



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0018237
(43) 공개일자 2017년02월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)

<i>C08K</i> 9/06 (2006.01)	<i>C08J</i> 5/18 (2006.01)
<i>C08K</i> 3/22 (2006.01)	<i>C08L</i> 101/00 (2006.01)
<i>C08L</i> 83/04 (2006.01)	<i>H01L</i> 31/04 (2014.01)
<i>H01L</i> 51/05 (2006.01)	<i>H01L</i> 51/50 (2006.01)

- (52) CPC특허분류

C08K 9/06 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)

- (21) 출원번호 10-2015-0111635

- (22) 출원일자 2015년08월07일
심사청구일자 없음

- (71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

- (72) 발명자

오현준

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

김보아

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

(뒷면에 계속)

- (74) 대리인

리앤목특허법인

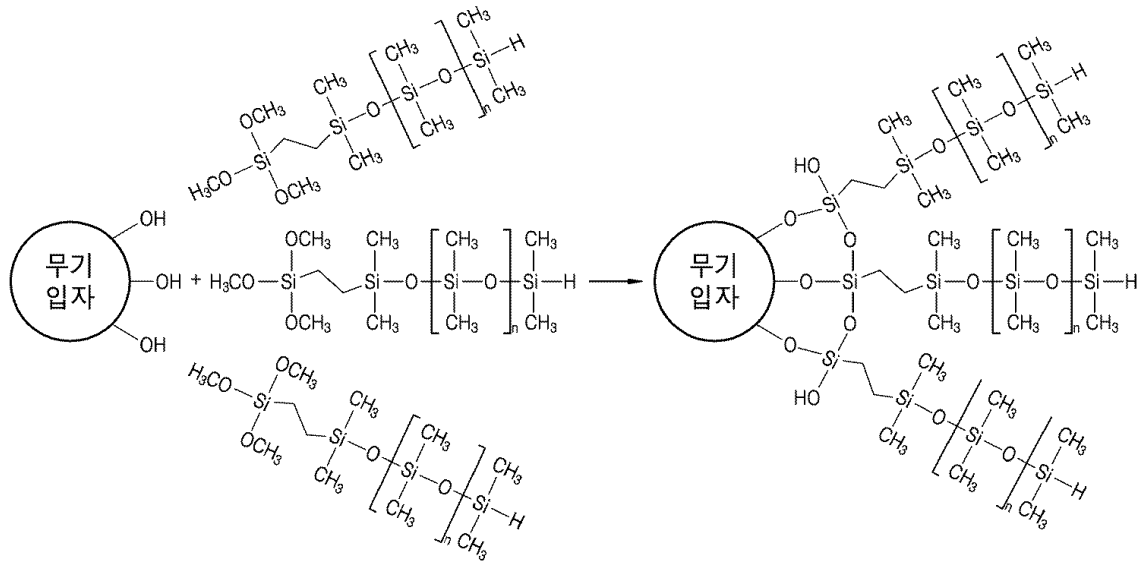
전체 청구항 수 : 총 20 항

- (54) 발명의 명칭 **교분자 필름 형성용 조성물, 이로부터 제조된 교분자 필름 및 상기 교분자 필름을 포함한 전자 소자**

(57) 요약

고분자 필름 형성용 조성물, 이로부터 제조된 고분자 필름 및 상기 고분자 필름을 포함한 전자 소자가 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)
H01L 31/04 (2013.01)
H01L 51/05 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)

(72) 발명자

박상일

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

오혜진

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

이정섭

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

최민훈

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

이희우

서울특별시 마포구 상암산로1길 92, 710동 1101호
(상암동, 상암월드컵파크 7단지)

조성민

인천광역시 서구 송학로506번안길 63, 401호 (검암동)

명세서

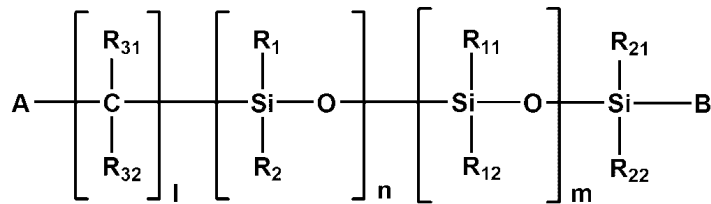
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자; 및

비닐렌계 반복 단위를 갖는 고분자 매트릭스;를 포함하는 고분자 필름 형성용 조성물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

A는 상기 무기 입자에 그래프트된 모이어티이고,

B는 상기 고분자 매트릭스와 반응 가능한 모이어티이되, B는 탄소-탄소 이중결합을 비포함하고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기 중에서 선택되고,

R₁₁, R₁₂, R₂₁, R₂₂, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, B, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기 중에서 선택되되, R₁₁ 및 R₁₂ 중 적어도 하나는 B이고,

l, n 및 m은 해당 반복 단위의 개수이고,

l은 0 내지 100의 정수 중에서 선택되고, n은 1 내지 1,500의 정수 중에서 선택되고, m은 0 내지 1,500의 정수 중에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 중,

A는 알콕시실릴기, 에폭시기 및 아민기 중 적어도 하나를 갖는 화합물로부터 유래된 모이어티인, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 중,

B는 수소인, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 중,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택되고,

R₁₁, R₁₂, R₂₁, R₂₂, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, B, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택된, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 중,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택되고,

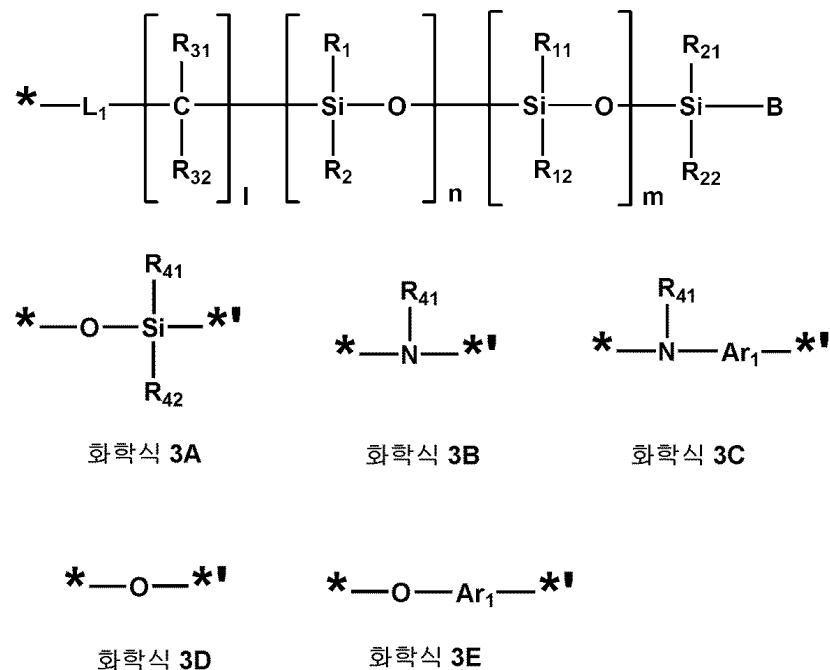
R₁₁, R₁₂, R₂₁, R₂₂, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, B, 메틸기 및 에틸기 중에서 선택된, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 표면에 하기 화학식 2로 표시되는 그룹이 결합된, 고분자 필름 형성용 조성물:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

R₁, R₂, R₁₁, R₁₂, R₂₁, R₂₂, R₃₁, R₃₂, l, n, m 및 B는 제1항에 기재된 바와 동일하고, *는 상기 무기 입자와의 결합 사이트이고,

L₁은 상기 화학식 3A 내지 3E 중에서 선택되고,

상기 화학식 3A 내지 3E 중,

R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기 중에서 선택되고,

Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀아릴렌기이고,

* 및 *'는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 3A 중,

R_{41} 및 R_{42} 중 적어도 하나는 인접한 R_{41} 및 R_{42} 중 적어도 하나와 가교 결합을 형성하는, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자는 100g/mol 내지 100,000g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 SiO_2 (실리카), TiO_2 , ZnO_2 , ZrO_2 , Al_3O_3 및 이의 임의의 조합 중에서 선택된, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 1nm 내지 100 μm 의 범위의 평균 입경을 갖는, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 비닐렌계 반복 단위를 갖는 실리콘계 폴리머인, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 비닐렌계 반복 단위를 갖는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리우레탄(PU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 이들의 조합인, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자 대 상기 고분자 매트릭스의 중량비는 0.01:1 내지 1:1의 범위인, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자는 0.001 $\mu\text{mol/g}$ 내지 1 $\mu\text{mol/g}$ 범위의 그래프팅 밀도(grafting density)를 갖는, 고분자 필름 형성용 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 고분자 필름 형성용 조성물을 경화하여 형성된 고분자 필름.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 화학식 1의 B와 상기 고분자 매트릭스의 비닐렌계 반복 단위 간의 첨가 반응에 의하여, 상기 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스 간의 화학적 네트워크가 형성된 고분자 필름.

청구항 17

제15항에 있어서,

ASTM D2240 에 따라 측정될 때, 쇼어(Shore) A 40 내지 쇼어 A 100의 경도 또는 쇼어 D 0 내지 쇼어 D 85의 경도를 갖는, 고분자 필름.

청구항 18

제15항의 고분자 필름을 포함하는 전자 소자.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전자 소자는 유기 발광 소자(Organic light-emitting device), 태양전지 소자(photovoltaic device), 전기 변색성 소자(electrochromic device), 전기영동 소자(electrophoretic device), 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor) 또는 유기 메모리 소자(organic memory device)인, 전자 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 고분자 필름은 상기 유기 발광 소자의 윈도우 필름, 접착 필름, 보호 필름, 배리어 필름 또는 내충격 필름인, 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고분자 필름 형성용 조성물, 이로부터 제조된 고분자 필름 및 상기 고분자 필름을 포함한 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 필름은 얇고 깨지지 않으며 디자인 자유도가 높아 전자 소자 분야, 특히 플렉시블(flexible) 또는 스트레처블(stretchable) 디스플레이 분야에서 매우 유용하다. 그러나, 플라스틱 필름은 고분자가 주재료이기 때문에 기계적 특성이 낮은 단점이 있다.

[0003] 플라스틱 필름, 즉 고분자 필름의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 통상적으로 고분자 필름 제조시 고분자 매트릭스에 무기 입자를 도입하는 방법을 사용한다. 그러나, 무기 입자 표면의 친수성기에 의해 입자간 응집이 발생하는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 소수성으로 개질된 무기 입자를 고분자 매트릭스에 도입하거나 또는 매트릭스와 상용성(compatibility)이 있는 물질로 무기 입자의 표면을 처리한 후 고분자 매트릭스에 도입하는 기술이 있으나, 이러한 소수성 또는 표면 처리된 무기 입자의 도입량이 증가하는 경우, 여전히 입자간의 응집이 발생한다는 점에서 한계가 있다.

[0004] 따라서, 무기 입자간 응집이 없이 분산성(dispersibility)이 우수한 고분자 필름 제조용 조성물 및 이로부터 제조된 기계적 특성이 우수한 고분자 필름의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 분산성이 우수한 고분자 필름 형성용 조성물, 이로부터 제조된 기계적 특성이 향상된 고분자 필름 및 상기 고분자 필름을 포함한 전자 소자를 제공한다.

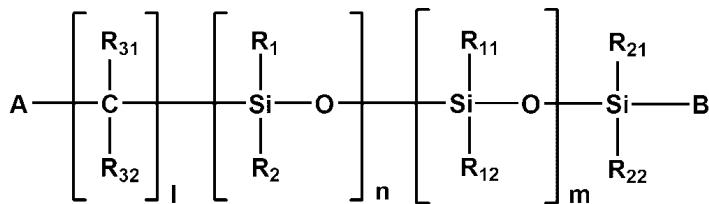
과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에 따르면,

[0007] 하기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자; 및

[0008] 비닐렌계 반복 단위를 갖는 고분자 매트릭스;를 포함하는 고분자 필름 형성용 조성물이 제공된다:

[0009] <화학식 1>



[0010]

[0011] 상기 화학식 1 중,

[0012] A는 상기 무기 입자에 그래프트된 모이어티이고,

[0013] B는 상기 고분자 매트릭스와 반응 가능한 모이어티이되, B는 탄소-탄소 이중결합을 비포함하고,

[0014] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기 중에서 선택되고,

[0015] R₁₁, R₁₂, R₂₁, R₂₂, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, B, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀알콕시기 중에서 선택되되, R₁₁ 및 R₁₂ 중 적어도 하나는 B이고,

[0016] l, n 및 m은 해당 반복 단위의 개수이고,

[0017] l은 0 내지 100의 정수 중에서 선택되고, n은 1 내지 1,500의 정수 중에서 선택되고, m은 0 내지 1,500의 정수 중에서 선택된다.

[0018] 다른 측면에 따르면, 상기 고분자 필름 형성용 조성물을 경화하여 형성된 고분자 필름이 제공된다.

[0019] 또 다른 측면에 따르면, 상기 고분자 필름을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0020] 상기 고분자 필름 형성용 조성물은 높은 분산성을 가지며, 이로부터 제조된 고분자 필름은 향상된 기계적 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자의 일 예를 도시한 것이다.

도 2는 합성예 1에서 제조된 유기실록산 고분자 1의 ELSD-GPC(evaporative light scattering detector-gel permeation chromatography) 분석 그래프이다.

도 3은 합성예 1에서 제조된 유기실록산 고분자 1의 ¹H-NMR 결과이다.

도 4는 합성예 2에서 제조된 유기실록산 고분자 1로 그래프트된 흡드 실리카 1의 ²⁹Si-NMR 결과이다.

도 5는 합성예 2에서 제조된 유기실록산 고분자 1로 그래프트된 흡드 실리카 1의 ¹H-NMR 결과이다.

도 6은 비교예 1에서 제조된 고분자 필름의 라인성 불량을 보여주는 사진이다.

도 7a 및 7b는 비교예 1에서 제조된 고분자 필름의 라인성 불량을 일으키는 수 내지 수 백 μm 수준의 입자 뭉침 (aggregation) 현상을 관찰한 광학 현미경 사진이며, 도 7c는 실시예 2에서 제조된 고분자 필름에서 입자 뭉침 현상이 개선된 것을 보여주는 광학 현미경 사진이다.

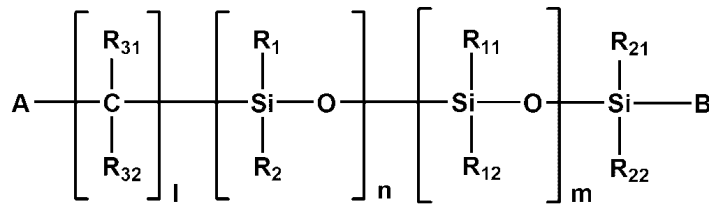
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 고분자 필름 형성용 조성물은,

하기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자; 및

비닐렌계 반복 단위를 갖는 고분자 매트릭스;를 포함한다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

A는 상기 무기 입자에 그래프트된 모이어티이고, B는 상기 고분자 매트릭스와 반응 가능한 모이어티이다.

예를 들어, A는 축합 반응에 의하여 상기 무기 입자에 그래프트된 모이어티이고, B는 첨가 반응(예를 들어, 하이드로실릴화(hydrosilylation) 반응)에 의하여 상기 고분자 매트릭스와 반응 가능한 모이어티일 수 있다.

상기 화학식 1 중 B는 탄소-탄소 이중결합을 비포함한다. 상기 화학식 1 중 B가 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 경우, 고분자 필름 형성을 위해 가교제(예를 들어, -Si-H기를 갖는 화합물)가 별도로 첨가되어야 하는 단점이 있다. 이와 달리, 본 발명의 고분자 필름 형성용 조성물은 상기 고분자 매트릭스와 반응 가능한 모이어티 B를 갖는 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자를 포함하므로, 별도의 가교제 첨가 없이도 향상된 기계적 특성을 갖는 유기실록산 고분자 필름을 제공할 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자는 상기 무기 입자에 그래프트된 모이어티 (A)뿐만 아니라, 상기 매트릭스 고분자와 반응 가능한 모이어티 (B)를 가지므로, B와 상기 고분자 매트릭스의 비닐렌계 반복 단위 간의 첨가 반응에 의하여, 상기 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스 간의 화학적 네트워크가 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 고분자 필름 형성용 조성물로부터 제조된 고분자 필름은 상기 무기 입자로 인한 응집 현상이 방지되고, 상기 무기 입자와 상기 매트릭스 고분자의 가교도가 향상되어 높은 기계적 특성을 가질 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 1 중 A는 알콕시실릴기, 에폭시기 및 아민기 중 적어도 하나를 갖는 화합물로부터 유래된 모이어티일 수 있다.

다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중 A는 알콕시실릴기를 갖는 화합물로부터 유래된 모이어티일 수 있다.

상기 알콕시실릴기를 갖는 화합물의 구체예는 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 페닐디메톡시실란, 트리메틸실록시메틸메톡시실란, 트리메틸실록시디에톡시실란 등을 포함할 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 1 중 B는 수소일 수 있다.

상기 화학식 1 중 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기 및 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시기 중에서 선택되고,

R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, B, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기 및 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알콕시기 중에서 선택되되, R_{11} 및 R_{12} 중 적어도 하나는 B일 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 1 중,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에

톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택되고,

[0040] R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, B, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택될 수 있다.

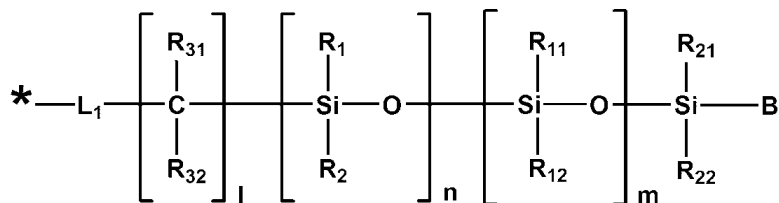
[0041] 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중,

[0042] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택되고,

[0043] R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, B, 메틸기 및 에틸기 중에서 선택될 수 있다.

[0044] 상기 무기 입자는 표면에 하기 화학식 2로 표시되는 그룹이 결합될 수 있다:

[0045] <화학식 2>



[0046]

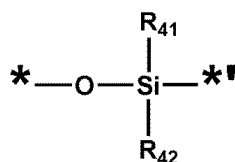
[0047] 상기 화학식 2 중,

[0048] R_1 , R_2 , R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22} , R_{31} , R_{32} , l , n , m 및 B는 본 명세서에 기재된 바와 동일하다.

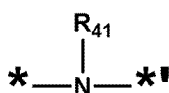
[0049] 상기 화학식 2로 표시되는 그룹은 상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자가 상기 무기 입자와 반응하여 상기 무기 입자에 그래프트된 결합 형태를 나타낸 것이다. 즉, 상기 화학식 2로 표시되는 그룹은 상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자의 상기 무기 입자와의 반응 잔기에 해당한다.

[0050] 상기 화학식 2 중 *는 상기 무기 입자와의 결합 사이트이다.

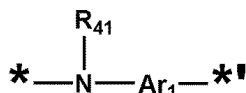
[0051] 상기 화학식 2 중 L_1 은 하기 화학식 3A 내지 3E 중에서 선택될 수 있다:



화학식 3A



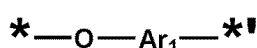
화학식 3B



화학식 3C



화학식 3D



화학식 3E

[0052]

[0053] 상기 화학식 3A 내지 3E 중, R_{41} 및 R_{42} 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기 및 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알콕시기 중에서 선택될 수 있고, * 및 *'는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0054] 예를 들어, 상기 화학식 3A 내지 3C 중, R_{41} 및 R_{42} 는 서로 독립적으로, 수소, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 중에서 선택될 수 있다.

[0055] 상기 화학식 3A 중,

- [0056] R_{41} 및 R_{42} 중 적어도 하나는 인접한 R_{41} 및 R_{42} 중 적어도 하나와 가교 결합을 형성할 수 있다.
- [0057] 도 1을 참조하면, 상기 무기 입자(예를 들어, 실라놀기를 갖는 흡드 실리카)에 상기 화학식 1로 표시되는 유기 실록산 고분자(예를 들어, 상기 화학식 2 중 L_1 이 상기 화학식 3A로 표시되는 유기실록산 고분자)가 그래프트된 구조를 도시한 것이다. 상기 유기실록산 고분자는 인접하는 유기실록산 고분자와, 예를 들어, Si-O를 통해 가교(cross-linked)될 수 있다.
- [0058] 상기 화학식 3C 및 3E 중, Ar_1 은 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴렌기일 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 상기 화학식 3C 및 3E 중, Ar_1 은 페닐렌 및 나프탈렌; 및
- [0060] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C_1-C_{10} 알킬기 및 C_1-C_{10} 알콕시기 중 적어도 하나로 치환된, 페닐렌 및 나프탈렌; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환된 C_1-C_{10} 알콕시기 및 치환된 C_6-C_{20} 아릴렌기의 치환기의 예는 중수소, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 화학식 1 중, l 은 $-C(R_{31})(R_{32})-$ 의 반복 단위의 개수이고, n 은 $-Si(R_1)(R_2)-O-$ 의 반복 단위의 개수이고, m 은 $-Si(R_{11})(R_{12})-O-$ 의 반복 단위의 개수이다.
- [0063] 상기 화학식 1 중, l 은 0 내지 100의 정수, 예를 들어, 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고, n 은 1 내지 1,500의 정수, 예를 들어, 10 내지 500의 정수 중에서 선택되고, m 은 0 내지 1,500의 정수, 예를 들어, 10 내지 500의 정수 중에서 선택될 수 있다. 상기 l , n 및 m 의 범위가 전술한 바와 값을 만족하는 경우, 상기 유기실록산 고분자와 상기 고분자 매트릭스는 우수한 상용성을 가질 수 있다.
- [0064] 상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자는 100g/mol 내지 100,000g/mol, 예를 들어, 500g/mol 내지 5,000g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 유기실록산 고분자의 중량 평균 분자량이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 유기실록산 고분자가 상기 무기 입자에 그래프트되어도 상기 고분자 매트릭스와의 상용성을 방해하는 드라이 브러쉬(dry brush)가 형성되지 않고, 입체적 장애(steric hindrance) 문제없이, 상기 무기 입자에 상기 유기실록산 고분자가 용이하게 그래프트될 수 있다.
- [0065] 한편, 상기 무기 입자는 SiO_2 (실리카), TiO_2 , ZnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 및 이의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 상기 무기 입자는 표면에 실라놀(Si-OH)기를 갖는 흡드 실리카(fumed silica)일 수 있다.
- [0067] 본 명세서에서, 용어 "흡드 실리카"는 규소 함유 화합물의 산화에 의해 생성된 비결정질 실리카를 의미한다. 예를 들면, 상기 흡드 실리카는 하기와 같은 반응식 1에 의해 생성될 수 있다.
- [0068] <반응식 1>
- [0069] $SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$
- [0070] 일반적으로 실리카는 소성을 한 후 이를 분쇄하는 방식으로 제조하는 반면, 흡드 실리카는 기존의 실리카를 가열한 후, 고온, 진공 하에서 차가운 표면에 증착시키는 방식으로 제조한다. 상업적으로 입수가 가능한 상기 흡드 실리카는 Aerosil®200 또는 Nissan Chemical 사의 MIBK-ST이나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 예를 들어, 상기 흡드 실리카 입자 표면의 실라놀기는 상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자의 A 모이어티와 반응하여 상기 유기실록산 고분자가 상기 흡드 실리카 입자에 그래프트될 수 있다.
- [0072] 상기 무기 입자는 1nm 내지 100 μm 범위, 예를 들어 3nm 내지 1 μm 범위의 평균 입경을 가질 수 있다. 상기 무기 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 무기 입자들간의 응집 현상으로 인해 고분자 필름 내 무기 입자의 분산도가 저하되고, 이에 따라 고분자 필름의 기계적 물성을 급격히 감소시키는 것을 방지할 수 있고, 작은 비표면적으로 인해 고분자 매트릭스와 무기 입자간의 계면에서의 상호 작용력이 감소하는 것을 방지할 수 있다.
- [0073] 상기 고분자 매트릭스는 비닐렌계 반복 단위를 갖는 실리콘계 폴리머일 수 있다.
- [0074] 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스는 비닐렌계 반복 단위를 갖는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐알코올(PVA),

폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리우레탄(PU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [0075] 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스는 2 이상의 비닐기(vinyl group)를 갖는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리우레탄(PU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0076] 상기 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자 대 상기 고분자 매트릭스의 중량비는 0.01:1 내지 1:1의 범위, 예를 들어, 0.01:1 내지 0.5:1의 범위일 수 있다. 상술한 범위를 만족하는 경우 제조되는 고분자 필름의 기계적 특성 등을 극대화할 수 있는 장점이 있다.
- [0077] 상기 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자는 0.001 $\mu\text{mol/g}$ 내지 1 $\mu\text{mol/g}$ 의 범위, 예를 들어, 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 내지 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 의 범위의 그래프팅 밀도(grafting density)를 가질 수 있다. 상술한 범위를 만족하는 경우 고분자 매트릭스와 상용성이 향상될 뿐만 아니라 무기 입자의 뭉침 현상을 제어하고 매트릭스를 가교하여 고분자 필름의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 상기 고분자 필름 형성용 조성물은 용매 및 촉매 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 용매로는 고분자 필름 형성시 사용될 수 있는 통상의 유기 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 클로로포름, 디메틸포름아미드(DMF), 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디메틸설폭사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 아세톤, 헥산, 시클로헥산, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴, 이소프로판올, 사염화탄소, 크실렌, 피리딘, 펜탄, 에틸벤젠, 브르모디클로로메탄, 트리클로로에틸렌, 헥사메틸포스포아미드(HMPA) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 촉매로는 고분자 필름 형성시 사용될 수 있는 통상의 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 상기 고분자 필름 형성용 조성물의 경화 반응, 예를 들어, 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 하이드로실릴화 촉매일 수 있다. 상기 촉매의 구체적인 예는 백금계 촉매, 로듐계 촉매, 팔라듐계 및 이의 조합(예를 들어, 혼합물)을 포함한다.
- [0081] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 고분자 필름 형성용 조성물을 경화하여 형성된 고분자 필름이 제공된다.
- [0082] 본 발명의 고분자 필름은, 예를 들어, 습식 공정을 통해 형성할 수 있다. 즉, 상기 고분자 필름 형성용 조성물을 준비한 다음, 상기 조성물을 기판에 공급하고, 공급된 조성물을 경화, 예를 들어, 열경화함으로써, 기판에 고분자 필름이 형성될 수 있다.
- [0083] 상기 고분자 필름 형성용 조성물은 기판에 공지의 방법을 이용하여 공급될 수 있다. 예를 들면, 스핀 코팅법, 침지법, 스프레이 코팅법, 잉크젯 프린팅법 등과 같은 통상의 방법을 이용할 수 있다.
- [0084] 상기 고분자 필름 형성용 조성물을 기판에 공급한 다음, 경화 반응(예를 들어, 하이드로실릴화 반응)을 위한 열처리를 수행할 수 있다. 이 때, 열처리는 25℃ 내지 200℃의 범위에서 0.5시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.
- [0085] 상기 고분자 필름 형성용 조성물의 경화시, 상기 고분자 매트릭스의 비닐렌계 반복 단위는 상기 화학식 1의 B와 첨가 반응(예를 들어, 하이드로실릴화 반응)하여 상기 화학식 1로 표시되는 유기실록산 고분자로 그래프트된 무기 입자와 상기 고분자 매트릭스 간의 화학적 네트워크가 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 고분자 필름 형성용 조성물로부터 제조된 고분자 필름은 우수한 기계적 특성, 예를 들어, 높은 경도를 가질 수 있다.
- [0086] 상기 고분자 필름은 ASTM D2240 에 따라 측정될 때, 쇼어(Shore) A 45 내지 쇼어 A 100 또는 쇼어(Shore) D 0 내지 쇼어 D 85의 경도를 가질 수 있다.
- [0087] 예를 들어, 상기 고분자 필름은 ASTM D2240에 따라 측정될 때, 쇼어 A 45 내지 쇼어 A 90, 쇼어 A 45 내지 쇼어 A 80, 쇼어 A 45 내지 쇼어 A 70, 쇼어 D 60 내지 쇼어 D 85 또는 쇼어 D 60 내지 쇼어 D 75의 경도를 가질 수 있다.
- [0088] 상술한 바와 같은 고분자 필름은 전자 소자 분야에서 사용될 수 있다.
- [0089] 상기 전자 소자는, 예를 들어, 유기 발광 소자(Organic light-emitting device), 태양전지 소자(photovoltaic

device), 전기 변색성 소자(electrochromic device), 전기영동 소자(electrophoretic device), 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor) 또는 유기 메모리 소자(organic memory device)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 구체적으로, 상기 고분자 필름은 상기 유기 발광 소자의 윈도우 필름, 접착 필름, 보호 필름, 배리어 필름, 내충격 필름 등으로 사용될 수 있다.

[0091] 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 이들이 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 하기 합성예 중 "Me"은 메틸기를 의미한다.

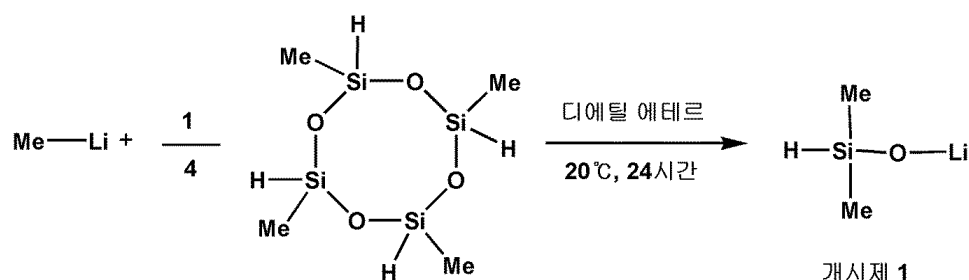
[0092] [실시예]

[0093] 합성예 1: 유기실록산 고분자 1의 합성

[0094] 개시제 1의 합성

[0095] 하기 반응식 1에 따라 개시제 1을 합성하였다:

[0096] <반응식 1>



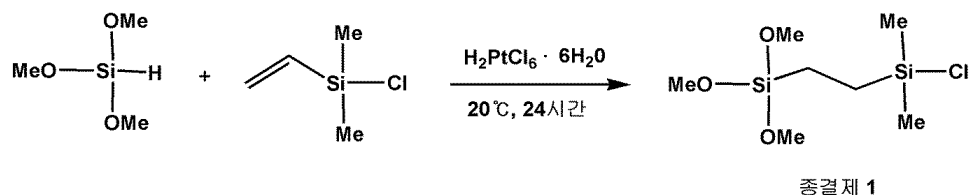
[0097]

[0098] 반응기에 메틸리튬 1 g, 테트라메틸시클로테트라실록산 2.74 g 및 디에틸 에테르 50 ml을 투입하고, 20℃의 온도에서 24시간 동안 교반하여, 개시제 1을 합성하였다.

[0099] 중결제 1의 합성

[0100] 하기 반응식 2에 따라 중결제 1을 합성하였다:

[0101] <반응식 2>



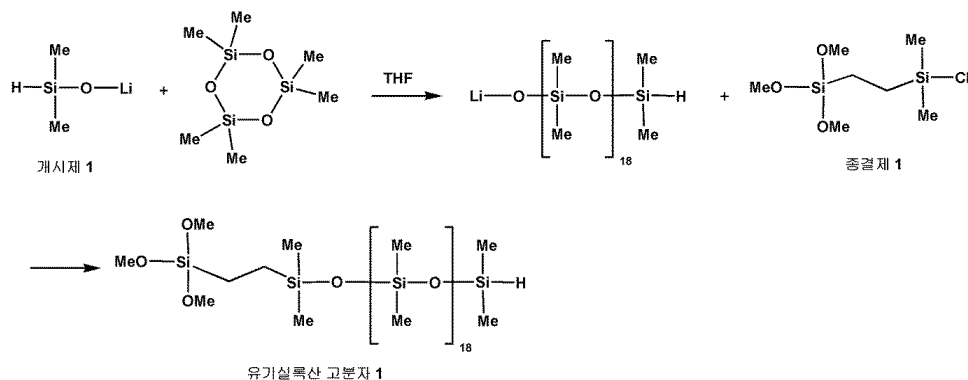
[0102]

[0103] 반응기에 트리메톡시실란 6.11 g, 클로로디메틸(비닐)실란 6.03 g 및 H₂PtCl₆ 0.01 g을 투입하고, 20℃의 온도에서 24시간 동안 교반하여, 중결제 1을 합성하였다.

[0104] 유기실록산 고분자 1의 합성

[0105] 하기 반응식 3에 따라 유기실록산 고분자 1을 합성하였다:

[0106] <반응식 3>



[0107]

[0108] 반응기에 개시제 1 3 g, 헥사메틸시클로트리실록산 39 g 및 THF 50 ml을 투입한 후, 20℃의 온도에서 24 시간 동안 교반하여 반응을 수행하였다. 이후, 상기 반응기에 중결제 19.8 g을 투입하여 반응을 종결하고, 유기실록산 고분자 1 50.3g을 얻었다. 상기 유기실록산 고분자 1의 중량 평균 분자량은 1,771 g/mol임을 확인하였다. 상기 유기실록산 고분자 1에 대한 ELSD-GPC 분석 및 ¹H-NMR 결과를 각각 도 2 및 3에 나타내었다. 상기 유기실록산 고분자 1은 무기 입자에 그래프트 될 수 있는 트리메톡시실릴기 및 고분자 매트릭스와 반응 가능한 하이드로실릴기(-Si-H)를 말단에 가짐을 확인하였다.

[0109] 합성예 2: 흡드 실리카 1의 합성

[0110] 반응기에 합성예 1에서 합성된 유기실록산 고분자 1 20 g, 흡드 실리카(Nissan Chemical사, MIBK-ST) 20g, HCl 5 ml 및 물 15 ml를 투입한 후, 70℃의 온도에서 5시간 동안 교반하여 상기 유기실록산 고분자 1의 트리메톡시실릴기와 흡드 실리카의 실라놀기의 축합 반응을 수행하였다. 이로써, 상기 유기실록산 고분자 1로 그래프트된 흡드 실리카 1을 얻었고, 이에 대하여 ²⁹Si-NMR 및 ¹H-NMR 결과를 각각 도 4 및 5에 나타내었다.

[0111] 또한, 상기 유기실록산 고분자 1로 그래프트된 흡드 실리카 1은 0.066 μmol/g의 그래프팅 밀도를 가짐을 확인하였다.

[0112] 그래프팅 밀도는 열중량 분석에 의해 흡드 실리카 1의 중량 감소량과 상기 유기실록산 고분자 1의 중량 감소량을 얻고, 하기 식 1을 이용하여 계산하였다.

[0113] <식 1>

$$\text{흡드 실리카 1의 중량 감소량/g} = \frac{\text{유기실록산 고분자 1의 중량 평균 분자량} \times (\text{유기실록산 고분자 1의 중량 감소량/g})}{\text{유기실록산 고분자 1의 중량 평균 분자량}}$$

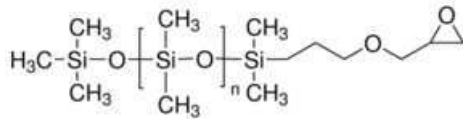
[0114]

[0115] 상기 중량 감소량은 흡드 실리카 1또는 유기실록산 고분자 1을 0.005g으로 계량한 다음 열 중량 분석기인 TGA2950 (TA 인스트루먼트)을 이용하여 승온 속도를 10℃/분으로 하여 온도를 25℃에서 700℃로 증가시키면서 측정하였다)

[0116] 합성예 3: 흡드 실리카 2의 합성

[0117] 반응기에 흡드 실리카(Nissan Chemical사, MIBK-ST) 15 g과 에폭시 말단기를 갖는 폴리디메틸실록산(Sigma Aldrich사, 하기 화학식으로 표시됨) 15 g 및 SnCl₂ (II) 0.011 g을 투입한 후, 130℃의 온도에서 4시간 동안 교반하여 흡드 실리카의 실라놀기와 상기 폴리디메틸실록산의 에폭시 고리간 반응을 수행하여 상기 폴리디메틸실록산이 그래프트된 흡드 실리카 2를 얻었다.

[0118] <에폭시 말단기를 갖는 폴리디메틸실록산 >



[0119]

[0120] 실시예 1

[0121] 상기 합성예 2의 흠드 실리카 1 3 g 및 PDMS 용액(코오롱인더스트리사) 17g을 혼합하여, 이를 기판 상에 바 코팅한 후, 120℃의 온도에서 1시간 동안 경화 반응(하이드로실릴화 반응)을 수행하여, 100 μm 두께의 고분자 필름을 제조하였다.

[0122] 실시예 2

[0123] 24시간 동안 경화 반응(하이드로실릴화 반응)을 수행하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 필름을 제조하였다.

[0124] 비교예 1

[0125] 상기 합성예 2의 흠드 실리카 1 대신 합성예 3의 흠드 실리카 2를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여, 고분자 필름을 제조하였다.

[0126] 비교예 2

[0127] 흠드 실리카 1을 사용하지 않았다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고분자 필름을 제조하였다.

[0128] 평가예

[0129] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 및 2에서 제조된 고분자 필름에 대하여 각각 연신 복원율 및 쇼어(Shore) A 경도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0130] 연신 복원율은 25mm(w) × 50mm(h) × 100μm(t)의 샘플을 제작한 후, 인장시험기 (UTM: universal testing machine)를 이용하여, (i) 연신(extension)(0.5mm/s) → (ii) 유지(60초) → (iii) 압축(compression)(0.5mm/s) → (iv) 유지(60초)의 Cyclic test 조건으로 샘플 길이의 30%의 연신/복원율 5회 반복 수행하여 평가하였고, 쇼어 A 경도는 ASTM D2240에 따라 측정하였다.

표 1

고분자 필름	연신 복원율(%)	쇼어 A 경도
실시예 1	96.5	50.3
실시예 2	98.7	63.8
비교예 1	파단	44.4
비교예 2	95.1%	39.1

[0132] 상기 표 1에 따르면, 실시예 1 및 2의 고분자 필름은 PDMS 고분자 매트릭스와 흠드 실리카 1이 화학적 네트워크를 형성함으로써, 비교예 1 및 2의 고분자 필름보다 쇼어 A 경도가 우수하며, 흠드 실리카 1의 높은 분산성으로 인해 비교예 2보다 연신 복원율이 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0133] 한편, 비교예 1의 고분자 필름은 연신 복원율 측정 중 파단이 발생하여 측정이 불가하였다. 도 6은 비교예 1에서 제조된 고분자 필름의 라인성 불량률 보여주는 이미지이며, 도 7a 및 7b는 비교예 1에서 제조된 고분자 필름

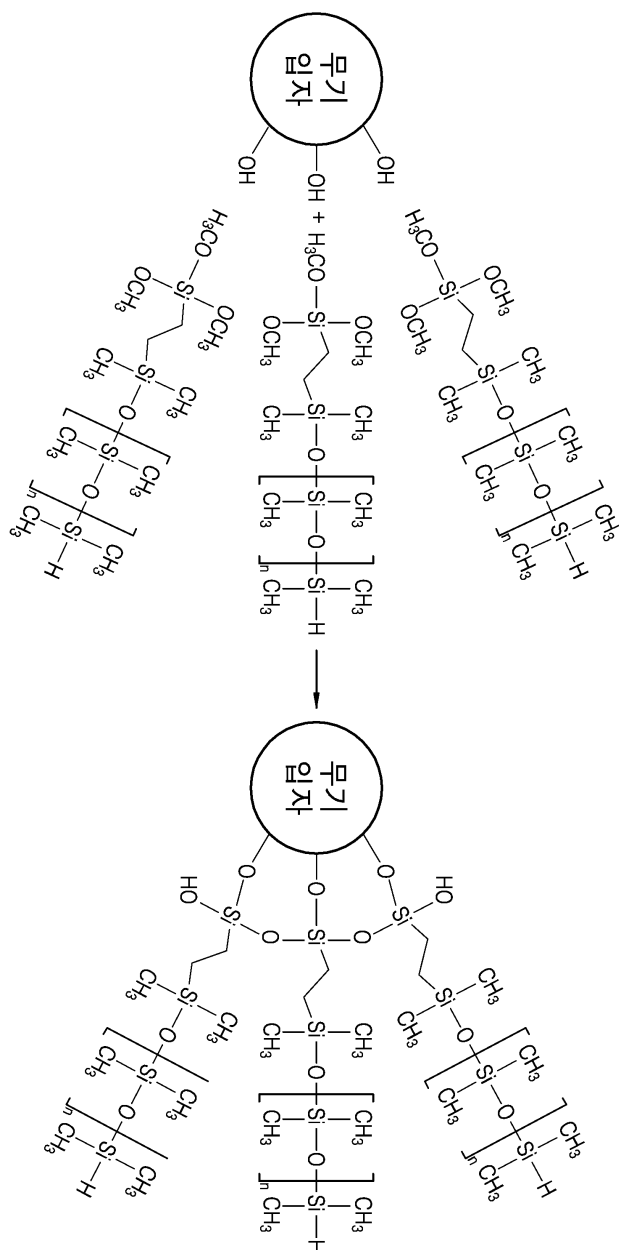
의 라인성 불량을 일으키는 수 내지 수 백 μm 수준의 입자 뭉침 (aggregation) 현상을 관찰한 광학 현미경 사진이며, 도 7c는 실시예 2에서 제조된 고분자 필름에서 입자 뭉침 현상이 개선된 것을 보여주는 광학 현미경 사진이다.

[0134]

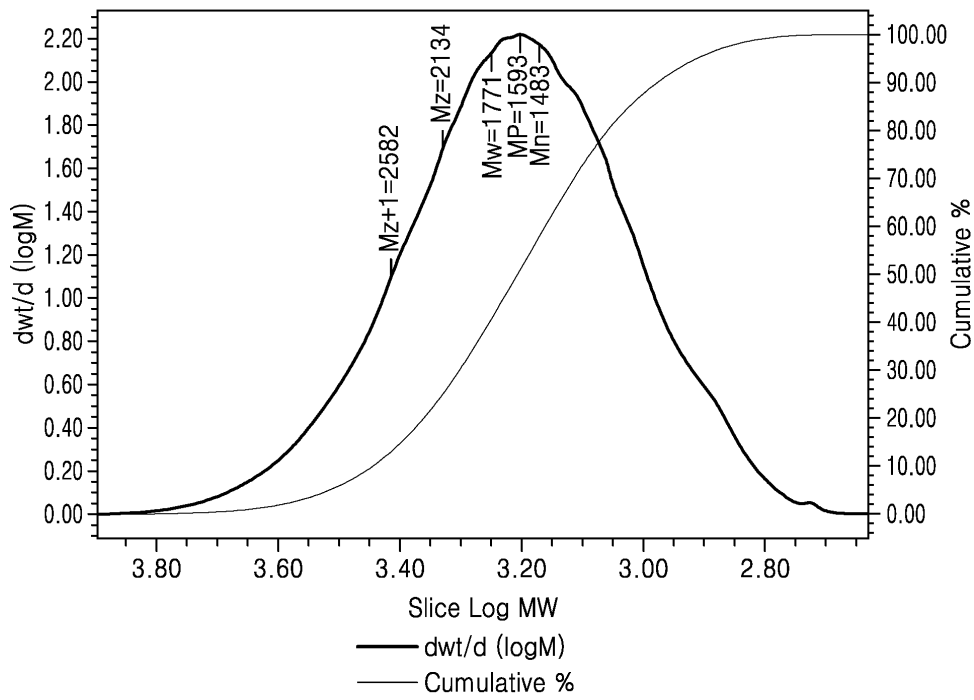
따라서, 상기 표 1, 도 6 및 7a 내지 7c를 참조하면, PDMS 고분자 매트릭스와 화학적 네트워크를 형성하지 않는 흡드 실리카 2를 포함한 비교예 1의 고분자 필름은 무기 입자의 뭉침 현상이 발생하고, 이에 따라 분산성이 떨어져 연신 복원을 측정 중 파단이 발생하였고, 낮은 경도를 가짐을 알 수 있다.

도면

도면1

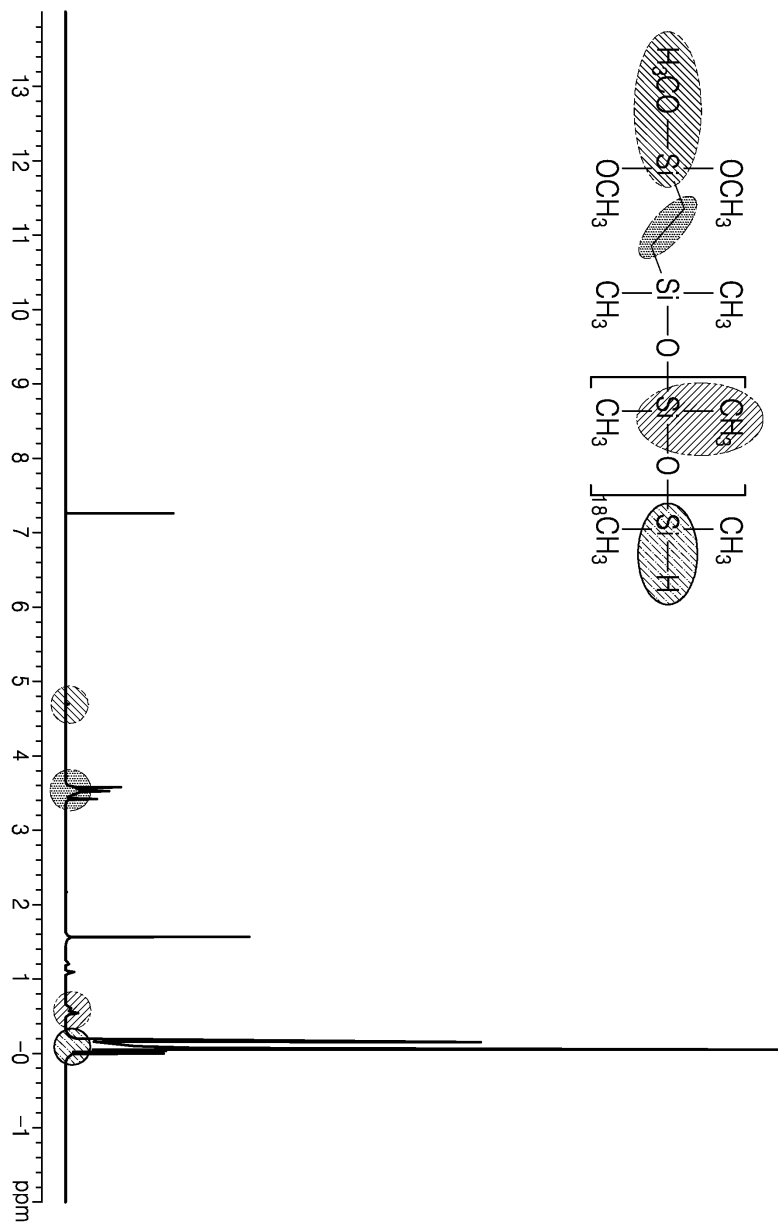


도면2

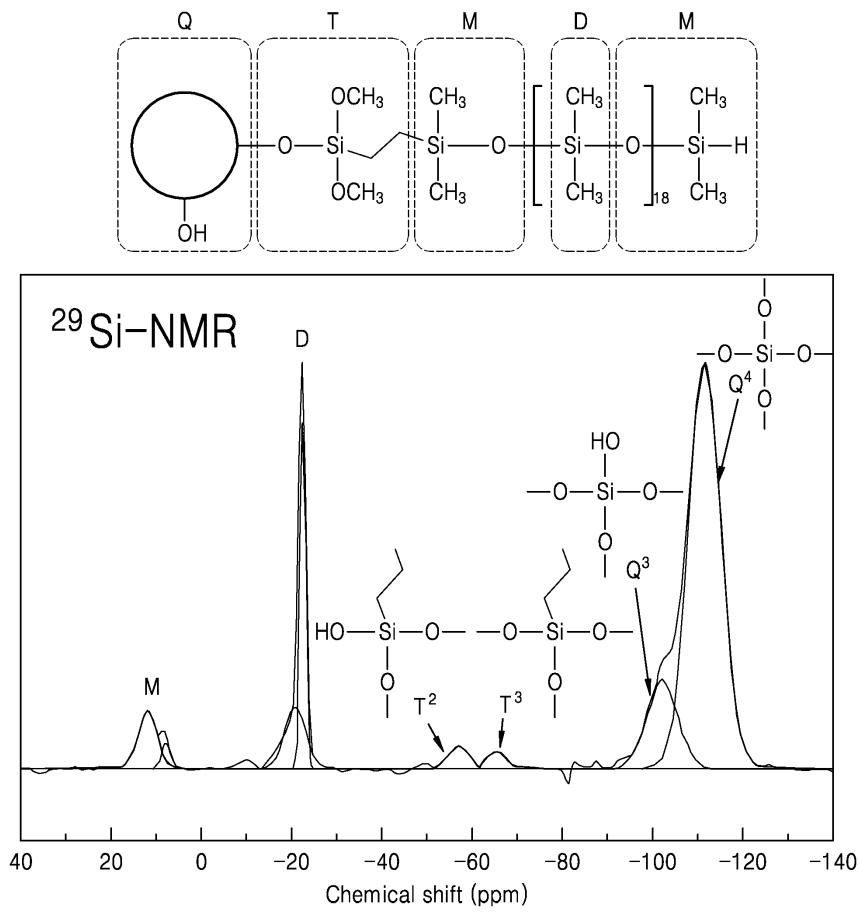


	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	MP (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	PDI
유기실록산 고분자 1	1,483	1,771	1,593	2,134	2,582	1,194

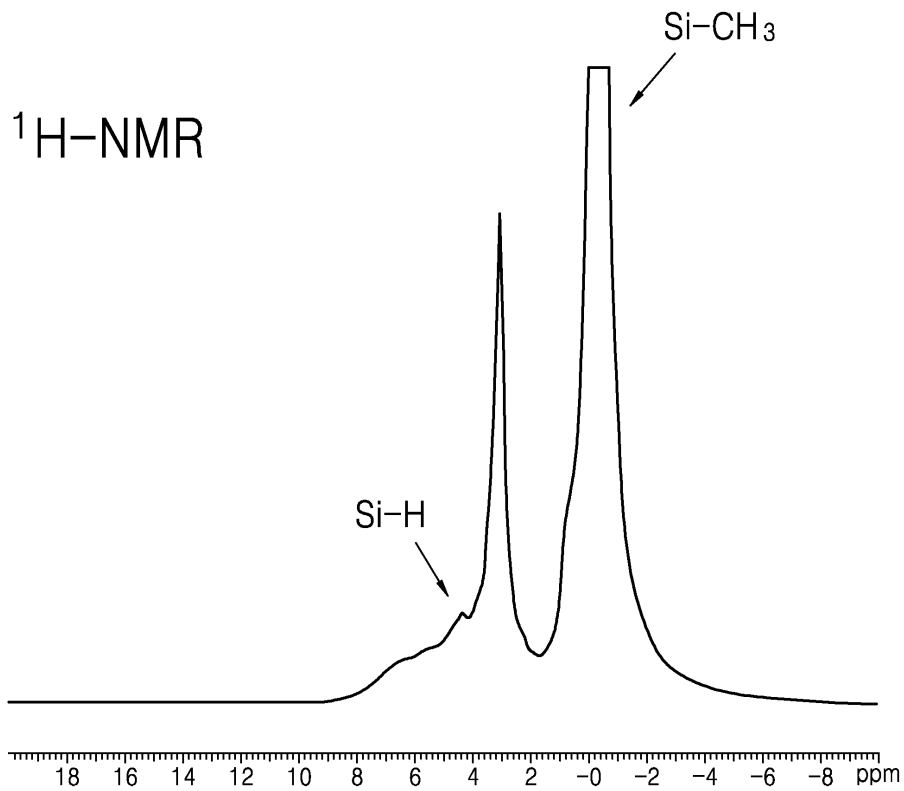
도면3



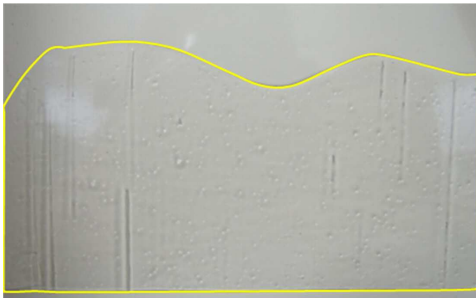
도면4



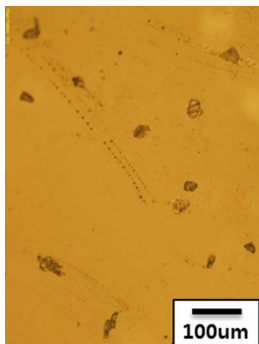
도면5



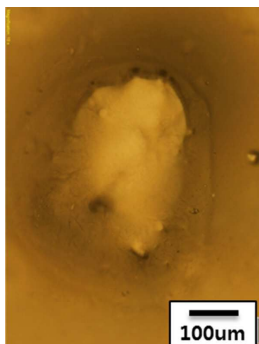
도면6



도면7a



도면7b



도면7c

