

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-505653

(P2016-505653A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 73/10	(2006.01)	CO8G 73/10		4FO71
CO8J 5/18	(2006.01)	CO8J 5/18	CFG	4JO43

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-542972 (P2015-542972)	(71) 出願人	314003797 コーロン インダストリーズ インク 大韓民国 キョンギード クワチョン-シ コーロン-ロ 11
(86) (22) 出願日	平成25年12月17日 (2013.12.17)	(74) 代理人	100121382 弁理士 山下 託嗣
(85) 翻訳文提出日	平成27年5月14日 (2015.5.14)	(74) 代理人	100117422 弁理士 堀川 かおり
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/011706	(72) 発明者	ミン, ウン キ 大韓民国, 446-569 キョンギード , ヨンイン-シ, キフン-グ, グガルード ン 405-1, プンリム アパートメン ト 609ホ
(87) 国際公開番号	W02014/104636		
(87) 国際公開日	平成26年7月3日 (2014.7.3)		
(31) 優先権主張番号	10-2012-0152735		
(32) 優先日	平成24年12月26日 (2012.12.26)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミック酸溶液、イミド化膜及び表示素子

(57) 【要約】

高温でもフィルムの形成が可能な高分子素材で、膜形成の際に耐熱性に優れて低熱膨張係数を有することにより、表示素子の基材層または保護層の形成に有用なポリアミック酸溶液を提供する。本発明はポリアミック酸溶液、イミド化膜及び表示素子に関し、イミド化膜の形成後、50～540の温度範囲での熱膨張係数が10ppm/以下のポリアミック酸溶液、そのイミド化膜及びこれを含む表示素子を開示する。このようなポリアミック酸溶液を適用することにより、熱的安定性に優れて適切な柔軟性及び機械的強度を有する表示素子を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二無水物類と芳香族ジアミン類との反応生成物であり、イミド化膜とした後に 50 ~ 540 の温度範囲での熱膨張係数が 10 ppm / 以下であることを特徴とするポリアミック酸溶液。

【請求項 2】

実質的に安定したイミド化膜を形成するために、50 ~ 570 温度範囲での熱処理では炭化しない請求項 1 に記載のポリアミック酸溶液。

【請求項 3】

芳香族ジアミン類は、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールを含む請求項 1 に記載のポリアミック酸溶液。 10

【請求項 4】

芳香族二無水物類は、芳香族環の間に O - 、 - CO - 、 - CONH - 、 - S - 、 - SO₂ - 、 - CO - O - 、 - CH₂ - 、 - C(CH₃)₂ - 鎖を含まない硬性二無水物から選択された単量体である請求項 1 に記載のポリアミック酸溶液。

【請求項 5】

芳香族ジアミン類は、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールの外に、芳香族環の間に O - 、 - CO - 、 - CONH - 、 - S - 、 - SO₂ - 、 - CO - O - 、 - CH₂ - 、 - C(CH₃)₂ - 鎖を含まない硬性ジアミン類から選択された単量体を含む請求項 1 に記載のポリアミック酸溶液。 20

【請求項 6】

二無水物類と芳香族ジアミン類の反応生成物によるイミド化物であり、50 ~ 540 の温度範囲での熱膨張係数が 10 ppm / 以下であるイミド化膜。

【請求項 7】

芳香族ジアミン類は、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールを含む請求項 6 に記載のイミド化膜。

【請求項 8】

芳香族二無水物類は、芳香族環の間に O - 、 - CO - 、 - CONH - 、 - S - 、 - SO₂ - 、 - CO - O - 、 - CH₂ - 、 - C(CH₃)₂ - 鎖を含まない硬性二無水物から選択された単量体である請求項 6 に記載のイミド化膜。 30

【請求項 9】

芳香族ジアミン類は、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールの外に、芳香族環の間に O - 、 - CO - 、 - CONH - 、 - S - 、 - SO₂ - 、 - CO - O - 、 - CH₂ - 、 - C(CH₃)₂ - 鎖を含まない硬性ジアミン類から選択された単量体を含む請求項 6 に記載のイミド化膜。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 9 のいずれか一項のイミド化膜を含む表示素子。

【請求項 11】

イミド化膜を保護層として含む請求項 10 に記載の表示素子。

【請求項 12】

イミド化膜を基材層として含む請求項 10 に記載の表示素子。 40

【請求項 13】

表示素子はフレキシブル表示素子である請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリアミック酸溶液及びイミド化膜及び表示素子に関し、より詳しくは表示素子の基材層または保護層として用いることができる高耐熱性ポリアミック酸溶液、そのイミド化膜及びこれを含む表示素子に関する。 50

【背景技術】

【0002】

場所にかかわらずいつでもどこでも情報を取り交わすことができるユビキタス時代に入り、コンピュータ、通信、情報家電機器が融合または複合しているデジタルコンバーゼンス(digital convergence)が急速に進行している。これにより、電子情報機器と人間のインターフェースの役目を果たすディスプレイの重要性が段々高くなっている。これと同時に、高解像度を有しながらも、高輝度、高鮮明の画像情報に対する要求がより高くなっており、これに対応する大画面の液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機発光ダイオードなどが競合している。

【0003】

近年、薄膜、軽量、可撓、湾曲可能なディスプレイが注目を浴びている。このような特性を有するディスプレイを実現するために、既存のガラス基板の代わりに柔軟性を有する新素材の基板が要求されている。

【0004】

現在開発されたフレキシブルディスプレイ形態はOLEDまたはTFTLCD方式のもので、フレキシブルな高分子素材基板上にTFTのような構造物を載せることにより、ディスプレイが駆動される方式であり、高分子素材基板上にゲート、絶縁膜、ソース、ドレインを構築し、最終に電極を載せることにより、ディスプレイの駆動のための単位素子を構成する方式である。しかし、前記素子製作工程は高温で行われる場合が多く、素子製作時に高分子素材基板の寸法が変形しやすく、熱的変性を引き起こすため、回路パターン

10

20

【0005】

また、プラスチック素材のプラスチックフィルム自体に自立性がないので、金属箔またはガラス板上に接着剤で接着する工程がさらに発生するという問題があり、接着が良好でない場合には平滑度が劣化することも問題となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明は、高温でもフィルムの形成が可能な高分子素材で、膜形成の際に耐熱性に優れて低熱膨張係数を有することにより、表示素子の基材層または保護層の形成に有用なポリアミック酸溶液を提供することを目的とする。

30

また、本発明は、耐熱性に優れて低熱膨張係数を有し、表示素子の基材層または保護層として有用なイミド化膜を提供することを目的とする。

本発明は、高耐熱性及び低熱膨張係数を有するイミド化膜を基材層または保護層として含む表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の好ましい一実施形態によれば、二無水物類と芳香族ジアミン類との反応生成物によりイミド化膜を形成した後、50～540の温度範囲での熱膨張係数が10ppm/以下のポリアミック酸溶液を提供する。

40

好ましい一実施形態によれば、ポリアミック酸溶液は、50～570の温度範囲での熱処理の際、炭化を伴わないで実質的に安定したイミド化膜を形成するものとしてすることができる。

前記及び以下の記載において、“実質的に安定したイミド化膜”とは、形成されたイミド化膜を肉眼で確認したとき、当業者によってフィルムと認識されるほどの製膜状態のイミド化膜で、膜が碎けやすい(brittle)と認識されるほどのものは含まれない。

【0008】

本発明の好ましい一実施形態によるポリアミック酸溶液において、芳香族ジアミン類は2-(4-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾールを含むことができる。

50

本発明の一実施形態によるポリアミック酸溶液において、芳香族二無水物類は芳香族環の間に - O - 、 - C O - 、 - C O N H - 、 - S - 、 - S O ₂ - 、 - C O - O - 、 - C H ₂ - 、 - C (C H ₃) ₂ - 鎖を含まない硬性二無水物から選択された単量体とすることができる。

本発明の好ましい一実施形態によるポリアミック酸溶液において、芳香族ジアミン類は、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールの外に、芳香族環の間に O - 、 - C O - 、 - C O N H - 、 - S - 、 - S O ₂ - 、 - C O - O - 、 - C H ₂ - 、 - C (C H ₃) ₂ - 鎖を含まない硬性ジアミン類から選択された単量体を含むことができる。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の好ましい一実施形態においては、二無水物類と芳香族ジアミン類との反応生成物のイミド化物で、50 ~ 540 の温度範囲での熱膨張係数が 10 ppm / 以下のイミド化膜を提供する。

本発明の一実施形態によるイミド化膜において、芳香族ジアミン類は 2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールを含むことができる。

本発明の好ましい一実施形態によるイミド化において、芳香族二無水物類は芳香族環の間に O - 、 - C O - 、 - C O N H - 、 - S - 、 - S O ₂ - 、 - C O - O - 、 - C H ₂ - 、 - C (C H ₃) ₂ - 鎖を含まない硬性二無水物から選択された単量体とすることができる。

本発明の好ましい一実施形態によるイミド化膜において、芳香族ジアミン類は、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾールの外に、芳香族環の間に O - 、 - C O - 、 - C O N H - 、 - S - 、 - S O ₂ - 、 - C O - O - 、 - C H ₂ - 、 - C (C H ₃) ₂ - 鎖を含まない硬性ジアミン類から選択された単量体を含むことができる。

本発明の例示的な一実施形態においては、前述した一実施形態によるイミド化膜を含む表示素子を提供する。

ここで、イミド化膜は表示素子の保護層又は基材層とすることができる。

上記及び下記において、表示素子はフレキシブル表示素子とすることができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、本発明のポリアミック酸溶液は、表示素子の製造のような高温工程で優れた寸法安定性を確保することができ、特に柔軟性が要求される表示素子用基材層または保護層にも適用可能であり、固定のために使われる支持板（金属箔、ガラスなど）に接着剤を使う必要がないので、接着のためのさらなる工程が生じず、製造工程を簡素化することができ、表示素子を製造する場合、温度に大きく依存しないため、表示素子製造工程の設計が容易であるなどの効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

特に他の指定がなければ、ここで使用するすべての技術的及び科学的用語は本発明が属する技術分野の当業者が共通的に理解可能なものと同様の意味を有する。一般に、ここで使用する専門語は技術的によく知られたもので、通常使われる専門語である。

ここで、ある部分がある要素を“含む”または“含有する”とすると、これは他の要素を排除せず、特別な言及がなければ、他の要素をさらに含むことができることを意味する。

【 0 0 1 2 】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明は、好ましい一実施形態として、芳香族二無水物と芳香族ジアミンとの反応生成物であり、イミド化膜とした後に 50 ~ 540 の温度範囲での熱膨張係数が 10 ppm / 以下であるポリアミック酸溶液を提供する。

【 0 0 1 3 】

また、このようなポリアミック酸溶液は、実質的に安定したイミド化膜を形成するために、50 から 570 までの熱処理によるイミド化膜の形成過程で炭化しないものとす

10

20

30

40

50

ることができる。

前記温度範囲での熱膨張係数は、ポリアミック酸溶液を塗布した後、イミド化したイミド化膜を表示素子の基材層又は保護層として適用するとき、表示素子の製造工程中に受ける熱的環境変化を模擬した寸法安定特性を考慮したものである。

【0014】

表示素子において、基材層は表示素子製造工程中に高温環境に繰り返し露出される。この際、熱膨張が小さいほど表示素子の製造に有利であり、また製造工程を容易に設計するためには工程温度範囲内で熱膨張係数の数値が一定であるほど有利である。すなわち、低温でも高温でも熱膨張係数の値が変わらないほど有利である。結局、ディスプレイ表示素子において、基材層は低熱膨張係数及び低熱膨張線形率を有する必要がある。

10

【0015】

すなわち、電極及び駆動素子などを製造する工程は工程温度が500を超え、熱膨張が大きい場合、表示装置が撓むことになり、駆動素子などとミスアラインメントとなる点を考慮すると、ポリアミック酸溶液は、イミド化膜を形成したとき、50～540で測定された熱膨張係数が10ppm/以下であることが好ましい。

【0016】

このようなポリアミック酸溶液を提供するための多様な実施形態の一つは、ポリアミック酸溶液の製造にあたって、芳香族ジアミン類として2-(4-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール(2-(4-Aminophenyl)-6-aminobenzoxazole、Ar2)を含むものとすることができる。

20

Ar2は高耐熱の特性を付与することができる硬直した構造を有する芳香族ジアミン類の一つとすることができる。

【0017】

また、ポリアミック酸溶液の製造において、芳香族二無水物として分子構造上に軟性鎖(flexible chain)が存在しない二無水物単量体を使うことができる。

また、芳香族ジアミン類として、前述したAr2の外に、分子構造上に軟性鎖が存在しないジアミン単量体を使うことができる。

ここで、分子構造上に軟性鎖が存在しない単量体(以下、硬性単量体という)は、具体的には芳香族環の間にO-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO₂-、-CO-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-鎖、すなわち軟性鎖が存在しない単量体と定義することができる。

30

【0018】

例えば、二無水物として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride、BPDA)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride、PMDA)などがり、ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン(para-Phenylene Diamine、pPDA)、m-フェニレンジアミン(meta-Phenylene Diamine、mPDA)、4-アミノフェニルベンズアミド(4-aminophenyl benzamide、APBA)などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

このような硬性単量体を使った重合体であるポリアミック酸は高耐熱性の要件を満たすことができる。

【0019】

通常、ジアミン類と二無水物類とは1:0.99~0.99:1のモル比等のモル量で使用することができる。以上説明した目的を満たすための単量体モル比の範囲内であれば、二無水物とジアミンとをそれぞれ単独で、二無水物を2種以上で、ジアミンを1種以上で、あるいは、ジアミンを2種以上でかる二無水物を1種以上で用いてもよい。

【0020】

一方、ジアミン類としてAr2単独または他の硬性単量体との組合せを用い、二無水物

50

として硬性単量体を用いる場合、ジアミン類のうちのAr₂の使用量を増加させることによってより一層の高耐熱特性を満足させることができる。しかし、二無水物類の組合せによって熱膨張係数が低下することがあり、50～570での熱処理の際に炭化して製膜できないこともある。

一方、二無水物の適切な組成比であっても、ジアミン類としてAr₂を含まないとか、一定含量未滿で組み合わせられる場合には、高耐熱特性が発現しにくい。

【0021】

ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を重合するとき、有機溶媒中に二無水物成分とジアミン成分とをほぼ等モル量となるようにして溶解し、反応させてポリアミック酸溶液を製造することができる。

10

【0022】

反応時の条件は特に限定されないが、反応温度は-20～80が好ましく、反応時間は2～48時間が好ましい。また、反応の際、アルゴン、窒素などの不活性雰囲気であることがより好ましい。

【0023】

前記ポリアミック酸溶液の重合反応のための有機溶媒はポリアミック酸を溶解する溶媒であれば特に限定されない。公知の反応溶媒としてm-クレゾール、N-メチル2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、ジエチルアセテートの中から選ばれた一つ以上の極性溶媒を使う。その外にも、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルムのような低沸点溶液またはγ-ブチロラクトンのような低吸水性溶媒を使うことができる。

20

【0024】

前記有機溶媒の含量は特に限定されないが、適切なポリアミック酸溶液の分子量及び粘度を得るために、有機溶媒は全体ポリアミック酸溶液中の50～95重量%が好ましく、より好ましくは70～90重量%である。

【0025】

一方、このように製造されたポリアミック酸溶液をイミド化して製造されたイミド化膜は、熱安定性を考慮し、ガラス転移温度が500以上であることが好ましい。

すなわち、ポリイミド系高分子はよく知られた高耐熱素材で、300以上のT_gと低熱膨張係数を表し、300以上の温度でTFEなどを製作することができるので、パターン形成に有利であり、接着剤を用いずに支持体上に固定させることができるので、易しく平滑度を維持することができ、ひいては、フレキシブルディスプレイの実現に非常に有利な素材とすることができる。

30

【0026】

ポリアミック酸溶液からイミド化膜を製造する方法はフレキシブルディスプレイ製造工程を模擬した方法を使うことができ、ポリアミック酸溶液を支持体に均一に塗布した後、イミド化する方法を挙げることができる。すなわち、ディスプレイ素子の製造工程は一般に基材層の上面に電極及び表示部などを順次に積層するように進むので、ポリアミック酸溶液を基材層に適用する一方法としては、別途の支持体上にポリアミック酸溶液をコートしてイミド化してイミド化膜を製造し、イミド化膜上に通常の方法による表示素子積層工程を行った後、最終に支持体を剥離する方法を挙げることができる。これにより、フィルム状のプラスチック素材を基板に適用したものに比べ、基材層の平坦性を高めることができ、有利となる。

40

【0027】

また、前記ポリアミック酸溶液を表示素子に積層された部品上に塗布してイミド化したポリイミドコーティング層を保護層として適用することもできる。

この際、塗布作業性及びコーティング均一性を考慮して、ポリアミック酸溶液の粘度は50～1,000poiseであることが好ましい。

【0028】

50

イミド化膜の形成時に適用可能なイミド化法としては、熱イミド化法、化学イミド化法、または熱イミド化法及び化学イミド化法を併用して適用することができる。化学イミド化法は、ポリアミック酸溶液にアセト酸無水物などの酸無水物に代表される脱水剤とイソキノリン、 β -ピコリン、ピリジンなどの3級アミン類などに代表されるイミド化触媒とを投入してイミド化する方法である。熱イミド化法を用いるか、熱イミド化法及び化学イミド化法を併用する場合、ポリアミック酸溶液の加熱条件はポリアミック酸溶液の種類、要求されるイミド化膜の厚さなどによって変化させることができる。

【0029】

熱イミド化法と化学イミド化法とを併用する場合、イミド化膜の形成方法の例をより具体的に説明すれば、ポリアミック酸溶液に脱水剤及びイミド化触媒を投入し、別途の支持体上にキャストした後、80~200℃、好ましくは100~180℃で加熱して脱水剤及びイミド化触媒を活性化させて部分的に硬化及び乾燥させた後、200~570℃で5~400秒間加熱することによってイミド化膜を得ることができる。

10

【0030】

このようなイミド化膜上に前述した方法で表示素子部品などを順次に積層することもでき、ポリアミック酸溶液に脱水剤及びイミド化触媒を投入した溶液を表示素子部品上に塗布した後、イミド化膜を形成して保護層として適用することができる。

このようにして得られたイミド化膜は50~540℃の温度範囲での熱膨張係数が10ppm/℃以下を満たす。

【0031】

以上説明したように、ポリアミック酸溶液を表示素子に適用することにより、熱的安定性に優れ、適切な柔軟性及び機械的強度を備える表示素子を提供することができる。

以下、本発明を実施例に従ってより詳細に説明するが、本発明の範囲が下記の実施例に限定されるものではない。

20

【0032】

<実施例1>

反応器として、攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した1L反応器に窒素を通過させながら、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)900gを満たした後、反応器の温度を25℃に調整し、100mol%のジアミンAr2-146.41gを溶解し、この溶液を25℃で維持した。ここに、100mol%の二無水物PMDA-141.41gを添加し、24時間攪拌して粘度280poiseのポリアミック酸溶液を得た。この際、ポリアミック酸溶液の粘度はブルックフィールド粘度計で測定した値である。

30

【0033】

フレキシブルディスプレイ用基材層または保護層として使われることを模擬して評価するために、得られたポリアミック酸溶液を真空脱泡した後、常温に冷却し、ステンレス板に60~100μmの厚さでキャストし、150℃の熱風で10分間乾燥した後、450℃まで昇温し、1時間のうちに570℃まで加熱した後、徐々に冷却し、支持体から分離することで、厚さ10~15μmのポリイミド膜を得た。

40

【0034】

<実施例2>

反応器として、攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した1L反応器に窒素を通過させながら、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)900gを満たした後、反応器の温度を25℃に調整し、100mol%のジアミンAr2-146.41gを溶解し、この溶液を25℃で維持した。ここに、90mol%の二無水物PMDA-127.60gを添加し、まったく溶解した後、10mol%の二無水物BPD A-19.12を添加し、24時間攪拌して粘度257poiseのポリアミック酸溶液を得た。この際、ポリアミック酸溶液の粘度測定はブルックフィールド粘度計で測定した値である。

【0035】

50

フレキシブルディスプレイ用基材層または保護層として使われることを模擬して評価するために、得られたポリアミック酸溶液を真空脱泡した後、常温に冷却し、ステンレス板に60~100 μ mの厚さでキャストし、150 $^{\circ}$ Cの熱風で10分間乾燥した後、450 $^{\circ}$ Cまで昇温し、1時間のうちに570 $^{\circ}$ Cまで加熱した後、徐々に冷却し、支持体から分離することで、厚さ10~15 μ mのポリイミド膜を得た。

【0036】

<実施例3>

反応器として、攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した1L反応器に窒素を通過させながら、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)900gを満した後、反応器の温度を25 $^{\circ}$ Cに調整し、100mol%のジアミンAr2146.41gを溶解し、この溶液を25 $^{\circ}$ Cで維持した。ここに、70mol%の二無水物PMDA99.24gを添加し、まったく溶解した後、30mol%の二無水物BPDA57.37gを添加し、24時間攪拌して粘度324poiseのポリアミック酸溶液を得た。この際、ポリアミック酸溶液の粘度測定はブルックフィールド粘度計で測定した値である。

10

【0037】

フレキシブルディスプレイ用基材層または保護層として使われることを模擬して評価するために、得られたポリアミック酸溶液を真空脱泡した後、常温に冷却し、ステンレス板に60~100 μ mの厚さでキャストし、150 $^{\circ}$ Cの熱風で10分間乾燥した。その後、450 $^{\circ}$ Cまで昇温し、1時間のうちに570 $^{\circ}$ Cまで加熱した後、徐々に冷却し、支持体から分離することで、厚さ10~15 μ mのポリイミド膜を得た。

20

【0038】

<比較例1>

反応器として、攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した1L反応器に窒素を通過させながら、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)900gを満した後、反応器の温度を25 $^{\circ}$ Cに調整し、100mol%のジアミンAr2146.41gを溶解し、この溶液を25 $^{\circ}$ Cで維持した。ここに、50mol%の二無水物PMDA70.89gを添加し、まったく溶解した後、30mol%の二無水物BPDA95.62gを添加し、24時間攪拌して粘度309poiseのポリアミック酸溶液を得た。この際、ポリアミック酸溶液の粘度測定はブルックフィールド粘度計で測定した値である。

30

【0039】

フレキシブルディスプレイ用基材層または保護層として使われることを模擬して評価するために、得られたポリアミック酸溶液を真空脱泡した後、常温に冷却し、ステンレス板に60~100 μ mの厚さでキャストし、150 $^{\circ}$ Cの熱風で10分間乾燥した。その後、450 $^{\circ}$ Cまで昇温し、1時間のうちに570 $^{\circ}$ Cまで加熱し、徐々に冷却し、支持体から分離しようとした。しかし、炭化したため、フィルムを得ることができなかった。

【0040】

<比較例2>

反応器として、攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した1L反応器に窒素を通過させながら、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)900gを満した後、反応器の温度を25 $^{\circ}$ Cに調整し、100mol%のジアミンpPDA70.29gを溶解し、この溶液を25 $^{\circ}$ Cで維持した。ここに、100mol%の二無水物PMDA141.78gを添加し、24時間攪拌して粘度434poiseのポリアミック酸溶液を得た。この際、ポリアミック酸溶液の粘度測定はブルックフィールド粘度計で測定した値である。

40

【0041】

フレキシブルディスプレイ用基材層または保護層として使われることを模擬して評価するために、得られたポリアミック酸溶液を真空脱泡した後、常温に冷却し、ステンレス板に60~100 μ mの厚さでキャストした。150 $^{\circ}$ Cの熱風で10分間乾燥し、4

50

50 まで昇温し、1時間のうちに570 まで加熱した。その後、徐々に冷却し、支持体から分離しようとした。しかし、炭化したため、フィルムを得ることができなかった。

【0042】

< 比較例 3 ~ 6 >

前記比較例 2 において、ジアミンと二無水物との成分及び投入量を次の表 1 の成分及び投入モル比のように変えたことを除き、同様の方法でフィルムを形成した。しかし、ポリアミック酸溶液が 570 で炭化したため、フィルムを得ることができなかった。その結果は下記の表 1 のとおりである。

【0043】

< 比較例 7 及び 8 >

前記比較例 3 において、ジアミンと二無水物との成分及び投入量を次の表 1 の成分及び投入モル比のように変えたことを除き、同様の方法によってポリアミック酸溶液及びポリイミドコーティング層を得た。得られたイミド化膜に対して下記のように熱膨張係数及び熱分解温度を測定した。その結果は下記の表 1 のとおりである。

【0044】

(1) 熱膨張係数 熱膨張係数の測定の前に、サンプルを 150 で 20 分間アニーリングを実施して、フィルム内に存在する水分を最小化した。熱膨張係数の測定方法は、ポリイミドコーティング層サンプルの一部を幅 4 mm × 幅 20 mm に切断し、パーキンエルマー社製の熱機械分析装置 (Thermal Mechanical Apparatus) で熱膨張係数 (Coefficient of thermal expansion) を測定する方式で実施した。サンプルを石英フックにかけ、50 mN の力を加えた後、窒素雰囲気中で 35 から 540 まで昇温速度 10 / min で加熱して熱膨張係数を測定した。熱膨張係数は 50 ~ 540 の温度範囲内で小数第 1 位まで求め、単位は [ppm /] で表示した。

【0045】

(2) 製膜特性

製造されたポリアミック酸溶液を 50 ~ 570 まで熱処理して得られたイミド化膜の製膜形態を肉眼で確認し、製膜されて安定したイミド化膜が形成された場合は O、形成されたイミド化膜が砕けやすい (Brittle) 場合は、炭化して膜が形成しなかった場合は X で表記した。

【0046】

(3) 熱分解温度

熱分解温度は、パーキンエルマー社の TGA 測定装置で熱分解温度を測定した。3 mm × 3 mm のサイズにイミド化膜を細く切断し、前処理及び秤量された Fan に載せた後、110 で 30 分間断熱処理し、常温に冷却した。その後、さらに 700 まで分当り 10 の速度で加熱して重量減少を測定した。熱分解温度は、重量減少割合が最初にロードしたイミド膜の重さの 1 % となる温度と決めて計算した。

【0047】

10

20

30

【表 1】

	組成 (モル%)				熱膨張係数 [ppm/°C]	熱分解温度 [°C]	製膜特性 ○/X
	二無水物		ジアミン				
	PMDA	BPDA	Ar 2	pPDA			
実施例 1	100	0	100	—	−0.21	614	△
実施例 2	90	10	100	—	0.84	609	○
実施例 3	70	30	100	—	4.88	604	○
比較例 1	50	50	100	—	X	X	X
比較例 2	100	—	—	100	X	X	X
比較例 3	90	10	—	100	X	X	X
比較例 4	70	30	0	100	X	X	X
比較例 5	50	50	0	100	X	X	X
比較例 6	70	30	10	90	X	X	X
比較例 7	70	30	30	70	21.84	581	△
比較例 8	70	30	50	50	17.65	589	△

10

【0048】

20

前記物性評価の結果、本発明の実施例によるポリアミック酸溶液はイミド化及びコートに問題がなかった。実施例 1～3 によるポリアミック酸溶液から得られるポリイミドコーティング層は、50～540 温度範囲での熱膨張係数測定結果が 10 ppm/°C 以下であり、製膜工程中に 570 °C まで熱処理したにもかかわらず、フィルムの形成が可能であった。その結果、表示素子の製造のような高温工程で優れた寸法安定性を確保することを期待することができる。

【0049】



これに比べ、比較例 1～比較例 6 によるポリアミック酸溶液に形成されたポリイミドコーティング層は、570 °C までの製膜工程に耐えることができずに炭化した。これは実施例によるポリイミドコーティング層に比べて低い耐熱特性のためである。しかし、比較例 7～8 の場合、Ar 2 の含量が増加するにつれて 570 °C までの製膜工程でも炭化しないでフィルムが形成されたが、これは砕けやすかった (brittle)。このような結果から熱分解温度及び熱膨張係数が若干低いため、表示素子の基材層及び保護層として形成するには、あまり適さないことが証明された。

30

【0050】

これまで本発明の好ましい実施形態を例示的に説明したが、当業者なら添付の特許請求範囲に開示された本発明の範囲及び精神から逸脱することなしに多様な修正、追加及び置き換えが可能であることが分かるであろう。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2013/011706
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, G02F 1/1333(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) C08G 73/10; C08G 63/08; C08L 79/04; B29D 22/00; B29C 41/12; C08J 5/18; C09D 177/10; C08L 79/08; G02F 1/1333		
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 Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: polyamic acid, dianhydride, aromatic diamine, thermal expansion coefficient, imidization film, 2-(4-aminophenyl)-6-aminobenzoxazole, protect		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0080301 A (KOLON CO., LTD.) 8 July 2010 See abstract; claims 1, 2 & 5.	1, 2, 4, 6, 8, 10-12
Y		3, 5, 7, 9
Y	US 5985969 A (WILLIAM J. HARRIS et. al.) 16 November 1999 See abstract; column 8, line 5.	3, 5, 7, 9
A		1, 2, 4, 6, 8, 10-12
A	JP 2004-124091 A (KANEGAFUCHI CHEM IND. CO., LTD.) 22 April 2004 See abstract; claims 1-14.	1-12
A	KR 10-2007-0017001 A E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 8 February 2007 See abstract; claims 1-13.	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 25 March 2014 (25.03.2014)		Date of mailing of the international search report 26 March 2014 (26.03.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer HONG, Sung Ran  Telephone No. +82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/KR2013/011706

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 13
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011706

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-2010-0080301 A	08/07/2010	None	
US 05985969 A	16/11/1999	EP 0822954 A1 JP 11-504369 A KR 10-1999-0008012 A US 05741585 A WO 96-34033 A1	11/02/1998 20/04/1999 25/01/1999 21/04/1998 31/10/1996
JP 2004-124091 A	22/04/2004	CN 1238428 C0 CN 1502661 A CN 1502661 C0 JP 04-456836 B2 KR 10-0710099 B1	25/01/2006 09/06/2004 25/01/2006 28/04/2010 20/04/2007
KR 10-2007-0017001 A	08/02/2007	EP 1749850 A1 JP 2007-046054 A US 2008-0138537 A1 US 2009-0226642 A1 US 7550194 B2	07/02/2007 22/02/2007 12/06/2008 10/09/2009 23/06/2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 チョン, ハク キ
大韓民国, 448-172 キョンギ-ド, ヨンイン-シ, スジ-グ, プンドクチョン 2-ドン
シンジョン メウル ジュゴン 1 ダンジ アpartment 101ドン 303ホ

(72)発明者 パク, ヒョ ジュン
大韓民国, 448-160 キョンギ-ド, ヨンイン-シ, スジ-グ, ジュクジョン-ドン 85
2-3, ソルニュータウン 5ドン 203ホ

(72)発明者 ホン, キ イル
大韓民国, 448-170 キョンギ-ド, ヨンイン-シ, スジ-グ, プンドクチョン-ドン 1
060, シンジョン メウル サンノク Apartment 7 ダンジ 703ドン 701ホ

Fターム(参考) 4F071 AA60 AA88 AC12 AE19 AF45 AF54 AF62Y AG12 AG28 AH12
BA02 BB02 BB12 BC01 BC10
4J043 PA02 PA04 QB31 RA35 SA06 SA31 SA47 SA77 TA22 TA71
TB01 TB02 UA121 UA122 UA132 UA561 VA021 XA16 YA06 ZA12
ZA35 ZB11 ZB23 ZB47