



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0005253
(43) 공개일자 2017년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/314 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0096 (2013.01)
H01L 21/02263 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0094352
(22) 출원일자 2015년07월01일
심사청구일자 2015년07월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
주병권
서울특별시 종로구 평창10길 7-2 (평창동)
송은호
서울특별시 도봉구 해등로 231 2동 311호 (쌍문동, 한양2차아파트)
(74) 대리인
김등용, 김홍석

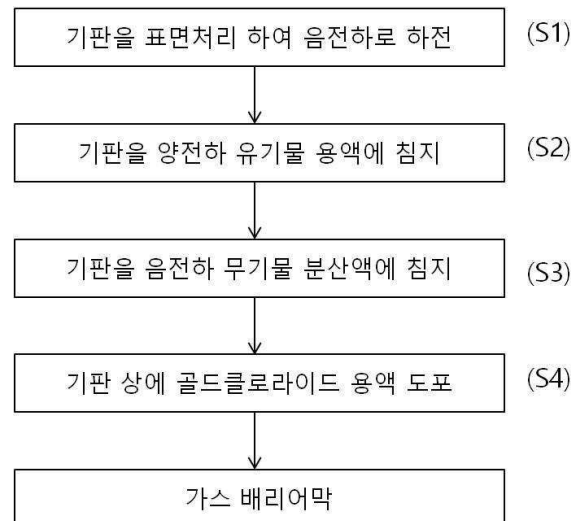
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 투습방지 특성이 우수한 플렉시블 가스 배리어 막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플렉시블 가스 배리어 막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 플렉시블 가스 배리어 막에 관한 것이다. 본 발명은, 기관의 표면을 개질하여 음전하를 띠도록 하는 제1 단계, 기관을 양전하 띠는 제1 용액에 침지하는 제2 단계 및 기관을 음전하 띠는 제2 용액에 침지하는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있고, 대면적 공정 적용이 가능하고, 친환경적이며, 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 얻을 수 있는 가스 배리어 막을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02403 (2013.01)

H01L 21/02554 (2013.01)

H01L 21/3145 (2013.01)

(72) 발명자

강병현

서울 종로구 충신동 5-59번지

김탄영

서울특별시 노원구 한글비석로8길 41 601동 903호
(중계동, 주공6단지아파트)

박설아

서울특별시 구로구 부일로9길 127 117동 101호 (온수동, 온수힐스테이트아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037394

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합기술산업핵심기술개발사업(나노융합)

연구과제명 [RCMS]고휘도 장수명 전계방출 나노소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)효성

연구기간 2014.04.01 ~ 2015.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

가스 배리어 막 표면의 공극에 형성되어 상기 공극을 통한 수분침투를 막는 귀금속 산화물 층;을 포함하는 가스 배리어 막의 제조방법으로서,

기판의 표면을 개질하여 음전하를 띠도록 하는 제1 단계;

상기 기판을, 양전하 띠는 제1 용액에 침지하는 제2 단계; 및

상기 기판을, 음전하 띠는 제2 용액에 침지하는 제3 단계를 포함하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 귀금속 산화물 층은 Au_2O_3 를 포함하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 단계는, 상기 기판을 UV 오존램프에 노출시키거나 산소플라즈마로 처리하여 수행되는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기판으로는, 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 아크릴레이트계 수지(acrylate resin), 폴리에스테르계 수지(polyester), 스티렌계 수지(styrene resin), 투명 불소수지(transparent teflon resin), 폴리이미드계 수지(polyimide resin), 폴리아미드계 수지(polyamide resin), 폴리에테르이미드계 수지(polyesterimide resin), 셀룰로스아실레이트계 수지(cellulose acylate resin), 폴리우레탄수지(polyurethane), 폴리에테르에테르케톤 수지(polyetherether keton resin), 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 폴리올레핀 수지(poliolefin resin), 폴리알릴레이트 수지(polyarylate resin), 폴리에테르술폰 수지(polyethersulfone), 폴리술폰 수지(polysulfone), 시클로올레핀코폴리머(cycloolefin resin) 및 폴리에틸린(polyethylene resin)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 용액은, 유기물질을 탈이온수에 균일하게 분산하여 제조된 유기물 용액인, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유기물 용액의 농도는 0.1 wt% ~ 10 wt% 인, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 유기물질로는, 폴리에틸렌이민(polyethylenimine), 폴리다이알리디메틸암모늄염(poly(diallyldimethylammonium chloride))(PDDA) 및 폴리아크릴아미드(polyacrylamide)(PAA)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제2 용액은, 나노 무기물질을 탈이온수에 균일하게 분산하여 제조된 무기물 분산액인, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 나노 무기물질은 판상 형태를 가지는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 나노 무기물질은 표면에 실란올, 히드록시기 및 카르복실로 이루어지는 그룹에서 선택된 1 종 이상의 기능기를 가지는 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 제2 용액의 농도는 0.1 wt% ~ 1 wt% 인, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 나노 무기물질로는 나노클레이 (montmorillonite, MMT), 산화그래핀(graphene oxide) 및 보론나이트라이드(boron nitride)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 무기물 분산액은, 판상 형태의 나노 무기물질 층간 결합을 형성하는 층간 결합물질을 더 포함하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 층간 결합물질로는 폴리비닐알콜(PVA)을 사용하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 제3 단계 다음에, 상기 기판 상에 $AuCl_3$ 처리를 하는 제4 단계;를 더 포함하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 제4 단계는, 기판 상에 $AuCl_3$ 를 포함하는 용액을 도포하여 수행되는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계 직후에는 각각 상기 기판을 세척하는 단계를 더 포함하는, 가스 배리어 막의 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 가스 배리어 막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플렉시블 가스 배리어 막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 플렉시블 가스 배리어 막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 투습 방지 특성이 우수한 플렉시블 가스 배리어 막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 플렉시블 가스 배리어 막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양전지, 유기 발광 디바이스(organic light-emitting devices; OLED) 등의 소자는 일반적으로 플라스틱 기판 상에 제조된다. 상기 기판 상의 소자는 산소와 수분에 노출될 경우 급속히 분해되므로 플라스틱 기판을 통해 산소 및 수분이 쉽게 투과될 경우, 소자의 수명이 크게 감소될 수 있다. 이에, 관련 소자 또는 구성 재료들

이 산소나 수분에 분해되는 것을 방지하기 위해 기판을 통한 산소와 수분의 투과를 감소 또는 제거할 필요성이 있으며, 이와 같은 필요성은 산소와 수분에 민감한 의약품, 식음료 분야에서도 동일하게 적용된다.

[0003] 수많은 기체 및 수분 차단막 물질들이 개발되었으며, 기체 및 수분 차단막의 특성을 향상시키기 위해 Al_2O_3 /polyacrylate, SiON/silicone and SiN/parylene과 같이 유기물과 무기물을 플라스틱 기판 위에 적층하는 방법이 개발되었다. 하지만 소자 상에 여러 층을 적층 하는 방법은 근본적으로 진공 공정을 요구하기 때문에 고비용의 제작 공정이 따르며, 무기물질을 사용하는 경우 기판의 기계적 특성을 감소시키게 되는 등, 결과적으로 제조되는 필름 및 기판은 여전히 열과 습도, 산소 등의 환경 요소에 취약한 특성을 보이는 문제가 있다.

[0004] 이에 비진공 용액 공정을 이용하면서도 수분투과를 효율적으로 방지할 수 있는 봉지막을 제조할 수 있는 기술에 대한 요구가 증대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허공보 제10-2015-0040406호 (2015. 04. 15)

(특허문헌 0002) 2. 한국공개특허공보 제10-2012-0027433호 (2012. 03. 21)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 비진공 용액 공정을 이용하여 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있고, 대면적 공정 적용이 가능하고, 친환경적이며, 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 얻을 수 있는 가스 배리어 막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 가스 배리어 막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, 가스 배리어 막 표면의 공극에 형성되어 공극을 통한 수분 침투를 막는 귀금속 산화물 층을 포함하는 가스 배리어 막의 제조방법으로서, 기판의 표면을 개질하여 음전하를 띠도록 하는 제1 단계, 기판을 양전하 띠는 제1 용액에 침지하는 제2 단계 및 기판을 음전하 띠는 제2 용액에 침지하는 제3 단계를 포함하는 가스 배리어 막의 제조방법일 수 있다.

[0008] 귀금속 산화물 층은 Au_2O_3 를 포함할 수 있다.

[0009] 제1 단계는, 기판을 UV 오존램프에 노출시키거나 산소플라즈마로 처리하여 수행될 수 있다.

[0010] 기판으로는, 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 아크릴레이트계 수지(acrylate resin), 폴리에스테르계 수지(polyester), 스티렌계 수지(styrene resin), 투명 불소수지(transparent teflon resin), 폴리이미드계 수지(polyimide resin), 폴리아미드계 수지(polyamide resin), 폴리에테르이미드계 수지(polyesterimide resin), 셀룰로스아실레이트계 수지(cellulose acylate resin), 폴리우레탄수지(polyurethane), 폴리에테르에테르케톤 수지(polyetherether keton resin), 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 폴리올레핀 수지(poluolefin resin), 폴리알릴레이트 수지(polyarylate resin), 폴리에테르술폰 수지(polyethersulfone), 폴리술폰 수지(polysulfone), 시클로올레핀코폴리머(cycloolefin resin) 및 폴리에틸렌(polyethylene resin)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0011] 제1 용액으로는 유기물질을 탈이온수에 균일하게 분산하여 제조된 유기물 용액을 사용할 수 있으며, 유기물 용액의 농도는 0.1 wt%~10 wt% 일 수 있다.

[0012] 유기물질로는 폴리에틸렌이민(polyethylenimine), 폴리다이알리디메틸암모늄(poly(diallyldimethylammonium chloride))(PDAA) 및 폴리아크릴아미드(polyacrylamide)(PAA)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용

할 수 있다.

[0013] 제2 용액으로는 나노 무기물질을 탈이온수에 균일하게 분산하여 제조된 무기물 분산액을 사용할 수 있다.

[0014] 나노 무기물질은 판상 형태를 가질 수 있다.

[0015] 나노 무기물질은 표면에 실란올, 히드록실 및 카르복실로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 기능기를 가질 수 있다.

[0016] 제2 용액의 농도는 0.1 wt% ~ 1 wt% 일 수 있다.

[0017] 나노 무기물질로는 나노클레이 (montmorillonite, MMT), 산화그래핀(graphene oxide) 및 보론나이트라이드(boron nitride)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0018] 무기물 분산액은, 판상 형태의 나노 무기물질 층간 결합을 형성하는 층간 결합물질을 더 포함할 수 있으며, 이러한 층간 결합물질로는 폴리비닐알콜(PVA)을 사용할 수 있다.

[0019] 본 측면은, 제3 단계 다음에, 기관 상에 AuCl_3 처리를 하는 제4 단계를 더 포함할 수 있다.

[0020] 제4 단계는 기관 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 도포하여 수행될 수 있다.

[0021] 본 측면은, 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계 직후에 각각 기관을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면은, 앞 측면의 제조방법에 따라 제조된 가스 배리어 막일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 비진공 용액 공정을 이용하여 외부로부터 유입되는 산소와 수분 등을 효과적으로 차단할 수 있고, 대면적 공정 적용이 가능하고, 친환경적이며, 양산 적용에 용이하여 경제적인 효과를 얻을 수 있는 가스 배리어 막을 구현할 수 있다.

[0024] 본 발명에 의하면, 표면의 소수성이 향상되고, 투습 방지 특성이 우수한 가스 배리어 막을 구현할 수 있다.

[0025] 본 발명에 의하면, 진공 공정이 아닌 상압 용액 공정을 사용하기 때문에 단순하고 안전하고 효율적이며 큰 스케일의 플렉시블 전자소자에 적용할 수 있다.

[0026] 본 발명에 의하면, 비진공 공정을 사용하기 때문에 진공 공정에 비하여 공정시간을 단축할 수 있다.

[0027] 본 발명에 의하면, 유연한 물질만을 이용하여 다층 구조의 가스 배리어 막을 형성하므로 기존 딱딱한 무기물을 사용했던 경우와 비교하여 가스 배리어 막이 더 유연하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 가스 배리어 막의 제조 공정을 나타내는 공정도이다.

도 2는 본 발명의 일 측면에 따라 AuCl_3 처리 전(a)과 AuCl_3 처리 후(b)의 가스 배리어 막의 구조를 나타내는 모식도이다

도 3은 도 2의 (b)를 위에서 바라본 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 가스 배리어 막의 단면에 대한 SEM((a), (b)), TEM ((c), (d)) 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 가스 배리어 막에 대한 SEM-EDX 분석 결과를 나타내는 사진이다 ((a)(c): AuCl_3 처리 전, (b)(d): AuCl_3 처리).

도 6은 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 가스 배리어 막의 AFM 분석 결과를 나타낸 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 가스 배리어 막에 대한 수분투과율 및 접착각 시험 결과(a), 광투과도 시험 결과(b, c)를 나타내는 그림이다.

도 8은 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 가스 배리어 막에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.
- [0030] 본 발명은, 투습 방지 특성이 우수한 플렉시블 가스 배리어 막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 플렉시블 가스 배리어 막에 관한 것이다.
- [0031] 도 1에는 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 가스 배리어 막의 제조 공정을 나타내었다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 측면은, 가스 배리어 막 표면의 공극에 형성되어 공극을 통한 수분침투를 막는 귀금속 산화물 층을 포함하는 가스 배리어 막의 제조방법으로서, 기관의 표면을 개질하여 음전하를 띠도록 하는 제1 단계(S1), 기관을 양전하 띠는 제1 용액에 침지하는 제2 단계(S2) 및 기관을 음전하 띠는 제2 용액에 침지하는 제3 단계(S3)를 포함하는 가스 배리어 막의 제조방법일 수 있다.
- [0033] 본 측면은, 용액 공정을 통하여 가스 배리어 막을 제조하는 경우 표면에 형성된 공극을 통하여 수분이 침투하는 문제점을 해결하기 위한 것으로, 표면의 공극에 귀금속 산화물을 형성함으로써 이 귀금속 산화물이 수분 침투의 경로가 되는 공극을 메우는 공정에 관한 것이다.
- [0034] 귀금속은 일반적으로 에너지 관점에서 보면 안정한 상태이기 때문에 표면의 공극을 메우는데 있어 귀금속 산화물을 이용하는 것이 효율적이다. 이러한 귀금속 산화물로는 예를 들어 Au_2O_3 를 사용할 수 있다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니며 일반적으로 알려진 귀금속의 산화물도 사용할 수 있다.
- [0035] 먼저, 기관의 표면을 개질하여 음전하를 띠도록 할 수 있다(제1 단계)(S1).
- [0036] 기관으로는 플렉시블 기관을 사용할 수 있다. 구체적으로는 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate), 아크릴레이트계 수지(acrylate resin), 폴리에스테르계 수지(polyester), 스티렌계 수지(styrene resin), 투명 불소 수지(transparent teflon resin), 폴리이미드계 수지(polyimide resin), 폴리아미드계 수지(polyamide resin), 폴리에테르이미드계 수지(polyesterimide resin), 셀룰로스아실레이트계 수지(cellulose acylate resin), 폴리우레탄수지(polyurethane), 폴리에테르에테르케톤 수지(polyetherether keton resin), 폴리카보네이트 수지(polycarbonate resin), 폴리올레핀 수지(poluolefin resin), 폴리알릴레이트 수지(polyarylate resin), 폴리에테르술폰 수지(polyethersulfone), 폴리술폰 수지(polysulfone), 시클로올레핀 코폴리머(cycloolefin resin), 폴리에틸렌(polyethylene resin) 등을 또는 이들의 조합을 유연 재질을 기관으로 사용할 수 있다.
- [0037] 기관에 UV 오존램프를 조사하거나 산소 플라즈마로 처리하여 기관 표면이 음전하를 띠도록 할 수 있다.
- [0038] 표면 개질 공정을 거친 후에는 기관을 탈이온수(DI water)로 세척하여 이물질 등을 제거할 수 있다.
- [0039] 다음으로, 기관을 양전하 띠는 제1 용액에 침지할 수 있다(제2 단계)(S2).
- [0040] 음전하를 띠는 기관을 양전하를 띠는 제1 용액에 침지함으로써 양전하를 띠는 물질이 기관의 표면에 전기적 인력에 의하여 결합하도록 할 수 있다. 본 발명에서는 기관을 용액에 단순히 침지함으로써 행할 수 있기 때문에 공정이 매우 간단하고 시간도 적게 소요되며 효율이 우수하다.
- [0041] 침지 시간은 양전하 띠는 물질이 기관의 표면에 충분히 결합되도록 할 수 있다. 예를 들면 약 10분 동안 침지한 후 꺼낼 수 있다.

- [0042] 제1 용액으로는 유기물질을 탈이온수에 균일하게 분산하여 제조된 유기물 용액을 사용할 수 있다. 유기물질이 탈이온수에 용해되어 양전하를 띠게 되며, 이러한 유기물질이 음전하를 띠는 기관의 표면에 결합하여 유기물질 층을 형성할 수 있다.
- [0043] 유기물 용액의 농도는 0.1 wt% ~ 10 wt% 일 수 있다. 농도가 상기 범위의 하한보다 작으면 유기층의 표면 커버리지가 작아져 기관 전 범위에서 유기층이 형성 되지 않는 문제점이 있을 수 있고, 상기 범위의 상한보다 크면 지나치게 많은 양의 유기 물질이 표면에 달라붙어 다음 무기물 용액 침지 공정에서 잉여 유기 물질이 무기물 용액에 녹아 들어가 무기물의 분산을 깨버리는 문제점이 있을 수 있다.
- [0044] 용액의 pH 를 조절하여 형성되는 층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0045] 유기물질로는 폴리에틸렌아민 (polyethylenimine), 폴리다이알리디메틸암모늄 (poly(diallyldimethylammonium chloride))(PDDA), 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide) (PAA) 로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 침지 공정을 거친 후에는 기관을 탈이온수(DI water)로 세척하여 잔류 용액이나 이물질 등을 제거할 수 있다.
- [0047] 여기에서는, 침지 공정을 기재하였지만, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니고, 다른 용액 공정, 가령 스프레이, 스핀 코팅, 드랍 캐스팅 등의 공정도 사용할 수 있다.
- [0048] 본 공정을 거치면 기관 위에 양전하를 띠는 유기물질 층이 형성될 수 있다.
- [0049] 다음으로, 기관을 음전하 띠는 제2 용액에 침지할 수 있다(제3 단계)(S3).
- [0050] 앞에서 얻은 기관에는 양전하를 띠는 유기물질 층이 형성되어 있는데, 이를 음전하를 띠는 제2 용액에 침지하면 음전하를 띠는 분산물질이 유기물질 층 상에 정전기적 인력에 의하여 결합되어 분산물질 층을 형성할 수 있다. 이러한 과정은 자가조립(self assembly) 공정을 통하여 이루어진다.
- [0051] 침지시간은 1분 ~ 20 분일 수 있다. 침지시간이 상기 범위의 하한보다 짧으면 자가 조립이 충분히 일어나지 않을 수 있고, 침지시간이 상기 범위의 상한보다 길면 생산성이 저하될 수 있다.
- [0052] 제2 용액으로는 나노 무기물질을 탈이온수에 균일하게 분산 또는 용해하여 제조된 무기물 분산액을 사용할 수 있다.
- [0053] 나노 무기물질로는 나노클레이 (montmorillonite, MMT), 산화그래핀(graphene oxide) 및 보론나이트라이드(boron nitride)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0054] 이중 투명하고 물에 쉽게 분산되는 나노클레이(montmorillonite, MMT)를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 나노클레이의 표면에는 실란올(Si-O-H) 기능기를 가지고 있다.
- [0055] 나노 무기물질은 판상 형태(2차원 구조)일 수 있다. 판상의 구조인 경우 층상 구조를 형성하기 쉽다.
- [0056] 나노 무기물질은 표면에 실란올(Si-O-H), 히드록실, 카르복실 등의 기능기를 가질 수 있다.
- [0057] 제2 용액의 농도는 0.1 wt% ~ 1 wt% 일 수 있다. 상기 범위의 하한보다 농도가 옅은 경우에는 무기물질이 기관 전 범위를 커버하지 못하는 문제점이 있고, 상기 범위의 하한보다 농도가 짙은 경우에는 무기물질 용액 내 응집 현상이 발생하여 균일하게 분산된 용액을 제조할 수 없다는 점과 무기물질의 응집으로 인하여 막의 광 투과도가 저하되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0058] 무기물 분산액은, 판상 형태의 나노 무기물질 층간 결합을 형성하는 층간 결합물질을 더 포함할 수 있으며, 이러한 층간 결합물질로는 폴리비닐알콜(PVA)을 사용할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 판상 구조의 나노클레이(montmorillonite, MMT)가 탈이온수에 분산된 분산액에, PVA 를 투입하면, 나노클레이 판과 나노클레이 판 사이에 PVA 가 존재하는 (MMT/PVA/MMT/PVA...) 구조의 층상 구조를 형성할 수 있다. 즉 무기물/유기물/무기물...구조의 다층 구조가 형성될 수 있다.
- [0060] 분산액의 pH 를 조절하여 층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0061] 침지 후에는 기관을 탈이온수로 세척하여 이물질 등을 제거할 수 있다.

- [0062] 여기에서는, 침지 공정을 기재하였지만 이에 한정되는 것은 아니고, 다른 용액 공정, 가령 스프레이, 스펀 코팅, 드랍 캐스팅(drop casting) 등의 공정도 사용할 수 있다.
- [0063] 본 공정을 거치면 기관 위에 형성된 유기물질 층 위에 무기물질 층이 형성될 수 있다.
- [0064] 제2 단계 및 제3 단계의 침지 공정은 수회 반복할 수 있다.
- [0065] 다음으로, 기관 상에 AuCl_3 처리를 할 수 있다(제4 단계)(S4).
- [0066] 제2 및 제3 공정을 거친 후에는 가스 배리어 막의 표면에는 무기물질 층이 형성될 수 있다. 예를 들면 판상 구조의 MMT 미소판(platelet)이 자가 조립 공정에 의해 층을 이루고 있을 수 있으며, 인접한 MMT 미소판 사이에는 미소한 틈이 존재하고, MMT 미소판의 표면에는 실란올이라는 기능기가 존재하여 친수성을 띤다. 이로 인하여 제 3 단계까지 거쳐 제조된 박막은 수분투과성이 있을 수 있다(도 2의 (a) 참조).
- [0067] 제4 단계는, 박막의 표면을 AuCl_3 로 처리하여 상기 문제점을 해결하고자 한 것이다. 즉 박막의 표면에 존재하는 실란올 등의 기능기와 AuCl_3 를 반응시킴으로써 표면 에너지를 감소시키고 또한 반응 생성물(Au_2O_3) 로 하여금 MMT 미소판(platelet) 사이의 틈을 메워 수분 투과도(투습성)를 줄일 수 있다.
- [0068] 제4 단계를 거친 박막의 구조는 도 2의 (b) 구조를 가질 수 있다. 즉 MMT 미소판(platelet)(10)의 표면에 존재하는 기능기(40) 과 AuCl_3 가 반응하여 Au_2O_3 (30)를 형성된다. 상기 기능기(40)는 미소판의 모서리 부분, 즉 MMT 미소판과 MMT 미소판(10) 간의 틈새 부분에 존재하는데, 기능기가 AuCl_3 와 반응하여 생성된 Au_2O_3 가 미소판 간의 틈을 메우게 되어 수분침투를 방지할 수 있고, 또한 기능기가 감소하여 표면에너지가 감소하여 표면이 다소 소수성으로 변환될 수 있기에 수분침투 방지 효과가 더욱 증진될 수 있다.
- [0069] 박막의 내부에는 MMT 미소판(10)과 유기물질(20)이 교대로 적층되어 있고, 표면에는 MMT 미소판으로 이루어진 층이 형성되어 있으며, MMT 미소판 간의 틈 부위에 Au_2O_3 가 형성되어 틈을 메우고 있는 구조를 가진다.
- [0070] 제4 단계는 기관 상에 AuCl_3 를 포함하는 용액을 도포하여 수행될 수 있다. 하지만, 이에 한정되는 것은 아니고 AuCl_3 를 MMT 표면에 존재하는 기능기와 반응시킬 수 있다면 특별한 제한이 없다.
- [0071] 본 발명의 다른 측면은, 앞 측면의 제조방법에 따라 제조된 가스 배리어 막일 수 있다.
- [0072] 도 2에는 본 발명에 따라 제조된 가스 배리어 막의 구조에 대한 모식도를 나타내었다. 도 2를 참조하면, 미처리 시료(a)와 AuCl_3 처리 시료(b)의 구조적 차이점을 나타내고 있다.
- [0073] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 자세하게 설명한다.
- [0074] <실시예>
- [0075] Na^+ -MMT (Southern Clay Products 사로부터 구매)을 음이온 물질(anionic material)(DI water 내에서 음전하 띤 분산물을 형성)로 사용하였다. 150 ml 의 탈이온수(DI water) 내 1 wt% 의 MMT 혼합물을 24 시간 동안 교반하여 MMT를 균일하게 분산시켰다. 조대 침전 MMT 미소판(platelet)을 작은 MMT 미소판(platelet)로부터 분리함으로써 수평적 수분침투 경로를 극대화시키고자, 균일하게 분산된 MMT 용액을 83 s^{-1} 속도로 1 시간 동안 원심 분리 하였다.
- [0076] 1차 원심분리 후, 조대 침전 MMT 입자들을 분리하여 다시 150 ml 탈이온수(DI water)에 분산시켰다. 이 침전 MMT 용액을 24 시간 동안 교반하여 MMT 입자들을 균일하게 분산시켰다.
- [0077] 잘 분산된 조대 MMT 입자들(1차 원심분리 후 침전된 MMT 입자들) 용액을 28 s^{-1} 속도로 15 분 동안 원심 분리를

실시하여 응집되지 않은(unaggregated) MMT 입자들을 추출하였다.

[0078] 2차 원심분리 결과, 침전 MMT 용액 내에 부유하는 MMT 입자들을 분리한 후 이 용액을 24시간 동안 교반하였다.

[0079] 탈이온수 내 0.5 wt% 의 PVA (Mw=30,000 ~ 70,000, 87% ~ 90% hydrolyzed, Sigma-Aldrich 에서 구입) 용액을 준비하였다.

[0080] 전에 준비한 MMT 용액(2차 원심분리 후 최종 결과물)과 PVA 용액을 부피비로 4:1 로 혼합하고 24 시간 동안 교반하여 MMT 층들 사이에 PVA 가 흡착되도록 하였다. MMT(PVA) 용액의 pH는 1 M HCl 용액을 투입하여 3 으로 맞추었다.

[0081] PDDA (Mw=200,000 ~ 350,000, 20 wt% H₂O, Sigma-Aldrich 에서 구입)를 양이온 물질(DI water 내에서 양전하를 띠는 물질)로 사용하였다. 탈이온수 내 PDDA (2 wt%) 를 24 시간 동안 교반하고, 1 M NaOH 용액을 투입함으로써 PDDA 용액의 pH 를 10 으로 맞추었다.

[0082] 세척된 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN, 두께 125 μ m, DuPont Teijin 에서 구입) 기판을 20 분 동안 UV 오존 램프에 노출하여 PEN 표면이 음전하를 띠도록 하였다.

[0083] 기판을, 미리 준비한 PDDA 와 MMT(PVA) 에 각각 10 분 동안 교대로 침지하였다. 각 침지 후에는 기판을 순수 탈이온수로 3회 세척하여, MMT(PVA)-PDDA multilayer (MPPM) 필름을 얻었다.

[0084] 이러한 공정을 10회 반복하였다.

[0085] MPPM 필름 중 하나를 AuCl₃ (Mw=303.33, Sigma-Aldrich 에서 구입)로 처리하였다. AuCl₃ 용액(0.1 wt%) in 니트로메탄(nitromethane)을 MPPM 필름 상에 1 분 동안 drop-cast 하였다. 잔류 AuCl₃ 용액은 에어건으로 불어 제거하였다.

[0086] 제조된 가스 배리어 필름을 핫플레이트 위 120 $^{\circ}$ C 에서 60 분 동안 건조하였다.

[0087] < Ca-테스트 >

[0088] 가스 배리어 막의 특성은 전기적 칼슘 테스트(electrical Ca-test)를 통하여 수분투과율(water vapor transmission rate) 측정을 통하여 평가할 수 있다. 가스 배리어 막을 통과한 수증기의 양은 칼슘 센서로 측정된다. 칼슘은 수증기와 반응하여 산화칼슘을 형성한다. 칼슘의 산화 정도를 저항측정 장치를 이용하여 모니터링한다. 여기서는 5 mV 의 일정 전압을 칼슘 센서에 인가하고 칼슘의 산화 정도를 모니터링 하였다.

[0089] 테스트 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7을 참조하면, 그래프가 급격히 감소하면 수분이 더 많이 투과했음을 의미한다.

[0090] 수분투과율을 계산하는 공식은 아래와 같다.

$$WVTR = \delta \frac{2M[H_2O]}{M[Ca]} \left(1 - \frac{R_i}{R}\right) h_i \frac{24hrs}{t}$$

[0091]

[0092] 여기서, δ 는 칼슘의 밀도, M[X] 는 X 물질의 몰랄 질량, R는 시간 t 가 지난 후 칼슘의 저항, R_i는 초기 칼슘 저항, h_i는 초기 칼슘 높이이다.

[0093] 상기 공식을 통하여 수분투과율을 측정한 결과, 미처리 MPPM 막의 경우 수분투과율이 2.0×10^{-2} g/m²/day 이고, AuCl₃ 처리 MPPM 막의 경우 수분투과율이 3.2×10^{-3} g/m²/day 이었다. AuCl₃ 처리하면 처리하지 않은 경우에 비하여 수분투과율이 10분의 1 정도로 감소되었음을 확인할 수 있다.

[0094] 이러한 결과로부터 수분투과는 미처리 MPPM 막에서 MMT 미소판 사이의 공극을 통하여 쉽게 이루어짐을 확인할 수 있다. 반면에 AuCl₃ 처리 MPPM 막에서는 수분침투가 현저하게 억제되는데, 이는 MMT 표면의 실란올 기능기와 AuCl₃ 간의 반응에 의하여 형성된 Au₂O₃ 에 기인한다. 형성된 Au₂O₃는 인접한 MMT 미소판을 결합시킨다. 왜냐하면

하나의 Au^{3+} 이온은 다수의 기능기와 반응할 수 있기 때문이다. 이를 '브리징 효과(bridging effect)'라 한다. 이러한 브리징 효과로 인하여 MMT 미소판 사이의 공극이 채워지기 때문에 수분 침투가 방지된다.

[0095] 또한 브리징 효과로 인하여 표면은 소수성으로 약간 개질된다. 이는 접촉각 측정 결과에서 확인할 수 있다.

[0096] <SEM-EDX 분석>

[0097] MPPM 필름 상에 Au_2O_3 가 형성되는지를 확인하기 위하여 SEM-EDX 를 사용하여 원소 조성비를 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5를 참조하면, O 와 Au 피크 강도가 증가하였는데 이는 Au_2O_3 가 형성되었음을 가리킨다. EDX 스펙트럼에서, Si 피크의 위치와 비슷하여 비록 Au 피크가 구별되지는 않지만, 도 5의 (b)의 O 피크 강도가 도 5의 (a)와 비교하여 급격하게 증가하였는데, 이는 산화물이 형성되었음을 가리킨다. 도 5의 (c)(d)를 참조하면, 그래놀 형상의 Au_2O_3 가 MMT 미소판(platelet) 표면에 국부적으로 형성되었고, 입계(grain boundary)의 개수가 감소하였음을 확인할 수 있다.

[0098] 이로부터 Au_2O_3 는 층상구조 전체에 걸쳐 균일하게 형성되기 보다는 클레이 미소판(clay platelet) 상에 국부적으로 형성된다는 것을 확인할 수 있다. 국부적으로 형성된 Au_2O_3 는 MMP 미소판의 모서리에 존재하는 실란을 기능기와 반응함으로써 MMT 미소판들 사이의 공극(틈)을 효과적으로 메울 수 있다. 이러한 이유로 부분적으로 형성된 그래놀 Au_2O_3 는 MPPM 필름에서 공극을 통한 수분침투를 방지할 수 있다.

[0099] <XPS 분석>

[0100] 단색광(monochromatic) Al X-ray 소스(1486.6 eV)가 장착된 PHI X-tool 시스템을 이용하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 신호를 기록하였다. X-ray 빔의 직경은 106.2 μm 이다. 미처리 MPPM 막 및 $AuCl_3$ 처리 MPPM 막을 분석하여 산화물의 결합구조를 확인하고자 하였다. 특히 O 1s 와 Au 4f 결합에너지를 분석하였다.

[0101] Au_2O_3 와 MMT 간의 결합구조를 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. 모든 C 1s 결합에너지는 284.6 eV로 고정된다. 산화물 그룹의 결합 구조는 O 1s 결합에너지 분석에 의하여 규명하였다. 도 8 의 (a), (b)는 각 샘플의 O 1s 결합에너지를 나타낸다. $AuCl_3$ 처리 MPPM 필름의 경우 539.5 eV 의 증가된 강도를 나타내었으며, 이는 Au_2O_3 의 형성과 연관된다. 도 8의 (b)에는 물 분자 속 산소를 나타내는 533 eV 피크의 강도가, 미처리 필름의 피크 강도와 비교하여 감소하였다. 이는 MMT 표면의 기능기들이 수분을 잡아 당긴다는 점으로 설명할 수 있다. MMT 표면이 $AuCl_3$ 로 처리되었을 때, 그러나 기능기 그룹들은 $AuCl_3$ 와 반응하여 Au_2O_3 를 형성한다.

[0102] 요컨대, O 1s 피크 분석 결과는 처리 MPPM 필름의 경우 MMT 미소판의 모서리 상에 Au_2O_3 가 형성되어 이것이 MMT 미소판(platelet)을 연결시킨다. 이러한 브리징 효과는 Au 4f 피크 분석을 통하여서도 확인할 수 있다. 도 8의 (c)(d)에는 처리된 필름 및 미처리 필름으로부터 얻은 Au 4f 피크를 나타내었다. 처리된 필름의 경우 Au-O 피크 강도는 Au-Au 피크 강도보다 더 높는데, 이는 Au_2O_3 가 MMT 미소판 상의 기능기들과 반응하여 화학적으로 흡착되었음을 의미한다.

[0103] <AFM 분석>

[0104] AFM 분석을 통하여서도 XPS 분석에서 얻은 결과를 확인할 수 있다. 원자힘현미경(AFM, XE 100, Park Systems)을 이용하여 MPPM 막의 40 μm x 40 μm 부분을 스캔하였다. 즉 도 6을 참조하면, 그래놀 형태의 Au_2O_3 가 MMT 입계(grain boundary) 상에 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 균일한 Au_2O_3 층을 형성하기 보다는, 그래놀 상의 Au_2O_3 가 필름 표면에 국부적으로, 특히 MMT 미소판의 모서리 상에 형성됨을 확인할 수 있다.

- [0105] <광투과도 분석>
- [0106] 제조된 가스 배리어 막의 광투과도는 UV-VIS 스펙트로미터를 이용하여 분석하였다. UV-vis 스펙트로미터(Cary 5000, Varian Instruments)를 이용하여 MPPM 막의 광투과도(light transmission)를 측정하였다. 미처리 및 AuCl_3 처리 MPPM 막을 가시광선 영역(250~700 nm)에 노출시켰다. 550 nm 에서 미처리 필름의 광투과도는 PEN 기판과 비교하여 99% 이고(도 4의 (b) 참조), 처리 필름의 광투과도는 98% 이었다(도 4의 (c) 참조).
- [0107] <SEM, TEM 분석>
- [0108] 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4300)과 투과전자현미경(TEM, Tecnai 20, FEI Tecnai)를 사용하여 MPPM 막의 마이크로 크기 및 나노 크기의 구조를 분석하였다. SEM 분석시 선명한 이미지를 얻기 위하여 얇은 Pt 층을 MPPM 막 위에 코팅하였다. TEM 분석을 위하여 집속이온빔(focused ion beam) 기술(FIB, LYRA3 XMH, TESCAN)을 이용하여 시편을 준비하였으며, Pt 회생층을 MPPM 막 위에 증착하였다. FIB 샘플링 후에 시편을 TEM 그리드로 옮겼다. MPPM 막 사이의 명암차(contrast)를 향상시키기 위하여 TEM 관찰은 Tecnai 20 기기를 200 kV 로 동작시켰다.
- [0109] 도 4의 (a)(b)를 참조하면, 미처리 MPPM 막과 AuCl_3 처리 MPPM 막의 두께는 4 μm 임을 확인할 수 있다. Ph 를 조절함으로써 더 두꺼운 다층 구조를 제작할 수 있다. 전체적으로 보면 미처리 MPPM 막과 AuCl_3 처리 MPPM 막의 두께는 비슷한데, 이는 AuCl_3 와 MMT 간의 반응이 실란올 기능기(Si-O-H)가 존재하는 MMT 미소판의 표면 모서리에서만 부분적으로 발생하기 때문이다. 표면에 Au_2O_3 가 형성되기 때문에 표면 조도는 다소 증가한다.
- [0110] 도 4의 (c)(d)에 미처리 MPPM 막과 AuCl_3 처리 MPPM 막의 단면에 대한 TEM 사진을 각각 나타내었다. 도 4의 (c)(d)를 참조하면, MMT 와 PVA 의 교번 구조를 확인할 수 있다. 약하게 응집된 MMT 는 원심분리 과정에서 추출되기 때문에 각각의 MMT 와 PVA 층들 사이에 두꺼운 층들이 형성되었다. 더욱이, MMT-PDDA 다층의 AuCl_3 반응구역을 나타내고 있다. 도 4의 (d)를 참조하면, MPPM 막의 층 사이에서는 그래놀 상의 Au_2O_3 를 찾아볼 수 없는데, 이로부터 AuCl_3 와 MPPM 간 반응은 가스 배리어 막의 표면에서 주로 일어남을 확인할 수 있다.
- [0111] <접촉각>
- [0112] 접촉각 분석기(BS 150, Surface Tech)를 사용하여 탈이온수(DI-WATER) 방울과 MPPM 막 사이의 접촉각을 측정하였다. 탈이온수(DI-WATER) 방울은 시린지(syringe)를 이용하여 미처리 및 AuCl_3 처리 MPPM 막에 적하 하였다.
- [0113] 도 7(a)에는 접촉각 측정 결과를 함께 도시하였다. 도 7(a)의 좌측 하단의 사진은 기판 위에 적하된 물방울에 대한 사진이고, 가운데 중간 사진은 미처리된 MPPM 막에 적하된 물방울에 대한 사진이고, 우측 상단의 사진은 AuCl_3 처리 MPPM 막에 대한 사진이다. 도 7(a)를 참조하면, AuCl_3 처리 MPPM 막의 경우가 접촉각이 가장 크게 측정된 점에 비추어 발수성이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0114] AuCl_3 처리된 MPPM 필름의 접촉각은 53도이고, 미처리 MPPM 필름의 접촉각은 40도이다. Owens'Law 에 따라 계산된 표면에너지는 각각 43 mN/m 이다. 이는 Au_2O_3 가 표면에 형성됨으로써 MMT 표면의 기능기 개수가 감소하여 표면을 약간 소수성으로 변하기 때문이다.
- [0115] 본 발명에서 사용한 용어는 특정한 실시 형태를 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하지 않는 한, 복수의 의미를 포함한다고 보아야 할 것이다. “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재한다는 것을 의미하는 것이지, 이를 배제하기 위한 것이 아니다. 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0116]

10: 2차원 구조 무기물질(MMT 미소판)

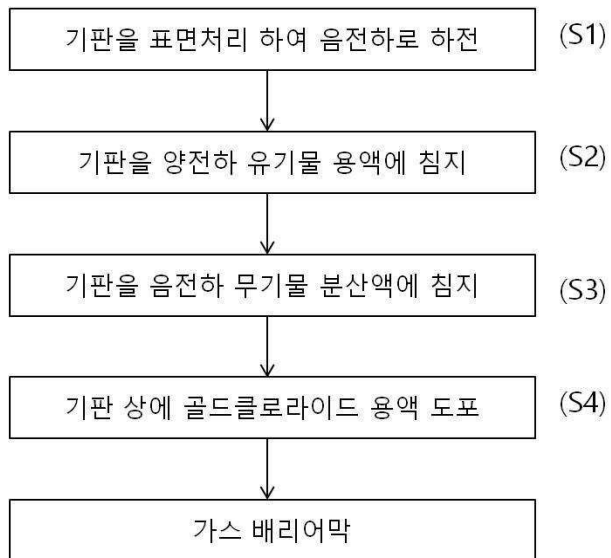
20: 유기물질

30: Au_2O_3

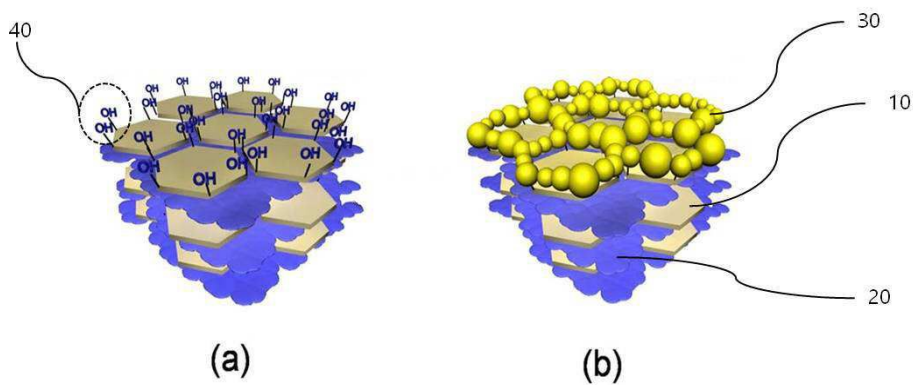
40: 기능기(실란올)

도면

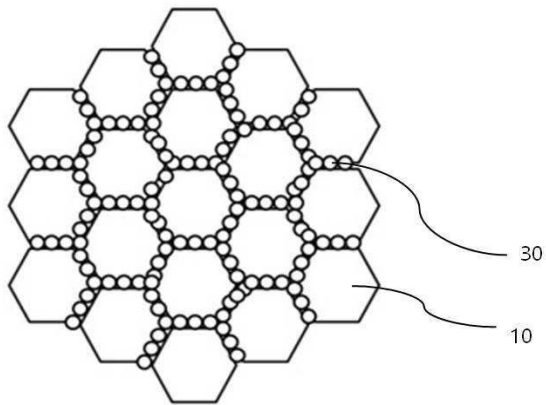
도면1



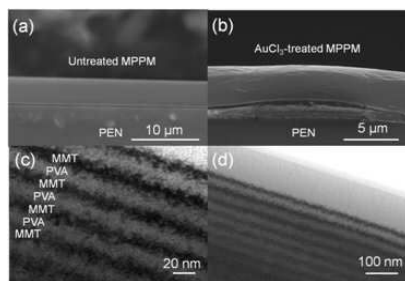
도면2



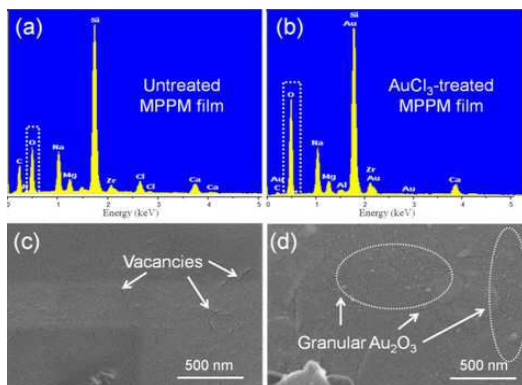
도면3



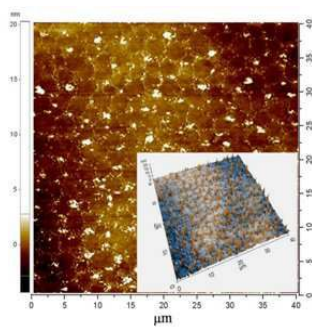
도면4



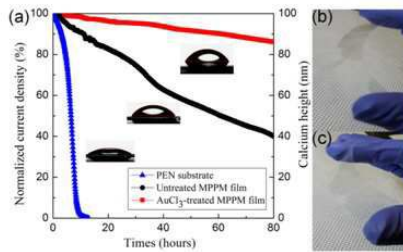
도면5



도면6



도면7



도면8

