

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 4월 8일 (08.04.2021)



(10) 국제공개번호
WO 2021/066516 A1

(51) 국제특허분류:

G02B 5/30 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
G02B 1/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/14 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
G02F 1/1363 (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/013326

(22) 국제출원일: 2020년 9월 29일 (29.09.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0120519 2019년 9월 30일 (30.09.2019) KR

(71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 03188 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR). 에스케이이아이테크놀로지주식회사 (SK IE TECHNOLOGY CO., LTD.) [KR/KR]; 03188 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박민상 (PARK, Minsang); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 김혜리 (KIM, Hye Ri); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 김혜진 (KIM, Hyejin); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325,

Daejeon (KR). 박진수 (PARK, Jinsu); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 전승민 (JEON, Seung-min); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 조영민 (JO, Yeongmin); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR).

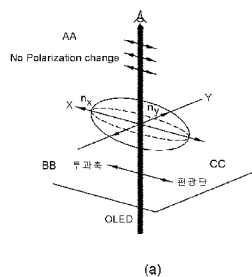
(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(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, 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.

(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), 유

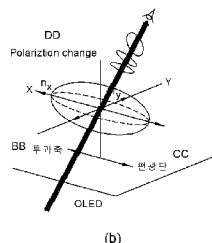
(54) Title: POLYIMIDE-BASED FILM AND WINDOW COVER FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리이미드계 필름 및 이를 이용한 윈도우 커버 필름



(57) Abstract: The present invention relates to a polyimide-based film exhibiting excellent visibility, a method for preparing same, and a display device comprising the prepared film. Particularly, the present invention relates to a polyimide-based film, a window cover film, and a display panel comprising same, the polyimide-based film maintaining linear polarization with respect to incident polarization in the direction of an inclination as well as incident polarization in the direction of a normal line of the film.

(57) 요약서: 본 발명은 시인성이 우수한 폴리이미드계 필름, 이를 제조하는 방법 및 상기 제조된 필름을 포함하는 디스플레이 장치에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 필름의 법선 방향의 입사 편광뿐만 아니라, 경사 방향의 입사편광에 대해서도 선 편광성(linear polarization)을 유지시키는 폴리이미드계 필름, 윈도우 커버 필름 및 이를 포함하는 디스플레이 패널에 관한 것이다.



AA ... No polarization change
BB ... Transmission axis
CC ... Polarizing plate
DD ... Polarization change

럼 (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: 폴리이미드계 필름 및 이를 이용한 윈도우 커버 필름 기술분야

- [1] 본 발명은 폴리이미드계 필름 및 이를 이용한 윈도우 커버 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 디스플레이 장치들은 스크래치 또는 외부 충격으로부터 디스플레이 패널을 보호하고자 디스플레이 패널 위에 디스플레이 패널의 전방에서 사용자가 표시부를 볼 수 있도록 투명하게 구성된 커버윈도우 등의 필름이 구비된다.
- [3] 이러한 필름의 일 종류로는 예를 들면 디스플레이 장치가 점차 경량화, 박막화 및 플렉서블화 되고 있어서, 강화 유리를 대신하여 고경도, 고강성 및 유연특성을 갖는 고분자 필름으로부터 제조된 커버윈도우 등을 예로들 수 있다.
- [4] 이러한 용도를 갖는 재료의 하나의 예로서 폴리이미드계 필름을 사용하는 경우가 있지만, 이러한 플렉서블 디스플레이용 투명 폴리이미드계 필름(폴리이미드 또는 폴리아미드이미드 필름을 총칭하는 용어로 사용한다)은 자체적으로 위상지연이 심각히 발생하는 구조를 가지고 있다. 또한 편광된 빛이 통과하는 경우, 위상지연에 의한 레인보우 무라(rainbow mura) 등 시인성의 문제가 큰 문제점으로 인식되고 있다. 그러므로, 예를 들면, 편광현상을 이용한 선그라스를 쓴 상태에서 디스플레이를 볼 경우 시인성에 큰 왜곡현상을 가져오게 된다.
- [5] 이러한 레인보우 현상은 도 1에서 보는 것과 같이 위상 지연된 편광의 선광성이 유지되지 않아 서로 간섭하여 발생하는 편광색(polarization color) 현상에 의해 발생하는 것이다.
- [6] 또한 이러한 폴리이미드계 수지로 제조되는 윈도우 커버 필름은 디스플레이 장치의 가장 외부에 형성된 구성이기 때문에, 표시 품질이 높고, 무라(Mura) 현상, 특정한 각도에서 화면이 검게 보이는 블랙아웃 현상 또는 무지개 빛 얼룩을 갖는 레인보우 현상 등 빛에 의한 왜곡이 발생하지 않는 것이 중요하다. 이러한 문제점의 해결로서, 또한 필름의 면내 위상차(Rin)가 낮으면서 위상차의 균일도가 우수한 특성을 가지는 필름을 제공하는 것이 역시 중요하다.
- [7] 더구나, 윈도우 커버 필름은 다양한 물성을 부여하기 위하여 기재층 상에 코팅층이 적층되면서, 빛의 난반사 등을 유발하고, 광학 얼룩이 발생하여 시인성을 악화시키며 디스플레이에 적용 시 눈의 피로를 일으키는 문제점이 있는데, 이를 해결하는 방법 중의 하나가 기재층인 폴리이미드계 필름을 통과하는 입사 편광의 위상에 대해 선광성을 최대한 유지시켜 주는 것이다. 이를 위해 필름의 원형위상지연(circular retardance) 발생을 최소화하는 것이 필요하며, 이를 통해 시인성이 개선된 폴리이미드계 필름의 개발이 가능하다.
- [8] 즉, 고가의 강화유리를 대체하기 위한 고분자 커버윈도우 소재는 다양하게

개발되었으나 편광된 빛에 의한 왜곡 문제점을 해결할 수 있는 윈도우 커버 필름에 대한 개발이 필요한 실정이다.

- [9] 또한 필름의 면내 위상차(Rin)가 낮으면서 위상차의 균일도가 우수한 특성을 가지는 필름을 제공하는 것이 역시 중요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 일 과제는 필름의 법선 방향의 입사 편광뿐만 아니라, 경사 방향의 입사편광에 대해서도 발생하는 위상차에 대한 선형성 (linear retardance)를 유지시키는 폴리이미드계 필름, 윈도우 커버 필름 및 이를 포함하는 디스플레이 패널을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 일 과제는 필름의 법선의 경사 방향의 입사 편광에 대하여 축적된 원형위상지연(circular retardation, CR)이 최소화된 새로운 폴리이미드계 필름, 이를 이용한 윈도우 커버 필름 및 이를 포함하는 디스플레이 패널을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 일 과제는 입사되는 편광에 대한 선광성을 유지하여 레인보우현상이 없는 폴리이미드계 필름, 윈도우 커버 필름 및 이를 포함하는 디스플레이 패널을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 일 과제는 보는 각도에 따른 레인보우현상, 무라현상 등의 광학얼룩이 없고, 시인성 등의 광학 특성이 우수한 커버윈도우용 등의 광학용도로 사용하는 폴리이미드 필름 및 이를 포함하는 디스플레이 장치를 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명의 일 과제는 면내 위상차(Rin)가 낮고 위상차의 균일도가 우수한 표면 특성을 가지는 폴리이미드계 필름, 윈도우 커버 필름 및 이를 포함하는 디스플레이 패널을 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명의 일 과제는 입사하는 편광 상태가 본 발명의 폴리이미드계 필름을 통과할 때, 원형위상지연(circular retardance)의 값이 -30° 내지 30° 의 값을 가지는 시인성이 개선된 폴리이미드계 필름을 제공하고자 하는 것이다.
- [16] 종게는 본 발명의 일 과제는 원형위상지연(circular retardance, CR)의 값이 -10° 내지 10° 의 값을 가지는 현저히 시인성이 개선된 폴리이미드계 필름을 제공하고자 하는 것이다.
- [17] 더욱 종게는 본 발명의 일 과제는 원형 위상지연(circular retardance)의 값이 -1° 내지 1° 의 값을 가지는 레인보우 및 무라 현상이 전혀 발생하지 않은 시인성이 완전히 개선된 폴리이미드계 필름을 제공하고자 하는 것이다.
- [18] 또한 본 발명은 필름의 면내 위상차(Rin)가 500nm이하이며, 위상차의 균일도가 20%이하인 우수한 필름의 표면 특성을 가지는 필름을 제공하는 것이다.
- [19] 또한 본 발명의 일 과제는 상기 시인성이 우수한 개선된 폴리이미드계 필름을 포함하여 시인성이 우수한 디스플레이 장치를 제공하고자 한다.

- [20] 본 발명의 일 과제는 레인보우 현상이 현저히 개선된 폴리이미드계 필름 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [21] 구체적으로 종래의 광학용도로 사용하는 폴리이미드필름의 경우, 입사되는 편광에 대한 원형위상지연(circular retardance, CR)이 현저히 크게 발생하여 광학필름으로 사용하는 경우, 보는 각도에 따라서, 또는 편광을 이용한 선그라스를 끼고 화면을 보는 경우, 겹쳐 보이거나 레인보우 현상 등의 시야각 특성에서 문제가 된다. 이러한 현상은 종래의 폴리이미드계 필름의 경우, 편광에 대한 CR이 -100° 내지 100° 이상의 값을 가지게 되며 개선되었더라도 종래에는 -50° 내지 50° 의 범주에 머물러 있어 이러한 현상이 더욱 두드러지게 되므로 이를 해결하고자 한다.
- [22] 또한 광학적 특성과 표면특성 등에 영향을 미치는 면내 위상차(Rin)가 낮고 위상차의 균일도가 우수한 필름의 표면 특성을 가지는 필름을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [23] 본 발명의 일 양태는 필름의 두께 방향에 대해 입사광의 선편광 틸트 각을 0 내지 60° 로 하여 통과시켰을 때, 0 내지 360° 전방위각에 대하여 원형위상지연(circular retardance)의 값이 -30° 내지 30° 인 폴리이미드계 필름을 제공한다.
- [24] 본 발명의 일 양태에서, 상기 원형위상지연 값이 -10° 내지 10° 인 것일 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 양태에서, 상기 원형위상지연 값이 -1° 내지 1° 인 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 Axoscan 장비를 이용하여 400 nm 내지 800 nm 에서 측정된 면내위상차(Rin)가 500 nm 이하이면서, 면내 위상차의 균일도가 $\pm 20\%$ 이내인 것일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 균일도가 $\pm 10\%$ 이내인 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 ASTM D882에 따른 모듈러스가 3 GPa 이상이고, 파단연신율이 8% 이상이고, ASTM D1746에 따라 388 nm 에서 측정된 광투과도가 5% 이상, 400 내지 700 nm 에서 측정된 전광선 광투과도가 87% 이상, 헤이즈가 2.0% 이하, 황색도가 5.0 이하 및 b^* 값이 2.0 이하인 것일 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 폴리아미드이미드 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 불소계 방향족 디아민으로부터 유도된 단위, 방향족 이무수물로부터 유도된 단위 및 방향족 이산 이염화물로부터 유도된 단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 고리지방족 이무수물로부터 유도된 단위를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 두께가 30 내지 $110\text{ }\mu\text{m}$ 인

것일 수 있다.

- [33] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 일 양태에 따른 폴리이미드계 필름; 및
- [34] 상기 폴리이미드계 필름 상에 형성된 코팅층;
- [35] 을 포함하는 윈도우 커버 필름을 제공한다.
- [36] 본 발명의 일 양태에서, 상기 코팅층은 하드 코팅층, 대전방지층, 지문 방지층, 방오층, 스크래치 방지층, 저굴절층, 반사방지층 및 충격 흡수층에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [37] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 일 양태에 따른 폴리이미드계 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 패널을 제공한다.

발명의 효과

- [38] 본 발명의 일 양태는 법선 방향의 입사광에 대해서뿐만 아니라, 법선 방향으로부터 기울어진 경사 방향으로부터의 입사광에 대해서도 선형 위상지연(linear retardance)이 유지되는 새로운 폴리이미드계 필름 및 이를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [39] 따라서 본 발명의 일 양태는 입사각 0 내지 50°의 편광을 본 발명의 폴리이미드계 필름에 통과할 때, 0 내지 360°전방위각에 대하여 원형위상지연(circular retardance)의 값이 -30°내지 30°의 값을 가지는 개선된 시인성이 개선된 폴리이미드계 필름을 제공할 수 있다.
- [40] 좋게는 본 발명의 일 양태는 원형위상지연(circular retardance, CR)의 값이 -10°내지 10°의 값을 가지는 현저히 시인성이 개선된 폴리이미드계 필름을 제공할 수 있다.
- [41] 더욱 좋게는 본 발명의 일 양태는 원형위상지연(circular retardance)의 값이 -3°내지 3°의 값을 가지는 레인보우 및 무라 현상이 발생하지 않은 시인성이 완전히 개선된 폴리이미드계 필름을 제공할 수 있다.
- [42] 가장 좋게는 본 발명의 일 양태는 원형위상지연(circular retardance)의 값이 -1°내지 1°의 값을 가지는 레인보우 및 무라 현상이 전혀 발생하지 않은 시인성이 완전히 개선된 폴리이미드계 필름을 제공할 수 있다.
- [43] 또한 본 발명은 필름의 면내 위상차(Rin)가 500nm이하이며 위상차의 균일도가 $\pm 20\%$ 이내인 우수한 필름의 표면 특성을 가지는 필름을 제공할 수 있다.
- [44] 또한 본 발명의 윈도우 커버 필름은 ASTM D882에 따른 모듈러스가 3 GPa 이상이고, 파단연신율이 8 % 이상이고, ASTM D1746에 따라 388nm에서 측정된 광투과도가 5% 이상, 400 내지 700nm에서 측정된 전광선 광투과도가 87 % 이상, 헤이즈가 2.0% 이하, 황색도가 5.0 이하 및 b*값이 2.0 이하의 특성을 동시에 구비하는 것을 또한 특징으로 할 수 있다.
- [45] 또한 본 발명의 일 양태는 상기 시인성이 우수한 개선된 폴리이미드계 필름을 포함하는 시인성이 우수한 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.
- [46] 또한 본 발명의 일 양태는 레인보우 현상이 현저히 개선된 폴리이미드계 필름

및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

- [47] 구체적으로 종래의 광학용도로 사용하는 폴리이미드계 필름의 경우, 입사되는 편광에 대한 원형위상지연(circular retardance, CR)이 현저히 크게 발생하여 광학필름으로 사용하는 경우, 보는 각도에 따라서, 레인보우 현상 등의 시야각 특성에서 문제가 된다. 이러한 현상은 종래의 폴리이미드계 필름의 경우, 편광에 대한 특정 방위각에서 CR이 -100° 내지 100° 이상의 값, 어떤 경우 -200° 내지 200° 을 가지게 되어 이러한 현상이 더욱 두드러지게 되고, 또한 면내(Rin) 위상차의 정도 및 위상차의 균일도가 좋지 않아 상기의 본 발명의 효과의 기술적 의의는 더욱 강조되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [48] 도 1은 입사되는 편광에 대한 CR 측정을 위한 개념도이다. (b)와 같이 기울어진 각도에서 편광변화(polarization change)가 발생함을 보이는 것이다.
- [49] 도 2 내지 도 4는 각각 푸앵카레 구(Poincare sphere)를 나타낸 것이다. 푸앵카레 구는 편광 상태를 기술하는 3차원 맵으로, 구의 적도 상은 타원율이 0인 직선 편광(linear polarization)의 편광 상태를 나타내는 것이다. 도 2는 실시예 1에 따른 필름 법사면에 수직으로 입사되는 편광에 대한 푸앵카레 구이고, 도 3은 비교예 1에 따른 필름 법사면에 수직으로 입사되는 편광에 대한 푸앵카레 구 및 입사광의 파장대별 편광상태, 도 4는 비교예 4에 따른 입사각 0° , 20° 및 50° 에서 측정된 푸앵카레 구이다.
- [50] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 20° 로 입사되는 편광에 대한 전방위각에서의 원형위상지연(CR)을 보여주는 패턴이다.
- [51] 도 6은 실시예 2에 따른 20° 로 입사되는 파장별 편광에 대해 전방위각에서의 원형위상지연(CR)을 보여주는 패턴이다(입사광의 파장: 450nm, 550nm, 650nm).
- [52] 도 7은 Axoscan 장치(Axometrics co.)의 XY-Mapping을 이용하여 면내 위상차 균일도를 평가한 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [53] 이하 첨부된 도면 및 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [54] 다만 하기 도면 및 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [55] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [56] 본 발명을 기술하는 명세서 전반에 걸쳐, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [57] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서

특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[58] 본 발명에서 폴리이미드계 수지란 폴리이미드 또는 폴리아미드이미드를 포함하는 용어로 사용한다. 폴리이미드계 필름 역시 마찬가지이다.

[59] 본 발명에서 "폴리아믹산 용액"은 "폴리아믹산 수지 조성물"과 동일한 의미로 사용된다.

[60] 본 발명에서 "폴리이미드계 수지용액"은 "폴리이미드계 필름 형성용 조성물" 및 "폴리아미드이미드 용액"과 동일한 의미로 사용된다. 또한, 폴리이미드계 필름을 형성하기 위하여 폴리이미드계 수지 및 용매를 포함할 수 있다.

[61] 본 발명에서 "복수의 건조영역"은 적어도 둘 이상의 건조영역을 가지는 것을 의미하며 편의상 첫 번째 건조영역부터 제 1 건조영역, 제 2 건조영역 등으로 표현될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 복수의 건조영역은 2 내지 10개, 더욱 구체적으로 3 내지 7개의 건조영역으로 이루어질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 예를 들어 건조영역이 2개인 경우 "후단에 위치한 건조영역"이란 제 2 건조영역이고, "바로 전에 위치한 건조영역"이란 제 1 건조영역을 의미한다. 건조영역이 3개 이상인 경우 "후단에 위치한 건조영역"이란 제 1 건조영역을 제외한 제 2 건조영역 또는 제 3 건조영역 등일 수 있다. "마지막 건조영역"이란 건조단계의 마지막 구간을 의미한다.

[62] 본 발명에서 "복수의 연신영역"은 적어도 둘 이상의 연신영역을 가지는 것을 의미하며 편의상 첫 번째 연신영역부터 제 1 연신영역, 제 2 연신영역 등으로 표현될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 복수의 건조영역은 2 내지 10개, 더욱 구체적으로 3 내지 7개의 연신영역으로 이루어질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 상기 연신영역은 폭방향으로 일축 연신 또는 폭방향 및 필름 진행 방향으로 이축연신되는 것을 의미한다.

[63] 본 발명에서 "필름"은 상기 "폴리이미드계 수지용액"을 기재 상에 도포 및 건조하여 박리한 것으로 연신 또는 미연신된 것일 수 있다. 또한 제한되지 않지만 10 내지 500 μm , 종게는 20 내지 250 μm , 더욱 종게는 30 내지 150 μm 인 것일 수 있다.

[64] 이하 본 발명에 대하여 설명한다.

[65] 본 발명의 발명자들은 종래 폴리이미드계 수지를 이용한 윈도우 커버 필름이 가지는 선팅광에 대한 지연효과 및 면내 위상차의 발생 및 그 균일도의 정도가 다양한 광학적 물성에 미치는 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구를 하였다.

[66] 그 결과, 폴리이미드계 수지를 이용하여 디스플레이용 윈도우 커버 필름을 제조할 때, 특정의 공정을 채택함으로써, 상기 문제점을 해결할 수 있음을 발견하였으며, 특히 불소원자 및 지방족 고리환 구조를 포함하는 폴리이미드계 필름에서 이러한 현상을 두드러지게 해결할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[67] 본 발명의 일 양태는 폴리이미드계 광학필름에서 종래 문제가 되었던, 편광에

대한 원형위상지연 문제나 면내위상차(Rin)를 낮게 유지하고 균일하게 유지하는 등의 문제를 해결한 새로운 폴리이미드계 윈도우커버필름을 제공할 수 있게 되었다.

- [68] 또한 본 발명은 레인보우 및 무라 현상 등의 시야각 문제를 재료의 변경이나, 개질을 통하지 않고, 폴리이미드계 폴리머의 광학필름 제조단계에서 이러한 문제를 해결할 수 있음을 확인하여 완성한 것이다.
- [69] 특히 본 발명은 불소원소를 함유하는 단량체 및 지환족 구조를 함유함으로써, 투명성을 증가시키고, 황색도를 감소시킨 폴리이미드계 구조의 필름에서 극대화되는데, 이를 해결한 것에서 큰 기술적 의미가 있다.
- [70] 또한 본 발명은 윈도우 커버필름으로서, 필름은 ASTM D882에 따른 모듈러스가 3 GPa 이상이고, 파단연신율이 8 % 이상이고, ASTM D1746에 따라 388 nm에서 측정된 광투과도가 5 % 이상, 400 내지 700 nm에서 측정된 전광선 광투과도가 87 % 이상, 헤이즈가 2.0% 이하, 황색도가 5.0 이하 및 b*값이 2.0 이하의 특성을 동시에 가지면서, 상기 편광특성 및 위상차 특성을 가지는 윈도우 커버 필름을 제공하는 것에서 또 다른 큰 기술적 의미를 부여할 수 있다.
- [71] 본 발명에서 상기 물성을 가지는 폴리이미드계 윈도우 커버 필름은 도포단계, 건조단계 및 연신단계의 조건을 특징으로 조정함으로써 놀랍게도 얻을 수 있음을 알게 되었다.
- [72] 즉, 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 일 양태는, 폴리이미드계 수지용액을 스테인리스 벨트, 유리, 필름 등의 지지체(substrate) 상에 다이(Die)를 통해 토출하여 도포하는 단계, 복수의 건조영역으로 구획된 1차 건조단계 및 복수 영역으로 구획된 연신과 건조를 동시에 수행하는 2차 건조단계(또는 연신단계라고도 함)를 포함하는 시인성이 개선된 폴리이미드계 광학필름의 제조방법을 채택한다.
- [73] 먼저, 본 발명의 도포단계에 대하여 설명한다.
- [74] 본 발명은 폴리이미드계 수지용액을 캐스팅 다이를 통해 지지체(substrate)에 도포하는 단계, 복수의 건조영역으로 구획된 건조단계 및 복수의 연신영역으로 구획된 동시에 건조 및 연신을 수행하고 동시에 수축연신을 하는 연신단계를 포함함으로써, 본 발명이 목적으로 하는 CR값이 최소화되고, 면내(Rin) 위상차 값이 감소하며, 또한 면상위상차 균일도가 향상되며, 시인성이 현저히 개선된 폴리이미드계 광학필름을 제공할 수 있다.
- [75] 상기에서 언급한 본 발명의 목적을 달성하는 도포용액의 지지체상에 도포하는 단계에 대하여 더 설명한다.
- [76] 본 발명에서 도포단계는 상기 캐스팅 다이를 통해 기재에 도포하는 단계로서, 수지용액이 다이를 통과할 때 발생하는 전단속도 (shear rate) 및 다이 립(Die Lip)부에서 지지체면까지 거리인 에어 갭(air gap)을 조절함으로써 본 발명의 목적으로 하는 CR 및 면내 위상차(Rin)를 또한 조절할 수 있다. 이때 전단속도는 토출량 및 다이 립 갭 (Die Lip Gap)의 조절로 결정되며, Air 갭은 다이의 높이를

조절함으로써 결정된다.

- [77] 일반적인 고분자 용액의 경우 전단속도가 높아질수록 점도가 감소하는 특성 (shear thinning)을 가지고 있으며, 다이 내에서의 수지용액이 흐를 때 점도가 낮아지는 수준의 전단속도를 유지하는 것이 바람직한데, 본 발명에서는 이러한 조건에서 Air 갭의 거리를 캐스팅된 wet 필름 두께의 0.5 내지 15배 사이, 좋게는 10배 이하, 더욱 좋게는 5배 이하로 거리를 유지함으로써, 본 발명의 CR값 및 면내 위상차(Rin) 특성을 용이하게 달성할 수 있었다. 하기 실시예 및 비교예에서 살펴듯이, 상기 에어갭 거리를 유지하는 경우, 상기 광학적 특성 및 필름의 물성이 현저히 변하게 됨을 인식하게 되어 본 발명을 또한 완성하게 되었다. 본 발명에서 이러한 효과는 명확하게 설명할 수 없지만 에어갭의 거리에 따라 용액이 다이를 통해 토출되어 지지체에 유연되는 과정에서 용액 내에 flow turbulence가 발생하여 고분자 사슬간 배열이 깨어지면서 나타나는 현상으로 이해되지만 명확하지 않다.
- [78] 다음, 건조단계에 대하여 설명한다.
- [79] 복수의 건조영역으로 구획된 건조영역을 가지는 상기 복수의 건조영역으로 구획된 1차 건조단계는, 후단에 위치한 건조영역이 그 바로 전에 위치한 건조영역보다 높은 온도로 설정되는 건조영역을 가지며, 제1건조영역을 제외한 후단에 위치한 건조영역들은 각각 그 건조영역의 바로 전에 위치한 건조영역의 온도와 동일 또는 초과되는 고온으로 설정되어 건조하며, 상기 1차 건조단계에서 건조된 필름의 용매함량이 10 내지 30 중량%로 조절되어 연신단계로 진행된다.
- [80] 또한 각 영역에서 건조시간은 상기 최종 건조된 필름의 용매 함유량을 만족하는 경우에 있어서는, 각 단계의 건조시간이 동일하거나 또는 동일 정도(전단과의 건조시간에서 10% 내의 건조시간의 차이를 동일 정도라 함)의 건조시간이 편광지연이 없도록 하는 데 가장 좋다.
- [81] 상기의 건조단계에서 후단으로 갈수록 건조온도가 높아진다는 의미는, 최초 건조영역의 제 2건조영역은 제 1건조영역보다 높은 온도로 설정하고, 그 후단의 건조영역은 제 2건조영역의 온도보다 낮은 온도가 아니라는 의미이다. 즉 제 2단 건조영역 이후의 건조영역을 후단이라 할 때, 후단의 건조영역은 각 건조영역간에 동일 또는 동일한 정도의 온도로 설정하여도 좋다.
- [82] 구체적으로 예를 들면, 4단계 이상의 건조영역을 가지는 건조단계를 채택하는 것이 CR 특성의 동일한 특성의 제현 및 균등화를 위하여 더욱 좋다. 예를 들면, 건조영역이 4단계로 구분되는 경우, 제 1건조영역의 경우, 70 내지 100℃에서 1 내지 5분, 제 2건조영역의 경우 90 내지 130℃에서 1 내지 5분, 제 3건조영역의 경우 110 내지 160℃에서 1 내지 5분, 제 4건조영역의 경우 130 내지 160℃에서 1 내지 5분 등의 조건에서 건조를 실시할 수 있으며, 각 단계는 후단으로 갈수록 전단보다는 높거나 같은 온도로 프로그램하여 건조할 수 있다. 또는 제 1단을 제외한 제 2 단 내지 제 4단의 건조영역은 제 1단에 비하여 높은 온도에서

- 수행되며, 제 2 단 내지 제 4단의 건조영역은 서로 동일 또는 점차 상승되는 온도이다.
- [83] 더욱 구체적으로는 제 1 건조영역이 85 °C제 2건조영역이 115 °C제 3건조영역이 130 °C제 4 건조영역이 135 °C로 설정될 수 있고, 또한 제 1 건조영역이 85 °C제 2건조영역이 115 °C제 3건조영역이 130 °C제 4 건조영역이 130 °C로 설정될 수 있다.
- [84] 다음 본 발명의 연신단계에 대하여 설명한다.
- [85] 본 발명은 상기의 건조 조건에서 건조하는 제1 건조단계를 수행한 후, 연신과 건조를 동시에 수행하는 연신단계(또는 제2 건조단계라고 할 수도 있다)와 결합되어, 선편광에 대한 원형편광지연이 현저히 감소하고, 또한 면내 위상차(Rin)의 정도를 낮추고 위상차의 균일도를 조절할 수 있다.
- [86] 상기 제1 건조단계 후, 제조된 필름은 용매함량이 10 내지 30 중량%로 조절된 필름으로서, 이를 지지체로부터 박리한 후 연신과 동시에 진행하는 연신단계(2차 건조단계)를 수행한다.
- [87] 상기 연신단계는 연신과 건조가 동시에 이루어지는 복수의 단계로 구성되며 어느 단계에서 연신한 후, 그 후단에서 수축연신하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [88] 상기 연신 단계(제2 건조단계)에서 복수의 단계란 제2 건조단계가 복수의 건조영역을 가진다는 의미로 사용되기도 하고, 복수의 연신영역을 가진다고도 이해할 수 있다.
- [89] 본 발명에서 상기 연신 단계 후 제조된 광학필름은 용매 함량이 3 중량% 이하, 종게는 2 중량%이하이고, 종게는 0.5 내지 2 중량%의 용매를 포함하여 또한 그 이후에 수행되는 하드코팅등의 코팅층을 형성하는 공정에서 코팅 계면의 접착력을 향상하도록 도모할 수 있다.
- [90] 또한 본 발명의 일 양태는 연신단계의 제1 연신영역의 온도는 상기 제1 건조단계의 마지막 건조영역의 온도보다 10 내지 100 °C높은 온도로 조절하는 것이 좋다.
- [91] 또한 연신단계의 제1 연신영역에서 후단의 연신영역은 그 전단의 연신온도보다 0°C 내지 50°C의 범위로 높게 설정하여 단계적 연신을 하고, 또한 어느 연신영역에서 연신된 후에는 마지막 연신영역을 포함하는 연신영역에서 수축연신하는 단계를 가지도록 하는 것을 특징으로 한다. 이러한 연신방법을 채택함으로써, 광학필름의 열충격을 방지하여, 필름의 평활성을 개선하고, 또한 광학필름의 마이크로 배열을 조절하여 CR 값의 감소를 더욱 유도할 수 있으며, 또한 면내 위상차(Rin)를 낮추고 위상차의 균일도를 향상시킬 수 있으므로 더욱 선호된다. 연신단계의 온도는 특별히 제한하지 않지만 150 내지 300 °C사이에서 수행하는 것이 본 발명의 목적으로 하는 효과를 용이하게 달성할 수 있으므로 더 선호한다.
- [92] 본 발명의 연신단계에서 다단 연신의 일예로서 설명한다면 예를 들어, 제1

연신은 145 내지 160 °C에서 무연신, 제2 연신은 160 내지 200 °C에서 102 % 연신, 제3 연신은 190 내지 240 °C에서 102 % 연신, 제4 연신은 210 내지 250 °C에서 101% 연신 및 제5 연신은 220 내지 300 °C에서 100.5 % 연신 등을 수행하며, 전체적으로 2배 이내의 연신비, 총계는 1.2배 이내의 연신비, 더욱 좋게는 1.1 배의 연신비를 유지하는 것이 본 발명의 CR값 및 면내 위상차(Rin) 값을 달성하는 것에서 좋다. 본 발명에서 상기 연신비는 연신영역으로 들어오는 필름의 기계방향(MD) 또는 폭방향(TD) 또는 MD × TD 비에 대한 상대적 비를 의미한다. 즉 제2 연신영역에서 110 %의 연신비는 연신영역에 들어오는 필름의 길이를 100으로 하였을 때의 상대적 비를 의미한다.

- [93] 또한 상기 복수의 연신영역으로 구획된 연신단계는, 제1연신영역의 필름폭을 기준으로 하여 마지막 연신영역까지 2배 이내, 총계는 1.2배, 아주 좋게는 1.1배(110 %) 이내의 연신폭으로 연신되며, 상기 각 연신영역은 각각 그 전 연신영역보다 높은 온도로 설정되고, 상기 마지막 연신영역 또는 마지막에서부터 2개의 연신영역은 상기 바로 전에 위치한 연신영역의 연신폭 보다 낮은 연신폭을 갖도록 연신하는 것일 경우 가장 우수한 CR 및 가장 낮은 면내 위상차 및 가장 변화가 적은 위상차 균일도를 가지므로 가장 선호한다.
- [94] 또한 본 발명의 일 양태는 상기 1차 건조단계에서 건조된 필름의 용매함량이 15 내지 30 중량%가 되도록 조절함으로써, 2차 건조단계에서 연신성 및 연신단계의 추가적인 용매 제거를 통하여 명확하지 않지만, 폴리이미드계 필름의 고분자 분자 배열의 마이크로한 특성을 변화시켜 광학적 특성이 현저히 변화된 새로운 폴리이미드계 광학필름의 제조방법을 제공할 수 있으며, 그러한 특성을 가진 광학필름을 포함하는 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.
- [95] 또한 본 발명의 일 양태는 상기 연신단계 후 최종적으로 얻어진 광학필름의 용매 함유량이 3 중량% 이하, 총계는 2 중량% 이하고, 총계는 0.5 내지 2중량%의 용매를 포함하게 함으로써 후단에 진행되는 하드코팅층 형성 등의 코팅공정에서 코팅 계면의 접착력을 향상하도록 도모할 수 있다.
- [96] 본 발명에서 상기의 도포단계, 건조단계 및 연신단계를 수행한 필름 또는 필요에 의해 추가적인 건조단계 또는 열처리단계를 거쳐 제조되는 광학필름의 물성은 하기와 같다.
- [97] 즉, 본 발명의 일 양태에서 상기 광학필름은 입사각 20°로 편광을 상기 광학필름에 통과하였을 때, 0 내지 360°전방향각에서 나타나는 원형위상지연 값인 CR(circular retardance) 값이 -30° 내지 30°인 것일 수 있다.
- [98] 본 발명의 제조공정에 의해 제조되는 폴리이미드계 수지로 제조되는 광학필름은 입사각 0 내지 50° 사이에서 입사된 편광을 상기 광학필름에 통과하였을 때, 0 내지 360°전방위각에 대해 나타나는 원형위상지연 값인 CR(circular retardance) 값이 -30° 내지 30°, 더욱 구체적으로 -10° 내지 10°인 시인성이 개선된 폴리이미드계 광학필름을 제공한다.
- [99] 또한 본 발명은 면내 위상차(Rin)가 500nm 이하이고, 위상차 균일도가

$\pm 20\%$ 이내인 폴리이미드계 광학필름을 제공한다.

- [100] 종계는 면내위상차(Rin)가 250 nm이하이고, 상기 위상차 균일도가 $\pm 10\%$ 이내인 폴리이미드계 광학필름을 제공한다. 구체적으로는 상기 균일도가 0.01 내지 10%일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 9%일 수 있고, 더 바람직하게는 0.1 내지 8%일 수 있다. 상기와 같은 균일도를 갖는 폴리아미드이미드 필름은 디스플레이에 제공할 경우, 광 균일성이 우수하여, 화면 표시에 불균일한 부분이 형성되는 것을 방지하여 높은 신뢰성을 확보할 수 있다.
- [101] 또한 본 발명은 ASTM D882에 따른 모듈러스가 3 GPa 이상이고, 파단연신율이 8 % 이상이고, ASTM D1746에 따라 388nm에서 측정된 광투과도가 5% 이상, 400 내지 700nm에서 측정된 전광선 광투과도가 87 % 이상, 헤이즈가 2.0% 이하, 황색도가 5.0 이하 및 b^* 값이 2.0 이하인 광학필름을 제공한다.
- [102] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명의 일 양태에 따른 광학필름을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.
- [103] 다음으로 본 발명의 폴리이미드계 수지에 대하여 추가적으로 설명한다.
- [104] 본 발명의 일 양태는 폴리이미드계 수지에 복굴절을 가지는 수지라면 특별히 한정하지 않는다. 이는 폴리이미드계 수지가 복굴절을 가지게 되는 경우, 편광에 의해 편광 지연(polarization retardation)이 발생하므로, 이를 방지하는 것이 본 발명의 기술사상이기 때문이다.
- [105] 따라서, 본 발명의 일 양태는 광학용도로서 복굴절을 가지는 폴리이미드계(폴리이미드계에는 폴리아미드이미드도 포함하는 개념으로 사용함) 수지로서 특히, 광학적 물성이 우수하고 복굴절을 가지는 불소계 방향족 디아민과 지방족 고리환(지환족)이무수물을 포함하여 제조되는, 불소원자 및 지방족 고리형 구조를 포함하는 폴리이미드계 수지의 경우, 열적특성, 모듈러스 및 우수한 광학적 특성을 나타내는 것이어서 본 발명의 시인성을 개선하는 효과가 특히 더욱 유용하지만, 복굴절을 가지는 광학용 폴리이미드계 수지라면 제한하지 않는다.
- [106] 상기 폴리이미드계 수지는 예를 들면, 불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물, 및 방향족 이산 이염화물로부터 유도된 것일 수 있다. 더욱 좋게는 불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물, 고리지방족 이무수물 및 방향족 이산 이염화물로부터 유도된 4원 공중합체를 사용하는 것이 더욱 선호될 수 있다. 구체적으로, 불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물, 고리지방족 이무수물 및 방향족 이산 이염화물을 포함하여 폴리아믹산을 제조한 후, 150 °C이하의 저온에서 이미드화 촉매 및 탈수제의 존재 하에서 이미드화한 수지인 것일 수 있다.
- [107] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 두께가 10 내지 500 μm , 20 내지 250 μm , 또는 30 내지 110 μm 일 수 있다.
- [108] 또한 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 ASTM D882에 따른 모듈러스가 3 GPa 이상, 4 GPa 이상 또는 5 GPa 이상이고, 파단연신율이 8 %

이상, 12 % 이상 또는 15 % 이상이며, ASTM D1746에 따라 388nm에서 측정된 광투과도가 5 % 이상 또는 5 내지 80 %, 400 내지 700nm에서 측정된 전광선 광투과도가 87 % 이상, 88 % 이상 또는 89 % 이상, ASTM D1003에 따라 헤이즈가 2.0 % 이하, 1.5 % 이하 또는 1.0 % 이하, ASTM E313에 따라 황색도가 5.0 이하, 3.0 이하 또는 0.4 내지 3.0 및 b*값이 2.0 이하, 1.3 이하 또는 0.4 내지 1.3 일 수 있어서 윈도우 필름으로서 종래의 강화유리나 종래의 폴리이미드계 필름을 대체할 수 있는 우수한 물성을 가진다.

[109] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 폴리이미드계 수지이며, 특히, 폴리아미드이미드(polyamide-imide) 구조를 가지는 폴리이미드계 수지이다.

[110] 또한, 더욱 좋게는 불소원자 및 지방족 고리형 구조를 포함하는 폴리아미드이미드(polyamide-imide)계 수지일 수 있으며, 그에 따라 CR 값 및 면내위상차(Rin) 값 등의 발명의 범위를 만족하면서, 외관 품질, 기계적인 물성 및 동적 휨 특성이 우수한 특성을 가질 수 있다.

[111] 본 발명의 일 양태에서, 상기 불소원자 및 지방족 고리형 구조를 포함하는 폴리아미드이미드(polyamide-imide)계 수지의 일 예로는 제1불소계 방향족 디아민 및 방향족 이산 이염화물로부터 유도된 아민말단 폴리아미드 올리고머를 제조하고, 상기 아민말단 폴리아미드 올리고머, 제2불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물 및 고리지방족 이무수물로부터 유도된 단량체와 중합하여 폴리아미드이미드 중합체를 제조하는 경우, 본 발명의 목적을 더욱 잘 달성하므로 선호된다. 상기 제1불소계 방향족 디아민과 제2불소계 방향족 디아민은 서로 동일 또는 상이한 종류를 사용하는 것일 수 있다.

[112] 본 발명의 일 양태에서, 방향족 이산이염화물에 의해 고분자 사슬 내 아미드 구조가 형성되는 아민말단 올리고머를 디아민의 단량체로 포함하는 경우, 광학 물성의 향상뿐만 아니라 특히 모듈러스를 포함하여 기계적 강도를 개선시킬 수 있으며, 또한 동적 휨(dynamic bending) 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[113] 본 발명의 일 양태에서, 상기와 같이 폴리아미드 올리고머 블록을 가질 때, 아민말단 폴리아미드 올리고머와 제2불소계 방향족디아민을 포함하는 디아민단량체와 상기 본 발명의 방향족이무수물과 고리지방족이무수물을 포함하는 이무수물단량체의 몰비는 1:0.8 내지 1.2몰비로 사용하는 것이 좋으며, 좋게는 1: 0.9 내지 1 몰비, 더욱 좋게는 1:1이 몰비로 사용할 수 있다. 또한 상기 디아민단량체 전체에 대하여 아민말단 폴리아미드 올리고머의 함량은 특별히 한정하지 않지만 30몰%이상, 좋게는 50몰%이상, 더 좋게는 70몰%이상 포함하는 것이 본 발명의 원형위상지연 효과 및 면내위상차 등의 물성을 더욱 잘 만족하고 또한 기계적 물성, 황색도, 광학적 특성을 만족하는데 더욱 좋다. 또한 방향족 이무수물과 고리지방족 이무수물의 조성비는 특별히 제한하지 않지만 본 발명의 효과와 더불어 투명성, 황색도, 기계적 물성 등의 달성을 고려할 때, 30 내지 80몰% : 70 내지 20몰%의 비율로 사용하는 것이 좋지만 이에 반드시

한정하는 것은 아니다.

- [114] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리아미드이미드(polyamide-imide)계 수지는 불소계 방향족 디아민으로부터 유도된 단위, 방향족 이무수물로부터 유도된 단위, 고리지방족 이무수물로부터 유도된 단위 및 방향족 이산 이염화물로부터 유도된 단위를 모두 포함하는 4원 공중합체를 사용함으로써 목적으로 하는 원형위상지연, 면내 위상차(Rin) 특성을 더욱 만족할 수 있고, 외관품질 및 광학특성을 만족할 수 있으므로 더욱 선호된다.
- [115] 또한 본 발명에서 상기 불소원자 및 지방족 고리형 구조를 포함하는 폴리아미드이미드(polyamide-imide)계 수지의 또 다른 예로는 불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물, 고리지방족 이무수물 및 방향족 이산 이염화물을 혼합하여 중합하고 이미드화 한 폴리아미드이미드계 수지일 수 있다. 이러한 수지는 랜덤공중합체 구조를 가지는 것으로, 디아민 100몰에 대하여, 방향족이산이염화물 40몰 이상, 바람직하게는 50 내지 80몰 사용할 수 있으며, 방향족 이무수물의 함량은 10 내지 50몰일 수 있고, 고리형지방족이무수물의 함량은 10 내지 60몰일 수 있으며, 상기 디아민단량체에 대하여 이산이염화물 및 이무수물의 합이 1:0.8 내지 1.1몰비로 중합하여 제조할 수 있다. 종계는 1:1로 중합한다. 본 발명의 랜덤 폴리아미드이미드는 상기의 블록형 폴리아미드이미드 수지에 비하여 원형위상지연 및 면상위상차 특징 및 투명도 등의 광학적 특성 및 기계적 물성에서 다소 차이가 있지만 역시 본 발명의 범주에 속할 수 있다.
- [116] 본 발명의 일 양태에서, 불소계 방향족 디아민 성분은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-벤지딘과 다른 공지의 방향족 디아민 성분과 혼합하여 사용할 수 있으나, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-벤지딘을 단독으로 사용할 수도 있다. 이와 같은 불소계 방향족 디아민을 사용함으로써 폴리아미드이미드계 필름으로서, 본 발명에서 요구하는 기계적 물성을 바탕으로, 우수한 광학적 특성을 향상시킬 수 있으며, 황색도를 개선할 수 있다. 또한 폴리아미드이미드계 필름의 인장 모듈러스를 향상시켜 하드코팅 필름의 기계적인 강도를 향상시킬 수 있으며, 동적 휨 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [117] 방향족 이무수물은 4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴 디프탈릭 언하이드라이드(6FDA) 및 바이페닐테트라카르복실릭 디언하이드라이드(BPDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(ODPA), 술폰닐 디프탈릭안하이드라이드(SO2DPA), (이소프로필리덴디페녹시) 비스(프탈릭안하이드라이드)(6HDBA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTDA), 비스(카르복시페닐) 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 비스(디카르복시페녹시) 디페닐 설파이드

디안하이드라이드(BSDA) 중 적어도 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

- [118] 고리지방족 이무수물은 일례로, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CBDA), 5-(2,5-디옥소테트라하이드로퓨릴)-3-메틸사이클로헥센-1,2-디카르복실릭 디안하이드라이드(DOCDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 바이사이클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BODA), 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CPDA), 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카르복실릭 디안하이드라이드(CHDA), 1,2,4-트리카르복시-3-메틸카르복시사이클로펜탄 디안하이드라이드(TMDA), 1,2,3,4-테트라카르복시사이클로펜탄 디안하이드라이드(TCDA) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [119] 본 발명의 일 양태에서 방향족 이산 이염화물에 의해 고분자 사슬 내 아미드 구조가 형성되는 경우, 광학 물성의 향상뿐만 아니라 특히 모듈러스를 포함하여 기계적 강도를 크게 개선시킬 수 있으며, 또한 동적 휨(dynamic bending) 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [120] 방향족 이산 이염화물은 이소프탈로일 디클로라이드(isophthaloyl dichloride, IPC), 테레프탈로일 디클로라이드(terephthaloyl dichloride, TPC), 1,1'-비페닐-4,4'-디카르보닐 디클로라이드 ([1,1'-Biphenyl]-4,4'-dicarbonyl dichloride, BPC), 1,4-나프탈렌디카르복실릭 디클로라이드(1,4-naphthalene dicarboxylic dichloride, NPC), 2,6-나프탈렌디카르복실릭 디클로라이드(2,6-naphthalene dicarboxylic dichloride, NTC), 1,5-나프탈렌디카르복실릭 디클로라이드(1,5-naphthalene dicarboxylic dichloride, NEC) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [121] 본 발명에서 폴리이미드 수지의 중량평균분자량은 특별히 제한하는 것은 아니지만, 200,000 g/mol 이상, 종계는 300,000 g/mol 이상인 것일 수 있으며, 더욱 종계는 200,000 내지 500,000 g/mol 것일 수 있다. 또한, 유리전이온도는 제한되는 것은 아니지만 300 내지 400 °C, 더욱 구체적으로 330 내지 380 °C인 것일 수 있다. 상기 범위에서, 모듈러스가 높고, 기계적인 강도가 우수하며, 광학적 물성이 우수하고, 켈 발생이 적은 필름을 제공할 수 있어서 선호되지만 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [122] 본 발명의 중합은 용액 중합반응을 위하여 유기 용매를 포함한다. 상기 유기용매는 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 일례로, 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 에틸아세테이트,

m-크레졸 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[123] 이하에서는 블록형 폴리아미드이미드를 포함하는 폴리아미드이미드 용액을 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[124] 불소계 방향족 디아민과 방향족 이산 이염화물을 반응시켜 올리고머를 제조하는 단계, 제조된 올리고머와 불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물 및 고리지방족 이무수물을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계, 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 폴리아미드이미드 수지를 제조하는 단계 및 폴리아미드이미드 수지를 유기 용매에 용해시킨 폴리아미드이미드 용액을 제조한다.

[125] 올리고머를 제조하는 단계는 반응기에서 불소계 방향족 디아민과 방향족 이산 이염화물을 반응시키는 단계와, 수득된 올리고머를 정제하고 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 이 경우, 불소계방향족 디아민을 방향족이산이염화물에 비하여 1.01 내지 2 몰비로 투입하고 아민말단 폴리아미드 올리고머 단량체를 제조할 수 있다. 상기 올리고머단량체의 분자량은 특별히 한정하는 것은 아니지만 예를 들어 중량평균분자량이 1000 내지 3000 g/mol의 범위로 하는 경우, 더욱 우수한 물성을 얻을 수 있다.

[126] 또한, 아미드구조를 도입하기 위하여 테레프탈산에스테르나 테레프탈산 자체가 아닌 테레프탈로일클로라이드나 이소프탈로일 클로라이드 등의 방향족 카르보닐할라이드 단량체를 사용하는 것이 바람직함에도 이는 명확하지 않지만 염소원소에 의한 필름의 물성에 영향을 미치는 것으로 보인다.

[127] 다음, 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계는 제조된 올리고머와 불소계 방향족 디아민, 방향족 이무수물 및 고리지방족 이무수물을 유기용매에서 반응시키는 용액 중합반응을 통해 이루어질 수 있다. 이때, 중합반응을 위하여 사용되는 유기용매는 일예로, 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 에틸셀룰로솔브, 메틸셀룰로솔브, 아세톤, 에틸아세테이트, m-크레졸 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 극성 용매일 수 있다.

[128] 다음으로 이미드화 하여 폴리아미드이미드 수지를 제조하는 단계는 화학적 이미드화를 통해 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리아믹산 용액을 피리딘과 아세트산 무수물을 이용하여 화학적 이미드화 하는 것이 더욱 좋다. 이어서 150°C이하, 종계는 100°C이하, 구체적으로 50 내지 150 °C의 저온에서 이미드화촉매와 탈수제를 이용하여 이미드화할 수 있다.

[129] 이와 같은 방법을 통해, 고온에서 열에 의해 이미드화하는 반응의 경우에 비하여 필름 전체에 대해 균일한 기계적인 물성을 부여할 수 있게 된다.

[130] 이미드화 촉매로는 피리딘(pyridine), 이소퀴놀린(isoquinoline) 및 β 퀴놀린 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다. 또한, 탈수제로는 아세트산 무수물(acetic anhydride), 프탈산 무수물(phthalic anhydride) 및 말레산

무수물(maleic anhydride) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [131] 또한, 폴리아믹산 용액에 난연제, 접착력 향상제, 무기입자, 산화방지제, 자외선방지제 및 가소제 등의 첨가제를 혼합하여 폴리아미드이미드 수지를 제조할 수 있다.
- [132] 또한, 이미드화를 실시한 후, 용매를 이용하여 수지를 정제하여 고형분을 수득하고, 이를 용매에 용해시켜 폴리아미드이미드 용액을 수득할 수 있다. 용매는 예를 들면, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [133] <코팅층이 형성된 윈도우 커버 필름 및 이의 제조방법>
- [134] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 폴리이미드계 필름; 및 상기 폴리이미드계 필름 상에 형성된 코팅층;을 포함하는 윈도우 커버 필름을 제공한다.
- [135] 특정 범위의 표면경도 변화율을 갖는 폴리이미드계 필름 상에 코팅층을 적층하였을 때, 시인성을 현저히 향상되고 등고선의 개수 또한 열세를 보이지 않은 윈도우 커버 필름을 제공할 수 있다.
- [136] 본 양태에서, 상기 하드코팅층을 가지는 윈도우 커버 필름은 ASTM D1746에 따라 388nm에서 측정된 광투과도가 3% 이상, 400 내지 700nm에서 측정된 전광선 광투과도가 87 %이상, 88% 이상 또는 89% 이상, ASTM D1003에 따라 헤이즈가 1.5 %이하, 1.2% 이하 또는 1.0% 이하, ASTM E313에 따라 황색도가 4.0 이하, 3.0 이하 또는 2.0 이하 및 b값이 2.0 이하, 1.5 이하 또는 1.2 이하인 물성을 모두 만족할 수 있다.
- [137] 본 발명의 일 양태에 따라, 본 발명은 하드코팅층 이외에 또는 하드코팅층과 더불어 윈도우 커버 필름의 기능성을 부여하기 위한 다양한 코팅층을 형성한 윈도우 커버 필름을 제공할 수 있다.
- [138] 구체적인 예를 들어, 상기 코팅층은 하드 코팅층, 복원층, 충격 확산층, 셀프 클리닝층, 지문 방지층, 스크래치 방지층, 저굴절층 및 충격 흡수층 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 층을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [139] 상기와 같이 다양한 코팅층이 본 발명의 폴리이미드계 필름 상에 형성되더라도 표시 품질이 우수하고, 높은 광학적 특성을 가지며, 특히 레인보우 현상을 현저히 저감시킨 윈도우 커버 필름을 제공할 수 있다.
- [140] 본 양태에서, 구체적으로 상기 코팅층은 폴리이미드계 필름의 일면 또는 양면에 형성할 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드계 필름의 상면에 배치될 수 있으며, 폴리이미드계 필름의 상면 및 하면에 각각 배치될 수 있다. 상기 코팅층은 우수한 광학적, 기계적 특성을 갖는 폴리이미드계 필름을 외부의 물리적 또는 화학적 손상으로부터 보호할 수 있다.
- [141] 본 양태에서, 상기 코팅층은 폴리이미드계 필름 총 면적에 대하여, 고형분 함량이 0.01 내지 200 g/m²으로 형성할 수 있다. 바람직하게는 폴리이미드계 필름 총 면적에 대하여, 고형분 함량이 20 내지 200 g/m²으로 형성할 수 있다. 상술한

평량으로 제공함으로써, 기능성을 유지하면서도 놀랍게도 우수한 레인보우 현상이 발생되지 않아 우수한 시인성을 구현할 수 있다.

[142] 본 양태에서, 구체적으로 상기 코팅층은 폴리이미드계 필름 상에 코팅 용매를 포함하는 코팅층 형성용 조성물 상태로 도포하여 형성된 것일 수 있다.

[143] 상기 코팅 용매는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 극성 용매일 수 있다. 예를 들어 상기 극성 용매는 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 아미드계 용매, 술폰사이드계 용매 및 방향족 탄화수소계 용매 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 용매일 수 있다. 구체적으로는, 상기 극성 용매는 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 에틸아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, m-크레졸, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 2-메톡시에탄올, 메틸셀루소브, 에틸셀로소브, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸페닐케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 사이클로헥사논, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 용매일 수 있다.

[144] 본 양태에서, 상기 코팅층은 상기 폴리이미드계 필름 상에 코팅층 형성용 조성물을 도포하여 도포층을 형성하는 방법으로서, 예를 들어, 스핀 코팅법, 침지법, 스프레이법, 다이 코팅법, 바 코팅법, 롤 코터법, 메니스커스 코팅법, 플렉소 인쇄법, 스크린 인쇄법, 비드 코팅법, 에어나이프 코팅법, 리버스롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 캐스팅코팅 법 및 그라비아 코팅법 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[145] 바람직하게는 본 양태에서, 상기 코팅층은 하드 코팅층일 수 있다. 상기 하드 코팅층은 유기물 및 무기물 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기물은 탄소를 포함하는 것으로, 탄소를 중심으로 수소, 산소, 및 질소 등과 같은 비금속원소에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 무기물은 유기물 외의 물질을 의미하며, 알칼리토금속, 알칼리금속, 전이금속, 전이후 금속 및 준금속 등과 같은 금속원소에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 무기물에는 예외대상으로 이산화탄소, 일산화탄소, 다이아몬드, 탄산염 등이 포함될 수 있다.

[146] 본 양태에서, 상기 하드 코팅층은 유기물층 또는 무기물층 단독층일 수 있고, 또는 유기물 및 무기물 혼합층일 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 유기물 10 내지 90중량% 및 무기물 10 내지 90중량% 포함할 수 있다. 바람직하게는 유기물 40 내지 80중량% 및 무기물 20 내지 60중량% 포함할 수 있다. 상기와 같이 유기물 및 무기물을 포함하는 하드 코팅층이 형성되더라도, 폴리이미드계 필름과의 우수한 결합을 가지면서, 빛의 왜곡이 발생되지 않으며, 특히, 레인보우 현상의 개선 효과가 우수하다.

[147] 본 양태에서, 상기 하드 코팅층은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 아크릴계 중합체, 실리콘계 중합체, 에폭시계 중합체 및 우레탄계 중합체 등에서

선택되는 어느 하나 이상의 중합체를 포함하는 층일 수 있다.

- [148] 구체적으로 상기 하드 코팅층은 폴리이미드계 필름 상에 형성 시 광학적 특성 저하를 방지하며, 표면경도 향상을 위하여 에폭시실록산 수지를 포함하는 코팅층 형성용 조성물로부터 형성된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 에폭시실록산 수지는 에폭시기를 포함하는 실록산(Siloxane) 수지일 수 있다. 상기 에폭시기는 고리형 에폭시기, 지방족 에폭시기, 방향족 에폭시기 또는 이들의 혼합일 수 있다. 상기 실록산 수지는 실리콘 원자와 산소 원자가 공유 결합을 형성한 고분자 화합물일 수 있다.
- [149] 바람직하게 예를 들어, 상기 에폭시실록산 수지는 실세스퀴옥산(Silsesquioxane) 수지일 수 있다. 구체적으로, 상기 실세스퀴옥산 화합물의 규소 원자에 에폭시기가 직접 치환되거나, 상기 규소 원자에 치환된 치환기에 에폭시기가 치환된 화합물일 수 있다. 비제한적인 예로서, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)기 또는 3-글리시독시(Glycidoxyl)기가 치환된 실세스퀴옥산 수지일 수 있다.
- [150] 상기 에폭시실록산 수지는 물의 존재 하에 에폭시기를 갖는 알콕시실란 단독으로 또는 에폭시기를 갖는 알콕시실란과 이중의 알콕시실란 간의 가수 분해 및 축합 반응을 통해 제조된 것일 수 있다. 또한, 상기 에폭시실란 수지는 에폭시사이클로헥실기를 포함하는 실란 화합물이 중합되어 형성될 수 있다.
- [151] 예를 들어, 상기 에폭시기를 갖는 알콕시실란 화합물은 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [152] 본 양태에서, 상기 에폭시실록산 수지는 중량평균분자량이 1,000 내지 20,000g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위의 중량평균분자량을 가질 경우, 적절한 점도를 가짐으로써, 코팅층 형성용 조성물의 흐름성, 도포성, 경화 반응성 등을 향상시킬 수 있고, 하드 코팅층의 표면경도를 향상시킬 수 있다.
- [153] 본 양태에서, 상기 에폭시실록산 수지는 코팅층 형성용 조성물 총 중량에 대하여, 20 내지 65중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 20 내지 60중량% 포함할 수 있다. 상기 범위로 포함할 경우, 하드 코팅층의 표면경도를 향상시킬 수 있고, 균일한 경화를 유도하여 부분적인 과경화에 의한 크랙 등의 물리적 결함을 방지할 수 있다.
- [154] 본 양태에서, 상기 코팅층 형성용 조성물은 가교제 및 개시제를 더 포함할 수 있다.
- [155] 구체적으로, 상기 가교제는 에폭시실록산 수지와 가교 결합을 형성하여 코팅층 형성용 조성물을 고체화시키고 하드 코팅층의 경도를 향상시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 가교제는 예를 들어, (3,4-에폭시사이클로헥실)메틸-3',4'-에폭시사이클로헥산카르복실레이트,

디글리시딜 1,2-사이클로헥산디카르복실레이트,
 2-(3,4-에폭시사이클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)사이클로헥산-메타-디옥산,
 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트),
 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실)아디페이트,
 3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸-3',4'-에폭시-6'-메틸사이클로헥산카르복실
 레이트, 1,4-사이클로헥산디메탄올
 비스(3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트),
 에틸렌비스(3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트),
 3,4-에폭시사이클로헥실메틸(메트)아크릴레이트,
 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 4-비닐사이클로헥센디옥시드,
 비닐사이클로헥센모노옥시드, 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르 및
 2,2'-((1-메틸에틸리덴)비스(사이클로헥산-4,1-디일옥시메틸렌))비스옥시란
 등에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는
 3,4-에폭시사이클로헥실기 2개가 연결된 화합물을 포함하는
 (3,4-에폭시사이클로헥실)메틸-3',4'-에폭시사이클로헥산카르복실레이트 및
 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트)등에서 선택되는 어느 하나
 이상일 수 있다.

- [156] 본 양태에서, 상기 가교제의 함량은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어
 에폭시실록산 수지 100중량부에 대하여 5 내지 150중량부 포함할 수 있다. 또한,
 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 가교제는 코팅층 형성용 조성물 총 중량에
 대하여, 3 내지 30중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 5 내지 20중량% 포함할
 수 있다. 상기 범위의 경우, 코팅층 형성용 조성물의 도포성 및 경화 반응성을
 개선시킬 수 있다.
- [157] 본 양태에서, 상기 개시제는 광개시제 또는 열개시제일 수 있다. 바람직하게는
 광개시제일 있고, 예를 들어, 상기 광개시제는 광-양이온개시제를 포함할 수
 있다. 상기 광-양이온 개시제는 상기 에폭시실록산 수지 및 에폭시계 단량체의
 중합을 개시할 수 있다.
- [158] 구체적으로, 상기 광양이온 개시제는 오니움염 및 유기금속염 등에서 선택되는
 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어
 디아릴요오드니움 염, 트리아릴설포니움염, 아릴디아조니움 염 및 철-아렌
 복합체 등에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은
 아니다.
- [159] 본 양태에서, 상기 광개시제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면
 에폭시실록산 수지 100중량부에 대하여 1 내지 15중량부 포함할 수 있다. 또한,
 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 광개시제는 코팅층 형성용 조성물 총 중량에
 대하여, 0.1 내지 10중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.3 내지 5중량% 포함할
 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 상기 범위로 포함할 경우, 하드 코팅층의
 경화효율이 우수하고, 경화 후 잔존 성분으로 인한 물성저하를 방지할 수 있다.

- [160] 본 양태에서, 상기 코팅층 형성용 조성물은 충전제, 활제, 광안정제, 열적고분자화금지제, 레블링제, 윤활제, 방오제, 증점제, 계면활성제, 소포제, 대전 방지제, 분산제, 개시제, 커플링제, 산화 방지제, UV안정제 및 착색제 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [161] 상기 하드 코팅층은 경도를 부여하기 위하여 무기입자를 더 포함할 수 있다. 상기 무기입자는 바람직하게는 실리카일 수 있고, 더 바람직하게는 표면처리된 실리카일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때, 표면처리는 상술한 가교제와 반응기 가능한 관능기를 포함하는 것일 수 있다.
- [162] 일 양태에 따라, 상기 무기입자는 평균직경이 1 내지 500nm일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 300nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [163] 종래의 폴리이미드계 필름 상에 상기와 같은 하드 코팅층을 형성할 경우, 빛의 왜곡에 의하여 레인보우 현상을 벗어날 수 없었다. 그러나 본 발명에 따른 폴리이미드계 필름은 상기와 같은 하드 코팅층이 형성되더라도 레인보우 현상이 거의 발생하지 않고, 우수한 시인성을 구현할 수 있다.
- [164] 본 양태에서, 상기 윈도우 커버 필름은 기재층을 더 포함할 수 있다. 상기 기재층은 코팅층이 형성되지 않은 폴리이미드계 필름 타면에 형성될 수 있다.
- [165] 본 양태에서, 상기 폴리이미드계 필름은 필름으로 제조된 후 기재층 상에 적층된 것일 수 있고, 상기 폴리이미드계 필름의 전구체인 폴리아믹산 수지 조성물을 도포하여 코팅한 후 적층된 것일 수 있으나, 상술한 적층 구성을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [166] 본 양태에서, 상기 기재층은 통상적으로 사용되는 윈도우 커버 필름의 기재필름이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 에스테르계 중합체, 카보네이트계 중합체, 스티렌계 중합체 및 아크릴계 중합체 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리스티렌 및 폴리메틸메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [167] 본 양태에서, 상기 기재층은 단일층일 수 있고, 2개 이상이 적층된 다층일 수 있다. 구체적으로는 상기 기재층은 2개 이상의 기재필름 계면에 광학접착층을 포함하여 적층된 것일 수 있다.
- [168] 본 양태에서, 상기 기재층은 두께가 50 내지 300 μm 일 수 있다. 바람직하게는 100 내지 300 μm 일 수 있고, 더 바람직하게는 150 내지 250 μm 일 수 있다. 상기와 같은 두께를 가짐으로써, 기계적 물성을 만족할 뿐만 아니라 폴리이미드계 필름을 적층하였을 때, 빛의 왜곡 현상을 현저히 저감시킬 수 있다.
- [169] 본 양태에서, 구체적인 예를 들어, 상기 광학접착층은 광학 투명 접착제(OCA, Optical clear adhesive), 광학 투명 레진(OCR, Optical clear resin) 및 감압

접착제(PSA, Pressure sensitive adhesive) 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[170] 본 양태에서, 상기 윈도우 커버 필름은 기재층과 폴리이미드계 필름 계면에 제 2광학접착층을 더 포함할 수 있다.

[171] 구체적으로, 상기 기재층과 폴리이미드계 필름 계면에 형성되는 제 2광학접착층은 상술한 기재층 내의 광학접착층과 동일하거나 상이한 물질일 수 있으며, 예를 들어, 20 내지 120 μm 의 두께로 형성될 수 있다. 바람직하게는 20 내지 80 μm 로 형성될 수 있다. 상기 범위의 두께로 형성될 경우 윈도우 커버 필름이 전체적으로 우수한 광학 특성 및 빛 왜곡 개선효과를 구현할 수 있다.

[172] 본 양태에서, 상기 윈도우 커버 필름은 표면 경도가 높고, 유연성이 우수하여, 강화 유리에 비해 가볍고 변형에 대한 내구성이 우수하므로, 플렉서블 디스플레이 패널 최외면의 윈도우 기관으로 탁월하다.

[173] 본 발명의 또 다른 양태는 디스플레이 패널 및 디스플레이 패널 상에 형성된 상술한 윈도우 커버 필름을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

[174] 본 양태에서, 상기 디스플레이 장치는 우수한 광학 특성을 요구하는 분야라면 특별히 제한되지 않으며, 이에 맞는 디스플레이 패널을 선택하여 제공할 수 있다. 바람직하게는 상기 윈도우 커버 필름은 플렉서블 디스플레이 장치에 적용할 수 있으며, 구체적인 예를 들어, 액정 표시 장치, 전계 발광 표시 장치, 플라즈마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 화상 표시 장치에 포함하여 적용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[175] 상술한 본 발명의 윈도우 커버 필름을 포함하는 디스플레이 장치는 표시되는 표시 품질이 우수할 뿐만 아니라 빛에 의한 왜곡 현상이 현저히 저감됨에 따라, 특히 무지개 빛깔의 얼룩이 발생하는 레인보우 현상이 현저히 개선되고, 우수한 시인성으로 사용자의 눈의 피로감을 최소화시킬 수 있다.

[176]

[177] 이하 본 발명의 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 기술사상을 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 상기 실시예에 한정하지 않는 것은 당업자에게 자명한 것이다.

[178] 1) 면내 위상차

[179] 위상차 특성은 Axoscan (OPMF, Axometrics Inc.)를 사용하여 측정하였다. 적당한 사이즈의 시료를 stage에 올려두고 400 nm 내지 800 nm 파장에 대하여 면내 위상차(Rin)를 측정하였다. 1mm beam size의 광원을 사용하며, 100 × 100 mm² 면적에 대하여 자동화된 XY stage를 이용하여 가로, 세로 1mm 간격으로 샘플을 이동시키며 전면에 대한 위상차를 측정하였다. 각 입사각 (θ)에 대하여, 위상차를 측정하는데, 이는 PSG (Polarization State Generator)로부터 발생하는 다양한 편광상태의 빛이 측정하고자 하는 필름을 지나면서 어떻게 변하는지를 PSA (Polarization State Analyzer)에서 검출하여 나타내었다.

- [180] 2) 면내 위상차 값 균일도 측정.
- [181] 면내 위상차의 균일도는 Axometrics사의 XY-Mapping Stage가 장착된 Axoscan 장비를 이용하여 측정하였다. 이 때 R_{in} 의 값과 배향각(Orientation angle)의 측정이 가능하고, 균일도의 측정 대상은 R_{in} 값이다. 측정 시 시편의 크기는 15cm×15cm이며, 측정 point는 10EA×10EA로 100 points를 균일한 간격으로 측정하여 하기와 같이 균일도(%)를 확인하였다.
- [182] 위상차 값은 XY-Mapping Stage를 이용하여 측정되는 R_{in} 값을 그대로 사용하며, 이 때 R_{in} 의 최대값을 R_{max} , 최소값을 R_{min} 이라 하고, 그 평균값을 R_{ave} 라 할 때 균일도는 $\{(R_{max}-R_{min})/(R_{ave} \times 2)\} \times 100$ 로 정의된다.
- [183] 3) 중량평균분자량
- [184] <필름의 중량평균분자량>
- [185] 0.05M LiBr을 함유하는 DMAc 용리액에 필름을 용해하여 측정하였다. GPC는 Waters GPC system, Waters 1515 isocratic HPLC Pump, Waters 2414 Refractive Index detector를 이용하였고, Column은 Olexis, Polypore 및 mixed D 컬럼을 연결하여, 표준물질로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA STD)을 사용하였으며, 35 °C 1mL/min의 flow rate로 분석하였다.
- [186] 4) 모듈러스/파단연신율
- [187] ASTM D882에 따라 길이 50mm 및 폭 10mm인 폴리아미드이미드 필름을 25 °C에서 50 mm/min로 잡아당기는 조건으로 Instron사의 UTM 3365를 이용하여 측정하였다.
- [188] 필름의 두께를 측정하여 그 값을 기기에 입력하였다. 모듈러스 단위는 GPa이고, 파단연신율 단위는 %이다.
- [189] 5) 광투과도
- [190] ASTM D1746 규격에 의거하여 두께 50 μ m 필름에 대해 Spectrophotometer(Nippon Denshoku사, COH-400)을 이용하여 400 내지 700nm 파장 영역 전체에서 측정된 전광선 광투과도 및 UV/Vis(Shimadzu사, UV3600)을 이용하여 388nm에서 측정된 단일파장 광투과도를 측정하였다. 단위는 %이다.
- [191] 6) 헤이즈(haze)
- [192] ASTM D1003 규격에 의거하여 두께 50 μ m의 필름을 기준으로 Spectrophotometer(Nippon Denshoku사, COH-400)를 이용하여 측정하였다. 단위는 %이다.
- [193] 7) 황색도(YI) 및 b^* 값
- [194] ASTM E313 규격에 의거하여 두께 50 μ m의 필름을 기준으로 Colorimeter(HunterLab사, ColorQuest XE)를 이용하여 측정하였다.
- [195] 8) 연필경도
- [196] 필름에 대하여 JISK5400에 따라, 750g의 하중을 이용하여 50 mm/sec의 속도로 20 mm의 선을 긋고 이를 5회 이상 반복하여 1회 이하 스크래치가 발생한 경우를 기준으로 연필경도를 측정하였다.

- [197] [실시예 1]
- [198] <폴리이미드 용액의 제조>
- [199] 반응기에 디클로로메탄 및 피리딘 혼합용액에 테레프탈로일 디클로라이드(TPC) 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-벤지딘(TFMB)을 넣고, 질소분위기 하에서 25°C에서 2시간 동안 교반시켰다. 이때 상기 TPC : TFMB의 물비를 300 : 400으로 하였으며, 고형분 함량이 10 중량%가 되도록 조절하였다. 이후 상기 반응물을 과량의 메탄올에 침전시킨 다음 여과하여 얻어진 고형분을 50°C에서 6시간 이상 진공 건조하여 올리고머를 수득하였으며, 제조된 올리고머의 FW(Formula Weight)은 1670 g/mol 이었다.
- [200] 반응기에 용매로 N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), 상기 올리고머 100몰과 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-벤지딘(TFMB) 28.6몰을 투입하여 충분히 교반시켰다. 고체 원료가 완전히 용해된 것을 확인한 후 폼드실리카(표면적 95 m²/g, <1 μm)를 상기 고형분 대비 1000 ppm의 함량으로 DMAc에 첨가하고 초음파를 이용하여 분산시켜 투입하였다. 사이클로부탄테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(CBDA) 74.1몰과 4,4'-헥사플루오로이소프로필리텐 다이프탈릭 언하이드라이드(6FDA) 54.1몰을 순차적으로 투입하고 충분히 교반시킨 후, 40 °C에서 10시간 동안 중합하였다. 이때, 고형분의 함량은 20 %였다. 이어서 용액에 피리딘(Pyridine)과 아세트산 무수물(Acetic Anhydride)을 각각 총 디엔하이드라이드 함량에 대해 2.5배몰로 순차적으로 투입하고 60°C에서 12시간 동안 교반하였다.
- [201] 중합이 종료된 이후, 중합용액을 과량의 메탄올에 침전시킨 다음 여과하여 얻어진 고형분을 50°C에서 6시간 이상 진공 건조하였으며, 폴리아미드이미드 파우더를 얻었다. 상기 파우더를 DMAc에 20 중량%로 희석 용해하여 폴리이미드계 수지용액을 제조하였다.
- [202] <시인성이 개선된 폴리이미드필름의 제조>
- [203] 상기 수득한 폴리이미드계 필름 형성용 조성물을 이용하여, PET 기재필름 위에 코팅하고, 4개의 영역으로 분리된 건조영역 및 5개의 영역으로 분리된 텐터 연신영역에서 연속으로 광학필름을 제조하였다.
- [204] 먼저, 상기 폴리이미드계 필름형성용 조성물을 슬롯다이(slot die)를 이용하여 상온에서 PET 기재필름 상에 연속 코팅하고 상기 이를 4개의 건조영역으로 설계된 건조영역에서 건조하였다. 이 때 슬롯다이의 Lip 부에서 용액이 느끼는 전단속도는 120 s⁻¹ 이며, Air 갭은 1.5mm로 하였다. 코팅층의 두께는 500 μm였다. 상기 코팅된 필름을 건조영역으로 이송하였다. 건조영역은 제 1건조영역은 85°C에서 2분 건조하였으며, 제 2건조영역은 115°C에서 2분 건조하였으며, 제 3건조영역은 130°C에서 2분 건조하고, 제 4건조영역은 140°C에서 2분 건조하였다. 건조영역을 통과한 필름의 용매함유량은 22 중량%였다.
- [205] 이어서, 상기 건조된 폴리이미드계 필름을 PET 기재필름과 분리하고, 핀 텐터(Pin Tenter)를 이용하여 기재필름을 연신하였다. 연신영역은 5개의

영역으로 구획하였으며, 제 1 연신영역은 150 °C에서 무연신하였으며, 제 2연신영역은 170°C로 설정하고, 102%(기계방향으로 1.02배 연신한 것을 의미한다) 기계방향(MD)으로 연신하였고, 제 3연신영역은 210°C로 설정하고 또한 102% 연신하였으며, 제 4 연신영역은 240°C로 설정하고, 102.5%로 연신하고, 제 5연신영역에서는 240°C로 설정하고, 100.5% 2단 연신비를 수축연신하여 다단 연신하였다. 연신영역을 통과한 필름의 용매 함량은 1.8 중량%로 조절되었다.

- [206] 제조된 폴리아미드이미드 필름은 두께가 50 μm , 388nm에서의 투과율이 10%이고, 전광선 광투과도가 89.42%, 헤이즈가 0.35%, 황색도(YI)가 1.9, b*값이 1.0, 모듈러스가 7.2 GPa, 파단연신율이 22.2%, 중량평균분자량 310,000 g/mol, 다분산지수(PDI) 2.1 및 연필경도가 HB/750g 였다.
- [207] <폴리이미드 필름의 선편광에 대한 CR 값 측정>
- [208] 상기 필름을 이용하여 Axoscan 장치(Axometrics co.)를 이용하여 입사광의 선편광의 틸트 각(tilt angle)을 0 내지 60°로 변화하면서, 상기 제조한 투명 필름을 통과시켜 방위각(0 내지 360°)에 따라 나타나는 Polarization state of Fast Axis 변화를 측정하였다. 얻어진 타원형(elliptical)의 변화를 통하여 circular retardance(CR)를 측정하였다. 그 결과 도 5에서 보듯이, 상기 입사는 선편광의 틸트각(tilt angle) 20°에서 CR의 값이 -1° 내지 1°의 사이로서 측정된 필름이 linear retarder의 특성을 나타냄을 알 수 있으며, 또한 Axoscan 장치(Axometrics co.)의 XY-Mapping을 이용하여 측정한 면내(Rin) 위상차가 300nm이하이고, 또한 도 7에서 보듯이, 면내(Rin) 위상차 균일도가 20%이하의 우수한 값을 나타내었다. 이때 측정된 필름의 두께는 30 μm 제품이었다. 또한 이러한 특성으로 인하여 시야각에 따른 색변환이 없는 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있으며 실제로 레인보우 현상이 전혀 나타나지 않았다.
- [209] [실시예 2]
- [210] 실시예 1에서 연신단계에서 연신폭을 제 2연신영역에서 103%로 연신하고, 제2영역에서 106%연신하고, 제 3영역에서 105%, 제 4연신영역에서 103%로 다단 연신하였다. 그 결과 도 6에 나타난 것과 같이, CR의 값이 -7° 내지 7°의 사이로서 색분산(colar band)의 변화가 적게 나타냄을 알 수 있다. 이때 20°로 입사되는 다양한 파장 (450, 550, 650nm)별 광원에 대해서도 전방위각에서의 원형위상지연 값인 CR이 10°이하임을 알 수 있다. 이 경우 필름에 의한 레인보우 현상이 거의 나타나지 않았다.
- [211] [실시예 3]
- [212] 실시예 1에서, 건조단계에서 제 4 건조영역의 온도를 130°C로 유지하여 제 3 건조영역과 동일한 온도로 설정한 것을 제외하고는 동일하게 하였다. 그 결과 CR의 값이 -4° 내지 4°의 사이로서 색분산(colar band)의 변화가 적게 나타났다.
- [213] [비교예 1]
- [214] 실시예 1에서 건조영역을 3단계로 하고, 제 1건조영역을 130°C, 3분, 제 2

건조영역을 140°C, 2분, 제 3건조영역은 130°C, 3분으로 하였으며, 최종 용매의 함량이 16중량%로 한 것 이외에는 동일하게 하였으며, 연신 단계 후, 용매함량은 2.3%인 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 즉 건조온도가 각 단계별로 승온하지 않도록 프로그램한 것이다. 그 결과, 도 3에서 보듯이, CR의 값이 -100° 내지 100°의 값을 나타내어 레인보우가 강하게 시인됨을 알 수 있었다.

[215] [비교예 2]

[216] 실시예 1에 있어서, 슬롯다이의 Lip 부에서 용액이 느끼는 전단속도는 $2s^{-1}$ 이며, Air 갭은 10 mm로 하였다. 도포된 두께는 500 μm 였다. 또한 제 4건조 영역의 온도를 150 °C로 설정하고 체류시간을 3분으로 하였으며, 용매의 함량은 11 중량%로 하였다. 그 결과 CR의 값이 -150° 내지 150°의 값을 나타내어 레인보우가 강하게 시인됨을 알 수 있었다.

[217] [실시예 4]

[218] 실시예 1에 있어서, 연신폭을 제 2연신영역에서 110%로 하고, 제 3연신영역에서 108%로 수축연신하고 제 3영역에서 107%로 수축연신한 것을 제외하고는 동일하게 연신하였다. 그 결과 CR의 값이 30° 내지 30°의 값을 나타내어 레인보우가 거의 확인되지 않음을 알 수 있었다.

[219] [비교예 3]

[220] 실시예 4에서 제 3연신영역과 제 4연신영역을 수축연신을 하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 그 결과, CR의 값이 -100° 내지 100°의 값을 나타내어 레인보우가 강하게 시인됨을 알 수 있었다.

[221] [비교예 4]

[222] 실시예 1에서, 슬롯다이의 Lip 부에서 용액이 느끼는 전단속도는 $120s^{-1}$ 이며, Air 갭은 6.6mm로 하였다. 건조조건과 연신 조건 없이 다음과 같이 제조하였다. 즉 수득한 폴리이미드계 필름 형성용 조성물을 유리 기판상에 바코팅법을 이용하여 용액 캐스팅을 실시하였다. 이후, 진공오븐에서 230°C에서 30분간 열처리한 후, 상온에서 냉각시키고 유리 기판 상에 형성된 필름을 기판으로부터 분리하여 35 μm 두께의 폴리아미드이미드 필름을 수득하였다. 상기 필름의 입사각별 전방위각의 CR값이 -100° 내지 100°의 값을 나타냈다.

[223] 이로써, 본 발명에 따른 광학필름은 상기 CR값이 현저히 감소되어 총계는 -1° 내지 1°의 사이로 감소하여 시야각이 현저히 감소되는데 이는 무지개 빛깔의 얼룩이 발생하는 레인보우 현상이 현저히 개선되고, 우수한 시인성으로 사용자의 눈의 피로감을 최소화시킬 수 있는 디스플레이 장치를 제공할 수 있다는 의미와 동일하다.

[224] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[225] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며,

후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

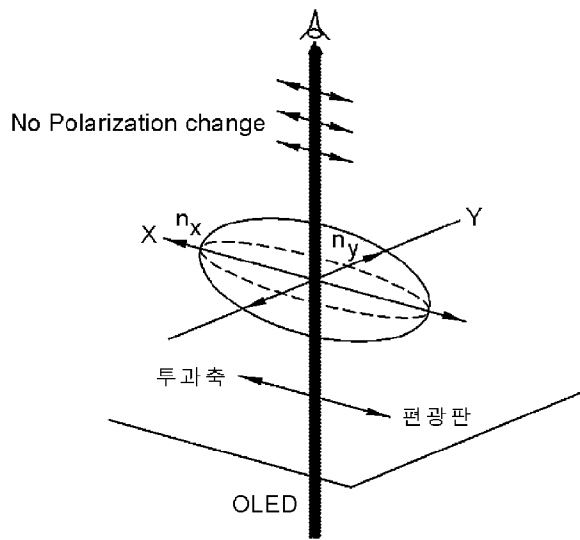
청구범위

- [청구항 1] 필름의 두께 방향에 대해 입사광의 선편광 틸트 각을 0 내지 60°로 하여 통과시켰을 때, 0 내지 360° 전방위각에 대하여 원형위상지연(circular retardance)의 값이 -30° 내지 30°인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 원형위상지연 값이 -10° 내지 10°인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 원형위상지연 값이 -1° 내지 1°인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 Axoscan 장비를 이용하여 400 nm 내지 800 nm에서 측정된 면내위상차(Rin)가 500 nm 이하이면서, 면내 위상차의 균일도가 $\pm 20\%$ 이내인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 면내 위상차의 균일도가 $\pm 10\%$ 이내인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 ASTM D882에 따른 모듈러스가 3 GPa 이상이고, 파단연신율이 8% 이상이고, ASTM D1746에 따라 388nm에서 측정된 광투과도가 5% 이상, 400 내지 700nm에서 측정된 전광선 광투과도가 87% 이상, 헤이즈가 2.0% 이하, 황색도가 5.0 이하 및 b*값이 2.0 이하인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 폴리아미드이미드 구조를 가지는 것인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 불소계 방향족 디아민으로부터 유도된 단위, 방향족 이무수물로부터 유도된 단위 및 방향족 이산 이염화물로부터 유도된 단위를 포함하는 폴리이미드계 필름.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 고리지방족 이무수물로부터 유도된 단위를 더 포함하는 폴리이미드계 필름.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 폴리이미드계 필름은 두께가 30 내지 110 μm 인 폴리이미드계 필름.
- [청구항 11] 제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 폴리이미드계 필름; 및
상기 폴리이미드계 필름 상에 형성된 코팅층;
을 포함하는 윈도우 커버 필름.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,

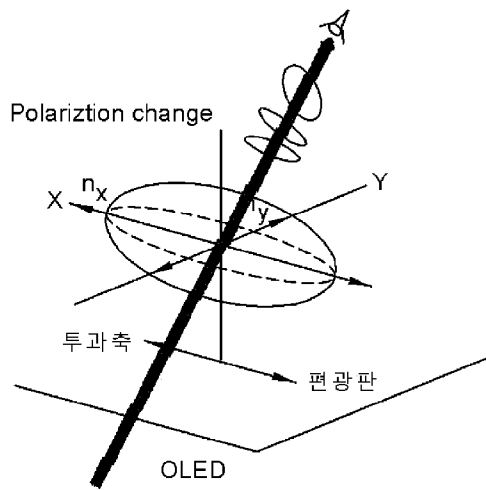
상기 코팅층은 하드 코팅층, 대전방지층, 지문 방지층, 방오층, 스크래치 방지층, 저굴절층, 반사방지층 및 충격 흡수층에서 선택되는 어느 하나 이상인 윈도우 커버 필름.

[청구항 13] 제 1 항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 폴리이미드계 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 패널.

[도1]

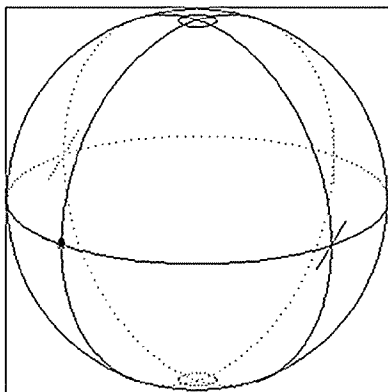


(a)

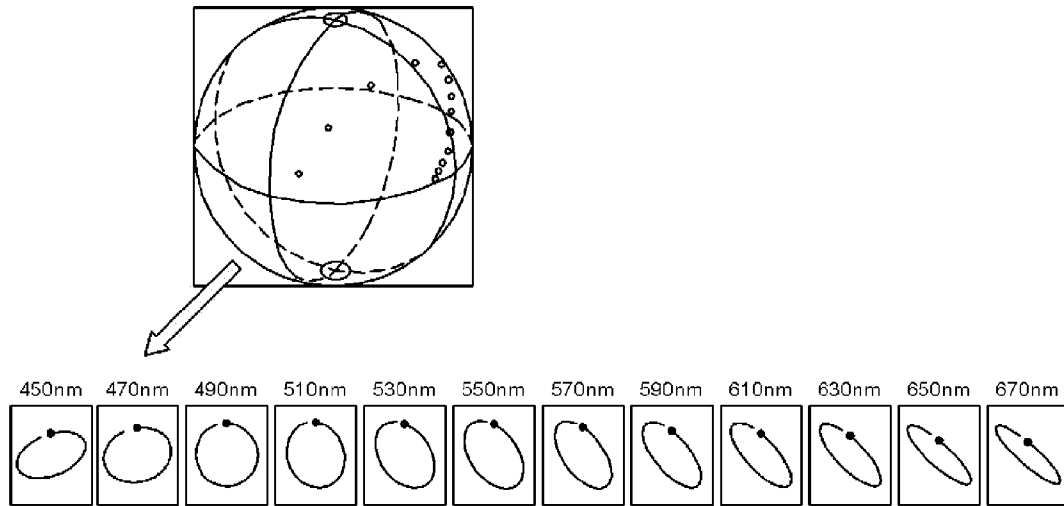


(b)

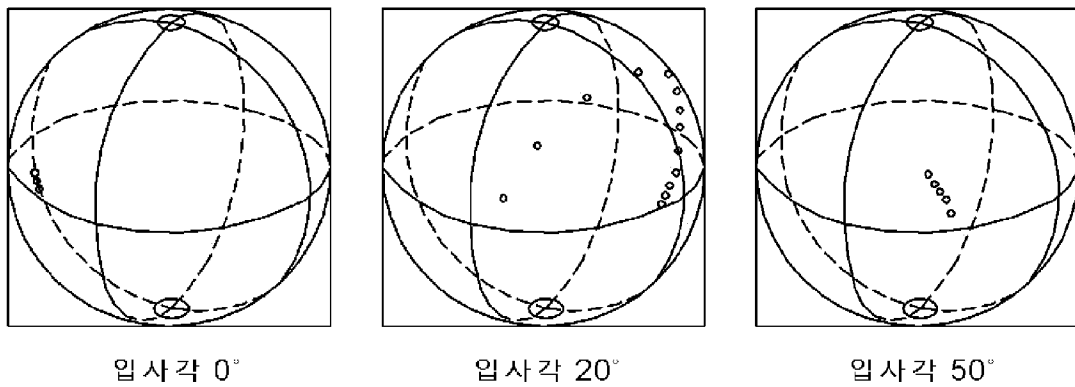
[도2]



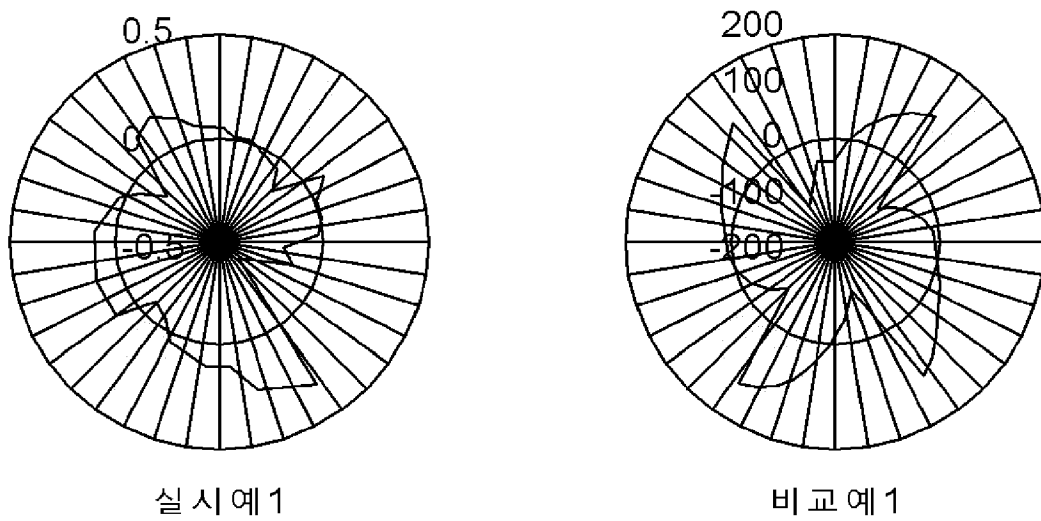
[도3]



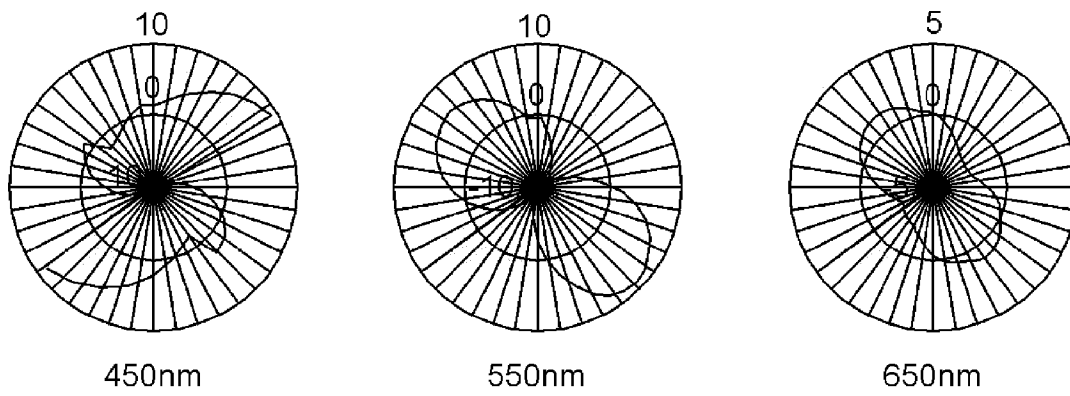
[도4]



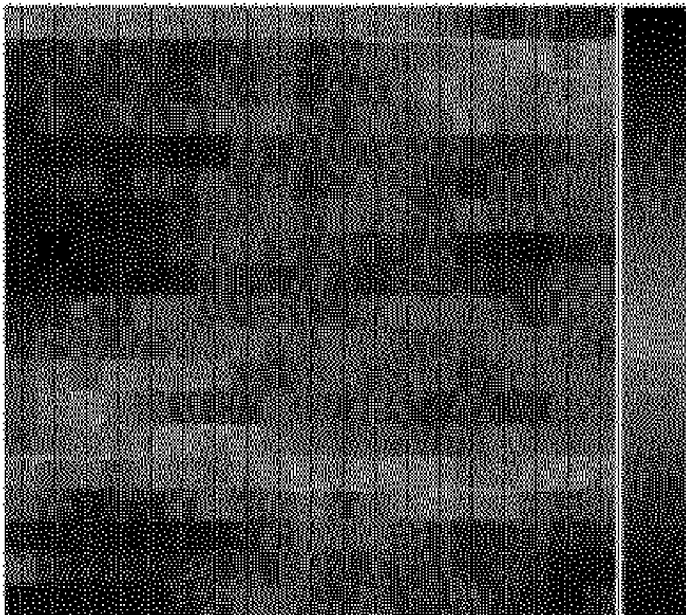
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/013326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/30(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02B 1/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i;
C08G 73/14(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 7/04(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i; G06F 3/041(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)

G02B 5/30(2006.01); B32B 27/08(2006.01); B32B 27/28(2006.01); B32B 27/34(2006.01); C08G 73/10(2006.01);
C08J 5/18(2006.01); C08J 7/04(2006.01); C08L 79/08(2006.01); G02F 1/1335(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(polyimide), 원형위상 지연(circular retardation), 방향족(aromatic), 헤이즈(haze), 윈도우 커버(window cover)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0039180 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 10 April 2019 (2019-04-10) See paragraphs [0224]-[0252] and [0331]-[0332] and claim 7.	1-13
A	KR 10-2017-0136285 A (LG CHEM, LTD.) 11 December 2017 (2017-12-11) See paragraph [0143].	1-13
A	KR 10-2019-0101213 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 30 August 2019 (2019-08-30) See claim 1 and figures 1-2.	1-13
A	KR 10-2014-0120058 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 13 October 2014 (2014-10-13) See claim 1 and figure 1.	1-13
PX	KR 10-2147342 B1 (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 24 August 2020 (2020-08-24) See claims 1-13 and figures 1-7. ** This document is a published earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-13



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
“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

18 January 2021

Date of mailing of the international search report

19 January 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/013326

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0039180	A	10 April 2019	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
				WO	2018-030410	A1	15 February 2018
KR	10-2017-0136285	A	11 December 2017	CN	109071945	A	21 December 2018
				EP	3467041	A1	10 April 2019
				EP	3467041	B1	09 December 2020
				JP	2019-512559	A	16 May 2019
				KR	10-2017-0136269	A	11 December 2017
				KR	10-2017-0136278	A	11 December 2017
				KR	10-2017-0136284	A	11 December 2017
				KR	10-2040355	B1	04 November 2019
				KR	10-2040356	B1	04 November 2019
				KR	10-2040357	B1	04 November 2019
				KR	10-2040358	B1	04 November 2019
				TW	201742879	A	16 December 2017
				TW	I638843	B	21 October 2018
				US	2019-0077915	A1	14 March 2019
				WO	2017-209413	A1	07 December 2017
KR	10-2019-0101213	A	30 August 2019	CN	110183658	A	30 August 2019
				EP	3530708	A1	28 August 2019
				JP	2019-143141	A	29 August 2019
				US	2019-0256659	A1	22 August 2019
KR	10-2014-0120058	A	13 October 2014	CN	105121159	A	02 December 2015
				CN	105121159	B	08 March 2017
				EP	2981413	A1	10 February 2016
				EP	2981413	B1	13 November 2019
				JP	2016-521216	A	21 July 2016
				JP	6276839	B2	07 February 2018
				US	2016-0040027	A1	11 February 2016
				WO	2014-163352	A1	09 October 2014
KR	10-2147342	B1	24 August 2020	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G02B 5/30(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02B 1/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/14(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08J 7/04(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i; G06F 3/041(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G02B 5/30(2006.01); B32B 27/08(2006.01); B32B 27/28(2006.01); B32B 27/34(2006.01); C08G 73/10(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08J 7/04(2006.01); C08L 79/08(2006.01); G02F 1/1335(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(polyimide), 원형위상 지연(circular retardation), 방향족(aromatic), 헤이즈(haze), 윈도우 커버(window cover)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0039180 A (다이니콘 인사츠 가부시키가이샤) 2019.04.10 단락 [0224]-[0252], [0331]-[0332] 및 청구항 7 참조.	1-13
A	KR 10-2017-0136285 A (주식회사 엘지화학) 2017.12.11 단락 [0143] 참조.	1-13
A	KR 10-2019-0101213 A (삼성전자주식회사) 2019.08.30 청구항 1 및 도면 1-2 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0120058 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2014.10.13 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-13
PX	KR 10-2147342 B1 (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2020.08.24 청구항 1-13 및 도면 1-7 참조. ** 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원의 공개된 공보임	1-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 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 2021년01월18일(18.01.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년01월19일(19.01.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 강민정 전화번호 +82-42-481-8131

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0039180 A	2019/04/10	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
		WO 2018-030410 A1	2018/02/15
KR 10-2017-0136285 A	2017/12/11	CN 109071945 A	2018/12/21
		EP 3467041 A1	2019/04/10
		EP 3467041 B1	2020/12/09
		JP 2019-512559 A	2019/05/16
		KR 10-2017-0136269 A	2017/12/11
		KR 10-2017-0136278 A	2017/12/11
		KR 10-2017-0136284 A	2017/12/11
		KR 10-2040355 B1	2019/11/04
		KR 10-2040356 B1	2019/11/04
		KR 10-2040357 B1	2019/11/04
		KR 10-2040358 B1	2019/11/04
		TW 201742879 A	2017/12/16
		TW I638843 B	2018/10/21
		US 2019-0077915 A1	2019/03/14
		WO 2017-209413 A1	2017/12/07
KR 10-2019-0101213 A	2019/08/30	CN 110183658 A	2019/08/30
		EP 3530708 A1	2019/08/28
		JP 2019-143141 A	2019/08/29
		US 2019-0256659 A1	2019/08/22
KR 10-2014-0120058 A	2014/10/13	CN 105121159 A	2015/12/02
		CN 105121159 B	2017/03/08
		EP 2981413 A1	2016/02/10
		EP 2981413 B1	2019/11/13
		JP 2016-521216 A	2016/07/21
		JP 6276839 B2	2018/02/07
		US 2016-0040027 A1	2016/02/11
		WO 2014-163352 A1	2014/10/09
KR 10-2147342 B1	2020/08/24	없음	