

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6534932号
(P6534932)

(45) 発行日 令和1年6月26日(2019.6.26)

(24) 登録日 令和1年6月7日(2019.6.7)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 5/16 (2006.01)	B 3 2 B 5/16
H 0 5 B 33/04 (2006.01)	H 0 5 B 33/04
B 6 5 D 81/26 (2006.01)	B 6 5 D 81/26 J
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 18 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2015-537667 (P2015-537667)	(73) 特許権者	514102825
(86) (22) 出願日	平成25年10月18日 (2013.10.18)		テラ-バリア フィルムズ プライベート
(65) 公表番号	特表2016-503353 (P2016-503353A)		リミテッド
(43) 公表日	平成28年2月4日 (2016.2.4)		シンガポール共和国 117586 シン
(86) 国際出願番号	PCT/SG2013/000448		ガポール サイエンス パーク ロード
(87) 国際公開番号	W02014/062135		51 ジ アリエス #01-11/12
(87) 国際公開日	平成26年4月24日 (2014.4.24)		/13
審査請求日	平成28年10月17日 (2016.10.17)	(74) 代理人	100102978
(31) 優先権主張番号	61/715,420		弁理士 清水 初志
(32) 優先日	平成24年10月18日 (2012.10.18)	(74) 代理人	100102118
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 春名 雅夫
		(74) 代理人	100160923
			弁理士 山口 裕孝
		(74) 代理人	100119507
			弁理士 刑部 俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセル化バリアスタック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水分および/または酸素に敏感な物品をカプセル化することができ、かつフィルム層、およびバリア層ではない少なくとも1つの基板を含むカプセル化バリアスタックであって、

該フィルム層が、バリア層ではない少なくとも1つの基板の表面と接触して配置された1つまたは複数のナノ粒子封止層を含み、

該1つまたは複数のナノ粒子封止層が複数のカプセル化されたナノ粒子を含み、該ナノ粒子が、水分および/または酸素が透過することを妨げるように水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有し；

該複数のカプセル化されたナノ粒子が、ナノ粒子の表面を部分的にまたは完全に覆うカプセル化殻を有し、かつ該カプセル化殻を介して互いに結合される、カプセル化バリアスタック。

【請求項2】

前記フィルム層の前記1つまたは複数のナノ粒子封止層が、カプセル化された反応性ナノ粒子から本質的に構成される、請求項1に記載のカプセル化バリアスタック。

【請求項3】

前記ナノ粒子がポリマー材料によって少なくとも部分的にカプセル化されている（ポリマーでカプセル化されたナノ粒子である）か、またはカプセル化材料がオリゴマー、または dendrimer を含む、請求項1または2に記載のカプセル化バリアスタック。

【請求項 4】

カプセル化材料が、有機ポリマー、無機ポリマー、水溶性ポリマー、有機溶媒可溶性ポリマー、生体ポリマー、合成ポリマーおよびオリゴマーからなる群より選択される、請求項1~3のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタック。

【請求項 5】

カプセル化材料が、カプセル化の前は、架橋性、UV硬化性、電子線硬化性、または熱硬化性の材料である、請求項1~4のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタック。

【請求項 6】

前記1つまたは複数のナノ粒子封止層のうちの1つが、前記基板の表面に存在する欠陥の形状と実質的に一致する、請求項1~5のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタック

10

【請求項 7】

1つまたは複数のナノ粒子封止層のうちの少なくとも前記1つが、コンフォーマル成膜によって形成されている、請求項6に記載のカプセル化バリアスタック。

【請求項 8】

前記フィルム層が、複数の不活性ナノ粒子を含む少なくとも1つの封止層をさらに含む、請求項1~7のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタック。

【請求項 9】

前記ナノ粒子封止層のナノ粒子が、化学反応によって水分および/または酸素と相互作用することができる、請求項1~8のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタック。

20

【請求項 10】

前記基板が、ポリアセテート、ポリプロピレン、ポリイミド、セロハン、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)、ポリ(4-メチル-2-ペンチン)、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリレートおよび酸化ポリジメチルフェニレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ナイロン、ニトロセルロース、セルロース、ガラス、酸化インジウムスズ、ナノクレイ、シリコーン、ポリジメチルシロキサン、ピスシクロペンタジエニル鉄およびポリホスファゼンからなる群より選択される材料を含む、請求項1~9のいずれか一項に記載のバリアスタック。

30

【請求項 11】

請求項1~10のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタックを含む、食品包装材料または医薬品包装材料。

【請求項 12】

包装材料が、フレキシブルポリマーフィルム、厚紙、紙、金属箔、金属箔が積層された紙、金属箔が積層されたプラスチック、プラスチックが積層された紙またはプラスチックが積層された厚紙から選択される、請求項11に記載の食品包装材料または医薬品包装材料。

【請求項 13】

水分および/または酸素に敏感な電子デバイスを含む電子モジュールであって、該電子デバイスが請求項1~10のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタック内に配置されている、電子モジュール。

40

【請求項 14】

請求項1~10のいずれか一項に記載のカプセル化バリアスタックを製造する方法であって、

- バリア層ではない基板を提供する工程；および
- 1つまたは複数のナノ粒子封止層を含むフィルム層を形成する工程

を含み、

該1つまたは複数のナノ粒子封止層を形成する工程が、

- (i) 重合性化合物または架橋性化合物、ならびに、水分および/または酸素と相互

50

作用することができる反応性を有する複数のナノ粒子を混合する工程であって、それによって封止混合物が形成される、工程、

(ii) 該封止混合物を該基板上に適用し、かつ、形成されるポリマーによって該複数のナノ粒子をカプセル化することが可能な条件下で重合性化合物を重合するかまたは架橋性化合物を架橋して、ポリマーを形成する工程を含み；

該複数のカプセル化されたナノ粒子が、ナノ粒子の表面を部分的にまたは完全に覆うカプセル化殻を有し、かつカプセル化殻を介して互いに結合される、
方法。

【請求項 15】

前記封止混合物に界面活性剤を加える工程をさらに含む、請求項14に記載の方法。

【請求項 16】

前記封止混合物に表面修飾化合物を加える工程をさらに含む、請求項14または15に記載の方法。

【請求項 17】

前記重合性化合物の条件および/または濃度が、該重合性化合物が反応性ナノ粒子の表面に固定されるように選択される、請求項14～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記封止混合物が、コンフォーマル成膜によって前記基板上に適用される、請求項14～17のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本発明は、参照によってその全開示がすべての目的のために本明細書に組み入れられる、2012年10月18日に提出された表題「Encapsulation Barrier Stack」の米国仮特許出願第61/704,425号の優先権の恩典を主張する。

【0002】

発明の分野

本発明は、バリアスタックの分野、より具体的には、基板上に配置された封止層中にカプセル化されたナノ粒子を含むバリアスタックに関する。粒子のカプセル化は、反応性ナノ粒子の表面で重合性化合物（重合性基を有するモノマーまたはポリマー化合物）を重合するか、または架橋性化合物を架橋することによって得られる。カプセル化されたナノ粒子を含むかまたはそれから構成される封止層は、基板上に配置される。そのように得られたカプセル化バリアスタックは、水分および/または酸素に敏感な物品、例えば、食品包装、医療包装または電子デバイスをカプセル化することができる。

【背景技術】

【0003】

発明の背景

多層の高バリアフレキシブルパッケージングスタック（フィルム）は、様々な種類の食品の包装において広く使用されている。これらのスタック（フィルム）は、芳香の保存を確実にするため、および食品の保存期間を延長するためのバリア特性の観点で高品質であるべきであり、同時に、該フィルムは、低コストで製造されるべきである。食品包装における別の重大な問題は、酸素または水蒸気の移動および透過性の問題である。プラスチックフィルムなどの包装材料は、大気ガス、水蒸気、または包装されている食品中に含有される天然物質に対して、あるいはさらには包装材料それ自体に対しても、完全に不透過性ではない。いくつかの用途において、例えば、保存期間が持続的な細胞呼吸のための酸素の連続的供給の利用に依存している新鮮な果物および野菜のための包装において、移動またはガス拡散に対する高いバリアは望ましくない。一方、炭酸飲料容器に利用されるプラスチックは、飲料内容物の酸化および脱炭酸を防止するために、高い酸素および二酸化炭

10

20

30

40

50

素バリアを有するべきである。他の製品では、二酸化炭素の移動は、酸素または水蒸気のいずれの問題よりもはるかに小さい問題である。これらの複雑さの結果として、食品は高機能でかつ著しく異なった包装機能を必要とし、そして、生産者と消費者との間のますます長い距離にわたって食品を輸送する傾向が続くかぎり、包装産業への要求は高まるだろう。

【0004】

食品包装において使用される典型的な積層体はポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン (Poly) ベースの積層体であり、例えば、PET/Poly、Pet/Foil/Poly、PET/金属または酸化物でコーティングされたPET/Poly、PET/キャストポリプロピレン (Cpp)、PET/二軸配向ポリプロピレン (Bopp)、Bopp/Poly、Bopp/Bopp、Bopp/金属または酸化物でコーティングされたBopp、Pet/ナイロン-Poly 5層である。これに関して、当技術分野の高速製造プロセス (例えば、500m/分~1000m/分の速度で) によって作製される金属酸化物フィルムは、多孔質の微細構造を示し、かつ多数の欠陥を有することに留意されたい。このことは、そのような金属酸化物フィルムベースの積層体は、満足のいくバリア特性を達成するためには、通常、複数の (ポリマー) 層を有する積層構造を必要とすることを意味する。

10

【0005】

この文脈において、プラスチック基板またはフィルムが多孔質性であること、および、プラスチックフィルムを通過する典型的な水分透過率が、周囲条件で $50\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \sim 1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ の範囲内でありかつプラスチックフィルムの種類に依存することにも留意されたい。気体に対するポリマー/プラスチック材料の透過 (透過性) は、大気/ポリマー境界における気体分子のマトリクスへの吸着速度、および吸着された気体分子のマトリクスを通過する拡散速度によって決定される。吸着速度は、一般に、ポリマー鎖のランダム運動 (ブラウン運動) または熱運動によって生み出される、ポリマー中の自由体積孔の形成速度に依存し、拡散は、分子状の気体分子が隣接する (空の) 孔へとジャンプすることによって引き起こされる。したがって、ポリマーフィルムの透過性は、自由体積孔のサイズ、ポリマーの運動度、ならびに特定のポリマー-ポリマーおよびポリマー-気体の相互作用に依存し、その全ては、固有のポリマー化学ならびに温度および圧力のような外部特性によって影響され得る。

20

【0006】

均質なポリマーフィルムのバリア特性を向上させる1つの試みは、ナノサイズのフィラーをポリマーマトリクス内に分散させることである。例えば、米国特許第5,916,685号 (特許文献1) を参照のこと。その際、均質なポリマーフィルムのバリア特性は、2つの特定の方法で向上する。第一の方法は、ガス拡散のための迂遠な通路を生み出すことによる方法である。フィラー材料は本質的に不透過性の無機結晶であるので、気体分子は、フィルム表面に対して垂直に位置する (平均) 直線通路を進むよりもむしろ、それらの周囲に拡散するはずである。その結果、図1に例示されているように、フィラーの存在下では、フィルムを通過するガス拡散のための平均通路が長くなる。分散したナノ材料がガス拡散のための平均通路長に及ぼす効果は、理論的にモデル化されている。Nielsenによって最初に提案された最も単純なモデル (J. Macromol. SCI, (CHEM) A1 (5) 929-942 (1967) (非特許文献1)) は、フィラーがマトリクス全体に均一に分散して均一なサイズの矩形プレートレットの形状をとると仮定し、通路の迂遠性がガス拡散速度に影響する唯一の要因であると想定する。実際に、このモデルは、小さい負荷パーセンテージ (<10%) についてのみ有効であり、負荷が高くなると結果として粒子凝集をもたらし、これが平均粒子アスペクト比を効果的に低下させ、系の他の特性、例えば、ナノクレイギャラリーへ挿入するために利用可能なポリマーの量、ならびにナノクレイ表面および任意の有機修飾剤がポリマーホスト材料と直接相互作用する「相間」領域の比率に影響を及ぼし得る。Nielsenモデルの改良は、マトリクス全体にわたるフィラーのランダムな位置付け、ならびに六角形または円盤状のフィラー形状、サイズ均一性、フィルムの横寸法に対する角度配向、凝集度またはスタッキング度、および高いナノクレイフィラー含量についての調整を含む。一

30

40

50

般に、これらのモデルは全て、気体の透過性を相当程度低下させるために、大きな体積分率または大きな粒子アスペクト比が必要であると予測する。

【0007】

迂遠性は、通常、ナノフィラーがナノコンポジットのバリア特性に影響を及ぼす主要な機構である。ナノ粒子フィラーがバリア特性に影響を及ぼす第二の方法は、界面領域においてポリマーマトリクス自体に対して変化を起こすことによる方法である。ポリマー-ナノ粒子相互作用が好ましい場合、各ナノ粒子に近接して位置するポリマー鎖は、部分的に固定化されることができる。その結果、これらの界面域を通る気体分子は、自由体積孔間のホッピング速度が減衰しているか、または孔の密度および/もしくはサイズが変化しており、これは陽電子消滅寿命分光法の使用によって直接観察されている事実である。加えて、界面活性剤または他の添加剤の存在が、フィラーをマトリクスに効率的に組み込むために使用される（剥離されたクレイナノプレートレットをポリマーマトリクスフィルム内に組み込むことによって生み出される「迂遠な経路」の例を示す図2も参照のこと）。

10

【0008】

したがって、高バリア特性を有し、製造するのに簡単でかつ費用対効果の高い代替バリアスタック（フィルム）を有することが望ましいだろう。

【0009】

そのため、本発明の目的は、上に述べた欠点の少なくともいくつかを克服する、そのようなバリアスタックシステムを提供することである。この目的は、独立請求項の主題によって解決される。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第5,916,685号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】J. Macromol. SCI, (CHEM) A1 (5) 929-942 (1967)

【発明の概要】

【0012】

1つの局面において、本発明は、水分および/または酸素に敏感な物品をカプセル化することができかつフィルム層（少なくとも1つの層を有する）を含むカプセル化バリアスタックであって、

30

該フィルム層が、バリア層ではない少なくとも1つの基板の表面と接触するように配置された1つまたは複数のナノ粒子封止層を含み、

該1つまたは複数のナノ粒子封止層が、複数のカプセル化されたナノ粒子を含み、該ナノ粒子が、水分および/または酸素が透過することを妨げるように水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する、カプセル化バリアスタックを提供する。

【0013】

これに関して、そのようなバリアスタックは、向上したフレキシビリティ、ガスバリア特性、耐候性、ならびに向上した光学および機械特性、ならびに高フレキシブルな高い信頼性を示し、なおかつ製造に関しては費用対効果の高い解決策であることに留意されたい。本発明のカプセル化バリアスタックは、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子を有し、いくつかの態様において、官能化ナノ粒子もまた有する。この文脈において、用語「カプセル化された」は、反応性ナノ粒子の表面全体が、硬化した重合性化合物でコーティング/カプセル化されていることを、必ずしも意味しないことに留意されたい。ナノ粒子の表面が100%カプセル化されるというよりはむしろ、本発明においては、反応性ナノ粒子の表面の約70%以上、または75%以上、または80%以上、または85%以上、または90%以上または95%以上だけが、硬化後に重合性化合物によってカプセル化（あるいは言い換えれば不動態化）されることも包含される（図3も参照のこと）。本発明者らは、驚くべきこ

40

50

とに、これらのナノ粒子が基板中の欠陥を封止または閉塞することができること、そして、これらがまた基板のガスバリア特性を高めることを見出した。加えて、本発明のカプセル化バリアスタックは、向上した伸縮性および優れた機械特性（例えば、接着性および耐候性）を含む、有利な多機能特性を有する低コストデバイスである。

【0014】

本発明のバリアスタックの封止層は、ポリマーまたは有機種によってカプセル化または不動態化されている官能化ナノ粒子を含有し得る。いくつかの態様において、封止層は単一の層であり得る。いくつかの態様において、カプセル化バリアスタックは単一の封止層を有する。いくつかの態様において、カプセル化バリアスタックは複数の封止層を含む。本発明のバリアスタックのビルドアップの概略の態様例は、図4に示されている。

10

【0015】

第二の局面によれば、本発明は、本発明の第一の局面に係るカプセル化バリアスタックを含む包装材料を提供する。包装材料は、食品包装材料、医薬包装材料または医療材料用の包装材料であることができる。

【0016】

第三の局面によれば、本発明は、第一の局面に係るカプセル化バリアスタックを製造する方法であって、

- 基板を提供する工程、および
- 1つまたは複数のナノ粒子封止層を形成する工程を含む、フィルム層を形成する工程を含み、

20

該1つまたは複数のナノ粒子封止層を形成する工程が、

(i) 重合性化合物または架橋性化合物、ならびに、水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する複数のナノ粒子を混合する工程であって、それによって封止混合物が形成される、工程、ならびに

(ii) 該封止混合物を該基板上に適用し、かつ、形成されるポリマーによってナノ粒子をカプセル化することが可能な条件下で重合性化合物を重合するかまたは架橋性化合物を架橋して、ポリマーを形成する工程を含む、方法を提供する。

【0017】

この文脈において、ナノ粒子をカプセル化することが可能な条件は、例えば、重合性化合物がナノ粒子と相互作用するような濃度で重合性化合物が封止混合物中に存在する条件であることに留意されたい。そのような条件は、封止混合物中に低濃度の重合性化合物を使用することを含み得る。そのような条件は、2011年10月24日に出願された米国特許仮出願第61/550,764号の「Encapsulation Barrier Stack」（その全内容が参照によってすべての目的のために組み入れられる）に記載されている条件を含む。例えば、そのような液体封止溶液中に、重合性化合物は、封止混合物の約10%（w/v）以下、または封止混合物の5%（w/v）、または封止混合物の3%（w/v）、またはさらに少ない濃度で存在し得る。別の表現をすれば、そのような条件は、反応性ナノ粒子の重量に対して、25重量%以下（乾燥形態）、または10%重量%以下の重合性化合物を使用することによっても達成され得る（1:4以下の重量比または1:9以下の重量比を意味する）。したがって、重合性化合物（モノマー化合物であることができる）と反応性ナノ粒子の重量の重量比は、1:9以下であることができる。そのような条件下では、封止溶液は、重合性化合物が反応性ナノ粒子上に吸着され、それによって反応性ナノ粒子が重合性化合物でコーティングされるような低濃度の重合性化合物（例えば、モノマー化合物）を含有する。ナノ粒子をカプセル化することが可能な条件を促進するために、封止溶液はまた超音波処理され得、これにより重合性化合物がナノ粒子と混合され、自由に動く反応性ナノ粒子が超音波処理中に重合性化合物でコーティングされる。次に、そのような封止溶液をバリア層上に適用して硬化条件に曝露すると、硬化によって反応性ナノ粒子の表面に、および、おそらく異なるナノ粒子間にも、架橋された（重合された）化合物が生成される。しかしながら、硬化中に異なるナノ粒子間の架橋が起こるのであれば、本明細書に記載される封止層は、米国特許第8,039,

30

40

50

739 B1号、米国特許出願第2005/0249901 A1号または国際特許出願WO2008/057045号に記載されているようなポリマーマトリクス（ナノ粒子がポリマーマトリクス中に分散されて組み込まれている）を形成しない。むしろ、本発明においてナノ粒子層は、個々にカプセル化されたナノ粒子によって、実質的に（典型的な態様において、ナノ粒子の表面のほぼ少なくとも80%、または90%、または95%がカプセル化材料によって覆われていることを言う）または完全に形成される。加えて、本発明において、封止層は、個々にカプセル化されたナノ粒子によって、実質的に（ほぼ少なくとも80%、または90%、または95%を言う）または完全に形成される。

【0018】

いくつかの態様において、界面活性剤が、封止混合物に加えられる。いくつかの態様において、シランのような表面修飾化合物が、封止混合物に加えられる。

10

【0019】

第四の局面によれば、本発明は、第一の局面に係るバリアスタックの封止層を調製するための、ポリマーでカプセル化された反応性ナノ粒子の使用に関する。当該ナノ粒子は、該ナノ粒子が被着している基板に存在する欠陥を通して水分および/または酸素が透過することを妨げるように、水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する。

【0020】

第五の局面によれば、本発明は、包装のための、第一の局面に係るバリアスタックの使用に関する。包装は、例えば、食品包装、医薬包装または医療包装であり得る。

20

【0021】

本発明のカプセル化バリアスタックの典型的な態様において、2011年10月24日出願された米国特許仮出願第61/550,764号の「Encapsulation Barrier Stack」または対応する2012年10月24日出願された国際特許出願WO 2013/062486号に記載されかつ使用されているような、カプセル化されたナノ粒子が使用され得る。本発明のカプセル化バリアスタックと、米国特許仮出願第61/550,764号またはPCT出願WO 2013/062486号のカプセル化バリアスタックとの違いは、本発明では、カプセル化されたナノ粒子がバリア層ではない基板に被着しているのに対し、2011年10月24日出願された米国特許仮出願第61/550,764号の「Encapsulation Barrier Stack」では、カプセル化されたナノ粒子はバリア層上に被着して、その上に封止層が形成されている点である。しかしながら、これは、本発明のカプセル化バリアスタックがバリア層を完全に欠いていることを意味しているのではなく、得られた封止層がバリア層と直接接触しないように、カプセル化されたナノ粒子がバリア層上に被着していないことを意味しているだけである。例えば、バリア層が、カプセル化されたナノ粒子の封止層が配置されている基板の（第一の）表面の反対にある基板の（第二の）表面に被着することが可能である。そのような典型的な態様は、図4Cに示されている。

30

【0022】

この文脈において、用語「バリア層」は、カプセル化技術に関する技術分野におけるその通常の意味で使用され、無機材料または有機材料から作られるバリア層を指し、これは、バルク相中で水蒸気および/または酸素に対して低い透過性を有するバリア材料を含み、バリア層が配置されている基板を透過する、酸素、水蒸気、または任意の他の不活性もしくは反応性ガス、例えば二酸化炭素（追加の反応性ガスの例として）またはヘリウム、窒素（不活性ガスの例として）などのような気体材料のための「バリア」を提供するために当該技術分野において使用される。したがって、用語「バリア層」および「無機バリア層」は、本明細書において互換的に使用される。そのようなバリア層（前記したような、基板に被着している封止層と接触しないバリア層）は、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属酸窒化物、無機ポリマーまたは有機ポリマーおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される材料から構成され得る。そのような無機バリア層の例は、国際特許出願WO2008/057045号、WO2009/134211号およびWO2010/140980号に開示されている。バリア層（材料）は、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、TiAlN、SiO₂、SiC、Si₃N₄、

40

50

TiO₂、HfO₂、Y₂O₃、Ta₂O₅およびAl₂O₃から選択され得る。そのようなバリア層は、典型的には、化学蒸着（CVD）または物理蒸着（PVD）、および他の従来の作製方法（例えば、ロールツーロールプロセス）のような技術によって基板（すなわち、製造品）上に被着する。一般に、本明細書において定義されるようなバリア層は、39 および90%の湿度で、10⁻¹g/m²/日未満、10⁻²g/m²/日未満または10⁻³g/m²/日未満の水蒸気透過率を有する。したがって、本明細書において使用されるような（1つまたは複数の封止層を被着させるための）基板は、39 & 90%の湿度で10⁻¹g/m²/日を超える、例えば、39 & 90%で1g/m²/日、または39 および90%で10m²/日、または39 & 90%の湿度で100m²/日の水蒸気透過率を有する。上に述べたように、（カプセル化された）ナノ粒子が、水蒸気および酸素以外の不活性または反応性ガス、例えば、二酸化炭素、窒素またはヘリウムがナノ封止層（および封止層が形成されているベース基板）を透過するのを防止する、バリア特性を提供することができることも本発明に包含される。

10

【0023】

化学蒸着法は、当業者に公知であり、作動圧力によって分類され得（例えば、大気圧での大気圧CVD（APCVD）-CVDプロセス、低大気圧での低圧CVD（LPCVD）-CVDプロセス、非常に低い圧力、典型的には、10⁻⁶Pa以下での超高真空CVD（UHVCVD）-CVDプロセス）、蒸気の物理的特性によって分類され得る（例えば、エアロゾルアシストCVD（AACVD）またはダイレクト・リキッド・インジェクションCVD（DLICVD）またはプラズマ法）。また、物理蒸着は、真空蒸着を指し、かつ、純物理的プロセス（例えば、高温真空蒸発とそれに続く凝縮）またはプラズマスパッタ衝撃による、基板の表面への蒸気形態の所望のフィルム材料の凝縮によって薄膜を被着させる種々の方法のいずれかを記載するために使用される一般的な用語として当業者に周知である。

20

【0024】

本発明のカプセル化バリアスタックは、基板上に被着している、表面官能化ナノ粒子および/またはポリマー/モノマーでカプセル化されたナノ粒子を有し得る。これらのナノ粒子は、単一層または多層（例えば、2層、3層、4層またはより多い層）を画定する際に役立ち得る。本発明のカプセル化バリアスタックは、多機能特性を有する。官能化ナノ粒子の1つまたは複数の層は、基板の欠陥の閉塞に役立ち、流体（例えば、気体または水分）が利用可能な迂遠な通路を増やし、例えばUV照射を遮断し、熱バリアとして作用し、バリアスタックの反射防止特性および帯電防止特性を向上させる。加えて、ナノ粒子は、バリアスタックの熱バリア特性の強化にも役立ち得る。

30

【0025】

1つまたは複数のナノ粒子封止層、例えば、1、2または3つの封止層は、スロットダイコーティングプロセスによって、いくつかの態様においては三重スロットダイを使用し、シングルパスコーティング（同時多層コーティング法）で、または連続コーティングによって被着し得る。ナノ粒子層（例えば、多層）は、プラスチック基板を平坦化し、基板の欠陥を整合的に被覆することができる。加えて、1つまたは複数の封止層は、基板フィルムのバリア特性、光学特性および機械特性の強化に役立ち得る。

【0026】

本発明は、封止層が、反応性ナノ粒子が組み込まれているポリマーマトリクスを完全にまたは少なくとも実質的に欠いている、バリアスタックを提供する。したがって、本発明の封止層は、公知のバリアスタックの場合よりも少ない量の多孔質ポリマーを含む。公知のバリアスタックは、ナノ粒子がポリマー層/マトリクス中に分散しているポリマー中間層を有する。そのポリマーは多孔質になる場合があり、それによって、酸素および水分のための経路が生じ、バリアスタックによってカプセル化されたデバイスの寿命を短縮させる。したがって、当技術分野において使用されるポリマー封止層を減少または除去することによって、本発明は、公知のカプセル化バリアスタックに勝るさらなる利点を提供する。

40

【0027】

本明細書において使用するように、「反応性」ナノ粒子は、化学反応（例えば、加水分

50

解または酸化)によって、または物理的もしくは物理化学的相互作用(例えば、ナノ粒子と水/酸素間の毛細管作用、吸着、親水性引力または任意の他の非共有相互作用)によって、水分および/または酸素と相互作用することができるナノ粒子を指す。反応性ナノ粒子は、水および/または酸素に対して反応性である金属を含むかまたはそれから構成され得る。すなわち、2族~14族(IUPAC)の金属を含む、水素より反応性(reactivity series)が高い金属を使用し得る。いくつかの好ましい金属としては、2、4、10、12、13および14族の金属が挙げられる。例えば、これらの金属は、Al、Mg、BaおよびCaから選択してもよい。例えば、Ti、Zn、Sn、NiおよびFeを含む反応性遷移金属を使用することもできる。

【0028】

金属以外に、反応性ナノ粒子は、また、水分および/または酸素と相互作用することができるTiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、ZnO、BaO、SrO、CaOおよびMgO、VO₂、CrO₂、MoO₂およびLiMn₂O₄などの特定の金属酸化物を含むかまたはそれから構成され得る。ある態様において、金属酸化物は、スズ酸カドミウム(Cd₂SnO₄)、インジウム酸カドミウム(CdIn₂O₄)、スズ酸亜鉛(Zn₂SnO₄およびZnSnO₂)および酸化亜鉛インジウム(Zn₂In₂O₅)からなる群より選択される透明導電性金属酸化物を含み得る。いくつかの態様において、反応性ナノ粒子は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属亜硫酸塩、金属リン酸塩、金属炭化物および/または金属酸窒化物を含むかまたはそれから構成され得る。使用することができる金属窒化物の例としては、特に限定されないが、TiN、AlN、ZrN、Zn₃N₂、Ba₃N₂、Sr₃N₂、Ca₃N₂およびMg₃N₂、VN、CrNまたはMoNが挙げられる。使用することができる金属酸窒化物の例としては、特に限定されないが、TiONなどのTiO_xN_y、AlON、ZrON、Zn₃(N_{1-x}O_x)_{2-y}、SrON、VON、CrON、MoONおよびそれらの化学量論的等価体が挙げられる。金属炭化物の例としては、特に限定されないが、炭化ハフニウム、炭化タンタルまたは炭化ケイ素が挙げられる。

【0029】

この関連において、当業者であれば、反応性は使用される材料のサイズに依存し得ることが理解されよう(J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 546-550を参照)。例えば、Al₂O₃およびTiO₂はナノ粒子の形態では水分に対して反応性であるが、ナノ粒子に典型的に係るナノスケール寸法である数ナノメートル~数百ナノメートルを超えるマイクロスケールまたはミリメートルスケールのバリア層などの(連続)バルク相では非反応性である(または非常に小さい反応性を有するだけである)。したがって、実例としてAl₂O₃およびTiO₂を使用する場合、Al₂O₃およびTiO₂ナノ粒子は水分に対して反応性であると考えられるが、一方で、Al₂O₃およびTiO₂バルク層は水分に対して低い反応性を有するパッシブバリア層である。一般的に、反応性の金属または金属酸化物ナノ粒子、例えば、Al₂O₃、TiO₂またはZnOナノ粒子は、反応性を保持させるために好適なコロイド分散物中に存在させてもよく、任意の従来法か、またはNanophase Technologies Corporation社のNanoArc(登録商標)法などの知的所有権で保護された方法(proprietary method)によって合成し得る。

【0030】

金属および金属酸化物の他に、封止層中の反応性ナノ粒子は、また、中空のカーボンナノチューブまたは固体のナノワイヤーなどのカーボンナノ粒子を含むかまたはそれから構成され得る。反応性ナノ粒子は、また、カーボンナノリボン、ナノファイバー、グラフェンナノシートまたはグラフェンナノフレークおよびナノスケール寸法の任意の規則的または不規則な形状のカーボン粒子を含むかまたはそれから構成され得る。カーボンナノチューブの場合、単層または複層のカーボンナノチューブを使用し得る。本発明者らによって実施された研究では、カーボンナノチューブ(CNT)が乾燥剤として役立つことができることが見い出された。カーボンナノチューブは、毛細管作用により低い表面張力の液体によって、特に、表面張力が約200Nm⁻¹を超えない液体によって湿らすことができる(Nature, page 801, Vol. 412, 2001)。原理的には、これは、水分子が毛細管吸引力によってカーボンナノチューブの開口に吸い込まれることができることを意味する。水分子がカー

10

20

30

40

50

ボンナノチューブ内に準一次元構造を形成し、それが少量の酸素および水分子の吸収および保持を補助し得ると考えられる。カーボンナノチューブの量は水分および/または酸素の吸収が最大になるように最大にしてもよいが、本発明者らは、実際にはより低い量が好適であることも見出した。例えば、カーボンナノチューブは、存在するナノ粒子の約0.01%~10% (重量) の少量で使用し得る。より高い濃度のカーボンナノチューブを使用し得るが、カプセル化バリアスタックの透過性が低下する場合がある。

【0031】

さらなる例として、反応性ナノ粒子は、また、ナノフィラメント、例えば、金属 (例えば、金もしくは銀ナノワイヤー)、半導体 (例えば、窒化ケイ素もしくは窒化ガリウムナノワイヤー) またはポリマーナノ粒子であり得る。さらなる実例は、リン化インジウム (InP)、二テルル化モリブデン (MoTe₂) または亜鉛をドープしたリン化インジウムナノワイヤー、二テルル化モリブデンナノチューブなどの金属化合物のナノフィラメントである。金属化合物のナノフィラメントのさらなる例としては、特に限定されないが、MoS₂、WS₂、WSe₂、NbS₂、TaS₂、NiCl₂、SnS₂/SnS、HfS₂、V₂O₅、CdS/CdSeおよびTiO₂のナノチューブが挙げられる。金属リン酸塩の例としては、特に限定されないが、InPおよびGaPが挙げられる。封止層の一つの態様において、ナノ粒子の金属化合物は、ZnO₂などの金属酸化物で作られる。

【0032】

封止層中のナノ粒子は、また、金属化合物のシード層を被着させるための従来のコーティング法と金属化合物シードに基づいてナノ構造を成長させるための溶媒熱法との組み合わせを使用して得てもよい。これらの方法を使用することによって得られたナノ構造は、ナノワイヤー、単結晶ナノ構造、二結晶ナノ構造、多結晶ナノ構造および非晶質ナノ構造であり得る。

【0033】

封止層中のナノ粒子 (例えば、ナノワイヤー) は、約10nm~1 μm、例えば、約20nm~約1 μm、約50nm~約600nm、約100nm~約1 μm、約200nm~約1 μm、約75nm~約500nm、約100nm~約500nm、または約150nm~約750nmの範囲の少なくとも1つの寸法を含み得るが、別の寸法は約200nm~約1 μmの範囲であり得る。封止層は、約200nm~約10 μmの厚さを有し得る。別の態様において、厚さは、約200nm~約5 μm、または約200nm~約2 μm、または約200nm~約1 μm、または少なくとも200nmであり得る。

【0034】

一つの態様において、不活性ナノ粒子は、反応性ナノ粒子と併せて封止層中に含まれ、かつ使用される。本明細書において使用するように、「不活性ナノ粒子」は、水分および/または酸素と全く相互作用しないか、あるいは反応性ナノ粒子と比較して反応性の低いナノ粒子を指す。そのようなナノ粒子は、酸素および/または水分が封止層を通過することをさらに妨げるために封止層中に含まれ得る。不活性粒子の例としては、米国特許第5,916,685号に記載されているナノクレイが挙げられる。上で説明したように、そのようなナノ粒子は、基板中の欠陥を閉塞するためにも役立ち得、それによって、透過が起こる通路を塞ぐかまたは少なくとも欠陥の断面積を減少させることができるので、水蒸気または酸素が欠陥を通過して拡散する透過経路をより迂遠なものにすることができ、ひいてはバリア層が破られるまでの透過時間がさらに延長され、それによってバリア特性が向上する。

【0035】

不活性ナノ粒子のための他の好適な材料としては、また、銅、白金、金および銀などの非反応性金属; シリカ、ウォラストナイト、ムライト、モンモリロナイトなどの鉱物もしくはクレイ; 希土類元素、ケイ酸塩ガラス、フルオロケイ酸塩ガラス、フルオロホウケイ酸塩ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、ケイ酸カルシウムガラス、ケイ酸アルミニウムカルシウムガラス、フルオロケイ酸アルミニウムカルシウムガラス、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ジルコニウム、炭化ケイ素もしくは窒化ケイ素、金属硫化物およびそれらの混合物または組み合わせを挙げてもよい。

10

20

30

40

50

【0036】

ナノクレイ粒子などの不活性ナノ粒子のみを有する封止層を含むカプセル化バリアスタックは、本発明に属さない。

【0037】

加えて、バリアスタックは、周囲環境と接触するバリアスタックの表面を画定する終端層を有し得る。この終端層は、アクリルポリマーを含むかまたはそれから構成され得る。アクリルポリマーは金属ハロゲン化物粒子を取り囲むことができる。金属ハロゲン化物の実例は、LiFおよび/またはMgF₂などの金属フッ化物である。

【0038】

理論に拘束されるものではないが、本発明者らは、異なる種類のナノ粒子の組み合わせを使用することによっても強いバリア特性を達成することができると考えている。異なる種類のナノ粒子の吸収/反応特性を研究することによって、相互補完的なナノ粒子の組み合わせを選択して、一種類の材料の場合より強いバリア効果を達成することが可能である。例えば、封止層中に異なる種類の反応性ナノ粒子を使用しても、または反応性ナノ粒子と不活性ナノ粒子との組み合わせを使用してもよい。

【0039】

上記にしたがって、封止層は、カーボンナノチューブならびに金属ナノ粒子および/または金属酸化物ナノ粒子の組み合わせを含み得る。一つの典型的な態様は、TiO₂/Al₂O₃ナノ粒子とカーボンナノチューブとの組み合わせである。任意の範囲の定量的比率を使用してもよく、常用実験を使用することによってこれを最適化してもよい。典型的な態様において、存在する金属酸化物ナノ粒子の量は、カーボンナノチューブの量の500~15000倍(重量)である。原子量が小さい金属酸化物の場合、より小さい比率を使用することができる。例えば、TiO₂ナノ粒子とカーボンナノチューブを、特に限定されないが、カーボンナノチューブとTiO₂の重量比を約1:10~約1:5で組み合わせ使用することができる。

【0040】

本発明のカプセル化バリアスタックは、任意の種類的水分および/または酸素に敏感な物品、例えば、食品、医薬、医療デバイス、電子デバイス、または反応性材料をカプセル化するために使用してもよい。エレクトロルミネッセンス素子をカプセル化するために、カプセル化バリアスタックを通過する光の品質が特に重要である。したがって、カプセル化バリアスタックがトップエミッション型OLEDまたは量子ドット(光電子工学)デバイスを覆うカバー基板として使用される場合、またはカプセル化層が透明OLEDまたはシースルーディスプレイ用に設計される場合、カプセル化バリアスタックは、エレクトロルミネッセンス素子によって伝送された光の品質を実質的に低下させないようにしなければならない。

【0041】

上記の要件に基づいて、粒子のサイズは光学透過性が維持されるように選択され得る。一つの態様において、封止層は、エレクトロルミネッセンス電子部品によって生成される光の固有波長の1/2未満、またはより好ましくは、1/5未満の平均サイズを有するナノ粒子を含む。この文脈において、固有波長は、エレクトロルミネッセンス素子によって生成される光スペクトルのピーク強度における波長として定義される。可視光を発光するエレクトロルミネッセンス素子の場合、この設計要件は、約350nm未満、またはより好ましくは、200nm未満の寸法を有するナノ粒子に変換される。

【0042】

基板の欠陥中のナノ粒子のランダムな充填密度は、ナノ粒子の形状およびサイズ分布によって決定されるので、基板層の欠陥の封止を正確に制御するためには、異なる形状およびサイズのナノ粒子を使用することが有利であり得る。ナノ粒子は、1種類の均一形状で存在しても、または2種類以上の形状で形成されてもよい。ナノ粒子が担うことができる可能な形状としては、球状、棒状、楕円状または任意の不規則な形状が挙げられる。棒状のナノ粒子の場合、これらは、特に限定されないが、約10nm~50nmの直径、50~400nmの長さ、および5を超えるアスペクト比を有し得る。

10

20

30

40

50

【0043】

反応性ナノ粒子とバリアスタックを透過する水蒸気/酸素との効果的な相互作用を提供するために、欠陥を占有するナノ粒子は、水蒸気および酸素と接触することができる表面積を最大にする好適な形状を有し得る。これは、ナノ粒子が、大きな表面積対体積比または表面積対重量比を有するように設計し得ることを意味する。一つの態様において、ナノ粒子は、約 $1\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $200\text{m}^2/\text{g}$ の表面積対重量比を有する。この要件は、上述したような異なる形状（例えば、2種類、3種類、4種類またはそれより多い種類の異なる形状）を有するナノ粒子を使用することによって達成することができる。

【0044】

ナノ粒子が分散された結合剤を、場合により封止層中に使用し得る。結合剤として使用するために好適な材料は、ポリマー、例えば、少なくとも1つの重合性基を有し、容易に重合することができるモノマーから誘導可能なポリマーを含む。この目的に適するポリマー材料の例としては、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエポキシド、パレレン、ポリシロキサンおよびポリウレタンまたは任意の他のポリマーが挙げられる。2つの連続したバリア層間を強く接着するために、または基板上に多層フィルムを接着させるために、良好な接着特性を有するポリマーを選択し得る。ナノ粒子を含有する封止層は、典型的には、ナノ粒子とモノマー溶液（例えば、少なくとも1つの重合性基を有する不飽和有機化合物）の混合物を含有する分散物でバリアをコーティングすることによって形成される。ナノ粒子が分散された結合剤を含む封止層の厚さは、約 2nm ～約数マイクロメートルの範囲であってもよい。しかし、本発明においては、カプセル化されたナノ粒子を含むかまたはそれからなる本発明の封止層が良好なバリア特性および機械特性を提供するため、結合材料を用いないことが望ましい点に留意されたい。

【0045】

本発明のカプセル化バリアスタック中の多層フィルムの封止層は、基板の表面の少なくとも一部分と接触することができるように設計される。封止層は、例えば、基板の表面の少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも92%、少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも97%、少なくとも98%、少なくとも99%、少なくとも99.5%または100%と接触し得る。

【0046】

いくつかの態様において、1つまたは複数の封止層は、基板（層）の表面全体と密接に接するように配置される。例えば、少なくとも1つの封止層は、基板の形状と一致するかまたは基板の表面に存在する欠陥の可能性のある形状とさえ一致するように、すなわち、基板に存在する可能性のある穴を完全に塞ぐもしくは埋めるかまたは基板の表面の起伏のある突起を水平にするかのいずれかにより基板の上に形成され得る。この方法では、カプセル化バリアスタックを通して腐食性ガスを透過させる欠陥が「閉塞」され、一方では、さもなければバリア層間の界面の接触不良を生じさせる突起が水平になる。任意のコンフォーマルコーティングまたは成膜法、例えば、化学蒸着またはスピンコーティングを使用することができる。封止層を形成するために原子層蒸着およびパルスレーザー蒸着も使用し得る。

【0047】

食品包装などの用途に典型的に使用される任意の好適な基板（この文脈において、例えば、基板としてポリマーフィルムを開示している、米国特許第5,916,685号を参照のこと）が、多層フィルムを支持するために提供され得る。基板は、フレキシブルまたはリジッドであり得る。基板は、有機材料を含むかまたは無機材料であり得る。基板はまた、あるいは代替的にまた、無機材料を含むかまたは無機材料であり得る。基板は、いくつかの実例を挙げると、ポリアセテート、ポリプロピレン、ポリイミド、セロハン、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)、ポリ(4-メチル-2-ペンチン)、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、酸化ポリジメチルフェニレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF

10

20

30

40

50

)、ナイロン、ニトロセルロース、セルロース、ガラス、酸化インジウムスズ、ナノクレイ、シリコン、ポリジメチルシロキサン、ビスシクロペンタジエニル鉄またはポリホスファゼンなどの任意の好適な材料、またはそのような材料の混合物もしくは複合物を含み得る。基板はまた、PET/Poly、Pet/Foil/Poly、PET/金属または酸化物でコーティングされたPET/Poly、PET/キャストポリプロピレン(Cpp)、PET/二軸配向ポリプロピレン(Bopp)、Bopp/Poly、Bopp/Bopp、Bopp/金属または酸化物でコーティングされたBopp、Pet/ナイロン-Poly 5層のような任意の好適な材料、またはそのような材料の混合物もしくは複合物を含み得る。基板は食品包装に使用される積層体であり得る(上記を参照のこと)。基板は、外部環境に露出されるように配置され得るか、またはカプセル化環境に露出され得る。食品包装では、基板は食品と接する内面に露出され得るが、カプセル化バリアスタックの封止層または追加の保護層は大気条件と接する外面を形成する。

10

【0048】

多層フィルムを基板上に直接形成することも可能だが、粗い表面を有する基板を封止層と直接接触させることは望ましくない場合がある。フィルム層と基板の接触を向上させるために、フィルム層と基板の間に界面層が提供されてもよい。1つの態様において、基板と少なくとも1つの封止層との間の相互作用が向上するように、基板と少なくとも1つの封止層との間に平坦化層が挿入される。当該平坦化層は、エポキシなどの任意の好適な種類のポリマー粘着性材料を含み得る。1つの態様において、ポリアクリレートが強い水吸収特性を有することが公知であることから、平坦化層はポリアクリレート(アクリルポリマー)を含む。

20

【0049】

典型的な態様において、PETなどの基板上に被着している単一のナノ粒子封止層のバリア特性は、例えば、39% & 90%の相対湿度において、 $10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{日} \sim 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ であり、多層ナノ粒子封止層は、 $10^{-4} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ 未満の水蒸気透過率を達成し得る。単一のナノ粒子封止層についての酸素バリア特性は、典型的には、周囲環境で $10^{-3} \text{cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ 未満であり、多層封止層/バリアスタックについては、 $10^{-4} \text{cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ 未満である。この文脈において、明確化のために、1つまたは複数のナノ粒子封止層が提供するバリア特性(例えば、水蒸気透過)が該層を基板上に被着させた後に測定されることに留意されたい。このことは、所与の値がバリアカプセル化スタック全体を指すことを意味する。

30

【0050】

ナノ粒子封止層のバリア効果は相加的であり、このことは、一緒に連結された封止層のペア数が多層フィルムのバリア特性全体に比例することを意味する。したがって、高いバリア特性を必要とする用途では、複数のナノ粒子封止層が使用され得る。また、基板が、封止層の最上部に交互に配置、例えば積層されることも可能である。言い換えれば、各封止層が、2つの基板間の界面層として作用する。

【0051】

他の態様において、2つ以上の封止層、例えば、2、3、4または5つの封止層が、多層フィルム中に存在することが可能である。水蒸気および酸素の透過率がそれほど厳密でない(例えば、 $10^{-3} \text{g/m}^2 / \text{日}$ 未満)一般的な用途の場合、多層フィルムはわずか1つまたは2つのナノ粒子封止層を含み得るが、一方、より厳密な用途では、 $10^{-4} \text{g/m}^2 / \text{日}$ 未満の水蒸気透過率を達成するために、3、4、5またはそれよりも多いナノ粒子封止層が多層フィルム中に含まれ得る。

40

【0052】

2つよりも多い封止層が使用される場合、基板上に二重の積層もしくは被着を提供するために、封止層は基板の両側に形成されてもよいし、またはこれらは基板の同じ側に形成されてもよい。

【0053】

多層フィルムを機械的損傷から保護するために、多層フィルムを終端保護層で蓋をするかまたは被覆し得る。終端層は、良好な機械的強度を有しかつ耐擦傷性である任意の材料を含み得る。一つの態様において、終端層は、LiFおよび/または MgF_2 粒子が分散してい

50

るアクリルフィルムを含む。別の態様において、終端層は、 Al_2O_3 または任意の無機酸化物層などの酸化物フィルムを含む。

【0054】

本発明のカプセル化バリアスタックを、任意の好適なバリア用途、例えば、ケーシングもしくはハウジングの構造物においてまたはプリスター包装用のバリアホイルに使用してもよいし、あるいは電子部品を覆うカプセル化層として使用してもよい。また、カプセル化バリアスタックは、食品および飲料品用の包装材料などの任意の既存のバリア材料の既存のバリア特性を向上させるために、当該バリア材料上に積層または被着されてもよい。好ましい態様において、カプセル化バリアスタックを使用して、水分および/または酸素に敏感な反応性層を含む、エレクトロルミネッセンス電子部品を保護するためのカプセル化を形成するが、ここで、エレクトロルミネッセンス部品は当該カプセル化の内部にカプセル化される。そのようなデバイスの例としては、特に限定されないが、有機発光デバイス(OLED)、フレキシブル太陽電池、薄膜バッテリー、電荷結合デバイス(CCD)または微小電気機械センサ(MEMS)に含まれる反応性部品が挙げられる。

10

【0055】

OLED用途または量子ドット(光電子工学)デバイス用途では、カプセル化バリアスタックを使用して、OLEDデバイスの能動部品を分離するためのカプセル化の任意の部分形成してもよい。一つの態様において、カプセル化バリアスタックは、エレクトロルミネッセンス部品の反応性層を支持するためのベース基板を形成するために使用される。リム封止構造では、カプセル化バリアスタックを使用して、エレクトロルミネッセンス部品の反応性層を覆って配置されるリジッドカバーを形成してもよい。反応性部品の周囲に筐体を形成するために、少なくとも実質的にカバー基板の縁に沿って接着層が配置されるので、その接着層によってリジッドカバーがベース基板に連結され得る。反応性部品を含有する筐体への酸素/水分の側方拡散を最小にするために、カバー層または接着層の幅をカプセル化バリアスタックの厚さよりも大きくしてもよい。本明細書において使用される用語「カバー層」は、バリアスタックを被覆する任意の層を指し、カバー層が封止層とは異なることを意味する。カバー層は、例えば、機械的損耗(摩耗)または化学もしくは物理化学環境(湿度、太陽光など)の影響からバリアスタックを保護する保護層であることができる。

20

【0056】

別の態様において、本明細書に記載のカプセル化バリアスタックは、ベース基板に対してエレクトロルミネッセンス部品を封止するフレキシブルカプセル化層を形成するために使用される。この場合、そのようなカプセル化層をエレクトロルミネッセンス部品の表面に巻き付けて「近接カプセル化」を形成することができる。したがって、カプセル化層の形状が反応性部品の形状と一致することにより、カプセル化されるエレクトロルミネッセンス部品とカプセル化層の間にギャップができない。

30

【0057】

本発明は、さらに、本発明のカプセル化バリアスタックを形成する方法に関する。本方法は、基板上の少なくとも1つの封止層(を含むフィルム層)を形成する工程を含む。少なくとも1つの封止層は反応性ナノ粒子を含有するため、封止層の調製および使用に関する工程は、好ましくは、水分および/または酸素に対するナノ粒子の反応性を保存するために真空下(または不活性雰囲気下)で実施される。封止層を形成する工程は、重合性化合物とナノ粒子分散物を混合して封止混合物を形成させる工程と、バリア層上に適用した後封止混合物を真空下で重合させて封止層を形成させる工程とを含み得る。ナノ粒子分散物は、少なくとも1つの有機溶媒中に分散されたナノ粒子を含み得る。少なくとも1つの有機溶媒としては、例えば、エーテル、ケトン、アルデヒドおよびグリコールなどの任意の好適な溶媒を挙げてもよい。

40

【0058】

ナノ粒子は、例えば、気相合成(Swihart, Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003) 127-133)、ゾルゲル法、音響化学法、キャピテーション法、マイク

50

ロエマルション法および高エネルギーボールミル粉碎を含む、当技術分野で公知の任意の従来法によって合成し得る。ナノ粒子は、また、例えば、Nanophase Technologies Corporationからナノ粒子粉末としてまたは既製分散物のいずれかで市販されている。商業的に得られるナノ粒子を合成するために、NanoArc（登録商標）合成などの知的所有権で保護された方法を使用してもよい。

【0059】

一つの態様において、水分および/または酸素と反応する能力を妨害し得る汚染物質をナノ粒子の表面から除去するために、ナノ粒子の表面活性化が実施される。表面活性化は、ナノ粒子を塩酸または硫酸などの鉱酸を含む酸で処理する工程を含み得る。いくつかの態様において、前記処理に使用される酸は希酸である。処理は、ナノ粒子を酸に約1時間浸漬する工程を含む。カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーなどの容易に汚染され得るナノ粒子は、表面活性化が必要となり得ることに留意されたい。一方、酸化アルミニウムおよび酸化チタンなどのナノ粒子は、これらのナノ粒子が高い表面エネルギーを有することから表面活性化を必要としない場合もある。

10

【0060】

重合性化合物は、任意の容易に重合可能なモノマーまたはプレポリマーであり得る。好適なモノマーは、好ましくは、UV硬化もしくは熱硬化または任意の他の簡便な硬化法によって容易に重合可能である。

【0061】

一つの態様において、ナノ粒子を結合するためのポリマーとしてポリアクリルアミドが使用される。アクリル酸モノマー粉末は、2-メトキシエタノール（2MOE）およびエチレングリコール（EG）またはイソプロピルアルコールおよび酢酸エチルなどの極性有機溶媒中に溶解させてもよい。封止混合物中のナノ粒子の均一な分散を得るために、封止混合物の超音波処理を追加で実施してもよい。例えば、超音波処理を重合の前に少なくとも約30分間実施してもよい。

20

【0062】

基板は、カプセル化されるデバイスの一部、例えば、回路基板の一部であってもよく、またはカプセル化の一部として含まれる追加構造、例えば、フレキシブル基板であってもよい。基板は、さらなる封止層およびバリア層が連続して被着した厚いバリア層を含むカプセル化バリアスタックの一部であることも可能である。

30

【0063】

基板を提供できれば、基板を封止溶液でコーティングすることができる。封止溶液は、任意の湿式製法、例えば、スピンコーティング、スクリーン印刷、WebFlight法、チップコーティング、CVD法または任意の他の従来のコーティング法によってバリア層上に形成し得る。金属酸化物および金属ナノ粒子ならびにカーボンナノチューブを、湿式コーティングプロセスによって共蒸着させるか、またはパリレン系ポリマーフィルムのモノマーもしくはダイマーと共蒸着させることができる。パリレンCもしくはDまたは他の任意のグレードを含む、任意の種類のパリレンダイマーをナノ粒子と共に蒸着させることができる。

【0064】

複数の封止層が形成される場合、基板は、封止混合物で繰り返しコーティングされることができる（以下も参照のこと）。1つまたは複数の連続した封止層を含む多層フィルム構造を構築するために、基板は、目的の数の層が形成されるまで、封止溶液で数回にわたり連続的にコーティングされ得る。封止溶液が適用される毎に、これは、次の封止層がその上に形成される前に、硬化（例えば、UV硬化）され得る。この文脈において、基板が2種以上の機能性ナノ粒子封止層でコーティングされることができることに留意されたい。そのため、本発明のバリアスタックは、1種のナノ粒子封止層で繰り返しコーティングされた基板でない場合がある。むしろ、バリアスタックは、1つだけの基板とその上に1、2、3、4種またはさらにより多い機能性封止層が被着した構成でもあり得る。あるいは、バリアスタックが複数の基板を含む場合、各基板は、1つまたは複数の封止層でコーティングされ得る。例えば、1つの基板は、その上にコーティングされた1つの封止層だけを有し

40

50

得、一方で、バリアスタックの第二または第三の基板は、それぞれの基板上に配置された2つ以上の封止層を有し得る。

【0065】

少なくとも1つのナノ粒子封止層が形成された後、カプセル化バリアスタックの構築を完了するために、カバーガラス、ITOラインまたはITOコーティングなどのコーティングの形成などの任意の工程が必要となり得る。例えば、パッシブマトリクスディスプレイでは、カプセル化バリアスタック上にITOラインを形成することが必要となり得る。カバーが形成された後、キャッピング層を被着させることによって、カバーの露出面が保護コーティングでさらに保護され得る（MgF/LiFコーティング）。

【0066】

[本発明1001]

水分および/または酸素に敏感な物品をカプセル化することができかつフィルム層を含むカプセル化バリアスタックであって、

該フィルム層が、バリア層ではない少なくとも1つの基板の表面と接触するように配置された1つまたは複数のナノ粒子封止層を含み、

該1つまたは複数のナノ粒子封止層が複数のカプセル化されたナノ粒子を含み、該ナノ粒子が、水分および/または酸素が透過することを妨げるように水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する、

カプセル化バリアスタック。

[本発明1002]

前記フィルム層の前記1つまたは複数のナノ粒子封止層が、カプセル化された反応性ナノ粒子から少なくとも本質的に構成される、本発明1001のカプセル化バリアスタック。

[本発明1003]

前記複数のカプセル化されたナノ粒子の少なくとも一部分が、その表面に固定された脂肪族、脂環式、芳香族またはアリール脂肪族化合物を有し、該脂肪族、脂環式、芳香族またはアリール脂肪族化合物が極性基を有する、本発明1001または1002のカプセル化バリアスタック。

[本発明1004]

前記極性基が、ヒドロキシル、カルボキシル、アミド、チオ、セレノ、テル口基およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、本発明1003のカプセル化バリアスタック

[本発明1005]

前記ナノ粒子がポリマー材料によって少なくとも部分的にカプセル化されている（ポリマーでカプセル化されたナノ粒子である）か、またはカプセル化材料が有機金属化合物、オリゴマー、または dendrimer を含む、本発明1001～1004のいずれかのカプセル化バリアスタック。

[本発明1006]

カプセル化材料が、有機ポリマー、無機ポリマー、水溶性ポリマー、有機溶媒可溶性ポリマー、生体ポリマー、合成ポリマーおよびオリゴマーからなる群より選択される、本発明1001～1005のいずれかのカプセル化バリアスタック。

[本発明1007]

プレポリマーがカプセル化に使用される、本発明1005または1006のカプセル化バリアスタック。

[本発明1008]

前記プレポリマーが、約1000Da未満の分子量および約300cPoise未満の粘度を有するアクリルオリゴマーである、本発明1007のカプセル化バリアスタック。

[本発明1009]

カプセル化材料が、メルカプト基、エポキシ基、アクリル基、メタクリレート基、アリール基、ビニル基、ハロゲンおよびアミノ基を含む有機材料である、本発明1004～1008のいずれかのカプセル化バリアスタック。

10

20

30

40

50

[本発明1010]

カプセル化材料が、カプセル化の前は、架橋されたもしくは架橋性、UV硬化性基、電子線硬化性、または熱硬化性の材料である、本発明1001～1009のいずれかのカプセル化バリアスタック。

[本発明1011]

前記ナノ粒子が、色素粒子、量子ドット、コロイド粒子およびそれらの組み合わせから選択される、本発明1001～1010のいずれかのカプセル化バリアスタック。

[本発明1012]

基板上に配置されるように適合されている、本発明1001～1011のいずれかのカプセル化バリアスタック。

10

[本発明1013]

前記1つまたは複数の封止層のうちの1つが、前記基板の表面に存在する欠陥の形状と実質的に一致する、前記本発明のいずれかのカプセル化バリアスタック。

[本発明1014]

1つまたは複数の封止層のうちの少なくとも前記1つが、コンフォーマル成膜によって形成されている、本発明1013のカプセル化バリアスタック。

[本発明1015]

前記フィルムが、複数の不活性ナノ粒子を含む少なくとも1つの封止層をさらに含む、本発明1001～1014のいずれかのバリアスタック。

[本発明1016]

前記不活性ナノ粒子が、クレイ、金、銅、銀、白金、シリカ、ウォラストナイト、ムライト、モンモリロナイト、ケイ酸塩ガラス、フルオロケイ酸塩ガラス、フルオロホウケイ酸塩ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、ケイ酸カルシウムガラス、ケイ酸アルミニウムカルシウムガラス、フルオロケイ酸アルミニウムカルシウムガラス、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、金属硫化物およびそれらの混合物または組み合わせからなる群より選択される材料を含む、本発明1015のバリアスタック。

20

[本発明1017]

前記フィルム層が単一のナノ粒子封止層を含む、本発明1001～1016のいずれかのバリアスタック。

30

[本発明1018]

前記ナノ粒子層のナノ粒子が、化学反応によって水分および/または酸素と相互作用することができる、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

[本発明1019]

前記ナノ粒子が、金属、金属酸化物およびそれらの組み合わせからなる群より選択される材料を含む、前記本発明1001～1018のいずれかのバリアスタック。

[本発明1020]

それぞれ異なるナノ粒子材料を含む少なくとも2つのナノ粒子封止層を含む、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

[本発明1021]

前記ナノ粒子が、Al、Ti、Mg、Ba、Caおよびそれらの合金からなる群より選択される金属を含む、本発明1019または1020のバリアスタック。

40

[本発明1022]

前記ナノ粒子が、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、ZnO、BaO、SrO、CaO、MgO、VO₂、CrO₂、MoO₂およびLiMn₂O₄からなる群より選択される金属酸化物を含む、本発明1019～1021のいずれかのバリアスタック。

[本発明1023]

前記ナノ粒子が、スズ酸カドミウム(Cd₂SnO₄)、インジウム酸カドミウム(CdIn₂O₄)、スズ酸亜鉛(Zn₂SnO₄およびZnSnO₃)および酸化亜鉛インジウム(Zn₂In₂O₅)、チタン酸バリウムおよびチタン酸バリウムストロンチウムからなる群より選択される透明な導電

50

性酸化物を含む、本発明1019～1022のいずれかのバリアスタック。

[本発明1024]

前記ナノ粒子が、吸着によって水分および/または酸素と相互作用することができる、本発明1001～1023のいずれかのバリアスタック。

[本発明1025]

前記ナノ粒子が、カーボンナノチューブ、グラフェンナノシートまたはグラフェンナノフレイクを含む、本発明1024のバリアスタック。

[本発明1026]

前記1つまたは複数の封止層の少なくとも1つが複数の不活性ナノ粒子をさらに含み、該不活性ナノ粒子が、水分および/または酸素が透過することを妨げることができる、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

10

[本発明1027]

前記不活性ナノ粒子が、金、銅、銀、白金、シリカ、ウォラストナイト、ムライト、モンモリロナイト、ケイ酸塩ガラス、フルオロケイ酸塩ガラス、フルオロホウケイ酸塩ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、ケイ酸カルシウムガラス、ケイ酸アルミニウムカルシウムガラス、フルオロケイ酸アルミニウムカルシウムガラス、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、金属硫化物およびそれらの混合物または組み合わせからなる群より選択される材料を含む、本発明1026のバリアスタック。

[本発明1028]

前記フィルム層を支持するための基板をさらに含む、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

20

[本発明1029]

前記フィルム層が、前記少なくとも1つのナノ粒子封止層が前記基板上に配置されるように位置付けられている、本発明1028のバリアスタック。

[本発明1030]

前記基板が、有機材料または無機材料またはそれらの混合物を含む、本発明1027～1029のいずれかのバリアスタック。

[本発明1031]

前記基板が、ポリアセテート、ポリプロピレン、ポリイミド、セロハン、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)、ポリ(4-メチル-2-ペンチン)、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリレートおよび酸化ポリジメチルフェニレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ナイロン、ニトロセルロース、セルロース、ガラス、酸化インジウムスズ、ナノクレイ、シリコーン、ポリジメチルシロキサン、ピスシクロペンタジエニル鉄およびポリホスファゼンから選択される材料を含む、本発明1030のバリアスタック。

30

[本発明1032]

前記基板がフレキシブルである、本発明1027～1031のいずれかのバリアスタック。

[本発明1033]

前記基板がリジッドである、本発明1027～1031のいずれかのバリアスタック。

40

[本発明1034]

前記基板と前記フィルム層の間に配置されている平坦化層をさらに含む、本発明1027～1033のいずれかのバリアスタック。

[本発明1035]

前記フィルム層を保護するための終端層をさらに含み、該終端層が周囲環境に面している、本発明1001～1034のいずれかのバリアスタック。

[本発明1036]

前記終端層がアクリルフィルムを含むか、または該終端層が酸化物層である、本発明1035のバリアスタック。

[本発明1037]

50

前記アクリルフィルムが、その中に分散しているLiFおよび/またはMgF₂粒子を有する、本発明1036のバリアスタック。

[本発明1038]

前記カプセル化バリアスタックの水蒸気透過率が、約10⁻³g/m²/日未満または約10⁻⁴g/m²/日未満である、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

[本発明1039]

前記1つまたは複数の封止層が、水分および酸素バリア特性、UVフィルター特性、反射防止特性、光抽出特性ならびに帯電防止特性からなる群より選択される少なくとも1つの特性を提供する、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

[本発明1040]

前記少なくとも1つのナノ粒子封止層上に配置されたさらなる層をさらに含む、前記本発明のいずれかのバリアスタック。

[本発明1041]

前記さらなる層が、反応性ナノ粒子を含有しないポリマー層であるか、または反応性ナノ粒子がポリマーマトリクス中に分散しているポリマー層である、本発明1040のバリアスタック。

[本発明1042]

本発明1001～1041のいずれかのカプセル化バリアスタックを含む、食品包装材料。

[本発明1043]

食品包装が、フレキシブルポリマーフィルム、厚紙、紙、金属箔、金属箔が積層された紙、金属箔が積層されたプラスチック、プラスチックが積層された紙またはプラスチックが積層された厚紙から選択される、本発明1042の食品包装材料。

[本発明1044]

水分および/または酸素に敏感な電子デバイスを含む電子モジュールであって、該電子デバイスが本発明1001～1041のいずれかのカプセル化バリアスタック内に配置されている、電子モジュール。

[本発明1045]

前記電子デバイスが、有機発光デバイス(OLED)、液晶デバイス(LCD)、量子ドットデバイス、電子E-Inkベースのディスプレイ、電子ペーパー、電荷結合デバイス(CCD)、太陽電池、薄膜バッテリー、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機集積回路(IC)、有機センサおよび微小電気機械センサ(MEMS)からなる群より選択される、本発明1044の電子モジュール。

[本発明1046]

前記バリアスタックが、前記電子デバイスを支持するためのベース基板を画定する、本発明1044または1045の電子モジュール。

[本発明1047]

前記カプセル化バリアスタックが、前記電子デバイスの上方に近接して配置されたカバー層をさらに含み、それによって近接カプセル化を画定し、該電子デバイスが該カバー層と該カプセル化バリアスタックの間に挟まれている、本発明1044または1045の電子モジュール。

[本発明1048]

前記カバー層の形状が前記電子デバイスの外部形状と一致する、本発明1047の電子モジュール。

[本発明1049]

前記電子デバイスがベース基板上に配置されており、かつ、前記カプセル化バリアスタックが、該電子デバイスを環境から封止するように該電子デバイスを覆うカプセル化層を形成する、本発明1044または1045の電子モジュール。

[本発明1050]

本発明1001～1041のいずれかのカプセル化バリアスタックを製造する方法であって、

- バリア層ではない基板を提供する工程；および

10

20

30

40

50

- 1つまたは複数のナノ粒子封止層を含むフィルム層を形成する工程を含み、

該1つまたは複数のナノ粒子封止層を形成する工程が、

(i) 重合性化合物または架橋性化合物、ならびに、水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する複数のナノ粒子を混合する工程であって、それによって封止混合物が形成される、工程、

(ii) 該封止混合物を該基板上に適用し、かつ、形成されるポリマーによってナノ粒子をカプセル化することが可能な条件下で重合性化合物を重合するかまたは架橋性化合物を架橋して、ポリマーを形成する工程を含む、方法。

10

[本発明1051]

前記封止混合物に界面活性剤を加える工程をさらに含む、本発明1050の方法。

[本発明1052]

前記封止混合物に表面修飾化合物を加える工程をさらに含む、本発明1050または1051の方法。

[本発明1053]

前記表面修飾化合物がシランである、本発明1052の方法。

[本発明1054]

前記重合性化合物の条件および/または濃度が、該重合性化合物が反応性ナノ粒子の表面に固定されるように選択される、本発明1050～1053のいずれかの方法。

20

[本発明1055]

前記封止混合物が、コンフォーマル成膜によって前記基板上に適用される、本発明1050～1054のいずれかの方法。

[本発明1056]

前記封止混合物が、スピンコーティング、スクリーン印刷、WebFlight法、スロットダイ、カーテングラビア、ナイフコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディップコーティング、プラズマ重合または化学蒸着(CVD)法によって前記バリア層上に適用される、本発明1055の方法。

[本発明1057]

前記基板上に被着させた後で、前記封止混合物を、重合性化合物の重合または架橋性化合物の架橋を起こさせる条件に曝露する、本発明1050～1056のいずれかの方法。

30

[本発明1058]

重合を起こさせる前記条件が、UV照射またはIR照射、電子線硬化、プラズマ重合(重合性化合物の硬化または架橋性化合物の架橋のため)を含む、本発明1057の方法。

[本発明1059]

形成される前記1つまたは複数のナノ粒子封止層が、ポリマーでカプセル化された反応性ナノ粒子から少なくとも本質的に構成される、本発明1050～1058のいずれかの方法。

[本発明1060]

重合の前に前記封止混合物の超音波処理を実施する工程をさらに含む、本発明1050～1059のいずれかの方法。

40

[本発明1061]

超音波処理が少なくとも約30分間実施される、本発明1060の方法。

[本発明1062]

前記基板が、有機材料または無機材料またはそれらの混合物を含む、本発明1050～1061のいずれかの方法。

[本発明1063]

前記基板が、ポリアセテート、ポリプロピレン、ポリイミド、セロハン、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)、ポリ(4-メチル-2-ペンチン)、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリレートおよび酸化ポリジメチルフェ

50

ニレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ナイロン、ニトロセルロース、セルロース、ガラス、酸化インジウムスズ、ナノクレイ、シリコーン、ポリジメチルシロキサン、ビスシクロペンタジエニル鉄およびポリホスファゼンから選択される材料を含む、本発明1062の方法。

[本発明1064]

前記複数のナノ粒子が、有機溶媒中に分散されたナノ粒子を含むコロイド分散物である、本発明1050～1063のいずれかの方法。

[本発明1065]

前記重合性化合物と前記複数のナノ粒子を混合する前記工程が極性有機溶媒中で実施される、本発明1050～1064のいずれかの方法。

10

[本発明1066]

前記極性有機溶媒が、モル比が1：3のイソプロパノールと酢酸エチルとの混合物を含む、本発明1065の方法。

[本発明1067]

前記重合性または架橋性化合物が、紫外線、赤外線、電子線硬化、プラズマ重合および/または熱硬化により硬化可能である、本発明1050～1066のいずれかの方法。

[本発明1068]

前記重合性化合物が、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびブチルアクリレートから選択されるか、または前記架橋性化合物が dendrimer、オリゴマーまたはポリマーである、本発明1067の方法。

20

[本発明1069]

工程(i)の前記重合性または架橋性化合物と前記複数のナノ粒子を混合する工程が、乾燥形態で約25重量%以下のモノマーを、乾燥形態で100重量%のナノ粒子と(重量比1：4で)混合することを含む、本発明1050～1068のいずれかの方法。

[本発明1070]

前記重合性または架橋性化合物が、重量比1：5以下で前記ナノ粒子と混合される、本発明1069の方法。

[本発明1071]

工程(i)で得られた前記封止混合物が、10%(w/v)以下の前記重合性または架橋性化合物を含む、本発明1050～1070のいずれかの方法。

30

[本発明1072]

前記封止混合物が、約5%(w/v)の前記重合性または架橋性化合物を含む、本発明1071の方法。

[本発明1073]

本発明1001～1041のいずれかのカプセル化バリアスタックの封止層を調製するための、ポリマーまたは dendrimer でカプセル化された反応性ナノ粒子の使用であって、該ナノ粒子が、基板に存在する欠陥を通して水分および/または酸素が透過することを妨げるように、水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する、使用。

[本発明1074]

食品包装、医薬包装、医療包装、または電子デバイスのカプセル化において使用するための、本発明1001～1041のいずれかのカプセル化バリアスタックの使用。

40

本発明のこれらの局面は、下記の説明、図面および非限定な例を考慮することによってより詳しく理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0067】

本発明は、非限定的な例および添付の図面と併せて考慮する場合に、詳細な説明を参考にしてより良く理解されよう。

【0068】

【図1】ナノクレイで満たされた公知の配置のポリマーフィルム(ポリマーマトリクス)中のガス拡散(酸素、二酸化炭素だけでなく水蒸気も)用の迂遠な経路を示している。迂

50

遠な通路（すなわち、流体用の透過通路）またはバリアフィルムを通して拡散するのに要する時間は、層の数およびナノクレイ粒子の数に依存する。より多くの数の層が使用されれば使用されるほど、通路はより長くなり、そのため、より高いバリア特性が達成されることができる。

【図2】剥離されたクレイナノプレートレットをポリマーマトリクス内に組み込むことによって公知のポリマーホイル中に生み出された「迂遠な経路」の例を示している。

【図3】図3は、本発明において使用されるような、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子およびポリマーで不動態化されている粒子の例を示しており、図3Aおよび3Bは、部分的にカプセル化された（すなわち、不動態化された）ナノ粒子を示しており、図3Cは、完全にカプセル化されたナノ粒子を示している。

10

【図4A】本発明のバリアスタックの一態様を示している。

【図4B】本発明のバリアスタックのさらなる態様を示している。

【図4C】基板（例えば、プラスチック材料）上に被着している1つまたは複数のナノ粒子封止層に加えてバリア層が存在する、本発明のバリアスタックのさらに別の態様を示している。

【図4D】2つの基板が存在し、各基板が少なくとも1つのナノ粒子封止層を有する、本発明のバリアスタックのさらに別の態様を示している。

【図4E】バリアスタックが電子デバイスのカプセル化に使用されている、本発明のバリアスタックのさらに別の態様を示している。

【図5】図5Aは、スロットダイロールツーロールコーティングによってポリエチレンテレフタレート（PET）基板（基板の幅300mm、基板の長さ300m）上に形成された、ポリマーでカプセル化された20~30nmのサイズを有する酸化アルミニウムナノ粒子（NanoDur（商標）X1130PMA）を示している。図5Bは、ポリマーでカプセル化された40~80nmのサイズを有する酸化アルミニウムナノ粒子を示しており、透過度が95%であり、ナノ粒子封止層の厚さが350nm~400nmの範囲である。

20

【図6A】カプセル化の前のポリマー溶液中に分散された酸化アルミニウム（NanoDur（商標）X1130DPMA）ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示している。

【図6B】PET基板上に被着したポリマーでカプセル化された酸化アルミニウムナノ粒子（からなる封止層）の断面を示す、走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図6C】PET基板上に被着したカプセル化された酸化アルミニウムナノ粒子の封止層のSEM画像であって、金属のピンセットによって封止層中にスクラッチが付けられたSEM画像を示している。

30

【図6D】図6Cのスクラッチを付けたナノ粒子封止層の断面を示している。

【図7】PET基板上にナノ粒子封止層が形成された試料についての、引張応力負荷対軸歪みの曲線の結果を示している。

【図8】バリアスタックが0.5（上段、左側の画像）、1.0（上段、右側の画像）、3.0（中段、左側の画像）、5.0（中段、右側の画像）および10%（下段、左側の画像）までの軸歪みを受けた前後の、PET基板上のポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層の表面トポグラフィーを表すSEM画像を示している。また、軸歪みを受けたポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層の表面トポグラフィーも図8に示している（最下段、右側のSEM画像）。

40

【図9】0.5、1.0、3.0、5.0および10%の軸歪みに曝露された図8に示されている試料についての光学透過度の降下を示している。0.5%の歪み（最高パーセンテージの透過度）および10%の歪み（最低パーセンテージの透過度）についての曲線を、図9において実線で強調している。

【図10】試料が10%の軸歪みを受けた後の、カプセル化されたナノ粒子封止層についてのXカットテープ法（ASTM D 3359）の写真を示している。図10は、10%の軸歪みを受けた後の小さなクラックを有する試料についてナノ粒子封止層に剥離がないことを示している。

【図11】10%の軸歪みを受けた、カプセル化されたナノ粒子封止層でコーティングされ

50

たPET基板についての、PET上に形成されたクラックを示すSEM顕微鏡画像を示している。

【図12A】図12は、本発明において使用され得る dendritic の実例を示しており、図12Aは、アルキル - ジアミンコアおよび第三級アミン分岐からなり、かつ種々の表面基（例えば、架橋に利用可能な）を有するポリアミドアミン（PAMAM） dendritic を示している。

【図12B】図12は、本発明において使用され得る dendritic の実例を示しており、図12Bは、ポリプロピレンイミンヘキサデカアミン dendritic（PEI）（第3.0世代）（直線式 $[-CH_2CH_2N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3NH_2]_2]_2]_2]_2$ 、アミノプロピル表面基、1,4-ジアミノブタンコア（4-炭素コア））を示している。

【図12C】図12は、本発明において使用され得る dendritic の実例を示しており、図12Cは、リン系 dendritic、例えば、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン系のシクロトリホスファゼン dendritic を示している。

【図12D】図12は、本発明において使用され得る dendritic の実例を示しており、図12Dは、第4世代のポリエステル-16-ヒドロキシル-1-アセチレンビス-MPA dendritic を示している。

【発明を実施するための形態】

【0069】

発明の詳細な説明

図4Aは、プラスチック基板の上に配置された本発明のカプセル化バリアスタックの1つの態様を示している。当該カプセル化バリアスタックは、少なくとも1つのナノ粒子封止層を有するフィルムを含む。加えて、図4Bおよび図4Cに示されているように、バリアスタックはまた、2つのナノ粒子封止層（例えば、図4Bおよび図4Cの態様における層L1、L2およびL3）を含む多層フィルムを含むことができる。この（多層）フィルムは、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9または10個の封止層を含み得る。図4Bに示されている態様においては、3つのナノ粒子封止層が存在する。また、複数の封止層を有するバリアスタックの場合、基板と直接接触する封止層だけが、本発明のポリマーでカプセル化されたナノ粒子を含むかまたは該ナノ粒子から構成されており、他の層が先行技術の封止層、例えば、国際特許出願W02008/057045号に記載されているような、反応性ナノ粒子がポリマーマトリクス中に分散されている封止層であり得ることも本発明の範囲である。図4Cに示されている態様においては、1つのバリア層B（金属酸化物などの無機材料から作られる、上記を参照のこと）も存在する。このバリア層は、1つまたは複数のナノ粒子封止層L1、L2またはL3とは接触しないが、基板と接触するように配置されている。しかしながら、また、国際特許出願W02008/057045号（例えば、ナノ粒子がマトリクス中に分散および組み込まれている）に記載されているように、バリア層Bが封止層によっても覆われることも本出願の範囲内である。また、米国特許仮出願第61/550,764号に記載されているように、バリア層が封止層によっても覆われることも本発明の範囲内である。図4Dに示されている態様においては、2つの基板S1およびS2が存在する。3つの封止層L1、L2およびL3は基板S1上に配置され、一方で、第二の基板S2は封止層L3上に配置されている。単一の封止層L1~S1は、基板S2上に被着している。図4Eは、本発明のさらなる態様を示している。この態様において、電子デバイスがベース基板の上に配置されており、基板Sおよび封止層L1を含む本発明のカプセル化バリアスタック（カプセル化されたナノ粒子を含むかまたは該ナノ粒子から構成される）が、該電子デバイスを環境から封止する、該電子デバイスを覆うカプセル化層を形成する、電子デバイス100（例えば、OLED）が提供される。

【0070】

ナノ粒子封止層は、水蒸気および/または酸素と相互作用することができる反応性ナノ粒子を含み、それによって、カプセル化バリアスタックを通過する酸素/水分の透過を妨害する。本発明によれば、基板に存在する欠陥は、封止層のナノ粒子によって少なくとも部分的に被覆されるか、またはいくつかの態様においては完全に充填される。一態様において、ナノ粒子はポリマーでカプセル化されている。好適なポリマーの例としては、特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポ

10

20

30

40

50

リイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアクリレート (例えば、ポリメチル-メタクリレート (PMMA))、エチレン-酢酸ビニル (EVA) コポリマー、フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ポリ(N-プロパルギルアミド)、ポリ(O-プロパルギルエステル)およびポリシロキサンが挙げられる。

【0071】

反応性ナノ粒子のカプセル化に使用される(また、典型的には、封止層の調製のために非水系の不連続相溶液中に含まれる)モノマーまたはプレポリマーは、任意の好適な疎水性材料から選択してもよい。疎水性モノマーの実例としては、特に限定されないが、スチレン(例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルスチレン、ジメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、tert-ブチルスチレン、プロモスチレンおよびp-クロロメチルスチレン)、単官能性アクリル酸エステル(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールE0付加体アクリレート、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレートおよびオクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、単官能性メタクリル酸エステル(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートおよびポリプロピレングリコールモノメタクリレート)、アシル化合物(例えば、アシルベンゼン、アシル-3-シクロヘキサプロピオネート、1-アシル-3,4-ジメトキシベンゼン、アシルフェノキシアセテート、アシルフェニルアセテート、アシルシクロヘキサンおよびアシル多価カルボン酸エステル)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどの二官能性モノマー

フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和エステル、ならびにラジカル重合性基を含有するモノマー(例えば、N-置換マレイミドおよび環状オレフィン)が挙げられる。

【0072】

一つの態様において、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子は、非水系溶液(封止混合物)中に形成し得る。この態様において、モノマーは、酸を含有するラジカル重合性モノマーから選択してもよい。

【0073】

別の態様においては、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子は、酸を含有するラジカル重合性モノマーの封止混合物中に形成し得る。この態様において、モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチル-メタクリレ

10

20

30

40

50

ート、エチレンオキシド系メタクリレートおよびそれらの組み合わせから選択してもよい。

【0074】

別の態様においては、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子は、プレポリマーを使用する封止混合物中に形成し得る。そのようなプレポリマーは、約1000Da未満の分子量および約300cPoise未満の粘度を有するアクリルオリゴマーから選択してもよい。

【0075】

別の態様においては、ナノ粒子は、デンドリマーまたはデンドロンでカプセル化されている。本明細書において使用される場合、用語「デンドリマーでカプセル化されたナノ粒子」および「DEN」は、概して、1つのデンドリマー分子が1つまたは複数のナノ粒子を封入したナノ構造を指す。デンドリマーでカプセル化されたナノ粒子は、本明細書において使用される場合、樹状分子によってカプセル化されているかまたはデンドリマーによって取り囲まれているかのいずれかである、本明細書において開示されるような金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物のナノ粒子を指すか、あるいは該ナノ粒子は、その表面にデンドロンが連結した後のデンドリマーコアである。

【0076】

「デンドリマー」または「樹状構造」は、2個より多い官能基を有する有機モノマー単位の重合（または共重合）によって得られる分岐構造を有する巨大分子を意味する。そのような構造の分岐の末端に存在する化学官能基は、「末端官能基」なる表現で称される。定義によれば、樹状ポリマー上の末端官能基の数は2個より多い。デンドリマーは、枝分かれプロセスに従って互いに結合するモノマーからなる巨大分子である。「カスケード分子」とも呼ばれるデンドリマーは、規定の構造の高度に分岐した官能性ポリマーである。これらの巨大分子は、繰り返し単位の会合に基づいているため、事実上ポリマーである。しかしながら、デンドリマーは、それらの枝分かれ構成のために独自の特性を有するので、従来のポリマーとは根本的に異なる。デンドリマーの分子量および構造は、正確に制御されることができ、デンドリマーは、反応シーケンスの繰り返しによって段階的に構成され、各繰り返し単位と末端官能基の乗算を可能にする。各反応シーケンスは、いわゆる「新世代」を形成する。枝分かれ構成は、反応シーケンスを繰り返すことによって達成され、各反応サイクルの終点において新世代および同一分岐のひいては末端官能基の数の増加が得られる。数世代後、デンドリマーは、周縁部に存在する多数の「末端官能基」のために、概して、高度に分岐しかつ多官能化された球状の形態をとる。

【0077】

本明細書の文脈において、「修飾された樹状構造」は、すべてまたはいくつかの官能基（特に末端官能基）が親水性または疎水性であり得る分子または巨大分子に、共有結合により結合されているか、またはイオン性相互作用もしくはファンデルワールス（Van der Waals）相互作用によって非共有結合により結合されている、構造を意味する。そのため、これらの修飾された樹状構造は、最初のデンドリマーまたは超分岐ポリマーから形成される「コア」と、親水性または疎水性分子（特に、フッ素化分子を含む）によって形成される「表層」とを含む。

【0078】

好ましくは、本発明に係るデンドリマー構造は、第二級アミン（-NH-）または第一級アミン（-NH₂）官能基、ヒドロキシル官能基（-OH）、カルボン酸官能基（-COOH）、ハロゲン官能基（Hal）（例えば、Cl、BrまたはI）、チオール官能基（SH）を含み、より好ましくはアミンまたはヒドロキシル官能基を含む、デンドリマーまたは超分岐ポリマーである。

【0079】

これらのアミンまたはヒドロキシル官能基については、修飾されたデンドリマーの生成をもたらすために、有利には、（-COOH）、（-COHal）などのカルボニル（CO）型の官能基；または（-COOAlk）などのエステルを含む分子に結合され得る。

【0080】

本発明に従って使用され得る親水性分子または疎水性分子はまた、樹状構造の官能基の少なくとも1つ（概して容易にアクセスできるもの、特に末端官能基）と反応することができる少なくとも1つの官能基を含む。例えば、当該親水性分子または疎水性分子は、本明細書で使用されるようなナノ粒子または以下にさらに説明されるような金属カチオンのいずれかと反応することができる。

【0081】

dendリマーは、当技術分野において公知である。例えば、本発明に係る dendリマーは、ポリ（アミドアミン）（PAMAM）、ポリエチレンイミン（PEI）、ポリ（プロピレンイミン）（PPI）、およびポリプロピレンイミンドトリアコンタアミン dendリマー（DAB）および Frechet dendリマーから選択され得る。これらの dendリマー分子は、 dendリマーの世代（例えば、第1世代～第8世代またはさらには第10世代）に依存して異なるサイズで利用可能である。 dendリマーまたは超分岐ポリマーの例は、特に、ポリ（アミドアミン）（PAMAM）、ポリエチレンイミン（PEI）、ポリ（プロピレンイミン）（PPI）、およびポリプロピレンイミンドトリアコンタアミン dendリマー（DAB）であり、これらは、例えば、Sigma Aldrichから市販されている。超分岐ポリマーの他の例は、特に、Y. H. Kim および O. W. Webster によって記載されているポリフェニレン、樹状構造を有するポリアミドまたはポリエステル（例えば、国際特許出願 WO 92/08749号または WO 97/26294号に記載されている）、ポリグリセロールまたはポリマー（国際特許出願 WO 93/09162号、WO 95/06080号または WO95/06081号に記載されている）である。公知の dendリマーは、図 12にも例示されている。

【0082】

先に述べたように、 dendリマーは、異なる「末端基」を有し得、末端基は、 dendリマーの外殻上に存在する官能基である。これらはまた、「表面基」としても知られている。「表面基」は、例えば、 dendリマーの末端基を特定するために、Sigma Aldrichによって使用されている用語である。 dendリマーは、アミドエタノール表面基、アミドエチルエタノールアミン表面基 - アミノ表面基（例えば、 dendリマー- $(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_Z$ （Zは、表面基 NHCH_2CH_2 の平均数である））、混合型（二官能性）表面基、カルボン酸ナトリウム表面基、スクシニアミド酸表面基、トリメトキシシリル表面基、トリス（ヒドロキシメチル）アミドメタン表面基、3-カルボメトキシピロリジノン表面基などの様々な表面基を有することができる。さらなる表面基は、異なる長さを有する PEG 分子、または他のクロスリンカー化合物であり得る。表面基は、 dendリマーでカプセル化されたナノ粒子間の架橋の形成を可能にし得、さらに、これらは dendリマーに異なる特性を付与する。例えば、アミド-エタノール表面基は、中性のアルコール表面基である。外部にあるアミドエタノール基で完全に誘導体化された表面を有する PAMAM dendリマーは、低極性有機溶媒中でより高い溶解性を有する。中性のアルコール表面基は、例えば、アミドエタノール表面基を有する PAMAM dendリマーを、より中性の pH 条件が必要とされる用途において有用にする。別の例を挙げると、「アミノ表面基」は、極性の高反応性の第一級アミン表面基から構成される。アミノ官能性 PAMAM dendリマー（すなわち、アミノ表面基を有する）の表面はカチオン性であり、負の電荷を帯びた分子とのイオン性相互作用を介するか、または第一級アミンの共有官能化のための多くの周知の試薬を使用するか、または誘導体化されることができる。カルボン酸ナトリウムは、アニオン性の表面基である。カルボン酸ナトリウム表面を有する PAMAM dendリマーは、極性および水性溶媒中でより高い溶解性を示す。異なる官能基で官能化された dendリマーが市販されている。例えば、Sigma Aldrich は、異なるコアタイプおよび/もしくは表面基を有するまたは異なる「世代」を有する多種多様な PAMAM dendリマーを提供する。

【0083】

外殻に存在する表面基の数は、例えば、 dendリマーの「世代」に依存して異なり得る。典型的には、表面基の数は、世代が高くなればなるほど多くなる。

【0084】

実例として、ポリアミドアミン（PAMAM） dendリマーは、多くの材料科学および生物

工学的応用に好適な最も一般的なクラスの dendrimer である。PAMAM dendrimer は、アルキル - ジアミンコアと第三級アミン分岐とから構成される。これらは、5種の異なるコアタイプおよび10種の官能表面基を有する G0 ~ 10世代で利用可能である。典型的には、PAMAM dendrimer のコアタイプは、エチレンジアミン (2個の炭素コア)、1,4 ジブタンアミン (4個の炭素コア)、1,6 ジアミノヘキサン (6個の炭素コア)、1,12 ジアミノデカン (12個の炭素コア) およびシスタミンコア (開裂可能なコア) である。すでに述べたように、PAMAM dendrimer は、異なる表面基を伴って存在する。アミドエタノール表面基、アミドエチルエタノールアミン表面基 - アミノ表面基 (例えば、dendrimer - (NHCH₂CH₂)₂)、混合型 (二官能性) 表面基、カルボン酸ナトリウム表面基、スクシニアミド酸表面基、トリメトキシシリル表面基、トリス (ヒドロキシメチル) アミドメタン表面基、3-カルボメトキシピロリジノン表面基から選択される表面基を有する PAMAM dendrimer が市販されている (Sigma Aldrich)。

10

【0085】

本発明の dendrimer でカプセル化されたナノ粒子を調製するために使用され得る他の市販の dendrimer は、「DAB-Am-4、ポリプロピレンイミントラミン dendrimer、第1世代」、超分岐ビス-MPAポリエステル-16-ヒドロキシル (第2世代) (ヒドロキシル表面基を有する)、超分岐ビス-MPAポリエステル-64-ヒドロキシル (第4世代) (ヒドロキシル表面基 - 平均数64を有する)、DAB-Am-32 (ポリプロピレンイミントリアコンタアミン dendrimer、第4.0世代)、シクロトリホスファゼン-PMMH-12 dendrimer (第1.5世代) (アルデヒド表面基を有する)、シクロトリホスファゼン-PMMH-6 dendrimer (第1.0世代) (ジクロロホスフィノチオイル表面基を有する) である。

20

【0086】

「dendron」は、複数の末端基および中心に単一の反応性官能基を有する単分散のくさび形 dendrimer 部分であるとして定義され得る。これらはまた、dendrimer について上記に開示されているような表面基を有する。これらは、例えば、Sigma Aldrich によって市販されている。市販の dendron の実例として、ポリエステル-8-ヒドロキシル-1-アセチレンビス-MPA dendron (第3世代)；ポリエステル-16-ヒドロキシル-1-アセチレンビス-MPA dendron (第4世代)；ポリエステル-32-ヒドロキシル-1-カルボキシルビス-MPA dendron (第5世代)；ポリエステル-8-ヒドロキシル-1-カルボキシルビス-MPA dendron (第3世代)；ポリエステル-16-ヒドロキシル-1-カルボキシルビス-MPA dendron (第4世代)；ポリ (エチレングリコール)、16 ヒドロキシル dendron (第3世代)；ポリ (エチレングリコール)、4 アセチレン dendron (第1世代)；ポリエステルビス-MPA dendron、16 ヒドロキシル、1 アリル；ポリエステルビス-MPA dendron、32 ヒドロキシル、1 チオール；ポリエステルビス-MPA dendron、2 ヒドロキシル、1 アジド；ポリエステルビス-MPA dendron、2 ヒドロキシル、1 アセチレンが挙げられ得る。他にもいくつかの dendron が市販されている。dendron は、ナノ粒子の表面 (好都合には、官能化されている) への dendron の結合を可能にする反応性中心を有することによって特徴付けられる。アミン基、チオール、アジド、アリル、アセチレン、ヒドロキシル、カルボン酸基が好適であり、dendron の中心として公知の基である。

30

【0087】

「dendrimer」は、典型的には、中心コアから放射状に生じる複数の完全に分岐したモノマーからなるポリマー巨大分子とみなされるが、一方で、超分岐ポリマーは、dendrimer に似た特性を有するが単一の合成重合工程で調製される多分散の樹状巨大分子であることについても留意されたい。これらは、不完全に分岐しており、(正確というよりはむしろ) 平均的な数の末端官能基を有する。本発明の目的のために、超分岐ポリマーが用語「dendrimer」に含まれる。

40

【0088】

いくつかの態様において、1つまたは複数の封止層は、例えばポリマーまたは dendrimer でカプセル化された反応性ナノ粒子から少なくとも本質的に構成される。用語「少なくとも本質的に構成される」は、標準的な分析技術によって判定したときに、それぞれの

50

層が他の物質を概ね含まないことを意味する。層は、少なくとも公知の分析技術によって判定したときに、他の物質を少量含有してもよいが、他の物質を完全に含まない場合もある。したがって、1つまたは複数の封止層は、ポリマーでカプセル化された反応性ナノ粒子だけから構成してもよい。ポリマーまたは dendrimer でカプセル化された複数のナノ粒子の一部またはポリマーまたは dendrimer でカプセル化されたナノ粒子全ては、その表面に、脂肪族、脂環式、芳香族またはアリアル脂肪族化合物が固定化されていてもよい。当該脂肪族、脂環式、芳香族またはアリアル脂肪族化合物は極性基を有する。当該極性基は、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、チオ基、セレノ基およびテルロ基であってもよい。

【0089】

用語「脂肪族」は、特に断りのない限り、飽和であるかまたはモノもしくはポリ不飽和であり得、かつヘテロ原子を含み得る（下記参照）、直鎖または分岐鎖炭化水素鎖を意味する。不飽和脂肪族基は、1つまたは複数の二重結合および/または三重結合（アルケニルまたはアルキニル部分）を含有する。炭化水素鎖の分岐鎖は、線状の鎖および非芳香族の環状要素を含み得る。炭化水素鎖は、特に断りのない限り、任意の長さであってもよく、かつ任意の数の分岐鎖を含有してもよい。典型的には、炭化水素（主）鎖は、1~5、1~10、1~15または1~20個の炭素原子を含む。アルケニル基の例は、1つまたは複数の二重結合を含有する直鎖または分岐鎖炭化水素基である。アルケニル基は、通常、約2~約20個の炭素原子と1つまたは複数（例えば、2個）の二重結合、例えば、約2~約10個の炭素原子と1個の二重結合を含有する。アルキニル基は、通常、約2~約20個の炭素原子と1つまたは複数（例えば、2個）の三重結合、例えば、2~10個の炭素原子と1個の三重結合を含有する。アルキニル基の例は、1つまたは複数の三重結合を含有する直鎖または分岐鎖炭化水素基である。アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、これらの基のn-異性体、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、3,3-ジメチルブチルである。主鎖と分岐鎖の両方は、ヘテロ原子（例えば、N、O、S、SeまたはSi）をさらに含有してもよく、または炭素原子がこれらのヘテロ原子によって置き換わっていてもよい。

【0090】

用語「脂環式」は、特に断りのない限り、飽和であるかまたはモノもしくはポリ不飽和であり得る、非芳香族の環状部分（例えば、炭化水素部分）を意味する。環状炭化水素部分は、また、デカリンなどの環式縮合環系を含んでもよく、また、非芳香族の環状および鎖状要素で置換されていてもよい。環状炭化水素部分の主鎖は、特に断りのない限り、任意の長さであってもよく、任意の数の非芳香族の環状および鎖状要素を含有してもよい。典型的には、炭化水素（主）鎖は、1つの環内に3、4、5、6、7または8個の主鎖原子を含む。そのような部分の例としては、特に限定されないが、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチルが挙げられる。その環状炭化水素部分と、存在するならば、任意の環状および鎖状置換基の両方は、ヘテロ原子（例えば、N、O、S、SeまたはSi）をさらに含有してもよく、または炭素原子がこれらのヘテロ原子によって置き換わっていてもよい。用語「脂環式」は、また、約3~約8個の環炭素原子、例えば、5または6個の環炭素原子を概ね含有する不飽和環状炭化水素であるシクロアルケニル部分を含む。シクロアルケニル基は、典型的には、それぞれの環系内に1つの二重結合を有する。シクロアルケニル基も同様に置換されていてもよい。

【0091】

用語「芳香族」は、特に断りのない限り、共役二重結合の平面の環状炭化水素部分を意味し、これは、単環であってもよく、または複数の縮合環もしくは共有結合した環（例えば、2、3または4個の縮合環）を含んでもよい。芳香族という用語には、また、アルキルアリアルが含まれる。典型的には、炭化水素（主）鎖は、1つの環内に5、6、7または8個の主鎖原子を含む。そのような部分の例としては、特に限定されないが、シクロペンタジエニル、フェニル、ナフタレニル-、[10]アヌレニル-(1,3,5,7,9-シクロデカペンタエニ

10

20

30

40

50

ル-)、[12]アヌレニル-、[8]アヌレニル-、フェナレン(ペリナフテン)、1,9-ジヒドロピレン、クリセン(1,2-ベンゾフェナントレン)が挙げられる。アルキルアリアル部分の一例は、ベンジルである。環状炭化水素部分の主鎖は、特に断りのない限り、任意の長さであってもよく、任意の数のヘテロ原子(例えば、N、OおよびS)を含有してもよい。そのようなヘテロ原子を含有する部分(当業者に公知である)の例としては、特に限定されないが、フラニル-、チオフェニル-、ナフチル-、ナフトフラニル-、アントラキシチオフェニル-、ピリジニル-、ピロリル-、キノリニル、ナフトキノリニル-、キノキサリニル-、インドリル-、ベンゾインドリル-、イミダゾリル-、オキサゾリル-、オキシニル(oxoninyl)-、オキセピニル-、ベンゾオキセピニル-、アゼピニル-、チエピニル-、セレネピニル(selenepinyl)-、チオニル-、アゼシニル-(azecinyl-)(アザシクロデカペンタエニル-)、ジアゼシニル-、アザシクロデカ-1,3,5,7,9,11-ヘキサエン-5,9-ジイル-、アゾジニル(azozinyl)-、ジアゾシニル-、ベンズアゾシニル(benzazocinyl)-、アゼシニル-、アザウンデシニル(azaundecinyl)-、チア[11]アヌレニル-、オキサシクロトリデカ-2,4,6,8,10,12-ヘキサエニル-またはトリアザアントラセニル部分が挙げられる。

【0092】

用語「アリアル脂肪族」とは、1つまたは複数の芳香族部分が1つまたは複数の脂肪族基で置換されている炭化水素部分を意味する。したがって、用語「アリアル脂肪族」には、任意の長さの1つまたは複数の脂肪族鎖(例えば、メチレン基)を介して2つ以上のアリアル基が結合している炭化水素部分も含まれる。典型的には、炭化水素(主)鎖は、芳香族部分の各環内に5、6、7または8個の主鎖原子を含む。アリアル脂肪族部分の例としては、特に限定されないが、1-エチル-ナフタレン、1,1'-メチレンビス-ベンゼン、9-イソプロピルアントラセン、1,2,3-トリメチル-ベンゼン、4-フェニル-2-ブテン-1-オール、7-クロロ-3-(1-メチルエチル)-キノリン、3-ヘプチル-フラン、6-[2-(2,5-ジエチルフェニル)エチル]-4-エチル-キナゾリンまたは7,8-ジブチル-5,6-ジエチル-イソキノリンが挙げられる。

【0093】

用語「脂肪族」、「脂環式」、「芳香族」および「アリアル脂肪族」の各々は、本明細書において使用するよう、それぞれの部分の置換形態と非置換形態の両方を含むことを意味する。置換基は、任意の官能基、例えば、特に限定されないが、アミノ、アミド、アジド、カルボニル、カルボキシル、シアノ、イソシアノ、ジチアン、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、有機金属、有機ホウ素、セレノ、シリル、シラノ、スルホニル、チオ、チオシアノ、トリフルオロメチルスルホニル、p-トルエンスルホニル、プロモベンゼンスルホニル、ニトロベンゼンスルホニルおよびメタン-スルホニルであり得る。

【0094】

いくつかの態様において、少なくとも1つの封止層は、少なくとも1つのバリア層の表面に存在する欠陥の形状と実質的に一致する。封止層は、基板の表面を滑らかにする平坦化材料として作用し、それによって、水分/酸素が浸入する経路ともなり得る基板上の欠陥を被覆し得る。

【0095】

前述の態様は、1つまたは複数のナノ粒子封止層が、基板の1つの面のみに固定化(例えば、被着)された、カプセル化バリアスタックに関する。カプセル化バリアスタックはまた、例えば、2つの多層フィルム間に挟まれている基板を含み得る。

【0096】

上記から明らかなように、本発明のカプセル化バリアスタックは、平面を画定する上面および下面を有する、少なくとも1つのナノ粒子封止層を有する。各層は、封止層の厚さを画定する周壁をさらに有する。ナノ粒子封止層について、任意の好適な厚さは、例えば、約50nm(例えば、約10~約20nmのサイズを有するナノ粒子を使用して)~約1000nmまたはそれより厚い(封止層の透過度が関心事である場合)の厚さで選択されることができる。他の態様において、ナノ粒子封止層は、約250nm~約850nmまたは約350nm~約750nmの厚さを有し得る。典型的には、各封止層は、少なくとも本質的に均一な厚さである。いくつ

10

20

30

40

50

かの態様において、各封止層の外周は、任意の他の封止層の外周と少なくとも本質的に同じ寸法である。本発明のバリアスタックの1つの態様は、第一のナノ粒子封止層の上面および第二のナノ粒子封止層の下面によって画定される、2つの（上下）外面を有する。これらの2つの表面は、バリアスタックの少なくとも本質的に反対の面に配置される。これらの2つの表面の各々は、平面を画定する。典型的な態様において、これらの2つの平面は、互いに本質的に平行である。さらに、これらの2つの表面は、周囲環境に露出されている。

【0097】

本発明のカプセル化バリアスタックは、水分および酸素に敏感なデバイスをカプセル化するためのいくつかの方法で使用することができる。OLED、医薬品、宝飾品、反応性金属、電子部品または食品物質などの任意のデバイスを、本発明のカプセル化バリアスタックによってカプセル化し得る。例えば、これを、OLEDを支持するために使用される従来のポリマー基板上に配置する（例えば、積層または被着させる）ことができる。上で説明したように、基板におけるピンホール欠陥は、封止層の、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子材料によって封止される。OLEDは、バリアスタック上に直接配置してもよく、かつ例えば、カバーガラスなどのカバーの下でカプセル化してもよく、例えば、OLED上へのカプセル化バリアスタックの接着を含むリム封止または薄膜カプセル化（以降「近接カプセル化」と称する）を使用することも可能である。近接カプセル化は、特に、フレキシブルOLEDデバイスに適する。そのような態様において、カプセル化バリアスタックの多層フィルムは、OLEDデバイスの外部形状と一致する。

【0098】

本発明のカプセル化バリアスタックは、封止層を、1つまたは複数のナノ粒子封止層、基板、または（さらなる）封止層上に形成することによって生成し得る。封止層は、上で定義したような重合性化合物と複数の反応性ナノ粒子を混合することによって形成し得る。複数のナノ粒子は、いくつかの態様において、有機溶媒などの好適な液体中にナノ粒子を分散させたコロイド分散物であり得る。いくつかの態様において、例えば、エタノール、アセトン、N,N-ジメチル-ホルムアミド、イソプロパノール、酢酸エチルもしくはニトロメタンなどの極性溶媒、または例えば、ベンゼン、ヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフランもしくはジエチルエーテルなどの非極性有機溶媒（下記も参照のこと）。上で説明したように、反応性ナノ粒子のカプセル化を可能にするために、重合性化合物（モノマー化合物であり得る）が反応性粒子の表面に吸着されるような低い濃度で重合性化合物が封止混合物中に存在し、それによって、粒子がコーティングされ、反応性粒子全体を組み込む（バルク）マトリクス形成が回避される。

【0099】

多くの場合、液体は、溶解性および他の液体との混和性などの特性を特徴付けるために極性液体と非極性液体に分類される。極性液体は、典型的には、不均一な電子密度分布を有する分子を含有する。気体についても同じ分類を適用してもよい。分子の極性は、その誘電率またはその双極子モーメントによって反映される。極性分子は、典型的には、プロトン性分子と非プロトン性分子にさらに分類される。したがって、極性プロトン性分子を非常に多く含有する流体（例えば、液体）は、極性プロトン性流体と呼ぶ場合がある。極性非プロトン性分子を非常に多く含有する流体（例えば、液体）は、極性非プロトン性流体と呼ぶ場合がある。プロトン性分子は、その分子が例えば水またはアルコールに溶解したときに酸性水素となり得る水素原子を含有する。非プロトン性分子は、そのような水素原子を含有しない。

【0100】

非極性液体の例としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、四塩化炭素、二硫化炭素、ジオキサン、ジエチルエーテルまたはジイソプロピルエーテルが挙げられる。双極性の非プロトン性液体の例は、メチルエチルケトン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ピリジン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、酢

10

20

30

40

50

酸エチル、イソブチルイソブチラート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N,N-ジメチルアセトアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、N,N-ジイソプロピルエチルアミンおよびジメチルスルホキシドである。極性のプロトン性液体の例は、水、メタノール、イソプロパノール、tert-ブチルアルコール、ギ酸、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ジメチルアルシン酸 $[(CH_3)_2AsO(OH)]$ 、アセトニトリル、フェノールまたはクロロフェノールである。イオン性液体は、典型的には、有機カチオンおよび有機または無機のいずれかであり得るアニオンを有する。イオン性液体(下記の例を参照のこと)の極性は、大部分は関連するアニオンによって決定されることが知られている。例えば、ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、 BF_4^- 、硫酸メチル、 NO_3^- または ClO_4^- は極性液体であるが、ヘキサフルオロホスフェート、 AsF_6^- 、ビス(ペルフルオロアルキル)-イミドおよび $[C_4F_6SO_3]^-$ は非極性液体である。

10

【0101】

重合性化合物と複数のナノ粒子を混合する工程は、いくつかの態様において、上で定義したような極性有機溶媒中で実施し得る。一つの態様において、極性有機溶媒は、例えば、約2:1~約1:10、例えば、約1:1、約1:2、約1:3、約1:5または約1:10のモル比のイソプロパノールと酢酸エチルとの混合物を含む。重合性化合物と反応性ナノ粒子との混合物をバリア層上に適用してもよく、そうすると当該重合性化合物が重合されてポリマーを形成し得る。形成されるポリマーによってナノ粒子をカプセル化することが可能な条件下で、すなわち、低い濃度の重合性化合物を使用して、例えば、追加的に、封止混合物を超音波処理に付して、重合を行うことが可能である。封止溶液は、例えば、ロールツーロールプロセスによってバリア層上にウェブフライトコーティングしてもよい。バリア層および封止層のコーティングは、所望のバリア特性を有する多層フィルムが得られるまで所定の回数繰り返される。例えば、5つのペア層を含む多層フィルムは、5つのペア層を形成するために酸化コーティングとウェブフライトコーティングを5回繰り返すことによって得てもよい。

20

【0102】

いくつかの態様において、重合性化合物と複数のナノ粒子との混合物に界面活性剤が加えられる。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルフェノキシポリエトキシエタノール、アルキルグルコシド、第二級および第三級アミン(例えば、ジエタノールアミン、Tween、Triton 100およびトリエタノールアミン)またはフルオロ界面活性剤(例えば、ZONYL(登録商標)FSO-100(DuPont))などの部分的に親水性でありかつ部分的に脂溶性である数多くの界面活性剤が当技術分野において使用されている。界面活性剤は、例えば、炭化水素化合物、ヒドロペルフルオロカーボン化合物またはペルフルオロカーボン化合物であり得る。これは、例えば、スルホン酸、スルホンアミド、カルボン酸、カルボン酸アミド、ホスフェートまたはヒドロキシル基によって置換されていてもよい。炭化水素系界面活性剤の例としては、特に限定されないが、ドデシル硫酸ナトリウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、アルキルポリエチレンエーテル、水酸化ドデシルジメチル(3-スルホプロピル)アンモニウム($C_{12}N_3SO_3$)、水酸化ヘキサデシルジメチル(3-スルホプロピル)アンモニウム($C_{16}N_3SO_3$)、coco(アミドプロピル)ヒドロキシルジメチルスルホベタイン($RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ 、ここで、 $R=C_8\sim C_{18}$ である)、コール酸、デオキシコール酸、オクチルグルコシド、ドデシルマルトシド、タウロコール酸ナトリウムまたはポリマー界面活性剤、例えば、Supelcoat PS2(Supelco, Bellefonte, PA, USA)、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロースが挙げられる。界面活性剤は、例えば、スルホン酸、スルホンアミド、カルボン酸、カルボン酸アミド、ホスフェートまたはヒドロキシル基からなる群より選択される部分によって置換されている、炭化水素化合物、ヒドロペルフルオロカーボン化合物またはペルフルオロカーボン化合物(上記)であり得る。

30

40

【0103】

ペルフルオロカーボン界面活性剤の例としては、特に限定されないがいくつか挙げれば

50

、ペンタデカフルオロオクタノ酸、ヘプタデカフルオロノナン酸、トリデカフルオロヘプタン酸、ウンデカフルオロヘキサノ酸、1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-ヘンエイコサフルオロ-3-オキソ-2-ウンデカンスルホン酸、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6,6-トリデカフルオロ-1-ヘキサンスルホン酸、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-5-[(トリデカフルオロヘキシル)オキシ]-ペンタン酸、2,2,3,3-テトラフルオロ-3-[(トリデカフルオロヘキシル)オキシ]-プロパン酸]、N,N'-[ホスフィニコビス(オキシ-2,1-エタンジイル)]ビス[1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ヘプタデカフルオロ-N-プロピル-1-オクタンスルホンアミド、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ヘプタデカフルオロ-1-オクタンスルホン酸、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ヘプタデカフルオロ-1-オクタンスルホニルフルオリド、2-[(D-ガラクトピラノシルオキシ)メチル]-2-[(1-オキソ-2-プロベニル)アミノ]-1,3-プロパンジイルカルバミン酸(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)-エステル、6-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルリン酸水素)-D-グルコース、3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシルリン酸水素)-D-グルコース、2-(ペルフルオロヘキシル)エチルイソシアネート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ-N-フェニル-オクタノアミド、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-ペンタコサフルオロ-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-プロピル-1-ドデカンスルホンアミド、2-メチル-,2-[(ヘプタデカフルオロオクチル)スルホニル]メチルアミノ]-2-プロペン酸エチルエステル、3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ-1-オキソオクチル)-ベンゼンスルホン酸、3-(ヘプタデカフルオロオクチル)-ベンゼンスルホン酸、4-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ-1-オキソオクチル)アミノ]-ベンゼンスルホン酸、3-[(o-ペルフルオロオクタノニル)フェノキシ]プロパンスルホン酸、N-エチル-1,1,2,2,2-ペンタフルオロ-N-(26-ヒドロキシ-3,6,9,12,15,18,21,24-オクタオキサヘキサコス-1-イル)-エタンスルホンアミド、3-[エチル[(ヘプタデカフルオロオクチル)スルホニル]アミノ]-1-プロパンスルホン酸、1,2,2,3,3,4,5,5,6,6-デカフルオロ-4-(ペンタフルオロエチル)-シクロヘキサンスルホン酸、2-[1-[ジフルオロ(ペンタフルオロエトキシ)メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-1,1,2,2-テトラフルオロ-エタンスルホン酸、N-[3-(ジメチルオキシドアミノ)プロピル]-2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-4-(ヘプタフルオロプロポキシ)-ブタンアミド、N-エチル-N-[(ヘプタデカフルオロオクチル)スルホニル]-グリシンまたは2,3,3,3-テトラフルオロ-2-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-[(トリデカフルオロヘキシル)オキシ]プロポキシ]-1-プロパノールが挙げられる。

【0104】

また、ペルフルオロカーボン界面活性剤の例としては、-2-[ビス(ヘプタフルオロプロピル)アミノ]-2-フルオロ-1-(トリフルオロメチル)エテニル]- -[[2-[ビス(ヘプタフルオロプロピル)アミノ]-2-フルオロ-1-(トリフルオロメチル)エテニル]オキシ]-ポリ-(オキシ-1,2-エタンジイル)、-2-[[[(ノナコサフルオロテトラデシル)スルホニル]プロピルアミノ]エチル]- -ヒドロキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、ポリエチレングリコールジペルフルオロデシルエーテル、-2-[エチル[(ヘプタデカフルオロオクチル)スルホニル]アミノ]エチル]- -ヒドロキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、-2-[エチル[(ペンタコサフルオロドデシル)スルホニル]アミノ]エチル]- -ヒドロキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、-2-[[[(ヘプタデカフルオロオクチル)スルホニル]プロピルアミノ]エチル]- -ヒドロキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-2,2-ジフルオロ-2-[1,1,2,2-テトラフルオロ-2-[(トリデカフルオロヘキシル)オキシ]エトキシ]-アセトアミド、-(2-カルボキシエチル)- -[[[(トリデカフルオロヘキシル)オキシ]メトキシ]-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、-[2,3,3,3-テトラフルオロ-2-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(ヘプタフルオロプロポキシ)プロポキシ]-1-オキソプロピル]- -ヒドロキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)および2,3,3,3-テトラフルオロ-2-(ヘプタフルオロプロポキシ)-プロピオン酸ポリマーなどのポリマー化合物が挙げられる。

【0105】

10

20

30

40

50

いくつかの態様において、シランなどの表面修飾化合物が封止混合物に加えられる。好適なシランの例としては、アセトキシ、アルキル、アミノ、アミノ/アルキル、アリール、ジアミノ、エポキシ、フルオロアルキル、グリコール、メルカプト、メタクリル、ケイ酸エステル、シリル、ウレイド、ビニル、およびビニル/アルキルシランが挙げられる。

【0106】

そのようなシランの実例としては、特に限定されないが、ジ-tert-ブトキシジアセト-オキシシラン、ヘキサデシルトリメタ-オキシシラン、アルキルシロキサン、ビス(3-トリエトキシシリル-プロピル)アミン、3-アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、トリアミノ官能性プロピルトリメトキシ-シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2-アミノエチル-3-アミノ-プロピルメチル-ジメトキシシラン、2-アミノエチル-3-アミノ-プロピル-トリメトキシシラン、特許権を伴うアミノシラン組成物、3-グリシジルオキシ-プロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ポリエーテル官能性トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、ポリケイ酸エチル-オルトケイ酸テトラ-n-プロピル-ヘキサメチル-ジシラザン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル官能性オリゴシロキサン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよびそれらの組み合わせが挙げられる。

【0107】

いくつかの態様において、封止層を形成する工程は、例えば、窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウムおよび/または六フッ化硫黄(SF₆)を含むかまたはそれらから構成され得る不活性雰囲気下で実施される。

【0108】

1つの態様において、本発明のカプセル化バリアスタックを製造する方法は、

- バリア層ではない基板を提供する工程、および
- 1つまたは複数のナノ粒子封止層を含むフィルム層を形成する工程

を含み、

該1つまたは複数のナノ粒子封止層を形成する工程は、

(i) デンドリマーもしくはその前駆体、デンドロンもしくはその前駆体から構成されるか、またはデンドリマーもしくはその前駆体、デンドロンもしくはその前駆体を含むカプセル化材料と、水分および/または酸素と相互作用することができる反応性を有する複数のナノ粒子とを、任意で重合性化合物および/または架橋性化合物の存在下で、混合する工程であって、それによって封止混合物が形成される、工程、

(ii) デンドリマーによってまたはデンドリマー中にナノ粒子をカプセル化することが可能な条件下で封止混合物を基板上に適用する工程であって、それによって封止層が形成される、工程

を含む。

【0109】

この方法の1つの態様において、デンドリマーは、以下の1つまたは複数を含むデンドリマーまたは超分岐ポリマーである：第二級アミン(-NH-)または第一級アミン(-NH₂)基、ヒドロキシル基(-OH)、カルボン酸(-COOH)、-COONH₂、-COCl、Cl、BrまたはIまたはF、チオール(SH)、またはより好ましくは、アミンまたはヒドロキシル基。これらの基、例えばアミンまたはヒドロキシル基は、(-COOH)、(-COHal)；または(-COOC₁₋₂₀アルキル)の1つまたは複数を含む分子に結合されて修飾されたデンドリマーを提供し得る(式中、Halは、I、Br、ClおよびFから選択される)。

【0110】

この方法の例示的態様において、デンドリマーは、ポリ(アミドアミン)(PAMAM)、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリ(プロピレンイミン)(PPI)、およびポリプロピレンイミドトリアコンタアミンデンドリマー(DAB)およびFrechetデンドリマーから選択される。

【0111】

10

20

30

40

50

この態様において使用されるカプセル化材料は、以下の1つまたは複数をさらに含み得る：有機重合性化合物、無機重合性化合物、水溶性の重合性化合物、有機溶媒可溶性の重合性化合物、生体ポリマー、合成重合性化合物、モノマー、オリゴマー、界面活性剤および/もしくは有機化合物（架橋性化合物である）、溶媒または溶媒の混合物。有機重合性化合物が用いられる場合、この有機重合性化合物は、好ましくは、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレートまたはブチルアクリレート、またはそれらの任意の混合物から選択される。

【0112】

上で説明されているように、ナノ粒子のカプセル化は、架橋性化合物の存在下で実施され得る。この方法のいくつかの態様において、架橋性化合物は、例えば、メルカプト基、エポキシ基、アクリル基、メタクリレート基、アリル基、ビニル基および/またはアミノ基を含む。そうすることによって、架橋された dendrimer でカプセル化されたナノ粒子が形成され得る。加えて、dendrimer でカプセル化されたナノ粒子間の連結はまた、dendrimer / dendron の表面基と共に「リンカー単位」を形成する架橋性化合物であるクロスリンカーを介して達成され得る。架橋性化合物は、例えば、以下に定義されるようなリンカー単位を含む、モノマーまたはオリゴマーまたは化合物である。dendrimer でカプセル化されたナノ粒子間の連結または架橋は、例えば、dendrimer または dendron の表面基と架橋 / 架橋性化合物とを反応させることによって得られる。カプセル化工程の前に、架橋化合物（例えばPEGまたはシラン、例えば（3-アクリルオキシプロピル）メチルジメトキシシランまたはメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン）が dendrimer / dendron の外殻に結合され得る（例えば、dendrimer / dendron の表面基を介して）。したがって、dendrimer でカプセル化されたナノ粒子間の（架橋反応後の）架橋は、別個の dendrimer でカプセル化されたナノ粒子の表面基間の直接連結であり得る。あるいは、架橋は、架橋性化合物（ほんの数例を挙げると、例えば、二官能化合物、モノマーまたはPEG）によって「媒介」され得る。ここで、本発明において使用される dendrimer が光硬化性であってもよいことに留意されたい。そのような dendrimer の例は、第3.0世代のPAMAM dendrimer であり、それには様々な長さのポリエチレングリコール（PEG）鎖（MW=1500、6000、または12000 g mol^{-1} ）が結合されることができ、得られたPEG化PAMAM dendrimer がアクリレート基とさらに結合して、光反応性 dendrimer マクロモノマーを生成することができる（Desai et al., *Biomacromolecules* 2010 March 8; 11(3): 666-673について参照のこと）。光硬化性 dendrimer の別の例は、光架橋性ポリ（グリセロール - コハク酸）-co-ポリ（エチレングリコール） dendrimer （第一世代（G1）の樹状ポリマー（Degoricija et al. *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, May 2007, Vol. 48, No. 5, pages 2037-2042に記載されている[G1]-PGLSA-MA)2-PEG）である。

【0113】

dendrimer 分子の連結は、イオン性相互作用もしくは双極子 - 双極子相互作用または金属イオン錯体形成などの非共有結合を介して得ることもできる。「リンカー単位」または「クロスリンカー単位」は、適切なスペーサー単位（例えば、架橋化合物）によって、dendrimer 分子に結合され得る。好ましくは、「リンカー単位」は、チオール基、ジスルフィド基、アミノ基、イソシアニド基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、キレートポリエーテルまたはカルボキシル基から選択される。dendrimer 分子内で、リンカー単位は、同じタイプであっても異なるタイプであってもよい。この開示に沿って、用語「架橋性化合物」は、本発明において使用される場合、カプセル化材料（例えば、dendrimer または硬化性モノマーもしくはオリゴマー）と反応することができる2つの反応性基（または連結単位）を有し、かつ、例えば、特に限定されないが、メルカプト基、エポキシ基、アクリル基、メタクリレート基、アリル基、ビニル基、アミノ基、チオール基、ジスルフィド基、イソシアニド基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、キレートポリエーテルまたはカルボキシル基などの少なくとも2つの反応性基を含む、任意の化合物を包含する。dendrimer をカプセル化材料として使用し得る態様に戻ると、本

10

20

30

40

50

発明のバリアスタックを製造するそれぞれの方法はまた、封止混合物に表面修飾化合物を加える工程をさらに含み得る。表面修飾化合物は、例えば、シランであり得る。

【0114】

1つまたは複数の基板を提供する本発明の方法の態様において、1つまたは複数の基板を形成する工程を含み得る。

【0115】

また、該方法のこれらの態様において、存在するならば、重合性化合物の条件および/または濃度は、典型的には、重合性化合物が反応性ナノ粒子の表面に固定化されるように選択される。典型的な態様において、封止混合物は、コンフォーマル成膜によって基板上に適用される。封止混合物は、特に限定されないが、スピニング、スクリーン印刷、WebFlight法、スロットダイ、カーテングラビア、ナイフコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディップコーティング、プラズマ重合または化学蒸着(CVD)法を含む、任意の好適なコンフォーマル成膜法によってバリア層上に適用され得る。

10

【0116】

この態様において、封止層は、基板上に被着した後で、通常、重合性化合物の重合または架橋性化合物の架橋を起こさせる条件に曝露される。重合を起こさせる条件は、特に限定されないが、UV照射またはIR照射、電子線硬化、プラズマ重合(重合性化合物の硬化または架橋性化合物の架橋のため)を含み得る。この方法の1つの態様において、形成される1つまたは複数の封止層は、 dendrimer でカプセル化された反応性ナノ粒子から少なくとも本質的に構成される。本発明の方法の態様の典型的な態様において(使用されるカプセル化材料のタイプに関わらず)、該方法は、例えば重合によるカプセル化の前に、封止混合物の超音波処理を実施する工程を含む。超音波処理は、任意の好適な時間(実験的に決定されることができ)、例えば、少なくとも約30分間実施される。

20

【0117】

当該製造方法において、ナノ粒子は、有機溶媒中に分散されたナノ粒子を含むコロイド分散物中で使用され得る。カプセル化化合物は、極性有機溶媒中に存在し得、かつ/またはナノ粒子は、溶媒、好ましくは極性有機溶媒中に懸濁される。1つの単なる事例において、極性有機溶媒は、モル比が1:3のイソプロパノールと酢酸エチルとの混合物を含む。本発明のバリアスタックを製造する方法の態様において、工程(i)のカプセル化材料とナノ粒子とを混合する工程は、乾燥形態で約20重量%以下のカプセル化材料と乾燥形態で80重量%のナノ粒子(重量比1:4以下)とを混合する工程を含む。いくつかの態様において、カプセル化材料は、1:5以下の重量比でナノ粒子と混合される。上述される方法の工程(i)でそのように得られた封止混合物は、10%(w/v)以下のカプセル化材料を含み得る。いくつかの態様において、封止混合物は、約5%(w/v)のカプセル化材料を含む。

30

【0118】

当業者が本発明の開示から容易に理解するように、本明細書に記載される対応する典型的な態様と実質的に同じ機能を果たすかまたは実質的に同じ結果を達成する現存のまたは後に開発される他の組成物、手段、使用法、方法または工程を、同様に本発明に従って利用してもよい。

【0119】

例示的な態様

本発明のバリアスタック設計の典型的な態様は、官能化ナノ粒子の1つまたは複数の封止層を、平坦化されているかまたは平坦化されていない(伸縮性または非伸縮性の)プラスチック基板上に形成する工程を含む。例えば、官能化ナノ粒子は、官能化ナノ粒子層として基板上に被着し得る、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子および/または有機種で官能化されたナノ粒子から構成される。官能化ナノ粒子は、基板の細孔内に入り込んで(例えば、水蒸気(水分)および/または酸素の透過に対する)バリア特性を高めることができる。化学的に相互連結された有機ナノ粒子と無機ナノ粒子の組み合わせは、ガスの透過性が非常に低いコーティングをもたらす。ポリマーがナノ粒子上にカプセル化される場合、ポリマーとナノ粒子の重量比は、好ましくは、1:4以下、1:5以下、または1:6以下、1

40

50

:9以下、または1:15以下、または1:19または1:19未満である。したがって、本発明において、カプセル化の有機種またはポリマー内容物の量は最小限に抑えられ、カプセル化は、部分的であることができる。1つの態様において、使用されるカプセル化材料は、2つの粒子間の結合強度を高め、かつ酸素および水分バリア特性を高める。カプセル化材料は、ナノ粒子の面積の50~90%だけであり、そのため、水分または酸素がカプセル化材料上に吸着され、ナノ粒子が酸素および水分と反応することができる。そのため、バリア層を通る透過全体が最小限に抑えられる。カプセル化されたナノ粒子層の厚さは、好ましくは、80 nm~数ミクロンの範囲、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、または9または10マイクロメートルである。ポリマーの低い量が使われる間、ナノ粒子はむしろ高い量で密封層に存在します。低い量のポリマーが使われる間、ナノ粒子はむしろ高い量でシーリング層に存在

10

【0120】

本発明の顕著な特徴は、以下を含む。

【0121】

多孔質ポリマー含量は、ナノ粒子封止層中で非常に低く、各ナノ粒子は、有機材料またはポリマーまたはモノマー、 dendrimerまたは有機金属化合物で少なくとも部分的にカプセル化されている。しかしながら、ナノ粒子の充填密度は非常に良好であり、ナノ粒子間の結合強度は優良であり、試験した本発明のバリアスタックの剥離強度はASTM基準を満たした。

【0122】

被験試料について、39 および90%の相対湿度において、単一のナノ粒子層のバリア特性は $10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ ~ $10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ であり、多層ナノ粒子層は $10^{-4} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ 未満を達成し得る。周囲環境においては、試験した単一のバリア層についての酸素バリア特性は $10^{-3} \text{cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ であり、試験した多層バリアスタックでは $10^{-4} \text{cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ である。

20

【0123】

多層ナノ粒子層は、コーティングの欠陥および/または表面の欠陥を閉塞し、かつバリア特性を大きく高めることができる。加えて、第一のナノ粒子封止層は、水分バリアであり得、第二のナノ粒子層は、酸素バリアであり得る。

【0124】

例示的な態様の引張試験 (ASTM D882) は、PET基板上に形成された単一のナノ粒子バリア層の伸縮性 (または伸長) が5%未満の軸歪みであり、引張試験の前後の水分バリア特性が39 および90%の相対湿度で $0.02 \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ 未満であることを示す。

30

【0125】

上記と一致して、官能化ナノ粒子層 (ナノ層) は、ナノ多層であることができる。これらの官能化ナノ多層は、バリア層として作用することができ、かつまた、UV遮断層、反射防止層としても作用し、接着、伸縮性、耐候性および光学特性を含む機械特性を高めることができる。

【0126】

例えば、第一の官能化ナノ粒子層は、欠陥封止層および反射防止層であることができ、第二層は、UV遮断層であることができ、そして、第三層は光抽出層であり得る。したがって、1つのバリアスタックにおいて、多機能特性を得ることができる。例えば、一つの態様において、欠陥封止層は、ポリマーでカプセル化されたチタンナノ粒子、亜鉛ナノ粒子、シリカまたは中空シリカ粒子から構成され得る。これらの (ポリマーでカプセル化された) 粒子を使用して、スタックのバリア特性を高め、UV光を遮断し、かつ、可視領域において反射防止特性を有することができる。

40

【0127】

官能化ナノ粒子層またはナノ多層
基板材料

本発明のベース基板に使用し得る材料には、有機ポリマーと無機ポリマーの両方が含まれる。ベース基板を形成するために好適な有機ポリマーの例としては、セロハン、ポリ(1

50

-トリメチルシリル-1-プロピン)、ポリ(4-メチル-2-ペンチン)、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリレートおよび酸化ポリジメチルフェニレンなどの高い透過性ポリマーと低い透過性ポリマーの両方が挙げられるが、これらに限定されない。また、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ナイロン、ニトロセルロース、セルロースまたはアセテートなどの微小多孔質およびマクロ多孔質ポリマーを使用してもよい。本発明において好適な無機ポリマーの例としては、シリカ(ガラス)、ナノクレイ、シリコーン、ポリジメチルシロキサン、ビスシクロペンタジエニル鉄、ポリホスファゼンおよびそれらの誘導体が挙げられる。ベース基板は、また、有機ポリマーおよび/または無機ポリマーの混合物または組み合わせを含むかまたはそれらから構成され得る。これらのポリマーは、透明、半透明または完全に不透明であることができる。

10

【0128】

表面調製

実験パートで用いられる基板は、イソプロピルアルコール(IPA)ですすいで、窒素で風乾させる。これらのプロセスは、表面のマクロスケールの吸着粒子を除去するのに役立つ。アセトンおよびメタノールによる洗浄またはすすぎは望ましくない。窒素で風乾させた後、基板を 10^{-1} mbarの圧力の真空オープン内に置き、吸収された水分または酸素を脱気する。炭化水素オイルが真空ポンプから真空オープンに逆流するのを防ぐために、真空オープンにフォアライトトラップを取り付ける。脱気プロセスの直後に、基板をプラズマ処理チャンパー(例えば、ULVAC SOLCIET Cluster Tool)に移す。表面の汚染物質を除去するために、RFアルゴンプラズマを使用してバリアフィルムの表面に低エネルギーイオンを衝突させる。チャンパー内の基準圧は、 4×10^{-6} mbar未満に維持した。アルゴン流量は70sccmである。RFパワーを200Wに設定し、最適な処理時間は、表面条件に応じて通常5~8分間である。

20

【0129】

官能化ナノ粒子層

ナノサイズの方法(本明細書においてナノ材料とも呼ぶ)を使用する上で、表面修飾は重要項目である。その表面によって、ナノサイズの方法が従来の非ナノ材料よりも大いに有用なものになる。材料のサイズが小さくなるにつれて、その表面对容量比は増加する。これは、表面官能化技術によってナノ材料の特性を修飾する大きな利点である。官能化ナノ粒子は、ナノ粒子表面のポリマーによるカプセル化および有機化学種で不動化されたナノ粒子を含む。非共有(物理)結合および共有(化学)結合を含む官能化技術を、ナノ粒子に適用することができる。いくつかの利用可能な方法がある。超音波キャビテーションは、ナノサイズの粒子を溶媒中に分散させるために使用することができる。

30

【0130】

共有官能化は広く調査されており、小分子、ポリマーおよび無機/有機化学種を有する多くの修飾されたナノ材料が製造されてきた。ナノ材料はかなり小さいが、分子よりは遥かに大きいので、これらの小さい粒子の表面を修飾するために有機分子を使用することができる。ナノ粒子の形状およびサイズを制御する以外に、ナノ材料の表面を有機化学によって制御することがバリアスタック設計において重要な役割を果たしてきた。

40

【0131】

凝集を避けるために、界面活性剤、ポリマー界面活性剤またはポリマーを用いて、合成の間またはその後ナノ粒子の表面を不動化またはカプセル化する。一般的に、静電反発または立体反発を使用してナノ粒子を分散させ、これらを安定なコロイド状態に維持することができる。また、界面活性剤またはポリマーをナノ材料上に化学的に固定または物理的に吸着させて、層安定化および特定の官能化をもたらすことができる。

【0132】

一つの態様において、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子の調製のための方法を以下に説明する。

50

【0133】

市販の表面官能化ナノ粒子を、所望の用途にしたがって選択することができる。表面官能化ナノ粒子の実例としては、特に限定されないが、エタノール中における1-メルカプト-(トリエチレングリコール)メチルエーテルで官能化した亜鉛ナノ粒子の、分散剤を有するコロイド分散物；1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート中における酸化アルミニウムNanoDur（商標）X1130PMAが50%のコロイド分散物；1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート中における酸化亜鉛NanoArc（登録商標）ZN-2225が40%の、分散剤を有するコロイド分散物；、1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート中における酸化亜鉛NanoTek（登録商標）Z1102PMAが50%の、分散剤を有するコロイド分散物が挙げられる。シラン化合物の例としては、特に限定されないが、アルカリシラン、アミノシラン、エポキシシラン、およびメタクリルシランが挙げられる。

10

【0134】

ポリマーコーティングは、例えば、逆混合の不連続相中、現場重合型のモノマーまたはプレポリマーを用いて、共有結合または物理的結合を介して、ナノ粒子コア上に構築することができる。そのようにして得られた、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子は、約20nm～約1000nmの範囲のサイズを有し得る。

【0135】

1つの態様において、上記の表面官能化された酸化アルミニウム（NanoDur）ナノ粒子（20ml）を、酢酸エチル（10ml）、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（10ml）および界面活性剤（0.5重量%）と混合する。THINKY ARE-250ミキサー（INTERTRONICS, Oxfordshire, United Kingdomから入手可能）を使用して、上記溶液の混合を行うことができる。超音波処理時間は、典型的には、28分で2時間である。その後、モノマーを、全溶液の0.5重量%～6重量%加えることができる。超音波処理は、典型的には、2時間～12時間行われることができる。超音波処理プロセスの間に、モノマーを溶媒中で希釈し、ナノ粒子上に吸着させかつ化学的に固定させる。

20

【0136】

コーティングプロセスは、例えば、スピンコーティング、インクジェット印刷、スロットダイコーティング、グラビア印刷または当業者に公知の任意の他のウェットコーティングプロセスによって行われることができる。次に、モノマーを、UV下または熱硬化もしくはEB硬化プロセスで硬化させる。

30

【0137】

官能化ナノ粒子は、基板の孔または欠陥に効果的に入り込み、欠陥を閉塞することができる。そして、これらはまた、官能化ナノ粒子封止層中のナノ粒子間の結合強度を向上させる。ナノ粒子コーティングの高い充填密度は、基板フィルム上への好適な官能化技術によって得られる（50nm～数ミクロンの範囲のコーティング厚）。官能化ナノ粒子の封止層の厚さは、プラスチック基板の表面に存在する欠陥のタイプに基づいて決定され得る。

【0138】

好ましい態様において、金属または金属酸化物粒子のポリマーでコーティングされたナノ粒子ならびに金属および金属酸化物を含む有機種で不動態化されているナノ粒子の大部分は、10～50nmの直径および200nm以下の長さを有する棒状である。粒子の直径およびサイズは、これらが最終コーティングの透過度に影響しないように選択され得る。ナノ粒子の充填密度は、ナノ粒子の形状およびサイズ分布によって決定される。そのため、効果的なバリア特性ならびに酸素および水分との相互作用のための表面ナノ構造を正確に制御するために、異なる形状およびサイズのナノ粒子を使用することが有利であり得る。

40

【0139】

また、ポリマーでカプセル化されたカーボンナノチューブ（CNT）/炭素粒子、グラフェンナノシートまたはグラフェンフレークを使用して、酸素および水分と反応させることもできる。典型的には、水および酸素分子を吸収および保持する能力を高めるために、大量の吸収剤粒子を用いることが有利である。

【実施例】

50

【0140】

実験の詳細および結果

ポリマーでカプセル化されたナノ粒子層（図5および6を参照のこと） - 表面トポグラフィ

1つの例として、IPA：酢酸エチル（5:15mlの比）の溶媒混合物を混合し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（10ml）を加える。界面活性剤Dow Corning（登録商標）FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、溶液を混合する。次に、UV硬化性アクリレートモノマー（Addison Clear Wave）- 3mlを上記混合物に加える。混合物を超音波処理で2時間維持する。表面官能化ナノ粒子「1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化アルミニウム、NanoDur（商標）X1130PMA」- 20mlを溶媒/モノマー混合物に加え、次に、混合物を数時間超音波処理した。次に、得られた混合物をスピンコーティングし、硬化した。製剤化を不活性ガス環境下で行った。一連の実験を異なるナノ粒子の混合物を用いて実施し、プレーンPETポリマー基板の上にスピンコーティングした。図5および図6は、コーティングされた、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子の表面形態を示しており、図5Aは、幅300mmおよび長さ300mmを有するポリエチレンテレフタレート（PET）基板の上に形成された、ポリマーでカプセル化された20~30nmのサイズを有する酸化アルミニウムナノ粒子（NanoDur（商標）X1130PMA）を示しており、図5Bは、ポリマーでカプセル化された40~80nmのサイズを有する酸化アルミニウムナノ粒子を示しており、透過度が95%であり、ナノ粒子封止層の厚さが350nm~400nmの範囲であり、図6Aは、カプセル化の前のポリマー溶液中に分散された酸化アルミニウム（NanoDur（商標）X1130PMA）ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示しており、図6Bは、PET基板の上に被着した、ポリマーでカプセル化された酸化アルミニウムナノ粒子の断面を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示しており、ならびに図6Cおよび6Dは、ピンセットによってスクラッチが付けられた、カプセル化された酸化アルミニウムナノ粒子の封止層のSEM画像を示している。ナノ粒子にスクラッチを付けることは2つの目的を果たした。第一に、各ナノ粒子がポリマーによって個々にカプセル化されていることを実証する（図6C）。第二に、SEM画像において、ナノ粒子層の断面を観察することができる（図6D）。

【0141】

態様1

1. プラスチック基板-PET
2. 1種類のナノ粒子を有する、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層

【0142】

ナノ溶液の調製：溶媒IPA：酢酸エチル（5:15ml比）を混合し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（10ml）を加え、次に、界面活性剤Dow Corning（登録商標）FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合する。次に、UV硬化性アクリレートモノマー（Addison Clear Wave）-（3ml）を上記混合物に加える。混合物を超音波処理で2時間維持する。表面官能化ナノ粒子「1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化アルミニウム、NanoDur（商標）X1130PMA」- 20mlを溶媒/モノマー混合物に加え、数時間超音波処理する。次に、上記混合物をスピンコーティングし、硬化した。製剤化を不活性ガス環境下で行った。一連の実験を異なるナノ粒子の混合物を用いて実施し、スピンコーティングまたはスロットダイコーティング（ロールツーロールコーティング）によってPET基板の上に被着させた。

【0143】

態様2

1. プラスチック基板-PET
2. 2種類の異なるナノ粒子を有する、ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層

【0144】

ナノ溶液の調製：溶媒IPA：酢酸エチル（5:15ml）比を混合し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（10ml）を加え、次に、界面活性剤Dow Corning（登録商標）FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合する。次に、UV硬化性アクリレートモ

ノマー (Addison Clear Wave) - (3ml) を上記混合物に加える。混合物を超音波処理で2時間維持する。表面官能化ナノ粒子「1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化アルミニウム、NanoDur (商標) X1130PMA」 - 20mlを溶媒/モノマー混合物に加え、数時間超音波処理する。製剤化を不活性ガス環境下で行った。イソプロパノール中のバリウムチタンエチルヘキサノール - イソプロポキシドを使用して5% BaTiO₃を生成し、この混合物に3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび界面活性剤Dow corning FZ 2110を加え、2時間超音波処理する。次に、コーティングプロセス (スロットダイロールツーロールプロセス) の前に、THINKY ARE-250ミキサー (上記を参照のこと) を使用して、上記Al₂O₃混合物とBaTiO₃混合物を混合する。一連の実験を異なるナノ粒子の混合物を用いて実施し、これをスロットダイコーティングによってプレーンポリマー基板上に被着させた。

10

【0145】

態様3

1. プラスチック基板-PET
2. ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層1 (カプセル化された酸化アルミニウムナノ粒子およびカプセル化されたチタン酸バリウムナノ粒子を含む)
3. ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層2 (カプセル化された酸化亜鉛ナノ粒子およびカプセル化された酸化チタンナノ粒子を含む)

【0146】

ナノ溶液の調製: 溶媒IPA: 酢酸エチル (5:15ml比) を混合し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (10ml) を加え、界面活性剤Dow Corning (登録商標) FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合する。次に、UV硬化性アクリレートモノマー (Addison Clear Wave) - (3ml) を上記混合物に加える。混合物を超音波処理で2時間維持する。表面官能化ナノ粒子「1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化アルミニウム、NanoDur (商標) X1130PMA」 - 20mlを溶媒/モノマー混合物に加え、数時間超音波処理する。製剤化を不活性ガス環境下で行った。イソプロパノール中のバリウムチタンエチルヘキサノール - イソプロポキシドを使用して5% BaTiO₃を生成し、この混合物に3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび界面活性剤Dow corning FZ 2110をさらに加え、2時間超音波処理した。次に、封止層1を形成するコーティングプロセスの前に、THINKY-ARE 250ミキサー (上記を参照のこと) を使用して上記Al₂O₃混合物とBaTiO₃混合物を混合した。一連の実験を異なるナノ粒子の混合物を用いて実施し、プレーンポリマー (PET) 基板上への層1の被着をスロットダイコーティング (ロールツーロール) によって実施した。

20

30

【0147】

封止層2の形成のために、1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化亜鉛、NanoTek (登録商標) Z1102PMA、分散剤を有するコロイド分散物 20mlを使用し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (10ml) を加え、界面活性剤Dow corning FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合した。次に、UV硬化性アクリレートモノマー (Addison Clear Wave) - (3ml) を上記混合物に加えた。混合物を超音波処理で2時間維持した。製剤化を不活性ガス環境下で行った。イソプロパノール中のチタンを使用して、5%の酸化チタンを生成し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、次に、ドープした界面活性剤Dow corning FZ 2110を加えた。この混合物を2時間超音波処理した。コーティングプロセスによって封止層2を形成する前に、Thinky ARE-250ミキサーを使用して上記ZnO混合物とTiO₂混合物を混合した。

40

【0148】

態様4

1. プラスチック基板-PET
2. ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層1 (カプセル化されたAl₂O₃ナノ粒子およびカプセル化されたBaTiO₃ナノ粒子を含む)
3. ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層2 (カプセル化された酸化亜鉛ナノ粒子お

50

よびカプセル化された酸化チタンナノ粒子を含む)

4. ポリマーでカプセル化されたナノ粒子封止層3 (カプセル化された Al_2O_3 ナノ粒子およびカプセル化された $BaTiO_3$ ナノ粒子を含む)

【0149】

ナノ溶液の調製：溶媒IPA：酢酸エチル（5:15ml比）を混合し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（10ml）および界面活性剤Dow corning FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合した。次に、UV硬化性アクリレートモノマー（Addison Clear Wave） - （3ml）を上記混合物に加えた。混合物を超音波処理で2時間維持する。表面官能化ナノ粒子「1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化アルミニウム、NanoDur（商標）X1130PMA」 - 40mlを溶媒/モノマー混合物に加え、数時間超音波処理した。製剤化を不活性ガス環境下で行った。イソプロパノール中のバリウムチタンエチルヘキサノ - イソプロボキシドを使用して5% $BaTiO_3$ を生成し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを加え、界面活性剤Dow corning FZ 2110をさらに加えて、2時間超音波処理した。次に、コーティングプロセスによって封止層1を形成する前に、Thinky ARE-250ミキサーを使用して、上記 Al_2O_3 混合物と $BaTiO_3$ 混合物を混合した。

【0150】

封止層2の形成のために、1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%酸化亜鉛、NanoTek（登録商標）Z1102PMA、分散剤を有するコロイド分散物20mlを使用し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（10ml）を加え、界面活性剤Dow corning FZ 2110を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合した。次に、UV硬化性アクリレートモノマー（Addison Clear Wave） - 3mlを上記混合物に加えた。混合物を超音波処理で2時間維持した。製剤化を不活性ガス環境下で行った。イソプロパノール中のチタンを使用して5%の酸化チタンを生成し、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、次に、ドープした界面活性剤Dow corning FZ 2110を加えた。この混合物を2時間超音波処理した。コーティングプロセスによって封止層2を形成する前に、Thinky ARE 250ミキサーを使用して上記 ZnO 混合物と TiO_2 混合物を混合した。封止層3は、封止層1用に使用されたカプセル化された Al_2O_3 ナノ粒子とカプセル化された $BaTiO_3$ ナノ粒子から構成され、封止層1について記載されたコーティングプロセスを封止層3の形成のために繰り返した。

【0151】

【表1】

番号	構造	60°C&90% RHでのWVTR	周囲環境でのOTR	伸長	接着度 (ASTM D-3359)
1	態様1	$1 \times 10^{-2} g/m^2 \cdot 日$	$3 \times 10^{-3} cc / m^2 \cdot 日 \cdot atm$	3%未満	5
2	態様2	$10^{-2} g/m^2 \cdot 日$ 未満	$10^{-3} cc / m^2 \cdot 日 \cdot atm$ 未満	3%未満	5
3	態様3	$10^{-4} g/m^2 \cdot 日$ 未満	$10^{-4} cc / m^2 \cdot 日 \cdot atm$ 未満	3%未満	5
4	態様4	$10^{-4} g/m^2 \cdot 日$ 未満	$10^{-4} cc / m^2 \cdot 日 \cdot atm$ 未満	3%未満	5

WVTR：水蒸気透過率

OTR：酸素透過率

ASTM D-3359のとおり接着試験を実施し、その結果を表1に示している。

【0152】

伸縮性試験（ASTM D 882） - 結果

図7は、ロールツーロールプロセスのスロットダイコーティングによって調製した、ナノ粒子でコーティングされたPET試料についての引張応力負荷対軸歪みの曲線を示している。試料を0.5、1.0、3.0、5.0および10.0%の軸歪みに供し、軸歪みを受けていない試料と比較した。弾性域を0.6%以下の軸歪みと見なし、一方、0.6%を超えると非弾性域と見なす。SEM画像は、試料が5%以下の軸歪みを受けた場合に、ナノ粒子でコーティングされた表面にクラックの形成がないことを示している。10%の軸歪みを受けた試料は、図8に示されているように、ナノ粒子でコーティングされた表面に視認可能なクラックを示している。図9に示されているように、試料が10%の軸歪みを受けた（約2%の透過度の変化を示す）以外は、引張の前後に試料の透過度に変化は認められない（190nm～1100nmの範囲の波長）。伸縮した試料についてのX-カット剥離試験後に撮影した光学画像は、図10に示されているように、極めて良好な接着性を示す（5B、コーティングの剥離なし）。

【0153】

図11のSEM顕微鏡写真は、10%の軸歪みを受けた試料がナノ粒子でコーティングされた表面だけでなくPET中にもクラックの形成を示したことを示している。PET基板製造業者のデータシートは、5%のゲージ長（2つの固定端間の試料の長さ）を伸長するのに必要な力が10kgf/mm²であることを示している。実験データから、5%の歪みを生成するのに必要な力はおよそ313Nであり、これは実験結果と厳密に一致する（幅は25.2mmであり、厚さは125ミクロンである）。ナノ粒子封止層のコーティング厚がPETの厚さと比較して無視できるほど小さい（<500nm）ので、これは試料の断面積の計算では無視される。上記の結果から、実験的に観察された歪みが主にPETの伸長によって引き起こされることが結論付けられる。PET変形およびクラック形成は、接着したナノ粒子コーティングを変形させ、その中にクラック形成をもたらす。これらのクラッキングは、図9に示されているように、試料上の軸歪みが10%以上である場合に、可視領域で2%の透過度の低下を引き起こし得る。したがって、所望の歪み特性を有する好適な基板を選択することによって、バリアナノ粒子コーティングの伸縮性能は、5%超向上されることができる。

【0154】

態様5

1. プラスチック基板-PET
2. ポリマーでカプセル化されたナノ粒子層

【0155】

ナノ溶液の調製：溶媒プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートとシクロヘキサノンを1:1の比（10ml）で混合する。その後、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（3.5ml）および界面活性剤Dow Corning（登録商標）56（溶媒ベース系中の微細気泡の除去に典型的に使用され、かつ平滑剤として作用するシロキサン添加剤、溶液の総重量の0.5%）をさらに加え、反応混合物を混合する。次に、UV硬化性モノマー1,6-ヘキサジオールジアクリレート（Sigma Aldrich - 8ml）を上記混合物に加え、得られた混合物を超音波処理で2時間維持する。次に、表面官能化ナノ粒子の酸化亜鉛NanoTek（登録商標）Z1102PMA（1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50% - 20ml）を溶媒/モノマー混合物に加え、数時間超音波処理する。次に、上記混合物をプラスチック（PET基板）上にスピンコーティングし、硬化する。一連の実験を異なるナノ粒子の混合物を用いて実施し、ナノ粒子を含有する反応混合物をスロットダイコーティングプロセス（R2R）によってプレーンポリマー基板上に被着させた。

【0156】

得られたバリアスタックは、60 & 90% RHで、 $1 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ 未満の水蒸気透過率（WVTR）を有した。

【0157】

透過率は、85%未満であった（PETの透過率に近い）。

【0158】

接着度は、ASTM標準5Bによって測定された。

【0159】

10

20

30

40

50

表面粗度は、15nm RMSであった。

【0160】

態様6

1. プラスチック基板-PET
2. デンドリマー/ポリマーでカプセル化されたナノ粒子コーティング

【0161】

ナノ溶液の調製：エチレンジアミンコアを有する第5世代のPAMAMデンドリマー（20mlのメタノールと混合した2.3g）をSigma Aldrichから得た。1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中の酸化アルミニウムナノ粒子（40重量%の濃度）をAlfa Aeser（Johnson and Mathey Company）から得た。

10

【0162】

溶媒プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートとシクロヘキサノン1:1比（10ml）で混合する。その後、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（3.5ml）を加え、次に、界面活性剤Dow corning 56を溶液の総重量の0.5%までさらに加え、混合する。次に、UV硬化性アクリレートモノマー（addition clear wave - 8ml）を上記混合物に加える。得られた混合物を超音波処理で2時間維持する。PAMAMデンドリマー（2.3ml）を混合物に加え、混合物を超音波処理で30分間維持する。表面官能化ナノ粒子「酸化アルミニウム、NanoDur（商標）X1130PMA（1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセタート中50%、20ml）を溶媒/モノマー混合物に加え、混合物をさらに30分間超音波処理する。次に、上記混合物をプラスチック基板上にスピンコーティングし、硬化する。製剤化を不活性ガス環境下で行った。

20

【0163】

得られたバリアスタックは、60 & 90%RHで、 $1 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{日}$ 未満のWVTRを有した。

【0164】

透過率は、85%未満であった（PETの透過率に近い）。

【0165】

接着度は、ASTM標準5Bによって測定された。

【0166】

表面粗度は、15nm RMSであった。

【0167】

本明細書における、以前に公開された文書の一覧または考察は、その文書が最先端技術の一部であるかまたは共通の一般知識であると認める必要は必ずしもないものとする。

30

【0168】

本明細書に例示的に記載された本発明は、本明細書において具体的に開示されていないいずれの要素、制限がない場合においても適切に実践され得る。したがって、例えば、用語「含む（comprising）」、「含む（including）」、「含有する（containing）」などは、広範に解釈されるべきであって、制限されないものとする。加えて、本明細書において用いられる用語および表現は、説明のための用語として使用されるものであって、制限するものではなく、そのような用語および表現の使用において、示されおよび記載されている特徴またはその一部のいずれの等価物も排除されないものとし、特許請求された本発明の範囲内で様々な改変が可能であることが認められる。したがって、本発明は、典型的な態様および任意の特徴によって具体的に開示されているが、開示されている本明細書に包含される本発明の改変および変形を当業者が用いることができること、そして、そのような改変および変形が本発明の範囲内であると考慮されることを理解すべきである。

40

【0169】

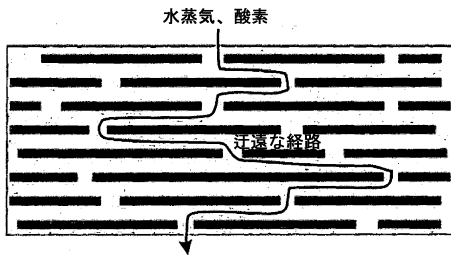
本発明は、本明細書において広範かつ包括的に記載されている。包括的な開示に含まれる、より狭義の種および亜属の各々も本発明の一部を形成する。属（genus）から任意の対象を除く条件または消極的制限を伴う本発明の包括的な記載が、除外されたものが本明細書において具体的に列挙されているか否かにかかわらずこれに含まれる。

【0170】

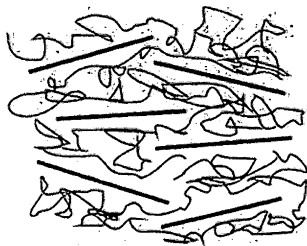
50

他の態様は、下記の特許請求の範囲内にある。また、本発明の特徴または局面がマーカッシュ群で記載されている場合、当業者であれば、本発明がそれによってマーカッシュ群の任意の個々のメンバーまたはメンバーの亜群でも記載されていることを認識するであろう。

【図 1】

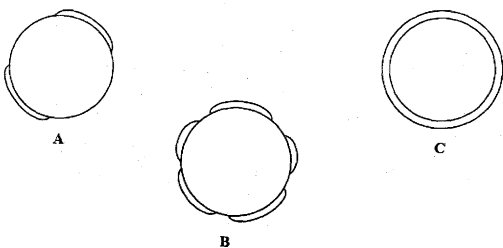


【図 2】



剥離されたポリマー-クレイナノコンポジット

【図 3】



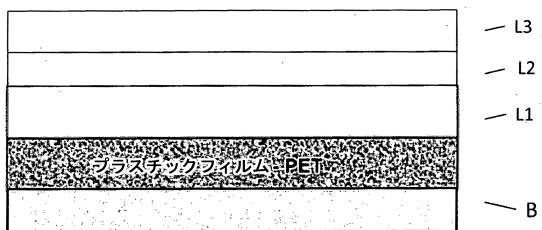
【図 4 A】



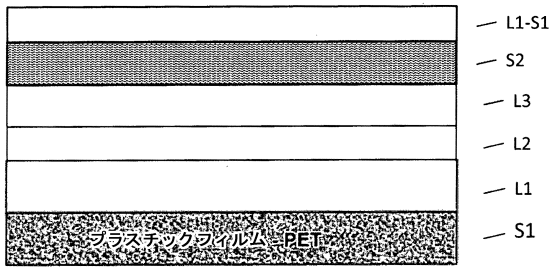
【図 4 B】



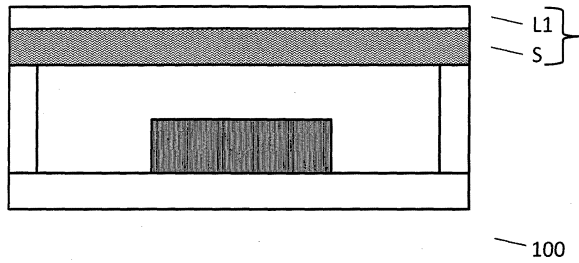
【図 4 C】



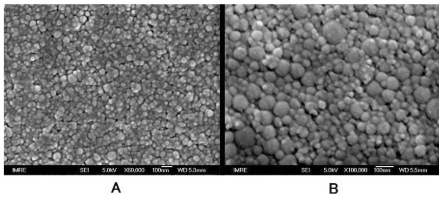
【図 4 D】



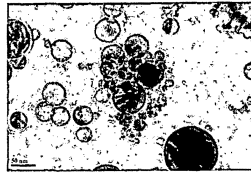
【図 4 E】



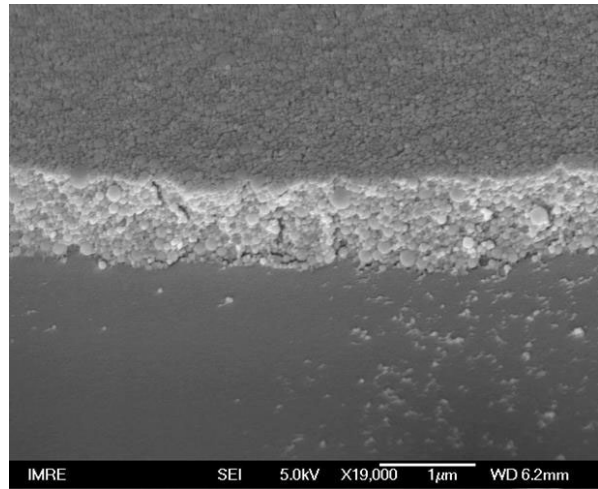
【図 5】



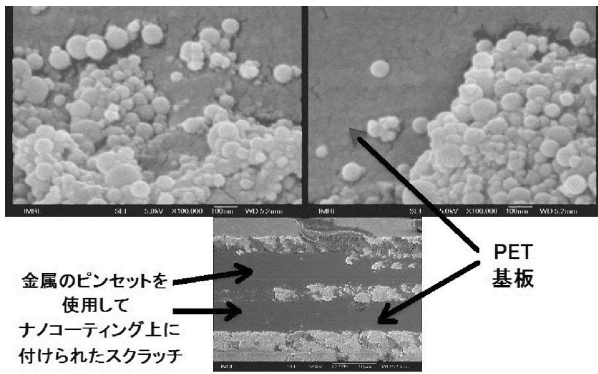
【図 6 A】



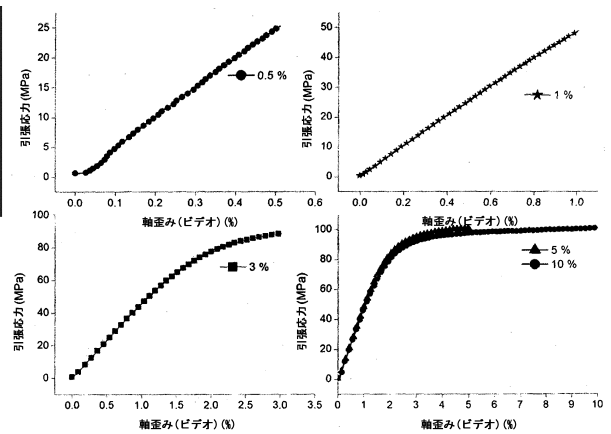
【図 6 B】



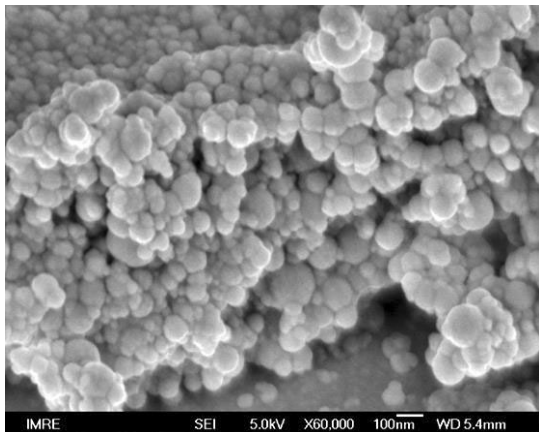
【図 6 C】



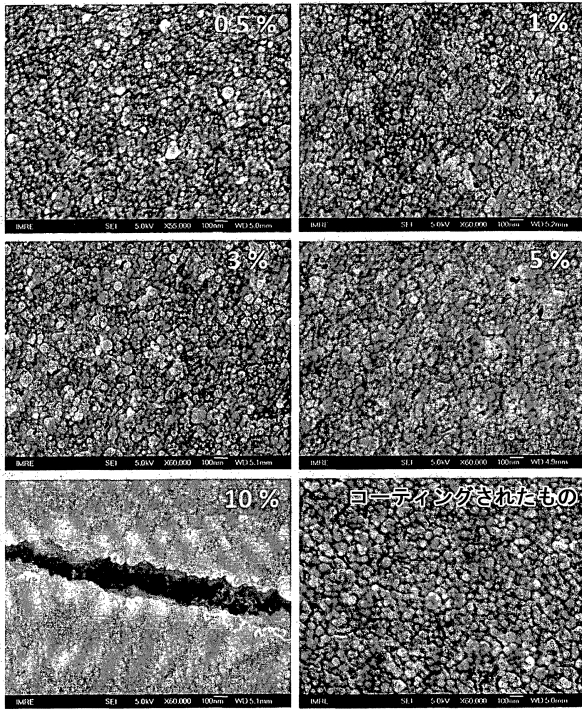
【図 7】



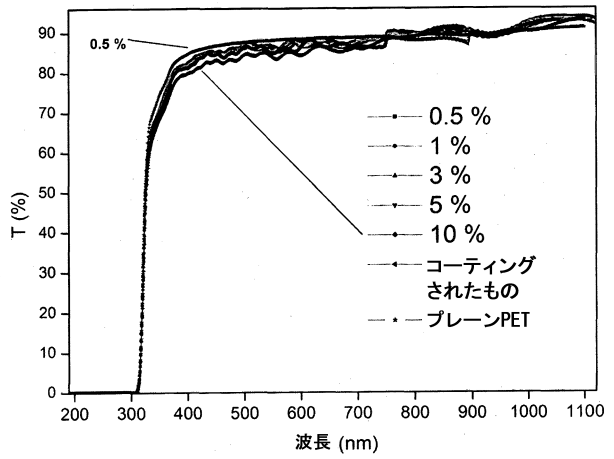
【図 6 D】



【図 8】



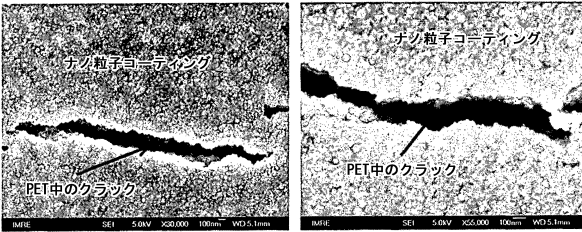
【図 9】



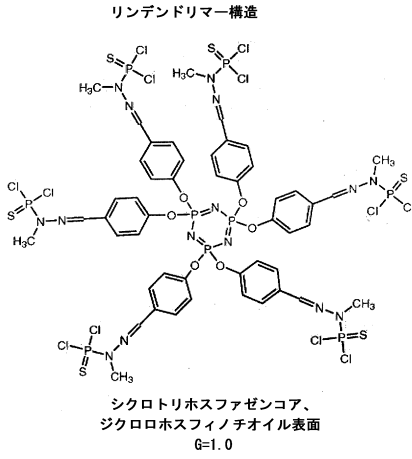
【図 10】



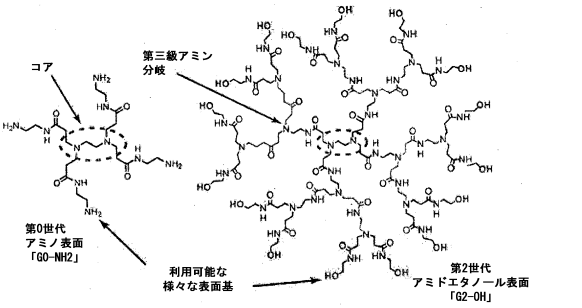
【図 11】



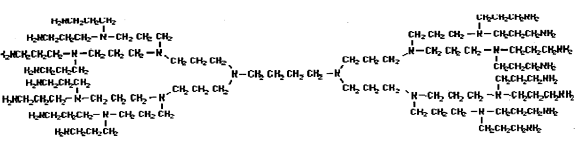
【図 12 C】



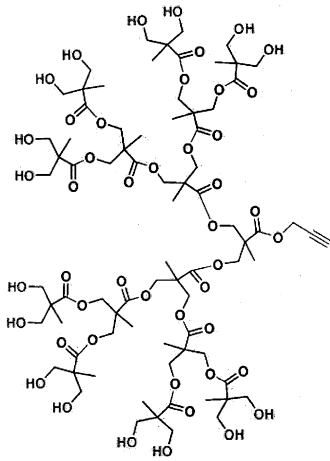
【図 12 A】



【図 12 B】



【 1 2 D】



フロントページの続き

- (74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一
- (74)代理人 100148699
弁理士 佐藤 利光
- (74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一
- (74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦
- (74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人
- (74)代理人 100114889
弁理士 五十嵐 義弘
- (74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥
- (72)発明者 ラマダス センチル クマール
シンガポール共和国 シンガポール カサフィナ ベドック サウス アベニュー 1 ブロック
2 1 3 # 0 1 - 0 3
- (72)発明者 シャンムガベル サラバナン
シンガポール共和国 シンガポール クレメンティ ウエスト ストリート 2 ブロック 7 1
1 # 0 7 - 2 0 7

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特表2010-511267(JP,A)
特開2011-037957(JP,A)
特開平7-225302(JP,A)
特開平8-118557(JP,A)
特開2012-031290(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 6 5 D 6 5 / 4 0
B 6 5 D 8 1 / 2 6
H 0 5 B 3 3 / 0 4