

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6830476号  
(P6830476)

(45) 発行日 令和3年2月17日(2021.2.17)

(24) 登録日 令和3年1月28日(2021.1.28)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 3 2 B 3/30 (2006.01)</b>	B 3 2 B 3/30
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00 Z
<b>B 3 2 B 38/18 (2006.01)</b>	B 3 2 B 38/18 E

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-507452 (P2018-507452)	(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号
(86) (22) 出願日	平成29年3月24日 (2017. 3. 24)	(74) 代理人	100108419 弁理士 大石 治仁
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/012092	(72) 発明者	岩屋 涉 東京都板橋区本町2 3 - 2 3 リンテック 株式会社内
(87) 国際公開番号	W02017/164387	(72) 発明者	近藤 健 東京都板橋区本町2 3 - 2 3 リンテック 株式会社内
(87) 国際公開日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)	(72) 発明者	永元 公市 東京都板橋区本町2 3 - 2 3 リンテック 株式会社内
審査請求日	令和2年2月13日 (2020. 2. 13)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-62062 (P2016-62062)		
(32) 優先日	平成28年3月25日 (2016. 3. 25)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム及びガスバリアフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材、前記基材上に直接積層された、樹脂硬化物を含有するプライマー層、及び、前記プライマー層上に直接積層されたガスバリア層を有するガスバリアフィルムであって、

前記ガスバリア層を形成する前のプライマー層の表面を光干渉顕微鏡により観察したときに、算術平均粗さ ( R a ) が 4 n m 以下、最大断面高さ ( R t ) が 7 0 n m 以下の平滑面と、最大谷深さ ( R v ) が 1 5 0 n m 以下の凹部とが観察されるものであることを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項 2】

前記樹脂硬化物が、電離放射線硬化型化合物の硬化物である、請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。 10

【請求項 3】

前記プライマー層の厚みが 1 ~ 1 0 μ m である請求項 1 又は 2 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 4】

前記平滑面の割合が、プライマー層の表面全体の 9 0 . 0 0 ~ 9 9 . 9 9 % である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項 5】

前記凹部の数が、1 辺の長さが 1 m m の正方形あたり、1 ~ 5 0 0 個である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガスバリアフィルム。 20

## 【請求項 6】

下記工程 1 及び 2 を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のガスバリアフィルムの製造方法。

工程 1 : 基材 / 未硬化状態の硬化性樹脂層 / 工程基材、の層構造の積層体に電離放射線を照射することにより、硬化性樹脂層を硬化させてプライマー層を形成する工程

工程 2 : 工程基材を剥がし、露出したプライマー層上にガスバリア層を形成する工程

## 【請求項 7】

前記工程基材の、未硬化状態の硬化性樹脂層と接する面の最大山高さ ( R p ) が 1 5 0 n m 以下である、請求項 6 に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、基材、プライマー層及びガスバリア層を有し、ガスバリア性及び外観に優れたガスバリアフィルムと、その製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、液晶ディスプレイやエレクトロルミネッセンス ( E L ) ディスプレイ等のディスプレイには、薄型化、軽量化、フレキシブル化等を実現するために、電極を有する基板として、ガラス板に代えて、透明プラスチックフィルム上にガスバリア層が積層されてなる、いわゆるガスバリアフィルムが用いられている。

20

このようなガスバリアフィルムにおいては、基材として用いる透明プラスチックフィルムが微細な凹凸を有する場合、その凹凸の影響により、ガスバリア性に優れたガスバリア層を形成できないことがあった。

このため、ガスバリア層と透明プラスチックフィルムとの間に有機化合物層を設けることが行われてきた。

## 【0003】

例えば、特許文献 1 には、ポリエチレン基材の少なくとも一方の面上に、1 層以上の特定の有機化合物層と 1 層以上の無機酸化物層とを順次設けた透明ガスバリアフィルムが記載されている。

特許文献 1 には、ポリエチレン基材表面の微細な凹凸を有機化合物層により平滑化することで、透明性及びガスバリア性に優れたガスバリアフィルムが得られることも記載されている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2 0 0 9 - 1 2 3 1 0 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

特許文献 1 に記載されるように、基材上に有機化合物層を形成することで、より平滑な面上にガスバリア層を形成することができ、その結果、透明性及びガスバリア性に優れたガスバリアフィルムが得られ易くなる。

40

しかしながら、基材上に有機化合物層を形成する場合であっても、ガスバリア性及び外観に優れたガスバリアフィルムが得られないことがあった。

## 【0006】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、基材、プライマー層及びガスバリア層を有し、ガスバリア性及び外観に優れたガスバリアフィルムと、その製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

50

本発明者らは上記課題を解決すべく、基材、プライマー層及びガスバリア層を有するガスバリアフィルムについて鋭意検討した。その結果、1)特定の表面状態のプライマー層を形成し、その上にガスバリア層を形成することで、ガスバリア性及び外観に優れるガスバリアフィルムが得られること、2)そのようなプライマー層は、工程基材を利用する方法により効率よく形成することができること、を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして本発明によれば、下記(1)～(5)のガスバリアフィルム、及び(6)、(7)のガスバリアフィルムの製造方法が提供される。

(1)基材、前記基材上に直接積層された、樹脂硬化物を含有するプライマー層、及び、前記プライマー層上に直接積層されたガスバリア層を有するガスバリアフィルムであって、前記ガスバリア層を形成する前のプライマー層の表面を光干渉顕微鏡により観察したときに、算術平均粗さ(Ra)が4nm以下、最大断面高さ(Rt)が70nm以下の平滑面と、最大谷深さ(Rv)が150nm以下の凹部とが観察されるものであることを特徴とするガスバリアフィルム。

10

(2)前記樹脂硬化物が、電離放射線硬化型化合物の硬化物である、(1)に記載のガスバリアフィルム。

(3)前記プライマー層の厚みが1～10μmである(1)又は(2)に記載のガスバリアフィルム。

(4)前記平滑面の割合が、プライマー層の表面全体の90.00～99.99%である、(1)～(3)のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

20

(5)前記凹部の数が、1辺の長さが1mmの正方形あたり、1～500個である、(1)～(4)のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

(6)下記工程1及び2を有する、(1)～(5)のいずれかに記載のガスバリアフィルムの製造方法。

工程1：基材/未硬化状態の硬化性樹脂層/工程基材、の層構造の積層体に電離放射線を照射することにより、硬化性樹脂層を硬化させてプライマー層を形成する工程

工程2：工程基材を剥がし、露出したプライマー層上にガスバリア層を形成する工程

(7)前記工程基材の、未硬化状態の硬化性樹脂層と接する面の最大山高さ(Rp)が150nm以下である、(6)に記載のガスバリアフィルムの製造方法。

【発明の効果】

30

【0009】

本発明によれば、基材、プライマー層及びガスバリア層を有し、ガスバリア性及び外観に優れるガスバリアフィルムと、その製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のガスバリアフィルムは、基材、前記基材上に直接積層された、樹脂硬化物を含有するプライマー層、及び、前記プライマー層上に直接積層されたガスバリア層を有するガスバリアフィルムであって、前記ガスバリア層を形成する前のプライマー層の表面を光干渉顕微鏡により観察したときに、算術平均粗さ(Ra)が4nm以下、最大断面高さ(Rt)が50nm以下の平滑面と、最大谷深さ(Rv)が150nm以下の凹部とが観察されるものであることを特徴とする。

40

【0011】

(基材)

本発明のガスバリアフィルムを構成する基材は、透明性に優れ、かつ、ガスバリアフィルムの基材として十分な強度を有するものであれば特に制限されない。

【0012】

基材としては、通常、樹脂フィルムが用いられる。

樹脂フィルムの樹脂成分としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェ

50

ニレンスルフィド、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体等が挙げられる。

【0013】

これらの中でも、透明性により優れ、かつ、汎用性があることから、ポリエステル、ポリアミド又はシクロオレフィン系ポリマーが好ましく、ポリエステル又はシクロオレフィン系ポリマーがより好ましい。

【0014】

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート等が挙げられ、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

ポリアミドとしては、全芳香族ポリアミド、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン共重合体等が挙げられる。

【0015】

シクロオレフィン系ポリマーとしては、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素化物が挙げられる。その具体例としては、アベル（三井化学社製のエチレン-シクロオレフィン共重合体）、アートン（JSR社製のノルボルネン系重合体）、ゼオノア（日本ゼオン社製のノルボルネン系重合体）等が挙げられる。

【0016】

前記樹脂フィルムは、本発明の効果を妨げない範囲において各種添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、帯電防止剤、安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、着色顔料等が挙げられる。これらの添加剤の含有量は、目的に合わせて適宜決定すればよい。

【0017】

樹脂フィルムは、樹脂成分及び所望により各種添加剤を含む樹脂組成物を調製し、これをフィルム状に成形することにより得ることができる。成形方法は特に限定されず、キャスト法や溶融押出法等の公知の方法を利用することができる。

【0018】

基材の厚みは特に限定されず、ガスバリアフィルムの目的に合わせて決定すればよい。基材の厚みは、通常、0.5～500μm、好ましくは1～100μmである。

【0019】

基材の表面の算術平均粗さ（Ra）は、5～50nmが好ましく、10～30nmがより好ましい。

基材の表面の最大断面高さ（Rt）は、300～2000nm以下が好ましく、400～1000nmがより好ましい。

基材表面が上記の状態であることで、後述する状態のプライマー層を効率よく形成することができる。

基材表面の算術平均粗さ（Ra）や最大断面高さ（Rt）は、光干渉顕微鏡を用いて測定することができる。

【0020】

（プライマー層）

本発明のガスバリアフィルムを構成するプライマー層は、前記基材上に直接積層された、樹脂硬化物を含有する層である。

【0021】

プライマー層中に含まれる樹脂硬化物は特に限定されず、例えば、熱硬化型化合物の硬化物又は電離放射線硬化型化合物の硬化物が挙げられる。これらの中でも、ガスバリアフィルムの生産性に優れることから、電離放射線硬化型化合物の硬化物が好ましい。

【0022】

電離放射線硬化型化合物としては、電離放射線を照射することにより硬化する性質を有する化合物であれば特に制約はないが、（メタ）アクリレート系電離放射線硬化型化合物

10

20

30

40

50

が好ましい。ここで、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」又は「メタクリレート」を表す。

【0023】

(メタ)アクリレート系電離放射線硬化型化合物としては、(メタ)アクリレート系モノマー及び/又はプレポリマー、(メタ)アクリレート系樹脂等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0024】

(メタ)アクリレート系モノマーとしては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリレート化合物；

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート等の3官能(メタ)アクリレート化合物；

ジグリセリンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の4官能(メタ)アクリレート化合物；

ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の5官能(メタ)アクリレート化合物；

ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の6官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0025】

(メタ)アクリレート系樹脂としては、ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂、ポリエステル(メタ)アクリレート系樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0026】

ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂は、例えば、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物、多価イソシアネート系化合物、及びポリオール系化合物を反応させて得られるもの等が挙げられる。

【0027】

水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール

10

20

30

40

50

ペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0028】

多価イソシアネート系化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート；水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等の脂環式系ポリイソシアネート；これらポリイソシアネートの3量体化合物又は多量体化合物；アロファネート型ポリイソシアネート；ピュレット型ポリイソシアネート；水分散型ポリイソシアネート(例えば、日本ポリウレタン工業(株)製の「アクアネート100」、「アクアネート110」、「アクアネート200」、「アクアネート210」等)；等が挙げられる。

10

【0029】

ポリオール系化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のアルキレン構造含有ポリエーテル系ポリオール等のポリエーテル系ポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール、マロン酸、マレイン酸、フマル酸等の多価カルボン酸、及び、プロピオラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステルの3種類の成分による反応物等のポリエステルポリオール；

20

上述の多価アルコールとホスゲンとの反応物、環状炭酸エステル(エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート等)の開環重合物等のポリカーボネート系ポリオール；飽和炭化水素骨格としてエチレン、プロピレン、ブテン等のホモポリマー又はコポリマーを有し、その分子末端に水酸基を有するもの等のポリオレフィン系ポリオール；

30

炭化水素骨格としてブタジエンの共重合体を有し、その分子末端に水酸基を有するもの等のポリブタジエン系ポリオール；

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステルを重合体又は共重合体の分子内にヒドロキシル基を少なくとも2つ有するもの等の(メタ)アクリル系ポリオール；

ジメチルポリシロキサンポリオールやメチルフェニルポリシロキサンポリオール等のポリシロキサン系ポリオール；等が挙げられる。

【0030】

ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂の市販品としては、「SHIKOH UT-4690」、「SHIKOH UT-4692」(いずれも日本合成化学社製)等が挙げられる。

40

【0031】

ポリエステル(メタ)アクリレート系樹脂としては、多塩基性カルボン酸(無水物)及びポリオールの脱水縮合反応により得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得られる化合物、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得られる化合物等が挙げられる。

【0032】

ポリエステル(メタ)アクリレート系樹脂の製造に用いる多塩基性カルボン酸(無水物

50

)としては(無水)コハク酸、アジピン酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。また、ポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチロールヘブタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0033】

エポキシ(メタ)アクリレート系樹脂としては、比較的分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応させてエステル化することにより得られる化合物等が挙げられる。

10

これらの化合物は、市販品をそのまま使用することもできる。

これらの中でも、(メタ)アクリレート系樹脂としては、基材とガスバリア層との密着性を高めるという点から、ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂が好ましい。

【0034】

これらの(メタ)アクリレート系樹脂はオリゴマーであるのが好ましい。その分子量としては、100~10,000であるのが好ましく、300~5000であるのがより好ましく、300~1000であるのがさらに好ましい。

【0035】

また、プライマー層を形成する際は、(メタ)アクリレート系電離放射線硬化型化合物とともに、あるいは(メタ)アクリレート系電離放射線硬化型化合物の代わりに、エンチオール系電離放射線硬化型樹脂組成物を用いることもできる。

20

【0036】

エンチオール系電離放射線硬化型樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を有する化合物とメルカプト基を有する化合物とを含有してなる。エチレン性不飽和基を有する化合物としては、アリルアルコール誘導体、アクリル酸と多価アルコールとのエステル化合物、ウレタンアクリート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。メルカプト基を有する化合物としては、ポリメルカプトカルボン酸アミド化合物、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類等が挙げられる。市販品としては、「OP-1030K」(電気化学工業社製)等が挙げられる。

【0037】

30

プライマー層の厚みは、1~10 $\mu\text{m}$ が好ましい。プライマー層の厚みをこのような範囲とすることで、後述する表面状態のプライマー層を効率よく形成することができ、また、外観に優れるガスバリアフィルムが得られ易くなる。

【0038】

ガスバリア層を形成する前のプライマー層の表面は、光干渉顕微鏡により観察したときに、算術平均粗さ(Ra)が4nm以下、最大断面高さ(Rt)が50nm以下の平滑面と、最大谷深さ(Rv)が150nm以下の凹部とが観察されるものである。

【0039】

前記平滑面の算術平均粗さ(Ra)は4nm以下、好ましくは3nm以下である。前記平滑面の最大断面高さ(Rt)は70nm以下、好ましくは60nm以下である。

40

算術平均粗さ(Ra)と最大断面高さ(Rt)が上記規定を満たす平滑面を有するプライマー層上にガスバリア層を形成することで、優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムが得られる。

【0040】

前記凹部の最大谷深さ(Rv)は150nm以下、好ましくは100nm以下である。

凹部は、プライマー層の均一性という観点からは、前記平滑面に比べて好ましくない部分であるが、前記平滑面のみからなるプライマー層を形成するのは技術的に困難である。そして、ガスバリアフィルムのガスバリア性の観点からは、前記平滑面以外の部分が凸部であるプライマー層や、平滑面の最大断面高さ(Rt)が70nmを超えるようなプライマー層よりは、比較的浅い凹部を有するプライマー層のほうがより好ましい。すなわち、

50

凸部が存在するプライマー層上に、比較的薄いガスバリア層を形成した場合、ガスバリア層が極端に薄くなる部分が局所的に(この凸部の部分に)生じるため、そのようなプライマー層を有するガスバリアフィルムのガスバリア性は大きく劣るものとなる。

**【0041】**

このように、本発明のガスバリアフィルムを構成するプライマー層は、基本的には平滑性に優れる平滑面からなり、かつ、その平滑性を達成できない部分は深すぎない凹部になるようにしたものである。プライマー層の表面状態をこのようにすることで、結果的に、目立った凸部を有しないプライマー層を効率よく形成することができる。そして、そのような表面状態のプライマー層上にガスバリア層が形成されてなるガスバリアフィルムは、ガスバリア性及び外観に優れる。

10

**【0042】**

前記平滑面の割合は、プライマー層の表面全体の90.00~99.99%が好ましく、95.0~99.9%がより好ましい。

前記凹部の数は、1辺の長さが1mmの正方形あたり、1~500個が好ましく、10~300個がより好ましい。

平滑面の割合や、凹部の数が上記範囲内のプライマー層を有するガスバリアフィルムはガスバリア性及び外観により優れたものとなる。

凹部の大きさは、直径30 $\mu$ mの円より小さいことが好ましく、直径15 $\mu$ mの円より小さいことがより好ましい。

**【0043】**

20

上記の表面状態を有するプライマー層の形成方法は特に限定されない。例えば、樹脂硬化物が、電離放射線硬化型化合物の硬化物であるプライマー層は、以下の工程A~工程C又は以下の工程A'~工程C'により形成することができる。

工程A：電離放射線硬化型化合物を含有するプライマー層形成用塗工液を基材上に塗工し、塗膜を形成する。

工程B：工程Aで形成された塗膜が未硬化の状態、この塗膜上に工程基材を重ねて、基材/未硬化の塗膜/工程基材、の層構造の積層体を得る。

工程C：前記積層体に電離放射線を照射することにより、未硬化の塗膜を硬化してプライマー層を形成する。

**【0044】**

30

工程A'：電離放射線硬化型化合物を含有するプライマー層形成用塗工液を工程基材上に塗工し、塗膜を形成する。

工程B'：工程A'で形成された塗膜が未硬化の状態、この塗膜上に基材を重ねて、基材/未硬化の塗膜/工程基材、の層構造の積層体を得る。

工程C'：前記積層体に電離放射線を照射することにより、未硬化の塗膜を硬化してプライマー層を形成する。

**【0045】**

工程基材とは、製造工程において、特定の役割を果たすために用いられる基材をいう。この方法においては、通常、樹脂フィルムが工程基材として用いられる。工程B又はB'のように、この工程基材が未硬化の塗膜上に重ねられることで、未硬化の塗膜表面がより平滑化される。すなわち、この塗膜が薄い場合、基材の凹凸の影響が塗膜表面に現れ、平滑なプライマー層を形成できない場合があるが、工程基材を用いることでこの問題を解決することができる。

40

**【0046】**

工程基材として用いる樹脂フィルムとしては、基材として用いる樹脂フィルムとして先に示したものと同様のものが挙げられる。

工程基材の厚みは、特に限定されないが、通常、通常、20~200 $\mu$ m、好ましくは25~50 $\mu$ mである。

**【0047】**

工程基材の、未硬化の塗膜と接する面の算術平均粗さ(Ra)は、通常、4nm以下、

50

好ましくは3 nm以下である。

工程基材の、未硬化の塗膜と接する面の最大山高さ(Rp)は、通常、150 nm以下、好ましくは100 nm以下である。

【0048】

工程A又はA'においては、電離放射線硬化型化合物を含有するプライマー層形成用塗工液を基材又は工程基材上に塗工し、塗膜を形成する。

プライマー層形成用塗工液は、電離放射線硬化型化合物及び所望により光重合開始剤やその他の添加剤を適当な溶媒に溶解又は分散させることにより得ることができる。

【0049】

光重合開始剤としては、特に制限されず、従来公知のものが使用できる。例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド; ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物; アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン化合物; 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン等の-ヒドロキシアルキルフェノン化合物; ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物; 2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリ-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン化合物; 2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン化合物; ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール等のジメチルケタール化合物; p-ジメチルアミノ安息香酸エステル; オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]; 等が挙げられる。

【0050】

光重合開始剤の使用量は、プライマー層形成用塗工液の固形分中、0.1~7質量%、好ましくは1~5質量%の範囲である。

【0051】

その他の添加剤としては、帯電防止剤、安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、充填剤、無機フィラー、着色顔料等が挙げられる。これらの含有量は、目的に合わせて適宜決定すればよい。

【0052】

用いる溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶媒; アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒; ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒; ペンタン、ヘキサン等の飽和炭化水素系溶媒; 及びこれらの溶媒の2種以上からなる混合溶媒; 等が挙げられる。

【0053】

プライマー層形成用塗工液を基材に塗付する方法としては、公知の湿式コーティング方法を用いることができる。例えば、バーコート法、スピンコート法、ディッピング法、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、エアナイフコート、ロールナイフコート、ダイコート、スクリーン印刷法、スプレーコート、グラビアオフセット法等が挙げられる。

【0054】

工程Aで得られた塗膜に対しては、必要に応じて乾燥処理を施してもよい。

乾燥方法としては、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線照射等、従来公知の乾燥方法が採

10

20

30

40

50

用できる。加熱温度は、通常60～130の範囲である。加熱時間は、通常数秒から数十分である。

【0055】

工程B又はB'においては、工程Aで形成された塗膜が未硬化の状態、この塗膜上に工程基材又は基材を重ねて、基材/未硬化の塗膜/工程基材、の層構造の積層体を得る。

この積層体を得る際に、ラミネート圧力を十分に加えることが好ましい。ラミネート圧力が不十分であると、平滑性に優れるプライマー層を形成することができなかつたり、プライマー層が外観性に劣るものになったりするおそれがある。

ラミネート圧力は0.1MPa以上であることが好ましい。

【0056】

工程Cにおいては、前記積層体に電離放射線を照射することにより、未硬化の塗膜を硬化してプライマー層を形成する。

【0057】

電離放射線は、分子を重合、架橋し得る電磁波又は荷電粒子線を意味する。電離放射線としては、通常紫外線や電子線が用いられるが、紫外線が特に好ましい。紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、マイクロ波励起型ランプ、ケミカルランプ等の光源を用いることができる。電離放射線の光量には特に制限はないが、通常 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ/cm}^2$ の範囲である。照射時間は、通常数秒～数時間であり、照射温度は、通常室温～100の範囲である。

電離放射線の照射は、基材側から行ってもよいし、工程基材側から行ってもよい。

このようにしてプライマー層を形成した後、通常は、工程基材を剥がし、露出したプライマー層上にガスバリア層を形成する。

【0058】

(ガスバリア層)

本発明のガスバリアフィルムを構成するガスバリア層は、酸素や水蒸気等のガスの透過を抑制する特性(ガスバリア性)を有する層である。

【0059】

ガスバリア層としては、例えば、無機蒸着膜や、高分子化合物を含む層(以下、「高分子層」ということがある。)に改質処理を施して得られたもの(この場合、ガスバリア層とは、イオン注入処理等により改質された領域のみを意味するのではなく、「改質された領域を含む高分子層」を意味する。)等が挙げられる。

【0060】

無機蒸着膜としては、無機化合物や金属の蒸着膜が挙げられる。

無機化合物の蒸着膜の原料としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ等の無機酸化物；窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン等の無機窒化物；無機炭化物；無機硫化物；酸化窒化ケイ素等の無機酸化窒化物；無機酸化炭化物；無機窒化炭化物；無機酸化窒化炭化物等が挙げられる。

金属の蒸着膜の原料としては、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、及びスズ等が挙げられる。

これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中では、ガスバリア性の観点から、無機酸化物、無機窒化物又は金属を原料とする無機蒸着膜が好ましく、さらに、透明性の観点から、無機酸化物又は無機窒化物を原料とする無機蒸着膜が好ましい。

【0061】

無機蒸着膜を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のPVD(物理的蒸着)法や、熱CVD(化学的蒸着)法、プラズマCVD法、光CVD法等のCVD法が挙げられる。

【0062】

無機蒸着膜の厚さは、使用する無機化合物によっても異なるが、ガスバリア性と取り扱

10

20

30

40

50

い性の観点から、好ましくは50～300nm、より好ましくは50～200nmの範囲である。

【0063】

高分子層に改質処理を施して得られるガスバリア層において、用いる高分子化合物としては、ポリオルガノシロキサン、ポリシラザン系化合物等のケイ素含有高分子化合物、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体等が挙げられる。

これらの高分子化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

10

【0064】

これらの中でも、より優れたガスバリア性を有するガスバリア層を形成し得ることから、高分子化合物としては、ケイ素含有高分子化合物が好ましい。ケイ素含有高分子化合物としては、ポリシラザン系化合物、ポリカルボシラン系化合物、ポリシラン系化合物、及びポリオルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。なかでも、薄くても優れたガスバリア性を有するガスバリア層を形成できることから、ポリシラザン系化合物が好ましい。ポリシラザン系化合物を含む層に改質処理を施すことで、酸素、窒素、ケイ素を主構成原子として有する層（酸化珪素層）を形成することができる。

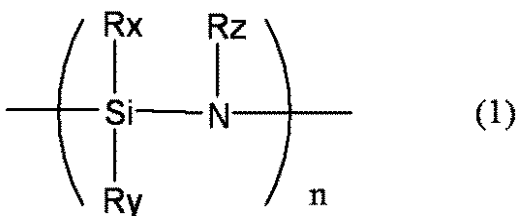
【0065】

ポリシラザン系化合物は、分子内に-Si-N-結合（シラザン結合）を含む繰り返し単位を有する高分子化合物である。具体的には、式（1）

20

【0066】

【化1】



30

【0067】

で表される繰り返し単位を有する化合物が好ましい。また、用いるポリシラザン系化合物の数平均分子量は、特に限定されないが、100～50,000であるのが好ましい。

【0068】

前記式（1）中、nは任意の自然数を表す。

Rx、Ry、Rzは、それぞれ独立して、水素原子、無置換若しくは置換基を有するアルキル基、無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基、無置換若しくは置換基を有するアルケニル基、無置換若しくは置換基を有するアリール基又はアルキルシリル基等の非加水分解性基を表す。

【0069】

前記無置換若しくは置換基を有するアルキル基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。

40

【0070】

無置換若しくは置換基を有するシクロアルキル基のシクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられる。

【0071】

50

無置換若しくは置換基を有するアルケニル基のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～10のアルケニル基が挙げられる。

【0072】

前記アルキル基、シクロアルキル基及びアルケニル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；チオール基；エポキシ基；グリシドキシ基；(メタ)アクリロイルオキシ基；フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基等の無置換若しくは置換基を有するアリール基；等が挙げられる。

【0073】

無置換又は置換基を有するアリール基のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基が挙げられる。

【0074】

前記アリール基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；ヒドロキシル基；チオール基；エポキシ基；グリシドキシ基；(メタ)アクリロイルオキシ基；フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基等の無置換若しくは置換基を有するアリール基；等が挙げられる。

【0075】

アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ*t*-ブチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、メチルシリル基、エチルシリル基等が挙げられる。

【0076】

これらの中でも、 $R_x$ 、 $R_y$ 、 $R_z$ としては、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0077】

前記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリシラザン系化合物としては、 $R_x$ 、 $R_y$ 、 $R_z$ が全て水素原子である無機ポリシラザン、 $R_x$ 、 $R_y$ 、 $R_z$ の少なくとも1つが水素原子ではない有機ポリシラザンのいずれであってもよい。

【0078】

また、本発明においては、ポリシラザン系化合物として、ポリシラザン変性物を用いることもできる。ポリシラザン変性物としては、例えば、特開昭62-195024号公報、特開平2-84437号公報、特開昭63-81122号公報、特開平1-138108号公報等、特開平2-175726号公報、特開平5-238827号公報、特開平5-238827号公報、特開平6-122852号公報、特開平6-306329号公報、特開平6-299118号公報、特開平9-31333号公報、特開平5-345826号公報、特開平4-63833号公報等に記載されているものが挙げられる。

これらの中でも、ポリシラザン系化合物としては、入手容易性、及び優れたガスバリア性を有するイオン注入層を形成できる観点から、 $R_x$ 、 $R_y$ 、 $R_z$ が全て水素原子であるペルヒドロポリシラザンが好ましい。

また、ポリシラザン系化合物としては、ガラスコーティング材等として市販されている市販品をそのまま使用することもできる。

ポリシラザン系化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0079】

高分子層は、上述した高分子化合物の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で他の成分を含有してもよい。他の成分としては、硬化剤、老化防止剤、光安定剤、難燃剤等が挙げられる。

高分子層中の高分子化合物の含有量は、より優れたガスバリア性を有するガスバリア層

10

20

30

40

50

が得られることから、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

【0080】

高分子層の厚みは特に制限されないが、好ましくは50～300nm、より好ましくは50～200nmの範囲である。

本発明においては、高分子層の厚みがナノオーダーであっても、十分なガスバリア性を有するガスバリアフィルムが得られる。

【0081】

高分子層を形成する方法は特に限定されない。例えば、高分子化合物の少なくとも一種、所望により他の成分、及び溶剤等を含む高分子層形成用溶液を調製し、次いで、この高分子層形成用溶液を、公知の方法により塗工し、得られた塗膜を乾燥することにより、高分子層を形成することができる。

10

【0082】

高分子層形成用溶液に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0083】

高分子層形成用溶液の塗工方法としては、バーコート法、スピコート法、ディッピング法、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、エアナイフコート、ロールナイフコート、ダイコート、スクリーン印刷法、スプレーコート、グラビアオフセット法等が挙げられる。

20

【0084】

形成された塗膜を乾燥する方法としては、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線照射等、従来公知の乾燥方法が採用できる。加熱温度は、通常60～130の範囲である。加熱時間は、通常数秒から数十分である。

【0085】

高分子層の改質処理としては、イオン注入処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

30

イオン注入処理は、後述するように、高分子層にイオンを注入して、高分子層を改質する方法である。

プラズマ処理は、高分子層をプラズマ中に晒して、高分子層を改質する方法である。例えば、特開2012-106421号公報に記載の方法に従って、プラズマ処理を行うことができる。

紫外線照射処理は、高分子層に紫外線を照射して高分子層を改質する方法である。例えば、特開2013-226757号公報に記載の方法に従って、紫外線改質処理を行うことができる。

これらの中でも、高分子層の表面を荒らすことなく、その内部まで効率よく改質し、よりガスバリア性に優れたガスバリア層を形成できることから、イオン注入処理が好ましい。

40

【0086】

高分子層に注入するイオンとしては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン等の希ガスのイオン；フルオロカーボン、水素、窒素、酸素、二酸化炭素、塩素、フッ素、硫黄等のイオン；メタン、エタン等のアルカン系ガス類のイオン；エチレン、プロピレン等のアルケン系ガス類のイオン；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス類のイオン；アセチレン等のアルキン系ガス類のイオン；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系ガス類のイオン；シクロプロパン等のシクロアルカン系ガス類のイオン；シクロペンテン等のシクロアルケン系ガス類のイオン；金属のイオン；有機ケイ素化合物のイオン；等が挙げられる。

50

これらのイオンは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、より簡便にイオンを注入することができ、より優れたガスバリア性を有するガスバリア層が得られることから、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン等の希ガスのイオンが好ましい。

【0087】

イオンの注入量は、ガスバリアフィルムの使用目的（必要なガスバリア性、透明性等）等に合わせて適宜決定することができる。

【0088】

イオンを注入する方法としては、電界により加速されたイオン（イオンビーム）を照射する方法、プラズマ中のイオンを注入する方法等が挙げられる。なかでも、本発明においては、簡便に目的のバリア層が得られることから、後者のプラズマイオンを注入する方法が好ましい。

【0089】

プラズマイオン注入は、例えば、希ガス等のプラズマ生成ガスを含む雰囲気下でプラズマを発生させ、高分子層に負の高電圧パルスを印加することにより、該プラズマ中のイオン（陽イオン）を、高分子層の表面部に注入して行うことができる。

【0090】

イオン注入により、イオンが注入される領域の厚みは、イオンの種類や印加電圧、処理時間等の注入条件により制御することができ、高分子層の厚み、積層体の使用目的等に応じて決定すればよいが、通常、10～300nmである。

【0091】

本発明のガスバリアフィルムは、ガスバリア性及び外観に優れる。

本発明のガスバリアフィルムは、実施例に記載の方法により水蒸気透過率を測定したときに、通常、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である。

本発明のガスバリアフィルムは、上記特性を有することから、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ等のディスプレイ部材；等として好適に用いられる。

【0092】

本発明の電子デバイスは、本発明の電子デバイス用部材を備える。具体例としては、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、電子ペーパー、太陽電池等が挙げられる。

本発明の電子デバイスは、本発明のガスバリアフィルムからなる電子デバイス用部材を備えているので、優れたガスバリア性を有する。

【0093】

（ガスバリアフィルムの製造方法）

本発明のガスバリアフィルムは、例えば、下記工程1及び2を有するガスバリアフィルムの製造方法により、効率よく製造することができる。

工程1：基材／未硬化状態の硬化性樹脂層／工程基材、の層構造の積層体に電離放射線を照射することにより、硬化性樹脂層を硬化させてプライマー層を形成する工程

工程2：工程基材を剥がし、露出したプライマー層上にガスバリア層を形成する工程

【0094】

工程1においては、まず、基材／未硬化状態の硬化性樹脂層／工程基材、の層構造の積層体（以下、「積層体（）」）ということがある。）を用意する。

積層体（）」は、先に、プライマー層の形成方法において示した、工程Bで得られる積層体（すなわち、基材／未硬化の塗膜／工程基材、の層構造の積層体）と同じものである。

したがって、積層体（）」を構成する基材は、最終的に本発明のガスバリアフィルムの基材になるものであり、積層体（）」を構成する未硬化状態の硬化性樹脂層とは、その硬化後には、本発明のガスバリアフィルムのプライマー層になるものである。

【0095】

工程1において、積層体（）」の製造や、硬化性樹脂層の硬化は、先に説明した方法に

10

20

30

40

50

より行うことができる。

【0096】

工程2においては、工程基材を剥がし、露出したプライマー層上にガスバリア層を形成する。

ガスバリア層の形成は、先に説明した方法により行うことができる。

本発明の方法によれば、本発明のガスバリアフィルムを効率よく形成することができる。

【実施例】

【0097】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

各例中の部及び％は、特に断りのない限り、質量基準である。

【0098】

[表面観察]

実施例及び比較例において、用いた基材や、形成されたプライマー層の表面観察は、光干渉顕微鏡を用いて、1辺1mmの正方形の領域について行った。

【0099】

[製造例1] プライマー層形成用溶液Aの調製

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(新中村化学社製、「A-DCP」)20部をメチルイソブチルケトン100部に溶解させた後、光重合開始剤(BASF社製、「Irgacure 127」)3部を添加して、プライマー層形成用溶液A(固形分比20%)を調製した。

【0100】

[製造例2] プライマー層形成用溶液Bの調製

ポリウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂化合物(東洋紡績社製、「バイロンUR1350」)をメチルイソブチルケトンに溶解させ、プライマー層形成用溶液B(固形分比20%)を調製した。

【0101】

[実施例1]

厚みが25 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱樹脂社製、「PET25 T600E」)に前記のプライマー層形成用溶液Aをバーコータにて塗布し、得られた塗膜を70 $^{\circ}$ Cで1分間加熱乾燥した。この未硬化状態の塗膜上に、平滑な工程基材である片面下塗り処理PETフィルム(東洋紡社製、「PET50A4100」、厚さ50 $\mu$ m)の非下塗り処理面をラミネートし、積層体を得た。

コンベア型UV照射装置(フュージョン社製、「F600V」、UVランプ: 高圧水銀灯、ライン速度: 20m/min、積算光量: 120mJ/cm<sup>2</sup>、照度1.466W、ランプ高さ: 104mm)を用いて、前記積層体に紫外線(UV光)照射を2回行い、厚さ2 $\mu$ mのプライマー層を形成した。

【0102】

工程基材を剥がし、露出したプライマー層上に、ペルヒドロポリシラザン(クラリアント社製、「アクアミカNL110A-20」)をスピンコート法により塗布し、得られた塗膜を120 $^{\circ}$ Cで2分間加熱して高分子層を形成した。プラズマイオン注入法により、前記高分子層の表面にアルゴンイオンを注入して、ガスバリア層を形成し、ガスバリアフィルムを作製した。

ガスバリア層を形成するために用いたプラズマイオン注入装置及びイオン注入条件は以下の通りである。

【0103】

(プラズマイオン注入装置)

RF電源: 日本電子社製、型番号「RF」56000

高電圧パルス電源: 栗田製作所社製、「PV-3-HSHV-0835」

10

20

30

40

50

( プラズマイオン注入条件 )

プラズマ生成ガス : A r

ガス流量 : 1 0 0 s c c m

D u t y 比 : 0 . 5 %

印加電圧 : - 6 k V

R F 電源 : 周波数 1 3 . 5 6 M H z 、 印加電力 1 0 0 0 W

チャンパー内圧 : 0 . 2 P a

パルス幅 : 5 μ s e c

処理時間 ( イオン注入時間 ) : 2 0 0 秒

【 0 1 0 4 】

10

[ 実施例 2 ]

実施例 1 において、プライマー層の厚みを 5 μ m に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてガスバリアフィルムを得た。

【 0 1 0 5 】

[ 実施例 3 ]

実施例 1 において、プライマー層の厚みを 1 0 μ m に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてガスバリアフィルムを得た。

【 0 1 0 6 】

[ 実施例 4 ]

実施例 1 において、プライマー層形成用溶液 B を用いてプライマー層を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にしてガスバリアフィルムを得た。

20

【 0 1 0 7 】

[ 実施例 5 ]

実施例 1 において、工程基材として、厚みが 5 0 μ m のポリカーボネートフィルム ( 帝人化成社製、「ピュアエース S - 1 4 8 」 ) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてガスバリアフィルムを得た。

【 0 1 0 8 】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 において、工程基材をラミネートせずに UV 光照射をしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてガスバリアフィルムを得た。

30

【 0 1 0 9 】

実施例及び比較例で得られたガスバリアフィルムについて、以下のように外観観察と水蒸気透過率の測定を行った。結果を第 1 表に示す。

【 0 1 1 0 】

[ 外観観察 ]

ガスバリアフィルムを目視により観察し、全面にエア噛みが観られるものを「 x 」、それ以外のものを「 」と評価した。

【 0 1 1 1 】

[ 水蒸気透過率の測定 ]

ガスバリアフィルムの水蒸気透過率を、水蒸気測定装置 ( m o c o n 社製、「 A Q U A T R A N - 1 」 ) を用いて測定した。測定は 4 0 ° C 、 相対湿度 9 0 % 雰囲気下で行った。水蒸気透過率が  $1 \times 10^{-1} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  超のものを「 x 」、 $1 \times 10^{-1} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以下、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  超のものを「 」、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以下のものを「 」と評価した。

40

【 0 1 1 2 】

【表 1】

第1表

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	
基材	算術平均粗さ(Ra) (nm)	17	17	17	17	17	17	
	最大断面高さ(Rt) (nm)	500	500	500	500	500	500	
プライマー層	形成用溶液		A	A	A	B	A	A
	厚み (μm)		2	5	10	2	2	2
	平滑面	算術平均粗さ(Ra) (nm)	3	3	3	3	3	6
		最大断面高さ(Rt) (nm)	60	60	60	60	60	120
		表面全体に対する平滑面の割合 (%)	99	98	98	99	99	100
	凹部	最大谷深さ(Rv) (nm)	85	85	85	85	85	なし
		1mm×1mmあたりの数	100	50	50	100	100	-
工程基材	最大山高さ(Rp) (nm)	60	60	60	60	60	-	
ガスバリアフィルムの外観		○	○	○	○	○	○	
水蒸気透過率[(g/(m <sup>2</sup> ·day)]		○	○	○	○	○	△	

10

20

## 【0113】

第1表から、以下のことが分かる。

実施例1～5のガスバリアフィルムは、ガスバリア性及び外観に優れる。

一方、比較例1のガスバリアフィルムは、プライマー層の表面が粗いため、ガスバリア性に優れるガスバリア層を形成することができず、ガスバリア性に劣っている。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 永縄 智史  
東京都板橋区本町2-3-23 リンテック株式会社内
- (72)発明者 鈴木 悠太  
東京都板橋区本町2-3-23 リンテック株式会社内

審査官 相田 元

- (56)参考文献 特開2013-6340(JP,A)  
国際公開第2015/040717(WO,A1)  
特開2013-208867(JP,A)  
特開2016-22595(JP,A)  
特開2003-251733(JP,A)  
特開2015-226995(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B 1/00-43/00