



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월07일
(11) 등록번호 10-1508208
(24) 등록일자 2015년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0124744
(22) 출원일자 2013년10월18일
심사청구일자 2013년10월18일
(65) 공개번호 10-2014-0071884
(43) 공개일자 2014년06월12일
(30) 우선권주장
1020120139672 2012년12월04일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
US8211558 B2
WO2006016176 A1
JP2012069594 A
KR1020110018668 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김진수
대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)
원종찬
대전 서구 둔산남로 127, 204동 302호 (둔산동, 목련아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

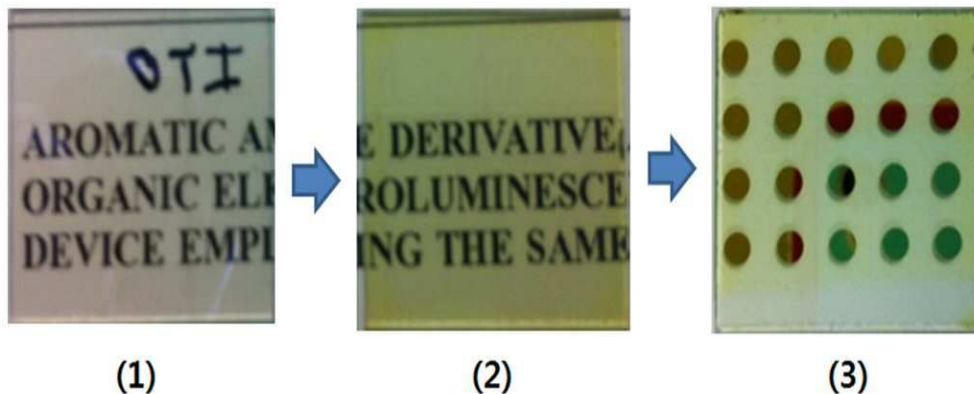
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **신규한 폴리이미드 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기절연막**

(57) 요약

본 발명은 우수한 절연성 및 내열성을 갖는 신규한 폴리이미드 중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기절연막에 관한 것으로, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 496 nm에서 청색을 발하는 효과가 우수하며, 약 350℃ 이상의 높은 유리전이온도 및 500℃ 이상의 5% 중량 열분해 온도를 가져 고온에 대한 열적 안정성이 뛰어나 뿐만 아니라, 1 내지 1000 kHz에서 3 이하의 낮은 유전상수를 가져 전기적 절연성이 상당히 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드폴리이미드는 청색 유기발광소자의 소재로 이용가능할 뿐만 아니라, 발광다이오드(LED), 유기박막트랜지스터(OTFT) 등의 전자소자용 유기절연막 또는 연성금속박적층필름(FMCL) 소재 등으로 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

가재원

서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)

김병각

대전 서구 월평동로 83, 105동 1105호 (월평동, 다모아아파트)

이성구

대전 유성구 어은로 57, 110동 1201호 (어은동, 한빛아파트)

김용석

대전 유성구 엑스포로 448, 203동 1304호 (전민동, 엑스포아파트)

유영재

서울 송파구 오금로35길 17, 28동 1303호 (오금동, 현대아파트)

김윤호

대전 유성구 궁동로 49, 1413호 (궁동, 자연아파트)

박노균

대전광역시 서구 월평서로6번길 29-11지 영빌라 301호

김원수

부산 해운대구 송정중앙로15번길 68, 405호 (송정동, 천일아파트)

김희주

경북 상주시 외답5길 35, (외답동)

신은혜

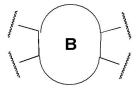
경상북도 구미시 봉곡남로 148 현대아파트 106동 1002호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1204
 부처명 기획예산처
 연구관리전문기관 산업기술연구회
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 화학소재특성 고속개발 기반구축사업
 기여율 80/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 100400352_15107
 부처명 지식경제부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 부품소재기술개발사업
 연구과제명 고속응답(5ms) LCD용 VA형 광반응성 액정 및 광배향막 개발(2단계_2차)
 기여율 20/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31



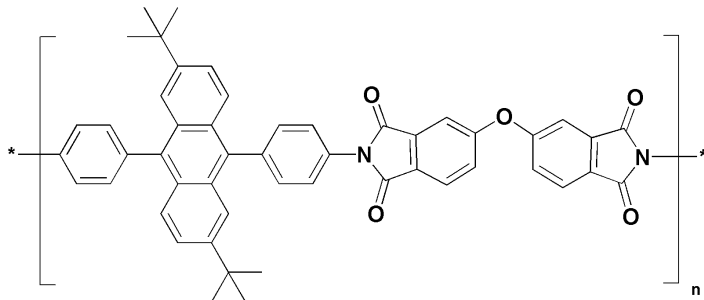
중 하나는 반드시 안트라센 중심을 갖는 치환기이며; 및
n은 10 내지 1000의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

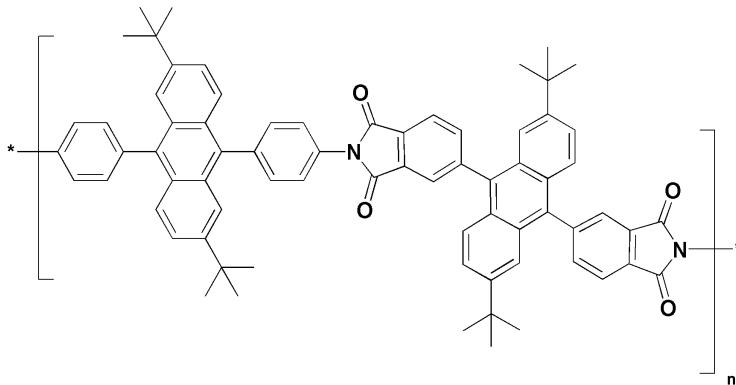
상기 신규한 폴리이미드 중합체는 하기 화학식 1A 또는 화학식 1B로 표시되는 것을 특징으로 하는 신규한 폴리
이미드 중합체:

[화학식 1A]



(상기 화학식 1A는 화학식 1의 화합물이다)

[화학식 1B]



(상기 화학식 1B는 화학식 1의 화합물이다).

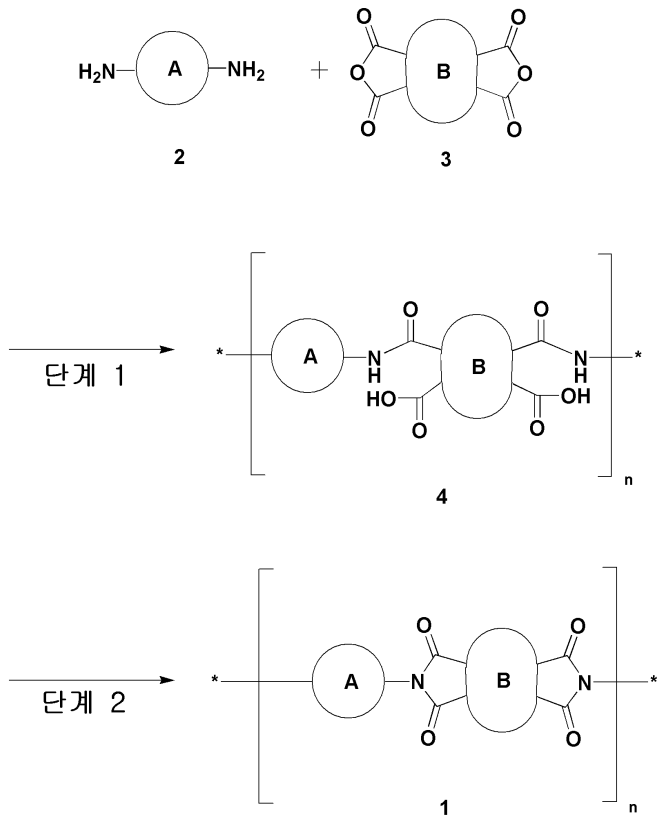
청구항 3

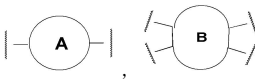
하기 반응식 1로 나타난 바와 같이,

화학식 2로 표시되는 다이아민 화합물과 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 반응시켜 화학식
4로 표시되는 아믹산 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 화학식 4로 표시되는 아믹산 중합체를 열처리하여 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중
합체를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체의 제조방법:

[반응식 1]

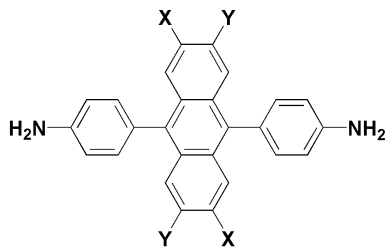


(상기 반응식에서, , 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 4

하기 화학식 2a로 표시되는, 제3항의 화학식 2로 표시되는 다이아민 중간체 화합물:

[화학식 2a]



(상기 화학식 2a에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고;

Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및

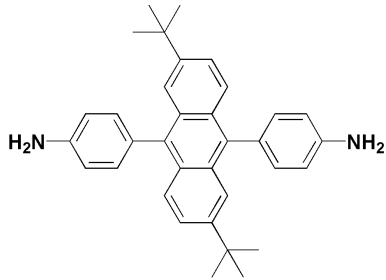
화학식 2a의 화합물은 화학식 2의 화합물이다).

청구항 5

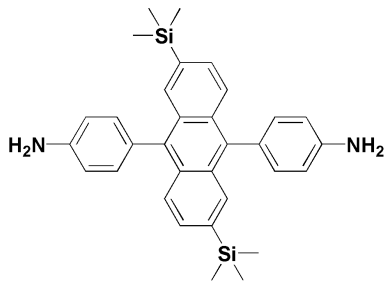
제4항에 있어서,

상기 화학식 2a로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2b 내지 화학식 2d로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 다이아민 중간체 화합물:

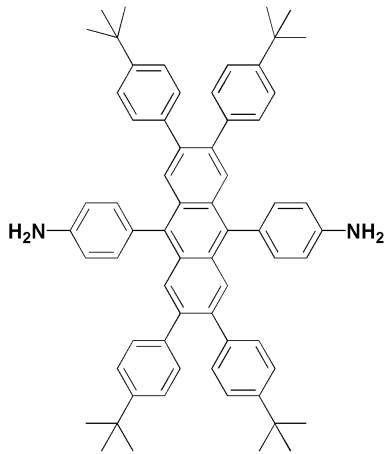
[화학식 2b]



[화학식 2c]



[화학식 2d]

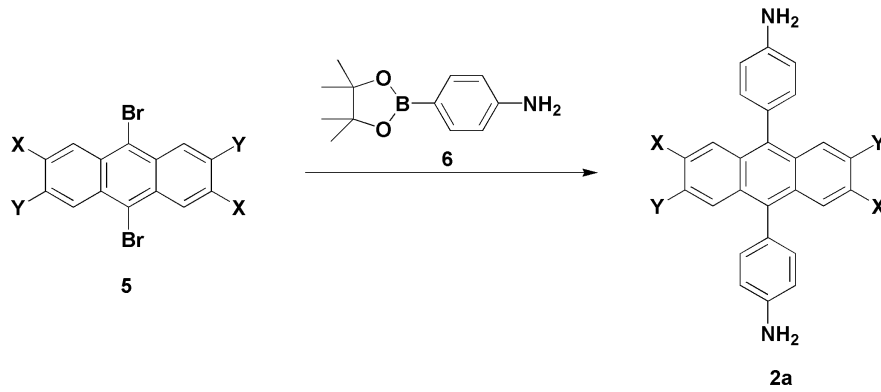


청구항 6

하기 반응식 2로 나타낸 바와 같이,

하기 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물과 화학식 6으로 표시되는 보론산 화합물을 커플링 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 화학식 2a로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이아민 중간체 화합물 제조방법:

[반응식 2]

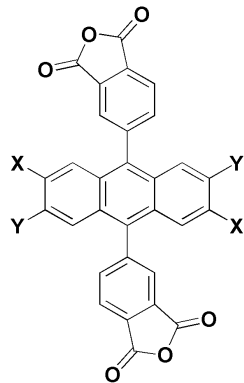


(상기 반응식 2에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고;
Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및
화학식 2a의 화합물은 화학식 2의 화합물이다).

청구항 7

하기 화학식 3a로 표시되는, 제3항의 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 중간체 화합물:

[화학식 3a]



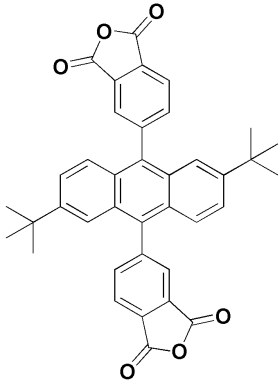
(상기 화학식 3a에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고;
Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및
화학식 3a의 화합물은 화학식 3의 화합물이다).

청구항 8

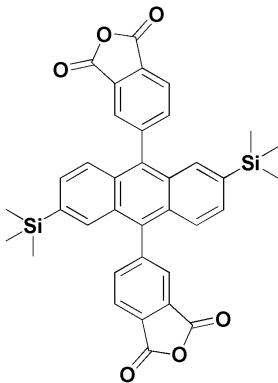
제7항에 있어서,

상기 화학식 3a로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3b 내지 화학식 3d로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는
다이안하이드라이드 중간체 화합물:

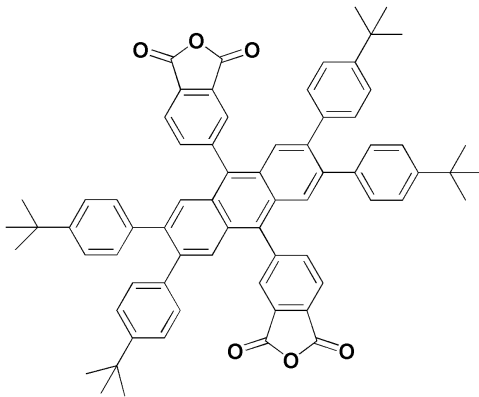
[화학식 3b]



[화학식 3c]



[화학식 3d]



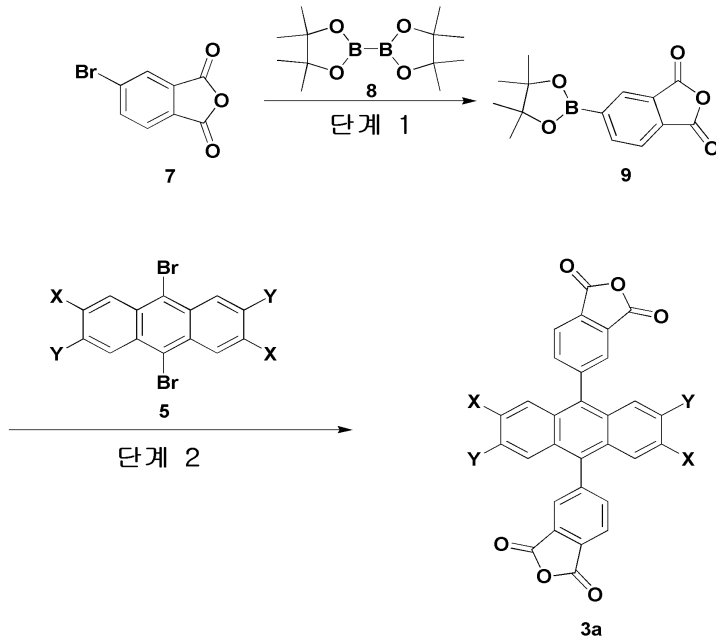
청구항 9

하기 반응식 3으로 나타낸 바와 같이,

하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 9로 표시되는 보론산 화합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 화학식 9의 보론산 화합물과 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물을 커플링 반응시켜 화학식 3a로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 화학식 3a로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이안하이드라이드 중간체 화합물 제조방법;

[반응식 3]



(상기 반응식 3에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고;

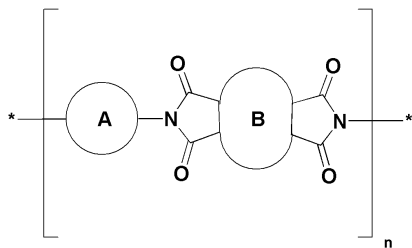
Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및

화학식 3a의 화합물은 화학식 3의 화합물이다).

청구항 10

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자소자용 유기절연막:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서, $\text{---}(\text{A})\text{---}$, $\text{---}(\text{B})\text{---}$ 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유기절연막은 스핀코팅법, 바코팅 법, 잉크젯, 프린팅법 및 딥핑법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 의해 유기절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 전자소자용 유기절연막.

청구항 12

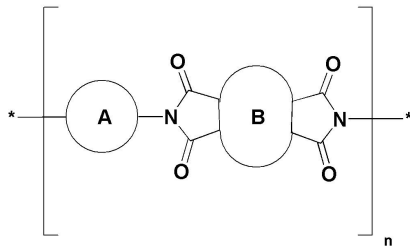
제10항에 있어서,

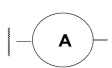
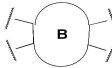
상기 유기절연막의 두께는 30 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 전자소자용 유기절연막.

청구항 13

하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체를 전도성 금속 필름의 적어도 일면에 도포한 후 경화시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film):

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 14

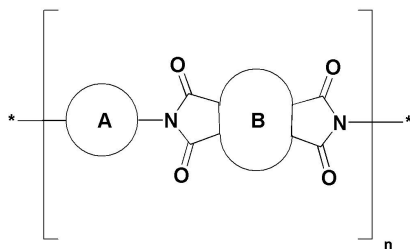
제13항에 있어서,

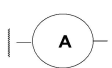
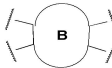
상기 전도성 금속은 구리, 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 철, 알루미늄, 몰리브덴, 텅스텐, 이들의 합금 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 연성금속박적층필름.

청구항 15

하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 유기 소자용 신규한 폴리이미드 중합체:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다).

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 우수한 절연성 및 내열성을 갖는 신규한 폴리이미드 중합체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기절연

막에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 디스플레이 산업이 급속히 발전하면서, 발광 다이오드(LED), 박막 트랜지스터, 액정 배향막 등의 제작과 관련된 연구가 많이 이루어지고 있다. 특히, 이들의 절연막은 반도체와 계면을 형성하여 절연막의 계면 특성에 따라 반도체의 결정성, 형태 등이 좌우되므로 최종적으로 제조되는 전자소자 특성에 핵심적인 부분으로 취급되고 있으며, 이에 대한 연구의 필요성이 강조되고 있다.
- [0003] 일반적으로 전자소자용 절연막에 있어서, 종래에 사용되고 있는 유기절연체로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리이미드(PI) 등이 있다.
- [0004] 그러나, 상기 유기물 절연체 중에서 폴리비닐알코올(PVA)계 또는 폴리비닐페놀(PVP)계의 경우, 경화제를 도입하여 고온에서 고분자의 중합 반응을 수행하기 때문에 유연한 기판에 응용이 제한적이다. 또한, 경화 후에도 구조 내에 하이드록시(OH) 그룹을 포함하고 있어, 제조된 유기절연막을 박막 트랜지스터에 적용하였을 경우 하이드록시 그룹에 의한 누설전류 및 히스테리시스(Hysteresis; 이력 현상)의 발현 등 문제점이 있다.
- [0005] 반면, 폴리이미드(PI)는 불용 및 불용의 초고내열성 수지로서 뛰어난 내열산화성, 높은 사용 가능 온도, 뛰어난 전기화학적, 기계적 특성, 내방사선성, 저온경화 촉매에 대한 우수한 저온 공정 특성, 우수한 내약품성 등의 물성이 있어 전기 배선 코팅제 및 전기 절연재 등에 널리 이용되어 왔으며, 특히 최근, 전자 산업의 발달과 전자 제품의 경량화 경향으로 지속적으로 그 응용 분야를 넓혀 모듈기판용 층간 절연막, 칩 캐리어 테이프, 연성인쇄 회로기판(FPCB, flexible printed circuit board), 액정배향막, 내열성 접착제 등의 다양한 용도에 사용되고 있다.
- [0006] 특히, 연성인쇄회로기판(FPCB)은 전자 제품 내에서 사용되는 전기부품 및 반도체 등을 실장하기 위해 사용되는 굴곡성 있는 인쇄회로기판으로 휴대폰, 카메라, 평판 디스플레이, 컴퓨터, 비디오, DVD, 캠코더 이외에도 위성 장비, 군사장비, 의료장비 등에 광범위하게 사용되는 핵심부품이며, 폴리이미드 중합체는 이러한 연성 인쇄회로기판의 원판 재료로 사용되는 연성동박적층필름(FCCL, flexible copper clad laminate) 등의 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal clad laminate)의 주원료이다. 상기 폴리이미드 기판은 방향족 폴리이미드 필름/시트, 금속 필름(예를 들어, 구리 필름, 알루미늄 필름), 또는 에폭시와 같은 접착제의 복합물 형태로 사용된다.
- [0007] 한편, 전자소자용 절연막 및 연성금속박적층필름에 사용되는 폴리이미드는 낮은 유전율과 공정 가공온도 및 기기의 집적화로 인하여 회로기판 사용시 발생하는 고온에 대한 고내열성이 요구되며, 이에 따라, 고온 내열성 및 저유전율을 갖는 폴리이미드 중합에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0008] 먼저, 저유전상수를 가지는 폴리이미드 중합체를 이용한 유기절연막에 관한 연구가 공지된 바 있다(특허문헌 1 내지 2 및 비특허문헌 1).
- [0009] 다음으로, 폴리이미드 중합체를 이용한 연성금속박적층필름에 대한 연구가 공지된 바 있다(특허문헌 3).
- [0010] 이에, 본 발명자들은 내열성 및 절연특성이 우수한 고분자 화합물에 대한 관심을 가지고 유기절연막용 화합물에 대한 연구를 진행하던 중, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체가 내열성 및 절연특성의 효과가 있을 뿐 아니라, 청색발광을 하는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제1998-52559호;
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허 제1999-349683호;
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-0867528호.

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Macromol. Symp. 199, (2003), 321.

발명의 내용

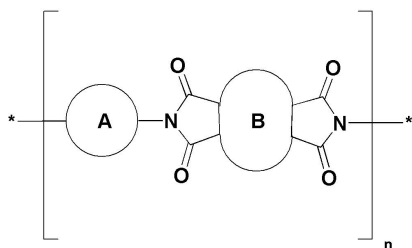
해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 신규한 이미드 중합체를 제공하는데 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 신규한 폴리이미드 중합체의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리이미드 중합체의 신규한 다이아민 중간체를 제공하는데 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 다이아민 중간체의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리이미드 중합체의 신규한 다이안하이드라이드 중간체를 제공하는데 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 다이안하이드라이드 중간체의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 신규한 폴리이미드 중합체를 포함하는 유기절연막을 제공하는데 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 목적은 신규한 폴리이미드 중합체를 이용하여 제조되는 연성금속박적층필름을 제공하는데 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 목적은 형광성 청색 발광소재용 폴리이미드 중합체를 제공하는데 있다.

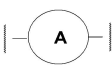
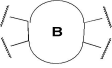
과제의 해결 수단

- [0022] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0023] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체를 제공한다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] (상기 반응식에서, ,  및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0027]

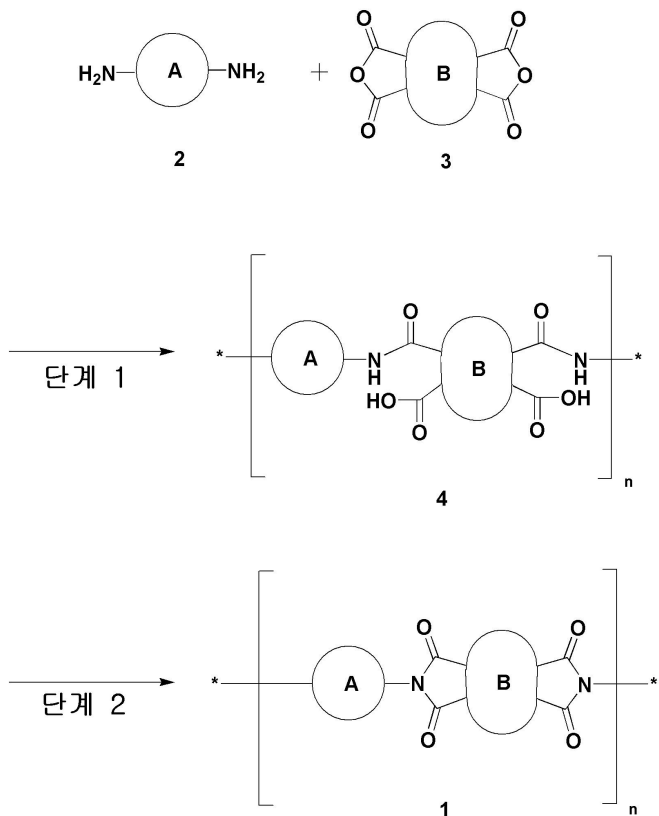
또한, 본 발명은 하기 반응식 1로 나타난 바와 같이,

[0028]

화학식 2로 표시되는 다이아민 화합물과 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 아믹산 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0029] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 4로 표시되는 아미산 중합체를 열처리하여 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0030] [반응식 1]

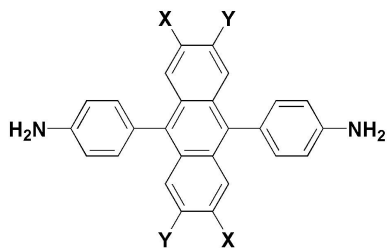


[0031]

[0032] (상기 반응식에서, -(A)- , -(B)- 및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0033] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 2a로 표시되는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이아민 중간체 화합물을 제공한다.

[0034] [화학식 2a]



[0035]

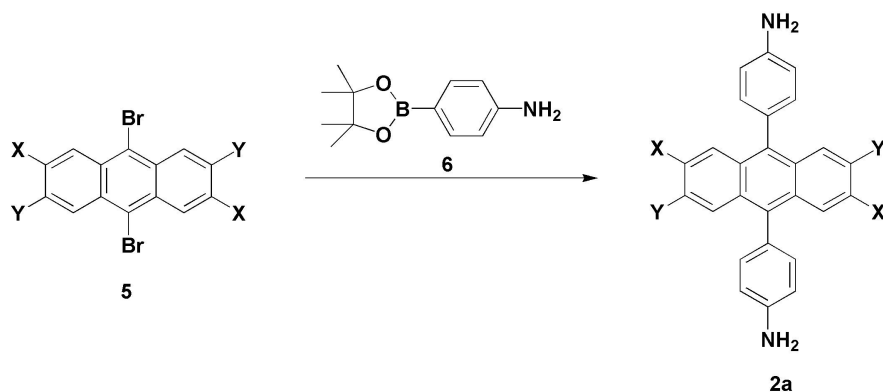
[0036] (상기 화학식 2a에서 X 및 Y는 본 명세서에서 정의한 바와 같고; 및 화학식 2a의 화합물은 화학식 2의 화합물이다).

[0037] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2로 나타낸 바와 같이,

[0038] 하기 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물과 화학식 6으로 표시되는 보론산 화합물을 커플링 반응시켜 제조

되는 것을 특징으로 하는 화학식 2a로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이아민 중간체 화합물 제조방법을 제공한다.

[0039] [반응식 2]

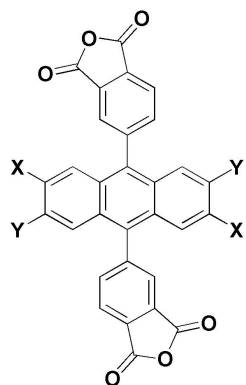


[0040]

[0041] (상기 화학식 2a에서 X 및 Y는 본 명세서에서 정의한 바와 같고; 및 화학식 2a의 화합물은 화학식 2의 화합물이다).

[0042] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 3a로 표시되는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이안하이드라이드 중간체 화합물을 제공한다.

[0043] [화학식 3a]



[0044]

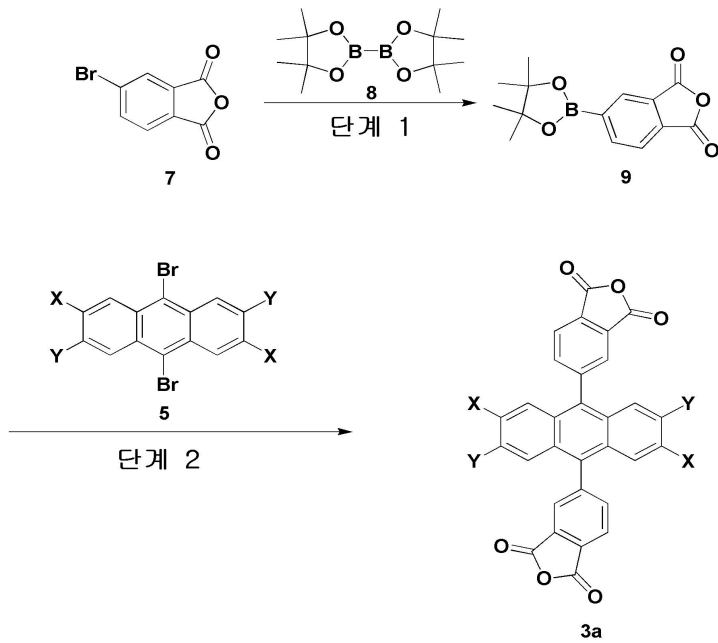
[0045] (상기 화학식 3a에서 X 및 Y는 본 명세서에서 정의한 바와 같고; 및 화학식 3a의 화합물은 화학식 3의 화합물이다).

[0046] 또한, 본 발명은 하기 반응식 3으로 나타낸 바와 같이,

[0047] 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 9로 표시되는 보론산 화합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0048] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 9의 보론산 화합물과 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물을 커플링 반응시켜 화학식 3a로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 화학식 3a로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이안하이드라이드 중간체 화합물 제조방법을 제공한다.

[0049] [반응식 3]

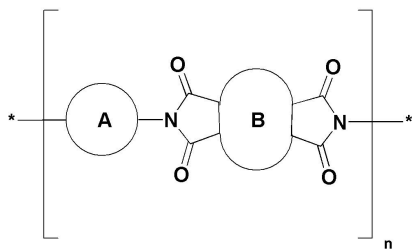


[0050]

[0051] (상기 화학식 3a에서 X 및 Y는 본 명세서에서 정의한 바와 같고; 및 화학식 3a의 화합물은 화학식 3의 화합물이다).

[0052] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기절연막을 제공한다.

[0053] [화학식 1]

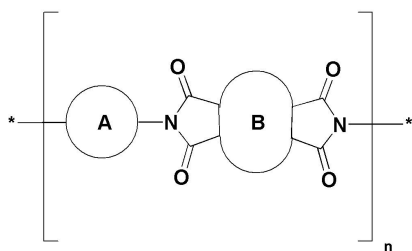


[0054]

[0055] (상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다)

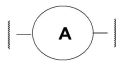
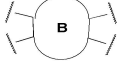
[0056] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체를 전도성 금속 필름의 적어도 일면에 도포한 후 경화시켜 제조되는 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film)을 제공한다.

[0057] [화학식 1]



[0058]

[0059]

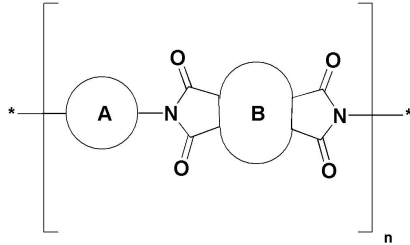
(상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다)

[0060]

나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 유기 소자용 신규한 폴리이미드 중합체를 제공한다.


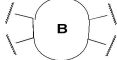
[0061]

[화학식 1]



[0062]

[0063]

(상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

발명의 효과

[0064]

본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 496 nm에서 청색을 발하는 효과가 우수하며, 약 350°C 이상의 높은 유리전이온도 및 500°C 이상의 5% 중량 열분해 온도를 가져 고온에 대한 열적 안정성이 뛰어날 뿐만 아니라, 1 내지 1000 kHz에서 2.9 이하의 낮은 유전상수를 가져 전기적 절연성이 상당히 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 청색 유기발광소자의 소재로 이용가능할 뿐만 아니라, 발광다이오드(LED), 유기 박막트랜지스터(OTFT) 등의 전자소자용 유기절연막 또는 연성금속박적층필름(FMCL) 소재 등으로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0065]

도 1은 전극-유전체-전극(MIM, metal-insulator-metal)구조 소자의 제조과정 및 제조된 전극-유전체-전극 구조 소자를 촬영한 사진이다(상기 도 1에서, (1)은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)을 코팅한 유리기판, (2)는 상기 (1)의 기판에 실시예 3에서 제조된 폴리이미드 중합체 박막을 코팅한 유리기판, (3)은 상기 (2)의 기판에 금(Au) 전극을 코팅한 유리기판이다).

도 2는 본 발명에 따른 실시예 3 및 4의 유리전이온도(T_g)를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 3 및 4의 열분해 온도($T_{d5\%}$)를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리이미드 중합체 박막이 코팅된 전극-유전체-전극(MIM, metal-insulator-metal)구조 소자의 주파수에 따른 유전 상수를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리이미드 중합체의 UV 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체를 포함하는 연성금속박적층필름(FMCL)의 구조를 나타낸 도면이다(상기 도 6에서, (1)은 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체 필름이고, (2)는 금속 필름이다).

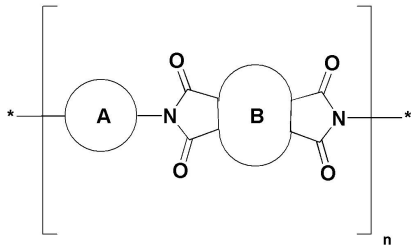
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066]

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

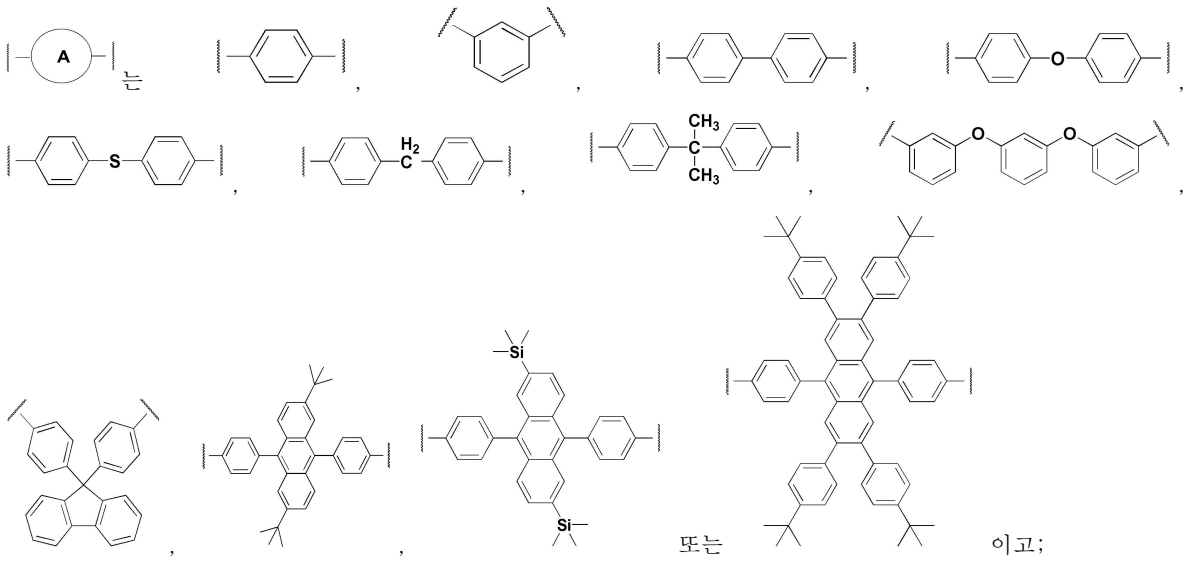
[0067] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체를 제공한다.

[0068] [화학식 1]

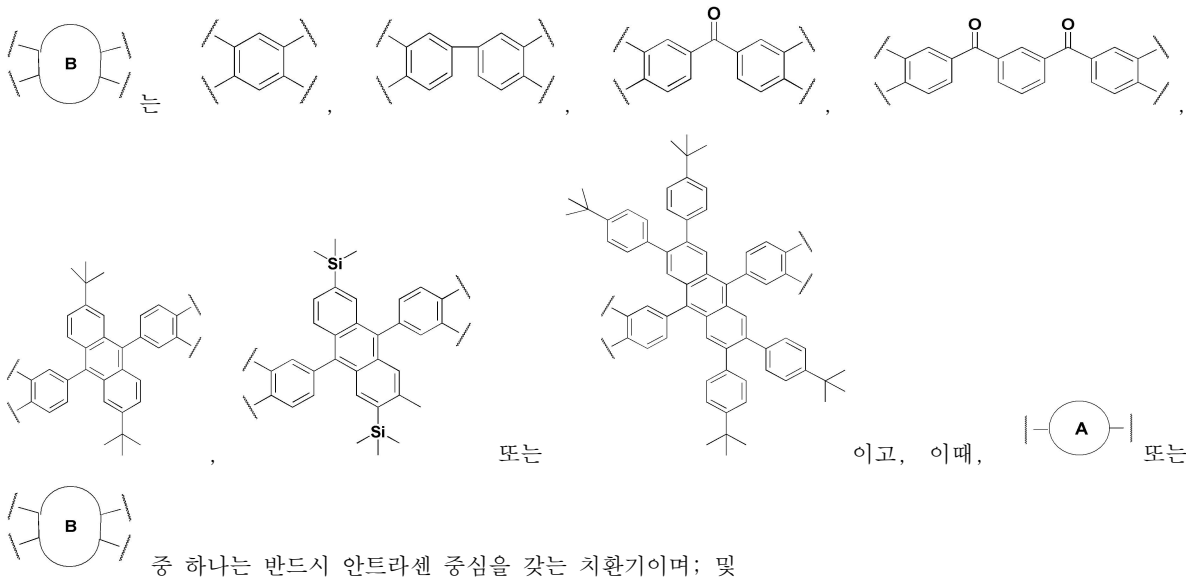


[0069]
[0070] 상기 화학식 1에 있어서,

[0071]



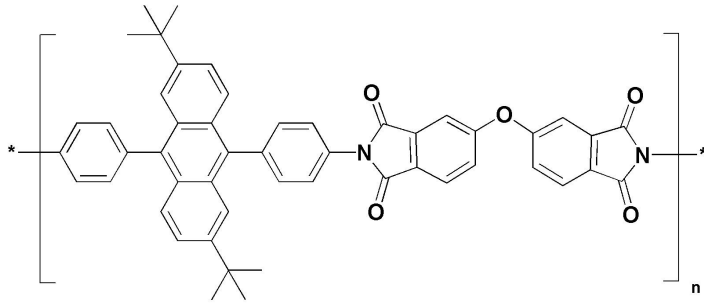
[0072]



[0073] n은 10 내지 1000의 정수이다.

[0074] 바람직하게는 상기 신규한 폴리이미드 중합체는 하기 화학식 1A 또는 화학식 1B로 표시되는 화합물이다.

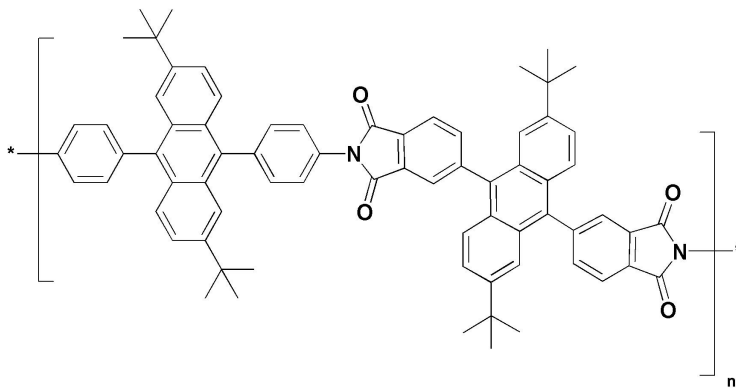
[0075] [화학식 1A]



[0076]

[0077] (상기 화학식 1A는 화학식 1의 화합물이다)

[0078] [화학식 1B]



[0079]

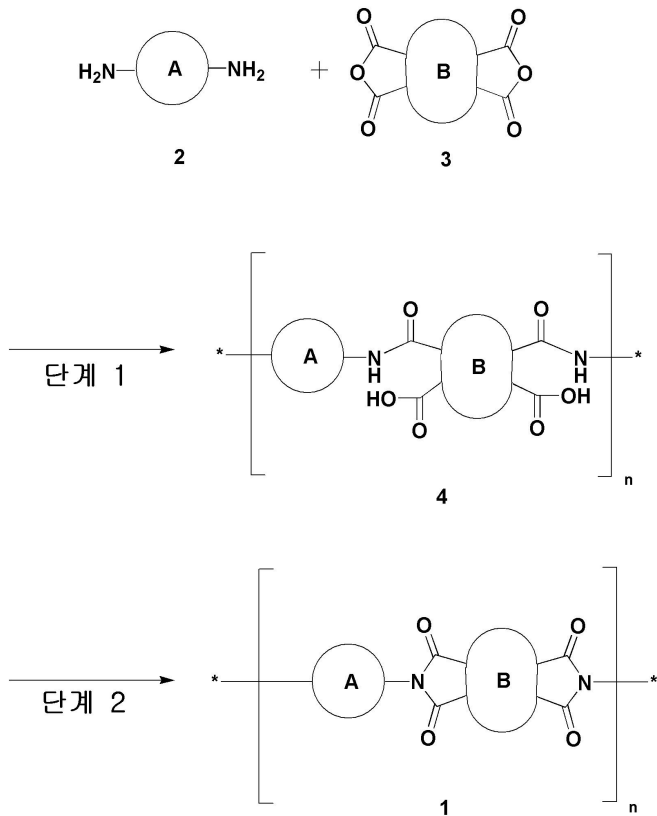
[0080] (상기 화학식 1B는 화학식 1의 화합물이다).

[0081] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1로 나타난 바와 같이,

[0082] 화학식 2로 표시되는 디아민 화합물과 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 아믹산 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0083] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 4로 표시되는 아믹산 중합체를 열처리하여 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0084] [반응식 1]



[0085]

[0086] (상기 반응식에서, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[0087] 이하, 상기 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0088] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 화학식 2로 표시되는 다이아민 화합물과 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 반응시켜 아미산 중합체를 제조하는 단계로서, 더욱 상세하게는 화학식 3으로 표시되는 다이안하이드라이드의 안하이드라이드 고리가 깨지면서 화학식 2로 표시되는 다이아민의 아민기와 반응하여 아미드 결합을 포함하는 화학식 4로 표시되는 아미산 중합체를 제조하는 단계이다.

[0089] 이때, 사용가능한 유기용매는 반응에 악영향을 미치지 않는 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥산, 디메틸포름아미드(DMF), 톨루엔, N-메틸피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈을 사용할 수 있다.

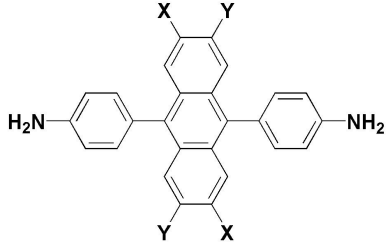
[0090] 또한, 상기 반응온도는 -20 내지 10 °C 내에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 -10 내지 -5 °C에서 수행할 수 있다.

[0091] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 단계 1에서 제조된 화학식 4로 표시되는 아미산 중합체를 열처리하여 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체를 제조하는 단계로서, 더욱 상세하게는 단계 1에서 제조된 화학식 4로 표시되는 아미산 중합체를 고온 열처리하여 화학식 4의 화합물 구조 내의 아미드기와 카르복실산기의 탈수반응을 통해 폴리이미드화된 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체를 제조하는 단계이다.

[0092] 이때, 상기 단계 2는 고온의 분위기에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 300 내지 400°C의 반응온도에서 수행될 수 있다.

[0093] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 2a로 표시되는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이아민 중간체 화합물을 제공한다.

[0094] [화학식 2a]



[0095]

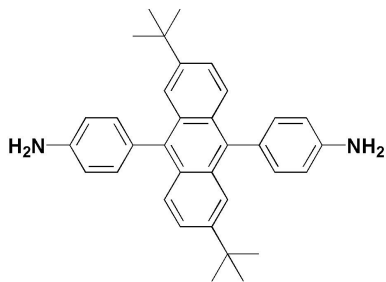
[0096] (상기 반응식 2에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고;

[0097] Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및

[0098] 화학식 2a의 화합물은 화학식 2의 화합물이다).

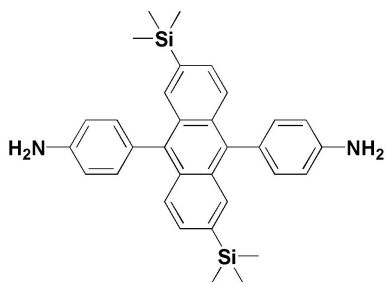
[0099] 이때, 본 발명에 따른 상기 화학식 2a로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2b 내지 화학식 2d로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나이다.

[0100] [화학식 2b]



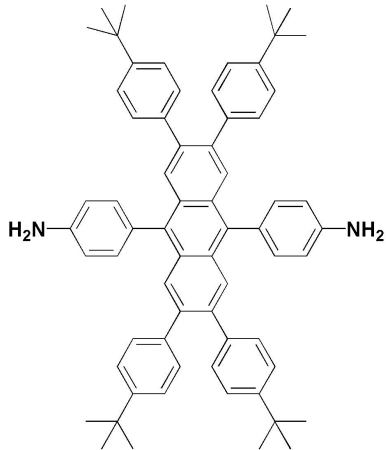
[0101]

[0102] [화학식 2c]



[0103]

[0104] [화학식 2d]

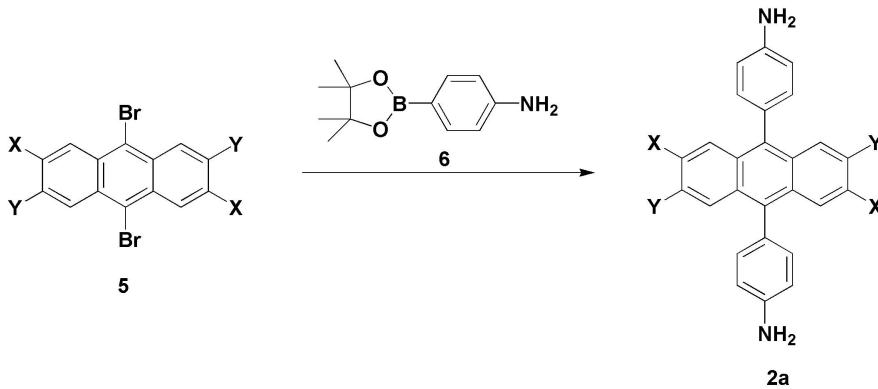


[0105]

[0106] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2로 나타낸 바와 같이,

[0107] 하기 화학식 5로 표시되는 디브로모 화합물과 화학식 6으로 표시되는 보론산 화합물을 커플링 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 화학식 2a로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이아민 중간체 화합물 제조방법을 제공한다.

[0108] [반응식 2]



[0109]

[0110] (상기 반응식 2에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고; Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및 화학식 2a의 화합물은 화학식 2의 화합물이다).

[0111] 이하, 상기 화학식 2a로 표시되는 다이아민 중간체 화합물의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0112] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 팔라듐 촉매 및 염기 존재 하에서 화학식 5로 표시되는 디브로모 화합물과 화학식 6으로 표시되는 보론산 화합물의 스즈키 반응(Suzuki reaction)을 수행하여 화학식 2a로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함한다.

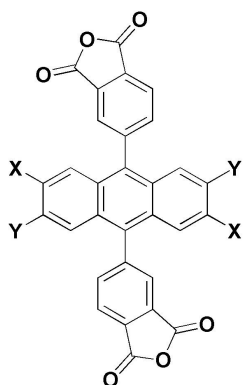
[0113] 이때, 사용가능한 팔라듐(Pd)(0)가 촉매는 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 비스트라이페닐포스핀 팔라듐(II)클로라이드(PdCl₂(PPh₃)₂), 팔라듐(II)클로라이드(PdCl₂), 팔라듐(II)아세테이트(Pd(OCOCH₃)₂), [1,1'-비스(다이페닐포스핀)페로센]다이클로로팔라듐(II)(PdCl₂(dppf))으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 바람직하게는 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(Pd(PPh₃)₄)을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0114] 또한, 사용가능한 염기는 소듐카보네이트(Na_2CO_3), 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 소듐에톡사이드(NaOEt), 소듐아세테이트(NaOAc), 포타슘부톡사이드(KOBU), 포타슘아세테이트(KOAc), 포타슘포스페이트(K_3PO_4), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 바람직하게는 소듐카보네이트(Na_2CO_3)를 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0115] 나아가, 사용가능한 유기용매는 반응에 악영향을 미치지 않는 증류수, 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 에탄올, 1,4-다이옥산, 다이메틸포름아미드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있다. 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0116] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 3a로 표시되는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이안하이드라이드 중간체 화합물을 제공한다.

[0117] [화학식 3a]

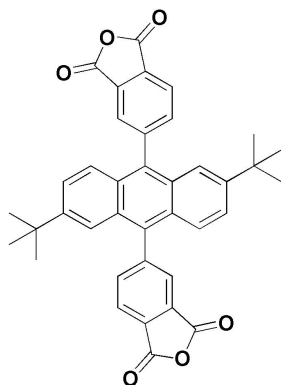


[0118]

[0119] (상기 반응식 3에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고; Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및 화학식 3a의 화합물은 화학식 3의 화합물이다).

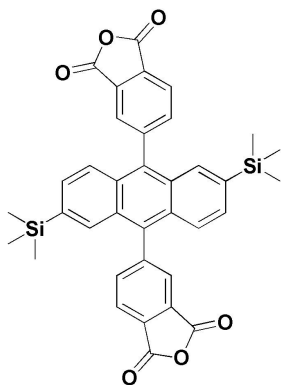
[0120] 이때 본 발명에 따른 상기 화학식 3a로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3b 내지 화학식 3d로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나이다.

[0121] [화학식 3b]



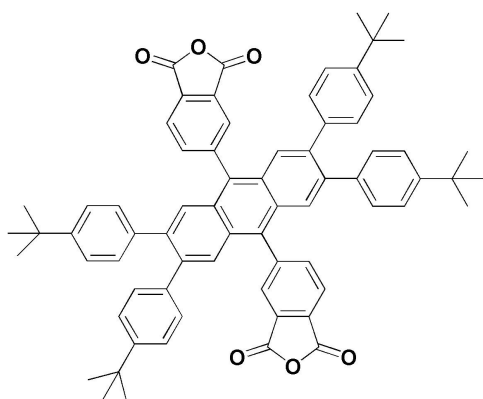
[0122]

[0123] [화학식 3c]



[0124]

[0125] [화학식 3d]



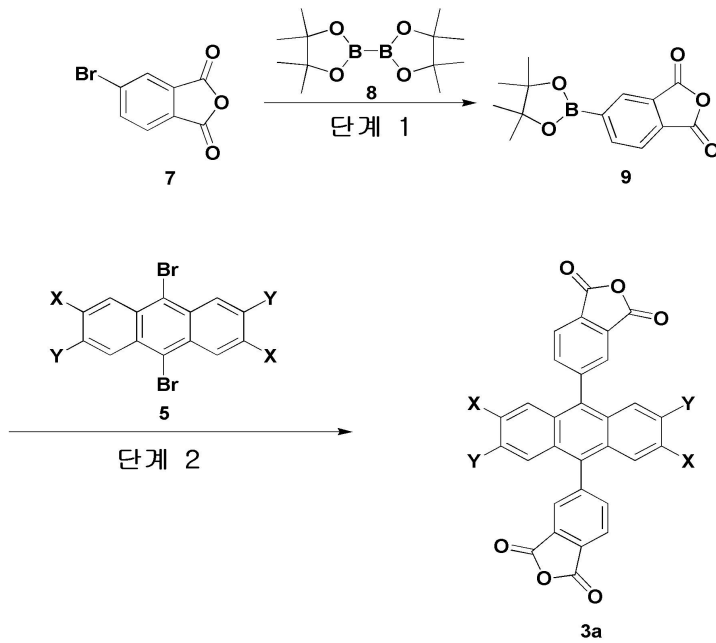
[0126]

[0127] 또한, 본 발명은 하기 반응식 3으로 나타낸 바와 같이,

[0128] 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 9로 표시되는 보론산 화합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0129] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 9의 보론산 화합물과 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물을 커플링 반응시켜 화학식 3a로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 화학식 3a로 표시되는 폴리이미드 중합체의 다이안하이드라이드 중간체 화합물 제조방법을 제공한다.

[0130] [반응식 3]



[0131]

[0132] (상기 반응식 3에서 X는 t-부틸, 트라이메틸실릴 또는 4-(t-부틸)페닐이고; Y는 수소 또는 4-(t-부틸)페닐이고; 및 화학식 3a의 화합물은 화학식 3의 화합물이다).

[0133] 이하, 상기 화학식 3a로 표시되는 다이안하이드라이드 중간체 화합물의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0134] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 화학식 7로 표시되는 화합물과 화학식 8로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 9로 표시되는 보론산 화합물을 제조하는 단계로서, 더욱 상세하게는 화학식 7로 표시되는 화합물의 브로모기와 화학식 8로 표시되는 다이보란 화합물의 스즈키 반응(Suzuki reaction)을 수행하여 화학식 9로 표시되는 보론산 화합물을 제조하는 단계이다.

[0135] 이때, 사용가능한 팔라듐(Pd)(0)가 촉매는 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 비스트라이페닐포스핀팔라듐(II)클로라이드(PdCl₂(PPh₃)₂), 팔라듐(II)클로라이드(PdCl₂), 팔라듐(II)아세테이트(Pd(OCOCH₃)₂), [1,1-비스(다이페닐포스핀)페로센]다이클로로팔라듐(II)(PdCl₂(dppf))으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 바람직하게는 [1,1-비스(다이페닐포스핀)페로센]다이클로로팔라듐(II)(PdCl₂(dppf))을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0136] 또한, 사용가능한 염기는 소듐카보네이트(Na₂CO₃), 포타슘카보네이트(K₂CO₃), 소듐에톡사이드(NaOEt), 소듐아세테이트(NaOAc), 포타슘부톡사이드(KOBu), 포타슘아세테이트(KOAc), 포타슘포스페이트(K₃PO₄), 세슘카보네이트(Cs₂CO₃)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 바람직하게는 포타슘아세테이트(KOAc)를 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0137] 나아가, 사용가능한 유기용매는 반응에 악영향을 미치지 않는 증류수, 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 에탄올, 1,4-다이옥산, 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있다. 바람직하게는 디메틸설폭사이드(DMSO)를 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0138] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 화학식 9의 보론산 화합물과 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물을 커플링 반응시켜 화학식 3a로 표시되는 다이안하이드라이드 화합물을 제조하는 단계

로서, 더욱 상세하게는 팔라듐 촉매 및 염기 존재 하에서 화학식 9의 보론산 화합물과 화학식 5로 표시되는 다이브로모 화합물의 스즈키 반응(Suzuki reaction)을 수행하여 화학식 3a로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

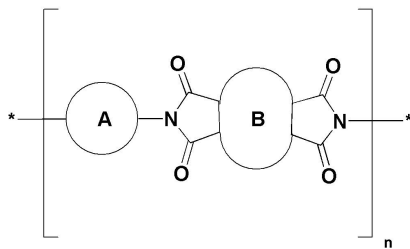
[0139] 이때, 사용가능한 팔라듐(Pd)(0)가 촉매는 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 비스트라이페닐포스핀 팔라듐(II)클로라이드($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), 팔라듐(II)클로라이드(PdCl_2), 팔라듐(II)아세테이트($\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$), [1,1-비스(다이페닐포스핀)페로센]다이클로로팔라듐(II)($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 바람직하게는 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0140] 또한, 사용가능한 염기는 소듐카보네이트(Na_2CO_3), 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 소듐에톡사이드(NaOEt), 소듐아세테이트(NaOAc), 포타슘부톡사이드(KOBU), 포타슘아세테이트(KOAc), 포타슘포스페이트(K_3PO_4), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 바람직하게는 소듐카보네이트(Na_2CO_3)을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

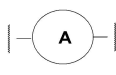
[0141] 나아가, 사용가능한 유기용매는 반응에 악영향을 미치지 않는 증류수, 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔, 에탄올, 1,4-다이옥산, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 다이메톡시에탄(DME) 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있다. 바람직하게는 다이메톡시에탄(DME)을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[0142] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자소자용 유기절연막을 제공한다.

[0143] [화학식 1]



[0144]

[0145] (상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[0146] 본 발명의 실험예 1 및 실험예 2를 참조하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체의 열중량분석 측정(TGA 측정) 및 시차주사열량측정(DSC 측정) 결과, 상기 폴리이미드 중합체는 약 350℃ 이상의 높은 유리전이온도(T_g)를 가지며, 열분해 온도($T_{d5\%}$)는 500℃ 이상인 것으로 확인되었다. 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체의 유전상수를 측정한 결과, 1 내지 1000kHz의 주파수에서 2.9 이하의 낮은 유전상수(k)를 가지는 것으로 확인되었다. 이로부터, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 우수한 내열성 및 저유전율을 가지는 것을 알 수 있다(실험예 1 및 실험예 2 참조).

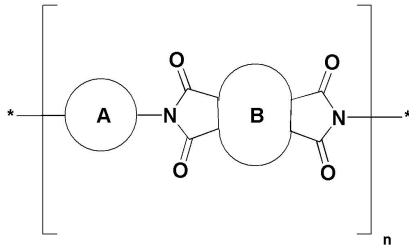
[0147] 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 고온에서도 분해되지 않고, 안정적으로 형태를 유지할 뿐만 아니라, 낮은 유전율을 통한 우수한 전기적 절연 특성을 가지므로, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체는 발광다이오드(LED), 유기박막트랜지스터(OTFT) 등의 전자소자용 유기절연막으로 유용하게 사용할 수 있다.

[0148] 본 발명에 따른 상기 전자소자용 유기절연막은 스핀코팅법, 바코팅 법, 잉크젯 프린팅법 또는 딥핑법에 의하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

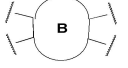
[0149] 또한, 본 발명에 따른 상기 전자소자용 유기절연막의 두께는 30 내지 300 nm의 범위로 조절할 수 있다.
 [0150] 이때, 상기 두께 범위를 벗어나 너무 얇은 경우에는 유기절연막의 절연성이 크게 저하되고, 너무 두꺼운 경우에는 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체를 포함하는 전자소자의 구동전압이 높아지는 문제가 있다.

[0151] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체를 전도성 금속 필름의 적어도 일면에 도포한 후 경화시켜 제조되는 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film)을 제공한다.

[0152] [화학식 1]



[0153]

[0154] (상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[0155] 본 발명에 따른 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film)은 통상의 전도성 금속으로 이루어진 필름 기재상에 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체의 중간체 화합물들을 도포하고 당업계에 공지된 경화방법에 따라, 예를 들어, 약 80 내지 400°C의 온도 범위로 단계적으로 가열하여 열적으로 폴리이미드화시켜 도 6에 나타낸 바와 같이, 금속 필름(2) 상에 폴리이미드 중합체 필름(1)을 적층시켜 폴리이미드 중합체를 포함하는 연성금속박적층필름(FMCL)을 제조할 수 있다.

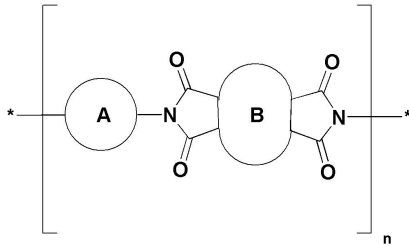
[0156] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 신규한 폴리이미드 중합체의 열중량분석측정(TGA 측정) 및 시차주사 열량측정(DSC 측정) 결과, 상기 폴리이미드 중합체는 약 350°C 이상의 높은 유리전이온도(T_g)를 가지며, 열분해 온도($Td_{5\%}$)는 500°C 이상인 것으로 확인되었다. 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체의 유전상수를 측정한 결과, 1 내지 1000kHz의 주파수에서 2.9 이하의 낮은 유전상수(k)를 가지는 것으로 확인되었다. 이로부터, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 우수한 내열성 및 저유전율을 가지는 것을 알 수 있다(실험예 1 및 실험예 2 참조).

[0157] 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 고온에서도 분해되지 않고, 안정적으로 형태를 유지할 뿐만 아니라, 낮은 유전율을 통한 우수한 전기적 절연 특성을 가지므로, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체는 연성금속박적층필름(FMCL) 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

[0158] 이때, 본 발명에 따른 연성금속박적층필름(FMCL)에 있어서, 상기 전도성 금속은 구리, 은, 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 철, 알루미늄, 몰리브덴, 텅스텐, 이들의 합금 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.

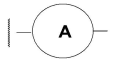
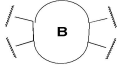
[0159] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 유기 소자용 신규한 폴리이미드 중합체를 제공한다.

[0160] [화학식 1]



[0161]

[0162]

(상기 화학식 1에 있어서, ,  및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[0163]

현재까지 개발되어온 청색발광중합체들은 아직 수명과 휘도면에서 개선할 부분이 많다. 그 주된 원인은 열에 의한 것이다. 이에, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체의 내열성을 평가한 결과, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체는 약 350℃ 이상의 높은 유리전이온도를 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체는 UV 및 광발광(PL, Photoluminescence) 스펙트럼 결과를 통하여 청색에 해당하는 빛을 발광하는 것을 확인하였다. 이로부터 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체는 우수한 내열성이 우수하며, 우수한 청색 발광 효과를 가지는 것을 알 수 있다(실험예 1 및 실험예 3 참조).

[0164]

따라서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 중합체는 청색으로 발광하는 효과가 우수하고, 내열성이 우수하여 이로 인한 수명 및 휘도가 개선되는 효과가 뛰어나므로, 청색 발광 유기 소자용 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0165]

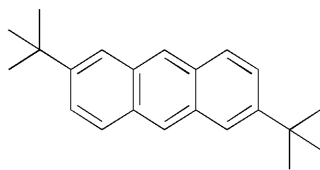
이하, 본 발명을 제조예, 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0166]

단, 하기 제조예, 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 제조예, 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0167]

<제조예 1> 2,6-다이-*t*-부틸안트라센의 제조



[0168]

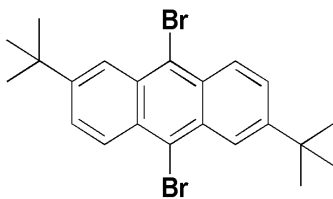
[0169]

교반기와 콘덴서가 장착되어 있는 3구 반응기에 트라이플루오로아세트산(TFA, 150 mL)을 주입하고, 여기에 안트라센(Anthracene, 27 g)을 분산시킨 후 실온에서 *t*-부탄올(54 mL)을 첨가하여 하루동안 환류교반하였다. 그 후, 실온으로 냉각시키고, 액체를 최대한 따라내어 제거한 다음, 초록색을 띄는 검은색 용액에 노란색을 띄는 한 덩어리 형태의 유기물을 헥산(또는 펜탄)을 가하여 분산시켰다. 상기 반응물에 물을 첨가하여 흰색의 유기층과 물층을 층분리하고, 분리된 유기층을 물로 2회 더 세척한 후, 여과하였다. 여과된 유기층을 헥산(또는 펜탄)으로 세정하고 건조하여 목적화합물(18 g, 40 %)을 합성하였다.

[0170]

¹H NMR(300 MHz, CDC₁₃): δ 8.32 (s, 2H), 7.94-7.91 (d, 2H), 7.87-7.86 (d, 2H), 7.56-7.53 (dd, 2H), 1.45(s, 18H).

[0171] <제조예 2> 9,10-다이브로모-2,6-다이-t-부틸안트라센의 제조

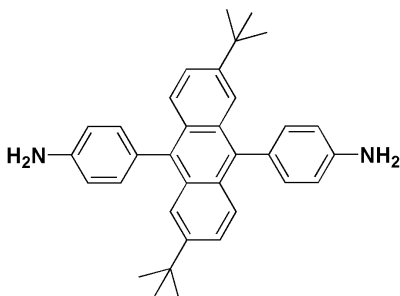


[0172]

[0173] 상기 단계 1에서 제조된 화합물(17.5 g, 60 mmol)을 다이클로로메탄(DCM, 260 mL)에 녹인 후 0°C로 냉각하였다. 브로민(Bromine, 6.8 mL)을 다이클로로메탄(DCM, 200 mL)에 녹인 후 0°C를 유지하면서 상기 반응물에 적가하고, 실온으로 등온하여 밤새 교반하였다. 교반이 종료되면, 소듐바이설피이트 수용액(Na₂S₂O₅, 3.4 g/H₂O 30 mL)을 첨가하여 30분간 교반하고 잔여 브로민(Bromine)을 제거한 다음, 소듐바이카보네이트 수용액(NaHCO₃, 12.2 g/H₂O 150 mL)을 적가하여 중화하였다. 상기 중화된 반응물을 층분리하여 유기층을 추출하고, 유기층을 물로 세척한 후, 마그네슘설피이트로 건조시켰다. 건조된 유기층을 감압건조시킨 후, 생성된 고체를 여과하고 건조하여 목적화합물(17 g, 36 mmol, 60 %)을 얻었다.

[0174] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.52-8.49 (d, 2H), 8.47-8.46 (d, 2H), 7.73-7.69 (dd, 2H), 1.49 (s, 18H).

[0175] <실시예 1> 9,10-비스(4-아미노페닐)-2,6-다이-t-부틸안트라센의 제조

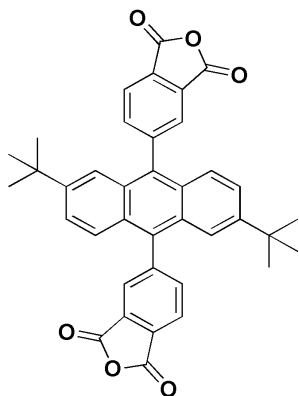


[0176]

[0177] 2 L짜리 2구 반응기에 컨테너, 진공과 질소 주입 장치를 장착하고 THF (600 mL)을 주입하고, 상기 제조예 2에서 제조된 화합물(9.0 g) 및 4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2일)벤즈아민(9.2 g)을 용해시켰다. 상기 반응물에 2M 소듐카보네이트 수용액(Na₂CO₃) 및 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(Pd(PPh₃)₄, 924 mg)을 첨가하였다. 그 후, 질소 분위기하에서 4일 동안 가열환류하였다. 반응이 종료되면, 실온으로 냉각시키고 물(400 mL)에 첨가한 다음, 유기층을 층분리하였다. 층분리된 유기층을 마그네슘설피이트로 건조시키고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적화합물(6.3 g, 58 %)을 얻었다.

[0178] ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆): δ 7.67-7.64 (dd, 4H), 7.49-7.48 (dd, 2H), 7.07-7.05 (d, 4H), 6.82-6.80 (d, 4H), 5.26 (s, 4H), 1.23 (s, 18H).

[0179] <실시예 2> 9,10-비스[4-(이소벤조퓨란-1,3-다이오닐)]-2,6-다이-t-부틸안트라센의 제조



[0180]

[0181] 단계 1: 5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)이소벤조퓨란-1,3-다이온의 제조

[0182] 질소 존재하에서 5-브로모이소벤조퓨란-1,3-다이온(10 g, 44 mmol), 비스(피나콜레이트)다이보란(bis(pinacorate) diborane, 10.2 g, 40 mmol), [1,1-비스(다이페닐포스핀)페로센]다이클로로팔라듐(II)/메틸렌 클로라이드 착물([1,1-bis(diphenylphosphine) ferrocene] dichloropalladium (II)/methylene chloride complex, 1 g) 및 포타슘아세테이트(12 g, 120 mmol)를 다이메틸설폭사이드(DMSO)에 용해시킨 다음, 80°C까지 등온하고 8시간 동안 교반하였다. 교반이 종료되면, 반응물을 냉각시키고, 소량의 물을 첨가하여 반응을 종료한 후 셀라이트(celite)에 여과하여 촉매를 제거하였다. 여과된 반응물을 에틸아세테이트(EA)를 가하여 회석시키고, 활성탄을 첨가하고 여과하여 탈색하였다. 탈색된 여과액을 물로 세척한 다음, 소듐설페이트(Na₂SO₄)로 건조하고, 유기용매를 감압증류한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적화합물(5.0 g, 82 %)을 얻었다.

[0183] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 8.23(dd, 1H), 8.14(s, 1H), 8.09(dd, 1H), 1.34(s, 12H).

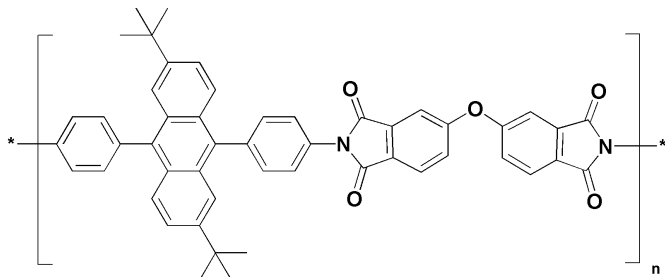
[0184] 단계 2: 9,10-비스[4-(이소벤조퓨란-1,3-다이오닐)]-2,6-다이-t-부틸안트라센의 제조

[0185] 2 L짜리 2구 반응기에 컨테너, 진공과 질소 주입 장치를 장착하고 테트라하이드로퓨란(THF)을 주입하고, 상기 제조예 2에서 제조된 화합물(5 g, 11 mmol) 및 5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)이소벤조퓨란-1,3-다이온(6.3 g, 23 mmol)을 용해시켰다. 상기 반응물에 2M 소듐카보네이트 수용액(Na₂CO₃) 및 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(Pd(PPh₃)₄, 513 mg)을 첨가하였다. 그 후, 질소 분위기하에서 4일 동안 가열환류하였다. 반응이 종료되면, 실온으로 냉각시키고 물(200 mL)에 첨가한 다음, 유기층을 층분리하였다. 층분리된 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시키고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적화합물(3.8 g, 60 %)을 얻었다.

[0186] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.70 (t, 2H), 7.69 (dd, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 1.22 (s, 18H);

[0187] Mass(M+) : 582.

[0188] <실시예 3> 폴리이미드 중합체의 제조-1



[0189]

[0190] 단계 1: 아믹산 중합체(PAA)의 제조-1

[0191] 질소 존재 하에서 N-메틸피롤리돈(20.9 g)에 상기 실시예 1에서 제조된 화합물(1.4 g, 3.0 mmols)을 용해시키고, 얼음물을 이용하여 0°C로 냉각시켰다. 그 후, 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(Oxydiphthalic anhydride, ODP, 0.9 g, 3.0 mmols)을 적가하고 약 5 °C에서 24시간 동안 교반하여 목적화합물을 얻었다.

[0192] 고유점도(용매: NMP, 농도: 0.5 g/dL, 측정온도: 30 °C): 1.45;

[0193] 동점도: 3100 cps;

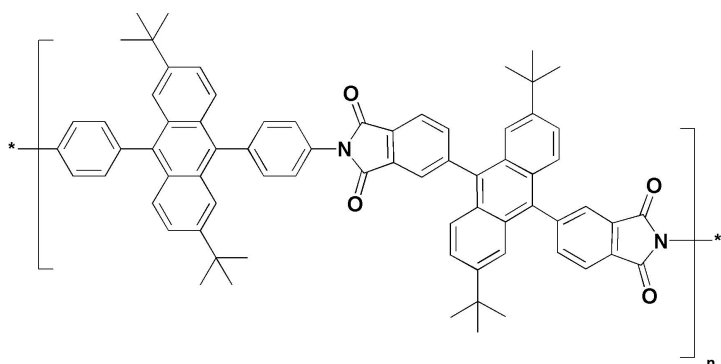
[0194] ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆): δ 10.6 (br. s, 2H), 8.09-6.84 (br. m, 18), 1.24-1.23 (br. s, 18H).

[0195] 단계 2: 폴리이미드 중합체의 제조-1

[0196] 상기 단계 1에서 제조된 아믹산 중합체-1를 유리기판에 스펀캐스팅한 후, 90°C에서 10분, 250°C에서 40분 동안 열처리를 수행하여 목적화합물을 얻었다.

[0197] IR: ν_{max}(cm⁻¹): 3329, 3059 2962, 2912, 2871, 1776, 1723, 1609, 1515, 1478, 1363, 1269, 1225, 1085, 821, 734.

[0198] **<실시예 4> 폴리이미드 중합체의 제조-2**



[0199]

[0200] 단계 1: 아믹산 중합체(PAA)의 제조-2

[0201] 질소 존재 하에서 N-메틸피롤리돈(6.3 g)을 DMF(14.7 g)에 용해시킨 용액(21 g)에 상기 실시예 1에서 제조된 화합물(1.4 g, 3.0 mmols)을 용해시키고, 얼음물을 이용하여 0°C로 냉각시켰다. 상기 실시예 2에서 제조된 화합물(1.7 g, 3.0 mmols)을 차례로 적가하고 실온에서 24시간 동안 교반하여 목적화합물을 얻었다.

[0202] 고유점도(용매: DMF/NMP, 농도: 0.5 g/dL, 측정온도: 30 °C): 0.9;

[0203] 동점도: 2700 cps;

[0204] ¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆): δ 10.92 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 8.24-7.45 (br. m, 26), 1.32-1.14 (br. m, 36H).

[0205] 단계 2: 폴리이미드 중합체의 제조-2

[0206] 상기 단계 1에서 제조된 아믹산 중합체-2를 유리기판에 스펀캐스팅한 후, 90°C에서 10분, 400°C에서 40분간 열처리를 수행하여 목적화합물을 얻었다.

- [0207] IR: $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3063, 2967, 2906, 2875, 1369, 1729, 1617, 1514, 1369, 1260, 1223, 1089, 817, 668.
- [0208] <실험예 1> 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체의 유리전이온도 및 열분해온도 측정
- [0209] 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체의 내열성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0210] 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체의 내열성을 평가하기 위하여 유리전이온도 및 열분해온도를 측정하였다. 이때, 시차주사열량측정기(DSC 측정, TA instrument)를 이용하여 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 폴리이미드 중합체의 유리전이온도(T_g)를 질소(N_2) 하에서 10 °C/min로 350°C까지 승온하여 측정하여, 그 결과를 도 2에 나타내었고, 또한, 열중량분석기(TGA, TA instrument 2950, USA)를 이용하여 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 폴리이미드 중합체의 5% 중량 감소가 일어나는 열분해 온도($Td_{5\%}$)를 질소(N_2) 하에서 10 °C/min로 800°C까지 승온하여 측정하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0211] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 3 및 4의 유리전이온도(T_g)를 나타낸 그래프이다.
- [0212] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 3 및 4의 열분해 온도($Td_{5\%}$)를 나타낸 그래프이다.
- [0213] 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 신규한 폴리이미드 중합체의 유리전이온도(T_g)는 약 350°C 이상으로 나타났으며, 열분해 온도($Td_{5\%}$)는 약 500°C 이상으로 확인되었다. 이는 300°C 이상의 고온에서도 형태 변형 및 분해 없이 열적 안정성이 매우 우수한 것을 의미한다.
- [0214] 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 고온에서의 열적 안정성이 매우 우수하므로, 전자소자용 유기절연막 또는 청색 유기발광소자용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0215] <실험예 2> 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체의 유전상수 측정
- [0216] 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체의 유기 절연소재로서의 유전성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0217] 먼저, 전극-유전체-전극(MIM, metal-insulator-metal) 구조의 소자를 제작하였다. 이때, 하부 전극으로 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 전극을, 상부전극으로 새도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 금(Au)을 증착하였으며, 유기절연막의 두께는 300 nm로 조절하였다. 보다 구체적으로는, 실시예 3의 단계 1에서 제조된 아믹산 중합체를 ITO 전극 (두께: 180 nm) 위에 스핀코팅하고, 90 °C에서 10 분 열처리한 다음, 이어서 250°C에서 40분간 열처리하여 실시예 3의 폴리이미드 중합체로 전환하였다. 그 후, 폴리이미드 중합체 박막 위에 새도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 지름 2 cm, 두께 40 nm인 금(Au)을 약 10^{-6} 토르(torr)의 진공 하에서 열 증착하여 전극-유전체-전극(MIM) 소자를 완성하였다. 제조된 전극-유전체-전극(MIM) 소자는 임피던스 계전기(Agilent Technologies 4294A Precision Impedence analyzer)를 이용하여 1 내지 1000 kHz의 주파수에서 전기 용량(capacitance)를 측정하여 이를 다음의 식에 대입하여 유전상수로 변환하였다. 측정 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0218] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리이미드 중합체 박막이 코팅된 전극-유전체-전극(MIM, metal-insulator-metal)구조 소자의 주파수에 따른 유전 상수를 나타낸 그래프이다.

[0219] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체는 1 내지 1000 kHz의 주파수에서 2.85 내지 2.9의 낮은 유전상수를 가지는 것으로 나타났다. 이로부터, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 3 이하의 낮은 유전상수를 가지므로 우수한 전기적 절연 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0220] 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 고온에서의 열적 안정성이 매우 우수할 뿐만 아니라, 낮은 유전상수를 통한 우수한 전기적 절연특성을 가지므로, 전자소자용 유기절연막으로 유용하게 사용될 수 있다.

[0221] <실험예 3> 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체의 발광 평가

[0222] 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체의 유기발광소자의 소재로서의 발광효과를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0223] 먼저, 실시예 3에서 제조된 화학식 1의 폴리이미드 중합체 필름을 UV-Vis 스펙트럼(UV/VIS Spectrophotometer, Agilent 8453)을 측정하였다. 그 후, 380 nm의 파장으로 조사하여 여기 시킨 다음, 광발광(PL, PL/PLE Measuring System for Phosphor, PSI co.)을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

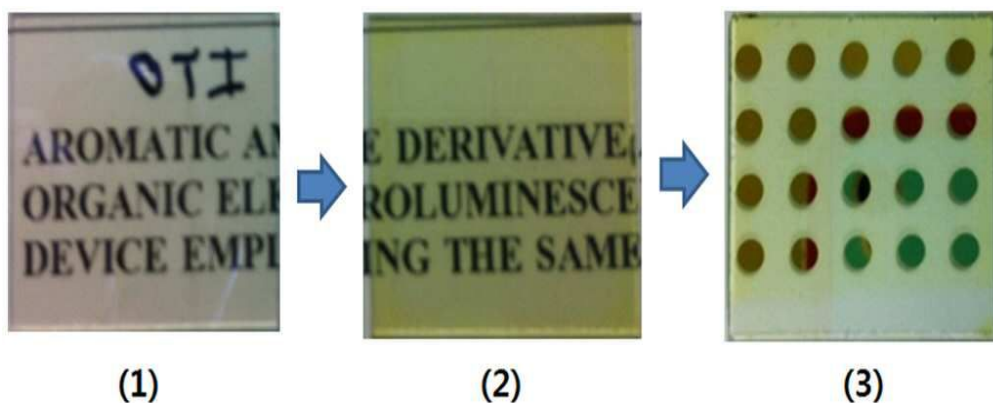
[0224] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 폴리이미드 중합체의 UV 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0225] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체는 청색 발광 파장대인 496 nm에서 발광하는 것으로 나타났다. 이로부터, 본 발명에 따른 폴리이미드 중합체는 청색발광을 하는 것을 알 수 있다.

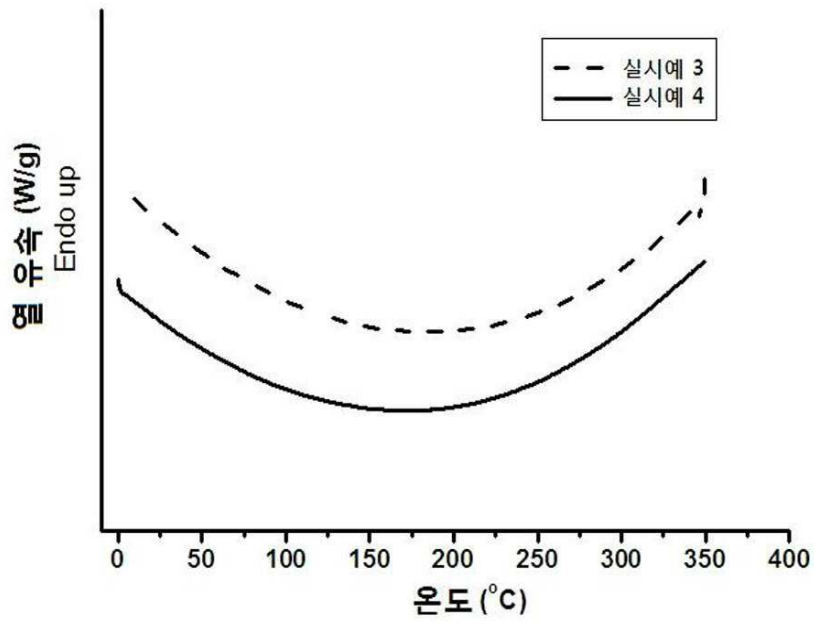
[0226] 따라서, 본 발명에 따른 신규한 폴리이미드 중합체는 고온에서의 열적 안정성이 매우 우수할 뿐만 아니라, 496 nm에서 발광하여 청색을 발하는 효과가 우수하므로, 청색 유기발광소자용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

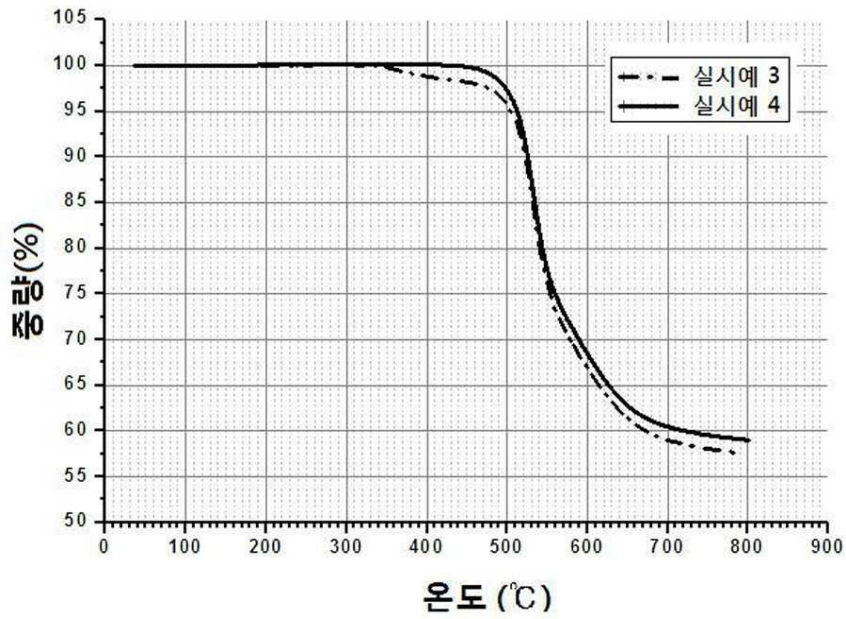
도면1



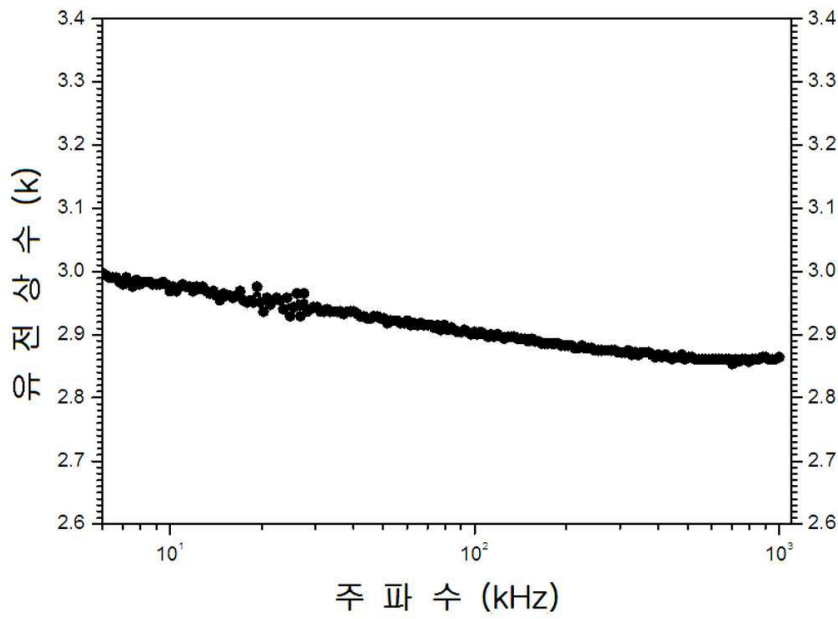
도면2



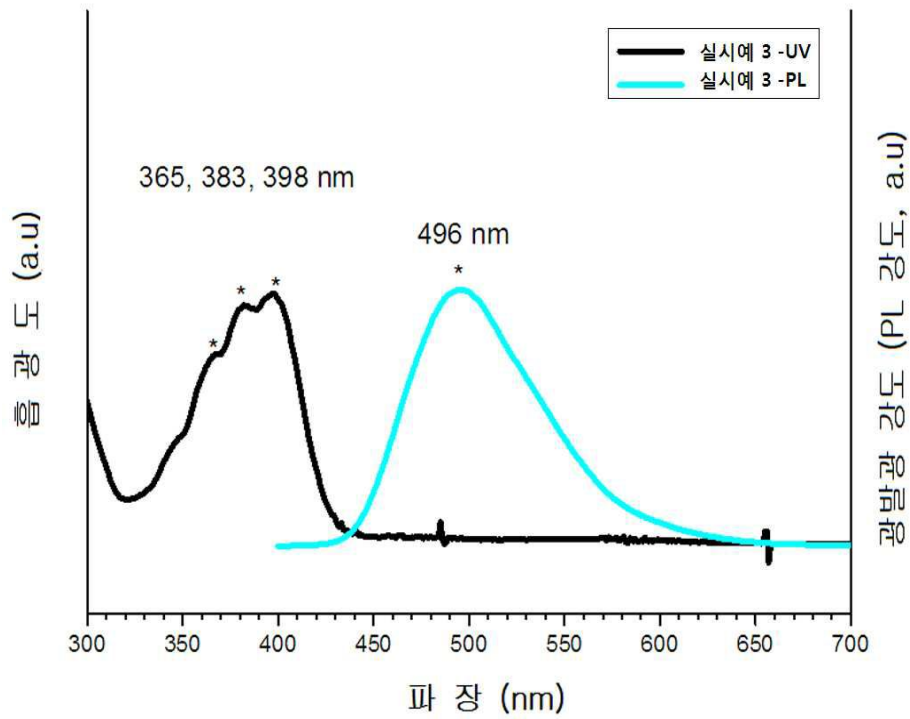
도면3



도면4



도면5



도면6

(1)
(2)