(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/136590 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054199

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 21 日(21.02.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-044947 2013 年 3 月 7 日(07.03.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 服部　昭子(**HATTORI Akiko**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 河上　洋(**KAWAKAMI Hiroshi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 向井　厚史(**MUKAI Atsushi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小田原　修一，外(**ODAHARA Shuichi** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

WO 2014/136590 A1

(54) **Title**: BARRIER LAMINATE AND GAS BARRIER FILM

(54) 発明の名称 : バリア性積層体およびガスバリアフィルム

(57) **Abstract**: This barrier laminate comprises at least one organic layer and at least one inorganic layer. The organic layer is formed from a polymerizable composition that contains a polymerizable compound, and this polymerizable compound contains a condensed polycyclic hydrocarbon structure. This gas barrier film is obtained by providing the above-described barrier laminate on a supporting body, and the supporting body contains a polymer that contains a cyclic olefin as a repeating unit structure.

(57) 要約:　バリア性積層体は、少なくとも１層の有機層と、少なくとも１層の無機層とを有し、前記有機層が、重合性化合物を含む重合性組成物から形成された層であり、前記重合性化合物が、縮合多環炭化水素構造を含む。ガスバリアフィルムは、支持体上に前記バリア性積層体が設けられ、前記支持体が、環状オレフィンを繰り返し単位構造として含む重合体を含む。

明　細　書

発明の名称 ： バリア性積層体およびガスバリアフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、バリア性積層体および前記バリア性積層体を含むガスバリアフィルムに関する。また、本発明は前記ガスバリアフィルムを含む画像表示用有機電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] ガスバリアフィルムは水蒸気や酸素などを遮断するフィルムとして、従来から有機電子デバイスの封止等に用いることが提案されている（例えば特許文献１および特許文献２）。ガスバリアフィルムは軽量でかつ可撓性があるため応用範囲も広く、さらに、ロールトゥロール（Ｒｏｌｌ　ｔｏ　Ｒｏｌｌ）方式での生産が可能であることから低コスト化が期待できる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１０－２２８４４６号公報

特許文献2：特開２０１２－２１３９３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、バリア性の高いバリア性積層体およびガスバリアフィルムの提供を課題とする。有機層および無機層を含むバリア性積層体を支持体であるプラスチックフィルム上に設けた構成を有するガスバリアフィルムにおいては、支持体とバリア性積層体の密着性がバリア性に影響しうる。本発明は、複屈折性の低い支持体として汎用されるプラスチックフィルムと組み合わせて用いた場合に、高いバリア性を有するバリア性積層体の提供も課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題の下での研究の過程で本発明者らは、上記のプラスチックフィル

ムと密着性の高いバリア積層体の構成を見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の（１）～（１３）を提供するものである。

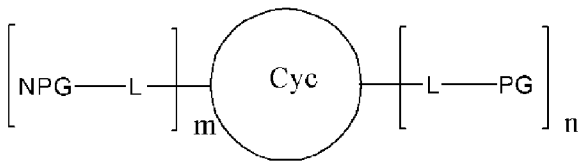
[0006] （１）少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層とを有するバリア性積層体であって、有機層が重合性化合物を含む重合性組成物から形成された層であり、重合性化合物が、縮合多環炭化水素構造を有する、バリア性積層体。

（２）無機層が、金属酸化物または金属窒化物を含む、（１）に記載のバリア性積層体。

（３）無機層が、珪素化合物またはアルミニウム化合物を含む、（１）または（２）に記載のバリア性積層体。

[0007] （４）重合性化合物が、以下の一般式（Ｉ）で表される化合物である（１）～（３）のいずれか一つに記載のバリア性積層体：

[化1]



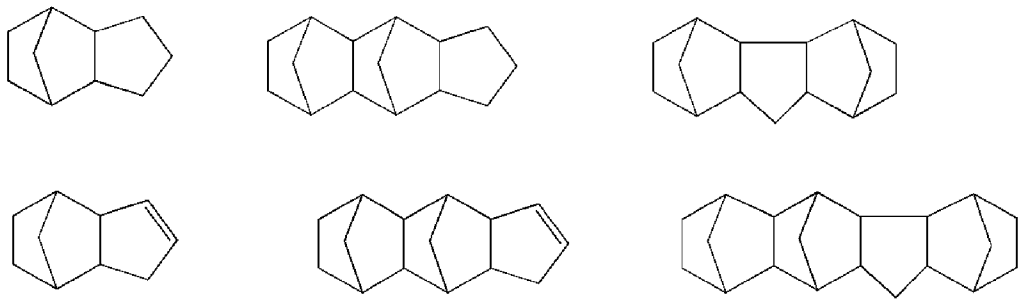
一般式（Ｉ）

式中、Ｃｙｃは縮合多環炭化水素残基を表し、Ｌはそれぞれ単独立に結合または２価の連結基を表し、ＰＧは重合性基を表し、ＰＧが複数存在する場合、ＰＧはそれぞれ独立に重合性基を表し、ＮＰＧは非重合性基を表し、ＮＰＧが複数存在する場合、ＮＰＧはそれぞれ独立に非重合性基を表し、ｎは１～４から選択される整数であり、ｍは０～４から選択される整数である。

（５）一般式（１）中の、ｎ個の－Ｌ－ＰＧ基が全て、縮合多環炭化水素構造中の１つの環に結合している（４）に記載のバリア性積層体。

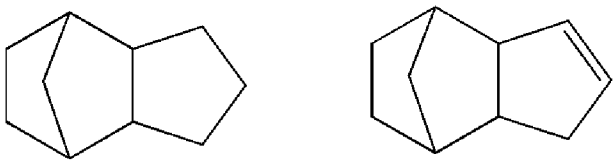
[0008] （６）縮合多環炭化水素残基が以下のいずれかの縮合多環炭化水素から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いて得られる残基である、（４）または（５）に記載のバリア性積層体。

[化2]



[0009] （７）縮合多環炭化水素残基が以下のいずれかの縮合多環炭化水素から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いて得られる残基である、（４）または（５）に記載のバリア性積層体。

[化3]



[0010] （８）無機層が、化学的気相成長法（ＣＶＤ）で成膜された、（１）～（７）のいずれか一つに記載のバリア性積層体。

（９）支持体上に、（１）～（８）のいずれか一つに記載のバリア性積層体が設けられ、支持体が、環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体を含むガスバリアフィルム。

（１０）支持体と少なくとも１層の有機層とが直接接している（９）に記載のガスバリアフィルム。

（１１）（９）または（１０）に記載のガスバリアフィルムを基板に用いたデバイス。

（１２）（９）または（１０）に記載のガスバリアフィルムを用いて封止したデバイス。

（１３）画像表示素子を含む（１１）または（１２）に記載のデバイス。

発明の効果

[0011] 本発明により、バリア性の高いバリア性積層体およびガスバリアフィルムが提供される課題とする。本発明により、特に、複屈折性の低い支持体と組み合わせて用いた場合でもバリア性の高いバリア性積層体が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機ＥＬ素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。本明細書において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの両方を含む意味で使用される。

[0013] （バリア性積層体）

バリア性積層体は、少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層を含むものであり、２層以上の有機層と２層以上の無機層とが交互に積層しているものであってもよい。

また、バリア性積層体は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、バリア性積層体を構成する組成が膜厚方向に有機領域と無機領域が連続的に変化するいわゆる傾斜材料層を含んでいてもよい。前記傾斜材料の例としては、キムらによる論文「Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｖａｃｕｕｍ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ａ Ｖｏｌ．２３ ｐ９７１－９７７（２００５ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｖａｃｕｕｍ Ｓｏｃｉｅｔｙ） ジャーナル オブ バキューム サイエンス アンド テクノロジー Ａ 第２３巻 ９７１頁～９７７ページ（２００５年刊、アメリカ真空学会）」に記載の材料や、米国公開特許２００４－４６４９７号明細書に開示してあるように有機領域と無機領域が界面を持たない連続的な層等が挙げられる。以降、簡略化のため、有機層と有機領域は「有機層」として、無機層と無機領域は「無機層」として記述する。

[0014] バリア性積層体を構成する層数に関しては特に制限はないが、典型的には２層～３０層が好ましく、３層～２０層がさらに好ましい。また、有機層お

よび無機層以外の他の機能層を含んでいてもよい。

[0015] （有機層）

有機層は、有機ポリマーを主成分とする有機層であることが好ましい。ここで主成分とは、有機層を構成する成分の第一の成分が有機ポリマーであることをいい、通常は、有機層を構成する成分の８０質量％以上が有機ポリマーであることをいう。

有機ポリマーとしては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステルおよびアクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂、あるいはポリシロキサン等の有機珪素ポリマーなどが挙げられる。有機層は単独の材料からなっていても混合物からなっていてもよく、サブレイヤーを有する積層構造であってもよい。この場合、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。また、上述したとおり、米国公開特許２００４－４６４９７号明細書に開示してあるように無機層との界面が明確で無く、組成が膜厚方向で連続的に変化する層であってもよい。

有機層は、好ましくは、重合性化合物を含む重合性組成物から形成されるものであり、より好ましくは重合性化合物を含む重合性組成物を硬化してなるものである。

[0016] （縮合多環炭化水素構造を有しない重合性化合物）

本発明のバリア性積層体は、後述の縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物を含む重合性組成物から形成された有機層を含む。

バリア性積層体は、縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物を含まない重合性組成物から形成された有機層を有していてもよく、その場合、縮合

多環炭化水素構造を有しない重合性化合物（他の重合性化合物）が用いられる。

重合性化合物は、好ましくは、ラジカル重合性化合物および／またはエーテル基を官能基に有するカチオン重合性化合物であり、より好ましくは、エチレン性不飽和結合を末端または側鎖に有する化合物、および／または、エポキシまたはオキセタンを末端または側鎖に有する化合物である。これらのうち、エチレン性不飽和結合を末端または側鎖に有する化合物が好ましい。エチレン性不飽和結合を末端または側鎖に有する化合物の例としては、（メタ）アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物、スチレン系化合物、無水マレイン酸等が挙げられ、（メタ）アクリレート系化合物および／またはスチレン系化合物が好ましく、（メタ）アクリレート系化合物がさらに好ましい。

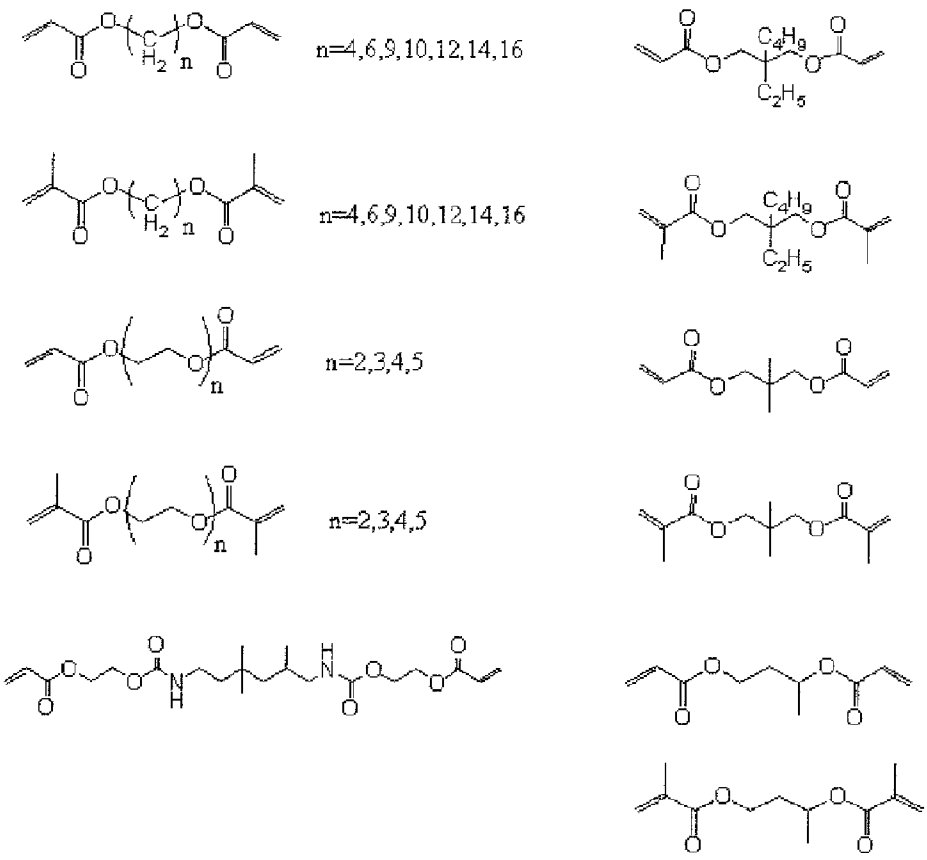
[0017] （メタ）アクリレート系化合物としては、（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートやポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が好ましい。

スチレン系化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、４－ヒドロキシスチレン、４－カルボキシスチレン等が好ましい。

[0018] 以下に、本発明で好ましく用いられる（メタ）アクリレート系化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

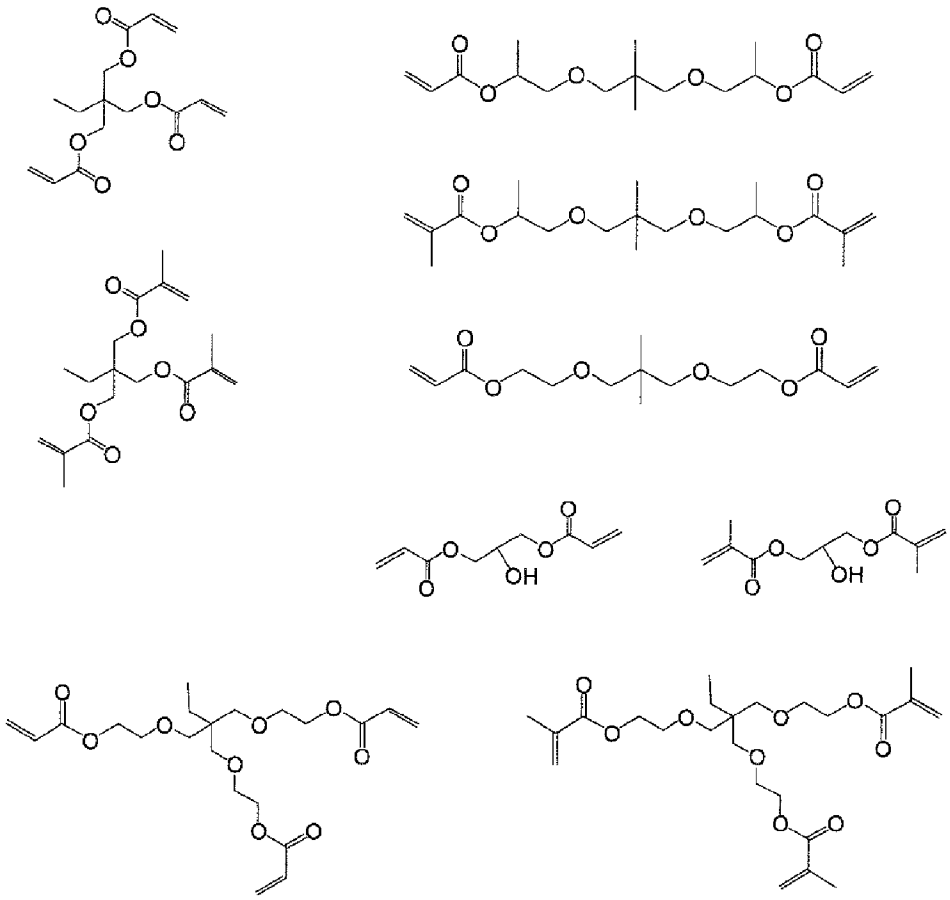
[0019]

[化4]



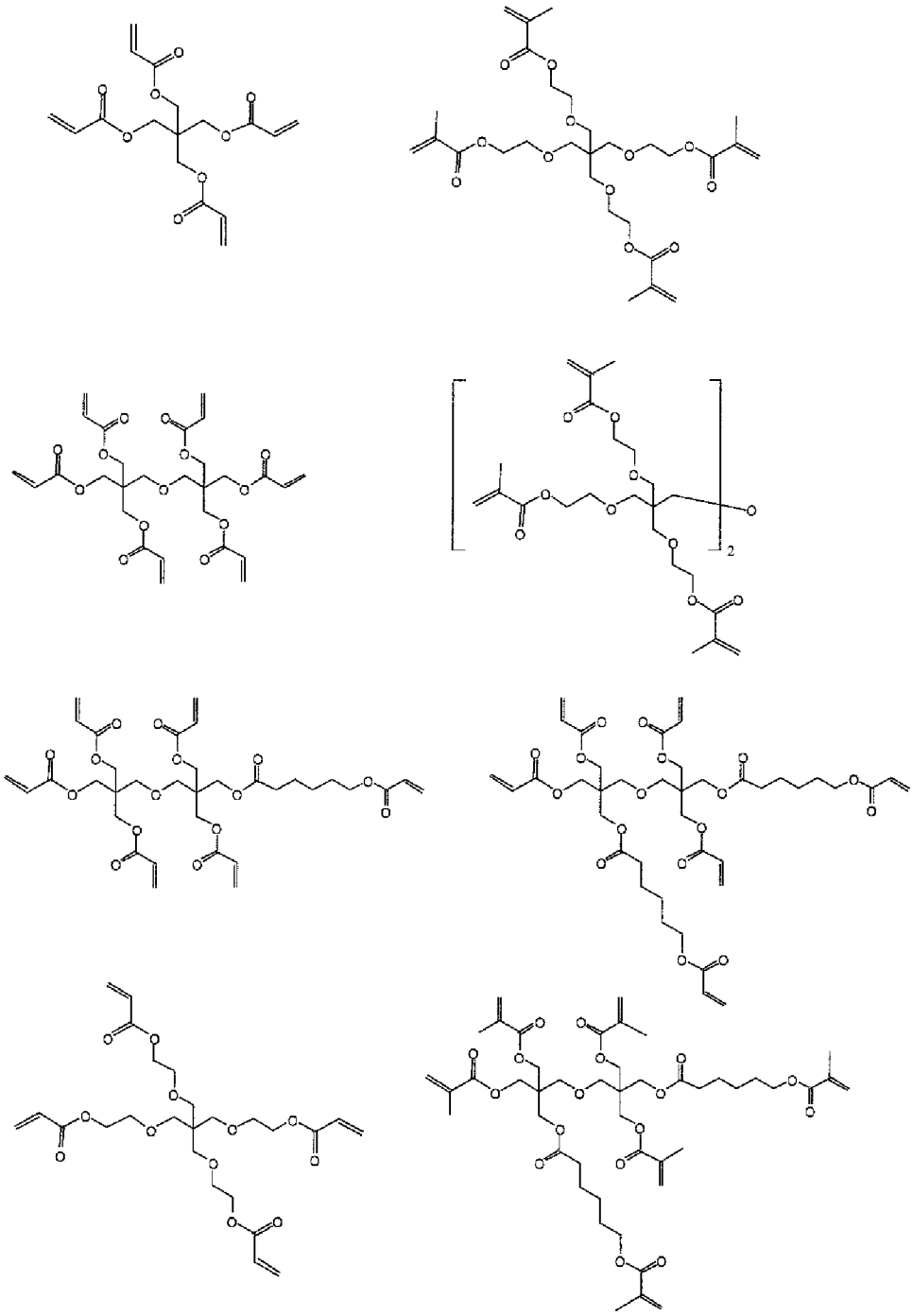
[0020]

[化5]



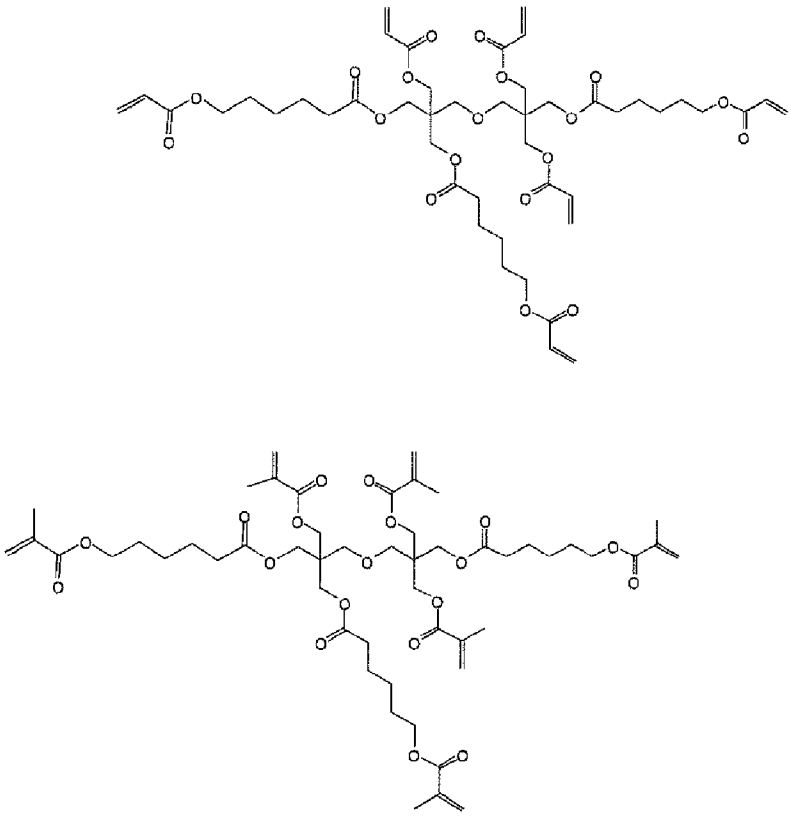
[0021]

[化6]



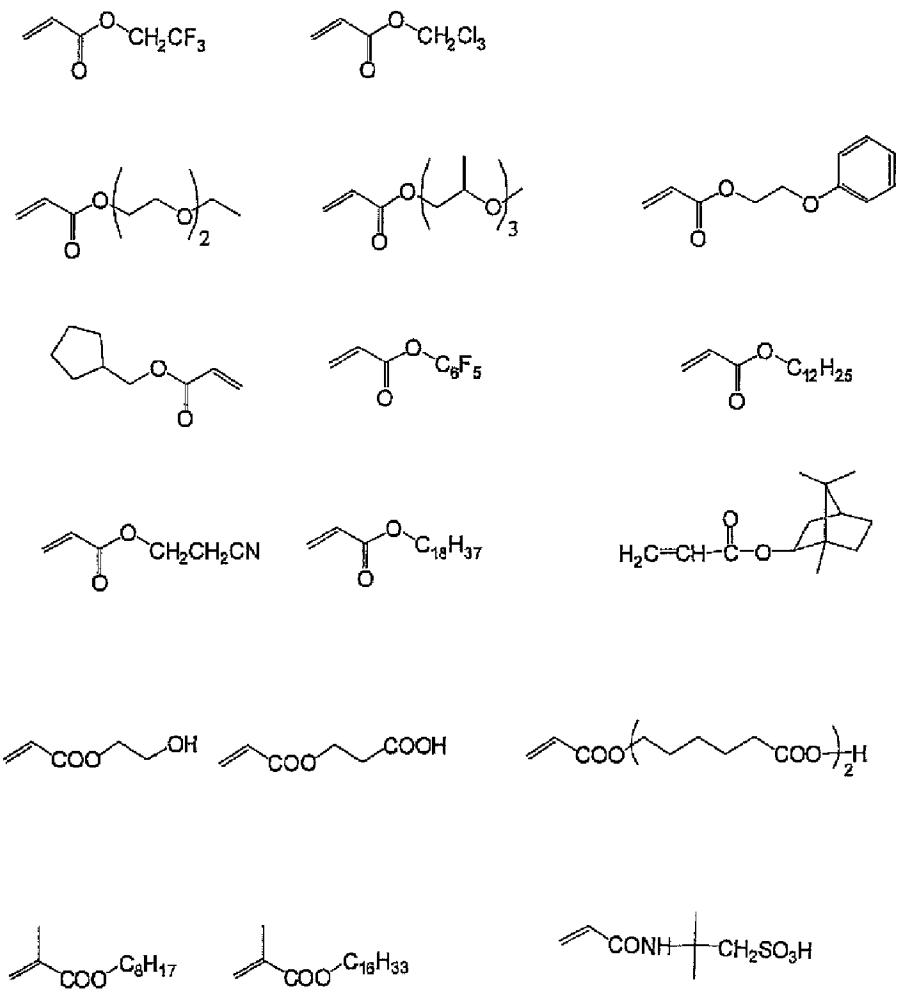
[0022]

[化7]



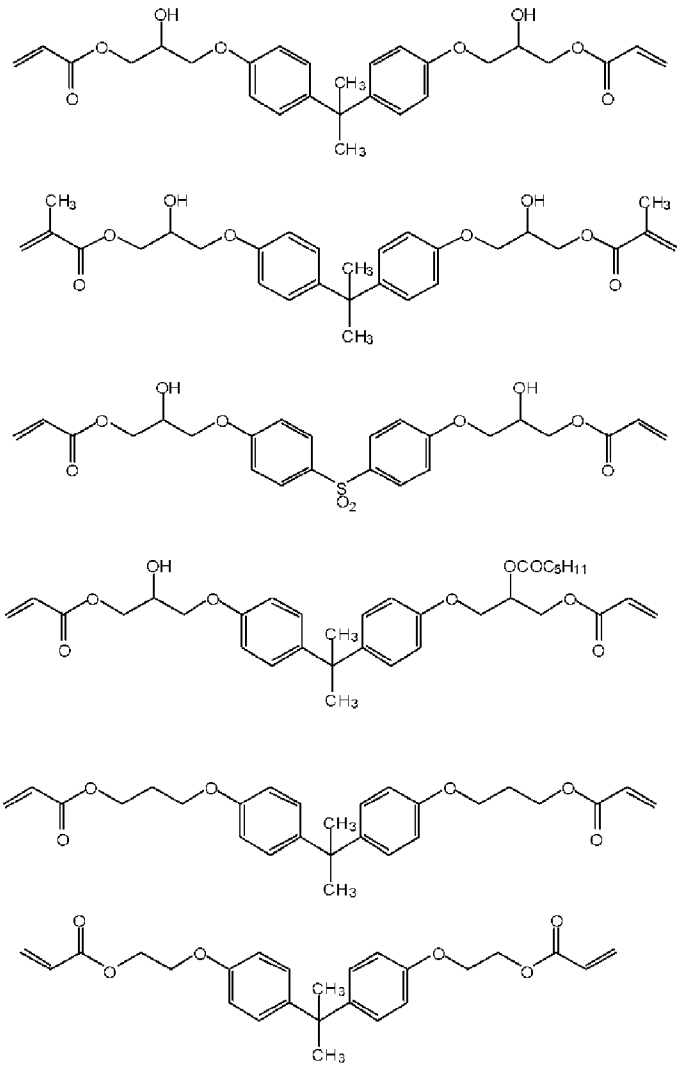
[0023]

[化8]



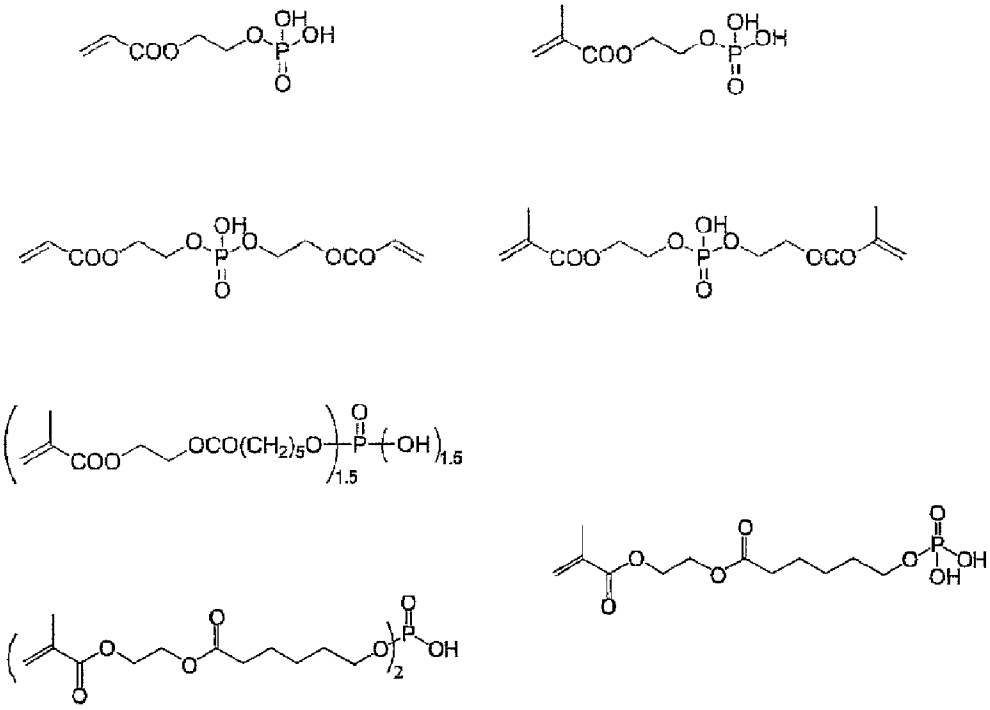
[0024]

[化9]



[0025]

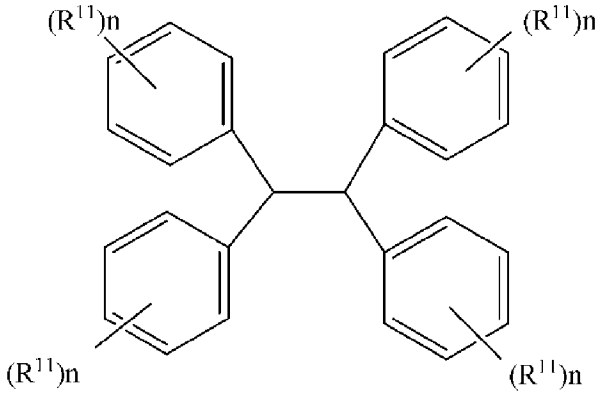
[化10]



[0026] さらに、下記一般式（１０）で表される化合物も好ましく用いることができる。

[化11]

一般式（１０）



[0027] 一般式（１０）中、Ｒ１１は、置換基を表し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。ｎは、０～５の整数を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。但し、Ｒ１１の少なくとも１つは重合性基を含む。

[0028] R^{11}の置換基としては、－CR^{12}_2－（R^{12}は水素原子または置換基）、－ＣＯ－、－Ｏ－、フェニレン基、－Ｓ－、－Ｃ≡Ｃ－、－NR^{13}－（R^{13}は水素原子または置換基）、－CR^{14}＝CR^{15}－（R^{14}、R^{15}は、ぞれぞれ、水素原子または置換基）の１つ以上と、重合性基との組み合わせからなる基が挙げられ、－CR^{12}_2－（R^{12}は水素原子または置換基）、－ＣＯ－、－Ｏ－およびフェニレン基の１つ以上と、重合性基との組み合わせからなる基が好ましい。

[0029] R^{12}は、水素原子または置換基であるが、好ましくは、水素原子またはヒドロキシ基である。

R^{11}の少なくとも１つが、ヒドロキシ基を含むことが好ましい。ヒドロキシ基を含むことにより、有機層の硬化率が向上する。

R^{11}の少なくとも１つの分子量が１０～２５０であることが好ましく、７０～１５０であることがより好ましい。

R^{11}が結合している位置としては、少なくともパラ位に結合していることが好ましい。

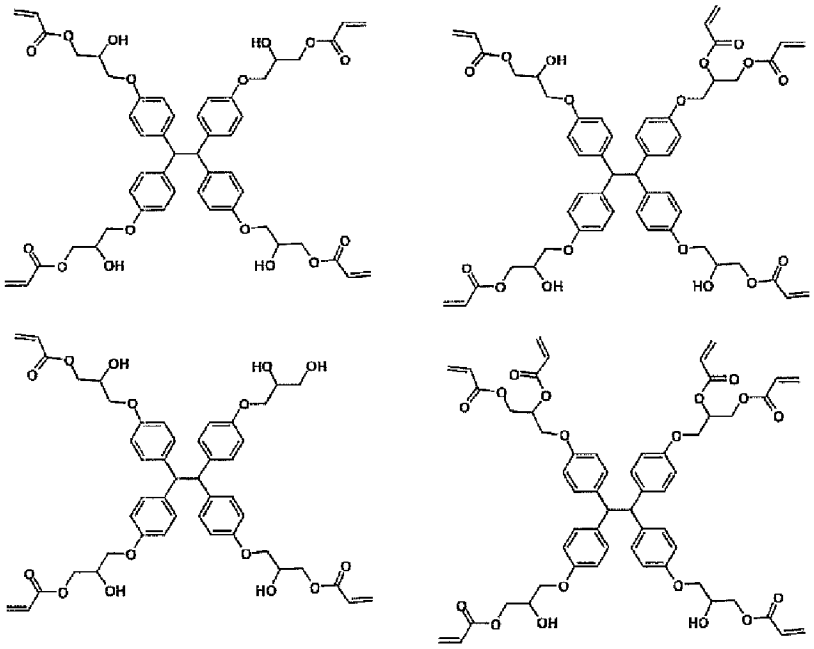
ｎは、０～５の整数を示し、０～２の整数であることが好ましく、０または１であることがより好ましく、いずれも１であることがさらに好ましい。

[0030] 一般式（１０）で表される化合物は、R^{11}の少なくとも２つが同じ構造であることが好ましい。さらに、ｎは、いずれも１であり、４つのR^{11}の少なくとも２つずつがそれぞれ同じ構造であることがより好ましく、ｎは、いずれも１であり、４つのR^{11}が同じ構造であることがさらに好ましい。一般式（１０）が有する重合性基は、（メタ）アクリロイル基またはエポキシ基であることが好ましく、（メタ）アクリロイル基であることがより好ましい。一般式（１０）が有する重合性基の数は、２つ以上であることが好ましく、３つ以上であることがより好ましい。また、上限は特に定めるものではないが、８つ以下であることが好ましく、６つ以下であることがより好ましい。

一般式（１０）で表される化合物の分子量は、６００～１４００が好ましく、８００～１２００がより好ましい。

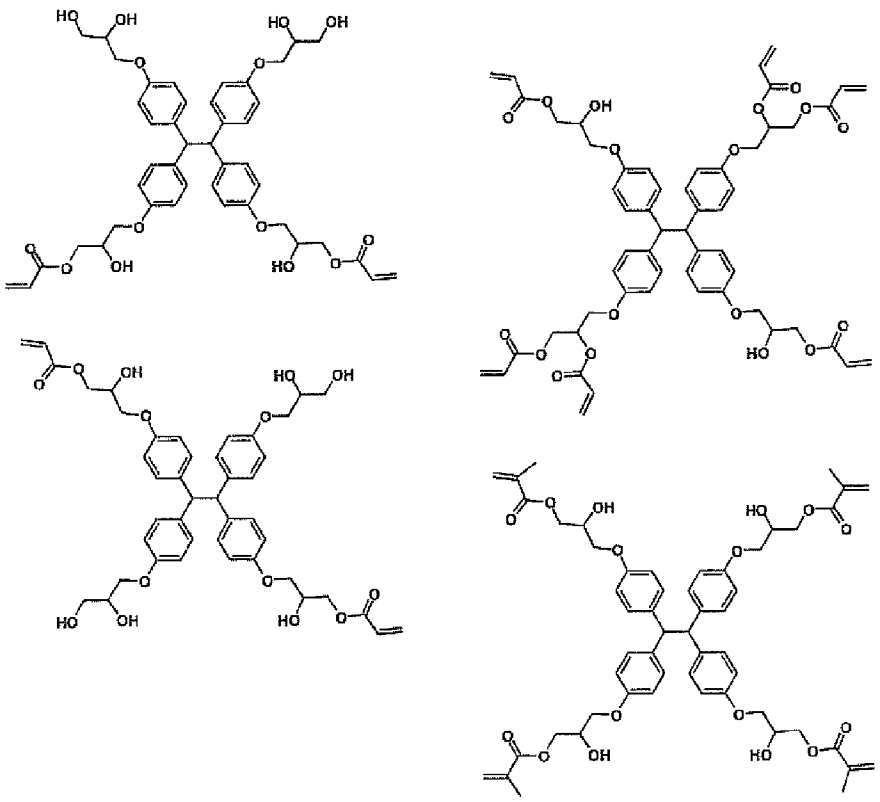
[0031] 以下に、一般式（１０）で表される化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されることはない。また、下記化合物では、一般式（１０）の４つのｎがいずれも１の場合を例示しているが、一般式（１０）の４つのｎのうち、１つまたは２つまたは３つが、０の場合（例えば、２官能や３官能化合物等）や、一般式（１０）の４つのｎのうち、１つまたは２つまたは３つ以上が２つ以上の場合（Ｒ[11]が１つの環に、２つ以上結合している化合物、例えば、５官能や６官能化合物等）も好ましい化合物として例示される。

[0032] [化12]



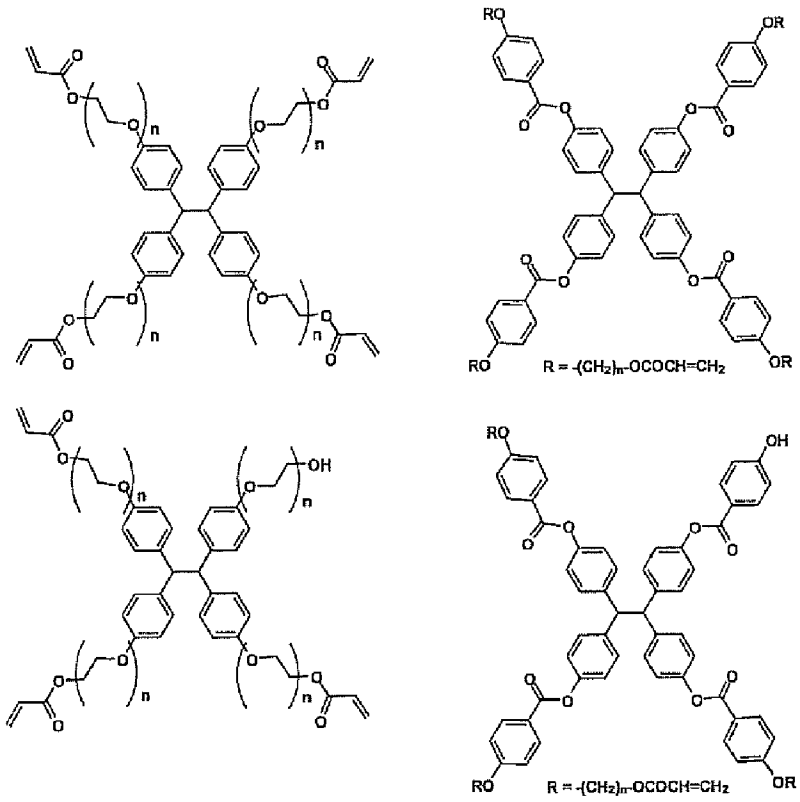
[0033]

[化13]



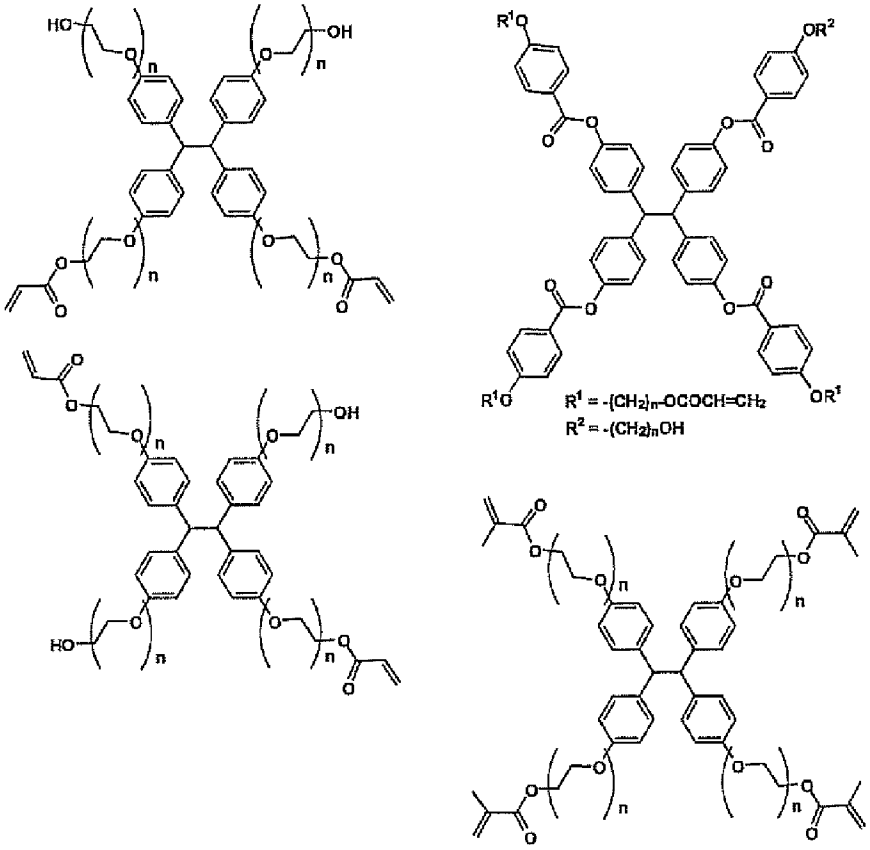
[0034]

[化14]



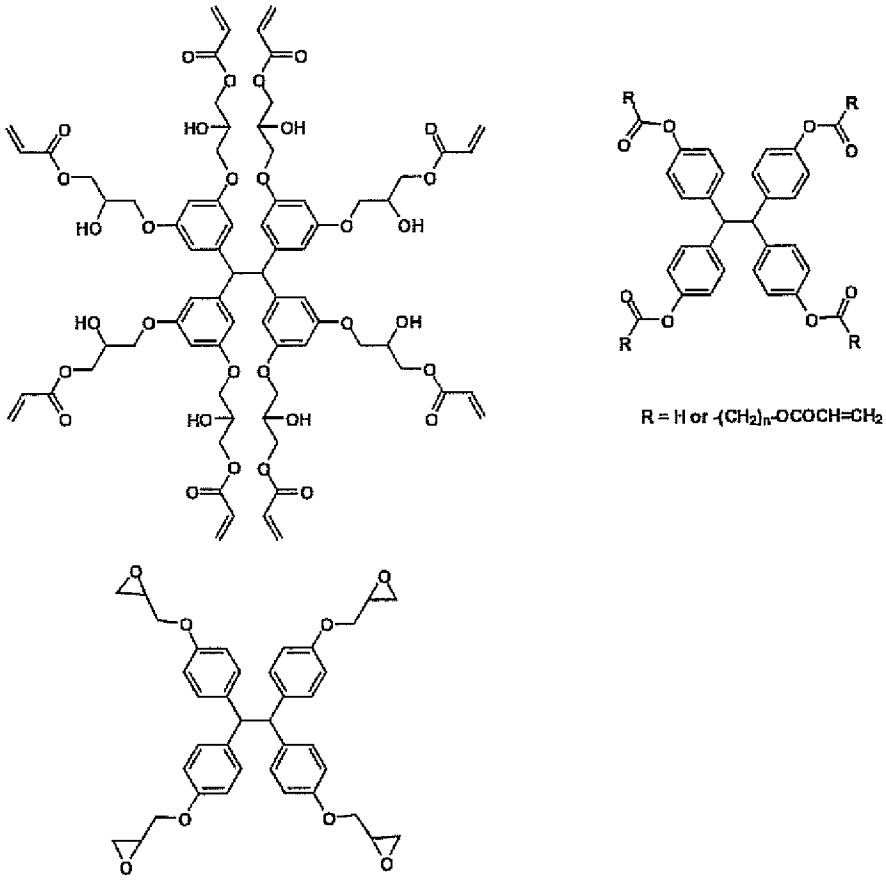
[0035]

[化15]



[0036]

[化16]



[0037] 上記一般式（１０）で表される化合物は、市販品として入手することができる。また、上記化合物は、公知の方法によって合成することもできる。例えば、エポキシアクリレートは、エポキシ化合物とアクリル酸との反応で得ることができる。これらの化合物は、通常、反応の際、２官能、３官能、５官能やその異性体なども生成する。これらの異性体を分離したい場合は、カラムクロマトグラフィによって分離できるが、本発明では、混合物として用いることも可能である。

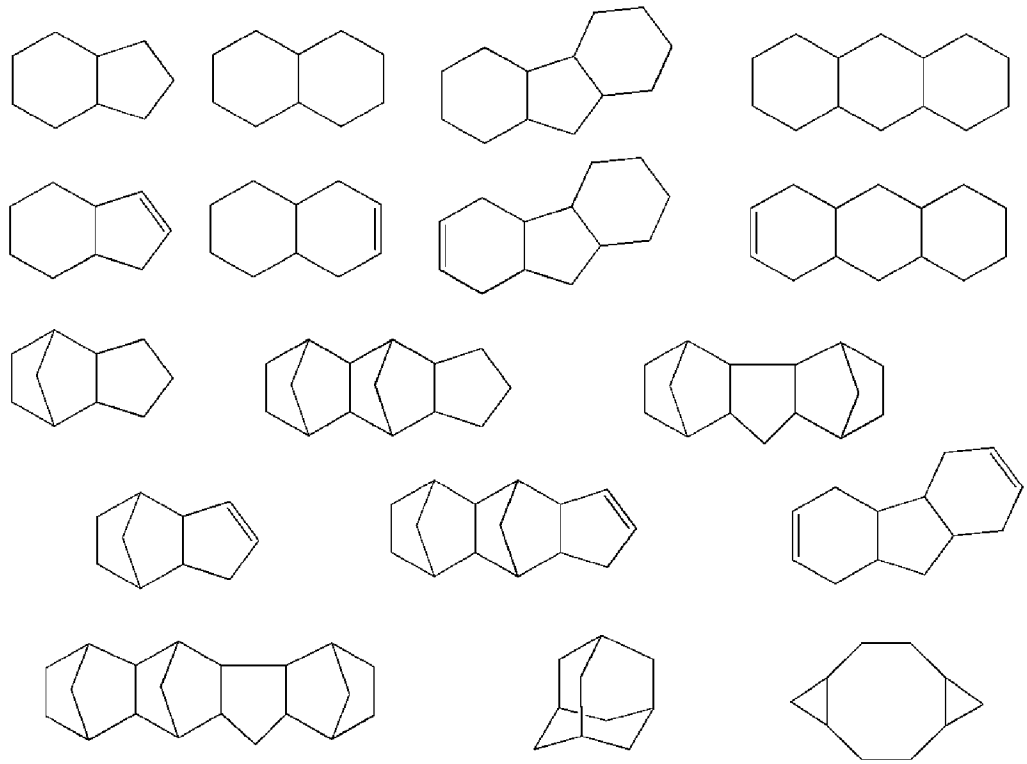
[0038] （縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物）

バリア性積層体は、重合性化合物を含む重合性組成物から形成された層である有機層を少なくとも１つ含み、前記重合性化合物が縮合多環炭化水素構造を有する。前記重合性化合物は、縮合多環炭化水素構造を有する重合性化

合物のみを含んでいてもよく、他の重合性化合物を同時に含んでいてもよい。重合性化合物を含む重合性組成物から形成された有機層は、ガスバリアフィルムにおいては支持体と隣接していること、特に直接接していることが好ましい。

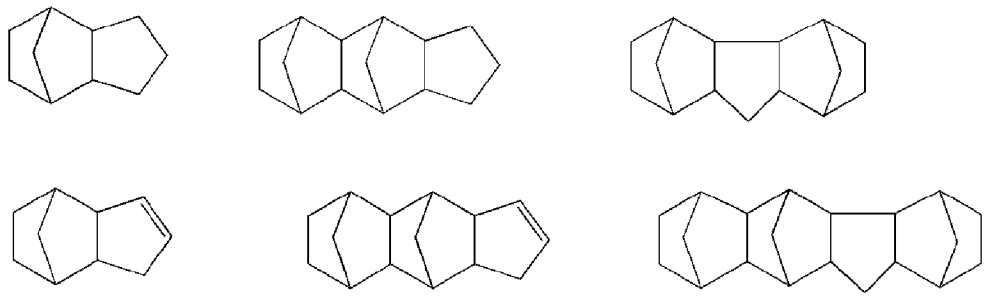
[0039] 縮合多環炭化水素構造とは、複数のシクロアルカンが縮合した構造、または、１個または２個以上のシクロアルカンと、１個または２個以上のシクロアルケンとが縮合した構造を意味し、橋かけ環式構造も含む意味である。縮合多環炭化水素構造における炭素数は、８～５０程度が一般的であり、８～２５であることが好ましく、８～２０であることがより好ましく、１０～１５がさらに好ましい。縮合多環炭化水素構造の例を以下に示すが、以下の構造に限定されるものではない。

[0040] [化17]



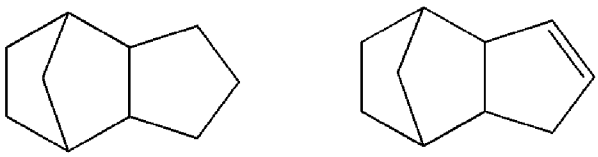
[0041] 縮合多環炭化水素構造としては、以下の構造がより好ましい。

[化18]



[0042] 上記のうち、特に以下の構造が好ましい。

[化19]



[0043] 縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物は、縮合多環炭化水素構造に加えて、重合性基を有する。具体的には、縮合多環炭化水素構造に重合性基を有する置換基が結合している構造を有していればよい。

重合性基としては、上述の、ラジカル重合性化合物および／またはエーテル基を官能基に有するカチオン重合性化合物中の重合性基があげられる。重合性基は縮合多環炭化水素構造と直接結合していても、二価の連結基を介して結合していてもよい。

縮合多環炭化水素構造に対し、重合性基を含む置換基は、１つ、または２つ以上結合していればよい。重合性基を含む置換基の結合位置は特に限定されないが、１つの環のみを構成している炭素原子に結合している構造が好ましい。２つ以上の置換基が結合している場合は、それらの置換基はいずれも１つの環のみを構成している炭素原子に結合していることが好ましく、同一の環を構成する互いに異なる炭素原子に結合していることが好ましい。

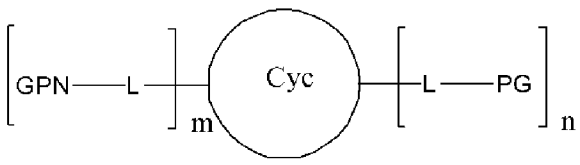
[0044] 縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物は、３．０～５．０の大西パラメータを有していることが好ましい。大西パラメータとは、重合性単位容積あたりの炭素密度を示し、具体的には、重合性化合物の化学式に基づき、

以下の式で求められるパラメータである。

式：（Ｃ，Ｈ，Ｏの全原子数）／（Ｃ原子数－Ｏ原子数）

[0045] 縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物は、例えば以下の一般式（Ｉ）で表されるものであればよい。

[化20]



一般式（Ｉ）

[0046] 式中、Ｃｙｃは縮合多環炭化水素残基を表し、Ｌはそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、ＰＧは重合性基を表し、ＰＧが複数存在する場合、ＰＧはそれぞれ独立に重合性基を表し、ＮＰＧは非重合性基を表し、ＮＰＧが複数存在する場合、ＮＰＧはそれぞれ独立に非重合性基を表し、ｎは１～４から選択される整数であり、ｍは０～４から選択される整数である。

縮合多環炭化水素残基における炭素数は、８～５０程度が一般的であり、８～２５であることが好ましく、８～２０であることがより好ましく、１０～１５がさらに好ましい。一般式（Ｉ）の縮合多環炭化水素構造残基の例としては、上記の縮合多環炭化水素構造の例において、縮合多環炭化水素構造から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いた残基であればよい。

[0047] （ｍ＋ｎ）個のＬは互いに同じでも異なっていてもよく、それぞれ独立に結合または２価の連結基を表す。

２価の連結基としては特に限定されないが、アルキレン基（例えば、エチレン基、１，２－プロピレン基、２，２－プロピレン基（２，２－プロピリデン基、１，１－ジメチルメチレン基とも呼ばれる）、１，３－プロピレン基、２，２－ジメチル－１，３－プロピレン基、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロピレン基、１，６－ヘキシレン基、１，９－ノニレン基、１，１２－ドデシレン基、１，１６－ヘキサデシレン基等）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフチレン基）、エーテル基、イミノ基、カルボニル

基、スルホニル基、およびこれらの２価の基が複数個直列に結合した２価の残基（例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、２，２－プロピレンフェニレン基等）を挙げることができる。好ましい２価の連結基の例としては、アルキレン基、アルキレン基とエーテル基とが結合した基（オキシアルキレン基）があげられる。このとき、アルキレン基またはエーテル基のいずれがＣｙｃと結合していてもよい。より好ましい２価の連結基の例としては、メチレン基、エチレン基、１，３－プロピレン基、およびオキシエチレン基があげられる。

[0048] ｎ個のＰＧは互いに同じでも異なっていてもよく、それぞれ独立に重合性基を表す。

重合性基としては、上述の、ラジカル重合性化合物および／またはエーテル基を官能基に有するカチオン重合性化合物中の重合性基があげられる。具体的には、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基があげられる。特に好ましい例としては、（メタ）アクリロイル基があげられる。

[0049] ｍ個のＮＰＧは互いに同じでも異なっていてもよく、それぞれ独立に非重合性基を表す。

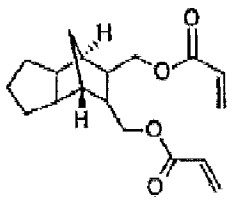
非重合性基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、ｎ－ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、２－ブテニル基、３－ペンテニル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ｐ－メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシ基、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェ

ニルオキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等）、スルフィニル基（メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数１～１２であり、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含み、脂肪族ヘテロ環基であってもヘテロアリール基であってもよく、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基等）等が挙げられる。

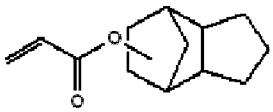
ｎは１または２であることが好ましい。ｍは０または１であることが好ましい。

[0050] 縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物の例を以下に示す。

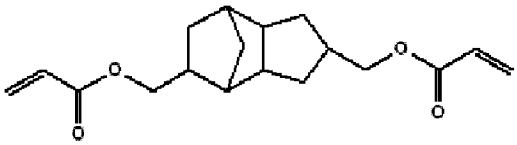
[化21]



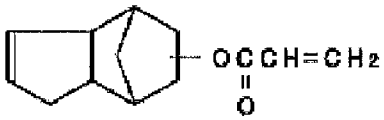
A－DCP



FA－513AS



ライトアクリレートDCP－A



ジシクロペンテニルアクリレート

（FA－511AS、日立化成（株）製）C13H16O2

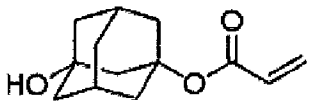


ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート

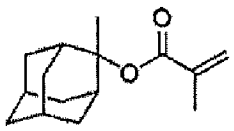
（FA－512AS、日立化成（株）製）$C_{15}H_{20}O_3$

[0051]

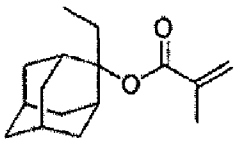
[化22]



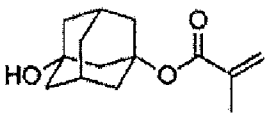
3－ヒドロキシ－１－アダマンチル アクリレート
（アダマンテートＨＡ、出光興産（株）製）



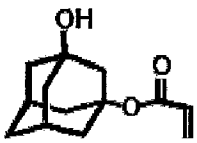
アダマンテートMM、出光興産(株)製



アダマンテートEM、出光興産(株)製



アダマンテートHM、出光興産(株)製



アクリル酸5-ヒドロキシ-1-アダマンチル
(アダマンテートHADA、三菱ガス化学(株)製)

[0052] 重合性化合物は、重合性組成物の固形分に対し、８０質量％以上含まれていることが好ましく、９０質量％以上含まれていることがより好ましい。

縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物は、重合性組成物中の重合性化合物の総量に対し、５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上または９０質量％以上で含まれていればよく、１００質量％含まれていることも好ましい。縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物以外の重合性化合物は、縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物と同じ重合性基を有していることが好ましい。縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物と他の重合性化合物を含む有機層における、他の重合性化合物の例

としては、上述の縮合多環炭化水素構造を有しない重合性化合物があげられる。

[0053] （シランカップリング剤）

バリア性積層体の湿熱耐久性付与のために、重合性組成物には、シランカップリング剤を添加してもよい。珪素酸化物、珪素窒化物、珪素炭化物、または、これらの混合物を含む無機層の直上に有機層を形成する場合、有機層と無機層の密着性が強化されるためシランカップリング剤を添加することが好ましい。

[0054] シランカップリング剤は、無機物と反応する加水分解基、および有機物と反応する有機官能基の両方を一分子中にもつ有機ケイ素化合物からなるものであればよい。無機物と反応する加水分解基としては、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基およびクロロ基などが挙げられる。また、有機物と反応する有機官能基としては、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、イソシアネート基、アミノ基、およびメルカプト基が挙げられるが、本発明では（メタ）アクリロイル基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

[0055] 該有機ケイ素化合物は、無機物および有機物のいずれとも反応しないアルキル基やフェニル基を有していてもよい。また、有機官能基を有しないケイ素化合物、例えば加水分解基のみを有するアルコキシシランのような化合物と混合することもできる。シランカップリング剤は、１種類または２種類以上の混合物であってもよい。

[0056] シランカップリング剤の例としては、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプ

ロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0057] シランカップリング剤の量は、重合性組成物の固形分（揮発分が揮発した後の残分）中に、１～３０質量％、好ましくは５～２０質量％で含まれていればよい。

[0058] （重合開始剤）

重合性組成物は、通常、重合開始剤を含む。重合開始剤を用いる場合、その含量は、重合に関与する化合物の合計量の０．１モル％以上であることが好ましく、０．５～２モル％であることがより好ましい。このような組成とすることにより、活性成分生成反応を経由する重合反応を適切に制御することができる。光重合開始剤の例としてはＢＡＦＳジャパンから市販されているイルガキュア（Ｉｒｇａｃｕｒｅ）シリーズ（例えば、イルガキュア６５１、イルガキュア７５４、イルガキュア１８４、イルガキュア２９５９、イルガキュア９０７、イルガキュア３６９、イルガキュア３７９、イルガキュア８１９など）、ダロキュア（Ｄａｒｏｃｕｒｅ）シリーズ（例えば、ダロキュアＴＰＯ、ダロキュア１１７３など）、クオンタキュア（Ｑｕａｎｔａｃｕｒｅ）ＰＤＯ、ランベルティ（Ｌａｍｂｅｒｔｉ）社から市販されているエザキュア（Ｅｓａｃｕｒｅ）シリーズ（例えば、エザキュアＴＺＭ、エザキュアＴＺＴ、エザキュアＫＴ０４６など）、エザキュアＫＩＰシリーズ等が挙げられる。

[0059] （溶剤）

重合性組成物は、通常、溶剤を含んでいる。溶剤としては、ケトン、エステル系の溶剤が例示され、２－ブタノン、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンが好ましい。溶剤の含量は、重合性組成物の６０～９７質量％が好ましく、７０～９５質量％がより好ましい。

[0060] （有機層の形成方法）

重合性組成物から有機層を形成する方法としては、プラスチックフィルム、またはプラスチックフィルム上の機能層、または無機層上に適用し、その

後、光（例えば、紫外線）、電子線、または熱線にて、硬化させる方法があげられる。

適用方法としては、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スピンコート法、或いは、米国特許第２６８１２９４号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が採用できる。

また、有機層はフラッシュ蒸着法のような真空製膜法で形成してもよい。

[0061] 重合性組成物は、光によって硬化させることが好ましい。照射する光は、通常、高圧水銀灯もしくは低圧水銀灯による紫外線である。照射エネルギーは０．１Ｊ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、０．５Ｊ／ｃｍ^{2}以上がより好ましい。重合性化合物として、（メタ）アクリレート系化合物を用いる場合、空気中の酸素によって重合阻害を受けるため、重合時の酸素濃度もしくは酸素分圧を低くすることが好ましい。窒素置換法によって重合時の酸素濃度を低下させる場合、酸素濃度は２％以下が好ましく、０．５％以下がより好ましい。減圧法により重合時の酸素分圧を低下させる場合、全圧が１０００Ｐａ以下であることが好ましく、１００Ｐａ以下であることがより好ましい。また、１００Ｐａ以下の減圧条件下で０．５Ｊ／ｃｍ^{2}以上のエネルギーを照射して紫外線重合を行うことが特に好ましい。

[0062] 有機層は、平滑で、膜硬度が高いことが好ましい。有機層の平滑性は１μｍ角の平均粗さ（Ｒａ値）として１ｎｍ未満であることが好ましく、０．５ｎｍ未満であることがより好ましい。モノマーの重合率は８５％以上であることが好ましく、８８％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましく、９２％以上であることが特に好ましい。ここでいう重合率とはモノマー混合物中の全ての重合性基（例えば、アクリロイル基およびメタクリロイル基）のうち、反応した重合性基の比率を意味する。重合率は赤外線吸収法によって定量することができる。

[0063] 有機層の膜厚については特に限定はない。しかし、薄すぎると膜厚の均一

性を得ることが困難になり、厚すぎると外力によりクラックを発生してバリア性が低下する。かかる観点から、有機層の膜厚は５０ｎｍ～５０００ｎｍが好ましく、２００ｎｍ～４０００ｎｍがより好ましく、３００ｎｍ～３０００ｎｍが更に好ましい。

有機層の表面にはパーティクル等の異物、突起が無いことが要求される。このため、有機層の成膜はクリーンルーム内で行われることが好ましい。クリーン度はクラス１００００以下が好ましく、クラス１０００以下がより好ましい。

[0064]（無機層）

無機層は、バリア性積層体内の層であり、通常、金属化合物からなる薄膜の層である。無機層の形成方法は、目的の薄膜を形成できる方法であればいかなる方法でも用いることができる。例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的気相成長法（ＰＶＤ）、種々の化学的気相成長法（ＣＶＤ）、めっきやゾルゲル法等の液相成長法があり、プラズマＣＶＤ法が好ましい。無機層に含まれる成分は、上記性能を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸窒化物または金属酸化炭化物であり、Ｓｉ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｃｕ、ＣｅおよびＴａから選ばれる１種以上の金属を含む酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物または酸化炭化物などを好ましく用いることができる。これらの中でも、Ｓｉ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｎ、ＺｎおよびＴｉから選ばれる金属の酸化物、窒化物または酸窒化物が好ましく、ＳｉまたはＡｌの酸化物または窒化物がより好ましく、特に窒化シリコン（Ｓｉ窒化物）が好ましい。これらは、副次的な成分として他の元素を含有していてもよい。例えば、窒化シリコンは水素を含んで水素化窒化シリコンとなっていてもよく、さらに酸素を含んで水素化酸窒化シリコンとなっていてもよい。

[0065] 本発明により形成される無機層の平滑性は、１μｍ角の平均粗さ（Ｒａ値）として１ｎｍ未満であることが好ましく、０．５ｎｍ以下がより好ましい。このため、無機層の成膜はクリーンルーム内で行われることが好ましい。

クリーン度はクラス１００００以下が好ましく、クラス１０００以下がより好ましい。

[0066] 無機層の膜厚は１層に付き、通常、５～５００ｎｍの範囲内であり、好ましくは１０～２００ｎｍである。無機層の膜厚は２０ｎｍより大きくてもよく、また３０ｎｍ以上、もしくは４０ｎｍ以上の場合もある。また、無機層の膜厚は、１００ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、または３５ｎｍ以下であってもよい。

無機層は複数のサブレイヤーを有する積層構造であってもよい。この場合、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。また、上述したとおり、米国公開特許２００４／４６４９７号明細書に開示してあるように有機層との界面が明確で無く、組成が膜厚方向で連続的に変化する層であってもよい。

[0067] （無機層の形成方法）

無機層は、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマＣＶＤ法などの真空製膜法で形成することができる。

[0068] （有機層と無機層の積層）

有機層と無機層の積層は、所望の層構成に応じて有機層と無機層を順次繰り返し製膜することにより行うことができる。支持体側から有機層／無機層／の順に積層していても、無機層／有機層の順に積層していてもよいが、支持体側から有機層／無機層／の順に積層していることが好ましい。

少なくとも２層の有機層と少なくとも２層の無機層を交互に積層した場合に、高いバリア性を発揮することができる。交互積層は支持体側から例えば、有機層／無機層／有機層／無機層の順、有機層／無機層／有機層／無機層／有機層／無機層の順、無機層／有機層／無機層／有機層の順、無機層／有機層／無機層／有機層／無機層／有機層の順などに積層されていればよい。

バリア性積層体が２層以上の有機層を含む場合、全ての有機層が、縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物を含む重合性組成物から形成されてもよく、一部の有機層が、縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物を含む

重合性組成物から形成されてもよい。後者の場合、少なくとも支持体に最も近い有機層が、縮合多環炭化水素構造を有する重合性化合物を含む重合性組成物から形成されることが好ましい。このとき支持体に最も近い有機層が支持体に隣接していることがさらに好ましい。

[0069] （ガスバリアフィルム）

ガスバリアフィルムは、支持体およびバリア性積層体を含んでいればよい。好ましくは、バリア性積層体は支持体表面に直接設けられる。

ガスバリアフィルムにおいて、バリア性積層体は、支持体の片面にのみ設けられていてもよいし、両面に設けられていてもよい。ガスバリアフィルムにおいて、支持体側から無機層、有機層の順に積層されていてもよいし、有機層、無機層の順に積層されていてもよいが、支持体側から有機層、無機層の順に積層されていることが好ましい。支持体側から有機層、無機層の順に積層されており、支持体と有機層が隣接していることが好ましい。ここで、隣接するとは、互いに直接接していることを意味し、具体的には、有機層が、支持体の表面に直接設けられている場合があげられる。

[0070] ガスバリアフィルムはバリア性積層体および支持体以外の構成成分（例えば、易接着層等の機能層）を有していてもよい。機能層はバリア性積層体の上、バリア性積層体と支持体の間、支持体表面のうちバリア性積層体が設置されていない側（裏面）のいずれに設置してもよい。

[0071] ガスバリアフィルムは透明であっても透明でなくてもよいが、透明であることが好ましい。また、本発明のガスバリアフィルムは、複屈折性が低いことが好ましい。複屈折性が低いとは、レターデーション（Ｒｅ）が２０ｎｍ以下であることを意味し、好ましくは１０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ以下である。なお、本明細書において、レターデーション（Ｒｅ）は特に指定がなければ正面レターデーションを指す。本明細書におけるＲｅは、Ｒ、Ｇ、Ｂに対してそれぞれ６１１±５ｎｍ、５４５±５ｎｍ、４３５±５ｎｍの波長で測定された値を意味し、特に色に関する記載がなければ５４５±５ｎｍの波長で測定された値を意味する。本発明のガスバリアフィルムは本発

明のガスバリアフィルムが用いられるデバイスの特性に応じた複屈折性を有していることも好ましい。また、バリアフィルムは電気絶縁性であることが好ましい。特にバリアフィルムに含まれる個々の構成要件（例えば、無機層、有機層など）が電気絶縁性であることが好ましい。

[0072]（支持体）

ガスバリアフィルムの支持体はプラスチックフィルムであることが好ましい。プラスチックフィルムはバリア性積層体を保持できるフィルムであれば材質、膜厚等に特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜選択することができる。有機電子デバイスの種類に従って、透明プラスチックフィルムや、高い光学特性を有するフィルムが好ましい場合もある。プラスチックフィルムとしては、具体的には、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂が挙げられる。プラスチックフィルムは、ポリエステル樹脂およびいわゆる光学フィルムが好ましく、ポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）またはポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、光学フィルムとしてはシクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリカーボネート樹脂がより好ましい。

[0073] 支持体の厚みは特に限定されないが、例えば、１～８００μｍ、１０～４００μｍ、２０～２００μｍ、５０～１００μｍの範囲の厚みの支持体を用いればよい。

支持体として複屈折性が低い（好ましくはレターデーション（Ｒｅ）が１

０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ以下）支持体を用いることも好ましい。

[0074] 支持体としては環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体（シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー等）を含むフィルムがより好ましい。これらは複屈折性が低いことで知られ、かつ本発明のバリア性積層体と組み合わせて用いると高いバリア性を有するガスバリアフィルムを得ることができる。高いバリア性は、支持体およびバリア性積層体、特に支持体とバリア性積層体中の有機層との密着性が高いことに由来すると考えられる。環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体が特に好ましい。

[0075] 環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体としては、環状オレフィン構造の繰り返し単位のみがエチレン鎖で連結されている構造を有する重合体、環状オレフィン構造に加えて、エチレンまたはその誘導体を繰り返し単位の１つに用いた構造を有する重合体を好ましく用いることができる。環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体を含む支持体として用いることができるフィルムの具体例としては、ＪＳＲ（株）のＡＲＴＯＮ（環状オレフィンポリマー：ＣＯＰ）、日本ゼオン（株）のＺＥＯＮＯＲ（ＣＯＰ）、ポリプラスチックス（株）のＴＯＰＡＳ（環状オレフィンコポリマー：ＣＯＣ）、三井化学（株）のＡＰＥＬ（ＣＯＣ）、グンゼ（株）のＦ１フィルム（ＣＯＣ）等が挙げられる。

[0076] （機能層）

上述のようにガスバリアフィルムにおいては、バリア性積層体上、もしくはその他の層に、機能層が含まれていてもよい。機能層については、特開２００６－２８９６２７号公報の段落番号００３６～００３８に詳しく記載されている。これら以外の機能性層の例としてはマット剤層、保護層、帯電防止層、平滑化層、密着改良層、遮光層、反射防止層、ハードコート層、応力緩和層、防曇層、防汚層、被印刷層、易接着層等が挙げられる。

[0077] ＜デバイス＞

ガスバリアフィルムは空気中の化学成分（酸素、水、窒素酸化物、硫黄酸

化物、オゾン等）によって性能が劣化するデバイスに好ましく用いることができる。前記デバイスの例としては、例えば、有機ＥＬ素子、液晶表示素子、薄膜トランジスタ、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池等）等の電子デバイスを挙げることができ有機ＥＬ素子に好ましく用いられる。

[0078] ガスバリアフィルムの主用途は画像表示用デバイスの封止または可撓性基板であり、特に有機ＥＬデバイス、有機ＴＦＴデバイスの封止あるいは可撓性基板に好ましく用いることができる。封止形態の１つに固体封止法が挙げられるが、その態様は、デバイスの上に保護層を形成した後、接着剤層、ガスバリアフィルムを重ねて硬化する方法である。接着剤は特に制限はないが、熱硬化性エポキシ樹脂、光硬化性アクリレート樹脂等が挙げられる。

ガスバリアフィルムを用いた有機ＥＬ素子の例は、特開２００７－３０３８７号公報に詳しく記載されている。

実施例

[0079] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0080] ［ガスバリアフィルムの作製］

支持体としてシクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）フィルム（ＪＳＲ（株）製、ＡＲＴＯＮ、厚さ７０μｍ、以下「ＣＯＰ基材」とも言う。）上に、重合性化合物（新中村化学工業株式会社製、Ａ－ＤＣＰ）９３質量部および重合開始剤（Ｌａｍｂｅｒｔｉ社製、Ｅｓａｃｕｒｅ　ＫＴＯ４６）７質量部と、溶媒として２－ブタノンおよびプロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタートとを含む重合性組成物を、乾燥膜厚が２０００ｎｍとなるように塗布して成膜した。酸素含有量１００ｐｐｍ以下の窒素雰囲気下で、得られた膜に紫外線を照射量１Ｊ／ｃｍ^{2}で照射して硬化させ、第１の有機層を形成した。

その第１の有機層表面に、膜厚が４０ｎｍとなるように窒化珪素をプラズ

マＣＶＤ法で成膜した。

[0081] 続いて、重合性化合物（東亞合成株式会社製、ＴＭＰＴＡ）６８質量部、リン酸エステル基を持つ重合性化合物（日本化薬（株）製のＰＭ－２１）５質量部、シランカップリング基を有する重合性化合物（信越シリコーン社製、ＫＢＭ－５１０３）２０質量部、および重合開始剤（Ｌａｍｂｅｒｔｉ社製、Ｅｓａｃｕｒｅ　ＫＴＯ４６）７質量部と、溶媒として２－ブタノンおよびプロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタートとを含む重合性組成物を、乾燥膜厚が１０００ｎｍとなるように塗布して成膜した。酸素含有量１００ｐｐｍ以下の窒素雰囲気下で、得られた膜に紫外線を照射量１Ｊ／ｃｍ^{2}で照射して硬化させ、第２の有機層を形成し、実施例１のガスバリアフィルムを得た。

さらに、実施例１において、第１の有機層の形成に用いた前記重合性化合物（Ａ－ＤＣＰ）に代えてそれぞれ表１に示す化合物を用いた以外は実施例１と同様にして、実施例２～４、および比較例１～３のガスバリアフィルムを得た。

得られたガスバリアフィルムについて、下記手法により密着性および水蒸気透過率を測定した。

[0082] ［密着性の試験］

ＣＯＰ基材とバリア性積層体との密着性を評価する目的で、ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠した碁盤目試験を行なった。上記層構成を有するガスバリアフィルムの表面にそれぞれカッターナイフで膜面に対して９０°の切込みを１ｍｍ間隔で入れ、１ｍｍ間隔の碁盤目を１００個作製した。

碁盤目が形成された膜面上に２ｃｍ幅のマイラーテープ［日東電工製、ポリエステルテープ（Ｎｏ．３１Ｂ）以下「テープ」とも言う。］を貼り付け、テープ剥離試験機を使用して、貼り付けたテープをはがした。テープの貼り付け、および剥離を追加で２セット実施し、合計で３セット実施した。

ガスバリアフィルム上の１００個の碁盤目のうち、剥離せずに残存した碁盤目の数（ｎ）をカウントした。

Ａ：１００個

Ｂ：９９～６０個

Ｃ：５９～０個

[0083] ［バリア性能］

Ｇ．ＮＩＳＡＴＯ、Ｐ．Ｃ．Ｐ．ＢＯＵＴＥＮ、Ｐ．Ｊ．ＳＬＩＫＫＥＲＶＥＥＲらＳＩＤ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ Ｒｅｃｏｒｄ ｏｆ ｔｈｅ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｄｉｓｐｌａｙ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ １４３５－１４３８頁に記載の方法を用いて、水蒸気透過率（ｇ／ｍ^2／ｄａｙ）を測定した。このときの温度は４０℃、相対湿度は９０％とした。以下のとおり評価した。

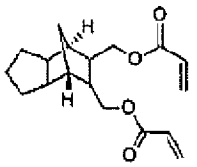
Ａ：０．０００５ｇ／ｍ^2／ｄａｙ未満

Ｂ：０．００１ｇ／ｍ^2／ｄａｙ以下０．０００５ｇ／ｍ^2／ｄａｙ以上

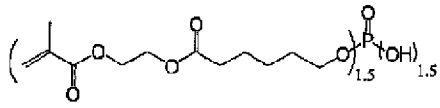
Ｃ：０．００１ｇ／ｍ^2／ｄａｙ超

[0084]

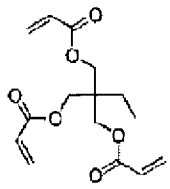
[化23]



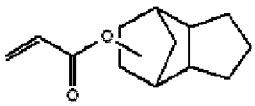
A－DCP



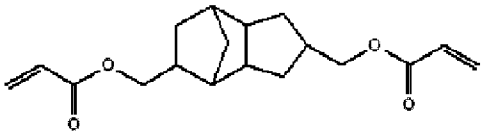
PM－21



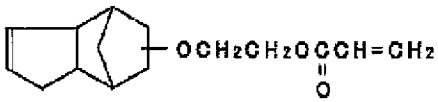
TMPTA



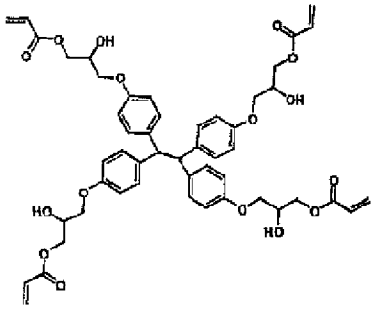
FA-513AS



ライトアクリレートDCP－A



FA－512AS



重合性化合物A

[0085] [表1]

	第１有機層	無機層	バリア性能	密着性
	重合性化合物	組成／製膜方法	($g/m^2/day$)	
実施例１	Ａ－ＤＣＰ	ＳｉＮ／ＣＶＤ	Ａ	Ａ
実施例２	FA-513AS	ＳｉＮ／ＣＶＤ	Ａ	Ａ
実施例３	ＤＣＰ－Ａ	ＳｉＮ／ＣＶＤ	Ａ	Ｂ
実施例４	ＦＡ－５１２ＡＳ	ＳｉＮ／ＣＶＤ	Ａ	Ａ
比較例１	ＴＭＰＴＡ	ＳｉＮ／ＣＶＤ	Ｃ	Ｃ
比較例２	重合性化合物Ａ	ＳｉＮ／ＣＶＤ	Ｂ	Ｃ
比較例３	重合性化合物Ａ	ＳｉＮ／蒸着	Ｃ	Ｃ

[0086] 表１に示す結果より、第１有機層に縮合多環炭化水素構造単位を有する重合性化合物を使用することで密着性が確保され、バリア性能も高かったことがわかる。

また、支持体として上記のＡＲＴＯＮフィルムの代わりに、日本ゼオン製ゼオノア（ＣＯＰ）、恵和製オプコン（ＣＯＣ）、三井化学製ＡＰＥＬ（ＣＯＣ）を使用して同様の手順で各フィルムを作製し、得られたガスバリアフィルムについて同様の評価を実施したところ、上記と同様の効果が得られた。

請求の範囲

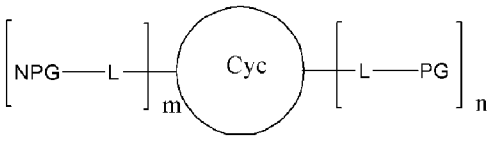
[請求項1] 少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層とを有するバリア性積層体であって、前記有機層が、重合性化合物を含む重合性組成物から形成された層であり、前記重合性化合物が、縮合多環炭化水素構造を有する、バリア性積層体。

[請求項2] 前記無機層が、金属酸化物または金属窒化物を含む、請求項１に記載のバリア性積層体。

[請求項3] 前記無機層が、珪素化合物またはアルミニウム化合物を含む、請求項１または２に記載のバリア性積層体。

[請求項4] 前記重合性化合物が、以下の一般式（Ｉ）で表される化合物である請求項１～３のいずれか一項に記載のバリア性積層体：

[化1]



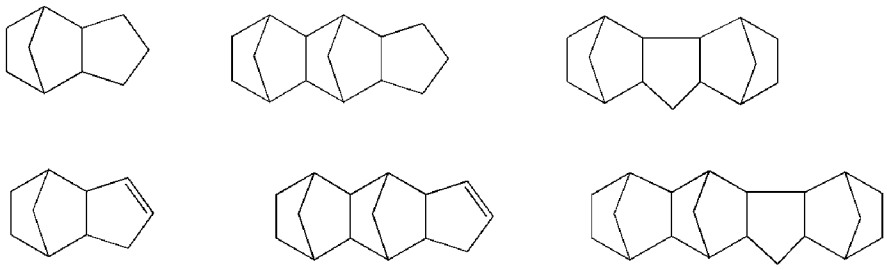
一般式（Ｉ）

式中、Ｃｙｃは縮合多環炭化水素残基を表し、Ｌはそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、ＰＧは重合性基を表し、ＰＧが複数存在する場合、ＰＧはそれぞれ独立に重合性基を表し、ＮＰＧは非重合性基を表し、ＮＰＧが複数存在する場合、ＮＰＧはそれぞれ独立に非重合性基を表し、ｎは１～４から選択される整数であり、ｍは０～４から選択される整数である。

[請求項5] 前記一般式（１）中の、ｎ個の－Ｌ－ＰＧ基が全て、前記縮合多環炭化水素構造中の１つの環に結合している請求項４に記載のバリア性積層体。

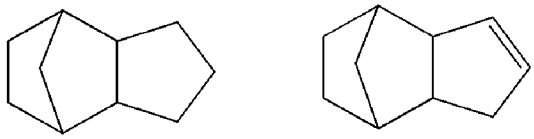
[請求項6] 前記縮合多環炭化水素残基が以下のいずれかの縮合多環炭化水素から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いて得られる残基である、請求項４または５に記載のバリア性積層体。

[化2]



[請求項7] 前記縮合多環炭化水素残基が以下のいずれかの縮合多環炭化水素から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いて得られる残基である、請求項４または５に記載のバリア性積層体。

[化3]



[請求項8] 前記無機層が、化学的気相成長法（ＣＶＤ）で成膜された、請求項１～７のいずれか一項に記載のバリア性積層体。

[請求項9] 支持体上に、請求項１～８のいずれか一項に記載のバリア性積層体が設けられ、前記支持体が、環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体を含むガスバリアフィルム。

[請求項10] 前記支持体と前記少なくとも１層の有機層とが直接接している請求項９に記載のガスバリアフィルム。

[請求項11] 請求項９または１０に記載のガスバリアフィルムを基板に用いたデバイス。

[請求項12] 請求項９または１０に記載のガスバリアフィルムを用いて封止したデバイス。

[請求項13] 画像表示素子を含む請求項１１または１２に記載のデバイス。

補正された請求の範囲
[2014年7月8日(08.07.2014)国際事務局受理]

[請求項 1]（補正後）

少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層とを有するバリア性積層体であって、前記有機層が、重合性化合物を含む重合性組成物から形成された層であり、前記重合性化合物が、縮合多環炭化水素構造を、重合性化合物の総量に対し５０質量%以上有する、バリア性積層体。

[請求項 2]

前記無機層が、金属酸化物または金属窒化物を含む、請求項１に記載のバリア性積層体。

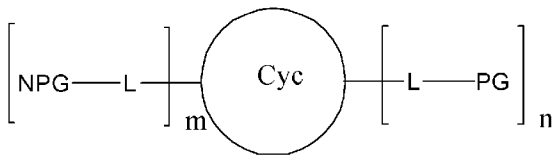
[請求項 3]

前記無機層が、珪素化合物またはアルミニウム化合物を含む、請求項１または２に記載のバリア性積層体。

[請求項 4]

前記重合性化合物が、以下の一般式（Ｉ）で表される化合物である請求項１～３のいずれか一項に記載のバリア性積層体：

[化 1]



一般式（Ｉ）

式中、Ｃｙｃは縮合多環炭化水素残基を表し、Ｌはそれぞれ独立に単結合または２価の連結基を表し、ＰＧは重合性基を表し、ＰＧが複数存在する場合、ＰＧはそれぞれ独立に重合性基を表し、ＮＰＧは非重合性基を表し、ＮＰＧが複数存在する場合、ＮＰＧはそれぞれ独立に非重合性基を表し、ｎは１～４から選択される整数であり、ｍは０～４から選択される整数である。

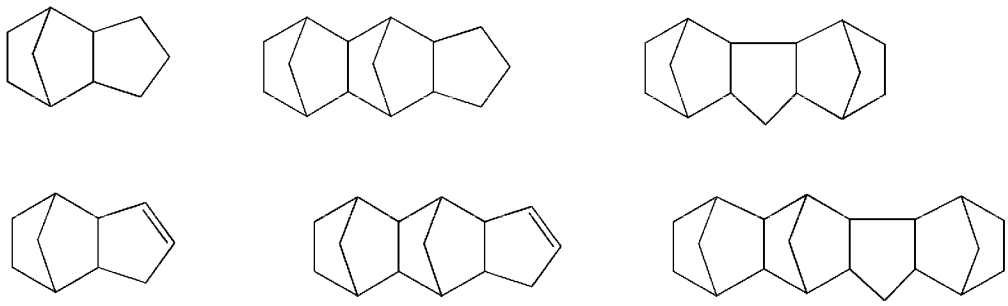
[請求項 5]

前記一般式（１）中の、ｎ個のーＬーＰＧ基が全て、前記縮合多環炭化水素構造中の１つの環に結合している請求項４に記載のバリア性積層体。

[請求項 6]

前記縮合多環炭化水素残基が以下のいずれかの縮合多環炭化水素から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いて得られる残基である、請求項４または５に記載のバリア性積層体。

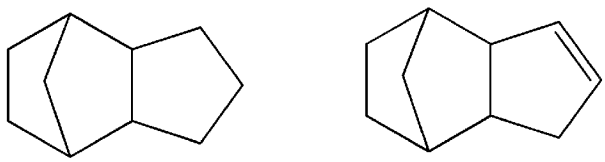
[化 2]



[請求項 7]

前記縮合多環炭化水素残基が以下のいずれかの縮合多環炭化水素から（ｍ＋ｎ）個の水素を除いて得られる残基である、請求項４または５に記載のバリア性積層体。

[化 3]



[請求項 8]

前記無機層が、化学的気相成長法（ＣＶＤ）で成膜された、請求項１～７のいずれか一項に記載のバリア性積層体。

[請求項 9]

支持体上に、請求項１～８のいずれか一項に記載のバリア性積層体が設けられ、前記支持体が、環状オレフィンを繰り返し単位構造として有する重合体を含むガスバリアフィルム。

[請求項 10]

前記支持体と前記少なくとも１層の有機層とが直接接している請求項９に記載のガスバリアフィルム。

[請求項 11]

請求項９または１０に記載のガスバリアフィルムを基板に用いたデバイス。

[請求項 12]

請求項９または１０に記載のガスバリアフィルムを用いて封止したデバイス。

[請求項 13]

画像表示素子を含む請求項１１または１２に記載のデバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B9/00(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *C08F2/00*(2006.01)i, *H05B33/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, C08F2/00-2/60, H05B33/00-33/28, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-030290 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims 11 to 17; paragraphs [0001], [0021], [0037], [0041], [0044] to [0050]; examples & US 2009/0324942 A1 claims 11 to 17; paragraphs [0001], [0026], [0054], [0062], [0070] to [0079]; examples	1-13 4-7
Y	JP 2010-254891 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims 1 to 6; paragraphs [0001], [0030]; examples (Family: none)	4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 May, 2014 (09.05.14)	20 May, 2014 (20.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2013/061726 A1 (Toray Industries, Inc.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims; paragraphs [0073], [0074], [0090]; examples & TW 201321184 A	1-8,10-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５４１９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, C08F2/00-2/60, H05B33/00-33/28, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Thomson Innovation

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2010-030290 A（富士フイルム株式会社）2010.02.12, 【請求項１１】－【請求項１７】、【０００１】、【００２１】、【００３７】、【００４１】、【００４４】－【００５０】、【実施例】 & US 2009/0324942 A1, claims 11-17, [0001], [0026], [0054], [0062], [0070]-[0079], EXAMPLES	１－１３ ４－７
Y	JP 2010-254891 A（日立化成工業株式会社）2010.11.11, 【請求項１】－【請求項６】、【０００１】、【００３０】、【実施例】 (ファミリーなし)	４－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０５．２０１４	２０．０５．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４７７３
長谷川　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｐ，Ｘ	WO 2013/061726 A1（東レ株式会社）2013.05.02, 請求の範囲、［００７３］、［００７４］、［００９０］、実施例 & TW 201321184 A	１－８、 １０－１３