



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111971168 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 05

(21) 申请号 201980010875.0

(22) 申请日 2019.02.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111971168 A

(43) 申请公布日 2020.11.20

(30) 优先权数据
2018-017560 2018.02.02 JP
2018-017575 2018.02.02 JP
2018-075447 2018.04.10 JP
2018-075455 2018.04.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/003687 2019.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/151495 JA 2019.08.08

(73) 专利权人 凸版印刷株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 锹形友辅 仓内康德 吉原俊昭
堀池乔文

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
专利代理师 常海涛 金小芳

(51) Int.Cl.
B32B 9/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C08J 7/048 (2020.01)
G23C 16/455 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016155352 A, 2016.09.01
JP 2016155352 A, 2016.09.01
JP 2008056835 A, 2008.03.13
JP 2013202949 A, 2013.10.07
JP 2015208885 A, 2015.11.24

审查员 吴洁

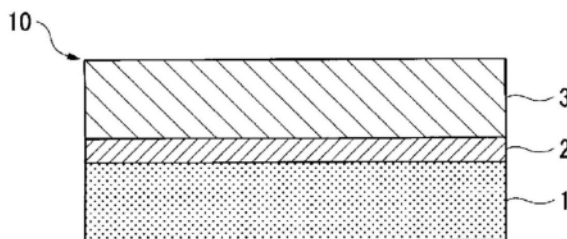
权利要求书2页 说明书29页 附图4页

(54) 发明名称

阻气膜及其制造方法

(57) 摘要

根据本实施方式,提供一种阻气膜,具备塑料基材、所述塑料基材上的原子层沉积膜、以及所述原子层沉积膜上的外涂层。所述外涂层含有热塑性树脂,并且玻璃化转变温度为20℃以上100℃以下。



1. 一种阻气膜(10),具备
塑料基材(1)、所述塑料基材(1)上的含有无机物的阻隔层(2)、以及所述阻隔层(2)上的外涂层(3),其中所述外涂层(3)含有热塑性树脂,并且玻璃化转变温度为20℃以上100℃以下,
所述外涂层(3)的马氏硬度为95N/mm²以下,
所述外涂层(3)含有具有2个以上羟基、并且羟基值为10mg KOH/g以上250mg KOH/g以下的多元醇作为所述热塑性树脂,
所述阻气膜(10)是这样制造的:
准备具备塑料基材(1)以及在塑料基材(1)的一个面上形成的阻隔层(2)的第一层叠体(11)、和具备支持体(4)以及在支持体(4)上形成的外涂层(5)的第二层叠体(12),在该第二层叠体(12)中外涂层(5)为未固化的层,
施加热将外涂层(5)固化后,通过将支持体(4)剥离,使得外涂层(3)转印到阻隔层(2)上。
2. 根据权利要求1所述的阻气膜(10),所述阻隔层(2)为原子层沉积膜、物理气相沉积膜或化学气相沉积膜中的任意一种。
3. 一种阻气膜(10)的制造方法,其为权利要求1或2所述的阻气膜(10)的制造方法,包括:
利用原子层沉积法、物理气相沉积法或化学气相沉积法中的任意一种在所述塑料基材(1)的表面上形成所述阻隔层(2)的工序;
在支持体(4)上形成所述外涂层(5)的工序;以及
将所述外涂层(5)从所述支持体(4)热转印至所述阻隔层(2)上的工序。
4. 根据权利要求3所述的阻气膜(10)的制造方法,其中,形成所述阻隔层(2)的工序以及热转印所述外涂层(5)的工序是通过辊对辊方式连续进行的。
5. 一种阻气膜(10),具备塑料基材(1)、所述塑料基材(1)上的含有无机物的阻隔层(2)、以及所述阻隔层(2)上的含有有机高分子树脂的外涂层(3),其中所述外涂层(3)的马氏硬度为95N/mm²以下,
所述外涂层(3)至少含有热塑性树脂和紫外线固化性树脂作为所述有机高分子树脂,
所述有机高分子树脂的OH值在10~100mg KOH/g范围内、并且酸值在10~100mg KOH/g范围内,
所述阻气膜(10)是这样制造的:
准备具备塑料基材(1)以及在塑料基材(1)的一个面上形成的阻隔层(2)的第一层叠体(11)、和具备支持体(4)以及在支持体(4)上形成的外涂层(5)的第二层叠体(12),在该第二层叠体(12)中外涂层(5)为未固化的层,
施加热或者活性能量线将外涂层(5)固化后,通过将支持体(4)剥离,使得外涂层(3)转印到阻隔层(2)上。
6. 根据权利要求5所述的阻气膜(10),所述外涂层(3)的厚度为0.1μm以上3.0μm以下。
7. 根据权利要求5或权利要求6所述的阻气膜(10),所述阻隔层(2)为原子层沉积膜、物理气相沉积膜或化学气相沉积膜中的任意一种。
8. 一种阻气膜(10)的制造方法,其为权利要求5至权利要求7中任意一项所述的阻气膜

(10)的制造方法,包括:

利用原子层沉积法、物理气相沉积法或化学气相沉积法中的任意一种在所述塑料基材(1)的表面上形成所述阻隔层(2)的工序;

在支持体(4)上形成所述外涂层(5)的工序;以及

将所述外涂层(5)从所述支持体(4)转印至所述阻隔层(2)上的工序。

9.根据权利要求8所述的阻气膜(10)的制造方法,其中,形成所述阻隔层(2)的工序以及转印所述外涂层(5)的工序是通过辊对辊方式连续进行的。

阻气膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻气膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,一直推进应用有机半导体技术的有机电致发光(EL)显示器领域、有机EL照明领域、有机太阳能电池领域、电子纸领域等下一代设备的开发,并且一部分被实用化。作为这些设备的基本构成的元件具有精密的结构,另外,由容易受到外部影响的材料形成。因此,例如,由于微量或者极微量的水分或氧气的影响而引起结构或材料的劣化,设备的功能可能会降低。作为用于防止这样的元件的劣化的例子,在有机EL显示器中,由于具有使元件隔绝空气的密封技术的效果大、防湿性高、透光性,所以采用了利用玻璃基材夹持元件的构造。

[0003] 但是,考虑到玻璃的难以处理、厚度和质量、以及急速向市场扩大的移动设备的发展,需要将塑料薄膜用作基材的“柔性(薄、轻、不易碎、易弯曲)”。然后,为了防止因外部的水分(水蒸气)和氧气等引起的结构和材料的劣化,还需要阻气性。作为阻气性的条件,研究了具有 10^{-6} [g/(m²·天)]级别的水蒸气透过率、包含基材膜的厚度为几十 μ m的透明阻气膜。

[0004] 作为这样的透明阻气膜,传统上主要在包装材料领域中进行开发、实用化。用于食品和医药品的包装的阻气膜具有 $1\sim 10^{-2}$ [g/(m²·天)]级别或者更高的水蒸气阻隔性能。为了实现该高的水蒸气阻隔性,在薄的塑料基材膜上由致密的无机材料的薄膜形成阻气层,或为了弥补裂纹等无机材料的脆弱性,通过将无机材料和有机材料层叠而形成复合阻气层,从而开发了适合于基材膜的柔软的阻气层。作为其形成方法,具有:利用像气体那样使物质呈在原子或分子水平上运动的气相状态从而在基材膜表面上形成薄膜的物理气相沉积法或者物理蒸镀法(PVD:Physical Vapor Deposition,以下称为“PVD”)和化学气相沉积法(CVD:Chemical Vapor Deposition,以下称为“CVD”)

[0005] 该PVD法例如有真空蒸镀法或溅射法等。溅射法可以进行膜质量和膜厚度的均一性优异的高品质薄膜的成膜。因此,广泛地应用于液晶显示器等显示设备的透明电极布线膜、电极布线膜和光盘的光反射膜等。

[0006] CVD法是向真空室内导入原料气体,通过热能使1种或2种以上的气体在基材上分解或反应,从而使固体薄膜成长的方法。在CVD法中,为了促进成膜时的反应或降低反应温度,也存在并用等离子体或催化剂(Catalyst)反应的情况。将利用等离子体反应的CVD法称为PECVD(Plasma Enhanced CVD),另外将利用催化剂反应的CVD法称为Cat-CVD法。当使用这样的CVD法时,由于成膜缺陷少,因而适用于例如半导体设备的制造工序(例如,栅绝缘膜的成膜工序)等。

[0007] 进一步,作为实现高阻气性的成膜方法,原子层沉积法(ALD法:Atomic Layer Deposition,以下称为“ALD法”)备受关注。作为ALD法,在专利文献1中公开了一种技术,其中,在由选自塑料和玻璃组成的组中的材料形成的基材上,利用原子层蒸镀而蒸镀形成气体透过阻隔层。ALD法是通过其表面的化学反应使吸附在基材膜表面上的物质以原子水平

逐层进行成膜的方法。

[0008] 作为阻气层,如果可以在无机材料上形成无缺陷的连续的薄膜涂层,则是优选的。然而实际上,存在涂布过程的不良情况或者由于阻隔性受损的基材膜的缺陷而引起的基材膜的针孔等缺陷。在该专利文献1所记载的例子中,记载了在具有挠性和透过性的聚酯基材上形成有机发光聚合物(OLED),并利用ALD法形成包覆该发光聚合物的整个表面和侧面的阻气层。专利文献1中记载了这样的光透过阻气膜:通过这样的阻气层,能够降低上述不良情况或缺陷的影响,同时与现有的阻气膜相比,能够在几十nm的厚度下显著地降低气体透过。

[0009] 专利文献2公开了一种阻气膜,其具有在塑料基材上交替堆叠至少一层的使用原子层沉积法(ALD法)形成的无机阻隔层、以及至少一层有机层而成的结构。专利文献3中,在电子应用的阻隔膜中,为了使脆弱的元件在一定时间内相对于水分的性能不劣化,公开了一种具有 10^{-4} [g/(m²·天)]以下的水蒸气透过率的阻隔膜。专利文献3的阻隔膜具有:由塑料薄膜形成的基材、以及利用原子层沉积法在基材的两面上分别由具有水蒸气阻隔性的无机材料形成的第1和第2阻隔层。

[0010] ALD法交替地使用前驱体(以下称为“第1前驱体”,例如TMA:Tri-Methyl Aluminum:三甲基铝)或者称为前驱体的富有活性的气体、反应性气体(在ALD法中,其也被称为前驱体,因此以下将该前驱体称为“第2前驱体”)。因此,ALD法为通过基材表面的吸附以及接下来的化学反应从而以原子水平逐层使薄膜成长并成膜的成膜方法。

[0011] ALD法的具体的成膜方法通过以下所述的步骤进行。1)首先,通过自限效应(其为在基材上的表面吸附中,将表面用某种气体覆盖之后,不会再发生该气体的吸附的现象),在只有一层前驱体吸附于基材上之后,将未反应的前驱体排气(第1工序)。2)接着,将反应性气体导入腔室内,使先前的前驱体氧化或还原从而仅形成一层具有所期望的组成的薄膜,然后将反应性气体排气(第2工序)。在ALD法中,将上述的第1和第2工序设为1个循环,重复进行该循环从而使薄膜在基材上成长。因此,在ALD法中,薄膜二维地成长。另外,与现有的真空蒸镀法或溅射法、CVD法相比,ALD法的特征在于成膜缺陷少。

[0012] 另外,与其它成膜法相比,ALD法没有斜影效果(溅射粒子倾斜地入射到基材表面,产生成膜不规则的现象),从而只要存在可渗入气体的间隙即可以成膜。因此,ALD法除了在深度和宽度之比大的、具有高纵横比的基材上的线或孔的覆膜中的应用之外,还期待在与用于三维结构物的覆膜的MEMS(Micro Electro Mechanical Systems(微机电系统))相关的用途等中的应用。

[0013] 另外,在ALD法中,具有:在使第2前驱体分解、并与吸附于基材的第1前驱体反应的工序中,使用等离子体以激活反应的方法。该方法被称为等离子体激活ALD(PEALD:Plasma Enhanced ALD)、或简称为等离子体ALD。

[0014] 作为利用上述ALD法形成薄膜的对象,例如可以列举出:晶片或光掩膜等那样的小的板状的基材、玻璃板等那样的大面积并且不具有挠性的基材、或者薄膜状的基材那样的大面积并且具有挠性的基材等。

[0015] 利用ALD法在这些基材上形成薄膜的量产设备,根据操作的容易程度、成膜品质等,对应于各种基材。例如有:依次进行向成膜装置内供给一个晶片并利用ALD法成膜,之后,替换下一个晶片并再次成膜的单叶式成膜装置;或将多个晶片汇总设置在成膜装置内,

之后对全部的晶片进行统一的成膜的分批式成膜装置等。

[0016] 另外,在玻璃基材上进行成膜的情况下,可以使用一边相对于成为成膜源的部分依次输送玻璃基材,一边同时进行成膜的联机式成膜装置。

[0017] 另外还有:在柔性基材上进行成膜的情况下,将柔性基材从辊上卷出并在输送柔性基材的同时进行成膜,然后将柔性基材卷取在其他辊上,即所谓的利用卷取式(Roll to Roll:辊对辊)的卷绕涂布(web coating)成膜装置。

[0018] 利用该ALD法所形成的原子层沉积膜为厚度为几nm~几十nm的薄膜,如上所述,可以实现水蒸气透过率为 10^{-4} [g/(m²·天)]级别的高阻隔性。然而,已知的是,由于这样的原子层沉积膜非常薄,所以其表面容易产生损伤,也有该损伤到达基材的情况,因此已知阻气性容易受到损害。但是,在上述专利文献1~3中都没有记载解决了原子层沉积膜的脆弱性的阻气膜。作为脆弱性的具体现象,是这样的现象:向原子层沉积膜的膜厚方向的压力、向原子层沉积膜面方向的剪切应力等来自外部的划痕或压迫的机械压力施加在其表面上,从而在原子层沉积膜中产生缺陷。由于该缺陷成为气体透过的通路,大气中的气体经由通路而在原子层沉积膜和基材之间进出,从而阻气性降低。另外,基材和原子层沉积膜之间的密合强度也可能降低。

[0019] 另外,在利用上述卷绕涂布成膜装置的卷取方式在塑料基材面上成膜的情况下,在输送具有原子层沉积膜的层叠体时,原子层沉积膜与辊的接触、原子层沉积膜与层叠体的塑料基材的接触;或者在卷取成膜后的层叠体时,塑料基材与其他原子层沉积膜面的接触,都有可能由此产生问题。进一步地,卷取在辊上的状态,即用辊进行运输和保管、加工成阻气膜的过程中等,可能因上述的对层叠体的来自外部的机械压力而产生问题,不能排除阻气性降低的风险。

[0020] 成膜线和成膜装置难以形成为对成膜后的原子层沉积膜不施加机械应力的构成。在成膜线中,无法卷取层叠体、无法以辊状输送、保管层叠体时,是制造上的大问题。

[0021] 作为应对该外部机械压力的方法,可以考虑利用接触涂布方式在层叠体的原子层沉积膜面上直接形成保护膜(以下也称为“外涂层”),从而保护原子层沉积膜。然而,涂布过程中也有可能因涂布头等的接触而受到机械压力,因此接触涂布方式不能认为是优选的。

[0022] 专利文献4中公开了一种技术:为了通过抑制或降低对原子层沉积层的外部机械压力,并且防止塑料基材与原子层沉积膜之间的密合性劣化,从而防止阻气性的降低,在原子层沉积膜上层叠特定的保护膜(外涂层)。

[0023] 现有技术文献

[0024] 专利文献

[0025] 专利文献1:日本特表2007-516347号公报

[0026] 专利文献2:日本特开2007-090803号公报

[0027] 专利文献3:日本特开2012-096432号公报

[0028] 专利文献4:国际公开第2016/136935号公报

发明内容

[0029] 在塑料基材上形成的原子层沉积膜、物理气相沉积膜或化学气相沉积膜等阻隔层上层叠外涂层的上述技术确实具有抑制阻气性能降低的效果,但在实际情况中需要进一步

的改善。

[0030] 因此,本发明的目的在于提供一种能够高标准地抑制阻气性能降低的阻气膜及其制造方法。

[0031] 根据本发明人的研究发现,为了抑制具备形成于塑料基材上的阻隔层的阻气膜中的阻气性能降低,重要因素在于:通过进一步提高外涂层中的缓冲特性,可以提高对阻隔层的外部机械压力的抑制性能,同时提高外涂层与阻隔层的密合性。

[0032] 于是,为了解决上述课题,本发明的第一实施方式包括以下实施方式。

[0033] [A1]

[0034] 一种阻气膜,具备:塑料基材、所述塑料基材上的含无机物的阻隔层、以及所述阻隔层上的外涂层,其中所述外涂层含有热塑性树脂,并且玻璃化转变温度为20℃以上100℃以下。

[0035] [A2]

[0036] 根据[A1]所述的阻气膜,所述外涂层的马氏硬度为95N/mm²以下。

[0037] [A3]

[0038] 根据[A1]或[A2]所述的阻气膜,所述外涂层含有具有2个以上羟基的多元醇作为所述热塑性树脂。

[0039] [A4]

[0040] 根据[A1]~[A3]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层含有羟基值为10mgKOH/g以上250mgKOH/g以下的多元醇作为所述热塑性树脂。

[0041] [A5]

[0042] 根据[A1]~[A4]中任意一项所述的阻气膜,所述阻隔层为原子层沉积膜、物理气相沉积膜或化学气相沉积膜中的任意一种。

[0043] [A6]

[0044] 一种阻气膜的制造方法,其为[A1]~[A5]中任意一项所述的阻气膜的制造方法,包括:

[0045] 利用原子层沉积法、物理气相沉积法或化学气相沉积法中的任意一种在所述塑料基材的表面上形成所述阻隔层的工序;

[0046] 在支持体上形成所述外涂层的工序;

[0047] 将所述外涂层从所述支持体热转印至所述阻隔层上的工序。

[0048] [A7]

[0049] 根据[A6]所述的阻气膜的制造方法,形成所述阻隔层的工序、热转印所述外涂层的工序是通过辊对辊方式连续进行的。

[0050] 另外,为了解决上述课题,作为与第一实施方式不同的方式,本发明的第二实施方式包括以下实施方式。

[0051] [B1]

[0052] 一种阻气膜,具备塑料基材、所述塑料基材上的含无机物的阻隔层、以及所述阻隔层上的含有有机高分子树脂的外涂层,其中所述外涂层的马氏硬度为95N/mm²以下。

[0053] [B2]

[0054] 根据[B1]所述的阻气膜,所述外涂层至少含有OH值在10~100mgKOH/g范围内的树

脂作为所述有机高分子树脂。

[0055] [B3]

[0056] 根据[B1]或[B2]所述的阻气膜,所述外涂层至少含有酸值在10~100mgKOH/g范围内的树脂作为所述有机高分子树脂。

[0057] [B4]

[0058] 根据[B1]~[B3]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层至少含有热塑性树脂作为所述有机高分子树脂。

[0059] [B5]

[0060] 根据[B1]~[B4]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层至少含有紫外线固化性树脂作为所述有机高分子树脂。

[0061] [B6]

[0062] 根据[B1]~[B5]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层的厚度为0.1 μ m以上3.0 μ m以下。

[0063] [B7]

[0064] 根据[B1]~[B6]中任意一项所述的阻气膜,所述阻隔层为原子层沉积膜、物理气相沉积膜或化学气相沉积膜中的任意一种。

[0065] [B8]

[0066] 一种阻气膜的制造方法,其为[B1]~[B7]中任意一项所述的阻气膜的制造方法,包括:

[0067] 利用原子层沉积法、物理气相沉积法或化学气相沉积法中的任意一种在所述塑料基材的表面上形成所述阻隔层的工序;

[0068] 在支持体上形成所述外涂层的工序;

[0069] 将所述外涂层从所述支持体转印至所述阻隔层上的工序。

[0070] [B9]

[0071] 根据[B8]所述的阻气膜的制造方法,形成所述阻隔层的工序、转印所述外涂层的工序是通过辊对辊方式连续进行的。

[0072] 另外,根据本发明人从其他观点的研究发现,为了抑制具备形成于塑料基材上的阻隔层的阻气膜中的阻气性能降低,重要因素在于:通过在外涂层中使用氨基甲酸酯交联树脂,提高对阻隔层的外部机械压力的抑制性能,同时提高外涂层与阻隔层的密合性。

[0073] 因此,为了解决上述课题,作为与第一和第二方式不同的方式,本发明的第三实施方式包括以下实施方式。

[0074] [C1]

[0075] 一种阻气膜,具备塑料基材、所述塑料基材上的含有无机物的阻隔层、以及所述阻隔层上的外涂层,其中所述外涂层含有氨基甲酸酯交联树脂。

[0076] [C2]

[0077] 根据[C1]所述的阻气膜,所述外涂层的马氏硬度为95N/mm²以下。

[0078] [C3]

[0079] 根据[C1]或[C2]所述的阻气膜,所述外涂层的所述氨基甲酸酯交联树脂含有己内酯改性部位。

[0080] [C4]

[0081] 根据[C1]~[C3]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层的所述氨基甲酸酯交联树脂含有脲基甲酸酯化部位。

[0082] [C5]

[0083] 根据[C1]~[C4]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层的厚度为0.1 μm 以上3.0 μm 以下。

[0084] [C6]

[0085] 根据[C1]~[C5]中任意一项所述的阻气膜,所述阻隔层为原子层沉积膜、物理气相沉积膜或化学气相沉积膜中的任意一种。

[0086] [C7]

[0087] 一种阻气膜的制造方法,其为[C1]~[C6]中任意一项所述的阻气膜的制造方法,包括:利用原子层沉积法、物理气相沉积法或化学气相沉积法中的任意一种在所述塑料基材的表面上形成所述阻隔层的工序;在支持体上形成所述外涂层的工序;将所述外涂层从所述支持体转印至所述阻隔层上的工序。

[0088] [C8]

[0089] 根据[C7]所述的阻气膜的制造方法,形成所述阻隔层的工序、转印所述外涂层的工序是通过辊对辊方式连续进行的。

[0090] 另外,根据本发明人从其他观点的研究发现,为了抑制具备形成于塑料基材上的阻隔层的阻气膜中的阻气性能的降低,重要的是:通过将粘接层介于层叠在原子层沉积膜上的外涂层与该阻隔层之间以进一步提高缓冲特性,从而提高对阻隔层的外部机械压力的抑制性能。

[0091] 因此,为了解决上述课题,作为与第1~第3实施方式不同的方式,本发明的第四实施方式包括以下实施方式。

[0092] [D1]

[0093] 一种阻气膜,具备塑料基材、所述塑料基材上的含无机物的阻隔层、所述阻隔层上的粘接层、以及所述粘接层上的外涂层,其中所述外涂层含有通过施加热或活性能量线而固化的树脂组合物。

[0094] [D2]

[0095] 根据[D1]所述的阻气膜,所述外涂层的马氏硬度为300N/mm²以下。

[0096] [D3]

[0097] 根据[D1]或[D2]所述的阻气膜,所述粘接层的马氏硬度为10N/mm²以下。

[0098] [D4]

[0099] 根据[D1]~[D3]中任意一项所述的阻气膜,所述外涂层的厚度为0.1 μm 以上3.0 μm 以下。

[0100] [D5]

[0101] 根据[D1]~[D4]中任意一项所述的阻气膜,所述粘接层的厚度为0.1 μm 以上3.0 μm 以下。

[0102] [D6]

[0103] 根据[D1]~[D5]中任意一项所述的阻气膜,所述阻隔层为原子层沉积膜、物理气

相沉积膜或化学气相沉积膜中的任意一种。

[0104] [D7]

[0105] 一种阻气膜的制造方法,其为[D1]~[D6]中任意一项所述的阻气膜的制造方法,包括:利用原子层沉积法、物理气相沉积法或化学气相沉积法中的任意一种在所述塑料基材的表面上形成所述阻隔层的工序;在支持体上按顺序形成所述外涂层和所述粘接层的工序;将所述粘接层和所述外涂层从所述支持体转印至所述阻隔层上的工序。

[0106] [D8]

[0107] 根据[D7]所述的阻气膜的制造方法,形成所述阻隔层的工序、转印所述粘接层和所述外涂层的工序是通过辊对辊方式连续进行的。

[0108] 发明的效果

[0109] 根据本发明的上述方式,可以提供一种有效地抑制阻气性能降低的阻气膜及其制造方法。

附图说明

[0110] [图1A]表示本发明的一个实施方式涉及的阻气膜的构成的剖面图。

[0111] [图1B]表示本发明的一个实施方式涉及的阻气性层叠体的构成的剖面图。

[0112] [图1C]表示本发明的一个实施方式涉及的外涂层叠体的构成的剖面图。

[0113] [图2A]表示本发明的一个实施方式涉及的阻气膜的构成的剖面图。

[0114] [图2B]表示本发明的一个实施方式涉及的阻气性层叠体的构成的剖面图。

[0115] [图2C]表示本发明的一个实施方式涉及的外涂层叠体的构成的剖面图。

[0116] [图3]表示本发明的一个实施方式涉及的阻气膜的制造方法所持有的外涂层的转印工序的示意图。

[0117] [图4]表示本发明的一个实施方式涉及的阻气膜的制造方法所持有的外涂层的转印工序的示意图。

[0118] [图5]表示利用原子层沉积法的原子层沉积膜的成膜装置的一个例子的示意图。

具体实施方式

[0119] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是,对于具有同样的或类似功能的要素,赋予相同的标记符号,并省略重复的说明。另外,以下说明的第一至第四实施方式统称为“本实施方式”等。

[0120] 如图1A所示,第一至第三实施方式涉及的阻气膜10具备:塑料基材1、在塑料基材1的一个面上形成的阻隔层2、以及在阻隔层2上形成的外涂层3。另外,如图1B所示,第一至第三实施方式涉及的阻气性层叠体(以下也称为“第一层叠体”)11具备:塑料基材1、以及在塑料基材1的一个面上形成的阻隔层2。进一步,如图1C所示,本实施方式涉及的外涂层叠体12(以下也称为“第二层叠体”)具备:支持体4、以及在支持体4上形成的外涂层5。需要说明的是,在外涂层叠体12中,外涂层5为未固化的层。

[0121] 如图2A所示,第四实施方式涉及的阻气膜10具备:塑料基材1、在塑料基材1的一个面上形成的阻隔层2、在阻隔层2上形成的粘接层6、以及在粘接层6上形成的外涂层3。另外,如图2B所示,与上述第一至第三涉及的第一层叠体同样地,第四实施方式涉及的阻气性层

叠体(第一层叠体)11也具备:塑料基材1、以及在塑料基材1的一个面上形成的阻隔层2。进一步,如图2C所示,第四实施方式涉及的外涂层叠体(第二层叠体)12具备:支持体4、在支持体4上形成的外涂层5、以及在外涂层5上形成的粘接层6。需要说明的是,在外涂层叠体12中,外涂层5为未固化的层。

[0122] <塑料基材>

[0123] 在本实施方式中,塑料基材1由塑料薄膜形成。可用于本实施方式的透明塑料薄膜可以使用:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯;聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃;聚醚砜(PES)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、尼龙-6、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯腈、聚酰亚胺、芳酰胺、三醋酸纤维素(TAC)、环烯烃聚合物(COP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);其他聚乳酸等生物分解性塑料。塑料薄膜可以是拉伸和未拉伸中的任意一者,并且可以以网状(web)状态使用。优选为机械强度和尺寸稳定性等优异的塑料。

[0124] 特别地,从耐热性和尺寸稳定性等方面来看,用于包装材料则优选为双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯,另外,当用于需要更高耐热性和尺寸稳定性的液晶显示器(LCD)或有机EL显示器(OLED)等平板显示器(FPD)时,则优选为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚碳酸酯(PC)等。

[0125] 另外,该塑料基材1中,也可以根据用途含有抗静电剂、紫外线吸收剂(防紫外线剂)、增塑剂、润滑剂等添加剂。进一步,为了改善阻隔层的成膜面的密合性,可以预先实施电晕处理、低温等离子体处理、离子轰击处理、药物处理、溶剂处理等表面处理。

[0126] 需要说明的是,虽然对本实施方式中的塑料基材的厚度没有特别地限定,但是考虑到阻气膜的制造和可加工性等,优选在25 μm 以上200 μm 以下的范围内。但是,不受此范围限制。在通过卷取(Roll to Roll:辊对辊)方式的原子层沉积膜成膜装置来形成原子层沉积膜的情况下,该塑料基材1可以在网状(web)的可连续卷出的卷取辊的状态下制备。

[0127] <阻隔层>

[0128] 在本实施方式中,阻隔层2为含有无机物的层,作为无机物,例如可以含有选自无机氧化物、无机氮化物和无机氧氮化物中的至少1种。更具体而言,例如,阻隔层2可以为含有 AlO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 ZnO_x 、 SnO_x 等无机氧化物的膜,或者也可以为含有Al、Ti、Si、Zn、Sn等金属或非金属元素的氮化物或氧氮化物的膜,或者也可以为含有混合这些元素而得的无机物的膜。

[0129] 阻隔层2的膜厚优选为2nm以上500nm以下。特别地,在将阻气膜用于有机EL显示器领域、有机EL照明领域、有机太阳能电池领域等需要高阻气性的领域的情况下,阻隔层2的膜厚优选为10nm以上。

[0130] 这样的阻隔层2可以是利用原子层沉积(ALD)法形成的原子层沉积膜,也可以是利用物理气相沉积(PVD)法形成的物理气相沉积膜,或者也可以是利用化学气相沉积(CVD)法形成的化学气相沉积膜。在一个实施方式中,阻隔层2优选为利用ALD法形成的原子层沉积膜。

[0131] (原子层沉积膜)

[0132] 作为阻隔层2的原子层沉积膜是通过利用原子层沉积(ALD)法在塑料基材1上成膜而形成的。根据用途和目的,适当地选择所沉积的材料(目标沉积材料)。

[0133] 本实施方式中的沉积原子层的工序中多次重复原子层沉积工序,包括:利用原子层沉积法,将第一前驱体吸附在塑料基材1的表面的工序;清除剩余的第一前驱体的工序;通过将第一前驱体暴露于第二前驱体,使得第一前驱体和第二前驱体发生反应的工序;以及清除剩余的第二前驱体的工序。

[0134] 这里,在将作为原子层沉积膜的目标沉积材料设为氧化铝(Al_2O_3)的情况下,例如可以使用三甲基铝(TMA:Tri-Methyl Aluminum)。需要说明的是,根据目标沉积材料适当地选择所使用的构成第一前驱体的材料。例如,对于氧化钛(TiO_2)可以使用四氯化钛($TiCl_4$),对于氧化硅(SiO_2)可以使用三(二甲氨基)硅烷(3DMAS)或双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)等。另外,根据目标沉积材料适当地选择构成第二前驱体的材料。例如,在目标沉积材料为氧化铝的情况下,可以使用水、臭氧、原子氧。另外,导入作为清洁气体的惰性气体,可以使用从氮气、氦气、氩气等中适当地选择的气体。

[0135] 基于图5所示的利用原子层沉积法的原子层沉积膜的成膜装置20,对沉积原子层的工序进行说明。成膜装置20是具备第一真空气室21、第二真空气室22、第三真空气室23、以及输送机构24的卷取成膜装置。将第一前驱体气体由未图示的供给口导入到第一真空气室21中。将第二前驱体气体由未图示的供给口导入到第二真空气室22中。将用于排出第一前驱体和第二前驱体的清洁气体由未图示的供给口导入到第三真空气室23中。输送机构24具有保持部,将塑料基材1输送到第一真空气室21、第二真空气室22以及第三真空气室23中。保持部保持着塑料基材1的幅宽方向的两个端部。在成膜装置20中,将塑料基材1从卷出部25卷出,并在塑料基材1上进行原子层沉积膜的成膜。将利用输送机构24使塑料基材1通过第一真空气室21和第二真空气室22的工序作为1个循环。使其多次交替地通过,从而在塑料基材1的表面上沉积原子层,以形成具有原子层沉积膜2的层叠体11。将该层叠体11以辊状卷取在卷取部26上。在各真空气室21~23中,将未图示的各排气口与作为排气部的真空泵27连接。通过真空泵27的工作,使各真空气室21~23内的气体经由排气口排出到外面。

[0136] 通过多次重复该1个循环,可以在塑料基材1的表面上形成所期望膜厚的原子层沉积膜。需要说明的是,在多次重复上述1个循环的过程中,根据在上述第一真空气室21、第二真空气室22以及第三真空气室23中暴露塑料基材1所需要的时间、以及塑料基材1通过各真空气室21、22、23的通过距离,将所计算出的输送速度中的最低速度设定为塑料基材1的输送速度。

[0137] (物理气相沉积膜)

[0138] 作为阻隔层2的物理气相沉积膜是通过利用物理气相沉积(PVD)法在塑料基材1上成膜而形成的。PVD法是利用物理方法在气相中在物质的表面上沉积目标物质(例如无机物等)的薄膜的方法,例如,可以列举出:溅射法(DC溅射法、RF溅射法、离子束溅射法、以及磁控溅射法等)、真空蒸镀法、离子镀法等。

[0139] 溅射法是这样的方法:在真空腔室内设置靶,使施加高电压而离子化的稀有气体元素(通常为氩)与靶碰撞,使得靶表面的原子弹射出来,附着在基材上。此时,也可以使用反应性溅射法,其中,通过在腔室内流通氮气或氧气,使得利用氩气从靶上弹射出来的元素与氮气或氧气发生反应,从而形成无机层。

[0140] (化学气相沉积膜)

[0141] 作为阻隔层2的化学气相沉积膜是通过利用化学气相沉积(CVD)法在塑料基材1上

成膜而形成的。CVD法是将含有目标薄膜成分的原料气体供给到基材上,并利用基板表面或气相中的化学反应来沉积膜的方法。另外,为了活化化学反应,有产生等离子体等的方法等,可以列举出热CVD法、催化化学气相生长法、光CVD法、真空等离子体CVD法、大气压等离子体CVD法等公知的CVD方式等。没有特别地限定,但是从制膜速度和处理面积的观点来看,优选使用等离子体CVD法。利用真空等离子体CVD法、大气压或大气压附近的压力下的等离子体CVD法而得到的阻气层由于通过选择作为原材料(也称为原料)的金属化合物、分解气体、分解温度、投入电力等条件,可以制造目标化合物,因此是优选的。

[0142] <外涂层>

[0143] (第一实施方式中的外涂层)

[0144] 本发明第一实施方式中的外涂层(OC层)3含有热塑性树脂,并且玻璃化转变温度为20℃以上100℃以下。当玻璃化转变温度为20℃以上时,可以抑制粘接性过分增大,并且防止热转印后难以固化,因此优选。在该情况下,可以提高与阻隔层2的密合性。当玻璃化转变温度为100℃以下时,可以抑制热转印过程中所需要的温度过高,从而提高转印性。另外,由于不会成为硬的膜而提高缓冲特性,可以避免对阻隔层2施加过度的应力,从而防止缺陷的产生。第一实施方式中的外涂层3的玻璃化转变温度 T_g 更优选为25℃以上100℃以下,进一步优选为30℃以上80℃以下。

[0145] 第一实施方式中的外涂层3的马氏硬度没有特别地限定,可以适当地设定,但是如下说明的那样,从缓冲特性的观点来看,优选为95N/mm²以下。在马氏硬度为95N/mm²以下的情况下,外涂层3可以利用其缓冲特性充分地吸收以辊状卷取基材时施加在卷芯侧的基材上的负荷,从而可以有效地抑制施加在基材表面的阻隔层2上的机械压力,并且可以抑制阻气性的降低。进一步,当马氏硬度为95N/mm²以下时,外涂层3对于阻隔层2的密合性也会变得更好。

[0146] 外涂层3的马氏硬度更优选为1N/mm²以上95N/mm²以下,进一步优选为15N/mm²以上80N/mm²以下。

[0147] 马氏硬度是表示物质的硬度(硬度)的方式之一,可以利用纳米压痕法进行测定。马氏硬度是划痕硬度的一种,表示使用顶角为90度的金字塔状的金刚石可以在样品表面上形成0.01毫米的划痕宽度时的负荷。

[0148] 第一实施方式中,构成含有热塑性树脂的外涂层3的材料只要能够进行热转印,并且可以将外涂层的玻璃化转变温度调节为20℃以上100℃以下即可,可以适当地选择。例如,可以从丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、环氧多元醇等具有2个以上羟基的多元醇;聚乙酸乙烯酯或聚氯乙烯等聚乙烯基树脂;聚偏氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氨酯树脂等中适当地选择。进一步,也可以以任意比例混合这些。

[0149] 第一实施方式中,外涂层3中所含有的热塑性树脂优选含有具有2个以上羟基的多元醇。通过具有2个以上羟基,可以提高与阻隔层2的密合性。具有2个以上羟基的多元醇的含量没有特别地限定,例如,可以从与阻隔层2的密合性的观点等出发适当地设定。

[0150] 第一实施方式中,外涂层3特别优选含有丙烯酸多元醇作为热塑性树脂。作为丙烯酸多元醇,可以列举出:使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体聚合而得到的高分子化合物、使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体与其他单体共聚而得到的高分子化合物等。作

为具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。作为可以与具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体共聚的其他单体,优选为不具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体。作为不具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出具有烷基的(甲基)丙烯酸衍生物单体、具有羧基的(甲基)丙烯酸衍生物单体、具有环结构的(甲基)丙烯酸衍生物单体等。作为具有烷基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等(甲基)丙烯酸烷基酯等。作为具有羧基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸等。作为具有环结构的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己基酯等。也可以使用除了(甲基)丙烯酸衍生物单体以外的单体作为其他单体。作为该单体,例如可以列举出苯乙烯单体、环己基马来酰亚胺单体、苯基马来酰亚胺单体等。除了上述(甲基)丙烯酸衍生物单体以外的单体也可以具有羟基。

[0151] 第一实施方式中的外涂层3中所包含的热塑性树脂的羟基值优选为10mgKOH/g以上250mgKOH/g以下。羟基值(mgKOH/g)是树脂中的羟基量的指标,表示使1g树脂中的羟基乙酰化所需要的氢氧化钾的mg数。从与阻隔层2的密合性的观点来看,羟基值优选为10mgKOH/g以上。从耐水性的观点来看,羟基值优选为250mgKOH/g以下。当耐水性提高时,阻隔层2的保护功能也提高,从而可以抑制缺陷的产生。

[0152] 第一实施方式中的外涂层3所含有的热塑性树脂的重均分子量没有特别地限定,例如,优选为3000以上200000以下,更优选为5000以上100000以下,进一步优选为5000以上40000以下。需要说明的是,本说明书中的重均分子量设定为以聚苯乙烯为基准,利用GPC(Gel Permeation Chromatograph:凝胶渗透色谱)测定的重均分子量。

[0153] 第一实施方式中的外涂层3中,除了热塑性树脂以外,也可以根据需要进一步含有其他成分。作为可以含有的其他成分,例如可以列举出固化剂、抗氧化剂、耐候剂、热稳定剂、润滑剂、结晶成核剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、着色剂、填料、表面活性剂、硅烷偶联剂等。

[0154] 第一实施方式中的外涂层3所含有的热塑性树脂的比例没有特别地限定,可以适当地设定。例如,在一个实施方式中,可以以外涂层3的总量为基准,适当地大体设定为10质量%以上100质量%以下,但是也可以根据使用的热塑性树脂的种类、与并用的其他成分等的关系,设为10质量%以下。

[0155] 第一实施方式中的外涂层3的厚度没有特别地限定,可以适当地设定。在一个实施方式中,外涂层的厚度可以适当地设定在0.1 μm 以上10.0 μm 以下的范围内。例如,从以下观点来看,优选为0.1 μm 以上3.0 μm 以下。即,为了充分地保护阻隔层2免受外部的机械压力,防止阻气性的降低,外涂层3的厚度优选为0.1 μm 以上。通常,该厚度下的缓冲特性变差,因而上述保护功能降低,但是本实施方式涉及的外涂层具有优异的缓冲特性,因此,只要其具有0.1 μm 以上的厚度就足够了。另外,当外涂层3过厚时,会因固化收缩对阻隔层2施加过度的应力,可能会产生缺陷。进一步,当外涂层3过厚时,例如,对于有机EL显示器的元件的劣化,为了实现元件阻隔空气的密封效果,在采用用阻气膜10夹持的结构的情况下,无法忽视从外涂层3的端面渗透的水分。因此,外涂层3的厚度优选为3.0 μm 以下。

[0156] 基于图3,对外涂层3的转印工序的一个实施方式进行说明。在图3中,将从第一卷

出辊101卷出的第一层叠体11、从第二卷出辊103卷出的第二层叠体12以使得阻隔层2和外涂层5呈相对状态的方式进行层叠。接着,施加利用热转印辊28产生的热或者施加由固化处理部29产生的热30从而将外涂层5固化后,通过将支持体4剥离,使得外涂层3转印到阻隔层2上。需要说明的是,在施加由固化处理部29产生的热30将外涂层5固化的情况下,辊28可以不具有热转印功能。转印有外涂层3的阻气膜10被第一卷取辊102卷取,剥离后的支持体4被第二卷取辊104卷取。

[0157] 作为其他实施方式,也可以利用辊对辊(Roll to Roll)方式连续地进行阻隔层2在塑料基材1上的成膜工序、以及外涂层3在阻隔层2上的转印工序。即,可以在塑料基材1上形成阻隔层2后,联机(online)地将外涂层5从第二层叠体转印到阻隔层2上。因此,能够有效地制作阻气膜。在该情况下,转印工序是在真空中进行的,因此在支持体1上涂布形成的外涂层5中含有或残留溶剂的情况下,优选加入预先除去溶剂的工序。

[0158] 作为其他实施方式,对于外涂层5,除了利用上述转印方法以外,还可以利用旋涂法、浸涂法、模涂法、喷涂法、气刀涂布法等公知的涂布方法在阻隔层2上涂布形成涂膜。

[0159] (第二实施方式中的外涂层)

[0160] 本发明的第二实施方式中的外涂层(OC层)3为含有有机高分子树脂、并且马氏硬度为 $95\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的膜。外涂层的马氏硬度为 $95\text{N}/\text{mm}^2$ 以下所具有的技术意义如上述第一实施方式中说明的那样,并且更优选的范围也与第一实施方式相同。

[0161] 第二实施方式中的外涂层3所含有的有机高分子树脂优选为具有OH基和COOH基中的至少一个作为官能基的有机高分子树脂。在有机高分子树脂具有OH基的情况下,OH值优选在 $10\sim 100\text{mgKOH}/\text{g}$ 的范围内。另外,在有机高分子树脂具有COOH基的情况下,酸值优选在 $10\sim 100\text{mgKOH}/\text{g}$ 的范围内。这里,OH值(mgKOH/g)是树脂中的羟基量的指标,表示使 1g 树脂中的羟基乙酰化所需要的氢氧化钾的 mg 数。另外,酸值(mgKOH/g)表示中和 1g 样品中含有的游离脂肪酸、树脂酸等所需要的氢氧化钾的 mg 数。当OH值或酸值为 $10\text{mgKOH}/\text{g}$ 以上时,官能团与阻隔层2的表面间的化学结合力提高,从而与阻隔层2的密合性提高,因此优选。当OH值或酸值为 $100\text{mgKOH}/\text{g}$ 以下时,在耐湿热试验等耐久性试验中,可以抑制含有因外涂层的分解而产生的OH基或COOH基的析出物妨碍外涂层与阻隔层的密合的倾向,因此优选。

[0162] 第二实施方式中的外涂层3所含有的有机高分子树脂只要是可以将马氏硬度调节为 $95\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的树脂,则可以适当地选择,例如,可以使用从热塑性树脂、热固性树脂以及活性能量线固化性树脂中选择的1种或2种以上。有机高分子树脂有助于提高对于阻隔层的密合性是更优选的。

[0163] 作为热塑性树脂,例如,可以从丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、环氧多元醇等具有2个以上羟基的多元醇;聚乙酸乙烯酯或聚氯乙烯等聚乙烯基树脂;聚偏氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氨酯树脂等中适当地选择。进一步,也可以以任意比例混合这些。

[0164] 作为可用于紫外线固化性树脂的单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、N-乙基吡咯烷酮等单官能单体,以及多官能单体,例如三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇(甲基)丙烯酸酯等。作为可用于该紫外线固化性树

脂的低聚物,有氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等。

[0165] 第二实施方式中,外涂层3优选含有热塑性树脂和紫外线固化性树脂作为有机高分子树脂。作为有机高分子树脂,通过并用热塑性树脂和紫外线固化性树脂,在将第二层叠体12的未固化的外涂层5与第一层叠体11的阻隔层2呈相对的状态进行层叠时,未固化的外涂层5与阻隔层2可以成为粘接状态。之后,在通过施加紫外线将未固化的外涂层5固化后,将支持体4剥离,使得外涂层3转印到阻隔层2上,从而得到阻气膜10。

[0166] 作为有机高分子树脂,在并用热塑性树脂和紫外线固化性树脂的情况下,其配比没有特别地限定。即,通过并用热塑性树脂和紫外线固化性树脂,在将第二层叠体12的未固化的外涂层5与第一层叠体11的阻隔层2呈相对的状态进行层叠时,只要未固化的外涂层5与阻隔层2可以成为粘接状态,则可以以任意比例混合。

[0167] 第二实施方式中的外涂层3中,除了有机高分子树脂以外,也可以根据需要进一步含有添加物。作为添加物,例如可以列举出抗氧化剂、耐候剂、热稳定剂、润滑剂、结晶成核剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、着色剂、填料、表面活性剂、硅烷偶联剂等。

[0168] 有机高分子树脂占外涂层的比例没有特别地限定,可以适当地设定。

[0169] 第二实施方式中的外涂层3的厚度没有特别地限定,可以适当地设定。在一个实施方式中,第二实施方式中的外涂层3的厚度与上述第一实施方式中说明的外涂层3的厚度相同。

[0170] 第二实施方式中的外涂层3的转印工序,除了未固化的外涂层5的固化手段中的一部分不同以外,其余如上述第一实施方式中的外涂层3的转印工序中的说明所示。即,如图4所示,在第二实施方式中,作为固化处理部29的固化手段,根据外涂层所含有的有机高分子树脂的种类,除了热以外,有时还可以使用活性能量线31。

[0171] 另外,与上述第一实施方式同样地,对于未固化的外涂层5,除了利用转印方法以外,还可以利用旋涂法、浸渍法、模涂法、喷涂法、气刀涂布法等公知的涂布方法在阻隔层2上涂布形成涂膜。

[0172] (第三实施方式中的外涂层)

[0173] 本发明第三实施方式中的外涂层(OC层)3含有氨基甲酸酯交联树脂。氨基甲酸酯交联树脂是将作为主剂的多元醇与固化剂混合并且发生反应而得到的交联物,可以适当地选择主剂和固化剂。例如,作为主剂,可以从聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、环氧多元醇、丙烯酸多元醇等中适当地选择。可以选择多异氰酸酯作为固化剂。需要说明的是,多异氰酸酯可以是加合物、双缩脲、异氰脲酸酯中的任意一种。氨基甲酸酯交联树脂是通过将这些主剂和固化剂、以及根据需要的引发剂或稳定剂混合并发生交联反应而得到的交联物。

[0174] 第三实施方式中,构成外涂层3的氨基甲酸酯交联树脂优选含有己内酯改性部位。己内酯改性部位是 ϵ -己内酯开环而得的结构。通过含有己内酯改性部位,可以成为柔软的膜,并利用其缓冲特性充分地吸收以辊状卷取基材时施加在卷芯侧的基材上的负荷,从而可以有效地抑制施加在基材表面的阻隔层2上的机械压力,并且可以抑制阻气性的降低。己内酯改性部位的含有率没有特别地限定,例如可以从抑制阻气性降低的观点等出发适当地设定。

[0175] 第三实施方式中,构成外涂层3的氨基甲酸酯交联树脂优选含有脲基甲酸酯化部

位。脲基甲酸酯化部位是指具有脲基甲酸酯键的结构。通过含有脲基甲酸酯化部位,可以成为柔软的膜,并利用其缓冲特性充分地吸收以辊状卷取基材时施加在卷芯侧的基材上的负荷,从而可以有效地抑制施加在基材表面的阻隔层2上的机械压力,并且可以抑制阻气性的降低。脲基甲酸酯化部位的含有率没有特别地限定,例如可以从抑制阻气性降低的观点等出发适当地设定。

[0176] 第三实施方式中,构成外涂层3的氨基甲酸酯交联树脂是将主剂和固化剂混合并且发生反应而得到的交联物,但特别优选为使用丙烯酸多元醇作为该主剂而得到的氨基甲酸酯交联树脂。作为丙烯酸多元醇,可以列举出:使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体聚合而得到的高分子化合物、使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体与其他单体共聚而得到的高分子化合物等。作为具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。作为可以与具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体共聚的其他单体,优选为不具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体。作为不具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出具有烷基的(甲基)丙烯酸衍生物单体、具有羧基的(甲基)丙烯酸衍生物单体、具有环结构的(甲基)丙烯酸衍生物单体等。作为具有烷基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等(甲基)丙烯酸烷基酯等。作为具有羧基的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸等。作为具有环结构的(甲基)丙烯酸衍生物单体,例如可以列举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己基酯等。也可以使用除了(甲基)丙烯酸衍生物单体以外的单体作为其他单体。作为该单体,例如可以列举出苯乙烯单体、环己基马来酰亚胺单体、苯基马来酰亚胺单体等。除了上述(甲基)丙烯酸衍生物单体以外的单体也可以具有羟基。

[0177] 第三实施方式中,构成外涂层3的氨基甲酸酯交联树脂的重均分子量没有特别地限定,例如,优选为3000以上200000以下,更优选为5000以上100000以下,进一步优选为5000以上40000以下。需要说明的是,本说明书中的重均分子量为以聚苯乙烯为基准,利用GPC(Gel Permeation Chromatograph:凝胶渗透色谱)测定的重均分子量。

[0178] 在不降低本发明效果的范围内,外涂层可以含有除了氨基甲酸酯交联树脂以外的树脂,另外,也可以含有其他添加剂。

[0179] 第三实施方式中,构成外涂层3的氨基甲酸酯交联树脂的玻璃化转变温度 T_g 没有特别地限定,例如,从以下观点来看,优选为 20°C 以上 100°C 以下,更优选为 25°C 以上 100°C 以下,进一步优选为 30°C 以上 80°C 以下。当玻璃化转变温度小于 20°C 时,粘接性增大,转印后可能无法固化。当玻璃化转变温度超过 100°C 时,不施加高温则不能转印,因而转印性可能降低。进一步,由于玻璃化转变温度过高,成为硬的膜而使缓冲特性降低,因此对阻隔层2施加过度的应力,从而可能产生缺陷。

[0180] 第三实施方式中的外涂层(OC层)3优选为马氏硬度为 $95\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的膜。外涂层的马氏硬度为 $95\text{N}/\text{mm}^2$ 以下所具有的技术意义如上述第一实施方式中的说明所示,并且更优选的范围也与第一实施方式相同。

[0181] 第三实施方式中的外涂层3的厚度没有特别地限定,可以适当地设定。在一个实施方式中,第三实施方式中的外涂层3的厚度与上述第一实施方式中说明的外涂层3的厚度相同。

[0182] 第三实施方式中的外涂层3的转印工序如上述第一实施方式中的外涂层3的转印工序的说明所示。

[0183] 另外,与上述第一实施方式同样地,对于未固化的外涂层5,除了利用转印方法以外,还可以利用旋涂法、浸渍法、模涂法、喷涂法、气刀涂布法等公知的涂布方法在阻隔层2上涂布形成涂膜。

[0184] (第四实施方式中的外涂层和粘接层)

[0185] • 外涂层

[0186] 本发明第四实施方式中的外涂层(OC层)3含有通过施加热或活性能量线而固化的树脂组合物。第四实施方式涉及的阻气膜具有后述的粘接层6,因此外涂层3的马氏硬度只要为 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 以下即可。即,在没有粘接层6的情况下,当外涂层3的马氏硬度较高(例如,超过 $95\text{N}/\text{mm}^2$)时,则外涂层3无法利用其缓冲特性充分地吸收以辊状卷取基材时施加在卷芯侧的基材上的负荷,从而难以有效地抑制施加在基材表面的阻隔层上的机械压力,并且难以抑制阻气性的降低。

[0187] 但是,通过使粘接层6介于阻隔层2与外涂层3之间,如果外涂层3的马氏硬度为 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 以下,则可以通过与粘接层6的缓冲特性的协同效应,有效地抑制施加在基材表面的阻隔层上的机械压力,从而可以抑制阻气性的降低。

[0188] 为了最大限度地实现上述粘接层6的效果,粘接层6的马氏硬度优选为 $10\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。

[0189] 如上所述,外涂层3含有通过施加热或活性能量线而固化的树脂组合物(以下称为“树脂组合物”)。树脂组合物至少含有有机高分子树脂,作为该有机高分子树脂,例如,可以使用从热塑性树脂、热固性树脂以及活性能量线固化性树脂中选择的1种或2种以上。

[0190] 作为热塑性树脂,例如,可以从丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、环氧多元醇等具有2个以上羟基的多元醇;聚乙酸乙烯酯或聚氯乙烯等聚乙烯基树脂;聚偏氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚氨酯树脂等中适当地选择。进一步,也可以以任意比例混合这些。

[0191] 作为活性能量线固化性树脂,例如可以使用紫外线固化性树脂。作为可用于紫外线固化性树脂的单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮等单官能单体,以及多官能单体,例如三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇(甲基)丙烯酸酯等。作为可用于该紫外线固化性树脂的低聚物,有氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等。

[0192] 第四实施方式中,外涂层3优选含有热塑性树脂和紫外线固化性树脂作为有机高分子树脂。在并用热塑性树脂和紫外线固化性树脂作为有机高分子树脂的情况下,其配比没有特别地限定,可以适当地设定。

[0193] 第四实施方式中的外涂层3中,除了有机高分子树脂以外,也可以根据需要进一步含有添加物。作为添加物,例如可以列举出固化剂、抗氧化剂、耐候剂、热稳定剂、润滑剂、结晶成核剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、着色剂、填料、表面活性剂、硅烷偶联剂等。

[0194] 有机高分子树脂占外涂层的比例没有特别地限定,可以适当地设定。

[0195] 第四实施方式中的外涂层3的厚度没有特别地限定,可以适当地设定。在一个实施方式中,第三实施方式中的外涂层3的厚度与上述第一实施方式中说明的外涂层3的厚度相同。

[0196] 第四实施方式中的外涂层3的转印工序如上述第二实施方式中的外涂层3的转印工序的说明所示。

[0197] 另外,与上述第二实施方式同样地,对于未固化的外涂层5,除了利用转印方法以外,还可以利用旋涂法、浸渍法、模涂法、喷涂法、气刀涂布法等公知的涂布方法在阻隔层2上涂布形成涂膜。

[0198] • 粘接层

[0199] 作为第四实施方式中的粘接层6,可以使用公知的材料,例如可以列举出丙烯酸系、氨基甲酸酯系、橡胶系、氟系、有机硅系粘接剂等,但不限于这些。

[0200] 粘接层6的厚度没有特别地限定,可以适当地设定。在一个实施方式中,粘接层的厚度可以适当地设在 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下的范围内。例如,从以下观点出发,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下。即,为了充分地保护阻隔层2免受外部的机械压力、防止阻气性的降低,粘接层6的厚度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。当粘接层6过厚时,例如,对于有机EL显示器的元件的劣化,为了实现元件阻隔空气的密封效果,在采用用阻气膜10夹持的结构的情况下,无法忽视从粘接层6的端面渗透的水分。因此,粘接层6的厚度优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。

[0201] <支持体>

[0202] 本实施方式中,在支持体4上涂布并形成未固化的外涂层5,因而支持体4与树脂的润湿性良好,并且可以从转印在阻隔层2上之后的外涂层5上、或者从固化后的外涂层3上剥离即可。作为支持体4,例如可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯;聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃;聚醚砜(PES)等塑料薄膜。特别地,从耐热性和尺寸稳定性等来看,优选为在双轴方向上拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0203] 进一步,可以以容易地从转印层叠在阻隔层2上之后的未固化的外涂层5上、或者从固化的外涂层3上剥离的方式,在支持体4与未固化的外涂层5之间设置易剥离层(未图示)。另外,也可以在支持体4的表面上实施电晕处理或等离子体处理等表面处理。

[0204] 外涂层叠体12中,为了防止卷取外涂层叠体12时的粘连(blocking),可以在支持体4的与涂布形成有未固化的外涂层5的面相反一侧的面上设置防粘连层(未图示)。

[0205] 支持体4的厚度优选为 $12\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。在支持体4的厚度过薄的情况下,机械强度不足,从而可能无法支持未固化的外涂层5。另外,在过厚的情况下,在使未固化的外涂层5固化时,在层叠有支持体4的状态下,热、紫外线或电子束可能被支持体4阻挡,无法到达未固化的外涂层5。另外,由于支持体4的刚性变高,在剥离时需要强力,因而剥离性可能劣化。

[0206] 列举以下具体的实施例和比较例,对本实施方式中的阻气膜以及阻气膜的制造方法进行说明。需要说明的是,本发明不限于下述实施例。实施例和比较例如下所示。

[0207] 实施例

[0208] 以下所示的重均分子量为以聚苯乙烯为基准,利用GPC(Gel Permeation Chromatograph:凝胶渗透色谱)测定的重均分子量。

[0209] [例A]

[0210] (实施例A1)

[0211] <具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)的制作>

[0212] 使用厚度为50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为塑料基材。利用原子层沉积法,将作为原子层沉积膜的 TiO_2 在PET膜上形成膜厚为25nm的膜。此时,在原料气体(第一前驱体)中使用四氯化钛(TiCl_4)、使用 O_2 和 N_2 作为处理气体、使用 N_2 作为清洁气体、使用 O_2 作为反应气体(第二前驱体)兼等离子体放电气体,并将这些供给到真空气室。等离子体激发用电源使用13.56MHZ的电源,并且利用ICP(Inductively Coupled Plasma:反应耦合等离子体)模式实施等离子体放电(250W),从而制作了具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)。

[0213] <外涂层叠体(第二层叠体)的制作>

[0214] 使用厚度为50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为支持体。在PET膜上设置含有有机硅的易剥离层。将玻璃化转变温度为25 $^\circ\text{C}$ 、羟基值为200mgKOH/g的丙烯酸多元醇用乙酸乙酯稀释,从而制备了外涂层形成用组合物。利用棒涂机在支持体的易剥离层面上涂布形成外涂层形成用组合物,使其膜厚成为2.5 μm 。将其在120 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥5分钟,从而制作了具有马氏硬度为10N/ mm^2 的外涂层的外涂层叠体(第二层叠体)。

[0215] 将如上制作得到的第一层叠体和第二层叠体层叠,使得原子层沉积膜和由热塑性树脂构成的外涂层呈相对的状态。将加热至120 $^\circ\text{C}$ 的辊以0.5m/分钟的速度、0.2MPa的施加压力通过,使得由热塑性树脂构成的外涂层从支持体侧和塑料基材侧这两侧开始进行热转印,然后剥离支持体,从而将外涂层转印在原子层沉积膜上。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜以及外涂层的阻气膜。外涂层的马氏硬度为10N/ mm^2 。

[0216] (实施例A2)

[0217] 使用玻璃化转变温度为95 $^\circ\text{C}$ 、羟基值为20mgKOH/g的丙烯酸多元醇替代实施例A1中使用的丙烯酸多元醇来作为热塑性树脂,除此以外,通过与实施例A1相同的方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为90N/ mm^2 。

[0218] (实施例A3)

[0219] 使用玻璃化转变温度为60 $^\circ\text{C}$ 、羟基值为50mgKOH/g的丙烯酸多元醇替代实施例A1中使用的丙烯酸多元醇来作为热塑性树脂,除此以外,通过与实施例A1相同的方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为50N/ mm^2 。

[0220] (实施例A4)

[0221] <具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)的制作>

[0222] 通过与实施例A1同样的条件及方法,得到了第一层叠体。

[0223] <外涂层的制作>

[0224] 使用与实施例A1中所制备的组合物相同的组合物作为外涂层形成用组合物。利用旋涂法在上述得到的第一层叠体的原子层沉积膜上涂布外涂层形成用组合物,并且干燥、固化,从而形成外涂层。所得到的阻气膜的外涂层的马氏硬度为10N/ mm^2 。

[0225] (实施例A5)

[0226] 使用玻璃化转变温度为25 $^\circ\text{C}$ 、羟基值为5mgKOH/g的氨基甲酸酯树脂替代实施例A1中使用的丙烯酸多元醇来作为热塑性树脂,除此以外,通过与实施例A1相同的条件及方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为40N/ mm^2 。

[0227] (实施例A6)

[0228] 将下述所示的1液和2液以60/40(质量比)的配比进行混合,从而制作了涂布液。

[0229] 1液:将89.6g的盐酸(0.1N)添加到10.4g的四乙氧基硅烷中,搅拌30分钟后加水分解,从而得到了固体成分为3质量%(SiO₂换算)的水解溶液。

[0230] 2液:聚乙烯醇的3质量%的水/异丙醇溶液=90:10(质量比)溶液。

[0231] 在第一层叠体的制作中,将上述涂布液涂布在薄膜上并干燥后,利用溅射法形成溅射膜来替代实施例A1的原子层沉积膜,除此以外,通过与实施例A1相同的条件及方法得到了阻气膜。

[0232] 此时,作为溅射膜的形成方法,首先在磁控溅射装置的腔室中设置PET膜。将200sccm的氩气(Ar)、30sccm的氧气(O₂)导入腔室内部,使腔室内的压力调节成为0.2Pa。靶使用Si靶,在功率密度为3W/cm²下进行反应性溅射。

[0233] 结果,得到了具有塑料基材、由氧化硅膜构成的膜厚为90nm的溅射膜、以及马氏硬度为10N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0234] (比较例A1)

[0235] 通过与实施例A1相同的条件及方法,制作了塑料基材上具有原子层沉积膜的层叠体。将该由塑料基材和原子层沉积膜构成的层叠体作为阻气膜。

[0236] (比较例A2)

[0237] 使用玻璃化转变温度为10℃、羟基值为300mgKOH/g的丙烯酸多元醇替代实施例A1中使用的丙烯酸多元醇来作为热塑性树脂,除此以外,通过与实施例A1相同的条件及方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为1N/mm²。

[0238] (比较例A3)

[0239] 使用玻璃化转变温度为120℃、羟基值为0mgKOH/g的氨基甲酸酯树脂替代实施例A1中使用的丙烯酸多元醇来作为热塑性树脂,除此以外,通过与实施例A1相同的条件及方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为150N/mm²。

[0240] (比较例A4)

[0241] 使用玻璃化转变温度为10℃、羟基值为300mgKOH/g的丙烯酸多元醇替代实施例A6中使用的丙烯酸多元醇来作为热塑性树脂,除此以外,通过与实施例A6相同的条件及方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为1N/mm²。

[0242] <马氏硬度>

[0243] 根据ISO14577(-1、-2、-3)测定外涂层的马氏硬度。具体而言,使用“(株)フイシャー・インストルメンツ”制造的纳米压痕系统(商品名:FischerScope HM2000Xyp)进行测定。表示为使用顶角为90度的金字塔状的金刚石在样品表面上可以形成0.01毫米的划痕宽度时的负荷。

[0244] <玻璃化转变温度Tg>

[0245] 根据ISO113357-2,使用热分析装置(TA7000 PC station:“日立ハイテクサイエンス”公司制造)测定外涂层的玻璃化转变温度。

[0246] <评价方法>

[0247] [水蒸气透过率]

[0248] 使用MOCON公司制造的AQUATRAN(产品名)测定所得到的各阻气膜的水蒸气透过率。将其设为初始的测定值。对于与测定了初始水蒸气透过率的样品相同的样品,在垂直于

表面方向上施加2MPa的压缩应力后,测定水蒸气透过率。将其设为压缩后的测定值。各个水蒸气透过率的测定结果如表1所示。

[0249] [密合性]

[0250] 根据JIS-K-5600-5-6,使用100方格的交叉切割胶带剥离试验(cross-cut tape peel test)测定所得到的各外涂层的密合性。结果如表1所示。

[0251] [表1]

[0252]

	阻隔层	OC层的形成方法	OC层				水蒸气透过率 [g/m ² ·天]		密合性 (100方格交叉切割胶带剥离)
			热塑性树脂		马氏硬度 (N/mm ²)	膜厚 (μm)	初始	压缩后	
			羟基值 (mgKOH/g)	Tg (°C)					
实施例A1	原子层沉积膜	热转印	200	25	10	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例A2	原子层沉积膜	热转印	20	95	90	2.5	5×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例A3	原子层沉积膜	热转印	50	60	50	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例A4	原子层沉积膜	旋涂法	200	25	10	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例A5	原子层沉积膜	热转印	5	25	40	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	80/100 有剥落
实施例A6	溅射膜	热转印	200	25	10	2.5	4×10 ⁻³	5×10 ⁻³	100/100 未剥落
比较例A1	原子层沉积膜	-	-	-	-	-	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻¹	-
比较例A2	原子层沉积膜	热转印	300	10	1	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻³	40/100 有剥落
比较例A3	原子层沉积膜	热转印	0	120	150	2.5	5×10 ⁻⁴	8×10 ⁻³	0/100 全部剥落
比较例A4	溅射膜	热转印	300	10	1	2.5	4×10 ⁻³	5×10 ⁻²	40/100 有剥落

[0253] 由表1可知,对于实施例A1~A6的阻气膜,与刚制作完成时相比,即使在施加了外部机械压力的情况下,水蒸气透过率也几乎没有变化。另外,由于未剥落或者即使剥落也在允许范围内,因而外涂层的密合性也良好。

[0254] 另一方面,比较例A1的不具有外涂层的阻气膜显示出水蒸气透过率的极端增加。也就是说,显示出了原子层沉积膜的脆弱性,从而可以确认外涂层具有作为保护层的功能。

[0255] 另外发现,与实施例A1~A6相比,使用了玻璃化转变温度或羟基值不同的热塑性树脂的比较例A2、A3和A4的阻气膜压缩后的水蒸气透过率增加。另外,外涂层的密合性也显著降低。可以确认外涂层作为保护层的功能不够充分。

[0256] [例B]

[0257] (实施例B1)

[0258] <具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)的制作>

[0259] 使用厚度为50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为塑料基材。利用原子层沉积法,将作为原子层沉积膜的TiO₂在PET膜上形成膜厚为25nm的膜。此时,原料气体(第一前驱体)使用四氯化钛(TiCl₄)、使用O₂和N₂作为处理气体、使用O₂和N₂作为清洁气体、使用O₂作为反应气体(第二前驱体)兼等离子体放电气体,并将这些供给到真空气室。

[0260] 等离子体激发用电源使用13.56MHZ的电源,并且利用ICP(Inductively Coupled Plasm:反应耦合等离子体)模式实施等离子体放电(250W),从而制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0261] <阻气膜的制作>

[0262] • 外涂层形成用组合物的制备

[0263] 作为有机高分子树脂,将OH值为88mgKOH/g、玻璃化转变温度为25℃、重均分子量(Mw)为14000的丙烯酸聚合物(树脂(1))、以及用作紫外线固化性树脂的二官能的且玻璃化转变温度为29℃的聚酯丙烯酸酯(树脂(2))以质量比为50:50的比例进行混合,添加环己酮稀释,使其固体成分为24质量%。进一步添加上述紫外线固化树脂的质量的2%的IRGACURE184(BASF公司制造)作为引发剂,搅拌,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0264] • 阻气膜的制作

[0265] 利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布上述得到的外涂层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在120℃的烘箱中干燥4分钟后,照射800mJ/cm²的紫外线来形成外涂层。从而,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、以及马氏硬度为20N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0266] (实施例B2)

[0267] <具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)的制作>

[0268] 与实施例B1同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)。

[0269] <阻气膜的制作>

[0270] • 外涂层形成用组合物的制备

[0271] 使用OH值为88mgKOH/g、玻璃化转变温度为25℃、重均分子量(Mw)为14000的丙烯酸聚合物作为有机高分子树脂。向其中添加环己酮稀释,使得固体成分为24质量%,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0272] • 阻气膜的制作

[0273] 利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布上述得到的外涂层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在120℃的烘箱中干燥4分钟,从而形成了外涂层。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、以及马氏硬度为90N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0274] (实施例B3)

[0275] <阻气性层叠体(第一层叠体)的制作>

[0276] 与实施例B1同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0277] <外涂层叠体(第二层叠体)的制作>

[0278] • 外涂层形成用组合物的制备

[0279] 作为有机高分子树脂,将OH值为88mgKOH/g、玻璃化转变温度为25℃、重均分子量(Mw)为14000的丙烯酸聚合物(树脂(1))与用作紫外线固化树脂的二官能的且玻璃化转变温度为29℃的聚酯丙烯酸酯(树脂(2))以质量比为50:50的比例进行混合,然后添加乙酸乙酯稀释,使其固体成分为20质量%。进一步添加上述紫外线固化树脂的质量的2%的IRGACURE184(BASF公司制造)作为引发剂,搅拌,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0280] • 第二层叠体的制作

[0281] 使用市售的脱模/转印用薄膜(剥离力:0.3N/25mm²、厚度为38μm)作为支持体。利用棒涂机在支持体的易剥离层面上涂布上述所得到的外涂层形成用组合物,使其膜厚成为2.5μm。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟,从而制作了外涂层叠体(第二层叠体)。

[0282] <阻气膜的制作>

[0283] 将如上述制作得到的第一层叠体和第二层叠体层叠以使得原子层沉积膜和外涂层呈相对的状态。对其照射 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线使外涂层固化后,剥离支持体,从而将外涂层转印在原子层沉积膜上。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、以及马氏硬度为 $20\text{N}/\text{mm}^2$ 的外涂层的阻气膜。

[0284] (实施例B4)

[0285] <具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)的制作>

[0286] 与实施例B1同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)。

[0287] <外涂层叠体(第二层叠体)的制作>

[0288] • 外涂层形成用组合物的制备

[0289] 作为有机高分子树脂,将OH值为 $88\text{mgKOH}/\text{g}$ 、玻璃化转变温度为 25°C 、重均分子量(M_w)为14000的丙烯酸聚合物(树脂(1))、与用作紫外线固化性树脂的二官能的且玻璃化转变温度为 29°C 的聚酯丙烯酸酯(树脂(2)),以质量比计,丙烯酸聚合物:聚酯丙烯酸酯=65:35的比例进行混合,然后添加乙酸乙酯稀释,使其固体成分为20质量%。进一步添加上述紫外线固化树脂的质量的2%的IRGACURE184(BASF公司制造)作为引发剂,搅拌,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0290] • 第二层叠体的制作

[0291] 使用市售的脱模/转印用薄膜(剥离力: $0.3\text{N}/25\text{mm}^2$ 、厚度为 $38\mu\text{m}$)作为支持体。利用棒涂机在支持体的易剥离层面上涂布上述所得到的外涂层形成用组合物,使其膜厚成为 $2.5\mu\text{m}$ 。将其在 80°C 的烘箱中干燥4分钟,从而制作了外涂层叠体(第二层叠体)。

[0292] <阻气膜的制作>

[0293] 将如上述制作的第一层叠体和第二层叠体层叠,使得原子层沉积膜和外涂层呈相对的状态。对其照射 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线使外涂层固化后,剥离支持体。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、以及马氏硬度为 $63\text{N}/\text{mm}^2$ 的外涂层的阻气膜。

[0294] (实施例B5)

[0295] 将下述所示的1液和2液以60/40(质量比)的配比进行混合,从而制作了涂布液。

[0296] 1液:将 89.6g 的盐酸(0.1N)添加到 10.4g 的四乙氧基硅烷中,搅拌30分钟后加水分解,从而得到了固体成分为3质量%(SiO_2 换算)的水解溶液。

[0297] 2液:聚乙烯醇的3质量%的水/异丙醇溶液=90:10(质量比)溶液。

[0298] 在第一层叠体的制作中,将上述涂布液涂布在薄膜上并干燥后,利用溅射法形成溅射膜来替代实施例B1的原子层沉积膜,除此以外,通过与实施例B1相同的条件及方法得到了阻气膜。

[0299] 此时,作为溅射膜的形成方法,首先在磁控溅射装置的腔室内设置PET膜。将 200sccm 的氩气(Ar)、 30sccm 的氧气(O_2)导入腔室内部,使腔室内的压力调节成为 0.2Pa 。靶使用Si靶,在功率密度为 $3\text{W}/\text{cm}^2$ 下进行反应性溅射。

[0300] 结果,得到了具有塑料基材、由氧化硅膜构成的膜厚为 90nm 的溅射膜、以及马氏硬度为 $20\text{N}/\text{mm}^2$ 的外涂层的阻气膜。

[0301] (比较例B1)

[0302] 通过与实施例B1相同的条件及方法,制作了具有原子层沉积膜的层叠体。将该由塑料基材和原子层沉积膜构成的层叠体作为阻气膜。

[0303] (比较例B2)

[0304] 使用玻璃化转变温度超过250℃的二期戊四醇六丙烯酸酯替代聚酯丙烯酸酯来作为紫外线固化性树脂(树脂(2)),除此以外,与实施例B1同样地得到了具有马氏硬度为250N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0305] (比较例B3)

[0306] 使用OH值<1mgKOH/g、玻璃化转变温度为73℃、重均分子量(Mw)为25000的聚酯氨基甲酸酯树脂作为有机高分子树脂,除此以外,与实施例B2同样地得到了具有原子层沉积膜、以及马氏硬度为110N/mm²的外涂层的阻气膜10。

[0307] (比较例B4)

[0308] 使用玻璃化转变温度超过250℃的二期戊四醇六丙烯酸酯替代聚酯丙烯酸酯来作为紫外线固化性树脂(树脂(2)),除此以外,与实施例B5同样地得到了具有马氏硬度为250N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0309] 通过与例A相同的方法,对上述得到的各阻气膜测定了马氏硬度、玻璃化转变温度Tg、水蒸气透过率以及密合性。结果如表2所示。

[0310] [表2]

	阻隔层	OC层的形成方式	OC层							水蒸气透过率 [g/m ² ·天]		密合性 (100方格交叉切割胶带剥离)
			有机高分子树脂					马氏硬度 (N/m ²)	膜厚 (μm)	初始	压缩后	
			树脂(1) (热塑性树脂)		树脂(2) (紫外线固化性树脂)		[混合比] 树脂(1):树脂(2)的质量比					
			羟基值 (mgKOH/g)	Tg (°C)	羟基值 (mgKOH/g)	Tg (°C)						
实施例 B1	原子层沉积膜	旋涂法	88	25	<8	29	50:50	20	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例 B2	原子层沉积膜	旋涂法	88	25	-	-	-	90	2.5	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例 B3	原子层沉积膜	转印	88	25	<8	29	50:50	20	2.5	5×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例 B4	原子层沉积膜	转印	88	25	<8	29	65:35	63	2.5	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	100/100 未剥落
实施例 B5	溅射膜	旋涂法	88	25	<8	29	50:50	20	2.5	4×10 ⁻³	5×10 ⁻³	100/100 未剥落
比较例 B1	原子层沉积膜	-	-	-	-	-	-	-	-	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻¹	-
比较例 B2	原子层沉积膜	旋涂法	88	25	<5	>250	50:50	250	2.5	5×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	0/100 全部剥落
比较例 B3	原子层沉积膜	旋涂法	<1	73	-	-	-	110	2.5	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	60/100 有剥落
比较例 B4	溅射膜	旋涂法	88	25	<5	>250	50:50	250	2.5	4×10 ⁻³	7×10 ⁻²	0/100 全部剥落

[0311] 由表2可知,对于实施例B1~B5的阻气膜,与刚制作完成时相比,即使在施加了外部机械压力的情况下,水蒸气透过率也几乎没有变化。另外,由于未剥落,外涂层的密合性也良好。

[0312] 与此相对,比较例B1的不具有外涂层的阻气膜显示出水蒸气透过率的极端增加。也就是说,显示出了原子层沉积膜的脆弱性,从而可以确认外涂层具有作为保护层的功能。

[0313] 另外,比较例B2和B4中,外涂层的马氏硬度为250N/mm²的样品中,水蒸气透过率增加了一个数量级。可以确认:由于外涂层的马氏硬度高,对于外部的机械压力的保护功能不够充分。另外,100方格全部剥落,密合性显著降低。

[0314] 进一步,比较例B3中,也产生了水蒸气透过率的增加和密合力的降低。可以确认:外涂层的马氏硬度超过110N/mm²,对于外部机械压力的保护功能不够充分。另外,可以确认:由于OH值<1较低,外涂层的官能团与原子层沉积膜的表面之间的化学结合力变弱,密合

力下降。

[0316] [例C]

[0317] (实施例C1)

[0318] <具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)的制作>

[0319] 使用厚度为50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为塑料基材。利用原子层沉积法,将作为原子层沉积膜的 TiO_2 在PET膜上形成膜厚为25nm的膜。此时,原料气体(第一前驱体)使用四氯化钛(TiCl_4)、使用 O_2 和 N_2 作为处理气体、使用 O_2 和 N_2 作为清洁气体、使用 O_2 作为反应气体(第二前驱体)兼等离子体放电气体,并将这些供给到真空气室。等离子体激发用电源使用13.56MHZ的电源,并且利用ICP(Inductively Coupled Plasma:反应耦合等离子体)模式实施等离子体放电(250W),从而制作了具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)。

[0320] <外涂层叠体(第二层叠体)的制作>

[0321] 使用厚度为50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为支持体。在PET膜上设置含有有机硅的易剥离层。将作为主剂的丙烯酸多元醇以及作为固化剂的多异氰酸酯用乙酸乙酯混合稀释,从而制备了由氨基甲酸酯交联树脂构成的外涂层形成用组合物。利用棒涂机在支持体的易剥离层面上涂布外涂层形成用组合物,使其膜厚成为2.5 μm 。将其在120 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥1分钟,从而制作了具有由氨基甲酸酯交联树脂构成的外涂层的外涂层叠体(第二层叠体)。

[0322] 将如上述制作的第一层叠体和第二层叠体层叠,使得原子层沉积膜与由氨基甲酸酯交联树脂构成的外涂层呈相对的状态。将加热至120 $^\circ\text{C}$ 的辊以0.5m/分钟的速度、0.2MPa的施加压力通过,使得由氨基甲酸酯交联树脂构成的外涂层从支持体侧和塑料基材侧这两侧开始进行转印,然后剥离支持体,从而将外涂层转印在原子层沉积膜上。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜以及外涂层的阻气膜。外涂层的马氏硬度为90N/ mm^2 。

[0323] (实施例C2)

[0324] 使用具有己内酯改性部位的氨基甲酸酯交联树脂作为氨基甲酸酯交联树脂来形成外涂层,除此以外,通过与实施例C1相同的方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为10N/ mm^2 。

[0325] (实施例C3)

[0326] 使用具有脲基甲酸酯化部位的氨基甲酸酯交联树脂作为氨基甲酸酯交联树脂来形成外涂层,除此以外,通过与实施例C1相同的方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为20N/ mm^2 。

[0327] (实施例C4)

[0328] <具有原子层沉积膜的层叠体(第一层叠体)的制作>

[0329] 通过与实施例C1同样的条件及方法,得到了第一层叠体。

[0330] <外涂层的制作>

[0331] 使用与实施例C2中所制备的己内酯改性氨基甲酸酯交联树脂组合物相同的组合物作为外涂层形成用组合物。利用旋涂法在上述所得到的第一层叠体的原子层沉积膜上涂布外涂层形成用组合物,并且干燥,从而形成膜厚为2.5 μm 的外涂层。所得到的阻气膜的外涂层的马氏硬度为10N/ mm^2 。

[0332] (实施例C5)

[0333] 将下述所示的1液和2液以60/40(质量比)的配比进行混合,从而制作了涂布液。

[0334] 1液:将89.6g的盐酸(0.1N)添加到10.4g的四乙氧基硅烷中,搅拌30分钟后加水分解,从而得到了固体成分为3质量%(SiO₂换算)的水解溶液。

[0335] 2液:聚乙烯醇的3质量%的水/异丙醇溶液=90:10(质量比)溶液。

[0336] 在第一层叠体的制作中,将上述涂布液涂布在薄膜上并干燥后,利用溅射法形成溅射膜来替代实施例C1的原子层沉积膜,除此以外,通过与实施例C1相同的条件及方法,得到了阻气膜。

[0337] 此时,作为溅射膜的形成方法,首先在磁控溅射装置的腔室中设置PET膜。将200sccm的氩气(Ar)、30sccm的氧气(O₂)导入腔室内部,使腔室内的压力调节成为0.2Pa。靶使用Si靶,在功率密度为3W/cm²下进行反应性溅射。

[0338] 结果,得到了具有塑料基材、由氧化硅膜构成的膜厚为90nm的溅射膜、以及马氏硬度为90N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0339] (比较例C1)

[0340] 通过与实施例C1相同的条件及方法,制作了塑料基材上具有原子层沉积膜的层叠体。将该由塑料基材和原子层沉积膜构成的层叠体作为阻气膜。

[0341] (比较例C2)

[0342] 不使用氨基甲酸酯交联树脂,而是使用氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂来形成外涂层,除此以外,通过与实施例C1相同的条件及方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为150N/mm²。

[0343] (比较例C3)

[0344] 不使用氨基甲酸酯交联树脂,而是使用氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂来形成外涂层,除此以外,通过与实施例C5相同的条件及方法得到了阻气膜。外涂层的马氏硬度为150N/mm²。

[0345] 通过与例A相同的方法,对上述得到的各阻气膜测定了马氏硬度、水蒸气透过率以及密合性。结果如表3所示。

[0346] [表3]

[0347]

	阻隔层	OC层的形成方式	OC树脂			水蒸气透过率(g/m ² ·天)		密合性(100方格交叉切割胶带剥离)
			树脂	马氏硬度(N/mm ²)	膜厚(μm)	初始	压缩后	
实施例C1	原子层沉积膜	热转印	氨基甲酸酯交联树脂	90	2.5	5×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	100/100未剥落
实施例C2	原子层沉积膜	热转印	己内酯改性氨基甲酸酯交联树脂	10	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	100/100未剥落
实施例C3	原子层沉积膜	热转印	脲基甲酸酯化氨基甲酸酯交联树脂	20	2.5	5×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	100/100未剥落
实施例C4	原子层沉积膜	旋涂法	己内酯改性氨基甲酸酯交联树脂	10	2.5	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	100/100未剥落
实施例C5	溅射膜	热转印	氨基甲酸酯交联树脂	90	2.5	4×10 ⁻³	5×10 ⁻³	100/100未剥落
比较例C1	原子层沉积膜	-	-	-	-	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻¹	-
比较例C2	原子层沉积膜	热转印	氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂	150	2.5	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	0/100全部剥落
比较例C3	溅射膜	热转印	氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂	150	2.5	4×10 ⁻³	7×10 ⁻²	0/100全部剥落

[0348] 由表3可知,对于实施例C1~C5的阻气膜,与刚制作完成时相比,即使在施加了外部机械压力的情况下,水蒸气透过率也几乎没有变化。另外,由于未剥落,因而外涂层的密合性也良好。

[0349] 另一方面,比较例C1的不具有外涂层的阻气膜显示出水蒸气透过率的极端增加。也就是说,显示出了原子层沉积膜的脆弱性,从而可以确认外涂层具有作为保护层的功能。

[0350] 另外发现,与实施例C1~C5相比,使用了与氨基甲酸酯交联树脂不同的树脂的比较例C2、C3的阻气膜压缩后的水蒸气透过率增加。另外,外涂层的密合性也显著降低。可以确认外涂层作为保护层的功能不够充分。

[0351] [例D]

[0352] (实施例D1)

[0353] <具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)的制作>

[0354] 使用厚度为50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜作为塑料基材。利用原子层沉积法,将作为原子层沉积膜的 TiO_2 在PET膜上形成膜厚为25nm的膜。此时,原料气体(第一前驱体)使用四氯化钛(TiCl_4)、使用 O_2 和 N_2 作为处理气体、使用 O_2 和 N_2 作为清洁气体、使用 O_2 作为反应气体(第二前驱体)兼等离子体放电气体,并将这些供给到真空气室。

[0355] 等离子体激发用电源使用13.56MHZ的电源,并且利用ICP(Inductively Coupled Plasm:反应耦合等离子体)模式实施等离子体放电(250W),从而制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0356] <阻气膜的制作>

[0357] • 外涂层形成用组合物的制备

[0358] 作为有机高分子树脂,将OH值为88mgKOH/g、玻璃化转变温度为25 $^\circ\text{C}$ 、重均分子量(Mw)为14000的丙烯酸聚合物(热塑性树脂)与用作紫外线固化性树脂的多官能的且玻璃化转变温度为250 $^\circ\text{C}$ 的氨基甲酸酯丙烯酸酯以质量比为50:50的比例进行混合,然后添加乙酸乙酯稀释,使其固体成分为24质量%。进一步添加上述紫外线固化树脂的质量的2%的IRGACURE184(BASF公司制造)作为引发剂,搅拌,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0359] • 粘接层形成用组合物的制备

[0360] 作为粘接层,对添加固化型且粘接力(糊料厚度)为8.7N/25mm(30 μm)的有机硅粘接剂用甲苯稀释,使其固体成分为30质量%。进一步添加粘接剂质量的0.5%的铂催化剂并搅拌,从而制备了粘接层形成用组合物。

[0361] • 阻气膜的制作

[0362] 利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布上述得到的粘接层形成用组合物,形成膜厚为2.5 μm 的涂膜。将其在100 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥1分钟。进一步在其上利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布外涂层形成用组合物,形成膜厚为2.5 μm 的涂膜。将其在80 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥4分钟后,照射800mJ/cm²的紫外线来形成外涂层。从而,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、粘接层、以及马氏硬度为183N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0363] (实施例D2)

[0364] <具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)的制作>

[0365] 与实施例D1同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)。与实施例D1同样地制备了粘接层形成用组合物。

[0366] <阻气膜的制作>

[0367] • 外涂层形成用组合物的制备

[0368] 使用OH值为88mgKOH/g、玻璃化转变温度为25℃、重均分子量(Mw)为14000的丙烯酸聚合物(热塑性树脂)作为有机高分子树脂。向其中添加苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)型固化剂,使有机高分子树脂质量:固化剂质量=2:1,并且添加乙酸乙酯稀释,使固体成分为24质量%,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0369] • 阻气膜的制作

[0370] 利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布上述得到的粘接层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在100℃的烘箱中干燥1分钟。进一步在其上面,利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布外涂层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟后,在50℃下老化24小时,从而形成了外涂层。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、粘接层、以及马氏硬度为227N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0371] (实施例D3)

[0372] <具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)的制作>

[0373] 与实施例D1同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体(阻气性层叠体)。与实施例D1同样地制备了粘接层形成用组合物。

[0374] • 外涂层形成用组合物的制备

[0375] 向作为有机高分子树脂的玻璃化转变温度为110℃、重均分子量(Mw)为20000的聚合物型丙烯酸酯树脂(紫外线固化型聚合物)中添加乙酸乙酯稀释,使固体成分为24质量%。进一步添加上述紫外线固化树脂的质量的2%的IRGACURE184(BASF公司制造)作为引发剂,搅拌,从而制备了外涂层形成用组合物。

[0376] • 阻气膜的制作

[0377] 利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布上述得到的粘接层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在100℃的烘箱中干燥1分钟。进一步在其上面,利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布外涂层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟后,照射800mJ/cm²的紫外线来形成外涂层。从而,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、粘接层、以及马氏硬度为258N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0378] (实施例D4)

[0379] <阻气性层叠体(第一层叠体)的制作>

[0380] 与实施例D2同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0381] 与实施例D2同样地制备了粘接层形成用组合物。

[0382] 与实施例D2同样地制备了外涂层形成用组合物。

[0383] • 第二层叠体的制作

[0384] 使用市售的脱模/转印用薄膜(剥离力:0.3N/25mm²、厚度为38μm)作为支持体。利用旋涂法在支持体的易剥离层面上涂布上述所得到的外涂层形成用组合物,使其膜厚成为2.5μm。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟。将粘接层形成用组合物涂布在外涂层上,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在100℃的烘箱中干燥1分钟。制作了外涂层叠体(第二层叠体)。

[0385] <阻气膜的制作>

[0386] 将如上述制作的第一层叠体和第二层叠体层叠,使得原子层沉积膜与粘接层呈相

对的状态。将其在50℃下老化24小时使外涂层固化。外涂层固化后,剥离支持体,从而将粘接层和外涂层转印在原子层沉积膜上。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、粘接层、以及马氏硬度为227N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0387] (实施例D5)

[0388] <阻气性层叠体(第一层叠体)的制作>

[0389] 与实施例D3同样地制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0390] 与实施例D3同样地制备了粘接层形成用组合物。与实施例D3同样地制备了外涂层形成用组合物。

[0391] • 第二层叠体的制作

[0392] 使用市售的脱模/转印用薄膜(剥离力:0.3N/25mm²、厚度为38μm)作为支持体。利用旋涂法在支持体的易剥离层面上涂布上述得到的外涂层形成用组合物,使其膜厚成为2.5μm。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟。将粘接层形成用组合物涂布在外涂层上,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在100℃的烘箱中干燥1分钟。制作了外涂层叠体(第二层叠体)。

[0393] <阻气膜的制作>

[0394] 将如上述制作的第一层叠体和第二层叠体层叠,使得原子层沉积膜与粘接层呈相对的状态。向其照射800mJ/cm²的紫外线使外涂层固化后,剥离支持体,从而将粘接层和外涂层转印在原子层沉积膜上。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、粘接层、以及马氏硬度为258N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0395] (实施例D6)

[0396] 将下述所示的1液和2液以60/40(质量比)的配比进行混合,从而制作了涂布液。

[0397] 1液:将89.6g的盐酸(0.1N)添加到10.4g的四乙氧基硅烷中,搅拌30分钟后加水分解,从而得到了固体成分为3质量%(SiO₂换算)的水解溶液。

[0398] 2液:聚乙烯醇的3质量%的水/异丙醇溶液=90:10(质量比)溶液。

[0399] 在第一层叠体的制作中,将上述涂布液涂布在薄膜上并干燥后,利用溅射法形成溅射膜来替代实施例D1的原子层沉积膜,除此以外,通过与实施例D1相同的条件及方法得到了阻气膜。

[0400] 此时,作为溅射膜的形成方法,首先在磁控溅射装置的腔室内设置PET膜。将200sccm的氩气(Ar)、30sccm的氧气(O₂)导入腔室内部,使腔室内的压力调节成为0.2Pa。靶使用Si靶,在功率密度为3W/cm²下进行反应性溅射。

[0401] 结果,得到了具有塑料基材、由氧化硅膜构成的膜厚为90nm的溅射膜、粘接层、以及马氏硬度为183N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0402] (比较例D1)

[0403] 通过与实施例D2相同的条件及方法制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0404] 与实施例D2同样地制备了外涂层形成用组合物。

[0405] • 阻气膜的制作

[0406] 利用旋涂法在上述层叠体的原子层沉积膜上涂布上述得到的外涂层形成用组合物,形成膜厚为2.5μm的涂膜。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟后,在50℃下老化24小时,从而形成了外涂层。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、以及马氏硬度为227N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0407] (比较例D2)

[0408] 通过与实施例D1相同的条件及方法制作了具有原子层沉积膜的层叠体。

[0409] 与实施例D1同样地制备了外涂层形成用组合物。

[0410] (比较例D3)

[0411] 通过与实施例D6相同的条件及方法制作了具有溅射膜的层叠体。

[0412] 与实施例D1同样地制备了外涂层形成用组合物。

[0413] • 第二层叠体的制作

[0414] 使用市售的脱模/转印用薄膜(剥离力:0.3N/25mm²、厚度为38μm)作为支持体。利用棒涂机在支持体的易剥离层面上涂布上述所得到的外涂层形成用组合物,使其膜厚成为2.5μm。将其在80℃的烘箱中干燥4分钟。

[0415] <阻气膜的制作>

[0416] 将如上述制作的第一层叠体和第二层叠体层叠,使得原子层沉积膜与外涂层呈相对的状态。对其照射800mJ/cm²的紫外线使外涂层固化后,剥离支持体,从而将粘接层和外涂层转印在原子层沉积膜上。因此,得到了具有塑料基材、原子层沉积膜、粘接层、以及马氏硬度为183N/mm²的外涂层的阻气膜。

[0417] 通过与例A相同的方法,对上述得到的各阻气膜测定了马氏硬度和水蒸气透过率。结果如表4所示。

[0418] [表4]

[0419]

	阻隔层	OC层的形成方式	粘接层			OC层				水蒸气透过率 [g/m ² ·天]	
			有无粘接层	膜厚 (μm)	马氏硬度 (N/mm ²)	构成	膜厚 (μm)	固化方式	马氏硬度 (N/mm ²)	初始	压缩后
实施例 D1	原子层沉积膜	旋涂法	有	2.5	8.7	热塑性树脂+多官能紫外线固化树脂	2.5	紫外线固化	183	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴
实施例 D2	原子层沉积膜	旋涂法	有	2.5	8.7	热塑性树脂+固化剂(XDI)	2.5	热固化	227	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴
实施例 D3	原子层沉积膜	旋涂法	有	2.5	8.7	紫外线固化型聚合物(聚丙烯酸酯)	2.5	紫外线固化	258	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴
实施例 D4	原子层沉积膜	转印	有	2.5	8.7	热塑性树脂+固化剂(XDI)	2.5	热固化	227	5×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴
实施例 D5	原子层沉积膜	转印	有	2.5	8.7	紫外线固化型聚合物(聚丙烯酸酯)	2.5	紫外线固化	258	4×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴
实施例 D6	溅射膜	旋涂法	有	2.5	8.7	热塑性树脂+多官能紫外线固化树脂	2.5	紫外线固化	183	4×10 ⁻³	5×10 ⁻³
比较例 D1	原子层沉积膜	旋涂法	无	2.5	-	热塑性树脂+固化剂(XDI)	2.5	热固化	227	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻³
比较例 D2	原子层沉积膜	转印	无	2.5	-	热塑性树脂+多官能紫外线固化树脂	2.5	紫外线固化	183	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³
比较例 D3	溅射膜	旋涂法	无	2.5	-	热塑性树脂+多官能紫外线固化树脂	2.5	紫外线固化	183	4×10 ⁻³	7×10 ⁻²

[0420] 由表4可知,对于利用旋涂法涂布形成粘接层的实施例D1~D3、D6的阻气膜,尽管马氏硬度大幅超过了95N/mm²,但是与刚制作完成时相比,即使在施加了外部机械压力的情况下,水蒸气透过率也几乎没有变化。另外,对于形成粘接层并通过转印而制作得到的实施例D4~D5,同样地,尽管马氏硬度大幅超过了95N/mm²,但是与刚制作完成时相比,即使在施加了外部机械压力的情况下,水蒸气透过率也几乎没有变化。

[0421] 与此相对,对于比较例D1、D2的没有粘接层的阻气膜,可知,在通过涂布和转印而制作的各个膜中,水蒸气透过率从10⁻⁴g/m²·天劣化到10⁻³g/m²·天。对于比较例D3,也发现水蒸气透过率从10⁻³g/m²·天劣化到10⁻²g/m²·天。也就是说,可以确认:通过使用粘接层,即使外涂层的马氏硬度较高,也可以维持外涂层的高阻隔性的功能。

[0422] 需要说明的是,本发明不限于上述实施方式,可以在不脱离其主旨的范围内在实施阶段进行各种变形。另外,也可以将各实施方式适当地组合实施,在该情况下得到组合的效果。进一步,上述实施方式包括各种发明,并且可以通过从所公开的多个构成要件中选择并进行组合来提取各种发明。例如,即使从实施方式所示的全部构成要件中删除几个构成要件,在可以解决课题、得到效果的情况下,也可以提取删除了该构成要件的构成作为发明。

[0423] 工业实用性

[0424] 本发明可以适用于阻气膜及其制造方法,具体而言,适用于液晶显示器、有机EL显示器、有机EL照明、有机太阳能电池、半导体晶片等电子部件,或医药品和食品等包装用膜、精密部件的包装用膜等。

[0425] [符号的说明]

[0426] 1 塑料基材

[0427] 2 阻隔层

[0428] 3 外涂层

[0429] 4 支持体

[0430] 5 外涂层(未固化)

[0431] 6 粘接层

[0432] 10 阻气膜

[0433] 11 阻气性层叠体(第一层叠体)

[0434] 12 外涂层叠体(第二层叠体)

[0435] 20 原子层沉积膜的成膜装置

[0436] 21 第一真空气室

[0437] 22 第二真空气室

[0438] 23 第三真空气室

[0439] 24 输送机构

[0440] 25 卷出部

[0441] 26 卷取部

[0442] 27 真空泵

[0443] 28 辊(热转印辊)

[0444] 29 固化处理部

[0445] 30 热

[0446] 31 活性能量线

[0447] 101 第一卷出辊

[0448] 102 第一卷取辊

[0449] 103 第二卷出辊

[0450] 104 第二卷取辊

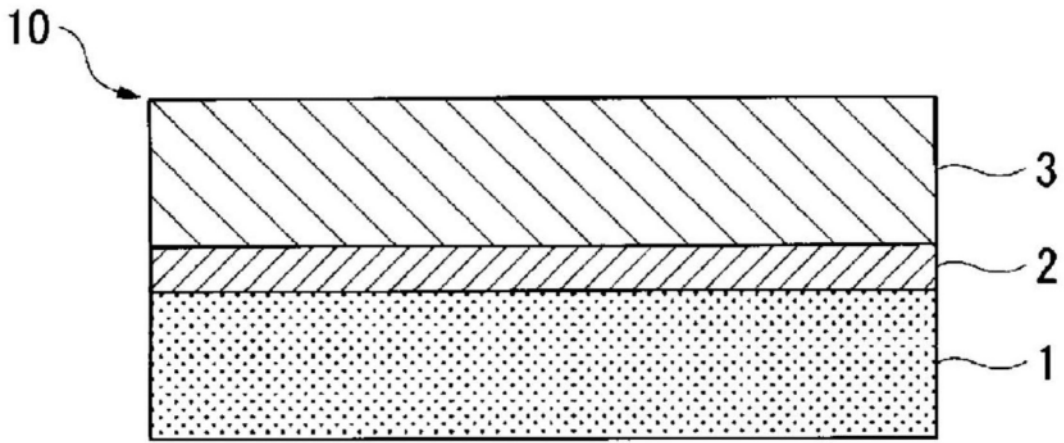


图1A

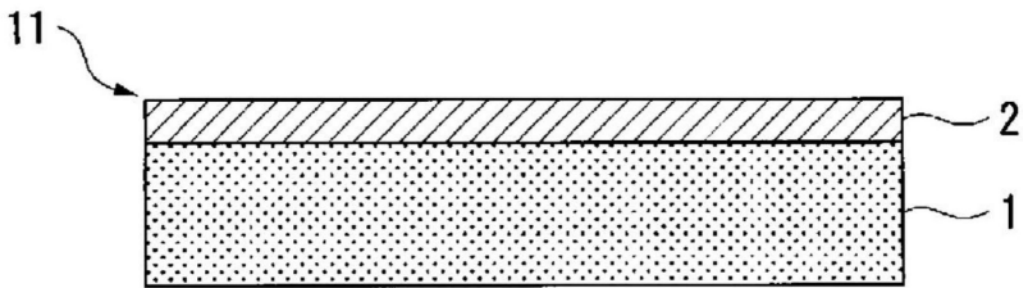


图1B

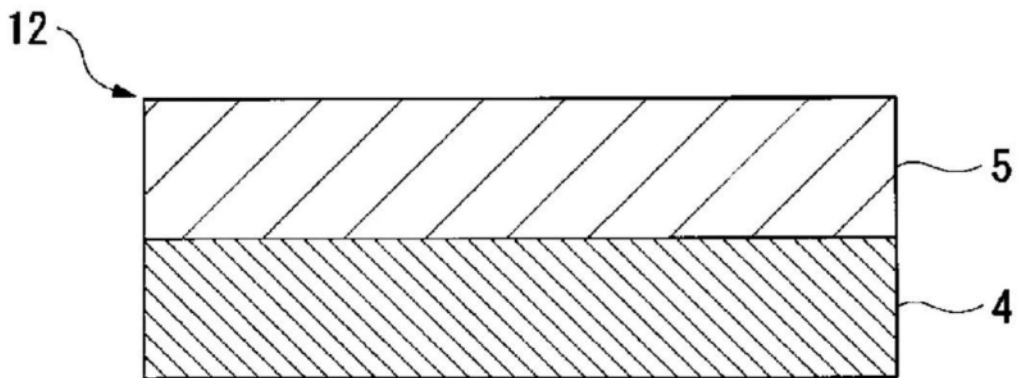


图1C

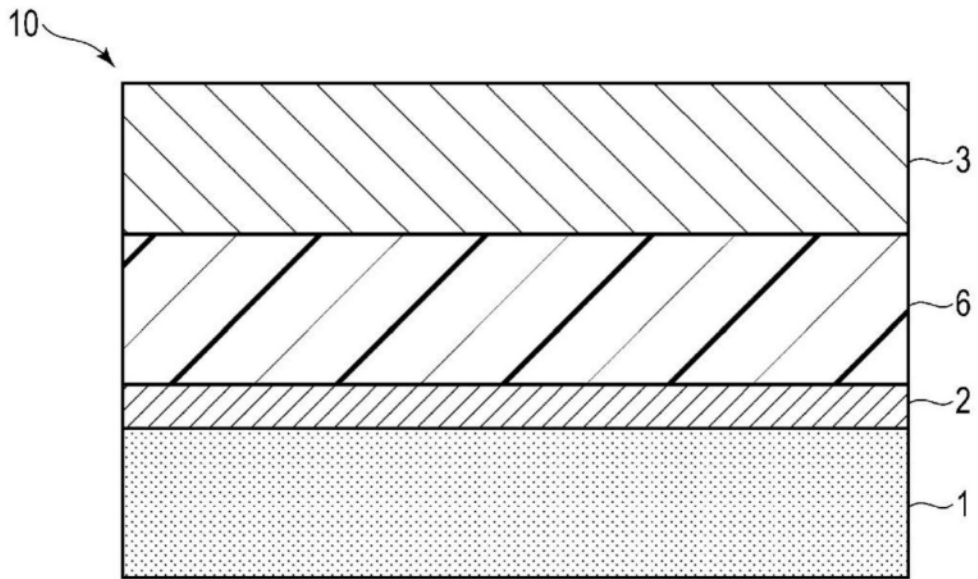


图2A

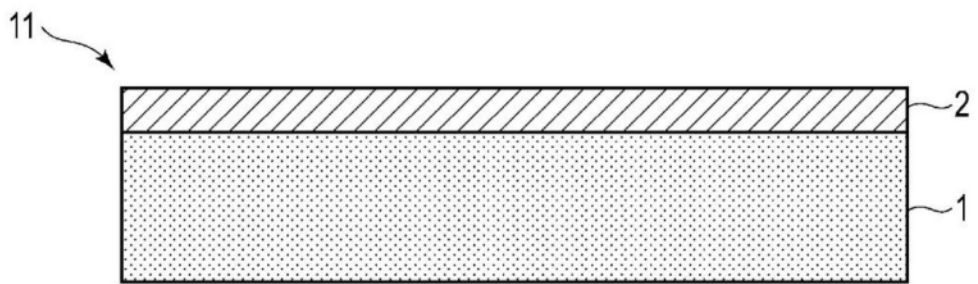


图2B

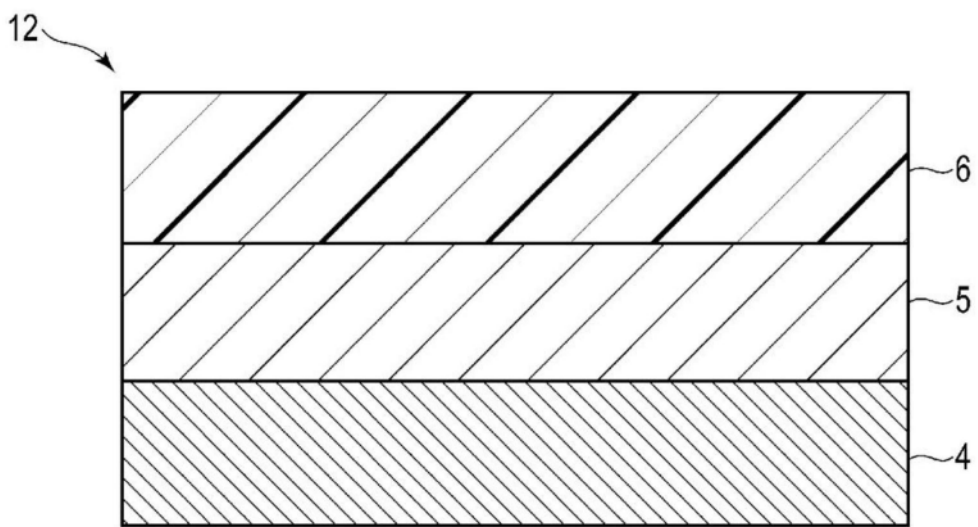


图2C

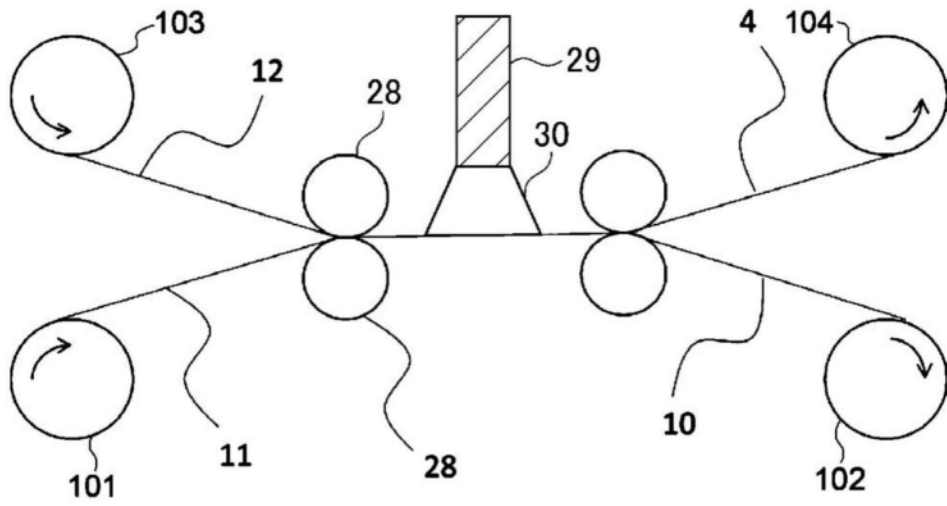


图3

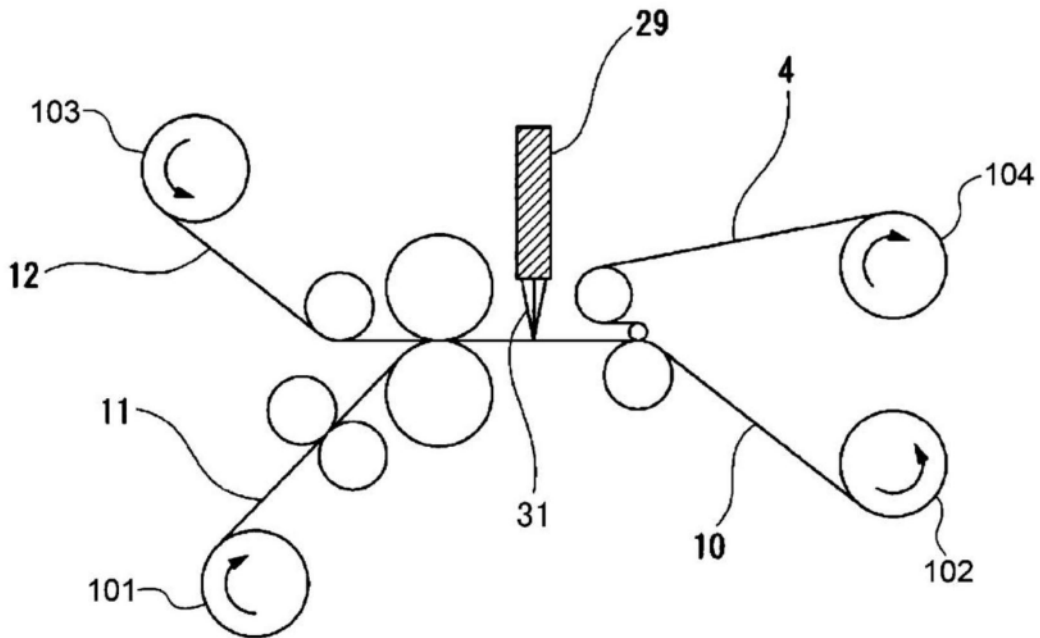


图4

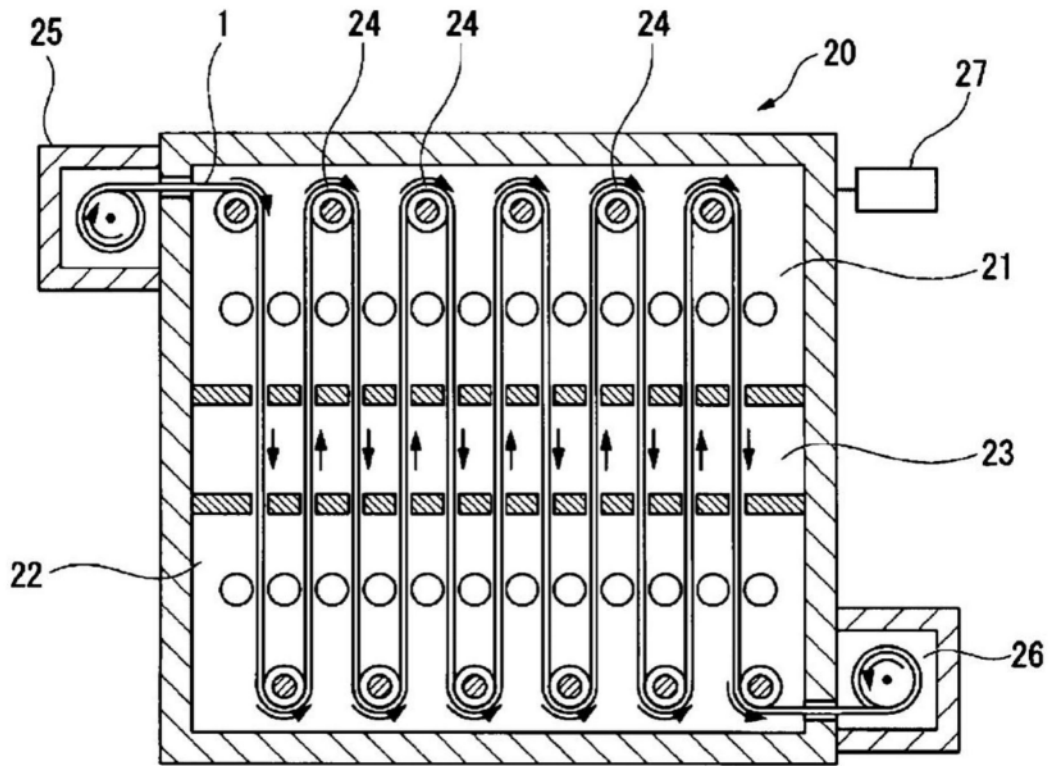


图5