

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0018344
(43) 공개일자 2022년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 7/38 (2018.01) C08K 3/36 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01) C09J 4/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 7/38 (2018.01)
C08K 3/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0098772

(22) 출원일자 2020년08월06일

심사청구일자 2020년08월06일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이동욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원

이주학

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지원

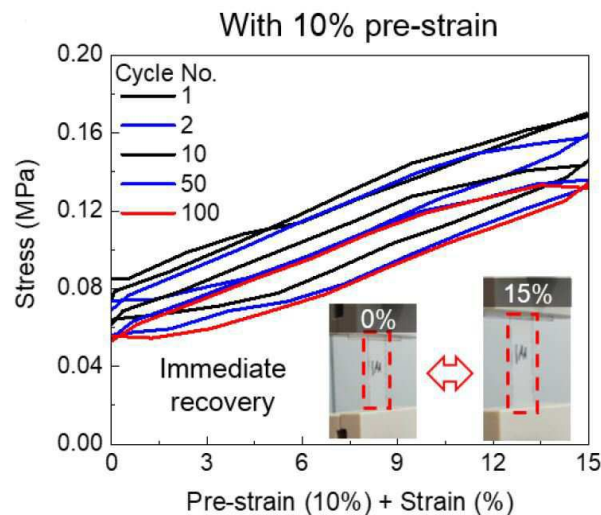
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 사전변형 전략을 이용한 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법

(57) 요약

본 발명은 사전변형 전략을 이용한 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법에 관한 것으로, 구체적으로 감압 점착제(pressure sensitive adhesives, PSA)를 포함하는 적층체를 사전-변형(pre-strain)하는 단계를 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법은 상기 감압 점착제 조성물로 제조된 적층체를 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strain)시키는 경우 상기 사전-변형된 적층체는 15% 이하의 스트레인(strain) 변화에서 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 가능한 것으로 확인되었다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C09J 11/04 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 133/04 (2013.01)
C09J 4/00 (2013.01)
C09J 2301/312 (2020.08)

(72) 발명자

백명진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

박진태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

명민훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

김학선

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168724
과제번호	20011089
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업(RCMS)
연구과제명	300WmK 급 수평 열전도도를 갖는 플렉서블 디스플레이용 열전도 필름 및 접합소재

개발

기 여 율	1/1
과제수행기관명	대상에스티
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

감압 점착제(pressure sensitive adhesives, PSA)를 포함하는 적층체를 사전-변형(pre-strain)하는 단계를 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 아크릴계, 우레탄계, 폴리이소부틸렌계, SBR(styrene-butadiene rubber)계, 고무계, 폴리비닐에테르계, 에폭시계, 멜라민계, 폴리에스테르계, 페놀계, 실리콘계 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 적층체는 기재 필름이 상기 감압 점착제에 의하여 적층된, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기재 필름은 TAC(triacetyl cellulose); 노르보르넨 유도체 등의 COP(cyclo olefin copolymer); PMMA(poly(methyl methacrylate)); PC(polycarbonate); PE(polyethylene); PP(polypropylene); PVA(polyvinyl alcohol); DAC(diacetyl cellulose); Pac(Polyacrylate); PES(poly ether sulfone); PEEK(polyetheretherketon); PPS(polyphenylsulfone), PEI(polyetherimide); PEN(polyethylenemaphthat late); PET(polyethyleneterephthalate); PI(polyimide); PSF(polysulfone); PAR(polyarylate) 또는 비정질 불소 수지로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 사전-변형(pre-strain) 단계는 적층체를 원래의 상태에서 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strained)하는 것인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 사전-변형(pre-strain) 단계에 의하여, 상기 점착제는 15% 이하의 변형(strain)에 대하여 변형 이후 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 가능한, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 사전-변형(pre-strain) 단계 이전에, 기재 필름 상에 감압 점착제 조성물을 도포하고 다른 기재 필름을 적층하는 단계를 더 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 필름 적층 단계 이후에 상기 점착제 조성물을 경화하는 단계를 더 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 감압 점착제 조성물은 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 충전제 및 분산제를 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 아크릴 산(AA)을 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 화합물은 아크릴레이트계 화합물 전체에 대하여 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 80 ~ 95 mol% 및 아크릴 산(AA) 5 ~ 20 mol%를 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

점도 조절을 위한 상기 충전제는 소수성 흡드 실리카(Hydrophobic fumed silica)인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 가교제는 헥산디올 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트 및 트리프로필렌디아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 광개시제는 UV 광개시제로, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-모르포릴닐)페닐)-1-부탄온(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-(4-morpholinyl)phenyl)-1-butanone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 디아미노벤조 페논(Diaminobenzo Phenone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르토리노 프로판-1-온(2-Methyl-1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-Mortholino Propan-1-one), 2,4-디에틸 티옥산톤-9-온(2,4-Diethyl thioxantone-9-one), 4-(디에틸아미노)벤조익산 3-M-B(4-(Dimethylamino)benzoic acid 3-M-B), 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphinoxide), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 분산제는 폴리에테르 변성 실록산(Polyether-modified siloxane)인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 점착력이 14 N/25mm 이하인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 스트레스 릴렉세이션(stress relaxation)이 25% strain에서 40% 이상인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 광투과율이 90% 이상인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 응력 완화율이 40% 이상인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 ITO 기판의 저항 증가율이 2% 이하인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 최대 인장 강도(Ultimate tensile strength)가 1.95 ± 0.1 MPa 인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 영률(Young's modulus)이 3.5 ± 0.5 kPa인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 파단 신도(Elongation at break)가 425 ± 11.9 %인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 24

제1항에 있어서,

상기 감압 점착제는 유리전이온도(T_g)가 -54.3°C 인, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 하나의 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법이 적용된 적층체.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 적층체는 플렉서블 소자 용도인 적층체.

청구항 27

제26항의 적층체를 포함하는 플렉서블 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 사전변형 전략을 이용한 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법에 관한 것으로, 구체적으로 감압 점착제(Pressure sensitive adhesives, PSA)를 포함하는 적층체를 사전-변형(pre-strain)하는 단계를 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디스플레이를 통해서 인간과 소자는(devices) feedback과 response를 주고받을 수 있기 때문에 디스플레이는 현대에서 인간과 소자 사이의 중요한 소통의 역할을 하고 있다.

[0003] 디스플레이는 딱딱하며 판(plate) 형태의 디자인에서 플렉서블하며 곡선이 있는 디자인까지 변화해 왔으며, 헬

스 케어 시스템을 부여한 바이오 기기(epidermal electronics)의 등장에 따라 스트레처블 하며, 플렉서블한 디스플레이 개발이 요구되어 왔다. 따라서 스트레처블/플렉서블 기기와 호환될 수 있는 성능을 지는 점착제의 개발이 중요하다.

[0004] PSAs(pressure sensitive adhesives)는 플렉서블한 점착제로서 낮은 압력에서 피점착제와 결합을 형성할 수 있으며 떼어낼 때 잔여물이 남지 않는다는 특징이 있다. 또한 디스플레이 구성요소 사이를 부착시켜주는 점착제의 역할뿐 아니라, 공기층을 없애 주어 광투과도를 높여주는 효과가 있다.

[0005] 하지만 PSAs 본연의 플렉서블한 특성으로는 스트레처블 소자 적용에 한계가 있다. 왜냐하면 스트레처블 소자는 형태의 즉각적인 회복(loading → unloading)을 요구하지만 플렉서블한 점착제 자체로는 부분 회복은 가능하나, 즉각적인 회복이 제한기 때문이다.

[0006] 또한 점착성을 높이기 위해 사용되는 acrylic acid 단량체로 인한 기관 부식 가능성이 있으며, 스트레처블/플렉서블 소자가 변형될 때 점착제에 가해지는 스트레스(stress)가 지속될 경우 점착제와 구성요소 사이가 디라미네이션(delamination)될 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 점착제의 스트레스 릴랙세이션(stress relaxation)이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2128459호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 감압 점착제(pressure sensitive adhesives, PSA)를 포함하는 적층체를 사전-변형(pre-strain)하는 단계를 통하여 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법을 제공하며, 본 발명의 방법은 스트레처블/플렉서블 전자 기기와 호환 가능하며, 사전-변형이라는 전략을 통하여 변형된 점착제의 즉각적인 회복이 가능하다.

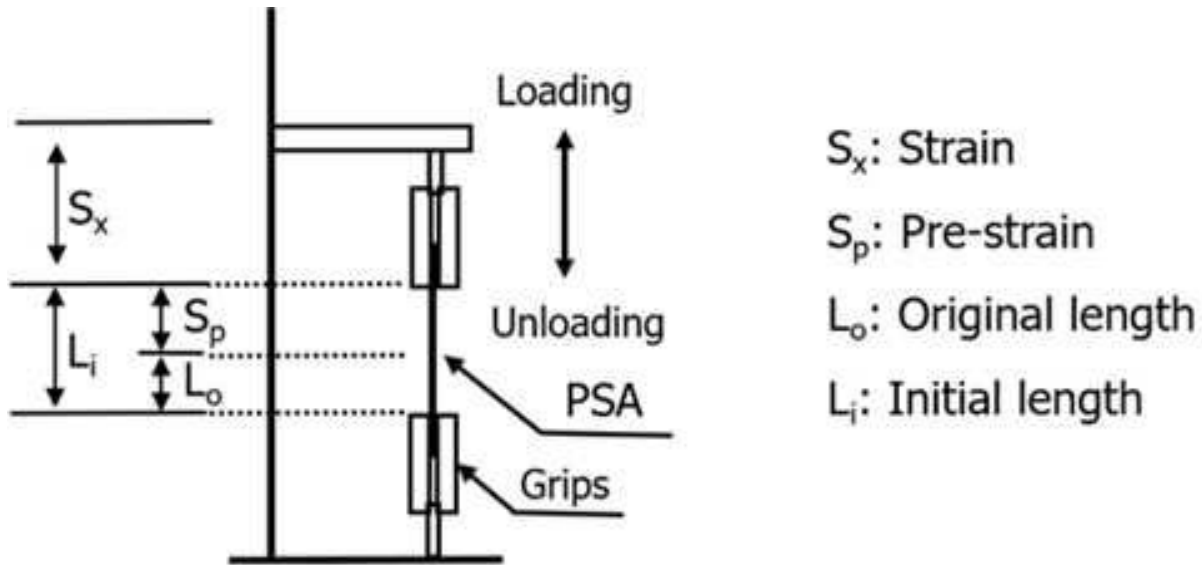
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에서는 감압 점착제(pressure sensitive adhesives, PSA)를 포함하는 적층체를 사전-변형(pre-strain)하는 단계를 포함하는, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법을 제공한다.

[0010] 상기 적층체는 하나 이상의 축(axis)을 따라 상기 적층체에 팽창을 제공하는 메커니즘을 통해 사전-변형된다. 사전-변형은 예를 들어 제1축을 따라 상기 적층체를 신장시킴으로써 제공될 수 있다. 선택적으로, 상기 적층체는 여러 개의 축을 따라 신장될 수 있으며, 예를 들면, 서로에 대하여 수직으로 위치하는 제1축 및 제2축을 따라 신장될 수 있다.

[0011] 상기 적층체의 신장을 제공하는 메커니즘을 통해 적층체를 사전 변형시키는 수단들은 구부림(bending), 롤링(rolling), 습곡화(flexing), 평탄화(flattening), 신장(expanding) 또는 상기 적층체를 달리 변형시키는 것을 포함한다. 상기 사전 변형시키는 수단들은 상기 적층체의 온도를 상승시키고, 그에 의하여 상기 적층체의 열팽창을 제공함으로써 제공된 사전 변형도 포함한다.

[0012] 아래 그림을 참조하면, 사전-변형은 적층체의 원래 길이(L_o)에서 초기 길이(L_i)로 신장시키는 것을 의미한다.



[0013]

[0014] 여기서 “즉각 변형 회복성”이란 감압 점착제 또는 상기 감압 점착제를 포함하는 적층체가 물리적인 힘에 의하여 하나 이상의 방향으로 인장되거나 변형된 후, 상기 물리적인 힘이 제거되는 경우 형태의 실질적인 영구 변형 없이 자신의 원래 상태로 즉각적으로 복원될 수 있는 성질을 의미한다. 위 그림을 참조하여 설명하면, 사전-변형(S_p)을 적용하여 제조된 적층체(L_i)에 물리적인 힘에 의하여 변형(S_x)을 가하는 경우, 상기 물리적인 힘이 제거된 후에 상기 적층체는 즉시 본래의 길이(L_i)로 회복되어 마치 탄성체와 같은 거동을 나타낸다.

[0015]

상기 감압 점착제로는 점착 시트(Sheet), 점착 필름 등에 사용하는 것이면 특별히 한정하지 않는다. 예를 들면 아크릴계, 우레탄계, 폴리이소부틸렌계, SBR(styrene-butadiene rubber)계, 고무계, 폴리비닐에테르계, 에폭시계, 펄라민계, 폴리에스테르계, 페놀계 또는 실리콘계 또는 이들의 공중합체 등이 있으며, 특히 아크릴계 점착제가 바람직하다.

[0016]

상기 적층체는 기재 필름이 상기 감압 점착제에 의하여 적층된 것으로, 기재 필름의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0017]

상기 기재 필름으로는 특별한 제한 없이 공지된 기재 필름의 소재를 사용할 수 있다. 예를 들면, 유리 필름, 결정성 또는 비결정성 실리콘 필름, 석영 또는 ITO(Indium Tin Oxide) 필름 등의 무기계 필름이나 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있고, 플렉서블 소자 구현 측면에서 플라스틱 필름을 사용할 수 있다.

[0018]

플라스틱 필름으로는, TAC(triacetyl cellulose); 노르보르넨 유도체 등의 COP(cyclo olefin copolymer); PMMA(poly(methyl methacrylate)); PC(polycarbonate); PE(polyethylene); PP(polypropylene); PVA(polyvinyl alcohol); DAC(diacetyl cellulose); Pac(Polyacrylate); PES(poly ether sulfone); PEEK(polyetheretherketon); PPS(polyphenylsulfone), PEI(polyetherimide); PEN(polyethylenemaphthalate); PET(polyethyleneterephthalate); PI(polyimide); PSF(polysulfone); PAR(polyarylate) 또는 비정질 불소 수지 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 기재 필름의 일면에는, 필요에 따라서 금, 은, 이산화규소 또는 일산화 규소 등의 규소 화합물의 코팅층이나, 반사 방지층 등의 코팅층이 존재할 수도 있다.

[0019]

또한 기재 필름으로는 투광성 필름을 사용할 수 있다. 예를 들면, 가시광 영역 중 어느 하나의 광 또는 전체 가시광 영역의 광에 대한 투과율이 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상 또는 80% 이상인 필름을 의미할 수 있다. 적용될 플렉서블 소자의 구조에 따라서는 기재 필름으로 투광성 필름이 아닌 필름을 사용할 수도 있다. 또한, 필요한 경우에 필름의 표면 등에는 알루미늄 등의 반사성 물질을 사용하여 반사 층을 형성할 수도 있다. 기재 필름은, 구동용 TFT(Thin Film Transistor)가 존재하는 TFT 기재 필름일 수도 있다.

[0020]

구체적인 실시예에서, 상기 사전-변형(pre-strain) 단계는 적층체를 원래의 상태(original length)에서 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strained)하는 것이 바람직하다. 상기 적층체를 5% 미만으로 사전-변형하는 경우 즉각적으로 적층체의 형태가 회복되지 않으며, 반복적 15% 스트레인에서 100 cycle 이후 적층체 본래의 형태로 회복되는데 약 5-10초의 회복시간 필요한 것을 확인되었다. 또한 15%를 초과하여 사전-변형하는 경우 실질적으로 변형을 줄

수 있는 스트레인이 줄어든다는 단점이 있다.

- [0021] 상기 적층체를 제조한 후 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strain)을 가하는 경우, 상기 사전-변형된 적층체는 15% 이하의 스트레인(strain) 변화에서 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 가능한 것으로 확인되었다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 적층체를 사전-변형(pre-strain)하는 단계 이전에 적층체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 적층체를 제조하는 단계는 기재 필름 상에 감압 점착제 조성물을 도포하고 다른 기재 필름을 적층하는 단계를 포함할 수 있고, 또한 상기 적층 단계 이후에 상기 점착제 조성물을 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 점착제 조성물은 0.05 내지 0.5mm의 두께로 도포하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 점착제 조성물의 경화단계는 UV 경화 또는 열 경화 등을 포함할 수 있으며, 사용되는 감압 점착제의 종류에 따라서 달리 적용될 수 있다. 바람직하게는 UV 경화 단계로, 적층 이후 10초 ~ 1분간 UV에 노출시킬 수 있다.
- [0026] UV 경화 단계는, 기재 필름 적층 이후 10초 ~ 1분간 UV에 노출시킬 수 있다. 마찬가지로 UV 경화 단계가 10초 미만 진행되는 경우 경화에 어려움이 있을 수 있고, 1분을 초과하는 경우에는 점착제 조성물이 많이 경화되어 본 발명의 즉각 변형 회복성이 나타나지 않을 수 있다. 그러나 상기 UV 경화 시간은 이에 제한되는 것이 아니며, 감압 점착제의 종류 및 조성 등에 따라 달라질 수 있다.
- [0027] UV 경화 단계는 빛의 조사(照射)로 유발되는 중합반응으로, 중합 형식에는 화합물에 직접 빛을 흡수시켜 전자의 에너지 준위를 높여 반응시키는 비증감(非増感) 중합과 공존하는 제3자적 분자에 빛을 흡수시켜 그 에너지 이동으로 반응을 일으키는 증감(増感) 중합의 두 가지를 모두 의미한다.
- [0028] 종래에는 이형필름의 일면에 감압 점착제 조성물을 코팅하고 UV를 조사하여 광중합 반응을 진행하였다. 이러한 반응에 있어, 산소는 라디칼 스캐빈저로서(radical scavenger) 라디칼 반응을 중단시킬 수 있기 때문에 산소가 없는 질소조건에서 반응이 이루어 져야한다.
- [0029] 따라서 종래 PSAs 제조 과정에서는 질소를 지속적으로 공급하여 산소가 없는 상태를 만들고, 고분자 중합을 진행하였다. 즉, 종래는 산소의 접촉을 차단하기 위해, 질소 환경하에서 반응을 진행하여, 고분자 중합을 위해 질소 공급 및 산소 유입을 차단할 수 있는 환경에서 반응을 진행하였다.
- [0030] 반면, 본 발명의 경우에는 이러한 불편을 방지하기 위해, 더블레이어 방식으로(double layer) 제1기재 필름 및 제2기재필름을 감압 점착제 조성물의 상, 하로 위치시킴으로써 라미네이트(laminate) 형태를 만들어 광중합시 산소와의 접촉을 차단할 수 있다.
- [0031] 즉, 인위적으로 질소를 공급하여 산소의 접촉을 차단하는 방식이 아니고, 감압 점착제 조성물의 상, 하면에 이형필름을 위치시키는 더블레이어 방식을 이용함에 따라, UV 조사 단계에서 감압 점착제 조성물이 산소와의 접촉가능성을 막고, 라디칼 반응을 진행할 수 있다.
- [0032] 산소와의 접촉이 차단됨에 따라, 감압 점착제 조성물 내의 단량체들의 라디칼 반응이 원활하게 진행될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 감압 점착제 조성물은 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 충진제 및 분산제를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 감압 점착제 조성물은, 아크릴레이트계 화합물; 가교제; 광개시제; 및 분산제를 포함하고, 여기에 소수성 흡드 실리카를 함께 혼합하여, 점도를 조절하며, 한번에 혼합하여 인터벌 없이 광중합으로 PSAs를 제조할 수 있다.
- [0035] 즉, 반응 공정을 단순화하여, 광중합까지의 반응 시간이 단축됨에 따라, 프리라디칼(free radical)들이 쇠퇴되어(decay) 겔 분율이 낮아지는 문제를 방지할 수 있을 뿐 아니라, 소수성 흡드 실리카의 사용으로 인해 점도 조절이 가능하여 인체에 유해한 유기 용매를 사용하지 않아도 된다.
- [0036] 종래 아크릴 계열의 PSA 제조방법은 1차 중합(prepolymerization)을 통하여 점도를 조절하고 개시제(initiator) 또는 가교제(crosslinking agent)를 다시 첨가하여 혼합한 이후, 이형필름에 코팅하여 2차 중합하거나 고분자중합을 1차로 끝낸 후 톨루엔과 같은 유기용매에 녹여 코팅을 하여 용매를 증발시키는 방법으로 PSA를 제조하였다.
- [0037] 즉, 점도 조절이 불가능하여, 필수적으로 유기 용매를 사용해야 했다. 다만, 이러한 유기 용매의 사용은 인체에

해로운 유기 용매임에도 불구하고 사용해야 되는 문제가 있다.

- [0038] 또한, 1차 중합 및 2차 중합으로 이어지는 시간 동안 짧은 반감기에 의해 프리라디칼(free radical)들이 쇠퇴되어(decay) 겔 분율이 낮아지는 문제가 있다. 즉, 유기 용매를 사용하여 점도의 조절이 필요하여 1차 중합 및 2차 중합으로 반응을 진행해야 하므로, 중합 시간이 증가함에 따라, 짧은 반감기로 인해 프리 라디칼들이 쇠퇴되어 중합율이 떨어지게 된다.
- [0039] 본 발명에서는 종래 아크릴 계열의 PSAs와 달리, 1차 및 2차 중합으로 이어지는 반응을 단순화하여, 반응 시간을 단축시키고, 인체에 유해한 유기 용매를 사용함이 없이 점도의 조절이 가능하게 하였다.
- [0040] 이에, 본 발명에서 사용하는 감압 점착제 조성물은 점도 조절을 위한 소수성 흡드 실리카(Hydrophobic fumed silica)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 상기 아크릴레이트계 화합물은 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 아크릴 산(AA)을 포함할 수 있으며, 아크릴레이트계 화합물 전체에 대하여 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 80 ~ 95 mol% 및 아크릴 산(AA) 5 ~ 20 mol%를 포함되는 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 감압 점착제 조성물을 이용하여 제조된 적층체는 제조 후 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strain)된 것으로, 상기 사전-변형된 적층체는 15% 이하의 스트레인(strain) 변화에서 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 가능한 것으로 확인되었다. 그러나 상기 아크릴 산(AA)이 20 mol%를 초과하여 첨가되는 경우에는 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strain)이 적용된 경우에도 동일한 스트레인(strain) 변화에서 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 불가능한 것으로 확인되었다.
- [0043] 본 발명자는 본 발명의 실시예 중 2EHA 및 2AA를 70:30 mol%의 비율로 첨가하여 점착제 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 필름(적층체)을 제조한 경우, 위와 동일하게 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strain)시키는 경우에도 상기 필름(적층체)은 동일한 15% 이하의 스트레인(strain) 변화에서 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 불가능한 것을 확인하였다.
- [0044] 따라서 본 발명의 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법을 적용하기 위해서는 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 80 ~ 95 mol% 및 아크릴 산(AA) 5 ~ 20 mol%를 포함하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 85 ~ 95 mol% 및 아크릴 산(AA) 5 ~ 15 mol%, 더욱 바람직하게는 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 88 ~ 92 mol% 및 아크릴 산(AA) 8 ~ 12 mol%를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 가교제는 점착제 성분을 화학적으로 결합시켜 3차원의 그물구조를 형성하는 물질로서, 헥산디올 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트 및 트리프로필렌디아크릴레이트 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 헥산디올 디아크릴레이트를 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 감압 점착제 조성물은 상기 가교제를 아크릴레이트계 화합물 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 0.5 중량부 포함하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 광개시제는 UV 광개시제로 UV-경화 반응을 개시하는 경우, 자유 라디칼로 분해하는 화학적 화합물을 의미하며, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-모르폴릴)페닐)-1-부탄온(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-(4-morpholinyl)phenyl)-1-butanone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one), 디아미노벤조 페논(Diaminobenzo Phenone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르토리노 프로판-1-온(2-Methyl-1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-Mortholino Propan-1-one), 2,4-디에틸 티옥산톤-9-온(2,4-Diethyl thioxantone-9-one), 4-(디에틸아미노)벤조익산 3-M-B(4-(Dimethylamino)benzoic acid 3-M-B), 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphin oxide), 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide) 및 이들의 혼합물 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphin oxide)를 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 감압 점착제 조성물은 상기 광개시제를 아크릴레이트계 화합물 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 0.5 중량부 포함하는 것이 바람직하다. 광개시제의 양이 조성물의 0.05 중량부 미만인 경우, 조성물은 UV에 의해 경화되는데 어려움을 갖는 경향이 있다. 광개시제의 양이 조성물의 총 중량의 0.5 중량부 초과인 경우, 조성물은 신속하게 경화하는 경향이 있고, 나아가, 보다 많은 양의 광개시제는 낮은 분자량을 초래할 수 있고, 이는 경화 제품의 낮은 응집 강도를 야기할 수 있다.

- [0049] 상기 충전제는 필러라고도 하며, 점착제의 겔보기 점도를 높여 초기 점착을 증가시키며, 증량 또는 점착제 층을 보강하는 것으로, 본 발명에 적합한 충전제는 예를 들어, 탄산칼슘, 산화칼슘, 탈크, 콜타르, 카본블랙, 식물용 섬유, 섬유 또는 구체 형태의 유리 입자, 중공 유리 구체, 규회석, 아라미드 펄프, 붕소 섬유, 탄소 섬유, 미네랄 규산염, 운모, 분말 석영, 수화 산화알루미늄, 벤토나이트, 규회석, 고령토, 소수성 흙드 실리카, 실리카에어로젤, 알루미늄 분말 또는 철 분말과 같은 금속 분말, 및 이들의 혼합물 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 소수성 흙드 실리카(Hydrophobic fumed silica)를 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 감압 점착제 조성물은 상기 충전제를 아크릴레이트계 화합물 100 중량부에 대하여, 10 내지 20 중량부 포함하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 분산제는 상기 조성물의 상기 분산을 보다 원활하게 하기 위한 것으로, BYK류의 폴리에테르 변성 실록산(Polyether-modified siloxane)을 사용할 수 있으나 당업계에서 통상적으로 사용되는 분산제를 첨가할 수도 있다.
- [0052] 상기 감압 점착제 조성물은 상기에서 설명한 것 이외에도, 필요에 따라 착색안료, 산화방지제, 증점제, 자외선 흡수제, 소포제, 색분리 방지제, 경도 부여제 등을 별도로 더 첨가하여, 열 안정성의 개량, 내마모성의 향상, 표면 경도 및 대전성의 개량을 추구할 수 있다.
- [0053] 상기 감압 점착제의 점착력은 14 N/25mm 이하이고, 광투과율이 90% 이상이고, 스트레스 릴렉세이션(stress relaxation)이 25% strain에서 40% 이상이고, 응력 완화율이 40% 이상이고, ITO 기판의 저항 증가율이 2% 이하이다.
- [0054] 또한 상기 감압 점착제의 최대 인장 강도(Ultimate tensile strength)는 1.95 ± 0.1 MPa, 영률(Young's modulus)은 3.5 ± 0.5 kPa, 파단 신도(Elongation at break)는 425 ± 11.9 %이고, 유리전이온도(Tg)는 -54.3 °C이다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법이 적용된 적층체를 제공하며, 상기 적층체는 플렉서블 소자용인 것이 바람직하다.
- [0056] 플렉서블 소자란 기존의 딱딱하며 유연성이 없는 소자와는 달리 유연성을 갖추어서 말거나 접을 수 있고 늘릴 수도 있는 등 원하는 모양으로 변형이 가능하며 변형된 상태에서도 소자로서의 기능을 발휘할 수 있는 것을 말한다.
- [0057] 상기 플렉서블 소자는 빛을 방출할 수 있으며, 유기발광 다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diode) 소자 또는 퀀텀닷(Quantum Dot) 소자일 수 있다. 또한, 플렉서블 소자는 OLED 소자 또는 퀀텀닷 소자와 같은 자체발광 소자뿐만 아니라, LCD(Liquid Crystal Display) 등과 같은 자체발광을 하지 않는 형태의 발광소자를 포함할 수 있다. 플렉서블 소자는 발광소자와 구동회로를 포함할 수 있다.
- [0058] 나아가, 플렉서블 소자는 발광 소자가 아닌 다른 형태의 소자일 수도 있다. 예를 들면, 플렉서블 소자부는 플렉서블한 반도체(Semiconductor) 소자, 태양 전지(Solar Cell) 소자, 배터리(Battery) 소자, 센서(Sensor) 소자 등을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0060] 본 발명에 따른 점착제의 즉각 변형 회복성 부여 방법은 상기 감압 점착제 조성물로 제조된 적층체를 5 ~ 15% 사전-변형(pre-strain)시키는 경우 상기 사전-변형된 적층체는 15% 이하의 스트레인(strain) 변화에서 원래의 상태로 즉각적인 형태 회복이 가능한 것으로, 플렉서블/스트레처블 소자와 호환이 가능하고, 30% strain에서 90% 이상의 광투과성, 내부식성(ITO 저항 증가율 2%이하), 높은 점착성(스카치테이프 대비 65% 높음)을 나타내는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 스트레처블 PSAs의 박리 강도 측정 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 스트레처블 PSAs의 응력-스트레인 커브(stress-strain curves)를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 스트레처블 PSAs의 투과도 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 스트레처블 PSAs의 응력 완화(stress relaxation) 측정 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 스트레처블 PSAs로 필름(1AA)을 제조하여 10% 프리스트레인(prestrain)을 가한 후 총 25%의 변형(strain)을 가하였을 때 응력-스트레인 커브(stress-strain curves)를 나타내는 도면이다.

도 6은 4점 프로브를 사용한 저항 측정 방법을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

<실시예> 아크릴레이트-기반 PSA 제조

아크릴레이트-기반 PSA는 빠르고 간편한 UV 경화 공정을 통해 아크릴 단량체, 즉 2EHA(2-ethylhexyl acrylate) 및 AA(acrylic acid)의 랜덤 공중합에 의해 합성되었다.

이들 단량체의 다양한 비율을 첨가하여 용액 혼합물을 형성하였다(표 1).

표 1

Compositions	2EHA (mol%)	AA (mol%)
1AA	90	10
3AA	70	30
5AA	50	50
7AA	30	70

충진제로서 소수성 흡드 실리카(hydrophobic fumed silica) 15 중량% 및 분산제 0.3 중량%(DISPERBYX-2158, BYK, Germany)을 각각 혼합물에 첨가하고, 각각의 화학 혼합물을 볼텍스 믹서를 사용하여 제조하였다.

또한, 총 단량체 농도에 대하여 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA) 0.25 mol% 및 페닐비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl) phosphine oxide, TCI) 0.1 mol%를 가교제 및 광개시제로 사용되었다.

나이프 코팅 장치(knife coating device)를 사용하여 이형 필름(release film)에 혼합물을 코팅하였다. 이어서, 라미네이트를 제조한 다음, UV 램프 하에서 5 cm 거리에서 30 초 동안 경화시켰다. 합성된 PSA의 두께(B)는 $100 \pm 10 \mu\text{m}$ 였다.

<실험예>

1. 박리 점착시험(Peel adhesion test)

표준 ASTM D3330, 시험 방법 A를 사용하여 박리 점착력을 계산하였다; 최소 3번의 반복의 평균이 최종 결과로 간주되었다.

도 1을 참조하면 5AA 및 7AA는 거의 0의 점착력을 나타내지만, 1AA 및 3AA는 $\sim 13.8 \text{ N}/25\text{mm}$ 에서 높은 점착력을 나타내며, 이는 일반적으로 사용되는 '스카치 테이프'(8.34 N/25mm)(PK65 48 × 40 transparent, 3M, USA)보다 약 65% 높다.

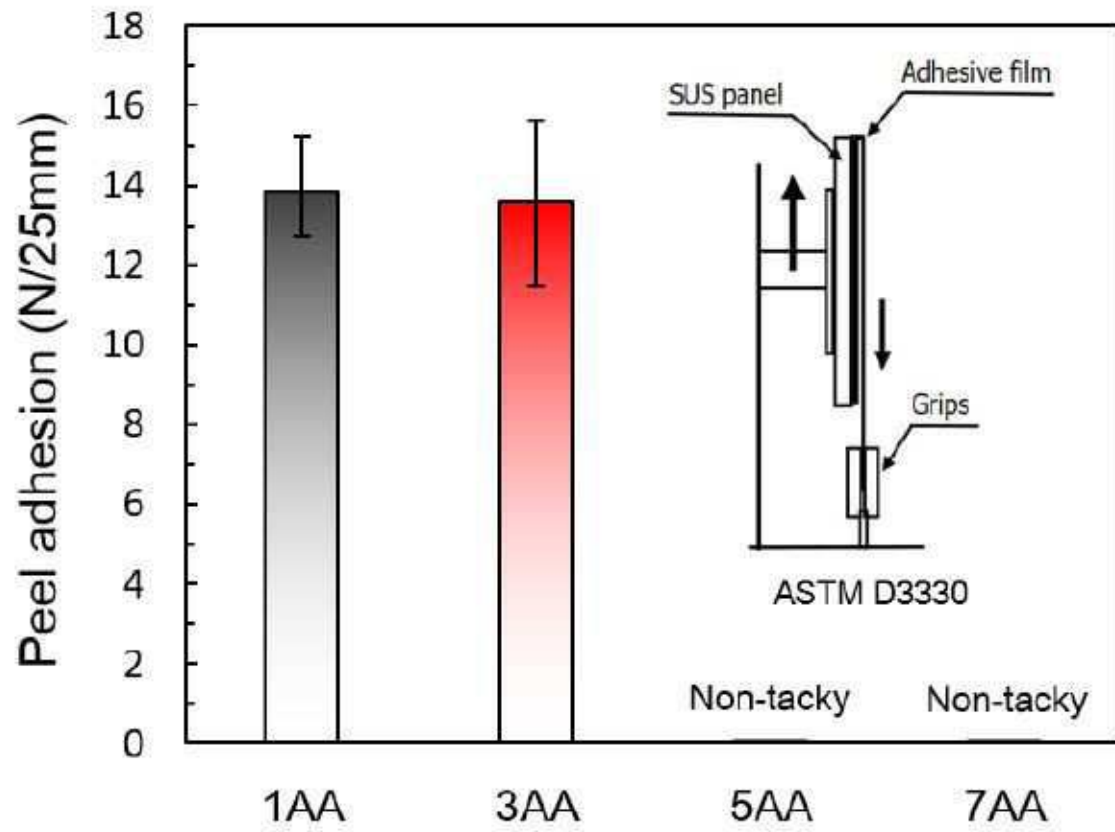
이후 실험은 1AA를 사용하여 진행되었다.

2. 인장 강도(tensile strength)

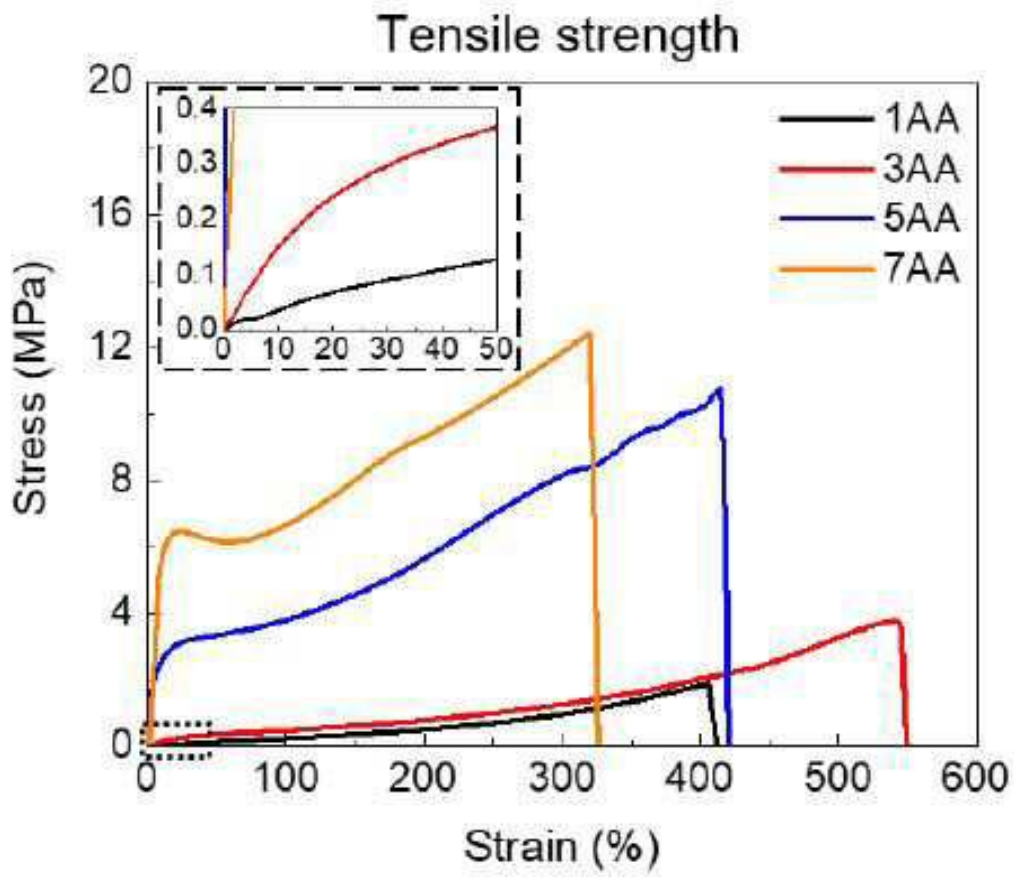
- [0079] UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 제조된 점착제의 인장 강도를 상온에서 500 mm/min의 속도로 측정하였다.
- [0080] 그 결과 Ultimate tensile strength= 1.95MPa, Young's modulus=3.5kPa, Elongation at break = 425%로 고무의 일반적인 stress-strain 커브 경향을 보였다.
- [0082] **3. 광투과도**
- [0083] 합성된 PSA의 투과율은 UV-Vis-NIR spectroscopy에 의해 측정되었다. PSA 코팅 및 베어 글래스는 각각 시편 및 기준 물질로 사용되었다. 투과율을 결정하기 위해 스캔된 파장 범위는 350-700 nm이었다.
- [0084] 도 3을 참고하면, 본 발명의 점착제는 0 ~ 30% 변형(strain)시 가시광선영역 (400-700nm)에서 90% 이상의 높은 투과율을 보였다.
- [0086] **4. 응력 완화(stress relaxation)**
- [0087] 응력 완화를 시험하기 위해, 시편에 1% 내지 300%의 변형(strain)을 가하고 1시간 동안 이완시켰다. 응력 완화율(relaxation ratio)은 1시간의 완화 시간 후 응력 감소와 각각의 적용된 변형에서의 초기 응력 사이의 비율로 계산되었다.
- [0088] 도 4를 참고하면, 25% strain에서 42.2%의 응력 완화율을 나타내며, 이는 25% strain에 의해 점착제에 가해진 스트레스에 대하여 1시간 동안 40% 이상 완화 시킬 수 있음을 의미한다.
- [0090] **5. 신축성**
- [0091] 도 5는 10% 사전-변형(pre-strain)에서 1AA의 응력-변형 곡선(100 사이클)을 보여준다. 도 5를 참고하면, 각 사이클에서 실질적으로 동일한 히스테리시스 손실(첫 번째 사이클을 제외하고 $0.219 \pm 0.014 \text{ J/cm}^3$)을 나타내었으며, 이는 엘라스토머와 유사한 거동을 반영한다.
- [0093] **6. ITO 내부식성**
- [0094] 합성된 PSA를 ITO(indium tin oxide)-코팅된 유리 기판에 도포하고 시편을 4주 동안 50℃ 및 90% 상대 습도의 열수 조건에 2주간 노출시켰다. 도 6과 같이 4-포인트 프로브(four-point probe)를 사용하여 표면 저항을 측정하고 각 시편의 5개의 다른 지점에서 얻은 평균 표면 저항을 기록했다.
- [0095] 측정된 평균 저항은 14.39 내지 14.69 Ω/sq 로 오히려 초기 저항값에 비하여 약 2% 증가한 것을 확인하였으며, 실제로 표면 저항은 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0097] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

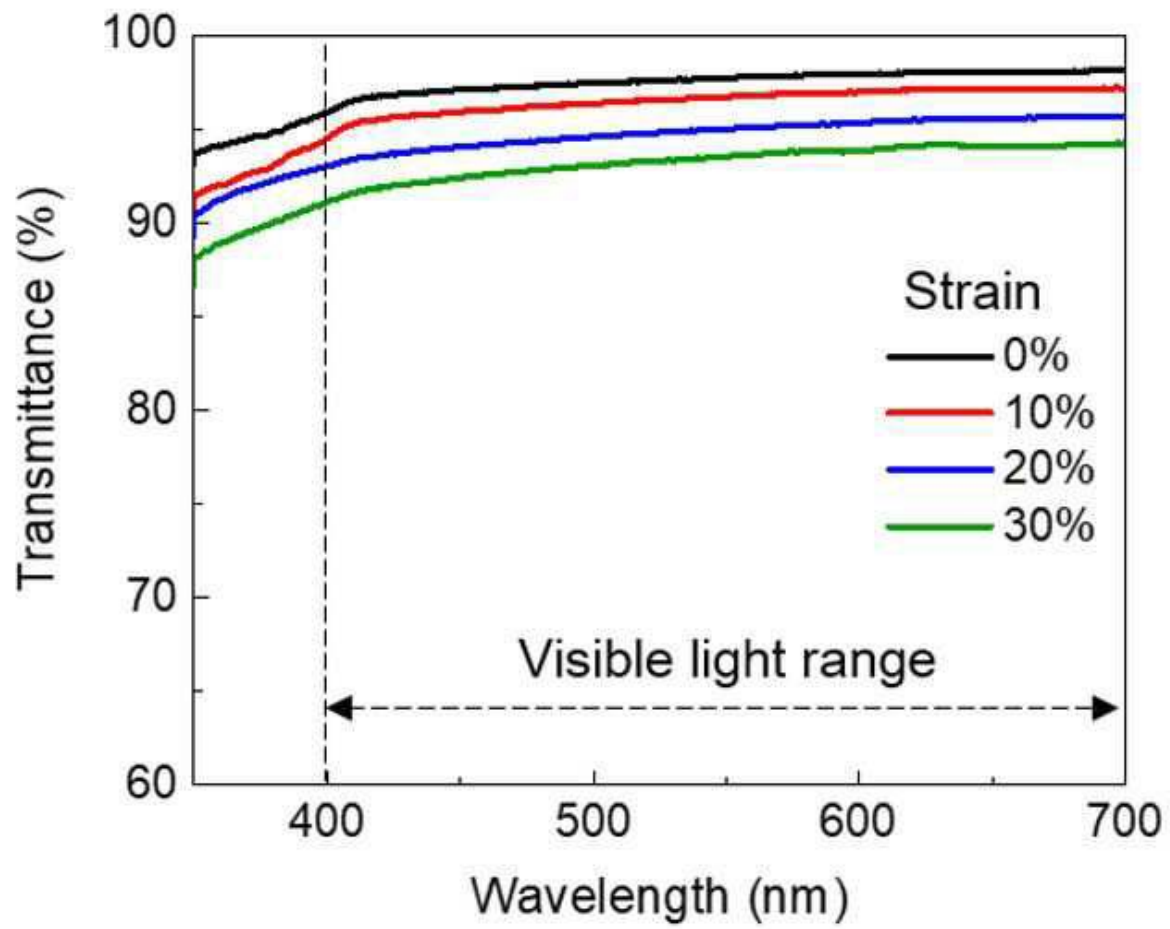
도면1



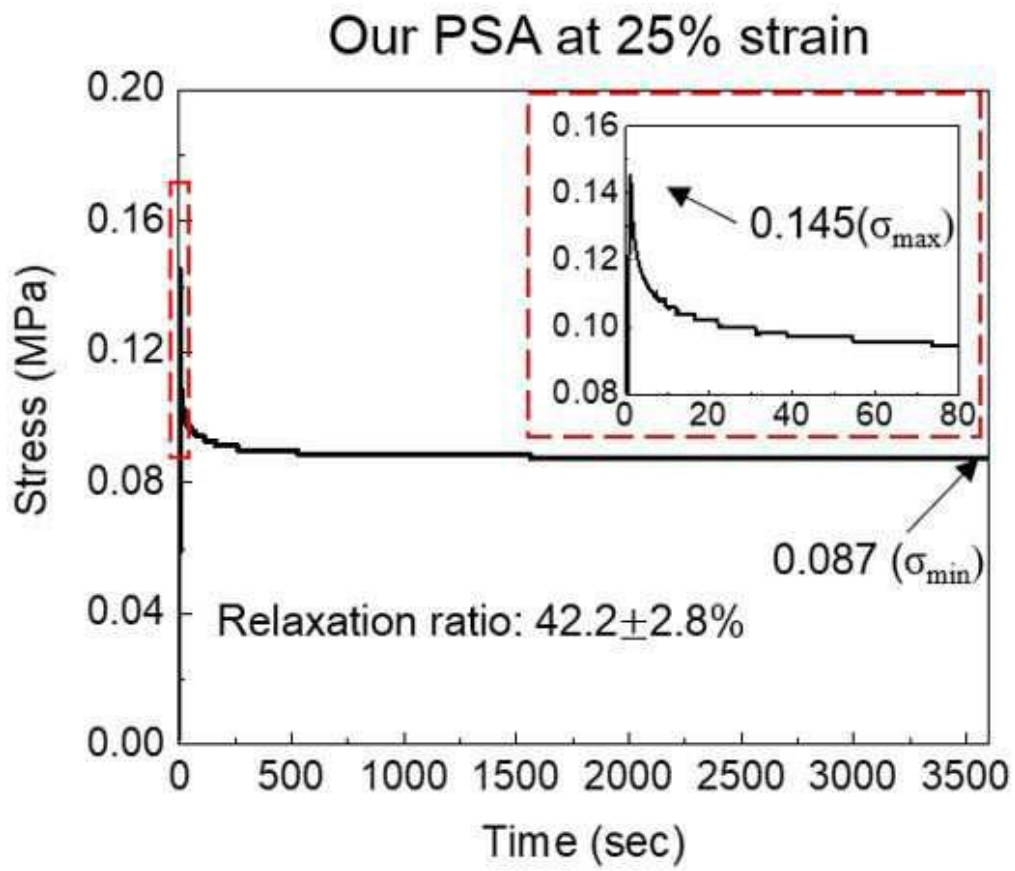
도면2



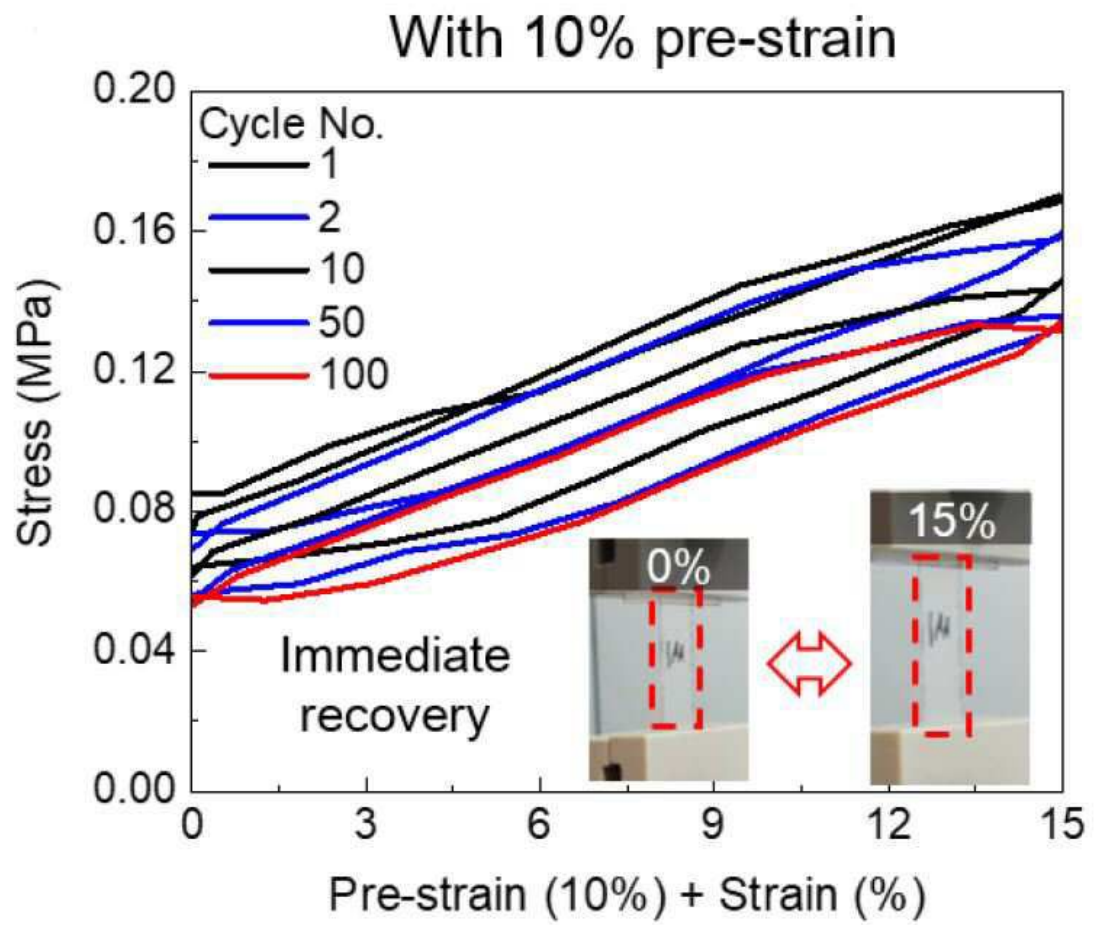
도면3



도면4



도면5



도면6

