

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 11월 26일 (26.11.2020) WIPO | PCT



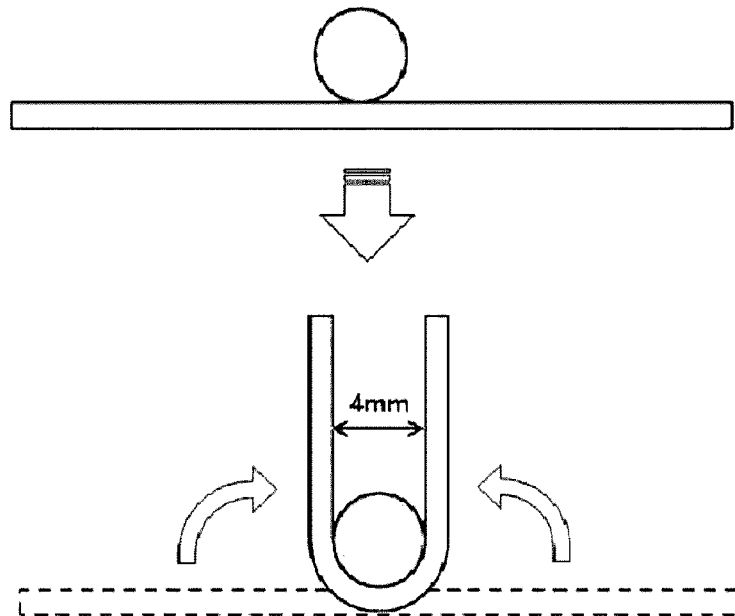
(10) 국제공개번호

WO 2020/235877 A1

- (51) 국제특허분류: B32B 27/08 (2006.01) B32B 7/023 (2019.01) LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeongrae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
B32B 27/28 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/006416
- (22) 국제출원일: 2020년 5월 15일 (15.05.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0059000 2019년 5월 20일 (20.05.2019) KR
10-2020-0057914 2020년 5월 14일 (14.05.2020) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박진영 (PARK, Jin Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허용준 (HEO, Yongjoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: COVER WINDOW FOR FLEXIBLE DISPLAY DEVICE AND FLEXIBLE DISPLAY DEVICE

(54) 발명의 명칭: 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 디스플레이 장치



(57) Abstract: The present invention relates to: a cover window for a flexible display device, comprising a laminate which includes a light-transmitting substrate, and a first hard coating layer and a second hard coating layer respectively formed on both surfaces of the light-transmitting substrate, wherein the modulus ratio of the first hard coating layer to the total modulus of the laminate is 1.5 to 2.0, and the surface pencil hardness measured from the side of the first hard coating layer is 5H or more on the basis of 750 g; and a flexible display device comprising the cover window.

WO 2020/235877 A1

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은, 광투과성 기재; 및 상기 광투과성 기재의 양면에 각각 형성된 제1하드코팅층 및 제2하드코팅층; 을 포함하는 적층체를 포함하고, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 1.5 내지 2.0 이고, 상기 제1하드코팅층측에서 측정한 표면 연필 경도가 750g 기준 5H 이상인 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우와 상기 커버 윈도우를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 디스플레이 장치

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 05월 20일자 한국특허출원 제 10-2019-0059000호 및 2020년 05월 14일자 한국특허출원 제 10-2020-0057914호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬림화가 요구되고 있다. 이러한 모바일 기기의 디스플레이용 윈도우 또는 전면판에는 기계적 특성이 우수한 소재로 유리 또는 강화 유리가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 유리는 자체의 무게로 인한 모바일 장치가 고중량화되는 원인이 되고 외부 충격에 의한 파손의 문제가 있다.
- [5] 이에 유리를 대체할 수 있는 소재로 플라스틱 수지가 연구되고 있다. 플라스틱 수지 필름은 경량이면서도 깨질 우려가 적어 보다 가벼운 모바일 기기를 추구하는 추세에 적합하다. 특히, 고경도 및 내마모성의 특성을 갖는 필름을 달성하기 위해 지지 기재에 플라스틱 수지로 이루어진 하드코팅층을 코팅하는 필름이 제안되고 있다.
- [6] 하드코팅 층의 표면 경도를 향상시키는 방법으로 하드코팅 층의 두께를 증가시키는 방법이 고려될 수 있다. 유리를 대체할 수 있을 정도의 표면 경도를 확보하기 위해서는 일정한 하드코팅 층의 두께를 구현할 필요가 있다. 그러나, 하드코팅 층의 두께를 증가시킬수록 표면 경도는 높아질 수 있지만 하드코팅 층의 경화 수축에 의해 주름이나 컬(curl)이 커지는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 박리가 생기기 쉬워지기 때문에 실용적으로 적용하기는 용이하지 않다.
- [7] 한편, 심미적, 기능적 이유로 디스플레이 기기의 일부가 굴곡되어 있거나, 유연성있게 휘어지는 디스플레이가 최근 주목받고 있으며, 이러한 추세는 특히 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기에서 두드러지고 있다. 그런데 이러한 유연성있는 디스플레이를 보호하기 위한 커버 플레이트로 사용하기에 우리는 부적합하므로 플라스틱 수지 등으로 대체가 필요하다. 그러나 이를 위하여 유리 수준의 고경도를 나타내면서 충분한 유연성을 갖는 필름의 제조가 쉽지 않은 어려움이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은, 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족하도록 구현하면서 고경도를 나타내며, 특히 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 제공한다.
- [9] 또한, 본 발명은 상기 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치를 제공한다.

과제 해결 수단

- [10] 본 명세서에서는, 광투과성 기재 또는 고분자 기재; 및 상기 광투과성 기재 또는 고분자 기재의 양면에 각각 형성된 제1하드코팅층 및 제2하드코팅층;을 포함하는 적층체를 포함하고, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 1.5 내지 2.0이고, 상기 제1하드코팅층쪽에서 측정된 표면 연필 경도가 750g 기준 5H이상인, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 제공한다.
- [11] 또한, 본 명세서에서는 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치를 제공한다.
- [12] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 플렉서블 디스플레이 장치에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [13]
- [14] 본 명세서에서, "플렉시블(flexible)" 이란, 직경이 3mm의 원통형 만드렐(mandrel)에 감았을 때 길이 3mm 이상의 크랙(crack)이 발생하지 않는 정도의 유연성을 갖는 상태를 의미하며, 따라서 본 발명의 플렉시블 플라스틱 필름은 벤더블(bendable), 플렉시블(flexible), 롤러블(rollable), 또는 폴더블(foldable) 디스플레이의 커버 필름 등으로 적용 가능하다.
- [15] 본 명세서에서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 모두 포함하는 의미이다.
- [16] 상기 광투과성 기재는 300nm 이상의 파장, 또는 400nm 내지 800nm 의 파장에서 50% 이상의 투과율, 또는 50% 내지 99.9% 의 투과율을 가질 수 있다.
- [17]
- [18] 발명의 일 구현예에 따르면, 광투과성 기재 또는 고분자 기재; 및 상기 광투과성 기재 또는 고분자 기재의 양면에 각각 형성된 제1하드코팅층 및 제2하드코팅층;을 포함하는 적층체를 포함하고, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 1.5 내지 2.0이고, 상기 제1하드코팅층쪽에서 측정된 표면 연필 경도가 750g 기준 5H이상인 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우가 제공될 수 있다.

- [19] 본 발명자들은 보다 얇은 두께를 갖는 플렉서블 디스플레이 장치에 적용 가능한 광학 적층체에 관한 연구를 진행하여, 상기 광투과성 기재 양면 상에 소정의 제1하드 코팅층과 제2하드 코팅층을 형성한 적층 구조가 갖는 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스의 비율이 1.5 내지 2.0임에 따라서, 높은 경도를 가지면서도 직경 3 mm의 만드렐(mandrel)에 감았을 때 크랙(crack)이 발생하지 않아서, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용할 수 있다는 점을 확인하고 발명을 완성하였다.
- [20] 그리고, 이러한 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족하도록 구현하면서 고경도를 나타내며, 특히 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [21] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 강화 유리 등을 대체할 수 있는 물성을 가질 수 있기 때문에, 외부에서 가해지는 압력이나 힘에 의하여 깨어지지 않을 뿐만 아니라 충분히 휘어지고 접힐 수 있는 정도의 특성을 가질 수 있다.
- [22] 상기 적층체의 전체 모듈러스는 ISO 527-3에 따라 12.5mm/min의 스트레인 속도(Strain rate)를 적용하여 측정할 수 있다. 상기 적층체의 전체 모듈러스의 측정은 Universal Testing System(Instron® 3360) 등의 장치를 이용할 수 있다.
- [23] 상기 제1하드코팅층의 모듈러스는 ISO 14577-1에 따라 45mN의 타겟 로드(target load)를 적용하고 상기 제1하드코팅층쪽의 일면에서부터 400 μ m 타겟 깊이(Target depth)를 적용하여 0.05/s 변형속도(Strain rate)로 측정할 수 있다. 상기 제1하드코팅층의 모듈러스는 Nano Indentation(MTS Nanoindenter XP) 등의 장치를 이용할 수 있다.
- [24] 상술한 바와 같이, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우의 굽힘 내구성 및 표면 경도 등의 물성은 광투과성 기재 또는 고분자 기재, 1하드코팅층 및 제2하드코팅층을 포함하는 적층체 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율을 특정함에 따른 것이다.
- [25] 그리고, 이러한 적층체 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율은 상기 광투과성 기재 또는 고분자 기재와 제1하드코팅층 및 제2하드코팅층에 포함되는 성분과 이에 따른 물성을 조절함에 따른 것일 수 있다.
- [26] 또한, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우에 포함되는 광투과성 기재 또는 고분자 기재의 양면에는 상이한 특성을 갖는 상기 제1하드코팅층 및 제2하드코팅층이 각각 형성될 수 있는데, 이에 따라 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 컬(curl)이 양호하고 고경도를 유지하면서 굽힘 내구성이 우수한 특성을 가질 수 있다.
- [27] 또한, 이러한 구조에 따라서 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에

만족하도록 하고 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 내부 구조에 발생하는 손상을 방지할 수 있으며, 아울러 우수한 기계적 물성과 내열성과 함께 높은 투명도 등의 광학적 특성을 가질 수 있다.

- [28] 보다 구체적으로, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 1.5 내지 2.0, 또는 1.750 내지 1.950, 또는 1.700 내지 1.900일 수 있다.
- [29] 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스의 비율이 상술한 범위를 만족함에 따라서, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 유리 수준의 고경도를 나타내면서 충분한 유연성을 동시에 만족하도록 구현하면서 고경도를 나타내며, 특히 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있다.
- [30] 이에 반하여, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 너무 낮으면, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 어느 정도의 유연성을 가질 수 있으나 표면 경도가 저하될 수 있다.
- [31] 또한, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 너무 높으면, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 확보되지 않거나 플렉서블 디스플레이 장치에 적용될 수 있을 정도의 유연성이나 굽힘성이 확보되지 않을 수 있다.
- [32] 한편, 상기 적층체 및 상기 제1하드코팅층 각각의 모듈러스의 범위가 크게 한정되는 것은 아니나, 상기 구현예의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우가 상술한 효과를 갖기 위해서는, 상기 적층체의 전체 모듈러스가 5.5 내지 6.5 MPa, 또는 5.7 내지 6.3 MPa 일 수 있으며, 상기 제1하드코팅층의 모듈러스가 10.0 내지 12.0 MPa, 또는 10.5 내지 11.8 MPa 일 수 있다.
- [33]
- [34] 상기 광투과성 기재는 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 샘플에 대하여 12.5mm/min의 스트레인 속도(Strain rate)를 적용하여 측정된 탄성 모듈러스(Elastic Modulus)가 5 GPa 이상, 또는 5 내지 10GPa일 수 있으며, 이에 따라 우수한 기계적 물성과 높은 탄성 및 내열성을 가질 수 있다.
- [35] 상기 광투과성 기재는 상술한 특성을 만족하는 것이면 그 종류가 크게 제한되지 않지만, 예를 들어 유리 기재를 사용하거나, 또는 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리아미드이미드, 또는 이들의 혼합물, 또는 이들의 공중합체를 포함하는 고분자 기재를 사용할 수 있다.
- [36] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 이전에 알려진 다른 광학 적층체에 비하여 얇은 두께 범위에서도, 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족하고, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 내부 구조에 발생하는 손상을 방지할 수 있으며, 높은 기계적 물성과 내열성과 함께 높은 투명도 등의 광학적 특성을 가질 수 있다. 또한, 상기 적층체의 전체 모듈러스

대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스의 비율은 상기 광투과성 기재 및 상기 제1,2하드코팅층의 두께와도 관련될 수 있다.

- [37] 보다 구체적으로, 상기 광투과성 기재는 5 μm 내지 100 μm 의 두께, 또는 10 μm 내지 80 μm 의 두께, 또는 20 μm 내지 60 μm 의 두께를 가질 수 있다. 상기 기재의 두께가 5 μm 미만이면, 코팅층 형성 공정시 파단이 되거나, 컬(curl)이 발생할 우려가 있으며, 고경도를 달성하기 어려울 수 있다. 반면 두께가 10 μm 를 초과하면, 유연성이 떨어져 플렉시블 필름의 형성이 어려울 수 있다.
- [38] 상기 제1,2하드코팅층 각각 1 μm 내지 20 μm , 또는 3 μm 내지 15 μm 의 두께를 가질 수 있다. 상기 하드 코팅층의 두께가 과도하게 커지는 경우 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우의 유연성이나 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성 등이 저하될 수 있다.
- [39]
- [40] 한편, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 상기 제1하드코팅층측에서 측정된 표면 연필 경도가 750g 기준 5H 이상일 수 있으며, 750g의 하중에서 5H 이상의 연필 경도를 갖는 하드 코팅층을 함께 적용하면서 직경 3 mm의 만드렐(mandrel)에 감았을 때 크랙(crack)이 발생하지 않는 특성을 가질 수 있다.
- [41] 또한, 상술한 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우의 구조로 인하여, 낮은 온도 조건에서 가해지는 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성도 우수하며, 고온 및 고습 조건에서 가해지는 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성도 우수하다.
- [42] 또한, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우에 대하여 60°C의 온도 및 90H% 에서 직경 5mm의 봉을 중심으로 수행한 10만회의 굽힘 내구성 테스트에서 크랙이 발생하지 않을 수 있다.
- [43] 또한, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 높은 표면 경도를 가지면서 상온에서도 반복적인 굽힘에 대하여 높은 내구성을 갖는다. 구체적으로 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 상기 제1하드코팅층측에서 측정된 표면 연필 경도가 750g 기준 5H 이상일 수 있고, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우에 대하여 25°C의 온도에서 직경 2mm의 봉을 중심으로 수행한 10만회의 굽힘 내구성 테스트에서 크랙이 발생하지 않을 수 있다.
- [44] 한편, 상기 구현예의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 광투과율이 90.0% 이상이고, 헤이즈가 1.0% 이하, 또는 0.7% 이하, 또는 0.5% 이하일 수 있다.
- [45]
- [46] 한편, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 상술한 특성을 구현하기 위하여 광학 특성이 우수하고 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족하도록 하고 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 내부 구조에 발생하는 손상을 방지할 수 있는 광투과성 기재를 포함하는 것이 바람직하다.

- [47] 보다 구체적으로, ASTM D1925의 기준을 바탕으로 측정된 상기 광투과성 기재의 황색 지수가 4.5이하 또는 3.8 이하이고, ASTM D1003의 기준으로 측정된 상기 광투과성 기재의 헤이즈가 1.1%이하, 또는 0.4 내지 0.8%일 수 있으며, 이에 따라 무색 투명한 광학 특성을 가질 수 있다.
- [48] 상술한 바와 같이, 통상적으로 얇은 두께를 갖는 필름 또는 광학 적층체에서는 유연성이 확보가 가능하지만 높은 표면 강도화를 확보하면서 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 확보가 쉽지 않다.
- [49] 이에 반해서, 상기 구현예의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 상술한 특징의 광투과성 기재와 함께 높은 경도를 가지면서도 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 확보할 수 있는 하드 코팅층을 포함하여 상술한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [50] 구체적으로, 상기 제1하드코팅층은 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 단량체 혼합물의 경화물을 포함하는 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 미세 무기 입자를 포함할 수 있다.
- [51] 이때, 상기 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물:8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물은 중량비는 1:2 내지 1:10, 또는 1:3 내지 1:9일 수 있다.
- [52] 상기 단량체 혼합물은 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물 이외로 다른 광경화성 반응기를 갖는 단량체(들)의 중합체 또는 공중합체 일 수 있으며, 구체적으로 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머, 비닐계 단량체 또는 올리고머 등을 더 포함할 수 있다.
- [53] 상기 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물은 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머일 수 있으며, 이러한 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 트리메틸올프로판에톡시 트리아크릴레이트(TMPEOTA), 글리세린 프로폭실화 트리아크릴레이트(GPTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA), 또는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 등을 들 수 있다. 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머는 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.
- [54] 상기 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머나 비닐계 단량체 또는 올리고머는 중량 평균 분자량(Mw)이 약 200 내지 약 2,000 g/mol, 또는 약 200 내지 약 1,000 g/mol, 또는 약 200 내지 약 500 g/mol의 범위일 수 있다.
- [55] 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체는 아크릴레이트 당량(equivalent weight)이 약 50 내지 약 300 g/mol, 또는 약 50 내지 약 200 g/mol, 또는 약 50 내지 약 150 g/mol의 범위일 수 있다.

- [56] 상기 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물은 8 내지 20 관능성 우레탄 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머일 수 있다. 상기 8 내지 20 관능성 우레탄 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머는, 상기 1 내지 6 관능성 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머와 가교 중합되어 공중합체를 형성하며, 경화 후 형성되는 코팅층에 고경도, 유연성 및 내충격성을 부여할 수 있다. 상기 8 내지 20 관능성 우레탄 아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머는 단독으로 또는 서로 다른 종류를 조합하여 사용할 수 있다.
- [57] 상술한 바와 같이, 상기 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물: 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물은 중량비는 1:2 내지 1:10, 또는 1:3 내지 1:9일 수 있는데, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 상대적으로 얇은 두께의 범위에서도 높은 유연성과 높은 표면 강도화를 확보하면서 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성 또한 확보할 수 있다.
- [58] 상기 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물은 중량 평균 분자량이 약 2,000 내지 약 8,000 g/mol, 또는 약 3,000 내지 약 6,000 g/mol, 또는 약 3,000 내지 약 5,000 g/mol의 범위인 것이, 코팅층 물성의 최적화를 위하여 바람직할 수 있다.
- [59] 상기 제1하드코팅층에 포함되는 바인더 수지는 1만 내지 20만의 중량평균분자량을 갖는 (메트)아크릴계 고분자 및 단량체 혼합물로부터 형성된 공중합체를 더 포함할 수 있다.
- [60]
- [61] 한편, 상기 제2하드코팅층은 (메트)아크릴레이트 화합물로부터 유래한 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 미세 무기 입자를 포함할 수 있다. 또한, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제2하드코팅층의 모듈러스의 비율이 1.400 내지 1.800, 또는 1.450 내지 1.775 일 수 있다.
- [62] 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율(R1)이 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제2하드코팅층의 모듈러스의 비율(R2) 보다 0.1000 이상 클 수 있으며, 또는 0.1000 내지 0.6000 정도 클 수 있다.
- [63] 상기 제2하드코팅층의 모듈러스는 ISO 14577-1에 따라 45mN의 타겟 로드(target load)를 적용하고 상기 제2하드코팅층쪽의 일면에서부터 400 μ m 타겟 깊이(Target depth)를 적용하여 0.05/s 변형속도(Strain rate)로 측정된 결과일 수 있다.
- [64] 즉, 상기 제2하드 코팅층은 상기 제1하드 코팅층에 포함되는 바인더 수지와 상이한 종류의 바인더 수지 또는 상이한 구조 및 상이한 특성을 갖는 바인더 수지를 포함할 수 있으며, 이에 따라 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1,2 하드 코팅층의 모듈러스 비율이 상술한 범위로 달라질 수 있다.
- [65]
- [66] 한편, 상기 제1하드코팅층에 포함되는 바인더 수지는 1만 내지 20만의 중량평균분자량을 갖는 (메트)아크릴계 고분자 및 단량체 혼합물로부터 형성된

공중합체를 더 포함할 수 있다.

- [67] 즉, 상기 제1하드코팅층에 포함되는 바인더 수지는 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 단량체 혼합물과 1만 내지 20만의 중량평균분자량을 갖는 (메트)아크릴계 고분자를 함께 반영시켜 형성된 공중합체를 포함할 수 있다.
- [68] 상기 1만 내지 20만의 중량평균분자량을 갖는 (메트)아크릴계 고분자는 상기 코팅층의 인성(toughness)과 유연성을 부여하는 역할을 할 수 있다.
- [69] 보다 구체적으로, 상기 제1하드코팅층에 포함되는 바인더 수지는 1만 내지 20만의 중량평균분자량을 갖는 (메트)아크릴계 고분자를 40중량% 이하, 또는 5 내지 40중량% 포함할 수 있다.
- [70] 또한, 상기 하드 코팅층은 상기 바인더 수지에 분산된 미세 무기 입자를 포함할 수 있다.
- [71] 상기 무기 입자는 예를 들어 실리카, 알루미늄, 티타늄, 징크 등의 금속 원자, 또는 이의 산화물, 질화물 등일 수 있으며, 각각 독립적으로 실리카 미립자, 알루미늄 옥사이드 입자, 티타늄 옥사이드 입자, 또는 징크 옥사이드 입자 등을 사용할 수 있다.
- [72] 상기 미세 무기 입자는 100 nm 이하, 또는 5 내지 100 nm의 평균반경을 가질 수 있다.
- [73] 상기 하드 코팅층은 바인더 수지와 상이한 평균반경을 갖는 2종류 이상의 미세 무기 입자를 포함할 수 있다. 이때, 상기 2종류 이상의 무기 입자는 20 내지 35nm의 평균반경을 갖는 제1무기입자와 40 내지 130nm의 평균반경을 갖는 제2무기입자를 포함할 수 있다.
- [74] 상기 제1무기입자와 제2무기입자 각각의 평균반경은 통상적으로 알려진 방법을 통하여 확인할 수 있으며, 예를 들어 상기 하드 코팅층의 전자 현미경 사진(SEM, TEM 등)에서 확인되는 개별 입자의 반경을 측정하여 계산 및 도출하거나, X-ray 산란 실험을 통해 계산된 무기 입자의 평균 반경일 수 있다.
- [75] 한편, 상기 제1,2하드코팅층 각각에 포함되는 미세 무기 입자의 함량은 크게 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 상기 제1,2하드코팅층 각각은 상기 바인더 수지 100중량 대비 상기 미세 무기 입자 30 내지 100중량부, 또는 50 내지 80중량부를 포함할 수 있다. 즉, 상기 제1하드코팅층은 상기 바인더 수지 100 중량부 대비 상기 미세 무기 입자 30 내지 100중량부를 포함하고, 상기 제2하드코팅층은 상기 바인더 수지 100 중량부 대비 상기 미세 무기 입자 30 내지 100중량부를 포함할 수 있다.
- [76] 상기 하드 코팅층에 포함되는 미세 무기 입자의 함량이 너무 작은 경우 상기 하드 코팅층의 경도가 낮아질 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층에 포함되는 미세 무기 입자의 함량이 너무 높은 경우 경도는 높아질 수 있으나 상기 커버 윈도우의 유연성이 크게 저하되거나 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성 또한 저하될 수 있다.

- [77]
- [78] 한편, 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 상기 광투과성 기재의 적어도 일면에 상기 하드 코팅층 형성용 코팅 조성물을 도포하고 광경화함으로써 제공될 수 있다.
- [79] 상기 코팅 조성물을 도포하는 방법은 본 기술이 속하는 기술분야에서 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 바코팅 방식, 나이프 코팅방식, 롤 코팅방식, 블레이드 코팅방식, 다이 코팅방식, 마이크로 그라비아 코팅방식, 콤팩트 코팅 방식, 슬롯다이 코팅방식, 립 코팅방식, 솔루션 캐스팅(solution casting)방식 등을 이용할 수 있다.
- [80] 상기 하드 코팅층 상면 또는 상기 광투과성 기재와 하드 코팅층 사이에 플라스틱 수지 필름, 점착 필름, 이형 필름, 도전성 필름, 도전층, 액정층, 코팅층, 경화수지층, 비도전성 필름, 금속 메쉬층 또는 패턴화된 금속층과 같은 층, 막, 또는 필름 등을 1개 이상으로 더 포함할 수 있다.
- [81] 예를 들어, 기재에 도전성을 갖는 대전방지층을 먼저 형성한 후 그 위에 코팅층을 형성하여 대전 방지(anti-static) 기능을 부여하거나, 코팅층 위에 저굴절율층을 도입하여 저반사(low reflection) 기능을 구현할 수도 있다.
- [82] 또한, 상기 층, 막, 또는 필름 등은 단일층, 이중층 또는 적층형의 어떠한 형태라도 될 수 있다. 상기 층, 막, 또는 필름 등은 독립된(freestanding) 필름을 접착제 또는 점착성 필름 등을 사용하여 라미네이션(lamination)하거나, 코팅, 증착, 스퍼터링 등의 방법으로 상기 코팅층 상에 적층시킬 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [83] 한편, 상기 하드 코팅층은 상기 바인더 수지, 무기 미립자 등 외에도, 광개시제, 유기 용매, 계면활성제, UV 흡수제, UV 안정제, 황변 방지제, 레벨링제, 방오제, 색상값 개선을 위한 염료 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 성분을 추가로 포함할 수 있다. 또한 그 함량은 상기 하드 코팅층의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 조절할 수 있으므로, 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어 상기 하드 코팅층 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 약 30 중량부로 포함될 수 있다.
- [84] 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 하드 코팅층 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다.
- [85] 또한, 상기 첨가제로 UV 흡수제, 또는 UV 안정제를 포함할 수 있으며, 상기 UV 흡수제로는 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 또는 트리아진계 화합물 등을 들 수 있고, 상기 UV 안정제로는 테트라메틸 피페리딘(tetramethyl piperidine) 등을 들 수 있다.
- [86] 상기 광개시제로는 1-히드록시-시클로헥실-페닐 케톤,
2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온,
2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온,

메틸벤조일포르메이트, α,α -디메톡시- α -페닐아세토페논,
 2-벤조일-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모포린일)페닐]-1-부타논,
 2-메틸-1-[4-(메틸씨오)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온
 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 또는
 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있으나, 이에
 제한되지 않는다. 또한 현재 시판되고 있는 상품으로는 Irgacure 184, Irgacure
 500, Irgacure 651, Irgacure 369, Irgacure 907, Darocur 1173, Darocur MBF, Irgacure
 819, Darocur TPO, Irgacure 907, Esacure KIP 100F 등을 들 수 있다. 이들
 광개시제는 단독으로 또는 서로 다른 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [87] 상기 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올과 같은
 알코올계 용매, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은
 알콕시 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤,
 메틸프로필케톤, 사이클로헥사논과 같은 케톤계 용매,
 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르,
 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르,
 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르,
 디에틸글리콜모노에틸에테르, 디에틸글리콜모노프로필에테르,
 디에틸글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은
 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독으로 또는
 혼합하여 사용할 수 있다.

[88]

- [89] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 플렉서블 디스플레이
 장치의 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

- [90] 상기 플렉서블 디스플레이 장치는 커브드(curved), 벤더블(bendable),
 플렉시블(flexible), 롤러블(rollable), 또는 폴더블(foldable) 형태의 이동통신
 단말기, 스마트폰 또는 태블릿 PC의 터치패널, 및 각종 디스플레이를 모두
 포함한다.

- [91] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 일 예로 플렉서블 발광 소자 디스플레이
 장치를 들 수 있다.

- [92] 예를 들어, 상기 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이는, 상기 플렉서블
 디스플레이 장치의 커버 윈도우가 빛이나 화면이 나오는 방향의 외각부에
 위치할 수 있으며, 전자를 제공하는 음극(cathode), 전자 수송층(Electron Transport
 Layer), 발광층(Emission Layer), 정공 수송층(Hole Transport Layer), 정공을
 제공하는 양극(anode)이 순차적으로 형성되어 있을 수 있다.

- [93] 또한, 상기 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이는 정공 주입층(HIL, Hole
 Injection Layer)와 전자주입층(EIL, Electron Injection Layer)을 더 포함할 수도
 있다.

- [94] 상기 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이가 플렉서블 디스플레이의 역할

및 작동을 하기 위해서는, 상기 고분자 필름을 커버 윈도우로 사용하는 것에 더하여, 상기 음극 및 양극의 전극과, 각 구성 성분을 소정의 탄성을 갖는 재료로 사용할 수 있다.

[95] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 다른 일 예로, 감김 가능 디스플레이 장치(rollable display or foldable display)를 들 수 있다.

[96] 상기 감김 가능 디스플레이 장치는 적용 분야 및 구체적인 형태 등에 따라서 다양한 구조를 가질 수 있으며, 예를 들어 커버 플라스틱 윈도우, 터치 패널, 편광판, 배리어 필름, 발광 소자(OLED 소자 등), 투명 기판 등을 포함하는 구조일 수 있다.

[97]

발명의 효과

[98] 본 발명에 따르면, 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족하도록 구현하면서 고경도를 나타내며, 특히 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우와 플렉서블 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

[99] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 강화 유리 등을 대체할 수 있는 물성을 가질 수 있기 때문에, 외부에서 가해지는 압력이나 힘에 의하여 깨어지지 않을 뿐만 아니라 충분히 휘어지고 접힐 수 있는 정도의 특성을 가질 수 있으며, 유연성, 굴곡성, 고경도, 내찰상성, 고투명도를 나타내며, 반복적, 지속적인 굽힘이나 장시간 접힘 상태에서도 필름의 손상이 적어 벤더블(bendable), 플렉시블(flexible), 롤러블(rollable), 또는 폴더블(foldable) 모바일 기기, 디스플레이 기기, 각종 계기판의 전면판, 표시부 등에 유용하게 적용할 수 있다.

[100]

도면의 간단한 설명

[101] 도 1은 실험예 6의 굽힘 내구성 테스트를 실시하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[102] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[103]

[104] **[제조예: 하드 코팅층 형성용 코팅액의 제조]**

[105] **제조예 1-1**

[106] 3관능 아크릴레이트계 화합물인 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA, 제조사: Cytec, Mw=296 g/mol, 아크릴레이트기 당량= 99g/mol) 20g,

9관능 우레탄 아크릴레이트계 화합물인 MU9800(제조사: 미원, Mw=3500g/mol, 아크릴레이트기 당량=389g/mol) 30g, 10관능의 우레탄 아크릴레이트계 화합물인 MU9020(제조사: 미원, Mw=4500 g/mol, 아크릴레이트기 당량=450g/mol) 50g, 광개시제 Irgacure 184(제조사: Ciba) 1g, 메틸에틸케톤(MEK) 10g을 혼합하여 아크릴레이트 용액을 제조하였다.

[107] 상기 아크릴레이트 용액에 실리카 입자 S1(평균 입경 20nm이며, 메타크릴레이트 실란커플링제로 표면 개질됨)가 n-부틸 아세테이트(normal butyl acetate)에 50중량% 분산되어 있는 용액 60g과 실리카 입자 S2(평균 입경 40nm이며, 아크릴레이트 실란커플링제로 표면 개질됨)가 메틸에틸케톤(MEK)에 30중량% 분산되어 있는 용액 100g을 혼합하여 하드 코팅층 형성용 코팅액을 제조하였다.

[108]

[109] **제조예 1-2**

[110] 3관능 아크릴레이트계 화합물인 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA, 제조사: Cytec, Mw=296 g/mol, 아크릴레이트기 당량= 99g/mol) 20g, 9관능 우레탄 아크릴레이트계 화합물인 MU9800(제조사: 미원, Mw=3500g/mol, 아크릴레이트기 당량=389g/mol) 30g, 10관능의 우레탄 아크릴레이트계 화합물인 MU9020(제조사: 미원, Mw=4500 g/mol, 아크릴레이트기 당량=450g/mol) 30g, 아크릴레이트계 고분자 화합물인 SMP-250AP(Acrylic polymer, 제조사: 공영사, 아크릴레이트기 당량=240~260g/mol, 중량평균분자량: 37,000)가 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르(Propylene glycol monomethyl ether)에 50 중량 % 용해되어 있는 바인더 용액 40g, 광개시제 Irgacure 184(제조사: Ciba) 1g, 메틸에틸케톤(MEK) 20g을 혼합하여 아크릴레이트 용액을 제조하였다.

[111] 상기 아크릴레이트 용액에 실리카 입자 S1(평균 입경 20nm이며, 메타크릴레이트 실란커플링제로 표면 개질됨)가 n-부틸 아세테이트(normal butyl acetate)에 50중량% 분산되어 있는 용액 60g과 실리카 입자 S2(평균 입경 40nm이며, 아크릴레이트 실란커플링제로 표면 개질됨)가 메틸에틸케톤(MEK)에 30중량% 분산되어 있는 용액 100g을 혼합하여 하드 코팅층 형성용 코팅액을 제조하였다.

[112]

[113] **제조예 1-3 내지 1-5**

[114] 하기 표1와 같이 사용한 성분의 함량 등을 조절한 점을 제외하고는, 제조예 1-1과 동일한 방법으로 하드 코팅층 형성용 코팅액을 제조하였다.

[115]

[116] **제조예 2-1**

[117] 9관능의 우레탄 아크릴레이트계 화합물인 MU9800 (제조사: 미원, Mw=3500 g/mol, 아크릴레이트기 당량=389g/mol) 40g, 10관능의 우레탄 화합물인 MU9020(제조사: 미원, Mw=4500 g/mol, 아크릴레이트기 당량=450g/mol) 40g,

3관능의 우레탄 아크릴레이트계 화합물인 PU340(제조사:미원, Mw=2400g/mol, 아크릴레이트기 당량=800g/mol), 20g, 광개시제 Irgacure 184(제조사: Ciba) 1g, 메틸에틸케톤(MEK) 10g을 혼합하여 아크릴레이트 용액을 제조하였다.

[118] 상기 아크릴레이트 용액에 실리카 입자 S1(평균 입경 20nm이며, 메타크릴레이트 실란커플링제로 표면 개질됨)가 n-부틸 아세테이트(normal butyl acetate)에 50중량% 분산되어 있는 용액 60g과 실리카 입자 S2(평균 입경 40nm이며, 아크릴레이트 실란커플링제로 표면 개질됨)가 메틸에틸케톤(MEK)에 30중량% 분산되어 있는 용액 100g을 혼합하여 하드 코팅층 형성용 코팅액을 제조하였다.

[119]

[120] [표1]

	제조사,상 품명	제조예1 -1	제조예1 -2	제조예1 -3	제조예1 -4	제조예1 -5	제조예2 -1
아크릴레 이트계 화합물/고 분자(단위: g)	TMPTA	20	20	10	70		
	MU9800	30	30	30		30	40
	MU9020	50	30	40	30	30	40
	SMP-250A P		20	20		40	
	PU340						20
무기 미립자*(단 위:g)	S1	30	30	30	30	30	30
	S2	30	30	30	30	30	30
광개시제 Irgacure 184		1	1	1	1	1	1
유기 용매 MEK		10	25.5	25.5	10	41.5	10

[121] *표1에서 무기 미립자의 함량은 용매에 분산된 무기 미립자의 중량 %에 따라 용매를 제외한 무기 미립자만의 순 중량(Net weight)으로 표시하였다.

[122]

[123] [실시예 및 비교예: 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우]

[124] 50 μ m의 두께의 폴리이미드 기재(12.5mm/min의 스트레인 속도 기준 탄성 모듈러스 - 표2에 기재)의 양면에 각각 하기 표2에 기재된 하드 코팅층 형성용 코팅액을 바 코팅방식으로 도포하고, 90°C도에서 2분간 Air 분위기 하에서 건조하였다. 290 내지 320nm의 파장의 메탈 할라이드 램프(광량 : 200mJ/cm²)로 광경화하여 광학 적층체를 제조하였다. 경화가 완료된 후 양면에 형성된 코팅층의 두께는 각각 10 μ m이었다.

[125]

- [126] <실험예: 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우의 물성 측정>
- [127] 실험예 1: 연필 정도
- [128] 실시예 및 비교예 각각의 커버 윈도우에서 전면에 형성된 하드 코팅층에 대하여, 연필정도 측정기를 이용하여 측정 표준 JIS K5400-5-4에 따라 750g의 하중, 45도의 각도로 3회 왕복한 후 흠집이 없는 최대 경도를 확인하였다.
- [129]
- [130] 실험예 2: 투과율 및 헤이즈
- [131] 실시예 및 비교예 각각의 커버 윈도우에 대하여 분광광도계(기기명: COH-400)를 이용하여 투과율 및 헤이즈를 측정하였다.
- [132]
- [133] 실험예 3: 굴곡 테스트
- [134] 측정 표준 JIS K5600-5-1의 방법에 따라 실시예 및 비교예 각각의 커버 윈도우에 대하여 다양한 직경의 원통형 만드렐에 끼워 감은 후 크랙이 발생하지 않는 최소 직경을 측정하였다.
- [135]
- [136] 실험예 4: 코팅층 부착력
- [137] 실시예 및 비교예 각각의 커버 윈도우에서 전면에 형성된 하드 코팅층 전면에 대하여, 커터칼을 사용하여 1cm * 1cm ~ 2 cm * 2 cm 크기 내에 100개의 격자가 생기도록 흠집을 내고 Nichiban Tape(CT-24)를 사용하여 부착 후 박리 테스트를 진행한다. 동일한면에 대해 2회 박리 테스트를 진행하여 박리된 수준에 따라 5B(박리 없음) 수준에서부터 0B(전면 박리)까지 부착력 평가를 내린다(5B까지 양호).
- [138] - 5B(박리 없음)
- [139] - 4B(박리된 부분이 포함된 격자가 1~5개)
- [140] - 3B(박리된 부분이 포함된 격자가 6~15개)
- [141] - 2B(박리된 부분이 포함된 격자가 16~35개)
- [142] - 1B(박리된 부분이 포함된 격자가 36~50개)
- [143] - 0B(박리된 부분이 포함된 격자가 51개 이상)
- [144]
- [145] 실험예 5: 내스크래치성 평가
- [146] 실시예 및 비교예 각각의 커버 윈도우에서 전면에 형성된 하드 코팅층에 대하여, 스틸울(#0000)에 하중 500gf을 걸고, 30rpm 속도로 500회 왕복하여, 하드 코팅 필름의 표면을 측정한다. 육안으로 관찰되는 1cm 이하의 스크래치가 1개 이하가 관찰되면 양호로 판정하였다.
- [147]
- [148] 실험예 6: 굽힘 내구성 테스트
- [149] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 필름에 대해, 굽힘 내구성 및 굽힘 안정성 테스트를 실시하는 방법을 개략적으로 도시한 도면이다.

- [150] 실시예 및 비교예의 각 필름에 대하여 재단하되, 엣지(edge) 부위의 미세 크랙을 최소화도록 80 x 140mm의 크기로 레이저 재단하였다. 측정 장비 위에 레이저 재단된 필름을 올리고 접히는 부위의 간격이 4mm가 되도록 하여, 상온에서 필름의 양 쪽을 바닥면에 대하여 90도로 접었다 폈다를 연속 동작(필름이 접혀지는 속도는 1.5초당 1회)으로 1만회 반복하였다.
- [151] 1만회 반복 후 필름을 떼어낸 뒤 길이 3mm 이상의 크랙이 발생하였는지 여부(OK, NG)를 관찰하였다. 크랙이 발생하지 않았을 경우 다시 1만회 굽힘 및 크랙 발생 여부를 관찰하는 것을 반복하여 크랙이 발생하지 않은 최대 반복 횟수를 측정하였다.
- [152]
- [153] **실험예 7: 모듈러스 측정**
- [154] **(1) 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우의 모듈러스 측정**
- [155] Universal Testing Systems (Instron® 3360)을 이용하여 ISO 527-3에 의거하여 필름의 모듈러스를 측정하였다. 실시예 및 비교예의 각 필름에 대하여 재단하되, 엣지(edge) 부위의 미세 크랙을 최소화도록 10 x 150mm의 크기로 레이저 재단하였다. 측정 장비(Instron® 3360)에 레이저 재단된 필름 끝을 고정시킨 후 12.5mm/min의 스트레인 속도(Strain rate)로 인장(Tensile) 방향으로 시편이 파단할 때까지 측정하였다.
- [156]
- [157] **(2) 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우의 제1 하드코팅층의 모듈러스 측정**
- [158] Nano Indentation System(MTS Nanoindenter XP)을 이용하여 ISO 14577-1에 의거하여 제1 하드코팅층의 모듈러스를 측정하였다. 보다 구체적으로, 50nm의 베르코비치 인덴터 팁(Berkovich Indenter Tip)을 이용하여 제1 하드코팅층 표면에서부터 45mN의 힘(Load)을 가하여 400 μ m 깊이까지 0.05/s 변형속도(Strain rate)로 측정하였다.
- [159]
- [160] 실시예 및 비교예에 대한 상기 물성 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [161]
- [162]

[표2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
제1하드코팅 층(상층)	제조예 1-1	제조예 1-2	제조예 1-3	제조예 1-3	제조예 1-4	제조예 1-5	제조예 1-3	제조예 1-3
제2하드코팅 층(하층)	제조예 2-1	제조예 2-1	제조예 2-1	제조예 2-1	제조예 2-1	제조예 2-1	제조예 2-1	제조예 2-1
투과율(%)	91.9	91.8	91.9	92.2	92.1	92.0	92.2	92.0
헤이즈(%)	0.82	0.48	0.42	0.90	0.48	0.31	0.45	0.31
코팅층 부착	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
내스크래치 성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
제1하드코팅 층 연필경도	7H	7H	6H	8H	8H	4H	6H	6H
굴곡 테스트	4mm	4mm	3mm	5mm	8mm	4mm	6mm	8mm
굽힘 내구성(25°C, 5mm)	10만회 Ok	10만회 Ok	10만회 Ok	10만회 Ok	NG	10만회 Ok	NG	NG
폴리아미드 기재의 탄성 모듈러스 (GPa)	6.1	6.1	6.1	6.2	6.1	6.1	3.9	3.5
커버 윈도우의 탄성모듈러 스(GPa) (A)	6.0	6.0	5.8	6.0	6.1	5.7	4.0	3.7
제1 하드코팅층 의 모듈러스(G Pa) (B)	11.63	11.35	10.99	11.12	12.5	7.83	10.54	10.48
제2 하드코팅층 의	9.62	9.73	9.42	9.83	10.25	9.47	9.48	9.36

모듈러스(G Pa) (C)								
B/A	1.938	1.892	1.895	1.853	2.049	1.374	2.635	2.832

[163]

[164] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예들의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우는 유리 수준의 고경도를 나타내면서 충분한 유연성을 동시에 만족하도록 구현하면서 고경도를 나타내며, 특히 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있다는 점이 확인되었다.

[165] 이에 반하여, 비교예들의 커버 윈도우는 실시예와 달리 상대적으로 낮은 표면 경도를 갖거나 또는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용할 수 있을 정도의 굽힘 내구성을 나타내지 못하였다.

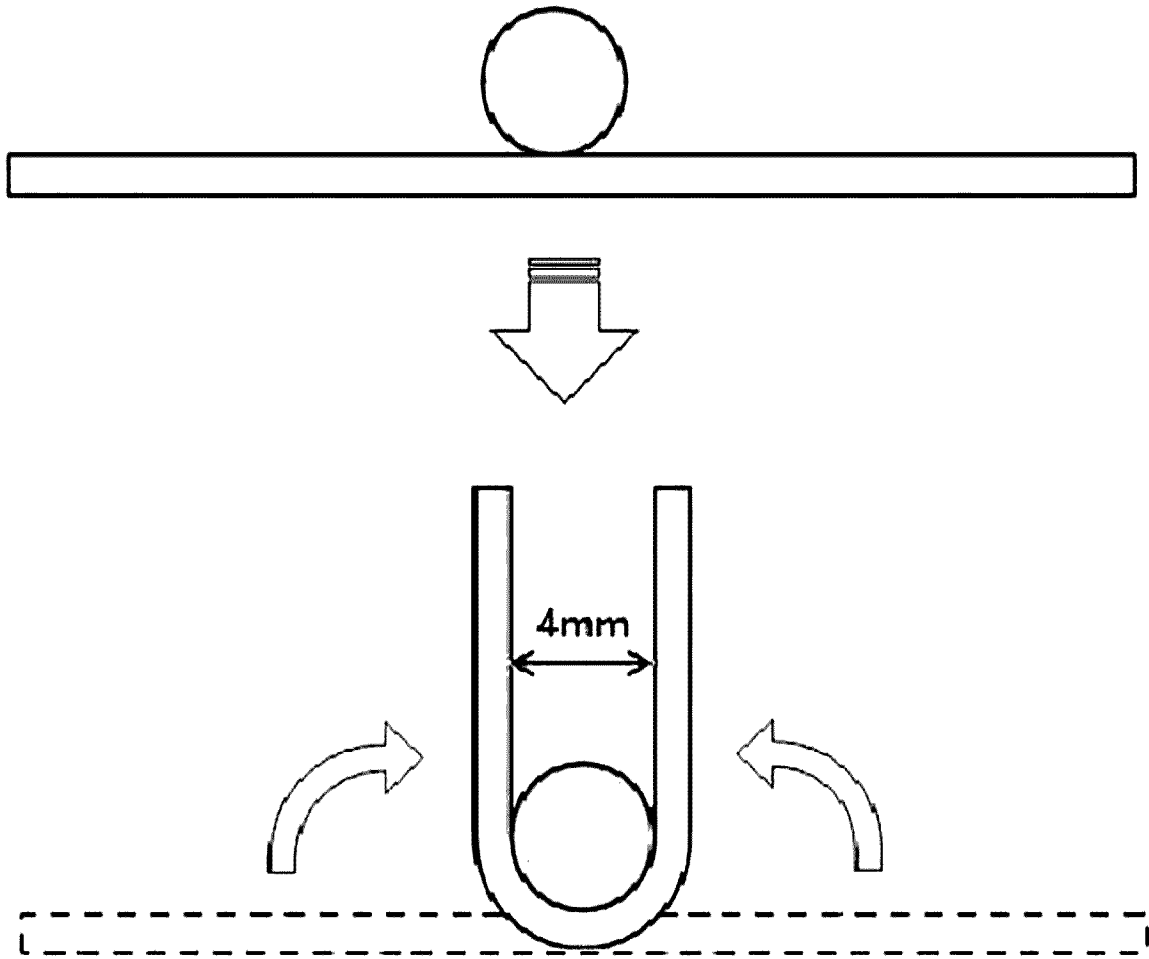
청구범위

- [청구항 1] 광투과성 기재; 및 상기 광투과성 기재의 양면에 각각 형성된 제1하드코팅층 및 제2하드코팅층;을 포함하는 적층체를 포함하고, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율이 1.5 내지 2.0이고, 상기 제1하드코팅층쪽에서 측정된 표면 연필 경도가 750g 기준 5H이상인, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 적층체의 전체 모듈러스는 ISO 527-3에 따라 12.5mm/min의 스트레인 속도(Strain rate)을 적용하여 측정된 결과이고, 상기 제1하드코팅층의 모듈러스는 ISO 14577-1에 따라 45mN의 타겟 로드(target load)를 적용하고 상기 제1하드코팅층쪽의 일면에서부터 400 μ m 타겟 깊이(Target depth)를 적용하여 0.05/s 변형속도(Strain rate)로 측정된 결과인, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스의 비율이 1.750 내지 1.950인, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 적층체의 전체 모듈러스가 5.5 내지 6.5 GPa이며, 상기 제1하드코팅층의 모듈러스가 10.0 내지 12.0 GPa인, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 5] 제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 광투과성 기재는 5 내지 100 μ m의 두께를 가지며, 상기 제1,2하드코팅층은 각각 1 내지 20 μ m의 두께를 갖는, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 12.5mm/min의 스트레인 속도(Strain rate)를 적용하여 측정된 상기 광투과성 기재의 탄성 모듈러스(Elastic Modulus)가 5 GPa 이상인, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 광투과성 기재는 폴리아미드, 폴리아마이드 및 폴리아미드이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함하는, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 25 °C의 온도에서 직경 2mm의 봉을 중심으로 수행한 10만회의 굽힘

내구성 테스트에서 크랙이 발생하지 않는, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
550nm 의 파장 영역의 빛에 대하여 90.0% 이상의 투과율을 가지며, 1.00% 이하의 헤이즈값을 갖는, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제1하드코팅층은 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 단량체 혼합물의 경화물을 포함하는 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 미세 무기 입자를 포함하고,
상기 6관능 이하의 (메트)아크릴레이트 화합물:8관능 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물은 중량비는 1:2 내지 1:10인,
플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제2하드코팅층은 (메트)아크릴레이트 화합물로부터 유래한 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 미세 무기 입자를 포함하고,
상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제2하드코팅층의 모듈러스의 비율이 1.400 내지 1.800인, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제1하드코팅층의 모듈러스 비율(R1)이 상기 적층체의 전체 모듈러스 대비 상기 제2하드코팅층의 모듈러스의 비율(R2) 보다 0.1000 이상 큰, 플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 제1하드코팅층에 포함되는 바인더 수지는 1만 내지 20만의 중량평균분자량을 갖는 (메트)아크릴계 고분자 및 단량체 혼합물로부터 형성된 공중합체를 더 포함하는,
플렉서블 디스플레이장치의 커버 윈도우.
- [청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 제1하드코팅층은 상기 바인더 수지 100 중량부 대비 상기 미세 무기 입자 50 내지 80중량부를 포함하고,
상기 제2하드코팅층은 상기 바인더 수지 100 중량부 대비 상기 미세 무기 입자 50 내지 80중량부를 포함하고,
플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우.
- [청구항 15] 제1항의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/006416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/08(2006.01)i, B32B 27/28(2006.01)i, B32B 27/34(2006.01)i, B32B 7/023(2019.01)i, B32B 27/30(2006.01)i, B32B 27/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 27/08; B32B 15/08; C08J 5/18; C08J 7/04; C09D 183/04; C09J 7/02; G02B 1/14; G02F 1/1333; G09F 9/30; B32B 27/28; B32B 27/34; B32B 7/023; B32B 27/30; B32B 27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hard coating, flexible, pencil, film, transparent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0038731 A (LG CHEM, LTD.) 07 April 2017 See claims 1-13; paragraphs [0049]-[0152]; figure 2.	1-15
A	KR 10-2018-0101463 A (TOPPAN TOMOEGAWA OPTICAL FILMS CO., LTD.) 12 September 2018 See claims 1-12; figures 1-2.	1-15
A	JP 06-287525 A (MINNESOTA MINING & MFG. CO.) 11 October 1994 See claims 1-6; figure 1.	1-15
A	KR 10-2017-0141851 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 27 December 2017 See claims 1-15; figures 1a-6f.	1-15
A	KR 10-2017-0073948 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 29 June 2017 See claims 1-20; figures 1-21.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

27 AUGUST 2020 (27.08.2020)

Date of mailing of the international search report

27 AUGUST 2020 (27.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/006416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0038731 A	07/04/2017	CN 107849273 A	27/03/2018
		JP 2018-525248 A	06/09/2018
		US 10662305 B2	26/05/2020
		US 2018-0215883 A1	02/08/2018
		WO 2017-057958 A1	06/04/2017
KR 10-2018-0101463 A	12/09/2018	CN 108698388 A	23/10/2018
		JP 6457146 B2	23/01/2019
		KR 10-2020-0078716 A	01/07/2020
		TW 201729997 A	01/09/2017
		TW 1623430 B	11/05/2018
WO 2017-141906 A1	24/08/2017		
JP 06-287525 A	11/10/1994	CN 1120346 A	10/04/1996
		DE 69415971 T2	27/05/1999
		EP 0693097 A1	24/01/1996
		EP 0693097 B1	13/01/1999
		JP 3417596 B2	16/06/2003
		US 5607763 A	04/03/1997
		WO 94-22971 A1	13/10/1994
KR 10-2017-0141851 A	27/12/2017	CN 107526121 A	29/12/2017
		US 2017-0364029 A1	21/12/2017
KR 10-2017-0073948 A	29/06/2017	US 10211421 B2	19/02/2019
		US 2017-0179424 A1	22/06/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 27/08(2006.01)i, B32B 27/28(2006.01)i, B32B 27/34(2006.01)i, B32B 7/023(2019.01)i, B32B 27/30(2006.01)i, B32B 27/20(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 27/08; B32B 15/08; C08J 5/18; C08J 7/04; C09D 183/04; C09J 7/02; G02B 1/14; G02F 1/1333; G09F 9/30; B32B 27/28; B32B 27/34; B32B 7/023; B32B 27/30; B32B 27/20

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 하드코팅(hard coating), 플렉서블(flexible), 연필(pencil), 필름(film), 투명(transparent)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0038731 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.07 청구항 1-13; 단락 [0049]-[0152]; 도면 2	1-15
A	KR 10-2018-0101463 A (가부시키가이샤 도판 도모에가와 옵티컬 필름) 2018.09.12 청구항 1-12; 도면 1-2	1-15
A	JP 06-287525 A (MINNESOTA MINING & MFG. CO.) 1994.10.11 청구항 1-6; 도면 1	1-15
A	KR 10-2017-0141851 A (삼성디스플레이 주식회사) 2017.12.27 청구항 1-15; 도면 1a-6f	1-15
A	KR 10-2017-0073948 A (삼성전자주식회사) 2017.06.29 청구항 1-20; 도면 1-21	1-15

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일
2020년 08월 27일 (27.08.2020)

국제조사보고서 발송일
2020년 08월 27일 (27.08.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
정다원
전화번호 +82-42-481-5373



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0038731 A	2017/04/07	CN 107849273 A JP 2018-525248 A US 10662305 B2 US 2018-0215883 A1 WO 2017-057958 A1	2018/03/27 2018/09/06 2020/05/26 2018/08/02 2017/04/06
KR 10-2018-0101463 A	2018/09/12	CN 108698388 A JP 6457146 B2 KR 10-2020-0078716 A TW 201729997 A TW I623430 B WO 2017-141906 A1	2018/10/23 2019/01/23 2020/07/01 2017/09/01 2018/05/11 2017/08/24
JP 06-287525 A	1994/10/11	CN 1120346 A DE 69415971 T2 EP 0693097 A1 EP 0693097 B1 JP 3417596 B2 US 5607763 A WO 94-22971 A1	1996/04/10 1999/05/27 1996/01/24 1999/01/13 2003/06/16 1997/03/04 1994/10/13
KR 10-2017-0141851 A	2017/12/27	CN 107526121 A US 2017-0364029 A1	2017/12/29 2017/12/21
KR 10-2017-0073948 A	2017/06/29	US 10211421 B2 US 2017-0179424 A1	2019/02/19 2017/06/22