



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0066096
(43) 공개일자 2016년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0169647
(22) 출원일자 2014년12월01일
심사청구일자 2014년12월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
주병권
서울 종로구 평창10길 7-2
송은호
서울 도봉구 해등로 231, 2동 311호 (쌍문동, 한양2차아파트)
(74) 대리인
김등용, 김홍석

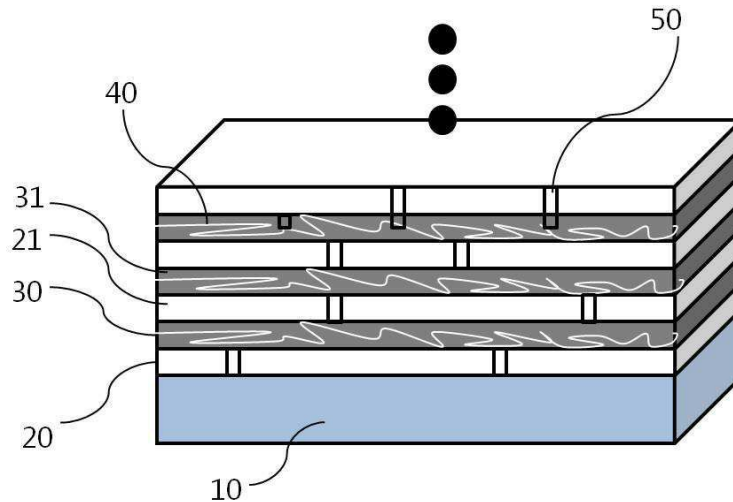
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 플렉시블 가스배리어 막 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플렉시블 가스배리어 막 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 제1 소수성 유기물질을 포함하는 유기층 및 제2 소수성 유기물질 및 보강재를 가지는 복합층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면 더 유연하고 수분 침투 방지 성능이 우수한 가스배리어 막을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

강병현

충청남도 당진시 신평면 신당강개길 4-6

박영욱

서울 양천구 목동동로 50, 1223동 508호 (신정동,
목동신시가지아파트12단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10035225

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 고품위 Plastic AMOLED 원천 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2014.03.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

소수성 유기물질을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소수성 유기물질은 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-ioxole-co-tetrafluoroethylene], Polytetrafluoroethylene 및 Ethylene tetrafluoroethylene 로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 3

제1 소수성 유기물질을 포함하는 유기층; 및

제2 소수성 유기물질 및 보강재를 가지는 복합층을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 및 제2 소수성 유기물질은 각각 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-ioxole-co-tetrafluoroethylene], Polytetrafluoroethylene 및 Ethylene tetrafluoroethylene 로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 보강재는 유리섬유(glass fiber), 유리분말(glass powder), 산화실리콘 (SiO_x), 질화실리콘 (SiN_x) 로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 유기층 및 상기 복합층의 개수는 각각 복수이고, 상기 유기층과 상기 복합층은 교호적으로 적층된 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기층의 개수는 1 ~30 이고, 상기 복합층의 개수는 1~30 인 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 제1 소수성 유기물질과 상기 제2 소수성 유기물질은 동일한 물질인 플렉시블 가스배리어 막.

청구항 9

기관 상에 제1 소수성 유기물질을 이용하여 제1 유기층을 형성하는 단계; 및

상기 제1 유기층 상에, 제2 소수성 유기물질과 보강재의 혼합 조성물을 이용하여 제1 복합층을 형성하는 단계를

포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 복합층 상에 상기 제1 소수성 유기물질 또는 상기 제2 소수성 유기물질을 이용하여 제2 유기층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1 소수성 유기물질 및 상기 제2 소수성 유기물질로는 각각 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-ioxole-co-tetrafluoroethylene], Polytetrafluoroethylene 및 Ethylene tetrafluoroethylene 로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 보강재로는 유리섬유(glass fiber), 유리분말(glass powder), 산화실리콘 (SiOx), 질화실리콘 (SiNx) 로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 제1 소수성 유기물질 및 상기 제2 소수성 유기물질로는 동일 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

청구항 14

제9항 또는 제10 항에 있어서,

상기 제1 유기층, 상기 제1 복합층 또는 상기 제2 유기층을 형성하는 단계는 비진공 용액 공정에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 용액 공정으로는 스프레이, 디핑, 스핀코팅, 드랍 캐스팅 (Drop casting) 으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플렉시블 가스배리어 막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 소수성 유기물질을 이용함으로써 보다 더 유연하고 수분 침투 방지 성능이 우수한 가스배리어 막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자를 포함하는 유기 전자 소자를 구성하는 내부 발광층 및 기타 기능층들은 유기물질로 구성되어 있으며, 유기물질의 특성상 외부의 환경, 특히 수분 및 외기 등에 민감하게 반응되어 그 수명이 저하되므로, 오래 사용하여도 색순도 및 특성 변화가 없는 장수명 특성을 확보하기 위해서는 수분 및 외기의 침투를 방지하기 위한 봉지 구조 또는 밀봉 구조를 필요로 한다.

[0003] 플렉시블 디스플레이는 표시 특성이 우수하면서도 접거나 구부리는 등 변형이 가능하기 때문에 차세대 기술로 인식되어 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 종래 일반적인 디스플레이에 사용되던 딱딱한 유리 기판으로는 플렉시블 디스플레이를 구현할 수 없기 때문에 유연성이 있는 플라스틱 기판이 사용되고 있다. 하지만 플라스틱 기판의 경우 수분이나 산소의 투과율이 유리 기판보다 더 크기 때문에 가스배리어 막으로 적당하지 않다는 문제가 있다. 수분이나 산소 투과율이 큰 것을 가스배리어 막으로 사용하는 경우 투습에 의하여 유기물질이 수분과 반응하여 디스플레이의 전체 수명이 짧아지고 소자의 열화로 인하여 디스플레이 품질이 저하되는 요인이 될 수 있다.

[0005] 국제공개특허 W02007037358A1 에서는 무기물 및 유기물질을 번갈아 다층 적층하여 가스배리어 막을 진공상태에서 증착하여 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 무기층으로 인하여 플렉시블 디스플레이에 적용하기에는 한계가 있으며, 또한 진공상태에서 증착하여 제조하기 때문에 공정이 복잡하고 비용이 많이 소요된다는 단점이 있다.

[0006] 대한민국 공개특허 제10-2012-0001163호에서는 유기물질을 진공 증착하여 가스배리어 막을 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 역시 진공 증착에 의하므로 공정이 복잡하고 비용이 많이 소요된다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 1. 국제공개특허공보 W02007037358A1
(특허문헌 0002) 2. 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0001163호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 공정시간이 짧으며, 유연하고 수분차단 성능이 우수한 플렉시블 가스배리어 막을 제조하는 방법 및 이에 의하여 제조된 플렉시블 가스배리어 막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면은, 소수성 유기물질을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 측면은, 제1 소수성 유기물질을 포함하는 유기층 및 제2 소수성 유기물질 및 보강재를 가지는 복합층을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 측면은, 기판 상에 제1 소수성 유기물질을 이용하여 제1 유기층을 형성하는 단계 및 제1 유기층 상에, 제2 소수성 유기물질과 보강재의 혼합 조성물을 이용하여 제1 복합층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법일 수 있다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 의하면, 가스배리어 막을 형성하는 공정을 비진공 상태에서 진행할 수 있기 때문에 공정 제어가 용이하고, 기존 진공 증착과 비교하여 공정 시간을 현저하게 단축시킬 수 있다.
- [0013] 또한 본 발명에 의한 가스배리어 막은 유기물질만으로 구성되기 때문에 기존의 무기물 층을 포함하는 가스배리어 막보다 유연성이 우수하고, 유리섬유 등을 포함하는 복합층을 가지고 있기 때문에 가스투과성이 현저히 낮다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 본 발명의 상세한 설명에서 인용되는 도면을 보다 충분히 이해하기 위하여 각 도면의 상세한 설명이 제공된다.
- 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 플렉시블 가스배리어 막의 수직 단면을 나타낸 모식도이다.
- 도 2은 본 발명의 일 측면에 따른 플렉시블 가스배리어 막에서 소수성 유기물질과 유리섬유(Glass fiber)가 혼재되어 있는 복합층에 대한 모식도이다.
- 도 3은 실시예에 따라 제조된 가스배리어 막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 4는 실시예에 따라 제조된 가스배리어 막의 수직 단면사진이다.

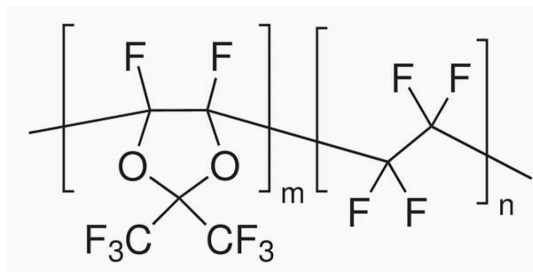
도 5는 실시예에 따라 제조된 가스배리어 막에 대한 투습율 측정 결과이다.

도 6은 표면 장력을 측정하기 위한 접촉각 측정 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.
- [0016] 본 발명은 소수성 유기물질을 이용하여 가스배리어 막을 제조함으로써 더 유연하고 수분 침투 방지 성능이 우수한 가스배리어 막을 제조하는 기술에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명의 일 측면은 소수성 유기물질을 포함하는 플렉시블 가스배리어 막일 수 있다.
- [0018] 디스플레이에 사용되는 가스배리어 막의 주된 기능은 외부로부터 수분이 전자소자 층으로 침투하는 것을 차단하여 전자소자 층을 보호하는 것인데, 이러한 수분 차단 효과를 향상시키기 위하여 소수성(hydrophobic) 물질을 사용할 수 있다.
- [0019] 소수성 유기물질로는 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene], Polytetrafluoroethylene, Ethylene tetrafluoroethylene 등의 Flurion 작용기를 함유하며 소수성 성질이 있는 유기 물질 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 특히 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene] 이 바람직한데, Fluorine, Carbon 계열 용액에 용해될 수 있어 용액 공정이 용이하게 될 수 있기 때문이다. 이의 화학적 구조를 아래의 화학식 1에 나타내었다.

화학식 1



- [0020]
- [0021] 여기서, m 및 n 은 정수이다.
- [0022] 또한, 휘어지거나 하는 등의 플렉시블 디스플레이에 적용되는 가스배리어 막에는 유연성이 요구되는데, 유연성을 확보하기 위하여 유기물질만을 사용할 수 있다. 다만, 유기물질만을 사용하는 경우 핀 홀 등으로 인하여 수분 침투가 용이하기 때문에 이를 방지하기 하기 위하여 보강재를 첨가할 수 있다. 보강재를 첨가하는 경우 유연성이 감소될 우려가 있는데, 유연성 확보에 문제가 없는 물질을 적당량 첨가할 수 있다. 이러한 보강재로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 유리섬유(glass fiber), 유리분말(glass powder), 산화실리콘 (SiO_x), 질화 실리콘 (SiN_x) 등을 사용할 수 있다.
- [0023] 보강재의 함량은 소수성 유기물질 100 중량부 대비 0.1 ~ 1 중량부인 것이 바람직하며, 상기 범위 내인 경우 막의 유연성을 확보할 수 있는 동시에 수분 침투율을 현저하게 줄일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 측면은, 다층 구조를 가지는 플렉시블 가스배리어 막일 수 있다. 본 측면에 따른 플렉시블 가스배리어 막은, 제1 소수성 유기물질을 포함하는 유기층(20), 및 제2 소수성 유기물질 및 보강재(40)를 가지는 복합층(30)을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 측면은 소수성 유기물질로 이루어진 유기층(20) 뿐만아니라, 소수성 유기물질 및 보강재(40)를 포함하는 복

합층(30)을 더 가지는 것을 특징으로 한다.

[0026] 여기서, "제1" 및 "제2" 등의 표현은 유기층(20)에 포함된 소수성 유기물질과 복합층(30)에 포함된 소수성 유기물질을 단순히 구별하기 위한 것이지, 순서를 나타낸다거나 하는 등의 의미를 가지는 것은 아니다.

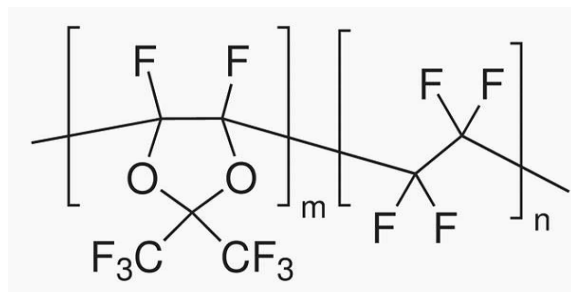
[0027] 유기물질로 가스배리어 막을 제조함으로써 외부 힘에 따른 장력 및 인력에도 막의 안정성이 보장될 수 있지만, 유기물질의 경우 기본적으로 다공성 구조를 형성하기 때문에 외부에서 침투하는 수분에 매우 취약할 수 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 수분을 밀어내는 소수성 유기물질을 이용하여 플렉시블 가스배리어 막을 형성한 점이 본 발명의 특징이다.

[0028] 도 1에 다층 구조를 가지는 플렉시블 가스배리어 막의 단면을 모식적으로 나타내었다. 도 2에는 본 발명의 일 측면에 따른 플렉시블 가스배리어 막에서 소수성 유기물질과 유리섬유(Glass fiber)가 혼재되어 있는 복합층에 대한 모식도를 나타내었다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 기판(10) 상에 소수성 유기물질을 포함하는 유기층(20)이 형성되고, 유기층(20) 상에 소수성 유기물질과 유리섬유(glass fiber)(40)가 혼재된 복합층(30)이 형성되고, 유기층(20)과 복합층(30)이 교대로 반복적으로 적층되어 있다.

[0029] 기판(10)으로는 플렉시블 기판을 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 아크릴레이트계 수지(acrylate resin), 폴리에스테르계 수지(polyester), 스티렌계 수지(styrene resin), 투명 불소 수지(transparent teflon resin), 폴리아미드계 수지(polyimide resin), 폴리아미드계 수지(polyamide resin), 폴리에테르이미드계 수지(polyesterimide resin), 셀룰로스아실레이트계 수지(cellulose acylate resin), 폴리우레탄수지(polyurethane), 폴리에테르에테르케톤 수지(polyetherether keton resin), 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 폴리올레핀 수지(poluolefin resin), 폴리알릴레이트 수지(polyarylate resin), 폴리에테르술폰 수지(polyethersulfone), 폴리술폰 수지(polysulfone), 시클로올레핀 코폴리머(cycloolefin resin), 폴리에틸렌(polyethylene resin) 등을 유연 기판 재질로 사용할 수 있다.

[0030] 소수성 유기물질로는 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene] 이 바람직하며, 그 화학 구조를 아래 화학식 2에 나타내었다.

화학식 2



[0031]

[0032] 여기서, m과 n은 정수이다.

[0033] 유기층(20)만으로 이루어진 가스배리어 막에는 핀 홀(pinhole) 등이 존재할 수 있고, 이로 인하여 막의 가스 투과율이 높을 수 있는데, 복합층(30)을 추가적으로 구비함으로써 가스 투과율을 현저하게 줄일 수 있다.

[0034] 유기층(20)은 소수성 유기물질로 이루어진다. 복합층(30)은 유기층(20)과 마찬가지로 소수성 유기물질을 베이스로 한다는 점에서 유기층(20)의 연장이다. 다만, 보강재(40)를 더 포함한다는 점이 상이할 뿐이다.

[0035] 유기층(20) 및 복합층(30)은 각각 복수 개일 수 있으며, 유기층(20)의 개수가 1~30개, 복합층(30)의 개수가 1~30개인 경우가 바람직하다.

[0036] 유기층(20) 및 복합층(30)이 복수 개인 경우 이들의 적층 방식에는 여러 가지가 있을 수 있다. 예를 들어, 유기층/유기층/유기층/무기층/유기층/유기층/...의 순서대로 적층할 수도 있고, 무기층/무기층/유기층/무기층/무기층/무기층/...의 순서대로 적층할 수도 있다. 하지만, 복합층(30)은 유기층(20)의 문제점을 보완할 수 있을 있기 때문에 유기층(20)과 복합층(30)은 교호적으로, 즉 유기층/복합층/유기층/복합층/...의 순서대로 적층되어 있는 것이 바람직하다.

- [0037] 제1 및 제2 소수성 유기물질은 각각 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-ioxole-co-tetrafluoroethylene], Polytetrafluoroethylene, Ethylene tetrafluoroethylene 등의 Flurion 작용기를 함유하며 소수성 성질이 있는 유기 물질로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 하지만, 이에 제한되는 것은 아니며 소수성을 가지는 물질이라면 어느 것이든 사용할 수 있다.
- [0038] 제1 소수성 유기물질과 제2 소수성 유기물질로는 동일한 물질일 수 있다. 인접하고 있는 유기층(20)과 복합층(30)의 소수성 물질이 동일한 경우에는 유기층(20)과 복합층(30) 간의 접합성이 좋기 때문에 층간 박리 등의 문제를 현저하게 줄일 수 있다.
- [0039] 보강재(40)로는 유기층(20)의 단점을 보완할 수 있는 즉 가스 투과율을 감소시킬 수 있는 것이라면 어느 것이든 사용할 수 있다. 하지만 보강재(40)를 첨가함으로써 유연성이 저하되어서는 안 되며, 이러한 보강재(40)로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 유리섬유(glass fiber), 유리분말(glass powder), 산화실리콘(SiOx), 질화실리콘(SiNx) 또는 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 유리섬유를 사용하는 경우 유리섬유는 유기물질 간 결합력을 높이는 가교 역할을 하고, 또한 유기층(20)에 형성될 수도 있는 핀 홀(pin hole) 등의 다공성 구조를 메우는 역할을 할 수 있다.
- [0040] 본 측면의 가스배리어 막은 유기층만이 적층된 다층 구조를 가진다는 점에서(보강재가 더 포함될 뿐이지 복합층도 유기층의 연장임), 유기층과 무기층이 반복적으로 적층된 다층 구조의 기존 가스배리어 막 구조와 상이하다.
- [0041] 또한, 본 발명의 가스배리어 막은 유기물질만으로 이루어지기 때문에, 유기층/무기층/유기층/무기층... 으로 이루어지는 기존의 가스배리어 막보다 유연성이 우수하다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 측면은, 기판(10) 상에 제1 소수성 유기물질을 이용하여 제1 유기층(20)을 형성하는 단계, 및 제1 유기층(20) 상에 제2 소수성 유기물질과 보강재(40)의 혼합 조성물을 이용하여 제1 복합층(30)을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 가스배리어 막의 제조방법일 수 있다.
- [0043] 또한, 제1 복합층(30) 상에 제1 소수성 유기물질 또는 제2 소수성 유기물질을 이용하여 제2 유기층(21)을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 즉, 기판(10) 상에 유기층(20)을 먼저 형성하고, 그 위에 복합층(30), 그 위에 다시 유기층(21), 그 위에 다시 복합층(31)을 형성할 수 있다. 이 경우 제1 유기층(20)/제1 복합층(30)/제2 유기층(21)/제2 복합층(31)... 의 순서로 적층된 구조, 즉 유기층(20)이 최외각에 배치된 구조의 막을 구현할 수 있다.
- [0045] 여기서 유기층을 제1 유기층(20)과 제2 유기층(21)으로 구분하는 이유는, 각 유기층에 사용되는 소수성 유기물질이 상이할 수도 있기 때문이다. 하지만 각 유기층에 사용되는 소수성 유기물질이 동일한 경우에는 이를 구분할 필요가 없으며 유기층/복합층/유기층/복합층... 으로 표현할 수 있고, 특히 하나의 유기물질을 사용하기 때문에 공정 관리가 용이하고 공정을 단순화시킬 수 있다.
- [0046] 제1 유기층(20), 제1 복합층(30) 또는 제2 유기층(21)을 형성하는 단계는 비진공 용액 공정에 의하여 수행할 수 있다. 용액 공정으로는 스프레이, 디핑, 스핀코팅, 드랍 캐스팅(Drop casting)으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 방법을 사용할 수 있다. 본 측면은 진공 증착이 아닌 비진공 상태에서 막을 형성한다는 점을 특징으로 한다.
- [0047] 비진공 상태에서 간단한 용액공정을 이용하여 막을 형성하기 때문에, 진공 증착 공정을 사용하던 기존의 경우와 비교하여, 공정의 단순화, 공정 제어의 용이성, 관리 사이클 타임의 감소를 통한 생산성 향상 등을 구현할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며 막을 형성할 수 있는 용액 공정이라면 어떠한 것이든 사용할 수 있다.
- [0048] 제1 소수성 유기물질 및 제2 소수성 유기물질로는 각각 Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-ioxole-co-tetrafluoroethylene], Polytetrafluoroethylene, Ethylene tetrafluoroethylene 등의 Flurion 작용기를 함유하며 소수성 성질이 있는 유기 물질로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 특히 제1 소수성 유기물질 및 제2 소수성 유기물질로는 동일 물질을 사용할 수도 있으며, 이 경우 인접하는 층 간의 접합성이 향상될 수 있다.
- [0049] 보강재(40)로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 유리섬유(glass fiber), 유리분말(glass powder), 산화실리콘(SiOx), 질화실리콘(SiNx)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 보강재(40)는 유기층에 형성되는 핀 홀(pin hole) 등을 메우는 등의 방식으로 다공성 구조를 제거하거나 또는 그 발생을 막는 역할을 할 수 있다. 따라서 상기 기능을 수행할 수 있는 것이라면 어떠한 물질이든지 사용할 수 있다. 예를 들어 소수성 유기

물질로서 PTFE를 사용하는 경우, 유리섬유를 보강제로 첨가하여 수분 등의 투과율을 현저히 줄일 수 있으며, 더불어 유리섬유를 첨가하더라도 막의 유연성이 저하되지 않는다.

[0050] 위에서는, 기관(10) 상에 먼저 유기층(20)을 형성하는 경우를 기재하고 있지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 기관(10) 상에 복합층(30)을 먼저 형성하고 그 위에 유기층(20)을 형성할 수도 있다. 이 경우에는 복합층/유기층/...의 순서로 적층된 구조, 즉 복합층이 최외각에 배치된 구조의 막을 구현할 수 있다.

[0051] 본 측면에서 유기층, 복합층 및 이들을 구성하는 물질에 대하여는 앞 측면에서 설명한 바와 동일하다.

[0052] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 자세하게 설명한다.

[0053] <실시예>

[0054] 먼저, 용매인 FC-72 (3M 사에서 구입) 100 g 에, Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene] (Sigma Aldrich) 0.5 g 을 투입한 후, 공기 중에서 24 시간 교반하여 마련한 유기층 코팅 용액에 PES 기관을 침지한 후 5 분 동안 유지한 후 꺼내어 건조시켰다. 이러한 침지 및 건조 공정을 10, 30 회 반복하여 PES 기관상에 유기층을 형성하였다.

[0055] 다음으로, 용매인 FC-72 (3M 사에서 구입) 100 g 에, Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene] 0.5 g 와 유리섬유(산을 사에서 구입) 0.5 g 을 투입한 후 공기 중에서 24 시간 교반하여 마련한 복합층 코팅 용액에, 상기 기관을 침지한 후 5 분 동안 유지한 후 꺼내어 건조시켰다. 이러한 침지 및 건조 공정을 10, 30 회 반복하여 유기층 상에 복합층을 형성하였다.

[0056] 상기 공정을 반복하여, 유기층과 복합층이 교호적으로 적층된 총 15층 구조의 가스배리어 막을 제조하였다.

[0057] <미세구조 관찰>

[0058] 도 3에는 실시예에 따라 제조된 가스배리어 막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 도 3을 참조하면, 막의 표면에는 소수성 유기물질 층이 형성되어 있는데, 작은 크기의 핀 홀이 드물게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 핀 홀을 통하여 수분이 쉽게 투과할 수 있을 것이나, 바로 인접하여 형성된 복합층에는 보강제가 포함되어 있어 이에 의하여 수분 등의 통과를 효과적으로 차단될 수 있다.

[0059] 도 4에는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 가스배리어 막의 수직 단면 사진을 나타내었다. 도 4를 참조하면, 총 15 층으로 이루어진 가스배리어 막의 두께는 약 30 μm 정도임을 확인할 수 있다.

[0060] <투습율 평가>

[0061] 실시예 따라 제조한 가스배리어 막에 대하여 칼슘 테스트를 이용하여 투습율을 측정하였다. 측정기로는 Keithley사의 모델명이 Keithley 2400 인 전압-전류 측정기를 사용하였으며, 측정은 기온 20℃ 상대습도 50% 의 조건에서 수행하였으며, 그 결과를 5에 나타내었다. 수분 투과율은 아래 식에 의하여 계산할 수 있다.

[0062]

$$WVTR = \delta \frac{2M[H_2O]}{M[Ca]} \left(1 - \frac{R_i}{R}\right) h_i \frac{24hrs}{t}$$

[0063] 여기서, WVTR 은 가스배리어의 수분 투과율을 말하며, δ 는 칼슘의 밀도, M[X] 는 X 물질의 몰랄 질량, R는 시간 t 가 지난 후 칼슘의 저항, R_i 는 초기 칼슘 저항, h_i 는 초기 칼슘 높이를 의미한다.

[0064] 시험 결과, 실시예의 가스배리어 막의 투습도는 $1.98 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다. 일반적으로 플렉시블 전자소자에서 요구되는 가스배리어 막의 투습율은 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 인데, 실시예의 가스배리어 막의 투습율은 이러한 범위 내에 존재하므로 본 발명에 따른 가스배리어 막은 플렉시블 전자소자의 가스배리어 막으로 활용할 수 있다.

[0065] <표면장력 평가>

[0066] 표면 장력(surface energy)을 통하여 가스배리어 막의 소수성 정도를 가늠할 수 있는데, 표면장력이 작을수록 소수성이 더 강함을 의미한다. 이러한 표면 장력은 아래의 Owen's equation 을 이용하여 계산할 수 있다.

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_1^d}}{\gamma_1^d + \gamma_1^h} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_1^h}}{\gamma_1^d + \gamma_1^h} \right)$$

[0067]

[0068] 여기서, θ 는 접촉각, γ_s^d 는 가스배리어의 표면장력, γ_1^d 는 도포하는 용액의 표면장력, γ_s^h 는 가스배리어의 표면 수소결합 힘, γ_1^h 는 도포하는 용액의 표면 수소결합 힘을 나타낸다.

[0069]

도 6에는 표면 장력을 측정하기 위한 접촉각 측정 결과를 나타내었다. 도 6의 좌측 사진은 기본 플라스틱 위에 적하된 물방울에 대한 사진이고, 우측 사진은 실시예의 가스배리어 막 위에 떨어진 물방울에 대한 사진이다. 도 6을 참조하면, 기본 플라스틱 막과 물방울 간 접촉각은 약 29.3° 이었으며, 이로부터 계산된 표면장력은 64.229 mN/m 이다. 실시예의 가스배리어 막과 물방울 간의 접촉각은 98.6° 이었으며, 이로부터 계산된 표면장력은 17.24 mN/m 이다. 일반적으로 접촉각이 $90^\circ \sim 150^\circ$ 이면 소수성 막이라고 평가하는데, 실시예의 가스배리어 막이 소수성 막임을 확인할 수 있었다.

[0070]

본 발명에서 사용한 용어는 특정한 실시 형태를 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하지 않는 한, 복수의 의미를 포함한다고 보아야 할 것이다. “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재한다는 것을 의미하는 것이지, 이를 배제하기 위한 것이 아니다. 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

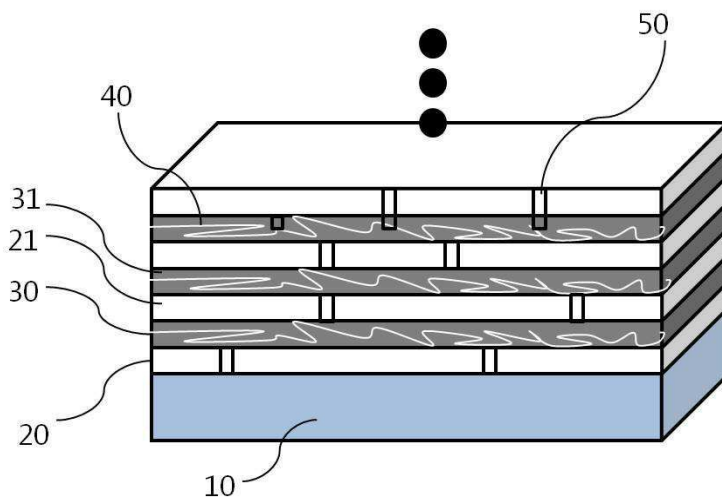
부호의 설명

[0071]

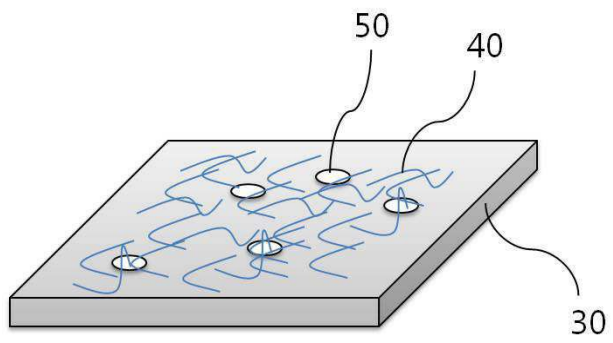
- 10 : 기판
- 20 : 유기층
- 30 : 복합층
- 40 : 유리섬유
- 50 : 핀 홀

도면

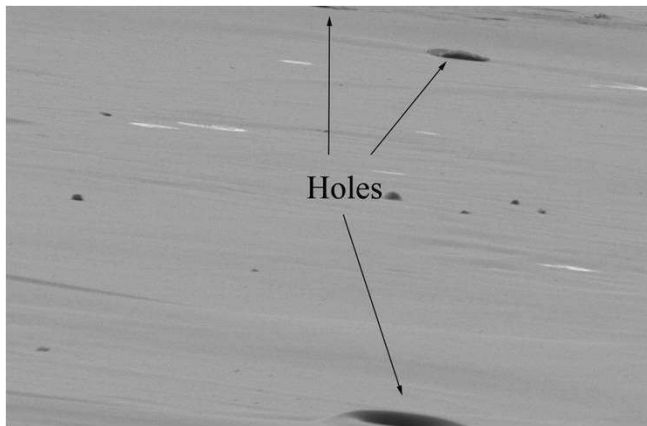
도면1



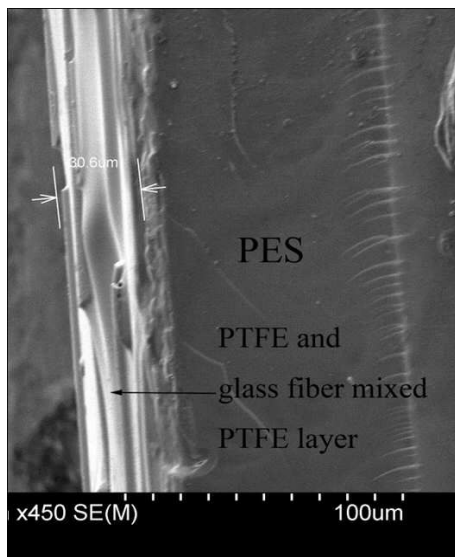
도면2



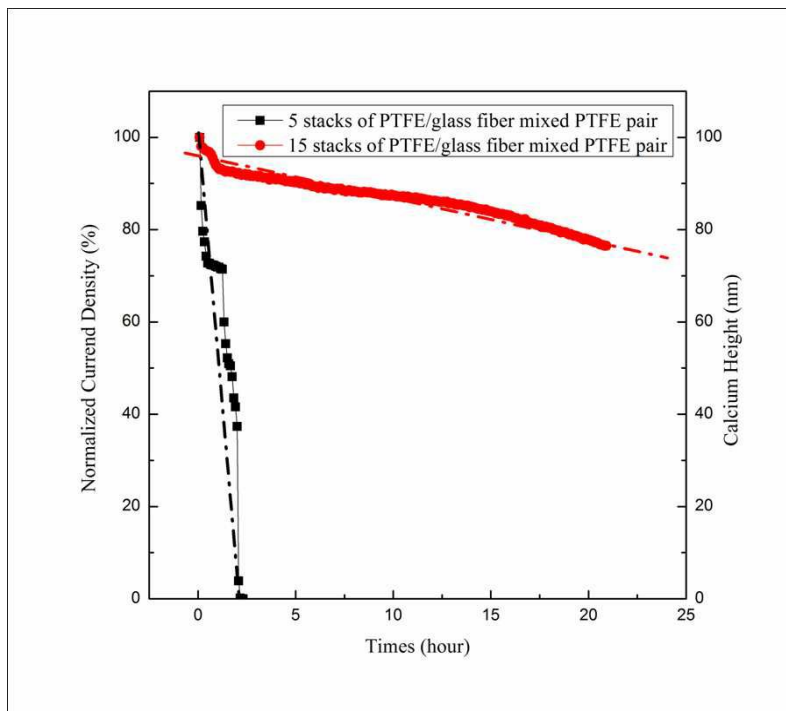
도면3



도면4



도면5



도면6

