

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0080450

(43) 공개일자 2022년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 7/046 (2020.01) C08L 63/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01) G09F 9/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 7/046 (2022.01)

C08L 63/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0169562

(22) 출원일자 2020년12월07일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

최영규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

임승준

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 광학 적층체, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 디스플레이 장치

(57) 요약

본 발명은, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있는 광학 적층체, 이를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 이를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 183/04 (2013.01)

C09D 183/06 (2013.01)

C09D 7/65 (2018.01)

G09F 9/301 (2013.01)

(72) 발명자

임윤빈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이은선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

백승일

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조명석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

광투과성 기재; 및

상기 광투과성 기재 상에 형성되고, 폴리실록산 및 탄성 중합체를 포함하는 하드코팅층;을 포함하는 광학 적층체를 포함하고,

상기 광학 적층체는 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μ m 이하이며, 탄성 복원율이 70% 이상인, 광학 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산은 가교성 작용기가 치환된 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산은, 구조가 상이한 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산은, 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위 및 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위를 포함하는, 광학 적층체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위의 몰비는 1.2 이상 2.5 이하인, 광학 적층체

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위의 몰비는,

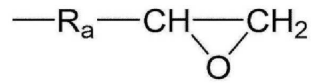
ATR법으로 FT-IR스펙트럼에서 측정되는 1010 cm^{-1} 내지 1070 cm^{-1} 의 피크에 대한 1075 cm^{-1} 내지 1130 cm^{-1} 의 피크의 비율로 계산되는, 광학 적층체.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 가교성 작용기는 지환식 에폭시기 및 하기 화학식 1로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는, 광학 적층체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_a는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, -R_b-CH=CH-COO-R_c-, -R_d-OCO-CH=CH-R_e-, -R_fOR_g-, -R_hCOOR_i-, 또는 -R_jOCOR_k-이고,

R_b 내지 R_k는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 하드코팅층은 상기 폴리실록산 100 중량부에 대하여 상기 탄성 중합체를 15 중량부 이상 90 중량부 이하로 포함하는, 광학 적층체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄성 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 300 내지 10,000 Da인 폴리카프로락톤 폴리올을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 하드코팅층은 아크릴 수지 또는 에폭시 수지를 더 포함하는, 광학 적층체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 하드코팅층은 상기 폴리실록산 100 중량부에 대하여 상기 에폭시 수지를 5 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하는, 광학 적층체.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 비스페놀계 에폭시 수지를 포함하는, 광학 적층체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 광투과성 기재의 두께가 5 μm 내지 100 μm 이고,

상기 하드코팅층은 두께가 5 μm 내지 250 μm 인, 광학 적층체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 하드코팅층 중간에 2 mm의 간격을 두고 상기 하드코팅층이 마주 보도록 90° 각도로 하드코팅층의 안쪽으로 접었다 폈다를 25℃에서 1초당 1회의 속도로 20만회 반복 수행시 크랙이 발생하지 않는, 광학 적층체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 광투과성 기재는 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아마이드이미드계 수지, 폴리에테르술폰계 수지 및 술폰계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지를 포함하는, 광학 적층체.

청구항 16

제1항의 광학 적층체를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우.

청구항 17

제16항의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광학 적층체, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 모바일 기기의 발전과 함께 디스플레이용 기재의 박막화 및 슬립화가 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.

[0003] 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.

[0004] 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 주

름이나 컬(curl)이 커지는 동시에 하드코팅 층의 균열이나 박리가 생기기 쉬워지기 때문에 실용적으로 적용하기는 용이하지 않다.

- [0005] 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 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있는 광학 적층체를 제공한다.
- [0007] 또한, 본 발명은 상기 광학 적층체를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 제공한다.
- [0008] 또한, 본 발명은 상기 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 명세서에서는, 광투과성 기재; 및 상기 광투과성 기재 상에 형성되고, 폴리실록산 및 탄성 중합체를 포함하는 하드코팅층;을 포함하는 광학 적층체를 포함하고, 상기 광학 적층체는 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1μm 이하이며, 탄성 복원율이 70% 이상인, 광학 적층체를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 명세서에서는 상기 광학 적층체를 포함하는, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 제공한다.
- [0011] 또한, 본 명세서에서는 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치를 제공한다.
- [0012] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 광학 적층체, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 플렉서블 디스플레이 장치에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0014] 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 플렉서블 디스플레이 장치는 벤더블(bendable), 플렉시블(flexible), 롤러블(rollable), 또는 폴더블(foldable) 디스플레이 장치를 의미할 수 있다.
- [0015] 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위 내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.
- [0016] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0017] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0019] 또한, 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(단위: g/mol)을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 °C 의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

- [0021] 발명의 일 구현예에 따르면, 가교성 작용기가 치환된 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산 및 탄성 중합체를 포함하는 충격흡수층; 상기 충격흡수층 상에 형성된 광투과성 기재; 및 상기 광투과성 기재 상에 형성되고, 아크릴 수지 또는 에폭시 수지를 포함하는 하드코팅층을 포함하는, 광학 적층체가 제공될 수 있다.
- [0022] 본 발명자들은 보다 얇은 두께를 갖는 플렉서블 디스플레이 장치에 적용 가능한 광학 적층체에 관한 연구를 진행하여, 상기 폴리실록산 및 탄성 중합체를 포함하는 하드코팅층을 포함하는 광학 적층체가 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족하도록 구현하면서 고경도를 나타내며, 특히 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우 및 이를 이용한 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 적용할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0023] 보다 구체적으로, 상기 광학 적층체는 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μ m 이하일 수 있으며, 또한 70% 이상의 탄성 복원율을 가질 수 있으며, 또한 상기 광학 적층체는 높은 경도를 가지면서도 직경 2 mm의 만드렐(mandrel)에 감았을 때 크랙(crack)이 발생하지 않아서, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 광학 적층체는 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 있어서, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용될 수 있다.
- [0026] 상기 일 구현예에 따른 광학 적층체는 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μ m 이하이며, 탄성 복원율이 70% 이상일 수 있다.
- [0027] 구체적으로 상기 일 구현예에 따른 광학 적층체는 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μ m 이하, 0.1 μ m 이상 1 μ m 이하, 0.5 μ m 이상 1 μ m 이하, 또는 0.7 μ m 이상 1 μ m 이하일 수 있다.
- [0028] 상기 일 구현예에 따른 광학 적층체를 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μ m 이하에 따라, 상기 일 구현예의 광학 적층체가 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 동시에 만족함과 동시에 우수한 내스크래치성을 구현할 수 있다.
- [0029] 광학 적층체를 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μ m 초과인 경우, 내스크래치성 불량하여 플렉서블 디스플레이 장치 용도로 사용되기 어려울 수 있다.
- [0030] 또한 상기 일 구현예에 따른 광학 적층체는 탄성 복원율이 70% 이상, 70 % 이상 99 % 이하, 80 % 이상 99 % 이하, 83 % 이상 99 % 이하, 또는 83 % 이상 96 % 이하일 수 있다.
- [0031] 상기 탄성 복원율은 구체적으로, 상기 광학 적층체의 하드 코팅층에 대해 나노인텐터의 Berkovich 압자를 이용하여 부하-제거 방법으로 나노인텐테이션법을 수행하는 경우, 도 3과 같은 압입하중-변위 곡선을 얻을 수 있다. 이러한 압입하중-변위 곡선에서의 탄성 영역 및 소성 영역의 적분값을 하기 식 1에 대입하여 상기 탄성 복원율을 구할 수 있다. 이때, 상기 Berkovich 압자에 의해 상기 광학 적층체의 하드코팅층에 부여된 하중은 0.1 내지 300mN 이며, 부하속도는 60mN/min, 보전시간은 5초일 수 있다.
- [0032] [식 1]
- [0033] 탄성 복원률 = $(W_{elast} \text{ 적분값} / (W_{plast} \text{ 적분값} + W_{elast} \text{ 적분값})) * 100$
- [0034] 상기 식 1에서,
- [0035] 상기 W_{elast} 적분값은 압입하중-변위 곡선에서의 탄성 영역의 적분값에 해당하고,
- [0036] 상기 W_{plast} 적분값은 압입하중-변위 곡선에서의 소성 영역의 적분값에 해당한다.
- [0037] 상기 광학 적층체의 하드 코팅층에 대한 탄성 복원율이 70% 미만이면, 광학 적층체의 하드코팅층에 대해 수직 방향으로 부하로 변형된 깊이가 회복되지 않은 것으로, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용되기 어려울 수 있다.

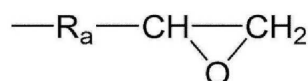
- [0039] 한편, 상기 일 구현예의 광학 적층체에서, 상기 폴리실록산은 가교성 작용기가 치환된 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산을 포함할 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 하드 코팅층에 가교성 작용기가 치환된 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산이 포함됨에 따라, 케이지 형태의 폴리실록산 반복단위는 경화 밀도를 올릴 수 있어 고경도 구현이 가능하게 하고, 사다리형 형태의 폴리실록산 반복단위는 유연한 분자 구조를 통해 경화막의 유연성을 향상시킬 수 있다. 이런 원인에 의하여 상기 일 구현예의 광학 적층체를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우가 높은 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 나타낼 수 있다.
- [0042] 상기 가교성 작용기가 치환된 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산은, 구조가 상이한 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산을 포함할 수 있다.
- [0043] 폴리실록산은 다양한 구조를 가질 수 있으며, 예를 들어 케이지형 폴리실록산 반복단위, 사다리형 폴리실록산 반복단위, 임의형 폴리실록산 반복단위의 구조를 가질 수 있다.
- [0044] 상기 일 구현예의 광학 적층체가 구조가 상이한 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산을 포함함에 따라, 케이지형 폴리실록산 반복단위 및 사다리형 폴리실록산 반복단위를 포함하거나, 케이지형 폴리실록산 반복단위 및 임의형 폴리실록산 반복단위를 포함하거나, 사다리형 폴리실록산 반복단위 및 임의형 폴리실록산 반복단위, 또는 케이지형 폴리실록산 반복단위, 사다리형 폴리실록산 반복단위, 임의형 폴리실록산 반복단위를 모두 포함할 수 있다.
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 가교성 작용기가 치환된 2 종류 이상의 반복단위를 포함하는 폴리실록산은 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위 및 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 구현예의 광학 적층체에서 충격 흡수층이 케이지형 폴리실록산 반복단위 및 사다리형 폴리실록산 반복단위를 모두 포함함에 따라, 케이지형 폴리실록산 반복단위 또는 사다리형 폴리실록산 반복단위의 1종의 폴리실록산 반복단위만을 포함하는 경우와 비교하여 상대적으로 분자량이 작은 케이지형이 경화밀도를 올려 경도를 증가시키고, 선형의 사다리형 폴리실록산이 경화 네트워크 형성 시 넓게 분포하여 유연성 및 인장 (toughness)을 올려주는 효과로 상기 일 구현예의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우가 높은 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 나타낼 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 구현예의 광학 적층체에서 상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위의 몰비는 1.2 이상 2.5 이하, 1.2 이상 2.0 이하, 1.2 이상 1.8 이하, 1.4 이상 1.8 이하, 1.45 이상 1.55 이하일 수 있다.
- [0050] 상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위의 몰비는 1.2 이상 2.5 이하임에 따라, 케이지와 사다리형이 조화롭게 조성물을 형성할 수 있게 하여 상기 구현예의 광학 적층체가 높은 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 나타낼 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 케이지 형태의 폴리실록산 구조는 경화 밀도를 올릴 수 있어 고경도 구현이 가능하게 하고, 사다리형 형태의 폴리실록산 구조는 유연한 분자 구조를 통해 경화막의 유연성을 향상시킴에 따라, 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위 및 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위를 상기 몰비로 특정 비율로 포함함에 따라, 높은 유연성 및 고경도의 물성을 동시에 구현할 수 있다.
- [0052] 상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위의 몰비는 1.2 미만인 경우, 유연성이 열등해지고 경도 또한 저하되어 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우로 사용되기에 충분한 물성이 구현되지 않을 수 있다.
- [0054] 상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록

산 반복단위의 몰비는, ATR법으로 FT-IR스펙트럼에서 측정되는 1010 cm^{-1} 내지 1070 cm^{-1} 의 피크에 대한 1075 cm^{-1} 내지 1130 cm^{-1} 의 피크의 비율로 계산될 수 있다.

[0055] 구체적으로, 상기 가교성 작용기가 치환된 사다리형 폴리실록산 반복단위에 대한 가교성 작용기가 치환된 케이지형 폴리실록산 반복단위의 몰비는 경화 공정을 거치기 전 미경화 상태의 폴리실록산을 시료로 하여, ATR법으로 FT-IR스펙트럼에서 측정되는 1010 cm^{-1} 내지 1070 cm^{-1} 의 피크에 대한 1075 cm^{-1} 내지 1130 cm^{-1} 의 피크의 비율로 계산될 수 있다.

[0057] 한편, 상기 가교성 작용기는 지환식 에폭시기 및 하기 화학식 1로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0058] [화학식 1]



[0059]

[0060] 상기 화학식 1에서, R_a 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, $\text{—R}_b\text{—CH=CH—COO—R}_c\text{—}$, $\text{—R}_d\text{—OCO—CH=CH—R}_e\text{—}$, $\text{—R}_f\text{OR}_g\text{—}$, $\text{—R}_h\text{COOR}_i\text{—}$, 또는 $\text{—R}_j\text{OCOR}_k\text{—}$ 이고, R_b 내지 R_k 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이다.

[0061] 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 에폭시기를 포함하여, 광학 적층체의 고경도 및 내스크래치성의 물성을 향상시킬 뿐만 아니라, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉시블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등에 용이하게 할 수 있다.

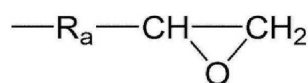
[0062] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 R_a 는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 알릴렌, $\text{—R}_b\text{—CH=CH—COO—R}_c\text{—}$, $\text{—R}_d\text{—OCO—CH=CH—R}_e\text{—}$, $\text{—R}_f\text{OR}_g\text{—}$, $\text{—R}_h\text{COOR}_i\text{—}$, 또는 $\text{—R}_j\text{OCOR}_k\text{—}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1에서 R_b 내지 R_k 는 단일 결합, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌일 수 있다. 예를 들어, R_a 는 메틸렌, 에틸렌, 또는 $\text{—R}_f\text{OR}_g\text{—}$ 일 수 있으며, 이때, R_f 및 R_g 는 직접결합, 메틸렌 또는 프로필렌일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 이로써 한정하는 것은 아니나, 글리시독시기, 글리시독시에틸기, 글리시독시프로필기, 글리시독시 부틸기 등일 수 있다.

[0063] 또한, 상기 지환식 에폭시기는 이로써 한정하는 것은 아니나, 예를 들어, 에폭시사이클로헥실기, 에폭시사이클로펜틸기 등일 수 있다.

[0065] 다시 말해, 상기 가교성 작용기가 치환된 폴리실록산 반복단위는 T3단위체로서 ($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위를 포함할 수 있다.

[0066] 상기 ($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 구성 단위에 있어서, R^1 은 가교성 작용기 일 수 있다. 구체적으로, 상기 R^1 은 지환식 에폭시기 및 하기 화학식 1로 표시되는 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0067] [화학식 1]



[0068]

[0069] 상기 화학식 1에서, R_a 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, $\text{—R}_b\text{—CH=CH—COO—R}_c\text{—}$, $\text{—R}_d\text{—OCO—CH=CH—R}_e\text{—}$, $\text{—R}_f\text{OR}_g\text{—}$, $\text{—R}_h\text{COOR}_i\text{—}$, 또는 $\text{—R}_j\text{OCOR}_k\text{—}$ 이고, R_b 내지 R_k 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환된

탄소수 1 내지 6의 알킬렌기일 수 있다.

[0070] 보다 구체적으로 상기 화학식 1에서, R_a 는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 알릴렌, $-R_b-CH=CH-COO-R_c-$, $-R_d-OCO-CH=CH-R_e-$, $-R_fOR_g-$, $-R_hCOOR_i-$, 또는 $-R_jOCOR_k-$ 일 수 있다. 이때 상기 R_b 내지 R_k 는 각각 독립적으로, 단일 결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 단일 결합이거나, 또는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 알킬렌기일 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 R_a 는 메틸렌, 에틸렌, 또는 $-R_fOR_g-$ 일 수 있으며, 이때, R_f 및 R_g 는 직접결합이거나 또는 메틸렌, 프로필렌 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 알킬렌기일 수 있다.

[0071] 경화물의 표면 경도 및 경화성 개선 효과를 고려할 때, 상기 R^1 은 글리시딜기이거나 또는 글리시독시프로필기일 수 있다.

[0073] 또, 상기 R_a 가 치환될 경우, 구체적으로는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기(또는 아크릴로일기), 메타크릴기(또는 메타크릴로일기), 아크릴레이트기(또는 아크릴로일옥시기), 메타크릴레이트기(또는 메타크릴로일옥시기), 할로젠기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰일기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세타닐기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로는 메틸, 에틸 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기; 아크릴기; 메타크릴기; 아크릴레이트기; 메타크릴레이트기; 비닐기; 알릴기; 에폭시기; 및 옥세타닐기;로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0075] 또, 상기 폴리실록산은, 상술한 ($R^1SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위와 함께 T3 단위체로서 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위를 더 포함할 수 있다. 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 단위는 폴리실록산의 경화 밀도를 높여 코팅층의 표면 경도 특성을 향상시킬 수 있다.

[0077] 상기 ($R^2SiO_{3/2}$)의 실세스퀴옥산 구성 단위에 있어서, R^2 는 구체적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 에폭시기, 옥세타닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 수소원자로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0079] 또, 상기 R^2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 아미노기, 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 할로젠기, 머캅토기, 에테르기, 에스테르기, 아세틸기, 포르밀기, 카르복실기, 나이트로기, 술폰일기, 우레탄기, 에폭시기, 옥세타닐기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로는 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세타닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0081] 이중에서도 폴리실록산의 경화 밀도를 더욱 높여 코팅층의 표면 경도 특성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서, 상기 R^2 는 보다 구체적으로 아크릴기, 메타크릴기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 에폭시기 및 옥세타닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6의 페닐기이거나; 또는 에폭시기; 또는 옥세타닐기;일 수 있다. 보다 더 구체적으로는 상기 R^2 는 비치환된 페닐기 또는 에폭시기일 수 있다.

- [0083] 한편, 본 발명에 있어서 '에폭시기'는 옥시란 고리를 포함하는 작용기로서, 별도의 언급이 없는 한, 옥시란 고리만을 포함하는 비치환 에폭시기, 탄소수 6 내지 20, 혹은 탄소수 6 내지 12의 지환족 에폭시기(예를 들면, 에폭시시클로헥실, 에폭시시클로펜틸 등); 및 탄소수 3 내지 20, 혹은 탄소수 3 내지 12의 지방족 에폭시기(글리시딜기 등)를 포함한다.
- [0084] 또, 본 발명에 있어서 '옥세타닐기'는, 옥세탄 고리를 포함하는 작용기로서, 별도의 언급이 없는 한, 옥세탄 고리만을 포함하는 비치환 옥세타닐기, 탄소수 6 내지 20, 혹은 탄소수 6 내지 12의 지환족 옥세타닐기, 및 탄소수 3 내지 20, 혹은 탄소수 3 내지 12의 지방족 옥세타닐기를 포함한다.
- [0085] 또, 상기 폴리실록산은 (OR)의 구성 단위를 포함할 수 있다. 상기 구성 단위를 포함함으로써, 우수한 경도 특성을 유지하면서도 유연성을 향상시킬 수 있다. 상기 R은 구체적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 수소원자이거나, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지형 알킬기일 수 있다.
- [0087] 상기한 구성 단위들을 포함하는 폴리실록산은, 각 구성단위의 실록산 단량체, 구체적으로는 에폭시알킬기를 갖는 알콕시실란 단독, 또는 에폭시알킬기를 갖는 알콕시실란과 이종의 알콕시실란 간의 가수분해 및 축합반응에 의해 제조될 수 있는데, 이때 상기 알콕시실란의 함량비 제어를 통해 각 구성단위의 몰비를 제어할 수 있다.
- [0089] 한편, 상기 일 구현예의 광학 적층체에서, 상기 하드 코팅층은 탄성 중합체를 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 탄성 중합체가 하드 코팅층에 포함됨으로써, 하드 코팅층에 높은 toughness를 통한 stress 저항 특성을 부여하여 경화시 수축을 최소화할 수 있고, 그 결과 휨 특성을 개선하고, 동시에 굴곡성 등의 유연성을 개선시킬 수 있다.
- [0091] 상기 탄성 중합체로는 탄소수 1 내지 20의 알칸디올, 폴리올레핀폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리에테르폴리올 또는 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이들 탄성 중합체는 고무 등 통상의 탄성 중합체들과 비교하여 자외선 조사에 의해 가교 중합될 수 있으며, 또 다른 물성의 저하 없이 고경도와 유연성을 구현할 수 있다. 이중에서도 상기 탄성 중합체는 폴리카프로락톤디올, 또는 폴리카보네이트디올일 수 있으며, 특히 상기 폴리카프로락톤디올은 반복단위 안에 에스테르기와 에테르기가 동시에 포함되어 반복됨으로써, 상기 가교성 작용기가 치환된 2종 이상의 폴리실록산과의 조합 사용시 유연성과 경도, 내충격성 면에서 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있어 보다 바람직할 수 있다.
- [0092] 또, 상기 탄성 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 300 내지 10,000 Da, 보다 구체적으로는 1,000 내지 5,000 Da인 것일 수 있다. 상기한 수평균 분자량 조건을 충족하는 경우, 다른 성분들과의 상용성이 증가되고, 경화물의 표면 경도가 향상되어, 경화물의 내열성 및 내마모성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0093] 상기 일 구현예의 광학 적층체에서, 상기 하드코팅층은 상기 폴리실록산 100 중량부에 대하여 상기 탄성 중합체를 15 중량부 이상 90 중량부 이하, 15 중량부 이상 80 중량부 이하, 또는 80 중량부 이상 80 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 하드코팅층이 상기 폴리실록산 100중량부에 대하여 상기 탄성 중합체를 15 중량부 이상 90 중량부 이하로 포함함에 따라, 상기 일 구현예의 광학 적층체가 광학 특성이 우수하고 유연성 및 고경도의 물성 밸런스를 구현할 수 있다.
- [0095] 상기 폴리실록산 100중량부에 대하여 상기 탄성 중합체를 15 중량부 미만으로 포함하는 경우, 견고한 경화막을 형성할 수 없어 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 충분히 구현될 수 없는 기술적 문제점이 발생할 수 있다.
- [0096] 상기 폴리실록산 100중량부에 대하여 상기 탄성 중합체를 90 중량부 초과로 포함하는 경우, 경화 시 유연성이 감소하여 부분적 미경화가 발생하여 경도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0097]

- [0098] 한편, 상기 하드코팅층은 아크릴 수지 또는 에폭시 수지를 포함할 수 있다.
- [0099] 구체적으로, 상기 하드 코팅층은 아크릴 수지 또는 에폭시 수지를 포함함에 따라 견고한 경화막을 형성하여 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성을 확보할 수 있다. 하드 코팅층에 아크릴 수지 또는 에폭시 수지를 포함하지 않는 경우, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 저하되는 기술적 문제가 발생할 수 있다.
- [0100] 상기 에폭시 수지의 종류가 크게 제한되지는 않으나, 비스페놀계 에폭시 수지를 포함할 수 있다.
- [0101] 예를 들어 상기 에폭시 수지는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노블락 에폭시 수지, 수소화 비스페놀 A형 에폭시 수지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 에폭시 수지가 비스페놀계 에폭시 수지를 포함함에 따라 실세스퀴옥산 분자 구조보다 상대적으로 끈고 견고하기 때문에 경화막의 분자사슬 또한 강직성이 우수하고 높은 Tg 및 낮은 CTE 값을 보이며, 폴리에틸렌글리콜계 에폭시 수지 등의 선형 에폭시 수지를 포함하는 경우보다 고온 및 저온에서 우수한 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 우수한 내구성을 구현할 수 있다.
- [0102] 보다 구체적으로, 상기 에폭시 수지는 에폭시 당량이 120g/eq 이상 600g/eq 이하, 120g/eq 이상 550g/eq 이하, 150g/eq 이상 550g/eq 이하, 155g/eq 이상 500g/eq 이하 일 수 있다.
- [0103] 에폭시 수지의 에폭시 당량이 120g/eq 미만인 경우 경화성 에폭시 반응기가 과량 존재하여 경화 반응 시 일부 미경화 되거나, 경화막이 brittle 해지기 때문에 저온에서 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 열등할 수 있으며, 에폭시 당량이 600g/eq를 초과하는 경우 에폭시 수지와 폴리실록산간의 혼용성이 떨어져 하드 코팅층의 광학 특성이 저하되는 기술적 문제점이 발생할 수 있다.
- [0104] 이러한 작용기의 당량은 에폭시 수지의 분자량을 에폭시 작용기의 수로 나눈 값으로, H-NMR 또는 화학적 적정법으로 분석할 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 아크릴 수지는, 단관능 또는 다관능 아크릴레이트 모노머, 다관능 우레탄아크릴레이트 올리고머로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물의 (공)중합체를 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 단관능 또는 다관능 아크릴레이트 모노머로는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 노닐페놀에톡시레이트 모노아크릴레이트, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 테트라하이드로퍼푸릴 아크릴레이트, 테트라하이드로퍼푸릴 메타크릴레이트, 4-부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 디사이클로펜테닐 아크릴레이트, 디사이클로펜테닐 옥시에틸 아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시레이티드 모노아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리페닐글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜, 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디포로필렌글리콜 디아크릴레이트, 에톡시레이티드 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라메타크릴레이트, 에톡시레이티드 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 알콜시레이티드 테트라아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 펜타에리쓰리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨테트라메타크릴레이트, 또는 펜타에리쓰리톨테트라아크릴레이트 등과 같은 아크릴레이트 모노머를 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0108] 또한, 상기 다관능 우레탄아크릴레이트 올리고머는 상술한 폴리실록산과의 조합 사용시 표면 경도 개선 효과의 현저할 수 있다. 상기 우레탄아크릴레이트 올리고머는 관능기 수가 6 내지 9개일 수 있다. 관능기가 6개 미만이면 경도 개선 효과가 미미할 수 있고, 9개 초과이면 경도는 우수하나 점도가 상승할 수 있다. 또, 상기 다관능 우레탄아크릴레이트 올리고머는 당해 분야에서 사용되는 것을 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 분자 내 1개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과 분자 내 히드록시기를 1개 이상 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜 제조된 것이 사용될 수 있다.

- [0109] 상기 하드코팅층은 상기 폴리실록산 100 중량부에 대하여 상기 에폭시 수지를 5 중량부 이상 50 중량부 이하, 5 중량부 이상 30 중량부 이하, 5 중량부 이상 20 중량부 이하, 또는 5 중량부 이상 15 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0111] 한편, 상기 광학 적층체는, 상기 하드코팅층 중간에 2 mm의 간격을 두고 상기 하드코팅층이 마주 보도록 90° 각도로 하드코팅층의 안쪽으로 접었다 폈다를 25 °C 에서 1초당 1회의 속도로 20만회 반복하였을 때 크랙이 발생하지 않아, 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 의해서도 필름의 손상이 거의 없어 벤더블, 플렉서블, 롤러블, 또는 폴더블 모바일 기기, 또는 디스플레이 기기 등의 커버 윈도우로 용이하게 적용할 수 있다.
- [0112] 도 1은 동적 굽힘 특성을 평가하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0113] 도 1을 참조하면, 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 바닥과 수평이 되도록 놓은 후 하드코팅층의 중간 부분에 접히는 부위의 간격이 n mm가 되도록 하고 하드코팅층의 양 쪽을 바닥면에 대하여 90도로 접었다 폈다를 25°C에서 1초당 1회의 속도로 20만회 반복하는 방식으로 굽힘에 대한 내구성을 측정할 수 있다. 이때, 접히는 부위 간격을 일정하게 유지하기 위하여 예를 들어, 상기 하드코팅층을 직경(R) n mm의 봉에 닿도록 놓고 하드코팅층의 나머지 부분을 고정하고, 봉을 중심으로 하드코팅층의 양 쪽을 접었다 폈다를 반복하는 방식을 취할 수 있다. 또한 상기 접히는 부분은 하드코팅층의 내부이기만 하면 특별히 제한되지 않으며, 측정 편의상 접히는 부분을 제외한 하드코팅층의 나머지 양 쪽이 대칭이 되도록 하드코팅층의 중앙 부분이 접히게 할 수 있다.
- [0114] 이러한 동적 굽힘 특성 평가에 있어서, 상기 광학 적층체는 20만회의 굽힘을 실시한 후에도 1 cm 이상, 또는 3 mm 이상의 크랙이 발생하지 않으며, 실질적으로 크랙이 발생하지 않는다. 따라서, 반복적으로 접거나, 말거나, 휘게 하는 등의 실제 사용 상태에 있어서도 크랙이 발생할 우려가 매우 낮아 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우용으로 적합하게 적용할 수 있다.
- [0116] 한편, 상기 광학 적층체는 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.
- [0117] 상기 광투과성 기재는 상술한 특성을 만족하는 것이면 그 종류가 크게 제한되지 않지만, 예를 들어 유리 기판을 사용하거나, 또는 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아마이드이미드계 수지, 폴리에테르술폰계 수지 및 술폰계 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다.
- [0118] 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.
- [0119] 이에 반해서, 상기 구현예의 광학 적층체는 상술한 특징의 광투과성 기재와 함께 높은 경도를 가지면서도 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성이 확보할 수 있는 하드 코팅층 및 충격 흡수층을 포함하여 상술한 바와 같은 특징을 가질 수 있다.
- [0121] 한편, 상기 광학 적층체는 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.
- [0122] 보다 구체적으로, 상기 광투과성 기재는 5 μ m 내지 100 μ m 의 두께, 또는 10 μ m 내지 80 μ m 의 두께, 또는 20 μ m 내지 60 μ m 의 두께를 가질 수 있다. 상기 기재의 두께가 5 μ m 미만이면, 코팅층 형성 공정시 파단이 되거나, 컬(curl)이 발생할 우려가 있으며, 고경도를 달성하기 어려울 수 있다. 반면 두께가 100 μ m를 초과하면, 유연성이 떨어져 플렉서블 필름의 형성이 어려울 수 있다.
- [0123] 상기 하드 코팅층은 5 μ m 내지 250 μ m, 5 μ m 내지 200 μ m, 또는 5 μ m 내지 100 μ m, 또는 10 μ m 내지 80 μ m의 두께를 가질 수 있다. 상기 하드 코팅층의 두께가 과도하게 커지는 경우 상기 광학 적층체의 유연성이나 반복적인 굽힘이나 접힘 동작에 대한 내구성 등이 저하될 수 있다.

- [0124] 또한, 상기 일 구현예의 광학 적층체는 80 μm 내지 350 μm , 80 μm 내지 300 μm , 80 μm 내지 250 μm , 또는 80 μm 내지 210 μm 의 두께를 가질 수 있다. 즉, 상기 광투과성 기재, 및 하드 코팅층의 적층체의 두께가 80 μm 내지 350 μm , 80 μm 내지 300 μm , 80 μm 내지 250 μm , 또는 80 μm 내지 210 μm 일 수 있다. 상기 광학 적층체의 두께가 80 μm 미만이면, 코팅층 형성 공정시 파단이 되거나, 컬(curl)이 발생할 우려가 있으며, 고경도를 달성하기 어려울 수 있다. 반면 두께가 350 μm 를 초과하면, 유연성이 떨어져 플렉시블 필름의 형성이 어려울 수 있다.
- [0126] 한편, 상기 광학 적층체는 상기 광투과성 기재의 일면에 상기 하드 코팅층 형성용 코팅 조성물을 도포하고 광경화함으로 제공될 수 있다.
- [0127] 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.
- [0128] 상기 하드 코팅층 상면 또는 상기 광투과성 기재 또는 또는 고분자 기재와 하드 코팅층 사이에 플라스틱 수지 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.
- [0129] 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.
- [0130] 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.
- [0131] 한편, 상기 하드 코팅층은 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.
- [0132] 상기 계면활성제는 1 내지 2 관능성의 불소계 아크릴레이트, 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제일 수 있다. 이때 상기 계면활성제는 상기 하드 코팅층 내에 분산 또는 가교되어 있는 형태로 포함될 수 있다.
- [0133] 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.
- [0134] 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-(메틸옥소)페닐]-2-(4-몰포린일)-1-프로판온 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 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.
- [0135] 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, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜-2-에틸헥실에테르와 같은 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 용매 등을 단독

으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0137] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 광학 적층체를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우가 제공될 수 있다.
- [0138] 또한, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우를 포함한 플렉서블 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.
- [0139] 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.
- [0140] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 일 예로 플렉서블 발광 소자 디스플레이 장치를 들 수 있다.
- [0141] 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.
- [0142] 또한, 상기 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이는 정공 주입층(HIL, Hole Injection Layer)와 전자주입층(EIL, Electron Injection Layer)을 더 포함할 수 도 있다.
- [0143] 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.
- [0144] 상기 플렉서블 디스플레이 장치의 다른 일 예로, 감김 가능 디스플레이 장치(rollable display or foldable display)를 들 수 있다.
- [0146] 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.

발명의 효과

- [0148] 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 광학 적층체, 이를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버 윈도우와 플렉서블 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.
- [0149] 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.

도면의 간단한 설명

- [0151] 도 1은 동적 굽힘 특성을 평가하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 제조예의 폴리실록산에 대하여 측정된 FT-IR스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은 나노인덴터에 의해 얻어지는 압입하중-변위 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0152] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0154] <제조예>
- [0155] **제조예: 폴리실록산 제조**
- [0156] 1000mL 3-neck 플라스크에 실란 모노머인 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, KBM-403™, Shinetsu社), 물 및 톨루엔을 넣고 혼합하여 교반하였다 (GPTMS:물= 1mol: 3mol).
- [0157] 다음으로, 결과의 혼합 용액에 염기성 촉매(trimethylammonium hydroxide; TMAH)를 상기 실란 모노머 100 중량부에 대해서 1중량부로 첨가하고 100℃에서 2시간 반응시켜, 글리시독시프로필 변성 실리콘(glycidoxypopyl modified silicone, 이하 GP) 100몰%를 포함하는 하기 조성의 폴리실록산 A를 제조하였다.
- [0158] ATR법으로 FT-IR스펙트럼을 측정하여, 상기 제조된 폴리실록산 내 사다리형 폴리실록산에 대한 케이지형 폴리실록산의 Transmittance intensity를 측정한 결과, 1.4로 나타났다. 실제 측정한 FT-IR스펙트럼을 하기 도 2에 표시하였다.
- [0160] **비교제조예 : 폴리실록산 제조**
- [0161] 1000mL 3-neck 플라스크에 실란 모노머인 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (GPTMS, KBM-403™, Shinetsu社), 물 및 톨루엔을 넣고 혼합하여 교반하였다 (GPTMS:물= 1mol: 3mol).
- [0162] 다음으로, 결과의 혼합 용액에 염기성 촉매(trimethylammonium hydroxide; TMAH)를 상기 실란 모노머 100 중량부에 대해서 1중량부로 첨가하고 100℃에서 8시간 반응시켜, 글리시독시프로필 변성 실리콘(glycidoxypopyl modified silicone, 이하 GP) 100몰%를 포함하는 하기 조성의 폴리실록산 B를 제조하였다.
- [0163] ATR법으로 FT-IR스펙트럼을 측정하여, 상기 제조된 폴리실록산 내 사다리형 폴리실록산에 대한 케이지형 폴리실록산의 Transmittance intensity를 측정한 결과, 1.1로 나타났다.
- [0165] <실시예 및 비교예>
- [0166] **실시예 1**
- [0167] 상기 제조예에서 제조한 폴리실록산 A 100 g, BPA에폭시 수지 10 g (Mn: 340g/mol, Sigma Aldrich 社), 탄성 중합체(폴리카프로락톤디올, Mn=2000 g Da, Sigma Aldrich 社) 20 g, 개시제인 Irgacure 250 (BASF 社) 3 g 및 용매인 2-부타논(2-Butanone) 20 g을 혼합하여 하드코팅층 형성용 수지 조성물을 제조하였다.
- [0168] 15cm x 20cm, 두께 50μm의 폴리이미드 필름의 일면에, 상기 하드코팅층 형성용 수지 조성물을 도포하고 램프를 이용하여 자외선을 조사(조사량: 1,000 mJ/cm²)해 광경화하여 10 내지 100μm 두께의 하드코팅층을 형성함으로써, 총 60 내지 150μm 두께의 광학 적층체를 제조하였다.
- [0170] **실시예 2**
- [0171] 하드코팅층 형성용 수지 조성물 제조시, 탄성 중합체(폴리카프로락톤디올, Mn=2000 g Da, Sigma Aldrich 社)를 50 g 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [0173] **실시예 3**
- [0174] 하드코팅층 형성용 수지 조성물 제조시, 탄성 중합체(폴리카프로락톤디올, Mn=2000 g Da, Sigma Aldrich 社)를 80 g 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.

- [0176] **비교예 1**
- [0177] 하드코팅층 형성용 수지 조성물 제조시, 제조예 2에서 제조한 폴리실록산 A 대신 비교제조예의 폴리실록산 B를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다
- [0179] **비교예 2**
- [0180] 하드코팅층 형성용 수지 조성물 제조시, 탄성 중합체(폴리카프로락톤디올, Mn=2000 g Da, Sigma Aldrich 社)를 100 g 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [0182] **비교예 3**
- [0183] 하드코팅층 형성용 수지 조성물 제조시, 탄성 중합체 및 에폭시 수지를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 광학 적층체를 제조하였다.
- [0185] **<실험예>**
- [0186] 실시예 및 비교예에서 제조한 광학 적층체에 대하여, 다음의 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0188] **1. 연필 경도**
- [0189] 광학 적층 필름의 하드코팅층 표면에 대해, 하중 750g, 각도 45 도로 연필을 고정시킨 후 연필 경도 별로 20mm 씩 총 5회 긁어 육안으로 긁히는지 여부를 판단하고, 3회 이상 표면 손상이 생기지 않는 최대 연필 경도를 측정하였다.
- [0191] **2. 내눌림성**
- [0192] 광학 적층체의 하드코팅층 표면에 대해, 하중 200 g, 각도 45 도로 연필을 고정시킨 후 연필 경도 별로 300 mm/min의 속도로 20mm씩 총 3회 긁어 육안으로 긁히는지 여부를 판단하였다.
- [0194] **3. 압입 깊이**
- [0195] 광학 적층체의 하드코팅층 표면에 대해 Nano-indenter (Anton-parr사, UNHT모델)로 압입 깊이를 측정하였다.
- [0196] 구체적으로, 측정 원리는 하중 부하-제거 방법으로 진행하였으며, Berkovich 압자로 상기 광학 적층체의 하드코팅층에 부여된 하중은 12 mN이고, 부하속도는 60mN/min 이고, 보전시간은 5초로 하여, 최대 압입 깊이를 측정하였다.
- [0198] **4. 탄성 회복률(nIT)**
- [0199] 광학 적층체의 하드코팅층 표면에 대해 Nano-indenter (Anton-parr사, UNHT모델)로 탄성 회복율을 측정하였다.
- [0200] 구체적으로, 측정 원리는 하중 부하-제거 방법으로 진행하였으며, Berkovich 압자로 상기 광학 적층체의 하드코팅층에 부여된 하중은 12mN이고, 부하속도는 60mN/min이고, 보전시간은 5초였다. 이에 의해 얻어진 압입하중-변위 곡선에서 탄성 영역 및 소성 영역의 적분값을 하기 식 1에 대입하여 상기 탄성 회복율 구하였다.
- [0201] [식 1]
- [0202] 탄성 회복률 = $(W_{elast} \text{ 적분값} / (W_{plast} \text{ 적분값} + W_{elast} \text{ 적분값})) * 100$

- [0203] 상기 식 1에서,
- [0204] 상기 W_{elast} 적분값은 압입하중-변위 곡선에서의 탄성 영역의 적분값에 해당하고,
- [0205] 상기 W_{plast} 적분값은 압입하중-변위 곡선에서의 소성 영역의 적분값에 해당한다.

[0207] **5. 상온 동적 굽힘 특성**

- [0208] 도 1은 동적 굽힘 특성을 평가하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0209] 상기 광학 적층체를 재단하되, 엣지(edge) 부위의 미세 크랙을 최소화도록 80 x 140mm의 크기로 레이저 재단하였다. 측정 장비 위에 레이저 재단된 필름을 올리고, 하드코팅층을 외측으로 하고, 접히는 부위의 간격(내측 곡률 직경)이 2 mm가 되도록 하여, 상온에서 필름의 양 쪽을 바닥면에 대하여 90도로 접었다 폈다를 연속 동작(필름이 접혀지는 속도는 25℃에서 1초당 1회)으로 20만회 반복하고, 하기 기준에 따라 동적 굽힘 특성을 평가하였다.
- [0210] 양호: 크랙 발생하지 않음
- [0211] 불량: 크랙 발생

표 1

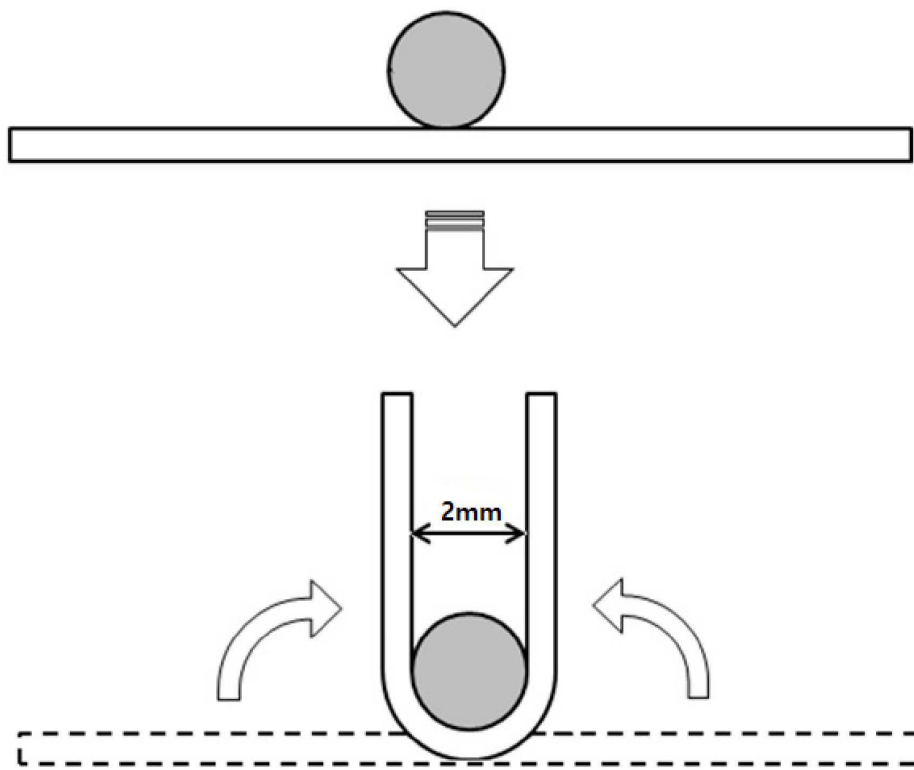
[0213]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
내눌림성	X	X	X	○	X	○
연필 경도	7H	6H	5H	7H	4H	8H
상온 동적 굽힘 특성	양호	양호	양호	양호	양호	불량
압입 깊이(μm)	0.7	0.9	1	0.4	1.7	0.2
탄성 회복률(%)	83	85	96	68	97	60

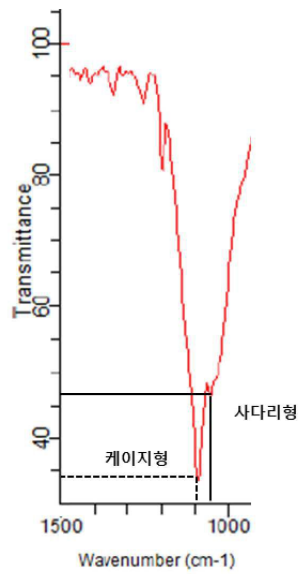
- [0214] 상기 표 1에 따르면, 실시예의 광학 적층체는 인텐테이션법에 의해 14 mN/20s 의 하중으로 압입시, 압입깊이가 1 μm 이하이며, 탄성 복원율이 70% 이상임에 따라, 내눌림성 및 동적 굽힘 특성이 우수하다는 점을 확인했다.
- [0215] 한편, 비교예 1 내지 3의 광학 적층체는 압입 깊이가 1 μm 초과로 나타나거나, 70 % 이하의 탄성 회복율을 갖는다는 점이 확인되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

