

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104669 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 9/00 (2006.01) B32B 27/04 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011970
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 20일 (20.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0157683 2012년 12월 29일 (29.12.2012) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 강세영 (KANG, Se Yeong); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 이대규 (LEE, Dae Gyu); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김병수 (KIM, Byung Soo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 이은화 (LEE, Eun Hwa); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 콧택수 (KWAK, Taek Soo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김성국 (KIM, Sung Kook); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하 이안 빌딩 12-13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, JP, KE, KG, KN, KP, 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.

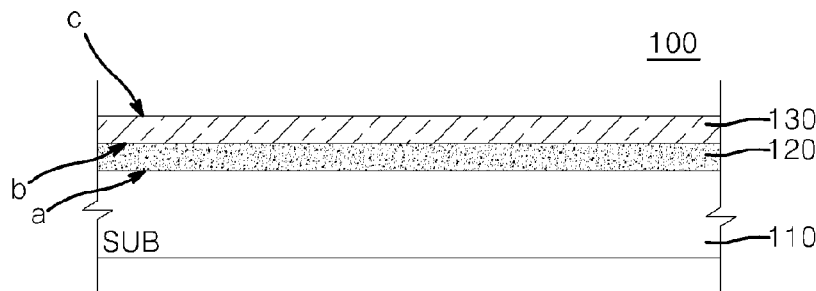
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

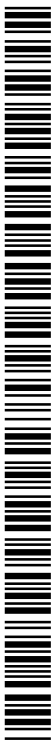
(54) Title: GAS BARRIER FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 가스 배리어 필름 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a gas barrier film including: an inorganic layer which contains oxygen atoms; and an organic-inorganic mixed layer which contains silica (SiO_2) formed on one surface of the inorganic layer. The inorganic layer has a first area that is adjacent to the organic-inorganic mixed layer; and a second area that is present below the first area in the thickness direction of the inorganic layer. The number of the oxygen (O) atoms in the first area is greater than the number of the oxygen atoms in the second area which is equal in volume to the first area. The gas barrier film is excellent in terms of gas barrier properties, flexibility, transparency, and crack prevention. In addition, the gas barrier film enables non-vacuum wet coating and is thus advantageous in shortening the manufacturing time.

(57) 요약서: 본 발명은 산소 원자를 포함하는 무기층; 및 상기 무기층 일면에 형성된 실리카(SiO_2)를 포함하는 유-무기 혼합층을 포함하고, 상기 무기층은 상기 유-무기 혼합층에 인접하는 제 1 영역 및 상기 무기층의 두께방향으로 상기 제 1 영역보다 하부에 존재하는 제 2 영역을 포함하며, 상기 제 1 영역 내의 산소(O) 원자의 수가, 상기 제 1 영역과 동일 부피의 상기 제 2 영역 내의 산소 원자의 수보다 많은 가스 배리어 필름에 관한 것으로, 상기 가스 배리어 필름은 가스 배리어성이 탁월하고, 유연성, 투명성 및 크랙 방지 효과가 우수하며, 비진공 wet coating이 가능하여 제조시간이 짧은 이점을 가진다.



WO 2014/104669 A1

명세서

발명의 명칭: 가스 배리어 필름 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 가스 배리어 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 액정 표시 패널용 전극 기관, 플라즈마 디스플레이(Plasma Display), 전계 발광(EL), 형광 표시관 및 발광 다이오드의 디스플레이 기재로서 종래에는 판유리가 많이 사용되어 왔다. 그러나, 판유리는 파손되기 쉽고, 굴곡성이 없으며, 비중이 크고, 얇고 가벼움에는 한계가 있다. 그러한 문제를 해결하고자 판유리 대신하는 재료로서 플라스틱 필름이 주목을 끌고 있다. 플라스틱 필름은 경량으로 파손되기 어려우며 박막화도 용이하기 때문에 표시 소자의 대형화에도 대응할 수 있는 유효한 재료이다.
- [4] 그러나 플라스틱 필름은 유리에 비교하여 가스(gas) 투과성이 높기 때문에 플라스틱 필름을 기재에 이용한 표시 소자는 산소나 수증기의 투과로 인하여 표시소자의 발광성능이 떨어지기 쉽다는 문제가 있다.
- [5] 이에 따라 플라스틱 필름상에 가스 배리어 필름을 형성하여 산소나 수증기 등의 영향을 최소화하는 시도가 이루어지고 있다. 이들 가스 배리어 박막은 고진공 상태에서 플라즈마 화학증착법(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 스퍼터링법(sputtering) 등의 진공 증착법이나 졸-겔 법을 이용하여 플라스틱 필름의 표면에 코팅된다.
- [6] 일본특허 제1994-0031850호 및 제2005-0119148 호에서는 무기층이 스퍼터링에 의해 플라스틱 필름의 표면에 직접 코팅되는 경우를 개시하고 있다. 그러나, 플라스틱 필름과 무기층의 탄성계수, 열팽창계수, 굴곡반경 등이 크게 다르기 때문에, 외부에서 열 또는 반복적인 힘이 가해지거나 휘게 되면, 계면에서 스트레스를 받아 크랙이 발생하고, 이로 인해 쉽게 박리될 수 있다. 더욱이, 기존에 사용되는 가스 배리어 박막의 형성은 고진공 하에서 이루어지는 증착 공정을 필요로 하기 때문에 고가의 장치가 요구되고, 고진공에 도달하기 위해 오랜 시간이 소요되어 경제적이지 못하다는 문제점이 있다.
- [7] 고진공증착 이외로 배리어층을 형성하는 방법으로 한국특허 제2005-0068025호는 통상의 플라스틱 기관 표면을 폴리이미드 또는 이의 전구체와 나노 크기의 층상 실리케이트가 고루 분산되어 있는 나노복합용액으로 코팅한 후에 건조 및 열처리하여 폴리이미드계 나노복합막을 형성하여 덤으로써 내열성을 비롯한 기계적 특성 이외에도 가스 배리어성이 크게 향상된 효과를 얻게 되는 디스플레이용 기관에 관하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 폴리이미드계 나노복합막은 투습률이 $3.36\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 로 가스 배리어

필름으로 사용하기에는 적절하지 못하다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 가스 배리어성이 탁월하고, 유연성, 투명성, 및 크랙방지 효과가 우수한 배리어 필름을 제공하기 위한 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은 비진공 wet coating이 가능하여 제조시간이 짧은 가스 배리어 필름의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[11] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 가스 배리어 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치를 제공하기 위한 것이다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 일 관점은 산소 원자를 포함하는 무기층; 및 상기 무기층 일면에 형성된 실리카(SiO_2)를 포함하는 유-무기 혼합층을 포함하고, 상기 무기층은 상기 유-무기 혼합층에 인접하는 제1 영역 및 상기 무기층의 두께방향으로 상기 제1 영역보다 하부에 존재하는 제2 영역을 포함하며, 상기 제1 영역 내의 산소(O) 원자의 수가, 상기 제1 영역과 동일 부피의 상기 제2 영역 내의 산소 원자의 수보다 많은 가스 배리어 필름에 관한 것이다.

[14] 본 발명의 다른 관점은 기판의 일면에 무기층을 형성하고, 상기 무기층의 일면에 수소화 폴리실라잔 또는 수소화 폴리실록사잔(A) 약 1 중량% 내지 약 10 중량%; 폴리실세스퀴옥산(B) 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%; 및 용매(C) 약 89 중량% 내지 약 99 중량%를 포함하는 코팅액을 도포 후 경화하여 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 형성하는 것을 포함하는 가스 배리어 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[15] 본 발명의 또 다른 관점은 플렉서블 기판 상에 상기 가스 배리어 필름이 형성된 플렉서블 디스플레이 장치에 관한 것이다.

[16]

발명의 효과

[17] 본 발명의 가스 배리어 필름은 가스 배리어성이 탁월하고, 유연성, 투명성 및 크랙 방지 효과가 우수하며, 그 제조방법은 비진공 wet coating이 가능하여 제조시간이 짧은 효과를 가진다.

[18]

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 가스 배리어 필름의 개략적인 단면도이다.

[20] 도 2는 본 발명의 일 구체예에 따른 배리어 필름의 무기층 및 유-무기 혼합층의 단면도이다.

[21]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 출원의 실시 예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 본 출원에 개시된 기술은 여기서 설명되는 실시 예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 여기서 소개되는 실시 예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 출원의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 각 장치의 구성요소를 명확하게 표현하기 위하여 상기 구성요소의 폭이나 두께 등의 크기를 다소 확대하여 나타내었다. 또한, 설명의 편의를 위하여 구성요소의 일부만을 도시하기도 하였으나, 당업자라면 구성요소의 나머지 부분에 대하여도 용이하게 파악할 수 있을 것이다. 전체적으로 도면 설명시 관찰자 시점에서 설명하였고, 일 요소가 다른 요소 위에 위치하는 것으로 언급되는 경우, 이는 상기 일 요소가 다른 요소 위에 바로 위치하거나 또는 이들 요소들 사이에 추가적인 요소가 개재될 수 있다는 의미를 모두 포함한다. 또한, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 출원의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원의 사상을 다양한 다른 형태로 구현할 수 있을 것이다. 그리고, 복수의 도면들 상에서 동일 부호는 실질적으로 서로 동일한 요소를 지칭한다.

[23]

[24] 가스 배리어 필름

- [25] 본 발명의 하나의 관점은 배리어 필름에 관한 것이다. 도 1은 본 발명의 배리어 필름의 단면도를 나타낸 것으로, 상기 배리어 필름은 기관(110); 무기층(120); 및 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층(130)을 포함한다.
- [26] 기관(110)으로는 특별한 제한은 없으나, 우수한 내열성 및 낮은 열팽창율을 갖는 고내열성 플라스틱 기관이 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리에스테르 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 될 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.
- [27] 기관(110)의 두께는 약 20 μm 내지 약 150 μm , 구체적으로는 약 70 μm 내지 약 100 μm 가 될 수 있다. 상기 범위 내에서, 가스 배리어 필름의 기관으로서 기계적 강도, 가요성, 투명성, 내열성 등이 우수할 수 있다.
- [28] 기관(110)은 무기필러를 더 포함할 수 있다. 무기필러는 예를 들면, 실리카, 판상 또는 구형의 글래스 플레이크 및 나노클레이로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 입자 혹은 글래스 클로스(cloth) 등이 사용될 수 있다. 기관(110)의 열팽창율(CTE)은 약 20 ppm/°C 내지 약 100 ppm/°C가 될 수 있다.
- [29] 기관(110)의 일면에는 가스 배리어성을 확보하기 위하여 무기층(120)이 형성될 수 있다. 무기층(120)은 규소, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 주석, 니켈, 티타늄, 탄탈륨, 이들의 산화물, 탄화물, 산질화물, 질화물, 또는 이들의 혼합물을 포함할

수 있다.

- [30] 무기층(120)을 형성하는 방법은 증착법, 코팅법 등의 방법을 모두 사용할 수 있지만, 가스 배리어성을 충분히 확보하고 균일한 박막을 얻기 위해서는 증착법이 적용될 수 있다. 이러한 증착법에는, 진공 증착, 이온 플레이팅, 스퍼터링 등의 물리적 기상 증착법(PVD), 화학적 기상 증착법(CVD) 등의 방법이 모두 포함될 수 있다.
- [31] 무기층(120)의 두께는 약 5 nm 내지 약 500 nm, 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 200 nm가 될 수 있다.
- [32] 무기층(120)의 일면에는 유-무기 혼합층(130)이 형성될 수 있다. 유-무기 혼합층(130)은 수소화 폴리실라잔 또는 수소화 폴리실록사잔, 및 폴리실세스퀴옥산으로부터 유래된 것으로 실리카를 포함할 수 있다. 무기층만 증착된 경우에는 배리어 필름의 유연성을 확보하기 어렵고, 무기층 표면에 크랙이 발생할 가능성이 높으며, 따라서 산소나 수증기의 투과로 인하여 표시소자의 발광성능이 저하될 수 있다. 그러나, 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 무기층 위에 추가적으로 형성하는 경우에는 배리어성이 향상되는 동시에 필름에 유연성을 부여할 수 있으므로 크랙 특성이 향상될 수 있다.
- [33] 유-무기 혼합층(130)은 폴리실록사잔 또는 폴리실라잔, 폴리실세스퀴옥산, 및 유기 용매를 포함하는 코팅액으로 무기층 표면에 도포 후 베이킹 과정과 경화 과정을 거쳐 제조될 수 있다. 이 때, 상기 폴리실록사잔 또는 폴리실라잔은 대기 중의 수분 및 수소 등과 반응하여 실리카(SiO_2)로 개질될 수 있다. 또한, 유-무기 혼합층(130)은 실리카 이외에 폴리실세스퀴옥산에 결합된 작용기로 인해 유기물을 더 포함할 수 있다. 상기 작용기는 C1 내지 C30의 치환, 비치환된 알킬기, 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 히드록시기 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [34] 유-무기 혼합층(130)의 실리카(SiO_2)는 코팅 과정을 거치면서 무기층 표면 또는 내부로 이동하여 무기층 내에 존재하는 결함(defect)을 치유할 수 있다. 예를 들어, 무기층의 표면 및 내부에 존재하는 보이드(void)를 채워 줄 수 있다. 도면을 참고하여 이를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [35] 도 2는 본 발명의 일 구체예에 따른 배리어 필름의 무기층 및 유-무기 혼합층의 단면을 확대하여 나타낸 것이다. 도 2를 참고하면, 본 발명의 무기층(120)은 두께방향으로 구획된 제1 영역(I)과 제2 영역(II)을 포함하고, 제1 영역(I)은 제2 영역(II) 보다 유-무기 혼합층(130)에 인접하여 존재하며, 제2 영역(II)은 무기층(120)의 두께방향으로 제1 영역(I)보다 하부에 존재할 수 있다. 이 때, 동일 부피의 제1 영역(I) 및 제2 영역(II)에서, 제1 영역(I)에 존재하는 산소(O) 원자의 수는 제2 영역(II)에 존재하는 산소 원자의 수 보다 많을 수 있다. 무기층(120)

내에서 무기층(120)과 유-무기 혼합층(130)의 계면에 가까운 영역일수록 산소 원자의 수가 증가할 수 있다. 즉, 무기층(120)과 유-무기 혼합층(130)의 계면 영역에서의 산소 원자의 수는 상기 계면 영역과 동일 부피의 무기층(120) 내의 소정의 영역에서의 산소 원자의 수보다 많을 수 있다. 이 때 상기 계면 영역은 무기층(120)과 유-무기 혼합층(130)의 계면을 포함하는 영역으로 계면과 접해있는 영역을 의미한다.

- [36] 본 발명은 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 형성하기 위하여, 상기 코팅액을 도포한 후, 베이킹 과정 및 경화과정을 거치게 된다. 상기 과정을 거치게 되면, 코팅액에 포함된 수소화 폴리실라잔, 수소화 폴리실록사잔, 또는 폴리실세스퀴옥산과 같은 실록산 화합물이 실리카(SiO_2)로 변하게 되어 세라믹화가 이루어진다. 상기와 같이 세라믹화가 이루어지는 경우 유-무기 혼합층의 실리카(SiO_2)는 무기층과 유-무기 혼합층의 계면상 결함(defect)을 치유시키는 것 뿐만 아니라, 무기층 내부로 침투하여 무기층 내부에 존재하는 보이드(void)를 채워줄 수 있다. 따라서, 도 2의 그래프에 나타난 바와 같이, 유-무기 혼합층과 인접한 무기층의 제1 영역이 제2 영역보다 규소(Si) 대비 산소의 원자 백분율 비(atomic percent ratio)가 크게 측정될 수 있다. 여기서, 규소(Si) 대비 산소의 원자 백분율 비가 제1 영역이 제2 영역보다 크다는 것은 제1 영역의 흠결이 보다 완전하게 치유되었다는 것을 의미한다.
- [37] 상기 유-무기 혼합층의 두께는 약 20 nm 내지 약 3 μm , 구체적으로는 약 20 nm 내지 약 250 nm가 될 수 있다. 상기 범위에서 크랙이 발생하지 않으며, 가스 배리어성의 효과가 우수하다.
- [38] 상기 가스 배리어 필름은 수증기 투과율이 JIS K7129 B법에 따라 측정된 값이 약 $5 \times 10^{-2} \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이하, 예로서, 약 $(1 \times 10^{-3}) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 내지 약 $(5 \times 10^{-2}) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 일 수 있다.
- [39] 이하, 본 발명의 유-무기 혼합층을 형성하는 코팅액의 구성에 대하여 구체적으로 살펴보기로 한다.
- [40]
- [41] 유-무기 혼합층 코팅액
- [42] 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 형성하는 코팅액은 수소화폴리실록사잔, 수소화폴리실라잔 또는 이들의 혼합물; 폴리실세스퀴옥산; 및 용매를 포함할 수 있다. 코팅액을 구성하는 각 성분을 설명하면 다음과 같다.
- [43] (A) 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔
- [44] 본 발명의 코팅액은 실리카층 형성용 조성물로서 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [45] 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 가열, 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스 재질로 전환하는 특징을 지닌다는 점에서 절연막, 분리막, 하드코팅 등에 이용될 수 있다.
- [46] 상기 수소화 폴리실록사잔은 구조 내에 규소-질소(Si-N) 결합 단위 외에

규소-산소-규소(Si-O-Si) 결합 단위를 포함한다. 이러한 규소-산소-규소(Si-O-Si) 결합 단위는 경화시 응력을 완화시켜 수축을 줄일 수 있다.

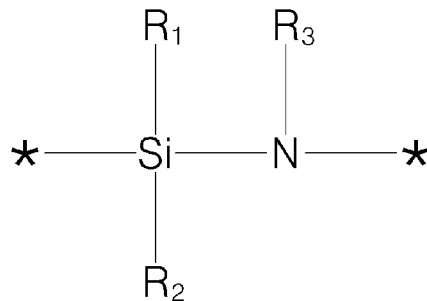
[47] 수소화 폴리실라잔은 구조 내의 기본 골격이 규소-질소(Si-N) 결합 단위 외에 규소-수소(Si-H), 질소-수소(N-H) 결합 단위를 포함한다.

[48] 상기 수소화 폴리실록사잔이나 수소화 폴리실라잔 모두 베이킹 과정이나 경화과정을 거친 후에는 (Si-N) 결합이 (Si-O) 결합으로 치환될 수 있다.

[49] 구체예에서 상기 수소화폴리실록사잔은 하기 화학식 1로 표시되는 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 말단부를 가진다:

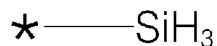
[50] [화학식 1]

[51]



[52] [화학식 2]

[53]



[54] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 히드록시기 또는 이들의 조합이다.

[55] 본 발명에서 “치환된”의 의미는 수소, 할로젠원자, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기 또는 그의 염, 술폰산기 또는 그의 염, 포스페이트기 또는 그의 염, 탄소수 1-20의 알킬기, 탄소수 2-20의 알케닐기, 탄소수 2-20의 알키닐기, 탄소수 1-20의 알콕시기, 탄소수 6-30의 아릴기, 탄소수 6-30의 아릴옥시기, 탄소수 3-30의 사이클로알킬기, 탄소수 3-30의 사이클로알케닐기, 탄소수 3-30의 사이클로알키닐기 또는 이들의 조합을 의미한다.

[56] 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 산소함유량이 약 0.2

중량% 내지 약 3 중량% 일 수 있다. 상기 범위로 함유되는 경우 구조 중의 규소-산소-규소(Si-O-Si) 결합에 의한 응력 완화가 충분하여 열처리시 수축을 방지할 수 있으며 이에 따라 형성된 가스배리어층에 크랙이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔의 산소함유량은 예로서 약 0.4 중량% 내지 약 2.5 중량%, 구체적으로는 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%일 수 있다.

[57] 또한, 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 폴리실라잔은 말단부가 수소로 캡핑되어 있는 구조로, 상기 화학식 2로 표시되는 말단기가 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔 구조 중의 Si-H 결합의 총 함량에 대하여 약 15 중량% 내지 약 35 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 경화시 산화반응이 충분히 일어나면서도 경화시 SiH_3 부분이 SiH_4 로 되어 비산되는 것을 방지하여 수축을 방지하고 이로부터 형성된 가스 배리어층은 크랙이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 3의 말단기가 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔 구조 중의 Si-H 결합의 총 함량에 대하여 약 20 중량% 내지 약 30 중량%로 포함될 수 있다.

[58] 본 발명의 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 중량평균분자량(Mw)이 약 1,000 g/mol 내지 약 5,000g/mol일 수 있으며, 예로서, 약 1,500 g/mol 내지 약 3,500 g/mol 일 수 있다. 상기 범위인 경우, 열처리시 증발하는 성분을 줄이면서도 박막 코팅으로 치밀한 유-무기 혼합층을 형성할 수 있다.

[59] 상기 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔 또는 이들 혼합물은 코팅액의 총 함량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 적절한 점도를 유지할 수 있으며 기포 및 간극(Void) 없이 평탄하고 고르게 형성 될 수 있다.

[60]

[61] **(B) 폴리실세스퀴옥산**

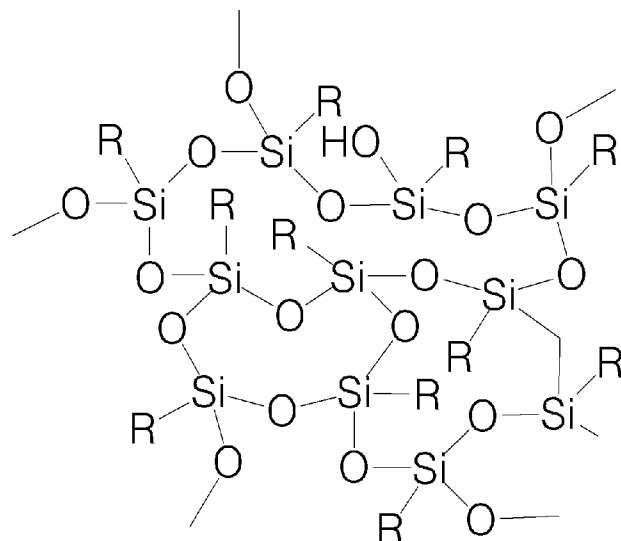
[62] 본 발명의 코팅액은 무기재료와 유기재료가 분자단위에서 서로 화학적 결합을 이루고 있는 복합재료인 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane)을 더 포함한다. 상기 폴리실세스퀴옥산은 일반식이 $\text{R-SiO}_{3/2}$ 로 나타낼 수 있으며, 치환기 R은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 히드록시기 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 상기 R은 광중합성기로서 양이온 중합성의 옥세타닐기 또는 라디칼 중합성의 아크릴레이트기 일 수 있다.

[63] 상기 폴리실세스퀴옥산은 하기 화학식 3의 random 구조, 하기 화학식 4의

ladder 구조, 하기 화학식 5의 cage 구조, 또는 하기 화학식 6의 partial cage 구조를 가질 수 있다.

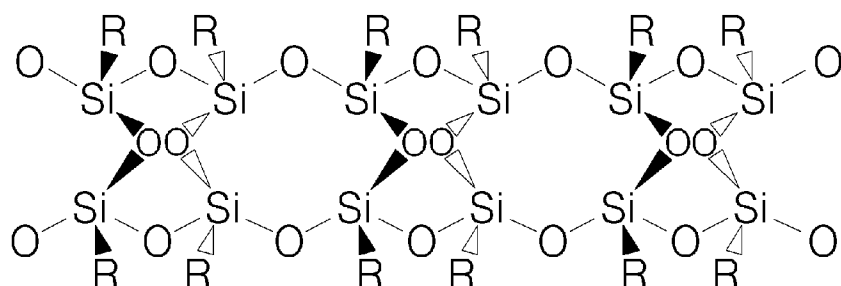
[64] [화학식 3]

[65]



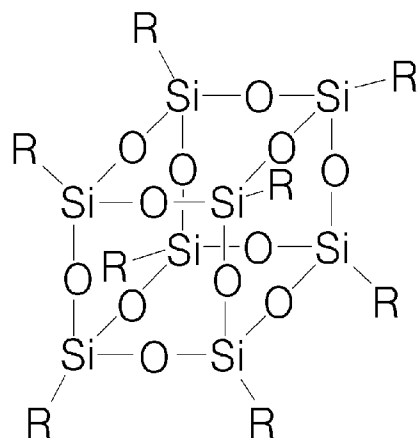
[66] [화학식 4]

[67]



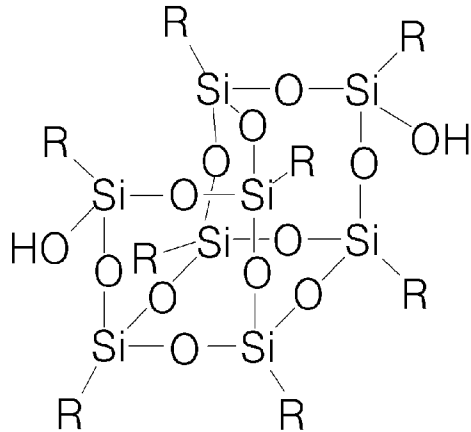
[68] [화학식 5]

[69]



[70] [화학식 6]

[71]



[72] 본 발명에서 상기 폴리실세스퀴옥산은 코팅액의 총 함량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%로 포함될 수 있다. 또한, 상기 폴리실세스퀴옥산과 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔 또는 이들 혼합물은 약 1 : 100의 중량비 내지 약 5 : 100의 중량비로 혼합되어 사용될 수 있다.

[73] 상기 범위에서 균열 및 변형을 방지하고, 개선된 열안정성, 공정성, 기체투과도, 표면경도 및 기체투과 차단막인 무기층과의 친화성을 제공할 수 있는 이점을 갖는다.

[74]

[75] (C) 용매

[76] 상기 용매는 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔, 또는 폴리실세스퀴옥산과 반응성이 없으면서 상기 수소화 폴리실록사잔을 용해할 수 있는 용매라면 어느 것이든 사용될 수 있다. 다만, OH를 함유할 경우 실록산계 화합물과 반응성이 있으므로 -OH기를 함유하지 않는 용매가 바람직하다. 예를 들면, 지방족 탄화 수소, 지환식 탄화수소, 방향족 탄화수소등의 탄화 수소 용매, 할로젠화 탄화 수소 용매, 지방족 에테르, 지환식 에테르등의 에테르류를 사용할 수 있다. 구체적으로 펜탄, 헥산, 시클로 헥산, 톨루엔, 자일렌, 솔벳소, 타벤 등의 탄화 수소, 염화 메틸렌, 트리 코클로 에탄 등의 할로젠 탄화 수소, 디부틸 에테르, 디옥산, 테트라 하이브리드로 퓨란등의 에테르류 등이 있다. 실록산계 화합물의 용해도나 용제의 증발속도등 적절하게 선택하고 복수의 용제를 혼합해도 좋다.

[77] 본 발명에서 상기 용매는 코팅액의 총 함량에 대하여 약 89 중량% 내지 약 99 중량%로 포함될 수 있다.

[78] 본 발명의 코팅액은 열산 발생제(thermal acid generator, TAG)를 더 포함할 수 있다. 상기 열산 발생제는 상기 수소화폴리실록사잔의 현상성 및 미경화에 의한 오염성을 개선하기 위한 첨가제로 상기 수소화폴리실록사잔이 비교적 낮은

온도에서 현상될 수 있도록 한다. 상기 열산 발생제는 열에 의해 산(H⁺)을 발생할 수 있는 화합물이면 특히 한정되지 않으나, 약 90°C 이상에서 활성화 되어 충분한 산을 발생하여 휘발성이 낮은 것을 선택 할 수 있다. 이러한 열산 발생제는 예컨대 니트로벤질 토실레이트, 니트로벤질 벤젠술폰네이트, 페놀 술폰네이트 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 열산 발생제는 코팅액의 총 함량에 대하여 약 25 중량% 이하, 예를 들면 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 비교적 낮은 온도에서 실록산계 화합물이 현상 될 수 있다. 다만 더욱 우수한 가스 배리어 특성을 갖기 위해서는 유기성분이 미포함되는 것이 바람직하다.

- [79] 본 발명의 코팅액은 계면 활성제를 더 포함 할 수 있다. 상기 계면 활성제는 특히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이에트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산 에스테르 등의 노니온계 계면활성제, 에프톱EF301, EF303, EF352((주)토크프로덕츠 제조), 메가팩F171, F173(다이넛폰잉크(주) 제조), 프로라드FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주) 제조), 아사히가드AG710, 샤프론S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히가라스(주) 제조) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산폴리머 KP341(신에쓰카가쿠고교(주) 제조) 등과 기타 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다. 상기 계면활성제는 코팅액의 총함량에 대하여 약 10 중량% 이하, 예를 들면, 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%로 포함 될 수 있다. 더욱 우수한 가스 배리어 특성을 갖기 위해서는 유기성분이 미포함될 수 있다.

[80]

[81] 가스 배리어 필름의 제조방법

- [82] 본 발명의 일 구체예에 따른 가스 배리어 필름의 제조방법은 기판의 일면에 무기층을 형성하고, 상기 무기층의 일면에 상술한 유-무기 혼합층 코팅액을 도포 후 경화하여 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 형성하는 것을 포함할 수 있다.

- [83] 상기 코팅액을 상기 무기층에 도포하는 방법으로는 롤(Roll) 코팅, 스핀(Spin) 코팅, 딥(Dip) 코팅, 플로우(Flow) 코팅, 스프레이(Spray) 코팅 등이 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [84] 상기 코팅액의 코팅되는 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예로서 약 0.01 μm 내지 약 3 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 크랙이 발생하지 않으며, 가스 배리어성의 효과가 우수하다.

- [85] 이와 같이 코팅된 코팅층은 자외선 조사, 플라즈마 처리, 열처리 또는 이들의

조합에 의해 경화될 수 있다. 여기에서 “경화”과정은 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔 또는 폴리실세스퀴옥산과 같은 실록산 화합물을 실리카로 변화시켜 세라믹화하는 과정을 의미한다.

- [86] 일 구체예로서, 상기 코팅층은 열처리될 수 있다. 이때 가열 온도는 기재 필름의 내열성에 따라 설정 가능하나, PET, PEN 처럼 내열성이 비교적 낮은 재질의 경우는 약 120°C 이하의 온도로 설정하고, 플라스틱 필름에 평탄화층이나 버퍼(buffer)층이 코팅되어 있는 경우 그 층의 내열성을 고려하여 온도를 설정할 수 있다. 이러한 가열에 따라 상기 실록산 화합물은 세라믹화될 수 있으나, 약 150°C 이하의 가열만으로는 충분한 세라믹화가 이루어지기 어렵다.
- [87] 이에 따라 실리카로의 변화율을 높이기 위해서 자외선 조사, 플라즈마 처리, 고습에서 건조하는 방법 등이 적용될 수 있다.
- [88] 상기 자외선 조사는 예로서 진공 자외선 조사일 수 있다. 진공 자외선이란 구체적으로 약 100 nm 내지 약 200 nm의 진공 자외선이 사용될 수 있다. 진공 자외선의 조사강도, 조사량은 적절하게 설정하는 것이 가능하다. 일 구체예로서, 상기 진공 자외선 조사는 조사강도는 약 10 mW/cm² 내지 약 200 mW/cm² 일 수 있고, 조사량은 약 100 mJ/cm² 내지 약 6,000 mJ/cm², 예로서 약 1,000 mJ/cm² 내지 약 5,000 mJ/cm² 일 수 있다.
- [89] 플라즈마 처리는 상압으로 처리해도 좋고 진공 중에서 처리해도 좋지만 연속적인 플라즈마 처리와 공정비용을 적게 하기 위해서는 상압으로 처리할 수 있다. 상압 플라즈마의 경우는 질소 가스, 산소 가스 또는 이들의 혼합가스를 사용할 수 있으며, 예로서 산소가스를 사용하여 둘의 전극 간에 가스를 통하여 플라즈마화하고 기재에 조사하는 방식이거나 또는 둘의 전극 간에 조사하는 기재를 배치하고 거기에 가스를 통하여 플라즈마화하는 방식 등을 사용할 수 있다. 상기 상압 플라즈마 처리는 약 0.01L/min 내지 약 100L/min의 가스량 및 약 0.1m/min 내지 약 1,000m/min의 기재 이동속도 조건에서 이루어질 수 있다.
- [90] 진공 플라즈마의 경우 질소 가스, 산소 가스 또는 이들의 혼합가스를 사용할 수 있다. 예로서, 산소 가스를 사용하여 약 20Pa 내지 약 50Pa 정도로 진공도가 유지되는 밀폐공간 내에 전극 또는 도파관을 배치하고, 직류, 교류, 라디오파 또는 마이크로파 등의 전력을 상기 전극 또는 도파관에 인가하여 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 진공 플라즈마 처리시, 출력은 약 100W 내지 약 5,000W 일 수 있으며, 약 1분 내지 약 30분 동안 이루어질 수 있다.
- [91] 또한, 고습, 저온 조건에서 열처리하여 수소화폴리실록사잔을 경화시킬 수 있다. 이 경우, 상기 열처리는 약 40°C 내지 약 350°C 및 상대 습도 50% 내지 100% 조건에서 이루어질 수 있다. 상기 범위에서 크랙이 발생하지 않고 충분한 세라믹화를 얻을 수 있다.
- [92]
- [93] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본

발명의 범위가 하기 실시예에 한정되지는 않는다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[94]

발명의 실시를 위한 형태

[95] 실시예

[96] 하기 실시예와 비교예에서 사용된 성분의 구체적인 사양과 물성의 측정방법은 다음과 같다.

[97] 기재필름: 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름을 사용하였다.

[98] 폴리실세스퀴옥산: Toagosei社 'OX-SQ-TX-100'을 사용하였다.

[99] 용제: 삼전순약社의 부틸 아세테이트를 사용하였다.

[100] 건조조건: 80°C/3min

[101] UV조건: 1500mJ/cm² (Low Pressure UV Lamp)

[102] 열경화 조건: 120°C/10min

[103] 코팅두께: 50nm 내지 250nm (스핀코팅)

[104] 하기 방법으로 PET 기재 필름 상에 SiO_xN를 100nm 두께로 증착하였다. 우선, 배치식 스퍼터링(sputtering) 장치의 챔버 내에 PET 기재 필름을 놓고 산화 질화 규소를 타겟으로 챔버 내에 설치하였다. 산화 질화 규소와 PET 기재 필름 간의 거리는 50mm로 설정하였다. 성막 시의 첨가 가스로서 산소와 아르곤을 사용하였다. 챔버 내를 진공도 2.5 x 10⁻⁴Pa까지 감압하였고, 챔버 내에 산소 가스를 유량 10sccm(standard cubic centimeter per minute), 아르곤 가스를 유량 30sccm으로 유입시켜 RF 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 투입 전력 1.2 KW로 PET 기재 필름 상에 두께 100nm의 산화 질화 규소 막인 무기층을 형성하였다.

[105]

[106] 실시예 1

[107] 수소화 폴리실라잔 및 수소화 폴리실록사잔과 폴리실세스퀴옥산이 100 : 10으로 혼합된 코팅액을 상기 SiO_xNy 가 100nm 두께로 증착된 무기층 상에 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅은 1,000rpm으로 20초 동안 코팅을 하고 80°C, 3분 convection oven에 건조를 하고, 진공 UV 조사기는 SMT사 Model CR403을 사용했으며 조사강도 14mW/cm²에서 노광하여 1500mJ/cm²로 조사하고 120°C, 10분 convection oven에서 건조를 하였다.

[108]

[109] 실시예 2

[110] 수소화 폴리실라잔 및 수소화 폴리실록사잔과 폴리실세스퀴옥산이 혼합된 코팅액의 비율을 100 : 8로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[111]

[112] 실시예 3

[113] 수소화 폴리실라잔 및 수소화 폴리실록사잔과 폴리실세스퀴옥산이 혼합된 코팅액의 비율을 100 : 4로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[114]

[115] 실시예 4

[116] 수소화 폴리실라잔 및 수소화 폴리실록사잔과 폴리실세스퀴옥산이 혼합된 코팅액의 비율을 100 : 1로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[117]

[118] 비교예 1

[119] 수소화 폴리실라잔과 수소화 폴리실록사잔이 혼합된 코팅액을 SiO_x 와 SiN_x 가 100nm 두께로 증착된 PET 필름(제일모직 제조)에 250nm 두께로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅은 1,000rpm으로 20초 동안 코팅을 하고 80°C, 3분 convection oven에 건조를 하고, 진공 UV 조사기는 SMT사 Model CR403을 사용했으며 조사강도 $14\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 노광하여 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 조사하고 120°C, 10분 convection oven에서 건조를 하였다.

[120]

[121] 비교예 2

[122] 어떤 코팅층도 형성하지 않는 SiO_x 와 SiN_x 가 100nm 두께로 증착된 PET 필름(제일모직 제조)으로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하였다.

[123]

[124] 비교예 3

[125] 수소화 폴리실라잔 및 수소화 폴리실록사잔이 혼합된 코팅액의 두께를 100nm로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 수행하였다.

[126] 표 1

[Table 1]

구 분	무기 증착층 두께 (nm)	수소화폴리실 라잔, 수소화폴 리실록사잔 코팅층 두께 (nm)	유무기 혼합비(수소화 폴리실라잔, 수소화 폴리실록사잔 : 폴리실세스퀴옥산)	수증기 투과율(g/m ² /day)	크랙	부착성	외 관
실 시 예1	100	-	100 : 10	0.002	×	100/100	○
실 시 예2	100	-	100 : 8	0.005	×	100/100	△
실 시 예3	100	-	100 : 4	0.010	△	90/100	△
실 시 예4	100	-	100 : 1	0.042	△	80/100	△
비 교 예1	100	250	-	1.78	△	80/100	X
비 교 예2	100	-	-	3.12	○	0/100	X
비 교 예3	100	100	-	0.85	△	90/100	△

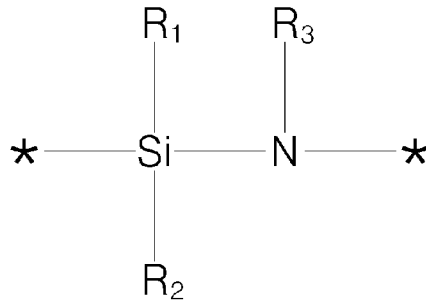
- [128] (1) 수증기 투과율(WVTR): 온도 40°C, 습도 90%RH의 조건에서, 미국, 모콘(MOCON)사의 수증기 투과율 투과율 측정 장치(파마트란 W3/31)를 사용하여 JIS K7129(2000년판)에 기재된 B법(적외 센서법)에 기초하여 측정하였다. 시험편은 각 실시예·비교예에 대하여 각각 2매로 하였다. 각 시험편으로 행한 측정값의 평균값을 실시예에서 결과값으로 나타내었다.
- [129] (2) 크랙: 시편의 코팅층의 갈라진 부분을 광학현미경으로 확인하였다.
- [130] 우수(x): 코팅층의 갈라진 부분이 관찰되지 않았다.
- [131] 보통(△): 코팅층의 일부에 갈라진 부분이 관찰되었다.
- [132] 불량(○): 코팅층의 전체에 갈라진 부분이 관찰되었다.
- [133] (3) 접착력: 시편에 1mm×1mm 단위로 10×10 개 칼집을 내어 3M 테이프로 뜯었을 때 남은 개수로 결과값을 기재하였다.
- [134] (4) 외관: 백화 등의 외관 변화나, 박리(데라미네이션)가 보이는지 여부를 육안으로 관찰하였다.
- [135] 우수(○): 코팅층 외부 표면에 백화 등의 외관 불량 및 데라미네이션이 관찰되지 않았다.
- [136] 보통(△): 코팅층 외부 표면에 백화 등의 외관 불량 및 데라미네이션이 일부 관찰되었다.
- [137] 불량(x): 코팅층 외부 표면에 백화 등의 외관 불량 및 데라미네이션이 전체 면적에 걸쳐 관찰되었다.
- [138] 상기 표 1에서 보듯이, 실시예 1 내지 실시예 4는 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 수증기 투과율이 낮으며 접착력과 외관이 우수한 것을 알 수 있다. 수증기 투과율이 높다는 것은 유-무기 혼합층 외부 표면에 크랙이 더 발생한 것을 의미하는 것이다. 이것은 수증기 투과율이 낮은 실시예 1 내지 실시예 4가 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 크랙이 덜 관찰된 것으로부터 확인할 수 있다.
- [139]

청구범위

- [청구항 1] 산소 원자를 포함하는 무기층; 및
상기 무기층 일면에 형성된 실리카(SiO_2)를 포함하는 유-무기
혼합층을 포함하고,
상기 무기층은 상기 유-무기 혼합층에 인접하는 제1 영역 및 상기
무기층의 두께방향으로 상기 제1 영역보다 하부에 존재하는 제2
영역을 포함하며,
상기 제1 영역 내의 산소(O) 원자의 수가, 상기 제1 영역과 동일
부피의 상기 제2 영역 내의 산소 원자의 수보다 많은 가스 배리어
필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 배리어 필름은 수증기 투과율이 JIS K7129
B법에 따라 측정된 값이 약 $5 \times 10^{-2} \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이하인 가스 배리어
필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 무기층의 두께는 약 5 nm 내지 약 500 nm이며
상기 유-무기 혼합층의 두께는 약 20 nm 내지 약 3 μm 인 가스
배리어 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 유-무기 혼합층은 수소화 폴리실라잔 또는
수소화 폴리실록사잔, 및 폴리실세스퀴옥산으로부터 유래된 것인
가스 배리어 필름.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 폴리실세스퀴옥산은 일반식이 $\text{R-SiO}_{3/2}$ 이고,
치환기 R은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는
비치환된 C3 내지 C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3
내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의
아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로알킬기,
치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클알킬기, 치환
또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된
알콕시기, 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 히드록시기 또는
이들의 조합인 가스 배리어 필름.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 치환기 R은 양이온 중합성의 옥세타닐기
또는 라디칼 중합성의 아크릴레이트기인 가스 배리어 필름.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 유-무기 혼합층은 수소화 폴리실라잔 또는
수소화 폴리실록사잔(A) 약 1 중량% 내지 약 10 중량%;
폴리실세스퀴옥산(B) 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%; 및 용매(C)
약 89 중량% 내지 약 99 중량%를 포함하는 코팅액으로 형성된
가스 배리어 필름.
- [청구항 8] 제4항에 있어서, 상기 수소화 폴리실라잔 또는 폴리실록사잔은

구조중에 화학식 1로 표시되는 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 말단부를 가지는 것을 특징으로 가스 배리어 필름:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 히드록시기 또는 이들의 조합이다.

[청구항 9]

제4항에 있어서, 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 산소함유량이 약 0.2 중량% 내지 약 3 중량%인 가스 배리어 필름.

[청구항 10]

제8항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 말단기는 구조중의 Si-H 결합의 총 함량에 대하여 약 15 중량% 내지 약 35 중량%로 포함되어 있는 가스 배리어 필름.

[청구항 11]

제4항에 있어서, 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 중량평균분자량(Mw)이 약 1,000 g/mol 내지 약 5,000 g/mol 인 가스 배리어 필름.

[청구항 12]

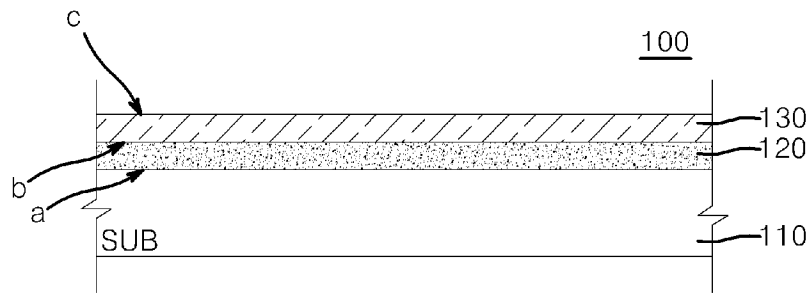
제1항에 있어서, 상기 무기층은 규소, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 주석, 니켈, 티타늄, 탄탈륨, 이들의 산화물, 탄화물, 산질화물, 질화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 가스 배리어 필름.

[청구항 13]

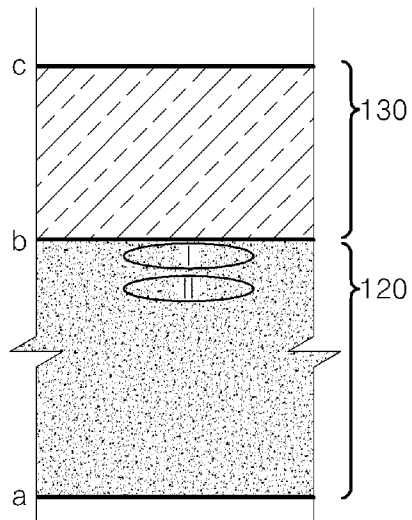
기판의 일면에 무기층을 형성하고,
상기 무기층의 일면에 수소화 폴리실라잔 또는 수소화

- 폴리실록사잔(A) 약 1 중량% 내지 약 10 중량%;
폴리실세스퀴옥산(B) 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%; 및 용매(C)
약 89 중량% 내지 약 99 중량%를 포함하는 코팅액을 도포 후
경화하여 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 형성하는 것을
포함하는 가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 경화는 자외선 조사, 플라즈마 처리, 열처리
또는 이들의 조합에 의해 경화되는 것인 가스 배리어 필름의
제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 자외선 조사는 조사강도는 약 10 mW/cm^2
내지 약 200 mW/cm^2 이고, 조사량은 약 100 mJ/cm^2 내지 약 $6,000$
 mJ/cm^2 인 가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 플라즈마 처리는 약 0.01L/min 내지 약
 100L/min 의 가스량 및 약 0.1m/min 내지 약 $1,000\text{m/min}$ 의 기체
이동속도 조건에서 상압 플라즈마하거나,
약 20Pa 내지 약 50Pa 의 진공도 및 약 100 W 내지 약 $5,000 \text{ W}$ 의
출력 조건에서 진공 플라즈마하는 것인 가스 배리어 필름의
제조방법.
- [청구항 17] 제14항에 있어서, 상기 열처리는 약 40°C 내지 약 350°C 및 상대
습도 50% 내지 100% 조건에서 이루어지는 것인 가스 배리어
필름의 제조방법.
- [청구항 18] 제13항에 있어서, 상기 코팅은 롤(Roll) 코팅, 스핀(Spin) 코팅,
딤(Dip) 코팅, 플로우(Flow) 코팅 또는 스프레이(Spray) 코팅인
가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 19] 제13항에 있어서, 상기 코팅 두께는 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$ 인 가스
배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 20] 플렉서블 기판 상에 제1항 내지 제12항 중 한 항의 가스 배리어
필름이 형성된 플렉서블 디스플레이 장치.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011970**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B32B 9/00(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, B32B 27/04(2006.01)i, G09F 9/00(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 9/00; C09D 183/08; C03C 17/28; B32B 19/02; C03C 17/30; H01B 17/62; H01B 3/46; B32B 27/08; B32B 37/10; B32B 27/20; B32B 27/16; B32B 38/00; B32B 15/08; B32B 27/04; G09F 9/00

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: gas barrier film, flexible display, inorganic layer, organic-inorganic mixed layer, silica, atomic oxygen, polysilazane hydroxide, polysiloxazane hydroxide, polysilsesquioxane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0031228 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 March 2012 See claims 1, 10, 11, 13-15, 28-23; paragraphs [0075]-[0101], [0103]-[0113], [0131]-[0133], [0136]-[0140], [0142]-[0146], [0156]-[0159], [0167]-[0170], [0174]-[0182]; figure 3.	1-20
A	KR 10-2011-0012581 A (D & F INC.) 09 February 2011 See claims 1-5; paragraphs [0014]-[0019], [0026]-[0029], [0031]-[0040].	1-20
A	KR 10-2012-0080383 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 17 July 2012 See claims 1-4, 11; paragraphs [0025]-[0028], [0050]-[0054], [0058]-[0061].	1-20
A	KR 10-2012-0078491 A (HYOSUNG CORPORATION) 10 July 2012 See claims 1, 5, 7, 9-11; paragraphs [0008]-[0010], [0030], [0031], [0055]-[0063].	1-20
A	KR 10-0781423 B1 (SUMITOMO CORPORATION) 03 December 2007 See claims 4, 8-10; paragraphs [0011]-[0017], [0046]-[0053], [0056]-[0060].	1-20
A	US 2004-0058157 A1 (ISHIKAWA, S. I.) 25 March 2004 See claims 1, 5, 9, 15-20; paragraphs [0112]-[0123].	1-20



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

26 MARCH 2014 (26.03.2014)

Date of mailing of the international search report

26 MARCH 2014 (26.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011970

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0031228 A	30/03/2012	CN 102470637 A EP 2455220 A1 TW 201113152 A US 2012-0107607 A1 WO 2011-007543 A1	23/05/2012 23/05/2012 16/04/2011 03/05/2012 20/01/2011
KR 10-2011-0012581 A	09/02/2011	NONE	
KR 10-2012-0080383 A	17/07/2012	CN 102585516 A US 2012-0177829 A1	18/07/2012 12/07/2012
KR 10-2012-0078491 A	10/07/2012	NONE	
KR 10-0781423 B1	03/12/2007	CN 1878735 A EP 1690839 A1 KR 10-2006-0107773 A US 2007-0122631 A1 WO 2005-047200 A1	13/12/2006 16/08/2006 16/10/2006 31/05/2007 26/05/2005
US 2004-0058157 A1	25/03/2004	JP 04402864 B2 JP 2004-025732 A	20/01/2010 29/01/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 9/00(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, B32B 27/04(2006.01)i, G09F 9/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류 기재)

B32B 9/00; C09D 183/08; C03C 17/28; B32B 19/02; C03C 17/30; H01B 17/62; H01B 3/46; B32B 27/08; B32B 37/10; B32B 27/20; B32B 27/16; B32B 38/00; B32B 15/08; B32B 27/04; G09F 9/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 가스 배리어 필름, 플렉서블 디스플레이, 무기층,
유-무기 혼합층, 실리카, 산소 원자, 수소화 폴리실라잔, 수소화 폴리실록사잔, 폴리실세스퀴옥산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0031228 A (미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤) 2012.03.30 청구항 1, 10, 11, 13-15, 28-23; 단락 [0075]-[0101], [0103]-[0113], [0131]-[0133], [0136]-[0140], [0142]-[0146], [0156]-[0159], [0167]-[0170], [0174]-[0182]; 도면 3 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0012581 A ((주)다엔에프) 2011.02.09 청구항 1-5; 단락 [0014]-[0019], [0026]-[0029], [0031]-[0040] 참조.	1-20
A	KR 10-2012-0080383 A (제일모직주식회사) 2012.07.17 청구항 1-4, 11; 단락 [0025]-[0028], [0050]-[0054], [0058]-[0061] 참조.	1-20
A	KR 10-2012-0078491 A (주식회사 효성) 2012.07.10 청구항 1, 5, 7, 9-11; 단락 [0008]-[0010], [0030], [0031], [0055]-[0063] 참조.	1-20
A	KR 10-0781423 B1 (스미토모 쇼지 가부시키가이샤) 2007.12.03 청구항 4, 8-10; 단락 [0011]-[0017], [0046]-[0053], [0056]-[0060] 참조.	1-20
A	US 2004-0058157 A1 (ISHIKAWA, S. I.) 2004.03.25 청구항 1, 5, 9, 15-20; 단락 [0112]-[0123] 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 03월 26일 (26.03.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 03월 26일 (26.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/011970

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0031228 A	2012/03/30	CN 102470637 A EP 2455220 A1 TW 201113152 A US 2012-0107607 A1 WO 2011-007543 A1	2012/05/23 2012/05/23 2011/04/16 2012/05/03 2011/01/20
KR 10-2011-0012581 A	2011/02/09	없음	
KR 10-2012-0080383 A	2012/07/17	CN 102585516 A US 2012-0177829 A1	2012/07/18 2012/07/12
KR 10-2012-0078491 A	2012/07/10	없음	
KR 10-0781423 B1	2007/12/03	CN 1878735 A EP 1690839 A1 KR 10-2006-0107773 A US 2007-0122631 A1 WO 2005-047200 A1	2006/12/13 2006/08/16 2006/10/16 2007/05/31 2005/05/26
US 2004-0058157 A1	2004/03/25	JP 04402864 B2 JP 2004-025732 A	2010/01/20 2004/01/29