

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 9일 (09.05.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/088441 A1

- (51) 국제특허분류: 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).
- C08J 5/18* (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/010603 공개:
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 11일 (11.09.2018) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0145815 2017년 11월 3일 (03.11.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이진호 (LEE, Jinho); 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, 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 국내 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), 유럽 (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,

(54) Title: POLYIMIDE FILM FOR DISPLAY SUBSTRATE

(54) 발명의 명칭: 디스플레이 기판용 폴리이미드 필름

$$\frac{Ea}{RT} + \ln \left\{ \frac{Ea}{\beta R} P(X_f) \right\} = \ln t_f$$

(57) Abstract: The present invention provides a polyimide film comprising a polyimide, of which the $\ln t_f$ value calculated from equation 1 is -3 or greater when the weight reduction rate measured by the thermogravimetric method (TGA) is 5%. The film according to the present invention can exhibit excellent thermal stability even in high-temperature conditions, and thus maintain excellent heat resistance and mechanical characteristics against high-temperature heat added during the display device manufacturing process. [Equation 1] In equation 1, E_a , R , T , β , $P(X_f)$, and t_f are the same as those defined in the detailed description.

(57) 요약서: 본 발명은 열중량 감소법(TGA)에 의해 측정된 무게감소율이 5%일 때, 수학적 식 1로부터 계산된 $\ln t_f$ 값이 -3 이상인 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드 필름을 제공한다. 본 발명에 따른 필름은, 고온의 조건에서도 우수한 열안정성을 나타낼 수 있어, 디스플레이 소자 제조 공정 중에 부가되는 고온의 열에 대해서도 우수한 내열성 및 기계적 특성을 유지할 수 있다. [수학적 식 1] 상기 수학적 식 1에 있어서, E_a , R , T , β , $P(X_f)$, t_f 는 상세한 설명에 정의된 것과 동일하다.

WO 2019/088441 A1

명세서

발명의 명칭: 디스플레이 기관용 폴리이미드 필름

기술분야

- [1] 본 출원은 2017.11.03. 출원된 한국특허출원 10-2017-0145815호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 열안정성이 우수한 플렉서블 디스플레이 기관용 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시 되고 있는데, 현재 사용되고 있는 유리 기관의 경우 무겁고 잘 깨지며 연속공정이 어렵다는 한계가 있기 때문에 유리 기관을 대체하여 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 갖는 플라스틱 기관을 핸드폰, 노트북, PDA (personal digital assistant) 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 특히, 폴리이미드(PI) 수지는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있어, 최근에 전자 제품의 경량 및 정밀화 현상으로 LCD, PDP 등 반도체 재료에 집적화 소재로 많이 적용되고 있으며, PI를 가볍고 유연한 성질을 지니는 플렉시블 디스플레이 기관(flexible plastic display board)에 사용하려는 많은 연구가 진행되고 있다.
- [5] 상기 폴리이미드 수지를 필름화하여 제조한 것이 폴리이미드(PI) 필름이며, 일반적으로 폴리이미드 수지는 다이안하이드라이드와 디아민 또는 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체 용액을 제조한 후, 이를 실리콘 웨이퍼나 유리 등에 코팅하고 열처리에 의해 경화시키는 방법으로 제조된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 고온조건에서의 한계 수명이 높아 열안정성이 향상된 폴리이미드 필름을 제공하고자 하는 것이다.
- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 폴리이미드 필름으로부터 제조된 플렉서블 디스플레이용 기관을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

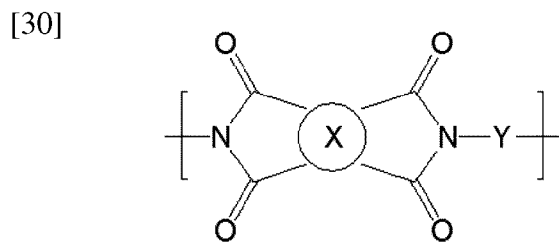
- [8] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 열중량 감소법(TGA)에 의한 무게감소율이 5% 일 때 하기 수학적 1로부터 계산된 $\ln t_r$ 값이 -3 이상인 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드 필름을 제공한다.
- [9] [수학적 1]
- [10]

$$\frac{Ea}{RT} + \ln \left\{ \frac{Ea}{\beta R} P(X_f) \right\} = \ln t_f$$

- [11] 상기 수학적 식 1에 있어서,
 [12] Ea: 무게감소율%에 따른 열분해 활성화 에너지(KJ/mol)
 [13] R: 기체상수(8.314 J/mol·K)
 [14] T: 사용온도(773.15K)
 [15] β: 가열속도(600°C/hr)
 [16] P(X_f): 무게감소율(%)이 발생하는 분해온도(Td)에서의 활성화 에너지와 관련된 함수(X_f=Ea/RTc)
 [17] t_f: 한계 수명(hr).
 [18] 일 실시예에 따르면, 상기 열분해 활성화 에너지(Ea)는 하기 수학적 식 2로부터 계산되는 값이며, 무게 감소율이 5% 일 때 하기 수학적 식 2로부터 계산된 활성화 에너지의 계산 값이 200 KJ/mol 이상일 수 있다.
 [19] [수학적 식 2]

$$Ea = - \left\{ \frac{R d \log \beta}{b d \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}$$

- [21] 상기 수학적 식 2에 있어서,
 [22] b: 상수(0.457)
 [23] R: 기체상수(8.314 J/mol·K)
 [24] T: 사용온도(773.15K)
 [25] β: 가열속도(600°C/hr).
 [26] 일 실시예에 따르면, 열중량 감소법(TGA)로 측정된 폴리이미드의 열분해온도(Td5%)가 550°C 이상일 수 있다.
 [27] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드는 폴리이미드 전구체를 450°C 이상의 온도로 열처리하여 이미드화 한 것일 수 있다.
 [28] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드는 하기 화학식 1의 반복구조를 포함하는 것일 수 있다.
 [29] [화학식 1]



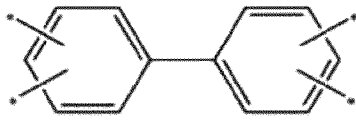
- [31] 상기 화학식 1에 있어서,

- [32] X는 방향족 고리 또는 지환족 고리를 포함하는 4가 유기기이고,
 [33] Y는 방향족 고리 또는 지환족 고리를 포함하는 2가 유기기이다.
 [34] 일 실시예에 따르면, 상기 X가 하기 2a 내지 2k로 이루어진 군에서 선택되는 4가 유기기인 것일 수 있다.

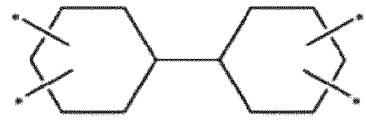
[35]



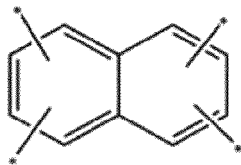
(2a)



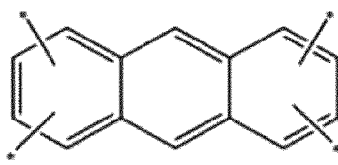
(2b)



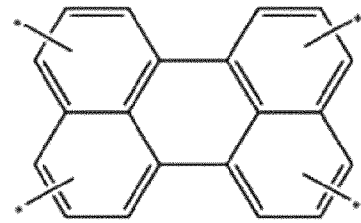
(2c)



(2d)



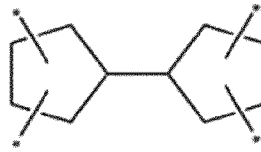
(2e)



(2f)



(2g)



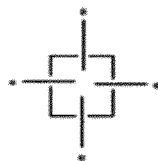
(2h)



(2i)



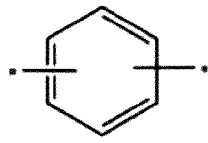
(2j)



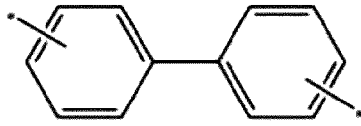
(2k)

- [36] 일 실시예에 따르면, 상기 Y가 하기 3a 내지 3k로 이루어진 군에서 선택되는 2가 유기기인 것일 수 있다.

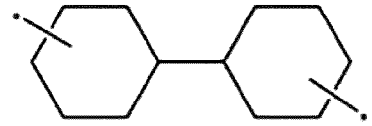
[37]



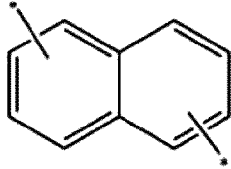
(3a)



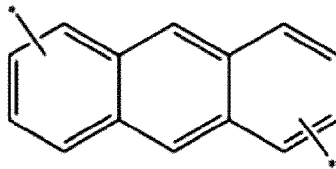
(3b)



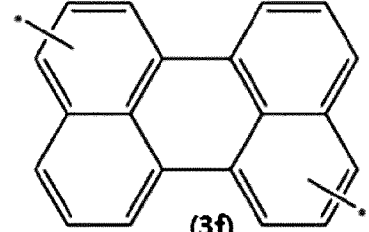
(3c)



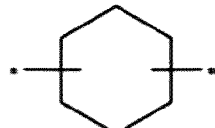
(3d)



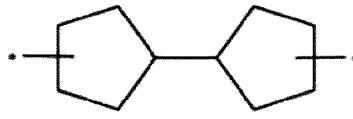
(3e)



(3f)



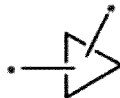
(3g)



(3h)



(3i)



(3j)



(3k)

[38] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 폴리이미드 필름을 사용하여 제조된 디스플레이용 기판을 제공한다.

[39] 본 발명은 또한, 하기 수학적 1을 이용하는 폴리이미드 필름의 한계수명(t_f)의 예측방법을 제공한다.

[40] [수학적 1]

[41]

$$\frac{Ea}{RT} + \ln \left\{ \frac{Ea}{\beta R} P(X_f) \right\} = \ln t_f$$

[42] 상기 수학적 1에 있어서,

[43] Ea: 무게감소율%에 따른 활성화에너지(KJ/mol)

[44] R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

[45] T: 사용온도(773.15K)

[46] β : 가열속도(600°C/hr)

[47] $P(X_f)$: 무게감소율(%)이 발생하는 분해온도(Td)에서의 활성화 에너지와

관련된 함수($X_f = Ea/RTc$)

[48] t_f : 한계 수명(hr).

[49] 일 실시예에 따르면, 상기 활성화 에너지(Ea)가 하기 수학적 2로부터 계산되는 것일 수 있다.

[50] [수학적 2]

$$[51] \quad Ea = - \left\{ \frac{R d \log \beta}{b \, d\left(\frac{1}{T}\right)} \right\}$$

[52] 상기 수학적 2에 있어서,

[53] b : 상수(0.457)

[54] R : 기체상수(8.314 J/mol·K)

[55] T : 사용온도(773.15K)

[56] β : 가열속도(600°C/hr).

발명의 효과

[57] 본 발명은 열중량 감소법(TGA)에 의한 중량 감소율이 5%이고, 773.15K의 사용온도 조건에서, 수학적 1로부터 계산된 폴리이미드 필름의 $\ln t_f$ 값이 -3 이상인 폴리이미드 필름을 제공함으로써, 고온의 조건에서도 우수한 열안정성을 나타낼 수 있어, 디스플레이 소자 제조 공정 중에 부가되는 고온의 열에 대해서도 우수한 내열성 및 기계적 특성을 유지할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[58] 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.

[59] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 유기기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, '치환된'이란 화합물 또는 유기기에 포함된 적어도 하나의 수소가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠화알킬기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 카르복실산기, 알데히드기, 에폭시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 술폰산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 대체된 것을 의미한다.

[60] 현재 디스플레이 업계에서는 유리기판의 무게 및 두께를 줄이기 위해 플라스틱기판을 이용한 디스플레이를 제작하고 있다. 특히 플라스틱 기판에 OLED 소자를 접목시킨 디스플레이는 휘거나 접을 수 있는 장점이 있어

지속적으로 개발이 되고 있다.

[61] 유리기판을 플라스틱 기판으로 대체 함에 있어서 패널 제조 공정 및 고온 환경에서의 패널 구동 신뢰성을 확보하는 것은 매우 중요한 항목이다. 플라스틱 기판은 TFT(thin film transistor) 소자를 만드는 공정 중에 500°C 이상의 고온공정을 비롯한 많은 열공정, 패널 구동의 고온 신뢰성 평가 테스트 등 많은 열적 스트레스를 받기 때문에 플라스틱 기판의 내열 수명은 매우 중요하다.

[62] 본 발명은 이와 같은 종래의 문제를 해결하기 위해,

[63] 열중량 감소법(TGA)에 의한 무게감소율이 5% 일 때, 하기 수학식 1로부터 계산된 $\ln t_f$ 값이 -3 이상인 폴리이미드로 제조된 폴리이미드 필름을 제공한다.

[64] [수학식 1]

$$[65] \quad \frac{Ea}{RT} + \ln \left\{ \frac{Ea}{\beta R} P(X_f) \right\} = \ln t_f$$

[66] 상기 수학식 1에 있어서,

[67] Ea: 무게 감소율(%)에 따른 열분해 활성화 에너지(KJ/mol)

[68] R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

[69] T: 사용온도(773.15K)

[70] β : 가열속도(600°C/hr)

[71] $P(X_f)$: 무게감소율(%)이 발생되는 분해온도(Td)에서의 활성화 에너지와 관련된 함수($X_f = Ea/RTc$)

[72] t_f : 한계 수명(hr).

[73] 상기 수학식 1의 $P(X_f)$ 에 있어서, $X_f = Ea/RTc$ 이고, 함수관계 P는 문헌(Derek J. Toop, Theory of Life Testing and Use of Thermogravimetric Analysis to Predict the Thermal Life of Wire Enamens, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRICAL INSULATION, VOL. EI-6, No.1, March 1971)을 참조하여 구할 수 있다.

[74]

[75] 상기 한계 수명(t_f)은 폴리이미드 필름이 주어진 온도에서 성능 저하 없이 사용될 수 있는 시간을 의미하며, 한계 수명이 일정시간 이하인 경우 고온 공정을 진행할 수 없게 되고, 신뢰성 평가시 제품의 열화에 의해 소자 구동에 영향을 주게 된다.

[76] 상기 수학식 1에서 사용온도는 한계 수명 측정시 적용되는 온도를 의미하는 것이며, 디스플레이용 기판용에 보다 적합한 폴리이미드를 제공하기 위해 상기 사용온도는 500°C(773.15K) 이상이므로 773.15K에서 측정하는 것이 적합하다.

[77] 상기 수학식 1을 이용하여 계산된 $\ln t_f$ 값이 -3 이상이라는 것은 폴리이미드 필름의 한계 수명(t_f)값이 0.05 hr 이상임을 의미한다. 한계 수명이 0.05 hr 미만인 경우에는 폴리이미드 필름 위에 무기막 층을 형성하여 추가 고온 공정을 거칠 때 발생하는 아웃가스(out-gas)가 무기막 층을 빠져 나가지 못하고, 이로 인해

필름의 부분 박리가 일어나 필름 균일도가 저하되고, 후속 공정을 실시할 수 없다. 즉, 본 발명은 고온에서의 수명 특성이 우수한 폴리이미드 필름을 제공함으로써, 열적 안정성이 향상된 디스플레이 기판을 제공할 수 있다.

[78] 상기 수학식 1에 있어서, 상기 활성화 에너지(Ea)값은 열중량 감소법(TGA)으로부터 측정된 폴리이미드 필름의 무게감소율이 5%일 때 측정값이다.

[79] 상기 열중량 감소법(TGA)을 이용하여 측정된 활성화 에너지(Ea)는 하기 수학식 2로부터 계산되는 값일 수 있으며, 무게 감소율이 5%일 때 하기 수학식 2로부터 계산된 활성화 에너지의 계산 값이 200 KJ/mol 이상일 수 있으며, 바람직하게는 250 KJ/mol 이상일 수 있다.

[80] [수학식 2]

$$[81] \quad E_a = - \left\{ \frac{R d \log \beta}{b \frac{d(1/T)}{dT}} \right\}$$

[82] 상기 수학식 2에 있어서,

[83] b: 상수(0.457)

[84] R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

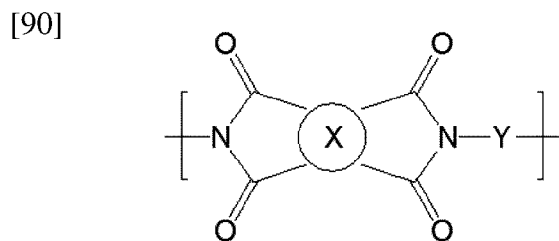
[85] T: 사용온도(773.15K)

[86] β: 가열속도(600°C/hr).

[87] 일 실시예에 따르면, 상기 열중량 감소법(TGA)로 측정된 폴리이미드의 열분해온도(Td5%)가 550°C 이상일 수 있으며, 바람직하게는 580°C 이상일 수 있다.

[88] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 하기 화학식 1의 반복구조를 포함하는 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있다.

[89] [화학식 1]



[91] 상기 화학식 1에 있어서,

[92] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리를 포함하는 4가 유기기이고,

[93] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리를 포함하는 2가 유기기이다.

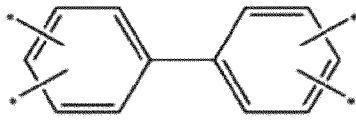
[94] 본 발명에 따르면, 상기 X는 탄소수 3 내지 24의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 30의 방향족 고리를 포함하는 4가의 유기기 일 수 있으며, 구체적으로는 방향족 고리 또는 지방족 구조가 각각의 고리구조가 강직(rigid)한 구조, 즉, 단일

고리구조, 각각의 고리가 단일결합으로 결합된 구조 또는 각각의 고리가 직접적으로 연결된 복소환 구조를 포함하는 4가 유기기 일 수 있으며, 예를들면, 상기 X는 하기 2a 내지 2k로 이루어진 군에서 선택되는 4가 유기기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

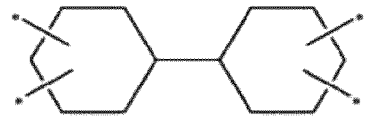
[95]



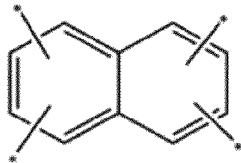
(2a)



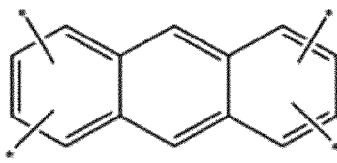
(2b)



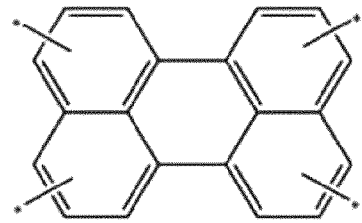
(2c)



(2d)



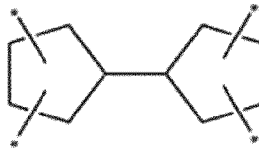
(2e)



(2f)



(2g)



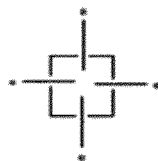
(2h)



(2i)



(2j)



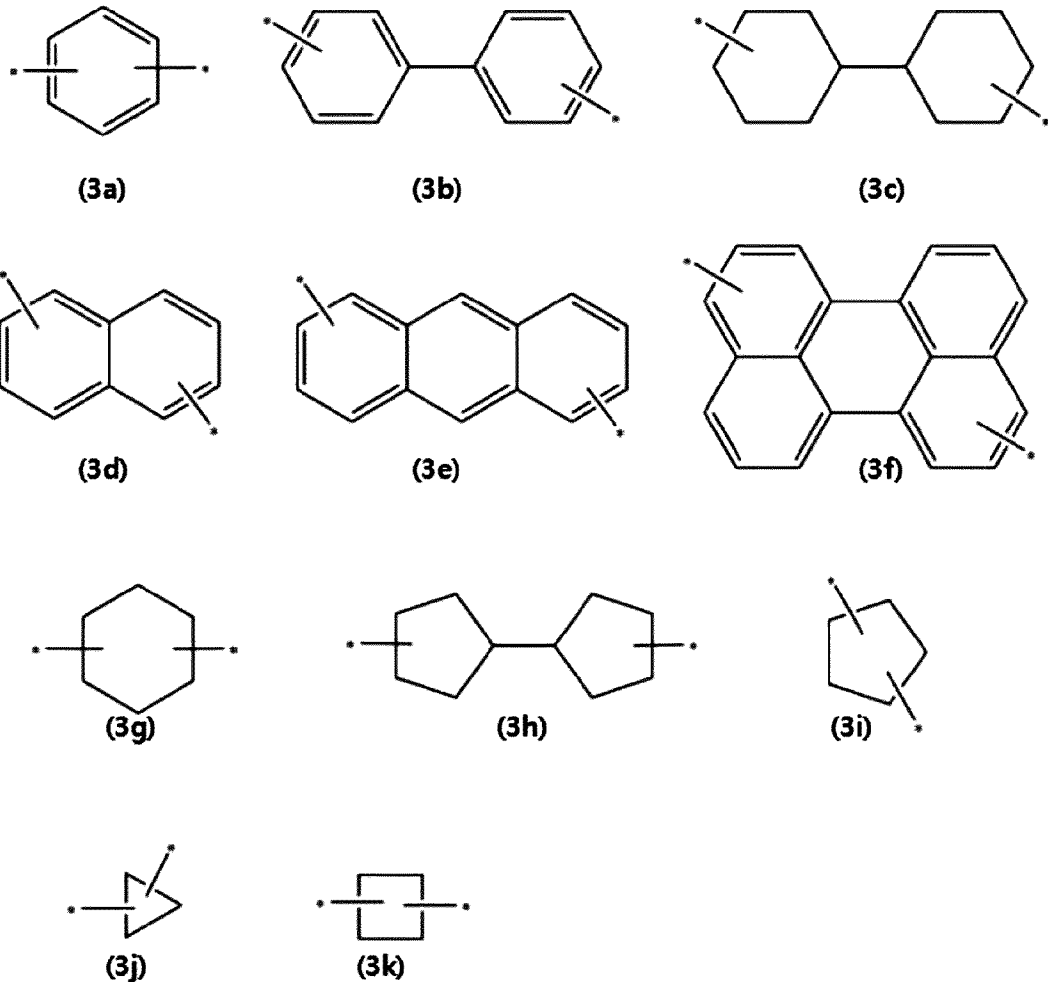
(2k)

[96] 상기 화학식 2a 내지 2k의 4가 작용기내 1 이상의 수소 원자는 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등), 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기(예를 들면, 플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 6 내지 12의 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프탈레닐기 등), 술폰산기 및 카르복실산기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환될 수 있다.

[97] 상기 Y는 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 30의 지방족, 지환족 또는 탄소수 6 내지 30의 방향족의 2가 유기기이거나, 또는 이들의 조합기로서, 지방족, 지환족 또는 방향족의 2가 유기기가 직접 연결되거나, 또는 가교구조를 통해 서로 연결된 2가 유기기에서 선택되는 구조를 포함하는 디아민으로부터 유도된 것이다. 예를 들면, 상기 Y는 탄소수 6 내지 30의 일환식 또는 다환식 지방족, 탄소수 6 내지 30의 일환식 또는 다환식 지환족, 또는 이들 중 둘 이상이

단일결합으로 연결된 구조일 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 Y는 방향족 고리 또는 지방족 구조가 강직(rigid)한 사슬구조를 형성하는 것일 수 있으며, 예를들면, 단일 고리 구조, 각각의 고리가 단일결합으로 결합된 구조 또는 각각의 고리가 직접적으로 연결된 복소환 구조를 포함하는 2가 유기기 일 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 3a 내지 3k의 2가 유기기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[98]



[99] 상기 화학식 3a 내지 3k의 2가 작용기내 1 이상의 수소 원자는 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등), 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기(예를 들면, 플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 6 내지 12의 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프탈레닐기 등), 술폰산기 및 카르복실산기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환될 수 있다.

[100] 상기 화학식 2a 내지 2k 또는 3a 내지 3k와 같이 리지드(rigid)한 구조의 유기기를 갖는 단량체의 함량이 증가할수록 폴리이미드 필름의 내열성이 증가할 수 있어, 고온에서의 한계 수명이 증가함에 따라 열안정성이 향상될 수 있다.

- [101] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 폴리이미드는 산이무수물과 디아민을 중합하여 제조되는 것이며, 상기 산이무수물 및 디아민은 0.95:1 내지 1:0.95의 몰비 내에서 조절될 수 있으며, 바람직하게는, 0.98:1 내지 1:0.98, 또는 0.99:1 내지 1:0.99의 몰비로 반응시킬 수 있다.
- [102] 상기한 산이무수물과 디아민계 화합물의 중합 반응은, 용액 중합 등 통상의 폴리이미드 또는 그 전구체의 중합 방법에 따라 실시될 수 있다.
- [103] 상기 반응은 무수 조건에서 실시될 수 있으며, 상기 중합반응시 온도는 -75 내지 50°C, 바람직하게는 0 내지 40°C에서 실시될 수 있다. 디아민계 화합물이 유기용매에 용해된 상태에서 산이무수물을 투입하는 방식으로 실시된다. 이 중에서 디아민계 화합물 및 산이무수물계 화합물은 중합용매에서 대략 10 내지 30 중량%의 함량으로 포함된다. 중합 시간 및 반응 온도에 따라 분자량이 조절된다.
- [104] 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 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [105] 보다 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 아니고, 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 더 사용할 수도 있으며, 또한 폴리머의 용해를 촉진시키기 위해서 상기 용매에 상기 용매 총량에 대하여 약 50 중량% 이하의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토류금속염을 더 첨가할 수도 있다.

- [106] 열적 안정성과 수명 향상 측면에서 보다 바람직한 용매는 피롤리돈계 용매이고, 특히 바람직하게는 N-메틸피롤리돈(NMP)이다.
- [107] 상기 제조된 폴리이미드 전구체 조성물을 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법은, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 기관의 일면에 도포하고 이미드화 및 경화공정 이후, 기관으로부터 분리하는 단계를 포함한다.
- [108] 구체적으로, 상기한 제조방법에 따라 제조된 폴리이미드 전구체 조성물은 상기 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.
- [109] 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 미만 일 수 있으며, 폴리이미드 전구체 조성물의 점도가 50,000cP를 초과할 경우 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 이용한 디스플레이 기관의 제조시 유동성이 저하되어 코팅시 고르게 도포가 되지 않는 등의 제조 공정상의 문제점을 야기할 수 있다.
- [110] 다음으로, 상기에서 제조한 폴리이미드 전구체 조성물을 기관의 일면에 도포하고 열처리한 후, 기관으로부터 분리함으로써 폴리이미드 필름이 제조될 수 있다.
- [111] 이때, 상기 기관으로는 유리, 금속기관 또는 플라스틱 기관 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 폴리이미드 필름에 대해 손상 없이 용이하게 분리될 수 있는 유리 기관이 바람직할 수 있다.
- [112] 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, 폴리이미드 필름의 이미드화율을 증가시킬 수 있는 캐스팅법에 의해 실시되는 것이 보다 바람직할 수 있다.

- [113] 또, 상기 폴리이미드계 용액은 최종 제조되는 폴리이미드계 필름이 디스플레이 기관용으로 적합한 두께를 갖도록 하는 두께 범위로 기관 위에 도포될 수 있다.
- [114] 구체적으로는 3 내지 30 μm 의 두께가 되도록 하는 양으로 도포될 수 있다.
- [115] 상기 폴리이미드 전구체 조성물 도포 후, 열처리 공정에 앞서 폴리이미드 전구체 조성물 내에 존재하는 용매를 제거하기 위한 건조공정이 선택적으로 더 실시될 수 있다.
- [116] 상기 건조공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로 140°C이하, 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 폴리이미드계 필름 형성이 어렵다.
- [117] 이어서, 상기 폴리이미드 전구체의 열처리에 의한 이미드화 공정은 450°C 이상에서 실시될 수 있다. 열처리 온도의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만 500°C 일 수 있다.
- [118] 예를 들면, 450°C 이상의 온도 범위에서 1회 실시될 수도 있고, 또는 2회 이상 다단계로 실시될 수도 있으며, 2회 이상 다단계 실시될 경우 최종 열처리 온도가 450°C 이상일 수 있다.
- [119] 이후, 기관 위에 형성된 폴리이미드계 필름을 통상의 방법에 따라 기관으로부터 박리함으로써 폴리이미드계 필름이 제조될 수 있다.
- [120] 본 발명은 또한, 상기 폴리이미드 필름을 이용하여 제조된 디스플레이용 기관을 제공한다.
- [121] 본 발명에 따른 폴리이미드는 500°C 이상의 온도에서 한계 수명이 0.05시간 이상인 폴리이미드 필름을 제공함으로써, 고온의 조건에서도 우수한 열안정성을 나타낼 수 있어, 디스플레이 소자 제조 공정 중에 부가되는 고온의 열에 대해서도 우수한 내열성 및 기계적 특성을 유지할 수 있다.
- [122] 또, 상기 폴리이미드 필름을 디스플레이 기관으로 사용시, 상기 디스플레이 기관상에서 소자를 제조하는 고온공정 중에 발생할 수 있는 휨의 발생 및 코팅의 들뜸 현상 등의 신뢰성 저하 발생을 억제할 수 있고, 그 결과 보다 향상된 특성 및 신뢰성을 갖는 소자의 제조가 가능하다. 따라서, 상기 폴리이미드는 OLED 또는 LCD, 전자종이, 태양전지와 같은 전자기기에서의 플렉서블 기관의 제조에 특히 유용하게 사용될 수 있다.

[123]

발명의 실시를 위한 형태

- [124] 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 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[125]

[126] <실시예 1>

[127] BPDA(바이페닐 다이안하이드라이드) 0.055mol을 질소 분위기하에서 NMP(N-메틸피롤리돈) 100g에 20분 동안에 걸쳐 용해시켰다. 결과로 수득된 용액에 다이아민계 화합물로서 PDA(파라 페닐렌디아민) 0.055mol과 추가 용매로서 NMP 50g을 첨가한 후, 20시간 동안 반응시켜 고분자 용액을 제조하였다.

[128] 최종 필름의 두께가 10~20um가 되도록 제조한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 스핀 코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 460°C에서 열처리 하여 필름을 제조하였다.

[129]

[130] <비교예 1>

[131] 열처리 온도를 400°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[132]

[133] <비교예 2>

[134] BPADA(4,4'-비스페놀A 다이안하이드라이드) 0.055mol을 질소 분위기하에서 NMP(N-메틸피롤리돈) 100g에 20분 동안에 걸쳐 용해시켰다. 결과로 수득된 용액에 다이아민계 화합물로서 MBCHA(4,4'-메틸렌 비스[사이클로헥산아민]) 0.055mol과 추가 용매로서 NMP 50g을 첨가한 후, 20시간 동안 반응시켜 고분자 용액을 제조하였다.

[135] 최종 필름의 두께가 10~20um가 되도록 제조한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 스핀 코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을 오븐에 넣고 460°C에서 열처리 하여 필름을 제조하였다.

[136]

[137] <실험예>

[138] 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 폴리이미드 필름의 5% 열분해온도(Td5%), 열분해 활성화 에너지(Ea) 및 사용온도에 따른 수명(t_f)를 측정하였으며, 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[139]

[140] - Td 5% 측정

[141] 5% 열분해온도는 Discovery TGA (TA Instruments)를 이용하여 KS M ISO 11358의 방법으로 측정하였다.

[142] - 활성화 에너지(Ea) 및 한계 수명(t_f) 측정

[143] 열분해 활성화 에너지(Ea) 및 사용온도에 따른 한계 수명은 Discovery TGA (TA Instruments)를 이용하여 KS C 2002방법으로 측정하였다.

[144]

[표 1]

Samples	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비고
Td (°C)	600	500	470	5% 무게 감소 시점
Ea (KJ/mol)	290	300	240	
$\ln t_f$	1.79	-3.58	-5.12	773.15K 사용 조건
한계 수명(t_f , 시간)	6.00	0.03	0.01	

- [145] 상기 표 1의 결과로부터 본 발명에 따른 실시예 1의 폴리이미드 필름은 500°C 이상의 고온의 온도조건에서도 한계수명이 6시간으로 매우 높게 측정되었음을 알 수 있으며, 열 분해온도(Td5%) 또한 매우 높게 나타나는 것을 알 수 있다.
- [146] 이와 같이, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 고온에서의 높은 열안정성과 내열성을 가짐으로써, 고온의 공정을 필요로 하는 플렉서블 디스플레이 기판에 유용하게 적용될 수 있다.
- [147] 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] 열중량 감소법(TGA)에 의해 측정된 무게감소율이 5% 일 때 하기 수학적 1로부터 계산된 $\ln t_f$ 값이 -3 이상인 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드 필름:

[수학적 1]

$$\frac{Ea}{RT} + \ln \left\{ \frac{Ea}{\beta R} P(X_f) \right\} = \ln t_f$$

상기 수학적 1에 있어서,

Ea: 무게 감소율%에 따른 열분해 활성화에너지(KJ/mol)

R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

T: 사용온도(773.15K)

β : 가열속도(600°C/hr)

$P(X_f)$: 무게감소율(%)이 발생하는 분해온도(Td)에서의 활성화 에너지와 관련된 함수($X_f = Ea/RTc$)

t_f : 한계 수명(hr).

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 열분해 활성화 에너지(Ea)는 하기 수학적 2로부터 계산되는 값이며,
무게 감소율이 5% 에서, 하기 수학적 2로부터 계산된 활성화 에너지의
계산 값이 200 KJ/mol 이상인 폴리이미드 필름:

[수학적 2]

$$Ea = - \left\{ \frac{R d \log \beta}{b d \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}$$

상기 수학적 2에 있어서,

b: 상수(0.457)

R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

T: 사용온도(773.15K)

β : 가열속도(600°C/hr).

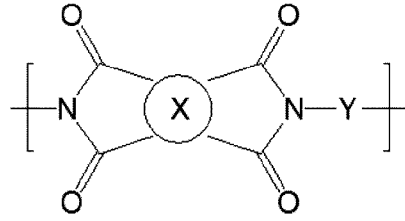
[청구항 3] 제1항에 있어서,
열중량 감소법(TGA)으로 측정된 폴리이미드의 5% 열분해온도(Td5%)가
550°C 이상인 폴리이미드 필름.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 폴리이미드는 폴리이미드 전구체를 450°C 이상의 온도에서
열처리하여 이미드화하여 얻은 것인 폴리이미드 필름.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 폴리이미드가 하기 화학식 1의 반복구조를 포함하는 것인
폴리이미드 필름:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

X는 방향족 고리 또는 지환족 고리를 포함하는 4가 유기기이고,

Y는 방향족 고리 또는 지환족 고리를 포함하는 2가 유기기이다.

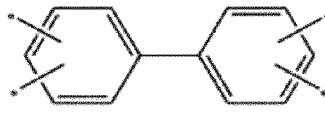
[청구항 6]

제5항에 있어서,

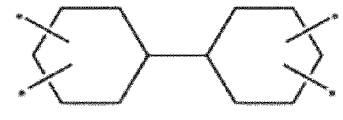
상기 X가 하기 2a 내지 2k로 이루어진 군에서 선택되는 4가 유기기인
것인 폴리이미드 필름:



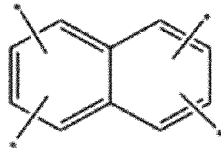
(2a)



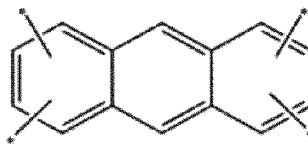
(2b)



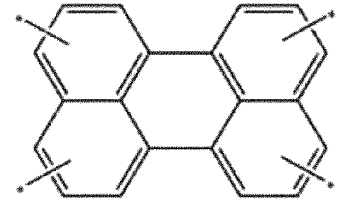
(2c)



(2d)



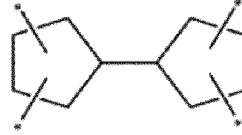
(2e)



(2f)



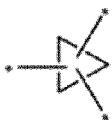
(2g)



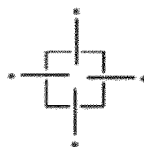
(2h)



(2i)



(2j)

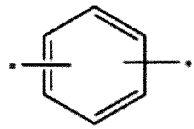


(2k)

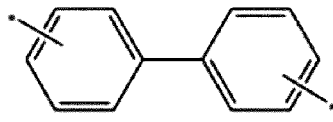
[청구항 7]

제5항에 있어서,

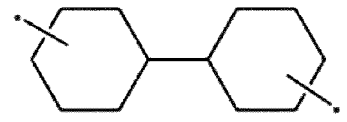
상기 Y가 하기 3a 내지 3k로 이루어진 군에서 선택되는 2가 유기기인 것인
폴리이미드 필름:



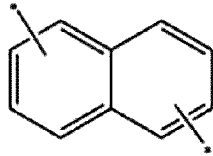
(3a)



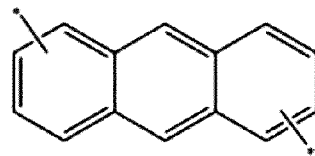
(3b)



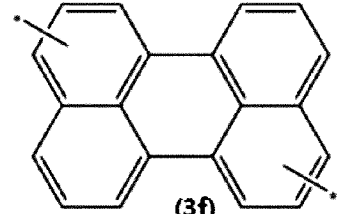
(3c)



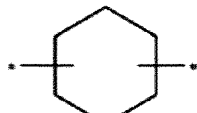
(3d)



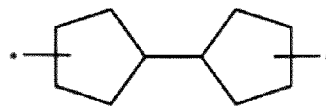
(3e)



(3f)



(3g)



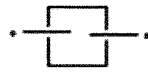
(3h)



(3i)



(3j)



(3k)

[청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 폴리이미드 필름을 사용하여 제조된 디스플레이용 기판.

[청구항 9] 하기 수학적 1을 이용하는 폴리이미드 필름의 한계수명(t_f)의 예측방법:
[수학적 1]

$$\frac{Ea}{RT} + \ln \left\{ \frac{Ea}{\beta R} P(X_f) \right\} = \ln t_f$$

상기 수학적 1에 있어서,

Ea: 무게감소율%에 따른 활성화에너지(KJ/mol)

R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

T: 사용온도(773.15 K)

β : 가열속도(600°C/hr)

$P(X_f)$: 무게감소율(%)이 발생하는 분해온도(T_d)에서의 활성화 에너지와 관련된 함수($X_f = Ea/RT_c$)

t_f : 한계 수명(hr).

[청구항 10] 제8항에 있어서,

상기 활성화 에너지(Ea)가 하기 수학적 2로부터 계산되는 것인
폴리이미드 필름의 한계수명 예측방법:

[수학적 2]

$$Ea = - \left\{ \frac{R d \log \beta}{b d \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}$$

상기 수학적 2에 있어서,

b: 상수(0.457)

R: 기체상수(8.314 J/mol·K)

T: 사용온도(773.15K)

β : 가열속도(600°C/hr).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/010603

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; B05D 3/02; B32B 15/088; B32B 27/34; B32B 7/04; C08G 73/10; 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: 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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polyimide, film, substrate, display, lifetime limit, activation energy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-035583 A (KANEKA CORP.) 23 February 2012 See claims 1-6; and paragraphs [0044], [0047]-[0049].	1-8
A		9,10
X	KR 10-2016-0067413 A (LG CHEM, LTD.) 14 June 2016 See claims 1-17; and paragraphs [0163], [0164].	1-8
X	KR 10-2016-0065806 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 June 2016 See claims 1-17; and paragraphs [0132], [0225].	1-8
X	JP 2014-237270 A (TOYOBO CO., LTD. et al.) 18 December 2014 See claims 1-5; and paragraphs [0087], [0166], [0167].	1-8
X	CN 102089366 A (UBE INDUSTRIES) 08 June 2011 See claims 1-2; and paragraphs [0084]-[0087], [0114].	1-8
A	KR 10-2014-0083233 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 04 July 2014 See claims 1-13; and paragraphs [0066]-[0068], [0079].	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

27 DECEMBER 2018 (27.12.2018)

Date of mailing of the international search report

02 JANUARY 2019 (02.01.2019)

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/KR2018/010603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-035583 A	23/02/2012	JP 5650458 B2	07/01/2015
KR 10-2016-0067413 A	14/06/2016	KR 10-1775204 B1	19/09/2017
KR 10-2016-0065806 A	09/06/2016	CN 105579500 A	11/05/2016
		CN 105579500 B	07/12/2018
		TW 201520041 A	01/06/2015
		WO 2015-046128 A1	02/04/2015
JP 2014-237270 A	18/12/2014	JP 6181984 B2	16/08/2017
CN 102089366 A	08/06/2011	CN 102089366 B	19/06/2013
		EP 2287239 A1	23/02/2011
		EP 2287239 A4	06/03/2013
		EP 2287239 B1	04/06/2014
		JP 05481929 B2	23/04/2014
		JP 05515414 B2	11/06/2014
		JP 2010-004029 A	07/01/2010
		JP 2010-004030 A	07/01/2010
		KR 10-1190704 B1	12/10/2012
		KR 10-2011-0009712 A	28/01/2011
		TW 201004793 A	01/02/2010
		TW 1513574 B	21/12/2015
		US 09373735 B2	21/06/2016
		US 2011-0079277 A1	07/04/2011
		WO 2009-142244 A1	26/11/2009
KR 10-2014-0083233 A	04/07/2014	CN 104884505 A	02/09/2015
		EP 2938653 A1	04/11/2015
		EP 2938653 A4	27/07/2016
		JP 2016-505653 A	25/02/2016
		TW 201425393 A	01/07/2014
		US 2015-0284512 A1	08/10/2015
		WO 2014-104636 A1	03/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) 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. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/18; B05D 3/02; B32B 15/088; B32B 27/34; B32B 7/04; C08G 73/10; C08L 79/08; 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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리이미드, 필름, 기관, 디스플레이, 한계수명, 활성화 에너지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	JP 2012-035583 A (KANEKA CORP.) 2012.02.23 청구항 1-6; 및 단락 [0044], [0047]-[0049] 참조.	1-8 9,10
X	KR 10-2016-0067413 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.14 청구항 1-17; 및 단락 [0163], [0164] 참조.	1-8
X	KR 10-2016-0065806 A (도레이 카부시카가이샤) 2016.06.09 청구항 1-17; 및 단락 [0132], [0225] 참조.	1-8
X	JP 2014-237270 A (TOYOBO CO., LTD. 등) 2014.12.18 청구항 1-5; 및 단락 [0087], [0166], [0167] 참조.	1-8
X	CN 102089366 A (UBE INDUSTRIES) 2011.06.08 청구항 1-2; 및 단락 [0084]-[0087], [0114] 참조	1-8
A	KR 10-2014-0083233 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2014.07.04 청구항 1-13; 및 단락 [0066]-[0068], [0079] 참조.	1-10
<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 27일 (27.12.2018)	국제조사보고서 발송일 2019년 01월 02일 (02.01.2019)	
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
JP 2012-035583 A	2012/02/23	JP 5650458 B2	2015/01/07
KR 10-2016-0067413 A	2016/06/14	KR 10-1775204 B1	2017/09/19
KR 10-2016-0065806 A	2016/06/09	CN 105579500 A CN 105579500 B TW 201520041 A WO 2015-046128 A1	2016/05/11 2018/12/07 2015/06/01 2015/04/02
JP 2014-237270 A	2014/12/18	JP 6181984 B2	2017/08/16
CN 102089366 A	2011/06/08	CN 102089366 B EP 2287239 A1 EP 2287239 A4 EP 2287239 B1 JP 05481929 B2 JP 05515414 B2 JP 2010-004029 A JP 2010-004030 A KR 10-1190704 B1 KR 10-2011-0009712 A TW 201004793 A TW I513574 B US 09373735 B2 US 2011-0079277 A1 WO 2009-142244 A1	2013/06/19 2011/02/23 2013/03/06 2014/06/04 2014/04/23 2014/06/11 2010/01/07 2010/01/07 2012/10/12 2011/01/28 2010/02/01 2015/12/21 2016/06/21 2011/04/07 2009/11/26
KR 10-2014-0083233 A	2014/07/04	CN 104884505 A EP 2938653 A1 EP 2938653 A4 JP 2016-505653 A TW 201425393 A US 2015-0284512 A1 WO 2014-104636 A1	2015/09/02 2015/11/04 2016/07/27 2016/02/25 2014/07/01 2015/10/08 2014/07/03