

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7645363号
(P7645363)

(45)発行日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(24)登録日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 J	183/04 (2006.01)	C 0 9 J	183/04
C 0 9 J	175/02 (2006.01)	C 0 9 J	175/02
C 0 9 J	175/04 (2006.01)	C 0 9 J	175/04
C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
B 3 2 B	9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00
		A	
		請求項の数 10 (全17頁) 最終頁に続く	
(21)出願番号	特願2023-511849(P2023-511849)	(73)特許権者	504092127
(86)(22)出願日	令和2年8月19日(2020.8.19)		トーレ・アドバンスド・マテリアルズ・
(65)公表番号	特表2023-539085(P2023-539085		コリア・インコーポレーテッド
	A)		TORAY ADVANCED MATE
(43)公表日	令和5年9月13日(2023.9.13)		RIALS KOREA INCORPO
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/011065		RATED
(87)国際公開番号	WO2022/039297		大韓民国 3 9 3 8 9 , キョンサンブク
(87)国際公開日	令和4年2月24日(2022.2.24)		ード, グミ-シ, 3コンダン 2-ロ,
審査請求日	令和5年2月15日(2023.2.15)		3 0 0
			3 0 0 , 3 g o n g d a n 2 - r o ,
			G u m i - s i , G y e o n g s a n g
			b u k - d o 3 9 3 8 9 R e p u b l
			i c o f K o r e a
		(74)代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機・無機接着組成物、及びそれを含むガスバリアフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機・無機接着組成物であり、
1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物と、
エポキシ基を有するシラン化合物と、
アミン基含有化合物と、
イソシアネート系化合物と、
を含み、
前記1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物の含量は、前記有機・無機接着組成物全体重量を基準にし、0.01ないし10重量%であり、
前記有機・無機接着組成物は、pHが5ないし8であり、
前記エポキシ基を有するシラン化合物と、前記1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物との重量比は、1：1ないし1：100である、有機・無機接着組成物。

【請求項2】

前記アミン基含有化合物の含量によって、前記有機・無機接着組成物のpHが調製されている、請求項1に記載の有機・無機接着組成物。

【請求項3】

前記有機・無機接着組成物は、48時間、pHの変化が0.5以下である、請求項1に記載の有機・無機接着組成物。

【請求項4】

前記1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物は、C₁－C₁₀アルコキシシリル基をさらに有する、請求項1に記載の有機・無機接着組成物。

【請求項5】

前記有機・無機接着組成物は、100℃以下の温度において、2分以内に硬化が可能である、請求項1に記載の有機・無機接着組成物。

【請求項6】

基材と、

前記基材の少なくとも一面に位置した無機物ガスバリア層と、

前記無機物ガスバリア層の一面に、請求項1ないし5のうちいずれか1項に記載の有機・無機接着組成物に由来する硬化層である有機・無機接着層と、を含むガスバリアフィルム。

【請求項7】

前記有機・無機接着層の一面に、有機物層をさらに含む、請求項6に記載のガスバリアフィルム。

【請求項8】

前記有機・無機接着層は、前記有機物層とラジカル結合形成が可能である、請求項7に記載のガスバリアフィルム。

【請求項9】

前記有機・無機接着層の厚みは、0.01ないし10μmである、請求項6に記載のガスバリアフィルム。

【請求項10】

前記ガスバリアフィルムは、前記有機・無機接着層を含んでいないガスバリアフィルムと比較し、水蒸気透過率が10%以上低下される、請求項6に記載のガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機・無機接着組成物、及びそれを含むガスバリアフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ技術の発達により、ガスバリアフィルムを求める必要性が増大している。該ガスバリアフィルムは、高いガスバリア特性が要求されるために、可撓性フィルム基材に、有機層と無機層とを相互に積層させた多層構造が主である。そのような多層構造のガスバリアフィルムにおいて、該無機層は、実質的にガスを遮断する役割を行い、該有機層は、前記無機層に積層される積層表面の平坦化、基材と無機層との接着力向上、また無機層のクラックやピンホールのような欠点を充填し、ガスバリア特性を向上させる役割を行う。

【0003】

ところで、前記多層構造のガスバリアフィルムは、無機層と有機層との数を調節し、所望するレベルのガスバリア特性を得ることができるが、層数が増加するほど、透明性が低下され、また厚み増大による熱膨張係数差により、内部クラックが生じてしまい、生産収率の低下により、生産コストが上昇しうる。

【0004】

従って、ガスバリアフィルムにおいて、新規機能層を形成するための組成物、及びそれを含むガスバリアフィルムを求める要求が依然として存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

一態様は、無機物ガスバリア層、及びデバイスを構成する多様な有機物層との相互接着が可能であり、ガスバリア特性を向上させることができ、100℃以下の低温において、高速硬化が可能である有機・無機接着組成物が提供される。

【0006】

他の態様は、前記有機・無機接着組成物を含むガスバリアフィルムが提供される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一態様により、

有機・無機接着組成物であり、

1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物と、

アミン基含有化合物と、

イソシアネート系化合物と、

酸触媒と、を含み、

前記有機・無機接着組成物は、pHが5ないし8である有機・無機接着組成物が提供される。

【0008】

前記アミン基含有化合物は、前記有機・無機接着組成物のpHを、2ないし6の範囲において上昇させることができる。

【0009】

前記有機・無機接着組成物は、48時間、pHの変化が0.5以下でもある。

【0010】

前記シラン化合物は、C₁－C₁₀アルコキシシラン化合物を含むものでもある。

【0011】

前記有機・無機接着組成物は、エポキシ基を有するシラン化合物をさらに含むものでもある。

【0012】

前記エポキシ基を有するシラン化合物と、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物との重量比が、1：1ないし1：100でもある。

【0013】

前記シラン化合物の含量は、前記有機・無機接着組成物全体重量を基準にし、0.01ないし10重量%でもある。

【0014】

前記有機・無機接着組成物は、100℃以下の温度において、2分以内に硬化が可能である。

【0015】

他の態様により、

基材と、

前記基材の少なくとも一面に位置した無機物ガスバリア層と、

前記無機物ガスバリア層の一面に、前述の有機・無機接着組成物に由来する硬化層である有機・無機接着層と、を含むガスバリアフィルムが提供される。

【0016】

前記有機・無機接着層の一面に、有機物層をさらに含むものでもある。

【0017】

前記有機・無機接着層は、前記有機物層とラジカル結合形成が可能である。

【0018】

前記有機・無機接着層の厚みは、0.01ないし10μmでもある。

【0019】

10

20

30

40

50

前記ガスバリアフィルムは、有機・無機接着層を含んでいないガスバリアフィルムと比較し、水蒸気透過率が10%以上低下されうる。

【発明の効果】

【0020】

一態様による有機・無機接着組成物は、無機物ガスバリア層、及びデバイスを構成する多様な有機物層との相互接着が可能であり、ガスバリア特性を向上させることができ、100℃以下の低温において、高速硬化が可能である。他の一態様によるガスバリアフィルムは、前記有機・無機接着組成物を含むことにより、向上されたガスバリア特性、及び高い透明性を有し、水蒸気透過率が低下されうる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】一具現例によるガスバリアフィルムの断面図である。

【図2】他の一具現例によるガスバリアフィルムの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施例と図面とを参照し、有機・無機接着組成物、及びそれを含むガスバリアフィルムの製造方法について詳細に説明する。それら実施例は、ただ、本発明についてさらに具体的に説明するために、例示的に提示されたものであるのみ、本発明の範囲が、それら実施例によって制限されていないということは、当業界において当業者において、自明であろう。

【0023】

取り立てて定義されない限り、本明細書において使用される全ての技術的及び科学的な用語は、本発明が属する技術分野の熟練者により、一般的に理解されるところと同一の意味を有する。相反する場合、定義を含む本明細書が優先される。また、本明細書で説明されるところと類似しているか、あるいは同等な方法及び材料が、本発明の実施または試験にも使用されるが、適する方法及び材料が本明細書に記載される。

【0024】

本明細書において、「含む」という用語は、特別に反対となる記載がない限り、他の構成要素を除くものではなく、他の構成要素をさらに含むものでもあるということを意味する。

【0025】

本明細書において、「及び／または」という用語は、関連記載された項目の任意の組み合わせ、及び全ての組み合わせを含むということを意味する。本明細書において、「または」という用語は、「及び／または」を意味する。本明細書において、構成要素前における「少なくとも1種」または「1以上」という表現は、全体構成要素のリストを補完することができ、前記記載の個別構成要素を補完することができるということを意味するものではない。

【0026】

本明細書において、「～系光開始剤」という用語は、「～光開始剤またはその誘導体」をいずれも含むことを意味する。

【0027】

一具現例による有機・無機接着組成物は、有機・無機接着組成物であり、1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物と、アミン基含有化合物と、イソシアネート系化合物と、酸触媒と、を含み、前記有機・無機接着組成物のpHが5ないし8でもある。

【0028】

前記有機・無機接着組成物は、無機物ガスバリア層、及びデバイスを構成する多様な有機物層との相互接着が可能であり、ガスバリア特性を向上させることができ、100℃以下の低温において、高速硬化が可能である。

【0029】

10

20

30

40

50

前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物は、二重結合を含んでおり、UV硬化を介し、他層のラジカル重合性有機化合物とラジカル結合を形成することができる。それにより、有機物層と無機物ガスバリア層とを相互連結させることができる。

【0030】

前記シラン化合物は、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシシラン化合物を含むものでもある。

【0031】

前記 $C_1 - C_{10}$ アルコキシシラン化合物は、加水分解を介し、ヒドロキシ基形成が可能なアルコキシ基を含むものでもある。そのような加水分解を介して形成されたヒドロキシ基は、無機物ガスバリア層のヒドロキシ基との縮合反応を介し、相互化学結合を形成することができる。

10

【0032】

例えば、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピル、3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、またはそれら組み合わせを含むものでもある。

【0033】

前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物は、モノマー形態でもあり、オリゴマーまたは高分子の形態でもある。

20

【0034】

前記有機・無機接着組成物は、エポキシ基を有するシラン化合物をさらに含むものでもある。前記エポキシ基は、1または2以上でもある。

【0035】

前記エポキシ基を有するシラン化合物は、無機物ガスバリア層のヒドロキシ基と、エポキシ反応を介し、相互化学結合を形成することができる。

【0036】

前記エポキシ基は、グリシジル基、グリシドキシ基、エポキシ化された $C_4 - C_{20}$ シクロアルキル基、またはそれら組み合わせを含むものでもある。しかしながら、それらに制限されるものではなく、必要により、多様な形態のエポキシ基を含むものでもある。

30

【0037】

例えば、前記エポキシ基を有するシラン化合物は、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、またはそれら組み合わせを含むものでもある。

【0038】

前記エポキシ基を有する $C_1 - C_{10}$ アルコキシシラン化合物は、モノマー形態でもあり、オリゴマーまたは高分子の形態でもある。

40

【0039】

前記エポキシ基を有するシラン化合物と、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物との重量比は、1:1ないし1:100でもあるか、例えば、1:1ないし1:80でもあるか、例えば、1:1ないし1:50でもあるか、例えば、1:1ないし1:30でもあるか、あるいは、例えば、1:1ないし1:10でもある。

【0040】

前記エポキシ基を有するシラン化合物と、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物との重量

50

比の重量比が、1：100を超えるならば、前記エポキシ基を有するシラン化合物の添加による無機物ガスバリア層との接着力が低下されてしまう。

【0041】

前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物の含量は、前記有機・無機接着組成物全体重量を基準にし、0.01ないし10重量%でもあるか、例えば、0.03ないし10重量%でもあるか、例えば、0.05ないし10重量%でもあるか、例えば、0.08ないし10重量%でもあるか、あるいは、例えば、1ないし10重量%でもある。

【0042】

前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物の含量が0.01重量%未満であるならば、有機・無機接着層が薄く形成され、有機物層と無機物ガスバリア層との接着力が低くなり、外部からの無機物ガスバリア層保護が困難にもなる。また、無機物ガスバリア層のクラックやピンホールのような欠点を十分に充填することができず、ガスバリア特性が低下されてしまう。

10

【0043】

前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物の含量が10重量%を超えるならば、有機・無機接着層が厚く形成されることにより、無機物ガスバリア層または基材フィルムとの熱膨張係数差により、ガスバリアフィルムにカール (curl) が生じ、厚い接着層により、ガスバリア性フィルムの可撓性が低下されてしまう。

20

【0044】

前記アミン基含有化合物は、アミン基を有するモノマー形態でもあり、オリゴマーまたは高分子の形態でもある。

【0045】

前記アミン基含有化合物は、アミン基含有シラン化合物を含むものでもある。

【0046】

前記アミン基含有化合物の例としては、n-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、n-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、またはそれら組み合わせを含むものでもある。

30

【0047】

また、前記アミン基含有化合物は、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、イソペンチルアミン、イソヘプチルアミン、またはそれら組み合わせを含むものでもある。

【0048】

前記アミン基含有化合物は、有機・無機接着組成物のpHを塩基性に上昇させ、加水分解を介して形成された前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物、例えば、アルコキシシラン化合物のヒドロキシ基と、無機物ガスバリア層のヒドロキシ基との縮合反応、及び前述の1以上の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物間の縮合反応が向上されうる。

40

【0049】

前記アミン基含有化合物は、前記有機・無機接着組成物のpHを、2ないし6の範囲において上昇させることができる。例えば、前記アミン基含有化合物は、前記有機・無機接着組成物のpHを、2ないし5の範囲において上昇させることができる。

【0050】

前記アミン基含有化合物は、前記有機・無機接着組成物のpHの範囲が6を超えるならば、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組

50

み合わせの官能基を有するシラン化合物間の縮合反応が非常に早く進み、溶液において、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物のゲル化が進む経時変化が生じてしまう。

【0051】

前記イソシアネート系化合物は、イソシアネート基を有する単分子、オリゴマー、高分子、またはその誘導体をいずれも含むものでもある。

【0052】

例えば、前記イソシアネート系のオリゴマーまたは高分子は、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物またはアミン基含有化合物と互いに反応し、架橋性化学結合を形成することができる。そのように形成された架橋性化学結合は、有機物層と無機物ガスバリア層との結合力をさらに強化させることができる。

10

【0053】

前記酸触媒は、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸または酢酸などを挙げることができる。しかしながら、それらに制限されるものではなく、前記酸触媒は、それらにつき、それぞれ単独または2種以上含むものでもある。前記酸触媒は、有機・無機接着組成物のpHを酸性で低減させ、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物、例えば、アルコキシシラン化合物のアルコキシ基の加水分解反応を促進させることができる。前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物と、酸触媒とを含む組成物のpHは、5以下でもあるか、あるいは、例えば、4以下でもある。

20

【0054】

前記有機・無機接着組成物のpHは、5ないし8でもあるか、あるいは、例えば、6ないし8でもある。

【0055】

前記有機・無機接着組成物のpHが5未満であるならば、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物、例えば、アルコキシシラン化合物のヒドロキシ基と、無機物ガスバリア層のヒドロキシ基との縮合反応が低下され、反応時間が長くなるか、あるいは高い反応エネルギーが必要になってしまう。その結果、ガスバリアフィルムのコスト上昇、または熱によるしわのようなガスバリアフィルムの外観不良が生じてしまう。

30

【0056】

前記有機・無機接着組成物のpHが8超過であるならば、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物、例えば、アルコキシシラン化合物のヒドロキシ基と、無機物ガスバリア層のヒドロキシ基との縮合反応は、向上されうるが、前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物間の縮合反応も共に向上され、溶液において、前記シラン化合物のゲル化が進む経時変化が生じてしまう。

40

【0057】

前記有機・無機接着組成物は、48時間、pHの変化が0.5以下でもある。例えば、前記有機・無機接着組成物は、48時間、pHの変化が0.4以下でもあるか、あるいは、例えば、0.3以下でもある。それにより、前記有機・無機接着組成物の前述の1以上のビニル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、またはそれら組み合わせの官能基を有するシラン化合物の反応性を一定に維持することができる。

【0058】

前記有機・無機接着組成物は、必要により、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、ウレア基またはチオール基などの官能基を有するモノマー、オリゴマーまたは高分子をさらに含むものでもある。

50

【0059】

前記有機・無機接着組成物は、1以上の有機溶媒を含むものでもある。前記有機溶媒の例としては、アルコール、ケトン、エーテル、トルエン、ヘキサンまたはベンゼンなどを挙げることができるが、それらに制限されるものではない。

【0060】

前記有機・無機接着組成物は、100℃以下の温度において、2分以内、例えば、1分以内に硬化が可能である。

【0061】

前記有機・無機接着組成物の硬化温度が100℃を超えるならば、ガスバリアフィルムに熱衝撃が加えられ、ガスバリアフィルムに、熱によるしわのような外観不良が生じてしまう。前記有機・無機接着組成物の硬化時間が2分を超えるならば、ガスバリアフィルムの生産性が低下され、価格競争力が悪化し、ガスバリアフィルムに、熱衝撃も加えられる。

10

【0062】

そのように、該有機・無機接着組成物は、低温高速硬化が必要であるので、必要により、UV硬化工程を追加し、低温において、前記有機・無機接着組成物の溶媒を蒸発させた後、UV硬化を介して硬化させ、ガスバリアフィルムに加えられる熱衝撃を減らすことができる。

【0063】

前記有機・無機接着組成物は、1以上のラジカル結合性化合物及び光開始剤をさらに含むものでもある。

20

【0064】

前記ラジカル結合性化合物の例としては、分子内に1以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイミド、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、(メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ビニル-2-ピロリドンまたはトリアリルイソシアヌレートなどを挙げることができるが、それらに制限されるものではない。

【0065】

前記光開始剤の例としては、アセトフェノン系光開始剤、ベンゾインエーテル系光開始剤、ベンゾペノン系光開始剤またはチオキサントン系光開始剤などを挙げることができるが、それらに制限されるものではない。

30

【0066】

他の一具現例によるガスバリアフィルムは、基材と、前記基材の少なくとも一面に位置した無機物ガスバリア層と、前記無機物ガスバリア層の一面に、前述の有機・無機接着組成物に由来する硬化層である有機・無機接着層と、を含むものでもある。

【0067】

図1は、一具現例によるガスバリアフィルム200の断面図である。

【0068】

図1を参照すれば、ガスバリアフィルム200は、基材101、無機物ガスバリア層102、及び前述の有機・無機接着組成物に由来する硬化層である有機・無機接着層110が順に積層されている。

40

【0069】

前記ガスバリアフィルム200は、前記有機・無機接着組成物を含むことにより、向上されたガスバリア特性、高い透明性、及び低下された水蒸気透過率を有する。

【0070】

前記基材101は、透明基材でもあり、例えば、透明可撓性高分子基材フィルムでもある。前記透明可撓性高分子基材フィルムの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはポリベンズオキサゾールなどを挙げることができる。しかしながら、それらに制限されるものではなく、当該技術分野で使用可能な透明可撓性

50

高分子基材フィルムを含むものでもある。前記基材 101 は、単層構造でもあり、2 層以上の多層構造でもある。

【0071】

前記無機物ガスバリア層 102 は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、またはそれら組み合わせの材料からも形成される。前記無機物ガスバリア層 102 は、例えば、Si、Al、Ti、Zr 及び Ta から選択された 1 種以上の金属、前記金属の酸化物・窒化物、またはそれら組み合わせでもある。前記無機物ガスバリア層 102 は、例えば、酸化ケイ素または酸化アルミニウムでもある。しかしながら、それらに制限されるものではない。

【0072】

前記無機物ガスバリア層 102 は、厚みが 5 ないし 200 nm でもあるか、あるいは例えば、5 ないし 100 nm でもある。前記無機物ガスバリア層 102 は、前記厚み範囲内において、光学特性、可撓性及びガスバリア特性が向上されうる。

【0073】

前記有機・無機接着層 110 は、厚みが 0.01 ないし 10 μm でもあり、例えば、0.05 ないし 10 μm でもあるか、あるいは例えば、0.05 ないし 5 μm でもある。

【0074】

前記有機・無機接着層 110 の厚みが 0.01 μm 未満であるならば、有機・無機接着力が十分ではなく、有機物層または無機物ガスバリア層 102 における層間剥離が生じ、該有機・無機接着力が、無機物ガスバリア層 102 のクラックやピンホールのような欠点を十分に補完することができず、ガスバリア特性が低下されてしまう。

【0075】

前記有機・無機接着層 110 の厚みが 10 μm を超えるならば、無機物ガスバリア層 102 または基材 101 との熱膨張係数の差により、ガスバリアフィルム 200 にカール (curl) が生じ、厚い接着層により、ガスバリアフィルム 200 の可撓性が低下されてしまう。

【0076】

前記有機・無機接着層 110 の一面に、有機物層をさらに含むものでもある。前記有機物層は、例えば、UV 硬化性アクリル系コーティング層でもある。しかしながら、それに制限されるものではなく、前記有機物層は、当該技術分野で使用可能な有機物を含むコーティング層でもある。

【0077】

前記有機・無機接着層 110 は、二重結合を含んでおり、有機物層とのラジカル結合を形成することができる。

【0078】

前記ガスバリアフィルム 200 は、有機・無機接着層を含んでいないガスバリアフィルムと比較し、水蒸気透過率は、10% 以上低下されうる。

【0079】

前記有機・無機接着層 110 が積層されたガスバリアフィルム 200 の水蒸気透過率は、例えば、0.05 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下でもある。前記有機・無機接着組成物は、無機物ガスバリア層 102 のピンホールまたはクラックのような欠陥を充填し、ガスバリア特性を向上させることができる。

【0080】

図 2 は、他の一具現例によるガスバリアフィルム 300 の断面図である。

【0081】

図 2 を参照すれば、ガスバリアフィルム 300 は、基材 201、無機物ガスバリア層 202、保護層 203 及び有機・無機接着層 210 が順に積層されている。前記保護層 203 は、無機物ガスバリア層 202 を外部から保護するために、有機物によるか、あるいは有機物と無機物とが混合されて形成された層でもある。

【0082】

10

20

30

40

50

例えば、前記保護層 203 は、シラン化合物を含むものでもある。例えば、前記保護層 203 は、有機物またはシラン化合物により、表面にヒドロキシ基を有することができる。前記有機・無機接着層 210 は、保護層 203 のヒドロキシ基と化学結合を行うことができるが、無機物ガスバリア層 202 だけではなく、保護層 203 との接着も可能である。
【0083】

他の一具現例によるガスバリアフィルムの製造方法は、基材を準備する段階と、前記基材の少なくとも一面に、無機物ガスバリア層を形成する段階と、前記無機物ガスバリア層の一面に、前述の有機・無機接着組成物を印刷または塗布し、有機・無機接着層を形成する段階と、を含むものでもある。前記ガスバリアフィルムの製造方法は、向上されたガスバリア特性、高い透明性、及び低下された水蒸気透過率を有するガスバリアフィルムを提供することができる。

10

【0084】

前記無機物ガスバリア層を形成する段階は、スパッタリング法、電子ビーム蒸発法、化学気相蒸着 (CVD) 法、プラズマ強化化学蒸着法またはメッキ法などを使用することができる。例えば、前記無機物ガスバリア層を形成する段階は、スパッタリング法、電子ビーム蒸発法または化学気相蒸着 (CVD) 法を使用することができる。

【0085】

以下、実施例と比較例とを介し、本発明の構成、及びそれによる効果について、さらに詳細に説明する。しかしながら、本実施例は、本発明についてさらに具体的に説明するためのものであり、本発明の範囲が、それら実施例に限定されるものではない。

20

【実施例】

【0086】

実施例 1：ガスバリアフィルム製造

透明基材として、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (PH8、厚み：75 μm) を使用した。前記ポリエチレンテレフタレートフィルムの上面に、化学気相蒸着 (CVD) 方式で、30 nm 厚の酸化アルミニウム (Al_2O_3) 膜を積層させ、無機物ガスバリア層を形成した。

【0087】

それと別途に、有機・無機接着組成物を次のような方法で製造した。

イソプロピルアルコール (IPA) 51 g と脱イオン水 (Daejung Chemicals & Metals) 17 g とを混合した溶媒に、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (KBM-503)) 15 g を添加した。その後、前記 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン含有溶液に対し、酸触媒として塩酸を使用し、pH メータ (Thermo Scientific (Orion 3-Star)) でもって、溶液の pH を 3.0 に合わせ、150 rpm で 1 時間攪拌し、一次混合液を製造した。その後、前記一次混合液に、イソプロピルアルコール 267 g と脱イオン水 5 g とを混合した後、ポリイソシアネート (Samwon (CAT-45)) をイソプロピルアルコール溶媒に、1:5 重量比で希釈した希釈液 225 g を添加し、150 rpm で 10 分攪拌し、二次混合液を製造した。その後、前記二次混合液に対し、pH メータ (Thermo Scientific (Orion 3-Star)) でもって、溶液の pH が 8.0 になるように、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (KBM-903)) を添加し、150 rpm で 10 分間攪拌し、有機・無機接着組成物を製造した。

30

【0088】

前記有機・無機接着組成物を、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングした後、100°C の温度において、1 分間高速硬化させ、0.3 μm 厚の有機・無機接着層を形成させ、ガスバリアフィルムを製造した。

【0089】

実施例 2：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pH メータ (Thermo Scientific (Orion 3-Star)) でもって、溶液の pH が 8.0 になるようにする代わりに、5.5 になるようにし、3-アミノ

40

50

プロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加し、150rpmで10分間攪拌し、有機・無機接着組成物を製造したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0090】

実施例3：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHが8.0になるように、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））の代わりに、イソペンチルアミン（Sigma-Aldrich）を使用したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0091】

実施例4：ガスバリアフィルム製造

イソプロピルアルコール（IPA）51gと脱イオン水（Daejung Chemicals & Metals）17gとを混合した溶媒に、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-503））15gを添加した代わりに、アクリルオキシ基及びメタクリルオキシ基を有するシランオリゴマー（信越化学工業（KR-513））15gを添加したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0092】

実施例5：ガスバリアフィルム製造

イソプロピルアルコール（IPA）51gと脱イオン水（Daejung Chemicals & Metals）17gとを混合した溶媒に、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-503））15gを添加した代わりに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業、KBM-403）と3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-503））とを1：3重量比で混合した混合物15gを添加し、前記3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとの含有混合液に対し、酸触媒として塩酸を使用したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0093】

実施例6：ガスバリアフィルム製造

前記有機・無機接着組成物を、常温で48時間放置した後、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングし、100℃の温度において、1分間高速硬化させ、0.3μm厚の有機・無機接着層を形成したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0094】

実施例7：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHが8.0になるようにする代わりに、5.5になるようにし、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加し、150rpmで10分間攪拌し、有機・無機接着組成物を製造し、前記有機・無機接着組成物を、常温で48時間放置した後、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングし、100℃の温度において、1分間高速硬化させ、0.3μm厚の有機・無機接着層を形成したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0095】

実施例8：ガスバリアフィルム製造

イソプロピルアルコール（IPA）51gと脱イオン水（Daejung Chemicals & Metals）17gとを混合した溶媒に、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-503））15gを添加した代わりに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業、KBM-403）と3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-503））とを1：3重量比で混合した混合物15gを添加し、前記3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとの含有混合液に対し、酸触媒として塩酸を使用

10

20

30

40

50

し、有機・無機接着組成物を製造し、前記有機・無機接着組成物を、常温で48時間放置した後、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングし、100℃の温度において、1分間高速硬化させ、0.3 μm厚の有機・無機接着層を形成したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0096】

比較例1：ガスバリアフィルム製造

無機物ガスバリア層上面に、有機・無機接着層を形成しないことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0097】

比較例2：ガスバリアフィルム製造

3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加していない有機・無機接着組成物を使用したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0098】

比較例3：ガスバリアフィルム製造

前記3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン含有溶液に対し、酸触媒として塩酸を使用し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHを、3.0の代わりに5.0に合わせ、150 rpmで1時間攪拌し、一次混合液を製造し、前記二次混合液に、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加しないことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0099】

比較例4：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHが、8.0である代わりに4.5になるように、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加し、150 rpmで10分間攪拌し、有機・無機接着組成物を製造したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0100】

比較例5：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHが、8.0である代わりに9.5になるように、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加し、150 rpmで10分間攪拌し、有機・無機接着組成物を製造したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0101】

比較例6：ガスバリアフィルム製造

前記3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン含有溶液に対し、酸触媒として塩酸を使用し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHを、3.0の代わりに5.0に合わせ、150 rpmで1時間攪拌し、一次混合液を製造し、前記二次混合液に、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加せずに有機・無機接着組成物を製造し、前記有機・無機接着組成物を、常温で48時間放置した後、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングし、100℃の温度において、1分間高速硬化させ、0.3 μm厚の有機・無機接着層を形成したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0102】

比較例7：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHが、8.0である代わりに4.5になるように、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加し、150 rpmで10分間

10

20

30

40

50

攪拌し、有機・無機接着組成物を製造し、前記有機・無機接着組成物を、常温で48時間放置した後、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングし、100℃の温度において、1分間高速硬化させ、0.3 μm厚の有機・無機接着層を形成したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0103】

比較例8：ガスバリアフィルム製造

前記二次混合液に対し、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））でもって、溶液のpHが、8.0である代わりに9.5になるように、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（KBM-903））を添加し、150 rpmで10分間攪拌し、有機・無機接着組成物を製造し、前記有機・無機接着組成物を、常温で48時間放置した後、前記無機物ガスバリア層上面にバーコティングし、100℃の温度において、1分間高速硬化させ、0.3 μm厚の有機・無機接着層を形成したことを除いては、実施例1と同一方法を遂行し、ガスバリアフィルムを製造した。

【0104】

評価例1：物性評価

実施例1～8及び比較例1～8によって製造されたガスバリアフィルムの物性を、次のような方法で評価した。

【0105】

（1）pH測定

実施例1～5に使用された有機・無機接着組成物の初期（0 hr）pHと、前記有機・無機組成物を、常温で48時間放置した後（48 hr）のpHとを、pHメータ（Thermo Scientific（Orion 3-Star））で測定し、下記表1に示した。

【0106】

（2）有機・無機接着層と無機物ガスバリア層との接着力測定

実施例1～8、並びに比較例2～4及び比較例6～8によって製造されたガスバリアフィルムの有機・無機接着層と無機物ガスバリア層との接着力を、常温及び高温高湿（60℃、90%相対湿度、96時間）の下でそれぞれ測定した。前記有機・無機接着層と前記無機物ガスバリア層との接着力は、ASTM D3359-02により、前記有機・無機接着層表面をXカットしてテープを付着させた後、垂直に引き離すとき、前記テープが付着された全体面積を基準にし、剥離される面積を%で測定し、5B（剥離面積0%）、4B（剥離面積5%未満）、3B（剥離面積15%未満）、2B（剥離面積35%未満）、1B（剥離面積65%未満）及び0B（剥離面積65%以上）の形式で表記し、下記表2に示した。

【0107】

（3）有機・無機接着層または無機物ガスバリア層と、有機物層との接着力測定

実施例1～8によって製造されたガスバリアフィルムの有機・無機接着層、または比較例1によって製造されたガスバリアフィルムの無機物ガスバリア層と、有機物層との接着力を測定した。前記有機物層は、ガスバリアフィルムの有機・無機接着層（実施例1～8）、または無機物ガスバリア層（比較例1）の上面に、UV硬化性アクリル溶液（JSR（OPSTAR Z7535））をバーコティングし、200 mJ/cm²のエネルギーでUV硬化させ、50 μm厚の有機物層を形成させた後、常温及び高温高湿（60℃、90%相対湿度、96時間）の下で、前述の「（2）有機・無機接着層と無機物ガスバリア層との接着力測定」と同一方法で測定して表記し、下記表3に示した。

【0108】

（4）水蒸気透過率の測定

実施例1～8及び比較例1によって製造されたガスバリアフィルムの水蒸気透過率（WVTR：water vapor transmission rate）を測定した。該水蒸気透過率は、MOCON社装置を使用し、38℃、100%相対湿度の条件下でフィルム厚方向に測定した。

【0109】

10

20

30

40

50

【表 1】

[表 1]

	pH	
	0hr	48hr
実施例 1	8.0	7.9
実施例 2	6.3	6.3
実施例 3	8.0	7.9
実施例 4	8.0	7.9
実施例 5	8.0	7.8

10

【0110】

表 1 から分かるように、実施例 1 ～ 5 に使用された有機・無機接着組成物は、48 時間後にも、有機・無機接着組成物の pH 変化が 0.5 以下と、溶液の経時変化が小さいというを確認することができる。

【0111】

【表 2】

[表 2]

	接着力	
	常温下における接着力	高温高湿下における接着力
実施例1	5B	5B
実施例2	5B	5B
実施例3	5B	5B
実施例4	5B	5B
実施例5	5B	5B
実施例6	5B	5B
実施例7	5B	5B
実施例8	5B	5B
比較例2	2B	1B
比較例3	2B	0B
比較例4	2B	2B
比較例6	2B	0B
比較例7	1B	1B
比較例8	2B	2B

20

30

【0112】

表 2 から分かるように、実施例 1 ～ 8 によって製造されたガスバリアフィルムの有機・無機接着層と無機物ガスバリア層との、常温下及び高温高湿（60℃、90%相対湿度、96時間）下における接着力は、いずれも 5B と、向上されたものであることを確認することができる。

【0113】

それと比較し、比較例 2 ～ 4 及び比較例 6 ～ 8 によって製造されたガスバリアフィルムの、有機・無機接着層と無機物ガスバリア層との、常温下及び高温高湿（60℃、90%相対湿度、96時間）下における接着力は、いずれも 2B 以下と、低いことを確認することができる。

40

50

【0114】

【表3】

[表3]

	接着力	
	常温下における接着力	高温高湿下における接着力
実施例1	5B	5B
実施例2	5B	5B
実施例3	5B	5B
実施例4	5B	5B
実施例5	5B	5B
実施例6	5B	5B
実施例7	5B	5B
実施例8	5B	5B
比較例1	0B	0B

10

【0115】

表3から分かるように、実施例1～8によって製造されたガスバリアフィルムの有機・無機接着層と有機物層との接着力は、いずれも5Bと、向上されたものであることを確認することができる。

20

【0116】

それと比較し、比較例1によって製造されたガスバリアフィルムの無機物ガスバリア層と有機物層との接着力が0Bと、非常に低いことを確認することができる。

【0117】

【表4】

[表4]

	水蒸気透過率 (g/m ² ・day)
実施例1	0.02
実施例2	0.03
実施例3	0.02
実施例4	0.02
実施例5	0.01
実施例6	0.02
実施例7	0.02
実施例8	0.01
比較例1	0.08

30

40

【0118】

表4から分かるように、実施例1～8によって製造されたガスバリアフィルムの水蒸気透過率は、有機・無機接着層を含んでいない比較例1によって製造されたガスバリアフィルムと比較し、37.5%以下まで低くなることを確認することができる。

【0119】

以上において、本発明の望ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲は、それらに限定されるものではなく、特許請求の範囲で定義されている本発明の基本概念を利用した当業者のさまざまな変形形態及び改良形態も、本発明の権利範囲に属するも

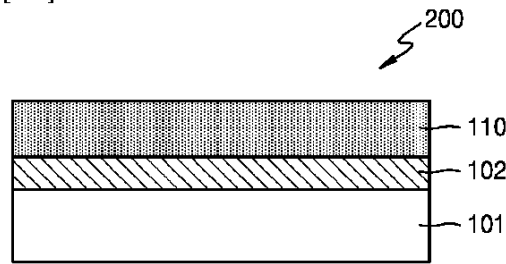
50

のである。

【図面】

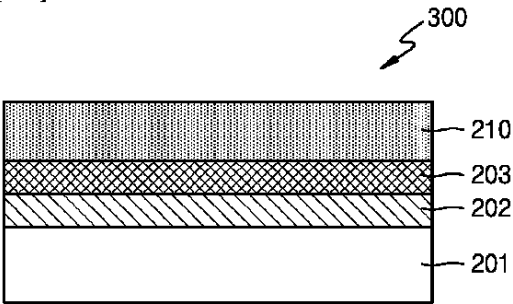
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/00 (2006.01)**B 3 2 B** 27/00

D

C 0 9 J 7/29 (2018.01)**C 0 9 J** 7/29**C 0 9 J** 7/35 (2018.01)**C 0 9 J** 7/35

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 サン・ウ・ジン

大韓民国・キョンサンブクド・39389・クミシ・3コンダン・2ーロ・300

(72)発明者 ジュン・ウ・パク

大韓民国・キョンサンブクド・39389・クミシ・3コンダン・2ーロ・300

審査官 藤田 雅也

(56)参考文献 特表2016-534220 (JP, A)

特表2019-506483 (JP, A)

特開平08-152736 (JP, A)

特開昭63-048363 (JP, A)

特開2005-301208 (JP, A)

特開平11-130861 (JP, A)

特開2015-229738 (JP, A)

特開2002-275448 (JP, A)

特開2017-193708 (JP, A)

特開2003-27032 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1/00- 43/00**C 0 8 G** 77/00- 77/62**C 0 9 J** 1/00- 5/10**C 0 9 J** 7/00- 7/50**C a p l u s**/REGISTRY (STN)