

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2019년 3월 7일 (07.03.2019)



(10) 국제공개번호  
**WO 2019/045376 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
C08L 79/08 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009818
- (22) 국제출원일: 2018년 8월 27일 (27.08.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2017-0112323 2017년 9월 4일 (04.09.2017) KR  
10-2017-0172005 2017년 12월 14일 (14.12.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정혜원 (JEONG, Hye Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박찬효 (PARK, Chan Hyo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이진호 (LEE, Jinho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술

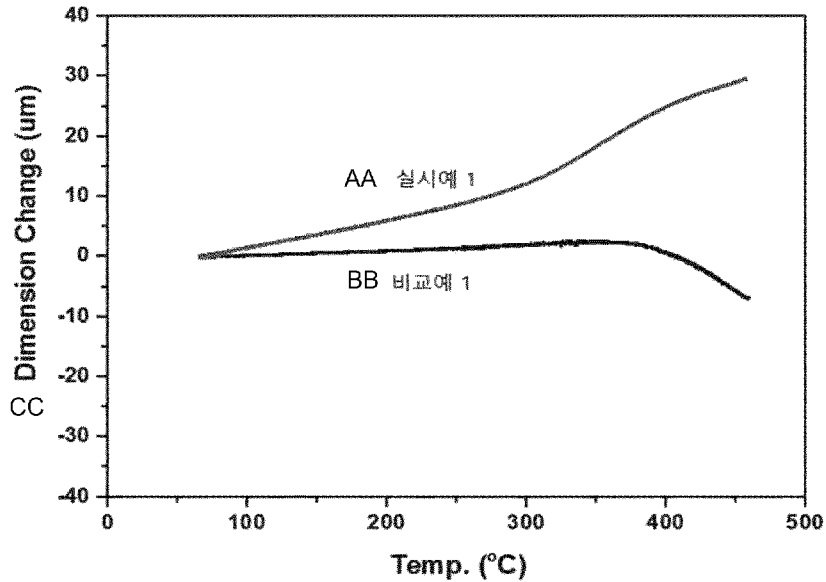
연구원, Daejeon (KR). 박진영 (PARK, Jinyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경환 (KIM, Kyunghwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍예지 (HONG, Ye Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최단비 (CHOI, Danbi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 06211 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: POLYIMIDE FILM FOR FLEXIBLE DISPLAY DEVICE SUBSTRATE

(54) 발명의 명칭: 플렉서블 디스플레이 소자 기판용 폴리이미드 필름



AA ... Example  
BB ... Comparative example  
CC ... Dimension Change

(57) Abstract: A polyimide film according to the present invention can be effectively used as a substrate for a flexible display device without a deterioration in heat resistance even at a temperature of 350 °C or higher since a coefficient of thermal expansion (A) in the section of 100-350 °C, of the polyimide film, and a coefficient of thermal expansion (B) in the section of 350-450 °C, of the polyimide film, meet  $0 < B/A < 2$ .

(57) 요약서: 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 100~350 °C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450 °C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B/A < 2$  를 만족함으로써, 350 °C 이상의 온도에서도 내열성 저하 없이 플렉서블 디스플레이 소자용 기판으로 유용하게 사용될 수 있다.



WO 2019/045376 A1

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역  
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,  
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유  
럽 (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), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 플렉서블 디스플레이 소자 기판용 폴리이미드 필름 기술분야

- [1] 본 출원은 2017.09.04. 출원된 한국특허출원 10-2017-0112323호 및 2017.12.14. 출원된 한국특허출원 10-2017-0172005호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 잔류응력이 낮고 투과도가 개선된 플렉서블 디스플레이 소자 기판용 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

- [3] 폴리이미드(polyimide, PI)는 비교적 결정화도가 낮거나 대부분 비결정성 구조를 갖는 고분자로서, 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요하지 않은 장점뿐만 아니라 투명성, 강직한 사슬구조에 의해 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 갖고 있는 고분자 재료로 현재 자동차, 항공 우주분야, 유연성 회로기판, LCD용 액정 배향막, 접착 및 코팅제 등의 전기, 전자재료로 널리 사용되고 있다.
- [4] 특히 폴리이미드는 높은 열 안정성, 기계적 물성, 내화학성, 그리고 전기적 특성을 가지고 있는 고성능 고분자 재료로서 플렉서블 디스플레이용 기판 소재로서 관심이 증대되고 있는데, 디스플레이 용도에 사용하기 위해서는 투명해야 하며, 디스플레이 제조를 위한 열처리 공정에서 기판의 잔류응력으로 인한 불량율을 낮추기 위해서는 350°C 이상의 온도에서 열팽창계수가 음수이면 안되는 문제가 있다. 따라서 현재 폴리이미드의 기본적인 특성을 유지하면서 광학적 특성과 열 이력 변화를 최소화하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [5] 플렉서블 디스플레이는 자유로운 폼 팩터(form factor), 가볍고 얇은 특성 및 깨지지 않는 특성 때문에 시장의 수요가 증가하고 있다. 이러한 플렉서블 디스플레이를 구현함에 있어 내열성이 우수한 폴리이미드인 BPDA(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride)-PDA(phenylene diamine)으로 구성되는 폴리이미드가 이용된다.
- [6] 기판용 폴리이미드 중합시 단량체인 디아민과 이무수물 중 디아민을 더 과량으로 중합시키는 경우 점도 및 분자량 안정성 측면에서 유리한 것으로 알려져 있다. 그러나, 디아민 과량으로 중합한 폴리이미드를 이용한 기판은 350°C 이상의 고온에서 열팽창계수(CTE)가 음수이어서 고온에서 수축하는 거동을 보일 뿐만 아니라, 450°C 이상의 온도로 경화시 아민 말단기로 인해서 투과도가 저하되는 문제점이 있다. CTE가 음수인 경우에는 TFT 공정의 열처리 과정에서 잔류응력을 유발하여 무기막의 크랙, 필름의 들뜸과 같은 각종 불량을 야기한다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [7] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 고온의 공정에서도 수축이 일어나지 않으면서, 투과도 또한 향상된 폴리이미드 필름을 제공하고자 한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 필름을 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.
- [9] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 필름을 기판으로서 포함하는 플렉서블 디스플레이 소자를 제공하고자 하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 전술한 과제를 해결하기 위해,
- [11] 100~350°C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450°C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B/A < 2$  를 만족하는 것인 폴리이미드 필름을 제공한다.
- [12] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 100~350°C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450°C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B-A < 1$  을 만족하는 것일 수 있다.
- [13] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 폴리이미드 전구체 용액을 최종 경화온도 450°C 이상에서 경화시켜 제작된 것일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA) 1몰에 대해 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA) 1몰 미만의 몰비로 중합되며, 프탈릭 안하이드라이드(PA)를 첨가하여 말단을 봉지된 폴리이미드로부터 제조되며, 350°C 이상의 온도에서 열팽창계수(CTE)가 양수의 값을 갖는 것일 수 있다.
- [15] 일 실시예에 따르면, 상기 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA) 및 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA)이 0.98:1 내지 0.99:1의 몰비로 중합되는 것일 수 있다.
- [16] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 투과도가 70% 이상일 수 있다.
- [17] 일 실시예에 따르면, 상기 PA를 포함하는 말단 봉지제가 pPDA 1몰에 대해 0.02 내지 0.025 몰비로 첨가될 수 있다.
- [18] 일 실시예에 따르면, 일 실시예에 따르면, 1차 승온 후 냉각된 폴리이미드 필름을 50°C에서 450°C로 2차 승온시 측정된 CTE는 0 이상 7°C/ppm 이하의 값을 갖는 것일 수 있다.
- [19] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해, 중합용매에 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA) 1몰에 대해 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA)을 1몰 미만으로 포함하는 중합성분 및 프탈릭 안하이드라이드(PA)를 첨가하여 폴리이미드 전구체를 제조하는 단계;
- [20] 상기 폴리이미드 전구체 및 유기용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;

- [21] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 기판상에 도포하는 단계; 및
- [22] 상기 도포된 폴리이미드 전구체 용액을 건조 및 가열하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함하는 플렉서블 디스플레이 소자 기판용 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공한다.
- [23] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 전구체 용액의 건조 및 가열을 통한 경화공정에 있어서, 최종 경화온도가 450°C 이상일 수 있다.
- [24] 본 발명의 또 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 소자를 제공한다.

### 발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 350°C 이상의 온도에서도 내열성 저하 없이 양수의 CTE를 가지며, 저온 열팽창계수와 고온 열팽창계수의 차이가 적어 안정적인 열팽창특성을 가지며 또한 높은 투과도를 가져 디스플레이 소자의 기판으로 사용할 때 align key를 통한 TFT 디바이스를 보다 용이하게 제작할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 폴리이미드 필름의 100 내지 460°C 범위에서의 열팽창 변화를 나타낸 것이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [28] 본 발명은, 고온에서 열에 의한 수축현상이 발생하지 않는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.
- [29] 본 발명에 따르면, 100~350°C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450°C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B/A < 2$  을 만족하는 것인 폴리이미드 필름을 제공한다.
- [30] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 100~350°C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450°C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B-A < 1$  을 만족하는 것일 수 있다.
- [31] B/A가 2 이상이거나 B-A가 1 이상인 것은 고온 및 저온 열팽창계수의 차이가 크다는 것을 의미하며, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 고온 및 저온 열팽창계수가 모두 양수이면서 그 차이가 크지 않은 것을 하나의 특징으로 한다. 즉 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 고온 및 저온 열팽창계수의 차이가 크지 않다는 것은 공정 온도의 변화에도 안정적인 팽창 특성을 보이므로 공정

안정성이 우수하고 제품 불량을 줄일 수 있다.

- [32] 바람직한 실시예에 따르면, B/A 는 0.5 이상 또는 0.8 이상 또는 1 이상일 수 있고, 1.8 이하 또는 1.5 이하의 값을 가질 수 있다. 또한 B-A는 0.1 이상 또는 0.3 이상이고 0.9 이하 또는 0.8 이하일 수 있다.
- [33]
- [34] 상기 열팽창계수는 400°C 이상의 온도에서 제막한 두께 10um 필름에서 측정된 값을 기준으로 할 수 있다. 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 폴리이미드 전구체 용액을 최종 경화온도 450°C 이상에서 경화시켜 제막된 것일 수 있다.
- [35]
- [36] 일 양태에 따르면, 본 발명에 따른 필름은 4,4'-파라페닐렌디아민(pPDA) 1몰에 대해 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA)을 1몰 미만으로 반응시켜 제조되며, 프탈릭 안하이드라이드(PA)를 첨가하여 말단을 봉지시켜 제조될 수 있다.
- [37] 특히 본 발명에 따른 필름은 350°C 이상의 온도에서 열팽창계수(CTE)가 양수의 값을 갖는 것일 수 있다.
- [38] 일반적으로 폴리이미드를 제조하는 과정에서 폴리이미드 전구체 용액의 점도 및 분자량의 안정성을 중점으로 하므로 디아민을 과량으로 반응시켜 폴리이미드 필름의 물성을 개선하고자 하는 노력을 해왔으나, 단순히 디아민이 과량인 조성에서는 폴리이미드 필름의 열팽창계수가 고온에서 음수를 나타내는 등의 열안정성 문제가 발생할 수 있다.
- [39] 특히 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 용매를 사용하여 디아민 과량의 폴리이미드 기판을 제조하는 경우에는, 고온에서의 CTE가 음수(수축하는 거동)을 보이며, 450°C 이상의 온도로 경화시 아민 말단기로 인해서 투과도 저하될 수 있다. 또한, NMP를 사용하는 폴리이미드 필름에서는 TMA 측정 시, 350°C 이상의 온도에서 negative CTE가 발생할 수 있어, 이는 고온의 공정온도를 가하는 기판 device TFT 공정 중, 열처리 과정에서 기판에 잔류응력을 유발시킬 수 있으며, 무기막의 크랙, 필름의 들뜸과 같은 각종 불량의 원인이 될 수 있다.
- [40] 이에, 본 발명자들은 열안정성을 향상시키면서도 보다 개선된 기계적 특성을 갖는 폴리이미드를 제공하기 위해 연구하였다.
- [41] 본 발명의 일 양태에 따르면 디아민을 과량으로 첨가하되, 프탈릭 안하이드라이드 (PA, phthalic anhydride)로 주쇄를 말단 봉지(endcapping) 시키고 400°C, 바람직하게는 450°C 이상의 고온에서 최종 경화시킴으로써, 350°C 이상의 고온에서도 열 팽창계수가 양수인 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다. 즉, 고온에 의한 수축 현상이 일어나지 않도록 하였다.
- [42] 일 실시예에 따르면 상기 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA) 및 4,4'-파라페닐렌디아민(pPDA)을 0.98:1 내지 0.99:1, 바람직하게는 0.9875:1 내지 0.9890:1의 몰비로 중합시킬 수 있다.

- [43] 또한, s-BPDA와 pPDA 함께 프탈릭 안하이드라이드를 추가하여 반응시킴으로써, 내열성 및 투과도를 함께 향상시킬 수 있으며, 상기 프탈릭 안하이드라이드는 pPDA 1몰에 대해 0.02 내지 0.025 몰비, 바람직하게는 0.022 내지 0.025몰비로 첨가되어 중합시킬 수 있다.
- [44] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은, 350°C 이상의 온도에서 열팽창계수가 양의 값을 가지며, 보다 상세하게는 TMA를 이용한 CTE 측정방법에 있어서, 1차 승온 이후 냉각된 폴리이미드 필름을 100°C에서 460°C로 2차 승온시 측정된 CTE 값이 350°C 이상의 온도에서 양수를 나타내는 것일 수 있으며, 바람직하게는 0 이상 7 ppm/°C 이하의 값을 가질 수 있으며, 바람직하게는 0 이상 6 ppm/°C이하의 열팽창계수를 갖는 것일 수 있다.
- [45] 상기 말단 봉지제를 사용해 상기 디아민과 테트라카본산이무수물로부터 얻어지는 폴리이미드의 말단을 봉지하는 방법으로는, 테트라카본산이무수물과 디아민을 반응시킨 후에, 상기 말단 봉지제를 첨가하여 반응을 계속하는 방법, 디아민에 말단 봉지제를 가하여 반응시킨 후, 테트라카본산이무수물을 첨가하여, 반응을 더 계속하는 방법, 테트라카본산이무수물, 디아민 및 상기 말단 봉지제를 동시에 첨가하여 반응시켜 제조하는 방법 등이 있을 수 있다.
- [46] 상기한 반응으로부터 말단이 봉지된 폴리이미드 전구체를 중합할 수 있다.
- [47] 상기 폴리이미드 전구체 중합 반응은 용액 중합 등 통상의 폴리이미드 전구체 중합 방법에 따라 실시될 수 있다.
- [48] 상기 반응은 무수 조건에서 실시될 수 있으며, 상기 중합반응시 온도는 -75 내지 50°C, 바람직하게는 0 내지 40°C에서 실시될 수 있다. 디아민이 유기용매에 용해된 상태에서 산이무수물을 투입하는 방식으로 실시될 수 있으며, 이 중에서 디아민 및 산이무수물은 중합용매에서 대략 10 내지 30 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 중합 시간 및 반응 온도에 따라 분자량이 조절될 수 있다.
- [49] 또한 상기 중합반응에 사용될 수 있는 유기용매로는 구체적으로, 감마-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류(셀로솔브); 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 카르비톨, 디메틸아세트아미드(DMAc),

N,N-디에틸아세트아미드, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸포름아미드(DEF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈(NEP), N-비닐피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N,N-디메틸메톡시아세트아미드, 디메틸술폰, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포아미드, 테트라메틸우레아, N-메틸카프로락탐, 테트라히드로퓨란, m-디옥산, p-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)]에테르, 디메틸프로피온아마이드, 디에틸프로피온아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.

- [50] 바람직하게는, 디메틸술폰, 디에틸술폰 등의 술폰계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드 등의 포름아미드계 용매; N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등의 아세트아미드계 용매; N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등의 피롤리돈계 용매를 단독 또는 혼합물로서 이용할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 더 포함하여 사용될 수 있다.
- [51] 상기 제조된 폴리이미드 전구체를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법은, 상기 폴리이미드 전구체 및 유기용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 기판의 일면에 도포하고 이미드화 및 경화공정 이후, 기판으로부터 분리하는 단계를 포함한다.
- [52] 구체적으로, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 유기용매 중에 폴리이미드 전구체가 용해된 용액의 형태일 수 있으며, 이러한 형태를 갖는 경우, 예를 들어 폴리이미드 전구체를 유기용매 중에서 합성한 경우에는, 폴리이미드 전구체 조성물은 중합 후 얻어지는 폴리이미드 전구체 용액 그 자체 또는 동일 용액을 더 첨가한 것이어도 되고, 또는 상기 중합 후 얻어진 폴리이미드 전구체 용액을 다른 용매로 희석한 것이어도 된다.
- [53] 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 필름 형성 공정시의 도포성 등의 공정성을 고려하여 적절한 점도를 갖도록 하는 양으로 고형분을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 고형분은 폴리이미드 전구체 조성물 총 중량에 대해 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 또는, 상기 폴리이미드 전구체 조성물이 400 내지 50,000cP의 점도를 갖도록 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 폴리이미드 전구체 조성물의 점도가 400cP 미만일 수 있으며, 폴리이미드 전구체 조성물의 점도가 50,000cP를 초과할 경우 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 이용한 디스플레이 기판의 제조시 유동성이 저하되어 코팅시 고르게 도포가 되지 않는 등의 제조 공정상의 문제점을 야기할 수 있다.
- [54] 다음으로, 상기에서 제조한 폴리이미드 전구체 조성물을 기판의 일면에 도포하고 80°C 내지 500°C 온도에서 열 이미드화 및 경화한 후, 기판으로부터 분리함으로써 폴리이미드 필름이 제조될 수 있다.



- [55] 이때, 상기 기판으로는 유리, 금속기판 또는 플라스틱 기판 등이 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 이 중에서도 폴리이미드 전구체에 대한 이미드화 및 경화공정 중 열 및 화학적 안정성이 우수하고, 별도의 이형제 처리 없이도, 경화 후 형성된 폴리이미드계 필름에 대해 손상 없이 용이하게 분리될 수 있는 유리 기판이 바람직할 수 있다.
- [56] 또, 상기 도포 공정은 통상의 도포 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 스핀코팅법, 바코팅법, 롤코팅법, 에어-나이프법, 그라비아법, 리버스 롤법, 키스 롤법, 닥터 블레이드법, 스프레이법, 침지법 또는 솔질법 등이 이용될 수 있다. 이 중에서도 연속 공정이 가능하며, 폴리이미드의 이미드화율을 증가시킬 수 있는 캐스팅법에 의해 실시되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [57] 또, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 최종 제조되는 폴리이미드 필름이 디스플레이 기판용으로 적합한 두께를 갖도록 하는 두께 범위로 기판 위에 도포될 수 있다.
- [58] 구체적으로는 10 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 하는 양으로 도포될 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 조성물 도포 후, 경화 공정에 앞서 폴리이미드 전구체 조성물 내에 존재하는 용매를 제거하기 위한 건조공정이 선택적으로 더 실시될 수 있다.
- [59] 상기 건조공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로 140°C 이하, 혹은 80°C 내지 140°C의 온도에서 실시될 수 있다. 건조 공정의 실시 온도가 80°C 미만이면 건조 공정이 길어지고, 140°C를 초과할 경우 이미드화가 급격히 진행되어 균일한 두께의 폴리이미드 필름 형성이 어렵다.
- [60] 이어서, 상기 경화 공정은 80°C 내지 500°C 온도에서의 열처리에 의해 진행될 수 있다. 상기 경화 공정은 상기한 온도범위 내에서 다양한 온도에서의 다단계 가열처리로 진행될 수도 있다. 또, 상기 경화 공정시 경화 시간은 특별히 한정되지 않으며, 일 예로서 3 내지 60분 동안 실시될 수 있다.
- [61] 또, 상기 경화 공정 후에 폴리이미드 필름내 폴리이미드의 이미드화율을 높여 상술한 물성적 특징을 갖는 폴리이미드계 필름을 형성하기 위해 후속의 열처리 공정이 선택적으로 더 실시될 수도 있다.
- [62] 상기 후속의 열처리 공정은 200°C 이상, 혹은 200°C 내지 500°C에서 1분 내지 30분 동안 실시되는 것이 바람직하다. 또 상기 후속의 열처리 공정은 1회 실시될 수도 있고 또는 2회 이상 다단계로 실시될 수도 있다. 구체적으로는 200 내지 220°C에서의 제1열처리, 300°C 내지 380°C에서의 제2열처리 및 400°C 내지 500°C에서의 제3열처리를 포함하는 3단계로 실시될 수 있으며, 바람직하게는 최종 경화온도가 450°C 이상인 조건에서 30분 이상 경화시켜 제조될 수 있다.
- [63] 이후, 기판 위에 형성된 폴리이미드 필름을 통상의 방법에 따라 기판으로부터 박리함으로써 폴리이미드 필름이 제조될 수 있다.
- [64] 본 발명에 따른 폴리이미드는 약 360°C 이상의 유리전이온도를 갖는 것일 수 있다. 이와 같이 우수한 내열성을 갖기 때문에 상기 폴리이미드를 포함하는 필름은 소자 제조 공정 중에 부가되는 고온의 열에 대해서도 우수한 내열성 및

기계적 특성을 유지할 수 있다.

- [65] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 1%의 질량감소를 나타내는 열분해온도 (Td 1%)가 550°C 이상일 수 있다.
- [66] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 기계적 물성이 매우 우수하며, 예를 들면, 연신율(Elongation)은 20% 이상, 바람직하게는 25% 이상일 수 있으며, 인장강도는 500 MPa 이상, 바람직하게는 520 MPa 이상, 보다 바람직하게는 530 MPa 이상일 수 있고, 인장 모듈러스(Tensile Modulus)은 10 GPa 이상일 수 있다.
- [67] 본 발명은 프탈릭 안하이드라이드(phthalic anhydride)를 포함하는 말단 봉지체로 말단이 봉지된 폴리이미드 필름을 제공함으로써, 고온에서도 양수의 CTE값을 나타내어 고온공정상에서 negative CTE(수축발생)에 의해 발생될 수 있는 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 투과도 특성을 갖는 폴리이미드 필름, 바람직하게는 70% 이상의 투과도를 갖는 폴리이미드 필름을 제공할 수 있으며, 상기한 폴리이미드 기판 상에 소자를 제작할 경우 align key를 통한 TFT 디바이스의 제작이 보다 용이해 질 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 폴리이미드는 소자용 기판, 디스플레이용 커버기판, 광학 필름(optical film), IC(integrated circuit) 패키지, 점착 필름(adhesive film), 다층 FPC(flexible printed circuit), 테이프, 터치패널, 광디스크용 보호필름 등과 같은 다양한 분야에 사용될 수 있다.
- [69] 본 발명은 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치를 제공한다. 예를 들면, 상기 디스플레이 장치는 액정 표시 장치(liquid crystal display device, LCD), 유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED) 등을 들 수 있으며, 특히 고온 공정을 필요로 하는 LTPS(low temperature polycrystalline silicon)공정을 사용하는 OLED 디바이스에 적합할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [70] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상위한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[71]

[72] <실시예 1> BPDA-pPDA/ PA(98.9:100:2.2) 폴리이미드 중합

- [73] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 100g를 채운 후, 반응기 온도를 25°C로 유지한 상태에서 파라 페닐렌디아민(p-PDA) 6.192g(57.259mmol)을 용해시켰다. 상기 p-PDA 용액에 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물(s-BPDA) 16.661g(56.629mmol)과 NMP 56.96g을 동일한 온도에서 첨가하여 일정 시간 용해하며 교반한 후 폴리아믹산을 중합하였다. 이후 상기 폴리아믹산 용액에 프탈릭

- 안하이드라이드(PA) 0.187g(1.260mmol)을 투입하여 일정 시간 교반 하여 폴리이미드 전구체를 제조하였다.
- [74] 상기 반응으로부터 제조된 폴리이미드 전구체 용액의 고형분 농도를 12.8중량%가 되도록 상기 유기용매를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.
- [75] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 스펀코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 6°C/min의 속도로 가열하였으며, 120°C에서 10분, 460°C에서 55분을 유지하여 경화 공정을 진행하였다. 경화 공정 완료 후에, 유리 기판을 물에 담궈 유리 기판 위에 형성된 필름을 떼어내어 오븐에서 100°C로 건조하여, 두께가 10 $\mu$ m인 폴리이미드의 필름을 제조하였다.
- [76]
- [77] <비교예 1> BPDA-pPDA(98.9:100) 폴리이미드 중합
- [78] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 100g를 채운 후, 반응기 온도를 25°C로 유지한 상태에서 파라 페닐렌디아민(p-PDA) 6.243g(57.726mmol)을 용해시켰다. 상기 p-PDA 용액에 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물(s-BPDA) 16.797g(57.091mmol)과 NMP 56.96g을 동일한 온도에서 첨가하여 일정시간 용해 하며 교반한 후 폴리이미드 전구체를 제조하였다.
- [79] 상기 반응으로부터 제조된 폴리이미드 전구체를 고형분 농도를 12.8중량%가 되도록 상기 유기용매를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.
- [80] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 스펀코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 6°C/min의 속도로 가열하였으며, 120°C에서 10분, 460°C에서 55분을 유지하여 경화 공정을 진행하였다. 경화 공정 완료 후에, 유리 기판을 물에 담궈 유리 기판 위에 형성된 필름을 떼어내어 오븐에서 100°C로 건조하여, 두께가 10 $\mu$ m인 폴리이미드의 필름을 제조하였다.
- [81]
- [82] <비교예 2> BPDA-PMDA-pPDA(88.9:10:100) 폴리이미드 중합
- [83] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 100g를 채운 후, 반응기 온도를 25°C로 유지한 상태에서 파라 페닐렌디아민(p-PDA) 6.364g(58.849mmol)을 용해시켰다. 상기 p-PDA 용액에 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물(s-BPDA) 15.393g(52.316mmol), 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 1.289g(5.885mmol)과 NMP 56.96g을 동일한 온도에서 첨가하여 일정시간 용해 하며 교반한 후 폴리이미드 전구체를 제조하였다.
- [84] 상기 반응으로부터 제조된 폴리이미드 전구체를 고형분 농도 12.8중량%가 되도록 상기 유기용매를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.
- [85] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 스펀코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 6°C/min의 속도로 가열하였으며,

120°C에서 10분, 460°C에서 55분을 유지하여 경화 공정을 진행하였다. 경화 공정 완료 후에, 유리 기판을 물에 담궈 유리 기판 위에 형성된 필름을 떼어내어 오븐에서 100°C로 건조하여, 두께가 10 $\mu$ m인 폴리이미드의 필름을 제조하였다.

[86]

[87] &lt;비교예 3&gt; BPDA-PMDA-pPDA/PA(88.9:10:100:2.2) 폴리이미드 중합

[88] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 유기용매 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 100g를 채운 후, 반응기 온도를 25°C로 유지한 상태에서 파라 페닐렌디아민(p-PDA) 6.311g(58.363mmol)을 용해시켰다. 상기 p-PDA 용액에 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물(s-BPDA) 15.265g(51.885mmol), 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 1.273g(5.836mmol)과 NMP 56.96g을 동일한 온도에서 첨가하여 일정 시간 용해하며 교반한 후 폴리이미드 전구체를 제조하였다. 이후 상기 폴리이미드 용액에 프탈릭 안하이드라이드(PA) 0.190g(1.284mmol)을 투입하여 일정 시간 교반하여 폴리이미드 전구체를 제조하였다.

[89] 상기 반응으로부터 제조된 폴리이미드 전구체를 고형분 농도를 12.8중량%가 되도록 상기 유기용매를 첨가하여 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.

[90] 상기 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 스펀코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 6°C/min의 속도로 가열하였으며, 120°C에서 10분, 460°C에서 55분을 유지하여 경화 공정을 진행하였다. 경화 공정 완료 후에, 유리 기판을 물에 담궈 유리 기판 위에 형성된 필름을 떼어내어 오븐에서 100°C로 건조하여, 두께가 10 $\mu$ m인 폴리이미드의 필름을 제조하였다.

[91]

[92] &lt;실험예 1&gt;

[93] 상기 제조된 각각의 폴리이미드 필름에 대하여 하기와 같은 방법으로 CTE, 열분해온도, 기계적 물성 및 투과도 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

[94]

[95] &lt;열팽창계수 측정&gt;

[96] 상기 실시예 및 비교예 에서 제조된 각각의 폴리이미드 필름에 대하여 필름을 5 x 16 mm 크기로 준비한 뒤 악세서리를 이용하여 TA사의 Q400 장비에 시료를 로딩한다. 실제 측정되는 필름의 길이는 16mm로 동일하게 하였다. 필름을 당기는 힘을 0.02N으로 설정하고 상온에서 450°C 온도 범위에서 5°C/min의 승온 속도로 1차 승온 공정을 진행한 후, 50°C로 5°C/min의 냉각 속도로 냉각(cooling)시켰다. 이후, 상기 냉각된 각각의 샘플을 50°C에서 450°C까지 5°C/min의 승온 속도로 가열(heating)시키면서 샘플의 열팽창 변화를 TMA로 측정하였다. 100~350°C 구간 및 350~450°C 구간, 그리고 100~450°C 구간에서 측정된 열팽창계수를 표 1에 나타내었고, 실시예 1 및 비교예 1의 필름에 대해 치수변화 양상을 도 1에 나타내었다.

[97]

[98] <열 분해온도 측정>

[99] TA instruments사의 Discovery TGA를 이용하여 질소 분위기에서 중합체의 중량 감소율 1%일 때의 온도를 측정하였다.

[100]

[101] <기계적 물성 측정>

[102] ASTM D 412 규정에 따라 덩벨 형태의 시험편 3 내지 4종을 제작한 후에, Instron사의 3342B 모델 장비를 이용하여 grip간 간격을 30mm, 10 mm/min 속도로 각 수지 필름의 연신율(%), 인장강도(MPa) 및 인장 모듈러스(GPa)를 측정하였다.

[103]

[104] <투과도>

[105] 투과도는 JIS K 7105에 의거하여 투과율계(모델명 8453 UV-visible Spectrophotometer, Agilent Technologies 제조)로 380~780nm 파장에 대한 투과율의 평균을 측정하였다.

[106] [표1]

		단위	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
필름 두께		$\mu\text{m}$	10	10	10	10
열적 특성	CTE 100~350°C (A)	ppm/°C	2.1	1.8	7.3	2.8
	CTE 350~450°C (B)	ppm/°C	2.8	-3.1	-15.7	-9.8
	A/B		0.75	-0.58	-0.46	-0.28
	B/A		1.33	-1.72	-2.15	-3.5
	B-A	ppm/°C	0.7	-4.9	-23	-12.6
	Td <sub>1%</sub>	°C	571	571	559	559
기계적 특성	연신율	%	28	28	37	40
	인장강도	MPa	530	520	402	420
	인장 모듈러스	GPa	10.4	10.1	9.2	9.4
투과도	T <sub>avar.</sub> @ 380~780nm	%	70	61	55	60

[107] 표 1 및 도 1의 결과에 나타나듯이, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 고온 열팽창계수(B)와 저온열팽창계수가(A)가  $0 < B/A < 2$  와  $0 < B-A < 1$ 의 조건을 모두 만족하고, 기계적 물성 및 투과성은 유지하면서, 350°C 이상에서 CTE가 양수로 나타나는 것을 알 수 있다.

[108] 반면, 비교예의 필름들은 모두 음수로 나타났는데, 특히 프탈산 무수물(PA) 첨가없이 디아민을 과량으로 배합하여 제조된 폴리이미드 필름인 비교예 1은 350°C 이상의 온도에서 CTE가 음수로 나타났으며, BPDA-PMDA-pPDA 골격을 갖는 비교예 2 및 3의 경우, PMDA를 추가로 포함함으로써, 내열성이 저하되어 350°C 이상의 온도에서 CTE가 음수로 나타나는 것을 확인하였다. 특히, 비교예

3은 PA로 봉지되어 있음에도 불구하고 PMDA가 추가됨에 따라 내열성이 저하되어 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 2 및 3은 투과도 역시 본 발명의 폴리이미드 필름에 비해 현저히 감소되는 것으로 나타났다.

[109] 이상으로부터, 본 발명은 디아민 과량의 폴리이미드 필름으로부터 유도되는 우수한 기계적 물성은 그대로 유지하면서 고온에서의 CTE 수축 특성이 억제되어 내열성이 현저히 개선된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 투과도 또한 향상시킬 수 있어, 고온공정에서도 보다 투명하고 견고한 폴리이미드 필름을 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[110]

[111] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

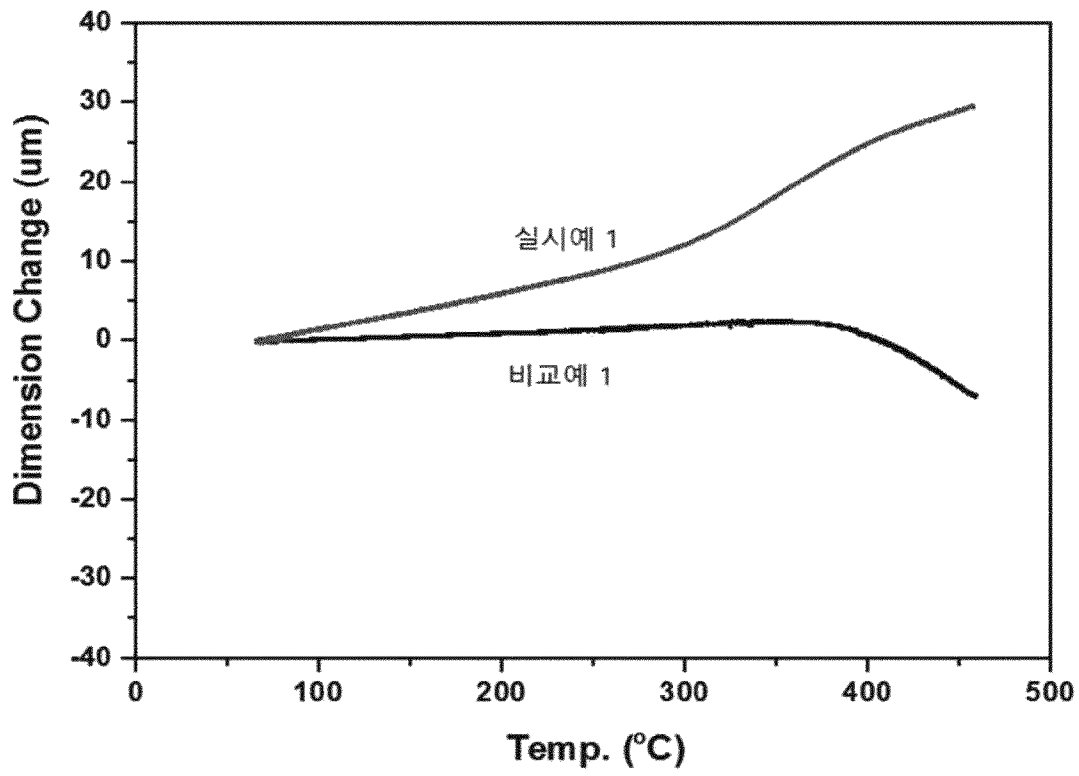
## 청구범위

- [청구항 1] 100~350°C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450°C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B/A < 2$  을 만족하는 것인 폴리이미드 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
100~350°C 구간의 열팽창 계수(A)와 350~450°C 구간의 열팽창 계수(B)가  $0 < B-A < 1$  을 만족하는 것인 폴리이미드 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 폴리이미드 필름은 폴리이미드 전구체 용액을 최종 경화온도 450°C 이상에서 경화시켜 제작된 것인 폴리이미드 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 폴리이미드 필름은 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA) 1몰에 대해 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA) 1몰 미만의 몰비로 중합되고, 프탈릭 안하이드라이드(PA)를 첨가하여 말단이 봉지된 폴리이미드로 제조되며, 350°C 이상의 온도에서 열팽창계수(CTE)가 양(+)의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,  
상기 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA) 및 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA)의 몰비가 0.98:1 내지 0.99:1 인 것인 폴리이미드 필름.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 필름의 투과도가 70% 이상인 폴리이미드 필름.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,  
상기 프탈릭 안하이드라이드(PA)를 포함하는 말단 봉지제가 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA) 1몰에 대해 0.02 내지 0.025 몰비로 중합되는 것인 폴리이미드 필름.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
1차 승온 후 냉각된 폴리이미드 필름을 50°C에서 450°C로 2차 승온시 측정된 열팽창계수(CTE)는 0 이상 7°C/ppm 이하의 값을 갖는 것인 폴리이미드 필름.
- [청구항 9] 중합용매에 4,4'-과라페닐렌디아민(pPDA) 1몰에 대해 3,3',4,4'-비페닐카르복실산 이무수물 (s-BPDA)을 1몰 미만으로 포함하는 중합성분 및 말단봉지제로서 프탈릭 안하이드라이드(PA)를 첨가하여 폴리이미드 전구체를 제조하는 단계;  
상기 폴리이미드 전구체 및 유기용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 용액을 제조하는 단계;  
상기 폴리이미드 전구체 용액을 기판상에 도포하는 단계; 및  
상기 도포된 폴리이미드 전구체 용액을 건조 및 가열하는 단계를

- 포함하는 제1항의 폴리이미드 필름의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,  
상기 폴리이미드 전구체 용액의 건조 및 가열을 통한 경화공정에 있어서,  
최종 경화온도가 450°C 이상인 폴리이미드 필름의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 폴리이미드 필름을 기판으로  
포함하는 플렉서블 디스플레이 소자.



[도1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/009818

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08J 5/18(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08G 73/10(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)

C08J 5/18; B32B 27/00; C08G 69/26; C08G 69/28; C08G 73/10; C08K 5/06; C08L 79/08; G06F 3/041; H01L 31/0749; 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: IPC as above  
 Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: biphenylcarboxylic acid dianhydride, paraphenylenediamine, phthalic anhydride, polyimide, coefficient of thermal expansion

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5115090 A (SACHDEV, K. G. et al.) 19 May 1992 See column 1, lines 17-30; column 6, lines 35-60; column 11, lines 28-32; table 2; and claims 1, 7.	1,2,4-8,11
Y		3,9,10
Y	KR 10-2012-0096005 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 29 August 2012 See paragraphs [0222]-[0228]; and claim 1.	3,9,10
A	KR 10-2014-0004655 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 January 2014 See paragraphs [0001], [0113]; tables 1, 3; and claim 1.	1-11
A	JP 5428180 B2 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 26 February 2014 See paragraphs [0122], [0143]-[0145]; and claim 1.	1-11
A	KR 10-2017-0069190 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 20 June 2017 See paragraphs [0044], [0045]; and claim 1.	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	


Date of the actual completion of the international search

06 DECEMBER 2018 (06.12.2018)

Date of mailing of the international search report

07 DECEMBER 2018 (07.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
 Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/009818**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 5115090 A	19/05/1992	EP 0455571 A2	06/11/1991
		JP 04-224824 A	14/08/1992
KR 10-2012-0096005 A	29/08/2012	CN 102712768 A	03/10/2012
		CN 102712768 B	19/08/2015
		EP 2502955 A1	26/09/2012
		JP 5652403 B2	14/01/2015
		TW 201132676 A	01/10/2011
		TW 1501997 B	01/10/2015
		US 2012-0241005 A1	27/09/2012
		US 2017-0040475 A1	09/02/2017
		WO 2011-062271 A1	26/05/2011
		KR 10-2014-0004655 A	13/01/2014
CN 103261278 B	19/11/2014		
JP 5772601 B2	02/09/2015		
KR 10-1862894 B1	30/05/2018		
SG 191873 A1	30/08/2013		
TW 201237063 A	16/09/2012		
TW 1542608 B	21/07/2016		
US 2013-0289202 A1	31/10/2013		
WO 2012-093586 A1	12/07/2012		
JP 5428180 B2	26/02/2014		
		JP 2009-242542 A	22/10/2009
		JP 2009-242549 A	22/10/2009
		JP 2009-244479 A	22/10/2009
		JP 2009-263646 A	12/11/2009
		JP 2009-265637 A	12/11/2009
		JP 2010-083920 A	15/04/2010
		JP 2010-085430 A	15/04/2010
		JP 5168058 B2	21/03/2013
		JP 5251211 B2	31/07/2013
		JP 5321188 B2	23/10/2013
		JP 5396794 B2	22/01/2014
		JP 5428179 B2	26/02/2014
		JP 5428181 B2	26/02/2014
		JP 5428442 B2	26/02/2014
		US 2009-0263745 A1	22/10/2009
		US 2011-0281218 A1	17/11/2011
		US 8071273 B2	06/12/2011
		US 8859186 B2	14/10/2014
		KR 10-2017-0069190 A	20/06/2017
CN 104115238 B	22/08/2017		
EP 2800104 A1	05/11/2014		
JP 2015-508345 A	19/03/2015		
JP 5964452 B2	03/08/2016		
KR 10-1688173 B1	21/12/2016		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/009818**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-1700094 B1	26/01/2017
		KR 10-1754572 B1	06/07/2017
		KR 10-1754573 B1	06/07/2017
		US 2014-0338959 A1	20/11/2014
		US 9706649 B2	11/07/2017
		WO 2013-100557 A1	04/07/2013

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08J 5/18(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, G02F 1/1333(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/18; B32B 27/00; C08G 69/26; C08G 69/28; C08G 73/10; C08K 5/06; C08L 79/08; G06F 3/041; H01L 31/0749; G02F 1/1333 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 비페닐카르복실산 이무수물, 파라페닐렌디아민, 프탈릭 안하이드라이드, 폴리이미드, 열팽창 계수		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 5115090 A (SACHDEV, K. G. 등) 1992.05.19 컬럼 1, 라인 17-30; 컬럼 6, 라인 35-60; 컬럼 11, 라인 28-32; 표 2; 및 청구항 1, 7 참조.	1,2,4-8,11
Y		3,9,10
Y	KR 10-2012-0096005 A (우베 고산 가부시기가이샤) 2012.08.29 단락 [0222]-[0228]; 및 청구항 1 참조.	3,9,10
A	KR 10-2014-0004655 A (도레이 카부시기가이샤) 2014.01.13 단락 [0001], [0113]; 표 1, 3; 및 청구항 1 참조.	1-11
A	JP 5428180 B2 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2014.02.26 단락 [0122], [0143]-[0145]; 및 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2017-0069190 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2017.06.20 단락 [0044], [0045]; 및 청구항 1 참조.	1-11
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 12월 06일 (06.12.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 12월 07일 (07.12.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 5115090 A	1992/05/19	EP 0455571 A2 JP 04-224824 A	1991/11/06 1992/08/14
KR 10-2012-0096005 A	2012/08/29	CN 102712768 A CN 102712768 B EP 2502955 A1 JP 5652403 B2 TW 201132676 A TW I501997 B US 2012-0241005 A1 US 2017-0040475 A1 WO 2011-062271 A1	2012/10/03 2015/08/19 2012/09/26 2015/01/14 2011/10/01 2015/10/01 2012/09/27 2017/02/09 2011/05/26
KR 10-2014-0004655 A	2014/01/13	CN 103261278 A CN 103261278 B JP 5772601 B2 KR 10-1862894 B1 SG 191873 A1 TW 201237063 A TW I542608 B US 2013-0289202 A1 WO 2012-093586 A1	2013/08/21 2014/11/19 2015/09/02 2018/05/30 2013/08/30 2012/09/16 2016/07/21 2013/10/31 2012/07/12
JP 5428180 B2	2014/02/26	JP 2009-242539 A JP 2009-242542 A JP 2009-242549 A JP 2009-244479 A JP 2009-263646 A JP 2009-265637 A JP 2010-083920 A JP 2010-085430 A JP 5168058 B2 JP 5251211 B2 JP 5321188 B2 JP 5396794 B2 JP 5428179 B2 JP 5428181 B2 JP 5428442 B2 US 2009-0263745 A1 US 2011-0281218 A1 US 8071273 B2 US 8859186 B2	2009/10/22 2009/10/22 2009/10/22 2009/10/22 2009/11/12 2009/11/12 2010/04/15 2010/04/15 2013/03/21 2013/07/31 2013/10/23 2014/01/22 2014/02/26 2014/02/26 2014/02/26 2009/10/22 2011/11/17 2011/12/06 2014/10/14
KR 10-2017-0069190 A	2017/06/20	CN 104115238 A CN 104115238 B EP 2800104 A1 JP 2015-508345 A JP 5964452 B2 KR 10-1688173 B1	2014/10/22 2017/08/22 2014/11/05 2015/03/19 2016/08/03 2016/12/21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-1700094 B1	2017/01/26
		KR 10-1754572 B1	2017/07/06
		KR 10-1754573 B1	2017/07/06
		US 2014-0338959 A1	2014/11/20
		US 9706649 B2	2017/07/11
		WO 2013-100557 A1	2013/07/04