

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 4일 (04.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/080397 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 7/04 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010747
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 10일 (10.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0147956 2013년 11월 29일 (29.11.2013) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 446-577 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김병수 (KIM, Byung Soo); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 강세영 (KANG, Se Yeong); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김중인 (KIM, Joong In); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 이대규 (LEE, Dae Gyu); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 최우석 (CHOI, Woo Suk); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 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, 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.

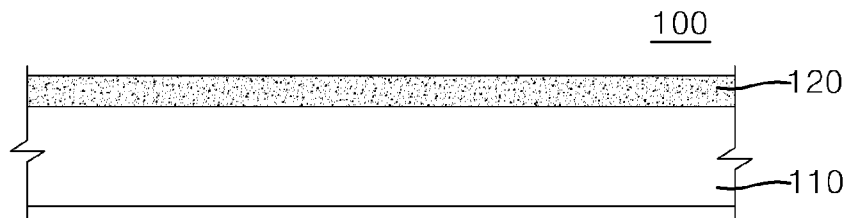
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 가스 배리어 필름 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a gas barrier film and a manufacturing method therefor, the gas barrier film comprising: a base; and a barrier layer formed on one surface of the base, wherein the barrier layer has a nitrogen (N) atomic percent of approximately 1% to approximately 6%. The gas barrier film, according to the present invention, has an excellent gas barrier property, scratch resistant property, flexibility, transparency and crack prevention effect, and the method for manufacturing the same can be performed by non-vacuum wet coating, and thus a manufacturing time is short, and process performance is excellent.

(57) 요약서: 본 발명은 기재; 및 상기 기재의 일면에 형성된 배리어층을 포함하고, 상기 배리어층은 질소(N) 원자 농도 (atomic percent)가 약 1 내지 6%인 가스 배리어 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 가스 배리어 필름은 가스 배리어성, 내스크래치성, 유연성, 투명성 및 크랙방지 효과가 우수하고, 그 제조방법은 비진공 wet coating 이 가능하여 제조시간이 짧고 공정성이 우수하다.



WO 2015/080397 A1

명세서

발명의 명칭: 가스 배리어 필름 및 그 제조방법

기술분야

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

배경기술

- [2] 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.
- [3] 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. 이에 따라 플라스틱 필름상에 유기물이나 무기물의 가스 배리어 필름을 형성하여 산소나 수증기 등의 영향을 최소화하는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 가스 배리어 필름으로 일반적으로 산화규소(SiO_x), 산화알루미늄(Al_xO_y), 산화탄탈륨(Ta_xO_y), 산화 티탄늄(TiO_x) 등과 같은 무기물이 주로 사용되고 있다. 이들 가스 배리어 박막은 고진공 상태에서 플라즈마 화학증착법(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 스퍼터링 (sputtering) 등의 진공 증착법이나 졸-겔 법을 이용하여 플라스틱 필름의 표면에 코팅된다.
- [4] 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. 일본특허 제2004-0082598호에서는 유기층과 무기층이 이루어진 다층 가스 배리어 박막을 사용하는 방법이 개시되었으나, 이 역시 물성이 상이한 여러 층의 존재로 인해 각각의 계면에서 크랙이 발생하거나 박막의 박리 가능성은 더욱 증가하는 결과를 초래하였다.
- [5] 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 가스 배리어성이 탁월한 가스 배리어 필름을 제공하기 위한 것이다.
- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 유연성 및 크랙 방지 효과가 우수한 가스 배리어 필름을 제공하기 위한 것이다.
- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 내스크래치성이 우수한 가스 배리어 필름을 제공하기 위한 것이다.
- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 비진공 wet coating이 가능하여 제조시간이 짧고 공정성이 우수한 배리어 필름의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 가스 배리어 필름이 형성된 플렉서블 디스플레이 장치를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 하나의 관점은 기재; 및 상기 기재의 일면에 형성된 배리어층을 포함하고, 상기 배리어층은 질소(N) 원자 농도(atomic percent)가 약 1 내지 6%인 가스 배리어 필름에 관한 것이다.
- [12] 본 발명의 다른 관점은 기재의 일면에 수소화 폴리실라잔 또는 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 코팅액을 코팅하고, 자외선 경화하고, 상대습도 약 70 내지 90% 에서 고습 에이징하여, 질소(N) 원자 농도(atomic percent)가 약 1 내지 6%인 배리어층을 형성하는 것을 포함하는 가스 배리어 필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [13] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 가스 배리어 필름이 형성된 플렉서블 디스플레이 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

- [14] 본 발명의 가스 배리어 필름은 가스 배리어성, 내스크래치성, 투명성, 유연성 및 크랙 방지 효과가 우수하고, 그 제조방법은 비진공 wet coating이 가능하여 제조시간이 짧고 공정성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

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

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 출원의 구체예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 본 출원에 개시된 기술은 여기서 설명되는 구체예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 여기서 소개되는 구체예들은 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 그들 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.

[17] **가스 배리어 필름**

[18] 본 발명의 하나의 관점은 가스 배리어 필름에 관한 것이다. 도 1은 본 발명의 가스 배리어 필름의 단면도를 나타낸 것으로, 가스 배리어 필름(100)은 기재(110); 및 기재(110)의 일면에 형성된 배리어층(120)을 포함한다.

[19] 기재(110)로는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 우수한 내열성 및 낮은 열팽창율을 갖는 고내열성 플라스틱 기재가 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리에스테르 필름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 될 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[20] 기재(110)의 두께는 약 20 내지 250 μm , 바람직하게는 약 70 내지 120 μm 가 될 수 있다. 상기 범위 내에서, 가스 배리어 필름의 기재로서 기계적 강도, 가요성, 투명성, 내열성 등이 우수할 수 있다.

[21] 기재(110)는 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. 상기 기재의 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion)는 약 10 내지 100ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 가 될 수 있다.

[22] 기재(110)의 일면에는 배리어층(120)이 형성될 수 있다. 배리어층(120)은 수소화 폴리실록사잔 또는 폴리실라잔, 및 유기 용매를 포함하는 코팅액을 기재(110) 일면에 도포 후 건조 과정과 경화 과정 등을 거쳐 실리카(SiOx)를 포함하는 유-무기 혼합층 또는 무기층으로 형성될 수 있다.

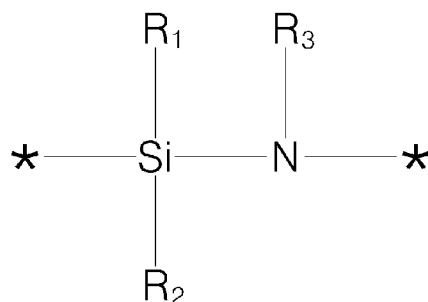
[23] 본 발명은 실리카를 포함하는 유-무기 혼합층을 형성하기 위하여, 상기 코팅액을 도포한 후, 건조과정, 경화과정, 및 고습 에이징 과정을 거치게 된다. 상기 과정을 거치게 되면, 코팅액에 포함된 수소화 폴리실라잔 또는 수소화 폴리실록사잔과 같은 실록산 화합물이 실리카(SiO_2)로 변하게 되어 세라믹화가 이루어진다.

[24] 상기 배리어층의 두께는 약 10 내지 1,000nm, 구체적으로 약 50 내지 500nm가 될 수 있다. 상기 범위에서 크랙 발생을 최소화할 수 있으며, 가스 배리어성의 효과가 우수하다.

- [25] 본 발명의 일 구체예에 따른 가스 배리어 필름은 JIS K7129 B법에 따라 측정된 수분투과도가 약 $1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 이하일 수 있다.
- [26] 다른 구체예로서, 상기 가스 배리어 필름은 배리어층 내 질소(N) 원자 농도(atomic percent)가 약 1 내지 6%일 수 있다. 상기 범위에서 수분흡습율의 저하없이 배리어층의 유연성이 확보될 수 있으므로 크랙 방지 효과가 뛰어나다. 상기 질소 원자의 농도는 오거 전자분광법(AES; Auger Electron Spectroscopy)에 의하여 측정될 수 있다.
- [27] 이하, 본 발명의 배리어층을 형성하는 코팅액의 구성에 대하여 구체적으로 살펴보기로 한다.
- [28] **배리어층 코팅액**
- [29] 실리카를 포함하는 배리어층을 형성하는 코팅액은 수소화폴리실록사잔, 수소화폴리실라잔 또는 이들의 혼합물; 및 용매를 포함할 수 있다. 코팅액을 구성하는 각 성분을 설명하면 다음과 같다.
- [30] **(A) 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔**
- [31] 본 발명의 코팅액은 실리카층 형성용 조성물로서 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [32] 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 가열, 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스 재질로 전환하는 특징을 지닌다. 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. 또한, 수소화 폴리실라잔은 구조 내의 기본 골격이 규소-질소(Si-N) 결합 단위 외에 규소-수소(Si-H), 질소-수소(N-H) 결합 단위를 포함한다. 수소화 폴리실록사잔이나 수소화 폴리실라잔 모두 베이킹 과정이나 경화과정을 거친 후에는 (Si-N) 결합이 (Si-O) 결합으로 치환될 수 있다.
- [33] 구체예에서 상기 수소화폴리실록사잔은 하기 화학식 1로 표시되는 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 말단부를 가진다:

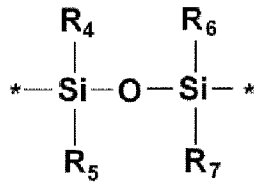
[34] [화학식 1]

[35]



[36] [화학식 2]

[37]



[38]

[화학식 3]

[39]



[40]

상기 화학식 1 및 2에서, R_1 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, 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 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 히드록시기 또는 이들의 조합을 의미한다.

[41]

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.

[42]

상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔은 산소함유량이 약 0.2% 내지 3중량%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. 구체적으로 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔의 산소함유량은 약 0.2 내지 3중량%, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 2중량%일 수 있다.

[43]

또한, 상기 수소화 폴리실록사잔 또는 폴리실라잔은 말단부가 수소로 캡핑되어 있는 구조로, 상기 화학식 3으로 표시되는 말단기가 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔 구조 중의 Si-H 결합의 총 함량에 대하여 약 15 내지 35중량%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 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

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

- [45] 상기 수소화 폴리실록사잔, 수소화 폴리실라잔 또는 이들 혼합물은 코팅액의 총 함량에 대하여 약 0.1 내지 50중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 적절한 점도를 유지할 수 있으며 기포 및 간극(Void)없이 평탄하고 고르게 형성 될 수 있다.

[46] **(B) 용매**

- [47] 상기 용매는 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔과 반응성이 없으면서 이들을 용해할 수 있는 용매라면 어느 것이든 사용될 수 있다. 다만, -OH 기를 함유할 경우 실록산계 화합물과 반응성이 있으므로 -OH 기를 함유하지 않는 용매가 바람직하다. 예를 들면, 지방족 탄화 수소, 지환식 탄화수소, 방향족 탄화수소 등의 탄화 수소 용매, 할로겐화 탄화 수소 용매, 지방족 에테르, 지환식 에테르 등의 에테르 류를 사용할 수 있다. 구체적으로 펜탄, 헥산, 시클로 헥산, 톨루엔, 자일렌, 솔벳소, 타벤 등의 탄화 수소, 염화 메틸렌, 트리 코를로 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.

- [48] 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℃ 이상에서 활성화 되어 충분한 산을 발생하여 휘발성이 낮은 것을 선택할 수 있다. 이러한 열산 발생제는 예컨대 니트로벤질 토실레이트, 니트로벤질 벤젠술포네이트, 페놀 술포네이트 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 열산 발생제는 코팅액의 총 함량에 대하여 약 25중량% 이하, 예를 들면 약 0.01 내지 20중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 비교적 낮은 온도에서 실록산계 화합물이 현상될 수 있다. 다만 더욱 우수한 가스 배리어 특성을 갖기 위해서는 유기성분이 미포함되는 것이 바람직하다.

- [49] 본 발명의 코팅액은 계면활성제를 더 포함 할 수 있다. 상기 계면활성제는 특히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류,

폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트 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 총 함량에 대하여 약 10중량% 이하, 예를 들면, 약 0.001 내지 5중량%로 포함될 수 있다. 더욱 우수한 가스 배리어 특성을 갖기 위해서는 유기성분이 미포함되는 것이 바람직하다.

[50] 가스 배리어 필름의 제조방법

[51] 본 발명의 일 구체예에 따른 가스 배리어 필름 제조방법은 (S1) 기재의 일면에 상술한 배리어층 코팅액을 코팅하고, (S2) 건조하고, (S3) 자외선 경화하고, 그리고 (S4) 고습 에이징하는 것을 포함할 수 있다.

[52] 코팅(S1)은 상술한 배리어층 코팅액을 기재 일면에 롤(Roll) 코팅, 스핀(Spin) 코팅, 딥(Dip) 코팅, 바(Bar) 코팅, 플로우(Flow) 코팅, 스프레이(Spray) 코팅 등을 이용하여 코팅할 수 있다.

[53] 건조(S2)는 레벨링(leveling) 및 프리베이킹(prebaking)하기 위한 것으로, 건조 조건은 특별히 제한되지 않지만, 가스 배리어성의 발현이나 건조 효율 등을 감안하면, 약 60°C 이상, 기재의 용점 미만의 온도 범위를 채용할 수 있으며, 예를 들면, 약 60 내지 85°C에서 약 1분 내지 5분 동안 건조할 수 있다.

[54] 자외선 경화(S3)는 예를 들어, 진공 자외선 처리를 들 수 있다. 진공 자외선이란 구체적으로 약 100 내지 200nm의 진공 자외선이 사용된다. 진공 자외선의 조사강도, 조사량은 적절하게 설정하는 것이 가능하다. 일 구체예에서 진공 자외선 공정은 약 0.1 내지 5분 간이 바람직하며 조사 강도는 약 10 내지 200mW/cm², 조사량은 약 100 내지 6,000mJ/cm², 바람직하게는 약 1,000 내지 5,000mJ/cm²에서 조사할 수 있다.

[55] 고습 에이징(S4)은 상대습도(RH) 약 70% 이상의 고습 조건 하에서 에이징(aging)함으로써 배리어층 내 질소(N) 원자 농도(atomic percent)를 약 1 내지 6% 범위로 잔류시킬 수 있으며, 우수한 가스 배리어성을 확보함과 동시에 유연성 및 크랙 방지 효과를 충분히 나타낼 수 있다. 예로서, 상기 고습 조건은 상대습도(RH) 약 70 내지 90%일 수 있다. 고습 에이징(S4)은 상온(20±10°C) 내지 약 90°C 이하의 저온에서 진행될 수 있으며, 예로서, 약 60 내지 90°C에서 약 10분 내지 60분 동안 진행될 수 있다.

[56] 본 발명의 다른 구체예에 따른 가스 배리어 필름 제조방법은 고습 에이징(S4) 후 열처리(S5)하는 것을 더 포함할 수 있다. 열처리(S5)를 더 수행하는 경우,

경화도가 향상되어 질소 농도가 감소할 수 있으며 이를 통하여 배리어층 내 질소 농도를 조절할 수 있다. 다만, 이 경우에도 열처리(S4)를 거쳐 배리어층 내 질소 농도가 1% 미만으로 떨어지는 경우에는, 유연성, 크랙특성이 저하될 수 있으며, 이로 인하여 내마모성이나 배리어성 역시 저하될 수 있으므로 질소 농도가 1 내지 6 atomic% 가 되도록 조절할 수 있다.

[57] 열처리(S5)는 약 150°C이하, 예를 들면 약 100 내지 140°C에서 이루어 질 수 있다. 상기 열처리는 약 30분 내지 90분간 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 필요에 따라 고습 에이징 시간을 줄이고 열처리 시간을 더 늘릴 수 있다.

[58] 가스 배리어 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치

[59] 상술한 가스 배리어 필름은 일 구체예로서 플렉서블 디스플레이 장치에 적합하게 사용될 수 있다. 디스플레이 기재로서 플렉서블 기제는 유리에 비해 얇고, 가벼우며, 유연하고 다양한 형태로 가공할 수 있다. 그러나, 현재까지 개발된 플라스틱 기제는 내열성, 수분 및/산소 차단성, 공정성 면에서 유리에 비해 열등한 물성을 보여준다. 상기 플렉서블 기제는 플라스틱 기재, 산소 및 수분 차단성을 부여하기 위한 가스 배리어 필름, 및 상기 기재와 가스 배리어 필름의 물성 차이로 인하여 플렉서블 기재에 크랙이 생성되는 것을 방지하고 기재의 평탄도를 개선하기 위한 버퍼층으로 평탄층을 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[60] 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 한정되지 않는다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[61] **제조예 1: 코팅액 I**

[62] 교반장치 및 온도제어장치가 부착된 2L의 반응기 내부를 건조 질소로 치환하고, 건조 피라딘 1,500g에 순수 2.0g을 주입하여 충분히 혼합한 후 이를 반응기에 넣고 5°C로 보온하였다. 여기에 디클로로실란 100g을 1시간에 걸쳐 서서히 주입 후 교반하면서 암모니아 70g을 3시간에 걸쳐서 서서히 주입하였다. 다음으로 건조 질소를 30분간 주입하고 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거하였다. 얻어진 백색 슬러리 상의 생성물을 건조 질소 분위기하에서 1 μ m의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하고 여액 1,000g을 얻었다. 여기에 건조자일렌 1,000g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터(evaporater)를 사용하여 용매를 피리딘에서 자일렌으로 치환하는 조작을 총 3회 반복하면서 고형분 농도를 20%로 조정하고 마지막으로 포어 사이즈 0.03 μ m의 테프론제 여과기로 여과하여 코팅액 I을 제조하였다.

[63] 수득된 수소화폴리실록사잔의 산소함유량은 0.5%, SiH₃/SiH(total)는 0.20,

중량평균분자량은 2,000g/mol이었다.

[64] **제조예 2: 코팅액 II**

[65] 95% 초산(acetic acid) 0.3g이 혼합된 증류수 100g에 테트라에틸실리케이트(TEOS, 시그마알드리치社) 25.62g을 투입하고 교반하면서 메틸트라이메톡시실란(MTMS, Shin Etsu(주) KBM503)을 추가 투입하여 상온에서 유/무기 하이브리드 용액인 코팅액 II를 제조하였다. 이때 투입된 테트라에틸실리케이트와 메틸트라이메톡시실란의 몰비는 1:2이다.

[66] **실시예 1 내지 5**

[67] **실시예 1**

[68] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社 CR403)에서 2,000mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로, 85°C, 85% 항온 항습 챔버에서 30분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[69] **실시예 2**

[70] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社 CR403)에서 2,000 mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로, 120°C convection oven에서 1시간 동안 열처리하였으며, 85°C, 60% 항온 항습 챔버에서 10분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[71] **실시예 3**

[72] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社 CR403)에서 4,000 mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로, 85°C, 60% 항온 항습 챔버에서 10분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[73] **실시예 4**

[74] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社 CR403)에서 2,000 mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로,

85°C, 60% 향온 향습 챔버에서 20분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

[75] **실시예 5**

[76] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社 CR403)에서 2,000 mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로, 85°C, 60% 향온 향습 챔버에서 10분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

[77] **비교예 1 내지 4**

[78] **비교예 1**

[79] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, 120°C convection oven에서 1시간 동안 열처리하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

[80] **비교예 2**

[81] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅한 후 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였다. 이후, UV 조사기에서 2,000mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

[82] **비교예 3**

[83] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 II로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社 CR403)에서 2,000 mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로, 120°C convection oven에서 1시간 동안 열처리하였으며, 85°C, 60% 향온 향습 챔버에서 10분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

[84] **비교예 4**

[85] 125 μ m PEN 필름(Teijin-Dupont社 TEONEX PQDA5) 일면에 코팅액 I로 스핀코팅(spin Coating)하였다. 스핀코팅은 1,500rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, 80°C convection oven에서 3분 동안 건조하였으며, UV 조사기(SMT社

CR403)에서 4,000 mJ/cm²으로 UV 조사하여 코팅층을 경화하였다. 다음으로, 120°C convection oven에서 1시간 동안 열처리하였으며, 85°C, 85% 항온 항습 챔버에서 20분 동안 고습 에이징하여 두께 500nm인 배리어층을 형성하였다. 상기 제조된 가스 배리어 필름의 물성을 측정 후 측정 값을 하기 표 1에 나타냈다.

[86] 물성 평가방법

[87] 질소 원자 농도(atomic percent) : 오거 전자 분광법(AES; Auger Electron Spectroscopy)에 의하여 배리어층 내 포함된 질소의 함량을 측정하였다.

[88] 내마모성(ΔH) : 내스크래치 측정기(Shinto Scientific, Heidon)를 이용하여 1,000kg/cm² 하중 및 50mm/sec 속도로 100mm를 20회 왕복하여 마모시 헤이즈미터(Hazemeter)를 이용하여 마모 전·후의 헤이즈(Haze)를 각각 측정하였다.

[89] 수분투과도(WVTR)(g/(m² · day)) : 온도 38°C, 습도 100%RH의 조건에서, 미국, 모콘(MOCON)사의 수증기 투과율 투과율 측정장치(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 결과값으로 나타내었다.

[90] 크랙 : 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 가스 배리어 필름을 상온에서 1시간 동안 방치 후, 육안으로 유무를 판단하였다. 평가는 하기에 따른 3 단계로 행하고, 그 평가 결과를 표에 나타내었다.

[91] *우수(표 중, 「×」 표시로 표기하였다.): 코팅층의 갈라진 부분이 보이지 않는다.

[92] *보통(표 중, 「△」 표시로 표기하였다.): 코팅층의 일부에 갈라진 부분이 보인다.

[93] *불량(표 중, 「○」 표시로 표기하였다.): 코팅층의 전체에 갈라진 부분이 보인다.

[94] 밀착성(개수/개수) : 시편에 2mm 간격으로 선을 그어 바둑판 형태의 눈금을 만들어 100개의 점을 표시하였다. 테이프 접착하고, 수직방향으로 강하게 1회 당겨서 박리가 일어나지 않는 개수를 측정하였다.

[95] 표 1

[Table 1]

구 분		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	비교 예1	비교 예2	비교 예3	비교 예4
배리어층 두께(nm)	코팅 액I	500	500	500	500	500	500	500	-	500
	코팅 액II		-	-	-	-	-	-	500	-
UV경화		2000m J/cm ²	2000m J/cm ²	4000m J/cm ²	2000m J/cm ²	2000m J/cm ²	-	2000m J/cm ²	2000m J/cm ²	4000m J/cm ²
고습 에이징		85°C/8 5%(30 min)	85°C/6 0%(10 min)	85°C/6 0%(10 min)	85°C/6 0%(20 min)	85°C/6 0%(10 min)	-	-	85°C/6 0%(10 min)	85°C/8 5%(20 min)
열처리		-	120°C 1hr	-	-	-	120°C 1hr	-	120°C 1hr	120°C 1hr
N 원자 농도(%)		1	1	2	4	6	20	10	0	0.5
헤이즈(%)	마모 前	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	마모 後	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	25.0	7.8	21.6	1.8
	ΔH	0	0	0	0	0	24.6	7.4	20.2	1.4
WVTR(g/m ² / day)		0.02	0.02	0.06	0.03	0.03	1.45	1.38	1.44	0.3
크랙		X	X	X	X	X	X	X	X	△
밀착성		100/10 0	100/10 0	100/10 0	100/10 0	100/10 0	0/100	50/100	100/10 0	80/100

[96] 상기 표 1의 결과값에서 보듯이, 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 코팅액 I을 코팅 후, UV 경화 및 고습 에이징 공정을 거쳐 제조된 실시예 1 내지 5의 배리어 필름은 배리어층 내 질소 원자 농도가 1 내지 6 %로서, 내스크래치성, 배리어성이 우수하고, 크랙방지 효과 및 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다.

[97] 반면, 비교예 1은 열처리만 수행되고, UV 경화 및 고습 에이징 공정을 거치지 않아 배리어층 내 질소 원자 농도 지나치게 높아 배리어성, 내마모성 및 밀착성이 크게 저하되었다. 비교예 2는 고습 에이징 공정을 거치지 않아 배리어층 내 질소 원자 농도가 6%를 초과하여 배리어성, 내마모성, 및

배리어성이 저하되었다. 비교예 3은 사용된 코팅액 II가 수소화폴리실록사잔 또는 수소화폴리실라잔을 포함하지 않아 UV 경화 및 고습 에이징 공정이 수행되었음에도 배리어층 내에 질소가 검출되지 않았으며 내스크래치성이 크게 저하되고 배리어성이 역시 저하되었다. 또한, 비교예 4는 배리어층 내 질소 원자 농도가 1% 미만으로 경화가 지나치게 이루어져 크랙방지 효과 및 유연성이 저하되었으며 이로 인하여 배리어성이 저하되었다.

청구범위

- [청구항 1] 기재; 및 상기 기재의 일면에 형성된 배리어층을 포함하고, 상기 배리어층은 질소(N) 원자 농도(atomic percent)가 약 1 내지 6%인 가스 배리어 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 내스크래치 측정기(Shinto Scientific, Heidon)를 이용하여 1,000kg/cm² 하중 및 50mm/sec 속도로 100mm를 20회 왕복하여 마모시, 마모 전·후의 헤이즈 차이(Δ Haze)가 약 5% 이하인 가스 배리어 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, JIS K7129 B법에 따라 측정된 수분투과도가 약 1g/(m² · day) 이하인 가스 배리어 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 배리어층은 수소화 폴리실록사잔 또는 수소화 폴리실라잔으로부터 유래된 것인 가스 배리어 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 기재의 두께는 약 20 내지 250 μ m이며, 상기 배리어층의 두께는 약 10 내지 1,000nm인 가스 배리어 필름.
- [청구항 6] 기재의 일면에 수소화 폴리실라잔 또는 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 코팅액을 코팅하고, 자외선 경화하고, 상대습도 약 70 내지 90%에서 고습 에이징하여 질소(N) 원자 농도(atomic percent)가 약 1 내지 6%인 배리어층을 형성하는 것을 포함하는 가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 자외선 경화 후, 약 100 내지 140°C에서 약 30분 내지 90분 동안 열처리 하는 것을 더 포함하는 가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 고습 에이징은 약 60 내지 90°C에서 약 10분 내지 60분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 코팅은 롤(Roll) 코팅, 스핀(Spin) 코팅, 딥(Dip) 코팅, 바(Bar) 코팅, 플로우(Flow) 코팅, 또는 스프레이(Spray) 코팅인 것을 특징으로 하는 가스 배리어 필름의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 자외선 경화는 자외선 조사 강도가 약 10 내지 200mW/cm²,

조사량은 약 100 내지 6000mJ/cm² 인 것을 특징으로 하는 가스 배리어 필름의 제조방법.

[청구항 11]

제6항에 있어서,

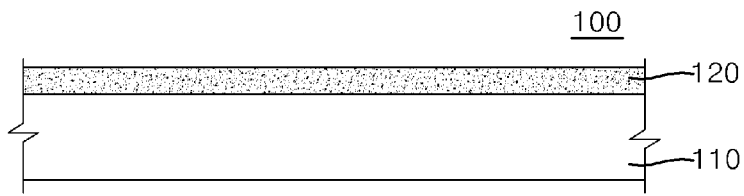
상기 수소화 폴리실록사잔은 산소함유량이 약 0.2% 내지

3중량%인 것을 특징으로 하는 가스 배리어 필름의 제조방법.

[청구항 12]

플렉서블 기재 상에 제1항 내지 제5항 중 한 항의 가스 배리어 필름이 형성된 플렉서블 디스플레이 장치.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010747**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 7/04(2006.01)i, C09D 183/08(2006.01)i, B32B 27/08(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)

C08J 7/04; B32B 9/00; C08J 3/28; B32B 27/06; B32B 27/08; C23C 16/42; B32B 27/16; H01B 5/14; C09D 183/08

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, thin film, film, nitrogen, polysilazane, polysiloxazane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0031228 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 March 2012 See abstract; paragraphs [0022], [0039]; and claims 1, 9, 23.	1,3-5,12
A		2,6-11
A	KR 10-2013-0105837 A (LINTEC CORPORATION) 26 September 2013 See abstract; paragraph [0082]; and claim 1.	1-12
A	WO 2013-035432 A1 (LINTEC CORPORATION) 14 March 2013 See abstract; and claims 1, 2.	1-12
A	KR 10-2012-0123115 A (LINTEC CORPORATION) 07 November 2012 See abstract; and claims 1, 2.	1-12
A	WO 2013-145943 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 October 2013 See abstract; and claim 1.	1-12



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

28 JANUARY 2015 (28.01.2015)

Date of mailing of the international search report

30 JANUARY 2015 (30.01.2015)

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

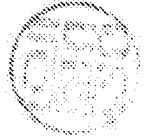
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0031228 A	30/03/2012	CN 102470637 A	23/05/2012
		EP 2455220 A1	23/05/2012
		US 2012-0107607 A1	03/05/2012
		WO 2011-007543 A1	20/01/2011
KR 10-2013-0105837 A	26/09/2013	CN 103201109 A	10/07/2013
		CN 103201109 B	22/10/2014
		EP 2620278 A1	31/07/2013
		EP 2620278 A9	29/10/2014
		JP 05326052 B2	30/10/2013
		US 2013-0244044 A1	19/09/2013
		US 8846200 B2	30/09/2014
		WO 2012-039355 A1	29/03/2012
WO 2013-035432 A1	14/03/2013	CN 103582559 A	12/02/2014
		EP 2700500 A1	26/02/2014
		KR 10-2014-0063518 A	27/05/2014
		TW 201311441 A	16/03/2013
		US 2014-0199544 A1	17/07/2014
KR 10-2012-0123115 A	07/11/2012	CN 102811853 A	05/12/2012
		EP 2556954 A1	13/02/2013
		JP 0540491 5B2	05/02/2014
		US 2012-0295120 A1	22/11/2012
		WO 2011-122497 A1	06/10/2011
WO 2013-145943 A1	03/10/2013	JP 2013-203050 A	07/10/2013
		KR 10-2014-0127882 A	04/11/2014
		TW 201339350 A	01/10/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 7/04(2006.01)i, C09D 183/08(2006.01)i, B32B 27/08(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 7/04; B32B 9/00; C08J 3/28; B32B 27/06; B32B 27/08; C23C 16/42; B32B 27/16; H01B 5/14; C09D 183/08 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, 박막, 필름, 질소, 폴리실라잔, 폴리실록사잔																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2012-0031228 A (미쓰이 가가쿠 가부시카가이샤) 2012.03.30 요약; 단락 [0022], [0039]; 및 청구항 1, 9, 23 참조.</td> <td>1,3-5,12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2,6-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0105837 A (린텍 가부시카가이샤) 2013.09.26 요약; 단락 [0082]; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013-035432 A1 (LINTEC CORPORATION) 2013.03.14 요약; 및 청구항 1, 2 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0123115 A (린텍 가부시카가이샤) 2012.11.07 요약; 및 청구항 1, 2 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013-145943 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 2013.10.03 요약; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2012-0031228 A (미쓰이 가가쿠 가부시카가이샤) 2012.03.30 요약; 단락 [0022], [0039]; 및 청구항 1, 9, 23 참조.	1,3-5,12	A		2,6-11	A	KR 10-2013-0105837 A (린텍 가부시카가이샤) 2013.09.26 요약; 단락 [0082]; 및 청구항 1 참조.	1-12	A	WO 2013-035432 A1 (LINTEC CORPORATION) 2013.03.14 요약; 및 청구항 1, 2 참조.	1-12	A	KR 10-2012-0123115 A (린텍 가부시카가이샤) 2012.11.07 요약; 및 청구항 1, 2 참조.	1-12	A	WO 2013-145943 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 2013.10.03 요약; 및 청구항 1 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2012-0031228 A (미쓰이 가가쿠 가부시카가이샤) 2012.03.30 요약; 단락 [0022], [0039]; 및 청구항 1, 9, 23 참조.	1,3-5,12																					
A		2,6-11																					
A	KR 10-2013-0105837 A (린텍 가부시카가이샤) 2013.09.26 요약; 단락 [0082]; 및 청구항 1 참조.	1-12																					
A	WO 2013-035432 A1 (LINTEC CORPORATION) 2013.03.14 요약; 및 청구항 1, 2 참조.	1-12																					
A	KR 10-2012-0123115 A (린텍 가부시카가이샤) 2012.11.07 요약; 및 청구항 1, 2 참조.	1-12																					
A	WO 2013-145943 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 2013.10.03 요약; 및 청구항 1 참조.	1-12																					
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2015년 01월 28일 (28.01.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 01월 30일 (30.01.2015)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82 42 472 3473		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 																					

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0031228 A	2012/03/30	CN 102470637 A EP 2455220 A1 US 2012-0107607 A1 WO 2011-007543 A1	2012/05/23 2012/05/23 2012/05/03 2011/01/20
KR 10-2013-0105837 A	2013/09/26	CN 103201109 A CN 103201109 B EP 2620278 A1 EP 2620278 A9 JP 05326052 B2 US 2013-0244044 A1 US 8846200 B2 WO 2012-039355 A1	2013/07/10 2014/10/22 2013/07/31 2014/10/29 2013/10/30 2013/09/19 2014/09/30 2012/03/29
WO 2013-035432 A1	2013/03/14	CN 103582559 A EP 2700500 A1 KR 10-2014-0063518 A TW 201311441 A US 2014-0199544 A1	2014/02/12 2014/02/26 2014/05/27 2013/03/16 2014/07/17
KR 10-2012-0123115 A	2012/11/07	CN 102811853 A EP 2556954 A1 JP 0540491 5B2 US 2012-0295120 A1 WO 2011-122497 A1	2012/12/05 2013/02/13 2014/02/05 2012/11/22 2011/10/06
WO 2013-145943 A1	2013/10/03	JP 2013-203050 A KR 10-2014-0127882 A TW 201339350 A	2013/10/07 2014/11/04 2013/10/01