

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-503089

(P2023-503089A)

(43)公表日 令和5年1月26日(2023.1.26)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 79/08 (2006.01)	C 0 8 L 79/08	B 4 J 0 0 2
C 0 8 G 73/10 (2006.01)	C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K 3/013	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全19頁)

(21)出願番号	特願2022-529519(P2022-529519)	(71)出願人	520160738
(86)(22)出願日	令和2年10月19日(2020.10.19)		ピーアイ・アドバンスド・マテリアルズ
(85)翻訳文提出日	令和4年5月20日(2022.5.20)		・カンパニー・リミテッド
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/014239		大韓民国・チュンチョンブクド・27
(87)国際公開番号	WO2021/101078		818・ジンチョン-グン・イウォル-
(87)国際公開日	令和3年5月27日(2021.5.27)		ミョン・ゴドゥン・1-ギル・27
(31)優先権主張番号	10-2019-0151342	(74)代理人	100142594
(32)優先日	令和1年11月22日(2019.11.22)		弁理士 阪中 浩
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100090686
			弁理士 鎌田 充生
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	バク, セジュ
			大韓民国, チュンチョンブクド 27 818, ジンチョン-グン, イウォル-ミョン, ゴドゥン 1-ギル, 27
		(72)発明者	キム, ドンヨン
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法およびこれにより製造されたポリイミドフィルム

(57)【要約】

二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造するステップと、前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含むポリイミドフィルムの製造方法であって、前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル~約2.5モルのモル比率で含まれ、前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約2.0モル~約4.0モルのモル比率で含まれ、前記フィラーの平均粒径(D₅₀)は、約1.6μm以下であり、前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、約2.5GPa~約4.0GPaであるポリイミドフィルムの製造方法およびこれから製造されたポリイミドフィルムが開示される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造するステップと、

前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、

前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含むポリイミドフィルムの製造方法であって、

前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 0.8 モル～約 2.5 モルのモル比率で含まれ、

10

前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 2.0 モル～約 4.0 モルのモル比率で含まれ、

前記フィラーの平均粒径 (D_{50}) は、約 1.6 μm 以下であり、

前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、約 2.5 GPa～約 4.0 GPa であるポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 2】

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) が、二無水物単量体の総モル量を基準として約 10 モル%～約 90 モル%含まれる、請求項 1 に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 3】

20

ピロメリット酸二無水物 (PMDA) が、二無水物単量体の総モル量を基準として約 10 モル%～約 90 モル%さらに含まれる、請求項 1 または 2 に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記ジアミン単量体は、m-トリジン (m-TD)、4,4'-オキシジアニリン (ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (TPE-R)、2,2-ビス(4-[4-アミノフェノキシ]-フェニル)プロパン (BAPP)、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されたポリイミドフィルム。

30

【請求項 6】

前記ポリイミドフィルムは、降伏点が約 2.3%～約 2.8% である、請求項 5 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 7】

前記ポリイミドフィルムは、降伏強度が約 55 MPa～約 80 MPa である、請求項 5 または 6 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 8】

前記ポリイミドフィルムは、可視光線領域における透過度が約 43% 以上である、請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 9】

40

前記ポリイミドフィルムは、ヘイズ (haze) が約 7.5% 以下である、請求項 5～8 のいずれか 1 項に記載のポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

ポリイミドフィルムの製造方法およびこれにより製造されたポリイミドフィルムに関する。より詳しくは、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造方法およびこれにより製造されたポリイミドフィルムに関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

カーブド、ベンダブル、フォルダブル、ローラブルなどのようなフレキシブルディスプレイは、最近、学界と産業界の両方から関心を受けている次世代ディスプレイである。フレキシブルディスプレイを構成する多様な種類の素材の中で機能性フィルム/コーティング材料は、フレキシブルディスプレイを構成する重要な高分子基板材料であって、フレキシブルディスプレイの実現の成功および開発のために欠かせない核心素材といえ、このような素材としてポリイミドが注目されている。

【 0 0 0 3 】

ポリイミドは、主鎖にヘテロイミド環を有することを特徴とするポリマーであって、優れた耐熱性以外にも、機械的物性、難燃性、耐薬品性、低誘電率などに優れ、コーティング材料、成形材料、複合材料などの幅広い用途に適用されている。

10

【 0 0 0 4 】

フレキシブルディスプレイ用高分子基板に要求される最も重要な物理的特性は、まさに柔軟性といえる。特に、このような高分子基板は、フレキシブルディスプレイが繰り返し変形を起こすカービング、ベンディング、フォールディング、ローリング、そしてストレッチング過程の中でも損傷が起こらないだけでなく、多様な初期物性も失ってはならない。

【 0 0 0 5 】

一方、このようなフレキシブルディスプレイ用高分子基板は、多様な目的のために透明であることが要求されたりするが、このため、たびたび高い光透過率、低いヘイズ (h a z e) などの光学的特性が要求されたりする。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有するポリイミドフィルムの製造方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

本発明の他の目的は、透過率が高く、ヘイズが低いポリイミドフィルムの製造方法を提供することである。

【 0 0 0 8 】

本発明のさらに他の目的は、上述したポリイミドフィルムの製造方法で製造されたポリイミドフィルムを提供することである。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

1. 一側面によれば、二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造するステップと、前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含むポリイミドフィルムの製造方法であって、前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 0.8 モル～約 2.5 モルのモル比率で含まれ、前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 2.0 モル～約 4.0 モルのモル比率で含まれ、前記フィラーの平均粒径 (D_{50}) は、約 1.6 μm 以下であり、前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、約 2.5 GPa～約 4.0 GPa であるポリイミドフィルムの製造方法が提供される。

40

【 0 0 1 0 】

2. 前記第 1 実施形態において、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (B P D A) が、二無水物単量体の総モル量を基準として約 10 モル%～約 90 モル%含まれる。

【 0 0 1 1 】

3. 前記第 1 または第 2 実施形態において、ピロメリット酸二無水物 (P M D A) が、二無水物単量体の総モル量を基準として約 10 モル%～約 90 モル%さらに含まれる。

50

【 0 0 1 2 】

4. 前記第1～第3実施形態のいずれか1つにおいて、前記ジアミン単量体は、m-トリジン(m-TD)、4,4'-オキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、2,2-ビス(4-[4-アミノフェノキシ]-フェニル)プロパン(BAPP)、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【 0 0 1 3 】

5. 他の側面によれば、前記第1～第4実施形態のいずれか1つに記載の製造方法で製造されたポリイミドフィルムが提供される。

【 0 0 1 4 】

6. 前記第5実施形態において、前記ポリイミドフィルムは、降伏点が約2.3%～約2.8%であってもよい。 10

【 0 0 1 5 】

7. 前記第5または第6実施形態において、前記ポリイミドフィルムは、降伏強度が約55MPa～約80MPaであってもよい。

【 0 0 1 6 】

8. 前記第5～第7実施形態のいずれか1つにおいて、前記ポリイミドフィルムは、可視光線領域における透過率が約43%以上であってもよい。

【 0 0 1 7 】

9. 前記第5～第8実施形態のいずれか1つにおいて、前記ポリイミドフィルムは、ヘイズ(haze)が約7.5%以下であってもよい。 20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明は、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造方法およびこれから製造されたポリイミドフィルムを提供する効果がある。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

本発明を説明するにあたり、かかる公知の技術に関する具体的な説明が本発明の要旨を不必要にあいまいにしようと判断された場合、その詳細な説明は省略する。

【 0 0 2 0 】

本明細書上で言及した「含む」、「有する」、「なる」などが使われる場合、「～のみ」が使われない以上、他の部分が追加できる。構成要素を単数で表現した場合に、特に明示的な記載事項がない限り、複数を含む場合を含む。 30

【 0 0 2 1 】

また、構成要素を解釈するにあたり、別の明示的記載がなくても誤差範囲を含むと解釈する。

【 0 0 2 2 】

本明細書において、数値範囲を示す「a～b」における「～」は、aであり、bであると定義する。

【 0 0 2 3 】

本発明の発明者は、ポリアミック酸からポリイミドフィルムを製造するあたり、イミド化触媒および脱水剤の含有量およびフィラーの平均粒径(D₅₀)を制御してポリイミドフィルムを製造した時、約2.0GPa～約4.0GPaの低いモジュラスでも高い降伏点および降伏強度を有し、繰り返し変形を加えても損傷程度が低くかつ、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能であることを見出して、本発明を完成するに至った。以下、本発明をより詳しく説明する。 40

【 0 0 2 4 】

ポリイミドフィルムの製造方法

一側面によれば、ポリイミドフィルムの製造方法が提供される。前記ポリイミドフィルムの製造方法は、二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製 50

造するステップと、前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含み、前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 0.8 モル～約 2.5 モルのモル比率で含まれ、前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 2.0 モル～約 4.0 モルのモル比率で含まれ、前記フィラーの平均粒径 (D_{50}) は、約 1.6 μm 以下であり、前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、約 2.5 GPa～約 4.0 GPa であってもよい。以下、各ステップをより詳しく説明する。

【0025】

まず、二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造することができる。より詳しくは、二無水物単量体およびジアミン単量体を溶媒中で重合してポリアミック酸溶液を製造することができる。この時、すべての単量体は一度に添加されるか、または各単量体が順次に添加されてもよいし、この場合、単量体間の部分的重合が起こってもよい。

10

【0026】

二無水物単量体の種類は特に限定されず、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で多様に選択可能である。例えば、二無水物単量体は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) などを含むことができ、これらは単独でまたは組み合わせて使用可能である。

【0027】

一実施形態によれば、二無水物単量体は、二無水物単量体の総モル量を基準として約 10 モル%～約 90 モル% (例えば、10 モル%、15 モル%、20 モル%、25 モル%、30 モル%、35 モル%、40 モル%、45 モル%、50 モル%、55 モル%、60 モル%、65 モル%、70 モル%、75 モル%、80 モル%、85 モル%、または 90 モル%) のピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を含むことができる。この場合、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、二無水物単量体は、二無水物単量体の総モル量を基準として約 15 モル%～約 85 モル%、他の例として約 20 モル%～約 80 モル%、さらに他の例として約 30 モル%～約 70 モル% 含まれるが、これに限定されるものではない。

20

30

【0028】

一実施形態によれば、二無水物単量体は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) とピロメリット酸二無水物 (PMDA) とを含むことができる。この場合、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) とピロメリット酸二無水物 (PMDA) は、例として約 10 : 90～約 90 : 10 (例えば、10 : 90、15 : 85、20 : 80、25 : 75、30 : 70、35 : 65、40 : 60、45 : 55、50 : 50、55 : 45、60 : 40、65 : 35、70 : 30、75 : 25、80 : 20、85 : 15、または 90 : 10)、他の例として約 20 : 80～約 80 : 20、さらに他の例として約 30 : 70～約 70 : 30 のモル比で含まれるが、これに限定されるものではない。一実施形態によれば、二無水物単量体は、二無水物単量体の総モル量を基準として、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物を約 10 モル% 超過～約 100 モル% (例えば、11 モル%、15 モル%、20 モル%、25 モル%、30 モル%、35 モル%、40 モル%、45 モル%、50 モル%、55 モル%、60 モル%、65 モル%、70 モル%、75 モル%、80 モル%、85 モル%、90 モル%、95 モル%、または 100 モル%) の合計モル数で含むことができるが、これに限定されるものではない。

40

【0029】

ジアミン単量体の種類は特に限定されず、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で多様に選択可能である。例えば、ジアミン単量体は、m-トリジン (m-TD)、4, 4

50

' - オキシジアニリン (ODA)、1,3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (TPER)、2,2 - ビス (4 - [4 - アミノフェノキシ] - フェニル) プロパン (BAPP) などを含むことができ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用可能である。一実施形態によれば、ジアミン単量体は、m - トリジン (m-TD) または4,4' - オキシジアニリン (ODA) を含むことができる。他の実施形態によれば、ジアミン単量体は、m - トリジン (m-TD) および4,4' - オキシジアニリン (ODA) を約1 : 99 ~ 約99 : 1 (例えば、1 : 99、5 : 95、10 : 90、15 : 85、20 : 80、25 : 75、30 : 70、35 : 65、40 : 60、45 : 55、50 : 50、55 : 45、60 : 40、65 : 35、70 : 30、75 : 25、80 : 20、85 : 15、90 : 10、95 : 5 または99 : 1)、例として約1 : 99 ~ 約50 : 50、他の例として約1 : 99 ~ 約30 : 70、さらに他の例として約5 : 95 ~ 約20 : 80のモル比で含むことができるが、これに限定されるものではない。

10

【0030】

有機溶媒としては、ポリアミック酸が溶解できる溶媒であれば特に限定されず、例えば、非プロトン性極性有機溶媒 (aprotic polar organic solvent) であってもよい。非プロトン性極性有機溶媒の非制限的な例として、N,N' - ジメチルホルムアミド (DMF)、N,N' - ジメチルアセトアミド (DMAc) などのアミド系溶媒、p - クロロフェノール、o - クロロフェノールなどのフェノール系溶媒、N - メチルピロリドン (NMP)、ガンマ - ブチロラクトン (GBL)、ジグリム (Diglyme) などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わされて使用可能である。場合によっては、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、水などの補助的溶媒を用いて、ポリアミック酸の溶解度を調節してもよい。一実施形態において、有機溶媒は、アミド系溶媒であってもよく、例えば、N,N - ジメチルホルムアミドまたはN,N - ジメチルアセトアミドであってもよいが、これに限定されるものではない。

20

【0031】

一実施形態によれば、ポリアミック酸は、ポリアミック酸溶液の総重量を基準として約5重量% ~ 約35重量% (例えば、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、または35重量%) 含まれる。前記範囲において、ポリアミック酸溶液は、フィルムを形成するのに適当な分子量と溶液粘度を有することができる。ポリアミック酸溶液の総重量を基準として、ポリアミック酸は、例として約10重量% ~ 約30重量%、他の例として約15重量% ~ 約25重量% 含まれるが、これに限定されるものではない。

30

【0032】

その後、ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造することができる。より詳しくは、ポリアミック酸溶液にイミド化触媒、脱水剤、フィラー、および選択的に追加溶媒を添加してポリイミド前駆体溶液を製造することができる。追加溶媒については、ポリアミック酸溶液の製造時に使用される溶媒に関する説明を参照して理解できる。

【0033】

イミド化触媒は、ポリアミック酸に対する閉環反応を促進する効果を有する成分を意味することができ、その例としては、3級アミン系化合物、より具体的には、脂肪族3級アミン、芳香族3級アミン、複素環式3級アミンなどが挙げられる。その中でも、触媒としての反応性の観点から複素環式3級アミンが使用可能であり、その例としては、キノリン、イソキノリン、ピコリン、ピリジンなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用可能である。

40

【0034】

イミド化触媒は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル ~ 約2.5モルのモル比率 (例えば、0.8モル、0.9モル、1.0モル、1.1モル、1.2モル、1.3モル、1.4モル、1.5モル、1.6モル、1.7モル、1.8モル、

50

1.9モル、2.0モル、2.1モル、2.2モル、2.3モル、2.4モル、または2.5モルのモル比率)で含まれる。イミド化触媒の含有量が前記範囲を下回る場合、フィルム化が困難であり、イミド化触媒の含有量が前記範囲を上回る場合、モジュラスが過度に大きくなり(例えば、約4.0GPaを超え)、透過率が低くなる問題がある。したがって、前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、イミド化触媒は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル~約2.4モルのモル比率で含まれるが、これに限定されるものではない。

【0035】

脱水剤とは、ポリアミック酸に対する脱水作用により閉環反応を促進するものを意味することができ、例えば、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N,N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族酸無水物、アリアルホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用可能である。その中でも、入手の容易性および費用の観点から酢酸無水物、プロピオン酸無水物、乳酸無水物などの脂肪族酸無水物を単独でまたは2種以上混合して使用可能である。

10

【0036】

脱水剤は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約2.0モル~約4.0モルのモル比率(例えば、2.0モル、2.1モル、2.2モル、2.3モル、2.4モル、2.5モル、2.6モル、2.7モル、2.8モル、2.9モル、3.0モル、3.1モル、3.2モル、3.3モル、3.4モル、3.5モル、3.6モル、3.7モル、3.8モル、3.9モル、または4.0モルのモル比率)で含まれる。前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、脱水剤は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約2.5モル~約3.3モルのモル比率で含まれるが、これに限定されるものではない。

20

【0037】

一実施形態によれば、イミド化触媒と脱水剤のモル比(イミド化触媒:脱水剤)は、約1:1~約1:10(例えば、1:1、1:1.1、1:1.2、1:1.3、1:1.4、1:1.5、1:1.6、1:1.7、1:1.8、1:1.9、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、または1:10)であってもよい。前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、イミド化触媒と脱水剤のモル比は、約1:1.2~約1:6、他の例として約1:1.3~約1:5、さらに他の例として約1:1.3~約1:4であってもよいが、これに限定されるものではない。

30

【0038】

フィラーは、ポリイミドフィルムに粗さを付与することができ、その例としては、無機系フィラー、より具体的には、第2リン酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、球状シリカなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用可能である。

40

【0039】

フィラーは、約1.6 μm 以下、具体的には、0 μm 超過~約1.6 μm の平均粒径(D_{50})を有することができる。前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、フィラーの平均粒径(D_{50})は、0.1 μm 、0.2 μm 、0.3 μm 、0.4 μm 、0.5 μm 、0.6 μm 、0.7 μm 、0.8 μm 、0.9 μm 、1 μm 、1.1 μm 、1.2 μm 、1.3 μm 、1.4 μm 、1.5 μm 、または1.6 μm 、他の例として約0.5 μm ~約1.6 μm であってもよいが、これに限定されるものではない。

50

【0040】

フィルターの含有量は特に限定されないが、ポリイミドフィルムの総重量を基準として、約0.05重量%～約0.5重量%（例えば、0.05重量%、0.1重量%、0.15重量%、0.2重量%、0.25重量%、0.3重量%、0.35重量%、0.4重量%、0.45重量%、または0.5重量%）含まれ、前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、フィルターの含有量は、約0.1重量%～約0.3重量%であってもよいが、これに限定されるものではない。

【0041】

一実施形態において、ポリイミド前駆体溶液は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で多様な添加剤を含むことができる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、熱安定剤、難燃剤などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用可能である。

10

【0042】

その後、ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造することができる。例えば、ポリイミド前駆体溶液を支持体上にキャストし、乾燥してゲルフィルムを製造し、前記ゲルフィルムを熱処理してイミド化することにより、ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0043】

一実施形態によれば、ゲルフィルムを形成するためのステップでは、支持体（例えば、ガラス板、アルミニウム箔、エンドレス（endless）ステンレスベルト、ステンレスドラムなど）にキャストされたポリイミド前駆体溶液を約40～約300、例として約80～約200、他の例として約100～約180、さらに他の例として約100～約130の温度範囲で乾燥してゲルフィルムを得ることができる。これによって、部分的に硬化および/または乾燥が起こることにより、ゲルフィルムが形成される。ゲルフィルムは、ポリアミック酸からポリイミドへの硬化の中間ステップにあり、自己支持性を有することができる。

20

【0044】

場合によっては、最終的に得られるポリイミドフィルムの厚さおよび大きさを調節し、配向性を向上させるために、ゲルフィルムを延伸させるステップを含むことができ、延伸は、機械搬送方向（MD）および機械搬送方向に対する横方向（TD）の少なくとも1つの方向に行われる。

30

【0045】

前記ゲルフィルムの揮発分含有量は、これに限定されるものではないが、約5重量%～約500重量%、例として約5重量%～約200重量%、他の例として約5～約150重量%であってもよいし、前記範囲において、後にポリイミドフィルムを得るために熱処理する過程中、フィルム破断、色汚れ、特性変動などの欠点が発生することを回避する効果がある。ここで、ゲルフィルムの揮発分含有量は下記式2を用いて算出することができ、式1中、Aはゲルフィルムの重量、Bはゲルフィルムを450で20分間加熱した後の重量を意味する。

40

【0046】

<式1>

$$(A - B) * 100 / B$$

【0047】

一実施形態によれば、ゲルフィルムを熱処理するステップでは、ゲルフィルムを約50～約700、例として約150～約600、他の例として約200～約600の範囲の可変的な温度で熱処理してゲルフィルムに残存する溶媒などを除去し、残っている大部分のアミック酸基をイミド化してポリイミドフィルムを得ることができる。

【0048】

場合によっては、前記のように得られたポリイミドフィルムを約400～約650

50

の温度で約5秒～約400秒間加熱仕上げしてポリイミドフィルムをさらに硬化させてもよいし、得られたポリイミドフィルムに残留しうる内部応力を緩和させるために、所定の張力下でこれを行ってもよい。

【0049】

ポリイミドフィルム

他の側面によれば、上述した製造方法で製造されたポリイミドフィルムが提供される。上述した製造方法で製造されたポリイミドフィルムは、低い弾性率で高い降伏点を有し、透過率も高い。

【0050】

ポリイミドフィルムは、約2.5～約4.0 GPa（例えば、2.5 GPa、2.6 GPa、2.7 GPa、2.8 GPa、2.9 GPa、3 GPa、3.1 GPa、3.2 GPa、3.3 GPa、3.4 GPa、3.5 GPa、3.6 GPa、3.7 GPa、3.8 GPa、3.9 GPa、または4 GPa）のモジュラスを有することができる。一実施形態によれば、ポリイミドフィルムのモジュラスは、約2.7 GPa～約3.7 GPaであつてもよいが、これに限定されるものではない。

10

【0051】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、約2.3%～約2.8%（例えば、2.3%、2.4%、2.5%、2.6%、2.7%、または2.8%）の降伏点を有することができる。例えば、ポリイミドフィルムの降伏点は、約2.4%～約2.7%であつてもよいが、これに限定されるものではない。

20

【0052】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、約55 MPa～約80 MPa（例えば、55 MPa、56 MPa、57 MPa、58 MPa、59 MPa、60 MPa、61 MPa、62 MPa、63 MPa、64 MPa、65 MPa、66 MPa、67 MPa、68 MPa、69 MPa、70 MPa、71 MPa、72 MPa、73 MPa、74 MPa、75 MPa、76 MPa、77 MPa、78 MPa、79 MPa、または80 MPa）の降伏強度を有することができる。例えば、ポリイミドフィルムの降伏強度は、約55 MPa～約75 MPa、他の例として約60 MPa～約80 MPa、さらに他の例として約60 MPa～約75 MPaであつてもよいが、これに限定されるものではない。

【0053】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、可視光線領域、例えば、約380 nm～約780 nmの波長で約43%以上（例えば、約43%～約100%）の透過度を有することができる。例えば、ポリイミドフィルムの透過度は、約43%～約90%、他の例として約45%～約80%であつてもよいが、これに限定されるものではない。

30

【0054】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、約5 μm～約100 μmの厚さを有することができる。ポリイミドフィルムの厚さは、例として約10 μm～約80 μm、他の例として約20 μm～約70 μm、さらに他の例として約25 μm～約60 μmであつてもよいが、これに限定されるものではない。

【0055】

以下、本発明の好ましい実施例を通じて本発明の構成および作用をより詳しく説明する。ただし、これは本発明の好ましい例として提示されたものであり、いかなる意味でもこれによって本発明が制限されると解釈されない。

40

【0056】

実施例1

ジメチルホルムアミド（DMF）326 g中に、二無水物単量体として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）17 gとピロメリット酸二無水物23 g、およびジアミン単量体としてm-トリジン（m-TD）4 gと4,4'-オキシジアニン（ODA）30 gを混合した後、重合して、固形分含有量が18.5重量%のポリアミック酸溶液を製造した。

50

【0057】

このように製造されたポリアミック酸溶液に、アミック酸基1モルあたり、イミド化触媒として1.0モル比のイソキノリン、脱水剤として2.5モル比の酢酸無水物を添加し、ポリイミドフィルムの総重量対比0.2重量%となるように、フィラーとして第2リン酸カルシウム($D_{50} = 1.5 \mu\text{m}$)を添加し、DMF 57gを添加してポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0058】

前記ポリイミド前駆体溶液を、ドクターブレードを用いてSUS板(100SA、Sandvik社)上にキャストし、110℃で10分間乾燥させてゲルフィルムを製造した。前記ゲルフィルムをSUS板と分離した後、400℃で10分間熱処理して、500 μm の厚さを有するポリイミドフィルムを製造した。

【0059】

実施例2～6および比較例1～6

イミド化触媒、脱水剤の含有量、およびフィラーの平均粒径を表1に記載の通りに変更したことを除けば、実施例1と同様の方法を用いてポリイミドフィルムを製造した。

【0060】

ただし、比較例4、5の場合、ポリイミドフィルムの製膜が不可能であった。

【0061】

物性評価方法

(1) モジュラス(単位: GPa)、降伏点(単位: %)、降伏強度(単位: Mpa) : 製造したポリイミドフィルムを15mm×50mmに切断して試験片を製造し、ASTM D882基準に基づき、引張速度を200mm/minとして、引張試験機(Instron 5564、Instron社)を用いて室温(room temp.)でモジュラス、降伏点および降伏強度を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0062】

(2) 透過度(単位: %)、ヘイズ(単位: %) : ASTM D1003基準に基づき、ヘイズメーター(HM-150、MURAKAMI社)を用いて室温で透過度およびヘイズ値を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0063】

【表1】

	イミド化触媒 の含有量 (モル比率)	脱水剤 (モル比率)	フィラーの 平均粒径 (D_{50}) (μm)	モジュラス (GPa)	降伏点 (%)	降伏強度 (Mpa)	透過度 (%)	ヘイズ (%)
実施例1	0.8	2.5	1.5	2.70	2.53	67.26	62	6.8
実施例2	1.0	2.5	1.5	2.80	2.52	69.09	58	6.9
実施例3	1.2	3.0	1.5	2.90	2.54	70.01	54	7.0
実施例4	1.5	3.3	1.5	3.05	2.57	70.80	52	7.0
実施例5	2.0	3.3	1.5	3.40	2.54	71.8	48	7.1
実施例6	2.4	3.3	1.5	3.70	2.53	72.4	45	7.2
比較例1	1.2	3.3	1.8	2.92	2.56	70.12	52	9.2
比較例2	1.2	3.3	2.0	2.93	2.55	69.80	50	11.0
比較例3	3.0	3.3	1.5	4.10	2.52	72.5	40	7.8
比較例4	0.5	3.3	1.5			-		
比較例5	0.8	1.9	1.5			-		
比較例6	0.8	4.5	1.5	2.71	2.53	66.90	35	7.0

【0064】

前記表1を通して確認できるように、イミド化触媒の含有量、脱水剤の含有量、およびフィラーの平均粒径が本発明の範囲に属する実施例1～6の場合、ポリイミドフィルムの

モジュラスが低くかつ、降伏点が高く、高い透過度および低いヘイズを有することが分かる。

【 0 0 6 5 】

これに対し、フィラーの平均粒径が本発明の範囲を逸脱する比較例 1 および 2 の場合、ポリイミドフィルムのヘイズが 9 . 2 % 以上と高かった。イミド化触媒の含有量が本発明の範囲を超える比較例 3 の場合、ポリイミドフィルムのモジュラスが 4 . 1 G P a と高く、透過度が 4 0 % 以下と低く、イミド化触媒の含有量が本発明の範囲に及ばない比較例 4 の場合、フィルムの製膜が不可能であった。脱水剤の含有量が本発明の範囲に及ばない比較例 5 の場合、フィルムの製膜が不可能であり、脱水剤の含有量が本発明の範囲を逸脱する比較例 6 の場合、透過度が低かった。

10

【 0 0 6 6 】

本発明の単純な変形乃至変更はこの分野における通常知識を有する者によって容易に実施可能であり、このような変形や変更はすべて本発明の領域に含まれる。

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/014239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 5/18(2006.01); C08G 73/10(2006.01) 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(2006.01); B29C 55/00(2006.01); B29C 55/14(2006.01); B32B 27/28(2006.01); B32B 7/12(2006.01); C08G 73/10(2006.01); C08K 5/5415(2006.01); C08L 79/08(2006.01) 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: 폴리이미드 필름(polyimide film), 폴리아미드산(polyamic acid), 이미드화 촉매 (imidation catalyst), 탈수제(dehydration agent), 필러(filler), 모듈러스(modulus)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0116724 A (SKCKOLONPI INC.) 15 October 2019 (2019-10-15) See paragraphs [0114]-[0117] and [0123]-[0145].	1-3
A	KR 10-2013534 B1 (SKCKOLONPI INC.) 22 August 2019 (2019-08-22) See entire document.	1-3
A	KR 10-2016-0081041 A (SKCKOLONPI INC.) 08 July 2016 (2016-07-08) See entire document.	1-3
A	KR 10-2017-0049912 A (SKCKOLONPI INC.) 11 May 2017 (2017-05-11) See entire document.	1-3
A	KR 10-2019-0039180 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 10 April 2019 (2019-04-10) See entire document.	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “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 02 April 2021		Date of mailing of the international search report 02 April 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/014239

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0065977 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 12 June 2019 (2019-06-12) See entire document.	1-3

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/014239

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

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

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

10

2. Claims Nos.: **6**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 6 refers to claim 5 which violates the manner of referring to dependent claims (PCT Rule 6.4(a)), and thus is unclear.

3. Claims Nos.: **4-5,7-9**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/014239

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0116724 A	15 October 2019	CN 111989356 A	24 November 2020
		KR 10-2141892 B1	07 August 2020
		TW 201943765 A	16 November 2019
		TW 1709593 B	11 November 2020
		WO 2019-194389 A1	10 October 2019
KR 10-2013534 B1	22 August 2019	KR 10-2107574 B1	07 May 2020
		WO 2020-138687 A1	02 July 2020
		WO 2020-138743 A1	02 July 2020
KR 10-2016-0081041 A	08 July 2016	CN 107108887 A	29 August 2017
		CN 107108887 B	03 July 2020
		KR 10-2125911 B1	23 June 2020
		WO 2016-108490 A1	07 July 2016
KR 10-2017-0049912 A	11 May 2017	CN 108137835 A	08 June 2018
		CN 108137835 B	09 March 2021
		KR 10-2125911 B1	23 June 2020
		TW 201728635 A	16 August 2017
		US 10815338 B2	27 October 2020
		US 2018-0312638 A1	01 November 2018
KR 10-2019-0039180 A	10 April 2019	WO 2017-073921 A1	04 May 2017
		CN 109843989 A	04 June 2019
		JP 2018-028073 A	22 February 2018
		TW 201815895 A	01 May 2018
		US 2019-0375894 A1	12 December 2019
KR 10-2019-0065977 A	12 June 2019	WO 2018-030410 A1	15 February 2018
		CN 111432999 A	17 July 2020
		EP 3722069 A1	14 October 2020
		JP 2021-501709 A	21 January 2021
		US 2020-0353668 A1	12 November 2020
		WO 2019-112311 A1	13 June 2019

10

20

30

40

50

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2020/014239

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/18(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)j		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류별 기재) C08J 5/18(2006.01); B29C 55/00(2006.01); B29C 55/14(2006.01); B32B 27/28(2006.01); B32B 7/12(2006.01); C08G 73/10(2006.01); C08K 5/5415(2006.01); C08L 79/08(2006.01)		
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: 폴리이미드 필름(polyimide film), 폴리아미드산(polyamic acid), 이미드화 촉매(imidation catalyst), 탈수제(dehydration agent), 필러(filler), 모듈러스(modulus)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0116724 A (에스케이씨코오롱피아이 주식회사) 2019.10.15 단락 [0114]-[0117], [0123]-[0145]	1-3
A	KR 10-2013534 B1 (에스케이씨코오롱피아이 주식회사) 2019.08.22 전문	1-3
A	KR 10-2016-0081041 A (에스케이씨코오롱피아이 주식회사) 2016.07.08 전문	1-3
A	KR 10-2017-0049912 A (에스케이씨코오롱피아이 주식회사) 2017.05.11 전문	1-3
A	KR 10-2019-0039180 A (다이니론 인사즈 가부시카이가이샤) 2019.04.10 전문	1-3
A	KR 10-2019-0065977 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2019.06.12 전문	1-3
<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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2021년04월02일(02.04.2021)	국제조사보고서 발송일 2021년04월02일(02.04.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2020/014239

제2기제란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

- 1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉, 10
- 2. 청구항: **6**
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 6은 종속항 기재방법(PCT 규칙 6.4(a))을 반한 청구항 5를 인용하고 있어 불명료합니다.
- 3. 청구항: **4-5,7-9**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다. 20

10

20

30

40

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/014239

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0116724 A	2019/10/15	CN 111989356 A	2020/11/24
		KR 10-2141892 B1	2020/08/07
		TW 201943765 A	2019/11/16
		TW I709593 B	2020/11/11
		WO 2019-194389 A1	2019/10/10
KR 10-2013534 B1	2019/08/22	KR 10-2107574 B1	2020/05/07
		WO 2020-138687 A1	2020/07/02
		WO 2020-138743 A1	2020/07/02
KR 10-2016-0081041 A	2016/07/08	CN 107108887 A	2017/08/29
		CN 107108887 B	2020/07/03
		KR 10-2125911 B1	2020/06/23
		WO 2016-108490 A1	2016/07/07
KR 10-2017-0049912 A	2017/05/11	CN 108137835 A	2018/06/08
		CN 108137835 B	2021/03/09
		KR 10-2125911 B1	2020/06/23
		TW 201728635 A	2017/08/16
		US 10815338 B2	2020/10/27
		US 2018-0312638 A1	2018/11/01
KR 10-2019-0039180 A	2019/04/10	WO 2017-073921 A1	2017/05/04
		CN 109843989 A	2019/06/04
		JP 2018-028073 A	2018/02/22
		TW 201815895 A	2018/05/01
		US 2019-0375894 A1	2019/12/12
KR 10-2019-0065977 A	2019/06/12	WO 2018-030410 A1	2018/02/15
		CN 111432999 A	2020/07/17
		EP 3722069 A1	2020/10/14
		JP 2021-501709 A	2021/01/21
		US 2020-0353668 A1	2020/11/12
		WO 2019-112311 A1	2019/06/13

10

20

30

40

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

大韓民国, チュンチョンブク - ド 2 7 8 1 8, ジンチョン - グン, イウォル - ミョン, ゴドゥン 1 - ギル, 2 7

(72)発明者 ウォン, ドン ヨン

大韓民国, チュンチョンブク - ド 2 7 8 1 8, ジンチョン - グン, イウォル - ミョン, ゴドゥン 1 - ギル, 2 7

Fターム(参考) 4J002 CM041 DE236 DG046 DH046 DJ016 FD016 GP00

4J043 PA08 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SA42 SB03 TA14 TA22

TB03 UA121 UA122 UA131 UA132 UB121 UB402 VA041 XA16 XA34 YA06

YA07 YA08 ZA32 ZA52 ZB21