(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0141238
(43) 공개일자 2016년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *C08L 3/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0076117
(22) 출원일자 2015년05월29일
심사청구일자 2015년05월29일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이화성
대전광역시 유성구 동서대로 125
정희정
세종특별자치시 종촌동 115
이정휘
전라남도 여수시 소호4길 45 104동 205호 (소호동,주공아파트)
(74) 대리인
이한욱, 이성렬, 이성준

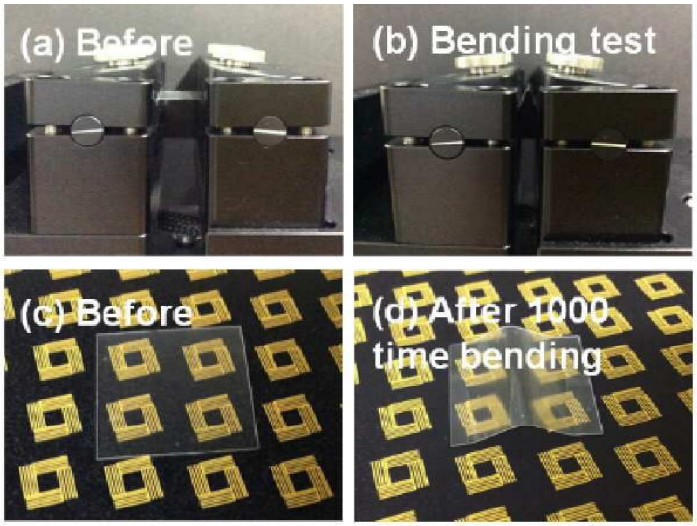
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **전분이 포함된 생분해성 유연전자소자용 투명기판의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 생분해 특성이 높은 전분을 원료로 저렴하고 단순한 공정으로 대면적 유연전자소자용 기판을 제조하는 방법에 관한 것으로, 증류수에 전분을 혼합교반하고, 상기 혼합용액에 유기바인더와 가교제를 추가로 혼합하여 혼합용액을 겔화시켜 필름으로 성형하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연전자소자용 투명기판을 제조하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 3/02 (2013.01)
C08L 2201/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A1A4A01009458
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 고성능, 다기능 입체블록화된 결정구조체 제조를 위한 형상변형과 응용에 대한 연구
기 여 율 1/1
주관기관 한밭대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

증류수 100 중량부에 전분 0.1 내지 0.3 중량부를 혼합하여 교반하는 단계,

상기 전분이 혼합된 혼합용액에 전분 100 중량부 대비 유기바인더 0.2 내지 10 중량부 혼합하여 교반하는 단계,

상기 전분 및 유기바인더가 혼합된 혼합용액을 교반하면서 80 ℃에서 가열하여 겔을 유도하는 단계,

상기 겔화된 용액을 냉각하여 기포를 제거하는 단계,

상기 기포가 제거된 용액을 필름 형상으로 성형하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 유연전자소자용 투명기판의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서

상기 유기바인더는 폴리비닐알콜을 포함한 수용성 고분자인 것을 특징으로 유연전자소자용 투명기판의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리비닐알콜은 평균 분자량이 2000 ~ 90000인 것을 특징으로 유연전자소자용 투명기판의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기바인더를 혼합시 가교제를 추가로 투입하는 것을 특징으로 하는 유연전자소자용 투명기판의 제조방법

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 한 항에 있어서,

상기 가교제는 유기바인더 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부를 혼합하는 것을 특징으로 하는 유연전자소자용 투명기판의 제조방법

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 가교제는 poly(alkyl α-fluoroacrylate)(PAFA)인 것을 특징으로 유연전자소자용 투명기판의 제조방법.

청구항 7

제5항에서 있어서,

상기 가교제는 poly(methyl α-fluoroacrylate)(PMFA), poly(ethyl α-fluoroacrylate)(PEFA), poly(propyl α-fluoroacrylate)(PPFA), poly(butyl α-fluoroacrylate)(PBFA) 중 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로는 하는 유연전자소자용 투명기판의 제조방법

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기포를 제거하는 단계는 감압 데시케이터 및 소포제를 이용하여 제거하는 것을 특징으로 하는 유연전자소자용 투명기판의 제조방법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유연전자소자용 플라스틱 기판에 관한 것으로, 전자소자인 RFID, 센서, 기타 전자회로 등의 이용될 수 있는 생분해성이 높은 플라스틱 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자소자용 소재로서 유기발광표시 장치, 전자종이 등 기존 유기 기판을 대체할 수 있는 투명하고 유연성 큰 플라스틱 기판에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 기본 기재인 플라스틱 기판으로 유리 기판을 대체하면 전자소자 장치의 전체 무게가 가벼워지고 다자인의 유연성 등을 부여할 수 있고, 충격에 강하며, 연속공정으로 제조할 수 있다는 점에서 유리 기판에 비해 경제성이 크다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 현재 플라스틱 기판의 소재로는 PET(poly(ethylene terephthalate)), PEN(poly(ethylene naphthalate)), PC(polycarbonate), PES(polyester) 등이 이용되고 있다.

[0005] 상기와 같은 합성 플라스틱들은 강도, 투명성, 내화학성 등의 장점을 가지는 반면에, 사용후 폐기시 분해가 되지 않아 극심한 환경오염을 유발시켜 사회적으로 큰 문제를 일으키고 있는 실정이다.

[0006] 그 대안으로 생분해성 수지를 이용하여 플라스틱 기판의 소재로 이용할 수 있는데, 생분해성 수지는 무독성 천연물질인 전분 등을 범용플라스틱 또는 개발된 생분해성 플라스틱에 혼합하여 제조하는 전분계 생분해성 플라스틱과 젖산 또는 락타이드로부터 화학적 촉매 효소에 위한 고리 열림 반응을 통하여 합성한 폴리렉타이드, 입실론-카프로락톤 및 기타 디올 디액시드 계열의 지방족 폴리에스테르계 생분해성 플라스틱으로 분류할 수 있다.

[0007] 생분해성 수지는 품질은 우수하지만 가격이 높은 것과 가격은 저렴하지만 품질이 우수하지 못한 것의 2가지 중 하나에 속하며 폴리에스테르계 생분해성 수지는 전자에, 전분계 생분해성 수지는 후자에 속한다.

[0008] 상기 전분계 생분해성 수지의 경우 생분해성 플라스틱의 원료 중에서 생분해도가 가장 우수하다는 점과 가격이 타 원료에 비해 매우 저렴하고 자원이 풍부하고 공급이 용이하다는 점에서 전분을 이용한 생분해성 유연전자소자용 기판 제조기술에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.

[0009] 그러나, 전분을 이용한 생분해성 플라스틱은 상대적으로 가격이 저렴하고 분해성이 우수하나 가공성, 인장강도, 투명도가 취약하는 문제로 인하여 유연전자소자용 기판으로는 사용이 제한되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국내공개특허 제10-2008-0105834호

(특허문헌 0002) 국내공개특허 제10-2001-0100067호

(특허문헌 0003) 미국특허 제7939566호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 생분해성을 갖는 원료인 전분을 이용하여 유연전자소자용 플라스틱 기판으로서 생분해성을 갖는 플라스틱 기판 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0012] 구체적으로는 생분해성 원료인 전분에 유기바인더 및 가교제를 최소한으로 첨가하여 인장강도 및 투명도가 향상된 유연전자소자용 기판을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 유연전자소자용 투명기판을 제조하는 방법은 생분해특성이 높은 전분을 원료로 저렴하고 단순한 공정으로 대면적 유연전자소자용 기판을 제조하는 방법에 관한 것으로, 증류수에 전분을 혼합교반하고, 상기 혼합용액에 유기바인더와 가교제를 추가로 혼합하여 혼합용액을 겔화시켜 필름으로 성형하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 보다 구체적으로는 증류수 100 중량부에 전분 0.1 내지 0.3 중량부를 혼합하여 교반하는 단계, 상기 전분이 혼합된 혼합용액에 전분 100 중량부 대비 유기바인더 0.2 내지 0.6 중량부 혼합하여 교반하는 단계, 상기 전분 및 유기바인더가 혼합된 혼합용액을 교반하면서 80 ℃에서 가열하여 겔을 유도하는 단계, 상기 겔화된 용액을 냉각하여 기포를 제거하는 단계, 상기 기포가 제거된 용액을 필름 형상으로 성형하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 유연전자소자용 투명기판의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 상기 유기바인더는 평균 분자량이 2000 ~ 90000인 폴리비닐알콜을 포함하는 수용성 고분자인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 유기바인더를 혼합시 가교제는 폴리비닐알콜 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부를 혼합하는 것을 특징으로 한다. 상기 가교제는 PMMA(poly(methylmethacrylate)) 또는 PAFA(poly(alkyl α-fluoroacrylate)) 중 선택될 수 있으며, 바람직하게는 PAFA인 것을 특징으로 한다.

[0017] 구체적으로는 상기 가교제는 poly(methyl α-fluoroacrylate)(PMFA), poly(ethyl α-fluoroacrylate)(PEFA), poly(propyl α-fluoroacrylate)(PPFA), poly(butyl α-fluoroacrylate)(PBFA) 중 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로는 한다.

[0018] 상기 기포는 소포제 등을 이용하거나, 감압 데시케이터에서 제거할 수 있으며, 바람직하게는 첨가제 없는 감압 데시케이터를 이용하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 투명기판은 전분 100 중량부 대비 폴리비닐알콜 0.2 내지 0.6 중량부를 포함하고, PMFA은 폴리비닐알콜 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 생분해성을 갖는 원료인 전분을 이용하여 유연전자소자용 플라스틱 기판을 제조하였으므로, 사용후 소자를 폐기처분할 때, 기판의 생분해 특성으로 인하여 환경오염을 최소화시킬 수 있는 특징을 가지고 있다.

[0021] 또한, 원료인 전분 자체의 가격이 저렴하고, 본 발명의 제조방법이 단순화하였기에 가격경쟁력이 높아 경제적으로도 큰 이점을 가지고 있는 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 유연전자소자용 투명기판의 제조방법에 관한 개략도를 도시한 것이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조한 투명기판 표면의 SEM(전자현미경, Scanning Electron Microscope) 이미지(a)와 AFM(원자간력현미경, Atomic force microscope) 이미지(b)를 나타내는 사진이다.

도 3는 실시예 1에 따라 제조한 투명기판 굽힘 강도 결과에 대한 사진이다.

도 4는 가교제가 포함되지 않고 폴리비닐알콜의 함량에 따른 투명기판의 인장강도(a)와 최소한의 폴리비닐알콜에서 가교제 함량에 따른 투명기판의 인장강도(b)의 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 전분의 결합제로서 유기바인더와 최종 기판의 강도를 높이기 위한 가교제를 혼합하여 유연전자소자용 투명기판을 제조하는 방법으로서, 기판의 투명성 및 인장강도와 생분해성 특성을 고려하여 전분에 첨가되는 첨가제 등을 최소화하는 목적으로 최적의 성분을 다음과 같은 실시로 선택하였다.

[0024] 전분은 식물의 씨, 뿌리, 줄기, 알뿌리, 열매 등에 함유된 중요한 저장물질의 하나이며, 고등동물에서도 탄수화물의 영양원으로서 엽록소를 가진 식물체에 널리 존재한다.

[0025] 이러한 전분은 단일물질로 이루어진 것이 아니라 linear polymer인 amylose와 branched polymer인 amylopectin의 혼합물이며. 그 비율은 녹말의 종류에 따라 대체로 일정하다.

[0026] 일반적으로 전분에는 amylose가 20~25%, amylopectin은 75~80%가 함유되어 있다. amylose는 분산될 때는 수소결합에 의해 단단하고 불투명한 겔상을 형성하고 amylopectin은 수소결합의 능력에 한계가 있어 분산시 비교적 투명하고 유연한 성질이 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 전분을 증류수에 분산시 전분의 밀도, 최종 필름 성형시 가공성 및 기판의 특성 등을 고려하여 적절한 양을 선택하는 것이 바람직하다.

[0028] 증류수 100 중량부 대비 0.3 중량부 이상을 첨가하여 분산하는 경우 최종 겔화시 겔의 점도가 높아 가공성이 떨어지고, 0.1 중량부 이하로 첨가하면 겔의 점도가 너무 낮아 필름 성형시 필름의 두께 편차가 발생하여 기판으로서의 상품성이 떨어진다.

[0029] 따라서, 전분의 분산양은 증류수 100 중량부에 전분 0.1 내지 0.3 중량부를 혼합하여 분산하는 것이 바람직하다.

[0030] 전분만을 기판재료로 사용하였을 경우 굽힘에 대한 내구성이 약하여 이를 보완하기 위해 폴리비닐알콜을 바인더로 사용하였다.

[0031] 폴리비닐알콜은 vinyl polymer 계열로 수용성이며, 유기용매에 잘 녹지 않지만, 오일, 글리스, 셀룰로오스와 같은 친수성 표면을 가진 재료에 대한 뛰어난 접착력을 가지고 있어 현재 다양한 분야에서 결합제 등으로 이용되고 있다.

[0032] 따라서, 본 발명에서도 전분을 이용하여 투명기판을 제조시 결합제로서 폴리비닐알콜을 포함하는 수용성 고분자를 사용하였고, 이 경우 생분해성 특성을 높이기 위해 폴리비닐알콜을 포함하는 수용성 고분자를 최소량으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 폴리비닐알콜은 전분 100 중량부 대비 0.2 이하로 첨가하는 경우 최종 필름 형성시 필름 표면에 크랙 발생 및 인장강도 저하의 원인이 될 수 있으므로, 0.2 이상으로 첨가하는 것이 바람직하고, 최대 첨가량은 0.6 중량부 이하 첨가하는 것이 바람직하다. 0.6 중량부 이상 첨가하는 경우 필름의 헤이즈 발생으로 기판 투명도가 저하되는 문제가 발생한다.

[0034] 투명기판의 인장강도와 용매안정성을 높이기 위해 가교제를 첨가하는 것이 바람직하고, 가교제의 첨가량도 생분해성 특성 및 기판의 투명도를 높이기 위해 최소량으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 가교제는 PMMA(poly(methylmethacrylate)) 또는 PMFA(poly(alkyl α-fluoroacrylate)) 중 선택될 수 있으나, 중합체 사슬에 플로린이 치환된 PAFA인 경우, 중합체 사슬에 불소와 카르복시기의 사이의 분극에 의한 분자내의 인력에 의해 기계적 특성 및 물 흡수 특성이 증대되어 압축 및 굴곡 강도와 굴곡 탄성율 등의 물성이 PMMA 보다 우수한 특성을 갖는다는 측면에서 PMFA가 보다 바람직하다.

[0036] 보다 구체적인 가교제로는 poly(methyl α-fluoroacrylate)(PMFA), poly(ethyl α-fluoroacrylate)(PEFA), poly(propyl α-fluoroacrylate)(PPFA), poly(butyl α-fluoroacrylate)(PBFA) 중 하나 이상이 선택되는 것을 특징으로는 한다.

[0037] 상기 가교제는 폴리비닐알콜 100 중량부 대비 1 중량부 이하로 첨가하는 경우 최종 필름 형성시 필름 인장강도가 저하되는 문제를 발생하게 되므로, 1중량부 이상으로 첨가하는 것이 바람직하고, 최대 첨가량은 10 중량부 이하이면 충분하다. 10 중량부 이상으로 첨가되는 경우, 필름의 헤이즈가 발생하여 투명도를 저하시키는 문제가 발생한다. 보다 바람직하게는 폴리비닐알콜 100 중량부 대비 가교제를 3 내지 5 중량부 포함하는 것이다.

[0038] 본 발명은 상기 전분이 분산된 혼합용액에 유기바인더와 가교제를 추가로 혼합하여 겔화시켜 필름으로 성형하게 되는데, 필름 성형전에 혼합용액의 기포를 제거해야 한다.

[0039] 기포제거는 소포제 등을 첨가하여 제거할 수 있고, 또한 감압 데시케이터에서 물리적으로 제거할 수 있다. 바람직하게는 혼합용액에 추가로 첨가제를 추가하지 않는 감압 데시케이터를 이용하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 상기 혼합용액을 이용하여 필름의 성형 방법으로는 유리판을 성형기재로 하여 일정 속도에서 솔루션 캐스팅하고, 실온에서 일정 시간 건조 한후, 실온에서 성형된 필름을 성형 기재로부터 떼어낸 투명기판을 얻게 된다. 또한 압출성형 방법을 통해 본 발명에 따른 투명 기판을 얻을 수도 있다.

[0041] 최종적으로 완성된 투명 기판은 용도에 따라 크기별로 재단하여 사용할 수 있다.

[0042] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 이들의 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의해 제한되지 않고 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형이 가능하다.

[0043] <투명기판 제조 및 분석 방법>

[0044] 도 1에 도시되어 있는 바와 같이 전분과 유기바인더가 혼합된 혼합용액을 80 ℃에서 가열하여 겔을 유도하여 냉각 후, 감압 데시게이터에서 5시간 처리하여 기포를 완전히 제거한 후, 유리판을 성형기재로 하여 솔루션 캐스팅필름 성형 후, 실온에서 7일간 건조 후 성형 기재로부터 필름을 떼어내어 유연전자소자용 투명기판을 제조하였다.

[0045] 유연전자소자용 투명기판의 표면분석은 Optical Microscopy(OM)와 Scanning Electron Microscopy(SEM)을 사용하였고, 기계적 물성으로는 1000번의 굽힘 시험 및 인장강도를 측정하였다.

[0046] <실시예 1>

[0047] 본 실시예 1은 전분 6g을 증류수 350ml에 혼합하여 분산시킨후, 폴리비닐알콜 30mg과 가교제인 PMFA 2.5mg 적가하여 80℃에서 교반하여 겔화된 전분이 포함된 혼합용액을 제조하였다.

[0048] 겔화된 혼합용액을 냉각시킨후 진공 데시게이터에 기포를 완전히 제거하였다. 기포가 제거된 혼합용액을 유리판 기재에 솔루션 캐스팅하여 실온에서 7일간 건조후 기재로부터 떼어 내어 전분이 포함된 생분해성 유연전자소자용 투명기판을 얻었다.

[0049] <실시예 2>

[0050] 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 투명기판을 제조하되, 가교제인 PMFA을 폴리비닐알콜 100 중량부 0.5 중량부, 1.0 중량부, 2.0 중량부, 3.0 중량부, 5.0 중량부로 혼합하여 실시하여 투명기판을 제조하였다.

[0051] <비교예 1>

[0052] 비교예 1에서는 가교제를 첨가하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전분이 포함된 생분해성 유연전자소자용 투명기판을 제조하였다.

[0053] <비교예 2>

[0054] 비교예 1의 방법과 동일한 방법으로 투명기판을 제조하되, 전분 대비 폴리비닐알콜를 0.5 중량부, 1.0 중량부, 2.0 중량부, 3.0 중량부, 5.0 중량부로 혼합실시하여 투명기판을 제조하였다.

[0055] <비교예 3>

[0056] 비교예 2에서는 가교제를 PMMA를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전분이 포함된 생분해성 유연 전자소자용 투명기판을 제조하였다.

[0057] <물성 평가 결과>

[0058] 실시예 1에 따라 제조된 투명필름의 표면을 분석한 결과 도 2에 나타나 있는 바와 같이 수십-수백 nm의 작은 구멍들이 보이지만 표면의 roughness가 크지 않음을 확인할 수 있고, 굽힘 강도 또한 도 3에 나타나 있는 바와 같이 크랙이 발생하지 않았음을 확인한 바, 유연전자소자용 투명기판으로 사용 할 수 있음을 알 수 있었다.

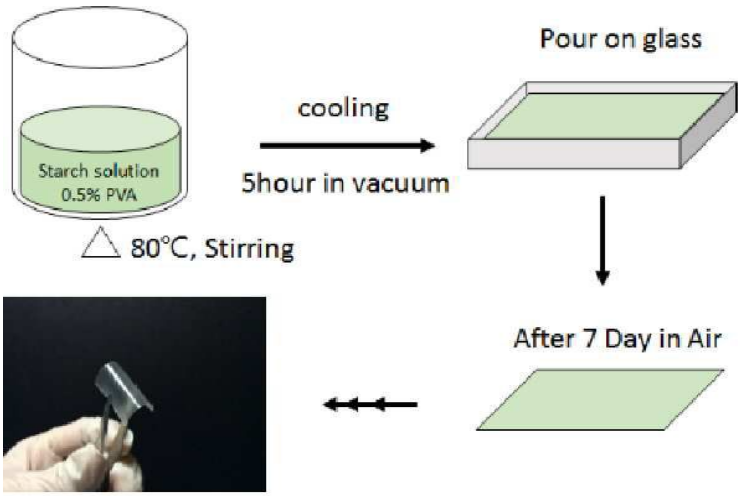
[0059] 도 4는 투명 기판의 인장강도 실험결과를 도시한 것으로, (a)는 가교제가 포함되지 않고 폴리비닐알콜(PVA)의 함량만을 변화시켜 제조한 투명기판의 인장강도 결과를 도시한 것이고, (b)는 전분 100중량부 대비 폴리비닐알콜이 0.5 중량부가 포함된 혼합용액에 폴리비닐알콜 대비 가교제의 함량을 변화시켜 제조한 투명기판의 인장강도 결과를 도시한 것이다.

[0060] 도 4의 가교제를 첨가하지 않고 폴리비닐알콜의 농도별 인장강도(a)를 살펴보면, 낮은 강도에서 늘리는 길이에 따라 쉽게 끊어지는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 가교제를 첨가한 경우 인장강도(b) 상대적으로 긴 시간동안 강한 힘에 버티는 것을 확인할 수 있다. 폴리비닐알콜 100 중량부 대비 가교제가 5 중량부 포함되는 경우 가장 좋은 기계적 물성을 보였다.

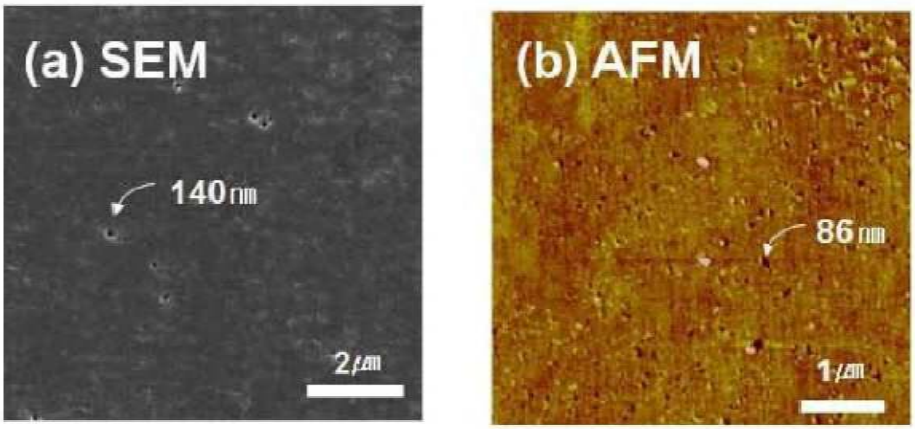
[0061] 위에 살펴 본바와 같이 폴리비닐알콜의 함량에 따라 기계적 물성이 증가하는 것을 확인할 수 있었지만, 생분해 특성을 극대화하기 위해서는 최소량의 첨가하는 것이 바람직한바, 전분 100 중량부 대비 0.2 내지 0.6 중량부가 바람직하고, 가교제인 경우도 폴리비닐알콜 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부를 첨가하더라도 충분히 기계적 물성을 얻을 수 있으므로, 이를 유연전자소자용 투명기판으로 사용할 수 있다.

도면

도면1

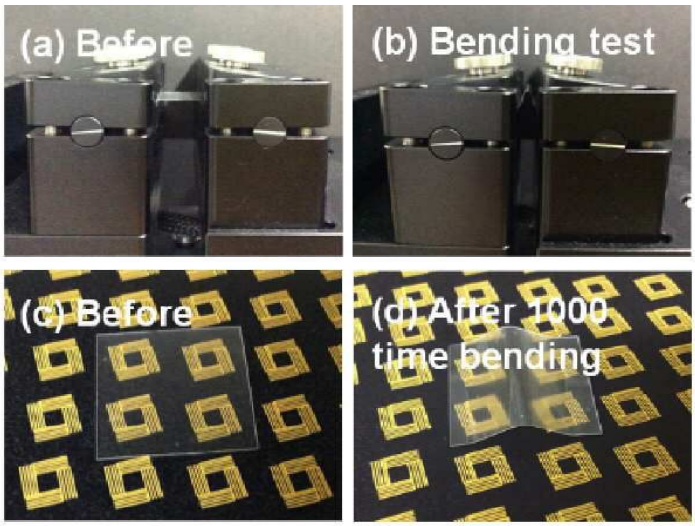


도면2

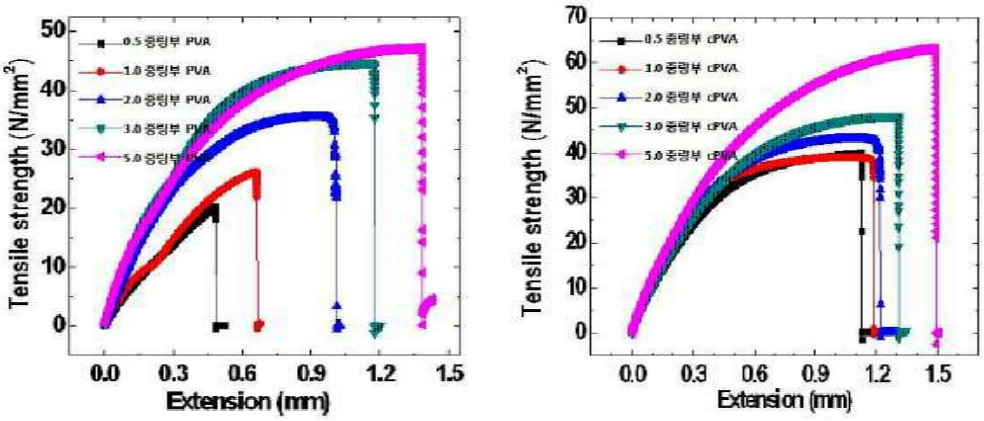

(a) SEM
140㎚
2㎛
(b) AFM
86㎚
1㎛

(a) (b)

도면3


(a) Before
(b) Bending test
(c) Before
(d) After 1000 time bending

도면4


Tensile strength (N/mm²)
Extension (mm)
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
0
10
20
30
40
50
60
70
0.5 중량부 PVA
1.0 중량부 PVA
2.0 중량부 PVA
3.0 중량부 PVA
5.0 중량부 PVA
0.5 중량부 cPVA
1.0 중량부 cPVA
2.0 중량부 cPVA
3.0 중량부 cPVA
5.0 중량부 cPVA

(a) (b)