



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월26일

(11) 등록번호 10-2746213

(24) 등록일자 2024년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

G02F 1/1333 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 73/1032 (2013.01)

C08G 73/1039 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7011023

(22) 출원일자(국제) 2018년09월11일

심사청구일자 2021년08월05일

(85) 번역문제출일자 2020년04월16일

(65) 공개번호 10-2020-0044979

(43) 공개일자 2020년04월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/050388

(87) 국제공개번호 WO 2019/060169

국제공개일자 2019년03월28일

(30) 우선권주장

62/560,274 2017년09월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170007227 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이아이디피, 인크.

미국 19805 델라웨어주 월밍톤 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

오만 브라이언 씨

미국 19311 펜실베이니아주 아본데일 시네콕 힐 176

서머스 존 도날드

미국 27514 노스 캐롤리나주 채플 힐 레드 버드  
레인 108

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 7 항

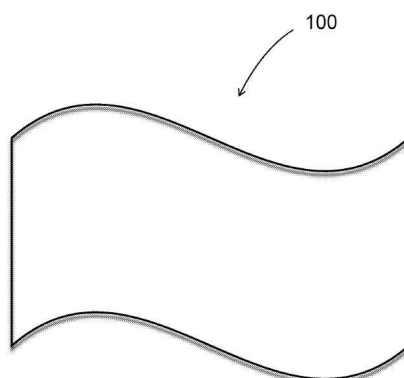
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 전자 장치에 사용하기 위한 저색도 폴리머

## (57) 요약

고비점 비양성자성 용매 중에 폴리아미드산을 함유하는 용액으로부터 생성되는 폴리이미드 필름으로서, 폴리아미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고, 테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고, 디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 상기 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리이미드 필름이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 73/1064* (2013.01)

*C08G 73/1067* (2013.01)

*C08J 5/18* (2021.05)

*C08L 79/08* (2013.01)

*G02B 1/04* (2013.01)

*G02F 1/133305* (2013.01)

(72) 발명자

**라두 노라 사비나**

미국 19350 펜실베이니아주 렌든버그 스톤 리치 로드 109

**웅아이 차이 키트**

미국 19810 델라웨어주 월링톤 아파트 티402 나만스 로드 3120

**앳킨슨 웨인**

미국 19720 델라웨어주 뉴 캐슬 알든 코트 5

**리 웨이**

미국 19709 델라웨어주 미들타운 윌로우 그로브 밀드라이브 62

**메이어 조나단 티모시**

미국 08033 뉴저지주 하돈필드 질 로드 41

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

삭제

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

용액 조성물로 제조된 폴리이미드 필름으로,

상기 용액 조성물은 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리이미드산을 포함하는 용액 조성물로서,

폴리이미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고,

테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기 기이고,

디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고,

R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 테트라카복실산 성분은 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA) 또는 ODPA와 4,4'-헥사플루오로이소-프로필리덴비스프탈산 이무수물(6FDA) 또는 비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조퓨란-5-카복실산) 1,4-페닐렌 에스테르(TAHQ 또는 M1225)로부터 선택되는 다른 이무수물로부터 선택된 적어도 하나이며,

상기 고비점 비양성자성 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 디메틸 포름아미드(DMF), γ-부티로락톤, 디부틸 카비톨, 부틸 카비톨 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선

택되며;

상기 필름은 공기 중 260℃ 이하에서 경화된, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 폴리이미드 필름이

50℃ 내지 250℃에서 75 ppm/℃ 미만의 면내 열팽창 계수(CTE);

공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 250℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ );

450℃보다 높은 1% TGA 중량 손실 온도;

1.5 GPa 내지 5.0 GPa의 인장 탄성률;

20%보다 높은 파단신율;

550 nm에서 10  $\mu$ m 필름에 대해 100 nm 미만의 광학 위상지연;

633 nm에서 0.002 미만의 복굴절률;

1.0% 미만의 헤이즈;

3 미만의  $b^*$ ;

5 미만의 황변도; 및

380 nm 내지 780 nm에서 88%보다 높은 평균 투과율을 나타내는, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 폴리이미드 필름이 550 nm에서 10  $\mu$ m 필름에 대해 20 nm 미만의 광학 위상지연을 나타내는, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 13

폴리이미드 필름의 제조 방법으로서, 상기 방법은 열적 방법 및 변형된 열적 방법으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 열적 방법은

용액 조성물을 기질 상에 코팅하는 단계;

코팅된 기질을 소프트 베이킹하는 단계;

소프트 베이킹된 코팅된 기질을 미리 선택된 복수의 온도에서 미리 선택된 복수의 시간 간격 동안 처리하는 단계

를 순서대로 포함하고,

미리 선택된 최고 온도는 260℃이며,

상기 용액 조성물은 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리아미드산을 포함하는 용액 조성물로서,

폴리아미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고,

테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기 기이고,

디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고,

R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 테트라카복실산 성분은 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA) 또는 ODPA와 4,4'-헥사플루오로이소-프로필리덴비스프탈산 이무수물(6FDA) 또는 비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조퓨란-5-카복실산) 1,4-페닐렌 에스테르(TAHQ 또는 M1225)로부터 선택되는 다른 이무수물로부터 선택된 적어도 하나이며,

상기 고비점 비양성자성 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 디메틸 포름아미드(DMF),  $\gamma$ -부티로락톤, 디부틸 카비톨, 부틸 카비톨 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 방법은 대기 분위기 조건하에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

전자 장치에서의 가요성 유리대체물로서, 제9항의 폴리이미드 필름을 포함하는 가요성 유리대체물.

#### 청구항 18

제17항의 가요성 유리대체물을 포함하는 전자 장치.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 가요성 유리대체물은 장치 기관, 터치 패널, 커버 필름, 및 컬러 필터로 이루어진 군으로부터 선택되는 장치 구성요소에 사용되는, 전자 장치.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 선행 출원에 대한 우선권 주장

[0002] 본 출원은 2017년 9월 19일 출원된 미국 가출원 62/560,274호의 이익을 주장하며, 그 전문은 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 신규의 폴리머 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 폴리머 화합물의 제조 방법, 및 이러한 재료를 포함하는 적어도 하나의 층을 갖는 전자 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005] 전자기기 용품에 사용하기 위한 재료는 흔히 그 구조적, 광학적, 열적, 전자적 및 기타 특성에 있어서 엄격한 요건을 갖는다. 상용 전자기기 용품의 수가 지속적으로 증가함에 따라, 필수적인 특성의 폭과 구체성에 있어서 새로운 특성 및/또는 개선된 특성을 갖는 혁신적인 재료가 요구된다. 폴리이미드는 다양한 전자기기 용품에 널리 사용되어 온 대표적인 부류의 폴리머 화합물이다. 폴리이미드는 적절한 특성을 갖는 경우 전자 디스플레이 장치에서 가요성 유리대체물로서 사용될 수 있다. 이러한 재료는 적당한 전력 소모, 경량성, 및 층 평탄도가 효율적 사용에 중요한 특성인 액정 디스플레이("LCD")의 구성요소로서 기능할 수 있다. 이러한 파라미터들을 중요시하는 전자 디스플레이 장치에서의 다른 용도는 장치 기관, 컬러 필터 시트용 기관, 커버 필름, 터치 스크린

패널 등을 포함한다.

- [0006] 많은 이러한 구성요소는 유기 발광 다이오드("OLED")를 갖는 유기 전자 장치의 구성과 작동에도 중요하다. OLED는 전력 변환 효율이 높고 광범위한 최종 용도에 응용할 수 있기 때문에 많은 디스플레이 용품에 유망하다. 휴대전화, 태블릿 장치, 휴대용/노트북 컴퓨터, 및 기타 상용 제품에서 OLED의 사용은 점점 증가하고 있다. 이러한 용품에는 낮은 전력 소모 외에도, 많은 정보를 담을 수 있고 풀 컬러이면서, 비디오 레이트 응답 시간이 빠른 디스플레이가 요구된다.
- [0007] 폴리이미드 필름은 일반적으로, 이러한 용도를 고려하기에 충분한 열 안정성, 높은 유리 전이 온도, 및 기계적 인성을 갖는다. 또한, 폴리이미드는 일반적으로, 휨이 반복되었을 때 헤이즈를 발생시키지 않으므로, 플렉서블 디스플레이 용품에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)와 같은 다른 투명 기판보다 선호되는 경우가 많다.
- [0008] 그러나, 기존의 호박색의 폴리이미드는 광 투과성이 중요한 컬러 필터 및 터치 스크린 패널과 같은 일부 디스플레이 용품에는 사용될 수 없다. 또한, 폴리이미드는 일반적으로 강성의 고방향족 물질이며, 필름/코팅이 형성될 때 필름/코팅의 면에 폴리머 사슬이 배향되는 경향이 있다. 이는 필름의 평행 방향과 수직 방향 간의 굴절률 차이(복굴절률)를 초래하여, 디스플레이 성능에 부정적인 영향을 줄 수 있는 광학 위상지연을 생기게 한다. 디스플레이 시장에서 폴리이미드의 용도를 확장하려면, 폴리이미드의 바람직한 특성을 유지하는 동시에, 광 투과성의 개선, 호박색의 감소, 광학 위상지연을 초래하는 복굴절률의 감소를 위한 해결책이 필요하다.
- [0009] 이러한 목표를 위해 다수의 소재 개발 전략이 도입되어 왔다. 가요성 가교 단위 및/또는 메타 연결을 포함하는 모노머를 사용해 비교적 견고한 폴리머 사슬 구조를 파괴하는 합성 전략이 어느 정도 가능성을 보였지만, 이러한 합성으로 생성된 폴리이미드는 많은 최종 용도에서 바람직한 것보다 증가된 열팽창 계수(CTE), 더 낮은 유리 전이 온도( $T_g$ ), 및/또는 더 낮은 탄성률을 나타낼 수 있다. 부피가 큰 측기를 갖는 모노머의 도입을 통해 폴리머 사슬 구조를 파괴하려는 합성 전략도 종종 동일한 특성 문제를 수반한다.
- [0010] 저색도를 나타내는 폴리이미드 필름의 제조에 있어서 다수의 다른 전략들도 성공적이지 못하기는 마찬가지였다. 지방족 또는 부분-지방족 모노머를 사용하면, 과도한 색을 유발할 수 있는 장거리 켄쥬게이션(long-range conjugation)을 파괴하는 데 효과적이지만, 많은 전자기기의 최종 용도에서 폴리이미드의 기계적 및 열적 성능이 감소하는 것으로 확인되었다. 전자 친화도가 낮은 이무수물 및/또는 약한 전자 공여체인 디아민을 사용하는 시도도 있었다. 그러나, 이러한 구조적 변형은 산업적 용도로 사용하기에는 허용할 수 없을 정도로 느린 중합 속도를 초래할 수 있다.
- [0011] 마지막으로, 이러한 필름의 색도 특성을 감소시키는 메커니즘으로서, 매우 높은 순도의 모노머, 특히 폴리이미드의 디아민 성분을 사용하는 것이 시도되었다. 그러나, 현재의 상용 전자기기 분야에서 저색도 재료에 대한 이러한 접근과 관련된 산업 공정은 일반적으로 막대한 비용이 든다.
- [0012] 따라서, 전자 장치에 사용하기에 적합한 저색도 재료에 대한 지속적인 요구가 있다.

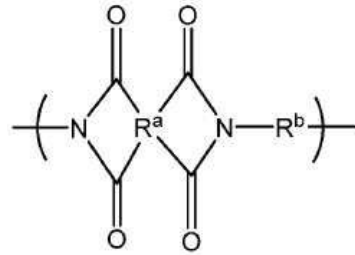
### 발명의 내용

- [0013] 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리이미드산을 함유하는 용액으로서, 폴리이미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고, 테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고, 디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 용액이 제공된다.
- [0014] 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리이미드산을 함유하는 용액으로부터 생성되는 폴리이미드 필름으로서, 폴리이미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고, 테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고, 디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고, R은 각각의 경우에 동

일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리이미드 필름이 또한 제공된다.

[0015] 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 폴리이미드 필름으로서,

[0016] [화학식 I]



[0017] (식 중,

[0019]  $R^a$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 하나 이상의 방향족 테트라카복실산 성분을 함유하는 굽은형 이무수물 및 방향족 이무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고;

[0020]  $R^b$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고;

[0021] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택됨)

[0022] 면내 열팽창 계수(CTE)가 50℃ 내지 250℃에서 75 ppm/℃ 미만이고;

[0023] 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대한 유리 전이 온도( $T_g$ )가 250℃보다 높고;

[0024] 1% TGA 중량 손실 온도가 450℃보다 높고;

[0025] 인장 탄성률이 1.5 GPa 내지 5.0 GPa이고;

[0026] 과탄신율이 20%보다 높고;

[0027] 10 μm 필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 20 nm 미만이고;

[0028] 633 nm에서의 복굴절률이 0.002 미만이고;

[0029] 헤이즈가 1.0% 미만이고;

[0030]  $b^*$ 가 3 미만이고;

[0031] 황변도가 5 미만이고;

[0032] 380 nm 내지 780 nm에서의 평균 투과율이 88%보다 높게 되는, 폴리이미드 필름이 또한 제공된다.

[0033] 폴리이미드 필름의 제조 방법으로서, 상기 방법은 열적 방법 및 변형된 열적 방법으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 열적 방법은

[0034] 본원에 개시된 하나 이상의 폴리이미드산 용액을 기질 상에 코팅하는 단계;

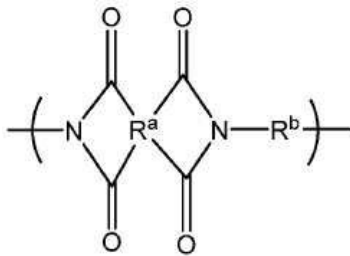
[0035] 코팅된 기질을 소프트 베이킹하는 단계;

[0036] 소프트 베이킹된 코팅된 기질을 미리 선택된 복수의 온도에서 미리 선택된 복수의 시간 간격 동안 처리하는 단계

[0037] 를 순서대로 포함함으로써, 폴리이미드 필름이

[0038] 50℃ 내지 250℃에서 75 ppm/℃ 미만의 면내 열팽창 계수(CTE);

- [0039] 공기 또는  $N_2$  중  $260^\circ C$ 에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해  $250^\circ C$ 보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ );
- [0040]  $450^\circ C$ 보다 높은 1% TGA 중량 손실 온도;
- [0041] 1.5 GPa 내지 5.0 GPa의 인장 탄성률;
- [0042] 20%보다 높은 파단신율;
- [0043] 550 nm에서 10  $\mu m$  필름에 대해 20 nm 미만의 광학 위상지연;
- [0044] 633 nm에서 0.002 미만의 복굴절률;
- [0045] 1.0% 미만의 헤이즈;
- [0046] 3 미만의  $b^*$ ;
- [0047] 5 미만의 황변도; 및
- [0048] 380 nm 내지 780 nm에서 88%보다 높은 평균 투과율을 나타내는, 방법이 또한 제공된다.
- [0049] 전자 장치에서의 가요성 유리대체물로서, 화학식 I의 반복 단위를 갖는 폴리이미드 필름인 가요성 유리대체물이 또한 제공된다.
- [0050] [화학식 I]



- [0051]
- [0052] (식 중,
- [0053]  $R^a$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 하나 이상의 방향족 테트라카복실산 성분을 함유하는 굽은형 이무수물 및 방향족 이무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고;
- [0054]  $R^b$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고;
- [0055] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택됨)
- [0056] OLED 등의 유기 전자 장치로서, 본원에 개시된 가요성 유리대체물을 포함하는 유기 전자 장치가 또한 제공된다.
- [0057] 전술한 발명의 내용 및 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용은 단지 예시적이고 설명을 위한 것이며, 첨부된 청구범위에서 정의되는 본 발명을 제한하지 않는다.

### 도면의 간단한 설명

- [0058] 본원에 제시된 개념의 이해를 높이기 위해 첨부 도면에서 구현예가 예시된다.

도 1은 가요성 유리대체물로서 기능할 수 있는 폴리이미드 필름의 일례에 대한 도시를 포함한다.

도 2는 가요성 유리대체물을 포함하는 전자 장치의 일례에 대한 도시를 포함한다.

당업자라면 도면의 물체가 간결하고 명료하게 도시되어 있으며 반드시 축척대로 도시된 것이 아님을 이해한다. 예를 들어, 도면에서 일부 물체의 치수는 구현예의 이해를 높이기 위해 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용



- [0059] 이하 상세히 설명되는 바와 같이, 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리아미드산을 함유하는 용액으로서, 폴리아미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고, 테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고, 디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 용액이 제공된다.
- [0060] 반복 단위가 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 폴리이미드 필름이 또한 제공된다.
- [0061] 화학식 I의 반복 단위를 갖는 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 하나 이상의 방법이 또한 제공된다.
- [0062] 전자 장치에서의 가요성 유리대체물로서, 화학식 I의 반복 단위를 갖는 폴리이미드 필름인 가요성 유리대체물이 또한 제공된다.
- [0063] 화학식 I의 반복 단위를 갖는 폴리이미드 필름을 포함하는 적어도 하나의 층을 갖는 전자 장치가 또한 제공된다.
- [0064] 많은 양태 및 구현예를 위에서 설명하였지만, 단지 예시적인 것이고 제한적인 것은 아니다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다른 양태 및 구현예가 가능함을 이해할 것이다.
- [0065] 임의의 하나 이상의 구현예에 대한 다른 특징 및 이점은 다음의 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 우선 용어의 정의 및 설명을 다루고, 이어서 화학식 I의 반복 단위 구조를 갖는 폴리이미드 필름, 폴리이미드 필름의 제조 방법, 전자 장치에서의 가요성 유리대체물, 전자 장치를 다루고, 마지막으로 실시예를 다룬다.
- [0066] 1. 용어의 정의 및 설명
- [0067] 이하에서 기술되는 구현예를 상세히 다루기 전에, 일부 용어를 정의하거나 설명한다.
- [0068] "용어의 정의 및 설명"에서 사용된 바와 같이, R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R', R'', 및 기타 임의의 변수들은 일반적인 명칭이며, 화학식에서 정의되는 것과 동일하거나 다를 수 있다.
- [0069] 용어 "배향층"은 액정 장치(LCD) 제조 공정 중에 플레이트를 하나의 우선 방향으로 LCD 유리에 문질러 각각의 플레이트에 가장 가깝게 분자를 정렬시키는, LCD 내 유기 폴리머의 층을 의미하는 것이다.
- [0070] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 분지형 및 직쇄 포화 지방족 탄화수소기를 포함한다. 달리 명시되지 않는 한, 이 용어는 또한 환형기를 포함하는 것이다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, 이차 부틸, 삼차 부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, 헥실, 시클로헥실, 이소헥실 등을 포함한다. 용어 "알킬"은 치환 탄화수소기와 비치환 탄화수소기 모두를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 알킬기는 단일 치환, 이중 치환, 및 삼중 치환형일 수 있다. 치환된 알킬기의 일례는 트리플루오로메틸이다. 그 외 치환된 알킬기는 본원에 기재된 치환기 중 하나 이상으로부터 형성된다. 특정 구현예에서, 알킬기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 다른 구현예에서, 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 이 용어는 헤테로알킬기를 포함하는 것이다. 헤테로알킬기는 1~20개의 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0071] 용어 "비양성자성"은 산성 수소 원자가 결여되어 수소 공여체로서 작용할 수 없는 부류의 용매를 지칭한다. 일반적인 비양성자성 용매는 알칸, 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>), 벤젠, 디메틸 포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 및 그 외 많은 것들을 포함한다.
- [0072] 용어 "방향족 화합물"은 4n+2개의 비편재화  $\pi$  전자를 갖는 적어도 하나의 불포화 환형기를 포함하는 유기 화합물을 의미하는 것이다. 이 용어는 탄소 원자와 수소 원자만을 갖는 방향족 화합물, 및 환형기 내의 탄소 원자 중 하나 이상이 질소, 산소, 황 등과 같은 다른 원자로 치환된 헤테로방향족 화합물을 모두 포함하는 것이다.
- [0073] 용어 "아릴" 또는 "아릴기"는 방향족 화합물로부터 유도된 모이어티를 의미한다. 화합물로부터 "유도된" 기는 하나 이상의 수소("H") 또는 중수소("D")를 제거함으로써 형성된 라디칼을 나타낸다. 아릴기는 단일 고리(단환)이거나, 서로 축합되거나 공유 결합된 다중 고리(이환 이상)를 가질 수 있다. "탄화수소 아릴"은 방향족 고리(들) 내에 탄소 원자만을 갖는다. "헤테로아릴"은 적어도 하나의 방향족 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자를 갖는다. 일부 구현예에서, 탄화수소 아릴기는 6 내지 60개의 고리 탄소 원자를 갖고, 일부 구현예에서는 6 내지

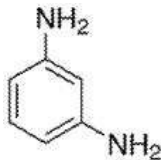
30개의 고리 탄소 원자를 갖는다. 일부 구현예에서, 헤테로아릴기는 4~50개의 고리 탄소 원자를 갖고, 일부 구현예에서는 4~30개의 고리 탄소 원자를 갖는다.

[0074] 용어 "알콕시"는 R이 알킬인 -OR기를 의미하는 것이다.

[0075] 용어 "아릴옥시"는 R이 아릴인 -OR기를 의미하는 것이다.

[0076] 달리 명시되지 않는 한, 모든 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬 또는 아릴(이들로 한정되는 것은 아님)과 같은 임의로 치환된 기는 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 적합한 치환기는, D, 알킬, 아릴, 니트로, 시아노, -N(R')(R''), 할로, 하이드록시, 카복시, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 알콕시카보닐, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시, 아릴알킬, 실릴, 실록시, 실록산, 티오알콕시, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(=O)-N(R')(R''), (R')(R'')N-알킬, (R')(R'')N-알콕시알킬, (R')(R'')N-알킬아릴옥시알킬, -S(O)<sub>s</sub>-아릴(s=0~2), 또는 -S(O)<sub>s</sub>-헤테로아릴(s=0~2)을 포함한다. 각각의 R'과 R''은 독립적으로, 임의 치환된 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴기이다. 특정 구현예에서, R' 및 R''은 이들에 결합된 질소 원자와 함께 고리 시스템을 형성할 수 있다. 치환기는 가교기일 수도 있다. 유효 수소를 갖는 임의의 상기 기는 중수소화될 수도 있다.

[0077] 용어 "아민"은 고립 전자쌍을 갖는 염기질소 원자를 함유하는 화합물 또는 작용기를 의미하는 것이다. 아민은 -NH<sub>2</sub> 또는 -NR<sub>2</sub>를 지칭하며, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고 알킬기, 아릴기, 또는 이들의 중수소화 유사체일 수 있다. 용어 "디아민"은 관련 고립 전자쌍을 갖는 2개의 염기질소 원자를 함유하는 화합물 또는 작용기를 의미하는 것이다. 용어 "굽은형 디아민"은 2개의 염기질소 원자 및 관련 고립 전자쌍이 해당 화합물 또는 작용기의 대칭 중심에 대해 비대칭으로 배치된 디아민을 의미하는 것이다(예를 들어, 하기 *m*-페닐렌디아민).



[0078]

[0079] 용어 "방향족 디아민 성분"은 방향족 디아민 화합물 내의 2개의 아미노기에 결합된 2가 모이어티를 의미하는 것이다. 방향족 디아민 성분은 방향족 디아민 화합물로부터 유도된다. 방향족 디아민 성분은 방향족 디아민 화합물로부터 제조되는 것으로 설명될 수도 있다.

[0080] 용어 "b\*" 는 황색/청색의 대립색을 나타내는 CIELab 색 공간에서의 b\* 축을 의미하는 것이다. 황색은 양의 b\* 값으로 표시되고, 청색은 음의 b\* 값으로 표시된다. 측정된 b\* 값은, 특히 용매의 선택이 고온의 처리 조건에 노출된 재료에서 측정되는 색도에 영향을 줄 수 있으므로, 용매에 영향을 받을 수 있다. 이는 용매의 고유 특성 및/또는 다양한 용매에 함유된 낮은 수준의 불순물과 관련된 특성의 결과로서 발생할 수 있다. 특정 용도에 바람직한 b\* 값을 달성하기 위해 특정 용매가 보통 미리 선택된다.

[0081] 용어 "굽은형"은 대칭 중심에 대한 원자 또는 원자 그룹의 비동일선상 분포와 관련된 분자 구조를 의미하는 것이다. 이러한 구조는, 예를 들어 고립 전자쌍의 존재 또는 입체적 영향으로 인해 발생할 수 있다.

[0082] 용어 "복굴절률"은 폴리머 필름이나 코팅에서 서로 다른 방향에서의 굴절률 차이를 의미하는 것이다. 이 용어는 일반적으로 x축 또는 y축(면내) 굴절률과 z축(면외) 굴절률의 차이를 의미한다.

[0083] 층, 물질, 부재 또는 구조체를 언급할 때, 용어 "전하 수송"은, 이러한 층, 물질, 부재 또는 구조체가, 상대적 효율과 적은 전하 손실로 이러한 층, 물질, 부재, 또는 구조체의 두께를 통해 이러한 전하가 이동하는 것을 용이하게 함을 의미하는 것이다. 정공 수송 물질은 양 전하의 이동을 용이하게 하고, 전자 수송 물질은 음 전하의 이동을 용이하게 한다. 발광 물질도 약간의 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, 용어 "전하 수송층, 전하 수송 물질, 전하 수송 부재, 또는 전하 수송 구조체"가 발광을 주된 기능으로 하는 층, 물질, 부재 또는 구조체를 포함하는 것은 아니다.

[0084] 용어 "코팅"은 표면 전체에 도포된 임의의 물질의 층을 의미하는 것이다. 코팅은 표면에 물질을 도포하는 공정을 지칭할 수도 있다. 용어 "스핀 코팅"은 편평한 기판 위에 균일한 박막을 증착하는 데 사용되는 특정 공정을 의미하는 것이다. 일반적으로, "스핀 코팅"에서는 저속으로 회전하거나 전혀 회전하지 않는 기판의 중심에 소량의 코팅 재료가 도포된다. 이어서, 원심력에 의해 코팅 재료를 균일하게 도포하기 위해 기판을 특정 속도로 회

전시킨다.

[0085] 용어 "화합물"은, 화학 결합을 끊지 않고는 물리적 수단에 의해 해당 분자로부터 분리될 수 없는 원자를 더 포함하는 분자로 이루어진 전기적으로 대전되지 않은 물질을 의미하는 것이다. 이 용어는 올리고머 및 폴리머를 포함하는 것이다.

[0086] 용어 "가교성 기" 또는 "가교기"는 열처리, 개시제 사용, 또는 방사선 노출을 통해 다른 화합물 또는 폴리머 사슬에 연결될 수 있는 화합물 또는 폴리머 사슬 상의 기를 의미하는 것이며, 여기서 연결은 공유 결합이다. 일부 구현예에서, 방사선은 자외선 또는 가시광선이다. 가교성 기의 예는 비닐, 아크릴레이트, 퍼플루오로비닐에테르, 1-벤조-3,4-시클로부탄, o-퀴노디메탄기, 실록산, 시아네이트기, 환형 에테르(에폭사이드), 내부 알켄(예를 들어, 스티벤) 시클로알켄, 및 아세틸렌기를 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다.

[0087] 용어 "선형 열팽창 계수(CTE 또는  $\alpha$ )"는 재료가 팽창하거나 수축하는 양을 온도의 함수로서 정의하는 파라미터를 의미하는 것이다. 이는 1°C당 길이의 변화로서 표현되며, 일반적으로  $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$  또는  $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 단위로 표현된다.

[0088] 
$$\alpha = (\Delta L / L_0) / \Delta T$$

[0089] 본원에 개시된 CTE 측정값은 50°C와 250°C 사이의 제2 가열 스캔 중에 공지의 방법을 통해 얻어진다. 재료의 상대 팽창/수축 특성의 이해는 전자 장치의 제조 및/또는 신뢰성에 있어서 중요한 고려 사항일 수 있다.

[0090] 용어 "도펀트"는 호스트 물질을 포함하는 층 내에서, 그 층의 전자 특성(들), 또는 방사선 방출, 흡수, 또는 필터링의 목표 파장(들)을, 이러한 물질이 존재하지 않는 층의 전자 특성(들), 또는 방사선 방출, 흡수, 또는 필터링의 파장(들)에 비해 변화시키는 물질을 의미하는 것이다.

[0091] 층 또는 물질을 언급할 때의 용어 "전기 활성"은 장치의 작동을 전자적으로 용이하게 하는 층 또는 물질을 나타내는 것이다. 전기 활성 물질의 예는 전자 또는 정공일 수 있는 전하를 전도, 주입, 수송, 또는 차단하는 물질, 또는 방사선 흡수시 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내거나 방사선을 방출하는 물질을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 비활성 물질의 예는 평탄화 물질, 절연 물질, 및 환경 차폐 물질을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다.

[0092] 용어 "인장 신율" 또는 "인장 변형률"은 인장 응력 인가시 재료가 파단되기 전에 발생하는 길이 증가의 백분율을 의미하는 것이다. 이는, 예를 들어 ASTM 방법 D882에 의해 측정될 수 있다.

[0093] 접두사 "플루오로"는 하나의 기에서 하나 이상의 수소가 불소로 치환되었음을 나타내는 것이다.

[0094] 용어 "유리 전이 온도(또는  $T_g$ )"는 비정질 폴리머 또는 반결정질 폴리머의 비정질 영역에서 가역적 변화가 일어나는, 즉 경질, 유리질, 또는 취성인 상태에서 가요성 또는 탄성인 상태로 갑작스런 재료 변화가 일어나는 온도를 의미하는 것이다. 미시적으로, 유리 전이는 정상적으로 감긴 이동성 없는 폴리머 사슬이 자유롭게 회전하게 되어 서로 지나쳐 이동할 수 있을 때 발생한다.  $T_g$ 는 시차주사 열량측정법(DSC), 열역학적 분석(TMA), 또는 동역학적 분석(DMA), 또는 다른 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0095] 접두사 "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자로 치환되었음을 나타낸다. 일부 구현예에서, 헤테로원자는 O, N, S, 또는 이들의 조합이다.

[0096] 용어 "호스트 물질"은 도펀트가 첨가되는 물질을 의미하는 것이다. 호스트 물질은 전자 특성(들), 또는 방사선을 방출, 흡수, 또는 필터링하는 능력을 갖거나 갖지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, 호스트 물질은 높은 농도로 존재한다.

[0097] 용어 "등온 중량 손실"은 재료의 열 안정성과 직접적으로 관련된 재료의 특성을 의미하는 것이다. 이는 일반적으로, 목적하는 일정한 온도에서 열중량 분석(TGA)을 통해 측정된다. 높은 열 안정성을 갖는 재료는 일반적으로, 요구되는 사용 또는 공정 온도에서 목표 시간 동안 매우 낮은 등온 중량 손실률을 나타내므로, 심각한 강도 손실, 가스 방출, 및/또는 구조 변화 없이 이러한 온도에서 적용될 수 있다.

[0098] 용어 "액체 조성물"은 재료가 용해되어 용액을 형성하는 액체 매질, 재료가 분산되어 분산액을 형성하는 액체 매질, 또는 재료가 현탁되어 현탁액이나 에멀전을 형성하는 액체 매질을 의미하는 것이다.

[0099] 용어 "기질"은, 예를 들어 전자 장치의 형성 중에 하나 이상의 층이 증착되는 토대를 의미하는 것이다. 비제한

적 예는 유리, 실리콘 등을 포함한다.

- [0100] 용어 "1% TGA 중량 손실"은 분해로 인해 원래 폴리머 중량의 1%가 손실되는 온도를 의미하는 것이다(흡수된 물은 제외).
- [0101] 용어 "광학 위상지연(또는  $R_{\text{TH}}$ )"은 평균 면내 굴절률과 면외 굴절률의 차이(즉, 복굴절률)와 필름 또는 코팅의 두께의 곱을 의미하는 것이다. 광학 위상지연은 일반적으로 소정 주파수의 빛에 대해 측정되며, 단위는 나노미터로 보고된다.
- [0102] 용어 "유기 전자 장치" 또는 때로는 "전자 장치"는 본원에서 하나 이상의 유기 반도체층 또는 재료를 포함하는 장치를 의미하는 것이다.
- [0103] 용어 "입자 함량"은 용액에 존재하는 불용성 입자의 수 또는 개수를 의미하는 것이다. 입자 함량은 용액 자체에 대해 측정되거나, 이러한 필름으로 제조된 최종 재료(단편, 필름 등)에 대해 수행될 수 있다. 이러한 특성을 평가하기 위해 다양한 광학적 방법이 사용될 수 있다.
- [0104] 용어 "광활성"은 (발광 다이오드 또는 화학전지에서와 같이) 인가 전압에 의해 활성화될 때 발광하거나, (다운 컨버팅 인광 장치에서와 같이) 광자를 흡수한 후 발광하거나, (광검출기 또는 광전지에서와 같이) 방사 에너지에 응답하여 인가 바이어스 전압의 존재 또는 부재하에 신호를 생성하는 물질 또는 층을 지칭한다.
- [0105] 용어 "폴리아미드산 용액"은 분자내 고리화에 의해 이미드기를 형성할 수 있는 아미드산 단위를 함유하는 폴리머의 용액을 지칭한다.
- [0106] 용어 "폴리이미드"는 이작용성(bifunctional) 카복실산 무수물과 1차 디아민으로부터 유도된 축합 폴리머를 지칭한다. 이들은 폴리머 백본의 주쇄를 따라 선형 또는 헤테로환형 단위로서 이미드 구조  $\text{-CO-NR-CO-}$ 를 함유한다.
- [0107] 용어 "4가"는 공유 화학 결합에 이용할 수 있는 4개의 전자를 가짐으로 인해 다른 원자와 4개의 공유 결합을 형성할 수 있는 원자를 의미하는 것이다.
- [0108] 재료의 특성이나 특징과 관련하여 "만족"이란 용어는 특성이나 특징이 사용 중인 재료에 대한 모든 요건/요구를 충족시킴을 의미하는 것이다. 예를 들어, 질소 중의 400°C에서 3시간 동안 1% 미만의 등은 중량 손실은 본원에 개시된 폴리이미드 필름과 관련하여 "만족스러운" 특성의 비제한적 예로서 간주될 수 있다.
- [0109] 용어 "소프트 베이킹"은 전자기기 제조에서 일반적으로 사용되는 공정으로서, 스핀 코팅된 재료를 가열하여 용매를 제거하고 필름을 고화시키는 공정을 의미하는 것이다. 소프트 베이킹은 코팅된 층이나 필름의 후속 열처리를 위한 준비 단계로서 일반적으로 90°C 내지 110°C 온도의 핫플레이트 또는 배기된 오븐에서 수행된다.
- [0110] 용어 "기판"은 강성이거나 가요성일 수 있는 기재로서, 유리, 폴리머, 금속이나 세라믹 재료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이들로 한정되지 않는 하나 이상의 재료로 이루어진 하나 이상의 층을 포함할 수 있는 기재를 지칭한다. 기판은 전자 소자, 회로, 또는 전도성 부재를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0111] 용어 "실록산"은  $\text{R}_3\text{SiOR}_2\text{Si-}$ 기를 지칭하며, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, D, C1-20 알킬, 중수소화 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 또는 중수소화 아릴이다. 일부 구현예에서, R 알킬기의 하나 이상의 탄소는 Si로 치환된다. 중수소화 실록산기는 하나 이상의 R기가 중수소화된 것이다.
- [0112] 용어 "실록시"는  $\text{R}_3\text{SiO-}$ 기를 지칭하며, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, D, C1-20 알킬, 중수소화 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 또는 중수소화 아릴이다. 중수소화 실록시기는 하나 이상의 R기가 중수소화된 것이다.
- [0113] 용어 "실릴"은  $\text{R}_3\text{Si-}$ 기를 지칭하며, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, D, C1-20 알킬, 중수소화 알킬, 플루오로알킬, 아릴, 또는 중수소화 아릴이다. 일부 구현예에서, R 알킬기의 하나 이상의 탄소는 Si로 치환된다. 중수소화 실릴기는 하나 이상의 R기가 중수소화된 것이다.
- [0114] 용어 "레이저 입자 계수기 시험"은 시험 용액의 대표 샘플을 5" 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅하고 소프트 베이킹/건조시켜 폴리아미드산 및 기타 폴리머 용액의 입자 함량을 평가하는 데 사용되는 방법을 의미한다. 이렇게 제조된 필름은 여러 표준 측정 기술에 의해 입자 함량에 대해 평가된다. 이러한 기술은 레이저 입자 검출 및 당업계에 알려진 다른 기술을 포함한다.



[0115] 용어 "인장 탄성률"은 필름과 같은 재료에서 응력(단위 면적당 힘)과 변형률(비례 변형) 간의 초기 관계를 정의하는, 고체 재료의 강성의 척도를 의미하는 것이다. 일반적으로 사용되는 단위는 기가 파스칼(GPa)이다.

[0116] 용어 "인장 강도"는 재료가 파단 전까지 연신되거나 인장되는 동안 견딜 수 있는 최대 응력의 척도를 의미하는 것이다. 가해진 단위 인장 응력당 재료의 탄성 변형 정도를 측정하는 "인장 탄성률"과 달리, 재료의 "인장 강도"는 파괴 전에 재료에 가해질 수 있는 인장 응력의 최대량이다. 일반적으로 사용되는 단위는 메가 파스칼(MPa)이다.

[0117] 용어 "인장 신율"은 인장 응력 인가시 재료가 파단되기 전에 발생하는 길이 증가의 백분율을 의미하는 것이다. 이는, 예를 들어 ASTM 방법 D882에 의해 측정될 수 있으며, 단위가 없는 양이다.

[0118] 용어 "테트라카복실산 성분"은 테트라카복실산 화합물 내의 4개의 카복시기에 결합된 4가 모이어티를 의미하는 것이다. 테트라카복실산 화합물은 테트라카복실산, 테트라카복실산 일무수물, 테트라카복실산 이무수물, 테트라카복실산 모노에스테르, 또는 테트라카복실산 디에스테르일 수 있다. 테트라카복실산 성분은 테트라카복실산 화합물로부터 유도된다. 테트라카복실산 성분은 테트라카복실산 화합물로부터 제조되는 것으로 설명될 수도 있다.

[0119] 용어 "투명성" 또는 "투과성"은 빛이 산란되지 않고 재료를 통과할 수 있는 재료의 물성을 의미한다. 높은 투과성을 나타내는 재료가 낮은 광학 위상지연 및/또는 낮은 복굴절률을 나타내기도 한다는 것은 사실일 수 있다. 용어 "투과율"은 필름에 입사한 소정 파장의 빛 중 필름을 통과하여 타측에서 존재하거나 검출되는 비율을 의미한다. 가시 영역(380 nm 내지 800 nm)에서의 광 투과율 측정은 본원에 개시된 폴리이미드 필름의 사용상 특성을 이해하는 데 가장 중요한 필름 색도 특성을 특성화하는 데 특히 유용하다. 또한, OLED와 같은 유기 전자 장치에 사용하기 위한 필름의 제조에서 특정 파장의 방사선이 보통 사용되므로 추가적인 "투과율" 기준이 지정된다. 예를 들어, 디스플레이 제작 후, 폴리이미드 필름이 캐스팅된 유리에서 폴리이미드 필름을 제거하기 위해 레이저 분리 공정(laser lift-off process)이 사용된다. 이 공정에서 일반적으로 사용되는 레이저 파장은 308 nm 또는 355 nm이다. 따라서, 이와 관련하여 폴리이미드 필름은 이들 파장에서 0에 가까운 투과율을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 디스플레이 장치 제작 중 일부 공정 단계는, 유리 기판 및 폴리이미드 코팅을 통해 포토폴리머가 노출되는 포토리소그래피 공정을 사용하여 달성될 수 있다. 포토리소그래피 방사선이 일반적으로 365 nm의 파장을 갖는 것을 고려하면, 이와 관련하여 폴리이미드 필름은 적절한 포토폴리머 노출을 가능하게 하기 위해 이 파장에서 적어도 약간(통상적으로 적어도 15%)의 투과율을 갖는 것이 바람직하다.

[0120] 용어 "황변도(또는 YI)"는 표준에 대한 황변의 등급을 의미한다. 양의 YI 값은 황색의 존재 및 등급을 나타낸다. 음의 YI를 갖는 재료는 푸른 빛을 띤다. 특히 고온에서 수행되는 중합 및/또는 경화 공정의 경우, YI는 용매 의존적일 수 있음을 또한 주목해야 한다. 예를 들어, 용매로 DMAC를 사용해 도입되는 색의 등급은 용매로 NMP를 사용해 도입되는 것과 다를 수 있다. 이는 용매의 고유 특성 및/또는 다양한 용매에 함유된 낮은 수준의 불순물과 관련된 특성의 결과로서 발생할 수 있다. 특정 용도에 바람직한 YI 값을 달성하기 위해 특정 용매가 보통 미리 선택된다.

[0121] 치환기 결합이 아래에 나타난 바와 같이 하나 이상의 고리를 관통하는 구조에서는,



[0122]

[0123] 치환기 R이 하나 이상의 고리 상의 임의의 유효 위치에서 결합될 수 있다는 의미를 갖는다.

[0124] 장치 내의 층을 지칭할 때의 "~에 인접한"이란 어구는 반드시 하나의 층이 다른 층 바로 옆에 있음을 의미하는 것은 아니다. 한편, "인접 R기"란 어구는 화학식에서 서로 인접해 있는 R기(즉, 결합에 의해 연결된 원자 상에 있는 R기)를 지칭하는 데 사용된다. 예시적인 인접 R기는 아래와 같다.



[0125]

[0126] 본 명세서에서, 명시적으로 달리 언급하거나 용법의 맥락에서 반하여 나타내지 않는 한, 본원 요지의 구현예가 특정 특징 또는 요소를 포함하거나, 내포하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 또는 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로 언급되거나 기술되는 경우, 명시적으로 언급하거나 기술한 것 이외의 하나 이상의 특징

또는 요소가 구현예에 존재할 수 있다. 개시된 본원 요지의 대안적 구현예는 본질적으로 특정 특징 또는 요소로 구성되는 것으로 기술되는데, 이러한 구현예에는 구현예의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 실질적으로 변경하는 특징 또는 요소가 존재하지 않는다. 기술된 본원 요지의 또 다른 대안적 구현예는 특정 특징 또는 요소로 구성되는 것으로 기술되는데, 이러한 구현예 또는 그 비실질적 변형예에는 구체적으로 언급되거나 기술된 특징 또는 요소만이 존재한다.

[0127] 또한, 명시적으로 달리 언급되지 않는 한, "또는"은 배타적 논리합이 아니라 포함적 논리합을 의미한다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 다음 중 어느 하나에 의해 충족된다: A는 참(또는 존재) B는 거짓(또는 부존재), A는 거짓(또는 부존재) B는 참(또는 존재), 및 A와 B 모두 참(또는 존재).

[0128] 또한, 본원에 기재된 요소들 및 성분들을 설명하기 위해 단수형 명사가 사용된다. 이는 단지 편리함을 위한 것이고, 본 발명의 범위의 일반적인 의미를 제공하기 위함이다. 이러한 설명은 하나 또는 적어도 하나를 포함하도록 해석되어야 하며, 단수형은 복수형을 배제한다는 의미가 분명하지 않은 한 복수형도 포함한다.

[0129] 원소의 주기율표 내의 열(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition(2000-2001)]에 있는 "새로운 표기(New Notation)" 규칙을 사용한다.

[0130] 달리 정의하지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자가 통상적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기술된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 구현예의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료를 이하 설명한다. 특정 구절을 인용하지 않는 한, 본원에 언급된 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 기타 참고 문헌은 그 전문이 참조로 포함된다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선한다. 또한, 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한적인 것으로 의도된 것은 아니다.

[0131] 본원에 기술되지 않은 범위에서, 특정 재료, 프로세스 동작 및 회로에 대한 많은 세부 사항은 통상적인 것이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광전지 및 반도체 부재 기술 분야의 교본 및 다른 자료에서 찾을 수 있다.

[0132] 2. 화학식 I의 반복 단위 구조를 갖는 폴리이미드 필름

[0133] 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리이미드산을 함유하는 용액으로서, 폴리이미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고, 테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고, 디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 용액이 제공된다.

[0134] 고비점 비양성자성 용매 중에 폴리이미드산을 함유하는 용액으로부터 생성되는 폴리이미드 필름으로서, 폴리이미드산은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하고, 테트라카복실산 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고, 디아민 성분 중 적어도 하나는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 또는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고, R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리이미드 필름이 또한 제공된다.

[0135] 테트라카복실산 성분은 상응하는 이무수물 모노머로부터 제조되며, 이무수물 모노머는 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA), 4,4'-헥사플루오로이소-프로필리덴비스프탈산 이무수물(6FDA), 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카복실산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-디페닐설펜 테트라카복실산 이무수물(DSDA), 4,4'-비스페놀-A 이무수물(BPADA), 비대칭 2,3,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물(a-BPDA), 하이드로퀴논 디프탈산 무수물(HQDEA), 에틸렌 글리콜 비스(트리멜리트산 무수물)(TMEG-100), 비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조퓨란-5-카복실산) 1,4-페닐렌 에스테르(TAHQ 또는 M1225) 등 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0136] 일부 구현예에서, 추가의 이무수물 모노머가 사용된다. 이들의 비제한적 예는 피로멜리트산 이무수물(PMDA),

3,3',4,4'-바이페닐 테트라카복실산 이무수물(BPDA) 등 및 이들의 조합을 포함한다.

- [0137] 일부 구현예에서, 일무수물 모노머가 또한 말단-캡핑기로서 사용된다.
- [0138] 일부 구현예에서, 일무수물 모노머는 프탈산 무수물 등 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0139] 일부 구현예에서, 일무수물은 전체 테트라카복실산 조성의 5% 이하의 양으로 존재한다.
- [0140] 디아민 성분은 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 2,2'-비스(리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 4,4'-메틸렌 디아닐린(MDA), 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸-에틸리덴)]비스아닐린(Bis-M), 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸리덴)]비스아닐린(Bis-P), 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-ODA), m-페닐렌 디아민(MPD), 3,4'-옥시디아닐린(3,4'-ODA), 3,3'-디아미노디페닐 설펜(3,3'-DDS), 4,4'-디아미노디페닐 설펜(4,4'-DDS), 4,4'-디아미노디페닐 설파이드(ASD), 2,2-비스[4-(4-아미노-페녹시)페닐]설펜(BAPS), 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)-페닐]설펜(m-BAPS), 1,4'-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-Q), 1,3'-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐(BAPB), 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABA), 메틸렌 비스(안트라닐산)(MBAA), 1,3'-비스(4-아미노페녹시)-2,2-디메틸프로판(DANPG), 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄(DA5MG), 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(HFBAPP), 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판(Bis-A-AF), 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(Bis-AP-AF), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판(Bis-AT-AF), 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸 페녹시)바이페닐(6BFBAPB), 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노 디페닐메탄(TMMDA) 등 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 상응하는 디아민 모노머로부터 생성된다.
- [0141] 일부 구현예에서, 추가의 디아민 모노머가 사용된다. 이들의 비제한적 예는 p-페닐렌 디아민(PPD), 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노바이페닐(m-톨리딘), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노바이페닐(o-톨리딘), 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노바이페닐(HAB), 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌(FDA), o-톨리딘 설펜(TSN), 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민(TMPD), 2,4-디아미노-1,3,5-트리메틸 벤젠(DAM), 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘(3355TMB), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(22TFMB 또는 TFMB) 등 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0142] 일부 구현예에서, 모노아민 모노머가 또한 말단-캡핑기로서 사용된다.
- [0143] 일부 구현예에서, 모노아민 모노머는 아닐린 등 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0144] 일부 구현예에서, 모노아민은 전체 아민 조성의 5% 이하의 양으로 존재한다.
- [0145] 고비점 극성 비양성자성 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸 설펜(DMSO), 디메틸 포름아미드(DMF),  $\gamma$ -부티로락톤, 디부틸 카비톨, 부틸 카비톨 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 등 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0146] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 1개의 테트라카복실산 성분을 함유한다.
- [0147] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 2개의 테트라카복실산 성분을 함유한다.
- [0148] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 3개의 테트라카복실산 성분을 함유한다.
- [0149] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 4개 이상의 테트라카복실산 성분을 함유한다.
- [0150] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분 중 하나는 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)이다.
- [0151] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분 중 하나는 4,4'-헥사플루오로이소-프로필리덴비스프탈산 이무수물(6FDA)이다.
- [0152] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분 중 하나 이상은 본원에 개시된 바와 같이 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 연결, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 이무수물 또는 방향족 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이다.
- [0153] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분 중 하나 이상은 본원에 개시된 바와 같이 보다 통상적으로 실온에서 강성인 것으로 간주되는 이무수물이다.
- [0154] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 1개의 테트라카복실산 성분을 함유하며, 테트라카복실산 성분은 100%의 몰 퍼센트로 존재한다.

- [0155] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 2개의 테트라카복실산 성분을 함유하며, 각각의 테트라카복실산 성분은 0.1% 내지 99.9%의 몰 퍼센트로 존재한다.
- [0156] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 3개의 테트라카복실산 성분을 함유하며, 각각의 테트라카복실산 성분은 0.1% 내지 99.9%의 몰 퍼센트로 존재한다.
- [0157] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 4개 이상의 테트라카복실산 성분을 함유하며, 각각의 테트라카복실산 성분은 0.1% 내지 99.9%의 몰 퍼센트로 존재한다.
- [0158] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분은 100% 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)이다.
- [0159] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분은 90%의 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)과 10%의 본원에 개시된 다른 이무수 화합물 중 하나 이상으로 이루어진다.
- [0160] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분은 80%의 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)과 20%의 본원에 개시된 다른 이무수 화합물 중 하나 이상으로 이루어진다.
- [0161] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분은 70%의 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)과 30%의 본원에 개시된 다른 이무수 화합물 중 하나 이상으로 이루어진다.
- [0162] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분은 60%의 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)과 40%의 본원에 개시된 다른 이무수 화합물 중 하나 이상으로 이루어진다.
- [0163] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분은 50%의 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)과 50%의 본원에 개시된 다른 이무수 화합물 중 하나 이상으로 이루어진다.
- [0164] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 1개의 모노머 디아민 성분을 함유한다.
- [0165] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 2개의 모노머 디아민 성분을 함유한다.
- [0166] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 3개 이상의 모노머 디아민 성분을 함유한다.
- [0167] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸렌)]비스아닐린(Bis-P)이다.
- [0168] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)이다.
- [0169] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)이다.
- [0170] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 벤젠-1,3-디아민(MPD)이다.
- [0171] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 3,3'-설포닐디아닐린(DDS)이다.
- [0172] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 2,2'-비스-[4-(4-아미노페녹시페닐)]헥사플루오로-프로판(HFBAPP)이다.
- [0173] 일부 구현예에서, 폴리아미드산이 1개의 모노머 디아민 성분을 갖는 경우, 1개의 모노머 디아민 성분의 몰 퍼센트는 100%이다.
- [0174] 일부 구현예에서, 폴리아미드산이 2개의 모노머 디아민 성분을 갖는 경우, 2개의 모노머 디아민 성분 각각의 몰 퍼센트는 0.1% 내지 99.9%이다.
- [0175] 일부 구현예에서, 폴리아미드산이 3개의 모노머 디아민 성분을 갖는 경우, 3개의 모노머 디아민 성분 각각의 몰 퍼센트는 0.1% 내지 99.9%이다.
- [0176] 일부 구현예에서, 폴리아미드산이 4개 이상의 모노머 디아민 성분을 갖는 경우, 4개 이상의 모노머 디아민 성분 각각의 몰 퍼센트는 0.1% 내지 99.9%이다.
- [0177] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 95%의 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸렌)]비스아닐린(Bis-P)과 5%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)으로 이루어진다.
- [0178] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 90%의 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸렌)]비스아닐린(Bis-P)과 10%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)으로 이루어진다.
- [0179] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 80%의 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸



리텐)]비스아닐린(Bis-P)과 20%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)으로 이루어진다.

- [0180] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 70%의 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸 리텐)]비스아닐린(Bis-P)과 30%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)으로 이루어진다.
- [0181] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 60%의 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸 리텐)]비스아닐린(Bis-P)과 40%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)으로 이루어진다.
- [0182] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 50%의 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸-에틸 리텐)]비스아닐린(Bis-P)과 50%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)으로 이루어진다.
- [0183] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 95%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)과 5%의 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)으로 이루어진다.
- [0184] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 90%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)과 10%의 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)으로 이루어진다.
- [0185] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 80%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)과 20%의 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)으로 이루어진다.
- [0186] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 70%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)과 30%의 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)으로 이루어진다.
- [0187] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 60%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)과 40%의 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)으로 이루어진다.
- [0188] 일부 구현예에서, 폴리아미드산의 모노머 디아민 성분은 몰 퍼센트로 50%의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)과 50%의 1,3'-비스(4-아미노-페녹시)벤젠(APB-133)으로 이루어진다.
- [0189] 일부 구현예에서, 폴리아미드산 중의 디아민 성분에 대한 테트라카복실산 성분의 몰비는 50/50이다.
- [0190] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이다.
- [0191] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 디메틸 아세트아미드(DMAc)이다.
- [0192] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 디메틸 포름아미드(DMF)이다.
- [0193] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는  $\gamma$ -부티로락톤이다.
- [0194] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 디부틸 카비톨이다.
- [0195] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 부틸 카비톨 아세테이트이다.
- [0196] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트이다.
- [0197] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액의 용매는 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트이다.
- [0198] 일부 구현예에서, 상기 확인된 고비점 비양성자성 용매 중 둘 이상이 폴리아미드산을 함유하는 용액에 사용된다.
- [0199] 일부 구현예에서, 추가의 공용매가 폴리아미드산을 함유하는 용액에 사용된다.
- [0200] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 99 중량%를 초과하는 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 1 중량% 미만의 폴리머이다.
- [0201] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 95~99 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 1~5 중량%의 폴리머이다.
- [0202] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 90~95 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 5~10 중량%의 폴리머이다.
- [0203] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 85~90 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 10~15 중량%의 폴리머이다.
- [0204] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 80~85 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 15~20 중

량%의 폴리머이다.

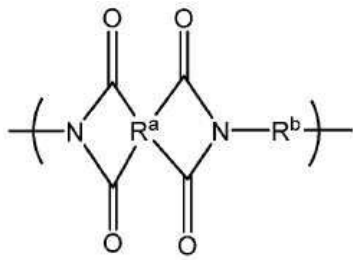
- [0205] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 75~80 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 20~25 중량%의 폴리머이다.
- [0206] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 70~75 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 25~30 중량%의 폴리머이다.
- [0207] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 65~70 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 30~35 중량%의 폴리머이다.
- [0208] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 60~65 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 35~40 중량%의 폴리머이다.
- [0209] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 55~60 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 40~45 중량%의 폴리머이다.
- [0210] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 50~55 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 45~50 중량%의 폴리머이다.
- [0211] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 50 중량%의 고비점 극성 비양성자성 용매 중의 50 중량%의 폴리머이다.
- [0212] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 기초하여 100,000보다 큰 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다.
- [0213] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 기초하여 150,000보다 큰 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다.
- [0214] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 기초하여 200,000보다 큰 분자량( $M_w$ )을 갖는다.
- [0215] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 기초하여 250,000보다 큰 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다.
- [0216] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 기초하여 200,000 내지 300,000의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다.
- [0217] 일부 구현예에서, 폴리아미드산은 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 기초하여 300,000보다 큰 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다.
- [0218] 본원에 개시된 폴리아미드산을 함유하는 용액은 성분(즉, 모노머 및 용매)이 서로 도입되는 방식에 대해 이용 가능한 다양한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 폴리아미드산 용액을 제조하는 다양한 변형예는 다음의 방법을 포함한다.
- [0219] (a) 디아민 성분과 이무수물 성분을 미리 혼합한 후, 교반하면서 혼합물을 용매에 조금씩 첨가하는 방법.
- [0220] (b) 디아민과 이무수물 성분의 교반 혼합물에 용매를 첨가하는 방법(상기 (a)와 반대).
- [0221] (c) 디아민만 용매에 용해시킨 후, 반응 속도를 제어할 수 있는 비율로 이무수물을 첨가하는 방법.
- [0222] (d) 이무수물 성분만 용매에 용해시킨 후, 반응 속도를 제어할 수 있는 비율로 아민 성분을 첨가하는 방법.
- [0223] (e) 디아민 성분과 이무수물 성분을 개별적으로 용매에 용해시킨 후, 이들 용액을 반응기에서 혼합하는 방법.
- [0224] (f) 과량의 아민 성분을 갖는 폴리아미드산과 과량의 이무수물 성분을 갖는 다른 폴리아미드산을 미리 형성한 후, 특히 비랜덤 또는 블록 코폴리머를 생성하는 방식으로 반응기에서 서로 반응시키는 방법.
- [0225] (g) 아민 성분의 특정 부분과 이무수물 성분을 먼저 반응시킨 후 나머지 디아민 성분을 반응시키거나, 그 반대로 하는 방법.
- [0226] (h) 성분들의 일부 또는 전부를 용매의 일부 또는 전부에 임의의 순서로 첨가하는 방법(임의의 성분의 일부 또

는 전부는 용매의 일부 또는 전부에 용액으로서 첨가될 수도 있음).

- [0227] (i) 이무수물 성분 중 하나를 디아민 성분 중 하나와 먼저 반응시켜 제1 폴리아미드산을 제공하고, 이어서 다른 이무수물 성분을 다른 아민 성분과 반응시켜 제2 폴리아미드산을 제공하고, 이어서, 필름 형성 전에 다수의 방식 중 임의의 하나의 방식으로 아미드산을 배합하는 방법.
- [0228] 일반적으로, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 상기 개시된 제조 방법 중 임의의 하나로부터 유도될 수 있다. 또한, 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름 및 관련 재료는 폴리(아미드산 에스테르), 폴리이소이미드, 및 폴리아미드산염과 같은 다른 적절한 폴리이미드 전구체로부터 제조될 수 있다. 또한, 폴리이미드가 적절한 코팅 용매에 가용성인 경우, 적절한 코팅 용매에 용해된 이미 이미드화된 폴리머로서 제공될 수 있다.
- [0229] 본원에 개시된 폴리아미드산을 함유하는 용액은 임의로 다수의 첨가제 중 어느 하나를 더 함유할 수 있다. 이러한 첨가제는, 원하는 폴리이미드 특성에 영향을 미치지 않는 한, 산화방지제, 열 안정화제, 접착 촉진제, 커플링제(예: 실란), 무기 충전제, 또는 다양한 강화제일 수 있다.
- [0230] 첨가제는 폴리이미드 필름을 형성하는 데 사용될 수 있고 중요한 물리적 속성을 필름에 제공하도록 특별히 선택될 수 있다. 일반적으로 추구하는 유익한 특성은 고탄성률 및/또는 저탄성률, 양호한 기계적 신율, 낮은 면내 열팽창 계수(CTE), 낮은 습도 팽창 계수(CHE), 높은 열 안정성, 및 특정 유리 전이 온도(Tg)를 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다.
- [0231] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 이후 입자 함량을 감소시키기 위해 1회 이상 여과될 수 있다. 이러한 여과된 용액으로부터 생성된 폴리이미드 필름은 결함 수의 감소를 나타냄으로써, 본원에 개시된 전자기기 용품에서 우수한 성능을 나타낼 수 있다. 여과 효율은 폴리아미드산 용액의 대표 샘플을 5" 실리콘 웨이퍼에 캐스팅하는 레이저 입자 계수기 시험에 의해 평가될 수 있다. 소프트 베이킹/건조 후, 필름은 상업적으로 이용 가능하고 당업계에 알려진 기기에서 여러 레이저 입자 계수 기술에 의해 입자 함량에 대해 평가된다.
- [0232] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 레이저 입자 계수기 시험으로 측정시 40개 미만 입자의 입자 함량을 나타내도록 제조되고 여과된다.
- [0233] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 레이저 입자 계수기 시험으로 측정시 30개 미만 입자의 입자 함량을 나타내도록 제조되고 여과된다.
- [0234] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 레이저 입자 계수기 시험으로 측정시 20개 미만 입자의 입자 함량을 나타내도록 제조되고 여과된다.
- [0235] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 레이저 입자 계수기 시험으로 측정시 10개 미만 입자의 입자 함량을 나타내도록 제조되고 여과된다.
- [0236] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 레이저 입자 계수기 시험으로 측정시 2개 입자 내지 8개 입자의 입자 함량을 나타내도록 제조되고 여과된다.
- [0237] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 레이저 입자 계수기 시험으로 측정시 4개 입자 내지 6개 입자의 입자 함량을 나타내도록 제조되고 여과된다.
- [0238] 상호 배타적이지 않는 한, 폴리아미드산을 함유하는 용액에 대한 임의의 상기 구현예를 하나 이상의 다른 구현예와 조합할 수 있다. 예를 들어, 폴리아미드산의 테트라카복실산 성분이 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)인 구현예를, 용액에 사용된 용매가 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)인 구현예와 조합할 수 있다. 위에서 논의된 상호 배타적이지 않은 다른 구현예에 대해서도 마찬가지이다. 당업자는 어떤 구현예가 상호 배타적인지를 이해할 것이므로, 본 출원에서 고려되는 구현예의 조합을 쉽게 결정할 수 있을 것이다.
- [0239] 폴리아미드산을 함유하는 용액의 예시적인 제조는 실시예에서 제공된다. 전체 용액 조성은 당업계에서 일반적으로 사용되는 표기법을 통해 표기될 수 있다. 몰 퍼센트로
- [0240] 100% ODPA,
- [0241] 90% Bis-P, 및
- [0242] 10% TFMB인 폴리아미드산을 함유하는 용액은, 예를 들어 다음과 같이 표시될 수 있다.
- [0243] ODPA//Bis-P/TFMB 100///90/10.

[0244] 본원에 개시된 폴리아미드산을 함유하는 용액은 폴리이미드 필름을 생성하는 데 사용될 수 있으며, 폴리이미드 필름은 화학식 I의 반복 단위를 가짐으로써,

[0245] [화학식 I]



[0246]

[0247] (식 중,

[0248]  $R^a$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 하나 이상의 방향족 테트라카복실산 성분을 함유하는 굽은형 이무수물 및 방향족 이무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고;

[0249]  $R^b$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고;

[0250] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택됨)

[0251] 면내 열팽창 계수(CTE)가 50℃ 내지 250℃에서 50 ppm/℃ 미만이고;

[0252] 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대한 유리 전이 온도( $T_g$ )가 250℃보다 높고;

[0253] 1% TGA 중량 손실 온도가 350℃보다 높고;

[0254] 인장 탄성률이 1.5 GPa 내지 5.0 GPa이고;

[0255] 파단신율이 10%보다 높고;

[0256] 10  $\mu$ m 필름에 대한 광학 위상지연이 20 nm 미만이고;

[0257] 633 nm에서의 복굴절률이 0.007 미만이고;

[0258] 헤이즈가 1.0% 미만이고;

[0259]  $b^*$ 가 5 미만이고;

[0260] 400 nm 투과율이 45%보다 높고;

[0261] 430 nm 투과율이 80%보다 높고;

[0262] 450 nm 투과율이 85%보다 높고;

[0263] 550 nm 투과율이 88%보다 높고;

[0264] 750 nm 투과율이 90%보다 높게 된다.

[0265] 폴리이미드 필름의  $R^a$  4가 유기기는 폴리아미드산을 함유하는 해당 용액에 대한 본원에 개시된 바와 같은 하나 이상의 산 이무수물로부터 유도된다.

[0266] 폴리이미드 필름의  $R^b$  2가 유기기는 폴리아미드산을 함유하는 해당 용액에 대한 본원에 개시된 바와 같은 하나 이상의 디아민으로부터 유도된다.

[0267] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 200℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.

- [0268] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 225℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.
- [0269] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 230℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.
- [0270] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 240℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.
- [0271] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 250℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.
- [0272] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 260℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.
- [0273] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대해 270℃보다 높은 유리 전이 온도( $T_g$ )를 갖는다.
- [0274] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 100 nm 미만이다.
- [0275] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 90 nm 미만이다.
- [0276] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 80 nm 미만이다.
- [0277] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 70 nm 미만이다.
- [0278] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 60 nm 미만이다.
- [0279] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 50 nm 미만이다.
- [0280] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 40 nm 미만이다.
- [0281] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 30 nm 미만이다.
- [0282] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 20 nm 미만이다.
- [0283] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10  $\mu\text{m}$  필름에 대한 550 nm에서의 광학 위상지연이 10 nm 미만이다.
- [0284] 상호 배타적이지 않는 한, 폴리이미드 필름에 대한 임의의 상기 구현예를 하나 이상의 다른 구현예와 조합할 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 필름의 테트라카복실산 성분이 4,4'-옥시디프탈산 무수물(ODPA)인 구현예를, 필름의 유리 전이 온도( $T_g$ )가 200℃보다 높은 구현예와 조합할 수 있다. 위에서 논의된 상호 배타적이지 않은 다른 구현예에 대해서도 마찬가지이다. 당업자는 어떤 구현예가 상호 배타적인지를 이해할 것이므로, 본 출원에서 고려되는 구현예의 조합을 쉽게 결정할 수 있을 것이다.
- [0285] 폴리이미드 필름의 예시적인 제조는 실시예에서 제공된다. 필름 조성은 당업계에서 일반적으로 사용되는 표기법을 통해 표기될 수도 있다. 몰 퍼센트로
- [0286] 100% ODPA,



- [0287] 90% Bis-P, 및
- [0288] 10% TFMB인 폴리이미드 필름은, 예를 들어 다음과 같이 표시될 수 있다.
- [0289] ODP/TFMB 100///90/10.
- [0290] 본원에 개시된 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분은 이미 명시적으로 개시된 것과 다른 광학적, 열적, 전자적, 및 기타 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 생성하는 데 사용될 수 있는 용액을 제조하기 위해, 본원에 개시된 고비점 비양성자성 용매에서 다른 비율로 조합될 수 있다.
- [0291] 본원에 개시된 폴리이미드 필름의 유용성은 이무수물 및 디아민 성분의 신중한 선택뿐만 아니라 이미드화 반응 조건의 신중한 선택에 의해 전자 용품을 대상으로 하여 맞추어질 수 있다. 폴리이미드 필름의 성분이 본원에 개시된 특정 물질과 같이 높은 분자 유연성을 나타내는 경우, 관련 필름 특성은 관련 화합물에 대해 예상치 못한 것일 수 있다. 높은 광 투과성, 낮은 색도, 및 필름을 가공하기에 적합하고 디스플레이 터치 패널 및 본원에 개시된 다른 최종 용도에 사용하기에 적합한  $T_g$ 를 가지면서 광학 위상지연이 매우 낮은 필름이 제조될 수 있다. 본원에 개시된 바와 같이 강성 코모노머(예컨대, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB))을 추가로 도입함으로써, 필름의 광 투과성 향상, 색도 감소, 및  $T_g$  증가가 관찰될 수 있다. 이러한 변화는 모두 본원에 개시된 최종 용도에 유리할 수 있다.
- [0292] 상기 조성물의 놀랍고 예상치 못한 이점은 저색도와 같은 특성이 대기 분위기에서의 열경화에 의해 달성될 수 있다는 것이다. 질소, 또는 다른 불활성 분위기에서의 보다 전통적인 경화 방식에 비해 공기 중에서의 경화가 색상에 부정적인 영향을 미치지 않는다. 이는 보다 유연하고, 대체로 더 저렴한 비용의, 디스플레이 제조 공정을 채택할 수 있으므로 실제로 전략적 이점을 가질 수 있다.
- [0293] 3. 폴리이미드 필름의 제조 방법
- [0294] 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 열적 방법 및 변형된 열적 방법이 제공되며, 일반적으로 상기 방법은 고비점 비양성자성 용매 중에 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하는 폴리이미드산을 함유하는 용액을 기질 상에 코팅하는 단계; 코팅된 기질을 소프트 베이킹하는 단계; 소프트 베이킹된 코팅된 기질을 미리 선택된 복수의 온도에서 미리 선택된 복수의 시간 간격 동안 처리하는 단계를 순서대로 포함함으로써, 폴리이미드 필름은 본원에 개시된 것과 같은 전자기기 용품에 사용하기에 만족스러운 특성을 나타낸다.
- [0295] 일반적으로, 폴리이미드 필름은 폴리이미드산을 함유하는 해당 용액으로부터 화학적 또는 열적 변환 공정에 의해 제조될 수 있다. 본원에 개시된 폴리이미드 필름은, 특히 전자 장치에서 가요성 유리대체물로 사용되는 경우 화학적 변환 공정에 비해 열적 변환 또는 변형된 열적 변환 공정에 의해 제조된다.
- [0296] 이러한 공정은 폴리이미드산 캐스팅 용액을 폴리이미드로 변환시키기 위해 변환 화학물질(즉, 촉매)을 사용하거나 사용하지 않을 수 있다. 변환 화학물질이 사용되는 경우, 공정은 변형된 열적 변환 공정으로 간주될 수 있다. 두 유형의 열적 변환 공정 모두, 필름 용매의 건조 및 이미드화 반응의 수행 모두를 위해 필름을 가열하는 데 열 에너지만을 사용한다. 본원에 개시된 폴리이미드 필름을 제조하기 위해, 변환 촉매 없는 열적 변환 공정이 일반적으로 사용된다.
- [0297] 목적 특성을 나타내는 것은 필름 조성만이 아님을 고려하여 특정 방법 파라미터가 미리 선택된다. 오히려,
- [0298] 경화 온도와 온도-램프 프로파일 모두 또한, 본원에 개시된 목적 용도에 가장 바람직한 특성을 달성하는 데 중요한 역할을 한다. 폴리이미드산은 임의의 후속 공정 단계(예를 들어, 기능성 디스플레이를 제조하는 데 필요한 무기 또는 기타 층(들)의 증착)의 가장 높은 온도 이상에서 이미드화되어야 하지만, 그 온도는 폴리이미드의 현저한 열적 열화/변색이 발생하는 온도보다 낮은 온도이어야 한다. 따라서, 사용되는 이미드화 온도는 전자 장치에서의 생성된 필름의 사용 목적에 따라 상당히 다를 수 있다. 즉, 장치 기관용 폴리이미드의 제조에는 일반적으로 더 높은 온도가 적절한 반면, 터치 스크린 패널, 커버 필름, 및 본원에 개시된 다른 용도에 대해서는 비교적 낮은 온도가 유리할 수 있다. 이미드화 공정의 일부 구현예에서, 특히 이미드화를 위해 더 높은 공정 온도가 사용되는 경우 불활성 분위기가 바람직할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 그러나, 다른 구현예에서, 이미드화 반응은 대기 중에서 수행될 수 있다. 이는 전체 비용과 단순함을 포함한 공정 이점을 제공할 수 있다.
- [0299] 본원에 개시된 일부 폴리이미드산/폴리이미드의 경우, 필름은 후속 공정 단계에서 최고 온도보다 높은 온도에 노출되지 않기 때문에 최고 260°C의 이미드화 온도가 사용된다. 이 공정의 일부 구현예에서, 260°C의 최고 온도는 온도-램프 프로파일의 최종 단계로서 1시간 동안 유지된다. 적절한 경화 온도 및 시간은 목표로 하는 디스플레이

레이 용도에 적절한 열적, 기계적, 및 광학적 특성을 나타내는 경화된 폴리이미드의 제조를 가능하게 한다. 260℃의 최고 온도를 사용하는 이러한 비교적 낮은 온도의 경화 공정의 이점은 불활성 분위기가 필요하지 않다는 것이다. 산소의 존재하에 더 높은 온도에서 이미드화 공정이 수행되는 경우에 관찰될 수 있는 필름의 광학적 특성의 열화는 관찰되지 않는다.

- [0300] 그러나, 더 높은 온도의 이미드화 공정이 적절한 경우도 있다. 본원에 개시된 폴리아미드산/폴리이미드의 일부 구현예에서, 예를 들어 장치 기관 용도의 경우, 350℃를 초과하는 후속 공정 온도가 요구되므로, 325℃ 내지 375℃의 온도가 사용된다. 적절한 경화 온도를 선택하면 열적, 기계적, 및 광학적 특성이 최적의 균형을 이룬 완전 경화된 폴리이미드를 생성할 수 있다. 이렇게 매우 높은 온도 때문에, 이러한 공정 구현예에서는 불활성 분위기가 요구된다. 일반적으로, 100 ppm 미만의 산소 농도가 사용되어야 한다. 매우 낮은 산소 농도에서는 폴리머의 심각한 열화 및/또는 변색 없이 가장 높은 경화 온도가 사용될 수 있다.
- [0301] 각각의 잠재적 경화 단계에서 사용되는 시간의 양도 모든 공정 구현예에서 중요한 공정 고려 사항이다. 일반적으로, 최고 온도의 경화에 사용되는 시간은 최소로 유지되어야 한다. 예를 들어, 350℃ 경화의 경우, 경화 시간은 불활성 분위기에서 최대 1시간 가량일 수 있지만, 400℃에서는 열적 열화를 피하기 위해 이 시간이 단축되어야 한다. 260℃ 이하에서의 이미드화에 대해, 경화 시간은 1시간 이상일 수 있지만, 일부 구현예에서 불활성 분위기는 필요하지 않을 수 있다. 일반적으로, 온도가 높을수록 시간이 단축되고 대기 산소가 없어야 한다. 당업자는 특정 최종 용도에 대해 폴리이미드의 특성을 최적화하는 데 필요한 균형을 인식할 것이다.
- [0302] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 열적 변환 공정을 통해 폴리이미드 필름으로 변환된다.
- [0303] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 10 μm 내지 20 μm가 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0304] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 10 μm 미만이 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0305] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 스핀 코팅된 기질은 근접 모드 핫플레이트에서 소프트 베이킹되며, 코팅된 기질을 핫플레이트 바로 위에 유지시키기 위해 질소 가스가 사용된다.
- [0306] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 완전 접촉 모드 핫플레이트에서 소프트 베이킹되며, 코팅된 기질은 핫플레이트 표면과 직접 접촉된다.
- [0307] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 근접 모드와 완전 접촉 모드의 조합을 사용해 핫플레이트에서 소프트 베이킹된다.
- [0308] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 110℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0309] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 10분 미만의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0310] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 2개의 미리 선택된 온도에서 2개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 동일하거나 다를 수 있다.
- [0311] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 3개의 미리 선택된 온도에서 3개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0312] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 4개의 미리 선택된 온도에서 4개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0313] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 5개의 미리 선택된 온도에서 5개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0314] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 6개의 미리 선택된 온도에서 6개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0315] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 7개의 미리 선택된 온도에서 7개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0316] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 8개의 미리 선택된 온도에서 8개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.

- [0317] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 9개의 미리 선택된 온도에서 9개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0318] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 10개의 미리 선택된 온도에서 10개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0319] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 80℃보다 높다.
- [0320] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 100℃이다.
- [0321] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 100℃보다 높다.
- [0322] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 150℃이다.
- [0323] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 150℃보다 높다.
- [0324] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 200℃이다.
- [0325] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 200℃보다 높다.
- [0326] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 250℃이다.
- [0327] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 250℃보다 높다.
- [0328] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 260℃이다.
- [0329] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 260℃를 초과하지 않는다.
- [0330] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 260℃보다 높다.
- [0331] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 280℃이다.
- [0332] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 280℃보다 높다.
- [0333] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 300℃이다.
- [0334] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 300℃보다 높다.
- [0335] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 350℃이다.
- [0336] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 350℃보다 높다.
- [0337] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 400℃이다.
- [0338] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 400℃보다 높다.
- [0339] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 450℃이다.
- [0340] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 450℃보다 높다.
- [0341] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분이다.
- [0342] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 5분이다.
- [0343] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 10분이다.
- [0344] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 15분이다.
- [0345] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 20분이다.
- [0346] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 25분이다.
- [0347] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 30분이다.
- [0348] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 35분이다.
- [0349] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 40분이다.
- [0350] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 45분이다.



- [0351] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 50분이다.
- [0352] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 55분이다.
- [0353] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 60분이다.
- [0354] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 60분을 초과한다.
- [0355] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분 내지 60분이다.
- [0356] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분 내지 90분이다.
- [0357] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분 내지 120분이다.
- [0358] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 열적 변환 공정은 불활성 분위기, 예를 들어  $N_2$  가스하에서 수행된다.
- [0359] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 열적 변환 공정은 대기 분위기 조건하에서(즉 산소, 물, 또는 기타 자연적으로 발생하는 대기 성분을 공정으로부터 제외하기 위한 노력 없이) 수행된다.
- [0360] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리이미드 필름의 제조 방법은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하는 폴리아미드산을 함유하는 용액을 기질 상에 코팅하는 단계; 코팅된 기질을 소프트 베이킹하는 단계; 소프트 베이킹된 코팅된 기질을 미리 선택된 복수의 온도에서 미리 선택된 복수의 시간 간격 동안 처리하는 단계를 순서대로 포함함으로써, 폴리이미드 필름은 본원에 개시된 것과 같은 전자기기 용품에 사용하기에 만족스러운 특성을 나타낸다.
- [0361] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리이미드 필름의 제조 방법은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하는 폴리아미드산을 함유하는 용액을 기질 상에 코팅하는 단계; 코팅된 기질을 소프트 베이킹하는 단계; 소프트 베이킹된 코팅된 기질을 미리 선택된 복수의 온도에서 미리 선택된 복수의 시간 간격 동안 처리하는 단계의 순서대로 구성됨으로써, 폴리이미드 필름은 본원에 개시된 것과 같은 전자기기 용품에 사용하기에 만족스러운 특성을 나타낸다.
- [0362] 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리이미드 필름의 제조 방법은 하나 이상의 테트라카복실산 성분 및 하나 이상의 디아민 성분을 포함하는 폴리아미드산을 함유하는 용액을 기질 상에 코팅하는 단계; 코팅된 기질을 소프트 베이킹하는 단계; 소프트 베이킹된 코팅된 기질을 미리 선택된 복수의 온도에서 미리 선택된 복수의 시간 간격 동안 처리하는 단계의 순서대로 구성됨으로써, 폴리이미드 필름은 본원에 개시된 것과 같은 전자기기 용품에 사용하기에 만족스러운 특성을 나타낸다.
- [0363] 일반적으로, 본원에 개시된 용액/폴리이미드는 나머지 디스플레이 제조 공정을 통한 처리를 용이하게 하기 위해 지지 유리 기판 상에 코팅/경화된다. 디스플레이 제조업체에 의해 결정된 공정의 어느 시점에, 폴리이미드 코팅은 기계적 분리 또는 레이저 분리 공정에 의해 지지 유리 기판으로부터 제거된다. 이러한 공정은 폴리이미드를 디스플레이층이 증착된 필름으로서 유리로부터 분리시켜 가요성 형태를 가능하게 한다. 보통, 증착층을 갖는 이러한 폴리이미드 필름은 이어서, 디스플레이의 후속 제조를 위한 지지를 제공하기 위해 더 두껍지만 여전히 가요성인 플라스틱 필름에 접합된다.
- [0364] 변환 촉매가 일반적으로 이러한 변환 촉매 없이 이미드화 반응이 일어날 수 있는 온도보다 낮은 온도에서 이미드화 반응을 일으키는 변형된 열적 변환 공정이 또한 제공된다.
- [0365] 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변형된 열적 변환 공정을 통해 폴리이미드 필름으로 변환된다.
- [0366] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매를 추가로 함유한다.
- [0367] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 3차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 변환 촉매를 추가로 함유한다.
- [0368] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 트리부틸아민, 디메틸에탄올아민, 이소퀴놀린, 1,2-디메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-이미다졸, 3,5-디메틸피리딘, 3,4-디메틸피리딘, 2,5-디메틸피리딘, 5-메틸벤즈이미다졸 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 변환 촉매를 추가로 함유한다.
- [0369] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 변환 촉매는 폴리아미드산을 함유하는 용액의 5 중량% 이하의 양으

로 존재한다.

- [0370] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 변환 촉매는 폴리아미드산을 함유하는 용액의 3 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0371] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 변환 촉매는 폴리아미드산을 함유하는 용액의 1 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0372] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 변환 촉매는 폴리아미드산을 함유하는 용액의 1 중량%의 양으로 존재한다.
- [0373] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0374] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 트리부틸아민을 추가로 함유한다.
- [0375] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0376] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 디메틸에탄올아민을 추가로 함유한다.
- [0377] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0378] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 이소퀴놀린을 추가로 함유한다.
- [0379] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0380] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 1,2-디메틸이미다졸을 추가로 함유한다.
- [0381] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0382] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 3,5-디메틸피리딘을 추가로 함유한다.
- [0383] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0384] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 5-메틸벤즈이미다졸을 추가로 함유한다.
- [0385] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0386] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 N-메틸이미다졸을 추가로 함유한다.
- [0387] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0388] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 2-메틸이미다졸을 추가로 함유한다.
- [0389] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0390] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 2-에틸-4-이미다졸을 추가로 함유한다.
- [0391] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0392] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 3,4-디메틸피리딘을 추가로 함유한다.
- [0393] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서,
- [0394] 폴리아미드산을 함유하는 용액은 변환 촉매로서의 2,5-디메틸피리딘을 추가로 함유한다.
- [0395] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 50  $\mu\text{m}$  미만이 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0396] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 40  $\mu\text{m}$  미만이 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0397] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 30  $\mu\text{m}$  미만이 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0398] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 20  $\mu\text{m}$  미만이 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0399] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된

두께가 10  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 가 되도록 기질 상에 코팅된다.

- [0400] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 15  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 가 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0401] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 18  $\mu\text{m}$ 가 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0402] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 폴리아미드산을 함유하는 용액은 생성되는 필름의 소프트 베이킹된 두께가 10  $\mu\text{m}$  미만이 되도록 기질 상에 코팅된다.
- [0403] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 근접 모드로 핫플레이트에서 소프트 베이킹되며, 코팅된 기질을 핫플레이트 바로 위에 유지시키기 위해 질소 가스가 사용된다.
- [0404] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 완전 접촉 모드로 핫플레이트에서 소프트 베이킹되며, 코팅된 기질은 핫플레이트 표면과 직접 접촉된다.
- [0405] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 근접 모드와 완전 접촉 모드의 조합을 사용해 핫플레이트에서 소프트 베이킹된다.
- [0406] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 80℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0407] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 90℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0408] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 100℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0409] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 110℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0410] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 120℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0411] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 130℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0412] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 140℃로 설정된 핫플레이트를 사용하여 소프트 베이킹된다.
- [0413] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 10분을 초과하는 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0414] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 10분 미만의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0415] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 8분 미만의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0416] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 6분 미만의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0417] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 4분의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0418] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 4분 미만의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0419] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 코팅된 기질은 총 2분 미만의 시간 동안 소프트 베이킹된다.
- [0420] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 2개의 미리 선택된 온도에서 2개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 동일하거나 다를 수 있다.
- [0421] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 3개의 미리 선택된 온도에서 3개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0422] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 4개의 미리 선택된 온도에서 4개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0423] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 5개의 미리 선택된 온도에서 5

개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.

- [0424] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 6개의 미리 선택된 온도에서 6개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0425] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 7개의 미리 선택된 온도에서 7개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0426] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 8개의 미리 선택된 온도에서 8개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0427] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 9개의 미리 선택된 온도에서 9개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0428] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 소프트 베이킹된 코팅된 기질은 이후 10개의 미리 선택된 온도에서 10개의 미리 선택된 시간 간격 동안 경화되며, 미리 선택된 시간 간격은 각각 동일하거나 다를 수 있다.
- [0429] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 80℃보다 높다.
- [0430] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 100℃이다.
- [0431] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 100℃보다 높다.
- [0432] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 150℃이다.
- [0433] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 150℃보다 높다.
- [0434] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 200℃이다.
- [0435] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 200℃보다 높다.
- [0436] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 220℃이다.
- [0437] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 220℃보다 높다.
- [0438] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 230℃이다.
- [0439] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 230℃보다 높다.
- [0440] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 240℃이다.
- [0441] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 240℃보다 높다.
- [0442] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 250℃이다.
- [0443] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 250℃보다 높다.
- [0444] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 260℃이다.
- [0445] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 260℃보다 높다.
- [0446] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 270℃이다.
- [0447] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 270℃보다 높다.
- [0448] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 280℃이다.
- [0449] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 280℃보다 높다.
- [0450] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 290℃이다.
- [0451] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 290℃보다 높다.
- [0452] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 300℃이다.
- [0453] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 300℃ 미만이다.
- [0454] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 290℃ 미만이다.

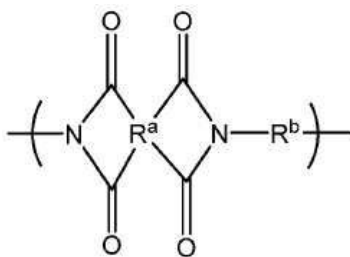
- [0455] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 280℃ 미만이다.
- [0456] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 270℃ 미만이다.
- [0457] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 260℃ 미만이다.
- [0458] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 온도는 250℃ 미만이다.
- [0459] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분이다.
- [0460] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 5분이다.
- [0461] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 10분이다.
- [0462] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 15분이다.
- [0463] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 20분이다.
- [0464] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 25분이다.
- [0465] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 30분이다.
- [0466] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 35분이다.
- [0467] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 40분이다.
- [0468] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 45분이다.
- [0469] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 50분이다.
- [0470] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 55분이다.
- [0471] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 60분이다.
- [0472] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 60분을 초과한다.
- [0473] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분 내지 60분이다.
- [0474] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분 내지 90분이다.
- [0475] 변형된 열적 변환 공정의 일부 구현예에서, 미리 선택된 시간 간격 중 하나 이상은 2분 내지 120분이다.

[0476] 4. 전자 장치에서의 가요성 유리대체물

[0477] 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 OLED 및 LCD 디스플레이와 같은 전자 디스플레이 장치의 여러 층에 사용하기에 적합할 수 있다. 이러한 층의 비제한적 예는 장치 기판, 터치 패널, 컬러 필터 시트용 기판, 커버 필름 등을 포함한다. 각각의 용도에 대한 특정 재료의 특성 요건은 고유하며, 본원에 개시된 폴리이미드 필름에 적절한 조성(들) 및 공정 조건(들)에 의해 해결될 수 있다.

[0478] 일부 구현예에서, 전자 장치에서의 가요성 유리대체물은 화학식 I의 반복 단위를 갖는 폴리이미드 필름으로서,

[0479] [화학식 I]



[0480]

[0481] (식 중,

[0482]  $R^a$ 는 방향족 고리 사이에  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-O-$ , 또는  $-CR_2-$  사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 하나 이상의 방향족 테트라카복실산 성분을 함유하는 굵은형 이무수물 및 방향족 이무수물로 이루어



어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고;

- [0483]  $R^b$ 는 방향족 고리 사이에 -O-, -CO-, -NHCO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-O-, 또는 -CR<sub>2</sub>- 사슬, 또는 직접적인 화학 결합을 포함하는 굽은형 디아민 및 방향족 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고;
- [0484] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, H, F, 알킬, 및 플루오로알킬로 이루어진 군으로부터 선택됨)
- [0485] 면내 열팽창 계수(CTE)가 50℃ 내지 250℃에서 50 ppm/℃ 미만이고;
- [0486] 공기 중 260℃에서 경화된 폴리이미드 필름에 대한 유리 전이 온도( $T_g$ )가 250℃보다 높고;
- [0487] 1% TGA 중량 손실 온도가 350℃보다 높고;
- [0488] 인장 탄성률이 1.5 GPa 내지 5.0 GPa이고;
- [0489] 과단신율이 10%보다 높고;
- [0490] 10  $\mu$ m 필름에 대한 광학 위상지연이 20 nm 미만이고;
- [0491] 633 nm에서의 복굴절률이 0.007 미만이고;
- [0492] 헤이즈가 1.0% 미만이고;
- [0493]  $b^*$ 가 5 미만이고;
- [0494] 400 nm 투과율이 45%보다 높고;
- [0495] 430 nm 투과율이 80%보다 높고;
- [0496] 450 nm 투과율이 85%보다 높고;
- [0497] 550 nm 투과율이 88%보다 높고;
- [0498] 750 nm 투과율이 90%보다 높게 되는, 폴리이미드 필름이다.
- [0499] 일부 구현예에서, 전자 장치에서의 가요성 유리대체물은 화학식 I의 반복 단위 및 본원에 개시된 조성을 갖는 폴리이미드 필름이다.
- [0500] 5. 전자 장치
- [0501] 본원에 기술된 바와 같은 적어도 하나의 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 가짐으로써 장점을 가질 수 있는 유기 전자 장치는 (1) 전기에너지를 방사선으로 변환하는 장치(예컨대, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 점등 장치, 조명기구, 또는 다이오드 레이저); (2) 전자 프로세스를 통해 신호를 검출하는 장치(예컨대, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 포토트랜지스터, 광튜브, IR 검출기, 바이오 센서); (3) 방사선을 전기에너지로 변환하는 장치(예컨대, 광전지 장치 또는 태양전지); (4) 하나의 파장의 빛을 더 긴 파장의 빛으로 변환하는 장치(예컨대, 다운컨버팅 인광 장치); 및 (5) 하나 이상의 유기 반도체층을 포함하는 하나 이상의 전자 부품을 포함하는 장치(예컨대, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 본 발명에 따른 조성물의 다른 용도는 메모리 저장 장치, 정전기 방지막, 바이오 센서, 전기 변색 장치, 고체 전해질 커패시터, 충전지와 같은 에너지 저장 장치, 및 전자기 차폐 용품을 위한 코팅 재료를 포함한다.
- [0502] 본원에 기재된 바와 같은 가요성 유리대체물로서 기능할 수 있는 폴리이미드 필름의 일례를 도 1에 도시하였다. 가요성 필름(100)은 본 발명의 구현예에 기술된 바와 같은 특성을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 가요성 유리대체물로서 기능할 수 있는 폴리이미드 필름은 전자 장치에 포함된다. 도 2는 전자 장치(200)가 유기 전자 장치인 경우를 도시한다. 장치(200)는 기판(100), 애노드층(110) 및 제2 전기 접촉층인 캐소드층(130), 그리고 이들 사이의 광활성층(120)을 갖는다. 추가의 층이 임의로 존재할 수 있다. 애노드에 인접하여, 때로는 버퍼층으로서 지칭되는 정공 주입층(미도시)이 있을 수 있다. 정공 주입층에 인접하여, 정공 수송 물질을 포함하는 정공 수송층(미도시)이 있을 수 있다. 캐소드에 인접하여, 전자 수송 물질을 포함하는 전자 수송층(미도시)이 있을 수 있다. 임의로, 장치에는, 애노드(110) 옆의 하나 이상의 추가의 정공 주입층 또는 정공 수송층(미도시), 및/또는 캐소드(130) 옆의 하나 이상의 추가의 전자 주입층 또는 전자 수송층(미도시)이 사용될 수 있다. 110과 130 사이의 층들은 개별적으로 그리고 총칭하여, 유기 활성층으로 지칭된다. 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 추가

의 층은 컬러 필터, 터치 패널, 및/또는 커버 시트를 포함한다. 기관(100) 외에 이러한 층들 중 하나 이상은 또한 본원에 개시된 폴리이미드 필름으로 만들어질 수 있다.

[0503] 도 2를 참조하여 상이한 층들이 본원에서 더 논의된다. 그러나, 논의는 다른 구성에도 적용된다.

[0504] 일부 구현예에서, 상이한 층들은 다음과 같은 두께 범위를 갖는다: 기관(100), 5~100 미크론; 애노드(110), 500~5000 Å(일부 구현예에서는 1000~2000 Å); 정공 주입층(미도시), 50~2000 Å(일부 구현예에서는 200~1000 Å); 정공 수송층(미도시), 50~3000 Å(일부 구현예에서는 200~2000 Å); 광활성층(120), 10~2000 Å(일부 구현예에서는 100~1000 Å); 전자 수송층(미도시), 50~2000 Å(일부 구현예에서는 100~1000 Å); 캐소드(130), 200~10000 Å(일부 구현예에서는 300~5000 Å). 층 두께의 바람직한 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0505] 일부 구현예에서, 유기 전자 장치(OLED)는 본원에서 개시된 바와 같은 가요성 유리대체물을 함유한다.

[0506] 일부 구현예에서, 유기 전자 장치는 기관, 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의 광활성층을 포함하고, 하나 이상의 추가의 유기 활성층을 더 포함한다. 일부 구현예에서, 추가의 유기 활성층은 정공 수송층이다. 일부 구현예에서, 추가의 유기 활성층은 전자 수송층이다. 일부 구현예에서, 추가의 유기층은 정공 수송층 및 전자 수송층 모두이다.

[0507] 애노드(110)는 양전하 캐리어를 주입하는 데 특히 효율적인 전극이다. 이는, 예를 들어 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물을 함유하는 재료로 만들어질 수 있거나, 전도성 폴리머 및 이들의 혼합물일 수 있다. 적합한 금속은 11족 금속, 4족, 5족 및 6족의 금속, 및 8족 내지 10족의 전이 금속을 포함한다. 애노드가 투광성이어야 하는 경우, 인듐-주석-산화물과 같은 12족, 13족 및 14족 금속의 혼합 금속 산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드는 문헌["Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer", Nature vol. 357, pp 477 479 (1992년 6월 11일)]에 기술된 바와 같이 폴리아닐린 등의 유기 물질을 포함할 수도 있다. 애노드와 캐소드 중 적어도 하나는 생성된 광이 관찰될 수 있도록 적어도 부분적으로 투명해야 한다.

[0508] 선택적인 정공 주입층은 정공 주입 물질을 포함할 수 있다. 용어 "정공 주입층" 또는 "정공 주입 물질"은 전기 전도성 또는 반도체성 물질을 의미하는 것이며, 유기 전자 장치에서 하나 이상의 기능(하층의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온 등의 불순물 제거, 및 유기 전자 장치의 성능을 촉진시키거나 향상시키기 위한 기타 측면을 포함하나, 이들로 한정되지는 않음)을 가질 수 있다. 정공 주입 물질은 폴리머, 올리고머, 또는 소분자일 수 있고, 용액, 분산액, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물, 또는 다른 조성물 형태일 수 있다.

[0509] 정공 주입층은, 보통 프로톤산으로 도핑되는, 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)과 같은 폴리머 재료로 형성될 수 있다. 프로톤산은, 예를 들어 폴리(스티렌설포산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산) 등일 수 있다. 정공 주입층(120)은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노디메탄계(TTF-TCNQ)와 같은 전하 수송 화합물 등을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 정공 주입층(120)은 전도성 폴리머와 콜로이드-형성 폴리머산의 분산액으로 제조된다. 이러한 물질은, 예를 들어 미국 공개 특허 출원 2004-0102577, 2004-0127637, 및 2005-0205860에 기재되어 있다.

[0510] 다른 층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있다. 정공 수송층을 위한 정공 수송 물질의 예는, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, Y. Wang저]에 요약되어 있다. 정공 수송 소분자와 폴리머 모두 사용될 수 있다. 일반적으로 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐-아미노)-트리페닐아민(TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민(MTDATA); N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민(TPD); 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐(CBP); 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠(mCP); 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산(TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)바이페닐]-4,4'-디아민(ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA); α-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌(TPS); p-(디에틸아미노)벤잘데하이드 디페닐히드라존(DEH); 트리페닐아민(TPA); 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린(PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)시클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민(TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘(α-NPB); 및 구리 프탈로시아닌과 같은 포르피린 화합물을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 일반적으로 사용되는 정공 수송 폴리머는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(디옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 폴

리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 폴리머에 상기 언급된 것과 같은 정공 수송 분자를 도핑함으로써, 정공 수송 폴리머를 얻는 것도 가능하다. 일부 경우에, 트리아릴아민 폴리머, 특히 트리아릴아민-플루오렌 코폴리머가 사용된다. 일부 경우에, 폴리머와 코폴리머는 가교 가능하다. 가교성 정공 수송 폴리머의 예는, 예를 들어 미국 공개 특허 출원 2005-0184287호 및 PCT 공개 출원 WO 2005/052027호에서 확인할 수 있다. 일부 구현예에서, 정공 수송층은 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실산-3,4,9,10-이무수물과 같은 p-도펀트로 도핑된다.

- [0511] 장치의 용도에 따라, 광활성층(120)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학전지에서와 같이) 인가 전압에 의해 활성화되는 발광층, (다운컨버팅 인광 장치에서와 같이) 빛을 흡수하여 더 긴 파장의 빛을 방출하는 물질의 층, 또는 (광검출기 또는 광전지 장치에서와 같이) 방사 에너지에 응답하여 인가 바이어스 전압의 존재 또는 부재하에 신호를 생성하는 물질의 층일 수 있다.
- [0512] 일부 구현예에서, 광활성층은 광활성 물질을 갖는 발광 화합물을 포함하는 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 광활성층은 호스트 물질을 추가로 포함한다. 호스트 물질의 예는 크리센, 페난트렌, 트리페닐렌, 페난트롤린, 나프탈렌, 안트라센, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 페닐피리딘, 카바졸, 인돌로카바졸, 퓨란, 벤조퓨란, 디벤조퓨란, 벤조디퓨란, 및 금속 퀴놀리네이트 착물을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 구현예에서, 호스트 물질은 중수소화된다.
- [0513] 일부 구현예에서, 광활성층은 (a) 380 nm 내지 750 nm에서 발광 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 도펀트, (b) 제1 호스트 화합물, 및 (c) 제2 호스트 화합물을 포함한다. 적합한 제2 호스트 화합물은 위에 기재되어 있다.
- [0514] 일부 구현예에서, 광활성층은 (a) 380 nm 내지 750 nm에서 발광 최대값을 갖는 전계발광이 가능한 도펀트, (b) 제1 호스트 화합물, 및 (c) 제2 호스트 화합물만을 포함하며, 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 실질적으로 변경하는 추가의 물질은 존재하지 않는다.
- [0515] 일부 구현예에서, 제1 호스트는 광활성층에서의 중량을 기준으로 제2 호스트보다 높은 농도로 존재한다.
- [0516] 일부 구현예에서, 광활성층에서의 제1 호스트 대 제2 호스트의 중량비는 10:1 내지 1:10의 범위이다. 일부 구현예에서, 중량비는 6:1 내지 1:6, 일부 구현예에서는, 5:1 내지 1:2, 일부 구현예에서는 3:1 내지 1:1의 범위이다.
- [0517] 일부 구현예에서, 도펀트 대 총 호스트의 중량비는 1:99 내지 20:80, 일부 구현예에서는, 5:95 내지 15:85의 범위이다.
- [0518] 일부 구현예에서, 광활성층은 (a) 적색 발광 도펀트, (b) 제1 호스트 화합물, 및 (c) 제2 호스트 화합물을 포함한다.
- [0519] 일부 구현예에서, 광활성층은 (a) 녹색 발광 도펀트, (b) 제1 호스트 화합물, 및 (c) 제2 호스트 화합물을 포함한다.
- [0520] 일부 구현예에서, 광활성층은 (a) 황색 발광 도펀트, (b) 제1 호스트 화합물, 및 (c) 제2 호스트 화합물을 포함한다.
- [0521] 선택적 층은 전자 수송을 용이하게 할 뿐만 아니라 층 계면에서 엑시톤의 퀸칭을 방지하는 구속층 역할을 하도록 기능할 수 있다. 바람직하게, 이러한 층은 전자 이동성을 촉진하고 엑시톤 퀸칭을 감소시킨다.
- [0522] 일부 구현예에서, 이러한 층은 다른 전자 수송 물질을 포함한다. 선택적인 전자 수송층에 사용될 수 있는 전자 수송 물질의 예는 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(AIQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(p-페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토)haf늄(HfQ), 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토)지르코늄(ZrQ)과 같은 금속 퀴놀레이트 유도체를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물; 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD), 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 및 1,3,5-트리(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠(TPBI)과 같은 아졸 화합물; 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴놀살린과 같은 퀴놀살린 유도체; 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DPA) 및 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DDPA)과 같은 페난트롤린; 트리아진; 풀러렌; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 전자 수송 물질은 금속 퀴놀레이트 및 페난트롤린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 전자 수송층은 n-도펀트를 추가로 포함한다. N-도펀트 물질은 잘 알려져 있다. N-도펀트는 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속염, 예컨대 LiF, CsF, 및 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예컨대 Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도펀트, 예컨대 류코 염료,



금속 착물, 예컨대  $W_2(hpp)_4$  ( $hpp=1,3,4,6,7,8$ -헥사하이드로-2H-피리미도-[1,2-a]-피리미딘) 및 코발토센, 테트라티아프타센, 비스(에틸렌디티오)테트라티아폴발렌, 헤테로환형 라디칼 또는 디라디칼, 및 헤테로환형 라디칼 또는 디라디칼의 다이머, 올리고머, 폴리머, 디스피로 화합물 및 폴리사이클을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다.

[0523] 전자 수송층 상에 선택적인 전자 주입층이 증착될 수 있다. 전자 주입 물질의 예는 Li-함유 유기금속 화합물, LiF,  $Li_2O$ , Li 퀴놀레이트, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF,  $Cs_2O$ , 및  $Cs_2CO_3$ 를 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 이러한 층은 하부 전자 수송층, 상부 캐소드, 또는 둘 다와 반응할 수 있다. 전자 주입층이 존재하는 경우, 증착되는 물질의 양은 일반적으로 1~100 Å, 일부 구현예에서는 1~10 Å의 범위이다.

[0524] 캐소드(130)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수(work function)를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드용 물질은 1족의 알칼리 금속(예를 들어 Li, Cs), 2족 금속(알칼리 토금속), 희토류 원소 및 란타넘 원소를 포함하는 12족 금속, 및 악티늄족 원소부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 물질뿐만 아니라 그 조합이 사용될 수 있다.

[0525] 유기 전자 장치는 다른 층들을 갖는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 애노드(110)와 정공 주입층(미도시) 사이에, 양전하의 주입량을 제어하고/하거나, 층의 밴드갭 매칭을 제공하거나, 보호층으로서 기능하는 층(미도시)이 있을 수 있다. 구리 프탈로시아닌, 실리콘 산질화물, 플로오로카본, 실란, 또는 Pt와 같은 금속의 초박막층과 같은 당업계에 알려진 층이 사용될 수 있다. 대안적으로, 애노드층(110), 활성층(120), 또는 캐소드층(130)의 일부 또는 전부는 전하 캐리어 수송 효율을 증가시키기 위해 표면처리될 수 있다. 각각의 구성요소층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는, 높은 전계발광 효율을 갖는 장치를 제공하기 위해 이미터층에서의 양전하와 음전하의 균형을 맞추어 결정된다.

[0526] 각각의 기능층은 2개 이상의 층으로 구성될 수 있는 것으로 이해된다.

[0527] 장치 층들은 일반적으로 기상 증착, 액상 증착, 및 열 전사 등의 임의의 증착 기술 또는 기술의 조합에 의해 형성될 수 있다. 유리, 플라스틱, 및 금속 등의 기판이 사용될 수 있다. 열 증발, 화학 기상 증착 등과 같은 종래 기상 증착 기술이 사용될 수 있다. 유기층은, 스핀-코팅, 딥-코팅, 롤-투-롤 기술, 잉크젯 프린팅, 연속 노즐 프린팅, 스크린 프린팅, 그라비어 프린팅 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는 종래의 코팅 또는 프린팅 기술을 이용해 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 도포될 수 있다.

[0528] 액상 증착 방법의 경우, 특정 화합물 또는 관련된 종류의 화합물에 적합한 용매는 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 일부 용도의 경우, 화합물이 비수성 용매에 용해되는 것이 바람직하다. 이러한 비수성 용매는  $C_1$  내지  $C_{20}$  알코올, 에테르, 및 산 에스테르와 같이 상대적으로 극성일 수 있거나,  $C_1$  내지  $C_{12}$  알칸, 또는 톨루엔, 자일렌, 및 트리플루오로톨루엔 등과 같은 방향족과 같이 상대적으로 비극성일 수 있다. 본원에 기술된 용액 또는 분산액으로서 신규 화합물을 포함하는 액체 조성물을 제조하는 데 사용하기에 적합한 다른 액체는 염화 탄화수소(예컨대, 염화메틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠), 방향족 탄화수소(예컨대, 트리플루오로톨루엔 등의 치환 및 비치환 톨루엔 및 자일렌), 극성 용매(예컨대, 테트라하이드로퓨란(THF), N-메틸 피롤리돈), 에스테르(예컨대, 에틸아세테이트), 알코올(이소프로판올), 케톤(시클로헥산온), 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이들로 한정되지는 않는다. 전계발광 물질에 적합한 용매는, 예를 들어 PCT 공개 출원 2007/145979호에 기술되어 있다.

[0529] 일부 구현예에서, 장치는 가요성 기판 상에 정공 주입층, 정공 수송층, 및 광활성층을 액상 증착하고, 애노드, 전자 수송층, 전자 주입층 및 캐소드를 기상 증착하여 제조된다.

[0530] 장치의 효율성은 장치의 다른 층들을 최적화함으로써 향상될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 캐소드가 사용될 수 있다. 동작 전압을 감소시키거나 양자 효율을 증가시키는 신규 정공 수송 물질 및 성형 기판도 적용 가능하다. 추가의 층이 추가되어 다양한 층의 에너지 준위를 맞추고 전계발광을 용이하게 할 수도 있다.

[0531] 일부 구현예에서, 장치는 다음의 구조를 순서대로 갖는다: 기판, 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 광활성층, 전자 수송층, 전자 주입층, 캐소드.

[0532] 본원에 기술된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 물질이 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 물질을 이하 설명한다. 또한, 재료, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 제한적인 것으로 의도된 것은 아니다. 본원에 언급된 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 기타 참고 문헌은 그 전문이 참조로

포함된다.

[0533]

실시예

[0534]

본원에서 설명된 개념이 다음의 실시예에서 더 설명되지만, 이는 청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[0535]

특정 필름의 특성은 각각의 경우에 사용된 조성 및 이미드화 공정에 의해 결정될 것이다.

[0536]

일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 공기 중 260℃에서 경화된 필름에 대해 250℃보다 높은  $T_g$ 를 갖는다.

[0537]

일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 50℃ 내지 250℃에서 70 ppm/℃ 미만의 면내 열팽창 계수 (CTE)를 갖는다.

[0538]

일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 10 μm 필름에 대해 550 nm에서 측정된 광학 위상지연이 약 20 nm 미만이다.

[0539]

일부 구현예에서, 본원에 개시된 폴리이미드 필름은 4 미만의  $b^*$ 를 갖는다.

[0540]

대표적인 샘플 조성은 다음을 포함한다.

이무수물//디아민	비
ODPA//HFBAPP	100//100
ODPA//TFMB/APB133	100//75/25
ODPA//TFMB/APB133	100//90/10
ODPA/a-BPDA//22TFMB/APB133	50/50//85/15
ODPA//APB133/TFMB	100//85/15
ODPA//APB133/TFMB	100//20/80
PMDA/ODPA//bisp/TFMB	65/35//35/65
ODPA//3,4ODA	100//100
ODPA//3,4ODA/MPD	100//40/60
ODPA//3,4ODA/TFMB	100//50/50
ODPA//3,3DDS/TFMB	100//80/20
ODPA//BisP/MPD (90:10)	100//90/10
ODPA//TFMB/APB-133	100//90/10
ODPA//Bis P	100//100
ODPA/BPDA//Bis P	90/10//100
ODPA//TFMB/APB133/Bis P	100//80/10/10
ODPA//Bis P/MPD	100//80/20
ODPA/PMDA//TFMB	60/40//100
ODPA/PMDA//TFMB	60/40//100
ODPA/PMDA//TFMB	65/35//100
ODPA/PMDA//TFMB	65/35//100
ODPA//TFMB	100//100
ODPA//TFMB	100//100
BPDA/a-BPDA//TFMB/APB133	75/25//75/25
ODPA/a-BPDA//TFMB/APB133	50/50//85/15

[0541]

[0542]

실시예 A - DMAC 중의 ODPA// TFMB/APB-133(100//80/20)의 폴리이미드산 코폴리머의 제조

[0543]

질소 주입구와 배출구, 기계식 교반기, 및 열전대가 장착된 1 리터의 반응 플라스크에 24.72 g의 트리플루오로 메틸 벤지딘(TFMB) 및 200 g의 디메틸아세트아미드(DMAC)를 채웠다. 혼합물을 질소하에 실온에서 약 30분 동안 교반하여 TFMB를 용해시켰다. 이후, 5.64 g의 1,3,3-아미노페녹시 벤젠(APB-133)을 50 g의 DMAC와 함께 첨가하였다. 디아민이 용해된 후, 29.64 g의 옥시디프탈산 무수물(ODPA)을 90 g의 DMAC와 함께 교반하에 반응물에 첨가하였다. 최고 반응 온도가 40℃ 미만으로 유지되도록 이무수물의 첨가 속도를 조절하였다. 이무수물을 용해 및 반응시키고, 폴리이미드산(PAA) 용액을 약 24시간 동안 교반하였다. 이후, ODPA를 0.10 g의 증분으로 첨가하여 제어된 방식으로 폴리머의 분자량과 폴리머 용액의 점도를 증가시켰다. 측정을 위해 반응 플라스크로부터 소량의 샘플을 꺼내 Brookfield 콘/플레이트 점도계를 사용해 용액 점도를 모니터링하였다. 총 0.20 g의 ODPA를 첨가하였다.

- [0544] 실온에서 약하게 교반하며 추가 72시간 동안 반응을 진행시켜 폴리머를 평형 상태가 되도록 하였다. 폴리머 용액의 최종 점도는 25℃에서 10467 cps였다. 플라스크의 내용물을 1 리터의 HDPE 병에 붓고, 마개로 빈틈없이 막고, 나중에 사용하기 위해 냉장 보관하였다.
- [0545] 실시예 1- 폴리아미드산 용액의 스핀 코팅 및 이미드화에 의한 폴리이미드 코팅.
- [0546] 실시예 A에서 제조된 폴리아미드산 용액의 일부를 Whatman PolyCap HD 0.45  $\mu\text{m}$  고성능 필터(absolute filter)를 통해 EFD Nordsen 분배용 주사기 배럴 내로 가압 여과하였다. 이 주사기 배럴을 EFD Nordsen 분배 유닛에 부착하여 6" 실리콘 웨이퍼에 수 ml의 폴리머 용액을 도포하고 스핀 코팅하였다. 약 18  $\mu\text{m}$ 의 원하는 소프트 베이킹 두께를 얻기 위해 스핀 속도를 변화시켰다. 코팅된 웨이퍼를 우선 1분 동안 근접 모드(웨이퍼가 핫플레이트의 표면에서 떨어져 유지되도록 질소를 홀럼)로 110℃로 설정된 핫플레이트에 올려놓은 후, 3분 동안 핫플레이트 표면과 직접 접촉시켜 코팅 후 소프트 베이킹을 완료하였다. Tencor 조도계로, 소프트 베이킹된 필름의 두께를 측정하였지만, 웨이퍼로부터 코팅의 일부를 제거한 후 웨이퍼의 코팅된 영역과 코팅되지 않은 영역의 차이를 측정하였다. 스핀 코팅 조건을 필요에 따라 변화시켜 웨이퍼 표면에 걸쳐 약 15  $\mu\text{m}$ 의 원하는 균일한 코팅을 얻었다.
- [0547] 이후, 스핀 코팅 조건을 결정하고, 여러 장의 웨이퍼를 코팅하고, 소프트 베이킹한 후, 이들 코팅된 웨이퍼를 대류 오븐에 넣었다. 오븐 도어를 닫은 후, 오븐을 100℃까지 2.5℃/분의 속도로 승온시키고 약 30분 동안 유지시킨 후, 260℃까지 4℃/분의 속도로 승온시키고 60분 동안 유지시켰다. 공기 분위기하에서 경화 프로파일을 수행하였다. 이후, 가열을 중단하고 온도가 서서히 상온까지 떨어지도록 하였다(외부 냉각 없음). 이후, 노에서 웨이퍼를 꺼내고, 웨이퍼 가장자리 주위의 코팅을 칼로 긁은 후 웨이퍼를 적어도 수 시간 동안 물에 침지시켜 웨이퍼에서 코팅이 분리되도록 함으로써 웨이퍼에서 코팅을 제거하였다. 생성된 폴리이미드 필름을 건조시킨 후, 다양한 특성 측정을 수행하였다. 폴리이미드 필름은 2.1의  $b^*$  및 35 nm의 광학 위상지연을 나타내었다.
- [0548] 추가 합성 실시예 및 비교예
- [0549] 실시예 B - NMP 중의 ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10의 폴리아미드산 코폴리머의 제조
- [0550] 특정 이무수물과 디아민, 및 이들의 각각의 상대량이 이 목표 조성에 적합한 것을 제외하고, 상기 실시예 A에서 수행한 것과 유사한 방식으로 폴리아미드산 ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10을 함유하는 이 용액을 NMP 중에서 제조하였다. 제조된 용액을 2 리터의 HDPE 병에 붓고, 마개로 빈틈없이 막고, 나중에 사용하기 위해 냉장 보관하였다.
- [0551] 실시예 2 - 폴리아미드산 용액의 대기 분위기 조건하에서의 스핀 코팅 및 이미드화에 의한 ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10 폴리이미드 코팅.
- [0552] 실시예 1에서 전술한 것과 유사한 방식으로, 실시예 B에서 제조된 폴리아미드산 코폴리머를 함유하는 용액을 여과하고, 6" 실리콘 웨이퍼에 코팅하고, 소프트 베이킹하고, 이미드화하였다. 이미드화 온도 프로파일의 최고 경화 온도는 260℃였고, 공정을 대기 분위기 조건하에서 수행하였다. 이어서, 가열을 중단하고 온도가 서서히 상온까지 떨어지도록 하였다(외부 냉각 없음). 이후, 노에서 웨이퍼를 꺼내고, 웨이퍼 가장자리 주위의 코팅을 칼로 긁은 후 웨이퍼를 적어도 수 시간 동안 물에 침지시켜 웨이퍼에서 코팅이 분리되도록 함으로써 웨이퍼에서 코팅을 제거하였다. 생성된 폴리이미드 필름을 건조시킨 후, 다양한 특성 측정을 수행하였다. 예를 들어, Hunter Lab 분광광도계를 사용해 350 nm~780 nm의 파장 범위에 걸쳐 투과율 %(%T)와 함께  $b^*$  및 황변도를 측정하였다. 광학 복굴절률은 543 nm 레이저를 사용하는 Metricon 기기로 측정된다. 광학 위상지연은 550 nm에서 Axoscan 기기로 측정된다. 본원에 보고된 특정 파라미터에 적합한 열중량 분석 및 열역학적 분석의 조합을 사용해 필름의 열측정을 수행하였다. 기계적 특성은 Instron의 장비를 사용해 측정되었다. 이 필름에 대한 특성 측정값을 표 1에 나타내었다.
- [0553] 실시예 3 - 폴리아미드산 용액의 불활성 분위기에서의 스핀 코팅 및 이미드화에 의한 ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10 폴리이미드 코팅.
- [0554] 실시예 1에서 전술한 것과 유사한 방식으로, 실시예 B에서 제조된 폴리아미드산 코폴리머를 함유하는 용액을 여과하고, 6" 실리콘 웨이퍼에 코팅하고, 소프트 베이킹하고, 이미드화하였다. 이미드화 온도 프로파일의 최고 경화 온도는 260℃였고, 공정을 질소 가스 분위기에서 수행하였다. 이어서, 가열을 중단하고 온도가 서서히 상온까지 떨어지도록 하였다(외부 냉각 없음). 이후, 노에서 웨이퍼를 꺼내고, 웨이퍼 가장자리 주위의 코팅을 칼로 긁은 후 웨이퍼를 적어도 수 시간 동안 물에 침지시켜 웨이퍼에서 코팅이 분리되도록 함으로써 웨이퍼에서 코팅

을 제거하였다. 생성된 폴리이미드 필름을 건조시킨 후, 다양한 특성 측정을 수행하였다. 예를 들어, Hunter Lab 분광광도계를 사용해 350 nm~780 nm의 파장 범위에 걸쳐 투과율 %(T)와 함께 b\* 및 황변도를 측정하였다. 광학 복굴절률은 543 nm 레이저를 사용하는 Metricon 기기로 측정된다. 광학 위상지연은 550 nm에서 Axoscan 기기로 측정된다. 본원에 보고된 특정 파라미터에 적합한 열중량 분석 및 열역학적 분석의 조합을 사용해 필름의 열측정을 수행하였다. 기계적 특성은 Instron의 장비를 사용해 측정되었다. 이 필름에 대한 특성 측정값을 표 1에 나타내었다.

[표 1]

공기 및 질소에서 이미드화된 ODPa/Bis-P/TFMB 100//90/10 필름의 특성.

		실시예 2	실시예 3
	조성 (mol%)	ODPA/Bis-P/TFMB 100//90/10	ODPA/Bis-P/TFMB 100//90/10
필름 특성	경화 온도(°C) /분위기	260/공기	260/N <sub>2</sub>
	필름 두께 (μm)	10.5	13.2
	T <sub>g</sub> (°C)	259	261
열적 특성	CTE (ppm/°C)	66.14	66.90
	1.0% TGA 중량 손실(°C)	459.4	469.9
	인장 탄성률 (GPa)	3.05	3.18
기계적 특성	인장 강도 (MPa)	98.89	102.69
	파단신율(%)	61.53	64.52
	YI	3.77	4.39
광학적 특성	b*	2.51	2.64
	550 nm에서의 R <sub>TH</sub> (nm)	18	19.70

참고로, 열적, 기계적, 및 광학적 특성은 모두 공기 및 질소에서 이미드화된 필름에 대해 상당히 비슷하다. 의미있게도, 대기 분위기하에서 제조된 필름의 색 특성은 본원에 개시된 많은 용도에 대해 N<sub>2</sub> 경우의 색 특성보다 우수할 수 있다. 두 필름 모두 550 nm에서의 R<sub>TH</sub>가 20 nm 미만이다.

실시예 C, D, E, F, G, H, 및 비교예 A - 하기 조성을 사용한 NMP 중의 폴리이미드산 코폴리머의 제조:

실시예 C: ODPa//3,3'DDS 100//100

실시예 D: ODPa//Bis-P 100//100

실시예 E: ODPa//Bis-P/MPD 100//90/10

실시예 F: ODPa/6FDA//Bis-P 90/10//100

실시예 G: ODPa/6FDA//Bis-P/TFMB 90/10//90/10

실시예 H: ODPa/a-BPDA//Bis-P/TFMB 60/40//90/10

비교예 A: BPDA//Bis-P 100//100

특정 이무수물과 디아민, 및 이들의 각각의 상대량이 이들 목표 조성에 적합한 것을 제외하고, 상기 실시예 A 및 B에 대해 개시된 것과 유사한 단계를 사용하여 상기 조성의 폴리이미드산을 함유하는 용액을 NMP 중에서 제조하였다. 제조된 용액을 2 리터의 HDPE 병에 붓고, 마개로 빈틈없이 막고, 나중에 사용하기 위해 냉장 보관하

였다.

[0567] 실시예 4, 5, 6, 7, 8, 9, 및 비교예 1 - 하기 조성을 갖는 폴리아미드산 용액의 스핀 코팅 및 이미드화:

[0568] 실시예 4: ODPA//3,3'DDS 100//100

[0569] 실시예 5: ODPA//Bis-P 100//100

[0570] 실시예 6: ODPA//BIS-P/MPD 100//90/10

[0571] 실시예 7: ODPA/6FDA//Bis-P 90/10//100

[0572] 실시예 8: ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB 90/10//90/10

[0573] 실시예 9: ODPA/a-BPDA//Bis-P/TFMB 60/40//90/10

[0574] 비교예 1: BPDA//Bis-P 100//100

[0575] 실시예 1 내지 3에서 전술한 것과 유사한 방식으로, 실시예 C 내지 H 및 비교예 A에서 제조된 폴리아미드산 코폴리머를 함유하는 용액을 여과하고, 6" 실리콘 웨이퍼에 코팅하고, 소프트 베이킹하고, 이미드화하였다. 이미드화 온도 프로파일의 최고 경화 온도는 모든 경우 260℃였고, 대기 분위기 조건하에서 또는 질소 가스 분위기에서 공정을 수행하였다(표 2a 및 표 2b 참조). 이어서, 가열을 중단하고 온도가 서서히 상온까지 떨어지도록 하였다(외부 냉각 없음). 이후, 노에서 웨이퍼를 꺼내고, 웨이퍼 가장자리 주위의 코팅을 칼로 긁은 후 웨이퍼를 적어도 수 시간 동안 물에 침지시켜 웨이퍼에서 코팅이 분리되도록 함으로써 웨이퍼에서 코팅을 제거하였다. 생성된 폴리아미드 필름을 건조시킨 후, 다양한 특성 측정을 수행하였다. 예를 들어, Hunter Lab 분광광도계를 사용해 350 nm~780 nm의 파장 범위에 걸쳐 투과율 %T와 함께 b\* 및 황변도를 측정하였다. 광학 복굴절률은 543 nm 레이저를 사용하는 Metricon 기기로 측정된다. 광학 위상지연은 550 nm에서 Axoscan 기기로 측정된다. 본원에 보고된 특정 파라미터에 적합한 열중량 분석 및 열역학적 분석의 조합을 사용해 필름의 열측정을 수행하였다. 기계적 특성은 Instron의 장비를 사용해 측정되었다. 이들 필름에 대한 특성 측정값을 표 2a 및 2b에 나타내었다.



[0576] [표 2a]

폴리이미드 필름의 특성

필름 특성 열적 특성 기계적 특성 광학적 특성		실시예 4	실시예 5	비교예 1
	조성 (mol%)	ODPA//3,3' DDS 100//100	ODPA//Bis-P 100//100	BPDA//Bis-P 100//100
	경화 온도(°C) /분위기	260/공기	260/공기	260/N <sub>2</sub>
	필름 두께 (μm)	9.87	10.31	10.20
	T <sub>g</sub> (°C)	251	259	278
	CTE (ppm/°C)	43	63.14	56.13
	1.0% TGA 중량 손실(°C)	453	471.58	470.65
	인장 탄성률 (GPa)	4.29		
	인장 강도 (MPa)	145.71		
	파단신율(%)	5.18		
	YI		11.99	17.77
	b*	7.28	6.83	11.01
	550 nm에서의 R <sub>TH</sub> (nm)	20.19	14.14	36.25

[0577]

[0578] [표 2b]

폴리이미드 필름의 특성

필름 특성 열적 특성 기계적 특성 광학적 특성		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
	조성 (mol%)	ODPA/Bis-PMPD 100/90/10	ODPA/6FDA/Bis-P 90/10//100	ODPA/6FDA/Bis-P/TFMB 90/10/90/10	ODPA-a-BPDA/Bis-P/TFMB 60/40/90/10
	경화 온도(°C) /분위기	260/공기	260/공기	260/공기	260/공기
	필름 두께 (μm)	9.5	9.84	10.18	10.40
	T <sub>g</sub> (°C)	265	261	261	269
	CTE (ppm/°C)	57.9	61.27	61.12	60.40
	1.0% TGA 중량 손실(°C)	468.1	476.5	480.37	473.69
	인장 탄성률 (GPa)		3.03	3.01	2.86
	인장 강도 (MPa)		112.12	101.95	103.12
	파단신율(%)		9.37	13.28	5.57
	YI	5.37	4.46	5.49	5.91
	b*	3.54	2.65	3.19	3.45
	550 nm에서의 R <sub>TH</sub> (nm)	15	13.7	19.5	15.8

[0579]

- [0580] 본원에 개시된 조성의 필름은 550 nm에서의  $R_{TH}$ 가 낮으면서 250℃보다 높은  $T_g$ 를 갖는 것으로 확인된다. 비교예 1의 이무수물 성분은 비교적 강성이고, 관련 폴리아미드산은 550 nm에서 훨씬 더 높은  $R_{TH}$ 를 나타낸다.
- [0581] 실시예 I 내지 R - 하기 조성을 사용한 NMP 중의 폴리아미드산 코폴리머의 제조:
- [0582] 실시예 I: ODPA//3,3'DDS/TFMB 100//80/20
- [0583] 실시예 J: ODPA//Bis-M/TFMB 100//50/50
- [0584] 실시예 K: ODPA///TFMB/Bis-P/APB-133 100//50/45/5
- [0585] 실시예 L: ODPA//Bis-P/TFMB/APB-133 100//60/30/10
- [0586] 실시예 M: ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//60/30/10
- [0587] 실시예 N: ODPA/M1225//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//50/40/10
- [0588] 실시예 O: ODPA/M1225//Bis-P/TFMP 50/50//90/10
- [0589] 실시예 P: ODPA//TFMB/APB-133 100//90/10
- [0590] 실시예 Q: ODPA//TFMB 100//100
- [0591] 실시예 R: ODPA//TFMB/Bis-P 100//80/20
- [0592] 특정 이무수물과 디아민, 및 이들의 각각의 상대량이 이들 목표 조성에 적합한 것을 제외하고, 상기 실시예 A 및 B에 대해 개시된 것과 유사한 단계를 사용하여 상기 조성의 폴리아미드산을 함유하는 용액을 NMP 중에서 제조하였다. 제조된 용액을 2 리터의 HDPE 병에 붓고, 마개로 빈틈없이 막고, 나중에 사용하기 위해 냉장 보관하였다.
- [0593] 실시예 10 내지 19 - 하기 조성을 갖는 폴리아미드산 용액의 스핀 코팅 및 이미드화:
- [0594] 실시예 10: ODPA//3,3'DDS/TFMB 100//80/20
- [0595] 실시예 11: ODPA//Bis-M/TFMB 100//50/50
- [0596] 실시예 12: ODPA///TFMB/Bis-P/APB-133 100//50/45/5
- [0597] 실시예 13: ODPA//Bis-P/TFMB/APB-133 100//60/30/10
- [0598] 실시예 14: ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//60/30/10
- [0599] 실시예 15: ODPA/M1225//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//50/40/10
- [0600] 실시예 16: ODPA/M1225//Bis-P/TFMP 50/50//90/10
- [0601] 실시예 17: ODPA//TFMB/APB-133 100//90/10
- [0602] 실시예 18: ODPA//TFMB 100//100
- [0603] 실시예 19: ODPA//TFMB/Bis-P 100//80/20
- [0604] 실시예 1 내지 3 및 4 내지 9에서 전술한 것과 유사한 방식으로, 실시예 I 내지 R에서 제조된 폴리아미드산 코폴리머를 함유하는 용액을 여과하고, 6" 실리콘 웨이퍼에 코팅하고, 소프트 베이킹하고, 이미드화하였다. 이미드화 온도 프로파일의 경화 온도는 모든 경우 260℃를 초과하지 않았고, 대기 분위기 조건하에서 또는 질소 가스 분위기에서 공정을 수행하였다(표 3a, 표 3b, 및 표 3c 참조). 이어서, 가열을 중단하고 온도가 서서히 상온까지 떨어지도록 하였다(외부 냉각 없음). 이후, 노에서 웨이퍼를 꺼내고, 웨이퍼 가장자리 주위의 코팅을 칼로 긁은 후 웨이퍼를 적어도 수 시간 동안 물에 침지시켜 웨이퍼에서 코팅이 분리되도록 함으로써 웨이퍼에서 코팅을 제거하였다. 생성된 폴리아미드 필름을 건조시킨 후, 다양한 특성 측정을 수행하였다. 예를 들어, Hunter Lab 분광광도계를 사용해 350 nm~780 nm의 파장 범위에 걸쳐 투과율  $\%T$ 와 함께  $b^*$  및 황변도를 측정하였다. 광학 복굴절률은 543 nm 레이저를 사용하는 Metricon 기기로 측정된다. 광학 위상지연은 550 nm에서 Axoscan 기기로 측정된다. 본원에 보고된 특정 파라미터에 적합한 열중량 분석 및 열역학적 분석의 조합을 사용해 필름의 열측정을 수행하였다. 기계적 특성은 Instron의 장비를 사용해 측정되었다. 이들 필름에 대한 특성 측정값을 표 3a, 3b, 및 3c에 나타내었다.

[0605]

[표 3a]

폴리이미드 필름의 특성

필름 특성 열적 특성 기계적 특성 광학적 특성		실시예 10	실시예 11	실시예 12
	조성 (mol%)	ODPA/3,3'DDS/TFMB 100//80/20	ODPA/Bis-M/TFMB 100//50/50	ODPA/TFMB/Bis-P/APB-133 100//50/45/5
	경화 온도(°C) /분위기	260/공기	260/공기	260/공기
	필름 두께 (μm)	9.8	10.65	10.21
	T <sub>g</sub> (°C)	252	237	261
	CTE(ppm/°C)	48		61.21
	1.0% TGA 중량 손실(°C)	461	474.46	473.12
	인장 탄성률 (GPa)	4.48	3.38	3.05
	인장 강도 (MPa)	152.48	97.65	110.29
	파단신율(%)	7.01	9.91	8.36
	YI		4.59	5.16
	b*	6.1	2.65	2.98
	550 nm에서의 R <sub>TH</sub> (nm)	30.79	31.60	38.1

[0606]

[0607]

[표 3b]

폴리이미드 필름의 특성

필름 특성 열적 특성 기계적 특성 광학적 특성		실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
	조성 (mol%)	ODPA/Bis-P/TFMB/APB-133 100//60/30/10	ODPA/6FDA/Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//60/30/10	ODPAM1225/Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//50/40/10	ODPAM1225/Bis-P/TRMP 50/50//90/10
	경화 온도(°C) /분위기	260/공기	260/공기	260/공기	260/공기
	필름 두께 (μm)	9.98	9.80	9.92	10.09
	T <sub>g</sub> (°C)	252	254	261	250
	CTE(ppm/°C)	67.43	62.70	61.97	70.61
	1.0% TGA 중량 손실(°C)	479.75	480.49	439.38	396.2
	인장 탄성률 (GPa)				3.07
	인장 강도 (MPa)				102.31
	파단신율(%)				12.6
	YI	4.80	4.70	5.10	6.99
	b*	2.74	2.70	2.99	4.30
	550 nm에서의 R <sub>TH</sub> (nm)	25.1	23.50	28.6	24.5

[0608]



[0609] [표 3c]

폴리이미드 필름의 특성

필름 특성		실시예 17	실시예 18	실시예 19
	조성 (mol%)	ODPA/TFMB/APB-133 100//90/10	ODPA/TFMB 100//100	DPA/TFMB/Bis-P 100//80/20
	경화 온도(°C) /분위기	260/공기	260/N <sub>2</sub>	260/공기
물성 특성	필름 두께 (μm)	10.39	9.13	10.54
	T <sub>g</sub> (°C)	270	269	273
	CTE(ppm/°C)	59.77	58.40	57.78
기계적 특성	1.0% TGA 중량 손실(°C)	490.25	471.12	481.82
	인장 탄성률 (GPa)	3.84		3.48
	인장 강도 (MPa)	156.33		128.57
광학적 특성	파단신율(%)	35.32		36.29
	YI	3.04	9.76	4.50
	b*	1.73	5.43	2.61
	550 nm에서의 R <sub>TH</sub> (nm)	76.9	57.08	84.8

[0610]

[0611]

참고로, 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술한 모든 행위가 요구되는 것은 아니며, 특정 행위의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것 이외에 하나 이상의 추가 행위가 수행될 수 있다. 또한, 나열된 행위의 순서가 반드시 행위의 수행 순서는 아니다.

[0612]

전술한 명세서에서, 특정 구현예를 참조하여 개념을 설명하였다. 그러나, 당업자는 하기 청구범위에 기재된 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 본 명세서 및 도면은 제한적 의미라기보다는 예시적인 것으로 간주되어야 하고, 이러한 모든 변형은 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0613]

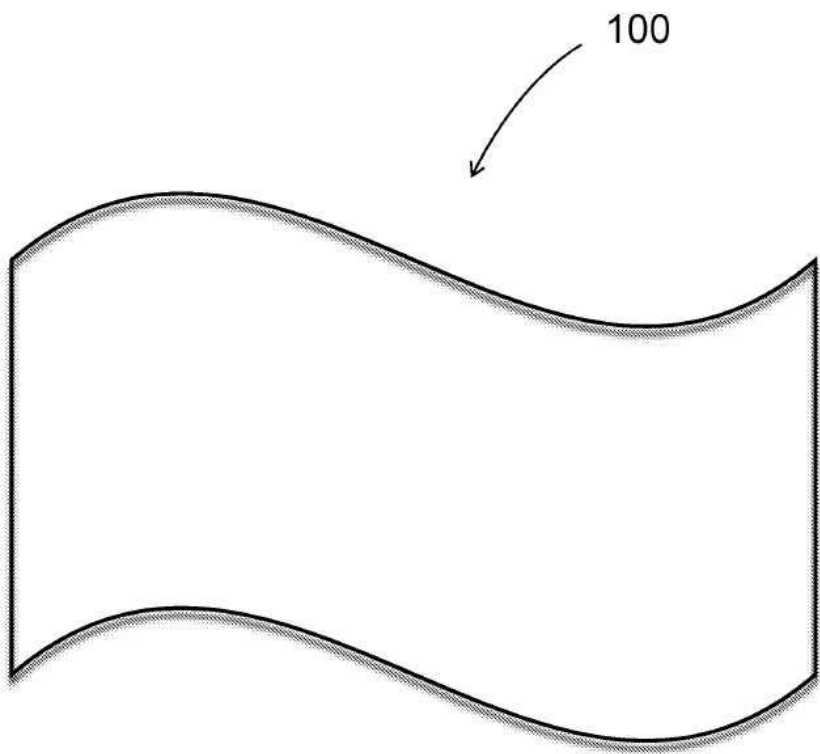
이점, 다른 장점, 및 문제 해결책을 특정 구현예와 관련하여 상술하였다. 그러나, 이점, 장점, 문제 해결책, 그리고 임의의 이점, 장점, 또는 해결책을 발생시키거나 보다 명확하게 할 수 있는 임의의 특징(들)을, 임의의 또는 모든 청구범위의 중요하거나 필수적이거나 본질적인 특징인 것으로 해석해서는 안 된다.

[0614]

명확성을 위해 개별적인 구현예의 맥락에서 본원에 설명된 특정 특징들이 단일 구현예에서 조합으로 제공될 수도 있음을 이해해야 한다. 반대로, 간결성을 위해 단일 구현예의 맥락에서 설명된 다양한 특징이 개별적으로 또는 임의의 하위 조합으로 제공될 수도 있다. 본원에 명시된 다양한 범위의 수치 사용은 명시된 범위 내의 최소값과 최대값 모두의 앞에 "약"이라는 단어가 붙은 것처럼 근사치로서 표시된다. 이러한 방식으로, 명시된 범위의 약간의 상하 편차가 사용되어 범위 내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성할 수 있다. 또한, 이들 범위의 개시는, 하나의 값의 일부 성분이 다른 값의 성분과 혼합될 때 나타날 수 있는 분수 값을 포함하는, 최소 평균값과 최대 평균값 사이의 모든 값을 포함하는 연속 범위로서 의도된다. 또한, 더 넓은 범위 및 더 좁은 범위가 개시되는 경우, 한 범위의 최소값을 다른 범위의 최대값에 맞추는 것과 그 반대의 경우는 본 발명의 사상 내에 있다.

도면

도면1



도면2

