



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0025901
(43) 공개일자 2018년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/06 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) H01L 51/44 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/06 (2013.01)
B32B 27/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7002111
(22) 출원일자(국제) 2016년06월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/039280
(87) 국제공개번호 WO 2017/003870
국제공개일자 2017년01월05일
(30) 우선권주장
62/185,903 2015년06월29일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
로웨 데이비드 제이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
유 타-후아
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

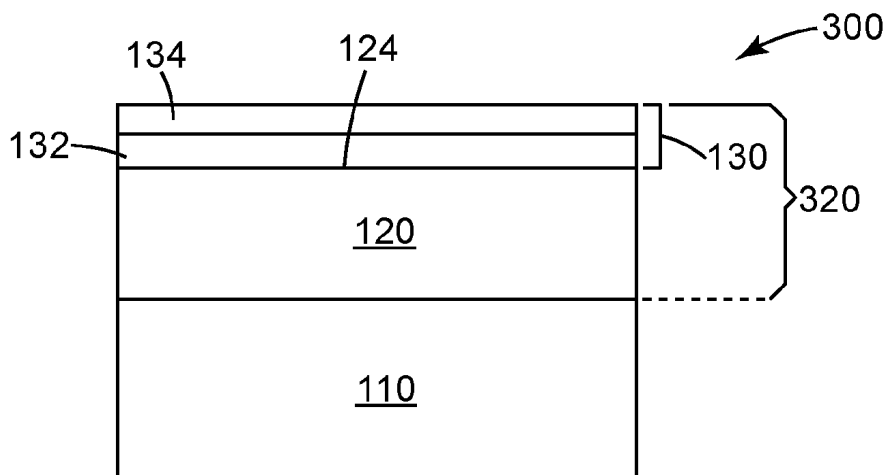
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 초박형 배리어 라미네이트 및 장치

(57) 요약

초박형 배리어 라미네이트를 포함하는 배리어 조립체 및 배리어 조립체의 제조 방법이 제공된다. 배리어 조립체는 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 열가소성 중합체 스킨 층, 및 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅되어 약 0.5 밀 (약 12.7 마이크로미터) 이하의 두께를 갖는 일체형 보호 층을 형성하는 배리어 스택을 포함한다. 제거가능한 캐리어 필름은 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면에 이형가능하게 부착된 주 표면을 갖는다. 일부 경우에, 캐리어 필름의 제거는 초박형 배리어 라미네이트를 생성한다.

대표도 - 도3b



(52) CPC특허분류

B32B 27/36 (2013.01)

H01L 51/448 (2013.01)

H01L 51/5253 (2013.01)

B32B 2307/7246 (2013.01)

B32B 2457/206 (2013.01)

(72) 발명자

윈드퀴스트 티모씨 제이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

워리그 마크 에이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

라이온스 크리스토퍼 에스

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

마키 스테픈 피

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

존스 스콧 제이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

하겐 케빈 디

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

메비젠 앤드류 엠

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

루니 케네쓰 엘

미국 미네소타주 55101 세인트 폴 9번 스트리트 이스트 66

존슨 스테픈 에이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

네빈 테렌스 디

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

스파그놀라 조셉 씨

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

맥코믹 프레드 비

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 열가소성 중합체 스킨 층;

상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된 배리어 스택(barrier stack)으로서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층 및 상기 배리어 스택은 일체형 보호 층을 형성하고, 상기 일체형 보호 층은 두께가 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하인, 상기 배리어 스택; 및

상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면에 이형가능하게 부착된 주 표면을 갖는 제거가능한 캐리어 필름으로서, 상기 제거가능한 캐리어 필름은 상기 일체형 보호 층을 지지하도록 구성되는, 상기 제거가능한 캐리어 필름

을 포함하는 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 배리어 스택은 무기 배리어 층 및 제1 가교결합된 중합체 층을 포함하는, 물품.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 가교결합된 중합체 층은 상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 배치되고, 상기 무기 배리어 층은 상기 제1 가교결합된 중합체 층 상에 배치되는, 물품.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 배리어 스택은 제2 가교결합된 중합체 층을 추가로 포함하고, 상기 무기 배리어 층은 상기 제1 및 제2 가교결합된 중합체 층들에 의해 개재되는(sandwiched), 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제거가능한 캐리어 필름은 상기 일체형 보호 층보다 2배 이상 더 두꺼운, 물품.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 일체형 보호 층의 두께는 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위인, 물품.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층의 두께는 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위인, 물품.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 배리어 스택의 두께는 약 5 nm 내지 약 10 마이크로미터의 범위인, 물품.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층은 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하는, 물품.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레

이트 (PEN)를 포함하는, 물품.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제거가능한 캐리어 필름은 상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면에 부착된 최전방 층 및 그 반대편 면 상에서 상기 최전방 층에 부착된 내부 층을 포함하는 중합체 층들의 스택을 포함하는, 물품.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 최전방 층은 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 블렌드, 프로필렌 공중합체와 에틸렌 알파 올레핀 공중합체의 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 올레핀 블록 공중합체의 블렌드를 포함하는 중합체 조성물 B를 갖는, 물품.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 내부 층은 반결정질 폴리에스테르를 포함하는 중합체 조성물 A를 갖는, 물품.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 최전방 층은 상기 최전방 층과 상기 내부 층 사이의 조성물 C를 갖는 층간 층(interlayer layer)을 통해 상기 내부 층에 부착되고, 상기 최전방 층은 상기 내부 층보다 상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면에 대해 더 약한 부착성(attachment)을 가져 상기 제거가능한 캐리어 필름은 상기 최전방 층과 상기 열가소성 중합체 스킨 층 사이의 계면에 상응하는 탈층(delamination) 표면을 따라 상기 일체형 보호 층으로부터 비가역적으로 탈층되는 경향이 있는, 물품.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면에 대한 상기 최전방 중합체 층의 부착성은 제1 박리력에 의해 특징지어지고, 하부 층에 대한 상기 최전방 중합체 층의 부착성은 제2 박리력에 의해 특징지어지며, 상기 제2 박리력은 상기 제1 박리력의 2배 이상인, 물품.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 일체형 보호 층은 수증기 투과율(water vapor transmission rate; WVTR)이 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만인, 물품.

청구항 17

주 표면 및 제1항의 물품을 포함하는 광전자 장치로서, 상기 물품의 배리어 스택이 상기 광전자 장치의 주 표면에 부착되는, 광전자 장치.

청구항 18

광전자 장치로서,

주 표면;

서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 열가소성 중합체 스킨 층; 및

상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된 배리어 스택으로서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층 및 상기 배리어 스택은 일체형 보호 층을 형성하고, 상기 일체형 보호 층은 두께가 약 0.5 밀(12.7 마이크로미터) 이하인, 배리어 스택

을 포함하며, 이때 상기 배리어 스택은 상기 광전자 장치의 주 표면에 부착되는, 광전자 장치.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 접착제 층을 추가로 포함하며, 이때 상기 배리어 스택은 상기 접착제 층에 의해 상기 광전자 장치의 주 표면에 부착되는, 광전자 장치.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 접착제 층은 광학적으로 투명한 접착제 또는 배리어 접착제를 포함하는, 광전자 장치.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 광전자 장치는 주 표면을 포함하는 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diode; OLED) 장치이며, 상기 배리어 스택은 상기 접착제 층을 통해 상기 주 표면에 부착되는, 광전자 장치.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 광전자 장치는 중합체 매트릭스 층 내에 매립된 양자점 입자를 갖는 상기 중합체 매트릭스 층을 포함하는 광-파장 변환 장치이며, 상기 주 표면은 상기 중합체 매트릭스 층의 표면이고, 상기 배리어 스택은 상기 배리어 스택과 상기 중합체 매트릭스 층 사이에 어떠한 접착제도 없이 상기 중합체 매트릭스 층의 표면에 직접 부착되는, 광전자 장치.

청구항 23

주 표면을 갖는 제거가능한 캐리어 필름을 제공하는 단계;

상기 제거가능한 캐리어 필름의 주 표면 상에 배치되는 열가소성 중합체 스킨 층을 제공하는 단계로서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층은 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖고, 상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면은 상기 제거가능한 캐리어 필름의 주 표면에 이형가능하게 부착되는, 단계; 및

상기 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 배리어 스택을 코팅하는 단계로서, 상기 열가소성 중합체 스킨 층 및 상기 배리어 스택은 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하의 두께를 갖는 일체형 보호 층을 형성하는, 단계

를 포함하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 제거가능한 캐리어 필름과 상기 일체형 보호 층 사이의 계면을 따른 탈층에 의해 상기 일체형 보호 층으로부터 상기 제거가능한 캐리어 필름을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초박형 배리어 라미네이트(ultrathin barrier laminate) 및 이의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode; OLED), 유기 및 무기 광기전 장치 (PV), 양자점 (QD) 장치와 같은 다수의 전자 장치가 산소 및/또는 물 침입(ingress)으로부터의 보호를 필요로 한다. 배리어 코팅 또는 필름이, 예를 들어 가요성 전자 장치의 분야에서, 전자 장치를 보호하기 위해 개발되어 왔다. 이용가능한 배리어 코팅 또는 필름은 일반적으로 기재(substrate) 및 기재 위에 놓인 배리어 필름을 포함하는 연속 층들의 스택(stack)이며, 여기서 전체로서의 기재 및 배리어 필름은 전자 장치에 대한 보호를 제공할 수 있다.

발명의 내용

[0003] 배리어 코팅 또는 필름의 두께를 감소시킬 필요가 있다. 그러나, 기재 두께가 감소함에 따라 얇은 연속 필름의 웹 취급 및 변환은 더 어려워질 수 있다. 예를 들어, 롤-투-롤(roll-to-roll) 코팅 공정에서 웹 장력을 유지하고 웹의 열 부하 및 팽창을 관리하는 것은 얇은 기재의 주름 형성 및 결함을 야기할 수 있다. 본 발명은 초박형 배리어 라미네이트를 포함하는 배리어 조립체 및 이의 제조 방법을 제공하며, 이는 상기 과제를 극복할 수 있게 한다.

[0004] 간단히 말해, 일 태양에서, 본 발명은 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 열가소성 중합체 스킨 층, 및 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된 배리어 스택을 포함하는 물품을 기술한다. 열가소성 중합체 스킨

층 및 배리어 스택은 일체형 보호 층을 형성하고, 일체형 보호 층은 두께가 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하이다. 제거가능한 캐리어 필름은 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면에 이형가능하게 부착된 주 표면을 갖는다. 제거가능한 캐리어 필름은 일체형 보호 층을 지지하도록 구성된다.

[0005] 다른 태양에서, 본 발명은 주 표면을 갖는 광전자 장치를 기술한다. 열가소성 중합체 스킨 층은 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖고, 배리어 스택은 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된다. 열가소성 중합체 스킨 층 및 배리어 스택은 일체형 보호 층을 형성한다. 일체형 보호 층은 두께가 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하이다. 일체형 보호 층의 배리어 스택은 광전자 장치의 주 표면에 부착된다.

[0006] 다른 태양에서, 본 발명은 주 표면을 갖는 제거가능한 캐리어 필름을 제공하는 단계, 및 제거가능한 캐리어 필름의 주 표면 상에 배치되는 열가소성 중합체 스킨 층을 제공하는 단계를 포함하는 방법을 기술한다. 열가소성 중합체 스킨 층은 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖고, 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면은 제거가능한 캐리어 필름의 주 표면에 이형가능하게 부착된다. 배리어 스택은 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된다. 열가소성 중합체 스킨 층 및 배리어 스택은 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하의 두께를 갖는 일체형 보호 층을 형성한다.

[0007] 본 발명의 예시적인 실시 형태에서 다양한 예상치 못한 결과 및 이점이 얻어진다. 본 발명의 예시적인 실시 형태의 한 가지 그러한 이점은, 최종 사용 시에 제거되어 초박형 라미네이트 배리어 구조를 생성할 수 있는 하나 이상의 스트리핑 가능하거나 제거가능한 층을 배리어 조립체가 갖는 한편, 동시에 배리어 조립체의 더 두꺼운 다층 구조가 롤-투-롤 공정에서의 웹 취급 및 코팅을 가능하게 할 수 있다는 점이다.

[0008] 본 발명의 예시적인 실시 형태의 다양한 태양 및 이점이 요약되었다. 상기 발명의 내용은 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 이 예시적인 특정 실시 형태의 모든 구현 형태를 설명하기 위한 것은 아니다. 하기의 도면 및 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 이용하는 소정의 바람직한 실시 형태를 더 상세하게 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명은 첨부 도면과 함께 본 발명의 다양한 실시 형태에 대한 하기의 상세한 설명을 고찰함으로써 더욱 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 일 실시 형태에 따른 다층 필름의 개략적인 측면도이다.

도 2는 일 실시 형태에 따른 다층 필름의 개략적인 측면도이다.

도 3a는 일 실시 형태에 따른 배리어 조립체의 개략적인 측면도이다.

도 3b는 도 3a의 배리어 조립체의 확대된 부분이다.

도 4a는 일 실시 형태에 따른, 도 3a의 배리어 조립체를 전자 장치에 적용하는 것에 의한 전자 장치의 개략적인 측면도이다.

도 4b는 캐리어 필름을 제거하여 전자 장치 상에 일체형 보호 층을 생성한, 도 4a의 전자 장치의 개략적인 측면도이다.

도 4c는 제2 일체형 보호 층을 일체형 보호 층에 적용하는 것에 의한 도 4b의 전자 장치의 개략적인 측면도이다.

도 5는 일 실시 형태에 따른, 도 3a의 배리어 조립체를 전자 장치에 직접 적용하는 것에 의한 광전자 장치의 개략적인 측면도이다.

도면에서, 유사한 도면 부호는 유사한 요소를 지시한다. 축척에 맞게 작성되지 않을 수 있는 전술된 도면이 본 발명의 다양한 실시 형태를 개시하고 있지만, 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 언급된 바와 같이, 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 모든 경우에, 본 발명은 현재 개시되는 발명을 명백한 제한으로서가 아니라 예시적인 실시 형태의 표현으로서 기술한다. 본 발명의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태가 당업자에 의해 고안될 수 있음을 이해하여야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 정의된 용어에 대한 하기의 용어 해설의 경우, 청구범위 또는 본 명세서의 어딘가 다른 곳에서 상이한 정의가 제공되지 않는 한, 이들의 정의가 전체 출원에 적용되어야 한다.

- [0011] 용어 해설
- [0012] 대부분은 잘 알려져 있지만 어떤 설명을 필요로 할 수 있는 소정의 용어가 본 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐 사용된다. 하기를 이해하여야 한다:
- [0013] 용어 "균질한"은 거시적인 규모에서 관찰할 때 물질의 단일상만을 나타냄을 의미한다.
- [0014] 용어 "(공)중합체" 또는 "(공)중합체들"은 단일중합체 및 공중합체뿐만 아니라, 예를 들어 공압출에 의해, 또는 예를 들어 에스테르 교환반응을 포함하는 반응에 의해 혼화성 블렌드로 형성될 수 있는 단일중합체 또는 공중합체를 포함한다. 용어 "공중합체"는 랜덤, 블록 및 별형(star)(예를 들어, 수지상(dendritic)) 공중합체를 포함한다.
- [0015] 특정 층과 관련하여 용어 "서로 접한"(adjoining)은, 2개의 층이 서로의 옆에서 (즉, 서로 인접해서) 직접 접촉해 있거나 또는 서로 근접하지만 직접 접촉해 있지는 않은 (즉, 층들 사이에 개재하는 하나 이상의 추가적 층이 있는) 위치에서, 다른 층과 연결되거나 또는 다른 층에 부착된 것을 의미한다.
- [0016] 개시된 코팅된 물품에서 다양한 요소들의 위치에 대해 "상부에"(atop), "상에"(on), "위에"(over), "덮는"(covering), "최상부에"(uppermost), "아래에 놓인"(underlying) 등과 같은 배향 용어를 사용함으로써, 수평으로 배치되고 위쪽으로 향해 있는 기재에 대한 요소의 상대적 위치를 지칭한다. 그러나, 달리 지시되지 않는 한, 기재 또는 물품이 제조 동안에 또는 제조 후에 공간 내에서 임의의 특정 배향을 가져야만 하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0017] 본 발명의 물품의 기재 또는 다른 요소와 관련하여 층의 위치를 설명하는 데에 용어 "오버코팅된"을 사용함으로써, 기재 또는 다른 요소의 위에 있지만 그러한 기재 또는 다른 요소에 반드시 근접(contiguous)해 있지는 않은 층을 지칭한다.
- [0018] 층의 위치를 다른 층들에 대해 기술하기 위해 용어 "~에 의해 분리된"을 사용함으로써, 2개의 다른 층들 사이에 위치되지만 어느 쪽의 층에도 반드시 근접하거나 인접해 있지 않는 층을 지칭한다.
- [0019] 수치 값 또는 형상과 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"은 수치 값 또는 특성 또는 특징의 $\pm 5\%$ 를 의미하지만, 정확한 수치 값을 명확히 포함한다. 예를 들어, "약" 1 Pa-sec의 점도는 0.95 내지 1.05 Pa-sec의 점도를 말하지만, 정확하게 1 Pa-sec의 점도를 또한 명확히 포함한다. 유사하게, "실질적으로 정사각형"인 주연부는, 각각의 측면 에지가 임의의 다른 측면 에지의 길이의 95% 내지 105%인 길이를 갖는 4개의 측면 에지를 갖는 기하학적 형상을 설명하려는 것이지만, 각각의 측면 에지가 정확하게 동일한 길이를 갖는 기하학적 형상을 또한 포함한다.
- [0020] 특성 또는 특징과 관련하여 용어 "실질적으로"는 특성 또는 특징이, 그러한 특성 또는 특징과 정반대의 것이 나타나는 것보다 더 큰 정도로 나타난다는 것을 의미한다. 예를 들어, "실질적으로" 투명한 기재는 투과시키지 못하는 (예를 들어, 흡수하고 반사하는) 것보다 더 많은 방사선(예를 들어, 가시광)을 투과시키는 기재를 말한다. 따라서, 기재 표면 상에 입사하는 가시광의 50% 초과를 투과시키는 기재는 실질적으로 투명하지만, 그 표면 상에 입사하는 가시광의 50% 이하를 투과시키는 기재는 실질적으로 투명한 것이 아니다.
- [0021] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an", 및 "the")는 그 내용이 명백히 달리 지시하지 않는다면 복수의 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "화합물"을 함유하는 미세 섬유에 대한 언급은 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에서 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 그 내용이 명백히 달리 지시되지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 일반적으로 사용된다.
- [0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다).
- [0023] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 실시 형태에 사용되는, 성분의 양, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 실시 형태의 목록에 기재된 수치 파라미터는 본 발명의 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한으로, 그리고 청구된 실시 형태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 보고된 유효숫자의 개수의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 적어도 해석되어야 한다.
- [0024] 도 1은 일 실시 형태에 따른, 다층 필름(100)의 개략적인 단면도를 예시한다. 다층 필름(100)은 제거가능한 캐

리어 필름(110), 및 제거가능한 캐리어 필름(110) 상에 배치된 열가소성 중합체 스킨 층(120)을 포함한다. 제거가능한 캐리어 필름(110)은 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 주 표면(122)으로부터 분리가능한 주 표면(112)을 가져서, 열가소성 중합체 스킨 층(120) 및 제거가능한 캐리어 필름(110)은 연속 시트 형태로 서로로부터 탈층(delamination)될 수 있다. 탈층은, 이 경우에 접촉 표면(122, 112)인 탈층 표면(도 1의 점선 참조)을 따라 우선적으로 일어날 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열가소성 중합체 스킨 층(120)은 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체일 수 있거나 그를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열가소성 중합체는, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 아세테이트, 폴리이미드, 폴리이미드, 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 스티렌 아크릴로니트릴, 실리콘-폴리옥사미드 중합체, 플루오로중합체, 환형 올레핀 공중합체 등 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0025] 도 2는 예시적인 열가소성 중합체 스킨 층(120)이 배치된 예시적인 제거가능한 캐리어 필름(110)을 포함하는 예시적인 다층 필름(200)을 예시한다. 제거가능한 캐리어 필름(110)은 제거가능한 캐리어 필름(110)의 전부 또는 일부를 형성할 수 있는 스택(220)을 형성하도록 함께 적층된 개개의 중합체 층들을 포함한다. 도시된 실시 형태에서, 스택(220)은 두 가지 유형의 중합체 층, 즉 중합체 층 A 및 중합체 층 B를 포함하며, 이들은 각각 상이한 중합체 조성물 A 및 중합체 조성물 B로 구성되는 것으로 가정된다. 제거가능한 캐리어 필름(110) 및 열가소성 중합체 스킨 층(120)은 다른 적합한 구조 및/또는 조성을 가질 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 도 2의 실시 형태에서, 열가소성 중합체 스킨 층(120)은 또한 조성물 A를 포함하는 중합체 층 A이고, 열가소성 중합체 스킨 층(120)에 인접한 스택(220)의 최전방 층은 조성물 B를 포함하는 중합체 층 B이다. 열가소성 중합체 스킨 층(120) 및 스택(220)을 포함하는 다층 필름(200)은 A/B/A/B/A의 대칭적 5층 구조를 형성한다. 다층 필름(200)은 다른 개수의 층, 예를 들어, A/B/A의 3층 구조, 또는 더 많은 교번하는 A 및 B 층을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 제거가능한 캐리어 필름(110) 및 열가소성 중합체 스킨 층(120)이 서로로부터 탈층될 수 있지만 하다면, 중합체 조성물 A 및 중합체 조성물 B는 다른 순서로 배열될 수 있는 것으로 또한 이해되어야 한다.

[0027] 일부 실시 형태에서, 중합체 조성물 A 또는 중합체 조성물 B는 폴리에스테르계 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리에스테르계 및 비-폴리에스테르계 재료 조합물이 스택(220) 내의 층 B, 또는 층 A에 각각 적절하게 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 조성물 A는, 예를 들어, 반결정질 폴리에스테르일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 조성물 B는, 예를 들어, 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 에틸렌 알파 올레핀 공중합체의 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 올레핀 블록 공중합체의 블렌드일 수 있다.

[0028] 일부 실시 형태에서, 인접한 A 층과 B 층 사이의 부착성(attachment)은 실질적으로 동일할 수 있다. 즉, 실질적으로 동일한 양의 박리력을 가하여 인접한 A 층과 B 층을 탈층시킬 수 있다. 스택(220)의 일부 또는 전부가, 인접한 A 층과 B 층 사이의 각각의 계면에 상응하는 임의의 원하는 탈층 표면을 따라 탈층될 수 있다. 제거가능한 캐리어 필름(110)은 층마다(layer-by-layer) 열가소성 중합체 스킨 층(120)으로부터 제거될 수 있다.

[0029] 일부 실시 형태에서, 스택(220)은 인접한 층(120)(예를 들어, 중합체 층 A)과 스택(220)의 최전방 층 B 사이의 탈층 계면(도 2의 점선 참조)을 따라 우선적으로 탈층될 수 있다. 전체로서의 캐리어 필름(110)이 탈층 계면을 따라 열가소성 중합체 스킨 층(120)으로부터 제거될 수 있다.

[0030] 일부 실시 형태에서, 스택(220)은 인접한 중합체 층 A와 중합체 층 B에 의해 개재된(sandwiched) 하나 이상의 중합체 층 C를 포함하여, 예를 들어, 최전방 층 B가 열가소성 중합체 스킨 층(120)에 제거가능하게 부착된 B/C/A/C/B/C/A의 구조를 형성할 수 있다. 중합체 층 C는 인접한 층 A와 층 B 사이의 중간층이며, 층 A와 층 B 사이의 부착성을 향상시킬 수 있는 조성물 C를 갖는다. 중합체 조성물 B는 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 블렌드일 수 있거나 그를 포함할 수 있고, 중합체 조성물 C는 코폴리에스테르와 올레핀의 혼화성 블렌드일 수 있거나 그를 포함할 수 있다. 중합체 조성물 B는 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 블렌드일 수 있거나 그를 포함할 수 있고, 중합체 조성물 C는 무정형 코폴리에스테르일 수 있거나 그를 포함할 수 있고, 중합체 조성물 A는 반결정질 폴리에스테르일 수 있거나 그를 포함할 수 있다. 중합체 조성물 B는 중합체 조성물 C와 (적어도 부분적으로) 혼화성일 수 있는 반면, 중합체 조성물 C는 중합체 조성물 A와 (적어도 부분적으로) 혼화성이고, 중합체 조성물 B는 중합체 조성물 A와 혼화성이 아니다.

[0031] 일부 실시 형태에서, 캐리어 필름(110)의 최전방 층 (예를 들어, 중합체 층 B)은 최전방 층 아래에 놓인 내부

층에 대한 부착성보다 열가소성 중합체 스킨 층(120)에 대한 부착성이 실질적으로 더 약할 수 있다. 스택(220)의 최전방 중합체 층에 대한 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 부착성은, 예를 들어, 2 내지 100 그램/인치의 범위의 박리력에 의해 특징지어질 수 있다. 스택(220)의 최전방 중합체 층에 대한 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 부착성은 제1 박리력에 의해 특징지어질 수 있다. 최전방 중합체 층 아래에 놓인 내부 중합체 층에 대한 스택(220)의 최전방 중합체 층의 부착성은 제2 박리력에 의해 특징지어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기에 논의된 B/C/A 구성을 갖는 스택(220)의 경우, 제2 박리력은 제1 박리력의 2배 이상, 또는 3배 이상일 수 있다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 중합체 조성물 B는 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 혼화성 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 에틸렌 알파 올레핀 공중합체의 혼화성 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 올레핀 블록 공중합체의 혼화성 블렌드일 수 있다. 중합체 조성물 B가 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 혼화성 블렌드인 경우에, 중합체 조성물 C는 코폴리에스테르와 올레핀의 비혼화성 블렌드일 수 있거나, 또는 중합체 조성물 C는 무정형 코폴리에스테르일 수 있고 중합체 조성물 A는 반결정질 폴리에스테르일 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 중합체 조성물 A, 중합체 조성물 B, 및 중합체 조성물 C 중의 어느 것도 감압 접착제 (PSA), 또는 다른 유형의 접착제가 아니다. 게다가, 다층 필름(200)의 중합체 조성물 A, 중합체 조성물 B, 및/또는 중합체 조성물 C는 바람직하게는 서로 공압출가능하여, 전체 층 스택(220) 및 그 상의 열가소성 중합체 스킨 층(120)은, 상이한 작업에서 제조된 다음 추후에 접착제로 함께 라미네이팅되기보다는 단일 작업에서 공압출될 수 있다. 그러한 공압출된 중합체 필름 구성이 미국 특허 출원 공개 제2014/0065397호 (존슨(Johnson) 등)에 기술되어 있으며, 이는 전술한 개시 내용과 상충되지 않는 한 참고로 포함된다. 제거가능한 캐리어 필름(110)은 하나씩 박리될 수 있는 둘 이상의 스택(220)을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 제거가능한 캐리어 필름(110) 및 열가소성 중합체 스킨 층(120)이 간단히 떼어지지 않도록 보장하기 위하여, 캐리어 필름(110)의 최전방 층 (예를 들어, 도 2의 스택(220)의 위쪽 층(B))에 대한 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 부착성은 0 초과의 박리력에 의해 특징지어지며, 예를 들어, 박리력은 바람직하게는 1 그램/인치 이상, 또는 2 그램/인치 이상이다. g/in로 약칭되는 그램/인치(또는 그램/인치 폭)의 박리력 단위는 때때로 gli로 약칭되는 직선 인치당 그램(gram per linear inch)으로 지칭된다. 1 g/in는 0.3860886 N/m과 같다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 선택적인 프리마스크(premask)가 캐리어 필름(110)에 부착될 수 있으며, 예를 들어, 점보롤(jumbo roll) 권취 및 형성과 같이 롤-투-롤 공정에서 필름을 취급하는 데 도움을 주도록 사용될 수 있다. 프리마스크는 선택적이며 캐리어 필름(110)은 자립형(stand alone)이어서 열가소성 중합체 스킨 층(120)을 지지할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 도 3a 및 도 3b는 도 1의 다층 필름(100)의 열가소성 중합체 스킨 층(120) 상에 배치된 배리어 스택(130)을 포함하는 배리어 조립체(300)를 예시한다. 배리어 스택(130) 및 열가소성 중합체 스킨 층(120)은 일체형 보호 층(320)을 형성한다. 일체형 층으로서, 열가소성 중합체 스킨 층(120)에 대한 배리어 스택(130)의 부착성은 층(120)에 대한 제거가능한 캐리어 필름(110)의 부착성보다 실질적으로 더 강하여, 도 3a 및 도 3b의 배리어 조립체(300) 내의 층들의 스택은 제거가능한 캐리어 필름(110)과 열가소성 중합체 스킨 층(120) 사이의 계면에 상응하는 탈층 표면(도 3a 및 도 3b의 점선 참조)을 따라 탈층되는 경향이 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 하나 이상의 배리어 스택(130) 및 하나 이상의 열가소성 중합체 스킨 층(120)을 포함하는 일체형 보호 층(320)과 같은 일체형 보호 층은 전형적으로 산소 및/또는 물 침입으로부터의 보호를 제공하기 위해 용도에 필요한 대로 특정 수준의 산소 및 수증기 투과율을 갖도록 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 일체형 보호 층(320)은 수증기 투과율(water vapor transmission rate; WVTR)이 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시 형태에서, 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 및 일부 실시 형태에서, 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 일체형 보호 층(320)은 WVTR이 50℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.05, 0.005, 0.0005, 또는 0.00005 g/m²/일 미만 또는 85℃ 및 100% 상대 습도에서 심지어 약 0.005, 0.0005, 0.00005 g/m²/일 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 일체형 보호 층(320)은 산소 투과율이 23℃ 및 90% 상대 습도에서 약 0.005 cm³/m²/일 미만; 일부 실시 형태에서, 23℃ 및 90% 상대 습도에서 약 0.0005 cm³/m²/일 미만; 및 일부 실시 형태에서, 23℃ 및 90% 상대 습도에서 약 0.00005 cm³/m²/일 미만일 수 있다.

일 미만일 수 있다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 일체형 보호 층(320)은 두께가, 예를 들어, 약 2 밀 (50.8 마이크로미터) 이하, 약 1 밀 (25.4 마이크로미터) 이하, 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하, 약 0.4 밀 (10.2 마이크로미터) 이하, 또는 약 0.3 밀 (7.6 마이크로미터) 이하; 일부 실시 형태에서, 약 0.005 밀 (0.127 마이크로미터) 이상, 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 이상, 약 0.05 밀 (1.27 마이크로미터) 이상, 또는 약 0.1 밀 (2.54 마이크로미터) 이상일 수 있다. 일체형 보호 층(320)의 두께는, 예를 들어, 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터), 약 0.05 밀 (1.27 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터), 또는 약 0.1 밀 (2.54 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위일 수 있다.

[0039] 일체형 보호 층(320)은 배리어 스택(130) 및 열가소성 중합체 스킨 층(120)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 배리어 스택(130)의 두께는, 예를 들어, 약 50 마이크로미터 이하, 20 마이크로미터 이하, 10 마이크로미터 이하, 5 마이크로미터 이하, 또는 3 마이크로미터 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 배리어 스택(130)의 두께는 5 nm 이상, 10 nm 이상, 50 nm 이상, 100 nm 이상, 또는 200 nm 이상일 수 있다. 배리어 스택(130)의 두께는, 예를 들어, 약 100 nm 내지 약 5 마이크로미터일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 두께는, 예를 들어, 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하, 약 0.4 밀 (10.2 마이크로미터) 이하, 약 0.3 밀 (7.6 마이크로미터) 이하, 약 0.2 밀 (5.1 마이크로미터) 이하, 또는 0.1 밀 (2.54 마이크로미터) 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 두께는 약 50 nm 이상, 약 100 nm 이상, 약 200 nm 이상, 약 400 nm 이상, 또는 600 nm 이상일 수 있다. 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 두께는, 예를 들어, 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.4 밀 (10.2 마이크로미터)의 범위일 수 있다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 제거가능한 캐리어 필름(110)은 일체형 보호 층(320)보다 2배 이상, 5배 이상, 10배 이상, 20배 이상, 50배 이상, 또는 100배 이상 더 두껍다. 일부 실시 형태에서, 제거가능한 캐리어 필름(110)은 두께가 약 10 밀 (254 마이크로미터) 이하, 약 6 밀 (152 마이크로미터) 이하, 약 4 밀 (102 마이크로미터) 이하, 또는 약 2 밀 (51 마이크로미터) 이하일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제거가능한 캐리어 필름(110)은 두께가 약 100 nm 이상, 약 0.01 밀 (254 nm) 이상, 약 0.05 밀 (1.27 마이크로미터) 이상, 또는 약 0.1 밀 (2.54 마이크로미터) 이상일 수 있다. 제거가능한 캐리어 필름(110)의 두께는, 예를 들어, 약 0.1 밀 (2.54 마이크로미터) 내지 약 4 밀 (102 마이크로미터)의 범위일 수 있다.

[0041] 도 3b에 도시된 실시 형태에서, 배리어 스택(130)은 중합체 층(132) 및 무기 배리어 층(134)을 포함한다. 중합체 층(132)은 제거가능한 캐리어 필름(110) 반대편의 면 상에서 열가소성 중합체 스킨 층(120)과 직접 접촉한다. 중합체 층(132)은 중합체 재료를 열가소성 중합체 스킨 층(120)의 주 표면(124)(또한 도 1 참조)에 적용함으로써 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 층(132)은, 단량체 또는 올리고머의 층을 적용하고 층을 가교결합시켜 원 위치에서(*in situ*) 중합체를 형성함으로써, 예를 들어, 전자 빔 장치, UV 광원, 전기 방전 장치 또는 다른 적합한 장치를 사용하여 경화되는, 예를 들어, 방사선-가교결합성 단량체의 증발 및 증착에 의해 형성될 수 있다.

[0042] 일부 실시 형태에서, 배리어 스택(130)은 다양한 순서로 배열된 하나 이상의 중합체 층(132) 및 하나 이상의 무기 배리어 층(134)을 포함할 수 있다. 배리어 스택(130)은 열가소성 중합체 스킨 층(120) 상에 배치되어, 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 스킨 층(120)/중합체 층/무기 배리어 층의 구조를 형성할 수 있으며; 일부 실시 형태에서, 구조는 스킨 층(120)/무기 배리어 층/중합체 층일 수 있고; 일부 실시 형태에서, 바람직한 구조는 스킨 층(120)/제1 중합체 층/무기 배리어 층/제2 중합체 층일 수 있으며, 이때, 제1 및 제2 중합체 층은 동일하거나 상이한 조성을 가질 수 있다.

[0043] 예시적인 유용한 배리어 스택은, 예를 들어, 원자층 침착(atomic layer deposition; ALD), 열증발, 스퍼터링, 화학 증착(chemical vapor deposition; CVD), 플라즈마 강화 CVD 등에 의해 제조된 무기 필름을 포함할 수 있다. 유용한 배리어 스택은 전형적으로 가요성이고 투명할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유용한 배리어 스택은 무기/유기 다층을 포함할 수 있다. 무기/유기 다층을 포함하는 가요성 울트라-배리어(ultra-barrier) 필름이, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2012/0003451호 (와이겔(Weigel) 등), 미국 특허 제5,440,446호 (쇼(Shaw) 등), 미국 특허 제6,231,939호 (쇼 등), 미국 특허 제7,980,910호 (패디아스(Padiyath) 등), 및 국제특허 공개 WO/2014/028678호 (나흐티갈(Nachtigal) 등)에 기술되어 있으며, 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0044] 무기 배리어 층(134)은 열가소성 중합체 스킨 층(120) 반대편의 면 상에서 중합체 층(132)과 친밀하게 접촉한다. 무기 배리어 층(134)은, 예를 들어, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 산질화물, 금속 산붕화물, 및 이들의 조합을 포함하는 다양한 재료로부터 형성될 수 있다. 예시적인 금속 산화물에는 산

화규소, 예를 들어, 실리카, 산화알루미늄, 예를 들어, 알루미늄, 산화티타늄, 예를 들어, 티타니아, 산화인듐, 산화주석, 산화인듐주석 (ITO), 산화탄탈륨, 산화지르코늄, 산화니오븀, 및 이들의 조합이 포함된다. 다른 예시적인 재료에는 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화규소, 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 산질화알루미늄, 산질화규소, 산질화붕소, 산붕화지르코늄, 산붕화티타늄, 및 이들의 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 ITO, 산화규소, 또는 산화알루미늄 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 각각의 원소 성분의 상대적인 비율을 적절히 선택하면, ITO가 전기 전도성이 될 수 있다. 무기 배리어 층은, 예를 들어, 스퍼터링 (예를 들어, 캐소드 또는 평면 마그네트론 스퍼터링, 듀얼 AC 평면 마그네트론 스퍼터링 또는 듀얼 AC 회전성 마그네트론 스퍼터링), 증발 (예를 들어, 저항성 또는 전자빔 증발, 및 이온빔 및 플라스마 지원 침착을 비롯한 저항성 또는 전자빔 증발의 에너지 강화 유사물), 화학 증착, 플라스마 강화 화학 증착, 원자층 침착 및 도금(plating)과 같은 박막 침착 분야에서 이용되는 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 스퍼터링, 예를 들어, 반응성 스퍼터링을 사용하여 형성될 수 있다. 통상적인 증착 공정과 같은 더 낮은 에너지의 기술과 비교하여 스퍼터링과 같은 높은 에너지의 침착 기술에 의해 무기 층이 형성될 때 향상된 배리어 특성이 관찰될 수 있다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 향상된 특성은 더 큰 운동 에너지로 기재에 도달하는 응축 화학종(condensing species)으로 인한 것이며, 이는 압밀의 결과로서 더 낮은 공극 분율로 이어지는 것으로 여겨진다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 원자층 침착(ALD)을 사용하여 형성될 수 있다. 향상된 배리어 특성이 이러한 침착 방법과 관련된 낮은 결함 발생률로 관찰될 수 있다.

[0046] 중합체 층(132)과 무기 배리어 층(134)은 다이애드(dyad)로 칭해질 수 있다. 배리어 스택(130)에 대해 오직 하나의 다이애드(즉, 도 3b에서 중합체 층(132)과 무기 배리어 층(134))만 도시되어 있지만, 배리어 스택(130)은 중합체 및 무기 재료의 추가적인 교번하는 층들을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 배리어 스택에 대한 예시적인 재료 및 구성 방법이 미국 특허 제5,440,446호; 미국 특허 제5,877,895호; 미국 특허 제6,010,751호; 미국 특허 출원 공개 제2003/0029493호; 및 대리인 관리 번호 제69821US002호 및 제66737US002호 (이들 모두는 본 명세서에 참고로 포함됨) 및 본 발명의 실시예에 확인되어 있다.

[0047] 도 4a에 예시된 바와 같이, 배리어 조립체(300)는 전자 장치(150)의 주 표면에 적용된다. 전자 장치(150)는 하나 이상의 수분 또는 산소 민감성 성분을 포함할 수 있다. 전자 장치(150)는, 예를 들어, 산소 및/또는 물 침입으로부터의 보호를 필요로 하는, 유기 발광 다이오드 (OLED) 또는 유기 및 무기 광기전 장치 (PV)일 수 있다. 배리어 스택(130)은 접착제 층(140)에 의해 전자 장치(150)에 라미네이팅된다. 접착제 층(140)의 두께는, 예를 들어, 약 0.1 밀 내지 약 1 밀 (0.003 mm 내지 0.03 mm)로 달라질 수 있다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 접착제 층(140)은, 예를 들어, 광학적으로 투명한 접착제 (OCA), 또는 배리어 접착제일 수 있다. 일부 실시 형태에서, OCA는 원 위치에서 광학적으로 투명한 임의의 비교적 연질의 감압 접착제 재료를 포함할 수 있다. 즉, 감압 접착제 재료는 자유 직립(free standing) 상태에서 그 자체로는 광학적으로 투명하지 않을 수 있지만, 일단 라미네이트 내에 포함되면 광학적으로 투명한 상태 및 라미네이트의 층들을 임의의 매우 다양한 기후 조건에 걸쳐 변경되지 않은 형태로 유지하기에 충분한 접착력을 가질 수 있다. 감압 접착제 조성물은 아크릴레이트 또는 아크릴 공중합체 및 삼원공중합체에 기초할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광학적으로 투명한 접착제는, 예를 들어, 천연 고무, 합성 고무, 스티렌 블록 공중합체, (메트)아크릴 블록 공중합체, 폴리비닐 에테르, 폴리올레핀, 및 폴리(메트)아크릴레이트에 기초한 것들을 포함할 수 있다. 용어 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘 모두를 포함할 수 있다. 예시적인 OCA가 국제 특허 공개 WO 2013/025330호 (로토(Rotto) 등)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다. 일부 실시 형태에서, 배리어 접착제는 약 300,000 g/몰 초과와 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리아이소부틸렌 수지, 및 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 조성을 가질 수 있다. 배리어 접착제 조성물에는 점착부여제(tackifier)가 실질적으로 없을 수 있다. 예시적인 배리어 접착제는 미국 특허 출원 공개 제2011/0105637호 (푸지타(Fujita) 등)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다. 일부 실시 형태에서, 배리어 접착제는 a) 50 중량% 초과와 비-작용성 아이소부틸렌 (공)중합체, b) 0.25 내지 20 중량%의 아민-작용성 폴리(아이소부틸렌) 중합체, c) 0 내지 10 중량%의 산-작용성 (메트)아크릴레이트 공중합체, d) 0 내지 40 중량%의 점착부여제; 및 e) 0 내지 40 중량%의 가소제를 포함하는 조성을 가질 수 있다. 예시적인 배리어 접착제는 미국 특허 제8,663,407호 (줄리(Joly) 등)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0049] 선택적으로, 접착제 층(140)은 임의의 통상적인 시트 재료를 포함하는 이형 라이너를 가질 수 있다. 이형 라이너는 접착제 층(140)의 노출된 표면에 대한 보호를 제공할 수 있다. 이형 라이너는 그가 적용되는 접착제 층(140)의 표면에 대해 일시적인 약한 접착력을 가질 수 있으며, 따라서, 배리어 조립체(300)의 표면에 부착하기

위한 접착제의 변경되지 않은 층을 남기도록 표면으로부터 깨끗하게 스트리핑될 수 있다.

- [0050] 배리어 조립체(300)를 전자 장치(150)에 부착한 후에, 제거가능한 캐리어 필름(110)을 탈층 표면(예를 들어, 도 4b에 도시된 바와 같이, 112 및 122)을 따라 탈층시킴으로써, 제거가능한 캐리어 필름(110)을 배리어 조립체(300)의 나머지에서 제거할 수 있다. 열가소성 중합체 스킨 층(120) 및 배리어 스택(130)을 포함하는 일체형 보호 층(320)은 전자 장치(150)의 주 표면 상에 남아서 보호를 제공한다. 동일한 방식으로, 제2 일체형 보호 층(320')이 접착제(140')에 의해 제1 일체형 보호 층(320)의 주 표면(122)에 부착될 수 있다. 제2 일체형 보호 층(320')은 열가소성 중합체 스킨 층(120') 및 배리어 스택(130')을 포함하며, 이들은 제1 일체형 보호 층(320)과 비교하여 동일하거나 상이한 조성을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 3개 이상의 일체형 보호 층이 전자 장치(150)의 주 표면 위에 놓일 수 있다.
- [0051] 도 5는 접착제를 사용하지 않고 배리어 조립체(300)를 광전자 장치(250)의 주 표면(252)에 직접 적용하는 것을 예시한다. 배리어 스택(130)은, 배리어 스택(130)과 광전자 장치(250) 사이에 어떠한 접착제도 없이 광전자 장치(250)의 주 표면(252)에 직접 부착된다. 주 표면(252)에 대한 배리어 스택(130)의 부착성은 열가소성 중합체 스킨 층(120)에 대한 제거가능한 캐리어 필름(110)의 부착성보다 실질적으로 더 강할 수 있어서, 캐리어 필름(110)은 캐리어 필름(110)과 열가소성 중합체 스킨 층(120) 사이의 계면에 상응하는 탈층 표면(도 5의 점선 참조)을 따라 전자 장치(250)로부터 비가역적으로 탈층되는 경향이 있다. 일부 실시 형태에서, 광전자 장치(250)는 주 표면(252)이 예컨대 내부에 분산된 양자점을 갖는 중합체 매트릭스 층일 수 있는 광 변환 장치일 수 있다. 중합체 매트릭스 층은 두께가, 예를 들어, 약 0.1 밀 (2.54 마이크로미터) 내지 약 10 밀 (254 마이크로미터)의 범위일 수 있다. 중합체 매트릭스 층은, 예를 들어, 메타크릴레이트 중합체, 에폭시 중합체 및 광개시제를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 매트릭스 층은 배리어 조립체(300)와 같은 제1 배리어 조립체의 주 표면에 적용될 수 있으며, 제2 배리어 조립체는 제1 배리어 조립체 반대편 면 상에서 중합체 매트릭스 층에 직접 부착될 수 있다. 제1 및 제2 배리어 조립체의 제거가능한 캐리어 필름(110)은 적절한 단계에서 제거되어 광전자 장치(250) 상에 일체형 보호 층(320)을 남길 수 있다. 배리어 필름 및 양자점 층을 포함하는 예시적인 양자점 필름이 국제특허 공개 WO 2014/113562호 (넬슨(Nelson) 등)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0052] 본 발명의 다양한 예시적인 실시예가 이제 특히 도면을 참조하여 기술될 것이다. 본 발명의 예시적인 실시 형태는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 수정 및 변경을 취할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태는 하기에 기술되는 예시적인 실시 형태에 한정되는 것이 아니라, 청구범위에 기재된 한정 및 그의 임의의 등가물에 의해 좌우되어야 한다는 것이 이해되어야 한다.
- [0053] 예시적인 실시 형태의 목록
- [0054] 실시 형태 1은,
- [0055] 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 열가소성 중합체 스킨 층;
- [0056] 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된 배리어 스택으로서, 스킨 층 및 배리어 스택은 일체형 보호 층을 형성하고, 일체형 보호 층은 두께가 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하인, 상기 배리어 스택; 및
- [0057] 스킨 층의 제2 주 표면에 이형가능하게 부착된 주 표면을 갖는 제거가능한 캐리어 필름으로서, 제거가능한 캐리어 필름은 일체형 보호 층을 지지하도록 구성되는, 상기 제거가능한 캐리어 필름을 포함하는, 물품이다.
- [0058] 실시 형태 2는, 배리어 스택은 무기 배리어 층 및 제1 가교결합된 중합체 층을 포함하는, 실시 형태 1의 물품이다.
- [0059] 실시 형태 3은, 제거가능한 캐리어 필름은 일체형 보호 층보다 2배 이상 더 두꺼운, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 물품이다.
- [0060] 실시 형태 4는, 일체형 보호 층의 두께는 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.
- [0061] 실시 형태 5는, 열가소성 중합체 스킨 층의 두께는 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.
- [0062] 실시 형태 6은, 배리어 스택의 두께는 약 5 nm 내지 약 10 마이크로미터의 범위인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.

- [0063] 실시 형태 7은, 열가소성 중합체 스킨 층은 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.
- [0064] 실시 형태 8은, 열가소성 중합체 스킨 층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)를 포함하는, 실시 형태 7의 물품이다.
- [0065] 실시 형태 9는, 제거가능한 캐리어 필름은 스킨 층의 제2 주 표면에 부착된 최전방 층 및 그 반대편 면 상에서 최전방 층에 부착된 내부 층을 포함하는 중합체 층들의 스택을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.
- [0066] 실시 형태 10은, 최전방 층은 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 블렌드, 프로필렌 공중합체와 에틸렌 알파 올레핀 공중합체의 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 올레핀 블록 공중합체의 블렌드를 포함하는 중합체 조성물 B를 갖는, 실시 형태 9의 물품이다.
- [0067] 실시 형태 11은, 내부 층은 반결정질 폴리에스테르를 포함하는 중합체 조성물 A를 갖는, 실시 형태 9 또는 실시 형태 10의 물품이다.
- [0068] 실시 형태 12는, 최전방 층은 최전방 층과 내부 층 사이의 조성물 C를 갖는 층간 층(interlayer layer)을 통해 내부 층에 부착되고, 최전방 층은 내부 층보다 스킨 층의 제2 주 표면에 대해 더 약한 부착성을 가져, 제거가능한 캐리어 필름은 최전방 층과 스킨 층 사이의 계면에 상응하는 탈층 표면을 따라 일체형 보호 층으로부터 비가역적으로 탈층되는 경향이 있는, 실시 형태 9 내지 실시 형태 11 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.
- [0069] 실시 형태 13은, 스킨 층의 제2 주 표면에 대한 최전방 중합체 층의 부착성은 제1 박리력에 의해 특징지어지고, 하부 층에 대한 최전방 중합체 층의 부착성은 제2 박리력에 의해 특징지어지며, 제2 박리력은 제1 박리력의 2배 이상인, 실시 형태 12의 물품이다.
- [0070] 실시 형태 14는, 일체형 보호 층은 수증기 투과율 (WVTR)이 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태의 물품이다.
- [0071] 실시 형태 15는, 주 표면 및 실시 형태 1 내지 실시 형태 14 중 어느 한 실시 형태의 물품을 포함하는 광전자 장치로서, 물품의 배리어 스택이 광전자 장치의 주 표면에 부착되는, 광전자 장치이다.
- [0072] 실시 형태 16은, 광전자 장치로서,
- [0073] 주 표면;
- [0074] 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 열가소성 중합체 스킨 층; 및
- [0075] 스킨 층의 제1 주 표면 상에 코팅된 배리어 스택으로서, 스킨 층 및 배리어 스택은 일체형 보호 층을 형성하고, 일체형 보호 층은 두께가 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하인, 배리어 스택을 포함하며;
- [0076] 이때 배리어 스택은 광전자 장치의 주 표면에 부착되는, 광전자 장치이다.
- [0077] 실시 형태 17은, 광전자 장치의 주 표면은 유리 표면이 아닌, 실시 형태 15 또는 실시 형태 16의 광전자 장치이다.
- [0078] 실시 형태 18은, 접착제 층을 추가로 포함하며, 이때 배리어 스택은 접착제 층에 의해 광전자 장치의 주 표면에 부착되는, 실시 형태 15 내지 실시 형태 17 중 어느 한 실시 형태의 광전자 장치이다.
- [0079] 실시 형태 19는, 접착제 층은 광학적으로 투명한 접착제 또는 배리어 접착제를 포함하는, 실시 형태 18의 광전자 장치이다.
- [0080] 실시 형태 20은, 광전자 장치는 주 표면을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED) 장치이며, 배리어 스택은 접착제 층을 통해 OLED의 주 표면에 부착되는, 실시 형태 15 내지 실시 형태 19 중 어느 한 실시 형태의 광전자 장치이다.
- [0081] 실시 형태 21은, 광전자 장치는 중합체 매트릭스 층 내에 매립된 양자점 입자를 갖는 중합체 매트릭스 층을 포함하는 광 변환 장치이며, 주 표면은 중합체 매트릭스 층의 표면이고, 배리어 스택은 배리어 스택과 중합체 매트릭스 층 사이에 어떠한 접착제도 없이 중합체 매트릭스 층의 표면에 직접 부착되는, 실시 형태 15 내지 실시

형태 20 중 어느 한 실시 형태의 광전자 장치이다.

- [0082] 실시 형태 22는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 14 중 어느 한 실시 형태의 물품을 사용하는 방법으로서,
- [0083] 기재를 제공하는 단계;
- [0084] 실시 형태 1의 물품의 일체형 보호 층을 기재에 부착하는 단계; 및
- [0085] 제거가능한 캐리어 필름을 일체형 보호 층으로부터 제거하는 단계를 포함하는, 방법이다.
- [0086] 실시 형태 23은,
- [0087] 주 표면을 갖는 제거가능한 캐리어 필름을 제공하는 단계;
- [0088] 제거가능한 캐리어 필름의 주 표면 상에 배치되는 열가소성 중합체 스킨 층을 제공하는 단계로서, 열가소성 중합체 스킨 층은 서로 반대편에 있는 제1 및 제2 주 표면을 갖고, 열가소성 중합체 스킨 층의 제2 주 표면은 제거가능한 캐리어 필름의 주 표면에 이형가능하게 부착되는, 단계; 및
- [0089] 스킨 층의 제1 주 표면 상에 배리어 스택을 코팅하는 단계로서, 열가소성 중합체 스킨 층 및 배리어 스택은 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터) 이하의 두께를 갖는 일체형 보호 층을 형성하는, 단계를 포함하는, 방법이다.
- [0090] 실시 형태 24는, 제거가능한 캐리어 필름과 일체형 보호 층 사이의 계면을 따른 탈층에 의해 일체형 보호 층으로부터 제거가능한 캐리어 필름을 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 실시 형태 23의 방법이다.
- [0091] 실시 형태 25는, 배리어 스택은 무기 배리어 층 및 가교결합된 중합체 층을 포함하고, 가교결합된 중합체 층은 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 배치되는, 실시 형태 23 또는 실시 형태 24의 방법이다.
- [0092] 실시 형태 26은, 제거가능한 캐리어 필름은 일체형 보호 층보다 2배 이상 더 두꺼운, 실시 형태 23 내지 실시 형태 25 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.
- [0093] 실시 형태 27은, 일체형 보호 층의 두께는 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위인, 실시 형태 23 내지 실시 형태 26 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.
- [0094] 실시 형태 28은, 열가소성 중합체 스킨 층의 두께는 약 0.01 밀 (0.254 마이크로미터) 내지 약 0.5 밀 (12.7 마이크로미터)의 범위인, 실시 형태 23 내지 실시 형태 27 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.
- [0095] 실시 형태 29는, 배리어 스택의 두께는 약 5 nm 내지 약 10 마이크로미터의 범위인, 실시 형태 23 내지 실시 형태 28 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.
- [0096] 실시 형태 30은, 열가소성 중합체 스킨 층은 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체를 포함하는, 실시 형태 23 내지 실시 형태 29 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.
- [0097] 실시 형태 31은, 열가소성 중합체 스킨 층은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)를 포함하는, 실시 형태 30의 방법이다.
- [0098] 실시 형태 32는, 제거가능한 캐리어 필름은 스킨 층의 제2 주 표면에 부착된 최전방 층 및 그 반대편 면 상에서 최전방 층에 부착된 내부 층을 포함하는 중합체 층들의 스택을 포함하는, 실시 형태 30 또는 실시 형태 31의 방법이다.
- [0099] 실시 형태 33은, 최전방 층은 프로필렌 공중합체와 스티렌성 블록 공중합체의 블렌드, 프로필렌 공중합체와 에틸렌 알파 올레핀 공중합체의 블렌드, 또는 프로필렌 공중합체와 올레핀 블록 공중합체의 블렌드를 포함하는 중합체 조성물 B를 갖는, 실시 형태 32의 방법이다.
- [0100] 실시 형태 34는, 내부 층은 반결정질 폴리에스테르를 포함하는 중합체 조성물 A를 갖는, 실시 형태 32 또는 실시 형태 33의 방법이다.
- [0101] 실시 형태 35는, 최전방 층은 최전방 층과 내부 층 사이의 조성물 C를 갖는 층간 층을 통해 내부 층에 부착되고, 최전방 층은 내부 층보다 스킨 층의 제2 주 표면에 대해 더 약한 부착성을 가져, 제거가능한 캐리어 필름은 최전방 층과 스킨 층 사이의 계면에 상응하는 탈층 표면을 따라 일체형 보호 층으로부터 비가역적으로 탈층되는 경향이 있는, 실시 형태 32 내지 실시 형태 34 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.
- [0102] 실시 형태 36은, 스킨 층의 제2 주 표면에 대한 최전방 중합체 층의 부착성은 제1 박리력에 의해 특징지어지고,

하부 층에 대한 최전방 중합체 층의 부착성은 제2 박리력에 의해 특징지어지며, 제2 박리력은 제1 박리력의 2배 이상인, 실시 형태 35의 방법이다.

[0103] 실시 형태 37은, 일체형 보호 층은 수증기 투과율 (WVTR)이 38℃ 및 100% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만인, 실시 형태 23 내지 실시 형태 36 중 어느 한 실시 형태의 방법이다.

[0104] 실시 형태 38은, 제1 가교결합된 중합체 층은 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 배치되고, 무기 배리어 층은 제1 가교결합된 중합체 층 상에 배치되는, 실시 형태 2의 물품이다.

[0105] 실시 형태 39는, 배리어 스택은 제2 가교결합된 중합체 층을 추가로 포함하고, 무기 배리어 층은 제1 및 제2 가교결합된 중합체 층들에 의해 개재되는, 실시 형태 38의 물품이다.

[0106] 실시 형태 40은, 무기 배리어 층은 열가소성 중합체 스킨 층의 제1 주 표면 상에 배치되고, 제1 가교결합된 중합체 층은 무기 배리어 층 상에 배치되는, 실시 형태 2의 물품이다

[0107] 본 발명의 실시가 이하의 상세한 실시예들과 관련하여 추가로 설명될 것이다. 이들 실시예는 다양한 특정한 그리고 바람직한 실시 형태 및 기술을 추가로 예시하기 위해 제공된다. 그러나, 본 발명의 범주 내에 있으면서 많은 변형 및 수정이 이루어질 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

[0108] 실시예

[0109] 이들 실시예는 단지 예시를 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범주에 대해 과도하게 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 본 발명의 넓은 범주를 기술하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 예에 기술된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 본질적으로 그의 각자의 시험 측정치에서 발견되는 표준 편차로부터 필연적으로 유래하는 소정의 오차를 포함한다. 최소한으로, 그리고 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0110] 재료의 요약

[0111] 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서의 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 게다가, 표 1은 하기 실시예에 사용된 모든 재료에 대한 약어 및 공급처를 제공한다.

[0112] [표 1]

약어	설명	공급처
PET	0.60의 고유 점도를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 수지	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)
PP	폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 토탈 페트로케미칼스, 인크.(Total Petrochemicals, Inc.)로부터의 제품 코드 PP8650
SEBS	스티렌 (에틸렌/부틸렌) 스티렌 블록 공중합체 수지	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 퍼포먼스 폴리머스 인크.(Kraton Performance Polymers Inc.)로부터의 제품 코드 크라톤(KRATON) G1657
사토머(SARTOMER) SR883s	액체 트라이사이클로데칸 다이메탄올 다이아크릴레이트	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 유에스에이, 엘엘씨(Sartomer USA, LLC)
다이나실란(DYNASYLAN) 1189	N-(n-부틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란	독일 에센 소재의 에보닉(Evonik)
스퍼터 타겟(target)	90% Si / 10% Al 타겟	미국 메인주 비틀포드 소재의 솔레라스 어드밴스드 코팅스 유에스(Soleras Advanced Coatings US)
SAM.24	비스(다이에틸아미노)실란 (C ₈ H ₂₂ N ₂ Si)	미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 에어 리퀴드(Air Liquide)
TMA	트라이메틸 알루미늄	미국 매사추세츠주 뉴버리포트 소재의 스트렘 케미칼스, 인크.(Strem Chemicals, Inc.)
KF4	UV 경화성 아크릴레이트	미국 미네소타주 덜루스 소재의 반 테크놀로지스 인크.(Van Technologies Inc)

[0113]

[0114] 시험 방법

[0115] 본 발명의 실시예 중 일부를 평가하는 데 하기 시험 방법을 사용하였다.

[0116] 하기에 기술된 바와 같은 갈습 부식 시험을 사용하여 수분 배리어 성능을 측정하였다. 먼저, 금속 갈습의 얇고 불투명한 반사층 (약 100 nm 두께)을 불활성 환경 내에서 유리 슬라이드 상에 열증발시켜 조기 부식을 방지하였다. 동시에, 배리어 접착체의 시트를 실시예에 라미네이팅하였다. 이어서, 접착체를 갖는 샘플을 Ca-코팅된 유리 슬라이드에 라미네이팅하였다. 이어서, 슬라이드를 60℃/90% RH에 노출시켰고, 에이징 동안 상이한 시점에 고해상도 광학 스캐너를 사용하여 슬라이드를 검사하였다. 수분이 보호 층에 침투함에 따라, 금속 갈습을 부식시켜 금속 갈습을 불투명한 물질로부터 투명한 산화물로 전환시켰다. 광학 스캐너는 이러한 반응을 슬라이드의 광학 밀도의 손실로서 해석하며, 이러한 특성은 수증기 투과율(WVTR)과 상관 관계가 있다.

[0117] 모콘 퍼마트랜(MOCON PERMATRAN)-W(등록상표) 700 WVTR 시험 시스템 (미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 모콘 인크.(MOCON Inc.)로부터 구매가능함)을 사용하여, 일부 샘플의 WVTR을 또한 측정하였다. 코팅된 필름의 시트로부터 4 인치 직경의 샘플을 잘라내었고, WVTR의 정상 상태 측정에 도달할 때까지 50℃에서 100% RH로 필름의 한쪽 면을 시험하도록 설정된 장치에 로딩하였다. 이 장비의 최저 검출 한계는 약 0.005 g/m²/일이다.

[0118] 실시예

[0119] 실시예 1:

[0120] 실시예 1에서는, 도 2에 도시된 것과 유사한 구조를 갖는 다층 중합체 필름을 형성함으로써, 얇은 열가소성 중합체 스킨 층을 갖는 캐리어 필름 기재를 제조하였다. 층 A (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)/층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 A (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 A (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)의 대칭 구조를 갖는 5층 스택을 형성하였다. 최상층 층 A (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)는 본 명세서에 논의된 바와 같은 하부 층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)로부터 제거가능한 얇은 열가소성 중합체 스킨 층이었다. 층 A 및 층 B는 각각 중합체 조성물 A 및 중합체 조성물 B를 가지며, 이들은 서로 공압출가능하였고, 모두 204℃ (400°F) 이상의 온도에서 용융 가공가능하였다. 이들 실시예에 기술된 샘플의 압출 동안 압출기, 다이(die), 및 피드블록(feedblock)을 500 내지 530°F(260 내지 277℃)의 온도로 가열하였다. 하기 중합체 조성물 및 압출기 유량을 사용하였다:

[0121] • 중합체 조성물 A: 고유 점도 0.60의 PET 수지, 약 82 kg/시간의 유량; 및

[0122] • 중합체 조성물 B: 폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 토탈 페트로케미칼스, 인크.로부터의 제품 코드 PP8650), 약 90 중량% (약 57 kg/시간의 유량)와 스티렌 (에틸렌/부틸렌) 스티렌 (SEBS) 블록 공중합체 수지 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤 퍼포먼스 폴리머스 인크.로부터의 제품 코드 크라톤 G1657), 약 10 중량% (6.3 kg/시간의 유량)의 블렌드.

[0123] [표 2]

층	재료	유량 (kg/시간)
A	PET	18.2
B	90 중량%의 PP와 10 중량%의 SEBS의 블렌드	28.6 kg/시간의 PP + 3.2 kg/시간의 G1657
A	PET	45.5
B	90 중량%의 PP와 10 중량%의 SEBS의 블렌드	28.6 kg/시간의 PP + 3.2 kg/시간의 G1657
A	PET	18.2

[0124] 상기 표 2는 층 A (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)/층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 A (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 A (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)의 대칭 구조를 갖는 5층 스택을 위한 중합체 조성물 및 압출기 유량을 열거한다.

[0126] 전술된 구조의 기재를 미국 특허 제5,440,446호 (쇼 등) 및 미국 특허 제7,018,713호 (패디야스 등) (둘 모두 본 명세서에 참고로 포함됨)에 기술된 코팅기와 유사한 진공 코팅기에서 베이스 중합체 층 (층 1), 무기 규소 알루미늄 산화물 (SiAlOx) 배리어 층 (층 2), 및 보호 중합체 층 (층 3)의 스택으로 덮어서 배리어 필름 또는 코팅을 제조하였다. 개별 층들은 다음과 같이 형성하였다:

[0127] 층 1 (베이스 중합체 층): 무한 길이의 366 mm 폭 필름을 롤-투-롤 진공 가공 챔버 내에 로딩하였다. 챔버를 2×10^{-5} 토르의 압력으로 펌핑 다운(pumped down)시켰다. 필름의 배면(backside)을 -10℃로 냉각된 코팅 드럼과 접촉한 채로 유지하면서 4.9 미터/min의 웹 속도를 유지하였다. 배면이 드럼과 접촉해 있는 채로, 필름 전면 표면을 0.02 kW의 플라즈마 출력에서 질소 플라즈마로 처리하였다. 이어서, 필름 전면 표면을 트라이사이클로테칸 다이메탄올 다이아크릴레이트 단량체 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 유에스에이로부터 상표명 "SR833S"로 입수함)로 코팅하였다. 단량체를 코팅 전에 진공 하에서 20 mTorr의 압력까지 탈기시키고, 주사기 펌프 내에 로딩하고, 60 kHz의 주파수에서 작동하는 초음파 무화기를 통해 260℃에서 유지되는 가열된 기화 챔버 내로 1.33 mL/min의 유량으로 펌핑하였다. 생성된 단량체 증기 스트림은 필름 표면 상에 응축되었고 7.0 kV 및 4 mA에서 작동하는 다중-필라멘트 전자-빔 경화 건(multi-filament electron-beam cure gun)을 사용하여 전자 빔 가교결합하여 750 nm 두께의 베이스 중합체 층을 형성하였다.

[0128] 층 2 (무기 층): 베이스 중합체 층 침착 직후에 그리고 필름의 배면이 여전히 드럼과 접촉해 있는 채로, SiAlOx 층을 베이스 중합체 층 위에 스퍼터-침착하였다. 두 개의 교류 (AC) 40 kHz 전력 공급기를 사용하여 2쌍의 캐소드를 제어하였으며; 이때 각각의 캐소드는 2개의 90% Si/10% Al 스퍼터링 타겟 (미국 메인주 비드포트 소재의 솔레라스 어드밴스드 코팅스 유에스로부터 입수함)을 수용하였다. 스퍼터 침착 동안, 각각의 전력 공급기로부터의 전압 신호를 비례-적분-미분 제어 루프(proportional-integral-differential control loop)에 대한 입력으로서 사용하여 각각의 캐소드에 대한 미리 결정된 산소 유동을 유지하였다. 스퍼터링 조건은 다음과 같았다:

3.5 mTorr의 스퍼터 압력에서 350 표준 입방센티미터/분 (sccm)의 아르곤 및 213 sccm의 산소를 함유하는 가스 혼합물, AC 출력 16 kW. 이는 베이스 중합체 층 (층 1) 위에 침착된 24 nm 두께 SiAlOx 층을 제공하였다.

[0129] 층 3 (보호 중합체 층): SiAlOx 층 침착 직후에 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉해 있는 채로, 제2 아크릴레이트를 코팅하고 층 1에 대해서와 동일한 일반 조건을 사용하지만 하기 예외를 가지고 가교결합시켰다: (1) 7 kV 및 10 mA에서 작동하는 다중-필라멘트 전자-빔 경화 건을 사용하여 전자 빔 가교결합을 수행하였다. 이는 층 3 위에 750 nm 아크릴레이트 층을 제공하였다. (2) 보호 중합체 층은 3 중량%의 N-(n-부틸)-3-아미노프로필 트라이메톡시실란 (독일 에센 소재의 에보니크로부터 다이나실란 1189로 입수함)을 함유하였으며 나머지는 사토머 SR833S였다. 전체 필름 기재 구조물 상의 이러한 구조의 배리어 코팅은 모콘 퍼마트랜 수증기 검출 한계보다 낮은 (즉, $0.005 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 미만의) WVTR을 나타낸다.

[0130] 배리어 스택을 코팅하고 Ca-코팅된 유리 슬라이드에 라미네이팅한 후에, 원치 않는 층, 즉 층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 A (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 B (0.5 밀 또는 12.7 마이크로미터)/층 A (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)의 캐리어 필름 기재를 박리하여 초박형 보호 층 (즉, 얇은 스킨 층 A + 배리어 스택)을 Ca-코팅된 유리 슬라이드에 제공하여, PET (0.2 밀 또는 5 마이크로미터)/배리어 스택 (0.06 밀 또는 15 마이크로미터)/접착제/칼슘/유리의 구조를 얻었다.

[0131] 전술한 바와 같이, 실시예 1로부터 칼슘 부식 시험 샘플을 제조하였다. 캐리어 필름 기재를 박리하기 전 및 박리한 후에 실시예 1에 대해 칼슘 부식 시험을 수행하였다. 전체 다층 필름 (예를 들어, 캐리어 필름, 스킨 층, 배리어 스택, 및 접착제)을 0 내지 213시간 에이징시켰고, 칼슘의 손실이 거의 나타나지 않았다. 이어서, 스킨 층 및 배리어 스택에 대한 손상을 야기하지 않으면서 캐리어 필름을 제거하였다. 마지막으로, 샘플을 추가로 65시간 동안 다시 에이징시켰는데, 추가적인 칼슘 손실을 거의 나타내지 않았다. 라미네이션 직후에 캐리어 필름 기재를 박리하여 실시예 1을 또한 시험하고, 그와 같이 노화시켰다. 관찰된 칼슘 부식은 동일한 거동을 나타낸다.

[0132] 실시예 2:

[0133] 각각 2 밀 (51 마이크로미터) PET 기재에 적용된 배리어 코팅을 실시예 1과 조합하여 실시예 2를 제조하였다. 실시예 2를 칼슘-코팅된 유리 슬라이드에 접착제로 라미네이팅하여, 2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/0.2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/칼슘/유리의 구조를 생성하였다.

[0134] 실시예 3:

[0135] 배리어-코팅된 0.2 밀 PET의 2개의 층을 조합하여 실시예 3을 제조하였다. 실시예 3을 칼슘-코팅된 유리 슬라이드에 접착제로 라미네이팅하여, 0.2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/0.2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/칼슘/유리의 구조를 생성하였다.

[0136] 비교예 A:

[0137] 단일 배리어 스택 (중합체 층/산화물 층/중합체 층의 3층 구조물)을 2 밀 PET 기재 상에 배치하고, 이어서 칼슘-코팅된 유리 슬라이드에 접착제로 라미네이팅하여, 2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/칼슘/유리의 구조를 생성함으로써, 비교예 A를 제조하였다.

[0138] 비교예 B:

[0139] 제2 배리어를 제2 2 밀 PET 기재 상에 배치하고, 이어서 칼슘 슬라이드에 라미네이팅하여, 2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/2 밀 PET/0.06 밀 배리어 스택/접착제/칼슘/유리의 구조를 생성함으로써, 비교예 A에 기초하여 비교예 B를 제조하였다.

[0140] 실시예 1', 실시예 2' 및 실시예 3':

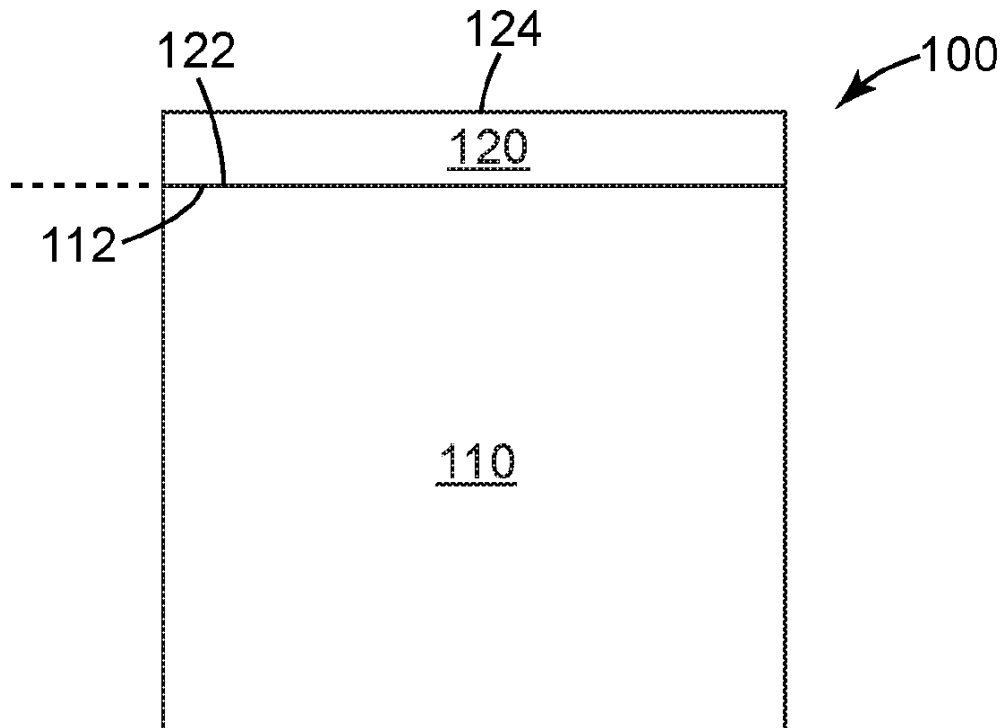
[0141] 실시예 1', 실시예 2' 및 실시예 3'은, 배리어 필름 또는 코팅을 하기와 같이 제조한 점을 제외하고는, 각각 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3과 동일한 구조 및 조성을 갖는다.

[0142] 전술된 구조의 기재를, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제8,187,679호 및 미국 특허 출원 공개 제2014/0242736호에 기술된 코팅기와 유사한 진공 코팅기에서 무기 규소 알루미늄 산화물 (SiAlOx) 배리어 층 (층 1), 및 보호 중합체 층 (층 2)의 스택으로 덮어서 배리어 필름 또는 코팅을 제조하였다. 개별 층들은 다음과 같이 형성하였다:

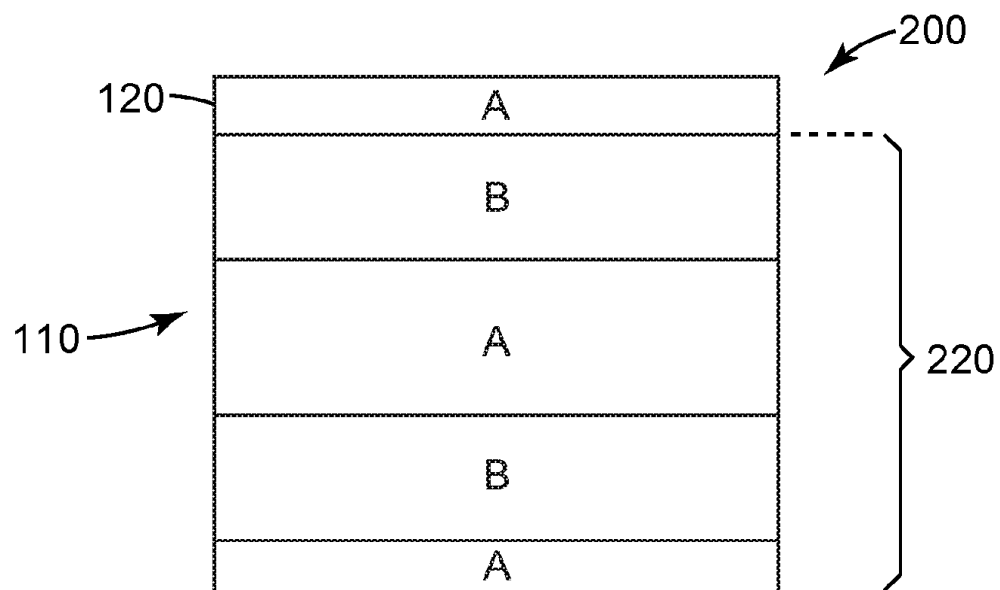
- [0143] 층 1 (무기 규소 알루미늄 산화물 (SiAlO_x) 배리어 층): 미국 특허 제8,187,679호 및 미국 특허 출원 공개 제 2014/0242736호에 기재된 공정에 의한 원자층 침착(ALD)에 의해 침착된 무정형 SiAlO_x 의 11 nm 필름, 여기서, 무한 길이의 100 mm 폭 필름을 진공 가공 챔버 내에 로딩하고 0.01 토르의 압력까지 펌핑 다운하고 100°C의 온도로 가열하였다. 침착 전에 필름을 대략 3초 동안 200 W의 출력에서 산소 플라즈마에 노출시켰다. 침착 동안, 30 미터/min의 웨브 속도 및 1.4 토르의 챔버 압력을 유지하면서, 필름을 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 에어 리퀴드로부터 상표명 SAM.24로 구매가능한 제1 ALD 전구체 (전구체 1)의 0.1 토르 분압에 주기적으로 노출시키고, 이어서 질소와 이산화탄소의 70/30 중량% 혼합물로부터 발생된 450 W 플라즈마에 노출시키고, 이어서 미국 매사추세츠주 뉴버리포트 소재의 스트렘 케미칼스, 인크.로부터 구매가능한 제2 ALD 전구체 (전구체 2, 트라이메틸 알루미늄 또는 TMA)의 0.1 토르 분압에 노출시키고, 이어서 질소와 이산화탄소의 70/30 중량% 혼합물로부터 발생된 450 W 플라즈마에 노출시켰다. 시스템의 기하학적 구조는 전구체 구역 1 및 전구체 구역 2에 대한 노출이 대략 1.3초이고 플라즈마에 대한 노출이 대략 0.3초가 되도록 한다. 이러한 공정 사이클을 27 주기에 대해 반복하여, 11 nm의 최종 SiAlO_x 필름 두께를 생성하였다.
- [0144] 대략 5 밀리리터의 KF4를 표면으로 전달한 후에 분당 4000 회전으로 30초 동안 스핀-코팅하여, 미국 미네소타주 덜루스 소재의 반 테크놀로지스 인크.로부터 상표명 KF4로 구매가능한 UV 경화성 아크릴레이트의 1 마이크로미터 층을 층 1 위에 침착하는 문헌["B.L. Danforth, E.R. Dickey / Surface & Coatings Technology 241 (2014) 142-147"]에 기술된 방법에 의해 층 2 (보호 중합체 층)를 침착하였다. 생성된 액체 필름을, 5분 동안 400 와트/인치의 출력 밀도에서 다이맥스(Dymax) 5000-EC UV-광 경화 스테이션을 사용하여 경화시켰다. 50°C 및 100% RH에서, 미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 모콘 인크.로부터의 퍼마트랜-W 700 WVTR 장비에 의해 측정할 때, 전체 필름 기재 구조물 상의 이러한 구조의 배리어 코팅은 $0.01 \text{ g/m}^2/\text{일}$ 의 WVTR을 나타내었다.
- [0145] 실시예 1, 실시예 1', 실시예 2 및 실시예 2', 및 비교예 A 및 비교예 B에 대한 칼슘 시험 결과는, 라미네이팅된 초박형 보호 층 (실시예 1a-b 및 실시예 2a-b)이 단일 배리어-코팅된 2 밀 PET (비교예 A)보다 칼슘 부식에 대해 훨씬 더 우수한 저항성 (즉, WVTR)을 제공하며 이중 2 밀 PET 예 (비교예 B)와 유사한 성능을 제공함을 분명하게 나타낸다. 실시예 1, 실시예 1', 실시예 2 및 실시예 2'는 비교예 B와 비교하여 최종 구조물에서 훨씬 더 적은 PET를 갖는다.
- [0146] 본 명세서의 전체에 걸쳐 "일 실시 형태", "소정 실시 형태", "하나 이상의 실시 형태" 또는 "실시 형태"에 대한 언급은, 용어 "실시 형태"에 선행하는 용어 "예시적인"을 포함하든 포함하지 않든 간에, 그 실시 형태와 관련하여 설명된 특정한 특징, 구조, 재료 또는 특성이 본 발명의 소정의 예시적인 실시 형태들 중 적어도 하나의 실시 형태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 다양한 곳에서의 "하나 이상의 실시 형태에서", "소정 실시 형태에서", "일 실시 형태에서" 또는 "실시 형태에서"와 같은 어구의 표현은 반드시 본 발명의 소정의 예시적인 실시 형태들 중 동일한 실시 형태를 언급하는 것은 아니다. 더욱이, 특정한 특징, 구조, 재료, 또는 특성은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0147] 본 명세서가 소정의 예시적인 실시 형태를 상세히 기재하고 있지만, 당업자라면 진술한 내용을 이해할 때 이들 실시 형태에 대한 변경, 변형 및 등가물을 용이하게 안출할 수 있다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 발명이 상기에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되어서는 안 된다는 것이 이해되어야 한다. 특히, 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 종점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함하도록 의도된다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다). 또한, 본 명세서에 사용된 모든 숫자는 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 가정된다.
- [0148] 또한, 본 명세서에서 참고된 모든 간행물 및 특허는 각각의 개별 간행물 또는 특허가 참고로 포함되는 것으로 구체적이고 개별적으로 지시된 것과 동일한 정도로 전체적으로 참고로 포함된다. 다양한 예시적인 실시 형태를 기술하였다. 이들 및 다른 실시 형태는 하기 청구범위의 범주 내에 있다.

도면

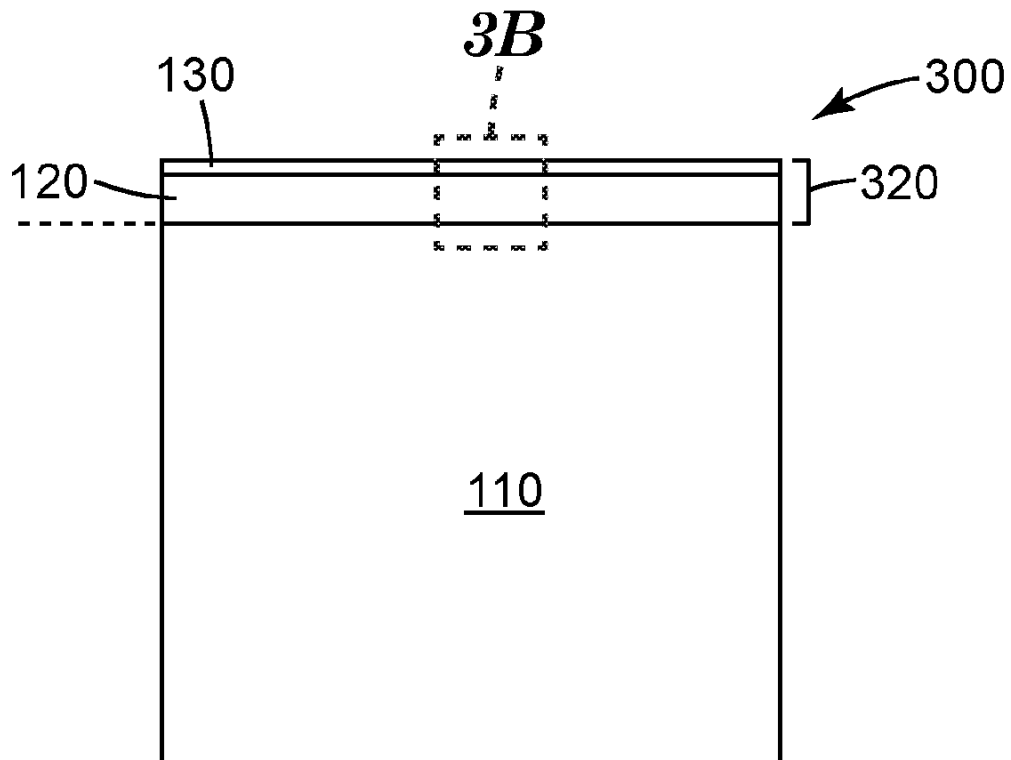
도면1



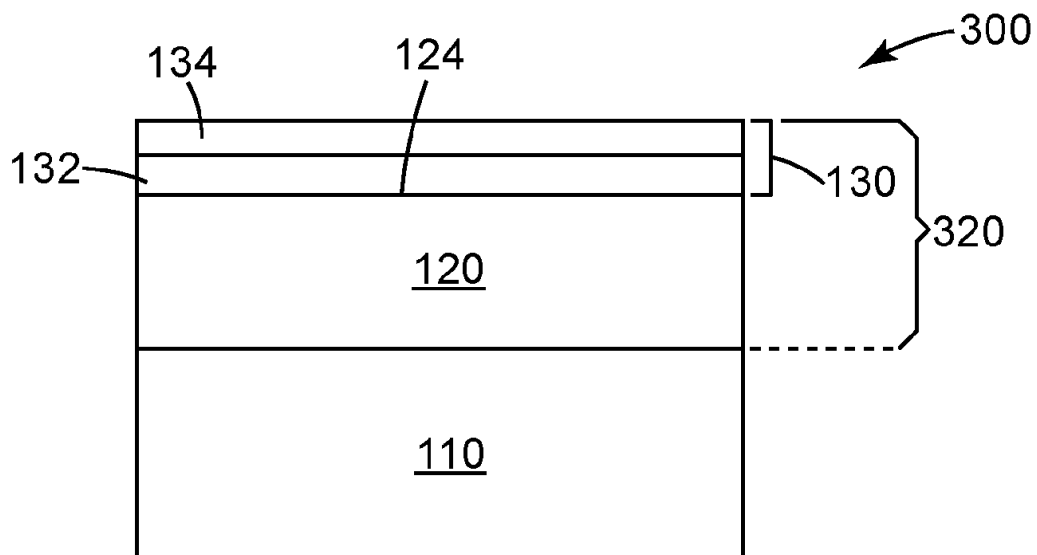
도면2



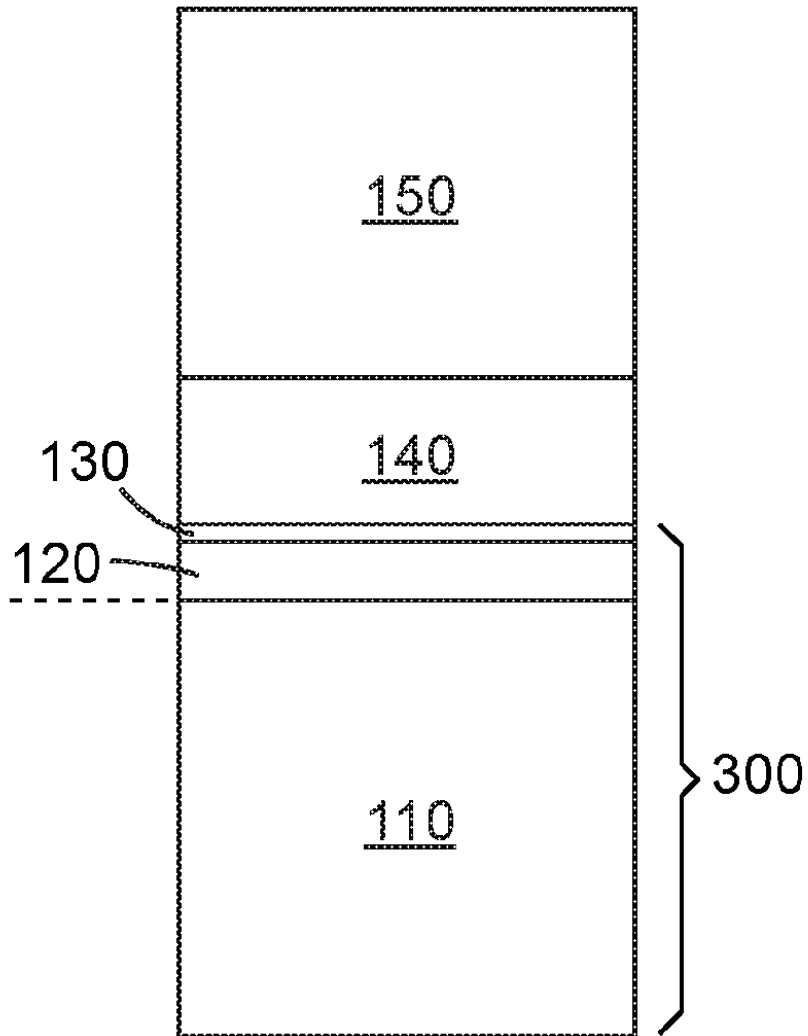
도면3a



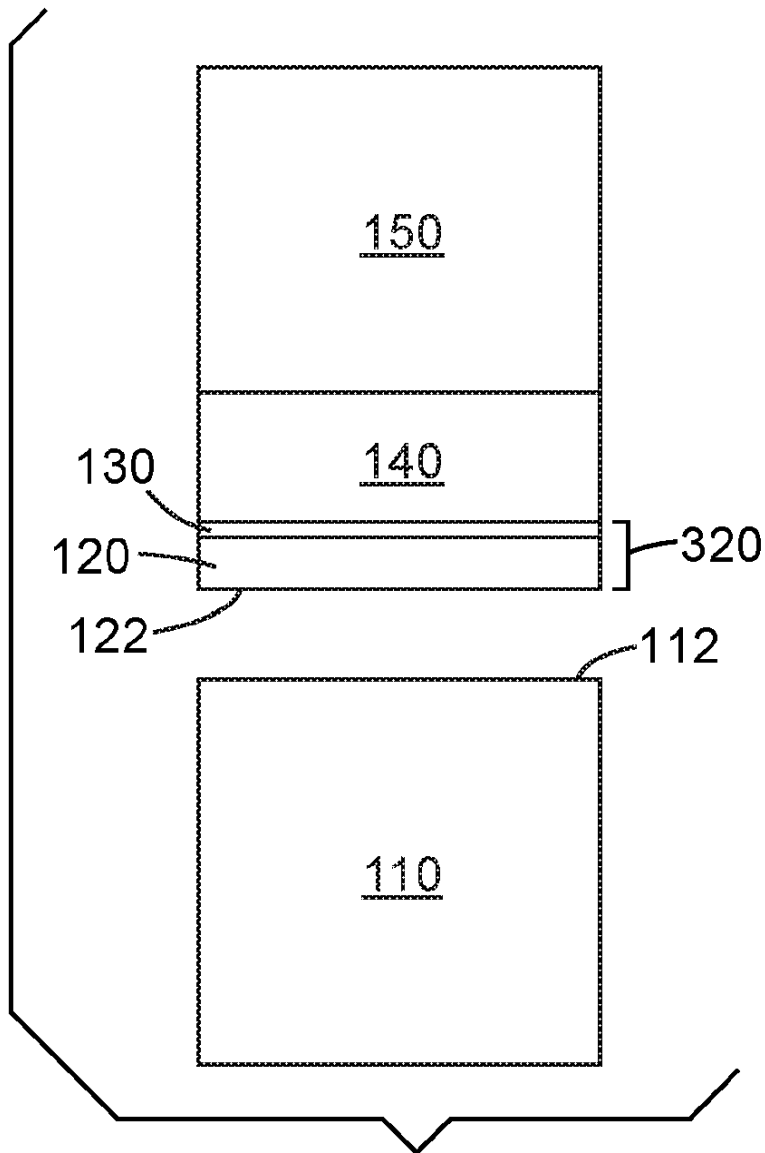
도면3b



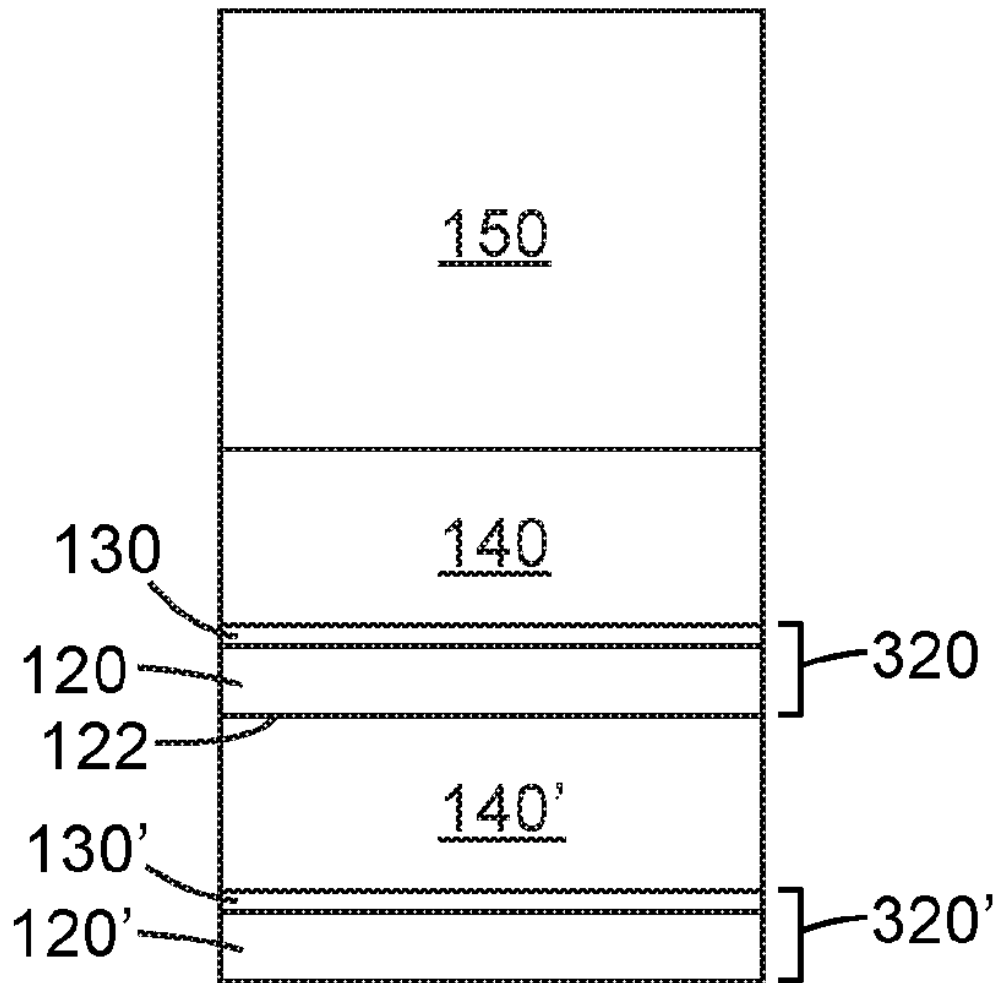
도면4a



도면4b



도면4c



도면5

