

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. H05B 33/22 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월17일 10-0562044 2006년03월10일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0099068 2003년12월29일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0068025 2005년07월05일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 김용석
 대전광역시유성구전민동엑스포아파트205동703호

 한승산
 대전광역시중구태평1동342-2

 원중찬
 대전광역시유성구어은동99한빛아파트129동801호

 이재홍
 대전광역시유성구노은동열매마을아파트802동1701호

 최길영
 대전시유성구노은동552-3열매마을11단지계룡리슈빌1103동504호

(74) 대리인 허상훈
 백남훈

심사관 : 손희수

(54) 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관

요약

본 발명은 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 통상의 플라스틱 기관 표면을 폴리이미드 또는 이의 전구체와 나노 크기의 층상 실리케이트가 고루 분산되어 있는 나노복합용액으로 코팅한 후에 건조 및 열처리하여 폴리이미드계 나노복합막을 형성하여 됨으로써 내열성을 비롯한 기계적 특성이외에도 기체차단성이 크게 향상된 효과를 얻게 되는 디스플레이용 기관에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

폴리이미드계 나노복합막, 기체차단막, 폴리아믹산-층상 실리케이트의 나노복합용액, 기체차단성, 디스플레이용 기판

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 폴리이미드 나노복합막에 대한 X-선 회절 패턴이다.

도 2는 폴리이미드 나노복합막에 대한 투과전자현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기판에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 통상의 플라스틱 기판 표면을 폴리이미드 또는 이의 전구체와 나노 크기의 층상 실리케이트가 고루 분산되어 있는 나노복합용액으로 코팅한 후에 건조 및 열처리하여 폴리이미드계 나노복합막을 형성하여 뚫으로써 내열성을 비롯한 기계적 특성이외에도 기체차단성이 크게 향상된 효과를 얻게 되는 디스플레이용 기판에 관한 것이다.

노트북, PDA, 핸드폰 등 이동성이 요구되는 제품의 평판 디스플레이에서는 액정디스플레이(LCD)와 유기발광디스플레이(OLED) 기술이 널리 이용되고 있다. LCD와 OLED는 제품의 경량화, 박형화, 저소비전력, 칼라 구현 등이 가능하므로 이동형 기기의 평판 디스플레이로는 가장 적합한 기술이라고 할 수 있다.

디스플레이 기판으로는 대부분 유리기판이 이용되고 있으며, 이 유리기판에 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor; TFT) 배열을 형성해서 이것이 각 화소의 색깔을 조절하여 디스플레이 기능을 수행하고 있다. 그러나, 유리기판은 그 특성상 무게가 무겁고, 잘 깨지고, 제작비용이 비싼 단점이 있다. 이에, 업계에서는 디스플레이 제품의 경량화 및 박형화를 위해 유리기판의 두께를 줄이려는 노력을 하고 있으나, 유리는 얇아질수록 쉽게 깨지기 때문에 공정이 복잡하게 되고 이에 따른 생산수율의 감소로 인한 제조원가의 증가로 이어지고 있다 (*Appl. Phys., A*, **72**, 699(2001)).

최근에는 디스플레이 기판으로서 유리기판을 대체 사용할 수 있는 플라스틱 기판이 개발되고 있다. 플라스틱 기판은 경량화 및 박형화가 용이하며, 플라스틱 소재의 선택에 의해 내충격성, 휘어짐, 기판의 연속공정(roll to roll) 처리도 가능하므로 유리기판에 비교하여 산업적으로 훨씬 유용하게 적용될 수 있다. 디스플레이용 플라스틱 기판 소재로서는 색 투명성, 고온 내열성, 높은 치수 안정성, 낮은 흡습율, 내화학학적 등이 우수한 것으로 알려져 있는 폴리에스테르, 폴리에테르술폰, 환상형 올레핀 고분자 등이 사용되고 있다. 디스플레이용 플라스틱 기판 소재로 적용되기 위해서는 상기한 특성이외에도 수분 및 산소에 대한 차단 능력이 매우 중요하게 취급되고 있다. 그 이유는 디스플레이가 수분과 산소에 노출되어서는 고유의 전기, 화학적 기능을 쉽게 상실할 뿐만 아니라 계면에서의 접촉력 저하에 의해 금속전극박리 현상과 같은 부작용이 유발될 수 있기 때문이다. 따라서 디스플레이용 플라스틱 기판으로 사용되기 위해서는 필수적으로 기체 차단성이 요구된다.

디스플레이용 기판으로 사용되는 플라스틱 기판에 기체차단성을 부여하기 위한 방법으로서, 플라스틱 기판 표면을 무기물로 코팅하여 사용하기도 한다. 이때, 무기물로는 통상적으로 산화규소(SiO₂), 산화알루미늄(Al_xO_y), 산화탄탈륨(Ta_xO_y), 산화티타늄(TiO_x) 등이 사용되고 있고, 이들은 플라스틱 기판에 코팅되어 기체투과를 감소시키는 특징을 갖는 것으로 알려져 있다[*Vacuum*, **57**, 387 (2000); *Surf. Coat. Technol.*, **116-119**, 1003 (1999)].

현재까지 개발되어 있는 디스플레이용 기판으로서, 플라스틱 기판 그 자체의 기체투과도(Gas Permeability)는 대략 10² ~ 1 g/m²·day(23 °C, 90% RH) 수준이며, 기체차단성을 위한 SiO₂ 스퍼터링된 플라스틱 기판은 10⁻² g/m²·day(23 °C, 90% RH)까지 향상되는 것으로 보고되어 있다. 그리고, 2003년 4월 (주)대일본인쇄에서는 패키지용 방습기술을 더욱 발전시켜, 드라이 코팅기술과 웨트코팅 기술의 하이브리드화를 구사해 10⁻³ g/m²·day(23 °C, 90% RH)까지 기체차단성을

높었다고 발표한 바도 있다. 액정 디스플레이(LCD)용 기관에 요구되는 수분투과도가 $10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ (23 °C, 90% RH)인 점을 감안하여 볼 때 상기한 코팅 기술의 개발으로도 충분히 적용이 가능하지만, $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ (23 °C, 90% RH)의 기체 투과도를 요구하는 유기발광소자(OLED) 분야에 적용하기에는 많은 제약이 따른다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 최근에 유기고분자 재료의 물성을 개선하는 방법으로서 유기고분자에 무기 층상 실리케이트를 나노 복합화하는 기술이 다양하게 응용되고 있음에 착안하여 개발된 발명이다. 즉, 본 발명자들은 폴리이미드 수지내에 무기 층상 실리케이트가 균일하게 분산되어 있으면 고분자 매질 내에서의 기체 분자의 투과도가 낮아지는 특성이 있음을 확인하였고, 이에 플라스틱 기관 표면에 폴리이미드 수지 또는 이의 전구체와 무기 층상 실리케이트의 나노복합용액을 코팅한 후에 건조 및 열처리시켜 폴리이미드 나노복합막을 형성하게 되면 폴리이미드 본연의 우수한 물리 화학적 특성과 더불어 무기 층상 실리케이트의 고른 분산에 따른 기체차단성이 현저하게 향상된 디스플레이용 기관을 제조함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 플라스틱 기관 표면에 폴리이미드계 나노복합막이 적층되어 있는 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관과 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 플라스틱 기관의 단면 또는 양면에는, 폴리이미드 수지내에 나노 크기의 무기 층상 실리케이트가 균일하게 분산되어 있는 나노복합막이 적층되어 있는 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관을 그 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 유기용매에 폴리이미드 수지 또는 이의 전구체와 나노 크기의 층상 실리케이트가 분산된 나노복합용액을 제조하는 과정과, 상기 나노복합용액을 플라스틱 기관의 단면 또는 양면에 코팅한 후에 건조 및 열처리하여 폴리이미드계 나노복합막을 형성하는 과정이 포함되어 이루어지는 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관의 제조방법을 또 다른 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

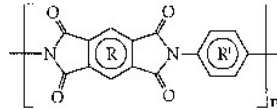
본 발명은 디스플레이용 기관으로서 통상적으로 사용되어온 플라스틱 기관의 표면을 기체차단 특성이 우수한 폴리이미드계 나노복합막이 적층된 구조를 이루고 있는 디스플레이용 기관에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 디스플레이용 플라스틱 기관에 기체차단성 등의 물리 화학적 특성을 개선시킬 목적으로 폴리이미드계 나노복합막을 적층한데 그 특징이 있다. 상기 나노복합막은 폴리이미드 수지내에 무기 층상 실리케이트가 나노 수준으로 고르게 분산된 복합 필름막이다. 나노복합막에 분산되어 존재하는 층상 실리케이트는 가로/세로 비(aspect ratio)가 30 ~ 200 정도의 시트상 구조를 가지고 있어 수증기의 투과경로를 길게 하여 기체(수증기) 분자의 투과도가 낮아지게 됨으로써 기체차단성을 향상시키게 된다.



본 발명에 따른 디스플레이용 기관 제조에 사용되는 물질에 대해 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 사용되는 플라스틱 기관은 디스플레이용 기관으로서 범용적으로 사용되어온 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 환상형 올레핀 고분자 소재의 기관이 포함될 수 있으며, 그밖에도 이 기술분야에서 일반적으로 사용되는 플라스틱 기관이라면 모두 적용이 가능하다. 따라서, 본 발명은 플라스틱 기관의 선택에 있어 특별한 제약이 있는 것은 아니다. 다만, 여러 플라스틱 기관 중에서도 폴리에스테르 기관을 선택 사용하는 경우 투명도 및 내화학성이 특히 우수하며 저가 소재로서 경비절감의 효과를 얻을 수 있다.

본 발명의 나노복합막을 제조하는데 사용하는 폴리이미드 수지 또는 이의 전구체는 당 분야에서 일반적으로 적용되고 있는 통상의 고분자이다. 폴리이미드 수지는 일반적으로 방향족 테트라카르복실산 또는 그 유도체와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 축중합한 후 열적 또는 화학적으로 이미드화하여 제조하고 있다. 이들의 분자량은 대응하는 폴리아미드의 고유점도로 2.5 ~ 3.0 dL/g의 범위에 해당한다. 또한, 폴리이미드 수지는 수지 그 자체가 (1) 뛰어난 내열산화성 보유, (2) 우수한 내열특성 보유, (3) 뛰어난 전기화학적·기계적 특성 보유, (4) 우수한 내방사선성 및 저온특성 보유, (5) 고유 난연성 보유, (6) 내약품성 우수 등의 장점을 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 적용되어서도 폴리이미드 수지 그 자체의 우수한 물리 화학적 특성을 얻을 수 있게 된다. 일반적인 폴리이미드 수지는 다음 화학식 1을 반복단위로 하고 있고, 분자량은 대응하는 폴리아미드의 고유점도로 2.0 ~ 3.0 dL/g의 범위에 해당한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, 와 는 각각 방향족 테트라카르복실산, 또는 방향족 디아민 또는 디이소시아네이트로부터 유래된 방향족 고리이다.

상기 화학식 1에서, 방향족 테트라카르복실산 이무수물의 군으로서, 피로멜리트산이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA) 및 3,3',4,4'-헥사플로로이소프로필리덴디프탈산이무수물(6FDA) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 4가기가 포함될 수 있다. 방향족 디아민 군으로서, p-페닐렌디아민(p-PDA), m-페닐렌디아민(m-PDA), 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), 2,2-비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA), m-비스아미노페녹시디페닐설폰(m-BAPS), p-비스아미노페녹시디페닐설폰(p-BAPS), 1,4-비스아미노페녹시벤젠(TPE-Q), 1,3-비스아미노페녹시벤젠(TPE-R), 2,2-비스아미노페녹시페닐프로판(BAPP), 2,2-비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판(HFBAPP), 4,4'-벤즈아닐리드(DABA), 3,5-비스아미노벤조산, 3,5-비스아미노벤젠설폰산, 2,4-비스아미노벤젠설폰산, 2,2-디아미노디하이드록시비페닐, 2,2-디아미노디하이드록시비페닐 헥사플루오로이소프로필리덴 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 2가기가 포함될 수 있다. 방향족 디이소시아네이트 군으로서, 2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-톨루엔디이소시아네이트(2,6-TDI), 이소프론디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 2가기가 포함될 수 있다.

또한, 본 발명의 나노복합막을 제조하는데 사용하는 무기 층상 실리케이트는 몬모틸로나이트, 합성 스�멕타이트인 루센타이트, 카올리나이트, 마가다이트, 케냐이트, 헥토라이트, 버미큘라이트 등을 사용하였으며, 그밖에도 유기화 처리된 층상 실리케이트도 사용될 수 있다. 유기화 처리된 층상 실리케이트로서는 탄소수 12 내지 36의 알킬기, 또는 알킬 유도체(예를 들면, 알킬암모늄, 히드록시알킬 등)로 치환된 층상 실리케이트 등이 포함될 수 있다.

본 발명의 나노복합막은 상기한 폴리이미드 수지 또는 이의 전구체인 폴리아미산과 나노 크기의 무기 층상 실리케이트를 유기 용매에 고루 분산시켜 얻은 나노복합용액을 제조하여, 이를 플라스틱 기판에 박막으로 코팅 및 가열 건조하여 제조한다. 본 발명에서는 기판 표면에 나노복합막을 적층하는 방법으로서 용액코팅법을 이용하였는 바, 용액코팅법은 스퍼터링 등의 건식코팅법에 비하여 적용장비가 간단하며, 형성되는 막의 두께를 용이하게 조절할 수 있는 특징이 있다. 이때, 유기 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), m-크레졸 등이 포함되는 유기극성용매를 사용한다.

상기 나노복합용액 중에는 폴리이미드 수지 또는 이의 전구체 85 ~ 98.9 중량%와 무기 층상 실리케이트 1.1 ~ 15 중량%가 포함될 수 있다. 그 함량에 있어 수지의 함량이 85 중량% 미만 포함되는 경우 즉, 무기 층상 실리케이트를 15 중량%를 초과하여 과량 포함시키는 경우 층상 실리케이트의 완전한 박리가 일어나지 않아 기체투과도 감소 효과가 저하된다. 반면에 수지의 함량이 98.9 중량%를 초과하여 과량 포함되는 경우 즉, 무기 층상 실리케이트가 1.1 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 층상 실리케이트 첨가에 의한 효과가 발현되지 않아 결국 기체투과도 감소 효과를 얻을 수 없다.

본 발명에 따른 디스플레이용 기판의 제조방법을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

먼저, 나노복합용액을 제조한다. 무기 층상 실리케이트를 디메틸아세트아마이드 등의 극성용매에 분산하고, 별도의 용기에 폴리이미드 수지 또는 이의 전구체가 디메틸아세트아미드 등의 극성용매에 용해된 용액을 제조한다. 상기 두 용액을 섞고, 상온에서 기계식 교반기로 100 ~ 3000 rpm에서 충분히 혼합하여 나노복합용액을 제조한다.

그리고, 얻어진 나노복합용액을 100 ~ 102 μm 두께의 플라스틱 필름 위에 30 ~ 40 μm 두께로 단면 혹은 양면 코팅한 후에, 30 ~ 80 °C의 온도에서 1 ~ 5 시간동안 도막을 건조시키고 80 ~ 180 °C의 온도에서 1 ~ 7 시간동안 열처리하여 이미드화 한다.

폴리이미드 수지 제조를 위한 이미드화 반응은 통상의 방법으로 수행하는 바, 예컨대 열 이미드화, 화학적 이미드화가 적용될 수 있다.

열 이미드화는 상기한 열처리 조건에 의해서도 충분히 가능하며, 완벽한 이미드화를 위해서는 250 ~ 400 °C까지 열처리가 필요하나 지나치게 높은 온도로 열처리하게 되면 사용된 플라스틱 필름의 열변형이 있을 수 있다. 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름의 경우 열변형 온도가 180 °C인 바, 이 온도에서는 완전히 탈수고리화된 폴리이미드 나노복합막을 얻기 어렵다. 따라서, 열적 변형온도가 낮은 플라스틱 필름을 사용하는 경우 화학적 이미드화 방법을 적용하는 것이 보다 바람직하다.

화학적 이미드화를 수행하기 위해서는, 상기한 나노복합용액에 통상의 이미드화 촉매, 예를 들면, 아세트산 무수물을 포함하는 알킬 카르복실산 무수물의 유기산 무수물 유도체와 트리에틸아민, 피리딘 혹은 3-피콜린 등과 같은 3차 유기아민 유도체 중에서 선택하여 첨가하며, 반응 혼합물의 전체 양을 기준으로 이미드화 촉매는 0 ~ 10 중량% 범위로 첨가한다. 화학적 이미드화 방법을 사용하는 경우에, 비록 완전 용해 하에서 매우 높은 수준의 이미드화도에 이르렀을지라도 완전 이미드화를 위해 상기한 바와 같은 조건으로 건조 및 열처리 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 즉, 화학적 이미드화된 나노복합용액을 100 ~ 102 μm 두께의 플라스틱 필름 위에 30 ~ 40 μm 두께로 단면 혹은 양면 코팅한 후, 30 ~ 80 °C의 온도에서 1 ~ 5 시간동안 도막을 건조시키고 80 ~ 180 °C의 온도에서 1 ~ 7 시간동안 열처리한다.

이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 제조예 및 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

제조예 1 : 폴리아믹산(PAA-1a)의 제조

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기, 및 냉각기를 부착한 500 mL의 사구 둥근 바닥 플라스크에 질소가스를 서서히 통과시키면서, 4,4'-옥시디아닐린(ODA ; 6.01 g, 0.03 mol)을 반응용매인 디메틸아세트아미드(112.96 g)에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 고체상의 피로멜리트산이무수물(PMDA ; 6.54 g, 0.03 mol)을 30분 동안 서서히 첨가하여, 고체함량이 10 중량%인 폴리아믹산을 제조하였다. 반응온도는 실온 이하의 온도로 조절하면서 4시간 동안 교반하였다. 제조된 폴리아믹산은 디메틸아세트아미드를 용매로 하여 0.5 g/dL의 농도로 30 °C에서 측정된 고유점도는 1.89 g/dL이었다.

제조예 2: 폴리아믹산(PAA-1b)의 제조

중합체 제조 시 반응 용매인 디메틸아세트아미드를 대신하여 테트라하이드로퓨란/메탄올(4:1 중량비)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하였으며, 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 0.76 g/dL이었다.

제조예 3: 폴리아믹산(PAA-2a)의 제조

중합체 제조 시 고체상의 피로멜리트산이무수물을 대신하여 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA ; 8.83 g, 0.03 mol)을 30분 동안 서서히 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 2.23 g/dL이었다.

제조예 4: 폴리아믹산(PAA-2b)의 제조

중합체 제조 시 반응 용매인 디메틸아세트아미드를 대신하여 테트라하이드로퓨란/메탄올(4:1 중량비)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일한 방법으로 수행하였으며, 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 0.98 g/dL이었다.

제조예 5: 폴리아믹산(PAA-3a)의 제조

중합체 제조 시 4,4'-옥시디아닐린을 대신하여 p-페닐렌디아민(p-PDA ; 3.24 g, 0.03 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 2.03 g/dL이었다.

제조예 6: 폴리아믹산(PAA-3b)의 제조

중합체 제조 시 반응 용매인 디메틸아세트아미드를 대신하여 테트라하이드로퓨란/메탄올(4:1 중량비)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 수행하였으며, 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 0.98 g/dL이었다.

제조예 7: 폴리아믹산(PAA-4a)의 제조

중합체 제조 시 4,4-옥시디아닐린을 대신하여 p-페닐렌디아민(p-PDA ; 3.24 g, 0.03 mol)을 사용하였고, 고체상의 피로멜리트산이무수물을 대신하여 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA ; 8.83 g, 0.03 mol)을 30분 동안 서서히 첨가한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 2.29 g/dL이었다.

제조예 8: 폴리아믹산(PAA-4b)의 제조

중합체 제조 시 반응 용매인 디메틸아세트아미드를 대신하여 테트라하이드로퓨란/메탄올(4:1 중량비)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 7과 동일한 방법으로 수행하였으며, 이때 수득된 폴리아믹산의 고유점도는 1.13 g/dL이었다.

상기 제조예 1 ~ 8에 의해 제조된 폴리아믹산에 대해서 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	폴리아믹산	단량체(g)		용매(중량비)	고유점도(g/dL)	고체함량
제조예 1	PAA-1a	ODA (6.01)	PMDA (6.54)	DMAc	1.89	10 중량%
제조예 2	PAA-1b			THF/MeOH(4:1)	0.76	
제조예 3	PAA-2a	ODA (6.01)	BPDA (8.83)	DMAc	2.23	
제조예 4	PAA-2b			THF/MeOH(4:1)	0.98	
제조예 5	PAA-3a	p-PDA (3.24)	PMDA (6.54)	DMAc	2.03	
제조예 6	PAA-3b			THF/MeOH(4:1)	0.98	
제조예 7	PAA-4a	p-PDA (3.24)	BPDA (8.83)	DMAc	2.29	
제조예 8	PAA-4b			THF/MeOH(4:1)	1.13	

제조예 9: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-1a-S-1)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL의 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 1에서 제조한 폴리아믹산(PAA-1a) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.02 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 1 중량%인 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 10: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-1a-S-3)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 1에서 제조한 폴리아믹산(PAA-1a) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.06 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 3 중량%인 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 11: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-1a-S-5)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 1에서 제조한 폴리아믹산(PAA-1a) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.1 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 5 중량%인 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 12: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-1a-S-8)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 1에서 제조한 폴리아믹산(PAA-1a) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.16 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 8 중량%인 폴리아믹산 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 13: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-2b-S-1)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 4에서 제조한 폴리아믹산(PAA-2b) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.02 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 1 중량%인 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 14: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-2b-S-3)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 4에서 제조한 폴리아믹산(PAA-2b) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.06 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 3 중량%인 폴리아믹산 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 15: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-2b-S-5)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기하에서 상기 제조예 4에서 제조한 폴리아믹산(PAA-2b) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.1 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 5 중량%인 폴리아믹산 나노복합용액을 제조하였다.

제조예 16: 폴리아믹산 나노복합용액(PAA-2b-S-8)의 제조

교반기 및 질소공급장치가 부착된 100 mL 2구 둥근 플라스크에 질소분위기 하에서 상기 제조예 4에서 제조한 폴리아믹산(PAA-2b) 용액 20.0 g을 투입하였다. 별도의 100 mL 비이커에 20 mL의 DMAc를 넣고 0.16 g의 유기화 합성 스펙타이트(CO-OP Chemical사의 STN 제품)를 30분에 걸쳐 자석교반기로 고르게 분산하였다. 상기의 유기화 합성 스펙타이트 분산액을 상기의 폴리아믹산 용액에 투입하고, 혼합물을 실온에서 기계교반기를 이용하여 12시간 동안 강하게 교반하여 층상 실리케이트의 함량이 8 중량%인 폴리아믹산 나노복합용액을 제조하였다.

[실시예]

다음의 실시예에서는 상기 제조예 9 ~ 16에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 플라스틱 기관 표면에 코팅하여 디스플레이용 기관을 제조하였다.

실시예 1: 열 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-1 기관의 제조

두께가 101 μm 인 PET 필름 위에, 상기 제조예 9에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 건조 후 두께가 30 ~ 40 μm 가 되도록 바-코터(bar-coater)를 이용하여 균일한 두께로 코팅한 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90분 동안 건조하였다. 건조 후의 자체지지 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름 지지틀에 고정시키고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리하여 폴리이미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 135 μm)을 제조하였다.

실시예 2: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-1 기관의 제조

상기 제조예 9에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 화학적 이미드화하기 위해서, 무수물인 아세트안하이드라이드 (Ac_2O ; 0.49 g, 0.0048 mol)와 3-피콜린(Py : 1.79 g, 0.0192 mol)을 첨가하여 기계교반기로 3 ~ 5분간 교반한 후 화학적 이미드화가 진행된 폴리아믹산 나노복합용액을 제조하였다. 두께가 101 μm 인 PET 필름 위에, 상기에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 건조 후 두께가 30 ~ 40 μm 가 되도록 바-코터(bar-coater)를 이용하여 균일한 두께로 코팅한 후, 30 $^{\circ}\text{C}$ 와 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 90분씩 건조하였다. 건조 후의 자체지지 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름 지지틀에 고정시키고 120 $^{\circ}\text{C}$ 와 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 순서대로 1시간씩 열처리하여 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 138 μm)을 제조하였다.

실시예 3: 열 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-3 기관의 제조

상기 제조예 10에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 134 μm)을 제조하였다.

실시예 4: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-3 기관의 제조

상기 제조예 10에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 138 μm)을 제조하였다.

실시예 5: 열 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-5 기관의 제조

상기 제조예 11에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 133 μm)을 제조하였다.

실시예 6: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-5 기관의 제조

상기 제조예 11에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하되 다만, 아세트안하이드라이드(0.41 g, 0.0040 mol)와 3-피콜린(1.51 g, 0.0162 mol)의 함량을 변화하여 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 138 μm)을 제조하였다.

실시예 7: 열 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-8 기관의 제조

상기 제조예 12에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 135 μm)을 제조하였다.

실시예 8: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-1a-S-8 기관의 제조

상기 제조예 12에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 132 μm)을 제조하였다.

실시예 9: 열 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-1 기관의 제조

상기 제조예 13에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 133 μm)을 제조하였다.

실시예 10: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-1 기관의 제조

상기 제조예 13에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하되 다만, 아세트안하이드라이드(0.63 g, 0.0061 mol)와 3-피콜린(2.28 g, 0.0245 mol)의 함량을 변화하여 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 132 μm)을 제조하였다.

실시예 11: 열 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-3 기관의 제조

상기 제조예 14에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 137 μm)을 제조하였다.

실시예 12: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-3 기판의 제조

상기 제조예 14에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 136 μm)을 제조하였다.

실시예 13: 열 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-5 기판의 제조

상기 제조예 15에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 133 μm)을 제조하였다.

실시예 14: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-5 기판의 제조

상기 제조예 15에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하되 다만, 아세트안하이드라이드(0.51 g, 0.0050 mol)와 3-피콜린(1.85 g, 0.0199 mol)의 함량을 변화하여 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 140 μm)을 제조하였다.

실시예 15: 열 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-8 기판의 제조

상기 제조예 16에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 135 μm)을 제조하였다.

실시예 16: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-2b-S-8 기판의 제조

상기 제조예 16에서 제조한 폴리아믹산 나노복합용액을 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 화학적 이미드화를 수행하여, 폴리아미드 나노복합막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 139 μm)을 제조하였다.

[비교예]

다음의 비교예에서는 상기 제조예 1 ~ 8에서 제조한 폴리아믹산 용액을 플라스틱 기판 표면에 코팅하여 디스플레이용 기판을 제조하였다.

비교예 1: 열 이미드화에 의한 PET/PI-1a 기판의 제조

두께가 101 μm 인 PET 필름 위에, 상기 제조예 1에서 제조한 고체함량이 10 중량%인 폴리아믹산(PAA-1a) 용액을 건조 후 두께가 30 ~ 40 μm 가 되도록 바-코터(bar-coater)를 이용하여 균일한 두께로 코팅한 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90분 동안 건조하였다. 건조 후의 자체지지 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름 지지틀에 고정시키고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리하여 폴리아미드막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 133 μm)을 제조하였다.

비교예 2: 화학적 이미드화에 의한 PET/PI-1a 기판의 제조

상기 제조예 1에서 제조한 폴리아믹산(PAA-1a) 용액을 화학적 이미드화하기 위해서, 무수물인 아세트안하이드라이드(0.49 g, 0.0048 mol)와 3-피콜린(1.79 g, 0.0192 mol)을 첨가하여 기계교반기로 3 ~ 5분간 교반한 후 화학적 이미드화가 진행된 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 두께가 101 μm 인 PET 필름 위에, 상기에서 제조한 폴리아믹산 용액을 건조 후 두께가 30 ~ 40 μm 가 되도록 바-코터(bar-coater)를 이용하여 균일한 두께로 코팅한 후, 30 $^{\circ}\text{C}$ 와 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 90분씩 건조하였다. 건조 후의 자체지지 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름 지지틀에 고정시키고 120 $^{\circ}\text{C}$ 와 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 순서대로 1시간씩 열처리하여 폴리아미드막이 형성된 투명 PET 필름(전체 두께 131 μm)을 제조하였다.

상기 실시예 1 ~ 16에서 제조된 PET/폴리아미드 나노복합막의 기판과 상기 비교예 1 ~ 2에 의해 제조된 PET/폴리아미드막의 기판 각각에 대하여, 다음 표 2에 정리하여 나타내었다.

[표 2]

구분	이미드화 방법	건조(분)		열처리(분)		STN 함량 (중량%)	수분 투과도	BIF
		30℃	50℃	120℃	180℃			
실시에 1	열	-	90	60	60	1	4.73	1.76
실시에 2	화학	90	90	60	60	1	3.82	2.12
실시에 3	열	-	90	60	60	3	4.53	1.84
실시에 4	화학	90	90	60	60	3	3.45	2.35
실시에 5	열	-	90	60	60	5	4.21	1.98
실시에 6	화학	90	90	60	60	5	3.40	2.38
실시에 7	열	-	90	60	60	8	3.95	2.11
실시에 8	화학	90	90	60	60	8	3.36	2.41
실시에 9	열	-	90	60	60	1	4.51	1.85
실시에 10	화학	90	90	60	60	1	4.18	1.94
실시에 11	열	-	90	60	60	3	4.32	1.93
실시에 12	화학	90	90	60	60	3	3.63	2.23
실시에 13	열	-	90	60	60	5	3.67	2.27
실시에 14	화학	90	90	60	60	5	3.50	2.31
실시에 15	열	-	90	60	60	8	3.55	2.35
실시에 16	화학	90	90	60	60	8	3.42	2.37
비교예 1	열	-	90	60	60	0	8.343	1
비교예 2	화학	90	90	60	60	0	8.102	1

수분투과도 : g/m² · day at 23℃, 90% RH
 BIF(Barrier Improvement Factor) : P(substrate)/P(substrate+treatment)
 P: Permeation rate of a gas (oxygen or water), 이미드화 방법에 따라 비교된 수치임

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 ~ 16에 제시된 방법으로 PET 기재필름 표면에 폴리이미드 나노복합막이 적층된 본 발명의 기관은, 비교예 1 ~ 2에 제시된 방법으로 PET 기재필름 표면에 폴리이미드막이 적층된 기관에 비교하여 BIF 기준으로 최대 2.41의 수분 차단성의 개선효과가 있었다. 층상 실리케이트의 함량이 증가할수록 수분 차단 효과는 더욱 증대되는 경향을 나타내었다. 이미드화 방법에 있어서는, 열적 이미드화 방법에 비교하여 화학적 이미드화 방법을 적용한 경우 좀더 높은 BIF 수치가 관찰되었는 바, 이는 이미드화도가 높을수록 수분 투과도가 감소함을 의미한다.

또한, 첨부도면 도 1에는 상기 제조예 1 ~ 8에서 제조한 폴리아믹산 각각에 유기화 층상 실리케이트(STN)를 5 중량% 함량으로 포함시켜 제조한 나노복합용액을 열적으로 이미드화하여 제조된 폴리이미드 나노복합막 각각에 대한 X-선 회절 패턴을 나타내었다. X-선 회절도 상에서 유기화 층상 실리케이트에서 유래하는 특성 피크를 관찰할 수 없었는 바, 이로써 나노복합화가 성공적으로 이루어짐을 확인할 수 있었다.

또한, 첨부도면 도 2에는 유기화 층상 실리케이트(STN)가 5 중량%의 함량으로 포함된 나노복합용액(PAA-1a-S-5)을 열적으로 이미드화하여 제조된 폴리이미드 나노복합막(PI-1a-S-5)에 대한 투과전자현미경 사진을 나타내었다. 사진에 의하면, 유기화 층상 실리케이트가 폴리이미드 매질 내에서 효과적으로 박리 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

디스플레이용 기관 소재로 통상적으로 사용되어온 플라스틱 기관 특히, 폴리에스테르 기관은 수분, 혹은 알칼리성 물질의 존재 하에서 열화하기 쉬워 온도 상승에 따라 신도 및 인장강도가 저하되는 단점을 가지고 있다. 그러나, 본 발명에 따라

플라스틱 기관 표면에 폴리이미드와 무기 층상 실리케이트로 구성된 나노복합막이 적층되어 있는 본 발명의 디스플레이용 기관은 폴리이미드 수지 본연의 특성에 의해 내열성, 투명성 및 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 무기층상 살리케이트의 고른 분포로 인하여 기체차단성도 크게 향상된 장점을 가지고 있다.

따라서, 본 발명의 기관은 각종 디스플레이용 기관으로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

플라스틱 기관의 단면 또는 양면에,

85 ~ 98.9 중량%의 폴리이미드 수지내에 나노 크기의 무기 층상 실리케이트 1.1 ~ 15 중량%가 균일하게 분산되어 있는 폴리이미드계 나노복합막이 적층되어 있는 것임을 특징으로 하는 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 층상 실리케이트는 몬모틸로나이트, 합성 스펙타이트인 루센타이트, 카올리나이트, 마가다이트, 케냐이트, 핵토라이트 및 버미큘라이트 중에서 선택된 층상 실리케이트 또는 이들의 유기화 처리된 층상 실리케이트인 것임을 특징으로 하는 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

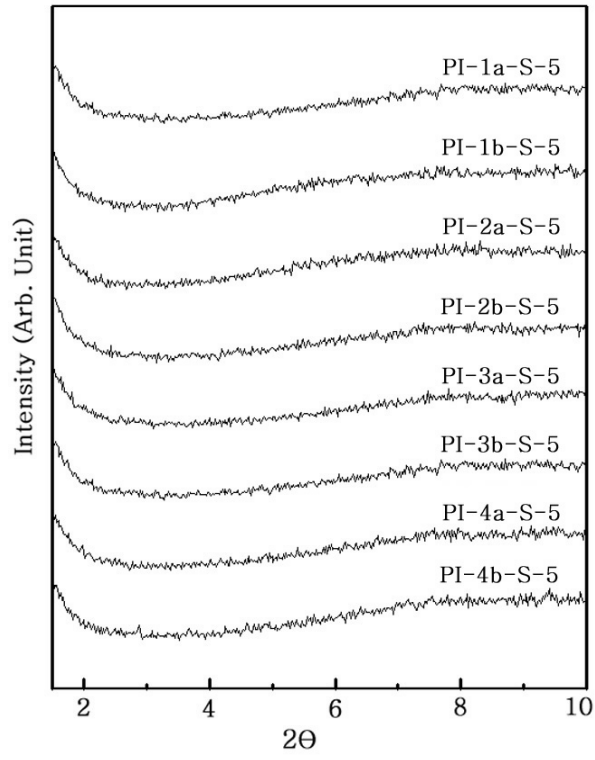
유기용매에 폴리아믹산 또는 이의 전구체와 나노 크기의 층상 실리케이트가 분산된 나노복합용액을 제조하는 과정 ; 및

상기 나노복합용액에 유기산 무수물 및 유기아민 유도체 중에서 선택된 이미드화 촉매를 첨가하고, 플라스틱 기관의 단면 또는 양면에 코팅한 후에 건조 및 열처리하여 폴리이미드계 나노복합막을 형성하는 과정 ;

이 포함되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 기체차단성이 우수한 디스플레이용 기관의 제조방법.

도면

도면1



도면2

