

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
C08G 83/00
C08G 61/12(11) 공개번호 10-2005-0036958
(43) 공개일자 2005년04월20일(21) 출원번호 10-2005-7000941
(22) 출원일자 2005년01월18일
번역문 제출일자 2005년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/008899
국제출원출원일자 2003년07월14일(87) 국제공개번호 WO 2004/009680
국제공개일자

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00210210 2002년07월18일 일본(JP)

(71) 출원인 샤프 가부시기가이샤
일본 오사카후 오사카시 아베노구 나가이쵸 22방 22고
도요 고세이 고교 가부시기가이샤
일본 지바켄 이치카와시 가미요텐 1603반지(72) 발명자 야마하라모토히로
일본 631-0035 나라켄 나라시 가쿠엔나카 3-1344-7
오바라사토루
일본 270-1609 치바켄 인바군 인바무라 와카하기 4-2-1 도요 고세이
고교 가부시기가이샤 강코자이 겐큐쇼 내
타다겐타로
일본 270-1609 치바켄 인바군 인바무라 와카하기 4-2-1 도요 고세이
고교 가부시기가이샤 강코자이 겐큐쇼 내(74) 대리인 정진상
박종혁

심사청구 : 있음

(54) 덴드리틱 폴리머 및 이 폴리머를 사용한 전자 디바이스 소자

명세서

기술분야

본 발명은 운반체 전도성을 갖는 신규 덴드리틱 폴리머(덴드리머 또는 하이퍼브랜치 폴리머), 그리고 이 덴드리틱 폴리머를 사용한 전자 디바이스에 관한 것이다. 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 매우 높은 효율로 높은 운반체 전도를 달성하고, 따라서 특히 운반체 전도성을 요하는 디바이스, 예를 들어 유기 트랜지스터(유기 FET, 유기 TFT, 등)와 같은 스위칭 소자, 태양전지 및 유기 ES 디바이스에서 유용성을 찾을 수 있다.

배경기술

전기 전도성 유기 폴리머는 1970년대 후반 이후로 과학적이고 기술적인 관심을 얻게 되었다. 상당히 새로운 기술에 근거하는 폴리머는, 금속의 전자 및 자성 특성은 물론이고 종래의 유기 폴리머의 물리적 기계적 특성을 나타낸다. 공지된 전도성 유기 폴리머는 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아진, 폴리푸란, 폴리세노펜, 폴리(p-페닐렌 술폰), 그들의 혼합물, 또다른 폴리머와의 그들의 블렌드, 및 위에서 기술한 폴리머들의 모노머의 코폴리머를 포함한다. 이들 전도성 유기 폴리머는 산화, 환원, 또는 양자화와 같은 반응에 의해 유발된 도핑을 통해서 전기 전도성을 나타내는 공액-시스템 폴리머이다.

최근 몇년동안, 이들 전도성 유기 폴리머로부터, 유기 전자발광 디바이스의 발광 소자(유기 EL, OLED) 및 장-영향 트랜지스터의 활성 소자(유기 FET, 유기 TFT)를 제작하려는 노력이 이루어져왔다. 한가지 현재 관행에서, 고가의 플라즈마 CVD 장비는 비결정질 규소 TFT 또는 폴리규소 TFT의 절연층 또는 반도체 층을 형성하기 위해 사용되고, 고가의 스퍼터링 장비는 전극을 형성하는데 사용된다. 게다가, CVD에 의한 필름 형성은 230 내지 350°C의 고온에서 수행되어야 하고, 세정과 같은 유지 작업이 자주 수행되어야 하고, 그로인해 생산량이 감소된다. 이와는 반대로, 유기 FET 또는 유사한 디바

이스를 제작하기 위한 코팅 장비 및 잉크-젯 장비와 같은 장비는 CVD 장비 및 스퍼터링 장비보다 덜 고가이다. 게다가, 필름 형성은 더 낮은 온도에서 수행될 수 있고, 장비의 유지가 덜 번거롭다. 따라서, 액정 디스플레이 및 유기 EL과 같은 디스플레이 디바이스가 유기 FET로부터 제작될 때, 현저한 비용 감소를 기대할 수 있다.

전형적인 유기 EL 디바이스는 유리와 같은 재료로 만들어진 투명 기관, 투명 전극, 홀-주입 층, 홀-수송 층, 발광 층, 전자-수송 층, 및 금속 전극을 포함한다. 3개의 개별 층; 즉, 홀-수송 층, 발광 층, 및 전자-수송 층은, 단일홀-수송 및 발광 층으로, 또는 단일전자-수송 및 발광 층으로 형성될 수 있다. 구체적인 특징들은 일본 특허 출원 공개 No. 7-126616, 8-18125, 10-92576 등에 개시되어 있다. 그러나, 서비스 수명과 같은 문제점들은 유기 EL 디바이스에 대해 여전히 해결되지 못한 채로 남아있고, 개선을 위한 연구가 진행 중이다.

전형적인 유기 TFT는 유리와 같은 재료로 만들어진 투명 기관, 게이트 기관, 게이트 절연막, 공급원 전극, 드레인 전극, 및 유기 반도체막을 포함한다. 게이트 전압을 변경함으로써, 게이트 절연 층과 유기 반도체막 사이의 계면에서의 전기 전하가 과잉 또는 결핍으로 만들어지고, 그로 인해 유기 반도체막을 통해서 공급원과 드레인 전극 사이를 흐르는 드레인 전류가 변화하고, 그로 인해 스위칭을 수행한다.

일본 특허 출원 공개 No. 63-076378은 유기 TFT는 앞서 언급한 유기 반도체막으로서 역할을 하는 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체로부터 제작된다는 것을 개시한다. 펜타센으로부터의 유기 TFT의 제작은 Yen-Yi Lin, David J. Gundlach, Shelby F. Nelson, 및 Tomas N. Jackson, IEEE Transaction on Electron Device, Vol. 44, No. 8, p. 1,325 (1997)에서 개시된다.

그러나, 펜타센의 사용은 문제를 일으킨다. 예를 들어, 필름 형성은 증착 공정을 통해 수행되어야 하고, 결정도는 디바이스 특성의 향상을 위해 상승되어야 한다. 또다른 가능한 접근은 가공성을 강화하기 위한 가용성 펜타센 유도체의 사용이다. 그러나, 이 경우에, 특성은 불만족스럽게 남아있다.

폴리티오펜, 폴리티오펜 유도체, 또는 티오펜 올리고머로 형성된 유기 반도체의 응용 및 개발은 진행중이고, 유기 반도체는 우수한 성형성을 가지기 때문에; 예를 들어, 전해 중합, 용액 코팅, 또는 유사한 방법을 통해 박막으로 성형된다. 그러나, 이 경우에, 특성은 불만족스럽게 남아있다.

한편, 최근 몇 년간, 덴드리머 및 하이퍼브랜치 폴리머와 같이 넓은 의미에서의 하이퍼브랜치 폴리머 재료는 관심의 대상이 되었다. 덴드리머와 하이퍼브랜치 폴리머의 특징적인 특성은 비결정질성, 유기 용매에서의 용해도, 및 작용기가 도입될 수 있는 많은 수의 분지 말단의 존재를 포함한다. L. L. Miller 외는 J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 1,005에서, 분지 말단에서, 4차 피리디늄 염이 거기에 결합되는 1,4, 5,8- 나프탈렌테트라카르복시-디이미도 잔기를 갖는 폴리아미드 덴드리머는 등방성 전자 전도성 (또한 "수송성"이라고도 부름)을 가지고, 전도성이 분지 말단 부분의 공간적 결합에 의해 발생된 π 전자의 상호작용에 의해 제공된다는 것을 설명한다. 일본 특허 출원 공개 No. 2000-336171는 덴드리머를 채용하는 광전자 변환 디바이스는 물론이고, 분지 말단에서 홀-전도 부분을 갖고, 덴드리머와 카르보닐기와 벤젠 고리를 포함하는 π -전자-공액 시스템은 없는 덴드론을 함유하는 덴드리머를 개시한다.

그러나, 공액 폴리머와 같은 반도체성 또는 전도성 폴리머를 채용하는 기능 소자에서, 앞서 언급한 유기 반도체의 높은 전하 전도성은 분자 사슬 배향을 따라 나타나고, 분자 구조에 따라 변한다. 게다가, 공액 폴리머와 같은 반도체 또는 전도성 폴리머는 일반적으로 강성이고 용해되거나 용융될 수 없다. 그들 중 대부분은 용매에 용해될 수 없다. 이 때문에, 측쇄가 도입되는 그러한 폴리머의 유도체, 및 그들의 올리고머가 사용된다(일본 특허 출원 공개 No. 4-133351, 63-076378, 5-110069, 등 참조). 그러나, 문제가 발생한다. 예를 들어, 측쇄가 도입될 때, 유리 전이 온도가 나타나고, 마이크로-브라운 운동이 기여한 열변색이 유발되고, 그결과 특성에서의 온도-의존적 변화가 나타난다. 올리고머의 사용은 신뢰도를 떨어뜨릴 수 있다. 측쇄-도입 폴리머가 사용될 때에도, 만족스러운 이동성이 얻어질 수 없다. 따라서, 중합도는 증가되어야 하고, 또는 전도성 유기 화합물의 배향도는 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 No. 7-206599에서 기술한 바와 같이 배향 막을 사용함으로써 강화되어야 한다.

더 나아가, 공액 폴리머는 산소와 물에 의해 영향을 받는 경향이 있고, 그로 인해 쉽게 열화를 초래하기 때문에, 공액 폴리머를 채용하는 종래의 유기 FET 소자는 불량한 안정성과 전기적 특성 및 짧은 디바이스 수명을 가지고, 이것은 문제가 된다.

한편, 구조 반복 단위로서 티에닐렌-페닐렌 구조를 가지는 하이퍼브랜치 폴리머는 문헌(일본 특허 No. 3074277B)에 개시되어 있다.

그러나, 이 문헌에서 개시된 제조 방법은 그리나드(Grignard) 반응에 기초한 중합을 채택하고, 덴드리머와 같이 그렇게 고도로 조절된 반복 구조는 얻어질 수 없다. 따라서, 이 방법을 통해 합성된 화합물은 통례의 폴리머의 경우에서와 같이, 분자량 분포 형태를 가진다. 따라서, 작용기가 중심 부분으로서 역할을 하는 코어 또는 분자 표면으로서의 역할을 하는 말단기에 도입되도록 시도될 때, 이들 작용기는 무작위로 도입되고, 원하는 작용을 얻기 어려운 문제를 일으킨다. 게다가, 이 참고문헌에서 개시된 화합물은 전도 재료로서 사용되고, 전자-수송 시약으로 도핑된 후에 그로 인해 전도성-부여된 폴리머를 형성한다.

발명의 상세한 설명

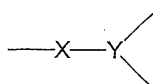
발명의 개시

본 발명은 종래의 기술에서 일어나는 앞서 언급한 문제들을 해결하기 위해서 만들어졌다. 따라서, 본 발명의 목적은 등방성이고 매우 높은 운반체 전도성을 나타내는 유기 반도체 재료로서의 역할을 하는 신규 덴드리틱 폴리머를 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 이 덴드리틱 폴리머를 사용한 전자 디바이스를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 앞서 언급한 문제들을 해결하기 위해서 예의 연구를 수행하였고, 적어도 하나의 티에닐렌 부분을 함유하는 반복 단위로부터 제조된 덴드리틱 폴리머가 등방성이고 매우 높은 운반체 전도성을 나타내는 유기 반도체 재료로서 작용할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견을 기초로 달성되었다.

따라서, 앞서 언급한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 제 1 양태는 분지 부분을 각각 갖는 반복 단위를 포함하는 분지 구조를 갖는 덴드리틱 폴리머로 나타나며, 상기 반복 단위의 각각은, 화학식 1로 표시된 구조를 가지고, 선택적으로 치환된 2가 유기기로 형성된 선형 부분 X와 선택적으로 치환된 3가 유기기로 형성된 분지 부분 Y를 함유하며: 여기서 선형 부분 X가 적어도 하나의 티에닐렌 부분을 함유하고 분지 부분 Y와 적어도 부분적으로 공액되고, 이 폴리머는 외부 요인의 존재에 따라서 절연 상태와 금속 상태를 가역적으로 취하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



본 발명의 제 2 양태는 제 1 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 외부 요인은 전기이다.

본 발명의 제 3 양태는 제 1 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 외부 요인은 광여기이다.

본 발명의 제 4 양태는, 도핑제를 실질적으로 함유하지 않는 제 1 내지 제 3 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이다.

본 발명의 제 5 양태는 제 1 내지 제 4 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 반복 단위에 포함된 분지 구조의 시작점으로 작용하는 부분 X는 코어로서 작용하는 중심 부분에 더 결합된다.

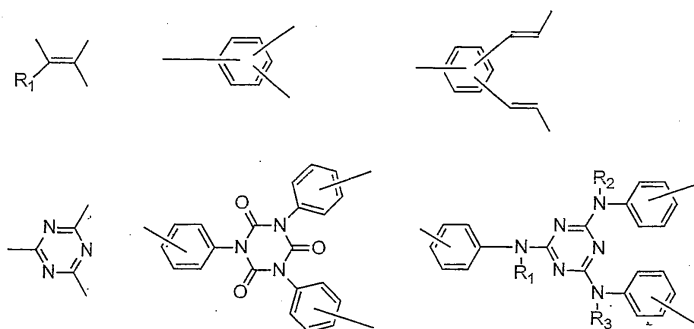
본 발명의 제 6 양태는 제 5 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 코어는 적어도 2개의 반복 단위가 직접 연결될 수 있는 적어도 2의 원자를 갖는 기이다.

본 발명의 제 7 양태는 제 1 내지 제 6 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 반복 단위에 포함된 분지 구조의 말단으로서 작용하는 부분 Y는 반복 단위와는 상이한 말단 부분들에 연결된다.

본 발명의 제 8 양태는 제 1 내지 제 7 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 부분 Y는 분지 중심으로서 사슬형 탄화수소(지방족 탄화수소), 고리형 탄화수소(지환족 화합물과 방향족 화합물을 포함함), 및 헤테로고리형 화합물(방향족 헤테로고리형 화합물과 비-방향족 헤테로고리형 화합물을 포함함) 중에서 선택된 화학적 부분을 포함한다.

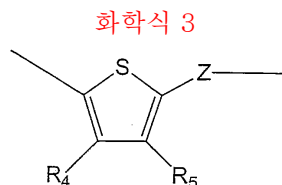
본 발명의 제 9 양태는 제 8 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것으로서, 여기서 분지 부분 Y는 하기 화학식 2로 표시된 부분들 중에서 선택된다:

화학식 2



상기 식에서, R₁, R₂, 및 R₃는 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

본 발명의 제 10 양태는 제 1 내지 제 9 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 선행 부분 X는 하기 화학식 3으로 표시되며, 분지 부분 Y와 적어도 부분적으로 공액된다:

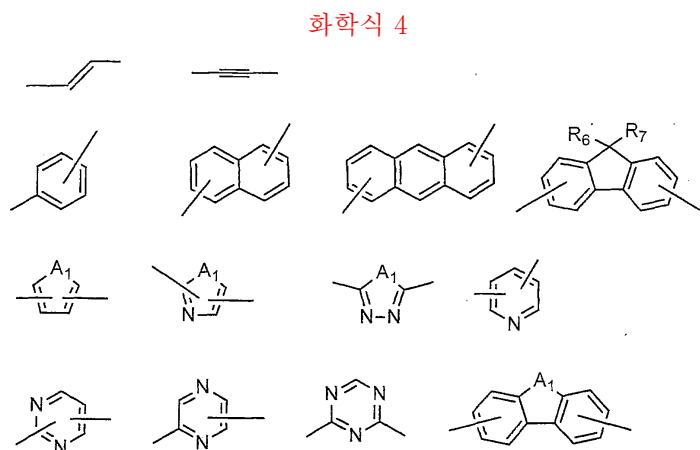


상기 식에서, Z는 적어도 부분적으로 티에닐렌과 공액된, 단일 결합 또는 선택적으로 치환된 2가 유기기를 나타내고, R₄ 및 R₅는 각각 수소, 알킬기, 및 알콕시기로부터 선택된다.

본 발명의 제 11 양태는 제 10 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 치환기 Z는 치환 또는 미치환 사슬형 탄화수소(지방족 탄화수소) 부분, 치환 또는 미치환 고리형 탄화수소(치환식 화합물과 방향족 화합물을 포함함) 부분, 및 치환 또는 미치환 헤테로고리형 화합물(방향족 헤테로고리형 화합물과 비-방향족 헤테로고리형 화합물을 포함함) 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기이다.

본 발명의 제 12 양태는 제 11 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 치환기 Z는 치환 또는 미치환 불포화 지방족 탄화수소 부분 및 치환 또는 미치환 고리형 또는 헤테로고리형 방향족 화합물 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기이다.

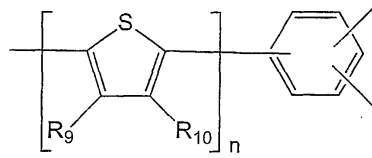
본 발명의 제 13 양태는 제 12 양태와 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 치환기 Z는 하기 화학식 4로 표시된 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기이다:



상기 식에서, A₁은 O, S, 또는 N-R₈을 나타내고, R₆, R₇, 및 R₈은 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

본 발명의 제 14 양태는 제 1 내지 제 9 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 덴드리틱 폴리머에 관한 것이고, 여기서 반복 단위는 하기 화학식 5로 나타낸다:





상기 식에서, R_9 및 R_{10} 는 각각 수소, 알킬기, 및 알콕시기로부터 선택되고, n 은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

본 발명의 제 15 양태는 제 1 내지 제 14 양태 중 어떤 것과 관련하여 언급된 텐드리틱 폴리머에 관한 것으로, 이것은 텐드리머이다.

본 발명의 제 16 양태는 제 1 내지 제 15 양태 중 어떤 것에 인용된 바와 같은 텐드리틱 폴리머를 사용한 것을 특징으로 하는 전자 디바이스 소자에 관한 것이다.

본 발명의 제 17 양태는 제 16 양태와 관련하여 언급된 전자 디바이스 소자에 관한 것으로, 이것은 전하-수송 디바이스 소자이다.

본 발명의 제 18 양태는 제 16 양태와 관련하여 언급된 전자 디바이스 소자에 관한 것으로, 이것은 스위칭 트랜지스터 소자이다.

본 발명의 제 19 양태는 제 16 양태와 관련하여 언급된 전자 디바이스 소자에 관한 것으로, 이것은 발광 디바이스 소자이다.

본 발명의 제 20 양태는 제 16 양태와 관련하여 언급된 전자 디바이스 소자에 관한 것으로, 이것은 광전자 변환 디바이스 소자이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따르는 유기 박막 스위칭 트랜지스터의 단면을 개략적으로 보여준다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따르는 발광 소자를 보여주는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3에 따르는 유기 태양전지 소자를 보여주는 개략도이다.

도 4는 비교예 3에 따르는 유기 태양전지 소자를 보여주는 개략도이다.

도 5는 본 발명의 실시예 4에 따르는 유기 정류 소자를 보여주는 개략도이다.

도 6는 실시예 4에 따르는 유기 정류 소자의 연구된 전류-전압 특징을 보여주는 그래프이다.

도 7은 비교예 4에 따르는 유기 정류 소자의 연구된 전류-전압 특징을 보여주는 그래프이다.

바람직한 구현예의 상세한 설명

본 발명은 상세하게 다음에 설명될 것이다.

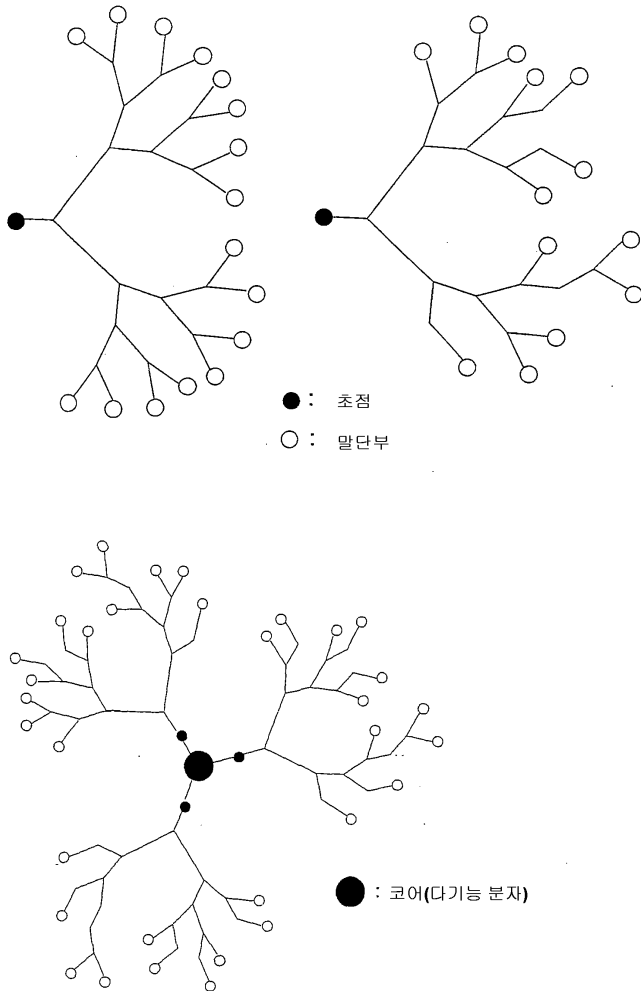
본 발명에서, 용어 "텐드리틱 폴리머"는 개념적으로, 일반적으로 텐드리머 및 하이퍼브랜치 폴리머로 정의되는 폴리머 종들을 말한다. 따라서, 텐드리틱 폴리머는, 화학식 1로 표시된 앞서 언급한 구조 반복 단위(즉, 텐드리틱 구조 단위)가 한번 이상 반복되는 구조를 갖는 어떤 화합물들을 모두 포함한다(즉, 텐드리틱 폴리머는 2개 이상의 반복 단위를 함유한다). 그 중에서도, 화학식 1로 표시된 상기 언급된 구조 반복 단위를 포함하는 구조, 즉 발산-형상으로 반복된 반복 단위를 포함하는 구조를 '분지 구조'라 한다.

텐드리머 및 하이퍼브랜치 폴리머는 일반적으로 하기 구조식에 의해 표시된다. 구조식에서 나타난 대로, 텐드리머는 규칙적으로 반복된 분지 구조를 갖는 반면, 하이퍼브랜치 폴리머는 불규칙적으로 반복된 분지 구조를 가진다. 이들 폴리머는 폴리머 사슬이 한 축점으로부터 수지상 분지된 구조나, 또는 폴리머 사슬이 코어로서 작용하는 다가 분자에 연결된 복수의 축점들로부터 방사된 구조를 가질 수 있다. 이들 중의 또 다른 정의가 받아들여 질 수도 있지만, 어떤 경우에도 본 발명의 텐드리틱 폴리머는 규칙적으로 반복된 분지 구조를 갖는 텐드리틱 폴리머와 불규칙적으로 반복된 분지 구조를 갖는 텐드리틱 폴리머를 포함하며, 여기서 이들 두 종류의 텐드리틱 폴리머는 수지상으로 분지된 구조나 방사상으로 분지된 구조를 가질 수 있다.

일반적으로 받아들여 지는 정의에 따라서, 덴드리틱 구조 단위가 그것의 바로 앞의 덴드리틱 구조 단위로부터 그것의 정확한 카피로서 확장될 때, 이런 단위의 확장을 연속 "세대"라고 한다. 본 발명에 따른 "덴드리틱 폴리머"의 정의가 동일한 기본 구조를 갖는 서로 유사한 수지상 구조 단위가 각각 최소 한번 반복된 구조를 갖는 것들을 포함한다는 것에 주목해야 하며, 이들은 또한 본 발명의 범위에 들어간다.

덴드리틱 폴리머, 덴드리머, 하이퍼브랜치 폴리머 등에 관련된 개념은, 예를 들어, Masaaki KAKIMOTO, Chemistry, Vol. 50, p. 608 (1995) and Kobunshi (High Polymers, Japan), Vol. 47, p. 804 (1998)에 설명되며, 이들 공보는 참고자료로서 인용되어 본원에 수록된다. 그러나, 이들 공보의 설명이 이로써 본 발명을 제한하는 것으로서 구성되어서는 안된다.

덴드리머 하이퍼브랜치 폴리머



본 발명의 덴드리틱 폴리머에서, 수지상 구조 단위는 선형 부분 X와 분지 부분 Y로 형성된다. 수지상 구조 단위가 한번 반복되어 2단계 구조를 제공하는 구조는 사실상 "그 구조 단위의 분지 부분 Y의 각각이 또 다른 그러나 동일한 구조 단위에 결합된 구조"이다. 결과의 구조는 "제 1-세대 덴드론"이라고 부른다. 동일한 구조를 갖는 수지상 단위가 제 1-세대 덴드론의 분지 부분 Y의 결합 순에 계속적으로 연결되는 유사한 구조는 "제 2-세대 덴드론"이라고 부른다. 유사한 방식으로, 제 n-세대 덴드론이 만들어진다. 그러한 덴드론 그 자체 및 원하는 치환기 또는 치환기들이 그들의 말단 또는 초점에 결합되는 덴드론은 "수지상 분지 구조의 덴드리머 또는 하이퍼브랜치 폴리머"라고 부른다. 서로 동일하거나 서로 상이한 복수의 수지상 분지 덴드리머 또는 하이퍼브랜치 폴리머가 다가가 코어에 서브유닛으로서 결합되었을 때, 이 형성된 덴드리틱 폴리머를 "방사상 분지 구조의 덴드리머 또는 하이퍼브랜치 폴리머"라고 한다. 그 중에서도, 제 n-세대 덴드론이 r-가 코어에 연결된 덴드리틱 폴리머를 제 n-세대, r-분지 덴드리머라고 정의한다. 여기서, 제 1-세대 덴드론이 일가 코어에 결합된 제 1-세대, 1-분지 폴리머는 또한 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 범위 내에 들어간다. 그러나, 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 적어도 제 1-세대, 2-분지된 종이나 적어도 제 2-세대, 1-분지된 종의 덴드리틱 폴리머가 바람직하다. 일반적으로, 그러한 덴드리틱 폴리머는 바람직하게 600 이상의 분자량을 가진다.

본 발명의 덴드리틱 폴리머는, 선형 부분 X가 적어도 하나의 티에닐렌 부분을 함유하고 분지 부분 Y와 적어도 부분적으로 공유된 구조를 가지며, 바람직하게는 화학식 3으로 표시된 선형 부분 X를 가진다. 따라서, 덴드리틱 폴리머는 등방성이고 매우 높은 운반체 전도성을 나타내는 유기 반도체 재료를 제공한다.

여기서 사용된, 표현 "적어도 부분적으로 ~와 공액된"은 완전한 공액 시스템이 성립되는 것은 물론이고, π -전자 시스템의 모든 전자가 어디에나 존재하는 경우를 말한다. 예를 들어, m-치환 벤젠 핵을 함유하는 공액 시스템도 또한 이러한 정의의 의미 내에 들어간다.

그러한 구조에 의해서, 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 외부 요인의 존재에 따라 절연 상태와 금속(전도) 상태를 가역적으로 취한다. 일반적으로, 외부 요인은 전기, 광여기 등으로부터 유래된다. 전자기 여기 및 기계적인 외부힘이 또한 사용될 수 있다.

구체적으로, 본 발명의 덴드리틱 폴리머에 외부 요인이 적용되었을 때, 폴라론 상태 - 바이폴라론과 에너지에 있어서 차이를 갖는 궤도 또는 상태 - 가 달성되며, 이로써 폴라론 호핑 전도에 의한 반도체 특성이 발현된다. 다시 말하자면, 본 발명의 덴드리틱 폴리머가 폴라론 상태를 취할 때, 폴리머의 에너지 대역에 포함된 금지된 대역에서 폴라론 궤도가 발생된다. 이런 현상은 바이폴라론의 경우에도 유사하게 일어나지만, 발생된 폴라론 상태가 불안정하다. 따라서, 폴라론 상태는 외부 요인의 적용 동안에는 유지되지만, 약한 외부 요인의 존재하에서나 외부 요인의 부재시에는 파괴되거나 형성되지 않는다.

따라서, 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 그러한 외부 요인의 존재에 따라 절연 상태 또는 전도 상태를 취하며, 즉 반도체 특성을 나타낸다. 외부 요인의 적용은 절연 상태 또는 금속 상태를 가져올 가능성이 있지만, 전도 상태는 일반적으로 외부 요인의 적용을 통해서 달성된다. 여기서, 용어 "절연 상태"는, 예를 들어 대략 2.5eV의 대역 갭(금지 대역 너비)을 포함하는 절연 상태를 말한다. 용어 "금속(전도) 상태"는, 예를 들어 대략 1.4eV의 원자가 전자 대역과 저-에너지 폴라론 대역 사이의 대역 갭(금지 대역 너비)을 포함하는 전도 상태를 말한다.

본 발명의 덴드리틱 폴리머는 도핑 시약을 실질적으로 함유하지 않을 때조차도 상기 언급된 반도체 특성을 나타낸다. 그러나, 덴드리틱 폴리머는 반도체 특성을 안정화시키는 어떤 도판트로 도핑될 수 있거나, 또는 반도체 특성을 나타내도록 도핑될 수 있다.

도핑 시약의 예는 전도성 폴리머에 일반적으로 사용되는 n-형 또는 p-형 도판트를 포함한다. 특정한 예는 알칼리 금속, 알킬암모늄 이온, 할로젠, 루이스산, 양성자산, 및 전이금속 할로겐화물을 포함한다. 이에 더하여, Corona에 의해 발표된 "Kobunshi Electronics(Polymer Electronics, 일본)", p 32에 설명된 도판트와 IPC에 의해 발표된 "Dodensei Kobunshi No Kiso To Oyo(Base and Applications Conductive Polymers, 일본)", p 24에 설명된 도판트가 또한 사용될 수 있다.

명백하게, 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 분자 표면 위에서, 홀 전도성, 전자 전도성, 또는 이온 전도성이 부여될 수 있다.

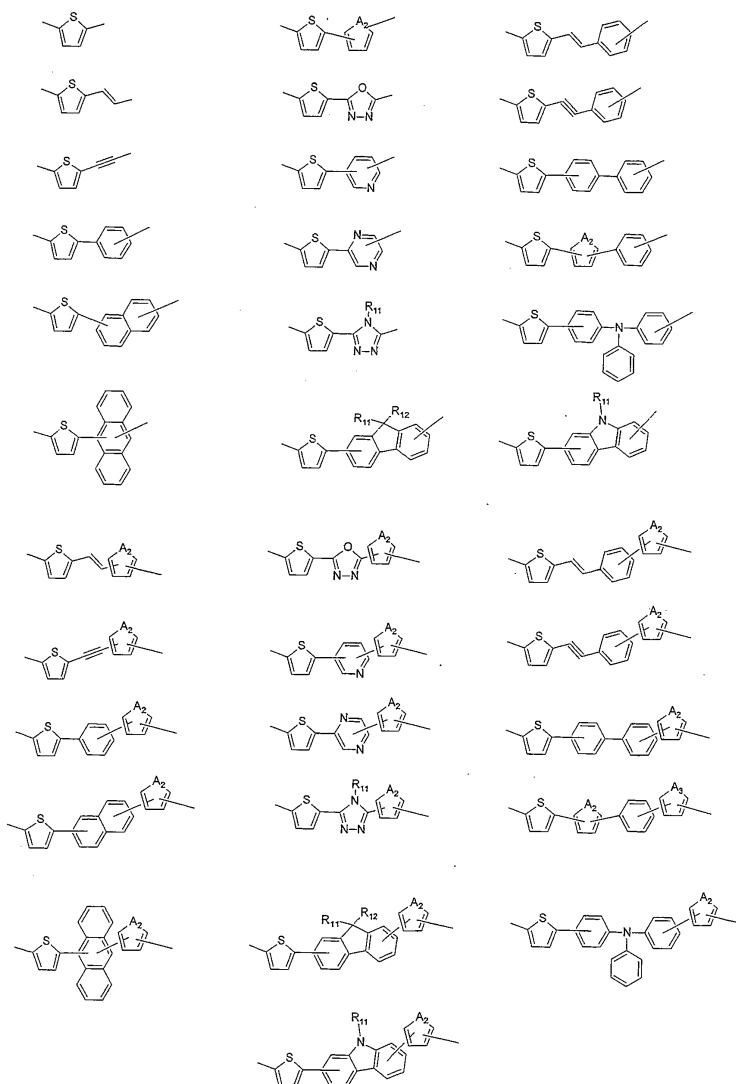
선형 부분 X가 적어도 하나의 티에닐렌 부분을 함유하고 분지 부분 Y으로 적어도 부분적으로 공액되는 한, 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 구조에는 특정한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 목적이 높은 운반체 전도성을 얻는 것이기 때문에, 부분 X는 바람직하게는 화학식 3으로 나타낸 구조를 가진다.

상기 화학식에서 치환기 Z는 단일 결합 또는 티에닐렌으로 적어도 부분적으로 공액되는 선택적으로 치환된 2가 유기기이다. 예를 들어, 치환기 Z는 치환 또는 미치환 사슬형 탄화수소(지방족 탄화수소) 부분, 치환 또는 미치환 고리형 탄화수소(지환식 화합물과 방향족 화합물을 포함함) 부분, 및 치환 또는 미치환 헤테로고리형 화합물(방향족 헤테로고리형 화합물과 비-방향족 헤테로고리형 화합물을 포함함) 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기이다. 이들 구성요소 부분은 각각 또 다른 구성요소 부분과 적어도 부분적으로 공액된다. 서로 상이할 수 있는 R_4 및 R_5 는 각각 수소 원자, 알킬기, 또는 알콕시기를 나타낸다. 본 명세서에서, 달리 명시되지 않으면, 알킬기 및 알콕시기와 같은 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진다.

바람직하게는, 치환기 Z는 치환 또는 미치환 불포화 지방족 탄화수소 부분 및 치환 또는 미치환 고리형 또는 헤테로고리형 방향족 화합물 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기이다. 보다 바람직하게는, 치환기 Z는 화학식 4로 나타낸 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기이다.

선형 부분 X로서 사용될 수 있는 바람직한 기의 구체적인 예는, 이것에 제한되지는 않지만, 하기 화학식 6으로 나타낸 기들을 포함한다:

화학식 6



$A_2, A_3 = O, S, N-R_{13}$

$R_{11}, R_{12}, R_{13} = \text{수소 원자, 알킬기}$

부분 Y가 3가 유기기이고 적어도 선형 부분 X와 적어도 부분적으로 공액되는 한, 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 분지 부분 Y의 구조에 특정한 제한이 부과되지 않는다. 그러나, 분지 부분 Y는 바람직하게는 분지 중심으로서, 사슬형 탄화수소(지방족 탄화수소), 고리형 탄화수소(지환식 화합물과 방향족 화합물을 포함함), 및 헤테로고리형 화합물(방향족 헤테로고리형 화합물 및 비-방향족 헤테로고리형 화합물을 포함함) 중에서 선택된 화학적 부분을 포함한다.

분지 부분 Y의 전체는, 치환 또는 미치환 사슬형 탄화수소 부분, 치환 또는 미치환 고리형 탄화수소 부분, 및 치환 또는 미치환 헤테로고리형 화합물 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 3가 유기기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 3가 유기기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 3가 유기기가 될 수 있다. 이들 구성요소 부분은 각각 또 다른 구성요소 부분과 적어도 부분적으로 공액된다.

바람직한 분지 부분 Y의 예는, 이것에 제한되지는 않지만, 화학식 2로 나타낸 구조를 포함한다.

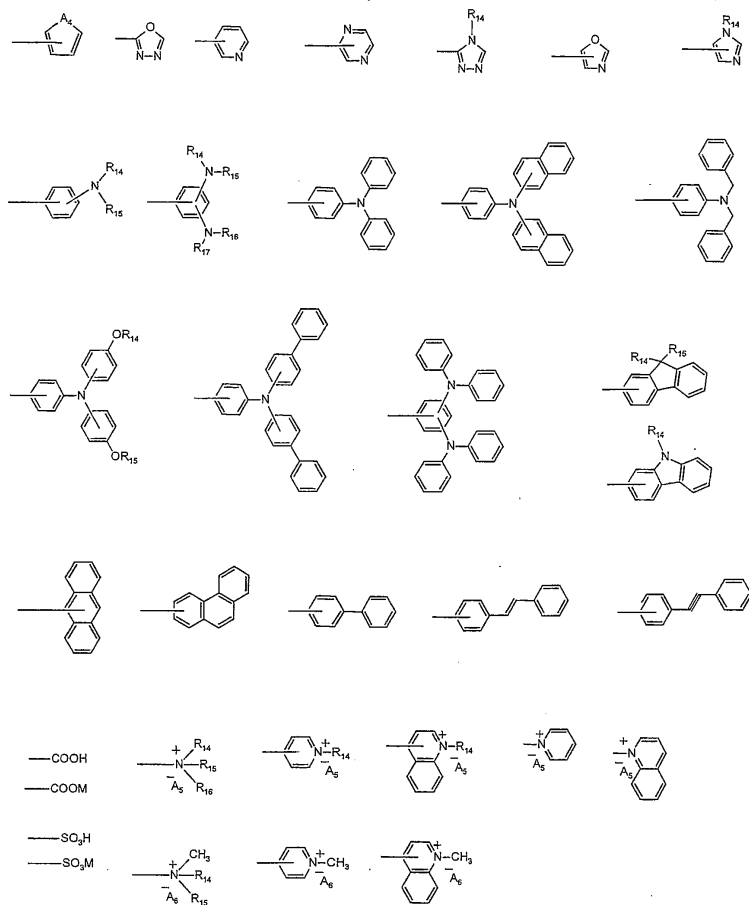
본 발명의 덴드리틱 폴리머의 한가지 특히 바람직한 구체예에서, 화학식 1로 표시된 반복 단위는 앞서 언급한 화학식 5로 나타낸 구조를 가지고, 여기서 n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 덴드리틱 폴리머에서, 코어로서의 역할을 하는 중심 부분은 분지 구조의 시작점에서 반복 단위에서 부분 X에 결합될 수 있다. 간단히 말해서, 코어는 임의의 수의 수직상 분지 구조 시작점에 연결될 수 있으며, 이것은 분지 구조 이외의 부분적인 구조를 말한다. 다시 말하면, 코어는 덴드리틱 폴리머 분자의 중심으로 작용하고, 이것은 반복 단위 이외의 덴드리틱 폴리머 부분을 말한다.

코어는 바람직하게는 적어도 2의 원자수를 가지며, 2개 이상의 반복 단위가 직접 결합될 수 있는 기로 형성된다. 구체적인 예는 C_1-C_{20} 알킬렌기, C_6-C_{20} 아릴렌기, 및 이들 알킬렌기와 아릴렌기가 조합되어 있는 기를 포함한다. 미치환 알킬렌기에 더하여, 알킬렌기는 O, NH, N(CH₃), S, 또는 SO₂와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있고, 또는 히드록실기, 카르복실기, 아실기 또는 할로젠(예를 들어, 플루오르, 염소, 브롬, 또는 요오드) 원자와 같은 치환기를 가질 수 있다. 코어는 상기 설명된 기들 중 어떤 것에서부터 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 제거된 다가기; 다가 헤테로고리형 기; 헤테로고리형 기 및 상기 탄화수소기 중 어떤 것이 함께 결합되어 있는 기; 포르피린; 또는 포르피린 착체가 될 수 있다. 적어도 2의 원자수를 갖는 코어의 예에 더하여, 수소 원자(들)을 다가 코어에 결합시킴으로써 형성된 일가 코어가 또한 사용될 수 있다.

본 발명의 덴드리틱 폴리머에서, 반복 단위에 포함되고 분지 구조의 말단으로서 작용하는 부분 Y는 반복 단위와는 상이한 말단 부분에 결합될 수 있다. 표현 "말단 부분"은, 임의의 수의 수지상 또는 방사상으로 분지된 구조의 말단이 결합됨으로써 덴드리틱 폴리머의 분자 표면을 형성하고 있는 표면 구조를 말하는데 사용된다(즉, 수지상 또는 방사상 분지(반복 단위)를 제외한 부분 구조). 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 말단 부분의 구조에 어떠한 특정한 제한은 부여되지 않으며, 홀 전도성, 전자 전도성, 또는 이온 전도성을 갖는 부분이 높은 운반체 전도성을 달성하기 위해 바람직하게 사용된다. 말단 부분의 구체적인 예는, 이것에 제한되지 않지만, 하기 화학식 7로 나타낸 것들을 포함한다. 이들 말단 부분과 수지상 구조 단위 사이의 결합 방식에는 어떤 특정한 제한은 부여되지 않으며, 그것의 예는 탄소-탄소 결합, 탄소-질소 결합, 아미도 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 및 우레아 결합을 포함한다.

화학식 7



$A_4 = O, S, N-R_{18}$

R_{14} 내지 R_{18} = 수소 원자 또는 알킬기

$A_5 = Cl, Br, I$

$A_6 = CH_3SO_4$

M = Li, Na, K, 암모늄, 모노알킬암모늄, 디알킬암모늄, 트리알킬암모늄, 또는 테트라알킬암모늄

그 중에서도, 코어(들) 또는 말단 부분을 갖지 않는 덴드리틱 폴리머도 또한 본 발명의 범위내에 들어간다. 이 경우에, 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 분지 구조의 시작점과 말단 부분은 분지 구조를 형성하는 반복 단위를 제조하기 위한 출발 재료에 따라 결정된다. 분지 구조의 시작점 또는 말단 부분에서, 출발 재료의 활성기는 수소에 의해 치환될 수 있다.

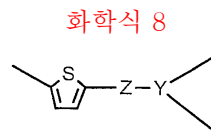
폴리머가 덴드리틱 구조를 가지는 한 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 분지 구조에는 특정한 제한은 부여되지 않으며, 덴드리틱 폴리머는 반드시 완전히 정렬된 분지 구조(즉, 덴드리머)를 가질 필요는 없다. 덴드리틱 폴리머의 세대 수에는 특정한 제한은 부여되지 않는다. 용어 "덴드리틱 폴리머의 세대"는 상기 설명된 표현으로 간주한다. 큰 또는 긴 중심 부분을 갖는 것들을 포함하는 덴드리틱 폴리머의 세대 수는 일반적으로 1 내지 10이다. 그러나, 그 수는 말단 부분의 공간적인 밀도 및 합성의 용이함의 관점으로부터, 바람직하게는 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 1 내지 7, 가장 바람직하게는 2 내지 5이다.

상기 설명된 대로, 많은 수의 분지를 갖는 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 다수의 분지 말단을 제공한다. 말단의 사용을 통해서, 운반체의 수가 증가될 수 있다.

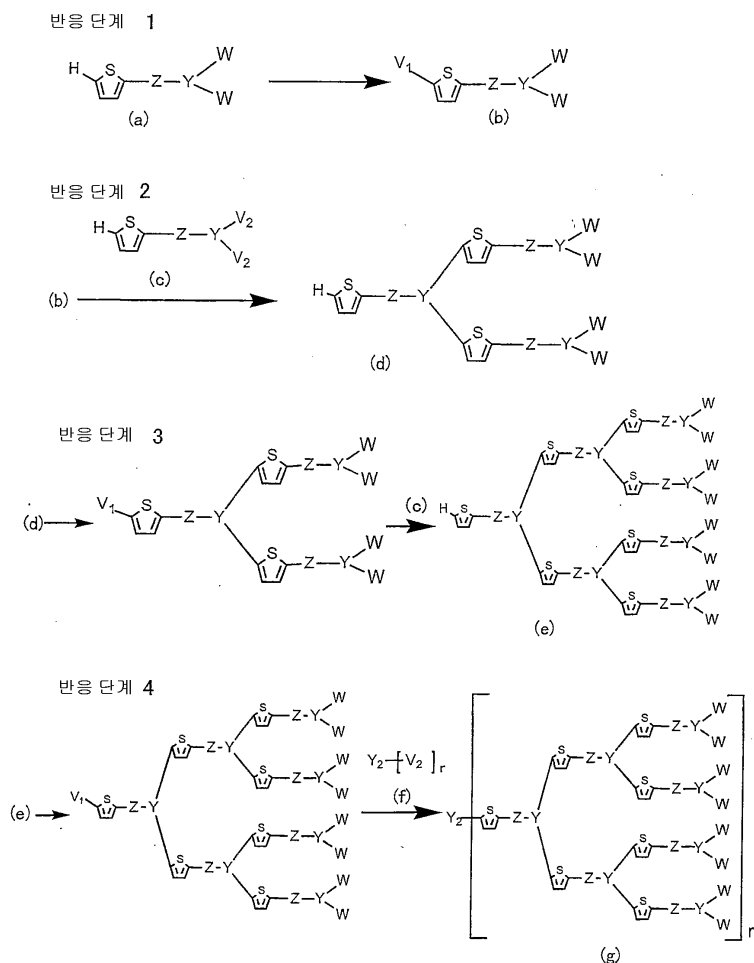
더 나아가, 덴드리틱 폴리머는 운반체 전도를 위한 많은 수의 경로를 제공하기 때문에, 운반체 이동성이, 종래의 공액 폴리머 및 낮은-분자 유기 반도체 재료에 대해 수행되었던 분자를 배향하고 결정도를 증가시키는 것 없이 효과적으로 강화될 수 있다.

본 발명의 덴드리틱 폴리머는 티에닐렌 구조를 함유하는 모노머로부터 형성(즉, 합성)될 수 있다. 여기서 사용된, 용어 "모노머"는 화학식 1로 나타낸 공간적인 구조를 갖는 낮은 분자량 화합물의 부류를 말하고, 화합물은 상호 반응적 치환기가 도입되는 그들의 유도체, 및 그들의 전구체를 포함한다. 모노머로부터 덴드리틱 폴리머 구조를 형성하기 위한 합성 방법은 "발산법", "수렴법" 및 "발산법과 수렴법의 조합법"을 포함한다. 발산법과 수렴법의 조합법의 예는 수렴법을 통해서 세대의 수를 증가시키고, 그로 인해 특정한 정도의 세대의 단편을 산출하고, 발산법을 통해 단편들을 연결하고, 그로 인해 세대의 수를 더욱 증가시키는 것을 포함하는 방법; 발산법을 통해, 수렴법을 통해 얻어진 증가된 수의 세대들을 갖는 단편들의 말단 부분(시작점, 즉, 반응점으로서의 역할을 하는)에 단편들을 연결하는 것을 포함하는 방법; 및 발산법을 통해 세대들의 수를 증가시키고, 그로 인해 특정 정도의 세대의 단편들을 산출하고, 수렴법을 통해서 단편들을 연결하고, 그로 인해 세대들의 수를 더욱 증가시키는 것을 포함하는 방법을 포함한다. 예는, 또한 문헌(예를 들어, M. J. Frechet 등; Chem. Rev. 2001, 101, 3819-3867, Okada에 의해 편저; 덴드리머의 화학 및 작용; IPC)에 개시된 방법을 포함한다. 이들 방법 중에서, "수렴법"은 과잉량의 출발 재료를 요하지 않고 생성물의 정제에서의 용이함의 관점으로부터, 결함이 없는 고순도 덴드리틱 폴리머를 효과적으로 합성하는데 특히 바람직하다.

예를 들어, 하기 화학식 8로 나타낸 구조 반복 단위를 갖는 덴드리틱 폴리머는 반응식 9로 나타낸 반응 단계를 포함하는 "수렴법"을 통해서 제조될 수 있다.



반응식 9



반응식 9로 나타낸 반응 단계는 말단 부분을 형성하기 위한 화합물 (a)의 티오펜 고리의 α 수소가 활성 기 V_1 으로 변환되고, 그로 인해 화합물 (b)을 형성하는 반응 단계 1 ; 선형 부분과 분지 부분 및 분지 부분에서 2개의 활성 기 V_2 를 갖는 화합물 (c)가 화합물 (b)와 반응하고, 그로 인해 화합물 (d)를 산출하는 반응 단계 2; 및 얻어진 화합물 (d)의 티오펜 고리의 수소가 활성 기 V_1 로 변환되고, 화합물 (c)은 V_1 와 반응하여, 그로 인해 이어지는 세대의 덴드론 (e)을 형성하는 반응 단계 3을 포함한다. 게다가, 덴드론이 중심 부분 분자에 결합될 때, 화합물 (e)의 티오펜 고리의 α 수소는 활성 기 V_1 로 변환되는 반응 단계 4가 수행되고, 중심 부분을 형성하기 위한 화합물 (f)는 V_1 와 반응하여, 화합물 (g)을 형성한다.

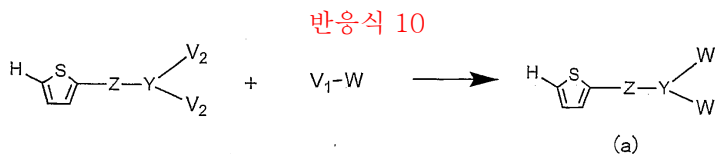
반응식 9에서, V_1 및 V_2 는 각각 활성기를 나타내고, W는 선택적으로 치환기를 갖는 활성기를 함유하지 않는 1가 유기기를 나타낸다. 표현 "활성기를 함유하지 않는"은 V_1 또는 V_2 에 반응성 기가 포함되지 않는다는 것을 의미한다.

Y_2 는 코어로서 작용하는 r-가 유기기($r \geq 1$ 의 정수이다)를 나타낸다. 화합물 (g)의 "r"은 중심 부분으로부터 발생하는 분지의 수를 말한다. 제 n-세대 덴드론이 2 이상의 r을 갖는 코어에 결합될 때, 방사상 분지 구조의 제 n-세대, r-분지된 덴드리틱 폴리머가 얻어진다. r이 1일 때, 수지상 분지 구조의 덴드리틱 폴리머가 형성된다. 본 발명에서, 이러한 종류의 덴드리틱 폴리머의 Y_2 를 또한 "코어"라고 부른다.

위에서 언급한 화합물들 중에서, 화합물 (d)는 제 1-세대 덴드리머라고 부르는 반면, 화합물 (e)는 제 2-세대 덴드리머라고 부를 수 있다. 간단한 설명의 목적을 위해서, 세대 1 및 2의 수의 유일한 덴드리머는 반응식 9에서 앞서 언급한 반응 단계 1 내지 3에서 나타난다. 그러나, 더 나아간 세대의 덴드리머는 반응 단계 3에 의해 제조될 수 있다.

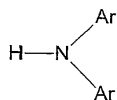
반응 단계 4에서, 반응 단계 3에서 얻어진 덴드리머는 중심 부분으로서의 역할을 할 수 있는 화합물에 결합될 수 있다. 상기 개략도에서, 제 2-세대 덴드리머 (e)는 중심 부분으로서의 역할을 하는 화합물 (f)에 결합된다. 그러나, 어떠한 세대의 덴드리머는 유사한 반응 단계에 따라 중심 구조 분자에 결합될 수 있다. 그러나, 또한 위에서 언급된 바와 같이, 덴드리머의 세대의 수는 수지상 구조 단위의 공간적인 밀도 및 합성의 용이함의 관점으로부터, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 7, 가장 바람직하게는 2 내지 5이고, 중심 부분으로부터의 분지의 수는 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 1 내지 4이다.

반응 단계 1에서 출발 재료로서의 역할을 하는 화합물 (a)을 합성하는 방법에는 어떠한 특정 제한도 부과되지 않는다. 화합물 (a)은 말단 부분을 형성하기 위한 W가 V₁ 및 V₂ 와의 반응을 통해 Y에 결합되는 하기 반응식 10에 따라서 제조될 수 있다.



반응식 9 및 10에서, 부분 Y가 두개의 W 기에 결합된, 말단부를 갖는 텐드리틱 폴리머가 나타나 있다. 그러나, 하나의 W가 Y에 결합된 구조나 또는 어떤 W도 Y에 결합되지 않은 구조가 또한 허용가능하다. 더 나아가, Y는 위에서 기술한 것들 이외의 유기기이다. 이 경우에, 제 1-세대 텐드리틱 폴리머는 반응 단계 3에서 합성된다.

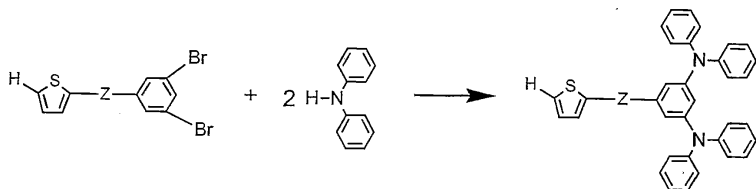
3차 방향족 아민 골격구조-홀 전도성 재료-가 분지 말단에 도입되었을 때, 한 가지 가능한 접근법으로, 벤젠 핵과 같은 3가 방향족기가 Y로서 사용되고, 질소 원자가 핵에 직접적으로 결합된다. 특히, V₂는 할로젠이고 V₁-W은 하기 화학식으로 표시되는 2차 방향족 아민 화합물인 화합물이 반응식 10에서 사용되었을 때, 상기 3차 방향족 아민 골격구조가 축합 반응을 통해 합성될 수 있다.



Ar: 1가 방향족 기

1가 또는 3가 방향족 기의 예는 치환 또는 미치환 방향족 탄화수소 기, 방향족 헤테로고리형 기, 축합 다환식 방향족 탄화수소 기, 축합 헤테로고리형 방향족 기, 및 이들 기의 고리-축합을 통해 형성된 1가 또는 3가 방향족 기를 포함한다. 구체적인 예는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 나프타센, 펜타센, 헥사센, 페난트렌, 페날렌, 피렌, 크리센, 벤조안트라센, 페틸렌, 트리페닐렌, 코로넨, 펜타펜, 피센, 나프토안트라센, 트리나프틸렌, 오발렌, 비페닐, 터페닐, 쿼터페닐, 퀴퀴페닐, 섹시페닐, 셉티페닐, 페닐안트라센, 페닐나프탈렌, 디페닐안트라센, 비페닐렌, 비나프탈렌, 플루오렌, 아세타프틸렌, 디벤조페틸렌, 인덴, 펜탈렌, 아세페난트릴렌, 인다센, 아세안트릴렌, 테트라페닐렌, 플루오란텐, 아줄렌, 씨클로옥타데트라엔, 옥타렌, 루브렌, 티오펜, 푸란, 피롤, 실올, 옥사졸, 티아졸, 이미다졸, 피라졸, 푸라잔, 옥사디아졸, 티아디아졸, 피리딘, 티오피란, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 트리아진, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조실올, 인돌, 벤조사졸, 벤조티아졸, 벤지미다졸, 퀴놀린, 티오크로멘, 퀴나졸린, 카르바졸, 디벤조실올, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 페난트롤린, 아크리딘, 벤조퀴놀린, 페난트리딘, 페나진, 페노티아진, 티안트렌, 페녹사티인, 페녹사진, 비티오펜, 터티오펜, 쿼터티오펜, 비푸란, 테르푸란, 쿼터푸란, 비피롤, 테르피롤, 쿼터피롤, 비실올, 테르실올, 쿼테르실올, 비피리딘, 테르피리딘, 쿼테르피리딘, 페닐피롤, 페닐피리딘, 페닐푸란, 페닐티오펜, 및 페닐옥사디아졸을 포함한다. 이들 기는 1가 방향족기 또는 3가 방향족기로서 작용할 수 있고 치환 또는 미치환일 수 있다.

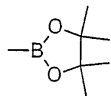
축합 반응은 예를 들어, 구리 및 베이스 촉매를 사용하는 울만(Ullmann) 축합(Chem. Lett., 1145, (1989), 합성. Commu. 383, (1987), 등 참조), 또는 팔라듐 촉매-트리-t-부틸포스핀 리간드 및 베이스 촉매를 사용하는, 토소(Toso)법(일본 특허 출원 공개 No. 10-310561)을 통해서 수행될 수 있다. 이들 중에서, 반응이 온화한 조건하에서 수행될 수 있고 높은 수율과 선택성이 얻어질 수 있기 때문에 토소법이 바람직하다. 이 반응의 사용을 통해서, 3차 방향족 아민 골격구조가, 예를 들어, 하기 반응식을 통해서 도입된다.



특정 반응, 조건, 등은 보다 상세하게 다음에 설명될 것이다.

반응 단계 2 또는 3에서 V₁ 및 V₂의 화합물 (c)와의 반응은 스즈키(Suzuki) 교차-커플링과 같은 교차-커플링 반응을 통해서 적절하게 수행된다. 활성기 V₁ 및 V₂(V₁, V₂)의 조합의 예는 (그룹 1로부터 선택된 기, 그룹 2로부터 선택된 기) 및 (그룹 3으로부터 선택된 기, 그룹 4로부터 선택된 기)를 포함한다.

그룹 1



R = 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸

그룹 2

Cl, Br, I, $OSO_2(C_kF_{2k+1})$

k=1, 4

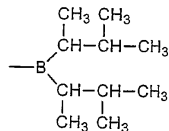
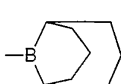
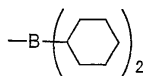
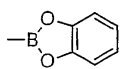
그룹 3

Cl, Br, I

그룹 4



R = 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸



스즈키 교차-커플링 반응은 사용되는 작용기에 거의 제한을 부여하지 않고, 반응의 높은 선택성을 제공하며, 호모-커플링과 같은 부반응을 거의 초래하지 않는 것으로 알려져 있고, 특히 방향족 화합물과 비닐 화합물 유도체의 넓은 범위의 교차-커플링 반응을 위해서 사용된다(Suzuki 외, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi(합성 유기 화학 저널, 일본), 46,848, (1988), Suzuki 외, Chem. Rev., 95,2457 (1995), 및 Suzuki, J. Organomet. Chem. 576,147 (1999) 참조). V_1 (붕산 에스테르; $B(OH)_2$ 또는 $B(OR)_2$) 및 V_2 (Br 또는 I)의 조합은 고수율 및 선택성, 적용성, 등의 관점으로부터 바람직하게 채택된다.

티오펜 고리의 α 수소가 활성기 V_1 로 변환되고 활성기 V_1 및 V_2 의 반응이 수행되는 스즈키 교차-커플링 반응 조건은 다음에 설명될 것이다.

[티오펜 고리의 α 수소의 활성기 V_1 으로의 변환]

티오펜 고리의 α 수소를 그룹 1으로부터 선택된 활성기 V_1 으로 변환하기 위한 반응 단계 1 및 3에서 사용된 반응 조건이 설명될 것이다.

V_1 은 $B(OR)_2$ 또는 하기 화학식에 의해 나타낸 붕산 에스테르로부터 형성될때, 티오펜 고리의 α 수소는 알킬리튬 (예를 들어, n-부틸리튬), 리튬 디이소프로필아미드, 등의 작용을 통해서 인출되고, 그로인해 대응하는 탄소음이온을 형성하고, 이어서, 대응하는 알콕시보로레인 (즉, 트리메톡시보로레인, 트리에톡시보로레인, 트라이소프로폭시보로레인, 트리부톡시보로레인, 또는 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인)은 친전기적으로 탄소음이온에 첨가된다.



바람직하게 채택되는 용매의 예는 테트라히드로푸란, n-헥산, 디에틸 에테르, 및 톨루엔과 같은 유기 용매를 포함한다. 반응은 바람직하게는 -100 내지 30°C에서 10분 내지 3시간 동안, 보다 바람직하게는 -78 내지 0°C에서 30분 내지 2시간 동안 수행된다.

V_1 이 $B(OH)_2$ 로부터 형성될 때, 상기 방식으로 얻어진 봉산 에스테르의 어떤것은 물의 첨가를 통해 가수분해된다. 반응 용매에는 특정 제한이 부과되지 않지만, 물은 상기 방식으로 봉산 에스테르의 합성시에 산출된 반응 혼합물에 직접 첨가하여, 그로인해 가수분해를 수행한다. 물의 첨가는 제조에 편리하다. 반응은 바람직하게는 1시간 내지 3시간동안 0 내지 50°C에서 수행된다.

티오펜 고리의 α 수소를, 위에서 언급한 그룹 3으로부터 선택된 활성 기 V_1 으로 변환하기 위해 반응 단계 1 및 3에서 채택된 반응 조건이 설명될 것이다.

V_1 은 Cl, Br, 및 I 중 어느것으로부터 형성될 때, 대응하는 할로젠화 시약은 반응되고, 그로인해 티오펜 고리의 α 수소를 할로젠으로 변환한다.

할로젠화제의 예는 N-클로로숙시니미드, N-브로모숙시니미드, 및 N-요오도숙시니미드를 포함한다. 바람직하게 채용된 반응 용매의 예는 테트라히드로푸란, n-헥산, 디에틸 에테르, 벤젠, 탄소 테트라클로라이드, 탄소 디설피드, 디메틸포름아미드, 및 아세트산과 같은 유기 용매를 포함한다. 반응은 바람직하게는 1시간 내지 24 시간 동안 -20 내지 80°C에서 수행된다.

[활성 기 V_1 와 활성 기 V_2 의 반응]

스즈키 교차-커플링을 통해 V_1 과 V_2 를 반응시키기 위해 반응 단계 2 및 3에서 채택된 반응 조건이 설명될 것이다.

스즈키 교차-커플링이 수행될 때, 팔라듐 촉매 및 베이스 촉매의 다양한 조합이 사용될 수 있다.

팔라듐 촉매의 예는 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐, 팔라듐 아세테이트, 팔라듐 클로라이드, 팔라듐 블랙, 비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 디클로라이드, 비스(트리-o-토실포스핀) 팔라듐 디클로라이드, 비스(디벤질리덴아세톤) 팔라듐, 비스(트리시클로헥실포스핀) 팔라듐 디클로라이드, 비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 디아세테이트, [1,2-비스(디페닐포스피노)부탄] 팔라듐 디클로라이드, 및 [1,2-비스(디페닐포스피노)에탄] 팔라듐 디클로라이드를 포함한다. 게다가, 리간드 화합물과 이들 팔라듐 촉매의 조합은 효과적일 수 있다. 리간드 화합물의 예는 트리페닐포스핀, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 나트륨 디페닐포스피노벤젠-3-술포네이트, 트리시클로헥실포스핀, 트리(2-푸릴)포스핀, 트리스(2,6-디메톡시페닐)포스핀, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 트리스(4-메틸페닐)포스핀, 트리스(3-메틸페닐)포스핀, 및 트리스(2-메틸페닐)포스핀을 포함한다. 팔라듐 촉매 대신에, 니켈 촉매, [1, 1'-비스(디페닐포스피노)페로센] 니켈 디클로라이드가 또한 사용될 수 있다.

베이스 촉매의 예는 나트륨 카보네이트, 나트륨 알콕사이드(예를 들어, 나트륨 에톡사이드), t-부톡시칼륨, 바륨 히드록사이드, 트리에틸아민, 칼륨 포스페이트, 나트륨 히드록사이드, 및 칼륨 카보네이트를 포함한다.

스즈키 교차-커플링이 수행될 때, 다양한 유기 용매, 그들의 혼합물, 및 물과 그들의 혼합물 중 어떤것은 일반적으로 용매로서 사용된다. 적절하게 사용된 유기 용매의 예는 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 디메틸 술폰, 디옥산, 벤젠, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디메틸아세트아미드, 및 크실렌을 포함한다. 커플링 반응은 바람직하게는 25 내지 150°C에서 30 분 내지 24 시간 동안, 보다 바람직하게는 1시간 내지 12 시간동안 25 내지 80°C에서 수행된다.

반응 단계 4 및 반응식 10에서, 티오펜 고리의 α 수소의 활성 기 V_1 으로의 변환은 및 V_1 와 V_2 의 반응은 반응 단계 1 내지 3에서 채택된 것과 유사한 방식으로 수행된다.

각각의 반응 단계에서 산출된 화합물은 정제되고, 그로인해 결함이 거의 없는 고순도 덴드리틱 폴리머가 합성된다. 정제 방법에는 특정한 제한이 부과되지 않고, 재결정화, 결정화, 승화, 및 컬럼의 수단에 의한 정제과 같은 정제 방법이 사용될 수 있다.

앞서 언급한 제조 방법에 따르면, 다양한 덴드리틱 폴리머는 분지 말단을 형성하기 위한 화합물(a), 수지상 구조를 형성하기 위한 모노머로서의 역할을 하는 화합물(c), 및 중심 부분을 형성하기 위한 화합물(f)의 종을 선택함으로써 제조될 수 있다. 제조 방법이 각각의 반응 단계에서의 정제 공정은 손쉽게 수행되는 "수렴법"에 기반하기 때문에, 결함이 거의 없는 고순도 덴드리틱 폴리머가 제조될 수 있다.

운반체 전도성을 갖는 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 다양한 분야에서 사용되는 것으로 파악된다. 본 발명의 덴드리틱 폴리머는 그들의 분자 구조를 선택함으로써 또는 도핑 또는 유사한 공정에 의해서, 홀-수송(p-형), 전자-수송(n-형), 및 다양한 기능 전자 재료를 제공할 수 있다. 따라서, 그러한 전자 재료는 유기 트랜지스터 소자, 유기 FET 소자, 또는 유기 TFT 소자; 태양전지; 광전자 변환 소자; 커패시터; 발광 소자; 일렉트로크로믹 소자; 폴리머 2차 배터리 등과 같은 스위칭 소자에서 사용될 수 있다. 각각의 목적에 적합한 그러한 소자의 구조는 다음에 상세하게 설명될 것이다.

유기 트랜지스터 소자는 홀 수송성 및/또는 전자 수송성을 갖는 유기 층으로 형성된 반도체층; 전도성 층으로 형성된 게이트 전극; 반도체층과 전도성 층 사이에 삽입된 절연 층을 포함한다. 조립체에, 공급원 전극과 드레인 전극이 부착되고, 그로 인해 트랜지스터 소자를 제조한다. 상기 유기층은 본 발명의 덴드리틱 폴리머로부터 형성된다.

발광 디바이스는 평행하게 배치된 한쌍의 플레이트형 전극, 및 두개의 전극 사이에 본 발명의 재료를 함유하는 유기 층을 포함한다. 일반적으로, 디바이스는 투명 전극 (예를 들어, ITO), 홀-주입 층, 홀-수송 층, 발광 층, 전자-수송 층, 및 금속 전극으로 형성된다. 운반체-수송 기능 및 발광 기능은 단일구조로 조합될 수 있다. 상기 유기 층은 본 발명의 덴드리틱 폴리머로부터 형성된다.

광전자 변환 소자 또는 태양전지는 일반적으로 평행으로 배치된 플레이트형 전극에 의해 사이에 끼워진 유기 층을 함유한다. 유기 층은 벌집형 전극 위에 형성될 수 있다. 유기 층의 위치에는 특정한 제한이 부과되지 않는다. 전극의 재료에는 특정한 제한이 부과되지 않는다. 그러나, 평행으로 배치된 플레이트형 전극이 사용될 때, 적어도 하나의 전극은 바람직하게는 ITO 전극 또는 플루오르-도핑된 산화주석 전극과 같은 투명 전극으로 형성된다. 유기 층은 두개의 하부-층; 즉, p-형 반도체성 또는 홀-수송성을 갖는 본 발명의 덴드리틱 폴리머로 형성된 층, 및 n-형 반도체성 또는 전자-수송성을 갖는 본 발명의 덴드리틱 폴리머로 형성된 층으로 형성된다. 더 나아가, 감광화 염료 기가 두개의 층 중 하나에 함유된 덴드리틱 폴리머에 도입될 때, 또는 넓은 의미에서 특정 감광화 염료 분자 부분을 포함하는 폴리머 또는 하이퍼브랜치 폴리머는 두개의 층 사이에 제공될 때, 소자 성능은 더욱 향상되고, 예를 들어, 그러한 구조의 태양전지를 사용함으로써 고-효율 파워 세대가 얻어질 수 있다. 여기서, 감광화 염료 분자 부분은 홀-수송 덴드리틱 폴리머의 HOMO 수준보다 더 낮은 HOMO (가장 높은 점유된 분자 오비탈) 수준을 가지고 전자-수송 덴드리틱 폴리머의 LUMO 수준보다 더 높은 LUMO (가장 낮게 점유되지 않은 분자 오비탈) 수준을 가진다.

홀-수송 층 또는 전자-수송 층의 광여기의 조건을 만족시키는 이온-전도성 폴리머 또는 덴드리틱 폴리머가 홀-수송 층과 전자-수송 층 사이에 제공될 때, 전기화학적 광전자 변환 소자가 형성될 수 있다. 감광화 염료 기는 필요에 따라서 층들 중 어느 하나에 도입될 수 있다.

커패시터는 홀-수송 층 및 전자-수송 층, 하나는 전도성 층으로의 역할을 하고 나머지는 반도체층으로서의 역할을 하고, 전도성 층과 반도체층 사이에 삽입된 절연 층을 포함한다. 대안으로서, 홀-수송 층과 전자-수송 층 모두는 전도성 층으로 형성되고, 이온-전도성 층은 두개의 전도성 층 사이에 삽입된다. 대안으로서, 홀수송 층은 p-형 반도체층으로 형성되고 전자-수송 층은 n-형 반도체층으로 형성되고, 층들은 쌓아질 수 있고, 그로 인해 연속적으로 쌓여진 다중-층을 형성한다. 상기 반도체층은 본 발명의 덴드리틱 폴리머로부터 형성된다.

일렉트로크로믹 소자는 산화환원 반응에 의해 p형 도판트 및 디스칼라로 도핑될 수 있는 폴리머 층으로 형성된 홀-수송 층; 산화환원 반응에 의해 n-형 도판트 및 디스칼라로 도핑될 수 있는 폴리머 층으로 형성된 전자수송 층; 및 지지하는 전해질을 함유하고 두개의 층 사이에 배치된 층을 포함한다. 소자 구조는 폴리머 2차 배터리에 사용될 수 있고, 그로 인해 높은 전기용량의 2차 배터리와 낮은 내부 저항이 제공된다.

위에서 기술된 바와 같이, 본 발명에 따르는 앞서 언급한 재료를 사용함으로써, 운반체 전도성을 필요로 하고 현저하게 높은 운반체 전도성을 갖는 디바이스는 간단한 제조 공정을 통해 제조될 수 있다.

실시예

본 발명은 덴드리틱 폴리머 및 그것을 사용하는 기능 소자에 관하여, 아래에 기술된 실시예를 참조하여 다음에 기술될 것이고, 이것은 여기에 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 측정에 사용된 장비, 등은 다음과 같다.

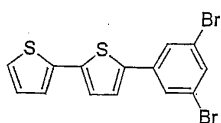
$^1\text{H-NMR}$: FT-NMR, 모델 JNM-AL400 (400 MHz, JEOL 제품), 용매: CDCl_3 또는 DMSO-d^6 , 실온, 화학적 이동 참조 (0 ppm): 테트라메틸실란 (TMS).

GPC: HLC-8220 GPC, Tosoh 코포레이션제; Column: TSK 젤 Super HZM-M; 용리제: THF; 검출기: UV 254 nm; 측정-(중량 평균 분자량 (Mw), 수 평균 분자량 (Mn), 및 분자량 분포 (Mw/Mn))은 표준으로서 폴리스티렌으로 환원된다.

[합성예 1] 제 3세대 덴드리틱 폴리머의 합성

<합성예 1-1>

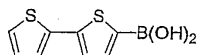
하기 화학식으로 나타낸, 수지상 구조를 제공하는, 모노머로서 역할을 하는 화합물 (c), 5-(3, 5-디브로모페닐)-2,2'-비티오펜의 합성



질소 분위기에서, 2, 2'-비티오펜 (4.6 g)을 탈수된 테트라히드로푸란에 용해시키고, 용액을 드라이 아이스-메탄올 조에서 냉각시켰다. 냉각 후에, 1.6M n-부틸리튬/헥산 용액 (18 mL)을 거기에 적가하고, 혼합물을 1시간동안 반응시켰다.

이어서, 트리메톡시보레인 (3.4 g)을 거기에 적가하고, 결과의 혼합물을 1시간동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후에, 가수 분해를 위해서 물을 거기에 첨가하였다. 그후에, 냉각 조를 제거하였고, 그로인해 반응 혼합물의 온도를 실온까지 올렸다. 수성 포화 암모늄 클로라이드 용액 및 디에틸 에테르를 반응 혼합물에 첨가하고, 결과의 혼합물을 교반하고 가만히 두었다. 형성된 유기 층을 혼합물로부터 분리시켰고, 수성 층을 테트라히드로푸란과 디에틸 에테르 (부피비: 1/2)의 용매 혼합물로 추출시켰다. 추출을 통해 얻어진 유기 층은 상기 유기 층과 조합되었고, 결과의 혼합물은 수성 포화 나트륨 클로라이드 용액으로 세척되었다. 혼합물은 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매는 감압하에서 증류시키고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다.

조 생성물은 테트라히드로푸란/n-헥산으로부터 재결정화시켰고, 그로인해 하기-화학식에 의해 나타낸 4.3g의 2, 2'-비티오펜-5-붕산 (중간체 화합물; 옅은 푸르스름한 백색 고체, 수율: 73%)을 수득하였다.



얻어진 생성물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 분광법을 통해서 확인되었다. 측정 데이터를 아래에 나타낸다.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6) δ 8.30 (s, BOH, 2H), δ 7.60 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.51 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=1.2$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.34-7.32 (m, 티오펜 고리, 2H), δ 7.10 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H).

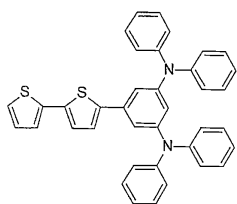
이어서, 질소 분위기에서, 결과의 중간체 화합물, 2,2'-비티오펜-5-붕산 (4.0 g), 및 1,3, 5-트리브로모벤젠 (9.0 g)을 테트라히드로푸란에 용해하였다. 팔라듐 아세테이트 (0.1 g) 및 트리페닐포스핀 (0.30 g)을 거기에 첨가하고, 물 (34 mL)중 나트륨 카보네이트 (4.4 g)의 용액을 거기에 더욱 첨가하였다. 혼합물을 80°C 에서 오일 조에서 교반하에서 가열하면서 6 시간동안 반응시켰다.

반응이 완료된 후에, 반응 혼합물의 온도를 실온으로 낮추고, 물 (30 mL)을 거기에 첨가하였다. 결과의 혼합물을 메틸렌 클로라이드, 형성된 유기 층은 물로 세척하였다. 유기 층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 분리시키고 칼럼 크로마토그래피 (패킹 재료: Silicagel 60 (Merck제), 용리제: 메틸렌 클로라이드/n-헥산)를 통해서 정제되어, 4.6 g의 표제 생성물 (옅은 황색 고체, 수율: 61%)을 수득하였다. 얻어진 생성물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 분광법을 통해서 확인하였다. 측정 데이터는 아래에 나와있다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.65 (d, $J=1.6$ Hz, 벤젠 고리, 2H), δ 7.55 (t, $J=1.6$ Hz, 벤젠 고리, 1H), δ 7.26-7.25 (티오펜 고리, 1H), δ 7.23 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.22 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.15 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.05 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H)

<합성에 1-2>

하기 화학식에 의해 표시된, 수지상 구조의 분지 말단을 형성하는, 화합물 (a), 5-[2, 2'] 비티오페닐-5-일-N,N,N',N'-테트라페닐-1,3-페닐렌디아민의 합성.



<촉매의 제조>

크실렌 (4.5 mL)을 팔라듐 아세테이트 (10 mg)에 첨가하였고, 질소 분위기에서, 트리-t-부틸포스핀 (36 mg)를 거기에 첨가하였다. 혼합물을 80°C 에서 30분 동안 가열하여, 그로인해 촉매 용액을 제조하였다.

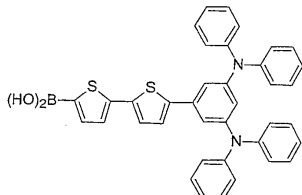
<5-[2, 2'] 비티오페닐-5-일-N, N, N', N'- 테트라페닐-1, 3-페닐렌디아민의 합성>

크실렌 (4.5 mL)을 실시예 1-1에서 제조된 5-(3, 5-디브로모페닐)-2, 2'-비티오펜 (1.80 g), 디페닐아민 (1.60 g), 및 t-부톡시칼륨 (1.21 g)의 혼합물에 첨가하고, 질소 분위기에서, 이전에 제조된 촉매 용액을 80°C 에서 거기에 적가하였다. 첨가가 완료된 후에, 반응 혼합물을 120°C 로 가열하고, 18 시간동안 반응시켰다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 실온으로 낮추고, 물 (10 mL)을 거기에 첨가하였다. 형성된 유기 층을 혼합물로부터 분리시켰고, 수성 층을 메틸렌 클로라이드로 추출시켰다. 추출을 통해 얻어진 유기 층을 상기 유기 층과 조합시켰다. 유기 층은 황산나트륨 위에서 건조시켰고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물은 칼럼 크로마토그래피 (패킹 재료: Silicagel 60 (Merck제), 용리제: 메틸렌 클로라이드/n-헥산)를 통해 분리시키고 정제시켜, 2.20 g의 표제 생성물 (옅은 황색 고체, 수율: 85%)을 수득하였다. 얻어진 생성물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 분광법을 통해서 확인되었다. 측정 데이터는 아래에 나타나있다.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.22 (t, $J=7.8$ Hz, 벤젠 고리, 8H), δ 7.16 (dd, $J=1.2$ Hz, $J=5.2$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.11-7.09 (m, 티오펜 고리, 1H 및 벤젠 고리, 8H), δ 7.02-6.96 (m, 벤젠 고리, 4H 및 티오펜 고리, 3H), δ 6.90 (d, $J=2.0$ Hz, 벤젠 고리, 2H), δ 6.73 (t, $J=2.0$ Hz, 벤젠 고리, 1H).

<합성에 1-3>

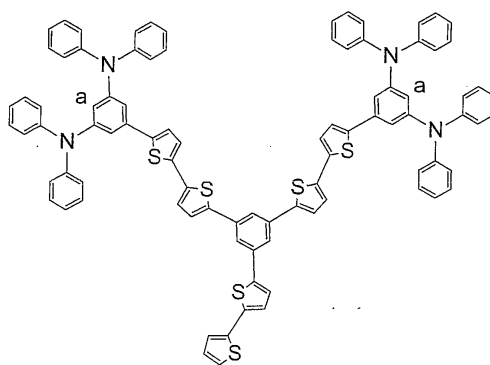
화합물 (a)의 대응하는 티오펜 고리의 α -수소의, 활성 기 $\text{B}(\text{OH})_2$ 로의 변환을 통한, 하기 화학식으로 나타낸, 화합물 (b), 5- (5'-붕산- [2, 2'] 비티오펜닐-5-일) -N, N, N', N'-테트라페닐- 1,3-페닐렌디아민의 합성은 수지상 구조의 분지 말단을 형성한다.



질소 분위기에서, 합성에 1-2에서 합성된 5- [2, 2'] 비티오펜닐-5-일- N, N, N', N'-테트라페닐-1, 3-페닐렌디아민 (2.0 g)을 탈수된 테트라히드로푸란에 용해시키고, 용액을 드라이 아이스-메탄올 조에서 냉각시켰다. 냉각 후에, 10-wt. % 리튬 디이소프로필아미드/n-헥산 현탁액 (4.5 g, Aldrich제)을 거기에 적가하고, 혼합물을 1시간동안 반응시켰다. 이어서, 트리메톡시보레인 (0.5 g)을 거기에 적가하고, 결과의 혼합물을 1시간동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후에, 가수 분해를 위해서 물을 거기에 첨가하였다. 그후에, 냉각 조를 제거하였고, 그로인해 반응 혼합물의 온도를 실온까지 올렸다. 수성 포화 암모늄 클로라이드 용액과 디에틸 에테르를 반응 혼합물에 첨가하고, 결과의 혼합물 교반하고 가만히 두었다. 형성된 유기 층을 혼합물로부터 분리시켰고, 수성 층은 테트라히드로푸란과 디에틸 에테르의 용매 혼합물(부피비: 1/2)로 추출시켰다. 추출을 통해 얻어진 유기 층은 상기 유기 층과 조합시키고, 결과의 혼합물은 수성 포화 나트륨 클로라이드 용액으로 세척하였다. 혼합물은 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물은 테트라히드로푸란/n-헥산으로부터 재결정화하여, 그로인해 1.5 g의 표제 생성물 (얇은 황색 고체, 수율 : 70%)을 수득하였다. 붕산의 OH 프로톤에 기여한 피크는 약 8.3 ppm 에서 관찰되고, 벤젠-고리-유래 프로톤의 통합치 대 티오펜-고리-유래 프로톤의 통합치의 비는 표적 구조 생성물의 비와 일치한다는 사실로부터, 생성물의 구조는 ^1H -NMR 분광법 (측정을 위한 용매: $\text{DMSO}-d_6$)을 통해 확인되었다.

<합성에 1-4> 화합물(b)의 화합물 (c)와의 Suzuki 교차-커플링 반응을 통한, 하기 화학식 11로 나타낸 제 1-세대 덴드리틱 폴리머의 합성

화학식 11



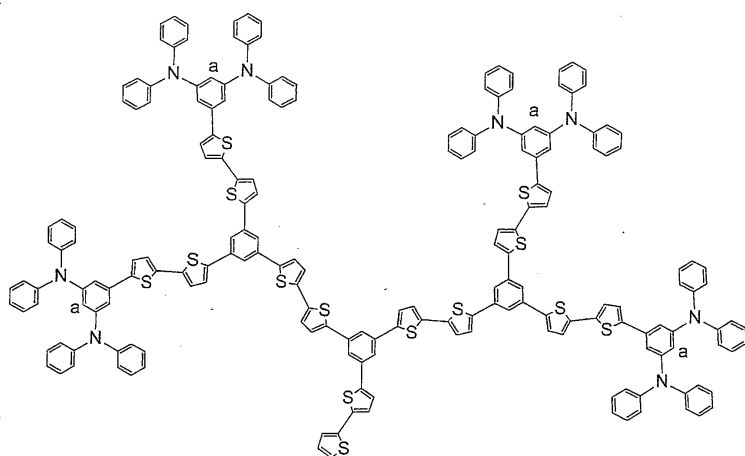
여기서, "a"는 프로톤 Ha의 위치를 나타내고, 그 위에서 ^1H -NMR 분광법에 의해 얻어진 통합치를 평가하였다.

질소 분위기에서, THF (10 mL)과 물 (2 mL)을 합성에 1-3에서 제조된, 5- (5'-붕산-[2, 2'] 비티오펜닐-5-일)-N, N, N', N'-테트라페닐-1, 3- 페닐렌디아민 (1. 30 g); 합성에 1-1에서 제조된 5- (3, 5-디브로모페닐) -2, 2'-비티오펜 (0.40 g); 팔라듐 아세테이트 (13 mg); 트리페닐포스핀 (46 mg); 및 나트륨 카보네이트 (0.22 g)의 혼합물에 첨가하였고, 결과의 혼합물을 8시간동안 환류 조건 하에서 반응시켰다. 반응이 완료된 후에, 반응 혼합물은 실온으로 냉각시키고, 물 (20 mL)을 거기에 첨가하였다.

결과의 혼합물 메틸렌 클로라이드로 추출시키고, 형성된 유기 층을 물로 세척하였다. 유기층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물은 분리시키고 칼럼 크로마토그래피 (패킹 재료: Silicagel 60 (Merck제), 용리제: 메틸렌 클로라이드/n-헥산)를 통해서 정제시키고, 0.84 g의 표제 생성물 (엷은 황색 고체, 수율: 60%)를 수득하였다. 얻어진 생성물의 구조는 벤젠-고리-유래 프로톤의 통합치 대 티오펜-고리-유래 프로톤의 통합치의 비가 표적 구조 생성물의 비와 일치한다는 사실로부터, 두개의 인접하는 질소 원자를 갖는 벤젠 고리 프로톤 Ha (화학식 11 참조)에 기여한 6.74 ppm (2H)에서의 통합치를 참조하여, $^1\text{H-NMR}$ 분광법 (측정을 위한 용매: CDCl_3)를 통해 확인하였다. 이후에, 다른 세대와 관련된 명세서에서, Ha는 또한 두개의 인접하는 질소 원자를 갖는 벤젠 고리 프로톤을 말한다. 측정 데이터는 아래에 나와있다. GPC를 통해서 측정될 때, 중량 평균 분자량 (Mw), 수 평균 분자량 (Mn), 및 분자량 분포 (Mw/Mn)은 각각 1,265, 1,241, 및 1.019으로 밝혀졌다. 이들 값은 표적 폴리머가 높은 순도를 가진다는 것을 나타내고 단일 분산 상태를 가정한다.

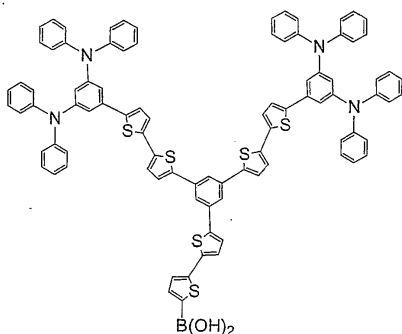
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.66 (d, $J=1.2$ Hz, 벤젠 고리, 2H), δ 7.65 (t, $J=1.2$ Hz, 벤젠 고리, 1H), δ 7.32 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.30 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 2H), δ 7.25-7.22 (m, 벤젠 고리, 16H 및 티오펜 고리, 2H), δ 7.18 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.13-7.10 (m, 벤젠 고리, 16H 및 티오펜 고리, 2H), δ 7.08 (d, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 2H), δ 7.05 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.6$ Hz, 티오펜 고리, 1H), δ 7.02-6.98 (m, 벤젠 고리, 8H 및 티오펜 고리, 2H), δ 6.92 (d, $J=2.0$ Hz, 벤젠 고리, 4H), δ 6.74 (t, $J=2.0$ Hz, 벤젠 고리, 2H).

<실시예 1-5의 합성> 하기 화학식으로 나타낸, 제 2-세대 덴드리틱 폴리머의 합성



여기서, "a"는 프로톤 Ha의 위치를 나타내고, 그 위에서 $^1\text{H-NMR}$ 분광법에 의해 얻어진 통합치를 평가하였다.

<제 1-세대 덴드리틱 폴리머의 대응하는 티오펜 고리의 α -수소의, 활성 기 B(OH)_2 로의 변환을 통한, 하기 화학식 12로 나타낸 제 1-세대 덴드리틱 폴리머의 봉산 유도체의 합성>



질소 분위기에서, 합성에 1-4에서 제조된 제 1-세대 덴드리틱 폴리머 (1.4 g)가 탈수된 테트라히드로푸란에 용해되고, 용액을 드라이 아이스-메탄올 조에서 냉각시켰다. 냉각 후에, 10-wt.% 리튬 디이소프로필아미드/n-헥산 현탁액 (2.1 g, Aldrich제)을 거기에 적가하고, 혼합물을 1시간동안 반응시켰다. 이어서, 트리메톡시보레인 (0.42 g)을 거기에 적가하고, 결과의 혼합물을 1시간동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후에, 가수분해를 위해서 물을 거기에 첨가하였다. 그후에, 냉각조를 제거하였고, 그로인해 반응 혼합물의 온도를 실온까지 올렸다. 수성 포화 암모늄 클로라이드 용액과 디에틸 에테르를 반응 혼합물에 첨가하였고, 결과의 혼합물 교반하고 가만히 두었다. 형성된 유기 층을 혼합물로부터 분리시켰고, 수성 층은 테트라히드로푸란과 디에틸 에테르의 용매 혼합물 (부피비: 1/2)로 추출시켰다. 추출을 통해 얻어진 유기 층은 상기 유기 층과 조합시키고, 결과의 혼합물은 수성 포화 나트륨 클로라이드 용액으로 세척하였다. 혼합물은 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물은 테트라히드로푸란/n-헥산으로부터 재결정화시켰고, 그로인해 0.9 g의 표제 생성물; 즉, 제 1-세대 봉산 유도체 (이후에 " G1-B(OH)_2 "로 간략화함) (엷은

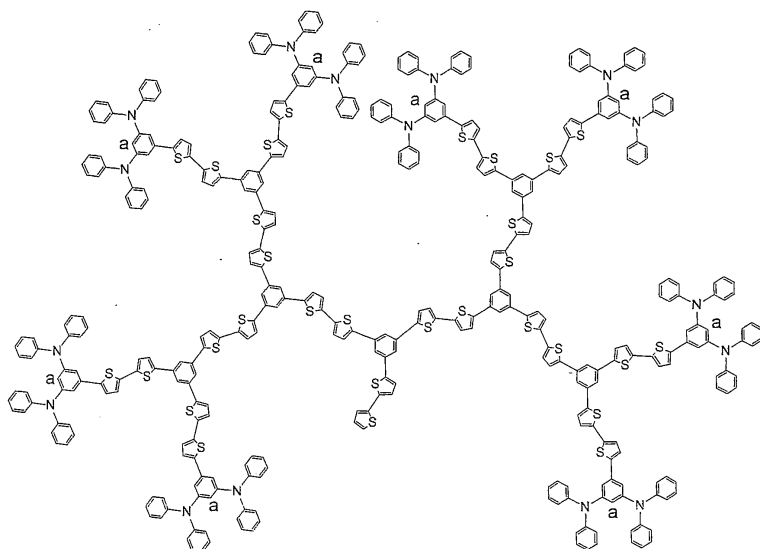
은 황색 고체, 수율: 63%)을 수득하였다. 봉산의 OH 프로톤에 기여한 피크가 약 8.3 ppm에서 관찰되고 벤젠-고리-유래 프로톤의 통합치 대 티오펜-고리-유래 프로톤의 통합치의 비는 표적 구조 생성물의 비와 일치한다는 사실로부터, 생성물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 분광법 (측정을 위한 용매: DMSO- d_6)로부터 확인되었다.

<Suzuki 교차-결합 반응>

질소 분위기에서, THF (3 mL)과 물 (0.6 mL)을 합성에 1-1에서 제조된 G1-B(OH)_2 (0.9 g); 5-(3,5-디브로모페닐)-2,2'-비티오펜 (0.12 g); 팔라듐 아세테이트 (4 mg); 트리페닐포스핀 (14 mg); 및 나트륨 카보네이트 (66 mg)의 혼합물에 첨가하였고, 결과의 혼합물을 8시간동안 환류 조건하에서 반응시켰다. 반응이 완료된 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰고, 물 (3 mL)을 거기에 첨가하였다. 결과의 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 추출시켰고, 형성된 유기 층은 물로 세척하였다. 유기층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 분리시켰고 칼럼 크로마토그래피 (패킹 재료: Silicagel 60 (Merck제), 용리제: 메틸렌 클로라이드/n-헥산)을 통해 정제하여, 0.47 g의 표제 생성물; 즉, 제 2-세대 덴드리틱 폴리머(얇은 황색 고체, 수율: 52%)를 수득하였다. 벤젠-고리-유래 프로톤의 통합치 대 티오펜-고리-유래 프로톤의 통합치의 비가 약 6.9 내지 약 7.4 ppm에서 그리고 약 7.6 내지 약 7.8 ppm에서 관찰된, 표적 구조 생성물의 비와 일치한다는 사실로부터, 두개의 인접하는 질소 원자를 갖는 벤젠 고리 프로톤에 기여한 약 6.7 ppm (4H)에서의 통합치를 참조하여, 얻어진 생성물의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분광법 (측정을 위한 용매: CDCl_3)를 통해 확인되었다. GPC를 통해 측정된, 중량 평균 분자량 (Mw), 수 평균 분자량 (Mn), 및 분자량 분포 (Mw/Mn)는 각각 3,514, 3,385, 및 1.038으로 밝혀졌다.

이들 값은 표적 폴리머가 높은 순도를 가진다는 것을 나타내고 단일 분산 상태를 가정한다.

< 합성에 1-6 > 하기 화학식 13으로 나타낸, 제 3세대 덴드리틱 폴리머의 합성



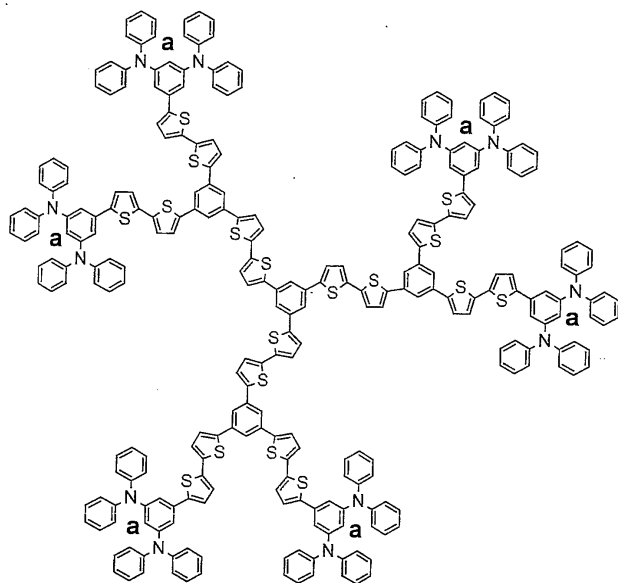
여기서, "a"는 프로톤 Ha의 위치를 나타내고, 거기서 $^1\text{H-NMR}$ 분광법에 의해 얻어진 통합치를 평가하였다.

제 2-세대 덴드리틱 폴리머의 봉산 유도체는 합성에 1-5에서 합성된 제 2-세대 덴드리틱 폴리머의 대응하는 티오펜 고리의 α -수소의, 활성 기 B(OH)_2 로의 변환을 통해, 합성되었다. 이어서, 유도체는 합성에 1-1에서 합성된 5-(3,5-디브로모페닐)-2,2'-비티오펜과의 Suzuki 교차-커플링 반응을 겪고, 그로인해 제 3세대 덴드리틱 폴리머를 수득하였다. 상기 합성에서, 제 1-세대 덴드리틱 폴리머 대신에 제 2-세대 덴드리틱 폴리머를 채택한다는 것을 제외하고는, 합성에 1-5의 과정을 반복하였다. 약 6.9 내지 약 7.4 ppm 그리고 약 7.6 내지 약 7.8 ppm에서 관찰된, 벤젠-고리-유래 프로톤의 통합치 대 티오펜-고리-유래 프로톤의 통합치의 비가 표적 구조 생성물의 비와 일치한다는 사실로부터, 두개의 인접하는 질소 원자를 갖는 벤젠 고리 프로톤에 기여한 약 6.7 ppm (8H)에서의 통합치를 참조하여, 얻어진 생성물의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 분광법 (측정을 위한 용매: CDCl_3)을 통해 확인하였다.

GPC를 통해 측정된 바와 같이, 중량 평균 분자량 (Mw), 수 평균 분자량 (Mn), 및 분자량 분포 (Mw/Mn)은 각각 7,890, 7,610, 및 1.037로 밝혀졌다. 이들 값은 표적 폴리머가 높은 순도를 가진다는 것을 나타내고 단일 분산 상태를 가정한다.

<합성에 2>

하기 화학식으로 나타낸, 제 1-세대, 3-분기된 덴드리틱 폴리머(제 1-세대 덴드리틱 폴리머의 벤젠 코어로의 결합)



여기서, "a"는 프로톤 Ha의 위치를 나타내고, 거기서 $^1\text{H-NMR}$ 분광법에 의해 얻어진 통합치가 평가되었다.

질소 분위기에서, THF (6 mL)과 물 (1 mL)을 합성에 1-5 (1.03 g); 1,3, 5-트리브로모벤젠 (68 mg); 팔라듐 아세테이트 (15 mg); 트리페닐포스핀 (51 mg); 및 나트륨 카보네이트 (95 mg)의, "제 1-세대 덴드리틱 폴리머의 대응하는 티오펜 고리의 α -수소의 활성 기 B(OH)_2 로의 변환"을 통해 제조된, 화학식 12로 나타낸 제 1-세대 덴드리틱 폴리머(즉, G1- B(OH)_2)의 봉산 유도체의 혼합물에 첨가하였고 결과의 혼합물을 8시간동안 환류 조건하에서 반응시켰다.

반응이 완료된 후에, 반응 혼합물의 온도를 실온으로 낮추고, 물 (3 mL) 을 거기에 첨가하였다. 결과의 혼합물은 클로로포름으로 추출시키고, 형성된 유기 층을 물로 세척하였다. 유기층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 용매를 감압하에서 증류시켰고, 그로인해 조 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 분리시키고 칼럼 크로마토그래피 (패킹 재료: Silicagel 60 (Merck제), 용리제: 메틸렌 클로라이드/n-헥산)를 통해서 정제하고 이어서 클로로포름으로부터 재결정화하여, 0.35 g의 표적 생성물; 즉, 제 1-세대, 3- 분지된 덴드리틱 폴리머 (없는 황색 고체, 수율: 39%)를 수득하였다. 약 6.9 내지 약 7.2 ppm 그리고 약 7.4 내지 약 7.5 ppm에서 관찰된, 벤젠-고리-유래 프로톤의 통합치 대 티오펜-고리-유래 프로톤의 통합치의 비는 표적 구조 생성물의 비와 일치한다는 사실로부터, 얻어진 생성물의 구조는 두개의 인접하는 질소 원자를 갖는 벤젠 고리 프로톤 Ha에 기여한, 약 6.7 ppm (6H)에서의 통합치를 참조로, $^1\text{H-NMR}$ 분광법 (측정을 위한 용매: CDCl_3)을 통해 확인되었다. 측정 데이터는 아래에 나와있다. GPC를 통해 측정된, 중량 평균 분자량 (Mw), 수 평균 분자량 (Mn), 및 분자량 분포 (Mw/Mn)는 각각 5,017, 4,667, 및 1.073으로 밝혀졌다. 이들 값은 표적 폴리머가 높은 순도를 가진다는 것을 나타내고 단일 분산 상태를 가정한다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.48 (s, 벤젠 고리, 3H), 7.46 (s, 벤젠 고리, 6H), 7.43 (s, 벤젠'고리, 3H), 7.22-7. 18 (m, 벤젠 고리 및 티오펜 고리, 57H), 7.10-7. 08 (m, 벤젠 고리 및 티오펜 고리, 60H), 6.99-6. 94 (m, 벤젠 고리 및 티오펜 고리, 33H), 6.90 (d, $J=0.8$ Hz, 벤젠 고리, 12H), 6.87 (d, $J=3.2$ Hz, 티오펜 고리, 6H), 6.73 (t, $J=2.0$ Hz, 벤젠 고리, 6H).

<실시예 1> 유기 스위칭 트랜지스터 소자

본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 역 과상배치 구조의 유기 박막 스위칭 트랜지스터를 제작하였다. 도 1은 개략적으로 트랜지스터의 단면을 보여준다.

도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 역 과상배치 구조의 유기 박막 스위칭 트랜지스터는 전형적으로 유리로 형성된 전기적 절연 기판 (1); 기판위에 제공된 게이트 전극(2); 게이트 전극(2) 위에 형성된 게이트 절연층(3); 게이트 절연층 위에 형성된 드레인 전극(4) 및 공급원 전극(5); 이들 멤버들을 덮고 있는 유기 반도체층(6)을 포함한다. 게이트 전극(2)는 Ta으로 형성되고, 드레인 전극(4)과 공급원 전극(5)가 Au으로 형성된다. 유기 반도체층(6)은 합성예 1-6에서 합성되고 홀-및 전자-전도성 (화학식 13으로 나타냄)을 갖는 제 3세대 덴드리틱 폴리머로부터 형성된다.

유기 박막 스위칭 트랜지스터는 하기 방식으로 제작되었다. 먼저, Ta는 마스크를 통해서 전기적으로 절연성 기판 (1) 위에 증착되었고, 그로인해 게이트 전극(2)를 형성한다. 게이트 전극(2)의 표면은 산화되었고, 게이트 절연층(3)을 형성하였다. 이어서, Au는 마스크를 통해 게이트 절연층 위에 증착되었고, 그로인해 드레인 전극(4)과 공급원 전극(5)를 형성한다. 합성예 1-6 (화학식 13)에서 합성된 덴드리틱 폴리머는 잉크-젯 코팅을 통해 거기에 도포되었고, 그로인해 유기 반도체층(6)을 형성하였다. 채널 길이는 12 μm 였다.

유기 박막 스위칭 트랜지스터의 운반체 이동성은, time-of-flight 법을 통해 측정될때, $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 밝혀졌다. 전류-전압 특성의 평가를 통해 얻어진 온/오프 전류 비는 약 10^6 의 수준으로 밝혀졌다. 얻어진 운반체 이동성 및 온/오프 전류 비는 또한 현재 채택된 -Si를 함유하는 유사한 트랜지스터의 비와 등가하였다.

결과는, 아래에 나타낸, 비교예 1의 트랜지스터에 관련한 것들과 함께, 유기 박막 스위칭 트랜지스터의 성능은 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 채택을 통해서 철저히 강화될 수 있다는 것을 나타낸다.

<비교예 1>

올리고티오펜이 유기 반도체 층을 형성하는데 사용되었다는 것을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 반복하였고 그로 인해 올리고티오펜으로 형성된 유기 반도체층을 채택하는 유기 박막 스위칭 트랜지스터를 제작하였다.

유기 박막 스위칭 트랜지스터의 운반체 이동성은 $8.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 밝혀졌고, 온/오프 전류 비는 약 10^3 의 수준으로 밝혀졌다.

<실시예 2> 발광 소자

본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 발광 소자를 제작하였다. 도 2는 개략적으로 소자를 나타낸다.

도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 발광 소자는 유리 발광 소자를 제작하기 위한 투명 유리 기판(11); 그 위에 형성된 전극(12); 홀-주입 층(13) 및 덴드리틱 폴리머 층 (홀-수송, 전자-수송, 발광)(14); 및 전극(15)를 포함하고, 층 (13)과 (14)는 전극(12)와 (15) 사이에 제공된다.

발광 소자를 하기의 방식으로 제작하였다. 먼저, ITO (인듐 산화주석)을 발광 소자를 제작하기 위해 유리 기판(11) 위에 형성하였고, 그로 인해 양 전극으로서 역할을 하는 전극(12)를 형성한다. 홀-주입 층(13)은 실온에서 스핀-코팅법을 통해서 폴리 (에틸렌디옥시티오펜)과 나트륨 폴리 (스티렌술포네이트)의 혼합물로부터 막 형태로 제공되었다. 막의 두께는 50 nm였다. 덴드리틱 폴리머 층 (홀-수송, 전자-수송, 발광)(14)는 테트라히드로푸란 중의 합성에 1-6 (화학식 13)에서 합성된 덴드리틱 폴리머의 용액으로부터 스핀-코팅법을 통해 실온에서 막 형태로 합성되었다. 막의 두께는 50 nm였다. 이어서, 알루미늄/리튬 (9 : 1) 합금을 증착시켰고, 그로 인해 음의 전극으로서 역할을 하는 전극(15)을 형성하였다. 따라서, 발광 소자가 제작되었다.

발광 소자는 소정의 전압의 인가를 통해 활성화되었고, 방출된 빛의 초기 휘도 $1,500 \text{ cd/m}^2$ 으로 결정되었다. 초기 휘도를 절반 값으로 감소시키기 위해 필요한 시간은 3,000 시간 이상으로 결정되었다.

결과는 아래에 보여준 비교예 2의 소자와 관련되는 것들과 함께, 소자 특성은 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 사용을 통해 크게 강화될 수 있다는 것을 나타낸다.

<비교예 2>

폴리 (헥실티오펜)을 사용하여 발광 층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 2의 과정을 반복하였고, 그로 인해 동일한 구조의 발광 소자를 제작하였다.

발광 소자는 소정의 전압을 인가함으로써 활성화되었고, 방출된 빛의 초기 휘도는 800 cd/m^2 으로 결정되었다. 초기 휘도를 절반 값으로 감소시키는데 필요한 시간은 800 시간으로 결정되었다.

<실시예 3> 유기 태양전지 소자

본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 유기 태양전지 소자를 제작하였다. 도 3은 소자를 개략적으로 보여준다.

도 3에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 유기 태양전지 소자는 투명 유리 기판(21); 기판위에 형성된 전극(22); 전극(24); 및 전극(22)와 (24) 사이에 제공된 덴드리틱 폴리머 층(23)을 포함한다.

유기 태양전지 소자는 하기의 방식으로 제작되었다. 먼저, ITO를 유리 기판(21)위에 형성하여 전극(22)을 형성하였다. 덴드리틱 폴리머 층 (홀-수송, 전자-수송, 발광)(23)은 구리프탈로시아닌과, 테트라히드로푸란 중의 합성에 1-6 (화학식 13)에서 합성된 덴드리머의 용액 (홀-및 전자-전도성)을 함유하는 액체 혼합물로부터 스핀-코팅법을 통해 실온에서 막 형태로 제공되었다. 막의 두께는 50 nm이었다. 이어서, 은을 증착시켰고, 그로 인해 전극(24)을 형성하였다. 따라서, 도 3에 나타낸 유기 태양전지 소자를 제작하였다.

유기 태양전지 소자는 텅스텐 램프로부터 제공된 빛으로 조사되었고 그것의 400 nm 이하의 광범은 컷아웃이었다. 초기 에너지 변환 효율은 2.3 내지 3.0%로 결정되었고, 이는 만족스럽다.

결과는, 아래에 나타낸 비교예 3의 소자와 관련된 것들과 함께, 소자 특성은 본 발명의 덴드리틱 폴리머의 사용을 통해 크게 강화될 수 있다는 것을 나타낸다.

<비교예 3>

도 4에 개략적으로 나타낸 구조의 유기 태양전지 소자를 제작하였다.

도 4에 나타낸 바와 같이, 비교예 3의 유기 태양전지 소자는 투명 유리 기판(101); 기판위에 형성된 전극(102); 구리프탈로시아닌으로 형성된 전하-발생 층(103); 헥사자트리페닐렌 유도체로 형성된 전자-전도성 층(104); 폴리(에틸렌디옥시티오펜) 및 나트륨 폴리(스티렌술포네이트)의 혼합물로 형성된 홀-수송 층(105); 및 전극(106)을 포함하고, 이들 소자는 이러한 순서로 쌓아진다.

유기 태양전지 소자는 텅스텐 램프로부터 제공된 빛으로 조사되었고 이 광범의 400nm 이하는 컷아웃이었다. 초기 에너지 변환 효율은 1.7 내지 2.0%로 결정되었다.

<실시예 4> 유기 정류 소자

본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 유기 정류 소자를 제작하였다. 도 5는 개략적으로 소자를 나타낸다.

도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 덴드리틱 폴리머를 함유하는 유기 정류 소자는 투명 유리 기판(31); 그 위에 형성된 전극(32); 덴드리틱 폴리머 층(33); 및 전극(34)를 포함하고, 층(33)은 전극(32)과 (34) 사이에 제공된다.

유기 정류 소자는 하기의 방식으로 제작되었다. 먼저, ITO는 증착을 통해서 유리 기판(31)위에 형성되었고, 그로인해 전극(32)을 형성하였다. 덴드리틱 폴리머 층(33)은 홀- 및 전자-전도성을 갖고 합성예 2(화학식 14)에서 제조된 NMP(N-메틸피롤리돈) 중의 덴드리머의 용액으로부터, 스핀-코팅법을 통해서 실온에서 막 형태로 제공되었다. 막의 두께는 50 nm이었다. 이어서, Li-Al 합금은 증착되었고, 그로인해 전극(34)를 형성하였다. 따라서, 도 5에서 나타낸 유기 정류 소자를 제작하였다.

유기 정류 소자의 전류-전압 특성을 어두운 곳에서 조사하였다. 결과는 도 6에서 나타낸다. 도 6으로부터 분명한 바와 같이, 소자는 인가된 전압이 더욱 상승될때 약 -1.3 V 내지 약 0.3 V의 범위에서 절연성 및 전도성을 나타내고, 그것에 의해 우수한 정류 특성을 얻을 수 있다.

<비교예 4>

안티몬 플루오라이드로 도핑된 폴리(3-헥실티오펜)을 실시예 4의 덴드리머 폴리머 층(33) 대신에 사용한 것을 제외하고, 실시예 4의 과정을 반복하였고, 그로인해 비교예 4의 유기 정류 소자를 제작하였다.

유기 정류 소자의 전류-전압 특성을 어두운 곳에서 조사하였다. 결과는 도 7에 나와있다. 도 7로부터 분명한 바와 같이, 소자는 솔로 전도성을 나타내고, 정류 특성을 얻는데 실패하였다.

산업상 이용 가능성

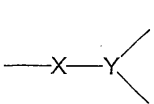
여기에서 기술된 바와 같이, 본 발명에 따르면, 등방성이고 현저하게 높은 운반체 전도성을 나타내는 유기 반도체 재료로서 역할을 하는 신규 덴드리틱 폴리머가 제공될 수 있다. 게다가, 운반체 전도성을 필요로하고 현저하게 높은 운반체 전도성을 갖는 전자 디바이스 소자는 간단한 제조 공정을 통해 제조될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

분지 부분을 각각 갖는 반복 단위를 포함하는 분지 구조를 갖는 덴드리틱 폴리머로서, 상기 반복 단위 각각은, 화학식 1로 표시된 구조를 가지며, 선택적으로 치환된 2가 유기기로 형성된 선형 부분 X와 선택적으로 치환된 3가 유기기로 형성된 분지 부분 Y를 함유하고 덴드리틱 폴리머에 있어서, 선형 부분 X는 적어도 하나의 티에닐렌 부분을 함유하며 분지 부분 Y와 적어도 부분적으로 공액되어 있고, 외부 요인의 존재에 따라서 절연 상태와 금속 상태를 가역적으로 취하는 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

(화학식 1)



청구항 2.

제 1항에 있어서, 외부 요인은 전기인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 외부 요인은 광여기인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 도핑 시약을 실질적으로 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 5.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 반복 단위에 포함된 분지 구조의 시작점으로서 작용하는 부분 X가 코어로서 작용하는 중심 부분에 더 결합된 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 코어는 적어도 2개의 반복 단위가 직접 결합될 수 있는 적어도 2의 원자가를 갖는 기인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 7.

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 반복 단위에 포함된 분지 구조의 말단으로서 작용하는 부분 Y가 반복 단위와 상이한 말단 부분에 결합된 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

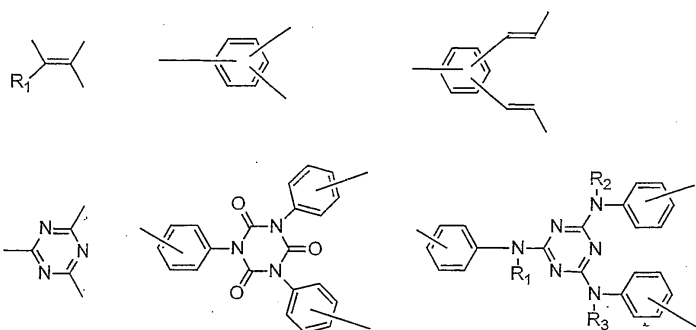
청구항 8.

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 분지 부분 Y는 분지 중심으로서 사슬형 탄화수소(지방족 탄화수소), 고리형 탄화수소(지환족 화합물과 방향족 화합물을 포함함), 및 헤테로고리형 화합물(방향족 헤테로고리형 화합물과 비-방향족 헤테로고리형 화합물을 포함함) 중에서 선택된 화학적 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 분지 부분 Y는 화학식 2로 표시된 부분들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

(화학식 2)

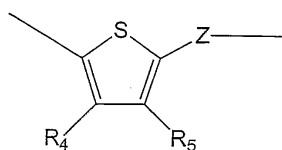


(상기 식에서, R_1 , R_2 , 및 R_3 은 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)

청구항 10.

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 선형 부분 X는 화학식 3으로 표시되며, 분지 부분 Y와 적어도 부분적으로 공유되어 있는 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

(화학식 3)



(상기 식에서, Z는 적어도 부분적으로 티에닐렌과 공액된 단일 결합 또는 선택적으로 치환된 2가 유기기를 나타내고; R₄ 및 R₅은 각각 수소, 알킬기, 및 알콕시기로부터 선택된다)

청구항 11.

제 10항에 있어서, 치환기 Z는, 치환 또는 미치환 사슬형 탄화수소(지방족 탄화수소) 부분, 치환 또는 미치환 고리형 탄화수소(지환식 화합물과 방향족 화합물을 포함함) 부분, 그리고 치환 또는 미치환 헤테로고리형 화합물(방향족 헤테로고리형 화합물과 비-방향족 헤테로고리형 화합물을 포함함) 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

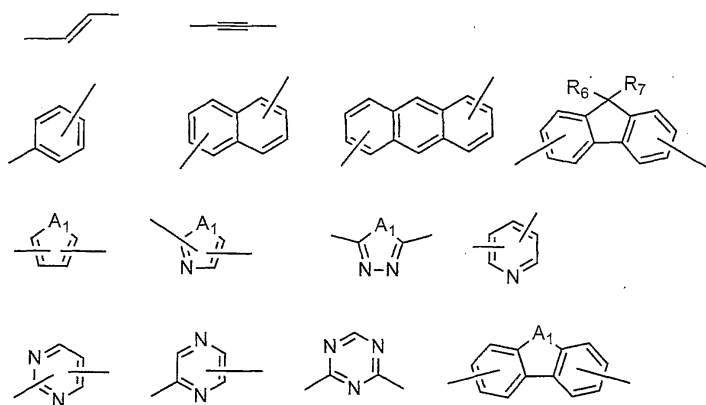
청구항 12.

제 11항에 있어서, 치환기 Z는, 치환 또는 미치환 불포화 지방족 탄화수소 부분 및 치환 또는 미치환 고리형 또는 헤테로고리형 방향족 화합물 부분으로 구성되는 군으로부터 선택된 부분으로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 치환기 Z는, 화학식 4로 표시된 군으로부터 선택된 부분들로부터 형성된 치환기; 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 동일한 부분들로부터 형성된 치환기; 또는 상기 군으로부터 선택된 함께 연속 연결된 복수의 상이한 부분들로부터 형성된 치환기인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

(화학식 4)

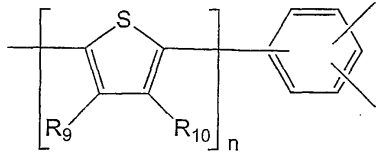


(상기 식에서, A₁은 O, S 또는 N-R₈을 나타내고, R₆, R₇, 및 R₈은 각각 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)

청구항 14.

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 반복 단위가 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

(화학식 5)



(상기 식에서, R₉ 및 R₁₀는 각각 수소, 알킬기, 및 알콕시기로부터 선택되고, n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다)

청구항 15.

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 덴드리머인 것을 특징으로 하는 덴드리틱 폴리머.

청구항 16.

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 설명된 덴드리틱 폴리머를 사용한 것을 특징으로 하는 전자 디바이스 소자.

청구항 17.

제 16항에 있어서, 전하-수송 디바이스 소자인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스 소자.

청구항 18.

제 16항에 있어서, 스위칭 트랜지스터 소자인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스 소자.

청구항 19.

제 16항에 있어서, 발광 디바이스 소자인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스 소자.

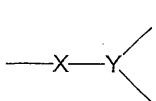
청구항 20.

제 16항에 있어서, 광전자 변환 디바이스 소자인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스 소자.

요약

본 발명의 목적은 등방성이고 매우 높은 운반체 전도성을 나타내는 유기 반도체 재료로서의 역할을 하는 신규한 덴드리틱 폴리머를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 이 덴드리틱 폴리머를 사용한 전자 디바이스를 제공하는 것이다. 이러한 목적들은 분지 부분을 각각 갖는 반복 단위를 포함하는 분지 구조를 갖는 덴드리틱 폴리머에 의해 달성되며, 상기 반복 단위 각각은 화학식 1로 나타낸 구조를 가지고, 선택적으로 치환된 2가 유기기로 형성된 선형 부분 X와 선택적으로 치환된 3가 유기기로 형성된 분지 부분 Y를 함유하며, 선형 부분 X는 적어도 하나의 티에닐렌 부분을 함유하고 분지 부분 Y와 적어도 부분적으로 공액되고, 이 폴리머는 외부 요인의 존재에 따라서 절연 상태와 금속 상태를 가역적으로 취하는 것을 특징으로 한다.

대표도

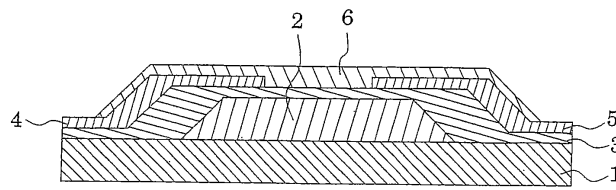


색인어

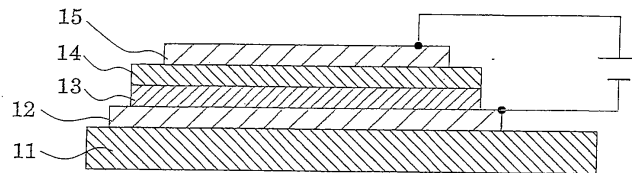
덴드리틱 폴리머, 전자 디바이스 소자, 전기 전도성, 공액-시스템, 폴리머, 수지상, 분지 구조, 티에닐렌, 발광 디바이스

도면

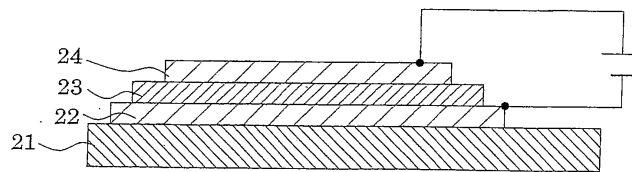
도면1



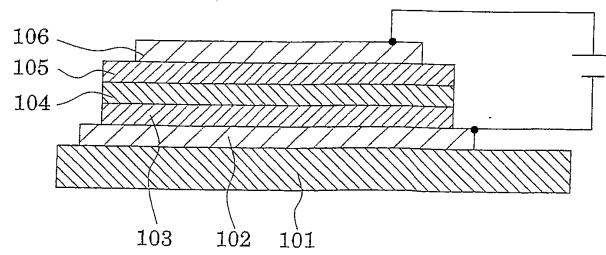
도면2



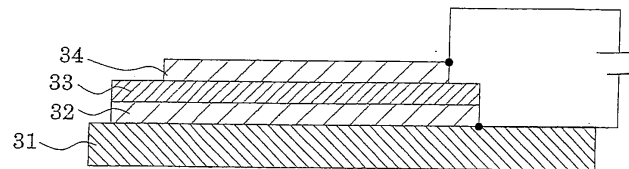
도면3



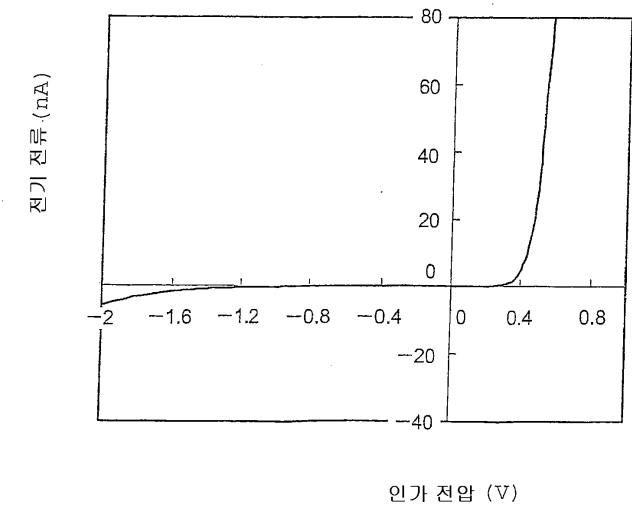
도면4



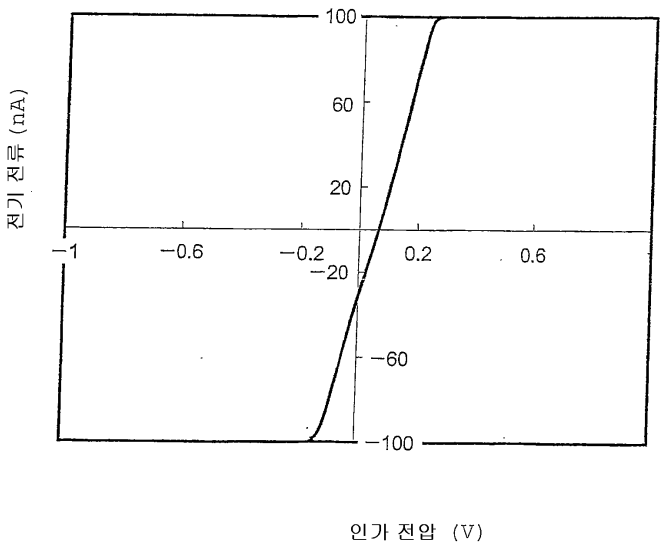
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	树枝状聚合物和使用该聚合物的电子器件		
公开(公告)号	KR1020050036958A	公开(公告)日	2005-04-20
申请号	KR1020057000941	申请日	2003-07-14
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社 东洋合成工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普株式会社 也是，岁高中可否让这个夏		
当前申请(专利权)人(译)	夏普株式会社 也是，岁高中可否让这个夏		
[标]发明人	YAMAHARA MOTOHIRO 야마하라모토히로 OBARA SATORU 오바라사토루 TADA KENTARO 타다겐타로		
发明人	야마하라모토히로 오바라사토루 타다겐타로		
IPC分类号	H01L51/05 H01L51/00 C08G61/12 H01L51/50 H01B1/12 C08G83/00		
CPC分类号	H01L51/0061 H01L51/5048 H01L51/4253 H01B1/122 H01L51/0095 C08G83/003 H01L51/0068 H01L51/0508 Y10T428/31504		
代理人(译)	朴钟赫		
优先权	2002210210 2002-07-18 JP		
其他公开文献	KR100643589B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

该新型树枝状聚合物用作有机半导体材料，其中本发明的目的是各向同性并显示出非常高的载流子导电性。本发明的另一个目的是提供使用这种树枝状聚合物的电子器件。该目的是具有盆状部分的相应重复单元，其中树枝状聚合物具有暗示的分支结构。并且，其中3个任选被线性部分X取代的盆部Y形成有机基团，所述盆部Y形成有机基团，其中任选被取代的2形成有机基团，其中重复单元表示为线性部分X含有至少一个噻吩部分，并且至少部分地与盆部分Y共轭。该聚合物根据外部因素的存在可逆地取绝缘态和金属相。树枝状聚合物，电子器件，电导，共轭体系，聚合物，枝晶，支化结构，噻吩，发光器件。

