(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월16일
(11) 등록번호 10-1768726
(24) 등록일자 2017년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 51/52* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7016025
(22) 출원일자(국제) 2009년12월04일
심사청구일자 2014년09월25일
(85) 번역문제출일자 2011년07월11일
(65) 공개번호 10-2011-0104023
(43) 공개일자 2011년09월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/066445
(87) 국제공개번호 WO 2010/066647
국제공개일자 2010년06월17일
(30) 우선권주장
MI2008A002206 2008년12월12일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080090473 A*
JP07216196 A*
JP2003155355 A*
JP02124925 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사에스 게터스 에스.페.아.
이탈리아 아이-20020 (밀라노) 라이나떼 비알레 이딸리아 77
(72) 발명자
보누치, 안토니오
이탈리아 아이-20151 밀라노 밀라노 비아 시아렐리 8/엠
마치, 로베르토
이탈리아 아이-21058 바레세 솔비에트 올로나 비아 바레세 28
자이안안토니오, 로베르토
이탈리아 아이-28047 노바라 올레그기오 비아 몽타그니나 9
(74) 대리인
양영준, 김영

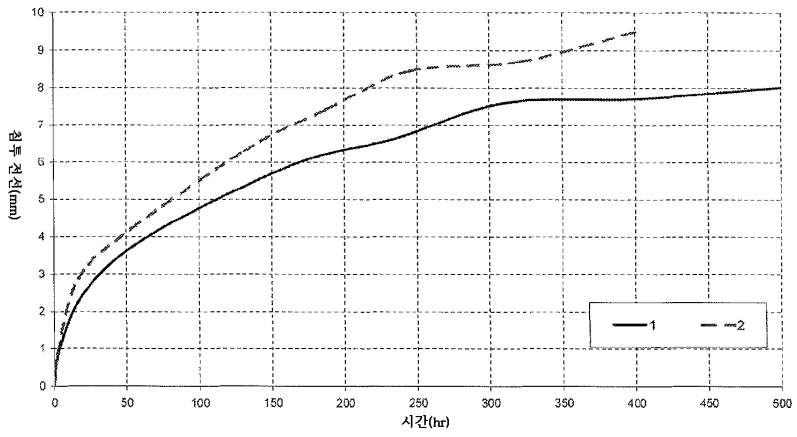
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **중합체 매트릭스에 분산된 표면 관능화된 나노제올라이트를 기재로 하는 H2O에 민감성 장치 보호용 복합 재료**

(57) 요 약

본 발명은 민감성 장치의 내부 환경을 보호하기 위한 수분 배리어에 관한 것이며, 본 발명의 배리어는 중합체 화합물의 하나 이상의 관능기와 동일한 화학적 부류에 속하는 표면 개질 유기 기를 함유하는 표면 관능화된 나노제올라이트를 포함한다. 또한, 본 발명은 상기 배리어의 제조 방법, 및 상기 배리어를 포함하는 민감성 장치에 관한 것이다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

중합가능한 화합물 중의 표면 관능화된 나노제올라이트의 균일한 분산물을 포함하며, 상기 나노제올라이트가 상기 중합가능한 화합물의 하나 이상의 관능기와 동일한 방향족 기를 포함하는 유기 기를 함유하고 표면 개질된 나노제올라이트 상의 관능화가 방향족 기를 포함하는 것인, 배리어 복합 재료

를 포함하는 장치이며, 5000 ppm 미만의 H_2O의 존재가 장치의 성능을 점진적으로 열화시키는 것인, H_2O 민감성 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 기가 페닐기인 H_2O 민감성 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합가능한 화합물이 에폭시 수지로부터 선택된 유기 수지인 H_2O 민감성 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합가능한 화합물이 노보락 수지인 H_2O 민감성 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 표면 개질된 나노제올라이트가 LTA, FAU, LTL 또는 GIS 제올라이트인 것을 특징으로 하는 H_2O 민감성 장치.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 에폭시 수지가 단일 성분 수지인 것을 특징으로 하는 H_2O 민감성 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단일 성분 수지가 비스페놀 및 에피클로로히드린 (DGEBA)계 수지인 H_2O 민감성 장치.

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

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 외부 환경으로부터의 H_2O의 침투에 민감한 장치를 보호하기 위한 복합 재료에 관한 것으로, 본 발명의 복합 재료는 중합체 매트릭스에 분산된 나노제올라이트로 형성된다.

배 경 기 술

[0002] H_2O의 존재는, 극미량의 형태조차도, 몇 가지 장치의 올바른 작업에 해가 되는 것으로 알려져 있으며, 이와 같은 장치 중 가장 관심이 가는 몇 가지 장치로서 MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)로서 당분야에 알려진 마

이크로전자기계 장치, OLED형 유기 디스플레이(Organic Light Emitting Diode; 유기 발광 다이오드) 및 OSC(Organic Solar Cells; 유기 태양 전지) 또는 DSSC(Dye-Sensitized Solar Cells; 염료 감응 태양 전지)와 같은 광기전력 전지를 들 수 있다. 이하에서는 이와 같은 장치들에 대하여, 더욱 구체적으로, 소량(5000 ppm 미만)인 경우조차도 H_2O의 존재가 해로운 결과를 초래하는 밀폐된 장치를 "민감성 장치"라는 용어를 사용해서 설명하고자 한다.

[0003] 민감성 장치에서 H_2O의 존재는 그 성능을 점진적으로 열화시키는 결과를 유발한다. 이와 같은 오염의 영향에 관한 더욱 많은 정보는, OLED 디스플레이에 관한 과학 논문인 ["Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes", Shuang Fang Lim, et al., Applied Physics Letters, Vol. 78 No. 15, 9 April 2001], 및 OSC형 광기전력 전지에 관한 문헌 ["Organic Photovoltaics-Concepts and Realization" by Brabec et al., 2003, Springer-Verlag]의 제 5장에서 찾아볼 수 있다.

[0004] 기체상 불순물의 존재에 민감한 장치들의 하우징으로부터 기체상 불순물을 제거하기 위한 수착제의 용도가 당분야에 알려져 있다. 예를 들면, 본 출원인 명의의 국제 특허 공보 WO 2004/072604호는 적당한 다공성 매트릭스에 분산된 활성 성분들의 용도를 개시하고 있고; 다른 한편으로 둘 다 본 출원인의 명의로 된 국제 특허 공보 WO 2007/013118호 및 WO 2007/013119호는 활성 성분이 중합체 매트릭스에 분산된 다공성 수단에 구속되어 있는 나노구조 시스템을 개시하고 있으며, 그 반면에 투과성 중합체 매트릭스에 분산된 관능화된(functionalized) 핵의 용도가 역시 본 출원인의 명의로 된 국제 공보 WO 2007/074494호에 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 전술한 바와 같은 해결수단들을 사용하여도, 특히 H_2O 침투 유량이 복합재료 게터(getter)의 수착 특성에 의해 정해지는 제거 유량보다 더 높은 속도일 경우에는, 민감성 장치의 수명을 그 사용 분야와 양립하는 길이의 시간까지 연장시키는데 불충분할 수가 있다. 실제로 외부 환경으로부터의 침투 속도는 그 장치를 제조 공정중에 어떻게 밀봉하였는가에, 즉, 이와 같이 밀봉하는데 사용된 재료의 화학적 물리적 특성에 좌우된다.

[0006] 장치의 모든 수명 시간 동안에, 밀봉 재료는 포장된 장치를 외부 환경으로부터 유래할 가능성이 있는 오염물질로부터 보호하기 위한 배리어(barrier)로서 작용할 수 있어야 한다. 이러한 오염물질이 밀봉재를 통해 침투하는 정도가 너무 짧은 시간 경과후에 장치내에 삽입된 게터 재료의 포화를 유도할 정도이거나, 어떤 식으로도 장치의 의도하는 용도와 양립하지 못할 경우에는, 상기 밀봉재를 일어날 수 있는 열화 과정으로부터 확실히 보호할 수 없으므로; 배리어는 허용가능한 수명을 보장하기 위해 물의 침투 면에서 적당한 특성을 보유해야 하고, 민감성 장치내의 게터 재료의 존재가 배리어와 상승 효과를 발휘하여 조기 포화를 방지하여야 한다. 다른 예로서, 장치내로의 유효 침투 속도가 게터 재료의 수착 속도보다 더 높을 경우에 보호 효과를 확보할 수 없다. 오염물질이 침투 속도보다 낮은 수착 속도로 포착될 경우에 포화에 기인하여 게터 재료가 불활성화되지는 않는다 하더라도, 민감성 장치 구성요소의 손상은 피할 수가 없다.

[0007] 민감성 장치의 제조 공정에서, 외부 환경으로부터의 장치의 밀봉과 보호를 확보하기 위해, 다양한 오염물질 화학종에 대한 낮은 침투성으로 인하여 다양한 중합체 물질을 사용하는 용도가 당분야에 잘 알려져 있다. 예를 들면, 3M 이노베이티브 프로퍼티스 컴패니(3M Innovative Properties Co.)의 명의로 된 국제 공보 WO 2003/011939호는 히드록시기를 함유하는 유기 화합물 및 에폭시 수지를 강화(consolidation) 처리후에 표면 접착력 및 낮은 수분 투과 속도(통상적으로 WVTR(Water Vapor Transmission Rate)-수증기 투과 속도)의 계수를 제공할 수 있는 화학 조성물에 대한 기재로서 사용할 수 있음을 개시하고 있다.

[0008] 이와 같은 조성물에 적당한 첨가제 중에서는, 장치의 폐쇄된 환경에서 H_2O의 침투를 감소시키기 위해 비활성 무기 물질을 사용하는 것이 예상된다. 그러나, 비활성 물질의 사용은 본질적으로 배리어 특성을 최종 중합체 매트릭스의 배리어 특성에 제한하며, 상기 문헌은 조성물의 제조와 관련된 상기 무기 물질들의 균일한 분산 달성에 관한 기술적인 문제에 대해서는 반박하지 않고 있다.

[0009] 마이크로미터 입자 크기를 특징으로 하는 수착성 화학종을 함유하는 중합체 매트릭스로 이루어진 배리어의 경우에 다른 단점은, 특히 두께가 약 15 ㎛ 이하가 되어야 할 경우에 장치의 제조 단계 동안에 충분히 균일한 부착물을 얻기 곤란하다는데서 비롯된다. 이러한 문제점은 상기 강화 과정 이후에 장치 또는 캡슐화제 구조의 관련 표면에 대한 충분한 접착력을 확보하기가 곤란하다는 또 다른 문제점과 결부된다. 또한, 밀봉 재료가 나노미터 입자 크기를 특징으로 하는 수착성 화학종(특히 나노제올라이트)을 함유할 경우에는, 이와 같은 한계가 수착성 화학종들이 그들의 거대 표면적에 의해 응집하는 경향에 기인하여 중합체 매트릭스내에서 상기 수착성 화학종들의 균일한 분산을 확보하기 어렵다는 문제점으로 더욱 흔하게 나타난다. 응집 현상을 제어하기 어렵기 때문에 강화된 재료의 재현가능한 최종 특성을 얻기가 곤란할 수 있으므로, 강화된 재료를 공업용 제조 공정에 적절하

게 사용하기가 어렵다는 문제가 유발될 수 있다.

[0010] 이와 같은 복합 재료에 대한 가능한 해결 수단이 에이전시 포 사이언스 테크놀로지 앤드 리서치(Agency For Science Technology And Research)의 명의로 된 국제 공보 WO 2008/057045호에 개시되어 있으며, 상기 공보에는 에폭시계 조성물내에 물과 산소 분자를 수착할 수 있는 반응성 나노입자들을 사용하는 용도를 개시하고 있다. 그러나, 상기 공보에서는, 민감성 장치의 외부로부터 낮은 침투 값을 얻을 수 있는 다층 구조내에 상기 조성물을 사용하는 용도를 개시하고 있다. 실제로, 민감성 장치의 캡슐화 기술 분야에서, 하나 이상의 수착성 층들(중합체-게터 복합 재료 또는 게터 재료만을 주성분으로 함)을 소위(엄격히 말해서) "밀봉층(sealing layer)", 즉, 저투과성 물질을 주성분으로 하지만 반응성 화학종을 함유하지 않는 밀봉층과 외부적으로 결합하여 사용할 경우에 보다 우수한 배리어 특성이 얻어진다는 사실이 잘 알려져 있다. 한편, 이와 같은 다층 구조는 일반적으로 단일층 배리어를 사용할 경우보다 더 복잡한 제조 공정을 필요로 한다.

[0011] 논문 ["Characterization and preparation of epoxy resin/zeolite nanocomposite", Chen et al., edited on Diqiu Kexue vol. 27, pp. 403-407, 2002]에서는 중합체 매트릭스내에서 나노입자들의 균일한 분산을 달성하는데 있어서의 어려움을 극복하기 위해 계면활성제 또는 주형제를 사용하는 용도를 개시하고 있다. 유사하게, 다른 과학 논문, 예를 들면 ["Preparation and Characterization of epoxy composites filled with functionalized nano-sized MCM-41 particles", Wang et al., edited on Journal of Material Sciences, vol. 43, pp. 3683-3688, 4 April 2008]에서는 무기 관능화 또는 주형제가 무기 입자와 중합체 매트릭스 사이에서 상호작용을 개선하는 효과를 연구한 바 있다. 상기 모든 문헌들은 무기 표면과 유기 상과의 상호작용에 대한 제어를 개선하기 위한 상이한 방법들을 설명한 것이다.

[0012] WO 2008/000457호로 공개된 국제 특허 출원에 설명된 바와 같이, 앞서 언급한 나노제올라이트를 그 표면상에서 코팅할 수 있으며, 이 때 화학 표면 개질은 제올라이트 표면에 공유 결합에 의해 소수성 유기 기들이 결합된 것을 특징으로 한다. 상기 공보에는, 이것을 포함하는 최종 복합 재료에 대한 몇 가지 가능한 용도(유기 물질중의 나노제올라이트의 균일성 관련)가 설명되어 있다. 구체적으로, 상기 참고문헌은 분포 균일성의 문제를 강조하고 있지만, 관능화가 제올라이트의 흡수 특성에 미치는 효과, 및 밀봉 재료의 배리어 특성에 대한 상기 효과의 정량적인 평가에 대해서는 전혀 언급이 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 H_2O에 민감한 장치에 대한 밀봉 재료의 사용에 관해 당분야에 여전히 존재하는 한계점들을, 중합체 매트릭스내에서 수착성 화학종들의 균일한 분산을 확보하고, 동시에 민감성 장치의 포장된 구성요소를 외부 환경으로부터 유래하는 가능한 한 많은 오염물질로부터 보호하는 밀봉 재료의 배리어 특성을 극대화함으로써 극복하고자 하는 것이다. 당분야의 기술 수준이 나노복합체의 기계적 및/또는 광학적 특성을 증진시키는 방법을 제시하고 있다 하더라도, 선택된 이온성 화학종, 블록 공중합체 또는 표면 관능화의 도입에 의해 제공되는 유리한 효과와 관련하여 배리어 특성을 개선하는 방법은 물론 민감성 장치를 보호하는데 바람직한 배리어의 화학적 조성에 관해서는 전혀 시사하거나 제안한 바가 없음이 자명하다.

과제의 해결 수단

[0014] 제1 측면에서, 본 발명은 중합가능한 화합물 또는 상기 화합물을 함유하는 용매 중의 표면 관능화된 나노제올라이트의 균일한 분산물을 포함하는 H_2O의 침투에 대한 배리어 복합 재료에 있어서, 상기 나노제올라이트가 상기 중합가능한 화합물의 하나 이상의 관능기와 동일한 화학적 부류에 속하는 표면 개질 유기 기를 함유하는 것을 특징으로 하는 배리어 복합 재료에 관한 것이다. 본 발명의 설명에서, 중합가능한 화합물은 중합 방법을 사용해서 적당한 경화 처리에 의해 더욱 가교된 구조를 제공하는 유기 조성물(중합되지 않거나 부분적으로만 중합됨)로서 정의된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 이하에서는 도 1과 관련하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 도 1은 본 발명에 의한 복합 재료와 종래 기술의 복합 재료 사이의 배리어 특성을 비교하여 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 실제로, 나노제올라이트를 반응성 화학종으로서 사용하는 용도를 예측할 때, 균일한 분산을 달성하는 것과 관련된 전술한 바와 같은 문제점에 대한 해결 수단은 나노제올라이트의 표면을 유기 기로 관능화하여 나노제올라이트가 응집하는 경향을 감소시키고 관능화되지 않았거나 부적절하게 관능화된 나노제올라이트를 함유하는 복합 재료에 비하여 최종 복합 재료의 배리어 특성을 예외적으로 개선하는 것이다.

[0017] 나노제올라이트의 표면 상에 공유 결합될 수 있거나 중합가능한 물질의 주쇄에 연결될 (마찬가지로 공유 결합에 의해) 수 있는 유기 관능기는 그 관능기의 화학적 부류를 기준으로 하여 분류할 수 있다: 예를 들면, 이하에서 이와 같은 부류는 지방족 기, 예컨대 알킬-, 알케닐-(예: 비닐-) 또는 알키닐, 방향족 기, 예컨대 페닐- 또는 벤질-일 수 있다. 또한, 관능기는 아미노-, 이미노-, 아크릴- 및 메타크릴-, 에폭시드-, 이소시아네이트- 등의 기로서 분류될 수 있다.

[0018] 본 발명자들은 바람직한 밀봉용 수지의 중합가능한 조성물을 선택한 다음에는, 강화 단계 이후에 나노제올라이트의 몇 가지 유형의 관능화만이 민감성 장치의 소정의 수명에 필적하는 시간 동안 임계치보다 낮은 기체상 화학종의 내부 농도 유지와 양립하는 수준의 H_2O 침투를 확보할 수 있음을 발견하였다. 따라서, 특수한 화학 제제를 발견하였으며, 그와 같은 제제는 중합체 매트릭스의 전구체 및 특히 유리한 것으로 생각되는 표면 관능화된 나노제올라이트를 포함한다.

[0019] 본 발명에 의한 배리어 복합 재료로서 사용되는 중합체 화합물의 특성과 관련하여, 바람직한 중합체 화합물은 25℃ 및 60% 상대 습도에서 10 g mm m^{-2} $일^{-1}$ 미만의 투과도를 나타낸다. 본 발명의 유용한 물질의 제제와 관련하여, 에폭시 수지가 특히 중합체 매트릭스의 전구체로서 바람직하며, 특히 단일 성분 제제에 관해서는, 아크릴(예를 들면 폴리메틸메타크릴레이트 PMMA를 제조하기 위해 사용됨), 우레탄(폴리우레탄 PU), 올레핀(폴리에틸렌 PE 또는 HDPE, 폴리프로필렌 PP, 에틸렌 프로필렌 고무 EPR) 및 스티렌(폴리스티렌 PS) 중합체, 및 이소부틸렌/이소프렌계 공중합체(부틸 고무 BR로서 알려짐)가 적당하다. 에폭시 수지중에서, 비스페놀 A와 에피클로로히드린계 수지(두문자어 DGEBA(비스페놀 A의 디글리시딜 에테르)로 알려짐), 노보락 수지 및 시클로지방족 수지가 특히 유리하다.

[0020] 중합체 매트릭스내로 혼입되는 반응성 화학종으로서 사용하는데 적합한 것으로 입증된 나노제올라이트에 관해서는, 개질된 린드 타입(Linde Type) A(LTA), 린드 타입 L(LTL), 파우저사이트(FAU), 모오데나이트(MOR) 또는 기스몬딘(GIS) 제올라이트를 언급할 수 있다.

[0021] 관능화의 구체적인 유형에 관해서, 본 발명자들은 특히 방향족 기, 예컨대 페닐기(POD) 또는 펜타플루오로페닐기(PFOD), 또는 유기 기, 예컨대 비닐기(VN), 알릴기(ALL), 아미노기(AMP), 글리시독시기(GTO), 메타크릴기(MCR) 또는 기타 지방족 기(예를 들면 이소부틸기 OD)를 사용할 경우에 우수한 결과를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

[0022] 유용한 조성물내에 존재할 수 있는 적당한 첨가제는, 양이온성 광개시제, 가소성 첨가제, 가요성을 제공하는 첨가제, 반응성 희석제, 강화/가교제 및 접착 증진제이다.

[0023] 본 발명자들은 배리어 특성이 비필수 물질과 나노제올라이트를 함유하는 조성물에 좌우되고, 주로 다음과 같은 나노제올라이트의 상이한 표면 관능화에 따라서 상이한 경우로 구별될 수 있다는 것을 발견하였다:

[0024] a. 유기 관능화되지 않은 경우;

[0025] b. 중합가능한 화합물에 함유된 기들에 대하여 상이한 화학적 부류에 속하는 유기 기들에 의해 관능화된 경우;

[0026] c. 중합가능한 화합물에 함유된 기들과 같은 화학적 부류에 속하지만 동일하지는 않은 유기 기들에 의해 관능화된 경우; 또는

[0027] d. 중합가능한 화합물에 함유된 하나 이상의 기들과 같은 화학적 부류에 속하고 동일한 유기 기들에 의해 관능화된 경우.

[0028] 또한, 상기 d)의 경우에 나노제올라이트의 표면상에, 그리고 중합가능한 화합물내에 존재하는 동일한 유기 기들은 중합가능한 기이거나 중합가능한 기가 아닐 수 있다.

[0029] 앞에서 보고한 경우들중에서 특정의 경우와 배리어 특성 사이의 관계는 상이한 파라미터, 예를 들면 지체 시간(lag time) 또는 돌파 시간(breakthrough time)을 고려하여 평가할 수 있다. 이와 같은 물리적 특성이 문헌["Reactive barrier membranes: some theoretical observations regarding the time lag and breakthrough curves", A. Siegel, Journal of Membrane Science, vol. 229 pp. 33-41, 2004]에 설명되고 연구되어 있다.

또한, 이와 같은 특성들은 중합체 매트릭스내의 나노제올라이트가 분말 형태로 존재하고 매트릭스에 혼입되지 않은 경우와 비교한 그 수착 성능의 감소량의 효과인 상기 나노제올라이트의 유효 수착 용량과도 관련될 수 있다.

[0030] 본 발명자들은 관능화된 나노제올라이트를 사용하면 비표면관능화된 나노제올라이트 및 이를 함유하지 않는 중합체 물질에 비해서 우수한 결과를 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들면, 도 1은 특히 유리한 것으로 밝혀진 제제를 보여주고 있다. 이 조성물은 기계적인 교반을 통해서 얻을 수 있는 DGEBA계 에폭시 수지내의 방향족 기 POD로 관능화된 나노제올라이트 LTA 4A의 균일한 분산물을 제공한다. 나노제올라이트는 사전에 열 활성화된 것이다. 수득한 복합 재료를 동일한 중합체 물질에 비관능화된 LTA 4A 나노제올라이트를 함유하는 경우와 비교하였다.

[0031] 주어진 재료의 배리어 특성을 특징화하는 파라미터인 침투 전선(front)은 유리 대 유리 구조물을 사용하여 평가하였으며, 이 때 밀봉재 조성물을 사전에 부착하여 두 유리 사이의 공간을 완전히 채우도록 하였다. 이 파라미터는 고유 임계 H_2O 농도에 대응하는 유리 대 유리 구조물내의 배리어 재료 부착 길이로서 정의되며, 목적하는 최종 장치의 경우와는 다를 수 있다. 그러므로, 상기 파라미터는 중합체 재료내의 국소적인 H_2O의 양을 측정할 수 있는 분석 기법을 사용해서 모니터할 수 있다.

[0032] 상이한 복합 재료들에 대한 배리어 재료로서의 성능은 당해 시간 경과후 동일한 침투 전선이 관찰되는 상이한 시간들을 비교함으로써 평가할 수 있다: 최고 성능 재료에 대한 상대적인 시간을 보고하였다. 실제로, 상기 파라미터는 선택된 H_2O 양에 대해 평가되지만 물의 침투 속도가 재료내에서 일정하다는(즉, 중합체내의 물 농도의 함수로 변화하지 않는다는) 가정하에 일반적인 특성으로 간주될 수 있다.

[0033] 하기 표 1은 상이한 복합체 배리어의 양상을 동일한 침투 전선을 갖기까지의 상대 시간의 측면에서 비교하여 얻은 몇 가지 실험 데이터를 나타낸 것이다. 중합체 매트릭스중의 나노제올라이트 분산(응집된 분산상의 크기 스펙트럼을 맞추는 정규 분포에서 표준 편차로서 평가함)은 그것의 특이적인 관능화에 따라 의미있는 변화를 일으키지 않는다. 이는 배리어 특성에는 해당하지 않으며, 배리어 특성은 관능화 기의 특이적인 특성에 의해 크게 영향을 받는다. 그러므로, 배리어 성능의 차이는 최종 매트릭스내의 무기 입자 분산의 균일성과는 관련이 없다.

[0034] 예를 들면, 동일한 중량% 함량의 활성 화학종인 관능화되지 않은 나노제올라이트(비관능화인 경우) 또는 부적합하게 관능화된 나노제올라이트(POD인 경우)를 함유하는 중합체 물질로서 PMMA를 사용하면, 최종 재료의 배리어 특성에 관해 동일한 효과를 제공하는 반면에, 최선의 결과는 중합체 물질과 제올라이트 표면상에 가교가능한 동일한 관능기들을 사용할 경우(MCR인 경우)에 얻어진다. 구체적으로, 보고된 실시예에서, PMMA-OD 또는 PMMA-MCR 조성물은 PMMA-POD 또는 PMMA-비관능화인 경우에 대하여 동등한 침투 전선을 갖는데 보다 긴 시간이 소요되기 때문에, 민감성 소자를 보다 긴 지속 기간(약 25-100%)동안 보호할 수 있을 뿐만 아니라 비교예의 조성물에 비해서 감소된 치수로 보호 코팅 또는 밀봉용 주변 부착물로서 사용될 수 있으므로, 제조 및 기술 개발 면에서 유리함이 분명하다.

[0035] 하기 표 2에는, 복합 재료의 배리어 특성을 특징화하는 다른 실험 데이터를 상이한 농도의 활성 화학종 및 상이한 유형의 접착제 수지, 예를 들면 아크릴 수지(예컨대 에포테크 테크놀로지스 인코포레이티드(Epotek Technologies Inc.)에서 시판하는 에포테크(Epotek) og-603), DGBEA계 에폭시 접착제(에포테크 테크놀로지스 인코포레이티드에서 시판하는 에포테크 OG-142-17) 또는 2종의 유체 DGBEA계 에폭시 성분들을 기재로 하는 저온 경화 수지(스트루어스 인코포레이티드(Struers Inc.)에서 시판하는 에포픽스(Epofix))를 고려하여 보고하였다.

[0036] 제2 측면에서 본 발명은 본 발명의 조성물을 H_2O 민감성 장치를 중합체 매트릭스내의 유기 기로 표면 관능화된 나노제올라이트로 이루어진 복합체 수착제에 의해서 상기 오염물질의 침투로부터 보호하기 위해서 캡슐화하는 공정중에 사용하는 방법에 관한 것이다.

[0037] 본 발명자들은 본 발명의 조성물에 특히 적합한 부착 기법이 세리그래피(serigraphy)(스크린 인쇄), 마이크로디스펜싱(micro-dispensing)(예: 시린지 사용), 스핀 코팅, 분무 코팅, 닥터 블레이드 기법, 잉크젯, 원드롭(one-drop) 공정인 것을 밝혀내었다. 상기 부착 공정은 단지 민감성 장치의 연부를 따라서, 또는 장치내의 수분의 존재에 특히 민감한 소자 또는 표면의 적어도 부분적인, 그러나 바람직하게는 완전한 커버링으로서 부착물을 형성하도록 실시할 수 있다.

[0038] 강화 공정은 결합시키고자 하는 두 표면들을 적당히 배치한 후에 수행한다. 사용가능한 공정으로서는, 자외선,

열 강화 또는 이들의 조합이 본 발명에 적합한 것으로 밝혀졌다. 열 강화로서, 전구체 유기 화합물의 2성분 혼합물의 실온 경화 또는 전구체가 활성 화학종과 유기 화합물을 함유하는 용액일 경우에는 용매 증발을 고려할 수 있다.

[0039] 제3 측면에서, 본 발명은 본 발명의 배리어 조성물을 외부 오염, 특히 수분 및 산소로부터 보호하기 위해 사용한 민감성 장치에 관한 것이다.

[0040] 일반적으로, 본 발명은 민감성 장치내의 H_2O의 농도가 장치의 정상 작동 기간 동안 임계치를 초과하지 않을 필요가 있는 경우에 유리하다. 상기 임계치는 민감성 장치의 유형과 관련이 있으며, 매우 적은 물 농도를 필요로 하는 장치로서는 OLED를 들 수 있고, OLED는 일반적으로 10 ppm 이하의 농도를 필요로 하는 반면에, 태양 전지는 비가역적인 열화 현상이 발생하기 전에 5000 ppm까지의 농도를 견뎌낼 수 있다. 광기전력 전지(CIS-CIGS 전지, CdTe 전지, a-Si 전지, OSC, DSSC), OLED 디스플레이, 마이크로전자기계 장치(MEMS 또는 MOEMS), 발광 다이오드(LED) 및 에너지 저장 장치(특히 리튬 전지 및 리튬 공기 전지)는 본 발명의 방법을 실시함으로써 유리한 효과를 가장 많이 얻을 수 있는 민감성 장치들의 예이다.

[0041] 본 발명의 조성물은 강화 처리 이후에 민감성 장치의 주변 밀봉 재료로서, 장치의 외부 밀봉재를 따라 결합된 주변 배리어 부착물로서, 또는 외부 환경 오염물질에 민감한 장치의 구조 및/또는 기능 요소의 표면을 코팅하는 배리어 층으로서 작용할 수 있다. 제한적인 경우에, 배리어 층을 민감성 장치내의 캡슐화된 용적을 완전히 채우는 충전제 물질로서 사용할 수 있다.

[0042] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0043] **실시예 1**

[0044] 진공하에 240℃에서 열 처리를 통해서 사전에 활성화시킨 LTA 4A-POD 7.74 그램을 점도가 300-500 cPa s이고 Tg가 54℃인 에포-테크 OG 142-17 수지(에피클로로히드린과 비스페놀 A를 기재로 하는 단일 성분 시판 에폭시 수지) 31.36 그램에 첨가하였다. 상기 조성물(DGBEA에폭시-POD)을 단순한 기계적 교반에 의해서 사전 분산시킨 후에 소위 3롤 밀(mill) 혼합기를 사용해서 균일하게 만들었다. 전술한 바와 같은 모든 작업은 챔버내에서 건조 질소 대기하에(일반적으로 "글러브 박스"로 언급함) 수행하였다.

[0045] 유기 관능화되지 않은 LTA-4A 3.66 그램 및 수지 14.50 그램을 사용해서 전술한 절차와 유사하게 제2의 조성물(DGBEA에폭시-비관능화)을 제조하였다.

[0046] 유리 대 유리 구조물(각 조성물에 대하여 하나의 구조물)은 수분으로부터 보호된 대기하에서, 300 ㎛의 두께를 달성하기 위해 (2.54 x 6.00)㎠의 표면상에 유용한 물질 0.22 그램을 부착시킨 후에 자외선 경화를 수행함으로써(300초, 100mW/㎠, λ=250-400nm) 제조하였다.

[0047] 85℃ 및 85% 상대 습도에서 각 샘플의 노출 조건하에서 H_2O의 반응속도학적 침투도를 도 1의 그래프에, 표면 개질된 제올라이트를 함유하는 조성물의 경우에는 실선 1의 형태로서, 그리고 관능화되지 않은 경우에 대해서는 점선 2의 형태로서 도시하였다. 하기 표 2에는 비교된 샘플들에서 동일한 침투 전선을 갖기까지 소요되는 상대 시간을 보고하였다.

[0048] **실시예 2**

[0049] PMMA 230.8그램(알드리치, MW 120000)을 사전에 99% 무수 톨루엔(알드리치) 800 ml에 용해시켰다. 환류하에 80℃에서 30분 동안 가열하고 기계적으로 교반하여 투명한 점성 PMMA/톨루엔 현탁액을 수득하였다.

[0050] PMMA/톨루엔 용액 30.05 그램에 LTA 4A(사전에 진공하에 450℃에서 활성화시킴) 1.90 그램을 첨가하여 제조한 PMMA-비관능화 조성물을 단순한 기계적 교반에 의해서 사전 분산시킨 후에, 소위 3롤 밀 혼합기를 사용해서 균일하게 만들었다. 모든 작업은 글러브 박스에서 수행하였다.

[0051] 글러브 박스에서, 복합체를 2.54 x 6.00 x 0.015 cm 유리 기판상에 부착시켜서 유리 대 유리 구조물을 만들고 50℃에서 10 분 동안 온화하게 가열하여 필름을 강화시킨 후에, 커버 유리를 부착하고 유리 대 유리 샘플을 진공하에 80℃에서 6 시간 동안 시스템의 중량이 일정해질 때까지 건조시켰다.

[0052] 유사하게 각각 하기 a) 내지 c)를 사용하여 표면 개질된 나노제올라이트를 함유하는 조성물을 제조하였다:

[0053] a) PMMA-POD 조성물: PMMA/톨루엔 용액 31.32 그램중의 LTA-4A POD(240℃에서 열 처리를 통해 사전에 활성화시킴) 1.91 그램;

[0054] b) PMMA-OD 조성물: PMMA/톨루엔 용액 31.50 그램중의 LTA-4A OD(170℃에서 열 처리를 통해 사전에 활성화시킴) 1.90 그램; 또는

[0055] c) PMMA-MCR 조성물: PMMA/톨루엔 용액 29.9 그램중의 LTA-4A MCR(180℃에서 열 처리를 통해 사전에 활성화시킴) 1.79 그램.

[0056] 이와 같은 조성물을 사용한 유리 대 유리 구조물을 PMMA-비관능화 조성물에 대해 설명한 것과 같은 절차에 따라 제조하였다.

[0057] 하기 표 1에는 비교된 샘플들에서 동일한 침투 전선을 갖기까지 소요되는 상대 시간을 보고하였다(85℃ 및 85% 상대 습도).

[0058] **실시예 3**

[0059] 진공하에 240℃에서 열 처리를 통해 사전에 활성화시킨 LTA 4A-POD 1.50 그램을 점도가 300-500 cPa s이고 Tg가 54℃인 에포-테크 OG-603 수지(단일 성분 아크릴 수지) 28.00 그램에 첨가하였다. 상기 조성물 아크릴-POD를 단순한 기계적인 교반에 의해 미리 분산시킨 후에, 소위 3롤 밀 혼합기를 사용해서 균일하게 만들었다. 앞서 말한 모든 작업은 글러브 박스에서 수행하였다.

[0060] 제2의 조성물 (아크릴-MCR)을, LTA-4A MCR 1.05 그램과 수지 20.03 그램을 사용해서 전술한 절차와 유사하게 제조하였다.

[0061] 수분으로부터 보호된 대기하에서 유용한 물질 0.49 그램을 (2.54 x 6.00)㎠의 표면상에 부착시킨 후에 자외선 경화(10초, 100mW/㎠, λ=250-400 nm)시킴으로써 유리 대 유리 구조물(각 조성물에 대하여 하나씩)을 제조하였다.

[0062] 85℃ 및 85% 상대 습도에서 샘플의 노출 조건하에서 H_2O의 반응속도학적 침투도를 평가하였으며, 하기 표 2에는 비교된 샘플들에서 동일한 침투 전선을 갖기까지 소요되는 상대 시간을 보고하였다.

[0063] **실시예 4**

[0064] 진공하에 450℃에서 열 처리를 통해 활성화시킨 LTA 4A 0.42 그램을 에포픽스(Epofix) 베이스 1.60 그램, 에포픽스 경화제(시판되는 2성분 DGEBA 에폭시 수지) 0.07 그램 및 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란(ABCR) 0.1 그램의 혼합물에 첨가하였다. 상기 조성물(저온 경화 에폭시-비관능화)을 단순한 기계적 교반에 의해서 미리 분산시킨 후에 소위 3롤 밀 혼합기를 사용해서 균일하게 만들었다. 모든 작업은 글러브 박스에서 수행하였다.

[0065] 유사하게, GTO(진공하에 175℃에서 열 처리를 통해 사전에 활성화시킴) 0.42 그램을 에포픽스 베이스 1.60 그램, 에포픽스 경화제 0.07 그램 및 ABCR 0.1 그램의 혼합물에 첨가함으로써 제2의 조성물(저온 경화 수지-GTO)을 제조하였다.

[0066] 마지막으로, 동일한 절차를 사용하되, POD(진공하에 240℃에서 열 처리를 통해 사전에 활성화시킴) 0.42 그램을 에포픽스 베이스 1.60 그램, 에포픽스 경화제 0.07 그램 및 ABCR 0.1 그램의 혼합물에 첨가함으로써 제3의 조성물(저온 경화 수지-POD)을 수득하였다.

[0067] 각 조성물에 대하여 유리 대 유리 구조물을 만들기 위해서, 글러브 박스에서 당해 접착제를 2.54 x 6.00 x 0.015 cm 유리 기판상에 부착시키고 또 다른 유리 슬라이드로 덮었다. 수지를 80℃에서 1 시간 동안 경화시켰다.

[0068] 85℃ 및 85% 상대 습도에서 샘플의 노출 조건하에서 H_2O의 반응속도학적 침투도를 평가하였으며, 하기 표 2에는 비교된 샘플들에서 동일한 침투 전선을 갖기까지 소요되는 상대 시간을 보고하였다.

표 1

[0069]

중합체	나노제올라이트 관능화	중량/중량%	동일한 침투 전선을 갖기까지 소요되는 시간	나노제올라이트 분산도
PMMA	비관능화	20%	0.55	12%
PMMA	POD	20%	0.57	13%
PMMA	OD	20%	0.70	10%
PMMA	MCR	20%	1.00	10%

표 2

수지	나노제올라이트 관능화	중량/중량%	동일한 침투 전선을 갖기까지 소요되는 시간
아크릴	POD	5%	0.75
아크릴	MCR	5%	1.00
DGEBA - 에폭시	비관능화	20%	0.81
DGEBA - 에폭시	POD	20%	1.00
저온 경화 에폭시	비관능화	20%	0.68
저온 경화 에폭시	POD	20%	0.95
저온 경화 에폭시	GTO	20%	1.00

[0070]

도면

도면1

