

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5907778号
(P5907778)

(45) 発行日 平成28年4月26日 (2016. 4. 26)

(24) 登録日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)

(51) Int. Cl.		F I			
B 3 2 B	9/00	(2006. 01)	B 3 2 B	9/00	A
H O 1 L	31/04	(2014. 01)	H O 1 L	31/04	
G O 2 F	1/1335	(2006. 01)	G O 2 F	1/1335	

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-81499 (P2012-81499)	(73) 特許権者	000006172
(22) 出願日	平成24年3月30日 (2012. 3. 30)		三菱樹脂株式会社
(65) 公開番号	特開2013-208844 (P2013-208844A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年10月10日 (2013. 10. 10)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成27年2月25日 (2015. 2. 25)		弁理士 大谷 保
(出願人による申告) 平成22~24年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽エネルギー技術研究開発/太陽光発電システム次世代高性能技術の開発/超ハイガスバリア太陽電池部材の研究開発」に係る共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	天内 英隆
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社 筑波工場内
		(72) 発明者	官崎 亮
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社 筑波工場内
		審査官	加賀 直人
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア積層フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材フィルムの少なくとも一方の面に、一層又は複数層の無機薄膜層を形成してなるガスバリア積層フィルムの製造方法であって、

無機薄膜層が酸化亜鉛と周期表における13族及び/又は14族金属の酸化物との混合物からなる酸化亜鉛系薄膜層を含み、

前記酸化亜鉛系薄膜層を、Ar及びO₂を導入ガスとした対向ターゲットスパッタ法で成膜することを特徴とするガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記酸化亜鉛系薄膜層が、酸化亜鉛と、Sn、Al、Ga、及びInから選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物との混合物からなる層である請求項1に記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項3】

前記酸化亜鉛系薄膜層において、亜鉛と13族及び/又は14族金属との原子数総量に対する13族及び/又は14族金属の原子数比が1~50%である請求項1又は2に記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項4】

前記酸化亜鉛系薄膜層の膜厚が0.1~100nmである請求項1~3のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項5】

10

20

前記基材フィルムと前記無機薄膜層との間にアンカーコート層を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記無機薄膜層における前記基材フィルム側の第 1 層が前記酸化亜鉛系薄膜層である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記無機薄膜層における前記基材フィルム側に、Si 及び / 又は Al の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層が成膜されてなり、その上に前記酸化亜鉛系薄膜層が成膜されてなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

10

【請求項 8】

前記酸化亜鉛系薄膜層の上に、Si 及び / 又は Al の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層が成膜されてなる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 9】

前記酸化亜鉛系薄膜層の上に成膜されてなる Si 及び / 又は Al の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層が、複数層が連続した無機薄膜層における、基材から最も離れた側の最上層である請求項 8 に記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 10】

20

前記 Si 及び / 又は Al の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層を、真空蒸着法、触媒化学蒸着法、又は対向ターゲットスパッタ法で成膜する請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 11】

前記 Si 及び / 又は Al の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層を、真空蒸着法で成膜する請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 12】

前記 Si 及び / 又は Al の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層が、Si の酸化物からなる層である請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

30

【請求項 13】

前記複数層の無機薄膜層を大気開放することなく不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中で、連続して積層する請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 14】

前記ガスバリア積層フィルムの水蒸気透過率が $0.01 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 15】

前記ガスバリア積層フィルムが太陽電池用保護シートに用いられる請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

40

【請求項 16】

前記ガスバリア積層フィルムが液晶表示素子用保護シートに用いられる請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 17】

前記ガスバリア積層フィルムが有機デバイス用保護シートに用いられる請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

【請求項 18】

前記ガスバリア積層フィルムが真空断熱材用保護シートに用いられる請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のガスバリア積層フィルムの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装、液晶表示素子、無機太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、カラーフィルター、真空断熱材や、有機EL(エレクトロルミネッセンス)、有機太陽電池、有機TFE等の有機デバイス等に使用するガスバリア積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックフィルムを基材とし、その表面に無機薄膜を形成したガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装に広く利用されている。また、このガスバリア性フィルムについては、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、無機太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、カラーフィルター、真空断熱材や、有機EL、有機太陽電池、有機TFE等の有機デバイス等で使用する透明導電シートや真空断熱材などの新しい用途も注目されている。

10

このようなガスバリア性を有するフィルムとしては、例えば、特許文献1及び2には、バリア層となる無機化合物層として、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化錫、あるいは酸化亜鉛を用いたガスバリア性フィルムが記載され、特許文献1では、酸化アルミニウムや酸化珪素を用いることが好ましいと記載され、特許文献2では、酸化珪素が好ましいと記載されている。また、特許文献3にも、ガスバリア層が珪素やアルミニウムの酸化物、窒化物や酸化窒化物を含むフィルムが記載されている。

20

しかしながら、珪素やアルミニウムの酸化物、窒化物及び/又は窒化酸化物層を無機バリア層として使用した場合、高いガスバリア性を必要とする用途(化合物系太陽電池、有機デバイス系、色素増感太陽電池等)には、ガスバリア性は十分ではない。

一方、酸化亜鉛(ZnO)は、初期的には珪素(Si)及び/又はアルミニウム(Al)の酸化物、窒化物及び/又は窒化酸化物層と同等、又はそれ以上のガスバリア性を示すが、十分ではなかった。また、耐候性や耐食性にも問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献1】特開2008-227203号公報

【特許文献2】特開2012-33595号公報

【特許文献3】特開2010-221716号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、ガスバリア積層フィルム、特に、ガスバリア性が高いガスバリア積層フィルム、また、さらには耐候性、耐食性にも優れたガスバリア積層フィルムを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、酸化亜鉛(ZnO)は結晶粒が大きく、その結晶粒界の結合が弱い傾向にあるため、これにSn, Al, Ga, In等の周期表における13族及び/又は14族金属の酸化物を添加することにより、結晶粒を微細化して、結晶粒界の結合を強め、その結果、緻密で均一かつ均質な結晶粒集合体が形成でき、これによりバリア性能が向上し、さらには耐候性、耐食性が向上することを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

なお、上記特許文献1~3には、酸化亜鉛(ZnO)を母材として、周期表における13族及び/又は14族金属の酸化物をはじめ他の金属化合物を混合して、ガスバリア性が

50

向上するなどの特段の優位性があることは何ら開示されていない。

すなわち、本発明は、基材フィルムの少なくとも一方の面に、一層又は複数層の無機薄膜層を形成してなるガスバリア積層フィルムであって、無機薄膜層が酸化亜鉛と周期表における13族及び/又は14族金属の酸化物との混合物からなる酸化亜鉛系薄膜層を含むことを特徴とするガスバリア積層フィルムを提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明のガスバリア積層フィルムは、ガスバリア性が高く、また、さらには耐候性、耐食性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

10

【0007】

【図1】対向ターゲットスパッタ法に用いる装置を説明する概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

<ガスバリア積層フィルム>

基材フィルムの少なくとも一方の面に、一層又は複数層の無機薄膜層を形成してなるガスバリア積層フィルムであって、無機薄膜層が酸化亜鉛と周期表における13族及び/又は14族金属の酸化物との混合物からなる酸化亜鉛系薄膜層を含む。

【0009】

20

[基材フィルム]

本発明のガスバリア積層フィルムの基材フィルムとしては、透明高分子フィルムであることが好ましく、この点から熱可塑性高分子フィルムからなるものがより好ましい。その原料としては、通常の包装材料に使用しうる樹脂であれば特に制限なく用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン；環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド；ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物（EVOH）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などが挙げられる。これらの中では、フィルム強度、コストなどの点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解性樹脂が好ましい。

30

また、上記基材フィルムは、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を含有することができる。

【0010】

上記基材フィルムとしての熱可塑性高分子フィルムは、上記の原料を用いて成形してなるものであるが、基材として用いる際は、未延伸であってもよいし延伸したものであってもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかる基材フィルムは、従来公知の方法により製造することができ、例えば、原料樹脂を押出機により溶融し、環状ダイやTダイにより押出して、急冷することにより実質的に無定形で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、フィルムの流れ（縦軸）方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な（横軸）方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。

40

【0011】

基材フィルムの厚さは、本発明のガスバリア積層フィルムの基材としての機械強度、可撓性、透明性等の点から、その用途に応じ、通常5～500μm、好ましくは10～200μmの範囲で選択され、厚さが大きいシート状のものも含む。また、フィルムの幅や長

50

さについては特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

【0012】

[酸化亜鉛系薄膜層及び無機薄膜層]

本発明における無機薄膜層は、酸化亜鉛系薄膜層のみからなっても良く、さらに他の無機薄膜層を有していても良い。

本発明において、酸化亜鉛系薄膜層は、酸化亜鉛(ZnO)と周期律表における13族及び/又は14族金属の酸化物との混合物からなり、13族及び/又は14族金属としては、錫(Sn)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、インジウム(In)、タリウム(Tl)、鉛(Pb)等が挙げられ、 Sn 、 Al 、 Ga 、及び In から選ばれる少なくとも一種が好ましい。この中でも、 Sn 、 Al がさらに好ましく、 Sn が特に好ましい。

10

なお、上記混合物は、酸化亜鉛と周期律表における13族及び/又は14族金属の酸化物がそれぞれ存在している状態又は複合酸化物であっても良い。

前記酸化亜鉛系薄膜層において、亜鉛と13族及び/又は14族金属との原子数総量に対する13族及び/又は14族金属の原子数比は1~50%が好ましく、10~40%がさらに好ましく、20~40%が特に好ましい。13族及び/又は14族金属の原子数比が50%以下であれば、母材の ZnO の優れた特性が得られ、1%以上であれば13族及び/又は14族金属の酸化物を混合することによるバリア性能と耐候性、耐食性の向上効果が得られる。

【0013】

20

本発明において、酸化亜鉛系薄膜層以外の無機薄膜層を構成する無機物質としては、典型金属、あるいは3d遷移金属と酸素、窒素、炭素を含有する化合物、例えば、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、インジウム、ガリウム等、あるいはこれらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられるが、高いガスバリア性が安定に維持できる点で、好ましくは典型金属、あるいは3d遷移金属と酸素及び/又は窒素を含有する化合物、より好ましくは酸素及び/又は窒素を含有する珪素化合物、若しくは酸化アルミニウムであり、この中でも酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウムが特に好ましい。また、前記無機物質以外に、例えば、ダイヤモンドライクカーボンなどの炭素を主体とした物質を用いても良い。

【0014】

30

本発明において、前記無機薄膜層全体の厚さは、通常5~1000nm、好ましくは10~500nm、より好ましくは10~300nm、最も好ましくは10~150nmである。前記無機薄膜層は、前記基材フィルムに対して一層又は複数層を形成してなるが、より優れたガスバリア性を実現する目的から、複数層有するものであることが好ましい。

前記酸化亜鉛系薄膜層の厚さは、0.1~100nmが好ましい。通常バリア性を担う無機薄膜層のガスバリア性は膜厚が厚いほど良好になる傾向にあるが、スパッタ法で成膜した酸化亜鉛系薄膜層は薄くても優れたガスバリア性を示しており、むしろ薄い方がガスバリア性が優れている場合もあるため、さらに好ましくは0.1~50nm、特に好ましくは0.1~30nm、最も好ましくは0.1~20nmである。

【0015】

40

[成膜方法]

本発明において、酸化亜鉛系薄膜層やそれ以外の無機薄膜層の形成方法は特に限定されず、化学蒸着法、物理蒸着法が挙げられ、例えば、真空蒸着法、マグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、プラズマCVD法、イオンプレーティング法、対向ターゲットスパッタ法等の様々な方法で形成することができる。

この中でも酸化亜鉛系薄膜層の成膜方法としては、マグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、対向ターゲットスパッタ法等のスパッタ法が好ましい。これは、スパッタ法は結晶粒の小さい緻密な無機薄膜の成膜が可能であり、ガスバリア性の高い無機薄膜層の形成が可能であるからである。

そして、スパッタ法の中でも、対向ターゲットスパッタ法(FTS法)がさらに好まし

50

い。これは、F T S法は緻密性の高い無機薄膜層の成膜が可能であり、従来のマグネトロンスパッタ法、R Fスパッタ法や、プラズマC V D法による場合のような、基材フィルムや既存の無機薄膜層へのプラズマによるダメージの影響が殆ど無いため、ガスバリア性の優れた無機薄膜積層構造の形成が可能であるからである。

【 0 0 1 6 】

F T S法は、スパッタターゲットが成膜基材と垂直に向かい合う形で配置された装置（例えば、特開2007-23304の[0051]～[0053]及び図3参照）を用いて成膜する方法であり、図1を用いて説明すると、ターゲット2、3を対向させて設置した装置内にガスを入れ、電極（陽極）4と電極（陰極）5により磁場を発生させ、プラズマ雰囲気（破線内）とする。当該雰囲気下でターゲットがスパッタされることで、ターゲットから無機材料を飛散させて、基材フィルム1の表面に被着させて無機薄膜層を形成する。

10

F T S法は、ターゲット間に挟まれた領域にプラズマが閉じ込められているため、基材がプラズマや2次電子に直接さらされず、その結果として低ダメージで成膜が可能であると同時に、従来のスパッタ法同様、緻密性の高い薄膜が成膜可能である。このように成膜すべき基材フィルムへのダメージを抑え、緻密性の高い無機薄膜層を成膜できるため、F T S法はバリアフィルムの薄膜成膜法として適している。

【 0 0 1 7 】

本発明で用いるF T S法の条件としては、状況により適宜選定すれば良いが、成膜圧力0.1～1Pa、電力0.5～10kW、周波数1～1000kHz、パルス幅1～10000μsecであると好ましい。上記範囲内であれば、成膜するバリアフィルムは十分なガスバリア性が得られ、また、成膜時に亀裂や剥離を発生させることなく、透明性にも優れている。

20

導入ガスであるAr、O₂は、成膜圧力により導入量を調整し、Ar、O₂の流量割合は、所望の組成になるよう調整する。

【 0 0 1 8 】

本発明において、複数層の無機薄膜層の積層構造は大気開放することなく不活性ガス中、あるいは真空中で連続して積層されてなることが好ましい。同じ積層構造を形成した場合、大気開放することなく連続で形成した無機薄膜積層構造を有するガスバリア積層フィルムの方が優れたガスバリア性を示す。これは大気成分による表面の過剰酸化、あるいは不活性化が生じないためと考えられる。

30

【 0 0 1 9 】

[アンカーコート層]

本発明においては、前記基材フィルムと前記無機薄膜層との密着性向上のため、基材フィルムと無機薄膜層の間に、アンカーコート剤を塗布してアンカーコート層を設けることが好ましい。アンカーコート剤としては、生産性の点から、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、シリコン系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、ビニル系変性樹脂、イソシアネート基含有樹脂、カルボジイミド系樹脂、アルコキシ基含有樹脂、エポキシ系樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン系樹脂、変性シリコン系樹脂、アルキルチタネート系樹脂、ポリパラキシリレン系樹脂等を単独であるいは2種以上組み合わせ使用することができる。

40

【 0 0 2 0 】

基材フィルム上に設けるアンカーコート層の厚さは通常0.1～5000nm、好ましくは1～2000nm、より好ましくは1～1000nmである。上記範囲内であれば、滑り性が良好であり、アンカーコート層自体の内部応力による基材フィルムからの剥離もほとんどなく、また、均一な厚さを保つことができ、更に層間の密着性においても優れている。

また、基材フィルムへのアンカーコート剤の塗布性、接着性を改良するため、アンカーコート剤の塗布前に基材フィルムに通常の化学処理、放電処理などの表面処理を施しても

50

よい。

【 0 0 2 1 】

[ガスバリア積層フィルムの構成]

本発明のガスバリア積層フィルムとしては、ガスバリア性、耐久性（耐候性及び耐食性等）、及び密着性の点から、以下のような態様を好ましく用いることができる。

下記で、例えば、A / B / C の表記は、下から（あるいは上から）A、B、C の順に積層していることを示す。

- (1) 基材フィルム / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層
- (2) 基材フィルム / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層 / 無機蒸着薄膜層
- (3) 基材フィルム / 無機蒸着薄膜層 / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層
- (4) 基材フィルム / 無機蒸着薄膜層 / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層 / 無機蒸着薄膜層
- (5) 基材フィルム / A C / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層
- (6) 基材フィルム / A C / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層 / 無機蒸着薄膜層
- (7) 基材フィルム / A C / 無機蒸着薄膜層 / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層
- (8) 基材フィルム / A C / 無機蒸着薄膜層 / スパッタ酸化亜鉛系薄膜層 / 無機蒸着薄膜層

10

等の積層構成を挙げることができる。

なお、A C はアンカーコート層、スパッタ酸化亜鉛系薄膜層はスパッタ法により形成された酸化亜鉛系薄膜層、無機蒸着薄膜層は、物理蒸着法、好ましくは真空蒸着法により形成された無機薄膜層であり、前記無機蒸着薄膜層が触媒化学蒸着法により形成された無機薄膜層であっても良い。

20

【 0 0 2 2 】

本発明においては、ガスバリア性の優れた酸化亜鉛系薄膜層を、水分を多く含有する基材フィルム側の無機薄膜層の第一層に形成することが最もガスバリア性の効果が高く好ましい。

また、ガスバリア性と耐久性（耐候性及び耐食性等）の両方を考慮した場合、無機薄膜層における基材フィルム側に、S i 及び / 又は A l の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層を成膜し、その上に前記酸化亜鉛系薄膜層を成膜することが、ガスバリア性のみならず、耐久性の向上も図れることから好ましい。

さらに、ガスバリア性、耐候性及び耐食性を考慮した場合、前記酸化亜鉛系薄膜層の上に、S i 及び / 又は A l の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層が成膜することが、ガスバリア性のみならず、耐候性及び耐食性の向上も図れることから好ましい。

30

また、上述の効果は、前記酸化亜鉛系薄膜層の上に成膜された S i 及び / 又は A l の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層が、複数層が連続した無機薄膜層における、基材から最も離れた側の最上層である場合が、最も効果が高いため好ましい。

なお、基材から最も離れた側の最上層である場合とは、例えば、無機薄膜層が、無機複数層 1 / 有機層 / 無機複数層 2 という構成の場合、最上層とは、無機複数層 1 , 2 のそれぞれの最上層を意味する。

40

S i 及び / 又は A l の酸化物、窒化物及び窒化酸化物から選ばれる少なくとも一種からなる層は、基材フィルム、形成した酸化亜鉛系薄膜層、あるいは他の無機薄膜層にプラズマによるダメージを与えないよう、真空蒸着法、触媒化学蒸着法（C a t - C V D）法、F T S 法により形成されることが好ましい。また、成膜速度が速く、短時間で十分な膜厚の無機薄膜層を形成できることから、生産性の観点から真空蒸着法により形成されることが好ましい。真空蒸着法としては、特に真空加熱蒸着法がさらに好ましい。

【 0 0 2 3 】

以上のようにして得られる本発明のガスバリア積層フィルムは、ガスバリア性に優れることから、4 0 、 9 0 % R H 条件下での透湿度が、0 . 1 g / m² / d a y 以下、更には、0 . 0 1 g / m² / d a y 以下とすることができる。

50

本発明のガスバリア積層フィルムは、薄膜に亀裂や剥離を発生させることなく、透明性にも優れていることから、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装、液晶表示素子、無機太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、カラーフィルター、真空断熱材や、有機EL、有機太陽電池、有機TFE等の有機デバイス等あらゆる用途に使用できることができるが、特に優れたバリア性を必要とする液晶表示素子、太陽電池、有機デバイス、真空断熱材の電子デバイス用の保護シートとして好ましく使用される。

【実施例】

【0024】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られたガスバリア積層フィルムの性能評価は、下記のように行った。

<水蒸気透過率>

JIS Z 0222「防湿包装容器の透湿度試験方法」、JIS Z 0208「防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）」の諸条件に準じ、次の手法で評価した。

透湿面積 $10.0\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$ 角の各ガスバリア積層フィルムを2枚用い、吸湿剤として無水塩化カルシウム約 20 g を入れ四辺を封じた袋を作製し、その袋を温度 40°C 相対湿度 90% の恒温恒湿装置に入れ、 48 時間以上間隔で重量増加がほぼ一定になる目安として 6.9 日間まで、質量測定 (0.1 mg 単位) し、水蒸気透過率を下記式から算出した。

$$\text{水蒸気透過率} [\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}] = (m / s) / t$$

m ; 試験期間最後2回の秤量間隔の増加質量 (g)

s ; 透湿面積 (m^2)

t ; 試験期間最後2回の秤量間隔の時間 (day) / 5.97 (day)

【0025】

<FTS法により形成した無機薄膜層（酸化亜鉛系薄膜層）の膜厚の調整>

無機薄膜の膜厚については、予めそれぞれの成膜条件で成膜した単層薄膜の膜厚を段差計により測定し、その成膜時間と膜厚から、それぞれの成膜条件での成膜速度を算出する。以後、それぞれの成膜条件での成膜速度から、成膜時間を調整して成膜することにより、無機薄膜層の膜厚を調整した。

【0026】

<PVD法により形成した無機薄膜層の膜厚の測定>

無機薄膜の膜厚の測定は蛍光X線を用いて行った。この方法は、原子にX線を照射すると、その原子特有の蛍光X線を放射する現象を利用した方法で、放射される蛍光X線強度を測定することにより原子の数（量）を知ることが出来る。具体的には、フィルム上に既知の2種の厚みの薄膜を形成し、それぞれについて放射される特定の蛍光X線強度を測定し、この情報より検量線を作成する。測定試料について同様に蛍光X線強度を測定し、検量線からその膜厚を測定した。

【0027】

以下、上記酸化亜鉛系薄膜層等の「層」について、「 ZnSnxOy 膜」等の「膜」と表記している場合がある。

実施例1

基材フィルムとして、厚さ $12\ \mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュボン製、「Q51D」）を用い、そのコロナ処理面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製「コロネートL」）と飽和ポリエステル（東洋紡績製「バイロン300」、数平均分子量 23000 ）とを $1:1$ 質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ 100 nm のアンカーコート層を形成し、さらに、アンカーコート層上に、FTS法により、表1に記載の成膜条件で、厚さ 100 nm の ZnSnxOy 膜を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表1に示す。

得られた ZnSnxOy 膜の組成をXPS法（X線光電子分光分析法）で評価したとこ

10

20

30

40

50

ろ、 $x = 0.32$ 、 $y = 1.0$ であった。

【0028】

参考例 1

実施例 1 において、厚さ 100 nm の $ZnSn_xO_y$ 膜を形成する代わりに、表 1 に記載の FTS 膜形成条件で厚さ 50 nm の SiO_vNw 膜を形成した以外は同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表 1 に示す。

得られた SiO_vNw 膜の組成を XPS 法で評価したところ、 $v = 0.20$ 、 $w = 0.99$ であった。

【0029】

参考例 2

実施例 1 において、厚さ 100 nm の $ZnSn_xO_y$ 膜を形成する代わりに、表 1 に記載の FTS 膜形成条件で厚さ 50 nm の AlO_z 膜を形成した以外は同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表 1 に示す。

得られた AlO_z 膜の組成を XPS 法で評価したところ、 $z = 1.25$ であった。

【0030】

参考例 3

実施例 1 において、 $ZnSn_xO_y$ 膜を FTS 法で成膜する代わりに、 $ZnAl_pO_q$ 膜（通常スパッタ膜）を通常の平行平板 RF スパッタ法により、表 1 に記載の条件で厚さ 100 nm 成膜した以外は同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表 1 に示す。

得られた $ZnAl_pO_q$ 膜の組成を XPS 法で評価したところ、 $p = 0.05$ 、 $q = 1.02$ であった。

【0031】

実施例 2

アンカーコート層の形成までは実施例 1 と同様にした後、アンカーコート層上に、真空加熱蒸着装置を使用して $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空下で SiO を蒸発させ、厚さ 32 nm の SiO_v の真空蒸着膜（PVD1 膜）を形成した。

次いで、FTS 法により、表 2 に記載の成膜条件で、PVD1 膜上に厚さ 100 nm の $ZnSn_xO_y$ 膜を形成し、さらに、 $ZnSn_xO_y$ 膜上に、真空加熱蒸着装置を使用して $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空下で SiO を蒸発させ、厚さ 50 nm の SiO_v の真空蒸着膜（PVD2 膜）を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表 2 に示す。

同条件で形成した $ZnSn_xO_y$ 膜の組成を XPS 法で評価したところ、 $x = 0.32$ 、 $y = 1.0$ であった。

【0032】

実施例 3

実施例 2 において、 $ZnSn_xO_y$ 膜の厚さを 50 nm とした以外は同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0033】

実施例 4

実施例 2 において、 $ZnSn_xO_y$ 膜の厚さを 25 nm とした以外は同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0034】

参考例 4

実施例 2 において、 $ZnSn_xO_y$ 膜の代わりに、表 2 に記載の条件の FTS 法により、膜厚 50 nm の SiO_vNw 膜を形成した以外は同様にして、積層フィルムを得た。得

10

20

30

40

50

られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表2に示す。

同条件で形成した SiO_vN_w 膜の組成をXPS法で評価したところ、 $v = 0.35$ 、 $w = 0.74$ であった。

【0035】

参考例5

実施例2において、 ZnS_nxO_y 膜の代わりに、表2に記載の条件のFTS法により、膜厚50nmの AlO_z 膜を形成した以外は同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の水蒸気透過率評価を行った。結果を表2に示す。

同条件で形成した AlO_z 膜の組成をXPS法で評価したところ、 $z = 1.24$ であった。

【0036】

【 表 1 】

表 1

	層構成	FTS膜 [nm]	成膜 圧力 [Pa]	FTS膜の成膜条件								水蒸気 透過率 [g/m ² /day]
				電力 [W]	電圧 [V]	電流 [A]	周波 数 [kHz]	パルス 幅 [μsec]	Ar [sccm]	O ₂ [sccm]	N ₂ [sccm]	
実施例1	PEN/AC/ZnSnxOy	100	0.3	2000	340	5.0	100	1	42	1.5	—	0.007
参考例1	PEN/AC/SiOvNw	50	↑	↑	350	5.8	↑	4	36	1	20	0.037
参考例2	PEN/AC/AlOz	50	↑	↑	315	6.3	↑	2	42	25	—	0.016
参考例3	PEN/AC/ZnAlpOq	100 [通常スパッタ膜]	0.5	300	RFVdc-220	—	13K	—	20	0.6	—	0.009

* PENはポリエチレンナフタレート

* ACはアンカーコート層を示す。

* 層構成は左が下層、右が上層

* ZnSnxOy、SiOvNw、AlOzは、FTS法によって形成された膜

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

【表 2】

	層構成	膜厚			FTS膜の成膜条件								水蒸気透過率 [$\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$]	
		PVD1膜 [nm]	FTS膜 [nm]	PVD2膜 [nm]	成膜圧力 [Pa]	電力 [W]	電圧 [V]	電流 [A]	周波数 [kHz]	パルス幅 [μsec]	Ar [sccm]	O ₂ [sccm]		N ₂ [sccm]
実施例2	PEN/AC/PVD1/ZnSnxOy/PVD2	32	100	50	0.3	2000	340	5.0	100	1	42	1.5	-	0.004
実施例3	PEN/AC/PVD1/ZnSnxOy/PVD2	32	50	50	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-	0.003
実施例4	PEN/AC/PVD1/ZnSnxOy/PVD2	32	25	50	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-	0.002
参考例4	PEN/AC/PVD1/SiOvNw/PVD2	32	50	50	0.5	4000	390	10.2	100	4	67	2	25	0.013
参考例5	PEN/AC/PVD1/AlOz/PVD2	32	50	50	0.3	2000	318	6.3	100	2	40	20	-	0.006

* PENはポリエチレンタタレート

* ACはアンカーコート層を示す。

* 層構成は左が下層、右が上層

* ZnSnxOy、SiOvNw、AlOzは、FTS法によって形成された膜

* PVD1、PVD2膜は真空蒸着法によって形成されたSiOv膜

表 2

【0038】

同様の層構成である実施例1と参考例1～3において、無機薄膜層を酸化亜鉛系薄膜層とした実施例1のガスバリア積層フィルムは、参考例1～2に対しガスバリア性が高かった。同様に、実施例2～4と参考例4～5において、無機薄膜層を酸化亜鉛系薄膜層とし

10

20

30

40

50

た実施例 2 ~ 4 のガスバリア積層フィルムは、参考例 4 ~ 5 に対しガスバリア性が高かった。また、実施例 2 ~ 4 より、同様の層構成であれば、酸化亜鉛系薄膜層が薄い方がガスバリア性が高かった。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明のガスバリア積層フィルムは、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、カラーフィルター、真空断熱材や、有機 EL、有機太陽電池、有機 TFT 等の有機デバイス等の保護シートに好適に使用できる。

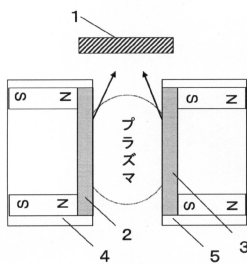
【符号の説明】

【0040】

- 1 . 基材フィルム
- 2 , 3 . ターゲット
- 4 . 電極（陽極）
- 5 . 電極（陰極）

10

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2009/139391(WO, A1)

特開2005-178137(JP, A)

特表2010-524732(JP, A)

特開2007-327079(JP, A)

特開2006-310180(JP, A)

特開2007-290222(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 9/00

G02F 1/1335

H01L 31/04