

(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2010-30290

(P2010-30290A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00 A	3K107
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A	4F100
C08F 220/10 (2006.01)	C08F 220/10	4J100
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-148484 (P2009-148484)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成21年6月23日(2009.6.23)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2008-167146 (P2008-167146)	(72) 発明者	塚原 次郎 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成20年6月26日(2008.6.26)	(72) 発明者	伊藤 滋英 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	Fターム(参考)	3K107 AA01 CC23 CC45 DD13 DD16 DD17 DD19 EE45 FF15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア性積層体、ガスバリアフィルム、デバイスおよび積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より高いバリア性を有するバリア性積層体を提供する。

【解決手段】 少なくとも1層の有機層と、少なくとも1層の無機層を有するバリア性積層体であって、有機層は下記一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートと低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートを含む重合性組成物を硬化してなり、かつ、有機層の膜厚は300nm~900nmである、バリア性積層体。

【選択図】 なし

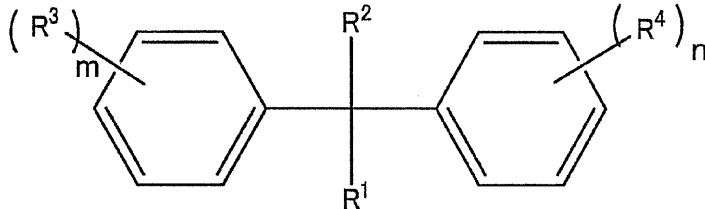
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 層の有機層と、少なくとも 1 層の無機層を有するバリア性積層体であって、有機層は下記一般式 (1) で表される芳香族 (メタ) アクリレートと低アクリル当量の多官能 (メタ) アクリレートを含む重合性組成物を硬化してなり、かつ、有機層の膜厚は 300 nm ~ 900 nm である、バリア性積層体。

一般式 (1)

【化 1】



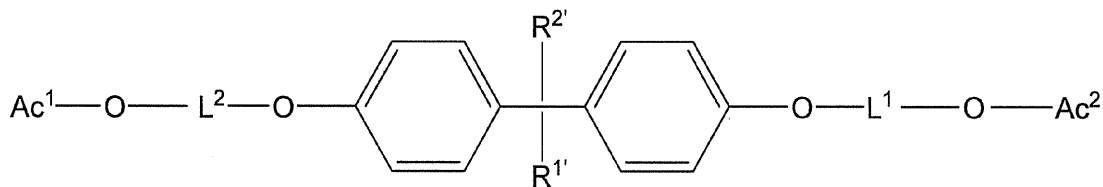
(一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成しても良い。 R^3 および R^4 は、それぞれ置換基を表す。 m および n は、それぞれ 0 ~ 5 の整数であり、 $m \geq 2$ のとき、 R^3 は同じでも異なってもよく、 $n \geq 2$ のとき、 R^4 は同じでも異なってもよい。ただし、 R^3 および R^4 のうち少なくとも 2 つは、(メタ) アクリロイルオキシ基を含む。)

【請求項 2】

一般式 (1) は、下記一般式 (2) で表される、請求項 1 に記載のバリア性積層体。

一般式 (2)

【化 2】



(一般式 (2) 中、 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、 L^1 および L^2 は、それぞれ、連結基であり、 Ac^1 および Ac^2 は、それぞれ、アクリロイル基またはメタクリロイル基である。)

【請求項 3】

低アクリル当量の多官能 (メタ) アクリレートは、アクリル当量が、110 ~ 180 である、請求項 1 または 2 に記載のバリア性積層体。

【請求項 4】

低アクリル当量の多官能 (メタ) アクリレートは、(メタ) アクリロイルオキシ基を 2 ~ 6 個含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

【請求項 5】

前記重合性組成物が、さらに酸性モノマーを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

【請求項 6】

前記重合性組成物が、一般式 (P) で表される化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

一般式 (P)

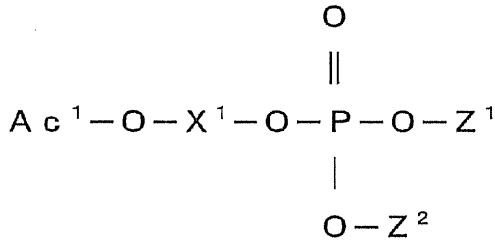
10

20

30

40

【化 3】



(一般式 (P) 中、 Z^1 は $\text{Ac}^2 - \text{O} - \text{X}^2 -$ 、重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、 Z^2 は $\text{Ac}^3 - \text{O} - \text{X}^3 -$ 、重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、 Ac^1 、 Ac^2 および Ac^3 はそれぞれアクリロイル基またはメタクリロイル基を表し、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ 2 価の連結基を表す。)

【請求項 7】

前記重合性組成物は、一般式 (1) で表される芳香族 (メタ) アクリレート 70 ~ 90 重量%と低アクリル当量の多官能 (メタ) アクリレート 10 ~ 30 重量%とを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

【請求項 8】

無機層が、アルミニウムおよび/またはケイ素の、酸化物もしくは窒化物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

【請求項 9】

無機層、有機層、無機層の順に積層している構造を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

【請求項 10】

少なくとも 2 層の有機層と、少なくとも 2 層の無機層が、交互に積層している、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体。

【請求項 11】

支持体上に、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体を設けたガスバリアフィルム。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のガスバリアフィルムを基板に用いたデバイス。

【請求項 13】

請求項 11 に記載のガスバリアフィルムを用いて封止したデバイス。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のバリア性積層体を用いて封止したデバイス。

【請求項 15】

前記デバイスが、電子デバイスである、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 16】

前記デバイスが、有機 EL 素子である、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法であって、無機層をプラズマプロセスによって設けることを含む、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリア性積層体およびガスバリアフィルム、ならびに、これらを用いたデバイスに関する。また、バリア性積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

従来、プラスチックフィルムの表面に、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の金属酸化物薄膜を形成したバリア性フィルムは、水蒸気や酸素など各種ガスの遮断を必要とする物品の包装や、食品、工業用品および医薬品等の変質を防止するための包装用途に広く用いられている。

【 0 0 0 3 】

近年、液晶表示素子や有機EL素子等の分野においては、重くて割れやすいガラス基板に代わって、プラスチックフィルム基板が採用され始めている。プラスチックフィルム基板はロールトゥロール(Roll to Roll)方式に適用可能であることから、コストの点でも有利である。しかし、プラスチックフィルム基板はガラス基板と比較して水蒸気バリア性に劣るという問題がある。このため、プラスチックフィルム基板を液晶表示素子に用いると、水蒸気が液晶セル内に侵入し、表示欠陥が発生する。

10

【 0 0 0 4 】

この問題を解決するために、特許文献1には有機層と無機層の複数層の交互積層体をバリア層とすることにより、水蒸気透過率として $0.005 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満を実現する技術が開示されている。該明細書によれば有機層と無機層がそれぞれ1層ずつしか積層されていない場合は、水蒸気透過率が $0.011 \text{ g/m}^2/\text{day}$ であり、多層積層することの技術的価値が明確に示されている。

【 0 0 0 5 】

また、特許文献2には、有機層にビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂を用いた透明導電フィルムが記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献1 】 米国特許第 6,413,645号明細書

【 特許文献2 】 特開平 8-165368号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、産業上の利用性を考慮すると、特許文献1に記載されるように有機層と無機層を多層積層することは生産性を低下させることになるため、ガスバリアフィルムを大量に供給する上で大きな問題となる。ガスバリアフィルムを低コストで大量に製造するには、できるだけ少ない積層数であっても高いバリア性を発現することが求められる。これらの背景から、有機層、無機層の組が1組で $0.005 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、特に $0.001 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満の水蒸気透過率を達成できる有機無機積層型の積層体、前記積層体を有するガスバリアフィルム、および前記ガスバリアフィルムを用いた有機EL素子の開発が望まれている。

30

また、本願発明者らが、特許文献2の実施例について検討したところ、該特許文献2の実施例に記載されているような透明導電フィルムは、近年の高いバリア性能の要求からすれば、バリア性能が不十分であることが想定された。

40

本発明は、上記課題を解決することを目的としたものであって、高いバリア性を有するガスバリア性積層体を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記課題のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、特許文献2においては、有機層の厚さが、 $4.0 \mu\text{m}$ 前後であることが、バリア性能の低下の原因の1つとなっていることを見出した。さらに検討した結果、有機層の厚さを薄くすることにより、バリア性能が向上することを見出した。層の厚さを薄くして、バリア性能が著しく向上することは、極めて驚くべきことである。

また、上記有機層を構成する材料に、特定の芳香族系化合物と、低アクリル当量の多官

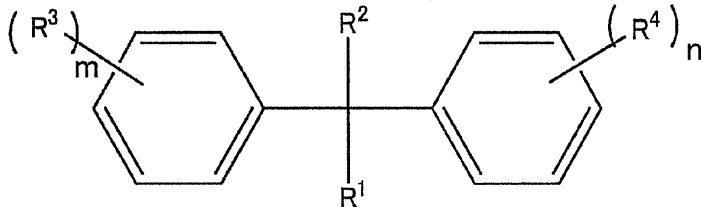
50

能（メタ）アクリレートを用いることにより、バリア性能が著しく向上することを見出した。具体的には、以下の手段により、上記課題を解決しうることを見出した。

(1) 少なくとも1層の有機層と、少なくとも1層の無機層を有するバリア性積層体であって、有機層は下記一般式(1)で表される芳香族（メタ）アクリレートと低アクリル当量の多官能（メタ）アクリレートを含む重合性組成物を硬化してなり、かつ、有機層の膜厚は300nm～900nmである、バリア性積層体。

一般式(1)

【化1】

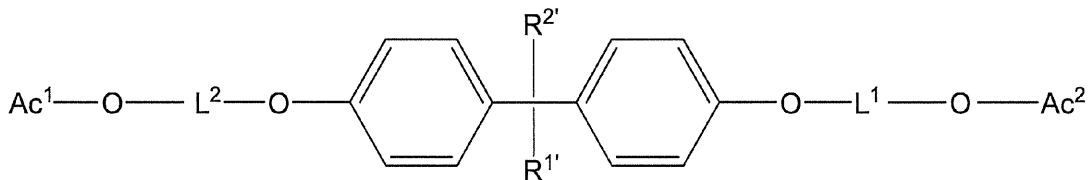


(一般式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、R¹とR²は、互いに結合して環を形成しても良い。R³およびR⁴は、それぞれ置換基を表す。mおよびnは、それぞれ0～5の整数であり、m=2のとき、R³は同じでも異なってもよく、n=2のとき、R⁴は同じでも異なってもよい。ただし、R³およびR⁴のうち少なくとも2つは、(メタ)アクリロイルオキシ基を含む。)

(2) 一般式(1)は、下記一般式(2)で表される、(1)に記載のバリア性積層体。

一般式(2)

【化2】



(一般式(2)中、R¹'およびR²'は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、L¹およびL²は、それぞれ、連結基であり、Ac¹およびAc²は、それぞれ、アクリロイル基またはメタクリロイル基である。)

(3) 低アクリル当量の多官能（メタ）アクリレートは、アクリル当量が、110～180である、(1)または(2)に記載のバリア性積層体。

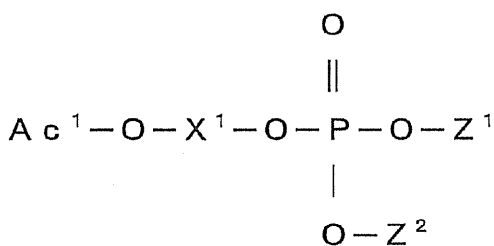
(4) 低アクリル当量の多官能（メタ）アクリレートは、(メタ)アクリロイルオキシ基を2～6個含む、(1)～(3)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。

(5) 前記重合性組成物が、さらに酸性モノマーを含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。

(6) 前記重合性組成物が、一般式(P)で表される化合物を含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。

一般式(P)

【化3】



10

20

30

40

50

(一般式(P)中、 Z^1 は $Ac^2 - O - X^2 -$ 、重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、 Z^2 は $Ac^3 - O - X^3 -$ 、重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、 Ac^1 、 Ac^2 および Ac^3 はそれぞれアクリロイル基またはメタクリロイル基を表し、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ2価の連結基を表す。)

(7) 前記重合性組成物は、一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレート70~90重量%と低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレート10~30重量%とを含む、(1)~(6)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。

(8) 無機層が、アルミニウムおよび/またはケイ素の、酸化物もしくは窒化物である、(1)~(7)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。

(9) 無機層、有機層、無機層の順に積層している構造を有する、(1)~(8)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。 10

(10) 少なくとも2層の有機層と、少なくとも2層の無機層が、交互に積層している、(1)~(9)のいずれか1項に記載のバリア性積層体。

(11) 支持体上に、(1)~(10)のいずれか1項に記載のバリア性積層体を設けたガスバリアフィルム。

(12) (11)に記載のガスバリアフィルムを基板に用いたデバイス。

(13) (11)に記載のガスバリアフィルムを用いて封止したデバイス。

(14) (1)~(10)のいずれか1項に記載のバリア性積層体を用いて封止したデバイス。

(15) 前記デバイスが、電子デバイスである、(12)~(14)のいずれか1項に記載のデバイス。 20

(16) 前記デバイスが、有機EL素子である、(12)~(14)のいずれか1項に記載のデバイス。

(17) (1)~(10)のいずれか1項に記載の積層体の製造方法であって、無機層をプラズマプロセスによって設けることを含む、製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、高いバリア性能を有するバリア性積層体の提供が可能になった。さらに、本発明のバリア性積層体は、密着性が高という利点がある。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの両方を含む意味で使用される。

【0011】

<バリア性積層体>

本発明のバリア性積層体は、少なくとも1層の有機層と、少なくとも1層の無機層とを有し、前記有機層が、一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートと低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートを含む重合性組成物を硬化させてなることを特徴とする。このような有機層を有するバリア性積層体とすることにより、バリア性をより向上させることができる。本発明のバリア性積層体は、好ましくは、少なくとも2層の有機層と、少なくとも2層の無機層とが交互に積層した構造である。 40

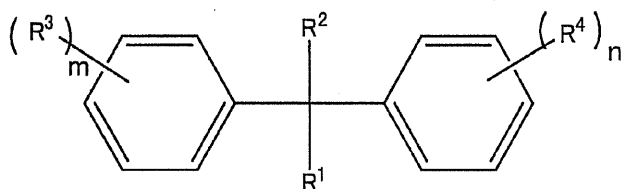
【0012】

(有機層)

本発明における有機層の製膜には、一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートが用いられる。

一般式(1)

【化 4】



(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリアル基であり、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成しても良い。 R^3 および R^4 は、それぞれ置換基を表す。 m および n は、それぞれ0~5の整数であり、 $m=2$ のとき、 R^3 は同じでも異なってもよく、 $n=2$ のとき、 R^4 は同じでも異なってもよい。ただし、 R^3 および R^4 のうち少なくとも2つは、(メタ)アクリロイルオキシ基を含む。)

10

【0013】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリアル基であり、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成しても良い。 R^1 および R^2 は、水素原子、アルキル基、アリアル基のいずれも好ましいが、アルキル基としてはメチル基がより好ましく、アリアル基としては、フェニル基がより好ましい。 R^1 および R^2 は、水素原子またはアルキル基であることがさらに好ましい。 R^1 および R^2 がともにアルキル基であって互いに結合して環を形成する場合、1,1-シクロヘキシリデン基を形成することが特に好ましい。 R^1 および R^2 がともにアリアル基であって互いに結合して環を形成する場合、付け根の炭素も含めてフルオレン環を形成することが特に好ましい。

20

また、 R^1 および R^2 は置換基を有しても良い。置換基の例としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等)、アリアル基(例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルフィニル基(メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含み、脂肪族ヘテロ環基であってもヘテロアリアル基であってもよく、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基等)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されていてもよい。

30

40

【0014】

R^3 および R^4 は置換基を表す。 R^3 および R^4 の例としては、前述の R^1 および R^2 に対する置換基と同様のものが例示できる。

40

m および n は、それぞれ0~5の整数であり、 $m=2$ のとき、 R^3 は同じでも異なってもよく、 $n=2$ のとき、 R^4 は同じでも異なってもよい。

一般式(1)で表される(メタ)アクリレートは、 R^3 および R^4 のうち少なくとも2つは、(メタ)アクリロイルオキシ基を含み、好ましくは R^3 および R^4 が(メタ)アクリロイルオキシ基を含む。(メタ)アクリロイルオキシ基を含む基の好ましい例としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、2-アクリロイルオキシエトキシ基、2-メタクリロイルオキシエトキシ基、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ基、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ基、2-オクタノイルオキシ-3-アクリロイルオキシプロポキシ基、2-ヘプタノイルオキシ-3-メタクリロ

50

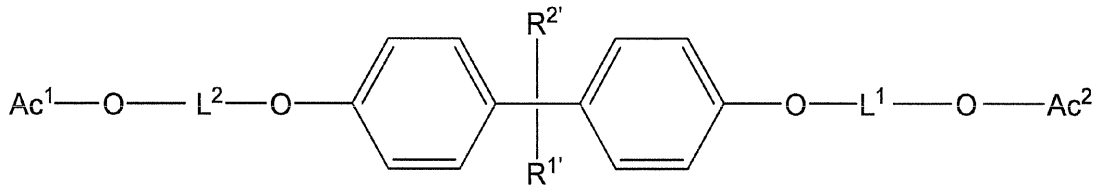
イルオキシプロポキシ基、2、3 - ビス(アクリロイルオキシ)プロポキシ基、2、3 - ビス(メタクリロイルオキシ)プロポキシ基等が挙げられる。

【0015】

一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートは、下記一般式(2)で表される芳香族(メタ)アクリレートであることが好ましい。

一般式(2)

【化5】



(一般式(2)中、 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリーール基であり、 L^1 および L^2 は、それぞれ、連結基であり、 Ac^1 および Ac^2 は、それぞれ、アクリロイル基またはメタクリロイル基である。)

ここで、 L^1 および L^2 は、それぞれ2価の連結基を表すが、そのような2価の連結基の例として、アルキレン基(例えば、エチレン基、1,2-プロピレン基、2,2-プロピレン基(2,2-プロピリデン基、1,1-ジメチルメチレン基とも呼ばれる)、1,3-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロピレン基、1,6-ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,12-ドデシレン基、1,16-ヘキサデシレン基等)、アリーレン基(例えば、フェニレン基、ナフチレン基)、エーテル基、イミノ基、カルボニル基、スルホニル基、およびこれらの2価の基が複数個直列に結合した2価残基(例えば、ポリエチレンオキシエチレン基、ポリプロピレンオキシプロピレン基、2,2-プロピレンフェニレン基等)を挙げることができる。 L^1 および L^2 は置換基を有してもよく、 L^1 および L^2 を置換することのできる置換基の例としては、前述の $R^{1'}$ および $R^{2'}$ に対する置換基と同様のものが例示できる。これらの置換基は更に置換されていてもよい。この中でも、アルキレン基、アリーレン基およびこれらが複数直列に結合した2価の基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基およびこれらが複数直列に結合した2価の基がより好ましい。

20
30

【0016】

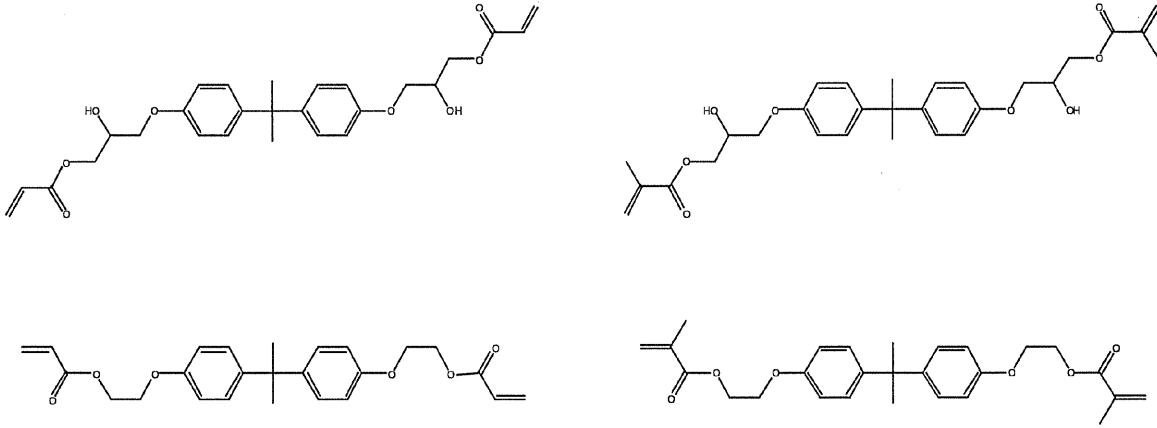
一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートの分子量は、300~1000であることが好ましく、400~800であることがより好ましい。一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートは、重合性組成物中に2種類以上含まれていてもよい。また、一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートのアクリル当量は、180~360であることが好ましく、180より大きく360以下であることがより好ましく、210~330であることがさらに好ましい。

【0017】

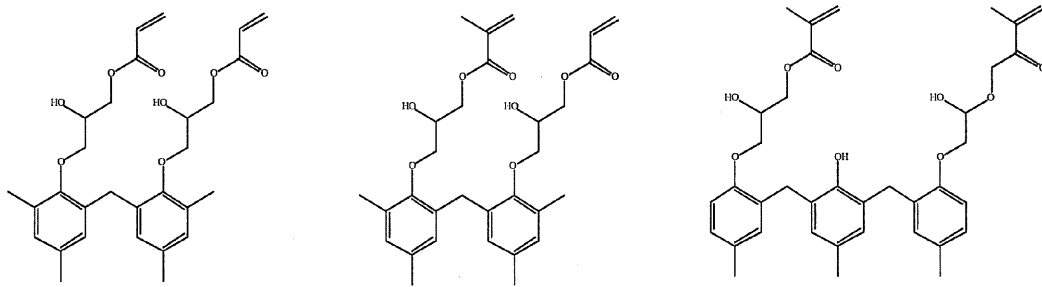
以下に、一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

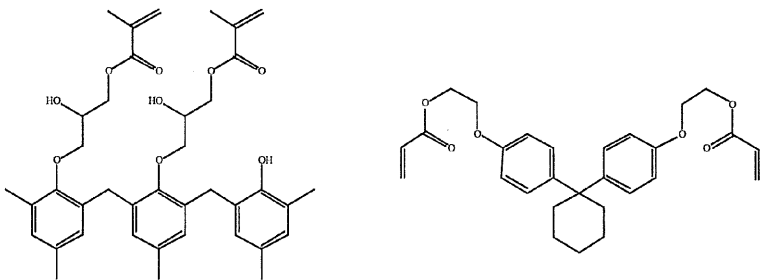
【化6】



10



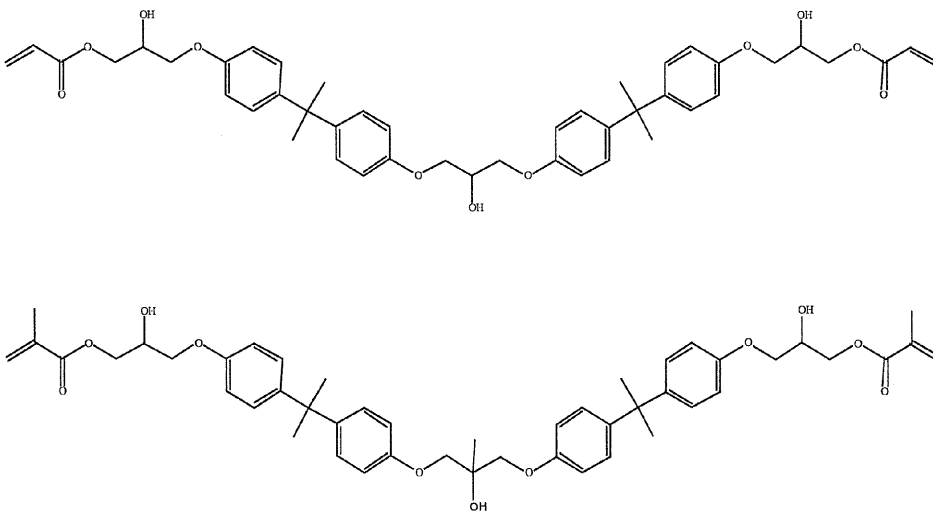
20



30

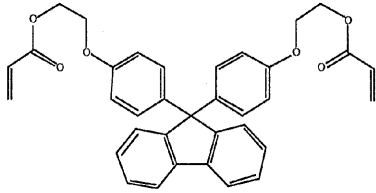
【0018】

【化7】



40

【化 8】



【 0 0 1 9 】

(低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレート)

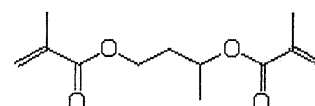
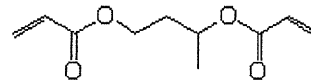
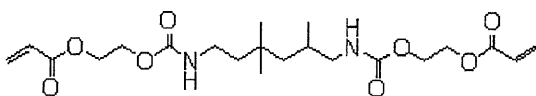
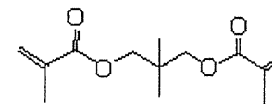
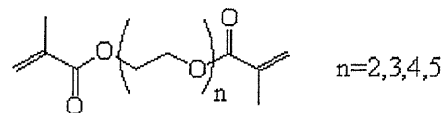
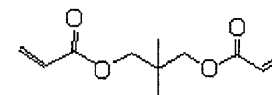
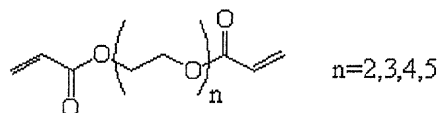
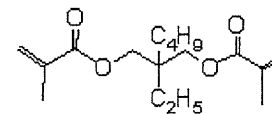
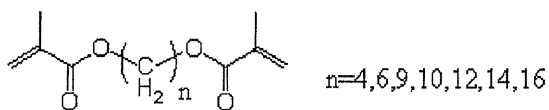
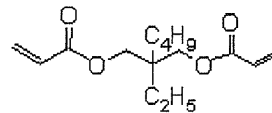
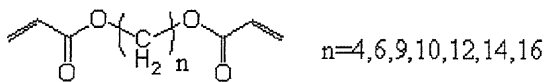
本発明者らの検討により、一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートは、単独で用いるよりも低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートを混合した方が、高いバリア能を得ることができることがわかった。ここで、低アクリル当量とは、アクリル当量が200以下のものをいう。本発明で用いられる低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートは、公知のものを広く採用できる。本発明で用いる低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートは、好ましくはアクリル当量が110~180の(メタ)アクリレートであり、より好ましくはアクリル当量が120~180の(メタ)アクリレートであり、さらに好ましくはアクリル当量が130~170の(メタ)アクリレートである。尚、アクリル当量とは、(メタ)アクリレートモノマーの分子量を官能基数で割った値である。

また、本発明で用いる低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートは、2~6個の(メタ)アクリロイルオキシ基を含むことが好ましい。

【 0 0 2 0 】

以下に、本発明で用いる低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化 9】



【 0 0 2 1 】

10

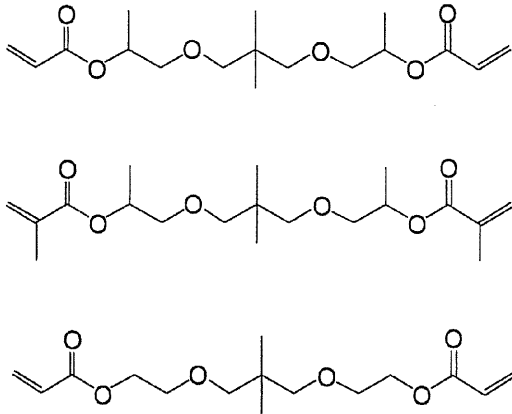
20

30

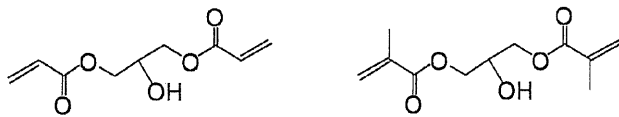
40

50

【化 1 0】

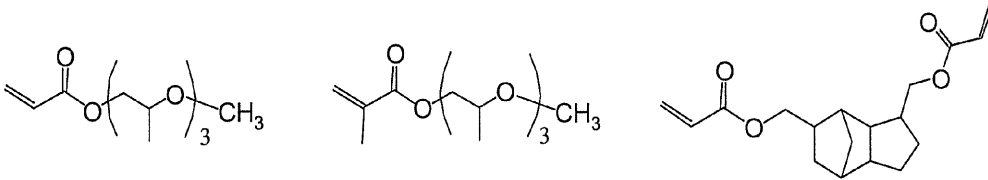


10



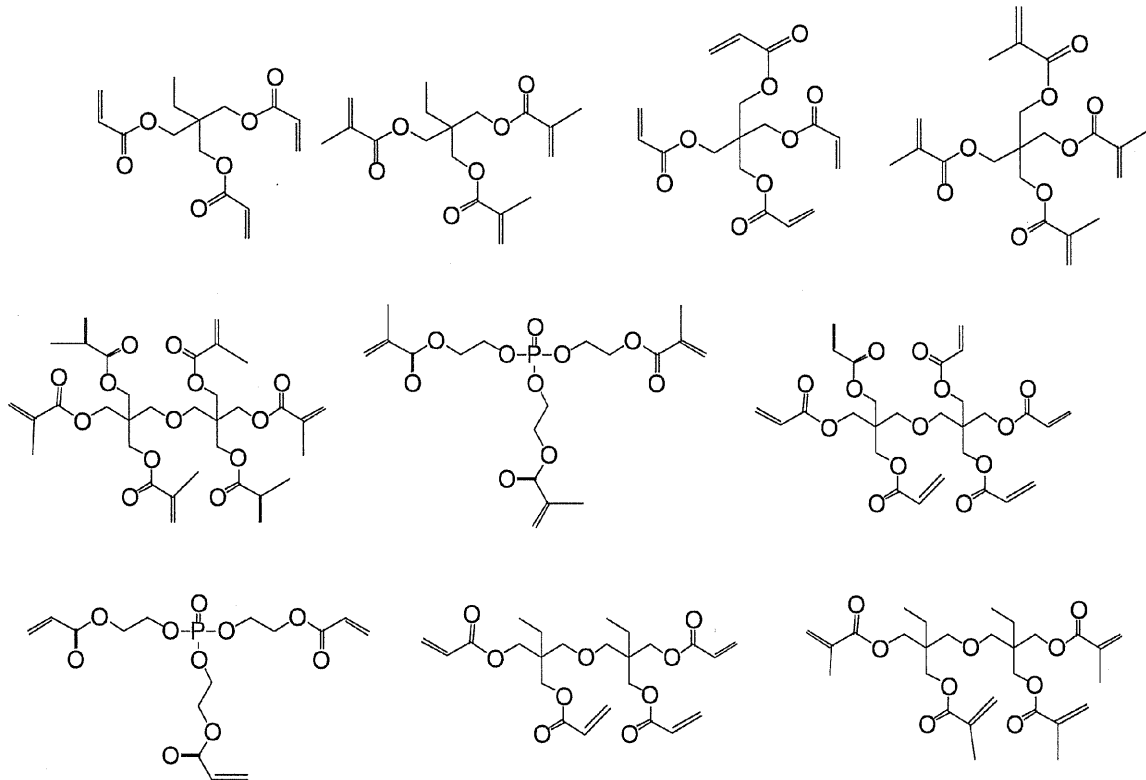
【化 1 1】

20



【化 1 2】

30



40

【 0 0 2 2】

(酸性モノマー)

本発明で用いる重合性組成物には、酸性モノマーが含まれていても良い。酸性モノマーを

50

含めることにより、層間密着性が向上する。酸性モノマーとは、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸等の酸性基を含有するモノマーをいう。本発明で用いる酸性モノマーは、カルボン酸基またはリン酸基を含有するモノマーが好ましく、カルボン酸基またはリン酸基を含有する(メタ)アクリレートがより好ましく、リン酸エステル基を有する(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

【0023】

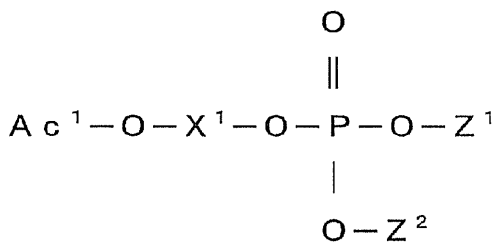
(リン酸エステル基を有する(メタ)アクリレート)

リン酸エステル基を有する(メタ)アクリレートとしては、下記一般式(P)で表される化合物を含んでいることがより好ましい。リン酸エステル基を有する(メタ)アクリレートを含むことにより、無機層との密着が良くなる。

10

一般式(P)

【化13】



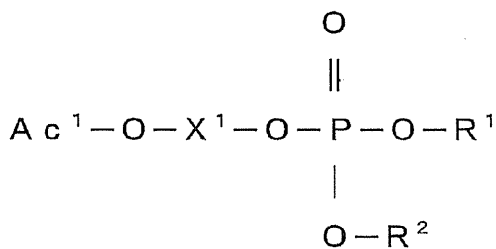
(一般式(P)中、Z¹はAc²-O-X²-、重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、Z²はAc³-O-X³-、重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、Ac¹、Ac²およびAc³はそれぞれアクリロイル基またはメタクリロイル基を表し、X¹、X²およびX³はそれぞれ2価の連結基を表す。

20

一般式(P)で表される化合物は、以下の一般式(P-1)で表される単官能モノマー、以下の一般式(P-2)で表される2官能モノマー、および以下の一般式(P-3)で表される3官能モノマーが好ましい。

一般式(P-1)

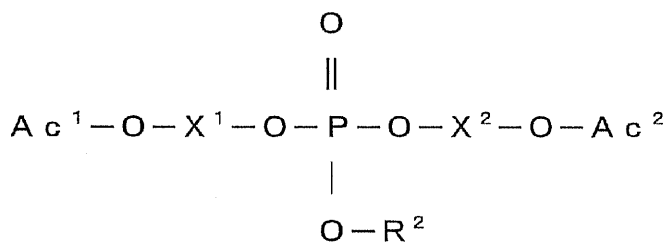
【化14】



一般式(P-2)

30

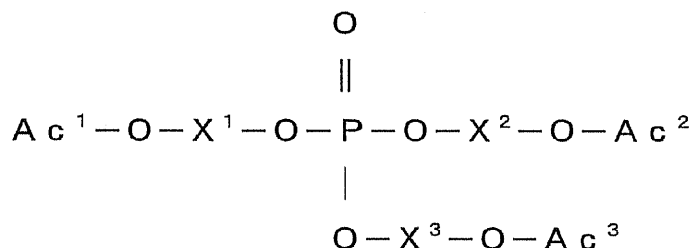
【化15】



一般式(P-3)

40

【化 1 6】



【0024】

10

Ac¹、Ac²、Ac³、X¹、X²およびX³の定義は、一般式(P)における定義と同じである。一般式(P-1)および(P-2)において、R¹は重合性基を有しない置換基または水素原子を表し、R²は重合性基を有しない置換基または水素原子を表す。

一般式(P)、(P-1)~(P-3)において、X¹、X²およびX³は、一般式(2)におけるL1と同様の基である。X¹、X²およびX³として好ましいのは、アルキレン基、またはアルキレンオキシカルボニルアルキレン基である。

一般式(P)、(P-1)~(P-3)において、重合性基を有しない置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、またはこれらを組み合わせた基などを挙げることができる。好ましいのはアルキル基である。

アルキル基の炭素数は、1~12が好ましく、1~9がより好ましく、1~6がさらに好ましい。アルキル基の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。アルキル基は、直鎖状であっても分枝状であっても環状であっても構わないが、好ましいのは直鎖アルキル基である。アルキル基は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基などで置換されていてもよい。

20

アリール基の炭素数は、6~14が好ましく、6~10がより好ましい。アリール基の具体例として、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が挙げられる。アリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などで置換されていてもよい。

本発明では、一般式(P)で表されるモノマーを1種類だけ用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、組み合わせ用いる場合は、一般式(P-1)で表される単官能モノマー、一般式(P-2)で表される2官能モノマー、および一般式(P-3)で表される3官能モノマーのうち2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

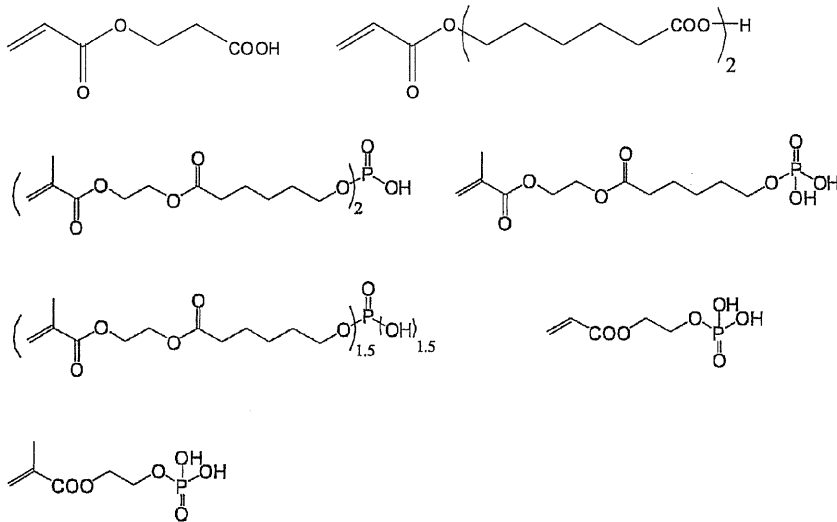
本発明では、上記のリン酸エステル基を有する重合性モノマー類として、日本化薬(株)製のKAYAMERシリーズ、ユニケミカル(株)製のPhosmerシリーズ等、市販されている化合物をそのまま用いてもよく、新たに合成された化合物を用いてもよい。

【0025】

以下に、本発明で好ましく用いられる酸性モノマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0026】

【化 17】



10

【0027】

(その他の重合性成分、ポリマー)

本発明で用いる重合性組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、(メタ)アクリレート以外のモノマー(例えば、スチレン誘導体、無水マレイン酸誘導体、エポキシ化合物、オキサタン誘導体など)や、各種のポリマー(例えば、ポリエステル、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステル等)を含んでも良い。

20

【0028】

(構成比)

本発明の重合性組成物における一般式(1)で表される芳香族(メタ)アクリレートの混合比率は、樹脂成分中、30~99重量%であることが好ましく、50~95重量%であることがより好ましく、60~90重量%であることがさらに好ましく、70重量%~90重量%であることが特に好ましい。

30

本発明の重合性組成物における本発明で用いる低アクリル当量の多官能(メタ)アクリレートの混合比率は1~70重量%であることが好ましく、5~50重量%であることがより好ましく、10~40重量%であることがさらに好ましく、10~30重量%であることが特に好ましい。

本発明の重合性組成物における、酸性モノマーの混合比率は、0~30重量%であることが好ましく、5~20重量%であることがさらに好ましい。

本発明の重合性組成物において、その他の重合性成分、ポリマーの混合比率は、30重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがより好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましい。

40

【0029】

(種類)

本発明における重合性組成物に含まれるモノマーの組み合わせとしては、例えば、以下のものが挙げられる。本発明におけるモノマーの組み合わせがこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。

(a) 一般式(2)で表される芳香族(メタ)アクリレートであって、 R^1 および R^2 は、それぞれ、アルキル基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ置換アルキレン基である化合物と、3官能(メタ)アクリレートの組み合わせ

(b) 一般式(2)で表される芳香族(メタ)アクリレートであって、 R^1 および R^2

50

' は、それぞれ、アルキル基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれアルキレン基、もしくはアルキレンオキシアルキレン基である化合物と、6官能(メタ)アクリレートの組み合わせ

(c) 一般式(2)で表される芳香族(メタ)アクリレートであって、 R^1 ' および R^2 ' は、それぞれ、アルキル基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれアルキレン基、もしくはアルキレンオキシアルキレン基である化合物と、6官能(メタ)アクリレートと、酸性モノマーの組み合わせ

【0030】

(重合開始剤)

本発明における重合性組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。光重合開始剤を用いる場合、その含量は、重合性化合物の合計量の0.1モル%以上であることが好ましく、0.5~2モル%であることがより好ましい。このような組成とすることにより、活性成分生成反応を経由する重合反応を適切に制御することができる。光重合開始剤の例としてはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社から市販されているイルガキュア(Irgacure)シリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア754、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819など)、ダロキュア(Darocure)シリーズ(例えば、ダロキュアTP0、ダロキュア1173など)、ランベルティ(Lamberti)社から市販されているエザキュア(Ezacure)シリーズ(例えば、エザキュアTZM、エザキュアTZT、エザキュアKTO46など)等が挙げられる。

【0031】

(有機層の形成方法)

有機層の形成方法としては、特に定めるものではないが、例えば、溶液塗布法や真空成膜法により形成することができる。溶液塗布法としては、例えば、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、或いは、米国特許第2681294号明細書に記載のホッパ-を使用するエクストル-ジョンコート法により塗布することができる。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い。本発明においてはポリマーを溶液塗布しても良いし、特開2000-323273号公報、特開2004-25732号公報に開示されているような無機物を含有するハイブリッドコーティング法を用いてもよい。

【0032】

本発明では、通常、重合性化合物を含む組成物を、光照射して硬化させるが、照射する光は、通常、高圧水銀灯もしくは低圧水銀灯による紫外線である。照射エネルギーは0.1J/cm²以上が好ましく、0.5J/cm²以上がより好ましい。重合性化合物として、(メタ)アクリレート系化合物を採用する場合、空気中の酸素によって重合阻害を受けるため、重合時の酸素濃度もしくは酸素分圧を低くすることが好ましい。窒素置換法によって重合時の酸素濃度を低下させる場合、酸素濃度は2%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましい。減圧法により重合時の酸素分圧を低下させる場合、全圧が1000Pa以下であることが好ましく、100Pa以下であることがより好ましい。また、100Pa以下の減圧条件下で0.5J/cm²以上のエネルギーを照射して紫外線重合を行うのが特に好ましい。

【0033】

モノマーの重合率は85%以上であることが好ましく、88%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、92%以上であることが特に好ましい。ここでいう重合率とはモノマー混合物中の全ての重合性基(アクリロイル基およびメタクリロイル基)のうち、反応した重合性基の比率を意味する。重合率は赤外線吸収法によって定量することができる。

【0034】

有機層の膜厚は1層あたり300nm~900nmであり、400nm~800nmが

10

20

30

40

50

好ましい。有機層をこのような範囲とすることにより、バリア性が向上し、さらに、密着性が高くなる。

有機層は先に記載したとおり平滑であることが好ましい。有機層の平滑性は $1\ \mu\text{m}$ 角の平均粗さ(Ra値)として $1\ \text{nm}$ 未満が好ましく、 $0.5\ \text{nm}$ 未満であることがより好ましい。有機層の表面にはパーティクル等の異物、突起が無いことが要求される。このため、有機層の成膜はクリーンルーム内で行われることが好ましい。クリーン度はクラス1000以下が好ましく、クラス1000以下がより好ましい。

有機層の硬度は高いほうが好ましい。有機層の硬度が高いと、無機層が平滑に成膜されその結果としてバリア能が向上することがわかっている。有機層の硬度はナノインデンテーション法に基づく微小硬度として表すことができる。有機層の微小硬度は $100\ \text{N/mm}$ 以上であることが好ましく、 $120\ \text{N/mm}$ 以上であることがより好ましく、 $150\ \text{N/mm}$ 以上であることが特に好ましい。

【0035】

(無機層)

無機層は、通常、金属化合物からなる薄膜の層である。無機層の形成方法は、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用いることができる。例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的気相成長法(PVD)、種々の化学的気相成長法(CVD)、めっきやゾルゲル法等の液相成長法がある。無機層に含まれる成分は、上記性能を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸化窒化物または金属酸化炭化物であり、Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、CeおよびTaから選ばれる1種以上の金属を含む酸化物、窒化物、炭化物、酸化窒化物または酸化炭化物などを好ましく用いることができる。これらの中でも、Si、Al、In、Sn、ZnおよびTiから選ばれる金属の酸化物、窒化物または酸化窒化物が好ましく、特にSiまたはAlの金属酸化物、窒化物または酸化窒化物が好ましい。これらは、副次的な成分として他の元素を含有してもよい。

本発明により形成される無機層の平滑性は、 $1\ \mu\text{m}$ 角の平均粗さ(Ra値)として $1\ \text{nm}$ 未満であることが好ましく、 $0.5\ \text{nm}$ 以下がより好ましい。無機層の成膜はクリーンルーム内で行われることが好ましい。クリーン度はクラス10000以下が好ましく、クラス1000以下がより好ましい。

【0036】

無機層の厚みに関しては特に限定されないが、1層につき、通常、 $5\sim 500\ \text{nm}$ の範囲内であり、好ましくは $10\sim 200\ \text{nm}$ である。無機層は複数のサブレイヤーから成る積層構造であってもよい。この場合、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。また、上述したとおり、米国公開特許2004-46497号明細書に開示してあるように有機層との界面が明確で無く、組成が膜厚方向で連続的に変化する層であってもよい。

【0037】

(有機層と無機層の積層)

有機層と無機層の積層は、所望の層構成に応じて有機層と無機層を順次繰り返し製膜することにより行うことができる。無機層を、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法などの真空製膜法で形成する場合、有機層も前記フラッシュ蒸着法のような真空製膜法で形成することが好ましい。バリア層を製膜する間、途中で大気圧に戻すことなく、常に $1000\ \text{Pa}$ 以下の真空中で有機層と無機層を積層することが特に好ましい。圧力は $100\ \text{Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $50\ \text{Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $20\ \text{Pa}$ 以下であることがさらに好ましい。

特に、本発明は、少なくとも、無機層、有機層、無機層の層構成を有することが好ましく、少なくとも2層の有機層と少なくとも2層の無機層を交互に積層した層構成を有することがさらに好ましい。交互積層は、支持体側から有機層/無機層/有機層/無機層の順に積層していても、無機層/有機層/無機層/有機層の順に積層していても良い。

【0038】

10

20

30

40

50

(機能層)

本発明のデバイスにおいては、バリア性積層体上、もしくはその他の位置に、機能層を有していても良い。機能層については、特開2006-289627号公報の段落番号0036~0038に詳しく記載されている。これら以外の機能層の例としてはマット剤層、保護層、耐溶剤層、帯電防止層、平滑化層、密着改良層、遮光層、反射防止層、ハードコート層、応力緩和層、防曇層、防汚層、被印刷層、易接着層等が挙げられる。

【0039】

バリア性積層体の用途

本発明のバリア性積層体は、通常、支持体の上に設けるが、この支持体を選択することによって、様々な用途に用いることができる。支持体には、基材フィルムのほか、各種のデバイス、光学部材等が含まれる。具体的には、本発明のバリア性積層体はガスバリアフィルムのバリア層として用いることができる。また、本発明のバリア性積層体およびガスバリアフィルムは、バリア性を要求するデバイスの封止に用いることができる。本発明のバリア性積層体およびガスバリアフィルムは、光学部材にも適用することができる。以下、これらについて詳細に説明する。

10

【0040】

<ガスバリアフィルム>

ガスバリアフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルム上に形成されたバリア性積層体とを有する。ガスバリアフィルムにおいて、本発明のバリア性積層体は、基材フィルムの片面にのみ設けられていてもよいし、両面に設けられていてもよい。本発明のバリア性積層体は、基材フィルム側から無機層、有機層の順に積層していてもよいし、有機層、無機層の順に積層していてもよい。本発明の積層体の最上層は無機層でも有機層でもよい。

20

また、本発明におけるガスバリアフィルムは大気中の酸素、水分、窒素酸化物、硫酸酸化物、オゾン等を遮断する機能を有するフィルムである。

ガスバリアフィルムを構成する層数に関しては特に制限はないが、典型的には2層~30層が好ましく、3層~20層がさらに好ましい。

ガスバリアフィルムはバリア性積層体、基材フィルム以外の構成成分(例えば、易接着層等の機能性層)を有していても良い。機能性層はバリア性積層体の上、バリア性積層体と基材フィルムの間、基材フィルム上のバリア性積層体が設置されていない側(裏面)のいずれに設置してもよい。

30

【0041】

(プラスチックフィルム)

本発明におけるガスバリアフィルムは、通常、基材フィルムとして、プラスチックフィルムを用いる。用いられるプラスチックフィルムは、有機層、無機層等の積層体を保持できるフィルムであれば材質、厚み等に特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜選択することができる。前記プラスチックフィルムとしては、具体的には、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。

40

【0042】

本発明のガスバリアフィルムを後述する有機EL素子等のデバイスの基板として使用する場合は、プラスチックフィルムは耐熱性を有する素材からなることが好ましい。具体的には、ガラス転移温度(Tg)が100以上および/または線熱膨張係数が40ppm/以下で耐熱性の高い透明な素材からなることが好ましい。Tgや線膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。このような熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエチレンナフタレート(PEN:120)、ポリカーボネート(PC:140)、脂環

50

式ポリオレフィン（例えば日本ゼオン(株)製 ゼオノア 1600 : 160 ）、ポリアリレート（PAR : 210 ）、ポリエテルスルホン（PES : 220 ）、ポリスルホン（PSF : 190 ）、シクロオレフィンコポリマー（COC : 特開2001-150584号公報の化合物 : 162 ）、フルオレン環変性ポリカーボネート（BCF-PC : 特開2000-227603号公報の化合物 : 225 ）、脂環変性ポリカーボネート（IP-PC : 特開2000-227603号公報の化合物 : 205 ）、アクリロイル化合物（特開2002-80616号公報の化合物 : 300 以上）が挙げられる（括弧内はTgを示す）。特に、透明性を求める場合には脂環式ポレオレフィン等を使用するのが好ましい。

【0043】

本発明のガスバリアフィルムは有機EL素子等のデバイスとして利用されることから、プラスチックフィルムは透明であること、すなわち、光線透過率が通常80%以上、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。光線透過率は、JIS-K7105に記載された方法、すなわち積分球式光線透過率測定装置を用いて全光線透過率および散乱光量を測定し、全光線透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。

本発明のガスバリアフィルムをディスプレイ用途に用いる場合であっても、観察側に設置しない場合などは必ずしも透明性が要求されない。したがって、このような場合は、プラスチックフィルムとして不透明な材料を用いることもできる。不透明な材料としては、例えばポリイミド、ポリアクリロニトリル、公知の液晶ポリマーなどが挙げられる。

本発明のガスバリアフィルムを偏光板と組み合わせて使用する場合、ガスバリアフィルムのバリア層面（少なくとも1層の無機層と少なくとも1層の有機層を含む積層体を形成した面）がセルの内側に向くようにし、最も内側に（素子に隣接して）配置することが好ましい。このとき偏光板よりセルの内側にガスバリアフィルムが配置されることになるため、ガスバリアフィルムのレターデーション値が重要になる。このような態様でのガスバリアフィルムの使用形態は、レターデーション値が10nm以下の基材フィルムを用いたバリアフィルムと円偏光板（1/4波長板 + （1/2波長板） + 直線偏光板）を積層して使用するか、あるいは1/4波長板として使用可能な、レターデーション値が100nm ~ 180nmの基材フィルムを用いたガスバリアフィルムに直線偏光板を組み合わせて用いるのが好ましい。レターデーションが10nm以下の基材フィルムとしては、セルローストリアセテート（富士フィルム(株) : 富士タック）、ポリカーボネート（帝人化成(株) : ピュアエース、(株)カネカ : エルメック、）、シクロオレフィンポリマー（JSR(株) : アートン、日本ゼオン(株) : ゼオノア）、シクロオレフィンコポリマー（三井化学(株) : アベル（ペレット）、ポリプラスチック(株) : トパス（ペレット））ポリアリレート（ユニチカ(株) : U100（ペレット））、透明ポリイミド（三菱ガス化学(株) : ネオプリム）等を挙げることができる。また1/4波長板としては、上記のフィルムを適宜延伸することで所望のレターデーション値に調整したフィルムを用いることができる。

本発明のガスバリアフィルムに用いられるプラスチックフィルムの厚みは、用途によって適宜選択されるので特に制限がないが、典型的には1 ~ 800 μmであり、好ましくは10 ~ 200 μmである。これらのプラスチックフィルムは、透明導電層、プライマー層等の機能層を有していても良い。機能層については、上述した機能層のほか、特開2006-289627号公報の段落番号0036 ~ 0038に記載されているものを採用できる。

本発明のガスバリアフィルムの40・相対湿度90%における水蒸気透過率は、0.01 g/m²・day以下であることが好ましく、0.001 g/m²・day以下であることがより好ましく、0.0001 g/m²・day以下であることが特に好ましい。

【0044】

<デバイス>

本発明のバリア性積層体およびガスバリアフィルムは空気中の化学成分（酸素、水、窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾン等）によって性能が劣化するデバイスに好ましく用いること

10

20

30

40

50

ができる。前記デバイスの例としては、例えば、有機EL素子、液晶表示素子、薄膜トランジスタ、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池等)等の電子デバイスを挙げることができる。有機EL素子に好ましく用いられる。

【0045】

本発明のバリア性積層体は、また、デバイスの膜封止に用いることができる。すなわち、デバイス自体を支持体として、その表面に本発明のバリア性積層体を設ける方法である。バリア性積層体を設ける前にデバイスを保護層で覆ってもよい。

【0046】

本発明のガスバリアフィルムは、デバイスの基板や固体封止法による封止のためのフィルムとしても用いることができる。固体封止法とはデバイスの上に保護層を形成した後、接着剤層、ガスバリアフィルムを重ねて硬化する方法である。接着剤は特に制限はないが、熱硬化性エポキシ樹脂、光硬化性アクリレート樹脂等が例示される。

10

【0047】

(有機EL素子)

ガスバリアフィルム用いた有機EL素子の例は、特開2007-30387号公報に詳しく記載されている。

【0048】

(液晶表示素子)

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。本発明におけるガスバリアフィルムは、前記透明電極基板およ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、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、 / 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、 / 4板およ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、前記上透明電極およ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、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。液晶セルの種類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) 型またはHAN (Hybrid Aligned Nematic) 型、VA (Vertically Alignment) 型、ECB型 (Electrically Controlled Birefringence)、OCB型 (Optically Compensated Bend)、IPS型 (In-Plane Switching)、CPA型 (Continuous Pinwheel Alignment) であることが好ましい。

20

30

【0049】

(電子ペーパー)

本発明のガスバリアフィルムは、電子ペーパーにも用いることができる。電子ペーパーは反射型電子ディスプレイであり、高精細且つ高コントラスト比を実現することが可能である。

電子ペーパーは、基板上にディスプレイ媒体および該ディスプレイ媒体を駆動するTFTを有する。ディスプレイ媒体としては、従来知られているいかなるディスプレイ媒体でも用いることができる。電気泳動方式、電子粉粒体飛翔方式、荷電トナー方式、エレクトロクロミック方式等のいずれのディスプレイ媒体であっても好ましく用いられるが、電気泳動方式のディスプレイ媒体がより好ましく、なかでもマイクロカプセル型電気泳動方式のディスプレイ媒体が特に好ましい。電気泳動方式のディスプレイ媒体は、複数のカプセルを含むディスプレイ媒体であり、該複数のカプセルのそれぞれが懸濁流体内で移動可能な少なくとも1つの粒子を含む。ここでいう少なくとも1つの粒子は、電気泳動粒子または回転ボールであることが好ましい。また、電気泳動方式のディスプレイ媒体は、第1の面および該第1の面と対向する第2の面を有し、該第1および該第2の面の内の1つの面を介して観察イメージを表示する。

40

また、基板上に設けられるTFTは、少なくともゲート電極、ゲート絶縁膜、活性層、ソース電極及びドレイン電極を有し、活性層とソース電極の間か活性層とドレイン電極の

50

間の少なくとも一方に、電氣的に接続する抵抗層をさらに有する。電子ペーパーは、電圧印加により光の濃淡を生じる。

【0050】

高精細なカラー表示の電子ディスプレイを製造する場合は、アライメント精度を確保するためにカラーフィルター上にTFTを形成することが好ましい。ただし、電流効率が低い通常のTFTで必要な駆動電流を得ようとしてもダウンサイジングに限界があるため、ディスプレイ媒体の高精細化に伴って画素内のTFTが占める面積が大きくなってしまふ。画素内のTFTが占める面積が大きくなると、開口率が低下しコントラスト比が低下する。このため、透明なアモルファスIGZO型TFTを用いても、光透過率は100%にはならず、コントラストの低下は避けられない。そこで、例えば特開2009-021554号公報に記載されるようなTFTを用いることにより、画素内のTFTの占める面積を小さくして、開口率とコントラスト比を高くすることができる。また、この種のTFTをカラーフィルター上に直接形成すれば、高精細化も達成することができる。

10

【0051】

(その他)

その他の適用例としては、特表平10-512104号公報に記載の薄膜トランジスタ、特開平5-127822号公報、特開2002-48913号公報等に記載のタッチパネル等が挙げられる。

【0052】

<光学部材>

本発明のバリア性積層体を用いる光学部材の例としては円偏光板等が挙げられる。

20

(円偏光板)

本発明におけるガスバリアフィルムを基板とし、 $n/4$ 板と偏光板とを積層し、円偏光板を作製することができる。この場合、 $n/4$ 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° の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。

【0053】

<太陽電池>

本発明のガスバリアフィルムは、太陽電池素子の封止フィルムとしても用いることができる。ここで、本発明のガスバリアフィルムは、接着層が太陽電池素子に近い側となるように封止することが好ましい。本発明のガスバリアフィルムが好ましく用いられる太陽電池素子としては、特に制限はないが、例えば、単結晶シリコン系太陽電池素子、多結晶シリコン系太陽電池素子、シングル接合型、またはタンデム構造型等で構成されるアモルファスシリコン系太陽電池素子、ガリウムヒ素(GaAs)やインジウム燐(InP)等のIII-V族化合物半導体太陽電池素子、カドミウムテルル(CdTe)等のII-VI族化合物半導体太陽電池素子、銅/インジウム/セレン系(いわゆる、CIS系)、銅/インジウム/ガリウム/セレン系(いわゆる、CIGS系)、銅/インジウム/ガリウム/セレン/硫黄系(いわゆる、CIGSS系)等のI-IIII-VI族化合物半導体太陽電池素子、色素増感型太陽電池素子、有機太陽電池素子等が挙げられる。中でも、本発明においては、上記太陽電池素子が、銅/インジウム/セレン系(いわゆる、CIS系)、銅/インジウム/ガリウム/セレン系(いわゆる、CIGS系)、銅/インジウム/ガリウム/セレン/硫黄系(いわゆる、CIGSS系)等のI-IIII-VI族化合物半導体太陽電池素子であることが好ましい。

30

40

【実施例】

【0054】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0055】

50

ガスバリアフィルムの作製(1)

ポリエチレンナフタレートフィルム(帝人デュボン社製、テオネックスQ65FA、厚さ100 μ m)上に、下記表に示した重合性化合物(合計14重量部)と重合開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社、IRGACURE907、1重量部)、2-ブタノン(185重量部)とからなる組成物をワイヤーバーにて塗布し、酸素100ppm雰囲気下で紫外線照射量0.5J/cm²で照射して硬化させ、有機層を作製した。有機層の膜厚は下記表に示す通りである。次に、有機層表面に膜厚が40nmとなるようにAl₂O₃を真空スパッタ(反応性スパッタリング)で製膜してガスバリアフィルムを作製した。得られたガスバリアフィルムについて、下記手法によりバリア性能(水蒸気透過率)および密着性を測定した。

【0056】

[バリア性能]

G.NISATO、P.C.P.BOUTEN、P.J.SLIKKERVEERらSID Conference Record of the International Display Research Conference 1435-1438頁に記載の方法を用いて水蒸気透過率(g/m²/day)を測定した。このときの温度は40、相対湿度は90%とした。

【0057】

[密着性]

バリア性積層体の密着性を評価する目的で、JIS K5400に準拠した碁盤目試験を行なった。上記層構成を有するガスバリアフィルムの表面にそれぞれカッターナイフで膜面に対して90°の切込みを1mm間隔で入れ、1mm間隔の碁盤目を100個作製した。この上に2cm幅のマイラーテープ[日東電工製、ポリエステルテープ(No.31B)]を貼り付け、テープ剥離試験機を使用して貼り付けたテープをはがした。積層フィルム上の100個の碁盤目のうち剥離せずに残存したマス数(n)をカウントした。結果は、%で示した。

【0058】

【表1】

	有機層				膜厚 (nm)	水蒸気透過率 (g/m ² /day)	密着性 (n)
	重合性化合物1		重合性化合物2				
	種類	配合比	種類	配合比			
比較例1	A-2	100	—	—	500	0.0057	75
本発明1	A-2	93	B-3	7	500	0.0019	82
本発明2	A-2	85	B-3	15	500	0.0007	85
比較例2	A-2	85	B-3	15	1200	0.0065	0
比較例3	A-2	85	B-3	15	200	0.0098	90
比較例4	A-2	85	B-3	15	4000	0.0066	0
本発明3	A-2	70	B-3	30	500	0.0009	85
本発明4	A-2	60	B-3	40	500	0.0012	88
本発明5	A-1	60	B-1	40	500	0.0033	80
本発明6	A-2	85	B-1	15	500	0.0030	90
本発明7	A-2	85	B-2	15	500	0.0010	87
本発明8	A-3	85	B-3	15	500	0.0003	87
本発明9	A-2	80	B-3	15	500	0.0004	100
	C-1	5					
本発明10	A-2	85	B-4	15	500	0.0009	91
本発明11	A-2	85	B-5	15	500	0.0006	92
本発明12	A-2	85	B-6	15	500	0.0025	75

【0059】

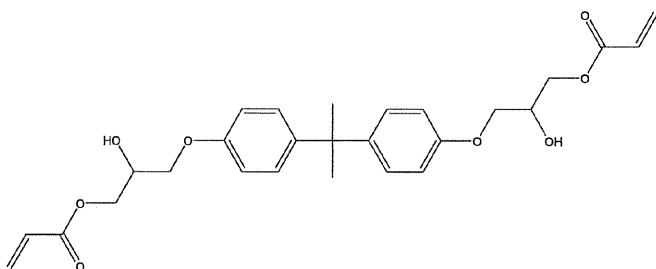
上記表中、重合性化合物 1 と重合性化合物 2 の配合比は、質量比 (%) で示している。

上記表で用いた重合性組成物は、下記のとおりである。

【0060】

化合物 A - 1 : ダイセルサイテック (株) 製、EBECRYL - 600

【化18】

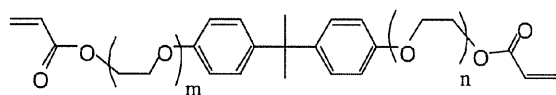


10

【0061】

化合物 A - 2 : 新中村化学工業 (株) 製、NKエステル ABE - 300

【化19】



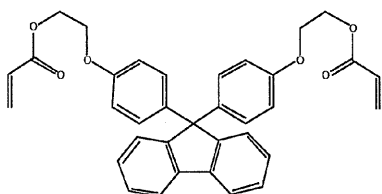
$m+n=3$ (平均値)

20

【0062】

化合物 A - 3 : 新中村化学工業 (株) 製、NKエステル A-BPEF

【化20】



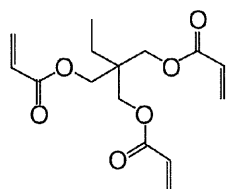
30

【0063】

化合物 B - 1 : ダイセルサイテック (株) 製、TMPTA

(分子量 = 296.1、アクリル当量 = 98.7)

【化21】



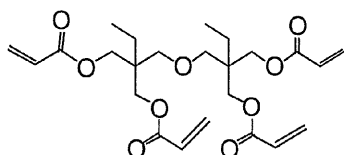
40

【0064】

化合物 B - 2 : ダイセルサイテック (株) 製、EBECRYL 140

(分子量 = 466.5、アクリル当量 = 116.6)

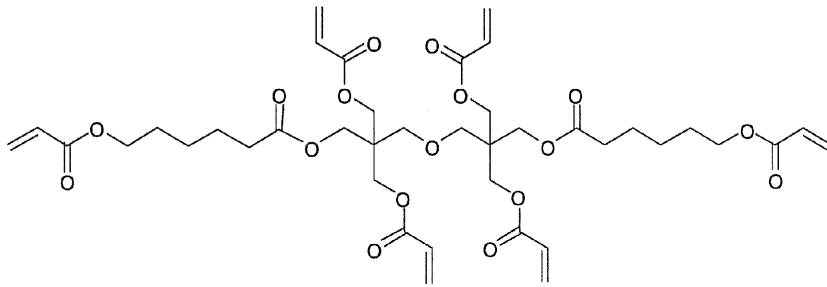
【化22】



【0065】

50

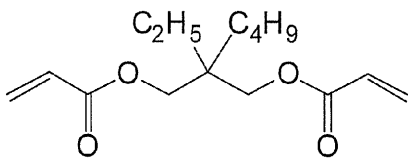
化合物 B - 3 : 日本化薬 (株) 製、DPCA - 20
 (分子量 = 806.9、アクリル当量 = 134.5)
 【化23】



10

【0066】

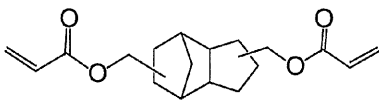
化合物 B - 4 : 共栄社化学製、ライトアクリレート BEPG - A
 (分子量 = 268.4、アクリル当量 = 134.2)
 【化24】



20

【0067】

化合物 B - 5 : ダイセルサイテック (株) 製、IRR = 214K
 (分子量 = 304.4、アクリル当量 = 152.2)
 【化25】



30

【0068】

化合物 B - 6 : 東亜合成 (株) 製、アロニックス M - 360
 (分子量 = 560.4、アクリル当量 = 186.8)
 【化26】

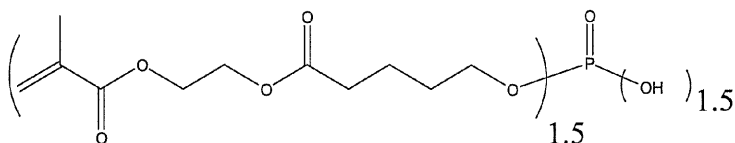


n は、ほぼ 2 である。

【0069】

化合物 C - 1 :
 【化27】

40



【0070】

上記表から明らかとなっており、本発明のガスバリアフィルムでは、バリア性および密着性について良好な結果が得られた。例えば、本発明 2 と、比較例 2 ~ 4 は、組成は同一で、膜厚だけが異なるが、膜厚を本発明の範囲内とすることにより、水蒸気透過率がほぼ 1 桁向上していることが分かる。

50

また、本発明 5、本発明 6 および本発明 12 と、他の本発明との比較により、アクリル当量が 110 ~ 180 の低アクリル当量の多官能（メタ）アクリレートを採用することにより、水蒸気透過率が、さらに、2 倍 ~ 10 倍程度向上していることが分かる。

加えて、酸性モノマー C-1 の添加により密着性が向上していることもわかる。

尚、前記特許文献 1 には、その実施例で用いられているモノマーの具体的な組成は開示されていないので、直接的な比較はできないが、本発明のガスバリアフィルムが、特許文献 1 に記載の技術に基づくガスバリアフィルムより著しく高いバリア性能を有することは明らかである。これは、例えば、特許文献 1 に記載のバリア層としての無機層を 1 層しか有しないガスバリアフィルムの到達レベルとして比較すると、明らかである。

【0071】

ガスバリアフィルムの作製（2）

ガスバリアフィルムの作製（1）において、無機層の Al_2O_3 を表 2 に示す無機層に変える以外は上記本発明 9 と同様の方法にてガスバリアフィルムを作製した。

【0072】

【表 2】

	無機層		水蒸気透過率 ($g/m^2/day$)	密着性 (n)
	材料種	膜厚 (nm)		
本発明 16	SiO_2	40	0.0025	80
本発明 17	Si_3N_4	40	0.0017	82

【0073】

表 2 の結果から、本発明の有機層を用いると、酸化ケイ素、窒化ケイ素を無機層とした場合でも良好なバリア性を示すことがわかった。

【0074】

ガスバリアフィルムの作製（3）

ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人デュポン社製、テオネックス Q65FA、厚さ $100\mu m$ ）上に、ガスバリアフィルムの作製（1）の本発明 2 ~ 11 と同様の方法でガスバリアフィルムを作製したのち、さらに、同様の有機層、無機層をこの順に作製した。これにより、支持体 / 有機層 / 無機層 / 有機層 / 無機層の構成のガスバリアフィルム（本発明 18 ~ 27）が得られた。

【0075】

得られたガスバリアフィルムについて、ガスバリアフィルムの作製（1）と同様の方法で水蒸気透過率を測定したところ、本発明 18 ~ 27 のすべてにおいて、ガスバリアフィルムの作製（1）と同様の傾向が得られた。

【0076】

ガスバリアフィルムの作製（4）

ガスバリアフィルムの作製（1）の本発明 2 ~ 11 に対し、重合開始剤を IRGACURE 907（チバスペシャリティケミカルズ社）からエザキュア KTO46（ランベルティ社）に変更し、それ以外は同様に行ってガスバリアフィルムを作製した。得られたガスバリアフィルムについて、ガスバリアフィルムの作製（1）と同様の方法で水蒸気透過率を測定したところ、同様の傾向が得られた。

【0077】

有機 EL 発光素子での評価

バリア性を評価するために、水蒸気や酸素で黒点（ダークスポット）欠陥を生じる有機 EL 素子を作成し評価した。まず、ITO 膜を有する導電性のガラス基板（表面抵抗値 $10 /$ ）を 2 - プロパノールで洗浄した後、10 分間 UV - オゾン処理を行った。この基板（陽極）上に真空蒸着法にて以下の化合物層を順次蒸着した。

（第 1 正孔輸送層）

10

20

30

40

50

銅フタロシアニン：膜厚 10 nm

(第2正孔輸送層)

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチルベンジジン：膜厚 40 nm

(発光層兼電子輸送層)

トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム：膜厚 60 nm

(電子注入層)

フッ化リチウム：膜厚 1 nm

この上に、金属アルミニウムを 100 nm 蒸着して陰極とし、その上に厚さ 3 μm 窒化珪素膜を平行平板 CVD 法によって付け、有機 EL 素子を作成した。

次に、熱硬化型接着剤(エポテック 310、ダイソーニチモリ(株))を用いて、作成した有機 EL 素子上と、上記ガスバリアフィルムの作製(3)で作製した各ガスバリアフィルム(本発明 18~27)を、バリア層が有機 EL 素子の側となるように貼り合せ、65 で 3 時間加熱して接着剤を硬化させた。このようにして封止された有機 EL 素子を計 10 素子作製した。

作成直後の有機 EL 素子をソースメジャーユニット(SMU 2400 型、Keithley 社製)を用いて 7 V の電圧を印加して発光させた。顕微鏡を用いて発光面状を観察したところ、いずれの素子もダークスポットの無い均一な発光を与えることが確認された。

最後に、各素子を 60 ・相対湿度 90% の暗い室内に 300 時間静置した後、発光面状を観察した。20 個の素子すべてにおいて直径 200 μm よりも大きいダークスポットが観察されず、素子の耐久性が良好であることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明のガスバリアフィルムは、高いバリア性能を有するため、バリア性が求められる各種素子に広く採用することができる。本発明のガスバリアフィルムにおいては、有機層の平滑性を向上させることができるため、無機層も平滑に設けることができる。この結果、最表面の平滑性も向上させることができ、該ガスバリアフィルム上に形成するデバイスの性能を向上させることができる。さらに、本発明のガスバリアフィルムは、プラズマプロセスで製造しても、高いバリア性を維持することができる点で極めて有意である。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 A

Fターム(参考) 4F100 AA00B AA04A AA04D AA12B AA12C AA12E AA13B AA13C AA13E AA19B
AA19C AA19E AA20B AA20C AA20E AK25A AK25D AK42 AL05A AL05D
BA02 BA03 BA04 BA05 BA10B BA10C BA10D BA10E EH66 EJ54
EJ61B EJ61C EJ61E GB41 JD01 JD02 JD04 JL11 YY00A YY00D
4J100 AL08Q AL08R AL66P AL66Q AL66R AL67Q AL67R BA02P BA03P BA03Q
BA08Q BA63Q BA64R BC04P BC26Q BC45P BC48P CA04 CA05 CA23
FA03 JA01