

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 9일 (09.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/007544 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005907
- (22) 국제출원일: 2013년 7월 3일 (03.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0072298 2012년 7월 3일 (03.07.2012) KR
10-2013-0077439 2013년 7월 2일 (02.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박항아 (PARK, HangAh); 305-738 대전시 유
성구 문지동 104-1 번지 엘지화학 기술연구원 내, Dae-
jeon (KR). 조정호 (JO, Jung Ho); 305-738 대전시 유성
구 문지동 104-1 번지 엘지화학 기술연구원 내, Dae-
jeon (KR). 김경준 (KIM, KyungJun); 305-738 대전시
유성구 문지동 104-1 번지 엘지화학 기술연구원 내,
Daejeon (KR). 이진호 (LEE, JinHo); 305-738 대전시 유
성구 문지동 104-1 번지 엘지화학 기술연구원 내, Dae-
jeon (KR).

(74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 135-919 서울시 강남구
테헤란로 52길 21 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 제 21 조(3))

(54) Title: POLY(AMIC ACID) POLYMER COMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a poly(amic acid) polymer composite comprising 50-99 wt% of a poly(amic acid) having a repeating unit represented by chemical formula 1 which can be applied to a preparation of a display substrate due to high transparency and low thermal expansion, and 1-50 wt% of silica-based particles, and; and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 고투명성과 함께 낮은 열팽창성을 가져 디스플레이 기판 제조에 적용가능한 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자 50 내지 99 중량%와, 실리카계 입자 1 내지 50 중량%를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2014/007544 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고투명성과 함께 낮은 열팽창성을 가져 디스플레이 기판 제조에 적용가능한 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리이미드 필름은 기계적 특성, 내열성, 내약품성, 전기 절연성 등이 우수하기 때문에, 반도체용 증간 절연막, 버퍼 코트, 플렉서블 인쇄 배선 회로용 기판 액정 배향막 등 여러 가지 전자 디바이스나 광도파로용의 막에 널리 이용되고 있다.
- [3] 지금까지 액정표시장치, 유기 전기발광 표시장치(organic electro luminescence display), 유기박막 트랜지스터(organic thin-film transistor) 등의 기판에는 유리가 널리 사용되고 있었지만, 최근 경량화, 플렉서블화의 흐름에 따라, PEN(폴리에틸렌나프탈레이트), PES(폴리에테르설폰) 등 플라스틱을 이용한 플렉서블 기판이 개발되고 있다. 이러한 플렉서블 기판은 고투명성, 저열팽창성, 및 높은 유리 전이온도 등의 특성이 요구된다. 구체적으로는, 막두께 10 내지 30 μm 에서 광투과성이 80% 이상인 것, 기판의 팽창 및 수축에 의한 기판 상의 표시 픽셀이나 배선 등의 오정렬 억제를 위해 열팽창 계수가 100 내지 300°C의 범위에서 20ppm/°C 이하인 것, 유리 전이 온도가 350°C 이상인 것이 요구된다.
- [4] 고투명성의 폴리이미드 필름을 얻기 위해서는 골격 중에 굴곡성이 좋은 모노머, 또는 불소 치환기를 도입하는 것이 유효하다고 알려져 있다. 불소 치환기가 도입된 것으로는 예를 들어, 불소화 산이무수물인 2,2-비스(3,4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판산 이무수물과 불소화 디아민인 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘으로부터 얻어지는 전체 불소화 폴리이미드가 알려져 있다. 이러한 전체 불소화 폴리이미드로부터 얻어지는 필름은 20 μm 의 막두께에서 400nm의 광투과율이 85%로 나타나 비교적 높은 광투과성을 나타내나, 열팽창 계수는 48ppm/°C 이어서 열팽창성이 너무 높은 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

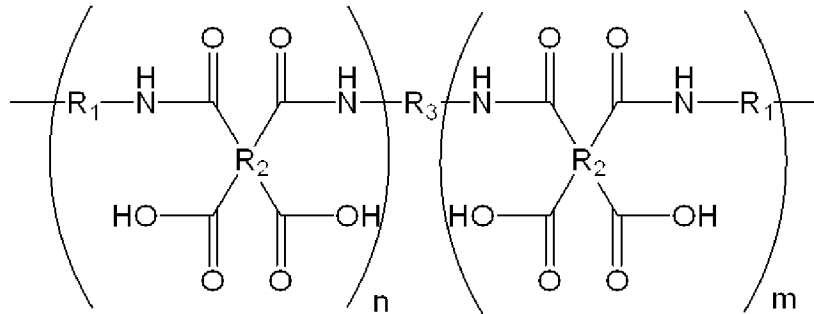
- [5] 본 발명의 목적은 고투명성과 함께 유리 수준의 낮은 열팽창성을 가져 디스플레이 기판 제조에 적용가능한 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리아믹산 고분자 복합체를 이용하여 제조된 폴리이미드 고분자 복합체 및 이를 이용한 디스플레이 기판을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 측면에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체는, 하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자 50 내지 99 중량%와, 실리카계 입자 1 내지 50 중량%를 포함한다.

[8] [화학식 1]

[9]



- [10] 상기 화학식 1에서, R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되고, R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되며, R_3 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 n 과 m 은 각각 1 이상의 정수이다.

- [11] 여기서, 상기 R_3 는 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직할 수 있다.

- [12] 여기서, 상기 화학식 1의 상기 R_1 의 유기기내 1 이상의 수소원자 또는 상기 R_3 의 유기기내 1 이상의 수소원자가 플루오로알킬기로 치환된 것일 수 있다.

- [13] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실리카계 입자 표면의 실리콘과, 상기 R_3 가 화학적으로 결합되어 있을 수 있다.

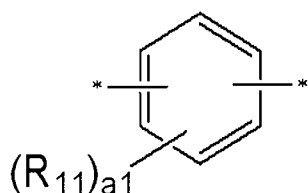
- [14] 여기서, 상기 실리카계 입자는 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합되어 있을 수 있다.

- [15] 상기에서, 실리카계 입자는 서로 망상 구조를 이루고 있는 -Si-O- 결합들을 포함할 수 있다.

- [16] 그리고, 상기 화학식 1의 R_1 은 하기 화학식 2a 내지 2d의 방향족 2가 유기기, 하기 화학식 2e의 지환족 2가 유기기, 탄소수 4 내지 18의 사이클로알칸디일기를 포함하는 지환족 2가 유기기, 및 탄소수 1 내지 8의 알칸디일기를 포함하는 지방족 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 유기기일 수 있다.

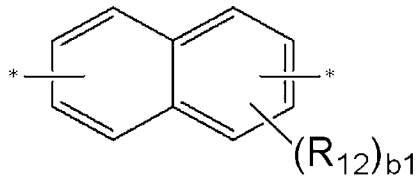
[17] [화학식 2a]

[18]



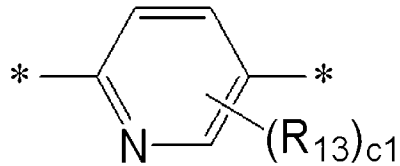
[19] [화학식 2b]

[20]



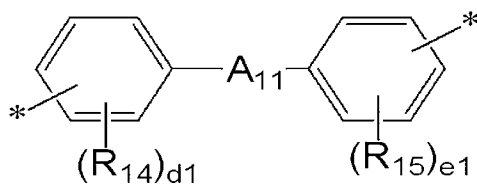
[21] [화학식 2c]

[22]



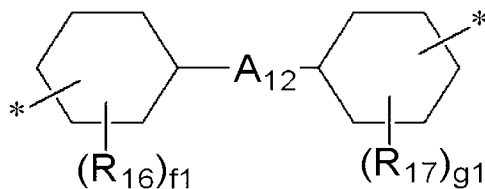
[23] [화학식 2d]

[24]



[25] [화학식 2e]

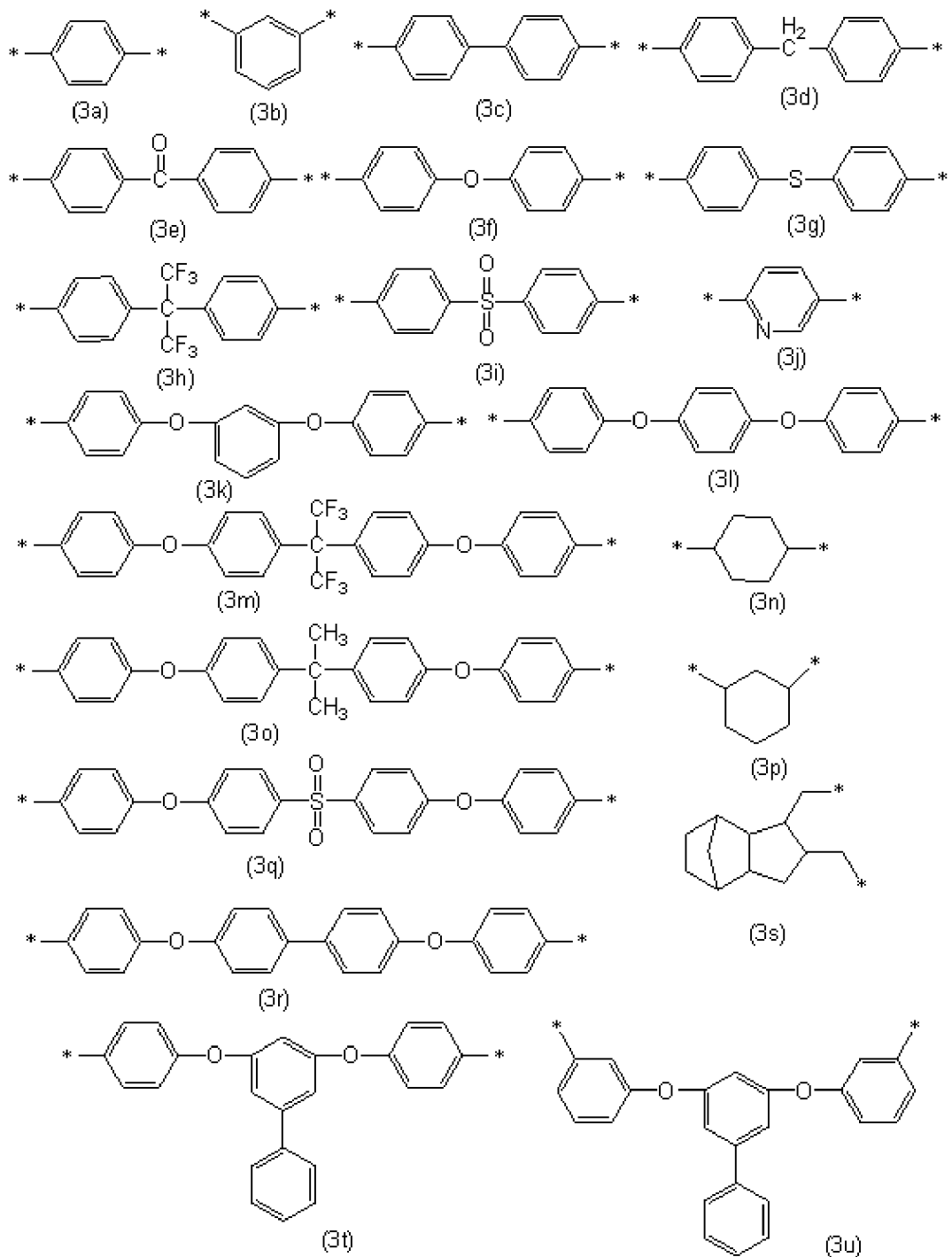
[26]



[27] 상기 화학식 2a 내지 2e에서, R_{11} 내지 R_{17} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 술폰산기 및 카르복실산기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, a1, d1 및 e1은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수, b1은 0 내지 6의 정수, c1은 0 내지 3의 정수, 그리고 f1 및 g1은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 그리고 A_{11} 및 A_{12} 는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, $-CR_{18}R_{19}-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)NH-$, -S-, $-SO_2-$, 페닐렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 R_{18} 및 R_{19} 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[28] 또한, 상기 화학식 1의 R_1 은 하기 화학식 3a 내지 3u의 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

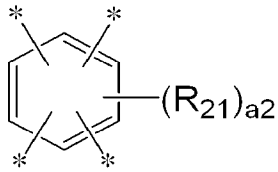
[29]



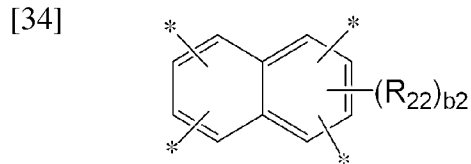
[30] 그리고, 상기 화학식 1의 R_2 는 하기 화학식 4a 내지 4d의 방향족 4가 유기기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알칸의 구조를 포함하는 지환족 4가 유기기, 하기 화학식 4e의 지환족 4가 유기기, 및 탄소수 1 내지 10의 분지상 알칸 구조를 갖는 지방족 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 4가 유기기일 수 있다.

[31] [화학식 4a]

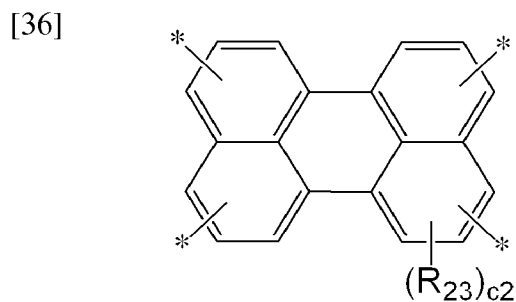
[32]



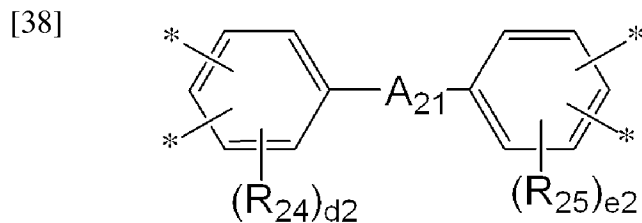
[33] [화학식 4b]



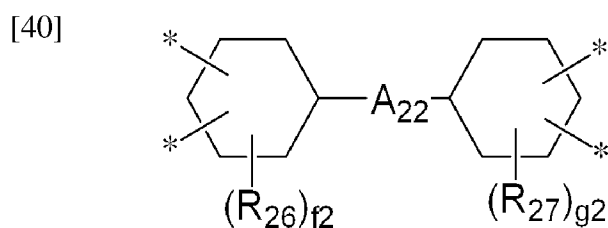
[35] [화학식 4c]



[37] [화학식 4d]



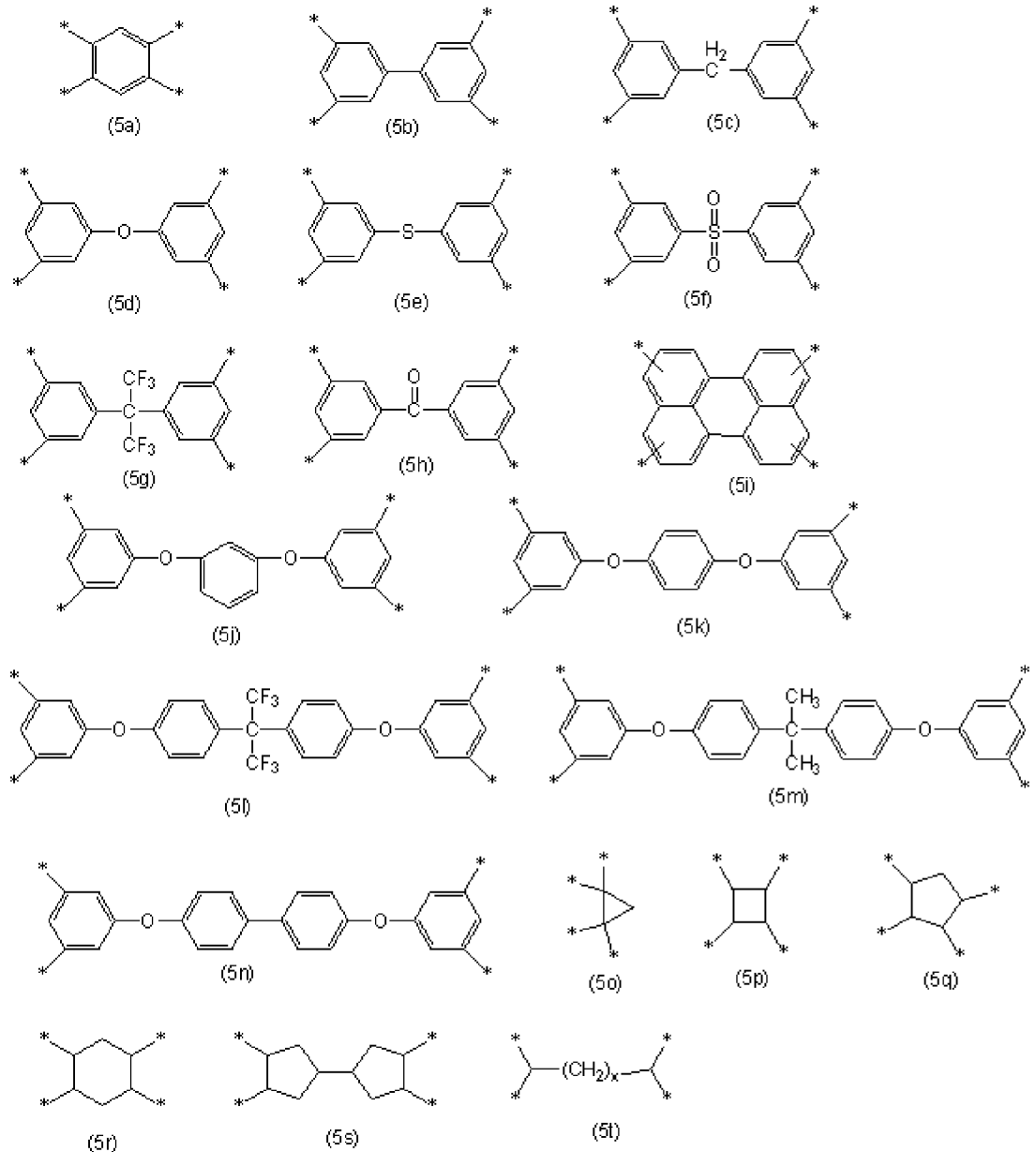
[39] [화학식 4e]



[41] 상기 화학식 4a 내지 4e에서, R_{21} 내지 R_{27} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이고, a_2 는 0 또는 2의 정수, b_2 는 0 내지 4의 정수, c_2 는 0 내지 8의 정수, d_2 및 e_2 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, f_2 및 g_2 는 각각 독립적으로 0 내지 9의 정수이며, 그리고 A_{21} 및 A_{22} 는 각각 독립적으로 단일결합, $-O-$, $-CR_{28}R_{29}-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-S-$, $-SO_2-$, 페닐렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 R_{28} 및 R_{29} 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[42] 또한, 상기 화학식 1의 R_2 는 하기 화학식 5a 내지 5t의 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 4가 유기기일 수 있다.

[43]



[44] 상기 화학식 5a 내지 5t에서 x 는 1 내지 3의 정수이다.

[45] 그리고, 상기 화학식 1의 R_3 는, 방향족, 지환족 및 지방족 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 2가 이상의 유기기를 포함하고 상기 유기기에 포함된 수소원자 중 적어도 하나가 수산화기로 치환된 다이아민으로부터 유도되는 유기기일 수 있다.

[46] 또한, 상기 화학식 1의 R_3 는

2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시 페닐)-헥사플루오로프로판,

3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 및

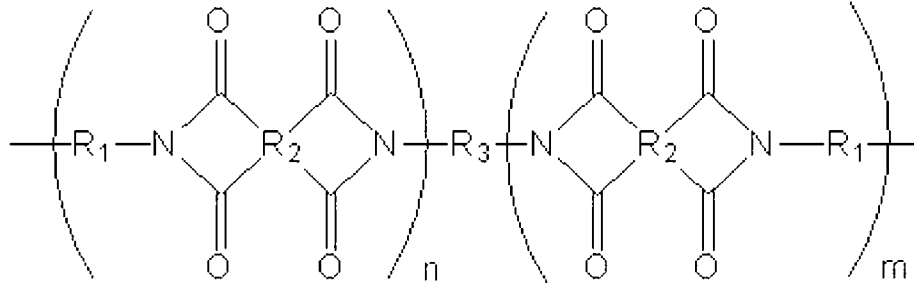
2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시 페닐)설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는

화합물로부터 유도되는 2가 이상의 유기기일 수 있다.

- [47] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 폴리아믹산 복합체를 경화시켜 얻을 수 있는, 하기 화학식 6의 반복 단위를 갖는 폴리이미드 고분자와 실리카계 입자를 포함하는 폴리이미드 고분자 복합체가 제공된다.

[48] [화학식 6]

[49]

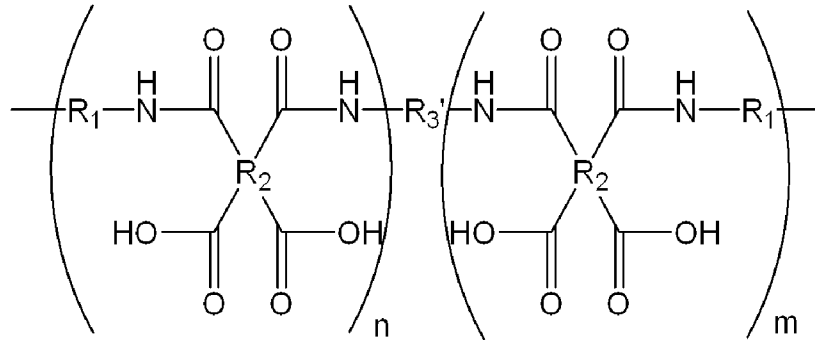


- [50] 상기 화학식 6에서, R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되고, R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되며, R_3 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 n 과 m 은 각각 1 이상의 정수이다.
- [51] 상기에서, 실리카계 입자는 서로 망상 구조를 이루고 있는 -Si-O- 결합들을 포함할 수 있다.
- [52] 여기서, 상기 실리카계 입자 표면의 실리콘 원자와, 상기 R_3 이 화학적으로 결합되어 있을 수 있다.
- [53] 상기 폴리이미드 고분자 복합체는 필름으로 가공되어 디스플레이 기판에 사용될 수 있다.
- [54] 그리고 상기 디스플레이 기판은 10 내지 30 μ m의 두께 범위에서 550nm의 파장의 빛에 대한 광투과도가 80% 이상이고, 100 내지 300 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 20ppm/K 이하의 열팽창계수 및 350 $^{\circ}$ C 이상의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것일 수 있다.
- [55] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법은, 다이아민, 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드, 및 선택적으로 수산화기를 갖는 다이아민을 반응시켜 하기 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을 제조하는 단계;
- [56] 상기 제조된 폴리아믹산과 실리카계 입자를 혼합한 후 반응시켜 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자와 실리카계 입자를 포함하는 복합체를 제조하거나, 또는
- [57] 상기 제조된 폴리아믹산과 하기 화학식 8로 표시되는 실란 화합물을 반응시켜 폴리아믹산 고분자를 제조한 다음 알콕시실란을 반응시켜 하기 화학식 1의 반복단위와, 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합된

실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

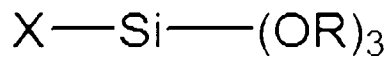
[58] [화학식 7]

[59]



[60] [화학식 8]

[61]



[62] 상기 화학식 7 및 8에서, R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족의 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족 4가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R_3' 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되며, R 은 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며, X 는 친전자체를 포함하는 지방족 또는 방향족 1가 유기기이고, 그리고 n 및 m 은 각각 1 이상의 정수이다.

[63] 상기에서, 다이아민은 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기를 포함하는 군으로부터 선택되는 2가 유기기, 및 상기 2가 유기기에 결합하는 2개의 아미노기를 포함하는 화합물일 수 있다.

[64] 그리고, 상기에서 수산화기를 갖는 다이아민은, 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기를 포함하는 군으로부터 선택되는 2가 유기기, 및 상기 2가 유기기에 결합하는 2개의 아미노기를 포함하며, 상기 2가 유기기 내의 1 이상의 수소원자가 수산화기로 치환된 화합물일 수 있다.

[65] 또한, 상기 다이아민 또는 수산화기를 갖는 다이아민은 분자내 1개 이상의 수소원자가 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 치환된 것일 수 있다.

[66] 또한, 상기 수산화기를 갖는 다이아민은
2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판,
3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐,
2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[67] 그리고, 상기 다이아민과 수산화기를 갖는 다이아민은 99:1 내지 60:40의 몰(mol)비로 사용할 수 있다.

[68] 그리고, 상기 화학식 8의 친전자체는 이소시아네이트기, 에스테르기, 에폭시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

- [69] 또한, 상기 화학식 8의 화합물은 이소시아네이트 프로필트리에톡시실란 또는 3-글리시딜록시프로필 트리에톡시실란일 수 있다.
- [70] 그리고, 상기 알콕시실란은 모노알콕시실란, 디알콕시실란, 트리알콕시실란, 테트라알콕시실란 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [71] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 디스플레이 기관의 제조방법은, 상기 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 조성물을 지지체에 코팅한 후 경화하여 폴리아미드 필름을 형성하는 단계, 그리고, 상기 폴리아미드 필름을 지지체로부터 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [72] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [73] 본 발명에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체를 사용하여 제조된 디스플레이 기관은 고투명성을 가지면서도 낮은 열팽창성을 가져 플렉서블 디스플레이에 적용이 가능하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

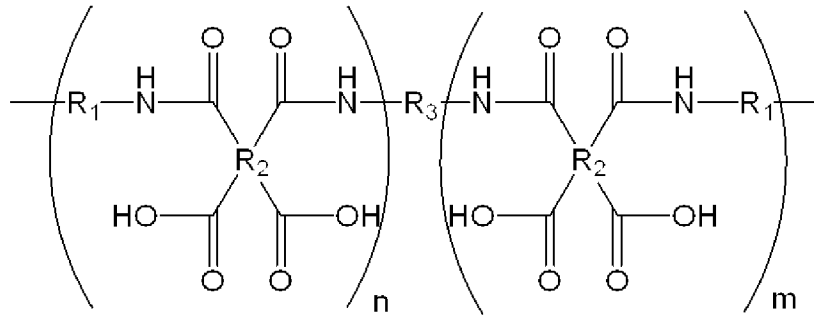
- [74] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있지만, 특정 실시예들을 예로 들어 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [75] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 작용기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, ‘치환된’이란 화합물 또는 작용기에 포함된 적어도 하나의 수소가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠화알킬기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 카르복실산기, 알데히드기, 에폭시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 술폰산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 대체된 것을 의미한다.
- [76] 또한 본 명세서에서 ‘이들의 조합’이란 특별한 언급이 없는 한, 둘 이상의 작용기가 단일결합, 이중결합, 삼중결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기(예를 들면, 메틸렌($-\text{CH}_2-$), 에틸렌($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 등), 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬렌기(예를 들면, 플루오로메틸렌($-\text{CF}_2-$), 퍼플루오로에틸렌($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$) 등), N, O, P, S, 또는 Si와 같은 헤테로 원자 또는 이를 포함하는 작용기(구체적으로는, 분자내 카르보닐기($-\text{C}=\text{O}-$), 에테르기($-\text{O}-$), 에스터기($-\text{COO}-$), $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{N}=\text{N}-$ 등을 포함하는 헤테로알킬렌기)와 같은

연결기에 의해 결합되어 있거나, 또는 둘 이상의 작용기가 축합, 연결되어 있는 것을 의미한다.

[77] 본 발명은 하기 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자와 실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체를 제공한다.

[78] [화학식 1]

[79]

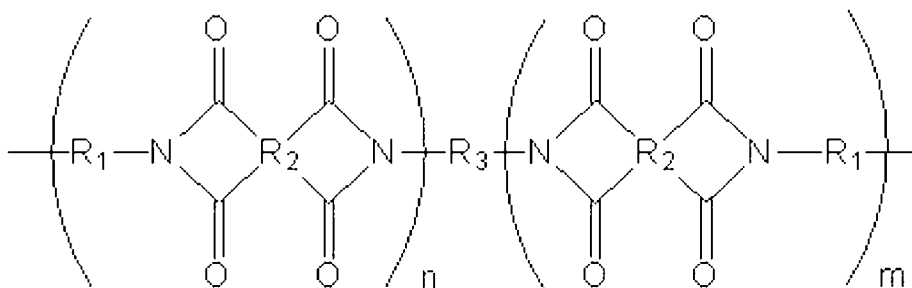


[80] 상기 화학식 1에서, R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족의 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족의 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, R_3 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 그리고 n 과 m 은 각각 1 이상의 정수이다.

[81] 본 발명은 또한, 하기 화학식 6의 반복 단위를 갖는 폴리이미드와, 에테르 결합, 아마이드 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합되어 있거나 물리적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리이미드 고분자 복합체 및 이의 필름을 포함하는 디스플레이 기판을 제공한다.

[82] [화학식 6]

[83]



[84] 상기 화학식 6에서, R_1 내지 R_3 , n 과 m 은 앞서 정의한 바와 같다.

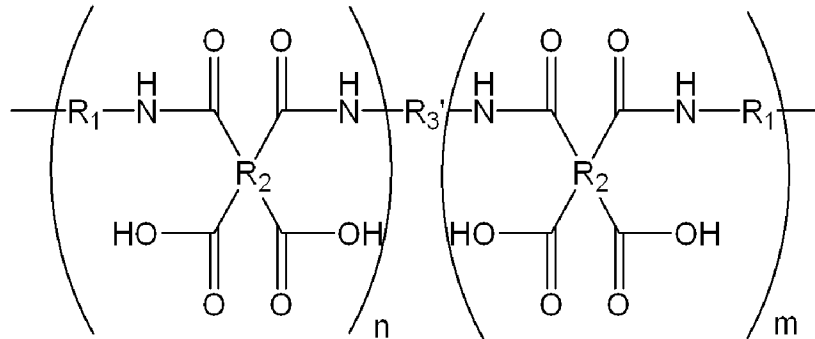
[85] 그리고, 본 발명은, 다이아민, 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드, 및 선택적으로 수산화기를 갖는 다이아민을 반응시켜 하기 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을 제조하는 단계;

[86] 상기 제조된 폴리아믹산과 실리카계 입자를 혼합한 후 반응시켜 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자와 실리카계 입자를 포함하는 복합체를 제조하거나, 또는

- [87] 상기 제조된 폴리아믹산과 하기 화학식 8로 표시되는 실란 화합물을 반응시켜 폴리아믹산 고분자를 제조한 다음 알콕시실란을 반응시켜 하기 화학식 1의 반복단위와, 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는, 상기 화학식 1의 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.

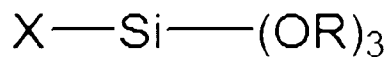
[88] [화학식 7]

[89]



[90] [화학식 8]

[91]



- [92] 상기 화학식 7 및 8에서, R_1 내지 R_3 , n 과 m 은 앞서 정의한 바와 동일하고, R_3' 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, R 은 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있으며, 그리고 X 는 친전자체를 포함하는 지방족 또는 방향족 1가 유기기일 수 있다.

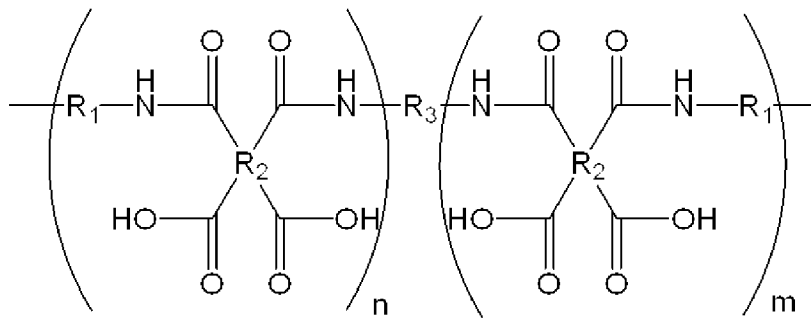
- [93] 또한, 본 발명은 상기 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 조성물을 지지체에 코팅한 후 경화하여 폴리이미드 고분자 복합체의 필름을 형성하는 단계, 그리고, 상기 폴리이미드 고분자 복합체 필름을 지지체로부터 분리하는 단계를 포함하는 디스플레이 기판의 제조방법을 제공한다.

- [94] 이하, 발명의 구현예에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 디스플레이 기판 및 이의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

- [95] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1의 반복단위와, 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합되거나 또는 물리적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체가 제공된다.

[96] [화학식 1]

[97]



[98] 상기 화학식 1에서, R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족의 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족의 4가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, R_3 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 그리고 n 및 m 은 각각 1 이상의 정수일 수 있다.

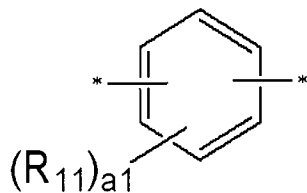
[99]

[100] 치환기 R_1

[101] 상기 R_1 은 디아민계 화합물로부터 유도되는 방향족, 지환족, 또는 지방족의 2가 유기기로서, 구체적으로는 하기 화학식 2a 내지 2d의 방향족 2가 유기기; 하기 화학식 2e의 작용기 및 탄소수 4 내지 18의 사이클로알칸디일기를 포함하는 지환족 2가 유기기; 및 탄소수 1 내지 8의 알칸디일기를 포함하는 지방족 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 이때 상기 사이클로알칸디일기 및 알칸디일기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 술폰산기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환될 수도 있다.

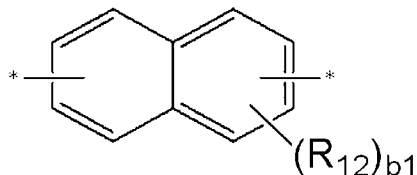
[102] [화학식 2a]

[103]



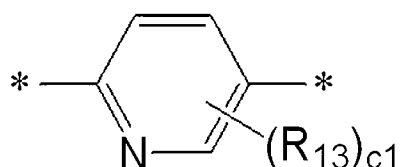
[104] [화학식 2b]

[105]



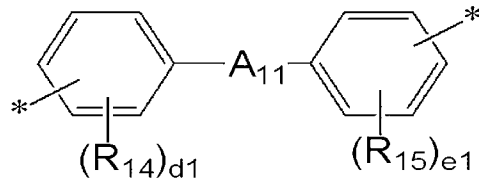
[106] [화학식 2c]

[107]



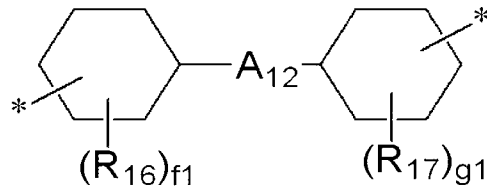
[108] [화학식 2d]

[109]



[110] [화학식 2e]

[111]



[112] 상기 화학식 2a 내지 2e에서,

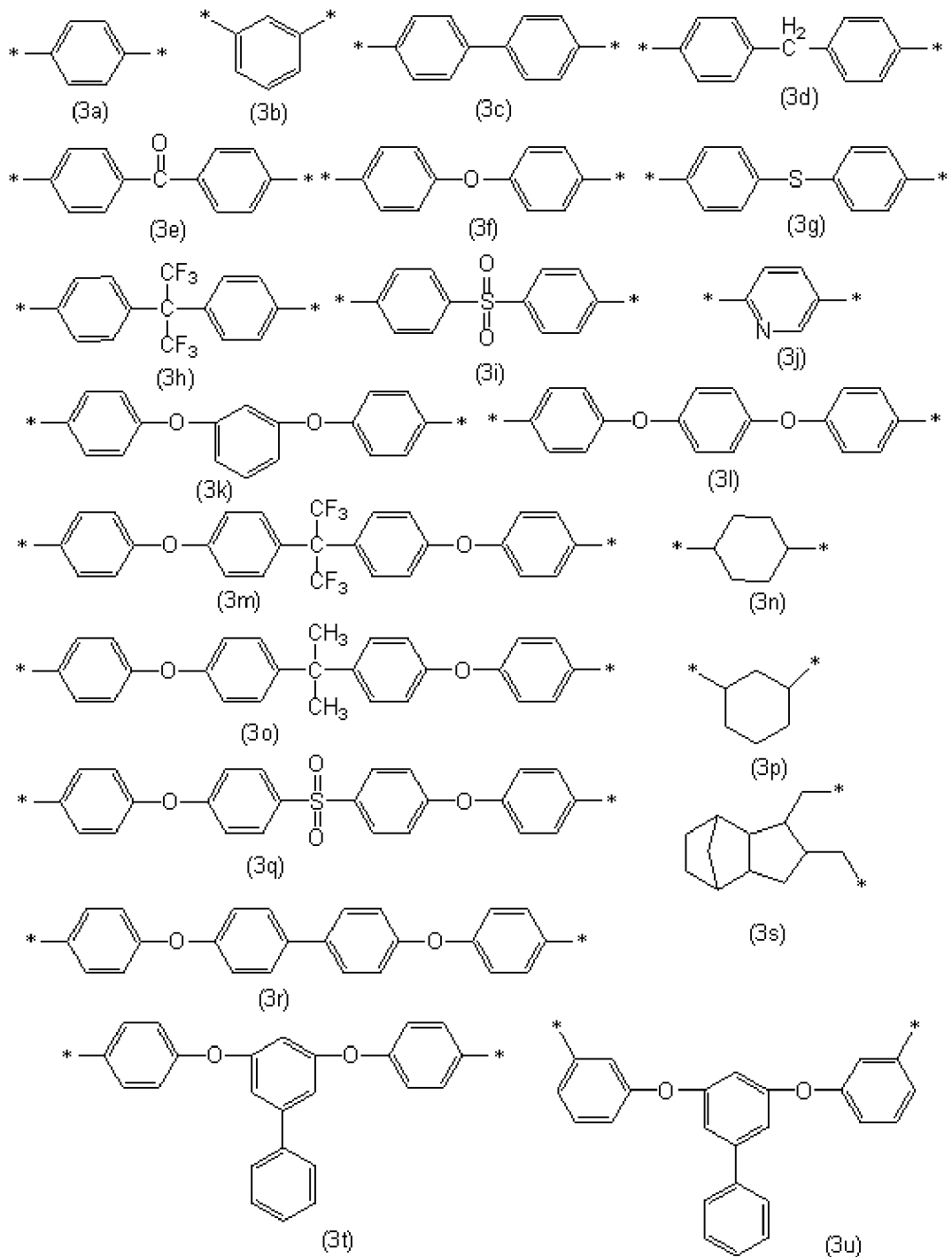
[113] 상기 R_{11} 내지 R_{17} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 술폰산기 및 카르복실산기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고,

[114] 상기 a1, d1, e1은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수, b1은 0 내지 6의 정수, c1은 0 내지 3의 정수, 그리고 f1 및 g1은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수일 수 있으며,

[115] 상기 A_{11} 및 A_{12} 는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, $-CR_{18}R_{19}$, $-C(=O)-$, $-C(=O)NH-$, -S-, $-SO_2-$, 페닐렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이때 상기 R_{18} 및 R_{19} 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[116] 바람직하게는 상기 화학식 1의 R_1 은 하기 화학식 3a 내지 3u로 이루어진 군에서 선택되는 2가 유기기일 수 있다:

[117]



[118] 상기 화학식 3a 내지 3u의 2가 작용기내 1 이상의 수소 원자는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 술폰산기 및 카르복실산기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환될 수도 있다.

[119] 보다 바람직하게는 상기 화학식 1의 R₁은 상기 화학식 3c 내지 3e의 2가 유기기로부터 선택되는 것일 수 있다.

[120] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 R_1 은 다이페닐에테르, 바이페닐, 메틸렌디아아닐린, 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸) 비페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 화합물로부터 유도된 2가 유기기일 수 있다.

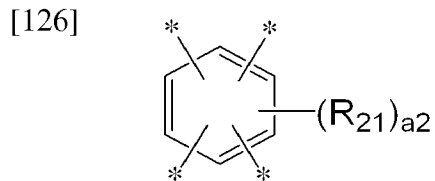
[121] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 R_1 의 2가 유기기내 1 이상의 수소원자가 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 치환된 것일 수 있다.

[122]

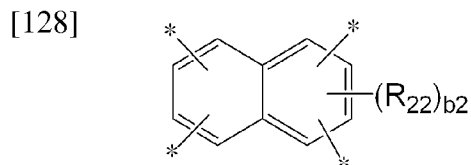
[123] 치환기 R_2

[124] 상기 화학식 1의 R_2 는 다이엔하이드라이드로부터 유도되는 방향족, 지환족, 또는 지방족의 4가 유기기로서, 구체적으로는 상기 R_2 는 하기 화학식 4a 내지 4d의 방향족 4가 유기기; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알칸의 구조를 포함하는 지환족 4가 유기기; 하기 화학식 4e의 지환족 4가 유기기; 및 탄소수 1 내지 10의 분지상 알칸 구조를 갖는 지방족 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

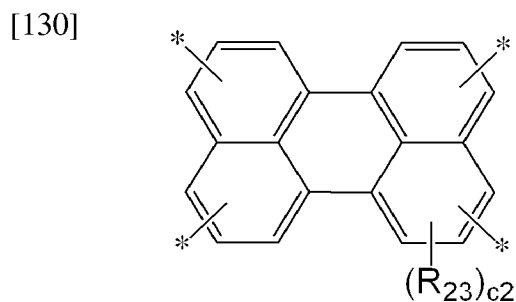
[125] [화학식 4a]



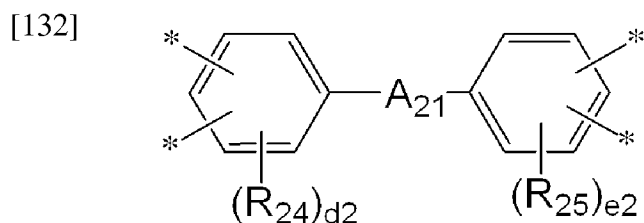
[127] [화학식 4b]



[129] [화학식 4c]

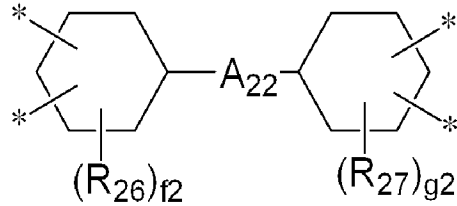


[131] [화학식 4d]



[133] [화학식 4e]

[134]



[135] 상기 화학식 4a 내지 4e에서,

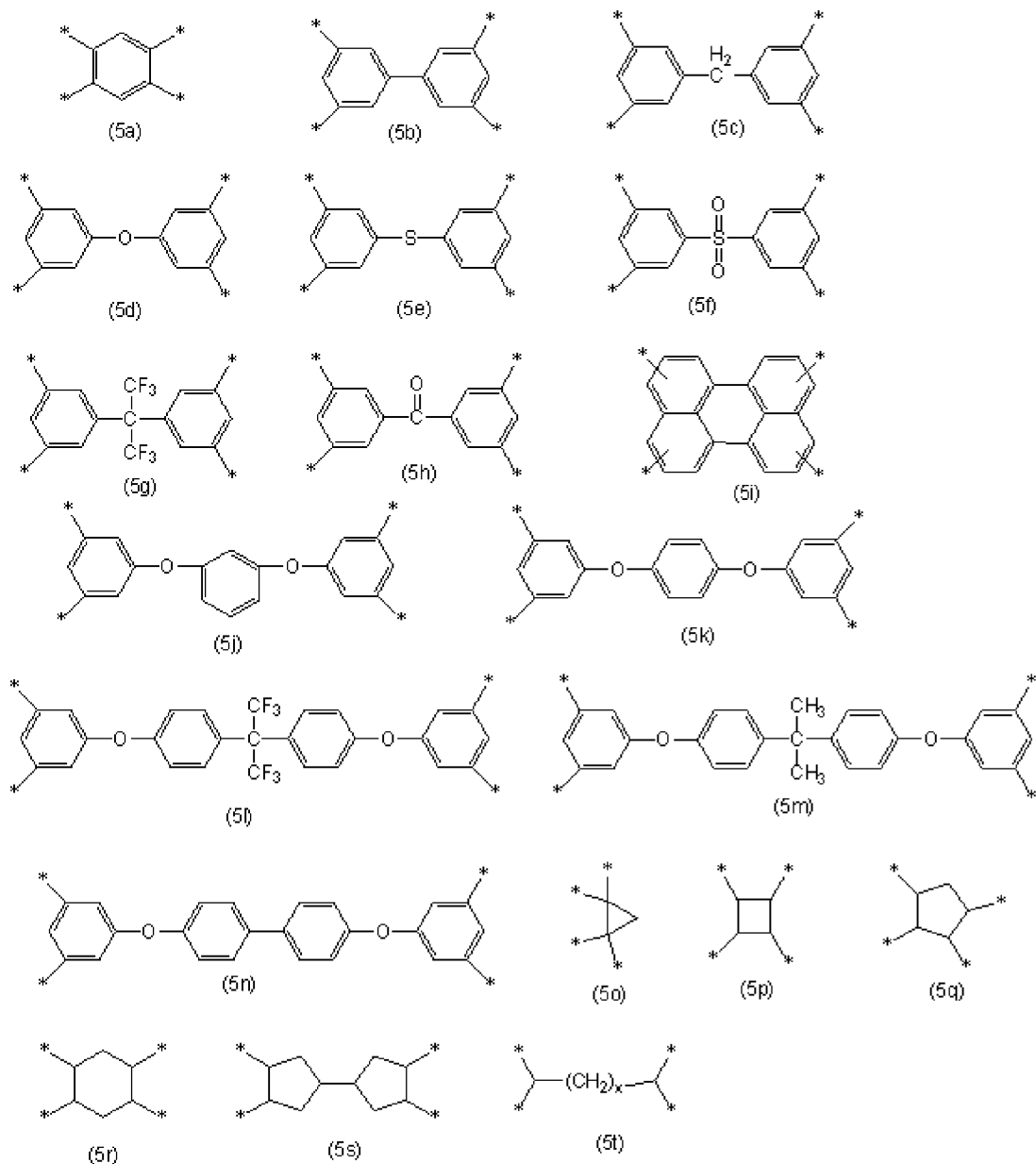
[136] 상기 R_{21} 내지 R_{27} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기일 수 있고,

[137] 상기 a_2 는 0 또는 2의 정수, b_2 는 0 내지 4의 정수, c_2 는 0 내지 8의 정수, d_2 및 e_2 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, f_2 및 g_2 는 각각 독립적으로 0 내지 9의 정수일 수 있으며, 그리고

[138] 상기 A_{21} 및 A_{22} 는 각각 독립적으로 단일결합, $-O-$, $-CR_{28}R_{29}-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)NH-$, $-S-$, $-SO_2-$, 페닐렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이때 상기 R_{28} 및 R_{29} 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[139] 바람직하게는 상기 화학식 1의 R_2 는 하기 화학식 5a 내지 5t의 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다:

[140]



[141] 상기 화학식 5a 내지 5t에서 x은 1 내지 3의 정수이다.

[142] 또한 상기 화학식 5a 내지 5t의 4가 유기기는 4가 유기기 내에 존재하는 1 이상의 수소 원자가 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 치환기로 치환될 수도 있다.

[143]

[144] 치환기 R₃

[145] 상기 화학식 1의 R₃는 방향족, 지환족 또는 지방족의 2가 이상의 유기기를 포함하고, 상기 2가 이상의 유기기는 유기기내 수소원자 중 적어도 하나가 수산화기로 치환된 다이아민계 화합물로부터 유도된 방향족, 지환족 또는 지방족의 2가 이상, 바람직하게는 2가 이상 10가 이하의 유기기로서, 상기 치환된 수산화기 중 어느 하나가 실리카 입자와의 결합에 참여하는 반응성기가

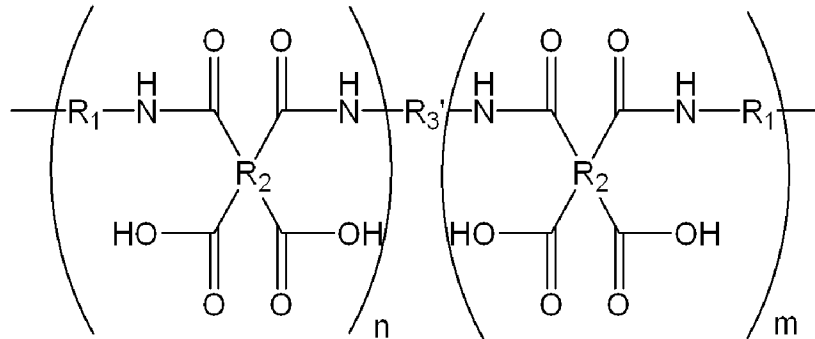
될 수 있는 것을 제외하고는 앞서 치환기 R_1 의 2가 유기기에 대해 설명한 구조에서 선택될 수 있다.

- [146] 특히, 상기 R_3 의 유기기내 1 이상의 수소원자가 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 치환된 것이 투명도 면에서 보다 개선된 효과를 나타낼 수 있어 바람직하다.
- [147] 또한 상기 화학식 1에 있어서, m 및 n 은 고분자내 포함되는 반복단위의 개수를 나타내는 것으로, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수로서 그 상한은 필요에 따라 조절될 수 있으므로 특별한 의미를 갖지 않는다.
- [148] 본 발명에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체는 상기와 같은 화학식 1의 반복구조를 포함하는 폴리아믹산 내에 실리카계 입자가 물리적 또는 화학적으로 결합된 구조를 갖는다.
- [149] 상세하게는 상기 실리카계 입자는 상기 화학식 1의 반복단위 내 R_3 에 수산화기를 갖는 경우, 수산화기에서의 산소가 친핵체로 작용하여, 친전자체를 포함하는 실란 화합물에서의 친전자체와 반응한 결과로 형성된 에테르 결합, 아마이드 결합, 또는 에스터 결합을 매개로 하여 폴리아믹산 고분자의 R_3 에 결합될 수 있다.
- [150] 또한, 실리카계 입자는 화학식 1의 R_1 또는 R_3 에 치환된 플루오로알킬기와 친화력에 의해 물리적으로 결합될 수 있다.
- [151] 또, 상기 실리카계 입자는 서로 망상 구조를 이루고 있는 $-Si-O-$ 결합들을 포함할 수 있고, 상기 실리카계 입자 표면의 실리콘과, 상기 R_3 이 화학적으로 결합되어 있을 수도 있다.
- [152] 상기 실리카계 입자는 폴리아믹산 고분자 복합체 고형분 총 중량에 대하여 1 내지 50중량%, 바람직하게는 3 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 폴리아믹산 고분자 복합체 중에 포함되는 실리카계 입자의 함량이 지나치게 낮으면 본 발명에 따른 효과가 미미하고, 반면 실리카계 입자의 함량이 지나치게 높으면 폴리아믹산 고분자 복합체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름에 있어서의 물성, 예를 들면, 투명성 등이 저하될 우려가 있으므로, 상기 함량으로 포함되는 것이 바람직하다.
- [153] 이와 같이 무기입자인 실리카계 입자의 폴리아믹산 고분자 내 도입으로 인해 상기 폴리아믹산 고분자 복합체는 이미드화를 거쳐 폴리이미드 필름으로 제조되었을 때 고투명성을 가지면서도 유리 수준의 열팽창성을 가질 수 있게 되어 플렉서블 디스플레이용 기판으로 유용할 수 있다.
- [154] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 다이아민, 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드, 및 선택적으로 수산화기를 갖는 다이아민을 반응시켜 하기 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을 제조하는 단계; 상기 제조된 폴리아믹산과 실리카계 입자를 혼합한 후 반응시켜 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자와 실리카계 입자를 포함하는 복합체를 제조하거나, 또는

- [155] 상기 제조된 폴리아믹산과 하기 화학식 8로 표시되는 실란 화합물을 반응시켜 폴리아믹산 고분자를 제조한 다음 알콕시실란을 반응시켜 하기 화학식 1의 반복단위와, 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1의 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법이 제공된다.

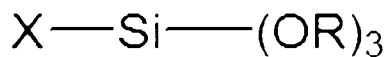
[156] [화학식 7]

[157]



[158] [화학식 8]

[159]



- [160] 상기 화학식 7 및 8에서, R_1, R_2, m 및 n 은 앞서 정의한 바와 동일하며,
 [161] 상기 R_3 '는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이때, 상기 방향족, 지환족 및 지방족 2가 유기기는 앞서 설명한 바와 동일하고,
 [162] 상기 R 은 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있으며, 그리고,
 [163] 상기 X 는 친전자체를 포함하는 지방족 또는 방향족 1가 유기기일 수 있다.
 [164] 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.
 [165] 단계 1은 다이아민, 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드 및 선택적으로 수산화기를 갖는 다이아민을 반응시켜 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을 제조하는 단계이다.
 [166] 상기 폴리아믹산의 제조시 사용가능한 다이아민은 2개의 아미노기와 함께 방향족, 지환족, 또는 지방족의 2가 유기기를 포함하는 화합물로서, 상기 방향족, 지환족, 또는 지방족의 2가 유기기는 앞서 설명한 바와 동일하다.
 [167] 구체적으로는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, m-페닐렌다이아민, p-페닐렌다이아민, m-자이릴렌다이아민, p-자이릴렌다이아민, 1,5-다이아미노나프탈렌, 3,3'-다이메틸벤지딘, 4,4'-(또는 3,4'-, 3,3'-, 2,4'- 또는 2,2'-)다이아미노디페닐메탄, 4,4'-(또는 3,4'-, 3,3'-, 2,4'- 또는 2,2'-)다이아미노디페닐에테르, 4,4'-(또는 3,4'-, 3,3'-, 2,4'- 또는 2,2'-)다이아미노디페닐술폰, 4,4'-(또는 3,4'-, 3,3'-, 2,4'- 또는 2,2'-)다이아미노디페닐설폰,

1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)프로판,
 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 4,4'-벤조페논다이아민,
 4,4'-디-(4-아미노페녹시)페닐술폰, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메탄,
 4,4'-디-(3-아미노페녹시)페닐술폰, 2,4-다이아미노톨루엔,
 2,5-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 벤지딘, 4,4'-다이아미노터페닐,
 2,5-다이아미노피리딘, 4,4'-비스(p-아미노페녹시)바이페닐, 및
 헥사히드로-4,7-메탄노인다닐렌 다이메틸렌 다이아민으로 이루어지는
 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[168] 또한 상기 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드는 구체적으로 방향족, 지환족, 또는 지방족의 4가 유기기를 포함하는 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드를 사용할 수 있다. 이때 상기 방향족, 지환족, 또는 지방족의 4가 유기기는 앞서 설명한 바와 동일하다.

[169] 바람직하게는 상기 다이엔하이드라이드는 부탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 펜탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 헥산테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 시클로펜탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 바이시클로펜탄테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 시클로프로판테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 메틸시클로헥산테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 4,4'-술폰디프탈릭 다이엔하이드라이드, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, m-터페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, p-터페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드, 4,4'-옥시디프탈릭다이엔하이드라이드, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[(2,3 또는 3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 다이엔하이드라이드, 2,2-비스[4-(2,3- 또는 3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 다이엔하이드라이드, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(2,3- 또는 4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 다이엔하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

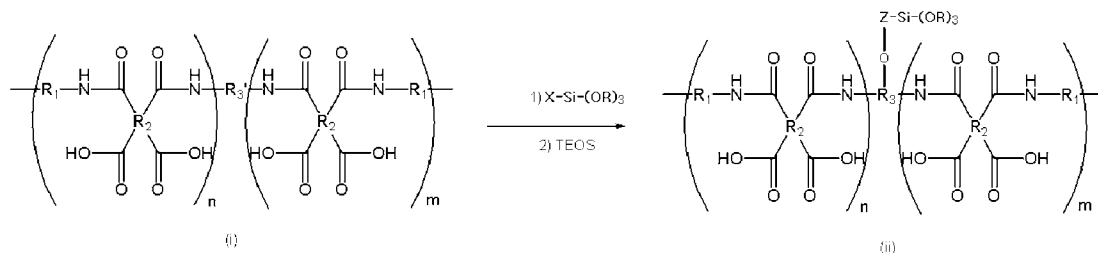
[170] 또한, 상기 수산화기를 갖는 다이아민은 분자내 2개의 아미노기와 함께 1개 이상의 수산화기를 갖는 화합물로서, 구체적으로는 방향족, 지환족, 또는 지방족의 2가 유기기를 포함하는 다이아민에 있어서, 상기 방향족, 지환족 또는 지방족 2가 유기기내의 1 이상의 수소원자가 수산화기로 치환된 다이아민을 사용할 수 있다. 이때 상기 방향족, 지환족, 또는 지방족의 2가 유기기는 앞서 설명한 바와 동일하다.

- [171] 구체적으로, 상기 수산화기를 갖는 다이아민은
2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판,
3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 및
2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰으로 이루어진 군으로부터 선택된
하나 이상일 수 있다.
- [172] 또한, 상기 다이아민 또는 수산화기를 갖는 다이아민은 분자내 1이상의
수소원자가 트리플루오로메틸기 등과 같은 탄소수 1 내지 10의
플루오로알킬기로 치환된 것이 투명도 면에서 보다 개선된 효과를 나타낼 수
있어 바람직할 수 있다.
- [173] 상기한 다이아민, 다이엔하이드라이드, 및 수산화기를 갖는 다이아민의 반응을
통한 폴리아믹산의 제조방법은 용액 중합 등 통상의 폴리아믹산 중합
제조방법에 따라 실시할 수 있다. 구체적으로는, 다이아민 및 수산화기를 갖는
다이아민을 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 N-메틸피롤리돈(NMP) 등과
같은 유기 용매 중에 용해시킨 후, 결과로 수득된 혼합용액에
다이엔하이드라이드를 첨가하여 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이때
반응은 무수 조건에서 실시될 수 있으며, 상기 중합반응시 온도는 25 내지 50°C,
바람직하게는 40 내지 45°C에서 실시될 수 있다.
- [174] 또한, 상기 폴리아믹산 중합반응시 사용되는 다이아민과 수산화기를 갖는
다이아민은 99:1 내지 60:40의 몰(mol)비로 사용될 수 있다. 상기 만약 상기
혼합비 범위를 벗어나 수산화기를 갖는 다이아민의 함량이 지나치게 낮으면
실란계 화합물과의 결합 부위의 함량이 낮아져 본 발명에 따른 효과를 얻기
어렵고, 수산화기를 갖는 다이아민의 함량이 지나치게 높으면 내열 특성의
효과가 저하될 우려가 있으나, 상기 몰비로 사용될 경우 상기와 같은 우려없이
상기 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산이 제조될 수 있다.
- [175] 단계 2는 상기에서 제조된 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을
실리카계 입자와 혼합하여 반응시키거나 상기 화학식 8의 실란 화합물과
반응시켜 폴리아믹산 고분자를 제조하는 단계이다.
- [176] 이때 상기 화학식 8의 실란 화합물은 알콕시기와 함께 친전자체를 포함하는
지방족 1가 유기기를 포함하는 실란계 화합물로서, 바람직하게는 상기 화학식
5에서 X는 이소시아네이트기, 에스터기, 에폭시기 및 이들의 조합으로
이루어지는 군으로부터 선택되는 친전자체를 포함하는 탄소수 1 내지 20의
사슬형 알킬기가 될 수 있고, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 될 수 있다.
- [177] 구체적으로, 상기 화학식 8의 실란화합물은 이소시아네이트 프로필트리
에톡시실란또는3-글리시딜옥시프로필 트리에톡시실란일 수 있다.
- [178] 상기 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산과 상기 화학식 8의
실란화합물의 반응시 화학식 8의 실란 화합물은 단계 1에서 수산화기를 갖는
다이아민에서의 수산화기와 동일한 당량으로 사용될 수 있다.
- [179] 또한 상기 반응은 30 내지 60°C의 온도에서 실시되는 것이 바람직하다.

- [180] 상기한 바와 같은 반응 조건에 따라 실시하면, 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산내 작용기 R_3 에 포함된 수산화기에 있어서의 산소원자가 친핵체로 작용하여, 상기 화학식 8의 실란 화합물에 있어서의 친전자체를 포함하는 지방족 사슬을 공격하는 반응이 일어날 수 있다. 이러한 반응의 결과로 에테르 결합, 아마이드 결합, 또는 에스터 결합이 형성될 수 있으며, 이들 결합에 의해 상기 화학식 7의 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합된 알콕시실란을 포함하는 폴리아믹산 고분자가 생성될 수 있다.
- [181] 단계 3은 상기에서 제조된 폴리아믹산 고분자와 알콕시실란을 반응시켜 폴리아믹산 고분자 복합체를 제조하는 단계이다.
- [182] 상기 알콕시실란은 특별히 한정되지는 않으나, 모노알콕시실란, 디알콕시실란, 트리알콕시실란, 및 테트라알콕시실란으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 테트라알콕시실란 단독으로 사용할 수 있고, 테트라알콕시실란에 나머지 모노, 디, 트리알콕시실란 중 하나 이상을 함께 사용할 수 있다.
- [183] 이때, 상기 반응시 알콕시실란은, 상기 단계 2에서의 화학식 5의 실란 화합물과 알콕시실란 화합물로부터 생성되는 SiO_2 의 총 함량이 전체 고형분의 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 3 내지 40중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30중량%가 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다.
- [184] 또한, 상기 폴리아믹산 고분자와 알콕시실란의 반응은 염산(HCl) 등과 같은 산촉매 조건 하에서 진행될 수 있다.
- [185] 상기한 바와 같은 방법에 따라 단계 2에서 제조된 폴리아믹산 고분자와 알콕시실란을 반응시키면, 서로 망상 구조를 이루고 있는 $-Si-O-$ 결합들을 포함하는 실리카계 입자가 생성된다. 즉, 본 단계를 통해 화학식 1의 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체가 최종적으로 제조되게 된다.
- [186] 하기 반응식 1은 본 발명에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조 반응의 일례를 개략적으로 나타낸다. 하기 반응식 1은 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[187] [반응식 1]

[188]



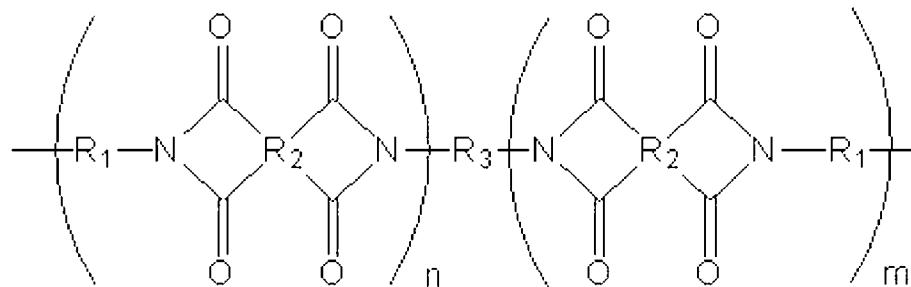
- [189] 상기 반응식 1에서, R_1 내지 R_3 , R_3' , X, m 및 n은 앞서 정의한 바와 같고, Z는 연결기로서 에테르 결합, 아마이드 결합 또는 에스터 결합을 나타낸다.

- [190] 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 폴리아믹산(i)과 친전자체로 포함하는 실란 화합물을 반응시키면, 폴리아믹산의 R_3 에 포함된 수산화기와 친전자체와의 반응 결과로, 실란 화합물에서의 Si가 폴리아믹산에 대해 Z 연결기를 매개로 하여 결합하게 되며, 이후 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)의 처리에 의해 실리카 입자가 형성될 수 있다.
- [191] 한편, 본 발명에 따르면 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체에 대한 경화 공정을 통해 디스플레이 기판을 제조하는 방법을 제공한다.
- [192] 상세하게는, 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 조성물을 지지체에 코팅한 후 경화하여 폴리아미드 필름을 형성하는 단계, 그리고, 상기 폴리아미드 필름을 지지체로부터 분리하는 단계를 포함하는 디스플레이 기판의 제조방법을 제공한다.
- [193] 상기 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 조성물은 폴리아믹산 고분자 복합체와 함께 유기용매를 포함하며, 이때 유기용매는 앞서 설명한 바와 동일할 수 있다.
- [194] 상기 조성물에 포함되는 폴리아믹산 고분자 복합체의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 이후 코팅 공정 등을 고려하여 5,000 내지 50,000cP의 점도를 갖도록 하는 함량으로 포함될 수 있다.
- [195] 그리고, 상기 지지체로는 유리, 금속기판, 플라스틱 기판 등 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 이 중에서도 폴리아믹산 고분자 복합체에 대한 경화 공정 중 열 및 화학적 안정성이 우수하고, 별도의 이형제 처리 없이도, 경화후 형성된 폴리아미드 필름에 대해 손상없이 용이하게 분리될 수 있는 유리 기판을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [196] 그리고 상기 코팅 공정은 통상의 코팅 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 스핀코팅법, 바코팅법, 롤코팅법, 에어-나이프법, 그라비아법, 리버스 롤법, 키스 롤법, 닥터 블레이드법, 스프레이법, 침지법 또는 솔질법 등이 이용될 수 있다.
- [197] 또한 상기 코팅 공정시 상기 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 조성물의 코팅량은 최종 제조되는 필름이 디스플레이 기판용으로 적합한 두께를 갖도록 하는 두께 범위로 지지체 위에 코팅될 수 있으며, 구체적으로는 10 내지 30 μ m의 두께가 되도록 하는 양으로 코팅될 수 있다.
- [198] 또한 상기 경화 공정은 80 내지 400°C의 온도에서의 가열 처리로 진행될 수 있으며, 또한 상기 온도범위 내에서 다양한 온도에서의 다단계 가열처리로 진행될 수도 있다.
- [199] 상기한 바와 같은 경화 공정에 의해, 폴리아믹산 고분자 복합체에서 이미드화 반응이 일어나게 되어 폴리아미드 고분자 복합체가 생성되게 된다.
- [200] 이러한 폴리아미드 고분자 복합체는, 하기 화학식 6의 반복 단위와, 에테르 결합, 아미드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을

매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합되어 있거나 물리적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 구조를 가진다.

[201] [화학식 6]

[202]



[203] 상기 화학식 6에서, R_1 내지 R_3 , m 및 n 은 앞서 정의한 바와 동일하다.

[204] 본 발명에서는, 상기한 제조방법에 의해 제조된 디스플레이 기판이 제공될 수 있다.

[205] 상세하게는, 상기 디스플레이 기판은 상기 화학식 6의 반복 단위와, 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합되어 있거나 물리적으로 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리이미드 고분자 복합체를 포함한다.

[206] 이와 같이, 상기 디스플레이 기판은 실리카계 입자가 폴리이미드 고분자에 화학적으로 또는 물리적으로 결합된 폴리이미드 고분자 복합체를 포함함으로써, 고투명성을 가지면서도 유리 수준의 열팽창성을 가져 플렉서블 디스플레이에 적용이 가능하다. 구체적으로는 상기 디스플레이 기판은 헤이즈 없이 10 내지 30 μ m의 기판 두께 범위에서 550nm의 파장의 빛에 대한 광투과도가 80% 이상이고, 100 내지 300 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 20ppm/K 이하의 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)를 가지며, 350 $^{\circ}$ C 이상의 유리전이온도(Tg)를 나타내는 것일 수 있다.

[207] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

발명의 실시를 위한 형태

[208] 실시예 1

[209] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.128mol)과 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(BisApAf, 0.007mol)을 무수 DMAc 334g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드(BPDA, 0.136mol)을 첨가하여 45 $^{\circ}$ C에서 2시간 교반한 후, 40 $^{\circ}$ C에서 24시간 교반하였다. 다이아민의 몰(mol) 비율은 TFMB: BisApAf = 95:5로 조절하였으며, 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

[210] 결과로 제조된 BPDA-TFMB-BisApAf 용액을 50 $^{\circ}$ C로 가열하고,

이소시아네이트프로필트리에톡시실란(ICTEOS) 1.683g을 첨가하여 2시간 동안 교반 하였다. ICTEOS는 BisApAf의 수산화기와 같은 당량을 적가하였다.

- [211] 결과로 수득된 폴리아믹산 고분자 함유 용액을 60°C로 가열한 후, 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS) 13.045g과 0.1N HCl 8.342g을 넣어 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액을 제조하였다. 이때 ICTEOS 및 TEOS로부터 생성되는 SiO₂의 총 함량은 전체 고형분의 5 중량%로 조절하였다.

[212]

[213] **실시예 2**

- [214] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.048mol)과 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(BisApAf, 0.003mol)을 무수 DMAc 97g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드(BPDA, 0.051mol)를 첨가하여 45°C에서 2시간 교반한 후, 40°C에서 24시간 교반하였다. 다이아민의 몰(mol) 비율은 TFMB: BisApAf = 95:5로 조절하였으며, 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

- [215] 이후 실험 방법은 실시예 1의 방법과 동일하게 진행하였다.

[216]

[217] **실시예 3**

- [218] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.037mol)과 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(BisApAf, 0.002mol)을 무수 DMAc 102g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드(BPDA, 0.027mol)와 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리딘)다이프탈릭엔하이드라이드(6FDA, 0.012mol)을 첨가하여 45°C에서 2시간 교반한 후, 40°C에서 24시간 교반하였다. 다이아민의 몰(mol) 비율은 TFMB: BisApAf = 95:5로 조절하였으며, 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

- [219] 이후 실험 방법은 실시예 1의 방법과 동일하게 진행하였다.

[220]

[221] **실시예 4**

- [222] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.064mol)을 DMAc 100g에 녹이고, 4,4'-옥시다이프탈릭 엔하이드라이드(ODPA, 0.064mol)를 첨가하고 DMAc 73g에 넣어 50°C에서 3시간 교반한 후 실온에서 24시간 교반하였다.

- [223] 그 결과 수득된 폴리아믹산 용액에, DMAc에 20wt% 분산된 실리카나노입자(SiO₂, 20nm)를 폴리아믹산 고형분 대비 20wt% 첨가하고 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액을 제조하였다.

[224]

[225] **실시예 5**

- [226] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.064mol)을 DMAc 100g에 녹이고, 4,4'-옥시다이프탈릭 언하이드라이드(ODPA, 0.064mol)을 첨가하고 DMAc 73g에 넣어 50°C에서 3시간 교반한 후 실온에서 24시간 교반하였다.
- [227] 그 결과 수득된 폴리아믹산 용액에, DMAc에 20wt% 분산된 실리카나노입자(SiO_2 , 20nm)를 폴리아믹산 고형분 대비 30wt% 첨가하고 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액을 제조하였다.
- [228]
- [229] **비교예 1**
- [230] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐(TFMB, 0.286 mol)을 무수 DMAc 706g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이언하이드라이드(BPDA) 0.289mol을 첨가하여 45°C에서 2시간 교반 후, 40°C에서 24시간 교반하여 폴리아믹산을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.
- [231]
- [232] **비교예 2**
- [233] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.128mol)과 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(BisApAf, 0.007mol)을 무수 DMAc 334g에 녹이고, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이언하이드라이드(BPDA, 0.136mol)를 넣어 45°C에서 2시간 교반한 후, 40°C에서 24시간 교반하여, 폴리아믹산을 포함하는 용액을 제조하였다. 이때 다이아민의 몰(mol) 비율은 TFMB: BisApAf = 95:5의 비율을 가지도록 조절하였으며, 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.
- [234]
- [235] **비교예 3**
- [236] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.035mol)과 3,3'-다이하이드록시벤지딘 (DHB, 0.002mol)을 무수 DMAc 97g에 녹이고, 3,3'-4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이언하이드라이드(BPDA, 0.037mol)를 넣어 45°C에서 2시간 교반한 후 40°C에서 24시간 교반하여, 폴리아믹산을 포함하는 용액을 제조하였다. 이때 다이아민의 몰(mol) 비율은 TFMB:DHB = 95:5의 비율을 가지도록 조절하였으며, 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.
- [237]
- [238] **비교예 4**
- [239] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐 (TFMB, 0.064mol)을 DMAc 100g에 녹이고, 4,4'-옥시다이프탈릭 언하이드라이드(ODPA, 0.064mol)을 첨가하고 DMAc 73g에 넣어 50°C에서 3시간 교반한 후 실온에서 24시간 교반하였다.

[240]

[241] **비교예 5**

[242] 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥실아민)(MEMCHA, 0.092mol)을 무수 DMAc 100g에 녹이고, 4,4'-옥시다이프탈릭 언하이드라이드(ODPA, 0.092mol)을 첨가하여 50°C에서 2시간 교반한 후 실온에서 24시간 교반하여 폴리아믹산을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

[243]

[244] **비교예 6**

[245] 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥실아민)(MEMCHA, 0.092mol)을 무수 DMAc 100g에 녹이고, 4,4'-옥시다이프탈릭 언하이드라이드(ODPA, 0.092mol)을 첨가하여 50°C에서 2시간 교반한 후 실온에서 24시간 교반하여 폴리아믹산을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

[246] 그 결과 수득된 폴리아믹산 용액에 폴리아믹산 용액에, DMAc에 20wt% 분산된 실리카나노입자(SiO_2 , 20nm)를 폴리아믹산 고형분 대비 5wt% 첨가하고 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액을 제조하였다.

[247]

[248] **비교예 7**

[249] 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥실아민)(MEMCHA, 0.092mol)을 무수 DMAc 100g에 녹이고, 4,4'-옥시다이프탈릭 언하이드라이드(ODPA, 0.092mol)을 첨가하여 50°C에서 2시간 교반한 후 실온에서 24시간 교반하여 폴리아믹산을 포함하는 용액을 제조하였다. 상기 반응은 무수 조건 하에서 진행하였다.

[250] 그 결과 수득된 폴리아믹산 용액에 폴리아믹산 용액에, DMAc에 20wt% 분산된 실리카나노입자(SiO_2 , 20nm)를 폴리아믹산 고형분 대비 15wt% 첨가하고 4시간 동안 교반하여 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액을 제조하였다.

[251]

[252] 이상 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 폴리아믹산 용액 제조에 사용된 성분은 다음과 같다.

[253] 표 1

[Table 1]

구분	다이아민	무수물	실리카 첨가
실시예 1	TFMB/ BisApAf	BPDA	Sol-gel 반응으로 5wt% 첨가
실시예 2	TFMB/ BisApAf	BPDA	Sol-gel 반응으로 5wt% 첨가
실시예 3	TFMB/ BisApAf	BPDA	Sol-gel 반응으로 5wt% 첨가
실시예 4	TFMB	ODPA	20wt% 첨가
실시예 5	TFMB	ODPA	30wt% 첨가
비교예 1	TFMB	BPDA	안함
비교예 2	TFMB/ BisApAf	BPDA	안함
비교예 3	TFMB/ DHB	BPDA	안함
비교예 4	TFMB	ODPA	안함
비교예 5	MEMCHA	ODPA	안함
비교예 6	MEMCHA	ODPA	5wt% 첨가
비교예 7	MEMCHA	ODPA	15wt% 첨가

- [254] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노비페닐
 [255] BisApAf: 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판
 [256] DHB: 3,3-다이하이드록시벤지딘
 [257] MEMCHA: 4,4'-메틸렌비스(2-메틸사이클로헥실아민)
 [258] BPDA: 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실릭 다이엔하이드라이드
 [259] ODPA: 4,4'-옥시다이프탈릭 엔하이드라이드

[260]

[261] **제조예 1**

- [262] 실시예 1 내지 3 에서 제조된 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액, 그리고 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 폴리아믹산을 포함하는 용액을 각각 10,000 cP 의 점도를 가지도록 고형분 중량%를 조절한 후, 제조된 용액은 각각 20 μ m의 두께로 유리 기판에 각각 스핀 코팅하였다. 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 용액이 코팅된 유리 기판을 오븐에 넣고 2°C/min의 속도로 가열하였으며, 80°C에서 15분, 150°C에서 30분, 220°C에서 30분, 350°C에서 1시간을 유지하여 경화 공정을 진행하였다. 경화 공정 완료 후에, 유리 기판을 물에 넣어 유리 기판 위에 형성된 필름을 떼어내어 오븐에서 100°C로 건조하였다.

[263]

[264] **제조예 2**

- [265] 실시예 4 및 5 에서 제조된 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 용액, 그리고

비교예 5 내지 7에 따라 제조된 폴리아믹산을 포함하는 용액을 각각 10,000 cP의 점도를 가지도록 고형분 중량%를 조절한 후, 제조된 용액은 각각 20 μ m의 두께로 유리 기판에 각각 스핀 코팅하였다. 상기 실시예 4 내지 5 및 비교예 5 내지 7의 용액이 코팅된 유리 기판을 오븐에 넣고 2°C/min의 속도로 가열하였으며, 80°C에서 15분, 150°C에서 30분, 220°C에서 30분, 300°C에서 1시간을 유지하여 경화 공정을 진행하였다. 경화 공정 완료 후에, 유리 기판을 물에 넣어 유리 기판 위에 형성된 필름을 떼어내어 오븐에서 100°C로 건조하였다.

[266]

[267] **실험예 1**

[268] 상기 제조예에 따라 제조된 폴리아미드 필름들의 400, 450 및 550nm에서의 투과도를 측정하였다. 투과도는 UV 분광계(G1103A, Agilent 사제)를 이용하여 300 내지 800nm 범위에서 측정하였다.

[269]

[270] **표 2**

[Table 2]

구 분		두께(μ m)	투과도(%)	
			450nm	550nm
제조 예1	실시예 1	20	76.8	88.2
	실시예 2	20	78	88
	실시예 3	19	79	88
	비교예 1	18	80.8	90.6
	비교예 2	20	76.6	87.3
	비교예 3	20	44.1	74.8
	비교예 4	20	84.9	87.9
제조 예2	실시예 4	20	82	88
	실시예 5	20	81	88.3
	비교예 5	20	85	89
	비교예 6	-	용액응집	용액응집
	비교예 7	-	용액응집	용액응집
유리(0.7T)		700	90.0	90.0

[271] 상기 표 1의 결과에 따르면, 실시예 1 내지 5의 복합체 용액을 이용하여 제조된 필름에 대한 투과도는 비교예의 필름들과 동등한 수준으로 투과도가 감소되지 않음을 알 수 있다. 반면 비교예 3의 경우 수산화기를 갖는 다이아민에 CF₃기가 존재하지 않기 때문에 동일한 제조법으로 제조된 실시예 1 내지 3에 비해

투과도가 떨어졌으며, 비교예 6 및 7의 용액은 실리카가 응집하여 제막이 불가능하였다.

[272]

[273] **실험예 2**

[274] 상기 제조예에 따라 제조된 폴리이미드 필름들을 각각 15x5mm의 크기로 자른 후, 5분 동안 150°C로 가열하고 30°C로 식혀 10°C/min의 속도로 가열하였으며, 0.05N의 힘을 가하여 열팽창성을 측정하였다. 열팽창성은 TMA(SDTA840, TA Instrument 사제)를 이용하여 100 내지 300°C 범위에서 측정하였다. 측정결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[275] **표 3**

[Table 3]

구분		두께(μm)	CTE(ppm/K)	Tg(°C)
			100~300°C	
제조예1	실시예 1	20	5.79	450<
	실시예 2	20	26.0	355
	실시예 3	19	14.5	450<
	비교예 1	18	23.8	357
	비교예 2	20	19.4	388
	비교예 3	20	18	360
	비교예 4	20	51	293
제조예2	실시예 4	20	20.0	350
	실시예 5	20	18.0	350
	비교예 5	20	41.6	305
	비교예 6	-	용액응집	용액응집
	비교예 7	-	용액응집	용액응집
유리		700	3.7	-

[276] 상기와 같이 본 발명에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체를 사용하여 제조한 폴리이미드 필름은 고투명성을 가지면서도 20 ppm 이하의 열팽창성을 가짐을 알 수 있었다.

[277] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

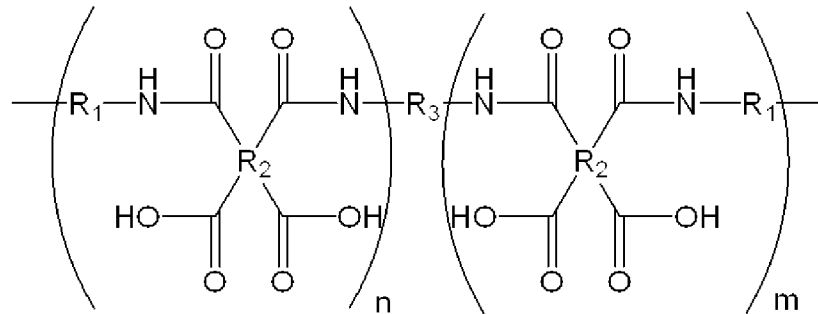
- [278] 본 발명에 따른 폴리아믹산 고분자 복합체를 사용하여 제조된 디스플레이 기판은 고투명성을 가지면서도 낮은 열팽창성을 가져 플렉서블 디스플레이에 적용이 가능하다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 반복 단위를 갖는 폴리아믹산 고분자 50 내지 99 wt%와 실리카계 입자 1 내지 50 wt% 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되고,

R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되며,

R_3 는 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도된 2가 이상의 유기기로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

n 및 m 은 각각 1 이상의 정수이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 R_3 는 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기인 폴리아믹산 고분자 복합체.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 상기 R_1 의 유기기내 1 이상의 수소원자 또는 상기 R_3 의 유기기내 1 이상의 수소원자가 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 치환된 것인 폴리아믹산 고분자 복합체.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 실리카계 입자 표면의 실리콘 원자와, 상기 R_3 이 화학적으로 결합되어 있는 폴리아믹산 고분자 복합체.

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 실리카계 입자는 에테르 결합, 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로 결합된 것인 폴리아믹산 고분자 복합체.

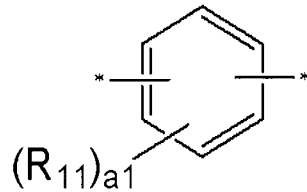
[청구항 6]

제4항에 있어서, 상기 실리카계 입자는 서로 망상 구조를 이루고 있는 -Si-O- 결합들을 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체.

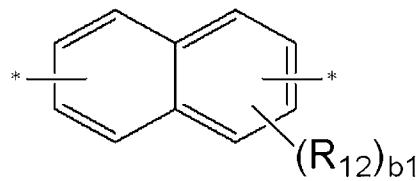
[청구항 7]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R_1 은 하기 화학식 2a 내지 2d의 방향족 2가 유기기, 하기 화학식 2e의 지환족 2가 유기기, 탄소수 4 내지 18의 사이클로알칸디일기를 포함하는 지환족 2가 유기기, 및 탄소수 1 내지 8의 알칸디일기를 포함하는 지방족 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 유기기인 폴리아믹산 고분자 복합체.

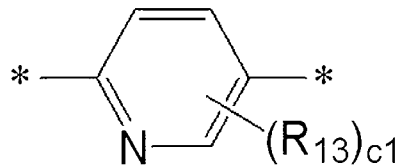
[화학식 2a]



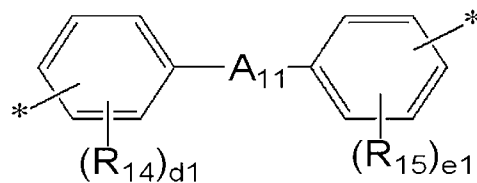
[화학식 2b]



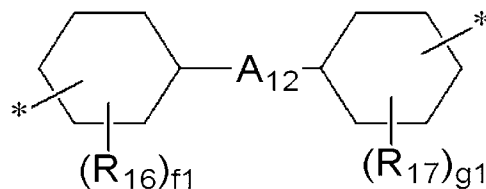
[화학식 2c]



[화학식 2d]



[화학식 2e]



상기 화학식 2a 내지 2e에서,

R_{11} 내지 R_{17} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 술폰산기 및 카르복실산기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

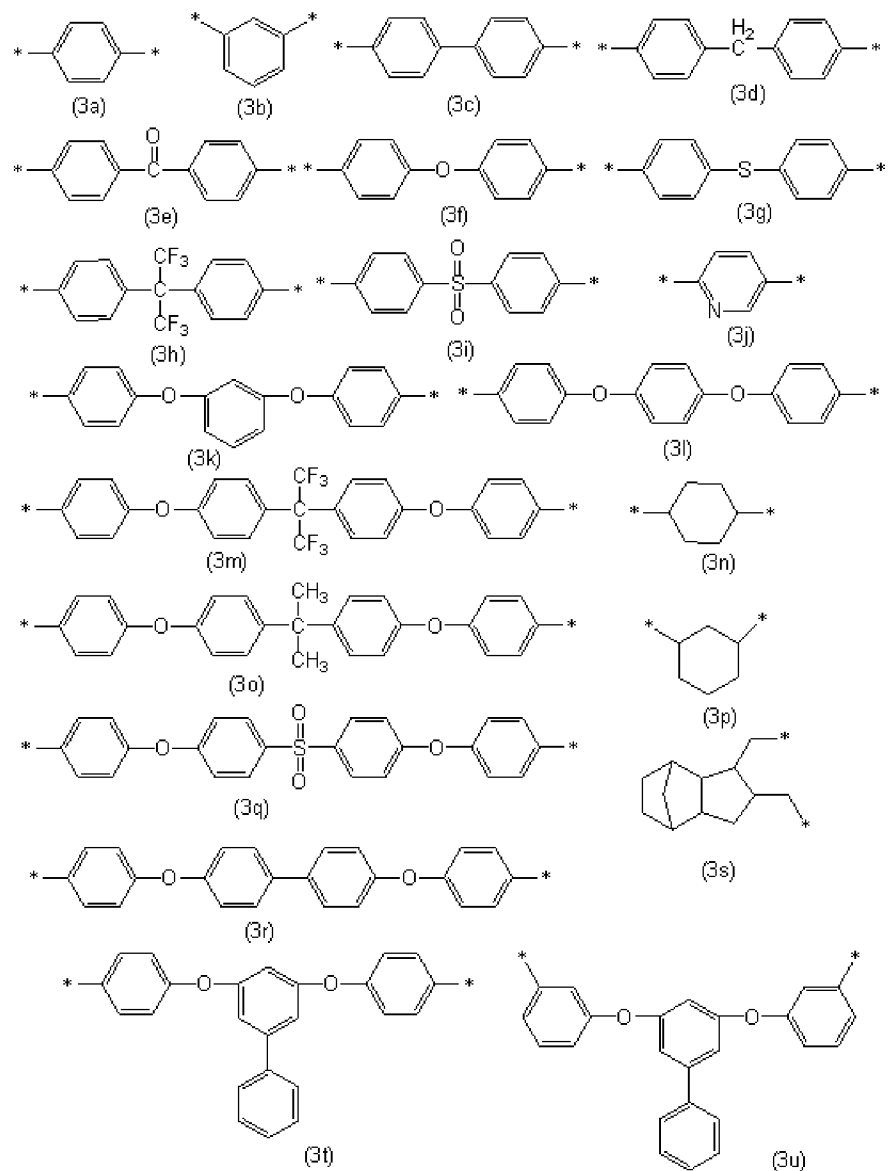
a_1 , d_1 및 e_1 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수, b_1 은 0 내지 6의

정수, c1은 0 내지 3의 정수, 그리고 f1 및 g1은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 그리고

A₁₁ 및 A₁₂는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -CR₁₈R₁₉-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, -S-, -SO₂-, 페닐렌기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 R₁₈ 및 R₁₉는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[청구항 8]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R₁은 하기 화학식 3a 내지 3u의 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 폴리아믹산 고분자 복합체:

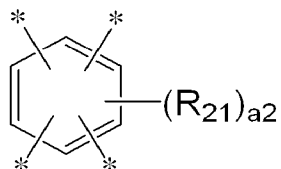


[청구항 9]

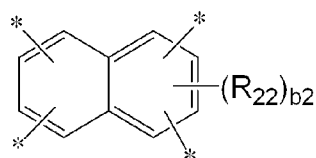
제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R₂는 하기 화학식 4a 내지 4d의 방향족 4가 유기기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알칸의 구조를

포함하는 지환족 4가 유기기, 하기 화학식 4e의 지환족 4가 유기기, 및 탄소수 1 내지 10의 분지상 알칸 구조를 갖는 지방족 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 폴리아믹산 고분자 복합체:

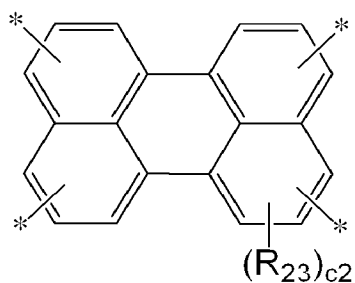
[화학식 4a]



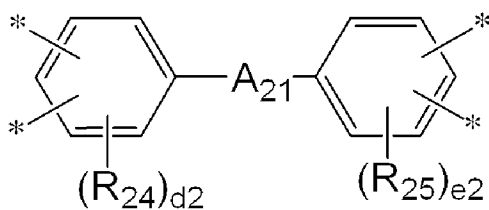
[화학식 4b]



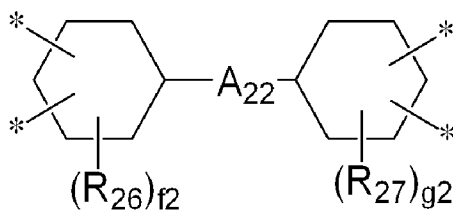
[화학식 4c]



[화학식 4d]



[화학식 4e]



상기 화학식 4a 내지 4e에서,
R₂₁ 내지 R₂₇는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이고,

a2는 0 또는 2의 정수, b2는 0 내지 4의 정수, c2는 0 내지 8의 정수, d2 및 e2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, f2 및 g2는 각각 독립적으로 0 내지 9의 정수이며, 그리고

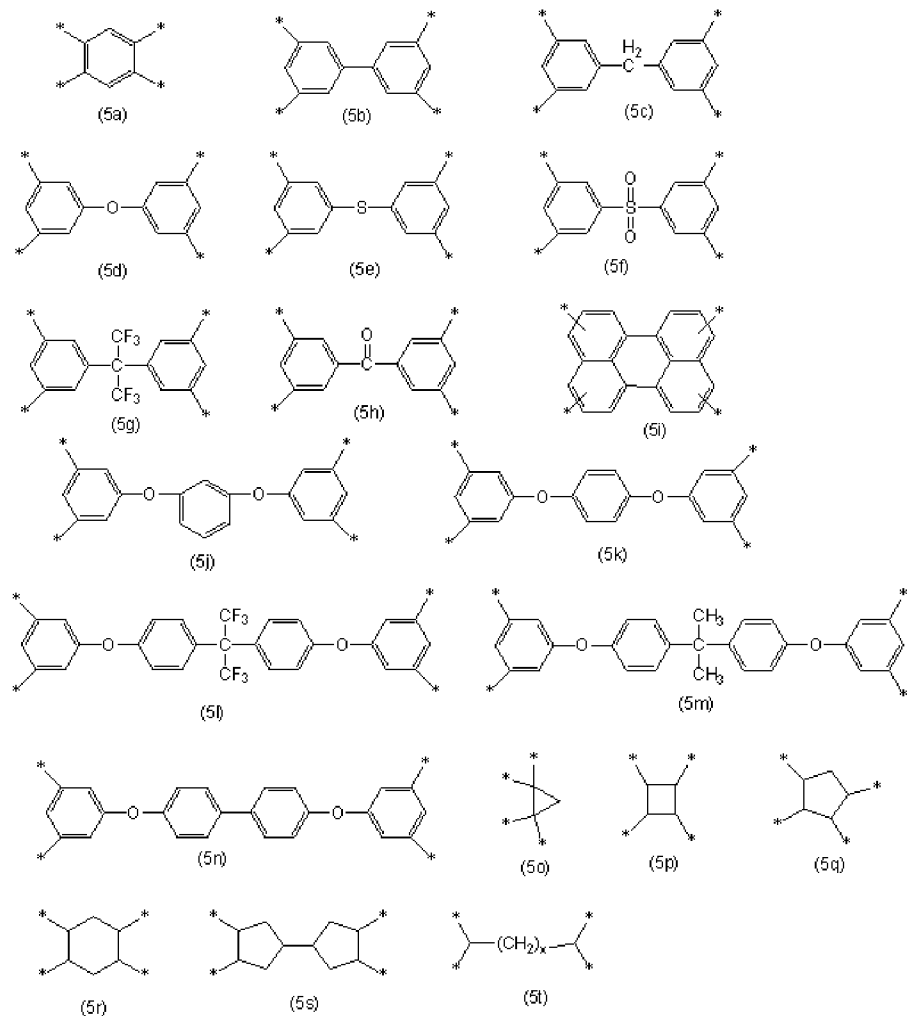
A₂₁ 및 A₂₂는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -CR₂₈R₂₉

-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, -S-, -SO₂-, 페닐렌기 및 이들의 조합으로

이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 R₂₈ 및 R₂₉는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[청구항 10]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R₂는 하기 화학식 5a 내지 5t의 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 4가 유기기인 폴리아믹산 고분자 복합체:



상기 화학식 5a 내지 5t에서 x은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 11]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R₃는, 방향족, 지환족 및 지방족 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 2가 유기기를 포함하고 상기 2가 유기기에 포함된 수소원자 중 적어도 하나가 수산화기로 치환된 다이아민으로부터 유도된 것인 폴리아믹산 고분자 복합체.

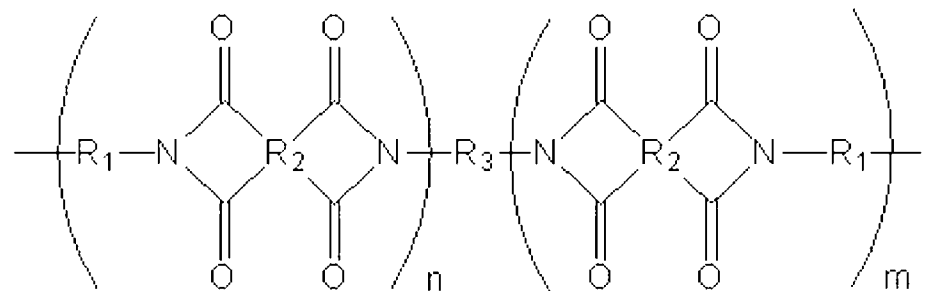
[청구항 12]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R_3 는
 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판,
 3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 및
 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설포으로 이루어진
 군으로부터 선택되는 화합물로부터 유도된 유기기인 폴리아믹산
 고분자 복합체.

[청구항 13]

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 폴리아믹산 복합체를 경화시켜
 얻은, 하기 화학식 6의 반복 단위를 갖는 폴리이미드와 실리카계
 입자를 포함하는 폴리이미드 고분자 복합체:

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 화학식 1에 대해 정의한 바와
 같다.

[청구항 14]

제13항의 폴리이미드 고분자 복합체의 필름을 포함하는
 디스플레이 기판.

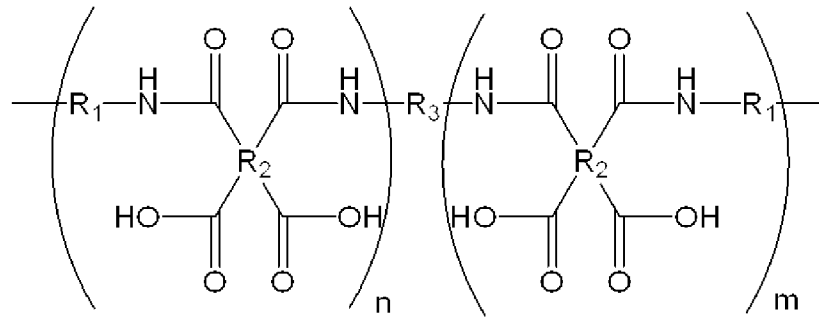
[청구항 15]

제14항에 있어서, 상기 디스플레이 기판은 10 내지 $30\mu\text{m}$ 의 두께
 범위에서 550nm의 파장의 빛에 대한 광투과도가 80% 이상이고,
 100 내지 300°C 의 온도범위에서 20ppm/K 이하의 열팽창계수 및
 350°C 이상의 유리전이온도(T_g)를 갖는 것인 디스플레이 기판.

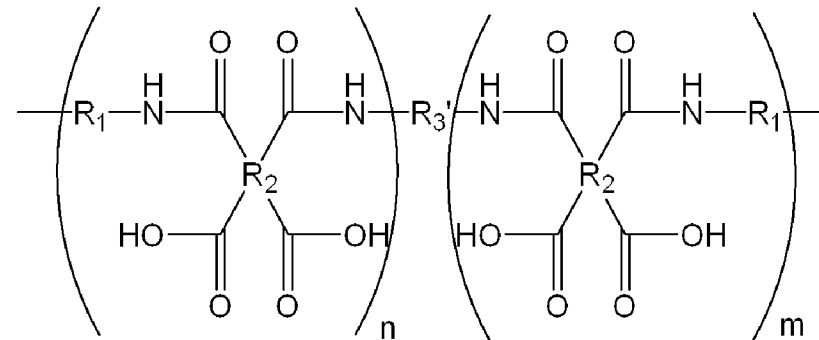
[청구항 16]

다이아민, 테트라카르복실산 다이엔하이드라이드, 및 선택적으로
 수산화기를 갖는 다이아민을 반응시켜 하기 화학식 7의
 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을 제조하는 단계;
 상기 제조된 폴리아믹산과 실리카계 입자를 혼합한 후 반응시켜
 화학식 1의 반복단위를 갖는 폴리아믹산 고분자와 실리카계
 입자를 포함하는 복합체를 제조하거나, 또는
 상기 제조된 폴리아믹산과 하기 화학식 8로 표시되는 실란
 화합물을 반응시켜 폴리아믹산 고분자를 제조한 다음
 알콕시실란을 반응시켜 하기 화학식 1의 반복단위와, 에테르 결합,
 아마이드 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터
 선택되는 결합을 매개로, 상기 반복 단위의 R_3 에 화학적으로
 결합된 실리카계 입자를 포함하는 폴리아믹산 고분자 복합체를
 제조하는, 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법:

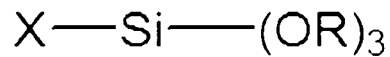
[화학식 1]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 1, 7 및 8에서,

R_1 은 방향족, 지환족, 및 지방족의 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_2 는 방향족, 지환족, 및 지방족 4가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_3 은 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_3' 은 선택적으로 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족의 2가 유기기로 이루어진 군에서 선택되며,

R 은 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

X 는 친전자체를 포함하는 지방족 또는 방향족 1가 유기기이고, 그리고

n 및 m 은 각각 1 이상의 정수이다.

[청구항 17]

제16항에 있어서, 상기 R_3 는 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 또는 지방족으로부터 유도되는 2가 이상의 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

- 상기 R_3 '는 수산화기를 갖는 방향족, 지환족 및 지방족의 2가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 다이아민은 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기를 포함하는 군으로부터 선택되는 2가 유기기, 및 상기 2가 유기기에 결합하는 2개의 아미노기를 포함하는 화합물인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 19] 제16항에 있어서, 상기 수산화기를 갖는 다이아민은, 방향족, 지환족, 및 지방족 2가 유기기를 포함하는 군으로부터 선택되는 2가 유기기, 및 상기 2가 유기기에 결합하는 2개의 아미노기를 포함하며, 상기 2가 유기기 내의 1 이상의 수소원자가 수산화기로 치환된 화합물인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 20] 제16항에 있어서, 상기 다이아민 또는 수산화기를 갖는 다이아민은 분자내 1개 이상의 수소원자가 플루오로알킬기로 치환된 것인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 21] 제16항에 있어서, 상기 수산화기를 갖는 다이아민은 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판, 3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 22] 제16항에 있어서, 상기 다이아민과 수산화기를 갖는 다이아민은 99:1 내지 60:40의 몰(mol)비로 반응하는 것인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 23] 제16항에 있어서, 상기 화학식 8의 친전자체는 이소시아네이트기, 에스테르기, 에폭시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 24] 제16항에 있어서, 상기 화학식 8의 화합물은 이소시아네이트 프로필트리에톡시실란 또는 3-글리시딜톡시프로필 트리에톡시실란인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 25] 제16항에 있어서, 상기 알콕시실란은 모노알콕시실란, 디알콕시실란, 트리알콕시실란, 테트라알콕시실란 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 폴리아믹산 고분자 복합체의 제조방법.
- [청구항 26] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 폴리아믹산 고분자 복합체를 포함하는 조성물을 지지체에 코팅한 후 경화하여 폴리이미드 고분자 복합체 필름을 형성하는 단계; 그리고 상기 폴리이미드 고분자 복합체 필름을 지지체로부터 분리하는

단계
를 포함하는 디스플레이 기관의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005907**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 79/08(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(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)

C08L 79/08; G03F 7/038; C08L 63/00; G03F 7/023; G03F 7/004; C08G 73/10; C08K 5/00; B32B 27/00; C08K 3/36; C08J 5/18

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: polyamic acid, polyimide, silica-based particle, high transparent, thermal expandability, display substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0040269 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 19 April 2010	1-3,7-13,16-25
Y	See abstract; paragraphs [0333], [0334], [0400] and [0401]; and claims 1, 8.	14,15,26
A		4-6
Y	US 2007-0009751 A1 (HWANG, K.-Y. et al.) 11 January 2007	14,15,26
A	See abstract; paragraph [0011] and claims 1-9.	1-13,16-25
A	ISHII, J. et al., "Organo-soluble Polyimides and Their Applications to Photosensitive Cover Layer Materials in Flexible Printed Circuit Boards", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, vol. 21, no. 1, pages 107-112. See the entire document.	1-26
A	US 2009-0111948 A1 (DUEBER, T. E. et al.) 30 April 2009 See abstract; paragraphs [0011]-[0020]; and claims 1-3.	1-26
A	US 2004-0048188 A1 (HATANAKA, T. et al.) 11 March 2004 See abstract; paragraphs [0011]-[0015], [0031]-[0050]; and claim 1.	1-26



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

04 OCTOBER 2013 (04.10.2013)

Date of mailing of the international search report

07 OCTOBER 2013 (07.10.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005907

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5585217 A (OBA, M.) 17 December 1996 See abstract; column 7, line 20-column 9, line 25; and claims 1, 5, 7 and 8.	1-26
A	US 2004-0013953 A1 (MUNE, K. et al.) 22 January 2004 See abstract; and paragraphs [0057]-[0062].	1-26
A	KR 10-2009-0064288 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 18 June 2009 See abstract; and claims 1-9.	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/005907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0040269 A	19/04/2010	CA 2740140 A1	15/04/2010
		CN 102203168 A	28/09/2011
		EP 2345685 A2	20/07/2011
		JP 2012-505287 A	01/03/2012
		US 2010-0099804 A1	22/04/2010
		US 2011-0269857 A1	03/11/2011
		US 8013103 B2	06/09/2011
		WO 2010-041909 A2	15/04/2010
		WO 2010-041909 A3	15/07/2010
US 2007-0009751 A1	11/01/2007	JP 2007-016200 A	25/01/2007
		TW I298334 B	01/07/2008
US 2009-0111948 A1	30/04/2009	NONE	
US 2004-0048188 A1	11/03/2004	CN 1223901 C	19/10/2005
		CN 1468391 A	14/01/2004
		DE 60144530 D1	09/06/2011
		EP 1329769 A1	23/07/2003
		EP 1329769 A4	21/11/2007
		EP 1329769 B1	27/04/2011
		JP 2002-116541 A	19/04/2002
		JP 4390028 B2	24/12/2009
		KR 10-0824573 B1	23/04/2008
		TW 245974 B	21/12/2005
		TW I245974 B	21/12/2005
		US 6875554 B2	05/04/2005
		WO 02-29494 A1	11/04/2002
US 05585217 A	17/12/1996	JP 07-138479 A	30/05/1995
		JP 3419874 B2	23/06/2003
		KR 10-0134753 B1	18/04/1998
		US 05753407 A	19/05/1998
US 2004-0013953 A1	22/01/2004	CN 1282713 C0	01/11/2006
		CN 1468907 A	21/01/2004
		CN 1468907 C0	01/11/2006
		DE 60316228 D1	25/10/2007
		DE 60316228 T2	03/01/2008
		EP 1382644 A1	21/01/2004
		EP 1382644 B1	12/09/2007
		JP 2003-248311 A	05/09/2003
		JP 3841288 B2	01/11/2006
		KR 10-2004-0008073 A	28/01/2004
		US 7037637 B2	02/05/2006
KR 10-2009-0064288 A	18/06/2009	US 2009-0151987 A1	18/06/2009
		US 7943856 B2	17/05/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 79/08(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 79/08; G03F 7/038; C08L 63/00; G03F 7/023; G03F 7/004; C08G 73/10; C08K 5/00; B32B 27/00; C08K 3/36; C08J 5/18

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: 폴리아믹산, 폴리이미드, 실리콘계입자, 고무명성, 열팽창성, 디스플레이 기판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0040269 A (한양대학교 산학협력단) 2010.04.19 요약; 단락 [0333], [0334], [0400], [0401]; 및 청구항 1, 8 참조.	1-3, 7-13, 16-25
Y		14, 15, 26
A		4-6
Y	US 2007-0009751 A1 (HWANG, K.-Y. 외 3명) 2007.01.11 요약; 단락 [0011] 및 청구항 1-9 참조.	14, 15, 26
A		1-13, 16-25
A	ISHII, J. 외 3명, "Organo-soluble Polyimides and Their Applications to Photosensitive Cover Layer Materials in Flexible Printed Circuit Boards", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, Vol. 21, No. 1, pages 107-112. 전문 참조	1-26
A	US 2009-0111948 A1 (DUEBER, T. E. 외 1명) 2009.04.30 요약; 단락 [0011]-[0020]; 및 청구항 1-3 참조.	1-26
A	US 2004-0048188 A1 (HATANAKA, T. 외 2명) 2004.03.11 요약; 단락 [0011]-[0015], [0031]-[0050]; 및 청구항 1 참조.	1-26

☒ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 10월 04일 (04.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 07일 (07.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 5585217 A (OBA, M.) 1996.12.17 요약; 컬럼 7, 라인20-컬럼 9, 라인 25; 및 청구항 1, 5, 7, 8 참조.	1-26
A	US 2004-0013953 A1 (MUNE, K. 외 5명) 2004.01.22 요약; 및 단락 [0057]-[0062] 참조.	1-26
A	KR 10-2009-0064288 A (삼성전자주식회사) 2009.06.18 요약; 및 청구항 1-9 참조.	1-26

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0040269 A	2010/04/19	CA 2740140 A1 CN 102203168 A EP 2345685 A2 JP 2012-505287 A US 2010-0099804 A1 US 2011-0269857 A1 US 8013103 B2 WO 2010-041909 A2 WO 2010-041909 A3	2010/04/15 2011/09/28 2011/07/20 2012/03/01 2010/04/22 2011/11/03 2011/09/06 2010/04/15 2010/07/15
US 2007-0009751 A1	2007/01/11	JP 2007-016200 A TW I298334 B	2007/01/25 2008/07/01
US 2009-0111948 A1	2009/04/30	없음	
US 2004-0048188 A1	2004/03/11	CN 1223901 C CN 1468391 A DE 60144530 D1 EP 1329769 A1 EP 1329769 A4 EP 1329769 B1 JP 2002-116541 A JP 4390028 B2 KR 10-0824573 B1 TW 245974 B TW I245974 B US 6875554 B2 WO 02-29494 A1	2005/10/19 2004/01/14 2011/06/09 2003/07/23 2007/11/21 2011/04/27 2002/04/19 2009/12/24 2008/04/23 2005/12/21 2005/12/21 2005/04/05 2002/04/11
US 05585217 A	1996/12/17	JP 07-138479 A JP 3419874 B2 KR 10-0134753 B1 US 05753407 A	1995/05/30 2003/06/23 1998/04/18 1998/05/19
US 2004-0013953 A1	2004/01/22	CN 1282713 C0 CN 1468907 A CN 1468907 C0 DE 60316228 D1 DE 60316228 T2 EP 1382644 A1 EP 1382644 B1 JP 2003-248311 A JP 3841288 B2 KR 10-2004-0008073 A US 7037637 B2	2006/11/01 2004/01/21 2006/11/01 2007/10/25 2008/01/03 2004/01/21 2007/09/12 2003/09/05 2006/11/01 2004/01/28 2006/05/02
KR 10-2009-0064288 A	2009/06/18	US 2009-0151987 A1 US 7943856 B2	2009/06/18 2011/05/17