟,更优选为40mL/分钟～300mL/分钟,进一步优选为50mL/分钟～250mL/分钟。

[0181] 从在树脂层表面形成混合层及无机层且提高层间的密合性的观点出发,原料的流速优选为2mg/分钟～17mg/分钟,更优选为3mg/分钟～15mg/分钟,进一步优选为4mg/分钟～10mg/分钟。

[0182] 从层间的密合性的观点出发,在树脂层表面形成混合层及无机层且提高层间的密合性的原料气体的等离子体化中使用的等离子体激励电力的峰电压优选为3kV～17kV,更优选为4kV～15kV,进一步优选为6kV～10kV。

[0183] 另外,在本发明中,“等离子体激励电力的峰电压”是指原料气体的等离子体化中的等离子体激励电力的最大值。

[0184] (层叠工序)

[0185] 关于第1层叠体与第2层叠体的层叠方法,并没有特别限定,可以通过使第1层叠体的无机层与第2层叠体的无机层相对并对它们进行压接来进行。

[0186] 层叠体彼此的压接可以通过使层叠体重叠,使其通过辊之间来进行。

[0187] 通过辊施加于层叠体的压力并没有特别限定,例如,能够设为0.1MPa～5MPa。

[0188] 在第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法中,优选同时进行向第1树脂层及第2树脂层形成混合层及无机层和层叠第1层叠体及第2层叠体。由此,同时进行通过蚀刻在树脂层表面形成凹凸且形成无机层的材料侵入到上述凹凸部分的步骤,和层叠层叠体的无机层彼此的的步骤,因此所层叠的无机层彼此的界面的平滑性趋于提高,层间的密合性趋于提高。

[0189] 从层间的密合性的观点出发,第1层叠体的无机层及第2层叠体的无机层的表面粗糙度Ra优选为2nm以下,更优选为1.5nm以下。表面粗糙度的下限并没有特别限定,例如,能够设为0.3nm以上。

[0190] 另外,在本发明中,表面粗糙度Ra根据“JIS B 0601(2013年)”来测定。

[0191] 作为测定装置,通过AFM(Hitachi High-Tech Corporation制造,SPA400)或与其相同程度的装置来测定。

[0192] 以下,参考图3～图5,对第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法的一实施方式进行说明。

[0193] 图3表示能够用于第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法的装置的一实施方式。

[0194] 图3所示的装置30具备用于送出第1树脂层31及第2树脂层32的卷出辊33。

[0195] 另外,第1树脂层31及第2树脂层32分别形成于支撑体表面,可以卷出具备支撑体及树脂层的层叠体。

[0196] 并且,装置30具备等离子体照射装置34,所述等离子体照射装置34在第1树脂层31

及第2树脂层32的表面形成混合层及无机层并照射用于形成第1层叠体及第2层叠体的等离子体。

[0197] 并且,装置30具备加压辊35,所述加压辊35用于使第1层叠体的无机层与第2层叠体的无机层层叠。

[0198] 并且,装置30具备辊36(卷取辊),所述辊36(卷取辊)卷取通过利用加压辊层叠第1层叠体及第2层叠体而得到的层叠体。

[0199] 根据装置30,能够同时进行在第1树脂层及第2树脂层上形成混合层及无机层和层叠第1层叠体及第2层叠体。

[0200] 首先,从卷出辊33送出第1树脂层31及第2树脂层32。

[0201] 接着,利用等离子体照射装置34,将等离子体朝向加压辊35的接合部位照射,从而在第1树脂层31及第2树脂层32的表面形成混合层及无机层,获得第1层叠体及第2层叠体,并且层叠第1层叠体的无机层和第2层叠体的无机层。

[0202] 图4表示能够用于第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法的装置的另一实施方式。

[0203] 根据图4所示的装置40,在第1树脂层及第2树脂层上形成混合层及无机层之后,进行第1层叠体及第2层叠体的层叠。

[0204] 在装置40中,用符号41表示第1树脂层,用符号42表示第2树脂层,用符号43表示卷出辊,用符号44表示等离子体照射装置,用符号45表示加压辊,用符号47表示卷取辊。

[0205] 图5表示能够用于第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法的装置的又一实施方式。

[0206] 图5所示的装置50具备电极辊56及支撑辊57,在这些辊之间,能够将包含原料的氧气进行等离子体化,并在第1树脂层及第2树脂层表面上形成混合层及无机层。

[0207] 并且,图5所示的装置50可以在电极辊56与支撑辊57之间具备用于填满上述氧气的壳体58及用于导入氧气的喷嘴(未图示)。

[0208] 在图5中,用符号51表示第1树脂层,用符号52表示第2树脂层,用符号53表示卷出辊,用符号54表示加压辊,用符号55表示卷取辊。

[0209] <第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法>

[0210] 第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法包括如下工序:通过等离子体化学气相沉积法,在第1树脂层及第2树脂层各自的表面上形成对比层,获得具备第1树脂层及对比层的第1层叠体和具备第2树脂层及对比层的第2层叠体的工序(以下,还称为形成对比层的工序。);及

[0211] 层叠第1层叠体的对比层和第2层叠体的对比层的工序(以下,还称为层叠工序。)。

[0212] 第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法可以重复进行多次形成对比层的工序及层叠工序。

[0213] 例如,第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法能够包括如下工序:通过等离子体化学气相沉积法,在所制造的层叠体的第2树脂层及另外准备的第3树脂层的各自的表面上形成对比层,获得具备第1树脂层、对比层、第2树脂层及对比层的第3层叠体和具备第3树脂层及对比层的第4层叠体;及层叠第3层叠体的最表面所具备的对比层与第4层叠体的对比层。

[0214] (形成对比层的工序)

[0215] 第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法包括如下工序:通过等离子体化学气相沉积法,在第1树脂层及第2树脂层各自的表面上形成对比层,获得具备第1树脂层及对比层的第1层叠体和具备第2树脂层及对比层的第2层叠体。

[0216] 关于第1树脂层、第2树脂层及对比层的详细内容,如上所述,因此在此省略记载。

[0217] 通过等离子体化学气相沉积法来进行在树脂层上形成对比层。更具体而言,能够通过如下方法来形成对比层:利用激励电力使混合了硅烷等原料气体和氧气的气体成为等离子体状态,并使用成为等离子体状态的气体对树脂层的表面进行等离子体处理。

[0218] 对比层在树脂层表面的蚀刻速度大于在树脂层表面形成无机层的速度时形成。无机层的形成速度能够通过变更氧气及原料的流速来调整。蚀刻速度能够通过变更峰电压来调整。

[0219] 作为等离子体处理方法,可以举出使用等离子体照射装置对树脂层的表面照射等离子体的方法、在上述氧气气氛下使树脂层通过电极辊与支撑辊之间的方法等。

[0220] 除了原料气体及氧气,还可以使用氢气、含有氮原子的气体、惰性气体等。

[0221] 作为包含氮原子的气体,可以举出氮气(N_2)、氨气(NH_3)、亚氮气(N_2O)等。

[0222] 作为惰性气体,可以举出氦气、氖气、氩气、氪气、氙气、氡气等。

[0223] 从在树脂层表面形成对比层且提高层间的密合性的观点出发,氧气的流速优选为30mL/分钟~350mL/分钟,更优选为40mL/分钟~300mL/分钟,进一步优选为50mL/分钟~250mL/分钟。

[0224] 从在树脂层表面形成不含无机层的对比层且提高层间的密合性的观点出发,氧气的流速优选为5mL/分钟~28mL/分钟,更优选为6mL/分钟~25mL/分钟,进一步优选为7mL/分钟~23mL/分钟。

[0225] 从在树脂层表面形成对比层且提高层间密合性的观点出发,原料的流速优选为2mg/分钟~17mg/分钟,更优选为3mg/分钟~15mg/分钟,进一步优选为4mg/分钟~10mg/分钟。

[0226] 从在树脂层表面形成不含无机层的对比层且提高层间的密合性的观点出发,原料的流速优选为0.1mg/分钟~1.8mg/分钟,更优选为0.3mg/分钟~1.5mg/分钟,进一步优选为0.5mg/分钟~1.3mg/分钟。

[0227] 从层间的密合性的观点出发,在树脂层表面形成对比层且提高层间的密合性的原料气体的等离子体化中使用的等离子体激励电力的峰电压优选为3kV~17kV,更优选为4kV~15kV,进一步优选为6kV~10kV。

[0228] (层叠工序)

[0229] 关于第1层叠体与第2层叠体的层叠方法,并没有特别限定,也可以通过使第1层叠体的对比层与第2层叠体的对比层相对并对它们进行压接来进行。

[0230] 层叠体彼此的压接可以通过使层叠体重叠,使其通过辊之间来进行。

[0231] 通过辊施加于层叠体的压力并没有特别限定,例如,能够设为0.1MPa~5MPa。

[0232] 在第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法中,优选同时进行在第1树脂层及第2树脂层上形成对比层和层叠第1层叠体及第2层叠体。由此,同时进行通过蚀刻在树脂层表面形成凹凸且形成对比层的材料侵入到上述凹凸部分的步骤及层叠层叠体的对比层彼此

的步骤,因此层叠的对比层彼此的界面的平滑性趋于提高,层间的密合性趋于提高。

[0233] 从层间的密合性的观点出发,第1层叠体的对比层及第2层叠体的对比层的表面粗糙度优选为2nm以下,更优选为1.5nm以下。

[0234] 在第2实施方式所涉及的层叠体的制造方法中,也能够使用在第1实施方式所涉及的层叠体的制造方法中能够使用的装置。

[0235] 实施例

[0236] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。但是,本发明不限于以下的实施例。

[0237] <实施例1>

[0238] 作为支撑体,准备了2片厚度100μm、宽度50mm的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(TOYOBO CO.,LTD.制造,A4100)。

[0239] 在各支撑体的一个表面上涂布下述组成的树脂组合物,使其干燥并光固化,形成了厚度2μm的第1树脂层及第2树脂层。

[0240] (树脂组合物的组成)

[0241] ·丙烯酸单体(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造,TMPTA)95.5质量%

[0242] ·光聚合引发剂(Lamberti S.p.A.制造、KTO46)4.5质量%

[0243] 准备了图3所示的装置30。

[0244] 以1m/分钟的速度,分别从卷出辊33输送了具备支撑体及第1树脂层的层叠体和具备支撑体及第2树脂层的层叠体。

[0245] 在下述条件下,从下述等离子体照射装置34朝向装置30所具备的加压辊35的接合部位照射等离子体,在第1树脂层及第2树脂层表面形成混合层及无机层(5nm)而制成第1层叠体及第2层叠体,并且将第1层叠体的无机层(二氧化硅)与第2层叠体的无机层(二氧化硅)层叠而获得了层叠体。另外,通过加压辊施加于层叠体的压力设为0.2MPa。层叠体中的无机层的厚度为10nm。

[0246] 为了测定第1层叠体的无机层及第2层叠体的无机层的表面粗糙度Ra,在与上述条件相同的条件下,制作第1层叠体及第2层叠体,并根据“JIS B 0601(2013年)”,使用AFM(Hitachi High-Tech Corporation制造,SPA400)来测定各层叠体所具备的无机层的表面粗糙度Ra,其结果,均为0.9nm。

[0247] (等离子体照射装置)

[0248] ·大气压等离子体射流装置(滴漏喷嘴双管型)

[0249] ·双管结构:外管的外径Φ15mm,内管的外径Φ8mm

[0250] ·在外管的外侧配置铜电极

[0251] ·峰电压:8kV

[0252] ·脉冲宽度:5微秒

[0253] ·双极脉冲:10kHz

[0254] ·流过外管的气体:氦气(等离子体生成气体,流速:10L/分钟)

[0255] ·流过内管的气体:四乙氧基硅烷(还称为TEOS。流速:5mg/分钟)、氧气(流速:100mL/分钟)、氮气(流速:500mL/分钟)

[0256] 将如上述那样制造的层叠体切割成纵3mm×横3mm的尺寸,制成试验片A。

[0257] 将上述试验片A埋入到熔融的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中,接着,进行光照射,制

成固化物A(厚度200μm,纵5mm,横10mm),将该固化物A切割成纵20nm的厚度,制成试验片B,在300kV的条件下,对该试验片B的厚度方向的截面照射了10分钟的电子束。

[0258] 获得了电子束照射后的试验片B的截面图像(倍率100万倍)。通过图像分析软件测定了截面图像的浓度。

[0259] 将上述截面图像中的浓度最浓的部分(无机层部分)的浓度设为100及将浓度最低的部分(第1树脂层部分及第2树脂层部分)的浓度设为0时,确认到在无机层与第1树脂层之间、无机层与第2树脂层之间存在浓度成为10～90的部分。

[0260] 另外,作为透射电子显微镜,使用了JEOL Ltd.制JEM-2011。

[0261] 并且,通过图像分析软件Image J确认了截面图像中的浓度。

[0262] 从上述截面图像测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为10nm、5nm。

[0263] 在上述截面图像的无机层形成部分中,求出浓度成为0～50且厚度方向的长度成为2nm以上的部分的面积S0,通过除以无机层形成部分整体的面积S1,并乘以100来求出无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0264] ＜实施例2＞

[0265] 将峰电压变更为6kV,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0266] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为9nm、2nm。

[0267] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0268] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为0.9nm。

[0269] ＜实施例3＞

[0270] 将峰电压变更为10kV,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0271] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存,并测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为12nm、10nm。

[0272] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0273] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为1.0nm。

[0274] ＜实施例4＞

[0275] 将峰电压变更为15kV,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0276] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为14nm、28nm。

[0277] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0278] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为1.2nm。

[0279] ＜实施例5＞

[0280] 将四乙氧基硅烷气体及氧气的流速分别变更为10mg/分钟、200mL/分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0281] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为22nm、5nm。

[0282] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0283] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为1.3nm。

[0284] ＜实施例6＞

[0285] 将四乙氧基硅烷气体及氧气的流速分别变更为15mg/分钟、300mL/分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0286] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为28nm、5nm。

[0287] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0288] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为1.4nm。

[0289] ＜实施例7＞

[0290] 将四乙氧基硅烷气体及氧气的流速分别变更为2g/分钟、40mL/分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0291] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定饿了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为4nm、5nm。

[0292] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0293] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为0.8nm。

[0294] ＜实施例8＞

[0295] 将四乙氧基硅烷变更为三甲基铝,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0296] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定了层叠体所具备的无机层(铝氧化物)及混合层的厚度,其结果,分别为10nm、4nm。

[0297] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0298] 并且,以与实施例1相同的方式求出无机层的表面粗糙度Ra的结果为1nm。

[0299] ＜实施例9＞

[0300] 准备了图4所示的层叠体的制造装置40。

[0301] 以1m/分钟的速度分别从卷出辊43输送了具备支撑体及第1树脂层的层叠体和具备支撑体及第2树脂层的层叠体。

[0302] 在下述条件下,从下述等离子体照射装置照射等离子体,在第1树脂层及第2树脂层表面形成混合层及无机层,从而得到了第1层叠体及第2层叠体。

[0303] 通过装置40所具备的加压辊45层叠第1层叠体的无机层和第2层叠体的无机层,由此得到了层叠体。另外,通过加压辊施加于层叠体的压力设为0.2MPa。

[0304] (等离子体照射装置)

[0305] • 大气压等离子体射流装置(滴漏喷嘴双管型)

[0306] • 双管结构:外管的外径Φ15mm,内管的外径Φ8mm

[0307] • 在外管的外侧配置铜电极

[0308] • 峰电压:8kV

[0309] • 脉冲宽度:5微秒

[0310] • 双极脉冲:10kHz

[0311] • 流过外管的气体:氦气(等离子体生成气体,流速:10L/分钟)

[0312] • 流过内管的气体:四乙氧基硅烷气体(流速:2mg/分钟)、氧气(流速:40mL/分钟)、氮气(流速:500mL/分钟)

[0313] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定饿了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为4nm、5nm。

[0314] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,为25%。

[0315] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为0.8nm。

[0316] <实施例10>

[0317] 通过壳体从等离子体照射部包围至加压辊,将壳体内部设为氮气氛,除此以外,以与实施例9相同的方式制造了层叠体。

[0318] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定饿了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为4nm、5nm。

[0319] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,为10%。

[0320] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为0.8nm。

[0321] <实施例11>

[0322] 准备了图5所示的层叠体的制造装置50。

[0323] 以1m/分钟的速度分别从卷出辊53输送了具备支撑体及第1树脂层的层叠体和具备支撑体及第2树脂层的层叠体。

[0324] 从喷嘴向壳体58内导入四乙氧基硅烷气体(流速:5mg/分钟)、氧气(流速:100mL/分钟)及氮气(流速:500mL/分钟),使具备支撑体及第1树脂层的层叠体以及具备支撑体及第2树脂层的层叠体通过设置于壳体58内的电极辊56及支撑辊57之间,在第1树脂层及第2树脂层表面上形成混合层及无机层,从而获得了第1层叠体及第2层叠体。

[0325] 通过装置50所具备的加压辊54,层叠第1层叠体的无机层和第2层叠体的无机层,由此获得了层叠体。另外,通过加压辊施加于层叠体的压力设为0.2MPa。

[0326] 以与实施例1相同的方式确认混合层的存在,并测定了层叠体所具备的无机层及混合层的厚度,其结果,分别为3nm、6nm。

[0327] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果,为25%。

[0328] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果,为0.8nm。

[0329] <比较例1>

[0330] 代替大气压等离子体喷射装置而设置溅射装置,并通过下述条件的溅射法在第1树脂层及第2树脂层的表面形成了无机层(二氧化硅),除此以外,以与实施例1相同的方式制造了层叠体。

[0331] (溅射法的条件)

[0332] • 氩流量:100mL/分钟

[0333] • 电力:200W

[0334] • 频率:13.56MHz

[0335] 以与实施例1相同的方式确认了混合层的存在,但未确认到混合层的存在。并且测定了层叠体所具备的无机层的厚度,其结果为10nm。

[0336] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的孔隙率,其结果为27%。

[0337] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果为0.7nm。

[0338] <密合性评价-1>

[0339] 在支撑体的表面上形成第1树脂层时,在支撑体的端部夹持宽度50mm×长度10mm

的膜,设置了支撑体与第1树脂层不密合的部分,除此以外,以与上述实施例及比较例相同的方式制造了层叠体。

[0340] 将上述层叠体切割成输送方向50mm×宽度方向25mm的尺寸,制成试验片,将第2树脂层侧的支撑体用双面胶带粘贴并固定于基座。

[0341] 接着,将与试验片所具备的第1树脂层接触的支撑体的上述非密合部分折回。

[0342] 利用剥离试验机(SHIMADZU CORPORATION制造,万能试验机AGS-100NX),沿着180°方向拉伸(剥离速度:5mm/秒)折回部分,测定了最大荷载(N/25mm)。将测定结果汇总于表1中。

[0343] <密合性评价-2>

[0344] 对于在密合性评价-1中制作的试验片,进行了下述弯曲试验之后,以与密合性评价-1相同的方式测定最大荷载(N/25mm),并汇总于表1中。

[0345] 固定了上述试验片的长度方向的一端。在试验片的中央处抵接Φ10mm的棒,以此为支点,将试验片的未固定的一端折弯180°之后,使其恢复到原来的状态。重复进行了10000次上述折弯。

[0346]

[表 1]

	无机层的形成方法	峰电压（kV）	TEOS 的流速（mg/分钟）	三甲基铝的流速（mg/分钟）	氧气的流速（mL/分钟）	形成混合层及无机层和层叠第 1 树脂层及第 2 树脂层的时刻	无机层的厚度（nm）	混合层的厚度（nm）	无机层的孔隙率（%）	密合性评价-1（N/25mm）	密合性评价-2（N/25mm）
实施例 1	等离子体 CVD 法	8	5	–	100	同时	10	5	<5	>20	>20
实施例 2	等离子体 CVD 法	6	5	–	100	同时	9	2	<5	>20	>20
实施例 3	等离子体 CVD 法	10	5	–	100	同时	12	10	<5	>20	>20
实施例 4	等离子体 CVD 法	15	5	–	100	同时	14	28	<5	>20	>20
实施例 5	等离子体 CVD 法	8	10	–	200	同时	22	5	<5	>20	>20
实施例 6	等离子体 CVD 法	8	15	–	300	同时	28	5	<5	>20	>20
实施例 7	等离子体 CVD 法	8	2	–	40	同时	4	5	<5	>20	>20
实施例 8	等离子体 CVD 法	8	–	5	100	同时	10	4	<5	>20	>20
实施例 9	等离子体 CVD 法	8	2	–	40	非同时	4	5	25	9	9
实施例 10	等离子体 CVD 法	8	2	–	40	非同时	4	5	10	14	14
实施例 11	等离子体 CVD 法	8	2	–	40	非同时	3	6	25	10	10
比较例 1	溅射法	–	–	–	–	–	10	–	27	<1	<1

[0347] ＜实施例12＞

[0348] 作为支撑体，准备了2片厚度100μm、宽度50mm的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜

(TOYOBO CO.,LTD.制造,A4100)。

[0349] 在各支撑体的一个表面上涂布下述组成的树脂组合物,使其干燥并光固化,形成了厚度2μm的第1树脂层及第2树脂层。

[0350] (树脂组合物的组成)

[0351] •丙烯酸单体(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造,TMPTA)95.5质量%

[0352] •光聚合引发剂(Lamberti S.p.A.制造、KT046)4.5质量%

[0353] 准备了图3所示的装置30。

[0354] 以1m/分钟的速度,分别从卷出辊33输送了具备支撑体及第1树脂层的层叠体和具备支撑体及第2树脂层的层叠体。

[0355] 在下述条件下,从下述等离子体照射装置34朝向装置30所具备的加压辊35的接合部位,照射等离子体,在第1树脂层及第2树脂层表面形成对比层,制成第1层叠体及第2层叠体,并且将第1层体的对比层与第2层体的对比层层叠而获得了层叠体。另外,通过加压辊施加于层叠体的压力设为0.2MPa。

[0356] (等离子体照射装置)

[0357] •大气压等离子体射流装置(滴漏喷嘴双管型)

[0358] •双管结构:外管的外径Φ15mm,内管的外径Φ8mm

[0359] •在外管的外侧配置铜电极

[0360] •峰电压:8kV

[0361] •脉冲宽度:5微秒

[0362] •双极脉冲:10kHz

[0363] •流过外管的气体:氦气(等离子体生成气体,流速:10L/分钟)

[0364] •流过内管的气体:四乙氧基硅烷(也称为TEOS。流速:1mg/分钟)、氧气(流速:20mL/分钟)、氮气(流速:500mL/分钟)

[0365] 将如上述那样制造的层叠体切割成纵3mm×横3mm的尺寸,制成试验片a。

[0366] 将上述试验片a埋入到熔融的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中,接着,进行光照射,制成固化物b(厚度200μm,纵5mm,横10mm),将该固化物b切出成为纵20nm的厚度,制成试验片b,在300kV的条件下,对该试验片b的厚度方向的截面照射了10分钟的电子束。

[0367] 获得了电子束照射后的试验片b的截面图像(倍率100万倍)。通过图像分析软件测定了截面图像的浓度。

[0368] 将上述截面图像的对比层的内部的最大浓度设为100,将第1树脂层及第2树脂层的浓度设为0时,确认到浓度从对比层的内部朝向表面每1nm下降25。

[0369] 并且,以与实施例1相同的方式求出了对比层的孔隙率,其结果,小于5%。

[0370] 并且,以与实施例1相同的方式求出了无机层的表面粗糙度Ra,其结果为0.6nm。

[0371] 以与实施例1等相同的方式实施了密合性评价-1及密合性评价-2,其结果,最大荷载均为12N/25mm。

[0372] 从以上实施例及比较例可知,实施例中所制造的层叠体与比较例中所制造的层叠体相比,层间密合性优异。

[0373] 关于2022年3月25日申请的日本专利申请2022-050807号的公开,其全部内容通过参考被编入本说明书中。本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与具体地且

分别地记载通过参考而被并入的各个文献、专利申请及技术标准的情况相同程度地,通过参考而被并入本说明书中。

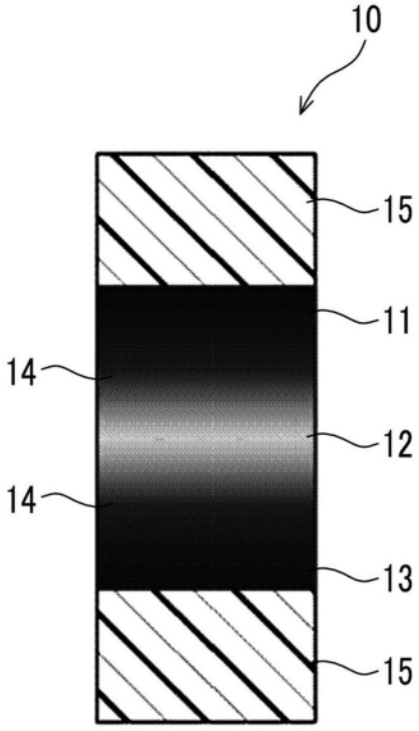


图1

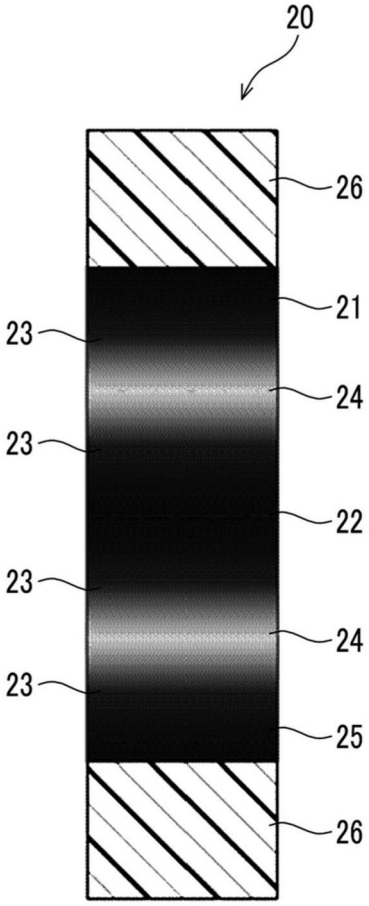


图2

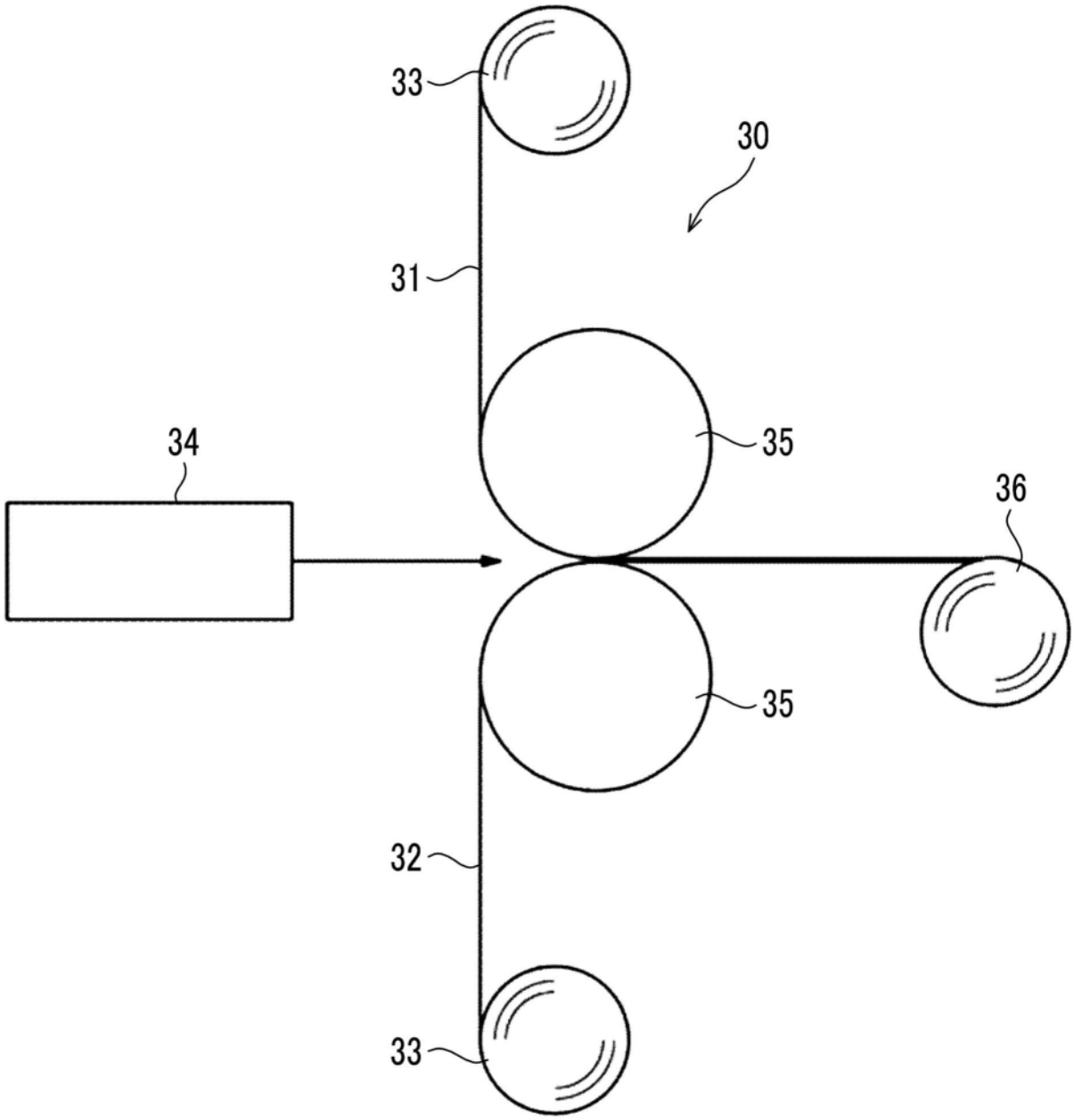


图3

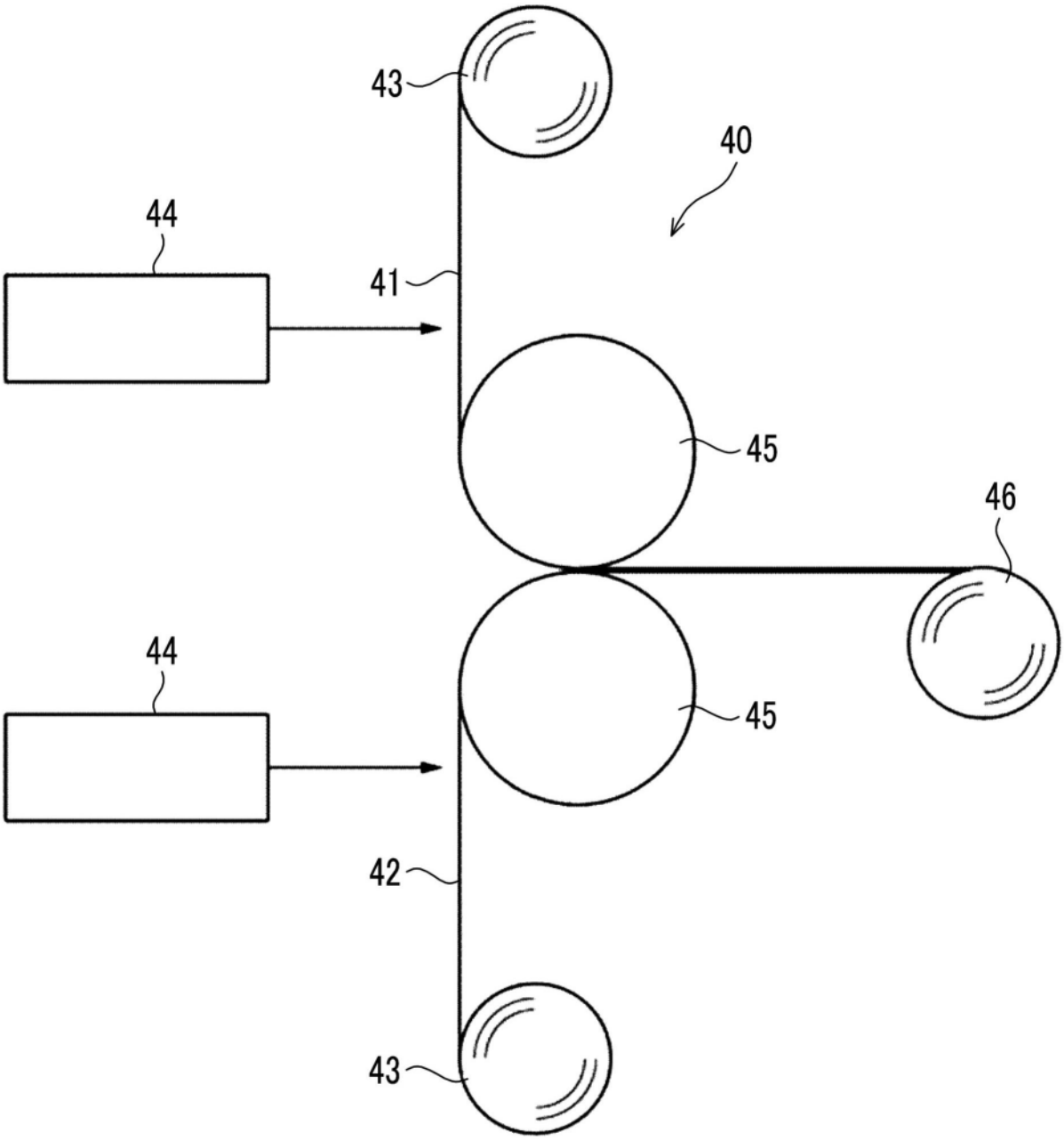


图4

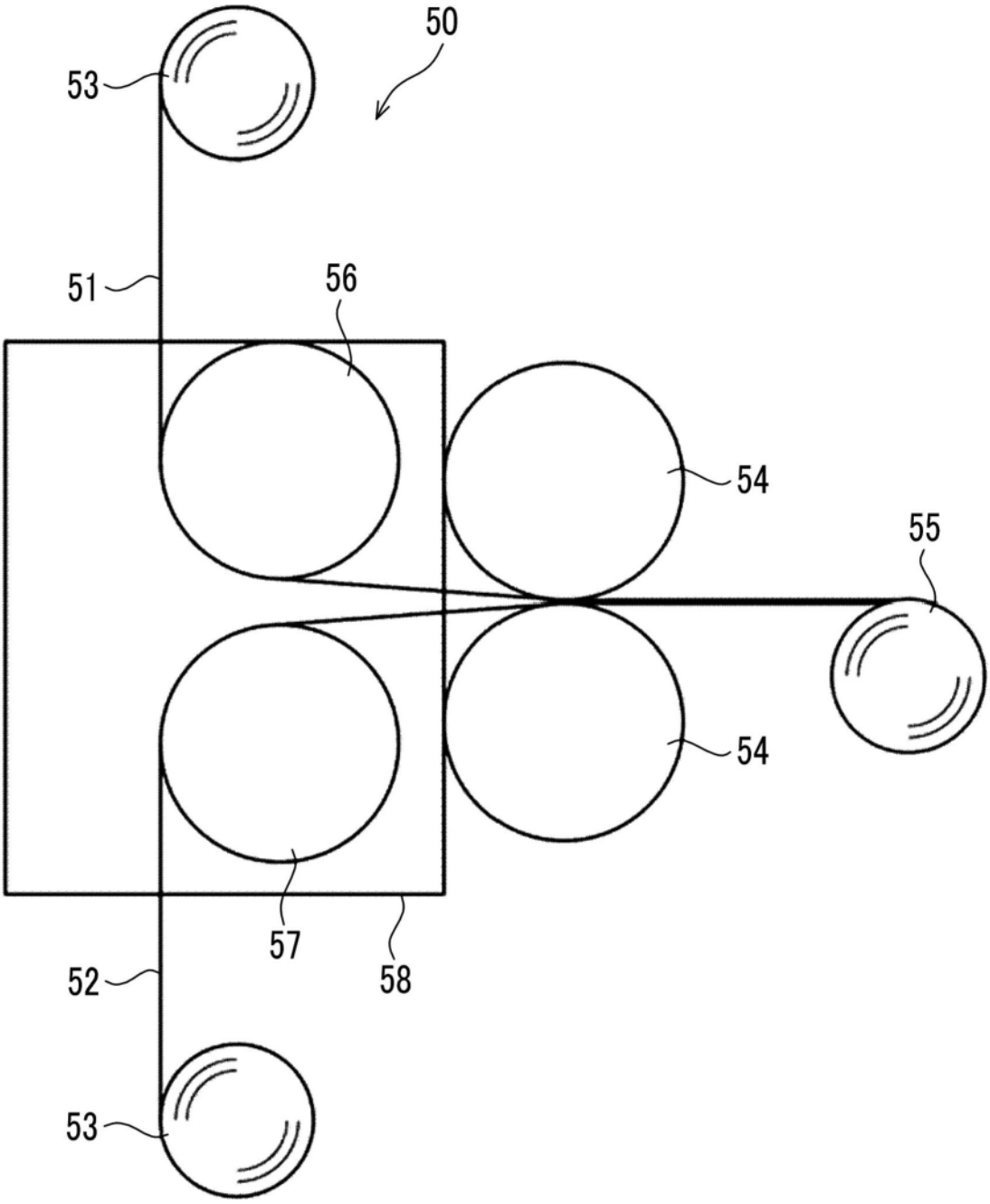


图5