

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-274395

(P2009-274395A)

(43) 公開日 平成21年11月26日(2009.11.26)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**B 3 2 B** 9/00 (2006.01) B 3 2 B 9/00 A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-129990 (P2008-129990)	(71) 出願人	000006172
(22) 出願日	平成20年5月16日 (2008.5.16)		三菱樹脂株式会社
			東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
		(72) 発明者	吉田 重信
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社筑波製造所内
		(72) 発明者	大川原 千春
			茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社筑波製造所内
		(72) 発明者	松井 務
			滋賀県長浜市三ツ矢町5番地8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
		Fターム(参考)	4F100 AA02B AA02C AK42 AK51 AR00B AR00C AT00A BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A BA13 EJ42 EJ52 EJ59 GB41 JD02 JD02B JD02C

(54) 【発明の名称】 有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】極めて優れたガスバリア性を有するとともに有機デバイス用として優れた性能を有するガスバリア性積層フィルムを提供する。

【解決手段】 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成された無機薄膜層を少なくとも1層有するガスバリア性積層体を複数枚有し、各ガスバリア性積層体をガスバリア性が優れるとともに、異物及び/又は気泡の数が少ない接着剤層により接着してなる有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基材フィルムの少なくとも一方の面に形成された無機薄膜層を少なくとも1層有するガスバリア性積層体を複数枚有し、各ガスバリア性積層体をガスバリア性が優れるとともに、異物及び/又は気泡の数が少ない接着剤層により接着してなる有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

**【請求項 2】**

前記接着剤層がメタキシレンジアミン骨格、パラキシレンジアミン骨格、及びビスフェノール骨格の少なくとも1つを有するエポキシ系接着剤であることを特徴とする請求項1記載の有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

10

**【請求項 3】**

前記接着剤層に存在する直径0.5mm以上の異物及び/又は気泡の数が100cm<sup>2</sup>当たり2個以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

**【請求項 4】**

前記ガスバリア性フィルムを積層した後、或いは積層すると同時に、1000Pa以下の真空雰囲気下で加熱するか、又は活性エネルギー線を照射する工程を有する請求項1～3のいずれかに記載の有機デバイス用ガスバリア性積層フィルムの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

20

**【0001】**

本発明は、優れたガスバリア性を有するとともに有機デバイス用として優れた性能を有するガスバリア性積層フィルムに関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来より、プラスチックフィルムを基材とし、その表面に酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機薄膜を形成したガスバリア性プラスチックフィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装に広く利用されている。また、このガスバリア性プラスチックフィルムについては、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、有機デバイス、カラーフィルター、真空断熱材等の工業部材としてとしての新しい用途にも注目されている。

30

このような無機薄膜を形成してなるガスバリア性プラスチックフィルムに関しては、種々の目的の下、いくつかの改良が検討されており、例えば、透明性やガスバリア性の点から、プラスチックフィルムに、金属酸化物層/樹脂層/金属酸化物層を順次積層してなる全光線透過率が85%以上であり、酢酸エチル1分間浸漬後の酸素透過率及び水蒸気透過率の低下率が共に20%以下かつ該酸素透過率と該水蒸気透過率が共に1以下であるガスバリア性フィルム(特許文献1参照)が、また、金属酸化物の破損を防止、抑制するため、透明性プラスチックフィルムに、金属酸化物層、有機物層を、順次交互に積層したバリアフィルムであって、金属酸化物層を挟んで隣接する有機物層と透明プラスチックフィルムとの溶解度因子の差が、1.0以上であるバリアフィルム(特許文献2参照)が開示されている。

40

**【0003】**

しかしながら、これらのフィルムにおいては、上記性能はある程度改善されるものの、例えば、ガスバリア性や積層フィルムの構成層間の密着強度などについては未だ不十分であり、その改善が望まれていた。

また、水蒸気バリア性の向上を目的として透明樹脂層/酸化物薄膜層/吸湿性樹脂層のそれぞれの層を接着層を介してラミネートしたもの(特許文献3参照)や、耐熱性及びガスバリア性の向上を目的として樹脂層を2層以上積層し、層間にゾル-ゲル法により得られる有機-無機ハイブリッド層を積層したもの(特許文献4参照)等がある。

50

このように、ガスバリア性フィルムを接着剤層を介して積層する場合、加熱等により接着剤層を硬化させると、加工中やその後に基材や大気中の水分の影響により炭酸ガスが発生し、ガスバリア性フィルムの積層間で気泡や発泡白化状態が発生し、外観上の問題が生じ、またガスバリア性の低下、ラミネート強度の低下の原因となる。

このような問題に対し、特許文献5には、接着剤組成に着目することにより、水分の影響を抑え発泡白化や気泡混入を解消したフィルムが開示されている。

しかしながら、これらのフィルムにおいては、上記目的とする性能はある程度改善されるものの、例えば、積層体のガスバリア性、ラミネート強度（層間密着性）などについては未だ不十分であり、特に、吸湿層と接合して使用され極めて高度のガスバリア性を要求される有機デバイスの分野ではその改善が望まれていた。

【0004】

【特許文献1】特開2003-71968号公報

【特許文献2】特開2003-231202号公報

【特許文献3】特開2003-249349号公報

【特許文献4】特開2004-136466号公報

【特許文献5】特開2006-51751号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、極めて優れたガスバリア性を示し、かつ構成層間の優れた密着強度を有する積層フィルムであり、且つ、ガスバリアフィルム層間の気泡及び異物の発生を著しく低減するとともに、ガスバリア性及び層間の密着性にも優れた有機デバイス用ガスバリア性積層フィルムを提供することにある。

【0006】

本発明者らは、特定の層構成と接着剤層からなる積層フィルムが上記課題を解決できることを見出したものであり、本発明は、

(1) 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成された無機薄膜層を少なくとも1層有するガスバリア性積層体を複数枚有し、各ガスバリア性積層体をガスバリア性が優れるとともに、異物及び/又は気泡の数が少ない接着剤層により接着してなる有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

(2) 前記接着剤層がメタキシレンジアミン骨格、パラキシレンジアミン骨格、及びビスフェノール骨格の少なくとも1つを有するエポキシ系接着剤であることを特徴とする上記1記載の有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

(3) 前記接着剤層に存在する直径0.5mm以上の異物及び/又は気泡の数が100cm<sup>2</sup>当たり2個以下であることを特徴とする上記1又は2記載の有機デバイス用ガスバリア性積層フィルム。

(4) 前記ガスバリア性フィルムを積層した後、或いは積層すると同時に、1000Pa以下の真空雰囲気下で加熱するか、又は活性エネルギー線を照射する工程を有する上記1~3のいずれかに記載の有機デバイス用ガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、極めて優れたガスバリア性を示し、かつ構成層間の優れた密着強度を有する積層フィルムであり、且つ、ガスバリアフィルム層間の気泡及び異物の発生を著しく低減するとともに、ガスバリア性及び層間の密着性にも優れており、有機デバイス用として好適なガスバリア性積層フィルムを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明積層フィルムでは、基材フィルムの少なくとも一方の面に形成された無機薄膜層を少なくとも1層有するガスバリア性積層体を複数枚使用する必要がある。

[ 基材フィルム ]

10

20

30

40

50

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

10

#### 【0009】

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

#### [基材フィルムの製法]

上記基材フィルムとしての熱可塑性高分子フィルムは、上記の原料を用いて成形してなるものであるが、基材として用いる際は、未延伸であってもよいし延伸したものであってもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかる基材フィルムは、従来公知の方法により製造することができ、例えば、原料樹脂を押出機により溶融し、環状ダイやTダイにより押出して、急冷することにより実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。また、多層ダイを用いることにより、樹脂1種単層フィルム、1種多層フィルム、多種多層フィルムを製造することができる。

20

この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、フィルムの流れ(縦軸)方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な(横軸)方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。延伸倍率は任意に設定できるが、150熱収縮率が、0.01~5%、更には0.01~2%であることが好ましい。

中でもフィルム物性の点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートの共押出二軸延伸フィルムが好ましい。

30

#### 【0010】

基材フィルムの厚さは、本発明のガスバリア性積層フィルムの基材としての機械強度、可撓性、透明性等の点から、その用途に応じ、通常5~500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~200 $\mu\text{m}$ の範囲で選択され、厚さが大きいシート状のものも含む。また、フィルムの幅や長さについては特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

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

40

#### 【0011】

#### [アンカーコート]

なお、上記基材フィルムには、無機薄膜との密着性向上のため、アンカーコート剤を塗布することが好ましい。アンカーコート剤としては、溶剤性又は水性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニル変性樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルブチラル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ニトロセルロース樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、メチレン基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独、あるいは2種以上組み合わせ使用することができる。

また、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤

50

、安定剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を含有了たり、それらを上記樹脂と共重合させたものを使用することができる。

アンカーコート層の形成方法としては、公知のコーティング方法が適宜採択される。例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーター、スプレイあるいは刷毛を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。また、蒸着フィルムを樹脂液に浸漬して行ってもよい。塗布後は、80～200程度の温度での熱風乾燥、熱ロール乾燥などの加熱乾燥や、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法を用いて溶媒を蒸発させることができる。また、耐水性、耐久性を高めるために、電子線照射による架橋処理を行う事もできる。

#### 【0012】

また、アンカーコート層の形成は、基材フィルムの製造ラインの途中で行う方法（インライン）でも、基材フィルム製造後に行う（オフライン）方法でも良い。

アンカーコート層の厚さは0.005～5μm程度、更に0.01～1μmであることが好ましい。5μm以下の厚さであれば、滑り性が良好であり、アンカーコート層自体の内部応力による基材フィルムからの剥離もほとんどなく、また、0.005μm以上の厚さであれば、均一な厚さを保つことができ好ましい。

また、アンカーコートによる基材フィルム表面の平坦化により、無機薄膜を形成する粒子が緻密に堆積し、且つ均一な厚さに形成しやすいことから、高いガスバリア性を得ることができる。

#### 【0013】

##### [無機薄膜]

無機薄膜の形成方法としては、蒸着法、コーティング法などの方法がいずれも使用できるが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。この蒸着法には、物理気相蒸着（PVD）、あるいは化学気相蒸着（CVD）などの方法が含まれる。物理気相蒸着法には、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどが挙げられ、化学気相蒸着法には、プラズマを利用したプラズマCVD、加熱触媒体を用いて材料ガスを接触熱分解する触媒化学気相成長法（Cat-CVD）等が挙げられる。

基材フィルムの少なくとも一方の面に形成する無機薄膜を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、水素化炭素等、あるいはこれらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられるが、好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、水素化炭素を主体としたダイヤモンドライクカーボンである。特に、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウムは、高いガスバリア性が安定に維持できる点で好ましい。

#### 【0014】

化学気相蒸着に使用し得る材料ガスは、少なくとも1種以上のガスからなることが好ましく、例えば珪素化合物薄膜の形成においては、珪素を含む第一原料ガスに対して、第二原料ガスとして、アンモニア、窒素、酸素、水素やアルゴンなどの希ガスを使用することが好ましい。珪素を含む第一原料ガスとしては、モノシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等を単独、或いは2種組み合わせる使用することができる。また、原料ガスは、室温において液体でも気体でもよく、液体原料は、原料気化機により気化して装置内へ供給することができる。触媒化学気相成長法においては、加熱触媒体の劣化や反応性・反応速度の点から、モノシランガスが好ましい。

無機薄膜の厚さは、一般に0.1～500nm程度であるが、好ましくは0.5～40nmである。上記範囲内であれば、十分なガスバリア性が得られ、また、無機薄膜に亀裂や剥離を発生させることなく、透明性にも優れている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

ガスバリア性を高める観点で、無機薄膜を多層形成することが有効である。無機薄膜の多層化及び多層順は、例えば、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、化学気相蒸着などのうち、何れか1つの製法の薄膜を重ねても、異なる2種以上の製法の薄膜を交互に重ねてもよい。

無機薄膜の層数は、求めるガスバリア性が得られれば限定することはない。製造コストや成膜安定性の点では、1層から10層程度が好ましく、更には1層から5層が好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

上述した無機薄膜を多層に重ねる場合には、無機膜と無機薄膜との間に樹脂層を有しても良い。樹脂層を有することにより、無機薄膜間の密着性向上、緻密な粒子堆積、粒子間の空隙埋めなどの効果を得ることもできる。

該樹脂層の成分及び形成方法は、上述した[アンカーコート]の記載と同じ内容とすることができる。

また、無機薄膜間密着性を向上させるために、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤を含有することが好ましい。

シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -(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、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤等、およびそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。これらは、単独又は種以上組み合わせ用いてもよい。また、密着性の点から、樹脂層を形成する樹脂に対して、0.1~80質量%、好ましくは1~50質量%の割合で含有するとよい。

## 【 0 0 1 7 】

エネルギー線架橋を行う場合は、紫外線や電子線で架橋する官能基を含有するモノマーであれば限定はないが、アクリロイル基又はメタクリロイル基、オキシラン基を有するモノマーを用いることが好ましい。例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(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また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。硬化速度の点からアクリロイル基を有するモノマーが最も好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

蒸着重合法を行う場合は、真空蒸着し重合し得るモノマー及びオリゴマーを用い、重合硬化させて形成する。例えば、アクリル系などの重合し得るモノマー、オリゴマー又はそれらの混合物から成る樹脂成分を、真空下において、無機薄膜面に加熱気化させて噴霧コーティングし、加熱及び又は紫外線、電子線照射により重合硬化させて得る。紫外線照射にて硬化させる場合は、アクリル系などのモノマー、オリゴマー又はそれらの混合物からなる樹脂成分以外に、光重合開始剤を混合したアクリル系などの樹脂コーティング剤を用いる。光重合開始剤の例としては、ベンゾイルエーテル類、ベンゾフェノン類、キサントン類、アセトフェノン誘導体等が挙げられ、硬化後の樹脂層からの揮発を防ぐため、上述のモノマー、オリゴマー等に分子的に結合されたものが好ましく、モノマー、オリゴマー又はそれらの混合物に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~2重量%用いる

10

20

30

40

50

とよい。

モノマー、オリゴマーの分子量は、10000以下、好ましくは2000以下、更に好ましくは、1000以下とする。その粘度は、常温で500cPs以下、好ましくは100cPs以下とする。

【0019】

上記樹脂層の厚さは、0.5nm~0.1μm程度であり、密着性の点から0.5~20nmが好ましく、0.5~5nmが特に好ましい。

[保護層]

無機薄膜の最上層を保護するために、保護層を有してもよい。該保護層を形成する樹脂としては、溶剤性及び水性の樹脂をいずれも使用することができ、具体的には、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂系、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、ビニル変性樹脂、ニトロセルロース系樹脂、シリコン系樹脂、イソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン系樹脂、変性シリコン系樹脂、アルキルチタネート等を単独であるいは2種以上組み併せて使用することができる。また、保護層としては、バリア性、摩耗性、滑り性向上のためシリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上の無機粒子を前記1種以上の樹脂に混合してなる層、又は該無機粒子存在下で前記樹脂の原料を重合させて形成される無機粒子含有樹脂からなる層を用いることが出来る。

10

【0020】

保護層を形成する樹脂としては、無機薄膜のガスバリア性向上の点から上記水性樹脂が好ましい。さらに水性樹脂として、ビニルアルコール樹脂またはエチレンビニルアルコール樹脂が好ましい。

20

また、保護層として、ポリビニルアルコール及びエチレン・不飽和カルボン酸共重合体を含む水性液を塗布してなる樹脂層を用いることができる。以下に、上記樹脂層について説明する。

保護層の厚さは、印刷性、加工性の点から、好ましくは0.05~10μm、更に好ましくは0.1~3μmである。その形成方法としては、公知のコーティング方法が適宜採択される。例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクター、スプレーあるいは刷毛を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。また、蒸着フィルムを保護層用樹脂液に浸漬して行ってもよい。塗布後は、80~200程度の温度での熱風乾燥、熱ロール乾燥などの加熱乾燥や、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法を用いて水分を蒸発させることができる。また、耐水性、耐久性を高めるために、電子線照射による架橋処理を行う事もできる。

30

【0021】

[ガスバリア性フィルム積層体の製造方法]

ガスバリア性フィルム積層体は、ガスバリア性フィルムを接着剤層を介して積層し製造する。

接着剤層の付与方法は、ガスバリア性フィルム面に接着剤を塗布する方法、或いはガスバリア性フィルム間に接着性フィルムを積層する方法などが使用できる。

接着剤には、熱硬化性接着剤、活性エネルギー線硬化性接着剤を使用できる。

40

熱硬化性接着剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エーテル系樹脂、フェノール系樹脂、フラン系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。活性エネルギー線硬化型接着剤としては、例えば、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂などが挙げられる。上記のうち、好ましくは、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びアクリル系樹脂から選択される少なくとも1種である。また、熱硬化性樹脂に限定されることなく、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルアミドイミド等の熱可塑性樹脂を用いてもよい。

【0022】

上記接着剤樹脂は、単独で使用することもできるが、2種以上組み合わせることも出来、中でも、ガスバリア性を有する接着剤層を形成する接着剤や、ガスバリア性フ

50

ィルム積層体形成後に接着剤層で気泡を発生し難い接着剤が好ましい。気泡を発生し難い接着剤の例としては、エポキシ硬化系が挙げられる。

ガスバリア性を有する接着剤層を形成する接着剤として好適に使用できる接着剤を例示する。

メタキシレンジアミン骨格、パラキシレンジアミン骨格、ビスフェノール骨格などの芳香族環を多数有することを特徴として接着剤層にガスバリア性を持たせることのできる接着剤であると好ましい。また、更には、ガスバリア性フィルム積層体形成後に、接着剤層で気泡を発生させ難くする点では、エポキシ系樹脂を用いた硬化系が好ましい。

#### 【0023】

ガスバリア性を持ち気泡を生成し難いという利点を持つエポキシ系樹脂を用いた硬化系の接着剤を例示する。

10

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂、及レゾルシノールから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、及び/又はビスフェノールFから誘導されたグリシジルーテル部位を有するエポキシ樹脂がガスバリア性の点で好ましい。

20

#### 【0024】

エポキシ樹脂硬化剤としては、下記の(A)と(B)の反応性生物、又は(A)、(B)、及び(C)の反応性生物が挙げられる。

(A)メタキシリレンジアミン又はパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1~8の一価カルボン酸及び/又はその誘導体

具体的には、メタキシリレンジアミン又はパラキシリレンジアミン、及びこれらを原料とするエポキシ樹脂又はモノグリシジル化合物との変性反応物、炭素数2~4のアルキレンオキシドとの変性反応物、エピクロロヒドリンとの付加反応物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応性生物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1~8の一価のカルボン酸及び又はその誘導体との反応性生物などが挙げられる。

30

#### 【0025】

また、水性接着剤として、ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポリオレフィン系ポリオールを主骨格とするアニオン系水性ポリウレタンエマルジョンを主成分とし、その他の成分としてアミン類と水溶性高沸点有機溶媒等を含むものを使用することもできる。このような水性接着剤はポリオレフィン系樹脂材料やポリエステル系樹脂材料の接着に有効である。また、上記水性接着剤は、必要に応じて、ポリエーテル系ポリウレタンエマルジョン、ポリエステル系ポリウレタンエマルジョン、ポリカーボネート系ポリウレタンエマルジョン、ポリアクリル酸エステルエマルジョン、エチレン・酢酸ビニル共重合体エマルジョン、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の水性プラスチックエマルジョンから選ばれた1種または2種以上を含有することもできる。

40

#### 【0026】

接着剤の粘度は、接着剤組成の樹脂配合による調整以外に、接着剤ワニスの塗工時の温

50



度、時間により残存溶媒量を調整したり、熱硬化系樹脂の場合はその半硬化状態を制御して調整することができる。また接着剤は、結晶性シリカ、非晶性シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、三酸化アンチモン等の無機粒子やシリコンパウダー等の有機粒子を添加して調整することも可能である。上記無機粒子及び有機粒子は、1種で用いてもよいが、2種以上を組み合わせることもできる。上記無機粒子としては、汎用性、安定性の点からシリカ粒子が好ましく用いられる。

耐熱水性、耐凝集破壊性の点から、無機粒子又は有機粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.005 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ である。また、接着剤中の無機粒子及び/又は有機粒子の含有量は、消泡性、接着強度の点から、 $0.01 \sim 30$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $0.05$

10

～ $10$ 質量%である。接着剤には、上記のほか、必要に応じて、硬化促進剤、カップリング剤、無機イオン吸着剤、重合開始剤等の添加剤を適宜含有することができる。

#### 【0027】

接着剤層の厚さは、接着強度、加工性の点から、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

また、接着性フィルムを使用する場合、接着性フィルム単独で使用する場合は、加工性の点から、その厚さは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、ベースフィルムを用いる場合はその厚さはバリア性の点から、 $3 \mu\text{m}$ 以上、更には $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、ベースフィルムの両面に接着剤層を形成した状態で $6 \sim 160 \mu\text{m}$ 、更には $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。この際、ベ

20

ースフィルム両面の接着剤層の厚みは同じでも異なってもよい。上記接着性フィルムとしては、ガスバリアフィルムの熱膨張係数差から生ずる熱応力を低減するために低弾性率のものであることが好ましく、動的粘弾性測定装置を用いて測定した場合の貯蔵弾性率が $25$  で $10 \sim 2000 \text{MPa}$ であり、 $260$  で $3 \sim 50 \text{MPa}$ のものであることが好ましい。

上記接着性フィルムとして、具体的には、例えば、エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂硬化剤からなる半硬化状態のエポキシ熱硬化系樹脂から選ばれる少なくとも一種からなるものが挙げられる。

30

#### 【0028】

本発明においては、硬化の際にフィルム間に発生する気泡の脱気を良くするため、接着剤層又は接着性フィルムの表面粗度 $R_{\text{ms}}$ は、 $0.05 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、更には $0.10 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが特に好ましい。表面粗度 $R_{\text{ms}}$ は、例えば、無機粒子や有機粒子の添加、2種類以上の樹脂混合、機械的な凹凸加工などの方法により達成することができ、後述の方法で測定することができる。

ガスバリア性フィルムを積層する際には、加工性の点から、無機薄膜面あるいは保護層面に前記接着剤層（接着剤あるいは接着性フィルム）を設けて積層することが好ましく、該接着剤層と、積層するガスバリアフィルム層の基材面とを貼り合わせて積層することがより好ましい。

40

本発明のガスバリア性フィルム積層体は、各フィルム間の異物及び/又は気泡の最大部分の直径が $0.5 \text{mm}$ 以上のものの総数が $100 \text{cm}^2$ 当たり2個以下である。外観、光学特性の点から、1個以下、更には0.1個以下が好ましい。その最大直径は、光学顕微鏡などで観測できる。尚、異物とは、例えば、樹脂粉、金属粉等を云う。また、異物が気泡を巻き込む場合は、気泡の大きさを直径として求める。

#### 【0029】

真空雰囲気下における加熱は、ガスバリア性フィルム層間の気泡の発生を抑制する観点から、その温度は、 $30 \sim 250$  で行うことが好ましく、より好ましくは $50 \sim 200$  であり、更に好ましくは $80 \sim 180$  である。また、上記加熱の際には、接着性の点から、加圧して行うことが好ましい。加圧圧力としては、面圧 $1 \sim 50 \text{kgf/cm}^2$ で

50

行うことが好ましく、より好ましくは面圧  $5 \sim 25 \text{ kgf/cm}^2$  であり、更に好ましくは面圧  $10 \sim 20 \text{ kgf/cm}^2$  である。加熱・加圧の手段には特に制限はないが、例えば、密閉されていない金型中に入れ、該金型の金属板を外部から加熱することによって上記組成物を間接的に加熱せしめる。また、間接的に加熱せしめる方法としては、例えば、金属板外表面にヒーターを密着させて加熱するか、あるいは金属板に熱媒の流路を設け、ジャケット方式で蒸気、加熱オイル等によって加熱する。この金型を所定の圧力において加圧した後、冷却してガスバリアフィルム積層体を得る方法などが挙げられる。

#### 【0030】

エネルギー線としては、可視光、紫外線、電子線、放射線などの活性エネルギー線が挙げられるが、これらのうち、ガスバリアフィルム層間の気泡の発生を効率よく抑制する観点から、紫外線、電子線が好ましい。活性エネルギー線として紫外線を照射する場合には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ等の紫外線ランプをはじめ、各種発光特性のものが特に制限なく利用でき、フィルム厚さや硬化状況等に応じて調整ができる。紫外線の照射エネルギーとしては、 $100 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$  が好ましく、特に  $1000 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$  が好ましい。照射エネルギーが上記範囲内であれば樹脂層の硬化が十分であり、また、生産性の面からも好ましい。

活性エネルギー線として電子線を照射して硬化する方法は光開始剤が不要なため好ましい。また、電子線の吸収線量は、 $1 \sim 200 \text{ kGy}$  の範囲内であると樹脂層の硬化が十分に進行するため好ましく、特に  $5 \sim 100 \text{ kGy}$  の範囲内であると硬化が十分に進行し、かつプラスチックフィルムや樹脂層にダメージを与えることが少ないためより好ましい。吸収線量が上記範囲内であれば、樹脂層の硬化が十分であり、またプラスチックフィルムや樹脂層のダメージもなく、ガスバリア性を損なうこともない。

活性エネルギー線として電子線を照射する場合には、公知の装置をいずれも使用することができるが、電子線がプラスチックフィルムや樹脂層に与えるダメージを考慮すると、加速電圧が  $1 \text{ kV} \sim 200 \text{ kV}$  の電子線を照射することが好ましい。電子線の加速電圧が上記範囲内であれば、硬化深度が十分であり、得られるガスバリアフィルム積層体用基材の機械物性が低下することもない。また、 $100 \text{ kV}$  以下、特に  $50 \text{ kV}$  以下の低加速電圧の電子線を照射して樹脂層を形成することにより、ガスバリアフィルム積層体用基材の機械強度の低下を抑制することができるためより好ましい。

#### 【実施例】

##### 【0031】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

##### [評価方法]

##### (1) 水蒸気透過率 ( $\text{g/m}^2/24\text{h}$ )

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

透湿面積  $10.0 \text{ cm} \times 10.0 \text{ cm}$  角の各ガスバリア性フィルム積層体を2枚用い、吸湿剤として無水塩化カルシウム約  $20 \text{ g}$  を入れ四辺を封じた袋を作製し、その袋を温度  $40$  相対湿度  $90\%$  の恒温恒湿装置に入れ、72時間以上の間隔でおよそ200日目まで質量測定し、4日目以降の経過時間と袋重量との回帰直線の傾きから水蒸気透過率を算出した。

##### 【0032】

##### (2) ガスバリアフィルム層間の直径 $0.5 \text{ mm}$ 以上の気泡数

気泡の直径は、実態顕微鏡で測定し、気泡数は目視にて、 $100 \text{ cm}^2$  当たりの個数を求め  $n = 3$  で判定し、次の3段階で評価した。

：気泡数 1 以下 /  $100 \text{ cm}^2$

：気泡数 2 以下 /  $100 \text{ cm}^2$

：気泡数 3 ~ 10 /  $100 \text{ cm}^2$

x : 気泡数 10 以上 /  $100 \text{ cm}^2$

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 3 】

## ( 3 ) フィルム間及び又は層間の密着強度

J I S Z 1 7 0 7 に準じ、ガスバリア性フィルム積層体を幅 1 5 m m の短冊状に切り出し、その端部を一部剥離させ、剥離試験機（島津製作所製、製品名 E Z - T E S T ）により 3 0 0 m m / 分の速度で T 型剥離を行い、ラミネート強度（ g / 1 5 m m ）を測定した。

比較例 2 のみ、基材ポリエステルフィルムと無機薄膜間での密着性が不安定であったが、それ以外は、7 0 0 g / 1 5 m m 以上の十分な強度であった。

## 【 0 0 3 4 】

## ( 4 ) 真空封止

ポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学ポリエステルフィルム（株）製「H 1 0 0 C」、厚さ 1 2 μ m）// 未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡績（株）製「パイレンフィルム - C T P 1 1 4 6」、厚さ 1 0 0 μ m）の構成でドライラミネートをおこなった基材を作成し、3 0 c m × 3 0 c m に 2 枚切り出し未延伸ポリプロピレンフィルム面を重ね合わせ、端部 3 箇所をインパルスシーラーでヒートシールを行い、真空包装用バッグを作成した。得られた真空包装用バッグにガスバリア性フィルム積層体を入れ、1 0 P a 以下の真空下で真空シールをおこない真空封止を行った。

## 【 0 0 3 5 】

## ( 5 ) 表面粗度測定（R m s）

走査型プローブ顕微鏡（セイコーインスツルメンツ社製 S P I 3 8 0 0 ）の非接触モード（ダイナミックフォースモード）で、ガスバリアフィルム層表面を測定した。走査速度、1 測定領域中の測定点数、傾斜補正は、表面状態を明確に測定できる条件を選択した。フィルムの表面形状の表面粗度（R m s）は、走査型プローブ顕微鏡 S P I 3 8 0 0 付属ソフトの「C R O S S S E C T I O N」解析の A R E A 解析で求めた。

## 【 0 0 3 6 】

## ( 6 ) 全光線透過率

ヘイズメーター（日本電色工業製 H D H 2 0 0 0 ）を使用し、透過法にて全光線透過率を求めた。

## 【 0 0 3 7 】

## ( 7 ) ガスバリア性フィルム積層体の水蒸気透過率測定

得られたガスバリア性フィルム積層体の無機薄膜形成側の面に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「A D 9 0 0」と「C A T - R T 8 5」とを 1 0 : 1 . 5 の割合で配合）を塗布、乾燥し、厚さ約 3 μ m の接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、未延伸ポリプロピレンフィルム厚さ 6 0 μ m（東洋紡績（株）製「パイレンフィルム - C T P 1 1 4 6」）をラミネートし、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、水蒸気透過率を測定した。

水蒸気透過率測定は、J I S Z 0 2 2 2 ~

（実施例 1）

## 【 0 0 3 8 】

ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下「P E T」と略す。三菱化学（株）製「ノバベックス」）を溶融押出してシートを形成し、延伸温度 9 5 ° C、延伸比 3 . 3 で長手方向に延伸した後、延伸温度 1 1 0 ° C、延伸比 3 . 3 で横方向に延伸することにより、厚さ 1 2 μ m の二軸延伸 P E T フィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製「コロネート L」）と飽和ポリエステル（東洋紡績（株）製「パイロン 3 0 0」、数平均分子量 2 3 0 0 0）とを 1 : 1 質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ 1 0 0 n m のアンカーコート（A C）層を形成した。

次いで、真空蒸着装置を使用して  $1 \times 10^{-5}$  T o r r の真空下で S i O<sub>2</sub> を高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に厚さ約 2 0 n m の無機薄膜を形成した。

得られた無機薄膜フィルムの無機薄膜面上に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製「コロネート L」）と飽和ポリエステル（東洋紡績（株）製「パイロン 3 0 0」）

10

20

30

40

50

とを1：1質量比で配合した混合物に5質量%のシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製SH6040）を添加し、塗布乾燥して厚さ0.5nmの樹脂層を形成した。

#### 【0039】

次いで、真空蒸着装置を使用して $1 \times 10^{-5}$  Torrの真空下でSiO<sub>2</sub>を高周波加熱方式で蒸発させ、樹脂層上に厚さ約20nmの無機薄膜を形成し、ガスバリア性フィルムを作製した。

該ガスバリア性フィルムの無機薄膜面に、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X）を50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Aを89重量部含むメタノール/酢酸エチル=1/1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌した接着剤を塗布して乾燥後の厚さが約3μm、表面粗度（Rms）0.20μmの熱硬化型の接着剤層を形成した。接着剤層を形成したガスバリアフィルムを12cm×12cmに切り出し、3枚のガスバリア性フィルムの各接着剤層と基材フィルムのPET面を対向させ重ね合わせ、最外層の接着剤層と12cm×12cmに切り出した厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを重ね合わせ、前述の方法で10Paにて真空包装を行った。真空パックで封止されたガスバリアフィルム積層体をオープンで大気圧下、120℃において30分加熱し接着剤層を溶融接着させガスバリア性フィルム積層体を得た。得られたガスバリア性フィルム積層体について、前記の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0040】

##### （実施例2）

アンカーコート剤として、下記樹脂A、B、C、Dを重量配合比40：30：20：10を混合、塗布及び乾燥して、塗布層厚さ100nmの塗布層形成に軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

樹脂A： 水性ポリウレタン系樹脂水性塗料として、次の方法で得られた水性ポリウレタン系樹脂水性塗料を使用した。すなわち、先ず、テレフタル酸664部、イソフタル酸631部、1,4-ブタンジオール472部、ネオペンチルグリコール447部から成るポリエステルポリオールを得た。次いで、得られたポリエステルポリオールに、アジピン酸321部、ジメチロールプロピオン酸268部を加え、ペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールAを得た。更に、上記のポリエステルポリオールA1880部にヘキサメチレンジイソシアネート160部を加えて水性ポリウレタン系樹脂水性塗料を得た。

樹脂B： 水性アクリル系樹脂水性塗料（無乳化剤タイプ）として、次の方法で得られた水性アクリル系樹脂水性塗料を使用した。すなわち、アクリル酸エチル40重量部、メタクリル酸メチル30重量部、メタクリル酸20重量部、グリシジルメタクリレート10重量部の混合物をエチルアルコール中で溶液重合し、重合後水を加えつつ加熱しエチルアルコールを除去した。アンモニア水でpH7.5に調節し、水性アクリル系樹脂水性塗料（無乳化剤タイプ）を得た。

樹脂C： 水性ポリエステル系樹脂水性塗料として、日本合成化学工業（株）製「ポリエステル-WR-961」を使用した。

樹脂D： カルボジイミド基含有水性樹脂として、日清紡績（株）製「カルボジライトE-02」を使用した。

#### 【0041】

##### （実施例3）

無機薄膜面に保護コート剤を塗布した。

下記コート剤a-1、b-1、c-1、d-1を重量配合比5：60：30：5で混合した塗布液を用い、得られたガスバリア性フィルムの無機薄膜面上に、グラビアロールコーティング方式でウェット厚2.9g/m<sup>2</sup>、フィルム走行速度200m/分で塗布、90℃の熱風で5秒間乾燥し、厚さ0.4μmの保護層を有するガスバリア性フィルムを得

た。透明性は、保護層未塗布のガスバリア性フィルムと同等であった。

< ポリビニルアルコール ( P V A ) 水性液 ( a - 1 ) の調製 >

ポリビニルアルコール ( P V A 、日本合成化学工業 ( 株 ) 製「ゴーセノール N M - 1 4 」、ケン化度 9 9 モル % 以上、重合度 1 4 0 0 ) をイオン交換水に攪拌しながら入れ、9 5 で 6 0 分間溶解し、固形分濃度 1 0 % の P V A 水性液 ( a - 1 ) を得た。

< エチレン・不飽和カルボン酸共重合体水性液 ( b - 1 ) の調製 >

エチレン・アクリル酸共重合体 ( E A A ) ( アクリル酸 2 0 重量 % 、 M F R : 3 0 0 g / 1 0 分 ) 、アンモニア及びイオン交換水を 9 5 2 時間攪拌混合して、中和度 5 0 % 、固形分 2 0 % 水性液 ( b - 1 ) を調製した。

【 0 0 4 2 】

< 無機粒子水性液 ( c - 1 ) の調製 >

特開平 6 - 1 6 4 1 4 号公報の段落 [ 0 0 1 2 ] ~ [ 0 0 3 1 ] の記載に準じてシリカ粒子水性液 ( c - 1 ) を調製した。すなわち、ナトリウム水ガラス J I S 3 号を硝酸ナトリウム水溶液に溶解し、珪酸ナトリウム水溶液を作製し、水素型カチオン交換樹脂カラム、水酸基型アニオン交換樹脂カラム、再度水素型カチオン交換樹脂カラムと順に通した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、珪酸水溶液を得た。次いで、該珪酸水溶液の 2 0 % 量を減圧蒸留し蒸発水を除去すると共に、残りの珪酸水溶液を連続的に徐々に供給することにより、減圧蒸留を連続的に行い、コロイダルシリカゾルを作製した。更に、該コロイダルシリカゾルを水素型カチオン交換樹脂カラム、水酸基型アニオン交換樹脂カラム、再度水素型カチオン交換樹脂カラムと順に通し、その直後に特級アンモニア水を添加し、p H 9 、平均粒子径 4 n m 、各種金属酸化物濃度が 5 0 0 p p m 未満の水性シリカゾル ( c - 1 ) ( 反応性官能基はシラノール基割合 : 1 0 0 モル % ) を得た。なお、平均粒子径は、M A L V E R N 社の H P P S 装置を用いて測定した。

【 0 0 4 3 】

< カルボジイミド基含有架橋剤水性液 ( d - 1 ) の調製 >

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート 1 3 0 質量部とポリエチレングリコールモノメチルエーテル ( 平均分子量 4 0 0 ) 1 7 0 質量部とを入れ、1 2 0 で 1 時間攪拌し、更に 4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 2 0 質量部とカルボジイミド化触媒である 3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - フォスフォレン - 1 - オキシド 3 質量部を加え、窒素気流下 1 8 5 で更に 5 時間攪拌した。反応終了後、6 0 まで放冷し、蒸留水を加え、固形分濃度 4 0 質量 % のカルボジイミド基含有架橋剤水性液 ( d - 1 ) を得た。

【 0 0 4 4 】

( 実施例 4 )

実施例 1 と同じ層構成からなり、5 枚のガスバリア性フィルムを使用した以外は実施例 1 と同一内容で得られたガスバリア性フィルム積層体について、前記の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

( 実施例 5 )

1 0 枚のガスバリア性フィルムを使用した以外は実施例 1 と同一内容で得られたガスバリア性フィルム積層体について、前記の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

( 実施例 6 )

実施例 1 において、2 層目の無機薄膜面上に、更にイソシアネート化合物 ( 日本ポリウレタン工業製「コロネット L」) と飽和ポリエステル ( 東洋紡績 ( 株 ) 製「パイロン 3 0 0」) とを 1 : 1 質量比で配合した混合物に 5 質量 % のシランカップリング剤 ( 東レ・ダウコーニング・シリコン ( 株 ) 製 S H 6 0 4 0 ) を添加し、塗布乾燥して厚さ 0 . 5 n m の樹脂層を形成し、次いで真空蒸着装置を使用して  $1 \times 1 0^{-5}$  T o r r の真空下で S i O を高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に厚さ約 2 0 n m の無機薄膜を形成したほかは、実施例 1 と同一内容で得られたガスバリア性フィルム積層体について、前記

10

20

30

40

50

の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

(実施例 7)

ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下「PET」と略す。三菱化学（株）製「ノバペックス」）を溶融押出してシートを形成し、延伸温度 95、延伸比 3.3 で長手方向に延伸した後、延伸温度 110、延伸比 3.3 で横方向に延伸することにより、厚さ 12 μm の二軸延伸 PET フィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製「コロネート L」）と飽和ポリエステル（東洋紡績（株）製「パイロン 300」、数平均分子量 23000）とを 1 : 1 質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ 100 nm のアンカーコート（AC）層を形成した。

10

次いで、真空蒸着装置を使用して  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空下で SiO を高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に厚さ約 20 nm の無機薄膜を形成した。

得られた無機薄膜フィルムの第 1 層目の無機薄膜面上に、第 2 層目の無機薄膜として触媒化学気相成長（Cat-CVD）装置を使用して加熱触媒体の距離を 20 cm、堆積前の基板温度を 10、加熱触媒体の材質を  $0.5 \times 2650$  mm のタングステンとし、加熱触媒体の温度を 1750 に設定した。その後、モノシランガス（SiH<sub>4</sub>）、酸素ガス（O<sub>2</sub>）、アンモニアガス（NH<sub>3</sub>）及び水素ガス（H<sub>2</sub>）をそれぞれ 1 : 0.7 : 2.2 : 40 の混合比にて導入し、20.0 Pa（0.15 Torr）の真空下で、10 nm/min の成膜速度において接触熱分解することにより、厚さ約 30 nm の珪素化合物膜（SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、x : 1.5、y : 0.4）を形成した。

20

その他は、実施例 1 と同様にしてスパリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、珪素化合物膜の組成は X 線光電子分光分析（島津製作所製、製品名 ESCA - 3400）を用いて測定した。以下の実施例においても同様である。堆積終了時の基板温度は 65 以下であった。

【 0 0 4 8 】

(実施例 8)

実施例 7 において、第 1 層目と第 2 層目の無機薄膜を逆の順で作製したほかは、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

(実施例 9)

ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下「PET」と略す。三菱化学（株）製「ノバペックス」）を溶融押出してシートを形成し、延伸温度 95、延伸比 3.3 で長手方向に延伸した後、延伸温度 110、延伸比 3.3 で横方向に延伸することにより、厚さ 12 μm の二軸延伸 PET フィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業製「コロネート L」）と飽和ポリエステル（東洋紡績（株）製「パイロン 300」、数平均分子量 23000）とを 1 : 1 質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ 100 nm のアンカーコート（AC）層を形成した。

30

次いで、アンカーコート層上に、スパッタ装置を使用して ZnSnO<sub>x</sub> の厚さ約 20 nm の第 1 層目の無機薄膜を形成した。更に、第 1 層目の無機薄膜面上に、真空蒸着装置を使用して  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空下で SiO を高周波加熱方式で蒸発させ、厚さ約 20 nm の無機薄膜を形成した。

40

【 0 0 5 0 】

(実施例 10)

実施例 7 の第 2 層目の無機薄膜面上に、真空蒸着装置を使用して  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空下で SiO を高周波加熱方式で蒸発させ、厚さ約 20 nm の無機薄膜を形成した以外は同様にして、ガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

(実施例 11)

実施例 10 において、第 2 層目の無機薄膜として、スパッタ装置を使用して厚さ約 20

50

nmのZnSnO<sub>x</sub>の第無機薄膜を形成した以外は同様にして、ガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

(実施例12)

実施例10において、第2層目の無機薄膜として、減圧真空下においてプラズマCVD法によりモノシラン、酸素、アンモニア、水素を原料ガスとして供給し所定の電力を印加することにより堆積した、厚さ10nmの窒化珪素と酸化珪素の複合膜SiON層(窒化珪素と酸化珪素の割合が8:2)を形成した以外は同様にして、ガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】

(実施例13)

実施例10において、第3層目の無機薄膜面上に、第4層目として第2層目と同じ製法で無機薄膜を形成し、第5層目として第3層目と同じ製法で無機薄膜を形成したほかは、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】

(実施例14)

実施例1において、基材フィルムとして、(株)帝人製易接着ポリエチレンナフタレートフィルム「テオネックスQ51C12」を用い、易接着面に無機薄膜を形成した他は、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0055】

(比較例1)

実施例1において、第1層目の無機薄膜面上に樹脂層と第2層目の無機薄膜とを形成しなかったほかは、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】

(比較例2)

実施例1において、二軸延伸PETフィルム表面にアンカーコート層を形成しなかった他は、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】

(比較例3)

実施例1において、接着剤層を形成したガスバリアフィルムを、接着剤層と基材フィルムのPET面を対向させて、大気下でニップロールを用いてラミネートしたほかは、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0058】

(比較例4)

実施例1において、接着剤として、ポリエステル系ポリオールとポリイソシアネートの2液混合型のポリウレタン系接着剤を用いたほかは、同様にしてガスバリア性フィルム積層体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

10

20

30

【表 1】

実施例	層構成	基材	フックコート	無機膜1層目	樹脂層	無機膜2層目	無機膜3層目	無機膜4,5層目	水蒸気透過率	異物・気泡数
実施例1	[PET/AC/膜/樹脂/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.005	◎
実施例2	[PET/AC/膜/樹脂/膜]3枚/PET	PET	C、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.006	◎
実施例3	[PET/AC/膜/樹脂/膜/保護]3枚/PET	PET	C、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.002	◎
実施例4	[PET/AC/膜/樹脂/膜]5枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.001	○
実施例5	[PET/AC/膜/樹脂/膜]10枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm				<0.001	○
実施例6	[PET/AC/膜/樹脂/膜/樹脂/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm	真空蒸着、SiOx、20nm		0.002	◎
実施例7	[PET/AC/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	なし	Cat-CVD、SiOxNy			0.02	◎
実施例8	[PET/AC/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	Cat-CVD、SiOxNy、30nm	なし	真空蒸着、SiOx、20nm			0.01	◎
実施例9	[PET/AC/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	スパッタ、ZnSnOx、50nm	なし	真空蒸着、SiOx、20nm			0.007	◎
実施例10	[PET/AC/膜/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	なし	Cat-CVD、SiOxNy	真空蒸着、SiOx、20nm		0.003	◎
実施例11	[PET/AC/膜/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	なし	スパッタ、SiOxNy	真空蒸着、SiOx、20nm		<0.001	◎
実施例12	[PET/AC/膜/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	なし	PECVD、SiOxNy	真空蒸着、SiOx、20nm		0.002	◎
実施例13	[PET/AC/膜/膜/膜/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	なし	Cat-CVD、SiOxNy、30nm	真空蒸着、SiOx、20nm	4層目：Cat-CVD、SiOxNy、30nm 5層目：真空蒸着、SiOx、20nm	0.001	◎
実施例14	[PEN/AC/膜/樹脂/膜]3枚/PEN	PEN	易接着コート	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			<0.001	◎
比較例1	[PET/AC/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm					0.1	◎
比較例2	[PET/膜/樹脂/膜]3枚/PET	PET	なし	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.3	◎
比較例3	[PET/AC/膜/樹脂/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.01	×
比較例4	[PET/AC/膜/樹脂/膜]3枚/PET	PET	A、100nm	真空蒸着、SiOx、20nm	B、0.5nm	真空蒸着、SiOx、20nm			0.01	×

【産業上の利用可能性】



## 【 0 0 5 9 】

本発明によれば、極めて優れたガスバリア性を示し、かつ構成層間の優れた密着強度を有する積層フィルムであり、さらに、ガスバリアフィルム層間の気泡及び異物の発生を著しく低減した、有機デバイス用フィルムとしての利用性が大きい。