

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-178137
(P2005-178137A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 9/00	B 3 2 B 9/00	4 F 1 0 0
C 2 3 C 14/06	C 2 3 C 14/06	4 K 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-421134 (P2003-421134)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年12月18日 (2003.12.18)	(74) 代理人	100095463 弁理士 米田 潤三
		(74) 代理人	100098006 弁理士 皿田 秀夫
		(72) 発明者	駒田 実 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルムとこれを用いた積層材、画像表示媒体

(57) 【要約】

【課題】 高いガスバリア性を有するとともに、表面平滑性が高く、さらに導電性層の電極パターンニングが可能なガスバリアフィルムと、このガスバリアフィルムを用いた積層材、画像表示媒体を提供する。

【解決手段】 基材フィルムの少なくとも一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層と、このバリア性蒸着層上に積層された平滑表面を有する耐酸性の保護層と、を備えるものとする。表面が平滑なバリア性蒸着層と保護層での酸素や水分の吸着性が低いものとなり、これにより、ガスバリアフィルム全体に高いガスバリア性が付与され、保護層がエッチング液等の酸性液からバリア性蒸着層を保護する。

【選択図】 図1

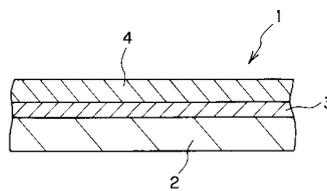


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられた平滑表面を有するバリア性蒸着層と、該バリア性蒸着層に積層された平滑表面を有する耐酸性の保護層と、を備えることを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項 2】

前記バリア性蒸着層と保護層との積層が 2 回以上繰り返し形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】

前記バリア性蒸着層の平滑表面は、表面粗さ R_a が 6 nm 以下、最大高低差 $P - V$ が 60 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のガスバリアフィルム。

10

【請求項 4】

前記保護層の平滑表面は、表面粗さ R_a が 6 nm 以下、最大高低差 $P - V$ が 60 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項 5】

前記バリア性蒸着層は、アルミニウム、亜鉛、インジウム、珪素および錫の中から選択される少なくとも 1 種の元素と酸素とを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

20

【請求項 6】

前記保護層の耐酸性は、塩酸：硝酸：水の体積混合比が 1：0.08：1 である酸化インジウム錫エッチング液によるエッチング速度が 0.01 $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項 7】

前記保護層は、蒸着法により形成された層であり、厚みが 50 nm ~ 1 μm の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項 8】

前記保護層は、酸化珪素膜、窒化珪素膜、炭化珪素膜、酸化炭化珪素膜、酸化窒化珪素膜、酸化窒化炭化珪素膜、炭化水素膜、炭化フッ化膜、ポリイミド膜、ポリアミド膜、アクリレート膜、メタクリレート膜、ウレタンアクリレート膜、エポキシ膜、エポキシアクリレート膜、アクリル膜およびオレフィン膜の中から選択される 1 種以上の膜からなる層であることを特徴とする請求項 7 に記載のガスバリアフィルム。

30

【請求項 9】

前記保護層は、湿式成膜法により形成された層であり、厚みが 50 nm ~ 10 μm の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項 10】

前記保護層は、アクリレート樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、オレフィン樹脂、カルド樹脂およびメタクリル樹脂の中から選択される 1 種以上の樹脂からなる層であることを特徴とする請求項 9 に記載のガスバリアフィルム。

40

【請求項 11】

酸素透過率が 0.1 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、水蒸気透過率が 0.1 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 11 のいずれかに記載のガスバリアフィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材。

【請求項 13】

50

請求項 1 乃至請求項 1 1 のいずれかに記載のガスバリアフィルムの少なくとも一方の面に導電性層を設けたことを特徴とする積層材。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の積層材を基材として用い、前記導電性層上に画像表示層を備えることを特徴とする画像表示媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品や医療品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料、基板材料として用いられるバリア性の極めて高いガスバリアフィルム、および、このガスバリアフィルムを用いた積層材、画像表示媒体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ガスバリアフィルムは、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、液晶表示パネルや E L (エレクトロルミネッセンス) 表示パネル等に形成されている素子が、酸素や水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。また、近年においては、従来ガラスを用いていた部分にフレキシブル性や耐衝撃性をもたせる等の理由から、ガスバリアフィルムが用いられる場合もある。

【0003】

20

上記のようなガスバリアフィルムは、プラスチックフィルムを基材として、その片面または両面にガスバリア層を備える構成が一般的である。そして、このようなガスバリアフィルムは、C V D 法、P V D 法、スパッタリング法、プラズマ C V D 法等の乾式成膜法を用いて、酸化珪素膜 (シリカ膜) や酸化アルミニウム膜 (アルミナ膜) を形成して製造されている (特許文献 1 ~ 3)。特に、プラズマ C V D 法は、プラスチックフィルム基材に熱的ダメージを与えることなく、ガスバリア性と屈曲性に優れた酸化珪素膜や酸化アルミニウム膜を形成できるという利点がある。

【特許文献 1】特開平 8 - 1 7 6 3 2 6 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 3 0 9 8 1 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 6 3 0 1 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、いれずれの方法を用いた場合であっても、従来のガスバリアフィルムは、 $1.0 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot \text{atm}$ 程度の酸素透過率 (O T R) や、 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の水蒸気透過率 (W V T R) を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途、例えば、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられる場合には、未だガスバリア性が不十分なものであった。

また、近年、液晶表示パネルや有機 E L 表示パネルをプラスチックフィルム等のフレキシブル基材上に形成したフレキシブル表示パネルが開発されているが、使用するフレキシブル基材は、その表面が非常に平滑であることが厳しく要求されている。表面の平滑性が得られない場合、例えば、電極の短絡が生じ、黒点 (ダークスポット) の発生原因になるという問題がある。また、このようなフレキシブル表示パネルを実現するためには、包装用のガスバリアフィルムよりも高いガスバリア性が必要で、液晶表示材料、有機 E L 表示材料および素子が、酸素や水蒸気に触れて性能劣化するのを防止するために、ガラス基板と同等のガスバリア性 (例えば、酸素透過率が $0.1 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過率が $0.1 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下) がフレキシブル基材に必要とされる。

40

【0005】

また、フレキシブル表示パネルに使用するフレキシブル基材は、導電性層の電極パターンニングが可能であることが要求されるが、従来のガスバリアフィルムからなるフレキシブ

50

ル基材は、電極パターニングのエッチング処理によりガスバリア性が低下するという問題もあった。

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、高いガスバリア性を有するとともに、表面平滑性が高く、さらに導電性層の電極パターニングが可能なガスバリアフィルムと、このガスバリアフィルムを用いた積層材、画像表示媒体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】

【0006】

このような目的を達成するために、本発明のガスバリアフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられた平滑表面を有するバリア性蒸着層と、該バリア性蒸着層に積層された平滑表面を有する耐酸性の保護層と、を備えるような構成とした。

10

本発明の他の態様として、前記バリア性蒸着層と保護層との積層が2回以上繰り返して形成されているような構成とした。

本発明の他の態様として、前記バリア性蒸着層の平滑表面は、表面粗さRaが6nm以下、最大高低差P-Vが60nm以下であるような構成とした。

【0007】

本発明の他の態様として、前記保護層の平滑表面は、表面粗さRaが6nm以下、最大高低差P-Vが60nm以下であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記バリア性蒸着層がアルミニウム、亜鉛、インジウム、珪素および錫の中から選択される少なくとも1種の元素と酸素とを含むような構成とした。

20

本発明の他の態様として、前記保護層の耐酸性は、塩酸：硝酸：水の体積混合比が1：0.08：1である酸化インジウム錫エッチング液によるエッチング速度が0.01 μ m/分以下であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記保護層が蒸着法により形成された層であり、厚みが50nm～1 μ mの範囲内にあるような構成とし、前記保護層が酸化珪素膜、窒化珪素膜、炭化珪素膜、酸化炭化珪素膜、酸化窒化珪素膜、酸化窒化炭化珪素膜、炭化水素膜、炭化フッ化膜、ポリイミド膜、ポリアミド膜、アクリレート膜、メタクリレート膜、ウレタンアクリレート膜、エポキシ膜、エポキシアクリレート膜、アクリル膜およびオレフィン膜の中から選択される1種以上の膜からなる層であるような構成とした。

30

【0008】

本発明の他の態様として、前記保護層が湿式成膜法により形成された層であり、厚みが50nm～10 μ mの範囲内にあるような構成とし、前記保護層がアクリレート樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、オレフィン樹脂、カルド樹脂およびメタクリル樹脂の中から選択される1種以上の樹脂からなる層であるような構成とした。

本発明の他の態様として、酸素透過率が0.1cc/m²/day・atm以下であり、水蒸気透過率が0.1g/m²/day以下であるような構成とした。

【0009】

本発明の積層体は、上述のいずれかのガスバリアフィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性樹脂層を設けたような構成とした。

40

本発明の積層体は、上述のいずれかのガスバリアフィルムの少なくとも一方の面に導電性層を設けたような構成とした。

本発明の画像表示媒体は、上記の積層材を基材として用い、前記導電性層上に画像表示層を備えるような構成とした。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、基材フィルムの少なくとも一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層と、このバリア性蒸着層上に積層された平滑表面を有する耐酸性の保護層とを備えるものものであり、バリア性蒸着層と保護層の表面が平滑なことにより酸素や水分の吸着性

50

が低いものとなり、これにより、ガスバリアフィルム全体に高いガスバリア性が付与され、また、ガスバリアフィルムの表面には耐酸性をもつ保護層が位置するので、この保護層上に電極パターンニング等のエッチング処理を施してもバリア性蒸着層がエッチングされることがなく、これにより高いガスバリア性を維持したままで導電性層の電極パターンニングが可能となる。このような本発明のガスバリアフィルムは、高いガスバリア性が要求される用途に用いることができ、本発明の積層材は、例えば、食品や医薬品等の包装材料、電子デバイス等のパッケージ材料として優れたガスバリア性を発現し、また、本発明の画像表示媒体は、電極の短絡や、素子等の性能劣化が防止されたディスプレイを可能にするという効果を奏する。

保護層がエッチング液等の酸性液からバリア性蒸着層を保護する作用をなす。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

次に、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

ガスバリアフィルム

図1は本発明のガスバリアフィルムの一実施形態を示す概略断面図である。図1において、ガスバリアフィルム1は、基材フィルム2の一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層3と、平滑表面を有する保護層4とがこの順に積層されて設けられている。尚、本発明のガスバリアフィルム1は、基材フィルム2の両面にバリア性蒸着層3と保護層4とを積層して備えるものでもよい。

【0012】

20

図2は本発明のガスバリアフィルムの他の実施形態を示す概略断面図である。図2において、ガスバリアフィルム1は、基材フィルム2の一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層3と、平滑表面を有する保護層4とがこの順に2回以上繰り返して積層（図示例では4回の繰り返し）されて設けられている。尚、このガスバリアフィルム1においても、基材フィルム2の両面にバリア性蒸着層3と保護層4とを繰り返し積層して備えるものとしてもよい。このようにバリア性蒸着層3と保護層4とを複数積層することにより、さらにガスバリア性を向上させることができる。バリア性蒸着層3と保護層4との積層の繰り返し回数は、得られるガスバリア性と製造効率等を考慮して設定することができ、例えば、2～20回、好ましくは2～10回の範囲で設定することができる。

【0013】

30

次に、上述の本発明のガスバリアフィルムの各構成部材について説明する。

(バリア性蒸着層)

本発明のガスバリアフィルムを構成するバリア性蒸着層は、その表面が平滑である蒸着膜であれば特に限定されるものではない。バリア性蒸着層の平滑表面は、表面平均粗さRaが6nm以下、好ましくは3nm以下、最大高低差P-Vが60nm以下、好ましくは30nm以下である。本発明では、原子間力顕微鏡(Nanopics1000;セイコーインスツルメンツ(株)製)を用い、清浄表面を非接触モードで測定し、表面平均粗さRa(スキャンエリア=4 μ m²)および最大高低差P-V(スキャンエリア=100 μ m²)を測定する。このような平滑なバリア性蒸着層は、酸素や水分の吸着性が低く、優れたガスバリア性を有する。また、このバリア性蒸着層上の保護層も平滑表面を有するものとなる。

40

【0014】

上記のようなバリア性蒸着層は、アルミニウム、亜鉛、インジウム、珪素および錫の中から選択される少なくとも1種の元素と酸素とを含む膜であることが好ましい。これらの元素は蒸着膜形成過程において、成膜表面を平滑に形成することが可能であると同時に、酸素元素は膜に対して透明性を与え、透明性を要求される用途、例えば、透明包装材料や画像表示媒体において、本発明のガスバリアフィルムの利用範囲を広げることができる。

上記のバリア性蒸着層の中でも、インジウム、亜鉛および酸素を構成元素とするバリア性蒸着層は、ガスバリア性、透明性が高く、その表面が平滑であり、特に好ましい。このようなバリア性蒸着層におけるインジウム(In)と亜鉛(Zn)の原子比は、In/(

50

$In + Zn$) が $0.3 \sim 0.9$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.8$ の範囲となるものである。原子比が上記の範囲内にあることにより、形成される蒸着膜が六方晶層状化合物となり、膜安定性と透明性が高くなる。尚、本発明では、上記の原子比は光電子分光 (ESCA) 法により測定する。

【 0 0 1 5 】

また、上記のインジウム、亜鉛および酸素を構成元素とするバリア性蒸着層中に、錫、アルミニウム、アンチモン、ガリウムおよびゲルマニウムの 1 種以上をインジウムと亜鉛の合計量に対して 20 原子% 以下の範囲でドーピングしてもよい。このようなバリア性蒸着層は、蒸着膜中の欠陥部にドーピングされた原子が取り込まれ、膜構造に歪を与えずに更に安定した膜となり、強度、硬度、光線透過率が向上するので好ましい。尚、上記のドーピング範囲が 20 原子% を超えると、形成される蒸着膜が六方晶層状化合物とならず、不安定な構造の膜となり、膜安定性や透明性が低下するので好ましくない。

10

【 0 0 1 6 】

このようなバリア性蒸着層は、CVD 法、PVD 法、スパッタリング法、プラズマ CVD 法等の乾式成膜法を用いて形成することができる。バリア性蒸着層の厚み (図 2 に示される例では 1 層あたりの厚み) は、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $30 \sim 180 \text{ nm}$ の範囲で適宜設定することができる。バリア性蒸着層の厚みが 5 nm 未満であると、高いガスバリア性 (酸素透過率が $0.1 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.1 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下程度を指す) を発現できない。また、バリア性蒸着層の厚みが 300 nm を超えると、応力が大きくかかり、基材フィルムがフレキシブルな場合、バリア性蒸着層にクラックが生じ易くガスバリア性が低下するとともに、成膜に要する時間が長くなり好ましくない。また、バリア性蒸着層の厚みは、光学干渉を行い、光学的な反射を抑えるように最適な厚みを選択することもできる。

20

【 0 0 1 7 】

尚、本発明のガスバリアフィルムは、各種の用途に応じて、基材フィルムや保護層、その他の積層材料として、透明性が劣る層を任意に積層させることができ、最終製品として求められるガスバリアフィルムの透明性およびその程度は、用途に応じて異なる。例えば、本発明のガスバリアフィルムを包装材料として用いる場合には、内容物を光線から保護するために、有色インキ等で印刷して遮光性をもたせてもよい。また、帯電防止剤やフィラー等、ガスバリアフィルム全体の透明性を低下させる要因となる添加物を練り込んだ層を積層したり、透明性がない金属箔等を積層してもよい。但し、フィルム液晶表示パネル用のガスバリア膜、フィルム有機 EL 表示パネル用のガスバリア膜、あるいは、フィルム太陽電池用のガスバリア膜等の用途に用いられる場合には、ガスバリアフィルム全体の透明性が要求されるので、上述のインジウム、亜鉛および酸素を構成元素とするバリア性蒸着層の透明性による効果が大きい。

30

【 0 0 1 8 】

(保護層)

本発明のガスバリアフィルムを構成する保護層は、バリア性蒸着層上に形成され、その表面が平滑で、かつ、耐酸性をもつものであれば特に限定されるものではない。この保護層は、上述のように平滑表面を有するバリア性蒸着層上に積層されることにより平滑な界面が増加すること、および、厚みが増加することにより、ガスバリア性を向上させる作用をなす。また、保護層は、同時に、バリア性蒸着層に対する酸の保護膜として作用し、ガスバリアフィルム上にインジウム錫酸化膜 (ITO 膜) のような透明電極を形成した後、酸を用いたエッチング処理によるパターンニングを行っても、バリア性蒸着層がエッチングされることが防止され、ガスバリアフィルム全体のガスバリア性が低下することなく、良好なガスバリア性を維持することができる。

40

【 0 0 1 9 】

保護層の平滑表面は、表面平均粗さ R_a が 6 nm 以下、好ましくは 3 nm 以下、最大高低差 $P - V$ が 60 nm 以下、好ましくは 30 nm 以下である。このように平滑な表面を有する保護層は、表面に酸素、水分等が吸着することによるガスバリア性の低下を防止する

50

ことができ、また、この保護層上に形成されたITO膜等の透明電極も平滑表面を有するものとなる。

また、保護層の耐酸性は、塩酸：硝酸：水の体積混合比が1：0.08：1である酸化インジウム錫エッチング液（液温23℃）による厚み方向のエッチング速度が0.01μm/分以下、好ましくは0.005μm/分以下であることが望ましい。

【0020】

このような保護層は、上記のような平滑表面を有し耐酸性をもつ層であれば、形成方法には特に制限はない。例えば、蒸着法により形成された層であってもよく、また、湿式成膜法、すなわち、保護層形成用の塗工液を塗布することにより形成したものであってもよい。また、上記の塗工液に使用されている材料が熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂である場合は、塗布後に熱や紫外線、電子線、プラズマ等の電磁波を照射することにより塗膜にエネルギーを与えて硬化させて保護層を形成することができる。また、熱可塑性樹脂を用い、この樹脂を溶融させて塗布することにより保護層を形成してもよく、さらに、フィルム状に形成した保護膜を貼り合わせるにより保護層を形成してもよい。

10

【0021】

上述のバリア性蒸着層が蒸着法により形成されることを考慮すると、同一の真空成膜装置内で連続してバリア性蒸着層と保護層とを形成することができる点で、蒸着法により保護層を形成することが好ましい。蒸着法により保護層を形成する場合の形成方法としては、表面平滑な膜が形成可能で、成膜速度が速いことから、下記のプラズマ重合法やプラズマCVD法、蒸着法、スパッタリング法を挙げることができる。

20

【0022】

(1) プラズマ重合法

少なくとも1種以上の有機金属化合物を用い、場合によっては安定して成膜を行うための不活性ガスを1種または2種以上同時に添加し、これらを減圧下でプラズマ放電中に導入することで成膜を行う。有機金属化合物としては、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、テトラメチルシラン(TMS)、トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、テトラメトキシシラン、(TMOS)、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOS)、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルアルミニウム(TMA)、テトライソプロピルアルコキシド(TTIP)等の任意の化合物を使用することができる。これらの材料の中でも、有機珪素化合物が扱い易く、安価であるために好ましく使用できる。保護層用の材料は、通常、大気圧、室温では液体であるため、予め加熱され、気化されたガスとして成膜部へ導入される。また、不活性ガス種としては、アルゴン、ヘリウム、窒素等を用いることができる。

30

【0023】

成膜を行うための電源としては、VHF、マイクロウェーブ(2.54GHz)、RF(13.56MHz)高周波電源、低周波電源(10Hz~500kHz)等の任意の周波数の電源を用いることが可能である。また、放電電極は平行平板、ICP、ホロカソードガン、表面波プラズマ等、いずれの形状であってもよい。また、成膜を基板に対して効率よく行うために、基板近傍に磁石を設置してプラズマ閉じ込めを行うこともできる。

40

【0024】

このように形成される膜は、用いられる有機金属化合物種に依存するが、プラズマにより重合反応が生じ、重合膜を形成する。したがって、形成される膜は、原材料に含まれる元素種で構成されるのが通常である。例えば、原材料にヘキサメチルジシロキサンを用いた場合、Si、O、C、Hからなる重合膜が形成され、また、ヘキサメチルジシラザンを用いた場合には、Si、N、C、Hからなる膜が形成され、成膜室内の残留水分が多い場合は、Si、N、C、Hに加えOが膜中に取り込まれる。これらの膜は、例えば、成膜圧力のような成膜条件を最適に選択することにより重合度を高めることが可能であり、保護膜機能を有する膜を形成することが可能となる。

50

【0025】

(2) プラズマCVD法

プラズマCVD法は、プラズマ重合法と同一の装置を用い、上述の有機金属化合物に加え、反応性ガスを添加して成膜を行うものであり、プラズマ重合法と同様に不活性ガスを添加することも可能である。反応性ガスとしては、 O_2 、 CO_2 、 N_2O のような酸素含有ガス、 NH_3 のような窒素含有ガス、 Cl 、 F 等のハロゲン含有ガス等を用いることができる。

このように形成される膜は、用いられる有機金属化合物種や反応性ガスに依存するが、プラズマ重合法と同様に、原材料や反応性ガスに含まれる元素種で構成された膜が形成できるほか、反応性を高めることで、一部の元素を取り除くことも可能である。例えば、有機珪素化合物ガスとしてテトラメトキシシランを、反応性ガスとして酸素を用いた場合、効率よく炭素を除去し、 Si と O のみを含む SiO_2 膜を形成することができる。このようにプラズマCVD法により形成される膜は、概してプラズマ重合膜と比較して、緻密で膜中の欠陥の少ない膜である。このため、酸、アルカリ、水分等に対して有効な保護膜として作用する。

10

【0026】

(3) 蒸着法

蒸着法としては、抵抗加熱法、誘導加熱法、電子線蒸着法、蒸着重合法、フラッシュ蒸着法等、さらに、ホロカソード型電極を用いたイオンプレーティング法を用いることができる。膜としては任意の材料を用いて成膜することが可能であり、透明膜の場合、無機酸化膜、無機酸化窒化膜、無機窒化膜（無機：珪素、アルミニウム、チタン、ニオブ、錫など）、有機膜としてポリエチレンのような炭化膜、炭化酸化膜、炭化窒化膜、炭化酸化窒化膜、炭化フッ化膜等の単独膜、あるいは、重合膜を挙げることができる。また、2種以上の材料を用いて成膜する蒸着重合法を用いた場合には、ポリイミド膜、ポリアミド膜等を形成することができる。また、フラッシュ蒸着法を用いた場合は、上述の膜に加えて、ポリアクリレート膜のような高分子膜を形成することが可能である。また、不透明膜としては、金属膜を形成することができる。

20

【0027】

(4) スパッタリング法

スパッタリング法としては、DCスパッタ、パルスDCスパッタ、RFスパッタ、デュアルマグネトロンスパッタ等を用いることが可能である。膜としては任意の材料を用いて成膜することが可能であり、透明膜の場合、無機酸化膜、無機酸化窒化膜、無機窒化膜（無機：珪素、アルミニウム、チタン、ニオブ、錫など）、炭化膜、炭化酸化膜、炭化窒化膜、炭化酸化窒化膜、炭化フッ化膜等を挙げることができる。また、不透明膜としては、金属膜を形成することができる。

30

一方、分子量の大きい材料は蒸着法で成膜することが比較的難しく、このような蒸着法に適用できない種々の保護層用材料を使用する場合は、湿式成膜法によって保護層を形成することも好ましい。

【0028】

また、保護層としては、形成された膜が平坦で耐酸性を有することが必要であるから、緻密な膜を形成可能な熱硬化性材料、紫外線硬化性材料、電子線硬化性材料、樹脂材料、ゾルゲル材料等を使用することが好ましい。

40

熱硬化性材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、メチルフタレート単独重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、アクリロニトリル/スチレン共重合体、ポリ(-4-メチルペンテン-1)、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、カルド樹脂、ゾルゲル膜等が挙げられる。また、これらをポリビニルブチラール、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、多官能性アクリレート化合物等で変性したものや、架橋ポリエチレン樹脂、架橋ポリエチレン/エポキシ樹脂、架橋ポリエチレン/シアナート樹脂、ポリフェニレンエーテル/エポ

50

キシ樹脂、ポリフェニレンエーテル/シアナート樹脂等の熱可塑性樹脂で変性した熱硬化性樹脂等を挙げることができる。また、上記に挙げた樹脂を複数種併用してもよい。

【0029】

また、紫外線硬化性材料、電子線硬化性材料としては、例えば、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解させた樹脂組成物やゾルゲル膜等が挙げられる。また、上記で挙げたような樹脂組成物の混合物を用いることも可能である。

【0030】

樹脂層の形成方法に関しては、特に制限されるものではなく、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、ブレードコート法、ディップ法、ロールコート法等のいずれであってもよい。上述のような熱硬化性材料、紫外線硬化性材料、電子線硬化性材料は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を加えることができる。また、いずれの材料においても、成膜性向上およびピンホール防止等を目的として、適切な樹脂や添加剤を併用してもよい。さらに、保護層を形成する際には、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な希釈溶剤に樹脂を溶解または分散させて薄膜を形成するが、使用する溶剤はいずれであってもよい。

10

【0031】

蒸着法により形成する場合の保護層の厚みは、50nm～1μm、好ましくは50～500nmの範囲で設定することができる。また、湿式成膜法により形成する保護層の厚みは、50nm～10μm、好ましくは200nm～5μmの範囲で設定することができる。保護層の厚みが上記の範囲未満である場合、例えば、保護層が形成されない部分が生じ、保護層としての機能が発現できないおそれがあり、特にバリア性蒸着層の突起部を十分被覆できず、平坦な保護層表面を得ることができないことがあり好ましくない。また、保護層の厚みが上記の範囲を超える場合、保護層としての機能に更なる向上は得られず、製造コストの増大を来すことになり好ましくない。

20

本発明のガスバリアフィルムは、用途によって透明性を要求されることがあり、この場合、上述した保護層も透明であることが好ましい。

【0032】

(基材フィルム)

本発明のガスバリアフィルムを構成する基材フィルムは、バリア性蒸着層と保護層を保持し得るフィルムであれば特に制限はなく、ガスバリアフィルムの使用目的等から適宜選択することができる。具体的には、基材フィルムとして下記のを挙げることができる。

30

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体等のポリオレフィン(P O)系樹脂
- ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン(A P O)系樹脂
- ・ポリエチレンテレフタレート(P E T)、ポリエチレン2,6-ナフタレート(P E N)等のポリエステル系樹脂
- ・ナイロン(商品名)6、ナイロン(商品名)12、共重合ナイロン(商品名)等のポリアミド(P A)系樹脂
- ・ポリビニルアルコール(P V A)樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(E V O H)等のポリビニルアルコール系樹脂
- ・ポリイミド(P I)樹脂
- ・ポリエーテルイミド(P E I)樹脂
- ・ポリサルホン(P S)樹脂
- ・ポリエーテルサルホン(P E S)樹脂
- ・ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)樹脂
- ・ポリカーボネート(P C)樹脂
- ・ポリビニルブチラート(P V B)樹脂

40

50

・ポリアリレート (P A R) 樹脂
・エチレン - 四フッ化エチレン共重合体 (E T F E)、三フッ化塩化エチレン (P F A)、四フッ化エチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (F E P)、フッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニル (P V F)、パーフルオロ - パーフロロプロピレン - パーフロロビニルエーテル共重合体 (E P A) 等のフッ素系樹脂

【 0 0 3 3 】

また、上記の樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物よりなる樹脂組成物や、上記アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、メタクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂、およびこれらの混合物等を用いることもできる。さらに、これらの樹脂の1種または2種以上をラミネート、コーティング等の手段により積層させたものを基材フィルムとして用いることもできる。

10

上述の基材フィルムは延伸 (一軸ないし二軸) フィルムでもよく、未延伸フィルムであってもよい。

【 0 0 3 4 】

このような基材フィルムは、従来公知の一般的な方法により製造することができる。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し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の基材フィルムを製造することができる。また、未延伸の基材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等の公知の方法により、基材フィルムの流れ (縦軸) 方向、または基材フィルムの流れ方向と直角 (横軸) 方向に延伸することにより延伸基材フィルムを製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜設定することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2 ~ 10 倍の延伸倍率が好ましい。また、キャスト法等の従来公知の成膜方法を用いてもよい。

20

【 0 0 3 5 】

上記の基材フィルムの中でも、耐熱性を有する基材フィルムが特に好ましい。ガスバリアフィルムを画像表示媒体に使用する場合、例えば、脱水工程、パターンニング工程、硬化工程において、少なくとも60、脱水目的である場合には100、さらに、絶縁膜形成工程においては、150の温度をかけるのが通常であり、少なくともガラス転移温度60以上、好ましくは100以上、より好ましくは150以上であるような耐熱性を有する基材フィルムを用いることが好ましい。また、フルカラーディスプレイを作製する場合には、通常3原色 (赤、青、緑) に塗り分けて形成する必要があり、基材フィルムに対して寸法安定性が要求され、60、好ましくは100、より好ましくは150の温度において、線膨張係数が60ppm以下であるような寸法安定性を有することが好ましい。

30

また、使用する基材フィルムは、バリア性蒸着層を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー処理、粗面化処理、薬品処理等の表面処理を施してもよい。

【 0 0 3 6 】

さらに、基材フィルムの表面には、バリア性蒸着層との密着性の向上を目的としてアンカーコート剤層を形成してもよい。このアンカーコート剤層に用いられるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、および、アルキルチタネート等を挙げることができ、これらの1種、または2種以上を併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。アンカーコート剤層は、上記のアンカーコート剤をロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材フィルム上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することにより形成することができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、0.1 ~ 5 g / m²

40

50

(乾燥状態)程度が好ましい。

【0037】

基材フィルムの厚さは、ガスバリアフィルムの用途によって異なるので一概に規定できないが、一般的な包装材料やパッケージ材料用の基材として用いる場合には、3 ~ 188 μm 程度が好ましい。

上述のような本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、好ましくは酸素透過率が $0.1 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の極めて優れたガスバリア性を発現する。本発明のガスバリアフィルムは、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料や、電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく使用することができる。また、その高度なガスバリア性とともな
10 耐衝撃性を有するので、例えば、各種ディスプレイ用の基材として使用することも可能である。さらに、太陽電池のカバーフィルム等にも使用することができる。さらに、ガスバリアフィルムの表面には耐酸性をもつ保護層が位置するので、この保護層上に電極パターンニング等のエッチング処理を施してもバリア性蒸着層がエッチングされることがなく、これにより高いガスバリア性を維持したままで導電性層の電極パターンニングが可能となる。

【0038】

上記のように、本発明のガスバリアフィルムは、単独で、あるいは、他の層を積層した積層体とした状態で、種々の用途での使用が可能であり、積層体を構成する他の層は、用途に応じて種々のものを用いることが可能であり、本発明のガスバリアフィルムでは、さら
20 に積層される「他の層」を限定されるものではない。

【0039】

積層材

次に、本発明の積層材について説明する。

図3は、上述の本発明のガスバリアフィルム1を用いた本発明の積層材の一実施形態を示す概略断面図である。図3において積層材11は、基材フィルム2の一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層3と、平滑表面を有する保護層4とがこの順に積層されたガスバリアフィルム1と、このガスバリアフィルム1の保護層4上にアンカーコート剤層および/または接着剤層12を介して形成したヒートシール性樹脂層13とを備えている。
30

積層材11を構成するアンカーコート剤層12は、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤等を使用して形成することができる。アンカーコート剤層12の形成は、上記のようなアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)程度が好ましい。

【0040】

また、積層材11を構成する接着剤層12は、例えば、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリ(メタ)アクリル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリオレフィン系、カゼイン、ワックス、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリブタジエン系等のビヒクルを主成分とする溶剤型、水性型、無溶剤型、あるいは、熱溶融型等の各種のラミネート用接着剤を使用して形成することができる。接着剤層12の形成は、上記のようなラミネート用接着剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のラミネート用接着剤の塗布量としては
40 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)程度が好ましい。

【0041】

積層材11を構成するヒートシール性樹脂層13に用いるヒートシール性樹脂としては
50

、熱によって溶融し相互に融着し得る樹脂を挙げることができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等を使用することができる。ヒートシール性樹脂層13は、上述のようなヒートシール性樹脂を塗布して形成してもよく、また、上述のようなヒートシール性樹脂からなるフィルムあるいはシートをラミネートして形成してもよい。このようなヒートシール性樹脂層13の厚みは、5～300 μm 、好ましくは10～100 μm の範囲内で設定することができる。

【0042】

図4は、上述の本発明のガスバリアフィルム1を用いた本発明の積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。図4において積層材21は、基材フィルム2の一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層3と、平滑表面を有する保護層4とがこの順に積層されたガスバリアフィルム1と、このガスバリアフィルム1の保護層4上にアンカーコート剤層および/または接着剤層22を介して形成したヒートシール性樹脂層23と、ガスバリアフィルム1の基材フィルム2の他方の面（バリア性蒸着層3非形成面）に設けられた基材層24とを備えている。

積層材21を構成するアンカーコート剤層、接着剤層22およびヒートシール性樹脂層23は、上述の積層材11を構成するアンカーコート剤層、接着剤層12およびヒートシール性樹脂層13と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

【0043】

積層材21を構成する基材層24としては、例えば、積層材21が包装用容器を構成する場合、基材層24が基本素材となることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。具体的には、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂等の強靱な樹脂の延伸（一軸ないし二軸）または未延伸のフィルムないしシートを挙げることができる。この基材層24の厚みは、5～100 μm 、好ましくは10～50 μm 程度が望ましい。

【0044】

また、本発明においては、基材層24に、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷が施されていてもよい。このような文字等は、積層材21を構成するガスバリアフィルム1が、上述のように優れた透明性を有することが可能であることから、このガスバリアフィルム1を介して極めて良好に視認することができる。

さらに、本実施形態では、基材層24を、例えば、紙基材を使用して紙層としてもよい。使用する紙基材としては、賦形性、耐屈曲性、剛性等をもたせた紙基材であり、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは、純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材を使用することができる。このような紙基材は、その坪量が80～600 g/m^2 、好ましくは100～450 g/m^2 程度のものを使用することが望ましい。

また、本実施形態では、基材層24として、上述の樹脂のフィルムないしシートと、上記の紙基材とを併用して用いることもできる。

【0045】

図5は、上述の本発明のガスバリアフィルム1を用いた本発明の積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。図5において積層材31は、基材フィルム2の一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層3と、平滑表面を有する保護層4とがこの順に積層された

ガスバリアフィルム 1 と、このガスバリアフィルム 1 の保護層 4 上にアンカーコート剤層および/または接着剤層 3 2 を介して形成したヒートシール性樹脂層 3 3 と、ガスバリアフィルム 1 の基材フィルム 2 の他方の面 (バリア性蒸着層 3 非形成面) に設けられた基材層 3 4 と、この基材層 3 4 上に形成したヒートシール性樹脂層 3 5 とを備えている。

積層材 3 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 3 2 およびヒートシール性樹脂層 3 3 , 3 5 は、上述の積層材 1 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 1 2 およびヒートシール性樹脂層 1 3 と同様とすることができ、また、積層材 3 1 を構成する基材層 3 4 は、上述の積層材 2 1 を構成する基材層 2 4 と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

【0046】

尚、本発明の積層材には、さらに、例えば、水蒸気、水等のバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリア性を有するポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を積層して使用することができる。これらの材料は、1 種または 2 種以上を組み合わせ使用することができ、厚みは任意であるが、通常、5 ~ 300 μm 、好ましくは 10 ~ 200 μm 程度である。

【0047】

さらに、包装用容器の用途に本発明の積層材が使用される場合、通常、包装用容器は物理的にも化学的にも過酷な条件に置かれることから、積層材にも厳しい包装適性が要求される。具体的には、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このため、本実施形態の積層材には、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して、基材フィルム 2、基材層 2 4 , 3 4、あるいは、他の構成部材として使用することができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS 系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS 系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース等の公知の樹脂のフィルムまたはシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルムも使用することができる。

【0048】

上記のフィルムまたはシートは、未延伸、一軸あるいは二軸方向に延伸されたもの等のいずれも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から 300 μm 程度の範囲から選択して使用することができ、積層位置は特に制限はない。また、本発明において、上記のフィルムやシートは、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

上述の積層材 1 1 , 2 1 , 3 1 のような実施形態の積層材は、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウエットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法等を用いて製造することができる。

【0049】

尚、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系等のラミネート用接着剤等の公知の接着剤等を使用することができる。

尚、本発明の積層材に用いる本発明のガスバリアフィルムは、上述の積層材 1 1 , 2 1 , 3 1 に示される例に限定されるものではなく、積層材の使用目的等に応じて、例えば、図 2 に示されるような構成のガスバリアフィルムを使用することができる。

【 0 0 5 0 】

次に、本発明の積層材を使用した包装用容器について説明する。

10

本発明の積層材は、熱融着により製袋または製函することにより包装用容器を得ることができる。

具体的には、包装用容器が軟包装袋の場合、本発明の積層材 1 1 , 2 1 , 3 1 のヒートシール性樹脂層の面を対向させて折り重ねるか、あるいは、本発明の積層材二枚を重ね合わせ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態により熱融着してシール部を形成することにより、本発明に係る種々の形態の包装用容器を製造することができる。

【 0 0 5 1 】

上記において、熱融着は、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

20

図 6 は、上記のような包装用容器の一実施形態を示す斜視図である。図 6 において包装用容器 5 1 は、1 組の本発明の積層材 1 1 を、そのヒートシール性樹脂層 1 3 が対向するように重ね合わせ、この状態で周辺部の三方において熱融着を行ってシール部 5 2 を形成したものである。この包装用容器は 5 1 は、周辺部の残りの一方に形成された開口部 5 3 から内容物を充填することができる。そして、内容物を充填した後に、上記開口部 5 3 を熱融着してシール部を形成することにより、内容物を充填包装した包装用容器とすることができる。

【 0 0 5 2 】

本発明の包装用容器は、上記の他に、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も可能であり、さらに、本発明の積層材を使用してチューブ容器等も製造することができる。

30

尚、上記のような包装用容器に、例えば、ワンピースタイプ、ツーピースタイプ、その他の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

また、包装用容器が紙基材を含む液体充填用紙容器である場合、紙基材を積層した本発明の積層材を使用して、所望の紙容器を製造するためのブランク板を作製し、このブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を形成することにより、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲーベルトップタイプの液体用容器等を製造することができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の缶等、いずれの形状でも製造することができる。

40

【 0 0 5 3 】

図 7 は、液体充填用紙容器の一実施形態を示す斜視図であり、図 8 は、図 7 に示される包装用容器に用いるブランク板の平面図である。ブランク板 7 0 は、例えば、図 5 に示される本発明の積層材 3 1 を使用し、容器形成における折り曲げ加工用の押圧線 m , $m \cdot \cdot \cdot$ と、容器 6 1 の胴部 6 2 を構成する胴部パネル 7 1 , 7 2 , 7 3 , 7 4 と、容器 6 1 の頂部 6 3 を構成する頂部パネル 7 1 a , 7 2 a , 7 3 a , 7 4 a と、容器 6 1 の底部 6 4 を構成する底部パネル 7 1 b , 7 2 b , 7 3 b , 7 4 b と、筒体形成用の熱融着用パネル 7 5 とを備えるように打ち抜き加工して作製されたものである。このブランク板 7 0 を押圧線 m , $m \cdot \cdot \cdot$ で折り曲げ、胴部パネル 7 1 の端部内側と熱融着用パネル 7 5 の外側とを熱融着して筒体を形成し、その後、底部パネル 7 1 b , 7 2 b , 7 3 b , 7 4 b を押圧

50

線 m , m . . . で折り曲げ熱融着し、頂部の開口から液体を充填した後に、頂部パネル 7 1 a , 7 2 a , 7 3 a , 7 4 a を押圧線 m , m . . . で折り曲げ熱融着することにより、液体を充填包装した包装用容器 6 1 とすることができる。

【 0 0 5 4 】

本発明の積層材を使用した包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品、ケミカルカイロ等の雑貨品、その他等の種々の物品に使用されるものである。

【 0 0 5 5 】

積層材

次に、ガスバリアフィルムの少なくとも一方の面に導電性層を設けた本発明の積層材の実施形態について、上述の本発明のガスバリアフィルム 1 を用いた例を挙げて説明する。 10

図 9 は、ガスバリアフィルム的一方の面に導電性層を設けた本発明の積層材の実施形態を示す概略断面図である。図 9 において積層材 4 1 は、基材フィルム 2 の一方の面に、平滑表面を有するバリア性蒸着層 3 と、平滑表面を有する保護層 4 とがこの順に積層されたガスバリアフィルム 1 と、このガスバリアフィルム 1 の保護層 4 上に形成した導電性層 4 2 を備えている。

【 0 0 5 6 】

積層材 4 1 を構成する導電性層 4 2 は、例えば、酸化インジウムスズ (I T O) 膜等の透明導電膜とすることができる。I T O 膜は、スパッタリング法、P V D 法、イオンプレーティング法等により形成することができ、特にスパッタリング法により形成された I T O 膜は導電性の面内均一性に優れるため、好ましく用いられる。 20

導電性層 4 2 の膜厚は、その材質、積層材 4 1 の用途等により適宜設定することができる。通常、1 0 0 ~ 2 0 0 n m の範囲内で設定される。また、導電性層 4 2 は、表面抵抗値が 0 ~ 5 0 / 、全光線透過率が 8 5 % 以上であることが好ましい。

このような導電性層 4 2 は、例えば、液晶表示パネルであれば、液晶駆動用の透明電極として用いることができる。

【 0 0 5 7 】

また、本実施形態の積層体では、導電性層上に形成する表示体の均一性確保や、保護層と導電性層の間の密着性向上、導電性層のクラック防止を目的として、ガスバリアフィルム 1 の保護層 4 と導電性層 4 2 との間にオーバーコート層を介在させてもよい。このようなオーバーコート層は、例えば、融点 5 0 以上のエポキシアクリレートプレポリマー、ウレタンアクリレートプレポリマー等の紫外線硬化型樹脂を用いて形成することができる。また、液晶等の表示媒体用途としての特性を満足できれば、熱的により安定な熱硬化型樹脂を用いて形成してもよい。但し、生産性の点から、紫外線硬化型樹脂を使用することが好ましい。 30

【 0 0 5 8 】

このようなオーバーコート層は、保護層 4 に対する密着力、および導電性層 4 2 に対する密着力が十分大きいことが不可欠であり、かつ、可撓性、耐薬品性 (上述の保護層が備える耐酸性を含む) が優れていることが必要である。このような要求を満足するために、オーバーコート層と隣接する層の間にプライマー層を設けてもよい。プライマー層は、従来から公知のプライマー材料を使用して形成することができ、例えば、ポリアミック酸、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ尿素樹脂、ポリアゾメチン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等、市販の樹脂材料やゾルゲル材料を挙げることもできる。 40

【 0 0 5 9 】

画像表示媒体

本発明の画像表示媒体は、ガスバリアフィルムの少なくとも一方の面に導電性層を設けた本発明の積層材、例えば、上記の積層材 4 1 を基材として用い、導電性層 4 2 上に画像表示層を備えたものである。 50

このような画像表示媒体としては、液晶表示装置のようなバックライトの明るさをシャッターすることにより階調をつけて表示を行う非発光型ディスプレイと、プラズマディスプレイ (PDP)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、エレクトロルミネセンスディスプレイ (EL) のような蛍光体を何等かのエネルギーにより発光させて表示を行う自己発光型ディスプレイとを挙げることができる。

【0060】

本発明の画像表示媒体が液晶表示装置である場合、上記画像表示層は液晶層を示すものであり、また、自己発光型ディスプレイである場合は、蛍光体を有する蛍光体層が上記の画像表示層に該当する。

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0061】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

[実施例1]

基材フィルムとしてシート状のポリエーテルサルホンフィルム (住友ベークライト (株) 製 スミライト FS-1300、厚み100 μ m、) を準備し、この基材フィルムをマグネトロンスパッタリング装置 (アネルバ (株) 製 SPF-730H) のチャンバー内の装着した。

【0062】

次に、マグネトロンスパッタリング装置のチャンバー内を、油回転ポンプおよびクライオポンプにより到達真空度 3.0×10^{-4} Pa まで減圧した。ターゲットはインジウム亜鉛酸化物を使用し、アルゴンガス 30 sccm、酸素ガス 1 sccm でそれぞれ導入し、直流スパッタリング方式で投入電力 1.2 kW を印加し、成膜圧力 25 Pa、膜厚 150 nm となるようにインジウム亜鉛酸化膜の成膜を行い、基材フィルム上にバリア性蒸着層を形成した。尚、sccm とは、standard cubic centimeter per minute の略であり、以下の実施例、比較例においても同様である。

次いで、上記のバリア性蒸着層上に、熱硬化性樹脂 (新日鐵化学 (株) 製 V-259-EH) をスピンコート法により塗布し、その後、オープン中で 160 $^{\circ}$ C、1 時間の硬化処理を施して、厚み 1 μ m の保護層を形成して、ガスバリアフィルム (実施例 1) を得た。

【0063】

[実施例2]

まず、実施例 1 と同様にして、基材フィルム上にバリア性蒸着層を形成した。

次に、上記のバリア性蒸着層上に、下記の条件で蒸着法 (プラズマ重合法) により酸化珪素膜を成膜して、厚み 500 nm の保護層を形成し、ガスバリアフィルム (実施例 2) を得た。

(プラズマ重合法による成膜条件)

- ・成膜装置 : アネルバ (株) 製 PED-401
- ・原料ガス : ヘキサメチルジシロキサン 導入量 30 sccm
- ・添加ガス : アルゴン 導入量 30 sccm
- ・RF 電源 : 投入電力 150 W
- ・成膜圧力 : 33 Pa

【0064】

[実施例3]

まず、実施例 1 と同様にして、基材フィルム上にバリア性蒸着層を形成した。

次に、環状ポリオレフィン樹脂 (日本ゼオン (株) 製 ゼオネックス) をシクロヘキサン溶媒に 3 重量% の濃度で溶解させて保護層用塗工液を調製し、この保護層用塗工液をコーティング用バーを用いて上記のバリア性蒸着層上に塗布し、80 $^{\circ}$ C で 30 分間乾燥させ

10

20

30

40

50

て、厚み $1 \mu\text{m}$ の保護層を形成して、ガスバリアフィルム（実施例 3）を得た。

【0065】

[比較例 1]

保護層を形成しなかった他は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルム（比較例 1）を作製した。

【0066】

[比較例 2]

インジウム亜鉛酸化膜形成時の投入電力を 2 kW としてバリア性蒸着層を形成した他は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルム（比較例 2）を作製した。

【0067】

[比較例 3]

バリア性蒸着層を形成する前に、基材フィルムの被形成面に酸素プラズマ処理を 30 秒間行って粗面化処理を施した他は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルム（比較例 3）を作製した。

【0068】

[比較例 4]

バリア性蒸着層を形成する前に、基材フィルムの被形成面に酸素プラズマ処理を 30 秒間行って粗面化処理を施し、また、インジウム亜鉛酸化膜形成時の投入電力を 2 kW としてバリア性蒸着層を形成した他は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルム（比較例 4）を作製した。

【0069】

[比較例 5]

保護層の形成段階において、硬化処理を施さなかった他は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルム（比較例 5）を作製した。

（表面平滑性測定）

上記のように作製したガスバリアフィルム（実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5）について、バリア性蒸着層を形成した段階、および、保護層を形成した段階でそれぞれ下記の条件により表面平滑性を測定し、表面粗さ R_a 、最大高低差 $P - V$ を求めて下記の表 1 に示した。

表面平滑性の測定条件

原子間力顕微鏡（Nanopics 1000；セイコーインスツルメンツ（株）製）を用い、清浄表面を非接触モードで測定し、表面平均粗さ R_a （スキャンエリア = $4 \mu\text{m}^2$ ）および最大高低差 $P - V$ （スキャンエリア = $100 \mu\text{m}^2$ ）を測定した。

【0070】

（ガスバリア性の測定）

上記のように作製したガスバリアフィルム（実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5）について、下記の条件で酸素透過率および水蒸気透過率を測定して、結果を下記の表 1 に示した。

酸素透過率の測定条件

酸素ガス透過率測定装置（MOCON社製 OX-TRAN 2/20）を用いて、温度 23 、ドライ（ $0\% \text{ RH}$ ）の条件で測定した。尚、測定はバックグラウンドを除去する測定方式“インディビジュアルゼロあり”で行なった。

水蒸気透過率の測定条件

水蒸気透過率測定装置（MOCON社製 PERMATRAN-W 3/31）を用いて、温度 37.8 、湿度 $100\% \text{ RH}$ の条件で測定した。

【0071】

（耐酸性の試験）

上記のように作製したガスバリアフィルム（実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5）について、下記の条件でエッチング処理を行った後、上記と同様の条件で酸素透過率および水蒸気透過率を測定して、結果を下記の表 1 に示した。また、エッチング処理後の保護層の厚みを

10

20

30

40

50

測定して、厚み方向のエッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$) を算出し、下記の表 1 に示した。

エッチング処理条件

塩酸：硝酸：水の体積混合比が 1：0.08：1 であるエッチング液にガスバリアフィルムを 10 分間浸漬し、水洗、乾燥した。

【0072】

【表 1】

表 1

ガスバリアフィルム	表面平滑性				ガスバリア性		耐酸性		
	バリア性蒸着層		保護層		酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)
	Ra (nm)	P-V (nm)	Ra (nm)	P-V (nm)					
実施例 1	3	28	0.5	10	0.08	0.05	0.08	0.06	0
実施例 2	3	28	1.5	20	0.04	0.05	0.04	0.05	0.005 以下
実施例 3	3	28	0.7	15	0.05	0.03	0.04	0.02	0
比較例 1	3	28	—	—	0.32	0.28	7.8	10.3	0.15 以上
比較例 2	6.2	65	1.3	55	0.15	0.13	0.18	0.15	0.001 以下
比較例 3	8.1	105	1.8	79	0.27	0.12	0.26	0.14	0.001 以下
比較例 4	10.4	123	6.8	94	0.24	0.17	0.25	0.18	0.001 以下
比較例 5	3	28	6.3	81	0.28	0.26	5.3	4	0.03

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

表 1 に示されるように、平滑表面を有するバリア性蒸着層と、このバリア性蒸着層上に積層された平滑表面を有する耐酸性の保護層とを備えるガスバリアフィルム（実施例 1 ~ 3）は、優れたガスバリア性（酸素透過率が $0.1 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.1 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下程度を指す）を有することが確認された。

これに対して、比較のガスバリアフィルム（比較例 1 ~ 5）は、ガスバリア性が不十分であったり、耐酸性が不十分なものであった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 4 】

バリア性が要求される食品や医療品等の包装材料、電子デバイス等のパッケージ材料、基板材料として利用可能であり、また、ガスバリアフィルムを用いた積層材、画像表示媒体に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 5 】

【図 1】本発明のガスバリアフィルムの一実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】本発明のガスバリアフィルムの他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 3】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 4】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 5】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 6】本発明の積層材を用いた包装用容器の一実施形態を示す斜視図である。

【図 7】本発明の積層材を用いた包装用容器の他の実施形態を示す斜視図である。

【図 8】図 7 に示される包装用容器の製造に使用するブランク板の平面図である。

【図 9】本発明のガスバリアフィルムを用いた積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

1, 1 ... ガスバリアフィルム

2 ... 基材フィルム

3 ... バリア性蒸着層

4 ... 保護層

1 1, 2 1, 3 1, 4 1 ... 積層材

1 2, 2 2, 3 2 ... アンカーコート剤層、接着剤層

1 3, 2 3, 3 3 ... ヒートシール性樹脂層

2 4, 3 4 ... 基材層

3 5 ... ヒートシール性樹脂層

4 2 ... 導電性層

5 1, 6 1 ... 包装用容器

10

20

30

40

【 図 1 】

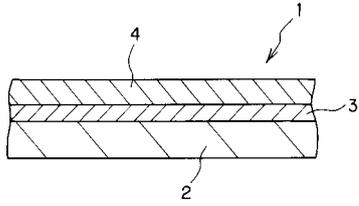


FIG. 1

【 図 2 】

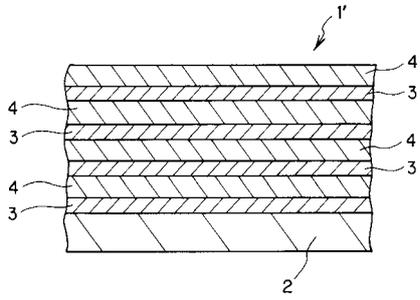


FIG. 2

【 図 3 】

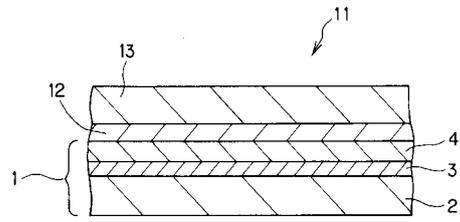


FIG. 3

【 図 4 】

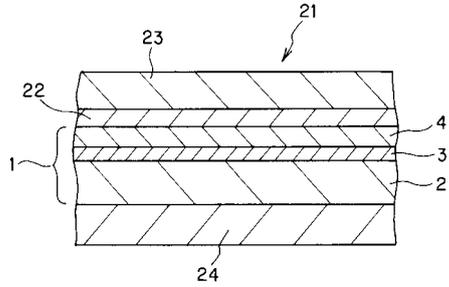


FIG. 4

【 図 5 】

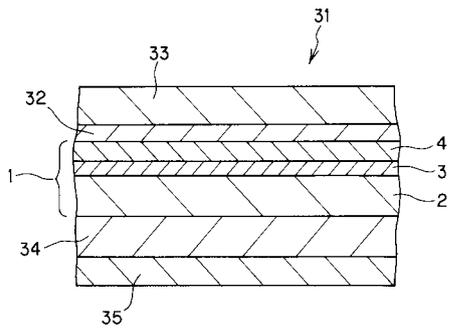


FIG. 5

【 図 6 】

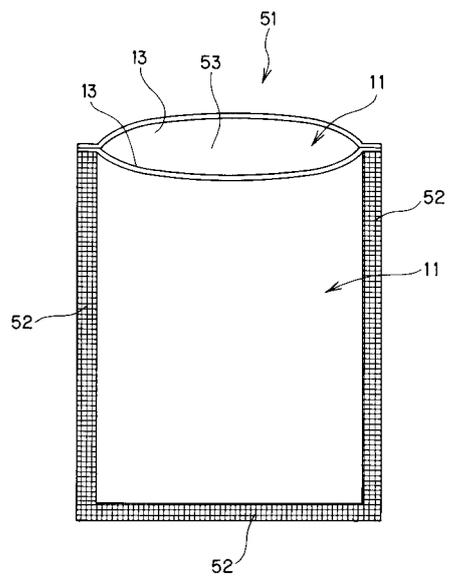


FIG. 6

【 図 7 】

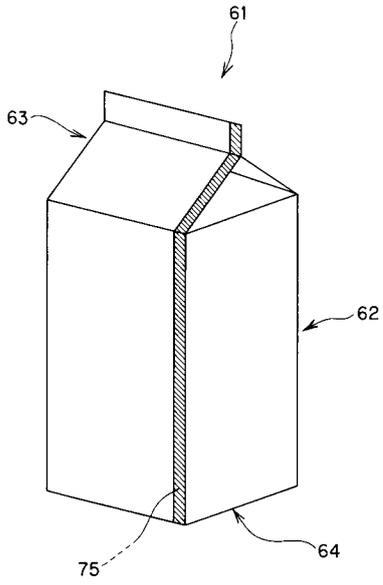


FIG. 7

【 図 8 】

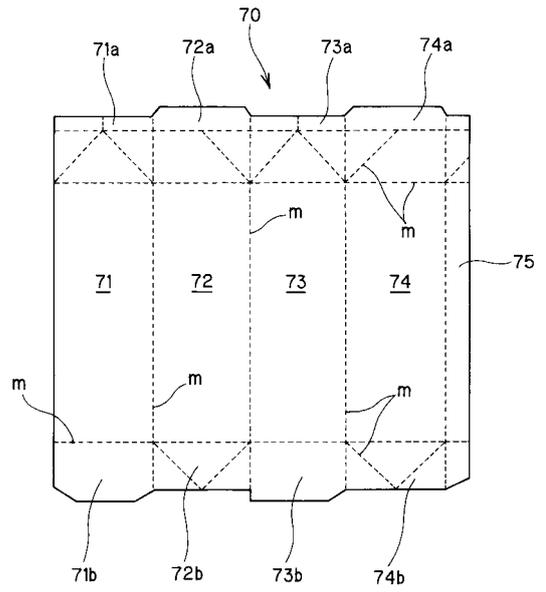


FIG. 8

【 図 9 】

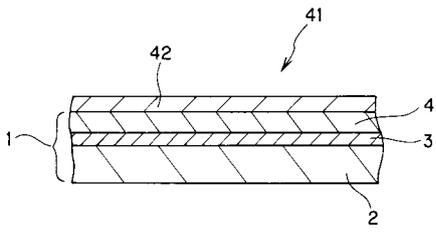


FIG. 9

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA05C AA05E AA12C AA12E AA15C AA15E AA16C AA16E AA17B AA17D
AA19B AA19D AA20B AA20C AA20D AA20E AA25B AA25D AA28B AA28D
AA33B AA33D AD04C AD04E AD05C AD05E AD07C AD07E AD08C AD08E
AH05C AH05E AK01A AK01C AK01E AK03C AK03E AK25C AK25E AK46C
AK46E AK49C AK49E AK51C AK51E AK53C AK53E AK55 AK62C AK62E
AK66C AK66E AT00A BA03 BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A BA10C
BA10E BA13 DD07B DD07D EH66B EH66D EJ15 GB15 GB16 GB23
GB41 JA20C JA20E JB01C JB01E JD02B JD02D JD03 JD04 JG01E
JK15B JK15C JK15D JK15E JL12E YY00 YY00B YY00C YY00D YY00E
4K029 AA11 AA25 BA10 BA18 BA45 BA49 BA50 BB02 BC08 CA05
DC39