

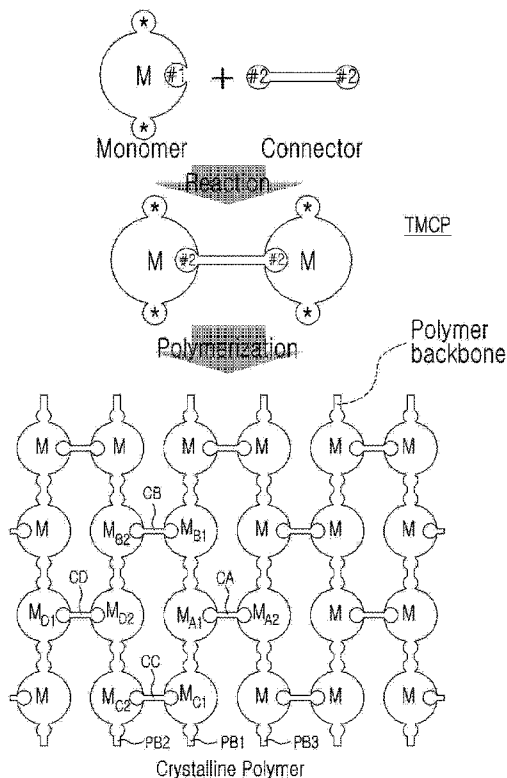


- (51) 국제특허분류: *C08G 61/00* (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001935
- (22) 국제출원일: 2017년 2월 22일 (22.02.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 62/297,956 2016년 2월 22일 (22.02.2016) US
- (71) 출원인: 광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 이재석 (LEE, Jae-Suk); 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 신소재공학과, Gwangju (KR). 이홍준 (LEE, Hong-Joon); 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 신소재공학부, Gwangju (KR). 김원빈 (KIM, Wonbin); 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 신소재공학부, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CRYSTALLINE POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 결정성 고분자 및 이의 제조방법



(57) Abstract: A crystalline polymer and a preparation method therefor are provided. The crystalline polymer preparation method comprises a step of forming a two-monomers-connected precursor comprising a pair of monomers and one connector connecting the monomers to each other. Afterward, a crystalline polymer is obtained by polymerizing the two-monomers-connected precursor. The crystalline polymer comprises a plurality of polymer backbones formed by coupling monomers provided within the different two-monomers-connected precursors, and the connector connects a pair of monomers provided in polymer backbones adjacent to each other.

(57) 요약서: 결정성 고분자와 이의 제조방법을 제공한다. 결정성 고분자의 제조방법은 한 쌍의 모노머와 이들 모노머를 서로 연결하는 하나의 연결체를 구비하는 2-모노머-연결 전구체를 형성하는 단계를 구비한다. 이 후, 상기 2-모노머-연결 전구체를 고분자화하여 결정성 고분자를 얻는다. 상기 결정성 고분자는 상기 서로 다른 2-모노머-연결 전구체들 내에 구비된 모노머들이 결합되어 형성된 다수의 고분자 백본들을 구비하고, 상기 연결체는 서로 인접하는 고분자 백본들에 구비된 한 쌍의 모노머들을 연결한다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 결정성 고분자 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 고분자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 결정성 고분자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 고분자에 대해 단순한 유연성 이상의 특성을 요구한다. 일 예로서, 고분자가 전자, 이온, 또는 가스과 같은 입자를 전달하거나 혹은 저장하는 것을 요구한다. 이를 만족시키기 위해, 고분자의 주쇄 또는 측쇄 상에 관능기를 도입하는 수많은 시도가 있어 왔다. 그러나, 이러한 방법은 고분자의 고유한 형태학적 한계 즉, 일차원 사슬의 무작위 얽힘으로 인해 큰 비정질 영역들이 형성됨에 따라, 입자 전달성이 떨어지는 만족스럽지 못한 결과를 가져왔다.
- [3] 이에 따라, 최근 공유결합 유기골격(covalent bond organic framework)과같은 고분자 사슬이 잘 정돈된 구조를 갖는 결정성 고분자에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 이러한 공유결합 유기골격 구조의 경우 형성된 3차원 구조물 내에 세공들이 다량 분포하고, 이러한 세공을 통해 기체 등을 흡착하는 용도로 개발되고 있을 뿐, 전도성을 갖는 공유결합 유기골격 구조의 고분자는 연구되고 있지 않은 것으로 보인다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전도성을 갖는 유기결정성 고분자를 제공함에 있다.
- [5] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 두 측면들은 결정성 고분자와 이의 제조방법을 제공한다.
- [7] 결정성 고분자의 제조방법은 한 쌍의 모노머와 이들 모노머를 서로 연결하는 하나의 연결체를 구비하는 2-모노머-연결 전구체를 형성하는 단계를 구비한다. 이 후, 상기 2-모노머-연결 전구체를 고분자화하여 결정성 고분자를 얻는다.
- [8] 상기 결정성 고분자는 상기 서로 다른 2-모노머-연결 전구체들 내에 구비된 모노머들이 결합되어 형성된 다수의 고분자 백본들을 구비하고, 상기 연결체는 서로 인접하는 고분자 백본들에 구비된 한 쌍의 모노머들을 연결한다. 상기 고분자 백본은 전도성 고분자 일 예로서, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 또는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)일 수 있다. 상기 연결체는 상기 연결체는

상기 고분자 백본에 정공을 더하는 산화성 도펀트 또는 상기 고분자 백본에 전자를 더하는 환원성 도펀트일 수 있다.

- [9] 상기 결정성 고분자는 분자 단위의 격자점들을 구비하여 격자 상수를 갖는 유닛 셀의 반복 패턴을 가질 수 있다.
- [10] 상기 하나의 연결체와 상기 한 쌍의 모노머는 이온결합, 수소결합, 배위결합, 또는 공유결합에 의해 결합될 수 있다. 상기 고분자화는 산화중합, C-C 커플링, 축합 중합, 광중합, 또는 전기화학중합을 사용하여 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [11] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 고분자화 과정에서 모노머들이 연결체로 고정된 2-모노머-연결 전구체를 형성한 상태에서 서로 다른 2-모노머-연결 전구체들 내에 구비된 모노머들이 차례로 연결되어 고분자 백본을 형성함에 따라, 상기 고분자의 백본은 얽힘이 크게 감소 나아가 부분적으로는 전혀 얽히지 않고 규칙적인 배열 즉, 규칙적으로 정렬될 수 있다. 다시 말해서, 백본들 사이의 간격이 상기 연결체로 인해 일정해질 수 있다. 이에 따라, 고분자 결정성이 크게 향상될 수 있다.
- [12] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정성 고분자 제조방법을 나타낸 개략도이다.
- [14] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 결정성 고분자 박막을 제조하는 방법을 나타낸 개략도이다.
- [15] 도 3a 내지 도 3d는 각각 고분자 합성 비교예 1 및 고분자 합성예들 1 내지 3의 진행과정들 중 얻어진 중간체들인 Py:MSA, TMCP(Py:BDSA:Py), TMCP(Py:BDSA:Py), 및 TMCP(Py:BPDSA:Py)의 FT-IR 스펙트럼들을 나타낸다.
- [16] 도 4는 고분자 합성예 1을 통해 얻어진 다양한 기판 상에 형성된 폴리(Py:EDSA:Py) 필름을 촬영한 광학 사진들을 나타낸다.
- [17] 도 5는 고분자 합성 비교예 1 및 고분자 합성예들 1 내지 3에서 얻어진 고분자막들의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼들을 나타낸다.
- [18] 도 6은 고분자 합성예 1에 따른 폴리(Py:EDSA:Py) 필름의 결정특성을 나타내고, 도 7은 고분자 합성예 3에 따른 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름의 결정특성을 나타내고, 도 8은 고분자 합성예 2에 따른 폴리(Py:BDSA:Py) 필름의 결정특성을 나타내고, 도 9는 고분자 합성 비교예 1에 따른 폴리(Py:MSA) 필름의 결정특성을 나타낸다.
- [19] 도 10은 고분자 합성예들 1 내지 3 및 에 고분자 합성 비교예 1에 따른 폴리(Py:EDSA:Py) 필름, 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름, 폴리(Py:BDSA:Py) 필름, 및

폴리(Py:MSA) 필름의 전도도와 면저항을 나타낸다.

- [20] 도 11은 고분자 합성예들 1 및 3에 따른 폴리(Py:EDSA:Py)과 폴리(Py:BPDSA:Py)의 화학적 배열을 예측하여 나타난 개략도이다.
- [21] 도 12는 고분자 합성예들 4 및 5, 그리고 고분자 합성 비교예 1에 따른 고분자 필름의 특성을 나타낸다.
- [22] 도 13은 고분자 합성예 4에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.
- [23] 도 14은 고분자 합성예 6에 따른 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름의 X선 회절 그래프이다.
- [24] 도 15는 고분자 합성예 6에 따른 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름의 HRTEM 이미지이다.
- [25] 도 16은 고분자 합성예 7에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.
- [26] 도 17은 고분자 합성예 8에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.
- [27] 도 18은 고분자 합성예 9에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면들에 있어서, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다.
- [29] 본 명세서에서 "탄소수 X 내지 탄소수 Y"라고 기재한 경우에는, X와 Y 사이의 모든 정수에 해당하는 탄소수도 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다.
- [30] 본 명세서에서 "알킬"또는 "알킬렌"은 다른 의미로 기재된 것이 명확하지 않은 한 지방족 탄화수소를 의미할 수 있다. "알킬"은 어떤 이중결합 혹은 삼중결합을 가지지 않는 포화 알킬기일 수 있고, 혹은 이중결합 혹은 삼중결합을 갖는 불포화알킬기일 수 있다. 포화 알킬기는 분지된, 선형, 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 다르게 정의되지 않은 한, 알킬기는 C1 내지 C4 알킬기일 수 있고, C1 내지 C4 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, iso-프로필, n-부틸, iso-부틸, sec-부틸, 또는 t-부틸일 수 있다.
- [31] 본 명세서에서 "아릴"또는 "아릴렌"은 다른 의미로 기재된 것이 명확하지 않은 한 단일환 방향족기 또는 다환 방향족기일 수 있다.
- [32] 본 명세서에서 "헤테로아릴"또는 "헤테로아릴렌"은 다른 의미로 기재된 것이 명확하지 않은 한 질소, 인, 산소, 황, 및 셀레니움 중 적어도 어느 하나를 고리 내에 고리 멤버로서 함유하고 다른 고리 멤버로서 탄소를 함유하는 단일환 방향족기 또는 다환 방향족기일 수 있다.
- [33] 본 명세서에서 "사이클로알칸"또는 "사이클로알킬렌"은 다른 의미로 기재된 것이 명확하지 않은 한 단일환 포화탄화수소 또는 다환 포화탄화수소일 수 있다.

[34]

[35] 결정성 고분자

[36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정성 고분자 제조방법을 나타낸 개략도이다.

[37] 도 1을 참고하면, 먼저, 2개의 모노머와 연결체(connector)가 반응하여 얻어진 2-모노머-연결 전구체 (Two-Monomer-Connected Precursor; TMCP)를 얻을 수 있다. TMCP에서 2개의 모노머는 연결체를 통해 연결될 수 있다.

[38] 상기 2개의 모노머는 서로 같은 것으로 도시되었으나, 경우에 따라서는 서로 다른 종류일 수 있다. 상기 모노머는 후술하는 바와 같이 TMCP가 고분자화되었을 때 전도성을 나타낼 수 있는 모노머일 수 있다. 구체적으로, 상기 모노머는 분자 내에 다중결합 혹은 비공유전자쌍을 구비하여, 전자가 비편재화된 구조를 가질 수 있다. 나아가, 연결체 또한 전자가 비편재화된 구조를 가질 수 있다.

[39] 한편, 각 모노머는 상기 연결체와의 연결을 위한 하나의 반응사이트(#1)를 가지며, 또한 상기 모노머들과의 중합 반응을 위한 두 개의 중합 사이트(polymerization site, *)를 가질 수 있다. 또한, 각 연결체는 그의 양단에 상기 모노머의 반응사이트(#1)에 결합될 수 있는 한 쌍의 반응사이트들(#2)들을 가질 수 있다. 상기 하나의 연결체와 상기 한 쌍의 모노머는 다양한 결합방법 예를 들어, 이온결합, 수소결합, 배위결합, 공유결합등에 의해 연결될 수 있다. 구체적으로, 상기 모노머의 반응사이트(#1)와 상기 연결체의 반응사이트들(#2)은 이온결합, 수소결합, 배위결합, 또는 공유결합에 적절하도록 변형될 수 있다.

[40] 이 후, TMCP를 고분자화하여 결정성 고분자를 얻을 수 있다. 구체적으로, 서로 인접하는 TMCP들 내에 구비된 모노머들이 고분자화될 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자화 과정에서 제1 TMCP 내에 구비된 제1 모노머(M_{A1})의 일측 중합 사이트(*)는 인접하는 제2 TMCP 내에 구비된 하나의 제2 모노머(M_{B1})의 일측 중합 사이트(*)와 연결되고, 제1 TMCP 내에 구비된 제1 모노머(M_{A1})의 타측 중합 사이트(*)는 인접하는 제3 TMCP 내에 구비된 제3 모노머(M_{C1})의 일측 중합 사이트(*)와 연결되면서, 상기 모노머들이 차례로 결합된 제1 고분자 백분(PB1)을 형성할 수 있다.[41] 그 결과, 결정성 고분자는 상기 모노머들이 일렬로 결합된 다수의 백분을 가지며, 제1 백분(PB1)에 구비된 제1 모노머(M_{A1})는 상기 제1 백분(PB1)의 일측에 인접하는 다른 제2 백분(PB3)에 구비된 제5 모노머(M_{A2})와 제1 연결체(CA)를 통해 연결되며, 또한, 상기 제1 백분(PB1)에 구비되고 제1 모노머(M_{A1})에 인접한 제2 모노머(M_{B1})는 상기 제1 백분(PB1)의 타측에 인접하는 제3 백분(PB2)에 구비된 제6 모노머(M_{B2})와 제2 연결체(CB)를 통해 연결될 수 있다.

[42] 이와 같이, 상기 고분자화 과정에서 모노머들이 연결체로 고정된 TMCP를

형성한 상태에서 서로 다른 TMCP들 내에 구비된 모노머들이 차례로 연결되어 고분자 백본을 형성함에 따라, 상기 고분자의 백본은 얽힘이 크게 감소 나아가 부분적으로는 전혀 얽히지 않고 규칙적인 배열 즉, 규칙적으로 정렬될 수 있다. 다시 말해서, 백본들 사이의 간격이 상기 연결체로 인해 일정해질 수 있다. 이에 따라, 고분자 결정성이 크게 향상될 수 있다. 또한 도 1에는 결정성 고분자의 단위층이 도시되어 있으며, 결정성 고분자층 내에는 이러한 단위층이 다수 개 적층된 형태를 가질 수 있다.

- [43] 이러한 결정성 고분자는 금속 혹은 금속 산화물 결정에서 흔히 나타나는 결정 구조 (crystal structure)를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 결정성 고분자는 인접한 격자 면간 거리(spacing d between adjacent lattice plane), 면들 사이의 각으로 정의되는 격자 상수를 갖는 유닛 셀의 반복 패턴을 가질 수 있다. 일 예로서, 결정성 고분자의 결정구조는 HCP(hexagonal close packed lattice), FCC(face centered cubic), 또는 사방정계 (orthorhombic)일 수 있다. 이 때, 각 유닛 셀의 꼭지점 즉, 격자점은 원자 단위가 아닌 분자 단위가 배치되는 것일 수 있다.
- [44] 상기 결정성 고분자의 백본은 전도성 고분자 일 예로서, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 또는 폴리페닐렌일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 결정성 고분자는 금속성 전도도 또는 반도체성 전도도를 나타낼 수 있다. 한편, 상기 연결체는 상기 고분자 백본에 정공을 더하는 산화성 도펀트 또는 상기 고분자 백본에 전자를 더하는 환원성 도펀트일 수 있는데, 이 경우 상기 결정성 고분자의 전도도는 향상될 수 있다.

[45]

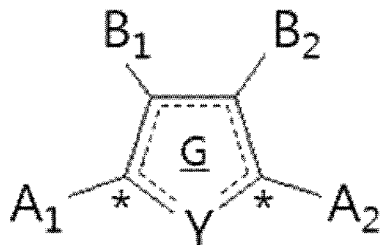
[46] 2-모노머-연결 전구체 (TMCP)

- [47] 앞서 설명한 바와 같이, TMCP는 한 쌍의 모노머와 이들 모노머를 서로 연결하는 하나의 연결체를 구비할 수 있다.

- [48] 상기 TMCP에 구비된 한 쌍의 모노머들 각각은 하기 화학식들 1 또는 2로 나타낸 모노머 중 어느 하나의 모노머일 수 있다.

[49] [화학식 1]

[50]



- [51] 상기 화학식 1에서, Y는 NR_1 , S, O, Se, 또는 $(\text{CH})_2$ 일 수 있다. 이 때, R_1 은 수소 또는 C1 내지 C3의 알킬기일 수 있다. Y가 NR_1 , S, O, 또는 Se일 때 고리 G는 오각 헤테로방향족 고리이고, Y가 $(\text{CH})_2$ 일 때 고리 G는 육각 방향족 고리 즉, 벤젠고리일 수 있다.

- [52] A_1 및 A_2 가 결합된 자리(*)는 고분자 반응을 위한 중합 사이트일 수 있다. A_1 및

A_2 는 커플링 또는 중합 반응을 위한 작용기들일 수 있다. 일 예로서 A_1 및 A_2 중 어느 하나는 수소, $-B(OR_A)_2$, $-Sn(R_A)_3$, 또는 X_A 이고, 다른 하나는 수소, 또는 X_A 일 수 있다. 이 때, R_A 는 H 또는 C1 내지 C4의 알킬기이고, X_A 는 서로에 관계없이 Cl, Br, I, 또는 유사할로젠(pseudohalogen)일 수 있다. 상기 유사할로젠화물은 일 예로서, $-CN$, $-CNO$, $-NCO$, 또는 $-OTf$ (trifluoromethanesulfonate)일 수 있다. 구체예에서, A_1 및 A_2 는 모두 수소이거나, A_1 및 A_2 는 모두 X_A 이거나, A_1 및 A_2 중 하나는 $-B(OR_A)_2$ 또는 $-Sn(R_A)_3$ 이고 다른 하나는 X_A 일 수 있다.

- [53] B_1 및 B_2 는 서로에 관계없이 수소, 하이드록실기, C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알킬알콜기, C1 내지 C4의 알콕시기, C1 내지 C4의 (알킬)카복실산, C1 내지 C4의 (알킬)카복실레이트, 아민기, 또는 C1 내지 C4의 알킬아민기이거나, 또는 B_1 및 B_2 는 서로 합쳐져 카복실산 무수물, 에틸렌다이옥시기, 또는 B_1 및 B_2 가 연결된 탄소원자들과 함께 5 내지 6 멤버의 방향족고리를 형성할 수 있다. B_1 및 B_2 가 합쳐져 B_1 및 B_2 가 연결된 탄소원자들과 함께 형성한 5 내지 6 멤버의 방향족고리는 헤테로방향족고리일 수 있다. 여기서 헤테로원자는 1 내지 3개일 수 있고, 서로에 관계없이 질소, 인, 산소, 황, 또는 셀레늄일 수 있다. 일 예로서, 상기 헤테로방향족고리는 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 트리아졸(triazole), 티아졸(thiazole), 이소티아졸(isothiazole), 또는 티아다리아졸(thiadiazole)일 수 있다.

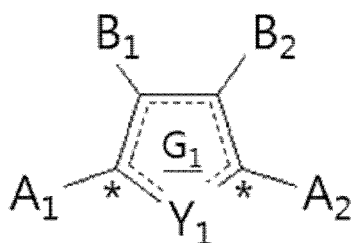
- [54] 상기 화학식 1에서, Y 또는, B_1 중 B_2 중 적어도 어느 하나는 상기 연결체에 결합될 수 있는 반응사이트일 수 있다.

[55]

- [56] 상기 화학식 1로 나타낸 모노머는 Y의 종류에 따라 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 나타낼 수 있다.

- [57] [화학식 1-1]

[58]

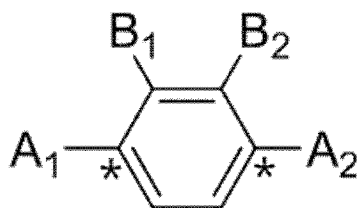


- [59] 상기 화학식 1-1에서, Y_1 는 NR_1 , S, O, 또는 Se일 수 있다. 이 때, R_1 은 수소 또는 C1 내지 C3의 알킬기일 수 있고, 고리 G_1 는 오각 헤테로방향족 고리일 수 있다. A_1 , A_2 , *, B_1 및 B_2 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있다.

- [60] 특히, B_1 및 B_2 는 서로에 관계없이 수소, 하이드록실기, C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알킬알콜기, C1 내지 C4의 알콕시기, C1 내지 C4의 (알킬)카복실산, C1 내지 C4의 (알킬)카복실레이트, 아민기, 또는 C1 내지 C4의 알킬아민기이거나, 또는 B_1 및 B_2 는 서로 합쳐져 카복실산 무수물 또는 에틸렌다이옥시기일 수 있다.

[61] [화학식 1-2]

[62]



[63] 상기 화학식 1-2에서, A₁, A₂, *, B₁ 및 B₂는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있다.

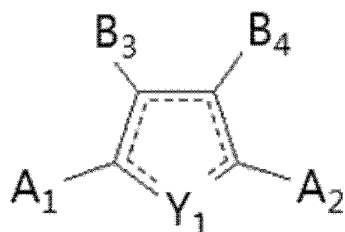
[64] 구체적으로, B₁ 및 B₂ 중 적어도 하나는 상기 연결체에 결합될 수 있는 작용기이거나 B₁ 및 B₂가 합쳐져 상기 연결체에 결합될 수 있는 작용기를 형성할 수 있다. B₁ 및 B₂ 중 하나가 상기 연결체에 결합될 수 있는 작용기인 경우, 이는 하이드록실기, C1 내지 C4의 알킬알콜기, C1 내지 C4의 (알킬)카복실산, C1 내지 C4의 (알킬)카복실레이트, 아민기, 또는 C1 내지 C4의 알킬아민기일 수 있고, B₁ 및 B₂ 중 다른 하나는 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다. B₁ 및 B₂가 합쳐져 상기 연결체에 결합될 수 있는 작용기를 형성한 경우, B₁ 및 B₂는 서로 합쳐져 카복실산 무수물을 형성하거나, B₁ 및 B₂가 연결된 탄소원자들과 함께 5 내지 6 멤버의 헤테로방향족고리를 형성할 수 있다. 상기 헤테로방향족고리에서 헤테로원자는 1 내지 3개일 수 있고, 서로에 관계없이 질소, 인, 산소, 황, 또는 셀레늄일 수 있다. 일 예로서, 상기 헤테로방향족고리는 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 트리아졸(triazole), 티아졸(thiazole), 이소티아졸(isothiazole), 또는 티아다리아졸(thiadiazole)일 수 있다.

[65]

[66] 상기 화학식 1로 나타낸 모노머는 하기 화학식들 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F, 및 1G로 나타낼 수 있다.

[67] [화학식 1A]

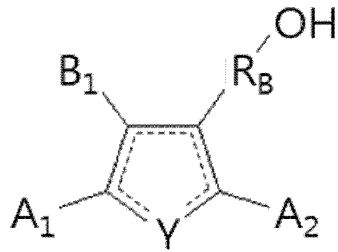
[68]



[69] 상기 화학식 1A에서, Y₁, A₁ 및 A₂는 상기 화학식 1-1에서 정의된 바와 같을 수 있고, B₃ 및 B₄은 서로에 관계없이 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다.

[70] [화학식 1B]

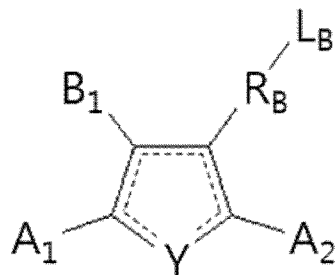
[71]



[72] 상기 화학식 1B에서, Y, A₁, A₂, 및 B₁은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있다. R_B는 결합이거나, C1 내지 C4의 알킬기, 또는 C1 내지 C4의 (알킬)카보닐기일 수 있다. B₁은 구체적으로 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다.

[73] [화학식 1C]

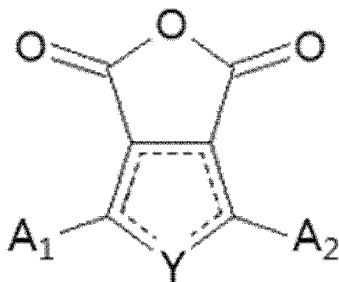
[74]



[75] 상기 화학식 1C에서, Y, A₁, A₂, 및 B₁은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있다. L_B는 카복실산, 카복실레이트, 또는 아민기일 수 있고, R_B는 결합이거나 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다. B₁은 구체적으로 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다.

[76] [화학식 1D]

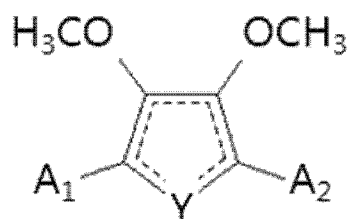
[77]



[78] 상기 화학식 1D에서, Y, A₁ 및 A₂는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있다.

[79] [화학식 1E]

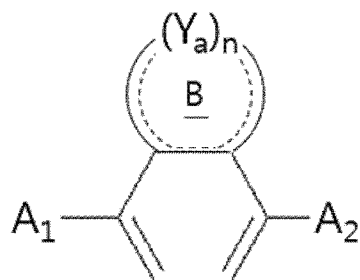
[80]



[81] 상기 화학식 1E에서, Y, A₁ 및 A₂는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있다.

[82] [화학식 1F]

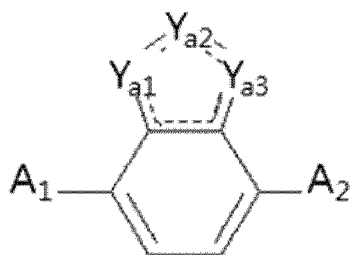
[83]



[84] 상기 화학식 1F에서, A₁ 및 A₂는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같을 수 있고, 고리 B는 5 내지 6 멤버의 헤테로방향족고리로서, 헤테로원자인 Y_a를 n개 구비할 수 있다. n은 1 내지 3의 정수일 수 있다. Y_a는 서로에 관계없이 N, NH, O, S, P, PH, 또는 Se일 수 있다.

[85] [화학식 1G]

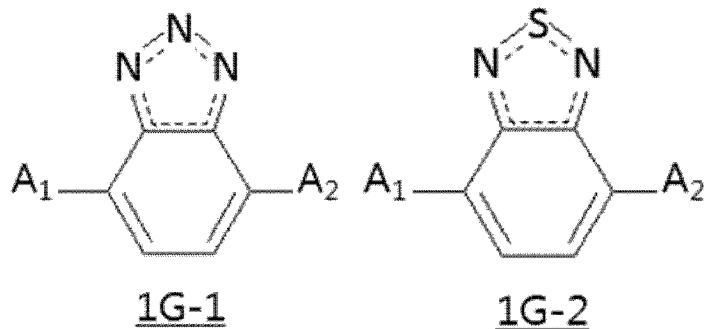
[86]



[87] 상기 화학식 1G는 상기 화학식 1F의 고리 B가 5 멤버의 헤테로방향족고리일 때를 나타낸 것으로, Y_{a1}, Y_{a2}, 및 Y_{a3} 중 적어도 하나는 헤테로원자이고, 나머지는 탄소일 수 있다. 상기 헤테로원자는 N, NH, O, S, P, PH, 및 Se로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 둘 이상이 헤테로원자인 경우 서로에 관계없이 선택될 수 있다. 일 예로서, 적어도 Y_{a1} 또는 Y_{a2}는 헤테로원자 더 구체적으로는 N 또는 NH일 수 있다. 구체예로서, 상기 헤테로방향족고리는 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 트리아졸(triazole), 티아졸(thiazole), 이소티아졸(isothiazole), 또는 티아다리아졸(thiadiazole)일 수 있다.

[88] 상기 화학식 1G의 구체예는 다음과 같을 수 있다.

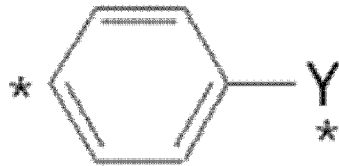
[89]



[90]

[91] [화학식 2]

[92]



[93] 상기 화학식 2에서, Y는 NH₂ 또는 SH일 수 있다. *로 표시된 자리는 고분자 반응을 위한 중합 사이트일 수 있다.

[94]

[95] 한편, 상기 연결체는 하기 화학식 5A 내지 5F 중 어느 하나로 나타낼 수 있다.

[96] [화학식 5A]



[98] 상기 화학식 5A에서, R₁⁻ 및 R₂⁻는 음이온성 작용기일 수 있다. 구체적으로, R₁⁻ 및 R₂⁻는 서로에 관계없이 COO⁻, SO₃⁻, 또는 PO(OH)O⁻일 수 있다. X₁⁺ 및 X₂⁺는 상대 양이온으로서, 서로에 관계없이 수소 이온 또는 알칼리금속 이온일 수 있다. 상기 알칼리금속 이온은 Na⁺ 또는 K⁺일 수 있다. 또한, R은 C2 내지 C4의 알칸다이일, C2 내지 C4의 알켄다이일, C2 내지 C4의 알킨다이일, C6 내지 C20의 아릴렌다이일, C2 내지 C20의 헤테로아릴렌다이일, C6 내지 C20의 아릴렌알켄다이일 또는 C6 내지 C20의 사이클로알칸다이일일 수 있다. 일 예로서, R은 1, 2-에탄다이일, 1, 3- 프로판다이일, 1,4-부탄다이일, 1,4-부텐다이일, 파라-바이페닐다이일, 파라-페닐다이일, 2,6-나프탈렌다이일, 2,6-안트라센다이일, 2,6-안트라퀴논다이일, 2,2'-바이티오펜-5,5'-다이일, 또는 파라-페닐렌에틸렌일 수 있다.

[99] [화학식 5B]



[101] 상기 화학식 5B에서, X₁ 및 X₂는 할로젠으로서, 서로에 관계없이 Br, Cl, 또는 I일 수 있다. 또한, R은 상기 화학식 5A에서 정의한 바와 같을 수 있다.

[102] 상기 화학식 5A 및 5B에 도시된 연결체는 후술하는 반응식 1, 2, 및 10 내지 13 그리고 화학식 30, 31, 및 39 내지 42에서 확인할 수 있는 바와 같이 고분자 백본에 정공을 더하는 산화성 도펀트로서 작용할 수 있다.

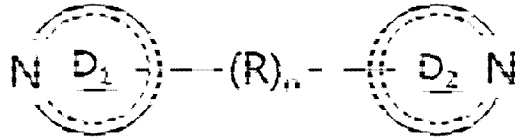
[103] [화학식 5C]



[105] 상기 화학식 5C에서, R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 서로에 관계없이, 수소 또는 C1 내지 C2의 알킬기일 수 있다. 또한, R은 상기 화학식 5A에서 정의한 바와 같을 수 있다.

[106] [화학식 5D]

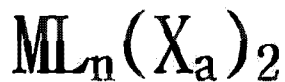
[107]



[108] 상기 화학식 5D에서, 고리 D_1 및 D_2 는 적어도 하나의 N, 구체적으로는 1 내지 3의 N을 헤테로멤버로서 구비하는 5-멤버 혹은 6-멤버 불포화 헤테로고리화합물일 수 있다. 또한, R은 상기 화학식 5A에서 정의한 바와 같을 수 있다. 한편, n은 1 또는 0의 정수일 수 있다.

[109] [화학식 5E]

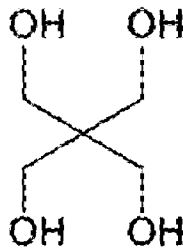
[110]



[111] 상기 화학식 5E에서, M은 Zn, Cu, Pd, Ru, 또는 Pt와 같은 금속이온이고, L은 H_2O , NH_3 , 또는 에틸렌디아민이고, X_a 는 상대이온으로서 OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , CN^- , 또는 Cl^- 일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, n은 상기 금속이온의 산화수와 상기 상대이온의 산화수를 고려하여 화합물이 중성이 되도록 결정될 수 있다.

[112] [화학식 5F]

[113]



[114]

[115] 상기 TMCP에서 모노머와 연결체는 1)이온결합, 2)수소결합, 3) 배위결합, 4) 공유결합 등 다양한 화학결합에 의해 연결될 수 있다. 일 예로서, 화학식 1로 나타낸 모노머의 Y, B1 및 B2 중 적어도 하나가 연결체와의 화학결합에 참여할 수 있다.

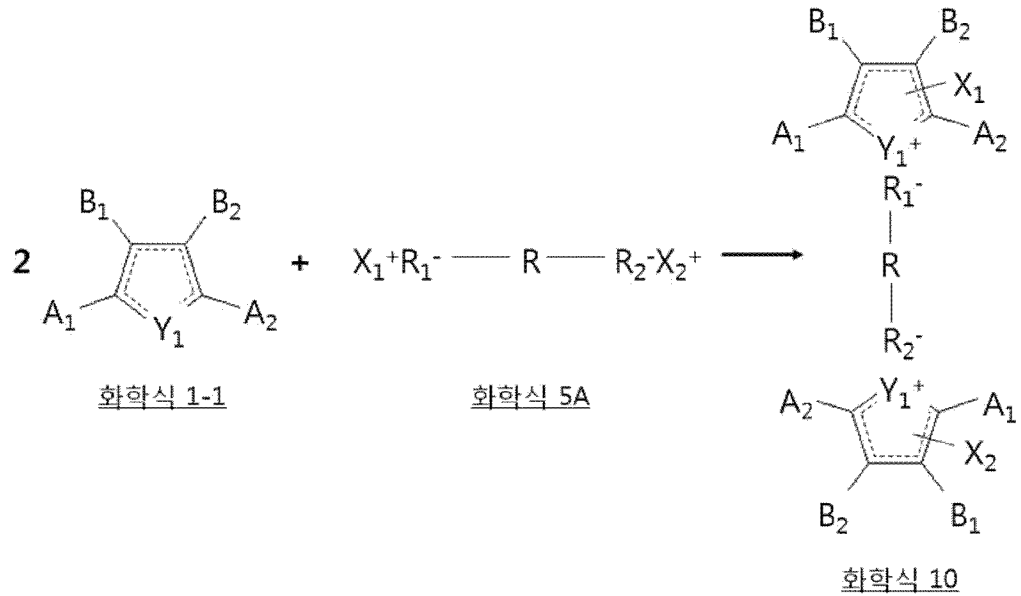
[116]

[117] TMCP를 형성하는 반응은 하기 반응식들 1 내지 13 중 어느 하나일 수 있다. 구체적으로, 반응식 1, 2, 10 내지 13은 이온결합에 의해, 반응식 3 및 4는 수소결합에 의해, 반응식 5 및 6은 배위결합에 의해, 반응식 7, 8, 및 9는 공유결합에 의해 TMCP가 형성되는 것을 나타낸다.

[118]

[119] [반응식 1]

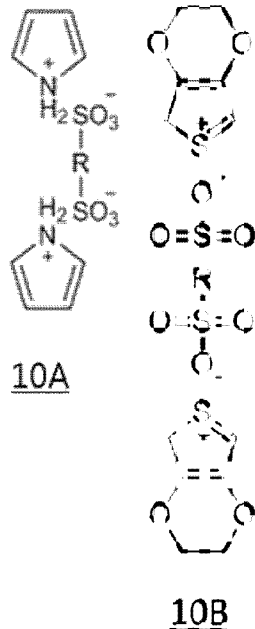
[120]



[121] 상기 반응식 1에서, Y₁, A₁, A₂, B₁, 및 B₂는 화학식 1-1에서 정의된 바와 같고, R, R₁⁻, R₂⁻, X₁⁺, 및 X₂⁺는 화학식 5A에서 정의된 바와 같을 수 있다. 일 예로서, 상기 화학식 1-1로 나타낸 모노머는 상기 화학식 1A로 나타낸 모노머일 수 있다.

[122] 또한, 상기 반응식 1을 통해 화학식 10으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다. 화학식 10으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 10A와 10B로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

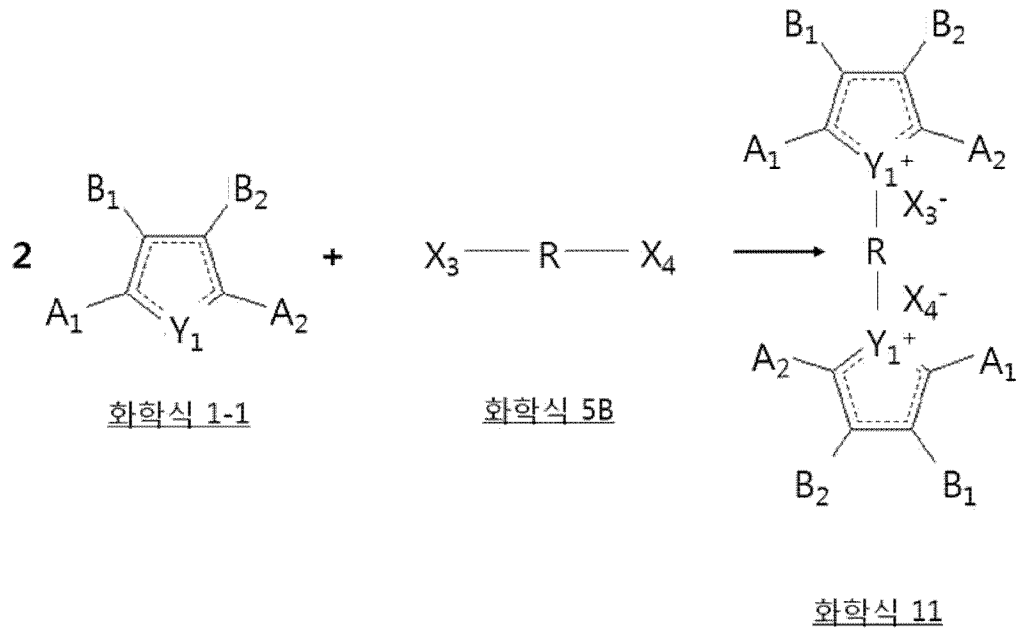
[123]



[124]

[125] [반응식 2]

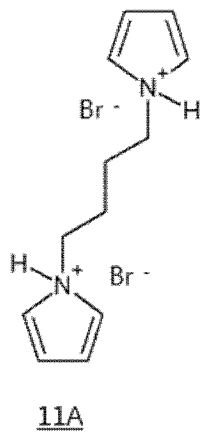
[126]



[127] 상기 반응식 2에서, A_1 , A_2 , B_1 , 및 B_2 는 화학식 1-1에서 정의된 바와 같고, R , X_3 , 및 X_4 는 화학식 5B에서 정의된 바와 같을 수 있다. 일 예로서, 상기 화학식 1-1로 나타낸 모노머는 상기 화학식 1A로 나타낸 모노머일 수 있다. 다만, Y_1 는 NH 일 수 있다. 이 때, N 은 사가화될 수 있다.

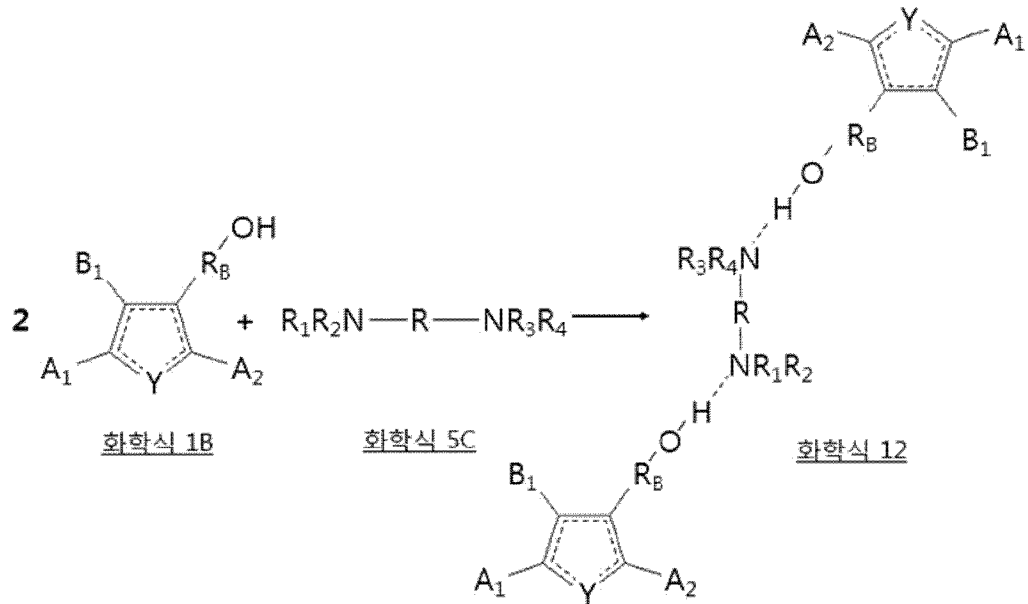
[128] 또한, 상기 반응식 2를 통해 화학식 11으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다. 화학식 11으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 11A로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[129]



[130] [반응식 3]

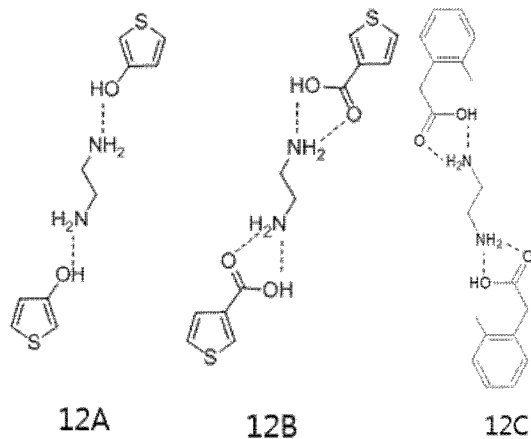
[131]



[132] 상기 반응식 3에서, Y, A₁, A₂, B₁, 및 R_B 화학식 1B에서 정의된 바와 같고, R, R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 화학식 5C에서 정의된 바와 같을 수 있다.

[133] 또한, 상기 반응식 3를 통해 화학식 12으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다. 화학식 12으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 12A, 12B, 및 12C로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

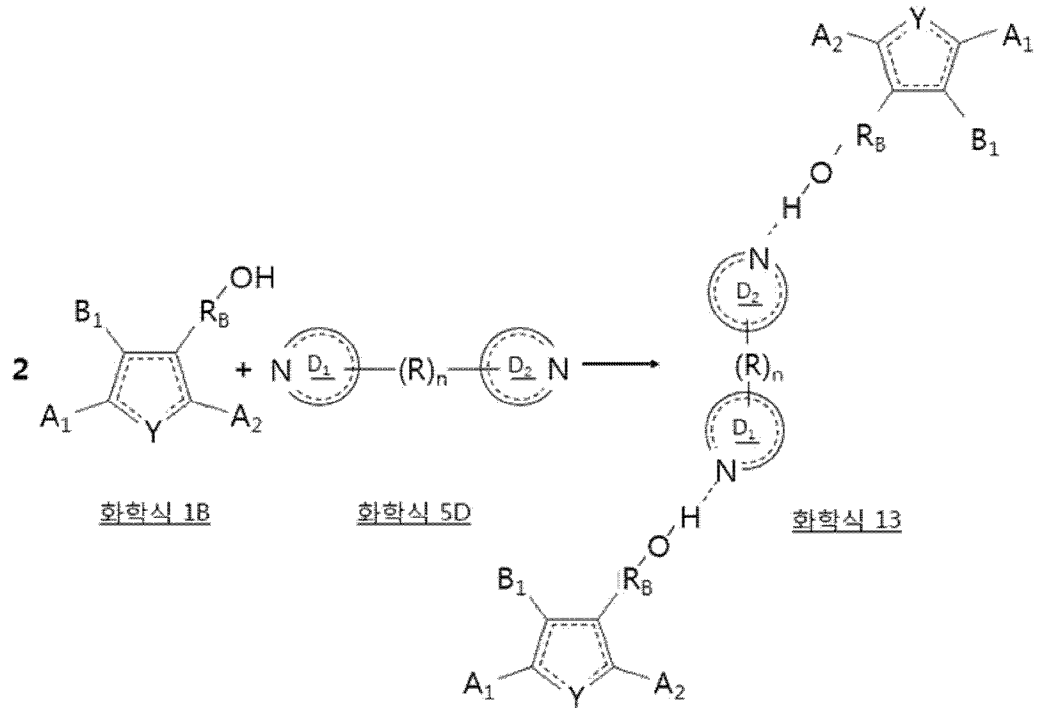
[134]



[135]

[136] [반응식 4]

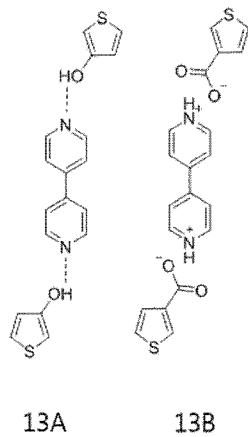
[137]



[138] 상기 반응식 4에서, Y, A₁, A₂, B₁, 및 R_B 화학식 1B에서 정의된 바와 같고, R, D₁, D₂ 및 n은 화학식 5D에서 정의된 바와 같을 수 있다.

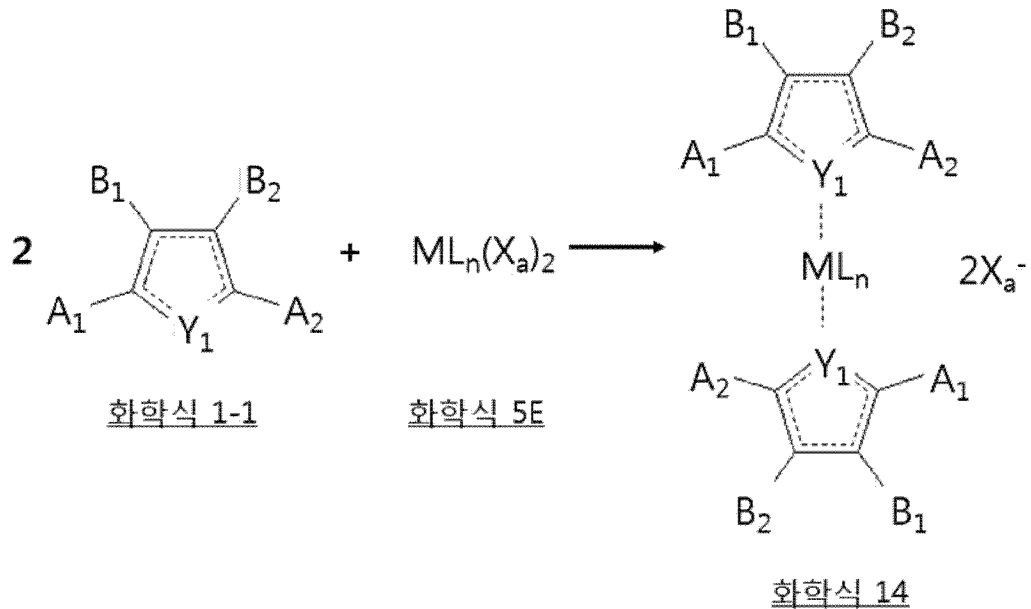
[139] 또한, 상기 반응식 4를 통해 화학식 13으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다. 화학식 13으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 13A 및 화학식 13B로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[140]



[141] [반응식 5]

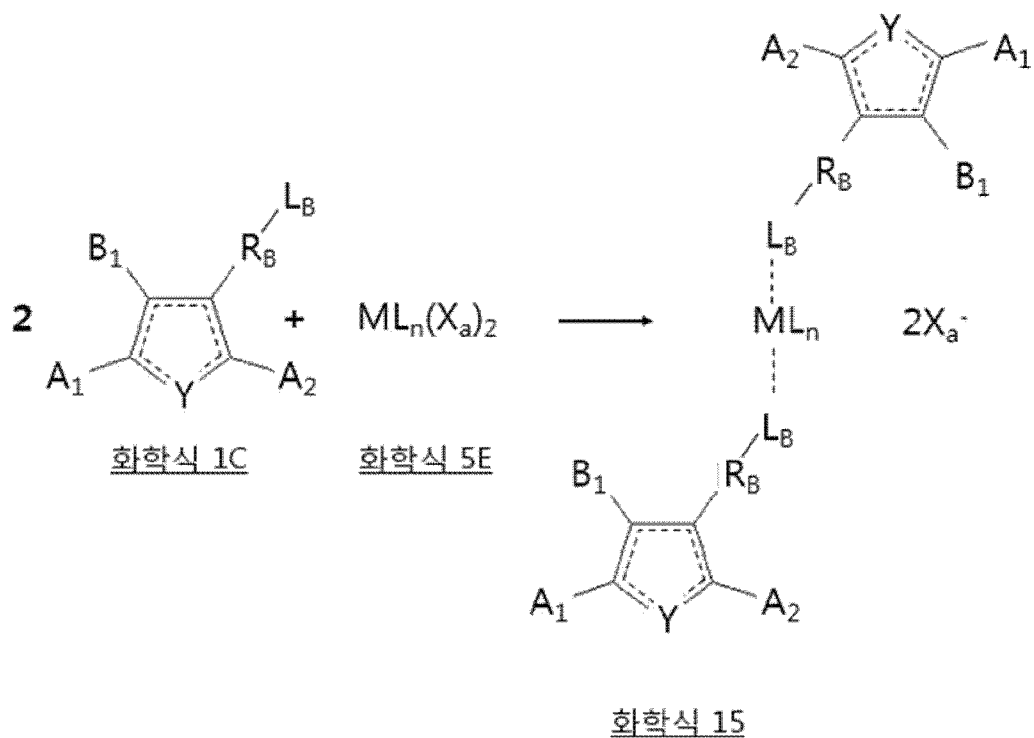
[142]



[143] 상기 반응식 5에서, Y_1 , A_1 , A_2 , B_1 , 및 B_2 는 화학식 1-1에서 정의된 바와 같고, M , L , X_a , 및 n 은 화학식 5E에서 정의된 바와 같을 수 있다. 일 예로서, 상기 화학식 1-1로 나타낸 모노머는 상기 화학식 1A로 나타낸 모노머일 수 있다. 또한, 상기 반응식 5를 통해 화학식 14로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[144] [반응식 6]

[145]

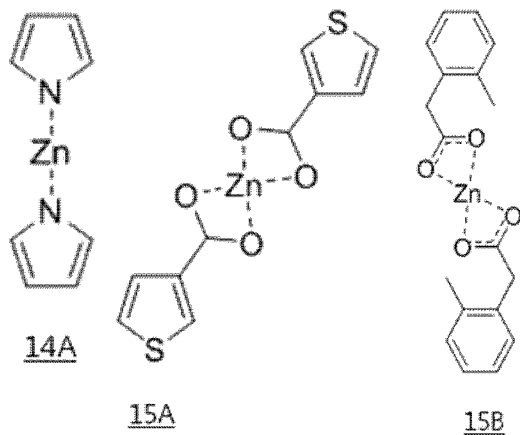


[146] 상기 반응식 6에서, Y , A_1 , A_2 , B_1 , R_B 및 L_B 는 화학식 1C에서 정의된 바와 같고, M , L , X_a , 및 n 은 화학식 5E에서 정의된 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 반응식 6을 통해 화학식 15로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[147] 화학식 14로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 14A로 나타낼 수

있고, 화학식 15로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 15A 및 15B로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

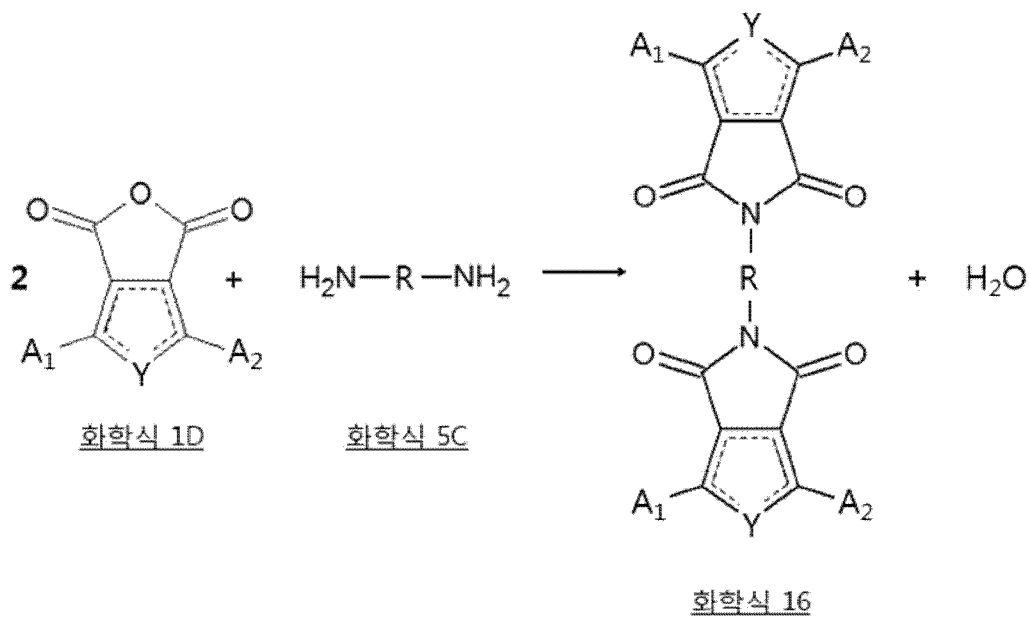
[148]



[149]

[반응식 7]

[150]



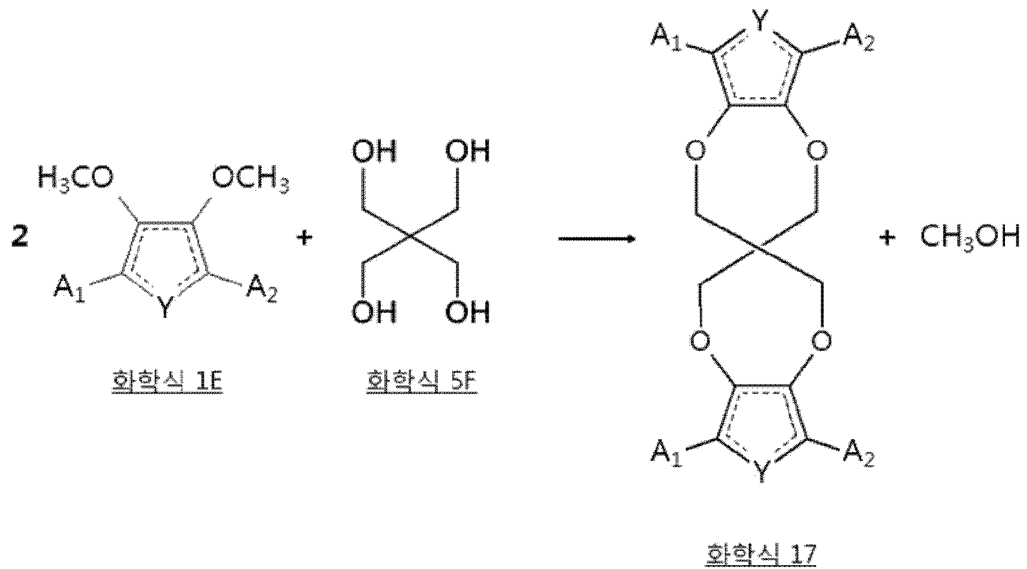
[151]

상기 반응식 7에서, Y, A₁, 및 A₂는 화학식 1D에서 정의된 바와 같고, R은 화학식 5C에서 정의된 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 반응식 7을 통해 화학식 16으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[152]

[반응식 8]

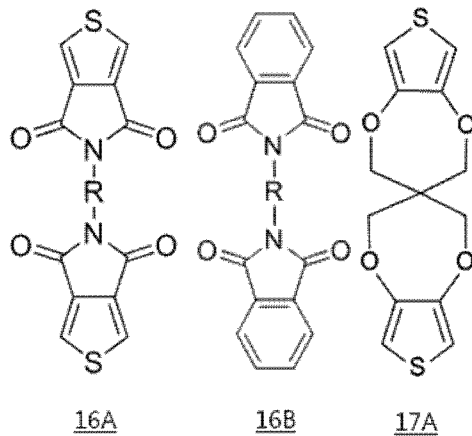
[153]



[154] 상기 반응식 8에서, Y, A₁, 및 A₂는 화학식 1E에서 정의된 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 반응식 8을 통해 화학식 17으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

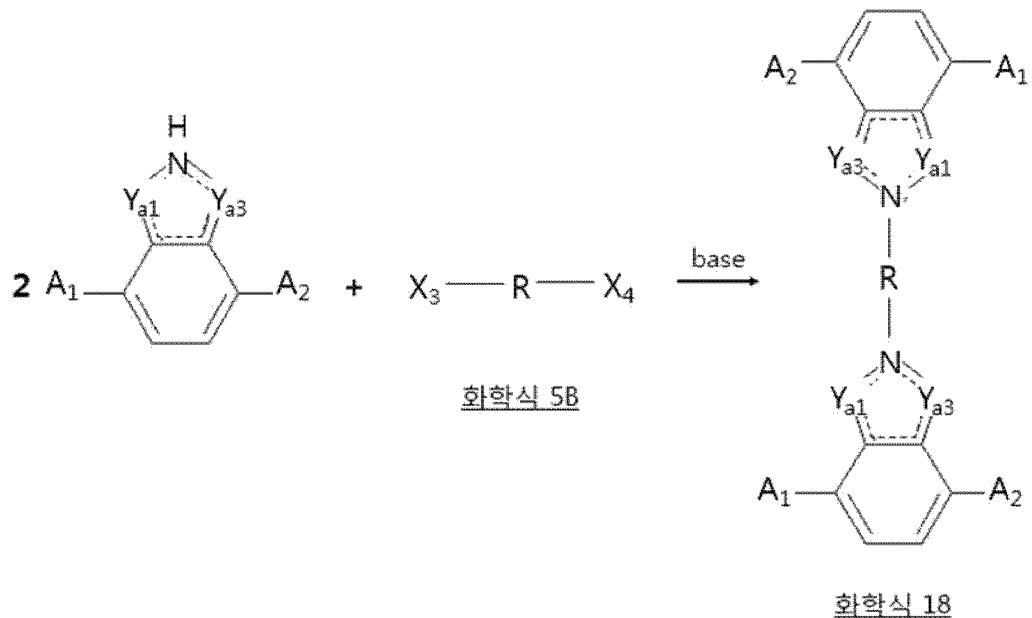
[155] 화학식 16으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 16A 및 16B로 나타낼 수 있고, 화학식 17로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 17A로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[156]



[157] [반응식 9]

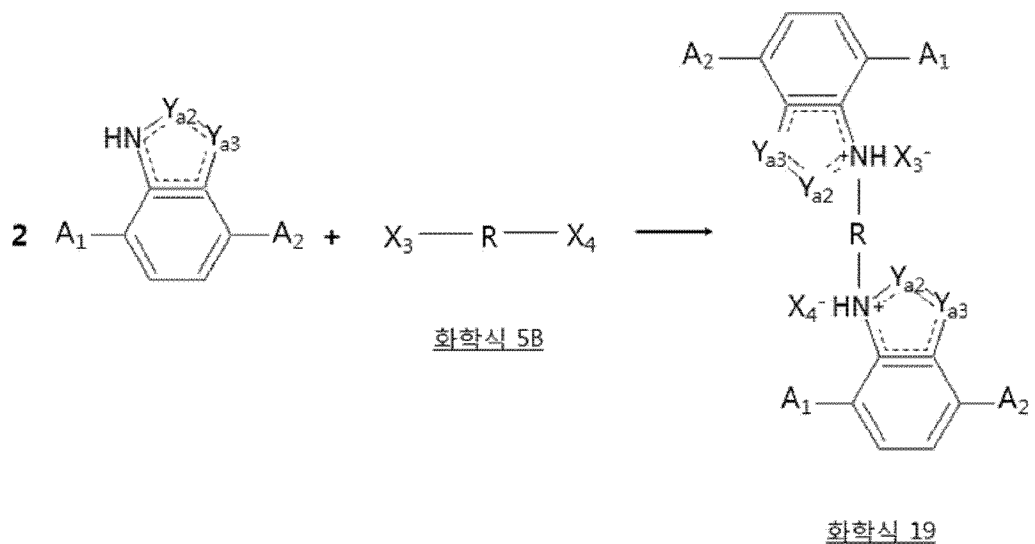
[158]



[159] 상기 반응식 9에서, A₁, A₂, Y_{a1}, 및 Y_{a3}는 화학식 1G에서 정의된 바와 같고, R, X₃, 및 X₄는 화학식 5B에서 정의된 바와 같을 수 있다. 구체적으로, Y_{a1} 및 Y_{a3}는 서로에 관계없이 N, O, S, P, Se, 또는 CH일 수 있다. 상기 반응식 9로 나타낸 반응은, 탄산 칼슘과 같은 염기를 사용하여 진행될 수 있다. 또한, 상기 반응식 9을 통해 화학식 18로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[160] [반응식 10]

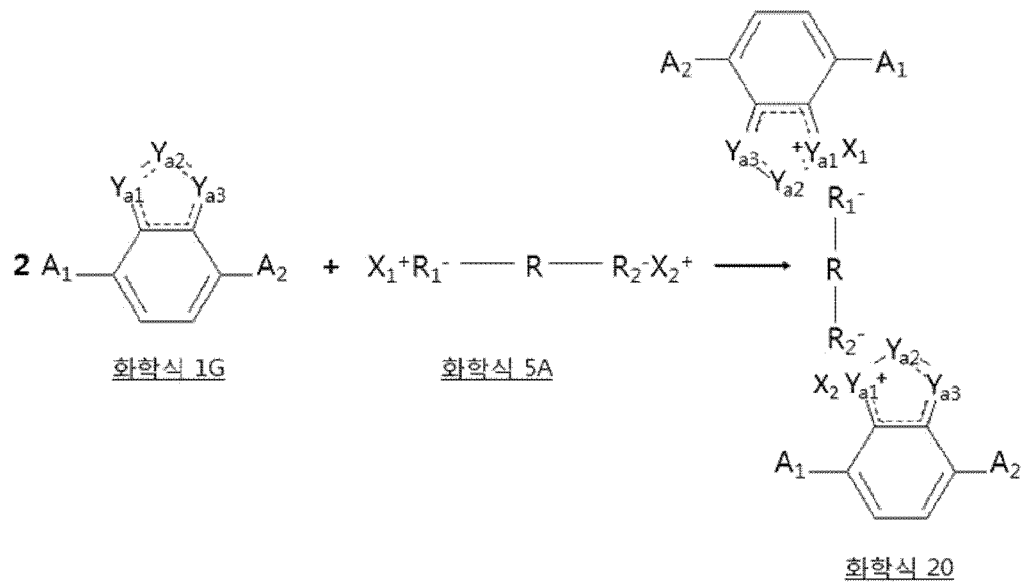
[161]



[162] 상기 반응식 10에서, A₁, A₂, Y_{a2}, 및 Y_{a3}는 화학식 1G에서 정의된 바와 같고, R, X₃, 및 X₄는 화학식 5B에서 정의된 바와 같을 수 있다. 구체적으로, Y_{a2} 및 Y_{a3}는 서로에 관계없이 N, O, S, P, Se, 또는 CH일 수 있다. 이 때는 상기 반응식 9와는 달리 염기를 사용하지 않은 상태에서 반응을 진행시킬 수 있다. 또한, 상기 반응식 10을 통해 화학식 19로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[163] [반응식 11]

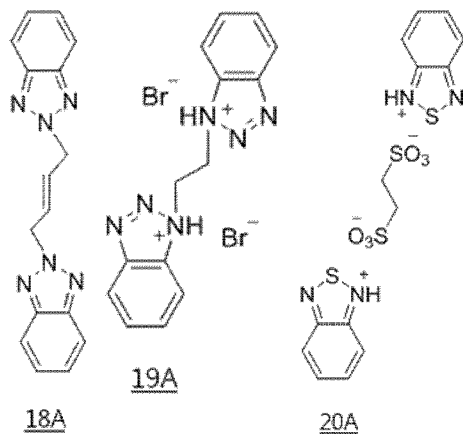
[164]



[165] 상기 반응식 11에서, A₁, A₂, Y_{a1}, Y_{a2}, 및 Y_{a3}는 화학식 1G에서 정의된 바와 같고, R, R₁⁻, R₂⁻, X₁⁺, 및 X₂⁺는 화학식 5A에서 정의된 바와 같을 수 있다. 구체적으로, Y_{a1}은 N, O, S, P, 또는 Se일 수 있고, Y_{a2} 및 Y_{a3}는 서로에 관계없이 N, NH, O, S, P, PH, Se, 또는 CH일 수 있다. 상기 반응식 11을 통해 화학식 20으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

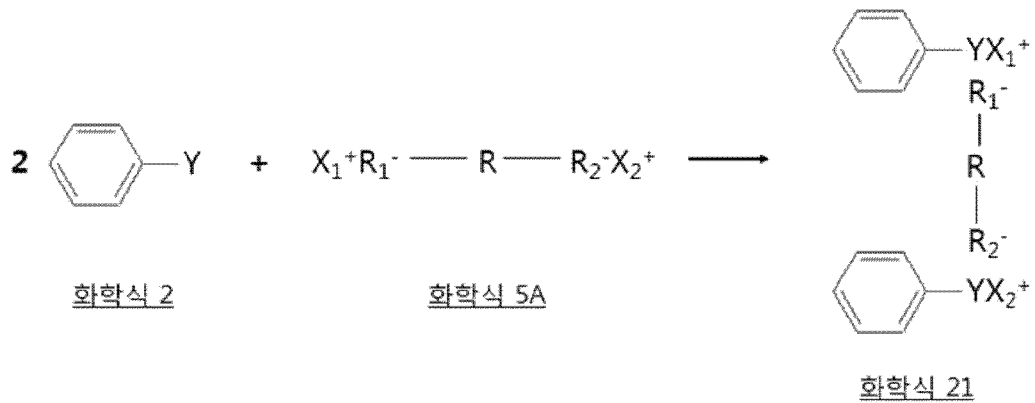
[166] 화학식 18로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 18A로 나타낼 수 있고, 화학식 19로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 19A로 나타낼 수 있고, 또한 화학식 20으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 20A로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[167]



[168] [반응식 12]

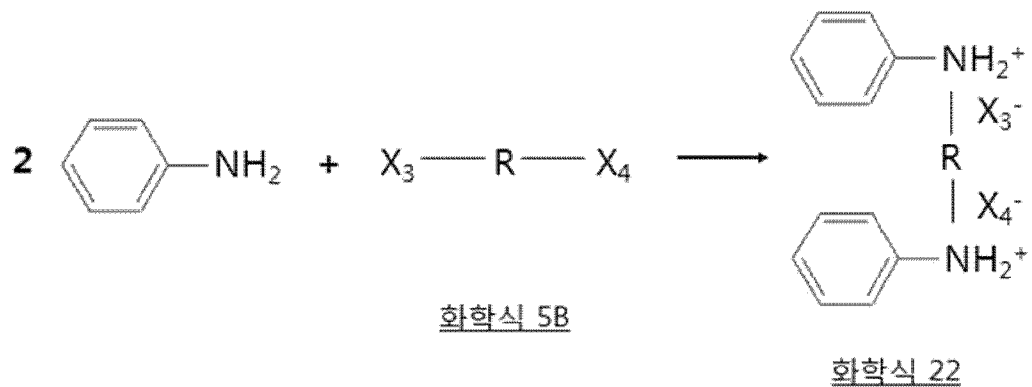
[169]



[170] 상기 반응식 12에서, Y는 화학식 2에서 정의된 바와 같고, R, R₁⁻, R₂⁻, X₁⁺, 및 X₂⁺는 화학식 5A에서 정의된 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 반응식 12를 통해 화학식 21으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[171] [반응식 13]

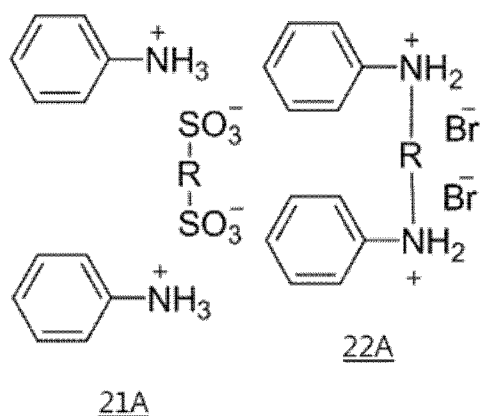
[172]



[173] 상기 반응식 13에서, 모노머인 아닐린은 화학식 2의 Y가 NH₂일 때이고, R, X₃, 및 X₄는 화학식 5B에서 정의된 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 반응식 13을 해 화학식 22으로 표시된 TMCP를 얻을 수 있다.

[174] 화학식 21으로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 21A로 나타낼 수 있고, 화학식 22로 표시된 TMCP의 구체적인 예는 하기 화학식 22A로 나타낼 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[175]



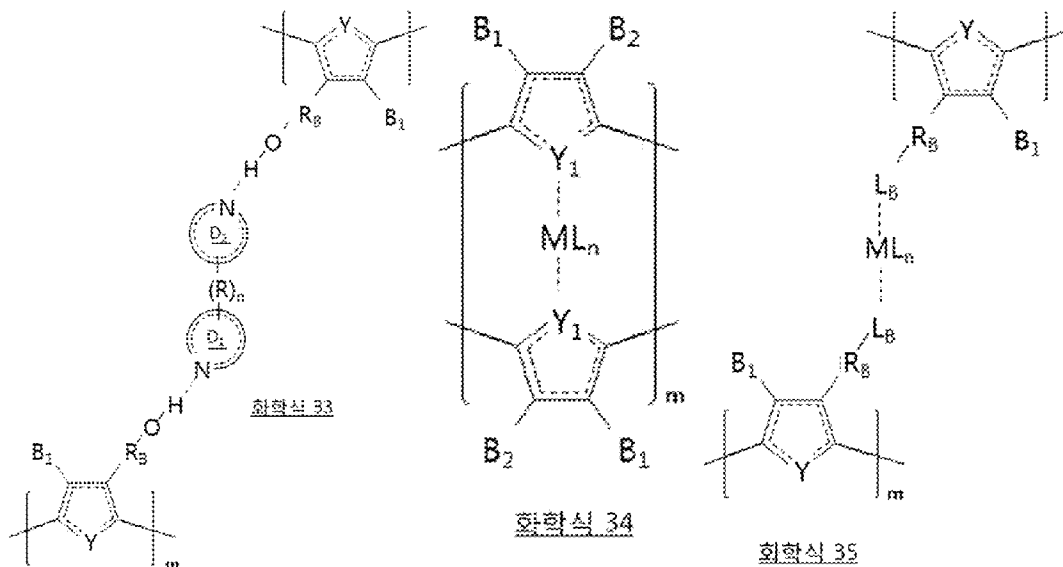
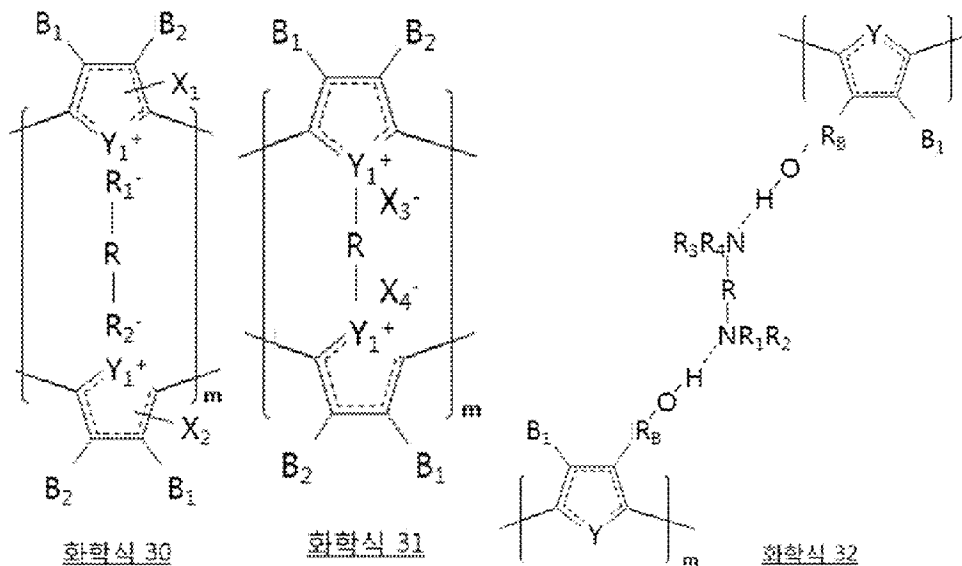
[176]

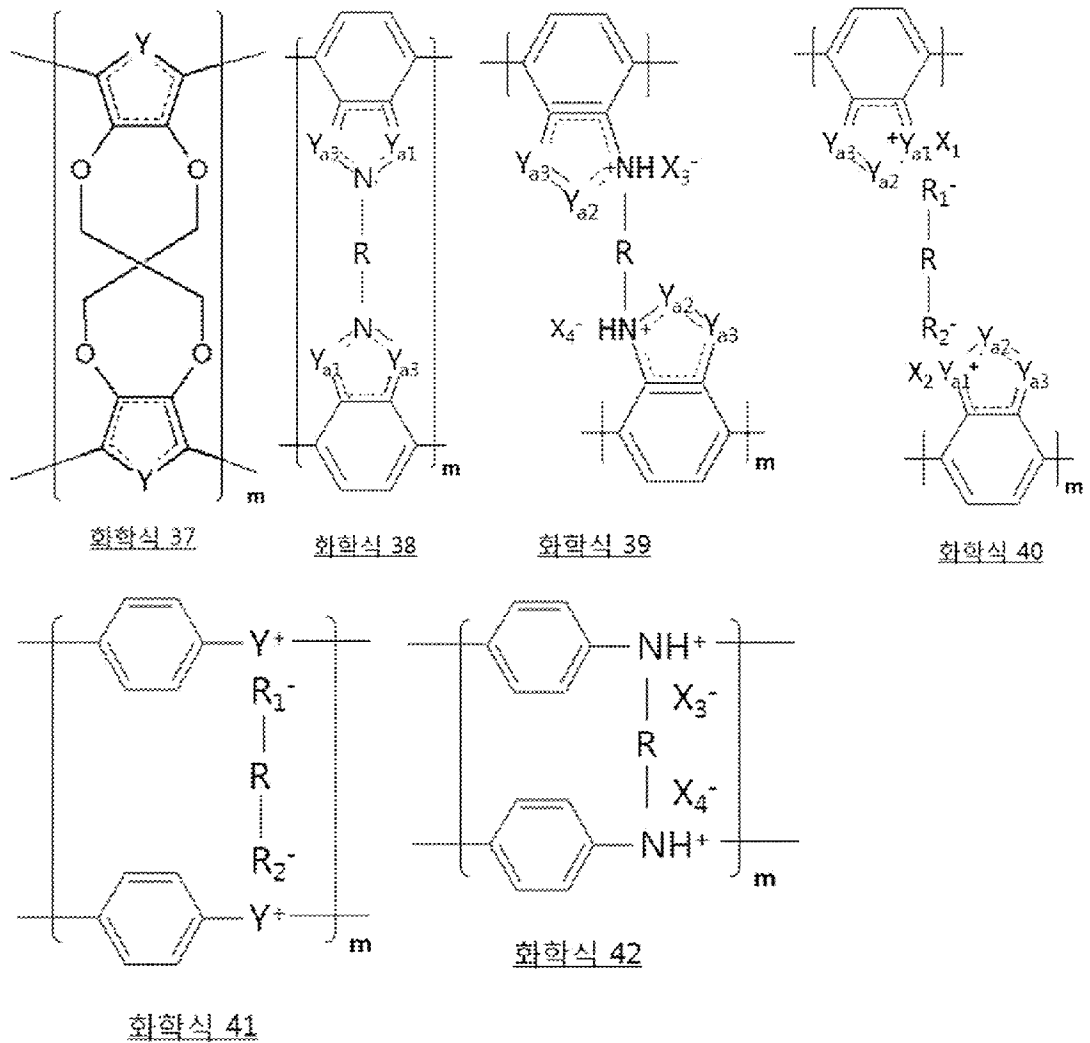
[177] 결정성 고분자 예시들

[178] 앞서 설명한 TMCP를 고분자화시켜 결정성 고분자를 형성할 수 있다. 이러한 고분자화는 산화중합(oxidative coupling), C-C 커플링, 축합 중합, 광중합, 또는 전기화학중합일 수 있다. C-C 커플링은 일 예로서, 스즈키 커플링, 스틸레 커플링, CH-아릴레이션, 또는 CH-CH 아릴레이션일 수 있다. 이러한 고분자화 반응은 TMCP에 포함된 모노머들의 중합 사이트들(화학식 1 및 2의 *) 사이에서 일어날 수 있다.

[179] 이러한 결정성 고분자의 예시는 다음과 같을 수 있다.

[180]





[181]

[182] 화학식 30 내지 42로 나타낸 고분자들은 각각 화학식 10 내지 22로 나타낸 TMCP들을 고분자화 반응시킨 고분자들이다. 상기 화학식들 30 내지 42에서 m 은 10 내지 10,000의 정수일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[183] 이러한 고분자들은 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이, 모노머들이 연결체로 고정된 TMCP를 형성한 상태에서 서로 다른 TMCP들 내에 구비된 모노머들이 차례로 연결되어 고분자 백본을 형성함에 따라, 상기 고분자의 백본은 얽힘이 크게 감소 나아가 부분적으로는 전혀 얽히지 않고 규칙적인 배열을 이룰 수 있다.

[184]

[185] 결정성 고분자 박막 제조방법

[186] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 결정성 고분자 박막을 제조하는 방법을 나타낸 개략도이다.

[187] 도 2를 참조하면, 반응기 내에서 적정량의 모노머와 연결체를 용매 내에 용해시켜 혼합용액을 얻을 수 있다. 이 때, 용매는 상기 모노머와 상기 연결체를

동시에 용해시킬 수 있는 공용매일 수 있다. 상기 용매는 물, 유기용매, 또는 이의 혼합용매일 수 있다. 상기 유기용매는 알코올(ex. 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF), 또는 이들 중 둘 이상의 혼합용매일 수 있다. 그러나 이에 한정되지 않고, 모노머와 연결체의 종류에 따라 공용매는 예시되지 않은 다른 용매가 될 수도 있다. 한편, 공용매가 없는 경우 서로 다른 용매들에 모노머와 연결체를 각각 녹인 후, 에멀전 형태로 분산시켜 혼합액을 얻을 수도 있다. 이 혼합용액을 교반하여 두 개의 모노머가 하나의 연결체의 양측 단부에 결합된 TMCP를 얻을 수 있다(A).

[188] 이 후, 기판을 상기 혼합용액 내에 담글 수 있다(B). 상기 기판을 혼합용액 내에 담그기 전에 상기 기판 표면을 세척 후, 자외선 및/또는 오존에 노출시켜 상기 기판 표면을 전처리할 수 있다. 상기 기판은 유리, PET(Poly(ethylene terephthalate))와 같은 고분자 기판, 금속 기판, 혹은 흑연 포일일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니나, 경우에 따라서는 광투과 가능한 기판을 사용할 수도 있다.

[189] 이 후, 상기 기판이 담겨진 혼합용액 내에 개시제를 넣을 수 있다(C). 상기 개시제는 모노머의 종류에 따라 혹은 고분자화 방법의 종류에 따라 달라질 수 있다. 일 예로서, 산화 중합인 경우 개시제는 과황산 암모늄 (ammonium persulfate)일 수 있다. 상기 개시제에 의해 TMCP의 고분자화가 개시되어 반응용액 내에 고분자가 생성될 수 있다.

[190] 이 후, 상기 기판을 상기 혼합용액으로부터 천천히 빼낼 수 있다(D). 이 때, 상기 기판 표면에 고분자막이 형성될 수 있으며, 상기 고분자막은 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이 규칙적인 배열 즉, 향상된 결정성을 가질 수 있다. 이 후, 고분자막이 형성된 기판을 세정하여 잔류물질등을 제거한 후, 건조시킬 수 있다.

[191] 이와 같이 형성된 고분자막은 전극, 일 예로서 투명전극으로 사용하거나, 혹은 전하전도층, 일 예로서 정공수송층으로 사용할 수 있다. 이러한 고분자막을 이용하는 소자는 유기박막트랜지스터, 유기발광다이오드, 유기태양전지 등일 수 있다.

[192]

[193] 결정성 고분자 입자 슬러리 제조방법

[194] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 결정성 고분자 입자를 얻을 수 있다. 결정성 고분자 입자는, 적정량의 모노머와 연결체를 용매 내에 용해시켜 혼합용액을 준비한 후, 여기에 개시제를 넣은 후, 교반하면 침전물로서 얻을 수 있다. 이러한 결정성 고분자 입자는 나노미터 내지 마이크로미터 사이즈로 다양하게 얻어질 수 있다.

[195] 고분자 입자 침전물, 바인더 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조할 수 있다. 이 때, 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드 (Fluoride, PVDF), 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리부타디엔 고무 (Rubber, PBR), 카르복시메틸셀룰로오스 (Carboxy

Methyl Cellulose, CMC), 또는 이들 중 어느 하나의 변형(modified) 고분자, 이들 중 둘 이상의 공중합체 또는 혼합물일 수 있다. 상기 슬러리는 탄소입자 일 예로서, 카본 블랙(carbon black), 흑연(graphite), 탄소섬유(carbon fiber), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 또는 그래핀(graphene)를 추가적으로 더 포함할 수 있다.

[196] 이러한 슬러리를 기판 상에 다양한 방법을 사용하여 도포하여, 전극층을 형성할 수 있다. 이러한 전극층은 슈퍼캐패시터 혹은 유사캐패시터 내에 구비될 수 있으며, 이 경우 이온을 흡착 또는 탈착시킴에 따라 충전과 방전 동작을 구현할 수 있다. 구체적으로, 결정성 고분자의 헤테로원자로 인해 이온이 흡탈착될 수 있다. 한편, 상기 전극층은 배터리 내에 구비될 수 있으며, 이 경우 상기 결정성 고분자 내로 이온 예를 들어, 리튬이온이 삽입(intercalation) 또는 탈삽입(decacation)되거나, 혹은 상기 결정성 고분자의 헤테로원자가 산화 또는 환원됨에 따라 충전 또는 방전 동작을 구현할 수 있다.

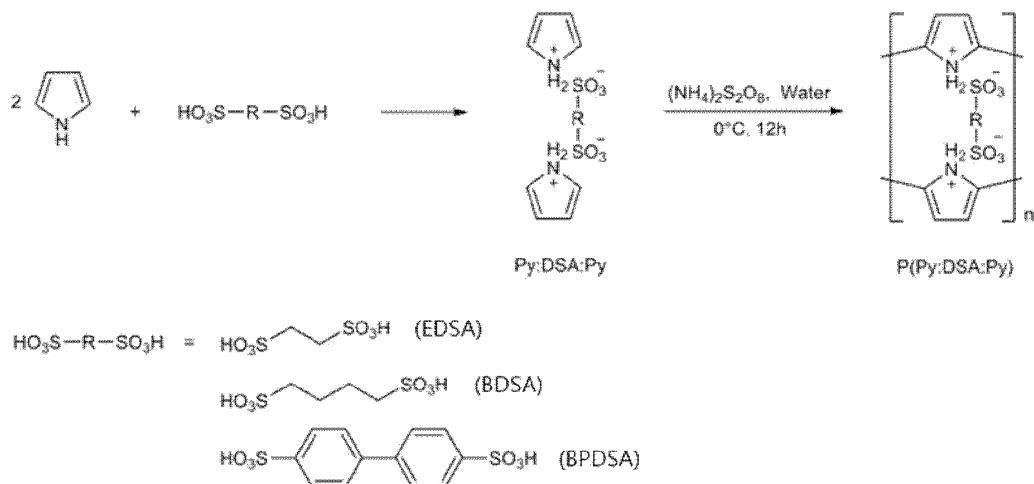
[197] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[198]

[199] <고분자 합성예들 1 ~ 3>

[200] [반응식 21]

[201]



[202]

[203] 고분자 합성예 1: 폴리(Py:EDSA:Py)의 합성

[204] 먼저, 20 ml의 뚜껑 달린 바이알 내에서 EDSA (1,2-ethanedisulfonic acid, Tokyo Chemical Industry) 9.50 mg을 5 ml의 탈이온수에 용해시켰다. 그 후, 상기 바이알에 Py (pyrrole, Tokyo Chemical Industry) 7.00 ml를 첨가하여 Py와 EDSA의 혼합용액을 얻었다. 상기 혼합용액을 2 시간 동안 ~0 °C에서 교반하여 Py 두 단위체들이 하나의 EDSA를 사용한 이온결합에 의해 연결된 TMCP(two-monomer-connected precursor)인 (Py:EDSA:Py)를 제조하였다.

- [205] 기판으로 유리 슬라이드(glass slides, 76 × 26 mm, Marienfeld-Superior), ITO (Indium tin oxide) 코팅된 유리 슬라이드 (15 내지 25 Ωsq^{-1} , 75 × 25 mm, Aldrich), 유연한 PET (Poly(ethylene terephthalate)) 필름 (두께 : 100 μm , Film Bank), 및 유연한 흑연 포일 (두께: 130 μm , Dongbang Carbon)을 준비하였다.
- [206] 각 기판을 탈이온수, 아세톤(Sigma-Aldrich) 및 이소프로필 알콜 (Aldrich)로 각각 15 분간 순차적으로 초음파 세척한 후, 오븐에서 60 °C로 가열하여 건조하고, 상기 기판의 표면을 자외선 및 오존에 함께 노출시켜 표면 처리하였다. 상기 표면처리된 기판을 상기 혼합용액 내에 수직으로 담근 후, 상기 혼합용액 내에 0.10 mmol의 과황산 암모늄 (ammonium persulfate, Aldrich) 수용액 5 mL를 부가하여, ~0 °C에서 TMCP(Py:EDSA:Py)의 화학 산화 중합(chemical oxidative polymerization)을 상기 기판 상에서 유도하였다. 약 12 시간 후, 상기 기판을 상기 혼합용액으로부터 빼내었고, 그 결과 상기 기판 상에 균일한 폴리(Py:EDSA:Py) 필름을 얻었다. 상기 필름을 탈이온수 및 에탄올 (Aldrich)로 세정하여 잔류염 및 미반응 모노머를 제거하였다. 세정된 필름을 진공 오븐에서 80 °C에서 밤새 건조시켰다.

[207]

[208] 고분자 합성예 2: 폴리(Py:BDSA:Py)의 합성

- [209] EDSA 대신에 11.8 mg의 BDSA (1,4-butanedisulfonic acid, Ark Pharm)를 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 TMCP(Py:BDSA:Py)를 얻고 이를 사용하여 폴리(Py:BDSA:Py) 필름을 얻었다.

[210]

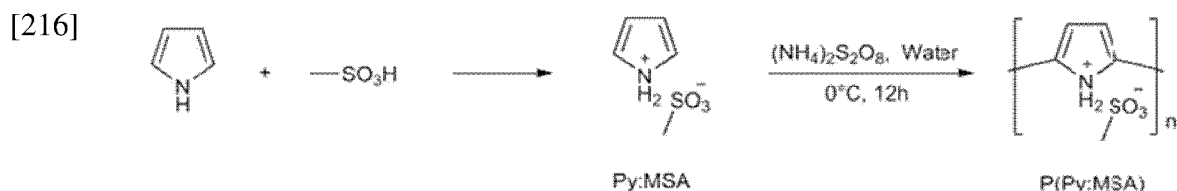
[211] 고분자 합성예 3: 폴리(Py:BPDSA:Py)의 합성

- [212] EDSA 대신에 15.7 mg의 BPDSA (4,4'-biphenyldisulfonic acid, Tokyo Chemical Industry)를 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 TMCP(Py:BPDSA:Py)를 얻고 이를 사용하여 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름을 얻었다.

[213]

[214] 고분자 합성 비교예 1: 폴리(Py:MSA)의 합성

[215] [반응식 22]



- [217] EDSA 대신에 9.80 mg의 MSA (methanesulfonic acid, Sigma-Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 전구체인 Py:MSA를 얻고 이를 사용하여 폴리(Py:MSA) 필름을 얻었다.

[218]

[219] 평가예

[220] <평가방법>

[221] FT-IR 스펙트럼은 칼륨 브로마이드 펠릿 (Fluka)을 갖는 Perkin-Elmer FT-IR 분광기 (Spectrum System 2000)를 사용하여 측정되었다. 자외선 - 가시광선 스펙트럼은 300 ~ 1,000 nm의 범위에서 Perkin Elmer Lambda 750 UV-VIS-NIR 분광기를 사용하여 얻었다. X-선 회절 측정을 위해, 유리 슬라이드 상에 다중 중합을 통해 두꺼운 고분자 필름 ($> 1 \mu\text{m}$)을 제조하였고, 40kV 및 100mA에서 Cu-K α 방사선($\lambda=1.54\text{\AA}$)을 갖는 Rigaku D / max-2500 회절계를 사용하여 수행되었다. HRTEM 이미지를 고전압(1,250 kV) 전자빔을 사용하여 기록하였다(Gatan Inc., SP-US1000HV). 이를 위해, 샘플들은 탄소 코팅된 구리 그리드(200 mesh, EM Science)를 기판으로 사용하여 상기 합성예들에 따라 제조되며, 전자빔이 투과될 수 있도록 매우 얇은 두께로 형성하였다. 합성된 고분자 필름의 전도도는 Bio-Rad 사의 van der Pauw 측정 시스템을 사용하여 실온에서 van der Pauw 법으로 측정하였다. 막대 그래프는 각각의 중합체의 3 개 샘플에 대해 측정된 평균전도도를 나타낸다. 또한, 유리 기판 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ 정사각형)상의 인-시츄 중합을 통해 형성된 PPy 필름 (~ 150 nm)의 면저항을 측정하였다.

[222]

[223] 도 3a 내지 도 3d는 각각 고분자 합성 비교예 1 및 고분자 합성예들 1 내지 3의 진행과정들 중 얻어진 중간체들인 Py:MSA, TMCP(Py:BDSA:Py), TMCP(Py:BDSA:Py), 및 TMCP(Py:BPDSA:Py)의 FT-IR 스펙트럼들을 나타낸다. 구체적으로, FT-IR 스펙트럼 a, b, c, d 모두에서 상부 검은선들은 Py의 FT-IR 스펙트럼이고, 하부 보라색선들은 각각 Py:MSA(a), TMCP(Py:BDSA:Py)(b), TMCP(Py:BDSA:Py)(c), 및 TMCP(Py:BPDSA:Py)(d)의 FT-IR 스펙트럼이다.

[224] 도 3a 내지 도 3d를 참조하면, Py 링의 FT-IR 스펙트럼에서 N-H 신축 진동과 관련된 3375 cm^{-1} 에서 강력하고 넓은 피크와 C=C 신축에 해당하는 1673 cm^{-1} 에서의 피크가 관찰된다. 그러나, Py:MSA, TMCP(Py:BDSA:Py), TMCP(Py:BDSA:Py), 및 TMCP(Py:BPDSA:Py)인 Py 염들의 경우, N-H 밴드는 감소되고 이동되며, Py 링에서 C=C 신축이 관찰되지 않는다. 대조적으로, NH_2^+ 변형 밴드와 관련있다고 여겨지는 $1675\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 진동 밴드가 모든 Py 염 샘플의 스펙트럼에서 관찰된다. TMCP(Py:BPDSA:Py) (d)의 스펙트럼에서 관찰되는 1644 cm^{-1} 의 강한 피크는 BPDSA의 바이 페닐 고리에 기인하는 C=C 신축에 해당한다. 1500 cm^{-1} 이하인 1200 cm^{-1} 과 1050 cm^{-1} 부근에서 관찰된 피크는 각각 -SO_3 그룹과 S=O의 신축 진동에 의한 것이다.

[225] 이와 같이, 모든 전구체들에서 N-H와 C=C 신축이 관찰되지 않는 것은 전구체들 내에 산-염기 상호 작용의 결과로 형성된 이온 결합이 형성되었음을 의미할 수 있다.

[226]

[227] 도 4는 고분자 합성예 1을 통해 얻어진 다양한 기판 상에 형성된

폴리(Py:EDSA:Py) 필름을 촬영한 광학 사진들을 나타낸다. 구체적으로, (a)는 유리 슬라이드와 ITO-코팅된 유리 슬라이드 상에 인-시츄로 고분자화된 폴리(Py:EDSA:Py) 필름들을 촬영한 사진이고, (b)는 유연 PET 필름 상에 인-시츄로 고분자화된 폴리(Py:EDSA:Py) 필름들을 촬영한 사진이며, (c)는 유연 흑연 포일 상에 인-시츄로 고분자화된 폴리(Py:EDSA:Py) 필름들을 촬영한 사진이다.

[228] 도 4를 참조하면, 폴리(Py:EDSA:Py) 필름은 4.5×2.5 cm의 크기로 제조되었음을 확인할 수 있다. 한편, 기관들의 양측면 상에 폴리(Py:EDSA:Py) 필름들이 형성되었고, 그 두께는 약 150 nm였다. 또한, 기관 상에서 산화제의 존재하에 인-시츄로 고분자화된 폴리(Py:EDSA:Py) 필름은 균일한 막을 형성함을 알 수 있다.

[229]

[230] 도 5는 고분자 합성 비교예 1 및 고분자 합성예들 1 내지 3에서 얻어진 고분자막들의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼들을 나타낸다.

[231] 도 5를 참조하면, 유리 기관 상에 각 고분자막들이 성공적으로 합성되어 ~ 430 nm에서의 흡수 피크를 나타내는데, 이 흡수 피크는 고분자막 내 p 도핑된 PPy(polypyrrol)의 폴라론 밴드에 기인한다. 흥미롭게도 폴리(Py : EDSA : Py)막, 폴리(Py : BDSA : Py)막과 폴리(Py : BPDSA : Py)막은 폴리(Py : MSA)와 비교하여 적색 시프트된 흡수 스펙트럼을 보였는데, 이러한 적색 변위 흡수는 적층된 고분자 사슬 사이의 전자 상호 작용의 존재를 나타내며, 동일한 고분자 골격 구조를 갖는 비정질 고분자의 에너지 밴드갭보다 에너지 밴드갭을 작게 할 수 있다.

[232]

[233] 도 6은 고분자 합성예 1에 따른 폴리(Py:EDSA:Py) 필름의 결정특성을 나타내고, 도 7은 고분자 합성예 3에 따른 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름의 결정특성을 나타내고, 도 8은 고분자 합성예 2에 따른 폴리(Py:BDSA:Py) 필름의 결정특성을 나타내고, 도 9는 고분자 합성 비교예 1에 따른 폴리(Py:MSA) 필름의 결정특성을 나타낸다.

[234] 도 6을 참조하면, 폴리(Py:EDSA:Py) 필름은 고도의 결정 구조를 나타냄을 알 수 있다. 나아가, $[\bar{2}4\bar{2}3]$ 방향, $[\bar{1}2\bar{1}6]$ 방향, 및 $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 방향으로 측정된 HRTEM과 FFT (fast Fourier transform) 이미지들로부터, 폴리(Py:EDSA:Py) 필름은 $P6_3/mmc$ 의 공간군을 가진 HCP 결정 구조를 나타냄을 알 수 있다. 구체적으로, 모든 HRTEM 이미지는 $\{10\bar{1}0\}$ 면을 공통적으로 가지며, 면간 간격 (d 간격)은 ~ 0.41 nm이며, 이로부터 폴리(Py:EDSA:Py)에 대한 0.47 nm의 격자 파라미터 a가 쉽게 계산될 수 있다. 격자 파라미터 a로부터 격자 파라미터 c의 2 차 반사인 (0002) d 간격을 계산하였고, 이는 $2\theta = 23.8^\circ$ 에서 X 선 회절 피크에 해당하고, 반복 단위들 사이의 계산된 길이(0.37 nm)와 일치한다. HCP 결정의 패킹 순서를

고려할 때, 격자 파라미터 c 가 두 반복 단위 사이의 거리의 두 배이기 때문에, 폴리(Py:EDSA:Py)는 [0001] 방향으로 성장한 것으로 추정되었다. HRTEM 이미지의 어두운 대비 영역은 탄소 내부의 전자 밀도보다 높은 전자 밀도를 갖는 암모늄과 설포네이트 사이의 이온 결합의 클러스터들을 나타낸다. 그러므로, 암모늄 - 설포네이트 클러스터들은 (0001)면에 육각형으로 패킹되어 있고, 전형적인 HCP 결정들에서 원시 단위셀의 c/a 비율에 대응하는 격자 파라미터가 $a=0.47\text{nm}$ 이고 $c=0.74\text{nm}$ 인 단위 셀로 존재하는 것으로 합리적으로 추정할 수 있다.

- [235] 도 7을 참조하면, 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름 또한 고도의 결정 구조를 나타내었다. 구체적으로, $[001]$ 방향, $[011]$ 방향, 및 $[\bar{1}11]$ 방향으로 측정된 HRTEM과 FFT 이미지들로부터, 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름은 FCC 결정 구조를 나타냄을 알 수 있다. 구체적으로, d 간격 (1.48 nm)의 4 차 반사인 (400) d 간격은 반복 단위 사이의 계산된 길이 (0.37 nm)와 일치한다. X-선 회절 스펙트럼은 $[100]$ 방향의 d 간격을 조사하기 위해 사용되었고, 피크는 $2\theta = 6.1^\circ$ (1.48 nm), 12.2° (0.74 nm), 18.2° (0.49 nm), 24.4° (0.37 nm) 및 30.4° (0.29 nm)에서 관찰되었다. $[111]$ 방향에 따른 FCC 구조의 결정 적층 순서를 고려하면, 설포네이트 그룹들 사이의 길이가 1.05 nm인 BPDSA 커넥터는 PPy 체인들 사이에 비스듬히 패킹된 것으로 추정되었다. 폴리(Py:BPDSA:Py)의 d 간격은, PPy 체인들 사이에 비스듬히 패킹된 BPDSA 커넥터로 인해 서로 다른 이온 결합 각과 길이 (따라서, 전자 밀도가 약간씩 다른)를 갖는 암모늄 - 설포네이트 이온성 클러스터들의 두가지 다른 형태가 존재하기 때문에, 비교적 길다. 그러므로, 폴리(Py:BPDSA:Py)의 분자 결정 구조는 다른 암모늄-설포네이트 클러스터들의 순서 측면에서, 층간 삽입 구조(공간군 $Fm\bar{3}m$)와 유사하다. 또한, 격자 파라미터가 $a = 1.48\text{ nm}$ 와 $2r = 1.05\text{ nm}$ 인 폴리(Py:BPDSA:Py)의 단위셀은 전형적인 FCC 결정과 일치하는 $a/2r$ 비율을 갖는다.
- [236] 도 8을 참조하면, 폴리(Py:BDSA:Py) 필름은 X선 회절 패턴이 두 개의 특징적인 피크를 나타내내고 HRTEM에서 일부 결정구조를 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 결정 도메인이 작고 결정성이 비교적 낮은 것을 알 수 있다. 이는 EDSA (도 5) 및 BPDSA (도 6) 대비, BDSA의 부틸 그룹의 회전 자유도가 결정 패킹을 방해한다는 것을 나타내는 것으로 합리적으로 해석될 수 있다.
- [237] 도 9를 참조하면 폴리(Py:MSA)는 HRTEM 및 X선 회절 분석에서 비결정성을 보였다.
- [238] 도 6 내지 도 9를 동시에 참조하면, 공유 결합에서와 달리, 용액 내 이온 결합의 경우, 중합체 체인과 커넥터 사이의 결합 길이 및 각도는 상대 이온 및 입체 장애와 같은 주변 환경의 인자에 의한 자기 조립 동안 영향을 받을 수 있다. 그러나, 본 실험예들에서는 커넥터의 종류에 따라 다소 다를 수는 있지만 전체적으로 열역학적으로 안정한 구조를 가진 분자 수준으로 정렬된 고분자를

얻었다. 이들 고분자는 특히, 고분자 합성에 1 및 3의 경우는 각각의 경우에 가능한 가장 안정한 결정 구조 (HCP 및 FCC)를 형성했다.

[239]

[240] 도 10은 고분자 합성예들 1 내지 3 및 에 고분자 합성 비교예 1에 따른 폴리(Py:EDSA:Py) 필름, 폴리(Py:BPDSA:Py) 필름, 폴리(Py:BDSA:Py) 필름, 및 폴리(Py:MSA) 필름의 전도도와 면저항을 나타낸다.

[241] 도 10을 참조하면, 폴리(Py:EDSA:Py)의 전기전도도(8.94 Scm^{-1})는 폴리(Py:MSA)의 전기전도도(3.04 Scm^{-1})보다 거의 3배 더 높다. 폴리(Py:BDSA:Py)의 경우 전도도는 폴리(Py:MSA)보다 높았지만 폴리(Py:EDSA:Py)보다 낮았다. 이는 그들의 상대적인 결정성에 기인할 수 있다. 특히, 방향족 커넥터를 사용하여 형성된 폴리(Py:BPDSA:Py)의 전도도(103.7 Scm^{-1})는 폴리(Py:MSA)의 전도도와 비교하여 현저히 증가했는데, 이러한 결과는 결정 구조가 전기 전도 경로에 강하게 영향을 미칠뿐만 아니라, 커넥터 내의 바이 페닐기의 방향족 구조가 자체 p- 공액 시스템에 의해 커넥터를 따라 전하 이동을 향상시킨다는 것을 암시하는 것으로 이해되었다.

[242]

[243] 도 11은 고분자 합성예들 1 및 3에 따른 폴리(Py:EDSA:Py)과 폴리(Py:BPDSA:Py)의 화학적 배열을 예측하여 나타난 개략도이다. 이러한 화학적 배열의 예측은 TEM, XRD, 및 XPS의 실험적 결과를 바탕으로 유추되었다.

[244] 도 11을 참조하면, 폴리(Py:EDSA:Py)의 결정구조의 전면도(top view) 및 측면도(side view)가 (a)에 도시되었고, 폴리(Py:EDSA:Py)는 암모늄-설페이트 이온 클러스터들이 (0001) 면 내에서 육각형으로 패킹된 것을 알 수 있다.

[245] 또한, 폴리(Py:BPDSA:Py)의 결정구조의 전면도 및 측면도가 (b)에 도시되었고, 폴리(Py:BPDSA:Py)는 암모늄-설페이트 이온 클러스터들이 층상 암염 구조로 정육면체로 패킹된 것을 알 수 있다.

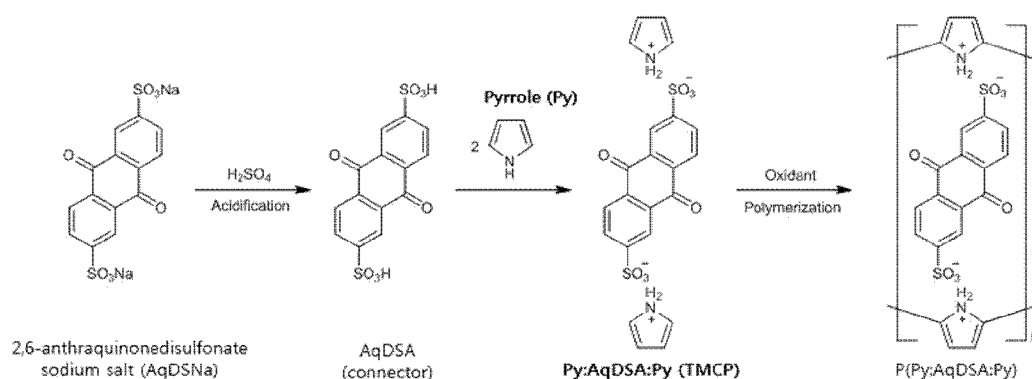
[246]

[247] <고분자 합성예들 4 ~ 9>

[248] 고분자 합성예 4: 폴리(Py:AqDSA:Py)의 합성

[249] [반응식 23]

[250]



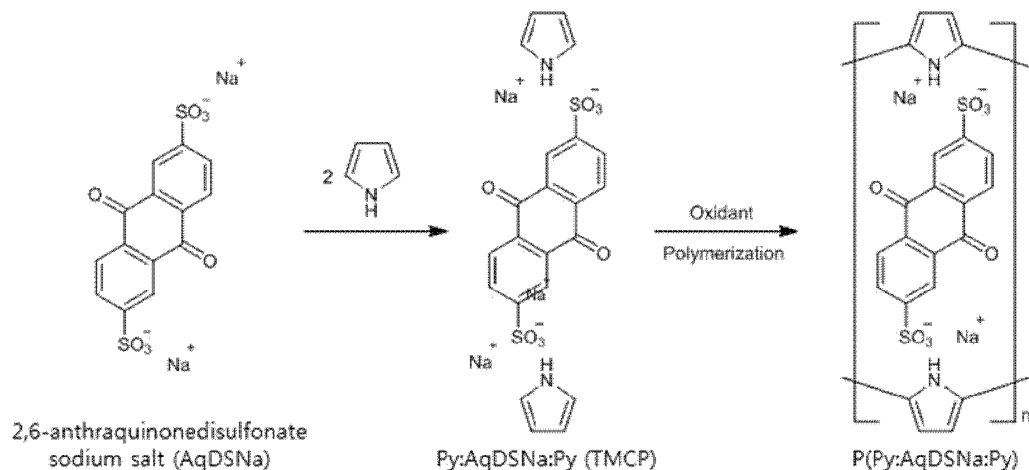
[251] EDSA 대신에 AqDSA (2,6-anthraquinonedisulfonic acid) 0.005M를 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성에 1과 동일한 방법을 사용하여 TMCP(Py:AqDSA:Py)를 얻고 이를 사용하여 폴리(Py:AqDSA:Py) 필름을 얻었다.

[252]

[253] 고분자 합성에 5 : 폴리(Py:AqDSNa:Py)의 합성

[254] [반응식 24]

[255]



[256] EDSA 대신에 AqDSNa (2,6-anthraquinonedisulfonate sodium salt) 0.005M를 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성에 1과 동일한 방법을 사용하여 TMCP(Py:AqDSNa:Py)를 얻고 이를 사용하여 폴리(Py:AqDSNa:Py) 필름을 얻었다.

[257]

[258] 도 12는 고분자 합성에들 4 및 5, 그리고 고분자 합성 비교예 1에 따른 고분자 필름의 특성을 나타낸다.

[259] 도 12를 참조하면, 고분자 합성에 4에 따른 폴리(Py:AqDSA:Py) 필름을 촬영한 광학사진으로부터 기판 상에서 산화제의 존재하에 인-시츄로 고분자화된 폴리(Py:AqDSA:Py) 필름은 균일한 막을 형성함을 알 수 있다.

[260] 또한, 고분자 합성에 4에 따른 폴리(Py:AqDSA:Py) 필름, 고분자 합성에 5에 따른 폴리(Py:AqDSNa:Py) 필름, 및 고분자 합성 비교예 1에 따른 폴리(Py:MSA) 필름의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼에 따르면, 유리 기판 상에 각 고분자막들이 성공적으로 합성되어 각각 470 nm, 462 nm, 및 434 nm에서의 흡수 피크를 나타냄을 알 수 있다.

[261]

[262] 도 13은 고분자 합성에 4에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.

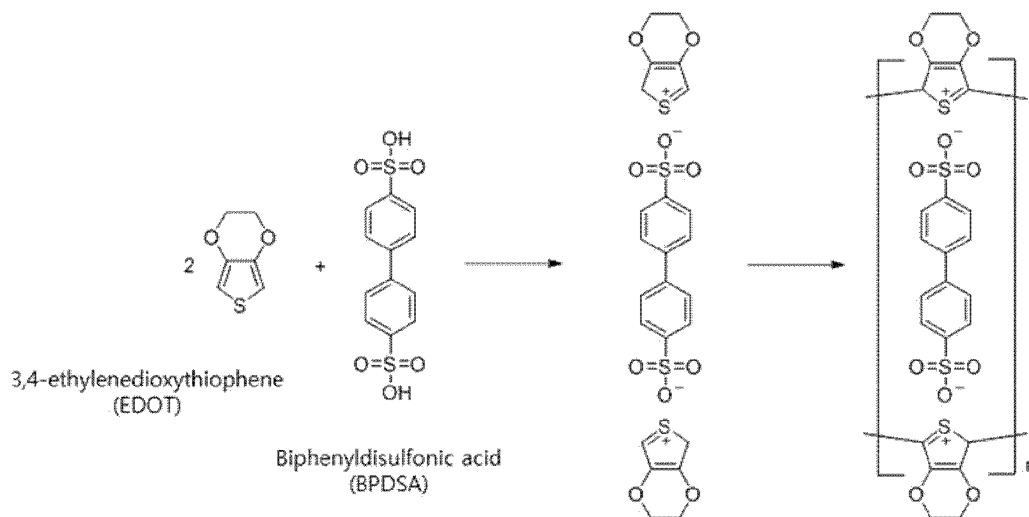
[263] 도 13을 참조하면, 고분자 합성에 4에 따른 폴리(Py:AqDSA:Py) 필름의 XRD 그래프에서 날카로운 피크들이 나타나고 또한 HRTEM에서 선형구조가 나타남과 더불어서 FFT 변환 회절패턴이 나타남을 볼 때, 폴리(Py:AqDSA:Py) 필름은 양호한 결정 구조를 구비함을 알 수 있다.

[264]

[265] 고분자 합성예 6 : 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT)의 합성

[266] [반응식 25]

[267]



[268] Py와 EDSA 대신에 모노머로 EDOT (3, 4-ethylenedioxythiophene) 2 당량을 사용하고 연결체로서 BPDSA (4,4'-biphenyldisulfonic acid) 1당량 사용하고, 과황산 암모늄 대신에 개시제로서 FeCl_3 0.015몰을 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 TMCP(EDOT:BPDSA:EDOT)를 얻고 이를 사용하여 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름을 얻었다.

[269]

[270] 고분자 합성 비교예 2 : 폴리(EDOT:BPDSA)의 합성

[271] EDOT (3, 4-ethylenedioxythiophene)를 1 당량 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성예 6과 동일한 방법을 사용하여 폴리(EDOT:BPDSA) 필름을 얻었다.

[272]

[273] 도 14은 고분자 합성예 6에 따른 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름의 X선 회절 그래프이다.

[274] 도 14를 참조하면, 고분자 합성예 6에 따른 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름은 합성 과정에서 사용한 용매의 종류에 따라 피크가 나타나기도 하고 나타나지 않기도 하였는데, EDOT와 BPDSA 모두를 녹일 수 있는 공용매인 메탄올과 클로로포름의 혼합용매를 사용한 경우, 결정성이 가장 양호하게 나타났다.

[275]

[276] 도 15는 고분자 합성예 6에 따른 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름의 HRTEM 이미지이다.

[277] 도 15를 참조하면, 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름의 HRTEM 이미지를 분석한 결과 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름이 사방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 것으로 나타났다.

[278]

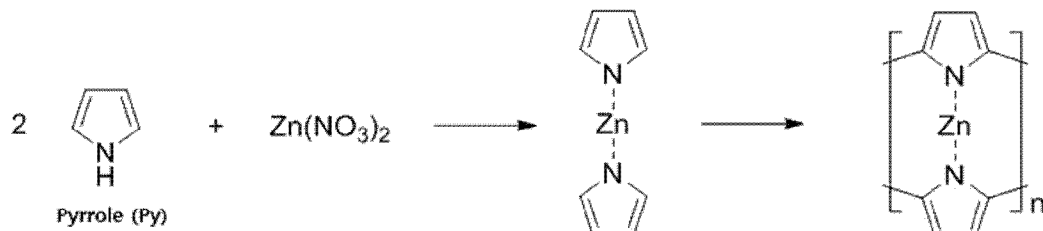
[279] 이와 같이 결정성 고분자인 폴리(EDOT:BPDSA:EDOT) 필름의 전기전도도는 0.208 Scm^{-1} 로 결정을 형성하지 못한 고분자인 폴리(EDOT:BPDSA) 필름의 전기전도도인 0.055 Scm^{-1} 에 비해 크게 향상된 결과를 나타내었다.

[280]

[281] 고분자 합성에 7: 폴리(Py:Zn:Py)의 합성

[282] [반응식 26]

[283]



[284] EDSA 대신에 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 0.005M를 사용한 것을 제외하고는 고분자 합성에 1과 동일한 방법을 사용하여 2 개의 Py와 하나의 Zn이 배위결합하여 형성한 TMCP(Py:Zn:Py)를 얻고 이를 사용하여 폴리(Py:Zn:Py) 필름을 얻었다.

[285]

[286] 도 16은 고분자 합성에 7에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.

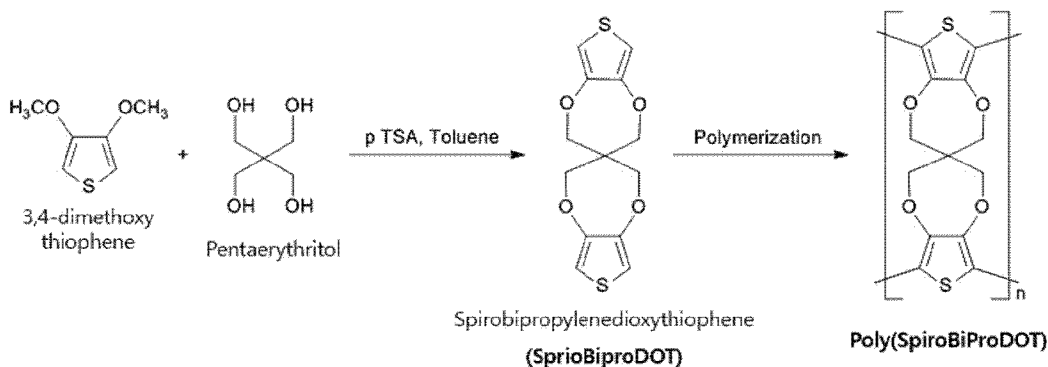
[287] 도 16을 참조하면, 고분자 합성에 7에 따른 폴리(Py:Zn:Py) 필름의 XRD 그래프에서 날카로운 피크들이 나타나고 또한 HRTEM 이미지에서 선형구조가 나타남을 볼 때, 폴리(Py:Zn:Py) 필름은 양호한 결정 구조를 구비함을 알 수 있다.

[288]

[289] 고분자 합성에 8: 폴리(spiroBiProDOT)의 합성

[290] [반응식 27]

[291]



[292] 펜타에리트리톨 (pentaerythritol)과 3,4-다이메톡시티오펜 (3,4-dimethoxythiophene)을 8:2의 몰비율(0.08 : 0.02 mol)로 톨루엔 용매(250 ml)에 녹여 혼합용액을 얻었다. pTSA(p-toluenesulfonic acid) 0.015 mmol을 위 혼합용액 내에 첨가한 후, 상기 혼합용액을 아르곤 분위기에서 24시간 동안 교반하였다. 24시간 후 검은 혼합물을 정제하고 건조하여 최종적으로 노란색 고체 TMCP(spirobipropylenedioxythiophene; SprioBiProDOT)를 얻었다. 얻어진 SprioBiProDOT 0.1 mmol을 30 ml 무수 디메틸포름아미드 용매에 녹이고, 여기에

테트라-*n*-부틸암모늄 브로마이드(tetra-*n*-butylammonium bromide) 0.18mmol, 아세트산 칼륨 (potassium acetate) 0.5mmol, 아세트산 팔라듐 (palladium acetate) 0.018mmol을 첨가하였다. 결과로서 얻어진 혼합물을 상온 이상의 온도에서 12시간 이상 교반시켰다. 고분자 합성에 1과 같이 기판을 사용한 경우 기판 상에 고분자 필름을 얻을 수 있고, 액상에서 중합된 것은 침전물로 얻을 수 있다. 상기 고분자 필름 및 침전물은 폴리(spirobipropylenedioxythiophene; SprioBiproDOT)을 함유한다.

[293]

[294] 도 17은 고분자 합성에 8에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.

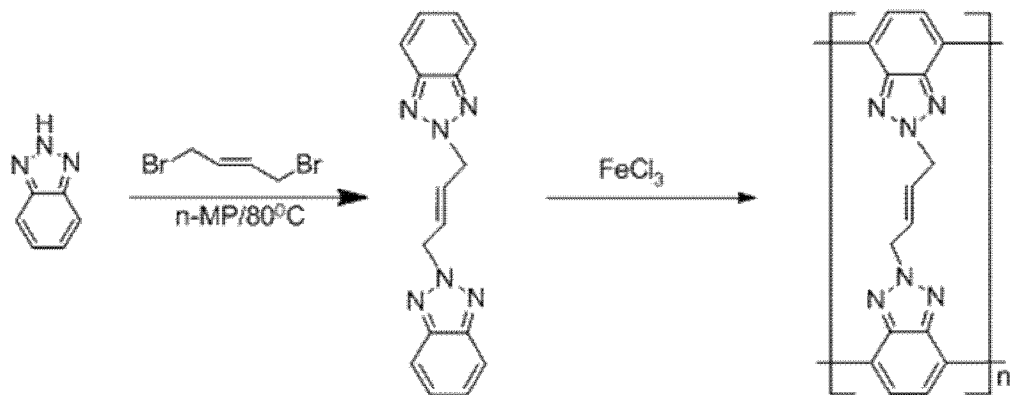
[295] 도 17을 참조하면, 고분자 합성에 8에 따른 폴리(SprioBiproDOT) 필름의 HRTEM 이미지에서 선형구조가 나타남을 볼 때, 폴리(SprioBiproDOT) 필름은 양호한 결정 구조를 구비함을 알 수 있다.

[296]

[297] 고분자 합성에 9

[298] [반응식 28]

[299]

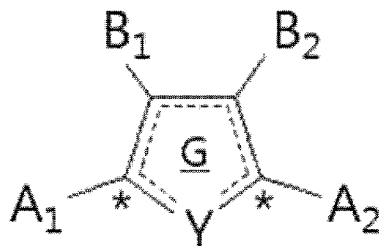


[300] 100 ml의 2구 플라스크에 벤조트리아졸(benzotriazole, Sigma-Aldrich) 1g, 트랜스-1,4-다이브로모-2-부텐 (Sigma-Aldrich) 0.9g, K₂CO₃ (Sigma-Aldrich) 1.74 g을 넣었다. 플라스크의 한쪽 입구를 리플렉스 콘덴서에 설치시킨 후 n-MP (N-Methyl-2-pyrrolidone, Sigma-Aldrich) 30ml을 넣어 용해시켰다. 아르곤 가스 주입아래 상온에서 30분 동안 교반시킨 후, 온도를 800 °C로 올렸다. 상기 용액을 48시간 동안 교반한 후 디스틸레이션을 하여 용매 n-MP를 제거시켰다. 고체상태로 남아있는 물질은 MC (Methylene Chloride)에 녹인 후 정제하여 추출했다. 여기에서 얻어진 고체물질은 다시 MC에 용해시킨 후 헥산 (Sigma-Aldrich) 을 넣어 재결정을 했다. 재결정으로 얻어진 물질은 그 후 헥산과 EA (ethyl acetate)의 2:1 비율을 용리제(eluent)로 하여 크로마토그래피를 통해 분리했다. 상기 과정을 통해 벤조트리아졸 두 단위체들이 하나의 트랜스-1,4-다이브로모-2-부텐을 사용한 공유결합에 의해 연결된 TMCP를 제조하였다.

- [301] 100 ml의 2구 플라스크 내에 공유결합에 의해 연결된 TMCP 30mg, 개시제 FeCl₃ 60mg를 넣었다. 플라스크를 리플렉스 콘덴서에 설치시킨 후 DMF (Sigma-Aldrich) 10ml를 넣어 용해시켰다. 아르곤 가스 주입아래 상온에서 30분 동안 교반시킨 후 온도를 120°C 까지 올렸다. 약 72 시간 후, 침전된 생성물을 분리하고, 탈이온수 및 에탄올 (Aldrich)로 세정하여 잔류염 및 미반응 모노머를 제거하였다.
- [302]
- [303] 도 18은 고분자 합성에 9에 따른 고분자 필름의 결정 특성을 나타낸다.
- [304] 도 18을 참조하면, 고분자 합성에 9에 따른 고분자 필름의 HRTEM 이미지에서 선형구조가 나타남을 볼 때, 고분자 필름은 적어도 일부에서 양호한 결정 구조를 구비함을 알 수 있다.
- [305]
- [306] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 한 쌍의 모노머와 이들 모노머를 서로 연결하는 하나의 연결체를 구비하는 2-모노머-연결 전구체를 형성하는 단계; 및
상기 2-모노머-연결 전구체를 고분자화하는 단계를 포함하는 결정성 고분자 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고분자화 단계에서 제조된 결정성 고분자는
상기 서로 다른 2-모노머-연결 전구체들 내에 구비된 모노머들이
결합되어 형성된 다수의 고분자 백본들을 구비하고, 상기 연결체는 서로
인접하는 고분자 백본들에 구비된 한 쌍의 모노머들을 연결하는 결정성
고분자 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 고분자 백본은 전도성 고분자인 결정성 고분자 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 고분자 백본은 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린,
폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 또는 폴리페닐렌인 결정성 고분자
제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 연결체는 상기 연결체는 상기 고분자 백본에 정공을 더하는 산화성
도펀트 또는 상기 고분자 백본에 전자를 더하는 환원성 도펀트인 결정성
고분자 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 결정성 고분자는 분자 단위의 격자점들을 구비하여 격자 상수를
갖는 유닛 셀의 반복 패턴을 갖는 결정성 고분자 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 하나의 연결체와 상기 한 쌍의 모노머는 이온결합, 수소결합,
배위결합, 또는 공유결합에 의해 결합되는 결정성 고분자 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 고분자화는 산화중합, C-C 커플링, 축합 중합, 광중합, 또는
전기화학중합을 사용하여 수행하는 결정성 고분자 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 모노머는 하기 화학식 1로 나타낸 모노머인 결정성 고분자
제조방법:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Y는 NR_1 , S, O, Se, 또는 $(\text{CH})_2$ 이고, R_1 은 수소 또는 C1 내지 C3의 알킬기이고,

A_1 및 A_2 중 어느 하나는 수소, $-\text{B}(\text{OR}_\text{A})_2$, $-\text{Sn}(\text{R}_\text{A})_3$, 또는 X_A 이고, 다른 하나는 수소, 또는 X_A 이고, R_A 는 H 또는 C1 내지 C4의 알킬기이고, X_A 는 서로에 관계없이 Cl, Br, I, 또는 유사할로젠(pseudohalogen)이고,

B_1 및 B_2 는 서로에 관계없이 수소, 하이드록실기, C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알킬알콜기, C1 내지 C4의 알콕시기, C1 내지 C4의 (알킬)카복실산, C1 내지 C4의 (알킬)카복실레이트, 아민기, 또는 C1 내지 C4의 알킬아민기이거나, B_1 및 B_2 는 서로 합쳐져 카복실산 무수물, 에틸렌다이옥시기를 형성하거나, 또는 B_1 및 B_2 는 서로 합쳐져 B_1 및 B_2 가 연결된 탄소원자들과 함께 5 내지 6 멤버의 헤테로방향족고리를 형성하고,

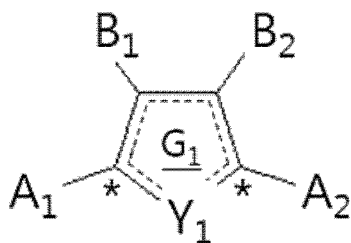
*는 상기 고분자화 단계에서의 중합 사이트이다.

[청구항 10]

제9항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타낸 모노머는 하기 화학식 1-1로 나타낸 모노머인 결정성 고분자 제조방법:

[화학식 1-1]



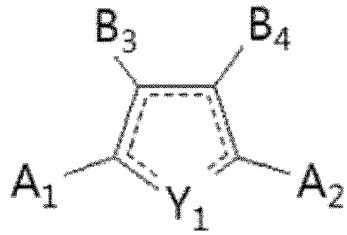
상기 화학식 1-1에서, Y_1 는 NR_1 , S, O, 또는 Se이고, R_1 은 수소 또는 C1 내지 C3의 알킬기이고, 고리 G_1 는 오각 헤테로방향족 고리이고, A_1 , A_2 , *, B_1 및 B_2 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 11]

제10항에 있어서,

상기 화학식 1-1로 나타낸 모노머는 하기 화학식 1A로 나타낸 모노머인 결정성 고분자 제조방법:

[화학식 1A]



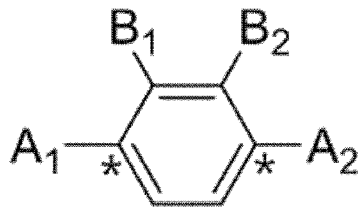
상기 화학식 1A에서, Y_1 , A_1 및 A_2 는 상기 화학식 1-1에서 정의된 바와 같고, B_3 및 B_4 은 서로에 관계없이 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬기이다.

[청구항 12]

제9항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타낸 모노머는 하기 화학식 1-2로 나타낸 모노머인 결정성 고분자 제조방법:

[화학식 1-2]



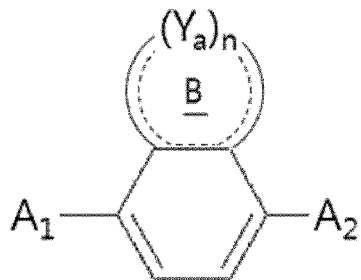
상기 화학식 1-2에서, A_1 , A_2 , $*$, B_1 및 B_2 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 13]

제12항에 있어서,

상기 화학식 1-2로 나타낸 모노머는 하기 화학식 1F로 나타낸 모노머인 결정성 고분자 제조방법:

[화학식 1F]



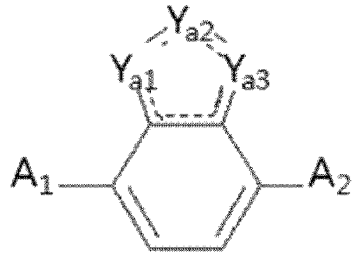
상기 화학식 1F에서, A_1 및 A_2 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, 고리 B는 5 내지 6 멤버의 헤테로방향족고리로서, Y_a 는 서로에 관계없이 N, NH, O, S, P, PH, 또는 Se이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 14]

제13항에 있어서,

상기 화학식 1F로 나타낸 모노머는 하기 화학식 1G로 나타낸 모노머인 결정성 고분자 제조방법:

[화학식 1G]



상기 화학식 1G는 Y_{a1} , Y_{a2} , 및 Y_{a3} 중 적어도 하나는 헤테로원자이고, 나머지는 탄소이고, 상기 각 헤테로원자는 N, NH, O, S, P, PH, 및 Se로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[청구항 15]

제14항에 있어서,

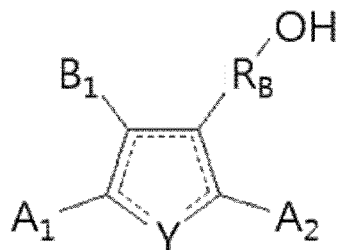
상기 Y_{a1} 또는 Y_{a2} 는 N 또는 NH인 결정성 고분자 제조방법.

[청구항 16]

제9항에 있어서,

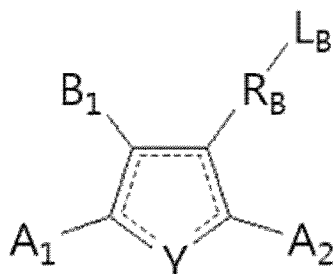
상기 화학식 1로 나타낸 모노머는 하기 화학식들 1B, 1C, 1D, 및 1E로 나타낸 모노머들 중 어느 하나인 결정성 고분자 제조방법:

[화학식 1B]



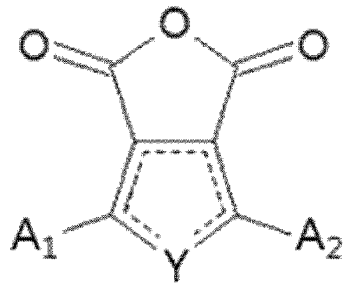
상기 화학식 1B에서, Y, A_1 , A_2 , 및 B_1 은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R_B 는 결합이거나, C1 내지 C4의 알킬기, 또는 C1 내지 C4의 (알킬)카보닐기이고,

[화학식 1C]

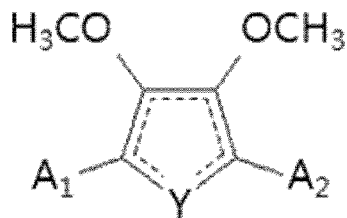


상기 화학식 1C에서, Y, A_1 , A_2 , 및 B_1 은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, L_B 는 카복실산, 카복실레이트, 또는 아민기이고, R_B 는 결합이거나 C1 내지 C4의 알킬기이고,

[화학식 1D]



상기 화학식 1D에서, Y, A₁ 및 A₂는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고,
[화학식 1E]



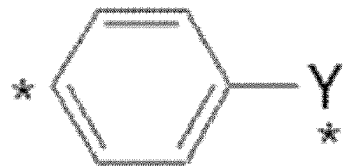
상기 화학식 1E에서, Y, A₁ 및 A₂는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 17]

제1항에 있어서,

상기 모노머는 하기 화학식 2로 나타낸 모노머인 결정성 고분자
제조방법:

[화학식 2]



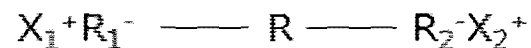
상기 화학식 2에서, Y는 NH₂ 또는 SH이고, *는 상기 고분자화 단계에서의
중합 사이트이다.

[청구항 18]

제1항에 있어서,

상기 연결체는 하기 화학식 5A 내지 5F 중 어느 하나로 나타낸 연결체인
결정성 고분자 제조방법:

[화학식 5A]



상기 화학식 5A에서, R₁⁻ 및 R₂⁻는 서로에 관계없이 COO⁻, SO₃⁻, 또는
PO(OH)O⁻이고, X₁⁺ 및 X₂⁺는 서로에 관계없이 수소 이온 또는 알칼리금속
이온이고, R은 C2 내지 C4의 알칸다이일, C2 내지 C4의 알켄다이일, C2
내지 C4의 알킨다이일, C6 내지 C20의 아릴렌, C2 내지 C20의
헤테로아릴렌, C6 내지 C20의 아릴렌알켄다이일 또는 C6 내지 C20의
사이클로알킬렌이고,

[화학식 5B]



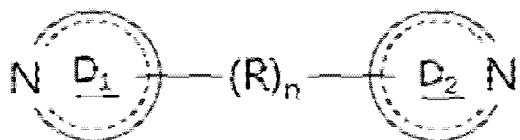
상기 화학식 5B에서, X_1 및 X_2 는 서로에 관계없이 Br, Cl, 또는 I이고, R은
상기 화학식 5A에서 정의한 바와 같고,

[화학식 5C]



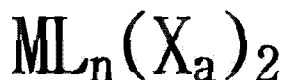
상기 화학식 5C에서, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 서로에 관계없이, 수소 또는 C1
내지 C2의 알킬기일 수 있고, R은 상기 화학식 5A에서 정의한 바와 같고,

[화학식 5D]



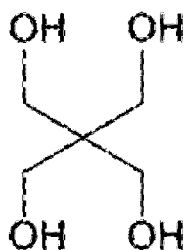
상기 화학식 5D에서, 고리 D_1 및 D_2 는 1 내지 3의 N을 헤테로멤버로서
구비하는 5-멤버 혹은 6-멤버 불포화 헤테로고리화합물이고, R은 상기
화학식 5A에서 정의한 바와 같고, n은 1 또는 0의 정수이고,

[화학식 5E]



상기 화학식 5E에서, M은 Zn, Cu, Pd, Ru, 또는 Pt와 같은 금속이온이고,
L은 H_2O , NH_3 , 또는 에틸렌디아민이고, X_a 는 상대이온으로 OH^- , NO_3^- ,
 CO_3^{2-} , CN^- , 또는 Cl^- 이고, n은 상기 금속이온의 산화수와 상기 상대이온의
산화수를 고려하여 화합물이 중성이 되도록 결정된 수이다.

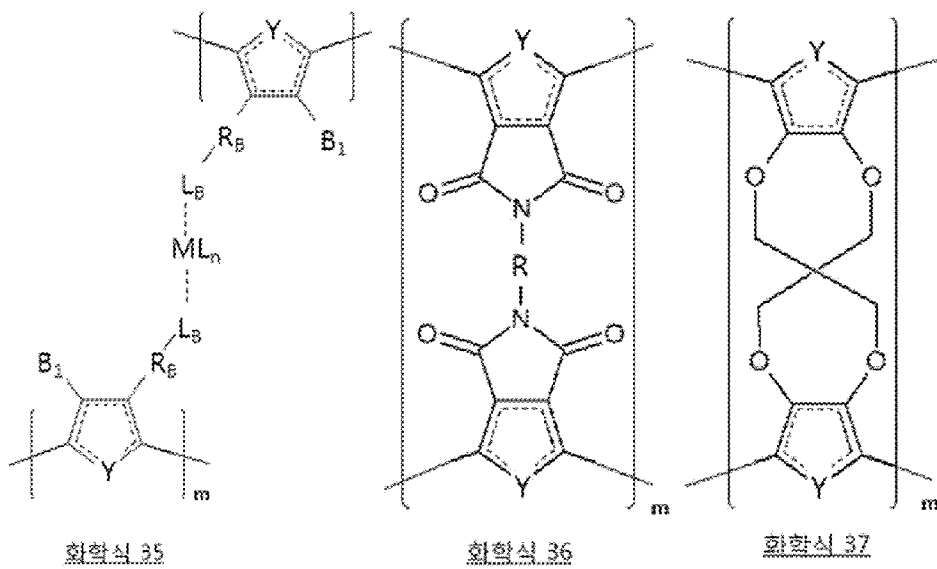
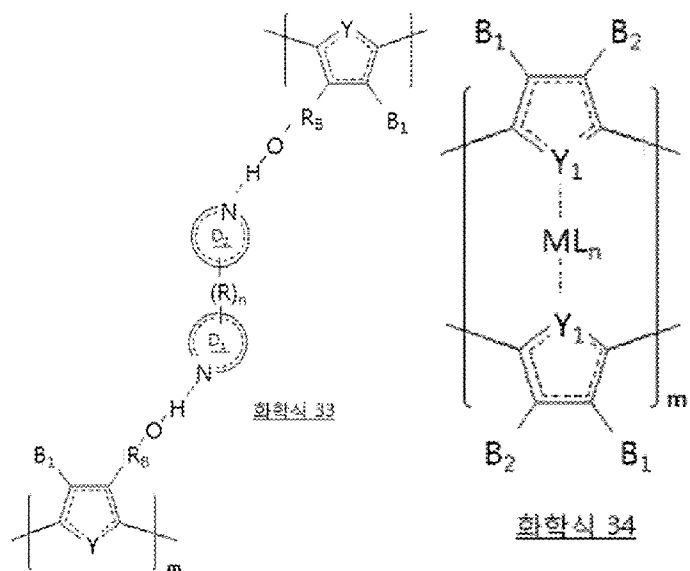
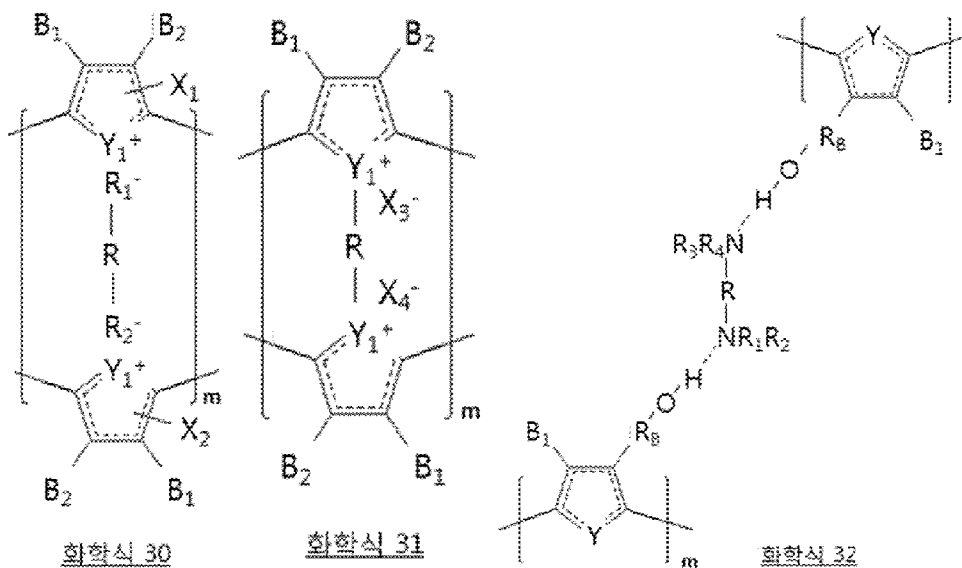
[화학식 5F]

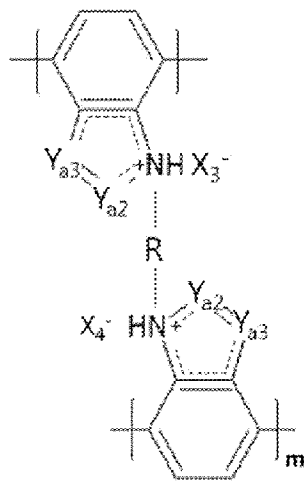


[청구항 19]

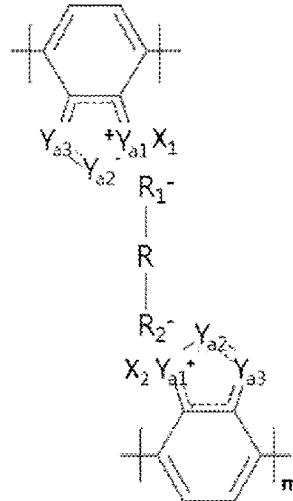
제1항에 있어서,

상기 결정성 고분자는 하기 화학식들 30 내지 42 중 어느 하나로 표시된
것인 결정성 고분자 제조방법:

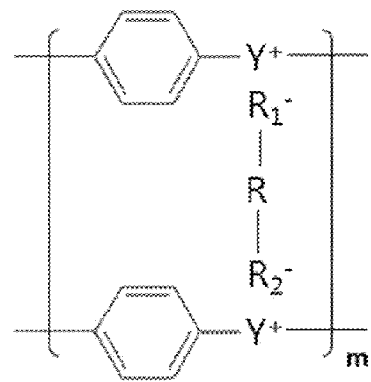




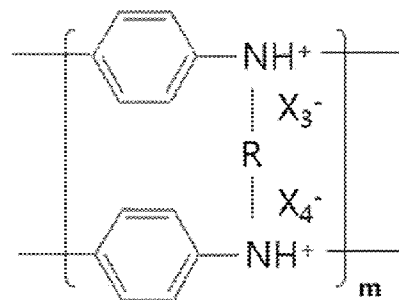
화학식 39



화학식 40



화학식 41



화학식 42

상기 화학식들 30 내지 42에서 m 은 10 내지 10,000의 정수이다.

[청구항 20] 한 쌍의 모노머와 이들 모노머를 서로 연결하는 하나의 연결체를 구비하는 2-모노머-연결 전구체가 고분자화된 결정성 고분자.

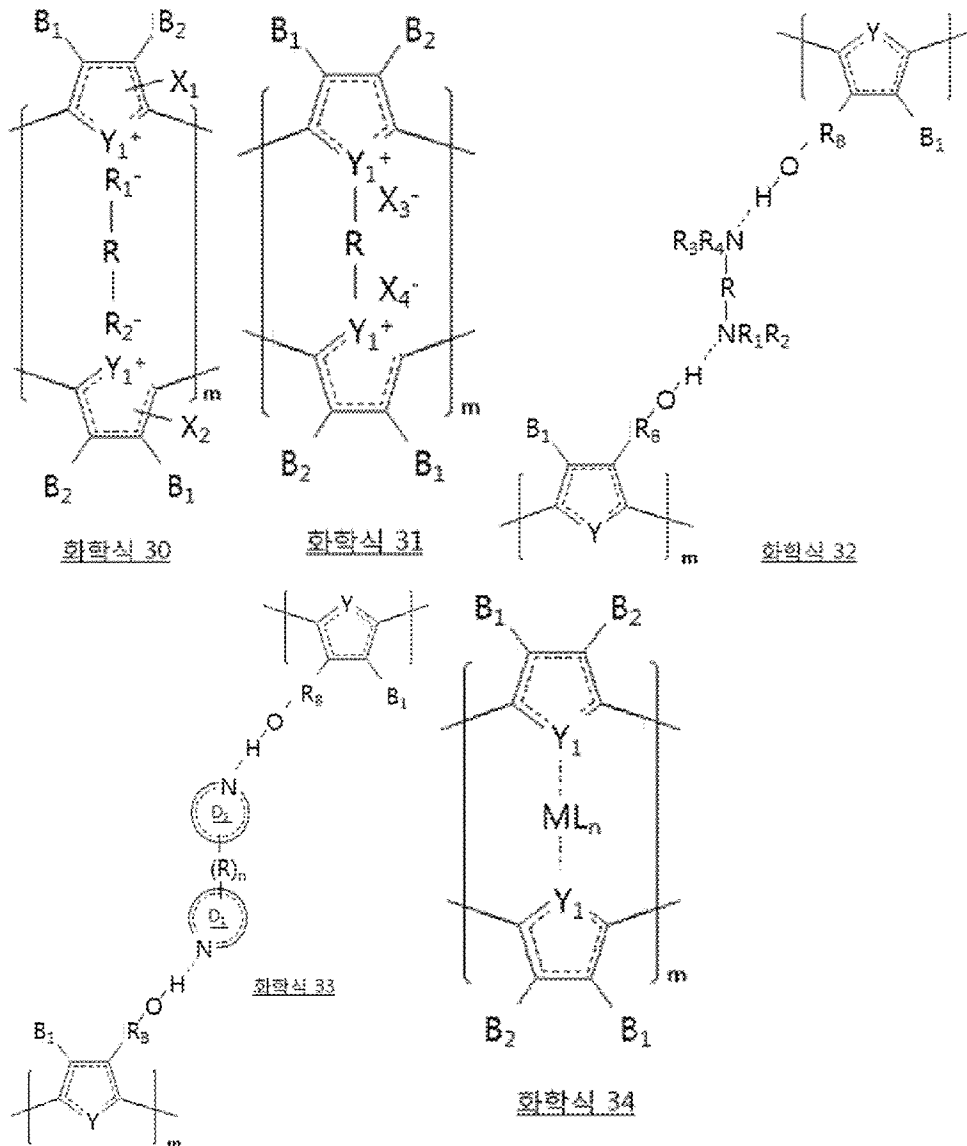
[청구항 21] 제20항에 있어서,
상기 결정성 고분자는 상기 서로 다른 2-모노머-연결 전구체들 내에 구비된 모노머들이 결합되어 형성된 다수의 고분자 백본들을 구비하고, 상기 연결체는 서로 인접하는 고분자 백본들에 구비된 한 쌍의 모노머들을 연결하는 결정성 고분자.

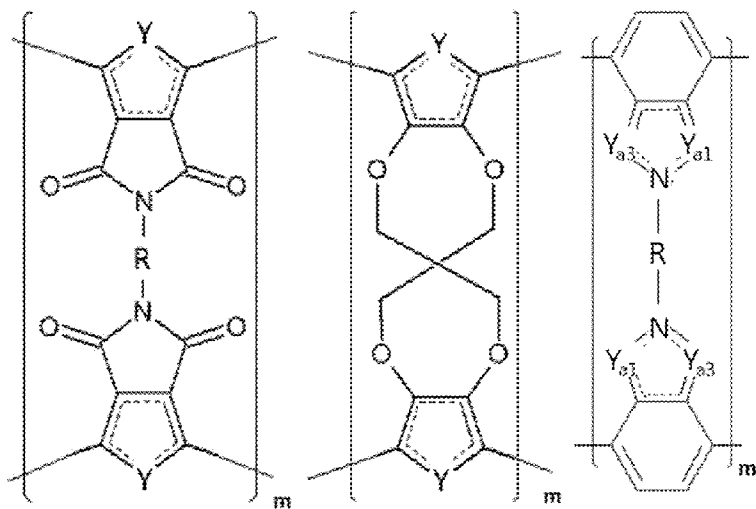
[청구항 22] 제20항에 있어서,
상기 고분자 백본은 전도성 고분자인 결정성 고분자.

[청구항 23] 제22항에 있어서,
상기 고분자 백본은 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜), 또는 폴리페닐렌인 결정성 고분자.

[청구항 24] 제20항에 있어서,
상기 연결체는 상기 연결체는 상기 고분자 백본에 정공을 더하는 산화성 도펀트 또는 상기 고분자 백본에 전자를 더하는 환원성 도펀트인 결정성 고분자.

- [청구항 25] 제20항에 있어서,
상기 결정성 고분자는 분자 단위의 격자점들을 구비하여 격자 상수를 갖는 유닛 셀의 반복 패턴을 갖는 결정성 고분자.
- [청구항 26] 제20항에 있어서,
상기 하나의 연결체와 상기 한 쌍의 모노머는 이온결합, 수소결합, 배위결합, 또는 공유결합에 의해 결합되는 결정성 고분자.
- [청구항 27] 제20항에 있어서,
상기 결정성 고분자는 하기 화학식들 30 내지 42 중 어느 하나로 표시된 것인 결정성 고분자:

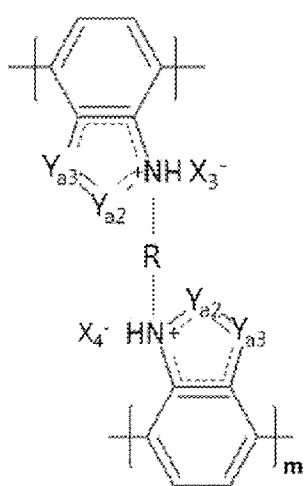




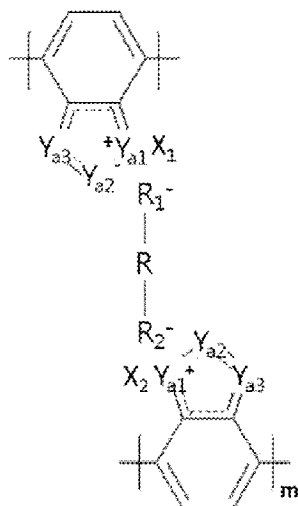
화학식 36

화학식 37

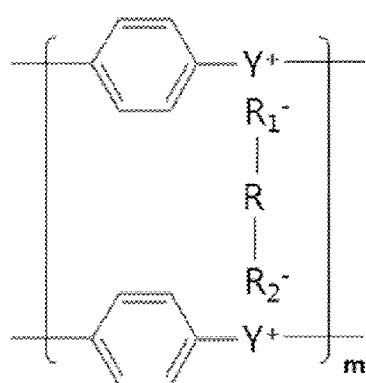
화학식 38



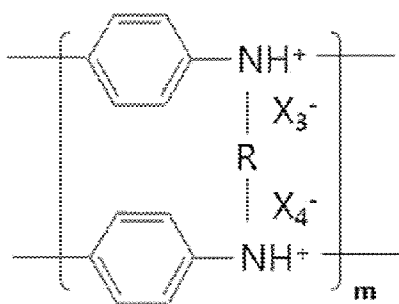
화학식 39



화학식 40



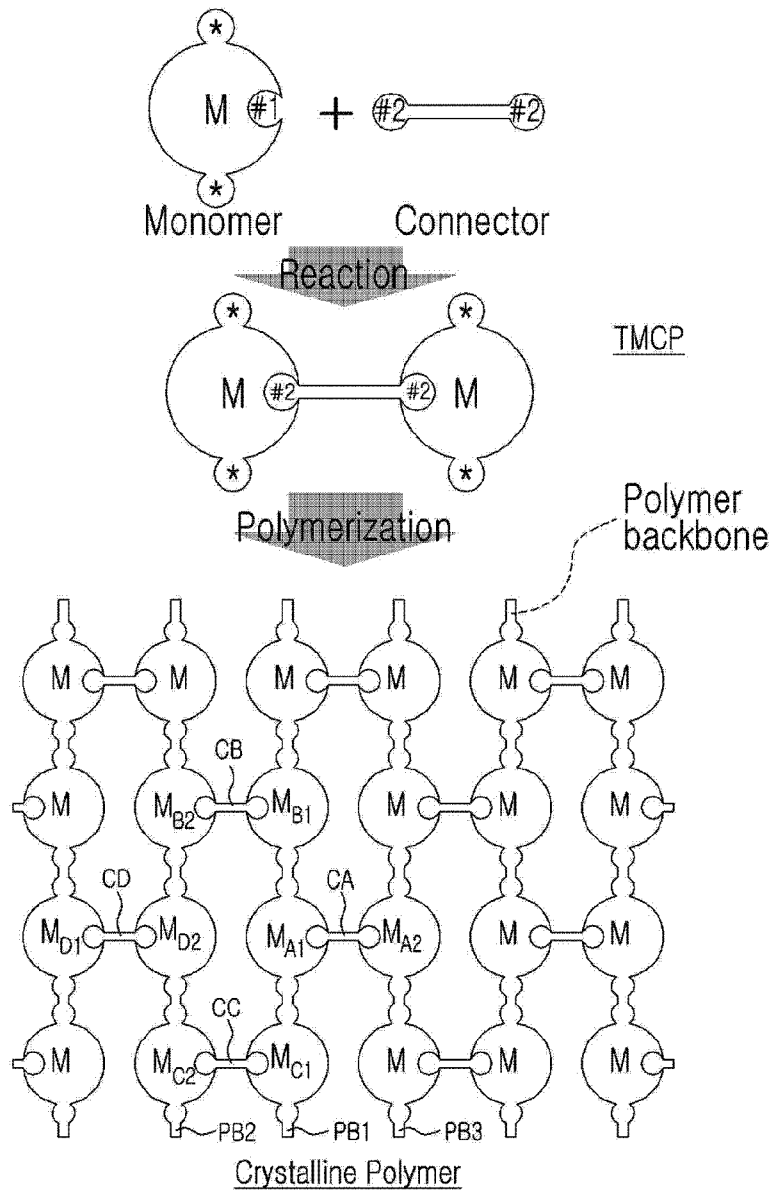
화학식 41



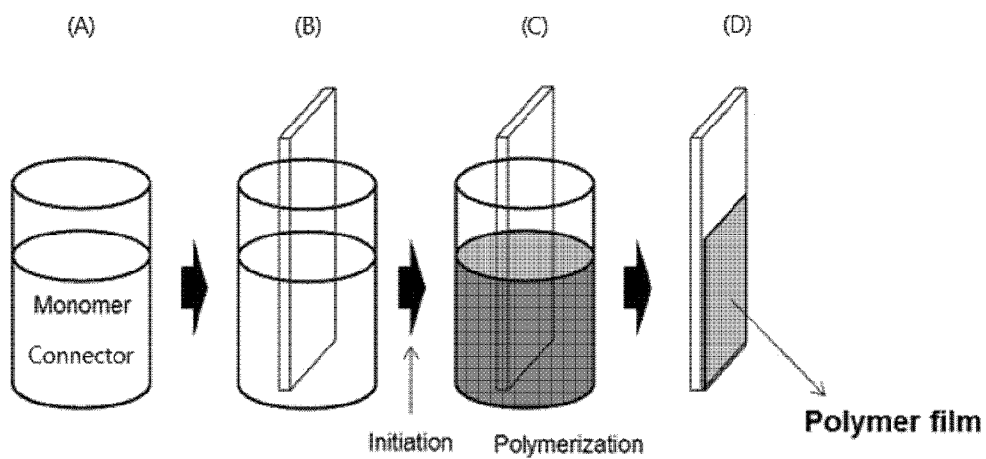
화학식 42

상기 화학식들 30 내지 42에서 m은 10 내지 10,000의 정수이다.

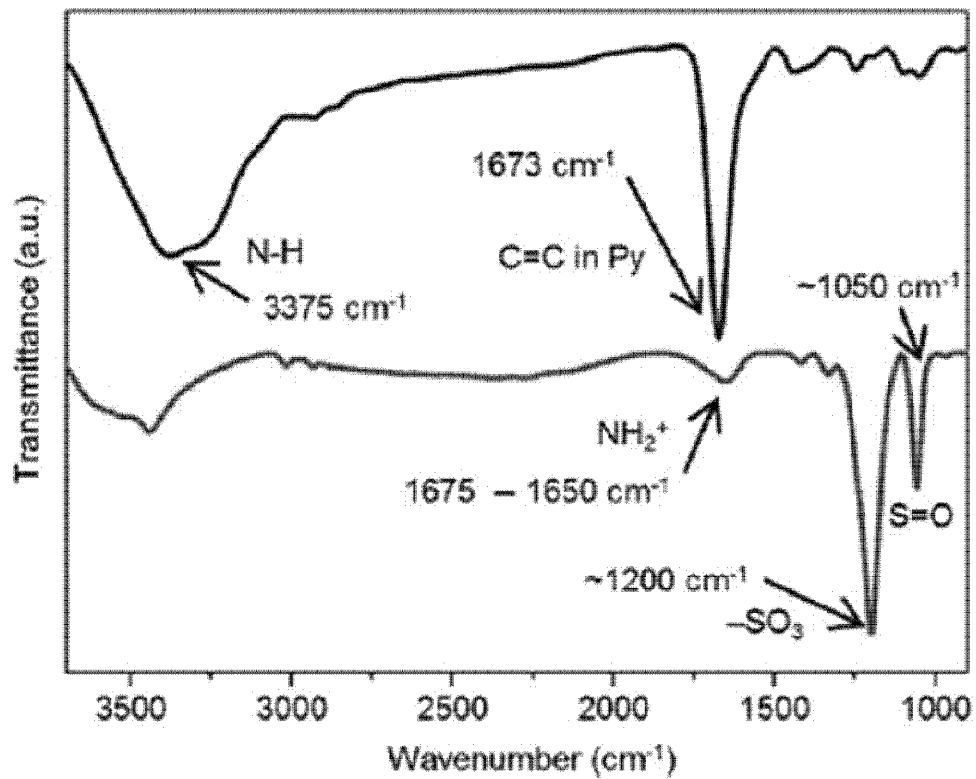
[도1]



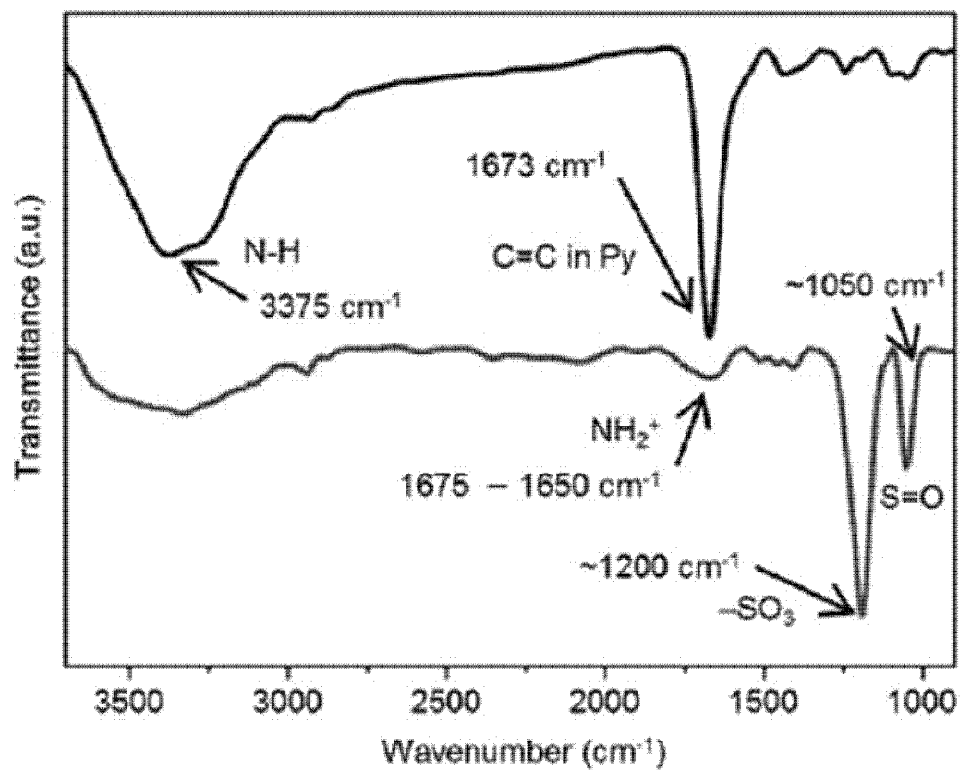
[도2]



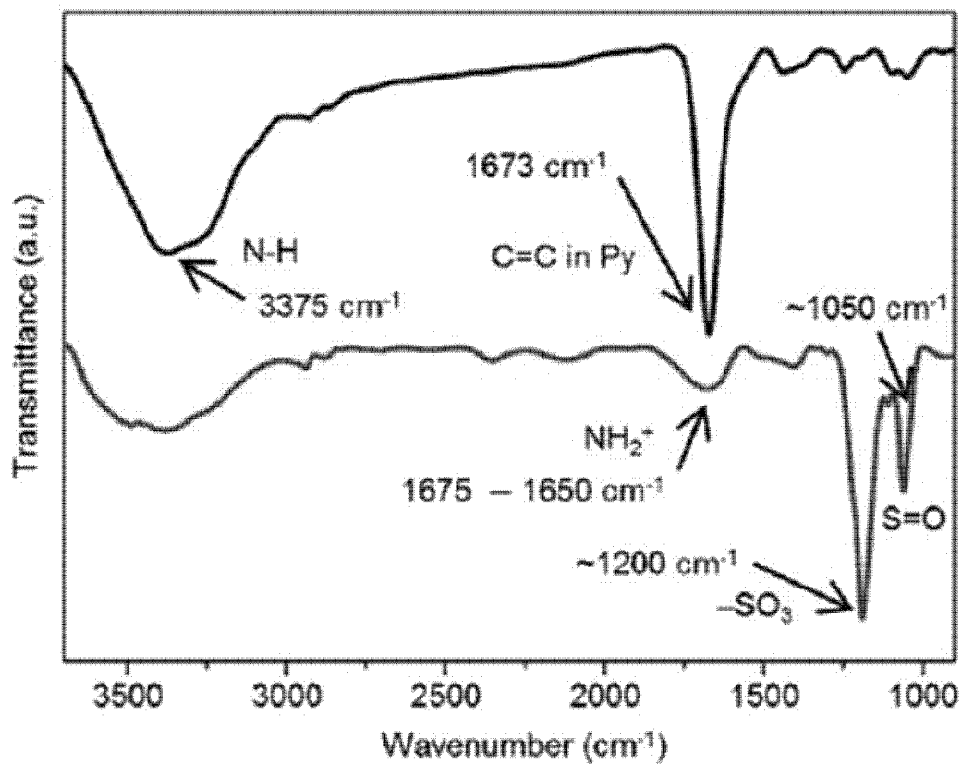
[도3a]



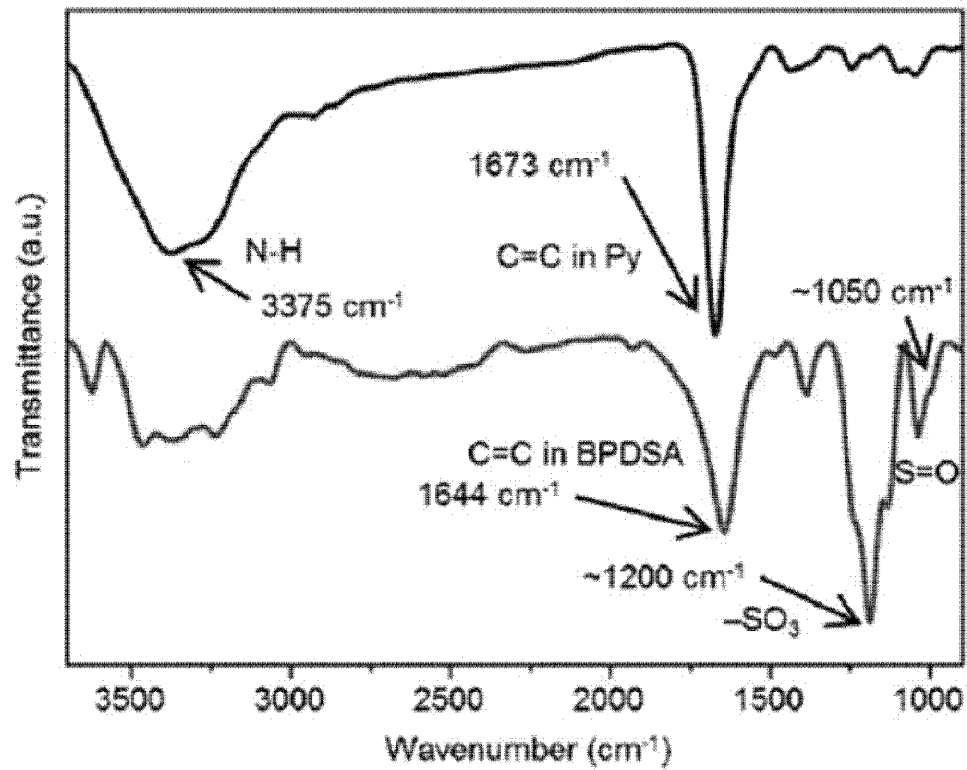
[도3b]



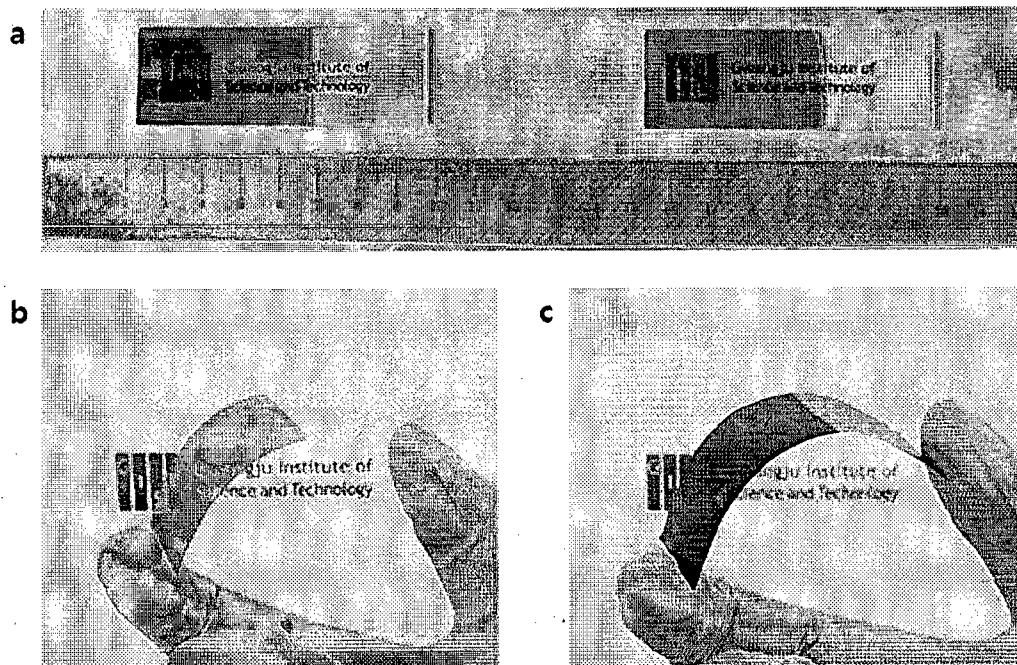
[도3c]



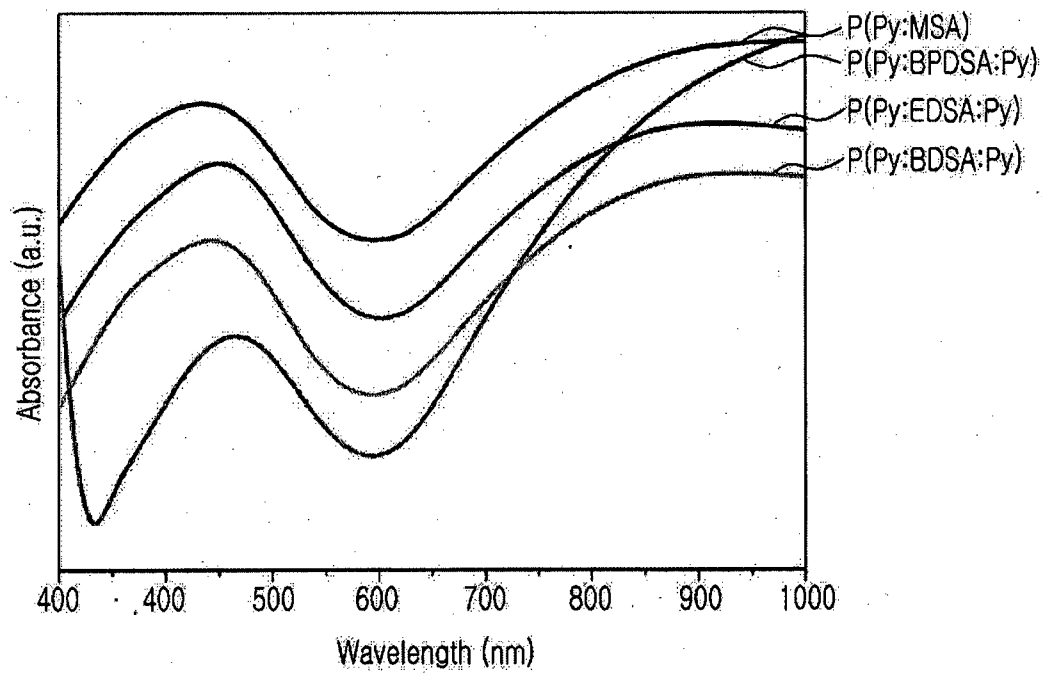
[도3d]



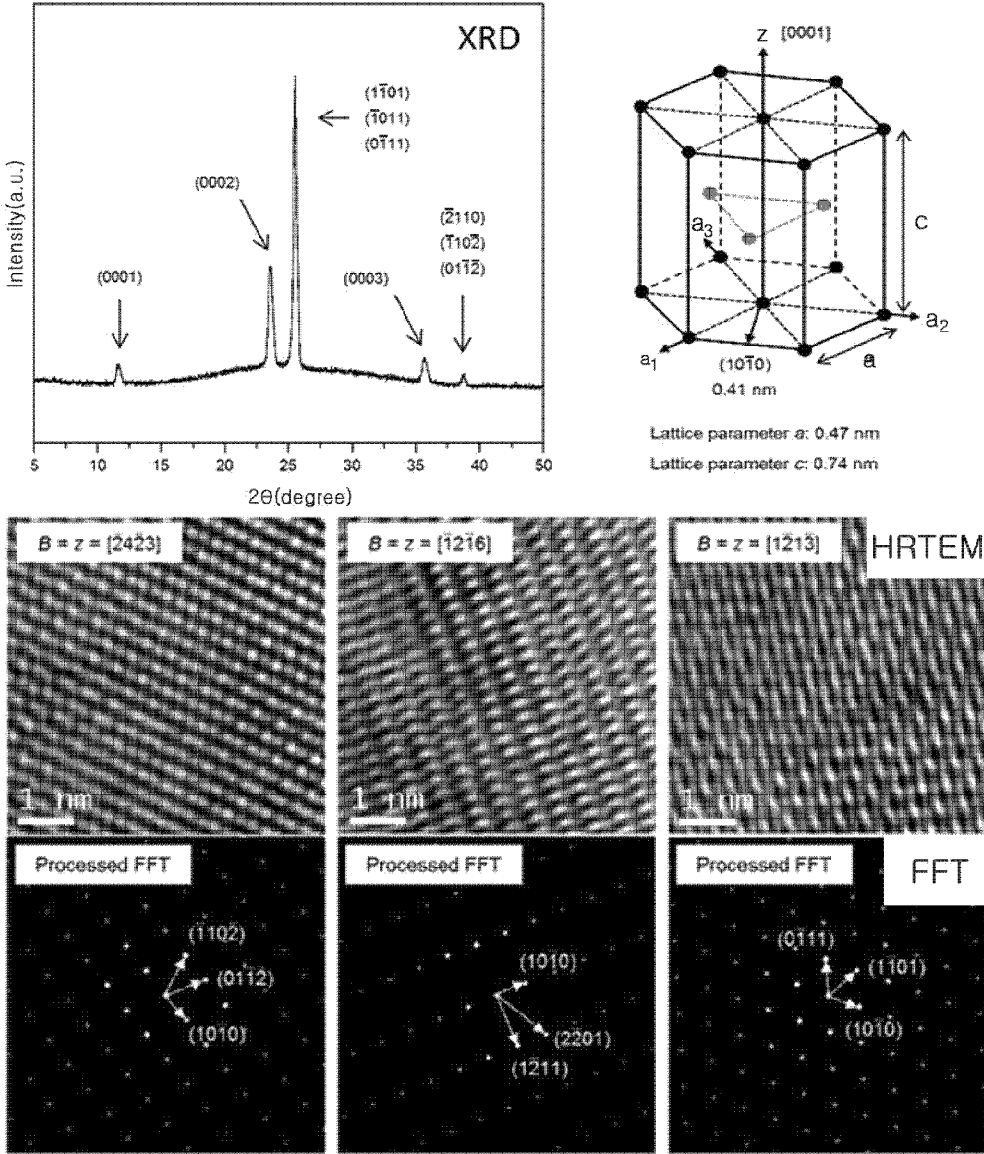
[도4]



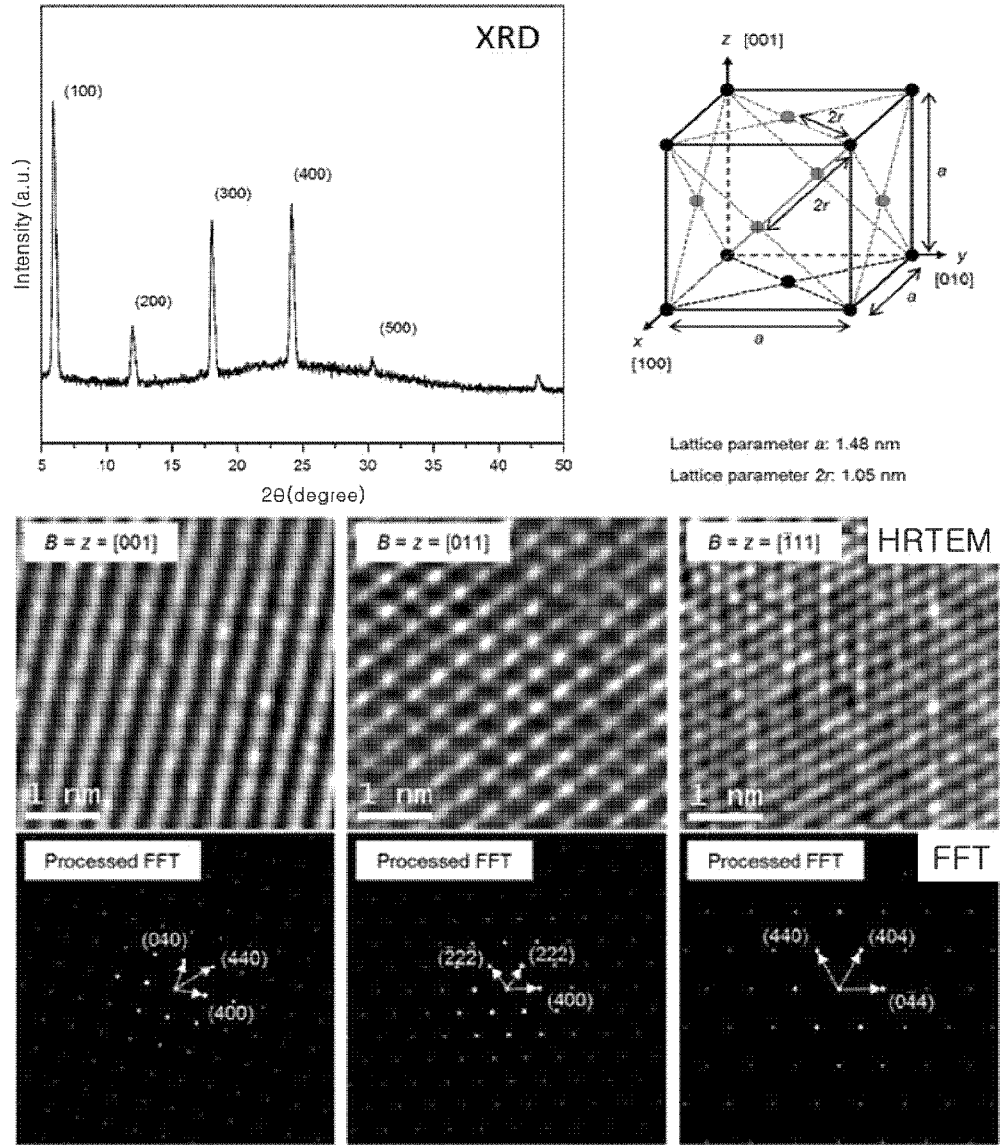
[도5]



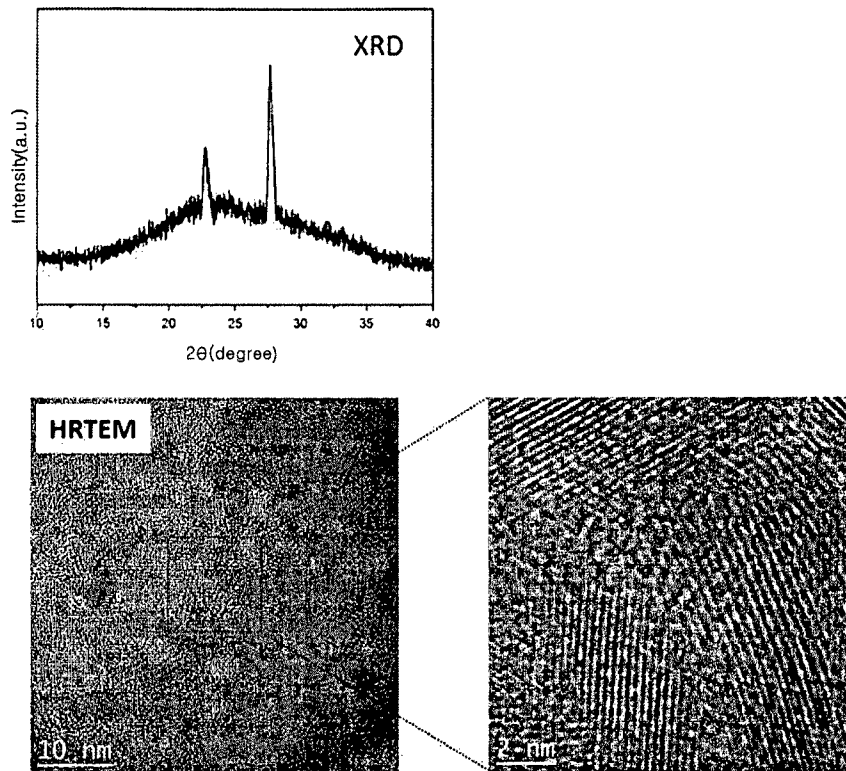
[도6]



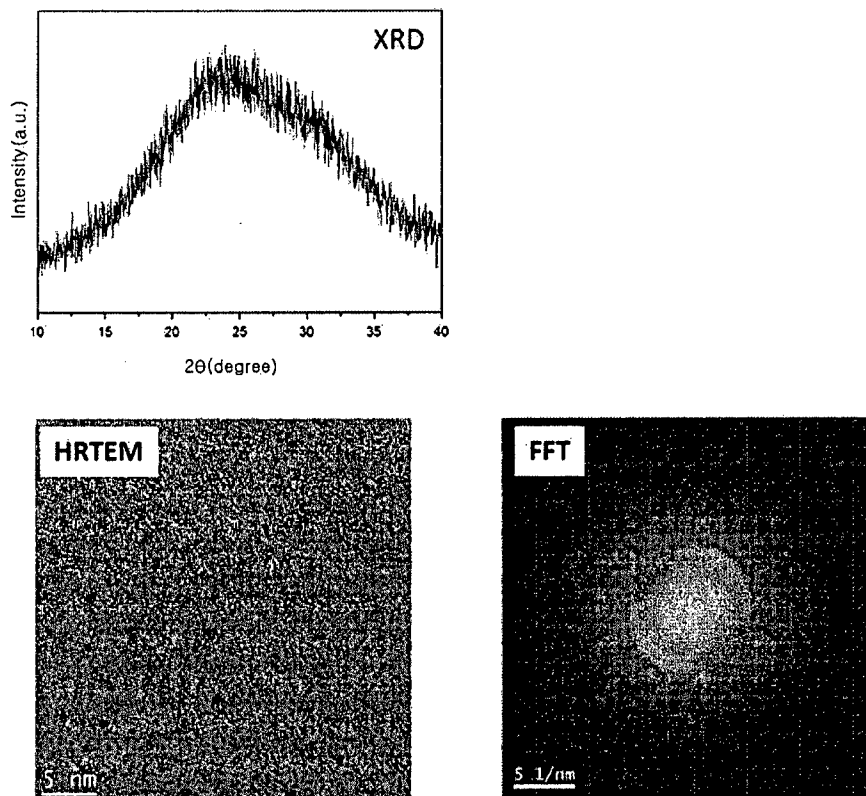
[도7]



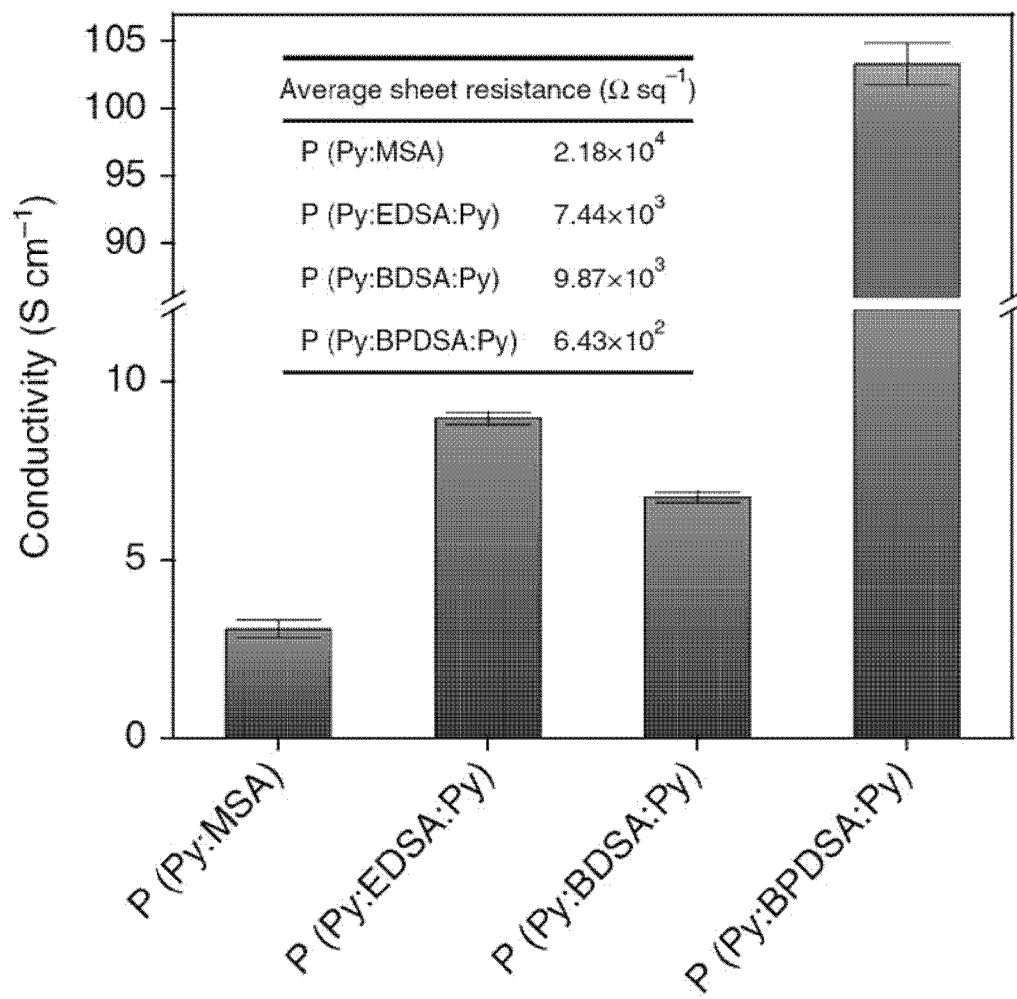
[도8]



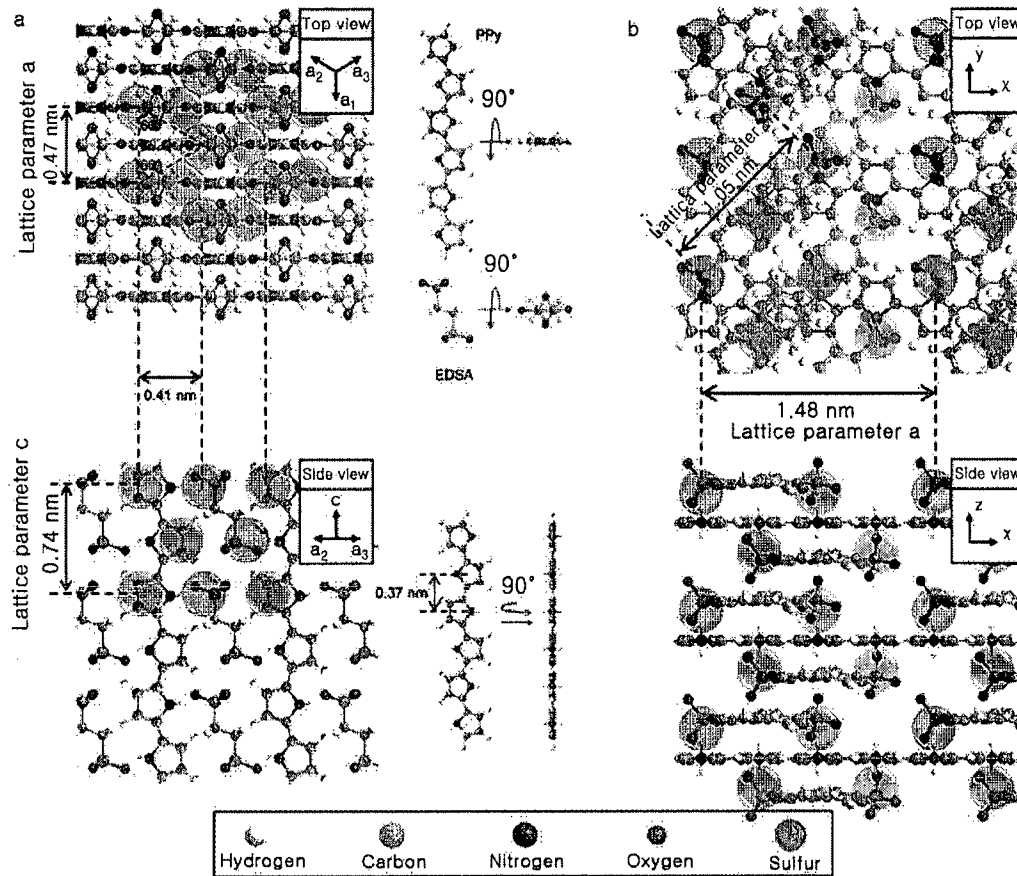
[도9]



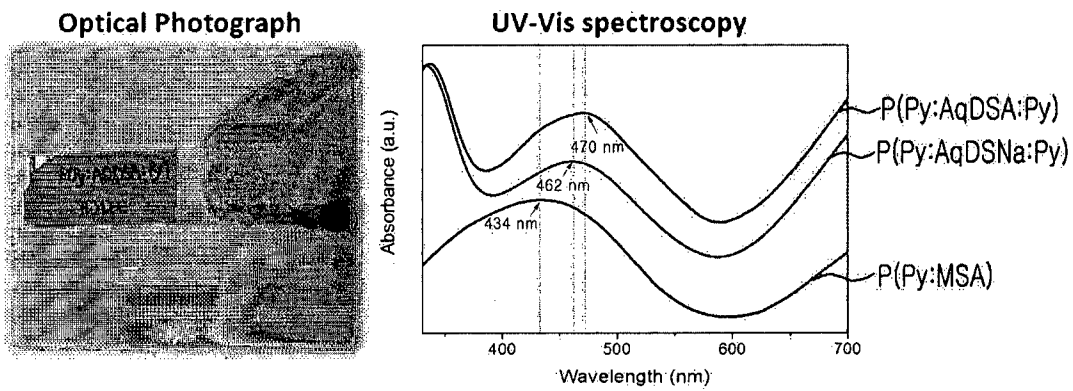
[도10]



[도11]

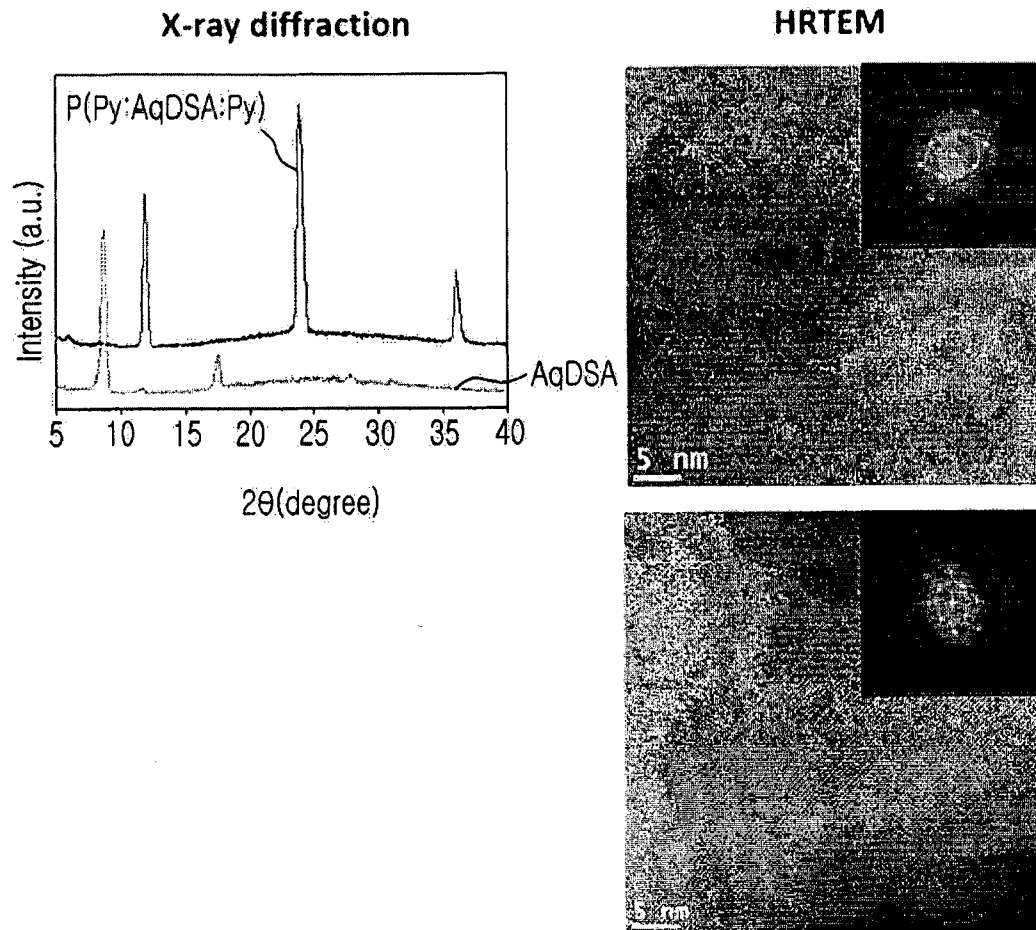


[도12]

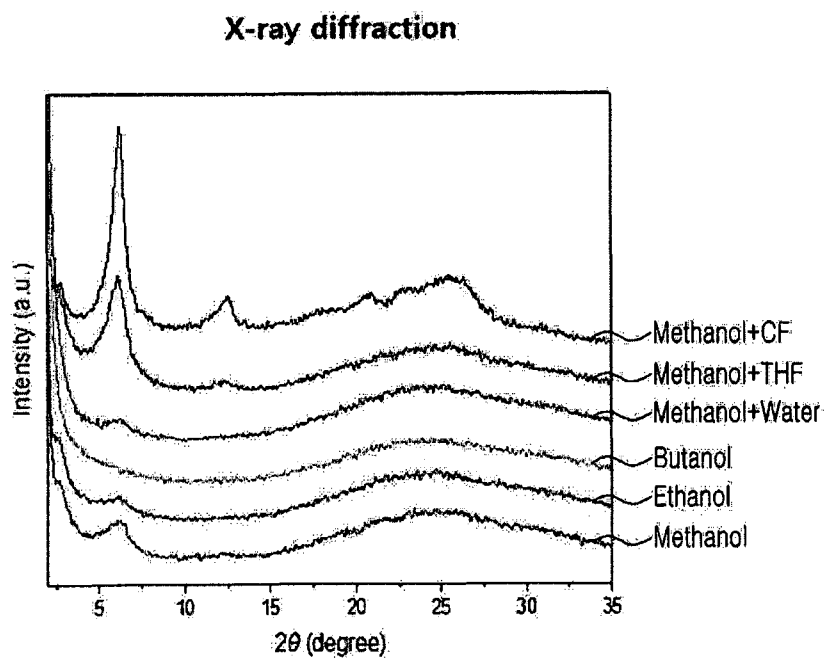


10/12

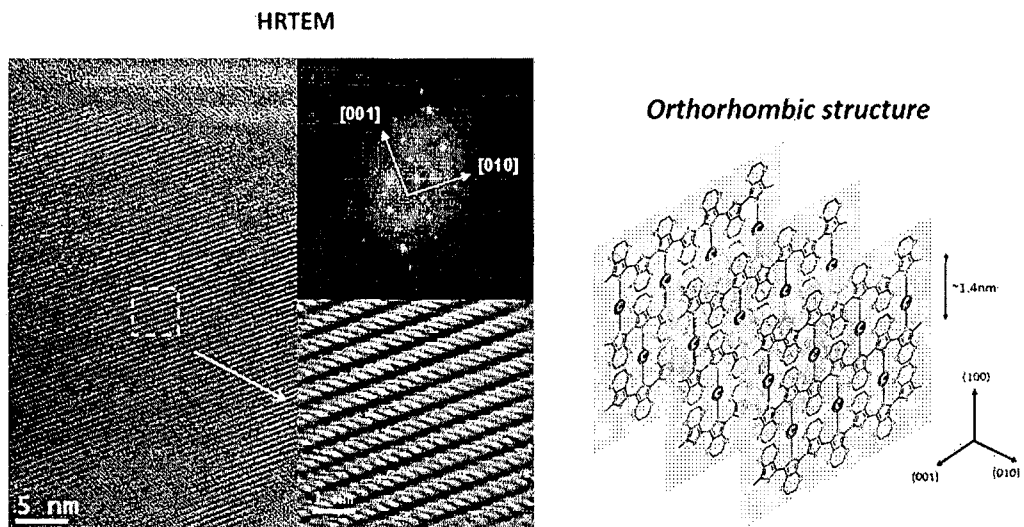
[도13]



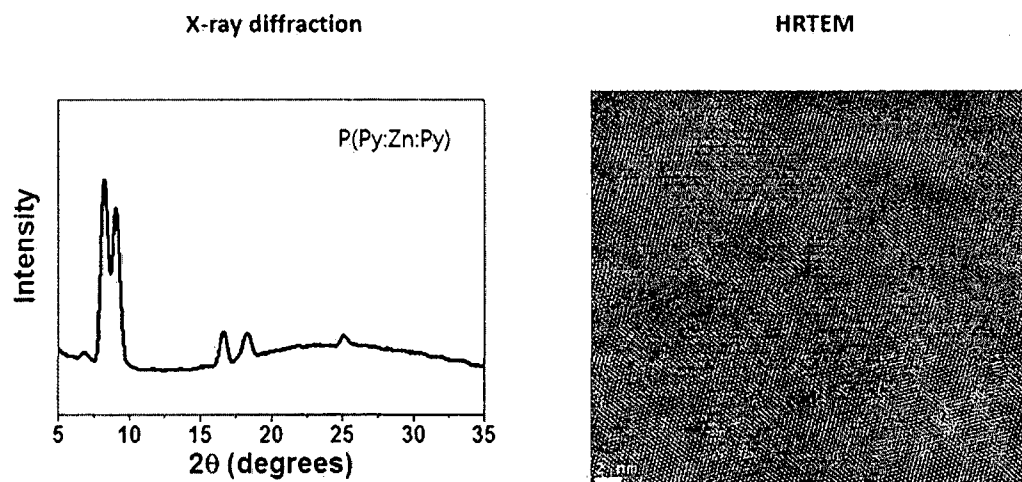
[도14]



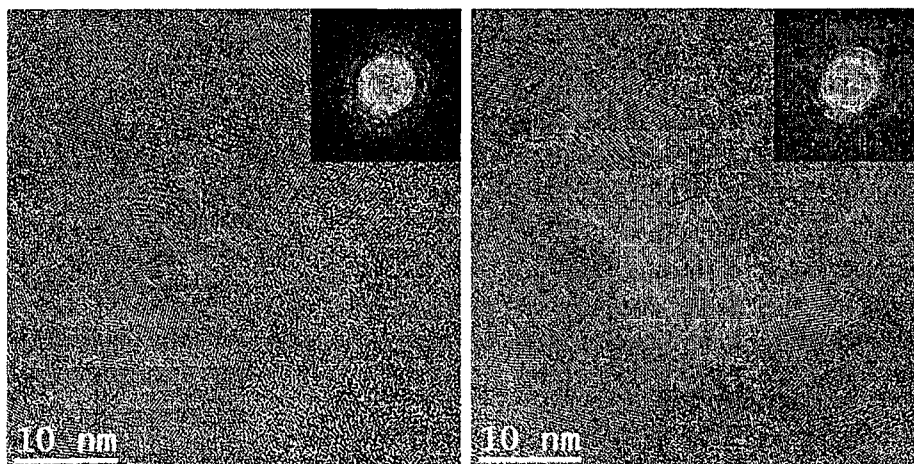
[도 15]



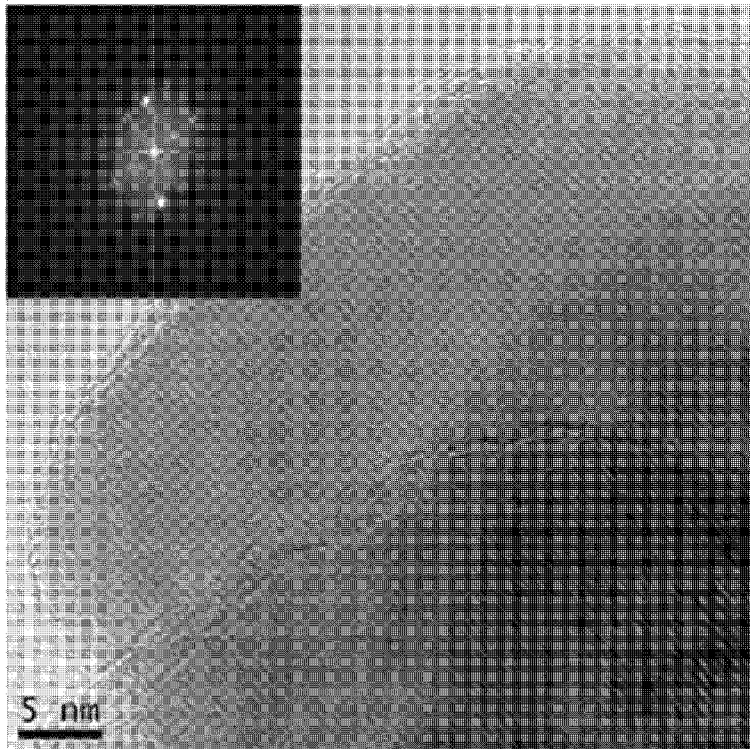
[도 16]



[도 17]



[도18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/00(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/00; C08G 61/12; C08G 75/00; H01B 1/12; C08G 73/02; H01G 11/00; C08G 77/00; C08L 65/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: crystalline polymer, 2-monomer-connection precursor, conduction, polypyrrole, polythiophene, polyaniline, ethylene dioxythiophene, polyphenylene, pyrrole, thiophene, aniline, phenylene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5643998 A (NAKANO, M. et al.) 01 July 1997 See claims 1-37.	1-27
A	KR 10-2015-0032203 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 25 March 2015 See claims 1-21.	1-27
A	KR 10-2008-0096585 A (UNIVERSITY OF CONNECTICUT) 30 October 2008 See claims 1-36.	1-27
A	KR 10-0217533 B1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 01 September 1999 See claims 1-9.	1-27
A	US 2005-0239994 A1 (LITT, M. H. et al.) 27 October 2005 See claims 1-34.	1-27
PX	LEE, H. -J. et al., "Close-packed Polymer Crystals from Two-monomer-connected Precursors", Nature Communications, 19 September 2016, vol. 7, pages 1-6 See page 2, right column; figures 1-2.	1-11,18-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 JUNE 2017 (01.06.2017)

Date of mailing of the international search report

01 JUNE 2017 (01.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001935

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 5643998 A	01/07/1997	DE 19508709 A1	14/09/1995
		DE 19508709 C2	28/06/2001
		JP 07-247364 A	26/09/1995
KR 10-2015-0032203 A	25/03/2015	CN 105579530 A	11/05/2016
		KR 10-1688121 B1	02/01/2017
		US 2016-0225481 A1	04/08/2016
		WO 2015-041440 A1	26/03/2015
KR 10-2008-0096585 A	30/10/2008	JP 2009-528396 A	06/08/2009
		JP 5614933 B2	29/10/2014
		US 2007-0191576 A1	16/08/2007
		US 2012-0245316 A1	27/09/2012
		US 8227567 B2	24/07/2012
		US 9127121 B2	08/09/2015
		WO 2007-098203 A2	30/08/2007
		WO 2007-098203 A3	30/10/2008
KR 10-0217533 B1	01/09/1999	EP 0797218 A2	24/09/1997
		EP 0797218 A3	18/03/1998
		EP 0797218 B1	05/06/2002
		JP 09-279040 A	28/10/1997
		JP 10-046027 A	17/02/1998
		JP 3158059 B2	23/04/2001
		JP 3790597 B2	28/06/2006
		KR 10-0221515 B1	01/10/1999
		KR 10-1997-0065597 A	13/10/1997
		TW 434273 A	16/05/2001
		US 2002-0158231 A1	31/10/2002
		US 2003-0155554 A1	21/08/2003
		US 2009-0304908 A1	10/12/2009
		US 5928566 A	27/07/1999
		US 5932143 A	03/08/1999
		US 5969024 A	19/10/1999
		US 6210606 B1	03/04/2001
		US 6616863 B1	09/09/2003
		US 7404914 B2	29/07/2008
		US 7902323 B1	08/03/2011
		US 8198396 B2	12/06/2012
US 2005-0239994 A1	27/10/2005	US 7375176 B2	20/05/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/00(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/00; C08G 61/12; C08G 75/00; H01B 1/12; C08G 73/02; H01G 11/00; C08G 77/00; C08L 65/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 결정성 고분자, 2-모노머-연결 전구체, 도전, 전도, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 에틸렌다이옥시티오펜, 폴리페닐렌, 피롤, 티오펜, 아닐린, 페닐렌

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 5643998 A (NAKANO, M. 등) 1997.07.01 청구항 1-37 참조.	1-27
A	KR 10-2015-0032203 A (전남대학교산학협력단) 2015.03.25 청구항 1-21 참조.	1-27
A	KR 10-2008-0096585 A (유니버시티 오브 코넥티컷) 2008.10.30 청구항 1-36 참조.	1-27
A	KR 10-0217533 B1 (인터내셔널 비지네스 머신즈 코퍼레이션) 1999.09.01 청구항 1-9 참조.	1-27
A	US 2005-0239994 A1 (LITT, M. H. 등) 2005.10.27 청구항 1-34 참조.	1-27
PX	LEE, H.- J. 등, "Close-packed polymer crystals from two-monomer-connected precursors", Nature communications, 2016.9.19, 7권, 페이지 1-6 페이지 2, 오른쪽 칼럼; 도면 1-2 참조.	1-11, 18-27

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 06월 01일 (01.06.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 06월 01일 (01.06.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



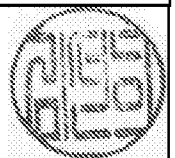
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 5643998 A	1997/07/01	DE 19508709 A1 DE 19508709 C2 JP 07-247364 A	1995/09/14 2001/06/28 1995/09/26
KR 10-2015-0032203 A	2015/03/25	CN 105579530 A KR 10-1688121 B1 US 2016-0225481 A1 WO 2015-041440 A1	2016/05/11 2017/01/02 2016/08/04 2015/03/26
KR 10-2008-0096585 A	2008/10/30	JP 2009-528396 A JP 5614933 B2 US 2007-0191576 A1 US 2012-0245316 A1 US 8227567 B2 US 9127121 B2 WO 2007-098203 A2 WO 2007-098203 A3	2009/08/06 2014/10/29 2007/08/16 2012/09/27 2012/07/24 2015/09/08 2007/08/30 2008/10/30
KR 10-0217533 B1	1999/09/01	EP 0797218 A2 EP 0797218 A3 EP 0797218 B1 JP 09-279040 A JP 10-046027 A JP 3158059 B2 JP 3790597 B2 KR 10-0221515 B1 KR 10-1997-0065597 A TW 434273 A US 2002-0158231 A1 US 2003-0155554 A1 US 2009-0304908 A1 US 5928566 A US 5932143 A US 5969024 A US 6210606 B1 US 6616863 B1 US 7404914 B2 US 7902323 B1 US 8198396 B2	1997/09/24 1998/03/18 2002/06/05 1997/10/28 1998/02/17 2001/04/23 2006/06/28 1999/10/01 1997/10/13 2001/05/16 2002/10/31 2003/08/21 2009/12/10 1999/07/27 1999/08/03 1999/10/19 2001/04/03 2003/09/09 2008/07/29 2011/03/08 2012/06/12
US 2005-0239994 A1	2005/10/27	US 7375176 B2	2008/05/20