

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4106931号
(P4106931)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

| | |
|---------------------------------|----------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| B 3 2 B 9/00 (2006.01) | B 3 2 B 9/00 A |
| C 2 3 C 14/06 (2006.01) | C 2 3 C 14/06 L |
| G 0 2 F 1/1333 (2006.01) | G 0 2 F 1/1333 5 0 0 |
| H 0 5 B 33/04 (2006.01) | G 0 2 F 1/1333 5 0 5 |
| H 0 1 L 51/50 (2006.01) | H 0 5 B 33/04 |

請求項の数 3 (全 6 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-61483 (P2002-61483) | (73) 特許権者 | 000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号 |
| (22) 出願日 | 平成14年3月7日(2002.3.7) | (72) 発明者 | 山田 泰美 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 |
| (65) 公開番号 | 特開2003-251732 (P2003-251732A) | 審査官 | 加藤 浩 |
| (43) 公開日 | 平成15年9月9日(2003.9.9) | (56) 参考文献 | 特開平05-239622 (JP, A) 特開平09-201900 (JP, A) |
| 審査請求日 | 平成16年12月16日(2004.12.16) | (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名) | B32B 1/00-43/00 |

(54) 【発明の名称】 透明ガスバリア薄膜被覆フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属化合物を少なくとも片面に被覆したポリマーフィルムであって、その金属化合物が、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)のいずれかからなる金属原子(M)、酸素原子(O)、硫黄原子(S)より構成され、かつ金属化合物 MO_xS_y において、その組成比 X/Y が、 $(1.2 \sim 1.7) / (0.3 \sim 0.8)$ であることを特徴とする透明ガスバリア薄膜被覆フィルム。

【請求項2】

金属化合物を少なくとも片面に被覆したポリマーフィルムであって、その金属化合物が、インジウム(In)、シリコン(Si)のいずれかからなる金属原子(M)、酸素原子(O)、リン原子(P)より構成され、かつ金属化合物 MO_xP_y において、その組成比 X/Y が、 $(1.5 \sim 2.0) / (0.3 \sim 1.0)$ であることを特徴とする透明ガスバリア薄膜被覆フィルム。

【請求項3】

前記金属化合物を被覆したポリマーフィルムの水蒸気透過速度が、 $0.1 \text{ gm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 以下であり、かつ酸素透過速度が、 $0.05 \text{ ccm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 以下であり、かつ光波長550nmにおける光線透過率が、85%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の透明ガスバリア薄膜被覆フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表示装置内の液晶や、有機エレクトロルミネッセンス（以下有機EL）に対する水蒸気バリア層等として利用するプラスチックフィルムを基材とした水蒸気バリアに優れた透明ガスバリア薄膜被覆フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチックフィルム上にガスバリア機能を有する薄膜をコーティングした透明ガスバリア薄膜被覆フィルムは食品や医薬品などの包装材料として従来利用されてきた。最近では液晶や有機EL素子を用いた表示装置への応用が注目されている。

【0003】

現状では、これらの表示装置はガラス基材上に前記素子が形成される構造となっている。近年、これら表示装置の小型化・薄型化への要求に伴いその軽量性、易加工性、形態の多様性の観点から、ガラス基材の代替品として透明ガスバリア薄膜コーティングを施したポリマーフィルム基材が注目されている。

【0004】

ポリマーフィルム基材に透明バリア薄膜コーティングを施した例としては、特開平07-233463や特開平11-262969に見られるような酸化ケイ素（ SiO_x ）、酸化アルミ（ AlO_x ）薄膜のコーティングが良く知られており、高い透明性であり、かつ水蒸気透過速度 $2 \sim 5 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 程度のバリア性を有している。しかしながら、この範囲の水蒸気バリア性は、基材をガラスとした場合と比較して非常に低い。液晶や有機ELの素子は、水蒸気劣化し易いため、表示機能の劣化を引き起こすことがわかってきた。したがって、従来に比べより高い水蒸気バリア性を有する薄膜のコーティングを施す必要があり、様々な提案がなされてきた。

【0005】

水蒸気バリア性を高めるため、 SiO_x 、 AlO_x 薄膜より、従来の網状構造の緻密さを高め、透過する水分子を低下させることが考えられた。例えば特開平8-62590に見られるように窒素原子を含有させた酸窒化物（例えば $SiO_x N_y$ ）が提案された。この提案により、バリア性が著しく高くなり、水蒸気透過速度 $0.2 \sim 0.6 \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 、酸素透過速度 $0.1 \sim 0.4 \text{ c c m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ まで高くなった。しかし表示装置の水蒸気バリア層としては依然として不十分なバリア性であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、これらの問題を解決し、従来の透明ガスバリア薄膜に比べ水蒸気バリアがより高く、かつ透明性を有する透明ガスバリア薄膜被覆フィルムを提供することにある。

【0007】

本発明は、これらの問題を解決するにあたり検討した結果、以下のことを見出した。酸素を始めとするガスの透過速度は、コーティングする薄膜の欠陥（空孔やクラック）の密度、サイズに強く寄与しており、すなわち膜の網状構造が緻密であるほど高いガスバリア性を示す。しかし水蒸気透過速度については、いまだはっきりしたことは解明されていないが、薄膜の欠陥（あるいは緻密さ）を制御するだけでなく、薄膜と水蒸気（水分子）との相互作用を高めることが重要であることがわかった。したがって水蒸気（水分子）相互作用が強い硫黄原子あるいはリン原子を組成として含有させた金属酸化物薄膜のコーティングにより、劇的に高い水蒸気バリア性を得ることができた。

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の請求項1に係る発明は、金属化合物を少なくとも片面に被覆したポリマーフィルムであって、その金属化合物が、シリコン（ Si ）、アルミニウム（ Al ）のいずれかからなる金属原子（ M ）、酸素原子（ O ）、硫黄原子（ S ）より構成され、かつ金属化合物 $MO_x S_y$ において、その組成比 X/Y が、 $(1.2 \sim 1.7) / (0.3 \sim$

10

20

30

40

50

0.8)であることを特徴とする透明ガスバリア薄膜被覆フィルムである。

【0010】

本発明の請求項2に係る発明は、金属化合物を少なくとも片面に被覆したポリマーフィルムであって、その金属化合物が、インジウム(In)、シリコン(Si)のいずれかからなる金属原子(M)、酸素原子(O)、リン原子(P)より構成され、かつ金属化合物 MO_xP_y において、その組成比 X/Y が、 $(1.5 \sim 2.0) / (0.3 \sim 1.0)$ であることを特徴とする透明ガスバリア薄膜被覆フィルムである。

【0013】

本発明の請求項3に係る発明は、上記請求項1または請求項2に係る透明ガスバリア薄膜被覆フィルムの発明において、前記金属化合物を被覆したポリマーフィルムの水蒸気透過速度が、 $0.1 \text{ gm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 以下であり、かつ酸素透過速度が、 $0.05 \text{ cc m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 以下であり、かつ光波長550nmにおける光線透過率が、85%以上であることを特徴とする透明ガスバリア薄膜被覆フィルムである。

10

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する上記ポリマーフィルム基材としては、不飽和ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリエーテルサルファイドなど、透明性が高く、かつその厚さが、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルムであれば、本発明の目的を逸脱するものではない。またポリマーフィルム基材上に、表面処理あるいはラミネートが施してあっても構わない。

20

【0015】

上記金属化合物の形成方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、化学気相堆積法(CVD)などが挙げられる。

【0016】

例えば、金属化合物 MO_xS_y においては、その酸素原子Oと硫黄原子(S)の組成比 X/Y は、 $(1.2 \sim 1.7) / (0.3 \sim 0.8)$ であることが望ましい。硫黄原子の割合が、この範囲以上になると、薄膜への光吸収が増加し、透明性が低下し、また、この範囲以下では、水蒸気バリア性が低下するという欠点をもつ。

【0017】

また、金属化合物 MO_xP_y においては、その酸素原子(O)とリン原子(P)の組成比 X/Y は、 $(1.5 \sim 2.2) / (0.3 \sim 1.0)$ であることが望ましい。リン原子(P)の割合が、この範囲以上になると、薄膜への光吸収が増加し、透明性が低下し、また、この範囲以下では、水蒸気バリア性が低下するという欠点をもつ。

30

【0018】

金属化合物の薄膜の厚みとしては、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ が望ましい。この厚みがこの範囲以上では、その圧縮応力のためクラックが生じ易くなり、水蒸気バリア性低下の原因となる。また、この範囲以下では十分な厚さではない。

【0019】

【実施例】

以下に、本発明の具体的実施例について説明する。

40

<実施例1>

反応性スパッタリング法により、ポリエステルフィルム上に、それぞれ SiO_xS_y 、 AlO_xS_y の薄膜を被覆した。

ターゲットにSi、Al、反応ガスに硫化水素と酸素の混合ガスを用いた。基材として不飽和ポリエステルフィルム(厚さ $100 \mu\text{m}$)を用いた。

成膜方法としては、真空チェンバー内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気した後に、アルゴンガスを $2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ まで導入し、続いて、酸素ガスを $3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ まで導入し、さらに硫化水素ガスを全圧が $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ になるまで導入して、金属ターゲットのスパッタリングにより、上記基材上に、それぞれ SiO_xS_y 、 AlO_xS_y の薄膜を被覆した。

【0020】

50

<実施例 2 >

真空蒸着法により、ポリエステルフィルム上に、それぞれ $\text{SiO}_x \text{P}_y$ 、 $\text{InO}_x \text{P}_y$ の薄膜を被覆した。

蒸着材料として Si 、 In を用い、電子ビームにて蒸発させ、また、五酸化リン (P_2O_5) を抵抗加熱にて蒸発させ成膜した。基材として不飽和ポリエステルフィルム (厚さ $100\ \mu\text{m}$) を用いた。

成膜方法としては、真空チェンバー内を $1 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ まで排気した後に、電子ビームにより、金属材料を $5 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$ になるまで蒸発させ、同時に抵抗加熱により、五酸化リンを $7 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ になるまで蒸発させ、上記基材上に、それぞれ $\text{SiO}_x \text{P}_y$ 、 $\text{InO}_x \text{P}_y$ の薄膜を被覆した。

【0021】

<比較例 1 >

上記実施例 1 において、ターゲットに Al を用い、酸素ガスを $3 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$ まで導入し、さらに硫化水素ガスを全圧が $3.5 \times 10^{-1}\ \text{Pa}$ になるまで導入する以外は、実施例 1 と同様にして、上記基材上に、それぞれ $\text{SiO}_x \text{S}_y$ 、 $\text{AlO}_x \text{S}_y$ の薄膜を被覆した。

【0022】

<比較例 2 >

上記実施例 2 において、蒸着材料に Si を用い、金属材料を $5 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$ になるまで蒸発させ、同時に抵抗加熱により、五酸化リンを $9 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ になるまで蒸発させた以外は、実施例 2 と同様にして、上記基材上に、それぞれ $\text{SiO}_x \text{P}_y$ 、 $\text{InO}_x \text{P}_y$ の薄膜を被覆した。

【0023】

<測定と結果 >

上記実施例 1、実施例 2、及び比較例 1、比較例 2 から得られた各々サンプルの水蒸気透過速度を、水蒸気透過速度測定装置 (モダンコントロール社製: PERMATRAN) を用い、湿度 $90\% \text{RH}$ 、温度 40°C の雰囲気下で測定した。また、前記各々サンプルの酸素透過速度を、酸素透過速度測定装置 (モダンコントロール社製: OXTRAN) を用い、湿度 0% 、温度 40°C の雰囲気下で測定した。

また、その各々サンプルの光線透過率を分光光度計にて測定した。また、金属化合物中の組成比 X/Y (組成比 $X:Y$) は、 X 線光電子分光測定装置 (島津製作所製) にて測定した。上記測定結果は表 1 に併せて示した。

【0024】

【表 1】

10

20

30

| 実施例 | 金属化合物 | 膜厚 | X値 | Y値 | 組成比X/Y | WVTR | OTR | T% |
|------|---------------------------------|----|-----|-----|--------|------|------|----|
| 実施例1 | SiO _x S _y | 50 | 1.6 | 0.4 | 4.0 | 0.08 | 0.02 | 87 |
| | AlO _x S _y | 60 | 1.2 | 0.7 | 1.7 | 0.05 | 0.01 | 86 |
| 実施例2 | SiO _x P _y | 70 | 2.1 | 0.4 | 5.5 | 0.10 | 0.05 | 87 |
| | InO _x P _y | 50 | 1.5 | 0.6 | 2.4 | 0.08 | 0.02 | 90 |
| 比較例1 | AlO _x S _y | 60 | 1.6 | 0.1 | 16.0 | 0.2 | 0.1 | 86 |
| 比較例2 | SiO _x P _y | 50 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 0.1 | 0.04 | 75 |

10

【0025】

20

表1中の第一段記載のWVTR、OTR、及びT%は、それぞれ水蒸気透過速度(単位 $\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$)、酸素透過速度(単位 $\text{ccm}^{-2} \text{day}^{-1}$)、及び光線透過率(単位%、光波長550nm)を表している。また膜厚の単位はnm。

【0026】

【発明の効果】

本発明の透明ガスバリア薄膜被覆フィルムは、金属酸化物に硫黄原子あるいはリン原子を含有させることで、今までに無い高水蒸気バリア性を持ち、かつ透明性の高いガスバリア薄膜被覆フィルムが得られる

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 5 B 33/14

A