

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6148340号
(P6148340)

(45) 発行日 平成29年6月14日 (2017. 6. 14)

(24) 登録日 平成29年5月26日 (2017. 5. 26)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 9/00 (2006. 01)
B 0 5 D 7/24 (2006. 01)
C 0 9 D 4/02 (2006. 01)
C 0 9 D 183/08 (2006. 01)
C 0 8 J 7/04 (2006. 01)

B 3 2 B 9/00 A
 B 0 5 D 7/24 3 O 2 Y
 B 0 5 D 7/24 3 O 2 Z
 C 0 9 D 4/02
 C 0 9 D 183/08

請求項の数 5 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-526519 (P2015-526519)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)
 (65) 公表番号 特表2015-527454 (P2015-527454A)
 (43) 公表日 平成27年9月17日 (2015. 9. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/028518
 (87) 国際公開番号 W02014/025387
 (87) 国際公開日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)
 審査請求日 平成28年1月27日 (2016. 1. 27)
 (31) 優先権主張番号 61/680, 995
 (32) 優先日 平成24年8月8日 (2012. 8. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/681, 003
 (32) 優先日 平成24年8月8日 (2012. 8. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン (複数) - (メタ) アクリレート (複数) - シランの (コ) ポリマー反応生成物を含む
 物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

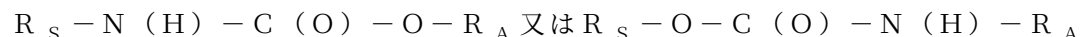
物品であって、

(コ) ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択される基材であって、前記電子デバ
 イスが、有機発光デバイス (O L E D)、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ、薄
 膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを更に含む、基材と、

前記基材の主表面上のベース (コ) ポリマー層と、

前記ベース (コ) ポリマー層上の酸化物層と、

前記酸化物層上の保護 (コ) ポリマー層と、を含み、前記保護 (コ) ポリマー層が、次
 式：



の少なくとも1つのウレタン (マルチ) - (メタ) アクリレート (マルチ) - シラン前駆
 体化合物の反応生成物を含み、

式中、 R_S は、式： $-R^1 - [Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ のシラン含有基であり
 、更に、 R^1 は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基で
 あり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、
 1つ以上のエーテル酸素原子を含有し、

各 Y は、加水分解性基であり、 R^2 は、一価のアルキル又はアリール基であり、 p は、1、2、又は3であり、

q は、1～5であり、

R_A は、式： $R^{11} - (A)_n$ の（メタ）アクリル基含有基であり、

R^{11} は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のエーテル酸素原子を含有し、

A は、式： $X^2 - C(O) - C(R^3) = CH_2$ で表される（メタ）アクリル基含有基であり、

X^2 は、 $-O$ 、 $-S$ 、又は $-NR^3$ であり、

R^3 は、H、又は CH_3 であり、

n は、1～5である、物品。

10

【請求項2】

Y が、個々に、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記物品が、固体照明デバイス、ディスプレイデバイス、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項1～2のいずれか一項に記載の物品を組み込む電子デバイス。

【請求項4】

方法であって、

(a) (コ) ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択される基材の主表面にベース (コ) ポリマー層を塗布する工程であって、前記電子デバイスが、有機発光デバイス (OLED)、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ、薄膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを更に含む、工程と、

20

(b) 前記ベース (コ) ポリマー層上に酸化物層を塗布する工程と、

(c) 前記酸化物層上に保護 (コ) ポリマー層を堆積させる工程と、を含み、前記保護 (コ) ポリマー層が、次式：

$R_S - N(H) - C(O) - O - R_A$ 又は $R_S - O - C(O) - N(H) - R_A$ の少なくとも1つのウレタン (マルチ) - (メタ) アクリレート (マルチ) - シラン前駆体化合物の反応生成物を含み、

式中、 R_S は、式： $-R^1 - [Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ のシラン含有基であり、更に、 R^1 は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のエーテル酸素原子を含有し、

30

各Yは、加水分解性基であり、

R^2 は、一価のアルキル又はアリール基であり、

p は、1、2、又は3であり、

q は、1～5であり、

R_A は、式： $R^{11} - (A)_n$ の（メタ）アクリル基含有基であり、

R^{11} は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のエーテル酸素原子を含有し、

40

A は、式： $X^2 - C(O) - C(R^3) = CH_2$ で表される（メタ）アクリル基含有基であり、

X^2 は、 $-O$ 、 $-S$ 、又は $-NR^3$ であり、

R^3 は、H、又は CH_3 である)

n は、1～5である、方法。

【請求項5】

Y が、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される、請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、米国仮出願第61/681,003号、同第61/681,008号、同第61/681,023号、同第61/681,051号、及び同第61/680,995号(全て2012年8月8日出願)の利益を主張し、これらの開示は、参照することによって全文が本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、ウレタン(複数)－(メタ)アクリレート(複数)－シラン前駆体化合物の(コ)ポリマー反応生成物を含む物品の調製に関する。より具体的には、本開示は、少なくとも1つのウレタン(複数)－(メタ)アクリレート(複数)－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む蒸着保護(コ)ポリマー層、並びに物品及び多層複合材バリアフィルムで使用される複合材バリアアセンブリの調製におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

電氣的、パッケージング、及び装飾的用途の薄膜において、無機又はハイブリッド無機/有機層が用いられている。これら層は、機械的強度、耐熱性、耐化学性、耐摩耗性、水分バリア、及び酸素バリア等の所望の性質を提供することができる。感受性材料を水蒸気による損傷から保護するために、非常に透明な多層バリアコーティングも開発されている。感水性材料は、有機、無機、及びハイブリッド有機/無機半導体デバイス等の電子部品であり得る。多層バリアコーティングは、感受性材料上に直接堆積させてもよく、又は(コ)ポリマーフィルム等の可撓性透明基材上に堆積させてもよい。

【0004】

多層バリアコーティングは、様々な製造方法によって調製することができる。これら方法としては、溶液コーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピニング等の液体コーティング技術、並びに化学蒸着(CVD)、プラズマ促進化学蒸着(PECVD)、スパッタリング、及び固体材料の熱蒸発のための真空プロセス等のドライコーティング技術が挙げられる。多層バリアコーティングに関する1つのアプローチは、薄い(コ)ポリマーフィルム保護層が組み込まれた、酸化アルミニウム又は酸化ケイ素等の多層酸化物コーティングを生成することである。酸化物/(コ)ポリマーフィルムの各対は、「ダイアド」と呼ばれることが多く、交互に重なった酸化物/(コ)ポリマーの多層構造は、水分及び酸素に対する十分な保護を提供するために数個のダイアドを含んでよい。このような透明多層バリアコーティング及びプロセスの例は、例えば米国特許第5,440,446号(Shawら)、同第5,877,895号(Shawら)、同第6,010,751号(Shawら)、同第7,018,713号(Padiyathら)及び同第6,413,645号(Graffら)に見出すことができる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

1つの態様では、本開示は、(コ)ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択される基材であって、電子デバイスが、更に、有機発光デバイス(OLED)、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ、薄膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを含む基材と、基材の主表面上のベース(コ)ポリマーと、ベース(コ)ポリマー層上の酸化物層と、酸化物層上の保護(コ)ポリマー層とを含み、保護(コ)ポリマー層が、次式： $R_S - N(H) - C(O) - O - R_A$ 又は $R_S - O - C(O) - N(H) - R_A$ (R_S は、式： $-R^1 - [Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ (式中、 R^1 は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、各Yは、加水分解性基であり、 R^2 は、一価のアルキル又はアリール基であり

、 p は、1、2、又は3であり、 q は、1～5である)のシラン含有基であり、 R_A は、式： $R^{11}-(A)_n$ (式中、 R^{11} は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、 A は、式： $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ (式中、 X^2 は、 $-O$ 、 $-S$ 、又は $-NR^3$ であり、 R^3 は、 H 又は $C_1\sim C_4$ である)を含む(メタ)アクリル基であり、 n は、1～5である)の(メタ)アクリル基含有基である)の少なくとも1つのウレタン(複数)－(メタ)アクリレート(複数)－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む物品について記載する。

【0006】

前述の実施形態のいずれかでは、各加水分解性基 Y は、独立して、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンから選択される。前述の物品の幾つかの特定の例示的な実施形態では、加水分解性基 Y のうちの少なくとも幾つかは、アルコキシ基である。

【0007】

前述の物品のいずれかの更なる例示的な実施形態では、物品は、ベース(コ)ポリマー層上に、多数の交互に重なる酸化物層及び保護(コ)ポリマー層を含む。前述の物品のいずれかの他の例示的な実施形態では、ベース(コ)ポリマー層は、(メタ)アクリレート平滑化層を含む。

【0008】

前述の物品のいずれかの更なる例示的な実施形態では、酸化物層は、 IIA 、 $IIIA$ 、 IVA 、 VA 、 VIA 、 $VIIA$ 、 IB 、若しくは IIB 族から選択される原子、 IIB 、 IVB 、若しくは VB 族の金属、希土類金属、又はこれらの組み合わせ若しくは混合物の少なくとも1つの酸化物、窒化物、炭化物又はホウ化物を含む。前述の物品のいずれかの幾つかの例示的な実施形態では、物品は、保護(コ)ポリマー層に塗布される酸化物層を更に含み、任意に、酸化物層は、ケイ素アルミニウム酸化物を含む。

【0009】

本開示の幾つかの例示的な実施形態は、複合材バリアアセンブリ、例えば、複合材バリアフィルムを提供する。したがって、複合材バリアフィルムの幾つかの例示的な実施形態では、基材は、可撓性透明(コ)ポリマーフィルムを含み、任意に、基材は、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、熱安定化PET、熱安定化PEN、ポリオキシメチレン、ポリビニルナフタレン、ポリエーテルエーテルケトン、フルオロ(コ)ポリマー、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ α -メチルスチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフタルアミド、又はこれらの組み合わせを含む。更なる態様では、本開示は、光起電デバイス、固体照明デバイス、ディスプレイデバイス、及びこれらの組み合わせから選択される物品において、上記複合材フィルムを用いる方法について記載する。例示的な固体照明デバイスとしては、半導体発光ダイオード(LED、より一般的にはLEDとして知られている)、有機発光ダイオード(OLED)、又はポリマー発光ダイオード(PLED)が挙げられる。例示的なディスプレイデバイスとしては、液晶ディスプレイ、OLEDディスプレイ、及び量子ドットディスプレイが挙げられる。

【0010】

更なる態様では、本開示は、(a)基材の主表面上にベース(コ)ポリマー層を塗布する工程と、(b)ベース(コ)ポリマー層上に酸化物層を塗布する工程と、(c)酸化物層上に保護(コ)ポリマー層を堆積させる工程とを含み、保護(コ)ポリマー層が、既に記載した通り、式： $R_S-N(H)-C(O)-O-R_A$ 又は $R_S-O-C(O)-N(H)-R_A$ の前述のウレタン(複数)－(メタ)アクリレート(複数)－シラン前駆体化合物のうちの少なくとも1つの反応生成物として形成される(コ)ポリマーを含む方法について記載する。基材は、(コ)ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択され、電子デバイスは、有機発光デバイス(OLED)、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ

10

20

30

40

50

、薄膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを更に含む。

【0011】

方法の幾つかの例示的な実施形態では、少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物は、化学反応して、酸化物層の少なくとも一部上で保護（コ）ポリマー層を形成する。任意で、化学反応は、フリーラジカル重合反応及び加水分解反応から選択される。前述の物品のいずれかでは、各加水分解性基Yは、独立して、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンから選択される。前述の物品の幾つかの特定の例示的な実施形態では、加水分解性基Yのうちの少なくとも幾つかは、アルコキシ基である。

【0012】

前述の方法のいずれかの幾つかの特定の例示的な実施形態では、工程（a）は、（i）ベース（コ）ポリマー前駆体を蒸発させることと、（ii）蒸発したベース（コ）ポリマー前駆体を基材上で凝結させることと、（iii）蒸発したベース（コ）ポリマー前駆体を硬化させて、ベース（コ）ポリマー層を形成することを含む。特定のこのような例示的な実施形態では、ベース（コ）ポリマー前駆体は、（メタ）アクリレートモノマーを含む。

【0013】

前述の方法のいずれかの特定の具体的で例示的な実施形態では、工程（b）は、ベース（コ）ポリマー層上に酸化物を堆積させて酸化物層を形成することを含む。堆積は、スパッタ堆積、反応性スパッタリング、化学蒸着、又はこれらの組み合わせを用いて行われる。前述の方法のいずれかの幾つかの特定の例示的な実施形態では、工程（b）は、無機ケイ素アルミニウム酸化物をベース（コ）ポリマー層に塗布することを含む。前述の方法のいずれかの更なる例示的な実施形態では、方法は、工程（b）及び（c）を順次繰り返して、ベース（コ）ポリマー層上に多数の交互に重なった保護（コ）ポリマー層及び酸化物層を形成することを更に含む。

【0014】

前述の方法のいずれかの更なる例示的な実施形態では、工程（c）は、液体混合物から少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物と（メタ）アクリレート化合物とを同時に蒸発させるか、又は別々の液体源から少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物と（メタ）アクリレート化合物とを順次蒸発させるか、のうちの少なくとも1つを更に含む。任意に、液体混合物は、約10重量%以下のウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物を含む。このような方法の更なる例示的な実施形態では、工程（c）は、ウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物と（メタ）アクリレート化合物とを酸化物層上で同時に凝結させるか、又はウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物と（メタ）アクリレート化合物とを酸化物層上で順次凝結させるか、のうちの少なくとも1つを更に含む。

【0015】

前述の方法のいずれかの更なる例示的な実施形態では、酸化物層上で保護（コ）ポリマー層を形成するためのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物と（メタ）アクリレート化合物との反応は、酸化物層の少なくとも一部上で生じる。

【0016】

本開示の幾つかの例示的な実施形態は、水分に曝露する用途で用いたときに、改善された耐湿性を示す複合材バリアアセンブリ、物品、又はバリアフィルムを提供する。本開示の例示的な実施形態は、弾性及び可撓性等の優れた機械的特性を示し、更に酸素又は水蒸気の透過率が低いバリアアセンブリ、物品、又はバリアフィルムの形成を可能にすることができる。

【0017】

本開示に係るバリアアセンブリ又はバリアフィルムの例示的な実施形態は、好ましくは

、可視光及び赤外光の両方を透過する。また、本開示に係るバリアアセンブリ又はバリアフィルムの例示的な実施形態は、典型的に、可撓性である。本開示に係るバリアアセンブリ又はバリアフィルムの例示的な実施形態は、一般に、多層構造体における熱応力又は収縮から生じる可能性のある、層間剥離又はカールを呈さない。本明細書に開示するバリアアセンブリ又はバリアフィルムの例示的な実施形態の特性は、典型的に、高温及び高湿老化後でさえも維持される。

【0018】

以上が本開示の代表的実施形態の様々な態様及び効果の概要である。上述の要約は、本発明の各例示される実施形態又は全ての実施に関して説明することを意図したものではない。更なる特徴及び利点は、以下の実施形態で開示される。図面及び以下の詳細な説明は、本明細書に開示される原理を用いて、特定の好ましい実施形態を更に詳しく例証するものである。

【図面の簡単な説明】

【0019】

添付図面は、本明細書の一部に組み込まれ、且つ本明細書を構成するものであり、明細書と共に、本開示の例示的な実施形態の利点及び原理を説明する。

【図1】本開示の例示的な実施形態に係る蒸着接着促進コーティングを有する物品又はフィルムにおける例示的な物品における耐湿性バリアアセンブリを示す図である。

【図2】本開示の例示的な実施形態に係る複合材フィルムを製造するための例示的な方法及び装置を示す図である。

【0020】

図中、同じ参照番号は、同様の構成要素を指す。本明細書における図は、正確な縮尺で描かれておらず、これら図中に示す構成要素は、選択された特徴を強調するための大きさになっている。

【発明を実施するための形態】

【0021】

用語

説明及び特許請求の範囲で特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とする場合がある。本明細書で使用する時、以下の通り理解すべきである。

【0022】

単語「a」、「an」、及び「the」は、「少なくとも1つの」と同じ意味で用いられ、記載された構成要素の1つ以上を意味する。

【0023】

開示するコーティングされた物品における様々な構成要素の位置について「の上に」、「上の」、「を覆う」、「最上の」、「の下層の」等の配向を表す単語を使用することによって、水平に配置された、上方に面する基材に対する構成要素の相対位置を指す。基材又は物品が、製造中又は製造後に空間内で任意の特定の配向を有しなくてはならないことを意図しない。

【0024】

本開示の物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリの基材又は他の構成要素に関する層の位置を説明するための用語「オーバーコーティングされた」を使用することは、基材又は他の構成要素の上にあるが、必ずしも基材又は他の構成要素のいずれかと連続してはいない層を指す。

【0025】

2つの無機バリア層に関する(コ)ポリマー層の位置を説明するための用語「により分離されている」を使用することは、無機バリア層の間にあるが、必ずしも無機バリア層のいずれかと連続してはいない(コ)ポリマー層を指す。

【0026】

用語「バリアアセンブリ」、「バリアフィルム」、又は「バリア層」は、蒸気、気体、

10

20

30

40

50

又は芳香の移動に対して不透過性であるように設計されたアセンブリ、フィルム又は層を指す。除外され得る例示的な気体及び蒸気としては、酸素及び／又は水蒸気が挙げられる。

【0027】

モノマー、オリゴマー、又は化合物に関する用語「(メタ)アクリレート」は、アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との反応生成物として形成されるビニル官能性アルキルエステルを意味する。

【0028】

用語「ポリマー」又は「(コ)ポリマー」は、ホモポリマー及びコポリマーに加えて、例えば、共押出によって、又は例えばエステル交換を含む反応によって相溶性ブレンド中で形成され得るホモポリマー又はコポリマーを含む。用語「コポリマー」は、ランダム及びブロックコポリマーの両方を含む。

10

【0029】

用語「硬化」は、化学的变化(例えば、水の消費を介する反応)を引き起こして、フィルム層を固化させるか又は粘度を増大させるプロセスを指す。

【0030】

用語「架橋」(コ)ポリマーは、通常は架橋分子又は基を介する共有化学結合によって(コ)ポリマー鎖が互いに結合して、網状(コ)ポリマーを形成する(コ)ポリマーを指す。架橋(コ)ポリマーは、一般的に不溶性であることを特徴とするが、適切な溶媒の存在下で膨潤性である場合もある。

20

【0031】

用語「硬化(コ)ポリマー」は、架橋(コ)ポリマーと未架橋(コ)ポリマーとの両方を含む。

【0032】

用語「 T_g 」は、薄膜形態ではなくバルクで評価したときの硬化(コ)ポリマーのガラス転移温度を指す。(コ)ポリマーを薄膜形態でしか試験することができない場合、バルク形態の T_g は、通常、合理的な精度で推定することができる。バルク形態の T_g 値は、通常、(コ)ポリマーについての部分移動の開始、及び(コ)ポリマーがガラス状態からゴム状態に変化すると見なすことが出来る変曲点(通常、二次転移)を決定するために、示差走査熱量計(DSC)を使用して、温度に対する熱流の比を評価することにより決定される。また、バルク形態の T_g 値は、温度及び振動周波数の関数としての(コ)ポリマーの弾性率の変化を測定する動的機械熱分析(DMTA)技術を使用して推測することもできる。

30

【0033】

「可視光透過性」支持体、層、アセンブリ、又はデバイスという用語を使用することは、支持体、層、アセンブリ、又はデバイスの、垂直軸に沿って測定される、スペクトルの可視部分にわたる平均透過率 T_{vis} が、少なくとも約20%であることを意味する。

【0034】

用語「金属」は、純金属(即ち、例えば、銀、金、白金等の元素形態の金属)又は金属合金を含む。

40

【0035】

用語「気相コーティング」又は「蒸着」は、例えば、蒸発させ、次いで、コーティングの前駆材料又はコーティング材料自体を基材表面上に堆積させることによって、蒸気相から基材表面にコーティングを塗布することを意味する。例示的な気相コーティングプロセスとしては、例えば、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0036】

本開示の様々な例示的な実施形態を特に図面に関連して説明する。本開示の例示的な実施形態は、開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な修正及び変更が可能である。したがって、本開示の実施形態は以下に記述する例示的な実施形態に限定されず、請求

50

項及び全てのその等価物に記述される制限によって規制されるものと理解されたい。

【0037】

解決すべき課題の確認

可撓性バリアアセンブリ、コーティング又はバリアフィルムは、成分が水蒸気の進入の影響を受けやすい電子デバイスにとって望ましい。多層バリアアセンブリ、コーティング又はフィルムは、可撓性であり、軽量であり、耐久性であり、且つ低コストで連続ロールツーロール加工が可能であるので、ガラスよりも有利であり得る。

【0038】

多層バリアアセンブリ、コーティング又はフィルムを作製するための公知の方法は、それぞれ、制限を有する。化学蒸着法（CVD及びPECVD）では、基材上に吸着されたときに反応して無機コーティングを形成する気化金属アルコキシド前駆体が形成される。これら方法は、一般的に、堆積速度が低く制限される（したがって、線速度も低い）ので、アルコキシド前駆体の利用効率が低い（アルコキシド蒸気の多くが、コーティングに取り込まれない）。また、CVD法は、多くの場合300～500℃の範囲の、（コ）ポリマー基材には好適ではない場合のある高い基材温度を更に必要とする。

【0039】

固体材料の熱蒸発（例えば、抵抗加熱又は電子線加熱）等の真空法でも、金属酸化物の堆積速度は低くなる。熱蒸発は、均一性の高いコーティング（例えば、光学コーティング）を必要とするロール幅のウェブ用途用にスケールアップすることが困難であり、高品質のコーティングを得るために基材の加熱を必要とすることがある。更に蒸発／昇華法では、コーティングの品質を向上させるために、一般に小さい面積に限定されるイオン支援を必要とすることがある。

【0040】

金属酸化物層を形成させるために、スパッタリングも用いられている。バリア酸化物層を形成するために用いられるスパッタプロセスの堆積エネルギーは、一般的に高いが、（メタ）アクリレート層の堆積に関与するエネルギーは、一般的に低い。その結果、（メタ）アクリレート層は、典型的に、その下の層、例えば、無機バリア酸化物副層との接着特性がそれほど良好ではない。保護（メタ）アクリレート層のバリア酸化物に対する接着レベルを高めるために、亜酸化ケイ素のスパッタ薄層が有用であることが当該技術分野において知られている。亜酸化ケイ素層がスタックに含まれてない場合、保護（メタ）アクリレート層は、バリア酸化物に対する初期接着力が低い。亜酸化ケイ素層スパッタプロセスは、接着性能を維持するために正確な出力及び気流設定を用いて実施しなければならない。この堆積プロセスは、従来より、ノイズの影響を受けやすく、それによって、保護（メタ）アクリレート層の接着力が変化したり低下したりする。したがって、接着力の堅牢性を高め、且つプロセスの複雑さを低減するために、最終バリア構造体における亜酸化ケイ素層の必要性をなくすことが望ましい。

【0041】

標準的なバリアスタックの「堆積したとき」の接着力が最初は許容可能である場合でさえも、亜酸化ケイ素及び保護（メタ）アクリレート層は、85℃／相対湿度（RH）85％の促進老化条件に曝露したときには脆弱であることが示されている。この層間脆弱性により、保護を意図するデバイスから複合材フィルムが早期に層間剥離することがある。多層構造体は、85℃及び85％RHにおいて老化させたとき、初期接着レベルを改善し、維持することが望ましい。

【0042】

この問題点に対する解決策の1つは、特定の元素（例えば、クロム、ジルコニウム、チタン、ケイ素等）の「結合」層と呼ばれるものを使用することであり、これは、多くの場合、元素として、又は少量の酸素の存在下で、材料の単一層、即ち、薄層としてスパッタ堆積される。次いで、結合層の元素は、基材層である酸化物と、キャッピング層である（コ）ポリマーの両方と化学結合を形成できる。

【0043】

一般に、結合層は、異なる材料の層同士を接着させるために真空コーティング業界で使われている。層の堆積に用いられるプロセスは、適切な結合層原子の層濃度を得るために微調整が必要なことが多い。堆積は、真空圧の変動、ガス放出、及び他のプロセスからの交差汚染等、真空コーティングプロセスにおけるわずかな変化の影響を受ける場合があり、製品の接着レベルの変動の原因となる。更に、結合層は、水蒸気への曝露後に初期の接着レベルを保持していないことが多い。複合材フィルムにおける接着力の改善には、より強固な解決策が望まれる。

【0044】

課題を解決するための手段の発見

驚くべきことに、以下に更に記載する少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む保護（コ）ポリマー層を含む物品又はフィルムにおける複合材バリアアセンブリは、物品又はフィルムにおける多層複合材バリアアセンブリの接着力及び水分バリア性能を改善することが見出された。物品又はフィルムにおけるこれら多層複合材バリアフィルムは、ガラス封入材料の可撓性代替物として、光電池、ディスプレイ、照明、及び電子デバイス市場において応用性が高い。

【0045】

本開示の例示的な実施形態では、物品又はフィルムにおける改善されたバリアアセンブリを得るための所望の技術的効果及び技術的課題に対する解決策は、幾つかの例示的な実施形態では、以下を達成するために、物品又はフィルムにおける多層複合材バリアアセンブリに対して保護（コ）ポリマー層を（例えば、気相コーティングにより）塗布する方法において用いられる組成物を化学的に修飾することによって得られた：

- 1) 無機酸化物表面との堅牢な化学結合を得る、
- 2) （共）重合を通して（メタ）アクリレートコーティングに対する堅牢な化学結合を得る、及び
- 3) バルク（メタ）アクリレート材料と同時に蒸発することができるように、修飾分子の物性（例えば、沸点、蒸気圧等）のうちの幾つかを維持する。

【0046】

多層複合材バリアアセンブリ又はフィルム

したがって、例示的な実施形態では、本開示は、物品又はフィルムにおける多層複合材バリアアセンブリであって、

基材と、基材の主表面上のベース（コ）ポリマー層と、ベース（コ）ポリマー層上の酸化物層と、酸化物層上の保護（コ）ポリマー層とを含み、保護（コ）ポリマー層が、以下に更に記載する通り、式： $R_S-N(H)-C(O)-O-R_A$ 又は $R_S-O-C(O)-N(H)-R_A$ の少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む、アセンブリについて記載する。

【0047】

任意の無機層（好ましくは、酸化物層）を、保護（コ）ポリマー層上に塗布してもよい。本明細書において好ましい無機層は、ケイ素アルミニウム酸化物又はインジウムスズ酸化物のうちの少なくとも1つを含む。

【0048】

図を参照すると、図1は、光起電デバイス11に適用された、単一のダイアドを含む耐湿性コーティングを有する物品又はフィルム10における例示的なバリアアセンブリの図である。フィルム10は、基材12、ベース（コ）ポリマー層14、酸化物層16、本明細書に記載する少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む保護（コ）ポリマー層18、及び任意の酸化物層20の順で配置される層を含む。酸化物層16及び保護（コ）ポリマー層18は、一緒にダイアドを形成し、図示されているダイアドは1つだけであるが、フィルム10は、基材10と最上ダイアドとの間に、交互に重なった酸化物層16及び保護（コ）ポリマー層18の更なるダイアドを含んでもよい。

【0049】

特定の例示的な実施形態では、物品又はフィルムにおける複合材バリアアセンブリは、ベース（コ）ポリマー層上に、複数の交互に重なった酸化物層及び保護（コ）ポリマー層を含む。酸化物層及び保護（コ）ポリマー層は、一緒に「ダイアド」を形成し、1つの例示的な実施形態では、物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、1超のダイアドを含んで、物品又はフィルムにおける多層バリアアセンブリを形成してもよい。物品又はフィルムにおける多層バリアアセンブリ（即ち、1超のダイアドを含む）における酸化物層及び／又は保護（コ）ポリマー層は、それぞれ、同じであってもよく、又は異なってもよい。任意の無機層（好ましくは、酸化物層である）は、複数の交互に重なった層、即ちダイアド上に塗布してよい。

【0050】

10

幾つかの例示的な実施形態では、少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む保護（コ）ポリマー層18は、フィルム10の耐湿性、及び保護（コ）ポリマー層18の下層の酸化物層に体する引き剥がし強度接着力を改善し、以下に更に説明する通り、更なるバリアスタック層内の接着力及び層間剥離耐性の改善を導く。物品又はフィルム10におけるバリアアセンブリにおいて用いるための本明細書において好ましい材料は、以下及び実施例において更に特定される。

【0051】

保護（コ）ポリマー層

本開示は、例えば、電子デバイスをパッケージングするためのパッケージング材料として用いるとき、酸素及び／又は水蒸気バリア透過率の低減において有用な物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリにおいて（即ち、バリアフィルムとして）用いられる保護（コ）ポリマー層について記載する。各保護（コ）ポリマー層は、その製造において、以下に更に記載する通り、ウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物として本明細書に記載される物質の少なくとも1つの組成物を含み、その反応生成物は、（コ）ポリマーを形成する。特に、本明細書に記載するウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物は、幾つかの例示的な実施形態では、物品又はフィルムにおける多層バリアアセンブリの層間接着力を改善するためのカップリング剤として有用である。

20

【0052】

30

複合材バリアアセンブリ又はバリアフィルム材料

本開示は、以下に更に記載する通り、少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の反応生成物を含む保護（コ）ポリマー層について記載する。

【0053】

ウレタン（複数）－アクリレート－シラン前駆体化合物

例示的な実施形態では、本開示は、式： $R_S - N(H) - C(O) - O - R_A$ 又は $R_S - O - C(O) - N(H) - R_A$ の少なくとも1つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物を含む物質の組成物を使用する。 R_S は、式： $-R^1 - [Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ （式中、 R^1 は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、各Yは、加水分解性基であり、 R^2 は、一価のアルキル又はアリアル基であり、pは、1、2、又は3であり、qは、1～5である）のシラン含有基である。 R_A は、式： $R^{11} - (A)_n$ （式中、 R^{11} は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、Aは、式： $X^2 - C(O) - C(R^3) = CH_2$ （式中、 X^2 は、 $-O$ 、 $-S$ 、又は $-NR^3$ であり、 R^3 は、H又は $C_1 \sim C_4$ である）を含む（メタ）アクリル基であり、nは、1～5である）の（メタ）アクリル基含有基である。

40

50

【0054】

前述の実施形態のいずれかでは、各加水分解性基Yは、独立して、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンから選択される。前述の物品の幾つかの特定の例示的な実施形態では、加水分解性基Yのうちの少なくとも幾つかは、アルコキシ基である。

【0055】

前述の種類のウレタン（複数）－（メタ）アクリレート－シラン前駆体化合物は、公知であり、且つ典型的に、モノアルコール官能基を有する（メタ）アクリル化材料と、未希釈の又は溶媒中のモノイソシアネート官能基を有するシラン化合物との反応によって合成され、多くの場合、反応を促進するためにスズ化合物等の触媒を用いる。あるいは、これら材料は、同様の条件下で、モノイソシアネート官能基を有する（メタ）アクリル化材料と、モノアルコール官能基を有するシラン化合物との反応によって作製することができる。

10

【0056】

アルコール官能基を有する（メタ）アクリル化材料の例としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、1, 3－ジメタクリルオキシ－2－ヒドロキシ－プロパン、1－アクリルオキシ－3－メタクリルオキシ－2－ヒドロキシ－プロパン、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートが挙げられる。

20

【0057】

イソシアネート官能基を有するシラン化合物の例としては、3－トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、及び3－トリメトキシシリルプロピルイソシアネートが挙げられる。

【0058】

幾つかの典型的なモノイソシアネート官能基を有する（メタ）アクリル化材料としては、3－イソシアナトエチルメタクリレート及び3－イソシアナトエチルメタクリレートが挙げられる。モノアルコール官能基を有するシランの例としては、N－（ヒドロキシエチル）－N－メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、及び3－ヒドロキシブチルトリメトキシシランが挙げられる。

30

【0059】

ウレタンの典型的な調製は、Polyurethanes: Chemistry and Technology, Saunders and Frisch, Interscience Publishers (New York, 1963 (Part I) 及び 1964 (Part II) に見出すことができる。

【0060】

ウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の分子量は、真空プロセス条件における十分な蒸気圧が、蒸発を実施し、次いで、凝結させて、液体薄膜を形成するのに有効である範囲である。分子量は、好ましくは、約2,000Da未満、より好ましくは1,000Da未満、更により好ましくは500Da未満である。

40

【0061】

好ましくは、ウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物は、気相コーティングされた混合物の20重量%以下、より好ましくは、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%、15重量%、14重量%、13重量%、12重量%、11重量%以下、更により好ましくは、蒸着した混合物の10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、又は更には1重量%で存在する。

【0062】

基材

基材12は、（コ）ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択され、この電子デバイ

50

スは、有機発光ダイオード（O L E D）、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ、薄膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを更に含む。

【0063】

典型的に、電子デバイス基材は、感湿性電子デバイスである。感湿性電子デバイスは、例えば、有機、無機、又はハイブリッド有機／無機半導体デバイスであってよく、例えば、銅インジウムガリウム（ジ）セレン（C I G S）太陽電池等の光起電デバイス；有機発光ディスプレイ（O L E D）、エレクトロクロミックディスプレイ、電気泳動ディスプレイ、又は液晶ディスプレイ（L C D）（例えば、量子ドット L C Dディスプレイ）等のディスプレイデバイス；O L E D又は他のエレクトロルミネセント固体照明デバイス、又はこれらの組み合わせ等が挙げられる。

10

【0064】

幾つかの例示的な実施形態では、基材12は、可撓性光透過性（コ）ポリマーフィルム等の可撓性可視光透過性基材であってよい。本明細書において好ましい1つの例示的な実施形態では、基材は、実質的に透明であり、550nmにおいて少なくとも約50%、60%、70%、80%、90%、又は更には最高約100%の可視光透過率を有し得る。

【0065】

例示的な可撓性光透過性基材としては、熱可塑性（コ）ポリマーフィルム（例えば、ポリエステル、ポリアクリレート（例えば、ポリメチルメタクリレート）、ポリカーボネート、ポリプロピレン、高又は低密度ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリ塩化ビニル、フルオロ（コ）ポリマー（例えば、ポリビニリデンジフルオリド及びポリテトラフルオロエチレン）、ポリエチレンスルフィド、及び熱硬化性フィルム（例えば、エポキシ、セルロース誘導体、ポリイミド、ポリイミドベンズオキサゾール、及びポリベンズオキサゾール）が挙げられる。

20

【0066】

本明細書において好ましい（コ）ポリマーフィルムは、ポチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、熱安定化P E T、熱安定化P E N、ポリオキシメチレン、ポリビニルナフタレン、ポリエーテルエーテルケトン、フルオロ（コ）ポリマー、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ α -メチルスチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリ

30

【0067】

幾つかの例示的な実施形態では、基材は、例えば、米国特許出願公開第2004/0032658 A1号に記載されているもの等の多層光学フィルム（「M O F」）であってもよい。1つの例示的な実施形態では、フィルムは、P E Tを含む基材上で調製してもよい。

【0068】

（コ）ポリマーフィルムは、熱硬化、張力下でのアニーリング、又は（コ）ポリマーフィルムが拘束されていない場合に少なくとも熱安定化温度まで収縮を抑制する他の技術を使用して熱安定化してもよい。

40

【0069】

基材は、例えば、約0.01～約1mm等の様々な厚さを有し得る。しかし、例えば、自己支持型物品が望ましい場合等では、基材は、これよりもかなり厚くてもよい。また、このような物品は、可撓性基材を使用して作製された開示するフィルムを、より厚い不撓性又は低可撓性の補助的支持体に積層、又は別の方法で接合させることによって便利に製造することができる。

【0070】

ベース（コ）ポリマー層

図1を参照すると、ベース（コ）ポリマー層14は、薄膜で堆積させるのに好適な任意の（コ）ポリマーを含んでよい。1つの態様では、例えば、ベース（コ）ポリマー層14

50

は、例えば、ウレタンアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エポキシアクリレート、スチレンとブレンドされたエポキシアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、ペンタアクリレートエステル、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、アルコキシ化三官能性アクリレートエステル、ジプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールジメタクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレートエステル、イソボルニルメタクリレート、環状ジアクリレート及びトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート等のアクリレート又はメタクリレート、前述のメタクリレートのアクリレート、並びに前述のアクリレートのメタクリレートを含む様々な前駆体、例えば、(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーから形成されてもよい。好ましくは、ベース(コ)コポリマー前駆体は、(メタ)アクリレートモノマーを含む。

10

【0071】

ベース(コ)ポリマー層14は、モノマー又はオリゴマーの層を基材に塗布し、層を架橋させて、例えば放射線架橋可能なモノマーのフラッシュ蒸発及び蒸着によってその場で(コ)ポリマーを形成し、次いで、例えば、電子ビーム装置、UV光源、放電装置、又は他の好適なデバイスを使用して架橋させることによって形成することができる。コーティング効率は、基材を冷却することによって改善することができる。

20

【0072】

また、モノマー又はオリゴマーは、上記の通り、ロールコーティング(例えば、グラビアロールコーティング)、又はスプレーコーティング(例えば、静電気スプレーコーティング)等の従来のコーティング方法を使用して基材12に塗布し、次いで、架橋させてもよい。また、ベース(コ)ポリマー層14は、溶媒中にオリゴマー又は(コ)ポリマーを含有する層を塗布し、このように塗布された層を乾燥させて溶媒を除去することによって形成してもよい。場合によっては、プラズマ促進化学蒸着(PECVD)を使用してもよい。

【0073】

30

最も好ましくは、ベース(コ)ポリマー層14は、例えば、以下に記載の通り、フラッシュ蒸発及び蒸着後にその場で架橋させることによって形成される：米国特許第4, 696, 719号(Bischoff)、同第4, 722, 515号(Ham)、同第4, 842, 893号(Yializisら)、同第4, 954, 371号(Yializis)、同第5, 018, 048号(Shawら)、同第5, 032, 461号(Shawら)、同第5, 097, 800号(Shawら)、同第5, 125, 138号(Shawら)、同第5, 440, 446号(Shawら)、同第5, 547, 908号(Furuzawaら)、同第6, 045, 864号(Lyonsら)、同第6, 231, 939号(Shawら)、及び同第6, 214, 422号(Yializis)；国際公開第00/26973号(Delta V Technologies, Inc.)；D. G. Shaw and M. G. Langlois、「A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and (co)polymer Webs」、6th International Vacuum Coating Conference(1992)；D. G. Shaw and M. G. Langlois、「A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update」、Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings(1993)；D. G. Shaw and M. G. Langlois、「Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improv

40

50

e the Barrier Properties of Metallized Film」、Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994) ; D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois and C. Sheehan, 「Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates」、RadTech (1996) ; J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, 「Vacuum Deposited Polymer/Metal Multilayer Films for Optical Application」、Thin Solid Films 270, 43~48 (1995) ; 及び J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, 「Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers」、Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)。

10

【0074】

幾つかの例示的な実施形態では、ベース (コ) ポリマー層 14 (また、各酸化物層 16 及び保護 (コ) ポリマー層 18) の平滑性及び連続性、並びに下層の基材又は層に対する接着力は、適切な前処理によって高めることができる。好適な前処理レジメンの例としては、好適な反応性又は非反応性雰囲気の下での放電 (例えば、プラズマ、グロー放電、コロナ放電、誘電体バリア放電又は大気圧放電)、化学的前処理又は火炎前処理が挙げられる。これら前処理は、続いて塗布される (コ) ポリマー (又は無機) 層の形成に対する、下層の層の表面の受容力を高めるのに役立つ。プラズマ前処理が特に有用であり得る。

20

【0075】

幾つかの例示的な実施形態では、接着力を改善するために、ベース (コ) ポリマー層 14 とは異なる組成を有し得る別個の接着促進層を、基材又は下層の層上に用いてもよい。接着促進層は、例えば、別個の (コ) ポリマー層であってもよく、又は金属、金属酸化物、金属窒化物若しくは金属酸窒化物の層等の金属含有層であってもよい。接着促進層は、数 nm (例えば、1 又は 2 nm) ~ 約 50 nm の厚さを有してもよく、必要に応じて、より厚くてもよい。

30

【0076】

ベース (コ) ポリマー層の所望の化学組成及び厚さは、基材の性質及び表面トポグラフィーに部分的に依存するであろう。厚さは、次の酸化物層を塗布することができる、平滑で欠陥のない表面を提供するのに十分であることが好ましい。例えば、ベース (コ) ポリマー層は、数 nm (例えば、2 又は 3 nm) ~ 約 5 マイクロメートルの厚さを有してもよく、必要に応じて、より厚くてもよい。

【0077】

40

他の箇所に記載されているように、複合材フィルムは、感湿デバイスを含む基材上に直接堆積している酸化物層を含んでもよく、このプロセスは、多くの場合、直接カプセル封入 (encapsulation) と称される。感湿デバイスは、例えば、光起電デバイス (例えば、銅インジウムカリウムジセレン (CIGS) 光起電デバイス)、ディスプレイデバイス (例えば、有機発光ダイオード (OLED)、エレクトロクロミック、又は電気泳動ディスプレイ)、OLED 又は他のエレクトロルミネセント固体照明デバイス等を含む、有機、無機、又はハイブリッド有機/無機半導体デバイスであってよい。可撓性電子デバイスは、勾配組成酸化物層で直接カプセル封入されてもよい。例えば、デバイスを可撓性キャリア基材に取り付け、マスクを堆積させて、電気接続を酸化物層の堆積から保護してもよい。ベース (コ) ポリマー層 14、酸化物層 16、及び保護 (コ) ポリマー層 18 を、以下

50

に更に記載する通り堆積させてよく、次いで、マスクを除去して、電気接続を露出させてよい。

【0078】

酸化物層

改善された複合材フィルムは、少なくとも1つの酸化物層16を含む。酸化物層は、好ましくは、少なくとも1つの無機材料を含む。好適な無機材料としては、様々な原子の酸化物、窒化物、炭化物、又はホウ化物が挙げられる。酸化物層に含まれる本明細書において好ましい無機材料は、IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB、若しくはIIB族の原子、IIIB、IVB、若しくはVB族の金属、希土類金属、又はこれらの組み合わせの酸化物、窒化物、炭化物又はホウ化物を含む。幾つかの特定の例示的な実施形態では、無機層、より好ましくは無機酸化物層を最上の保護（コ）ポリマー層に塗布してよい。好ましくは、酸化物層は、ケイ素アルミニウム酸化物又はインジウムスズ酸化物を含む。

10

【0079】

幾つかの例示的な実施形態では、酸化物層の組成は、層の厚さ方向において変化し得る、即ち、勾配組成である。このような例示的な実施形態では、酸化物層は、好ましくは、少なくとも2つの無機材料を含み、この2つの無機材料の比は、酸化物層の厚さ全体にわたって変化する。2つ無機材料の比とは、それぞれの無機材料の相対的割合を指す。比は、例えば、質量比、容積比、濃度比、モル比、表面積比又は原子比であってよい。

20

【0080】

得られる勾配酸化物層は、均質な単一成分層よりも改善されている。バリア及び光学特性における更なる利点は、薄い真空堆積保護（コ）ポリマー層と組み合わせたときに実現され得る。光学特性及びバリア特性を改善するために、多層勾配無機－（コ）ポリマーバリアスタックを形成してもよい。

【0081】

複合材フィルムは、米国特許第5,440,446号（Shawら）及び同第7,018,713号（Padiyathら）に記載されているシステムと同様のロールツーロール真空チャンバ内で、基材上に様々な層を堆積させることにより作製してよい。層の堆積は、インラインで、システムを1回通過させてもよい。場合によっては、複合材フィルムにシステムを数回通過させて、数個のダイアドを有する多層複合材フィルムを形成してもよい。

30

【0082】

第1及び第2の無機材料は、金属若しくは非金属原子、又は金属若しくは非金属原子の組み合わせの酸化物、窒化物、炭化物又はホウ化物であってもよい。「金属又は非金属」原子とは、周期律表のIIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB、若しくはIIB族から選択される原子、IIIB、IVB若しくはVB族の金属、希土類金属、又はこれらの組み合わせを意味する。好適な無機材料としては、例えば、シリカ等の酸化ケイ素、アルミナ等の酸化アルミニウム、チタニア等の酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（「ITO」）、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ニオブウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、酸窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素、酸窒化ホウ素、酸ホウ化ジルコニウム、酸ホウ化チタン、及びこれらの組み合わせ等の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸窒化物、金属酸ホウ化物、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ITOは、それぞれの元素成分の相対的な割合を適切に選択することによって導電性になり得るセラミック材料の特殊部類の一例である。ケイ素アルミニウム酸化物及びインジウムスズ酸化物は、酸化物層16を形成する本明細書において好ましい無機材料である。

40

【0083】

明確さのため、以下の考察に記載する酸化物層16は、酸化物の組成物に対するものであるが、組成物は、上述したように酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物等の任意のものを含んでもよいことを理解するべきである。

50

【0084】

酸化物層16の1つの実施形態では、第1の無機材料は、酸化ケイ素であり、第2の無機材料は、酸化アルミニウムである。この実施形態では、ケイ素とアルミニウムとの原子比が酸化物層の厚さ全体にわたって変化し、例えば、酸化物層の第1の表面付近ではアルミニウムよりもケイ素が多く、第1の表面からの距離が増大するにつれて徐々にケイ素よりもアルミニウムの方が多くなる。1つの実施形態では、ケイ素のアルミニウムに対する原子比は、第1の表面からの距離が増大するにつれて単調に変化してもよく、即ち、比は、第1の表面からの距離が増大するにつれて増大又は低下するが、第1の表面からの距離が増大するにつれて増大及び低下することはない。

【0085】

10

別の実施形態では、比は、単調に増大又は低下せず、即ち、比は、第1の表面からの距離が増大するにつれて、第1の部分内で増大し、第2の部分内で低下してもよい。この実施形態では、第1の表面からの距離が増大するにつれて、比が数回増大及び低下してもよく、比は、非単調である。酸化物層16の厚さ全体にわたるある酸化物種から別の酸化物種への無機酸化物濃度の変化により、水蒸気透過率により測定したときのバリア性能が改善される。

【0086】

バリア性能の改善に加えて、勾配組成物は、改良されたバリア性能を保持しながら他の独特の光学性能を示すよう作製され得る。層の組成の勾配変化は、層を通した屈折率を対応して変化させる。高い屈折率から低い屈折率に、又はその逆に変化し得るように、材料を選択することができる。例えば、高い屈折率から低い屈折率になることにより、一方向に移動する光が層を容易に通過する一方、逆方向に移動する光が層により反射され得ることを可能にし得る。屈折率変化を用いて、層で保護されている発光デバイスからの光抽出を高めるように層を設計することができる。屈折率変化は、代わりに、層を通して、太陽電池等の光回収デバイス内に光を通過させるのに使用することができる。改良されたバリア性能を維持する一方で、バンドパスフィルタ等の他の光学的構造も層に組み込むことができる。

20

【0087】

酸化物表面に対するシラン結合を促進するために、新たにスパッタ堆積させた二酸化ケイ素 (SiO_2) 層上にヒドロキシシランオール (Si-OH) 基を形成することが望ましい場合がある。多重プロセス真空チャンバ内に存在する水蒸気量を十分に制御して、 Si-OH 基の形成を増加した結合部位をもたらすために十分に高い表面濃度で促進させることができる。残留気体をモニタリングし、水蒸気源を使用すると、真空チャンバ中の水蒸気量を制御して、適切に Si-OH 基を発生させることができる。

30

【0088】

バリアアセンブリ又はバリアフィルムを含む物品を製造する方法

他の例示的な実施形態では、本開示は、例えば、(コ) ポリマーフィルム基材上にバリアフィルムを製造するため、又は多層複合材バリアアセンブリを電子デバイス基材に堆積させることによって物品を製造するための方法であって、(a) 基材の主表面上にベース (コ) ポリマー層を塗布する工程と、(b) ベース (コ) ポリマー層上に酸化物層を塗布する工程と、(c) 前記酸化物層上に保護 (コ) ポリマー層を堆積させる工程とを含み、保護 (コ) ポリマー層が、既に記載した通り、式： $\text{R}_S-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}_A$ 又は $\text{R}_S-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}_A$ の前述のウレタン (複数) - (メタ) アクリレート (複数) - シラン前駆体化合物のうちの少なくとも1つの反応生成物として形成される (コ) ポリマーを含む、方法について記載する。

40

【0089】

プロセスの幾つかの例示的な実施形態では、少なくとも1つのウレタン (複数) - (メタ) アクリレート (複数) - シラン前駆体化合物は、化学反応して、酸化物層の少なくとも一部上で保護 (コ) ポリマー層を形成する。任意で、化学反応は、フリーラジカル重合反応及び加水分解反応から選択される。前述の物品のいずれかでは、各加水分解性基 Y は

50

、独立して、アルコキシ基、アセテート基、アリーロキシ基、及びハロゲンから選択される。前述の物品の幾つかの特定の例示的な実施形態では、加水分解性基 Y のうちの少なくとも幾つかは、アルコキシ基である。

【0090】

前述の方法のいずれかの特定の具体的で例示的な実施形態では、工程 (b) は、ベース (コ) ポリマー層上に酸化物を堆積させて、酸化物層を形成することを含む。堆積は、スパッタ堆積、反応性スパッタリング、化学蒸着、又はこれらの組み合わせを用いて行われる。前述の方法のいずれかの幾つかの特定の例示的な実施形態では、工程 (b) は、無機ケイ素アルミニウム酸化物をベース (コ) ポリマー層に塗布することを含む。前述の方法のいずれかの更なる例示的な実施形態では、方法は、工程 (b) 及び (c) を順次繰り返して、多数の交互に重なった保護 (コ) ポリマー層及び酸化物層をベース (コ) ポリマー層上に形成することを更に含む。

10

【0091】

前述の方法のいずれかの更なる例示的な実施形態では、酸化物層上で保護 (コ) ポリマー層を形成するためのウレタン (複数) - (メタ) アクリレート (複数) - シラン前駆体化合物と (メタ) アクリレート化合物との反応は、酸化物層の少なくとも一部上で生じる。

【0092】

ベース (コ) ポリマー層 14 は、例えば、以下に記載の通り、フラッシュ蒸発及び蒸着後にその場で架橋させることによって形成されることが、本明細書において好ましい：米国特許第 4, 696, 719 号 (Bischoff)、同第 4, 722, 515 号 (Ham)、同第 4, 842, 893 号 (Yializis ら)、同第 4, 954, 371 号 (Yializis)、同第 5, 018, 048 号 (Shaw ら)、同第 5, 032, 461 号 (Shaw ら)、同第 5, 097, 800 号 (Shaw ら)、同第 5, 125, 138 号 (Shaw ら)、同第 5, 440, 446 号 (Shaw ら)、同第 5, 547, 908 号 (Furuzawa ら)、同第 6, 045, 864 号 (Lyons ら)、同第 6, 231, 939 号 (Shaw ら)、及び同第 6, 214, 422 号 (Yializis)；並びに国際公開第 00/26973 号 (Delta V Technologies, Inc.)。

20

【0093】

上記の通り、バリアアセンブリは、(コ) ポリマーフィルム基材又は感湿性デバイスを含む基材上に直接堆積させてよく、プロセスは、多くの場合、直接堆積又は直接封入と呼ばれる。例示的な直接堆積プロセス及びバリアアセンブリは、米国特許第 5, 654, 084 号 (Affinito)、同第 6, 522, 067 号 (Graf ら)、同第 6, 548, 912 号 (Graf ら)、同第 6, 573, 652 号 (Graf ら)、及び同第 6, 835, 950 号 (Brown ら) に記載されている。

30

【0094】

幾つかの例示的な実施形態では、可撓性電子デバイスは、本明細書に記載する方法を用いて直接封入してよい。例えば、デバイスを可撓性キャリア基材に取り付けてよく、マスクを堆積させて、その堆積中に電気接続を無機層、(コ) ポリマー層、又は他の層から保護してよい。多層バリアアセンブリを構成する無機層、(コ) ポリマー層、及び他の層は、本開示の他の箇所に記載する通り堆積させてよく、次いで、マスクを除去して、電気接続を露出させてよい。

40

【0095】

1 つの例示的な直接堆積又は直接封入実施形態では、感湿性デバイスは、感湿性電子デバイスである。感湿性電子デバイスは、例えば、有機、無機、又はハイブリッド有機／無機半導体デバイスであってよく、例えば、銅インジウムガリウム (ジ) セレン (CIGS) 太陽電池等の光起電デバイス；有機発光ディスプレイ (OLED)、エレクトロクロミックディスプレイ、電気泳動ディスプレイ、又は液晶ディスプレイ (LCD) (例えば、量子ドット LCD ディスプレイ) 等のディスプレイデバイス；OLED 又は他のエレクト

50

ロールミネセント固体照明デバイス、又はこれらの組み合わせ等が挙げられる。

【0096】

多層バリアアセンブリを製造するための好適な方法及び好適な透明多層バリアコーティングの例は、例えば、米国特許第5,440,446号(Shawら)、同第5,877,895号(Shawら)、同第6,010,751号(Shawら)、及び同第7,018,713号(Padiyathら)に見出すことができる。1つの本明細書において好ましい実施形態では、物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、米国特許第5,440,446号(Shawら)及び同第7,018,713号(Padiyathら)に記載のシステムに類似のロールツーロール真空チャンバ内で、基材上に様々な層を堆積させることによって作製することができる。

10

【0097】

1つの例示的な本明細書において好ましい実施形態では、本開示は、物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリを製造する方法であって、(a)基材の主表面上にベース(コ)ポリマー層を蒸着させ、硬化させることと、(b)ベース(コ)ポリマー層上に酸化物層を蒸着させることと、(c)酸化物層上に保護(コ)ポリマー層を蒸着させ、硬化させることとを含み、保護(コ)ポリマー層が、既に記載した通り、式： $R_S-N(H)-C(O)-O-R_A$ 又は $R_S-O-C(O)-N(H)-R_A$ の前述のウレタン(複数)-(メタ)アクリレート(複数)-シラン前駆体化合物のうちの少なくとも1つの反応生成物として形成される(コ)ポリマーを含む、方法について記載する。

20

【0098】

前述の方法のいずれかの幾つかの特定の例示的な本明細書において好ましい実施形態では、工程(a)は、(i)ベース(コ)ポリマー前駆体を蒸発させることと、(ii)蒸発した前記ベース(コ)ポリマー前駆体を基材上で凝結させることと、(iii)蒸発したベース(コ)ポリマー前駆体を硬化させて、ベース(コ)ポリマー層を形成することとを含む。特定のこのような例示的な実施形態では、ベース(コ)ポリマー前駆体は、(メタ)アクリレートモノマーを含む。

【0099】

前述の方法のいずれかの更なる例示的な本明細書において好ましい実施形態では、工程(c)は、液体混合物から少なくとも1つのウレタン(複数)-(メタ)アクリレート(複数)-シラン前駆体化合物と(メタ)アクリレート化合物とを同時に蒸発させるか、又は別々の液体源から少なくとも1つのウレタン(複数)-(メタ)アクリレート(複数)-シラン前駆体化合物と(メタ)アクリレート化合物とを順次蒸発させるか、のうちの少なくとも1つを更に含む。任意に、液体混合物は、約10重量%以下のウレタン(複数)-(メタ)アクリレート(複数)-シラン前駆体化合物を含む。

30

【0100】

このような方法の更なる例示的な本明細書において好ましい実施形態では、工程(c)は、ウレタン(複数)-(メタ)アクリレート(複数)-シラン前駆体化合物と(メタ)アクリレート化合物とを酸化物層上で同時に凝結させるか、又はウレタン(複数)-(メタ)アクリレート(複数)-シラン前駆体化合物と(メタ)アクリレート化合物とを酸化物層上で順次凝結させるか、のうちの少なくとも1つを更に含む。

40

【0101】

蒸着プロセスは、一般的に、汲み上げ可能であり(許容可能な粘度を有する液相)；霧化し(液体の小さな液滴を形成)、フラッシュ蒸発させ(真空条件下で十分高い蒸気圧)、凝結させることができ(蒸気圧、分子量)、且つ真空中で架橋させることができる(分子量範囲、反応性、官能性)組成物に限定される。

【0102】

図2は、複合材フィルム10を製造するための例示的な方法を示すシステム22の図である。システム22は、不活性環境内に収容され、フィルム26によって表されている基材12(図1)を受容し、移動させて、その上にバリア層が形成される移動ウェブを提供するための冷却ドラム24を含む。好ましくは、任意の窒素プラズマ処理ユニット40を

50

用いて、ベース（コ）ポリマー層１４（図１）の基材１２（図１）への接着力を改善するために、フィルム２６をプラズマ処理又は下塗りしてよい。エバポレータ２８は、ベース（コ）ポリマー前駆体を塗布し、これは、ドラム２４が矢印２５によって示す方向にフィルム２６を進めるにつれて、硬化ユニット３０によって硬化させて、ベース（コ）ポリマー層１４（図１）を形成する。ドラム２４がフィルム２６を進めるにつれて、酸化物スパッタユニット３２が酸化物を塗布して層１６（図１）を形成する。

【０１０３】

酸化物層１６及び保護（コ）ポリマー層１８の更なる交互に重なる層については、ドラム２４を矢印２５と逆方向に回転させ、次いで、フィルム２６を再度進めて、更なる交互に重なるベース（コ）ポリマー層及び酸化物層を塗布することができ、このサブプロセスを、交互に重なる層について所望する又は必要とするだけ繰り返してよい。ベース（コ）ポリマー及び酸化物が完成したら、ドラム２４は、フィルムを更に進め、エバポレータ３６は、上記の通り少なくとも１つのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物を酸化物層１６に堆積させて、保護（コ）ポリマー層１８（図１）を形成する。特定の明細書において好ましい実施形態では、酸化物層１６上に保護（コ）ポリマー層１８を形成するためのウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物の反応は、酸化物層１６の少なくとも一部で生じる。

【０１０４】

任意のエバポレータ３４は、更に、保護（コ）ポリマー層１８（図１）の形成において有用であり得る他の共反応物質又はモノマー（例えば、更なる保護（コ）ポリマー）を提供するために用いることができる。酸化物層１６及び保護（コ）ポリマー層１８の更なる交互に重なる層については、ドラム２４を矢印２５と逆方向に回転させ、次いで、フィルム２６を再度進めて、更なる交互に重なる酸化物層１６及び保護（コ）ポリマー層１８を塗布することができ、このサブプロセスを、交互に重なる層、即ちダイアドについて所望する又は必要とするだけ繰り返してよい。

【０１０５】

酸化物層１６は、スパッタリング（例えば、カソード又は平面マグネトロンスパッタリング）、蒸着（例えば、抵抗又は電子ビーム蒸着）、化学蒸着、めっき等のようなフィルム金属化技術において使用される技術を用いて形成してもよい。１つの態様では、酸化物層１６は、スパッタリング、例えば反応性スパッタリングを使用して形成される。従来の化学蒸着プロセス等の低エネルギー技術と比較して、スパッタリング等の高エネルギー堆積技術によって酸化物層を形成する場合、バリア特性の改善が観察されている。理論に束縛されるものではないが、特性の改善は、基材に到達する種を、スパッタリングで生じるようなより大きな運動エネルギーで凝縮させることによるものであり、圧縮の結果として空隙率がより低くなると考えられる。

【０１０６】

幾つかの例示的な実施形態では、スパッタ堆積プロセスは、不活性気体及び反応性気体、例えば、それぞれアルゴン及び酸素を有する気体雰囲気の下で、交流（ＡＣ）電源により電力が供給されるデュアルターゲットを用いてよい。ＡＣ電源は、ＡＣサイクルの半分において、一方のターゲットはカソードであり、他方のターゲットはアノードであるように、デュアルターゲットのそれぞれに対する極性を交互に入れ替える。次のサイクルでは、デュアルターゲット間で極性が切り替わる。この切り替えは、設定周波数、例えば約４０ｋＨｚにて生じるが、他の周波数を使用してもよい。プロセスに導入される酸素は、無機組成物を受容する両方の基材上に酸化物層を形成し、またターゲットの表面上にも形成する。スパッタリング中に誘電酸化物が帯電されて、スパッタ堆積プロセスを破壊し得る。極性の切り替えは、ターゲットからスパッタされている表面材料を中和することができ、また、均一性を提供し、堆積材料をより良好に制御することができる。

【０１０７】

更なる例示的な実施形態では、デュアルＡＣスパッタリングに用いられるターゲットのそれぞれは、単一の金属若しくは非金属元素、又は金属及び／若しくは非金属要元素の混

10

20

30

40

50

合物を含んでもよい。移動する基材に最も近い酸化物層の第1の部分、スパッタリングターゲットの第1のセットを使用して堆積させる。次いで、基材を、スパッタリングターゲットの第2のセットに近接して移動させ、スパッタリングターゲットの第2のセットを使用して、第1の部分上に酸化物層の第2の部分を堆積させる。酸化物層の組成は、層を通した厚さ方向に変化する。

【0108】

更なる例示的な実施形態では、スパッタ堆積プロセスは、不活性及び反応性気体、例えば、それぞれアルゴン及び酸素を有する気体雰囲気の下で、直流(DC)電源によって電力が供給されるターゲットを用いてよい。DC電源は、他の電源とは独立して各カソードターゲットに電力(例えば、パルス電力)を供給する。この態様では、個々のカソードターゲットのそれぞれと、対応する材料とは、異なるレベルの電力でスパッタされ、層の厚さ全体にわたって組成物の更なる制御を提供することができる。DC電源のパルス局面は、ACスパッタリングの周波数局面と類似し、酸素のような反応性気体種の存在下での高速スパッタリングの制御を可能にする。脈動するDC電源により、極性の切り替えの制御が可能となり、ターゲットからスパッタされる表面材料を中和することができ、また、均一性を提供し、堆積材料をより良好に制御することができる。

【0109】

1つの特定の例示的な実施形態では、スパッタリング中の制御は、各ターゲット中に元素の混合物、又は原子組成物を使用することにより改善することができ、例えば、ターゲットは、アルミニウムとケイ素との混合物を含んでもよい。別の実施形態では、酸化物層全体にわたって様々な原子比を容易に提供するために、それぞれのターゲット中の元素の相対的割合が異なってもよい。1つの実施形態では、例えば、デュアルACスパッタリングターゲットの第1のセットは、ケイ素とアルミニウムとの90/10混合物を含んでもよく、デュアルACスパッタリングターゲットの第2のセットは、アルミニウムとケイ素との75/25混合物を含んでもよい。この実施形態では、酸化物層の第1の部分には、90% Si / 10% Al ターゲットを堆積させてよく、第2の部分には、75% Al / 25% Si ターゲットを堆積させてよい。得られた酸化物層は、酸化物層の厚さ全体にわたって約90% Si ~ 約25% Si (逆に、約10% Al ~ 約75% Al) で変化する勾配組成を有する。

【0110】

典型的なデュアルACスパッタリングでは、均質な酸化物層が形成され、これらの均質な酸化物層のバリア性能は、層中のミクロ及びナノスケールの欠陥により悪化する。これら小スケールの欠陥の原因の1つは、本質的に酸化物の粒界構造への成長の仕方によるものであり、この粒界構造は、次いで、フィルムの厚さを通して伝搬する。

【0111】

いかなる特定の理論にも束縛されるものではないが、本明細書に記載する勾配組成バリアの改善されたバリア特性には幾つかの効果が寄与していると現在考えられている。1つの効果は、勾配領域において混合酸化物のより高い緻密化が生じ、水蒸気が通過し得る酸化物の任意の通路が、この緻密化により遮断されることである。別の効果は、酸化物材料の組成を変化させることにより粒界形成が混乱し、その結果、同様に酸化物層の厚さを通して変化するフィルムのミクロ構造が生じることである。別の効果は、1つの酸化物の濃度が、他の酸化物濃度が厚さを通して増大するにつれて徐々に低下して、小スケール欠陥部位が形成される可能性が低下することであり得る。欠陥部位の減少により、水浸透の透過率が低下したコーティングが生じ得る。

【0112】

幾つかの例示的な実施形態では、例示的なフィルムを、熱処理、紫外線(UV)若しくは真空紫外線(VUV)処理、又はプラズマ処理等の後処理に供してもよい。熱処理は、フィルムをオープンに通過させるか、又は例えば赤外線ヒーターを使用したり、ドラム上で直接加熱したりして、コーティング装置内でフィルムを直接加熱することによって行うことができる。熱処理は、例えば、約30℃~約200℃、約35℃~約150℃、又は

約 40℃～約 70℃の温度で行うことができる。

【0113】

無機又はハイブリッドフィルムに付加することができる他の機能性層又はコーティングとしては、フィルムの剛性を高める任意の層が挙げられる。フィルムの最上層は、任意に、任意の無機層 20 等の好適な保護層である。必要に応じて、保護層は、ロールコーティング（例えば、グラビアロールコーティング）又はスプレーコーティング（例えば、静電スプレーコーティング）等の従来のコーティング法によって塗布した後、例えば紫外線照射によって架橋させることができる。保護層は、上記の通り、フラッシュ蒸発、蒸着、及びモノマーの架橋によって形成することもできる。揮発性の（メタ）アクリレートモノマーが、このような保護層で使用するのに好適である。ある特定の実施形態では、揮発性の（メタ）アクリレートモノマーを用いる。

10

【0114】

バリアフィルムを使用する方法

更なる態様では、本開示は、固体照明デバイス、ディスプレイデバイス、及びこれらの組み合わせから選択される物品において、上記の通り製造したバリアフィルムを用いる方法について記載する。例示的な固体照明デバイスとしては、半導体発光ダイオード（SLED、より一般的にはLEDとして知られている）、有機発光ダイオード（OLED）、又はポリマー発光ダイオード（PLED）が挙げられる。例示的なディスプレイデバイスとしては、液晶ディスプレイ、OLEDディスプレイ、及び量子ドットディスプレイが挙げられる。

20

【0115】

例示的なLEDは、米国特許第8,129,205号に記載されている。例示的なOLEDは、米国特許第8,193,698号及び同第8,221,176号に記載されている。例示的なPLEDは、米国特許第7,943,062号に記載されている。

【0116】

予期せぬ結果及び利点

本開示の物品又はフィルムにおける例示的なバリアアセンブリは、ガラス封入材料の可撓性代替物として、ディスプレイ、照明、及び電子デバイス市場において多数の用途及び利点を有する。したがって、本開示の特定の例示的な実施形態は、水分バリア用途で用いたときに改善された耐湿性を示す物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリを提供する。幾つかの例示的な実施形態では、物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、感湿デバイスを含む基材上に直接堆積させてよく、プロセスは、多くの場合、直接封入と呼ばれる。

30

【0117】

感湿デバイスは、例えば、例えばCIGS等の光起電デバイス；OLED、エレクトロクロミック若しくは電気泳動ディスプレイ等のディスプレイデバイス；OLED若しくは他のエレクトロルミネセント固体照明デバイス等を含む有機、無機、又はハイブリッド有機／無機半導体デバイスであってよい。可撓性電子デバイスは、勾配組成酸化物層で直接カプセル封入されてもよい。例えば、デバイスを可撓性キャリア基材に取り付け、マスクを堆積させて、電気接続を酸化物層の堆積から保護してもよい。ベース（コ）ポリマー層及び酸化物層は、上記の通り堆積させてよく、次いで、マスクを除去して、電気接続を露出させてよい。

40

【0118】

開示する方法の例示的な実施形態は、弾性及び可撓性等の優れた機械的特性を示し、更に酸素又は水蒸気の透過率が低い物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリの形成を可能にする。物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、少なくとも1つの無機若しくはハイブリッド有機／酸化物層を有してもよく、又は更なる無機若しくはハイブリッド有機／酸化物層を有してもよい。1つの実施形態では、開示する物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、有機化合物、例えば、（コ）ポリマー層と交互に重なった無機又はハイブリッド層を有してよい。別の実施形態では、物品又はフィルムにおけるバリアアセ

50

ンブリは、無機又はハイブリッド材料と有機化合物とを含んでよい。

【0119】

本開示の方法を使用して形成される物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、酸素透過率（OTR）が、1日あたり約 $1\text{ cc}/\text{m}^2$ 未満、1日あたり約 $0.5\text{ cc}/\text{m}^2$ 未満、又は1日あたり約 $0.1\text{ cc}/\text{m}^2$ 未満であり得る。本開示の方法を使用して形成される物品又はフィルムにおけるバリアアセンブリは、水蒸気透過率（WVTR）が、1日あたり約 $10\text{ cc}/\text{m}^2$ 未満、1日あたり約 $5\text{ cc}/\text{m}^2$ 未満、又は1日あたり約 $1\text{ cc}/\text{m}^2$ 未満であり得る。

【0120】

本開示に係る物品におけるバリアアセンブリ及びバリアフィルムの例示的な実施形態は、好ましくは、可視光及び赤外光の両方を透過する。本明細書で使用するとき、用語「可視光及び赤外線透過する」とは、垂直軸に沿って測定した際にスペクトルの可視光及び赤外線部分の平均透過率が少なくとも75%（幾つかの実施形態では、少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）であることを意味し得る。幾つかの実施形態では、可視光及び赤外線透過性アセンブリは、 400 nm ～ 1400 nm の範囲の平均透過率が少なくとも約75%（幾つかの実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）である。可視光及び赤外線透過性アセンブリは、例えば、光電池による可視光及び赤外線の吸収に干渉しないものである。幾つかの実施形態では、可視光及び赤外線透過性アセンブリは、光電池に有用である光の波長の範囲の平均透過率が少なくとも約75%（幾つかの実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）である。第1及び第2の（コ）ポリマーフィルム基材、感圧接着剤層、及びバリアフィルムを屈折率及び厚さに基づいて選択して、可視光及び赤外光に対する透過率を向上させることができる。

【0121】

また、本開示に係る物品におけるバリアアセンブリ及びバリアフィルムの例示的な実施形態は、典型的に、可撓性である。用語「可撓性」とは、バリアフィルムに関して本明細書で使用するとき、ロールに成形できることを指す。幾つかのバリアフィルムの実施形態では、用語「可撓性」は、最大7.6センチメートル（cm）（3インチ）、幾つかの実施形態では最大6.4 cm（2.5インチ）、5 cm（2インチ）、3.8 cm（1.5インチ）、又は2.5 cm（1インチ）の曲率半径を有するロール芯の周りに屈曲可能であることを指す。幾つかの実施形態では、可撓性アセンブリは、少なくとも 0.635 cm （ $1/4$ インチ）、1.3 cm（ $1/2$ インチ）又は1.9 cm（ $3/4$ インチ）の曲率半径の周りに屈曲可能である。

【0122】

本開示に係る物品におけるバリアアセンブリ及びバリアフィルムの例示的な実施形態は、一般に、多層構造体における熱応力又は収縮から生じる可能性のある、層間剥離又はカールを呈さない。本明細書では、カールは、「Measurement of Web Curl」（Ronald P. Swansonにより2006 AWEB conference proceedingsで発表）（Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators, Applied Web Handling Conference Proceedings, 2006）に記載されている、カールゲージを用いてバリアフィルムについて測定される。この方法によれば、カールを 0.25 m^{-1} 曲率の解像度まで測定することができる。幾つかの実施形態では、本開示に係るバリアフィルムは、最大7、6、5、4、又は 3 m^{-1} のカールを呈する。固体力学から、ビームの曲率は、印加される曲げモーメントに比例することが知られている。したがって、曲げ応力の大きさは、曲げモーメントに比例することが知られている。これら関係から、試料のカールを使用して、残留応力を相対的に比較することができる。

【0123】

また、バリアフィルムは、典型的には、EVA、及び基材上で硬化させた光起電セル用

の他の一般的な封入材に対しても高い引き剥がし接着力を示す。本明細書に開示するバリアフィルムの特徴は、典型的には、高温及び高湿老化の後でさえも維持される。

【0124】

以上、本開示の例示的な実施形態について説明してきたが、以下の実施例によって以下に更に例示する。実施例は、本開示の範囲に限定を課すものと決して解釈すべきではない。それとは逆に、本明細書中の説明を読むことによって、本開示の趣旨及び／又は添付の請求項の範囲を逸脱することなく当業者に示唆され得る様々な他の実施形態、修正、及びそれらの等価物が考えられることは明確に理解されるはずである。

【実施例】

【0125】

10

以下の実施例は、本開示の範囲内の例示的な実施形態を示すことを目的とする。更に、本開示の広範囲で示す数値的範囲及びパラメータは、近似値であるにも関わらず、具体的な実施例に記載される数値は可能な限り正確に報告する。しかしながら、いずれの数値も、それらのそれぞれの試験測定値に見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本来有している。少なくとも特許請求の範囲への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは、少なくとも、報告された有効数字の数を考慮して、通常の上捨五入を適用することによって解釈されなければならない。

【0126】

材料

以下の材料、略語、及び商品名を実施例で使用する。

20

90% Si / 10% Al ターゲットは、Materion Advanced Chemicals, Inc. (Albuquerque, NM) から入手した。

【0127】

ETFEフィルム：St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ) から商品名「NORTON (登録商標) ETFE」として入手可能なエチレン-テトラフルオロエチレンフィルム

【0128】

使用した溶媒及び他の試薬は、特に記載のない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した。

【0129】

30

表1は、前述の開示に係る(複数)(メタ)アクリレート(複数)シラン化合物を調製するために用いた材料を列挙する。

【0130】

【表 1】

表 1 : 実施例で使用した材料

材料のタイプ	商品名又は 頭字語	説明
ヒドロキシシル官能基を有する (メタ) アクリレート	HEA	ヒドロキシエチルアクリレート (Sigma Aldrich (Milwaukee, WI) から入手可能)
ヒドロキシシル官能基を有する (メタ) アクリレート	AHPM	3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルメタクリレート
イソシアネート官能基を有する (メタ) アクリル化材料	IEA	イソシアナトエチルアクリレート (CBC America Corp. (Cummack, NY) から入手可能)
イソシアネート官能基を有する (メタ) アクリル化材料	IEM	イソシアナトエチルメタクリレート (CBC America Corp. (Cummack, NY) から入手可能)
イソシアネート官能基を有する (メタ) アクリル化材料	BEI	1, 1-ビス (アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート (CBC America Corp. (Cummack, NY) から入手可能)
触媒	DBTDL	ジラウリン酸ジブチルスズ (Sigma Aldrich (Milwaukee, WI) から入手可能)
溶媒	MEK	メチルエチルケトン (EMD Chemicals, Incから入手可能)
シラン官能性及び官能性 イソシアネート	Geniosil GF 40	3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート (Wacker Silicones (Adrian, MI) から入手可能)
シラン官能性及び官能性 イソシアネート	-	3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート (Gelest, Inc. (Morrisville, PA) から入手可能)
環状アザシラン	環状アザシラン 1932. 4	N-ノーブチル-アザ-2, 2-ジメトキシシラシロペンタン (Gelest, Inc. (Morrisville, PA) から入手可能)

【0131】

使用した溶媒及び他の試薬は、特に記載のない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した。

【0132】

ウレタン (複数) - (メタ) アクリレート (複数) - シラン前駆体化合物の合成
調製例 1

10

20

30

40

50

250 mLの丸底フラスコに、8.79 g (0.086 mol)のプロピレンカーボネート及び300 ppmのDBTDLのMEK溶液を添加し、55℃の油浴に入れた。均圧滴下漏斗を用いて、19.06 g (0.086 mol)のアミノプロピルトリエトキシシラン (Dynasylan AMEO) を、10分間かけて添加した。加熱を6時間続けて、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ と $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OH}$ との混合物を得た。

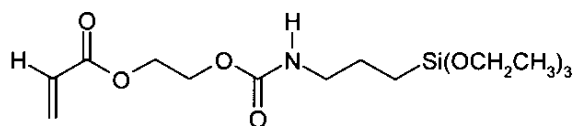
【0133】

調製例2

オーバーヘッドスターラーを備える250 mLの3つ口丸底フラスコに、51.04 g (0.2063 mol、247.37 MW) の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネートを添加した。フラスコを55℃の油浴に入れ、約5分間後、DBTDLの10% MEK溶液882マイクロリットル (反応物質の総重量に基づいて1000 ppm) を反応物に添加した。均圧滴下漏斗を用いて、23.96 g (0.2063 mol、116.12 MW) のヒドロキシエチルアクリレートと、2.5時間かけて反応物に添加した。約1時間半後、フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光分析を行ったところ、 2265 cm^{-1} におけるイソシアネートピークの消失が示され、油状物として生成物が得られた。

【0134】

【化1】



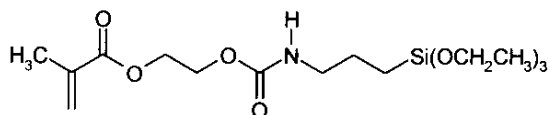
【0135】

調製例3

調製例1の調製と同様に、49.15 g (0.1987 mol) の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネートを、DBTDLの10% MEK溶液882マイクロリットル (反応物質の総重量に基づいて1000 ppm) の存在下で25.85 g (0.1987 mol、130.14 MW) のヒドロキシエチルメタクリレートと反応させて生成物を得た。

【0136】

【化2】



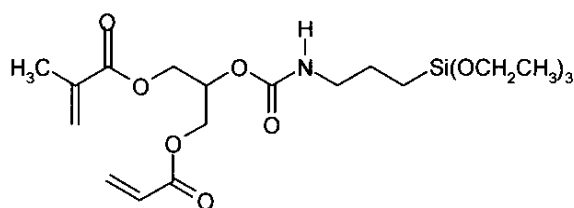
【0137】

調製例4

調製例1の調製と同様に、40.19 g (0.1625 mol) の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネートを、約24時間、1000 ppmのDBTDLの存在下で34.81 g (0.1625 mol、214.22 MW) の3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (AHPM) と反応させ、次いで、更に1.6 g (0.0075 mol) のAHPMを添加し、更に約24時間反応させて、不透明な白色の油状物として生成物を得た。

【0138】

【化 3】



【0139】

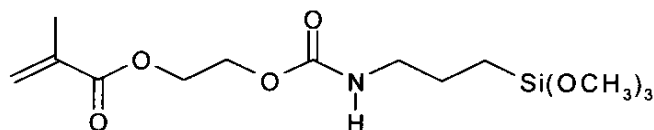
10

調製例 5

調製例 1 の調製と同様に、11.64 g (0.0894 mol) のヒドロキシエチルメタクリレート、2 時間かけて 55℃ で 18.36 g (0.0894 mol、205.29 MW) の 3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート及び DBTDL の 10% MEK 溶液 (500 ppm) 176 マイクロリットルに添加して、生成物を得た。

【0140】

【化 4】



20

【0141】

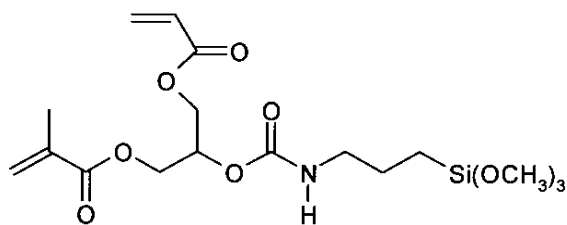
調製例 6

調製例 1 の調製と同様に、15.92 g (0.0715 mol、214.22 MW) の 3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (AHPM) を、55℃ で約 5 時間かけて、500 ppm の DBTDL の存在下で、14.68 g (0.0715 mol) の 3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネートに添加して、生成物を得た。

30

【0142】

【化 5】



40

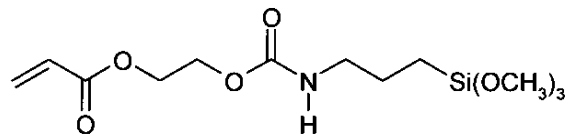
【0143】

調製例 7

オーバーヘッドスターラーを備える 500 mL の丸底フラスコに、140.52 g (0.684 mol、205.28 MW) の 3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート及び 0.22 g の DBTDL を添加し、55℃ に加熱した。添加漏斗を用いて、79.48 g (0.684 mol、116.12 MW) のヒドロキシエチルアクリレートに約 1 時間かけて添加した。合計約 4 時間で、生成物を単離し、瓶に詰めた。

【0144】

【化 6】



【0145】

複合材バリアアセンブリ及びバリアフィルムの調製

10

多層複合材バリアアセンブリ及びバリアフィルムの実施例を、米国特許第5,440,446号（Shawら）及び同第7,018,713号（Padiyathら）に記載されている塗布機に類似の真空塗布機上で作製した。

【0146】

以下の比較例8及び実施例9～11は、上記例のジウレタン（メタ）アクリレートシランが引き剥がし接着力の改善に有効であるかどうかを決定するために、屋外環境における老化を模擬するように設計された条件下で促進老化に供し、次いで、引き剥がし接着力試験に供した模擬光起電モジュールの形成に関する。これら実施例の全てに共通する幾つかの手順を最初に提示する。

【0147】

20

以下の実施例に係る多層複合材バリアフィルムを、3M Company（St. Paul, MN）から3M OPTICALLY CLEAR ADHESIVE 8172 Pとして市販されている厚さ0.5mmの感圧性接着剤（PSA）を用いて、St. Gobain Performance Plastics（Wayne, NJ）からNORTON（登録商標）ETFEとして市販されている厚さ0.5mmのエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）フィルムに積層した。

【0148】

次いで、以下の各実施例で形成する積層バリアシートを、バリアシートとPTFEとの間の箔の周囲にTruseal Technologies, Inc.（Solon, OH）からSOLARGAIN Edge Tape SET LP01として市販されている幅13mmの乾燥したエッジテープを配置した状態で、McMaster-Carr, Inc.（Santa Fe Springs, CA）から8656K61として市販されている厚さ0.14mmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）でコーティングされたアルミニウム箔上に配置した。

30

【0149】

JuraFilms, Inc（Downer Grove, IL）からJURASOLとして市販されている厚さ0.38mmの封入フィルム及び積層バリアシートの更なる層を、封入材がバリアシートと箔との間になるように箔の裏側に配置した。多成分構造体を150℃で12分間かけて真空積層した。

【0150】

40

試験方法

老化試験

上記積層構造の一部を、85℃及び相対湿度85%の条件に設定した環境チャンバにおいて250時間（hr）及び500時間老化させた。

【0151】

T型引き剥がし接着力試験

老化させていない及び老化させたバリアシートをPTFE表面から切り取り、ASTM D1876-08 T型引き剥がし試験法を用いて、接着力試験用に幅1.0インチ（25.4mm）のストリップに分割した。MTS, Inc.（Eden Prairie, MN）から市販されているTESTWORKS 4ソフトウェアを備える、INISIG

50

HT 2 SLとして市販されている引き剥がし試験機によってサンプルを引き剥がした。10インチ/分(25.4cm/分)の引き剥がし速度を用いた。以下の表IIに報告する接着力値は、4回の引き剥がし測定の平均である。

【0152】

実施例8(比較例)

この例は、実施例1～7に記載のようにカップリング剤を用いないという意味では比較例である。ポリエチレンテレフタレート(PET)基材フィルムを、アクリレート平滑化層、無機ケイ素アルミニウム酸化物(SiAlOx)バリア、及びアクリレート保護層のスタックで覆った。個々の層は、以下のように形成した。

【0153】

((メタ)アクリレート平滑化層の堆積)

厚さ0.127mm×幅366mmのPETフィルムの長さ305メートルのロール(Dupont(Wilmington, DE)からXST 6642として市販されている)を、ロールツーロール真空加工チャンバに入れた。チャンバを圧力 1×10^{-5} トル(0.001Pa)に減圧した。フィルムの裏側と -10°C に冷却したコーティングドラムとの接触を維持しながら、ウェブ速度を4.8メートル/分で維持した。フィルムがドラムと接触した状態で、フィルム表面を、0.02kWのプラズマ出力で窒素プラズマ処理した。次いで、フィルム表面をトリシクロデカンジメタノールジアクリレート(Sartomer USA, LLC(Exton, PA)からSR-833Sとして市販されている)でコーティングした。

【0154】

より具体的には、コーティング前に、ジアクリレートを真空下で20ミリトル(2.7Pa)の圧力まで脱気し、シリンジポンプにロードし、60kHzの周波数で作動する超音波アトマイザーを通して1.33mL/分の流速で、 260°C で維持された加熱気化チャンバに注入した。得られたモノマー蒸気流をフィルム表面上で凝結させ、7.0kV及び4mAで作動するマルチフィラメント電子ビーム硬化銃を用いて電子ビーム架橋させて、720nmの(メタ)アクリレート層を形成した。

【0155】

(無機ケイ素アルミニウム酸化物(SiAlOx)バリアの堆積)

アクリレート堆積の直後、フィルムが依然としてドラムと接触した状態で、アクリレートコーティングされたウェブ表面上にSiAlOx層をスパッタ堆積した。2つの交流(AC)電源を用いて、2対のカソードを制御した；各カソードは、Materion(Albuquerque, NM)から市販されている2つの90% Si/10% Alターゲットを収容していた。スパッタ堆積中、各電源からの電圧信号を比例-積分-差動制御ループに関する入力として使用して、各カソードに対する所定の酸素流を維持した。AC電源は、5000ワットの電力を使用して、スパッタ圧3.5ミリトル(0.47Pa)で、450sccmのアルゴンと63sccmの酸素とを含有する気体混合物により、90% Si/10% Alターゲットをスパッタした。これによって、上述のアクリレート上に堆積された30nm厚のSiAlOx層を得た。

【0156】

((メタ)アクリレート保護層の堆積)

SiAlOx層堆積の直後、フィルムが依然としてドラムと接触した状態で、一般的に、以下を除いて平滑化層の堆積と同じ条件を用いて、同じウェブ上に第2のアクリレート保護層をコーティングし、架橋させた。電子ビーム架橋は、7kV及び5mAにて作動するマルチフィラメント電子ビーム硬化銃を用いて行った。これによって、層2上に厚さ720nmのアクリレート層を得た。

【0157】

得られたポリマー基材上の3層スタックは、入射角 0° で測定したとき、87%の平均スペクトル透過率 T_{vis} (400nm～700nmの間で透過率パーセントTを平均することによって決定)を示した。水蒸気透過率(WVTR)を、MOCON PERMA

10

20

30

40

50

TRAN-W（登録商標）Model 700WVTR試験システム（MOC CON, Inc（Minneapolis, MN）から市販されている）を用いて、ASTM F-1249に従って50℃及び相対湿度（RH）100%で測定した。結果は、装置の検出下限率である0.005 g/m²/日を下回っていた。

【0158】

得られた3層スタックを用いて、上記一般手順の章で論じた通り模擬ソーラーモジュール構造体を形成した。これら模擬ソーラーモジュールを老化試験に従って促進老化に供し、次いで、上記の通りT型引き剥がし接着力を評価した。T型引き剥がし試験の結果を以下の表1に示す。

【0159】

10

実施例9

ポリエチレンテレフタレート（PET）基材フィルムを、アクリレート平滑化層、無機ケイ素アルミニウム酸化物（SiAlOx）バリア、及び本発明の分子を含有するアクリレート保護層のスタックで覆った。保護層の形成中に、100%トリシクロデカンジメタノールジアクリレートSR-833Sを用いる代わりに、97重量%のトリシクロデカンジメタノールジアクリレートSR-833S及び3重量%の、調製例6で合成した化合物の混合物を用いたことを除いて、比較例8の通り個々の層を形成した。

【0160】

ポリマー基材上の得られた3層スタックは、両方とも比較例8に記載の通り試験したとき、平均スペクトル透過率 $T_{vis} = 87\%$ 及び0.005 g/m²/日を下回るWVTRを示した。次いで、得られた3層スタックを用いて、上記一般手順の章で論じた通り模擬ソーラーモジュール構造体を形成した。これら模擬ソーラーモジュールを老化試験に従って促進老化に供し、次いで、上記の通りT型引き剥がし接着力を評価した。T型引き剥がし試験の結果を以下の表1に示す。

20

【0161】

実施例10

ポリエチレンテレフタレート（PET）基材フィルムを、アクリレート平滑化層、無機ケイ素アルミニウム酸化物（SiAlOx）バリア、及び本発明の分子を含有するアクリレート保護層のスタックで覆った。保護層の形成中に、100%トリシクロデカンジメタノールジアクリレートSR-833Sを用いる代わりに、97重量%のトリシクロデカンジメタノールジアクリレートSR-833S及び3重量%の、調製例7で合成した化合物の混合物を用いたことを除いて、比較例8の通り個々の層を形成した。

30

【0162】

ポリマー基材上の得られた3層スタックは、両方とも比較例8に記載の通り試験したとき、平均スペクトル透過率 $T_{vis} = 87\%$ 及び0.005 g/m²/日を下回るWVTRを示した。次いで、得られた3層スタックを用いて、上記一般手順の章で論じた通り模擬ソーラーモジュール構造体を形成した。これら模擬ソーラーモジュールを老化試験に従って促進老化に供し、次いで、上記の通りT型引き剥がし接着力を評価した。T型引き剥がし試験の結果を以下の表1に示す。

【0163】

40

実施例10（比較）

ポリエチレンテレフタレート（PET）基材フィルムを、アクリレート平滑化層、無機ケイ素アルミニウム酸化物（SiAlOx）バリア、及び本開示の分子を含有するアクリレート保護層のスタックで覆った。保護層の形成中に、100%トリシクロデカンジメタノールジアクリレートSR-833Sを用いる代わりに、97重量%のトリシクロデカンジメタノールジアクリレートSR-833S及び3重量%のN-n-ブチル-AZA-2,2-ジメトキシシクロペンタン（製品コード1932.4としてGelest, Inc.（Morrisville, PA）から市販されている）の混合物を用いたことを除いて、比較例8の通り個々の層を形成した。

【0164】

50

ポリマー基材上の得られた３層スタックは、両方とも比較例８に記載の通り試験したとき、平均スペクトル透過率 $T_{vis} = 87\%$ 及び $0.005 \text{ g/m}^2/\text{日}$ を下回るWVTRを示した。次いで、得られた３層スタックを用いて、上記一般手順の章で論じた通り模擬ソーラーモジュール構造体を形成した。これら模擬ソーラーモジュールを老化試験に従って促進老化に供し、次いで、上記の通りＴ型引き剥がし接着力を評価した。Ｔ型引き剥がし試験の結果を以下の表２に示す。

【０１６５】

【表２】

表 2

実施例	T型引き剥がし初期 (N/cm)	85°C/85% RHで250時間 老化させた後のT型引き剥がし (N/cm)	85°C/85% RHで1000時間 老化させた後のT型引き剥がし (N/cm)
7 (比較例)	0.3	0.1	0.1
8	10.4	10.4	11.2
9	3.6	10.9	11.0
10 (比較例)	6.0	10.1	0.4

【０１６６】

本明細書は、特定の例示的な実施形態に関して詳細を述べているが、当業者は、上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起することができるであろう。したがって、本開示は本明細書で前述の例示の実施形態に不当に限定されるべきではないと理解すべきである。更に、本明細書にて参照される全ての出版物、公開特許出願、及び発行された特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が参照により援用されることを明確に且つ個別に指示したかのごとく、それらの全体が同じ範囲で、参照により本明細書に援用される。様々な例示的な実施形態が上述されている。これら及び他の実施形態は、開示される実施形態及び特許請求の範囲の以下の列挙の範囲内である。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [23] に記載する。

[1]

物品であって、

(コ) ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択される基材であって、前記電子デバイスが、有機発光デバイス (OLED)、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ、薄膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを更に含む、基材と、

前記基材の主表面上のベース (コ) ポリマー層と、

前記ベース (コ) ポリマー層上の酸化物層と、

前記酸化物層上の保護 (コ) ポリマー層と、を含み、前記保護 (コ) ポリマー層が、次式：

$R_S - N(H) - C(O) - O - R_A$ 又は $R_S - O - C(O) - N(H) - R_A$ (式中

、
 R_S は、式： $-R^1 - [Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ (更に、式中、

R^1 は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、

各 Y は、加水分解性基であり、

R^2 は、一価のアルキル又はアリール基であり、

p は、1、2、又は3であり、

q は、1～5である) のシラン含有基であり、

R_A は、式： $R^{11} - (A)_n$ (式中、

R^{11} は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、

A は、式： $X^2 - C(O) - C(R^3) = CH_2$

(更に、式中、

X^2 は、 $-O$ 、 $-S$ 、又は $-NR^3$ であり、

R^3 は、 H 、又は $C_1 \sim C_4$ である) を含む (メタ) アクリル基であり、

n は、1～5である) の (メタ) アクリル基含有基である) の少なくとも1つのウレタン (複数) - (メタ) アクリレート (複数) - シラン前駆体化合物の反応生成物を含む、物品。

[2]

Y が、個々に、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンからなる群から選択される、項目1に記載の物品。

[3]

Y が、アルコキシ基から選択される、項目1又は2に記載の物品。

[4]

前記ベース (コ) ポリマー層上に複数の交互に重なる前記酸化物層及び前記保護 (コ) ポリマー層を更に含む、項目1～3のいずれかに記載の物品。

[5]

前記基材が、可撓性透明 (コ) ポリマーフィルムを含み、任意に、前記基材が、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、熱安定化PE

10

20

30

40

50

T、熱安定化PEN、ポリオキシメチレン、ポリビニルナフタレン、ポリエーテルエーテルケトン、フルオロ（コ）ポリマー、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ α -メチルスチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフタルアミド、又はこれらの組み合わせを含む、項目1～4のいずれかに記載の物品。

[6]

前記ベース（コ）ポリマー層が、（メタ）アクリレート平滑化層を含む、項目1～5のいずれかに記載の物品。

[7]

前記酸化物層が、IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB、若しくはIIB族の原子、IIIB、IVB、若しくはVB族の金属、希土類金属、又はこれらの組み合わせの酸化物、窒化物、炭化物又はホウ化物を含む、項目1～6のいずれかに記載の物品。

[8]

前記保護（コ）ポリマー層に塗布される酸化物層を更に含み、任意に、前記酸化物層が、ケイ素アルミニウム酸化物を含む、項目1～7のいずれかに記載の物品。

[9]

前記物品が、固体照明デバイス、ディスプレイデバイス、及びこれらの組み合わせから選択される、項目1～8のいずれかに記載の物品を組み込む電子デバイス。

[10]

前記固体照明デバイスが、半導体発光ダイオード、有機発光ダイオード、及びポリマー発光ダイオードから選択される、項目9に記載の電子デバイス。

[11]

前記ディスプレイデバイスが、液晶ディスプレイ、有機発光ダイオードディスプレイ、及び量子ドットディスプレイから選択される、項目9に記載の電子デバイス。

[12]

方法であって、

(a) (コ) ポリマーフィルム又は電子デバイスから選択される基材の主表面にベース（コ）ポリマー層を塗布する工程であって、前記電子デバイスが、有機発光デバイス（OLED）、電気泳動発光デバイス、液晶ディスプレイ、薄膜トランジスタ、光起電デバイス、又はこれらの組み合わせを更に含む、工程と、

(b) 前記ベース（コ）ポリマー層上に酸化物層を塗布する工程と、

(c) 前記酸化物層上に保護（コ）ポリマー層を堆積させる工程と、を含み、前記保護（コ）ポリマー層が、次式：

$R_S - N(H) - C(O) - O - R_A$ 又は $R_S - O - C(O) - N(H) - R_A$ （式中、

R_S は、式： $-R^1 - [Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ （更に、式中、

R^1 は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、

各Yは、加水分解性基であり、

R^2 は、一価のアルキル又はアリール基であり、

pは、1、2、又は3であり、

qは、1～5である）のシラン含有基であり、

R_A は、式： $R^{11} - (A)_n$ （式中、

R^{11} は、多価アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基であり、前記アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、又はアラルキレン基は、任意に、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有し、

Aは、式： $X^2 - C(O) - C(R^3) = CH_2$

（更に、式中、

10

20

30

40

50

X²は、-O、-S、又は-NR³であり、
R³は、H、又はC₁~C₄である）を含む（メタ）アクリル基であり、
nは、1~5である）の（メタ）アクリル基含有基である）の少なくとも1つのウレタン（複数）-（メタ）アクリレート（複数）-シラン前駆体化合物の反応生成物を含む、
方法。

[13]

Yが、アルコキシ基、アセテート基、アリールオキシ基、及びハロゲンからなる群から
選択される、項目12に記載の方法。

[14]

Yが、アルコキシ基から選択される、項目13に記載の方法。

10

[15]

前記少なくとも1つのウレタン（複数）-（メタ）アクリレート（複数）-シラン前駆
体化合物前駆体化合物が、化学反応して、前記酸化物層の少なくとも一部上で前記保護（
コ）ポリマー層を形成し、任意に、前記化学反応が、フリーラジカル重合反応及び加水分
解反応から選択される、項目12~14のいずれかに記載の方法。

[16]

工程（a）が、

（i）前記ベース（コ）ポリマー前駆体を蒸発させることと、

（i i）前記蒸発したベース（コ）ポリマー前駆体を前記基材上で凝結させることと、

（i i i）前記蒸発したベース（コ）ポリマー前駆体を硬化させて、前記ベース（コ）
ポリマー層を形成することと、を含む、項目12~15のいずれかに記載の方法。

20

[17]

前記ベース（コ）ポリマー前駆体が、（メタ）アクリレートモノマーを含む、項目12
~16のいずれかに記載の方法。

[18]

工程（b）が、前記ベース（コ）ポリマー層上に酸化物を堆積させて前記酸化物層を形
成することを含み、堆積が、スパッタ堆積、反応性スパッタリング、化学蒸着、又はこれ
らの組み合わせを用いて行われる、項目12~17のいずれかに記載の方法。

[19]

工程（b）が、無機ケイ素アルミニウム酸化物の層を前記ベース（コ）ポリマー層上に
塗布することを含む、項目12~18のいずれかに記載の方法。

30

[20]

工程（b）及び（c）を順次繰り返して、前記ベース（コ）ポリマー層上に複数の交互
に重なる前記保護（コ）ポリマー層及び前記酸化物層を形成することを更に含む、項目1
2~19のいずれかに記載の方法。

[21]

工程（c）が、液体混合物から前記少なくとも1つのウレタン（複数）-（メタ）アク
リレート（複数）-シラン前駆体化合物前駆体化合物と（メタ）アクリレート化合物とを
同時に蒸発させるか、又は別々の液体源から前記少なくとも1つのウレタン（複数）-（
メタ）アクリレート（複数）-シラン前駆体化合物前駆体化合物と（メタ）アクリレート
化合物とを順次蒸発させるか、のうちの少なくとも1つを更に含む、任意に、前記液体混
合物が、約10重量%以下の前記ウレタン（複数）-（メタ）アクリレート（複数）-シ
ラン前駆体化合物前駆体化合物を含む、項目12~20のいずれかに記載の方法。

40

[22]

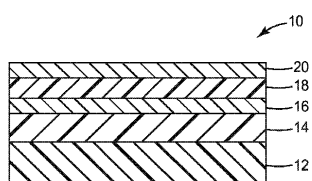
工程（c）が、前記ウレタン（複数）-（メタ）アクリレート（複数）-シラン前駆体
化合物前駆体化合物と前記（メタ）アクリレート化合物とを酸化物層上で同時に凝結さ
せるか、又は前記ウレタン（複数）-（メタ）アクリレート（複数）-シラン前駆体化合物
前駆体化合物と前記（メタ）アクリレート化合物とを前記酸化物層上で順次凝結させるか
、のうちの少なくとも1つを更に含む、項目21に記載の方法。

[23]

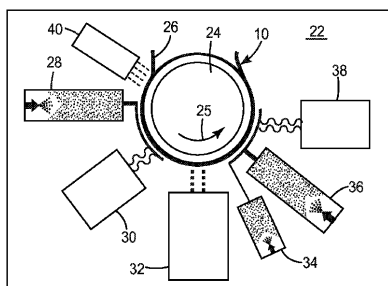
50

前記酸化物層上で保護（コ）ポリマー層を形成するための前記ウレタン（複数）－（メタ）アクリレート（複数）－シラン前駆体化合物前駆体化合物と前記（メタ）アクリレート化合物との反応が、前記酸化物層の少なくとも一部上で生じる、項目 1 2 ～ 2 2 のいずれかに記載の方法。

【図 1】

**Fig. 1**

【図 2】

**Fig. 2**

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 7/16 (2006.01) C 0 8 J 7/04 P
 C 0 8 J 7/16

(31)優先権主張番号 61/681,008
 (32)優先日 平成24年8月8日(2012.8.8)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/681,023
 (32)優先日 平成24年8月8日(2012.8.8)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/681,051
 (32)優先日 平成24年8月8日(2012.8.8)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495
 弁理士 出野 知

(72)発明者 トーマス ビー. クラン
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 アラン ケー. ナクティガル
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ジョセフ シー. スパグノーラ
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 マーク エー. ロエリグ
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ジェニファー ケー. シュノブリック
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ガイ ディー. ジョリー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 クリストファー エス. ライオンズ
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開平01-304108 (JP, A)
 特開平02-133338 (JP, A)
 特開2005-122147 (JP, A)
 特開2010-121013 (JP, A)
 特開2013-035275 (JP, A)
 特開2010-023234 (JP, A)

特表平11-503937 (JP, A)
特表2015-532663 (JP, A)
特表2015-530427 (JP, A)
国際公開第2006/132180 (WO, A1)
国際公開第2011/086958 (WO, A1)
国際公開第2010/044321 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00~B32B43/00
C09D1/00~C09D201/10
C07F7/02~C07F7/21
C08F30/08
C08F130/08
C08F230/08
H05B33/00~H05B33/28
H01L51/00~H01L51/56
CAPlus (STN)
REGISTRY (STN)