

(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1月31日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/015412 A1

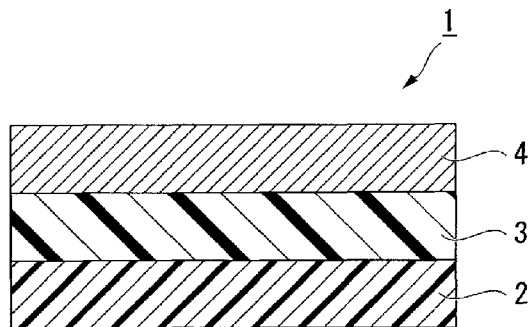
- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069158
- (22) 国際出願日: 2012年7月27日(27.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-165901 2011年7月28日(28.07.2011) JP
特願 2011-165902 2011年7月28日(28.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1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): 加納 満 (KANO Mitsuru) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 尽(SATO Jin) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 吉原 俊昭(YOSHIHARA Toshiaki) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 史朗, 外(SUZUKI Shirou et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, JP, 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,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED BODY, GAS BARRIER FILM, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATED BODY AND GAS BARRIER FILM

(54) 発明の名称: 積層体、ガスバリアフィルム、及びこれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A laminated body (1) according to the present invention is provided with: a base material (2); membrane-like or film-like undercoat layers (3, 103) which are formed on at least part of the outer surface of the base material (2); and an atomic layer deposition film (4) which is formed on the opposite side of the thickness-direction surfaces of the undercoat layers (3, 103) to the surface in contact with the base material (2). At least part of a precursor of the atomic layer deposition film (4) is bonded to the undercoat layers (3, 103), and the atomic layer deposition film (4) is formed like a film which covers the undercoat layers (3, 103).

(57) 要約: 本発明の積層体(1)は、基材(2)と、基材(2)の外面の少なくとも一部に形成された膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層(3, 103)と、アンダーコート層(3, 103)の厚み方向の両面のうち、基材(2)と接する面と反対側の面上に形成された原子層堆積膜(4)と、を備え、原子層堆積膜(4)の前駆体の少なくとも一部が、アンダーコート層(3, 103)に結合し、原子層堆積膜(4)はアンダーコート層(3, 103)を覆う膜状に形成されている。

WO 2013/015412 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

積層体、ガスバリアフィルム、及びこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材の外面に原子層堆積膜が形成された積層体、この積層体によって形成されたガスバリアフィルム、及びこれらの製造方法に関する。

本願は、2011年7月28日に、日本に出願された特願2011-165902及び特願2011-165901に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 物質を気体のように原子／分子レベルで動ける状態にする気相を用いて物体の表面に薄膜を形成する方法は、大別して、化学的気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）と物理的気相成長法（PVD：Physical Vapor Deposition）とがある。

[0003] PVDとして代表的なものには真空蒸着法やスパッタリング法などがあり、特に、スパッタリング法では、一般的に装置コストは高いが膜質と膜厚の均一性に優れた高品質な薄膜の成膜が行えるため、液晶ディスプレイなどの表示デバイス等に広く応用されている。

[0004] また、CVDは真空チャンバー内に原料ガスを導入し、熱エネルギーによって、基板上において1種類あるいは2種類以上のガスを分解または反応させて、固体薄膜を成長させるものである。このとき、成膜時の反応を促進させたり、反応温度を下げたりするために、プラズマや触媒（Catalyst）反応を併用するものもあり、それぞれ、PECVD（Plasma Enhanced CVD）、Cat-CVDなどと呼ばれている。このようなCVDでは成膜欠陥が少ないことが特徴であり、ゲート絶縁膜の成膜など半導体デバイスの製造工程に主に適用されている。

[0005] また、近年では、原子層堆積法（ALD法：Atomic Layer Deposition）が

注目されている。このALD法は、表面吸着した物質を表面における化学反応によって原子レベルで一層ずつ成膜していく方法であって、CVDの範疇に分類されている。なお、ALD法が一般的なCVDと区別されるのは、いわゆるCVD（一般的なCVD）は、単一のガスまたは複数のガスを同時に用いて基板上で反応させて薄膜を成長させるものである。それに対して、ALD法は、前駆体（TMA：Tri-Methyl Aluminum）、またはプリカーサとも云われている活性に富んだガスと反応性ガス（これもまたALDでは前駆体と呼ばれる）を交互に用い、基板表面における吸着と、これに続く化学反応によって原子レベルで一層ずつ薄膜を成長させていく特殊な成膜方法である。

[0006] ALD法の具体的な成膜方法は、基板上の表面吸着において、表面がある種のガスで覆われると、それ以上そのガスの吸着が生じない、いわゆるセルフ・リミッティング効果を利用し、前駆体が一層のみ吸着したところで未反応の前駆体を排気する。続いて、反応性ガスを導入して、先の前駆体を酸化または還元させて所望の組成を有する薄膜を一層のみ得たのちに反応性ガスを排気する。このような処理を1サイクルとし、このサイクルを繰り返して薄膜を成長させていくものである。したがって、ALD法では薄膜は二次元的に成長する。また、ALD法は、従来の真空蒸着法やスパッタリングなどとの比較では、もちろんのこと、一般的なCVDなどと比較しても、成膜欠陥が少ないことが特徴である。そのため、食品及び医薬品等の包装分野や電子部品分野など幅広い分野への応用が期待されている。

[0007] また、ALD法には、第2の前駆体を分解し、基板に吸着している第1の前駆体と反応させる工程において、反応を活性化させるためにプラズマを用いる方法がある。この方法は、プラズマ活性化ALD（PEALD：Plasma Enhanced ALD）、または、単に、プラズマALDと呼ばれている。

[0008] ALD法の技術そのものは、1974年にフィンランドのDr. Tuomo Suntolaによって提唱された。一般的に、ALD法は、高品質・高密度な成膜が得られるため、ゲート絶縁膜など半導体分野で応用が進められており、IT

R S (International Technology Roadmap for Semiconductors)にもそれらの記載がある。また、ALD法は、他の成膜法と比較して斜影効果（スパッタリング粒子が基板表面に斜めに入射して成膜バラツキが生じる現象）が無いなどの特徴があるため、ガスが入り込める隙間があれば成膜が可能である。そのため、ALD法は、深さと幅の比が大きい高アスペクト比を有する基板上のラインやホールの被膜のほか、三次元構造物の被膜用途でMEMS (Micro Electro Mechanical Systems)関連などにも応用が期待されている。

[0009] ところが、ALD法にも欠点がある。すなわち、ALD法を行うためには、特殊な材料を使用する点や、それによるコストアップなどが挙げられるが、最大の欠点は、成膜速度が遅いことである。例えば、通常の真空蒸着やスパッタリングなどの成膜法と比較して、5～10倍ほど成膜速度が遅い。

[0010] 以上述べてきたような成膜法を用いてALD法で薄膜を形成する対象は、ウェハやフォトマスクなどのように小さな板状の基板、ガラス板などのように大面積でフレキシブル性がない基板、またはフィルムなどのように大面積でフレキシブル性がある基板、など様々に存在する。これらの用途に対応して、これらの基板に薄膜を形成するための量産設備では、コスト面、取り扱いの容易さ、及び成膜品質などによって様々な基板の取り扱い方法が提案され、かつ実用化されている。

[0011] 例えば、ウェハでは基板一枚を成膜装置に供給して成膜し、その後、次の基板へ入れ替えて再び成膜を行う枚葉式成膜装置や、複数の基板をまとめてセットし、全てのウェハに同一の成膜を行うバッチ式成膜装置などがある。

[0012] また、ガラス基板などに成膜を行う例では、成膜の源となる部分に対して基板を逐次搬送しながら同時に成膜を行うインライン式成膜装置がある。さらには、主にフレキシブル基板に対してはロールから基板を巻き出し、搬送しながら成膜を行い、別のロールに基板を巻き取る、いわゆるロールツーロールによるコーティング成膜装置がある。フレキシブル基板だけでなく、成膜対象となる基板を連続搬送できるようなフレキシブルなシート、または一部がフレキシブルとなるようなトレイに載せて連続成膜するwebコーテ

ィング成膜装置も後者に含まれる。

[0013] いずれの成膜装置による成膜方法や基板取り扱い方法についても、コスト面や品質面や取り扱いの容易さなどから判断して、成膜速度が最速な成膜装置の組み合わせが採用されている。

[0014] なお、関連技術として、ALD法によって原子層蒸着を行うことで、プラスチック基板またはガラス基板上に気体透過バリア層を形成する技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この技術によれば、可撓性及び光透過性のあるプラスチック基板の上に発光ポリマーを搭載し、その発光ポリマーの表面と側面にALD法によって原子層蒸着を施している（トップコーティングしている）。これにより、コーティング欠陥を減らすことができると共に、数十ナノメートルの厚さにおいて桁違いで気体透過を低減させることが可能な光透過性のバリアフィルムを実現することができる。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特表2007-516347号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 以上述べたように、従来より、ALD法によって基材の外面に原子層堆積膜が設けられた積層体が広く知られ、これらの積層体は、ガスバリア性を有するガスバリアフィルムなどに好んで用いられている。しかしながら、発明者らの研究により、従来から知られている上記積層体は、原子層堆積膜が、高分子基材上に積層され、その成長形態が、従来Siウエハなどの無機結晶を基材とする場合と異なっている可能性が高いことを見出した。Siウエハを酸化処理したものを基板とする場合、前駆体の吸着サイトは結晶の格子と概ね同等の密度で存在し、多くの場合数サイクルの原子層堆積の間は三次元成長（島状成長）の期間の後、二次元成長モードで膜成長が進む。しかしながら高分子基材の場合は、前駆体の吸着サイトの分布密度が低く、隔離して

吸着した前駆体を核として三次元成長し拡大することで、近接する核が接触し連続膜となっていることを見出した。すなわち、高分子基材への原子層成長では上記の三次元成長の期間が長く、連続膜となり二次元成長による緻密な膜となるまでの期間が長く、原子層堆積膜の二次元成長の緻密な部分が少なくなることを意味する。ガスバリア性の観点からは二次元成長部分が少ないことは好ましくない。言い換えると、上記従来の積層体は、理想的なガスバリア性を有していないおそれがある。

また、前記の通り、二次元成長になるまでの期間が長いため緻密性が低い三次元成長部分が多くなるため、結合密度の低下だけでなく、原子層堆積膜の機械強度の低い部分が多くなるために接着強度が低くなる可能性が高い。

[0017] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、ガスバリア性の高い積層体及びガスバリアフィルム並びにこれらの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の第一の態様は、基材と、前記基材の外表面の少なくとも一部に形成された膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層と、前記アンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に形成された原子層堆積膜と、を備え、前記原子層堆積膜の前駆体の少なくとも一部が、前記アンダーコート層に結合し、前記原子層堆積膜は前記アンダーコート層を覆う膜状に形成されていることを特徴とする積層体である。

[0019] また、前記アンダーコート層はバインダーと無機物質とを有し、前記原子層堆積膜の前駆体の少なくとも一部は、前記アンダーコート層に含まれる前記無機物質に結合してもよい。

[0020] また、前記バインダーは有機バインダーであり、前記アンダーコート層の主成分は前記無機物質であってもよい。

[0021] また、前記バインダーは無機バインダーであり、前記アンダーコート層の主成分は前記無機物質であってもよい。

[0022] また、前記バインダーは有機／無機混合のハイブリッドバインダーであり

、前記アンダーコート層の主成分は前記無機物質であってもよい。

[0023] また、前記基材と接する面と反対側の面上に前記無機物質の少なくとも一部が露出されており、露出されている前記無機物質の外面に前記原子層堆積膜の前駆体が結合していてもよい。

[0024] また、前記無機物質は粒子状の無機粒子であってもよい。

また、前記無機物質は層状構造の層状化合物であってもよい。

また、前記無機物質はゾル状もしくはゲル状の重合体であってもよい。

[0025] また、前記アンダーコート層は、有機高分子を含有し、前記原子層堆積膜の前駆体の少なくとも一部は、前記アンダーコート層に含有された前記有機高分子の官能基に結合していてもよい。

[0026] また、前記アンダーコート層の主成分は前記有機高分子であってもよい。

[0027] また、前記有機高分子の官能基はO原子を有していてもよい。

また、前記O原子を有する官能基は、OH基、COOH基、COOR基、COR基、NCO基、SO₃基のいずれかであってもよい。

[0028] また、前記有機高分子の官能基はN原子を有していてもよい。

前記N原子を有する官能基は、NH_x基（Xは整数）であってもよい。

[0029] また、前記アンダーコート層は、前記基材と接する面と反対側の面の少なくとも一部が、プラズマ処理または加水分解処理によって表面処理され、前記有機高分子の官能基が高密度化されていてもよい。

[0030] また、前記アンダーコート層は、少なくとも前記基材と接する面と反対側の面に無機物質が含まれていてもよい。

[0031] 本発明の第二の態様は、上記第一の態様の積層体がフィルム状に形成されていることを特徴とするガスバリアフィルムである。

[0032] 本発明の第三の態様は、基材を載置する第1の工程と、前記第1の工程で載置された基材の外面の少なくとも一部に、バインダーと無機物質とを有する膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層を形成する第2の工程と、前記第2の工程で形成されたアンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に露出している前記バインダーの一部を除去

し、前記無機物質の少なくとも一部を該アンダーコート層の面上に露出させる第3の工程と、原子層堆積膜の前駆体が、前記第3の工程で露出された無機物質に結合するように、前記アンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に前記原子層堆積膜を成膜する第4の工程と、を含むことを特徴とする積層体の製造方法である。

[0033] また、前記第3の工程では、プラズマエッチングにより前記バインダーの一部を除去してもよい。

[0034] 本発明の第四の態様は、基材を載置する第1の工程と、前記第1の工程で載置された基材の外側の少なくとも一部に、有機高分子を含有する膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層を形成する第2の工程と、前記第2の工程で形成されたアンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面の一部を表面処理し、前記有機高分子の官能基を高密度化させる第3の工程と、原子層堆積膜の前駆体が、前記第3の工程で高密度化された前記有機高分子の官能基に結合するように、前記アンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に前記原子層堆積膜を成膜する第4の工程と、を含むことを特徴とする積層体の製造方法である。

[0035] また、上記第四の態様における前記第3の工程では、プラズマエッチングまたは加水分解処理により前記アンダーコート層の表面処理を行い、前記有機高分子の官能基を高密度化させてもよい。

[0036] 本発明の第五の態様は、上記第三の態様または上記第四の態様の積層体の製造方法によって製造された積層体をフィルム状に形成することを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法である。

発明の効果

[0037] 本発明の積層体及びガスバリアフィルムはガスバリア性が高い。また本発明の積層体及びガスバリアフィルムの製造方法によればガスバリア性の高い積層体及びガスバリアフィルムを製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0038] [図1]本発明の第1実施形態にかかる積層体の構成を示す断面図である。
- [図2]図1に示す積層体の製造工程を要約したフローチャートである。
- [図3]ガスバリア層を有する本実施例の積層体とガスバリア層を有しない比較例の積層体について水蒸気透過率を比較した図である。
- [図4]本発明の第2実施形態にかかる積層体の構成を示す断面図である。
- [図5A]有機高分子の官能基の化学式を示す図であり、メチル基を示す。
- [図5B]有機高分子の官能基の化学式を示す図であり、水酸基を示す。
- [図5C]有機高分子の官能基の化学式を示す図であり、アミド基を示す。
- [図6]ウレタン樹脂の官能基であるイソシアネート基の化学式を示す図である。
- [図7]ポリイミド樹脂の官能基であるイミド基の化学式を示す図である。
- [図8]P E Sの官能基であるスルホン基の化学式を示す図である。
- [図9]P E Tの官能基であるエステル基の化学式を示す図である。
- [図10]アンダーコート層に無機化合物を添加した場合の前駆体の結合状態を示す模式図である。
- [図11]図4に示す積層体の製造工程を要約したフローチャートである。
- [図12]X線光電子分光法によって得られた、プラズマ処理を行わない基材P E Tの表面特性である。
- [図13]X線光電子分光法によって得られた、プラズマ処理を行った基材P E Tの表面特性である。
- [図14]A L D膜のT i O₂の前処理条件とガスバリア性の関係を示す特性図である。
- [図15]アンダーコート層を有する本実施例の積層体とアンダーコート層を有しない比較例の積層体について水蒸気透過率を比較した図である。

発明を実施するための形態

[0039] (第1実施形態)

本発明の第1実施形態について説明する。

本実施形態に係る積層体は、基材と原子層堆積膜との間にアンダーコート

層を有している。このアンダーコート層は無機物質が分散された層である。また、原子層堆積膜の前駆体はガス状の物質であり、アンダーコート層の表面に露出された無機物質に結合しやすい。さらに、アンダーコート層の表面には、多数の無機物質が露出しているので、各無機物質に結合した原子層堆積膜の前駆体同士が、互いに結合する。これにより、アンダーコート層の面方向に成長する二次元状の原子層堆積膜が生じる。その結果、積層体の膜厚方向にガスが透過するような隙間が生じ難くなり、ガスバリア性の高い積層体を実現することができる。

また、前記のアンダーコート層を設けることで、前駆体の吸着サイト密度が向上するので、原子層堆積層とアンダーコート層間の結合密度が向上し、原子層堆積層のアンダーコート層および基材への接着強度が向上する。

[0040] 《本発明へのアプローチ》

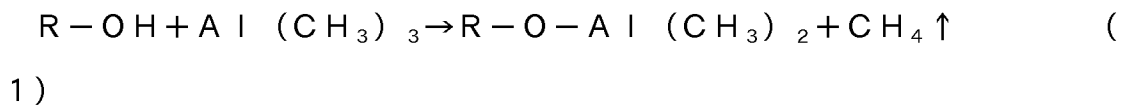
原子層堆積法（ALD法）によって製造された原子層堆積膜を備えた積層体は、薄膜無線EL、ディスプレイ、半導体メモリ（DRAM）など、ガラス基板やシリコン基板などの電子部品基板として商業生産が行われている。一方、本発明の対象となる積層体の基材は、フレキシブル性を有する高分子基材が対象である。ところが、現状では、高分子基材に対するALD法のプロセスは詳細には研究されていないのが実情である。そこで、高分子基材が、電子部品基板と同様に原子層堆積膜が成長すると想定して、高分子基材に対する原子層堆積膜の成長過程を考察しながら、本発明の積層体へのアプローチを試みた。

[0041] 一般的に、電子部品基板上の原子層堆積膜は二次元成長すると考えられているが、実際には、高分子基材（例えば、PET：ポリエチレンテレフタレート）上の原子層堆積膜は二次元成長していない。言い換えると、高分子基材へのALD法のプロセスによる原子層堆積膜の薄膜形成では、ALD法による本来の二次元成長ができていないおそれがある。その主な原因は、高分子基板上の「吸着サイトの密度」と「吸着サイトの配置」にあると考えられる。このような原因のため、薄い膜厚では原子層堆積膜の性能を十分に発揮

しないため、原子層堆積膜は3 nm、または30原子層以上にする必要がある。

[0042] 第1の原因となるALD法における前駆体の吸着サイトの密度については、次のように考える。すなわち、ガス状の前駆体（TMA：Tri-Methyl Aluminum）や $TiCl_4$ などの金属含有前駆体）が、高分子基材（以下、単に基材と言うこともある）の表面へ化学吸着してALD法のプロセスの第1ステップとなる。このときの前駆体と基材の官能基（Functional Group）の反応性と官能基の密度が化学吸着に大きく影響する。

[0043] 例えば、ポリマー（重合体）の場合は、次の式（1）に示すように、原子層堆積膜における前駆体が吸着サイトに吸着する。



すなわち、式(1)において、高分子鎖に存在するOH基に前駆体が吸着する。

[0044] 原子層堆積膜の前駆体は、高分子鎖のOHやCOOH基などの官能基に吸着することができるが、アルキル基などの非極性の部分には吸着しにくい。そこで、前駆体の吸着力を高める目的で O_2 や N_2 を含むガスを使用してプラズマ処理を行い、高分子基材の表面に官能基の導入が行われる。しかし、高分子の種類によっては、プラズマ処理が高分子鎖の切断を起こす場合もある。このようにして高分子鎖に切断が生じた箇所は物理的強度が低下し、低い凝集力の部分となり、weak boundary layer（接着力の弱い界面境界層）を形成して接着強度の低下につながる。したがって、高分子基材の表面へ官能基を導入するためのプラズマ処理は接着強度の面から制約がある。

[0045] また、官能基の密度が低い場合は、前駆体の各吸着サイトは隔離した状態で配置される。このように、吸着サイトが隔離した状態で配置されている場合は、原子層堆積膜の成長は吸着サイトを核として三次元成長することになる。すなわち、吸着サイトの密度が低いと、前駆体にとって原子層堆積膜が三次元に広がって、OHなどの箇所に前駆体がまばらに吸着するため、原子

層堆積膜は孤立した核を中心に柱状に成長することになる。

このように、孤立した核から成長した原子層体積膜は、基材との結合密度が低く、接着性も低くなる可能性が高い。

[0046] 次に、第2の原因となる吸着サイトの配置（つまり、前駆体の拡散）については、次のように考える。一般的に、高分子フィルムは結晶領域と非結晶領域が混在しているとされる。そのため、非結晶領域では、フリーボリューム（自由体積）と呼ばれる高分子鎖が存在していない空間があり、その空間を通過して気体は拡散・透過してしまう。また、気体状の前駆体も、吸着サイトに吸着するまではフリーボリュームの空間を透過することになる。

[0047] 以上のような理由から、高分子基材を対象としたALD法のプロセスにおいては、前駆体は高分子基材の表面から内部に拡散し、三次元的に散在する官能基に吸着して、当該吸着サイトが原子層堆積膜の核となる。この核は3次的に散在するために、ある核が隣りの核と接触して連続膜になるまでは3次的成長モードとなる。よって、連続膜となり二次元成長による緻密な膜となるまでの期間が長く、原子層堆積膜の二次元成長の緻密な部分が少なくなることを意味する。そのため、原子層堆積膜の隙間を通過してガスが通過してしまう。さらには、フリーボリュームの空間を通して気体が通過してしまう。したがって、高度なガスバリア性が得られない。

また、前記の通り、二次元成長になるまでの期間が長いこと緻密性が低い三次元成長部分が多くなるため、結合密度の低下だけでなく、原子層堆積膜の機械強度の低い部分が多くなるために接着強度が低くなる可能性が高い。

[0048] そこで、本実施形態では、（1）前駆体の吸着サイトの密度を高くすること、（2）前駆体の高分子基材への拡散を阻止すること、の2点を実現するために高分子基材上に無機物質を含有するアンダーコート層を設ける。すなわち、前駆体の吸着サイトを高密度で高分子基材の表面に二次元的に配置させるために、ALD法のプロセスに先立って高分子基材上に無機物質を含有するアンダーコート層を設ける。なお、前駆体の吸着サイトの密度を高くするためには、高密度にある無機物質の吸着サイトを利用する。このようにし

て、高分子基材上に無機物質（無機化合物）を含有するアンダーコート層を設けることにより、前駆体を含むガスは無機物質を含むアンダーコート層を透過しにくくなる。

また、吸着サイト密度が高くなるために、原子層堆積層のアンダーコート及び基材への接着性が向上する。

[0049] 〈積層体の構成〉

図1は、本発明の実施形態にかかる積層体の構成を示す断面図である。図1に示すように、積層体1は、高分子材料で形成された基材2と、基材2の表面に形成された膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層（以下、UC層という）3と、UC層3の厚み方向の両面のうち基材2と接する面と反対側の面上に形成された原子層堆積膜（以下、ALD膜という）4とを備えている。なお、UC層3は、バインダーに無機物質（無機材料）が添加された構成となっている。また、ALD膜4の前駆体は、UC層3に含まれる相互の無機物質と結合して、ALD膜4がUC層3を覆うように膜状に形成されている。

[0050] ここで、UC層3の特徴について説明する。UC層3は、バインダーと無機物質（無機材料）から形成されている。このとき、無機物質は高分子と異なりフリーボリュームが小さい。また、無機物質は、高分子のようにガラス点移転が存在しないので、高温プロセスでも特性が変化しない。すなわち、高分子は、ガラス点移転以上では非結晶部分はブラウン運動を開始し、フリーボリュームでのガス拡散速度は大きくなるが、無機物質はこのようにガラス点移転による現象は存在しない。

[0051] また、UC層3に用いられる無機物質は層状化合物である。したがって、このような層状化合物の無機物質は、基材2のコーティング表面にほぼ平行に配向される。また、ALD膜4における前駆体ガスを含んだ全てのガスは、層状化合物の無機物質の内部を拡散することはできない。

[0052] さらに、必要に応じて、層状化合物の無機物質の表面が露出するようにUC層3の表面をエッチングする。すなわち、基材2の上に露出したUC層3

における層状化合物の無機物質の表面に、所望の官能基を導入させるためにプラズマ処理を行ってUC層3の表面をエッチングする。

[0053] 上記のような特性を有するUC層3を、例えば、高分子の基材2の表面に設ける場合は、基材2の表面には前駆体の吸着サイトが高密度に配置される。しかも、UC層3における層状化合物の無機物質は基材2の表面に平行に配置される。したがって、UC層3は、基材2の表面積を殆んど均一に覆うために、吸着サイトは二次元的に配置され、ALD膜4の二次元成長が促進される。さらに、UC層3における層状化合物の無機物質の部分は、ALD膜4を形成するためのALDのプロセス温度が高温となっても、一般の可塑性高分子のようにガラス転移しないため、安定したALD膜4の膜成長が行われる。

[0054] なお、UC層3のバインダーは、有機バインダー、無機バインダー、または有機・無機混合のハイブリッドバインダーのいずれであってもよい。

[0055] このような構成の積層体1によれば、ALD膜4に対向するUC層3の面に層状化合物の無機物質が露出するので、該無機物質の外面にALD膜4の前駆体が適正に結合する。特に、無機物質を粒子状や層状構造にすることによってALD膜4の前駆体との結合力を高めることができる。さらに、好ましくは、該無機物質をゾル状またはゲル状の重合体にするにより、最適な結合力が得られる。

[0056] また、本実施形態の積層体1によれば、官能基が高密度に配置された表面が形成されるので、ALD法だけではなく、他の薄膜成長法（例えば、真空蒸着、スパッタリング、CVDなど）においても、核密度の高い成長モードにより緻密な薄膜形成を行うことが期待できる。

[0057] 〈積層体の製造工程〉

図1に示す積層体1は次のような製造工程によって実現される。なお、この製造工程は一例を示すものであって、この内容に限定されるものではない。すなわち、

1. 必要に応じて、高分子の基材2にプラズマ処理、またはプライマー処理

を行う。

2. UC層3を形成するためのアンダーコート材料（溶液）を準備する。

ここでは、有機バインダー、無機バインダー、または無機・有機混合のハイブリッドバインダーと、無機物質（例えば、無機粒子）と、溶媒とを準備する。

なお、有機バインダーとしては、ポリエステルアクリレート、またはウレタンアクリレートを用いる。無機・有機混合のハイブリッドバインダーとしては、ポリビニルアルコールと金属アルコキシド（TEOS）の加水分解物を用いる。無機バインダーとしては、前記の金属アルコキシド（TEOS）の加水分解物などを用いることができる。

[0058] 3. 無機物質として無機粒子を準備する。このとき、無機粒子は、球状の無機粒子、または無機粒子が層状化合物のものを準備する。

4. 上記の2～3の材料を用いたアンダーコート処理によりUC層3を形成する。

5. 必要に応じて、UC層3の表面のエッチング処理を行う。

6. 原子層堆積法（ALD法）によってALD膜4を形成する。

なお、ALD膜4を二次元成長させるための促進案として、無機物質の層状化合物や吸着サイトとなるシラノールをアンダーコート処理時に含有させることが望ましい。

[0059] 図2は、図1に示す積層体1の製造工程を要約したフローチャートである。図2において、まず、薄膜形成装置（半導体製造装置等）に高分子の基材2を載置する（ステップS1）。次に、薄膜形成装置に載置された基材2の表面に、バインダーと無機物質との複合材料からなる膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層（UC層）3を形成する（ステップS2）。

[0060] さらに、ステップS2で形成されたUC層3の表面（つまり、基材2と接する面と反対側の面）に露出しているバインダーの一部を除去し、無機物質を無機物質の表面に露出させる（ステップS3）。そして、ステップS3で露出された無機物質に原子層堆積膜（ALD膜）4の前駆体が結合するよう

に、UC層3の表面にALD膜4を形成する（ステップS4）。

[0061] なお、ステップS3においては、プラズマエッチングによりバインダーの一部を除去することが望ましい。すなわち、有機バインダーを用いた場合は、UC層3の表面で無機物質（無機粒子）がこの有機バインダーで被覆されているおそれがあるので、プラズマエッチングによってUC層3の表面の有機バインダーを除去する必要がある。このようにして、上記のステップS1からステップS4の工程により、UC層3の表面に緻密にALD膜4を形成することができるので、積層体1のガスバリア性を高くすることが可能となる。

[0062] ステップS1からステップS4までの各ステップについては、各ステップを同じ装置内で行ってもよく、各ステップを別の装置で行ってもよい。また、ステップS3の後であってステップS4の前において、無機物質を露出させたUC層3の表面に、さらにプラズマ処理を行って所望の官能基を導入させてもよい。

[0063] 〈UC層に用いる無機物質〉

次に、アンダーコート層（UC層）3に用いられる無機化合物（無機物質）について詳細に説明する。無機物質は次の点に留意して選択される。すなわち、無機粒子からなる無機物質の選択要素としては、無機粒子の形状は、球状に近い粒子と板状の粒子とがあるが、いずれの粒子を使用することができる。

[0064] 無機粒子の粒子サイズ（粒子径）については、基材2の平滑性に影響しないように、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下とする。また、無機粒子のサイズは、UC層3の光学特性（すなわち、光線透過率、ヘイズ：全透過光に対する拡散透過光の割合）への影響を極力避けるために、可視光線の波長より十分小さな粒子サイズのものが望ましい。なお、無機物質が層状化合物の場合は、アスペクト比（Z）が50以上、厚みが50nm以下、好ましくは20nm以下のものを選択する。但し、Lを平均粒子径、aを無機粒子の材料の厚みとしたとき、 $Z=L/a$ である。

[0065] 無機粒子の光学特性については、透明なバリアコーティングの観点から着色は好ましくない。特に、UC層3のバインダーと無機粒子との屈折率のマッチングをとる必要がある。すなわち、UC層3において、バインダーの屈折率と無機粒子の屈折率が大きく異なると、UC層3の界面における反射が大きくなる。その結果、UC層3における光線透過率の低下やヘイズの増大につながる。

[0066] 無機粒子の分散性については、バインダーへの分散が良いために、二次凝集が起き難い。また、無機物質が層状化合物の場合は、バインダーとの親和性（インターカレーション：化学結合）がよい。

[0067] 無機粒子の安定性については、積層体1が太陽電池として使用される場合は20～30年の使用期間が想定されるので、積層体1が高温・高湿及び極低温で長期間使用されても無機物質が化学的に安定である必要がある。なお、無機物質の安全性については、積層体1の製造過程、使用中、及び廃棄処理、のあらゆる段階において環境に害を及ぼさないことが必要である。

[0068] 〈無機物質の種類〉

UC層3に用いられる無機物質を無機粒子とした場合の材料候補については、体質顔料の候補より、例えば、粘度鉱物の一種であるカオリナイトより粒径が大きい、ハロイサイト、炭酸カルシウム、無水ケイ酸、含水ケイ酸、またはアルミナなどが挙げられる。また、無機物質を層状化合物とした場合は、人工粘土、フッ素金雲母、フッ素四ケイ素雲母、テニオライト、フッ素バーミキュライト、フッ素ヘクトライト、ヘクトライト、サポライト、スチブンサイト、モンモリロナイト、バイデライト、カオリナイト、またはフライボントイト、グラフェン及びその誘導体などが挙げられる。

グラフェン又はその誘導体は、バインダーの溶媒との親和性を考慮して選定される。例えば、PVAやアクリルの水性溶媒のバインダーを使用する場合、グラフェンのアルコール分散液（（株）インキュベーション・アライアンス社 GF3IPA-D1）又は水分散液（（株）インキュベーション・アライアンス社 GF3W1-D1）、グラフェン酸化物の水分散液（An

gston Materials社、N002-PSなど)を選定してよい。有機溶媒系のバインダーにはフレーク状のグラフェン(Angston Materials社、N002-PDRなど)を溶媒に適宜分散させて用いてよい。

グラフェン又はその誘導体を無機物質として用いたときの塗布方法は、塗布液の固形分、目標塗布量、均一性等適性を考慮し、バーコート、ロールコート、スロットダイコート、グラビアコートなどから適宜選定する。なお、グラフェンおよびその誘導体をバインダーとの配合する場合、混合性に優れるものであれば上記の材料選定方法でも実施可能である。

[0069] さらに、層状粘度鉱物として、パイロフェライト、タルク、モンモリロナイト(人工粘土と重複)、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、バーミュキュライト、セリサイト、海緑石、セラドナイト、カオリナイト、ナクライト、デッカイト、ハロサイト、アンチゴライト、クリソタイル、アメサイト、クロンステダイト、シャモサイト、緑泥石、アレバルダイト、コレンサイト、またはトスダイトなどの無機物質を層状化合物として用いることもできる。

[0070] なお、体質顔料以外の無機粒子(球状粒子)としては、多結晶性化合物である、ジルコニア、チタニアなどの金属酸化物、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどの一般化学式が $MM' O_x$ などで表されるに金属原子(M、M' ...)が2種以上含まれる金属酸化物、などである。

[0071] 〈無機粒子の具体例〉

次に、UC層3に用いられる市販の無機粒子の具体的な例について説明する。UC層3に用いられる無機粒子としては、一般的には、下記のようなシリカ微粒子が用いられる。

◎コロイダルシリカ：日産化学工業(株)製のスノーテックスXS(登録商標)

このコロイダルシリカは、Naで安定化された超小粒子系シリカゾルであり、SiO₂30%、粒子径4~6nm、pH9.0~10.0、粘度1.0

～7.0 mPa・sである。

◎オルガノシリカゾル：日産化学工業（株）製のMEK-ST（登録商標）

このオルガノシリカゾルは、メチルエチルケトン分散シリカゾルであって、SiO₂30%、粒子径10～20nm、粘度1.0～5.0mPa・s、水分0.5%以下である。

◎反応性異形シリカ微粒子：日揮触媒化成（株）製のDPIO39SIV（登録商標）

この反応性異形シリカ微粒子は、平均1次粒径20nm、平均連結数3.5個、平均2次粒径55nm、固形分30%、MIBK溶剤、光硬化性基はメタクリロイル基である。

◎反応性シリカ微粒子：日産化学工業（株）製のMIBK-SD（登録商標）

この反応性シリカ微粒子は、平均1次粒径12nm、固形分30%、MIBK溶剤、光硬化性基はメタクリロイル基である。

[0072] 〈無機物質の層状化合物の具体例〉

次に、UC層3に用いられる無機物質の層状化合物の具体的な例について説明する。無機物質の層状化合物としてはモンモリロナイトが用いられる。すなわち、モンモリロン石 (Montmorillonite) は、鉱物（ケイ酸塩鉱物）の一種であって、スメクタイトグループに属する鉱物である。その化学組成は、 $(Na, Ca)_{0.33} (Al, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$ の単斜晶系である。このモンモリロナイトは粘土鉱物の一つであって、熱水変質を受けた岩石に含まれる。その岩石に含まれるモンモリロナイトうち、濡らしたリトマス紙を赤く変色させる性質を持つものは酸性白土と呼ばれる。なお、モンモリロナイトの名前は、1847年にフランスのモンモリヨンの地名にちなんで命名された。このモンモリロナイトの諸特性については、後述の〈付記〉に記載する。

[0073] 〈UC層に用いられる有機バインダー〉

次に、UC層3に用いられる有機バインダーについて説明する。有機バイ

ンダーは使用される溶媒によって水系と溶剤系とに分類される。水系の有機バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。また、溶剤系の有機バインダーとしては、アクリルエステル、ウレタンアクリル、ポリエステルアクリル、ポリエーテルアクリルなどが挙げられる。

[0074] 次に、UC層3に用いられる有機バインダーのさらに詳細な具体例について説明する。

1. O原子含有樹脂の有機バインダー

O原子含有樹脂の有機バインダーとして好ましい材料は、次のようなものである。水酸基(OH)含有樹脂として、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、多糖類などである。なお、多糖類は、セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、キチン、キトサンなどである。また、カルボニル基(COOH)含有樹脂として、カルボキシビニルポリマーなども好ましい材料である。

[0075] それ以外のO原子含有樹脂の有機バインダーとしては、ケトン基(CO)含有樹脂の、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、脂肪族ポリケトンなどである。また、エステル基(COO)含有樹脂の、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)などを用いることもできる。その他、上記の官能基を含むエポキシ系樹脂やアクリル系樹脂などを用いてもよい。

[0076] 2. N原子含有樹脂の有機バインダー

N原子含有樹脂の有機バインダーとして好ましい材料は、次のようなものである。イミド基(CONHCO)含有樹脂の、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、脂環族ポリイミド、溶剤可溶型ポリイミドなど

である。なお、脂環族ポリイミドについては、通常は、芳香族ポリイミドは芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンから得られるが、透明性がないため、ポリイミドの透明化として酸二無水物あるいはジアミンを脂肪族または脂環族に置き換えることも可能である。また、脂環族カルボン酸は、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物などがある。さらに、溶剤可溶型ポリイミドとしては、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどがある。

[0077] また、N原子含有樹脂の有機バインダーの好ましい材料として、アミド基(NHCO)含有樹脂の、ナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどもある。さらに、イソシアネート基(NHCOO)含有樹脂のウレタン樹脂などもある。なお、ウレタン樹脂は密着層としても使用することができる。その他、アミノ基(NH)含有樹脂を使用することもできる。

[0078] 3. S原子含有樹脂の有機バインダー

S原子含有樹脂の有機バインダーとして使用できる材料は、次のようなものがある。すなわち、スルホニル基(SO₂)含有樹脂の、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリスルホン(PSF)、ポリフェニルスルホン(PPS)などである。このうち、PESとPSFは耐熱性が高い材料である。さらに、ポリマーアロイ、ポリブチレンテレフタレート系ポリマーアロイ、ポリフェニレンスルフィド系ポリマーアロイなども有機バインダーとして使用できる。なお、ポリマーアロイは、上記の高分子を必要に応じてポリマーの複合化(アロイ、ブレンド、コンボジット)してもよい。

[0079] <UC層に用いられる有機・無機混合のハイブリッドバインダー、及び無機バインダー>

UC層3に用いられる有機・無機混合のハイブリッドバインダー/無機バインダーとしては、金属アルコキシド(無機化合物の前駆体)があり、一般式としてR₁(M-OR₂)で表わされるものである。但し、R₁、R₂は

炭素数1～8の有機基、Mは金属原子である。なお、金属原子Mは、Si、Ti、Al、Zrなどである。

[0080] 金属原子MがSiでR1 (Si-OR2) で表わされるものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラプトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどがある。

[0081] 金属原子MがZrでR1 (Zr-OR2) で表わされるものとしては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウムなどがある。

[0082] 金属原子MがTiでR1 (Ti-OR2) で表わされるものとしては、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラプトキシチタニウムなどがある。

[0083] 金属原子MがAlでR1 (Al-OR2) で表わされるものとしては、テトラメトキシアルミニウム、テトラエトキシアルミニウム、テトライソプロポキシアルミニウム、テトラプトキシアルミニウムなどがある。

[0084] 〈付記〉

次に、UC層3における無機物質の層状化合物として用いられるモンモリロナイトについて詳細に説明する。ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、層状ケイ酸塩鉱物の一種であるスメクタイトに分類される粘土鉱物である。モンモリロナイトの結晶構造は、ケイ酸四面体層-アルミナ八面体層-ケイ酸四面体層の3層が積み重なっており、その単位層は厚さ約10 Å (1 nm)、広がり約0.1～1 μmという極めて薄い板状になっている。

[0085] アルミナ八面体層の中心原子であるAlの一部がMgに置換されることで陽電荷不足となり、各結晶層自体は負に帯電しているが、結晶層間にNa+・K+・Ca+・Mg+などの陽イオンを挟むことで電荷不足を中和し、モンモリロナイトは安定状態となる。そのため、モンモリロナイトは結晶層が何層も重なり合った状態で存在している。層表面の負電荷及び層間陽イオンが色々な作用を起こすことによって、モンモリロナイトの特異的性質は発揮さ

れる。

[0086] モンモリロナイトのイオン交換性については、モンモリロナイト単位層表面の負電荷と層間陽イオンとの結合力が弱いため、他のイオンを含む溶液を触媒とすると、層間陽イオンと液中の陽イオンは瞬間的に反応を起こし、陽イオン交換が生じる。水中に放出された陽イオンの量を測定すれば、モンモリロナイトの反応関与電荷量（すなわち、陽イオン交換容量：CEC）を知ることができる。陽イオン交換容量は溶液のpHや濃度によって変わり、モンモリロナイトはpH6以上になると陽イオン交換容量が増加すると知られている。

[0087] モンモリロナイトの吸着能については、モンモリロナイトは層状構造をしているため、極めて大きな表面積を有している。したがって、その表面積上において、層表面の酸素原子や水素基との水素結合、及び、層間において層間負電荷や層間陽イオンとの静電気結合などが生じることで、吸着能を発揮する。モンモリロナイトは、特に極性分子に作用しやすい。

[0088] モンモリロナイトの膨潤性については、モンモリロナイトは水と接触すると、水を吸着し膨らむ（膨潤する）作用がある。この作用は層間陽イオンと水分子との相互作用によって生じる。モンモリロナイトの単位層表面の負電荷と層間陽イオンとの結合力は、層間陽イオンと水分子の相互作用エネルギーより弱いため、層間陽イオンが水分子を引き寄せる力により層間が押し広げられるというのが膨潤のメカニズムである。基本的に層間陽イオンと水分子の相互作用が限界に達すると膨潤は終了となる。

[0089] モンモリロナイトの粘性については、モンモリロナイトは何層にも重なった状態で安定化しており、その端部は正電荷を帯び、側部は負電荷を帯びている。モンモリロナイトを水に分散させると層同士が静電氣的結合を起こし、カードハウス構造（電氣的結合による立体構造）を形成する。このカードハウス構造を形成しようとする力が抵抗となり、モンモリロナイト分散液には粘性が生じる。また、カードハウス構造がある程度進行すると分散液はゲル化し、せん断を加えると粘性分散液に戻る。これがチクソトロピー性のメ

カニズムである。

[0090] 次に、モンモリロナイトの親有機化ベントナイトについて述べる。モンモリロナイトは陽イオン交換性を利用して層間に有機化剤を入れ込み、有機溶媒や樹脂への分散を可能にした親有機化ベントナイトとなる。なお、有機化剤はジメチルジステアリルアンモニウム塩やトリメチルステアリルアンモニウム塩といった第4級アンモニウム塩が一般的に用いられている。使用状況によってペンシル基やポリオキシエチレン基を有するアンモニウム塩を用いたり、アンモニウム塩ではなくフォスフォニウム塩やイミダゾリウム塩などを用いたりする場合もある。

[0091] 《実施例》

次に、上記の実施形態に基づいて実現した原子層堆積膜によるガスバリア層を備えた積層体の具体的な実施例について説明する。

[0092] 〈ガスバリア層の成膜方法〉

高分子基板にUC層を設けた上面に、ALD法によってTiO₂膜を成膜した。このとき、原料ガスは四塩化チタン(TiCl₄)とした。また、原料ガスと同時に、プロセスガスとしてN₂を、パージガスとしてN₂を、反応ガス兼プラズマ放電ガスとしてO₂を、それぞれ、成膜室へ供給した。その際の処理圧力は10~50Paとした。さらに、プラズマガス励起用電源は13.56MHzの電源を用い、ICPモードでプラズマ放電を実施した。

[0093] また、各ガスの供給時間は、TiCl₄とプロセスガスを60msec、パージガスを10sec、反応ガス兼放電ガスを3secとした。そして、反応ガス兼放電ガスを供給すると同時に、ICPモードでプラズマ放電を発生させた。なお、このときのプラズマ放電の出力電力は250wattとした。また、プラズマ放電後のガスパージとして、パージガスO₂とN₂を10sec供給した。このときの成膜温度は90℃とした。

[0094] 上記のようなサイクル条件におけるTiO₂の成膜速度は次のようになった。すなわち、単位成膜速度が約0.9Å/サイクルであるため、110サイクルの製膜処理を実施して膜厚10nmの成膜を行ったところ、成膜の合計時間

は約43minとなった。

[0095] 〈プラズマエッチング〉

高分子基板にUC層を設けた上面をプラズマアッシャー装置に載置し、酸素プラズマでUC層表面のバインダーをエッチングし、UC層に含まれる無機物質を表面に露出させた。露出の状態はSEM〈電子顕微鏡〉を用いて確認した。エッチングの条件は、バレル型のプラズマアッシャー装置を用い、その時のRFプラズマ(13.56MHz)の出力は500w、酸素ガス流量は300sccm、圧力は50Paで行った。エッチング時間は無機物質の露出状態を確認して決定した。

[0096] 〈ガスバリア層の水蒸気透過率〉

次に、上記の実施形態に基づいて実現したガスバリア層を備えた積層体の水蒸気透過率の実験結果について、幾つかの実施例を説明する。なお、ここで行った各実施例の実験結果は、上記の実施形態で実現した積層体のガスバリア性について、水蒸気透過度測定装置(モダンコントロール社製 MOCON Aquatran(登録商標))を用いて、40℃/90%RHの雰囲気中で水蒸気透過率を測定したものである。図3は、ガスバリア層を有する本実施例の積層体とガスバリア層を有しない比較例の積層体について水蒸気透過率を比較した図である。したがって、図3を参照しながら各実施例の優位性について説明する。

[0097] 〈ラミネート〉

上記の実施形態に基づいて実現したガスバリア層を備えた積層体を、接着剤を使用して他のポリエチレンテレフタレート(PET)の延伸フィルムとラミネートを行い、貼合物の剥離強度の測定を行った。ラミネートに先立ち、ガスバリア層を備えた積層体と貼合する相手方のポリエチレンテレフタレート(PET)の延伸フィルム(100μ厚)に酸素プラズマ処理(出力電力300watt、処理時間180秒)を実施した。次に、該酸素プラズマ処理面にウレタン系接着剤(三井化学 A-315/A-10)を乾燥重量が3g/cm²になるように塗布、乾燥を行い、ガスバリア層積層体と貼り合せ、40℃のオーブン

中で4日間保存、ウレタン接着剤の硬化を行った。

[0098] 〈剥離試験〉

前記の、硬化を行った試料を、長さ300mm×幅10mmの大きさの試験片に切り出し、インストロン型引張試験機を用い、T型剥離試験方法、剥離速度300mm/分で剥離強度を測定した。剥離強度の測定値は5個の試験片の平均値を(N/10mm)で示した。

[0099] 〈実施例1〉

実施例1では、高分子基材上にUC層を形成してその上にTiO₂薄膜をALD法によって形成した。図3の実施例1に示すように、高分子基材(基材)としてポリエチレンテレフタレート(PET)の延伸フィルム(100μm厚)を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、次の処方のアンダーコート剤を塗布条件にて、高分子基材上にUC層を1μmの乾燥厚みで形成した。なお、酸素プラズマ処理は、プラズマ放電ガスとしてO₂を100sccm供給し、プラズマガス励起用電源として13.56MHzの電源を用い、ICPモードでプラズマ放電を180sec実施した。

[0100] UC層(アンダーコート層)は、ポリビニルアルコール(PVA)500g(クラレ(株)製のポバール117、ケン化度98-99%をイオン交換水で固形分が5重量%となるように溶解して攪拌した)と、コロイダルシリカ100g(日産化学工業(株)製のスノーテックスXS)とを混合して攪拌した。また、アンダーコート層の塗布は、マイヤーバーを用いて行った。なお、塗布した試料は105℃のオーブンで5分間の乾燥を行った。このとき、UC層のプラズマエッチングは行っていない。

[0101] 次に、ALD成膜装置(Opal、Oxford Instruments社)を用い、高分子基材上のUC層の上に、ALD法によってTiO₂の薄膜を約10nmの厚みで形成した。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率(WVTR)を測定した。このときのWVTRの測定値は、5.0×10⁻⁴[g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強

度は6.1 N/10 mmであった。

[0102] 〈実施例2〉

図3の実施例2に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μm厚）を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、実施例1と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した。次に、UC層を形成した高分子基材をプラズマアッシャー装置に載置し、UC層表面のプラズマエッチングを行った。このときのエッチング時間を30分とした。その後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10 nmの厚みに形成した。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.4 N/10 mmであった。

[0103] 〈実施例3〉

図3の実施例3に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μm厚）を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、実施例1と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した。次に、UC層を形成した高分子基材をプラズマアッシャー装置に載置し、UC層表面のプラズマエッチングを行った。このときのエッチング時間を30分とした。さらに、プラズマエッチングを行ったUC層表面に対し、実施例1で高分子基材の表面に行った酸素プラズマ処理を、同じ条件で行った。その後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10 nmの厚みに形成した。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.5 N/10 mmであった。

[0104] 〈実施例4〉

図3の実施例4に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μ m厚）を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、次の処方のアンダーコート層を基材に形成した後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10nmの厚みに形成した。UC層（アンダーコート層）は、ウレタン系バインダー（固形分20%）150gと、オルガノシリカゾル（日産化学工業（株）製のMEK-ST）100gとを混合して攪拌した。このとき、UC層のプラズマエッチングは行っていない。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は7.0N/10mmであった。

[0105] 〈実施例5〉

図3の実施例5に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μ m厚）を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、実施例4と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した。次に、UC層を形成した高分子基材をプラズマアッシャー装置に載置し、UC層表面のプラズマエッチングを行った。このときのエッチング時間を30分とした。その後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10nmの厚みに形成した。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は7.5N/10mmであった。

[0106] 〈実施例6〉

図3の実施例6に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μ m厚）を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、実施例4と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した。次に、U

C層を形成した高分子基材をプラズマアッシャー装置に載置し、UC層表面のプラズマエッチングを行った。このときのエッチング時間を30分とした。さらに、プラズマエッチングを行ったUC層表面に対し、実施例1で高分子基材の表面に行った酸素プラズマ処理を、同じ条件で行った。その後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10nmの厚みに形成した。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率(WVTR)を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は7.7N/10mmであった。

[0107] 〈実施例7〉

図3の実施例7に示すように、高分子基材(基材)としてPETの延伸フィルム(100μm厚)を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、次の処方のアンダーコート層を基材に形成した後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10nmの厚みに形成した。UC層(アンダーコート層)は、ポリビニルアルコール(PVA)500g(クラレ株式会社製のポバール117、ケン化度98-99%をイオン交換水で固形分5重量%となる様に溶解して攪拌した)と、モンモリロナイト25g(クニミネ工業製のクニピアF)とを混合して攪拌して層状化合物とした。このとき、UC層のプラズマエッチングは行ったが、プラズマエッチング後の酸素プラズマ処理は行わなかった。このようにしてTiO₂の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率(WVTR)を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.0N/10mmであった。

[0108] 〈実施例8〉

図3の実施例8に示すように、高分子基材(基材)としてPETの延伸フィルム(100μm厚)を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後

に、実施例7と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した後、実施例1と同様の条件で TiO_2 の薄膜を10nmの厚みに形成した。このとき、UC層のプラズマエッチング及びプラズマエッチング後の酸素プラズマ処理の両方を行った。このようにして TiO_2 の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率(WVTR)を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.1N/10mmであった。

[0109] 〈実施例9〉

図3の実施例9に示すように、高分子基材(基材)としてPETの延伸フィルム(100μm厚)を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、実施例7と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した後、実施例1と同様の条件で TiO_2 の薄膜を5nmの厚みに形成した。このとき、UC層のプラズマエッチングは行ったが、プラズマエッチング後の酸素プラズマ処理は行わなかった。このようにして TiO_2 の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率(WVTR)を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.0N/10mmであった。

[0110] 〈実施例10〉

図3の実施例10に示すように、高分子基材(基材)としてPETの延伸フィルム(100μm厚)を用意し、その片面に酸素プラズマ処理を行った後に、実施例7と同様の処方のアンダーコート層を基材に形成した後、実施例1と同様の条件で TiO_2 の薄膜を5nmの厚みに形成した。このとき、UC層のプラズマエッチング及びプラズマエッチング後の酸素プラズマ処理の両方を行った。このようにして TiO_2 の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率(WVTR)を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.0×10^{-4} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミ

ネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.1 N / 10 mmであった。

[0111] 《比較例》

次に、本実施例に係るガスバリア層を備えた積層体における水蒸気透過率の優位性を示すために、図3に示す比較例と対比してみる。

[0112] 〈比較例1〉

図3の比較例1に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μm厚）を用意した。そして、基材の片面に酸素プラズマ処理を行った後に、アンダーコート処理を行わずに、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10 nmの厚みに形成した。次に、TiO₂の薄膜を形成した試料の水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.2×10^{-3} [g/m²/day]であった。すなわち、高分子基材にUC層を形成しない状態で、ALD法によってTiO₂の薄膜を形成した場合は、WVTRは1桁ほど悪化している。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は5.0 N / 10 mmであった。

[0113] 〈比較例2〉

図3の比較例2に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μm厚）を用意した。そして、基材の片面に酸素プラズマ処理を行った後に、アンダーコート処理を行わずに、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を20 nmの厚みに形成した。次に、TiO₂の薄膜を形成した試料の水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.3×10^{-3} [g/m²/day]であった。すなわち、高分子基材にUC層を形成しない状態で、ALD法によってTiO₂の薄膜を形成した場合は、ALD層の膜厚を増加させてもWVTRは1桁ほど悪化していた。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は5.1 N / 10 mmであった。

[0114] 〈比較例3〉

図3の比較例3に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μ m厚）を用意した。そして、基材の片面に酸素プラズマ処理を行った後に、ポリビニルアルコール（PVA）5%溶液（クラレ株式会社製のポバール117、ケン化度98-99%をイオン交換水で固形分5重量%となる様な溶液）に溶解・攪拌してUC層を塗布した。なお、塗布はマイヤーバーを用いて行った。このとき塗布した試料は、105 $^{\circ}$ Cのオーブンで5分間乾燥を行った。その後、実施例1と同様の条件でTiO₂の薄膜を10nm厚みに形成した。すなわち、比較例3の積層体のUC層はPVAのみであって層状化合物は存在しない。

[0115] 最後に、TiO₂の薄膜を形成した積層体の試料の水蒸気透過率（WVTR）を測定したところ、その測定値は 3.8×10^{-3} [g/m²/day]であった。すなわち、比較例1のようにUC層を設けない場合よりWVTRは若干改善されている。しかし、本実施例のように、無機物質の層状化合物を有するアンダーコート層（UC層）を設けた場合に比べると、WVTRは1桁近く悪化している。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は5.8N/10mmであった。

[0116] 《まとめ》

以上述べたように、本発明の積層体によれば、高分子基材上に、無機物質を含有したアンダーコート層を形成した後に、ALD膜を形成することにより、該高分子基材上に緻密なALD膜を形成することができる。このようにして緻密なALD膜が形成されることにより、ガスバリア性を高くすることができると共に、高分子基材の絶縁特性を良好にすることができる。また、高分子基材上に緻密なALD膜が成長するために、高分子基材は、薄いALD膜の膜厚でも所望の性能を実現することができる。同時に原子層堆積層のアンダーコート層および基材への接着強度が向上するので、ラミネートした場合、剥離強度が高い貼合品が得られる。

[0117] (第2実施形態)

次に、本発明の第2実施形態について説明する。なお、本実施形態では、上記第1実施形態で説明した構成要素と同様の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

本実施形態に係る積層体は、基材と原子層堆積膜との間にアンダーコート層を有している。このアンダーコート層は有機高分子を含有する層であり、有機高分子は原子層堆積膜の前駆体が結合する結合部位を有している。すなわち、アンダーコート層に含有されている有機高分子は、原子層堆積膜の前駆体と結合しやすい結合部位として、多数の官能基を有している。したがって、有機高分子の各官能基に結合した前駆体同士は、互いに結合する。これによって、アンダーコート層の面方向に成長する二次元状の原子層堆積膜が生じる。その結果、積層体の膜厚方向にガスが透過するような隙間が生じ難くなり、ガスバリア性の高い積層体を実現することができる。なお、アンダーコート層には無機物質が分散されていてもよい。すなわち、アンダーコート層に無機物質が添加されていることにより、原子層堆積膜の前駆体の吸着密度をさらに向上させることができる。

[0118] 本実施形態では、(1)前駆体の吸着サイトの密度を高くすること、(2)前駆体の高分子基材への拡散を阻止すること、の2点を実現するために高分子基材上に有機高分子を含有するアンダーコート層を設ける。すなわち、前駆体の吸着サイトを高密度で高分子基材の表面に二次元的に配置させるために、ALD法のプロセスに先立って高分子基材上に有機高分子を含有するアンダーコート層を設ける。なお、前駆体の吸着サイトの密度をさらに高くするためには、アンダーコート層に無機物質を添加する。このようにして、高分子基材上に有機高分子を含有するアンダーコート層を設けることにより、前駆体を含むガスはアンダーコート層を透過しにくくなる。

[0119] 〈積層体の構成〉

図4に示すように、本実施形態の積層体101では、上述の第1実施形態で説明したUC層3に代えて、有機高分子の材料を含有するUC層103を

有する。UC層103に含まれる有機高分子は、ALD膜4の前駆体の吸着サイトを確保している。すなわち、UC層103に含有されている有機高分子は、ALD膜4の前駆体が吸着しやすい官能基を有している。したがって、ALD膜4の前駆体が、UC層103に含有されている有機高分子の官能基に結合することにより、ALD膜4はUC層103を覆うように膜状に形成される。

[0120] ここで、基材2上の吸着サイトをUC層103に含有されている有機高分子によって確保するために、ALD膜4の前駆体が吸着しやすい官能基を有する有機高分子を選択する必要がある。また、官能基の密度が高い有機高分子を選択する。さらには、プラズマ処理や加水分解処理によって基材1に表面処理を施すことにより、有機高分子の表面を改質して有機高分子の官能基を高密度化する。また、有機高分子に無機化合物を添加することにより、前駆体の吸着密度を高めることもできる。

[0121] ここで、ALD膜4の前駆体が吸着しやすい官能基を有する有機高分子について説明する。図5A、図5B、及び図5Cは、有機高分子の官能基の化学式を示す図であり、図5Aはメチル基、図5Bは水酸基、図5Cはアミド基を示している。

[0122] 官能基として図5Aに示すようなメチル基を有するPPをUC層103の有機高分子の材料に用いた場合は、ALD膜の成膜量の初期成長（つまり、前駆体の吸着速度）が遅い。言い換えると、UC層103の有機高分子の材料としてPPを用いた場合は、官能基がメチル基であるために前駆体が吸着し難いので、UC層103に用いる有機高分子の材料としてPPは好ましくない。

[0123] 官能基として図5Bに示すような水酸基を有するPVAをUC層103の有機高分子の材料に用いた場合は、ALD膜の成膜量の初期成長（つまり、前駆体の吸着速度）は速くなる。言い換えると、UC層103の有機高分子の材料としてPVAを用いた場合は、官能基が水酸基であるために前駆体がやや吸着し易いので、PVAはUC層103に用いる有機高分子の材料とす

ることができる。

[0124] 官能基として図5Cに示すようなアミド基を有するナイロンー6をUC層103の有機高分子の材料に用いた場合は、ALD膜の成膜量の初期成長（つまり、前駆体の吸着速度）はかなり速くなる。言い換えると、UC層103の有機高分子の材料としてナイロンー6を用いた場合は、官能基がアミド基であるために前駆体が非常に吸着し易いので、ナイロンー6はUC層103に用いる有機高分子の材料として望ましい。

[0125] すなわち、前駆体が吸着し難いメチル基を有するPPなどをUC層103に用いることは好ましくない。したがって、前駆体がやや吸着しやすい水酸基を有するPVAや、さらに好ましくは、前駆体が非常に吸着しやすいアミド基を有するナイロンー6をUC層103に用いることが望ましい。すなわち、官能基の持つ極性や電子を供与する原子の有無が前駆体の吸着速度の鍵となる。言い換えると、官能基の持つ極性や電子を供与する原子の有無がUC層103に用いる有機高分子の選択の鍵となる。

[0126] すなわち、ALD膜の前駆体が吸着し難い官能基（メチル基）を有するPPをUC層103に用いると、ALD膜の前駆体のPPへの吸着性が低いために、ポリマーとの境界のALD膜が疎になってしまうのでガスバリア性が低下してしまう。ところが、ALD膜の前駆体が吸着し易い官能基（アミド基）を有するナイロンー6をUC層103に用いると、ALD膜の前駆体のナイロンー6への吸着性が高いために、ポリマーとの境界のALD膜の密度が高くなるためガスバリア性が向上する。

また、吸着サイト密度が高くなるために、原子層堆積層のアンダーコート及び基材への接着性が向上する。

[0127] ALD膜の前駆体が吸着しやすい官能基を有する有機高分子の材料としては、上記以外に、イソシアネート基を有するウレタン樹脂、イミド基を有するポリイミド樹脂、スルホン基を有するポリエーテルスルホン（PES）、及びエステル基を有するポリエチレンテレフタレート（PET）などがある。

[0128] 図6は、ウレタン樹脂の官能基であるイソシアネート基の化学式を示す図である。図7は、ポリイミド樹脂の官能基であるイミド基の化学式を示す図である。図8は、PESの官能基であるスルホン基の化学式を示す図である。図9は、PETの官能基であるエステル基の化学式を示す図である。

[0129] すなわち、UC層103に含有する有機高分子の官能基はO原子を有するか、N原子を有するものが望ましい。O原子を有する官能基としては、OH基、COOH基、COOR基、COR基、NCO基、またはSO₃基などがある。また、N原子を有する官能基はNH_x基（Xは整数）がある。上記のほか、UC層103に含有する有機高分子の官能基は、非共有電子対又は不対電子（ダングリングボンド）を有する原子を含み、前駆体と配位結合、分子間力（ファンデルワールス力）による結合、水素結合等の相互作用をする官能基であればよい。

[0130] 図10は、UC層103に無機化合物を添加した場合の前駆体の結合状態を示す模式図である。すなわち、図10に示すように、ALD膜の前駆体が吸着し易い有機高分子のUC層103に無機化合物5を添加すると、前駆体6は、UC層103の有機高分子の官能基に結合すると共に、UC層103に添加された無機化合物5にも結合する。その結果、前駆体6の吸着密度がさらに向上してガスバリア性をさらに高めることができる。

[0131] 〈積層体の製造工程〉

図11は、図4に示す積層体101の製造工程を要約したフローチャートである。図11において、まず、薄膜形成装置（半導体製造装置等）に高分子の基材2を載置する（ステップS111）。次に、薄膜形成装置に載置された基材2の表面に、有機高分子を含有する膜状もしくはフィルム状のUC層103を形成する（ステップS112）。

[0132] さらに、ステップS12で形成されたUC層103の表面（つまり、基材2と接する面と反対側の面）に表面処理を施し、UC層103に含有する有機高分子の官能基を高密度化させる（ステップS113）。そして、ALD膜4の前駆体が、ステップS13で高密度化された有機高分子の官能基に結

合するように、UC層103の表面にALD膜4を形成する（ステップS114）。なお、ステップS113においては、必要に応じて、プラズマエッチングまたは加水分解処理によりUC層103の表面処理を行うことにより、有機高分子の官能基を高密度化させることができる。

[0133] このようにして、上記のステップS111からステップS114の工程により、UC層103の表面に緻密にALD膜4を形成することができるので、積層体101のガスバリア性を高くすることが可能となる。特に、UC層103を表面処理して有機高分子の官能基を高密度化させることにより、積層体101のガスバリア性をより一層高くすることができる。

[0134] ここで、UC層103をプラズマエッチングによって表面処理したときの効果について具体的に説明する。図12は、X線光電子分光法によって得られた、プラズマ処理を行わない基材PETの表面特性である。また、図13は、X線光電子分光法によって得られた、プラズマ処理を行った基材PETの表面特性である。なお、図12、図13ともに、横軸は結合エネルギー(eV)、縦軸は官能基の結合強度(count)を示している。すなわち、図12は、有機高分子である“PET#1”（ポリエチレンテレフタレート含有樹脂）をプラズマ処理しないときの表面層の官能基を示す特性図である。また、図13は、有機高分子である“PET#1”をO₂プラズマ処理したときの表面層の官能基を示す特性図である。

[0135] “PET#1”をプラズマ処理しないときは、図12に示すように、表面層には、C-C基、C-O基、COO基などの官能基が現われている。一方、“PET#1”をO₂プラズマ処理したときは、図13に示すように、表面層には、C-C基、C-O基、COO基の官能基に加えて、さらに、C-OH基、COOH基の官能基が現われている。

[0136] すなわち、基材PETをプラズマ処理することによって高分子表面が改質され、プラズマ処理前は現われていなかったC-OH基、COOH基が現われてくるので官能基が高密度化される。その結果、ALD膜の前駆体が基材PETの官能基に結合する密度が高くなるので、積層体のガスバリア性がさ

らに向上する。言い換えると、官能基が高密度化されることによって、ALD膜の前駆体が結合可能な吸着サイトの密度が高まるため、ALD膜が二次元成長してガスバリア性の高い緻密な膜構造を得ることができる。

[0137] 図14は、ALD膜のTiO₂の前処理条件とガスバリア性の関係を示す特性図であり、横軸にプラズマ時間[s e c]、縦軸にWVTR（水蒸気透過率）[g / d a y / m²]を示している。図14に示すように、O₂プラズマ処理をしない場合にWVTRが3.5 [g / d a y / m²]あったものが、O₂プラズマ処理を行うと急激にWVTRが向上する。すなわち、O₂プラズマ処理を約10 s e c以上行くと殆んどWVTRはゼロになっている。このようにして、O₂プラズマ処理を実施することにより、ガスバリア性を一層向上させることができる。他に、N₂、CO₂、O₃等をプラズマガスとして用いたプラズマ処理でもガスバリア性を向上させることができる。

[0138] 〈UC層に用いられる有機高分子〉

次に、UC層103に用いられる有機高分子について説明する。有機高分子は使用される溶媒によって水系と溶剤系とに分類される。水系の有機高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。また、溶剤系の有機高分子としては、アクリルエステル、ウレタンアクリル、ポリエステルアクリル、ポリエーテルアクリルなどが挙げられる。

[0139] 次に、UC層103に用いられる有機高分子のさらに詳細な具体例について説明する。

1. O原子含有樹脂の有機高分子

O原子含有樹脂の有機高分子として好ましい材料は、次のようなものである。水酸基(OH)含有樹脂として、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、多糖類などである。なお、多糖類は、セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、キチン、キトサンなどである。また、カルボニル基(COOH)含有樹脂として、カルボキシビニルポリマーなども好ましい材料である。

[0140] それ以外のO原子含有樹脂の有機高分子としては、ケトン基（CO）含有樹脂の、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、脂肪族ポリケトンなどである。また、エステル基（COO）含有樹脂の、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）などを用いることもできる。その他、上記の官能基を含むエポキシ系樹脂やアクリル系樹脂などを用いてもよい。

[0141] 2. N原子含有樹脂の有機高分子

N原子含有樹脂の有機高分子として好ましい材料は、次のようなものである。イミド基（CONHCO）含有樹脂の、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、脂環族ポリイミド、溶剤可溶型ポリイミドなどである。なお、脂環族ポリイミドについては、通常は、芳香族ポリイミドは芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンから得られるが、透明性がないため、ポリイミドの透明化として酸二無水物あるいはジアミンを脂肪族または脂環族に置き換えることも可能である。また、脂環族カルボン酸は、1,2,4,5-シクロヘキサントラカルボン酸、1,2,4,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などがある。さらに、溶剤可溶型ポリイミドとしては、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどがある。

[0142] また、N原子含有樹脂の有機高分子の好ましい材料として、アミド基（NHCO）含有樹脂の、ナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどもある。さらに、イソシアネート基（NHCOO）含有樹脂のウレタン樹脂などもある。なお、ウレタン樹脂は密着層としても使用することができる。その他、アミノ基（NH）含有樹脂を使用することもできる。

[0143] 3. S原子含有樹脂の有機高分子

S原子含有樹脂の有機高分子として使用できる材料は、次のようなものがある。すなわち、スルホン基 (SO_2) 含有樹脂の、ポリエーテルスルフォン (PES)、ポリスルフォン (PSF)、ポリフェニルスルフォン (PPS) などである。このうち、PESとPSFは耐熱性が高い材料である。さらに、ポリマーアロイ、ポリブチレンテレフタレート系ポリマーアロイ、ポリフェニレンスルフィド系ポリマーアロイなども有機高分子として使用できる。なお、ポリマーアロイは、上記の高分子を必要に応じてポリマーの複合化 (アロイ、ブレンド、コンボジット) してもよい。

[0144] 〈付記〉

前述したように、UC層103に無機物質 (無機化合物) を添加すると、ALD膜の前駆体の吸着密度がさらに向上する。そこで、UC層に添加される無機物質について詳細に説明する。UC層に添加される無機物質としては、金属アルコキシド (無機化合物の前駆体) があり、一般式として $\text{R}_1 (\text{M}-\text{OR}_2)$ で表わされるものである。但し、 R_1 、 R_2 は炭素数1~8の有機基、Mは金属原子である。なお、金属原子Mは、Si、Ti、Al、Zrなどである。

[0145] 金属原子MがSiで $\text{R}_1 (\text{Si}-\text{OR}_2)$ で表わされるものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラプトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどがある。

[0146] 金属原子MがZrで $\text{R}_1 (\text{Zr}-\text{OR}_2)$ で表わされるものとしては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウムなどがある。

[0147] 金属原子MがTiで $\text{R}_1 (\text{Ti}-\text{OR}_2)$ で表わされるものとしては、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラプトキシチタニウムなどがある。

[0148] 金属原子MがAlで $\text{R}_1 (\text{Al}-\text{OR}_2)$ で表わされるものとしては、テトラメトキシアルミニウム、テトラエトキシアルミニウム、テトライソプロ

ポキシアルミニウム、テトラプトキシアルミニウムなどがある。

[0149] 《実施例》

次に、上記の実施形態に基づいて実現した原子層堆積膜によるガスバリア層を備えた積層体の具体的な実施例について説明する。

[0150] 〈ガスバリア層の成膜方法〉

1. Al_2O_3 の成膜

高分子基板にUC層を設けた上面に、原子層堆積法（ALD法）によって Al_2O_3 膜を成膜した。このとき、原料ガスはトリメチルアルミニウム（TMA）とした。また、原料ガスと同時に、プロセスガスとして O_2 と N_2 を、パージガスとして O_2 と N_2 を、反応ガス兼プラズマ放電ガスとして O_2 を、それぞれ、成膜室へ供給した。その際の処理圧力は10～50Paとした。さらに、プラズマガス励起用電源は13.56MHzの電源を用い、ICP（Inductively Couple Plasma）モードでプラズマ放電を実施した。

[0151] また、各ガスの供給時間は、TMAとプロセスガスを60msec、パージガスを10sec、反応ガス兼放電ガスを5secとした。そして、反応ガス兼放電ガスを供給すると同時に、ICPモードでプラズマ放電を発生させた。なお、このときのプラズマ放電の出力電力は250wattとした。また、プラズマ放電後のガスパージとして、パージガス O_2 と N_2 を10sec供給した。なお、このときの成膜温度は90℃とした。

[0152] 上記のようなサイクル条件における Al_2O_3 の成膜速度は次のようになった。すなわち、単位成膜速度が1.4～1.5Å／サイクルであるために、70サイクルの成膜処理を実施して膜厚10nmの成膜を行ったところ、成膜の合計時間は約30minとなった。

[0153] 〈ガスバリア層の水蒸気透過率〉

次に、上記の実施形態に基づいて実現したガスバリア層を備えた積層体の水蒸気透過率の実験結果について、幾つかの実施例を説明する。なお、ここで行った各実施例の実験結果は、上記の実施形態で実現した積層体のガスバリア性について、水蒸気透過度測定装置（モダンコントロール社製 MOCON A

quatran（登録商標）を用いて、40℃/90%RHの雰囲気の水蒸気透過率を測定したものである。図15は、ガスバリア層を有する本実施例の積層体とガスバリア層を有しない比較例の積層体について水蒸気透過率を比較した図である。したがって、図15を参照しながら各実施例の優位性について説明する。

[0154] 〈ラミネート〉

上記の実施形態に基づいて実現したガスバリア層を備えた積層体を、接着剤を使用して他のポリエチレンテレフタレート（PET）の延伸フィルムとラミネートを行い、貼合物の剥離強度の測定を行った。ラミネートに先立ち、ガスバリア層を備えた積層体と貼合する相手方のポリエチレンテレフタレート（PET）の延伸フィルム（100μ厚）に酸素プラズマ処理（出力電力300watt、処理時間180秒）を実施した。次に、該酸素プラズマ処理面にウレタン系接着剤（三井化学 A-315/A-10）を乾燥重量が3g/cm²になるように塗布、乾燥を行い、ガスバリア層積層体と貼り合せ、40℃のオーブン中で4日間保存、ウレタン接着剤の硬化を行った。

[0155] 〈剥離試験〉

前記の、硬化を行った試料を、長さ300mm×幅10mmの大きさの試験片に切り出し、インストロン型引張試験機を用い、T型剥離試験方法、剥離速度300mm/分で剥離強度を測定した。剥離強度の測定値は5個の試験片の平均値を（N/10mm）で示した。

[0156] 〈実施例1〉

実施例1では、高分子基材上にUC層を形成してその上にAl₂O₃薄膜をALD法によって形成した。すなわち、図15の実施例1に示すように、片面が易接着処理面、もう一方が未処理面（以下、プレーン面という）を有する100μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）を基材とし、プレーン面側に酸素プラズマ処理（出力電力300watt、処理時間180秒）を実施した。

[0157] ついで、酸素プラズマ処理を施したPET表面上にアンダーコート層の材

料として、ポリビニルアルコール（PVA）をワイヤーバーにより塗布し、 $105^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ で乾燥して、 $1\mu\text{m}$ の厚みのPVAのアンダーコート層（UC層）を設けた。そして、このUC層の上に 10nm の Al_2O_3 膜をALD法により成膜した。このとき、UC層のプラズマ処理は行っていない。このようにして Al_2O_3 の薄膜を形成した積層体の試料について水蒸気透過率（WVTR）を測定した。このときのWVTRの測定値は、 5.3×10^{-3} [$\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は $5.8\text{N}/10\text{mm}$ であった。

[0158] 〈実施例2〉

図15の実施例2に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（ $100\mu\text{m}$ 厚）を用意し、ウレタン系バインダー（固形分20%） 150g とオルガノシリカゾル（日産化学工業（株）製のMEK-ST） 100g を混合、攪拌することで、ポリエステルウレタンのアンダーコート材料を得た。さらに、実施例1と同様にプラズマ処理を施したPETのフィルム上にポリエステルウレタンのアンダーコート材料をワイヤーバーにより塗布し、 100°C で1分間乾燥して、 $1\mu\text{m}$ の厚みのウレタン系アンダーコート層を設けた。

[0159] そして、アンダーコート層上に 10nm の Al_2O_3 膜をALD法により成膜した。このとき、UC層のプラズマ処理は行っていない。このようにして Al_2O_3 の薄膜を形成した積層体の試料についてWVTRを測定した。このときのWVTRの測定値は、 8.7×10^{-4} [$\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は $6.8\text{N}/10\text{mm}$ であった。

[0160] 〈実施例3〉

図15の実施例3に示すように、 $100\mu\text{m}$ 厚の耐熱性PETフィルム（micron;TORAY）を基材とし、プレーン面側に酸素プラズマ処理（出力電力 300w 、処理時間 180 秒）を実施した。ついで、酸素プラズマ処理した耐

熱PET表面上にポリイミドワニスにワイヤーバーにより塗布、200℃で30分間乾燥し、厚み1μmのポリイミド（PI）樹脂のアンダーコート層を設けた。そして、このアンダーコート層上に10nmのAl₂O₃膜をALD法により成膜した。このとき、UC層のプラズマ処理は行っていない。このようにしてAl₂O₃の薄膜を形成した積層体の試料についてWVTRを測定した。このときのWVTRの測定値は、 1.0×10^{-3} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は6.5N/10mmであった。

[0161] 〈実施例4〉

図15の実施例4に示すように、100μm厚のPETフィルムを基材とし、プレーン面側に酸素プラズマ処理（出力電力300w、処理時間180秒）を実施した。ついで、プラズマ処理をしたPET表面上にALD法にてAl₂O₃膜を約10nm成膜した。このようにしてAl₂O₃の薄膜を形成した積層体の試料についてWVTRを測定した。このときのWVTRの測定値は、 2.1×10^{-3} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は5.0N/10mmであった。

[0162] 《比較例》

次に、本実施例に係るガスバリア層を備えた積層体における水蒸気透過率の優位性を示すために、図15に示す比較例と対比してみる。

[0163] 〈比較例1〉

図15の比較例1に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100μm厚）を用意した。そして、この基材のプレーン面側にALD法にてAl₂O₃膜を10nm成膜した。このようにしてAl₂O₃の薄膜を形成した積層体の試料についてWVTRを測定した。このときのWVTRの測定値は、 7.3×10^{-3} [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強

度を測定した。剥離強度は4.0 N / 10 mmであった。

[0164] 〈比較例2〉

図15の比較例2に示すように、高分子基材（基材）としてPETの延伸フィルム（100 μm厚）を用意した。そして、このPETフィルムのプレーン面側に酸素プラズマ処理（出力電力300 w、処理時間180秒）を実施し、酸素プラズマ処理面上にポリプロピレン（PP）を塗布して乾燥させ、1 μmのアンダーコート層を形成した。次いで、ALD法にてAl₂O₃膜を10 nm成膜した。このようにしてAl₂O₃の薄膜を形成した積層体の試料についてWVTRを測定した。このときのWVTRの測定値は、3.6 × 10⁻¹ [g/m²/day]であった。前記のラミネート条件によってラミネートを行った試料を、前記の剥離試験の方法に従い剥離強度を測定した。剥離強度は2.1 N / 10 mmであった。

[0165] すなわち、実施例1から実施例4に示すように、前駆体が結合しやすい官能基を有する有機高分子材料をアンダーコート層に設けることにより、比較例1のアンダーコート層を設けない場合に比べて、いずれもガスバリア性は向上している。また、比較例2のように、前駆体が結合し難い官能基を有するPPをアンダーコート層に設けた場合についても、実施例1から実施例4に比べてガスバリア性が低下している。

[0166] 《まとめ》

以上述べたように、本発明の積層体によれば、高分子基材上に、有機高分子を含有したアンダーコート層（UC層）を形成した後に、原子層体積膜（ALD膜）を形成することにより、該高分子基材上に緻密なALD膜を形成することができる。このようにして緻密なALD膜が形成されることにより、ガスバリア性を高くすることができると共に、高分子基材の絶縁特性を良好にすることができる。また、高分子基材上に緻密なALD膜が成長するために、高分子基材は、薄いALD膜の膜厚でも所望の性能を実現することができる。同時に原子層堆積層のアンダーコート層および基材への接着強度が向上するので、ラミネートした場合、剥離強度が高い貼合品が得られる。

[0167] また、バリアフィルムの基材として広く利用されるポリエチレンテレフタレート（PET）は、加熱によりオリゴマーが析出することが知られている。このオリゴマーは、エチレンテレフタレート環状三量体などの成分からなる、粒状の物質としてPET基材表面に析出する。原子層堆積法でのバリア層形成のプロセスでの過熱によりオリゴマーが析出すると、プラズマ処理がなされていない吸着サイトの低い粒子が基材表面を部分的に覆うことになる。これは、原子層堆積の観点からは少量であっても、短吸着サイトの密度低下、二次元成長を阻害する要因となる。しかし、PET表面に適切なアンダーコートを設定することで、オリゴマーの析出を低減でき、吸着サイトの密度を高く保ち、結果としてバリア性の高いALD層を形成できる。

[0168] 以上、本発明に係る積層体の実施形態について図面を参照して詳述してきたが、本発明の具体的な構成は上述した実施形態の内容に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があっても、それらは本発明に含まれる。また、本発明は、上記発明によって実現された積層体をフィルム状に形成したガスバリアフィルムにも適用される。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明の積層体は、エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）、液晶ディスプレイ、半導体ウェハなどの電子部品に利用できるのはもちろんであるが、医薬品や食料などの包装用フィルム、精密部品の包装用フィルムなどにも有効に利用することができる。

符号の説明

- [0170] 1, 101 積層体
2 基材
3, 103 アンダーコート層（UC層）
4 原子層堆積膜（ALD膜）
5 無機化合物
6 前駆体

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
前記基材の外面の少なくとも一部に形成された膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層と、
前記アンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に形成された原子層堆積膜と、
を備え、
前記原子層堆積膜の前駆体の少なくとも一部が、前記アンダーコート層に結合し、前記原子層堆積膜は前記アンダーコート層を覆う膜状に形成されている
ことを特徴とする積層体。
- [請求項2] 請求項1に記載の積層体であって、
前記アンダーコート層はバインダーと無機物質とを有し、
前記原子層堆積膜の前駆体の少なくとも一部は、前記アンダーコート層に含まれる前記無機物質に結合する
ことを特徴とする積層体。
- [請求項3] 請求項2に記載の積層体であって、
前記バインダーは有機バインダー、無機バインダー、有機／無機混合のハイブリッドバインダーのいずれかであり、
前記アンダーコート層の主成分は前記無機物質である
ことを特徴とする積層体。
- [請求項4] 請求項2または請求項3のいずれか一項に記載の積層体であって、
前記基材と接する面と反対側の面上に前記無機物質の少なくとも一部が露出されており、露出されている前記無機物質の外面に前記原子層堆積膜の前駆体が結合することを特徴とする積層体。
- [請求項5] 請求項2から請求項4のいずれか一項に記載の積層体であって、
前記無機物質は粒子状の無機粒子、層状構造の層状化合物、ゾル状もしくはゲル状の重合体のいずれかであることを特徴とする積層体。

- [請求項6] 請求項1に記載の積層体であって、
前記アンダーコート層は、有機高分子を含有し、
前記原子層堆積膜の前駆体の少なくとも一部は、前記アンダーコート層に含有された前記有機高分子の官能基に結合し、
前記アンダーコート層の主成分は前記有機高分子であることを特徴とする積層体。
- [請求項7] 請求項6に記載の積層体であって、
前記有機高分子の官能基は、OH基、COOH基、COOR基、COR基、NCO基、SO₃基、NH_x基（Xは整数）のいずれかであることを特徴とする積層体。
- [請求項8] 請求項6から請求項7のいずれか一項に記載の積層体であって、
前記アンダーコート層は、前記基材と接する面と反対側の面の少なくとも一部が、プラズマ処理または加水分解処理によって表面処理され、前記有機高分子の官能基が高密度化されていることを特徴とする積層体。
- [請求項9] 請求項6から請求項8のいずれか一項に記載の積層体であって、
前記アンダーコート層は、少なくとも前記基材と接する面と反対側の面に無機物質が含まれていることを特徴とする積層体。
- [請求項10] 請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の積層体がフィルム状に形成されていることを特徴とするガスバリアフィルム。
- [請求項11] 基材を載置する第1の工程と、
前記第1の工程で載置された基材の外面の少なくとも一部に、バインダーと無機物質とを有する膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層を形成する第2の工程と、
前記第2の工程で形成されたアンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に露出している前記バインダーの一部を除去し、前記無機物質の少なくとも一部を該アンダーコート層の面上に露出させる第3の工程と、

原子層堆積膜の前駆体が、前記第3の工程で露出された無機物質に結合するように、前記アンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に前記原子層堆積膜を成膜する第4の工程と、

を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項12]

請求項11に記載の積層体の製造方法であって、

前記第3の工程では、プラズマエッチングにより前記バインダーの一部を除去することを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項13]

基材を載置する第1の工程と、

前記第1の工程で載置された基材の外面の少なくとも一部に、有機高分子を含有する膜状もしくはフィルム状のアンダーコート層を形成する第2の工程と、

前記第2の工程で形成されたアンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面の一部を表面処理し、前記有機高分子の官能基を高密度化させる第3の工程と、

原子層堆積膜の前駆体が、前記第3の工程で高密度化された前記有機高分子の官能基に結合するように、前記アンダーコート層の厚み方向の両面のうち、前記基材と接する面と反対側の面上に前記原子層堆積膜を成膜する第4の工程と、

を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項14]

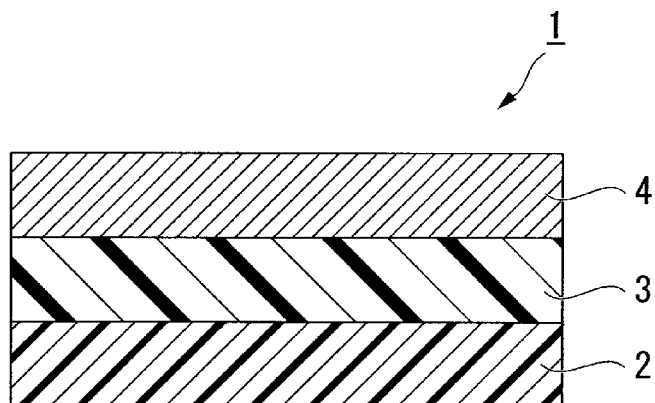
請求項13に記載の積層体の製造方法であって、

前記第3の工程では、プラズマエッチングまたは加水分解処理により前記アンダーコート層の表面処理を行い、前記有機高分子の官能基を高密度化させることを特徴とする積層体の製造方法。

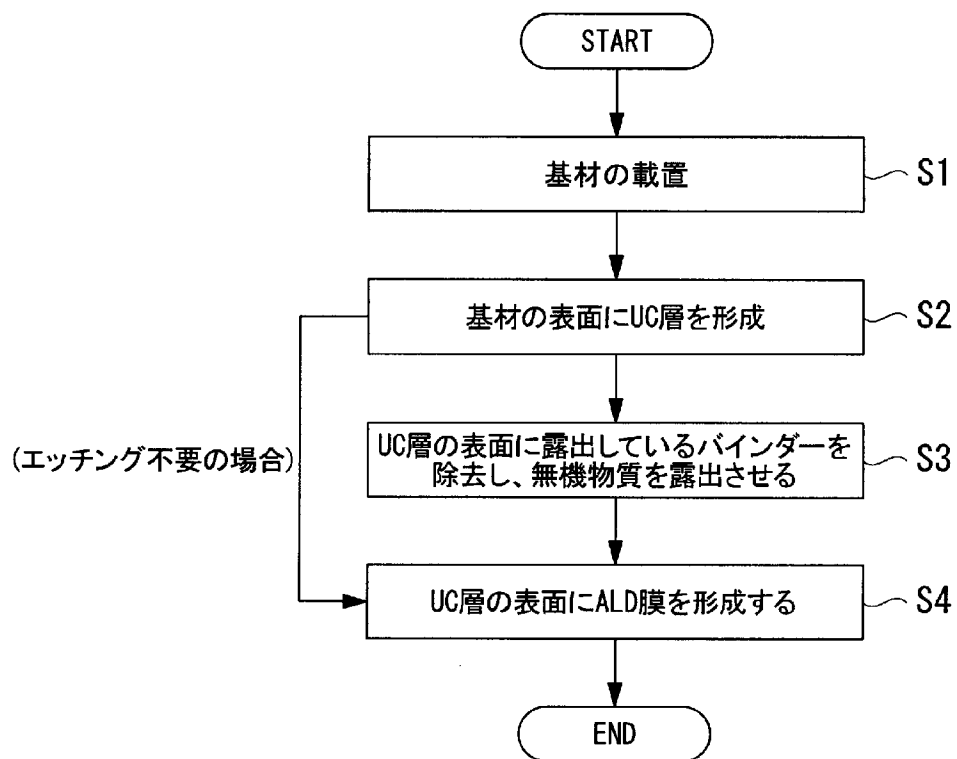
[請求項15]

請求項11から請求項14のいずれか一項に記載の積層体の製造方法によって製造された積層体をフィルム状に形成することを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法。

[図1]



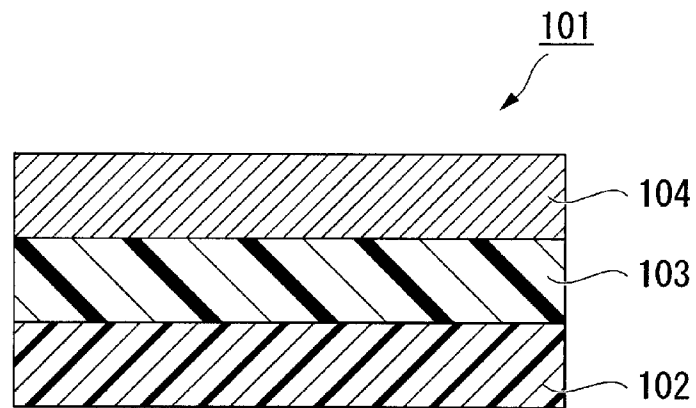
[図2]



[図3]

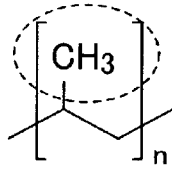
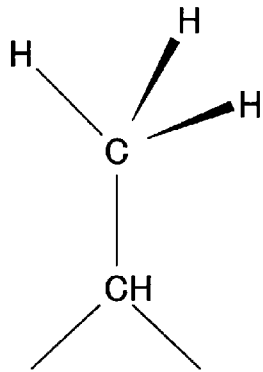
	基材	アンダーコート層	プラズマエッチング	プラズマエッチング後の酸素プラズマ処理	ALD層材料	膜厚	WVTR [g/m ² /day]	剥離強度 [N/10mm]
実施例 1	PET 100 μm	PVA/コロイダルシリカ	無し	無し	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	6.1
実施例 2	PET 100 μm	PVA/コロイダルシリカ	有り	無し	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	6.4
実施例 3	PET 100 μm	PVA/コロイダルシリカ	有り	有り	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	6.5
実施例 4	PET 100 μm	ポリエステルウレタン/ オルガノシリカゾル	無し	無し	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	7.0
実施例 5	PET 100 μm	ポリエステルウレタン/ オルガノシリカゾル	有り	無し	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	7.5
実施例 6	PET 100 μm	ポリエステルウレタン/ オルガノシリカゾル	有り	有り	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	7.7
実施例 7	PET 100 μm	PVA/層状化合物	有り	無し	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	6.0
実施例 8	PET 100 μm	PVA/層状化合物	有り	有り	TiO ₂	10nm	<5x10 ⁻⁴	6.1
実施例 9	PET 100 μm	PVA/層状化合物	有り	無し	TiO ₂	5nm	<5x10 ⁻⁴	6.0
実施例 10	PET 100 μm	PVA/層状化合物	有り	有り	TiO ₂	5nm	<5x10 ⁻⁴	6.1
比較例 1	PET 100 μm	無し	無し	有り	TiO ₂	10nm	5.2x10 ⁻³	5.0
比較例 2	PET 100 μm	無し	無し	有り	TiO ₂	20nm	5.3x10 ⁻³	5.1
比較例 3	PET 100 μm	PVA	無し	有り	TiO ₂	10nm	3.8x10 ⁻³	5.8

[図4]



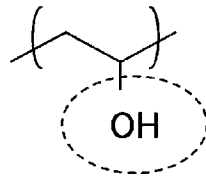
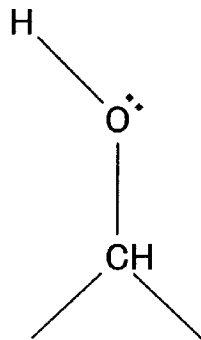
[図5A]

メチル基



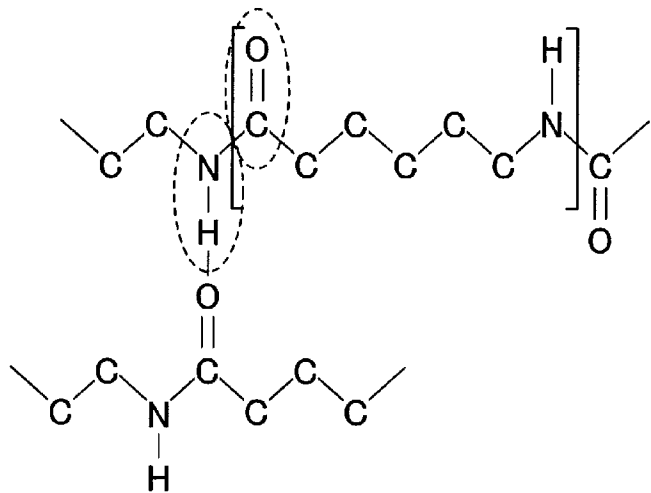
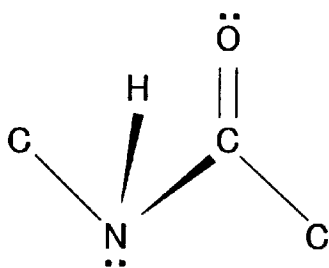
[図5B]

水酸基

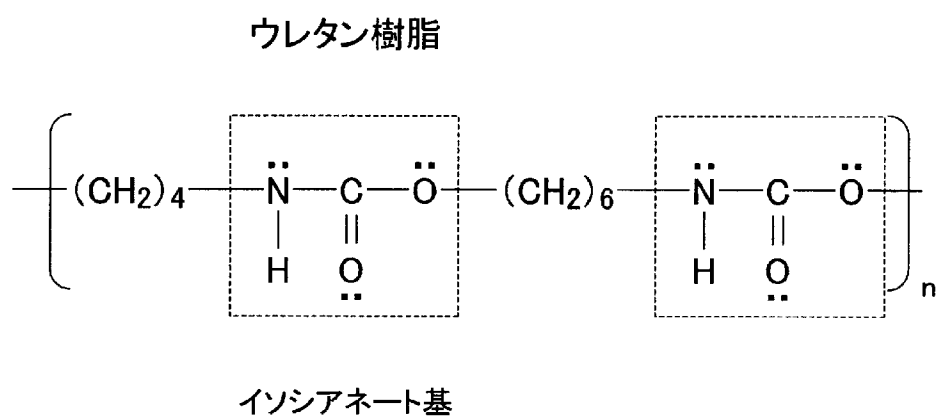


[図5C]

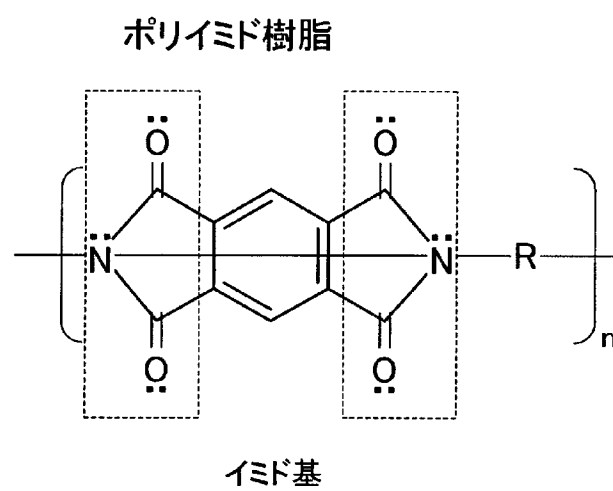
アミド基



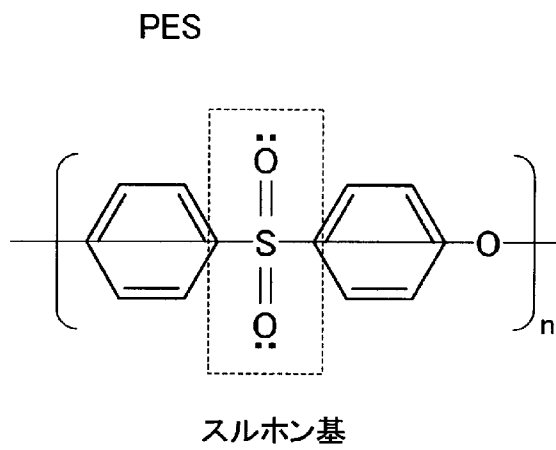
[図6]



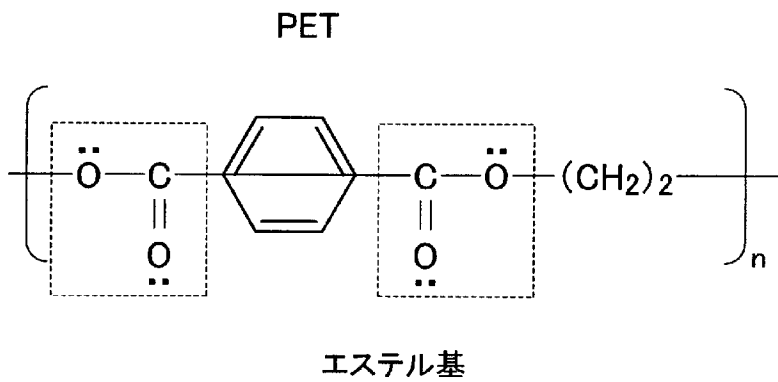
[図7]



[図8]

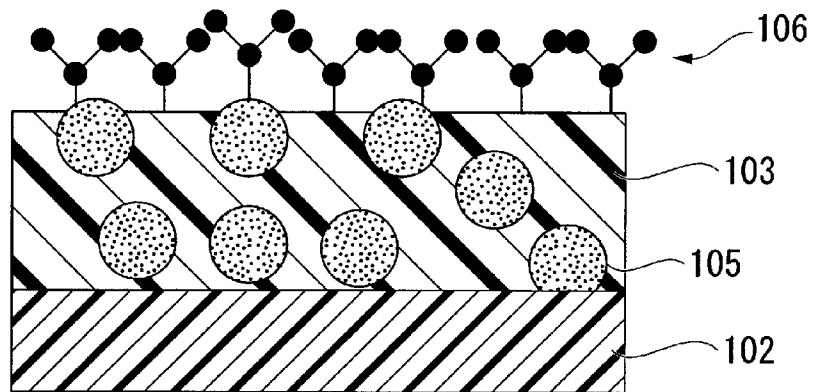


[図9]

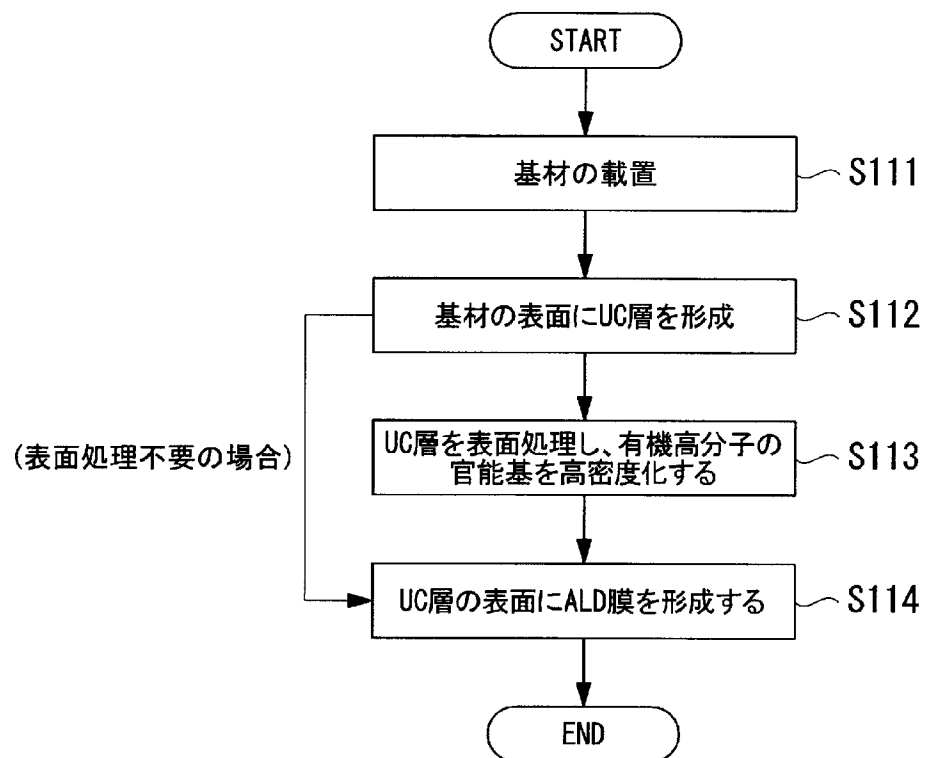


(プラズマ処理を実施しないと吸着しにくい)

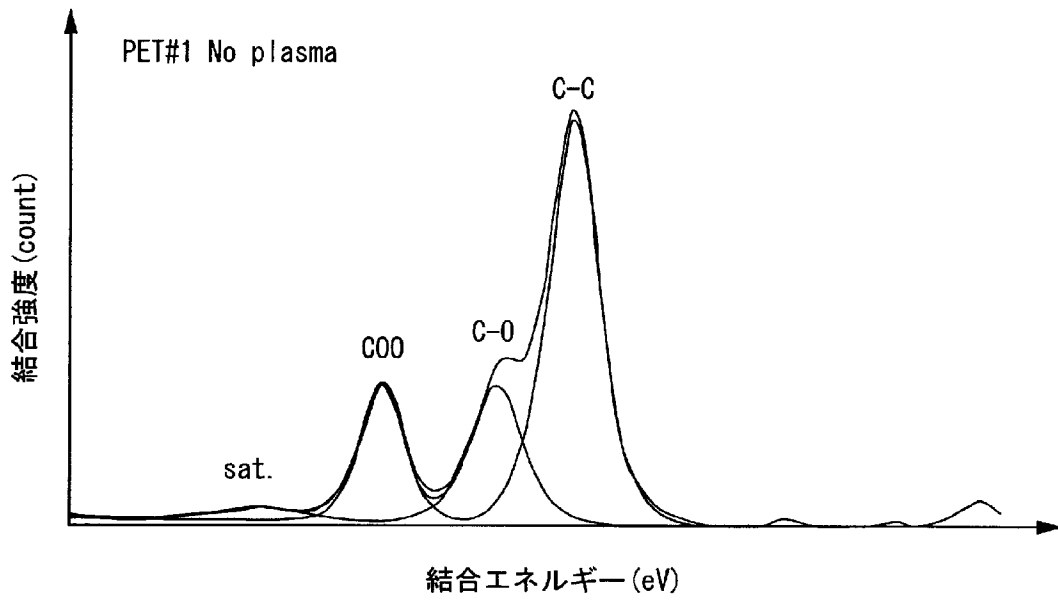
[図10]



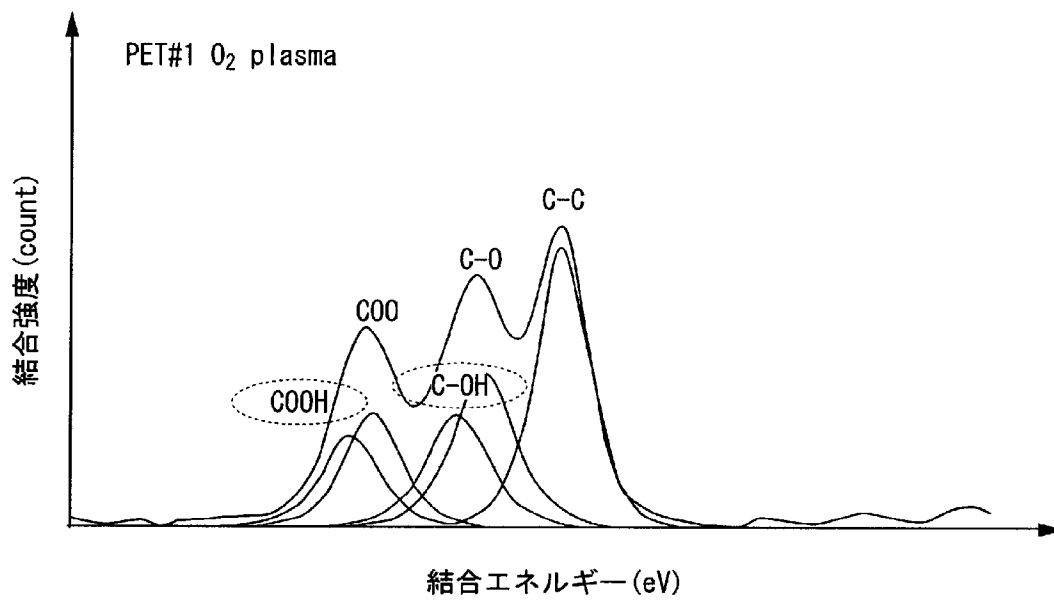
[図11]



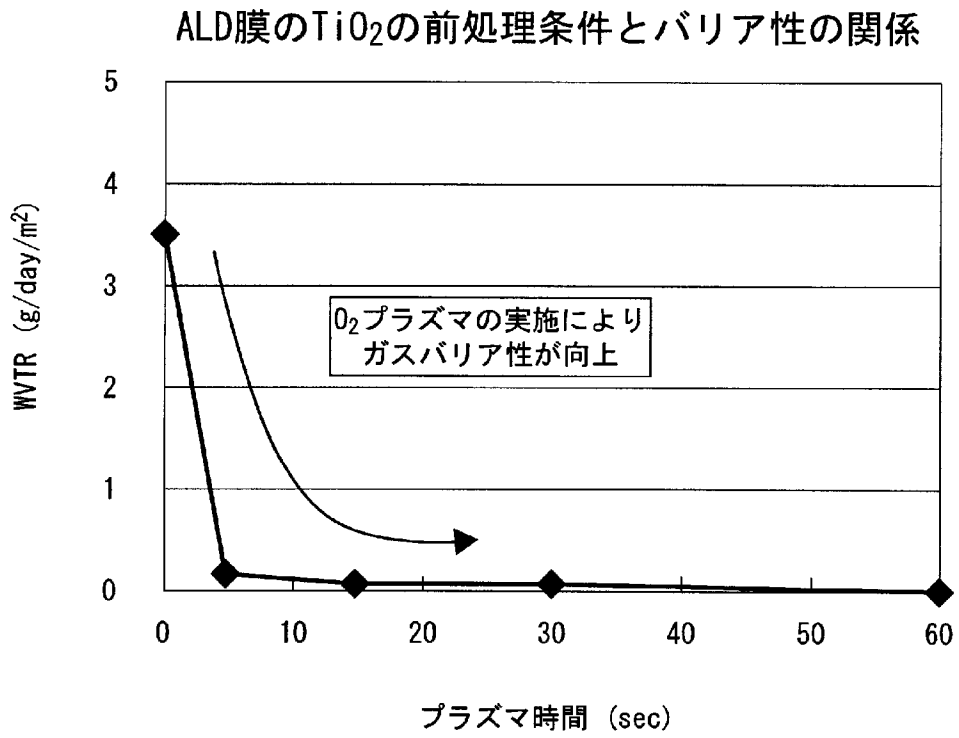
[図12]



[図13]



[図14]



[図15]

	基材	プラズマ 処理有無	アンダーコート層	ALD膜	WVTR (g/m ² /day)	剥離強度 [N/10mm]
実施例1	PET 100 μm	有	PVA層	Al ₂ O ₃	5.3 × 10 ⁻³	5.8
実施例2	PET 100 μm	有	ポリエステルウレタン	Al ₂ O ₃	8.7 × 10 ⁻⁴	6.8
実施例3	PET 100 μm	有	ポリイミド樹脂層	Al ₂ O ₃	1.0 × 10 ⁻³	6.5
実施例4	PET 100 μm	有	無	Al ₂ O ₃	2.1 × 10 ⁻³	5.0
比較例1	PET 100 μm	無	無	Al ₂ O ₃	7.3 × 10 ⁻³	4.0
比較例2	PET 100 μm	有	PP層	Al ₂ O ₃	3.6 × 10 ⁻¹	2.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01) i, C23C16/02(2006.01) i, C23C16/40(2006.01) i, C23C16/455(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	JP 2011-518055 A (DuPont Teijin Films U.S. Limited Partnership), 23 June 2011 (23.06.2011), claims 1 to 5, 11 to 18; paragraphs [0027], [0028], [0029], [0034], [0035], [0045] & US 2011/0100454 A1 & GB 807037 D & GB 807037 D0 & EP 2268721 A & WO 2009/127842 A1 & KR 10-2011-0005872 A & CN 102007173 A & TW 200950971 A	1-15
X	JP 2009-52063 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraph [0086] (Family: none)	1, 6, 7, 10

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
09 October, 2012 (09.10.12)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2012 (23.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-242150 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; paragraphs [0032] to [0043] (Family: none)	1-15
A	JP 2007-90803 A (Fujifilm Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims; paragraphs [0097] to [0102] (Family: none)	1-15
P,X	JP 2011-173261 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims; paragraphs [0036], [0037], [0038], [0055] (Family: none)	1-10
P,X	JP 2012-96431 A (Sony Corp.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims; paragraphs [0020] to [0026] (Family: none)	1,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, C23C16/02(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/455(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 (IPC))

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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	JP 2011-518055 A (デュポン テイジン フィルムズ ユー. エス. リミテッド パートナershipp) 2011.06.23, 請求項 1-5, 請求項 11-18, 【0027】, 【0028】, 【0029】, 【0034】, 【0035】, 【0045】 & US 2011/0100454 A1 & GB 807037 D & GB 807037 D0 & EP 2268721 A & WO 2009/127842 A1 & KR 10-2011-0005872 A & CN 102007173 A & TW 200950971 A	1-15
X	JP 2009-52063 A (大日本印刷株式会社) 2009.03.12, 特許請求の範囲, 【0086】 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 09.10.2012	国際調査報告の発送日 23.10.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 増田 亮子 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
A	JP 2010-242150 A (凸版印刷株式会社) 2010. 10. 28, 特許請求の範囲, 【0032】 ~ 【0043】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-90803 A (富士フイルム株式会社) 2007. 04. 12, 特許請求の範囲, 【0097】 ~ 【0102】 (ファミリーなし)	1-15
P, X	JP 2011-173261 A (凸版印刷株式会社) 2011. 09. 08, 特許請求の範囲, 【0036】 , 【0037】 , 【0038】 【0055】 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2012-96431 A (ソニー株式会社) 2012. 05. 24, 特許請求の範囲, 【0020】 ~ 【0026】 (ファミリーなし)	1, 10