



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0014550
 (43) 공개일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 5/04 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
 C08K 7/14 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0080808
 (22) 출원일자 2012년07월24일
 심사청구일자 2013년07월29일

(71) 출원인
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
정은환
 경기 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
이우진
 경기 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인아주양현

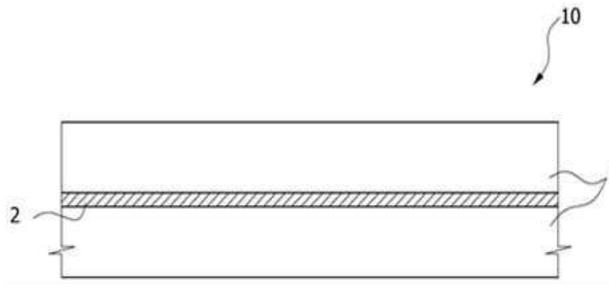
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **복합시트, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 플렉시블 기판 및 이를 포함하는 디스플레이 장치**

(57) 요약

본 발명은 복합시트, 그의 제조 방법, 이를 포함하는 플렉시블 기판 및 이를 포함하는 디스플레이 장치에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재의 경화물로 이루어진 복합시트, 그의 제조 방법, 이를 포함하는 플렉시블 기판 및 이를 포함하는 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김성국

경기 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

최석원

경기 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

임성한

경기 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

김영권

경기 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재의 경화물로 이루어진 복합시트.

청구항 2

실리콘계 수지와 UV 경화형 촉매를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재의 경화물로 이루어진 복합시트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합시트는 Young's modulus가 1MPa-200MPa이고 표면 조도(Ra)가 50nm 이하인 복합시트.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 (메타)아크릴레이트기, 에폭시기, 에폭시알콕시알킬기, 에폭시알킬기, 알릴기 또는 비닐기 중 하나 이상을 포함하는 복합시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 UV 경화형 실리콘계 수지의 중량평균분자량은 350g/mol-50,000g/mol인 복합시트.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 조성물은 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트(silicone urethane (meth)acrylate)를 더 포함하는 복합시트.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트의 중량평균분자량은 350g/mol-50,000g/mol인 복합시트.

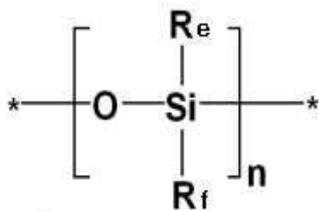
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 개시제는 광중합 개시제, 광산 발생제 또는 이들의 혼합물인 복합시트.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 실리콘계 수지는 하기 식 3의 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 수지를 포함하는 복합시트:

[화학식 3]



(상기 식에서, Re와 Rf는 서로 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알킬닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알킬닐기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기이고, n은 2 내지 1000의 정수이다).

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 UV 경화형 촉매는 백금계, 로듐계 및 루테튬계 디엔(diene)계 화합물인 복합시트.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보강재는 유리 섬유(glass fiber), 유리 섬유포(glass fiber cloth), 유리 직물(glass fabric), 유리 부직포, 유리 메쉬(glass mesh), 유리 비드, 유리 플레이크(glass flake), 실리카 입자 및 콜로이드 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합시트.

청구항 12

UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하고, 상기 조성물에 보강재를 함침하고, 그리고 UV 경화시키는 단계를 포함하는 복합시트 제조방법.

청구항 13

실리콘계 수지와 UV 경화형 촉매를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 조성물에 보강재를 함침하고, 그리고 UV 경화시키는 단계를 포함하는 복합시트 제조방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 UV 경화 후에 또는 상기 보강재를 함침한 후 UV 경화시키기 전에 열 처리하는 단계를 더 포함하는 복합시트 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 복합시트를 포함하는 플렉시블 기관.

청구항 16

제15항의 플렉시블 기관을 포함하는 디스플레이 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 복합시트, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 플렉시블 기관 및 이를 포함하는 디스플레이 장치에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 열팽창성이 낮고 유연성, 내열성 및 투명성이 좋으며, UV 경화로 제조되어 우수한 표면 특성을 가지며, 표면 조도의 저하를 최소화할 수 있는 복합시트, 그의 제조 방법, 이를 포함하는 플렉시블 기관 및 이를 포함하는 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 소자나 유기 EL 표시 소자용 기관, 컬러 필터 기관, 태양 전지 기관 등으로 내열성 및 투명성이 우수하고, 선팅창 계수가 낮은 유리가 널리 이용되고 있다. 최근에는 표시 소자용 기관 소재로 소형화, 박형화, 경량화, 내충격성, 유연성이 요구되고 있어 유리기관을 대체하기 위한 소재로서 플라스틱 소재가 각광을 받고 있다.

[0003] 근래에는 플라스틱 기관으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI) 등의 소재가 사용되고 있다. 그러나, 이들 소재들은 열팽창계수가 상당히 높아 제품의 휘어짐이나 배선의 단선 등을 일으키는 문제가 있다. 폴리이미드계 수지는 비교적 낮은 열팽창계수를 갖지만, 투명성이 매우 낮고 높은 복굴절성, 흡습성 등으로 인해 기관 소재로는 적합하지 않다는 문제가 지적되고 있다.

[0004] 이와 관련하여, 일본 공개공보 2004-51960호에서는 에스테르기를 포함하는 지환식 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 산무수물계 경화제 및 촉매와 유리섬유포(glass fiber cloth)로부터 제조되는 투명 복합 광학 시

트가, 일본 공개공보 2005-146258호에서는 에스테르기를 포함하는 지환식 에폭시 수지와 디사이클로펜타디엔 골격을 가지는 에폭시 수지, 산무수물계 경화제와 유리섬유포로부터 제조되는 투명 복합 광학 시트가, 일본 공개공보 2004-233851호에서는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락(novolac)형 에폭시 수지, 산무수물계 경화제 및 유리섬유포로 제조되는 투명 기판을 개시하고 있다. 그러나, 상기 특허들은 섬유와 수지 매트릭스간에 응력이 생기고, 그로 인해 파손이 발생하며, 광학이방성이 크기 때문에 표시성능이 저하되는 단점이 있다.

[0005] 유리 섬유포-수지 복합체의 경우 유리섬유포의 낮은 표면 특성과 이를 따르는 conformal한 수지의 흐름성, 경화시의 수축 및 열에 의해 발생하는 수지와 섬유포간의 열팽창 계수의 차이 등의 요인에 의하여 복합체의 표면 조도의 저하가 일어난다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 열팽창성이 낮고 유연성, 내열성 및 투명성이 좋은 복합시트를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 UV 경화를 적용하여 우수한 표면 특성을 갖는 복합시트를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 표면 조도의 저하를 최소화할 수 있는 복합시트를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 보강재의 복합화 공정에서 발생할 수 있는 표면 조도의 저하 및 고온 경화 시에 발생하는 경화 수축에 의한 표면 조도의 저하를 최소화할 수 있는 복합시트 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 공정성 측면에서 공정 시간을 단축한 복합시트 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 복합시트를 포함하는 플렉시블 기판 및 디스플레이 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 관점인 복합시트는 UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재의 경화물로 이루어질 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 관점인 복합시트는 실리콘계 수지와 UV 경화형 촉매를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재의 경화물로 이루어질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 관점인 복합시트 제조방법은 UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 조성물에 보강재를 함침하고 UV 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 관점인 복합시트 제조방법은 실리콘계 수지와 UV 경화형 촉매를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 조성물에 보강재를 함침하고 UV 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 관점인 플렉시블 기판 및 디스플레이 장치는 상기 복합시트를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 열팽창성이 낮고 유연성, 내열성 및 투명성이 좋으며, UV 경화를 적용하여 우수한 표면 특성을 가지며, 표면 조도의 저하를 최소화할 수 있는 복합시트를 제공하였다. 본 발명은 보강재의 복합화 공정에서 발생할 수 있는 표면 조도의 저하 및 고온 경화 시에 발생하는 경화 수축에 의한 표면 조도의 저하를 최소화할 수 있고 공정성 측면에서 공정 시간을 단축한 복합시트 제조 방법을 제공하였다. 본 발명은 상기 복합시트를 포함하는 플렉시블 기판 및 디스플레이 장치를 제공하였다.

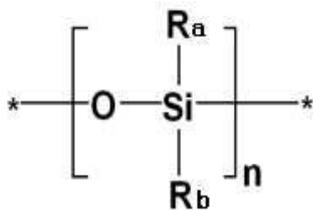
도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명 일 실시예의 복합시트의 단면도를 나타낸 것이다.
10:복합시트, 1:매트릭스, 2:유리섬유

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 일 관점인 복합시트는 실리콘계 수지를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침되는 보강재의 경화물로 이루어질 수 있다.

- [0020] 보강재와 실리콘계 수지는 열팽창 계수의 차이가 발생한다. 그 결과, 기존에 열 경화로 제조된 복합시트는 보강재의 복합화 공정에서 발생할 수 있는 표면 조도의 저하뿐만 아니라, 고온 경화 시에 경화 수축으로 인해 표면 조도의 저하가 컸다. 반면에, 본 발명의 복합시트는 UV 경화물로서 표면 조도의 저하를 최소화할 수 있다.
- [0021] 상기 복합시트는 표면 조도(Ra)가 100nm 이하 바람직하게는 50nm 이하 더 바람직하게는 5nm-50nm가 될 수 있고, young,s modulus는 1-200MPa, 바람직하게는 1-150MPa가 될 수 있다.
- [0022] 상기 복합시트는 열팽창계수가 0ppm/℃-400ppm/℃, 바람직하게는 0ppm/℃-10ppm/℃, 보다 바람직하게는 3ppm/℃-7ppm/℃가 될 수 있다. 상기 범위 내에서, 플렉시블 기판으로 제조시 열 변형이 억제될 수 있다.
- [0023] 열팽창계수는 ASTM E 831 방법으로서, 온도에 따른 dimensional change를 Thermo-mechanical analyzer(expansion mode, force 0.05N)를 이용하여 측정한 후, 온도(30℃-250℃)에 따른 시료 길이의 변화 곡선으로부터 측정할 수 있다.
- [0024] 상기 복합시트 두께는 15μm-200μm가 될 수 있다. 상기 범위에서, 플렉시블 기판 용도의 복합시트로 사용될 수 있다.
- [0025] 상기 복합시트는 매트릭스; 및 상기 매트릭스 내에 포함된 보강재로 구성될 수 있다. 도 1은 본 발명의 복합시트의 일 실시예를 나타낸 것이다. 복합시트(10)는 매트릭스(1) 내에 보강재(2)가 포함된 구조로 되어 있다. 보강재는 분산, 단일 층 또는 복수층 구조로 포함될 수 있다.
- [0026] 상기 복합시트에서 매트릭스:보강재는 70:30 내지 95:5의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 플렉시블 기판으로 사용될 수 있는 복합시트의 물성을 가질 수 있다. 바람직하게는 80:20 내지 90:10의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서, 상기 복합시트는 UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재의 경화물로 이루어질 수 있다.
- [0028] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 러버 화합물로 매트릭스의 바인더로 작용한다.
- [0029] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 UV 경화 작용기를 갖는 폴리오르가노실록산일 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 '*'은 연결 부위를 나타낸다.
- [0031] 일 구체예에서, 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 하기 화학식 1a의 단위를 포함할 수 있다:
- [0032] <화학식 1a>



- [0033]
- [0034] (상기 식에서, Ra와 Rb는 동일하거나 다르고, 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기 또는 UV 경화 작용기이고, Ra와 Rb 중 적어도 하나 이상은 UV 경화 작용기이고, n은 2-1000의 정수이다).
- [0035] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 상기 화학식 1a의 단위를 포함하거나 화학식 1a의 단위로 이루어진 고리형 또는 선형 실리콘계 수지가 될 수 있다.
- [0036] 선형 실리콘계 수지인 경우, 말단은 하기 화학식 1b 또는 화학식 1c가 될 수 있다:
- [0037] <화학식 1b>
- [0038] R1R2R3SiO-
- [0039] <화학식 1c>

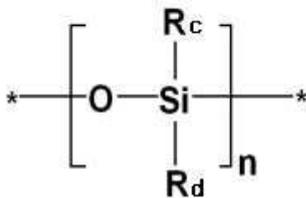
[0040] R4R5R6Si-

[0041] (상기에서 R1,R2,R3,R4,R5,R6은 각각 독립적으로 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기 또는 UV 경화 작용기)이 될 수 있다.

[0042] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지에서 UV 경화 작용기는 실리콘계 수지의 말단 또는 측쇄에 위치할 수 있다.

[0043] 다른 구체예에서, 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 하기 화학식 2a, 2b 및 2c의 단위를 포함할 수 있다.

[0044] <화학식 2a>



[0045]

[0046] (상기에서, R_c와 R_d는 동일하거나 다르고, 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기이고, n은 2-1000의 정수이다).

[0047] <화학식 2b>

[0048] R7R8R9SiO-

[0049] <화학식 2c>

[0050] R10R11R12Si-

[0051] (상기에서 R7,R8,R9,R10,R11,R12은 각각 독립적으로 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기 또는 UV 경화 작용기이고, 상기 R7,R8,R9,R10,R11,R12 중 적어도 하나 이상은 UV 경화 작용기이다)이 될 수 있다.

[0052] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 상기 화학식 2a, 2b, 2c의 단위를 포함하거나 화학식 2a, 2b, 2c의 단위로 이루어진 고리형 또는 선형 실리콘계 수지가 될 수 있다.

[0053] 상기 UV 경화 작용기는 (메타)아크릴레이트기, 에폭시알콕시알킬기(예:에폭시기를 갖는 탄소수 1-10의 알콕시기를 함유하는 탄소수 1-10의 알킬기), 에폭시기, 에폭시알킬기(예:에폭시기를 갖는 탄소수 1-10의 알킬기), 알릴기 또는 비닐기 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 1종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0055] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 중량평균분자량이 350g/mol-50,000g/mol, 바람직하게는 350g/mol-30,000g/mol 이 될 수 있다. 상기 범위에서, 함침 및 경화 후 유연성 및 기계적 물성을 기대할 수 있다.

[0056] 상기 매트릭스용 조성물은 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트(silicone urethane (meth)acrylate)를 더 포함할 수 있다. 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트의 중량평균분자량은 350g/mol-50,000g/mol, 바람직하게는 350g/mol-30,000g/mol, 더 바람직하게는 350g/mol-10,000g/mol이 될 수 있다. 상기 범위에서, 높은 경화율과 UV 경화 후의 기계적 물성을 기대할 수 있다.

[0057] 상기 매트릭스 조성물 중 UV 경화형 실리콘계 수지와 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트의 합 100중량부 중 UV 경화형 실리콘계 수지는 1-99중량부, 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트는 1-99중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 UV 경화형 실리콘계 수지는 40-60중량부, 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트는 40-60중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 우수한 내열성과 높은 가교밀도를 가질 수 있다.

[0058] 상기 개시제는 광중합 개시제, 광산 발생제(PAG, photo acid generator) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0059] 개시제는 UV 경화형 실리콘계 수지(또는 UV 경화형 실리콘계 수지와 실리콘 우레탄 (메타)아크릴레이트의 합)

100중량부에 대하여 0.01-10중량부, 바람직하게는 0.1-3중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 경화가 충분히 될 수 있고 잔량의 개시제가 남지 않는다.

[0060] 광중합 개시제와 광산 발생제는 통상의 종류를 제한없이 사용할 수 있다.

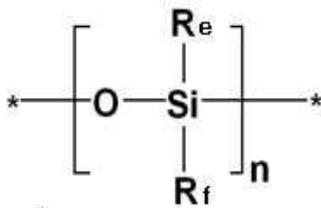
[0061] 구체예로서, 광중합 개시제는 벤조페논계, 인계, 트리아진계, 아세토페논계, 티오크산톤계, 벤조인계, 옥심계 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 등을 포함하는 벤조페논계를 사용할 수 있다.

[0062] 광산 발생제는 오늄 이온인 양이온과 음이온의 오늄염을 사용할 수 있다. 양이온의 구체예로서는 디페닐요오드늄, 4-메톡시디페닐요오드늄 등의 디아릴요오드늄, 트리페닐술포늄, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 등의 트리아릴술포늄 등을 들 수 있다. 음이온의 구체예로서는, 테트라플루오로보레이트(BF₄⁻), 헥사플루오로포스페이트(PF₆⁻), 헥사플루오로안티모네이트(SbF₆⁻), 헥사플루오로아르세네이트(AsF₆⁻), 헥사클로로안티모네이트(SbCl₆⁻) 등을 들 수 있다.

[0063] 다른 실시예에서, 상기 복합시트는 실리콘계 수지와 UV 경화형 촉매를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함유된 보강재의 경화물로 이루어질 수 있다.

[0064] 상기 실리콘계 수지는 하기 화학식 3의 단위를 포함할 수 있다.

[0065] <화학식 3>



[0066]

[0067] (상기 식에서, Re와 Rf는 동일하거나 다르고, 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, C6-C30 아릴기, C6-C30 아릴옥시기이고,

[0068] n은 2 내지 1000의 정수이다).

[0069] 상기 실리콘계 수지는 상기 화학식 3의 단위를 포함하거나 화학식 3의 단위로 이루어진 고리형 또는 선형 실리콘계 수지가 될 수 있다.

[0070] 상기 실리콘계 수지의 말단은 -OSiR₁₃R₁₄R₁₅ 또는 -SiR₁₆R₁₇R₁₈(상기에서 R₁₃,R₁₄,R₁₅,R₁₆,R₁₇,R₁₈은 각각 독립적으로 수소 원자, C1-C20 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20 알콕시기, C3-C30 사이클로알킬기, C3-C30 사이클로알케닐기, C3-C30 사이클로알키닐기, C6-C30 아릴기 또는 C6-C30 아릴옥시기)가 될 수 있다.

[0071] 상기 UV 경화형 실리콘계 수지는 중량평균분자량이 350g/mol-50,000g/mol, 바람직하게는 350g/mol-30,000g/mol 이 될 수 있다. 상기 범위에서, 함침 및 경화 후 유연성 및 기계적 물성을 기대할 수 있다.

[0072] 상기 실리콘계 수지는 상기 UV 경화 작용기를 더 포함할 수도 있다.

[0073] 상기 UV 경화형 촉매는 광에너지선 조사를 받아 활성을 띄고, 히드로실릴화 반응을 촉진시키는 화합물이지만 하면 특별히 제한되지 않는다. 이의 예로는 백금 촉매, 루테튬 촉매 및 로듐 촉매로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0074] 상기 UV 경화형 촉매는 디엔계 화합물이 될 수 있다.

[0075] 상기 촉매는 상기 실리콘계 수지 100중량부에 대하여 0.001~1중량부가 포함될 수 있다. 바람직하게는 0.01~0.1 중량부의 양으로 포함되는데, 이 양이 0.001중량부 미만이면 경화속도가 느려지고, 1중량부를 초과하면 경화물의 장기저장성에 영향을 미칠 수 있으며, 최종 경화 필름에 황변이 올 수 있다.

[0076] 상기 매트릭스용 조성물은 상술한 성분 이외에, 가교제(crosslinker), 촉매, 억제제를 더 포함할 수 있다.

- [0077] 가교제는 플렉시블 기관용 복합시트 제조에서 통상적으로 사용되는 가교제를 사용할 수 있다. 예를 들면, Si-CH₃와 Si-H를 갖는 폴리오르가노실록산을 사용할 수 있다. 가교제는 실리콘 수지의 C2-C20 알케닐기 예를 들면 비닐기의 몰 수에 대해 가교제의 Si-H의 몰 수의 몰 당량비가 1.0 이상, 바람직하게는 1.0-1.3이 되도록 포함될 수 있다.
- [0078] 촉매는 플렉시블 기관용 복합시트 제조에서 통상적으로 사용되는 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 백금계 또는 로듐계 촉매로서 백금과 유기 화합물의 복합체, 백금과 비닐화된 오르가노실록산 복합체, 로듐과 올레핀 착체 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Karstedt 촉매를 포함하는 비닐알킬실란 백금 착물, 백금흑(platinum black), 염화백금산, 염화백금산-올레핀 착체, 염화백금산-알코올 배위 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0079] 촉매는 금속의 중량으로, 상기 실리콘계 수지에 대해 2ppm-2000ppm, 바람직하게는 5ppm-500ppm으로 포함될 수 있다.
- [0080] 억제제는 25℃에서는 촉매의 작용을 억제하고 고온의 경화 과정에서는 억제 작용을 하지 않으므로써, 고온에서 매트릭스를 경화시킬 수 있다.
- [0081] 억제제는 플렉시블 기관용 복합시트 제조에서 통상적으로 사용되는 억제제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 억제제는 디메틸-1-헥신-3-올을 포함하는 아세틸렌성 알코올, 피리딘, 포스핀, 유기 포스파이트, 불포화아미드, 디알킬카르보실레이트, 디알킬아세틸렌디카르복실레이트, 알킬화된 말리에이트, 디알릴말리에이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 억제제는 상기 실리콘계 수지에 대해 100ppm-2500ppm으로 포함될 수 있다.
- [0082] 상기 복합시트 중 매트릭스는 70-95중량%, 더 바람직하게는 80-90중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 복합시트에 유연성을 제공할 수 있다.
- [0083] 상기 보강재는 매트릭스 내에 포함(embedd)되어 있다. 보강재는 매트릭스와의 굴절률 차이(보강재의 굴절률-매트릭스의 굴절률의 절대값)가 0.01 이하가 될 수 있다. 상기 범위 내에서, 우수한 투명성과 투광성을 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 굴절률 차이는 0.005 이하, 더 바람직하게는 0.0001-0.005가 될 수 있다.
- [0084] 상기 보강재는 유리섬유, 유리 섬유포(glass fiber cloth), 유리 직물(glass fabric), 유리 부직포, 유리 메쉬(glass mesh), 유리 비드, 유리 플레이크(glass flake), 실리카 입자 및 콜로이드 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 유리 섬유포를 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 복합시트 중 보강재는 5-30중량%, 바람직하게는 10-20중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 플렉시블 기관의 고내열성 및 기계적 물성을 확보할 수 있고, 투명성, 유연성, 경량성이 좋도록 할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 다른 관점인 복합시트 제조방법은 실리콘계 수지를 포함하는 매트릭스용 조성물과, 상기 매트릭스용 조성물에 함침된 보강재를 UV 경화시켜 제조될 수 있다.
- [0087] 일 구체예에서, UV 경화형 실리콘계 수지와 개시제를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 조성물에 보강재를 함침하고 UV 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0088] 다른 구체예에서, 실리콘계 수지와 UV 경화형 촉매를 포함하는 매트릭스용 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 조성물에 보강재를 함침하고 UV 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0089] 구체적으로는, 매트릭스용 조성물에 보강재를 함침하고, 라미네이션(lamination) 한 후, UV 경화시켜 제조할 수 있다. UV 경화는 500mJ/cm²-10,000mJ/cm²의 조사량, 0.01초-10분의 조사로 수행될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0090] 상기 제조방법은 UV 경화 후 열 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 열 처리는 25℃-150℃, 0.1-5시간 동안 처리하는 단계를 포함한다. UV 경화시킨 후 열 처리는 에이징(aging) 효과를 부여할 수 있다.
- [0091] 상기 제조방법은 상기 보강재를 함침한 후 UV 경화시키기 전(즉, 보강재를 함침하는 단계와 UV 경화시키는 단계 사이)에 열 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 열 처리는 25℃-150℃, 0.1-5시간 동안 처리하는 단계를 포함한다. 보강재를 함침하는 단계와 UV 경화시키는 단계 사이에 열 처리는 열 경화 효과를 부여할 수 있다.
- [0092] 상기 매트릭스용 조성물과 보강재에 대한 내용은 상술한 바와 같다.

- [0093] 상기 제조방법으로 제조된 복합시트는 표면 조도(Ra) 100nm 이하, 바람직하게는 50nm 이하, 더 바람직하게는 5nm-50nm를 가질 수 있다.
- [0094] 상기 제조방법으로 제조된 복합시트는 young,s modulus가 1MPa-200MPa, 바람직하게는 1MPa-150MPa가 될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 또 다른 관점인 플렉시블 기관 및 이를 포함하는 디스플레이 장치는 상기 복합시트를 포함할 수 있다. 플렉시블 기관은 액정 표시 소자(LCD)용 기관, 컬러 필터(color filter)용 기관, 유기 EL 표시소자용 기관, 태양 전지용 기관, 터치 스크린 패널(touch screen panel)용 기관 등의 디스플레이 또는 광 소자의 용도로서 이용할 수 있다.
- [0096] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0097] **제조예 1:D4MA의 합성 및 제조**
- [0098] D4silane(1,3,5,7-tetramethyl cyclotetrasiloxane)과 allyl methacrylate를 몰비 1:1.1 당량으로 넣고, Pt촉매(Karstedt catalyst)를 1중량%, 히드로퀴논 (inhibitor)을 allyl methacrylate 대비 10 mol%를 첨가한 후 톨루엔 용제 하에서 70℃에서 리플럭스(reflux)하여 반응시켰다. 그 후에 톨루엔을 제거하고 여과하여 D4MA(메타아크릴기 함유 고리형 오르가노실록산)를 얻었다.
- [0099] **제조예 2:실리콘계(PDMS) 수지 매트릭스의 합성 및 제조**
- [0100] 페닐메틸 디메톡시 실록산(Phenylmethyl dimethoxy siloxane, PMDMS), 디메틸 디메톡시 실록산(Dimethyl dimethoxy siloxane, DMDMS), 비닐 트리메톡시 실록산(Vinyl trimethoxy siloxane, VTMS)를 사용하여 합성을 진행하였다. PMDMS, DMDMS 및 VTMS를 계량 후((PMDMS + DMDMS) : VTMS 중량비 95:5) 70℃에서 1시간 동안 탈이온수와 KOH 하에서 가수분해를 진행하였다. 90℃에서 반응을 진행한 후 톨루엔과 물을 첨가하여 25도로 낮추고 물로 세정하였다. 그 후에 Vi-MM(1,1,3,3,-tetramethyl-1,3-divinyl disiloxane)을 첨가하여 50℃에서 5hr가량 말단 캡핑(endcapping)을 진행하고, 25℃에서 물로 세정하고 용매를 제거하여 최종 PDMS 수지(페닐기, 메틸기, 비닐기 함유 폴리오르가노실록산 수지)를 합성하였다. (PMDMS + DMDMS) : VTMS를 일정비율로 하여 PMDMS과 DMDMS의 함량을 다르게 한 2종류를 합성하였으며, 유리 섬유포(D-glass cloth)와의 굴절률을 matching하기 위해 2종의 PDMS를 혼합하여 사용하였다.
- [0101] **제조예 3:촉매 시스템 A 제조**
- [0102] 촉매로 Karstedt catalyst(PT-CS-1.8CS, Umicore)와 억제제 surfynol를 배합하여 사용하였다.
- [0103] **실시예 1**
- [0104] 제조예 1의 D4MA와 Miramer SIU1000(미원, Mw 530g/mol, silicone urethane acrylate)을 중량비 40wt%/60wt%로 혼합하였다. 개시제 Igacure184를 1wt% 첨가하여 매트릭스용 조성물을 제조하였다. 유리 섬유포(D-glass cloth)에 함침하고 라미네이션(Lamination)한 후, 1분 동안 UV를 조사(수은 lamp, 5000mJ/cm²)하여 복합시트를 제조하였다.
- [0105] **실시예 2**
- [0106] PMS-E11(Gelest, epoxypropoxypropyl terminated polyphenylmethylsiloxane, Mn 500g/mol)과 DMS-E09(Gelest, epoxypropoxypropyl terminated polydimethylsiloxane, Mn 350g/mol)를 중량비 40wt%/60wt%로 혼합하였다. 광산 발생제 CPI-210S를 1wt% 첨가하여 실시예 1과 마찬가지로 유리 섬유포에 함침하고 라미네이션한 후, 1분 동안 UV를 조사(수은 lamp, 5000mJ/cm²)하여 경화를 진행하였다. 그 후 100℃에서 1시간 더 열처리를 진행하여 복합시트를 제조하였다.
- [0107] **실시예 3**
- [0108] 제조예 2의 PDMS 수지에 crosslinker로 HMS-501(Gelest)를 Si-H/vinyl 몰비 1.2로 배합 후 UV 경화형 백금 촉매 0.05 wt%를 첨가하고 유리 섬유포에 함침하고 라미네이션한 후, 1분 동안 UV를 조사(수은 lamp, 5000mJ/cm²)하여 복합시트를 제조하였다.
- [0109] **비교예 1**

[0110] 제조예 2의 PDMS 수지에 촉매시스템 A를 0.05wt%를 첨가하고 유리 섬유포를 함침시키고 고온 경화(80℃에서 10분)를 진행하여 복합시트를 제조하였다.

[0111] **비교예 2**

[0112] 제조예 2의 PDMS 수지에 촉매시스템 A를 0.05wt%를 첨가하고 유리 섬유포를 함침시키고 상온 경화(25℃에서 10시간)를 진행하여 복합시트를 제조하였다.

[0113] 상기 제조한 복합시트에 대해 하기의 물성을 평가하고 표 1에 나타내었다.

[0114] (1)열팽창계수(CTE)(ppm/℃): ASTM E 831 방법에 따라 온도에 따른 dimensional change를 Thermo-mechanical Analyzer(Expansion mode, Force 0.05N)를 이용하여 측정된 후, 온도 변화(30-250℃)에 따른 시료길이의 변화 곡선으로부터, 시료의 CTE(ppm/℃)를 구하였다.

[0115] (2)Young,s modulus(Mpa): Micro indentor(Fischer, H100)를 이용하여 indentation modulus를 측정하였다.

[0116] (3)표면 조도(Ra, nm): Optical profiler를 이용하여 비접촉식으로 측정하였다. 복합 시트 1.2mm x 9mm의 면적에서 NT1100(Veeco사)를 사용하여 5 Point 측정하고 평균값을 취하였다.

표 1

[0117]

	열팽창계수(ppm/℃)	Young,s modulus(MPa)	표면 조도(Ra, nm)	경화시간
실시예 1	5	150	40~50	1분
실시예 2	5	20	40~50	1분
실시예 3	5	3	40~50	1분
비교예 1	5	1.5	150~200	10분
비교예 2	5	1.5	40~50	10시간

[0118] 상기 표 1에서와 같이, 본 발명의 복합시트는 짧은 시간에 걸쳐 제조되었음에도 불구하고 표면 조도가 개선되었다. 반면에, 고온에서 경화시켜 제조된 비교예 1의 복합시트는 단시간에 제조되었지만 표면 조도 값이 높았다. 또한, 상온에서 경화시켜 제조된 비교예 2의 복합시트는 표면 조도 값은 낮지만 장시간에 걸쳐 제조되었다.

[0119] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1

