



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월16일
(11) 등록번호 10-1939412
(24) 등록일자 2019년01월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/06 (2006.01) *B32B 37/00* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7002373
- (22) 출원일자(국제) 2011년06월29일
 심사청구일자 2016년06월29일
- (85) 번역문제출일자 2013년01월29일
- (65) 공개번호 10-2013-0040235
- (43) 공개일자 2013년04월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/042294
- (87) 국제공개번호 WO 2012/003198
 국제공개일자 2012년01월05일
- (30) 우선권주장
 12/829,535 2010년07월02일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
 KR1020050086723 A*
 JP2005528250 A*
 US20090130463 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 2 항

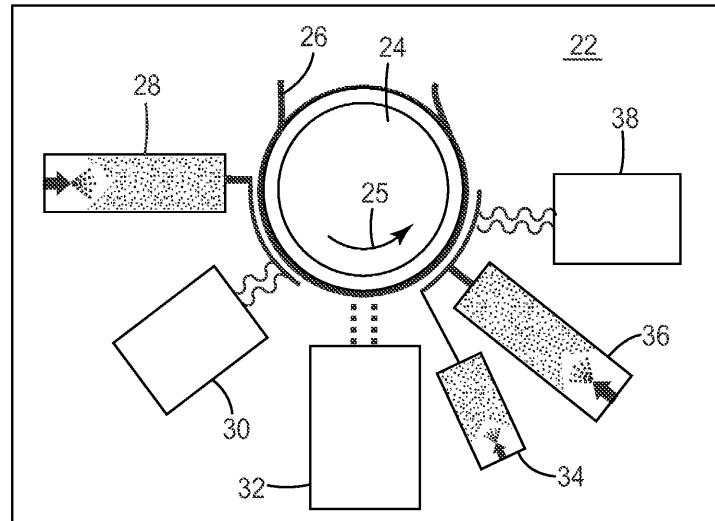
심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 배리어 필름용 내습성 코팅

(57) 요 약

배리어 필름은 기재, 기재에 적용된 베이스 중합체 층, 베이스 중합체 층에 적용된 산화물 층, 및 산화물 층에 적용된 탑 코트 중합체 층을 갖는다. 선택적인 무기 층이 탑 코트 중합체 층 위에 적용될 수 있다. 탑 코트 중합체는, 공침착되어 탑 코트 층을 형성하는 실란 및 아크릴레이트를 포함한다. 배리어 필름의 탑 코트 층을 형성하는 데 아크릴레이트와 공침착되는 실란을 사용하는 것은 향상된 내습성 및 하부의 배리어 스택 층에 대한 탑 코트 층의 개선된 박리 강도 접착성을 제공한다.

대 표 도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

기재;

기재에 적용된 베이스 중합체 층;

베이스 중합체 층에 적용된 산화물 층; 및

산화물 층에 적용된 탑 코트 중합체 층

을 포함하고,

탑 코트 중합체 층은 탑 코트 중합체 층을 형성하도록 공침착된 환형 아자-실란 및 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트를 포함하는, 배리어 필름.

청구항 2

기재를 제공하는 단계;

기재에 베이스 중합체 층을 적용하는 단계;

베이스 중합체 층에 산화물 층을 적용하는 단계; 및

산화물 층 상에 탑 코트 중합체 층을 형성하도록 환형 아자-실란 및 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트를 공침착하는 단계

를 포함하고,

상기 공침착하는 단계는 환형 아자-실란 및 트라이사이클로데칸 다이메탄을 다이아크릴레이트를 공증발시키거나 환형 아자-실란과 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트의 혼합물을 증발시키는 것을 포함하는, 배리어 필름의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 관련 출원에 대한 참조

본 출원은 본 출원과 동일자로 출원되고 발명의 명칭이 "배리어 조립체"(Barrier Assembly)인 앤 와이젤(M. Weigel) 등의 미국 특허 출원(대리인 사건 번호: 66737US002)과 관련되며, 이는 완전히 기재된 것처럼 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003]

중합체 및 산화물의 다층 스택을 단일 통과(single pass) 코팅 공정에서 가요성 플라스틱 필름 상에 침착하여 수분 침투에 대해 저항성인 고 배리어 필름을 제조한다. 이러한 배리어 필름의 예는 미국 특허 제5,440,446호; 제5,877,895호; 및 제6,010,751호에 기재되어 있으며, 이를 모두는 완전히 기재된 것처럼 본 명세서에 참고로 포함된다. 이러한 고 배리어 필름은 디스플레이, 조명, 및 태양광 시장에서 유리 봉지 재료에 대한 가요성 대체품으로서 다수의 응용을 갖는다. 그러나, 소정 조건 하에서, 중합체 및 산화물의 다층 스택은 수분에 장기간 노출 후에 접착 성능의 열화를 겪게 될 수 있으며, 이는 아마도 이러한 고 배리어 스택이 산화물-중합체 계면에서 탈층되게 하고 가요성 플라스틱 필름이 소자로부터 분리되게 할 것 있다.

[0004]

이러한 문제에 대한 한 가지 해결책은 원소로서 또는 소량의 산소의 존재 하에 흔히 재료의 단층 또는 박층으로서 스퍼터 침착되는, 크롬, 지르코늄, 티타늄, 규소 등과 같은 특정 원소의 "타이" 층으로 지칭되는 것을 사용하는 것이다. 이어서, 타이 층 원소는 기재 층인 산화물, 및 캡핑(capping) 층인 중합체 둘 모두에 대해 화학 결합을 형성할 수 있다.

[0005]

타이 층은 일반적으로 상이한 재료의 층들 사이의 접착을 달성하기 위해 진공 코팅 산업에서 사용된다. 층을

침착하는 데 사용되는 공정은 타이 층 원자의 정확한 층 놓도를 달성하기 위해 흔히 미세한 조정을 필요로 한다. 침착은 진공 압력의 변동, 가스 방출(out-gassing), 및 제품에서 접착 수준의 변화를 야기하는 다른 공정으로부터의 교차 오염과 같은 진공 코팅 공정에서의 약간의 변화에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 또한, 타이 층은 수증기에 노출 후에 흔히 그의 초기 접착 수준을 유지하지 않는다. 배리어 필름의 접착성 개선을 위한 더욱 확고한 해결책이 바람직하다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명과 일치하는, 배리어 필름은 기재, 기재에 적용된 베이스 중합체 층, 베이스 중합체 층에 적용된 산화물 층, 및 산화물 층에 적용된 탑 코트 중합체 층을 포함한다. 탑 코트 중합체는, 공침착되어 탑 코트 층을 형성하는 실란 및 아크릴레이트를 포함한다. 선택적인 무기 층이 탑 코트 중합체 층 위에 적용될 수 있다.
- [0007] 본 발명과 일치하는, 배리어 필름의 제조 방법은 기재를 제공하는 단계, 기재에 베이스 중합체 층을 적용하는 단계, 베이스 중합체 층에 산화물 층을 적용하는 단계, 및 실란 및 아크릴레이트를 공침착하여 산화물 층 상에 탑 코트 중합체 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0008] 배리어 필름의 탑 코트 층을 형성하는 데 아크릴레이트와 공침착되는 실란을 사용하는 것은 향상된 내습성 및 하부의 배리어 스택 층에 대한 탑 코트 층의 개선된 박리 강도 접착성을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 첨부 도면은 본 명세서에 포함되어 그 일부를 구성하며, 상세한 설명과 함께 본 발명의 이점 및 원리를 설명한다. 도면에서,
- <도 1>
- 도 1은 내습성 코팅을 갖는 배리어 필름의 다이어그램.
- <도 2>
- 도 2는 배리어 필름의 제조 방법을 나타내는 다이어그램.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 도 1은 내습성 코팅을 갖는 배리어 필름(10)의 다이어그램이다. 필름(10)은 하기 순서로 배열된 층들을 포함한다: 기재(12); 베이스 중합체 층(14); 무기 층(16); 탑 코트 중합체 층(18); 및 선택적인 무기 층(20). 베이스 중합체 층(14) 및 무기 층(16)은 함께 다이애드(dyad)를 형성하며, 단지 하나의 다이애드만 도시되어 있지만, 필름(10)은 기재(10)와 탑 코트 중합체 층(18) 사이에 베이스 중합체 및 산화물의 추가의 교번하는 층들을 포함할 수 있다. 실란은 아크릴레이트와 공침착되어 탑 코트 중합체 층(18)을 형성하며, 이는 하기로 설명된 바와 같이 필름(10)의 내습성 및 하부 배리어 스택 층에 대한 탑 코트 중합체 층(18)의 박리 강도 접착성을 개선한다. 배리어 필름(10)의 층을 위한 재료는 실시예에서 확인된다.
- [0011] 도 2는 배리어 필름(10)의 제조 방법을 나타내는, 시스템(22)의 다이어그램이다. 시스템(22)은 불활성 환경 내에 수용되며, 필름(26)으로 나타낸 것과 같은 기재(10)를 입수하고 이동시켜 이동 웨브를 제공하기 위한 냉각된 드럼(chilled drum; 24)을 포함한다. 드럼(24)이 필름을 화살표(25)로 표시된 방향으로 전진시킴에 따라, 증발기(28)가 베이스 중합체를 적용하고, 이는 경화 유닛(30)에 의해 경화되어 베이스 중합체 층(14)을 형성한다. 드럼(24)이 필름(26)을 전진시킴에 따라 산화물 스퍼터 유닛(32)이 산화물을 적용하여 층(16)을 형성한다. 베이스 중합체 및 산화물의 추가의 교번하는 층을 위해, 드럼(24)이 화살표(25)와 반대인 역방향으로 회전하고, 이어서 필름(26)을 다시 전진시켜 추가의 교번하는 베이스 중합체 및 산화물 층을 적용할 수 있으며, 그러한 서브-공정은 원하는 또는 필요한 만큼 많은 교번하는 층을 위해 반복될 수 있다. 일단 베이스 중합체 및 산화물의 교번하는 층이 완성되면, 드럼(24)은 필름을 추가로 전진시키고, 증발기(34)가 실란을 침착하고 증발기(36)가 아크릴레이트를 침착한다. 실란 및 아크릴레이트는 공침착되며, 드럼(24)이 필름을 전진시킴에 따라, 경화 유닛(38)에 의해 함께 경화되어 탑 코트 중합체(18)를 형성한다. 실란과 아크릴레이트의 공침착은 재료들의 공증발(co-evaporating) 또는 재료들의 혼합물의 증발을 포함할 수 있다. 아크릴레이트를 대체하여, 방사선 경화되는 단량체가 실란과 함께 사용되어 탑 코트를 형성할 수 있다. 단지 설명을 위해서 도 2에서는 층들이 분리된 것으로 도시되어 있고; 배리어 필름의 제조 방법에서 층들은 서로의 위에 침착된다. 또한, 각각의 증발기는 침착될 상응하는 재료의 공급원과 연결될 것이다. 실시예는 시스템(22)을 사용하여 배리어 필름(10)을 제조하

는 방법을 더욱 상세하게 설명한다.

[0012] 여기에는 배리어 필름(10)에서 실란을 사용하여 탑 코트 중합체 층을 형성하는 것의 이점을 설명한다. 실란은 중합체와 유리 표면 사이의 접착 수준을 개선하거나, 또는 일반적으로 친수성으로부터 소수성에 이르는 표면 화학 특성을 크게 변경시키는 것으로 코팅 산업에서 잘 알려져 있다. 중기 코팅 응용에서 실란을 사용하는 것은 전통적인 실란 커플링제 화합물의 큰 분자량으로 인해 방해를 받았다. 또한, 하이드록시 기를 함유하는 표면에 결합하도록 실란 커플링제를 활성화하기 위한 하이드록실화 단계는 중기 코팅 공정에서의 그의 이용가능성을 방해하였다. 환형 아자-실란의 개발은, 분자량을 감소시켜 커플링제 분자의 중기압을 증가시킴으로써, 그리고 환형 아자-실란은 실란을 표면과 직접 반응하기 때문에 실란 커플링제의 가수분해 단계를 없앰으로써, 중기 처리 가능한 실란 커플링제의 화학 특성을 가능하게 하였다.

[0013] 환형 아자-실란은 고리 내의 질소에 결합된 또한 고리 내에 실란 원자를 함유하는 고리 화합물이다. 환형 아자-실란이 하이드록실(실란올) 기의 존재 하에 위치되는 경우, 이는 신속하게 반응하여, 산화물 표면으로부터 공축합 예비중합체로의 Si-O-Si-R 결합을 형성하는 한편, 질소 부분은 중합 동안 예비중합체 화합물(들)과 결합할 수 있는 분자의 다른 단부에서 반응성 아민으로 된다. 기본적인 환형 아자-실란의 화학 특성은 알려져 있지만, 본 발명의 중기 코팅 방법에서의 그의 구현은 알려져 있지 않다. 본 발명의 방법에서의 다른 요소는 새로 스퍼터 침착된 SiO_2 층 상에 하이드록실 실란올(Si-OH) 기를 형성할 수 있다는 것이다. 다중처리 진공 챔버에 존재하는 수증기의 양은, 증가된 결합 부위를 제공하기에 충분히 높은 표면 농도에서 Si-OH 기의 형성을 촉진하도록 충분히 제어될 수 있다. 잔류 기체 모니터링 및 수증기 공급원의 사용을 통해, 진공 챔버 내의 수증기의 양을 제어하여 Si-OH 기의 충분한 생성을 보장할 수 있다.

[0014] 이러한 공정은 환형 아자-실란 커플링제의 첨가에 의해 수분에 대한 노출 후의 증착된 다층 배리어 코팅의 전체적인 접착성 및 접착 유지성을 개선한다. 환형 아자-실란 커플링제는 예비중합체 제형에 첨가되고, 중기 코팅 공정에서 공증발되는데, 이 공정에서 환형 아자-실란 예비중합체 제형은, 규소 및 알루미늄의 산화물로 방금 스퍼터 코팅된 이동 웨브 기재 상에 응축된다. 이어서, 응축된 액체는 동일한 공정에서 전자빔 방사선에 의해 중합된다. 환형 아자-실란의 첨가에 의해, 코팅의 박리 강도가 크게 개선되며, 고온 고습 조건에 노출 후에도 박리 강도 접착성이 유지된다. 추가로, 환형 아자-실란의 첨가는 타이 층의 필요성을 없애며, 이는 타이층을 완전히 없앰으로서 코팅 공정 및 배리어 코팅 스택 구조물을 크게 단순화시킨다. 생성되는 배리어 코팅은 높은 배리어 특성 및 광학 투과 성능을 유지한다.

실시예

[0016] 실시예에서 모든 부, 백분율, 및 비는 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다. 사용된 용매 및 기타 시약은 달리 명시되지 않는다면 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 입수하였다.

재료

[0018] 90% Si/10% Al 표적은 미국 뉴멕시코주 앤버커키 소재의 아카데미 프리시즌 머티어리얼스 인크.(Academy Precision Materials Inc.)로부터 입수하였다.

[0019] 99.999% Si 표적은 미국 뉴멕시코주 앤버커키 소재의 아카데미 프리시즌 머티어리얼스 인크.로부터 입수하였다.

[0020] ETFE 필름: 미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스(St. Gobain Performance Plastics)로부터 상표명 "노튼(NORTON)(등록상표) ETFE"로 입수가능한, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 필름.

[0021] 에티멕스(Etimex)(등록상표) 496.10: 독일 디텐하임 소재의 솔루티카 인크.(SOLUTIA Inc.)의 자회사인, 에티멕스 솔라 게엠베하(ETIMEX Solar GmbH)로부터 입수가능한 EVA 필름 비스타솔라(VISTASOLAR)(등록상표).

[0022] SR-833S: 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 유에스에이, 엘엘씨(Sartomer USA, LLC)로부터 입수가능한 트라이사이클로페란 다이메탄올 다이아크릴레이트.

[0023] 마디코 테이프(Madico tape): 미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코(Madico)로부터 상표명 "TAPE"로 구매가능한 백-시트 필름.

[0024] N-n-부틸-아자-2,2-다이메톡시실라사이클로펜탄은 미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 젤레스트, 인크(Gelest, Inc.)로부터 상표명 "사이클릭 아자 실란(Cyclic AZA Silane) 1932.4"로 입수하였다.

[0025] T-박리 시험 방법

배리어 코팅을 갖는 필름을 20 cm (8 인치) × 30.5 cm (12 인치) 직사각형 색션으로 절단하였다. 이어서, 이들 색션을, 하부-백 시트(마디코 테이프), 백-시트에 인접한 에티멕스 496.10의 시트, 및 EVA 시트 위의 배리어 필름을 포함하는 라미네이트 구조물 내에, 배리어 코팅이 EVA 봉지제를 향하여 배향되도록 위치시켰다. 이 구조물을 12분 동안 150°C, 및 10^5 Pa (1 atm)의 압력에서 라미네이팅하였다. 약 25 mm 폭 × 20 cm 길이의 플라스틱 재료 2조각을 20 cm 길이 예지 양측을 따라 배리어 필름과 EVA 층 사이에 위치시켜 비접합 예지를 형성하였다. 이어서, 한쪽 단부가 시험 기기의 클램핑 그립에 위치될 25 mm 비접합 단부를 포함하도록, 생성된 라미네이트를 25 mm 폭 × 152 mm 길이 스트립으로 절단하였다. ASTM D1876-08 "접착제의 박리 저항성에 대한 표준 시험 방법 (T-박리 시험)(Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test))"에 따라 필름의 두 비접합 단부를 인장 시험 기기 내에 위치시켰다. 12.7 mm의 그립 간격을 사용하였고 254 mm/min (10 인치/min)의 박리 속도를 사용하였다. 달리 언급된 경우를 제외하고는 ASTM D1876-08에 따라 T-박리 시험을 완료하였다. 3개의 샘플에 대해 피크 박리력을 측정하였고 평균하여 결과를 산출하였다.

[0027] 비교예 C-1

에틸렌 테트라 플루오로 에틸렌 (ETFE) 기재 필름을 아크릴레이트 평탄화(smoothing) 층, 무기 산화규소알루미늄 (SiAlOx) 배리어 층, 산화규소 (SiOx) 층, 아크릴레이트 보호 층, 및 제2 무기 배리어 층의 스택으로 덮었다. 미국 특허 제5,440,446호(쇼우(Shaw) 등) 및 제7,018,713호(페디야스(Padiyath) 등)에 기재된 코팅기와 유사한 진공 코팅기에서 배리어 조립체를 제조하였다. 개개의 층들은 다음과 같이 형성하였다:

(층 1 - 평탄화 중합체 층) 0.127 mm 두께 × 366 mm 폭 ETFE 필름의 350 미터 길이 를을 롤-투-롤(roll-to-roll) 진공 처리 챔버 내에 로딩하였다. 챔버를 $0.0013 \text{ Pa} (1 \times 10^{-5} \text{ Torr})$ 의 압력으로 펌핑다운(pumped down) 시켰다. -10°C 로 냉각된 코팅 드럼과 필름의 배면이 접촉하도록 유지하면서 웨브 속도를 3.7 미터/분에서 유지하였다. 필름이 드럼과 접촉한 채로, 필름 표면을 0.05 kW의 플라즈마 출력에서 질소 플라즈마로 처리하였다. 이어서, 필름 표면을 트라이사이클로데칸 다이아크릴레이트(SR-833S)로 코팅하였다. 코팅 전에 다이아크릴레이트를 2.7 Pa (20 mTorr)의 압력으로 진공 탈기시키고, 60 kHz의 주파수에서 작동하는 초음파 분무기 (ultrasonic atomizer)를 통해 1.0 mL/min의 유량으로 펌핑하였다. 100°C 로 가열된 질소 기체의 10 sccm(standard cubic centimeter per minute)의 유동을 초음파 분무기 내의 다이아크릴레이트에 동심으로 (concentrically) 첨가하였다. 다이아크릴레이트 및 기체 혼합물을 추가의 25 sccm의 가열된 질소 기체와 함께, 260°C 에서 유지되는 가열된 기화 챔버 내로 도입하였다. 생성된 단량체 증기 스트립은 필름 표면 상에 응축되었고, 9.0 kV 및 3.1 mA에서 작동하는 다중-필라멘트 전자-빔 경화 층(multi-filament electron-beam cure gun)을 사용하여 전자 빔 가교결합시켜 720 nm 아크릴레이트 층을 형성하였다.

(층 2 - 무기 층) 아크릴레이트 침착 직후에 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, SiAlOx 층을 350 미터 길이의 아크릴레이트-코팅된 웨브 표면 위에 스퍼터-침착하였다. 2개의 교류(AC) 전력 공급기를 사용하여 2쌍의 캐소드를 제어하였으며, 이때 각각의 캐소드는 2개의 90% Si/10% Al 표적을 보유하였다. 스퍼터 침착 동안, 각각의 전력 공급기로부터의 전압 신호를 비례-적분-미분 제어 루프(proportional-integral-differential control loop)를 위한 입력으로서 사용하여 각각의 캐소드에 대한 미리설정된 산소 유동을 유지하였다. AC 전력 공급기는 3500 와트의 전력을 사용하여, 0.46 Pa (3.5 mTorr)의 스퍼터 압력에서 850 sccm 아르곤 및 63 sccm 산소를 함유하는 기체 혼합물로 90% Si/10% Al 표적을 스퍼터링하였다. 이는 층 1 아크릴레이트 위에 침착된 30 nm 두께 SiAlOx 층을 제공하였다.

(층 3 - 무기 층) SiAlOx 침착 직후에 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, 규소의 아산화물 (SiOx, 여기서, $x < 2$) 타이-층을, 99.999% Si 표적을 사용하여, 동일한 350 미터 길이의 SiAlOx 및 아크릴레이트 코팅된 웨브 표면 위에 스퍼터 침착하였다. SiOx를, 1000 와트의 전력을 사용하여, 0.19 Pa (1.5 mTorr)의 스퍼터 압력에서 200 sccm 아르곤 및 10 sccm 산소를 함유하는 기체 혼합물로 스퍼터링하여 층 2 위에 대략 3 내지 6 nm 두께의 SiOx 층을 제공하였다.

(층 4 - 보호 중합체 층) SiOx 층 침착 직후에 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, 층 1에서와 동일한 전반적인 조건을 사용하여, 제2 아크릴레이트 (층 1과 동일한 아크릴레이트)를 동일한 350 미터 웨브 길이에 코팅 및 가교결합하였으나, 이들에 일부 예외가 있었다. 9 kV 및 0.40 mA에서 작동하는 다중-필라멘트 전자-빔 경화 층을 사용하여 전자 빔 가교결합을 수행하였다. 이는 층 3 위에 720 nm 아크릴레이트 층을 제공하였다.

(층 5 - 무기 층) 롤-투-롤 진공 처리 챔버를 통해 웨브를 3.7 미터/분으로 이동시키는 별개의 역방향 패스에

서, 층 3에서와 동일한 조건을 사용하여 제2 SiAlOx (층 3에서와 동일한 무기물)를 동일한 350 미터 웨브 길이 위에 스퍼터 침착하였다. 이는 층 4 보호 아크릴레이트 층 위에 침착된 30 nm 두께 SiAlOx 층을 제공하였다.

[0034] 중합체 기재 상의 생성된 5층 스택은 0° 입사각에서 측정할 때 평균 스펙트럼 투과율 $T_{vis}=92\%$ (400 nm와 700 nm 사이에서의 퍼센트 투과율을 평균하여 결정함)를 나타내었다. 수증기 투과율을 50°C 및 100% RH에서 ASTM F-1249에 따라 측정하였으며, 결과는 모콘 퍼마트랜(MOCON PERMATRAN)-W(등록상표) 모델 700 WVTR 시험 시스템(미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 모콘, 잉크(MOCON, Inc)로부터 구매가능함)의 하한 검출 한계율인 0.005 g/m²/일 미만이었다.

[0035] T-박리 시험 방법에 기재된 바와 같이 T-박리 시험을 수행하였다. 초기 평균 피크 접착 T-박리 당김력(initial averaged peak adhesion T-peel pull force)은 1.9 N/cm (1.1 lbf/in)였다. T-박리 시험 결과가 표 1에 요약되어 있다.

실시예 1 - N-n-부틸-아자-2,2-다이메톡시실라사이클로펜탄을 사용하여 제조된 배리어 스택

[0037] 에틸렌 테트라 플루오로 에틸렌 (ETFE) 기재 필름을 아크릴레이트 평탄화 층, 무기 산화규소알루미늄 (SiAlOx) 배리어 층, SR-833S 및 N-n-부틸-아자-2,2-다이메톡시실라사이클로펜탄을 함유하는 아크릴레이트 제형으로부터 제조된 보호 층, 및 제2 무기 배리어 층의 스택으로 덮었다. 미국 특허 제5,440,446호(쇼우 등) 및 제7,018,713호(페디야스 등)에 기재된 코팅기와 유사한 진공 코팅기에서 배리어 조립체를 제조하였다. 개개의 층들은 다음과 같이 형성하였다.

[0038] (층 1 - 평탄화 중합체 층) 0.127 mm 두께 × 366 mm 폭 ETFE 필름의 를을 롤-투-롤 진공 처리 챔버 내에 로딩하였다. 챔버를 0.0013 Pa (1×10^{-5} Torr)의 압력으로 펌핑다운시켰다. -10°C로 냉각된 코팅 드럼과 필름의 배면이 접촉하도록 유지하면서 웨브 속도를 3.7 미터/분에서 유지하였다. 필름이 드럼과 접촉한 채로, 필름 표면을 0.05 kW의 플라즈마 출력에서 질소 플라즈마로 처리하였다. 이어서, 필름 표면을 트라이사이클로데칸 다이메탄을 다이아크릴레이트 (SR-833S)로 코팅하였다. 코팅 전에 다이아크릴레이트를 2.7 Pa (20 mTorr)의 압력으로 진공 탈기시키고, 60 kHz의 주파수에서 작동하는 초음파 분무기를 통해 1.0 mL/min의 유량으로 펌핑하였다. 100°C로 가열된 질소 기체의 10 sccm(standard cubic centimeter per minute)의 유동을 초음파 분무기 내의 다이아크릴레이트에 동심으로 첨가하였다. 다이아크릴레이트 및 기체 혼합물을 추가의 25 sccm의 가열된 질소 기체와 함께, 260°C에서 유지되는 가열된 기화 챔버 내로 도입하였다. 생성된 단량체 증기 스트림은 필름 표면 상에 응축되었고, 9.0 kV 및 3.1 mA에서 작동하는 다중-필라멘트 전자 빔 경화 층을 사용하여 전자 빔 가교결합시켜 720 nm 아크릴레이트 층을 형성하였다.

[0039] (층 2 - 무기 층) 아크릴레이트 침착 직후에 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, SiAlOx 층을 20 미터 길이의 아크릴레이트-코팅된 웨브 표면 위에 스퍼터-침착하였다. 2개의 교류(AC) 전력 공급기를 사용하여 2쌍의 캐소드를 제어하였으며, 이때 각각의 캐소드는 2개의 90% Si/10% Al 표적을 보유하였다. 스퍼터 침착 동안, 각각의 전력 공급기로부터의 전압 신호를 비례-적분-미분 제어 루프를 위한 입력으로서 사용하여 각각의 캐소드에 대한 미리설정된 산소 유동을 유지하였다. AC 전력 공급기는 3500 와트의 전력을 사용하여, 0.5 Pa (3.7 mTorr)의 스퍼터 압력에서 850 sccm 아르곤 및 82 sccm 산소를 함유하는 기체 혼합물로 90% Si/10% Al 표적을 스퍼터링하였다. 이는 층 1 아크릴레이트 위에 침착된 30 nm 두께 SiAlOx 층을 제공하였다.

[0040] (층 3 - 보호 중합체 층) SiAlOx 층 침착 직후에 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, SR-833S 내에 3%로 로딩된 N-n-부틸-아자-2,2-다이메톡시실라사이클로펜탄을 함유하는 제2 아크릴레이트를, 층 1에서와 동일한 전반적인 조건을 사용하여 동일한 20 미터 웨브 길이에 코팅 및 가교결합하였으나, 이들에 일부 예외가 있었다. SR-833S를 (상기) 층 1에서와 같이 탈기시키고, 이어서, 전달 주사기(delivery syringe)에 로딩하기 전에, 1.5 g (3 중량%)의 N-n-부틸-아자-2,2-다이메톡시실라사이클로펜탄을 제형의 증발 전에 완전히 교반하였다. 9 kV 및 0.40 mA에서 작동하는 다중-필라멘트 전자-빔 경화 층을 사용하여 전자 빔 가교결합을 수행하였다. 이는 층 3 위에 720 nm 아크릴레이트 층을 제공하였다.

[0041] (층 4 - 무기 층) 롤-투-롤 진공 처리 챔버를 통해 웨브를 3.7 미터/분으로 통과시키는 별개의 패스에서, 층 3에서와 동일한 조건을 사용하여 제2 SiAlOx (층 3에서와 동일한 무기물)를 동일한 350 미터 웨브 길이 위에 스퍼터 침착하였다. 이는 층 3 보호 아크릴레이트 층 위에 침착된 30 nm 두께 SiAlOx 층을 제공하였다.

[0042] 중합체 기재 상의 생성된 4층 스택은 0° 입사각에서 측정할 때 평균 스펙트럼 투과율 $T_{vis}=92\%$ (400 nm와 700 nm 사이에서의 퍼센트 투과율을 평균하여 결정함)를 나타내었다. 수증기 투과율을 50°C 및 100% RH에서 ASTM F-1249에 따라 측정하였으며, 결과는 모콘 퍼마트랜-W(등록상표) 모델 700 WVTR 시험 시스템(미국 미네소타주

미니애틀리스 소재의 모콘, 잉크로부터 구매가능함)의 하한 검출 한계율인 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만이었다.

[0043] T-박리 시험 방법에 기재된 바와 같이 T-박리 시험을 수행하였다. 초기 평균 피크 접착 T-박리 당김력은 35.0 N/cm (20.0 lbf/in)였다. 추가의 샘플을 85°C 의 일정한 온도 및 일정한 85% 상대 습도에서 유지되는 환경 챔버 내에 넣고 100시간 및 250시간 동안 노화시켰다. 100시간 후에, 평균 피크 T-박리 측정을 행하였고 평균 피크 접착력 값은 37.1 N/cm (21.2 lbf/in)였다. 250시간 후에 얻어진 평균 피크 박리 강도는 33.6 N/cm (19.2 lbf/in)였다. T-박리 시험 결과가 표 1에 요약되어 있다.

[0044]

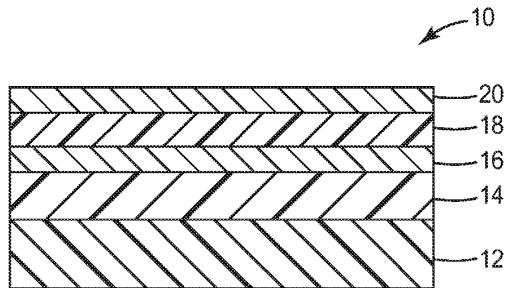
[표 1]

예	초기 피크 박리력 (N/cm)	100 시간 후 피크 박리력 (N/cm)	250 시간 후 피크 박리력 (N/cm)
C-1	1.9	-	-
1	35.0	37.1	33.6

[0045]

도면

도면1



도면2

