

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-504783

(P2019-504783A)

(43) 公表日 平成31年2月21日 (2019.2.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 L	3 K 1 0 7
B 3 2 B 7/06 (2019.01)	B 3 2 B 7/06	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A	
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18 Z	
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-540034 (P2018-540034)
 (86) (22) 出願日 平成29年2月1日 (2017.2.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年9月28日 (2018.9.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/015937
 (87) 国際公開番号 W02017/136382
 (87) 国際公開日 平成29年8月10日 (2017.8.10)
 (31) 優先権主張番号 62/289,420
 (32) 優先日 平成28年2月1日 (2016.2.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100157185
 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア複合体

(57) 【要約】

本発明は、(a) ガスバリア性フィルムと、(b) ガスバリア性フィルム上に配置されたポリマー転写層と、(c) ガスバリア性フィルムの反対側の、ポリマー転写層上に配置された剥離ライナーと、を備える、バリア複合体に関する。

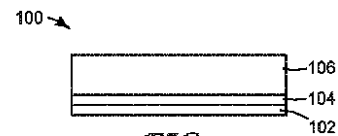


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ガスバリア性フィルムと、
(b) 前記ガスバリア性フィルム上に配置されたポリマー転写層と、
(c) 前記ガスバリア性フィルムの反対側の、前記ポリマー転写層上に配置された剥離ライナーと、
を備える、バリア複合体。

【請求項 2】

前記転写層が、多官能性(メタ)アクリレートを含む重合性材料から形成されるポリマーを含む、請求項 1 に記載のバリア複合体。

10

【請求項 3】

前記転写層が、前記転写層中に分散されたサブマイクロメートル粒子を含む、請求項 1 又は 2 に記載のバリア複合体。

【請求項 4】

前記サブマイクロメートル粒子が、表面改質されている、請求項 3 に記載のバリア複合体。

【請求項 5】

前記サブマイクロメートル粒子が、表面改質シリカサブマイクロメートル粒子である、請求項 4 に記載のバリア複合体。

【請求項 6】

20

前記ガスバリア性フィルムに隣接する前記転写層の主表面が、ナノスケールの粗さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 7】

前記転写層が、約 0.1 ミクロン ~ 約 8 ミクロンの厚さを有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 8】

前記転写層が、約 0.5 ミクロン ~ 約 6 ミクロンの厚さを有する、請求項 7 に記載のバリア複合体。

【請求項 9】

前記剥離ライナーが、PET フィルム及び非シリコン非フッ素化剥離材料を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

30

【請求項 10】

前記剥離ライナーが、剥離材料前駆体を照射することにより形成される剥離材料を含み、

前記剥離材料前駆体は、20 及び周波数 1 Hz において測定したときに約 1×10^2 ~ 約 3×10^6 Pa の剪断貯蔵弾性率を有し、前記剥離材料は、25.4 mN/m のぬれ張力を有するメタノール及び水(容積比 90:10)の混合溶液を使用して測定して 15° 以上の接触角を有する、

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 11】

40

前記ガスバリア性フィルムが、23 及び 90% RH において約 0.005 cc/m^2 / 日未満の酸素透過率、並びに 23 及び 90% RH において約 0.005 g/m^2 / 日未満の水蒸気透過率を有する超バリアフィルムである、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 12】

前記超バリアフィルムが、ポリマー層同士の間配置された可視光透過性無機層を含む多層フィルムである、請求項 11 に記載のバリア複合体。

【請求項 13】

前記ガスバリア性フィルムが、約 0.3 ミクロン ~ 約 10 ミクロンの厚さを有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

50

【請求項 14】

前記ガスバリア性フィルムが、約 1 ミクロン～約 8 ミクロンの厚さを有する、請求項 13 に記載のバリア複合体。

【請求項 15】

前記ガスバリア性フィルム及び前記転写層が、非複屈折性である、請求項 1～14 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 16】

前記転写層の反対側の、前記ガスバリア性フィルム上に配置された接着層を更に備える、請求項 1～15 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 17】

前記接着層が、UV 硬化性接着剤を含む、請求項 16 に記載のバリア複合体。

【請求項 18】

前記接着層が、バリア接着剤を含む、請求項 16 又は 17 に記載のバリア複合体。

【請求項 19】

基板上に接着されている、請求項 1～18 のいずれか一項に記載のバリア複合体。

【請求項 20】

前記基板が、偏光子、ディフューザ又はタッチセンサである、請求項 19 に記載のバリア複合体。

【請求項 21】

薄膜デバイスを封入する請求項 1～18 のいずれか一項に記載のバリア複合体を備える、封入された薄膜デバイス。

【請求項 22】

約 200 ミクロン未満の厚さを有する、請求項 21 に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 23】

OLED である、請求項 21 又は 22 に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 24】

太陽セル、電気泳動ディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、薄膜電池、量子ドットデバイス、センサ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 21 又は 22 に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 25】

偏光子、ディフューザ、タッチセンサ、又はこれらの組み合わせを更に備える、請求項 21～24 のいずれか一項に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 26】

(a) 第 1 のポリマー転写層上に配置された第 1 のガスバリア性フィルムを含む第 1 のバリア複合体と、

(b) 第 2 のポリマー転写層上に配置された第 2 のガスバリア性フィルムを含む第 2 のバリア複合体と、

(c) 前記第 1 のガスバリア性フィルムと前記第 2 のガスバリア性フィルムとの間に配置された架橋ポリマー層を含む層と

を備える、二重バリア複合体。

【請求項 27】

前記第 1 の転写層及び前記第 2 の転写層が、それぞれ、約 0.1 ミクロン～約 8 ミクロンの厚さを有する、請求項 26 に記載の二重バリア複合体。

【請求項 28】

前記第 1 の転写層及び前記第 2 の転写層が、それぞれ、約 0.5 ミクロン～約 6 ミクロンの厚さを有する、請求項 27 に記載の二重バリア複合体。

【請求項 29】

前記第 1 のガスバリア性フィルム及び前記第 2 のガスバリア性フィルムが、それぞれ、約 0.3 ミクロン～約 10 ミクロンの厚さを有する、請求項 26～28 のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

10

20

30

40

50

【請求項 30】

前記第1のガスバリア性フィルム及び前記第2のガスバリア性フィルムが、それぞれ、約1ミクロン～約8ミクロンの厚さを有する、請求項29に記載の二重バリア複合体。

【請求項 31】

前記架橋ポリマー層が、約2ミクロン～約200ミクロンの厚さを有する、請求項26～30のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 32】

前記架橋ポリマー層が、約2ミクロン～約100ミクロンの厚さを有する、請求項31に記載の二重バリア複合体。

【請求項 33】

前記二重バリア複合体のすべての成分が、非複屈折性である、請求項26～32のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 34】

量子ドットが、前記架橋ポリマー層中に分散されている、請求項26～32のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 35】

前記架橋ポリマー層が、チオール-エンを含む、請求項26～34のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 36】

前記架橋ポリマー層が、ウレタンアクリレートオリゴマーとアクリレートモノマーとのブレンドから形成されたポリマーを含む、請求項26～34のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 37】

二重バリアスタックが、1%の引張ひずみにおいてバリア不良を示さない、請求項26～36のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 38】

二重バリアスタックが、1%の引張ひずみでの100,000サイクル後にバリア不良を示さない、請求項26～37のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 39】

前記第1のポリマー転写層又は前記第2のポリマー転写層のうちの少なくとも1つの上に剥離ライナーを更に備える、請求項26～38のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 40】

前記ポリマー転写層のうちの1つの上に配置された接着層を更に備える、請求項26～39のいずれか一項に記載の二重バリア複合体。

【請求項 41】

前記接着層が、バリア接着剤を含む、請求項40に記載の二重バリア複合体。

【請求項 42】

前記ポリマー転写層の反対側の、前記接着層上に配置された剥離ライナーを更に備える、請求項40又は41に記載の二重バリア複合体。

【請求項 43】

薄膜デバイスを封入する請求項26～41のいずれか一項に記載の二重バリア複合体を備える、封入された薄膜デバイス。

【請求項 44】

約200ミクロン未満の厚さを有する、請求項43に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 45】

OLEDである、請求項43又は44に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 46】

太陽セル、電気泳動ディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、薄膜電池、量子ドットデバイス、センサ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項

10

20

30

40

50

4 3 又は 4 4 に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 4 7】

偏光子、ディフューザ、タッチセンサ、又はこれらの組み合わせを更に備える、請求項 4 3 ~ 4 6 のいずれか一項に記載の封入された薄膜デバイス。

【請求項 4 8】

薄膜デバイスを封入する方法であって、

(a) ガスバリア性フィルム、前記ガスバリア性フィルム上に配置されたポリマー転写層、及び前記ガスバリア性フィルムの反対側の、前記ポリマー転写層上に配置された剥離ライナーを含むバリア複合体を準備する工程と、

(b) 薄膜デバイスを準備する工程と、

(c) 前記バリア複合体を前記薄膜デバイスに接着させる工程と、
を含む、方法。

10

【請求項 4 9】

前記剥離ライナーを除去する工程を更に含む、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

薄膜デバイスを封入する方法であって、

(a)

(i) 第 1 のポリマー転写層上に配置された第 1 のガスバリア性フィルム、及び前記第 1 のポリマー転写層の反対側に配置された第 1 の剥離ライナーを含む、第 1 のバリア複合体と、

20

(i i) 第 2 のポリマー転写層上に配置された第 2 のガスバリア性フィルム、及び前記第 2 のポリマー転写層の反対側に配置された第 2 の剥離ライナーを含む、第 2 のバリア複合体と、

(i i i) 前記第 1 のガスバリア性フィルムと前記第 2 のガスバリア性フィルムとの間に配置された架橋ポリマー層を含む層と、

を備える二重バリア複合体を準備する工程と、

(b) 薄膜デバイスを準備する工程と、

(c) 前記第 1 の剥離ライナーを除去する工程と、

(d) 前記二重バリア複合体を前記薄膜デバイスへ接着する工程と

を含む、方法。

30

【請求項 5 1】

1 % の引張ひずみにおいてバリア不良を示さない、ガスバリア性フィルム及びポリマー転写層上に配置された前記ポリマー転写層を備える、バリア複合体。

【請求項 5 2】

1 % の引張ひずみでの 1 0 0 , 0 0 0 サイクル後にバリア不良を示さない、ガスバリア性フィルム及びポリマー転写層上に配置された前記ポリマー転写層を備えるバリア複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0 0 0 1】

本発明は、電子デバイス、又は電子デバイスのコンポーネントを水分及び酸素から保護するのに有用なバリア複合体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

多くの有機又は無機の薄膜デバイスは、水分及び酸素に曝されて劣化しやすい。このようなデバイス、特に手持ち式デバイスは、典型的には、それらを水分及び酸素との接触から保護するためにガラスにより封入されている。しかしながら、手持ち式デバイスの市場は、より薄く、より軽く、湾曲している、折り畳み可能でさえある形態因子に向けてトレンド化されているが、ガラスはデバイスの可撓性を大きく損なう。したがって、ポリエチ

50

レンテレフタレート (polyethylene terephthalate、P E T) フィルム基材などの可撓性ポリマーフィルム上へ堆積されるバリアフィルム層が、これらの非平面の及び可撓性の形態因子のために、より高い関心を得ている。しかしながら、これらの、ますます薄く、非平面の及び可撓性の形態因子は、バリアフィルムの性能及びそれらの機械的耐久性に、より大きい要求を与える。

【 0 0 0 3 】

P E Tフィルムは、現在、バリアフィルム層を支持するための好ましい基材ではあるが、構造体が、より薄くより薄くと作製されているので、それらは機械的及び熱的安定性を損なうおそれがある。加えて、P E Tの本来的な高屈折率 (すなわち $n > 1.6$) の性質、短い波長での光吸収の性質、及び複屈折の性質は、手持ち式デバイスの成功への鍵であることが多い光電子的性能を損なうおそれがある。

10

【 発明の概要 】

【 0 0 0 4 】

上記に鑑み、我々は、当技術分野に、機械的耐久性又は光学的性能を損なうことなく、より薄い、バリア構造体への必要性があることを認める。

【 0 0 0 5 】

端的には、一態様では、本発明は、(a) ガスバリア性フィルムと、(b) ガスバリア性フィルム上に配置されたポリマー転写層と、(c) ガスバリア性フィルムの反対側の、ポリマー転写層上に配置された剥離ライナーと、を備える、バリア複合体を提供する。

【 0 0 0 6 】

20

別の態様においては、本発明は、(a) 第 1 のポリマー転写層上に配置された第 1 のガスバリア性フィルムを含む第 1 のバリア複合体と、(b) 第 2 のポリマー転写層上に配置された第 2 のガスバリア性フィルムを含む第 2 のバリア複合体と、(c) 第 1 のガスバリア性フィルムと第 2 のガスバリア性フィルムとの間に配置された架橋ポリマー層を含む層とを備える、二重バリア複合体を提供する。

【 0 0 0 7 】

更に別の態様においては、本発明は、薄膜デバイスを封入する二重バリア複合体を備える、封入された薄膜デバイスを提供する。

【 0 0 0 8 】

なおも別の態様においては、本発明は、1 % の引張ひずみにおいてバリア不良を示さない、ガスバリア性フィルム及びポリマー転写層上に配置されたポリマー転写層を備える、バリア複合体を提供する。

30

【 0 0 0 9 】

なおも別の態様においては、本発明は、1 % の引張ひずみでの 1 0 0 , 0 0 0 サイクル後にバリア不良を示さない、ガスバリア性フィルム及びポリマー転写層上に配置されたポリマー転写層を備えるバリア複合体を提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明はまた、薄膜デバイスを封入する方法であって、(a) ガスバリア性フィルム、ガスバリア性フィルム上に配置されたポリマー転写層、及びガスバリア性フィルムの反対側の、ポリマー転写層上に配置された剥離ライナーを含むバリア複合体を準備する工程と、(b) 薄膜デバイスを準備する工程と、(c) バリア複合体を薄膜デバイスに接着させる工程と、を含む、方法も提供する。

40

【 0 0 1 1 】

本発明は、更に、薄膜デバイスを封入する方法であって、(a) (i) 第 1 のポリマー転写層上に配置された第 1 のガスバリア性フィルム、及び第 1 のポリマー転写層の反対側に配置された第 1 の剥離ライナーを含む、第 1 のバリア複合体と、(i i) 第 2 のポリマー転写層上に配置された第 2 のガスバリア性フィルム、及び第 2 のポリマー転写層の反対側に配置された第 2 の剥離ライナーを含む、第 2 のバリア複合体と、(i i i) 第 1 のガスバリア性フィルムと第 2 のガスバリア性フィルムとの間に配置された架橋ポリマー層を含む層と、を備える二重バリア複合体を準備する工程と、(b) 薄膜デバイスを準備する

50

工程と、(c)第1の剥離ライナーを除去する工程と、(d)二重バリア複合体を薄膜デバイスへ接着する工程とを含む、方法も提供する。

【0012】

本発明のバリア複合体は、光電子デバイス上に転写されて、水分及び酸素からの保護のための「無基材」のバリアの解決法を提供することができる。このように、バリア複合体は、性能を損なうことなく、より薄い光電子デバイスを製造するために使用され得る。いくつかの実施形態においては、本発明のバリア複合体は、例えば、約50ミクロン厚未満、約25ミクロン厚未満、又は更に約10ミクロン厚未満である。

【0013】

加えて、本発明のバリア複合体は、それらが無基材バリアを組み込んだデバイスにより経験される、曲げ剛性及び剪断応力の低減へと至らせ得る機械的有利性を提供することができる。いくつかの実施形態においては、本発明のバリア複合体は、例えば、約10GPa未満、約5GPa未満、約3GPa未満、約2GPa未満、又は更に約1.5GPa未満のヤング率を有する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施形態によるバリア複合体の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態による二重バリア複合体の概略図である。

【図3】本発明の一実施形態による二重バリア複合体の概略図である。

【図4】実施例からの光透過率のデータを示す。

【図5】実施例からの光学遅延量のデータを示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

ガスバリア性フィルム

本発明のバリア複合体は、ガスバリア性フィルムを備える。ガスバリア性フィルムは、酸素に対する低透過性を有するものであり、食品、電子機器及び医薬製品などの物品が、酸素との接触により劣化することを防ぐ助けとなるように使用することができる。典型的には、食品グレードのガスバリア性フィルムは、20及び相対湿度65%において、約 $1\text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{日}$ 未満の酸素透過率を有する。好ましくは、このガスバリア性フィルムはまた、水分に対するバリア特性も有する。いくつかの実施形態においては、ガスバリア性フィルムは、約0.3ミクロン～約10ミクロン、又は約1ミクロン～約8ミクロンの厚さを有する。

【0016】

ポリマーガスバリア性フィルムの例としては、エチルビニルアルコールコポリマー(ethyl vinyl alcohol copolymer、EVOH)フィルム、例えばポリエチレンEVOHフィルム及びポリプロピレンEVOHフィルム；ポリアミドフィルム、例えば共押出ポリアミド/ポリエチレンフィルム、共押出ポリプロピレン/ポリアミド/ポリプロピレンフィルム；並びにポリエチレンフィルム、例えば低密度、中密度若しくは高密度ポリエチレンフィルム及び共押出ポリエチレン/エチルビニルアセテートフィルムが挙げられる。ポリマーガスバリア性フィルムはまた、例えば、そのポリマーフィルム上にアルミニウムなどの金属の薄層をコーティングして金属化もされ得る。

【0017】

無機ガスバリア性フィルムの例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素アルミニウムを含むフィルム、ダイヤモンド様フィルム、ダイヤモンド様ガラス、及びアルミニウム箔などの箔が挙げられる。

【0018】

好ましくは、このガスバリア性フィルムは、可撓性である。一部の用途に関しては、ガスバリア性フィルムが可視光透過性であることもまた好ましい。本明細書で使用されるとき、用語「可視光透過性」とは、少なくとも約80%、好ましくは少なくとも約88%又は90%の、スペクトルの可視部分(例えば、400nm～700nm)にわたる平均透

10

20

30

40

50

過率を有することを意味する。

【0019】

一部の用途に関しては、水分及び酸素からの保護が必要とされる。特に繊細な用途に関しては、「超バリアフィルム」が必須となり得る。超バリアフィルムは、典型的には、23 及び90%RHで約0.005cc/m²/日未満の酸素透過率、並びに23 及び90%RHで約0.005g/m²/日未満の水蒸気透過率を有する。一部の超バリアフィルムは、ポリマー層同士の上に配置された可視光透過性無機層を備える、多層フィルムである。好適な超バリアフィルムの1つの例は、熱安定化ポリエチレンテレフタレート (heat-stabilized polyethylene terephthalate、HSPET) 以上のガラス転移温度 (T_g) を有するポリマー同士の上に配置された、可視光透過性無機バリア層を備えるものである。いくつかの実施形態においては、無機層は、約2nm~約40nm、又は約3nm~約30nmの厚さを有する。いくつかの実施形態においては、ポリマー層は、約100nm~約1500nm、又は約300nm~約1100nmの厚さを有する。

10

【0020】

HSPET以上のT_gを有する、様々なポリマーを用いることができる。好適な高T_gポリマーを形成する、蒸着可能なモノマーが特に好ましい。好ましくは、第1のポリマー層は、PMMAを上回るT_g、より好ましくは少なくとも約110 のT_g、更により好ましくは少なくとも約150 のT_g、最も好ましくは少なくとも約200 のT_gを有する。第1の層を形成するために使用可能な特に好ましいモノマーとしては、ウレタンアクリレート (例えば、双方ともSartomer Co. から市販の、CN-968、T_g=約84 、及びCN-983、T_g=約90)、イソボルニルアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-506、T_g=約88)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-399、T_g=約90)、スチレンとブレンドされたエポキシアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のCN-120S80、T_g=約95)、ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-355、T_g=約98)、ジエチレングリコールジアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-230、T_g=約100)、1,3-ブチレングリコールジアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-212、T_g=約101)、ペンタアクリレートエステル (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-9041、T_g=約102)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-295、T_g=約103)、ペンタエリスリトールトリアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-444、T_g=約103)、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 (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-454、T_g=約103)、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 (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-454HP、T_g=約103)、アルコキシ化三官能アクリレートエステル (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-9008、T_g=約103)、ジプロピレングリコールジアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-508、T_g=約104)、ネオペンチルグリコールジアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-247、T_g=約107)、エトキシ化(4)ビスフェノールジメタクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のCD-450、T_g=約108)、シクロヘキサジメタノールジアクリレートエステル (例えば、Sartomer Co. から市販のCD-406、T_g=約110)、イソボルニルメタクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-423、T_g=約110)、環状ジアクリレート (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-833、T_g=約186)、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 (例えば、Sartomer Co. から市販のSR-368、T_g=約272)、上述したメタクリレートのアクリレート、並びに上述のアクリレートのメタクリレートが挙げられる。

20

30

40

50

【0021】

第1のポリマー層は、基材にモノマー又はオリゴマーの層を適用して、その層を架橋し、その場でポリマーを形成することによって形成することができ、例えば、放射線架橋性モノマーのフラッシュ蒸発及び蒸着に続けて、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することによって、形成することができる。支持体を冷却することによって、コーティング効率を向上させることができる。このモノマー又はオリゴマーはまた、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）などの従来のコーティング方法を使用して基材に適用し、次いで、上記のように架橋することもできる。第1のポリマー層はまた、オリゴマー又はポリマーを溶媒中に含有する層を適用し、そのように適用された層を乾燥させて、その溶媒を除去することによっても、形成することができる。プラズマ重合もまた、昇温でガラス状態を有するポリマー層を提供する場合には用いることができ、この場合、ガラス転移温度は、HSPETのガラス転移温度以上である。最も好ましくは、第1のポリマー層は、例えば、米国特許第4,696,719号(Bischhoff)、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(Furuzawara)、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)で;PCT国際公開第00/26973号(Delta V Technologies, Inc.)で;D.G. Shaw and M.G. Langlois「A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs」(6th International Vacuum Coating Conference(1992))で;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))で;D.G. Shaw and M.G. Langlois「Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film」(Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings(1994))で;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))で;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))で;並びに、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))で説明されているように、フラッシュ蒸発及び蒸着の後に続けて、その場で架橋することによって形成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

各ポリマー層の平滑性及び連続性、並びに、下に存在する層に対する接着性は、好ましくは、適切な前処理によって向上される。好ましい前処理レジメンは、好適な反応性雰囲気又は非反応性雰囲気の存在下での放電（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を用いるものである。これらの前処理は、下に存在する層の表面を、その後につけて適用されるポリマー層の形成に対して、より受け入れやすいものにするために役立つ。プラズマ前処理が特に好ましい。この高T_gのポリマー層とは異なる組成を有し得る、別個の接着促進層もまた、下に存在する層の上に利用することにより、層間接着性を向上させることができる。この接着促進層は、例えば、別個のポリマー層とすることができ、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などの金属含有層とすることもできる。この接着促進層は、数nm（例えば、1又は2nm）～約50nmの厚さを有してもよく、所望であれば、より厚くすることもできる。

10

【 0 0 2 3 】

第1のポリマー層の所望の化学組成及び厚さは、支持層の性質及び表面トポグラフィーに部分的に依存することになる。厚さは、後続の第1の無機バリア層を適用することが可能な平滑で無欠陥の表面を提供するのに十分であることが好ましい。例えば、第1のポリマー層は、数nm（例えば、2又は3nm）～約5μmの厚さを有してもよく、所望であれば、より厚くすることもできる。

20

【 0 0 2 4 】

HSPET以上のT_gを有するポリマー層により隔てられている、1つ以上の可視光透過性無機バリア層が、この第1のポリマー層の上に存在する。これらの層は、それぞれ、「第1の無機バリア層」、「第2の無機バリア層」及び「第2のポリマー層」と称される場合がある。所望であれば、更なる無機バリア層及びポリマー層が存在してもよく、それにはHSPET以上のT_gを有さないポリマー層が含まれる。しかしながら、好ましくは、隣接する無機バリア層の各対は、HSPET以上のT_gを有するポリマー層（1つ又は複数）によってのみ隔てられ、より好ましくは、PMTA以上のT_gを有するポリマー層（1つ又は複数）によってのみ隔てられる。

【 0 0 2 5 】

これらの無機バリア層は、同じものである必要はない。様々な無機バリア材料を用いることができる。好ましい無機バリア材料としては、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、例えば、シリカなどの酸化ケイ素、アルミナなどの酸化アルミニウム、チタニアなどの酸化チタン、酸化ケイ素アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ（indium tin oxide、「ITO」）、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ニオブウム、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化ケイ素、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が挙げられる。酸化インジウムスズ、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素アルミニウム、及びこれらの組み合わせが、特に好ましい無機バリア材料である。ITOは、各元素成分の相対的な割合を適切に選択することにより導電性になり得る、特殊なクラスのセラミック材料の一例である。無機バリア層は、好ましくは、スパッタリング（例えば、陰極スパッタリング又は平面マグネトロンスパッタリング）、蒸発（例えば、抵抗又は電子ビーム蒸発）、化学蒸着、原子的層堆積、めっきなどの、フィルム金属化技術で用いられる技術を使用して形成される。最も好ましくは、無機バリア層は、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。無機層が、スパッタリングなどの高エネルギー堆積技術により形成される場合に、従来の化学蒸着の方法などの低エネルギー技術と比べて、バリア特性が向上することが観察されている。各無機バリア層の平滑性及び連続性、並びに、下に存在する層に対する接着性は、第1のポリマー層に関して上述されたものなどの前処理（例えば、プラズマ前処理）により、向上させることができる。

30

40

50

【0026】

これらの無機バリア層は、同じ厚さを有する必要はない。各無機バリア層の所望の化学組成及び厚さは、下に存在する層の性質及び表面トポグラフィーに、並びにそのバリアアセンブリの所望の光学特性に部分的に依存することになる。これらの無機バリア層は、好ましくは、連続的となるように十分に厚いものであり、かつ、そのバリアアセンブリ並びにアセンブリを含む物品が、所望の程度の可視光透過率及び可撓性を有することを確実にするように、十分に薄いものである。好ましくは、各無機バリア層の物理的厚さ（光学的厚さではなく）は、約3～約150nm、より好ましくは約4～約75nmである。

【0027】

第1の無機バリア層と第2の無機バリア層と任意の更なる無機バリア層とを隔てる第2のポリマー層は、同じものである必要はなく、全てが同じ厚さを有する必要もない。様々な第2のポリマー層材料を用いることができる。好ましい第2のポリマー層材料としては、第1のポリマー層に関して上述されたものが挙げられる。好ましくは、第2のポリマー層（1つ又は複数）は、第1のポリマー層に関して上述されたように、フラッシュ蒸発及び蒸着に続けてその場で架橋することにより適用される。好ましくは、上述されたものなどの前処理（例えば、プラズマ前処理）もまた、第2のポリマー層の形成の前に用いられる。第2のポリマー層（1つ又は複数）の所望の化学組成及び厚さは、下に横たわる層（1つ又は複数）の性質及び表面トポグラフィーに部分的に依存することになる。第2のポリマー層の厚さは、後続の無機バリア層を適用することが可能な平滑で無欠陥の表面を提供するのに十分であることが好ましい。典型的には、第2のポリマー層（1つ又は複数）は、第1のポリマー層よりも薄い厚さを有してもよい。例えば、第2のポリマー層のそれぞれは、約5nm～約10μmの厚さを有してもよく、所望であれば、より厚くすることもできる。

【0028】

可撓性の可視光透過性超バリアフィルム及びそれらの製造は、例えば、米国特許第7,940,004号（Padiyathら）で説明されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

【0029】

市販の超バリアフィルムとしては、例えば、3M Companyより入手可能なFTB 3-50及びFTB 3-125が挙げられる。

【0030】

ポリマー転写層

本発明のバリア複合体は、ガスバリア性フィルム上に配置されたポリマー転写層を備える。好適なポリマー転写層は、ガスバリア性フィルムへの良好な接着性を有する。ポリマー転写層はまた、バリア複合体の処理及び移送中にはライナーがそのままの場所にあるが、剥離ライナーが意図的に除去されるときにはライナーがきれいにとれる（すなわち剥離する）ように、剥離ライナーに適切に接着されるべきである。好ましくは、ポリマー転写層は、それ自体を支持できるが割れに抵抗するのに十分可撓性なままであるように、機械的に堅牢である。いくつかの実施形態においては、ポリマー転写層は、バリア複合体に耐久性を提供することができる。ポリマー転写層は、典型的には、コーティング物（例えば溶液コーティングされた）として提供され、自立層又はフィルムではない。いくつかの実施形態においては、転写層は、約0.1ミクロン～約8ミクロン、又は約0.5ミクロン～6ミクロンの厚さを有する。

【0031】

いくつかの実施形態においては、ポリマー転写層は、国際公開第2013/116103号（Kolbら）及び国際公開第2013/116302号（Kolbら）に記載のように作製することができ、これらは参照により本明細書に組み込まれる。例えば、ポリマー転写層を作製する方法は、一般に、（1）ラジカル硬化性プレポリマー及び（任意選択の）溶媒を含むコーティング溶液を提供すること、（2）この溶液をコーティング装置に供給すること、（3）このコーティング溶液を、多くのコーティング技術のうちの1つに

より剥離ライナーに適用すること、(4)コーティングから(任意選択の)溶媒を実質的に除去すること、(5)制御された量の阻害剤ガス(例えば酸素)の存在下で材料を重合し、構造化表面をもたらすこと、並びに(6)乾燥させた重合化コーティングを、例えば追加の熱、可視光、紫外線(ultraviolet、UV)、又は電子ビーム硬化により任意選択で後処理することを含むことができる。

【0032】

本明細書に記載の重合性材料は、フリーラジカル硬化性プレポリマーを含む。例示的なフリーラジカル硬化性プレポリマーとしては、ラジカル重合を介して重合する(硬化することになる、モノマー、オリゴマー、ポリマー及び樹脂が挙げられる。好適なフリーラジカル硬化性プレポリマーとしては、(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリエーテル(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート及びフッ素化メタ(アクリレート)が挙げられる。

10

【0033】

例示的なラジカル硬化性基としては、(メタ)アクリレート基、オレフィン性炭素-炭素二重結合、アリルオキシ基、 α -メチルスチレン基、スチレン基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニル基、アリル基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。典型的には、重合性材料はフリーラジカル重合性基を含む。いくつかの実施形態においては、重合性材料は、アクリレート及びメタクリレートモノマー、特に多官能性(メタ)アクリレート、二官能性(メタ)アクリレート、単官能性(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせを含む。

20

【0034】

いくつかの例示的な実施形態においては、重合性組成物は、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの多官能性(メタ)アクリレートを含む。典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、トリ(メタ)アクリレート及び/又はテトラ(メタ)アクリレートである。いくつかの実施形態においては、より高い官能性モノマー及び/又はオリゴマーの(メタ)アクリレートが用いられてもよい。多官能性(メタ)アクリレートの混合物もまた使用されてもよい。

【0035】

例示的な多官能性(メタ)アクリレートモノマーとしては、ポリオールマルチ(メタ)アクリレートが挙げられる。そのような化合物は、典型的には、3~10個の炭素原子を含有する、脂肪族トリオール及び/又はテトラオールから調製される。好適な多官能性(メタ)アクリレートの例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジ(トリメチロールプロパン)テトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、相当するメタクリレート、及びポリオールのアルコキシ化(通常はエトキシ化)誘導体の(メタ)アクリレートである。多官能性モノマーの例としては、Sartomer Co., Extol, PAから商品名「SR-295」、「SR-444」、「SR-399」、「SR-355」、「SR494」、「SR-368」、「SR-351」、「SR492」、「SR350」、「SR415」、「SR454」、「SR499」、「501」、「SR502」及び「SR9020」で、並びにSurface Specialties, Smyrna, GAから「PETA-K」、「PETIA」及び「TMP TA-N」で入手可能なものが挙げられる。多官能性(メタ)アクリレートモノマーは、構造化表面に、耐久性及び硬度を付与することができる。

30

40

【0036】

いくつかの例示的な実施形態においては、重合性組成物は少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの二官能性(メタ)アクリレートを含む。例示的な二官能性(メタ)アクリレートモノマーとしては、ジオール二官能性(メタ)アクリレートが挙げられる。そのような化合物は典型的に、2~10個の炭素原子を含有する脂肪族ジオールから調製される。好適な二官能性(メタ)アクリレートの例は、エチレングリコールジアクリレート、1

50

、6 - ヘキサンジオールジアクリレート、1, 12 - ドデカンジオールジメタクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート及びジプロピレングリコールジアクリレートである。

【0037】

二官能性ポリエーテルからの二官能性(メタ)アクリレートもまた有用である。例としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0038】

いくつかの例示的な実施形態においては、重合性組成物は、少なくとも1つのモノマー又はオリゴマーの単官能性(メタ)アクリレートを含む。例示的な単官能性(メタ)アクリレート及び他のラジカル硬化性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、置換スチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、オクチル(メタ)アクリレート、イソ-オクチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエトキシレート(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシ-エトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、無水マレイン酸、イタコン酸、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-ビニルカプロラクタム、ステアリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ官能性ポリカプロラクトンエステル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。単官能性(メタ)アクリレートは、例えば、プレポリマー組成物の粘度及び官能性を調節するのに有用である。

【0039】

オリゴマー材料はまた、本明細書に記載しているサブマイクロメートル粒子を含む材料を作製するために有用である。オリゴマー材料は、バルクの光学特性及び耐久性を、硬化された組成物に付与する。代表的な二官能性オリゴマーとしては、エトキシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート、エトキシ化(2)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化(6)ビスフェノールAジメタクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレートが挙げられる。

【0040】

典型的な有用な二官能性オリゴマー及びオリゴマー配合物としては、Sartomer Co. から商品名「CN-120」、「CN-104」、「CN-116」、「CN-117」で、及びCytec Surface Specialties, Smyrna, GAから「EBECRYL 1608」、「EBECRYL 3201」、「EBECRYL 3700」、「EBECRYL 3701」、「EBECRYL 608」で入手可能なものが挙げられる。他の有用なオリゴマー及びオリゴマー配合物としては、Sartomer Co. から商品名「CN-2304」、「CN-115」、「CN-118」、「CN-119」、「CN-970A60」、「CN-972」、「CN-973A80」及び「CN-975」で、並びにCytec Surface Special

10

20

30

40

50

t i e s から「E B E C R Y L 3 2 0 0」、「E B E C R Y L 3 7 0 1」、「E B E C R Y L 3 3 0 2」、「E B E C R Y L 3 6 0 5」、「E B E C R Y L 6 0 8」で入手可能なものが挙げられる。

【0041】

ポリマー転写層は、官能性ポリマー材料、例えば耐候性ポリマー材料、疎水性ポリマー材料、親水性ポリマー材料、帯電防止ポリマー材料、防汚性ポリマー材料、電磁遮蔽用導電性ポリマー材料、抗菌性ポリマー材料、形状記憶ポリマー材料又は耐摩耗性ポリマー材料から作製することができる。官能性親水性又は帯電防止ポリマーマトリックスは、親水性アクリレート、例えばヒドロキシエチルメタクリレート (hydroxyethyl methacrylate、H E M A)、ヒドロキシエチルアクリレート (hydroxyethyl acrylate、H E A)、異なるポリエチレングリコール (polyethylene glycol、P E G) 分子量を有するポリ (エチレングリコール) アクリレート、及び他の親水性アクリレート (例えば 3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリルオキシプロピルアクリレート、及び 2 - ヒドロキシ - 3 - アクリルオキシプロピルアクリレート) を含む。

10

【0042】

いくつかの実施形態においては、溶媒は、例えば放射線硬化性プレポリマーの分解温度を超えない温度で乾燥することによって、組成物から除去することができる。

【0043】

例示的な溶媒としては、線状、分岐及び環状の炭化水素、アルコール、ケトン、及びプロピレングリコールエーテル (例えば、1 - メトキシ - 2 - プロパノール) を含むエーテル、イソプロピルアルコール、エタノール、トルエン、酢酸エチル、2 - ブタノン、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン、芳香族炭化水素、イソホロン、ブチロラクトン、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、エステル (例えば、ラクテート、アセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (propylene glycol monomethyl ether acetate、P M a c e t a t e)、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート (diethylene glycol ethyl ether acetate、D E a c e t a t e)、エチレングリコールブチルエーテルアセテート (ethylene glycol butyl ether acetate、E B a c e t a t e)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (dipropylene glycol monomethyl ether acetate、D P M a c e t a t e)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (dipropylene glycol monomethyl ether acetate、D P M a c e t a t e)、イソ - アルキルエステル、イソヘキシルアセテート、イソヘブチルアセテート、イソオクチルアセテート、イソノニルアセテート、イソデシルアセテート、イソドデシルアセテート、イソトリデシルアセテート、及び他のイソ - アルキルエステル)、水、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

20

30

【0044】

第 1 の溶液はまた、連鎖移動剤を含んでもよい。連鎖移動剤は、重合前のモノマー混合物に可溶性であることが好ましい。好適な連鎖移動剤の例としては、トリエチルシラン及びメルカプタンが挙げられる。

40

【0045】

いくつかの実施形態においては、重合性組成物は、上記プレポリマーの混合物を含む。ラジカル硬化性組成物の望ましい特性としては、典型的には、粘度、官能性、表面張力、収縮及び屈折率が挙げられる。硬化性組成物の望ましい特性としては、機械特性 (例えば、弾性率、強度及び硬度)、熱特性 (例えば、ガラス転移温度及び融点) 並びに光学特性 (例えば、透過率、屈折率及びヘイズ) が挙げられる。

【0046】

得られた表面構造は、硬化性プレポリマー組成物により影響を受けることが観察される。例えば、異なるモノマーは、同じ条件下で硬化された場合、異なる表面ナノ構造をもたらす。異なる表面構造は、例えば、異なる % 反射率、ヘイズ及び透過率をもたらすことが

50

できる。

【0047】

得られた表面ナノ構造は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物により促進されることが観察される。例えば、特定のモノ - 、ジ - 及びマルチ - メタ（アクリレート）を組み込むと、同じ条件下で処理された場合でも、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性など）を示す表面ナノ構造をもたらすことができる。逆に、異なる比及び/又は異なるプレポリマーはまた、同様の処理条件下での表面ナノ構造を形成する能力をもたらすことができる。

【0048】

ラジカル硬化性プレポリマーの成分割合は、変化することができる。この組成物は、例えば、所望のコーティング表面特性、バルク特性、並びにコーティングの及び硬化の条件に依存することがある。

【0049】

いくつかの実施形態においては、ラジカル硬化性プレポリマーはハードコート材料である。

【0050】

いくつかの実施形態においては、ポリマー転写層はサブマイクロメートル粒子を含む。サブマイクロメートル粒子は、ポリマー転写層に、耐久性及び/又は表面構造を付与することができる。

【0051】

ポリマー転写層中に分散されたサブマイクロメートル粒子は、1マイクロメートル未満の最大寸法を有する。サブマイクロメートル粒子としては、サブマイクロメートル粒子（例えばナノスフェア及びナノチューブ）が挙げられる。サブマイクロメートル粒子は、会合されるか非会合されるか、又はこれらの両方であり得る。サブマイクロメートル粒子は、球状、又は様々な他の形状を有することができる。例えば、サブマイクロメートル粒子は、伸長されることができ、アスペクト比の範囲を有することができる。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、無機のサブマイクロメートル粒子、有機の（例えばポリマーの）サブマイクロメートル粒子、有機のサブマイクロメートル粒子と無機のサブマイクロメートル粒子との組み合わせとすることができる。例示的な一実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、多孔性粒子、中空粒子、中実粒子、又はこれらの組み合わせとすることができる。

【0052】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、5 nm ~ 1000 nm（いくつかの実施形態においては、20 nm ~ 750 nm、50 nm ~ 500 nm、75 nm ~ 300 nm、又は更には100 nm ~ 200 nm）の範囲である。サブマイクロメートル粒子は、約10 nm ~ 約1000 nmの範囲の平均径を有する。（ナノメートルサイズのものを含む）サブマイクロメートル粒子は、例えば、炭素、金属、金属酸化物（例えば、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、ケイ酸マグネシウム、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンズ）、炭化物（例えば、 SiC 及び WC ）、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化物、フッ化炭素固形物（例えば、ポリ（テトラフルオロエチレン））、カーボネート（例えば、炭酸カルシウム）、並びにこれらの混合物を含むことができる。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、 SiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子、 ZnO 粒子、 Al_2O_3 粒子、炭酸カルシウム粒子、ケイ酸マグネシウム粒子、酸化インジウムスズ粒子、酸化アンチモンズ粒子、ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子、又は炭素粒子のうちの少なくとも1つを含む。金属酸化物粒子は、完全に凝結され得る。金属酸化物粒子は、結晶質とすることができる。

【0053】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、多峰性分布を有する。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、二峰性分布を有する。

【0054】

例示的なシリカは、例えば、Nalco Chemical Co., Naperville, ILから商品名「NALCO COLLOIDAL SILICA」で、例えば製品2326、2727、2329、2329K、及び2329 PLUSで入手可能である。例示的なヒュームドシリカとしては、例えば、Evonik Degussa Co., Parsippany, NJから商品名「AEROSIL series OX-50」、並びに製品番号-130、-150及び-200で、並びにCabot Corp., Tuscola, ILから商品名「CAB-O-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」及び「CAB-O-SIL M5」で入手可能なものが挙げられる。例示的な他のコロイド状シリカは、例えばNissan Chemicalsから商品名「MP1040」、「MP2040」、「MP3040」及び「MP4540」で入手可能である。

10

【0055】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は表面改質される。好ましくは、表面処理は、サブマイクロメートル粒子が重合性樹脂中に十分に分散され、実質的に均質な組成物をもたらすように、サブマイクロメートル粒子を安定化させる。いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、安定化されたサブマイクロメートル粒子が、硬化中に、重合性樹脂と共重合できるか、又は同樹脂と反応できるように、表面処理剤によって、その表面の少なくとも一部にわたって改質され得る。

【0056】

いくつかの実施形態においては、サブマイクロメートル粒子は、表面処理剤で処理される。一般に、表面処理剤は、粒子表面に結合（共有結合、イオン結合、又は強力な物理吸着による結合）することになる第1の末端部と、粒子に樹脂との相溶性をもたらす及び/又は硬化時に樹脂と反応する第2の末端部とを有する。表面処理剤の例としては、アルコール、アミン、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、シラン及びチタネートが挙げられる。好ましいタイプの処理剤は、部分的には、金属酸化物表面の化学的性質により決定される。シランが、シリカ及び他のシリカ系粒子には好ましい。シラン及びカルボン酸が、ジルコニアなどの金属酸化物には好ましい。

20

【0057】

表面改質は、モノマーとの混合に続いて又は混合後のいずれかで行うことができる。シランの場合、樹脂内へ組み込む前に、シランと、サブマイクロメートル粒子又はサブマイクロメートル粒子表面とを、反応させるのが好ましい。表面改質剤の必要量は、粒径、粒子タイプ、改質剤の分子量、及び改質剤のタイプなど、いくつかの要素に依存する。

30

【0058】

ラジカル共重合性基を有さない表面処理剤の例示的な実施形態としては、イソオクチルトリ-メトキシ-シラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシ-エトキシエチルカルバメート、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)メトキシエトキシエトキシエチルカルバメート、フェニルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシ-シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、オレイン酸、ステアリン酸、ドデカン酸、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸(methoxyethoxy ethoxy acetic acid、MEEAA)、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸、メトキシフェニル酢酸などの化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。例示的な1種のシラン表面改質剤は、例えば、Momentive Performance Materials, Wilton, CTから商品名「SILQUEST A1230」で入手可能である。

40

【0059】

硬化性樹脂とラジカル共重合する、表面処理剤の例示的な実施形態には、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシ-プロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)-プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロ

50

ビル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロビルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ-t-ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペンオキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロビルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、-カルボキシエチルアクリレートの化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0060】

表面改質剤をサブマイクロメートル粒子に(例えば、粉末又はコロイド状分散液の形態で)添加すること、及び表面改質剤をサブマイクロメートル粒子と反応させることを含む各種の方法が、サブマイクロメートル粒子の表面を改質するのに利用可能である。他の有用な表面改質の方法は、例えば、米国特許第2,801,185号(Iler)及び同第4,522,958号(Dasら)に記載されている。

【0061】

コロイド状分散液中のサブマイクロメートル粒子の表面改質は、各種の方法で実現させることができる。典型的には、その方法は、無機分散液の、表面改質剤との混合を包含する。任意選択で、共溶媒(例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N,N-ジメチルアセトアミド及び1-メチル-2-ピロリジノン)を、この時点で添加することができる。共溶媒は、表面改質剤の溶解性、並びに表面改質されたサブマイクロメートル粒子の分散を向上させることができる。無機分散液及び表面改質剤を含む混合物は、その後、室温又は高温で混合して又は混合せずに反応させる。例示的な1つの方法においては、この混合物は、約85~100で約16時間反応させて表面改質分散液をもたらすことができる。例示的な別の方法においては、金属酸化物が表面改質される場合、金属酸化物の表面処理は、粒子表面への酸性分子の吸着を包含することができる。重金属酸化物の表面改質は、好ましくは、室温で行われる。

【0062】

ZrO₂の、シランでの表面改質は、酸性条件下又は塩基性条件下で達成することができる。一実施例において、シランは、酸性条件下で、好適な期間、加熱される。そのとき、分散液は、アンモニア水(又は他の塩基)と合わされる。この方法は、ZrO₂表面からの酸対イオンの除去、並びにシランでの反応を可能にする。例示的な別の方法においては、サブマイクロメートル粒子は、分散液から沈殿され、液相から分離される。

【0063】

次いで、表面改質サブマイクロメートル粒子は、様々な方法において、ラジカル硬化性プレポリマー内に組み込まれ得る。いくつかの実施形態においては、樹脂が表面改質分散液に添加され、続けて水及び共溶媒(使用される場合)を蒸発を介して除去して、このように、ラジカル硬化性プレポリマー中に分散した表面改質サブマイクロメートル粒子を残留させることにより、溶媒交換手法が使用される。蒸発の工程は、例えば、蒸留、回転蒸発、又は炉乾燥により達成可能である。

【0064】

いくつかの実施形態においては、表面改質サブマイクロメートル粒子は、水不混和性溶媒内に抽出され、続けて、そのように所望であれば、溶媒交換され得る。

【0065】

表面改質サブマイクロメートル粒子をラジカル硬化性プレポリマー中に組み込むための例示的な別の方法としては、表面改質サブマイクロメートル粒子を粉末に乾燥させ、続けて、ラジカル硬化性プレポリマー材料を添加して、その中にサブマイクロメートル粒子を分散させることが挙げられる。この方法における乾燥の工程は、この系に好適な従来の手段(例えば、炉乾燥、ギャップ乾燥、スプレー乾燥及び回転蒸発)により達成することができる。

10

20

30

40

50

【0066】

いくつかの実施形態においては、コーティング溶液は、ラジカル硬化性プレポリマー及び表面改質されたサブマイクロメートル粒子を、溶媒又は溶媒混合物と合わせることで生成される。コーティング溶液は、ラジカル硬化性組成物のコーティングを容易にする。

【0067】

コーティング溶液は、例えば、所望のコーティング溶媒を、上述したように調製されたラジカル硬化性プレポリマー及びサブマイクロメートル粒子の組成物に添加することにより得ることができる。

【0068】

例示的な一実施形態においては、コーティング溶液は、表面改質サブマイクロメートル粒子をコーティング溶媒へ溶媒交換し、続けてラジカル硬化性プレポリマーを添加することにより調製され得る。

【0069】

例示的な別の実施形態においては、コーティング溶液は、表面改質サブマイクロメートル粒子を、粉末に乾燥させることにより調製することができる。次いで、この粉末は、所望のコーティング溶媒に分散される。この方法における乾燥の工程は、この系に好適な従来の手段（例えば、炉乾燥、ギャップ乾燥、スプレー乾燥及び回転蒸発）により達成することができる。この分散は、例えば、混合超音波処理、粉碎、微小流動化により促進することができる。

【0070】

表面改質剤は、得られる表面構造に影響を及ぼすことが観察される。更に、サブマイクロメートル粒子の表面改質剤は、コーティングのバルク特性及び表面構造に影響を及ぼすことが観察される。表面改質剤は、サブマイクロメートル粒子と、ラジカル硬化性プレポリマー及び溶媒系との相溶性を調節するのに使用することができる。これは、例えば、放射性硬化性組成物の透明度及び粘度に影響を及ぼすことが観察される。加えて、改質されたサブマイクロメートル粒子の、ポリマーコーティング物へと硬化する能力は、硬化中の第1の領域のレオロジーに影響を及ぼすことが観察される。粘度及びゲル化点は、得られる表面構造に影響を及ぼす。

【0071】

いくつかの実施形態においては、表面改質剤の組み合わせが有用である場合がある。いくつかの実施形態においては、表面改質剤の組み合わせが有用である場合があり、例えば、ここで、作用剤のうちの少なくとも1つは、ラジカル硬化性プレポリマーと共重合可能な官能基を有する。ラジカル重合性と非ラジカル重合性との有用な比は、100:0~0:100を含む。ラジカル重合性の表面改質剤と非ラジカル重合性の表面改質剤との例示的な組み合わせは、例えば、Momentive Performance Materialsから商品名「SILQUEST A1230」で入手可能な3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン(methacryloyloxy propyltrimethoxysilane、MPS)及びシラン表面改質剤である。例示的な表面改質剤の組み合わせとしては、MPS:A1230のモル比100:0、75:25、50:50及び25:75が挙げられる。

【0072】

サブマイクロメートル粒子の、ラジカル硬化性プレポリマーに対する重量比は、表面構造に影響を及ぼすことが観察される。表面構造は、臨界バインダー濃度を下回る比で形成され得る。すなわち、バインダーが少ない組成物は、表面構造を得るために必要とされない。これは、高い自由度の配合を可能にし、ポリマーバインダーが制限されている系を上回る、より高い耐久性も与える。これはまた、ある範囲のコーティング厚さに容易にアクセス可能にするのも観察される。

【0073】

得られた表面ナノ構造は、サブマイクロメートル粒子の、組成物中のラジカル硬化性プ

10

20

30

40

50

レポリマーに対する重量比に影響を受けることが観察される。例えば、重量比（例えば、10：90、30：70、50：50、70：30など）を調節することにより、同じ条件下で処理された場合でも、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性、表面粗さなど）を呈する表面ナノ構造がもたらされ得る。

【0074】

表面改質サブマイクロメートルシリカ粒子の、ラジカル硬化性プレポリマーに対する重量比は、粒子荷重の測定である。典型的には、表面改質サブマイクロメートル粒子は、約10：90～80：20（いくつかの実施形態においては、例えば、20：80～70：30）の範囲の量で、ポリマー転写層中に存在する。

10

【0075】

硬化性プレポリマー組成物は、熱硬化、光硬化（化学線による硬化）、又は電子ビーム硬化などの従来技術を使用して重合可能である。例示的な一実施形態においては、樹脂は、紫外線（UV）又は可視光にそれを露光することにより光重合される。従来の硬化剤又は触媒が、重合性組成物中に使用されてもよく、組成物中の官能基（1つ又は複数）に基づいて選択されてもよい。複数の硬化官能基が使用される場合、複数の硬化剤又は触媒が必要となる場合がある。熱硬化、光硬化及び電子ビーム硬化などの硬化技術のうちの1つ以上を組み合わせることは、本開示の範囲内である。

【0076】

光開始剤などの反応開始剤は、第2の溶液中に存在するプレポリマーの重合を促進するのに有効な量で 사용할 ことができる。光開始剤の量は、例えば、反応開始剤のタイプ、反応開始剤の分子量、得られるナノ構造化材料の意図された用途、並びに使用される処理温度及び化学線の波長を含む重合の方法に応じて様々であってもよい。有用な光開始剤としては、例えば、Ciba Specialty Chemicals から、それぞれ「IRGACUR 184」及び「IRGACUR 819」を含む商品名「IRGACURE」、並びに「DAROCURE」で入手可能なものが挙げられる。

20

【0077】

いくつかの実施形態においては、例えば、この方法の種々の区域における重合を制御するために、開始剤と開始剤タイプとの混合物を使用することができる。一実施形態においては、任意選択の後処理重合は、熱的に生成されたフリーラジカル開始剤を必要とする熱開始重合であってもよい。他の実施形態においては、任意選択の後処理重合は、光開始剤を必要とする化学線開始重合であってもよい。後処理光開始剤は、溶液中のポリマーを重合するのに使用した光開始剤と同一であっても異なってもよい。

30

【0078】

光開始剤の濃度は、コーティングの表面構造における影響を有することが観察される。光開始剤は、重合速度に影響を及ぼすことが観察される。ゲル化点に、及びこの第1の領域の粘度における対応する増加に、到達するために必要とされる時間は、影響を受ける。いくつかの実施形態においては、光開始剤の濃度は、総固形物の0.25～10重量%（いくつかの実施形態においては、0.5～5重量%、又は更には1～4重量%）の範囲にある。

40

【0079】

表面ナノ構造は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物に添加される光開始剤の量により促進されることが観察される。例えば、異なる量の光開始剤を組み込むと、同じ条件下で処理された場合でも、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性など）を呈する表面ナノ構造をもたらすことができる。

【0080】

表面ナノ構造を形成する方法は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物に添加される光開始剤の量により促進されることが観察される。例えば、異なる量の光開始剤を組み込むと、好ましい処理条件（例えば、ウェブ速度、阻害剤ガスの濃度、化学線など）を呈

50

する表面ナノ構造をもたらすことができる。

【0081】

表面平滑剤が、材料（溶液）に添加されてもよい。平滑剤は、ポリマー転写層の平滑化に使用されるのが好ましい。例としては、シリコン系平滑剤、アクリル系平滑剤、及びフッ素含有平滑剤が挙げられる。例示的な実施形態においては、シリコン系平滑剤は、ポリオキシアルキレン基が付加されるポリジメチルシロキサン骨格を含む。

【0082】

得られる表面ナノ構造は、フリーラジカル硬化性プレポリマー組成物への添加剤により促進されることが観察される。例えば、特定の低表面エネルギー材料を組み込むと、好ましいコーティング特性（例えば、%反射率、ヘイズ、透過率、スチールウール引っ掻き抵抗性など）を呈する表面ナノ構造をもたらすことができる。

10

【0083】

いくつかの実施形態においては、低表面エネルギー添加剤（例えば、Evonik Goldschmidt Corporation, Hopewell, VAから商品名「TEGORAD 2250」で入手可能なもの、及び米国特許出願公開第2010/0310875号（Haoら）においてコポリマーBとして調製されるパーフルオロポリエーテル含有コポリマー（perfluoropolyether containing copolymer、HFPO）が、例えば、0.01重量%～5重量%（いくつかの実施形態においては、0.05重量%～1重量%又は更には、0.01重量%～1重量%）の範囲で添加されてもよい。

20

【0084】

ポリマー転写層が無欠陥コーティングをもたらすことが望ましい。いくつかの実施形態においては、コーティング処理中に現れ得る欠陥としては、光学品質、ヘイズ、粗さ、シワ、陥凹形成、脱ぬれなどが挙げられる。これらの欠陥は、表面平滑剤を用いて最少限にすることができる。例示的な平滑剤としては、Evonik Goldschmidt Corporationから商品名「TEGORAD」で入手可能なものが挙げられる。フルオロ系界面活性剤などの界面活性剤を重合性組成物中に含ませることができ、それは例えば、表面張力を低下させ、ぬれを改善し、より平滑なコーティングを可能にし、コーティングの欠陥をより少なくするためである。

【0085】

剥離ライナー

30

ポリマー転写層は、剥離ライナー上にコーティングすることができる。いくつかの実施形態においては、剥離ライナーは、PETフィルム上に剥離材料を含む。適切な剥離コーティングは、利用されるポリマー転写層に依存することになる。上に挙げたように、ポリマー転写層は、バリア複合体の処理及び移送中にはライナーがそのままの場所にあるが、剥離ライナーが意図的に除去されるときにはライナーがきれいにとれる（すなわち剥離する）ように、剥離ライナーに適切に接着されるべきである。

【0086】

有用な剥離ライナーは、例えば、米国特許出願第2009/0000727号（Kumarら）に記載されており、これは、参照により本明細書に組み込む。そのような剥離ライナーは、20及び周波数1Hzにおいて約 1×10^2 Pa～約 3×10^6 Paの剪断貯蔵弾性率を有する剥離材料前駆体を照射する（例えば、UV線又は電子ビームを使用し）ことにより形成することができる。剥離材料（照射後）は、ぬれ張力25.4 mN/mを有するメタノール及び水の混合溶液（容積比90：10）を使用して測定して、15°以上の接触角を有する。好適な剥離材料前駆体の例は、上述した範囲内の剪断貯蔵弾性率を有する、例えばポリ（メタ）アクリルエステル、ポリオレフィン又はポリビニルエーテルなどのポリマーを含む。

40

【0087】

有用な剥離材料前駆体の例は、2種のアクリルモノマー成分を有するコポリマーであり、それらは例えば、約12～約30個の炭素原子を有するアルキル基を含有する（メタ）アクリレート（以後、「第1のアルキル（メタ）アクリレート」と称する）、及び1～約

50

１２個の炭素原子を有するアルキル基を含有する（メタ）アクリレート（以後、「第２のアルキル（メタ）アクリレート」と称する）である。

【００８８】

第１のアルキル（メタ）アクリレートは、剥離材料の表面エネルギーの低下を助ける約１２～約３０個の炭素原子を有する、比較的長いアルキル側鎖を含有する。したがって、第１のアルキル（メタ）アクリレートは、剥離材料に低い剥離強度を付与するように作用する。第１のアルキル（メタ）アクリレートは、典型的には、極性基（例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、又は窒素若しくはリン含有極性基）を側鎖上に含有しない。したがって、第１のアルキル（メタ）アクリレートは、低温においてのみでなく、比較的高い温度に曝露された後でさえ、剥離材料に、比較的低い剥離強度を付与することができる。

10

【００８９】

長鎖アルキル基を有する第１のアルキル（メタ）アクリレートの好ましい例としては、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、（イソ）オクタデシル（メタ）アクリレート及びベヘニル（メタ）アクリレートが挙げられる。第１のアルキル（メタ）アクリレートは、典型的には、第１のアルキル（メタ）アクリレートと第２のアルキル（メタ）アクリレートとの総量に基づいて、約１０重量％～約９０重量％の量で存在する。

【００９０】

第２のアルキル（メタ）アクリレートは、１～約１２個の炭素原子を有する比較的短いアルキル側鎖を含有する。この比較的短いアルキル側鎖は、剥離材料のガラス転移温度を約３０以下に低下させる。次に、剥離材料前駆体の結晶化度が低下し、更には剪断貯蔵弾性率も低下する。

20

【００９１】

一実施形態において、１２個の炭素原子を含有するアルキル基を含む第２のアルキル（メタ）アクリレートは、１２個の炭素原子を有する第１のアルキル（メタ）アクリレートと同一である。この場合、他の成分が存在しない限り、剥離材料は、ホモポリマーを含有する剥離材料前駆体から形成することができる。

【００９２】

更に、第２のアルキル（メタ）アクリレートは、典型的には、側部上に極性基を含有しない。したがって、第１のアルキル（メタ）アクリレートと同様、第２のアルキル（メタ）アクリレートは、低温においてのみでなく、比較的高温においても比較的低い剥離強度を付与する。

30

【００９３】

短鎖アルキル基を有する第２の（メタ）アクリレートの好ましい例としては、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート及びラウリル（メタ）アクリレートが挙げられる。第２のアルキル（メタ）アクリレートは、典型的には、第１のアルキル（メタ）アクリレートと第２のアルキル（メタ）アクリレートとの総量に基づいて、約１０重量％～約９０重量％の量で存在する。

【００９４】

第１及び／又は第２のアルキル（メタ）アクリレートは、２－ヘプチルウンデシルアクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート又はイソノニル（メタ）アクリレートのような分岐側鎖を有する（メタ）アクリレートであってもよい。分岐側鎖を有する（メタ）アクリレートは、結晶化度を低下させ、したがって剪断貯蔵弾性率及び表面エネルギーを低下させる。約８～約３０個の炭素原子を有する分岐アルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレートのモノマー成分からなるホモポリマーは、剥離材料前駆体として有用であり得る。例えば、２－ヘプチルウンデシルアクリレートのホモポリマーは、得られる剥離材料の表面エネルギー及び剪断貯蔵弾性率が低下し得る観点から、好ましい剥離材料前駆体である。線状アルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレートのモノマー成分と、約８～約３０個の炭素原子を有する分岐アルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレート

40

50

のモノマー成分とを含むコポリマーも、剥離材料前駆体として有用であり得る。例えば、アクリル酸ステアリルとアクリル酸イソステアリルとのコポリマーも、得られる剥離材料の表面エネルギー及び剪断貯蔵弾性率が低下し得る観点から、好ましい剥離材料前駆体である。

【0095】

好ましい剥離材料前駆体は、アルキル(メタ)アクリレートの、重合開始剤の存在下での重合により得ることができる。重合開始剤は、重合をもたらすことができる限り、特に限定されない。有用な重合開始剤の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)及び2,2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)などのアゾビス化合物、並びに過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルなどの過酸化物が挙げられる。いくつかの重合開始剤が市販されており、例えばWako Pure Chemical Industries, Ltd. (日本、大阪)からV-60及びV-59として入手可能な2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)がある。重合開始剤の量は様々であり得るが、重合開始剤は、典型的には、モノマーの重量に基づいて、約0.005重量%~約0.5重量%の量で使用される。

10

【0096】

上述したアルキル(メタ)アクリレートの重合は、任意の公知の方法により行うことができる。例えば、アルキル(メタ)アクリレートを溶媒中に溶解し、溶液中でアルキル(メタ)アクリレートを重合させることを含む、溶液重合法を使用することができる。ポリマー溶液は、直接取り出して、重合の完了後に使用することができる。この場合、使用される溶媒は特に限定されない。好適な溶媒のいくつかの例としては、酢酸エチル、メチルエチルケトン及びヘプタンが挙げられる。連鎖移動剤はまた、分子量を制御するために溶媒中へ組み込まれてもよい。重合性組成物の溶液重合は、典型的には、窒素のような不活性ガスの雰囲気下にて、約50~約100°の反応温度で約3~約24時間行われてもよい。

20

【0097】

剥離材料前駆体がポリ(メタ)アクリレートの場合、剥離材料ポリマーは、典型的には約100,000~約2,000,000の重量平均分子量を有する。重量平均分子量が約100,000未満の場合、剥離強度が増大できる一方、重量分子平均分子量が約2,000,000を越えると、合成中にポリマー溶液の粘度が増大してポリマー溶液の取り扱いを比較的困難にすることがある。

30

【0098】

上述した物理的特性が得られる限り、剥離材料はポリオレフィンから構成され得る。ポリオレフィンは、約2~約12個の炭素原子を有するオレフィンモノマーから形成され得る。有用なオレフィンモノマーの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどの線状オレフィン、並びに4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、7-メチル-1-オクテン及び8-メチル-1-ノネンなどの分岐オレフィンが挙げられる。しかしながら、エチレン又はプロピレンのホモポリマー、すなわちポリエチレン及びポリプロピレンは、一般に、それらの結晶化度により、剪断貯蔵弾性率の物理的特性を満足させることができない。したがって、エチレン、プロピレンなどを使用する場合、剪断貯蔵弾性率は、典型的には、例えば1-ブテン、1-オクテンなどとの共重合により低下する。

40

【0099】

コポリマー構造に関しては、結晶化度を低下させる観点から、ランダムコポリマーが好ましい。しかしながら、コポリマーが結晶性を有する場合であっても、剪断貯蔵弾性率が許容可能であればブロックコポリマーを使用することができる。重量平均分子量は、典型的には、約100,000~約2,000,000である。高い分子量を有するポリオレフィンは、例えば、イオン重合、好ましくは配位アニオン重合などの従来の公知の重合方

50

法により製造することができる。

【0100】

有用な市販のポリオレフィンの例としては、JSR Corporation（日本、東京）からEP01P及びEP912Pとして入手可能なエチレン/プロピレンコポリマー、並びにDow ChemicalからEngage（商標）8407として入手可能なエチレン/オクテンコポリマーが挙げられる。

【0101】

剥離材料前駆体はまた、上述した特性を有するポリビニルエーテルであってもよい。ポリビニルエーテルのための出発モノマーの例としては、n-ブチルビニルエーテル、2-ヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル及びオクタデシルビニルエーテルなどの線状又は分岐ビニルエーテルが挙げられる。しかしながら、例えば、ポリオクタデシルビニルエーテルは、上述した、剪断貯蔵弾性率に関する物理的特性を満足させない。したがって、オクタデシルビニルエーテルを使用する場合、剪断貯蔵弾性率は、典型的には、例えば2-エチルヘキシルビニルエーテルとの共重合により低下する。

10

【0102】

コポリマー構造に関しては、結晶化度を低下させる観点から、ランダムコポリマーが好ましい。しかしながら、コポリマーが結晶性を有する場合であっても、剪断貯蔵弾性率が許容可能であればブロックコポリマーを使用することができる。重量平均分子量は、典型的には、約100,000~約2,000,000である。ポリビニルエーテルは、イオン重合、例えばカチオン重合などにより製造することができる。

20

【0103】

剥離材料前駆体は、ライナー基材、好ましくはポリエステル、ポリオレフィン又は紙を含むライナー基材上に提供されてもよい。次いで、剥離材料前駆体は、例えば電子ビーム又は紫外線を使用することにより、放射処理に供してもよい。剥離材料前駆体は、一般に、カルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミド基などの極性官能基を全く有さない。したがって、剥離材料前駆体は、ライナー基材に対する固着が乏しいと予想されるであろう。しかしながら、剥離材料前駆体中に極性官能基が存在しないにもかかわらず、ライナー基材と剥離材料との間の固着は、放射での処理により増強され得る。

【0104】

剥離ライナーは、以下のように製造することができる。剥離材料前駆体の溶液を、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン及び塩化メチレンのうちの少なくとも1つを含有する希釈剤で希釈した後、所定の厚さにコーティングし、それによりライナー基材上に剥離材料前駆体層を形成することができる。希釈剤は、溶液重合に使用される溶媒と同一であっても異なってもよい。

30

【0105】

使用できるライナー基材の例としては、ポリエステル（例えば、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又はポリブチレンテレフタレートのフィルム）及びポリオレフィンなどのプラスチック、並びに紙が挙げられる。剥離材料前駆体の厚さは、ライナー基材のタイプに依存するが、一般に約0.01~約1 μ m（好ましくは約0.05~約0.5 μ m）である。

40

【0106】

剥離材料前駆体は、例えば電子ビーム又は紫外線で照射されてもよい。電子ビームを使用する場合、照射は、典型的には、窒素などの不活性ガス中で行われる。そこへの吸収線量は、剥離材料前駆体の層の厚さ及び組成に依存し、通常は約1~約100kGyである。紫外線が使用される場合、剥離材料前駆体層の照射エネルギーは、通常、約10~約300mJ/cm²（好ましくは、約20~約150mJ/cm²）である。

【0107】

別の有用な剥離材料前駆体の例は、紫外線照射によって活性化され得る基（「紫外線活性基」とも呼ばれる）を有するポリ（メタ）アクリレートエステルを含み、20及び周

50

波数 1 Hz における剪断貯蔵弾性率が約 $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6\text{ Pa}$ であるアクリル剥離剤前駆体である。アクリル剥離剤前駆体は、紫外線放射で照射された後、ぬれ張力 25.4 mN/m を有するメタノール及び水の混合溶液（容積比 $90:10$ ）に対して約 15° 以上の接触角を有する。

【0108】

アクリル剥離剤前駆体は、紫外線活性基を有するポリ（メタ）アクリレートエステルなどのポリマーを含むポリマー組成物であってもよい。ポリ（メタ）アクリレートは、例えば、上述したような第1のアルキル（メタ）アクリレート、上述したような第2のアルキル（メタ）アクリレート、及び紫外線活性基を有する（メタ）アクリレートエステルから形成されるコポリマーである。

10

【0109】

アクリル剥離剤前駆体のための、長いアルキル側鎖を含有する好ましい第1のアルキル（メタ）アクリレートとしては、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート及びベヘニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0110】

コポリマーは、典型的には、第1のアルキル（メタ）アクリレートと第2のアルキル（メタ）アクリレートとの総重量に基づいて、約 $10 \sim 90\%$ の量の第1のアルキル（メタ）アクリレート又は第2のアルキル（メタ）アクリレートを含有する。

20

【0111】

ポリ（メタ）アクリレートエステルは、約 $8 \sim 30$ 個の炭素原子を有する分岐アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートと、紫外線活性基を有する（メタ）アクリレートエステルとを含有するモノマー成分からも誘導することができる。分岐アルキル基を有する好適なアルキル（メタ）アクリレートの例としては、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヘキシルドデシルアクリレート、2-ヘプチルウンデシルアクリレート、2-オクチルデシルアクリレート及びイソノニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0112】

分岐側鎖を有するこうした（メタ）アクリレートは、結晶化度を低下させることにより、剪断貯蔵弾性率及び表面エネルギーを低下させることができる。そのため、アクリル剥離剤前駆体は、約 $8 \sim 30$ 個の炭素原子を有する分岐アルキル基を有する場合、上述した第1のアルキル（メタ）アクリレート及び第2のアルキル（メタ）アクリレートなどの2種の成分を含有する必要はない。例えば、2-ヘキシルデシルアクリレート又は2-オクチルデシルアクリレートのポリマーは、剥離剤の表面エネルギーを低下させることができる。

30

【0113】

典型的には、モノマー成分は、側鎖上に極性基を全く有さない。しかしながら、モノマー成分は、例えば、アクリル剥離剤前駆体が上述したような剪断貯蔵弾性率を有する限りは、側鎖上に極性官能基を有してもよい。

【0114】

ポリ（メタ）アクリレートエステルは、紫外線活性基を有する。この紫外線活性基は、紫外線放射での照射により、アクリル剥離剤前駆体中にフリーラジカルを生成することができる。生成されたフリーラジカルは、アクリル剥離剤前駆体の架橋、及びライナー基材に対する接着を促進し、ライナー基材と剥離剤との間の接着の改善をもたらす。好ましくは、紫外線活性基を有する（メタ）アクリレートエステルの量は、ポリ（メタ）アクリレートエステル単位当たり約 $0.01 \sim 1$ 重量%の範囲内にある。

40

【0115】

紫外線活性基は特に限定されないが、好ましくはベンゾフェノン又はアセトフェノンに由来する。紫外線活性基の、ポリ（メタ）アクリレートエステルへの導入は、モノマー成分として紫外線活性基を有する（メタ）アクリレートエステルを組み込み、（メタ）アク

50

リレートエステルを含有するモノマー成分を重合させることにより行うことができる。

【0116】

アクリル剥離剤前駆体のポリマーは、好ましくは約100,000~約2,000,000の範囲内の重量平均分子量を有する。

【0117】

上述したモノマー成分を重合開始剤の存在下で重合させて、アクリル剥離剤前駆体を形成することができる。好ましくは、重合は溶液重合である。溶液重合は、典型的には、モノマー成分が重合開始剤と共に溶媒に溶解された状態で、窒素などの不活性ガスの雰囲気下にて約50~約100で行うことができる。例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン又はヘプタンなどの溶媒を使用することができる。任意選択で、ポリマーの分子量は、連鎖移動剤を溶媒に添加することにより制御され得る。

10

【0118】

重合開始剤は特に限定されない。例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)又は2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾビス化合物、及び過酸化ベンゾイル又は過酸化ラウロイルなどの過酸化物を重合開始剤として使用することができる。重合開始剤は、モノマー成分の総重量に基づいて、0.005~0.5重量%の範囲内の量で使用されることが好ましい。

【0119】

上述したようなアクリル剥離剤前駆体は、前駆体がライナー基材上にコーティングされた後、紫外線放射での照射によりアクリル剥離剤へと変換される。典型的には、アクリル剥離剤は、ライナー基板上で、厚さ0.01~1 μ mの範囲内で形成される。アクリル剥離剤は、一般に、アクリル剥離剤前駆体でコーティングした後に、紫外線での照射により得られる。国際公開第01/64805号及び/又はKOKAI(日本の未審査特許公開)第2001-240775号に開示されているように、アクリル剥離剤が典型的には極性官能基を有さなくても、アクリル剥離剤は紫外線放射での照射によりライナー基材に接着する。ライナー基材は、例えばポリエステル若しくはポリオレフィン(例えば、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若しくはポリブチレンテレフタレート)などのプラスチック、又は紙から作製されたフィルムであってもよい。ライナー基材の好ましい厚さは、約10~約300 μ mの範囲内にある。

20

30

【0120】

通常、アクリル剥離剤前駆体は、上述したような溶液重合により製造され、ポリマー溶液の状態で存在する。したがって、ライナー基材は、バーコーターなどのコーティング手段を使用して、典型的には約0.01~約1 μ m(好ましくは0.05~0.5 μ m)の範囲内の厚さでポリマー溶液をコーティングすることができる。必要であれば、ポリマー溶液は、希釈剤で希釈した後に、所定の粘度が達成されるまで適用され得る。希釈剤の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン及び塩化メチレンが挙げられる。

【0121】

上述したように適用されたアクリル剥離剤前駆体は、紫外線放射での照射により、アクリル剥離剤へと変換される。紫外線放射での照射の線量は、ポリ(メタ)アクリレートのタイプ及び構造に応じて様々であるが、通常、10~150mJ/cm²の範囲内の低い線量とすることができる。

40

【0122】

バリア複合体

本発明のバリア複合体は、有機及び無機の薄膜デバイスを水分及び酸素から保護するための無基板バリアとして使用することができる。例えば、図1に例示するように、ガスバリア性フィルム102、ポリマー転写層104及び剥離ライナー106を備えるバリア複合体100は、転写されて、例えば別のフィルム、ガラス、又はOLEDなどの光電子デバイスに接着することができる。

50

【0123】

図2に例示される二重バリア複合体などの二重バリア複合体もまた、利用することができる。二重バリア複合体500は、(a)第1のポリマー転写層104上に配置された第1のガスバリア性フィルム102を含む第1のバリア複合体100、(b)第2のポリマー転写層204上に配置された第2のガスバリア性フィルム202を含む第2のバリア複合体200、及び(c)第1のガスバリア性フィルム102と第2のガスバリア性フィルム202との間に配置された架橋ポリマー層508を含む層を備える。二重バリア複合体は、任意選択で、上述したものなどの剥離ライナー(106、206)を、ポリマー転写層のいずれか又は双方の上に有することができる。

【0124】

架橋ポリマー層は、例えば、チオール-エン、(メタ)アクリレート、エポキシ又は他の光学的に透明な重合性の系を含む、UVの、熱の、又はさもなければ架橋性のポリマー材料とすることができる。いくつかの実施形態においては、架橋ポリマー層は、約10又はそれよりも高いTgを有する。いくつかの実施形態においては、架橋ポリマー層は、約100kPa又はそれよりも高い剪断弾性率を有する。いくつかの実施形態においては、架橋ポリマー層は、約2ミクロン~約200ミクロン、又は2ミクロン~約100ミクロンの厚さを有する。

【0125】

架橋ポリマー層のための有用な材料は、例えば、同時係属出願第62/232071号(Eckertら)、第62/256764号(Chakrabortyら)、第62/148212号(Qiuら)、第62/195434号(Qiuら)、第62/080488号(Qiuら)及び第62/148212号(Qiuら)に記載されており、これらは参照により本明細書により組み込む。

【0126】

架橋ポリマー層のための有用な材料は、ウレタンアクリレートオリゴマー及びアクリレートモノマーと、光重合開始剤とのブレンドから形成することができる。いくつかの実施形態においては、このブレンドは、ウレタンアクリレートオリゴマー：アクリレートモノマーが約65：35である。

【0127】

一部の実施形態、例えば図3に例示する実施形態においては、架橋ポリマー層510は、水分及び酸素に感受性のある材料、例えば量子ドット512を含む。現在、量子ドットフィルム構造体は、バリア層でコーティングされた2つのPETフィルムの間に量子ドットマトリックス層を含む。本発明の無基板バリア複合体は、実質的に(例えば50%)より薄い量子ドット物品を提供する。加えて、本発明の量子ドット物品は、同じ量子ドットマトリックス厚を有する従来の量子ドットフィルム構造体よりも光出力が効率的である。

【0128】

いくつかの実施形態においては、架橋ポリマー層は、銀ナノワイヤ又はカーボンナノチューブのような導電性粒子、乾燥剤ナノ粒子、ゲッターナノ粒子、種々のサイズ及び組成のナノ粒子(上述のような)、UV遮断分子、ヒンダードアミン光安定剤(hindered amine light stabilizers、HALS)又は非HALSなどのUV安定分子、光拡散ナノ粒子、色吸収又は光吸収などの光学効果を変更する化学染料などのうちの1種以上を含む。

【0129】

本発明のバリア複合体は、接着剤を使用して、別のフィルム、基板又は光電子デバイスに転写され得る。例えば、バリア複合体は、タッチセンサ、銀ナノワイヤ、透明導電性酸化物、偏光子、熱安定化基板、カバーウィンドウフィルム、薄膜デバイスなどを含む基板に転写することができる。エンドユーザのために適切な光学特性(例えば、光学的に透明)を有する任意の有用な接着剤が利用されてもよい。例えば、ホットメルト接着剤、UV硬化接着剤、感圧性粘着剤(pressure sensitive adhesive、PSA)、熱硬化性接着剤、熱可塑性又はバリア接着剤を、利用することができる。

【0130】

有用なバリア接着剤としては、米国特許第 8,232,350 号 (Fujitara) 及び同時係属出願第 62/206044 号 (Johnsonら) に記載のものなどのポリイソブチレン樹脂を含む接着性組成物が挙げられる。

【0131】

有用な接着剤の例としては、3M Ultra-Clean Laminating Adhesive 501FL 及び Optically Clear Adhesive 8141 (双方とも 3M Company (St. Paul, MN) から入手可能) などのアクリレートから作製される PSA、Kraton Corporation (Houston, TX) からの KRATON styrenic block copolymers などのゴム、Rhodia Silicones (Lyon, France) からの RHODOTAK 343 などのシリコン、並びに米国特許第 5,112,882 号 (Babuら) に記載の、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)及びポリ(4-エチル-1-オクテン)などのポリオレフィン;米国特許第 5,672,400 号 (Hansenら) に記載の粘着付与されたポリアミド-ポリエーテルコポリマーの非荷重バージョンなどのホットメルト接着剤、及び米国特許第 5,061,549 号に記載の熱可塑性ポリマー接着性フィルム;硬化性接着剤、熱硬化、及び架橋している系、例えば米国特許第 5,362,421 号に記載のエポキシ/熱可塑性ブレンドの非荷重バージョン;米国特許第 5,744,557 号 (McCormickら) に記載のシアン酸エステル/エチレン性不飽和半 IPN;並びに国際公開第 97/43352 号に記載のエポキシ/アクリレート組成物が挙げられる。感圧性接着剤とホットメルトと硬化性接着剤との種々の組合せが、本発明の実践において有用であり得る。

【0132】

本発明のバリア複合体は、OLED を保護するのに特に適しており、その理由は、それらが、OLED の性能を損なう、本質的に高い屈折率 (すなわち $n > 1.6$)、短波長の光吸収、及び複屈折性を有する PET を含まないためである。本発明のバリア複合体は、薄くて可撓性である。いくつかの実施形態においては、本発明のバリア複合体は、引張ひずみ 1% で、引張ひずみ 2% で、又は更に引張ひずみ 3% で、バリア不良を示さない。いくつかの実施形態においては、本発明のバリア複合体は、引張ひずみ 1% での、又は更に引張ひずみ 2% での 100,000 サイクル後に、バリア不良を示さない。本発明のバリア複合体の各成分は、約 1.65 未満の屈折率、400 nm から 700 nm の間 (約 88% よりも多い) の光透過率を有し、非複屈折性である。本明細書で使用されるとき、「非複屈折性」は、複屈折が、薄膜デバイスを保護するために使用されるため、バリアスタック中で観察されないことを意味する。

【0133】

封入された薄膜デバイス

本発明のバリア複合体は、薄膜デバイスを酸素及び水分から保護するのに使用することができる。例示的な薄層フィルムとしては、OLED ディスプレイ及び固体素子照明、太陽セル、電気泳動ディスプレイ及びエレクトロクロミックディスプレイ、薄膜電池、量子ドットデバイス、センサ、並びに他の有機電子デバイスが挙げられる。バリア複合体は、酸素及び水分からの保護、並びに可撓性及び良好な光透過率が必要とされる用途に、特に適している。

【0134】

本発明のバリア複合体は、光電子デバイス上に転写されて水分及び酸素から保護するための「無基板」バリアを提供することができる。このように、バリア複合体は、性能を損なうことなく、より薄い光電子デバイスを製造するために使用することができる。いくつかの実施形態においては、本発明のバリア複合体は、約 50 ミクロン未満、約 25 ミクロン未満、又は更には約 10 ミクロン未満の厚さである。バリア複合体は、約 200 ミクロン未満、約 100 ミクロン未満、又は更には約 50 ミクロン未満の厚さを有する、封入された薄膜光電子デバイスを製造するのに使用することができる。いくつかの実施形態においては、封入された薄膜デバイスは、約 10 ミクロン~約 200 ミクロン厚、又は約 20

ミクロン～約１２０ミクロン厚、又は更には約６０ミクロン～約９０ミクロン厚である。

【０１３５】

上で検討されたように、本発明のバリア複合体は、ＯＬＥＤを保護するのに特に適している。本発明は、典型的には可撓性ＯＬＥＤデバイス上に直接堆積されたいくつかの又はすべての薄膜封入層を置き換えるために、可撓性ＯＬＥＤへ適用され得る。可撓性ＯＬＥＤを封入する現在の製造方法は、以下に記載する方法に従う。

【０１３６】

ケイ素の、酸化物、窒化物若しくは酸窒化物、又はアルミニウムから構成される第１の薄膜バリア層を、スパッタ堆積の方法により、又はプラズマ強化化学蒸着（chemical vapor deposition、ＣＶＤ）の方法により、のいずれかで、真空下、ＯＬＥＤの頂部に堆積させる。次いで、中間の単一バリア層で封入した可撓性ＯＬＥＤを、真空から移送して出し、乾燥した窒素ガスの連続流れをバージすることにより水蒸気及び酸素が非常に低いレベルに制御されているところの雰囲気から隔てられている空間の領域中へ移送して入れる。次いで、中間の薄膜封入ＯＬＥＤを、インクジェットプリントヘッドのバンクの下に位置させ、紫外線硬化されたアクリレートモノマーの層及び光開始剤を、第１の薄膜バリアの頂部へ適用する。次いで、中間に封入された可撓性ＯＬＥＤを、環境的に制御した第２の領域に移送し、紫外線ランプのバンクの下に載置し、所定の時間、動かないように保持させ、液体インクジェットしたアクリレート材料が平らになるようにし、硬化前に高度に平滑化された表面を提供する。次に、アクリレートモノマー層を、紫外光を作動させることにより、その場所で硬化させる。次いで、中間に封入した可撓性ＯＬＥＤを、第２の真空チャンバに移送し、ここで、ケイ素の、第２の酸化物、窒化物若しくは酸窒化物、又はアルミニウムを、スパッタリング又はプラズマ強化化学蒸着により堆積させて、封入の方法を完了する。次いで、封入した薄膜ＯＬＥＤを、雰囲気圧力にサイクルさせ、後続の円偏波及びタッチセンサ積層の方法に移送して、可撓性ＯＬＥＤディスプレイを完成させる。

10

20

【０１３７】

本発明のバリア層を他の表面及び基板に転写することの有用性は、本明細書における実施例により明示されており、インクジェットの方法と薄膜堆積の方法との２つの工程を、単一の積層の工程に置き換えることを通じて、可撓性ＯＬＥＤを封入する簡略で低コストな方法へと至らせる。先の薄膜封入層を、転写バリア層で置き換えると、可撓性ＯＬＥＤのメーカーをいくつかの方法において利することが、本発明により可能になった。例えば、封入の方法のコストは、追加の高価なインクジェット及びプラズマ強化化学蒸着ツールを購入する必要性が減ることにより大きく下げることができる。転写バリア積層の方法はまた、部分的な又は完全に一体化されたＯＬＥＤのトップ側としての、光抽出、偏光フィルム、コーティング、タッチセンサフィルム及び可撓性カバーウィンドウフィルムなどの他の機能品への転写バリアの積層により、更にコストを下げる経路を提供する。加えて、転写バリア複合体は、他の機能品を得るために、印刷、溶液コーティング又は蒸着を介して直接処理され得る。他の機能品を、転写可能なバリア層と一体化させることにより、ＯＬＥＤのメーカーは、パネル作製の方法を能率化するための多くの選択肢を得る。

30

【実施例】

40

【０１３８】

以下の実施例により、本発明の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例で列举される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するものと解釈されるべきではない。

【表 1】

使用材料

材料	説明	供給元
SR833M	液体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, USA
Irgacure 184	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	BASF Corporation, Tarrytown, NY, USA
Dynasylan 1189	N-(n-ブチル)-3-アミノプロイルトリメトキシシラン	Evonik, Essen, DE
SiAl回転ターゲット	90% Si / 10% Alターゲット	Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME, USA
NSNF剥離ライナー	非シリコン非フッ素化剥離ライナー	米国特許第2009/0000727号に記載
SR492	プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート	Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA
SR238	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA
1-メトキシ-2-プロパノール		
Tegorad 2250	シリコンポリエーテルアクリレート	Evonik Goldschmidt Corp., Hopewell, VA, USA
100nmシリカ粒子		詳細を以下に記載
量子ドット	アミン官能化シリコンで安定化された赤色及び緑色のCdSe量子ドット	Nanosys, Inc., Milpitas, California
TEMPIC	トリス[2-(3-メルカプトプロピオノオキシ)エチル]イソシアヌレート [CAS#36196-44-8]	Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG, Marschacht, Germany
TAIC	トリアリルイソシアヌレート [CAS#36196-44-8]	TCI America, Portland, Oregon
TPO-L	エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート	BASF Corporation, Florham Park, New Jersey
バリアフィルム	FTB3-M-50	3M Company (St. Paul, MN)
SR9003B	プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート	Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA
CN991	H12MDI及びSR495の反応生成物であると 考えられている専売の脂肪族ウレタン アクリレートオリゴマー	Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA
CN929	専売の三官能性脂肪族ウレタンアクリレート オリゴマー	Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA
SR506a	アクリル酸イソボルニル	Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA
MEK	メチルエチルケトン	
IPA	イソプロピルアルコール	

【0139】

試験方法

水分バリア性能

水分バリア性能を、以下で説明するように、カルシウム腐食試験を使用して測定した。最初に、金属カルシウムの薄い不透明な反射層（約100nm厚）を、早期の腐食を防ぐための不活性環境内で、スライドガラス上へ熱蒸発させた。同時に、バリア接着剤のシートをバリアフィルムスタックに積層して、試験用試料とした。次いで、接着剤を有する試料を、カルシウムコーティングしたスライドガラスに積層した。次いで、スライドを、温度60℃及び相対湿度（relative humidity、RH）90%を有する制御された環境に曝露する。このスライドを、環境への曝露の間に、高分解能光スキャナを使用して異なる時点で検査した。水分が保護層を貫通するにつれ、それは金属のカルシウムを腐食させ、不透明な金属カルシウムを透明な酸化カルシウムへと変換した。光学スキャナは、この反応を、スライドの光学濃度の損失として解釈し、この性質を水蒸気透過率（water vapor transmission rate、WVTR）と関連させた。いくつかのサンプルのWVTRもまた、MOCON PERMATRAN-W（登録商標）700 WVTR testing s

system (MOC CON Inc., Minneapolis, MN から市販) を使用して測定した。直径 4 インチの試料を、コーティングされたフィルムのシートから切り出して計器内に装填し、この計器を、WVTR の定常状態測定値が得られるまで、50 の 100 % RH で、フィルムの一方向の面を検証するように設定した。この計器の検出下限値は、約 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{日}$ である。

【0140】

水分バリア不良試験での引張ひずみ

そこで水分バリアが保護しそこなった引張ひずみは、耐屈曲耐久性の予測であり、ひずみみが大いことは耐久性が大いことを示している。水分バリア不良での引張ひずみを、バリア物品を 2 mil の PET 基板へ接合させ、この複合体を幅 1 インチ × 長さ 8.5 インチの切片へ切り出すことにより評価する。切片を、グリップから 4 インチ離して万能試験機において把持する。グリップを、予め選択したひずみに達するまで 50 mm / 分の速度で引き抜き、そこでひずみ (百分離で表わす) を $= (\text{インチでの伸び} / 4 \text{ インチ}) \times 100$ と定義する。予め選択したひずみに達するときに、検体をグリップから取り外し、水分バリアを、上述したように評価する。そこでバリア不良が発生したひずみを、制御された環境への曝露 75 時間で少なくとも約 50 % の光学濃度の損失が起きたところの引っ張りひずみであると定義する。

10

【0141】

別の試験では、検体を、予め選択したひずみと 0 % ひずみとの間を繰り返しサイクルさせた。100, 000 サイクルで、検体をグリップから外し、水分バリアを、先に記載したように評価する。不良を、制御された環境への曝露 75 時間で少なくとも約 50 % の光学濃度の損失が起きたところの引っ張りひずみであると定義する。

20

【0142】

動的折り畳み試験

バリア複合体の層 3 (以下に記載) を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの 1 mil 厚のシートに、1 mil 厚の光学的に透明な接着剤 (3M (商標) Optically Clear Adhesive 8146-1) を使用して積層した。次いで、バリア複合体の転写層から剥離ライナーを取り外し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの 2 mil 厚のシートを、露出した転写層に、1 mil 厚の光学的に透明な接着剤の別の片を使用して積層した。このバリア積層体を、長さ 4' × 幅 4' に切り出して試験に適した試料を得た。試料を、1 個の固定台と 1 つの折り畳みテーブルを有する動的折り畳み装置において、1 mil の PET 側を下にして載置した。折り畳みテーブルは、折り曲げ半径 1.6 mm で 180° (すなわち、試料は曲がっていない) ~ 0° (すなわち、試料は折り畳まれている) で回転し、これは、折り畳みテーブルの 2 つの隣接する剛性プレート同士の間の折り畳み状態 (0°) の隙間により求められる。試験速度を約 30 サイクル / 分とし、試験の持続期間を 1,000 サイクルとした。動的折り畳み試験は室温で行った。この試験における不良 (積層剥離、座屈など) を観察して記録し、折り畳み後の試料の水分バリア性能を、MOC CON PERMATRAN-W (登録商標) 700 system を使用して測定した。動的折り畳み試験におけるバリア積層体の試料の性能は、被着体のタイプ及び厚さに強く依存する。

30

40

【0143】

光学遅延量試験

M2000 ellipsometer (J. A. Woolam) を、試料を測定するのに使用した。試料を、バリア接着剤で、スライドガラスに積層した。試料を、水平位置で、両面の Scotch (登録商標) Tape (3M Company) を使用して開口部へ適用した。透過した光の遅延量を、WVase 3.2 及び RetMeas ソフトウェアを使用して算出した。遅延量を、 -50° ~ $+50^\circ$ で変化する一連の試料傾斜で、10 工程で 3 回測定した。遅延量を、400 ~ 1000 nm の波長範囲にわたって測定し、波長 441.7 nm、533.6 nm 及び 631.8 nm での値を更に分析した。

【0144】

50

表面改質ナノ粒子を作製する方法

実施例中の全ての部、百分率、比などは、特に明記しない限り、重量による。

【0145】

75 nmの表面改質シリカ粒子の調製

1 - メトキシ - 2 - プロパノール (225 . 76 g)、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン (3 . 18 g) 及びラジカル阻害剤溶液 (5 % DI 水溶液中 0 . 11 g) を、商品名 Nalco 2329 (Nalco Company, Bedford Park, IL) で得た、シリカ含有量 40 . 49 % の球状シリカナノ粒子の分散液 (200 . 05 g) と、攪拌しながら混合した。溶液を 80 °C まで加熱し、ガラス瓶内で 16 時間、その温度で維持した。表面改質コロイド状分散液を更に処理して水を除去し、シリカの濃度を増大させた。

10

【0146】

100 nmの表面改質シリカ粒子の調製

1 - メトキシ - 2 - プロパノール (500 . 21 g)、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン (6 . 33 g) 及びラジカル阻害剤溶液 (5 % DI 水溶液中 0 . 22 g) を、シリカ含有量 37 . 65 % の二重イオン交換球状シリカナノ粒子の分散液 (450 . 03 g) (Nissan Chemical America Corporation, Houston, TX からの商品名 Nissan MP1040 で得た) と、攪拌しながら混合した。(二重イオン交換による前処理を以下に記載する)。溶液を油浴中で 90 °C まで加熱し、3 口丸底フラスコ中、16 時間、その温度を保持した。表面改質コロイド状分散液を更に処理して水を除去し、シリカの濃度を増大させた。

20

【0147】

75 nmの表面改質ナノ粒子の溶媒交換

上述した 75 nm の表面改質シリカナノ粒子を、以下の方法で更に処理した：1 リットルの丸底フラスコに、表面改質分散液 (425 . 30 g) を装入した。水及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを、回転蒸発を介して除去し、最終重量 272 . 63 g を得た。追加量の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (182 . 54 g) をフラスコに装入し、水及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを再度、回転蒸発を介して除去し、最終重量 173 . 99 g を得た。溶液を 1 ミクロンのフィルターでろ過した。得られた固形分は、47 . 22 重量 % であった。

30

【0148】

100 nmの表面改質ナノ粒子の溶媒交換

上述した 100 nm の表面改質シリカ粒子を、以下の方法で更に処理した：1 リットルの丸底フラスコに表面改質分散液の一部 (454 . 92 g) を装入した。水及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを、回転蒸発を介して除去すると、最終重量 272 g となった。追加量の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (228 g) をフラスコに装入し、水及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを再度、回転蒸発を介して除去すると、最終重量 186 . 18 g となった。溶液を 1 ミクロンのフィルターでろ過し、プラスチック製の Nalgene ボトル中に回収した。1 リットルの丸底フラスコに、残りの表面改質分散液 (496 g) を装入した。水及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを回転蒸発を介して除去すると、最終重量 223 g となった。追加量の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (228 g) をフラスコに装入し、水及び 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを再度、回転蒸発を介して除去すると、最終重量 183 . 41 g となった。1 - メトキシ - 2 - プロパノール (5 . 7 g) を回転蒸発させた溶液へ添加した。溶液を 1 ミクロンのフィルターでろ過し、第 1 のバッチと合わせた。得られた固形分は、46 . 68 重量 % であった。

40

【0149】

二重イオン交換によるナノ粒子の前処理方法

非官能化シリカナノ粒子 100 nm を、表面改質前に、以下のように前処理した：Dowex Monosphere 550A イオン交換樹脂 (50 . 08 g) を、非官能化シリカナノ粒子 (1000 . 8 g、pH = 9 . 09) の受領時のゾルと混合し、15 分間

50

撈拌させた。ゾルは $pH = 10.95$ に達した。イオン交換樹脂を、処理したナノ粒子ゾルから分離して、第2のイオン交換の工程のために準備した。アンバーライトIR120 (H) イオン交換樹脂を、アニオン交換シリカナノ粒子ゾル中へ混合し、20分間撈拌させた。ゾルは $pH = 2.65$ に達した。アンバーライトイオン交換樹脂を、処理したシリカナノ粒子ゾルから分離した。水酸化アンモニウム (3 g) と水 (17 g) とをビーカー中で一緒に混合した。二重イオン交換シリカナノ粒子ゾルを、それを安定させるために、およそ75%のベース溶液と混合して、最終 $pH = 9.24$ を得た。得られた二重イオン交換ゾルの固形分は、37.65%であった。このゾルの450 gのアリコート、を、上述したように、100 nmの粒子の表面改質に使用した。

【実施例1】

【0150】

バリア複合体の構造体

プレポリマーブレンドを、1, 6-ヘキサジオールジアクリレートとプロポキシ化 (3) トリメチロールプロパントリアクリレートと (それぞれ「SR238」及び「SR492」) を重量比65:35で合わせて作製した。75 nmの表面改質シリカ粒子溶液 (622.9 g @ 45.3 重量%の固形物)、プレポリマーブレンド (230.89 g)、1-メトキシ-2-プロパノール (2583.02 g)、Irgacure 184 (15.44 g) 及び Tegorad 2250 (1.04 g) を一緒に混合して、粒子: プレポリマーの重量比が55:45である転写層コーティング溶液を形成した (約15 重量%の総固形物、及び総固形物に基づいて約3 重量%のPI)。

【0151】

次いで、転写層コーティング溶液を国際公開第2013/116103号 (Kolbら) 及び国際公開第2013/116302号 (Kolbら) に記載の方法と同様の方法で、コーティングし、処理した。コーティング溶液を、20 g/分の速度で、10インチ (25.4 cm) 幅のスロットタイプコーティングダイに供給した。溶液を2 milの非シリコン非フッ素化 (non-silicone non-fluorinated、NSNF) 剥離ライナー上にコーティングした後、次いでそれを3ゾーン空気浮上炉を通過させ、ここで各ゾーンは、長さおよそ6.5フィート (2 m) であり、130°F (54°C) に設定した。ライナーを、30フィート/分 (15.24 cm/秒) の速度で移動させ、約5~6ミクロンのウェットコーティング厚を達成した。最後に、乾燥したコーティング物を、酸素濃度5500 ppmの、UV光源 (Fusion UV Systems Inc., GaitHERSburg MDからのModel VSP/1600) を備えたガスパーズしたUV光硬化チャンバに、Hバルブを使用して入れた。この、乾燥させて硬化したコーティング物を、以下の方法における転写層として使用した。

【0152】

上述した転写層の微粒子側を、ポリマー基層 (層1)、無機酸化ケイ素アルミニウム (SiAlOx)、バリア層 (層2) 及び保護ポリマー層 (層3) を備えたスタックで、米国特許第5,440,446号 (Shawら) 及び第7,018,713号 (Padiyathら) に記載のコーターと同様の真空コーター中でコーティングして、バリア複合体を調製した。個々の層を以下のように形成した。

【0153】

層1 (ポリマー基層): 上述した、転写層でコーティングしたNSNF剥離ライナーを、ロールツーロール真空処理チャンバ内に装填した。このチャンバを、 2.9×10^{-5} トールの圧力まで脱気した。16フィート/分 (8.13 cm/秒) のウェブ速度を、コーティングドラムと接している裏側 (NSNF剥離ライナーのコーティングしていない側) を維持している間保持し、フィルムの表側の表面 (転写層) を窒素プラズマで、プラズマ力0.02 kWで処理した。次いで、フィルムの表側の表面を、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマー (Sartomer USA, Extoln, PAから商品名「SR-833s」で得た) でコーティングした。モノマーを、コーティング前に20ミリの減圧下で脱気し、Irgacure 184と、SR833s: Irga

10

20

30

40

50

cure 184の比95:5で合わせ、シリンジポンプ中に装填し、周波数60kHzで作動する超音波噴霧器を通して、500°F(260℃)に維持した加熱した気化チャンバ中へ流速1.33mL/分で圧送した。得られたモノマー気化流れをフィルム表面上に集め、水銀アマルガムUVパルプ(Model MNIQ 150/54 XL, Heraeus, Newark NJ)からの紫外線照射への曝露により架橋させて、およそ750nm厚のポリマー基層を形成した。

【0154】

層2(無機層):ポリマー基層の堆積及び架橋の直後に、フィルムの裏面を依然としてドラムと接触させた状態で、ポリマー基層の上部に、SiAlO_x層をスパッタ堆積させた。交流(alternating current、AC)60kWの電源(Fort Collins, COのAdvanced Energy Industries, Inc., から得た)を使用して、2つの90%Si/10%のAlのスパッタリングターゲット(Biddeford, MEのSoleras Advanced Coatings USから得た)を収容する一対の回転性陽極を制御した。スパッタ堆積の間、ガス質量流れ制御装置からの酸素流速シグナルを、比例-積分-微分の制御ループに関する入力として使用して、陽極への所定の力を維持した。スパッタリング条件は、AC電力16kW、600V、スパッタ圧4.0ミリトールで毎分350標準立方センチメートル(standard cubic centimeter per minute、sccm)のアルゴンと190sccmの酸素とを含有するガス混合物とした。これにより、ポリマー基層(層1)の上部に堆積した18~28nm厚のSiAlO_x層を得た。

10

20

【0155】

層3(保護ポリマー層):SiAlO_x層の堆積の直後に、フィルムを依然としてドラムと接触させた状態で、第2のアクリレート、層1と同じ一般条件、ただし以下の例外あり、を使用してコーティングして架橋した。ここで例外とは、保護ポリマー層は3重量%のN-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Essen, DEのEvonikからDYNASYLAN 1189として得た)、及び3重量%のIrgacure 184を含有させ、その残部をSartomer SR833sとした。光学遅延量を、上述した手順に従って測定し、データを図5に示す。

【実施例2】

【0156】

マトリックスを更に含むバリア複合体

チオール-エン(thiol-ene、TE)マトリックス溶液を、TEMPIC32.3グラムと、TAIC15.8グラムと、TPO-L0.4グラムとを混合して調製した。この溶液を、実施例1で提供したバリア複合体の層3上に、コーティング厚およそ100μmでナイフコーティングし、次いで2milのPETフィルムに積層した。この構造体を、1J/cm²の化学線へ、持続期間およそ1秒で曝露した(Heraeus Noblelight Fusion UV D-Bulb)。次いで、バリア複合体の頂部上のNSNF剥離ライナーを取り外した。光透過率、ヘイズ、透明性及び水蒸気透過率を、実施例2について、例えば米国特許第8,922,733号(Wheatleyら)に記載の手順に従って測定した。結果を表2に示す。光学遅延量を、上述した手法に従って測定し、データを図5に示す。

30

40

【実施例3】

【0157】

プレポリマーブレンドを、1,6-ヘキサジオールジアクリレートとプロポキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレートと(それぞれ「SR238」及び「SR492」)を重量比65:35で合わせて作製した。改質粒子溶液(1100.03グラム@46.61重量%の固形物)、上記のプレポリマーブレンド(314.79グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(1406.62グラム)、Irgacure 184(8.55グラム)及びTegorad 2250(1.7グラム)と一緒に混合して、粒子:プレポリマーの重量比が55:45(約15重量%の総固形物、及び総固形物に

50

基づいて約3重量%のPI)である転写層コーティング溶液を形成した。

【0158】

上述した転写層コーティング溶液を、42グラム/分の速度で、10インチ(25.4cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに供給した。溶液を2milのNSNF剥離ライナー上にコーティングした後、次いでそれを3ゾーン空気浮上炉を通過させ、ここで各ゾーンは、長さおよそ6.5フィート(2m)であり、130°F(54℃)に設定した。この基材を、30フィート/分(15.24cm/秒)の速度で移動させ、約11~12ミクロンのウェットコーティング厚を達成した。最後に、乾燥したコーティング物を、酸素濃度1960ppmの、UV光源(Fusion UV Systems Inc.からのModel VSP/1600)を備えたガスバージしたUV光硬化チャンバに、Hバルブを使用して入れた。この、乾燥させて硬化したコーティング物を、以下の方法における転写層として使用した。

10

【0159】

上述した転写層の微粒子側を、ポリマー基層(層1)、無機酸化ケイ素アルミニウム(SiAlO_x)、バリア層(層2)及び保護ポリマー層(層3)のスタックで、真空コーター中でコーティングしてバリア複合体を調製した。個々の層を、以下のように形成した。

【0160】

層1(ポリマー基層): 上述したフィルムを、ロールツーロール真空処理チャンバ内に装填した。このチャンバを、 2×10^{-5} トールの圧力まで脱気した。16フィート/分(8.13cm/秒)のウェブ速度を、コーティングドラムと接しているフィルムの裏側(NSNF剥離ライナーのコーティングしていない側)を維持している間保持し、フィルムの表側の表面(転写層)を窒素プラズマで、プラズマ力0.02kWで処理した。次いで、フィルムの表側の表面を、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマー(Sartomer USA, Extoln, PAから商品名「SR-833s」で得た)でコーティングした。モノマーを、コーティング前に、20ミリトールの減圧下で脱気し、シリンジポンプに装填し、周波数60kHzで作動する超音波噴霧器を通して、500°F(260℃)に維持した加熱した気化チャンバ中へ流速1.33mL/分で圧送した。得られたモノマー気化流れをフィルム表面上に集め、これを、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使用して電子ビーム架橋して、およそ750nm厚のポリマー基層を形成した。

20

30

【0161】

層2(無機層): ポリマー基層の堆積及び架橋の直後に、フィルムの裏面を依然としてドラムと接触させた状態で、ポリマー基層の上部に、SiAlO_x層をスパッタ堆積させた。交流(AC)60kW電源(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, COから得た)を使用して、2つの90%Si/10%Alのスパッタリングターゲット(Biddeford, MEのSolera Advanced Coatings USから得た)を収容する一対の回転性陽極を制御した。スパッタ堆積の間、ガス質量流れ制御装置からの酸素流速シグナルを、比例-積分-微分の制御ループに関する入力として使用して、陽極への所定の電力を維持した。スパッタリング条件は、AC電力16kW、600V、スパッタ圧4.4トールにて毎分350標準立方センチメートル(sccm)のアルゴンと195sccmの酸素とを含有するガス混合物とした。これにより、ポリマー基層の上部に堆積した18~28nm厚のSiAlO_x層を得た。

40

【0162】

層3(保護ポリマー層): SiAlO_x層の堆積の直後に、フィルムを依然としてドラムと接触させた状態で、第2のジアクリレートを、層1と同じ一般条件、ただし以下の例外あり、を使用してコーティングして架橋した。ここで例外とは、(1)電子ビーム架橋を、7.0kV及び10mAで作動するマルチフィラメント電子ビーム硬化銃を使用して実施した。(2)保護ポリマー層は、3重量%のN-(n-ブチル)-3-アミノプロピル

50

トリメトキシシラン (Essen, DE の Evonik からの DYNASYLAN 1189 として得た) を含有させ、残部は SARTOMER SR833s とした。

【0163】

上記バリア複合体の試料を切り出し、米国特許第 8,232,350 号 (Fujita ら) に記載の透明の可撓性バリア接着剤の層に積層した。この積層した構造体を使用して、米国特許第 8,232,350 号に記載のように、ガラススライド上に予め堆積しておいたカルシウム金属パッドを封入し、ここで、カルシウム封入のすべての工程は、窒素不活性グローブボックス内で実施した。積層した構造体をカルシウム上に一旦確保したら、カルシウムパッドを封入している無基材のバリア材料 / バリア接着積層体のすぐ後方に残して、NSNF 剥離ライナー PET フィルムを剥がして除去した。第 2 のカルシウムパッドもまた、NSNF 剥離ライナーを決まった場所に残して、バリア複合体で封入した。

10

【0164】

高解像度フラットベッドスキャナを使用して、封入したカルシウムパッドの初期画像を生成した。次いで、試料を 60 / 90 % RH 環境のチャンバ内へ載置し、ここでそれらを 215 時間エージングし、次いで再度スキャンした。封入したパッドの初期画像及び 215 時間画像を、3M 製品 FTB3-50 (10^{-3} g/m^2 日の WVT R 性能、50 ミクロン厚の、透明の可撓性バリア) バリアフィルム、及び同じ接着剤で封入したカルシウムパッドからなる対照の試料と比較した。画像は、エージング 215 時間後の対照と比べたとき、差がほとんどない状態から差が全くない状態までであることが明らかになった。このことは、本発明のバリア性能が、室温で $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 日の範囲内にあると推定される現行の製品のバリア性能と少なくとも同様に良好であったことを示唆している。

20

【0165】

光学濃度の損失データを、表 1 で、対照 (FTB3-50) の、及びこの実施例 (決まった場所にライナーあり及びライナーなし) からの試料について、初期の画像及び 215 時間画像を報告している。光学濃度の損失が少ないほど、耐水蒸気透過性が良好であることを意味する。

【表 2】

表 1 : 光学濃度の損失データ

30

60°C/90%RHでの時間 (時間)	FTB3-50 (対照)	実施例3 (決まった場所にライナーあり)	実施例3 (ライナーは除去された)
0	0%	0%	0%
215	26.37%	34.84%	32.82%

【実施例 4】

【0166】

無基板の量子ドット強化フィルム (quantum dot enhancement film、QDEF) の調製チオール-エン (TE) マトリックスを、TEMPIC32.3 グラムと TAIC15.8 グラムと TPO-L0.4 グラムとを混合して調製した。乾燥した、窒素のみの環境で、赤色の量子ドット濃縮物 0.41 グラムと緑色の量子ドット濃縮物 1.59 グラムとをこのマトリックスに添加し、コウレスブレードで 5 分間混合した。溶液を、上の実施例 3 で作製した 2 つのバリア複合体のうちの 1 つについて、その層 3 側の上にナイフコーティングし、コーティング厚をおよそ $100 \mu\text{m}$ とした。次いで、2 つのバリア複合体を、層 3 側で、互いに向き合うように積層した。構造体を、 200 mJ/cm^2 の化学線へ、持続期間 30 秒で曝露した (Clearstone Technologies, Hopkins MN からの CF200, UV-LED を使用して、385 nm、100 ~ 240 V、6.0 ~ 3.5 A、及び 50 ~ 60 Hz で作動)。次いで、NSNF 剥離ライナーを構造体のそれぞれの側から除去し、 $110 \mu\text{m}$ 厚の無基板の量子ドットフィルム (QDEF) を得た。

40

【0167】

50

比較例

210 μm 厚の QDEF フィルムの調製

実施例 4 からの TE マトリックスを使用して、このマトリックスを、2 つの FTB3-M-50 バリアフィルムのうちの 1 つの上にナイフコーティングし、コーティング厚をおよそ 100 μm とした。次いで、2 つのバリアフィルムを、TE マトリックス溶液をそれらの間にして積層した。この構造体を、200 mJ/cm^2 の化学線へ、持続期間 30 秒で曝露した (Clearstone Technologies, Hopkins MN からの CF200 UV-LED を使用して、385 nm、100 ~ 240 V、6.0 ~ 3.5 A、及び 50 ~ 60 Hz で作動)。

【0168】

実施例 4 及び比較例の光学特性

次いで、実施例 4 及び比較例からの構造体からの試料を試験した。測定値としては、輝度、色 (白色点 CIE 1931 座標)、緑色及び赤色の双方の量子ドット (PWL-G 及び PWL-R) に対するピーク波長、及び軸効率が挙げられる。試料に垂直な軸上で測定した青色光の吸収量に対する、試料により発光された赤色及び緑色の相対的な出力として、軸効率を求めた。色及び輝度を、40 ニット及び cross-BEF (3M Company から) を測定する青色 (450 nm) 拡散光源を使用して測定した。PR-650 分光光度計 (Photo Research, Chatsworth CA から) を使用して、放射輝度スペクトルを収集した。BEF4-GT-90 (3M Company から) の 2 枚のシートを試料の頂部上に置き、それは、拡散光源の頂部にあった。測定手順は、更に、米国仮特許出願 62/232071 (Eckert ら) に、今は 2016 年 9 月 23 日に出願された PCT 出願 US2016/053339 に、記載されている。

【0169】

試料を、作製時の状態で初期に試験し、次いでエージング加速後に試験した。一組の試料を、85 においてエージングし、100 時間後及び 500 時間後に試験した。別のセットを、65 及び相対湿度 95% においてエージングし、100 時間後及び 500 時間後に試験した。測定値を表 3 で報告する。

【実施例 5】

【0170】

2 つのバリアフィルムスタックを準備した。最初に、プレポリマーブレンドを、1, 6-ヘキサジオールジアクリレートとプロボキシ化 (3) トリメチロールプロパントリアクリレートと (それぞれ「SR238」及び「SR492」) を重量比 65:35 で合わせて作製した。75 nm の表面改質粒子溶液 (1320.02 グラム @ 45.3 重量% の固形物)、上記プレポリマーブレンド (489.27 グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール (1814.76 グラム)、Irgacure 184 (32.73 グラム) 及び Tegorad 2250 (2.19 グラム) を一緒に混合して、転写層コーティング溶液を形成した (約 30 重量% の総固形物、及び総固形物に基づいて 3 重量% の PI、粒子: プレポリマーの重量比 55:45)。

【0171】

上述した転写層コーティング溶液を、42 グラム/分の速度で、10 インチ (25.4 cm) 幅のスロットタイプのコーティングダイに供給した。溶液を 2 mil 厚の NSNF 剥離ライナー上にコーティングした後、次いでそれを 3 ゾーン空気浮上炉を通過させ、ここで各ゾーンは、長さおよそ 6.5 フィート (2 m) であり、130 °F (54 °C) に設定した。この基材を、30 フィート/分 (15.24 cm/秒) の速度で移動させ、約 11 ~ 12 ミクロンのウェットコーティング厚を達成した。最後に、乾燥したコーティング物を、酸素濃度 5500 ppm の、UV 光源 (Fusion UV Systems Inc. からの Model VSP/I600) を備えたガスバージした UV 光硬化チャンバに、H パルプを使用して入れた。この、乾燥させて硬化したコーティング物を、以下の方法における転写層として使用した。

【0172】

10

20

30

40

50

次いでバリアフィルムスタックを、3つの層から組み立てた。層1を形成するために、上述したフィルムをロールツーロール真空処理チャンバに装填した。チャンバを、 2×10^{-5} トールの圧力まで脱気した。16フィート/分(8.13cm/秒)のウェブ速度を、コーティングドラムと接しているフィルムの裏側(NSNF剥離ライナーのコーティングしていない側)を維持している間保持し、フィルムの表側の表面(転写層側)を窒素プラズマで、プラズマ力0.02kWで処理した。次いで、フィルムの表側の表面を、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマー(Sartomer USA, Extoln, PAから商品名「SR-833s」で得た)でコーティングした。モノマーを、コーティング前に20ミリの減圧下で脱気し、Irgacure 184と、SR833s:Irgacure 184の比95:5で合わせ、シリンジポンプ中に装填し、周波数60kHzで作動する超音波噴霧器を通して、500°F(260)に維持した加熱気化チャンバ中へ流速1.33mL/分で圧送した。得られたモノマー気化流れをフィルム表面上に集め、水銀アマルガムUVバルブ(Model MNIQ 150/54 XL, Heraeus)からの紫外線照射への曝露により架橋させて、およそ750nm厚のポリマー基層を形成した。

【0173】

ポリマー基層の堆積及び架橋の直後に、フィルムの裏面を依然としてドラムと接触させた状態で、層2を、SiAlOx層として形成し、ポリマー基層の上部にスパッタ堆積させた。交流(AC)60kWの電源(Fort Collins, COのAdvanced Energy Industries, Inc., から得た)を使用して、2つの90%Si/10%のAlのスパッタリングターゲット(Biddeford, MEのSoleras Advanced Coatings USから得た)を収容する一対の回転性陽極を制御した。スパッタ堆積の間、ガス質量流れ制御装置からの酸素流速シグナルを、比例-積分-微分の制御ループに関する入力として使用して、陽極への所定の電力を維持した。スパッタリング条件は、AC電力16kW、600V、スパッタ圧3.8ミリのトールで毎分350標準立方センチメートル(sccm)のアルゴンと212sccmの酸素とを含有するガス混合物とした。これにより、層1の上部に堆積された18~28nm厚のSiAlOx層を得た。

【0174】

SiAlOx層の堆積の直後に、フィルムを依然としてドラムと接触させた状態で、第2のアクリレート層を、層1と同じ一般条件、ただし以下の例外あり、を使用してコーティングし架橋して、層3を形成した。ここで例外とは、保護ポリマー層は3重量%のN-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Essen, DEのEvonikからDYNASYL AN 1189として得た)及び3重量%のIrgacure 184を含有させ、残部をSartomer SR833sとした。

【0175】

次いで、別個の第2のバリア複合体を形成した。プレポリマーブレンドを、1,6-ヘキサジオールジアクリレートとプロボキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレートと(それぞれ「SR238」及び「SR492」)を重量比65:35で合わせて作製した。75nmの表面改質粒子溶液(1320.02グラム@45.3重量%の固形物)、上記プレポリマーブレンド(489.27グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール(1814.76グラム)、Irgacure 184(32.73グラム)及びTegorad 2250(2.19グラム)と一緒に混合して、コーティング溶液を形成した(約30重量%の総固形物、及び総固形物に基づいて3重量%のPI、粒子:プレポリマーの重量比55:45)。

【0176】

上述した転写層コーティング溶液を、42グラム/分の速度で、10インチ(25.4cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに供給した。溶液を2mil厚のNSNF剥離ライナー上にコーティングした後、次いでそれを3ゾーン空気浮上炉を通過させ、ここで各ゾーンは、長さおよそ6.5フィート(2m)であり、130°F(54)に設

10

20

30

40

50

定した。この基材を、30フィート/分(15.24cm/秒)の速度で移動させ、約11~12ミクロンのウェットコーティング厚を達成した。最後に、乾燥したコーティング物を、酸素濃度5500ppmの、UV光源(Fusion UV Systems Inc.からのModel VSP/I600)を備えたガスパージしたUV光硬化チャンバに、Hバルブを使用して入れた。この、乾燥させて硬化したコーティング物を、以下の方法における転写層として使用した。

【0177】

次いで、バリア複合体を、前のように形成した。層1を形成するために、上述したフィルムをロールツーロール真空処理チャンバ中に装填した。このチャンバを、 2.9×10^{-5} トールの圧力まで脱気した。16フィート/分(8.13cm/秒)のウェブ速度を、コーティングドラムと接しているフィルムの裏側(NSNF剥離ライナーのコーティングしていない側)を維持している間保持し、フィルムの表側の表面(転写層)を窒素プラズマで、プラズマ力0.02kWで処理した。次いで、フィルムの表側の表面を、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマー(Sartomer USA, Extoln, PAから商品名「SR-833s」で得た)でコーティングした。モノマーを、コーティング前に20ミリの減圧下で脱気し、Irgacure 184と、SR833s:Irgacure 184の比95:5で合わせ、シリンジポンプ中に装填し、周波数60kHzで作動する超音波噴霧器を通して、500°F(260℃)に維持した加熱気化チャンバ中へ流速1.33mL/分で圧送した。得られたモノマー気化流れをフィルム表面上に集め、水銀アマルガムUVバルブ(Model MNIQ 150/54 XL, Heraeus)からの紫外線照射への曝露により架橋させて、およそ750nm厚のポリマー基層を形成した。

【0178】

ポリマー基層の堆積及び架橋の直後に、フィルムの裏面を依然としてドラムと接触させた状態で、層2を、SiAlOx層として形成し、ポリマー基層の上部にスパッタ堆積させた。交流(AC)60kWの電源(Fort Collins, COのAdvanced Energy Industries, Inc., から得た)を使用して、2つの90%Si/10%のAlのスパッタリングターゲット(Biddeford, MEのSoller Advanced Coatings USから得た)を収容する一対の回転性陽極を制御した。スパッタ堆積の間、ガス質量流れ制御装置からの酸素流速シグナルを、比例-積分-微分の制御ループに関する入力として使用して、陽極への所定の電力を維持した。スパッタリング条件は、AC電力16kW、600V、スパッタ圧4.0ミリのトルで毎分350標準立方センチメートル(ccm)のアルゴンと190scmの酸素とを含有するガス混合物とした。これにより、層1の上部に堆積した18~28nm厚のSiAlOx層を得た。

【0179】

SiAlOx層の堆積の直後に、フィルムを依然としてドラムと接触させた状態で、第2のアクリレート、層1と同じ一般条件、ただし以下の例外あり、を使用してコーティングして架橋することで、層3を形成した。ここで例外とは、保護ポリマー層に、3重量%のN-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Evonik, Essen, DEのからDYNASYLAN 1189として得た)、及び3重量%のIrgacure 184を含有させ、残部をSartomer SR833sとした。

【0180】

チオール-エンマトリックス溶液を、実施例2にあるように調製し、上記2つのバリア複合体のうちの1つについて、その層3側の上に、50ミクロン厚でナイフコーティングした。次いで、外装面と、それらの間にあるチオール-エンのマトリックスとの上に、2つのバリア複合体をNSNF剥離ライナーで積層した。この構造体を、 1 J/cm^2 の化学線へ、持続期間およそ1秒で曝露した(Heraeus Noblelight Fusion UV D-Bulb)。NSNF剥離ライナーを、両側から除去した。

【0181】

次いで、この構造体についての光及び水分バリア性能を評価した。透過率、ヘイズ及び透明度を、実施例 2 にあるように、BYK Haze Guard (BYK - Gardner, Columbia MD から入手可能) を使用して測定した。390 ~ 700 nm からの平均透過率も求めた。水分の性能を、Permatran 700 を使用して、先に記載したように測定した。結果を表 2 に提示する。比較のため、同様の試験を、実施例 2 の構造体で、並びに通常の PET で行った。PET についての、及び実施例 2 及び 5 の構造体についての、波長 350 ~ 800 nm の光透過率を図 4 に示す。

【表 3】

表 2

	厚さ	平均%T	透過率	ヘイズ	透明度	WVTR (g/m ² ・日、50°C)
	um	390~700nm	BYK Haze Guard			Permatran 700
PET	50	90.21	93.5	8.96	91.1	25
実施例 2	3	89.86	92.6	2.81	95.7	0.01
実施例 5	60	91.95	94.7	8.91	91.1	<0.005

10

【表 4】

表 3

初期データ						
試料	輝度	X	y	PWL-G (nm)	PWL-R (nm)	軸効率 (%)
比較例	318	0.2179	0.1869	532	626	61.7
実施例 4	358	0.2382	0.2178	533	626	66.4
t=100 時間、85°C						
比較	319	0.2190	0.1881	532	626	61.8
実施例 4	362	0.2403	0.2201	533	626	67.1
t=500 時間、85°C						
比較	316	0.2202	0.1865	532	626	61.0
実施例 4	344	0.2394	0.2131	533	626	63.6
t=100 時間、65/95						
比較例	326	0.2195	0.1904	532	626	63.3
実施例 4	365	0.2404	0.2220	533	626	67.4
t=500 時間、65/95						
比較	324	0.2207	0.1912	532	626	62.1
実施例 4	362	0.2409	0.2205	533	626	66.5

20

30

【実施例 6】

【0182】

二重バリア複合体を、実施例 5 のように、ただし NSNF 剥離ライナーのうちの 1 つを決まった場所に残して、構成した。剥離ライナーを伴うバリア接着剤 (実施例 3 に記載の) を、露出したスタック (NSNF 剥離ライナーのうちの 1 つを除去することにより、まさに露出した側 - NSNF 剥離ライナーが依然として決まった場所にあるスタックと反対側) に積層した。この構造体は、OLED などの水分感受性デバイスを封入するのに使用することができる。

【実施例 7】

【0183】

単層バリア複合体の製造

プレポリマーブレンドを、プロポキシ化 (2) ネオペンチルグリコールジアクリレートと、Sartomer により供給された専売の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーと (それぞれ、商品名 SR9003B 及び CN991) を重量比 80 : 20 で合わせて作製した。上述した 75 nm の表面改質シリカ粒子分散液 (610.00 グラム @ 47.2 重量 % の固形物)、プレポリマーブレンド (672.29 グラム)、1-メトキシ-2-プロパノール (575.22 グラム)、イソプロピルアルコール (1342.02 グラム)、Irgacure 184 (光開始剤、19.40 グラム) 及び Tegorad 2250 (0.98 グラム) を一緒に混合してコーティング溶液を形成した (約 30 重量 % の総固形物、及び総固形物に基づいて 2 重量 % の光開始剤)。コーティング溶液に、75

40

50

nmの表面改質シリカ粒子とブレポリマーブレンドとを質量比30:70で含有させた。次いで、コーティング溶液を、国際公開第2013/116103号(Kolbら)及び国際公開第2013/116302号(Kolbら)に記載の方法と同様の方法でコーティングし、処理した。コーティング溶液を、36グラム/分の速度で、10インチ(25.4cm)幅のスロットタイプのコーティングダイに供給した。溶液を2mil厚の非シリコン非フッ素化(NSNF)剥離ライナー上にコーティングした後、コーティングした剥離ライナーを3ゾーン空気浮上炉を通過させ、ここで各ゾーンは、長さおよそ6.5フィート(2m)であり、それぞれ、150°F(65.5)、190°F(87.8)及び220°F(104.4)に設定した。剥離ライナーを、30フィート/分(15.24cm/秒)の速度で移動させ、約9~10ミクロンのウェットコーティング厚を達成した。最後に、乾燥させたコーティング物を、100ppm未満の酸素濃度を有してUV光源(Fusion UV Systems Inc., Gaithersburg MDからのModel VSP/I600)を備えた、窒素パージしたUV光硬化チャンバに、Hバルブを使用して入れた。この乾燥させて硬化したコーティング物を、以下の方法における転写層として使用した。上述した構造体の転写層を、ポリマー基層(層1)、無機酸化ケイ素アルミニウム(SiAlOx)、バリア層(層2)及び保護ポリマー層(層3)で、米国特許5,440,446号(Shawら)及び米国特許7,018,713号(Padiyathら)に記載のコーターと同様の真空コーター中で連続してコーティングして、可撓性バリア複合体を調製した。個々の層を、以下のように形成した：

層1(ポリマー基層)：上述した、転写層でコーティングしたNSNF剥離ライナーを、ロールツーロール真空処理チャンバ中に装填した。チャンバを、圧力 2.2×10^{-5} トルまで脱気した。16フィート/分(8.13cm/秒)のウェブ速度を、コーティングドラムと接している裏側(NSNF剥離ライナーのコーティングしていない側)を維持している間保持し、表側の表面(転写層)を窒素プラズマで、プラズマ力0.02kWで処理した。次いで、表側の表面を、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートモノマー(Sartomer USA, Exton, PAから商品名「SR833s」で得た)でコーティングした。コーティング前に、SR833sモノマーを、20ミリの減圧下で脱気し、Irgacure 184と、SR833s:Irgacure 184の重量比99:1で合わせた。次いで、このモノマー混合物をシリンジポンプ中に装填し、周波数60kHzで作動する超音波噴霧器を通して、500°F(260)に維持した加熱気化チャンバ中に、流速0.83mL/分で圧送した。得られたモノマー気化流れを転写層の表面上に集め、水銀アマルガムUVバルブ(Model MNIQ 150/54 XL, Heraeus, Newark NJ)からの紫外線照射に曝露することにより架橋して、およそ470nm厚のポリマー基層を形成した。層2(無機層)：ポリマー基層の堆積及び架橋の直後に、剥離ライナーの裏側を依然としてドラムと接触させた状態で、SiAlOx層を、ポリマー基層の上部にスパッタ堆積した。交流(AC)60kWの電源(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, COから得た)を使用して、2つの90%Si/10%のAlのスパッタリングターゲット(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, MEから得た)を収容する一対の回転性陽極を制御した。スパッタ堆積の間、ガス質量流れ制御装置からの酸素流速シグナルを、比例-積分-微分の制御ループに関する入力として使用して、陽極への所定の電力を維持した。スパッタリング条件は、AC電力16kW、600V、スパッタ圧2.4ミリの標準立方センチメートル(sccm)のアルゴンと212sccmの酸素とを含有するガス混合物とした。これにより、ポリマー基層(層1)の上部に堆積した18~28nm厚のSiAlOx層を得た。層3(保護ポリマー層)：SiAlOx層の堆積の直後に、剥離ライナーを依然としてドラムと接触させた状態で、第2のジアクリレートを、層1と同じ一般条件、ただし以下の例外あり、を使用してコーティングし架橋した。ここで例外とは、保護ポリマー層に、3重量%のN-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Evonik, Essen, DEからのDYNASYLAN 1189として得た)、及

10

20

30

40

50

び1重量%のIrgacure 184を含有させ、残部をSartomer SR833とした。モノマー混合物を、流速1.77mL/分にて供給し、およそ1000nm厚の頂部ポリマー層を得た。

【0184】

上述したような動的折り畳み試験を、このバリア複合体を使用して行った。このバリア複合体で作製して動的折り畳み試験に供したバリア積層体と、対照のバリア積層体試料（折り畳み試験には供していない）との水分バリア性能を、上述したように、Mocon PermTRAN-W（登録商標）700 systemを使用して評価した。データを表4に提示し、このデータは、WVTRにおいて検出可能な増加なしに、バリア積層体が折り畳み試験を乗り越えたことを示す。

10

【表5】

表4：動的折り畳み試験に供したバリア積層体と、対照の（試験していない）積層体との、WVTR試験結果

試料	水蒸気透過率
折り畳んだバリア積層体	Mocon PermTRAN-W 700検出の限界未満, <0.005 g/m ² /日
対照のバリア積層体	Mocon PermTRAN-W 700検出の限界未満, <0.005 g/m ² /日

【実施例8】

【0185】

二層バリア複合体の製造

Sartomerにより供給された専売の三官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーと、イソボルニルアクリレートと（それぞれ、商品名CN929及びSR506a）のプレポリマーブレンドを、重量比65.5：35.5で混合した。プレポリマーブレンド（1980グラム）とメチルエチルケトン（2000グラム）と光開始剤2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルリン酸エチルエステル20グラムとを一緒に混合して、マトリックス層コーティング溶液（約50重量%の総固形物、及び総固形物に基づいて1重量%の光開始剤）を形成した。上述したマトリックス層コーティング溶液を、35グラム/分の速度で、10インチ（25.4cm）幅のスロットタイプのコーティングダイに供給した。溶液を実施例7のバリア複合体の層3上にコーティングした後、次いでそれを3ゾーン空気浮上炉を通過させ、ここで各ゾーンは、長さおよそ6.5フィート（2m）であり、それぞれ、150°F（65.5）、160°F（71.1）及び170°F（76.7）で設定した。剥離ライナーを、30フィート/分（15.24cm/秒）の速度で移動させて、約10～12ミクロンのウェットコーティング厚を達成した。マトリックス層コーティング物が一旦乾燥したら、実施例7の第2のバリア複合体の層3を、乾燥したマトリックス層コーティング物上に積層して、非硬化積層体を形成した。最後に、非硬化性積層体を、酸素濃度100ppm未満の、UV光源（Fusion UV Systems Inc.からのModel VSP/I600）を備えた窒素パージしたUV光硬化チャンバに、Dバルブを使用して入れ、硬化性二層バリア複合体を製造した。

20

30

【実施例9】

【0186】

バリア接着剤を更に含むバリア積層体

Escorez 5300水素化石油炭化水素樹脂を、ExxonMobil Chemical Company（Houston, TX）から購入した。（i）400,000g/mol（Oppanol B50 SF）、（ii）800,000g/mol（Oppanol B80）、の式量を有するポリイソブテンを、BASF（Florham Park, NJ）から得た。トルエンを、VWR International（Radnor, PA）から購入した。SKC-02N剥離ライナーのロールを、SKC Haas（Seoul, Korea）から購入した。Aldrich 634182酸化カルシウムのナノ粉末を、Sigma-Aldrich（Saint Louis, MO）から購入した。疎水性に改質した20nmのシリカを、2016年6月16日に出願さ

40

50

れた米国仮特許出願第 62 / 351 , 086 号の方法を使用して得た。

【0187】

実施例 7 に記載のバリア積層体を、2016 年 6 月 16 日に出願された米国仮特許出願第 62 / 351 086 号に記載のタイプのバリア接着剤に積層した。バリア接着剤溶液を、10 ガロンの Ross triple-shaft VersaMix 混合機を使用して作製した。バリア接着剤溶液を作製するために、Aldrich の酸化カルシウムのナノ粉末粒子 (カタログ No. 634182) 0.1 ポンド、及び疎水性に改質された 20 nm のシリカ粒子 (米国仮特許出願第 62 / 351 , 086 号に記載) 0.5 ポンドを、トルエン 40 ポンドと共に混合機へ添加した。粒子を、ローターステーターミキサ、高剪断ミキサ及びアンカーブレードを使用して 1 時間分散させた。粒子が分散したときに、Oppanol B80 ポリイソブテン 4.7 ポンド、Oppanol B50 ポリイソブテン 2.35 ポンド及び Escorez 5300 粘着付与剤 2.35 ポンドを、混合機へ添加した。Oppanol B80 及び Oppanol B50 を、1' ' の立方体にダイシングし、その後、混合機へ添加した。溶液を、ローターステーターミキサ、高剪断ミキサ及びアンカーブレードを使用して、樹脂 (ポリイソブテン及び粘着付与剤) が均質になるまで混合し、これは 20 時間かかった。

10

【0188】

次いで、バリア接着剤溶液を、5.0 cc / rev Zenith pump を使用し、50 um のフィルターを通して圧送し、B & M Die コーティングヘッドを備えた SKC - 02N 剥離ライナーの剥離側上にコーティングした。次いで、コーティングした剥離ライナーを、150 ° F にてギャップ乾燥機を通過させ、第 1 の炉のゾーンは 176 ° F、第 2 の炉のゾーンは 248 ° F、及び第 3 の炉のゾーンは 248 ° F とした。トルエンを炉の中で除去し、表 5 に示す組成を有するバリア接着組成物を剥離ライナーに残した。

20

【表 6】

表 5 : バリア接着剤の組成

材料	組成
Oppanol B80	47 重量 %
Oppanol B50	23.5 重量 %
Escorez 5300	23.5 重量 %
20nm の疎水性改質シリカ	5 重量 %
Aldrich 634182 酸化カルシウムナノ粉末	1 重量 %

30

【0189】

炉を通過させた後に得られたバリア接着剤の乾燥厚さは、12 ミクロンであった。乾燥後、実施例 7 の単層バリア複合体の保護層 (層 3) の表面を、ニップを通してバリア接着剤に積層し、バリア接着剤へ更に積層されたバリア積層体を備える製品を得た。

【0190】

実施例 8 及び 9 についての光学特性及び WVTR の測定

実施例 8 及び 9 のバリア複合体の光学的性質を、実施例 5 で上述した BYK Haze Guard を使用して測定した。実施例 9 をガラスに積層し、残った NSNF 剥離ライナーを除去し、その後、分析した。WVTR データを、水分バリア性能において上述した PERMATRAN W 700 を使用して測定し、表 6 で報告する。

40

【表 7】

表 6 : 実施例 8 及び 9 についての、PET と比較した、光学的性質及び WVTR データ

	厚さ	透過率 (%)	ヘイズ (%)	透明度 (%)	WVTR (g / m ² 日、50 °C)
	(ミクロン)	BYK Haze Guard			Permatran W 700
PET	50	93.5	8.96	91.1	25
実施例 8	13	94	2.31	98.1	<.005
実施例 9	16	92.5	3.15	98.3	<.005

【実施例 10】

50

【 0 1 9 1 】

バリア接着剤を更に含む二層バリア複合体

N S N F 剥離ライナーのうちの 1 つの層を、実施例 8 の二層バリア複合体からオンラインで除去し、転写層のうちの 1 つを露出させる。露出した転写層を、ニップを通じて、露出した乾燥バリア接着剤（実施例 9 に記載）に積層し、バリア接着剤に更に積層した二層バリア積層体を含む製品を得た。

【 0 1 9 2 】

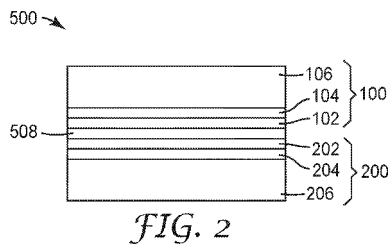
本明細書中に引用している刊行物の完全な開示は、それぞれが個々に組み込まれたかのように、その全体が参照により組み込まれる。本発明に対する様々な修正及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなしに、当業者には明らかとなる。本発明は、本明細書に記載された例示的な実施形態及び実施例により不当に限定されることを意図するものではなく、そのような実施例及び実施形態は、例としてのみ提示されており、本発明の範囲は、本明細書で以下の通り記載される特許請求の範囲によってのみ限定されることが意図されていることを理解されたい。

10

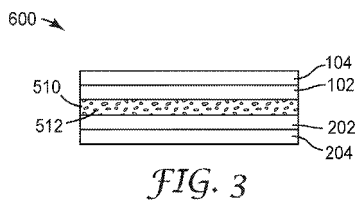
【 図 1 】



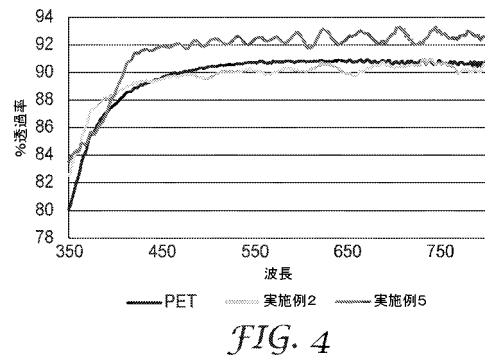
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【図 5】

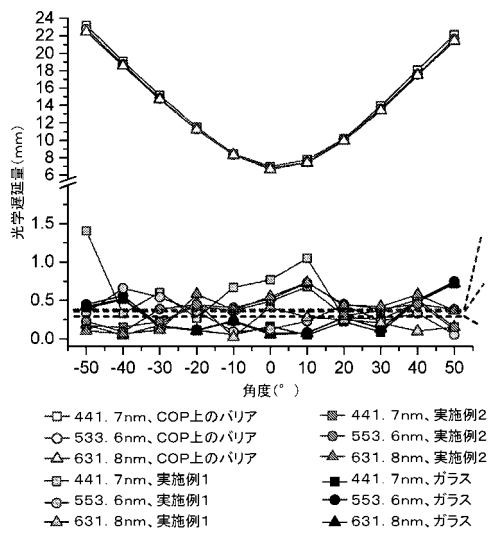


FIG. 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2017/015937

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 8,12,14,17,20,22,32,41,44
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 8, 12, 14, 17, 20, 22, 32, 41 and 44 are unclear because they refer to multiple dependent claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).

3. ☒ Claims Nos.: 6,7,9-11,13,15,16,18,19,21,23-25,31,33-40,42,43,45-47
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2017/015937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B32B 7/02(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i, B32B 27/30(2006.01)i, B32B 27/36(2006.01)i, B32B 27/16(2006.01)i, B32B 7/12(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B 7/02; B05D 5/00; H01L 21/56; B29C 45/14; B29C 33/68; H01L 51/52; C08J 7/04; C09D 1/00; B32B 27/36; B32B 27/08; B32B 27/30; B32B 27/16; B32B 7/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: gas, barrier, film, transfer layer, release liner, polymer, particle, acrylate, tensile strain		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0096772 A1 (OKUYA, T. et al.) 22 April 2010 See paragraphs [0065], [0069]; claims 1, 11; and figures 3, 6.	1, 26-30, 48-52
Y		2-5
Y	US 2013-0115423 A1 (II, H. et al.) 09 May 2013 See paragraphs [0232], [0241]-[0243]; and claims 1, 2.	2-5
A	WO 2008-020543 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 21 February 2008 See claim 1; and figures 1-3.	1-5, 26-30, 48-52
A	WO 2015-013225 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 29 January 2015 See claim 1; and figure 1.	1-5, 26-30, 48-52
A	JP 2001-293833 A (TEIJIN LTD.) 23 October 2001 See claim 1.	1-5, 26-30, 48-52
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 May 2017 (12.05.2017)		Date of mailing of the international search report 12 May 2017 (12.05.2017)
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer LEE, Ki Chen Telephone No. +82-42-481-3353

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2017/015937

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0096772 A1	22/04/2010	CN 101427358 A	06/05/2009
		CN 101427358 B	18/07/2012
		EP 2012351 A1	07/01/2009
		EP 2012351 A4	01/12/2010
		JP 5234419 B2	10/07/2013
		KR 10-2009-0018032 A	19/02/2009
		SG 171589 A1	29/06/2011
		TW 200804052 A	16/01/2008
		US 2009-0053528 A1	26/02/2009
		US 8268218 B2	18/09/2012
		WO 2007-125834 A1	08/11/2007
US 2013-0115423 A1	09/05/2013	CN 103025518 A	03/04/2013
		CN 103025518 B	15/10/2014
		EP 2599621 A1	05/06/2013
		EP 2599621 A4	19/03/2014
		EP 2599621 B1	02/03/2016
		JP 2016-137710 A	04/08/2016
		JP 5862565 B2	16/02/2016
		JP 6041039 B2	07/12/2016
		KR 10-1461346 B1	14/11/2014
		KR 10-2013-0032370 A	01/04/2013
		US 9359505 B2	07/06/2016
		WO 2012-014653 A1	02/02/2012
WO 2008-020543 A1	21/02/2008	CN 101506961 A	12/08/2009
		CN 101506961 B	05/01/2011
		JP 5110440 B2	26/12/2012
		KR 10-1395520 B1	14/05/2014
		KR 10-2009-0042898 A	04/05/2009
		MY 151817 A	14/07/2014
		TW 200815175 A	01/04/2008
		TW I428226 B	01/03/2014
WO 2015-013225 A1	29/01/2015	CN 105431477 A	23/03/2016
		EP 3024883 A1	01/06/2016
		JP 2016-525234 A	22/08/2016
		KR 10-2016-0034364 A	29/03/2016
		TW 201522073 A	16/06/2015
		US 2016-0164031 A1	09/06/2016
JP 2001-293833 A	23/10/2001	None	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	9/04	(2006.01)	B 3 2 B	9/04		
B 3 2 B	7/12	(2006.01)	B 3 2 B	7/12		
B 3 2 B	27/40	(2006.01)	B 3 2 B	27/40		
H 0 5 B	33/04	(2006.01)	H 0 5 B	33/04		
H 0 5 B	33/10	(2006.01)	H 0 5 B	33/10		
H 0 1 L	51/50	(2006.01)	H 0 5 B	33/14	A	
H 0 5 B	33/02	(2006.01)	H 0 5 B	33/02		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

- (72) 発明者 ロエリグ, マーク エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ベトゾルド, ジョン ピー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ブリードラヴ, エヴァン エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ジョンソン, ジェイコブ ピー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ルオ, ヒュイ
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ビーパー, ジョーゼフ エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ネルソン, ジリアン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 シュレウスナー, セレナ エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 シコーラ, ハエーン
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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 ウォルシュ, ハナー イー. ピー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 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

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC05 CC23 CC43 EE21 EE26 EE45 EE48

EE49 EE50 EE66 FF02 FF08 FF09 FF15 GG28
4F100 AA01A AA19 AA20B AA33 AK01B AK01E AK25B AK25E AK42D AK51E
AR00A AR00C BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A BA10C BA10D BA10E
CB00E CB04E DD07B DE01B EC04B EH66 EJ52C EJ54 GB41 JB04C
JB14E JD01E JD02A JD03A JD04A JK07C JL11E JL14C JN01A JN10E
YY00A YY00B YY00C