

(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
2019年2月14日(14.02.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/031263 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01) SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/028077
- (22) 国際出願日: 2018年7月26日(26.07.2018)
- (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 2017-155059 2017年8月10日(10.08.2017) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 柏 充 裕 (KASHIWA, Mitsuhiro);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 沼田 幸裕 (NUMATA, Hiroyuki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 伊関 清司 (ISEKI, Kiyoshi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
- (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, ST, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS BARRIER LAMINATE

(54) 発明の名称: ガスバリア性積層体

(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide a gas barrier film with excellent acid resistance, transparency, and gas barrier properties. This gas barrier laminate is formed by laminating an inorganic thin-film layer on at least one surface of a polymer substrate. Said inorganic thin-film layer primarily contains Al and Si, and after treatment involving immersion in a 1 mol/L hydrochloric acid aqueous solution for one hour, the ratio of Al content before and after said treatment satisfies the expression (Al content after treatment)/(Al content before treatment) × 100 ≥ 75.

(57) 要約: 発明が解決しようとする課題は、耐酸性、透明性、ガスバリア性に優れたガスバリアフィルムを提供することである。本発明のガスバリア性積層体は、高分子基材の少なくとも一方の面に無機薄膜層を積層した積層体であり、該無機薄膜層は、主としてAlとSiを含み、かつ1 mol/Lの塩酸水溶液に1時間浸漬する処理を行った時の、処理前後のAl含有量の比が(処理後のAl含有量) / (処理前のAl含有量) × 100 ≥ 75の式を満たす。



WO 2019/031263 A1

明 細 書

発明の名称：ガスバリア性積層体

技術分野

[0001] 本発明は、酸耐性やガスバリア性に優れており、食品包装、あるいは電子部品などの包装に好適に用いられるガスバリア性積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、食品、医薬品、電子部品等に用いられる包装材料は、内容物の酸化、変質、腐食等を抑制するために、酸素や水蒸気等の気体（ガス）が包装材料を透過することを防止する必要がある、これらのガスを遮断するガスバリア性を有した包装材料が求められている。

[0003] ガスバリア性の優れたフィルムとしては、プラスチックフィルム上にアルミニウム（以下A Iとする）を積層したもの、塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体をコーティングしたものが知られている。また、無機薄膜を利用したものとして、酸化珪素、酸化アルミニウム薄膜等を積層したものが知られている。

[0004] このような従来のガスバリア性フィルムは、次のような課題を有していた。A I積層品は、経済性、ガスバリア性の優れたものではあるが、不透明であるため包装時の内容物が見えず、また、マイクロ波を透過しないため電子レンジ中での使用ができない。また、A Iを包装材料および包装体の構成の一部に含むとプラスチックフィルムの回収再利用（リサイクリング）ができないという問題点もある。塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体をコーティングしたものは、水蒸気、酸素等のガスバリア性が十分でなく、特にボイル処理やレトルト処理等の高温処理においてその低下が著しい。また、塩化ビニリデン系については、焼却時の塩素ガスの発生等があり、地球環境への影響も懸念されている。

[0005] これらの問題点を克服するために、最近ではセラミック薄膜を透明な高分子材料から成る基材上に、真空蒸着法などの方法を用いて形成された、透明

蒸着フィルムが上梓されている。

[0006] 該セラミック薄膜の材料としては、一酸化ケイ素などのケイ素酸化物や酸化アルミニウム（以下 Al_2O_3 とする）がしばしば用いられる。しかしながら、ガスバリア性の良好なケイ素酸化物はやや褐色を有しており、透明ガスバリアフィルムとしては不十分なものである。また、 Al_2O_3 は、原材料の蒸発温度が高く、蒸着工程における蒸発速度が遅くなる。そのため、ガスバリア性を発現させる程度の十分な膜厚を付着させるには、成膜時間が長くなり、生産効率が悪く高コスト化してしまう。

[0007] かかる問題を解消すべく、特許文献1では、 Al_2O_3 とケイ素酸化物を混合し、複合酸化物の薄膜とすることで、透明性に優れたフィルムを、比較的短い成膜時間で作成されている。

[0008] しかしながら、かかる方法で作成されたガスバリアフィルムは酸性溶液に浸漬することにより、無機薄膜層が溶解してしまう問題があることを本発明者らは見出した。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平7-242760号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、耐酸性とガスバリア性に優れており、酸性の食品に対する包装袋、あるいは酸に弱い電子部品などの包装に用いることのできる積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、かかる従来技術の課題を背景に鋭意検討した結果、蒸着材料の加熱比率等の蒸着条件や蒸着方法を調整することにより、高い酸耐性と高いガスバリア性、透明性を有した積層体が形成されることを見出した。

[0012] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決

できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

[0013] 1. 高分子基材の少なくとも一方の面に無機薄膜層を積層した積層体において、該無機薄膜層は、主としてAlとSiを含み、かつ1mol/Lの塩酸水溶液に1時間浸漬する処理を行った際の、処理前後の無機薄膜層中のAl含有量の比が以下の式1を満たすことを特徴とする積層体。

$$\text{(処理後のAl含有量)} / \text{(処理前のAl含有量)} \times 100 \geq 75 \dots$$

(式1)

[0014] 2. 該無機薄膜層が、AlとSiを含む複合酸化化合物からなる蒸着膜層であることを特徴とする、1.に記載の積層体。

発明の効果

[0015] 本発明において、AlとSiO₂の加熱量比率等の蒸着条件や蒸着方法を調整することで、酸耐性に優れるとともに、ガスバリア性、及び透明性に優れた積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施例1、2の製造に用いられる真空蒸着装置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳述する。

[0018] 本発明のガスバリア性積層体は、高分子基材の少なくとも一方の面に無機薄膜層を積層した積層体において、該無機薄膜層は、主としてAlとSiを含み、かつ濃度が1mol/Lの塩酸水溶液に1時間浸漬する処理を行った際の、処理前後の無機薄膜層中のAl含有量の比が以下の式1を満たすことを特徴とするガスバリア性積層体である。

$$\text{(処理後のAl含有量)} / \text{(処理前のAl含有量)} \times 100 \geq 75 \dots$$

・ (式1)

好ましくは、(処理後のAl含有量) / (処理前のAl含有量) × 100 ≥ 80である。

[0019] 該無機薄膜層は、AlとSiを含む複合酸化化合物からなる蒸着膜層であることが好ましい。

[0020] 無機薄膜層を塩酸水溶液に浸漬させることで、無機物が酸に溶解していくことが考えられる。すなわち、式1は、無機薄膜層の酸への耐性を表している。Alは、表面に酸化被膜を形成することで酸への耐性を発現していることは、よく知られている。しかし、ケイ素酸化物との複合化合物膜となる場合、Alの酸素との反応がケイ素酸化物により阻害され、うまく酸化被膜を形成できない場合がある。その結果、Alが露出するために酸に溶解しやすくなり、酸への耐性が劣ると考えられる。このように、酸への耐性が劣る場合は

式1を満たすことができない。

[0021] 本発明の積層体のガスバリア性は温度23℃、相対湿度65%RHの雰囲気下での酸素透過量が、 $1.0\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ 以上 $100\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ 以下が好ましい。ガスバリア性が $100\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ を超えると、食品、医薬品および工業製品などへの使用が困難になる恐れがあり、あまり好ましくない。また、ガスバリア性は低ければ低いほど良いが、現状の技術水準では本構成におけるバリア性は $1.0\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ が下限であり、 $1.0\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ であっても実用上十分といえる。より好ましい範囲としては、 $1.0\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ 以上 $70\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $1.0\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ 以上 $30\text{ ml/m}^2/24\text{ H/MPa}$ 以下の範囲である。

[0022] 以下、本発明の積層体を構成する材料および製造方法について説明する。

[0023] 本発明における高分子基材とは、有機高分子を溶融押出しし、必要に応じ、長手方向、及び/または、幅方向に延伸、冷却、熱固定を施したフィルム状の基材であり、有機高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ナイロン6、ナイロン4、ナイロン66、ナイロン

12、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイドなどが挙げられる。これらのうち、熱収縮率、吸湿膨張性の低さの点から、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。また、これらの有機高分子は他の有機重合体を少量共重合したり、ブレンドしたりしてもよい。

[0024] さらに、この有機高分子には、公知の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑材、滑材、着色剤などが添加されてもよく、その透明度は特に限定するものではないが、透明ガスバリア性フィルムとしては使用する場合には、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは85%以上の全光線透過率を有する積層体であることが好ましい。

[0025] 本発明の高分子基材は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、薄膜層を積層するに先行して、該フィルムをコロナ放電処理、グロー放電処理、その他の表面粗面化処理を施してもよく、また、アンカーコート処理、印刷、装飾が施されてもよい。

[0026] 本発明の高分子基材は、その厚さとして5~200 μm の範囲が好ましく、さらに好ましくは8~50 μm 、特に好ましくは10~30 μm の範囲である。

[0027] また本発明における基材層は、2層以上の積層フィルムであってもよい。積層フィルムとする場合の積層体の種類、積層数、積層方法等は特に限定されず、目的に応じて公知の方法から任意に選択することができる。

[0028] 本発明における無機薄膜層は、Al、Siを元素として含み、これらの比率は作成条件により異なる。この成分中に、特性が損なわれない範囲で微量（全成分に対して3%まで）の他成分を含んでもよい。該無機薄膜の厚さとしては、ガスバリア性及び可溶性の点からは、5~100nmが好ましく、更に好ましくは7~40nmである。

[0029] 該無機薄膜層の作製には、真空蒸着法が用いられる。本発明においては、蒸発材料源としてAl、SiO₂を用いているが、その他に一酸化ケイ素（S

i O) や酸化アルミニウム (Al_2O_3) などが混合されていてもよい。Al は、酸化により AlO、 Al_2O_3 などの酸化物にもなる。SiO₂ は、還元により SiO、Si などのケイ素またはケイ素酸化物となる。

また、各粒子の大きさは、蒸着時の圧力が変化しないように適当な大きさにする必要がある。粒径の好ましい範囲は、直径 3 mm 以上 20 mm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 3 mm 以上 10 mm 以下である。粒子径が大きすぎると、熱を加えられてから蒸発までに時間がかかるために、圧力の変動が大きくなり、小さすぎると突沸を起こして粒子がフィルムに付着し、外観品位の低下や、膜に欠陥が発生する原因となる。

[0030] 各蒸着材料は坩堝により、ハース内で仕切られる。Al は熱伝導度が高く、Al 粒子間での熱の伝導が蒸発温度に達するよりも速いため、Al 粒子全てが液体化した後に蒸発温度まで上昇する。そのため、材料間を仕切り板で分割するだけでは隙間などから液体の Al が流出する恐れがある。坩堝で材料を仕切ることにより、熱の分散を低減して加熱効率を上げることに加えて、液体の Al の流出を抑制することができる。坩堝の種類は特に限定されないが、例えば、耐熱性と断熱性の観点から、主として Al_2O_3 から成る坩堝が好ましく、更には、主として Al_2O_3 から成る空孔を有した坩堝が好ましい。

[0031] Al : Si 原子の重量比は 10 : 90 ~ 50 : 50 の範囲内で構成されることが好ましく、さらに好ましくは 20 : 80 ~ 40 : 60 の範囲内である。Al 比率が低すぎる場合はガスバリア性が発現せず、Al 比率が高すぎる場合は着色しやすく、透明ガスバリアフィルムとしての用途が制限される。

[0032] 加熱方式としては、電子銃加熱方式は、走査、電流値を変化させることでの加熱量変化のレスポンスが速いなどの利点があるため好ましいが、該方法に限定されず、抵抗加熱、高周波誘導加熱、レーザー加熱などを用いることができる。また、成膜機内に反応性ガスを導入することができる。この場合、導入する反応性ガスはプラズマ化されていることが好ましい。反応性ガスとしては、酸素ガスを使用し、それ以外に、窒素、水素、水蒸気等を導入し

たり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いてもよい。

[0033] 酸素ガスの導入量は、蒸着材料の蒸発量により変化するため特に制限されないが、成膜時の真空チャンバー1内の圧力が 5.0×10^{-1} Pa以下となるように調整されることが好ましく、更に好ましくは、 1.0×10^{-1} Pa以下である。

[0034] 電子銃のエミッション電流は、0.3 A以上1.5 A以下であることが好ましく、更に好ましくは、0.3 A以上1.0 A以下、より好ましくは0.3 A以上0.8 A以下である。エミッション電流が0.3 Aよりも小さいと十分な蒸発速度が得られず、生産性が低くなる。また、エミッション電流が大きくなりすぎると、ケイ素酸化物の分解が大きくなり、圧力の制御が難しくなる。

[0035] 電子銃は各材料を時分割で加熱される。時分割における加熱比において、Alの加熱量時間比をa、SiO₂の加熱量時間比をbとしたとき、 $a < b$ かつ $2a > b$ となることが好ましい。より好ましくは、 $a < b$ かつ $1.5a \geq b$ の範囲内である。 $a > b$ の条件で蒸着すると着色しやすいが、 $2a < b$ ではSiO₂の蒸発量が過多となり、その蒸着粒子によってAlと酸素ガスとの反応が阻害されると考えられる。

[0036] 図1は、本発明における真空蒸着装置を図示したものである。真空チャンバー1内に巻出し部3と巻取り部4が、冷却ドラム2およびガイドロール5を介して配置している。ガイドロールは2つ図示しているが、これに制限されるものではない。

反応性ガスは、配管11を用いて真空チャンバー1内に導入される。配管の形状やガスの導入位置に関しては特に限定されないが、反応性ガス導入方向12に示された方向のように、蒸着材料が配置される坩堝9と基材が走行する冷却ドラム2との間に、ガスが供給されるように配置されることが反応性の観点から好ましい。また、配管11は蒸着材料が付着しない様に防着板13で覆われていることが好ましい。

[0037] 本発明において、該薄膜の作成をプラスチックフィルムの片面のみに行っ

ても良いが、両面に行うこともできる。また、基板にバイアス等を加えたり、本発明の目的を損なわない限りに於いて、作成条件を変更してもよい。

[0038] 本発明のガスバリア性積層体は、そのまま使用されてもよいが、他の有機高分子のフィルム、または、薄層をラミネートまたは、コーティングして使用してもよい。

[0039] 例えば、本発明のガスバリア性積層体を用いて、包装に使用する場合は、包装する内容物に要求特性に応じ各種フィルムや、紙を用いてラミネートしてよく、代表的なラミ構成としては、ガスバリア性フィルム（PET上）／PE、ガスバリア性フィルム（PET上）／CPP、NY／ガスバリア性フィルム（PET上）／PE、ガスバリア性フィルム（NY上）／PEなどが考えられる。ラミネート方法としては、特に制限はないが、ドライラミネート、押し出しラミネート法等が好ましい。更に、装飾または、内容物説明の為に印刷を施したり、意匠用フィルムあるいは補強材等と貼り合わせたりしてもよい。

実施例

[0040] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0041] 以下に、実施例で行った測定および操作方法を示す。

1) 膜厚、およびAl、Si比の算出

蛍光X線分析装置（理学電気製システム3270）を用いて測定した。X線の発生はロジウム管球を用い、50kV、50mAで行い、Al₂O₃／SiO₂の複合膜において組成比の異なるサンプルより作成した検量線を用いて定量化した。

2) 酸素透過率

作成したガスバリアフィルムの酸素透過率を酸素透過率測定装置（モダンコントロールズ社製OX-TRAN100）を用いて23℃、65%RHの条件で測定した。

4) 光線透過率

ヘイズメーター（日本電色製ヘイズメーター NDH5000）を用いて全光線透過率を測定した。

5) 酸耐性

1 ml/Lに調製した塩酸水溶液に50 mm×50 mm角にカットしたサンプルを無機薄膜層が液面側に来るように浸漬させ、1時間静置した。その後、30分間蒸留水に浸漬させて水洗し、風乾した後に蛍光X線分析装置を用いてAlのピーク強度を測定し、浸漬前後でのAl含有率の変化を算出した。計算式は、（浸漬後のAl含有量）／（浸漬前のAl含有量）×100とした。

[0042]（実施例1）

蒸着源として、7 mm～9 mm程度の粒子状のAl（純度99.9%）と4 mm～7 mm程度のSiO₂（純度99.9%）を用いて、図1に示した真空蒸着装置で、12 μm厚のPETフィルム（東洋紡（株）：E5100）上に複合酸化薄膜の形成を行った。上記2種の蒸着材料は混合せずに、ハース内のAl₂O₃から成る空孔を有した坩堝にAlを投入して、周囲にSiO₂を投入することで材料を区切った。加熱源として一台の電子銃を用い、AlとSiO₂の各々を時分割で加熱した。電子ビームの出力は、0.7 Aとし、AlとSiO₂への加熱比（時間比）を40：60とし、フィルムの送り速度は200 m/minで19.1 nm厚の複合膜を作った。酸素ガスの流量は100 sccmとし、蒸着時の圧力が9.4×10⁻² Paとした。また、蒸着時のフィルムを冷却する為のコーティングロールの温度を-10℃に調整して、本発明の積層体を得た。これらの成膜条件を表1に示す。

このようにして得られた積層体の膜厚およびAl、Si比率を蛍光X線分析装置で測定し、作製した積層体を用いて、ガスバリア性として酸素透過率を測定し、光学特性として光線透過率を測定した。また、酸耐性を評価した。

[0043]（実施例2）

蒸着源として、7 mm～9 mm程度の粒子状のAl（純度99.9%）と

4 mm～7 mm程度のSiO₂（純度99.9%）を用いて、図1に示した真空蒸着装置で、12 μm厚のPETフィルム（東洋紡（株）：E5100）上に複合酸化薄膜の形成を行った。上記2種の蒸着材料は混合せずに、ハース内のAl₂O₃から成る空孔を有した坩堝にAlを投入して、周囲にSiO₂を投入することで材料を区切った。加熱源として一台の電子銃を用い、AlとSiO₂の各々を時分割で加熱した。電子ビームの出力は、0.6 Aとし、AlとSiO₂への加熱比（時間比）を49：51とし、フィルムの送り速度は100 m/minで36.4 nm厚の複合膜を作った。酸素ガスの流量は100 sccmとし、蒸着時の圧力が6.5×10⁻² Paとした。また、蒸着時のフィルムを冷却する為のコーティングロールの温度を-10℃に調整して、本発明の積層体を得た。これらの成膜条件を表1に示す。

このようにして得られた積層体の膜厚およびAl、Si比率を蛍光X線分析装置で測定し、作製した積層体を用いて、ガスバリア性として酸素透過率を測定し、光学特性として光線透過率を測定した。また、酸耐性を評価した。

（比較例1）

蒸着源として、7 mm～9 mm程度の粒子状のAl（純度99.9%）と4 mm～7 mm程度のSiO₂（純度99.9%）を用いて、図1に示した真空蒸着装置で、12 μm厚のPETフィルム（東洋紡（株）：E5100）上に複合酸化薄膜の形成を行った。上記2種の蒸着材料は混合せずに、ハース内のAl₂O₃から成る空孔を有した坩堝にAlを投入して、周囲にSiO₂を投入することで材料を区切った。加熱源として一台の電子銃を用い、AlとSiO₂の各々を時分割で加熱した。電子ビームの出力は、0.5 Aとし、AlとSiO₂への加熱比（時間比）を53：47とし、フィルムの送り速度は50 m/minで54.5 nm厚の複合膜を作った。酸素ガスの流量は150 sccmとし、蒸着時の圧力が8.5×10⁻² Paとした。また、蒸着時のフィルムを冷却する為のコーティングロールの温度を-10℃に調整して、本発明の積層体を得た。これらの成膜条件を表1に示す。

このようにして得られた積層体の膜厚およびAl、Si比率を蛍光X線分析装置で測定し、作製した積層体を用いて、ガスバリア性として酸素透過率を測定し、光学特性として光線透過率を測定した。また、酸耐性を評価した。

(比較例2)

蒸着源として、7mm~9mm程度の粒子状のAl（純度99.9%）と4mm~7mm程度のSiO₂（純度99.9%）を用いて、図1に示した真空蒸着装置で、12μm厚のPETフィルム（東洋紡（株）：E5100）上に複合酸化薄膜の形成を行った。上記2種の蒸着材料は混合せずに、ハース内のAl₂O₃から成る空孔を有した坩堝にAlを投入して、周囲にSiO₂を投入することで材料を区切った。加熱源として一台の電子銃を用い、AlとSiO₂の各々を時分割で加熱した。電子ビームの出力は、0.4Aとし、AlとSiO₂への加熱比（時間比）を60：40とし、フィルムの送り速度は200m/minで18.9nm厚の複合膜を作った。酸素ガスは導入しなかった。蒸着時のフィルムを冷却する為のコーティングロールの温度を-10℃に調整して、本発明の積層体を得た。これらの成膜条件を表1に示す。

このようにして得られた積層体の膜厚およびAl、Si比率を蛍光X線分析装置で測定し、作製した積層体を用いて、ガスバリア性として酸素透過率を測定し、光学特性として光線透過率を測定した。また、酸耐性を評価した。

[0044] [表1]

	成膜速度 (m/min)	電流値 (A)	酸素流量 (sccm)	圧力 (Pa)	加熱比	
					a	b
実施例1	200	0.7	100	0.094	40	60
実施例2	100	0.6	100	0.065	49	51
比較例1	50	0.5	150	0.085	53	47
比較例2	200	0.4	0	0.001	60	40

[0045]

[表2]

	組成比		膜厚 (nm)	処理前後の Al含有量比 (%)	酸素透過率 (ml/m ² /24H/MPa)	全光線透過率 (%)
	Al質量%	Si質量%				
実施例1	25	75	19.1	85.8	17.5	88
実施例2	47	53	36.4	77.7	31.2	84
比較例1	56	44	54.5	32.4	20.4	78
比較例2	76	24	18.9	0.0	20.5	39

[0046] 表2より、実施例1～2で得られた積層体は酸浸漬後のAl含有率が75%以上であり、酸耐性が示された。また酸素透過率と全光線透過率についても透明ガスバリア性フィルムとして十分な性能であった。一方、比較例1で得られた積層体は、AlとSiO₂への加熱比（時間比）がa>bとなったために、塩酸水溶液で処理後のAl含有率が低下した。比較例2で得られた積層体は、酸素ガスを導入しなかったため、塩酸水溶液での処理後にはAlが含有しておらず、全光線透過率も低い値を示した。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明により、ガスバリア性、耐酸性、および透明性に優れるガスバリアフィルムを高速で製造することが可能であり、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる包装用フィルム、特に酸を嫌う用途への保護層として好適に用いることができる。

符号の説明

- [0048] 1・・・真空チャンバー
 2・・・冷却ドラム
 3・・・巻出し部
 4・・・巻取り部
 5・・・ガイドロール
 6・・・基材フィルム
 7・・・無機薄膜層積層体
 8・・・電子銃
 9・・・ハース
 10・・・真空ポンプ

- 1 1 . . . 反応性ガス導入配管
- 1 2 . . . 反応性ガス導入方向
- 1 3 . . . 防着板

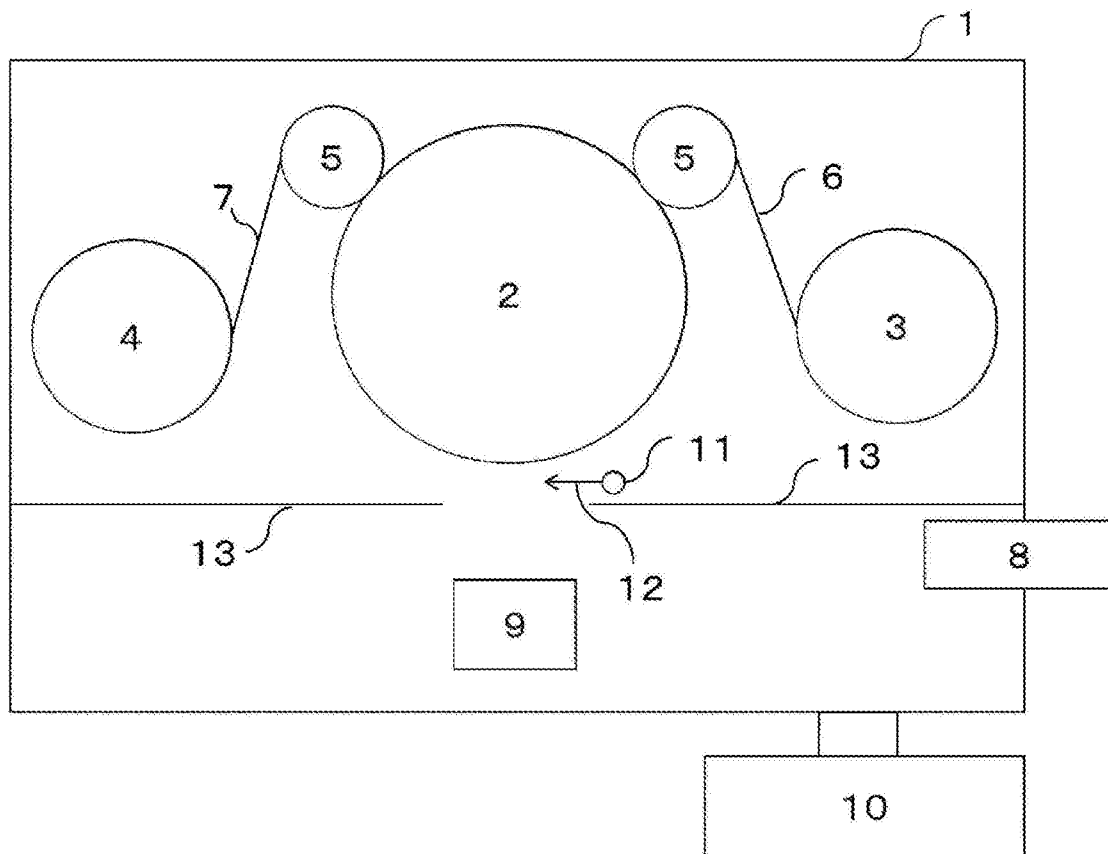
請求の範囲

[請求項1] 高分子基材の少なくとも一方の面に無機薄膜層を積層した積層体において、該無機薄膜層は、主としてAlとSiを含み、かつ濃度が1 mol/Lの塩酸水溶液に1時間浸漬する処理を行った際の、処理前後の無機薄膜層中のAl含有量の比が以下の式1を満たすことを特徴とするガスバリア性積層体。

$$\begin{aligned} & (\text{処理後のAl含有量}) / (\text{処理前のAl含有量}) \times 100 \geq 75 \\ & \dots (\text{式1}) \end{aligned}$$

[請求項2] 該無機薄膜層が、AlとSiを含む複合酸化化合物からなる蒸着膜層であることを特徴とする、請求項1に記載のガスバリア性積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B32B9/00 (2006.01) i, C23C14/08 (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)
 Int.Cl. B32B1/00-43/00, C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 9-241829 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 16 September 1997, example 1 (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-131861 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 26 May 2005, example 1 (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-131860 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 26 May 2005, example 1 (Family: none)	1, 2
A	JP 2006-289627 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 26 October 2006, claims & US 2006/0251905 A1, claims & CN 1846988 A	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 September 2018 (04.09.2018)	Date of mailing of the international search report 18 September 2018 (18.09.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

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, C23C14/08(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, C23C14/00-14/58

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 9-241829 A (東洋紡績株式会社) 1997.09.16, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-131861 A (東洋紡績株式会社) 2005.05.26, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2

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

「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
 「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
 「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)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
 「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
 「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
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.2018

国際調査報告の発送日

18.09.2018

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)

齋藤 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9344

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 2005-131860 A (東洋紡績株式会社) 2005.05.26, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2006-289627 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.10.26, 特許請求の範囲 & US 2006/0251905 A1, Claims & CN 1846988 A	1, 2