



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157749
(43) 공개일자 2023년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01) C09J 7/40 (2018.01)
H10K 50/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0057334
(22) 출원일자 2022년05월10일
심사청구일자 2022년05월10일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
구자승
대전광역시 유성구 지족로 343, 201동 301호 (지족동, 반석마을아파트2단지)
김미술
대전광역시 유성구 대학로76번안길 39, 409호 (궁동, 펜타빌)
(74) 대리인
특허법인오암

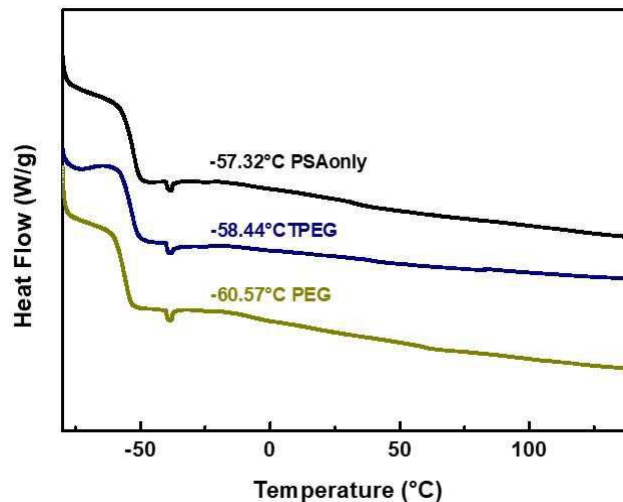
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 디스플레이 소자 보호를 위한 초저점착 및 저잔사 임시 보호 필름

(57) 요약

본 발명은 유연 OLED 디스플레이 제조 공정에서 박막 봉지층을 보호하기 위한 임시 보호 필름에 관한 것으로, 젖음성이 우수하고 초저점착성을 가지면서 피착 대상에 잔사물을 남기지 않아 OLED 디스플레이 제조 공정에서 박막 봉지층을 외부 오염물질로부터 효과적으로 보호할 수 있고 OLED 디스플레이 제품의 완성도를 향상시킬 수 있는 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/29 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C09J 7/401 (2018.01)
H10K 50/844 (2023.02)
C09J 2301/312 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425159528
과제번호	S2841658
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	전략형창업과제
연구과제명	유연 OLED 디스플레이 제조를 위한 초저점착 및 저잔사 특성의 무용제 UV경화형 소
자보호필름 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)오픈렉스
연구기간	2020.06.30 ~ 2022.06.29

명세서

청구범위

청구항 1

기재층 및 점착층을 포함하는 OLED 박막 봉지 보호용 필름으로서,

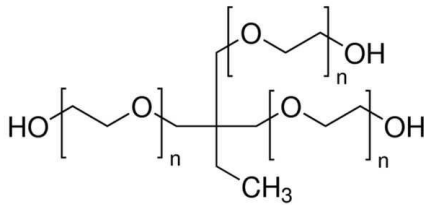
상기 점착층은 폴리우레탄 수지, 열경화성 가교제 및 멀티-암 폴리에틸렌글리콜(multi-arm polyethylene glycol)을 포함하는 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 멀티-암 폴리에틸렌글리콜은 하기 [화학식 1]로 표현되는 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 n은 1 내지 5의 정수이다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표현되는 멀티-암 폴리에틸렌글리콜은 수평균분자량이 200 내지 700인 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 점착층은 ASTM D3330에 따른 무알칼리 글라스(Non-alkali glass)에 대한 점착력이 0.003 내지 0.035N/25mm인 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 점착층은 유리전이온도(Tg)가 -58 내지 -60℃인 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 점착층은 폴리우레탄 수지 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부의 멀티-암 폴리에틸렌글리콜 및 5 내지 15 중량부의 경화제를 포함하는 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지는 중량평균분자량이 4000 내지 6000인 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 경화제는 이소시아네이트계 경화제로서 헥사메틸렌디이소시아네이트(hexamethylenediisocyanate, HDI), 메틸렌디페닐디이소시아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI), 톨루엔디이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(Tolylene 2,4-diisocyanate), 1,3-페닐렌디이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 1,4-페닐렌디이소시아네이트(1,4-Phenylene diisocyanate) 및 m-자일렌디이소시아네이트(Xylylene diisocyanate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 점착층의 두께가 15 내지 150 μ m인 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 점착층 상에 실리콘이 코팅된 이형층을 더 포함하는 OLED 박막 봉지 보호용 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 OLED 소자 보호용 필름에 관한 것으로서 OLED 디스플레이 제조 공정에서 박막 봉지(Thin Film Encapsulation)층을 보호할 수 있는 임시 보호 점착 필름에 관한 발명이다.

배경 기술

[0003] 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diodes, OLED) 디스플레이는 자체 발광, 저전압 구동, 넓은 시야각, 초고속 응답 비율, 우수한 신축성, 경량성 등 종래의 디스플레이 장치들과 대비하여 여러 우수한 특성을 가진다. 그러나 OLED는 산소, 수분 및 기타 불순물에 매우 민감하게 반응하기 때문에 OLED 디스플레이 제조 공정에서 소자 내부로 산소나 수분의 유입을 방지하기 위한 봉지(encapsulation) 과정이 필요하다.

[0004] 더구나 최근에는 유연 OLED 디스플레이 기술 개발 및 제품 생산이 증가하고 있어, 디스플레이 제조 공정 중 박막 봉지(thin film encapsulation)층 형성 후 모듈화 과정 및 폴딩 테스트 시 여러 문제가 발생할 수 있다. 대표적으로 박막 봉지층 상에 공정 과정 중 발생할 수 있는 오염물의 잔류, 박리, 기포에 의한 버블 발생 등의 문제가 있는데, 이러한 문제 해결을 위해서 공정 과정에서 박막 봉지층에 임시 보호 필름을 붙이는 방식이 이용되고 있다. 다만 봉지층에 점착시킨 임시 보호 필름은 공정 과정의 후단에서 제거되어야 하는 필름이기 때문에 봉

지층에 임시 보호 필름의 점착 성분이 남지 않으면서 쉽게 박리되어야 한다. 만약 임시 보호 필름의 점착 성분이 봉지층에 남게 되면 잔여 점착 성분으로 인해 OLED 소자 내부의 기포 발생이나 박리 현상 등이 여전히 존재하게 된다.

[0005] 이러한 봉지층의 보호 필름 관련하여 한국 등록특허 제2126046호에서는 자외선 조사 전과 후에 박리강도가 변화하는 점착 필름을 개시하고 있는 등 다양한 방식으로 봉지층 보호를 위한 필름이 개발되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제2126046호

발명의 내용

해결하려는 과제

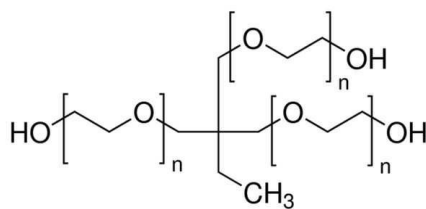
[0008] 본 발명은 OLED 디스플레이 제조 공정에서 박막 봉지(thin film encapsulation)층을 보호하기 위한 OLED 박막 봉지 보호용 필름으로서, 공정 과정에서 박막 봉지층을 오염 물질로부터 효과적으로 보호하고 필름을 박막 봉지층에서 제거한 후에도 박막 봉지층에 점착 잔사물을 남기지 않으면서 용이하게 박리할 수 있는 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 기재층 및 점착층을 포함하는 OLED 박막 봉지 보호용 필름으로서, 점착층은 폴리우레탄 수지, 열경화성 가교제 및 멀티-암 폴리에틸렌글리콜(multi-arm polyethylene glycol)을 포함한다.

[0010] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 멀티-암 폴리에틸렌글리콜은 하기 [화학식 1]로 표현되는 OLED 박막 봉지 보호용 필름일 수 있다.

[0011] [화학식 1]

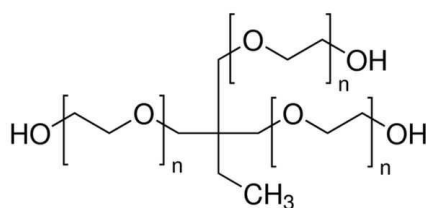


[0012]

[0013] (상기 화학식 1에서 n은 1 내지 5의 정수이다.)

[0014] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 하기 [화학식 1]로 표현되는 멀티-암 폴리에틸렌글리콜은 수평균분자량(Mn)이 200 내지 700일 수 있다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (상기 화학식 1에서 n은 1 내지 5의 정수이다.)

- [0018] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름의 점착층은 ASTM D3330에 따른 무알칼리 글라스(Non-alkali glass)에 대한 점착력이 0.003 내지 0.035N/25mm일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름의 점착층은 유리전이온도(Tg)가 -58 내지 -60℃일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름의 점착층은 폴리우레탄 수지 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부의 멀티-암 폴리에틸렌글리콜 및 5 내지 15 중량부의 경화제를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 폴리우레탄 수지는 중량평균분자량이 4000 내지 6000일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름 경화제는 이소시아네이트계 경화제로서 헥사메틸렌디이소시아네이트(hexamethylenediisocyanate, HDI), 메틸렌디페닐디이소시아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI), 톨루엔디이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(Tolylene 2,4-diisocyanate), 1,3-페닐렌디이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 1,4-페닐렌디이소시아네이트(1,4-Phenylene diisocyanate) 및 m-자일렌디이소시아네이트(Xylylene diisocyanate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 점착층의 두께는 15 내지 150 μ m일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름은 점착층 상에 실리콘이 코팅된 이형층을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

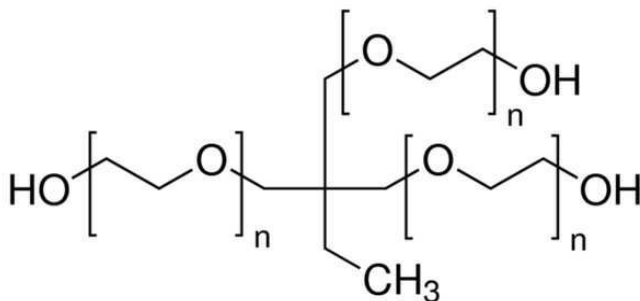
- [0025] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에 포함된 점착층은 멀티-암 구조의 폴리에틸렌글리콜이 첨가되어 낮고 균일한 저점착 특성을 가지고 젖음성이 높으며 박리 후에도 점착 대상에 잔사물을 남기지 않아 OLED 디스플레이 제조 공정에서 박막 봉지층을 효과적으로 보호할 수 있을 뿐만 아니라, 봉지층에서 본 발명의 필름을 제거한 후에도 봉지층에 남은 잔사물이 없어 OLED 디스플레이 제품의 완성도를 보다 더 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 점착층의 유리전이온도를 나타낸 그래프로써 TPEG 및 PEG를 첨가하지 않은 점착층의 유리전이온도(PSA only), TPEG를 첨가한 점착층의 유리전이온도(TPEG), PEG를 첨가한 점착층 조성물의 유리전이온도(PEG)를 보여준다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 TPEG 및 PEG를 첨가하지 않은 점착층의 점착각(PSA only), TPEG를 첨가한 점착층의 점착각(TPEG), PEG를 첨가한 점착층 조성물의 점착각을(PEG) 측정한 모습으로, 물을 떨어뜨리고 안정화 시간 가진 뒤 30초 일 때 측정한 물점착각을 보여준다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 TPEG를 첨가한 점착층이 포함된 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착 및 박리 후 무알칼리 글라스 기판에 남은 잔사물을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 PEG를 첨가한 점착층이 포함된 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착 및 박리 후 무알칼리 글라스 기판에 남은 잔사물을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 TPEG를 첨가한 점착층이 포함된 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착 및 박리 후 무알칼리 글라스 기판에 남은 잔사물을 TOF-SIMS로 분석한 결과이다(SI+는 무알칼리 글라스 기판에서 검출되는 이온, C₂H₅O+는 잔여물에서 검출되는 이온).
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 PEG를 첨가한 점착층이 포함된 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착 및 박리 후 무알칼리 글라스 기판에 남은 잔사물을 TOF-SIMS로 분석한 결과이다(SI+는 무알칼리 글라스 기판에서 검출되는 이온, C₂H₅O+는 잔여물에서 검출되는 이온).
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 TPEG 및 PEG를 각각 첨가한 서로 다른 점착층이 포함된 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착 및 박리 후 무알칼리 글라스 기판에 남은 잔사물을 TOF-SIMS로 분석하고 검출 이온의 비를 비교한 결과이다(SI+는 무알칼리 글라스 기판에서 검출되는 이온, C₂H₅O+는 잔여물에서 검출되는 이온).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0029] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0031] 본 발명은 OLED 디스플레이 제조 공정 동안 박막 봉지(thin film encapsulation)층을 임시로 보호할 수 있는 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름은 기재층 및 점착층을 포함하고 점착층은 폴리우레탄 수지, 열경화성 가교제 및 멀티-암 폴리에틸렌글리콜(multi-arm polyethylene glycol)을 포함하는 필름이다.
- [0033] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 점착층에 포함되는 멀티-암 폴리에틸렌글리콜은 적어도 둘 이상의 폴리에틸렌글리콜을 가지는 화합물로서 점착층에 낮고 균일한 점착력을 부여할 수 있고, 필름을 박리한 후에도 점착 잔여물을 남기지 않아 점착 성분에 의한 피착 대상의 오염 문제를 발생시키지 않는다.
- [0034] 본 발명에서 멀티-암 폴리에틸렌글리콜은 아래 [화학식 1]로 표현되는 글리콜 계열의 화합물로서, 바람직하게는 트리메틸올프로판 에톡실레이트(Trimethylolpropane ethoxylate)일 수 있다.



- [0035] (화학식 1에서 n은 1 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4의 정수일 수 있다.)
- [0036] 보다 바람직하게는 위 [화학식 1]로 표현되는 화합물의 수평균분자량(Mn)이 200 내지 700g/mol일 수 있다.
- [0037] 일반적으로 피착 대상을 보호하는 보호 필름에서 점착력을 저하시키기 위해 특정 성분을 첨가하는 경우 점착력은 낮아지나 피착 대상에 남겨지는 잔여물이 증가하는 경향이 있다. 그러나 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름은 저점착 특성을 가지면서도 피착 대상에 잔사물을 남기지 않기 때문에 OLED 제조 공정에서 박막 봉지 보호에 극히 적합할 수 있다. 이러한 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름의 특성은 멀티-암 폴리에틸렌글리콜 화합물에 의해 부여될 수 있는데, 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol, PEG)과 같이 단일 폴리에틸렌글리콜 화합물을 사용하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 가진 필름을 얻을 수 없다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 복수의 폴리에틸렌글리콜을 가지는 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층은 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층에 비해 젖음성이 우수하고, 균일하고 일정한 범위의 저점착력을 가지며 점착층 박리 후 피착 대상에 남기는 잔사물이 거의 존재하지 않을 수 있다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층을 포함한 필름의 경우 필름의 점착 전과 후의 피착 대상의 표면에너지 변화가 크지 않고, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 단일 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층이 포함된 필름을 사용한 경우 피착 대상에 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층이 포함된 필름을 사용한 경우와 비교하여 현저히 많은 잔여물이 피착 대상에 남아 있을 수 있다.

- [0039] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 점착층은 0.003 내지 0.035N/25mm, 바람직하게는 0.003 내지 0.030N/25mm의 점착력을 가질 수 있다. 0.003 내지 0.035N/25mm의 점착력은 박막 봉지층을 구성하는 다층 구조에서 가장 윗층인 무기층에 점착하는데 충분할 수 있고, 디스플레이 제조 공정 중에도 박리되거나 손상되지 않아 박막 봉지층을 효과적으로 외부 오염물로부터 보호할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층은 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 일정 수준까지 첨가하여도 ASTM D3330에 따른 무알칼리 글라스(Non-alkali glass)에 대한 점착력이 0.030N/25mm 미만 수준으로 균일하게 유지되는 초저점착 특성을 가질 수 있으나, 폴리에틸렌글리콜은 저점착력을 가지는 점착층을 형성할 수 있는 첨가 범위가 매우 제한될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 점착층은 유리전이온도(Tg)가 -58 내지 -60℃일 수 있다. 이러한 점착층의 유리전이온도 범위는 1~35℃의 실온에서 OLED 박막 봉지 보호용 필름이 유연하게 유지될 수 있도록 할 수 있고, 감압식 점착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)인 본 발명의 점착층에도 적합하다.
- [0041] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 점착층은 젖음성이 우수하여 불규칙하고 거친 표면에도 부착이 용이하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층의 표면에너지는 45mN/m 이상으로서 단일 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층 대비 표면에너지를 향상시킬 수 있어, 젖음성이 개선된 점착층을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층의 점착각은 첨가제를 포함하지 않거나 단일 폴리에틸렌글리콜 화합물을 첨가한 점착층 대비 점착각이 낮아 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가한 점착층은 우수한 젖음성을 가질 수 있다.
- [0042] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 점착층은 폴리우레탄 수지 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.20 내지 0.95 중량부의 멀티-암 폴리에틸렌글리콜 및 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 5 내지 15 중량부의 경화제를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 멀티-암 폴리에틸렌글리콜의 첨가량에 따른 점착층의 특성 변화는 크지 않으나, 지나치게 많은 멀티-암 폴리에틸렌글리콜을 첨가하는 경우 점착력이 증가할 수 있다. 본 발명에서 점착층의 두께는 10 내지 150 μ m, 바람직하게는 30 내지 100 μ m이나 이에 제한되는 것은 아니며 점착층의 두께는 OLED 소자 및 공정 조건에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 폴리우레탄 수지는 중량평균분자량 4000 내지 6000인 일반적으로 사용되는 감압식 점착 폴리우레탄 수지 성분이라면 특별히 제한되지 않으며, 실리콘 기반의 점착 성분에 비해 이행(migration) 특성이 적어 본 발명의 필름에 적합한 점착 성분으로 사용할 수 있다. 구체적으로 폴리우레탄 수지는 이소시아네이트 화합물과 폴리올의 중합 반응으로 합성되는 수지로서, 폴리올은 복수개의 수산기(-OH)를 가지는 폴리올을 단일 종류 혹은 복수 종류를 사용하고 복수의 관능기를 가지는 이소시아네이트를 사용하여 합성할 수 있다. 보다 구체적으로 폴리올은 폴리카보네이트계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리아세탈계 폴리올 및 폴리실록산계 폴리올에서 선택되는 하나 이상일 수 있고 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol) 및 폴리테트라메틸렌 글리콜(Tetramethylene glycol)에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 이소시아네이트는 나프탈렌다이소시아네이트(1,5-Naphthalene diisocyanate, NDI), 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트(2,4,4-Trimethylhexamethylene diisocyanate), m-자일렌다이소시아네이트(Xylylene diisocyanate), 메틸렌디페닐다이소시아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI), 톨루엔다이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 톨루엔 2,4-다이소시아네이트(Tolylene 2,4-diisocyanate), 1,3-페닐렌다이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate) 및 1,4-페닐렌다이소시아네이트(1,4-Phenylene diisocyanate)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 폴리올의 수평균분자량은 10 내지 30000g/mol일 수 있고, 디이소시아네이트의 -NCO와 폴리올의 -OH 당량비는 0.1 내지 3일 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 경화제는 이소시아네이트계 경화제로서 특별히 제한되지 않으며 지방족 또는 방향족의 디이소시아네이트를 사용할 수 있다. 구체적으로 헥사메틸렌다이소시아네이트(hexamethylenediisocyanate, HDI), 메틸렌디페닐다이소시아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI), 톨루엔다이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 톨루엔 2,4-다이소시아네이트(Tolylene 2,4-diisocyanate), 1,3-페닐렌다이소시아네이트(1,3-Phenylene diisocyanate), 1,4-페닐렌다이소시아네이트(1,4-Phenylene diisocyanate) 및 m-자일렌다이소시아네이트(Xylylene diisocyanate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고 바람직하게는 헥사메틸렌다이소시아네이트를 선택할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 기재층은 점착제 조성물을 코팅하여 형성하는 기재 필름(base film)층으로 기재층 상에 점착제 조성물을 바람직하게는 나이프 코팅 방식으로 형성할 수 있다. 기재층은 스크래치

나 크랙이 발생하지 않는 정도 및 강성을 가지는 필름이 바람직하고 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA)를 선택할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명의 OLED 박막 봉지 보호용 필름은 점착층 상에 이형필름을 더 포함할 수 있다. 이형필름은 점착층에 라미네이팅한 후 에이징하여 형성할 수 있으며 바람직하게는 실리콘 코팅된 이형필름을 사용할 수 있으며 보다 구체적으로 실리콘 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트 이형 필름을 적층하여 본 발명의 필름을 완성할 수 있다.

[0048] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0049] 실시예에서 별도 정의되지 않는 부분은 본 발명이 속하는 통상의 기술자가 일반적으로 이해하는 의미, 규격, 수치, 분석 또는 측정방법(KS, JIS, ISO, ASTM 등)에 따라 해석할 수 있다.

[0051] [실시예 1]

[0052] OLED 박막 봉지 보호 필름용 점착층 조성물 제조

[0053] 폴리프로필렌 글리콜 및 2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-Toluene diisocyanate, TDI)를 DBTDL(Dibutyltin-dilaurate) 촉매 반응시켜 제조한 중량평균분자량 5000인 폴리우레탄 수지 100g을 톨루엔 15g과 혼합한 후, 수평균분자량 450인 트리메틸올프로판 에톡실레이트(Trimethylolpropane ethoxylate, 이하 ‘TPEG’ 라함) 2g 및 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트(Hexamethylene Diisocyanate, HDI) 8g을 첨가하여 20분간 상온에서 교반하여 점착층 조성물을 준비하였다.

[0054] OLED 박막 봉지 보호 필름 제조

[0055] PET 필름을 기재 필름으로 준비하고 준비한 점착층 조성물을 나이프 코팅 방법으로 두께 50 μ m PET 필름 상에 35 μ m 두께로 코팅하고 120℃에서 150초 동안 열처리하여 점착층을 형성하였다. 이후 50 μ m 실리콘 이형지(RF12AS, SKC)를 점착층 상에 라미네이션하고 40℃에서 3일간 에이징(aging)하여 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 제조하였다.

[0057] [실시예 2~8]

[0058] TPEG를 0.25g, 1g, 3g, 4g, 5g, 7g, 9g으로 각각 함량을 달리하여 첨가한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 박막 봉지 보호 필름을 제조하였다.

[0060] [비교예 1]

[0061] 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 박막 봉지 보호 필름을 제조하되, TPEG 대신 수평균분자량 200인 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, 이하 ‘PEG’ 라함)을 2g 첨가한 점착층 조성물로 OLED 박막 봉지 보호용 필름을 제조하였다.

[0063] [비교예 2~8]

[0064] PEG를 0.25g, 1g, 3g, 4g, 5g, 7g, 9g으로 각각 함량을 달리하여 첨가한 것 외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 OLED 박막 봉지 보호 필름을 제조하였다.

[0066] 유리전이온도(Tg) 측정

[0067] 시차주사열량법(Differential Scanning Calorimeter, DSC)을 사용하여 점착층 조성물의 유리전이온도를 측정하였다. 측정기기로 시차주사열량계(DSC Q100, TA Instruments)를 사용하였고, 약 7mg의 시료를 질소(N₂) 분위기

에서 -80℃를 시작으로 10℃/분(min)으로 150℃까지 온도를 높이면서 각 온도에서 3분간 유지하였으며, 150℃에서 10℃/분으로 온도를 -80℃까지 냉각하면서 각 온도에서 3분간 유지하였다. 이를 2번(2 cycle) 반복하여 점착층 조성물의 유리전이온도를 결정하였다.

[0068] 유리전이온도 측정 결과 TPEG 또는 PEG를 첨가하지 않은 점착층 조성물의 유리전이온도는 약 -57.32℃, TPEG를 첨가한 점착층 조성물(실시예 1)의 유리전이온도는 약 -58.44℃, PEG를 첨가한 점착층 조성물(비교예 1)의 유리전이온도는 약 -60.57℃로 나타났다. 이를 통해 TPEG를 첨가한 점착층 조성물이 적용된 OLED 박막 봉지 보호용 필름은 실온(약 1~35℃) 범위에서 유연한 필름으로 사용 가능함을 확인할 수 있었다(도 1).

[0070] 점착력 측정

[0071] OLED 박막 봉지 보호용 필름의 점착력력은 ASTM D3330를 기반으로 측정하였고, 무알칼리 글라스(Non-alkali glass)를 기판으로 사용하였다. 측정기기는 180° 박리 측정기(AGS-5GX, Shimadzu)를 사용하였고 0.5t 두께의 무알칼리 글라스(EAGLE XG Slim non-alkali glass, Corning) 기판 상에 필름을 위치시킨 후 2kg의 롤러를 일정한 속도로 움직여 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착시켰다. 24시간 이후 필름을 무알칼리 기판에서 박리하여 테스트를 진행하였고 그 결과를 아래 [표 1] 및 [표 2] 각각에 나타내었다.

표 1

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8
TPEG(g)	2	0.25	1	3	4	5	7	9
점착력 (N/25mm)	0.0048	0.0041	0.0041	0.0080	0.0084	0.0142	0.0289	0.0247

표 2

비교예	1	2	3	4	5	6	7	8
PEG(g)	2	0.25	1	3	4	5	7	9
점착력 (N/25mm)	0.0088	0.0036	0.0057	0.0407	0.0473	0.0479	0.0505	0.0686

[0077] 점착력 측정 결과 0.25~9g 범위 내의 TPEG를 첨가한 점착층을 포함한 필름은 0.004~0.03N/25mm의 점착력의 범위로 0.03N/25mm이하의 점착력이 유지됨을 확인할 수 있었다. 그러나 0.25~9g 범위 내의 PEG를 첨가한 점착층을 포함한 필름은 PEG를 2g 첨가한 경우 대비(점착력 약 0.0088N/25mm) 3g 첨가한 경우 점착력이 현저히 상승함을(점착력 약 0.0407N/25mm) 확인할 수 있었고, TPEG를 첨가한 점착층보다 매우 높은 점착력이 나타남을 확인할 수 있었다.

[0078] 이를 통해 TPEG를 첨가한 경우 낮은 수준의 일정한 점착력이 유지되는 초저점착성 필름을 제조할 수 있으나, PEG를 첨가한 경우 첨가량에 따라 점착력이 현저히 강해져 초저점착성 필름 제조에 적합하지 않음을 확인할 수 있었다.

[0080] 점착층의 표면에너지 측정

[0081] 제조한 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 이형필름을 제거하고, 점착층의 표면에너지를 4가지 극성 및 비극성 용매(water, formamide, ethylene glycol, diiodomethane) 이용하여 오웬-웬티 방정식(Owens-Wendt equation)에 따라 측정하였다. 측정기기는 접촉각 측정기(DSA100, KRUS)를 사용하였고 그 결과를 아래 [표 3]에 나타내었다.

표 3

[0083]

사용 필름	표면에너지(mN/m, 30sec)
실시에 1	46.62
비교예 1	42.76

[0085]

또한 TPEG 또는 PEG를 첨가하지 않은 점착층 조성물, TPEG를 첨가한 점착층 조성물(실시에 1) 및 PEG를 첨가한 점착층 조성물(비교예 1)의 물접촉각을 확인하였고, TPEG 또는 PEG를 첨가하지 않은 점착층 조성물의 접촉각은 71.9°, TPEG를 첨가한 점착층 조성물(실시에 1)의 접촉각은 52.5°, PEG를 첨가한 점착층 조성물(비교예 1)의 접촉각은 56.3°로 나타났다(도 2).

[0086]

이상의 결과를 살펴보면, TPEG를 첨가한 점착층에서 표면에너지가 향상되었고 표면에너지 증가는 점착층의 젖음성이 개선된 것을 의미하므로 TPEG를 첨가한 점착층이 PEG를 첨가한 점착층 대비 젖음성이 우수함을 확인할 수 있었다. 그리고 실제 접촉각을 측정한 값(도 3)을 통해서 TPEG를 첨가한 점착층 및 PEG를 첨가한 점착층 모두 젖음성이 개선됨을 확인할 수 있었으나, TPEG를 첨가한 점착층이 PEG를 첨가한 점착층 대비 더 좋은 젖음성이 나타남을 확인할 수 있었다.

[0088]

점착 후 잔여물 분석 - 표면에너지

[0089]

제조한 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 이형필름을 제거하고, 무알칼리 글라스 기판 상에 필름을 위치시킨 후 2kg의 롤러를 일정한 속도로 움직여 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착시켰다. 24시간 경과 후 필름을 무알칼리 글라스 기판에서 박리하고 무알칼리 글라스 기판의 표면 에너지를 측정하여 그 결과를 아래 [표 4]에 나타내었다.

표 4

[0091]

표면에너지 측정 대상	표면에너지(mN/m, 0sec)
필름을 점착하지 않은 글라스 기판	41.26
실시에 1의 필름 점착 후 글라스 기판	49.43
비교예 1의 필름 점착 후 글라스 기판	55.34

[0093]

TPEG가 첨가된 점착층이 점착되었던 무알칼리 글라스 기판의 표면에너지 값의 변화가 PEG가 첨가된 점착층이 점착되었던 무알칼리 글라스 기판의 표면에너지 값의 변화에 비해 현저히 적음을 확인할 수 있었다. 표면에너지 값의 변화가 크지 않음을 통해 TPEG가 첨가된 점착층은 점착 후에도 잔사물이 매우 적은 저잔사율 특성이 있음을 알 수 있다.

[0095]

점착 후 잔여물 분석 - 주사전자현미경 관찰

[0096]

제조한 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 이형필름을 제거하고, 무알칼리 글라스 기판 상에 필름을 위치시킨 후 2kg의 롤러를 일정한 속도로 움직여 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착시켰다. 24시간 경과 후 필름을 무알칼리 글라스 기판에서 박리하고 SEM-EDS 분석(Field Emission SEM, TESCAN CLARA)으로 무알칼리 글라스 기판 표면을 관찰하였다.

[0097]

관찰결과 TPEG가 첨가된 점착층(실시에 1)이 점착되었던 무알칼리 글라스 기판에서 잔사물이 관찰되지 않았으나(도 3), PEG가 첨가된 점착층(비교예 1)이 점착되었던 무알칼리 글라스 기판에서는 잔사물이 뚜렷하게 관찰되었다(도 4). 이를 통해 TPEG가 첨가된 점착층은 점착 후에도 잔사물이 매우 적은 저잔사율 특성이 있음을 알 수

있었다.

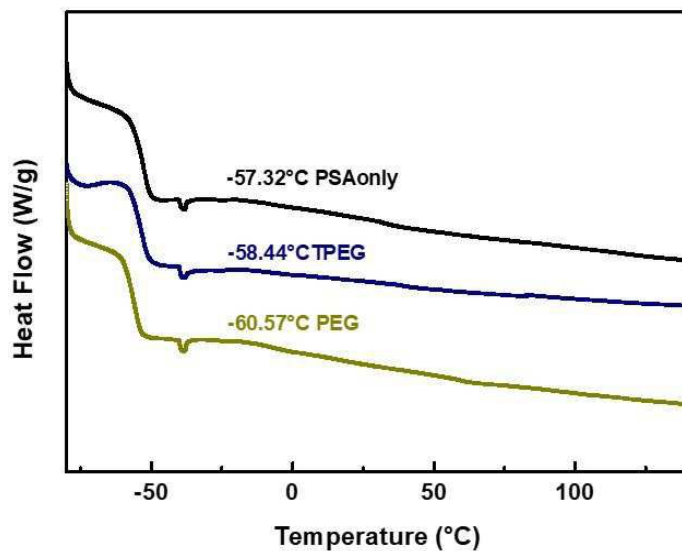
[0099] 점착 후 잔여물 분석 - 비행시간형 이차이온질량분석(Positive TOF-SIMS spectrum)

[0100] 제조한 OLED 박막 봉지 보호용 필름에서 이형필름을 제거하고, 무알칼리 글라스 기판 상에 필름을 위치시킨 후 2kg의 롤러를 일정한 속도로 움직여 필름을 무알칼리 글라스 기판에 점착시켰다. 24시간 경과 후 필름을 무알칼리 글라스 기판에서 박리하고, 분석기기(M6, IONTOF GmbH)로 무알칼리 글라스 기판의 이온을 검출하여 점착층의 박리 후 글라스 기판에 남은 잔사물을 확인하였다.

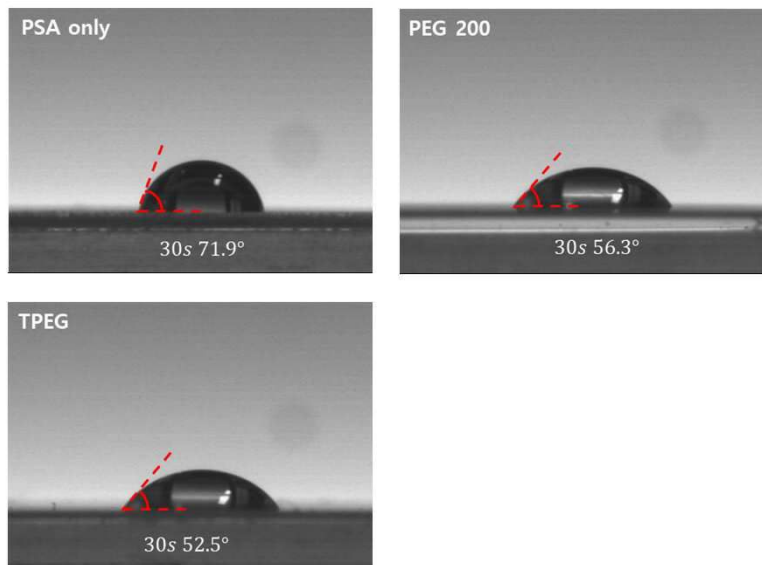
[0101] 무알칼리 글라스 기판의 잔사물 관찰 결과, TPEG가 첨가된 점착층(실시예 1)이 점착되었던 글라스 기판에서는 잔여물에서 검출되는 이온($C_2H_5O^+$)이 극소량 확인되었으나(도 5), PEG가 첨가된 점착층(비교예 1)이 점착되었던 글라스 기판에서는 잔여물에서 검출되는 이온($C_2H_5O^+$)이 다량 확인되었다(도 6). 또한 기판에서 검출되는 이온(Si^+) 대비 잔여물에서 검출되는 이온($C_2H_5O^+$)의 정도가 PEG를 첨가한 점착층의 경우 TPEG 대비 2.5배 이상 크게 나타났다(도 7).

도면

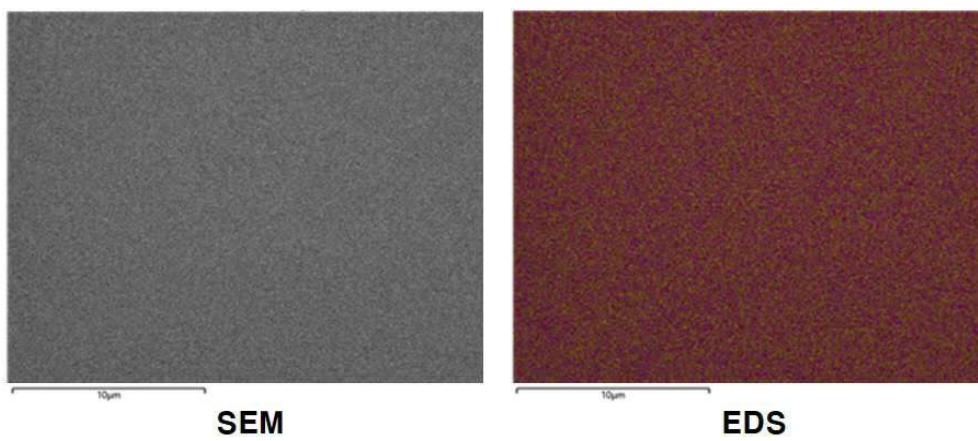
도면1



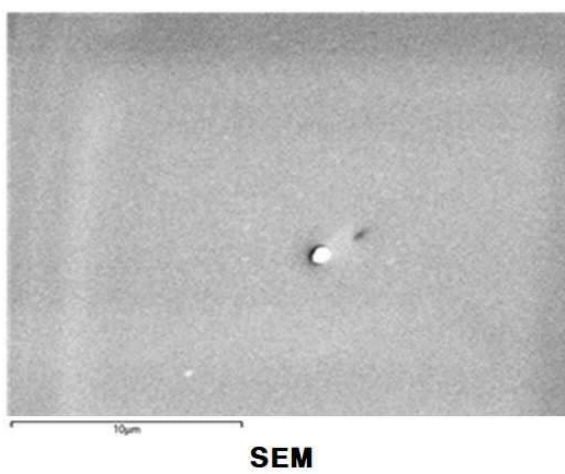
도면2



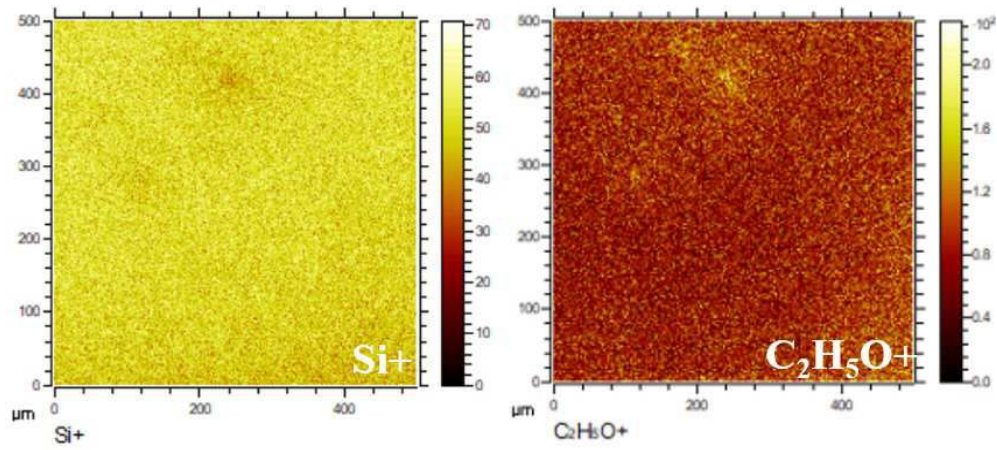
도면3



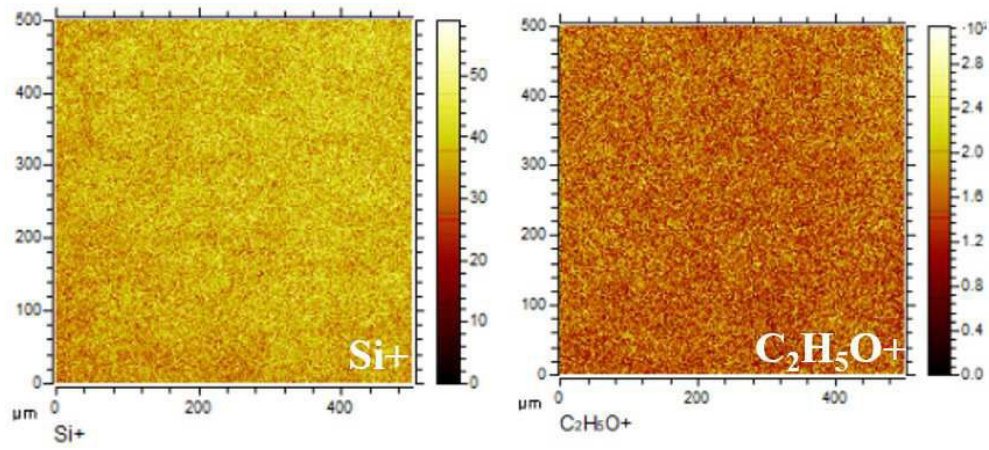
도면4



도면5



도면6



도면7

