



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0097653  
(43) 공개일자 2020년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 417/04 (2006.01) C07D 307/89 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)  
C08K 9/04 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07D 417/04 (2013.01)  
C07D 307/89 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0014294  
(22) 출원일자 2020년02월06일  
심사청구일자 2020년02월06일  
(30) 우선권주장  
1020190014957 2019년02월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
한학수  
서울특별시 송파구 올림픽로4길 42, 13동 802호(잠실동, 우성아파트)  
남기호  
경기도 수원시 영통구 광고호수공원로 155, 1117동 403호(원천동, 수원광교에일린의뜰)  
(74) 대리인  
특허법인충현

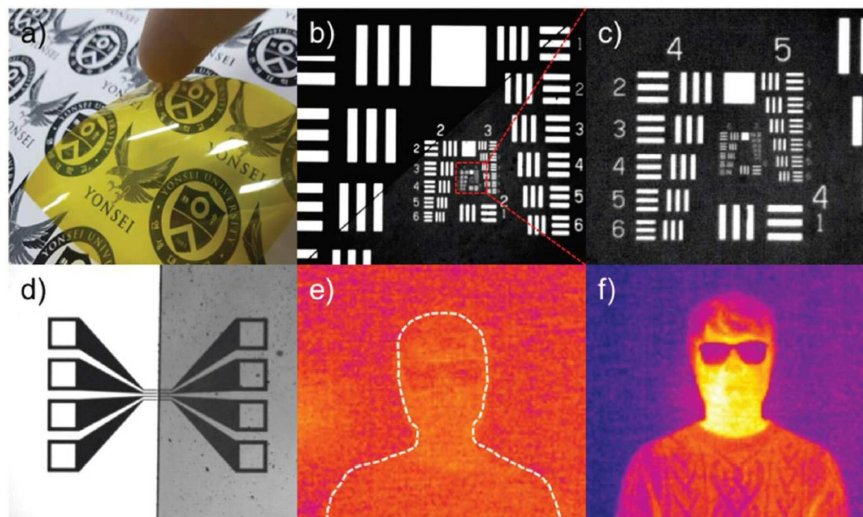
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 고 굴절률 특성을 갖는 자가치유 가능한 적외선 투과성 폴리이미드 광학 고분자 재료 및 이의 복합체

(57) 요약

본 발명은 고 굴절률 특성을 갖는 자가치유 가능한 적외선 투과성 폴리이미드 광학 고분자 재료 및 이의 복합체에 관한 것으로 [화학식 1]로 표시되는 신규 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물, 이를 포함하는 폴리이미드 중합체 및 유/무기 폴리이미드 복합체를 제조함으로써, 가시광선에서 적외선 영역까지 광범위한 파장범위에서 높은 광 투과성과 고 굴절률 특성, 높은 내열성 및 기계적 강도를 갖음과 동시에 우수한 자가치유 특성을 구현 가능하다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

*C08G 73/1064* (2013.01)

*C08G 83/001* (2013.01)

*C08J 5/18* (2013.01)

*C08K 3/013* (2018.01)

*C08K 9/04* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1D1A1B0303332

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원사업

연구과제명 바이오/에너지시스템용 고효율 다공체/나노메탈 하이브리드 담지체 소재개발

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019K000072

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 (재)과학기술일자리진흥원

연구사업명 연구산업활성화지원 추가R&D

연구과제명 다공성 구조의 폴리이미드 에어로젤 및 스펀지

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.12.31

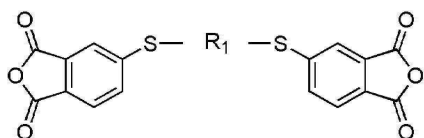
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $R_1$ 은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의  $R_1$ 은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 아릴기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 아릴기; 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 사이클로알킬기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 사이클로알킬기, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물.

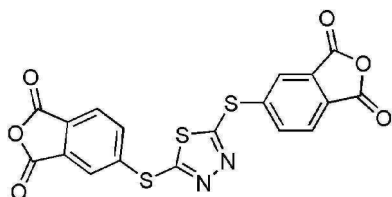
#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기  $R_1$ 에서 치환된 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로젠인 것을 특징으로 하는 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물.

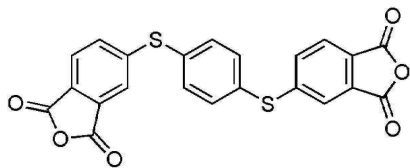
#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 4]의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물;

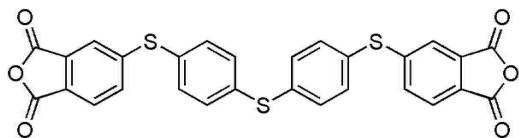
[화학식 2]



[화학식 3]



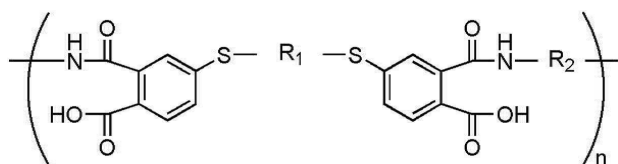
[화학식 4]



## 청구항 5

하기 [화학식 6]으로 표시되는 폴리아믹산 중합체;

[화학식 6]

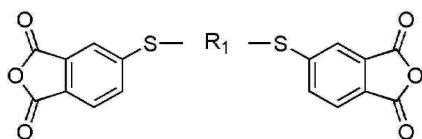


상기 화학식 6에서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

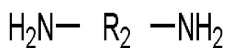
## 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리아믹산 중합체는 하기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물과 하기 [화학식 5]로 표시되는 디아민을 중합하여 형성된 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 중합체;

[화학식 1]



[화학식 5]



상기 [화학식 1]에서,  $R_1$ 은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이며;

상기 [화학식 5]에서,  $R_2$ 는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로

원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

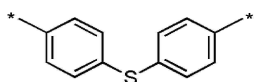
#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 [화학식 5]의  $R_2$ 는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 아릴기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 아릴기; 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 사이클로알킬기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 사이클로알킬기, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 폴리아미산 중합체.

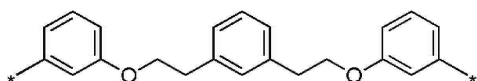
#### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 [화학식 5] 화합물의  $R_2$ 는 하기 [화학식 5-1] 내지 [화학식 5-5]의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리아미산 중합체;

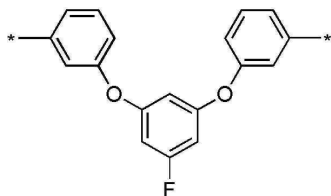
[화학식 5-1]



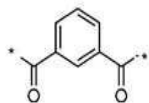
[화학식 5-2]



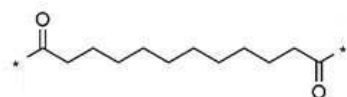
[화학식 5-3]



[화학식 5-4]



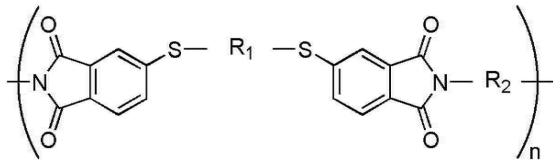
[화학식 5-5]



#### 청구항 9

하기 [화학식 7]로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 중합체;

[화학식 7]



상기 [화학식 7]에서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1 종이다.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 제5항의 폴리아믹산 중합체를 이미드화하여 제조된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 중합체.

#### 청구항 11

제9항의 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 2800 nm 파장에서 81 내지 93% 사이의 광 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 550 nm 파장에서 88 내지 93% 사이의 광 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 404 nm 파장에서 1.97 내지 1.99 사이의 굴절률을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

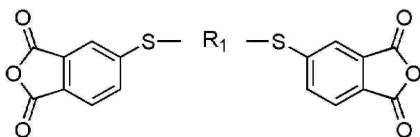
#### 청구항 15

제11항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 400 내지 650 °C 사이의 온도에서 상기 폴리이미드 필름의 총 중량이 상온에서의 상기 폴리이미드 필름의 총 중량의 90%로 감소하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

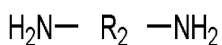
#### 청구항 16

하기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물과 하기 [화학식 5]로 표시되는 디아민, 및 무기계 필러가 분산된 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체;

[화학식 1]



[화학식 5]



상기 [화학식 1]에서,  $R_1$ 은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기,

헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이며;

상기 [화학식 5]에서,  $R_2$ 는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 무기계 필러는  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , Ge, ZnS, ZnSe, Si,  $MgF_2$  및 PbS로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체.

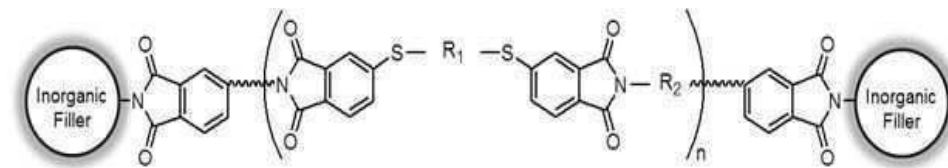
#### 청구항 18

제16항에 있어서, 상기 무기계 필러는 1개 이상의 아민 그룹을 가진 화합물로 표면기능화된 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체.

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체는 하기 [화학식 8]로 표시되는 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체;

[화학식 8]



상기 [화학식 8]에서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 펜타디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헥사디엔기, 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하는 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

#### 청구항 20

제19항의 유/무기 폴리이미드 복합체를 포함하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 2800 nm 파장에서 82 내지 89% 사이의 광 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름.

#### 청구항 22

제20항에 있어서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 550 nm 파장에서 56 내지 85% 사이의 광 투과도를 가지는 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름.

#### 청구항 23

제20항에 있어서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 404 nm 파장에서 2.03 내지 2.13 사이의 굴절률을 가지는 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름.

#### 청구항 24

제20항에 있어서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 400 내지 650 °C 사이의 온도에서 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 총 중량이 상온에서의 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 총 중량의 90%로 감소되는 것을 특징으로 하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 폴리이미드 중합체 및 그 중합체를 포함하는 광학 고분자 재료에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가시광선에서 적외선 영역까지 광범위한 파장범위에서 높은 광 투과성과 고 굴절률 특성, 높은 내열성 및 기계적 강도를 갖추고 동시에 우수한 자가치유 특성을 구현 가능한 폴리이미드 중합체 및 그 중합체를 포함하는 고분자 필름에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 가시광선에서 적외선 영역까지 광범위한 파장범위에 걸친 고 굴절률 및 광 투과성 고분자는 민간, 의학 및 방위 분야의 첨단 광학 이미징 기술을 위한 유망한 재료이다. 현재까지, 게르마늄 및 실리콘 반도체 또는 갈코겐화물 유리와 같은 무기 재료는 매우 높은 굴절률 ( $n \sim 2.0\text{--}4.0$ ) 및 높은 적외선 투과율로 인해 적외선 이미징 디바이스용 투과 재료로서 널리 사용되어 왔다. 그러나 이러한 재료는 본질적으로 고가이며 독성이 있으며 매우 높은 가공 온도 ( $T \geq 300\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )가 필요하다. 또한, 이들의 낮은 내충격성과 높은 취성으로 인한 내구성에 한계가 존재한다.

[0003] 고 굴절률 및 높은 광 투과성 고분자는 무기 소재와 비교할 때 가볍고 우수한 내 충격성, 가공성 및 염색 가능성 등 우수한 특성을 기반으로 렌즈, 프리즘, 도파관, 폴로그래피 및 마이크로 전자소재와 같은 다양한 응용 분야에서 잠재성이 크다.

[0004] 일반적으로 대다수의 고분자는 1-5  $\mu\text{m}$  파장영역에서 흡수하는 탄소-수소 또는 헤테로 원자-수소 결합으로 인한 진동 모드의 적외선 흡수로  $\sim 1.5$ 의 상대적으로 낮은 굴절률, 낮은 광 투과성 및 높은 광학 손실을 나타낸다. 고분자의 굴절률 값을 증가시키는 일반적인 접근법은 로렌츠-로렌츠 (Lorentz-Lorenz) 방정식에 따라 높은 몰 분율, 낮은 몰 부피 또는 고밀도의 치환체를 도입하는 것이다. 현재까지 가시광선 스펙트럼에서  $n = 1.6\text{--}1.8$ 인 폴리우레탄, 폴리에스테르, 에폭시 및 에피실라이드 수지와 같은 고분자가 개발되어 왔다. 높은 고 굴절 고분자의 대부분은 고도로 분극화 가능한 화학적 잔기 (예: 황, 인 및 할로젠), 단단한 방향족 또는 공액 구조를 갖는 티오우레탄 및 에피실라이드 화합물을 사용한다. 그러나, 이러한 재료로 제조된 광학 제품은 경화 후 황변되거나 제조 공정 중에 악취를 방출 할 수 있다. 또한, 이들 고분자의 비교적 낮은 열 안정성은 광범위한 응용성을 제한한다. 따라서, 광학적 균질성을 유지하면서 경화되거나 가공 시 높은 굴절률, 낮은 색상 강도 및 무취성을 제공하는 열적으로 견고한 중합체에 대한 필요성이 있다.

[0005] 엔지니어링 고분자인 폴리이미드는 주쇄 구조에 이미드 결합을 가지는 고분자로서 이미드의 화학적 안정성에서 유래하는 내열성과 내약품성을 가진다. 특히 방향족 폴리이미드는 그 강직한 주쇄 구조에 의해 뛰어난 기계적 물성과 전기 절연성 등에 우수한 특성으로 인해 일상생활 용품뿐만 아니라, 자동차 소재, 우주항공 소재 등에 사용되고 있으며, 각종 전기/전자재료 분야에서 널리 적용되고 있다. 하지만 이와 같은 우수한 특성에도 불구하고 폴리이미드는 벤젠고리에 높은 방향족 고리 밀도가 형성되어 착색현상이 일어나며 이는 광투과율 저하까지 야기시키기 때문에 광학 재료에의 응용을 곤란하게 한다. 또한, 광투과율의 저하를 막기 위해 높은 전기음성도, 낮은 분극률, 거대분자를 포함하는 폴리이미드에 대한 연구가 진행되고 있지만 이는 가시광선 파장에서 광 투과율을 향상시키는데 국한되어 있으며 폴리이미드의 굴절률을 크게 낮추게 되어 적외선 이미징 디바이스용 투과 재료로서 사용되기 적합하지 않다.

[0006] 이에 따라, 종래 기술들은 차세대 첨단 적외선 응용분야에 적용될 만큼 우수한 고분자 광학 재료를 제공하지 못하고 있는 실정이다. 따라서, 종래의 폴리이미드가 구현하지 못한 가시광선에서 적외선 영역까지 광범위한 파장 범위에 걸친 고 굴절률 및 광 투과성을 나타내면서도 우수한 내열성, 내구성 및 제조 공정상에서의 용이성을 가지는 다양한 차세대 광학 재료에 이용 가능한 폴리이미드의 개발이 절실히 요구되고 있다. 더 나아가, 이렇게 제조된 고 굴절률 및 고 내열성 폴리이미드는 레이더파의 반사를 최대한 막는 설계 기술로써 레이다, 적외선 탐지기, 음향 탐지기 및 육안에 의한 탐지를 포함한 모든 탐지 기능에 대항하는 은폐 기술인 스텔스 기술에도 적용 가능할 것이다.



## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1860008호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

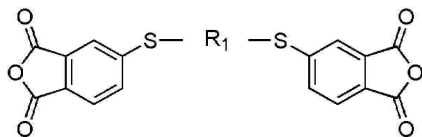
[0008] 본 발명의 구현예들에서는 신규한 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 다른 구현예들에서는 상기 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물을 포함한 높은 광학 특성 또는 자가치유가 가능한 화합물과의 반응시켜 얻어진 중합체를 이용하여, 우수한 광 투과성, 고 굴절률 특성 및 높은 내열성을 가지며 자가치유가 가능한 적외선 투과형 폴리이미드 필름을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 칼코겐계 테트라카복실산 이무수물 화합물이 제공된다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

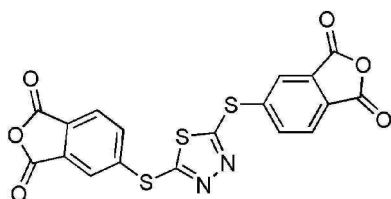
[0013] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 부타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0014] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 1]의 R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 아릴기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 아릴기; 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 사이클로알킬기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 사이클로알킬기, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다. 상기 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기는 N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0015] 예시적인 구현예에서, 상기 R<sub>1</sub>에서 치환된 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로젠일 수 있다.

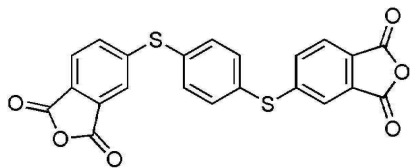
[0016] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나 이상으로 표시될 수 있다.

[0017] [화학식 2]



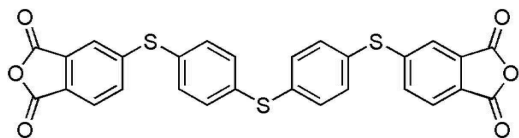
[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

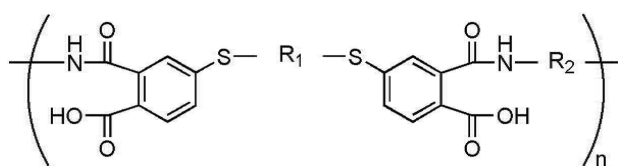
[0021] [화학식 4]



[0022]

[0023] 본 발명의 다른 구현예에서, 하기 [화학식 6]으로 표시되는 폴리아믹산 중합체가 제공된다.

[0024] [화학식 6]

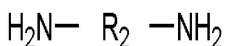


[0025]

[0026] 상기 화학식 6에서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 부타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0027] 상기 폴리아믹산 중합체는 상기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물과 하기 [화학식 5]로 표시되는 디아민을 중합하여 형성될 수 있다.

[0028] [화학식 5]



[0029]

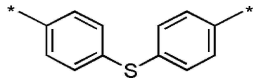
[0030] 상기 [화학식 5]에서, R<sub>2</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0031] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 5]의 R<sub>2</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 아릴기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 아릴기; 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 사이클로알킬기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 사이클로알킬기 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다. 상기 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기는 N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0032] 예시적인 구현예에서, 상기 R<sub>2</sub>에서 치환된 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로젠일 수 있다.

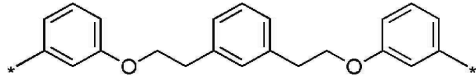
[0033] 예를 들어, 상기 [화학식 5]의 R<sub>2</sub>는 하기 [화학식 5-1] 내지 [화학식 5-5]로 표시될 수 있다.

[0034] [화학식 5-1]



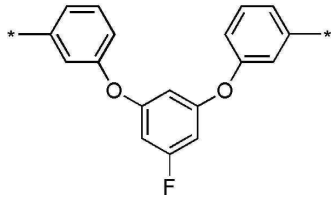
[0035]

[0036] [화학식 5-2]



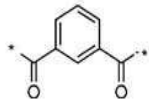
[0037]

[0038] [화학식 5-3]



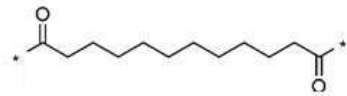
[0039]

[0040] [화학식 5-4]



[0041]

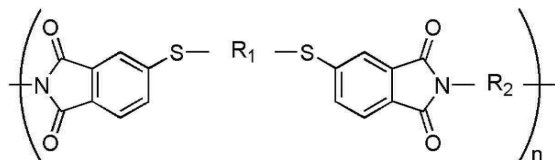
[0042] [화학식 5-5]



[0043]

[0044] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 하기 [화학식 7]로 표시되는 폴리이미드 중합체가 제공된다.

[0045] [화학식 7]



[0046]

[0047] 상기 [화학식 7]에서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다. 상기 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기는 N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0048] 상기 폴리이미드 중합체는 상기 폴리아믹산 중합체를 이미드화하여 제조된 것일 수 있다.

[0049] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름이 제공된다.

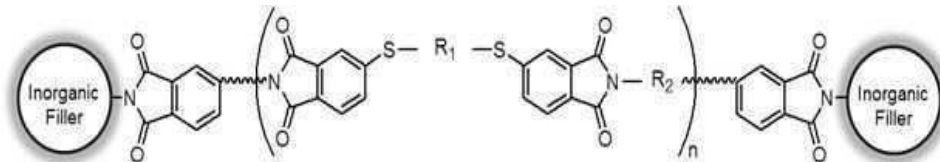
[0050] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 2800 nm 파장에서 81 내지 93% 사이의 광 투과도를 가질 수 있다.

[0051] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 550 nm 파장에서 88 내지 93% 사이의 광 투과도를 가질 수 있다.

[0052] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 404 nm 파장에서 1.97 내지 1.99 사이의 굴절률을 가질 수 있다.

[0053] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 400 내지 650 °C 사이의 온도에서 상기 폴리이미드 필름의 총 중량이 상온에서의 상기 폴리이미드 필름의 총 중량의 90%로 감소할 수 있다.

- [0054] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물과 상기 [화학식 5]로 표시되는 디아민, 및 고굴절률을 갖는 무기계 필러가 분산된 유/무기 폴리이미드 복합체가 제공된다.
- [0055] 예시적인 구현예에서, 무기계 필러는  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , Ge, ZnS, ZnSe, Si,  $MgF_2$  또는 PbS를 하나 이상 포함하며 이루어진 적외선 초차에서 선택될 수 있다.
- [0056] 상기 무기계 필러는 1개 이상의 아민 그룹을 가진 유기물을 이용하여 표면기능화 시켜 제조될 수 있다.
- [0057] 예시적인 구현예에서, 상기 표면기능화 시켜 제조된 무기계 필러는  $ZrO_2$ 로 설명될 수 있다.
- [0058] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체는 하기 [화학식 8]로 표시될 수 있다.
- [0059] [화학식 8]



- [0060]
- [0061] 상기 [화학식 8]에서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.
- [0062] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체를 포함하는 폴리이미드 복합체 필름이 제공된다.
- [0063] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 2800 nm 파장에서 82 내지 89% 사이의 광 투과도를 가질 수 있다.
- [0064] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 550 nm 파장에서 56 내지 85% 사이의 광 투과도를 가질 수 있다.
- [0065] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 필름은 404 nm 파장에서 2.03 내지 2.13 사이의 굴절률을 가질 수 있다.
- [0066] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 400 내지 650  $^{\circ}C$  사이의 온도에서 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 총 중량이 상온에서의 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 총 중량의 90%로 감소할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0067] 본 발명의 일 구현예에 따른 테트라카복실산 이무수물 화합물은 방향족 또는 지방족 고리와 칼코겐화물 원소-블록을 다수 포함하므로 구조적으로 매우 안정하며 광학 특성이 매우 높다. 이에 따라, 이를 단량체로 사용하여 제조된 중합체 및/또는 폴리이미드 필름은 뛰어난 내열성 및 화학적/기계적 내구성을 포함하여 우수한 광학 특성을 보일 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물은 폴리이미드 주쇄에서 높은 물 분율과 낮은 물 부피를 부여할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 일 구현예에 따라 표면을 기능화시킨 무기계 필러를 도입하여 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 제조하는 경우에는 적외선 영역에서의 광 투과성을 저해시키지 않은 범위에서 굴절률을 극대화시킬 수 있다. 또한, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 나노 크기의 무기계 필러의 효과적인 분산과 고분자 사슬과의 매우 강한 상호작용으로 내열성과 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 이에 따라 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물을 단량체로 사용하여 무기계 필러와 효과적으로 복합화함으로써 제조된 유/무기 폴리이미드 복합체 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 무색 투명하며 특히 적외선 영역에서 높은 광 투과성과 고 굴절률을 보일 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0070] 도 1a는 본 발명의 [화학식 3]으로 표시되는 이무수물을 측정된 <sup>1</sup>H NMR이며, 도 1b는 [화학식 4]로 표시되는 이무수물을 측정된 <sup>1</sup>H NMR이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 산화 지르코늄의 개질된 표면을 확인한 XPS이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에 대한 자외선-가시광선 분광광도계(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis) 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4a는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름에 대한 UV-Visible NIR 투과 스펙트럼이다. 삽입된 도면은 유리 기판 위의 폴리이미드 필름에 대한 디지털 카메라 이미지이다.
- 도 4b는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름에 대한 NIR 흡수(2.6-3  $\mu$ m) 스펙트럼이다.
- 도 4d는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름에 대한 MWIR-LWIR(3-15.4  $\mu$ m) 투과 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 굴절률 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 B3LYP/6-31G 함수를 사용한 밀도 기능 이론(DFT) 계산에 의해 얻은 대조군 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 폴리이미드 중합체의 HOMO/LUMO 분자 궤도 다이어그램 및 에너지 갭이다.
- 도 7은 본 발명의 일 구현예에 따라 실시예 13의 1 중량% 함량의 무기계 필터가 도입된 유/무기 폴리이미드 복합체를 이용하여 제조된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 3D X-선 CT로 촬영한 단층 촬영 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 일 구현예에 따라 실시예 13의 a) 0 중량%, b) 0.5 중량%, c) 1 중량% 및 d) 3 중량%의 무기계 필터가 도입된 유/무기 폴리이미드 복합체를 이용하여 제조된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 SEM으로 촬영한 SEM 파단 표면 이미지 및 EDX 스펙트럼이다.
- 도 9a는 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 13의 표면 기능화된 적외선 초자 무기필터 0.5 중량%가 첨가된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 캡처된 디지털 가시 파장 이미지이며; 도 9b는 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 저배율(X0.8)로 촬영한 이미지이고; 도 9c는 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 고배율(X4)로 촬영한 이미지이며; 도 9d는 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 3 내지 5  $\mu$ m 파장 범위에서 크로포토 마스크의 열화상 카메라로 캡처한 디지털 이미지이고; 도 9e는 100 mm 두께의 PMMA 필름을 통해 LWIR(7 내지 12  $\mu$ m) 카메라로 획득한 열화상 이미지이며; 도 9f는 100 mm 두께의 상기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 LWIR(7 내지 12  $\mu$ m) 카메라로 획득한 발명자의 열화상 이미지이다.
- 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 유/무기 폴리이미드 복합체 필름으로 스크래치에 대한 자가치유 과정 및 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 11a는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 DMA이며, 도 11b는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 TGA 곡선이다.

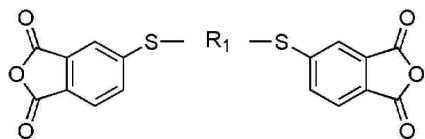
## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0071] 본 명세서에서, “테트라카복실산 이무수물”이란 카르복실산 2분자가 물 1분자를 잃고 축합한 화합물인 산무수물 2개를 가진 화합물을 의미하며, “칼코겐계 테트라카복실산 이무수물”이란 1개 이상의 칼코겐 원소가 포함된 테트라카복실산 이무수물을 의미한다.
- [0072] 본 명세서에서, “광 투과도”란 필름이 특정 파장영역에서 빛의 투과하는 정도를 의미한다.
- [0073] 본 명세서에서, “자가치유”란 필름이 스크래치, 절단 등의 결함에 대하여 특정 온도 이상에서 초기 상태로 스스로 되돌아가는 특성 및 물성을 회복하는 것을 의미한다.
- [0074] 본 명세서에서, “10% 중량감소 온도”란 필름 혹은 화합물의 총 중량이 상온에서의 상기 필름 혹은 화합물의 총 중량의 90%로 감소할 때의 온도를 의미한다. 즉, 상온에서의 총 중량에 비해 중량이 10% 감소할 때의 온도를 의미한다.
- [0075] 이하, 본 발명의 구현예들을 첨부한 상세히 설명한다. 본 발명의 구현예들이 참고로 설명되었으나 이는 예시를 위하여 설명되는 것이며, 이것에 의해 본 발명의 기술적 사상과 그 구성 및 적용이 제한되지 않는다.

[0076] 테트라카복실산 이무수물 화합물

[0077] 본 발명의 일 구현예에서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물이 제공된다.

[0078] [화학식 1]



[0079]

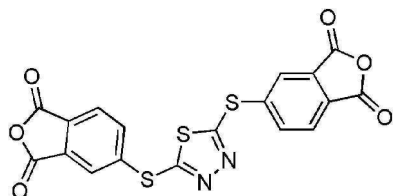
[0080] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0081] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 1]의 R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 아릴기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 아릴기; 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 사이클로알킬기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 사이클로알킬기, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다. 상기 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기는 N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0082] 상기 R<sub>1</sub>에서 치환된 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로젠일 수 있다.

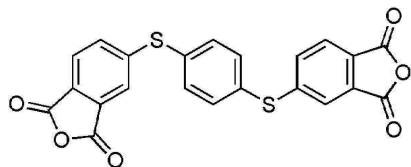
[0083] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 4]의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종으로 표시될 수 있다.

[0084] [화학식 2]



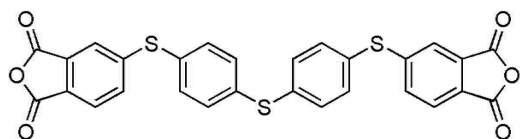
[0085]

[0086] [화학식 3]



[0087]

[0088] [화학식 4]



[0089]

[0090] 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물은 방향족 또는 지방족 고리와 칼코겐화물 원소-블록을 다수 포함하므로 구조적으로 매우 안정하며 광학 특성이 매우 높다. 이에 따라, 이를 단량체로 사용하여 제조된 폴리이미드 중합체 및/또는 폴리이미드 필름은 뛰어난 내열성 및 화학적/기계적 내구성을 포함하여 우수한 광학 특성을 보일 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물은 폴리이미드 주쇄에서 높은 물분율과 낮은 물 부피

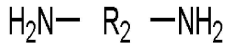


를 부여할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 일 구현예에 따른 표면기능화시킨 무기계 필러를 도입하여 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 제조하는 경우, 적외선 영역에서의 광 투과성을 저해시키지 않은 범위에서 굴절율을 극대화시킬 수 있다.

[0091] 폴리아믹산 중합체

[0092] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물과 하기 [화학식 5]로 표시되는 디아민 화합물을 중합하여 형성된 폴리아믹산 중합체가 제공된다.

[0093] [화학식 5]



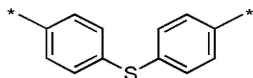
[0095] 상기 [화학식 5]에서,  $\text{R}_2$ 는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0096] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 5]의  $\text{R}_2$ 는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 아릴기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 아릴기; 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 사이클로알킬기; N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 10으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 사이클로알킬기, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다. 상기 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기는 N, Cl, O, S, Se, Te 또는 P의 헤테로 원소를 1 내지 3으로 포함하며 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

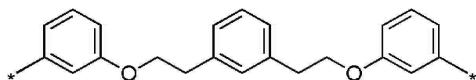
[0097] 상기  $\text{R}_2$ 에서 치환된 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 5~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로젠일 수 있다.

[0098] 예를 들어, 상기 [화학식 5]의  $\text{R}_2$ 는 하기 [화학식 5-1] 내지 [화학식 5-5]의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종으로 표시될 수 있다. 하기 [화학식 5-1]로 표시되는 디아민은 bis(4-aminophenyl) sulfide(SDA)이다.

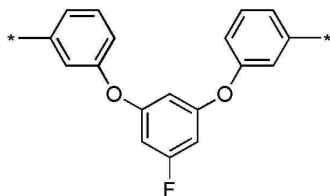
[0099] [화학식 5-1]



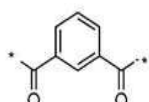
[0101] [화학식 5-2]



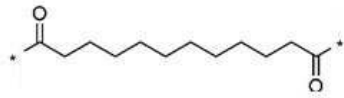
[0103] [화학식 5-3]



[0105] [화학식 5-4]



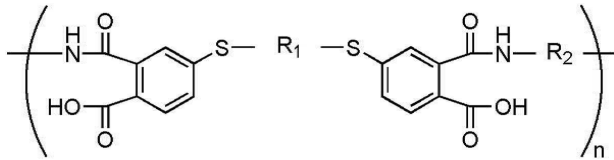
[0107] [화학식 5-5]



[0108]

[0109] 본 발명의 상기 폴리아믹산 중합체는 하기 [화학식 6]으로 표시될 수 있다.

[0110] [화학식 6]



[0111]

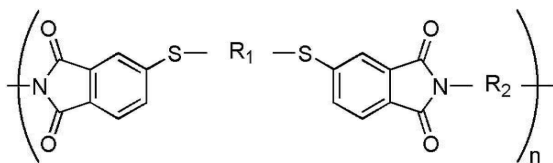
[0112] 상기 [화학식 6]에서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0113] 폴리이미드 중합체 및 폴리이미드 필름

[0114] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물과 상기 [화학식 5]로 표시되는 디아민을 중합하여 형성된 폴리아믹산 중합체를 이미드화하여 폴리이미드 중합체를 수득한다.

[0115] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 중합체는 하기 [화학식 7]으로 표시될 수 있다.

[0116] [화학식 7]



[0117]

[0118] 상기 [화학식 7]에서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물, 펜타디엔기, 헥사디엔기, 헵타디엔기로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0119] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 중합체를 이용하여 상기 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0120] 일 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 3 내지 50  $\mu\text{m}$ 의 두께, 바람직하게는 20 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0121] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 2800 nm 파장에서 81 내지 93% 사이의 광 투과도를 보여 적외선 투과성 필름을 제조할 수 있다.

[0122] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 550 nm 파장에서 88 내지 93% 사이의 광 투과도를 보여 가시광선 투과성 필름을 제조할 수 있다.

[0123] 뿐만 아니라, 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물은 칼코겐화물 원소-블록을 다수 포함하므로 굴절률을 크게 향상시킬 수 있으며, 구조적으로 매우 안정하고, 유연하며, 가공성이 매우 높다. 이에 따라, 이를 단량체로 사용하여 제조된 중합체들 및/또는 폴리이미드 필름은 뛰어난 화학적/기계적 내구성 및 높은 가공 용이성을 보일 수 있다.

[0124] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 404 nm 파장에서 1.97 내지 1.99 사이의 굴절률을 보여 고굴절



고분자 필름을 제조할 수 있다.

[0125] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리이미드 필름은 400 내지 650 °C 사이의 온도에서 상기 폴리이미드 필름의 총 중량이 상온에서의 상기 폴리이미드 필름의 총 중량의 90%로 감소할 수 있다.

[0126] 유/무기 폴리이미드 복합체 필름

[0127] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 테트라카복실산 이무수물 화합물, 상기 [화학식 5]로 표시되는 디아민에 하기에 설명되는 고굴절률을 갖는 무기계 필러(적외선 초자)를 분산시켜 형성된 유/무기 폴리이미드 복합체를 제공한다.

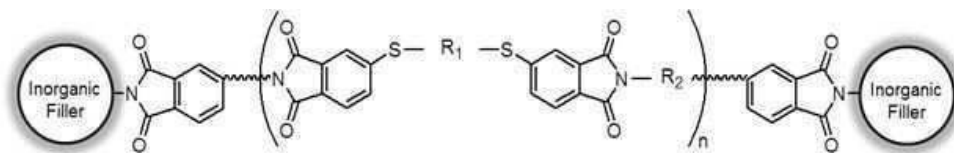
[0128] 예시적인 구현예에서, 무기계 필러는  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , Ge, ZnS, ZnSe, Si,  $MgF_2$  및 PbS로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 이루어진 적외선 초자에서 선택될 수 있다.

[0129] 상기 무기계 필러는 1개 이상의 아민 그룹을 가진 유기물을 이용하여 표면기능화 시켜 제조될 수 있다.

[0130] 예시적인 구현예에서, 상기 표면기능화시켜 제조된 무기계 필러는  $ZrO_2$ 로 설명될 수 있다.

[0131] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체는 하기 [화학식 8]로 표시될 수 있다.

[0132] [화학식 8]



[0133]

[0134] 상기 [화학식 8]에서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 방향족 고리 화합물, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 지방족 고리 화합물 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3~30의 헤테로 지방족 고리 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0135] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체를 포함하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 제조할 수 있다.

[0136] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체를 이용하여 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 제조할 수 있다.

[0137] 일 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 3 내지 50  $\mu m$ 의 두께, 바람직하게는 20 내지 30  $\mu m$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0138] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 2800 nm 파장에서 82 내지 89% 사이의 광 투과도를 보여 적외선 투과성 필름을 제조할 수 있다.

[0139] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 550 nm 파장에서 56 내지 85% 사이의 광 투과도를 보여 가시광선 투과성 필름을 제조할 수 있다.

[0140] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 404 nm 파장에서 2.03 내지 2.13 사이의 굴절률을 보여 고굴절 고분자 필름을 제조할 수 있다.

[0141] 예시적인 구현예에서, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 400 내지 650 °C 사이의 온도에서 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 총 중량이 상온에서의 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 총 중량의 90%로 감소할 수 있다.

[0142] 일반적으로 대다수의 고분자는 1 내지 5  $\mu m$  파장영역에서 흡수하는 탄소-수소 또는 헤테로 원자-수소 결합으로 인한 진동 모드의 적외선 흡수로 ~ 1.5의 상대적으로 낮은 굴절률, 낮은 광 투과성 및 높은 광학 손실을 나타낸다.

[0143] 한편, 본 발명의 테트라카복실산 이무수물 화합물은 칼코겐 원소를 다수 포함하므로 폴리이미드 분자 내 높은 분자 굴절률과 낮은 물 부피를 가능케 하여 고분자의 굴절율을 크게 향상시킬 수 있다. 이에 따라 이를 단량체

로 사용하여 제조된 중합체 및 폴리이미드 필름은 굴절률이 향상될 수 있으며 우수한 광 투과성을 보일 수 있다. 특히, 종래의 폴리이미드가 구현하지 못한 가시광선에서 적외선 영역까지 광범위한 파장범위에 걸친 고 굴절률 및 광 투과성을 나타내면서도 우수한 내열성, 내구성 및 제조 공정상에서의 용이성을 가지게 된다.

[0144] 또한, 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 적외선 초자 무기계 필러의 도입으로 적외선 영역에서의 굴절률을 보다 향상시킬 수 있으며, 나노 크기의 무기계 필러의 효과적인 분산과 고분자 사슬과의 매우 강한 상호작용으로 내열성과 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물을 단량체로 사용하여 적외선 초자를 무기계 필러로 효과적으로 복합화하여 제조된 유/무기 폴리이미드 복합체 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 무색 투명하며 특히 적외선 영역에서 높은 광 투과성과 고 굴절률을 보일 수 있다.

[0145] 뿐만 아니라, 상기 테트라카복실산 이무수물 화합물은 다수의 칼코겐화물 원소-블록과 더불어 표면기능화된 적외선 초자 무기계 필러가 균일하게 분산 및 고분자 사슬과 결합되어 있으므로 굴절률을 보다 크게 향상시킬 수 있으며, 구조적으로 매우 안정하고, 열 및 기계적 특성이 매우 높다. 이에 따라, 이를 단량체로 사용하여 제조된 중합체들 및/또는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 뛰어난 열적/화학적/기계적 내구성 및 높은 광학 특성을 보일 수 있다.

[0146] 따라서, 상기 디아민 화합물을 이용하여 제조된 폴리이미드 중합체, 유/무기 폴리이미드 복합체, 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 기계적 물성, 전기 절연성 등이 우수한 뿐만 아니라 무색으로 제조될 수 있고 자가치유 특성으로 일상생활 용품뿐만 아니라, 자동차 소재, 우주항공 소재, 방위 산업 등 극한 환경용 소재로 널리 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 각종 전기/전자 소재 및 차세대 첨단 광학 분야에서 널리 사용될 수 있다.

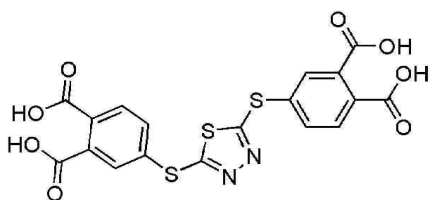
[0147] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예들에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0148] [이무수물 화합물 및 무기계 필러]

[0149] 실시예 1: 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 제조 (1)

[0150] 250 ml 둥근 플라스크에 2.4 g (16 mmol)의 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol, 8 g (35.2 mmol)의 4-bromophthalic anhydride, 1.9 g (35.2 mmol)의 KOH, 120 ml N,N-dimethylformamide(DMF)를 넣고 12시간 동안 환류시켜 [화학식 9]로 표시되는 중간체 생성물을 수득하였다.

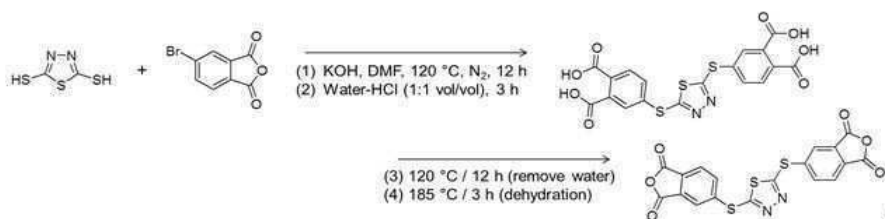
[0151] [화학식 9]



[0152]

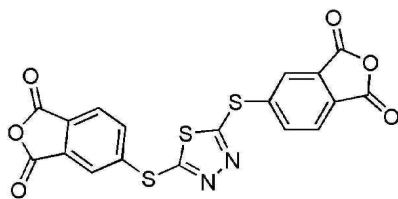
[0153] 하기 [반응식 1]과 같이 합성하였고, 500 ml 둥근 플라스크에 상기 [화학식 9]로 표시되는 중간체 생성물, 240 ml 초순수/HCl (1:1 부피비)를 넣고 3시간 동안 환류시켰다. 이후 185 °C에서 3시간 동안 건조하여 [화학식 2]로 표시되는 최종 생성물 신규 테트라카복실산 이무수물을 수득하였다. 이에 따라 티아다리아졸 그룹 및 티오에테르 그룹을 포함하는 테트라카복실산 이무수물 화합물을 제조할 수 있었다.

[0154] [반응식 1]



[0155]

[0156] [화학식 2]

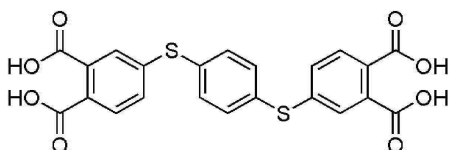


[0157]

[0158] 실시예 2: 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 제조 (2)

[0159] 250 ml 둥근 플라스크에 2.3 g (16 mmol)의 benzene-1,4-dithiol, 8 g (35.2 mmol)의 4-bromophthalic anhydride, 4.9 g (35.2 mmol)의  $K_2CO_3$ , 120 ml N,N-dimethylformamide (DMF)를 넣고 12시간 동안 환류시켜 [화학식 10]으로 표시되는 중간체 생성물을 수득하였다.

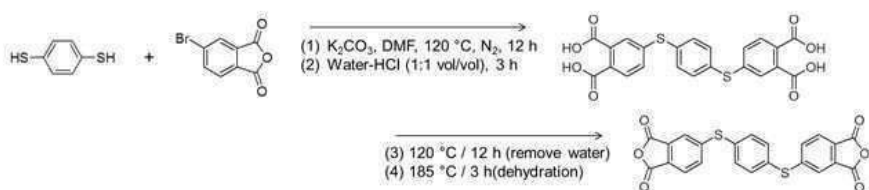
[0160] [화학식 10]



[0161]

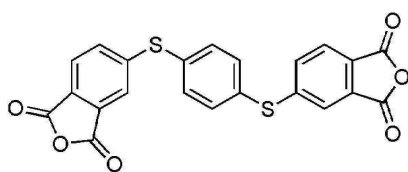
[0162] 하기 [반응식 2]와 같이 합성하였고, 500 ml 둥근 플라스크에 상기 [화학식 10]으로 표시되는 중간체 생성물, 240 ml 초순수/HCl (1:1 부피비)를 넣고 3시간 동안 환류시켰다. 이후 185 °C에서 3시간 동안 건조하여 [화학식 3]으로 표시되는 최종 생성물 신규 테트라카복실산 이무수물을 수득하였다(도 1a). 이에 따라 2개의 티오에테르 그룹을 포함하는 테트라카복실산 이무수물 화합물을 제조할 수 있었다.

[0163] [반응식 2]



[0164]

[0165] [화학식 3]

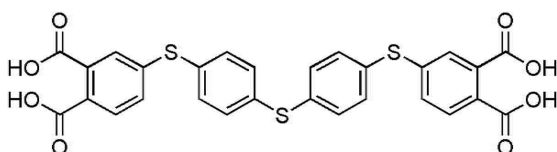


[0166]

[0167] 실시예 3: 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 제조 (3)

[0168] 250 ml 둥근 플라스크에 4 g (16 mmol)의 4,4'-thiobisbenzenethiol, 8 g (35.2 mmol)의 4-bromophthalic anhydride, 4.9 g (35.2 mmol)의  $K_2CO_3$ , 120 ml N,N-dimethylformamide (DMF)를 넣고 12시간 동안 환류시켜 [화학식 11]로 표시되는 생성물을 수득하였다.

[0169] [화학식 11]

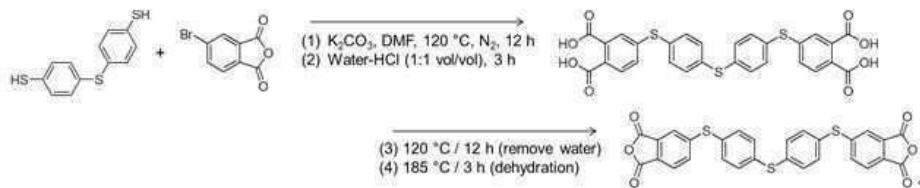


[0170]

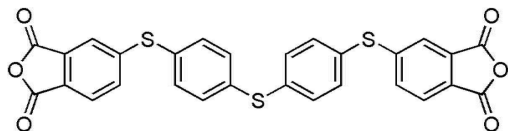
[0171] 하기 [반응식 3]과 같이 합성하였고, 500 ml 둥근 플라스크에 상기 [화학식 11]로 표시되는 중간체 생성물, 240 ml 초순수/HCl (1:1 부피비)를 넣고 3시간 동안 환류시켰다. 이후 185 °C에서 3시간 동안 건조하여 [화학식 4]

로 표시되는 최종 생성물 신규 테트라카복실산 이무수물을 수득하였다(도 1b). 이에 따라 3개의 티오에테르 그룹을 포함하는 테트라카복실산 이무수물 화합물을 제조할 수 있었다.

[반응식 3]



[화합식 4]



실시예 4: 무기계 필러 표면기능화

2 g의 산화 지르코늄 분말을 20 ml 톨루엔 용액에서 30분간 초음파처리 하였다. 이후 2 g trimethylamine과 2 g의 (3-aminopropyl) triethoxysilane을 첨가하고 110 °C에서 24시간 동안 환류시켜 표면이 아민으로 기능화된 산화 지르코늄을 수득하였다(도 2). 도 2에 도시된 바와 같이, 표면이 개질된 산화 지르코늄을 확인하였다.

[폴리아믹산 중합체]

대조군 1: 폴리아믹산 중합체의 제조

10 ml 둥근 플라스크에 Pyromellitic Dianhydride (PMDA) 0.44 g, bis(4-aminophenyl) sulfide (SDA) 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 2 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아믹산 중합체 용액을 제조하였다.

실시예 5: 폴리아믹산 중합체의 제조 (1)

10 ml 둥근 플라스크에 실시예 1에서 제조한 [화합식 2]로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 0.88 g, bis(4-aminophenyl) sulfide (SDA) 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.1 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아믹산 중합체 용액을 제조하였다.

실시예 6: 폴리아믹산 중합체의 제조 (2)

10 ml 둥근 플라스크에 실시예 2에서 제조한 [화합식 3]으로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 0.87 g, bis(4-aminophenyl) sulfide (SDA) 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아믹산 중합체 용액을 제조하였다.

실시예 7: 폴리아믹산 중합체의 제조 (3)

10 ml 둥근 플라스크에 실시예 3에서 제조한 [화합식 4]로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, bis(4-aminophenyl) sulfide (SDA) 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아믹산 중합체 용액을 제조하였다.

실시예 8: 폴리아믹산 중합체의 제조 (4)

10 ml 둥근 플라스크에 실시예 2에서 제조한 [화합식 3]으로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, R<sub>2</sub>가 [화합식 5-2]인 디아민 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아믹산 중합체 용액을 제조하였다.

실시예 9: 폴리아믹산 중합체의 제조 (5)

10 ml 둥근 플라스크에 실시예 2에서 제조한 [화합식 3]으로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, R<sub>2</sub>가 [화합식 5-3]인 디아민 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소

분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아미산 중합체 용액을 제조하였다.

[0191] 실시예 10: 폴리아미산 중합체의 제조 (6)

[0192] 10 ml 둥근 플라스크에 실시예 2에서 제조한 [화학식 3]으로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, R<sub>2</sub>가 [화학식 5-4]인 디아민 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아미산 중합체 용액을 제조하였다.

[0193] 실시예 11: 폴리아미산 중합체의 제조 (7)

[0194] 10 ml 둥근 플라스크에 실시예 2에서 제조한 [화학식 3]으로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, R<sub>2</sub>가 [화학식 5-5]인 디아민 0.43 g, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 폴리아미산 중합체 용액을 제조하였다.

[0195] [유/무기 폴리아미산 복합체]

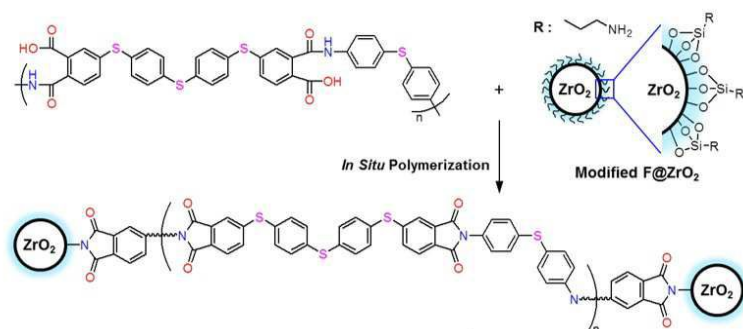
[0196] 실시예 12: 유/무기 폴리아미산 복합체의 제조 (1)

[0197] 10 ml 둥근 플라스크에 실시예 2에서 제조한 [화학식 3]으로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, bis(4-aminophenyl) sulfide (SDA) 0.43 g, 실시예 4에서 제조한 표면이 아민으로 기능화된 산화 지르코늄 분말 (각각 0.5, 1, 3 중량%), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 3 종류의 무기계 필러 함량 별 유/무기 복합화된 폴리아미산 용액을 제조하였다.

[0198] 실시예 13: 유/무기 폴리아미산 복합체의 제조 (2)

[0199] 하기 [반응식 4]와 같이 합성하였고, 10 ml 둥근 플라스크에 실시예 3에서 제조한 [화학식 4]로 표시되는 신규 구조의 테트라카복실산 이무수물 화합물 1.09 g, bis(4-aminophenyl) sulfide (SDA) 0.43 g, 실시예 4에서 제조한 표면이 아민으로 기능화된 산화 지르코늄 분말 (각각 0.5, 1, 3 중량%), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 3.5 ml를 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 24시간 상온 반응하여 고형분 함량 30 중량%의 3 종류의 무기계 필러 함량 별 유/무기 복합화된 폴리아미산 용액을 제조하였다.

[0200] [반응식 4]



[0201]

[0202] [폴리이미드 필름]

[0203] 대조군 2: 폴리이미드 필름의 제조

[0204] 유리 기판 위에 상기 대조군 1에 따른 폴리아미산 중합체 용액을 각각 캐스팅 한 후, 90 °C에서 2시간 130, 190, 250 °C에서 각각 1시간씩 가열하여 10 μm 내외의 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0205] 실시예 14: 폴리이미드 필름의 제조

[0206] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아미산 중합체 용액 대신 실시예 5의 폴리아미산 중합체 용액을 사용하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0207] 실시예 15: 폴리이미드 필름의 제조

[0208] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아미산 중합체 용액 대신 실시예 6의 폴리아미산 중합체 용액을 사용하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.



- [0209] 실시예 16: 폴리아미드 필름의 제조
- [0210] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아믹산 중합체 용액 대신 실시예 7의 폴리아믹산 중합체 용액을 사용하여 폴리아미드 필름을 제조하였다.
- [0211] 실시예 17: 폴리아미드 필름의 제조
- [0212] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아믹산 중합체 용액 대신 실시예 8의 폴리아믹산 중합체 용액을 사용하여 폴리아미드 필름을 제조하였다.
- [0213] 실시예 18: 폴리아미드 필름의 제조
- [0214] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아믹산 중합체 용액 대신 실시예 9의 폴리아믹산 중합체 용액을 사용하여 폴리아미드 필름을 제조하였다.
- [0215] 실시예 19: 폴리아미드 필름의 제조
- [0216] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아믹산 중합체 용액 대신 실시예 10의 폴리아믹산 중합체 용액을 사용하여 폴리아미드 필름을 제조하였다.
- [0217] 실시예 20: 폴리아미드 필름의 제조
- [0218] 상기 대조군 2와 동일하게 실시하되, 대조군 1의 폴리아믹산 중합체 용액 대신 실시예 11의 폴리아믹산 중합체 용액을 사용하여 폴리아미드 필름을 제조하였다.
- [0219] [유/무기 폴리아미드 복합체 필름]
- [0220] 실시예 21: 폴리아미드 필름의 제조
- [0221] 유리 기판 위에 상기 실시예 12에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 용액을 각각 캐스팅 한 후, 90 ℃에서 2시간 130, 190, 250 ℃에서 각각 1시간씩 가열하여 10  $\mu$ m 내외의 유/무기 폴리아미드 복합체 필름을 제조하였다.
- [0222] 실시예 22: 유/무기 폴리아미드 복합체 필름의 제조
- [0223] 상기 실시예 21과 동일하게 실시하되, 실시예 21의 유/무기 복합화된 폴리아믹산 용액 대신 실시예 13의 유/무기 복합화된 폴리아믹산 용액을 사용하여 유/무기 폴리아미드 복합체 필름을 제조하였다.
- [0224] <시험예>
- [0225] **실험예 1: 폴리아미드 및 유/무기 폴리아미드 복합체 필름의 가시광선/적외선 파장영역 광 투과성 평가**
- [0226] 실시예 5 내지 11에 따른 폴리아믹산 중합체 및 실시예 12 내지 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체 용액을 이용하여 제조된 폴리아미드 필름 및 유/무기 폴리아미드 복합체 필름에 대하여 자외선 가시광선 분광광도계를 이용하여 300에서 3000 nm 파장범위에서 광 투과도를 측정하여 그 결과를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다. 또한, 동일한 방법으로 상용 PMMA와 KAPTON 폴리아미드 필름의 광 투과도를 측정하여 비교분석 하였다.

**표 1**

폴리아믹산	이무수물	디아민	필러 함량	가시광선 광 투과도 (550 nm)(%)	적외선 광 투과도 (2750 nm)(%)
대조군 1	PMDA	[화학식 5-1](SDA)	-	10.7	41.9
실시예 5	실시예 1	[화학식 5-1](SDA)	-	88.6	90.1
실시예 6	실시예 2	[화학식 5-1](SDA)	-	90.2	81.9
실시예 7	실시예 3	[화학식 5-1](SDA)	-	90.2	91.7
실시예 8	실시예 2	[화학식 5-2]	-	90.8	77.6
실시예 9	실시예 2	[화학식 5-3]	-	92.4	74.1
실시예 10	실시예 2	[화학식 5-4]	-	87.7	67.4
실시예 11	실시예 2	[화학식 5-5]	-	91.2	87.5
실시예 12	실시예 2	SDA	0.5 중량%	80.7	82.8

			1 중량%	70.7	81.5
			3 중량%	54.8	84.4
실시예 13	실시예 3	SDA	0.5 중량%	85	87.5
			1 중량%	75.2	88.3
			3 중량%	60.8	88.6
상용 PMMA				77.3	28.3
상용 KAPTON				69	43.9

[0228] 위 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 5 내지 11 및 실시예 12 내지 13에 따른 폴리아믹산 중합체 용액 및 유/무기 폴리아믹산 복합체 용액을 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 모두 종래의 고분자가 급격한 흡수 스펙트럼을 보이는 원적외선 영역인 2750 nm에서 67%, 바람직하게는 80% 이상의 광 투과도를 보여 적외선 투과성 폴리이미드 제조가 가능케 됨을 확인할 수 있었다. 또한, 550 nm에서 80%, 바람직하게는 88% 이상의 광 투과도를 보임으로써 가시광선 영역에서도 높은 투명성을 가짐을 확인하였다. 특히, 실시예 5 내지 7에 따른 폴리아믹산 전구체 및 실시예 12 내지 13의 0.5 중량% 함량의 무기계 필러가 도입된 유/무기 폴리아믹산 복합체 용액을 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 가시광선과 적외선 영역에서 모두 높은 광 투과도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

#### [0229] 실험예 2: 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 색상 및 투명도 평가

[0230] 실시예 5 내지 11에 따른 폴리아믹산 중합체 용액 및 실시예 12 내지 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체 용액을 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에 대하여 색상강도를 측정하여 그 결과를 하기 표 2 및 도 4에 나타내었다.

표 2

폴리아믹산	이무수물	디아민	필러 함량	색차표			휘도(cd/m <sup>2</sup> )	황색도	백색도
				L	a	b			
대조군 1	PMDA	SDA	-	80.65	6.70	54.90	65.05	128	-187.96
실시예 6	실시예 2	SDA	-	94.68	-14.85	28.50	89.64	42.91	-64.53
실시예 7	실시예 3	SDA	-	96.29	-9.15	18.93	92.71	28.67	-11.43
실시예 13	실시예 3	SDA	0.5 중량%	91.31	-15.85	33.09	83.38	52.68	-89.26
			1 중량%	85.30	-12.65	30.83	72.77	54.33	-77.53
			3 중량%	78.68	-9.67	26.96	61.90	52.79	-59.32

[0232] 위 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 6 및 7에 따른 폴리아믹산 중합체와 실시예 13의 0.5 중량% 함량의 무기계 필러가 도입된 유/무기 폴리아믹산 복합체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 다른 군에 비하여 무색투명한 것을 확인하였다.

[0233] 또한 도 4에 도시된 바와 같이, 폴리이미드 필름의 광학 투명도는 350-3000 nm 범위의 UV-Visible NIR 분광법을 사용하여 조사하여 파장의 함수로 빛 투과에 대한 칼코젠화물 원소-블록의 영향을 결정하였다(도 2 및 도 3a). 유리 기판 상에 증착된 폴리이미드 필름을 함유하는 방향족 티오에테르에 대해 높은 광학적 투명도(90% 이상의 투과율)가 관찰되었다. 그러나, 대조군 1에 따라 제조된 필름의 경우, 흡수 밴드는 대략 3489 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었으며, 테트라카르복실산 이무수물에서 C=O 진동의 오버톤에 기인한 것이다(도 3b). 테트라카르복실산 이무수물에서 칼코젠화물 원소-블록의 길이가 증가함에 따라, 상대적 투명도는 크게 개선될 수 있지만, 특히 2.6 μm에서 시작하는 NIR 영역에서 많은 양의 흡수 강도가 감소한다는 점에 유의해야 한다. 폴리이미드 필름의 IR 투과 스펙트럼은 도 3c에 도시되어있다. 중파장 IR (MWIR)과 장파장 IR (LWIR)에서 가장 중요한 흡수는 폴리이미드 백본에서의 C-H 결합 스트레치 및 방향족 고리 진동과 일치한다. 그러나 5.5-9.8 μm 파장에서의 흡수 강도 영역(1800 내지 1020 cm<sup>-1</sup>)은 실시예 6보다 대조군 1에서 더 두드러지고, 이는 MWIR 이미징 실험과 거의 일치한다. 또한, 대조군 1은 가시 스펙트럼에서 600 nm 이하에서 강한 흡광도를 보이는데, 이는 도 3a에 도시된 진한 황색으로 쉽게 입증된다. 그러나, 더 큰 칼코젠화물 원소-블록을 갖는 폴리이미드 필름은 그들의 원소-블록이 없는 대응물보다 청색-시프트된 짧은 컷오프 파장(λ<sub>0</sub>) 및 더 낮은 b\* 값을 나타냈다. 이 현상은 PMDA의 더 큰 π-컨쥬게이션 시스템과 비교하여 칼코젠화물 원소-블록을 중심에 대체한 [화학식 3]의 화합물 및 [화학식 4]의 화합물의 낮은 전자-수용체 특성에 의해 야기된 분자 간 상호 작용의 감소 및 폴리이미드의 약화된 전하-전이 복

합체 형성을 통해 설명될 수 있다.

**실험예 3: 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 가시광선/적외선 파장영역 굴절률 평가 (1)**

실시예 5 내지 11에 따른 폴리아믹산 중합체 용액 및 실시예 12 내지 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체 용액을 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에 대하여 굴절을 분석기 (Meticon PC-2000)를 이용하여 고분자 필름의 평면 내(nTE) 굴절률을 측정하여 그 결과를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었다.

**표 3**

폴리아믹산	이무수물	디아민	필러 함량	굴절률				
				404 nm	532 nm	632.8 nm	829 nm	1554 nm
대조군 1	PMDA	SDA	-	1.9551	1.7393	1.6866	1.6435	1.6259
실시예 5	실시예 1	SDA	-	1.9789	1.7821	1.7116	1.6637	1.6415
실시예 6	실시예 2	SDA	-	1.9715	1.7577	1.7072	1.6657	1.6473
실시예 7	실시예 3	SDA	-	1.9880	1.7840	1.7305	1.6917	1.6716
실시예 8	실시예 2	[화학식 5-2]	-	1.8911	1.7276	1.6462	1.5987	1.5584
실시예 9	실시예 2	[화학식 5-3]	-	1.8697	1.6744	1.5943	1.5741	1.5498
실시예 10	실시예 2	[화학식 5-4]	-	1.9524	1.7411	1.6759	1.6143	1.5842
실시예 11	실시예 2	[화학식 5-5]	-	1.8856	1.6982	1.6176	1.5952	1.5711
실시예 12	실시예 2	SDA	0.5 중량%	2.0021	1.7561	1.7017	1.6725	1.6559
			1 중량%	2.0096	1.7623	1.7027	1.6756	1.6592
			3 중량%	2.0749	1.7653	1.7094	1.6831	1.6651
실시예 13	실시예 3	SDA	0.5 중량%	2.0318	1.7861	1.7315	1.7036	1.6849
			1 중량%	2.0342	1.7942	1.7320	1.7063	1.6887
			3 중량%	2.1213	1.7957	1.7396	1.7120	1.6926

위 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 5 내지 11에 따른 폴리아믹산 중합체 및 실시예 12 내지 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 모두 1.6 이상의 굴절률 값을 나타내어 고굴절 폴리이미드 제조가 가능케 됨을 확인할 수 있었다. 대조군 1과 비교하여 실시예 5 내지 11에 따른 폴리이미드 필름은 테트라카복실산 이무수물의 칼코겐 원소 수 및 칼코겐 원소 블록의 길이가 증가함에 따라 굴절률이 크게 향상될 수 있음을 보였다. 또한, 균일한 분산성을 가질 수 있는 적외선 초자 무기계 필러를 도입함에 따라 굴절률이 매우 큰 폭으로 향상됨을 확인할 수 있었다.

**실험예 4: 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 가시광선/적외선 파장영역 굴절률 평가 (2)**

실시예 5 내지 11에 따른 폴리아믹산 중합체 및 실시예 12 내지 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체 용액을 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에 대하여 굴절을 분석기(Meticon PC-2000)를 이용하여 고분자 필름의 평면 외(nTM) 굴절률을 측정하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 파장은 He-Ne 레이저 광원으로부터 404, 532, 632.8, 829 및 1554 nm이다.

nTE와 nTM 사이의 복 굴절률( $\Delta n$ )을 계산하고 평균 굴절률( $n_{AV}$ )을 수학식 1을 사용하여 계산하였다.

[수학식 1]

$$n_{AV} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$$

**표 4**

폴리아믹산	모드	굴절률				
		404 nm	532 nm	632.8 nm	829 nm	1554 nm



대조군 1	TE	1.9551	1.7393	1.6866	1.6435	1.6259
	TM	1.9276	1.7126	1.6729	1.6264	1.6098
	n <sub>AV</sub>	1.9459	1.7304	1.6820	1.6378	1.6205
	V <sub>D</sub>	6.43				
실시예 6	TE	1.9715	1.7577	1.7072	1.6657	1.6473
	TM	1.9677	1.7400	1.6754	1.6598	1.6414
	n <sub>AV</sub>	1.9702	1.7518	1.6966	1.6637	1.6453
	V <sub>D</sub>	7.96				
실시예 7	TE	1.9880	1.7840	1.7305	1.6917	1.6716
	TM	1.9772	1.7703	1.7146	1.6903	1.6703
	n <sub>AV</sub>	1.9844	1.7794	1.7252	1.6912	1.6711
	V <sub>D</sub>	6.28				
실시예 13	0.5 중량%	TE	2.0318	1.7861	1.7315	1.7036
		TM	1.9852	1.7791	1.7279	1.6938
		n <sub>AV</sub>	2.0163	1.7837	1.7303	1.7003
		V <sub>D</sub>	6.49			
	1 중량%	TE	2.0342	1.7942	1.7320	1.7063
		TM	2.0030	1.7816	1.7301	1.6969
		n <sub>AV</sub>	2.0238	1.7899	1.7313	1.7031
		V <sub>D</sub>	7.39			
	3 중량%	TE	2.1213	1.7957	1.7396	1.7120
		TM	2.0231	1.7873	1.7349	1.7080
		n <sub>AV</sub>	2.0891	1.7929	1.7380	1.7106
		V <sub>D</sub>	7.71			

- [0244] 위 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 6 내지 7에 따른 폴리아믹산 중합체 및 실시예 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 평균 굴절률이 모두 1.6 이상이므로 고굴절률을 가지는 것을 확인하였다. 또한, 실시예 6 내지 7에 따른 폴리아믹산 중합체 및 실시예 13에 따른 유/무기 복합화된 폴리아믹산 복합체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 대조군 1에 비하여 V<sub>D</sub>값이 높은 것을 확인하였다.
- [0245] 도 6은 B3LYP/6-31G 함수를 사용한 밀도 기능 이론(DFT) 계산에 의해 얻은 대조군 1, 실시예 6 및 실시예 7에 따른 폴리아믹산 중합체의 HOMO/LUMO 분자 궤도 다이어그램 및 에너지 갭이다.
- [0246] 가시광선 스펙트럼에서 폴리이미드 필름의 광학 거동의 차이를 더 잘 이해하기 위해 밀도 함수 이론(DFT)을 사용하여 모델 화합물의 3차원(3D) 분자 구조 및 궤도 다이어그램의 이론적 계산을 수행하였다.
- [0247] 도 6에 도시된 바와 같이, 계산된 결과는 대조군 1의 HOMO/LUMO 에너지 갭이 실시예 6 및 실시예 7의 HOMO/LUMO 에너지 갭보다 훨씬 작음을 보여준다. 이러한 결과는 실시예 6 및 실시예 7에서 청색광 시프트된 밴드 엣지(band edge)의 흡수 스펙트럼과 일치한다. 작은 에너지 갭으로 인해, 대조군 1에 따라 제조된 필름은 청색광(490 nm 미만)을 크게 흡수하여 진한 황색을 나타낼 수 있다. 한편, 실시예 6 및 실시예 7에는 뚜렷한 에너지 갭 차이가 없으며, 이는 도 1에 도시된 바와 같이 가시 영역에서 유사한 흡수 스펙트럼을 초래한다. 대조군 1의 더 작은 에너지 갭은 LUMO가 PMDA에서 더 비편재화되어 다른 모델 화합물에 비해 더욱 안정화되기 때문에 낮은 LUMO 수준에서 비롯된다. 따라서 UV-Visible NIR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 실시예 7의 투과율은 유사한 필름 두께에도 불구하고 대조군 1에 비해 단파장(청색) 영역과 NIR 스펙트럼으로 훨씬 더 확장된다.
- [0248] 도 7은 본 발명 실시예 13의 1 중량% 함량의 무기계 필러가 도입된 유/무기 폴리아믹산 복합체를 이용하여 제조된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 3D X-선 CT로 촬영한 단층 촬영 이미지이다.
- [0249] 도 7에 도시된 바와 같이, 무기계 필러(그린 스팟)이 균질하게 분산되어 있음을 확인하였으며, 무기계 필러의 함량이 증가함에 따라 가시광선의 투과율이 약간 감소하는 반면, 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 큰 에너지

밴드 갭 (5.0-5.85 eV)을 가지는 지르코니아와 폴리머 사슬의 높은 계면 상호작용뿐만 아니라 필러의 우수한 분산도로 인해 NIR 영역의 투명도가 높은 수준으로 유지되는 것을 확인하였다. 600 nm 이상의 가시광선 스펙트럼에서 높은 광학 투과도와 n 값을 가진 다른 광학 폴리머와 비교하여, 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 매우 넓은 광학 창(400-3000 nm)에서 낮은 착색과 상당히 높은 투명도(최대 90 %)를 유지하는 이점이 있다.

[0250] PMMA 및 DuPont™ Kapton<sup>®</sup> PI와 같이 광범위하게 사용되는 광학 폴리머는 특히 1500 nm 이상의 파장에서 상당히 높은 것으로 관찰되었다.

[0251] 도 8은 실시예 13의 a) 0 중량%, b) 0.5 중량%, c) 1 중량% 및 d) 3 중량%의 무기계 필러가 도입된 유/무기 폴리이미드 복합체를 이용하여 제조된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 SEM으로 촬영한 SEM 파단 표면 이미지 및 EDX 스펙트럼이다.

[0252] 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에서 무기계 필러의 포괄적인 분산 상태를 조사하기 위해, 주사 전자 현미경(SEM) 및 EDX 분석이 수행되었다.

[0253] 도 8에 도시된 바와 같이, 고분자 매트릭스 내에 무기계 필러(산화 지르코늄)이 잘 분산된 것을 확인하였다.

#### [0254] 실험예 5: 적외선 이미징 평가

[0255] 도 9a는 실시예 13의 표면 기능화된 적외선 초자 무기필러 0.5 중량%가 첨가된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 캡처된 디지털 가시 파장 이미지이며; 도 9b는 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 저배율(X0.8)로 촬영한 이미지이고; 도 9c는 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 고배율(X4)로 촬영한 이미지이며; 도 9d는 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 3 내지 5  $\mu\text{m}$  파장 범위에서 크롬포토마스크의 열화상 카메라로 캡처한 디지털 이미지이고; 도 9e는 100  $\mu\text{m}$  두께의 PMMA 필름을 통해 LWIR(7 내지 12  $\mu\text{m}$ ) 카메라로 획득한 열화상 이미지이며; 도 9f는 100  $\mu\text{m}$  두께의 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 LWIR(7 내지 12  $\mu\text{m}$ ) 카메라로 획득한 발명자의 열화상 이미지이다.

[0256] 가시광선 및 NIR 영역에서 실시예 13의 표면 기능화된 적외선 초자 무기필러 0.5 중량%가 첨가된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 광학 투명성이 명백한 반면, MWIR 및 LWIR 범위에서 독립형 윈도우(100  $\mu\text{m}$  두께, 도 9a)의 성능은 추가 조사가 필요하였다. 따라서 MWIR 및 LWIR 스펙트럼 대역에서 IR 이미징 실험을 체계적으로 수행하여 민간, 의료 및 군사 응용 분야(예: 비파괴 분석, 표적 식별 등)에 대한 IR 열화상 촬영의 다양한 응용 분야를 확인하였다.

[0257] 도 9b 내지 도 9c에 도시된 바와 같이, 3 내지 5  $\mu\text{m}$  스펙트럼에서 USAF chrome-on-glass 해상도 타겟의 고품질 이미징은 상기 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 달성되었다. 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 높은 광학적 투명성으로 상세 이미징이 가능하였으며, 유사한 두께의 PMMA 및 Kapton<sup>®</sup> 샘플은 MWIR 영역에서의 광학 특성 감쇠가 증가하였다. 더욱이 도 9d에 도시된 바와 같이, 본 발명의 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 정교한 크롬포토마스크 미세 패턴의 고해상도 이미지를 달성하였다.

[0258] 또한 도 9e 내지 도 9f에 도시된 바와 같이, 더 긴 파장에서의 투과율을 추가로 검증하기 위해 7 내지 12  $\mu\text{m}$  파장에서 적외선카메라로 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 선명한 인간 피사체의 이미지를 획득하였다. ~9.35  $\mu\text{m}$  범위 파장의 LWIR 광선은 인체에 안전하게 사용하기에 가장 적합하며 인체에 쉽게 흡수될 수 있기 때문에 의료 및 건강관리 목적으로 사용될 수 있다. 또한, 이러한 파장에서 열 신호를 감지하는 폴리머는 야간 투시경 및 휴대용 열 스캐너와 같은 경량 열화상 장치에 적용될 수 있다. PMMA는 LWIR 영역에서 불가능한 이미징 특성을 명확하게 보여 주며, 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 주변 온도에서 캡처된 열화상은 LWIR에서 인간 대상의 가시성을 제공할 수 있음을 보여주었다.

[0259] 따라서 100  $\mu\text{m}$  두께의 높은 n 값의 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 단파장 청색광 영역에서 장적외선 LWIR 스펙트럼 영역으로 완전히 빛을 전달할 수 있다. 칼코겐화물 원소-블록에 기초한 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 주목할 만한 매력적인 특징은 IR 열화상 이미징의 스펙트럼 감도뿐만 아니라 상당히 개선되고 조정 가능한 광학 특성인 것을 확인하였다.

#### [0260] 실험예 6: 자가치유 특성 평가

[0261] 실시예 13의 표면 기능화된 적외선 초자 무기필러 0.5 중량%가 첨가된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에 대하여 온도에 따른 자가치유 특성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 10에 나타내었다.

[0262] 도 10에 도시된 바와 같이, 유/무기 폴리이미드 복합체 필름 표면에 커터칼을 이용하여 상처를 낸 초기 필름(도

10(a))가 특정 온도(약 80 내지 150 ℃) 이상에서 시간( b) 1분, c) 3분, d) 5분)에 따라 자가치유되어 초기 상태로 회복되는 것을 알 수 있다.

[0263] 실험예 7: 열적 거동 평가

[0264] 도 11a는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 DMA이며, 도 11b는 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 TGA 곡선이다.

[0265] 샘플의 열적 거동 및 열 안정성이 도 11a 및 도 11b에 도시되었다. 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 점탄성 특성에 대한 칼코겐화물 원소-블록의 효과는 동적 기계 분석(DMA)을 사용하여 조사되었다. 다양한 온도에서의 저장 탄성률( $E'$ ) 및 손실 계수( $\tan \delta$ )의 변화가 도 11a에 도시되었다. 샘플의  $T_g$ 는  $\tan \delta$ 의 피크 대 온도 곡선에 상응하는 온도이다.

[0266] 도 11a 및 도 11b에 도시된 바와 같이, 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의  $T_g$ 는 칼코겐화물 원소-블록 길이가 증가함에 따라 감소하였다. 실시예 7 폴리이미드 필름의 더 낮은  $T_g$ 에 기여한 중요한 인자는 분자 골격 사슬에서 유연한 방향족인 싸이오에터 연결그룹이었다. 실시예 7 폴리이미드 필름과 비교하여 실시예 6 폴리이미드 필름의 개선된 열 특성은 주로 유연성이 낮은 방향족 싸이오에터 함량에 기인한다. 그러나, 무기 필러를 사용하는 유/무기 폴리이미드 복합체 필름에서  $T_g$ 는 더 높은 온도로 이동하고, 폴리이미드 필름의 값에 비해 실시예 13 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의  $T_g$  값이 6% 증가하였다. 이는  $F@ZrO_2$  표면상의 반응성 아민기로 인해  $F@ZrO_2$ 와 고분자 매트릭스 사이의 유리한 상호 작용이 달성되었음을 나타낸다. 또한, 공유결합으로 가교된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 사슬 세그먼트의 움직임을 효과적으로 제어할 수 있다.

[0267] 또한, TGA 분석은 도 11b에 나타난 바와 같이 샘플의 분해 거동을 보여준다. TGA 분석에 따르면 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 최대 450 ℃까지 광범위한 무게 손실없이 증가된 무게 손실 온도를 나타냈다. 800 ℃에서 탄화 잔류물의 양은 56 내지 63% 범위이다.

[0268] 결론적으로, IR 파장 영역에서 높은 굴절률 및 투과율을 제공하기 위해 테트라카르복실산 이무수물의 중심에 직접 연결된 칼코겐화물 원소-블록의 효과적인 사용에 대해 보고하였다. 더 큰 칼코겐화물 원소-블록 길이와 아민으로 개질된 지르코니아 나노 무기필러의 조합에 의해 폴리이미드 필름 및 유/무기 폴리이미드 복합체 필름의 광학적 특성이 크게 향상됨을 성공적으로 입증하였다.

[0269] 형성된 유/무기 폴리이미드 복합체 필름은 넓은 광학 창(400-3000 nm)에서 전례없는 투과율(최대 90 %)과 함께 532 nm에서 최대 1.79의 조절가능한 굴절률을 나타내었다. 또한,  $F@ZrO_2$ 는 가교된 네트워크의 형성으로 인해 폴리이미드의 열적 특성을 상당히 개선시킬 수 있다.

[0270] 마지막으로, 굴절률이 높은 유/무기 폴리이미드 복합체 필름을 통해 가시광선에서 LWIR 영역으로의 고품질 이미징도 시연되었다. 이러한 연구 결과는 광 감지 및 IR 감지 애플리케이션을 위한 폴리이미드에 대한 새로운 응용 분야를 제시할 것으로 예상된다.

[0271] 장비

[0272] 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여 디메틸설폭사이드-d6(DMSO-d6)에서 1H 동안 600 MHz에서 Agilent 600 MHz Premium COMPACT 분광계로 획득하였다. Agilent 7890 B를 사용하여 질량 분석법을 수행하였다.

[0273] PAA 전구체를 NMP(0.5 g/dL)에 용해시킨 후 30 ℃에서 Malvern Y510 점도계를 사용하여 고유 점도 측정하였으며, ATR-FTIR 스펙트럼은  $2\text{ cm}^{-1}$  해상도로 스펙트럼당 32 스캔을 갖는 FTIR-460 Plus(JASCO Co., Japan)로 획득하였다.

[0274] 주사 전자 현미경(SEM; JEOL-7800F, JEOL Ltd., Japan)은 10.0 kV의 가속 전압에서 수행하였으며, 자외선분광광도계(UV-vis) 스펙트럼은 200-3000 nm의 파장 범위, 1 nm의 해상도, 400 nm/분의 주사 속도를 통해 투과 모드에서 JASCO V-670 분광계로 기록하였다.

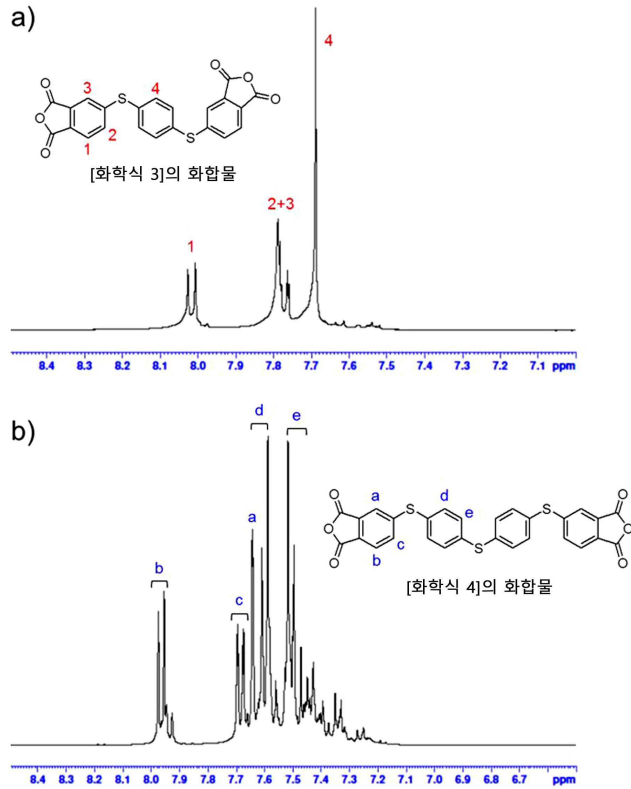
[0275] TA Instruments Q800을 사용하여 공기 중 1 Hz의 부하 주파수로 3 ℃/분의 스캐닝 속도로 동적 기계적 열 분석(DMA)을 수행하였으며, 시편은 필름 형태(길이 30 mm, 폭 10 mm, 및 약 30  $\mu\text{m}$  두께)로 제조하였다. 또한, TA Instruments Q50을 사용하여 20 ℃/분의 가열 속도로 질소 가스 흐름 하에서 열 중량 분석(TGA)을 수행하였다.

[0276] SWIR 및 MWIR 이미지는 3 내지 5  $\mu\text{m}$  렌즈와 함께 thermos-mini(C-10614-02) 열 방출 현미경(Hamamatsu

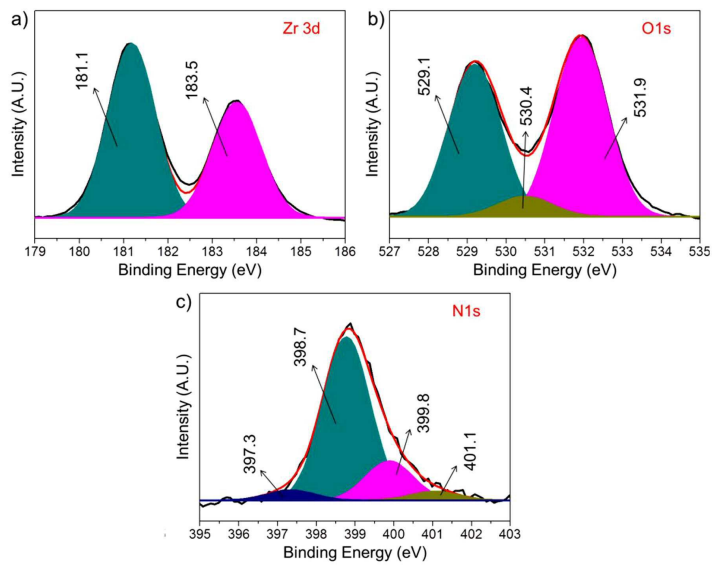
Photonics, Japan)을 사용하여 촬영되었다. LWIR 이미지는 7 내지 12  $\mu\text{m}$  투과 렌즈가 있는 Testo 875-1i 카메라를 사용하여 촬영하였다.

## 도면

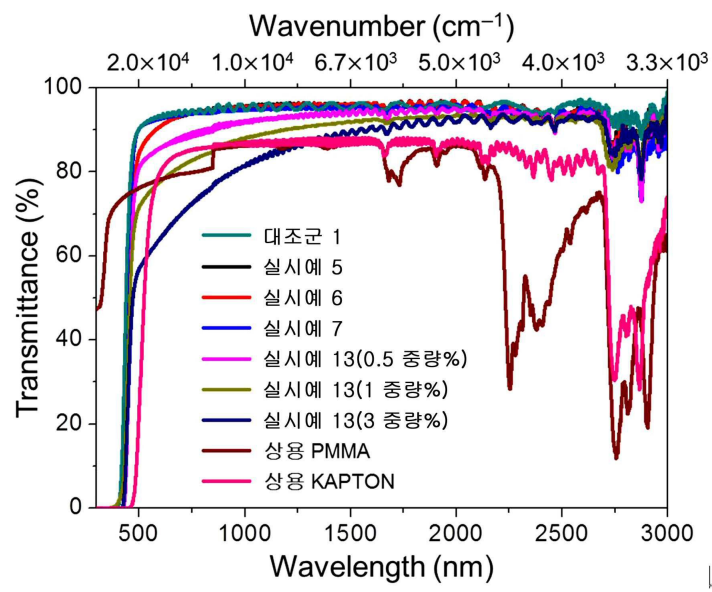
### 도면1



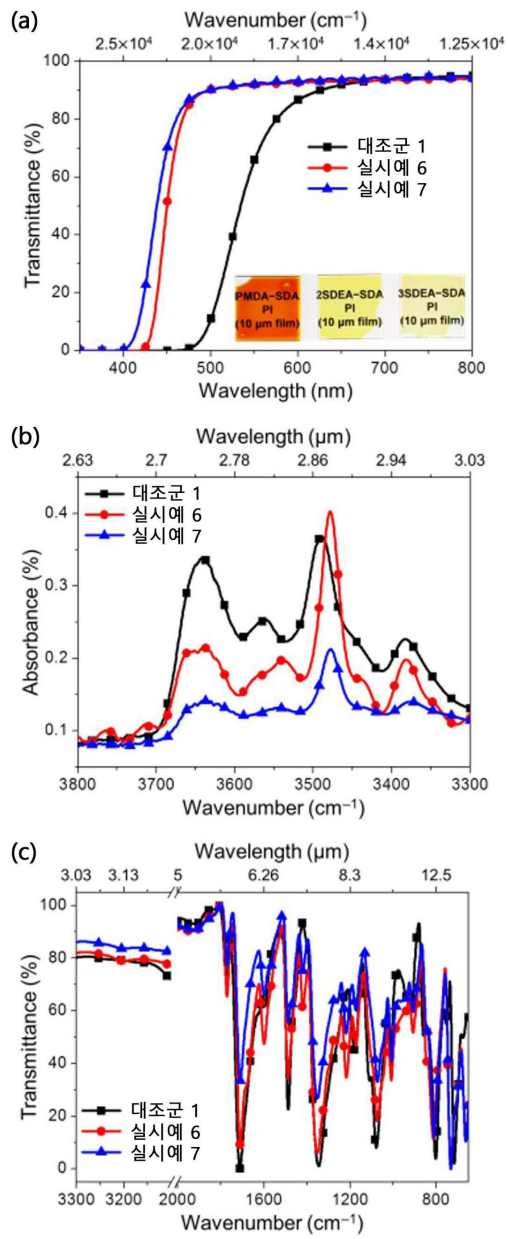
### 도면2



도면3

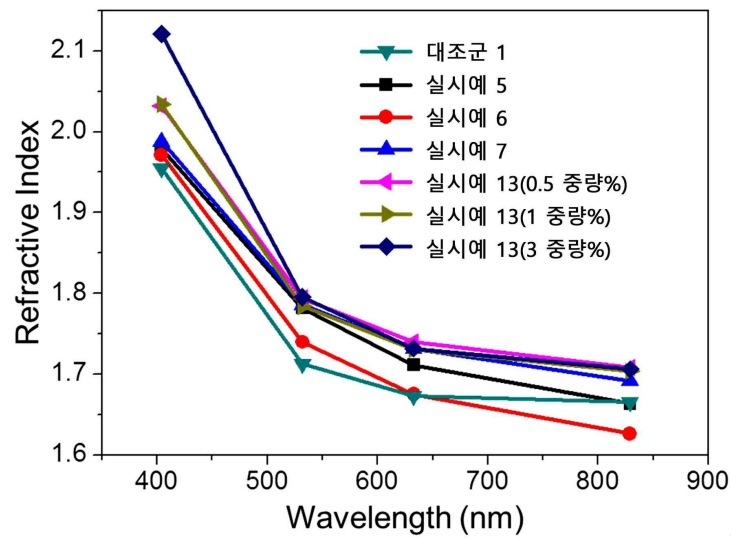


도면4

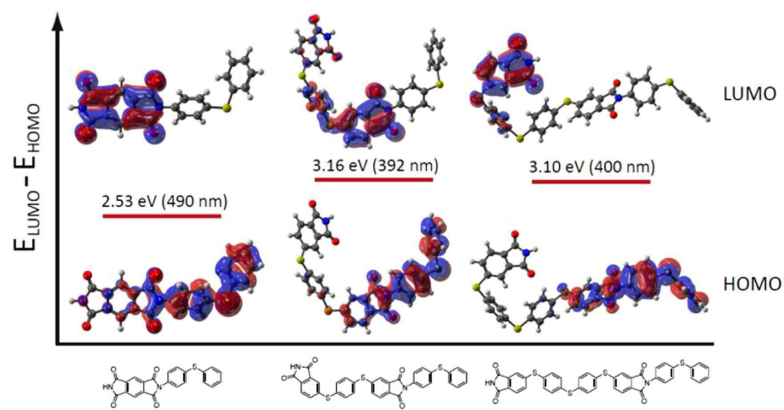




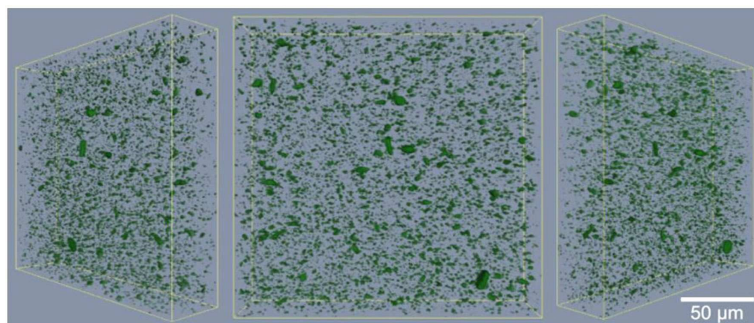
도면5



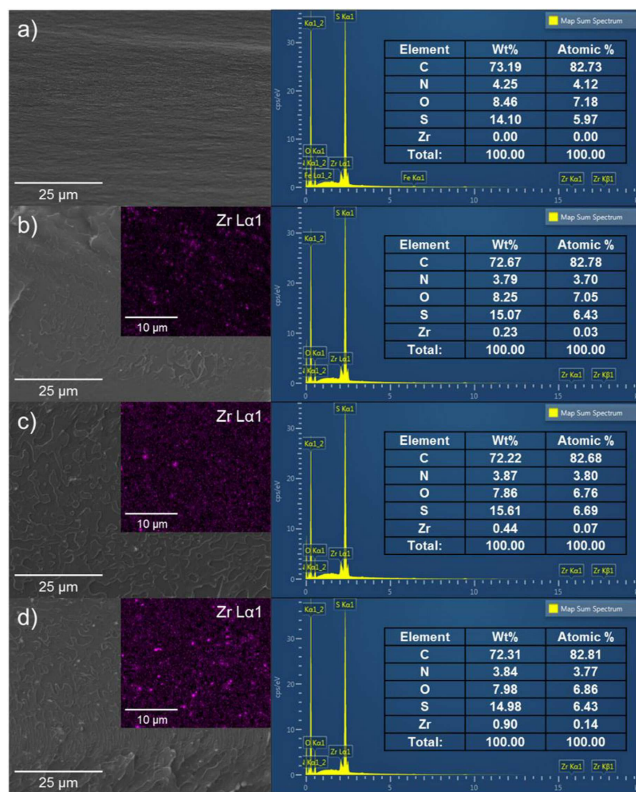
도면6



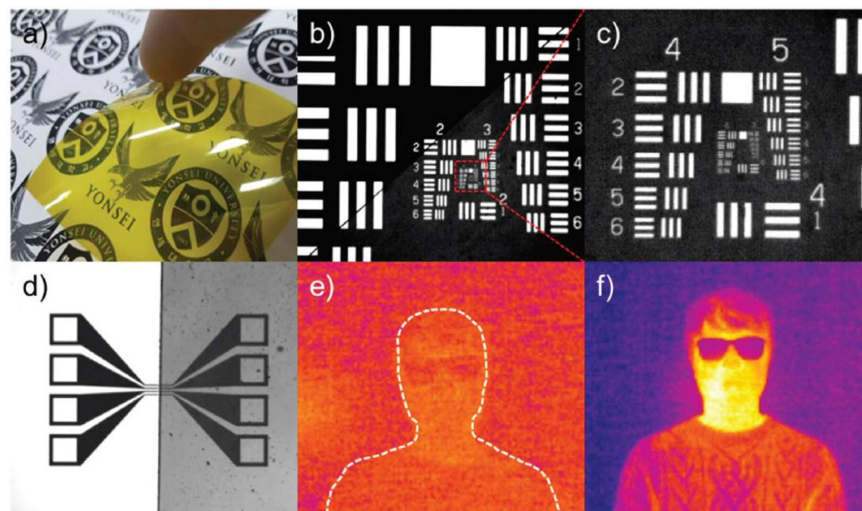
도면7



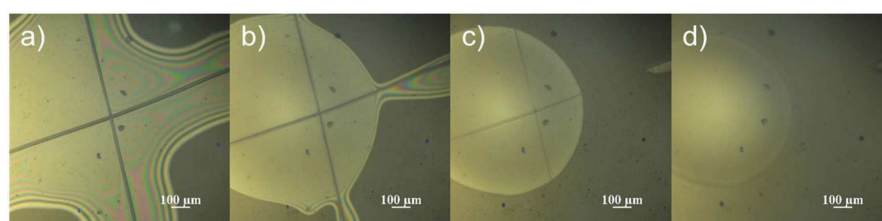
도면8



도면9



도면10





도면11

