



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104220249 B

(45) 授权公告日 2016.08.24

(21) 申请号 201380016250.8

(22) 申请日 2013.03.21

(30) 优先权数据

2012-071617 2012.03.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/059159 2013.03.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/146964 JA 2013.10.03

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 长谷川彰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 葛凡

(51) Int. Cl.

B32B 9/00(2006.01)

G23C 16/42(2006.01)

G02F 1/1333(2006.01)

H01L 31/048(2014.01)

H05B 33/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102387920 A, 2012.03.21,

CN 101163817 A, 2008.04.16,

JP 特开平 8-48369 A, 1996.02.20,

JP 特开 2007-152772 A, 2007.06.21,

审查员 何之贤

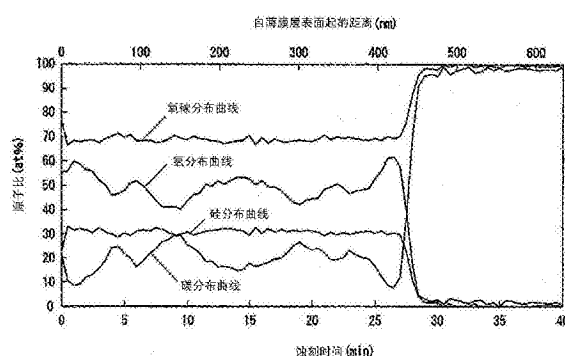
权利要求书2页 说明书24页 附图13页

(54) 发明名称

层叠膜、有机电致发光装置、光电转换装置及液晶显示器

(57) 摘要

本发明的层叠膜气体阻隔性具备基材及形成于基材的至少1个面的薄膜层,薄膜层含有硅原子、氧原子及碳原子,在分别表示薄膜层的膜厚方向上的自薄膜层表面起的距离与距离的位置的薄膜层中所含的硅原子比、氧原子比及碳原子比之间的关系的硅分布曲线、氧分布曲线及碳分布曲线中,满足所有以下条件(i)~(iii):(i)硅原子比、氧原子比及碳原子比在薄膜层膜厚方向上的90%以上的区域中,满足下式(1)表示的条件(氧原子比)>(硅原子比)>(碳原子比)……(1);(ii)碳分布曲线具有至少1个极值;(iii)碳分布曲线中的碳原子比的最大值与最小值之差的绝对值在5at%以上,并且,根据碳分布曲线求出的碳原子比的平均值为11at%以上21at%以下,薄膜层的平均密度在2.0g/cm³以上。



1. 一种层叠膜, 其中,

所述层叠膜具备基材、及形成于所述基材的至少1个面的至少1层薄膜层,

所述薄膜层中的至少1层含有硅原子、氧原子及碳原子,

在分别表示所述薄膜层的膜厚方向上的自所述薄膜层表面起的距离与硅的原子比、氧的原子比、碳的原子比之间的关系的硅分布曲线、氧分布曲线及碳分布曲线中, 满足所有下述条件(i)~(iii):

(i) 硅的原子比、氧的原子比及碳的原子比在所述薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域中, 满足由下式(1)表示的条件;

氧的原子比 > 硅的原子比 > 碳的原子比……(1)

(ii) 所述碳分布曲线具有至少1个极值; 及

(iii) 所述碳分布曲线中的碳的原子比的最大值与最小值之差的绝对值在5at%以上,

所述硅的原子比是指所述距离的位置的所述薄膜层中所含的硅原子数相对于所述距离的位置的所述薄膜层中的硅原子数、氧原子及碳原子的总数的比率; 所述氧的原子比是指所述距离的位置的所述薄膜层中所含的氧原子数相对于所述距离的位置的所述薄膜层中的硅原子数、氧原子及碳原子的总数的比率; 所述碳的原子比是指所述距离的位置的所述薄膜层中所含的碳原子数相对于所述距离的位置的所述薄膜层中的硅原子数、氧原子及碳原子的总数的比率;

根据所述碳分布曲线求出的所述碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下,

所述薄膜层的平均密度在2.0g/cm³以上。

2. 根据权利要求1所述的层叠膜, 其中,

所述薄膜层还含有氢原子,

根据所述薄膜层的在²⁹Si固体NMR测定中求出的与氧原子的键合状态不同的硅原子的存在比, Q¹、Q²、Q³的峰面积的合计值相对于Q⁴的峰面积的比满足下述条件式(I):

$$Q^1、Q^2、Q^3 \text{ 的峰面积的合计值} / Q^4 \text{ 的峰面积} < 1.0 \cdots \cdots (I)$$

其中, Q¹表示与1个中性氧原子及3个羟基键合的硅原子, Q²表示与2个中性氧原子及2个羟基键合的硅原子, Q³表示与3个中性氧原子及1个羟基键合的硅原子, Q⁴表示与4个中性氧原子键合的硅原子。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠膜, 其中,

根据表示所述距离、与碳及氧的原子比之间的关系的碳氧分布曲线求出的所述碳及氧的原子比的平均值为63.7at%以上且70.0at%以下, 所述碳和氧的原子比是指所述距离的位置的所述薄膜层中的碳原子及氧原子的总数相对于所述距离的位置的所述薄膜层中的硅原子数、氧原子及碳原子的总数的比率。

4. 根据权利要求1或2所述的层叠膜, 其中,

所述硅分布曲线中, 表示所述硅的原子比为29at%以上且38at%以下的值的位置占所述薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域。

5. 根据权利要求1或2所述的层叠膜, 其中,

所述碳分布曲线具有多个极值,

所述极值的最大值与所述极值的最小值之差的绝对值在15%at以上。

6. 根据权利要求1或2所述的层叠膜, 其中,

- 所述碳分布曲线具有3个以上的极值，
所述碳分布曲线中的连续的3个所述极值中，相邻的极值之间的距离均在200nm以下。
7. 根据权利要求1或2所述的层叠膜，其中，
所述氧分布曲线具有3个以上的极值，
所述氧分布曲线中的连续的3个所述极值中，相邻的极值之间的距离均在200nm以下。
8. 根据权利要求1或2所述的层叠膜，其中，
所述薄膜层还含有氢原子。
9. 根据权利要求1或2所述的层叠膜，其中，
所述薄膜层的膜厚为5nm以上且3000nm以下。
10. 根据权利要求1或2所述的层叠膜，其中，
所述基材包含选自聚酯系树脂及聚烯烃系树脂中的至少1种树脂。
11. 根据权利要求10所述的层叠膜，其中，所述聚酯系树脂为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯中的至少1种树脂。
12. 一种有机电致发光装置，其具备权利要求1至11中任一项所述的层叠膜。
13. 一种光电转换装置，其具备权利要求1至11中任一项所述的层叠膜。
14. 一种液晶显示器，其具备权利要求1至11中任一项所述的层叠膜。

层叠膜、有机电致发光装置、光电转换装置及液晶显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有气体阻隔性的层叠膜。并且,涉及一种具有这种层叠膜的有机电致发光装置、光电转换装置及液晶显示器。

背景技术

[0002] 气体阻隔性膜能够合适地用作适于饮料食品、化妆品、洗涤剂等物品的填充包装的包装用容器。近年来,提出有将塑料膜等作为基材,并在基材的一侧的表面上层叠以氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、氧化铝等物质作为形成材料的薄膜而成的具有气体阻隔性的层叠膜(以下也称作“层叠膜”)。

[0003] 作为在塑料基材的表面上形成这种无机物薄膜的方法,已知有真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等物理气相沉积法(PVD)、和减压化学气相沉积法、等离子体化学气相沉积法等化学气相沉积法(CVD)。例如,专利文献1中公开有一种层叠膜,其含有硅、氧及碳,且具有碳的原子比的平均值在10.8at%以下的薄膜层。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 日本特开2011-73430号公报

[0007] 发明的概要

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 通常在具有气体阻隔性的层叠膜中,存在在弯曲时,确保气体阻隔性的薄膜层发生破损,气体阻隔性下降的课题,要求在弯曲时能够维持高气体阻隔性的层叠膜。

[0010] 本发明是鉴于这种情况而完成的,其目的在于提供一种在即使弯曲时仍可维持高气体阻隔性的层叠膜。并且,其目的还在于提供一种具有这种层叠膜的有机电致发光装置、光电转换装置及液晶显示器。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 为了解决上述课题,本发明的一方式为提供一种层叠膜,所述层叠膜具备基材、及形成于所述基材的至少1个面的至少1层薄膜层,所述薄膜层中的至少1层含有硅原子、氧原子及碳原子,在分别表示所述薄膜层的膜厚方向上的自所述薄膜层表面起的距离、与相对于所述距离的位置的所述薄膜层中所含的硅原子、氧原子及碳原子的总数的硅原子数的比率(硅的原子比)、氧原子数的比率(氧的原子比)及碳原子数的比率(碳的原子比)之间的关系(硅分布曲线、氧分布曲线及碳分布曲线中,满足所有下述条件(i)~(iii):

[0013] (i)硅的原子比、氧的原子比及碳的原子比在所述薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域中,满足由下式(1)表示的条件;

[0014] (氧的原子比)>(硅的原子比)>(碳的原子比)……(1)

[0015] (ii)所述碳分布曲线具有至少1个极值;及

[0016] (iii)所述碳分布曲线中的碳的原子比的最大值与最小值之差的绝对值在5at%以上,

[0017] 根据所述碳分布曲线求出的所述碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下,所述薄膜层的平均密度在 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0018] 本发明的一方式中,期望所述薄膜层还含有氢原子,根据所述薄膜层的在 ^{29}Si 固体NMR测定中求出的与氧原子的键合状态不同的硅原子的存在比, Q^1 、 Q^2 、 Q^3 的峰面积的合计值相对于 Q^4 的峰面积的比满足下述条件式(I)。

[0019] $(Q^1、Q^2、Q^3\text{的峰面积的合计值})/(Q^4\text{的峰面积}) < 1.0 \cdots \cdots (I)$

[0020] 其中, Q^1 表示与1个中性氧原子及3个羟基键合的硅原子, Q^2 表示与2个中性氧原子及2个羟基键合的硅原子, Q^3 表示与3个中性氧原子及1个羟基键合的硅原子, Q^4 表示与4个中性氧原子键合的硅原子。

[0021] 本发明的一方式中,期望根据表示所述距离与相对于所述总数的碳原子及氧原子的总数的比率(碳及氧的原子比)之间的关系的碳氧分布曲线求出的所述碳及氧的原子比的平均值为63.7at%以上且70.0at%以下。

[0022] 本发明的一方式中,期望在所述硅分布曲线中,在所述硅分布曲线中,表示所述硅的原子比为29at%以上且38at%以下的值的位置占所述薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域。

[0023] 本发明的一方式中,期望所述碳分布曲线具有多个极值,所述极值的最大值与所述极值的最小值之差的绝对值在15%at以上。

[0024] 本发明的一方式中,期望所述碳分布曲线具有3个以上的极值,所述碳分布曲线中的连续的3个所述极值中,相邻的极值之间的距离均在200nm以下。

[0025] 本发明的一方式中,期望所述氧分布曲线具有3个以上的极值,所述氧分布曲线中的连续的3个所述极值中,相邻的极值之间的距离均在200nm以下。

[0026] 本发明的一方式中,期望所述层叠膜还含有氢原子。

[0027] 本发明的一方式中,期望所述薄膜层的膜厚为5nm以上且3000nm以下。

[0028] 本发明的一方式中,期望所述基材包含选自聚酯系树脂及聚烯烃系树脂中的至少1种树脂。

[0029] 本发明的一方式中,期望所述聚酯系树脂为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯中的至少1种树脂。

[0030] 本发明一方式提供一种具备上述层叠层的有机电致发光装置。

[0031] 本发明的一方式提供一种具备上述层叠膜的光电转换装置。

[0032] 本发明的一方式提供一种具备上述层叠膜的液晶显示器。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明,能够提供一种即使弯曲仍可维持高气体阻隔性的层叠膜。并且,能够提供一种具有这种层叠膜的有机电致发光装置、光电转换装置及液晶显示器。

附图说明

[0035] 图1是表示本实施方式的层叠膜的例子的示意图。

[0036] 图2是表示用于层叠膜的制造的制造装置的一例的示意图。

[0037] 图3是求出制造本实施方式的层叠膜时的成膜条件的方法的说明图。

[0038] 图4是求出制造本实施方式的层叠膜时的成膜条件的方法的说明图。

- [0039] 图5是本实施方式的有机电致发光装置的侧剖视图。
- [0040] 图6是本实施方式的光电转换装置的侧剖视图。
- [0041] 图7是本实施方式的液晶显示器的侧剖视图。
- [0042] 图8是表示在实施例1中获得的层叠膜1的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0043] 图9是表示在比较例1中获得的层叠膜2的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0044] 图10是表示在比较例2中获得的层叠膜3的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0045] 图11是表示在比较例3中获得的层叠膜4的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0046] 图12是表示在比较例4中获得的层叠膜5的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0047] 图13是表示在实施例2中获得的层叠膜6的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0048] 图14是表示在实施例3中获得的层叠膜7的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。
- [0049] 图15是表示在实施例4中获得的层叠膜8的薄膜层的硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线的曲线图。

具体实施方式

[0050] [层叠膜]

[0051] 本实施方式的层叠膜具备基材、及形成于所述基材的至少1个面的至少1层薄膜层,所述薄膜层中的至少1层含有硅原子、氧原子及碳原子,在分别表示所述薄膜层的膜厚方向上的自所述薄膜层表面起的距离、与相对于所述距离的位置的所述薄膜层中所含的硅原子、氧原子及碳原子的总数的硅原子数的比率(硅的原子比)、氧原子数的比率(氧的原子比)及碳原子数的比率(碳的原子比)之间的关系的硅分布曲线、氧分布曲线及碳分布曲线中,满足所有下述条件(i)~(iii):

[0052] (i)硅的原子比、氧的原子比及碳的原子比在所述薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域中,满足由下式(1)表示的条件;

[0053] (氧的原子比)>(硅的原子比)>(碳的原子比)……(1)

[0054] (ii)所述碳分布曲线具有至少1个极值;及

[0055] (iii)所述碳分布曲线中的碳的原子比的最大值与最小值之差的绝对值在5at%以上,

[0056] 根据所述碳分布曲线求出的所述碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下,所述薄膜层的平均密度在 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0057] 并且,本实施方式的层叠膜中,薄膜层H还可含有氢原子。

[0058] 以下,参考附图,对本实施方式所涉及的层叠膜进行说明。另外,以下所有附图中,为了方便看图,将各构成要件的尺寸、比率等适当进行了改变。

[0059] 图1是关于本实施方式的层叠膜的一例的示意图。本实施方式的层叠膜在基材F的表面上层叠确保气体阻隔性的薄膜层H而成。薄膜层H中,至少1层含有硅、氧及氢,且包含大量含有通过后述的成膜气体的完全氧化反应产生的 SiO_2 的第1层Ha、及大量含有通过不完全氧化反应产生的 SiO_xC_y 的第2层Hb,薄膜层H为第1层Ha与第2层Hb交替层叠的3层结构。

[0060] 其中,附图示意地示出膜组成中存在分布,实际上第1层Ha与第2层Hb之间没有明确地产生界面,组成连续变化。薄膜层H可将上述3层结构作为1个单位,并层叠多个单位。关于图1所示的层叠膜的制造方法将在后面进行详述。

[0061] (基材)

[0062] 本实施方式的层叠膜所具备的基材F是具有挠性且将高分子材料作为形成材料的薄膜。

[0063] 本实施方式的层叠膜具有透光性时,基材F的形成材料例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等的聚酯树脂;聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、环状聚烯烃等的聚烯烃树脂;聚酰胺树脂;聚碳酸酯树脂;聚苯乙烯树脂;聚乙烯醇树脂;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的皂化物;聚丙烯腈树脂;缩醛树脂;聚酰亚胺树脂。在这些树脂中,从耐热性高、线性膨胀系数小的观点来看,优选聚酯系树脂或聚烯烃系树脂,更优选作为聚酯系树脂的PET或PEN。并且,这些树脂可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0064] 并且,不重视层叠膜的透光性时,作为基材F,例如可使用在上述树脂中添加了填料、添加剂的复合材料。

[0065] 考虑制造层叠膜时的稳定性等而适当设定基材F的厚度,由于在真空中也容易输送基材,因此优选为 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。而且,利用等离子体化学气相沉积法(等离子体CVD法)来形成在本实施方式中采用的薄膜层H时,由于从基材F通过而进行放电,因此更优选基材F的厚度为 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$,尤其优选为 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0066] 另外,基材F为了提高与所形成的薄膜层之间的密合力,可实施用以清洁表面的表面活性处理。作为这种表面活性处理,例如可举出电晕处理、等离子体处理、火焰处理。

[0067] (薄膜层)

[0068] 本实施方式的层叠膜所具备的薄膜层H为形成于基材F至少1个面的层,且至少1层含有硅、氧及碳。并且,薄膜层H还可含有氮、铝。另外,薄膜层H也可形成于基材F的两面。

[0069] (薄膜层的密度)

[0070] 本实施方式的层叠膜所具备的薄膜层H成为平均密度在 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的高密度。另外,在本说明书中,薄膜层H的“平均密度”是指通过后述的“(5)薄膜层的平均密度、氢原子数的比率的测定”中所记载的方法求出的密度。

[0071] 薄膜层H具有 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的密度,由此,本实施方式的层叠膜显示高气体阻隔性。薄膜层H由硅、氧、碳及氢构成时,薄膜层的平均密度小于 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0072] (薄膜层内的硅、碳及氧的分布)

[0073] 并且,本实施方式的层叠膜所具备的薄膜层H,在分别表示薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离、与相对于该距离的位置的硅原子、氧原子及碳原子的总数的硅原子数的比率(硅的原子比)、氧原子数的比率(氧的原子比)及碳原子数的比率(碳的原子比)之间的关系的硅分布曲线、氧分布曲线及碳分布曲线中,满足所有上述条件(i)~(iii)。

[0074] 以下,首先对各元素的分布曲线进行说明,其次对条件(i)~(iii)进行说明。

[0075] 硅分布曲线、氧分布曲线、碳分布曲线、及后述的氧碳分布曲线能够通过进行如下的所谓XPS深度分布测定来制作,即通过并用X射线光电子能谱法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)的测定与氩等稀有气体离子溅射,从而一边使试样内部露出,一边依次进行表面组成分析。

[0076] 通过XPS深度分布测定得到的分布曲线将纵轴作为元素的原子比(单位:at%),且将横轴作为蚀刻时间来求出。优选在这种XPS深度分布测定中,采用使用氩气(Ar^+)来作为蚀刻离子种类的稀有气体离子溅射法,且将蚀刻速度(Etching rate)设为 0.05nm/sec (SiO_2 热氧化膜换算值)。

[0077] 其中,大量包含于第2层的 SiO_xC_y 比 SiO_2 热氧化膜更快速地被蚀刻,因此, SiO_2 热氧化膜的蚀刻速度即 0.05nm/sec 被用作蚀刻条件的基准。即,作为蚀刻速度的 0.05nm/sec 与蚀刻至基材F的时间之积,严格来讲不代表从薄膜层H的表面至基材F的距离。

[0078] 因此,另行测定并求出薄膜层H的膜厚,并根据所求出的膜厚与自薄膜层H表面起至基材F的蚀刻时间,使“薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离”对应蚀刻时间。

[0079] 由此,可制作将纵轴设为各元素的原子比(单位:at%),且将横轴设为薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离(单位:nm)的各元素的分布曲线。

[0080] 首先,薄膜层H的膜厚通过对进行FIB(Focused Ion Beam)加工而制造的薄膜层的切片的截面进行TEM观察来求出。

[0081] 其次,根据所求出的膜厚、及自薄膜层H表面起至基材F的蚀刻时间,使“薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离”对应蚀刻时间。

[0082] 在XPS深度分布测定中,当蚀刻区域从将 SiO_2 、 SiO_xC_y 作为形成材料的薄膜层H移至将高分子材料作为形成材料的基材F时,所测定的碳原子比急剧增加。因此,在本发明中,在XPS深度分布的上述“碳原子比急剧增加”的区域中,将斜率成为最大的时间设为与XPS深度分布测定中的薄膜层H与基材F的边界对应的蚀刻时间。

[0083] XPS深度分布测定相对于蚀刻时间离散地进行时,提取在相邻2点的测定时间上的碳原子比的测定值之差成为最大的时间,并将该2点的中点设为对应薄膜层H与基材F的边界的蚀刻时间。

[0084] 并且,XPS深度分布测定相对于膜厚方向连续进行时,在上述“碳原子比急剧增加”的区域中,将相对于蚀刻时间的碳原子比的曲线的时间微分值成为最大的点设为对应薄膜层H与基材F的边界的蚀刻时间。

[0085] 即,使通过对薄膜层的切片的截面进行TEM观察而求出的薄膜层的膜厚对应于在上述XPS深度分布中的“对应薄膜层H与基材F的边界的蚀刻时间”,由此能够制作将纵轴作为各元素的原子比,且将横轴作为薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离的、各元素的分布曲线。

[0086] 薄膜层H所具备的条件(i)是指薄膜层H中硅的原子比、氧的原子比及碳的原子比在该层膜厚的90%以上的区域中满足下式(1)。

[0087] (氧的原子比)>(硅的原子比)>(碳的原子比).....(1)

[0088] 优选薄膜层H在薄膜层H膜厚的95%以上的区域中满足上述式(1),尤其优选在薄膜层H膜厚的100%区域中满足上述式(1)。

[0089] 薄膜层H中的硅的原子比、氧的原子比及碳的原子比满足(i)条件时,所得到的层叠膜的气体阻隔性充分。

[0090] 薄膜层H所具备的条件(ii)是指薄膜层H的碳分布曲线具有至少1个极值。

[0091] 在薄膜层H中,更优选碳分布曲线具有至少2个极值,尤其优选具有至少3个极值。当碳分布曲线不具有极值时,弯曲所得到的层叠膜时会使气体阻隔性下降而变得不充分。

[0092] 并且,优选在如此具有至少3个极值时,碳分布曲线所具有的1个极值、与该极值相邻的极值的薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离之差的绝对值均在200nm以下,更优选在100nm以下。

[0093] 另外,本说明书中,“极值”是指在各元素的分布曲线中相对于薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离的元素的原子比的极大值或极小值。

[0094] 并且,本说明书中,“极大值”是指在改变自薄膜层H表面起的距离时元素的原子比的值从增加变为减少的点,且为与该点的元素的原子比的值相比,将薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离从该点起进一步改变20nm的位置的元素的原子比的值减少3at%以上的点。

[0095] 而且,在本实施方式中,“极小值”是指改变自薄膜层H表面起的距离时元素的原子比的值从减少变为增加的点,且为与该点的元素的原子比的值相比,将薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离从该点起进一步变化20nm的位置的元素的原子比的值增加3at%以上的点。

[0096] 薄膜层H所具备的条件(iii)是指薄膜层H的碳分布曲线中的碳的原子比的最大值与最小值之差的绝对值在5at%以上。

[0097] 薄膜层H中,更优选碳的原子比的最大值与最小值之差的绝对值在6at%以上,尤其优选在7at%以上。绝对值小于5at%时,弯曲所得到的层叠膜时会使气体阻隔性变得不充分。

[0098] (薄膜层的碳的原子比)

[0099] 并且,本实施方式的层叠膜所具备的薄膜层H的根据碳分布曲线求出的碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下。

[0100] 在此,本说明书中的“根据碳分布曲线求出的碳的原子比的平均值”采用了包含于下述2点间的区域的对碳的原子比进行平均后的值。

[0101] 首先,本实施方式的层叠膜中,薄膜层H沿膜厚方向形成如下层结构:大量含有SiO₂的第1层Ha、大量含有SiO_xC_y的第2层Hb、及第1层Ha。因此可预想到,碳分布曲线中,在膜表面附近及基材F附近具有与第1层Ha对应的碳原子比的极小值。

[0102] 因此,碳分布曲线具有这种极小值时,上述的平均值采用了对包含于从碳分布曲线中位于薄膜层的最表面侧(原点侧)的极小值至碳分布曲线中移至“碳原子比急剧增加”的区域之前的极小值为止的区域中的碳的原子比进行平均后的值。

[0103] 并且,在成为本实施方式的层叠膜的比较对象的其他结构的层叠膜中,有时在表面侧及基材侧中的任一侧或两侧不具有如上所述的极小值。因此,当碳分布曲线不具有这种极小值时,在薄膜层H的表面侧及基材侧,如下求出计算平均值的基准点。

[0104] 在表面侧,在改变自薄膜层H表面起的距离时,在碳原子比的值减少的区域中,某点(第1点)与将薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离从该点起进一步改变20nm

的点(第2点)的碳原子比的值之差的绝对值成为5at%以下时,将第2点作为基准点。

[0105] 并且,在基材侧,在作为包含薄膜层与基材的边界的区域的“碳原子比急剧增加”的区域附近且当改变自薄膜层H表面起的距离时碳原子比的值增加的区域中,某点(第1点)与将薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离从该点起进一步改变20nm的点(第2点)的碳原子比的值之差的绝对值成为5at%以下时,将第1点作为基准点。

[0106] 对于碳的原子比的“平均”,当碳分布曲线的制作中的XPS深度分布测定相对于膜厚方向离散地进行时,通过对各测定值进行算术平均来求出。并且,当XPS深度分布测定相对于膜厚方向连续进行时,通过如下求出:求出在求得平均的区域中的碳分布曲线的积分值,将该区域的长度作为1个边,并计算出具有相当于积分值的面积的矩形的另1个边。

[0107] 若薄膜层H中的碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下,则在弯曲层叠膜后仍能够维持高气体阻隔性。优选该平均值在11at%以上且20at%以下,更优选在11at%以上且19.5at%以下。

[0108] 另外,层叠膜具有透明性时,若层叠膜的基材的折射率与薄膜层的折射率之差较大,则有可能在基材与薄膜层的界面产生反射、散射,透明性下降。此时,在上述数值范围内调整薄膜层的碳的原子比,并缩小基材与薄膜层之间的折射率差,由此能够改善层叠膜的透明性。

[0109] 例如,使用PEN作为基材时,若碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下,则与碳的原子比的平均值大于21at%时相比,层叠膜的透光率较高,且具有良好的透明性。

[0110] 而且,本实施方式的层叠膜中,优选根据碳氧分布曲线求出的碳及氧的原子比的平均值为63.7at%以上且70.0at%以下。

[0111] 本说明书中,“碳及氧的原子比的平均值”与上述的“碳的原子比的平均值”相同,采用了对包含于从碳分布曲线中位于薄膜层的最表面侧(原点侧)的极小值至碳分布曲线中移至基材区域前的极小值为止的区域中的碳及氧的原子比进行算术平均的值。

[0112] 并且,本实施方式的层叠膜中,优选在硅分布曲线中表示硅的原子比为29at%以上且38at%以下的值的位置占薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域。若硅的原子比包含于该范围,则有提高所得到的层叠膜的气体阻隔性的倾向。并且,优选在硅分布曲线中表示硅的原子比为30at%以上且36at%以下的值的位置在薄膜层的膜厚方向上占90%以上的区域。

[0113] 此时,优选在分别表示薄膜层的膜厚方向上的自薄膜层表面起的距离、与相对于该距离位置的硅原子、氧原子及碳原子的总数的氧原子及碳原子的总数的比率(氧及碳的原子比)之间的关系的氧碳分布曲线中,氧及碳的原子比表示为62at%以上且71at%以下的值的位置占薄膜层的膜厚方向上的90%以上的区域。

[0114] 并且,本实施方式的层叠膜中,优选碳分布曲线具有多个极值,且极值的最大值与极值的最小值之差的绝对值在15%at以上。

[0115] 并且,本实施方式的层叠膜中,当弯曲所得到的层叠膜时气体阻隔性提高,因此优选氧分布曲线具有至少1个极值,更优选具有至少2个极值,尤其优选具有至少3个极值。

[0116] 并且,如此具有至少3个极值时,优选氧分布曲线所具有的1个极值、与该极值相邻的极值的薄膜层H的膜厚方向上的自薄膜层H表面起的距离之差的绝对值均在200nm以下,更优选在100nm以下。

[0117] 并且,本实施方式的层叠膜中,当弯曲所得到的层叠膜时气体阻隔性提高,因此优选薄膜层H的氧分布曲线中的氧的原子比的最大值与最小值之差的绝对值在5at%以上,更优选在6at%以上,尤其优选在7at%以上。

[0118] 本实施方式的层叠膜中,当弯曲所得到的层叠膜时气体阻隔性提高,因此关于薄膜层H的硅分布曲线中的硅的原子比,优选最大值与最小值之差的绝对值小于5at%,更优选小于4at%,尤其优选小于3at%。

[0119] 并且,本实施方式的层叠膜中,当弯曲所得到的层叠膜时气体阻隔性提高,因此关于氧碳分布曲线中的氧及碳的原子比,优选最大值与最小值之差的绝对值小于5at%,更优选小于4at%,尤其优选小于3at%。

[0120] 并且,本实施方式的层叠膜中,以在整个膜面上形成均匀且具有优异的气体阻隔性的薄膜层H的观点来看,优选薄膜层H在膜面方向(平行于薄膜层H表面的方向)上实质上一样。本说明书中,薄膜层H在膜面方向上实质上一样是指,通过XPS深度分布测定来对薄膜层H膜面的任意2个测定位置制作氧分布曲线、碳分布曲线及氧碳分布曲线时,在该任意2个测定位置上得到的碳分布曲线所持有的极值数相同,且各自的碳分布曲线中的碳的原子比的最大值与最小值之差的绝对值彼此相同,或为5at%以内的差。

[0121] 而且,本实施方式的层叠膜中,优选碳分布曲线实质上连续。本说明书中,碳分布曲线实质上连续意味着不包含碳分布曲线中的碳的原子比不连续变化的部分,具体而言,薄膜层H的膜厚方向上的自该层表面起的距离(x,单位:nm)与碳的原子比(C,单位:at%)之间的关系满足由下述数式(F1)表示的条件。

[0122] $|dC/dx| \leq 0.5 \dots (F1)$

[0123] (^{29}Si -固体NMR峰面积)

[0124] 并且,优选本实施方式的层叠膜所具备的薄膜层H的至少1层含有硅、氧及氢,且薄膜层H的在 ^{29}Si -固体NMR测定中求出的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 的峰面积的合计值相对于 Q^4 的峰面积之比满足下述条件式(I)。

[0125] $(Q^1、Q^2、Q^3\text{的峰面积的合计值})/(Q^4\text{的峰面积}) < 1.0 \dots (I)$

[0126] 在此, Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 对于构成薄膜层H的硅原子,根据与该硅原子键合的氧的性质来区别表示。即,将形成Si-O-Si键的氧原子相对于羟基设为“中性”氧原子时, Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 各记号表示与硅原子键合的氧原子为如下原子。

[0127] Q^1 :与1个中性氧原子、及3个羟基键合的硅原子

[0128] Q^2 :与2个中性氧原子、及2个羟基键合的硅原子

[0129] Q^3 :与3个中性氧原子、及1个羟基键合的硅原子

[0130] Q^4 :与4个中性氧原子键合的硅原子

[0131] 在此,测定“薄膜层H的 ^{29}Si -固体NMR”时,用于测定的试验片可包含基材F。

[0132] 固体NMR的峰面积例如可如下计算。

[0133] 首先,对通过 ^{29}Si -固体NMR测定得到的光谱进行平滑处理。具体而言,将通过 ^{29}Si -固体NMR测定得到的光谱进行傅立叶变换,在去除100Hz以上的高频后,通过逆傅立叶变换进行平滑处理(低通滤波处理)。通过 ^{29}Si -固体NMR测定得到的光谱中虽包含频率高于峰的信号的噪音,但能够通过基于上述低通滤波处理的平滑来去除这些噪音。

[0134] 以下的说明中,将平滑后的光谱称作“测定光谱”。

[0135] 其次,将测定光谱分离为 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 的各峰。即,假定 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 的峰表示以各自固有的化学位移为中心的高斯分布(正态分布)曲线,且将各峰的高度及半峰宽等参数最佳化,以使合计了 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 的模型光谱与平滑后的测定光谱一致。

[0136] 参数的最佳化通过使用迭代法来进行。即,使用迭代法计算如模型光谱与测定光谱的偏差的平方之和收敛为极小值那样的参数。

[0137] 其次,通过对如此求出的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 的峰分别进行积分来计算各峰面积。使用如此求出的峰面积来求出上述式(I)左边(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 的峰面积的合计值)/(Q^4 的峰面积),并用作气体阻隔性的评价指标。

[0138] 本实施方式的层叠膜中,优选在通过固体NMR测定来定量的构成薄膜层H的硅原子中,半数以上为 Q^4 的硅原子。

[0139] 关于 Q^4 的硅原子,硅原子的周围由4个中性氧原子包围,且4个中性氧原子与硅原子键合而形成网眼结构。相对于此, Q^1 、 Q^2 、 Q^3 的硅原子由于与1以上的羟基键合,因此在邻接的硅原子之间存在无法形成共价键的微细空隙。因此, Q^4 的硅原子越多,薄膜层H越成为致密的层,且能够作为实现高气体阻隔性的层叠膜。

[0140] 本实施方式的层叠膜中,如上述式(I)所示,若(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 的峰面积的合计值)/(Q^4 的峰面积)小于1.0,则会显示高气体阻隔性,因此优选。

[0141] 更优选(Q^1 、 Q^2 、 Q^3 的峰面积的合计值)/(Q^4 的峰面积)的值在0.8以下,进一步优选在0.6以下。

[0142] 另外,使用包含硅酮树脂、玻璃的材料来作为基材F时,为了避免固体NMR测定中的基材中的硅的影响,只要从基材F中分离薄膜层H,并仅对包含于薄膜层H中的硅测定固体NMR即可。

[0143] 作为将薄膜层H与基材F分离的方法,例如可举出将薄膜层H以金属制刮勺等刮落,并采集到固体NMR测定中的试样管的方法。并且,也可以使用仅溶解基材的溶剂来去除基材F,并采集作为残渣而残留的薄膜层H。

[0144] 本实施方式的层叠膜中,优选薄膜层H的膜厚为5nm以上且3000nm以下的范围内,更优选在10nm以上且2000nm以下的范围内,尤其优选在100nm以上且1000nm以下的范围内。通过薄膜层H的膜厚在5nm以上,可进一步提高氧气阻隔性、水蒸气阻隔性等气体阻隔性。并且,通过在3000nm以下,可得到抑制弯曲时气体阻隔性下降的更高的效果。

[0145] 并且,本实施方式的层叠膜中,具备至少1层(a)含有硅原子及氧原子及碳原子、(b)平均密度在 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、(c)满足所有上述条件(i)~(iii)、及(d)根据碳分布曲线求出的碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下的薄膜层H也可具备2层以上满足所有条件(a)~(d)的薄膜层。而且,具备2层以上这种薄膜层H时,多个薄膜层H的材质可相同也可不同。并且,具备2层以上这种薄膜层H时,这种薄膜层H可形成于基材F的一侧的表面,也可形成于基材F的两侧的表面。并且,作为这种多个薄膜层H,可包含不一定具有气体阻隔性的薄膜层H。

[0146] 并且,本实施方式的层叠膜具有层叠2层以上薄膜层H的层时,优选薄膜层H的膜厚的总值(层叠了薄膜层H的阻隔膜的膜厚)大于100nm且在3000nm以下。通过薄膜层H的膜厚的总值在100nm以上,氧气阻隔性、水蒸气阻隔性等气体阻隔性进一步提高。并且,通过薄膜层H的膜厚的总值在3000nm以下,可得到抑制弯曲时气体阻隔性下降的更高的效果。并且,

优选薄膜层H的每1层的膜厚大于50nm。

[0147] (其他结构)

[0148] 本实施方式的层叠膜具备基材F及薄膜层H,根据需要还可具备底涂层、热密封性树脂层及粘接剂层等。这种底涂层能够使用可提高与层叠膜的粘接性的周知的底涂剂来形成。并且,这种热密封性树脂层可使用适当周知的热密封性树脂来形成。而且,这种粘接剂层能够使用适当周知的粘接剂来形成,且可通过这种粘接剂层来使多个层叠膜彼此粘接。

[0149] 本实施方式的层叠膜成为如上结构。

[0150] (层叠膜的制造方法)

[0151] 接着,对于具有满足所有上述条件(a)~(d)的薄膜层的层叠膜的制造方法进行说明。

[0152] 图2是表示本实施方式所涉及的层叠膜的制造装置的一例的图,是通过等离子体化学气相沉积法形成薄膜层的装置的示意图。另外,图2中,为了方便看图,将各构成要件的尺寸、比率等适当进行了改变。

[0153] 图中所示的制造装置10具备送出辊11、卷取辊12、输送辊13~16、第1成膜辊17、第2成膜辊18、气体供给管19、等离子体产生用电源20、电极21、电极22、设置于第1成膜辊17内部的磁场形成装置23、及设置于第2成膜辊18内部的磁场形成装置24。

[0154] 制造装置10的构成要件中,第1成膜辊17、第2成膜辊18、气体供给管19、磁场形成装置23、及磁场形成装置24在制造层叠膜时配置于未图示的真空腔室内。该真空腔室连接于未图示的真空泵。真空腔室的内部压力通过真空泵的运行来调整。

[0155] 若使用该装置,则能够通过控制等离子体产生用电源20来在第1成膜辊17与第2成膜辊18之间的空间里产生从气体供给管19供给的成膜气体的放电等离子体,且能够使用所产生的放电等离子体以连续性成膜工艺进行等离子体CVD成膜。

[0156] 在送出辊11上,成膜前的基材F以卷取状态设置,基材F沿纵向卷出的同时被送出。并且,在基材F的端部侧设置有卷取辊12,将进行成膜后的基材F在牵引的同时卷取,并以辊状收容。

[0157] 第1成膜辊17及第2成膜辊18平行地延伸且对向配置。2个辊以导电性材料形成,分别在旋转的同时输送基材F。优选第1成膜辊17及第2成膜辊18的直径相同,优选使用例如5cm以上且100cm以下的成膜辊。

[0158] 并且,第1成膜辊17与第2成膜辊18彼此绝缘且连接于共用的等离子体产生用电源20。若从等离子体产生用电源20施加交流电压,则在第1成膜辊17与第2成膜辊18之间的空间SP中形成电场。关于等离子体产生用电源20,优选能够将施加功率设定为100W~10kW,且将交流的频率设定为50Hz~500kHz。

[0159] 磁场形成装置23及磁场形成装置24是在空间SP形成磁场的部件,容纳于第1成膜辊17及第2成膜辊18的内部。磁场形成装置23及磁场形成装置24以不与第1成膜辊17及第2成膜辊18一起旋转的方式(即以相对于真空腔室的相对姿势不变化的方式)固定。

[0160] 磁场形成装置23及磁场形成装置24具有:中心磁铁23a、24a,沿与第1成膜辊17及第2成膜辊18的延伸方向相同的方向延伸;及圆环状的外部磁铁23b、24b,配置成包围中心磁铁23a、24a的周围的同时沿与第1成膜辊17及第2成膜辊18的延伸方向相同的方向延伸。在磁场形成装置23中,连结中心磁铁23a与外部磁铁23b的磁力线(磁场)形成无终端的隧

道。在磁场形成装置24也一样,结合中心磁铁24a与外部磁铁24b的磁力线形成无终端的隧道。

[0161] 通过该磁力线与形成于第1成膜辊17与第2成膜辊18之间的电场交叉的磁控放电,生成成膜气体的放电等离子体。生成成膜气体的放电等离子体。即,详细内容如后述,空间SP用作进行等离子体CVD成膜的成膜空间,基材F中未与第1成膜辊17、第2成膜辊18接触的面(成膜面)上,形成有成膜气体经由等离子体状态而堆积的薄膜层。

[0162] 在空间SP的附近,设置有向空间SP供给等离子体CVD的原料气体等成膜气体G的气体供给管19。气体供给管19具有沿与第1成膜辊17及第2成膜辊18的延伸方向相同的方向延伸的管状的形状,从设置于多个位置的开口部向空间SP供给成膜气体G。图中,以箭头表示从气体供给管19朝向空间SP供给成膜气体G的状态。

[0163] 原料气体可根据所形成的阻隔膜的材质来适当选使。作为原料气体,例如可使用含有硅的有机硅化合物。作为这种有机硅化合物,例如可举出六甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、乙烯基三甲基硅烷、甲基三甲基硅烷、六甲基二硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、二乙基硅烷、丙基硅烷、苯基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、八甲基环四硅氧烷、二甲基二硅氮烷、三甲基二硅氮烷、四甲基二硅氮烷、五甲基二硅氮烷、六甲基二硅氮烷。在这些有机硅化合物中,以化合物的操作性、所获得的阻隔膜的气体阻隔性等的观点来看,优选六甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。并且,这些有机硅化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。而且,作为原料气体,除了上述有机硅化合物外还可以含有甲硅烷来用作所形成的阻隔膜的硅源。

[0164] 作为成膜气体,除了原料气体之外可使用反应气体。作为这种反应气体,可适当选用与原料气体反应而成为氧化物、氮化物等无机化合物的气体。作为用于形成氧化物的反应气体,例如可使用氧、臭氧。并且,作为用于形成氮化物的反应气体,例如可使用氮、氨。这些反应气体可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用,例如在形成氧氮化物时,可将用于形成氧化物的反应气体与用于形成氮化物的反应气体组合使用。

[0165] 为了将原料气体供给至真空腔室内,成膜气体中可根据需要而含有载气。而且,作为成膜气体,为了产生放电等离子体,可根据需要使用放电用气体。作为这种载气及放电用气体,可适当使用周知的气体,能够使用例如氦、氩、氖、氙等稀有气体、及氢。

[0166] 真空腔室内的压力(真空度)可根据原料气体的种类等而适当调整,但优选空间SP的压力为0.1Pa~50Pa。出于抑制气相反应的目的,将等离子体CVD作为低压等离子体CVD法时,通常为0.1Pa~10Pa。并且,等离子体发生装置的电极转筒的功率可根据原料气体的种类、真空腔室内的压力等而适当调整,但优选为0.1kW~10kW。

[0167] 基材F的输送速度(线速度)可根据原料气体的种类、真空腔室内的压力等而适当调整,但优选为0.1m/min~100m/min,更优选为0.5m/min~20m/min。线速度小于下限时,基材F有易产生由热引起的褶皱的倾向,另外,线速度超过上限时,有所形成的阻隔膜的膜厚变薄的倾向。

[0168] 如上的制造装置10中,如下对基材F进行成膜。

[0169] 首先,在成膜前,优选事先进行处理以充分减少从基材F产生的排出气体。利用将基材F安装于制造装置并对装置内部(腔内)进行减压时的压力,能够判断来自基材F的排出

气体的产生量。例如,若制造装置的腔内的压力在 1×10^{-3} Pa以下,则能够判断来自基材F的排出气体的产生量变得非常少。

[0170] 作为减少来自基材F的排出气体的产生量的方法,可举出真空干燥、加热干燥、基于这些组合的干燥、及基于自然干燥的干燥方法。无论哪一种干燥方法,为了促进卷取成辊状的基材F的内部的干燥,均优选在干燥中反复进行辊的卷替(退卷及卷取),并将基材F整体暴露于干燥环境中。

[0171] 将基材F放入耐压性的真空容器内,并使用如真空泵那样的减压机对真空容器内进行排气而设为真空,以此来进行真空干燥。真空干燥时的真空容器内的压力优选在1000Pa以下,更优选在100Pa以下,进一步优选在10Pa以下。真空容器内的排气可通过连续运行减压机来连续进行,也可在进行管理以使内压不成为一定以上的同时,间断运行减压机来间断地进行。干燥时间优选在8小时以上,更优选在1周以上,进一步优选在1个月以上。

[0172] 加热干燥通过将基材F曝露于50℃以上的环境下来进行。加热温度优选为50℃以上且200℃以下,更优选为70℃以上且150℃以下。在超过200℃的温度中,基材F有可能变形。并且,通过低聚物成分从基材F溶出而析出于表面,可能会产生缺陷。干燥时间可根据加热温度、所使用的加热机构来适当选择。

[0173] 作为加热机构,只要能够在常压下将基材F加热至50℃以上200℃以下,则无特别限制。在通常所知的装置中,优选使用红外线加热装置、微波加热装置或加热滚筒。

[0174] 在此,红外线加热装置是指通过从红外线产生机构放射红外线来加热对象物的装置。

[0175] 微波加热装置是指通过从微波产生机构照射微波来加热对象物的装置。

[0176] 加热滚筒是指对滚筒表面进行加热并使对象物接触滚筒表面后,从接触部分通过热传导来进行加热的装置。

[0177] 将基材F配置于低湿度气氛中,并使干燥气体(干燥空气、干燥氮)通风来维持低湿度的环境,由此来进行自然干燥。进行自然干燥时,优选在配置基材F的低湿度环境中一起配置硅胶等干燥剂。干燥时间优选在8小时以上,更优选在1周以上,进一步优选在1个月以上。

[0178] 这些干燥可在将基材F安装于制造装置之前另外进行,也可在将基材F安装于制造装置后在制造装置内进行。

[0179] 作为将基材F安装于制造装置后使其干燥的方法,可举出从送出辊送出和输送基材F的同时,对腔室内部进行减压的方法。并且,将所通过的辊设为具备加热器的辊,通过对辊进行加热,可将该辊用作上述的加热滚筒来进行加热。

[0180] 作为减少来自基材F的排出气体的其他方法,可举出预先在基材F的表面形成无机膜的方法。作为无机膜的成膜方法,可举出真空蒸镀(加热蒸镀)、电子束(Electron Beam, EB)蒸镀、溅射、离子镀等物理成膜方法。并且,也可通过热CVD、等离子体CVD、大气压CVD等化学沉积法来形成无机膜。而且,对于在表面上已形成无机膜的基材F,可通过实施基于上述干燥方法的干燥处理来进一步减少排出气体的影响。

[0181] 其次,将未图示的真空腔室内部设为减压环境,对第1成膜辊17、第2成膜辊18施加而在空间SP产生电场。

[0182] 此时,由于在磁场形成装置23及磁场形成装置24中形成有上述无终端的隧道状的

磁场,因此通过导入成膜气体,并利用该磁场与放出到空间SP的电子,从而形成沿该隧道的圆环状的成膜气体的放电等离子体。该放电等离子体由于可在数Pa附近的低压力下产生,因此能够将真空腔室内的温度设为室温附近。

[0183] 另一方面,由于高密度地捕捉于由磁场形成装置23及磁场形成装置24所形成的磁场中的电子的温度高,因此产生由该电子与成膜气体的碰撞而产生的放电等离子体。即,电子通过形成于空间SP的磁场与电场而密闭于空间SP,在空间SP形成高密度的放电等离子体。更详细而言,在与无终端的隧道状的磁场重叠的空间里,形成有高密度的(高强度的)放电等离子体,在未与无终端的隧道状的磁场重叠的空间里,形成有低密度的(低强度的)放电等离子体。这些放电等离子体的强度连续变化。

[0184] 若产生放电等离子体,则大量生成自由基、离子而进行等离子体反应,且产生成膜气体所含的原料气体与反应气体的反应。例如作为原料气体的有机硅化合物与作为反应气体的氧发生反应,发生有机硅化合物的氧化反应。在此,在形成有高强度的放电等离子体的空间里,由于提供给氧化反应的能量多,因此容易进行反应,主要能够发生有机硅化合物的完全氧化反应。另一方面,在形成有低强度的放电等离子体的空间里,由于提供给氧化反应的能量少因此难以进行反应,主要能够发生有机硅化合物的不完全氧化反应。

[0185] 另外,本说明书中,“有机硅化合物的完全氧化反应”是指进行有机硅化合物与氧的反应,直到有机硅化合物氧化分解为二氧化硅(SiO_2)、水及二氧化碳为止。

[0186] 例如,成膜气体含有作为原料气体的六甲基二硅氧烷(HMDSO, $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$)、及作为反应气体的氧(O_2)时,若为“完全氧化反应”,则会引起如下述反应式(1)所记载的反应,由此制造出二氧化硅。

[0187] [化1]

[0188] $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O} + 12\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 \cdots \cdots (1)$

[0189] 并且,本说明书中,“有机硅化合物的不完全氧化反应”是指有机硅化合物未完全氧化反应,成为产生在结构中包含碳的 SiO_xC_y ($0 < x < 2, 0 < y < 2$)而非 SiO_2 的反应。

[0190] 如上所述的制造装置10中,放电等离子体在第1成膜辊17、第2成膜辊18的表面上形成圆环状,因此,在第1成膜辊17、第2成膜辊18的表面上输送的基材F交替通过形成有高强度的放电等离子体的空间、及形成有低强度的放电等离子体的空间。因此,在通过第1成膜辊17、第2成膜辊18的表面的基材F表面上,大量含有通过不完全氧化反应产生的 SiO_xC_y 的层(图1的第2层Hb)被大量含有通过完全氧化反应产生的 SiO_2 的层(图1的第1层Ha)夹持而形成。

[0191] 除此之外,在磁场的作用下,高温的2次电子不会流入基材F,由此,能够在将基材F的温度抑制在低的状态下投入高功率,从而实现高速成膜。膜的堆积主要仅发生于基材F的成膜面,成膜辊被基材F覆盖而不易被污染,从而能够长时间稳定地成膜。

[0192] 其次,对薄膜层中碳的原子比的平均值的控制方法进行说明。

[0193] 对于使用上述装置形成的薄膜层,为了使薄膜层中所含的碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下,例如在如下确定的范围内,使用将原料气体与反应气体混合而成的成膜气体来进行成膜。

[0194] 图3是表示相对于原料气体的量的薄膜层中所含的碳的原子比的平均值的曲线图。图的曲线中,在横轴表示原料气体的量(sccm: Standard Cubic Centimeter per

Minute),在纵轴表示碳的原子比的平均值(单位at%),并示出使用HMDSO作为原料气体且使用氧作为反应气体时的关系。

[0195] 图3中示出表示将氧的量固定在250sccm时,相对于HMDSO的量的碳的原子比的平均值的关系的曲线(以符号01表示)、及表示将氧的量固定在500sccm时,相对于HMDSO的量的碳的原子比的平均值的关系的曲线(以符号02表示)。图3的曲线为如下曲线:各氧量中,对改变了HMDSO的量的3点测定碳的原子比的平均值并进行绘制后,以样条曲线使各点进行曲线回归。

[0196] 另外,除氧及HMDSO的量以外的成膜条件如下。

[0197] (成膜条件)

[0198] 真空腔室内的真空度:3Pa

[0199] 来自等离子体产生用电源的施加功率:0.8kW

[0200] 等离子体产生用电源的频率:70kHz

[0201] 薄膜的输送速度:0.5m/min

[0202] 根据图3(1)的曲线,可做以下定论。

[0203] 首先,氧的流量恒定时,若增加HMDSO的流量,则薄膜层中的碳的原子比的平均值增加。这可作如下说明,即由于相对于氧量相对增加HMDSO的量,因此成为HMDSO进行不完全氧化的反应条件,其结果是含有于薄膜层中的碳量增加。

[0204] 并且,HMDSO的流量恒定时,若增加氧的流量,则薄膜层中的碳的原子比的平均值减少。这可作如下说明,即由于相对于氧量相对减少HMDSO的量,因此接近HMDSO进行完全氧化的反应条件,其结果是含有于薄膜层中的碳量减少。

[0205] 并且,即使HMDSO与氧的比为相同,若成膜气体的整体量较多,则薄膜层中的碳的原子比的平均值仍增加。这可作如下说明,即若成膜气体整体的流量多,则HMDSO从放电等离子体获得的能量相对减少,因此成为HMDSO进行不完全氧化的反应条件,其结果是含有于薄膜层中的碳量增加。

[0206] 图3(2)是图3(1)中所示的曲线图的局部放大图,是将纵轴设为11at%以上且21at%以下的曲线图。根据图3(2)中的曲线01与下面的横轴的切点X1的座标,可知在氧的流量为250sccm的条件下,碳的原子比的平均值为11at%时的HMDSO的流量约为33sccm。并且,根据曲线01与上面的横轴的切点X2,可知在氧的流量为250sccm的条件下,碳的原子比的平均值为21at%时的HMDSO的流量约为55sccm。即,可知在氧的流量为250sccm的条件下,若HMDSO的流量为约33sccm~约55sccm,则可将碳的原子比的平均值设为11at%以上且21at%以下。

[0207] 同样地,根据曲线02与上下横轴的切点X3、X4的座标,能够读取在氧的流量为500sccm的条件下,用于将碳的原子比的平均值设为11at%以上且21at%以下的HMDSO的流量的上限值与下限值,且可知分别为约51sccm、约95sccm。

[0208] 图4是关于由图3的符号X1~X4的点求出的HMDSO的流量与氧的流量之间的关系,转换成在横轴表示HMDSO的流量、在纵轴表示氧的流量的曲线的图。图4中,被按照符号X1、X2、X4、X3、X1的顺序以线段连接时的线段包围的区域AR表示碳的原子比的平均值成为11at%以上且21at%以下的HMDSO的流量与氧的流量。即,绘制于图4时,将HMDSO及氧的流量控制成如包含于区域AR内那样的量,并进行成膜,由此能够将所获得的薄膜层的碳的原

子比的平均值设为11at%以上且21at%以下。

[0209] 另外,上述的说明中,虽将氧流量250sccm及500sccm作为条件例示,但氧流量少于250sccm时或多于500sccm时的HMDSO的流量与氧的流量的关系当然也能够通过进行同样的操作来求出。

[0210] 如此,能够控制HMDSO及氧的量来确定反应条件,并形成碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下的薄膜层。

[0211] 另外,上述的说明中,关于相对于各氧流量而改变了HMDSO的量的3点进行绘制而曲线化,但即使相对于氧流量改变HMDSO的量的水准为2个点,在该2点的碳的原子比的平均值均小于11at%或大于21at%时,也可根据该2点的结果来制作相当于图3的曲线图。当然,也可以根据4点以上的结果来制作相当于图3的曲线图。

[0212] 此外,例如可以在固定成膜气体的量的基础上,求出使施加于第1成膜辊17、第2成膜辊18的施加电压变化时的相对于该电压的变化的碳的原子比的平均值的关系,并与上述的说明相同地,求出成为所期望的碳的原子比的平均值的施加电压。

[0213] 如此,能够规定成膜条件,并通过使用放电等离子体的等离子体CVD法在基材表面上进行薄膜层的形成,从而制造本实施方式的层叠膜。

[0214] 并且,本实施方式的层叠膜中,所形成的薄膜层的平均密度在 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0215] 薄膜层中,可认为大量含有通过不完全氧化反应产生的 SiO_xC_y 的层具有从 SiO_2 (密度: $2.22\text{g}/\text{cm}^3$)的网眼结构以碳原子取代氧原子的结构。大量含有 SiO_xC_y 的层中,若为以大量的碳原子取代 SiO_2 的氧原子的结构(即,若薄膜层的碳的原子比的平均值变大),则分子容积因Si-O的 sp^3 键的键长(约 $1.63\text{\AA}$)与Si-C的 sp^3 键的键长(约 $1.86\text{\AA}$)的差异变大,因此薄膜层的平均密度减少。然而,薄膜层的碳的原子比的平均值为11at%以上且21at%以下时,薄膜层的平均密度成为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0216] 如上,根据满足条件(a)~(d)的本实施方式的层叠膜,可作为即使弯曲也可维持高气体阻隔性的层叠膜。

[0217] [有机EL装置]

[0218] 图5是表示本实施方式的有机电致发光(有机EL)装置的结构例的侧剖视图。

[0219] 本实施方式所涉及的有机EL装置可应用于利用光的各种电子设备。本实施方式的有机EL装置例如可为便携设备等的显示部的一部分,例如可为打印机等的图像形成装置的一部分。本实施方式的有机EL装置例如可为液晶显示面板等的光源(背光源),例如可为照明设备的光源。

[0220] 图6所示的有机EL装置50具备第1电极52、第2电极53、发光层54、层叠膜55、层叠膜56及密封材65。层叠膜55、56使用上述的本实施方式的层叠膜,层叠膜55具备基材57及阻隔膜58,层叠膜56具备基材59及阻隔膜60。

[0221] 发光层54配置于第1电极52与第2电极53之间,第1电极52、第2电极53、发光层54形成有机EL元件。层叠膜55相对于第1电极52配置在发光层54的相反侧。层叠膜56相对于第2电极53配置在发光层54的相反侧。而且,层叠膜55与层叠膜56通过配置成包围有机EL元件周围的密封材65来贴合,形成将有机EL元件密封于内部的密封结构。

[0222] 有机EL装置50中,若功率供给至第1电极52与第2电极53之间,则载流子(电子及空穴)供给至发光层54,在发光层54产生光。向有机EL装置50供给功率的供给源可搭载于与有

机EL装置50相同的装置,也可设置在该装置的外部。从发光层54发出的光可根据包含有机EL装置50的装置的用途等来利用于图像的显示或形成、照明等。

[0223] 本实施方式的有机EL装置50中,作为第1电极52、第2电极53及发光层54的形成材料(有机EL元件的形成材料),使用通常周知的材料。一般而言,已知有机EL装置的形成材料易因水分或氧而劣化,但在本实施方式的有机EL装置50中,以由即使弯曲也可维持高气体阻隔性的本实施方式的层叠膜55、56和密封材65所包围的密封结构来密封有机EL元件。因此,能够设为即使弯曲,性能的劣化仍较少且可靠性高的有机EL装置50。

[0224] 另外,在本实施方式的有机EL装置50中,虽然作为使用本实施方式的层叠膜55、56的装置进行了说明,但层叠膜55、56中的任一个可为具有其他结构的气体阻隔性基板。

[0225] [液晶显示器]

[0226] 图6是本实施方式所涉及的液晶显示器的侧剖视图。

[0227] 图中所示的液晶显示器100具备第1基板102、第2基板103、及液晶层104。第1基板102与第2基板103对向配置。液晶层104配置于第1基板102与第2基板103之间。例如使用密封材130将第1基板102与第2基板103贴合,并且将液晶层104封入于由第1基板102、第2基板103及密封材130所包围的空间,以此来制造液晶显示器100。

[0228] 液晶显示器100具有多个像素。多个像素排列成矩阵状。本实施方式的液晶显示器100能够显示全彩色的图像。液晶显示器100的各像素包含子像素Pr、子像素Pg、及子像素Pb。子像素之间成为遮光区域BM。3种的子像素向图像的显示侧射出与图像信号对应的灰度彼此不同的色光。本实施方式中,从子像素Pr射出红色光,从子像素Pg射出绿色光,从子像素Pb射出蓝色光。从3种子像素中射出的3色的色光混合而被看到,因此显示出全彩色的1个像素。

[0229] 第1基板102具备层叠膜105、元件层106、多个像素电极107、取向膜108、及偏振片109。像素电极107与后述的共用电极114形成一对电极。层叠膜105具备基材110及阻隔膜111。基材110为薄板状或薄膜状。阻隔膜111形成于基材110的一面。元件层106在形成有阻隔膜111的基材110上层叠而形成。多个像素电极107在元件层106上按液晶显示器100的每个子像素独立而设置。取向膜108遍布多个子像素,设置于像素电极107之上及像素电极107之间。

[0230] 第2基板103提供层叠膜112、滤色器113、共用电极114、取向膜115、及偏振片116。层叠膜112具备基材117及阻隔膜118。基材117为薄板状或薄膜状。阻隔膜118形成于基材117的一面。滤色器113在形成有阻隔膜111的基材110上层叠而形成。共用电极114设置于滤色器113上。取向膜115设置于共用电极114上。

[0231] 第1基板102与第2基板103以将像素电极107与共用电极114相面对地对向配置而夹着液晶层104的状态彼此贴合。像素电极107、共用电极114及液晶层104形成液晶显示元件。而且,层叠膜105和层叠膜112与配置成环绕液晶显示元件的周围的密封材130一起,形成将液晶显示元件密封于内部的密封结构。

[0232] 这种液晶显示器100中,气体阻隔性高的本实施方式的层叠膜105和层叠膜112形成将液晶显示元件密封于内部的密封结构的一部分,因此即使弯曲,液晶显示元件因空气中的氧、水分而劣化而性能降低的可能性也小,能够设为可靠性高的液晶显示器100。

[0233] 另外,本实施方式的液晶显示器100中,虽然作为使用本实施方式的层叠膜105、

112的装置进行了说明,但层叠膜105、112的任一个可为具有其他结构的气体阻隔性基板。

[0234] [光电转换装置]

[0235] 图7是本实施方式的光电转换装置的侧剖视图。本实施方式的光电转换装置和光检测传感器、太阳能电池等一样,能够利用于将光能转换成电能的各种器件等。

[0236] 图中所示的光电转换装置400具备第1电极402、第2电极403、光电转换层404、层叠膜405及层叠膜406。层叠膜405具备基材407及阻隔膜408。层叠膜406具备基材409及阻隔膜410。光电转换层404配置于第1电极402与第2电极403之间,第1电极402、第2电极403及光电转换层404形成光电转换元件。

[0237] 层叠膜405相对于第1电极402配置于光电转换层404的相反侧。层叠膜406相对于第2电极403配置于光电转换层404的相反侧。并且,层叠膜405和层叠膜406通过配置成环绕光电转换元件的周围的密封材料420而贴合,形成将光电转换元件密封于内部的密封结构。

[0238] 光电转换装置400中第1电极402为透明电极,第2电极403为反射电极。本例的光电转换装置400中,从第1电极402通过而向光电转换层404入射的光的光能通过光电转换层404转换成电能。该电能经由第1电极402及第2电极403取出至光电转换装置400的外部。对于配置在从光电转换装置400的外部向光电转换层404入射的光的光路中的各构成要件,适当选择材质等,以使相当于光路的部分具有透光性。对于配置在来自光电转换层404的光的光路以外的构成要件,既可以是透光性的材质,也可以是遮挡该光的一部分或全部的材质。

[0239] 本实施方式的光电转换装置400中,作为第1电极402、第2电极403、光电转换层404,使用通常已知的材料。本实施方式的光电转换装置400中,以被气体阻隔性高的本实施方式的层叠膜405、406与密封材420所包围的密封结构来密封光电转换元件。因此,即使弯曲,光电转换层、电极因空气中的氧、水分而劣化而性能降低的可能性也少,能够设为可靠性高的光电转换装置400。

[0240] 另外,本实施方式的光电转换装置400中,以本实施方式的层叠膜405、406夹持光电转换元件来进行了说明,但层叠膜405、406的任一个可为具有其他结构的气体阻隔性基板。

[0241] 以上,参考附图对本发明所涉及的优选实施方式例进行了说明,但自不必说不限于本发明所涉及的例子。上述例子中所示的各结构部件的各种形状、组合等为一例,在不脱离本发明的宗旨的范围内,可根据设计要求等进行各种变型。

[0242] 实施例

[0243] 以下,基于实施例及比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于以下实施例。另外,关于层叠膜的各测定值采用了通过以下方法测定的值。

[0244] [测定方法]

[0245] (1)水蒸气透过率的测定

[0246] 层叠膜的水蒸气透过率在温度40℃、低湿度侧的湿度0%RH、高湿度侧的湿度90%RH的条件下,使用水蒸气透过率测定机(GTR Tec公司制,GTR Tec-30XASC)进行测定。

[0247] 另外,在“(1)水蒸气透过率的测定”中使用的测定机的检测限为 $1 \times 10^{-4} \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 。

[0248] (2)弯曲试验后的水蒸气透过率的测定

[0249] 首先,层叠膜的弯曲试验通过将作为测定对象的层叠膜缠绕于金属制的圆柱状的

棒,放置1分钟后恢复成平坦来进行。弯曲试验中的曲率半径R相当于缠绕层叠膜的棒的半径,但当层叠膜的卷绕数增多时,将到将薄膜缠绕时的薄膜外周为止的直径的1/2设为曲率半径R。

[0250] 就弯曲试验后的层叠膜的水蒸气透过率而言,对于弯曲试验后的层叠膜,在温度40℃、低湿度侧的湿度10%RH、高湿度侧的湿度100%RH的条件下,使用水蒸气透过率测定机(Lyssy公司制, Lyssy-L80-5000)进行测定。

[0251] 另外,在“(2)弯曲试验后的水蒸气透过率的测定”中使用的测定机的检测限为 $2 \times 10^{-2} \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 。

[0252] 关于进行弯曲试验的层叠膜,在弯曲试验前,在基于相同测定机的测定中确认到具有检测限以下的水蒸气透过率。根据这种层叠膜能否在弯曲试验后检测水蒸气透过率,确认有无基于弯曲试验的气体阻隔性的下降。

[0253] “(1)水蒸气透过率的测定”、“(2)弯曲试验后的水蒸气透过率的测定”中,均依据JIS K 7129:2008“塑料-薄膜及薄片-水蒸气透过率的求法(机器测定法)”附录C“基于气相色谱法的水蒸气透过率的求法”(以下也称作JIS的气相色谱法)进行测定。

[0254] (3)薄膜层的膜厚的测定

[0255] 使用透射型电子显微镜(日立制, HF-2000)观察通过FIB(Focused Ion Beam)加工而制作的薄膜层的切片的截面,以此来求出薄膜层的膜厚。

[0256] (FIB条件)

[0257] • 装置:SMI-3050(SII公司制)

[0258] • 加速电压:30kV

[0259] (4)薄膜层的各元素的分布曲线

[0260] 关于层叠膜的薄膜层,对于硅原子、氧原子、碳原子的分布曲线,以下述条件进行XPS深度分布测定,并将横轴作为自薄膜层表面起的距离(nm),将纵轴作为各元素的原子百分比,曲线化而制作。

[0261] (测定条件)

[0262] 蚀刻离子种类:氩(Ar^+)

[0263] 蚀刻速度(SiO_2 热氧化膜换算值):0.05nm/sec

[0264] 蚀刻间隔(SiO_2 热氧化膜换算值):10nm

[0265] X射线光电子能谱装置:Thermo Fisher Scientific公司制, VG Theta Probe

[0266] 照射X射线:单晶光谱AlK α

[0267] X射线的点的形状及点的直径:800×400 μm 的椭圆形。

[0268] (5)透光率的测定

[0269] 使用紫外可见近红外分光光度计(日本分光株式会社,商品名Jasco V-670),并依据JIS R1635进行层叠膜的透光率光谱的测定,将波长550nm中的可见透光率设为层叠膜的透光率。

[0270] (测定条件)

[0271] • 积分球:无

[0272] • 测定波长范围:190~2700nm

[0273] • 光谱宽:1nm

- [0274] • 波长扫描速度:2000nm/分钟
- [0275] • 反应:Fast
- [0276] (6)薄膜层的平均密度、氢原子数的比率的测定
- [0277] 薄膜层的平均密度的测定、及氢原子数的比率的测定(确认氢原子的存在)通过卢瑟福背散射法(Rutherford Backscattering Spectrometry,RBS)及氢前方散射法(Hydrogen Forward scattering Spectrometry,HFS)进行。
- [0278] RBS法及HFS法的测定使用下述共用的测定装置来进行。
- [0279] (测定装置)
- [0280] 加速器:National Electrostatics Corp(NEC)公司加速器
- [0281] 计测器:Evans公司制Endstation
- [0282] (i.RBS法测定)
- [0283] 对于层叠膜的薄膜层,从薄膜层表面的法线方向入射He离子束,检测相对于入射方向向后方散射的He离子的能量,从而得到RBS光谱。
- [0284] (分析条件)
- [0285] He⁺⁺离子束能量:2.275MeV
- [0286] RBS检测角度:160°
- [0287] 相对于离子束入射方向的Grazing Angle:约115°
- [0288] Analysis Mode:RR(Rotation Random)
- [0289] (ii.HFS法测定)
- [0290] 对于层叠膜的薄膜层,相对于薄膜层表面的法线从75°的方向(薄膜层表面的仰角15°的方向)入射He离子束,并检测在相对于离子束入射方向向30°的前方散射的氢的能量及收量,从而得到HFS光谱。
- [0291] (分析条件)
- [0292] He⁺⁺离子束能量:2.275MeV
- [0293] 检测角度:160°
- [0294] 相对于离子束入射方向的Grazing Angle:约30°
- [0295] 薄膜层的平均密度通过如下求出:根据以RBS法求出的硅的原子数、碳的原子数、氧的原子数、与以HFS法求出的氢的原子数来计算测定范围的薄膜层的重量,并除以测定范围的薄膜层的体积(离子束的照射面积与膜厚之积)。
- [0296] 氢原子数的比率作为相对于以RBS法求出的硅的原子数、碳的原子数、氧的原子数、与以HFS法求出的氢的原子数的合计原子数的氢的原子数的比(原子百分比)来求出。
- [0297] (7)²⁹Si-固体NMR光谱的测定
- [0298] ²⁹Si-固体NMR光谱是根据下述条件,使用核磁共振装置(BRUKER公司制, AVANCE300)进行测定。
- [0299] <测定条件>
- [0300] 累积次数:49152次
- [0301] 弛豫时间:5秒
- [0302] 共振频率:59.5815676MHz
- [0303] MAS转速:3kHz

[0304] CP法

[0305] 并且,固体NMR的峰面积如下计算。本实施例中,成为测定对象的薄膜层中含有 Q^3 或 Q^4 的硅原子中的任1个,预先可知未含有 Q^1 或 Q^2 的硅原子。

[0306] 首先,对通过 ^{29}Si -固体NMR测定得到的光谱进行平滑处理。

[0307] 即,将通过 ^{29}Si -固体NMR测定得到的光谱进行傅立叶变换,在去除100Hz以上的高频后,通过逆傅立叶变换进行平滑处理(低通滤波处理)。以下的说明中,将平滑后的光谱称作“测定光谱”。

[0308] 其次,将测定光谱分离为 Q^3 及 Q^4 的峰。即,假定 Q^3 的峰及 Q^4 的峰表示以各自固有的化学位移(Q^3 : -102ppm, Q^4 : -112ppm)为中心的高斯分布(正态分布)曲线,并将各峰的高度及半峰宽等参数最佳化,以使合计了 Q^3 与 Q^4 的模型光谱与测定光谱平滑后一致。

[0309] 参数的最佳化使用迭代法,且以模型光谱与测定光谱的偏差的平方的和收敛为极小值的方式进行计算。

[0310] 其次,将被如此求出的 Q^3 、 Q^4 的峰、与基线所包围的部分的面积积分而求出,并作为 Q^3 、 Q^4 的峰面积进行计算。而且,使用计算出的峰面积,求出(Q^3 的峰面积)/(Q^4 的峰面积),并确认(Q^3 的峰面积)/(Q^4 的峰面积)的值与气体阻隔性之间的关系。

[0311] (实施例1)

[0312] 使用前述的图2所示的制造装置制造层叠膜。

[0313] 即,将双轴拉伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜(PEN膜,厚度:100 μm ,宽度:350mm,帝人DuPont Film(株)制,商品名“TeonexQ65FA”)用作基材(基材F),并将其安装于送出辊11。

[0314] 并且,在第1成膜辊17与第2成膜辊18之间的空间形成无终端的隧道状的磁场时,供给成膜气体(原料气体(HMDSO)及反应气体(氧气)的混合气体),对第1成膜辊17与第2成膜辊18分别供给功率而使得在第1成膜辊17与第2成膜辊18之间放电,并在下述条件下进行基于等离子体CVD法的薄膜形成。由该工序得到层叠膜1。

[0315] (成膜条件)

[0316] 原料气体的供给量:50sccm

[0317] 氧气的供给量:250sccm

[0318] 真空腔室内的真空度:3Pa

[0319] 来自等离子体产生用电源的施加功率:0.8kW

[0320] 等离子体产生用电源的频率:70kHz

[0321] 薄膜的输送速度:0.5m/min

[0322] 对于所得到的薄膜层1,若确认进行了FIB加工的切片的截面TEM照片,则能够观察到颜色不同的4层(上面的2层是在进行FIB加工时设置于薄膜层上的保护层,保护层下的2层依次为薄膜层及基材)。

[0323] 并且,将关于所得到的层叠膜1的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图8。

[0324] (比较例1)

[0325] 除了将氧气的供给量设为500sccm外,其他与实施例1相同地得到层叠膜2。将关于所得到的层叠膜2的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图9。

[0326] (比较例2)

[0327] 除了将原料气体的供给量设为100sccm外,其他与实施例1相同地得到层叠膜3。将关于所得到的层叠膜3的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图10。

[0328] (比较例3)

[0329] 除了将原料气体的供给量设为25sccm外,其他与实施例1相同地得到层叠膜4。将关于所得到的层叠膜4的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图11。

[0330] (比较例4)

[0331] 作为基材,使用双轴拉伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜(PEN膜,厚度:100 μ m,尺寸:165mm $\times$ 170mm,帝人DuPont Film(株)制,商品名“TeonexQ65FA”),并使用间歇式等离子体CVD装置,通过等离子体CVD法进行薄膜形成。

[0332] 成膜气体中,使用HMDSO作为原料气体,使用氧气作为反应气体。将成膜气体的供给量控制成HMDSO为12sccm、氧气为68sccm来进行成膜,得到层叠膜5。将关于所得到的层叠膜5的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图12。

[0333] (实施例2)

[0334] 除了将氧气的供给量设为400sccm外,其他与实施例1相同地得到层叠膜6。将关于所得到的层叠膜6的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图13。

[0335] (实施例3)

[0336] 除了将氧气的供给量设为450sccm外,其他与实施例1相同地得到层叠膜7。将关于所得到的层叠膜7的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图14。

[0337] (实施例4)

[0338] 除了将氧气的供给量设为480sccm外,其他与实施例1相同地得到层叠膜8。将关于所得到的层叠膜8的碳分布曲线、硅分布曲线、氧分布曲线及碳氧分布曲线示于图15。

[0339] 对于实施例1及比较例1~4的层叠膜1~5,将各测定结果示于表1。并且,对于实施例2~4的层叠膜6~8,将各测定结果示于表2。

[0340] [表1]

[0341]

		实施 例 1	比较例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	
碳的原子比（平均值：at%）		19.2	10.8	22.1	1.04	16.0	
平均密度（g/cm ³ ）		2.04	2.11	2.11	2.15	1.62	
碳及氧的原子比（平均值：at%）		68.9	67.8	68.1	68.5	67.4	
硅的原子比为 29~38at% 的区域（%）		98.1	98.1	98.8	100	100	
碳分布曲线的极值之差（at%）		21.6	19.3	20.7	3.3	-	
氢原子数的比率（at%）		24.0	17.6	20.5	8.0	25.0	
膜厚（nm）		440	300	600	200	250	
水蒸气透过率		(g/ (m ² · day))	检测限以下	3.1×10 ⁻⁴	3.2×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁵	1.3
弯曲试验后的水蒸气透过率	曲率半径 8m	(g/ (m ² · day))	检测限以下	检测限以下	检测限以下	0.27	-
	曲率半径 4m		检测限以下	0.03 6	0.029	-	--
透光率		(%)	89.4	90.0	87.0	87.0	88.2

[0342] [表2]

[0343]

		实施例 2	实施例 3	实施例 4
碳的原子比 (平均值: at%)		17.9	15.5	12.7
平均密度 (g/cm^3)		2.05	2.07	2.09
碳及氧的原子比 (平均值: at%)		68.2	68.8	68.0
硅的原子比为 29~38at% 的区域 (%)		100	94.5	100
碳分布曲线的极值之差 (at%)		23.8	21.3	19.8
氢原子数的比率 (at%)		21.0	20.1	19.1
膜厚 (nm)		390	340	320
水蒸气透过率		($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)	检测限以下	检测限以下
弯曲试验后的水蒸气透过率	曲率半径 8mm	($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)	检测限以下	检测限以下
	曲率半径 4mm	($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)	检测限以下	检测限以下
			检测限以下	检测限以下
			检测限以下	检测限以下
透光率		(%)	87.5	87.0
			87.6	

[0344] 评价的结果是,实施例1~4的层叠膜1、6~8在弯曲试验后仍维持良好的气体阻隔性。

[0345] 另一方面,比较例1~3的层叠膜2~4的气体阻隔性经弯曲试验而下降。

[0346] 并且,可知比较例4的层叠膜5的水蒸气透过率为 $1.3\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$,与基材的PEN膜的水蒸气透过率相同,且未确认到基于所形成的薄膜层的气体阻隔性的赋予。

[0347] 根据这些结果,确认到本发明的层叠膜即使弯曲仍可维持高气体阻隔性。本发明的层叠膜能够适当地使用于有机EL装置、光电转换装置、液晶显示器。

[0348] 产业上的可利用性

[0349] 本发明为即使弯曲仍可维持高气体阻隔性的层叠膜,这种层叠膜例如可应用于有机电致发光装置、光电转换装置及液晶显示器。

[0350] 符号说明

[0351] 10 制造装置
 [0352] 11 送出辊
 [0353] 12 卷取辊
 [0354] 13~16 输送辊
 [0355] 17 第1成膜辊

[0356]	18	第2成膜辊
[0357]	20	等离子体发生用电源
[0358]	23、24	磁场形成装置
[0359]	50	有机电致发光装置
[0360]	100	液晶显示器
[0361]	400	光电转换装置
[0362]	55、56、105、106、405、406	层叠膜
[0363]	F	薄膜(基材)
[0364]	SP	间(成膜空间)。

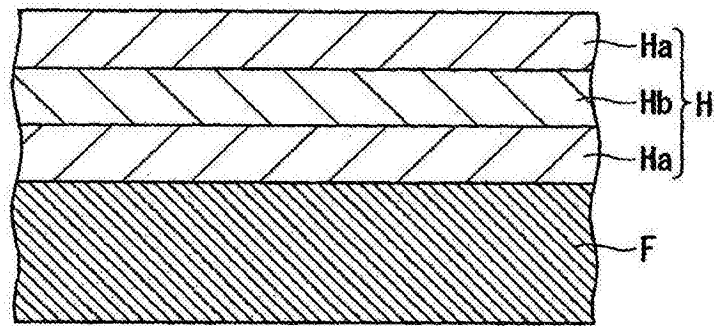


图1

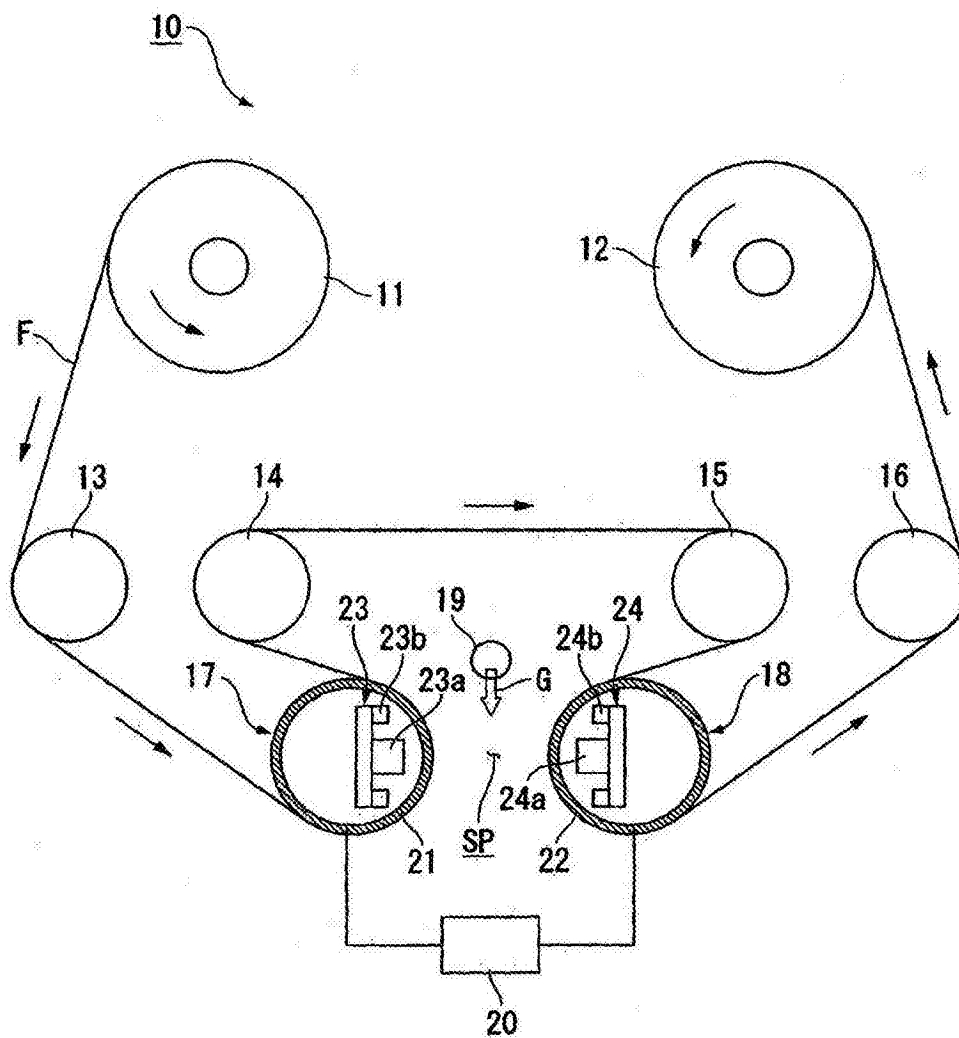
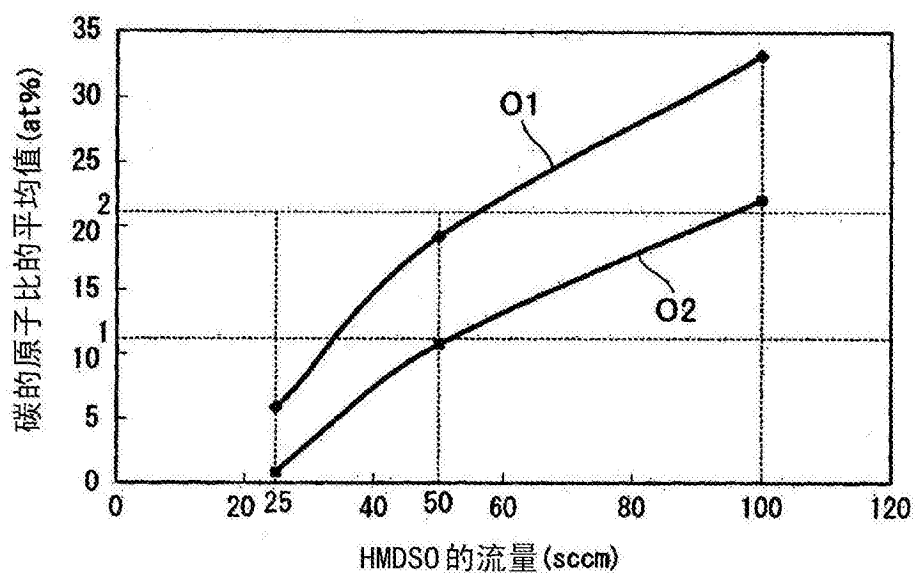


图2

(1)



(2)

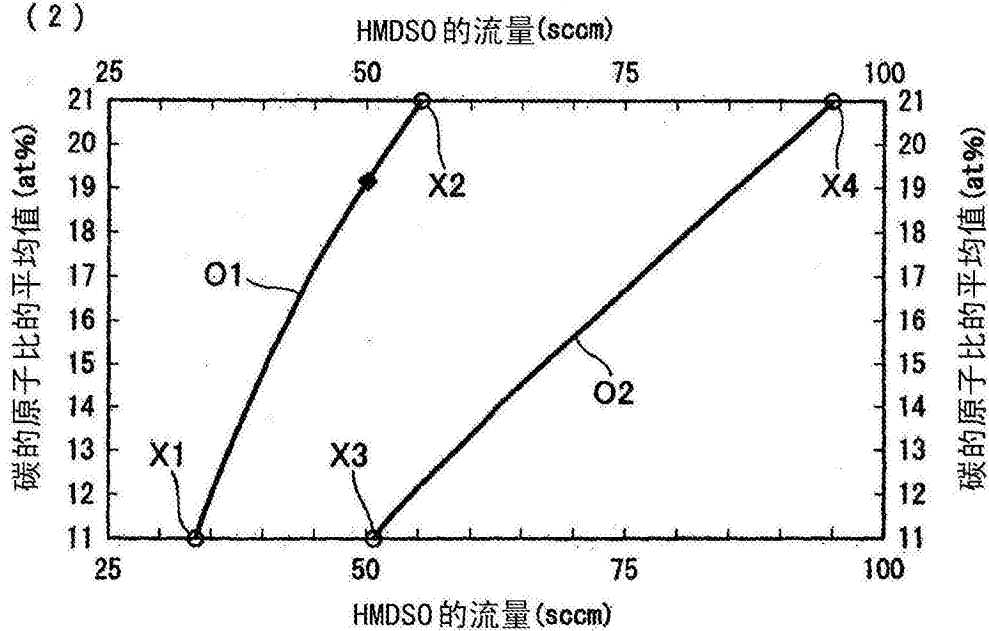


图3

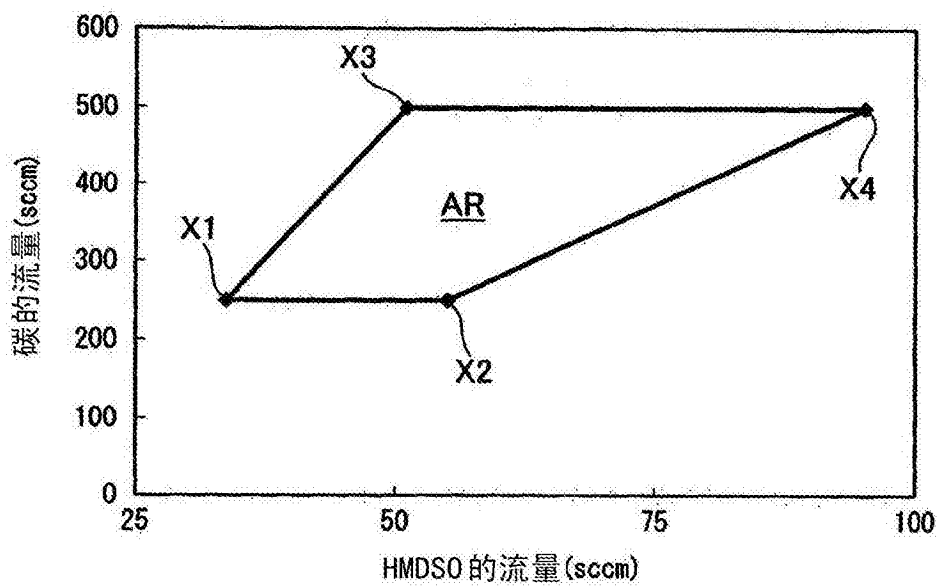


图4

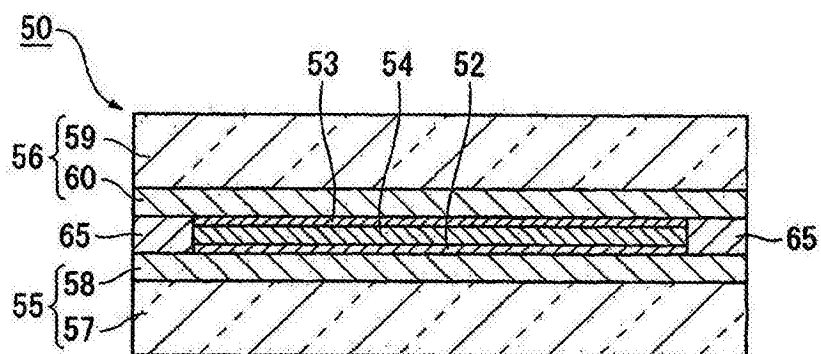


图5

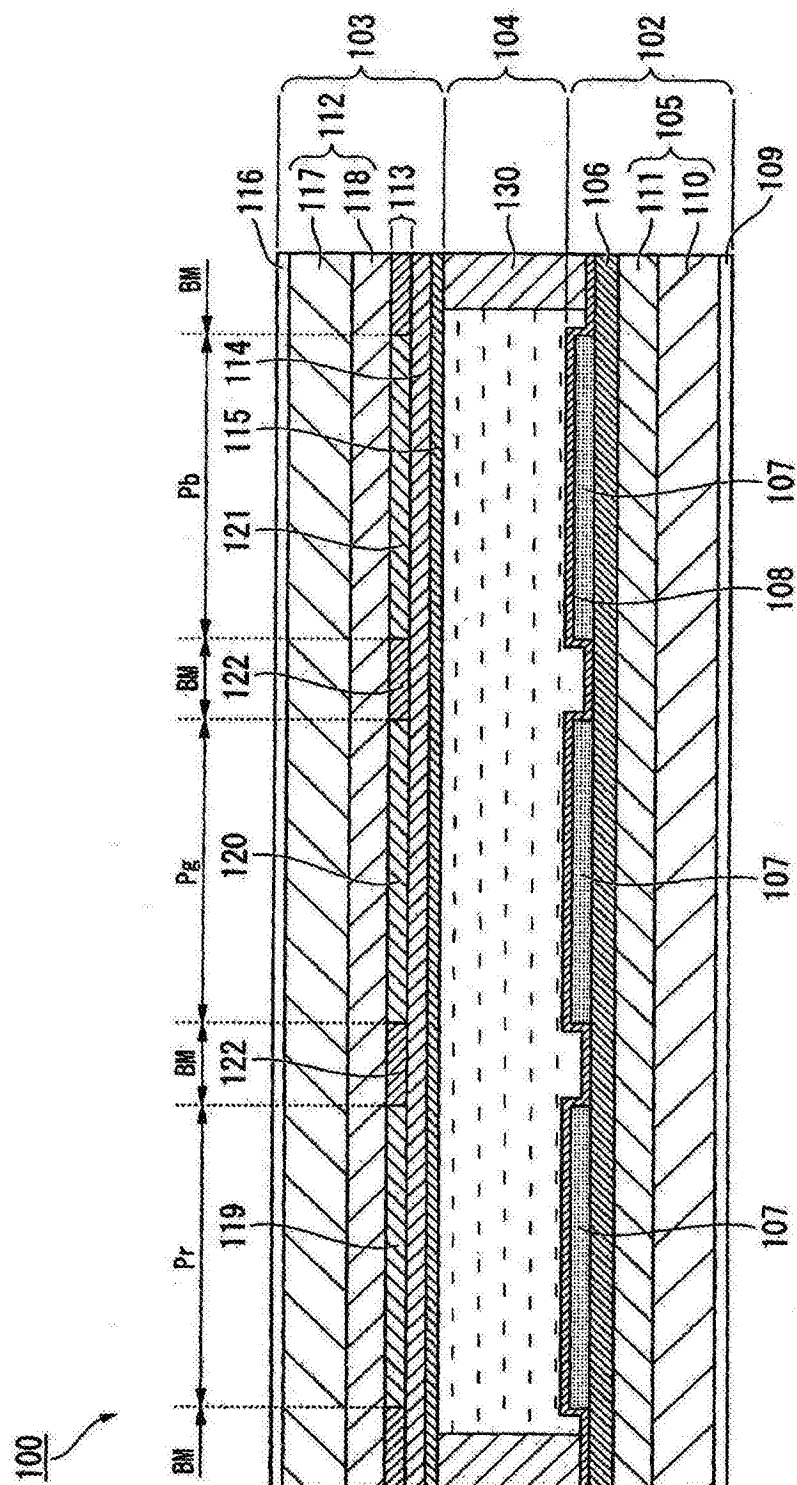


图6

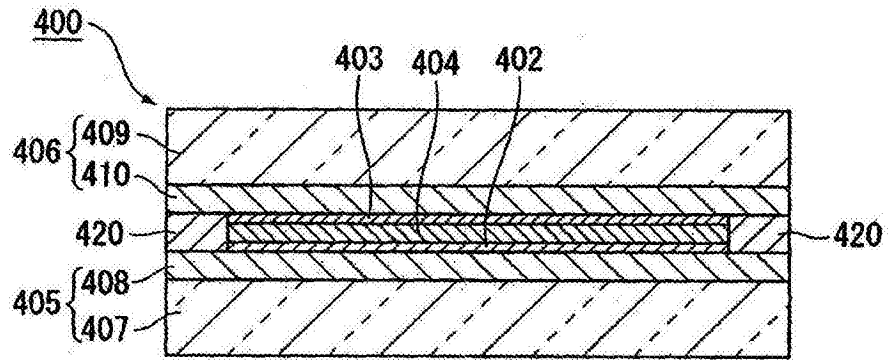


图7

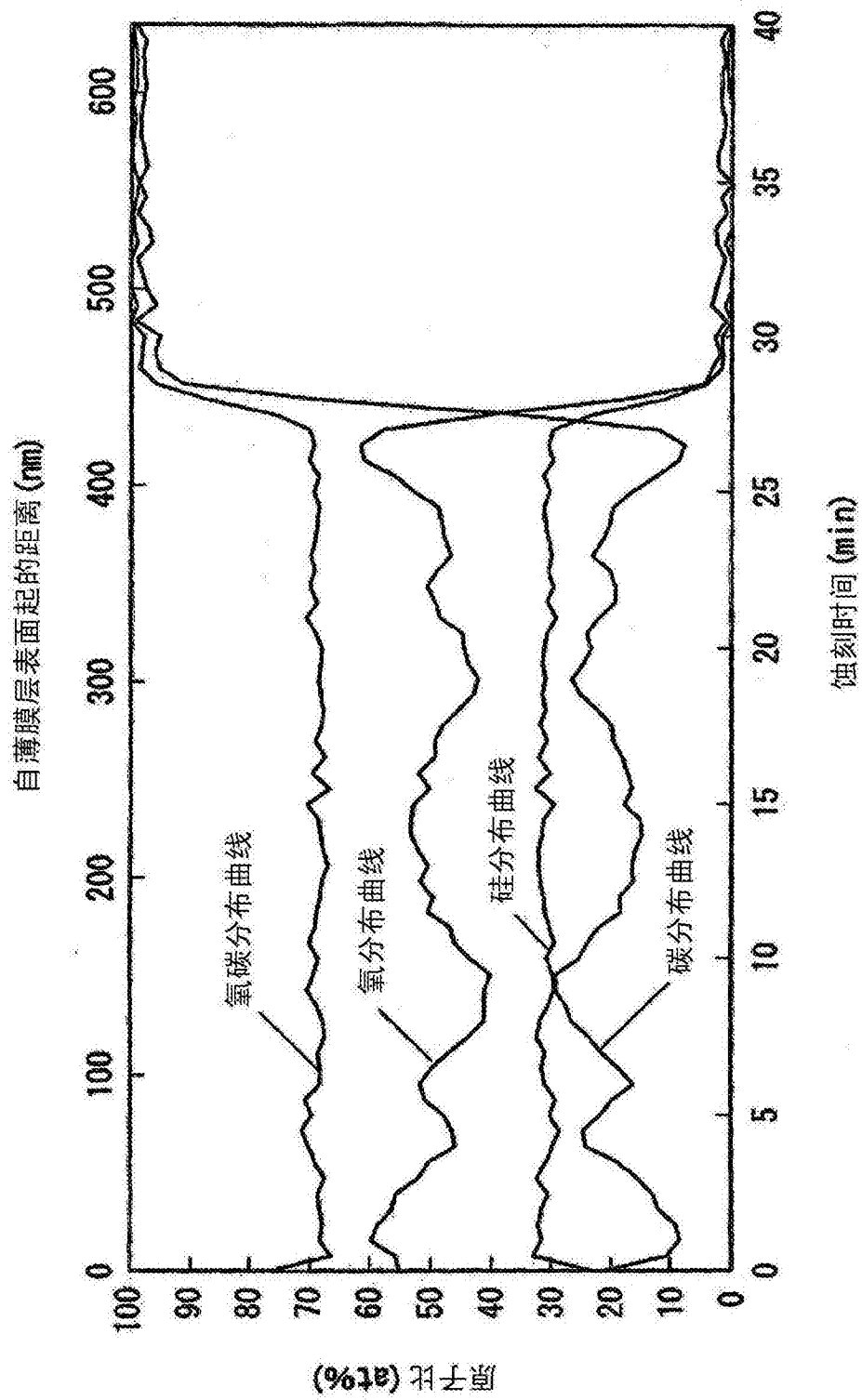


图8

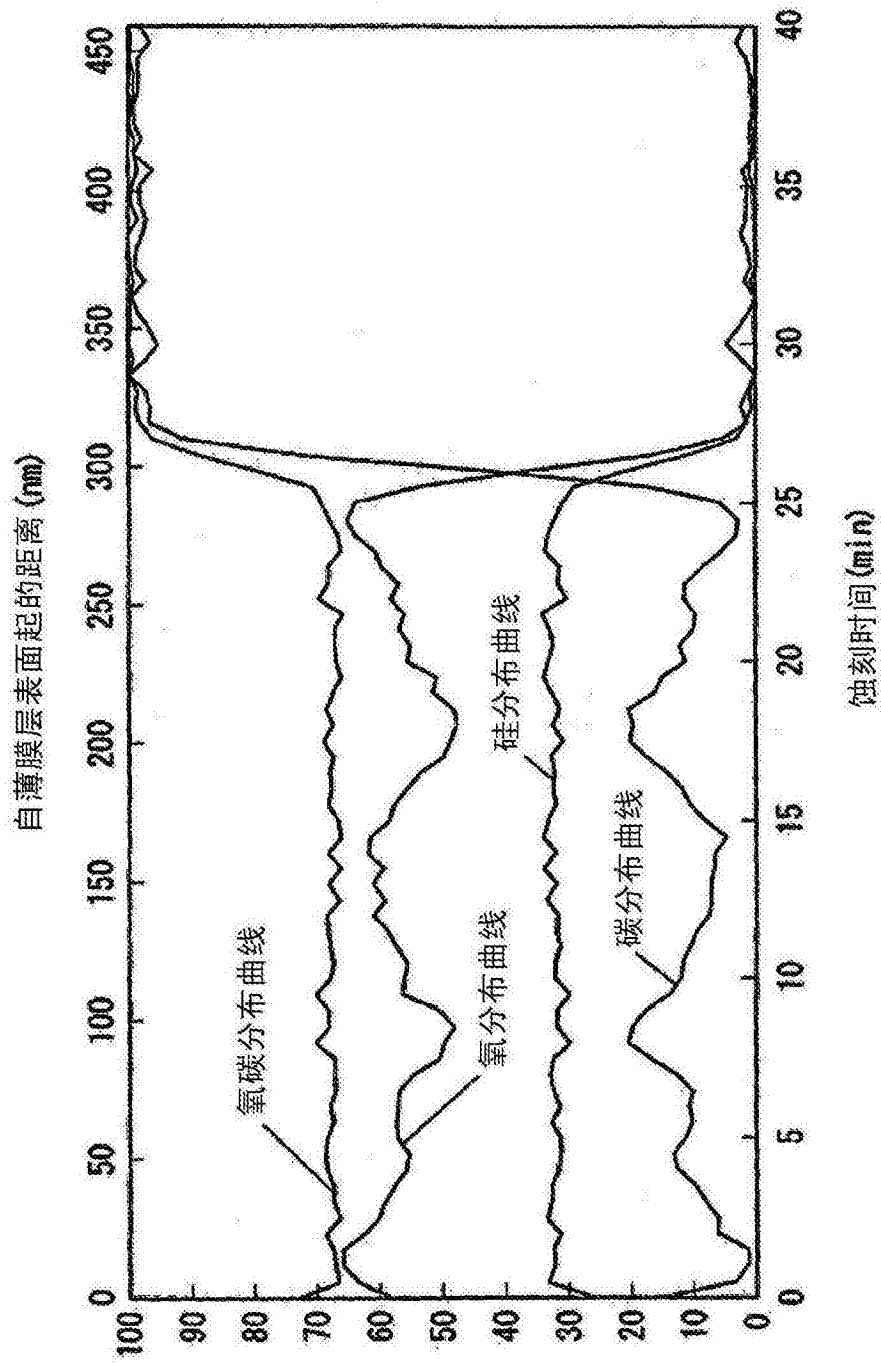


图9

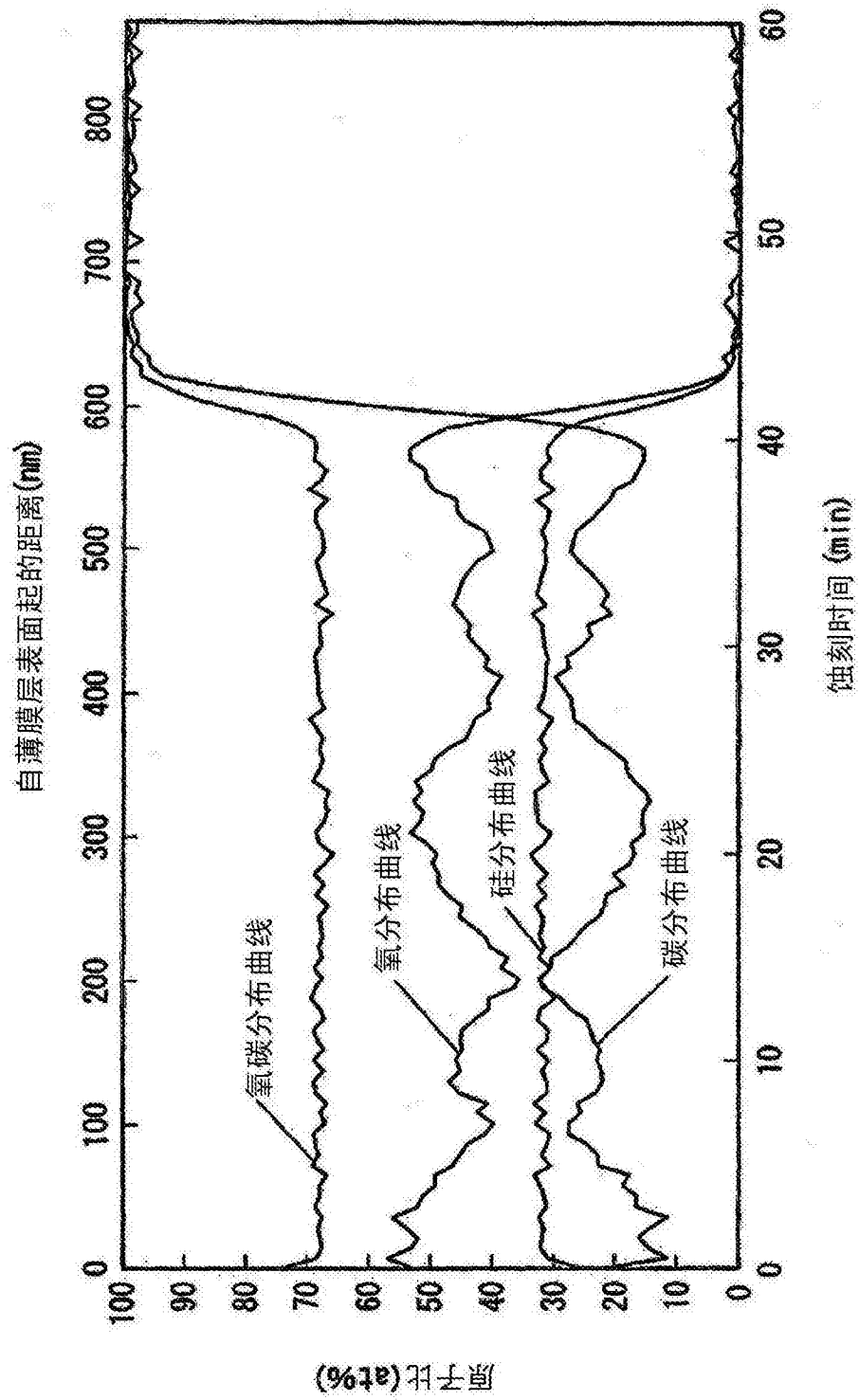


图10

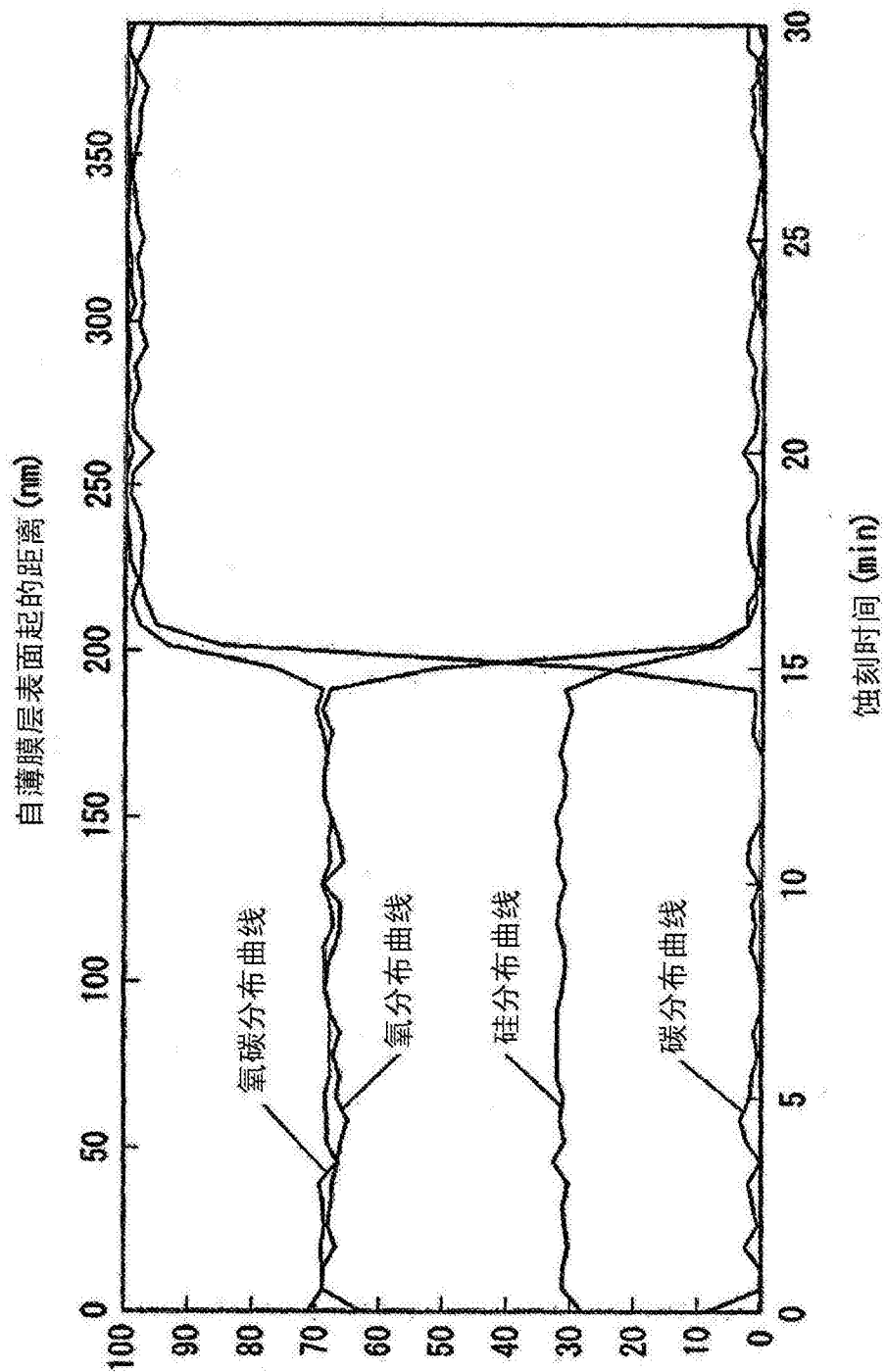


图11

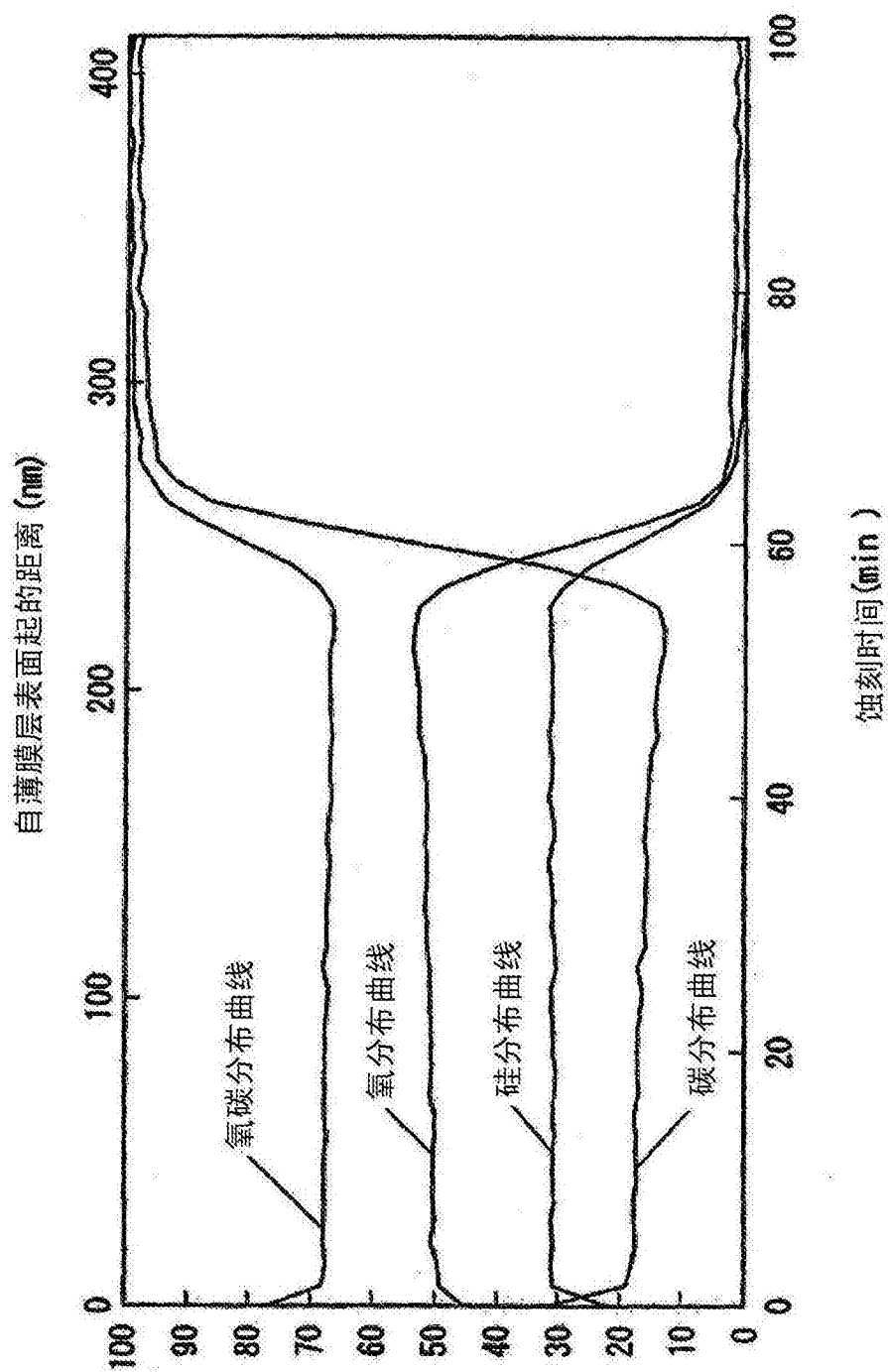


图12

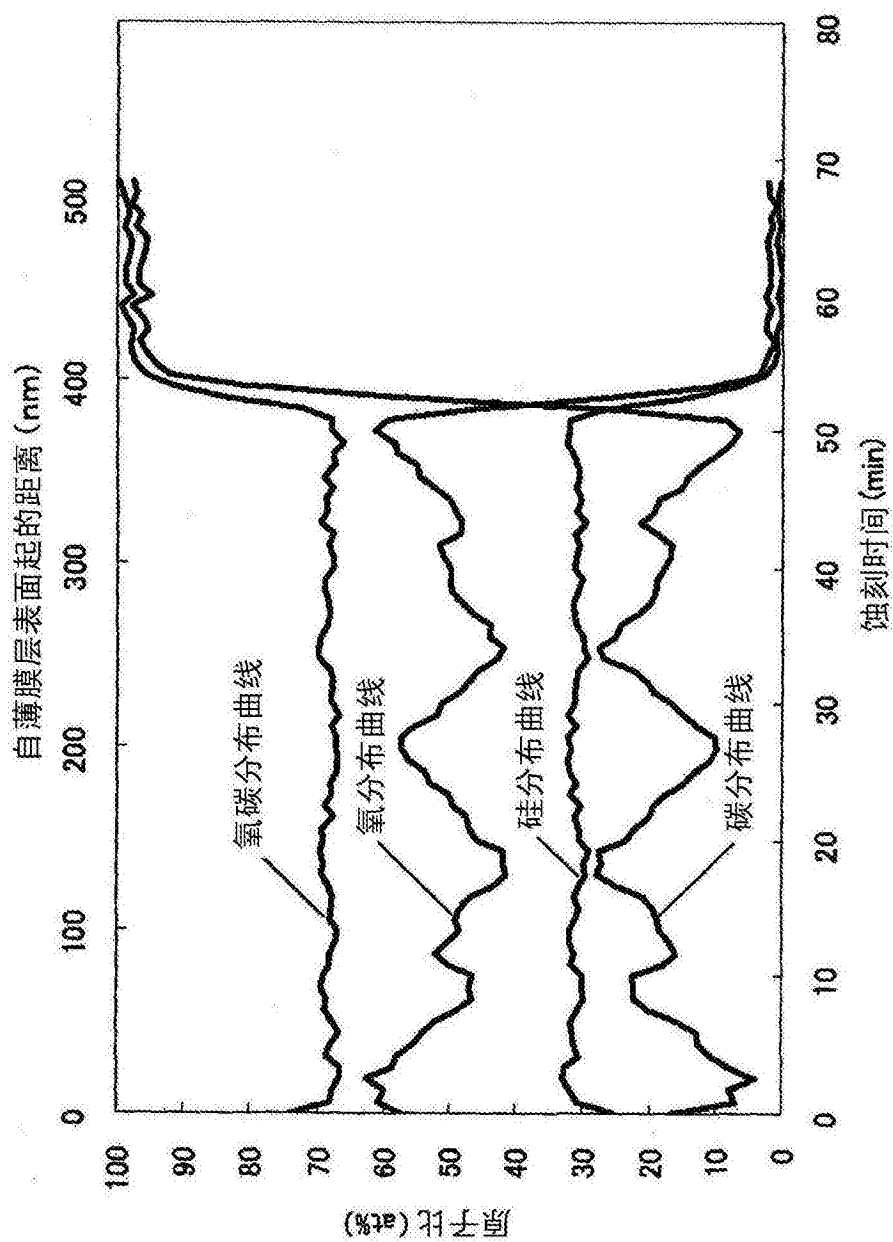


图13

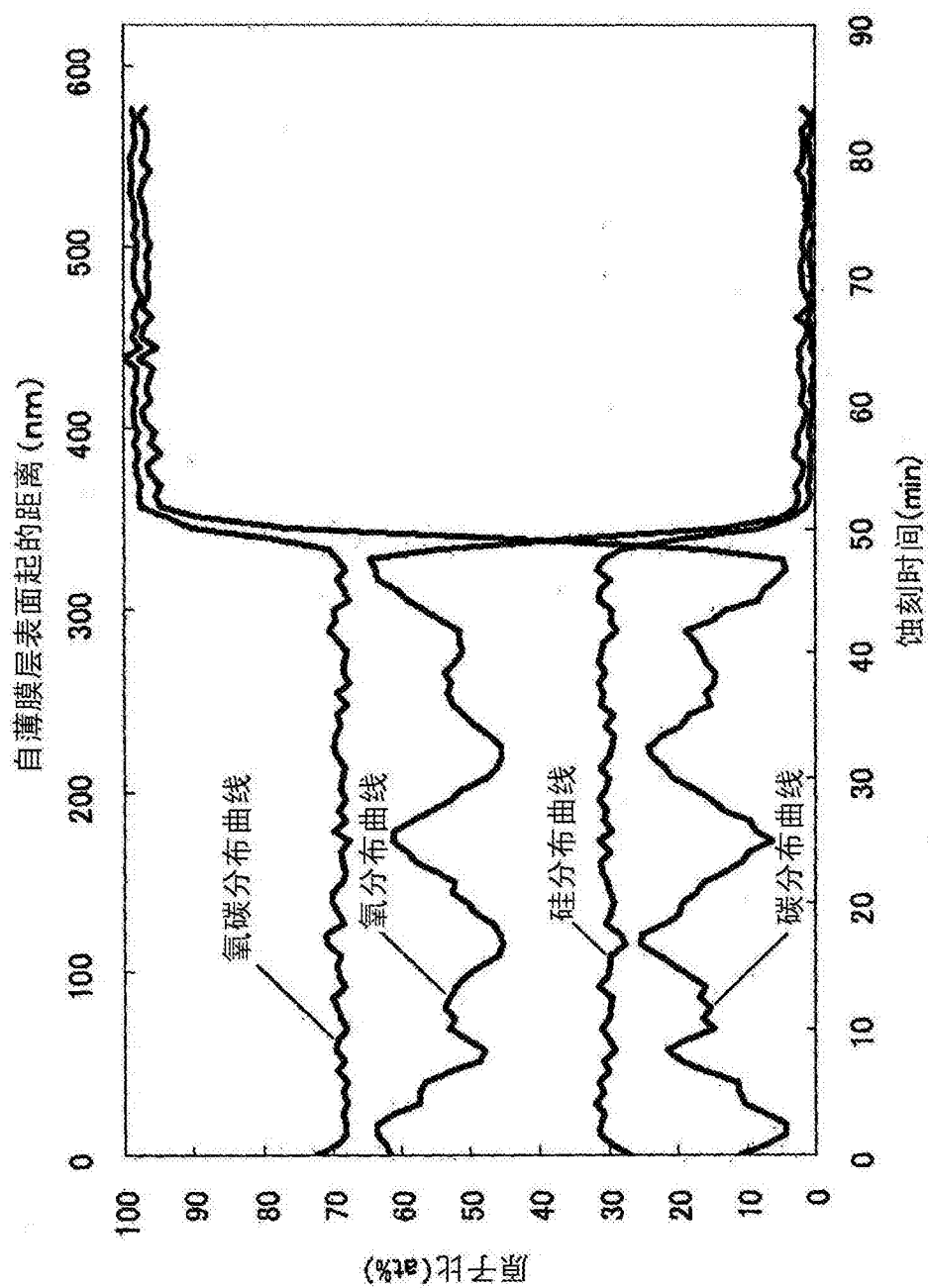


图14

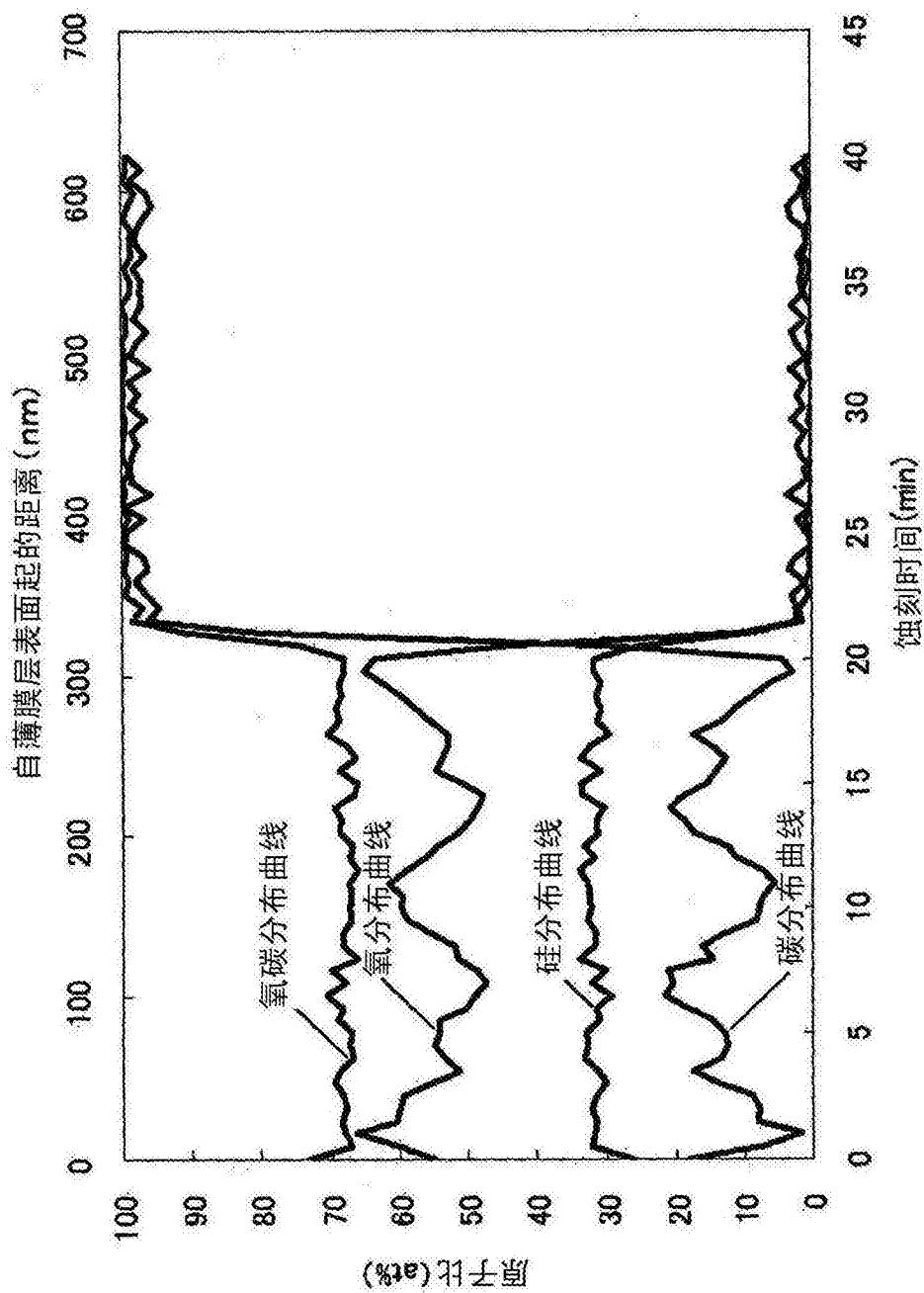


图15