

(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
2013 年 3 月 14 日(14.03.2013)



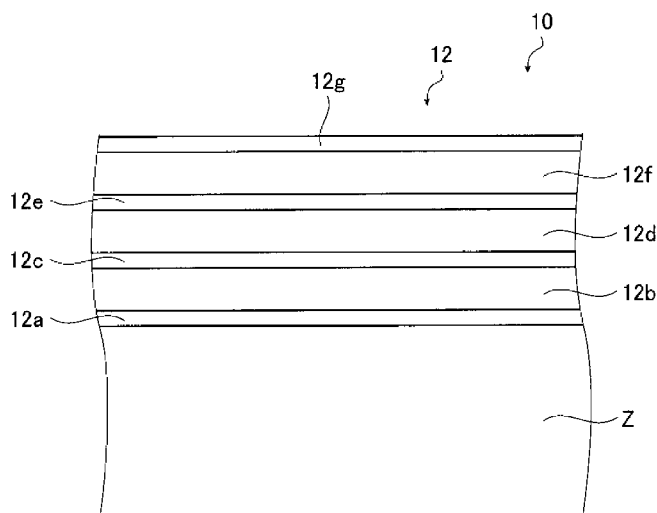
(10) 国際公開番号
WO 2013/035682 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) *C23C 16/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/072431
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 4 日(04.09.2012)
- (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 2011-197471 2011 年 9 月 9 日(09.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤縄 淳 (FUJINAWA Jun) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 佳彦(MOCHIZUKI Yoshihiko) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: FUNCTIONAL FILM AND METHOD OF PRODUCING FUNCTIONAL FILM

(54) 発明の名称: 機能性フィルムおよび機能性フィルムの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A functional film which comprises a support body and an inorganic membrane and which has less damage to the support body, has good adhesiveness of the inorganic membrane, and also suppresses occurrence of cracks and peeling due to compressive stress of the compact inorganic membrane, and a method of producing said functional film are provided. The inorganic membrane of the functional film comprises B regions and A regions thinner and less dense than the B regions, and has one or more (B region)-(A region)-(B region) laminate structures, wherein the inorganic membrane is formed while controlling the flow of gas from a membrane formation region to the outside by means of multiple plasma CVDs.

(57) 要約: 支持体と、無機膜とを有する機能性フィルムにおいて、支持体のダメージが少なく、かつ、無機膜の密着性が良好で、さらに、緻密な無機膜の圧縮応力に起因する剥離やクラックの発生を抑制した機能性フィルム、および、その製造方法を提供する。機能性フィルムの無機膜が、領域Bと、領域Bよりも低密度で薄い領域Aとを有し、領域B—領域

域A—領域Bの積層構造を1以上有する機能性フィルム、および、複数のプラズマCVDによって、成膜領域から外部へのガス流を制御しつつ無機膜を形成する。

明 細 書

発明の名称：機能性フィルムおよび機能性フィルムの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアフィルム等の機能性フィルム、および、この機能性フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光学素子、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイなどの表示装置、各種の半導体装置、太陽電池等の各種装置において防湿性が必要な部位や部品に、ガスバリアフィルムが利用されている。また、食品や電子部品等を包装する包装材料などにも、ガスバリアフィルムが利用されている。

ガスバリアフィルムは、一般的に、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム等のプラスチックフィルムを支持体（基板）として、その上に、ガスバリア性を発現する膜（ガスバリア膜）を形成してなる構成を有する。

[0003] また、ガスバリア性を発現する膜としては、各種の無機膜（無機化合物からなる膜）が知られている。

具体的には、窒化珪素、酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウム等の無機膜が、ガスバリアフィルムに利用されている。

[0004] ここで、ガスバリアフィルムに利用される無機膜には、支持体（下層）との密着性等にも優れることが要求される。

また、無機膜にクラックや剥離等の欠陥部があると、ガスバリア性が大きく低下してしまう。そのため、高いガスバリア性能を得るためには、ガスバリアフィルムに形成される無機膜は、クラック、剥離、欠陥部等が無い（少ない）ことが要求される。

このような要求を満たすために、ガスバリア性を有する無機膜を形成してなるガスバリアフィルムにおいて、各種の提案が成されている。

[0005] 例えば、特許文献１には、支持体（合成樹脂シート）の上に、ガスバリア性を有する無機膜として酸化窒化珪素を形成してなるガスバリアフィルムに

において、無機膜の密度分布を調整したガスバリアフィルムが記載されている。

具体的には、特許文献 1 には、無機膜（酸化窒化珪素膜）の支持体側の界面付近の密度を A、この界面付近を除いた領域の密度を B として、無機膜が、 $0.905 \leq A/B < 1.000$ の関係を有する、膜厚方向で連続した 1 層の蒸着層であるガスバリアフィルムが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特許第 4 5 3 1 3 8 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 に記載されるガスバリアフィルムでは、無機膜が上述のような密度分布を有することにより、無機膜内部の構造を単純なものでは無く、複雑化している。言い換えれば、特許文献 1 に記載されるガスバリアフィルムでは、無機膜内部に密度が異なる部分が存在することにより、無機膜内部の構造を複雑化している。

特許文献 1 に記載されるガスバリアフィルムは、この無機膜の内部構造の複雑化によって、水蒸気の透過を妨げる機能を発現し、高いガスバリア性を発現している。

[0008] しかしながら、このような低密度な領域を形成した後に、高密度な領域を形成してなる無機膜では、膜厚や無機膜の組成によっては、必要な膜厚を形成する際に、全体の膜応力のバランスが崩れ易く、膜のクラックや剥離が生じ易い。

この傾向は、高いガスバリア性が得られる緻密な無機膜ほど、高くなる。

[0009] また、無機膜の形成途中で膜内でクラックや欠陥部が生じてしまった場合は、クラックや欠陥が、そのまま成長してしまうことが多い。

この場合には、形成された無機膜に、大きなクラックや欠陥が残存する結

果となり、ガスバリア性能が、大幅に低下してしまう。

[0010] 本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにある、プラスチックフィルム等の支持体の上に無機膜を形成してなる、ガスバリアフィルムなどの機能性フィルムにおいて、支持体と無機膜との密着性に優れ、かつ、無機膜のクラック、剥離および欠陥部等を大幅に低減し、さらに、無機膜を形成する際の支持体のダメージも、大幅に低減することが可能な機能性フィルム、および、このような高性能な機能性フィルムを好適に製造できる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 前記目的を達成するために、本発明の機能性フィルムは、支持体と、支持体の上に形成された無機膜とを有する機能性フィルムであって、無機膜は、領域B、および、この領域Bよりも低密度かつ薄い領域Aを有し、さらに、厚さ方向に積層された領域B—領域A—領域Bの積層構造を、1以上有することを特徴とする機能性フィルムを提供する。

[0012] このような本発明の機能性フィルムにおいて、無機膜が、さらに、厚さ方向に積層された領域A—領域B—領域Aの積層構造を、1以上有するのが好ましい。

また、領域Aの密度をa、領域Bの密度をbとした際に、『 $0.6 < a/b < 1$ 』を満たすのが好ましい。

また、無機膜が、珪素と窒素とを含むのが好ましい。

また、領域B—領域A—領域Bの積層構造の厚さが10～200nmであるのが好ましい。

また、領域A—領域B—領域Aの積層構造の厚さが5～100nmであるのが好ましい。

さらに、無機膜がガスバリア性を有するのが好ましい。

[0013] また、本発明の機能性フィルムの製造方法は、支持体を搬送しつつ、支持体の搬送方向に配列された複数のプラズマCVDによる成膜手段によって同じ無機膜を成膜すると共に、支持体の搬送方向に連続する成膜手段において

、上流の成膜手段の成膜領域の下流側から成膜領域外に向かうガス流を制御する下流側制御手段、および、下流の成膜手段の成膜領域の上流側から成膜領域外へのガス流を制御する上流側制御手段の、少なくとも一方を用いて、無機膜の形成を行うことを特徴とする機能性フィルムの製造方法を提供する。

[0014] このような本発明の機能性フィルムの製造方法において、無機膜の形成を、最上流の成膜手段の成膜領域の上流側から成膜領域外へのガス流を制御する制御手段を用いて行うのが好ましい。

また、無機膜の形成を、下流側制御手段および上流側制御手段の両方を用いて行うのが好ましい。

また、ガス流を制御する制御手段が、ガス流を規制するマスクであるのが好ましい。

また、支持体として、長尺な支持体を用い、この長尺な支持体を長手方向に搬送しつつ、複数の成膜手段によって無機膜の形成を行うのが好ましい。

また、長尺な支持体を巻回してなる支持体ロールから支持体を送り出して搬送し、形成済の支持体を、再度、ロール状に巻回するのが好ましい。

さらに、長尺な支持体の搬送経路に、長尺な支持体を周面に巻き掛けて回転することによって搬送する円筒状のドラムを有し、複数の成膜手段は、ドラムの周面に対向して配置されるのが好ましい。

発明の効果

[0015] 上記構成を有する本発明の機能性フィルムは、プラスチックフィルムの上に無機膜を有する機能性フィルムにおいて、無機膜が、厚さ方向に、主に無機膜を形成する領域Bと、この領域Bより薄く低密度な領域Aとを有し、さらに、領域B－領域A－領域Bの積層構造を1以上有する。また、本発明の機能性フィルムは、好ましくは、領域A－領域B－領域Aの積層構造も、1以上有する。

[0016] そのため、領域Aの緩衝効果によって、無機膜全体の膜応力を低減／制御することができる。そのため、高密度（緻密）な無機膜であっても、膜応力

のバランスの崩れ等に起因するクラックや剥離の発生を大幅に防止できる。
また、形成中の領域でクラック、剥離、欠陥等が生じて、領域が変わる際に、一度、初期の状態に戻せるため、クラックや欠陥等が大きく成長することを防止できる。

そのため、本発明によれば、無機膜と支持体との密着力が高く、かつ、高密度で膜応力も低く、しかも、クラック、剥離、欠陥等を大幅に低減した、高品質な機能性フィルムを得ることができる。さらに、無機膜の形成に起因する支持体のダメージも、大幅に低減できる。従って、例えば、本発明の機能性フィルムをガスバリアフィルムに利用することにより、優れたガスバリア性能を有するガスバリアフィルムを得ることができる。

[0017] また、本発明の製造方法では、支持体を搬送しつつ、支持体搬送方向に配列された複数のプラズマCVDによる形成手段を用い、かつ、制御手段によって、プラズマCVDによる形成領域の上下流端から外部に流れるガス流を調整することにより、このような優れた性能を有する機能性フィルムを、好適に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の機能性フィルムの一例を概念的に示す図である。

[図2]本発明の機能性フィルムの製造方法の一例を実施するプラズマCVD装置の一例を概念的に示す図である。

[図3]図2に示すプラズマCVD装置の成膜手段を拡大して、概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の機能性フィルムおよび機能性フィルムの製造方法について、添付の図面に示される好適例を基に、詳細に説明する。

[0020] 図1に、本発明の機能性フィルムの一例を概念的に示す。

本発明の機能性フィルム10は、支持体Zと、この支持体Zの上に形成された、無機膜12とを有するものである。

[0021] ここで、本発明の機能性フィルム10は、支持体Zと無機膜12のみを有

するものに限定はされない。すなわち、本発明の機能性フィルム１０は、支持体Ｚと、その上に形成された無機膜１２とを有するものであれば、各種の層構成が利用可能である。

[0022] 一例として、無機膜１２の下に、高品質な無機膜１２を形成するための下地層としての有機膜を有してもよい。すなわち、本発明の機能性フィルム１０は、プラスチックフィルム等を基材として、その上に、下地層としての有機膜を形成したものを、支持体Ｚとして用いてもよい。

あるいは、有機膜に変えて、保護層、接着層、光反射層、遮光層、平坦化層、緩衝層、応力緩和層等の、各種の機能を得るための層（膜）が形成されている物を、支持体Ｚとして用いてもよい。もしくは、有機膜の下層および／または上層に、これらの各種の機能を得るための層が形成されている物を、支持体Ｚとして用いてもよい。

[0023] また、本発明の機能性フィルムは、無機膜１２の上に、保護層としての有機膜が形成されたものであってもよい。

さらに、下地層としての有機膜と、この有機膜表面に形成された無機膜１２との積層構造を、複数、繰り返し有するものでもよい。あるいは、下地有機膜と無機膜１２との積層構造を、複数、繰り返し有し、さらに、最上層に保護層としての有機膜が形成されたものでもよい。

複数の無機膜１２を有する場合には、各無機膜１２は、同じ物でも、互いに異なる物でもよい。同様に、複数の有機膜を有する場合も、有機膜は、同じ物でも互いに異なる物でもよい。なお、複数の無機膜１２を有する場合には、全ての無機膜１２が、後述する層構成を有するのが好ましいが、本発明は、これに限定はされない。

[0024] 本発明の機能性フィルム１０は、プラスチックフィルム等の基材の上に有機膜を形成した支持体Ｚのように、支持体Ｚは、表面に無機膜１２の下地層となる有機膜を有するのが好ましい。

また、本発明の機能性フィルム１０は、最上層に、保護層としての有機膜を有するのが好ましい。

[0025] 本発明において、有機膜の形成材料には、特に限定は無く、公知の有機化合物（樹脂／高分子化合物）が、各種、利用可能である。

具体的には、ポリエステル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸マレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステル、アクリロイル化合物、などの熱可塑性樹脂、あるいはポリシロキサン、その他の有機珪素化合物の膜が好適に例示される。

中でも、強度等に優れる等の点で、ラジカル重合性化合物および／またはエーテル基を官能基に有するカチオン重合性化合物の重合体から構成された有機膜は、好適である。その、中でも特に、前記強度に加え、屈折率が低い、光学特性に優れる等の点で、アクリレートおよび／またはメタクリレートのモノマーやオリゴマーの重合体を主成分とするアクリル樹脂やメタクリル樹脂空なる有機膜は、好適に例示される。

[0026] 本発明の機能性フィルム 10 において、支持体（基材／基体）Z には、特に限定はなく、プラズマ CVD による無機膜 12 の形成が可能な、各種のシート状物が、全て利用可能である。

具体的には、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）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどの有機物からなるプラスチックフィルム（樹脂フィルム）が、支持体 Z として、好適に利用可能である。

なお、支持体 Z は、このようなプラスチックフィルムの表面に、無機膜 12 の下地層となる有機膜などを形成した物も好適に利用されるのは、前述の

通りである。

[0027] 前述のように、本発明の機能性フィルム 10 は、支持体 Z の上に、無機膜 12 を形成してなるものである。

本発明の機能性フィルム 10 において、無機膜 12 は、無機化合物からなる膜である。ここで、無機膜 12 は、厚さ方向の全域が同じ無機化合物からなる膜であるが、密度（緻密さ）の異なる 2 種類の領域（2 種類の層）の積層構造となっている。

[0028] 図 1 に示される機能性フィルム 10 において、無機膜 12 は、層 12 a ～ 12 g の 7 つの層（7 つの領域）で構成される膜である。この無機膜 12 において、層 12 a、12 c、12 e および 12 g は、層 12 b、12 d および 12 f よりも、薄く、かつ、低密度である。

なお、本例では、便宜的に『層』と称してはいるが、無機膜 12 を形成する各層は、隣接した層の密度が異なるだけで、界面を有する 1 枚の独立した膜というわけではなく、一体的に形成されている。すなわち、無機膜 12 は、7 つの領域を有する 1 枚の膜である。

[0029] すなわち、図示例の機能性フィルム 10 においては、層 12 b、12 d および 12 f が、本発明における領域 B であって、主に無機膜 12 を構成するものである。

また、層 12 a、12 c、12 e および 12 g が、領域 B よりも低密度で、かつ、厚さが薄い、本発明における領域 A である。

なお、領域 A は、内部に、厚さ方向に連続的（傾斜的）に密度が変化する領域を有してもよい。あるいは、領域 A は、全域が、厚さ方向に向けて連続的に密度が変化していてもよい。ここで、領域 A が、密度が連続的に変化する領域を有する場合には、通常、この領域の密度は、隣接する領域 B の一方に向かって、漸次、高くなる傾向を有する。

また、層 12 a、12 c、12 e および 12 g は、基本的に同じ密度であり、同様に、層 12 b、12 d および 12 f も、基本的に同じ密度である。

[0030] 従って、図示例の機能性フィルム 10 は、本発明における領域 B－領域 A

一領域Bの積層構造として、層12b－層12c－層12dの積層構造と、層12d－層12e－層12fの積層構造との、2つを有する。

また、本発明における領域A－領域B－領域Aの積層構造として、層12a－層12b－層12cの積層構造と、層12c－層12d－層12eの積層構造と、層12e－層12f－層12gの積層構造との、3つを有する。

[0031] 本発明の機能性フィルムは、このような密度と厚さの異なる領域（層）からなる領域B－領域A－領域Bの積層構造を1以上有し、好ましくは、さらに、領域A－領域B－領域Aの積層構造を1以上有する。本発明の機能性フィルムは、この構成を有することにより、主に無機膜12を構成する領域Bの間の領域Aの緩衝効果によって、無機膜全体の膜応力を低減／制御することができる。そのため、高密度（緻密）な無機膜12であっても、膜応力のバランスの崩れ等に起因するクラックや剥離の発生を大幅に防止できる。

また、無機膜12は、基本的にプラズマCVDによって形成（成膜）されるが、形成中の領域内でクラック、剥離、欠陥等が生じて、領域が変わる際に、一度、成膜初期の状態に戻るため（リセットできる）、クラックや欠陥等が大きく成長するのを防止できる。

さらに、好ましくは、領域A－領域B－領域Aの積層構造を有することにより、支持体Zの表面への領域Bの形成に先立ち、低密度な領域Aが形成される。そのため、主に無機膜12を構成する領域Bの形成するためのプラズマ等による支持体Zの損傷を防止でき、しかも、支持体Zと無機膜12との密着性も向上することができる。

[0032] すなわち、本発明によれば、支持体Zのダメージが少なく、無機膜12と支持体Zとの密着性が高く、しかも、無機膜12が、高密度で膜応力も低く、かつ、クラック、剥離、欠陥等を大幅に低減した、高品質な機能性フィルムを得ることができる。

従って、例えば、本発明をガスバリアフィルムに利用することにより、強度が高く、しかも、優れたガスバリア性能を有するガスバリアフィルムを得ることができる。

[0033] なお、本発明の機能性フィルム 10 において、無機膜 12 の構成は、図示例に限定はされない。すなわち、領域 A と領域 B とを厚さ方向に交互に有し、かつ、領域 B－領域 A－領域 B の積層構造を 1 以上有し、好ましくは、領域 A－領域 B－領域 A の積層構造を 1 以上有するものであれば、各種の構成が利用可能である。

[0034] 例えば、図示例の機能性フィルム 10 の無機膜 12 において、最下層の層 12 a および最上層の層 12 g の少なくとも一方を有さない無機膜であってもよい。

ただし、支持体 Z の損傷防止、支持体 Z と無機膜 12 との密着性等の点で、最下層の層 12 a、すなわち、支持体 Z の表面には、領域 A を形成するのが好ましい。従って、この点でも、本発明の機能性フィルム 10 は、領域 A－領域 B－領域 A の積層構造を 1 以上有するのが好ましい。

[0035] また、図示例の機能性フィルム 10 において、無機膜が、層 12 a～層 12 d の 4 層（4 領域）から構成されるものでもよい。あるいは、無機膜が、層 12 a～層 12 e の 5 層から構成されるものでもよい。また、領域 B－領域 A－領域 B を 1 つのみ有する、層 12 b～層 12 d の 3 層のみで構成される無機膜 12 であってもよい。

さらに、領域 A と領域 B とを、交互に、合計で 8 層以上、有する無機膜でもよい。

[0036] 本発明の機能性フィルム 10 において、領域 A および領域 B の密度には、特に限定はない。領域 A および領域 B の密度は、機能性フィルム 10 の用途や無機膜 12 を形成する無機化合物等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、本発明においては、領域 A の密度を a、領域 B の密度を b とした際に、無機膜 12 が、『 $0.6 < a/b < 1$ 』を満たすのが好ましい。

無機膜 12 が『 $0.6 < a/b < 1$ 』を満たすことにより、応力バランス、支持体 Z との密着力、耐久性（高温高湿下での膜質経時変化など）等の点で、好ましい結果を得ることができる。

[0037] また、無機膜 12 の厚さにも、特に限定はない。無機膜 12 の厚さは、機

能性フィルム 10 の用途、機能性フィルム 10（無機膜 12）に要求される性能、無機膜 12 を形成する無機化合物、要求される生産性等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、本発明の機能性フィルム 10 においては、領域 A－領域 B－領域 A の厚さが、5～100 nm であるのが好ましい。また、領域 B－領域 A－領域 B の厚さが、10～200 nm であるのが好ましい。

このような構成を有することにより、応力バランス、耐久性（高温高湿下での膜質経時変化など）、生産性（装置構成など）等の点で好ましい結果を得ることができる。

なお、領域 A 同士は、互いに厚さが同じでも異なってもよい。領域 B 同士も、互いに厚さが同じでも異なってもよい。

また、領域 A と領域 B との厚さの比にも特に限定はないが、先と同様の理由で、領域 A の厚さが、隣接する領域 B の厚さの 3～30% であるのが好ましい。

[0038] ここで、前述のように、本発明の機能性フィルム 10 の無機膜 12 では、領域 A と領域 B とは密度が異なるだけで、一体的になっており、境界が明確に現れるわけではない。

従って、一例として、無機膜 12 として想定した一定の密度が厚さ方向に連続する領域を領域 B とし、これ以外の領域を領域 A として、前記積層構造の厚さを設定する。

[0039] 本発明において、無機膜 12 を形成する無機化合物（無機膜 12 の主成分となる無機化合物）には、特に限定はない。無機膜 12 を形成する無機化合物は、機能性フィルム 10 の用途に応じて、要求される機能を発現する無機化合物が、各種、利用可能である。

一例として、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化インジウムスズ（ITO）などの金属酸化物； 窒化アルミニウムなどの金属窒化物； 炭化アルミニウムなどの金属炭化物； 酸化珪素、酸化窒化珪素、酸炭化珪素、酸化窒化炭化珪素などの

珪素酸化物； 窒化珪素、窒化炭化珪素などの珪素窒化物； 炭化珪素等の珪素炭化物； これらの水素化物； これら２種以上の混合物； および、これらの水素含有物等の、無機化合物からなる膜が、好適に例示される。

[0040] ここで、本発明の機能性フィルム１０は、クラック、剥離、欠陥等の極めて少ない無機膜１２を有する。そのため、これらに起因する性能劣化が大きな用途には、好適に利用され、中でも特に、ガスバリアフィルムには、好適に利用される。

従って、無機膜１２は、ガスバリア性を有する膜であるのが好ましく、無機膜１２を形成する無機化合物は、窒化珪素、酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウム等のガスバリア性を発現する無機化合物が、好適に利用される。中でも、窒化珪素や酸化窒化珪素などの珪素と窒素とを含有する無機化合物は、特に好適である。

[0041] 図２に、本発明の機能性フィルムの製造方法の一例を実施して、本発明の機能性フィルム１０を製造する、プラズマＣＶＤ装置の一例を概念的に示す。

図２に示すプラズマＣＶＤ装置１４（以下、ＣＶＤ装置１４とする）は、長尺な支持体Ｚ（ウェブ状のフィルム原反）を長手方向に搬送しつつ、この支持体Ｚの表面に、容量結合型プラズマＣＶＤ（ＣＣＰ（Capacitively Coupled Plasma）－ＣＶＤ）によって無機膜１２を形成（成膜）して、ガスバリアフィルムや各種の光学フィルムなどの本発明の機能性フィルム１０を製造するものである。

[0042] なお、本発明の製造方法においては、無機膜１２の形成は、ＣＣＰ－ＣＶＤによって行うのに限定はされず、ＩＣＰ－ＣＶＤ（誘導結合型プラズマＣＶＤ）等、各種のプラズマＣＶＤが、利用可能である。

[0043] 図２に示すＣＶＤ装置１４は、長尺な支持体Ｚをロール状に巻回してなる支持体ロールＺ_rから支持体Ｚを送り出し、支持体Ｚを長手方向に搬送しつつ、連続的に無機膜１２を形成し、無機膜１２を形成した支持体Ｚを巻取り軸１６に、再度、ロール状に巻き取る、いわゆるロール・トゥ・ロール（Rol

l to Roll 以下、R t o Rともいう)を利用して無機膜を形成する装置である。

なお、本発明の製造方法は、長尺な支持体Zを用いるR t o Rを利用するものに限定はされない。すなわち、本発明は、無機膜12を形成する支持体Zを搬送しつつ、搬送方向に配列された複数のプラズマCVD手段によって無機膜12を形成するものであれば、カットシート状の支持体Zに、無機膜12を形成するものでもよい。しかしながら、生産性を考慮すれば、図示例のようなR t o Rによって無機膜12を形成するのが好ましい。

[0044] このCVD装置14は、供給室18と、成膜室20と、巻取り室24とを有している。

なお、CVD装置14は、図示した部材以外にも、各種のセンサ、搬送ローラ対や支持体Zの幅方向の位置を規制するガイド部材など、支持体Zを所定の経路で搬送するための各種の部材(搬送手段)等、長尺な支持体Zに、R t o Rによって、プラズマCVDで形成を行なう装置が有する各種の部材を有してもよい。

[0045] 供給室18は、回転軸28と、ガイドローラ30と、真空排気手段32とを有する。

支持体Zを巻回した支持体ロールZ_rは、供給室18の回転軸28に装着される。

回転軸28に支持体ロールZ_rが装着されると、支持体Zが支持体ロールZ_rから引き出され、供給室18から、成膜室20を通り、巻取り室24の巻取り軸16に至る所定の搬送経路を通紙される(所定の搬送経路を通される)。

CVD装置14においては、支持体ロールZ_rからの支持体Zの送り出しと、巻取り室24の巻取り軸16における支持体Zの巻き取りとを同期して行なって、長尺な支持体Zを所定の搬送経路で長手方向に搬送しつつ、成膜室20において、支持体Zに、CCP-CVDによる無機膜12の形成を連続的に行なう。

[0046] 供給室 18 は、図示しない駆動源によって回転軸 28 を図中反時計方向に回転して、支持体ロール Z_r から支持体 Z を送り出し、ガイドローラ 30 によって所定の経路を案内して、支持体 Z を、隔壁 34 に設けられたスリット 34 a から、成膜室 20 に送る。

[0047] 図示例の CVD 装置 14 においては、好ましい態様として、供給室 18 に真空排気手段 32 を、巻取り室 24 に真空排気手段 70 を、それぞれ設けている。CVD 装置 14 においては、形成中は、それぞれの真空排気手段によって、供給室 18 および巻取り室 24 の圧力を、後述する成膜室 20 の圧力（形成圧力）に応じた、所定の圧力に保つ。これにより、隣接する室の圧力が、成膜室 20 の圧力（すなわち、成膜室 20 での形成）に影響を与えることを防止している。

真空排気手段 32 には、特に限定はなく、ターボポンプ、メカニカルブースターポンプ、ドライポンプ、ロータリーポンプなどの真空ポンプ、さらには、クライオコイル等の補助手段、到達真空度や排気量の調整手段等を利用する、真空形成装置に用いられている公知の（真空）排気手段が、各種、利用可能である。この点に関しては、後述する他の真空排気手段 60 および 70 も同様である。

[0048] 前述のように、支持体 Z は、ガイドローラ 30 によって案内されて、隔壁 34 のスリット 34 a から成膜室 20 に搬送される。

成膜室 20 は、支持体 Z の表面に、CCP-CVD によって領域 A および領域 B で形成される無機膜 12 を形成（成膜）するものである。前述のように、領域 B は、無機膜 12 を主に構成するものであり、領域 A は、領域 B よりも薄く、かつ、低密度である。

図示例において、成膜室 20 は、ドラム 38 と、ガイドローラ 42、46、48 および 50 と、無機膜 12 を形成する 3 つの成膜手段 52 a、52 b および 52 c と、真空排気手段 60 とを有する。

[0049] なお、図示例の CVD 装置 14 は、支持体 Z の搬送方向に配列されて、3 つの成膜手段を有する。しかしながら、本発明の製造方法は、これに限定は

されず、成膜手段は2つであってもよく、あるいは、4つ以上の成膜手段を有してもよい。

[0050] 成膜室20のドラム38は、中空の円筒状の部材で、中心線を前記円筒と一致する回転軸を中心に、図中矢印方向（時計方向）に回転する。

ドラム38は、ガイドローラ42および46によって所定の経路に案内された支持体Zを、表面の所定領域に掛け回して（所定の巻き掛け角で掛け回して）、図示しない駆動源によって回転する。ドラム38は、これにより、支持体Zを所定位置に位置しつつ、長手方向に搬送する。

[0051] 本発明の製造方法において、支持体Zを掛け回して搬送するドラム38は、CCP-CVDにおける対向電極としても作用する。すなわち、ドラム38と、後述する各成膜手段のシャワー電極40（成膜電極）とで、CCP-CVDによる成膜を行なうための電極対を形成する。

そのため、ドラム38には、バイアス電力を供給するためのバイアス電源を接続してもよく、あるいは、接地してもよい。あるいは、バイアス電源との接続と接地とが、切り換え可能であってもよい。

また、ドラム38は、支持体Zの冷却や加熱を行うため、支持体Zを支持する周面の温度を調整する、温度調整手段を有してもよい。

[0052] 成膜手段52a、52bおよび52cは、いずれも、ドラム38に巻き掛けられて搬送される支持体Zに、CCP-CVDによって無機膜12を形成するものである。

成膜手段52a、52bおよび52cは、基本的に、同じ構成を有するものであって、シャワー電極40と、高周波電源54と、ガス供給手段58とを有して構成される。

また、各成膜手段は、シャワー電極40の上流側（支持体搬送方向の上流側 以下、同様）端部近傍とドラム38との間に入口マスク58aを、シャワー電極40の下流側端部近傍とドラム38との間に出口マスク58bを、それぞれ有する（図3参照）。

[0053] シャワー電極40は、支持体Zの対向面から原料ガスを噴射する、CCP

ーCVDによる成膜に利用される、公知のシャワー電極（シャワープレート）である。成膜室20では、シャワー電極40とドラム38とによって、CCP-CVDを行うための電極対を構成するのは、前述のとおりである。

図示例において、シャワー電極40は、一例として、一面がドラム38（すなわち支持体Z）に対面して配置される、内部に空間（ガス供給空間）が形成された、略直方体形状を有する。また、シャワー電極40のドラム38との対向面には、この内部空間に連通するガス供給孔が、多数、形成されている。

また、図示例において、シャワー電極40のドラム38と対向（対面）する面は、ドラム38と表面と平行になるように、凹状の曲面となっている。すなわち、シャワー電極40のドラム38と対向する面は、ドラム38とシャワー電極との間隔が全面的に均一になるように、凹状の曲面となっている。

[0054] 成膜室20においては、各成膜手段のシャワー電極40が、支持体Zの搬送方向すなわちドラム38の回転方向に配列して、配置される。

すなわち、図示例のCVD装置14は、プラズマCVDによる3つの成膜手段によって、1つの無機膜12を形成するものである。従って、支持体Zは、ドラム38に巻き掛けられ搬送されることで、CCP-CVDによる同じ無機膜の成膜を最大で3回行われて、表面に無機膜12が形成される。

[0055] ガス供給手段56は、プラズマCVD装置等の真空形成装置に用いられる、公知のガス供給手段である。

このガス供給手段56は、シャワー電極40の内部空間に原料ガスを供給する。また、前述のように、シャワー電極40のドラム38との対向面には、内部空間に連通する多数のガス供給孔が形成されている。従って、シャワー電極40に供給された原料ガスは、このガス供給孔から、シャワー電極40とドラム38との間に供給される。

なお、ガス供給手段56が供給する原料ガス（プロセスガス／材料ガス）は、形成する無機膜12に応じた公知のものでよい。例えば、窒化珪素膜を

形成する場合には、ガス供給手段 56 は、一例として、シランガス、アンモニアガスおよび窒素ガス（あるいはさらに水素ガス）を供給する。

[0056] 高周波電源 54 は、シャワー電極 40 に、プラズマ励起電力を供給する電源である。高周波電源 54 も、13.56 MHz の高周波電力を供給する電源等、各種のプラズマ CVD 装置で利用されている、公知の高周波電源である。

真空排気手段 60 は、プラズマ CVD による成膜のために、形成室内を排気して、所定の圧力に保つものであり、前述のように、真空形成装置に利用されている、公知の真空排気手段である。

[0057] なお、本発明の製造方法において、支持体 Z の搬送速度、形成圧力、原料ガスの供給量、プラズマ励起電力の強さなど、無機膜 12 の成膜条件には、特に限定はない。すなわち、成膜条件は、通常のプラズマ CVD による成膜と同様に、形成する無機膜 12 の種類や膜厚、支持体 Z の種類等に応じて、適宜、設定すればよい。

なお、無機膜 12 を形成する際には、成膜手段 52a、52b および 52c は、基本的に、同じ成膜条件で成膜を行う。しかしながら、本発明は、これに限定はされず、必要に応じて、無機膜 12 を形成する際に、成膜手段 52a、52b および 52c の 1 以上で、他の成膜手段と成膜条件を変えてもよい。

[0058] 前述のように、成膜手段 52a、52b および 52c は、いずれも、シャワー電極 40 の上流側端部近傍とドラム 38 との間に入口マスク 58a を、シャワー電極 40 の下流側端部近傍とドラム 38 との間に出口マスク 58b を、それぞれ、有する。

[0059] この入口マスク 58a は、成膜領域の上流側から成膜領域外に流れる原料ガス流を制御する、上流側制御手段である。具体的には、図 3 に成膜手段 52a を例に模式的に示すように、入口マスク 58a は、成膜領域（シャワー電極 40 と支持体 Z との対面領域）から、シャワー電極 40（成膜領域）の上流側に流れる原料ガス流を規制する。なお、最上流の成膜手段 52a の入

口マスク 58 a は、最上流の成膜手段の成膜領域から、シャワー電極 40 の上流側に流れる原料ガス流を制御する制御手段である。

他方、出口マスク 58 b は、成膜手段の下流側から成膜領域外に流れる原料ガス流を制御する、下流側制御手段である。具体的には、同じく、図 3 に模式的に示すように、出口マスク 58 b は、成膜領域から、シャワー電極 40 の下流側に流れる原料ガス流を規制する。

[0060] 図示例の成膜室 20 は、このように、成膜手段 52 a、52 b および 52 c の 3 つの成膜手段を有し、かつ、各成膜手段が、このような入口マスク 58 a および出口マスク 58 b を有する。成膜室 20 は、このような構成を有することにより、主に無機膜 12 を形成する領域 B と、領域 B よりも薄く低密度である領域 A とを交互に有し、かつ、領域 B－領域 A－領域 B の積層構造を 1 以上有する、無機膜 12 を形成している。

[0061] プラズマ CVD は、原料ガスを利用する成膜であるので、必然的に、成膜領域から、成膜領域外に向かう原料ガス（原料ガスや成膜種となる活性ラジカル）のガス流が生じる。

ここで、図 3 に、成膜手段 52 a を例に模式的に示すように、シャワー電極 40 の上下流端とドラム 38 との間に、成膜領域の上流側から流れる原料ガス流を規制する入口マスク 58 a および同下流側から流れる原料ガス流を規制する出口マスク 58 b を設けると、成膜領域から、成膜領域の上下流に流れるガス量は、非常に少なくなる。

[0062] そのため、成膜手段 52 a においては、支持体 Z は、まず、成膜領域（入口マスク 58 a）の直上流において、入口マスク 58 a から漏れた原料ガスによって、無機膜が形成される。ここで、入口マスク 58 a から漏れる原料ガスは、少量である。また、成膜領域外（入口マスク 58 a の上流側＝マスクの外）は、電界が掛からずにプラズマが形成されていないので、活性ラジカル（成膜種）が少なく、形成される膜の密度は低くなる。その結果、成膜領域（入口マスク 58 a）の直上流では、極薄く、かつ、非常に低密度の無機膜すなわち領域 A が形成される。

次いで、支持体Zは、成膜領域に侵入して、通常のCCP-CVDによる成膜と同様に無機膜を形成される。すなわち、成膜手段52aの成膜領域において、主に無機膜を構成する領域Bが形成される。

さらに、支持体Zは、成膜手段52aの成膜領域から搬出され、成膜領域（すなわち、出口マスク58b）の直下流において、出口マスク58bから漏れた原料ガスによって、無機膜が形成される。先と同様、出口マスク58bから漏れる原料ガスは少量で、しかも、成膜領域外で形成される膜の密度は低くなるので、支持体Zには、再度、極薄く、かつ、非常に低密度の無機膜すなわち領域Aが形成される。

以上の作用は、成膜手段52bおよび52cでも同様である。

[0063] 前述のように、図示例の成膜室20は、3つの3つの成膜手段52a、52bおよび52cを有する。また、各成膜手段のシャワー電極40は、ドラム38に対面して支持体Zの搬送方向（ドラム38の回転方向）に配列されている。

従って、支持体Zは、まず、成膜手段52aの成膜領域の直上流において、入口マスク58aから漏れた原料ガスによって領域Aである層12aを形成され、次いで、成膜手段52aの成膜領域において領域Bである層12bを形成される。

ここで、領域Aである層12aは、成膜領域から漏れた原料ガスによる成膜であるので、層12aの形成によって、支持体Zの表面にプラズマ等によるダメージを与えることはない。しかも、無機膜12を主に構成する領域Bである層12bを成膜する際には、層12aが保護膜として作用する。そのため、層12bを形成するためのプラズマによる支持体Zの損傷を抑制した高品質な機能性フィルムを製造できる。

[0064] 次いで、支持体Zは、成膜手段52aの直下流および成膜領域52bの直上流において、出口マスク58bおよび入口マスク58aから漏れた原料ガスによって領域Aである層12cを形成され、次いで、成膜手段52bの成膜領域において領域Bである層12dを形成される。

次いで、支持体Zは、成膜手段52bの直下流および成膜領域52cの直上流において、出口マスク58bおよび入口マスク58aから漏れた原料ガスによって領域Aである層12dを形成され、次いで、成膜手段52cの成膜領域において領域Bである層12fを形成される。

さらに、支持体Zは、成膜手段52cの直下流において、出口マスク58bから漏れた原料ガスによって領域Aである層12gを形成される。

これにより、図1に示す、領域Aおよび領域Bが交互に積層された、層12a～層12gの7つ領域のからなる無機膜12が形成される。

[0065] 以上のように、RtoRによる成膜のように支持体Zを搬送しつつ成膜を行うと共に、複数の成膜手段を支持体の搬送方向に配列し、さらに、入口マスク58aおよび出口マスク58bのように、成膜領域から、成膜領域の上下流側の成膜領域外に流れる原料ガス流を制御するガス流の制御手段を設けることにより、領域Aおよび領域Bが交互に積層され、かつ、領域Bー領域Aー領域Bの積層構造を1以上有し、好ましくは領域Aー領域Bー領域Aの積層構造も1以上有する、本発明の機能性フィルムを、好適に製造することができる。

また、本例においては、入口マスク58aおよび／または出口マスク58bと、ドラム38との間隙の調整等、成膜領域から成膜領域外に流れる原料ガス流の量などを、原料ガスの導入方法や排気の制御などで調整することにより、領域Aの密度や厚さ等を調整することができる。例えば、成膜領域から成膜領域外に流れる原料ガス流の量を多くすることで、領域Aの密度を高くし、かつ、厚さも厚くできる。

さらに、成膜室20の構造の調整によっても、同様に、領域Aの密度や厚さ等を調整することができる。

[0066] 無機膜12が形成された支持体Zすなわち機能性フィルム10は、ガイドローラ48および50に案内されて、隔壁64のスリット64aから、巻取り室24に搬送される。

[0067] 図示例において、巻取り室24は、ガイドローラ68と、巻取り軸16と

、真空排気手段 70 とを有する。

巻取り室 24 に搬送された支持体 Z は、ガイドローラ 68 に案内されて巻取り軸 16 に搬送され、巻取り軸 16 によってロール状に巻回されガスバリアフィルムなどの機能性フィルムを巻回してなるロールとして、次の工程に供される。

また、先の供給室 18 と同様、巻取り室 24 にも真空排気手段 70 が配置され、形成中は、巻取り室 24 も、成膜室 20 における形成圧力に応じた真空度に減圧される。

[0068] 以下、CVD 装置 14 の作用を説明する。

回転軸 28 に支持体ロール Z_r が装着されると、支持体 Z は、支持体ロール Z_r から引き出される。支持体ロール Z_r から引き出された支持体は、ガイドローラ 30 によって案内されて成膜室 20 に至り、成膜室 20 において、ガイドローラ 42 および 46 に案内されて、ドラム 38 の表面の所定領域に掛け回され、次いで、ガイドローラ 48 および 50 によって案内されて巻取り室 24 に至り、巻取り室 24 において、ガイドローラ 68 に案内されて巻取り軸 16 に至る、所定の搬送経路を通紙される。

[0069] 支持体 Z の通紙が終了すると、供給室 18、成膜室 20 および巻取り室 24 が閉塞される（密閉される）。次いで、真空排気手段 32、60、および 70 が駆動され、供給室 18、成膜室 20 および巻取り室 24 が、所定の圧力まで減圧される。各室の圧力が安定したら、成膜室 20 では、成膜手段 52a、52b および 52c において、ガス供給手段 56 からシャワー電極 40 に、原料ガスが供給される。

成膜室 20 内が形成に対応する所定圧力で安定したら、供給室 18 から巻取り室 24 に向かう支持体 Z の搬送が、開始され、また、成膜手段 52a、52b および 52c において、高周波電源 54 からシャワー電極 40 へのプラズマ励起電力の供給を開始する。

[0070] 供給室 18 から成膜室 20 に搬送された支持体 Z は、ガイドローラ 42 および 46 によって案内され、ドラム 38 に巻き掛けられた状態で搬送されつ

つ、搬送方向に配列された成膜手段52a、52bおよび52cによって、前述のように層12a～層12gが、順次、形成されて無機膜12が形成される。

[0071] 無機膜12が形成された支持体Zすなわち機能性フィルム10は、ガイドローラ48および50によって案内されて、巻取り室24に搬送される。

巻取り室24に搬送された支持体Zは、ガイドローラ68によって所定の経路に案内され、巻取り軸16によってロール状に巻回される。

[0072] 図2および図3に示すCVD装置14は、成膜手段52a、52bおよび52cの全てが入口マスク58aおよび出口マスク58bを有しているが、本発明は、これに限定はされない。

例えば、成膜手段52aの出口マスク58bおよび成膜手段52bの入口マスク58aのいずれかを有さず、さらに、成膜手段52bの出口マスク58bおよび成膜手段52cの入口マスク58aのいずれかを有さない構成であっても、図1に示す層12a～層12bの7つの層からなる無機膜12を形成できる。

[0073] また、最上流の成膜手段52aの入口マスク58aを有さない場合には、図1に示す無機膜12において、最も下の層12aを有さない層12b～層12gの6つの層からなる無機膜を形成できる。しかしながら、支持体Zの表面には、領域Aを成膜するのが好ましいのは、前述のとおりである。

さらに、最下流の成膜手段52cの出口マスク58bを有さない場合には、図1に示す無機膜12において、最も上の層12gを有さない層12a～層12fの6つの層からなる無機膜を形成できる。

[0074] また、CVD装置14では、成膜手段52a、52bおよび52cの全てを駆動するのみに限定もされず、2以上を駆動すればよい。

すなわち、何れかを駆動しないことにより（無くすことにより）、図1に示す無機膜12において、層12a～層12eの5つの層からなる無機膜を形成できる。

[0075] 本発明の製造方法において、成膜領域から外部に流れる原料ガス流を制御

する制御手段は、図示例のような原料ガスの流れを規制するマスクに限定はされない。

例えば、原料ガスの供給方向と排気方向とを調整することにより、成膜領域から外部に流れる原料ガス流を制御して、成膜領域の直上流および／または直下流において、領域Aを成膜するようにしてもよい。また、成膜電極の上流側と下流側の電界の調整を、成膜領域から外部に流れる原料ガス流を制御する制御手段と見なして、成膜領域の上流および／または下流において、領域Aを成膜するようにしてもよい。

[0076] 以上、本発明の機能性フィルムおよび機能性フィルムの製造方法について詳細に説明したが、本発明は、上記実施例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行なってもよいのは、もちろんである。

実施例

[0077] [実施例1]

図1に示すようなCVD装置14を用いて、支持体Zの表面に、窒化珪素膜を形成して、ガスバリアフィルムを製造した。

[0078] ドラム38は、ステンレス製で、直径1500mmの物を用いた。また、このドラム38は、温度調節手段を内蔵しており、成膜中は、ドラム38の表面温度を10℃に調節した。

支持体Zは、幅100cm、厚さ70μmのPETフィルムを用いた。

原料ガスは、シランガス(SiH_4)、アンモニアガス(NH_3)、水素ガス(H_2)および窒素ガス(N_2)を用いた。成膜圧力は100Paとした。

シャワー電極40には、高周波電源54から、周波数13.5MHzで、3kWのプラズマ励起電力を供給した。

[0079] 以上の条件において、成膜手段52aおよび52bの2つを駆動して、支持体Zの表面に、厚さ約100nmの窒化珪素膜を形成し、ガスバリアフィルムを作製した。

[0080] TEMによる断面構造の観測によって測定した所、窒化珪素膜は、図1に

示す無機膜 12 における層 12 a～層 12 e の 5 つの層からなるものであった。すなわち、この窒化珪素膜は、領域 B－領域 A－領域 B の積層構造を 1 つ、領域 A－領域 B－領域 A の積層構造を 2 つ、有するものである。

また、領域 A である層 12 a および 12 e の厚さは約 5 nm で層 12 c の厚さは約 10 nm であり、領域 B である層 12 b および 12 d の厚さは約 40 nm であった。

[0081] [実施例 2]

成膜手段 52 a、52 b および 52 c の全てを駆動して、実施例 1 と同様にして、厚さ約 100 nm の窒化珪素膜を形成して、ガスバリアフィルムを作製した。なお、膜厚は、支持体 Z の搬送速度で調整した。

実施例 1 と同様に測定したところ、窒化珪素膜は、図 1 に示す無機膜 12 と同様の層 12 a～層 12 g の 7 つの層からなるものであった。すなわち、この窒化珪素膜は、領域 B－領域 A－領域 B の積層構造を 2 つ、領域 A－領域 B－領域 A の積層構造を 3 つ、有するものである。

また、領域 A である層 12 a および 12 g の厚さは約 5 nm で、層 12 c および 12 e の厚さは約 10 nm であり、領域 B である層 12 b、12 d および 12 f の厚さは約 23 nm であった。

[0082] [比較例 1]

成膜手段 52 a のみを駆動して、実施例 1 と同様にして、厚さ約 100 nm の窒化珪素膜を形成して、ガスバリアフィルムを作製した。なお、膜厚は、先の例と同様に、支持体 Z の搬送速度で調整した。

実施例 1 と同様に測定したところ、窒化珪素膜は、図 1 に示す無機膜 12 における層 12 a～12 c の 3 つの層からなるものであった。また、領域 A である層 12 a および 12 c の厚さは約 5 nm、領域 B である層 12 b の厚さは、約 90 nm であった。

[0083] [比較例 2]

成膜手段 52 a のみを駆動して、実施例 1 と同様にして、厚さ約 100 nm の窒化珪素膜を形成して、ガスバリアフィルムを作製した。なお、本例に

においては、成膜手段52aの出口マスク58bを取り外した。また、膜厚は、先の例と同様に、支持体Zの搬送速度で調整した。

実施例1と同様に測定したところ、窒化珪素膜は、図1に示す無機膜12における層12aおよび12bの2つの層からなるものであった。また、領域Aである層12a厚さは約5nm、領域Bである層12bの厚さは、約95nmであった。

[0084] [比較例3]

成膜手段52aおよび52bの2つを駆動して、実施例1と同様にして、厚さ約100nmの窒化珪素膜を形成し、ガスバリアフィルムを作製した。なお、本例においては、成膜手段52aおよび52bの入口マスク58aおよび出口マスク58bを取り外した。

実施例1と同様に測定したところ、窒化珪素膜は、領域Bのみで形成されていた。

[0085] 作製した5種のガスバリアフィルムについて、ガスバリア性および密着性を測定した。

ガスバリア性は、モコン法によって水蒸気透過率[g/(m²・day)]を測定することで、測定した。なお、モコン法の測定限界を超えた例は、カルシウム腐食法（特開2005-283561号公報に記載される方法）によって、水蒸気透過率を測定した。

[0086] 密着性は、テープ剥離試験によって無機膜を剥離することで測定した。

テープ剥離試験によって、無機膜が全く剥離しなかったものをランクA；
テープ剥離試験によって、無機膜の一部が剥離したものをランクB；
テープ剥離試験によって、無機膜が全面剥離しものをランクC； と評価した。

結果を下記表に示す。

[0087]

[表1]

	水蒸気透過率	密着性
実施例1	$2.7 \times 10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$	ランクA
実施例2	$1.2 \times 10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$	ランクA
比較例1	$1.9 \times 10^{-2} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$	ランクB
比較例2	$7.9 \times 10^{-2} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$	ランクB
比較例3	$2.9 \times 10^{-1} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$	ランクC

[0088] 上記表に示されるように、領域B—領域A—領域Bの積層構造、および、領域A—領域B—領域Aの積層構造を1以上有する本発明の機能性フィルムにかかる実施例1および実施例2のガスバリアフィルムは、いずれも、優れたガスバリア性を有し、さらに、無機膜の密着性も高い。

これに対し、領域Aと領域Bとの積層構造であっても、領域B—領域A—領域Bの積層構造を有さない比較例1および比較例2のガスバリアフィルムは、ガスバリア性および無機膜の密着性が、共に、不十分である。さらに、領域Aと領域Bとの積層構造を有さない比較例3のガスバリアフィルムは、ガスバリア性および無機膜の密着性が、共に、低い。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

産業上の利用可能性

[0089] ガスバリアフィルムや反射防止フィルムなど、各種の機能性フィルムおよび機能性フィルムの製造に、好適に利用可能である。

符号の説明

- [0090] 10 機能性フィルム
 12 無機膜
 14 (プラズマ)CVD装置
 16 巻取り軸
 18 供給室
 20 形成室
 24 巻取り室
 28 回転軸
 30, 42, 46, 48, 50, 68 ガイドローラ

3 2, 6 0, 7 0 真空排気手段

3 4, 6 4 隔壁

3 8 ドラム

4 0 シャワー電極

5 2 a, 5 2 b, 5 2 c 成膜手段

5 4 高周波電源

5 6 ガス供給手段

5 8 a 入口マスク

5 8 b 出口マスク

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、前記支持体の上に形成された無機膜とを有する機能性フィルムであって、
- 前記無機膜は、領域B、および、この領域Bよりも低密度かつ薄い領域Aを有し、さらに、厚さ方向に積層された領域B－領域A－領域Bの積層構造を、1以上有することを特徴とする機能性フィルム。
- [請求項2] 前記無機膜が、さらに、厚さ方向に積層された領域A－領域B－領域Aの積層構造を、1以上有する請求項1に記載の機能性フィルム。
- [請求項3] 前記領域Aの密度をa、前記領域Bの密度をbとした際に、『 $0.6 < a/b < 1$ 』を満たす請求項1または2に記載の機能性フィルム。
- [請求項4] 前記無機膜が、珪素と窒素とを含む請求項1～3のいずれかに記載の機能性フィルム。
- [請求項5] 前記領域B－領域A－領域Bの積層構造の厚さが10～200nmである請求項1～4のいずれかに記載の機能性フィルム。
- [請求項6] 前記領域A－領域B－領域Aの積層構造の厚さが5～100nmである請求項2～5のいずれかに記載の機能性フィルム。
- [請求項7] 前記無機膜がガスバリア性を有する請求項1～6のいずれかに記載の機能性フィルム。
- [請求項8] 支持体を搬送しつつ、前記支持体の搬送方向に配列された複数のプラズマCVDによる成膜手段によって同じ無機膜を成膜すると共に、
- 前記支持体の搬送方向に連続する成膜手段において、上流の前記成膜手段の成膜領域の下流側から成膜領域外に向かうガス流を制御する下流側制御手段、および、下流の前記成膜手段の成膜領域の上流側から成膜領域外へのガス流を制御する上流側制御手段の、少なくとも一方を用いて、前記無機膜の形成を行うことを特徴とする機能性フィルムの製造方法。
- [請求項9] 前記無機膜の形成を、最上流の成膜手段の成膜領域の上流側から成

膜領域外へのガス流を制御する制御手段を用いて行う請求項 8 に記載の機能性フィルムの製造方法。

[請求項10] 前記無機膜の形成を、前記下流側制御手段および上流側制御手段の両方を用いて行う請求項 8 または 9 に記載の機能性フィルムの製造方法。

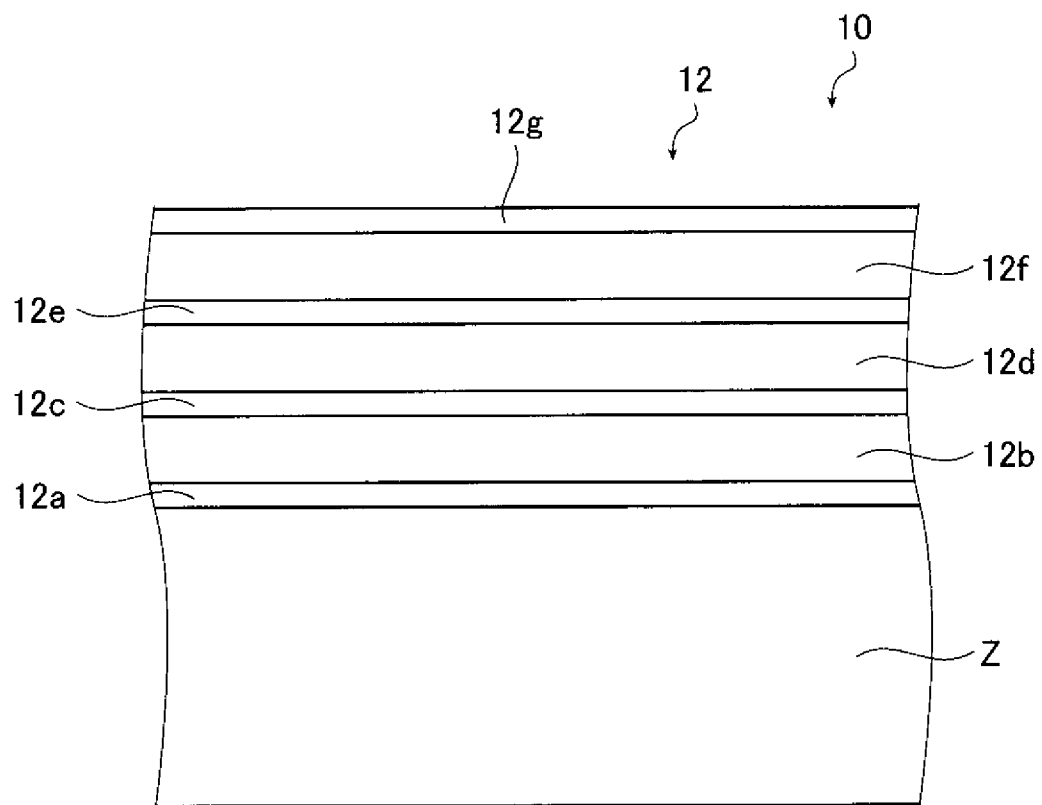
[請求項11] 前記ガス流を制御する制御手段が、ガス流を規制するマスクである請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の機能性フィルムの製造方法。

[請求項12] 前記支持体として、長尺な支持体を用い、この長尺な支持体を長手方向に搬送しつつ、前記複数の成膜手段によって無機膜の形成を行う請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の機能性フィルムの製造方法。

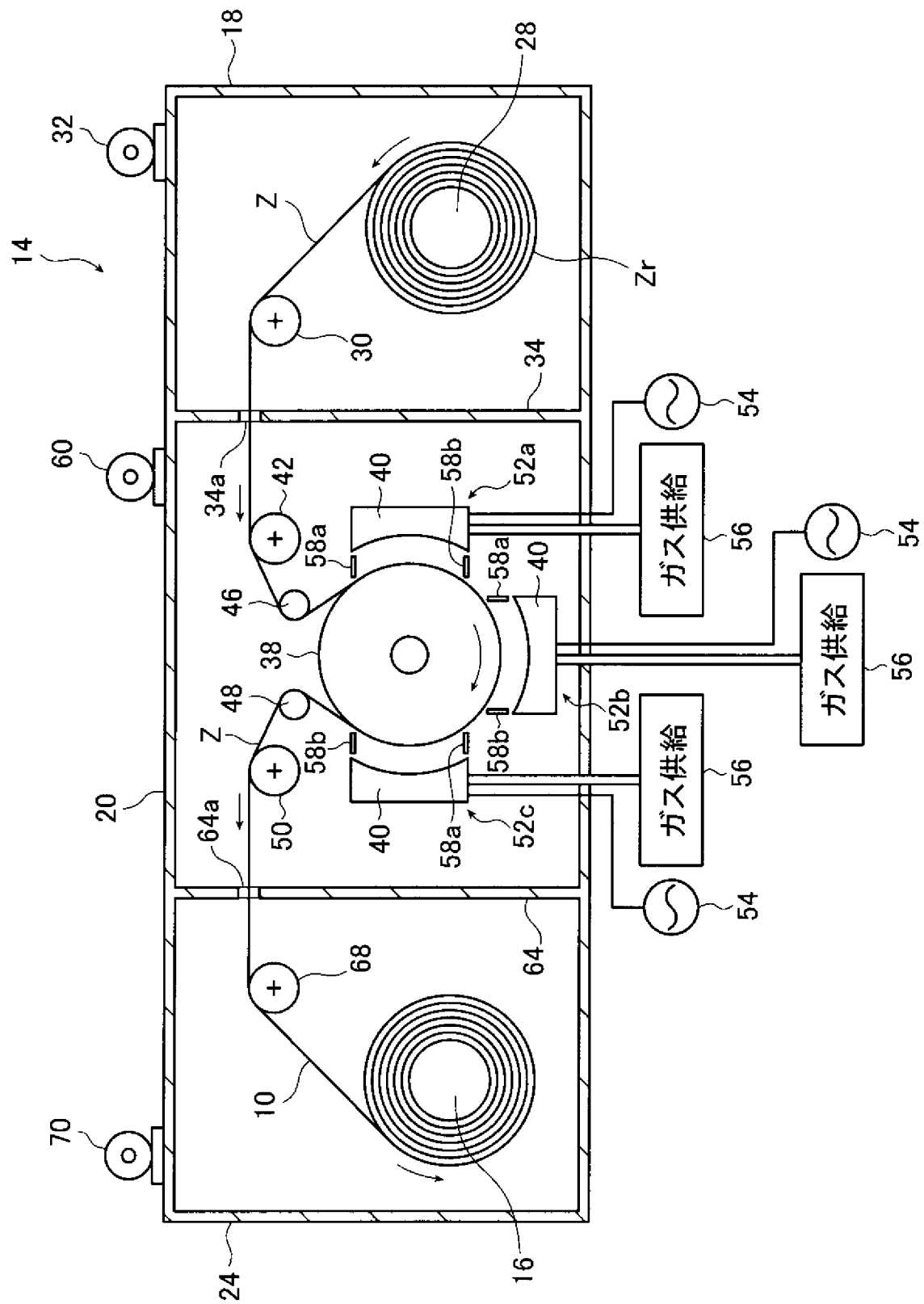
[請求項13] 前記長尺な支持体を巻回してなる支持体ロールから支持体を送り出して搬送し、形成済の支持体を、再度、ロール状に巻回する請求項 12 に記載の機能性フィルムの製造方法。

[請求項14] 前記長尺な支持体の搬送経路に、前記長尺な支持体を周面に巻き掛けて回転することによって搬送する円筒状のドラムを有し、前記複数の成膜手段は、前記ドラムの周面に対向して配置される請求項 12 または 13 に記載の機能性フィルムの製造方法。

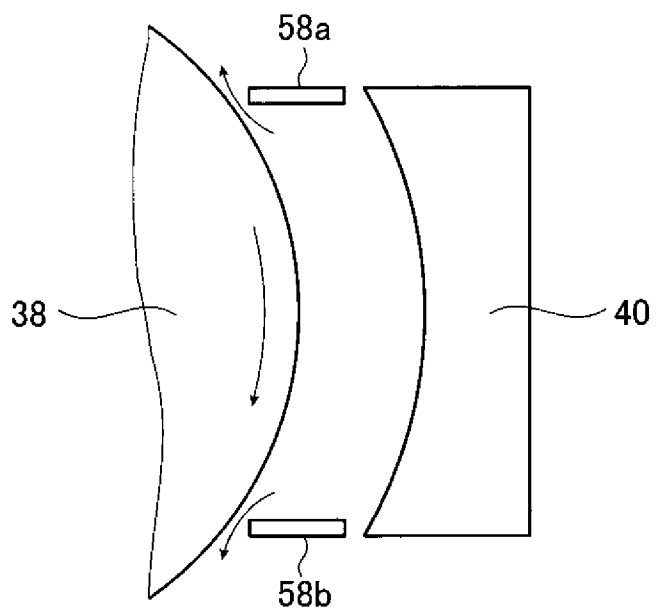
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, C23C16/50(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)

B32B1/00-43/00, C23C16/00-16/56

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y A	JP 2009-274251 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims 1, 3 to 5; paragraphs [0030] to [0034]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-3, 5-7 4 8-14
Y	JP 2010-215967 A (Fujifilm Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claim 1 & US 2010/0239482 A1	4
X Y A	JP 2009-101548 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims 1, 4, 5; paragraph [0020]; fig. 2 (Family: none)	8, 10, 12-14 9, 11 1-7

☒ 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
12 October, 2012 (12.10.12)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-209381 A (Fujifilm Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), claim 1; paragraph [0033] & US 2009/0220803 A1	9, 11
A	JP 2010-274562 A (Fujifilm Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), fig. 3 & US 2010/0304106 A1	1-14
A	JP 2007-17668 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims (Family: none)	1-14
A	WO 2008/096615 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims & US 2010/0009147 A1 & EP 2116368 A1	1-14
A	JP 2007-190844 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 August 2007 (02.08.2007), claims (Family: none)	1-14
A	JP 2007-41438 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072431

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 8 is a functional film which has a plurality of inorganic films that are formed on a supporting body.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2009-274251 A, claims 1, 5; paragraphs [0030] to [0034]; fig. 1, 2).

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072431

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, the following two inventions (invention groups) are involved in claims.

(Invention 1) the inventions of claims 1-7

A functional film which is provided with an inorganic film that has a specific relation between the density and the thickness.

(Invention 2) the inventions of claims 8-14

A method for producing a functional film, which comprises a plurality of means for forming a film by plasma CVD and a means for controlling a gas flow.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, C23C16/50(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. B32B1/00-43/00, C23C16/00-16/56

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X Y A	JP 2009-274251 A (凸版印刷株式会社) 2009. 11. 26, 【請求項 1】【請求項 3】 - 【請求項 5】【0030】 - 【0034】【図 1】 【図 2】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4 8-14
Y	JP 2010-215967 A (富士フイルム株式会社) 2010. 09. 30, 【請求項 1】 & US 2010/0239482 A1	4

☒ 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

1 2 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 2

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)

河原 肇

4 S

3 7 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 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
X Y A	JP 2009-101548 A (凸版印刷株式会社) 2009. 05. 14, 【請求項 1】【請求項 4】【請求項 5】【0020】【図 2】 (ファミリーなし)	8, 10, 12-14 9, 11 1-7
Y	JP 2009-209381 A (富士フイルム株式会社) 2009. 09. 17, 【請求項 1】【0033】 & US 2009/0220803 A1	9, 11
A	JP 2010-274562 A (富士フイルム株式会社) 2010. 12. 09, 【図 3】 & US 2010/0304106 A1	1-14
A	JP 2007-17668 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 01. 25, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2008/096615 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 08. 14, 請求の範囲 & US 2010/0009147 A1 & EP 2116368 A1	1-14
A	JP 2007-190844 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 08. 02, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2007-41438 A (凸版印刷株式会社) 2007. 02. 15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-14

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と、請求項8に係る発明とは、支持体上に形成された複数の無機膜を有する機能性フィルムという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は文献1（JP 2009-274251 A, 【請求項1】【請求項5】【0030】-【0034】【図1】【図2】）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には、以下に示す2の発明（群）が含まれる。

（発明1）請求項1-7に係る発明。特定の密度及び厚さの関係を有する無機膜を備える、機能性フィルム。

（発明2）請求項8-14に係る発明。複数のプラズマCVDによる成膜手段及びガス流を制御する手段を備える、機能性フィルムの製造方法。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。