(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0082456
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) *C08J 5/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/04 (2022.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2023-0170797
(22) 출원일자 2023년11월30일
심사청구일자 2023년11월30일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57(어은동, 한빛아파트) 101동 401호
이재원
대전광역시 유성구 노은로 416, 송림마을5단지아파트 504동 902호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

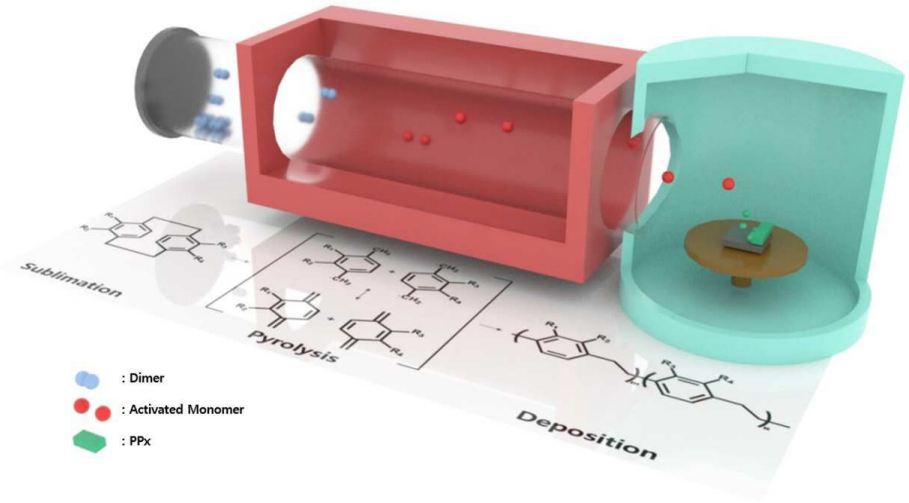
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **파릴렌 고분자 박막 코팅 기술을 이용한 스트레처블 디스플레이용 커버윈도우 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 파릴렌 고분자 박막 코팅 기술을 이용한 스트레처블 디스플레이용 커버윈도우 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 5H 이상의 연필경도를 유지하면서 일정횟수의 스트레칭 이후에도 90% 이상의 투과성을 가질 수 있는 스트레처블 디스플레이용 최외부 커버 윈도우 고분자 소재를 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 2375/04 (2013.01)
(72) 발명자
이건오
대전광역시 서구 청사로 70, 누리 A 110동 1102호
노병일
대구광역시 달서구 구마로14남길 55, 월성센트로파크 408동1402호
박일훈
서울특별시 강북구 한천로 1131, 현대아파트 101동 908호
이희종
대전광역시 대덕구 계족산로 136, 선비마을 5단지 아파트 515동 1601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711175884
과제번호 2023-21040103-0031482092640201
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 과학기술사업화진흥원
연구사업명 연구재료개발확산지원사업
연구과제명 트랜지스터 및 센서 연구를 위한 작용기 함유 페릴린 박막필름 연구재료 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.04.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186248
과제번호 20017588
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발사업
연구과제명 50% 연신회복 가능한 폴리우레탄 기반 스트레처블 디스플레이용 커버윈도우 소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.10.01 ~ 2025.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 필름 기재에 파릴렌을 박막 코팅한, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리우레탄 필름 기재는 폴리우레탄을 포함하는 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 3

제 2항에 있어서,

폴리우레탄은 중량평균 분자량이 10,000 내지 5,000,000 g/mol인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 폴리우레탄은 양 말단은 알켄기로 치환된 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 폴리우레탄의 양 말단은 글리시딜 아크릴레이트로 개질된 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 6

제 1항에 있어서,

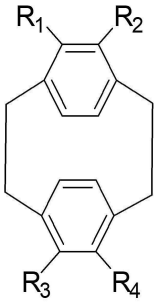
상기 박막 코팅은 화학기상증착 방법으로 수행된 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머를 포함하는 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

[화학식 1]



(R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 파릴렌은 파릴렌 C, 파릴렌 D, 파릴렌 N, 파릴렌 AF4, 4-Ethynyl[2,2]paracyclophane, 4-trifluoroacetyl[2,2]paracyclophane, 4-trifluoroethano[2,2]paracyclophane 및 4-trifluoroethyl[2,2]paracyclophane 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 폴리우레탄 필름 기재의 두께는 20 내지 200 ㎛ 인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 박막은 10 내지 100 ㎚ 두께인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 알카인기를 가지는 디스플레이용 스트레처블 필름 소재에 아자이드기를 포함하는 화합물을 클릭반응 한 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 아자이드기를 포함하는 화합물은 아자이드 벤질을 포함하는 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 디스플레이용 스트레처블 필름 소재의 연필 경도는 2 H 이상, 신율은 20 %이상인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 디스플레이용 스트레처블 필름 소재는 40% 연신비율로 30회 연신하였을 때, 투명도가 90% 이상인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재.

청구항 15

폴리우레탄 필름 기재를 화학기상장치에 투입하는 단계;

상기 화학기상장치에 파릴렌을 투입하여 상기 폴리우레탄 필름 기재 상에 박막코팅하는 단계를 포함하며,

상기 박막 코팅시 파릴렌의 승화온도는 50 내지 200 ℃이며, 열분해 온도는 500 내지 800 ℃이며, 압력은 50 내지 300 mTorr 인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 파릴렌 고분자 박막 코팅 기술을 이용한 스트레처블 디스플레이용 커버윈도우 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래에 디바이스를 구성하는 디스플레이는 형태에 따라 최근 시장에서 많은 변화를 겪으며 차세대 디스플레이에 대한 관심 및 연구가 집중되고 있다. 특히, 디스플레이 형태에 따라 핸드폰의 측면에 곡률이 있는 디스플레이를 넘어서 접을 수 있는 폴더블 디스플레이, 롤러블 디스플레이 등이 현재 상용화되고 있다. 다만, 차세대 디스플레이로써 화면을 늘릴 수 있는 스트레처블 디스플레이 소재 및 관련 기술에 대한 연구단계는 아직 미미한 실정이다. 스트레처블 디스플레이 소재의 상용화를 위해서는 고연신이 가능하면서 동시에 경도가 우수해야만 하는 기술적 특징이 요구된다. 현재 고연신 특성을 갖는 소재로써 폴리우레탄(PU)필름이 활용될 것이 유력하나, 이는 소재 자체의 본질적인 한계를 가지고 있어, 디스플레이의 최상단 소재로 적용하기에 무리가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 스트레처블 디스플레이용 최외부 커버 윈도우 고분자 소재를 제공하고자 하며, 구체적으로 기계적 강도가 우수하며, 특히 일정수준의 연필경도를 유지하면서 동시에 스트레칭이 가능한 스트레처블 디스플레이용 최외부 커버 윈도우 고분자 소재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 폴리우레탄 필름 기재에 파릴렌을 박막 코팅한, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재를 제공한다.

[0005] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄 필름 기재는 폴리우레탄을 포함하는 것일 수 있다.

[0006] 본 발명의 일 양태에 따라, 폴리우레탄은 중량평균 분자량이 10,000 내지 5,000,000 g/mol인 것일 수 있다.

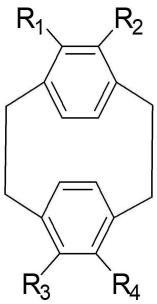
[0007] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄은 양 말단은 알켄기로 치환된 것일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄의 양 말단은 글리시딜 아크릴레이트로 개질된 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 박막 코팅은 화학기상증착 방법으로 수행된 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] [화학식 1]

[0012] 

[0013] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0014] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌은 파릴렌 C, 파릴렌 D, 파릴렌 N, 파릴렌 AF4, 4-Ethynyl[2,2]paracyclophane, 4-trifluoroacetyl[2,2]paracyclophane, 4-trifluoroethano[2,2]paracyclophane 및 4-trifluoroethyl[2,2]paracyclophane 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄 필름 기재의 두께는 20 내지 200 ㎛ 인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 박막은 10 내지 100 ㎚ 두께인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 알카인기를 가지는 디스플레이용 스트레처블 필름 소재에 아자이드기를 포함하는 화합물을 클릭반응 한 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 화합물은 아자이드 벤질을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디스플레이용 스트레처블 필름 소재의 연필 경도는 2 H 이상, 신율은 20 %이상인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디스플레이용 스트레처블 필름 소재는 40% 연신비율로 30회 연신하였을 때, 투명도가 90% 이상인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명은 폴리우레탄 필름 기재를 화학기상장치에 투입하는 단계; 상기 화학기상장치에 파릴렌을 투입하여 상기 폴리우레탄 필름 기재 상에 박막코팅하는 단계;를 포함하며, 상기 박막 코팅시 파릴렌의 승화온도는 50 내지 200 ℃이며, 열분해 온도는 500 내지 800 ℃이며, 압력은 50 내지 300 mTorr 인 것인, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명은 2H 이상의 연필경도를 유지하면서 일정횟수의 스트레칭 이후에도 90% 이상의 투과성을 가질 수 있는 스트레처블 디스플레이용 최외부 커버 윈도우 고분자 소재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 폴리우레탄 필름 표면의 파릴렌 고분자 코팅 공정에 대한 개략도이다.

도 2에서 (a)는 제조예 1, 2 및 제조예 3의 4종의 파릴렌계 유도체 다이머를 합성하기 위한 반응식을 나타낸 것이며, 도 2의 (b)는 합성된 유도체의 H-NMR 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

도 3은 비교예 1(pristine), 실시예1(Pa-E), 실시예 2 (pa-$COCF_3$), 실시예 3(Pa-$COHCF_3$) 및 실시예 4(Pa-CCF_3)의 연필 경도 테스트 결과에 관한 이미지이다.

도 4는 실시예 1의 스트레칭 전(a) 후(b) 이미지이다.

도 5는 bare 폴리우레탄(PU 1D), 파릴렌 C(Pa-C) 및 파릴렌 C로 박막처리된 폴리우레탄 기재(Pa-C//1D)의 FT-IR 분석 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0025] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0026] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0027] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0028] 본 발명은 폴리우레탄 필름 기재에 파릴렌을 박막코팅한, 디스플레이용 스트레처블 필름 소재를 제공한다.

[0029] 일반적으로 파릴렌은 특유의 내화학성 및 유전율로 인하여 의료기기 또는 트렌지스터 등에 사용된다. 그러나, 본 발명에서는 상기 파릴렌을 플렉시블한 기재 표면에 증착시켜 우수한 경도뿐만 아니라 스트레칭이 가능한 디스플레이 필름을 제공하였다. 통상적으로 파릴렌의 구조상 방향족 구조를 가지고 있어 스트레칭 정도가 낮을 수 있으나, 본 발명은 폴리우레탄 기재에 일정 두께로 파릴렌 박막 코팅함에 따라 일정 수준 이상의 경도를 가지면서 스트레칭이 가능하고, 스트레칭 이후에도 투명성이 우수한 플렉서블 디스플레이 소재를 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄 필름 기재는 폴리우레탄을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 폴리우레탄은 중량평균 분자량이 10,000 내지 5,000,000 g/mol인 것일 수 있으며, 좋게는 40,000 내지 2,000,000 g/mol일 수 있으며, 좋게는 100,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 또한, 상기 폴리우레탄은 일반적인 폴리우레탄을 사용할 수 있으며, 좋게는 양 말단이 탄소 이중결합인 알켄기로 치환된 것을 사용할 수 있으며, 이들을 혼합하여 사용한 것 일 수 있다.

[0032] 상기 양 말단에 알켄기를 가지는 폴리우레탄을 사용함에 따라, 가교가 가능하며, 상기 가교는 열가교, 화학적 가교 또는 광학적 가교를 사용할 수 있으나, 좋게는 광학적 가교일 수 있으나, 이는 가교제의 종류에 따라 구별될 뿐 가교 형태는 제한되는 것은 아니다.

[0033] 상기 광가교일 경우 폴리우레탄 수지에 큐밀(cumyl)기를 포함하는 가교제일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

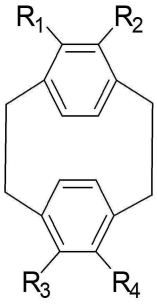
[0034] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄의 양 말단은 글리시딜 아크릴레이트로 개질된 것일 수 있다. 글리시딜 아크릴레이트의 경우 글리시딜기가 폴리우레탄 양 말단의 수산기와 반응하여 양 말단에 아크릴기를 가지는 폴리우레탄을 제공할 수 있다.

[0035] 상기 양 말단에 아크릴기를 가지는 폴리우레탄을 필름 형태로 제조하고 이를 UV 등으로 경화시켜 가교된 폴리우레탄 필름을 제공할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 양 말단에 아크릴기를 가지는 폴리우레탄의 경우 경화 후 여분의 알켄기와 파릴렌과의 화학적 결합을 하여 더욱 우수한 기계적 강도를 가질 수 있다. 구체적으로 도 5에서 알켄기의 유무에 따라 있을 경우 unsaturated C=O 에 해당하는 1709 cm^{-1}, 알켄기가 없을 경우의 C=O는 1729 cm^{-1}에서 나타나는데, 파릴렌 박막 코팅이후 파릴렌과 알켄기가 반응하여 알켄기가 감소하고 결국 1709 cm^{-1}에 해당하는 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 파릴렌과 여분의 알켄기가 화학적 결합을 수행한 것으로 예측할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머로 제조되는 것일 수 있다.

[0038] [화학식 1]

[0039] 

[0040] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0041] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌은 파릴렌 C, 파릴렌 D, 파릴렌 N, 파릴렌 AF4, 4-Ethynyl[2,2]paracyclophane, 4-trifluoroacetyl[2,2]paracyclophane, 4-trifluoroethano[2,2]paracyclophane 및 4-trifluoroethyl[2,2]paracyclophane 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 본 발명의 특징으로는 파릴렌 또는 파릴렌 유도체를 폴리우레탄 기재에 증착시킴에 따라, 폴리우레탄으로는 구현하기 어려운 관능기를 가질 수 있다. 일 예로 수산기 또는 아민기와 같이 친수성 기로 폴리우레탄 기재를 개질 할 수 있으며, 다른 예로 알카인기로 표면 개질하여, 추후 아자이드기를 가지는 화합물과 클릭반응을 유도할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아자이드기를 포함하는 화합물은 아자이드 벤질을 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 상기 아자이드 벤질의 경우 알카인기 파릴렌과 클릭반응을 하여 스트레처블 플레시블 디스플레이의 경도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄 필름 기재의 두께는 50 내지 200 ㎛ 인 것일 수 있으며, 좋게는 60 내지 150 ㎛일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌 박막 두께는 10 내지 100 ㎚ 인 것일 수 있으며, 좋게는 30 내지 80 ㎚, 좋게는 30 내지 50 ㎚ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디스플레이용 스트레처블 필름 소재의 연필 경도는 2 H 이상, 좋게는 3 H 이상, 좋게는 4 H 이상, 좋게는 5H 이상일 수 있으며, 신율은 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 디스플레이용 스트레처블 필름 소재는 40% 연신비율로 30회 연신하였을 때, 투명도가 90% 이상, 91% 이상, 92% 이상, 93% 이상, 94% 이상, 95% 이상, 100 % 이하일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 통상적으로 신율이 20% 이상되는 폴리우레탄의 연필경도의 경우 HB 이상의 연필경도를 가지기 어렵지만, 본 발명의 디스플레이용 스트레처블 필름 소재의 경우 20% 이상의 신율에서도 2 H 이상의 연필경도를 가질 수 있으며, 구체적으로 30 % 이상의 신율에서도 2 H 이상의 연필경도를 가질 수 있으며, 40 % 이상의 신율에서도 2 H 이상의 연필경도를 가질 수 있다.

[0050] 반복되는 신율 운동에도 헤이즈 발생이 적은 장점이 있다.

[0051] 본 발명은 폴리우레탄 필름 기재를 화학기상장치에 투입하는 단계;

[0052] 상기 화학기상장치에 파릴렌을 투입하여 상기 폴리우레탄 필름 기재 상에 박막코팅하는 단계;를 포함하며,

[0053] 상기 박막 코팅시 파릴렌의 승화온도는 40 내지 200 ℃이며, 열분해 온도는 500 내지 800 ℃이며, 압력은 50 내지 300 mTorr 것**인,** 디스플레이용 스트레처블 필름 소재 제조방법을 제공할 수 있으나, 상기 증착조건은 파릴렌이 결함없이 폴리우레탄 기재에 증착될 수 있는 정도라면 이에 제한되는 것은 아니다.

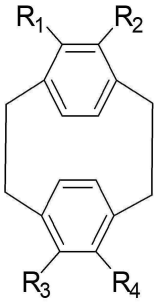
[0054] 도 1은 파릴렌 단량체를 활용한 파릴렌 고분자 박막을 제조할 수 있는 화학기상증착법의 개략도이다. 고체의 단

량체가 각 단량체의 고유 승화 온도에 따라 기상으로 승화하여 아르곤 수송가스에 의해 열분해 영역으로 이동한다. 이때 열분해 영역에서는 단량체가 두 개의 활성종으로 나뉘게 되고 이는 고온 챔버 안에 위치한 냉각 및 회전하는 증착부에 놓인 기판 상부에 증착되어 표면에서 고분자 중합이 이루어진다. 특히 파릴렌(Parylene) 고분자 박막은 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 도입이 되는데, 이 공정에서 고분자의 원료가 되는 단량체 이외에 첨가제가 들어가지 않기 때문에 첨가제 사용으로 인한 부산물 없이 고품질의 얇은 유기 고분자 박막을 제작할 수 있다.

[0055] 더욱이, 용액 공정과 달리 표면에 핀홀이나 defects 들이 존재하지 않고, 박막의 두께를 수십~수백 나노 단위로 코팅이 가능한 공정적 장점이 있으며, 또한 샘플이 놓여 코팅이 이루어지는 증착부는 상온범위에 해당하기 때문에 고분자가 증착되는 기판에 온도로 인한 손상이 없는 것이 장점이 있다.

[0056] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌은 하기 화학식 1의 다이머를 포함하는 것일 수 있으나, 이는 앞서 자세히 설명하였으므로 여기서는 생략한다.

[0057] [화학식 1]

[0058] 

[0059] (R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐기, 아미노기, 카르복실기, 히드록시기, 히드록시메틸기, 포밀기, 아세틸기, 아미노메틸기, 알킨기, 알켄기, 알카인기, 트리플루오로아세틸기, 트리플루오로에탄노기 또는 트리플루오에틸기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 동시에 수소인 경우는 제외한다.)

[0060] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄 필름 기재의 두께는 50 내지 200 ㎛ 인 것일 수 있으나, 이에 대해 앞서 자세히 기재하였으므로 여기서는 생략한다.

[0061] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌 박막 두께는 10 내지 100 ㎚ 인 것일 수 있으나, 이에 대해 앞서 자세히 기재하였으므로 여기서는 생략한다.

[0062] 본 발명의 일 양태에 따라, 폴리우레탄은 중량평균 분자량이 10,000 내지 5,000,000 g/mol인 것일 수 있으나, 이에 대해 앞서 자세히 기재하였으므로 여기서는 생략한다.

[0063] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 폴리우레탄은 양 말단은 알켄기로 치환된 것일 수 있으나, 이에 대해 앞서 자세히 기재하였으므로 여기서는 생략한다.

[0065] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0067] [물성 측정 방법]

[0068] [연필경도]

[0069] 연필경도계의 330 g 무게추로 하중을 부과하고, 평가용 연필인 미쯔비시사를 활용하여 이동의 시작구간, 종료구간 각 1 ㎝를 제외한 중앙부위의 경도를 육안 및 광학현미경으로 관찰하였다.

[0071] [투과도측정]

[0072] 투과도는 가시광영역에 해당하는 380~780 ㎚ 파장대에 걸친 투과도를 측정하여 구간내의 값을 평균으로 산출한

값이며, 연신 기판을 길이 방향으로 약 40% 연신을 30번 반복한 전후의 값을 비교하였다.

[0074] [제조예 1]

[0075] 4-Ethynyl[2,2]paracyclophane 제조

[0076] PPH_3 (19 mmol) 과 Dibromomethane (38 mmoL)을 톨루엔 30 mL에 녹이고 95 도씨에서 72시간 동안 교반한다. 상온으로 온도를 낮추면 생기는 생성물을 필터로 거르고 diethyl ether 로 워시하고 오븐에 건조한다. 이렇게 합성된 $[Ph_3PCH_2Br]^+Br^-$(6.52 mmol)을 THF (35 mL)에 녹이고 질소분위기에서 -78도로 온도를 낮추어 KOtBu (17.3 mmol)을 첨가해 한시간 동안 교반한다. 이때 THF 30 mL에 녹인 4-Formyl[2.2]paracyclophane (6.52 mmol)을 천천히 넣어주고 혼합물을 천천히 상온으로 올려 3시간 추가 교반한다. 추가로 KOtBu (17.3 mmol)를 넣어 60 도씨에서 3시간 교반한다. 상온으로 낮춘 후, Diethyl ether로 추출한다. 이후 정제 분리를 통해 4-ethynyl[2.2]paracyclophane을 합성할 수 있다.

[0078] [제조예 2]

[0079] 4-trifluoroacetyl[2,2]paracyclophane의 제조

[0080] Trifluoroacetic acid anhydride (6.75 mL, 47.75 mmol) 이 녹은 MC 30 mL을 $AlCl_3$가 부유하는 120 mL의 MC에 0도에서 적가한다. 15분 뒤에 반응물인 Paracyclophane을 5도 이하에서 투입한다. 상온에서 4시간 동안 혼합한다. 농축 HCl 수용액을 0도에서 첨가하여 반응을 종료한다. MC로 추출하고 컬럼 크로마토그래피, 재결정으로 생성물을 정제한다.

[0082] [제조예 3]

[0083] 4-trifluoroethano[2,2]paracyclophane

[0084] 250 mL 둥근 플라스크에 환류장치를 장착하고 3 g의 아이오딘과 22.2 mL의 hypophosphoric acid (50 wt% 수용액)을 약 43 mL acetic aicd 와 함께 환류한다. 5 g 의 반응물을 acetic acid 17 mL에 녹여 천천히 주입시킨다. 이를 6일 동안 환류한다. 6일 후에 물을 투입하여 반응을 종료시킨 후, 유기물 층을 분리 및 정제한다. 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 분리하여 4-trifluoroethano[2,2]paracyclophane 생성물을 수득하였다.

[0086] [제조예 4]

[0087] 4-trifluoroethyl[2,2]paracyclophane의 제조

[0088] 제조예 3에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 분리하여 4-trifluoroethyl[2,2]paracyclophane 생성물을 수득하였다.

[0090] [실시예 1]

[0091] 폴리우레탄 연신 긴판 상부에 제조예 1에서 제조된 4-ethynyl[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(ITS)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.15 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 70 ℃, pyrolysis zone 온도 550 내지 560 ℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 27 ㎚으로 측정되었다.

[0093] [실시예 2]

[0094] 폴리우레탄 연신 긴판 상부에 제조예 2에서 제조된 4-trifluoroacetyl[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다.

상기 코팅은 CVD 장비(ITS)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.15 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 44 ℃, pyrolysis zone 온도 550 내지 560 ℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 박막 코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 56 ㎚으로 측정되었다.

[0096] [실시예 3]

[0097] 폴리우레탄 연신 긴판 상부에 제조예 3에서 제조된 4-trifluoroethano[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(ITS)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.15 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 77 ℃, pyrolysis zone 온도 550 내지 560 ℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 박막 코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 63 ㎚으로 측정되었다.

[0099] [실시예 4]

[0100] 폴리우레탄 연신 긴판 상부에 제조예 3에서 제조된 4-trifluoroethyl[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(ITS)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 내부 기압 0.15 torr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 46 ℃, pyrolysis zone 온도 550 내지 560 ℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 박막 코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 27 ㎚으로 측정되었다.

[0102] [실시예 5]

[0103] 물 : 부탄올 = 2 : 1 비율로 혼합한 용액 100 mL을 제조하고, 상기 용매에 클릭을 위한 벤질 아자이드(알드리치) 1 mmol/L, Sodium Ascrobate를 5 mmol/L 로 첨가하였다. 메탄올 100mL에 Copper sulfate 0.5 mmol/L 농도로 제조하여 두 용매를 혼합하였다. 상기 제조된 혼합용액의 20 mL을 실시예 1의 박막처리된 폴리우레탄 필름 상에 도포하였다.

[0104] 3시간 뒤에 물로 워시하고, 진공 데시케이터에 3시간 건조시켜 클릭반응된 폴리우레탄 필름을 제조하였다.

[0106] [비교예 1]

[0107] 실시예 1에 사용된 폴리우레탄 필름 기재를 파릴렌 코팅없이 그대로 사용하였다.

표 1

[0108]

샘플 투과도	비교예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
연신 전	98.74	96.35	98.66	98.89
연신 후	94.77	92.72	95.55	95.35
감소율	4.05	3.77	3.15	3.58
비고 : 약 40% 연신, 30회, 가시광영역에 한하는 투과도 범위				

[0110] 도 3은 각 파릴렌 고분자가 증착된 폴리우레탄 연신기판의 표면 경도를 파악할 수 있는 연필경도 테스트 결과를 정리한 결과이다. 파릴렌 고분자가 연신기판 위에 증착되기 전, Pristine으로 명명한 기판의 경우 테스트결과 5H 이상부터 손상되는 것이 관찰되었다. 하지만, 4종의 파릴렌 박막을 증착한 경우, 실시예 1의 경우 5H 경도를 확보하였고, 나머지 3종의 불소화 계열의 파릴렌 경우 6H 까지도 경도를 확보하였으며 특히 실시예 4의 경우 육안으로 보기에도 깨끗한 형상을 보였다.

[0111] 도 5는 Ethynyl Parylene(제조예 1)의 클릭 반응을 활용한 경도향상의 예를 보여주는 실험결과이다. 이 파릴렌에 존재하는 삼중결합은 아자이드기(N_3-)와 높은 수율로 고리화 반응을 통해 결합할 수 있다. 실시예 5는 Ethynyl Parylene을 증착하고 2H에서 손상되는 연신기판(실시예 1)을 단단한 성질을 갖는 벤조일 아자이드를 도입하였을 때 3H부터 손상되는 경도향상 효과를 보였다.

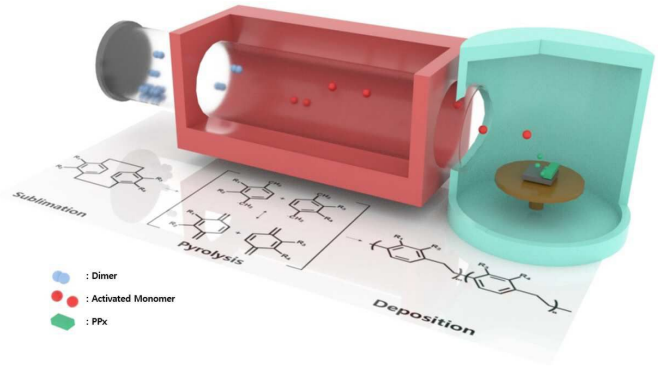
[0112] 표 1은 연신기판 위 파릴렌 증착 후에도 연신 전후의 투과도 하락의 정도를 보기 위해 연신 전후의 복합필름의 광투과도 변화를 측정하였다. 파릴렌 코팅을 하지 않은 단일 필름인 비교예 1의 경우 4.05% 정도의 투과도 감소가 있었지만, 실시예 2 내지 4에 해당하는 파릴렌 3종의 박막이 코팅된 연신기판의 경우 3.15~3.77% 정도의 투과도 감소가 관찰되었다. 이는 앞서 비교예 1과 큰 차이가 없는 것으로 보아 이중층인 복합필름일때의 연신에 의한 투과도 하락 현상은 거의 없다고 판단되며, 이는 파릴렌 박막의 접착 특성이 우수함을 나타낼 수 있다.

[0114] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

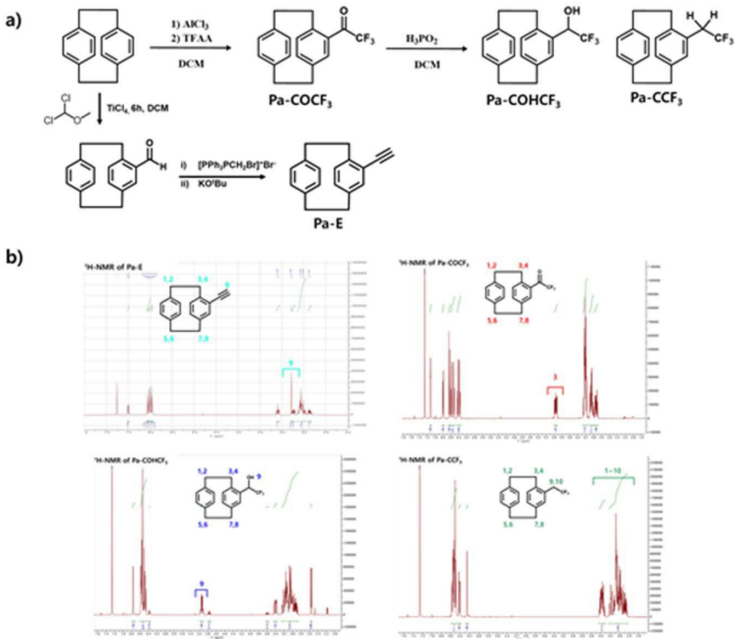
[0115] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

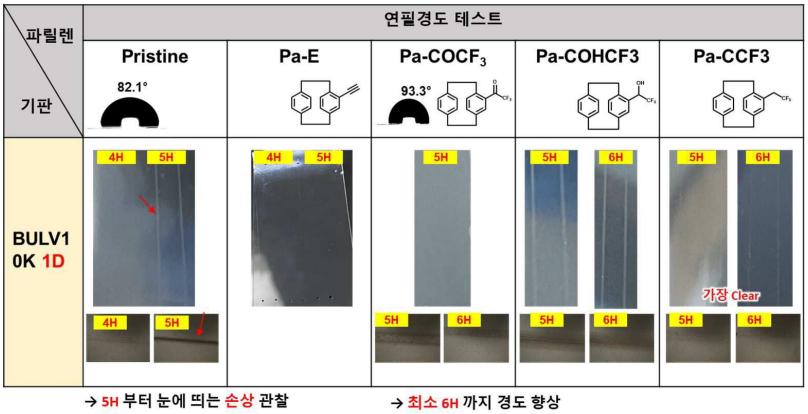
도면1



도면2



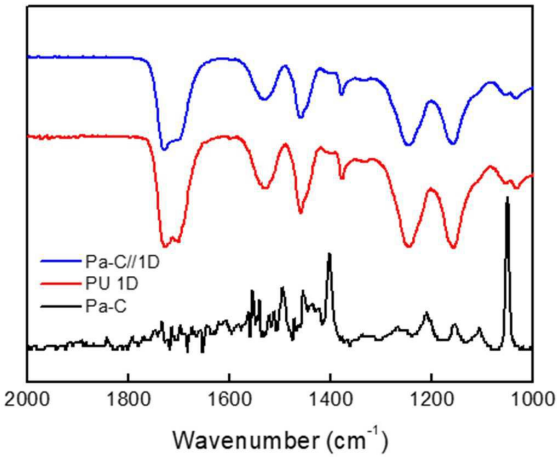
도면3


파릴렌
기판
연필경도 테스트
Pristine
Pa-E
Pa-COCF3
Pa-COHCF3
Pa-CCF3
82.1°
93.3°
BULV1
0K 1D
4H
5H
6H
가장 Clear
→ 5H 부터 눈에 띄는 손상 관찰
→ 최소 6H 까지 경도 향상

도면4


a)
b)
MADE IN KOREA

도면5


Pa-C//1D
PU 1D
Pa-C
2000
1800
1600
1400
1200
1000
Wavenumber (cm-1)