



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월18일
(11) 등록번호 10-1233822
(24) 등록일자 2013년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0120169
(22) 출원일자 2010년11월30일
심사청구일자 2010년11월30일
(65) 공개번호 10-2012-0058741
(43) 공개일자 2012년06월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050120470 A

(73) 특허권자
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
서홍석
부산광역시 금정구 부산대학로 10, 대우아파트 112동 502호 (부곡동)
송수희
부산광역시 금정구 중앙대로1944번길 10, 1303호 (구서동, 여전씨티빌)
박세정
부산광역시 부산진구 동평로95번길 8 (당감동)
(74) 대리인
김성현

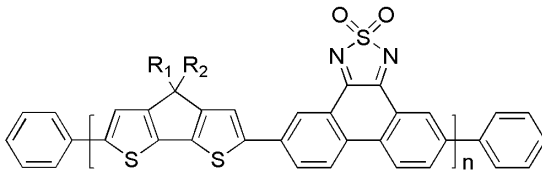
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 오세주

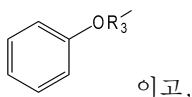
(54) 발명의 명칭 다이옥사이드페난트로티아다이하졸 작용기를 가진 고분자 또는 그 유도체 및 이를 이용한 에너지 변환 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 개시한다:



상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,

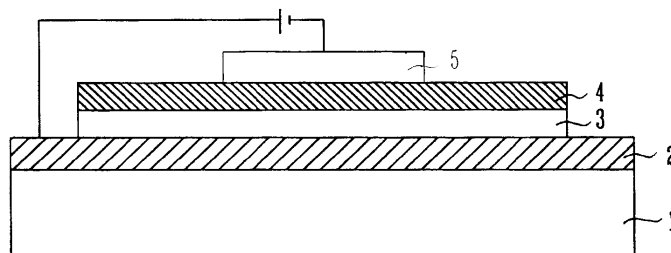


n은 5 내지 100의 정수이고,

여기서, R₃는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

본 발명에 의한 사이클로다이사이오펜과 다이옥사이드페난트로티아다이하졸을 단량체로 사용한 발광 고분자는 광전 효율이 우수하고, 최종 합성물질이 일반적인 유기 용매에 잘 용해된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100015069

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구지원사업-전략)

연구과제명 신규 골격의 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자와 올리고머 개발 및 태양전지에 응용

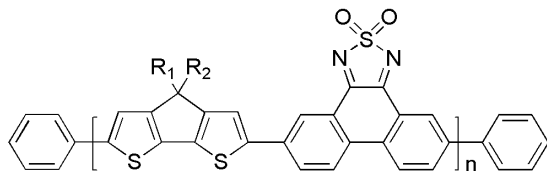
주관기관 부산대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

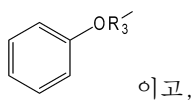
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹, 또는



n 은 5 내지 100의 정수이고,

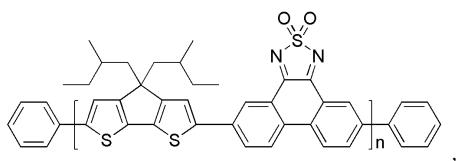
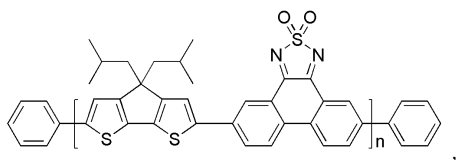
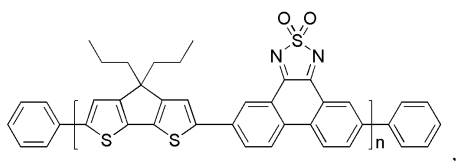
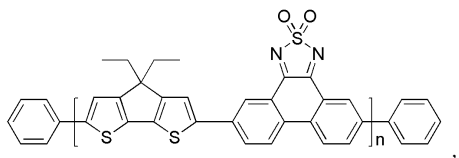
여기서, R_3 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

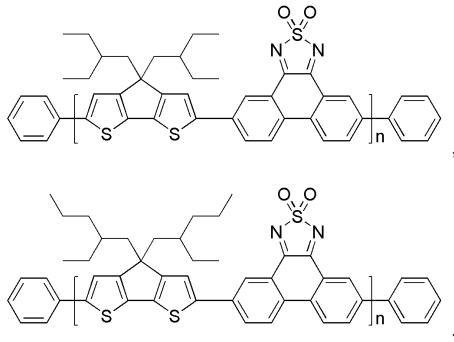
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자의 질량평균분자량이 2,000 내지 6,000인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:





청구항 4

기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 의한 발광 고분자로 형성된 것을 특징으로 한 전기 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기관은 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 의한 발광 고분자를 사용한 광 에너지 변환소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다이옥사이드페난트로티아디아졸 작용기를 가진 고분자 또는 그 유도체 및 이를 이용한 에너지 변환 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다이옥사이드페난트로티아디아졸 작용기를 가진 고분자 또는 그 유도체 및 이를 이용한 에너지 변환 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 태양전지는 단순한 소자 구조와 저온 상압의 인쇄 공정으로 무기계 태양전지에 비해 에너지 소모가 적어 이산화탄소 저감에도 기여할 수 있으며 대면적 물투출 양산 공정이 개발되면 전력생산 단가를 낮출 수 있다.

[0003] 또한 최근 해외 선진기업 및 연구소들은 기 개발된 유기반도체를 기존의 인쇄 및 코팅 기술을 적용한 연속생산 방식으로 유기 태양전지 모듈 제조기술을 선보이고 있으며 대표 기업인 코나카는 2009년 제품을 출시하였다.

[0004] 이렇게 국내외의 많은 연구자들이 다양한 분야에서 유기태양전지에 대해서 연구하고 있다. 고분자들의 가공성의 개발과 다른 전자적 특성을 향상시키기 위하여 다양한 작용기가 고분자를 합성되었다.

[0005] 사이클로다이사이오펜과 다이옥사이드페난트로티아디아졸은 고분자간의 상호작용으로 장파장에서의 발광이 증가된다고 보고 되어져 왔다. 이들 고분자를 이용한 관계된 문제 중의 하나는 낮은 광전 효율을 보이고 있는 것이며 이 문제를 해결하기 위한 노력이 경주되고 있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 폴리사이클로다이사이오펜과 같이 장파장의 흡수를 가지면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 효율이 우수한 재료에 대하여 연구하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그 결과, 사이클로다이사이오펜과 다이옥사이드페난트로티아디아졸을 단량체로 사용한 PCPDTDODTPT를 합성하

여 상기와 같은 특성을 나타냄을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 장파장의 흡수를 가지면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 태양전지의 광전 효율도 좋은 사이클로다이사이오펜과 다이옥사이드페난트로티아디아아졸을 단량체로 사용한 고분자를 제공하는 것이다.

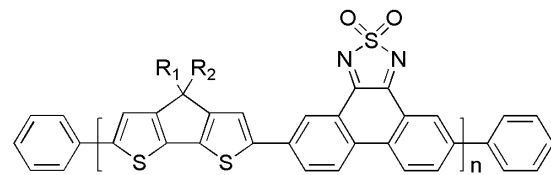
[0009] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자를 이용하여 형성된 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0010] 또한 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자를 이용하여 광 에너지 변환 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

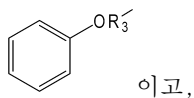
[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다:

화학식 1



[0012]

[0013] 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



[0014] 이고,

[0015] n 은 5 내지 100의 정수이고,

[0016] 여기서, R_3 은 각각 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

[0017] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0018] 기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자로 형성된 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자를 제공한다.

[0019] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0020] 상기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 사용한 광 에너지 변환소자를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의한 사이클로다이사이오펜과 다이옥사이드페난트로티아디아아졸을 단량체로 사용한 발광 고분자는 광전 효율이 우수하고, 최종 합성물질이 일반적인 유기 용매에 잘 용해된다.

[0022] 또한 합성된 물질은 긴 알킬 그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 거치지 않으므로 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기관 위에 전기 발광 소자를 제작할 수 있다.

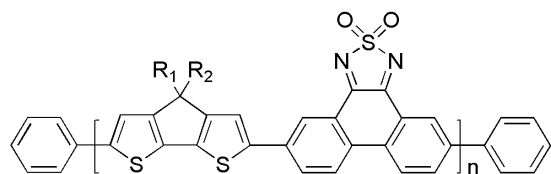
도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 단면도이다.

도 2는 PCPDTODTPT를 이용한 용액에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

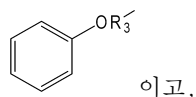
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다:



[0025]

[0026] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



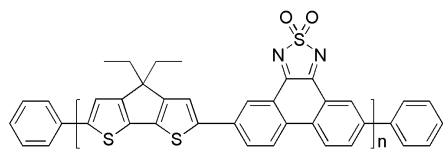
[0027] 이고,

[0028] n은 5 내지 100의 정수이고,

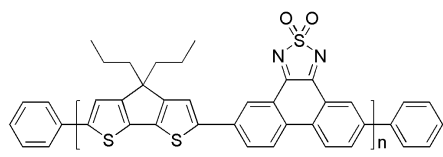
[0029] 여기서, R₃은 각각 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

[0030] 본 발명의 발광 고분자의 질량평균분자량은 2,000 내지 6,000인 것이 바람직하다. 발광 고분자의 질량평균분자량이 2,000 미만인 경우에는 발광 고분자로서의 물성이 저하되어 바람직하지 못하고, 6,000을 초과하는 경우에는 합성이 용이하지 않기 때문에 바람직하지 못하다.

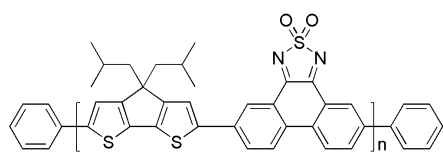
[0031] 상기 화학식 1은 구체적으로 다음의 화학식으로 표시될 수 있다.



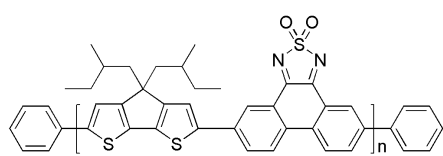
[0032]



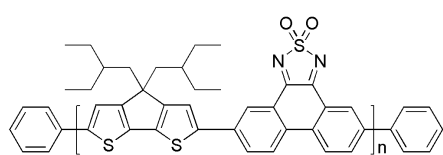
[0033]



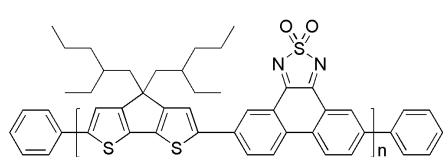
[0034]



[0035]



[0036]



[0037]

[0038] 본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 예로는, 폴리(2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이사이오펜-*co*-5,10-(2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다리아졸))

(Poly(2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-*co*-5,10-(2,2-dioxidephenanthro[9,1-*c*]-1,2,5-thiadiazole))), 이하 'PCPDTDODTPT'이라고 한다)을 들 수 있으며, 이들 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 녹으며, 광전 효율이 높아 에너지 변환 소자의 재료로서 유용하게 이용될 수 있다.

[0039] 상기 화합물 중 상기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물로는, 폴리(2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이사이오펜-*co*-5,10-(2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다리아졸)))이 있다.

[0040] 상기 화합물의 합성 방법은, 페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다리아졸을 산화시킨 후, 틸 작용기가 도입된 사이클로펜타다이사이오펜과 스틸레 커플링 (Stille coupling)을 통하여 다양한 치환체가 치환된 사이클로펜타다이사이오펜 고분자를 수득하는 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명에 따른 전기 발광 소자의 제조방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 기판(1) 상부에 반투명 전극(2), 정공 수송층(3), 고분자층(4) 및 금속전극(5)을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자층(4)은 PCPDTDODTPT로 형성되는 것을 특징으로 한다. 여기서 상기 기판(1)은 유리 또는 플라스틱일 수 있다.

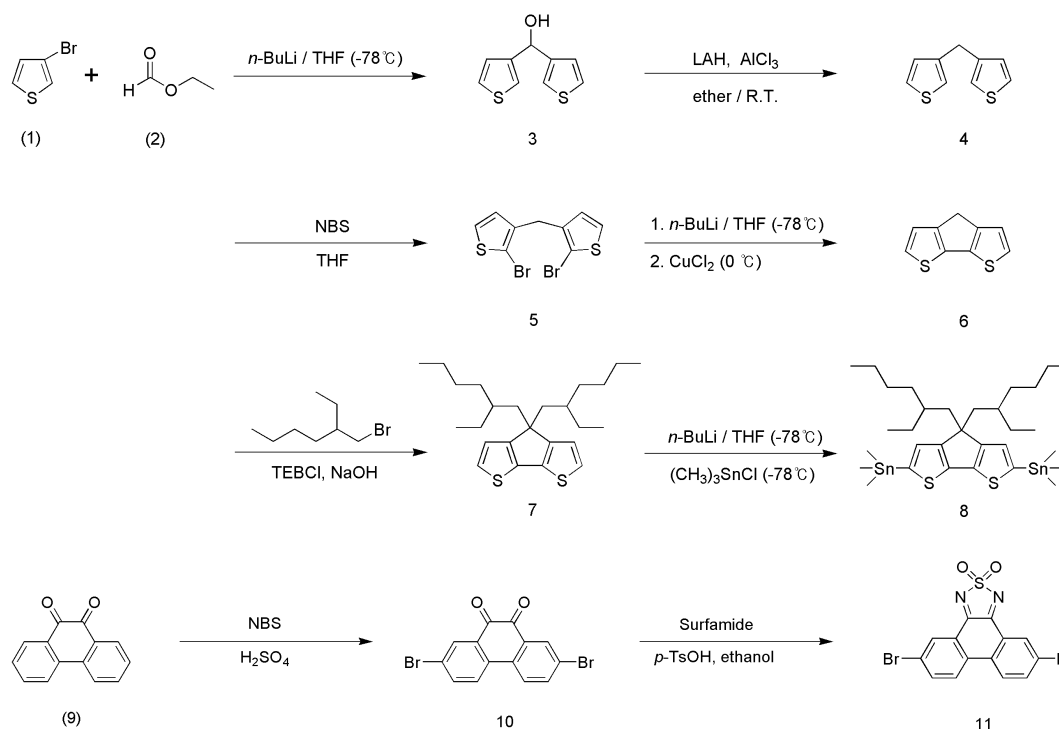
[0042] 본 발명은 사이클로다이사이오펜과 다이옥사이드페난트리아다리아졸을 단량체로 사용한 고분자 및 그 유도체를 합성함으로써, 광전 효율도 좋을 뿐 아니라, 유기 용매에 용해가 가능하게 됨으로써 제조 공정이 용이하게 될 수 있다. 아울러 상기 고분자 발광 소자를 구부림이 가능한 전기 에너지 변환 소자에 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 공기, 빛과 전기적인 자극에 안정하다.

[0043] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 사용한 광 에너지 변환소자를 제공한다.

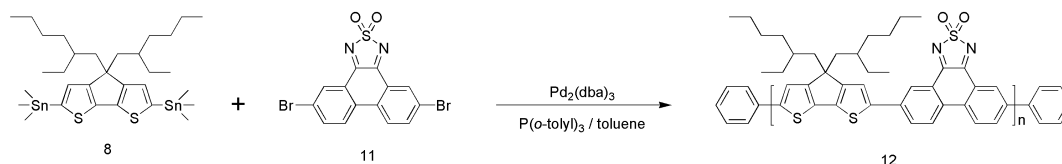
[0044] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로펜타다이사이오펜 구조를 가진 단량체를 사용한 사이클로펜타다이사이오펜 유도체의 합성 방법을 설명하면 다음과 같다.

[0045] [반응식 1]

[0046] 폴리(2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이사이오펜-*co*-5,10-(2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다리아졸)) (PCPDTDODTPT)의 합성



[0048]



[0049]

[0050]

상기 반응식 1에서 보는 바와 같이, 화합물 에틸포메이트 (화학식 1)과 3-브로모싸이오펜 (화학식 1)와 반응시켜 다이(3-싸이에닐)메탄올 (화학식 3)을 수득하고, 상기 다이(3-싸이에닐)메탄올 (화학식 3)을 리튬 암모늄 하이드라이드와 반응시켜 3-(3-싸이에닐메틸)싸이오펜 (화학식 4)을 수득하고, 상기 *p*-톨루엔설포네이트 (화학식 3)을 NBS와 반응시켜 2-브로모-3-((2-브로모-3-싸이에닐)메틸)싸이오펜 (화학식 5)을 수득하고, 상기 2-브로모-3-((2-브로모-3-싸이에닐)메틸)싸이오펜 (화학식 5)을 CuCl_2 와 반응시켜 4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 6)을 수득하고, 상기 4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 6)을 에틸헥실브로마이드와 반응하여 4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 7)을 합성하고, 상기 4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 7)을 트리메틸틴 클로라이드와 반응하여 4,4-비스(2-에틸헥실)-2,6-bis(트리메틸스탄닐)-4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 8)을 수득하였다. 또한, 상기 9,10-페난쓰렌퀴논 (화학식 9)를 NBS 와 반응하여 2,7-다이브로모-9,10-페난쓰렌퀴논 (화학식 10)을 수득하고, 상기 2,7-다이브로모-9,10-페난쓰렌퀴논 (화학식 10)을 설퍼아마이드와 반응하여 5,10-다이브로모-2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다디아아졸 (화학식 11)을 수득하였다.

[0051]

상기 4,4-비스(2-에틸헥실)-2,6-bis(트리메틸스탄닐)-4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 8)과 5,10-다이브로모-2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다디아아졸 (화학식 11)을 반응시켜 폴리(2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜-*co*-5,10-(2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다디아아졸)) (화학식 12)을 수득하였다.

[0052]

또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 광 에너지 변환 소자를 제공한다. 치환기에 따라 또는 박막을 형성하는 방법에 따라 비결정성 또는 결정성의 성질을 가질 수 있어 각 소자에서 개별적으로 요구되는 요건도 만족시킬 수 있으며, 에너지 변환 소자에 적용 시 소자의 구동 전압을 낮추고, 광전 효율이 높고 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0053]

이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.

[0054]

실시예

[0055]

<실시예 1>

[0056]

폴리(2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-싸이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜-*co*-5,10-(2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다디아아졸)) (화학식 12)의 제조

[0057]

1) 다이(3-싸이에닐)메탄올 (화학식 3)의 합성

[0058]

1.6 M *n*-부틸리튬 69.27 mL (110.83 mmol) 와 25 mL의 테트라하이드로퓨란 용매를 -78 °C에서 아르곤 상태하에 교반한다. 그 후 10g의 3-브로모싸이오펜 (화학식 1)을 25 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 천천히 첨가한다. 10분 후 -78 °C에서 3.90 mL (48.56 mmol)의 에틸포메이트 (화학식 2)를 10 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 천천히 첨가한다. 30분 후 -78 °C에서 상온으로 천천히 온도를 올려준 후 30분 동안 교반한다. 이후 10mL의 증류수를 첨가하고 100 mL의 에틸에테르와 물로 추출한 뒤 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 7.98 g (77%)의 밝은 노란색 고체를 얻었다.

[0059]

mp 46 °C; R_f : 0.3 (SiO_2 , EtOAc/hexane = 1:4).

[0060]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (dd, 2H, J = 4.94, 7.97 Hz), 7.23-7.19 (m, 2H), 7.05 (dd, 2H, J =

4.94, 6.32 Hz), 5.94 (br, 1H), 2.38 (s, 1H).

[0061] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145.29, 143.31, 127.25, 126.86, 126.49, 126.45, 122.85, 122.05, 73.44, 69.19.

[0062] HRMS, m/e calcd for $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}_2$ 196.0017, measured 196.0013.

[0063] 2) 3-(3-싸이에닐메틸)싸이오펜 (화학식 4)의 합성

[0064] 3.04 g (76.16 mmol)의 리튬 암모늄 하이드라이드를 30 mL의 에틸에테르에 넣고 상온에서 아르곤 상태하에 교반한다. 그 후 12.19 g (91.40 mmol)의 AlCl_3 를 30 mL의 에틸에테르에 녹인 것을 서서히 첨가한다. 첨가한 뒤 10분 후 14.95 g (76.16 mmol)의 화학식 3의 물질을 60 mL의 에틸에테르에 녹인 후 천천히 첨가시킨다. 2시간 상온에서 교반 후, 0 °C로 온도를 낮추어 주고 40 mL의 증류수를 첨가한다. 100mL의 에틸에테르와 물로 추출한 뒤 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 12 g (87%)의 무색 오일을 얻었다.

[0065] R_f : 0.45 (SiO_2 , hexane, 100%).

[0066] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.2 (dd, 2H, J = 4.67, 7.97 Hz), 6.99-6.91 (m, 4H), 4.00 (s, 2H).

[0067] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141.23, 128.63, 125.85, 121.40, 31.34.

[0068] HRMS, m/e calcd for $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2$ 180.0067, measured 180.0067.

[0069] 3) 2-브로모-3-((2-브로모-3-싸이에닐)메틸)싸이오펜 (화학식 5)의 합성

[0070] 11.75 g (65.17 mmol)의 화학식 4의 물질을 700 mL의 THF에 상온에서 녹인 후 아르곤 상태하에 교반한다. 그 후 23.20 g (130.35 mmol)의 NBS를 첨가한다. 1시간 동안 상온에서 교반한 후 용매를 제거한다. 그 후 물과 에틸에테르를 이용하여 추출한 뒤 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 18.82 g (85%)의 무색 오일 타입의 화합물을 얻었다.

[0071] R_f : 0.6 (SiO_2 , hexane, 100%).

[0072] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.18 (d, 2H, J = 5.49 Hz), 6.74 (d, 2H, J = 5.49 Hz), 3.86 (s, 2H).

[0073] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 139.07, 128.74, 126.00, 110.11, 29.77.

[0074] HRMS, m/e calcd for $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{S}_2$ 335.8278, measured 335.8281.

[0075] 4) 4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b']다이싸이오펜 (화학식 6)의 합성

[0076] 36.97 mL (59.15 mmol)의 1.6M *n*-부틸리튬을 38 mL의 테트라하이드로퓨란에 -78 °C에서 아르곤 상태하에 교반한다. 그 후 10 g (29.57 mmol)의 화학식 5의 화합물을 76 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인 것을 첨가한다. 30분 후 -78 °C에서 이 치환된 혼합물을 3.98 g (59.16 mmol)의 CuCl_2 를 57 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인 곳으로 서서히 첨가한다. 4시간 동안 0°C에서 교반한 후 40 mL의 1M HCl (aq)을 첨가한다. 그 후 물과 에틸에테르를 이용하여 추출한 뒤 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.58 g (49%)의 무색 오일의 화합물을 얻었다.

[0077] R_f : 0.5 (SiO_2 , hexane, 100%).

[0078] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.18 (d, 2H, J = 4.94 Hz), 7.09 (d, 2H, J = 4.94 Hz), 3.54 (s, 2H)

- [0079] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 149.88, 138.88, 124.68, 123.17, 32.04.
- [0080] HRMS, m/e calcd for $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2$ 177.9911, measured 177.9912.
- [0081] 5) 4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 7)의 합성
- [0082] 3.91 g (21.93 mmol)의 화학식 6의 화합물과 100 mg (0.44 mmol) 트리에틸벤질암모늄 클로라이드를 40 mL의 DMSO에 상온에서 아르곤 상태하에 교반한다. 그 후 9.03 mL (48.25 mmol)의 2-에틸헥실 브로마이드를 첨가한다. 5 분 후, 1.93 mL (48.25 mmol)의 50% NaOH(aq)를 80 °C에서 첨가한다. 그 후 8시간 동안 환류시킨다. 그 후 물과 에틸에테르를 이용하여 추출한 뒤 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 7.14 g (81%)의 노란색 오일 타입의 화합물을 얻었다.
- [0083] R_f : 0.8 (SiO_2 , hexane, 100%).
- [0084] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.11 (d, 2H, J = 4.67 Hz), 6.94-6.88 (m, 2H), 1.94-1.77 (m, 4H), 1.08-0.80 (m, 18H), 0.75 (t, 6H, J = 6.73 Hz), 0.58 (t, 6H, J = 7.69 Hz).
- [0085] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 157.8, 137.0, 124.2, 122.5, 53.5, 43.5, 35.3, 34.4, 28.8, 27.5, 23.0, 14.3, 10.8.
- [0086] HRMS, m/e calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{S}_2$ 402.2415, measured 402.2411.
- [0087] 6) 4,4-비스(2-에틸헥실)-2,6-bis(트리메틸스탄닐)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 8)의 합성
- [0088] 화합물 4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이싸이오펜 (화학식 7) 500 mg (1.24 mmol)를 아르곤 상태 하에 밀봉시킨 뒤 12 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인다. 그 후 -78 °C로 온도를 낮춘다. -78 °C에서 30분 교반한 후 1.6M *n*-부틸리튬 3.1 mL (4.96 mmol)을 넣는다. -78 °C를 30분 동안 유지한 뒤 실온까지 올린 뒤 2시간 동안 교반한다. 다시 -78 °C로 낮춘 후 1M 트리메틸릴 클로라이드 3.72 mL (3.72 mmol)을 넣는다. 30분 후 상온으로 올리고 2시간 이상을 교반한다. 그 후 물과 에틸아세테이트를 이용하여 추출한 뒤 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거하였다. 그 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다 820 mg (91%)의 갈색 오일타입의 화합물을 얻었다.
- [0089] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 6.96(m, 2H), 1.85(m, 4H), 1.29(m, 2H), 0.92(m, 16H), 0.78(t 6.8Hz, 6H), 0.61(t, 7.3Hz, 6H), 0.38(m, 18H).
- [0090] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 160.11, 143.09, 136.60, 130.52, 52.78, 43.57, 35.56, 34.91, 29.18, 28.07, 23.28, 14.63, 11.26, -7.79.
- [0091] HRMS(EI) m/z, calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (M^+):730.1700; found : 730.1722.
- [0092] 7) 2,7-다이브로모-9,10-페난쓰렌퀴논 (화학식 10)의 합성
- [0093] 3 g (14.41 mmol)의 화학식 9의 물질을 35 mL의 황산에 상온에서 녹인 후 아르곤 상태하에 교반한다. 그 후 5.4 g (30.26 mmol)의 NBS를 첨가한다. 1시간 동안 상온에서 교반한 후 0 °C에서 증류수를 천천히 첨가하여 화합물을 석출시킨다. 그 후 glass filter를 이용하여 물과 에틸에테르, 아세톤을 이용하여 세척한다. 건조시킨 후 3.74 g (70%)의 주황색 powder 형태의 화합물을 얻었다.
- [0094] mp 160-162 °C.

[0095] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 8.31(m, 2H) , 7.89(s, 2H), 7.88(m, 2H).

[0096] ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 125.1, 126.2, 130.4, 131.2, 134.2, 140.7, 179.9.

[0097] HRMS(EIS) m/z. calcd for $C_{14}H_6Br_2O_2$ (M^+):363.8735 found :363.8740.

[0098] 8) 5,10-다이브로모-2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-c]-1,2,5-싸이아다리아졸 (화학식 11)의 합성

[0099] 2 g (5.46 mmol)의 화학식 10의 화합물 *o*-다이클로로벤젠에 녹인 후 2 g의 p-TsOH와 설퍼아마이드 1.65 g (16.39 mmol)을 넣고 교반시킨다. 그 후 100 ~ 110 °C에서 환류시킨다. 그 후 glass filer를 이용하여 물과 에틸에테르, 아세톤을 이용하여 세척한다. 건조시킨 후 1.9 g (69%)의 붉은색 powder 형태의 화합물을 얻었다.

[0100] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 8.55(d, 2H) , 7.94(m, 4H).

[0101] HRMS(EIS) m/z, calcd for $C_{14}H_6Br_2N_2O_2S$ (M^+): 423.8517 found : 423.8512

[0102] 9) 폴리(2,6-(4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[2,1-*b*:3,4-*b'*]다이사이오펜-*co*-5,10-(2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-*c*]-1,2,5-싸이아다디아졸)) (화학식 12)의 합성

[0103] 4,4-비스(2-에틸헥실)-2,6-bis(트리메틸스테인)-4H-싸이클로펜타[2,1-b:3,4-b']다이싸이오펜 (화학식 8)과 5,10-다이브로모-2,2-다이옥사이드페난티오[9,1-c]-1,2,5-싸이아다디아졸 (화학식 11), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.5-1.5 mol%)을 4 mL의 톨루엔과 DMF 1 mL에 첨가한다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 200 mL의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 220 mg을 얻었다.

[0104] 상기 실시예 1에서 합성하여 제조한 PCPDTDODTPT는 유기 용매에 대한 좋은 용해도를 가져 일반적인 유기 용매에 완전히 용해된다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하며, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 3,000이고, 질량평균 분자량이 5,000이다. 이들은 약 520 nm에서 최대 흡수를 나타내고, 흡수는 660 nm까지 나타난다.

[0105] 도 1은 PCPDTDODTPT를 활성층으로 이용한 에너지 변환 소자의 단면도로서, 유기 상에 코팅된 ITO 와 알루미늄 (Al)를 각각 음극과 양극으로 하여 에너지 변환 소자를 제작한 것이다.

[0106] <실시예 2>

[0107] PCPDTODTPT를 이용한 에너지 변환 소자의 제조 유리 또는 플라스틱 기판(1) 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)(2)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode)(2) 상부에 물질 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)(3)을 형성하였다.

[0108] 상기 정공 수송층(3) 상부에 상기 실시예 1 에서 제조한 PCPDTDODTPT를 도포하여 고분자를 이용한 물질 활동층(4)을 형성하고, 알루미늄(Al) 금속 전극(5)을 형성하였다. 에너지 변환은 PCPDTDODTPT과 PCBM 혼합층에서 일어난다. 상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다.

[0109] 도 2는 PCPDTDODTPT를 이용한 용액에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. PCPDTDODTPT는 약 520 nm에서 최대 흡수를 나타내고, 흡수는 660 nm까지 나타난다. 400 nm에서 660 nm 사이에 나타난 흡수는 ICT (intramolecular charge transfer) 효과에 의한 것이다.

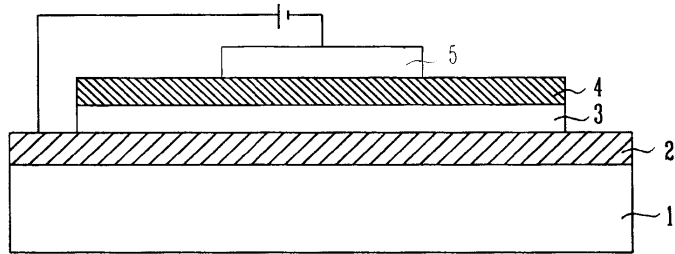
부호의 설명

[0110] 1 : 기관 2 : 반투명 전극
3 : 정공 수송층 4 : 고분자 활동층

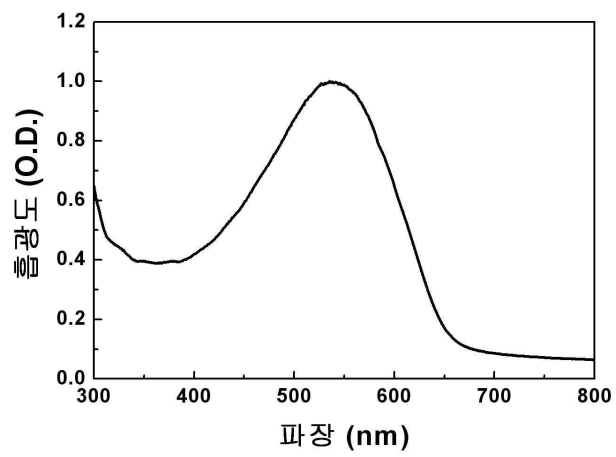
5 : 금속 전극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	具有邻菲基二乙酸二叠氮官能团的聚合物或其衍生物和使用其的能量转换元件		
公开(公告)号	KR101233822B1	公开(公告)日	2013-02-18
申请号	KR1020100120169	申请日	2010-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
当前申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
[标]发明人	SUH HONG SUK 서홍석 SONG SU HEE 송수희 PARK SEI JUNG 박세정		
发明人	서홍석 송수희 박세정		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/0036 C08G61/126 C09K2211/1483		
代理人(译)	金诚铉		
其他公开文献	KR1020120058741A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了由下式 (1) 表示的聚合物：其中R1和R2各自为C1-20直链或支链烷基，n是5到100的整数，这里，每个R3是具有1-20个碳原子的直链或支链烷基。使用环二噻吩和染料菲噻二唑作为根据本发明的单体的发光聚合物具有优异的光电效率，并且最终合成的材料很好地溶解在普通的有机溶剂中。支持本发明的国家研发项目 项目编号 20100015069教育部教育科学项目名称中期研究员支援项目 (战略研究项目) 研究题目新骨架低带隙导电聚合物和低聚物的开发及其在太阳能电池中的应用主办单位釜山国立大学期间2010.05.01~2011.04.30

