

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4425106号  
(P4425106)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int.Cl. F 1  
**B 3 2 B 9/00 (2006.01)** B 3 2 B 9/00 A

請求項の数 9 (全 33 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-287911 (P2004-287911)                  (22) 出願日 平成16年9月30日 (2004. 9. 30)                  (65) 公開番号 特開2005-254795 (P2005-254795A)                  (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005. 9. 22)                  審査請求日 平成19年2月16日 (2007. 2. 16)                  (31) 優先権主張番号 特願2003-342062 (P2003-342062)                  (32) 優先日 平成15年9月30日 (2003. 9. 30)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)                  (31) 優先権主張番号 特願2004-36736 (P2004-36736)                  (32) 優先日 平成16年2月13日 (2004. 2. 13)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 306037311                  富士フイルム株式会社                  東京都港区西麻布2丁目26番30号                  (74) 代理人 110000109                  特許業務法人特許事務所サイクス                  (72) 発明者 成瀬 英明                  神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写                  真フイルム株式会社内                  (72) 発明者 桜井 靖也                  神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写                  真フイルム株式会社内                    審査官 平井 裕彰</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム及びその製造方法

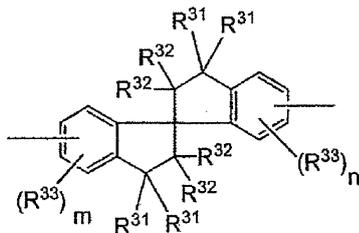
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス転移温度が250以上である樹脂基材上に、少なくとも1層の無機層と少なくとも1層の有機層とを交互に有し、前記樹脂が下記一般式(3)~(5)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーであることを特徴とするガスバリアフィルム。

【化1】

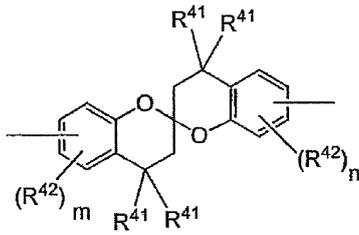
一般式(3)



〔一般式(3)中、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。mおよびnは1~3の整数を表す。〕

## 【化 2】

一般式 (4)

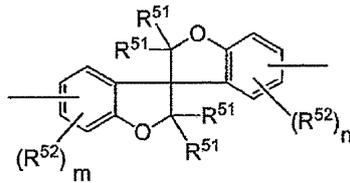


[ 一般式 (4) 中、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。m および n は 1 ~ 3 の整数を表す。 ]

10

## 【化 3】

一般式 (5)



[ 一般式 (5) 中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。m および n は 1 ~ 3 の整数を表す。 ]

20

## 【請求項 2】

前記有機層が、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する多官能モノマーを重合させて得られる架橋高分子化合物を主成分として含有する請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

## 【請求項 3】

前記有機層が、水素結合性基を有するポリマーと金属アルコキシドとを含有する液を塗布し、乾燥することによって得られたものである請求項 1 または 2 に記載のガスバリアフィルム。

30

## 【請求項 4】

23、相対湿度 90% における酸素透過率が  $0.02 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下であり、かつ 23、相対湿度 100% における水蒸気透過率が  $0.02 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。

## 【請求項 5】

前記一般式 (3) ~ (5) で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーが、芳香族ポリエステルで連結されたポリマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。

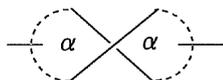
## 【請求項 6】

ガラス転移温度が 250 以上である樹脂基材上に少なくとも 1 層の無機層を形成する工程と、少なくとも 1 層の有機層を形成する工程とを有し、前記樹脂基材として下記一般式 (1) で表されるスピロ構造を有する樹脂からなる基材を用いることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法。

40

## 【化 4】

一般式 (1)



[ 一般式 (1) 中、環 は単環式または多環式の環を表し、2 つの環はスピロ結合によって結合されている。 ]

50

## 【請求項 7】

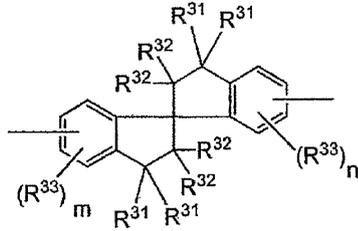
前記有機層が、水素結合性基を有するポリマーと金属アルコキシドとを含有する組成物を塗布した後、150～350 で乾燥することにより形成される請求項 6 に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

## 【請求項 8】

前記樹脂基材として下記一般式(3)～(5)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーである基材を用いることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

## 【化 5】

一般式(3)



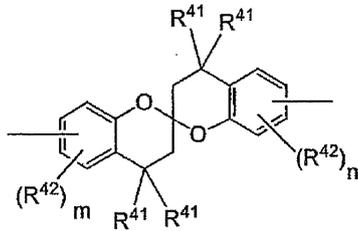
10

[一般式(3)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。mおよびnは1～3の整数を表す。]

20

## 【化 6】

一般式(4)

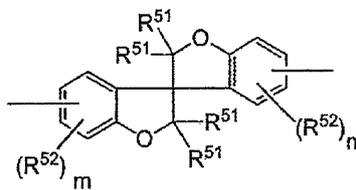


[一般式(4)中、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。mおよびnは1～3の整数を表す。]

30

## 【化 7】

一般式(5)



40

[一般式(5)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。mおよびnは1～3の整数を表す。]

## 【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のガスバリアフィルムを用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、優れたガスバリア性能を有するガスバリアフィルム及びその製造方法、並びに該フィルムを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子(以下「有機EL素子」という

50

。)に関する。より詳しくは、本発明は、各種のデバイス用の基板として最適なガスバリアフィルム及びその製造方法、並びに前記ガスバリアフィルムを用いたフレキシブルな有機EL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、プラスチック基板やフィルムの表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物の薄膜を形成したガスバリアフィルムは、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、食品、工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途において広く用いられている。ガスバリアフィルムは、最近では包装用途以外に、液晶表示素子、太陽電池、エレクトロルミネッセンス(以下「EL」という)など

10

【0003】

近年の液晶表示素子やEL素子等の画像表示素子の開発過程において、これらの素子を形成する透明基材に対しては、軽量化、大型化という条件に加え、長期信頼性や形状の自由度が高いこと、曲面表示が可能であること等の高度な条件も要求されている。このような高度な条件を満たす透明基材として、プラスチック基材が従来の重くて割れやすく、大面積化が困難であったガラス基板に代替する新たな基材として採用され始めている。プラスチック基材の場合、上記条件を満たすだけでなく、ロールトゥロール方式が可能であることからガラス基板よりも生産性がよく、コストダウンの点でも有利である。

【0004】

20

しかしながら、プラスチック基材は、ガラス基材よりもガスバリア性が劣るという問題がある。ガスバリア性が劣る基材を用いると、水蒸気や空気が浸透し、例えば液晶セル内の液晶を劣化させ、表示欠陥となって表示品位を劣化させてしまう。このような問題を解決するため、プラスチックフィルム上に金属酸化物薄膜を形成したプラスチックフィルムがこれまでに開発されている。そのようなプラスチックフィルムの例としては、プラスチックフィルム上に酸化珪素を蒸着したもの(特公昭53-12953号公報)や酸化アルミニウムを蒸着したもの(特開昭58-217344号公報)などが知られており、いずれも $1\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 程度の水蒸気バリア性を有する。

【0005】

近年開発されている大型液晶ディスプレイ、高精細ディスプレイ等では、プラスチックフィルム基板に要求されるガスバリア性能は、水蒸気バリア性で $0.1\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 程度である。さらに、最近では有機ELディスプレイや高精彩カラー液晶ディスプレイ等の開発が進み、これらで使用可能な、透明性を維持しつつ、さらに高バリア性能、特に水蒸気バリアで $0.1\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満の性能をもつ透明基材が要求されている。このような要求に応えるために、最近ではより高いバリア性能が期待できる手段として、低圧条件下でグロー放電させて生じるプラズマを用いて薄膜を形成させるスパッタリング法やCVD法による成膜検討が行われている。また、有機層/無機層の交互積層構造を有するバリア膜を真空蒸着法により作製した有機発光デバイスが提案されている(例えば、特許文献1)。

30

【0006】

しかし、これらの薄膜形成法では、高温の蒸気として噴出した有機物がフィルム上で凝集し、薄膜を形成するため、一時的にフィルムが加熱され、部分的に変形を起し、その結果、その後の積層工程が不均一となり、十分なバリア性能が得られないという問題があった。また、これらの薄膜形成法では積層回数が多くなり、コスト高となるという問題があった。さらに吸水率の高いプラスチック基板の表面処理を行う場合、吸水した水分が気化するため、真空化するのに長時間を要し、処理コストが高くなるという問題点もあった。

40

【0007】

また、近年、基材フィルムの耐熱性は、アクティブマトリクス型画像素子作製時のTFTを設置する際には、さらに高いレベルまで要求されている。例えば、特許文献2には、 $\text{SiH}_4$ を含むガスをプラズマ分解することにより300以下の温度で多結晶シリコン膜を形成する方法が記載されている。また、特許文献3には、エネルギービームを照射し

50

て300 以下の温度で高分子基板の上にアモルファスシリコンと多結晶シリコンが混合された半導体層を形成する方法が記載されている。また、特許文献4には、熱的バフファ層を設け、パルスレーザービームを照射して300 以下の温度でプラスチック基板の上に多結晶シリコン半導体層を形成する方法が記載されている。

【0008】

このように、300 以下でTFT用多結晶シリコン膜を形成する方法は、種々提案されており、基材として250 以上の耐熱性を有することは有用である。その一方で、上記のような半導体層形成方法は、構成や装置が複雑であり、かつ高コストとなるため、300 ないし350 以上の耐熱性がプラスチック基板に求められている。

また、耐熱性の基板に、ガスバリア層として有機層と無機層の積層体を形成させる方法も知られているが、耐熱性は十分ではなかった（特許文献5）。

【特許文献1】特表2002-532850号公報（請求項1、図1）

【特許文献2】特開平7-81919号公報（請求項3、[0016]～[0020]）

【特許文献3】特表平10-512104号公報（第14～22頁、図1、図7）

【特許文献4】特開平11-102867号公報（請求項1～10、[0036]）

【特許文献5】米国特許第6,492,026号明細書（請求項1、実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、液晶表示素子や有機EL素子等の画像表示素子に適用した場合に、優れたガスバリア性能を発揮し得るガスバリアフィルム及びその製造方法を提供することにある。さらに本発明の別の目的は、前記ガスバリアフィルムを用いた有機EL素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

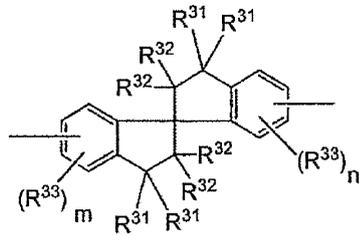
【0010】

本発明者は、鋭意検討の結果、下記に示されるガスバリアフィルムにより本発明の目的を達成できることを見出した。

すなわち、本発明の目的は、ガラス転移温度が250 以上である樹脂基材上に、少なくとも1層の無機層と少なくとも1層の有機層とを交互に有し、前記樹脂が下記一般式(3)～(5)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーであることを特徴とするガスバリアフィルムにより達成される。

【化8】

一般式(3)



【一般式(3)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $m$ および $n$ は1～3の整数を表す。】

10

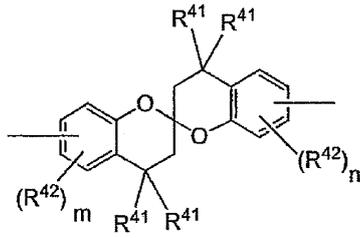
20

30

40

## 【化 9】

一般式 (4)

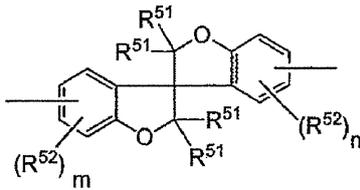


【一般式 (4) 中、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $m$  および  $n$  は 1 ~ 3 の整数を表す。】

10

## 【化 10】

一般式 (5)



【一般式 (5) 中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $m$  および  $n$  は 1 ~ 3 の整数を表す。】

20

## 【0014】

本発明のガスバリアフィルムは、前記  $T_g$  が 250 以上の樹脂基材上に、無機層、有機層の順に形成されることが好ましい。

## 【0015】

本発明のガスバリアフィルムでは、有機層はアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する多官能モノマーを重合させて得られる架橋高分子化合物を主成分として含有することが好ましい。

## 【0016】

前記有機層は、水素結合性基を有するポリマーと金属アルコキシドとを含有する液を塗布し、乾燥することによって得られたものであることが好ましい。

30

## 【0017】

本発明のガスバリアフィルムは、23、相対湿度 90% における酸素透過率が  $0.02 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  以下であり、かつ 23、相対湿度 100% における水蒸気透過率が  $0.02 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましい。

## 【0018】

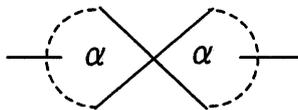
また、本発明のガスバリアフィルムは、ガラス転移温度が 250 以上である樹脂基材上に少なくとも 1 層の無機層を形成する工程と、少なくとも 1 層の有機層を形成する工程とを有し、前記樹脂基材として、下記一般式 (1) で表されるスピロ構造を有する樹脂からなる基材を用いる製造方法により製造することができる。

40

## 【0020】

## 【化 3】

一般式 (1)



## 【0021】

一般式 (1) 中、環 は単環式または多環式の環を表し、2 つの環はスピロ結合によっ

50

て結合されている。

【0024】

前記製造方法では、前記有機層は、水素結合性基を有するポリマーと金属アルコキシドとを含有する組成物を塗布した後、150～350 で乾燥することにより形成されることが好ましい。

【0025】

また、本発明のもう一つの目的は、前記のガスバリアフィルムを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子により達成される。

【発明の効果】

【0026】

本発明のガスバリアフィルムは、基材としてTgが250以上の樹脂を用い、かつ該基材上に少なくとも一層の無機層と少なくとも一層の有機層とを交互に有し、前記樹脂として、前記一般式(3)～(5)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーを用いる。このため、本発明のガスバリアフィルムは、耐熱性とガスバリア性に優れている。また、本発明のガスバリアフィルムの製造方法によれば、優れた耐熱性とガスバリア機能を併有するガスバリアフィルムを得ることができる。

10

【0027】

また、本発明の有機EL素子は、基板又は保護フィルムとして本発明のガスバリアフィルムを用いる。これにより本発明の有機EL素子は、フレキシブルな基板を有する、高精度及び耐久性に優れた有機EL素子である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下に本発明のガスバリアフィルム、該フィルムの製造方法、及び該フィルムを用いた有機EL素子について詳細に説明する。

【0029】

なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。

【0030】

[ガスバリアフィルム]

<基材>

30

本発明のガスバリアフィルムで用いられる樹脂基材は、ガラス転移温度(Tg)が250以上であり、前記一般式(3)～(5)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーであれば特に制限はなく、熱可塑性樹脂または硬化性樹脂であってもよい。好ましくは250～600、より好ましくは300～550であり、さらに好ましくは350～500である。実質的にガラス転移温度が観測されない(例えば、400以下の測定範囲で)樹脂も本発明では好ましく使用できる。

【0031】

Tgが250以上の樹脂としては、ポリイミド樹脂(例えば、Kapton(商品名: Dupont製: 400以上)、Upilex-R(商品名: 宇部興産製: 285)、Upilex-S(商品名: 宇部興産製: 400以上))、フッ素化ポリイミド樹脂(例えば、Flupio1(商品名: NTT製: 335))、アクリロイル樹脂(特開2002-80616号公報の実施例-1の化合物: 300以上)などが挙げられる(括弧内の温度はTgを表わす)。

40

【0032】

上記樹脂は、Tgが高いか、あるいは実質的に無色透明であるものが好ましい。具体的には、ポリイミド樹脂(例えば、Kapton(商品名: Dupont製: 400以上)、Upilex-R(商品名: 宇部興産製: 285)、Upilex-S(商品名: 宇部興産製: 400以上))、フッ素化ポリイミド樹脂(例えばFlupio1(商品名: NTT製: 335))、アクリロイル樹脂(特開2002-80616号公報の実施例-1の化合物: 300以上)などを好ましく用いることができる(括弧内の温度

50

は  $T_g$  を表わす)。

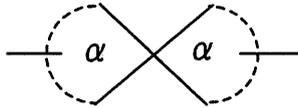
【0033】

また、上記基材で用いられる  $T_g$  が 250 以上の樹脂の特に好ましい例として一般式 (1) で表されるスピロ構造を有する樹脂を挙げることができる。これらのポリマーは、高耐熱性、高弾性率かつ高い引張り破壊応力を有する化合物であり、さらには光学透明性、光学等方性にも優れ、製造プロセスにおいて種々の加熱操作が要求され、かつ屈曲させても破壊しにくい性能が要求される有機 EL 素子等のディスプレイ用基板材料として好適である。また、 $T_g$  が 250 以上の樹脂の参考例として、一般式 (2) で表されるカルド構造を有する樹脂を挙げる。

【0034】

【化5】

一般式 (1)



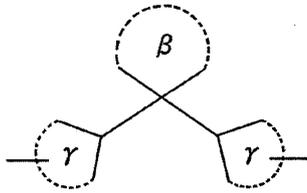
【0035】

一般式 (1) 中、環  $\alpha$  は、単環式または多環式の環を表し、2つの環はスピロ結合によって結合する。

【0036】

【化6】

一般式 (2)



【0037】

一般式 (2) 中、環  $\beta$  および環  $\gamma$  は単環式または多環式の環を表し、2つの環  $\gamma$  はそれぞれ同じであっても異なっても良く、環  $\beta$  上の1つの4級炭素に連結されている。

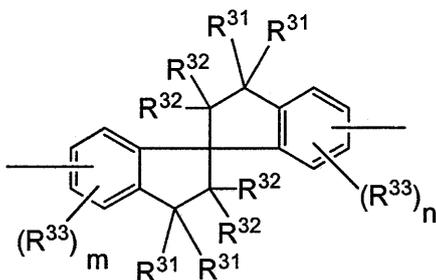
【0038】

一般式 (1) で表されるスピロ構造を有する樹脂のうち、本発明に用いられるポリマーの例として、下記一般式 (3) で表されるスピロビインダン構造を繰り返し単位中に含むポリマー、下記一般式 (4) で表されるスピロピクロマン構造を繰り返し単位中に含むポリマー、下記一般式 (5) で表されるスピロビベンゾフラン構造を繰り返し単位中に含むポリマーが挙げられる。

【0039】

【化7】

一般式 (3)



【0040】

10

20

30

40

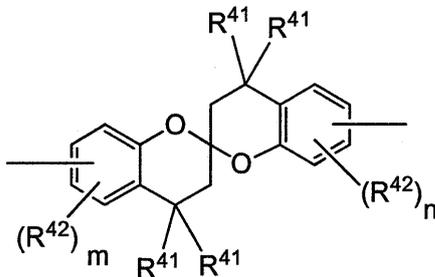
50

一般式(3)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $m$ および $n$ は1~3の整数を表す。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基である。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ のより好ましい例は水素原子、メチル基、フェニル基であり、 $R^{33}$ のより好ましい例は水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基またはフェニル基である。

【0041】

【化8】

一般式(4)



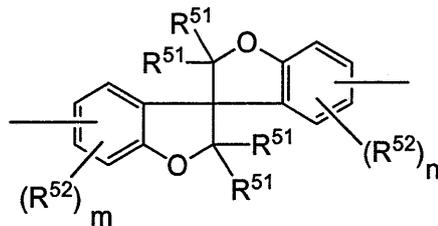
【0042】

一般式(4)中、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $m$ および $n$ は1~3の整数を表す。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基である。 $R^{41}$ のより好ましい例は、水素原子、メチル基またはフェニル基であり、 $R^{42}$ のより好ましい例は、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基またはフェニル基である。

【0043】

【化9】

一般式(5)



【0044】

一般式(5)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $m$ および $n$ は1~3の整数を表す。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基である。 $R^{51}$ のより好ましい例は、水素原子、メチル基またはフェニル基であり、 $R^{52}$ のより好ましい例は、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基またはフェニル基である。

【0045】

また、一般式(2)で表されるカルド構造を有する樹脂は本発明に含まれない樹脂であるが、一般式(2)で表されるポリマーの例として、下記一般式(6)で表されるフルオレン構造を繰り返し単位中に含むポリマーが挙げられる。

【0046】

10

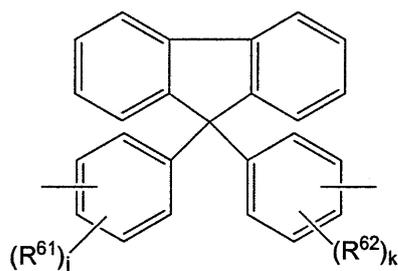
20

30

40

## 【化 10】

## 一般式 (6)



10

## 【0047】

一般式(6)中、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。また、それぞれが連結して環を形成してもよい。 $j$ および $k$ は1~4の整数を表す。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基である。 $R^{61}$ および $R^{62}$ のより好ましい例は、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基またはフェニル基である。

## 【0048】

一般式(3)~(6)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーは、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタンなど種々の結合方式で連結されたポリマーであってもよいが、一般式(3)~(6)で表される構造を有するビスフェノール化合物から誘導されるポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタンが光学透明性の観点で好ましい。さらにこの中でも、耐熱性の観点では特に芳香族ポリエステルが好ましい。

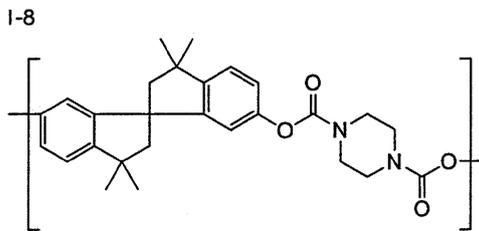
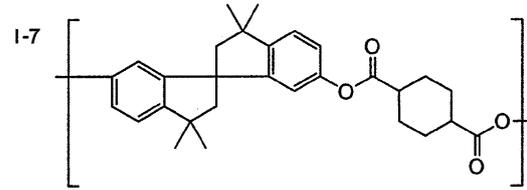
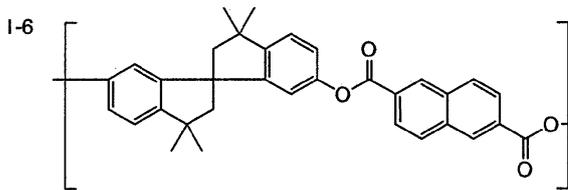
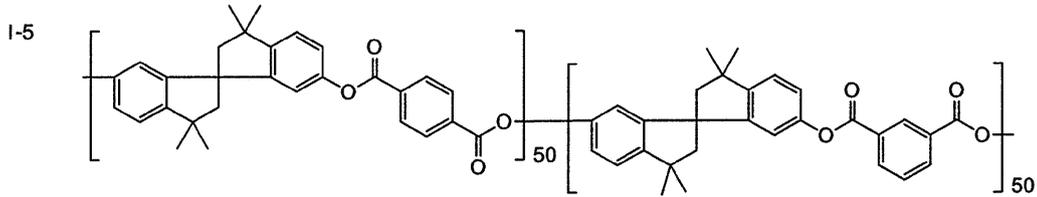
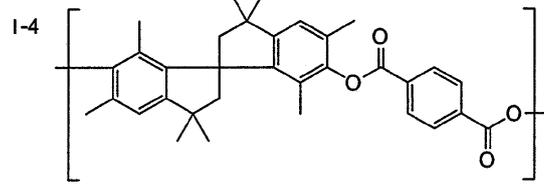
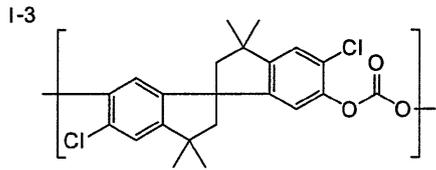
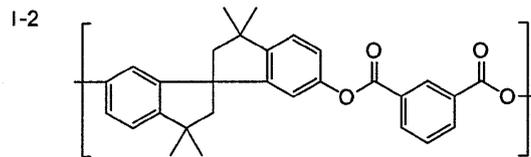
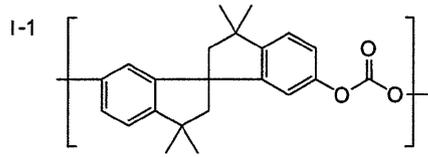
20

## 【0049】

以下に一般式(3)~(5)で表される構造を有するポリマーの好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下に本発明に含まれないポリマーの例として、一般式(2)で表される構造を有するポリマーの具体例も挙げる。

## 【0050】

【化 1 1】



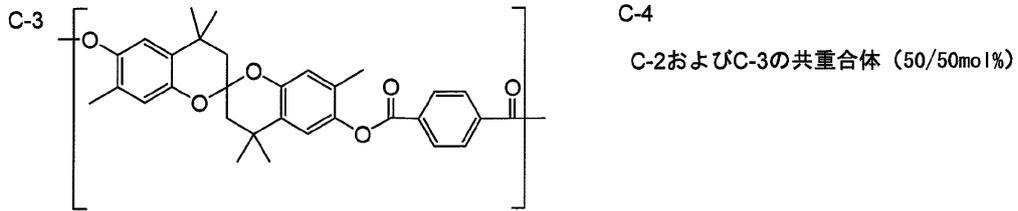
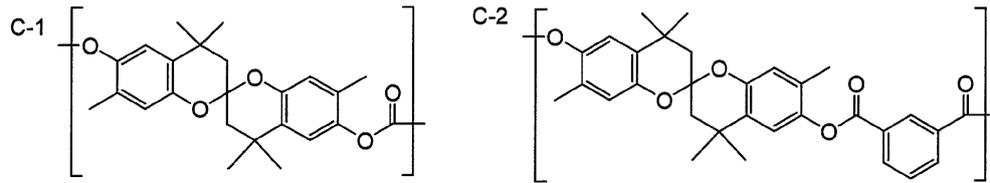
10

20

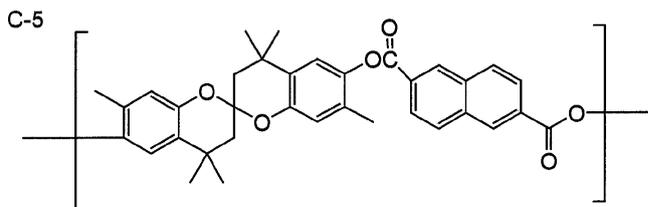
30

【 0 0 5 1】

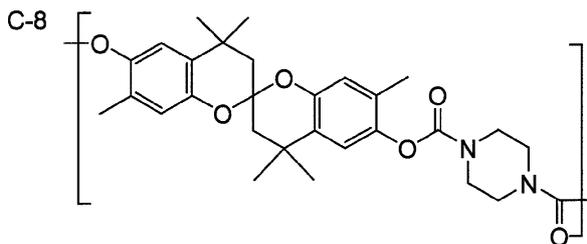
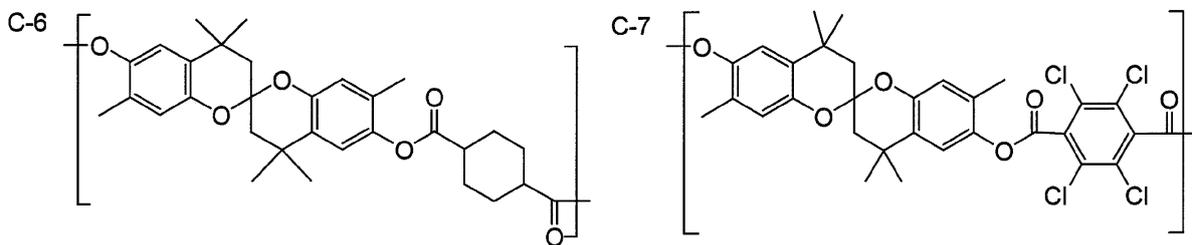
## 【化 1 2】



10



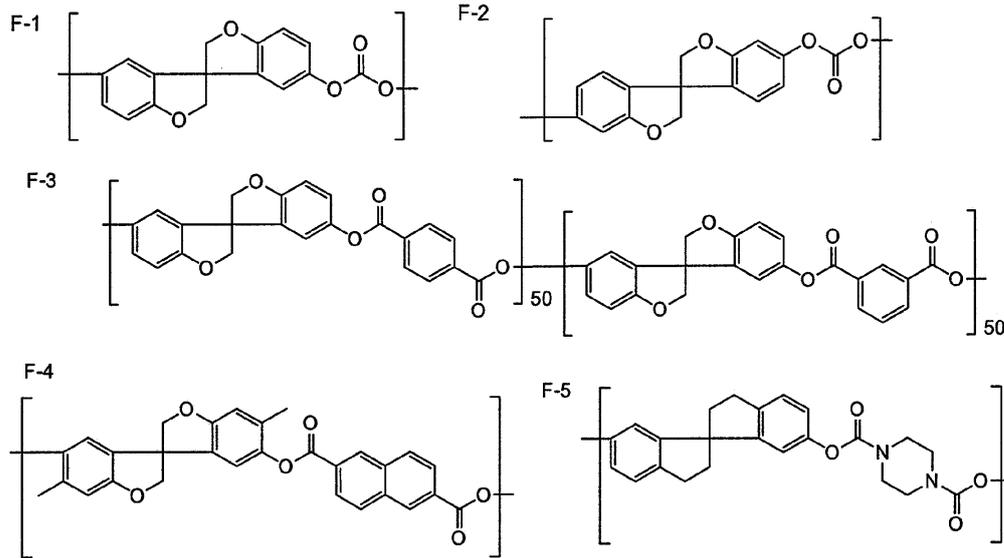
20



30

## 【 0 0 5 2 】

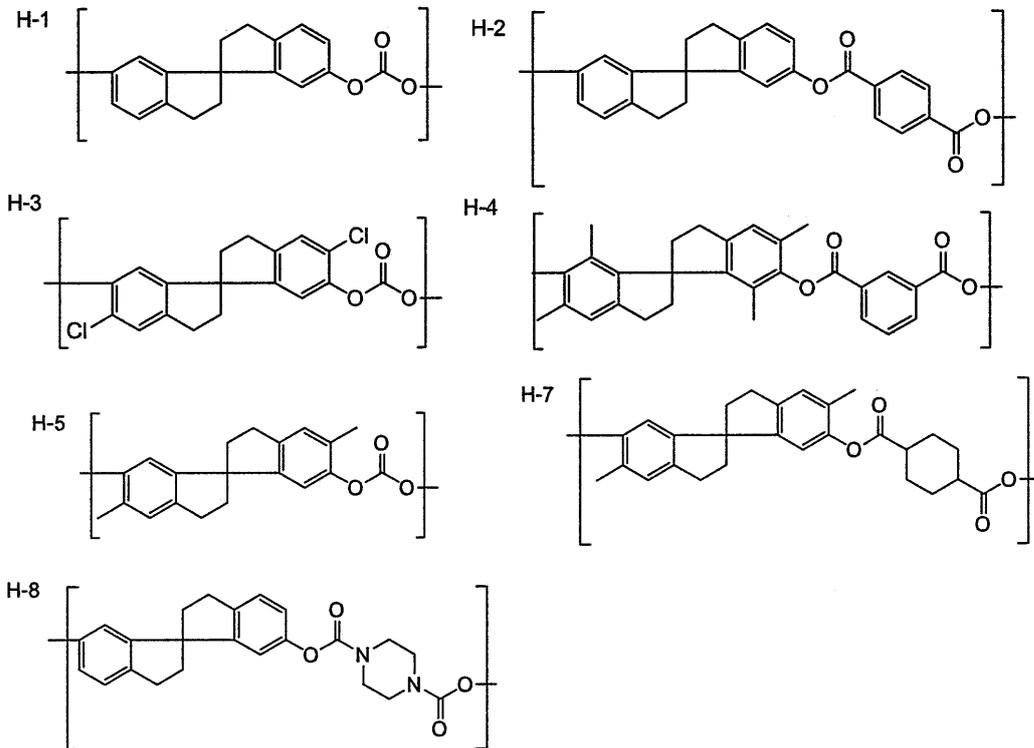
## 【化13】



10

## 【0053】

## 【化14】

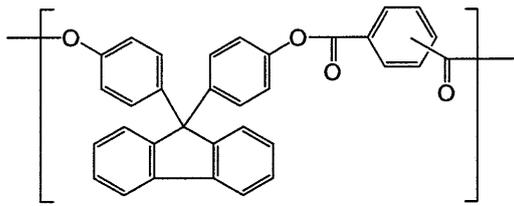


20

30

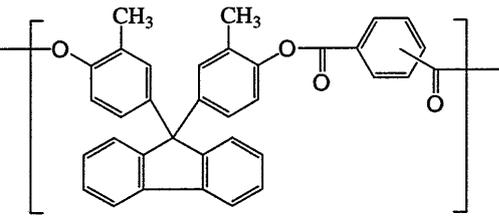
## 【化15】

FL-1



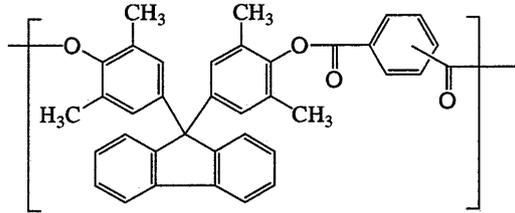
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合：50/50mol%)

FL-2



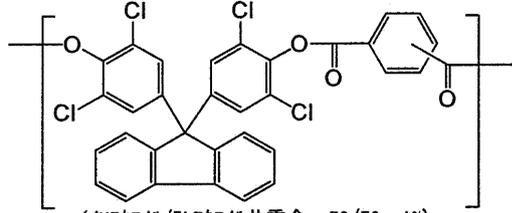
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合：50/50mol%)

FL-3



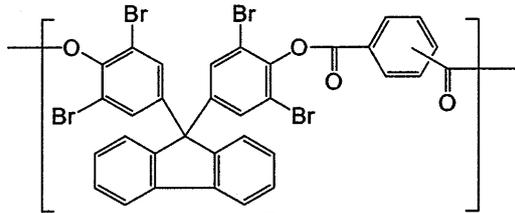
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合：50/50mol%)

FL-4



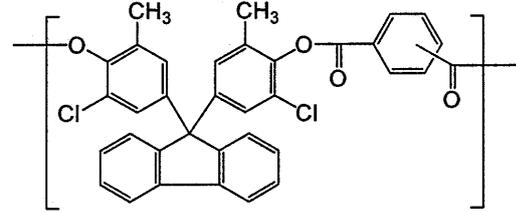
(イソフタロイル/テレフタロイル共重合：50/50mol%)

FL-5



(イソフタロイル/テレフタロイル共重合：50/50mol%)

FL-6



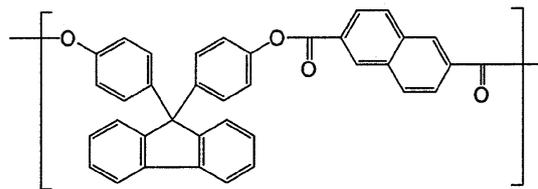
10

20

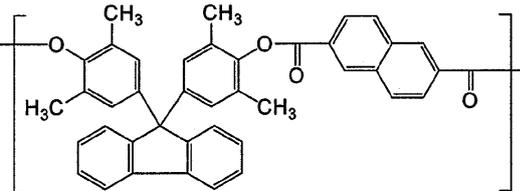
## 【0054】

## 【化16】

FL-7

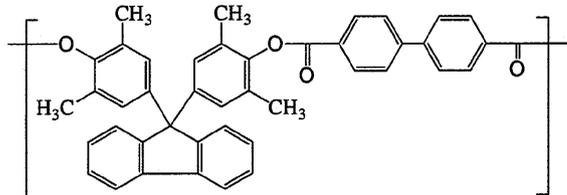


FL-8



30

FL-9

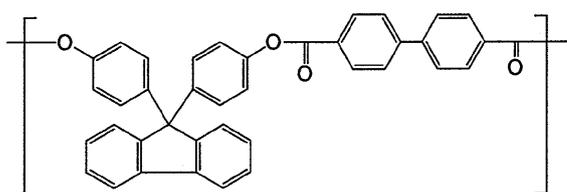


FL-10

FL-8とFL-9の共重合体(80/20mol%)

40

FL-11



FL-12

FL-7とFL-11の共重合体(80/20mol%)

## 【0055】

上記一般式(1)および一般式(2)で表される構造を有するポリマーは、単独で用いてもよく、複数種混合して用いてもよい。また、ホモポリマーであってもよく、複数種構

50

造を組み合わせたコポリマーであってもよい。コポリマーとする場合、一般式(1)または(2)で表される構造を繰り返し単位中に含まない公知の繰り返し単位を本発明の効果を損ねない範囲で共重合してもよい。なお、ホモポリマーとして用いるよりもコポリマーとした方が溶解性、透明性の観点で改良される場合が多く、好ましく用いることができる。

【0056】

一般式(1)および一般式(2)で表される構造を有するポリマーの好ましい分子量は、重量平均分子量で1~50万、より好ましくは2~30万、特に好ましくは、3~20万である。分子量が1万以上であるとフィルム成形が容易になり、分子量が50万以下であると合成上分子量が容易にコントロールができ、かつ溶液の粘度が低く、取扱いやすい。なお、分子量は対応する粘度を目安にすることもできる。

10

【0057】

本発明において、基材で用いられる樹脂は、Tgが250以上であり、前記一般式(3)~(5)で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーであれば熱可塑性樹脂のほか、耐溶剤性、耐熱性などに優れた硬化性樹脂(架橋樹脂)を用いることができる。硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂及び放射線硬化樹脂のいずれも用いることができ、それらは公知のものを特に制限なく用いることができる。熱硬化性樹脂の例としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フラン樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂などが挙げられる。

20

【0058】

その他、上記硬化性樹脂の架橋方法は、共有結合を形成する反応であれば特に制限なく用いることができ、ポリアルコール化合物とポリイソシアネート化合物とを用いて、ウレタン結合を形成するような室温で反応が進行する系も特に制限なく使用できる。但し、このような系は製膜前のポットライフが問題になる場合が多く、通常、製膜直前にポリイソシアネート化合物を添加するような2液混合型として用いられる。一方で1液型として用いる場合、架橋反応に携わる官能基を保護しておくことが有効であり、ブロックタイプ硬化剤として市販もされている。

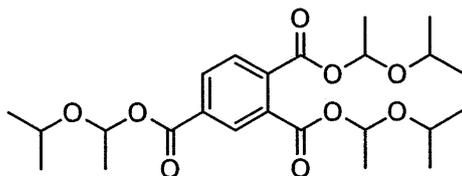
【0059】

市販されているブロックタイプ硬化剤として、三井武田ケミカル(株)製B-882N、日本ポリウレタン工業(株)製コロネート2513(以上ブロックポリイソシアネート)、三井サイテック(株)製サイメル303(メチル化メラミン樹脂)などが知られている。また、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることのできるポリカルボン酸を保護した下記B-1のようなブロック化カルボン酸も知られている。

30

【0060】

【化17】



**B-1**

40

【0061】

放射線硬化樹脂としては、ラジカル硬化性樹脂とカチオン硬化性樹脂とに大別される。ラジカル硬化性樹脂の硬化性成分としては分子内に複数個のラジカル重合性基を有する化合物が用いられ、代表的な例として分子内に2~6個のアクリル酸エステル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に複数個のアクリル酸エステル基を有する化合物が用いられる。

50

## 【0062】

ラジカル硬化性樹脂の代表的な硬化方法として、電子線を照射する方法、紫外線を照射する方法が挙げられる。通常、紫外線を照射する方法においては紫外線照射によりラジカルを発生する重合開始剤を添加する。なお、加熱によりラジカルを発生する重合開始剤を添加すれば、熱硬化性樹脂として用いることもできる。

## 【0063】

カチオン硬化性樹脂の硬化性成分としては、分子内に複数個のカチオン重合性基を有する化合物が用いられ、代表的な硬化方法として紫外線の照射により酸を発生する光酸発生剤を添加し、紫外線を照射して硬化する方法が挙げられる。カチオン重合性化合物の例としては、エポキシ基などの開環重合性基を含む化合物やビニルエーテル基を含む化合物を挙げることができる。

10

## 【0064】

本発明で用いられる樹脂基材において、上述の熱硬化性樹脂又は放射線硬化樹脂のそれぞれの中から種類の異なる樹脂を選択して混合して用いてもよく、熱硬化性樹脂と放射線硬化樹脂とを併用してもよい。また、硬化性樹脂（架橋性樹脂）と架橋性基を有さないポリマーと混合して用いてもよい。

## 【0065】

本発明で用いられる基材において、上記硬化性樹脂（架橋性樹脂）を混合した場合、基材の耐溶剤性、耐熱性、光学特性及び強靱性が得られるため好ましい。また、基材で用いられる樹脂には架橋性基を導入することも可能であり、ポリマー主鎖末端、ポリマー側鎖、ポリマー主鎖中のいずれの部位に架橋性基を有していてもよい。この場合、上記の汎用の架橋性樹脂を併用せずに基材を作製してもよい。

20

## 【0066】

本発明のガスバリアフィルムを液晶表示用途などで使用する場合、光学的均一性を達成するために、用いられる樹脂は非晶性ポリマーであることが好ましい。さらに、レタレーション（ $R_e$ ）及びその波長分散を制御する目的で、樹脂の固有複屈折の符号が異なる樹脂を組み合わせたり、波長分散の大きい（あるいは小さい）樹脂を組み合わせたりすることもできる。

## 【0067】

本発明において、上記樹脂基材は、レタレーション（ $R_e$ ）の制御を行ったり、ガス透過性や力学特性の改良を行ったりする目的で異種樹脂の積層等を好適に用いることができる。異種樹脂の好ましい組み合わせは、特に制限はなく、前述したいずれの樹脂も併用可能である。

30

## 【0068】

本発明で用いられる樹脂基材は、延伸されていてもよい。延伸により耐折強度など機械的強度が改善され、取扱性が向上する利点がある。特に延伸方向のオリエンテーションリリースストレス（ASTM D1504、以下「ORS」と略記する）が0.3～3GPaであるものは機械的強度が改善されているため好ましい。ORSは、延伸フィルム又は延伸シートに内在する、延伸により生じた内部応力である。

## 【0069】

延伸方法は、公知の方法を用いることができ、例えば樹脂の $T_g$ より10 高い温度から、50 高い温度の間の温度で、ロール一軸延伸法、テンター一軸延伸法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、インフレーション法により延伸できる。延伸倍率は1.1～3.5倍であることが好ましい。

40

## 【0070】

本発明で用いられる樹脂基材の厚みは特に限定されないが、30～700 $\mu m$ であることが好ましく、40～200 $\mu m$ であることがより好ましく、50～150 $\mu m$ であることがさらに好ましい。またヘイズは3%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。また、全光透過率は70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが

50

さらに好ましい。

【0071】

本発明で用いられる樹脂基材は、必要により本発明の効果を損なわない範囲で、可塑性、染顔料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、無機微粒子、剥離促進剤、レベリング剤、無機層状珪酸塩化合物及び潤滑剤などの樹脂改質剤を添加してもよい。

【0072】

<無機層>

本発明において無機層は、その種類及び製膜方法は特に限定されず、公知の無機層及びその製膜方法を適用することができる。無機層には、無機酸化物層や透明導電性層が含まれる。無機層の製膜方法は、目的の薄膜を形成できる方法であれば、いかなる方法でもよいが、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法などが適しており、例えば、特許第3400324号明細書、特開2002-322561号公報、特開2002-361774号公報に記載の方法で製膜することができる。

10

【0073】

無機層の構成成分は特に限定されないが、例えばSi、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ta等の1種以上を含む酸化物又は窒化物又は酸化窒化物などを用いることができる。無機層の厚みに関しても特に限定されないが、無機層の1層当りの厚みは5~1000nmの範囲であることが好ましく、10~1000nmであることがさらに好ましく、10~200nmであることが最も好ましい。厚みがこの範囲にあると、曲げ応力によるクラックを起こさず、膜が島状にならず均一に分布して水蒸気バリア性が良くなる。

20

【0074】

また、無機層を2層以上有する場合、各々が同じ組成でも別の組成でもあってもよく、特に制限はない。水蒸気バリア性と高透明性を両立させるためには、無機層の組成として珪素酸化物や珪素酸化窒化物を使うことが好ましい。珪素酸化物は、 $SiO_x$ と表記され、例えば、無機物層として $SiO_x$ を用いる場合、良好な水蒸気バリア性と高い光線透過率を両立させるためには $1.6 < x < 1.9$ であることが望ましい。珪素酸化窒化物は $SiO_xN_y$ と表記されるが、このxとyとの比率は密着性向上を重視する場合、酸素リッチの膜とし、 $1 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ であることが好ましく、水蒸気バリア性向上を重視する場合、窒素リッチの膜とし、 $0 < x < 0.8$ 、 $0.8 < y < 1.3$ であることが好ましい。

30

【0075】

<有機層>

本発明のガスバリアフィルムは、無機層のバリア性能を向上させるために、無機層と隣接する有機層を設ける。

なお、本明細書における「有機層」とは、無機層の欠陥を補償する機能を有する層（欠陥補償層）を意味し、ゾルゲル法により形成される無機酸化物層や有機無機ハイブリッド層も含まれる。

【0076】

本発明において有機層の形成方法は、欠陥補償層として機能し得るものであれば特に限定されないが、(1)ゾルゲル法を用いて作製した無機酸化物層を利用する方法と、(2)有機物を塗布又は蒸着して層を形成した後、紫外線又は電子線で硬化させる方法を好適に用いることができる。また、有機層の形成において(1)及び(2)の方法を組み合わせ使用してもよく、例えば、基材フィルム上に(1)の方法で有機層を形成した後、無機層を形成し、その後(2)の方法で有機層を形成してもよい。

40

【0077】

(1)ゾル-ゲル法を用いて作製した無機酸化物層を利用する方法

本発明におけるゾル-ゲル法では、好ましくは溶液中又は塗膜中で金属アルコキシドを加水分解、縮重合させて、緻密な薄膜を得る。またこの時、樹脂を併用して、有機-無機ハイブリッド材料にしてもよい。

50

なお、本明細書における「有機 - 無機ハイブリッド」とは、無機材料と有機材料とが分子レベル及びナノオーダーで混ざり合った状態を示し、例えば、Adv.Polym.Sci.,100,11(1992)、Poly.Mater.Encyclopedia,6,4793(1996)、Current Opinion in Solid State & Materials Science,1,806(1996)に記載されたゾル - ゲル法により得られた有機材料と無機材料との複合材料を示す。

【0078】

ゾルゲル法で用いられる金属アルコキシドは、アルコキシシラン及び/又はアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを使用することができる。アルコキシシラン以外の金属アルコキシドは、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等が好ましい。

10

【0079】

本発明に好ましく用いられるアルコキシシラン類についてさらに説明する。

4官能型としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n - プロポキシシラン、テトラ - i - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - アセトキシシランなどを挙げることができる。

【0080】

3官能型のものとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、i - プロピルトリメトキシシラン、i - プロピルトリエトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3,4 - エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4 - エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、等を挙げることができる。

20

【0081】

2官能型のものとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジ - i - プロピルジメトキシシラン、ジ - i - プロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシランなどを挙げることができる。

30

【0082】

ゾル - ゲル反応時に併用するポリマーとしては、水素結合性基を有していることが好ましい。水素結合性基を有する樹脂の例としては、ヒドロキシル基を有するポリマーとその誘導体(ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、エチレン - ビニルアルコール共重合体、フェノール樹脂、メチロールメラミン等とその誘導体)；カルボキシル基を有するポリマーとその誘導体(ポリ(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の重合性不飽和酸の単位を含む単独又は共重合体と、これらのポリマーのエステル化物(酢酸ビニル等のビニルエステル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル等の単位を含む単独又は共重合体)等)；エーテル結合を有するポリマー(ポリアルキレンオキサイド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、珪素樹脂等)；アミド結合を有するポリマー(>N(COR) - 結合(式中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリーール基を示す)を有するポリオキサゾリンやポリアルキレンイミンのN - アシル化物)；>NC(O) - 結合を有するポリビニルピロリドンとその誘導体；ウレタン結合を有するポリウレタン；尿素結合を有するポリマー等を挙げることができる。また、シリル基含有ポリマーを用いてもよい。シリル基含有ポリマーとして特に好ましいのは、主鎖がビニルポリマーからなるシリル基含有ビニルポリマーである。

40

【0083】

シリル基含有ポリマーのゾルゲル反応組成物(ゾルゲル液)中の含有率は、用いる総ア

50

ルコキシシランに対して1～200質量%、好ましくは3～100質量%、さらに好ましくは5～50質量%である。また、ゾル-ゲル反応時にモノマーを併用し、ゾル-ゲル反応時、又はその後に重合させて有機-無機ハイブリッド材料を作製することもできる。

【0084】

ゾル-ゲル反応時には、水及び有機溶媒中で金属アルコキシドを加水分解及び縮重合させるが、この時、触媒を用いることが好ましい。加水分解の触媒としては、一般に酸が用いられる。酸は、無機酸又は有機酸が用いられる。無機酸としては、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、亜燐酸など、有機酸化合物としてはカルボン酸類（蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、シクロヘキサンカルボン酸、オクタン酸、マレイン酸、2-クロロプロピオン酸、シアノ酢酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロオクタン酸、安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、フタル酸など）、スルホン酸類（メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸）、p-トルエンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸など）、燐酸・ホスホン酸類（燐酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸など）、ルイス酸類（三フッ化ホウ素エーテラート、スカンジウムトリフレート、アルキルチタン酸、アルミン酸など）、ヘテロポリ酸（燐モリブデン酸、燐タングステン酸など）を挙げることができる。

10

【0085】

酸の使用量は、金属アルコキシド（アルコキシシラン及び他の金属アルコキシドを含有する場合には、アルコキシシラン+他の金属アルコキシド）1モル当たり、0.0001～0.05モルであり、好ましくは0.001～0.01モルである。

20

【0086】

加水分解後、無機塩基やアミンなどの塩基性化合物を添加して溶液のpHを中性付近にし、縮重合を促進してもよい。無機塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニアなど、有機塩基化合物としてはアミン類（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、エタノールアミン、ジアザビシクロウンデセン、キヌクリジン、アニリン、ピリジンなど）、ホスフィン類（トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィンなど）を用いることができる。

30

【0087】

また、酸による加水分解後、特に特願2002-110061号明細書に記載のアミンを用いることも好ましい。この場合、アミンの添加量としては、酸と等モル～100倍モル、好ましくは等モル～20倍モルが適当である。

【0088】

また、中心金属にAl、Ti、Zrを有する金属キレート化合物、スズの化合物等の有機金属化合物、有機酸のアルカリ金属塩等の金属塩類など、他のゾルゲル触媒も併用することができる。

【0089】

ゾルゲル触媒化合物のゾルゲル反応組成物中の含有率は、ゾル液の原料であるアルコキシシランの質量に対し、0.01～50質量%、好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。

40

【0090】

次に、ゾル-ゲル反応に用いられる溶媒について述べる。溶媒はゾル液中の各成分を均一に混合させ、本発明の組成物の固形分調製をすると同時に、種々の塗布方法に適用できるようにし、組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させるものである。これらの溶媒は上記目的の果たせるものであれば特に限定されない。これらの溶媒の好ましい例として、例えば水、及び水と混和性の高い有機溶媒が挙げられる。

【0091】

その例としては、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、蟻酸、酢酸、酢酸メチル、

50

アルコール類（メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール）、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、アセトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

#### 【0092】

ゾル-ゲル反応の速度を調節する目的で、多座配位可能な有機化合物を添加して、金属アルコキシドを安定化してもよい。その例としては、*β*-ジケトン及び/又は *β*-ケトエステル類、及びアルカノールアミンが挙げられる。この *β*-ジケトン類及び/又は *β*-ケトエステル類の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-*n*-プロピル、アセト酢酸-*i*-プロピル、アセト酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸-*sec*-ブチル、アセト酢酸-*t*-ブチル、2,4-ヘキサン-ジオン、2,4-ヘプタン-ジオン、3,5-ヘプタン-ジオン、2,4-オクタン-ジオン、2,4-ノナン-ジオン、5-メチルヘキサン-ジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチル及びアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの *β*-ジケトン類及び/又は *β*-ケトエステル類は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することもできる。

10

これらの多座配位可能な化合物は、ゾル-ゲル触媒として前記の金属キレート化合物を用いた場合、その反応速度を調節する目的にも用いることができる。

#### 【0093】

次にゾル-ゲル反応組成物を塗設する方法について述べる。ゾル液はカーテンフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート等の塗布法によって、透明フィルム上に薄膜を形成できる。この場合、加水分解のタイミングは製造工程中の如何なる時期であっても構わない。例えば、予め必要な組成の液を加水分解部分縮合して目的のゾル液を調製し、それを塗布-乾燥する方法、必要な組成の液を調製し塗布と同時に加水分解部分縮合させながら乾燥する方法、塗布-一次乾燥後、加水分解に必要な水含有液を重ねて塗布し加水分解させる方法を好適に採用できる。また、塗布方法としては、様々な形態をとることが可能であるが、生産性を重視する場合には多段の吐出口を有するスライドギヤー上で下層塗布液と上層塗布液のそれぞれが必要な塗布量になる様に吐出流量を調整し、形成した多層流を連続的に支持体に乗せ、乾燥させる方法（同時重層法）が好適に用い

20

30

#### 【0094】

ゾルゲル反応組成物を塗布した後の乾燥温度は150~350 °Cであり、150~250 °Cであることが好ましく、150~200 °Cであることがさらに好ましい。塗布後の乾燥温度が150~350 °Cであれば、より緻密な膜を作製することができ、無機酸化物界面との相互作用を促進しガスバリア能を向上させることができる。

#### 【0095】

塗布、乾燥後のフィルムをさらに緻密にするため、有機層にエネルギー線の照射を行ってもよい。その照射線種に特に制限はないが、基材の変形や変性に対する影響を勘案し、紫外線、電子線又はマイクロ波の照射を用いることが好ましい。照射強度は30~500 mJ/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは50~400 mJ/cm<sup>2</sup>である。照射温度は、室温から基板の変形温度までの間の温度を制限なく採用することができ、好ましくは30~150 °Cであり、さらに好ましくは50~130 °Cである。

40

#### 【0096】

(2) 有機物を塗布又は蒸着して層を形成した後、紫外線又は電子線で硬化させる方法

次にモノマーを架橋させて得られた高分子を主成分として形成した有機層を用いる場合について説明する。

モノマーとしては、紫外線又は電子線で架橋できる基を含有していれば特に限定はないが、アクリロイル基、メタクリロイル基又はオキセタン基を有するモノマーを用いることが好ましい。そのようなモノマーとしては、例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ウ

50

レタン(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートなどのうち、2官能以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる高分子を主成分とすることが好ましい。これらの2官能以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーは2種類以上を混合して用いても、また1官能の(メタ)アクリレートを混合して用いてもよい。また、オキセタン基を有する物としては、特開2002-356607号公報の一般式(3)~(6)に記載されている構造を有する物を使うことが好ましい。この場合、これらを任意に混合してもよい。

【0097】

10

また、ディスプレイ用途で要求される耐熱性、耐溶剤性の観点から、特に架橋度が高く、Tgが250以上である、イソシアヌル酸アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートを主成分とすることがさらに好ましい。

【0098】

本発明において一層当りの有機層の厚みについては、特に制限はないが、10nm~5μmであることが好ましく、10nm~2μmであることがより好ましく、200nm~2μmであることが特に好ましい。この厚み範囲であれば、無機層の構造欠陥を効率よく有機層で埋めることができるため均一性が改善され、かつ曲げ等の外力により有機層のクラックの発生を抑えることができる。

【0099】

20

本発明の有機層の形成方法は、塗布による方法、真空成膜法等を用いることができる。真空成膜法としては、特に制限はないが、蒸着、プラズマCVD等の成膜方法が好ましく、有機物質モノマーの成膜速度を制御しやすい抵抗加熱蒸着法がより好ましい。本発明の有機物質モノマーの架橋方法に関しては何ら制限はないが、電子線や紫外線等による架橋が、真空槽内に容易に取り付けられる点や架橋反応による高分子量化が迅速である点で望ましい。塗布方式で作製する場合には、従来用いられる種々の塗布方法、例えば、スプレーコート、スピコート、パーコート等の方法を用いることができる。

【0100】

<機能層>

本発明のガスバリアフィルムは、上記の無機層及び有機層以外に、さらに以下の各種機能層を有することもできる。

30

【0101】

(透明導電層)

透明導電層としては、公知の金属膜、金属酸化物膜が適用できる。中でも透明性、導電性及び機械的特性の点から金属酸化物膜が好ましい。例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウム及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。特に、酸化スズを2~15質量%含有した酸化インジウム(ITO)の薄膜が、透明性及び導電性の点で優れており、好ましく用いられる。透明導電層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等の方法が挙げられる。

40

【0102】

透明導電層の膜厚は15~300nmの範囲であることが好ましい。透明導電層の膜厚が15~300nmであれば、連続した膜となり十分な導電性が得られ、かつ十分な透明性及び耐屈曲性が得られる。

【0103】

透明導電層は最外層であれば基材側でもガスバリアコート層側に設置してもよいが、基材に含まれる微量水分の浸入を防ぐ意味でガスバリアコート層側に設置するのが好ましい。

【0104】

50

## (プライマー層)

本発明のガスバリアフィルムは、基材と無機層及び有機層（ガスバリア層）との間に、公知のプライマー層又は無機薄膜層を設置することができる。プライマー層としては、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等を用いることが可能であるが、本発明においてはこのプライマー層として有機無機ハイブリッド層を、無機薄膜層としては無機蒸着層又はゾル・ゲル法による緻密な無機コーティング薄膜を用いることが好ましい。無機蒸着層としては、シリカ、ジルコニア、アルミナ等の蒸着層が好ましい。無機蒸着層は真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することができる。

## 【0105】

## (その他の機能層)

有機層及び無機層（ガスバリアコート層）の上又は最外層には必要に応じ、それぞれ種々の公知である機能層を設置してもよい。該機能層の例としては、反射防止層・偏光層・カラーフィルター・紫外線吸収層・光取出効率向上層等の光学機能層や、ハードコート層・応力緩和層等の力学的機能層、帯電防止層・導電層などの電気的機能層、防曇層、防汚層、被印刷層などが挙げられる。

## 【0106】

本発明のガスバリアフィルムは、上記の無機層及び有機層の積層順はいずれを先に形成してもよい。基材との密着性の観点から基材上に無機層、有機層の順に積層することが好ましい。また、上記無機層又は有機層の上に、さらに無機層又は有機層を交互に1回ずつ以上繰り返し積層すれば、ガスバリア性能を高められるため好ましい。

なお、本明細書において「少なくとも1層の無機層と少なくとも1層の有機層とを交互に有する」には、1層の無機層と1層の有機層とからなる2層の構造のものも含まれる。

## 【0107】

本発明のガスバリアフィルムは、23、相対湿度90%における酸素透過率が0～0.02 ml/m<sup>2</sup>・day・atmであることが適当であり、0～0.01 ml/m<sup>2</sup>・day・atmであることが好ましく、0～0.005 ml/m<sup>2</sup>・day・atmであることさらに好ましい。23、相対湿度90%における酸素透過率が0.02 ml/m<sup>2</sup>・day・atm以下であれば、例えば有機ELやLCDに用いた場合、酸素によるEL素子の劣化を実質的になくすることができるため好ましい。

## 【0108】

また、本発明のガスバリアフィルムは、23、相対湿度100%における水蒸気透過率は、0～0.02 g/m<sup>2</sup>・dayであることが適当であり、0～0.01 g/m<sup>2</sup>・dayであることが好ましく、0～0.005 g/m<sup>2</sup>・dayであることがさらに好ましい。

## 【0109】

## [画像表示素子]

本発明のガスバリアフィルムの用途は特に限定されないが、ガスバリア性能に優れるため、画像表示素子の透明電極用基板として好適に用いることができる。ここでいう「画像表示素子」とは、円偏光板・液晶表示素子、タッチパネル、有機EL素子などを意味する。特に有機EL素子の基板として用いることが好ましい。

## 【0110】

## &lt;円偏光板&gt;

本発明のガスバリアフィルムに / 4板と偏光板を積層し、円偏光板を作成することができる。この場合、 / 4板の遅相軸と偏光板の吸収軸とが45°になるように積層する。このような偏光板は、長手方向(MD)に対し45°方向に延伸されているものを用いることが好ましく、例えば、特開2002-865554号公報に記載のものを好適に用いることができる。

## 【0111】

## &lt;液晶表示素子&gt;

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 / 4板、そして偏光膜からなる構成を有する。本発明の基板は、

10

20

30

40

50

前記透明電極及び上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を反射電極と下配向膜との間、又は上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

【0112】

透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、 $n/4$ 板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、上基板、 $n/4$ 板及び偏光膜からなる構成を有する。このうち本発明の基板は、前記上透明電極及び上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を下透明電極と下配向膜との間、又は上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

【0113】

液晶セルは特に限定されないが、より好ましくはTN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型又はHAN (Hybrid Aligned Nematic) 型、VA (Vertically Alignment) 型、ECB型 (Electrically Controlled Birefringence)、OCB型 (Optically Compensatory Bend)、CPA型 (Continuous Pinwheel Alignment) であることが好ましい。

【0114】

<タッチパネル>

タッチパネルは、特開平5-127822号公報、特開2002-48913号公報等に記載されたものに応用することができる。

【0115】

<有機EL>

本発明のガスバリアフィルムは、有機ELの透明電極用基板として特に好適に用いることができる。

本発明のガスバリアフィルムを有機EL等の基板フィルム及び/又は保護フィルムとして用いる場合、特開平11-335661号公報、同11-335368号公報、特開2001-192651号公報、特開2001-192652号公報、特開2001-192653号公報、特開2001-335776号公報、特開2001-247859号公報、特開2001-181616号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-181816号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-056976号公報に記載の内容及び特開2001-148291号公報、同2001-221916号公報、同231443号公報と併せて用いることが好ましい。

【実施例】

【0116】

以下、実施例に基づき本発明のガスバリアフィルム、及び有機EL素子について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0117】

<参考例1>

参考例1では、参考例用のプラスチック基材として厚さ100 $\mu$ mのポリイミド樹脂(宇部興産製、商品名Upilex-R、Tg:285)を用いた。また、比較例ではポリエーテルスルホン(PES)フィルム(Tg:220)、ゼオノアフィルム(Tg:160)を用いた。

【0118】

1. 無機酸化層の作製

図1に示すようにロールトゥロール方式のスパッタリング装置1を用いて無機層を作製した。この装置1は真空槽2を有しており、その中央部にはプラスチックフィルム(基材)6を表面に接触させて冷却するためのドラム3が配置されている。また、上記真空槽2にはプラスチックフィルム6を巻くための送り出しロール4及び巻き取りロール5が配置されている。送り出しロール4に巻かれたプラスチックフィルム6はガイドロール7を介してドラム3に巻かれ、さらにプラスチックフィルム6はガイドロール8を介してロール5に巻かれる。真空排気系としては排気口9から真空ポンプ10によって真空槽2内の排

10

20

30

40

50

気が常に行われている。製膜系としてはパルス電力を印加できる直流方式の放電電源 1 1 に接続されたカソード 1 2 上にターゲット ( 図示せず ) が装着されている。この放電電源 1 1 は制御器 1 3 に接続され、さらにこの制御器 1 3 は真空槽 2 へ配管 1 5 を介して反応ガス導入量を調整しつつ供給するガス流量調整ユニット 1 4 に接続されている。また、真空槽 2 には一定流量の放電ガスが供給されるよう構成されている ( 図示せず ) 。以下、具体的な条件を示す。

#### 【 0 1 1 9 】

ターゲットとして S i をセットし、放電電源 1 1 としてパルス印加方式の直流電源を用意した。プラスチックフィルム 6 は、上述した厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを用い、これを送り出しロール 4 に掛け、巻き取りロール 5 まで通した。スパッタリング装置 1 への基材の準備が終了後、真空槽 2 の扉を閉めて真空ポンプ 1 0 を起動し、真空引きとドラムの冷却を開始した。到達圧力が  $4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、ドラム温度が 5 になったところで、プラスチックフィルム 6 の走行を開始した。放電ガスとしてアルゴンを導入して放電電源 1 1 を ON にし、放電電力 5 kW、成膜圧力 0 . 3 Pa で S i ターゲット上にプラズマを発生させ、3 分間プレスパッタを行った。その後、反応ガスとして酸素を導入した。放電が安定してからアルゴン及び酸素ガスを徐々に減らして製膜圧力を 0 . 1 Pa まで下げた。0 . 1 Pa での放電の安定を確認してから、一定時間酸化ケイ素の製膜を行った。製膜終了後、真空槽 2 を大気圧に戻して酸化ケイ素を製膜したフィルムを取り出した。

#### 【 0 1 2 0 】

### 2 . ゾルゲル層の作製

ソアノール D 2 9 0 8 ( 日本合成化学工業 ( 株 ) 製、エチレン - ビニルアルコール共重合体 ) 8 g を 1 - プロパノール 1 1 8 . 8 g 及び水 7 3 . 2 g の混合溶媒に 8 0 で溶解した。この溶液の 1 0 . 7 2 g に 2 M / l ( 2 N ) 塩酸を 2 . 4 ml 加えて混合した。この溶液を攪拌しながらテトラエトキシシラン 1 g を滴下して 3 0 分間攪拌を続けた。次いで、得られた塗布液に塗布直前に pH コントロールとして、ジメチルベンジルアミンを添加し、前記無機酸化物スパッタフィルムにワイヤバーで塗布した。

その後、1 4 0 で乾燥することにより、前記無機酸化物蒸着ベース上に膜厚約 1  $\mu\text{m}$  のゾルゲル層を形成した。これをフィルム 1 A とした。

次いで、乾燥温度を表 1 のように変更させた以外は上記と同様の方法でフィルム 1 B 及び 1 C を作製した。

#### 【 0 1 2 1 】

1 A ~ 1 C のポリイミドフィルムの代わりにポリエーテルスルホン、ゼオノアフィルムを用いた以外は 1 A ~ 1 C と同様の方法によりそれぞれフィルム 1 D ~ 1 F、1 G ~ 1 I を作製した。

また、1 A ~ 1 C おいて無機蒸着層を形成しないことを除き、1 A ~ 1 C と同様の方法によりフィルム 1 J を作製した。さらに、1 A ~ 1 C おいて有機層を形成しないことを除き、1 A ~ 1 C と同様の方法によりフィルム 1 K を作製した。

#### 【 0 1 2 2 】

### 3 . 酸素透過率及び水蒸気透過率の測定

得られたフィルム 1 A ~ 1 K の酸素透過率を、2 3 、相対湿度 9 0 % で、また水蒸気透過率を 2 3 、相対湿度 1 0 % で M O C O N 法によりそれぞれ測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

【表 1】

フィルム	乾燥温度 (°C)	酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day·atm)	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)	備考
1A	140	0.15	0.30	参考例
1B	160	0.04	0.06	参考例
1C	180	0.005未満	0.005未満	参考例
1D	140	0.20	0.48	比較例
1E	160	0.06	0.09	比較例
1F	180	0.005未満	0.005未満	比較例
1G	140	0.29	0.65	比較例
1H	160	0.21	0.65	比較例
1I	180	0.20	0.64	比較例
1J	140	300	53.7	比較例
1K	140	10.1	9.2	比較例

注) 「0.005未満」とは、現在の測定装置の検出限界未満の透過率を示す。

## 【0124】

表1よりフィルム基材の樹脂としてTgが250以上のポリイミドを用いた場合(フィルム1A~1C)には、酸素透過率が0.15ml/m<sup>2</sup>·atm未満であり、かつ水蒸気透過率が0.30g/m<sup>2</sup>·day未満であった。これに対し、Tgが250以下のポリエーテルスルホンやゼオノアを用いた場合(1D~1I)には、酸素透過率が0.20ml/m<sup>2</sup>·atm以上であり、かつ水蒸気透過率も0.48g/m<sup>2</sup>·dayより大きくなった。また、Tgが250以上のポリイミドを用いた場合であって、有機層の乾燥温度を150以上にした場合(フィルム1B及び1C)には、乾燥温度が150未満の場合(フィルム1A)と比べて酸素透過率及び水蒸気透過率が飛躍的に向上した。さらに、フィルム基材上に有機層又は無機層のいずれか1層のみを有する場合(フィルム1J及び1K)には、高い酸素透過率及び水蒸気透過率しか得られなかった。

これより、Tgが250以上のフィルム基板を用い、さらに無機層と有機層を組み合わせることにより優れたガスバリア性能を有することが分かる。さらに、ゾル-ゲル法により形成された有機層の乾燥工程温度を150以上にすることにより、さらに優れたガスバリア性能を有することが分かる。

## 【0125】

<実施例2>

## 1. プラスチック基板の作製

下記のように合成された一般式(1)で表わされる樹脂C-3(Tg:270)を15質量%になるようにジクロロメタン溶液に溶解し、ダイコーティング法によりステンレスバンド上に流延した。次いで、バンド上から第一フィルムを剥ぎ取り、残留溶媒濃度が0.08質量%になるまで乾燥させた後、両端をトリミングし、ナーリング加工した後、巻き取り、厚み100µmのフィルム2Aを作製した。

(C-3の合成例)

## 【0126】

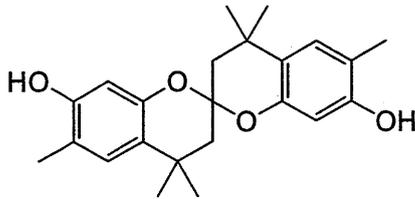
10

20

30

40

## 【化18】



M-100

## 【0127】

M-100の235.59g(646.8mmol)、テトラブチルアンモニウムクロライド9.171g(33mmol)、ジクロロメタン2805ml、水2475mlを、攪拌装置を備えた反応容器中に投入し、窒素気流下、水浴中300rpmで攪拌した。30分後、テレフタル酸クロライド134.05g(660mmol)を粉体のまま投入し、330mlのジクロロメタンで洗い流した。10分後、p-tert-ブチルフェノール3.966g(26.4mmol)を2M(2N)水酸化ナトリウム水溶液693mlに溶解し、132mlの水で希釈した液を1時間かけて滴下装置を用いて滴下した後、165mlの水で洗浄した。その後、3時間攪拌を継続した後、ジクロロメタン1Lを添加し、有機相を分離した。さらに12M(12N)塩酸水6.6mlを水2.5Lで希釈した溶液を添加し、有機相を洗浄した。さらに水2.5Lで2回洗浄を行った後、分離した有機相にジクロロメタン1Lを添加し、希釈した後、激しく攪拌した25Lのメタノール中に1時間かけて投入した。メタノール中、得られた白色沈殿を濾取し、40℃で12時間加熱乾燥後、70℃、減圧下で3時間乾燥し、目的の化合物C-3を307.2g得た。

得られたC-3の分子量をGPC(THF溶媒)で測定した結果、重量平均分子量は61000であった。

## 【0128】

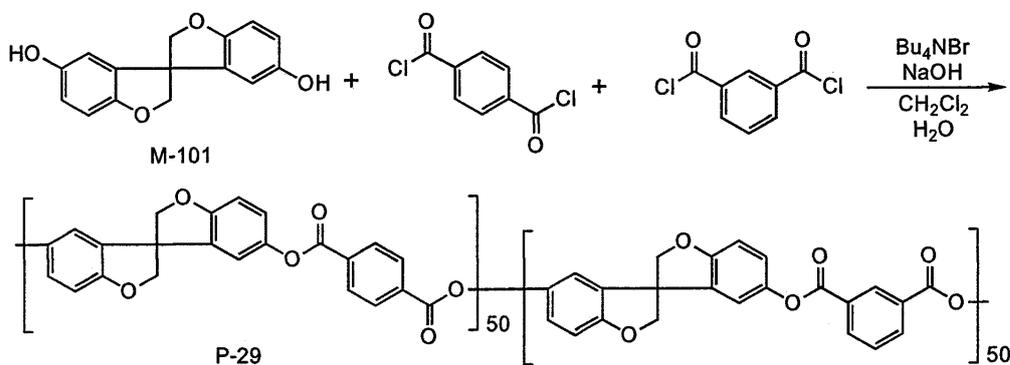
また、下記のようにして合成された一般式(1)および(2)で表わされる樹脂F-3、FL-1及びFL-7を用いた以外は、上記フィルム2Aと同様の方法によりフィルム2B、2C及び2Dを作製した。

## 【0129】

(F-3の合成例)

## 【0130】

## 【化19】



## 【0131】

7.69gのM-101を塩化メチレン98mlに懸濁させた液にハイドロサルファイトナトリウム0.09g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.42gを溶解した113mlの水を加え、激しく攪拌した。次いで、室温下で2MのNaOH水溶液31.5ml、テレフタル酸クロリド1.52g、イソフタル酸クロリド1.52gの20ml塩化メチレン溶液を同時に1時間かけて添加した。添加後、さらに6時間反応を行った後、分液操作により有機層を分離した。さらに希塩酸300mlで2回洗浄し、塩化メチレンを減圧留去した。残渣に塩化メチレン20mlを加えて溶解し、ごみ取りろ過を行った後、200mlのメタノールにゆっくりと投入した。析出した樹脂を濾取し、メタノールで洗

浄、乾燥し、白色固体として目的の化合物 F - 3 を 10 . 5 g 得た。

得られた樹脂は重量平均分子量 50500、Tg は 262 であった。また、得られた樹脂の NMR は、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$  ( in  $\text{CDCl}_3$  ) : 4.60(dd) 6.87(dd) 6.96(d) 7.04(dd) 7.59(m) 8.21(d) 8.34(br.d) 8.86(br.s)

### 【 0 1 3 2 】

( F L - 1 の合成例 )

フルオレンビスフェノール - イソフタル酸 / テレフタル酸から誘導されるポリアリレート ( F L - 1 ) を以下の方法により合成した。

J F E ケミカル ( 株 ) 製 B P F L ( 商品名 ) をアセトニトリルで 2 回再結晶を行い、70、3 時間の加熱真空乾燥を行うことにより H P L C 純度 99 . 9 % 以上のフルオレン化合物 A - 1 を得た ( 但し、アセトニトリル 8 . 6 質量 % を含有 ) 。

得られた A - 1 の 253 . 03 g ( 660 mmol ) と、テトラブチルアンモニウムクロライド 9 . 171 g ( 33 mmol )、ジクロロメタン 2227 ml 及び水 2475 ml とを、攪拌装置を備えた反応容器中に投入し、窒素気流下、水浴中 300 rpm で攪拌を行った。30 分後、イソフタル酸クロライド 67 . 0 g ( 330 mmol ) とテレフタル酸クロライド 67 . 0 g ( 330 mmol ) を 743 ml のジクロロメタンに溶解した溶液と、2 M ( 2 N ) 水酸化ナトリウム水溶液 693 ml を水 132 ml で希釈した溶液とを同時に別々の滴下装置を用いて 1 時間かけて滴下し、終了後、水 165 ml 及びジクロロメタン 165 ml でそれぞれ洗い流した。次いで、3 時間攪拌を継続した後、ジクロロメタン 1 L を添加し、有機相を分離した。さらに 12 M ( 12 N ) 塩酸水 6 . 6 ml を水 2 . 5 L で希釈した溶液を添加し、有機相を洗浄した。さらに水 2 . 5 L で 2 回洗浄を行った後、分離した有機相にジクロロメタン 1 L を添加し、希釈した後、激しく攪拌した 25 L のメタノール中に 1 時間かけて投入した。得られた白色沈殿を濾取し、40 で 12 時間加熱乾燥した後、70、減圧下で 3 時間乾燥し、目的の化合物 F L - 1 を 286 g 得た。

得られた F L - 1 の分子量を G P C ( T H F 溶媒 ) で測定した結果、重量平均分子量 258000 であった。また、D S C で測定した T g は 324 であった。

### 【 0 1 3 3 】

( F L - 7 の合成例 )

J F E ケミカル ( 株 ) 製 B P F L ( 商品名 ) をアセトニトリルで 2 回再結晶を行い、70、3 時間の加熱真空乾燥を行うことにより H P L C 純度 99 . 9 % 以上のフルオレン化合物 A - 1 を得た ( 但し、アセトニトリル 8 . 6 質量 % を含有 ) 。

得られた A - 1 の 253 . 03 g ( 660 mmol ) と、テトラブチルアンモニウムクロライド 9 . 171 g ( 33 mmol )、ジクロロメタン 2805 ml 及び水 2475 ml とを、攪拌装置を備えた反応容器中に投入し、窒素気流下、水浴中で 300 rpm の攪拌速度で攪拌した。30 分後、2,6 - ナフタレンジカルボン酸クロライド 167 . 03 g ( 660 mmol ) を粉体のまま投入し、330 ml のジクロロメタンで洗い流した。10 分後、2 M ( 2 N ) 水酸化ナトリウム水溶液 693 ml を水 132 ml で希釈した液を、滴下装置を用いて 1 時間かけて滴下し、終了後水 165 ml で洗い流した。次いで、3 時間攪拌を継続した後、ジクロロメタン 1 L を添加して有機相を分離した。さらに 12 M ( 12 N ) 塩酸水 6 . 6 ml を水 2 . 5 L で希釈した溶液を添加して有機相を洗浄した。さらに水 2 . 5 L で 2 回洗浄した後、分離した有機相にジクロロメタン 1 L を添加して希釈した後、激しく攪拌した 25 L のメタノール中に 1 時間かけて投入した。

得られた白色沈殿を濾取し、40 で 12 時間加熱乾燥した後、70 減圧下で 3 時間乾燥し、目的の化合物 F L - 7 を 302 g 得た。

得られた化合物 F L - 7 の分子量を G P C ( T H F 溶媒 ) で測定した結果、重量平均分子量 170,000 であった。また、D S C で測定した T g は 369 であった。

### 【 0 1 3 4 】

2 . 無機層及び有機層の作製

10

20

30

40

50

上記フィルム 2 A ~ 2 D 上に、参考例 1 と同様の方法で無機酸化物層を形成した。次いで、( a ) テトラエチレングリコールジアクリレート、( b ) カプロラクトンアクリレート、( c ) トリプロピレングリコールモノアクリレートを質量比=7 : 1 . 2 : 1 . 4 の割合で混合した溶液に、ラジカル開始剤 ( イルガキュア-651 : チバガイギー社製 ) を 1 質量 % 添加し、溶剤に溶かして、無機酸化物層が形成されたフィルム 2 A ~ 2 D 上に塗布し、乾燥した後、UV 照射により、硬化させ、無機酸化物層上に厚さ約 2 μ m の有機層を作製した。

上記の操作を繰り返して 6 層構成からなるフィルムを作製し、参考例 1 と同様の方法で酸素透過率及び水蒸気透過率を測定し評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 5 】

2 A の樹脂化合物 C - 3 の替わりに市販のポリカーボネートフィルム ( 三菱瓦斯化学ユーピロン、T<sub>g</sub> : 140 )、ポリエーテルスルホン、ポリイミド樹脂 ( 宇部興産製、商品名 U p i l e x - R、T<sub>g</sub> : 285 ) を用いた以外は 2 A と同様の方法で積層フィルム 2 E、2 F、2 G を作製し、参考例 1 と同様の方法で酸素透過率及び水蒸気透過率を測定して評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

【表 2】

フィルム	樹脂基材		酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day·atm)	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)	備 考
	樹脂化合物	T <sub>g</sub> (°C)			
2 A	C-3	270	0.01	0.005未満	本発明
2 B	F-3	260	0.01	0.005未満	本発明
2 C	FL-1	320	0.005未満	0.005未満	参考例
2 D	FL-7	360	0.005未満	0.005未満	参考例
2 E	PC	140	0.3	0.88	比較例
2 F	PES	230	0.2	0.30	比較例
2 G	ポリイミド	285	0.1	0.08	比較例

注) 「0.005未満」とは、現在の測定装置の検出限界未満の透過率を示す。

【 0 1 3 7 】

表 2 より本発明の一般式 ( 3 ) ~ ( 5 ) で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーを用いた場合 ( フィルム 2 A および 2 B ) には、比較例 ( フィルム 2 E、2 F、2 G ) よりも低い酸素透過率及び水蒸気透過率を示した。また、実施例 2 のフィルム 2 A および 2 B を用いた方が、参考例 1 のフィルムを用いた場合よりも高いバリア性能を示すことが分かる。これは、本発明の一般式 ( 3 ) ~ ( 5 ) で表される構造を繰り返し単位中に含むポリマーが高い T<sub>g</sub> を有するため、蒸着時の基材の平滑性を維持でき、さらに無機層との密着性が向上したためである。

【 0 1 3 8 】

< 実施例 3 >

実施例 2 で作製したフィルム 2 A ~ 2 G 上に、特表 2002 - 532850 号公報記載の方法で、無機酸化物からなる無機層とアクリレート樹脂からなる有機層を各 1 層ずつ積層させたフィルム 3 A ~ 3 G を作製した。次いで、45、相対湿度 100 % で水蒸気透過率の測定を行い、評価した。測定した水蒸気透過率の結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 9 】

特表 2002 - 532850 号公報に記載されたガスバリアフィルムを作製し、3 A ~ 3 G と同様の方法により水蒸気透過率を測定した。測定した水蒸気透過率の結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 0 】

【表 3】

フィルム	水蒸気透過率(g/m <sup>2</sup> ·day)	備 考
3A	0.02	本発明
3B	0.01	本発明
3C	0.03	参考例
3D	0.02	参考例
3E	0.30	比較例
3F	0.20	比較例
3G	0.04	比較例
PET*1)	0.57	比較例

\*1) 特表2002-532850号公報記載のフィルム

10

【 0 1 4 1 】

表3より、本発明のガスバリアフィルムは、特表2002-532850号公報のガスバリアフィルムよりも水蒸気透過率が遥かに小さいことが分かる。これより、本発明のガスバリアフィルムは、特表2002-532850号公報のガスバリアフィルムよりも遥かにガスバリア性能に優れていることが分かる。

20

【 0 1 4 2 】

&lt;参考例4&gt;

フィルム上にゾルゲル法により得られる有機層(ゾルゲル層)を有する場合の効果を調べるため、以下の評価を行った。

参考例1で作製したフィルム1A上に、実施例2と同様の方法により有機層を形成してフィルム4Aを作製した。さらに、実施例2の方法に従い、基材フィルム(PES)上に無機酸化物薄膜層を蒸着させた後、有機層を形成してフィルム4Bを作製した。

30

得られたフィルム4A及び4Bの酸素透過率及び水蒸気透過率を測定し、評価した。測定した酸素透過率及び水蒸気透過率を表4に示す。

【 0 1 4 3 】

【表 4】

フィルム	酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day·atm)	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)	備 考
4A	0.02	0.02	参考例
4B	0.10	0.21	参考例

40

【 0 1 4 4 】

表4より、フィルム4Aのようにゾルゲル層を設けてから、無機酸化物層を蒸着した方が、ゾルゲル層を設けなかったフィルム4Bよりもガスバリア性能が優れていることが分かる。

なお、フィルム4Aのゾルゲル層の代わりに、実施例2の方法で形成した有機層をフィルム基板上に形成したガスバリアフィルムで同様のガス透過性を測定したが、ゾルゲル層を有するフィルム4Aの場合のような顕著な改善効果は得られなかった。

【 0 1 4 5 】

50

## &lt; 実施例 5 &gt;

## 1. 有機 EL 素子の作製

フィルム 3 A を真空チャンバー内に導入し、I X O ターゲットを用いて、D C マグネトロンスパッタリングにより、厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  の I X O 薄膜からなる透明電極を形成した。透明電極 (I X O) より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。透明電極の表面に、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸の水性分散液 (BAYER 社製、Baytron P: 固形分 1.3 質量%) をスピコートした後、150 で 2 時間真空乾燥し、厚さ 100 nm のホール輸送性有機薄膜層を形成した。これを基板 X とした。

一方、厚さ 188  $\mu\text{m}$  のポリエーテルスルホン (住友ベークライト (株) 製 スミライト F S - 1300) からなる仮支持体の片面上に、下記組成を有する発光性有機薄膜層用塗布液をスピコーターを用いて塗布し、室温で乾燥することにより、厚さ 13 nm の発光性有機薄膜層を仮支持体上に形成した。これを転写材料 Y とした。

## 【0146】

ポリビニルカルバゾール (Mw = 63000、アルドリッチ社製) 40 質量部

トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム錯体 (オルトメタル化錯体):

1 質量部

ジクロロエタン:

3200 質量部

## 【0147】

基板 X の有機薄膜層の上面に転写材料 Y の発光性有機薄膜層側を重ね、一对の熱ローラーを用い 160、0.3 MPa、0.05 m/min で加熱・加圧し、仮支持体を引き剥がすことにより、基板 X の上面に発光性有機薄膜層を形成した。これを基板 X Y とした。

また、25 mm 角に裁断した厚さ 50  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (UPILEX-50S、宇部興産製) 片面上に、パターンニングした蒸着用のマスク (発光面積が 5 mm x 5 mm となるマスク) を設置し、約 0.1 mPa の減圧雰囲気中で Al を蒸着し、膜厚 0.3  $\mu\text{m}$  の電極を形成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットを用いて、D C マグネトロンスパッタリングにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Al 層と同パターンで蒸着し、膜厚 3 nm とした。Al 電極よりアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。得られた積層構造体の上に下記組成を有する電子輸送性有機薄膜層用塗布液をスピコーター塗布機を用いて塗布し、80 で 2 時間真空乾燥することにより、厚さ 15 nm の電子輸送性有機薄膜層を形成した。これを基板 Z とした。

## 【0148】

ポリビニルブチラール 2000 L (Mw = 2000、電気化学工業社製): 10 質量部

1-ブタノール:

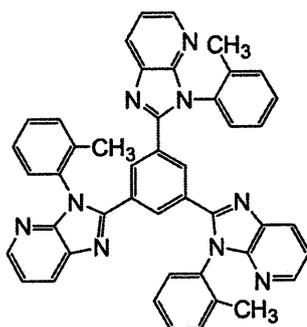
3500 質量部

下記構造を有する電子輸送性化合物:

20 質量部

## 【0149】

## 【化 20】



## 【0150】

基板 X Y と基板 Z を用い、電極同士が発光性有機薄膜層を挟んで対面するように重ね合

10

20

30

40

50

せ、一对の熱ローラーを用い160、0.3MPa、0.05m/minで加熱・加圧し、貼り合せ、有機EL素子1を作製した。

また、比較用の有機EL素子として、基板Xの作成において、支持体としてサンプル3Eを用いて有機EL素子2を作製した。

【0151】

## 2. 評価

得られた有機EL素子1及び2にソースメジャーユニット2400型（東洋テクニカ（株）製）を用いて、直流電圧を印加し、発光させた。有機EL素子1及び2ともに良好に発光した。

有機EL素子1及び2を素子作成後25、相対湿度75%下に1ヶ月放置し、同様にして発光させてみたところ、有機EL素子1は同様に良好な発光が見られたものの、有機EL素子2においては、欠陥が増大していた。

【0152】

<実施例6>

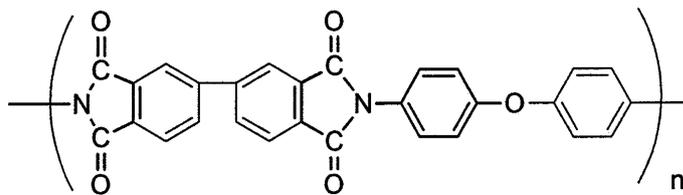
### 1. TFT設置を想定した有機EL素子の作製

フィルム3A上に透明電極を形成した後に、TFT設置を想定して230、30分の加熱処理を行ったことを除き、実施例5と同様の方法により有機EL素子3A（樹脂基材のTg：270）を作製した。

また、下記の構造を有するポリイミド1（Tg：285）を用いたフィルム上に、参考例1のフィルム1Fと同様の条件で、無機酸化層およびゾルゲル層を形成したものに<sup>20</sup>変更したことを除き、前記有機EL素子3Aと同様の方法により有機EL素子3Wを作製した。

【0153】

【化21】



ポリイミド1

【0154】

また、参考用の有機EL素子として、基材をフィルム3Dに変更し、加熱処理を300、1時間に変更したことを除き、有機EL素子3Aと同様の方法で有機EL素子3Dを作製した。

一方、比較用の有機EL素子として、フィルム1F（樹脂基材のTg：160）を用いたことを除き、有機EL素子3Aと同様の方法で、有機EL素子の作製を行ったが、加熱処理後にフィルム1Fが激しく変形し、有機EL素子を作製できなかった。

【0155】

## 2. 評価

得られた有機EL素子3A、3D、3Wをソースメジャーユニット2400型（東洋テクニカ（株）製）を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加したところいずれも発光した。

これより、本発明のガスバリアフィルムは、TFT工程を想定した加熱処理を行っても有機EL素子用基板フィルムとして機能することが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0156】

本発明のガスバリアフィルムは、優れたガスバリア性能を有するため、液晶表示装置や有機ELなど画像表示素子の基板として広く利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【0157】

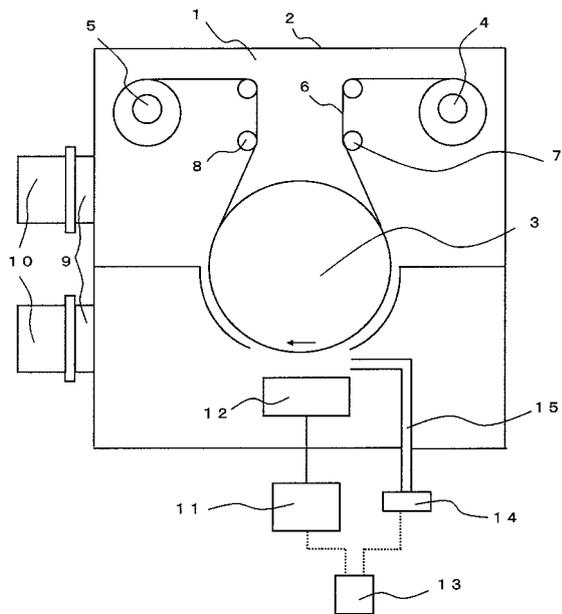
【図1】参考例1におけるロールトゥロール方式のスパッタリング装置の概略説明図である。

## 【符号の説明】

【0158】

- |    |            |    |
|----|------------|----|
| 1  | スパッタリング装置  |    |
| 2  | 真空槽        |    |
| 3  | ドラム        |    |
| 4  | 送り出しロール    | 10 |
| 5  | 巻き取りロール    |    |
| 6  | プラスチックフィルム |    |
| 7  | ガイドロール     |    |
| 8  | ガイドロール     |    |
| 9  | 排気口        |    |
| 10 | 真空ポンプ      |    |
| 11 | 放電電源       |    |
| 12 | カソード       |    |
| 13 | 制御器        |    |
| 14 | ガス流量調整ユニット | 20 |
| 15 | 反応ガス配管     |    |

## 【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-231202(JP,A)  
特開2003-191370(JP,A)  
特開平09-241829(JP,A)  
特開2001-328202(JP,A)  
特開2002-166487(JP,A)  
特開2003-272827(JP,A)  
特開2004-001296(JP,A)  
特開2004-020746(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00