



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월03일
(11) 등록번호 10-2140776
(24) 등록일자 2020년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/106 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0150996
(22) 출원일자 2018년11월29일
심사청구일자 2018년11월29일
(65) 공개번호 10-2020-0064651
(43) 공개일자 2020년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
CN106832364 A*
KR1020160046651 A*
KR1020170051156 A*
KR1020180124689 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
김경민
서울특별시 서초구 반포대로 58, 서초아트자이
103동 701호
임정혁
충청북도 충주시 연수로1길 12 연수아이파크 108
동 102 호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 5 항

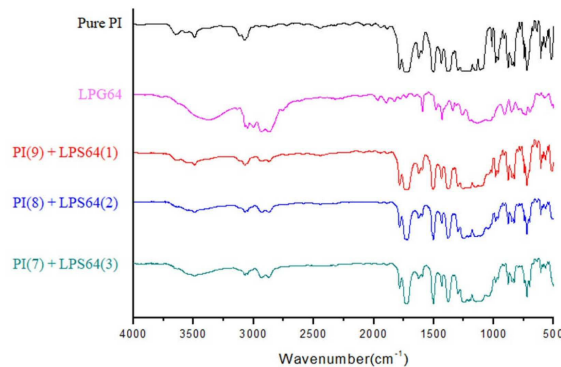
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 유무기 복합 폴리이미드 및 이의 제조방법

(57) 요약

사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 유무기 복합 폴리이미드 및 이의 제조방법이 제공된다. 상기 유무기 복합 폴리이미드는 방향족 폴리이미드 매트릭스(polyimide matrix) 및 상기 방향족 폴리이미드 매트릭스에 화학적 결합된 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(ladder-like polysilsesquioxane, LPS)을 포함한다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08G 73/1067 (2013.01)
C08G 73/1071 (2013.01)

이재익

충청북도 충주시 대소원면 요도천변길 208 205호

- (72) 발명자

이승훈

경기도 수원시 권선구 수성로 47 구운삼환아파트
4동 1405호

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

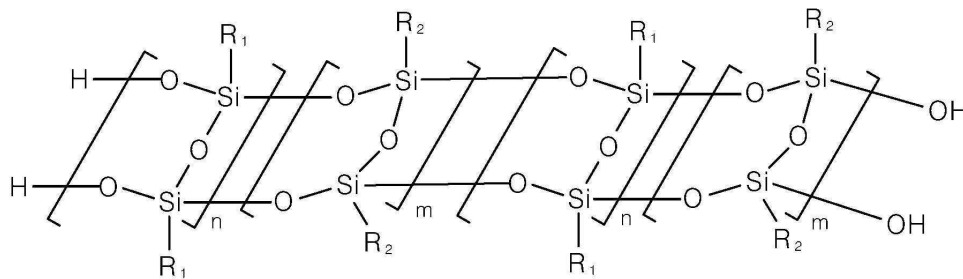
방향족 폴리이미드 매트릭스(polyimide matrix); 및

상기 방향족 폴리이미드 매트릭스에 화학적 결합된 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(ladder-like polysilsesquioxane, LPS);

을 포함하고,

상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(ladder-like polysilsesquioxane, LPS);은 하기 화학식 L로 표시되는 유기 복합 폴리이미드.

<화학식 L>



상기 화학식 L에서, R₁은 아릴기이고, R₂는 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 중 어느 하나이며,

n 은 1 이상 10 이하의 자연수이며,

m 은 1 이상 10 이하의 자연수이고,

상기 n 은 상기 m 보다 크다.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 방향족 폴리이미드 매트릭스와 상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산의 중량비가 7:3 내지 9:1 인 유기 복합 폴리이미드.

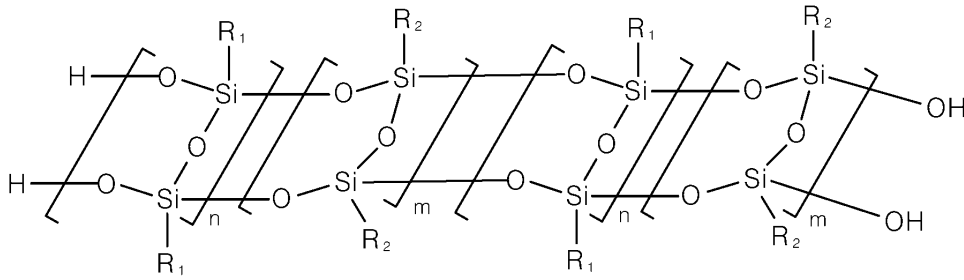
청구항 3

방향족 이무수물과 방향족 디아민의 중합에 의해 폴리아믹산 용액을 얻는 단계; 및

상기 폴리아믹산 용액에 하기 화학식 L로 표시되는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 첨가하고 이미드화하는 단계;

를 포함하는 유기 복합 폴리이미드의 제조방법;

<화학식 L>



상기 화학식 L에서, R₁은 아틸기이고, R₂는 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 중 어느 하나이며,

n 은 1 이상 10 이하의 자연수이며,

m 은 1 이상 10 이하의 자연수이고,

상기 n 은 상기 m 보다 크다.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 R₁은 페닐(phenyl)이며,

상기 R₂는 글리시독시프로필(glycidoxypropyl)인 유무기 복합 폴리이미드의 제조방법.

청구항 5

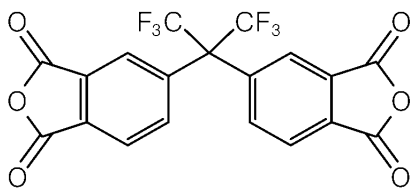
제3 항에 있어서,

상기 방향족 이무수물은 하기 화학식 DH로 표시되는 화합물이며,

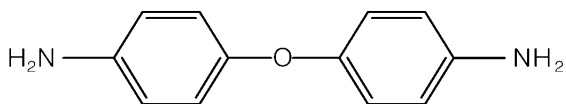
상기 방향족 디아민은 하기 화학식 DA로 표시되는 화합물인

유무기 복합 폴리이미드의 제조방법:

<화학식 DH>



<화학식 DA>



발명의 설명

기술분야

발명은 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 유무기 복합 폴리이미드 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

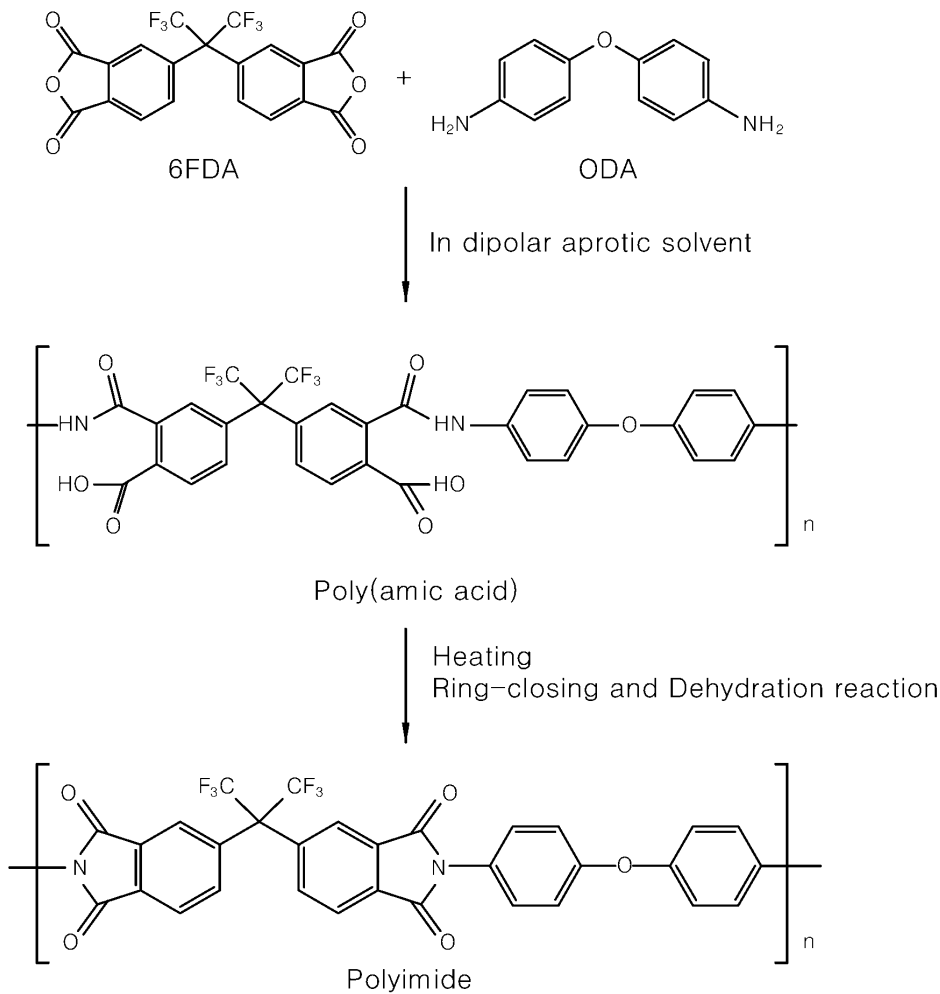
[0001]

[0002] 방향족 폴리이미드(polyimide, PI)는 강직한 방향족 주쇄를 기본으로 하는 열적 안정성을 가진 고분자 물질로 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학적, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다.

[0003] 특히 디스플레이, 메모리, 태양전지 등과 같은 분야에서는 제품의 경량화 및 소형화가 진행되면서 현재 사용 중인 유리 기판을 대체 할 수 있는 가볍고 유연성이 있는 고분자 기판 재료로 방향족 폴리이미드를 사용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

[0004] 예를 들어, 방향족 폴리이미드는 하기 반응식 1에서와 같이, 방향족 디아민과 방향족 이무수물 사이의 2 단계 반응을 통해 얻어질 수 있다. 반응 용매로 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP), N,N-dimethylformamide(DMF), N,N-dimethylacetamide(DMAc), m-cresol 등의 쌍극자 비양자성 용매(dipolar aprotic solvent)가 사용될 수 있다.

[0005] <반응식 1>



[0006]

[0007] 고분자에 새로운 기능을 도입하기 위하여 유기화합물인 고분자와 무기화합물인 세라믹의 물성을 동시에 가지는 소재가 개발되고 있다. 예를 들어 폴리이미드 필름의 기계적, 열적 특성, 저 흡습성 및 유전체 특성을 향상시키기 위해 다공성 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)과 실리카 나노튜브가 사용되어왔다. 이러한 실리콘 함유 하이브리드 폴리이미드는 항공 및 마이크로 전자 산업에서 널리 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기존의 폴리이미드의 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 유무기 복합 폴리이미드 및 이의 제조방법을

제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 기존의 폴리이미드의 유전상수를 감소시킬 수 있는 유무기 복합 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

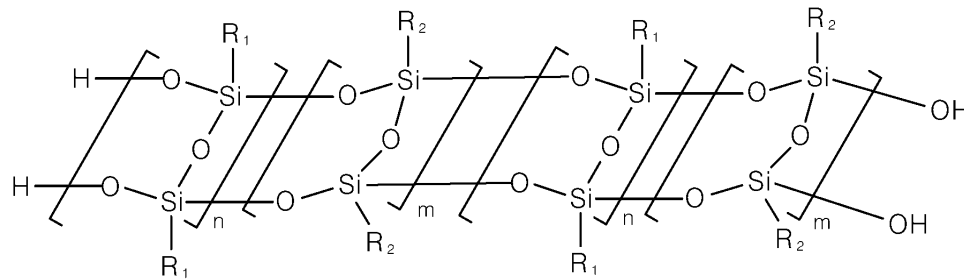
[0011] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 유무기 복합 폴리이미드는 방향족 폴리이미드 매트릭스(polyimide matrix) 및 상기 방향족 폴리이미드 매트릭스에 화학적 결합된 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(ladder-like polysilsesquioxane, LPS)을 포함한다.

[0013] 본 발명에 따른 유무기 복합 폴리이미드의 제조방법은 방향족 이무수물과 방향족 디아민의 중합에 의해 폴리이미산 용액을 얻는 단계와, 상기 폴리이미산 용액에 하기 화학식 L로 표시되는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 첨가하고 이미드화하는 단계를 포함한다:

[0014] <화학식 L>



[0015] 상기 화학식 L에서, R₁은 아릴기이고, R₂는 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 중 어느 하나이다.

[0017] 상기 화학식 L에서, n 은 1 이상 10 이하의 자연수이며, m 은 1 이상 10 이하의 자연수이고, 상기 n 은 상기 m 보다 크다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0019] 본 발명은 기존의 폴리이미드의 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 유무기 복합 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 기존의 폴리이미드의 유전상수를 감소시킬 수 있는 유무기 복합 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 및 도 2는 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3 및 도 4는 TGA(Thermogravimetric Analyzer) 곡선이다.

도 5 및 도 6은 DTG(differential thermogravimetry) 곡선이다.

도 7 및 도 8은 주파수와 유전상수의 관계 그래프이다.

도 9 및 도 10은 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다.

도 11 내지 도 17은 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석 결과이다.

도 18 내지 도 24는 AFM(Atomic force microscopy) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되는 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 기술의 사상을 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 그 기술의 사상이 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 됨을 유의해야 한다.

[0025] 또한, 본 발명은 이하에서 개시되는 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 이하의 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

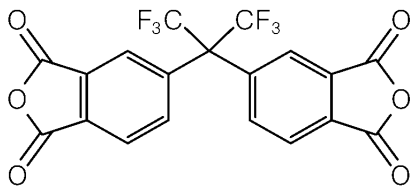
[0026] 또한, 본 명세서에 개시된 기술을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 기술의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0027] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함한다", "갖는다" 라고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서 전체에서, "A 내지 B"는 A 이상 B 이하의 범위 내인 것을 의미하고, "A 이상 내지 B 미만"은 A 이상 B 미만의 범위 내인 것을 의미하며, "A 초과 내지 B 이하"는 A 초과 B 이하의 범위 내인 것을 의미한다.

[0029] 본 발명에 따른 유무기 복합 폴리이미드의 제조방법은 방향족 이무수물과 방향족 디아민의 중합에 의해 폴리아믹산 용액을 얻는 단계를 포함한다.

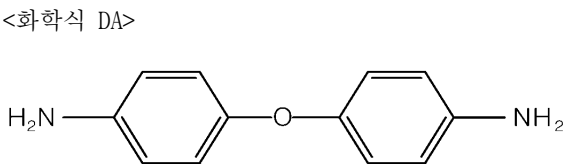
[0030] 상기 방향족 이무수물의 예로는, 하기 화학식 DH로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0031] <화학식 DH>



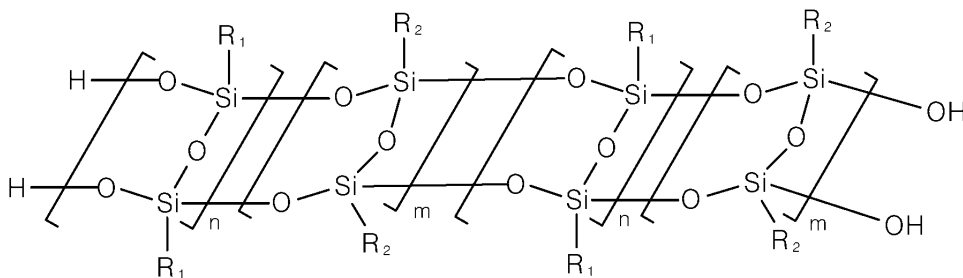
[0032] 상기 방향족 디아민의 예로는, 하기 화학식 DA으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0033] <화학식 DA>



[0037] 상기 제조방법은 상기 폴리아믹산 용액에 하기 화학식 L로 표시되는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(ladder-like polysilsesquioxane, LPS)을 첨가하고 이미드화하는 단계를 더 포함한다.

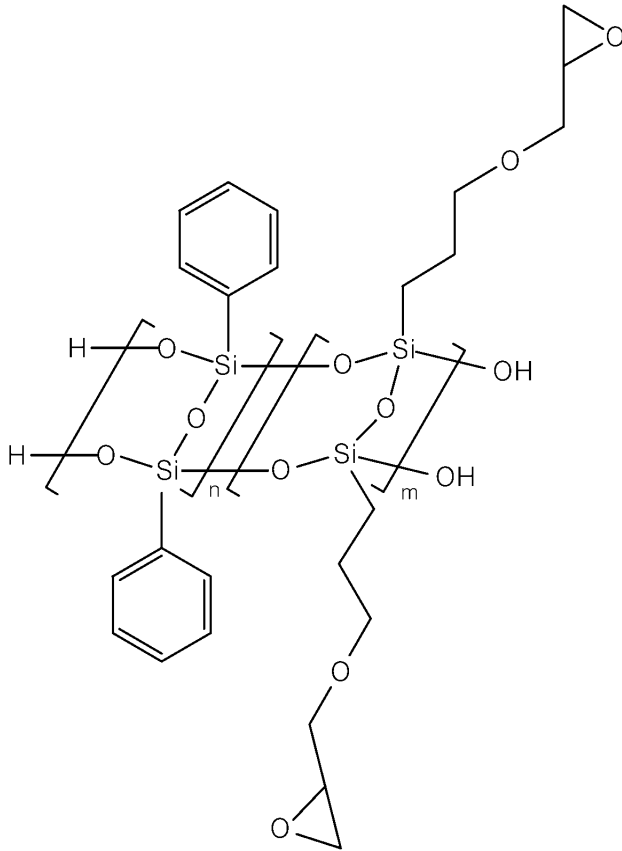
[0038] <화학식 L>



[0039] 상기 화학식 L에서, R₁은 아릴기이고, R₂는 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 에폭시기를 가진 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 중 어느 하나이다. 상기 화학식 L에서, n은 1 이상 10 이하의 자연수이며, m은 1 이상 10 이하의 자연수이다.

[0041] 예를 들어, 상기 R₁은 페닐(phenyl)일 수 있고, 상기 R₂는 글리시독시프로필(glycidoxypropyl)일 수 있다. 이때, 상기 화학식 L로 표시되는 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산은 하기 화학식 L1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0042] <화학식 L1>



[0043]

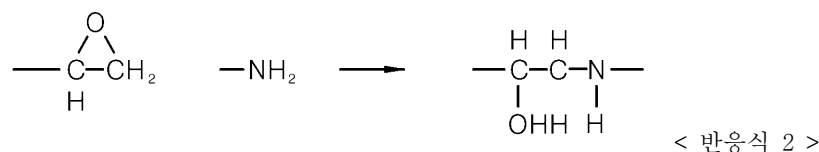
[0044] 상기 화학식 L1에서, n 은 1 이상 10 이하의 자연수이며, m 은 1 이상 10 이하의 자연수이다.

[0045] 상기 화학식 L 및 상기 화학식 L1에서, 상기 n 은 상기 m 보다 클 수 있다. 본 출원의 발명자들이 확인한 바에 따르면, 상기 글리시독시프로필이 상기 페닐기에 비해 많은 경우 유무기 복합 폴리이미드의 성능이 순수 폴리이미드에 비해 떨어지는 반면에, 상기 페닐기가 상기 글리시독시프로필에 비해 많은 경우 유무기 복합 폴리이미드의 내열성이 향상되었다.

[0046] 상기 폴리아미산 용액(A)과 상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(B)의 중량비는 7:3 내지 9:1 일 수 있다. 상기 폴리아미산 용액(A)과 상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(B)의 중량비가 7:3인 경우, 폴리이미드 구조 내에서 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(B)끼리 뭉침 현상이 발생하기 때문에, 유무기 복합 폴리이미드의 성능이 순수 폴리이미드에 비해 떨어질 수 있으므로, 바람직하게는 상기 폴리아미산 용액(A)과 상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(B)의 중량비는 8:2 내지 9:1 일 수 있다.

[0047] 상기 화학식 L 로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 L1으로 표시되는 화합물은 모두 에폭시기를 가지며, 상기 에폭시기와 폴리아미산의 말단 아미노기 사이의 개환 중합반응이 일어난다.

[0048] 개환 중합반응은 대표적인 친핵성 치환반응이며 하기 반응식 2에서와 같이 친핵체인 아미노기에 의해 에폭시기의 고리가 열리면서 에폭시기를 가진 LPS와 폴리아미산 간에는 탄소-질소 결합이 생성된다.



[0049]

[0050] 상기 제조방법은 상기 에폭시기와 폴리아미산의 말단 아미노기 사이의 개환 중합반응을 통해 방향족 폴리이미드

매트릭스(polyimide matrix)에 화학적으로 결합된 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산을 포함하는 유무기 복합 폴리이미드를 제공할 수 있다.

[0051] 예를 들어, 상기 방향족 폴리이미드 매트릭스(A)와 상기 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(B)의 중량비(A:B)는 7:3 내지 9:1 일 수 있다.

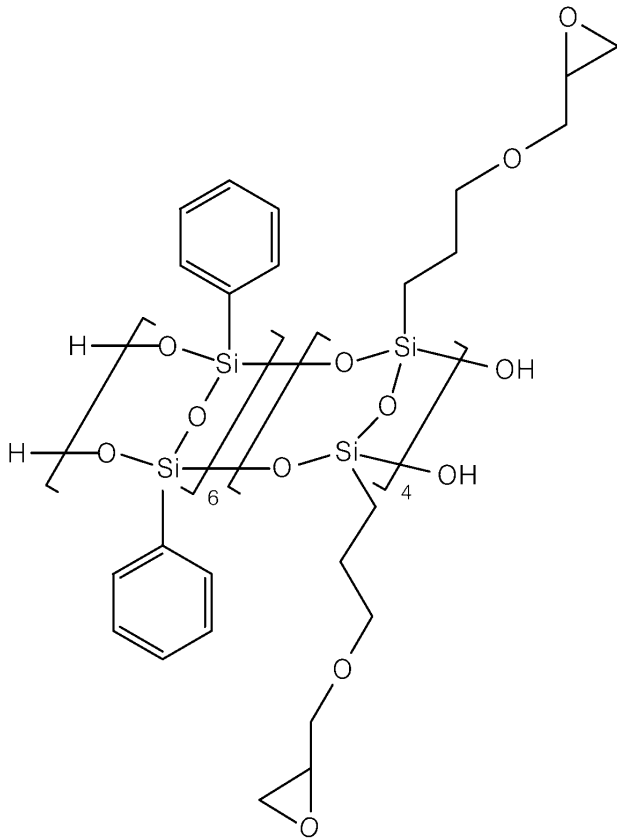
[0053] < LPS 64(ladder-like polysilsesquioxane 64)의 합성 >

[0054] 탄산 칼륨 0.04 g(0.29 mmol), 탈이온수 4.8 g(0.27 mol) 및 THF 16 g(0.22 mol)을 혼합하여 투명한 용액을 얻은 뒤, 이 용액에 페닐트리메톡시실란 9.52 g(0.48 mol) 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 7.95 g(0.32 mol)을 질소 분위기 하에서 첨가하여 반응 혼합물을 얻었다.

[0055] 반응 혼합물을 실온에서 5 일 동안 격렬하게 교반하여 휘발성 물질을 증발시킨 후, 백색 수지성 부분을 100 ml의 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시키고 물로 여러 번 추출 하였다.

[0056] 유기층을 수거하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 여과한 뒤, 디클로로메탄(dichloromethane)을 연속적으로 증발시켜 하기 화학식 64로 표시되는 LPS 64 13.3g을 백색 분말로서 수득하였다(수율 95%).

[0057] <화학식 64>



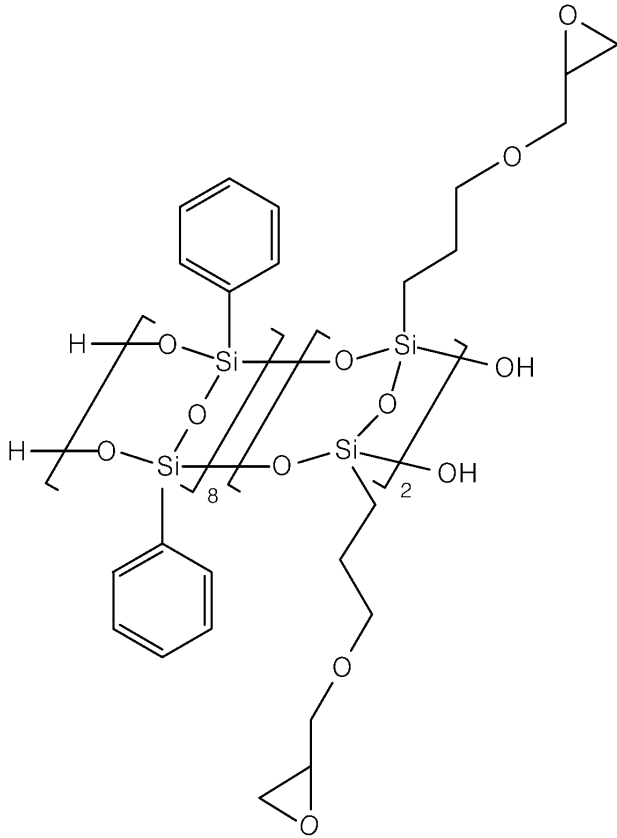
[0058] < LPS 82(ladder-like polysilsesquioxane 82)의 합성 >

[0061] 탄산 칼륨 0.04 g(0.29 mmol), 탈이온수 4.8 g(0.27 mol) 및 THF 16 g(0.22 mol)을 혼합하여 투명한 용액을 얻은 뒤, 이 용액에 페닐트리메톡시실란 12.69 g(0.64 mol) 및 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 3.97 g(0.16 mol)을 질소 분위기 하에서 첨가하여 반응 혼합물을 얻었다.

[0062] 반응 혼합물을 실온에서 5 일 동안 격렬하게 교반하여 휘발성 물질을 증발시킨 후, 백색 수지성 부분을 100 ml의 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해시키고 물로 여러 번 추출 하였다.

[0063] 유기층을 수거하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 여과한 뒤, 디클로로메탄(dichloromethane)을 연속적으로 증발시켜 하기 화학식 82로 표시되는 LPS 82를 백색 분말로서 수득하였다.

[0064] <화학식 82>

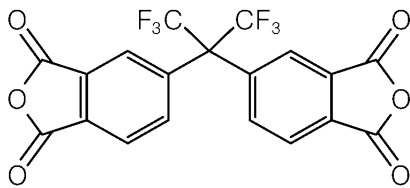


[0065]

[0067] <순수 폴리이미드의 합성>

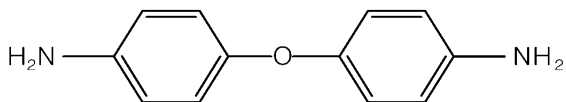
[0068] 질소 가스로 채워진 삼구 둥근 바닥 플라스크에 하기 화학식 DA로 표시되는 ODA 0.351 g(1.753 mmol)와 NMP(n-Methyl-2-Pyrrolidone) 10 ml 를 넣고 20분 후 ODA 가 완전히 용해되면 혼합물에 하기 화학식 DH로 표시되는 6FDA 0.385 g(0.867 mmol)을 서서히 첨가하였다.

[0069] <화학식 DH>



[0070]

[0071] <화학식 DA>



[0072]

[0073] 30 분 후, 6FDA 0.395 g(0.889 mmol)을 혼합물에 첨가하고, 질소 분위기 및 실온 조건에서 24 시간 동안 반응을 지속하여 연한 노란색의 점성을 띤 폴리아미산 용액을 얻었다.

[0074] 폴리아미산 용액을 유리 플레이트에 도포하고 도포막을 도포막을 80 °C 에서 1 시간 가열하고, 이후 150 °C 에서 2 시간 가열하며, 이후 250 °C 에서 2 시간 가열하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0076] < LPS 64를 이용한 유무기 복합 폴리이미드의 합성>

[0077] 하기 표 1에 기재된 대로 폴리아미산 용액에 LPS 64를 첨가하고, 얻어진 용액을 2 시간 동안 교반한 후, 각 용액을 유리 플레이트에 도포하였다. 이렇게 얻어진 도포막을 80 °C 에서 1 시간 가열하고, 이후 150 °C 에서 2

시간 가열하며, 이후 250 °C 에서 2 시간 가열한 것을 제외하고는 전술한 폴리이미드의 합성 방법에 따라 유무기 복합 폴리이미드 필름을 얻었다. 하기 반응식 3에는 발명에 따른 유무기 복합 폴리이미드의 합성 스킴이 모식적으로 도시되어 있다.

표 1

[0078]

구분	LPS 64(g) In NMP 2ml	비고
PI(90)+LPS64(10)	0.122g	LPS 64 10 wt% 함유 유무기 복합 폴리이미드
PI(80)+LPS64(20)	0.275g	LPS 64 20 wt% 함유 유무기 복합 폴리이미드
PI(70)+LPS64(30)	0.471g	LPS 64 30 wt% 함유 유무기 복합 폴리이미드

[0079]

< LPS 82를 이용한 유무기 복합 폴리이미드의 합성 >

[0080]

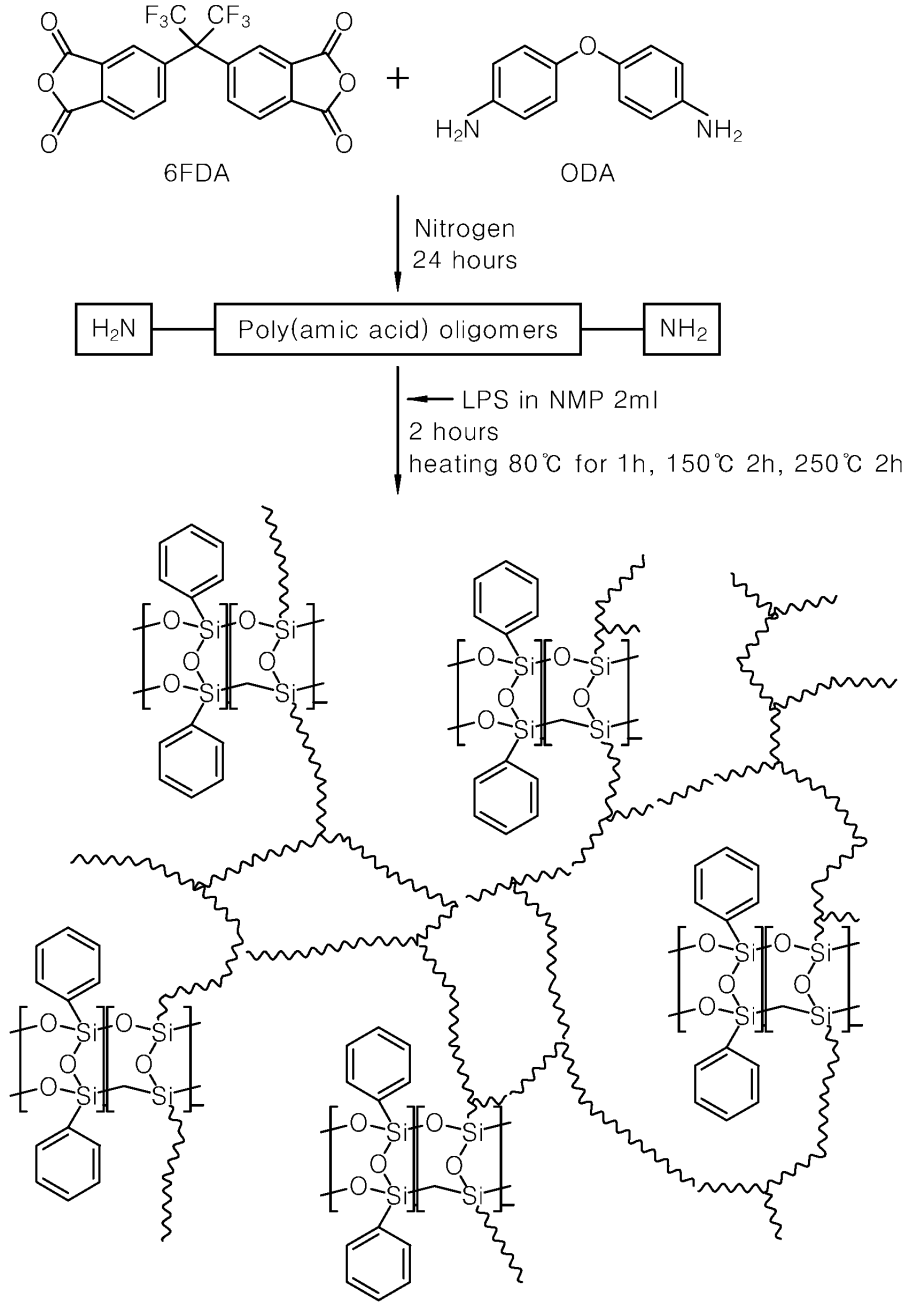
하기 표 2에 기재된 대로 폴리아믹산 용액에 LPS 82를 첨가하고, 얻어진 용액을 2 시간 동안 교반한 후, 각 용액을 유리 플레이트에 도포하였다. 이렇게 얻어진 도포막을 80 °C 에서 1 시간 가열하고, 이후 150 °C 에서 2 시간 가열하며, 이후 250 °C 에서 2 시간 가열한 것을 제외하고는 전술한 폴리이미드의 합성 방법에 따라 유무기 복합 폴리이미드 필름을 얻었다. 하기 반응식 3에는 발명에 따른 유무기 복합 폴리이미드의 합성 스킴이 모식적으로 도시되어 있다.

표 2

[0081]

구분	LPS 82(g) In NMP 2ml	비고
PI(90)+LPS82(10)	0.122g	LPS 82 10 wt% 함유 유무기 복합 폴리이미드
PI(80)+LPS82(20)	0.275g	LPS 82 20 wt% 함유 유무기 복합 폴리이미드
PI(70)+LPS82(30)	0.471g	LPS 82 30 wt% 함유 유무기 복합 폴리이미드

[0082] <반응식 3>



[0083]

[0085] <FR-IR을 이용한 구조분석>

[0086] 도 1 및 도 2에는 FT-IR 스펙트럼이 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 순수 폴리이미드(Pure PI) 필름의 경우, 3075 cm^{-1} 근처에서 방향족 고리의 C-H 피크, 1786 cm^{-1} 근처에서 C=O 비대칭 피크, 1724 cm^{-1} 근처에서 C=O 대칭 피크, 1376 cm^{-1} 근처에서 C-N 피크, 1249 cm^{-1} 근처에서 C-O-C 피크, 1157 cm^{-1} 근처 및 1192 cm^{-1} 근처에서 C-F 피크가 각각 나타났다.

[0087] 도 1 및 도 2를 참조하면, 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥산(LPS 64, LPS 82)의 경우, 1140 cm^{-1} 근처 및 1033 cm^{-1} 근처에서 Si-O-Si 비대칭 피크, 1596 cm^{-1} 및 1432 cm^{-1} 근처에서 페닐기의 C-C 피크, 2860 cm^{-1} ~ 3070 cm^{-1} 에서 페닐기(phenyl group)의 C-H 피크, 908 cm^{-1} 근처에서 에폭시기의 피크가 각각 나타났다.

[0088] 또한, 도 1 및 도 2를 참조하면, PI(9)+LPS64(1), PI(8)+LPS64(2), PI(7)+LPS64(3), PI(9)+LPS82(1), PI(8)+LPS82(2), PI(7)+LPS82(3)로 표기된 각각의 유무기 복합 폴리이미드에서, 사다리 구조의 폴리실세스퀴옥

산(LPS 64, LPS 82)에서 나타났던 908 cm^{-1} 근처의 에폭시기의 피크가 사라졌고, 1500 cm^{-1} 근처의 C=C 방향족 고리의 피크가 관찰되는 것으로 보아 유무기 복합 폴리이미드가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

[0090] <열적 안정성 측정>

[0091] 도 3 및 도 4에는 질소 분위기에서의 TGA 곡선이 도시되어 있고, 하기 표 3에는 측정결과가 정리되어 있다.

표 3

[0092]

구분	T _{d, 3%} (°C)/N ₂	T _{d, 5%} (°C)/N ₂	T _w (wt%)/N ₂
Pure PI	316.6	485.2	52.3
PI(9)+LPS64(1)	392.1	457.3	48.3
PI(8)+LPS64(2)	361.1	418.6	47.3
PI(7)+LPS64(3)	356.2	391.2	49.3
PI(9)+LPS82(1)	375.2	471.3	48.4
PI(8)+LPS82(2)	455.7	494.9	48.9
PI(7)+LPS82(3)	433.6	490.6	52.7

[0093] 도 3, 도 4 및 표 3을 참조하면, 불소 함유 폴리이미드의 초기 분해시작 온도는 300°C 이며, 순수 PI(Pure PI)의 T_{d, 3%}, T_{d, 5%}는 각각 316.6 °C, 485.2 °C 이다.

[0094] 순수 PI의 경우 300 ~ 400 °C 사이에서 CF₃ 그룹의 분해가 시작되지만, 유무기 복합 폴리이미드의 경우는 초기 CF₃ 그룹의 분해가 LPS에 의해 느려지는 것을 확인하였다.

[0095] 유무기 복합 폴리이미드는 300 °C 아래에서 중량손실이 없었으며, T_{d, 3%} 에서 순수 PI(Pure PI)에 비해 향상된 열적 안정성을 가졌다. 그러나, T_{d, 5%} 에서는 PI(8)+LPS82(2) 및 PI(7)+LPS82(3)을 제외하고는 순수 PI(Pure PI)에 열적 안정성이 떨어졌다. PI(8)+LPS82(2) 및 PI(7)+LPS82(3)은 페닐기의 함량이 증가함에 따라 500 °C ~ 600 °C 에서 열적 안정성이 향상되었다.

[0096] 도 5 및 도 6에는 DTG 곡선이 도시되어 있다. 유무기 복합 폴리이미드의 경우, 650 °C 근처에서의 분해율이 감소되었다. 이를 통해 열적 안정성이 향상되었음을 확인하였다. LPS 자체가 내열 소재인 점과 LPS가 가교제 역할을 하여 폴리이미드 세그먼트의 움직임을 제한하기 때문이다.

[0098] <유전상수 측정>

[0099] 도 7 및 도 8에는 주파수와 유전상수의 관계 그래프가 도시되어 있다. 도 7 및 도 8을 참조하면, PI(9)+LPS64(1)의 유전상수 값은 2.893 이었고, PI(8)+LPS64(2)의 유전상수 값은 2.951 이었으며, 순수 PI(Pure PI)의 유전상수 값은 3.02 였다. PI(9)+LPS64(1) 및 PI(8)+LPS64(2)은 모두 순수 PI에 비해 낮은 유전상수 값을 보였다. 다만, PI(7)+LPS64(3)은 순수 PI에 비해 높은 유전상수를 보였다.

[0100] PI(9)+LPS82(1), PI(8)+LPS82(2) 및 PI(7)+LPS82(3)은 모두 순수 PI에 비해 저 유전율을 보였다. 특히, PI(8)+LPS82(2)는 유전상수 값이 1.377 이었으며, PI(9)+LPS82(1)의 유전상수 값과 PI(7)+LPS82(3)의 유전상수 값은 각각 2.000, 2.459 이었다.

[0102] <모폴로지 분석>

[0103] 도 9 및 도 10에는 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지가 도시되어 있다.

[0104] 유무기 복합 폴리이미드 필름은 공유결합으로 에폭시기와 아민 사이에서 가교 결합되어 있기 때문에, 도 9 및 도 10 에서와 같이, 유무기 복합 폴리이미드의 SEM 이미지에서는 상분리 현상이 관찰되지 않는다.

[0105] 도 9 및 도 10을 참조하면, LPS64 또는 LPS82의 함량이 30 중량%까지 높아진 경우에도 유무기 복합 폴리이미드 필름은 균질한 상태를 보였다. 다만, LPS82의 함량이 증가할수록, 페닐기의 응집으로 인해 LPS82를 이용하여 얻은 유무기 복합 폴리이미드 필름은 LPS64를 이용하여 얻은 유무기 복합 폴리이미드 필름에 비해 취성을 보였다.

[0107] <원소 분석>

[0108] 도 11 내지 도 17에는 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석 결과가 도시되어 있다. 도 11은 순수 PI에

관한 것이고, 도 12는 PI(9)+LPS64(1)에 관한 것이고, 도 13은 PI(8)+LPS64(2)에 관한 것이고, 도 14는 PI(7)+LPS64(3)에 관한 것이다. 또한, 도 15는 PI(9)+LPS82(1)에 관한 것이고, 도 16은 PI(8)+LPS82(2)에 관한 것이고, 도 17은 PI(7)+LPS82(3)에 관한 것이다.

[0109] 도 11 내지 도 17을 참조하면, Si가 표면에서 균일하게 퍼져 있음과 LPS의 함량이 증가할수록 유무기 복합 폴리이미드 필름의 Si 원소 비율도 같이 증가하였음을 확인할 수 있다.

[0111] <표면 분석>

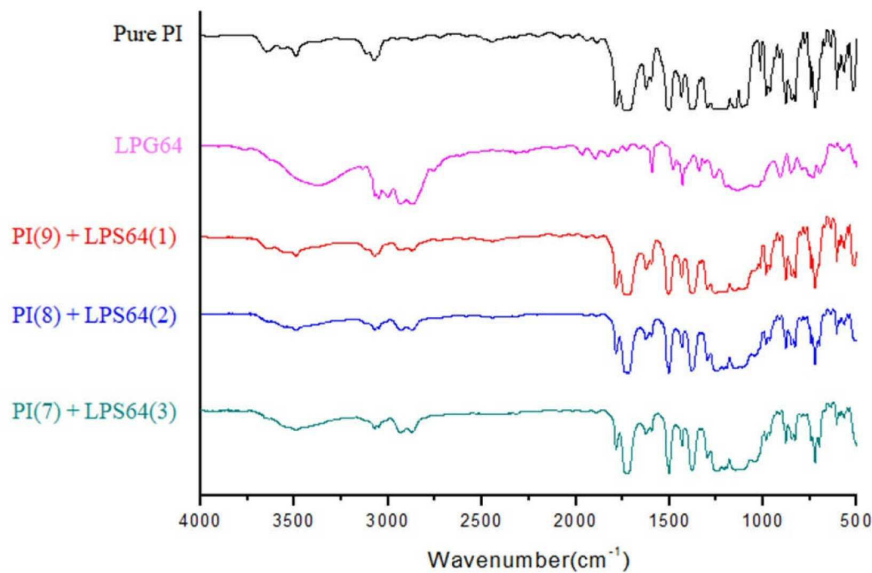
[0112] 도 18 내지 도 24에는 AFM(Atomic force microscopy) 이미지가 도시되어 있다. 도 18은 순수 PI의 AFM 이미지이고, 도 19는 PI(9)+LPS64(1)의 AFM 이미지이며, 도 20은 PI(8)+LPS64(2)의 AFM 이미지이고, 도 21은 PI(7)+LPS64(3)의 AFM 이미지이다. 도 22는 PI(9)+LPS82(1)의 AFM 이미지이며, 도 23은 PI(8)+LPS82(2)의 AFM 이미지이고, 도 24는 PI(7)+LPS82(3)의 AFM 이미지이다.

[0113] 도 18 내지 도 24를 참조하면, LPS의 함량이 증가함에 따라 필름의 표면 거칠기가 증가하였다. PI(9)+LPS82(1), PI(8)+LPS82(2), PI(7)+LPS82(3)와 같이 LPS82를 이용하여 얻은 유무기 복합 폴리이미드의 경우, 표면 거칠기는 LPS 입자에 의해 형성되었으며 많은 수의 패닐기로 인해 응집체가 PI(9)+LPS64(1), PI(8)+LPS64(2), PI(7)+LPS64(3)와 같은 LPS64를 이용하여 얻은 유무기 복합 폴리이미드에 비해 두드러졌다.

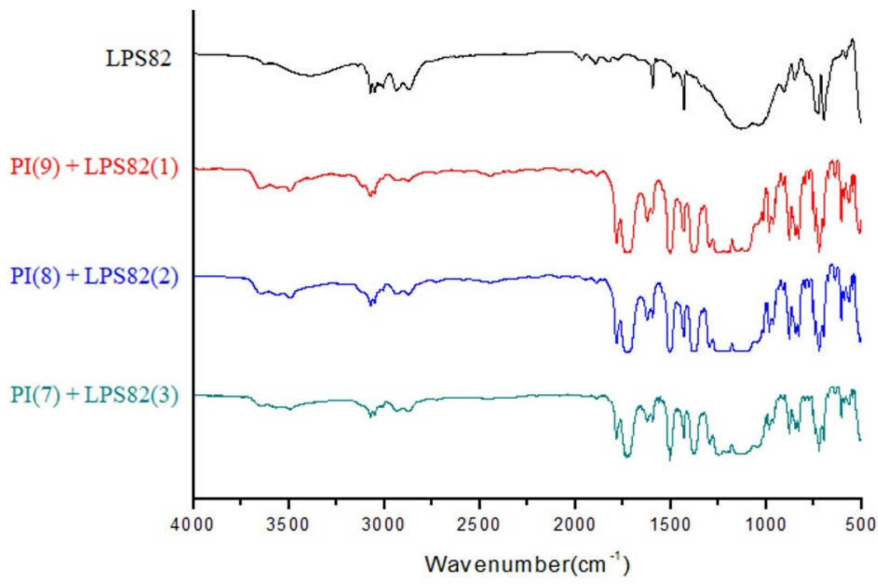
[0115] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

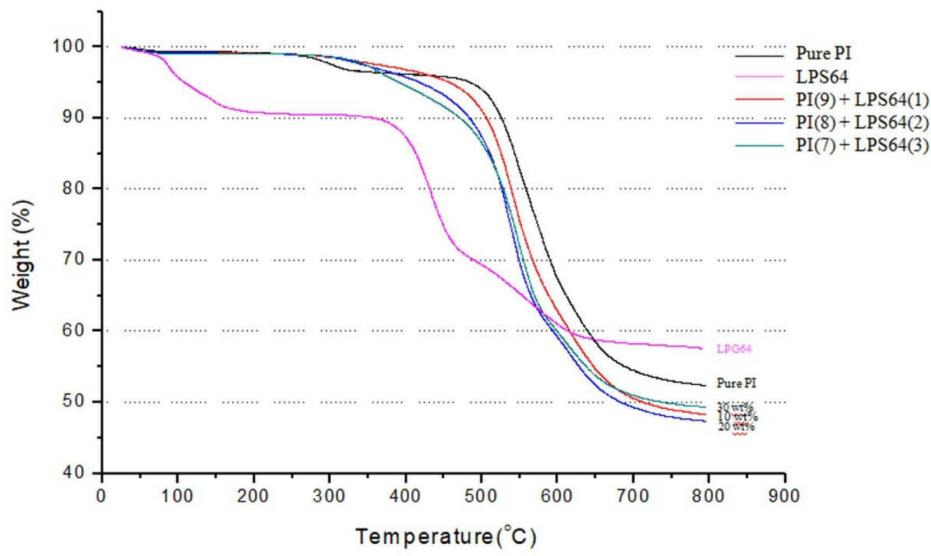
도면1



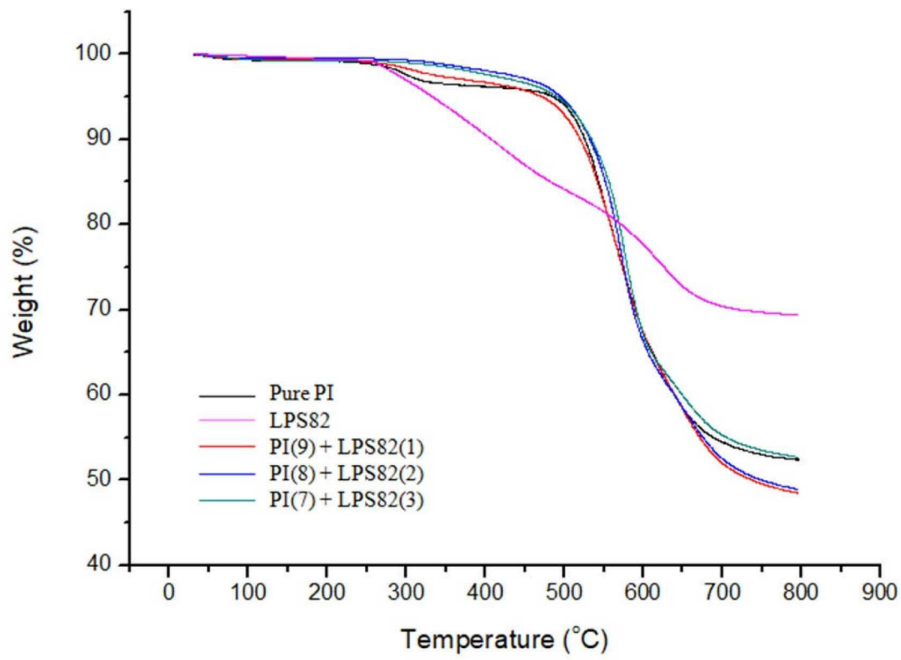
도면2



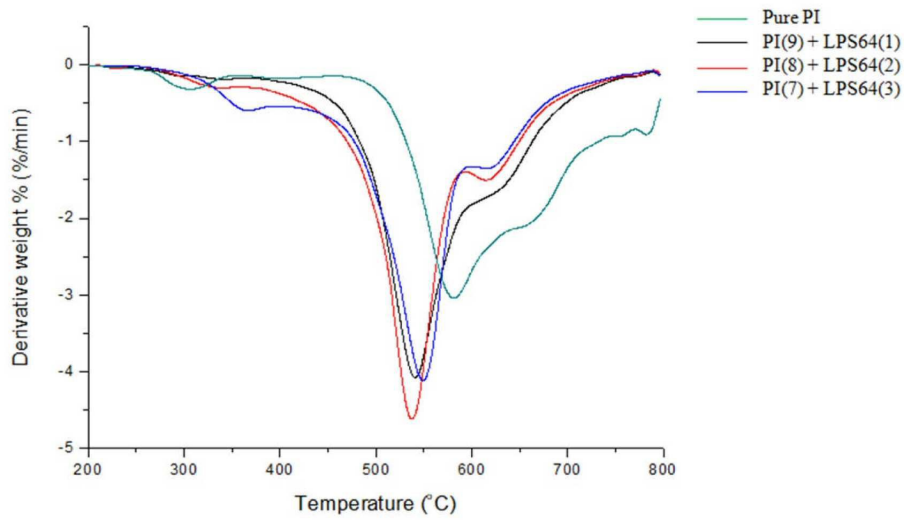
도면3



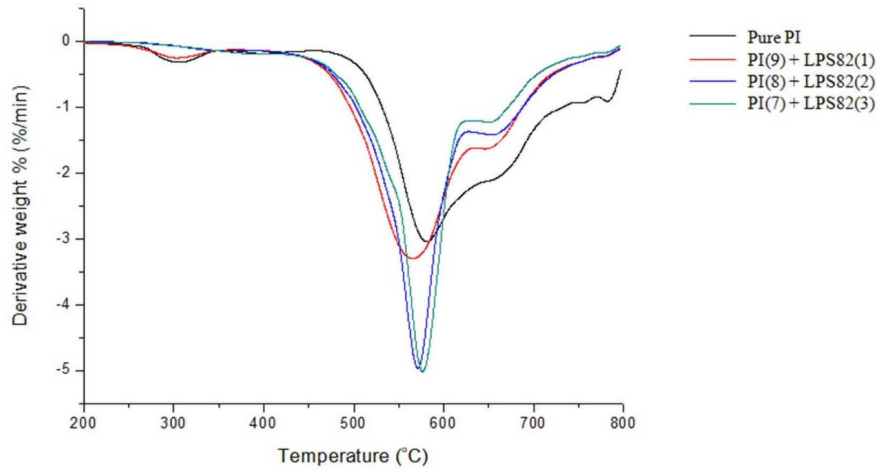
도면4



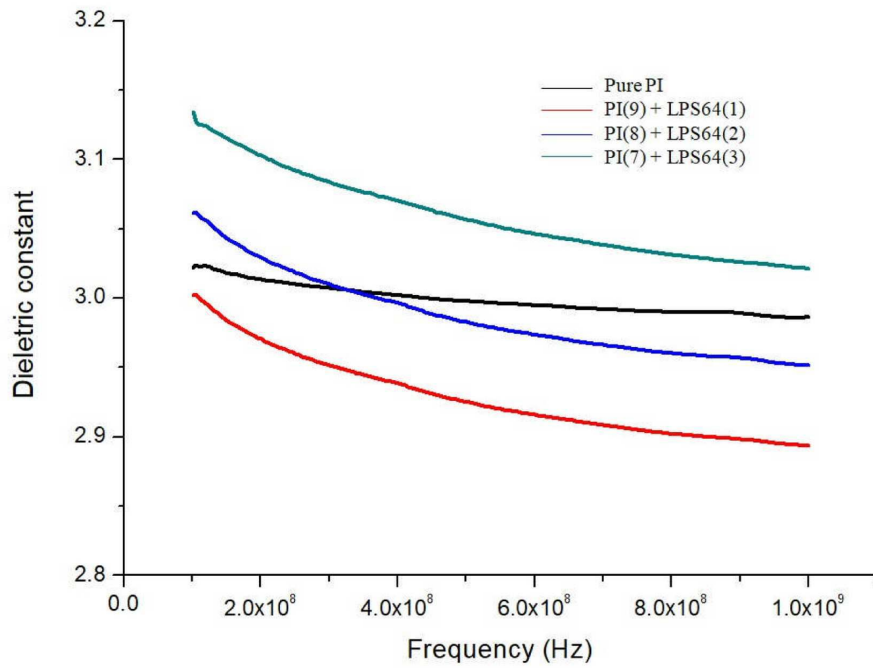
도면5



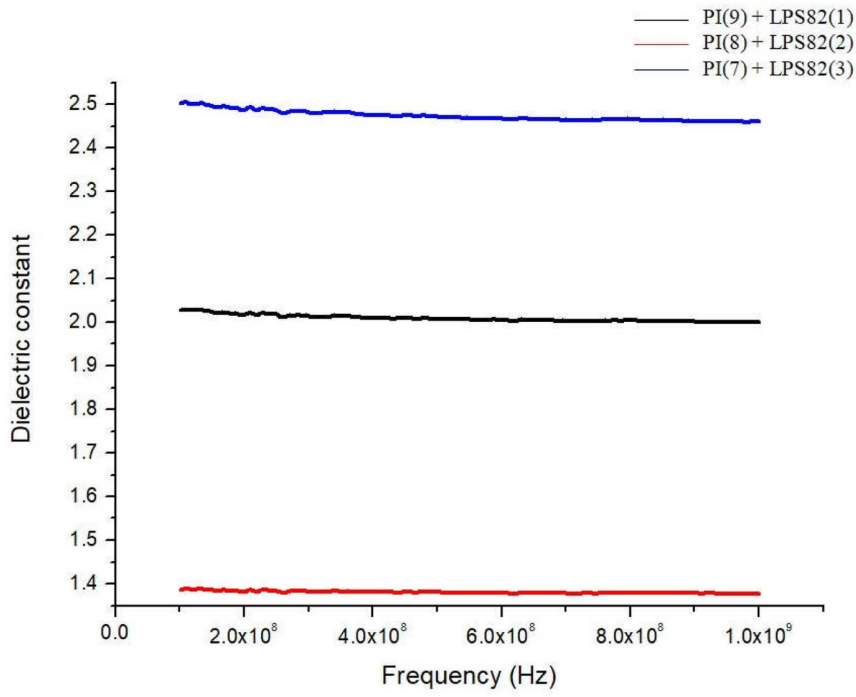
도면6



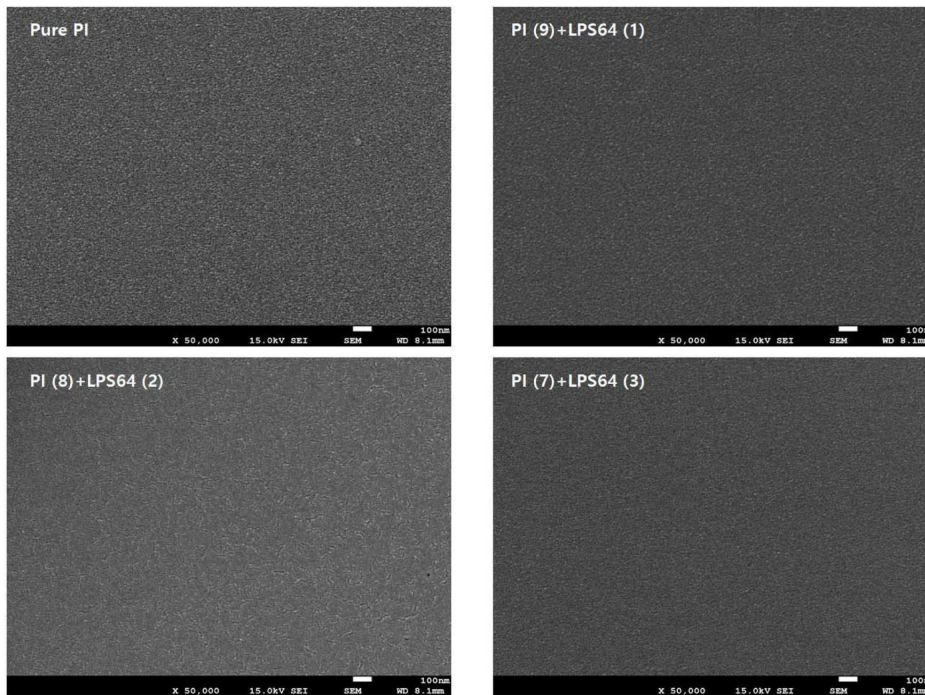
도면7



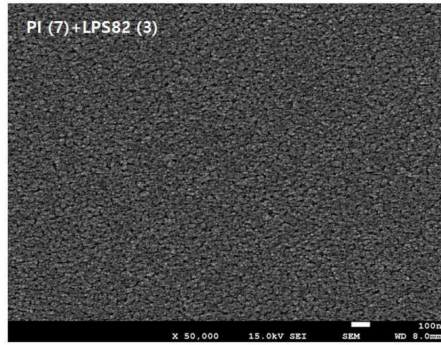
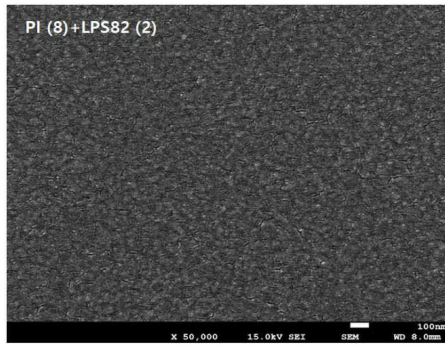
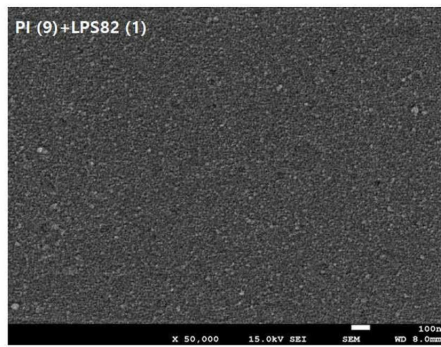
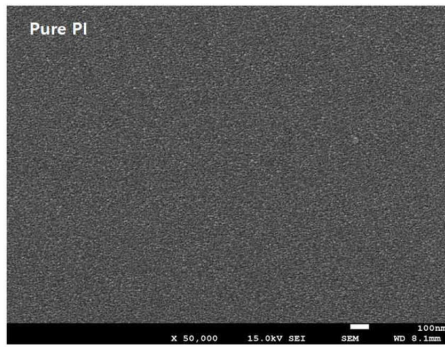
도면8



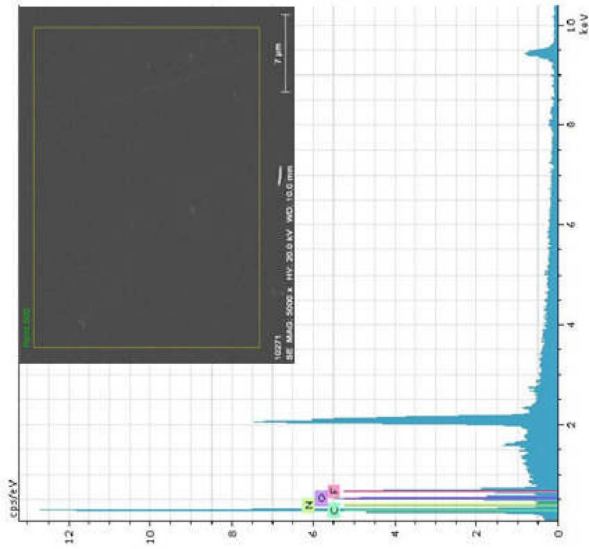
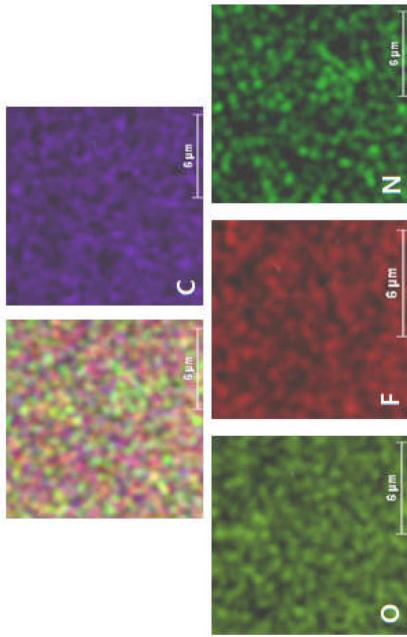
도면9



도면10

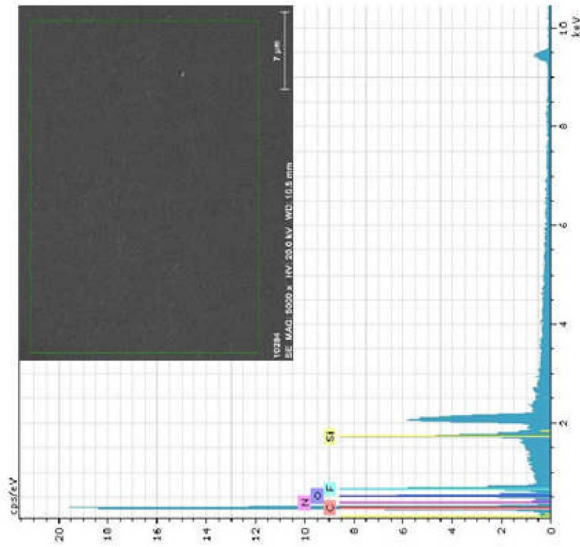
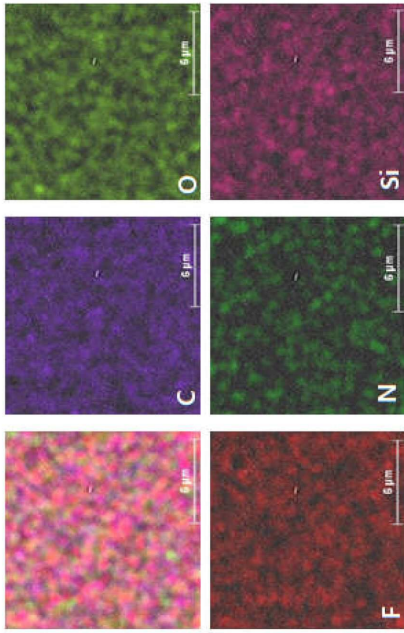


도면11



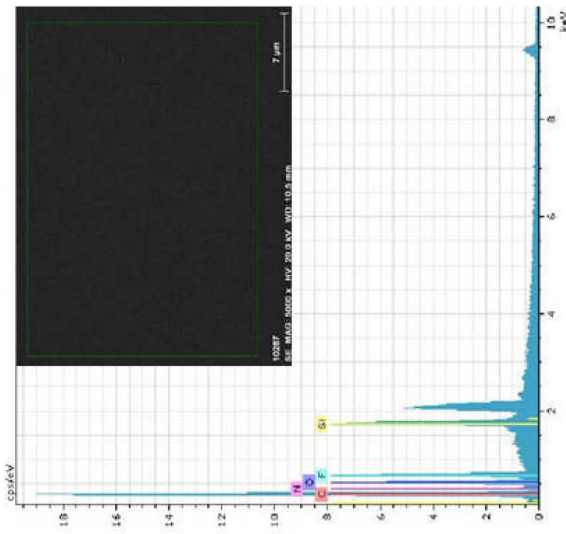
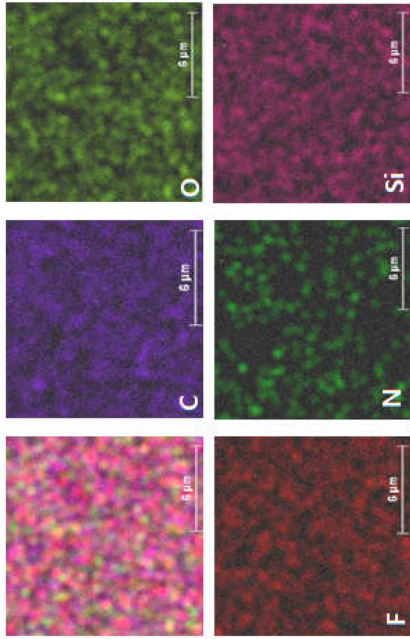
Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
Pure PI	Weight	38.35	29.37	24.76	7.52	-
	Atomic	46.49	26.73	18.97	7.81	-

도면12



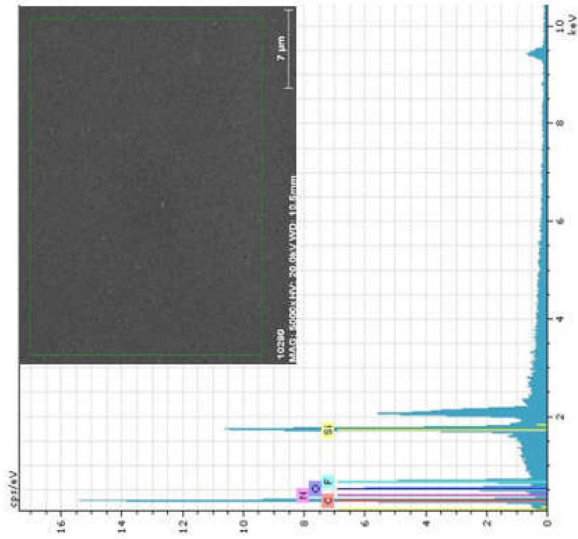
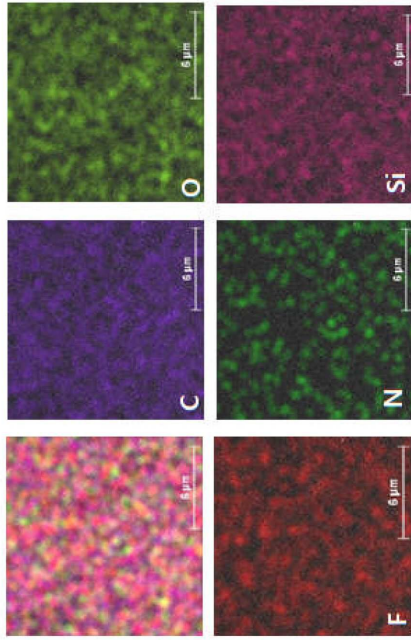
Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
PI/LPS64-10	Weight	42.18	25.47	21.47	7.52	3.36
	Atomic	50.97	23.11	16.40	7.79	1.74

도면13



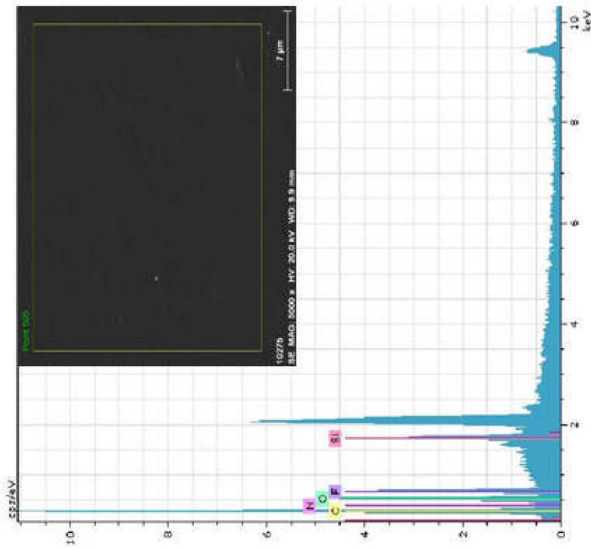
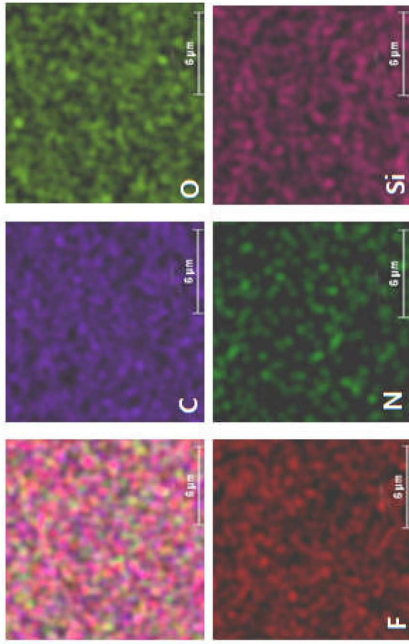
Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
PI/LPS64-20	Weight	44.33	22.93	20.04	7.06	5.64
	Atomic	53.61	20.82	15.33	7.32	2.92

도면14



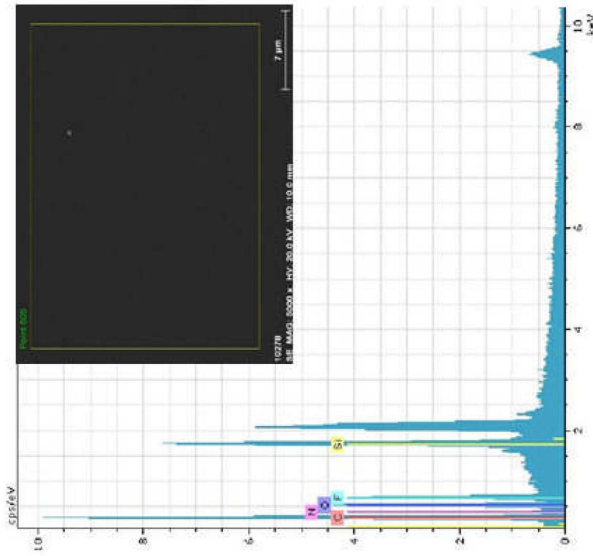
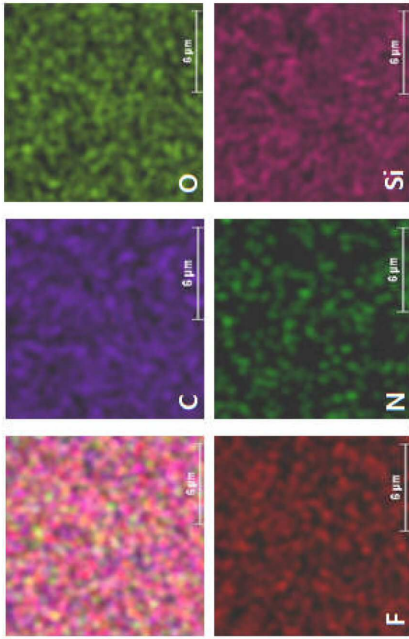
Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
PI/LPS64-30	Weight	41.87	25.39	17.37	6.77	8.60
	Atomic	51.44	23.42	13.49	7.13	4.32

도면15



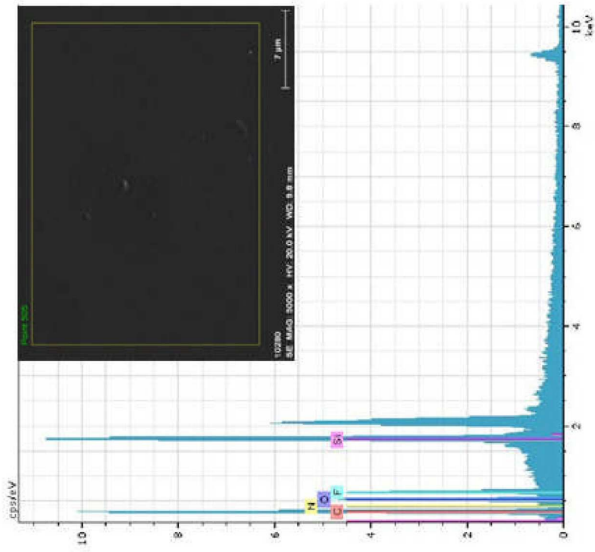
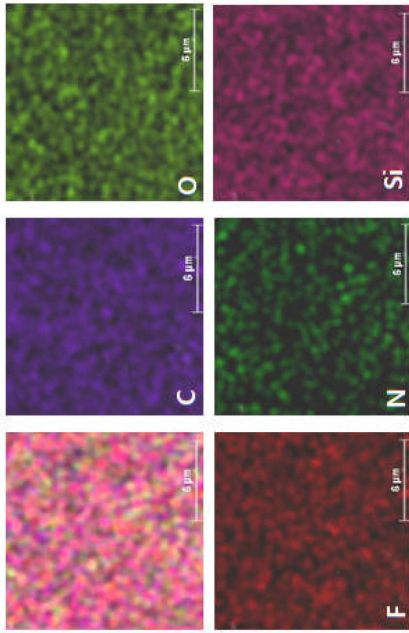
Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
PI/LPS82-10	Weight	39.68	27.07	22.02	7.48	3.76
	Atomic	48.42	24.80	16.99	7.83	1.96

도면16



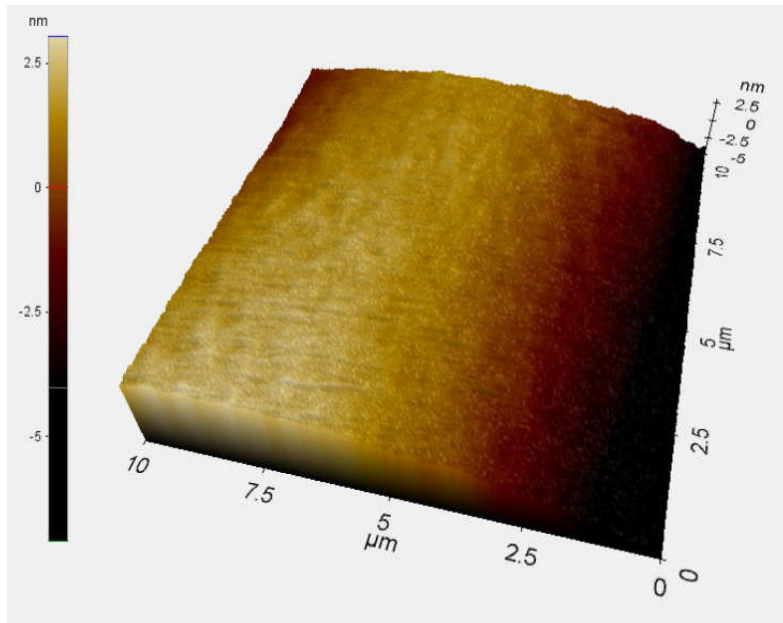
Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
PI /LPSS2-20	Weight	39.56	24.75	18.93	8.07	8.70
	Atomic	49.00	23.01	14.82	8.57	4.61

도면17

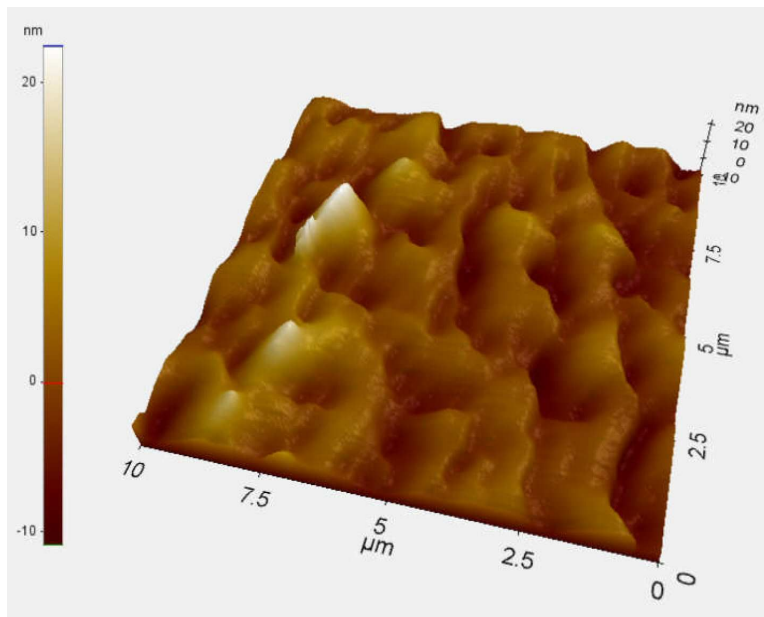


Sample	Elemental analysis (%)					
	C	O	F	N	Si	
PI/LPSS2-30	Weight	40.52	23.91	16.18	7.77	11.62
	Atomic	50.44	22.35	12.73	8.30	6.19

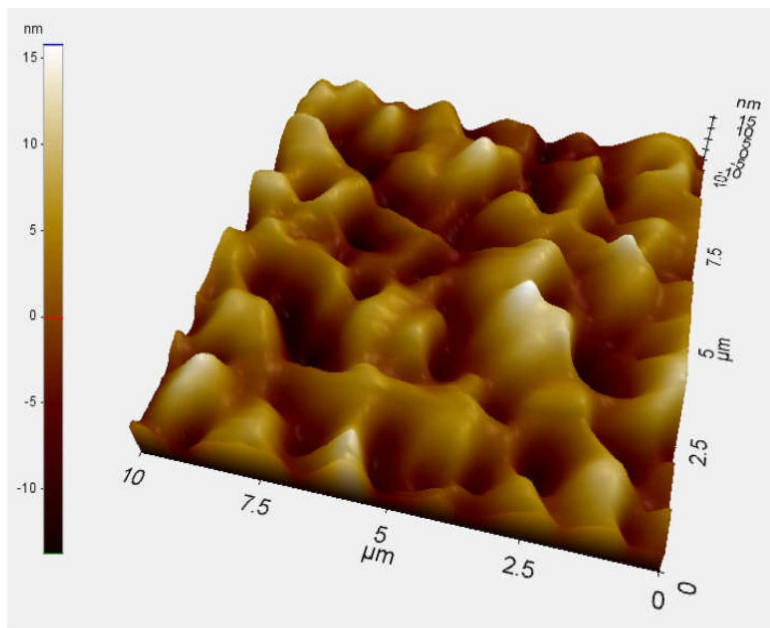
도면18



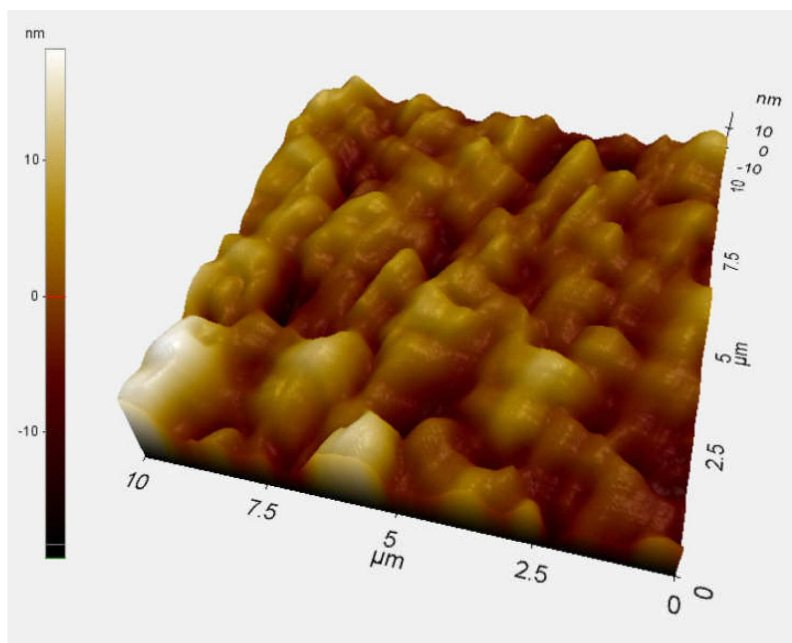
도면19



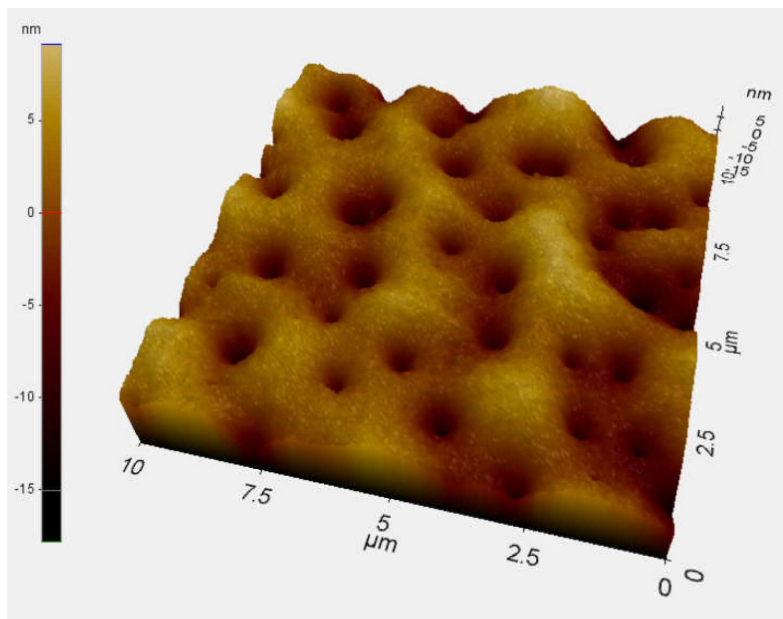
도면20



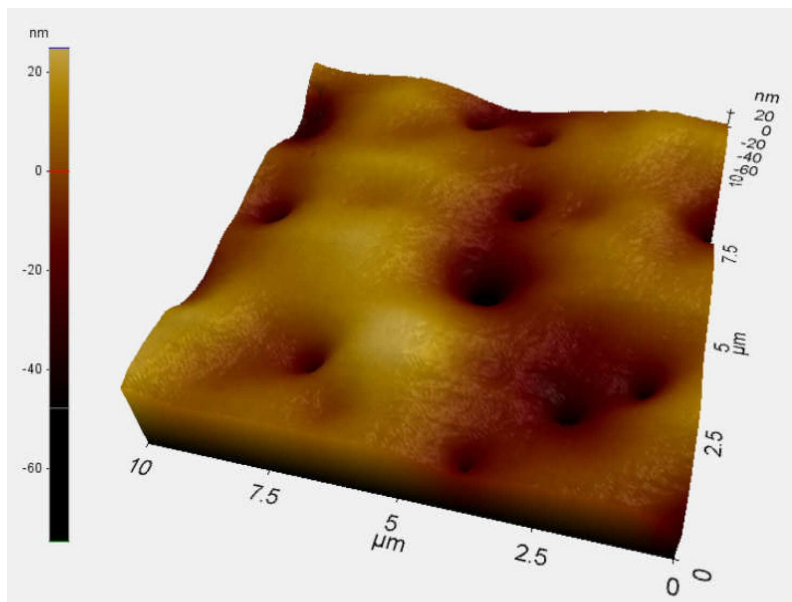
도면21



도면22



도면23



도면24

