



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월09일
 (11) 등록번호 10-1284397
 (24) 등록일자 2013년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
 G02F 1/136 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0024923
 (22) 출원일자 2010년03월19일
 심사청구일자 2011년09월07일
 (65) 공개번호 10-2011-0105659
 (43) 공개일자 2011년09월27일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006137868 A*
 JP2007039528 A
 KR1020090036851 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
 경기도 과천시 별양상가2로 42, 코오롱타워 (별양동)
 (72) 발명자
박상윤
 경기도 용인시 기흥구 마북로 186, 신창아파트 104동 1501호 (마북동)
박효준
 경기도 용인시 수지구 용구대로2801번길 10-9, 솔레뉴타운 5동 203호 (죽전동)
정학기
 경기도 용인시 수지구 풍덕천로 91, 신정마을 주공1단지 101동 303호 (풍덕천동)
 (74) 대리인
공민호, 박우근, 경진영

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **폴리아믹산 용액 및 표시소자**

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 용액 및 표시소자에 관한 것으로, 표시소자의 기재층 또는 보호층으로 사용할 수 있는 폴리아믹산 용액과 이의 이미드화막을 포함하는 표시소자로서, 낮은 열팽창율과 낮은 열팽창 선형율을 가지며, 강성도와 탄성률이 우수하여 표시소자의 기재층 또는 보호층으로 적용될 수 있는 폴리아믹산 용액과 이로부터 형성되는 이미드화막을 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 디안하이드라이드류와 방향족 디아민류의 반응생성물이고, 두께 5~25 μ m 범위의 이미드화막 형성후 50~400 $^{\circ}$ C의 온도범위에서의 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 15ppm/ $^{\circ}$ C 이하이며,

상기 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민은 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디안하이드라이드 및 디아민 단량체 중 선택된 단량체인 것임을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 2

제1항에 있어서, 이미드화막 형성후 50~400 $^{\circ}$ C의 온도범위에서의 열팽창 선형율이 15이하인 것임을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 3

제1항에 있어서, 이미드화막 형성 후 탄성률(Modulus)이 5GPa 이상인 것임을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 4

제1항에 있어서, 이미드화막 형성 후 강성도(Stiffness)가 5mN/cm 이상인 것임을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 5

제1항에 있어서, 점도가 50~5,000 poise인 것임을 특징으로 하는 폴리아믹산 용액.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 선택된 어느 한 항의 폴리아믹산 용액의 이미드화막을 포함하는 표시소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 이미드화막을 보호층으로 포함하는 표시소자.

청구항 9

제7항에 있어서, 이미드화막을 기재층으로 포함하는 표시소자.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 플렉서블 표시소자인 것임을 특징으로 하는 표시소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리아미산 용액 및 표시소자에 관한 것으로, 표시소자의 기재층 또는 보호층으로 사용할 수 있는 폴리아미산 용액과 이의 이미드화막을 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 언제 어디서나 정보를 접할 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 휴대를 목적으로 하는 차세대 디스플레이 중 하나로 휘거나 구부릴 수 있는 디스플레이(Flexible Display)가 주목을 받고 있다. 이러한 구부리거나 휘는 타입의 디스플레이가 가능하기 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 없어서 디스플레이가 구동되는 방식인데 고분자 소재 기판상에 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 않는다거나, 고분자 기판의 표면 특성에 변화를 일으키므로 디스플레이용 기판으로 사용하기에 문제가 있었다.

[0005] 따라서, 플렉서블 디스플레이용으로 여러 가지 플라스틱 소재의 개발이 시도되고 있고, 대표적인 플라스틱 소재로서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES) 등이 있으나, 이들 플라스틱 소재도 역시 유리전이온도(Tg)가 78~223℃ 수준이며 Tg까지 열팽창율(Coefficient of Thermal Expansion)이 20~60ppm/℃이므로 300℃이상의 고온에서 치수 안정성이 좋지 않고, 소자제작에 악영향을 끼칠 가능성이 있다 (John Scheirs and Timothy E. Long, Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, 2004); 및 Sumilite® FS-1300, Sumitomo Bakelite Catalogue4).

[0006] 또한 상기 플라스틱 소재의 플라스틱 필름 자체에 지지력이 없으므로 금속박 또는 유리판 위에 접착제를 이용한 접착공정이 추가로 발생하는 단점이 있고 접착이 원만하게 되지 않을 경우 평활도에 문제가 생길 수도 있다.

발명의 내용

[0007] 따라서 본 발명은 고온에서도 치수안정성이 우수한 플렉서블 디스플레이용 고분자 소재로서, 내열성이 우수하여 낮은 열팽창율과 낮은 열팽창 선형율을 가지며, 탄성을 및 강성도가 우수해서 표시소자의 기재층 또는 보호층에 사용될 수 있는 고분자 소재를 제공하고자 한다.

[0008] 또한 본 발명은 고내열성, 낮은 열팽창율, 낮은 열팽창 선형율, 높은 탄성을 및 높은 강성도를 갖는 플라스틱 소재로부터 형성되는 막을 기재층 또는 보호층으로 포함하는 표시소자를 제공하고자 한다.

[0009] 이에 본 발명은 바람직한 제1구현예로서 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민의 반응생성물이며, 두께 5~25 μ m 범위의 이미드화막 형성후 50~400℃의 온도범위에서 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 15ppm/℃ 이하인 폴리아미산 용액을 제공한다.

[0010] 상기 구현예에 의한 폴리아미산 용액은 이미드화막 형성 후 50~400℃의 온도범위에서 열팽창 선형율이 15이하인 것일 수 있다.

- [0011] 상기 구현예에 의한 폴리아믹산 용액은 이미드화막 형성후 탄성률이 5GPa 이상인 것일 수 있다.
- [0012] 상기 구현예에 의한 폴리아믹산 용액은 이미드화막 형성 후 강성도(Stiffness)가 5mN/cm 이상인 것일 수 있다.
- [0013] 상기 구현예에 의한 폴리아믹산 용액은 점도가 50~5,000 poise인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 구현예에서, 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민은 방향족 환 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- 사슬을 포함하지 않는 경성 디안하이드라이드 및 디아민 단량체 중 선택된 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명은 바람직한 제2구현예로서 상기의 폴리아믹산 용액의 이미드화막을 포함하는 표시소자를 제공한다.
- [0016] 상기 구현예에 의한 표시소자는 이미드화막을 보호층으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 구현예에 의한 표시소자는 이미드화막을 기재층으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 구현예에 의한 표시소자는 플렉서블 표시소자인 것일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명은 바람직한 일구현예로서 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민의 반응생성물이며, 두께 5~25 μ m 범위의 이미드화막 형성후 50~400 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 열팽창율(Thermal Expansion Coefficient)이 15ppm/ $^{\circ}$ C 이하인 폴리아믹산 용액을 제공한다. 종기로는 폴리아믹산 용액은 이미드화막 형성후 50~400 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 열팽창 선형율이 15이하인 것이다.
- [0021] 상기 온도범위 내에서의 열팽창율 및 열팽창 선형율은 폴리아믹산 용액을 도포한 후 이미드화한 이미드화막을 표시소자의 기재층이나 보호층으로 적용할 때 표시소자의 제조 공정을 거치면서 겪게 되는 열적 환경변화를 모사한 치수안정특성을 고려한 것이다.
- [0022] 또한, 상기 이미드화막의 두께는 상기 열팽창율 및 열팽창 선형율을 고려하여, 5~25 μ m인 것이 바람직하다.
- [0023] 표시소자에 있어서 기재층은 표시소자 제조과정 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.
- [0024] 즉, 전극 및 구동소자 등을 제조하는 공정은 공정온도가 250 $^{\circ}$ C를 넘으며 열팽창이 클 경우 표시장치가 휘게 되며 구동소자 등과 미스얼라인먼트(Misalignment) 되는 점을 고려할 때, 폴리아믹산 용액은 이미드화 막을 형성하였을 때 50~400 $^{\circ}$ C에서 측정된 열팽창율이 15ppm/ $^{\circ}$ C 이하인 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 온도구간별 열팽창 선형율이 15이하로 변화율이 적어야 열팽창율 측정 곡선이 선형에 가깝게 된다. 이것은 열팽창율의 구간별 최대값이 열팽창율의 구간별 최소값의 15배를 넘지 않음으로써 각 제조온도에 대해 균일한 열팽창율 변화를 가져 표시소자의 기재층 또는 보호층 형성용으로 사용될 수 있음을 의미한다. 구체적으로는, 열팽창율의 온도구간별 변화율을 일정하게 유지하도록 함으로써 공정 온도구간별 팽창정도를 균일하게 하여 전극 및 구동소자 등을 제조하는 공정에서 공정 온도구간별로 다르게 나타날 수 있는 미스얼라인먼트를 방지할 수 있다. 아울러 표시소자에 있어서 기재층이나 보호층은 디스플레이에 포함되는 부품을 보호하기 위하여 역시 충분한 강성도를 유지할 필요가 있다.
- [0026] 이에 본 발명에 의한 폴리아믹산 용액은 이미드화하여 형성된 이미드화막의 디스플레이 소자에 대한 지지력과 보호기능을 높임과 동시에 소재의 유연성을 높일 수 있도록, 이미드화막 형성후 강성도가 5mN/cm 이상이고, 탄성률이 5GPa 이상인 것일 수 있다. 이로써 휘거나 구부릴 수 있는 디스플레이의 기재층 또는 보호층으로 사용할 수 있다.
- [0027] 이러한 폴리아믹산 용액을 제공하기 위하여, 폴리아믹산 용액은 분자구조상에 연성 사슬(flexible chain)이 존재하지 않는 디안하이드라이드 및 디아민 단량체(이하 경성 단량체)의 중합으로부터 얻어진 것일 수 있다. 여기서, 경성 단량체라 함은 구체적으로는 방향족 환의 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO₂-, -CO-O-, -CH₂-,

-C(CH₃)₂- 사슬, 즉 연성 사슬이 존재하지 않은 단량체로서 정의되어질 수 있다.

- [0028] 예를 들면, 디안하이드라이드로서 비페닐 디안하이드라이드(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride, BPDA), 피로멜리틱 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride, PMDA) 등이 있고, 디아민으로는 p-페닐렌디아민(para-Phenylene Diamine, pPDA), m-페닐렌디아민(meta-Phenylene Diamine, mPDA) 등이 있다.
- [0029] 통상 디아민과 디안하이드라이드는 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.
- [0030] 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액을 중합할 때 유기용매 중에 디안하이드라이드 성분과 디아민 성분을 거의 등몰량이 되도록 하여 용해하여 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조할 수 있다.
- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0033] 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.
- [0034] 이와 같이 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 제조된 폴리이미드 수지는 열안정성을 고려하여 유리전이온도가 300℃이상인 것이 바람직하다.
- [0035] 즉, 폴리이미드계 고분자는 잘 알려진 고내열 소재로써 300℃ 이상의 Tg와 낮은 열팽창율을 보이므로 300℃ 이상의 온도에서 TFT등을 제작할 수 있으므로 패터닝에 유리하고, 접착제를 사용하지 않고도 지지체 상에 고정시킬 수 있으므로 쉽게 평활도를 유지할 수 있으며 결국 플렉서블 디스플레이 구현에 매우 유리한 소재일 수 있다.
- [0036] 아울러 폴리아믹산 용액을 이용하여 폴리이미드 코팅층으로 제조시, 폴리이미드 코팅층의 표면특성, 열전도성과 같은 여러 가지 특성을 개선시킬 목적으로 폴리아믹산 용액에 충전제를 첨가할 수 있다. 충전제로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 구체예로는 실리카, 산화티탄, 층상실리카, 카본나노튜브, 알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 인산수소칼슘, 인산칼슘, 운모 등을 들 수 있다.
- [0037] 상기 충전제의 입경은 개질하여야 할 코팅층의 특성과 첨가하는 충전제의 종류에 따라서 변동될 수 있는 것으로, 특별히 한정되지 않으나, 일반적으로는 평균 입경이 0.001~50μm인 것이 바람직하고, 0.005~25μm인 것이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.01~10μm인 것이 좋다. 이 경우 폴리이미드 코팅층의 개질효과가 나타나기 쉽고, 폴리이미드 코팅층에 있어서 양호한 표면성, 절연성, 도전성 및 기계적 특성을 얻을 수 있다.
- [0038] 또한 상기 충전제의 첨가량에 대해서도 개질해야 할 코팅층의 특성이나 충전제 입경 등에 따라 변동할 수 있는 것으로 특별히 한정되는 것은 아니다. 일반적으로 충전제의 함량은, 고분자 수지의 결합구조를 방해하지 않으면서 개질하고자 하는 특성을 나타내기 위하여, 폴리아믹산 용액 100중량부에 대하여 0.001~20중량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.01~15중량부인 것이 좋다.
- [0039] 충전제의 첨가 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 중합 전 또는 중합 후에 폴리아믹산 용액에 첨가하는 방법, 충전제를 포함하는 분산액을 준비하여 이것을 폴리아믹산 용액에 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0040] 폴리아미산 용액으로부터 이미드화막을 제조하는 방법은 플렉시블 디스플레이 제조공정을 모사한 방법을 사용할 수 있는데, 폴리아미산 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 폴리아미산 용액을 기재층으로 적용하는 일 방법으로는 별도의 지지체 위에 폴리아미산 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.
- [0041] 또한 상기 폴리아미산 용액을 표시소자에 적층된 부품상에 도포하여 이미드화한 폴리이미드 코팅층을 보호층으로 적용할 수도 있다.
- [0042] 이때 도포작업성과 코팅균일성을 고려하여 폴리아미산 용액의 점도는 50~5,000 poise인 것이 바람직할 수 있다.
- [0043] 이미드화막 형성시 적용가능한 이미드화법으로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다. 화학이미드화법은 폴리아미산 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 폴리아미산 용액의 가열 조건은 폴리아미산 용액의 종류, 요구되는 이미드화막 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.
- [0044] 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우 이미드화막 형성방법의 예를 보다 구체적으로 설명하면, 폴리아미산 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 200~400℃에서 5~400초간 가열함으로써 이미드화막을 얻을 수 있다.
- [0045] 이와 같은 이미드화막 상에 전술한 방법으로 표시소자 부품 등을 순차적으로 적층할 수도 있고, 폴리아미산 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입한 용액을 표시소자 부품상에 도포한 다음 이미드화막을 형성하여 보호층으로 적용할 수 있다.
- [0046] 이상 설명한 바와 같이 폴리아미산 용액을 표시소자에 적용함으로써 열적 안정성이 우수하며 적절한 유연성과 기계적 강도를 지닌 표시소자를 제공할 수 있다.
- [0047] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0048] <실시예 1>
- [0049] 반응기로서 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 500g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 p-PDA 23.12g(0.214mol)을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 BPDA 6.29g(0.021mol)을 첨가하고, 1시간동안 교반하여 BPDA를 완전히 용해시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다. 그리고 PMDA 41.97g(0.192mol)을 첨가하여 점도 300 poise의 폴리아미산 용액을 얻었다. 이때 폴리아미산 용액의 점도측정은 브룩필드 비스코미터를 이용하여 측정된 값이다.
- [0050] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아미산 용액을 진공탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 160 μ m의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조하였다. 그 후, 200℃부터 415℃까지 30분간 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하여 두께 16 μ m의 폴리이미드 코팅층을 수득하였다.
- [0051] <실시예 2~5>
- [0052] 상기 실시예 1에서 디아민과 디안하이드라이드의 성분 및 투입량을 다음 표 1의 투입 몰비율과 같이 변량한 것을 제외하고는 같은 방법으로 폴리아미산 용액 및 폴리이미드 코팅층을 수득하였다.

- [0053] <참고예 1>
- [0054] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하칼때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 600g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞추고 ODA 46.46g(0.232mol)을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 BPDA 34.13g(0.116mol)을 첨가하고, 1시간동안 교반하여 BPDA를 완전히 용해시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다. 마지막으로 PMDA를 25.30g(0.116mol)을 첨가하여 점도 800 poise의 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0055] 플렉시블 디스플레이용 기재층 또는 보호층으로 사용됨을 모사하고 평가하기 위하여, 얻어진 폴리아믹산 용액을 진공탈포한 후 상온으로 냉각하고 스테인레스판에 160 μ m의 두께로 캐스팅하여 150℃의 열풍으로 10분간 건조하였다. 그 후, 200℃부터 415℃까지 30분간 가열한 다음 서서히 냉각해 지지체로부터 분리하여 두께 17 μ m의 폴리이미드 코팅층을 수득하였다.
- [0056] <참고예 2~6>
- [0057] 상기 참고예 1에서 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 열팽창율, 탄성률 및 강성도를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다. 또한, 측정된 열팽창율을 이용하여 하기와 같이 열팽창 선형율을 구하였으며, 그 결과는 하기 표 2와 같다.
- [0058] (1) 열팽창율(Coefficient of Thermal Expansion)
- [0059] 열팽창율의 측정에 앞서서 해당샘플은 410℃에서 10분간 어닐링을 실시하였다. 열팽창율의 측정방법은 폴리이미드 코팅층 샘플의 일부를 폭 4mm \times 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 410℃까지 승온속도 10℃/min으로 가열하여 열팽창율을 측정하였다. 열팽창율은 50℃에서 400℃ 범위 내에서 소수점 첫째자리까지 구하였으며 단위는 [℃/ppm] 으로 표현된다.
- [0060] (2) 열팽창 선형율
- [0061] 열팽창계수를 온도구간별로 측정하여 열팽창 선형율 [열팽창 선형율=(열팽창율이 최대인 구간의 열팽창율)/(열팽창율이 최소인 구간의 열팽창율)]; 단, -1 분모 1 일 경우에는 분모=1로 계산한다] 을 구하였다. 열팽창 선형율은 절대값으로 그 수치가 낮을수록 열팽창율의 측정곡선이 선형에 가까움을 표시한다. 본 측정에서는 50~100℃, 100~150℃, 150~200℃, 200~250℃, 250~300℃, 300~350℃, 350~400℃으로 측정 온도구간을 나누었으나, 사용자의 필요에 따라 온도구간을 더욱 짧게 하여 정밀한 계산을 할 수도 있다.
- [0062] (3) 강성도
- [0063] 강성도는 LLOYD사의 Stiffness 측정기를 이용해 5번을 측정하고 평균값을 취했으며, 이 때 샘플은 폭 1cm, 길이 10cm로 제한하여 등글게 말아서 고정시킨 후 Load cell의 변위를 30mm로 하여 측정하였다.
- [0064] (4) 탄성률
- [0065] 탄성율은 인스트론 장비 (Standard Instron testing apparatus)를 이용해 ASTM D882규정에 맞추어 3번을 테스트해 평균값을 취했다.

표 1

[0066]

| 구분 | 조성(몰비%) | | | | | 열팽창율 [ppm/°C] | 두께 [μm] | 탄성율 [GPa] | 강성도 [mN/cm] |
|-------|----------|------|------|-----|-----|------------------|------------|--------------|----------------|
| | 디아하이드라이드 | | 디아민 | | | | | | |
| | PMDA | BPDA | pPDA | ODA | APB | | | | |
| 실시예 1 | 90 | 10 | 100 | 0 | 0 | -0.2 | 15 | 11.5 | 7.8 |
| 실시예 2 | 60 | 40 | 100 | 0 | 0 | 7.7 | 16 | 18.9 | 6.9 |
| 실시예 3 | 30 | 70 | 100 | 0 | 0 | 12.8 | 15 | 9.5 | 6.8 |
| 실시예 4 | 10 | 90 | 100 | 0 | 0 | 9.2 | 17 | 15.5 | 6.9 |
| 실시예 5 | 0 | 100 | 100 | 0 | 0 | 10.1 | 17 | 16.8 | 5.8 |
| 참고예 1 | 50 | 50 | 0 | 100 | 0 | 38.1 | 17 | 2.8 | 2.8 |
| 참고예 2 | 50 | 50 | 90 | 10 | 0 | 30.5 | 16 | 4.2 | 5.2 |
| 참고예 3 | 50 | 50 | 70 | 30 | 0 | 32.4 | 17 | 4.1 | 4.1 |
| 참고예 4 | 50 | 50 | 0 | 0 | 100 | 67.3 | 15 | 3.3 | 2.1 |
| 참고예 5 | 50 | 50 | 75 | 0 | 25 | 50.8 | 15 | 3.9 | 3.5 |
| 참고예 6 | 50 | 50 | 25 | 0 | 75 | 58.8 | 16 | 2.7 | 1.9 |

표 2

[0067]

| 구분 | | 구간별 열팽창율 | | | | | | | 열팽창 선형율 |
|-------|---------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| | | 50~100°C [ppm/°C] | 100~150°C [ppm/°C] | 150~200°C [ppm/°C] | 200~250°C [ppm/°C] | 250~300°C [ppm/°C] | 300~350°C [ppm/°C] | 350~400°C [ppm/°C] | |
| 실시예 1 | 구 간 별 열 팽 창 율 | -2.0 | -1.1 | -0.5 | -0.1 | 0.0 | 0.6 | 2.0 | 1.0 |
| 실시예 2 | 구 간 별 열 팽 창 율 | 1.1 | 5.8 | 7.9 | 8.1 | 9.2 | 10.5 | 11.6 | 10.5 |
| 실시예 3 | | 2.2 | 11.2 | 12.9 | 13.1 | 13.9 | 14.9 | 21.2 | 9.6 |
| 실시예 4 | | 2.9 | 8.2 | 8.3 | 8.5 | 9.1 | 11.5 | 15.9 | 5.5 |
| 실시예 5 | | 2.5 | 8.9 | 9.2 | 9.7 | 10.2 | 13.2 | 16.8 | 6.7 |
| 참고예 1 | | 3.2 | 22.1 | 25.4 | 29.4 | 35.7 | 48.8 | 90.8 | 28.4 |
| 참고예 2 | 구 간 별 열 팽 창 율 | 2.6 | 20.1 | 21.2 | 23.2 | 30.4 | 45.1 | 77.1 | 29.7 |
| 참고예 3 | | 5.9 | 25.1 | 26.4 | 28.1 | 33.4 | 49.9 | 69.8 | 11.8 |
| 참고예 4 | | 20.4 | 42.5 | 44.4 | 49.1 | 59.1 | 70.4 | 145.2 | 7.1 |
| 참고예 5 | | 10.1 | 25.4 | 27.9 | 31.1 | 40.1 | 66.7 | 141.4 | 14.0 |
| 참고예 6 | | 19.2 | 30.4 | 33.6 | 38.7 | 41.5 | 52.8 | 184 | 9.6 |

[0068]

상기 물성 평가 결과, 본 발명의 실시예에 의한 폴리아믹산 용액은 이미드화 및 코팅하는 데는 문제가 없었다. 특히 실시예 1 내지 5에 의한 폴리아믹산 용액으로부터 얻어지는 폴리이미드 코팅층은 50~400°C 온도범위에서 열팽창율 측정 결과가 15ppm/°C 이하이며 열팽창 선형율이 15이하 수준의 값을 가지므로 표시소자 제조와 같은 고온공정에서 우수한 치수안정성을 확보할 수 있음을 기대할 수 있다. 더욱이 탄성율이 5GPa 이상이면서 5.0mN 이상의 강성도를 가지므로 우수한 강도와 강성도를 보유하여 디스플레이 소자의 무게를 지지하면서도 소자를 보호할 수 있음을 알 수 있다.

[0069]

이에 비하여 참고예에 의한 폴리아믹산 용액으로 형성된 폴리이미드 코팅층은 열팽창율이 15ppm/°C 초과, 탄성율이 5GPa 미만이며, 실시예에 의한 폴리이미드 코팅층에 비해 낮은 강성도를 가지며, 열팽창 선형율도 20이상 수준의 값을 갖는 경우도 있어서 실시예들에 의한 폴리아믹산 용액에 비해 표시소자의 기재층이나 보호층 형성에 사용시 덜 최적할 것임을 알 수 있다.

[0070]

따라서 폴리아믹산 용액은 유연성이 요구되는 표시소자용 기재층 또는 보호층에도 적용이 가능하며, 특히 실시예들에 의한 폴리아믹산 용액이 최적한 것임을 알 수 있다.

[0071]

또한, 실시예에 의한 폴리아믹산 용액을 적용하여 표시소자를 제조하는 경우 온도에 크게 구애받지 않으므로, 표시소자 제조공정 설계가 용이함을 알 수 있다.