



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201821265 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：106129115

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : **B32B9/00 (2006.01)** **B32B27/30 (2006.01)**

(30)優先權：2016/08/31 日本 JP2016-169005

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：岩瀨英二郎 IWASE, EIJIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 67 頁

(54)名稱

阻氣膜及阻氣膜的製造方法

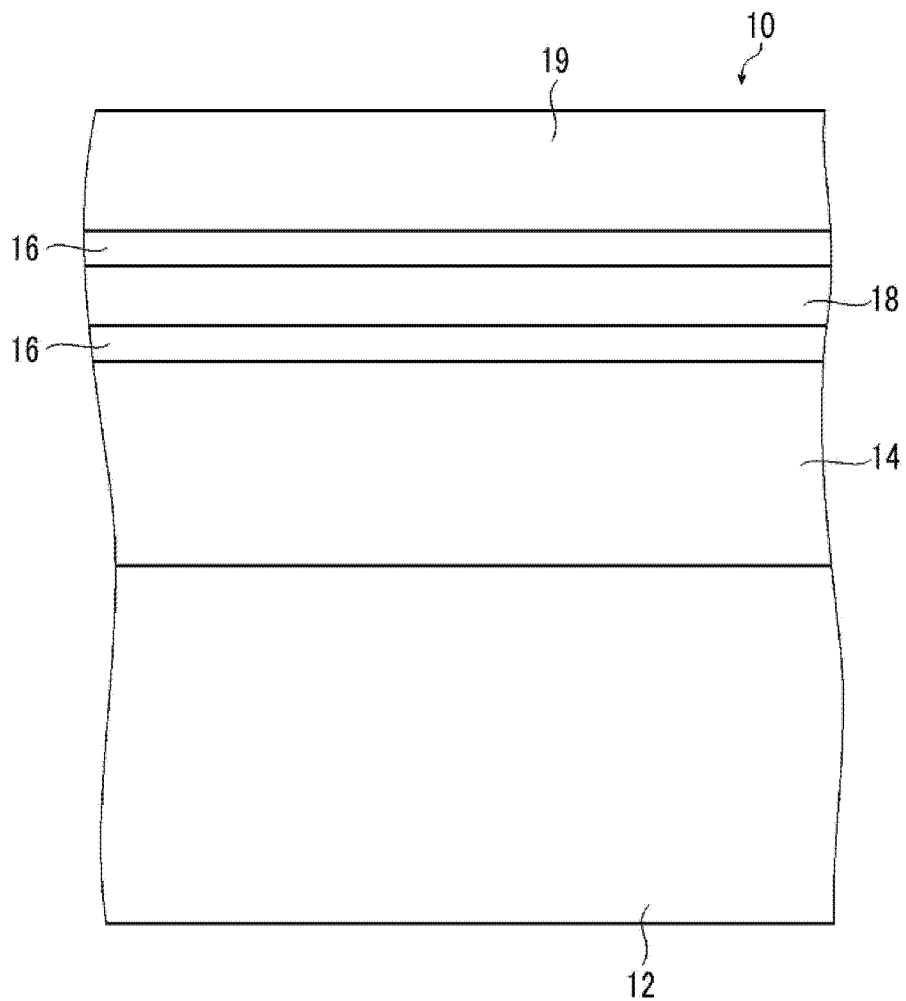
GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURING METHOD OF GAS BARRIER FILM

(57)摘要

本發明的課題在於提供一種於有機無機積層型阻氣膜中，無機層之間的有機層與該有機層的下層的無機層的黏合性良好之阻氣膜及該阻氣膜的製造方法。支撐體的一個面具有兩組以上的有機層和無機層的組合，支撐體的表面為有機層，將支撐體表面的有機層設為下層有機層，將無機層間有機層設為中間有機層，中間有機層的厚度為 0.05 ~ 0.5 μ m、中間有機層的厚度/下層有機層的厚度之比為 0.1 以下，中間有機層含有由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯聚合物。

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 10 . . . 阻(氣)膜
 - 12 . . . 支撐體
 - 14 . . . 下層有機層
 - 16 . . . 無機層
 - 18 . . . 中間有機層
 - 19 . . . 保護有機層



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】阻氣膜及阻氣膜的製造方法

【英文發明名稱】GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURING
METHOD OF GAS BARRIER FILM

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種積層型阻氣膜及該阻氣膜的製造方法。

【先前技術】

【0002】 阻斷水分及氧等之阻氣膜以保護各種構件及材料等為目的而被利用。

例如，近年來，於使用有機電場發光元件（有機 EL 元件）或塑膠液晶等之顯示裝置中，為了保護有機 EL 元件或塑膠液晶而用阻氣膜將其進行密封。

又，於太陽能電池中，具有光電變換層等之太陽能電池單元對水分較弱，因此用阻氣膜來密封太陽能電池單元。

【0003】 通常，阻氣膜具有如下結構：將樹脂薄膜等作為支撐體，在其表面形成有顯現阻氣性之阻氣層。

又，作為顯現較高的阻氣性之結構，已知有有機無機積層型阻氣膜：其於支撐體上，具有作為阻氣層的一組以上無機層與成為無機層的基底層之有機層的組合。

有機無機積層型阻氣膜於成為基底之有機層上形成顯現阻氣性之無機層。藉此，能夠去除在無機層的形成面上如凹凸及異物的

痕跡那樣成為無機層之無機化合物不易成膜之部分，且於基板的整個表面無間隙地成膜適當的無機層。其結果，有機無機積層型阻氣膜顯現較高之阻氣性。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有於該種有機無機積層型阻氣膜中，

形成於無機層上之有機層含有不具有自由基聚合性基之矽烷偶合劑，藉此，具有優異的阻氣性，又，無機層與形成於無機層上之有機層的黏合性提高之阻氣膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2015-44393 號公報

【0006】 對有機無機積層型阻氣膜要求有機層與無機層的黏合性良好。

如前述，於專利文獻 1 中，形成於無機層上之有機層含有特定的矽烷偶合劑，藉此，無機層與形成於無機層上之有機層的黏合性提高。

【0007】 另一方面，如專利文獻 1 中所記載，於有機無機積層型阻氣膜中，成為基底之有機層和無機層的組合越多，可獲得越高的阻氣性。

從而，例如，如有機 EL 元件以要求較高之阻氣性之用途利用有機無機積層型阻氣膜之情況下，較佳地利用具有兩組以上成為基底之有機層和無機層的組合之阻氣膜。

【0008】 具有兩組以上成為基底之有機層和無機層的組合之有機無機積層型阻氣膜中，存在形成於無機層之間之有機層，亦即，挾持於無機層之有機層。

然而，依本發明人的研究，與其他有機層相比，形成於無機層之間之有機層有與成為下層之無機層的黏合性尤其降低之傾向。因此，形成於無機層之間之有機層若僅含有提高矽烷偶合劑等黏合性之成分，則有時與下層的無機層之間未必可獲得充分的黏合性。

【發明內容】

【0009】 本發明的目的在於解決該種以往技術問題，且在於提供一種於有機無機積層型阻氣膜中具有較高之阻氣性，而且，無機層之間的有機層和其下層的無機層的黏合性良好之阻氣膜及該阻氣膜的製造方法。

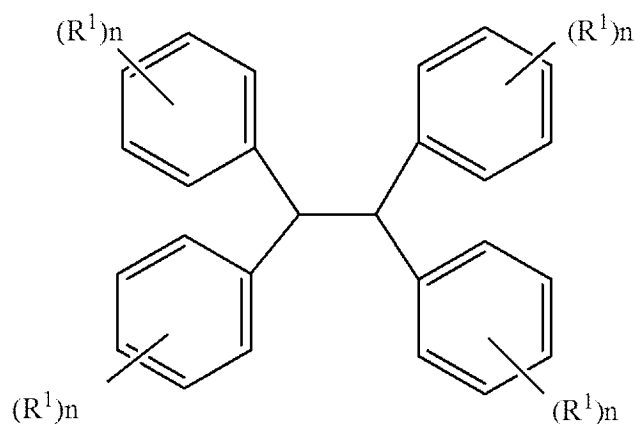
【0010】 為了實現該目的，本發明的阻氣膜提供一種如下阻氣膜，其特徵為，支撐體的一個面具有兩組以上的無機層和成為無機層的基底之有機層的組合，

支撐體的表面具有有機層，將支撐體的表面的有機層設為下層有機層，將無機層之間有機層設為中間有機層之情況下，中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，中間有機層的厚度/下層有機層的厚度之比為 0.1 以下，而且，

中間有機層含有由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的聚合物。

通式 (1)

[化學式 1]



通式 (1) 中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示 0~5 的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少 1 個包含 (甲基) 丙烯酸酯基。

【0011】 該等本發明的阻氣膜中，中間有機層含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳。

又，聚胺酯(甲基)丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯(甲基)丙烯酸酯為較佳。

又，中間有機層含有雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳。

而且，由通式 (1) 表示之(甲基)丙烯酸酯係 4 官能以上的(甲基)丙烯酸酯為較佳。

【0012】 又，本發明的阻氣膜的製造方法提供一種如下阻氣膜的製造方法，其特徵為，於支撐體的一個面，交替形成有機層及無機層，其中，有機層及無機層均為 2 層以上，且

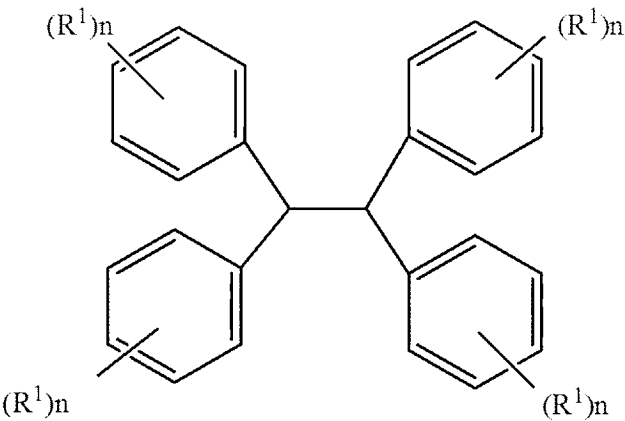
支撐體的表面形成有機層，將形成於支撐體的表面之有機層

設為下層有機層，且將形成於無機層之間之有機層設為中間有機層之情況下，下層有機層及中間有機層形成為，中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，中間有機層的厚度/下層有機層的厚度之比成為 0.1 以下，而且，

藉由進行如下步驟而形成中間有機層：塗佈步驟，將含有由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之聚合性組成物塗佈於無機層；乾燥步驟，加熱塗佈於無機層上之聚合性組成物而進行乾燥；及硬化步驟，將經過乾燥之聚合性組成物進行硬化。

通式（1）

[化學式 2]



通式（1）中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示 $0 \sim 5$ 的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少 1 個包含（甲基）丙烯酸基。

【0013】 該等本發明的阻氣膜的製造方法中，聚合性組成物含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，聚合性組成物含有雙鍵當量為 200 以下的多官能的（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯係 4 官能以上的（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，藉由輥對輥方式而形成無機層及有機層，且在形成無機層之後，所形成之無機層與其他構件接觸之前，將保護膜積層於無機層的表面，而且，於形成中間有機層之前，從無機層剝離保護膜，無機層與其他構件接觸之前進行塗佈步驟為較佳。

又，保護膜係聚烯烴製膜為較佳。

而且，聚合性組成物的黏度為 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上為較佳。

[發明效果]

【0014】 依本發明，於有機無機積層型阻氣膜中，可得到具有較高之阻氣性，又，被無機層挾持之有機層與該有機層的下層的無機層的黏合力良好之阻氣膜。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖 1 係示意性表示本發明的阻氣膜的一例之圖。

圖 2 係示意性表示製造本發明的阻氣膜之有機成膜裝置的一例之圖。

圖 3 係示意性表示製造本發明的阻氣膜之無機成膜裝置的一例之圖。

【實施方式】

【0016】 以下，基於圖式中所示出之較佳實施例對本發明的阻氣

膜及阻氣膜的製造方法進行詳細說明。

【0017】 圖 1 中示意性示出本發明的阻氣膜的一例。

另外，圖 1 係祇是概念性地表示本發明的阻氣膜的一例者，各層的厚度關係等與實際的本發明的阻氣膜不同。

【0018】 圖 1 所示之阻氣膜係交替形成有機層和無機層而成之前述有機無機積層型阻氣膜，其構成為具有：支撐體 12；下層有機層 14，形成於支撐體 12 的一個表面；無機層 16，形成於下層有機層 14 的表面；中間有機層 18，形成於無機層 16 的表面；第 2 層無機層 16，形成於中間有機層 18 的表面；及保護有機層 19，形成於第 2 層無機層 16 的表面。

另外，以下說明中，將“阻氣膜 10”亦簡稱為“阻膜 10”。又，以下說明中，為方便起見，亦將阻膜 10 中之保護有機層 19 側稱作“上”，將支撐體 12 側稱作“下”。

【0019】 如前述，圖 1 所示之阻膜 10 於支撐體 12 的一個面具有下層有機層 14、第 1 層無機層 16、中間有機層 18、第 2 層無機層 16，作為最上層具有保護有機層 19。

亦即，該阻膜 10 係具有兩組無機層和成為無機層的基底的有機層的組合者。然而，除此以外，本發明的阻膜還能夠利用各種層結構。

【0020】 例如，圖 1 所示之阻膜 10 中，亦較佳地例示出具有三組無機層和成為無機層的基底之有機層的組合之結構，前述無機層於第 2 層無機層 16 上具有第 2 層中間有機層 18、該中間有機層 1

8 上具有第 3 層無機層 16、第 3 層有機層上具有保護有機層 19。又，亦可以較佳地利用具有四組以上無機層和成為無機層的基底之有機層的組合之結構。

有機無機積層型阻氣膜中，通常，無機層 16 與成為無機層 16 的基底之有機層之組合的數量越多，越顯現優異的阻氣性。

又，保護有機層 19 係作為較佳的態樣而設置者。從而，本發明的阻氣膜亦可以利用不具有保護有機層 19 之結構。

亦即，本發明的阻氣膜係於支撐體 12 的表面具有成為無機層 16 的基底之有機層，且具有兩組以上無機層和成為無機層的基底之有機層的組合之結構，則可以利用各種層結構。

【0021】 於阻膜 10 中，支撐體 12 能夠利用於各種阻氣膜及各種積層型功能性薄膜等中被用作支撐體之各種公知的板狀物。

【0022】 作為支撐體 12，具體而言可較佳地例示包括聚乙烯(PE)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醯胺(PA)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚醯亞胺(PI)、透明聚醯亞胺、聚甲基甲基丙烯酸酯樹脂(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、環烯烴共聚物(COC)、環烯烴聚合物(COP)及三乙醯纖維素(TAC)等各種樹脂材料之薄膜(樹脂薄膜)。

【0023】 又，本發明中，可以將於該種樹脂薄膜的表面形成有保護層、黏結層、光反射層、防反射層、遮光層、平坦化層、緩衝層、

應力緩和層等用於獲得各種功能之層（膜）者，作為支撐體 12 而使用。

【0024】 關於支撐體 12 的厚度，依用途及形成材料等適當設定即可。

依本發明人的研究，支撐體 12 的厚度係 $5\sim 150\mu\text{m}$ 為較佳， $10\sim 100\mu\text{m}$ 為更佳。

藉由將支撐體 12 的厚度設為上述範圍而確保阻膜 10 的機械強度，並且，於阻膜 10 的輕量化、薄型化、撓性等方面為較佳。

【0025】 阻膜 10 中，於支撐體 12 上（表面）具有下層有機層 14。

下層有機層 14 係包括有機化合物之層，且基本上係使成為下層有機層 14 之單體、二聚物及寡聚物等硬化（交聯、聚合）者。

【0026】 本發明的阻膜 10 中，無機層 16 的下層的有機層作為用於在阻膜 10 中適當形成主要顯現阻氣性之無機層 16 之基底層而發揮功能。亦即，無機層 16 的下層的有機層係包埋無機層 16 的形成面的凹凸等，將無機層 16 的成膜面設為適合於無機層 16 的成膜之狀態者。

藉由具有該等成為基底之有機層，能夠去除在無機層 16 的形成面上如凹凸等痕跡那樣成為無機層 16 之無機化合物不易成膜之區域，且於無機層 16 的形成面的整個表面無間隙地形成適當的無機層 16。

從而，形成於支撐體 12 上之下層有機層 14 係包埋支撐體 12 的表面的凹凸及附著於支撐體 12 的表面之異物等，將無機層 16

的成膜面成為適合於無機層 16 的成膜之狀態者。

【0027】 阻膜 10 中，對下層有機層 14 的形成材料並無特別限定，能夠利用各種公知的有機化合物。

具體而言，可較佳地例示聚酯、(甲基)丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸-順丁烯二酸共聚物、聚苯乙烯、透明氟樹脂、聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、纖維素醯化物、聚胺酯、聚醚醚酮、聚碳酸酯、脂環式聚烯烴、聚芳酯、聚醚砜、聚砜、苐環改質聚碳酸酯、脂環改質聚碳酸酯、苐環改質聚酯及丙烯酸化合物等熱塑性樹脂、聚矽氧烷以及其他有機矽化合物的膜。該些可以同時使用複數個。

【0028】 其中，從玻璃轉變溫度及強度等優異等方面考慮，由自由基硬化性化合物和於官能基具有醚基之陽離子硬化性化合物中的至少一種聚合物構成之下層有機層 14 為較佳。

其中，尤其從折射率較低、且透明性較高及光學特性優異等方面考慮，作為下層有機層 14 而可較佳地例示以丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一種單體、二聚物及寡聚物等聚合物為主成分之丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂。

該些中，尤其可較佳地例示以二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(DPGDA)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA)、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(DPHA)等 2 官能以上、尤其 3 官能以上的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一種單體、二聚物及寡聚物等聚合物為主成分之丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂。又，使用複數

種該些丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂中的至少一種亦為較佳。

【0029】 又，後述之中間有機層 18 中所使用之由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯聚合物亦可以作為下層有機層 14 而利用。

而且，後述之保護有機層 19 中所使用之接枝共聚物亦可以作為下層有機層 14 而利用。

【0030】 本發明的阻膜 10 中，形成於支撐體 12 上之下層有機層 14 的厚度以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計為 0.1 以下。亦即，本發明中，中間有機層 18 及下層有機層 14 滿足“中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度 ≤ 0.1 ”。

又，後面將進行陳述，本發明的阻膜 10 中，無機層 16 之間的中間有機層 18 的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

從而，本發明的阻膜 10 中，下層有機層 14 的厚度，於中間有機層 18 的厚度為最大 $0.5 \mu\text{m}$ 的情況下成為 $5 \mu\text{m}$ 以上，於中間有機層 18 的厚度為最小 $0.05 \mu\text{m}$ 的情況下亦成為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上。

具體而言，下層有機層 14 的厚度係 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 為較佳， $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 為更佳。

【0031】 本發明的阻膜 10 的特徵之一為，將無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 的厚度設為非常薄。

本發明的阻膜 10 中，相對於該等中間有機層 18，將下層有機層 14 的厚度設為，以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計為 0.1 以下。亦即，本發明的阻膜 10 中，將下層有機層 14 的厚度設為最低 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，且比中間有機層 18 足夠厚。本發

明的阻膜 10 具有該等結構，藉此，包埋支撐體 12 表面的凹凸及附著於支撐體 12 表面之異物，能夠使下層有機層 14 的表面亦即第 1 層無機層 16 的成膜面平坦化，能夠在整面無間隙地適當形成第 1 層無機層 16。

【0032】 下層有機層 14 的厚度以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計超過 0.1 的情況下，下層有機層 14 過薄，因此無法作為第 1 層無機層 16 的基底而充分地發揮功能，難以形成適當的第 1 層無機層 16。

【0033】 中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比，0.07 以下為較佳，0.05 以下為更佳。

又，將下層有機層 14 的厚度設為 10 μ m 以下為較佳，藉此能夠適當抑制由下層有機層 14 過厚引起之下層有機層 14 的裂紋及阻膜 10 的捲曲等問題的產生。

【0034】 該等下層有機層 14 藉由依據所形成之下層有機層 14 而形成包括有機化合物之層之公知的方法而形成（成膜）即可。

作為一例，下層有機層 14 藉由如下所謂之塗佈法而形成即可：製備含有有機溶劑、成為下層有機層 14 之有機化合物（單體、二聚物、三聚物、寡聚物及聚合物等）、界面活性劑、矽烷偶合劑、光聚合起始劑等之聚合性組成物（塗佈組成物），將該聚合性組成物進行塗佈並乾燥，進而，依需要，藉由紫外線照射等將聚合性組成物進行硬化（交聯）。

【0035】 又，下層有機層 14 藉由所謂的輥對輥而形成為較佳。以

下說明中，還將“輥對輥”稱為“RtoR”。

如眾所周知，RtoR 是指，將長形被成膜材料捲繞成輥狀而成之材料輥送出被成膜材料，沿長邊方向傳送被成膜材料的同時進行成膜，且將已成膜之被成膜材料捲繞成輥狀之製造方法。藉由利用 RtoR，可得到較高之生產力和生產效率。

【0036】 下層有機層 14 上形成第 1 層無機層 16，其上形成中間有機層 18，其上形成第 2 層無機層 16。

阻膜 10 中，無機層 16 係主要顯現作為目標之阻氣性者。

【0037】 無機層 16 的形成材料並無特別限定，藉由設為層狀，可以利用各種顯現阻氣性之無機化合物。

具體而言，可較佳地例示氧化鋁、氧化鎂、氧化鋇、氧化鋯、氧化鈦、氧化銦錫（ITO）等金屬氧化物；氮化鋁等金屬氮化物；碳化鋁等金屬碳化物；氧化矽、氮氧化矽、碳氧化矽、氮碳氧化矽等矽氧化物；氮化矽、氮碳化矽等矽氮化物；碳化矽等矽碳化物；該些的氮化物；該些兩種以上的混合物；及該些的含氮化合物等無機化合物。又，還能夠利用該些的兩種以上的混合物。

尤其，從透明性較高，又，能夠顯現優異的阻氣性的方面考慮，可較佳的利用氮化矽、氧化矽、氮氧化矽、氧化鋁及該些的兩種以上的混合物。其中，氮化矽在優異的阻氣性的基礎上透明性亦較高，因此可較佳地利用。

【0038】 關於無機層 16 的膜厚，依形成材料而適當確定能夠顯現作為目標的阻氣性的厚度即可。依本發明人的研究，無機層 16 的

厚度係 10~200nm 為較佳，15~100nm 為更佳，20~75nm 為特佳。

藉由將無機層 16 的厚度設為 10nm 以上，能夠形成穩定地顯現充分的阻氣性能之無機層 16。又，無機層 16 一般較脆，且若過厚，則具有產生龜裂、裂縫及剝離等之可能性，但藉由將無機層 16 的厚度設為 200nm 以下，能夠防止產生龜裂。

【0039】 另外，如前述，當具有複數個無機層 16 時，各無機層 16 的厚度可以相同，亦可以不同。又，各無機層 16 的形成材料可以相同，亦可以不同。

【0040】 阻膜 10 中，無機層 16 的形成方法並無特別限定，能夠依所形成之無機層 16 而利用各種公知的無機層（無機膜）的形成方法。

具體而言，無機層 16 藉由 CCP（Capacitively Coupled Plasma（電容耦合電漿））-CVD（chemical vapor deposition（化學氣相沈積））及 ICP（Inductively Coupled Plasma（電感耦合電漿））-CVD 等電漿 CVD、磁控濺射及反應性濺射等濺射、真空沉積等氣相成膜法形成即可。

無機層 16 亦藉由 RtoR 而形成為較佳。

【0041】 如前述，第 1 層無機層 16 上形成有中間有機層 18。而且，中間有機層 18 上形成有第 2 層無機層 16。

亦即，中間有機層 18 係用於將形成於其上之第 2 層無機層 16 適當形成的、成為無機層 16 的基底之有機層。

【0042】 中間有機層 18 係無機層 16 之間的有機層，換言之，係被無機層 16 挾持之有機層。

另外，如前述，本發明的阻氣膜係具有兩組以上成為基底之有機層和無機層的組合者。從而，例如，具有三組成為基底之有機層和無機層 16 的組合之情況下，無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 為 2 層，具有四組成為基底之有機層和無機層的組合之情況下，無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 為 3 層。

【0043】 在此，如前述，無機層 16 藉由電漿 CVD 等而形成。因此，中間有機層 18 上形成無機層 16 時，有時形成混合層，該混合層係中間有機層 18 藉由用於形成無機層 16 的電漿而被蝕刻，且於中間有機層 18 與上層的無機層 16 之間，中間有機層 18 的形成成分和無機層 16 的形成成分被混合而成的。關於該混合層，前述下層有機層 14 與其上層的第 1 層無機層 16 之間亦相同。

形成有該等混合層之情況下，中間有機層 18 與上層的無機層 16 的黏合力提高。

或者以提高中間有機層 18 與上層的無機層 16 的黏合力為目的，當形成無機層 16 時，可以有意形成混合層。該情況下，若將混合層的厚度設為 5nm 以上，則可獲得進一步適當提高黏合力的效果。另外，混合層的厚度係指具有無機層及有機層的形成材料該兩者之區域的最大厚度。然而，為了獲得必要之阻氣性，混合層的厚度為無機層 16 的厚度的 50%以下為較佳。

該等有意的混合層的形成及所形成之混合層的厚度，例如於

藉由電漿 CVD 而形成有機層之情況下，能夠藉由電漿激發功率的調節、施加於被成膜面側之偏壓功率的調節、原料氣體的組成及供給量的調節等而控制。

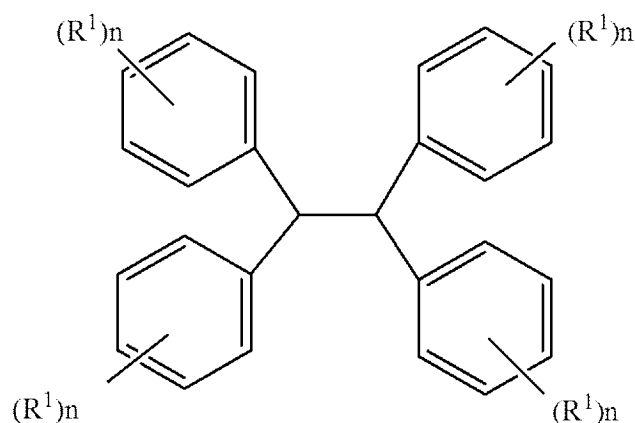
【0044】 本發明的阻膜 10 中，無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，如前述，中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比為 0.1 以下。

另外，如前述，有機層與上層的無機層之間形成有混合層之情況下，混合層被看作有機層的一部分。從而，於形成有混合層之情況下，中間有機層 18 及下層有機層 14 的厚度係包括混合層之厚度，有機層-混合層-無機層的積層體中，將存在有機層的形成材料之膜厚最厚的部分的膜厚設為中間有機層 18 及下層有機層 14 的厚度。

【0045】 又，中間有機層 18 包含由下述通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯聚合物。

通式 (1)

[化學式 3]



通式(1)中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示0~5的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少1個包含(甲基)丙烯酸酯基。

【0046】而且，中間有機層18包含聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物或雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳，包含聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物及雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為更佳。

【0047】具體而言，中間有機層18係如下形成之層：製備出含有由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯，還含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯及雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯中的至少一方為較佳之聚合性組成物(塗佈組成物)，將所製備之聚合性組成物塗佈於無機層16上，將所塗佈之聚合性組成物進行加熱乾燥，進而，將聚合性組成物進行硬化(將有機化合物進行交聯(聚合))。

亦即，作為較佳態樣，形成中間有機層18之聚合性組成物除了含有由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯以外，還含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯及雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯之情況下，中間有機層18以由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯聚合物作為主成分(最大成分)，含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物、由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯和聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的聚合物、由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯和雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯的聚合物、聚胺酯(甲基)丙烯酸酯和雙鍵當量為200以

下的（甲基）丙烯酸酯的聚合物、由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯、聚胺酯（甲基）丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯的聚合物等。

【0048】 本發明的阻膜 10 具有該等結構，藉此實現了具有優異的阻氣性，又，無機層 16 之間的中間有機層 18 與中間有機層 18 的下層的無機層 16 的黏合力充分的阻膜 10。

【0049】 衆所周知，包括無機化合物之層與包括有機化合物之層的黏合力低。因此，如專利文獻 1 中亦記載，有機無機積層型阻氣膜中，藉由使形成有機層之聚合性組成物含有矽烷偶合劑等而確保有機層與下層的無機層的黏合力。

然而，依本發明人的研究，具有兩組以上成為基底之有機層和無機層 16 的組合之情況下，即使將矽烷偶合劑等添加於有機層中，形成於無機層 16 之間之中間有機層 18 有時未必充分地獲得與下層的無機層 16 的黏合力。

【0050】 亦即，如前述，通常，有機層藉由製備出含有成為有機層之有機化合物之聚合性組成物，並將該塗料進行乾燥和硬化而形成。

在此，於通常的有機無機積層型阻氣膜中，通常，有機層的厚度為 1~2 μm 左右。有機層具有該程度的厚度之情況下，於形成於無機層 16 上之有機層中，因聚合性組成物硬化時產生之應力而會導致與下層的無機層 16 的黏合力降低。

又，形成於無機層 16 之間之中間有機層 18 將無機層 16 形成

於其上。如前述，無機層 16 係藉由電漿 CVD 等而形成之、遠比有機層為高密度之層。因此，無機層 16 之間的中間有機層 18 不僅受到本身的應力，而且還會受到上層的無機層 16 的應力的影響，進而，將導致與下層的無機層 16 的黏合力降低。又，中間有機層 18 與上層的無機層 16 之間形成有前述混合層之情況下，中間有機層 18 與上層的無機層 16 的黏合力增強，因此導致從上層的無機層 16 受到之應力的影響變得更強，與下層的無機層 16 的黏合力進而減小。

因此，有機無機積層型阻氣膜中，導致設置於無機層 16 之間之中間有機層 18 與下層的無機層 16 之間的黏合力非常低。

【0051】 為避免該等不良情況，將設置於無機層 16 之間之中間有機層 18 設為較薄，以減小中間有機層 18 本身所具有之應力即可。

然而，為了充分地減小應力的影響，需要將中間有機層 18 設為非常薄。因此，導致於無機層 16 上不易在整面適當形成中間有機層 18。

【0052】 亦即，如前述，包括中間有機層 18 在內，有機層藉由如下所謂之塗佈法而形成：製備出含有成為有機層之有機化合物之聚合性組成物，將該聚合性組成物塗佈於形成面，並乾燥聚合性組成物，將乾燥後的聚合性組成物進行硬化。

基於塗佈法之有機層的成膜中，通常，聚合性組成物的乾燥藉由加熱而進行。藉由乾燥該聚合性組成物時的加熱，聚合性組成物膜進行軟化。被軟化之聚合性組成物膜的流動性提高。因此，中間

有機層 18 亦即聚合性組成物膜較薄的情況下，因膜的流動而導致產生所謂之凹陷，導致聚合性組成物膜並非適當地覆蓋下層的無機層 16 的整面之狀態。

【0053】 若在聚合性組成物中大量加入增稠劑，則能夠避免該等不良現象。作為增稠劑，通常，可利用聚胺酯系化合物。然而，通常，聚胺酯系化合物的耐電漿性低。

因此，中間有機層 18 包含大量的增稠劑之情況下，能夠形成整面覆蓋下層的無機層 16 之中間有機層，但藉由電漿 CVD 等而形成上層的無機層 16 時，包含於中間有機層 18 中之增稠劑被蝕刻，導致中間有機層 18 有很多缺陷，於上層不易形成適當的無機層 16。

【0054】 而且，後面將進行詳述，本發明的製造方法中，作為較佳態樣，藉由 RtoR 而形成無機層 16 及有機層。在此，本發明中，為了保護無機層 16，形成無機層 16 之後，於無機層 16 接觸到任意的構件之前，將保護膜 Gb 積層於無機層 16。又，形成中間有機層 18 時，於形成中間有機層 18 之前剝離保護膜 Gb，於任意的構件接觸到無機層 16 之前，於無機層 16 上塗佈形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

本發明的製造方法中，藉此能夠製造如下阻膜 10：其防止無機層 16 的損傷而最大限度地發揮無機層 16 所具有之較高的阻氣性，並具有非常高的阻氣性。

【0055】 保護膜 Gb 於形成無機層 16 之後，於真空中積層無機層

16，因此以非常高的黏合力積層於無機層 16。因此，為了形成中間有機層 18 而剝離保護膜 Gb，則導致保護膜 Gb 略微被轉印於無機層 16 的表面。

通常，保護膜 Gb 係 PE 及 PP 等聚烯烴製薄膜。若聚烯烴殘留於無機層 16 的表面，則因聚合性組成物的塗佈性降低而導致容易看到凹陷，進而，導致聚合性組成物膜不易適當地覆蓋下層的無機層 16 的整面之狀態。

【0056】相對於此，本發明的阻膜 10 將無機層 16 之間的中間有機層 18 的膜厚設為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，將中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比設為 0.1 以下。

又，中間有機層 18 包含由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯聚合物。亦即，本發明中，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯。

【0057】依本發明，中間有機層 18 為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 而充分薄，因此大幅降低基於中間有機層 18 的應力之與下層的無機層 16 的黏合力的減小，能夠確保中間有機層 18 與下層的無機層 16 的黏合力。

另外，中間有機層 18 形成於藉由電漿 CVD 等而形成於成為基底之有機層上之無機層 16 上，厚度為 $0.05 \mu\text{m}$ 亦可以充分地包埋下層的無機層 16 的凹凸等，能夠適當顯現作為用於適當形成上層的無機層 16 的基底層。

【0058】若中間有機層 18 的厚度小於 $0.05 \mu\text{m}$ ，則導致作為無機

層 16 的基底層的功能並不充分，無法於上層形成適當的無機層 16，導致無法獲得目標阻氣性。

相反地，若中間有機層 18 的膜厚超過 $0.5\mu\text{m}$ ，則導致中間有機層 18 的應力增大，與下層的無機層 16 之間無法獲得充分的黏合力。

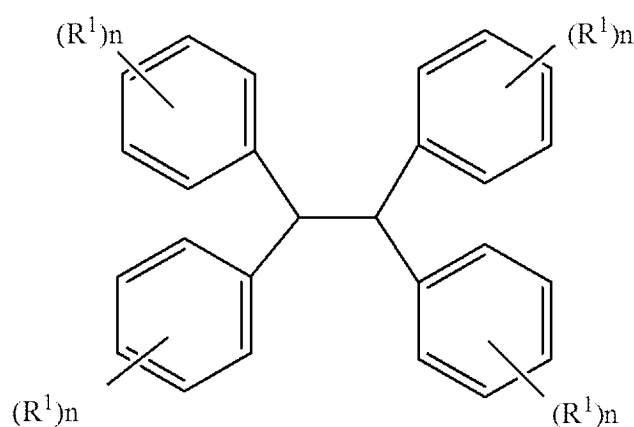
依本發明人的研究，中間有機層 18 的膜厚， $0.25\sim 0.15\mu\text{m}$ 為較佳， $0.4\sim 0.1\mu\text{m}$ 為更佳。

【0059】 另外，本發明中，於具有複數個中間有機層 18 之情況下，中間有機層 18 的厚度可以完全相同，亦可以存在厚度不同之中間有機層 18。

【0060】 又，如前述，中間有機層 18 含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物。亦即，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯。

通式（1）

[化學式 4]



通式（1）中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示 $0\sim 5$ 的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少

1 個包含（甲基）丙烯醯基。

【0061】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的黏度高，而且，聚合物的耐電漿性亦高。

因此，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，藉此，即使在為了乾燥而加熱之狀態下，聚合性組成物亦可保持充分的黏度。其結果，即使形成中間有機層 18 之聚合性組成物膜較薄，亦不會產生凹陷。因此，設為形成中間有機層 18 之聚合性組成物適當覆蓋下層的無機層 16 的整面之狀態，能夠整面覆蓋無機層 16 的上方而形成適當的中間有機層 18。又，藉由電漿 CVD 等而於上層形成無機層 16 時，中間有機層 18 亦可以具有充分的耐電漿性，因此遍及整面能夠形成沒有缺陷等的適當的無機層 16。

尤其，藉由使用由通式（1）表示之 4 官能以上的（甲基）丙烯酸酯，於聚合性組成物的黏度的提高及耐電漿性方面可獲得進一步較佳的效果。

【0062】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯中，作為 R^1 的取代基，可列舉包括 $-CR^2_2-$ （ R^2 為氫原子或取代基）、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、伸苯基、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-NR^3-$ （ R^3 為氫原子或取代基）、 $-CR^4=CR^5-$ （ R^4 、 R^5 分別為氫原子或取代基）的 1 個以上與聚合性基的組合之基團，包括 $-CR^2_2-$ （ R^2 為氫原子或取代基）、 $-CO-$ 、 $-O-$ 及伸苯基的 1 個以上與（甲基）丙烯醯基的組合之基團為較佳。

R^2 為氫原子或取代基，較佳為氫原子或羥基。

R^1 中的至少 1 個包含羥基為較佳。

R^1 中的至少 1 個分子量係 10~250 為較佳，70~150 為更佳。

作為 R^1 所鍵結之位置，至少與對位鍵結為較佳。

n 表示 0~5 的整數，0~2 整數為較佳，0 或 1 為更佳，均係 1 為進一步較佳。

【0063】 由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯中， R^1 中的至少 2 個係相同結構為較佳。進而， n 均係 1，且 4 個 R^1 中的至少每 2 個分別係相同結構為更佳， n 均係 1，且 4 個 R^1 係相同結構為進一步較佳。

由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯中，(甲基) 丙烯醯基的數量，2 個以上為較佳，3 個以上為更佳，4 個以上尤為佳。亦即，如前述，由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯為 4 官能以上的甲基丙烯酸酯尤為佳。

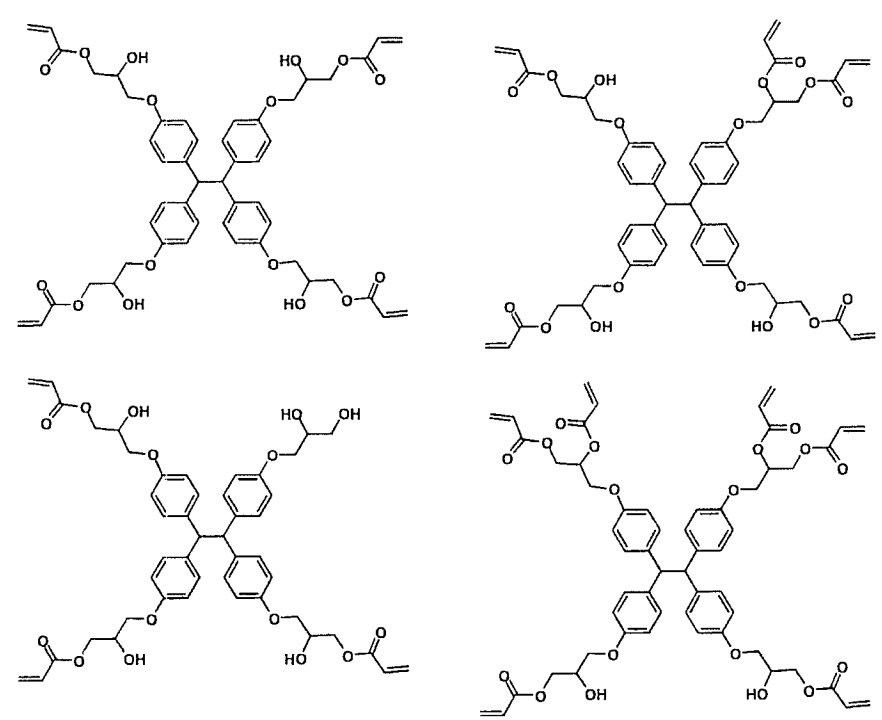
又，由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯具有之 (甲基) 丙烯醯基的數量的上限並無特別的限定，但 8 個以下為較佳，6 個以下為更佳。

由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯的分子量，600~1400 為較佳，800~1200 為更佳。

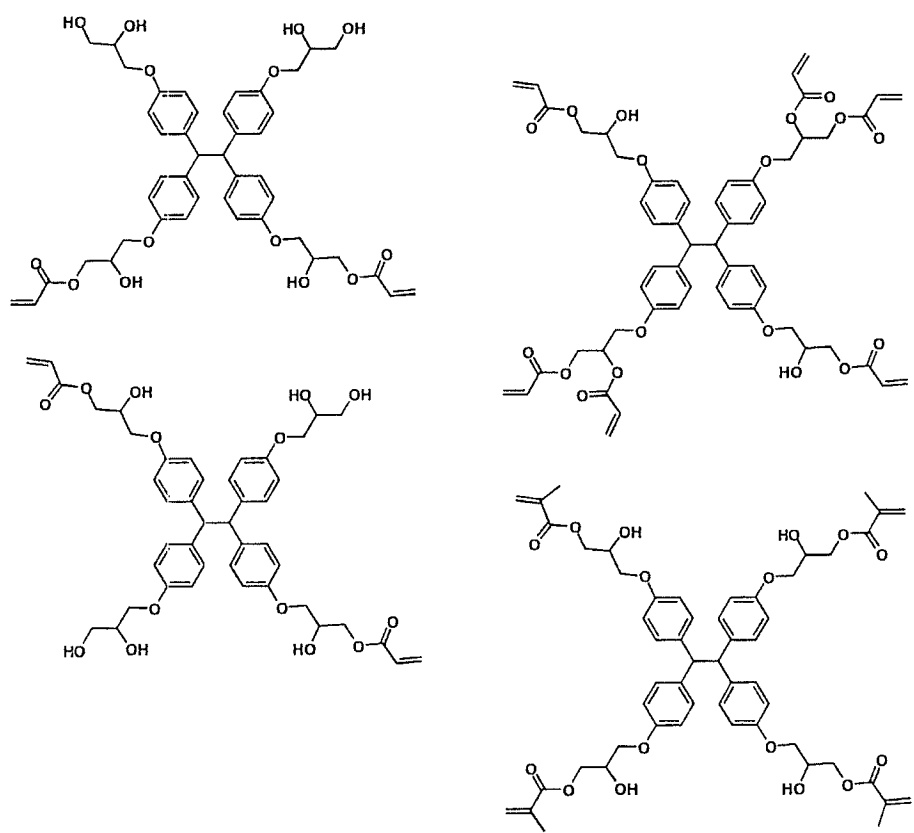
【0064】 以下，示出由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯的具體例，但由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯並不限定於此。又，以下 (甲基) 丙烯酸酯中，示出通式 (1) 的 4 個 n 均為 1 的情況，但還例示通式 (1) 的 4 個 n 中的 1 個或 2 個或 3 個係 0 者及通式

(1) 的 4 個 n 中的 1 個或 2 個或 3 個以上係 2 個以上者 (於 1 個環中鍵結有 2 個以上的 R^1 者) 來作為由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯。

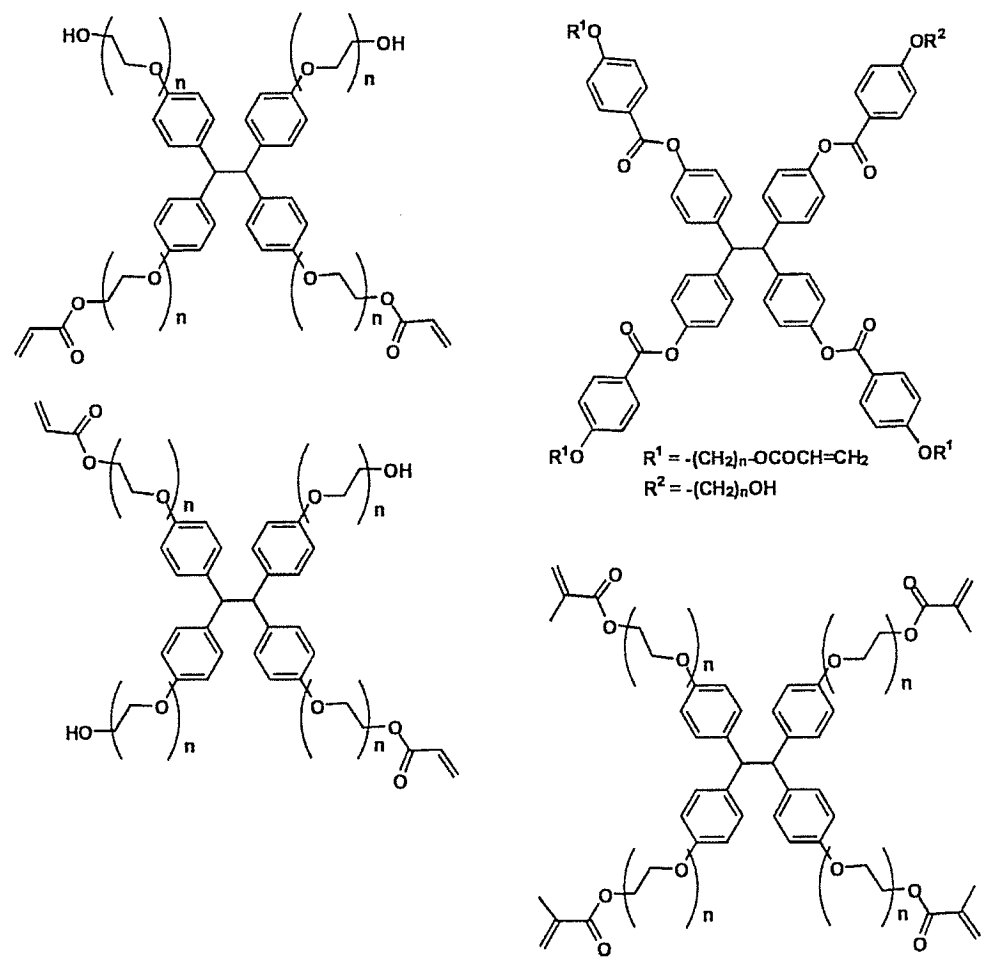
【0065】 [化學式 5]



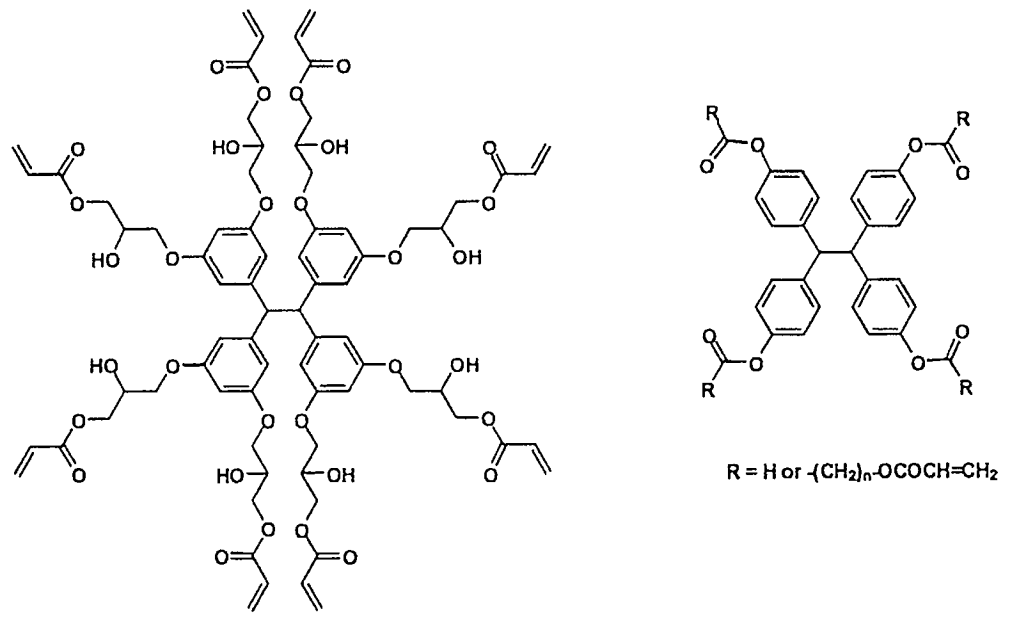
【0066】 [化學式 6]



【0068】 [化學式 8]



【0069】 [化學式 9]



【0070】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，作為市售品而能

夠得到例如 Shin-Nakamura Chemical Co,Ltd.製 NK 寡聚物 EA-8720 等。又，由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯能夠藉由公知的 1,1,2,2-四苯乙烷衍生物的合成方法而合成。另外，可以同時使用複數種由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯。

作為一例，由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，能夠藉由 Williamson（威廉姆遜）的醚合成法亦即通常公知的方法而合成。具體而言，作為原料化合物，能夠使用 1,1,2,2-四（4-羥基苯基）乙烷和（甲基）丙烯酸鹵代烷，使氫化鈉、叔丁醇鉀等強鹼進行作用而合成。

通常，於該些（甲基）丙烯酸酯進行反應時，還生成與作為目標之（甲基）丙烯酸酯單體不同的異構體等。當欲分離該些異構體之情況下，能夠藉由管柱層析法而分離。

【0071】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物係 T_g（玻璃轉變溫度）為 200℃ 以上為較佳。

由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物的 T_g 設為 200℃ 以上，藉此提高中間有機層 18 的耐電漿性而能夠形成適當的無機層 16，並能夠得到阻氣性更高的阻膜 10。另外，本發明中，T_g 藉由差示掃描量熱分析，並依照 JIS(Japanese Industrial Standards：日本工業標準)K 7121 而測定即可。又，T_g 可以利用目錄等中所記載之數值。

【0072】 中間有機層 18 含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯聚合物為較佳。亦即，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有聚胺酯（甲基）

丙烯酸酯為較佳。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉此提高聚合性組成物的黏度，即使為了乾燥而進行了加熱之狀態下，聚合性組成物亦能夠保持高黏度，並可以防止聚合性組成物的凹陷，於下層的無機層 16 的整面形成適當的中間有機層 18。

【0073】 聚胺酯（甲基）丙烯酸酯可以利用公知的各種物質。

作為一例，例示出如下接枝共聚物：其將丙烯酸聚合物作為主鏈，作為側鏈，具有末端為丙烯醯基的聚胺酯聚合物及末端為丙烯醯基的聚胺酯寡聚物中的至少一種。

而且，作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，還可以適當地利用具有第骨架之化合物。

又，作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，還較佳地例示出先前於下層有機層 14 例示出之 2 官能以上的（甲基）丙烯酸酯的主鏈部分為聚胺酯之化合物。

另外，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯可以同時使用複數個。

【0074】 作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉由使用該些化合物，尤其使用最先例示出之接枝共聚物，能夠適當地獲得形成中間有機層 18 之聚合性組成物的增黏效果，從而，能夠於下層的無機層 16 的整面形成良好之中間有機層 18。

又，作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉由使用具有第骨架之化合物，能夠提高中間有機層 18 的 Tg 而提高耐電漿性，因此可以

形成適當的無機層 16，並能夠得到阻氣性更高的阻膜 10。

【0075】 聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。藉由使用 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，提高中間有機層 18 的 Tg 而提高中間有機層 18 的耐電漿性，從而能夠形成適當的無機層 16，並能夠得到阻氣性更高的阻膜 10。

【0076】 又，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯於 25℃ 下之黏度為 50Pa·s 以上為較佳。藉由使用 25℃ 下之黏度為 50Pa·s 以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，適當地獲得形成中間有機層 18 之聚合性組成物的增黏效果，從而，能夠於下層的無機層 16 的整面形成良好之中間有機層 18。

另外，本發明中，至於黏度，依照 JIS Z8803 於 25℃ 下測定基於 B 型黏度計之轉速 60rpm(Revolution per Minute：每分鐘轉速) 下之黏度即可。

【0077】 而且，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係重量平均分子量為 10000 以上的聚合物為較佳。作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉由使用重量平均分子量為 10000 以上的聚合物，同樣適當地獲得形成中間有機層 18 之聚合性組成物的增黏效果，從而，能夠於無機層 16 的整面形成適當的中間有機層 18。

另外，本發明中，關於聚合物的重量平均分子量 (Mw)，藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 而作為聚苯乙烯 (PS) 換算的分子量來測定即可。更具體而言，關於重量平均分子量，使用 HLC-8220 (TO

SOH CORPORATION 製)，作為管柱而使用 TSKgel Super AWM—H (TOSOH CORPORATION 製、6.0mmID×15.0cm)，且作為溶離液而使用 10mmol/L 的溴化鋰 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 溶液而求出即可。

聚合物等的重量平均分子量可以利用目錄等中所記載之數值。

【0078】聚胺酯(甲基)丙烯酸酯可以使用市售品。

作為聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的市售品，作為一例，可例示出 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR600、ACRIT 8DK2030、Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製 U-6HA、U-6LPA、U-15HA 等。

【0079】如前述，中間有機層 18 含有雙鍵當量(丙烯酸當量)為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳。亦即，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有雙鍵當量(丙烯酸當量)為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯為較佳。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯，藉此使形成中間有機層 18 時的硬化，亦即，各聚合性化合物的聚合穩定，從而，能夠形成品質更穩定之中間有機層 18。

【0080】雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯可以利用前述 T MPTA 及 DPHA 等所有公知的雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯。雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯可以同時使用複數個。

(甲基)丙烯酸酯的雙鍵當量由化合物的化學式算出即可。又，無法由化學式算出(甲基)丙烯酸酯的雙鍵當量之情況下，藉由公知的方法來測定雙鍵當量即可。而且，(甲基)丙烯酸酯的雙鍵當量可以利用目錄等中所記載之數值。

【0081】如前述，中間有機層 18 藉由如下步驟而形成：製備將由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯溶解或分散於溶劑(solvent)而成之聚合性組成物，並將該聚合性組成物塗佈於無機層 16 的表面，加熱聚合性組成物而進行乾燥之後，例如藉由照射紫外線而聚合(硬化)聚合性組成物。

中間有機層 18 藉由如下步驟而形成為較佳：製備將由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯與聚胺酯(甲基)丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯中的至少一種溶解或分散於溶劑(solvent)而成之聚合性組成物，將該聚合性組成物同樣地進行塗佈、進行加熱乾燥之後，藉由進行聚合而形成。

另外，溶劑使用適當選擇能夠溶解或分散各成分者即可。又，中間有機層 18 亦以 RtoR 而形成為較佳。

【0082】在此，形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯的含量，50～90 質量%為較佳，60～80 質量%為更佳。

又，形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的含量，0.1～5 質量%為較佳，0.5～2 質量%為更佳。

而且，形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，雙鍵當量為 2

00 以下的（甲基）丙烯酸酯的含量，5～45 質量%為較佳，10～35 質量%為更佳。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，藉由將該些成分的含量設為該範圍，能夠形成耐電漿性良好，且整面覆蓋下層的無機層 16 之適當的中間有機層 18。

【0083】 形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，依需要，可以添加矽烷偶合劑及光聚合起始劑中的至少一種。

矽烷偶合劑及光聚合起始劑根據聚合性組成物含有之成分等，可以利用公知的化合物及市售品等各種物質。

矽烷偶合劑及光聚合起始劑對形成中間有機層 18 之聚合性組成物的添加量，根據矽烷偶合劑及光聚合起始劑的種類等適當地設定即可。

【0084】 形成中間有機層 18 之聚合性組成物於 25℃ 下之黏度，1 Pa·s 以上為較佳，5Pa·s 以上為更佳。

藉由將形成中間有機層 18 之聚合性組成物於 25℃ 下之黏度設為 1Pa·s 以上，防止聚合性組成物的凹陷，從而，能夠於下層的無機層 16 的整面形成良好之中間有機層 18。

【0085】 第 2 層無機層 16 上形成有保護有機層 19。

保護有機層 19 係作為較佳態樣而設置者，係對阻膜 10 施加了壓力及機械力等之情況下，還保護無機層 16 而用於防止無機層 16 損傷之層。

【0086】 作為保護有機層 19，可以利用各種於前述下層有機層 14

中例示者及於中間有機層 18 中例示者。

【0087】 又，保護有機層 19 中還可以利用如下接枝共聚物的聚合物：其將丙烯酸聚合物作為主鏈，作為側鏈，具有末端為丙烯醯基的聚胺酯聚合物及末端為丙烯醯基的聚胺酯寡聚物中的至少一種。該等接枝共聚物還可以適當地利用市售品。接枝共聚物的市售品，作為一例而例示出 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR 930。

又，保護有機層 19 中使用該等接枝共聚物之情況下，同時使用 3 官能以上的（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸酯聚合物中的至少一種亦較佳。藉由使用接枝共聚物、3 官能以上的（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸酯聚合物中的至少一種形成保護有機層 19，能夠形成硬度高且無機層 16 的保護性能優異之保護有機層 19。

【0088】 而且，作為保護有機層 19，亦可以適當地利用含有該接枝共聚物的聚合物、由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物及接枝共聚物與由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的聚合物之保護有機層 19。

亦即，作為保護有機層 19，亦可以適當地利用由含有該接枝共聚物和由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之聚合性組成物形成之保護有機層 19。

【0089】 保護有機層 19 的厚度依據形成材料等適當地設定可獲得作為目標之保護性能之厚度即可。

依本發明人的研究，保護有機層 19 的厚度，0.5～5 μ m 為較

佳，1~3 μm 為更佳。

【0090】保護有機層 19 亦與其他有機層同樣地，使用含有溶劑、成為保護有機層 19 之有機化合物、界面活性劑、矽烷偶合劑、光聚合起始劑等之聚合性組成物，並藉由塗佈法而能夠形成。

又，保護有機層 19 亦藉由 RtoR 而形成為較佳。

【0091】以下，參考圖 2 及圖 3 的示意圖而對本發明的阻氣膜的製造方法的一例進行說明。

【0092】圖 2 所示之裝置係形成有機層之有機成膜裝置 20。有機成膜裝置 20 係藉由 RtoR 而形成有機層者，且沿長邊方向傳送長形支撐體（被成膜材料）的同時塗佈成為有機層之聚合性組成物並乾燥之後，藉由光照射而硬化聚合性組成物（使有機化合物聚合（交聯）），在無機層 16 上形成下層有機層 14 及中間有機層 18，或者還形成保護有機層 19。

作為一例，圖示例的有機成膜裝置 20 具有塗佈部 26、乾燥部 28、光照射部 30、旋轉軸 32、捲取軸 34、傳送輥對 36 及 38。

【0093】另外，圖 3 所示之裝置係形成無機層 16 之無機成膜裝置 24。無機成膜裝置 24 亦係藉由 RtoR 而形成無機層 16 者，且沿長邊方向傳送形成有機層之長形支撐體的同時，於下層有機層 14 上形成無機層 16，又，在中間有機層 18 上形成無機層 16。

圖示例的無機成膜裝置 24 具有供給室 50、成膜室 52 及捲取室 54。供給室 50 與成膜室 52 藉由具有開口 76a 之隔壁 76 而分離，且成膜室 52 與捲取室 54 藉由具有開口 78a 之隔壁 78 而分

離。

【0094】 製作阻膜 10 時，首先，捲繞長形支撐體 12 而成之材料輥 42 被裝填到旋轉軸 32。

若材料輥 42 被裝填到旋轉軸 32，則支撐體 12 從材料輥 42 被引出，並經由傳送輥對 36 並通過塗佈部 26、乾燥部 28 及光照射部 30，且經由傳送輥對 38 並通過而到達捲取軸 34 的規定的傳送路徑。

【0095】 從材料輥 42 被引出之支撐體 12 藉由傳送輥對 36 而被傳送到塗佈部 26，且於表面塗佈形成基底有機層 14 之聚合性組成物。塗佈部 26 將形成下層有機層 14 之聚合性組成物對隨後形成之中間有機層 18 塗佈成，下層有機層 14 的膜厚成為以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計為 0.1 以下的目標膜厚。

如前述，成為基底有機層 14 之塗佈組成物係包含有機溶劑、成為基底有機層 14 之有機化合物、界面活性劑、矽烷偶合劑及光聚合起始劑等者。

又，塗佈部 26 中的聚合性組成物的塗佈能夠利用各種模塗法、浸塗法、氣刀刮塗法、簾式塗佈法、輥塗法、線棒塗佈法、凹版塗佈法等公知的方法。

【0096】 接著，塗佈有成為基底有機層 14 之聚合性組成物之支撐體 12 藉由乾燥部 28 而被加熱，聚合性組成物被加熱。

乾燥部 28 具有從表面側（聚合性組成物側）加熱而進行乾燥

之乾燥部 28a 和從背面側（支撐體 12 側）加熱而進行乾燥之乾燥部 28b，且從表面側和背面側這兩側加熱，進行聚合性組成物的乾燥。

關於乾燥部 28 中的加熱，藉由對板狀物進行加熱之公知的方法進行即可。例如，表面側的乾燥部 28a 係溫風乾燥部，且背面側的乾燥部 28b 係加熱輥（具有加熱機構之傳送輥）。

【0097】 成為下層有機層 14 之聚合性組成物被乾燥之支撐體 12，接著，藉由光照射部 30 而被照射紫外線。藉由照射紫外線，聚合性組成物被硬化（有機化合物被交聯（聚合））而形成下層有機層 14。另外，依需要，成為下層有機層 14、中間有機層 18 及保護有機層 19 之聚合性組成物的硬化，可以於氮環境等惰性環境下進行。

【0098】 形成有下層有機層 14 之支撐體 12 藉由傳送輥對 38 而被傳送，並藉由捲取軸 34 而捲繞成輥狀。以下說明中，將形成有下層有機層 14 之支撐體 12 亦稱作“支撐體 12a”。

【0099】 在此，有機成膜裝置 20 中，若形成了下層有機層 14，則於傳送輥對 38 中，將從供給輥 48 送出之保護膜 Ga 積層於所形成之下層有機層 14 上，保護下層有機層 14。

作為保護膜 Ga 及後述之保護膜 Gb，通常，使用 PE 薄膜及 PP 薄膜等聚烯烴製薄膜。

【0100】 支撐體 12a 接著被捲取於捲取軸 34。若規定長度的下層有機層 14 的形成結束，則支撐體 12a 依需要被切斷，被設為捲繞支撐體 12a 而成之材料輥 46a。

【0101】 捲繞支撐體 12a（形成有下層有機層 14 之支撐體 12）而成之材料輥 46a，接著，為了形成第 1 層無機層 16 而被供給到無機成膜裝置 24。

被供給到無機成膜裝置 24 之材料輥 46a 被裝填到供給室 50 的旋轉軸 56。

若材料輥 46a 被裝填到旋轉軸 56，則支撐體 12a 從材料輥 46a 被引出，且通過從供給室 50 經由成膜室 52 而到達捲取室 54 的捲取軸 58 的規定路徑。

若支撐體 12a 通過規定路徑，則驅動供給室 50 的真空排氣機構 61、成膜室 52 的真空排氣機構 74 及捲取室 54 的真空排氣機構 82，對無機成膜裝置 24 的內部施加規定壓力。

【0102】 無機成膜裝置 24 的內部成為規定壓力，則開始進行支撐體 12a 的傳送。從材料輥 46a 送出之支撐體 12a 藉由傳送輥 60 被引導而被傳送到成膜室 52。

被傳送到成膜室 52 之支撐體 12a 被引導至傳送輥 68 而被捲繞在滾筒 62，且被滾筒 62 支撐而向規定路徑被傳送的同時藉由成膜機構 64 例如藉由 CCP-CVD 而形成第 1 層無機層 16。另外，形成無機層 16 時，於無機層 16 的形成之前，於傳送輥 68 剝離積層在下層有機層 14 上之保護膜 Ga，且藉由回收輥 70 回收。

關於無機層 16，依所形成之無機層 16，藉由 CCP-CVD 及 IC P-CVD 等電漿 CVD、磁控濺射及反應性濺射等濺射、真空沉積等基於公知的氣相沉積法的成膜方法進行即可，該方面與前述相同。

從而，所使用之原料氣體（處理氣體）及成膜條件等依所形成之無機層 16 及膜厚等而適當設定及選擇即可。

【0103】 形成無機層 16 之支撐體 12a 被引導至傳送輥 72 而被傳送到捲取室 54。以下說明中，將形成有無機層 16 之支撐體 12a 亦稱作“支撐體 12b”。

在此，於無機成膜裝置 24 中，於傳送輥 72 將從供給輥 73 送出之保護膜 Gb 積層於無機層 16 上而保護無機層 16。

【0104】 被傳送到捲取室 54 之支撐體 12b 藉由捲取軸 58 而被捲取。

若無機層 16 的形成結束，則向無機成膜裝置 24 的所有室導入被潔淨化之乾燥空氣而連通大氣。然後，依需要而被切斷，且作為捲繞支撐體 12b 而成之材料輥 46b，從無機成膜裝置 24 的捲取室 54 取出。

【0105】 捲繞支撐體 12b（形成有下層有機層 14 及無機層 16 之支撐體 12）而成之材料輥 46b，為了形成中間有機層 18 而再次被供給到有機成膜裝置 20。

捲繞支撐體 12b 而成之材料輥 46b 與前述下層有機層 14 的形成相同被裝填到旋轉軸 32，接著，支撐體 12b 從材料輥 46b 被引出而通過到達捲取軸 34 之規定傳送路徑。

【0106】 與下層有機層 14 的形成同樣地，有機成膜裝置 20 中，沿長邊方向傳送支撐體 12b 的同時，於塗佈部 26 中，將形成中間有機層 18 之聚合性組成物塗佈於無機層 16 上。

另外，無機層 16 上形成中間有機層 18 之情況下，於塗佈聚合性組成物之前，於傳送輥對 36 剝離積層在無機層 16 上之保護膜 Gb，且藉由回收輥 49 回收。此時，如前述，有可能於無機層 16 的表面殘留從保護膜 Gb 剝離之聚烯烴。

【0107】 如前述，形成中間有機層 18 之聚合性組成物係將由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯，進而，將聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的 (甲基) 丙烯酸酯中的至少一方為較佳，進而，依需要，將矽烷偶合劑及光聚合起始劑等溶解或分散於溶劑而成者。

塗佈部 26 將該聚合性組成物塗佈成所形成之中間有機層 18 的膜厚成為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的目標膜厚。

【0108】 接著，於乾燥部 28 中，加熱聚合性組成物而進行乾燥。在此，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯，含有聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的 (甲基) 丙烯酸酯中的至少一方者為較佳。因此，聚合性組成物即使為乾燥而被加熱，亦保持充分的黏度。

藉此，如前述，所形成之中間有機層 18 的膜厚變得非常薄為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，而且，從保護膜 Ga 剝離之聚烯烴殘留在無機層 16 的表面，亦不會生成聚合性組成物的凹陷，而整面覆蓋無機層 16 的表面，能夠適當地乾燥形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

【0109】 形成中間有機層 18 之聚合性組成物經過乾燥之支撐體 12b，接著，於光照射部 30 被照射紫外線等，聚合性組成物被硬化

額形成中間有機層 18。以下說明中，將形成有中間有機層 18 之支撐體 12b 亦稱作“支撐體 12c”。

支撐體 12c 藉由捲取軸 34 而捲取成輥狀。

另外，與下層有機層 14 的形成同樣地，有機成膜裝置 20 中，於傳送輥對 38 中將從供給輥 48 送出之保護膜 Ga 積層於中間有機層 18 上，保護中間有機層 18。

若規定長度的中間有機層 18 的形成結束，則與前述同樣地，支撐體 12c 依需要被切斷之後，被設為捲繞支撐體 12c 而成之材料輥 46c。

【0110】 捲繞支撐體 12c（形成有下層有機層 14、無機層 16 及中間有機層 18 之支撐體 12）而成之材料輥 46c，為了形成第 2 層無機層 16 而再次被供給到圖 3 所示之無機成膜裝置 24。

無機成膜裝置 24 中，材料輥 46c 與前述同樣地被裝填於供給室 50 的旋轉軸 56。

若材料輥 46c 被裝填於旋轉軸 56，則支撐體 12c 從材料輥 46c 被引出，通過從供給室 50 經由成膜室 52 而到達捲取室 54 的捲取軸 58 之規定路徑。若使支撐體 12c 通過規定路徑，則與前述同樣地各室成為規定壓力，開始進行支撐體 12c 的傳送。

支撐體 12c 與前述同樣地於規定路徑被傳送的同時，於成膜室 52 中保護膜 Ga 被剝離，第 2 層無機層 16 形成於中間有機層 18 上，於所形成之無機層 16 上積層保護膜 Gb。形成了第 2 層無機層 16 之支撐體 12c 被傳送到捲取室 54，並捲取於捲取軸 58。以

下說明中，將形成有第 2 層無機層 16 之支撐體 12c 亦稱作“支撐體 12d”。

若第 2 層無機層 16 的形成結束，則與前述同樣地無機成膜裝置 24 與連通大氣，支撐體 12d 依需要而被切斷，被設為捲繞支撐體 12d 而成之材料輥 42d，並從捲取室 54 被取出。

【0111】 捲繞支撐體 12d 而成之材料輥 42d 為了形成保護有機層 19 而再次被供給到有機成膜裝置 20。

另外，如前述，形成三組以上成為基底之有機層和無機層的組合之情況下，亦即形成兩組以上中間有機層 18 和無機層 16 的組合之情況下，依據所形成之中間有機層 18 和無機層 16 的組合的數量，重複進行該等中間有機層 18 和無機層 16 的形成即可。

【0112】 捲繞支撐體 12d（形成有下層有機層 14、無機層 16、中間有機層 18 及無機層 16 之支撐體 12）而成之材料輥 42d，與前述同樣地被裝填到旋轉軸 32，接著，支撐體 12d 被引出，並通過到達捲取軸 34 之規定傳送路徑。

支撐體 12d 與前述同樣地被傳送到規定路徑的同時，首先，於傳送輥對 36 剝離保護膜 Gb，於塗佈部 26，將成為保護有機層 19 之聚合性組成物塗佈於第 2 層無機層 16 上。如前述，成為保護有機層 19 之塗佈組成物係包含有機溶劑、成為保護有機層 19 之有機化合物、界面活性劑、矽烷偶合劑、光聚合起始劑等者。

被塗佈聚合性組成物之支撐體 12d，接著，於乾燥部 28 乾燥成為保護有機層 19 之聚合性組成物，而且，於光照射部 30 被照

射紫外線等，成為保護有機層 19 之聚合性組成物被硬化而形成保護有機層 19。

形成有保護有機層 19 之支撐體 12d，亦即，阻膜 10 藉由捲取軸 34 而捲取成輓狀。

【0113】 以上，對本發明的阻氣膜及阻氣膜的製造方法進行了詳細說明，但本發明並不限定於上述實施例，於不脫離本發明的宗旨之範圍，當然可以進行各種改良或變更。

[實施例]

【0114】 以下，列舉本發明的具體實施例來對本發明進行進一步詳細的說明。

[實施例 1]

<<支撐體>>

作為支撐體 12，使用了寬度 1000mm、厚度 100 μ m、長度 100m 的 PET 薄膜（TOYOBO CO.,LTD.製 COSMOSHINE A4300）。

【0115】 <<下層有機層 14 的形成>>

準備 TMPTA（DAICEL-ALLNEX LTD.製）及光聚合起始劑（Lamberti 公司製、ESACURE KTO46），以質量比成為 95:5 之方式進行稱量，並將該些以固體成分濃度成為 15 質量%之方式溶解於甲基乙基酮（MEK）而製備了形成下層有機層 14 之聚合性組成物。

對如圖 2 所示的有機成膜裝置 20 的塗佈部 26 的規定位置填充了形成下層有機層 14 之聚合性組成物。又，將支撐體 12 捲繞

成輥狀而成之材料輥 42 裝填到旋轉軸 32 而將支撐體 12 插通到規定的傳送路徑。進而，將捲繞 PE 製保護膜 Ga 而成之供給輥 48 裝填到規定位置而於傳送輥對 38 中積層於下層有機層 14。

【0116】 有機成膜裝置 20 中，沿長邊方向傳送支撐體 12 的同時藉由塗佈部 26 塗佈聚合性組成物，且於乾燥部 28 乾燥了聚合性組成物。塗佈部 26 中使用了模塗佈機。將乾燥部 28 中的加熱溫度設為 50℃，且將通過時間設為 3 分鐘。

然後，於光照射部 30 照射紫外線(累積照射量約 600mJ/cm²)而使聚合性組成物硬化來形成了下層有機層 14。傳送輥對 38 中，於下層有機層 14 的表面積層保護膜 Ga 之後，捲取而製成捲繞形成有下層有機層 14 之支撐體 12(支撐體 12a)而成之材料輥 46a。下層有機層 14 的厚度為 5μm (5000nm)。

【0117】 <<第 1 層無機層 16 的形成>>

將捲繞有支撐體 12a (形成有下層有機層 14 之支撐體 12)之材料輥 46a 裝填到藉由圖 3 所示之 CCP-CVD 而進行成膜之無機成膜裝置 24 的供給室 50 的旋轉軸 56，並將支撐體 12a 插通到規定的傳送路徑。又，將捲繞 PE 製保護膜 Gb 而成之供給輥 73 裝填到規定位置，且於傳送輥 72 中積層於無機層 16。

無機成膜裝置 24 中，向長邊方向傳送支撐體 12a 的同時於成膜室 52 中由傳送輥 68 剝離保護膜 Ga 之後，於下層有機層 14 上形成了氮化矽膜來作為無機層 16。接著，於傳送輥 72 中，於無機層 16 的表面積層保護膜 Gb 之後，於捲取室 54 中用捲取軸 58 捲

取而製成捲繞形成有無機層 16 之支撐體 12a (支撐體 12b) 而成之材料輥 42b。

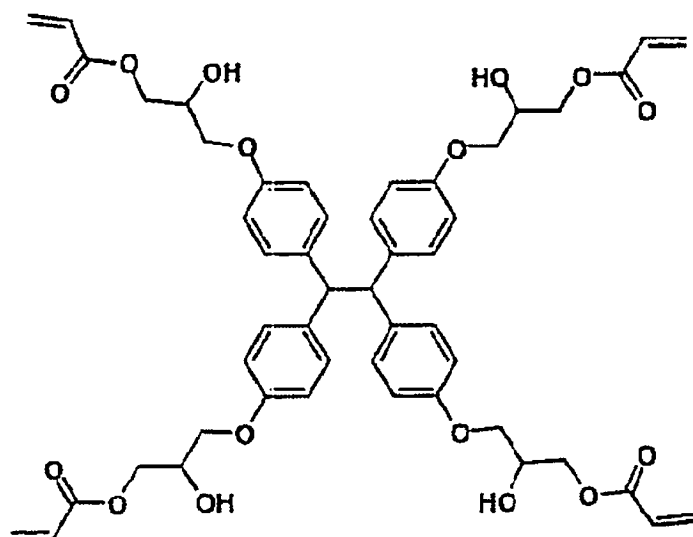
形成無機層 16 之原料氣體使用了矽烷氣體 (流量 160sccm)、氨氣 (流量 370sccm)、氫氣 (流量 590sccm) 及氮氣 (流量 240sccm)。電源使用頻率 13.56MHz 的高頻電源，且將電漿激發功率設為 800W。將成膜壓力設為 40Pa。無機層 16 的到達膜厚為 35nm。

【0118】 <<中間有機層 18 的形成>>

作為由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯，準備了下述化合物 EA。

化合物 EA (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 製造，NK 寡聚物 EA-8720)

[化學式 10]



【0119】 將化合物 EA、矽烷偶合劑 (Shin-Etsu Silicone Co., Ltd. 製造，KBM5103) 及光聚合起始劑 (Lamberti 公司製造，ESACURE KTO46)，以化合物 EA：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比

成為 87：10：3 之方式進行稱量，並將該些以固體成分濃度成為 5 質量%之方式溶解於 MEK 和丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）的混合溶劑（MEK：PGMEA=4：6）中，製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

對圖 2 所示之基於 RtoR 之有機成膜裝置 20 的塗佈部 26 的規定位置，填充了形成中間有機層 18 之聚合性組成物。又，將捲繞支撐體 12b 之材料輥 42b 裝填於旋轉軸 32，並將支撐體 12b 插通到規定傳送路徑。而且，將捲繞 PE 製保護膜 Ga 之供給輥 48 裝填於規定位置，於傳送輥對 38 中積層於中間有機層 18。

【0120】 有機成膜裝置 20 中，將支撐體 12b（形成有下層有機層 14 及無機層 16 之支撐體 12）向長邊方向傳送的同時，藉由塗佈部 26 而塗佈聚合性組成物，於乾燥部 28 使聚合性組成物乾燥。塗佈部 26 使用了模塗佈機。乾燥部 28 中的乾燥溫度為 110℃，通過時間為 3 分鐘。

然後，從支撐體 12 側開始加熱到 80℃ 的同時，於光照射部 30 照射紫外線（累積照射量約 600mJ/cm²）而使聚合性組成物硬化，從而形成了中間有機層 18。於傳送輥對 38 中，將保護膜 Ga 積層於中間有機層 18 的表面之後進行捲取，設為捲繞形成中間有機層 18 之支撐體 12b（支撐體 12c）材料輥 46c。中間有機層 18 的厚度為 0.15μm（150nm）。

【0121】 <<第 2 層無機層 16 的形成>>

將捲繞支撐體 12c（形成有下層有機層 14、無機層 16 及中間

有機層 18 之支撐體 12) 之材料輥 46c，裝填到圖 3 所示之無機成膜裝置 24 的供給室 50 的旋轉軸 56，並插通到規定路徑。

接著，以與第 1 層無機層 16 相同的方式，於中間有機層 18 上形成第 2 層無機層 16 而製作出阻氣膜。無機層的到達膜厚為 35nm。

【0122】 [實施例 2]

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.5\mu\text{m}$ (500nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 3]

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.05\mu\text{m}$ (50nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 4]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $3\mu\text{m}$ (3000nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 5]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $3\mu\text{m}$ (3000nm)，進而，

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性

組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.3\mu\text{m}$ (300nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0123】 [實施例 6]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR600。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物中還添加該聚胺酯(甲基)丙烯酸酯，將各材料，以化合物 EA：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比成為 85：2：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 7]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8DK2030。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 ACRIT 8DK2030 來代替 ACRIT 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 8]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Shin-Nakamura Chem

ical Co,Ltd.製造的 U-6LPA。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 U-6LPA 來代替 ACRI T 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 9]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Shin-Nakamura Chemical Co,Ltd.製造的 U-6HA。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 U-6HA 來代替 ACRI T 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 10]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Shin-Nakamura Chemical Co,Ltd.製造的 U-15HA。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 U-15HA 來代替 ACRI T 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0124】 [實施例 11]

聚合性組成物的製備中，以化合物 EA：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比成為 82：5：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 12]

聚合性組成物的製備中，以化合物 EA：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比成為 77：10：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0125】 [實施例 13]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR600。

又，作為雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯，準備了 T MPTA（Daicel Allnex Ltd.製造）。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物中還添加該聚胺酯（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸酯，並以化合物 EA：（甲基）丙烯酸酯：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量

比成為 75 : 10 : 2 : 10 : 3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 14]

作為雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯，準備了 DPH A（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造，A-DPH）。

作為雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯，使用 DPHA 來代替 TMPTA，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0126】 [實施例 15]

製作出與實施例 1 相同的阻氣膜。

又，準備了實施例 6 中形成了中間有機層 18 之聚合性組成物。

阻氣膜的第 2 層無機層 16 上，使用該聚合性組成物，且變更了聚合性組成物的塗佈量，除此以外，以與實施例 6 的中間有機層 18 相同的方式形成保護有機層 19，製作出圖 1 所示之阻氣膜 10。保護有機層 19 的厚度為 1 μ m（1000nm）。

【0127】 [實施例 16]

以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

該阻氣膜的第 2 層無機層 16 上，以與先前所形成之中間有機

層 18 相同的方式形成了第 2 層中間有機層 18。

第 2 層中間有機層 18 上，以與先前形成之無機層 16 相同的方式形成了第 3 層無機層。藉此，製作出具有三組成為基底之有機層和無機層的組合之阻氣膜。

[實施例 17]

以與實施例 6 相同的方式製作出阻氣膜。亦即，該阻氣膜中，形成中間有機層 18 之聚合性組成物除了含有化合物 EA 以外，還含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯（ACRIT 8BR600）。

該阻氣膜的第 2 層無機層 16 上，以與先前形成之中間有機層 18 相同的方式形成了第 2 層中間有機層 18。

第 2 層中間有機層 18 上，以與先前形成之無機層 16 相同的方式形成了第 3 層無機層。藉此，製作出具有三組成為基底之有機層和無機層的組合之阻氣膜。

【0128】 [比較例 1]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $6\mu\text{m}$ （6000nm），進而，

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.6\mu\text{m}$ （600nm），除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[比較例 2]

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性

組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.02\mu\text{m}$ (20nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[比較例 3]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $1.8\mu\text{m}$ (1800nm)，進而，

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.4\mu\text{m}$ (400nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0129】 [比較例 4]

形成中間有機層 18 之聚合性組成物的製備中，使用 TMPTA (Daicel Allnex Ltd.製造)來代替化合物 EA，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[比較例 5]

形成中間有機層 18 之聚合性組成物的製備中，使用 DPHA (Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造，A-DPH)來代替化合物 EA，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0130】 [評價]

關於如此製作之阻氣膜，對阻氣性及黏合性進行了評價。

【0131】 <阻氣性>

依照鈣腐蝕法(日本特開 2005-283561 號公報中記載之方法)，於溫度 40℃、相對濕度 90%RH 的條件下測定了水蒸氣透過率[g/(m²・day)]。

另外，剛製作阻氣膜之後，於溫度 85℃、相對濕度 85%RH 的環境下放置 500 小時之後，進行了水蒸氣透過率的測定。

【0132】 <黏合性>

藉由依照 JIS K5400 之橫切剝離試驗進行了評價。

於各阻氣膜的保護有機層 19 的形成面，使用切割刀以 1mm 的間隔切取相對於膜面呈 90°的切口而製作出 100 個 1mm 間隔的網格。將於其上貼附有 2cm 寬的瑪拉膠帶(Nitto Denko Corporation 製、聚酯膠帶、No.31B)之膠帶剝下。以殘留有保護有機層 19 之格數進行了評價。

另外，關於橫切剝離試驗，剛製作阻氣膜之後、以及於溫度 85℃、相對濕度 85%RH 的環境下放置 500 小時之後，進行了橫切剝離試驗。

將結果示於下述表中。

【0133】 [表 1]

		實施例 1		實施例 2		實施例 3		實施例 4		實施例 5	
保護有機層											
無機層（第 3 層）											
中間有機層 （第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層 （第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		150nm		500nm		50nm		150nm		300nm
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm		5000nm		3000nm		3000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.1		0.01		0.05		0.1	
水蒸氣透過率 [g/(m ² · day)]	剛製作後	1.3×10 ⁻⁵		1.1×10 ⁻⁵		1.6×10 ⁻⁵		3.6×10 ⁻⁵		2.9×10 ⁻⁵	
	高溫多濕下放置後	1.4×10 ⁻⁵		1.2×10 ⁻⁵		1.7×10 ⁻⁵		3.8×10 ⁻⁵		3.1×10 ⁻⁵	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	100/100		80/100		100/100		100/100		90/100	
	高溫多濕下放置後	90/100		70/100		100/100		90/100		95/100	

【0134】 [表 2]

		實施例 6		實施例 7		實施例 8		實施例 9		實施例 10	
保護有機層											
無機層（第 3 層）											
中間有機層 （第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層 （第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯	8BR600	150nm	8DK2030	150nm	U-6LPA	150nm	U-6HA	150nm	U-15HA	150nm
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.03		0.03		0.03		0.03	
水蒸氣透過率 [g/(m ² · day)]	剛製作後	8×10 ⁻⁶		8.9×10 ⁻⁶		8.4×10 ⁻⁶		9.1×10 ⁻⁶		8.7×10 ⁻⁶	
	高溫多濕下放置後	8.4×10 ⁻⁶		9.1×10 ⁻⁶		8.6×10 ⁻⁶		9.2×10 ⁻⁶		8.9×10 ⁻⁶	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	
	高溫多濕下放置後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	

實施例 6~10 中，主要成分：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯的質量比為 85：2

【0135】 [表 3]

		實施例 11		實施例 12		實施例 13		實施例 14		實施例 15	
保護有機層										1000nm	
無機層（第 3 層）											
中間有機層（第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層（第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯	8BR600	150nm	8BR600	150nm	8BR600	150nm	8BR600	150nm	8BR600	150nm
	（甲基）丙烯酸酯					TMPTA		DPHA			
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.03		0.03		0.03		0.03	
水蒸氣透過率[g/(m ² ・day)]	剛製作後	9.4×10 ⁻⁶		1×10 ⁻⁵		7.9×10 ⁻⁶		7.9×10 ⁻⁶		7.2×10 ⁻⁶	
	高溫多濕下放置後	1×10 ⁻⁵		1.5×10 ⁻⁵		8.3×10 ⁻⁶		8×10 ⁻⁶		7.4×10 ⁻⁶	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	
	高溫多濕下放置後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	

實施例 11 中之主要成分：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯的質量比為 82：5

實施例 12 中之主要成分：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯的質量比為 77：10

【0136】 [表 4]

		實施例 16		實施例 17	
保護有機層					
無機層（第 3 層）		35nm		35nm	
中間有機層（第 2 層）	主要成分	EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		150nm	8BR600	150nm
	（甲基）丙烯酸酯				
無機層（第 2 層）		35nm		35nm	
中間有機層（第 1 層）	主要成分	EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		150nm	8BR600	150nm
	（甲基）丙烯酸酯				
無機層（第 1 層）		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.03	
水蒸氣透過率[g/(m ² ・day)]	剛製作後	6×10 ⁻⁶		5.8×10 ⁻⁶	
	高溫多濕下放置後	6.1×10 ⁻⁶		5.9×10 ⁻⁶	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	90/100		100/100	
	高溫多濕下放置後	80/100		100/100	

【0137】 [表 5]

		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5	
保護有機層											
無機層（第 3 層）											
中間有機層（第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層（第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		TMPTA		DPHA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		600nm		20nm		400nm		150nm		150nm
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		6000nm		5000nm		1800nm		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.1		0.004		0.22		0.03		0.03	
水蒸氣透過率 [g/(m ² ・day)]	剛製作後	7.1×10 ⁻⁶		1.4×10 ⁻⁴		8.4×10 ⁻⁴		5.1×10 ⁻⁴		4.7×10 ⁻⁴	
	高溫多濕下放置後	7.2×10 ⁻⁶		1.8×10 ⁻⁴		8.9×10 ⁻⁴		5.3×10 ⁻⁴		5.2×10 ⁻⁴	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	20/100		100/100		100/100		0/100		0/100	
	高溫多濕下放置後	10/100		100/100		95/100		0/100		0/100	

【0138】 如上述表所示，本發明的阻氣膜均具有優異的阻氣性，進而，黏合性亦高。尤其，中間有機層含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，且含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯之實施例 6～10，獲得更優異的阻氣性及黏合性。中間有機層還含有雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯之實施例 13 及實施例 14 獲得進一步優異的阻氣性。又，具有保護有機層 19 之實施例 15、具有三組成為基底之有機層和無機層的組合之實施例 16 及實施例 17 亦獲得更優異的阻氣性及黏合性。

相對於此，中間有機層過厚之比較例 1 中，阻氣性良好，但黏合性低。另一方面，中間有機層過薄之比較例 2 中，黏合性良好，但阻氣性低。又，中間有機層的厚度與下層有機層的厚度之比超過

0.1 之比較例 3 中，黏合性良好，但阻氣性低。而且，中間有機層不含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之比較例 4 及比較例 5 中，因聚合性組成物的凹陷而無法適當形成中間有機層，阻氣性及黏合性均低。

從以上結果，明確可知本發明的效果。

[產業上之可利用性]

【0139】 可以較佳地利用於太陽能電池及有機 EL 元件等。

【符號說明】

【0140】 10：阻（氣）膜

12、12a、12b、12c、12d：支撐體

14：下層有機層

16：無機層

18：保護有機層

20：有機成膜裝置

24：無機成膜裝置

26：塗佈部

28：乾燥部

30：光照射部

32、56：旋轉軸

34、58：捲取軸

36、38：傳送輥對

42、42b、42d、46a、46c：材料輥

48、70：供給輥

49、73：回收輥

50：供給室

52：成膜室

54：捲取室

60、68、72、80：傳送輥

61、74、82：真空排氣機構

62：滾筒

64：成膜機構

76、78：隔壁

76a、76b：開口

Ga、Gb：保護膜



201821265

申請日：

IPC分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】阻氣膜及阻氣膜的製造方法

【英文發明名稱】GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURING

METHOD OF GAS BARRIER FILM

【中文】本發明的課題在於提供一種於有機無機積層型阻氣膜中，無機層之間的有機層與該有機層的下層的無機層的黏合性良好之阻氣膜及該阻氣膜的製造方法。支撐體的一個面具有兩組以上的有機層和無機層的組合，支撐體的表面為有機層，將支撐體表面的有機層設為下層有機層，將無機層間有機層設為中間有機層，中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、中間有機層的厚度/下層有機層的厚度之比為 0.1 以下，中間有機層含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

10：阻（氣）膜

12：支撐體

14：下層有機層

16：無機層

18：中間有機層

19：保護有機層

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種阻氣膜，其特徵為，

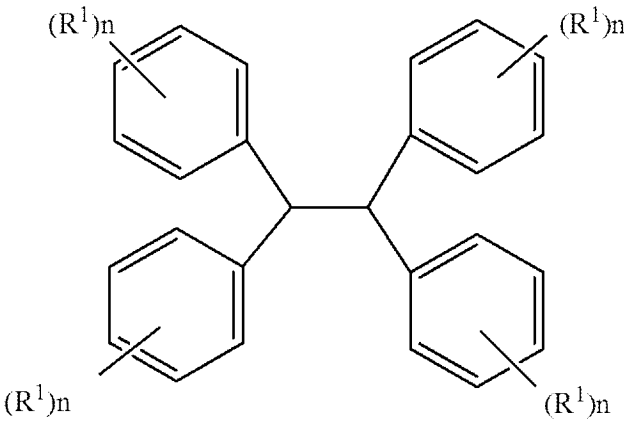
支撐體的一個面具有兩組以上的無機層和成為前述無機層的基底之有機層的組合，

前述支撐體的表面具有前述有機層，將前述支撐體的表面的有機層設為下層有機層，將前述無機層之間有機層設為中間有機層之情況下，前述中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，前述中間有機層的厚度/前述下層有機層的厚度之比為 0.1 以下，而且，

前述中間有機層含有由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的聚合物，

通式（1）

[化學式 1]



通式（1）中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同， n 表示 0~5 的整數，分別可以相同，亦可以不同，但 R^1 中的至少 1 個包含（甲基）丙烯酸基。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之阻氣膜，其中

前述中間有機層含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯聚合物。

【第3項】 如申請專利範圍第2項所述之阻氣膜，其中

前述聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯。

【第4項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述之阻氣膜，其中

前述中間有機層含有雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯聚合物。

【第5項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述之阻氣膜，其中

由前述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯係 4 官能以上的（甲基）丙烯酸酯。

【第6項】 一種阻氣膜的製造方法，其特徵為，

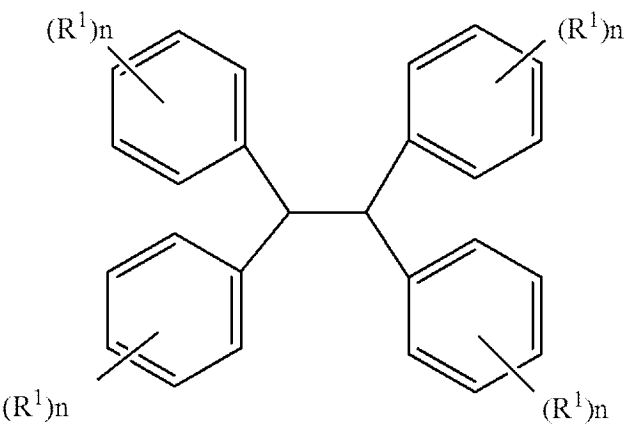
於支撐體的一個面，交替形成有機層及無機層，其中，前述有機層及前述無機層均為2層以上，且

前述支撐體的表面形成前述有機層，將形成於前述支撐體的表面之有機層設為下層有機層，且將形成於前述無機層之間之有機層設為中間有機層之情況下，前述下層有機層及前述中間有機層形成為，前述中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，前述中間有機層的厚度/前述下層有機層的厚度之比成為 0.1 以下，而且，

藉由進行如下步驟而形成前述中間有機層：塗佈步驟，將含有由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之聚合性組成物塗佈於前述無機層；乾燥步驟，加熱塗佈於前述無機層上之聚合性組成物而進行乾燥；及硬化步驟，將前述經過乾燥之聚合性組成物進行硬化。

通式 (1)

[化學式 2]



通式 (1) 中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同， n 表示 0~5 的整數，分別可以相同，亦可以不同，但 R^1 中的至少 1 個包含 (甲基) 丙烯醯基。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述之阻氣膜的製造方法，其中
前述聚合性組成物含有聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯。

【第8項】 如申請專利範圍第7項所述之阻氣膜的製造方法，其中
前述聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯係6官能以上的聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯。

【第9項】 如申請專利範圍第6項或第7項所述之阻氣膜的製造方法，其中

前述聚合性組成物含有雙鍵當量為 200 以下的多官能的 (甲基) 丙烯酸酯。

【第10項】 如申請專利範圍第6項或第7項所述之阻氣膜的製造方法，其中

由前述通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯係 4 官能以上的 (甲

基) 丙烯酸酯。

【第11項】 如申請專利範圍第6項或第7項所述之阻氣膜的製造方法，其中

藉由輥對輥方式而形成前述無機層及前述有機層，且

在形成前述無機層之後，所形成之前述無機層與其他構件接觸之前，將保護膜積層於前述無機層的表面，而且，

於形成前述中間有機層之前，從前述無機層剝離保護膜，前述無機層與其他構件接觸之前進行前述塗佈步驟。

【第12項】 如申請專利範圍第11項所述之阻氣膜的製造方法，其中

前述保護膜係聚烯烴製膜。

【第13項】 如申請專利範圍第6項或第7項所述之阻氣膜的製造方法，其中

前述聚合性組成物的黏度為 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

【發明說明書】

【中文發明名稱】阻氣膜及阻氣膜的製造方法

【英文發明名稱】GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURING
METHOD OF GAS BARRIER FILM

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種積層型阻氣膜及該阻氣膜的製造方法。

【先前技術】

【0002】 阻斷水分及氧等之阻氣膜以保護各種構件及材料等為目的而被利用。

例如，近年來，於使用有機電場發光元件（有機 EL 元件）或塑膠液晶等之顯示裝置中，為了保護有機 EL 元件或塑膠液晶而用阻氣膜將其進行密封。

又，於太陽能電池中，具有光電變換層等之太陽能電池單元對水分較弱，因此用阻氣膜來密封太陽能電池單元。

【0003】 通常，阻氣膜具有如下結構：將樹脂薄膜等作為支撐體，在其表面形成有顯現阻氣性之阻氣層。

又，作為顯現較高的阻氣性之結構，已知有有機無機積層型阻氣膜：其於支撐體上，具有作為阻氣層的一組以上無機層與成為無機層的基底層之有機層的組合。

有機無機積層型阻氣膜於成為基底之有機層上形成顯現阻氣性之無機層。藉此，能夠去除在無機層的形成面上如凹凸及異物的

痕跡那樣成為無機層之無機化合物不易成膜之部分，且於基板的整個表面無間隙地成膜適當的無機層。其結果，有機無機積層型阻氣膜顯現較高之阻氣性。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有於該種有機無機積層型阻氣膜中，

形成於無機層上之有機層含有不具有自由基聚合性基之矽烷偶合劑，藉此，具有優異的阻氣性，又，無機層與形成於無機層上之有機層的黏合性提高之阻氣膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2015-44393 號公報

【0006】 對有機無機積層型阻氣膜要求有機層與無機層的黏合性良好。

如前述，於專利文獻 1 中，形成於無機層上之有機層含有特定的矽烷偶合劑，藉此，無機層與形成於無機層上之有機層的黏合性提高。

【0007】 另一方面，如專利文獻 1 中所記載，於有機無機積層型阻氣膜中，成為基底之有機層和無機層的組合越多，可獲得越高的阻氣性。

從而，例如，如有機 EL 元件以要求較高之阻氣性之用途利用有機無機積層型阻氣膜之情況下，較佳地利用具有兩組以上成為基底之有機層和無機層的組合之阻氣膜。

【0008】 具有兩組以上成為基底之有機層和無機層的組合之有機無機積層型阻氣膜中，存在形成於無機層之間之有機層，亦即，挾持於無機層之有機層。

然而，依本發明人的研究，與其他有機層相比，形成於無機層之間之有機層有與成為下層之無機層的黏合性尤其降低之傾向。因此，形成於無機層之間之有機層若僅含有提高矽烷偶合劑等黏合性之成分，則有時與下層的無機層之間未必可獲得充分的黏合性。

【發明內容】

【0009】 本發明的目的在於解決該種以往技術問題，且在於提供一種於有機無機積層型阻氣膜中具有較高之阻氣性，而且，無機層之間的有機層和其下層的無機層的黏合性良好之阻氣膜及該阻氣膜的製造方法。

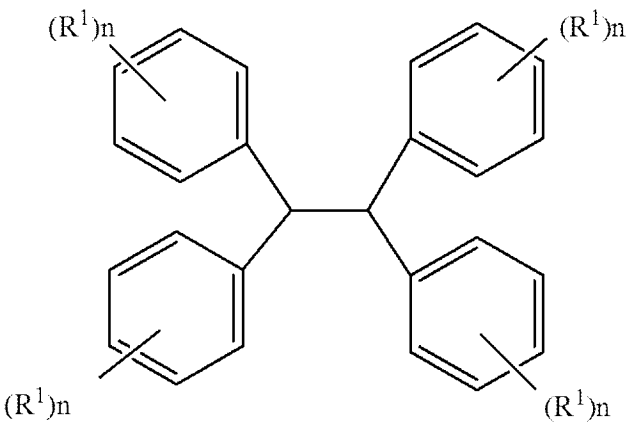
【0010】 為了實現該目的，本發明的阻氣膜提供一種如下阻氣膜，其特徵為，支撐體的一個面具有兩組以上的無機層和成為無機層的基底之有機層的組合，

支撐體的表面具有有機層，將支撐體的表面上的有機層設為下層有機層，將無機層之間有機層設為中間有機層之情況下，中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，中間有機層的厚度/下層有機層的厚度之比為 0.1 以下，而且，

中間有機層含有由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的聚合物。

通式（1）

[化學式 1]



通式（1）中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示 0~5 的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少 1 個包含（甲基）丙烯酸酯基。

【0011】 該等本發明的阻氣膜中，中間有機層含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯聚合物為較佳。

又，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，中間有機層含有雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯聚合物為較佳。

而且，由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯係 4 官能以上的（甲基）丙烯酸酯為較佳。

【0012】 又，本發明的阻氣膜的製造方法提供一種如下阻氣膜的製造方法，其特徵為，於支撐體的一個面，交替形成有機層及無機層，其中，有機層及無機層均為 2 層以上，且

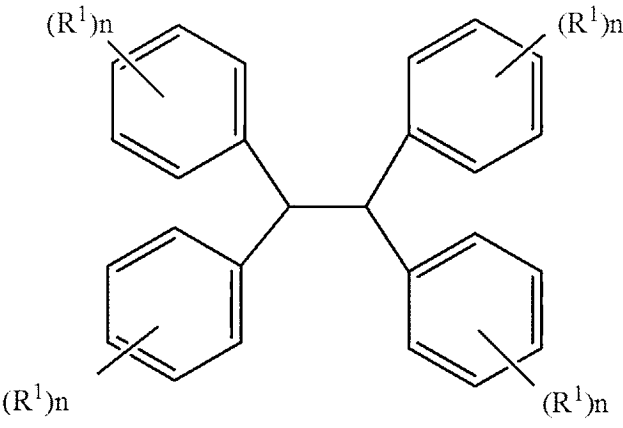
支撐體的表面形成有機層，將形成於支撐體的表面之有機層

設為下層有機層，且將形成於無機層之間之有機層設為中間有機層之情況下，下層有機層及中間有機層形成為，中間有機層的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，中間有機層的厚度/下層有機層的厚度之比成為 0.1 以下，而且，

藉由進行如下步驟而形成中間有機層：塗佈步驟，將含有由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之聚合性組成物塗佈於無機層；乾燥步驟，加熱塗佈於無機層上之聚合性組成物而進行乾燥；及硬化步驟，將經過乾燥之聚合性組成物進行硬化。

通式（1）

[化學式 2]



通式（1）中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示 $0 \sim 5$ 的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少 1 個包含（甲基）丙烯酸基。

【0013】 該等本發明的阻氣膜的製造方法中，聚合性組成物含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，聚合性組成物含有雙鍵當量為 200 以下的多官能的（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯係 4 官能以上的（甲基）丙烯酸酯為較佳。

又，藉由輥對輥方式而形成無機層及有機層，且在形成無機層之後，所形成之無機層與其他構件接觸之前，將保護膜積層於無機層的表面，而且，於形成中間有機層之前，從無機層剝離保護膜，無機層與其他構件接觸之前進行塗佈步驟為較佳。

又，保護膜係聚烯烴製膜為較佳。

而且，聚合性組成物的黏度為 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上為較佳。

[發明效果]

【0014】 依本發明，於有機無機積層型阻氣膜中，可得到具有較高之阻氣性，又，被無機層挾持之有機層與該有機層的下層的無機層的黏合力良好之阻氣膜。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖 1 係示意性表示本發明的阻氣膜的一例之圖。

圖 2 係示意性表示製造本發明的阻氣膜之有機成膜裝置的一例之圖。

圖 3 係示意性表示製造本發明的阻氣膜之無機成膜裝置的一例之圖。

【實施方式】

【0016】 以下，基於圖式中所示出之較佳實施例對本發明的阻氣

膜及阻氣膜的製造方法進行詳細說明。

【0017】 圖 1 中示意性示出本發明的阻氣膜的一例。

另外，圖 1 係祇是概念性地表示本發明的阻氣膜的一例者，各層的厚度關係等與實際的本發明的阻氣膜不同。

【0018】 圖 1 所示之阻氣膜 10 係交替形成有機層和無機層而成之前述有機無機積層型阻氣膜，其構成為具有：支撐體 12；下層有機層 14，形成於支撐體 12 的一個表面；無機層 16，形成於下層有機層 14 的表面；中間有機層 18，形成於無機層 16 的表面；第 2 層無機層 16，形成於中間有機層 18 的表面；及保護有機層 19，形成於第 2 層無機層 16 的表面。

另外，以下說明中，將“阻氣膜 10”亦簡稱為“阻膜 10”。又，以下說明中，為方便起見，亦將阻膜 10 中之保護有機層 19 側稱作“上”，將支撐體 12 側稱作“下”。

【0019】 如前述，圖 1 所示之阻膜 10 於支撐體 12 的一個面具有下層有機層 14、第 1 層無機層 16、中間有機層 18、第 2 層無機層 16，作為最上層具有保護有機層 19。

亦即，該阻膜 10 係具有兩組無機層和成為無機層的基底的有機層的組合者。然而，除此以外，本發明的阻膜還能夠利用各種層結構。

【0020】 例如，圖 1 所示之阻膜 10 中，亦較佳地例示出具有三組無機層和成為無機層的基底之有機層的組合之結構，前述無機層於第 2 層無機層 16 上具有第 2 層中間有機層 18、該中間有機層 1

8 上具有第 3 層無機層 16、第 3 層有機層上具有保護有機層 19。
又，亦可以較佳地利用具有四組以上無機層和成為無機層的基底之有機層的組合之結構。

有機無機積層型阻氣膜中，通常，無機層 16 與成為無機層 16 的基底之有機層之組合的數量越多，越顯現優異的阻氣性。

又，保護有機層 19 係作為較佳的態樣而設置者。從而，本發明的阻氣膜亦可以利用不具有保護有機層 19 之結構。

亦即，本發明的阻氣膜係於支撐體 12 的表面具有成為無機層 16 的基底之有機層，且具有兩組以上無機層和成為無機層的基底之有機層的組合之結構，則可以利用各種層結構。

【0021】 於阻膜 10 中，支撐體 12 能夠利用於各種阻氣膜及各種積層型功能性薄膜等中被用作支撐體之各種公知的板狀物。

【0022】 作為支撐體 12，具體而言可較佳地例示包括聚乙烯(PE)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醯胺(PA)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚醯亞胺(PI)、透明聚醯亞胺、聚甲基甲基丙烯酸酯樹脂(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、環烯烴共聚物(COC)、環烯烴聚合物(COP)及三乙醯纖維素(TAC)等各種樹脂材料之薄膜(樹脂薄膜)。

【0023】 又，本發明中，可以將於該種樹脂薄膜的表面形成有保護層、黏結層、光反射層、防反射層、遮光層、平坦化層、緩衝層、

應力緩和層等用於獲得各種功能之層（膜）者，作為支撐體 12 而使用。

【0024】 關於支撐體 12 的厚度，依用途及形成材料等適當設定即可。

依本發明人的研究，支撐體 12 的厚度係 $5\sim 150\mu\text{m}$ 為較佳， $10\sim 100\mu\text{m}$ 為更佳。

藉由將支撐體 12 的厚度設為上述範圍而確保阻膜 10 的機械強度，並且，於阻膜 10 的輕量化、薄型化、撓性等方面為較佳。

【0025】 阻膜 10 中，於支撐體 12 上（表面）具有下層有機層 14。

下層有機層 14 係包括有機化合物之層，且基本上係使成為下層有機層 14 之單體、二聚物及寡聚物等硬化（交聯、聚合）者。

【0026】 本發明的阻膜 10 中，無機層 16 的下層的有機層作為用於在阻膜 10 中適當形成主要顯現阻氣性之無機層 16 之基底層而發揮功能。亦即，無機層 16 的下層的有機層係包埋無機層 16 的形成面的凹凸等，將無機層 16 的成膜面設為適合於無機層 16 的成膜之狀態者。

藉由具有該等成為基底之有機層，能夠去除在無機層 16 的形成面上如凹凸等痕跡那樣成為無機層 16 之無機化合物不易成膜之區域，且於無機層 16 的形成面的整個表面無間隙地形成適當的無機層 16。

從而，形成於支撐體 12 上之下層有機層 14 係包埋支撐體 12 的表面的凹凸及附著於支撐體 12 的表面之異物等，將無機層 16

的成膜面成為適合於無機層 16 的成膜之狀態者。

【0027】 阻膜 10 中，對下層有機層 14 的形成材料並無特別限定，能夠利用各種公知的有機化合物。

具體而言，可較佳地例示聚酯、(甲基)丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸-順丁烯二酸共聚物、聚苯乙烯、透明氟樹脂、聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、纖維素醯化物、聚胺酯、聚醚醚酮、聚碳酸酯、脂環式聚烯烴、聚芳酯、聚醚砜、聚砜、苐環改質聚碳酸酯、脂環改質聚碳酸酯、苐環改質聚酯及丙烯酸化合物等熱塑性樹脂、聚矽氧烷以及其他有機矽化合物的膜。該些可以同時使用複數個。

【0028】 其中，從玻璃轉變溫度及強度等優異等方面考慮，由自由基硬化性化合物和於官能基具有醚基之陽離子硬化性化合物中的至少一種聚合物構成之下層有機層 14 為較佳。

其中，尤其從折射率較低、且透明性較高及光學特性優異等方面考慮，作為下層有機層 14 而可較佳地例示以丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一種單體、二聚物及寡聚物等聚合物為主成分之丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂。

該些中，尤其可較佳地例示以二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(DPGDA)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA)、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(DPHA)等 2 官能以上、尤其 3 官能以上的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一種單體、二聚物及寡聚物等聚合物為主成分之丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂。又，使用複數

種該些丙烯酸樹脂及甲基丙烯酸樹脂中的至少一種亦為較佳。

【0029】 又，後述之中間有機層 18 中所使用之由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯聚合物亦可以作為下層有機層 14 而利用。

而且，後述之保護有機層 19 中所使用之接枝共聚物亦可以作為下層有機層 14 而利用。

【0030】 本發明的阻膜 10 中，形成於支撐體 12 上之下層有機層 14 的厚度以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計為 0.1 以下。亦即，本發明中，中間有機層 18 及下層有機層 14 滿足“中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度 ≤ 0.1 ”。

又，後面將進行陳述，本發明的阻膜 10 中，無機層 16 之間的中間有機層 18 的厚度為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

從而，本發明的阻膜 10 中，下層有機層 14 的厚度，於中間有機層 18 的厚度為最大 $0.5 \mu\text{m}$ 的情況下成為 $5 \mu\text{m}$ 以上，於中間有機層 18 的厚度為最小 $0.05 \mu\text{m}$ 的情況下亦成為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上。

具體而言，下層有機層 14 的厚度係 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 為較佳， $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 為更佳。

【0031】 本發明的阻膜 10 的特徵之一為，將無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 的厚度設為非常薄。

本發明的阻膜 10 中，相對於該等中間有機層 18，將下層有機層 14 的厚度設為，以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計為 0.1 以下。亦即，本發明的阻膜 10 中，將下層有機層 14 的厚度設為最低 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，且比中間有機層 18 足夠厚。本發

明的阻膜 10 具有該等結構，藉此，包埋支撐體 12 表面的凹凸及附著於支撐體 12 表面之異物，能夠使下層有機層 14 的表面亦即第 1 層無機層 16 的成膜面平坦化，能夠在整面無間隙地適當形成第 1 層無機層 16。

【0032】 下層有機層 14 的厚度以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計超過 0.1 的情況下，下層有機層 14 過薄，因此無法作為第 1 層無機層 16 的基底而充分地發揮功能，難以形成適當的第 1 層無機層 16。

【0033】 中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比，0.07 以下為較佳，0.05 以下為更佳。

又，將下層有機層 14 的厚度設為 10 μ m 以下為較佳，藉此能夠適當抑制由下層有機層 14 過厚引起之下層有機層 14 的裂紋及阻膜 10 的捲曲等問題的產生。

【0034】 該等下層有機層 14 藉由依據所形成之下層有機層 14 而形成包括有機化合物之層之公知的方法而形成（成膜）即可。

作為一例，下層有機層 14 藉由如下所謂之塗佈法而形成即可：製備含有有機溶劑、成為下層有機層 14 之有機化合物（單體、二聚物、三聚物、寡聚物及聚合物等）、界面活性劑、矽烷偶合劑、光聚合起始劑等之聚合性組成物（塗佈組成物），將該聚合性組成物進行塗佈並乾燥，進而，依需要，藉由紫外線照射等將聚合性組成物進行硬化（交聯）。

【0035】 又，下層有機層 14 藉由所謂的輥對輥而形成為較佳。以

下說明中，還將“輥對輥”稱為“RtoR”。

如眾所周知，RtoR 是指，將長形被成膜材料捲繞成輥狀而成之材料輥送出被成膜材料，沿長邊方向傳送被成膜材料的同時進行成膜，且將已成膜之被成膜材料捲繞成輥狀之製造方法。藉由利用 RtoR，可得到較高之生產力和生產效率。

【0036】 下層有機層 14 上形成第 1 層無機層 16，其上形成中間有機層 18，其上形成第 2 層無機層 16。

阻膜 10 中，無機層 16 係主要顯現作為目標之阻氣性者。

【0037】 無機層 16 的形成材料並無特別限定，藉由設為層狀，可以利用各種顯現阻氣性之無機化合物。

具體而言，可較佳地例示氧化鋁、氧化鎂、氧化鋇、氧化鋯、氧化鈦、氧化銦錫（ITO）等金屬氧化物；氮化鋁等金屬氮化物；碳化鋁等金屬碳化物；氧化矽、氮氧化矽、碳氧化矽、氮碳氧化矽等矽氧化物；氮化矽、氮碳化矽等矽氮化物；碳化矽等矽碳化物；該些的氮化物；該些兩種以上的混合物；及該些的含氮化合物等無機化合物。又，還能夠利用該些的兩種以上的混合物。

尤其，從透明性較高，又，能夠顯現優異的阻氣性的方面考慮，可較佳的利用氮化矽、氧化矽、氮氧化矽、氧化鋁及該些的兩種以上的混合物。其中，氮化矽在優異的阻氣性的基礎上透明性亦較高，因此可較佳地利用。

【0038】 關於無機層 16 的膜厚，依形成材料而適當確定能夠顯現作為目標的阻氣性的厚度即可。依本發明人的研究，無機層 16 的

厚度係 10~200nm 為較佳，15~100nm 為更佳，20~75nm 為特佳。

藉由將無機層 16 的厚度設為 10nm 以上，能夠形成穩定地顯現充分的阻氣性能之無機層 16。又，無機層 16 一般較脆，且若過厚，則具有產生龜裂、裂縫及剝離等之可能性，但藉由將無機層 16 的厚度設為 200nm 以下，能夠防止產生龜裂。

【0039】 另外，如前述，當具有複數個無機層 16 時，各無機層 16 的厚度可以相同，亦可以不同。又，各無機層 16 的形成材料可以相同，亦可以不同。

【0040】 阻膜 10 中，無機層 16 的形成方法並無特別限定，能夠依所形成之無機層 16 而利用各種公知的無機層（無機膜）的形成方法。

具體而言，無機層 16 藉由 CCP（Capacitively Coupled Plasma（電容耦合電漿））-CVD（chemical vapor deposition（化學氣相沈積））及 ICP（Inductively Coupled Plasma（電感耦合電漿））-CVD 等電漿 CVD、磁控濺射及反應性濺射等濺射、真空沉積等氣相成膜法形成即可。

無機層 16 亦藉由 RtoR 而形成為較佳。

【0041】 如前述，第 1 層無機層 16 上形成有中間有機層 18。而且，中間有機層 18 上形成有第 2 層無機層 16。

亦即，中間有機層 18 係用於將形成於其上之第 2 層無機層 16 適當形成的、成為無機層 16 的基底之有機層。

【0042】 中間有機層 18 係無機層 16 之間的有機層，換言之，係被無機層 16 挾持之有機層。

另外，如前述，本發明的阻氣膜係具有兩組以上成為基底之有機層和無機層的組合者。從而，例如，具有三組成為基底之有機層和無機層 16 的組合之情況下，無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 為 2 層，具有四組成為基底之有機層和無機層的組合之情況下，無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 為 3 層。

【0043】 在此，如前述，無機層 16 藉由電漿 CVD 等而形成。因此，中間有機層 18 上形成無機層 16 時，有時形成混合層，該混合層係中間有機層 18 藉由用於形成無機層 16 的電漿而被蝕刻，且於中間有機層 18 與上層的無機層 16 之間，中間有機層 18 的形成成分和無機層 16 的形成成分被混合而成的。關於該混合層，前述下層有機層 14 與其上層的第 1 層無機層 16 之間亦相同。

形成有該等混合層之情況下，中間有機層 18 與上層的無機層 16 的黏合力提高。

或者以提高中間有機層 18 與上層的無機層 16 的黏合力為目的，當形成無機層 16 時，可以有意形成混合層。該情況下，若將混合層的厚度設為 5nm 以上，則可獲得進一步適當提高黏合力的效果。另外，混合層的厚度係指具有無機層及有機層的形成材料該兩者之區域的最大厚度。然而，為了獲得必要之阻氣性，混合層的厚度為無機層 16 的厚度的 50%以下為較佳。

該等有意的混合層的形成及所形成之混合層的厚度，例如於

藉由電漿 CVD 而形成有機層之情況下，能夠藉由電漿激發功率的調節、施加於被成膜面側之偏壓功率的調節、原料氣體的組成及供給量的調節等而控制。

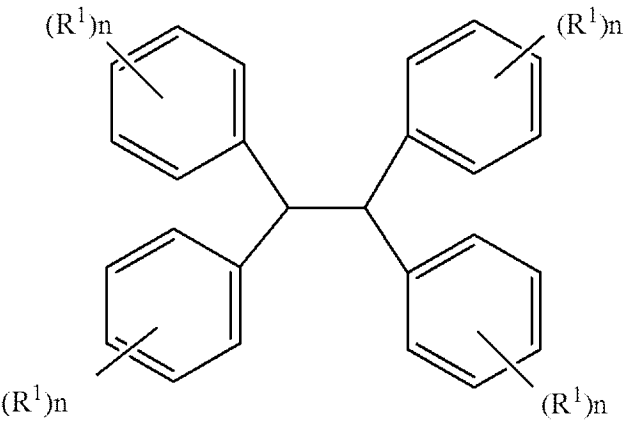
【0044】 本發明的阻膜 10 中，無機層 16 之間的有機層亦即中間有機層 18 的厚度為 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ ，如前述，中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比為 0.1 以下。

另外，如前述，有機層與上層的無機層之間形成有混合層之情況下，混合層被看作有機層的一部分。從而，於形成有混合層之情況下，中間有機層 18 及下層有機層 14 的厚度係包括混合層之厚度，有機層-混合層-無機層的積層體中，將存在有機層的形成材料之膜厚最厚的部分的膜厚設為中間有機層 18 及下層有機層 14 的厚度。

【0045】 又，中間有機層 18 包含由下述通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物。

通式（1）

[化學式 3]



通式(1)中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示0~5的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少1個包含(甲基)丙烯酸酯基。

【0046】而且，中間有機層18包含聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物或雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳，包含聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物及雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為更佳。

【0047】具體而言，中間有機層18係如下形成之層：製備出含有由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯，還含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯及雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯中的至少一方為較佳之聚合性組成物(塗佈組成物)，將所製備之聚合性組成物塗佈於無機層16上，將所塗佈之聚合性組成物進行加熱乾燥，進而，將聚合性組成物進行硬化(將有機化合物進行交聯(聚合))。

亦即，作為較佳態樣，形成中間有機層18之聚合性組成物除了含有由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯以外，還含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯及雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯之情況下，中間有機層18以由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯聚合物作為主成分(最大成分)，含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物、由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯和聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的聚合物、由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯和雙鍵當量為200以下的(甲基)丙烯酸酯的聚合物、聚胺酯(甲基)丙烯酸酯和雙鍵當量為200以

下的（甲基）丙烯酸酯的聚合物、由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯、聚胺酯（甲基）丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯的聚合物等。

【0048】 本發明的阻膜 10 具有該等結構，藉此實現了具有優異的阻氣性，又，無機層 16 之間的中間有機層 18 與中間有機層 18 的下層的無機層 16 的黏合力充分的阻膜 10。

【0049】 衆所周知，包括無機化合物之層與包括有機化合物之層的黏合力低。因此，如專利文獻 1 中亦記載，有機無機積層型阻氣膜中，藉由使形成有機層之聚合性組成物含有矽烷偶合劑等而確保有機層與下層的無機層的黏合力。

然而，依本發明人的研究，具有兩組以上成為基底之有機層和無機層 16 的組合之情況下，即使將矽烷偶合劑等添加於有機層中，形成於無機層 16 之間之中間有機層 18 有時未必充分地獲得與下層的無機層 16 的黏合力。

【0050】 亦即，如前述，通常，有機層藉由製備出含有成為有機層之有機化合物之聚合性組成物，並將該塗料進行乾燥和硬化而形成。

在此，於通常的有機無機積層型阻氣膜中，通常，有機層的厚度為 1~2 μm 左右。有機層具有該程度的厚度之情況下，於形成於無機層 16 上之有機層中，因聚合性組成物硬化時產生之應力而會導致與下層的無機層 16 的黏合力降低。

又，形成於無機層 16 之間之中間有機層 18 將無機層 16 形成

於其上。如前述，無機層 16 係藉由電漿 CVD 等而形成之、遠比有機層為高密度之層。因此，無機層 16 之間的中間有機層 18 不僅受到本身的應力，而且還會受到上層的無機層 16 的應力的影響，進而，將導致與下層的無機層 16 的黏合力降低。又，中間有機層 18 與上層的無機層 16 之間形成有前述混合層之情況下，中間有機層 18 與上層的無機層 16 的黏合力增強，因此導致從上層的無機層 16 受到之應力的影響變得更強，與下層的無機層 16 的黏合力進而減小。

因此，有機無機積層型阻氣膜中，導致設置於無機層 16 之間之中間有機層 18 與下層的無機層 16 之間的黏合力非常低。

【0051】 為避免該等不良情況，將設置於無機層 16 之間之中間有機層 18 設為較薄，以減小中間有機層 18 本身所具有之應力即可。

然而，為了充分地減小應力的影響，需要將中間有機層 18 設為非常薄。因此，導致於無機層 16 上不易在整面適當形成中間有機層 18。

【0052】 亦即，如前述，包括中間有機層 18 在內，有機層藉由如下所謂之塗佈法而形成：製備出含有成為有機層之有機化合物之聚合性組成物，將該聚合性組成物塗佈於形成面，並乾燥聚合性組成物，將乾燥後的聚合性組成物進行硬化。

基於塗佈法之有機層的成膜中，通常，聚合性組成物的乾燥藉由加熱而進行。藉由乾燥該聚合性組成物時的加熱，聚合性組成物膜進行軟化。被軟化之聚合性組成物膜的流動性提高。因此，中間

有機層 18 亦即聚合性組成物膜較薄的情況下，因膜的流動而導致產生所謂之凹陷，導致聚合性組成物膜並非適當地覆蓋下層的無機層 16 的整面之狀態。

【0053】 若在聚合性組成物中大量加入增稠劑，則能夠避免該等不良現象。作為增稠劑，通常，可利用聚胺酯系化合物。然而，通常，聚胺酯系化合物的耐電漿性低。

因此，中間有機層 18 包含大量的增稠劑之情況下，能夠形成整面覆蓋下層的無機層 16 之中間有機層，但藉由電漿 CVD 等而形成上層的無機層 16 時，包含於中間有機層 18 中之增稠劑被蝕刻，導致中間有機層 18 有很多缺陷，於上層不易形成適當的無機層 16。

【0054】 而且，後面將進行詳述，本發明的製造方法中，作為較佳態樣，藉由 RtoR 而形成無機層 16 及有機層。在此，本發明中，為了保護無機層 16，形成無機層 16 之後，於無機層 16 接觸到任意的構件之前，將保護膜 Gb 積層於無機層 16。又，形成中間有機層 18 時，於形成中間有機層 18 之前剝離保護膜 Gb，於任意的構件接觸到無機層 16 之前，於無機層 16 上塗佈形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

本發明的製造方法中，藉此能夠製造如下阻膜 10：其防止無機層 16 的損傷而最大限度地發揮無機層 16 所具有之較高的阻氣性，並具有非常高的阻氣性。

【0055】 保護膜 Gb 於形成無機層 16 之後，於真空中積層無機層

16，因此以非常高的黏合力積層於無機層 16。因此，為了形成中間有機層 18 而剝離保護膜 Gb，則導致保護膜 Gb 略微被轉印於無機層 16 的表面。

通常，保護膜 Gb 係 PE 及 PP 等聚烯烴製薄膜。若聚烯烴殘留於無機層 16 的表面，則因聚合性組成物的塗佈性降低而導致容易看到凹陷，進而，導致聚合性組成物膜不易適當地覆蓋下層的無機層 16 的整面之狀態。

【0056】相對於此，本發明的阻膜 10 將無機層 16 之間的中間有機層 18 的膜厚設為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，將中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比設為 0.1 以下。

又，中間有機層 18 包含由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯聚合物。亦即，本發明中，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯。

【0057】依本發明，中間有機層 18 為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 而充分薄，因此大幅降低基於中間有機層 18 的應力之與下層的無機層 16 的黏合力的減小，能夠確保中間有機層 18 與下層的無機層 16 的黏合力。

另外，中間有機層 18 形成於藉由電漿 CVD 等而形成於成為基底之有機層上之無機層 16 上，厚度為 $0.05 \mu\text{m}$ 亦可以充分地包埋下層的無機層 16 的凹凸等，能夠適當顯現作為用於適當形成上層的無機層 16 的基底層。

【0058】若中間有機層 18 的厚度小於 $0.05 \mu\text{m}$ ，則導致作為無機

層 16 的基底層的功能並不充分，無法於上層形成適當的無機層 16，導致無法獲得目標阻氣性。

相反地，若中間有機層 18 的膜厚超過 $0.5\mu\text{m}$ ，則導致中間有機層 18 的應力增大，與下層的無機層 16 之間無法獲得充分的黏合力。

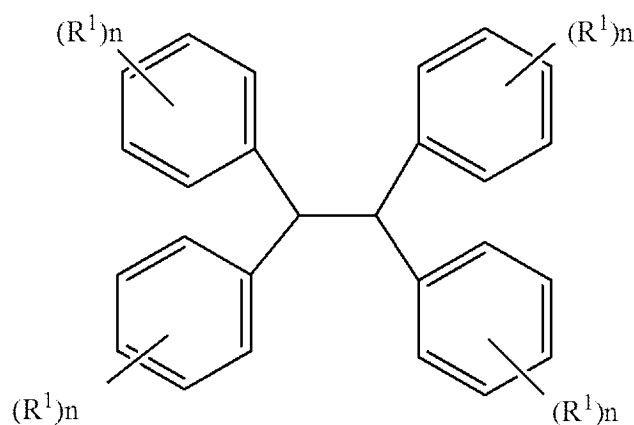
依本發明人的研究，中間有機層 18 的膜厚， $0.25\sim 0.15\mu\text{m}$ 為較佳， $0.4\sim 0.1\mu\text{m}$ 為更佳。

【0059】 另外，本發明中，於具有複數個中間有機層 18 之情況下，中間有機層 18 的厚度可以完全相同，亦可以存在厚度不同之中間有機層 18。

【0060】 又，如前述，中間有機層 18 含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物。亦即，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯。

通式（1）

[化學式 4]



通式（1）中， R^1 表示取代基，分別可以相同，亦可以不同。
 n 表示 $0\sim 5$ 的整數，分別可以相同，亦可以不同。但 R^1 中的至少

1 個包含（甲基）丙烯醯基。

【0061】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的黏度高，而且，聚合物的耐電漿性亦高。

因此，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，藉此，即使在為了乾燥而加熱之狀態下，聚合性組成物亦可保持充分的黏度。其結果，即使形成中間有機層 18 之聚合性組成物膜較薄，亦不會產生凹陷。因此，設為形成中間有機層 18 之聚合性組成物適當覆蓋下層的無機層 16 的整面之狀態，能夠整面覆蓋無機層 16 的上方而形成適當的中間有機層 18。又，藉由電漿 CVD 等而於上層形成無機層 16 時，中間有機層 18 亦可以具有充分的耐電漿性，因此遍及整面能夠形成沒有缺陷等的適當的無機層 16。

尤其，藉由使用由通式（1）表示之 4 官能以上的（甲基）丙烯酸酯，於聚合性組成物的黏度的提高及耐電漿性方面可獲得進一步較佳的效果。

【0062】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯中，作為 R^1 的取代基，可列舉包括 $-CR^2_2-$ （ R^2 為氫原子或取代基）、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、伸苯基、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-NR^3-$ （ R^3 為氫原子或取代基）、 $-CR^4=CR^5-$ （ R^4 、 R^5 分別為氫原子或取代基）的 1 個以上與聚合性基的組合之基團，包括 $-CR^2_2-$ （ R^2 為氫原子或取代基）、 $-CO-$ 、 $-O-$ 及伸苯基的 1 個以上與（甲基）丙烯醯基的組合之基團為較佳。

R^2 為氫原子或取代基，較佳為氫原子或羟基。

R^1 中的至少 1 個包含羥基為較佳。

R^1 中的至少 1 個分子量係 10~250 為較佳，70~150 為更佳。

作為 R^1 所鍵結之位置，至少與對位鍵結為較佳。

n 表示 0~5 的整數，0~2 整數為較佳，0 或 1 為更佳，均係 1 為進一步較佳。

【0063】 由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯中， R^1 中的至少 2 個係相同結構為較佳。進而， n 均係 1，且 4 個 R^1 中的至少每 2 個分別係相同結構為更佳， n 均係 1，且 4 個 R^1 係相同結構為進一步較佳。

由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯中，(甲基) 丙烯醯基的數量，2 個以上為較佳，3 個以上為更佳，4 個以上尤為佳。亦即，如前述，由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯為 4 官能以上的甲基丙烯酸酯尤為佳。

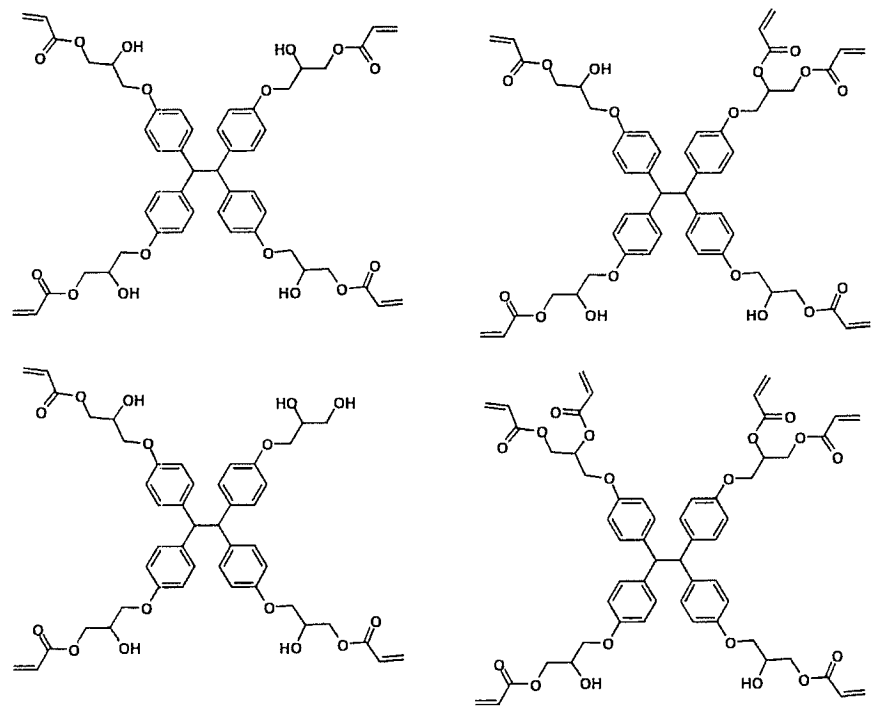
又，由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯具有之 (甲基) 丙烯醯基的數量的上限並無特別的限定，但 8 個以下為較佳，6 個以下為更佳。

由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯的分子量，600~1400 為較佳，800~1200 為更佳。

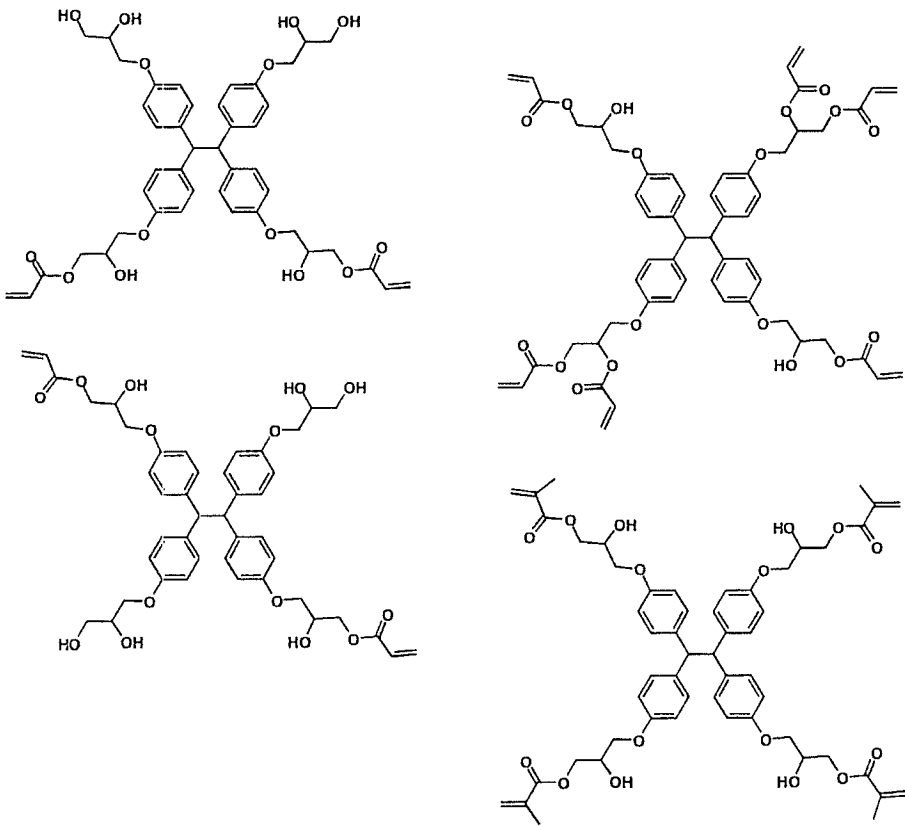
【0064】 以下，示出由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯的具體例，但由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯並不限定於此。又，以下 (甲基) 丙烯酸酯中，示出通式 (1) 的 4 個 n 均為 1 的情況，但還例示通式 (1) 的 4 個 n 中的 1 個或 2 個或 3 個係 0 者及通式

(1) 的 4 個 n 中的 1 個或 2 個或 3 個以上係 2 個以上者 (於 1 個環中鍵結有 2 個以上的 R^1 者) 來作為由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯。

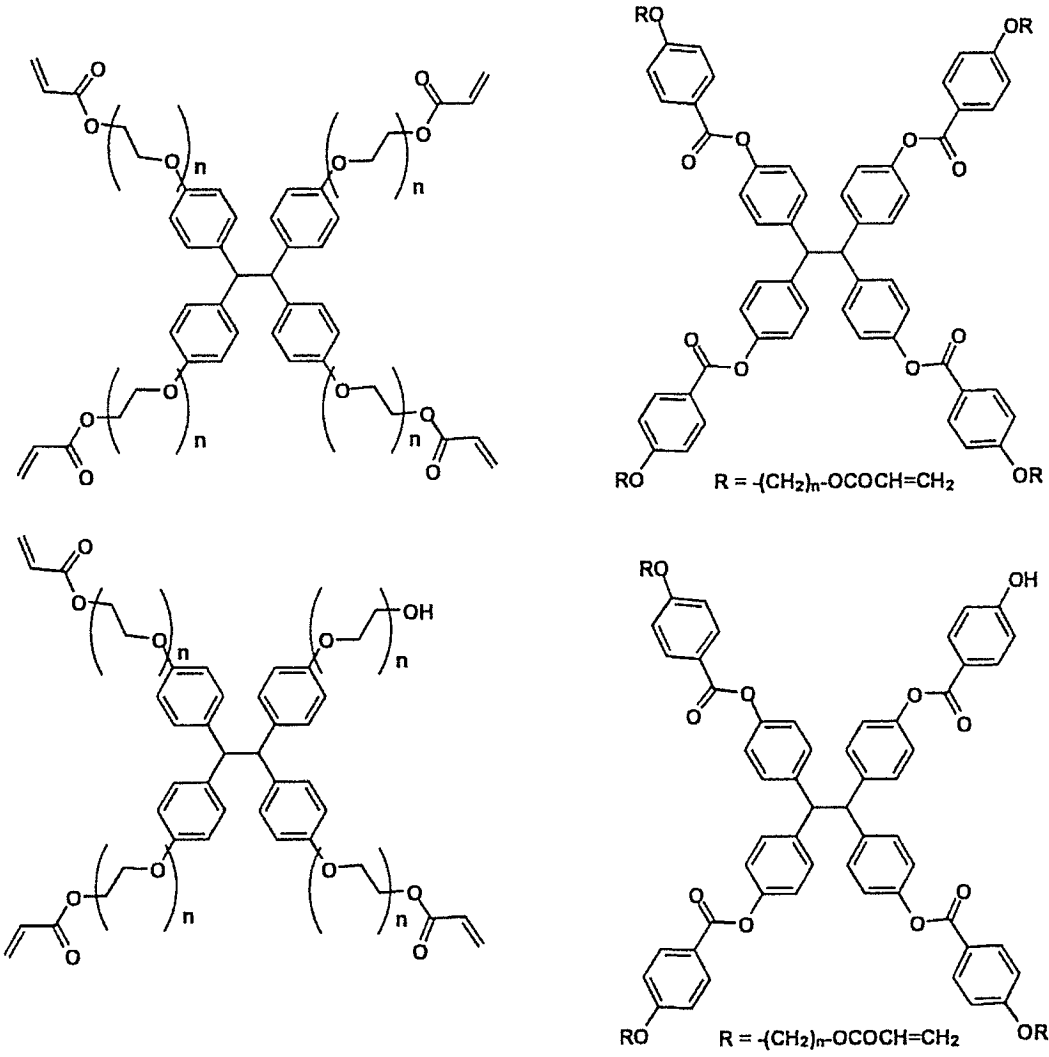
【0065】 [化學式 5]



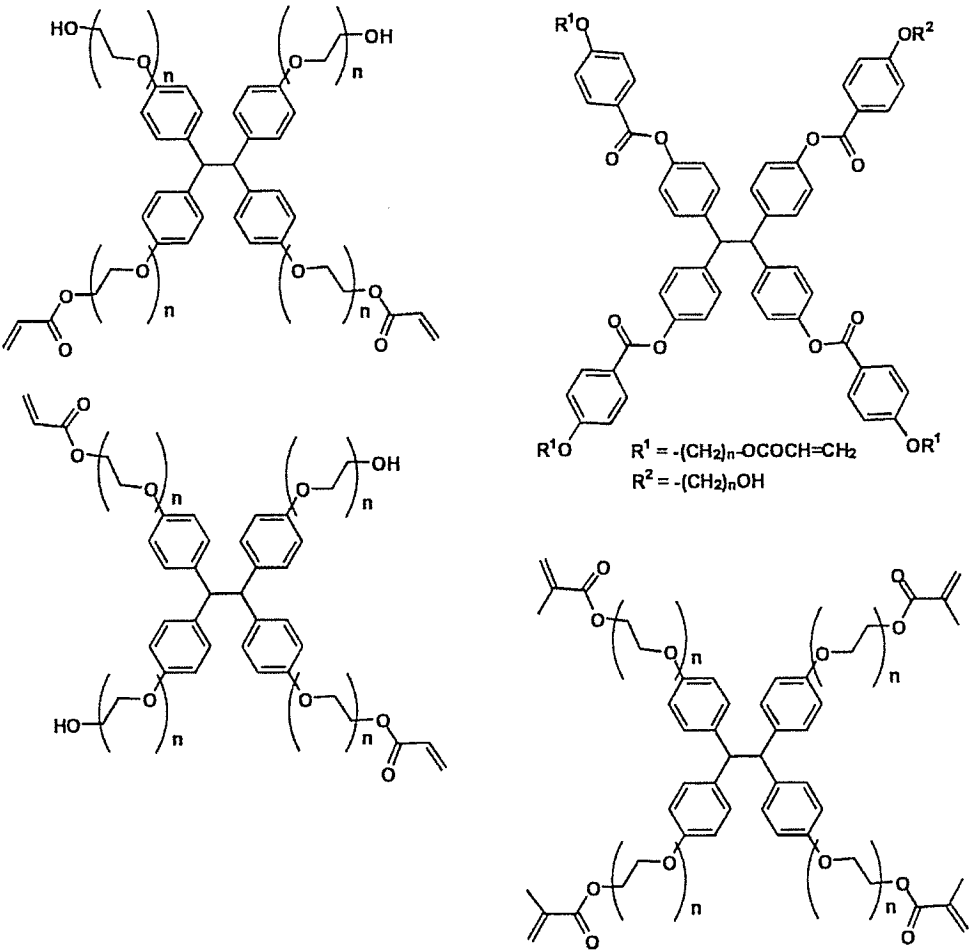
【0066】 [化學式 6]



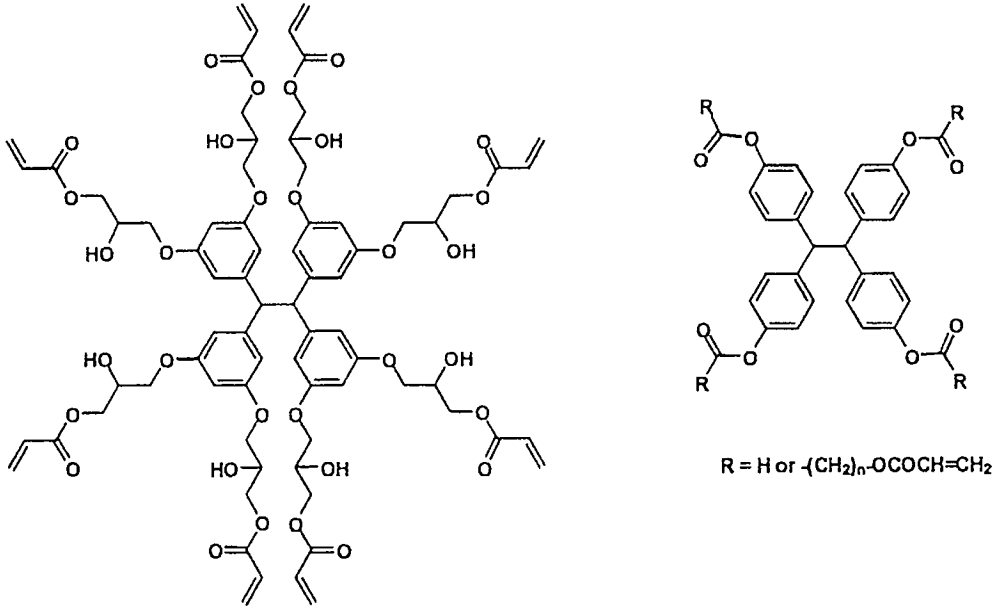
【0067】 [化學式 7]



【0068】 [化學式 8]



【0069】 [化學式 9]



【0070】 由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，作為市售品而能

夠得到例如 Shin-Nakamura Chemical Co,Ltd.製 NK 寡聚物 EA-8720 等。又，由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯能夠藉由公知的 1,1,2,2-四苯乙烷衍生物的合成方法而合成。另外，可以同時使用複數種由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯。

作為一例，由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯，能夠藉由 Williamson(威廉姆遜)的醚合成法亦即通常公知的方法而合成。具體而言，作為原料化合物，能夠使用 1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷和(甲基)丙烯酸鹵代烷，使氫化鈉、叔丁醇鉀等強鹼進行作用而合成。

通常，於該些(甲基)丙烯酸酯進行反應時，還生成與作為目標之(甲基)丙烯酸酯單體不同的異構體等。當欲分離該些異構體之情況下，能夠藉由管柱層析法而分離。

【0071】 由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯聚合物係 T_g(玻璃轉變溫度)為 200℃ 以上為較佳。

由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯聚合物的 T_g 設為 200℃ 以上，藉此提高中間有機層 18 的耐電漿性而能夠形成適當的無機層 16，並能夠得到阻氣性更高的阻膜 10。另外，本發明中，T_g 藉由差示掃描量熱分析，並依照 JIS(Japanese Industrial Standards: 日本工業標準)K 7121 而測定即可。又，T_g 可以利用目錄等中所記載之數值。

【0072】 中間有機層 18 含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳。亦即，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有聚胺酯(甲基)

丙烯酸酯為較佳。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉此提高聚合性組成物的黏度，即使為了乾燥而進行了加熱之狀態下，聚合性組成物亦能夠保持高黏度，並可以防止聚合性組成物的凹陷，於下層的無機層 16 的整面形成適當的中間有機層 18。

【0073】 聚胺酯（甲基）丙烯酸酯可以利用公知的各種物質。

作為一例，例示出如下接枝共聚物：其將丙烯酸聚合物作為主鏈，作為側鏈，具有末端為丙烯醯基的聚胺酯聚合物及末端為丙烯醯基的聚胺酯寡聚物中的至少一種。

而且，作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，還可以適當地利用具有第骨架之化合物。

又，作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，還較佳地例示出先前於下層有機層 14 例示出之 2 官能以上的（甲基）丙烯酸酯的主鏈部分為聚胺酯之化合物。

另外，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯可以同時使用複數個。

【0074】 作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉由使用該些化合物，尤其使用最先例示出之接枝共聚物，能夠適當地獲得形成中間有機層 18 之聚合性組成物的增黏效果，從而，能夠於下層的無機層 16 的整面形成良好之中間有機層 18。

又，作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉由使用具有第骨架之化合物，能夠提高中間有機層 18 的 Tg 而提高耐電漿性，因此可以

形成適當的無機層 16，並能夠得到阻氣性更高的阻膜 10。

【0075】 聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯為較佳。藉由使用 6 官能以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，提高中間有機層 18 的 Tg 而提高中間有機層 18 的耐電漿性，從而能夠形成適當的無機層 16，並能夠得到阻氣性更高的阻膜 10。

【0076】 又，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯於 25℃ 下之黏度為 50Pa·s 以上為較佳。藉由使用 25℃ 下之黏度為 50Pa·s 以上的聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，適當地獲得形成中間有機層 18 之聚合性組成物的增黏效果，從而，能夠於下層的無機層 16 的整面形成良好之中間有機層 18。

另外，本發明中，至於黏度，依照 JIS Z8803 於 25℃ 下測定基於 B 型黏度計之轉速 60rpm(Revolution per Minute：每分鐘轉速) 下之黏度即可。

【0077】 而且，聚胺酯（甲基）丙烯酸酯係重量平均分子量為 10000 以上的聚合物為較佳。作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，藉由使用重量平均分子量為 10000 以上的聚合物，同樣適當地獲得形成中間有機層 18 之聚合性組成物的增黏效果，從而，能夠於無機層 16 的整面形成適當的中間有機層 18。

另外，本發明中，關於聚合物的重量平均分子量 (Mw)，藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 而作為聚苯乙烯 (PS) 換算的分子量來測定即可。更具體而言，關於重量平均分子量，使用 HLC-8220 (TO

SOH CORPORATION 製)，作為管柱而使用 TSKgel Super AWM—H (TOSOH CORPORATION 製、6.0mmID×15.0cm)，且作為溶離液而使用 10mmol/L 的溴化鋰 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 溶液而求出即可。

聚合物等的重量平均分子量可以利用目錄等中所記載之數值。

【0078】聚胺酯(甲基)丙烯酸酯可以使用市售品。

作為聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的市售品，作為一例，可例示出 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR600、ACRIT 8DK2030、Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製 U-6HA、U-6LPA、U-15HA 等。

【0079】如前述，中間有機層 18 含有雙鍵當量(丙烯酸當量)為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯聚合物為較佳。亦即，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有雙鍵當量(丙烯酸當量)為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯為較佳。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯，藉此使形成中間有機層 18 時的硬化，亦即，各聚合性化合物的聚合穩定，從而，能夠形成品質更穩定之中間有機層 18。

【0080】雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯可以利用前述 T MPTA 及 DPHA 等所有公知的雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯。雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯可以同時使用複數個。

(甲基)丙烯酸酯的雙鍵當量由化合物的化學式算出即可。又，無法由化學式算出(甲基)丙烯酸酯的雙鍵當量之情況下，藉由公知的方法來測定雙鍵當量即可。而且，(甲基)丙烯酸酯的雙鍵當量可以利用目錄等中所記載之數值。

【0081】如前述，中間有機層 18 藉由如下步驟而形成：製備將由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯溶解或分散於溶劑(solvent)而成之聚合性組成物，並將該聚合性組成物塗佈於無機層 16 的表面，加熱聚合性組成物而進行乾燥之後，例如藉由照射紫外線而聚合(硬化)聚合性組成物。

中間有機層 18 藉由如下步驟而形成為較佳：製備將由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯與聚胺酯(甲基)丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的(甲基)丙烯酸酯中的至少一種溶解或分散於溶劑(solvent)而成之聚合性組成物，將該聚合性組成物同樣地進行塗佈、進行加熱乾燥之後，藉由進行聚合而形成。

另外，溶劑使用適當選擇能夠溶解或分散各成分者即可。又，中間有機層 18 亦以 RtoR 而形成為較佳。

【0082】在此，形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，由通式(1)表示之(甲基)丙烯酸酯的含量，50～90 質量%為較佳，60～80 質量%為更佳。

又，形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，聚胺酯(甲基)丙烯酸酯的含量，0.1～5 質量%為較佳，0.5～2 質量%為更佳。

而且，形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，雙鍵當量為 2

00 以下的（甲基）丙烯酸酯的含量，5～45 質量%為較佳，10～35 質量%為更佳。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，藉由將該些成分的含量設為該範圍，能夠形成耐電漿性良好，且整面覆蓋下層的無機層 16 之適當的中間有機層 18。

【0083】 形成中間有機層 18 之聚合性組成物中，依需要，可以添加矽烷偶合劑及光聚合起始劑中的至少一種。

矽烷偶合劑及光聚合起始劑根據聚合性組成物含有之成分等，可以利用公知的化合物及市售品等各種物質。

矽烷偶合劑及光聚合起始劑對形成中間有機層 18 之聚合性組成物的添加量，根據矽烷偶合劑及光聚合起始劑的種類等適當地設定即可。

【0084】 形成中間有機層 18 之聚合性組成物於 25℃ 下之黏度，1 Pa·s 以上為較佳，5Pa·s 以上為更佳。

藉由將形成中間有機層 18 之聚合性組成物於 25℃ 下之黏度設為 1Pa·s 以上，防止聚合性組成物的凹陷，從而，能夠於下層的無機層 16 的整面形成良好之中間有機層 18。

【0085】 第 2 層無機層 16 上形成有保護有機層 19。

保護有機層 19 係作為較佳態樣而設置者，係對阻膜 10 施加了壓力及機械力等之情況下，還保護無機層 16 而用於防止無機層 16 損傷之層。

【0086】 作為保護有機層 19，可以利用各種於前述下層有機層 14

中例示者及於中間有機層 18 中例示者。

【0087】 又，保護有機層 19 中還可以利用如下接枝共聚物的聚合物：其將丙烯酸聚合物作為主鏈，作為側鏈，具有末端為丙烯醯基的聚胺酯聚合物及末端為丙烯醯基的聚胺酯寡聚物中的至少一種。該等接枝共聚物還可以適當地利用市售品。接枝共聚物的市售品，作為一例而例示出 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR 930。

又，保護有機層 19 中使用該等接枝共聚物之情況下，同時使用 3 官能以上的（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸酯聚合物中的至少一種亦較佳。藉由使用接枝共聚物、3 官能以上的（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸酯聚合物中的至少一種形成保護有機層 19，能夠形成硬度高且無機層 16 的保護性能優異之保護有機層 19。

【0088】 而且，作為保護有機層 19，亦可以適當地利用含有該接枝共聚物的聚合物、由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯聚合物及接枝共聚物與由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯的聚合物之保護有機層 19。

亦即，作為保護有機層 19，亦可以適當地利用由含有該接枝共聚物和由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之聚合性組成物形成之保護有機層 19。

【0089】 保護有機層 19 的厚度依據形成材料等適當地設定可獲得作為目標之保護性能之厚度即可。

依本發明人的研究，保護有機層 19 的厚度，0.5～5 μ m 為較

佳，1~3 μm 為更佳。

【0090】 保護有機層 19 亦與其他有機層同樣地，使用含有溶劑、成為保護有機層 19 之有機化合物、界面活性劑、矽烷偶合劑、光聚合起始劑等之聚合性組成物，並藉由塗佈法而能夠形成。

又，保護有機層 19 亦藉由 RtoR 而形成為較佳。

【0091】 以下，參考圖 2 及圖 3 的示意圖而對本發明的阻氣膜的製造方法的一例進行說明。

【0092】 圖 2 所示之裝置係形成有機層之有機成膜裝置 20。有機成膜裝置 20 係藉由 RtoR 而形成有機層者，且沿長邊方向傳送長形支撐體（被成膜材料）的同時塗佈成為有機層之聚合性組成物並乾燥之後，藉由光照射而硬化聚合性組成物（使有機化合物聚合（交聯）），在無機層 16 上形成下層有機層 14 及中間有機層 18，或者還形成保護有機層 19。

作為一例，圖示例的有機成膜裝置 20 具有塗佈部 26、乾燥部 28、光照射部 30、旋轉軸 32、捲取軸 34、傳送輥對 36 及 38。

【0093】 另外，圖 3 所示之裝置係形成無機層 16 之無機成膜裝置 24。無機成膜裝置 24 亦係藉由 RtoR 而形成無機層 16 者，且沿長邊方向傳送形成有機層之長形支撐體的同時，於下層有機層 14 上形成無機層 16，又，在中間有機層 18 上形成無機層 16。

圖示例的無機成膜裝置 24 具有供給室 50、成膜室 52 及捲取室 54。供給室 50 與成膜室 52 藉由具有開口 76a 之隔壁 76 而分離，且成膜室 52 與捲取室 54 藉由具有開口 78a 之隔壁 78 而分

離。

【0094】 製作阻膜 10 時，首先，捲繞長形支撐體 12 而成之材料輥 42 被裝填到旋轉軸 32。

若材料輥 42 被裝填到旋轉軸 32，則支撐體 12 從材料輥 42 被引出，並經由傳送輥對 36 並通過塗佈部 26、乾燥部 28 及光照射部 30，且經由傳送輥對 38 並通過而到達捲取軸 34 的規定的傳送路徑。

【0095】 從材料輥 42 被引出之支撐體 12 藉由傳送輥對 36 而被傳送到塗佈部 26，且於表面塗佈形成基底有機層 14 之聚合性組成物。塗佈部 26 將形成下層有機層 14 之聚合性組成物對隨後形成之中間有機層 18 塗佈成，下層有機層 14 的膜厚成為以中間有機層 18 的厚度/下層有機層 14 的厚度之比計為 0.1 以下的目標膜厚。

如前述，成為基底有機層 14 之塗佈組成物係包含有機溶劑、成為基底有機層 14 之有機化合物、界面活性劑、矽烷偶合劑及光聚合起始劑等者。

又，塗佈部 26 中的聚合性組成物的塗佈能夠利用各種模塗法、浸塗法、氣刀刮塗法、簾式塗佈法、輥塗法、線棒塗佈法、凹版塗佈法等公知的方法。

【0096】 接著，塗佈有成為基底有機層 14 之聚合性組成物之支撐體 12 藉由乾燥部 28 而被加熱，聚合性組成物被加熱。

乾燥部 28 具有從表面側（聚合性組成物側）加熱而進行乾燥

之乾燥部 28a 和從背面側（支撐體 12 側）加熱而進行乾燥之乾燥部 28b，且從表面側和背面側這兩側加熱，進行聚合性組成物的乾燥。

關於乾燥部 28 中的加熱，藉由對板狀物進行加熱之公知的方法進行即可。例如，表面側的乾燥部 28a 係溫風乾燥部，且背面側的乾燥部 28b 係加熱輥（具有加熱機構之傳送輥）。

【0097】 成為下層有機層 14 之聚合性組成物被乾燥之支撐體 12，接著，藉由光照射部 30 而被照射紫外線。藉由照射紫外線，聚合性組成物被硬化（有機化合物被交聯（聚合））而形成下層有機層 14。另外，依需要，成為下層有機層 14、中間有機層 18 及保護有機層 19 之聚合性組成物的硬化，可以於氮環境等惰性環境下進行。

【0098】 形成有下層有機層 14 之支撐體 12 藉由傳送輥對 38 而被傳送，並藉由捲取軸 34 而捲繞成輥狀。以下說明中，將形成有下層有機層 14 之支撐體 12 亦稱作“支撐體 12a”。

【0099】 在此，有機成膜裝置 20 中，若形成了下層有機層 14，則於傳送輥對 38 中，將從供給輥 48 送出之保護膜 Ga 積層於所形成之下層有機層 14 上，保護下層有機層 14。

作為保護膜 Ga 及後述之保護膜 Gb，通常，使用 PE 薄膜及 PP 薄膜等聚烯烴製薄膜。

【0100】 支撐體 12a 接著被捲取於捲取軸 34。若規定長度的下層有機層 14 的形成結束，則支撐體 12a 依需要被切斷，被設為捲繞支撐體 12a 而成之材料輥 46a。

【0101】 捲繞支撐體 12a（形成有下層有機層 14 之支撐體 12）而成之材料輥 46a，接著，為了形成第 1 層無機層 16 而被供給到無機成膜裝置 24。

被供給到無機成膜裝置 24 之材料輥 46a 被裝填到供給室 50 的旋轉軸 56。

若材料輥 46a 被裝填到旋轉軸 56，則支撐體 12a 從材料輥 46a 被引出，且通過從供給室 50 經由成膜室 52 而到達捲取室 54 的捲取軸 58 的規定路徑。

若支撐體 12a 通過規定路徑，則驅動供給室 50 的真空排氣機構 61、成膜室 52 的真空排氣機構 74 及捲取室 54 的真空排氣機構 82，對無機成膜裝置 24 的內部施加規定壓力。

【0102】 無機成膜裝置 24 的內部成為規定壓力，則開始進行支撐體 12a 的傳送。從材料輥 46a 送出之支撐體 12a 藉由傳送輥 60 被引導而被傳送到成膜室 52。

被傳送到成膜室 52 之支撐體 12a 被引導至傳送輥 68 而被捲繞在滾筒 62，且被滾筒 62 支撐而向規定路徑被傳送的同時藉由成膜機構 64 例如藉由 CCP-CVD 而形成第 1 層無機層 16。另外，形成無機層 16 時，於無機層 16 的形成之前，於傳送輥 68 剝離積層在下層有機層 14 上之保護膜 Ga，且藉由回收輥 70 回收。

關於無機層 16，依所形成之無機層 16，藉由 CCP-CVD 及 IC P-CVD 等電漿 CVD、磁控濺射及反應性濺射等濺射、真空沉積等基於公知的氣相沉積法的成膜方法進行即可，該方面與前述相同。

從而，所使用之原料氣體（處理氣體）及成膜條件等依所形成之無機層 16 及膜厚等而適當設定及選擇即可。

【0103】 形成無機層 16 之支撐體 12a 被引導至傳送輥 72 而被傳送到捲取室 54。以下說明中，將形成有無機層 16 之支撐體 12a 亦稱作“支撐體 12b”。

在此，於無機成膜裝置 24 中，於傳送輥 72 將從供給輥 73 送出之保護膜 Gb 積層於無機層 16 上而保護無機層 16。

【0104】 被傳送到捲取室 54 之支撐體 12b 藉由捲取軸 58 而被捲取。

若無機層 16 的形成結束，則向無機成膜裝置 24 的所有室導入被潔淨化之乾燥空氣而連通大氣。然後，依需要而被切斷，且作為捲繞支撐體 12b 而成之材料輥 46b，從無機成膜裝置 24 的捲取室 54 取出。

【0105】 捲繞支撐體 12b（形成有下層有機層 14 及無機層 16 之支撐體 12）而成之材料輥 46b，為了形成中間有機層 18 而再次被供給到有機成膜裝置 20。

捲繞支撐體 12b 而成之材料輥 46b 與前述下層有機層 14 的形成相同被裝填到旋轉軸 32，接著，支撐體 12b 從材料輥 46b 被引出而通過到達捲取軸 34 之規定傳送路徑。

【0106】 與下層有機層 14 的形成同樣地，有機成膜裝置 20 中，沿長邊方向傳送支撐體 12b 的同時，於塗佈部 26 中，將形成中間有機層 18 之聚合性組成物塗佈於無機層 16 上。

另外，無機層 16 上形成中間有機層 18 之情況下，於塗佈聚合性組成物之前，於傳送輥對 36 剝離積層在無機層 16 上之保護膜 Gb，且藉由回收輥 49 回收。此時，如前述，有可能於無機層 16 的表面殘留從保護膜 Gb 剝離之聚烯烴。

【0107】 如前述，形成中間有機層 18 之聚合性組成物係將由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯，進而，將聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的 (甲基) 丙烯酸酯中的至少一方為較佳，進而，依需要，將矽烷偶合劑及光聚合起始劑等溶解或分散於溶劑而成者。

塗佈部 26 將該聚合性組成物塗佈成所形成之中間有機層 18 的膜厚成為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的目標膜厚。

【0108】 接著，於乾燥部 28 中，加熱聚合性組成物而進行乾燥。在此，形成中間有機層 18 之聚合性組成物含有由通式 (1) 表示之 (甲基) 丙烯酸酯，含有聚胺酯 (甲基) 丙烯酸酯及雙鍵當量為 200 以下的 (甲基) 丙烯酸酯中的至少一方者為較佳。因此，聚合性組成物即使為乾燥而被加熱，亦保持充分的黏度。

藉此，如前述，所形成之中間有機層 18 的膜厚變得非常薄為 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，而且，從保護膜 Ga 剝離之聚烯烴殘留在無機層 16 的表面，亦不會生成聚合性組成物的凹陷，而整面覆蓋無機層 16 的表面，能夠適當地乾燥形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

【0109】 形成中間有機層 18 之聚合性組成物經過乾燥之支撐體 12b，接著，於光照射部 30 被照射紫外線等，聚合性組成物被硬化

額形成中間有機層 18。以下說明中，將形成有中間有機層 18 之支撐體 12b 亦稱作“支撐體 12c”。

支撐體 12c 藉由捲取軸 34 而捲取成輥狀。

另外，與下層有機層 14 的形成同樣地，有機成膜裝置 20 中，於傳送輥對 38 中將從供給輥 48 送出之保護膜 Ga 積層於中間有機層 18 上，保護中間有機層 18。

若規定長度的中間有機層 18 的形成結束，則與前述同樣地，支撐體 12c 依需要被切斷之後，被設為捲繞支撐體 12c 而成之材料輥 46c。

【0110】 捲繞支撐體 12c（形成有下層有機層 14、無機層 16 及中間有機層 18 之支撐體 12）而成之材料輥 46c，為了形成第 2 層無機層 16 而再次被供給到圖 3 所示之無機成膜裝置 24。

無機成膜裝置 24 中，材料輥 46c 與前述同樣地被裝填於供給室 50 的旋轉軸 56。

若材料輥 46c 被裝填於旋轉軸 56，則支撐體 12c 從材料輥 46c 被引出，通過從供給室 50 經由成膜室 52 而到達捲取室 54 的捲取軸 58 之規定路徑。若使支撐體 12c 通過規定路徑，則與前述同樣地各室成為規定壓力，開始進行支撐體 12c 的傳送。

支撐體 12c 與前述同樣地於規定路徑被傳送的同時，於成膜室 52 中保護膜 Ga 被剝離，第 2 層無機層 16 形成於中間有機層 18 上，於所形成之無機層 16 上積層保護膜 Gb。形成了第 2 層無機層 16 之支撐體 12c 被傳送到捲取室 54，並捲取於捲取軸 58。以

下說明中，將形成有第 2 層無機層 16 之支撐體 12c 亦稱作“支撐體 12d”。

若第 2 層無機層 16 的形成結束，則與前述同樣地無機成膜裝置 24 與連通大氣，支撐體 12d 依需要而被切斷，被設為捲繞支撐體 12d 而成之材料輥 42d，並從捲取室 54 被取出。

【0111】 捲繞支撐體 12d 而成之材料輥 42d 為了形成保護有機層 19 而再次被供給到有機成膜裝置 20。

另外，如前述，形成三組以上成為基底之有機層和無機層的組合之情況下，亦即形成兩組以上中間有機層 18 和無機層 16 的組合之情況下，依據所形成之中間有機層 18 和無機層 16 的組合的數量，重複進行該等中間有機層 18 和無機層 16 的形成即可。

【0112】 捲繞支撐體 12d（形成有下層有機層 14、無機層 16、中間有機層 18 及無機層 16 之支撐體 12）而成之材料輥 42d，與前述同樣地被裝填到旋轉軸 32，接著，支撐體 12d 被引出，並通過到達捲取軸 34 之規定傳送路徑。

支撐體 12d 與前述同樣地被傳送到規定路徑的同時，首先，於傳送輥對 36 剝離保護膜 Gb，於塗佈部 26，將成為保護有機層 19 之聚合性組成物塗佈於第 2 層無機層 16 上。如前述，成為保護有機層 19 之塗佈組成物係包含有機溶劑、成為保護有機層 19 之有機化合物、界面活性劑、矽烷偶合劑、光聚合起始劑等者。

被塗佈聚合性組成物之支撐體 12d，接著，於乾燥部 28 乾燥成為保護有機層 19 之聚合性組成物，而且，於光照射部 30 被照

射紫外線等，成為保護有機層 19 之聚合性組成物被硬化而形成保護有機層 19。

形成有保護有機層 19 之支撐體 12d，亦即，阻膜 10 藉由捲取軸 34 而捲取成輓狀。

【0113】 以上，對本發明的阻氣膜及阻氣膜的製造方法進行了詳細說明，但本發明並不限定於上述實施例，於不脫離本發明的宗旨之範圍，當然可以進行各種改良或變更。

[實施例]

【0114】 以下，列舉本發明的具體實施例來對本發明進行進一步詳細的說明。

[實施例 1]

<<支撐體>>

作為支撐體 12，使用了寬度 1000mm、厚度 100 μ m、長度 100m 的 PET 薄膜（TOYOBO CO.,LTD.製 COSMOSHINE A4300）。

【0115】 <<下層有機層 14 的形成>>

準備 TMPTA（DAICEL-ALLNEX LTD.製）及光聚合起始劑（Lamberti 公司製、ESACURE KTO46），以質量比成為 95:5 之方式進行稱量，並將該些以固體成分濃度成為 15 質量%之方式溶解於甲基乙基酮（MEK）而製備了形成下層有機層 14 之聚合性組成物。

對如圖 2 所示的有機成膜裝置 20 的塗佈部 26 的規定位置填充了形成下層有機層 14 之聚合性組成物。又，將支撐體 12 捲繞

成輥狀而成之材料輥 42 裝填到旋轉軸 32 而將支撐體 12 插通到規定的傳送路徑。進而，將捲繞 PE 製保護膜 Ga 而成之供給輥 48 裝填到規定位置而於傳送輥對 38 中積層於下層有機層 14。

【0116】 有機成膜裝置 20 中，沿長邊方向傳送支撐體 12 的同時藉由塗佈部 26 塗佈聚合性組成物，且於乾燥部 28 乾燥了聚合性組成物。塗佈部 26 中使用了模塗佈機。將乾燥部 28 中的加熱溫度設為 50°C ，且將通過時間設為 3 分鐘。

然後，於光照射部 30 照射紫外線(累積照射量約 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$)而使聚合性組成物硬化來形成了下層有機層 14。傳送輥對 38 中，於下層有機層 14 的表面積層保護膜 Ga 之後，捲取而製成捲繞形成有下層有機層 14 之支撐體 12(支撐體 12a)而成之材料輥 46a。下層有機層 14 的厚度為 $5\mu\text{m}$ (5000nm)。

【0117】 <<第 1 層無機層 16 的形成>>

將捲繞有支撐體 12a (形成有下層有機層 14 之支撐體 12)之材料輥 46a 裝填到藉由圖 3 所示之 CCP-CVD 而進行成膜之無機成膜裝置 24 的供給室 50 的旋轉軸 56，並將支撐體 12a 插通到規定的傳送路徑。又，將捲繞 PE 製保護膜 Gb 而成之供給輥 73 裝填到規定位置，且於傳送輥 72 中積層於無機層 16。

無機成膜裝置 24 中，向長邊方向傳送支撐體 12a 的同時於成膜室 52 中由傳送輥 68 剝離保護膜 Ga 之後，於下層有機層 14 上形成了氮化矽膜來作為無機層 16。接著，於傳送輥 72 中，於無機層 16 的表面積層保護膜 Gb 之後，於捲取室 54 中用捲取軸 58 捲

取而製成捲繞形成有無機層 16 之支撐體 12a（支撐體 12b）而成之材料輥 42b。

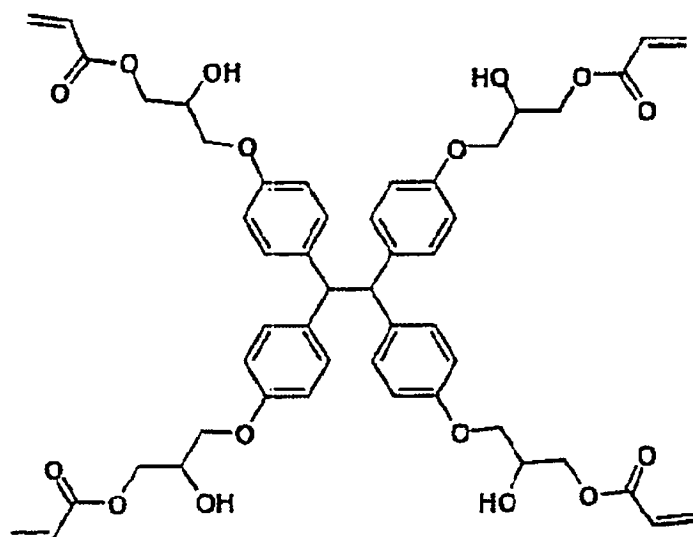
形成無機層 16 之原料氣體使用了矽烷氣體（流量 160sccm）、氨氣（流量 370sccm）、氫氣（流量 590sccm）及氮氣（流量 240sccm）。電源使用頻率 13.56MHz 的高頻電源，且將電漿激發功率設為 800W。將成膜壓力設為 40Pa。無機層 16 的到達膜厚為 35nm。

【0118】 <<中間有機層 18 的形成>>

作為由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，準備了下述化合物 EA。

化合物 EA（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造，NK 寡聚物 EA-8720）

[化學式 10]



【0119】 將化合物 EA、矽烷偶合劑（Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.製造，KBM5103）及光聚合起始劑（Lamberti 公司製造，ESACURE KTO46），以化合物 EA：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比

成為 87：10：3 之方式進行稱量，並將該些以固體成分濃度成為 5 質量%之方式溶解於 MEK 和丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）的混合溶劑（MEK：PGMEA=4：6）中，製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

對圖 2 所示之基於 RtoR 之有機成膜裝置 20 的塗佈部 26 的規定位置，填充了形成中間有機層 18 之聚合性組成物。又，將捲繞支撐體 12b 之材料輥 42b 裝填於旋轉軸 32，並將支撐體 12b 插通到規定傳送路徑。而且，將捲繞 PE 製保護膜 Ga 之供給輥 48 裝填於規定位置，於傳送輥對 38 中積層於中間有機層 18。

【0120】 有機成膜裝置 20 中，將支撐體 12b（形成有下層有機層 14 及無機層 16 之支撐體 12）向長邊方向傳送的同時，藉由塗佈部 26 而塗佈聚合性組成物，於乾燥部 28 使聚合性組成物乾燥。塗佈部 26 使用了模塗佈機。乾燥部 28 中的乾燥溫度為 110℃，通過時間為 3 分鐘。

然後，從支撐體 12 側開始加熱到 80℃ 的同時，於光照射部 30 照射紫外線（累積照射量約 600mJ/cm²）而使聚合性組成物硬化，從而形成了中間有機層 18。於傳送輥對 38 中，將保護膜 Ga 積層於中間有機層 18 的表面之後進行捲取，設為捲繞形成中間有機層 18 之支撐體 12b（支撐體 12c）材料輥 46c。中間有機層 18 的厚度為 0.15μm（150nm）。

【0121】 <<第 2 層無機層 16 的形成>>

將捲繞支撐體 12c（形成有下層有機層 14、無機層 16 及中間

有機層 18 之支撐體 12) 之材料輥 46c，裝填到圖 3 所示之無機成膜裝置 24 的供給室 50 的旋轉軸 56，並插通到規定路徑。

接著，以與第 1 層無機層 16 相同的方式，於中間有機層 18 上形成第 2 層無機層 16 而製作出阻氣膜。無機層的到達膜厚為 35nm。

【0122】 [實施例 2]

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.5\mu\text{m}$ (500nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 3]

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.05\mu\text{m}$ (50nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 4]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $3\mu\text{m}$ (3000nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 5]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $3\mu\text{m}$ (3000nm)，進而，

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性

組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.3\mu\text{m}$ (300nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0123】 [實施例 6]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR600。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物中還添加該聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，將各材料，以化合物 EA：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比成為 85：2：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 7]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8DK2030。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 ACRIT 8DK2030 來代替 ACRIT 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 8]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Shin-Nakamura Chem

ical Co,Ltd.製造的 U-6LPA。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 U-6LPA 來代替 ACRI T 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 9]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Shin-Nakamura Chemical Co,Ltd.製造的 U-6HA。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 U-6HA 來代替 ACRI T 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 10]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Shin-Nakamura Chemical Co,Ltd.製造的 U-15HA。

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，使用該 U-15HA 來代替 ACRI T 8BR600，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0124】 [實施例 11]

聚合性組成物的製備中，以化合物 EA：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比成為 82：5：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 12]

聚合性組成物的製備中，以化合物 EA：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量比成為 77：10：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 6 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0125】 [實施例 13]

作為聚胺酯（甲基）丙烯酸酯，準備了 Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.製 ACRIT 8BR600。

又，作為雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯，準備了 T MPTA（Daicel Allnex Ltd.製造）。

形成中間有機層 18 之聚合性組成物中還添加該聚胺酯（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸酯，並以化合物 EA：（甲基）丙烯酸酯：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯：矽烷偶合劑：光聚合起始劑的質量

比成為 75：10：2：10：3 之方式進行稱量，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[實施例 14]

作為雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯，準備了 DPH A（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造，A-DPH）。

作為雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯，使用 DPHA 來代替 TMPTA，除此以外，以與實施例 13 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0126】 [實施例 15]

製作出與實施例 1 相同的阻氣膜。

又，準備了實施例 6 中形成了中間有機層 18 之聚合性組成物。

阻氣膜的第 2 層無機層 16 上，使用該聚合性組成物，且變更了聚合性組成物的塗佈量，除此以外，以與實施例 6 的中間有機層 18 相同的方式形成保護有機層 19，製作出圖 1 所示之阻氣膜 10。保護有機層 19 的厚度為 1 μ m（1000nm）。

【0127】 [實施例 16]

以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

該阻氣膜的第 2 層無機層 16 上，以與先前所形成之中間有機

層 18 相同的方式形成了第 2 層中間有機層 18。

第 2 層中間有機層 18 上，以與先前形成之無機層 16 相同的方式形成了第 3 層無機層。藉此，製作出具有三組成為基底之有機層和無機層的組合之阻氣膜。

[實施例 17]

以與實施例 6 相同的方式製作出阻氣膜。亦即，該阻氣膜中，形成中間有機層 18 之聚合性組成物除了含有化合物 EA 以外，還含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯（ACRIT 8BR600）。

該阻氣膜的第 2 層無機層 16 上，以與先前形成之中間有機層 18 相同的方式形成了第 2 層中間有機層 18。

第 2 層中間有機層 18 上，以與先前形成之無機層 16 相同的方式形成了第 3 層無機層。藉此，製作出具有三組成為基底之有機層和無機層的組合之阻氣膜。

【0128】 [比較例 1]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $6\mu\text{m}$ （6000nm），進而，

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.6\mu\text{m}$ （600nm），除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[比較例 2]

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性

組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.02\mu\text{m}$ (20nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[比較例 3]

下層有機層 14 的形成中，變更形成下層有機層 14 之聚合性組成物的塗佈量，將下層有機層 14 的膜厚設為 $1.8\mu\text{m}$ (1800nm)，進而，

中間有機層 18 的形成中，變更形成中間有機層 18 之聚合性組成物的塗佈量，將中間有機層 18 的膜厚設為 $0.4\mu\text{m}$ (400nm)，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0129】 [比較例 4]

形成中間有機層 18 之聚合性組成物的製備中，使用 TMPTA (Daicel Allnex Ltd.製造)來代替化合物 EA，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

[比較例 5]

形成中間有機層 18 之聚合性組成物的製備中，使用 DPHA (Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造，A-DPH)來代替化合物 EA，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備出形成中間有機層 18 之聚合性組成物。

使用該聚合性組成物形成了中間有機層 18，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作出阻氣膜。

【0130】 [評價]

關於如此製作之阻氣膜，對阻氣性及黏合性進行了評價。

【0131】 <阻氣性>

依照鈣腐蝕法(日本特開 2005-283561 號公報中記載之方法)，於溫度 40℃、相對濕度 90%RH 的條件下測定了水蒸氣透過率[g/(m²·day)]。

另外，剛製作阻氣膜之後，於溫度 85℃、相對濕度 85%RH 的環境下放置 500 小時之後，進行了水蒸氣透過率的測定。

【0132】 <黏合性>

藉由依照 JIS K5400 之橫切剝離試驗進行了評價。

於各阻氣膜的保護有機層 19 的形成面，使用切割刀以 1mm 的間隔切取相對於膜面呈 90°的切口而製作出 100 個 1mm 間隔的網格。將於其上貼附有 2cm 寬的瑪拉膠帶(Nitto Denko Corporation 製、聚酯膠帶、No.31B)之膠帶剝下。以殘留有保護有機層 19 之格數進行了評價。

另外，關於橫切剝離試驗，剛製作阻氣膜之後、以及於溫度 85℃、相對濕度 85%RH 的環境下放置 500 小時之後，進行了橫切剝離試驗。

將結果示於下述表中。

【0133】 [表 1]

		實施例 1		實施例 2		實施例 3		實施例 4		實施例 5	
保護有機層											
無機層（第 3 層）											
中間有機層 （第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層 （第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		150nm		500nm		50nm		150nm		300nm
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm		5000nm		3000nm		3000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.1		0.01		0.05		0.1	
水蒸氣透過率 [g/(m ² · day)]	剛製作後	1.3×10 ⁻⁵		1.1×10 ⁻⁵		1.6×10 ⁻⁵		3.6×10 ⁻⁵		2.9×10 ⁻⁵	
	高溫多濕下放置後	1.4×10 ⁻⁵		1.2×10 ⁻⁵		1.7×10 ⁻⁵		3.8×10 ⁻⁵		3.1×10 ⁻⁵	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	100/100		80/100		100/100		100/100		90/100	
	高溫多濕下放置後	90/100		70/100		100/100		90/100		95/100	

【0134】 [表 2]

		實施例 6		實施例 7		實施例 8		實施例 9		實施例 10	
保護有機層											
無機層（第 3 層）											
中間有機層 （第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層 （第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯	8BR600	150nm	8DK2030	150nm	U-6LPA	150nm	U-6HA	150nm	U-15HA	150nm
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.03		0.03		0.03		0.03	
水蒸氣透過率 [g/(m ² · day)]	剛製作後	8×10 ⁻⁶		8.9×10 ⁻⁶		8.4×10 ⁻⁶		9.1×10 ⁻⁶		8.7×10 ⁻⁶	
	高溫多濕下放置後	8.4×10 ⁻⁶		9.1×10 ⁻⁶		8.6×10 ⁻⁶		9.2×10 ⁻⁶		8.9×10 ⁻⁶	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	
	高溫多濕下放置後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	

實施例 6~10 中，主要成分：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯的質量比為 85：2

【0135】 [表 3]

		實施例 11		實施例 12		實施例 13		實施例 14		實施例 15	
保護有機層										1000nm	
無機層（第 3 層）											
中間有機層（第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層（第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯	8BR600	150nm	8BR600	150nm	8BR600	150nm	8BR600	150nm	8BR600	150nm
	（甲基）丙烯酸酯					TMPTA		DPHA			
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.03		0.03		0.03		0.03	
水蒸氣透過率[g/(m ² ・day)]	剛製作後	9.4×10 ⁻⁶		1×10 ⁻⁵		7.9×10 ⁻⁶		7.9×10 ⁻⁶		7.2×10 ⁻⁶	
	高溫多濕下放置後	1×10 ⁻⁵		1.5×10 ⁻⁵		8.3×10 ⁻⁶		8×10 ⁻⁶		7.4×10 ⁻⁶	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	
	高溫多濕下放置後	100/100		100/100		100/100		100/100		100/100	

實施例 11 中之主要成分：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯的質量比為 82：5

實施例 12 中之主要成分：聚胺酯（甲基）丙烯酸酯的質量比為 77：10

【0136】 [表 4]

		實施例 16		實施例 17	
保護有機層					
無機層（第 3 層）		35nm		35nm	
中間有機層（第 2 層）	主要成分	EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		150nm	8BR600	150nm
	（甲基）丙烯酸酯				
無機層（第 2 層）		35nm		35nm	
中間有機層（第 1 層）	主要成分	EA		EA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		150nm	8BR600	150nm
	（甲基）丙烯酸酯				
無機層（第 1 層）		35nm		35nm	
下層有機層		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.03		0.03	
水蒸氣透過率[g/(m ² ・day)]	剛製作後	6×10 ⁻⁶		5.8×10 ⁻⁶	
	高溫多濕下放置後	6.1×10 ⁻⁶		5.9×10 ⁻⁶	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	90/100		100/100	
	高溫多濕下放置後	80/100		100/100	

【0137】 [表 5]

		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5	
保護有機層											
無機層（第 3 層）											
中間有機層（第 2 層）	主要成分										
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯										
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 2 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
中間有機層（第 1 層）	主要成分	EA		EA		EA		TMPTA		DPHA	
	聚胺酯（甲基）丙烯酸酯		600nm		20nm		400nm		150nm		150nm
	（甲基）丙烯酸酯										
無機層（第 1 層）		35nm		35nm		35nm		35nm		35nm	
下層有機層		6000nm		5000nm		1800nm		5000nm		5000nm	
中間有機層/下層有機層之膜厚比		0.1		0.004		0.22		0.03		0.03	
水蒸氣透過率 [g/(m ² ・day)]	剛製作後	7.1×10 ⁻⁶		1.4×10 ⁻⁴		8.4×10 ⁻⁴		5.1×10 ⁻⁴		4.7×10 ⁻⁴	
	高溫多濕下放置後	7.2×10 ⁻⁶		1.8×10 ⁻⁴		8.9×10 ⁻⁴		5.3×10 ⁻⁴		5.2×10 ⁻⁴	
黏合性 [殘留格數]	剛製作後	20/100		100/100		100/100		0/100		0/100	
	高溫多濕下放置後	10/100		100/100		95/100		0/100		0/100	

【0138】 如上述表所示，本發明的阻氣膜均具有優異的阻氣性，進而，黏合性亦高。尤其，中間有機層含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯，且含有聚胺酯（甲基）丙烯酸酯之實施例 6～10，獲得更優異的阻氣性及黏合性。中間有機層還含有雙鍵當量為 200 以下的（甲基）丙烯酸酯之實施例 13 及實施例 14 獲得進一步優異的阻氣性。又，具有保護有機層 19 之實施例 15、具有三組成為基底之有機層和無機層的組合之實施例 16 及實施例 17 亦獲得更優異的阻氣性及黏合性。

相對於此，中間有機層過厚之比較例 1 中，阻氣性良好，但黏合性低。另一方面，中間有機層過薄之比較例 2 中，黏合性良好，但阻氣性低。又，中間有機層的厚度與下層有機層的厚度之比超過

0.1 之比較例 3 中，黏合性良好，但阻氣性低。而且，中間有機層不含有由通式（1）表示之（甲基）丙烯酸酯之比較例 4 及比較例 5 中，因聚合性組成物的凹陷而無法適當形成中間有機層，阻氣性及黏合性均低。

從以上結果，明確可知本發明的效果。

[產業上之可利用性]

【0139】 可以較佳地利用於太陽能電池及有機 EL 元件等。

【符號說明】

【0140】 10：阻（氣）膜

12、12a、12b、12c、12d：支撐體

14：下層有機層

16：無機層

18：中間有機層

19：保護有機層

20：有機成膜裝置

24：無機成膜裝置

26：塗佈部

28、28a、28b：乾燥部

30：光照射部

32、56：旋轉軸

34、58：捲取軸

36、38：傳送輥對

42、42b、42d、46a、46c：材料輥

48、73：供給輥

49、70：回收輥

50：供給室

52：成膜室

54：捲取室

60、68、72、80：傳送輥

61、74、82：真空排氣機構

62：滾筒

64：成膜機構

76、78：隔壁

76a、78a：開口

Ga、Gb：保護膜