

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-531663

(P2020-531663A)

(43) 公表日 令和2年11月5日(2020.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10	4 F 0 7 1
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C F G	4 J 0 4 3

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

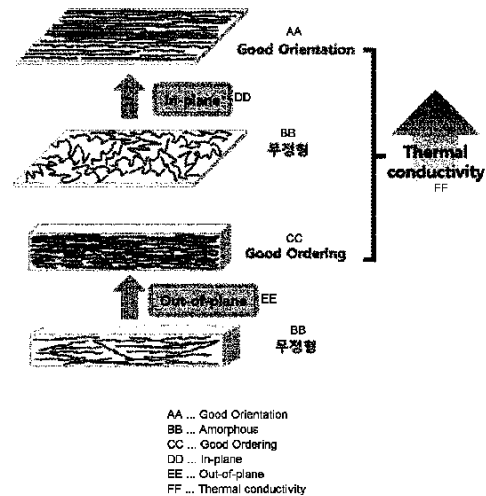
(21) 出願番号 特願2020-511988 (P2020-511988) (86) (22) 出願日 平成31年1月16日 (2019.1.16) (85) 翻訳文提出日 令和2年2月28日 (2020.2.28) (86) 国際出願番号 PCT/KR2019/000639 (87) 国際公開番号 W02019/221364 (87) 国際公開日 令和1年11月21日 (2019.11.21) (31) 優先権主張番号 10-2018-0054983 (32) 優先日 平成30年5月14日 (2018.5.14) (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR) (31) 優先権主張番号 10-2018-0164186 (32) 優先日 平成30年12月18日 (2018.12.18) (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)	(71) 出願人 500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ボーグ, ヨイーデロ 128 (74) 代理人 110000877 龍華国際特許業務法人 (72) 発明者 パク、ジンヨン 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ボーグ, ヨイーデロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内 (72) 発明者 キム、キュンファン 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ボーグ, ヨイーデロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放熱特性に優れたフレキシブルディスプレイ素子基板用ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

本発明は、ジアミンである p-PDA を酸二無水物である s-BPDA に比べて、過量の比率で添加し、無水フタル酸 (PA) を含む末端封止剤が添加された重合要素で重合されたポリイミドを提供することにより、350℃以上の温度でも耐熱性低下なしに正数の CTE を有するフレキシブルディスプレイ素子用基板を提供することができる。また、このような製造方法を通じて単純にジアミン過量の組成で製造されるポリイミドフィルムよりも高い透過度を有するポリイミドフィルムを製造することにより、ポリイミド基板上に素子を製作時に、ライメントキーを通じる TFT デバイスをより容易に製作することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) と 4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) 及び 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) とを重合成分として含み、

フタル酸無水物で末端封止されているポリイミドで製造され、

結晶化度が 0.5 以上であるポリイミドフィルム。

【請求項2】

前記ポリイミドフィルムの熱拡散度が、 $0.07 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である請求項1に記載のポリイミドフィルム。

【請求項3】

前記ポリイミドフィルムの熱伝導度が、 $0.2 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以上である請求項1または2に記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】

4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) との mol 比は、 $90:10 \sim 95:5$ である請求項1から3のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項5】

4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) との mol 比の合計と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) の mol 比は、 $100:98.9 \sim 100:98.75$ である請求項1から4のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項6】

前記フタル酸無水物が、4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) との合計 1 mol に対して $0.02 \sim 0.025 \text{ mol}$ 比で反応する請求項1から5のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項7】

重合溶媒に 4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) 及び 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) とを含む重合成分及び末端封止剤として無水フタル酸 (PA) を添加してポリイミド前駆体を製造する段階と、

前記ポリイミド前駆体及び有機溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造する段階と、

前記ポリイミド前駆体溶液を基板上に塗布する段階と、

前記塗布されたポリイミド前駆体溶液を乾燥及び加熱する段階と、

を含むポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項8】

4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) との mol 比は、 $90:10 \sim 95:5$ である請求項7に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項9】

4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) との mol 比の合計と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) の mol 比は、 $100:98.9 \sim 100:98.75$ である請求項7または8に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項10】

前記無水フタル酸が、4, 4'-パラフェニレンジアミン (pPDA) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) との合計 1 mol に対して $0.02 \sim 0.025 \text{ mol}$ 比で反応する請求項7から9のいずれか一項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

前記ポリイミド前駆体溶液の乾燥及び加熱を通じる硬化工程において、
最終硬化温度が 450℃以上である請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 から請求項 6 のうち何れか一項に記載のポリイミドフィルムを基板として含むフレキシブルディスプレイ素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本願は、2018年5月14日付の大韓民国特許出願10-2018-0054983号及び2018年12月18日付の大韓民国特許出願10-2018-0164186に基づいた優先権の利益を主張し、当該大韓民国特許出願の文献に開示されたあらゆる内容は、本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、放熱特性が改善されたフレキシブルディスプレイ素子基板用ポリイミドフィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリイミド (polyimide、PI) は、比較的結晶化度が低いか、ほぼ非晶質構造を有する高分子であって、合成が容易であり、薄膜フィルムを作ることができ、硬化のための架橋基が不要であるという長所だけではなく、透明性、剛直な鎖構造によって優れた耐熱性と耐化学性、優れた機械的物性、電気的特性及び寸法安定性を有している高分子材料であって、現在、自動車、航空宇宙分野、柔軟性回路基板、LCD用液晶配向膜、接着及びコーティング剤などの電気、電子材料として広く使われている。

20

【0004】

特に、ポリイミドは、高い熱安定性、機械的物性、耐化学性、そして、電気的特性を有している高性能高分子材料であって、フレキシブルディスプレイ用基素材として関心が増大しつつあるが、ディスプレイ用途に使用するためには、透明ではなければならない、ディスプレイ製造のための熱処理工程で基板の残留応力による不良率を低めるために、350℃以上の温度で熱膨張係数が負数であってはならない問題がある。したがって、現在、ポリイミドの基本的な特性を保持しながら、光学的特性と熱履歴変化とを最小化するための研究が多く進められている。このようなフレキシブルディスプレイを具現するに当たって、耐熱性に優れたポリイミドであるBPDA (3, 3', 4, 4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride) - PDA (phenylene diamine) 成分のポリイミドが主に用いられる。

30

【0005】

フレキシブルディスプレイは、自由なフォームファクタ (form factor)、軽くて薄い特性及び割れない特性のために、市場の需要が高まりつつある。フレキシブルディスプレイ素子、例えば、TFT素子は、硬化されたポリイミド基板上にバッファ層 (buffer layer)、活性層 (active layer)、ゲート絶縁膜 (gate insulator) など多層の無機膜を成膜して製作される。

40

【0006】

ところが、最近、OLED方式のフレキシブルディスプレイ具現に使われるポリイミド基板は、ガラス基板に比べて、残像に脆弱であるという 이슈がある。残像の原因は、電流駆動方式のOLEDディスプレイでスレショルド電圧 (V_{th}) のシフト (shift) による電流変動であると推定される。本発明者らは、残像問題を解決するために研究中に V_{th} のシフトがTFT駆動時に発生する熱によってさらに深まるということが分かった。

【0007】

50

ポリイミド基板のようなプラスチック基板は、ガラス基板に比べて、低い熱拡散度及び熱伝導度の特性があるので、LTPS用TFTE駆動において、発生する熱をガラス基板よりも容易に放熱することができない。したがって、OLEDを長時間使用する場合、TFTE素子の長時間駆動による電磁場による基板材料の電氣的ストレス(electrical stress)が増加し、このような電氣的ストレスは、TFTE素子の温度を増加させる。結局、温度が増加したTFTE素子では、一定ゲート電圧(gate voltage)で電流変動が発生して、残像(image sticking)特性の低下が発生する。

【0008】

したがって、プラスチック基板材料の放熱特性を改善させることにより、TFTE素子から発生する熱発散(dissipation)を向上させ、素子で発生する熱による V_{th} シフトの変化を最小化させることができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前記問題を解決するために、放熱特性、すなわち、熱伝導度及び熱拡散度が向上して、 V_{th} のシフトを緩和させることができるポリイミドフィルムを提供することである。

【0010】

また、本発明は、前記ポリイミドフィルムを製造する方法を提供することである。

【0011】

また、本発明は、前記ポリイミドフィルムを基板として含むフレキシブルディスプレイ素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、前述した課題を解決するために、3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)と4, 4'-パラフェニレンジアミン(pPDA)及び2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)とを重合成分として含み、フタル酸無水物で末端封止されているポリイミドで製造され、結晶化度が0.5以上であるポリイミドフィルムを提供する。

【0013】

一実施例によれば、前記フィルムの熱拡散度が、 $0.07 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり得る。

【0014】

一実施例によれば、前記フィルムの熱伝導度が、 $0.15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり得る。

【0015】

一実施例によれば、4, 4'-パラフェニレンジアミン(pPDA)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)とのmol比は、90:10~95:5であり得る。

【0016】

一実施例によれば、4, 4'-パラフェニレンジアミン(pPDA)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)とのmol比の合計と3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)のmol比は、100:98.9~100:98.75であり得る。

【0017】

一実施例によれば、前記フタル酸無水物が、4, 4'-パラフェニレンジアミン(pPDA)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)との合計1molに対して0.02~0.025mol比で反応するものである。

【0018】

本発明は、また、重合溶媒に4, 4'-パラフェニレンジアミン(pPDA)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)とを含む重合成分及び末端封止剤として無水フタ

10

20

30

40

50

ル酸（PA）を添加してポリイミド前駆体を製造する段階；前記ポリイミド前駆体及び有機溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造する段階；前記ポリイミド前駆体溶液を基板上に塗布する段階；及び前記塗布されたポリイミド前駆体溶液を乾燥及び加熱する段階；を含むポリイミドフィルムの製造方法を提供する。

【0019】

一実施例によれば、前記ポリイミド前駆体溶液の乾燥及び加熱を通じる硬化工程において、最終硬化温度が450℃以上であり得る。

【0020】

本発明のさらに他の課題を解決するために、前記ポリイミドフィルムを含むフレキシブルディスプレイ素子を提供する。

【発明の効果】

【0021】

本発明は、ジアミンとしてp-PDAとTFMBとを、酸二無水物としてs-BPDAを使用しながら、フタル酸無水物（PA）で末端を封止して製造され、結晶化度が0.5以上であるポリイミドを提供することにより、放熱特性が向上したフレキシブルディスプレイ素子用基板を提供することができる。また、本発明によるフィルムは、単純にジアミン過量の組成で製造されるポリイミドフィルムよりも高い結晶化度を有するポリイミドフィルムを製造することにより、素子で発生する熱による V_{th} シフトの変化を最小化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】フィルムの結晶性と放熱特性との関係を概略的に図示したものである。

【図2】実施例及び比較例によるフィルムの結晶性を比較したグラフである。

【図3】実施例及び比較例によるフィルムの熱伝導度を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明は、多様な変換を加え、さまざまな実施例を有することができるので、特定実施例を図面に例示し、詳細な説明で詳細に説明する。しかし、これは、本発明を特定の実施形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想及び技術範囲に含まれる、あらゆる変換、均等物または代替物を含むものと理解しなければならない。本発明を説明するに当たって、関連した公知技術についての具体的な説明が、本発明の要旨を不明にする恐れがあると判断される場合、その詳細な説明を省略する。

【0024】

3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物（s-BPDA）と4, 4'-パラフェニレンジアミン（p-PDA）及び2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）とを重合成分として含み、フタル酸無水物で末端封止されているポリイミドで製造され、結晶化度が0.5以上であることを特徴とするフレキシブルディスプレイ素子基板用ポリイミドフィルムを提供する。

【0025】

一般的に、ポリイミドを製造する過程において、ジアミンを過量で反応させて、ポリイミド前駆体溶液の粘度及び分子量の安定性を重点としてポリイミドフィルムの物性を改善しようとする努力をしたが、単純にジアミンが過量である組成では、ポリイミドフィルムの熱膨張係数が高温で負数を示すなどの熱安定性の問題が発生する。

【0026】

本発明者らは、プラスチックOLED基板材料として使われるポリイミド高分子鎖のオリエンテーション（orientation）またはオーダーリング（ordering）を向上させるために研究した結果、BPDA-PDA-TFMB共重合体を主成分とするポリイミドが、インプレーン（in-plane）方向の高分子鎖のオリエンテーションを向上させ、また、末端封止剤（endcapper）であるフタル酸無水物を使用すれば、アウトオブプレーン（out of plane）で高分子鎖のオーダーリングを向上

10

20

30

40

50

させうるということを見つけた（図1参照）。このような結晶性の向上は、結局、基板材料として使用するポリイミドの熱拡散度及び熱伝導度を上昇させる原因となる。

【0027】

これにより、本発明は、放熱特性を向上させながらも、より改善された機械的特性を有するポリイミドを提供するために、BPDA-pPDA-TFMBの主鎖をフタル酸無水物（PA、phthalic anhydride）で末端封止（endcapping）させることにより、結晶性を0.5以上に向上させた。

【0028】

ここで、'結晶性（ X_{cr} ）'は、'結晶化度'とも言い、GI-XRDを用いて、下記数式1で求めうる。

〔数式1〕

【数1】

$$X_{cr} = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

10

20

【0029】

前記式において、 I_c は、結晶性ピークの下面積であり、 I_a は、非結晶性ピークの下面積である。

【0030】

例えば、図2のようなXRDグラフで結晶性と非結晶性ピークとを求めるために、TOPAS version 4.2 programを使用した。TOPAS programを用いて $8^\circ < 2\theta < 35^\circ$ の範囲で結晶性ピーク（ 2θ 18.4°、21.3°、25.5°、28.1°）を取って、それぞれの面積を求めて、これより結晶化度を計算することができる。

30

【0031】

また、本発明によるフィルムは、熱拡散度が $0.07 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、または $0.08 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上または $0.09 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であり得る。熱拡散度は、常温でLFA 467 Hyperflashを使用して測定し、熱拡散度が高いほど放熱特性に優れていると言える。

【0032】

また、本発明によるフィルムは、熱伝導度が $0.2 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以上であり得る。熱伝導度は、下記数式2で求め、熱伝導度が高いほど放熱特性に優れていると言える。

〔数式2〕

$$\text{熱伝導度}(k) = C \times \rho \times \alpha$$

40

【0033】

前記数式2において、 C 、 ρ 及び α は、ポリイミドフィルムの比熱（ $\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ ）、密度（ g/cm^3 ）及び熱拡散度（ mm^2/sec ）を示す。

【0034】

一実施例によれば、4,4'-パラフェニレンジアミン（pPDA）と2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）とのmol比は、約95:5~90:10であり、望ましくは、約95:5、さらに望ましくは、約90:10であり得る。

【0035】

また、4,4'-パラフェニレンジアミン（pPDA）と2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）とのmol比の合計と3,3',4,4'-ビフェニルカ

50

ルボン酸二無水物（s-BPDA）のmol比は、約100：98.9～100：98.75であり、望ましくは、約100：98.9、さらに望ましくは、約100：98.75であり得る。

【0036】

一実施例によれば、前記フタル酸無水物が、4,4'-パラフェニレンジアミン（pPDA）と2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）との合計1molに対して0.02～0.025、望ましくは、0.022～0.025mol比で反応するものである。

【0037】

前述したmol比の範囲でポリイミドの結晶性と放熱特性とが極大化される。

10

【0038】

本発明は、また、重合溶媒に4,4'-パラフェニレンジアミン（pPDA）と2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）及び3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物（s-BPDA）とを含む重合成分及び末端封止剤として無水フタル酸（PA）を添加してポリイミド前駆体を製造する段階；前記ポリイミド前駆体及び有機溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造する段階；前記ポリイミド前駆体溶液を基板上に塗布する段階；及び前記塗布されたポリイミド前駆体溶液を乾燥及び加熱する段階；を含むポリイミドフィルムの製造方法を提供する。

【0039】

一実施例によれば、前記ポリイミド前駆体溶液の乾燥及び加熱を通じる硬化工程において、最終硬化温度が450℃以上であり得る。

20

【0040】

本発明のさらに他の課題を解決するために、前記ポリイミドフィルムを含むフレキシブルディスプレイ素子を提供する。

【0041】

一実施例によれば、前記3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物（s-BPDA）と、4,4'-パラフェニレンジアミン（pPDA）及び2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）と、を0.98：1～0.99：1、望ましくは、0.9875：1～0.9890：1のmol比で重合させることができる。

【0042】

また、フタル酸無水物を追加して反応させることにより、耐熱性及び透過度を共に向上させ、前記無水フタル酸は、pPDA 1molに対して0.02～0.025mol比、望ましくは、0.022～0.025mol比で添加されて重合させることができる。

30

【0043】

前記末端封止剤を使用して、前記ジアミンとテトラカボン酸二無水物とから得られるポリイミドの末端を封止する方法としては、テトラカボン酸二無水物とジアミンとを反応させた後に、前記末端封止剤を添加して反応を続ける方法、ジアミンに末端封止剤を加えて反応させた後、テトラカボン酸二無水物を添加して、反応をさらに続ける方法、テトラカボン酸二無水物、ジアミン及び前記末端封止剤を同時に添加して反応させて製造する方法などがある。前記反応によって末端が封止されたポリイミド前駆体を重合することができる。

40

【0044】

前記ポリイミド前駆体重合反応は、溶液重合など通常のポリイミド前駆体重合方法によって実施される。

【0045】

前記反応は、無水条件で実施され、前記重合反応時に、温度は、-75～50℃、望ましくは、0～40℃で実施される。ジアミンが有機溶媒に溶解された状態で酸二無水物を投入する方式で実施され、そのうち、ジアミン及び酸二無水物は重合溶媒でほぼ10～30重量%の含量で含まれ、重合時間及び反応温度によって分子量が調節される。

【0046】

50

また、前記重合反応に使われる有機溶媒としては、具体的に、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類（セロソルブ）；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、カルビトール、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジエチルホルムアミド（DEF）、N, N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン（NMP）、N-エチルピロリドン（NEP）、N-ビニルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチルウレア、N-メチルカプロラクタム、テトラヒドロフラン、m-ジオキサン、p-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、1, 2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタン、ビス〔2-（2-メトキシエトキシ）〕エーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが使われる。

【0047】

望ましくは、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒を単独または混合物として利用できるが、これに限定されるものではない。また、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素をさらに含んで使用することができる。

【0048】

前記製造されたポリイミド前駆体を用いてポリイミドフィルムを製造する方法は、前記ポリイミド前駆体及び有機溶媒を含むポリイミド前駆体組成物を基板の一面に塗布し、イミド化及び硬化工程以後、基板から分離する段階を含む。

【0049】

具体的に、前記ポリイミド前駆体組成物は、有機溶媒中にポリイミド前駆体が溶解された溶液の形態であり、このような形態を有する場合、例えば、ポリイミド前駆体を有機溶媒中で合成した場合には、ポリイミド前駆体組成物は、重合後、得られるポリイミド前駆体溶液のそれ自体または同一溶液をさらに添加したものであっても良く、または、前記重合後、得られたポリイミド前駆体溶液を他の溶媒で希釈したものであっても良い。

【0050】

前記ポリイミド前駆体組成物は、フィルム形成工程時の塗布性などの工程性を考慮して、適切な粘度を有させる量で固形分を含むことが望ましく、前記固形分は、ポリイミド前駆体組成物総重量に対して5～20重量%に含まれうる。または、前記ポリイミド前駆体組成物が、400～50,000cPの粘度を有するように調節することが望ましい。ポリイミド前駆体組成物の粘度が400cP未満であり、ポリイミド前駆体組成物の粘度が50,000cPを超過する場合、前記ポリイミド前駆体組成物を利用したディスプレイ基板の製造時に、流動性が低下して、コーティング時に均一に塗布にならないなどの製造工程上の問題点を引き起こし得る。

【0051】

次いで、前記で製造したポリイミド前駆体組成物を基板の一面に塗布し、80～500

10

20

30

40

50

℃の温度で熱イミド化及び硬化した後、基板から分離することにより、ポリイミドフィルムが製造可能である。

【0052】

この際、前記基板としては、ガラス、金属基板またはプラスチック基板などが特に制限なしに使われ、そのうちでも、ポリイミド前駆体に対するイミド化及び硬化工程のうち、熱及び化学的安定性に優れ、別途の離型剤処理なしでも、硬化後、形成されたポリイミド系フィルムに対して損傷なしに容易に分離されるガラス基板が望ましい。

【0053】

また、前記塗布工程は、通常の塗布方法によって実施され、具体的には、スピンコーティング法、バーコーティング法、ロールコーティング法、エアナイフ法、グラビア法、リバースロール法、キスロール法、ドクターブレード法、スプレー法、浸漬法またはブラシ法などが用いられうる。そのうちでも、連続工程が可能であり、ポリイミドのイミド化率を増加させることができるキャストリング法によって実施されることがより望ましい。

【0054】

また、前記ポリイミド前駆体組成物は、最終的に製造されるポリイミドフィルムがディスプレイ基板用として適した厚さを有させる厚さの範囲で基板上に塗布されうる。

【0055】

具体的には、10～30 μmの厚さにする量で塗布されうる。前記ポリイミド前駆体組成物塗布後、硬化工程に先立って、ポリイミド前駆体組成物内に存在する溶媒を除去するための乾燥工程が選択的にさらに実施される。

【0056】

前記乾燥工程は、通常の方法によって実施され、具体的に、140℃以下、あるいは80～140℃の温度で実施される。乾燥工程の実施温度が80℃未満であれば、乾燥工程が長くなり、140℃を超過する場合、イミド化が急激に進行して、均一な厚さのポリイミドフィルムの形成が難しい。

【0057】

引き続き、前記硬化工程は、80～500℃の温度での熱処理によって進行しうる。前記硬化工程は、前記温度範囲内で多様な温度での多段階加熱処理で進行することもできる。また、前記硬化工程時に、硬化時間は特に限定されず、一例として、30～60分間実施される。

【0058】

また、前記硬化工程後に、ポリイミドフィルム内のポリイミドのイミド化率を高めて、前述した物性的特徴を有するポリイミド系フィルムを形成するために、後続の熱処理工程が選択的にさらに実施することもできる。

【0059】

前記後続の熱処理工程は、200℃以上、あるいは200～500℃で1～30分間実施されることが望ましい。また、前記後続の熱処理工程は、1回実施することもでき、または、2回以上多段階で実施することもできる。具体的には、200～220℃での第1熱処理、300～380℃での第2熱処理及び400～500℃での第3熱処理を含む3段階で実施され、望ましくは、最終硬化温度が450℃以上である条件で30分以上2時間以下、望ましくは、30分以上1時間以下硬化させて製造可能である。

【0060】

以後、基板上に形成されたポリイミドフィルムを通常の方法によって基板から剥離することにより、ポリイミドフィルムが製造可能である。

【0061】

本発明によるポリイミドは、約360℃以上のガラス転移温度を有するものである。このように優れた耐熱性を有するために、前記ポリイミドを含むフィルムは、素子製造工程中に付加される高温の熱に対しても、優れた耐熱性及び機械的特性を保持することができる。

【0062】

本発明によるポリイミドフィルムは、1%の質量減少を示す熱分解温度（Td 1%）が550℃以上であり得る。

【0063】

また、本発明によるポリイミドフィルムは、機械的物性が非常に優れ、例えば、延伸率（Elongation）は、20%以上、望ましくは、25%以上であり、引張強度は、500MPa以上、望ましくは、520MPa以上、より望ましくは、530MPa以上であり、引張モジュラス（Tensile Modulus）は、10GPa以上であり得る。

【0064】

本発明は、フタル酸無水物（PA）を含む末端封止剤で末端が封止されたポリイミドフィルムを提供することにより、高温でも正数のCTE値を示して、高温工程上でnegative CTE（収縮発生）によって発生しうる問題を解決するだけではなく、高い透過度の特性を有するポリイミドフィルム、望ましくは、70%以上の透過度を有するポリイミドフィルムを提供し、前記ポリイミド基板上に素子を製作する場合、アラインメントキー（alignment key）を通じるTFTデバイスの製作がより容易になる。

【0065】

本発明によるポリイミドは、素子用基板、ディスプレイ用カバー基板、光学フィルム（optical film）、IC（integrated circuit）パッケージ、粘着フィルム（adhesive film）、多層FPC（flexible printed circuit）、テープ、タッチパネル、光ディスク用保護フィルムのような多様な分野に使われる。

【0066】

本発明は、前記ポリイミドフィルムを含むフレキシブルディスプレイ装置を提供する。例えば、前記ディスプレイ装置は、液晶表示装置（liquid crystal display device、LCD）、有機発光ダイオード（organic light emitting diode、OLED）などが挙げられ、特に、高温工程を必要とするLTPS（low temperature polycrystalline silicon）工程を使用するOLEDデバイスに適するが、これに限定されるものではない。

【0067】

以下、当業者が容易に実施できるように、本発明の実施例について詳しく説明する。しかし、本発明は、さまざまな異なる形態として具現可能であり、ここで説明する実施例に限定されるものではない。

【0068】

<実施例1>BPDA-pPDA-TFMB/PA（98.9：95：5：2.2）ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP（N-メチル-2-ピロリドン）100gを満たした後、反応器の温度を25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン（p-PDA）5.731g（52.999mmol）と2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）0.893g（2.789mmol）とを溶解させた。前記p-PDAとTFMB溶液に3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物（s-BPDA）16.234g（55.175mmol）とNMP 56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリイミド酸を重合した。以後、前記ポリイミド酸溶液に無水フタル酸（PA）0.182g（1.227mmol）を投入して、一定時間攪拌して、ポリイミド前駆体を製造した。

【0069】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0070】

前記ポリイミド前駆体溶液をガラス基板にスピンコーティングした。ポリイミド前駆体

10

20

30

40

50

溶液が塗布されたガラス基板をオープンに入れ、 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱し、 120°C で10分、 460°C で55分を保持して硬化工程を進行した。硬化工程完了後に、ガラス基板を水に浸してガラス基板上に形成されたフィルムを取り外して、オープンで 100°C に乾燥して、厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ であるポリイミドフィルムを製造した。

【0071】

<実施例2>BPDA-pPDA-TFMB/PA(98.75:95:5:2.5)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を 25°C に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)5.731g(52.999mmol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)0.893g(2.789mmol)とを溶解させた。前記p-PDAとTFMB溶液に3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)16.209g(55.091mmol)とNMP56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。以後、前記ポリアミド酸溶液に無水フタル酸(PA)0.207g(1.395mmol)を投入して、一定時間攪拌して、ポリイミド前駆体を製造した。

【0072】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0073】

実施例1と同じ方法で厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを製造した。

【0074】

<実施例3>BPDA-pPDA-TFMB/PA(98.9:90:10:2.2)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を 25°C に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)5.294g(48.953mmol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)1.742g(5.439mmol)とを溶解させた。前記p-PDAとTFMB溶液に3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)15.827g(53.794mmol)とNMP56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。以後、前記ポリアミド酸溶液に無水フタル酸(PA)0.177g(1.197mmol)を投入して、一定時間攪拌して、ポリイミド前駆体を製造した。

【0075】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0076】

実施例1と同じ方法で厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを製造した。

【0077】

<実施例4>BPDA-pPDA-TFMB/PA(98.75:90:10:2.5)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を 25°C に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)5.294g(48.953mmol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)1.742g(5.439mmol)とを溶解させた。前記p-PDAとTFMB溶液に3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)15.803g(53.712mmol)とNMP56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。以後、前記ポリアミド酸溶液に無水フタル酸(PA)0.201g(1.360mmol)を投入して、一定時間攪拌して、ポリイミド前駆体を製造した。

【0078】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0079】

実施例1と同じ方法で厚さ10 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0080】

<比較例1>BPDA-pPDA(98.9:100)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)6.243g(57.726mmol)を溶解させた。前記p-PDA溶液に3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)16.797g(57.091mmol)とNMP 56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリイミド前駆体を製造した。

10

【0081】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体を固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0082】

実施例1と同じ方法で厚さ10 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0083】

<比較例2>BPDA-pPDA(98.75:100)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)6.249g(57.790mmol)を溶解させた。前記p-PDA溶液に3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)16.791g(57.068mmol)とNMP 56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリイミド前駆体を製造した。

20

【0084】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体を固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0085】

実施例1と同じ方法で厚さ10 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

30

【0086】

<比較例3>BPDA-pPDA-TFMB(98.9:95:5)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)5.777g(53.421mmol)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)0.900g(2.812mmol)とを溶解させた。前記p-PDAとTFMB溶液に3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)16.363g(55.614mmol)とNMP 56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。

40

【0087】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0088】

実施例1と同じ方法で厚さ10 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0089】

<比較例4>BPDA-pPDA-TFMB(98.9:90:10)ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)5.335g(49.332mmol)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)

50

ベンジジン (TFMB) 1.755 g (5.481 mmol) とを溶解させた。前記 p-PDA と TFMB 溶液に 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 15.950 g (54.211 mmol) と NMP 56.96 g とを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。

【0090】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を 12.8 重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0091】

実施例 1 と同じ方法で厚さ 10 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0092】

<比較例 5> BPDA-pPDA-TFMB (98.75:95:5) ポリイミド重合
窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒 NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 100 g を満たした後、反応器の温度を 25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン (p-PDA) 5.783 g (53.478 mmol) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) 0.901 g (2.815 mmol) とを溶解させた。前記 p-PDA と TFMB 溶液に 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 16.356 g (55.589 mmol) と NMP 56.96 g とを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。

【0093】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を 12.8 重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0094】

実施例 1 と同じ方法で厚さ 10 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0095】

<比較例 6> BPDA-pPDA-TFMB (98.75:90:10) ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒 NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 100 g を満たした後、反応器の温度を 25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン (p-PDA) 5.340 g (49.384 mmol) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) 1.757 g (5.487 mmol) とを溶解させた。前記 p-PDA と TFMB 溶液に 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 15.942 g (54.185 mmol) と NMP 56.96 g とを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。

【0096】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を 12.8 重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0097】

実施例 1 と同じ方法で厚さ 10 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0098】

<比較例 7> BPDA-pPDA-TFMB+KF-8010/PA (98.9:90:5:5:2.2) ポリイミド重合

窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒 NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 100 g を満たした後、反応器の温度を 25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン (p-PDA) 5.226 g (48.327 mmol) と 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) 0.860 g (2.685 mmol) 、そして、ポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane) で KF-8010 (shin-Etsu silicone 社) 1.154 g (2.685 mmol) を溶解させた。前記 p-PDA/TFMB/KF-8010 溶液に 3, 3', 4, 4'-ビフェニルカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 15.625 g (53.106 mmol) と NMP 56.96 g とを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重

10

20

30

40

50

合した。

【0099】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0100】

実施例1と同じ方法で厚さ10 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0101】

<比較例8>BPDA-pPDA-ODA(98.9:95:5)ポリイミド重合
窒素気流が流れる攪拌機内に有機溶媒NMP(N-メチル-2-ピロリドン)100gを満たした後、反応器の温度を25℃に保持した状態でパラフェニレンジアミン(p-PDA)5.863g(54.215mmol)と4,4'-オキシジアニリン(ODA)0.571g(2.853mmol)とを溶解させた。前記p-PDAとODA溶液に3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物(s-BPDA)16.606g(56.440mmol)とNMP56.96gとを同じ温度で添加して、一定時間溶解しながら攪拌した後、ポリアミド酸を重合した。

10

【0102】

前記反応から製造されたポリイミド前駆体溶液の固形分濃度を12.8重量%になるように、前記有機溶媒を添加して、ポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0103】

実施例1と同じ方法で厚さ10 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

20

【0104】

<実験例1>

前記製造されたそれぞれのポリイミドフィルムに対して、下記のような方法で結晶性、熱伝導度、比熱、密度及び熱拡散度を測定して、表1に示した。

【0105】

<結晶化度>

試料をサンプルホルダー(sample holder)に磁石を用いて固定させた後、サンプルステージ(sample stage)にマウンティン(mounting)した。アライメント(alignment)のために、 $z \rightarrow \omega \rightarrow z$ alignを行った後、GIXRD(Grazing Incidence X-ray Diffraction)実験のために、入射角を固定させて($w = 0.4^\circ$)、detector scanを $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ の範囲内で行い、ステップサイズ(step size)0.04 $^\circ$ 、time/stepは、2秒にした。

30

【0106】

<熱伝導度>

熱伝導度は、下記数式2で求めた。

[数式2]

$$\text{熱伝導度}(k) = C \times \rho \times \alpha$$

【0107】

前記数式2において、C、 ρ 及び α は、ポリイミドフィルムの比熱(J/g $\cdot$ K)、密度(g/cm³)及び熱拡散度(mm²/sec)を示す。

40

【0108】

<熱拡散度>

熱拡散度は、サンプルに対して常温でLFA 467 Hyperflashを用いて熱拡散度を測定した。標準試料ホルダーは、12.7mmの円形ホルダーを利用し、サンプルの前面で光吸収と裏面での熱放出を増大させるために黒鉛コーティングを行った。

【0109】

<比熱>

比熱は、DSC 203 F1 phoenixを用いてISO 11357-4とASTM E 1269規格によって分析した。

50

【0110】

<密度>

密度は、微細秤（MSA125P、Satorius）を使用して質量を測定し、体積は、それぞれの長さ測定方法を使用して決定した。

【0111】

再現性の比較のために、サンプル当たり10回反復実験を行った。

【0112】

【表1】

区分	実施例				比較例							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
フィルムの厚さ (μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
結晶化度	0.50	0.51	0.50	0.52	0.39	0.39	0.40	0.42	0.42	0.43	0.30	0.39
熱拡散度 α (mm^2/s)	0.072	0.083	0.086	0.091	0.059	0.060	0.062	0.064	0.067	0.068	0.050	0.063
比熱 C ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)	1.701	1.711	1.735	1.744	1.207	1.212	1.337	1.338	1.391	1.410	1.223	1.325
密度 ρ (g/cm^3)	1.68	1.70	1.75	1.79	1.38	1.39	1.42	1.41	1.43	1.43	1.19	1.42
熱伝導度 k ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	0.205	0.241	0.261	0.284	0.098	0.101	0.117	0.120	0.133	0.137	0.072	0.118

【0113】

表1及び図2の結果に示されているように、本発明によるフィルムは、結晶化度が0.52に表われて、比較例のフィルムに比べて、33%以上増加した。また、熱伝導度は、表1及び図3の結果に示されているように、2.8倍以上増加した。

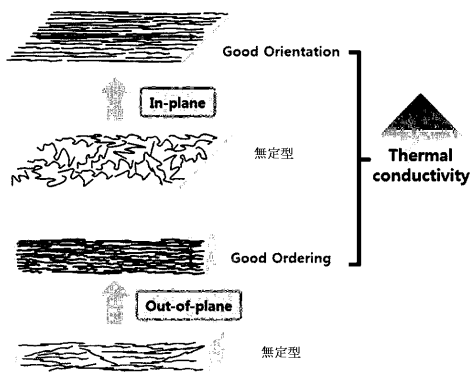
【0114】

BPD A-p PDA-TFMB/PA骨格を有しながら、シロキサン繰り返し単位を有さず、0.5以上の結晶性を有する本発明によるフィルムは、放熱特性が非常に優れていることが分かる。

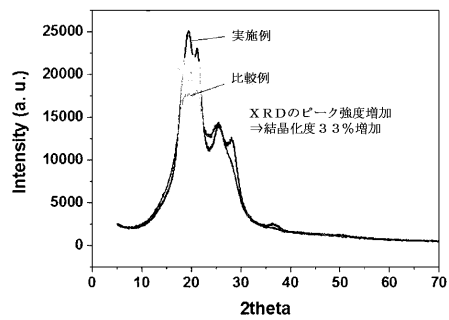
【0115】

以上、本発明の内容の特定の部分を詳しく記述したところ、当業者において、このような具体的記述は、単に望ましい実施態様であり、これにより、本発明の範囲が制限されるものではないという点は明白である。したがって、本発明の実質的な範囲は、下記の特許請求の範囲とそれらの等価物とによって定義される。

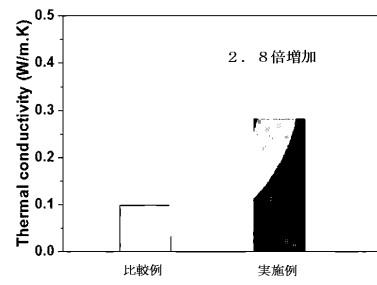
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/000639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 5/18(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 5/18; B32B 27/00; C08G 73/10; C08J 5/08; C08L 79/08; G06F 3/041; H01L 51/00; H01L 51/56 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: polyimide, benzidine, anhydride, diamine		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0004655 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 13 January 2014 See claim 5; paragraphs [0001], [0038], [0088]-[0091], [0149]-[0152]; and table 1.	1-12
Y	HUANG, Sen-biao et al. Properties, Morphology and Structure of BPDA/PPD/TFMB Polyimide Fibers. CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES. 2012, vol. 28, no. 4, pages 752-756 See abstract; table 1.	1-12
A	KR 10-2009-0084772 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 05 August 2009 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2017-0069190 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 20 June 2017 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2015-0046463 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 30 April 2015 See the entire document.	1-12
☐ 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 "I" 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 09 MAY 2019 (09.05.2019)		Date of mailing of the international search report 09 MAY 2019 (09.05.2019)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongse-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/000639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0004655 A	13/01/2014	CN 103261278 A	21/08/2013
		CN 103261278 B	19/11/2014
		JP 5772601 B2	02/09/2015
		KR 10-1862894 B1	30/05/2018
		SG 191873 A1	30/08/2013
		TW 201237063 A	16/09/2012
		TW 1542608 B	21/07/2016
		US 2013-0289202 A1	31/10/2013
		WO 2012-093586 A1	12/07/2012
		WO 2012-093586 A1	09/06/2014
KR 10-2009-0084772 A	05/06/2009	CN 101497694 A	05/08/2009
		CN 101497694 B	23/01/2013
		JP 2009-185101 A	20/08/2009
		JP 5233298 B2	10/07/2013
		KR 10-1535508 B1	09/07/2015
		TW 200938568 A	16/09/2009
		US 2009-0197068 A1	06/08/2009
KR 10-2017-0069190 A	20/06/2017	CN 104115238 A	22/10/2014
		CN 104115238 B	22/08/2017
		EP 2800104 A1	05/11/2014
		JP 2015-508345 A	19/03/2015
		JP 5964452 B2	03/08/2016
		KR 10-1688173 B1	21/12/2016
		KR 10-1700094 B1	26/01/2017
		KR 10-1754572 B1	06/07/2017
		KR 10-1754573 B1	06/07/2017
		US 2014-0338959 A1	20/11/2014
		US 9706649 B2	11/07/2017
		WO 2013-100557 A1	04/07/2013
KR 10-2015-0046463 A	30/04/2015	KR 10-1602686 B1	11/03/2016

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2019/000639
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/18(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/18; B32B 27/00; C08G 73/10; C08J 5/08; C08L 79/08; G06F 3/041; H01L 51/00; H01L 51/56 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리이미드, 벤지딘, 무수물, 디아민		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0004655 A (도레이 카부시키가이샤) 2014.01.13 청구항 5; 단락 [0001],[0038],[0088]-[0091],[0149]-[0152]; 및 표 1 참조.	1-12
Y	HUANG SEN-BIAO 등, Properties, Morphology and Structure of BPDA/PPD/TFMB Polyimide Fibers, CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES, 2012, 제28권, 4호, 페이지 752-756 초록; 표 1 참조.	1-12
A	KR 10-2009-0084772 A (우베 고산 가부시키가이샤) 2009.08.05 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2017-0069190 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2017.06.20 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2015-0046463 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2015.04.30 전체 문헌 참조.	1-12
☐ 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 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 05월 09일 (09.05.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 05월 09일 (09.05.2019)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/000639

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0004655 A	2014/01/13	CN 103261278 A	2013/08/21
		CN 103261278 B	2014/11/19
		JP 5772601 B2	2015/09/02
		KR 10-1862894 B1	2018/05/30
		SG 191873 A1	2013/08/30
		TW 201237063 A	2012/09/16
		TW I542608 B	2016/07/21
		US 2013-0289202 A1	2013/10/31
		WO 2012-093586 A1	2012/07/12
		WO 2012-093586 A1	2014/06/09
KR 10-2009-0084772 A	2009/08/05	CN 101497694 A	2009/08/05
		CN 101497694 B	2013/01/23
		JP 2009-185101 A	2009/08/20
		JP 5233298 B2	2013/07/10
		KR 10-1535508 B1	2015/07/09
		TW 200938568 A	2009/09/16
		US 2009-0197068 A1	2009/08/06
KR 10-2017-0069190 A	2017/06/20	CN 104115238 A	2014/10/22
		CN 104115238 B	2017/08/22
		EP 2800104 A1	2014/11/05
		JP 2015-508345 A	2015/03/19
		JP 5964452 B2	2016/08/03
		KR 10-1688173 B1	2016/12/21
		KR 10-1700094 B1	2017/01/26
		KR 10-1754572 B1	2017/07/06
		KR 10-1754573 B1	2017/07/06
		US 2014-0338959 A1	2014/11/20
		US 9706649 B2	2017/07/11
		WO 2013-100557 A1	2013/07/04
KR 10-2015-0046463 A	2015/04/30	KR 10-1602686 B1	2016/03/11

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

Fターム(参考) 4F071 AA60X AA82X AA89X AF44Y AG28 AH12 AH19 BB02 BC01 BC12
4J043 PA05 PA08 PA19 PB23 QB26 QB31 RA35 SA06 SA47 SA54
SB02 TA14 TA22 TA71 TB01 UA121 UA131 UA132 UB401 UB402
VA012 VA021 VA041 VA052 XA16 XB05 YA06 ZA07 ZA60 ZB11
ZB50