



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0083233
 (43) 공개일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0152735
 (22) 출원일자 2012년12월26일
 심사청구일자 2014년04월18일

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
 경기도 과천시 코오롱로 11(별양동)
 (72) 발명자
민웅기
 경기 용인시 기흥구 신구로42번길 22, 609호 (구갈동, 풍림아파트)
정학기
 경기 용인시 수지구 풍덕천로 91, 101동 303호 (풍덕천동, 주공1단지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박우근, 경진영

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아믹산 용액, 이미드화막 및 표시소자**

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 용액, 이미드화막 및 표시소자에 관한 것으로, 이미드화막 형성 후 50~540℃의 온도범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하인 폴리아믹산 용액, 이의 이미드화막 및 이를 포함하는 표시소자를 개시하며, 이러한 폴리아믹산 용액을 적용함으로써 열적 안정성이 우수하며 적절한 유연성과 기계적 강도를 지닌 표시소자를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

박효준

경기 용인시 수지구 용구대로2801번길 10-9, 5동
203호 (죽전동, 솔레뉴타운)

홍기일

경기 용인시 수지구 풍덕천로 75, 703동 701호 (풍
덕천동, 신정마을7단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

디안하이드라이드류와 방향족 디아민류의 반응생성물이고,

이미드화막 형성 후 50~540℃의 온도범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하인 폴리아믹산 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 50 내지 570℃ 온도 범위에서의 열처리 시 탄화를 수반하지 않고 실질적으로 안정한 이미드화막을 형성하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 3

제1항에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 4

제1항에 있어서, 방향족 디안하이드라이드류는 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디안하이드라이드 중 선택된 단량체인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 5

제1항에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸 이외에, 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디아민류 중 선택된 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 6

디안하이드라이드류와 방향족 디아민류의 반응생성물의 이미드화물이고,

50~540℃의 온도범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하인 이미드화막.

청구항 7

제6항에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 8

제6항에 있어서, 방향족 디안하이드라이드류는 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디안하이드라이드 중 선택된 단량체인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 9

제6항에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸 이외에, 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디아민류 중 선택된 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항의 이미드화막을 포함하는 표시소자.

청구항 11

제10항에 있어서, 이미드화막을 보호층으로 포함하는 표시소자.

청구항 12

제10항에 있어서, 이미드화막을 기재층으로 포함하는 표시소자.

청구항 13

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 표시소자는 플렉서블 표시소자인 것임을 특징으로 하는 표시소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리아믹산 용액, 이미드화막 및 표시소자에 관한 것으로, 표시소자의 기재층 또는 보호층으로 사용할 수 있는 고내열 폴리아믹산 용액, 이의 이미드화막 및 이를 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 장소에 구애 받지 않고 언제 어디서나 정보를 주고 받을 수 있는 유비쿼터스(ubiquitous) 시대로 접어들고 있고, 컴퓨터, 통신, 정보가전기기가 융합 또는 복합되고 있는 디지털 컨버전스(digital convergence)가 급속히 진행되고 있다. 이에 따라 전자 정보 기기와 인간의 인터페이스 역할을 하는 디스플레이(display)의 중요성이 더욱 커지고 있다. 이와 아울러 고해상도를 가지면서도 고휘도, 고선명한 화상정보에 대한 요구가 더욱 강해지고 있고 이에 부합되는 대화면의 액정디스플레이(Liquid crystal display), 플라즈마 디스플레이(plasma display), 유기발광다이오드(OLED) 등이 경쟁하고 있다.

[0003] 최근에는 얇고, 가벼우며, 휘거나 구부릴 수 있는 디스플레이가 주목받고 있으며, 이러한 특성을 갖는 디스플레이를 구현하기 위해서 기존의 유리 기판을 대신하여 유연성을 지닌 새로운 소재의 기판이 요구되고 있다.

[0004] 현재 개발된 플렉서블 디스플레이의 형태는 OLED 또는 TFT LCD 방식으로서, 플렉서블(flexible)한 고분자 소재 기판 상에 TFT와 같은 구조물을 얹어서 디스플레이가 구동되는 방식인데 고분자 소재 기판 상에 게이트, 절연막, 소스, 드레인을 구조화시키고 최종적으로 전극을 올림으로써 디스플레이의 구동을 위한 단위 소자를 구성하는 방식이다. 그러나 상기의 소자제작 공정은 고온에서 수행되는 경우가 많아서 소자 제작시 고분자 소재 기판의 치수가 변형되기 쉽고 열적 변성을 일으키므로 회로 패턴의 얼라인먼트가 맞지 않거나, 고분자 기판의 표면특성에 변화를 일으키므로 디스플레이용 기판으로 사용하기에 문제가 있었다.

[0005] 또한 플라스틱 소재의 플라스틱 필름 자체에 지지력이 없으므로 금속박 또는 유리판 위에 접착제를 이용한 접착

공정이 추가로 발생하는 단점이 있고 접착이 원만하게 되지 않을 경우 평활도에 문제가 생길 수도 있다.

발명의 내용

- [0006] 따라서 본 발명은 고온에서도 필름 형성이 가능한 고분자 소재로서, 막 형성시에, 내열성이 우수하여 낮은 열팽창율을 가짐으로써 표시소자의 기재층 또는 보호층 형성에 유용한 폴리아미산 용액을 제공하고자 한다.
- [0007] 또한 본 발명은 내열성이 우수하여 낮은 열팽창율을 가져 표시소자의 기재층 또는 보호층으로 유용한 이미드화막을 제공하고자 한다.
- [0008] 또한 본 발명은 고내열성과 낮은 열팽창율을 갖는 이미드화막을 기재층 또는 보호층으로 포함하는 표시소자를 제공하고자 한다.
- [0009] 이에 본 발명은 디안하이드라이드류와 방향족 디아민류의 반응생성물이고, 이미드화막 형성 후 50~540℃의 온도 범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하인 폴리아미산 용액을 제공한다.
- [0010] 바람직한 일 구현예에 의한 폴리아미산 용액은 50 내지 570℃ 온도 범위에서의 열처리 시 탄화를 수반하지 않고 실질적으로 안정한 이미드화막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 및 이하의 기재에서 "실질적으로 안정한 이미드화막"이라 함은 형성된 이미드화막을 육안으로 확인하였을 때 통상의 지식을 가진 자에게서 필름이라고 인식될 정도의 제막 상태인 이미드화막으로, 막이 브리틀(brittle)한 것으로 인식되는 정도는 포함하지 않는다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에 의한 폴리아미산 용액에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 구현예에 의한 폴리아미산 용액에 있어서, 방향족 디안하이드라이드류는 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디안하이드라이드 중 선택된 단량체일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 의한 폴리아미산 용액에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸 이외에, 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디아민류 중 선택된 단량체를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 디안하이드라이드류와 방향족 디아민류의 반응생성물의 이미드화물이고, 50~540℃의 온도범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하인 이미드화막을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 의한 이미드화막에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에 의한 이미드화에 있어서, 방향족 디안하이드라이드류는 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디안하이드라이드 중 선택된 단량체일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예에 의한 이미드화막에 있어서, 방향족 디아민류는 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤족사졸 이외에, 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디아민류 중 선택된 단량체를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 예시적인 일 구현예에서는 상술한 일 구현예들에 의한 이미드화막을 포함하는 표시소자를 제공한다.
- [0020] 여기서 이미드화막은 표시소자의 보호층일 수 있거나 기재층일 수 있다.
- [0021] 상기 및 이하의 기재에서 표시소자는 플렉서블 표시소자일 수 있다.

[0022] 본 발명의 폴리아믹산 용액은 표시소자 제조와 같은 고온공정에서 우수한 치수안정성을 확보할 수 있음을 기대할 수 있고, 특히 유연성이 요구되는 표시소자용 기재층 또는 보호층에도 적용이 가능하며, 고정을 위하여 사용되는 지지판(금속박, 유리판 등)에 접착제를 사용할 필요가 없으므로 접착을 위한 추가공정이 발생하지 않아 공정이 간소화될 수 있으며, 표시소자를 제조하는 경우 온도에 크게 구애받지 않으므로, 표시소자 제조공정 설계가 용이한 등의 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0024] 본 발명은 바람직한 일구현예로서 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민의 반응생성물이며, 이미드화막 형성 후 50-540℃의 온도범위에서 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하인 폴리아믹산 용액을 제공한다.

[0025] 또한 이러한 폴리아믹산 용액은 50℃에서 570℃까지의 열처리에 의한 이미드화막 형성 과정에서 탄화되지 않고 실질적으로 안정한 이미드화막을 형성할 수 있다.

[0026] 상기 온도범위 내에서의 열팽창율은 폴리아믹산 용액을 도포한 후 이미드화한 이미드화막을 표시소자의 기재층이나 보호층으로 적용할 때 표시소자의 제조 공정을 거치면서 겪게 되는 열적 환경변화를 모사한 치수안정특성을 고려한 것이다.

[0027] 표시소자에 있어서 기재층은 표시소자 제조공정 중에 고온환경에 반복 노출되는데, 이 때 열팽창이 작을수록 표시소자를 제조하는데 유리하고 또한 제조공정을 용이하게 설계하기 위해서는 공정온도 범위 내에서 열팽창율의 수치가 일정할수록 유리하다. 즉, 저온에서나 고온에서나 열팽창율의 값이 변하지 않을수록 유리하다. 결국, 디스플레이용 표시소자에 있어 기재층은 낮은 열팽창율 및 낮은 열팽창 선형율을 가질 필요가 있는 것이다.

[0028] 즉, 전극 및 구동소자 등을 제조하는 공정은 공정온도가 500℃를 넘으며 열팽창이 클 경우 표시장치가 휘게 되며 구동소자 등과 미스얼라인먼트(Misalignment) 되는 점을 고려할 때, 폴리아믹산 용액은 이미드화 막을 형성하였을 때 50-540℃에서 측정된 열팽창율이 10ppm/℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0029] 이러한 폴리아믹산 용액을 제공하기 위한 다양한 일 구현예들 중 하나는, 폴리아믹산 용액을 제조하는 데 있어서 방향족 디아민류로서 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤조자졸(2-(4-Aminophenyl)-6-aminobenzoxazole, Ar2)을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 이는 Ar2는 고내열의 특성을 부여할 수 있는 강직한 구조를 갖는 방향족 디아민류 중 하나일 수 있다.

[0031] 이와 함께 폴리아믹산 용액의 제조에 있어서 방향족 디안하이드리드류로서 분자구조상에 연성 사슬(flexible chain)이 존재하지 않는 디안하이드라이드 단량체를 사용할 수 있다.

[0032] 또한 방향족 디아민류로서 상기한 Ar2 이외에, 분자구조상에 연성 사슬(flexible chain)이 존재하지 않는 디아민 단량체를 사용할 수 있다.

[0033] 상기에서 분자구조상에 연성 사슬(flexible chain)이 존재하지 않는 단량체(이하, 경성 단량체라 함)는 구체적으로는 방향족 환의 사이에 -O-, -CO-, -S-, -CONH-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬, 즉 연성 사슬이 존재하지 않은 단량체로서 정의될 수 있다.

[0034] 예를 들면, 디안하이드라이드로서 비페닐 디안하이드라이드(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride, BPDA), 파이로멜리틱 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride, PMDA) 등이 있고, 디아민으로는 p-페닐렌디아민(para-Phenylene Diamine, pPDA), m-페닐렌디아민(meta-Phenylene Diamine, mPDA), 4-아미노페닐벤즈아마이드(4-aminophenyl)benzamide, APBA)등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 이와 같은 경성 단량체들을 사용한 중합물인 폴리아믹산은 고내열성을 충족할 수 있다.

- [0036] 통상 디아민류와 디안하이드라이드류는 1:0.99 내지 0.99:1 몰비의 등몰량으로 사용될 수 있으며, 이상 설명한 목적을 충족시키기 위한 단량체 몰비 범위 내에서라면 디안하이드라이드와 디아민을 각각 1종 사용하거나, 디안하이드라이드를 2종 이상 사용하고 디아민을 1종 이상 사용하거나, 디아민을 2종 이상 사용하고 디안하이드라이드를 1종 이상 사용하여도 무방하다.
- [0037] 한편 디아민류로서 Ar2 단독 또는 다른 경성 단량체와의 조합을 사용하고, 디안하이드류로서 경성 단량체를 사용하는 경우, 디아민류 중 Ar2의 사용량을 증가시키에 따라서 고내열 특성을 더욱 충족시킬 수 있다. 그러나 디안하이드라이드류의 조합에 따라서 열팽창률이 떨어질 수 있고, 50 내지 570℃의 열처리시 탄화되어 제막이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0038] 그러나 디안하이드류의 적정 조합비에도 불구하고 디아민류로서 Ar2를 포함하지 않거나 일정 함량 미만으로 조합되는 경우는 고내열 특성을 발현하기 어렵다.
- [0039] 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 중합할 때 유기용매 중에 디안하이드라이드 성분과 디아민 성분을 거의 등몰량이 되도록 하여 용해하여 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조할 수 있다.
- [0040] 반응시의 조건은 특별히 한정되지 않지만 반응 온도는 -20~80℃가 바람직하고, 반응시간은 2~48시간이 바람직하다. 또한 반응시 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기인 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 상기 폴리아믹산 용액의 중합반응을 위한 유기용매는 폴리아믹산을 용해하는 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 공지된 반응용매로서 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용한다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ -부티로락톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 유기용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 폴리아믹산 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여 유기용매는 전체 폴리아믹산 용액 중 50~95중량%가 바람직하고, 더욱 좋게는 70~90중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 한편, 이와 같이 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 제조된 이미드화막은 열안정성을 고려하여 유리전이온도가 500℃이상인 것이 바람직하다.
- [0044] 즉, 폴리이미드계 고분자는 잘 알려진 고내열 소재로써 300℃ 이상의 Tg와 낮은 열팽창율을 보이므로 300℃ 이상의 온도에서 TFT등을 제작할 수 있으므로 패틴형성에 유리하고, 접착제를 사용하지 않고도 지지체 상에 고정시킬 수 있으므로 쉽게 평활도를 유지할 수 있으며 결국 플렉서블 디스플레이 구현에 매우 유리한 소재일 수 있다.
- [0045] 폴리아믹산 용액으로부터 이미드화막을 제조하는 방법은 플렉서블 디스플레이 제조공정을 모사한 방법을 사용할 수 있는데, 폴리아믹산 용액을 지지체에 균일하게 도포한 후 이미드화하는 방법을 들 수 있다. 즉, 디스플레이 소자 제조공정은 일반적으로 기재층 윗면에 전극 및 표시부 등이 순차적으로 적층되는 순서로 진행되는바 폴리아믹산 용액을 기재층으로 적용하는 일 방법으로는 별도의 지지체 위에 폴리아믹산 용액을 코팅하고 이미드화하여 이미드화막을 제조하고 이미드화막 상에 통상의 방법에 따른 표시소자 적층 공정을 수행한 후 최종적으로 지지체를 박리해내는 방법을 들 수 있다. 이러한 경우라면 필름형태의 플라스틱 소재를 기판을 적용한 것에 비해 기재층의 평탄성을 높일 수 있는 측면에서 유리할 수 있다.
- [0046] 또한 상기 폴리아믹산 용액을 표시소자에 적층된 부품상에 도포하여 이미드화한 폴리이미드 코팅층을 보호층으로 적용할 수도 있다.
- [0047] 이때 도포작업성과 코팅균일성을 고려하여 폴리아믹산 용액의 점도는 50~1,000 poise인 것이 바람직할 수 있다.
- [0048] 이미드화막 형성시 적용가능한 이미드화법으로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다. 화학이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β -피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하여 이미드화하는 방법이다. 열이미드화법 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우 폴리아믹산 용액의 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 요구되는 이미드화막 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.
- [0049] 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우 이미드화막 형성방법의 예를 보다 구체적으로 설명하면, 폴리

아믹산 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하여 별도의 지지체상에 캐스팅한 후 80~200℃, 바람직하게는 100~180℃에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화함으로써 부분적으로 경화 및 건조한 후 200~570℃에서 5~400초간 가열함으로써 이미드화막을 얻을 수 있다.

[0050] 이와 같은 이미드화막 상에 전술한 방법으로 표시소자 부품 등을 순차적으로 적층할 수도 있고, 폴리아믹산 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입한 용액을 표시소자 부품상에 도포한 다음 이미드화막을 형성하여 보호층으로 적용할 수 있다.

[0051] 이와 같이 얻어진 이미드화막은 50~540℃의 온도범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 10ppm/℃ 이하를 만족한다.

[0052] 이상 설명한 바와 같이 폴리아믹산 용액을 표시소자에 적용함으로써 열적 안정성이 우수하며 적절한 유연성과 기계적 강도를 지닌 표시소자를 제공할 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0054] <실시예 1>

[0055] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 900g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 100mol%의 디아민 Ar2 146.41g 을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 100mol%의 이무수물 PMDA 141.41g 을 첨가하고, 24시간동안 교반하여 점도 280 poise의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이때 폴리아믹산 용액의 점도는 브룩필드 비스코미터를 이용하여 측정된 값이다.

[0056] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아믹산 용액을 진공 탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 60~100 μ m의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조한 후, 450℃까지 승온하여 1시간, 570℃까지 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하여 두께 10~15 μ m의 폴리이미드 막을 수득하였다.

[0057] <실시예 2>

[0058] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 900g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 100mol%의 디아민 Ar2 146.41g 을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 90mol%의 이무수물 PMDA 127.60g 을 첨가하고, 완전히 용해한 후 10mol%의 이무수물 BPDA 19.12을 첨가하여 24시간동안 교반하여 점도 257 poise의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이때 폴리아믹산 용액의 점도측정은 브룩필드 비스코미터를 이용하여 측정된 값이다.

[0059] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아믹산 용액을 진공 탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 60~100 μ m의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조한 후, 450℃까지 승온하여 1시간, 570℃까지 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하여 두께 10~15 μ m의 폴리이미드 막을 수득하였다.

[0060] <실시예 3>

[0061] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 900g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 100mol%의 디아민 Ar2 146.41g 을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 70mol%의 이무수물 PMDA 99.24g 을 첨가하고, 완전히 용해한 후 30mol%의 이무수물 BPDA 57.37g을 첨가하여 24시간동안 교반하여 점도 324 poise의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이때 폴리아믹산 용액의 점도측정은 브룩필드 비스코미터를 이용하여 측정된 값이다.

[0062] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아믹산 용액을 진공 탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 60~100 μ m의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조

조한 후, 450℃까지 승온하여 1시간, 570℃까지 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하여 두께 10~15 μm의 폴리이미드 막을 수득하였다.

[0063] <비교예 1>

[0064] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 900g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 100mol%의 디아민 Ar2 146.41g 을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 50mol%의 이무수물 PMDA 70.89g 을 첨가하고, 완전히 용해한 후 30mol%의 이무수물 BPDA 95.62g을 첨가하여 24시간동안 교반하여 점도 309 poise의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이때 폴리아믹산 용액의 점도측정은 브룩필드 비스코미터를 이용하여 측정된 값이다.

[0065] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아믹산 용액을 진공 탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 60~100μm의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조한 후, 450℃까지 승온하여 1시간, 570℃까지 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하려 하였으나 탄화되어 필름을 수득하지 못하였다.

[0066] <비교예 2>

[0067] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 900g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 100mol%의 디아민 pPDA 70.29g 을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 100mol%의 이무수물 PMDA 141.78g 을 첨가하고, 24 시간동안 교반하여 점도 434 poise의 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이때 폴리아믹산 용액의 점도측정은 브룩필드 비스코미터를 이용하여 측정된 값이다.

[0068] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아믹산 용액을 진공 탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 60~100μm의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조한 후, 450℃까지 승온하여 1시간, 570℃까지 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하려 하였으나 탄화되어 필름을 수득하지 못하였다.

[0069] <비교예 3~6>

[0070] 상기 비교예 2에서 디아민과 디안하이드라이드의 성분 및 투입량을 다음 표 1의 성분 및 투입 몰비율과 같이 변량한 것을 제외하고는 같은 방법으로 폴리아믹산 용액의 경우 570℃ 고정에서 탄화되어 필름을 수득 할 수 없었으며 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[0071] <비교예 7~8>

[0072] 상기 비교예 3에서 디아민과 디안하이드라이드의 성분 및 투입량을 다음 표 1의 성분 및 투입 몰비율과 같이 변량한 것을 제외하고는 같은 방법으로 폴리아믹산 용액 및 폴리이미드 코팅층을 수득하였다. 얻어진 이미드화막에 대하여 하기와 같이 열팽창율과 열분해온도를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[0073] (1) 열팽창율(Coefficient of Thermal Expansion)

[0074] 열팽창율의 측정에 앞서서 해당샘플은 150℃에서 20분간 어닐링을 실시하여 필름내 존재하는 수분을 최소화 하였다. 열팽창율의 측정방법은 폴리이미드 코팅층 샘플의 일부를 폭 4mm × 너비 20mm로 잘라 퍼킨엘머사의 열기계 분석장치(Thermal Mechanical Apparatus)를 이용해 열팽창계수값(Coefficient of thermal expansion)을 측정함으로써 실시하였다. 샘플을 수정 후크(quartz hook)에 걸고 50mN의 힘을 가한 뒤에 질소분위기에서 35℃에서 540℃까지 승온속도 10℃/min으로 가열하여 열팽창율을 측정하였다. 열팽창율은 50℃에서 540℃ 온도범위 내에서 소수점 첫째자리까지 구하였으며 단위는 [ppm/℃] 으로 표현된다.

[0075] (2) 제막 특성

[0076] 제조된 폴리아믹산 용액을 50~570℃까지 열처리하여 얻어진 이미드화막의 제막 형태를 육안으로 확인하였으며, 제막되어 안정한 이미드화막이 형성되었을 경우 O, 형성된 이미드화막이 브리틀(Brittle)한 경우 △, 탄화되어 막이 형성되지 않은 경우는 X로 표기하였다.

[0077] (3) 열분해온도

[0078] 열분해온도는 퍼킨엘머사의 TGA 측정장치를 사용하여 열분해온도를 측정하였다. 3mm×3mm의 크기로 이미드화막을 잘게 자르고 전처리 및 칭량된 Fan에 얹은 후 110℃에서 30분간 단열처리하고 상온으로 냉각한 뒤, 다시 700도까지 분당 10℃의 속도로 가열하여 중량감소를 측정하였다. 열분해온도는 중량감소비율이 최초 로딩한 이미드막의 무게 대비 1%인 온도로 정하여 계산하였다.

표 1

구분	조성(몰비%)				열팽창율 [ppm/℃]	열분해온도 [℃]	제막특성 O//X
	디아하이드라이드		디아민				
	PMDA	BPDA	Ar2	pPDA			
실시예 1	100	0	100	-	-0.21	614	△
실시예 2	90	10	100	-	0.84	609	O
실시예 3	70	30	100	-	4.88	604	O
비교예 1	50	50	100	-	X	X	X
비교예 2	100	-	-	100	X	X	X
비교예 3	90	10	-	100	X	X	X
비교예 4	70	30	0	100	X	X	X
비교예 5	50	50	0	100	X	X	X
비교예 6	70	30	10	90	X	X	X
비교예 7	70	30	30	70	21.84	581	△
비교예 8	70	30	50	50	17.65	589	△

[0080] 상기 물성 평가 결과, 본 발명의 실시예에 의한 폴리아믹산 용액은 이미드화 및 코팅하는 데는 문제가 없었다. 실시예 1 내지 3에 의한 폴리아믹산 용액으로부터 얻어지는 폴리이미드 코팅층은 50~540℃ 온도범위에서 열팽창율을 측정 결과가 10ppm/℃이하이며, 제막 공정 중 570℃까지 열처리 하였음에도 불구하고 필름 형성이 가능하였다. 이로써 표시소자 제조와 같은 고온공정에서 우수한 치수안정성을 확보할 수 있음을 기대할 수 있다.

[0081] 이에 비하여 비교예 1 내지 비교예 6에 의한 폴리아믹산 용액으로 형성된 폴리이미드 코팅층은 570℃까지의 제막 공정을 견디지 못하고 탄화되었으며, 이는 실시예에 의한 폴리이미드 코팅층에 비해 낮은 내열 특성 때문이다. 하지만 비교예 7 내지 8의 경우 Ar2의 함량이 증가함에 따라 570℃까지의 제막공정에서도 탄화되지 않고 필름이 형성되었으나, 이는 브리틀(brittle)하였다. 이러한 결과로부터 열분해온도 및 열팽창율을 다소 떨어져 표시소자의 기재층이나 보호층 형성에 사용시 덜 최적할 것임을 알 수 있다.