

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020 년 5 월 22 일 (22.05.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/101383 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 73/14 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/015521

(22) 국제출원일:

2019 년 11 월 14 일 (14.11.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0139498 2018 년 11 월 14 일 (14.11.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 22824 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, 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))

(72) 발명자: 안민석 (AN, Min Shi); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 조영운 (CHO, Young Woon); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 정재훈 (JUNG, Jae Hoon); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 박세주 (PARK, Se Joo); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 김동민 (KIM, Dong Min); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 윤혁민 (YOUN, Hyoc Min); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 조태표 (CHO, Tae Pyo); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR). 김병욱 (KIM, Byung Uk); 18635 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, 주식회사 동진세미켐 내, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 신우 (SHINWOO PATENT & LAW FIRM); 06132 서울시 강남구 테헤란로21길 8, 6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) Title: POLYIMIDE-BASED FILM, POLYIMIDE-BASED COMPOSITION, AND FILM MANUFACTURING METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리이미드계 필름, 폴리이미드계 조성물 및 이를 이용한 필름 제조 방법

(57) Abstract: Provided are: a polyimide-based film having a small high-temperature hysteresis gap; a polyimide-based composition capable of forming same; and a film manufacturing method using same. The polyimide-based film, for a thickness of 10 μm thereof, has a yellow index of 15 or lower, a glass transition temperature of 350°C or higher, a coefficient of thermal expansion of 30 ppm/°C or less, and a high-temperature hysteresis gap of 80 μm or less in the temperature range of 50-350°C.

(57) 요약서: 고온치수변화가 적은 폴리이미드계 필름, 이를 형성할 수 있는 폴리이미드계 조성물, 및 이를 이용한 필름 제조 방법이 제공된다. 폴리이미드계 필름은 두께 10 μm 기준 황색도가 15 이하이고, 유리전이온도는 350°C 이상이며, 열팽창계수는 30ppm/°C 이하이며, 50 내지 350°C 온도범위에서의 고온 치수 변화(Hysteresis Gap)는 80 μm 이하이다.



WO 2020/101383 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리이미드계 필름, 폴리이미드계 조성물 및 이를 이용한 필름 제조 방법

기술분야

- [1] 본 개시는 폴리이미드계 필름, 폴리이미드계 조성물 및 이를 이용한 필름 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고온 치수 변화 안정성이 우수한 폴리이미드계 필름, 폴리이미드계 조성물 및 이를 이용한 필름 제조 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 플렉서블 디스플레이에 대한 시장 수요가 급증하면서 유연성 기판 재료에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다. 최근에 출시된 휘어진 또는 접힌 휴대폰 제품은 유리 기판 대체로 폴리이미드 필름을 TFT (Thin Film Transistor) 기판으로 사용하고 있으며, 상부 발광 (Top Emission) OLED 구조로 되어 있다. 상부 발광 OLED는 소형 패널에는 적용이 가능하지만, 대형 패널에서는 적용이 어려운 단점이 있다. OLED 양극(Cathode)은 Ag와 같은 금속 재료로 구성되어 있고, 대면적에서 균일하게 발광하려면 양극 저항을 감소해야 한다. 양극 금속 재료의 도포 두께를 증가하여 저항을 감소하면, 투과도가 급격히 저하되는 문제점이 있다. 이런 문제점을 극복하려고 대면적 OLED는 하부 발광 (Bottom Emission) 구조로 되어 있다. 그런데, 기존 유색 폴리이미드는 투과도가 낮고(즉 황색도가 높기) 때문에 하부 발광용 플렉서블 기판으로 사용이 어렵다. 또한 TFT 공정 온도는 350도 이상이기 때문에, 대면적 플렉서블 OLED를 구현하려면 고온(350도)에서 치수 변화(Hysteresis Gap)가 적은 투명 폴리이미드 기판 재료가 필요하다. 그러나, 일반적으로 투과도를 향상시키기 위해서(즉 황색도를 감소시키기 위해서) 폴리이미드의 분자내 또는 분자들 사이 전하 이동 착물(Charge Transfer Complex)을 감소시키면 투과도는 향상되지만 치수 변화가 증가된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

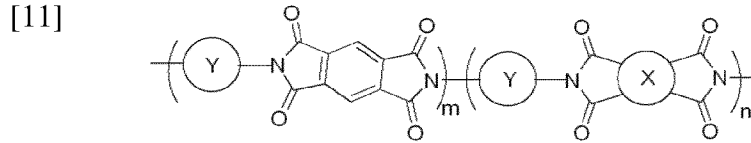
- [4] 본 개시는 고온 치수 변화가 적은 폴리이미드계 필름 및 이를 형성할 수 있는 폴리이미드계 조성물을 제공한다.
- [5] 본 개시는 고온 치수 변화가 적은 폴리이미드계 필름의 제조 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [6] 실시예들에 따른 폴리이미드계 필름은
- [7] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 또는
- [8] 하기 화학식 2로 표시되는 공중합 폴리아마이드-이미드를 포함하며,

- [9] 두께 $10\mu\text{m}$ 기준 황색도가 15 이하이고, 유리전이온도는 350°C 이상이며, 열팽창계수는 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하이며, 50 내지 350°C 온도범위에서의 고온 치수 변화(Hysteresis Gap)는 $80\mu\text{m}$ 이하이다.

[10] [화학식 1]

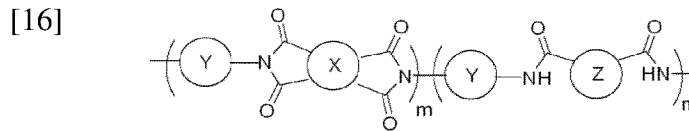


[12] (여기서 m:n 비율은 1:9 내지 9:1 이고,

[13] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,

[14] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.)

[15] [화학식 2]



[17] (여기서 n:m 비율은 5:95 내지 95:5이고

[18] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,

[19] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이며

[20] Z는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.)

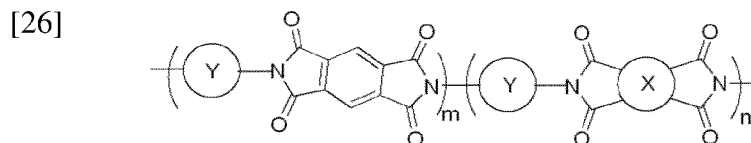
[21] 실시예들에 따른 폴리이미드계 조성물은

[22] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 또는 이의 전구체, 또는

[23] 하기 화학식 2로 표시되는 공중합 폴리아마이드-이미드 또는 이의 전구체; 및

[24] 유기 용제를 포함한다.

[25] [화학식 1]

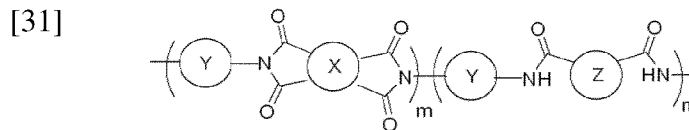


[27] 여기서 m:n 비율은 1:9 내지 9:1 이고,

[28] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,

[29] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.

[30] [화학식 2]



[32] (여기서 n:m 비율은 5:95 내지 95:5이고

[33] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,

[34] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이며,

[35] Z는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.)

- [36] 실시예들에 따른 폴리이미드계 필름의 제조 방법은
- [37] 상기 실시예들에 따른 폴리이미드계 조성물을 350 내지 500°C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [38] 기타 본 발명의 측면들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

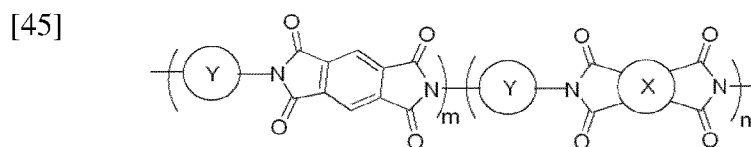
발명의 효과

- [39] 실시예들에 따르면 고온에서 치수 변화가 적은 폴리이미드계 필름을 제공할 수 있다. 구체적으로 폴리이미드계 필름은 350도 이상에서 고온치수변화가 80 μ m 이하이면 황색도가 15이하이다. 또한 열팽창계수가 30 ppm/°C이하이고 유리전이온도가 350도 이상이다. 따라서, 하부 발광 대면적 OLED 패널에 용이하게 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

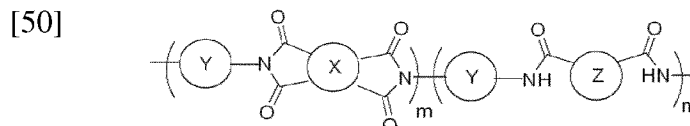
- [40] 이하 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 실시예들에 대하여 상세히 설명한다. 실시예는 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구체적인 실시예로만 한정되지 않는다.
- [41] 실시예들에 따른 폴리이미드계 필름은,
- [42] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 또는
- [43] 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아마이드-이미드 공중합체를 포함하며, 두께 10 μ m 기준 황색도가 15 이하이고, 유리전이온도는 350°C이상이며, 열팽창계수는 30 ppm/°C 이하이며, 50 내지 350°C온도범위에서의 고온 치수 변화(Hysteresis Gap)는 80 μ m 이하이다.

[44] [화학식 1]



- [46] (여기서 m:n 비율은 1:9 내지 9:1 이고,
- [47] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,
- [48] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.

[49] [화학식 2]



- [51] (여기서 n:m 비율은 5:95 내지 95:5이고
- [52] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,
- [53] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이며
- [54] Z는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.),
- [55] 폴리이미드계 필름의 특성 중 황색도와 같은 광학적 특성과, 열팽창계수와

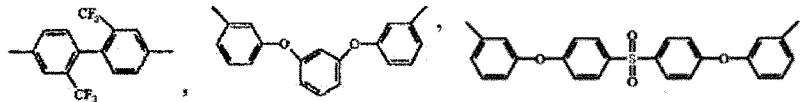
같은 열적 특성은 서로 트레이드 오프(trade off) 관계로 알려져 있으며, 이에 따라 광학적 특성과 열적 특성이 모두 우수한 폴리이미드계 필름을 구현해내는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

[56] 본 발명의 폴리이미드계 필름은 황색도가 15 이하로 광학적 특성도 우수할 뿐만 아니라, 유리전이온도는 350°C 이상이며, 열팽창계수는 30 ppm/°C이며, 50 내지 350°C 온도범위에서의 고온 치수 변화(Hysteresis Gap)는 80 μ m 이하와 같이, 열적 특성도 모두 우수한 특징이 있다.

[57] 특히, 50 내지 350°C 온도범위에서 고온 치수 변화가 80 μ m 이하로 우수하여 고온 공정이 요구되는 하부 발광 대면적 OLED 패널에, 본 발명의 폴리이미드계 필름을 적용할 수 있다.

[58] 상기 화학식 1 및 2에서, Y 구조는 TFMB (2,2'-Bis(trifluoromethyl) benzidine), 3,3'-설폰닐디아닐린(3,3'-Sulfonyldianiline), 4,4'-디아미노디페닐설폰 (4,4'-Diaminodiphenylsulfone), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설폰 (Bis[4-(4-amino phenoxy)phenyl] sulfone), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'- Oxydianiline), 4,4'-(1,3-페닐렌디옥시)디아닐린 (4,4'-(1,3-Phenylenedioxy)dianiline) 등의 디아민 단량체로부터 유래된 구조일 수 있다.

[59] 예를 들어, 상기 Y는



등을 포함할 수 있다.

[60] 상기 폴리이미드계 필름에 있어서, 필름의 투과도를 향상시키고 황색도를 감소시키기 위해서 전체 디아민 (diamine) 유래 구조 중, 방향족 디아민(diamine)인 TFMB (2,2'-Bis(trifluoromethyl) benzidine)로부터 유래된 구조의 몰비는 70% 이상 포함할 수 있으며, 또는 TFMB만을 단독으로 사용할 수 있다.

[61] 또한, 필름의 고온 치수 변화를 적게 하기 위하여 방향족 이무수물(Dianhydride)인 PMDA(Pyromellitic dianhydride)로부터 유래된 구조를 포함할 수 있다. 전체 이무수물 유래 구조 중, PMDA로부터 유래된 구조의 몰비는 10 내지 90%일 수 있으며, PMDA 유래 구조의 몰비가 너무 적거나(10% 미만) 또는 너무 많으면(90% 이상) 350도에서 열팽창계수와 고온치수변화 특성이 저하될 수 있다. 상기 PMDA 유래 구조의 몰비는 바람직하게는 20% 내지 80%일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[62] 상기 화학식 1 및 2에 개시된 X 구조는

BTDA(3,3',4,4'-BenzophenonetetracarboxylicDianhydride), BPDA(3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), 6FDA(2,2-Bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride), a-BPDA(2,3,3',4-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), ODPA(4,4'-oxydiphthalic Anhydride), DSDA(3,3',4,4'-Diphenylsulfone-tetracarboxylic Dianhydride),

BPADA(2,2-bis [4-(3,4dicarboxyphenoxy) phenyl] propane dianhydride), HQDA(Hydroquinone diphthalic anhydride), CBDA(1,2,3,4-Cyclobutanetetra carboxylic dianhydride), H-PMDA(1,2,4,5-Cyclohexanetetra carboxylic Dianhydride) 등의 이무수물 단량체로부터 유래된 구조일 수 있다.

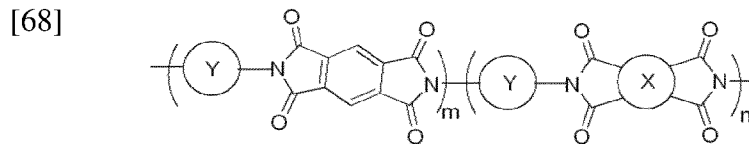
[63] 예를 들어, X는 BPDA로부터 유래된 구조일 수 있다.

[64] 상기 화학식 2의 Z는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride), 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride) 등의 디카보닐 화합물 단량체로부터 유래된 구조일 수 있다.

[65] 한편, 상기 폴리이미드계 필름은, 화학식 1의 폴리이미드 또는 화학식 2의 폴리아마이드-이미드 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 6 중량부의 자외선 안정제를 포함할 수 있다. 자외선 안정제로는 2-하이드록시페닐벤조트리아졸 유도체, 2-하이드록시페닐트리아진 유도체, 힌더드 아민 유도체 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[66] 실시예들에 따른 폴리이미드계 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 전구체와 유기 용제를 포함한다.

[67] [화학식 1]



[69] 여기서 m:n 비율은 1:9 내지 9:1 이고,

[70] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이다.

[71] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.

[72] 폴리이미드는 디아민(diamine) 단량체와 이무수물(Dianhydride) 단량체의 중합에 의하여 합성된다.

[73] 폴리이미드 전구체를 경화하여 얻어지는 폴리이미드 필름의 투과도를 향상시키고 황색도를 감소시키기 위해서 폴리이미드 전구체는 불소가 치환된 방향족 디아민(diamine)인 TFMB (2,2'-Bis(trifluoromethyl) benzidine)를 단량체로 포함할 수 있다.

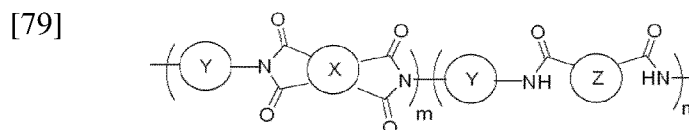
[74] 폴리이미드 전구체를 경화하여 얻어지는 폴리이미드 필름의 고온 치수 변화를 적게 하기 위하여 단단한 방향족 이무수물(Dianhydride)로 PMDA(Pyromellitic dianhydride)를 단량체로 포함할 수 있다. 전체 이무수물 단량체 중에서 PMDA 몰비가 증가하면 유리전이온도가 증가되지만, 황색도가 증가할 수 있다. 반면, PMDA 함량이 너무 적거나(10% 미만) 또는 너무 많으면(90% 이상) 350도에서 열팽창계수, 고온치수변화 및 황색도 특성이 저하될 수 있다. 따라서 PMDA는 이무수물 모노머의 전체 함량 대비 10% 내지 90% 로 포함될 수 있다. 더 나아가서는 20% 내지 80% 로 포함될 수 있다.

[75] PMDA와 함께 사용될 수 있으며, 상기 X를 포함하는 이무수물 단량체는 BTDA(3,3',4,4'-BenzophenonetetracarboxylicDianhydride), BPDA(3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), 6FDA(2,2-Bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride), a-BPDA(2,3,3',4-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), ODPA(4,4'-oxydiphthalic Anhydride), DSDA(3,3',4,4'-Diphenylsulfone-tetracarboxylic Dianhydride), BPADA(2,2-bis [4-(3,4dicarboxyphenoxy) phenyl] propane dianhydride), HQDA(Hydroquinone diphthalic anhydride) 등을 포함할 수 있다. 이무수물 단량체는 폴리이미드 필름에 요구되는 특성에 따라 선택될 수 있다. 예를 들면 높은 내열 특성이 요구되고 투명성이 엄격하게 요구되지 않을 경우에는 BPDA 단량체를 사용할 수 있다. 반면 투명성이 중요한 인자가 될 경우에는 6FDA 단량체를 사용할 수 있다.

[76] 앞에서 언급한 디아민 모노머와 이무수물 단량체를 중합하면 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산이 형성된다. 이렇게 얻어진 폴리아믹산을 기판에 도포한 다음 열처리를 통하여 폴리이미드화할 수 있다. 열 이미드화는 130 내지 500도에서 5분 내지 6시간 가열하는 방법을 사용할 수 있다. 또는 상기에서 얻어진 폴리아믹산 용액에 3차 아민 및 아세트산 무수물(Acetic Anhydride)를 첨가한 다음에 화학적 이미드화 반응을 보내서 화학식 1로 표시되는 폴리이미드를 형성한다. 이렇게 얻어진 폴리이미드를 기판에 도포한 다음 열처리를 통해서 필름을 형성할 수 있다.

[77] 다른 실시예들에 따른 공중합 폴리아마이드-이미드 조성물은 하기 화학식 2로 표시되는 공중합 폴리아마이드-이미드 전구체와 유기 용제를 포함한다.

[78] [화학식 2]



[80] 여기서 n:m 비율은 5:95 내지 95:5이고

[81] X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,

[82] Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이며,

[83] Z는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.

[84] 공중합 폴리아마이드-이미드를 구성하는 디아민 단량체로는 TFMB를 사용할 수 있다.

[85] 상기 X를 포함하는 이무수물 단량체로는 BTDA

(3,3',4,4'-BenzophenonetetracarboxylicDianhydride), BPDA(3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), PMDA (Pyromellitic dianhydride),

6FDA(2,2-Bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride),

a-BPDA(2,3,3',4-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), ODPA(4,4'-oxydiphthalic Anhydride), DSDA(3,3',4,4'-Diphenylsulfone-tetracarboxylic Dianhydride),

BPADA(2,2-bis [4-(3,4dicarboxyphenoxy) phenyl] propane dianhydride), HQDA(Hydroquinone diphthalic anhydride) 등을 사용할 수 있다. 이무수물 단량체는 폴리아미드 필름에 요구되는 특성에 따라 선택될 수 있다. 예를 들면 높은 내열 특성이 요구되고 투명성이 엄격하게 요구되지 않을 경우에는 BPDA 단량체를 사용할 수 있다. 반면 투명성이 중요한 인자가 될 경우에는 6FDA 단량체를 사용할 수 있다.

- [86] 상기 Z를 포함하는 디카보닐 화합물 단량체로는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride), 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride) 등을 사용할 수 있다.
- [87] 상기 폴리아미드계 필름을 제조하기 위한 방법은, 폴리아미드계 조성물을 350 내지 500°C의 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 이를 통해, 고온치수변화가 80 μ m 이하, 황색도가 15 이하이고, 유리전이온도는 350도 이상, 열팽창계수는 30 ppm/°C 이하인 폴리아미드계 필름을 제조할 수 있다.
- [88] 이때, 상기 가열은 질소분위기 하에서 5분 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다. 이를 통해 열적 특성 및 광학 특성이 모두 우수한 폴리아미드계 필름을 제조할 수 있다.
- [89]
- [90] 상기 유기 용제는 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸프로피온아미드, 다이에틸아세트아미드, N,N-다이메틸아세트아미드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아이소부티르아미드, N,N-다이에틸포름아미드, N,N-다이메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디논로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이거나, r-부티로락톤, α -아세토락톤, β 프로피오락톤, δ 발레로락톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 락톤계 용매를 포함할 수 있다.
- [91] 또한, 상기 유기 용제는 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸프로피온아미드, 다이에틸아세트아미드, N,N-다이메틸아세트아미드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아이소부티르아미드, N,N-다이에틸포름아미드, N,N-다이메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디논로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과, r-부티로락톤, α -아세토락톤, β 프로피오락톤, δ 발레로락톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 락톤계 용매 1종 이상을 포함하는, 혼합용매인 것이 바람직하다.
- [92]
- [93]

발명의 실시를 위한 형태

- [94] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예들을 제시하나, 하기 실험예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [95] (1) 폴리아믹산 제조
- [96] 질소 주입장치, 적하 깔때기가 연결된 온도 조절이 가능한 교반반응기에 질소를 통과 시키면서 상온에서 용제로 DMAc를 채운 후 불소계 디아민 단량체로 TFMB를 용해하였다. 여기에 이무수물 단량체로서 BPDA와 PMDA를 아래 표1에 표시된 몰비율로 첨가하였다. 반응물을 상온에서 24시간 동안 반응 시킨다.
- [97] (2) 공중합 폴리아마이드-이미드 제조
- [98] 질소 주입장치, 적하 깔때기가 연결된 온도 조절이 가능한 교반반응기에 질소를 통과 시키면서 상온에서 유기용제로 DMAc를 채운 후 불소계 디아민 단량체 TFMB를 용해하였다. 여기에 이무수물 단량체로서 BPDA를 아래 표 1에 표시된 몰비로 넣고 반응시킨 후 TPC를 투입하여 반응시켰다. 반응 종결 후 촉매와 탈수제로 피리딘(pyridine)과 아세트산 무수물(Acetic Anhydride)를 투입 후 70도 승온 후 1시간 반응 후 상온까지 냉각시킨다. MeOH와 증류수 혼합 용액에 침전시킨 후 고형화시킨다. MeOH에서 충분히 세척 후 80도 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 공중합 폴리아마이드-이미드를 수득하였다. 수득한 공중합 폴리아마이드-이미드 고형분을 DMAc용액에 분산시켰다.

[99] [표1]

	TFMB	BPDA	PMDA	TPC
실시예1	100%	10%	90%	-
실시예2	100%	20%	80%	-
실시예3	100%	50%	50%	-
실시예4	100%	80%	20%	-
실시예5	100%	90%	10%	-
실시예6	100%	95%	-	5%
실시예7	100%	50%	-	50%
실시예8	100%	30%	-	70%
실시예9	100%	10%	-	90%
실시예10	100%	5%	-	95%
비교예1	100%	-	100%	-
비교예2	100%	100%	-	-
비교예3	100%	96%	-	4%
비교예4	100%	50%	50%	-
비교예5	100%	50%	-	50%

[100] 단위: 단량체 혼합 몰비

[101]

[102] (3) 폴리아미드 필름 또는 공중합 폴리아마이드-이미드 필름 제조

[103] 위에서 수득한 고분자 용액을 유리 기판 위에 웨트(wet) 두께 400 μ m로 코팅한 후 진공 오븐(convection oven)에서 300도(비교예 4 및 5) 또는 350도(실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 3)까지 가열 건조시켜 10 μ m 두께의 폴리아미드 필름과 공중합 폴리아마이드-이미드 필름을 제조하였다.

[104] (4) 필름의 물성 평가 결과

[105] 위에서 제조한 폴리아미드 필름과 공중합 폴리아마이드-이미드 필름에 대하여 하기 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

[106] 4-1: 열팽창계수(CTE), 고온 치수 변화(Hysteresis Gap), 유리전이온도(Tg) 측정

[107] TMA(TA instrument社, Q400)을 이용하여 TMA-method에 따라 선형 열팽창계수를 측정하였다. 시편의 크기는 5mmX50mm, 하중은 0.02N으로 승온 속도는 10°C으로 하였다. CTE 값은 100도~300도 사이 승온 구간에서 측정하였다. 고온치수변화(Hysteresis Gap)은 50 내지 350°C구간에서 측정하고, 승온 곡선에서의 최소값(50°C에서 측정된 치수변형 값, a)과 냉각 곡선에서의

최소값(50°C에서 측정된 치수변형값, b)의 차 (Hysteresis Gap β)를 계산하였다.
유리전이온도 (Tg) 값은 100도 ~ 450도 승온 구간에서 TMA 그래프 변곡점으로 측정하였다.

[108] 4-2 : 투과도 측정

[109] 광학 측정 장비 (Nippon Denshoku社, COH-400)을 이용하여 가시광선 영역에서 투과도를 측정하였다.

[110] 4-3 : 황색도 측정

[111] 광학 측정 장비 (Nippon Denshoku社, COH-400)을 이용하여 황색도를 측정하였다.

[112] [표2]

	Bake 온도(°C)	투과도(%)	황색도(Yellow Index)	유리전이온도(Tg) (°C)	CTE (ppm/°C)	Hysteresis Gap (μ m)
실시예1	350	87.82	13.0	368	-5	60
실시예2	350	88.31	9.0	365	-1	25
실시예3	350	88.74	7.8	361	2	5
실시예4	350	88.78	7.3	355	10	20
실시예5	350	88.81	7.0	350	15	50
실시예6	350	89.91	6.3	350	15	80
실시예7	350	89.92	6.0	370	14	50
실시예8	350	89.95	5.5	380	12	45
실시예9	350	89.97	5.1	383	8	35
실시예10	350	90.01	4.5	390	5	25
비교예1	350	87.72	18	370	-10	80
비교예2	350	88.90	6.5	345	18	414
비교예3	350	89.10	6.0	350	17	360
비교예4	300	89.10	6.0	323	3	200
비교예 5	300	90.03	5.0	330	15	150

[113] 실시예 1 내지 실시예 5의 결과로부터 폴리아미드 전구체에서 디아민 단량체로 TFMB를 사용하고 이무수물 전체 단량체에서 PMDA 몰비를 감소시킬 경우 투과도는 증가하고 황색도 (Yellow Index)가 감소하여 광학특성은 향상되지만, 유리전이온도(Tg)는 감소하고 CTE 값은 증가하여 내열 특성이 저하된다. 반면 비교예 1 및 비교예 2에 나타나 있는 바와 같이 PMDA 함량 10% 미만 또는 90%

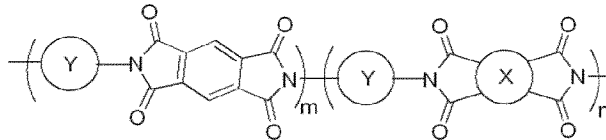
이상에서는 고온치수변화(Hysteresis Gap) 특성이 $80\mu\text{m}$ 이상으로 고온 치수 변화가 크다. 따라서, 광학특성, 내열성 및 고온치수변화(Hysteresis Gap)을 동시에 고려하면, 디아민 단량체 전체에 대해서 PMDA 함량을 10% 내지 90%로 포함할 수 있다. 또한 실시예 1 내지 실시예 5의 결과로부터 실시예에 따른 폴리이미드 필름은 열팽창계수가 $30\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이하, 고온 치수 변화는 $80\mu\text{m}$ 이하, 유리전이온도 350°C 이상, 황색도 15 이하를 만족시킴을 알 수 있다.

- [114] 실시예 6 내지 실시예 10의 결과로부터 공중합 폴리아마이드-이미드에서 디아민 단량체로 TFMB를 사용하고 이무수물 단량체와 디카보닐 화합물 단량체의 전체 몰수에서 디카보닐 화합물 TPC 함량을 증가시키면, 광학특성 및 내열성 모두 향상됨을 알 수 있다. 반면 비교예 3의 결과를 살펴보면 TPC 함량 5% 미만에서는 고온치수변화(Hysteresis Gap)가 $360\mu\text{m}$ 로 높은 것으로 나타났다. 따라서, TPC는 5% 이상 포함하는 것이 필름 특성상 적절함을 알 수 있다. 그리고, 실시예 6 내지 10의 결과로부터 공중합 폴리아마이드-이미드에서 열팽창 열팽창계수가 $30\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이하, 치수 변화는 $80\mu\text{m}$ 이하, 유리전이온도 350°C 이상, 황색도 15 이하를 만족시킴을 알 수 있다.
- [115] 이상에서 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니라 구현되는 형태는 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 권리 범위에 속하는 것은 당연하다.

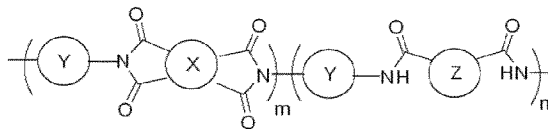
[116]

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 또는
 하기 화학식 2로 표시되는 공중합 폴리아마이드-이미드를 포함하며,
 두께 10 μ m 기준 황색도가 15 이하이고, 유리전이온도는 350°C 이상이며,
 열팽창계수는 30ppm/°C 이하이며, 50 내지 350°C 온도범위에서의 고온
 치수 변화(Hysteresis Gap)는 80 μ m 이하인, 폴리이미드계 필름;
 [화학식 1]



- (여기서 m:n 비율은 1:9 내지 9:1 이고,
 X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,
 Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.)
 [화학식 2]

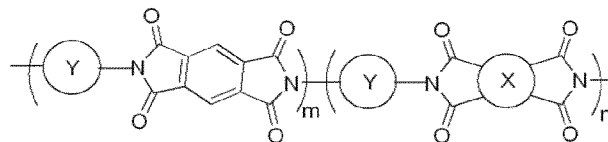


- (여기서 n:m 비율은 5:95 내지 95:5이고
 X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,
 Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이며
 Z는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.).

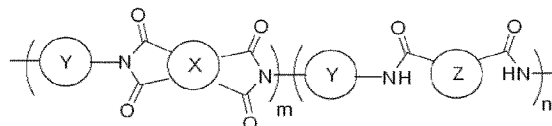
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
 상기 화학식 1 및 2의 X는
 BTDA(3,3',4,4'-BenzophenonetetracarboxylicDianhydride),
 BPDA(3,3',4,4'-Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride),
 6FDA(2,2-Bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride),
 a-BPDA(2,3,3',4-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride),
 ODPDA(4,4'-oxydiphthalic Anhydride),
 DSDA(3,3',4,4'-Diphenylsulfone-tetracarboxylic Dianhydride),
 BPADA(2,2-bis [4-(3,4dicarboxyphenoxy) phenyl] propane dianhydride), 및
 HQDA(Hydroquinone diphthalic anhydride)로 이루어진 군으로부터
 선택되는 이무수물 단량체로부터 유래된 구조인, 폴리이미드계 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1 및 2의 Y는 TFMB (2,2'-Bis(trifluoromethyl) benzidine),
 3,3'-설포닐디아닐린(3,3'-Sulfonyldianiline), 4,4'-디아미노디페닐설포
 (4,4'-Diaminodiphenylsulfone), 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설포
 (Bis[4-(4-amino phenoxy)phenyl] sulfone), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-

Oxydianiline), 4,4'-(1,3-페닐렌디옥시)디아닐린, 및 (4,4'-(1,3-Phenylenedioxy)dianiline)로 이루어진 군으로부터 선택되는 디아민 단량체로부터 유래된 구조인, 폴리이미드계 필름.

- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 화학식 2의 Z는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride), 및 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 디카보닐 화합물 단량체로부터 유래된 구조인, 폴리이미드계 필름.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 350 내지 500°C의 온도로 열처리된 것인, 폴리이미드계 필름.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 화학식 1의 폴리이미드 또는 화학식 2의 공중합 폴리아마이드-이미드 100 중량부에 대하여 0.01 내지 6 중량부의 자외선 안정제를 더 포함하는, 폴리이미드계 필름.
- [청구항 7] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 또는 이의 전구체, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 공중합 폴리아마이드-이미드 또는 이의 전구체; 및
유기 용제를 포함하는 폴리이미드계 조성물;
[화학식 1]



여기서 m:n 비율은 1:9 내지 9:1 이고,
X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,
Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.
[화학식 2]



(여기서 n:m 비율은 5:95 내지 95:5이고
X는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 4가의 기이며,
Y는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이며,
Z는 방향족 고리 또는 지방족 고리 구조를 가지는 2가의 기이다.).

- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 유기 용제는 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸프로피온아미드, 디에틸아세트아미드, N,N-다이메틸아세트아미드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아이소부티르아미드, N,N-다이에틸포름아미드, N,N-다이메틸포름아미드, N-메틸포름아미드,

- N-에틸포름아미드 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디논로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 폴리이미드계 조성물.
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 유기 용제는 r-부티로락톤, α -아세토락톤, β 프로피오락톤, δ 발레로락톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 락톤계 용매를 포함하는, 폴리이미드계 조성물.
- [청구항 10] 제7항에 있어서, 상기 유기 용제는
 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸프로피온아미드,
 다이에틸아세트아미드, N,N-다이메틸아세트아미드,
 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아미드, 1-에틸-2-피롤리돈,
 N,N-다이메틸아이소부티르아미드, N,N-다이에틸포름아미드,
 N,N-다이메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드 및
 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디논로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종
 이상과,
 r-부티로락톤, α -아세토락톤, β 프로피오락톤, δ 발레로락톤 및 이들의
 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 락톤계 용매 1종 이상을
 포함하는, 혼합용매인 것인, 폴리이미드계 조성물.
- [청구항 11] 제7항의 폴리이미드계 조성물을 350 내지 500°C의 온도로 가열하는
 단계를 포함하는, 폴리이미드계 필름의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 가열은 질소분위기 하에서 5 분 내지 6 시간 동안 수행되는 것인,
 폴리이미드 필름의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08G 73/14(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/18; C08G 73/10; C08G 73/14; C08L 63/00; C08L 79/08; H01L 21/02; H01L 27/32; C08K 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polyamic acid, polyimide, polyamide-imide, heat treatment, BPDA(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), PMDA(pyromellitic dianhydride), TFMB(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine), PTC(p-terephthaloyl chloride)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0106852 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 22 September 2015 See claims 1-7; paragraphs [0037], [0058]-[0060], [0107]-[0111], [0125], [0128].	1-3,5-12
Y		4
X	JP 2015-078254 A (TORAY IND. INC.) 23 April 2015 See paragraphs [0144], [0151], [0155], [0166].	1-3,5-12
Y		4
X	WO 2017-209413 A1 (LG CHEM, LTD.) 07 December 2017 See abstract; paragraphs [120], [172]; claims 1-17.	7-12
Y		4
X	KR 10-2015-0080221 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 09 July 2015 See claims 1-13; paragraphs [0044], [0065]-[0074], [0093]-[0097].	1-3,5-8,11,12
Y		4
X	주지은 등. 무색 투명 폴리이미드 공중합체의 합성 및 물성 비교. 폴리머. 2015, vol. 39, no. 2, pages 275-280 (JU, Jieun et al. Syntheses of Colorless and Transparent Copolyimides and Comparison of the Properties of Their Copolyimides. Polymer.) See abstract; pages 276-279.	1-3,5-8,11,12
Y		4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 MARCH 2020 (03.03.2020)

Date of mailing of the international search report

03 MARCH 2020 (03.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0106852 A	22/09/2015	CN 104910400 A	16/09/2015
		JP 2015-187987 A	29/10/2015
		TW 201534657 A	16/09/2015
		TW 1654251 B	21/03/2019
JP 2015-078254 A	23/04/2015	None	
WO 2017-209413 A1	07/12/2017	CN 109071945 A	21/12/2018
		EP 3467041 A1	10/04/2019
		EP 3467041 A4	07/08/2019
		JP 2019-512559 A	16/05/2019
		KR 10-2017-0136269 A	11/12/2017
		KR 10-2017-0136278 A	11/12/2017
		KR 10-2017-0136284 A	11/12/2017
		KR 10-2017-0136285 A	11/12/2017
		KR 10-2040355 B1	04/11/2019
		KR 10-2040356 B1	04/11/2019
		KR 10-2040357 B1	04/11/2019
		KR 10-2040358 B1	04/11/2019
		TW 201742879 A	16/12/2017
		TW 1638843 B	21/10/2018
		US 2019-0077915 A1	14/03/2019
KR 10-2015-0080221 A	09/07/2015	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08G 73/14(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/18; C08G 73/10; C08G 73/14; C08L 63/00; C08L 79/08; H01L 21/02; H01L 27/32; C08K 5/00

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))

ekCOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리아믹산(polyamic acid), 폴리아미드(polyimide), 폴리아미드이미드(polyamide-imide), 열처리(heat treatment), 3,3', 4,4' -비페닐 테트라카복시산 디안하이드라이드(BPDA, 3,3', 4,4' -biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride), 피로멜리틱디안하이드라이드(PMDA, pyromellitic dianhydride), 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB, 2,2' -bis(trifluoromethyl)benzidine), 테레프탈로일클로라이드(PTC, p-terephthaloyl chloride)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0106852 A (신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤) 2015.09.22	1-3,5-12
Y	청구항 1-7; 단락 [0037], [0058]-[0060], [0107]-[0111], [0125], [0128]	4
X	JP 2015-078254 A (TORAY IND. INC.) 2015.04.23	1-3,5-12
Y	단락 [0144], [0151], [0155], [0166]	4
X	WO 2017-209413 A1 (LG CHEM, LTD.) 2017.12.07	7-12
Y	요약; 단락 [120], [172]; 청구항 1-17	4
X	KR 10-2015-0080221 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2015.07.09	1-3,5-8,11,12
Y	청구항 1-13; 단락 [0044], [0065]-[0074], [0093]-[0097]	4
X	주지은 등, “무색 투명 폴리아미드 공중합체의 합성 및 물성 비교”, 폴리머, 2015, 39권, 2호, 페이지 275-280	1-3,5-8,11,12
Y	초록; 페이지 276-279	4

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 03월 03일 (03.03.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 03월 03일 (03.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



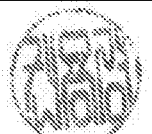
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0106852 A	2015/09/22	CN 104910400 A JP 2015-187987 A TW 201534657 A TW I654251 B	2015/09/16 2015/10/29 2015/09/16 2019/03/21
JP 2015-078254 A	2015/04/23	없음	
WO 2017-209413 A1	2017/12/07	CN 109071945 A EP 3467041 A1 EP 3467041 A4 JP 2019-512559 A KR 10-2017-0136269 A KR 10-2017-0136278 A KR 10-2017-0136284 A KR 10-2017-0136285 A KR 10-2040355 B1 KR 10-2040356 B1 KR 10-2040357 B1 KR 10-2040358 B1 TW 201742879 A TW I638843 B US 2019-0077915 A1	2018/12/21 2019/04/10 2019/08/07 2019/05/16 2017/12/11 2017/12/11 2017/12/11 2017/12/11 2019/11/04 2019/11/04 2019/11/04 2019/11/04 2017/12/16 2018/10/21 2019/03/14
KR 10-2015-0080221 A	2015/07/09	없음	