



(21)申請案號：104131710

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : *B32B9/04* (2006.01) *C04B35/01* (2006.01)
 C08G77/62 (2006.01) *C08J5/18* (2006.01)
 B32B27/06 (2006.01) *B32B27/16* (2006.01)

(30)優先權：2014/09/30 日本 2014-200264
 2015/02/25 日本 2015-034923

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
 日本

(72)發明人：森健太郎 MORI, KENTARO (JP)；朱峰江美 AKEMINE, EMI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 53 頁

(54)名稱

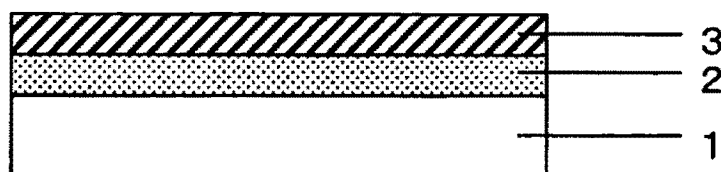
阻氣性薄膜、使用其之電子裝置、及阻氣性薄膜之製造方法

(57)摘要

本發明係以提供一種具有高度的阻氣性，而且耐彎曲性優良的阻氣性薄膜為目的。

為達成上述目的，本發明之阻氣性薄膜係一種在高分子基材的至少單側，以無機層[A]與層[B]相接的方式自高分子基材側起依序予以配置的阻氣性薄膜，其係前述層[B]包含具有 Si-H 所示之鍵結的成分，且前述層[B]中的氫原子濃度為 35~55 原子%的阻氣性薄膜。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 高分子基材
 2 . . . 無機層[A]
 3 . . . 層[B]

第1圖

發明摘要

※ 申請案號： 104131710

※ 申請日： 104.9.25

B32B 9/04 (2006.01)

C04B 35/01 (2006.01)

※IPC 分類：C08G 17/62 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

阻氣性薄膜、使用其之電子裝置、及阻氣性薄膜之製造方法

【中文】

本發明係以提供一種具有高度的阻氣性，而且耐彎曲性優良的阻氣性薄膜為目的。

為達成上述目的，本發明之阻氣性薄膜係一種在高分子基材的至少單側，以無機層[A]與層[B]相接的方式自高分子基材側起依序予以配置的阻氣性薄膜，其係前述層[B]包含具有Si-H所示之鍵結的成分，且前述層[B]中的氫原子濃度為35~55原子%的阻氣性薄膜。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖 。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 高 分 子 基 材
- 2 無 機 層 [A]
- 3 層 [B]

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無 。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

阻氣性薄膜、使用其之電子裝置、及阻氣性薄膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種使用於要求高阻氣性的食品、醫藥品之包裝用途或太陽能電池、電子紙、有機電致發光(EL)顯示器等的電子裝置用途的阻氣性薄膜。

【先前技術】

【0002】阻氣性薄膜可例如藉由在高分子基材的表面，使用氧化鋁、氧化矽、氧化鎂等的無機物(含無機氧化物)，利用真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法等物理氣相沉積法(PVD法)，或者利用電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法、光化學氣相沉積法等化學氣相沉積法(CVD法)等，形成該無機物的蒸鍍膜來製作。如此製成的阻氣性薄膜係被使用作為需阻絕水蒸氣或氧氣等各種氣體之食品或醫藥品等的包裝材料及薄型電視、太陽能電池等的電子裝置構件。

【0003】作為阻氣性提升技術，例如，有揭露一種透過使用含有有機矽化合物之蒸氣與氧氣的氣體，藉由電漿CVD法在基材上積層以矽氧化物為主體的阻氣層，來維持透明性並提升阻氣性的方法(專利文獻1、2)。

【0004】又，作為採用電漿CVD法等成膜方法以外的

阻氣性提升技術，有揭露一種使用：設有成爲使阻氣性降低之針孔或裂痕的肇因之突起或凹凸經減少的平滑基材或以表面平滑化爲目的之底塗層的基材的方法(專利文獻3)。

【0005】再者，作爲採用電漿CVD法等成膜方法以外的其他的阻氣性提升技術，有揭露一種使藉由濕塗布法形成的聚矽氮烷膜轉化爲氧化矽膜或氧氮化矽膜的方法(專利文獻4、5)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利第4821610號公報

[專利文獻2]日本專利第5267713號公報

[專利文獻3]日本特開2002-113826號公報

[專利文獻4]國際公開第2011/007543號

[專利文獻5]國際公開第2011/004698號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】然而，如專利文獻1、2，在藉由電漿CVD法形成以矽氧化物爲主成分的阻氣層的方法中，由於難以抑制阻氣層之缺陷，而無法獲得穩定的阻氣性。爲了穩定阻氣性、或獲得高阻隔性，需予以厚膜化，而有耐彎曲性降低或製造成本增加等問題。

【0008】又，如專利文獻3，使用在形成有阻氣層的基材上設置平滑基材或以表面平滑化爲目的之底塗層的基

材的方法，藉由防止針孔或裂痕的產生可提升阻氣性。然而，提升的程度不夠充分，無法獲得具有充分之阻氣性的阻氣性薄膜。

【0009】再者，在專利文獻4、5之以聚矽氮烷層形成阻氣層的方法中，其易受形成層時的條件的影響，爲了穩定地獲得具充分之阻氣性的阻氣性薄膜，則需積層複數的聚矽氮烷層。因此，有阻氣性薄膜的耐彎曲性降低或製造成本增加等問題。

【0010】本發明係鑑於所述習知技術的背景，欲提供一種即使未予厚膜化，仍具有高度的阻氣性，耐彎曲性、密接性優良的阻氣性薄膜。

[解決課題之手段]

【0011】本發明爲解決所述課題，而採用以下手段。亦即，

(1)一種阻氣性薄膜，其係在高分子基材的至少單側，以無機層[A]與層[B]相接的方式自高分子基材側起依序予以配置的阻氣性薄膜，前述層[B]包含具有Si-H所示之鍵結的成分，且前述層[B]中的氫原子濃度爲35~55原子%。

(2)如上述(1)之阻氣性薄膜，其中前述層[B]中之前述無機層[A]側的膜密度爲 $1.3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ，最表面側的膜密度爲 $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 。

(3)如上述(1)或(2)之阻氣性薄膜，其中前述無機層[A]的膜密度爲 $2.2 \sim 6.5 \text{ g/cm}^3$ ，且高於前述層[B]中之最表面側的膜密度。

(4)如上述(1)至(3)中任一項之阻氣性薄膜，其中前述層[B]至少包含氮原子、氧原子及矽原子，且前述氮原子濃度為10~40原子%，前述氧原子濃度為1~10原子%，前述矽原子濃度為10~45原子%。

(5)如上述(1)至(4)中任一項之阻氣性薄膜，其中前述無機層[A]包含鋅化合物與矽氧化物。

(6)如上述(1)至(5)中任一項之阻氣性薄膜，其中前述無機層[A]係以下之無機層[A1]~[A3]中的任一種：

無機層[A1]：包含(i)~(iii)之共存相的無機層

(i)氧化鋅

(ii)二氧化矽

(iii)氧化鋁

無機層[A2]：包含硫化鋅與二氧化矽之共存相的無機層

無機層[A3]：以氧原子對矽原子的原子數比為1.5~2.0之矽氧化物為主成分的無機層。

(7)如上述(6)之阻氣性薄膜，其中前述無機層[A]為前述無機層[A1]，該無機層[A1]係以藉由ICP發射光譜法所測得的鋅原子濃度為20~40原子%、矽原子濃度為5~20原子%、鋁原子濃度為0.5~5原子%、氧原子濃度為35~70原子%的組成所構成者。

(8)如上述(6)之阻氣性薄膜，其中前述無機層[A]為前述無機層[A2]，該無機層[A2]係以硫化鋅相對於硫化鋅與二氧化矽之合計的莫耳分率為0.7~0.9的組成所構成者。

(9)如上述(1)至(8)中任一項之阻氣性薄膜，其中在前述高分子基材與前述無機層[A]之間具有底塗層[C]，該底塗層[C]包含具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]，且包含有機矽化合物及/或無機矽化合物。

(10)一種電子裝置，其使用如上述(1)至(9)中任一項之阻氣性薄膜。

(11)一種阻氣性薄膜之製造方法，其係製造如上述(1)至(9)中任一項之阻氣性薄膜的方法，其具有設置層[B]的步驟，

前述設置層[B]的步驟係依序具有：步驟[a]，塗布含有具聚矽氮烷骨架之矽化合物的塗液而設置塗膜；步驟[b]，使前述塗膜乾燥；步驟[c]，將前述塗膜加濕；及步驟[d]，對前述塗膜實施活化能量射線照射處理。

(12)如上述(11)之阻氣性薄膜之製造方法，其中前述步驟[c]中的溫度為20~40℃且相對濕度為40~90%。

[發明之效果]

【0012】可提供一種具有對水蒸氣之高度的阻氣性，且耐彎曲性、密接性優良的阻氣性薄膜。

【圖式簡單說明】

【0013】

第1圖為表示本發明之阻氣性薄膜的一例的剖面圖。

第2圖為示意性地表示用以製造本發明之阻氣性薄膜的捲繞式濺鍍裝置的示意圖。

第3圖為示意性地表示用以製造本發明之阻氣性薄膜的捲繞式CVD裝置的示意圖。

第4圖為耐彎曲性試驗的示意圖。

第5圖為表示本發明之阻氣性薄膜的一例的剖面圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0014】本案發明人等以獲得具有對水蒸氣等之高度的阻氣性，且耐彎曲性、密接性亦優良的阻氣性薄膜為目的而致力重複研討發現，藉由一種在分子基材的至少單側，以無機層[A]與層[B]相接的方式自分子基材側起依序予以配置的阻氣性薄膜，即前述層[B]包含具Si-H所示之鍵結的成分，且前述層[B]中的氫原子濃度為35~55原子%的阻氣性薄膜，可解決前述課題。

【0015】第1圖為表示本發明之阻氣性薄膜的一例的剖面圖。本發明之阻氣性薄膜的一例係如第1圖所示，在分子基材1的單側，自分子基材1側起以無機層[A]2與層[B]3依序相接的方式積層而成者。此外，第1圖之實例係表示本發明之阻氣性薄膜之最低限度的構成，僅有無機層[A]2與層[B]3配置於分子基材1的單側，惟亦可在分子基材1與無機層[A]2之間配置其他的層，而且也可在分子基材1之積層有無機層[A]2之一側的相反側配置其他的層。作為在分子基材1與無機層[A]2之間配置其他的層的阻氣性薄膜之實例，可舉出在分子基材1與無機層[A]2之間配置底塗層[C]4的第5圖所示之阻氣性薄膜。

【0016】在本發明中可獲得顯著之效果的理由如下推定。亦即，層[B]透過包含具有Si-H所示之鍵結的成分，

且氫原子濃度為35~55原子%，而具有穩定性且柔軟性，可緩和彎曲本發明之阻氣性薄膜時所產生的應力，而形成可抑制裂痕生成所致之阻氣性降低的耐彎曲性優良的層。又，透過以使無機層[A]與層[B]相接的方式進行積層，無機層[A]之形成層[B]之一側的表面附近所存在的針孔或裂痕等缺陷被構成層[B]的成分填充，而能夠展現高阻隔性。加之，透過層[B]的氫原子濃度為35~55原子%，層[B]包含具有Si-H、N-H、O-H、所示之鍵結的矽化合物，而容易與構成無機層[A]的成分形成化學鍵，因此，亦可提升無機層[A]與層[B]之界面區域的密接性。

【0017】[高分子基材]

本發明所使用的高分子基材，由確保柔軟性觀點而言，較佳為具有薄膜形態。作為薄膜之構成，可為單層薄膜、或2層以上之例如以共擠出法製成的薄膜。作為薄膜的種類，可使用朝單軸方向或者雙軸方向延伸而成的薄膜等。

【0018】本發明所使用的高分子基材之素材未被特別限定，但較佳為以有機高分子為主要的構成成分者。作為可適用於本發明的有機高分子，可舉出例如聚乙烯、聚丙烯等的結晶性聚烯烴；具有環狀結構的非晶性環狀聚烯烴；聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等的聚酯；聚醯胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、乙酸乙烯酯共聚物之皂化物、聚丙烯腈、聚縮醛等的各種聚合物等。此等當中，較佳為包含透明性或廣用性、機械特性優良的非晶性環狀聚烯烴或聚對苯二甲酸乙二

酯。又，前述有機高分子可為均聚物、共聚物之任一種，就有機高分子而言，可僅使用1種，亦可摻混使用多種。

【0019】 高分子基材之形成無機層[A]之一側的表面，為了改良密接性或平滑性，亦可實施電暈處理、電漿處理、紫外線處理、離子轟擊處理、溶劑處理、以有機物或者無機物或彼等的混合物所構成之底塗層的形成處理等的前處理。又，形成無機層[A]之一側的相反側，以提升薄膜捲繞時的滑動性為目的，亦可積層有有機物或無機物或者此等混合物的塗布層。

【0020】 本發明所使用的高分子基材的厚度未被特別限定，但由確保柔軟性觀點而言，較佳為500 μm 以下；由確保對拉伸或衝擊的強度之觀點而言，較佳為5 μm 以上。再者，由薄膜之加工或取用處理的容易性而言，高分子基材的厚度較佳為10 μm 以上，更佳為200 μm 以下。

【0021】 [無機層[A]]

本發明中之無機層[A]較佳為包含鋅化合物及/或矽氧化物。鋅化合物因阻氣性及光學特性優良而適用，矽氧化物則因可形成非晶質膜及阻氣性優良而適用。只要包含鋅化合物及/或矽氧化物，則亦可包含鋁(Al)、鎵(Ga)、錫(Sn)、銦(In)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)等元素的氧化物、氮化物、硫化物、或彼等的混合物。又，作為容易獲得高阻氣性的無機層[A]，適合使用以下之無機層[A1]~[A3]中的任一種：

無機層[A1]：包含(i)~(iii)之共存相的無機層

(i)氧化鋅

(ii) 二氧化矽

(iii) 氧化鋁

無機層[A2]：包含硫化鋅與二氧化矽之共存相的無機層

無機層[A3]：以氧原子對矽原子的原子數比為1.5~2.0之矽氧化物為主成分的無機層

無機層[A1]至[A3]其各自的細節係於後述。

【0022】本發明中之無機層[A]的膜密度較佳為 $2.2 \sim 6.5 \text{ g/cm}^3$ 。再者，就無機層[A]而言，以阻氣性的控制・穩定化為目的，較佳為高於後述之層[B]之最表面側的膜密度。無機層[A]的膜密度小於 2.2 g/cm^3 時，由於無機層[A]的緻密性會降低而使空隙部分或缺陷部分增加，而有無法獲得充分的阻氣性之情形。又，無機層[A]的膜密度大於 6.5 g/cm^3 時，則因無機層[A]變得過於緻密而缺乏柔軟性，因此，有對熱或來自外部的應力容易生成裂痕之情形。從而，無機層[A]的膜密度較佳為 $2.2 \sim 6.5 \text{ g/cm}^3$ ，更佳為 $3.9 \sim 4.6 \text{ g/cm}^3$ 。

【0023】本發明中之無機層[A]及層[B]的膜密度以及膜厚係藉由X射線反射率法(XRR)所算出的值。

【0024】具體而言，首先由X射線源產生X射線，以多層膜鏡使其成為平行光束後，通過入射狹縫限制X射線角度，朝測定試料入射。透過使X射線朝試料的入射角度，以與待測之試料表面大致平行之較淺的角度入射，可產生在試料之各層、基材界面處反射、干涉之X射線的反射光束。藉由使產生的反射光束通過受光狹縫限縮成所需

的X射線角度後，朝偵測器入射來測定X射線強度。利用本方法，使X射線的入射角度連續地變化，藉此可得到各入射角度下的X射線強度曲線。

【0025】作為膜密度以及膜厚的解析方法，係藉由將所得之對X射線的入射角度之X射線強度曲線的實測數據，以非線性最小平方法對Parratt之理論式進行擬合來求得。擬合係由X射線強度曲線(實測數據)的臨界角，針對膜密度，由振動周期分別估算膜厚，以彼等為初始值而設定，算出由設定之構成所求得的X射線強度曲線(理論數據)。其次，以前述實測數據與理論數據進行曲線擬合，以殘差的標準差成為最小的方式算出膜密度以及膜厚之各參數。此外，在本發明中，係擬合至積層數最小且殘差的標準差為3.0%以下，來決定積層數、膜密度以及膜厚之各參數。

【0026】本發明中之無機層[A]的厚度，作為可表現阻氣性之層的厚度，較佳為10nm以上1,000nm以下。層的厚度薄於10nm時，有會產生無法充分確保阻氣性的部位，在聚合物基材面內阻氣性參差不齊之情形。又，層的厚度厚於1,000nm時，由於殘留於層內的應力增大，因彎曲或來自外部的衝擊使無機層[A]容易產生裂痕，有隨著使用而阻氣性降低之情形。從而，無機層[A]的厚度較佳為10nm以上1,000nm以下，由確保柔軟性觀點而言，更佳為100nm以上500nm以下。無機層[A]的厚度通常可藉由根據穿透式電子顯微鏡(TEM)的剖面觀察來測定。

【0027】本發明中之無機層[A]的中心面平均粗糙度

SRa較佳為10nm以下。SRa大於10nm時，由於無機層[A]表面的凹凸形狀會變大，在積層的濺鍍粒子間可形成間隙，而有難以使膜質緻密化，縱使將膜厚形成得較厚也難以獲得阻氣性的提升效果之情形。又，SRa大於10nm時，由於積層於無機層[A]上之層[B]的膜質不均勻，而有阻氣性降低之情形。從而，無機層[A]的SRa較佳為10nm以下，更佳為7nm以下。

【0028】本發明中之無機層[A]的SRa可利用三維表面粗糙度測定機來測定。

【0029】本發明中形成無機層[A]的方法未被特別限定，可藉由例如真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法、CVD法等形成。此等方法當中，由可簡便且緻密地形成無機層[A]而言，較佳為濺鍍法或CVD法。

【0030】[無機層[A1]]

茲就本發明中適用作為無機層[A]之包含(i)氧化鋅、(ii)二氧化矽、及(iii)氧化鋁之共存相(以下，亦有將(i)氧化鋅、(ii)二氧化矽、及(iii)氧化鋁之共存相表記為「氧化鋅-二氧化矽-氧化鋁共存相」)的層的無機層[A1]說明其細節。此外，亦有將「氧化鋅-二氧化矽-氧化鋁共存相」簡記為「 $ZnO-SiO_2-Al_2O_3$ 」。又，二氧化矽(SiO_2)有時會隨生成時的條件，生成與左述組成式之矽與氧的組成比率有些微偏差者($SiO \sim SiO_2$)，惟均予表記為二氧化矽或者 SiO_2 。關於與所述組成比之化學式的偏差，對於氧化鋅、氧化鋁亦可同樣地套用，各無關依存於生成時的條件之組成比的偏差，分別予以表記為氧化鋅或

ZnO、氧化鋁或 Al_2O_3 。

【0031】藉由在本發明之阻氣性薄膜中應用無機層[A1]而阻氣性變得良好的理由，茲推測係在氧化鋅-二氧化矽-氧化鋁共存相中，透過使氧化鋅所含的結晶質成分與二氧化矽的非晶質成分共存，可抑制容易生成微結晶之氧化鋅的結晶生長而使粒徑縮小，使層達緻密化，而抑制水蒸氣的穿透之故。

【0032】又，透過使氧化鋁共存，比起使氧化鋅與二氧化矽共存的情形，由於可進一步抑制結晶生長，而能夠使層進一步緻密化，隨之，茲認為對於使用時之裂痕的生成所引起的阻氣性降低亦可加以抑制。

【0033】無機層[A1]的組成可如後述，藉由ICP發射光譜分析法來測定。無機層[A1]較佳為以藉由ICP發射光譜分析法所測得的鋅原子濃度為20~40原子%、矽原子濃度為5~20原子%、鋁原子濃度為0.5~5原子%、氧原子濃度為35~70原子%的組成所構成者。鋅原子濃度大於40原子%、或矽原子濃度小於5原子%時，由於抑制氧化鋅之結晶生長的二氧化矽及/或氧化鋁不足，致空隙部分或缺陷部分增加，而有無法獲得充分的阻氣性之情形。鋅原子濃度小於20原子%、或矽原子濃度大於20原子%時，則有層內部之二氧化矽的非晶質成分增加而導致層的柔軟性降低之情形。又，鋁原子濃度大於5原子%時，有因氧化鋅與二氧化矽的親和性過高而使得膜的鉛筆硬度上升，對熱或來自外部的應力容易生成裂痕之情形。鋁原子濃度小於0.5原子%時，氧化鋅與二氧化矽的親和性

不充分，由於無法提升形成層的粒子間的鍵結力，而有柔軟性降低之情形。又，氧原子濃度大於70原子%時，因無機層[A1]內的缺陷量增加，而無法獲得所期望的阻氣性。氧原子濃度小於35原子%時，鋅、矽、鋁的氧化狀態變得不充分，由於無法抑制結晶生長而使得粒徑增大，而有阻氣性降低之情形。由所述觀點而言，無機層[A1]的組成更佳為鋅原子濃度為25~35原子%、矽原子濃度為10~15原子%、鋁原子濃度為1~3原子%、氧原子濃度為50~64原子%。

【0034】無機層[A1]的組成，為了以與層的形成時所使用之混合燒結材料同樣的組成形成，透過使用符合目標層的組成之組成的混合燒結材料，可調整無機層[A1]的組成。

【0035】無機層[A1]的組成係藉由ICP發射光譜分析法，定量鋅、矽、鋁之各元素，以氧化鋅與二氧化矽、氧化鋁及含有之無機氧化物的組成比算出。此外，氧原子係假設鋅原子、矽原子、鋁原子分別以氧化鋅(ZnO)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)存在而算出。ICP發射光譜分析係一種可由將試料與氫氣共同導入至電漿光源部時所產生的發射光譜，來同時計量多元素的分析手法，可應用於組成分析。在無機層[A1]上進一步積層無機層或樹脂層時，可視需求藉由離子蝕刻或藥液處理將層去除後，進行ICP發射光譜分析。

【0036】[無機層[A2]]

其次，茲就本發明中適用作為無機層[A]之包含硫化

鋅與二氧化矽之共存相(以下，亦有將硫化鋅與二氧化矽之共存相表記為「硫化鋅-二氧化矽共存相」)的層的無機層[A2]說明其細節。此外，亦有將「硫化鋅-二氧化矽共存相」簡記為「 ZnS-SiO_2 」。又，二氧化矽(SiO_2)有時會根據生成時的條件，生成與左述組成式之矽及氧的組成比率有些微偏差者($\text{SiO} \sim \text{SiO}_2$)，惟均予表記為二氧化矽或者 SiO_2 。關於與所述組成比之化學式的偏差，對於硫化鋅亦可同樣地套用，無關依存於生成時的條件之組成比的偏差，予以表記為硫化鋅或 ZnS 。

【0037】藉由在本發明之阻氣性薄膜中應用無機層[A2]而阻氣性變得良好的理由，茲推測係在硫化鋅-二氧化矽共存相中，透過使硫化鋅所含的結晶質成分與二氧化矽的非晶質成分共存，可抑制容易生成微結晶之硫化鋅的結晶生長而使粒徑縮小，使層達緻密化，而抑制水蒸氣的穿透之故。

【0038】又，包含結晶生長獲抑制的硫化鋅的硫化鋅-二氧化矽共存相，比起僅以無機氧化物或金屬氧化物形成的層柔軟性更高，可形成對熱或來自外部的應力不易生成裂痕的層，因此，透過應用所述無機層[A2]，茲認為對於使用時之裂痕的生成所引起的阻氣性降低亦可加以抑制。

【0039】無機層[A2]較佳為以硫化鋅相對於硫化鋅與二氧化矽之合計的莫耳分率為0.7~0.9的組成所構成者。硫化鋅相對於硫化鋅與二氧化矽之合計的莫耳分率大於0.9時，由於抑制硫化鋅之結晶生長的二氧化矽不足，

而有空隙部分或缺陷部分增加，無法獲得既定的阻氣性之情形。又，硫化鋅相對於硫化鋅與二氧化矽之合計的莫耳分率小於0.7時，因無機層[A2]內部之二氧化矽的非晶質成分增加使層的柔軟性降低，而有阻氣性薄膜對機械性彎撓的柔軟性降低之情形。硫化鋅相對於硫化鋅與二氧化矽之合計的莫耳分率的更佳範圍為0.75~0.85。

【0040】無機層[A2]的組成，為了以與層的形成時所使用之混合燒結材料同樣的組成形成，透過使用符合目的之組成的混合燒結材料，可調整無機層[A2]的組成。

【0041】無機層[A2]的組成分析係藉由ICP發射光譜分析首先求出鋅及矽的組成比，基於此值，使用拉塞福回向散射法(Rutherford backscattering spectrometry)，定量分析各元素即可獲知硫化鋅與二氧化矽及所含之其他的無機氧化物的組成比。ICP發射光譜分析係一種可由將試料與氬氣共同導入至電漿光源部時所產生的發射光譜，來同時計量多元素的分析手法，可應用於組成分析。又，拉塞福回向散射法係對試料照射以高電壓加速的帶電粒子，根據由試料彈回之帶電粒子的數目、能量來進行元素的鑑定、定量，可獲知各元素的組成比。此外，由於無機層[A2]為硫化物與氧化物的複合層，因此藉由可分析硫與氧的組成比的拉塞福回向散射法來實施分析。在無機層[A2]上進一步積層無機層或樹脂層時，可視需求藉由離子蝕刻或藥液處理將層去除後，以ICP發射光譜分析及拉塞福回向散射法來進行分析。

【0042】[無機層[A3]]

其次，茲就本發明中適用作為無機層[A]之以氧原子對矽原子的原子數比為1.5~2.0之矽氧化物為主成分的無機層[A3]說明其細節。於此，主成分係指矽氧化物為無機層[A3]全體的60質量%以上之意，若為80質量%以上則較佳。此外，二氧化矽(SiO_2)有時會根據其生成時的條件，生成與前述組成式之矽與氧的組成比率有些微偏差者($\text{SiO} \sim \text{SiO}_2$)，但均予表記為二氧化矽或者 SiO_2 。

【0043】因此，藉由後述之X射線光電子分光法(XPS法)求出氧原子對矽原子的原子數比，假設無機層[A]中的矽氧化物全部形成 SiO_x (x 係藉XPS法所求得之氧原子對矽原子的原子數比)，來求出無機層[A]中之矽氧化物的含量。

【0044】無機層[A3]的形成方法較佳為可形成緻密的膜的CVD法。在CVD法中，可將後述之有機矽化合物的單體氣體藉由高強度的電漿進行活性化，再透過聚合反應而形成緻密的膜。此處所謂有機矽化合物，可舉出例如矽烷、甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、乙基矽烷、二乙基矽烷、三乙基矽烷、四乙基矽烷、丙氧基矽烷、二丙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、二甲基二矽氧烷、四甲基二矽氧烷、六甲基二矽氧烷、六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、十一甲基環六矽氧烷、二甲基二矽氮烷、三甲基二矽氮烷、四甲基二矽氮烷、六甲基二矽氮烷、六甲基環三矽氮烷、八甲基環四矽氮烷、十甲基環五矽氮

烷、十一甲基環六矽氮烷等。其中由取用處理上的安全性而言較佳為六甲基二矽氧烷、四乙氧基矽烷。

【0045】無機層[A3]的組成可如後述藉由X射線光電子光譜法(XPS法)來測定。藉由XPS法所測得之氧原子對矽原子的原子數比較佳為1.5~2.0的範圍，更佳為1.6~1.8的範圍。矽原子對氧原子的原子數比大於2.0時，由於所含的氧原子量增多，而有空隙部分或缺陷部分增加，無法獲得既定的阻氣性之情形。又，矽原子對氧原子的原子數比小於1.5時，氧原子減少而形成緻密的膜，但有柔軟性降低之情形。

【0046】[層[B]]

本發明中，層[B]包含具有Si-H所示之鍵結的成分，且氫原子濃度為35~55原子%。氫原子濃度較佳為38~52原子%，更佳為40~50原子%。透過層[B]中的氫原子濃度為35~55原子%，可獲得具有穩定的高阻氣性，且耐彎曲性優良的阻氣性薄膜。

【0047】於此，層[B]是否包含具有Si-H所示之鍵結的成分係藉由採傅立葉轉換紅外光譜法的分析來判斷，若於 $2,140\sim 2,260\text{cm}^{-1}$ 具有表示Si-H伸縮振動的峰，則判斷為包含具有Si-H所示之鍵結的成分。又，層[B]中的氫原子濃度係藉由拉塞福逆散射分析法及氫正向散射分析法來測定。

【0048】透過應用本發明之層[B]可獲得具有穩定的高阻氣性，且耐彎曲性優良的阻氣性薄膜的理由係如以下之(i)、(ii)推定。

【0049】(i)首先，就以層的效益而言，層[B]透過包含具有Si-H所示之鍵結的成分，藉著氫與存在於層[B]內之矽的未結合鍵(懸鍵)鍵結而穩定膜質，且藉由將鍵結以氫封端，亦可賦予柔軟性。若於前述 $2,140\sim 2,260\text{cm}^{-1}$ 不具有峰時，層[B]會形成過度緻密的膜以致柔軟性不足，易因熱或來自外部的應力而生成裂痕，致阻氣性降低。又，透過層[B]中的氫原子濃度為35~55原子%，則層[B]具有穩定性且柔軟性，可緩和彎撓本發明之阻氣性薄膜時所生成的應力，可抑制裂痕生成所引起的阻氣性降低，而形成耐彎曲性優良的層。

【0050】(ii)其次，作為以使無機層[A]與層[B]相接的方式積層所產生的效益，無機層[A]所具有的針孔或裂痕等缺陷會被構成層[B]的成分填充，而能夠展現高阻隔性。加之，透過氫原子濃度為35~55原子%，由於容易與構成無機層[A]的成分形成化學鍵，亦可提升無機層[A]與層[B]之界面區域處的密接性。

【0051】本發明中層[B]較佳為至少包含氮原子、氧原子及矽原子，且氮原子濃度為10~40原子%，氧原子濃度為1~10原子%，矽原子濃度為10~45原子%。氮原子濃度更佳為15~35原子%，再更佳為18~30原子%。氧原子濃度更佳為1.5~9原子%，再更佳為2~8原子%。矽原子濃度更佳為15~40原子%，再更佳為20~35原子%。

【0052】藉由層[B]之氮、氧及矽的原子濃度滿足上述範圍，層[B]即形成緻密的層，可抑制氧及水蒸氣的穿透而形成阻氣性高的層，因而較佳。加之，兼具柔軟性，

於使用時對熱或來自外部的應力不易生成裂痕，形成可抑制裂痕生成所引起之阻氣性降低的層，因而較佳。

【0053】於此，層[B]中之氮、氧及矽的原子濃度可藉由拉塞福逆散射分析法及氫正向散射分析法來測定。

【0054】再者，就層[B]而言，以阻氣性的控制及穩定化為目的，較佳為實質上不含碳原子。實質上不含碳原子時，可展現比含碳原子的層更高的阻隔性。此處所謂層[B]實質上不含碳原子，係指對層[B]以拉塞福逆散射分析法的深度方向分析進行元素分析時，未觀察到碳原子的峰之意。

【0055】本發明中，較佳為層[B]中之前述無機層[A]側的膜密度為 $1.3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ，最表面側的膜密度為 $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 。此外，本發明中所謂層[B]中之無機層[A]側的膜密度，係指藉由X射線反射率法(XRR)所算出之層[B]中之最靠近無機層[A]側的膜密度，所謂層[B]中之最表層側的膜密度，則係指以同樣方式算出之最靠近與無機層[A]側相反的面(亦即，層[B]的最表層)側的膜密度。層[B]中之前述無機層[A]側的膜密度為 $1.3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ，且最表面側的膜密度為 $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 時，可緩和彎撓本發明之阻氣性薄膜時所生成的應力而不易產生裂痕，形成可抑制裂痕生成所引起之阻氣性降低的層，因而較佳。又，為了提升上述之裂痕生成所引起之阻氣性降低的抑制效果，最表面側的膜密度與無機層[A]側的膜密度的差較佳為0.05以上，更佳為0.30以上，再更佳為0.55以上。

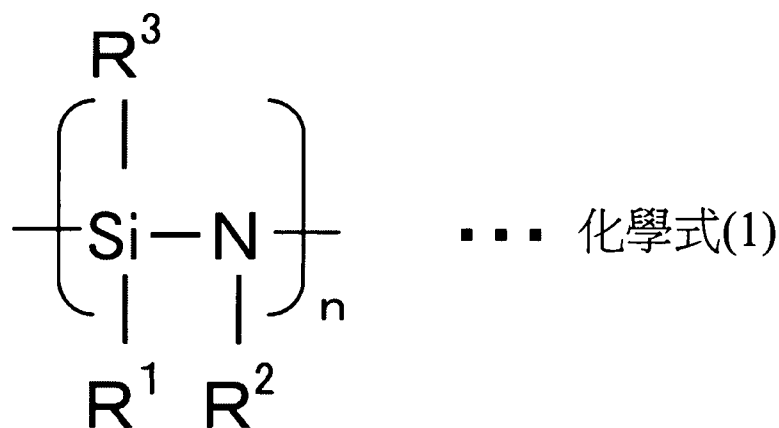
【0056】本發明中，層[B]的厚度較佳為50nm以上

1,000nm以下，更佳為100nm以上500nm以下。層[B]的厚度薄於50nm時，有無法獲得穩定的水蒸氣阻隔性能之情形。層[B]的厚度厚於1,000nm時，因殘留於層[B]內的應力增大，導致高分子基材翹曲，有使層[B]及/或無機層[A]產生裂痕而阻氣性降低之情形。層[B]的厚度可由穿透式電子顯微鏡(TEM)的剖面觀察影像來測定。

【0057】本發明中，層[B]的中心面平均粗糙度SRa較佳為10nm以下。使SRa為10nm以下，可提升阻氣性的重複再現性，因而較佳。層[B]之表面的SRa大於10nm時，由於在凹凸較多的部分容易產生因應力集中所引起的裂痕，而有成為阻氣性的重複再現性降低的原因之情形。從而，本發明中，較佳為使層[B]的SRa為10nm以下，更佳為7nm以下。層[B]的SRa可利用三維表面粗糙度測定機來測定。

【0058】本發明中，作為層[B]的原料，較佳使用具聚矽氮烷骨架之矽化合物。作為具聚矽氮烷骨架之矽化合物，可較佳使用例如具有下述化學式(1)所示之部分結構的化合物。具體而言，可使用選自包含全氫聚矽氮烷、有機聚矽氮烷、及此等之衍生物之群組中的至少一種。本發明中，由提升阻氣性觀點而言，較佳使用下述之化學式(1)所示之 R^1 、 R^2 、 R^3 全部為氫的全氫聚矽氮烷，惟亦可為氫的一部分或全部經烷基等有機基取代的有機聚矽氮烷。又，能以單一組成使用，亦可混合二成分以上使用。此外，n表示1以上之整數。

【0059】



【0060】[底塗層[C]]

本發明之阻氣性薄膜，爲了阻氣性提升、耐彎曲性提升，較佳爲在前述高分子基材與前述無機層[A]之間，具有包含具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]、且包含有機矽化合物及/或無機矽化合物的底塗層[C]。在高分子基材上有突起或小擦傷等缺點存在時，會有以前述缺點爲起點使積層於高分子基材上的無機層[A]亦產生針孔或裂痕而導致阻氣性或耐彎曲性降低之情形，故較佳爲設置底塗層[C]。又，由於高分子基材與無機層[A]的熱尺寸穩定性差較大時亦有阻氣性、耐彎曲性降低的情形，故較佳爲設置底塗層[C]。又，本發明中，由熱尺寸穩定性、耐彎曲性的觀點而言，底塗層[C]較佳爲包含具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]，甚而，更佳爲含有乙烯性不飽和化合物[C2]、光聚合起始劑[C3]、有機矽化合物[C4]及/或無機矽化合物[C5]。

【0061】[具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]]

本發明中，用於底塗層之具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]，係於主鏈或者側鏈具有芳香族環

及胺基甲酸酯鍵者，例如，可使分子內具有羥基與芳香族環的環氧(甲基)丙烯酸酯(c1)、二醇化合物(c2)、與二異氰酸酯化合物(c3)聚合而得。

【0062】作為分子內具有羥基與芳香族環的環氧(甲基)丙烯酸酯(c1)，可使雙酚A型、氫化雙酚A型、雙酚F型、氫化雙酚F型、間苯二酚、對苯二酚等芳香族二醇之二環氧化合物與(甲基)丙烯酸衍生物反應而得。

【0063】作為二醇化合物(c2)，可使用例如乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇、4,4'-硫基二酚、雙酚A、4,4'-亞甲基二酚、4,4'-(2-亞降莖基(2-norbornylidene))二酚、4,4'-二羥基聯酚、鄰-、間-及對-二羥基苯、4,4'-亞異丙基酚、4,4'-亞異丙基聯吡啶二酚(4,4'-isopropylidene bndiol)、環戊烷-1,2-二醇、環己烷-1,2-二醇、環己烷-1,4-二醇、雙酚A等。此等可單獨使用1種、或併用2種以上使用。

【0064】作為二異氰酸酯化合物(c3)，可舉出例如1,3-伸苯二異氰酸酯、1,4-伸苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯等的芳香族系二異氰酸酯、乙烯二異氰酸酯、六亞甲二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六

亞甲二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、離胺酸三異氰酸酯等的脂肪族系二異氰酸酯化合物、異佛酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4-二異氰酸酯、甲基伸環己基二異氰酸酯等的脂環族系異氰酸酯化合物、二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯等的芳香脂肪族系異氰酸酯化合物等。此等可單獨使用1種、或併用2種以上使用。

【0065】前述(c1)、(c2)、(c3)的成分比率只要是處於達所期望之重量平均分子量的範圍則不特別限定。本發明中，具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]的重量平均分子量(Mw)較佳為5,000~100,000。重量平均分子量(Mw)只要為5,000~100,000，則所得硬化皮膜的熱尺寸穩定性、耐彎曲性優良，因而較佳。此外，本發明中的重量平均分子量(Mw)係採用凝膠滲透層析法測定，以標準聚苯乙烯換算所得的值。

【0066】[乙烯性不飽和化合物[C2]]

作為乙烯性不飽和化合物[C2]，可舉出例如1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等的二(甲基)丙烯酸酯；新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等的多官能(甲基)丙烯酸酯；雙酚A型環氧二(甲基)丙烯酸酯、雙酚F型環氧二(甲基)丙烯酸酯、雙酚S型環氧二(甲基)丙烯酸酯等的環氧丙烯酸酯等。此等當中，較佳為熱尺寸穩定性、表面保護性能優良的多官能(甲基)

丙烯酸酯。又，此等能以單一組成使用，亦可混合二成分以上使用。

【0067】乙烯性不飽和化合物[C2]的含量不特別限定，由熱尺寸穩定性、表面保護性能觀點而言，較佳為與具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]之合計量100質量%中的5~90質量%的範圍，更佳為10~80質量%的範圍。

【0068】[光聚合起始劑[C3]]

作為光聚合起始劑[C3]，只要可保持本發明之阻氣性薄膜的阻氣性及耐彎曲性則其素材不特別限定。作為可適用於本發明的光聚合起始劑，可舉出例如2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯甲基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、苯基乙醛酸甲酯、2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-N-咪啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺基-1-(4-N-咪啉基苯基)-丁酮-1、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮等的烷基苯酮系光聚合起始劑、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等的醯基氧化膦系光聚合起始劑、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦等的二茂鈦系光聚合起始劑、1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲醯基肟)]等具有肟酯結構的光聚合起始劑等。

【0069】此等當中，由硬化性、表面保護性能觀點而言，較佳為選自1-羥基-環己基苯基-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-N-咪啉基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦的光聚合起始劑。又，此等能以單一組成使用，亦可混合二成分以上使用。

【0070】光聚合起始劑[C3]的含量不特別限定，但由硬化性、表面保護性能觀點而言，較佳為聚合性成分之合計量100質量%中的0.01~10質量%的範圍，更佳為0.1~5質量%的範圍。

【0071】[有機矽化合物[C4]]

作為有機矽化合物[C4]，可舉出例如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。

【0072】此等當中，由硬化性、照射活化能量射線所產生的聚合活性觀點而言，較佳為包含選自包含3-甲基

丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷及乙烯基三乙氧基矽烷之群組中的至少1種的有機矽化合物。又，此等能以單一組成使用，亦可混合二成分以上使用。

【0073】有機矽化合物[C4]的含量不特別限定，但由硬化性、表面保護性能觀點而言，較佳為聚合性成分之合計量100質量%中的0.01~10質量%的範圍，更佳為0.1~5質量%的範圍。

【0074】[無機矽化合物[C5]]

作為無機矽化合物[C5]，可舉出矽的氧化物、氮化物、硫化物等。尤其是由表面保護性能、透明性觀點而言，較佳為二氧化矽粒子，甚而二氧化矽粒子的一次粒徑較佳為1~300nm的範圍，更佳為5~80nm的範圍。此外，此處所謂一次粒徑，係指將藉由氣體吸附法所求出的比表面積s應用於下述式(1)而求得的粒子直徑d。

【0075】

$$d = 6 / \rho s \quad \dots \text{式(1)}$$

ρ : 密度

【0076】[底塗層[C]的厚度]

底塗層[C]的厚度較佳為200nm以上4,000nm以下，更佳為300nm以上3,000nm以下，再更佳為500nm以上2,000nm以下。底塗層[C]的厚度薄於200nm時，有無法抑制存在於高分子基材上的突起或小擦傷等缺點的不良影響之情形。底塗層[C]的厚度厚於4,000nm時，由於底塗

層[C]的平滑性會降低，積層於前述底塗層[C]上之無機層[A]表面的凹凸形狀亦變大，在積層的濺鍍粒子間形成間隙，故有不易使膜質緻密化，而無法獲得阻氣性的提升效果之情形。

【0077】層[C]的厚度可由穿透式電子顯微鏡(TEM)的剖面觀察影像來測定。

【0078】底塗層[C]的中心面平均粗糙度SRa較佳為10nm以下。使SRa為10nm以下，則更容易在底塗層[C]上得到均質的無機層[A]，可提升阻氣性的重複再現性，因而較佳。底塗層[C]之表面的SRa大於10nm時，由於底塗層[C]上之無機層[A]表面的凹凸形狀亦變大，在積層的濺鍍粒子間形成間隙，不易使膜質緻密化，而無法獲得阻氣性的提升效果，又由於在凹凸較多的部分容易產生因應力集中所引起的裂痕，而有成為阻氣性的重複再現性降低的原因之情形。從而，本發明中，較佳為使底塗層[C]的SRa為10nm以下，更佳為7nm以下。

【0079】本發明中之底塗層[C]的SRa可利用三維表面粗糙度測定機來測定。

【0080】[其他的層]

在本發明之阻氣性薄膜的最表面上，亦可形成以在不降低阻氣性的範圍提升耐擦傷性為目的的硬塗層，亦可作成層合包含有機高分子化合物之薄膜而成的積層構成。此外，此處所謂最表面，係指在高分子基材上以無機層[A]及層[B]相接的方式依序積層後之未與無機層[A]相接之一側的層[B]的表面。

【0081】 [阻氣性薄膜之製造方法]

製造本發明之阻氣性薄膜的方法，較佳為具有設置層[B]的步驟，且前述設置層[B]的步驟依序具有：塗布含有具聚矽氮烷骨架之矽化合物的塗液而設置塗膜的步驟[a]；使前述塗膜乾燥的步驟[b]；將前述塗膜加濕的步驟[c]；及對前述塗膜實施活化能量射線照射處理的步驟[d]的阻氣性薄膜之製造方法。以下說明各步驟之細節。

【0082】 [設置層[B]的步驟]

本發明中之設置層[B]的步驟，較佳為依序具有：塗布含有具聚矽氮烷骨架之矽化合物的塗液而設置塗膜的步驟[a]；使前述塗膜乾燥的步驟[b]；將前述塗膜加濕的步驟[c]；及對前述塗膜實施活化能量射線照射處理的步驟[d]。

【0083】 [步驟[a]]

前述步驟[a]係塗布含有具聚矽氮烷骨架之矽化合物的塗液而設置塗膜的步驟。

【0084】於此，作為步驟[a]中之塗布塗液而設置塗膜的步驟，可採用周知之方法。較佳為首先在無機層[A]上，調整固體含量濃度，藉由反向塗布法、凹版塗布法、桿式塗布法、棒式塗布法、模具塗布法、噴射塗布法、旋轉塗布法等塗布含有前述化學式(1)所示之化合物的塗料，使乾燥後的厚度成為所期望的厚度。又，本發明中，由塗敷適性觀點而言，較佳為使用有機溶劑來稀釋含有前述化學式(1)所示之化合物的塗料。具體而言，較佳為使用二甲苯、甲苯、松脂、Solvesso等的烴系溶劑

；二丁醚、乙基丁基醚、四氫呋喃等的醚系溶劑等，將固體含量濃度稀釋成10質量%以內來使用。此等溶劑可單獨或者混合2種以上使用。

【0085】含有形成層[B]之矽化合物的塗料中，在不損及層[B]之效果的範圍內，亦可視需求摻混各種的添加劑。可使用例如觸媒、抗氧化劑、光安定劑、紫外線吸收劑等的安定劑、界面活性劑、調平劑、抗靜電劑等。

【0086】 [步驟[b]]

前述步驟[b]係使塗膜乾燥的步驟。具體而言，在步驟[b]中，較佳為使塗布後的塗膜乾燥以去除稀釋溶劑。於此，作為供乾燥用的熱源不特別限制，可使用蒸汽加熱器、電熱器、紅外線加熱器等任意的熱源。此外，為提升阻氣性，加熱溫度較佳以50~150℃進行。又，加熱處理時間較佳為進行數秒鐘~1小時。再者，在加熱處理中溫度可為一定，亦可緩緩地變化溫度。

【0087】 [步驟[c]]

前述步驟[c]係將塗膜加濕的步驟。具體而言，在步驟[c]中，藉由對乾燥後的塗膜在特定的濕度條件下實施加濕處理，可穩定供給使本發明之塗膜組成改質所需的水分。於此，本發明中的加濕處理係指暴露於保持一定的溫度、相對濕度的環境下。

【0088】作為將溫度保持一定所使用的熱源不特別限制，可使用蒸汽加熱器、電熱器、紅外線加熱器等任意的熱源。由水分的穩定供給觀點而言，溫度較佳為以20~40℃進行，且由水分的穩定供給觀點而言，相對濕度

較佳為以 40~90% 進行。藉由使溫度以及相對濕度處於前述範圍，可獲得穩定的本發明之塗膜組成以及膜密度。

【0089】加濕處理時間較佳為進行數秒鐘~1小時，又加濕處理可在封入至大氣中或者惰性氣體中的狀態下進行。

【0090】[步驟[d]]

步驟[d]係對前述塗膜實施活化能量射線照射處理的步驟。具體而言，在步驟[d]中，係藉由對加濕後的塗膜實施電漿處理、紫外線照射處理、快閃脈衝(flash pulse)處理等的活化能量射線照射處理，使前述塗膜的組成改質，可得本發明之層[B]。作為活化能量射線照射處理，由簡便、生產性優良、且容易獲得均勻的層[B]組成而言，較佳為使用紫外線處理。就紫外線處理而言，可於大氣壓下或減壓下任一種，惟由廣用性、生產效率觀點而言，在本發明中較佳為在大氣壓下進行紫外線處理。進行前述紫外線處理時的氧濃度較佳為 1.0 體積% 以下，更佳為 0.5 體積% 以下。相對濕度可取任意值。又，在前述紫外線處理中較佳為使用氮氣來降低氧濃度。

【0091】作為紫外線產生源，可使用高壓水銀燈金屬鹵化物燈、微波方式無電極燈、低壓水銀燈、氙燈等已知者，惟由生產效率觀點而言，在本發明中較佳為使用含波長 200nm 以下之波長成分的氙燈。

【0092】紫外線照射的累計光量較佳為 2~10J/cm²，更佳為 2.5~7J/cm²。前述累計光量若為 2J/cm² 以上則可獲得所要的層[B]組成，因而較佳。又，前述累計光量若

為 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 以下則可減少對高分子基材、無機層[A]的損傷，因而較佳。

【0093】 又，在本發明中，於紫外線處理之際，為了提升生產效率，更佳為一邊對加濕後的塗膜加熱一邊進行紫外線處理。就加熱溫度而言，較佳為 $50\sim 150^\circ\text{C}$ ，更佳為 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 。加熱溫度若為 50°C 以上則可獲得高生產效率，因而較佳；又，加熱溫度若為 150°C 以下則不易引起高分子基材等其他的材料的變形或變質，因而較佳。

【0094】 [電子裝置]

本發明之阻氣性薄膜由於具有高阻氣性，而能夠使用於各式各樣的電子裝置。例如，可適用於太陽能電池之背板或可撓性電路基板之類的電子裝置。使用本發明之阻氣性薄膜的電子裝置由於具有優良的阻氣性，而能夠抑制水蒸氣等所致之裝置的性能降低。

【0095】 [其他的用途]

本發明之阻氣性薄膜由於具有高阻氣性，除電子裝置以外，亦可適用於作為食品或電子零件的包裝用薄膜等。

[實施例]

【0096】 以下，基於實施例對本發明具體地加以說明。惟，本發明不限定於下述實施例。

【0097】 [評定方法]

首先說明各實施例及比較例的評定方法。除非特別記載，否則評定 n 數係按每一水準取 5 個檢體，以所得之 5 個檢體的測定值的平均值為測定結果。

【0098】(1)層的厚度

使用微量取樣系統(日立製作所(股)製 FB-2000A)，根據FIB法(具體而言，基於「高分子表面加工學」(岩森曉著)p.118~119所記載之方法)製作剖面觀察用試樣。利用穿透式電子顯微鏡(日立製作所(股)製 H-9000UHR II)，設加速電壓300kV，觀察觀察用試樣的剖面，測定無機層[A]、層[B]、底塗層[C]的厚度。觀察倍率係以層的厚度在觀察影像中所占的比例成爲30~70%的方式調整。

【0099】(2)中心面平均粗糙度SRa

利用三維表面粗糙度測定機(小坂研究所公司製)，依以下條件對各層表面進行測定。

系統：三維表面粗糙度解析系統「i-Face model TDA31」

X軸測定長度/間距：500 μ m/1.0 μ m

Y軸測定長度/間距：400 μ m/5.0 μ m

測定速度：0.1mm/s

測定環境：溫度23 $^{\circ}$ C、相對濕度65%RH、大氣中。

【0100】(3)水蒸氣穿透度(g/(m²·d))

藉由日本專利第4407466號所記載的鈣腐蝕法，測定在溫度40 $^{\circ}$ C、相對濕度90%RH的環境下的水蒸氣穿透度。具體而言，係藉由真空蒸鍍，在阻氣性薄膜的層[B]之與無機層[A]側的面相反的面上形成厚度100nm的鈣層。其次，同樣地藉由真空蒸鍍，在前述鈣層上以被覆鈣層全體的方式形成厚度3,000nm的鋁層。進而，對前述鋁

層的表面經由熱硬化性環氧樹脂貼合厚度1mm的玻璃，在100°C下實施1小時處理，而得到評定試樣。對所得試樣，以溫度40°C、相對濕度90%RH、800小時實施處理。前述處理後，透過算出由水蒸氣腐蝕之鈣的量來測定水蒸氣的穿透量。水蒸氣穿透度試樣數係按每一水準取2個檢體，測定次數係對各檢體設為5次，以所得之10點的平均值作為水蒸氣穿透度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)。

【0101】(4)無機層[A1]的組成

[A1]的組成分析係藉由ICP發射光譜分析(SII Nano Technology公司製，SPS4000)來進行。將在高分子基材或底塗層上形成無機層[A1]的階段(積層層[B]前)所採樣的試料以硝酸及硫酸加熱分解，再用稀硝酸加熱溶解並進行過濾。不溶解部分經加熱灰化後，以碳酸鈉溶解，以稀硝酸溶解，再與先前的濾液合併而調成定容。對此溶液測定鋅原子、矽原子、鋁原子的含量，換算成原子數比。此外，氧原子係採用假設鋅原子、矽原子、鋁原子各以氧化鋅(ZnO)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)存在所求得的計算值。此外，待分析之試料若為在無機層[A1]上積層有層[B]等的試料時，則藉由離子濺鍍去除層[B]等後，再進行無機層[A1]的組成分析。

【0102】(5)無機層[A2]的組成

無機層[A2]的組成分析係藉由ICP發射光譜分析(SII Nano Technology公司製，SPS4000)來進行。將在高分子基材或底塗層上形成無機層[A2]的階段(積層層[B]前)所採樣的試料以硝酸及硫酸加熱分解，再用稀硝酸加熱溶

解並進行過濾。不溶解部分經加熱灰化後，以碳酸鈉熔解，以稀硝酸溶解，再與先前的濾液合併而調成定容。對此溶液測定鋅原子、矽原子的含量。其次，以該值為基準進一步使用拉塞福回向散射法 (Nissin High Voltage(股)製 AN-2500)，定量分析鋅原子、矽原子、硫原子、氧原子，求出硫化鋅與二氧化矽的組成比。此外，待分析之試料若為在無機層[A2]上積層有層[B]等的試料時，則藉由離子濺鍍去除層[B]等後，再進行無機層[A2]的組成分析。

【0103】(6)無機層[A3]的組成

無機層[A3]的組成分析係透過使用X射線光電子光譜法(XPS法)，算出氧原子對矽原子的原子數比。測定條件如下：

裝置：Quantera SXM(PHI公司製)

激發X射線：monochromatic AlK α 1,2

X射線徑：100 μ m

光電子脫離角度：45°。

【0104】(7)層[B]之具有Si-H鍵結的成分的有無

層[B]之具有Si-H鍵結的成分的有無之確認，係藉由傅立葉轉換紅外光譜法來進行。亦即，對阻氣性薄膜採取10mm \times 10mm之試樣，將層[B]的表面壓接於ATR結晶，依以下的測定條件進行測定，進行在2,140~2,260cm⁻¹處之Si-H所衍生的峰的有無之確認。若有峰存在時，係判斷為包含具有Si-H鍵結的成分；若無峰存在時，則判斷為不含具有Si-H鍵結的成分。

裝置：FT/IR-6100

光源：標準光源

檢測器：GTS

解析度： 4cm^{-1}

累計次數：256次

測定方法：衰減全反射(ATR)法

測定波數範圍： $4,000\sim 600\text{cm}^{-1}$

ATR結晶：Ge稜鏡、入射角： 45° 。

【0105】(8)層[B]的組成

層[B]中之氫、氮、氧、矽的原子濃度係藉由拉塞福逆散射分析法(RBS)及氫正向散射分析法(HFS)，朝深度方向進行測定，算出其平均值作為層[B]的組成。測定條件如下：

裝置：Pelletron 3SDH(National Electrostatics Corporation製)

入射離子： 4He^{++}

入射能量： $2,300\text{keV}$

入射角： 75deg (RBS/HFS同時)、 0deg (RBS單獨)

散射角： 160deg

反衝角： 30deg (RBS/HFS同時)、無(RBS單獨)

試料電流： 4nA

束徑： $2\text{mm}\phi$

面內旋轉：無

照射量： $10.2\mu\text{C}$ (RBS/HFS同時)、 $13\mu\text{C}$ (RBS單獨)。

【0106】(9)膜密度

各層的膜密度係藉由X射線反射率法(XRR)來進行。亦即，對阻氣性薄膜採取50mm×50mm之試樣，予以固定於試料保持器，依以下之測定條件進行X射線反射率測定。在測定數據中，分別由臨界角估算膜密度值、由振動周期估算膜厚值，以彼等作為初始值進行曲線擬合，再藉由將膜厚·密度之各參數最佳化而算出解析結果。

X射線反射率測定裝置：Rigaku公司製 SmartLab

解析軟體：bruker公司製 LEPTOS ver.5.02

入射X射線波長：0.1541nm(CuK_{α1}射線)

輸出：45kV、200mA

入射狹縫：0.05mm×10mm

測定範圍(與試料表面所夾的角度)：0.0～1.0°、0.001°步距

本發明中之無機層[A]及層[B]的膜密度以及膜厚係藉由X射線反射率法(XRR)所算出的值。

【0107】具體而言，首先由X射線源產生X射線，以多層膜鏡使其成為平行光束後，通過入射狹縫限制X射線角度，朝測定試料入射。透過使X射線朝試料的入射角度，以與待測之試料表面大致平行之較淺的角度入射，可產生在試料之各層、基材界面處反射、干涉之X射線的反射光束。藉由使產生的反射光束通過受光狹縫限制成所需的X射線角度後，朝偵測器入射來測定X射線強度。利用本方法，使X射線的入射角度連續地變化，藉此可得到各入射角度下的X射線強度曲線。

【0108】作為膜密度以及膜厚的解析方法，係藉由將

所得之對 X 射線的入射角度之 X 射線強度曲線的實測數據以非線性最小平方法對 Parratt 之理論式進行擬合來求得。擬合係分別由 X 射線強度曲線(實測數據)的臨界角算膜密度、由振動周期估算膜厚，以彼等作為初始值而設定，算出由設定之構成所求得的 X 射線強度曲線(理論數據)。其次，以前述實測數據與理論數據進行曲線擬合，以殘差的標準差為最小的方式算出膜密度以及膜厚之各參數。於此，曲線擬合係以層 [B] 可假設為單層(假設在層 [B] 中無膜密度的分布不均)、2 層(假設可根據膜密度將層 [B] 分成 2 層)、3 層(假設可根據膜密度將層 [B] 分成 3 層)，以下同樣地可假設為 4 層、5 層...，依序進行擬合(以下，將假定之層數稱為「積層數」)。擬合係將以上述之 X 射線反射率測定裝置所得的 X 射線強度曲線(實測數據)藉由解析軟體進行與理論數據的擬合，但藉由該軟體，基於以實測數據所得之 X 射線強度曲線的圖形，解析振動周期、振動振幅、粗糙度，再分別針對由 X 射線強度曲線的圖形所得之周期性的波形，假設對應具有特定之膜厚·膜密度的 1 個層來進行擬合。於此，以愈多積層數進行擬合，實測數據與理論數據愈能整合(即殘差的標準差愈小)；在本發明中，係依單層、2 層、3 層...之順序進行擬合，以殘差的標偏差為 3.0% 以下的最小積層數，來決定膜密度以及膜厚之各參數。

【0109】此外，因層的組成不同等，而以 SEM 等明確地觀察到層間的界面時，則在 X 射線反射率法(XRR)的測定前，個別以不同的層來計數。

(10)密接性

依據 JISK5600-5-6：1999，對矽化合物層[B]切出 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 之直角的格子圖案25格的切口，來評定密接性。就評定結果，由密接性良好者依序分類成分類0至分類5之6階段，將分類1之前者判斷為密接性良好。

【0110】(11)耐彎曲性

對阻氣性薄膜按每1水準採樣2個檢體，成 $100\text{mm}\times 140\text{mm}$ 。於該試樣中，如第4圖所示，在阻氣性薄膜19之形成有無機層[A]及層[B]的面之相反面21側的中央部固定直徑5mm的金屬圓柱20，沿著此圓柱，由圓柱的圍抱角 0° (試樣為平面的狀態)起，在對圓柱的圍抱角成爲 180° (以圓柱翻折的狀態)的範圍內，進行彎折動作100次後，以(3)所示之方法進行水蒸氣穿透度評定。測定次數係對各檢體設爲5次，以所得之10點的平均值作爲耐彎曲性試驗後的水蒸氣穿透度。

【0111】[實施例及比較例中之無機層[A]的形成方法]
(無機層[A1]的形成)

使用第2圖所示結構之捲繞式濺鍍裝置6a，使用在高分子基材5的單面以氧化鋅、二氧化矽與氧化鋁形成的混合燒結材料的濺鍍靶實施濺鍍而設置無機層[A1]。

【0112】具體的操作如下。首先，在濺鍍電極13上設有氧化鋅/二氧化矽/氧化鋁的組成質量比以77/20/3燒結而成的濺鍍靶之捲繞式濺鍍裝置6a的捲繞室7中，將高分子基材5以其設有無機層[A1]之一側的面與濺鍍電極13相對向的方式固定於捲出輥8上，經由捲出輥8、捲出側

導引輥 9、10、11，通過冷卻鼓輪 12。導入氫氣量 45ccm、氧氣體量 5ccm，在減壓度 2×10^{-1} Pa 的環境下，以直流電源施加接通電力 4,000W，藉此使氫氣·氧氣電漿產生，藉由濺鍍在聚合物基材 5 的表面上形成無機層 [A1]。厚度係依據薄膜運送速度來調整。其後，經由捲繞側導引輥 15、16、17 收捲於捲繞輥 18。

【0113】(無機層 [A2] 的形成)

使用第 2 圖所示結構之捲繞式濺鍍裝置 6a，使用在聚合物基材 5 的單面以硫化鋅及二氧化矽形成的混合燒結材料的濺鍍靶實施濺鍍而設置無機層 [A2]。

【0114】具體的操作如下。首先，在濺鍍電極 13 上設有硫化鋅/二氧化矽的莫耳組成比以 80/20 燒結而成的濺鍍靶之捲繞式濺鍍裝置 6a 的捲繞室 7 中，將聚合物基材 5 固定於捲出輥 8 上，進行捲出，經由捲出側導引輥 9、10、11，通過冷卻鼓輪 12。導入氫氣，使減壓度成為 2×10^{-1} Pa，以高頻電源施加接通電力 500W，藉此使氫氣電漿產生，藉由濺鍍在聚合物基材 5 的表面上形成無機層 [A2]。厚度係依據薄膜運送速度來調整。其後，經由捲繞側導引輥 15、16、17 收捲於捲繞輥 18。

【0115】(無機層 [A3] 的形成)

使用第 3 圖所示結構之捲繞式 CVD 裝置 6b，對聚合物基材 5 的單面實施以六甲基二矽氧烷為原料的化學氣相蒸鍍而設置無機層 [A3]。

【0116】具體的操作如下。首先，在捲繞式 CVD 裝置 6b 的捲繞室 7 中，將聚合物基材 5 固定於捲出輥 8 上，進行

捲出，經由捲出側導引輥9、10、11，通過冷卻鼓輪12。以使減壓度成爲 $2 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 之方式，導入氧氣0.5L/分鐘與六甲基二矽氧烷70cc/分鐘，由高頻電源對CVD電極14施加接通電力3,000W，使電漿產生，藉由CVD在前述高分子基材5的表面上形成無機層[A3]。厚度係依據薄膜運送速度來調整。其後，經由捲繞側導引輥15、16、17收捲於捲繞輥18。

【0117】[具芳香族環結構之聚胺基甲酸酯化合物[C1]的合成例]

在5公升之四口燒瓶中裝入300質量份之雙酚A二環氧丙基醚丙烯酸加成物(共榮社化學公司製，商品名：EPOXYESTER 3000A)、及710質量份之乙酸乙酯，加熱至內溫達 60°C 。添加0.2質量份之作為合成觸媒的二月桂酸二正丁基錫，一面攪拌一面以1小時滴下200質量份之二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯(東京化成工業公司製)。滴下結束後持續進行2小時反應，接著以1小時滴下25質量份之二乙二醇(和光純藥工業公司製)。滴下後持續進行5小時反應，而得到重量平均分子量20,000之具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物。

【0118】(實施例1)

使用厚度 $100\mu\text{m}$ 的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(TORAY股份有限公司製“Lumirror”(註冊商標)U48)作為高分子基材，在此高分子基材的單面以厚度達 150nm 的方式設置無機層[A1]。無機層[A1]的組成係Zn原子濃度為27.6原子%、Si原子濃度為13.1原子%、Al原子濃度為

2.3原子%、O原子濃度為57.0原子%。

【0119】其次，作為層[B]形成用之塗液，調製將100質量份之以全氫聚矽氮烷為主成分的塗布劑(AZ Electronic Materials公司製「NN120-20」、固體含量濃度20質量%)以150質量份之二丁醚與150質量份之二乙醚稀釋而成的塗液1，以模具塗布機將塗液1塗布於無機層[A1]上，在120℃下乾燥5分鐘。接著，依以下條件實施加濕處理。

溫度：23℃

相對濕度：44%

時間：15分鐘

其次，加濕後，依下述條件實施紫外線處理，設置厚度140nm的層[B]而得到阻氣性薄膜。

【0120】紫外線產生源：172nm氙燈

導入氣體：N₂

氧濃度：1,000ppm

累計光量：4.0J/cm²

試料控溫：100℃

將所得阻氣性薄膜的評定結果示於表1。

【0121】(實施例2)

作為高分子基材係使用厚度100μm的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(TORAY股份有限公司製“Lumirror”(註冊商標)U48)。

【0122】作為底塗層[C]形成用之塗液，摻混150質量份之前述具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物、20

質量份之二新戊四醇六丙烯酸酯(共榮社化學公司製，商品名：LIGHT ACRYLATE DPE-6A)、5質量份之1-羥基-環己基苯基-酮(BASF Japan公司製，商品名：IRGACURE 184)、3質量份之3-甲基丙稀醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷(Shin-Etsu Silicone公司製，商品名：KBM-503)、170質量份之乙酸乙酯、350質量份之甲苯、及170質量份之環己酮而調整塗液2。其次，將塗液2以微凹版塗布機(凹版線號150UR，凹版旋轉比100%)塗布於高分子基材上，在100°C下乾燥1分鐘，乾燥後，依下述條件實施紫外線處理而設置厚度1,000nm的底塗層[C]。

【0123】 導入氣體：N₂(氮氣惰性BOX)

紫外線產生源：微波方式無電極燈

累計光量：400mJ/cm²

試料溫調：室溫

其次，在底塗層[C]上以與實施例1同樣的方式設置無機層[A1]與層[B]，得到阻氣性薄膜。

【0124】 (實施例3)

除將層[B]形成時的紫外線照射累計光量變更爲3.0J/cm²以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0125】 (實施例4)

除將層[B]形成時的紫外線照射累計光量變更爲1.5J/cm²以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0126】 (實施例5)

除以厚度達150nm的方式設置無機層[A2]來替代無機層[A1]以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0127】(實施例6)

除以厚度達150nm的方式設置無機層[A3]來替代無機層[A1]以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。無機層[A3]的組成中，氧原子對矽原子的原子數比為1.95。

【0128】(實施例7)

除將加濕處理條件變更為溫度35℃、相對濕度90%、時間：15分鐘以外，係以與實施例1同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0129】(比較例1)

作為層[B]形成用之塗液，係使用將100質量份之以全氫聚矽氮烷為主成分並含有Pd系觸媒的塗布劑(AZ Electronic Materials公司製「NL120-20」，固體成分含量濃度20質量%)以300質量份之二丁醚稀釋而成的塗液1來形成層[B]，並在120℃下乾燥5分鐘。其次，除在溫度85℃、相對濕度85%下加濕72小時以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0130】(比較例2)

除藉由CVD法在無機層[A]上以厚度達220nm的方式設置無機層[A3]以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0131】(比較例3)

除未在無機層[A]上設置層[B]以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0132】 [表 1]

	高分子基材	底塗層 [C]	無機層[A]		層[B]							水蒸氣穿透度(g·m ² ·d)		
			材料	膜密度 (g/cm ³)	氫原子濃度 (原子%)	氮原子濃度 (原子%)	氧原子濃度 (原子%)	矽原子濃度 (原子%)	含有 Si-H 鍵成分的有無	密接性 (分類)	膜密度(g/cm ³) / 厚度(nm)	無機層[A]側	初始值	耐彎曲性試驗後
實施例 1	PET※	無	A1	4.45	44.2	22.2	4.8	28.8	有	1	2.20 / 22	1.67 / 118	8.1×10 ⁻⁶	3.9×10 ⁻⁵
實施例 2	PET※	有	A1	4.45	44.0	22.0	5.0	29.0	有	0	2.21 / 23	1.65 / 119	<1.0×10 ⁻⁶	5.8×10 ⁻⁶
實施例 3	PET※	有	A1	4.45	46.6	20.0	6.1	27.3	有	0	2.18 / 31	1.69 / 111	<1.0×10 ⁻⁶	7.8×10 ⁻⁶
實施例 4	PET※	有	A1	4.45	45.6	19.6	7.8	27.0	有	1	2.15 / 35	1.68 / 108	7.7×10 ⁻⁶	1.9×10 ⁻⁵
實施例 5	PET※	有	A2	4.20	49.7	19.3	4.6	26.4	有	0	2.21 / 23	1.66 / 119	4.5×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁵
實施例 6	PET※	有	A3	2.25	45.3	21.6	4.6	28.5	有	0	2.19 / 24	1.65 / 117	5.8×10 ⁻⁶	6.1×10 ⁻⁵
實施例 7	PET※	無	A1	4.45	40.1	21.4	9.8	28.7	有	1	2.18 / 29	1.73 / 113	8.9×10 ⁻⁶	5.8×10 ⁻⁵
比較例 1	PET※	有	A1	4.45	10.9	0.0	60.2	28.9	無	3	2.15 / 141		2.5×10 ⁻⁵	1.8×10 ⁻⁴
比較例 2	PET※	有	A1	4.45	2.7	0.0	64.8	32.5	無	3	2.26 / 140		1.1×10 ⁻⁵	4.4×10 ⁻³
比較例 3	PET※	有	A1	4.45	-	-	-	-	-	-	-	-	3.9×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻⁴

※聚對苯二甲酸乙二酯

[產業上之可利用性]

【0133】本發明之阻氣性薄膜由於對氧氣、水蒸氣等的阻氣性優良，而能夠有用地使用於作為例如食品、醫藥品等的包裝材料及薄型電視、太陽能電池等的電子裝置用構件，惟其用途非限定於此等。

【符號說明】

【0134】

1	高分子基材
2	無機層[A]
3	層[B]
4	底塗層[C]
5	高分子基材
6a	捲繞式濺鍍裝置
6b	捲繞式CVD裝置
7	捲繞室
8	捲出輥
9、10、11	捲出側導引輥
12	冷卻鼓輪
13	濺鍍電極
14	CVD電極
15、16、17	捲繞側導引輥
18	捲繞輥
19	阻氣性薄膜
20	金屬圓柱
21	形成有無機層[A]及層[B]的面及相反面

申請專利範圍

1. 一種阻氣性薄膜，其係在高分子基材的至少單側，以無機層[A]與層[B]相接的方式自高分子基材側起依序予以配置的阻氣性薄膜，該層[B]包含具有Si-H所示之鍵結的成分，且該層[B]中的氫原子濃度為35~55原子%。
2. 如請求項1之阻氣性薄膜，其中該層[B]中之該無機層[A]側的膜密度為 $1.3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ，最表面側的膜密度為 $1.9 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 。
3. 如請求項1或2之阻氣性薄膜，其中該無機層[A]的膜密度為 $2.2 \sim 6.5 \text{ g/cm}^3$ ，且高於該層[B]中之最表面側的膜密度。
4. 如請求項1至3中任一項之阻氣性薄膜，其中該層[B]至少包含氮原子、氧原子及矽原子，且該氮原子濃度為10~40原子%，該氧原子濃度為1~10原子%，該矽原子濃度為10~45原子%。
5. 如請求項1至4中任一項之阻氣性薄膜，其中該無機層[A]包含鋅化合物與矽氧化物。
6. 如請求項1至5中任一項之阻氣性薄膜，其中該無機層[A]係以下之無機層[A1]~[A3]中的任一種：

無機層[A1]：包含(i)~(iii)之共存相的無機層

(i) 氧化鋅

(ii) 二氧化矽

(iii) 氧化鋁

無機層[A2]：包含硫化鋅與二氧化矽之共存相的

無機層

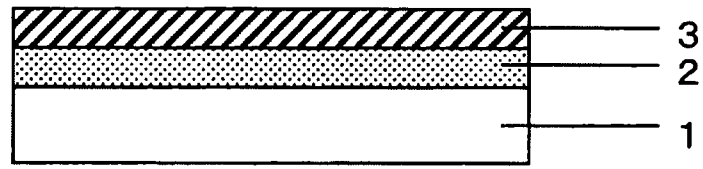
無機層[A3]：以氧原子對矽原子的原子數比為1.5～2.0之矽氧化物為主成分的無機層。

- 7.如請求項6之阻氣性薄膜，其中該無機層[A]為該無機層[A1]，該無機層[A1]係以藉由ICP發射光譜法所測得之鋅原子濃度為20～40原子%、矽原子濃度為5～20原子%、鋁原子濃度為0.5～5原子%、氧原子濃度為35～70原子%的組成所構成者。
- 8.如請求項6之阻氣性薄膜，其中該無機層[A]為該無機層[A2]，該無機層[A2]係以硫化鋅相對於硫化鋅與二氧化矽之合計的莫耳分率為0.7～0.9的組成所構成者。
- 9.如請求項1至8中任一項之阻氣性薄膜，其中在該高分子基材與該無機層[A]之間具有底塗層[C]，該底塗層[C]包含具有芳香族環結構的聚胺基甲酸酯化合物[C1]，且包含有機矽化合物及/或無機矽化合物。
- 10.一種電子裝置，其使用如請求項1至9中任一項之阻氣性薄膜。
- 11.一種阻氣性薄膜之製造方法，其係製造如請求項1至9中任一項之阻氣性薄膜的方法，其具有設置層[B]的步驟，

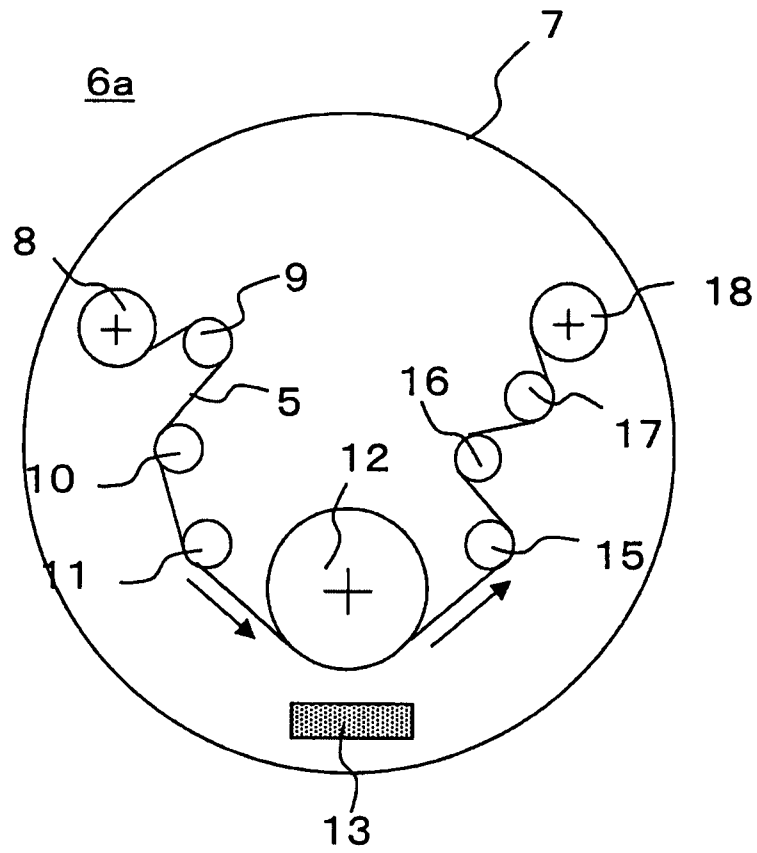
該設置層[B]的步驟係依序具有：步驟[a]，塗布含有具聚矽氮烷骨架之矽化合物的塗液而設置塗膜；步驟[b]，使該塗膜乾燥；步驟[c]，將該塗膜加濕；及步驟[d]，對該塗膜實施活化能量射線照射處理。

- 12.如請求項11之阻氣性薄膜之製造方法，其中該步驟[c]中的溫度為20～40℃且相對濕度為40～90%。

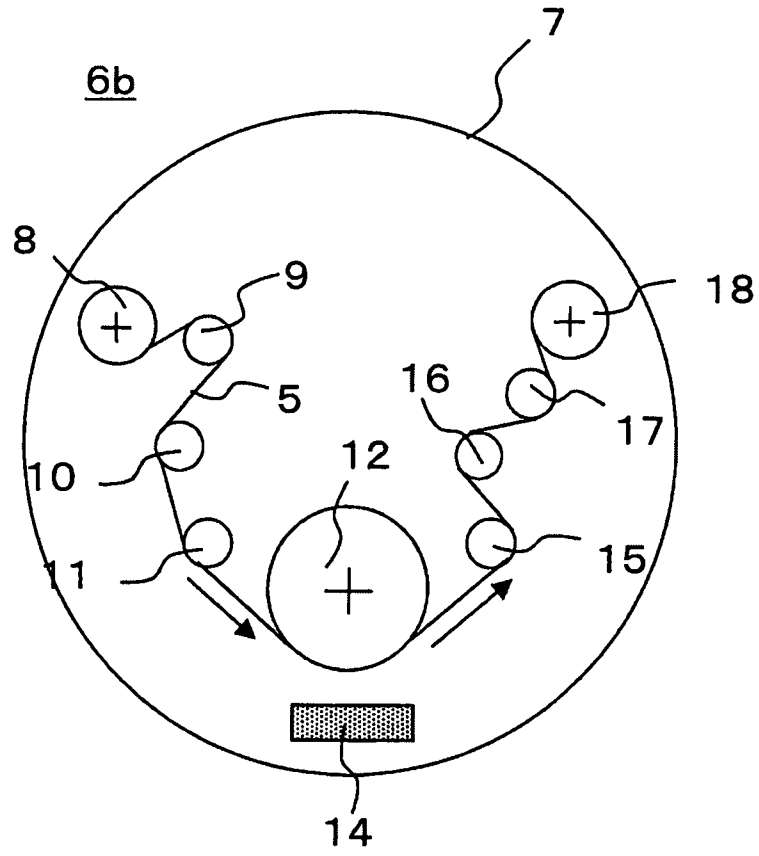
圖式



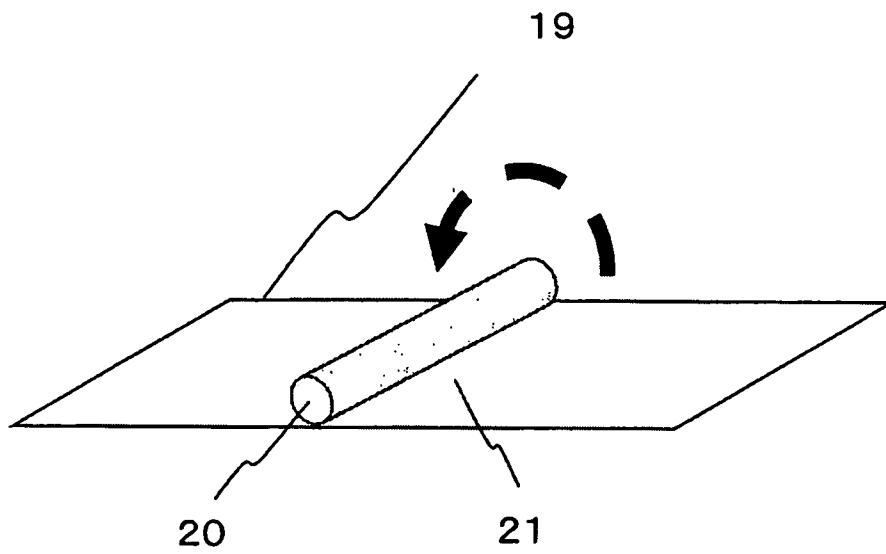
第1圖



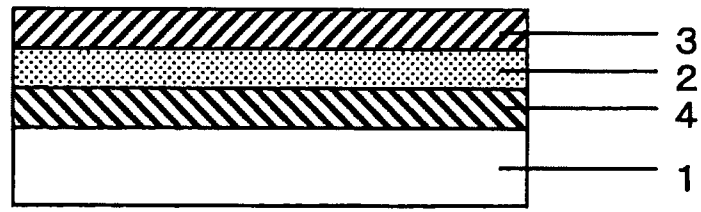
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

其次，茲就本發明中適用作為無機層[A]之以氧原子對矽原子的原子數比為1.5~2.0之矽氧化物為主成分的無機層[A3]說明其細節。於此，主成分係指矽氧化物為無機層[A3]全體的60質量%以上之意，若為80質量%以上則較佳。此外，二氧化矽(SiO_2)有時會根據其生成時的條件，生成與前述組成式之矽與氧的組成比率有些微偏差者($\text{SiO} \sim \text{SiO}_2$)，但均予表記為二氧化矽或者 SiO_2 。

【0043】因此，藉由後述之X射線光電子分光法(XPS法)求出氧原子對矽原子的原子數比，假設無機層[A]中的矽氧化物全部形成 SiO_x (x係藉XPS法所求得之氧原子對矽原子的原子數比)，來求出無機層[A]中之矽氧化物的含量。

【0044】無機層[A3]的形成方法較佳為可形成緻密的膜的CVD法。在CVD法中，可將後述之有機矽化合物的單體氣體藉由高強度的電漿進行活性化，再透過聚合反應而形成緻密的膜。此處所謂有機矽化合物，可舉出例如矽烷、甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、乙基矽烷、二乙基矽烷、三乙基矽烷、四乙基矽烷、丙氧基矽烷、二丙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二矽氧烷、四甲基二矽氧烷、六甲基二矽氧烷、六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、十一甲基環六矽氧烷、二甲基二矽氮烷、三甲基二矽氮烷、四甲基二矽氮烷、六甲基二矽氮烷、六甲基環三矽氮烷、八甲基環四矽氮烷、十甲基環五矽氮

烷、十一甲基環六矽氮烷等。其中由取用處理上的安全性而言較佳為六甲基二矽氧烷、四乙氧基矽烷。

【0045】無機層[A3]的組成可如後述藉由X射線光電子光譜法(XPS法)來測定。藉由XPS法所測得之氧原子對矽原子的原子數比較佳為1.5~2.0的範圍，更佳為1.6~1.8的範圍。氧原子對矽原子的原子數比大於2.0時，由於所含的氧原子量增多，而有空隙部分或缺陷部分增加，無法獲得既定的阻氣性之情形。又，氧原子對矽原子的原子數比小於1.5時，氧原子減少而形成緻密的膜，但有柔軟性降低之情形。

【0046】[層[B]]

本發明中，層[B]包含具有Si-H所示之鍵結的成分，且氫原子濃度為35~55原子%。氫原子濃度較佳為38~52原子%，更佳為40~50原子%。透過層[B]中的氫原子濃度為35~55原子%，可獲得具有穩定的高阻氣性，且耐彎曲性優良的阻氣性薄膜。

【0047】於此，層[B]是否包含具有Si-H所示之鍵結的成分係藉由採傅立葉轉換紅外光譜法的分析來判斷，若於 $2,140\sim 2,260\text{cm}^{-1}$ 具有表示Si-H伸縮振動的峰，則判斷為包含具有Si-H所示之鍵結的成分。又，層[B]中的氫原子濃度係藉由拉塞福逆散射分析法及氫正向散射分析法來測定。

【0048】透過應用本發明之層[B]可獲得具有穩定的高阻氣性，且耐彎曲性優良的阻氣性薄膜的理由係如以下之(i)、(ii)推定。

質量份之二新戊四醇六丙烯酸酯(共榮社化學公司製，商品名：LIGHT ACRYLATE DPE-6A)、5質量份之1-羥基-環己基苯基-酮(BASF Japan公司製，商品名：IRGACURE 184)、3質量份之3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷(Shin-Etsu Silicone公司製，商品名：KBM-503)、170質量份之乙酸乙酯、350質量份之甲苯、及170質量份之環己酮而調製塗液2。其次，將塗液2以微凹版塗布機(凹版線號150UR，凹版旋轉比100%)塗布於高分子基材上，在100℃下乾燥1分鐘，乾燥後，依下述條件實施紫外線處理而設置厚度1,000nm的底塗層[C]。

【0123】導入氣體：N₂(氮氣惰性BOX)

紫外線產生源：微波方式無電極燈

累計光量：400mJ/cm²

試料溫調：室溫

其次，在底塗層[C]上以與實施例1同樣的方式設置無機層[A1]與層[B]，得到阻氣性薄膜。

【0124】(實施例3)

除將層[B]形成時的紫外線照射累計光量變更爲3.0J/cm²以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0125】(實施例4)

除將層[B]形成時的紫外線照射累計光量變更爲1.5J/cm²以外，係以與實施例2同樣的方式得到阻氣性薄膜。

【0126】(實施例5)