(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 12 월 30 일 (30.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/199517 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 73/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08G 75/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006657

(22) 국제출원일: 2015 년 6 월 29 일 (29.06.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0079879 2014 년 6 월 27 일 (27.06.2014) KR

(71) 출원인: **경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 702-701 대구시 북구 대학로 80, Daegu (KR).

(72) 발명자: **김영규 (KIM, Young Kyoo)**; 706-933 대구시 수성구 청수로 257, 1302 동 602 호, Daegu (KR). **김화정 (KIM, Hwa Jeong)**; 706-933 대구시 수성구 청수로 257, 1303 동 602 호, Daegu (KR). **권현주 (KWON, Hyun Ju)**; 702-745 대구시 북구 작원길 25, 105 동 302 호, Daegu (KR). **서주역 (SEO, Joo Yeok)**; 645-510 경상남도 창원시 진해구 용재로 105, Gyeongsangnam-do (KR). **한혜미 (HAN, Hey Mi)**; 706-927 대구시 수성구 고산로 162, 105 동 1502 호, Daegu (KR).

(74) 대리인: **손민 (SON, Min)**; 135-855 서울시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6 층 한얼국제특허사무소, 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, 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, KN, KP, 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.

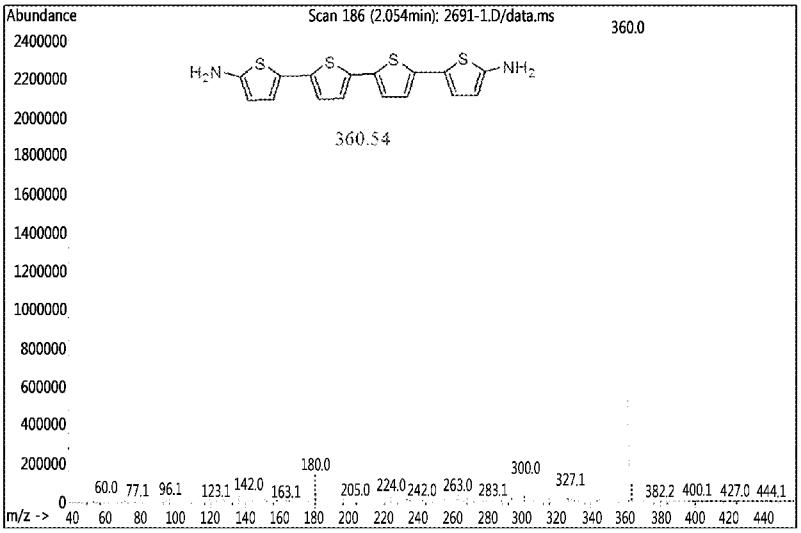
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: POLYIMIDE CONTAINING THIOPHENE UNIT, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) **발명의 명칭** : 싸이오펜 단위를 포함하는 폴리이미드, 이의 제조방법 및 이의 용도



(57) **Abstract**: The present invention relates to a polyimide containing a thiophene unit, a preparation method therefor, and a use thereof and, more specifically, to: a polyimide capable of absorbing the light of a wide wavelength range to a near infrared region and having excellent heat resistance and chemical resistance, by having an organic semiconductor unit containing thiophene; a preparation method therefor; and a use thereof.

(57) **요약서**: 본 발명은 싸이오펜 단위를 포함하는 폴리이미드, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 싸이오펜을 포함하는 유기반도체 단위를 가짐으로써 근적외선 영역까지 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 폴리이미드, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

WO 2015/199517 A1

명세서

발명의 명칭: 싸이오펜 단위를 포함하는 폴리이미드, 이의 제조방법 및 이의 용도

기술분야

[1] 본 발명은 싸이오펜 단위를 포함하는 폴리이미드, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 싸이오펜을 포함하는 유기반도체 단위를 가짐으로써 근적외선 영역까지 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 폴리이미드, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[2] 고내열성 고분자 재료는 첨단 기술의 발달에 따라 제품의 소형경박화, 고성능화, 고신뢰화를 위한 필수적인 소재로서 필름, 성형품, 섬유, 도료, 접착제 및 복합재 등의 형태로 우주, 항공, 전기/전자, 자동차 및 정밀기기 등 광범위한 산업분야에 이용되고 있다. 이들 중 필름에 대하여 살펴보면 전자 재료와 패키징 재료로 개발되어왔으며 이들을 분류한다면 폴리에스터 필름을 중심으로 한 일반 목적 엔지니어링 플라스틱 필름, 고내열, 내화학성 및 전기적 특성이 우수하여 유연회로기판 등으로 사용되는 폴리이미드 필름, 고탄성 특성을 갖는 아라미드 필름 및 불소 필름, 슈퍼엔지니어링 열가소성 필름 등으로 나누며 이들 중 내열성 및 용도에 따라 다양한 목적의 특수 필름으로 분류할 수 있다.

[3] 폴리이미드(polyimide, PI)는 강직한 방향족 주쇄를 기본으로 하는 열적 안정성을 가진 고분자 물질로 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다. 특히 디스플레이, 메모리, 태양전지 등과 같은 분야에서는 제품의 경량화 및 소형화가 진행되면서 현재 사용 중인 유리 기판을 대체 할 수 있는 가볍고 유연성이 있는 고분자 기판 재료로 PI를 사용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

[4] 종래 폴리이미드의 제조 기술로는 폴리이미드 수지의 투과도를 향상시키기 위한 방법으로 불소계 화합물이나 지방족고리 화합물을 이용하여 폴리아믹산을 제조하고 이를 열폐환하여 폴리이미드 수지를 제조하는 방법이 사용되고 있다. 불소계 화합물을 이용할 경우는 내열성은 어느 정도 유지되나 400nm 부근에서의 투과도는 만족할 만한 수준에 이르지 못하고, 지방족고리 화합물을 이용할 경우는 내열성이 현저히 저하되는 문제가 있었다. 또한, 투명성과 내열성을 향상시키기 위한 노력으로서, 대한민국 등록특허 제10-1365738호에서는 디아민계 단량체를 중합하여 폴리아믹산을 제조한 후 이를 열폐환하여 폴리이미드 수지를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 400nm에서의 투과도가 향상될 뿐 전반적은 파장 영역에서의

흡수율은 확보되지 못하였다.

[5] 이러한 배경 하에, 본 발명자들은 싸이오펜을 포함하는 유기반도체 단위를 가진 폴리이미드를 제조하고 상기 폴리이미드가 근적외선 영역까지 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 내열성 및 내화학성이 뛰어남을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 폴리이미드를 제공하는 것이다.

[7] 본 발명의 다른 목적은 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 폴리이미드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리이미드를 제조하기 위해 사용될 수 있는 중간체를 제공하는 것이다.

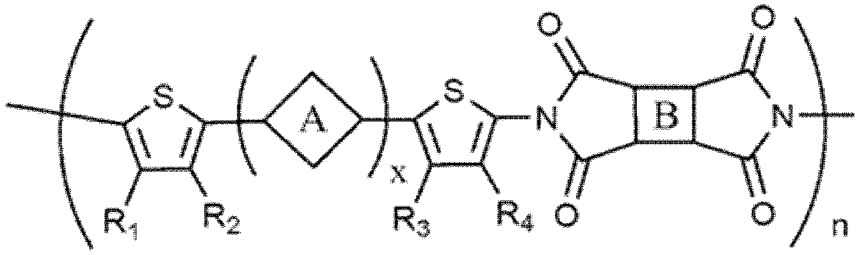
[9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리이미드의 용도를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[10] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]



[13] 상기 식에서,

[14] A는 2가의 C_{5-24} 아릴렌기, 2가의 C_{5-24} 헤테로 고리 또는 2가의 C_{6-10} 다리 걸친(bridged) 비사이클릭 고리이고, 이들은 비치환되거나 적어도 하나의 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 할로알킬기 또는 C_{1-10} 할로알콕시기로 치환되고, 2개 이상의 방향족 고리가 서로 접합(fused)되어 축합 고리를 형성하거나, O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1\leq p\leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH의 관능기에 의해 공유결합되어 있고;

[15] B는 4가의 C_{5-24} 아릴렌기, 4가의 C_{5-24} 헤테로 고리 또는 4가의 C_{6-10} 다리 걸친(bridged) 비사이클릭 고리이고, 이들은 비치환되거나 적어도 하나의 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 할로알킬기 또는 C_{1-10} 할로알콕시기로 치환되고, 2개 이상의 방향족 고리가 서로 접합(fused)되어 축합 고리를 형성하거나, O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1\leq p\leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH의 관능기에 의해 공유결합되어 있고;

[16] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 할로알킬기 또는 C_{1-10} 할로알콕시기이고;

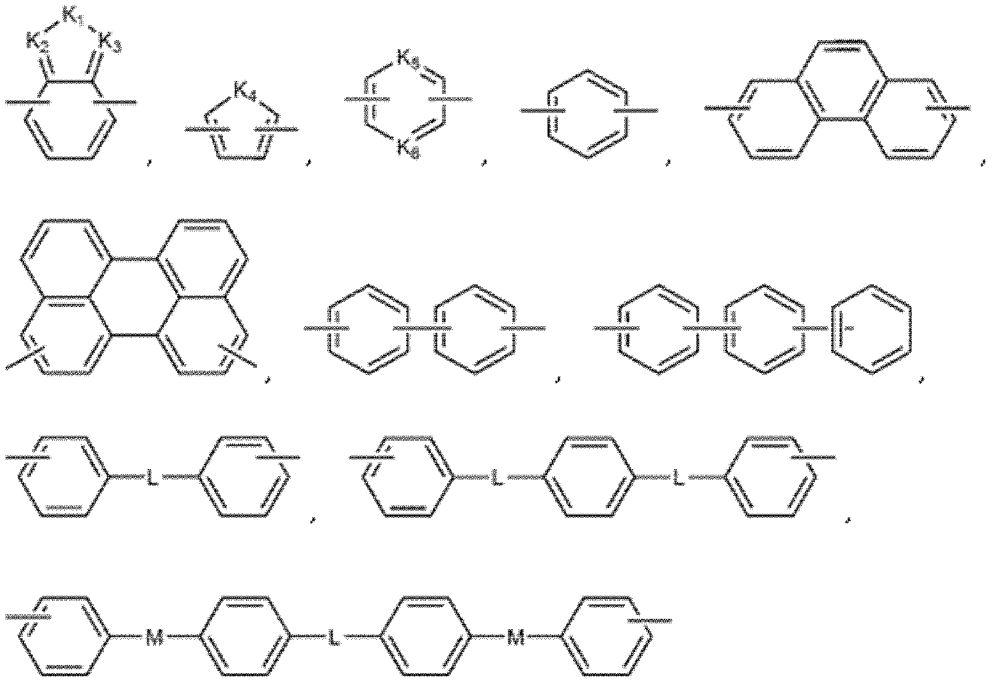
[17] x는 1 내지 10의 정수이고;

[18] n은 5 내지 1000의 정수이다.

[19]

[20] 바람직하기로, 상기 A는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[21]



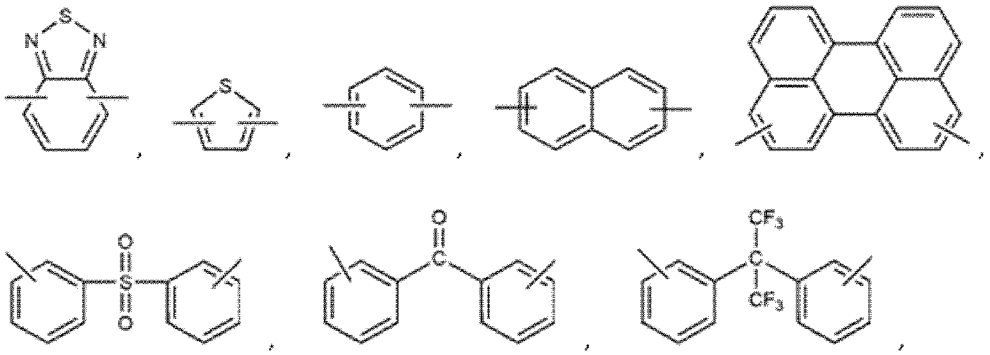
[22] 및



[23] 상기 식에서, L은 O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1 \leq p \leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1 \leq q \leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH이고; M은 O, S, 또는 C(=O)이고; K_1 내지 K_6은 서로 같거나 다르며, O, N, 또는 S이다.

[24]

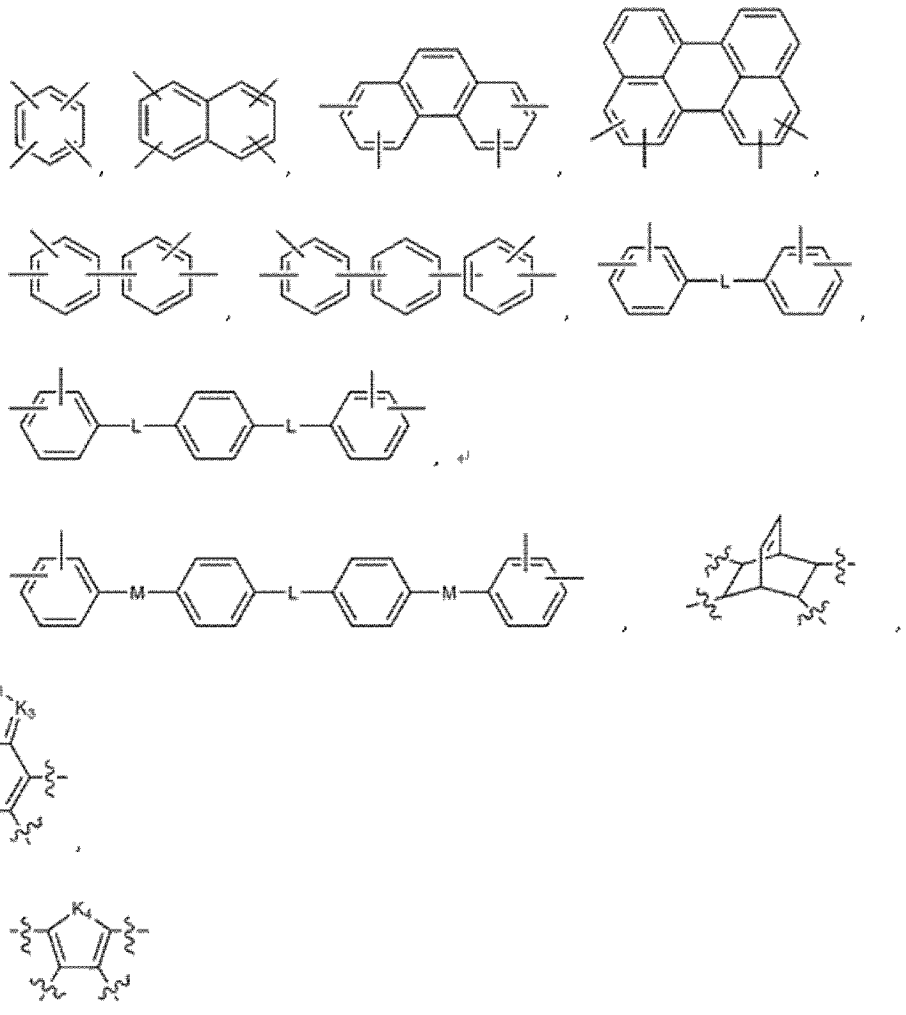
[25] 더욱 바람직하기로, 상기 A는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

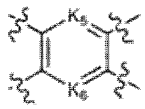
[26] 

[27] 및 

[28]

[29] 바람직하기로, 상기 B는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

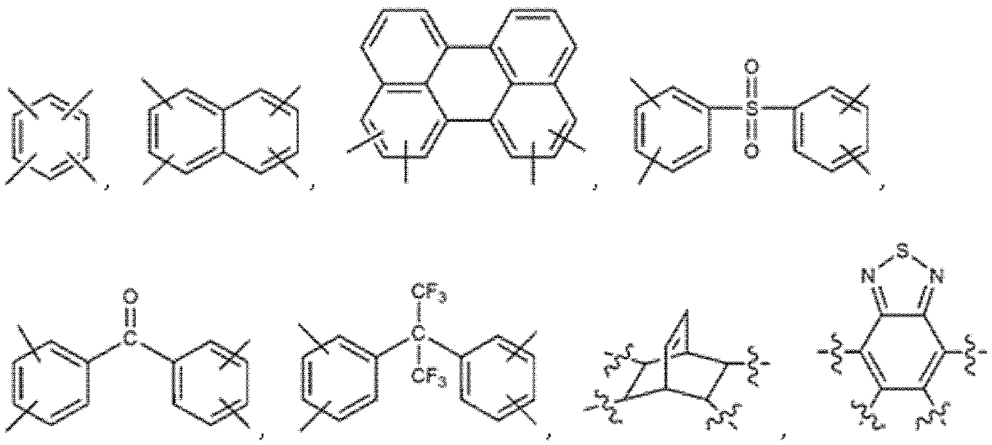
[30] 

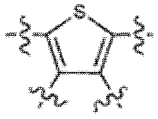
[31] 및 .

[32] 상기 식에서, L은 O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1 \leq p \leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1 \leq q \leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH이고; M은 O, S, 또는 C(=O)이고; K_1 내지 K_6은 서로 같거나 다르며, O, N, 또는 S이다.

[33]

[34] 더욱 바람직하기로, 상기 B는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

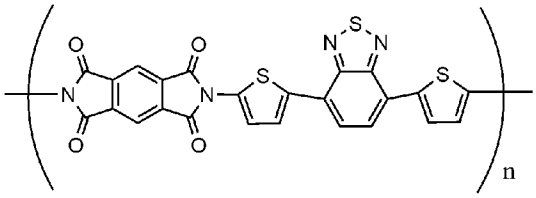
[35] 

[36] 및 .

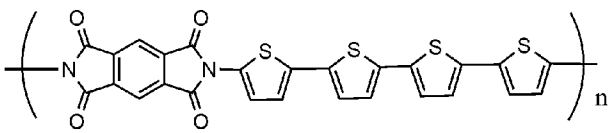
[37]

[38] 바람직하기로, 상기 화합물은 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 화합물일 수 있다.

[39] [화학식 1a]

[40] 

[41] [화학식 1b]

[42] 

[43]

[44] 상기 식에서,

[45] n은 5 내지 1000의 정수이다.

[46]

[47] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 화합물은 싸이오펜을 비롯하여 전자가 쉽게 이동할 수 있는 컨주게이션이 가능한 형태의 고리 화합물을 포함하고 있어 1000nm이상의 근적외선 영역까지 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 두 개의 아실기가 질소와 결합한 이미드 구조는 내열성 및 내화학성을 극도로 안정시키는 특징을 갖는다.

[48]

[49] 구체적으로, 본 발명의 실험예에서는 본 발명의 폴리이미드가 뛰어난 용매 저항성을 가질 뿐만 아니라, 400 nm 내지 600 nm 영역의 가시광선 영역은 물론 근적외선 영역인 780 nm 이상, 보다 구체적으로 780 nm 내지 1000 nm의 영역까지 넓은 파장대에서 빛을 흡수할 수 있음을 확인하였다.

[50]

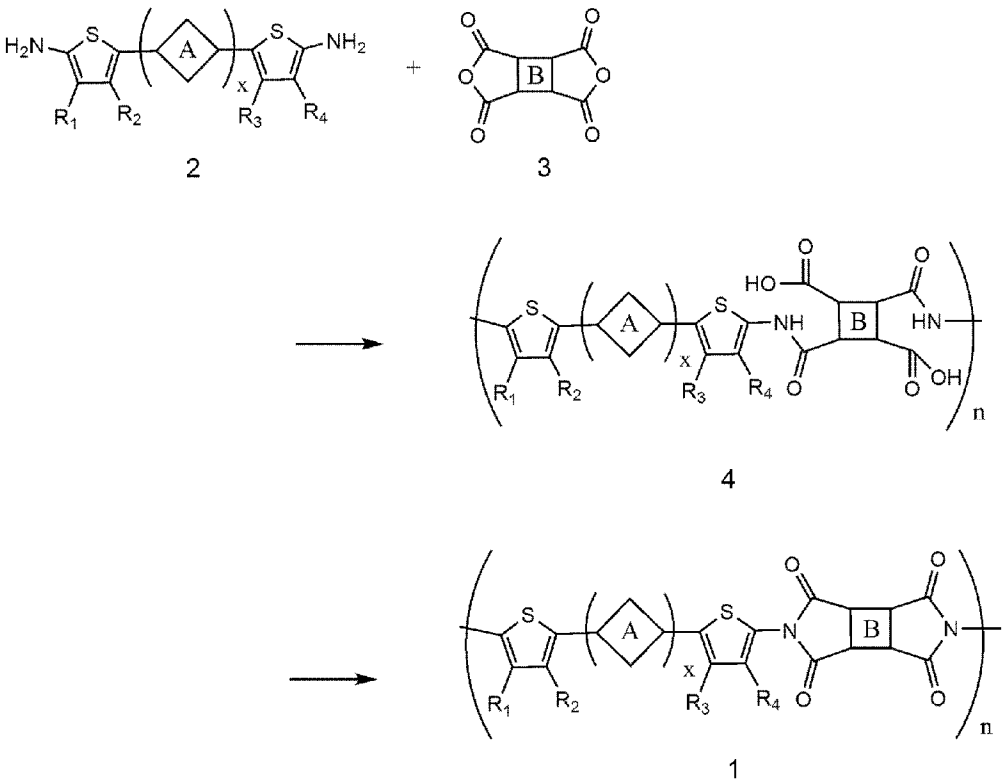
[51] 따라서, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드는 반도체 특성과 광흡수 특성이 요구되는 다양한 소재로 활용이 가능하다. 구체적으로, 본 발명의 폴리이미드는 유기반도체소자, 적외선 흡수 필름, 열차단 필름과 같은 고성능 필름의 소재로서 활용할 수 있으며, 이에 제한되지 않고 반도체 특성과 광흡수 특성을 갖는 폴리이미드가 사용될 수 있는 분야라면 제한 없이 활용이 가능하다.

[52]

[53] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1과 같은 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[54] [반응식 1]

[55]



[56]

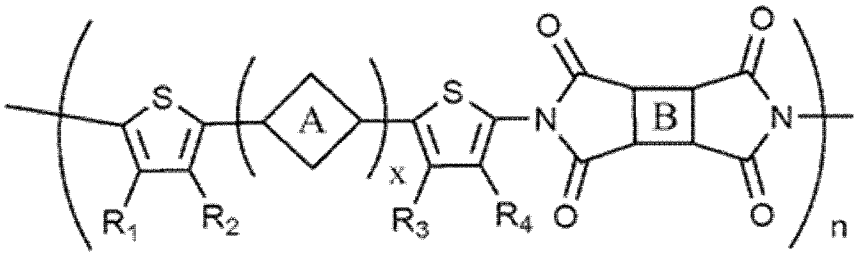
[57] 즉, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[58] 1) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

[59] 2) 상기 단계 1)에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 열처리하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 2).

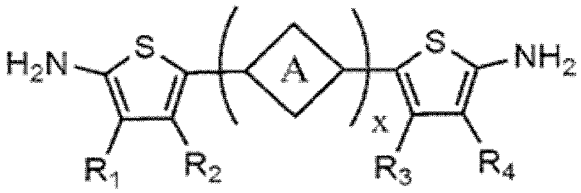
[60] [화학식 1]

[61]



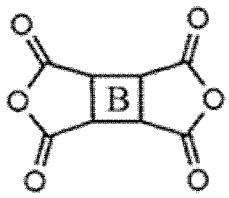
[62] [화학식 2]

[63]



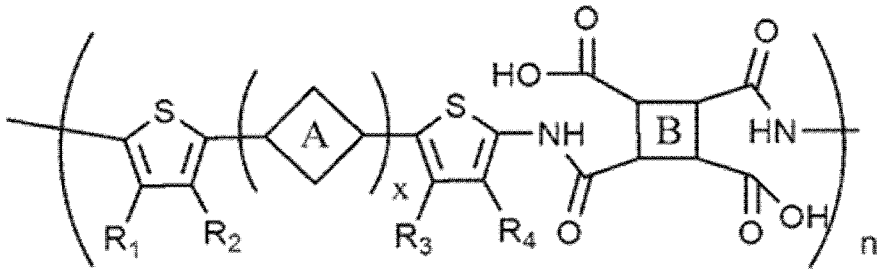
[64] [화학식 3]

[65]



[66] [화학식 4]

[67]



[68] 상기 식에서,

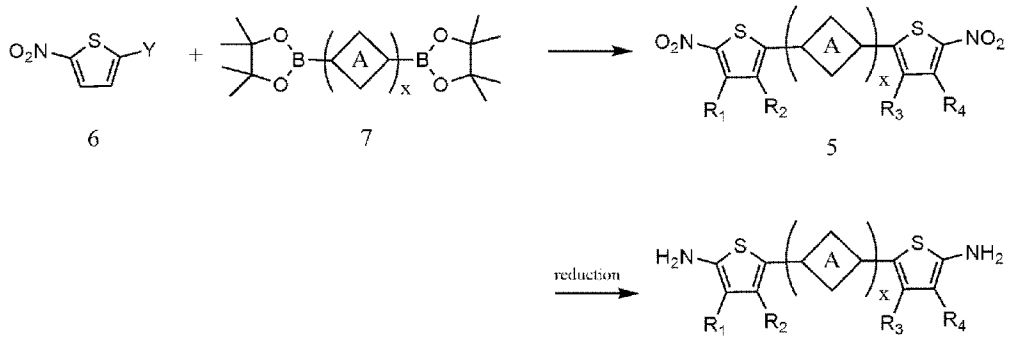
[69] A, B, R_1 내지 R_4, x 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[70]

[71] 본 발명에서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 반응식 2와 같이 제조될 수 있다.

[72] [반응식 2]

[73]



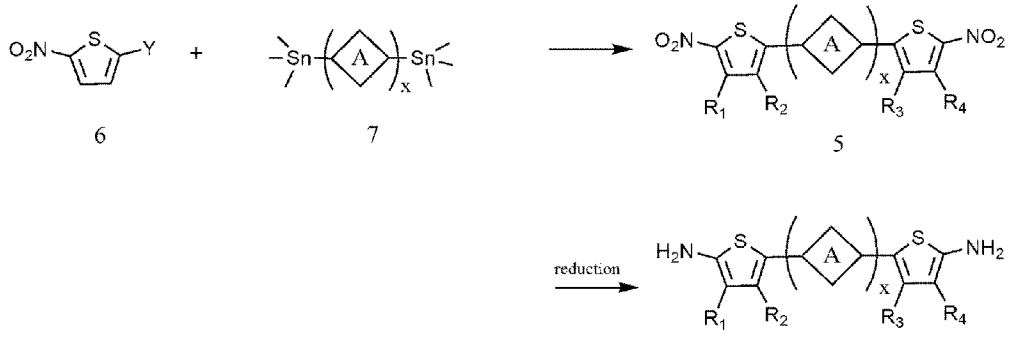
6 7 5

[74]

[75] 본 발명에서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 반응식 2-1과 같이 제조될 수 있다.

[76] [반응식 2-1]

[77]



6 7 5

2

[78]

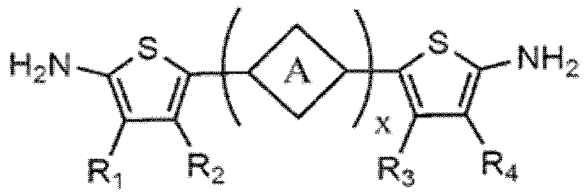
[79] 즉, 상기 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법은 상기 단계 1) 이전에 하기 단계 a) 및 b)를 추가로 포함할 수 있다:

[80] a) 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 a); 및

[81] b) 상기 단계 a)에서 얻은 화학식 5로 표시되는 화합물을 환원반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 b).

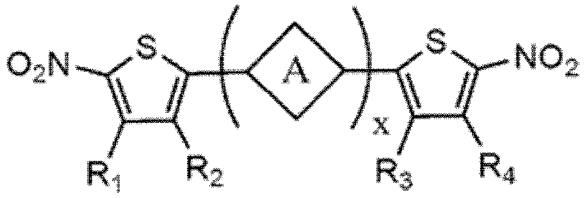
[82] [화학식 2]

[83]



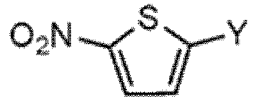
[84] [화학식 5]

[85]



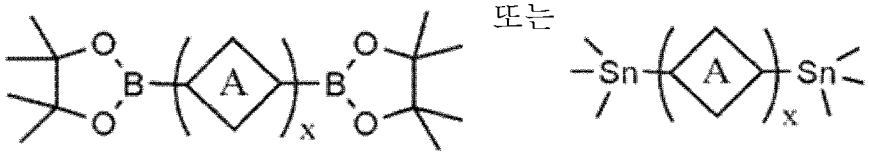
[86] [화학식 6]

[87]



[88] [화학식 7]

[89]



[90]

[91] 상기 식에서,

[92] A, R_1 내지 R_4 및 x는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, Y는 할로겐원자이다.

[93]

[94] 상기 단계 a는, 화학식 6으로 표시되는 화합물을 화학식 7로 표시되는 화합물과 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계로서, 화학식 6으로 표시되는 니트로 티오펜 화합물을 화학식 7로 표시되는 화합물과 반응시켜 화학식 5로 표시되는 디니트로 화합물을 제조하는 단계이다.

[95]

[96] 본 발명에서, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 7로 표시되는 화합물의 반응몰비는 2~4:1일 수 있다. 만일 반응 몰비가 상기 범위를 벗어나면 과량으로 넣은 화합물이 미반응으로 다량이 남아 있기 때문에 경제적인 면에서 효율적이지 못한 단점이 있다.

[97]

[98] 본 발명에서, 상기 단계 a는 촉매로서 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(dppf)Cl_2$, $Pd(OAc)_2$, $Pd_2(dba)_3$ 또는 이의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다.

[99]

[100] 본 발명에서, 상기 단계 a는 염기로서 K_2CO_3, Na_2CO_3, KH_2PO_4, NaO*t*-Bu 또는 이의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다.

[101]

[102] 본 발명에서, 상기 단계 a는 용매로서 THF, 물 또는 이의 혼합 용매를 사용하여 수행될 수 있다.

[103]

[104] 본 발명에서, 상기 단계 a의 반응온도는 바람직하기로 50℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하기로 60℃ 내지 80℃, 가장 바람직하기로 70℃일 수 있다. 만일 상기 반응온도가 50℃보다 낮으면 미반응물이 존재하여 생성물의 수율이 낮아지는 단점이 있고, 100℃보다 높으면 부반응이 존재하게 되어 수득률이 낮아지는 단점이 있다.

[105]

[106] 본 발명에서, 상기 단계 a의 반응시간은 바람직하기로 6시간 내지 48시간, 더욱 바람직하기로 12시간 내지 30시간, 가장 바람직하기로 24시간일 수 있다. 만일 상기 반응시간이 6시간보다 짧으면 미반응물이 존재하여 생성물의 수율이 낮아지는 단점이 있고, 48시간보다 길면 부반응이 존재하여 수득률이 낮아지는 단점이 있다.

[107]

[108] 상기 단계 b는, 상기 단계 a)에서 얻은 화학식 5로 표시되는 화합물을 환원반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계로서, 화학식 5로 표시되는 디니트로 화합물을 환원반응시켜 화학식 2로 표시되는 디아민 화합물을 제조하는 단계이다.

[109]

[110] 본 발명에서, 상기 단계 b)의 환원 반응은 환원제로서 NH_4Cl, N_2H_4-H_2O, $NaBH_4$ 또는 이의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[111]

[112] 본 발명에서, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물과 환원제의 반응몰비는 1:4~10일 수 있다. 만일 반응몰비가 상기 범위를 벗어나면 과량으로 넣은 화합물이 미반응으로 다량이 남아 있기 때문에 경제적인 면에서 효율적이지 못한 단점이 있다.

[113]

[114] 본 발명에서, 상기 단계 b는 촉매로서 아연, 구리, 산화철 또는 이의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다.

[115]

[116] 본 발명에서, 상기 단계 b는 용매로서 THF, 물 또는 이의 혼합 용매를 사용하여 수행될 수 있다.

[117]

[118] 본 발명에서, 상기 단계 b의 반응온도는 바람직하기로 50℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하기로 60℃ 내지 80℃, 가장 바람직하기로 70℃일 수 있다. 만일 상기 반응온도가 50℃보다 낮으면 미반응물이 존재하여 생성물의 수율이 낮아지는 단점이 있고, 100℃보다 높으면 부반응이 존재하게 되어 수득률이 낮아지는 단점이 있다.

[119]

[120] 본 발명에서, 상기 단계 b의 반응시간은 바람직하기로 6시간 내지 48시간, 더욱

바람직하기로 12시간 내지 30시간, 가장 바람직하기로 24시간일 수 있다. 만일 상기 반응시간이 6시간보다 짧으면 미반응물이 존재하여 생성물의 수율이 낮아지는 단점이 있고, 48시간보다 길면 부반응이 존재하게 되어 수득률이 낮아지는 단점이 있다.

[121]

[122] 상기 단계 1은, 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계로서, 화학식 2로 표시되는 디아민 화합물과 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 폴리아믹산 화합물을 제조하는 단계이다.

[123]

[124] 본 발명에서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물의 반응몰비는 1:0.5~2일 수 있으며, 바람직하기로 1:1이다. 만일 반응몰비가 상기 범위를 벗어나면 미반응물이 존재하여 폴리아믹산의 분자량을 낮추게 되고 또한 열에 민감한 폴리아믹산의 폴리이미드화 반응을 배제하기 위해서 추가적인 처리 과정없이 용액을 그대로 박막형성에 사용하기 때문에 몰비가 맞지 않는다면 미반응물이 폴리아믹산의 코팅성을 떨어뜨리게 되는 단점이 있다.

[125]

[126] 본 발명에서, 상기 단계 1은 용매로서 DMF 또는 DMAc를 사용하여 수행될 수 있다.

[127]

[128] 본 발명에서, 상기 단계 1의 반응온도는 바람직하기로 -5℃ 내지 30℃, 더욱 바람직하기로 -5℃ 내지 10℃, 가장 바람직하기로 0℃일 수 있다. 만일 상기 반응온도가 -5℃보다 낮으면 반응물의 용해도가 떨어져 잘 녹지 않는 단점이 있고, 30℃보다 높으면 폴리아믹산 화합물이 폐환되어 폴리이미드 화합물로 변하여 용매에 녹지 않게 되는 단점이 있다.

[129]

[130] 본 발명에서, 상기 단계 1의 반응시간은 바람직하기로 12시간 내지 7일, 더욱 바람직하기로 1일 내지 5일, 가장 바람직하기로 3일일 수 있다. 만일 상기 반응시간이 12시간보다 짧으면 폴리아믹산의 분자량이 작아 소자를 제작함에 있어 코팅성이 좋지 않다는 단점이 있고, 7일보다 길면 화합물을 만드는 데 있어 너무 오랜 시간이 걸린다는 단점이 있다.

[131]

[132] 상기 단계 2는, 상기 단계 1)에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 열처리하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계로서, 화학식 4로 표시되는 폴리아믹산 화합물을 열처리하여 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 화합물을 얻는 단계이다.

[133]

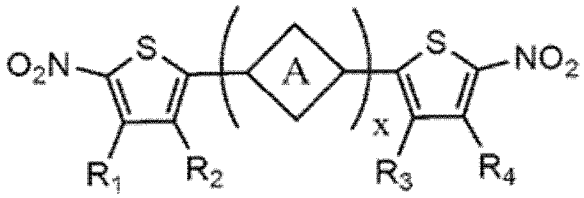
[134] 본 발명에서, 상기 단계 2)의 열처리는 바람직하기로 150℃ 내지 500℃, 더욱 바람직하기로 150℃ 내지 300℃, 가장 바람직하기로 200℃에서 수행될 수 있다.

[135]

[136] 또한, 본 발명은 폴리이미드를 제조하기 위한 하기 화학식 5로 표시되는 디니트로 화합물을 제공한다.

[137] [화학식 5]

[138]



[139] 상기 식에서,

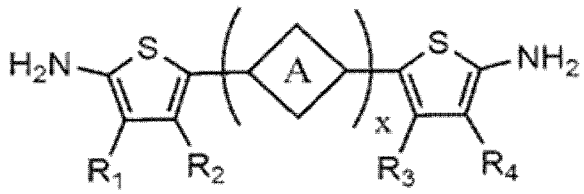
[140] A, R_1 내지 R_4 및 x는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[141]

[142] 또한, 본 발명은 폴리이미드를 제조하기 위한 하기 화학식 2로 표시되는 디아민 화합물을 제공한다.

[143] [화학식 2]

[144]



[145] 상기 식에서,

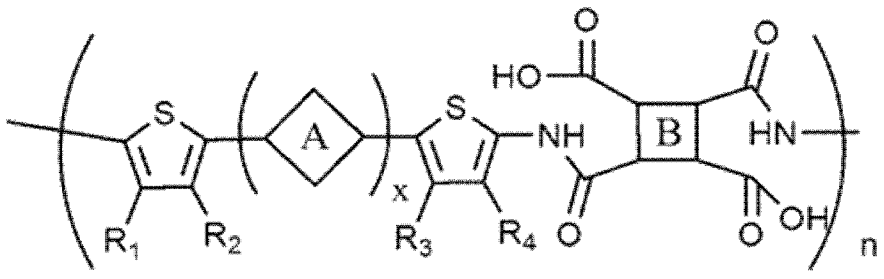
[146] A, R_1 내지 R_4 및 x는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[147]

[148] 또한, 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 폴리이미드 전구체 화합물을 제공한다.

[149] [화학식 4]

[150]



[151] 상기 식에서,

[152] A, B, R_1 내지 R_4, x 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[153]

[154] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는

유기반도체소자를 제공한다.

[155]

[156] 본 발명에서, 상기 유기반도체소자는 유기발광다이오드, 유기태양전지 또는 유기트랜지스터일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[157]

[158] 본 발명에서, 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기반도체소자에서 활성층으로 이용되며, 화학식 1의 A, B, R_1 내지 R_4, x 및 n과 활성층으로 함께 이용하는 물질에 따라 상대적으로 전자수송층 혹은 정공수송층으로 이용될 수 있다. 예를 들면, 화합물 1b의 경우 HOMO 값이 -5.6eV, LUMO값이 -4.5eV로 P3HT와 함께 이용할 경우 전자수송층으로 이용될 수 있다.

[159]

[160] 본 발명의 유기반도체소자는 상기한 바와 같이 광흡수 파장이 넓고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 본 발명의 폴리이미드를 포함함으로써 안정성이 향상될 수 있을 뿐만 아니라 광흡수 효율이 향상될 수 있다.

[161]

[162] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 적외선 흡수 필름을 제공한다.

[163]

[164] 본 발명에서, 상기 적외선 흡수 필름은 상기 화학식 4로 표시되는 폴리이미드 전구체 화합물을 스핀 코팅 등의 방법으로 코팅한 다음 열처리함으로써 제조할 수 있다. 상기 열처리 조건은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법에서 설명한 바와 동일하다.

[165]

[166] 본 발명의 적외선 흡수 필름은 상기한 바와 같이 광흡수 파장이 넓고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 본 발명의 폴리이미드를 포함함으로써 안정성이 향상될 수 있을 뿐만 아니라 광흡수 효율이 향상될 수 있다.

[167]

[168] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 열차단 필름과 같은 고성능 필름을 제공할 수 있다.

[169]

발명의 효과

[170] 본 발명은 싸이오펜 단위를 포함하고 있는 반도체 폴리이미드로서, 근적외선 영역까지 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있고 내열성 및 내화학성이 뛰어난 특징을 갖는 폴리이미드를 제공할 수 있는 효과가 있다. 본 발명의 폴리이미드는 상기한 바와 같이 광흡수 파장이 넓고 내열성 및 내화학성이 뛰어나 유기반도체소자는 물론 적외선 흡수 소재, 및 열차단 필름과 같은 고성능 필름의 소재로서 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[171] 도 1은 4,7-비스(5-니트로티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸의 GC-MASS 측정 결과를 나타낸다.

[172] 도 2는 4,7-비스(5-니트로티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸의 ^{1}H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과이다.

[173] 도 3은 5,5'-(벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4,7-디일)디티오펜-2-아민의 GC-MASS 측정 결과를 나타낸다.

[174] 도 4는 5,5'-(벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4,7-디일)디티오펜-2-아민의 ^{1}H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과이다.

[175] 도 5는 5,5'''-디니트로-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜의 GC-MASS 측정 결과를 나타낸다.

[176] 도 6은 5,5'''-디니트로-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜의 ^{1}H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과이다.

[177] 도 7은 5,5'''-디아미노-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜의 GC-MASS 측정 결과를 나타낸다.

[178] 도 8은 5,5'''-디아미노-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜의 ^{1}H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과이다.

[179] 도 9는 실시예 1에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 외관을 보여주는 사진도이다.

[180] 도 10은 실시예 2에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 외관을 보여주는 사진도이다.

[181] 도 11은 실시예 1에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 UV-vis 분광분석 결과를 나타낸다.

[182] 도 12는 실시예 2에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 UV-vis 분광분석 결과를 나타낸다.

[183] 도 13은 실시예 1 및 2의 각각의 폴리아믹산 및 폴리이미드 필름에 대해 광전자 수율 분광분석 결과를 나타낸다.

[184] 도 14는 실시예 1의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 폴리이미드 자체 특성 확인 결과를 나타낸다.

[185] 도 15는 실시예 1의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 역구조 태양전지 적용 특성 확인 결과를 나타낸다.

[186] 도 16은 실시예 2의 폴리이미드의 두께가 각각 100 ㎚ 및 300 ㎚인 경우 폴리이미드 자체 특성 확인 결과를 나타낸다.

[187] 도 17은 실시예 2의 폴리이미드의 두께가 50 ㎚인 경우 폴리이미드 자체 특성 확인 결과를 나타낸다.

[188] 도 18은 실시예 2의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 역구조 태양전지 적용 특성 확인 결과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

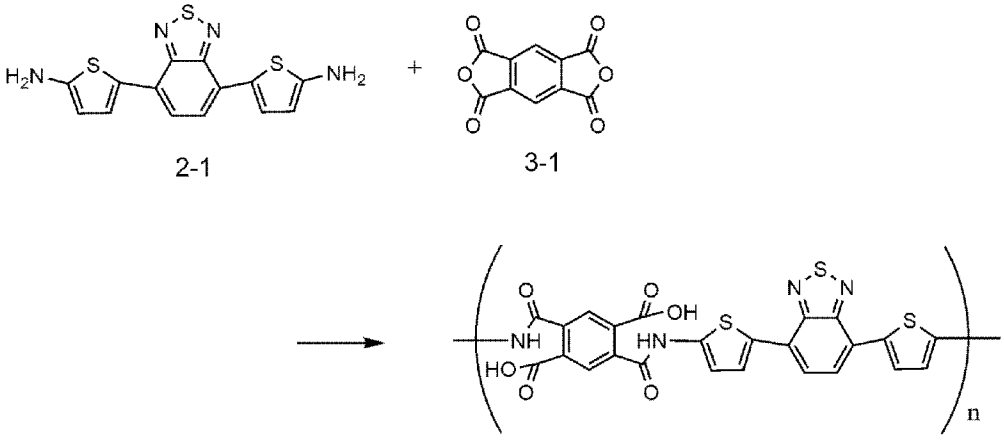
[189] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[190]

[191] **실시예 1: 화합물 1의 제조**

[192] 하기 반응식으로 화합물 1a를 제조하였다.

[193]



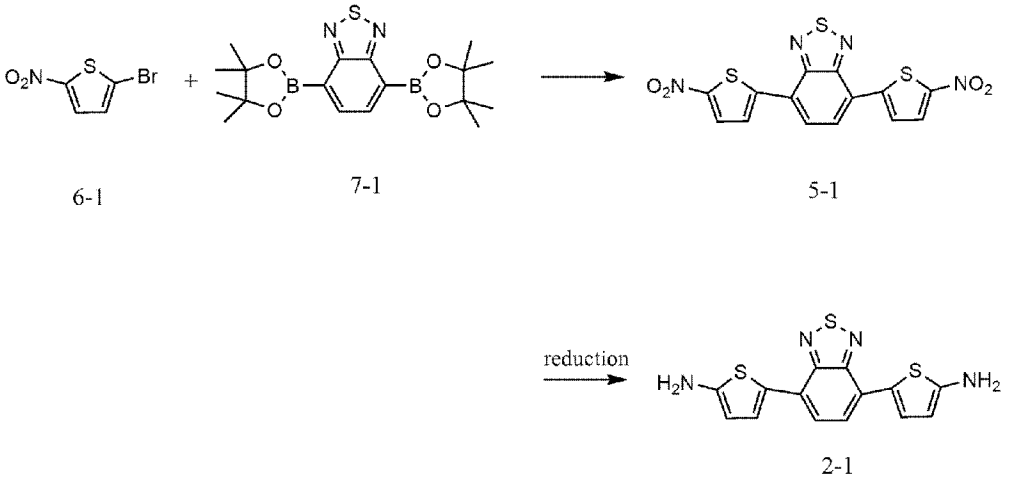
2-1 3-1 4-1 1a

[194]

[195] **1) 중간체 2-1의 합성**

[196] 중간체 2-1은 하기의 합성 방법으로 제조하였다.

[197]



6-1 7-1 5-1 2-1

[198] 먼저, THF 15㎖에 2-브로모-5-니트로티오펜 0.846g 및 (4,5,5-트리메틸-2-(7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4-일)-1,3,2-디옥사보롤란-4-일)메틸리움 1g을 용해한 후 촉매로서 $Pd(PPh_3)_4$ 0.011g(0.5mol%) 및 염기로서 K_2CO_3 0.356g(1equiv.)을 첨가하여 70℃에서 24 시간 동안 반응시켜 붉은색 고체로서 4,7-비스(5-니트로티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸 0.643g을 얻었다(수율: 75.2%). 4,7-비스(5-니트로티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸의 GC-MASS 측정 결과 및 ^1H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과를 각각 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[199]

[200] THF 및 물의 혼합용매(3:1) 15㎖에 상기에서 얻은 4,7-비스(5-니트로티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸 0.805g을 용해시킨 후 NH_4Cl 0.662 g(6equiv.) 및 아연(Zn) 분말 3.37g(25equiv.)을 첨가하여 70℃에서 24 시간 동안 반응시켜 군청색 고체로서 5,5'-(벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4,7-디일)디티오펜-2-아민 0.635g을 얻었다(수율: 93.4%). 5,5'-(벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4,7-디일)디티오펜-2-아민의 GC-MASS 측정 결과 및 ^1H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과를 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[201]

[202] **2) 화합물 1a의 합성**

[203] DMF 5㎖에 상기에서 합성한 5,5'-(벤조[c][1,2,5]티아디아졸-4,7-디일)디티오펜-2-아민[5,5'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)dithiophen-2-amine, BATBT] 0.12g을 용해시킨 후 파이로멜리틱 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA) 0.08g(1equiv.)을 첨가하여 0℃에서 3일 동안 반응시켜 군청색 액상의 화학식 4-1로 표시되는 폴리아믹산을 얻었다. 상기 화학식 4-1로 표시되는 폴리아믹산의 수평균분자량을 측정한 결과 7550 이었다.

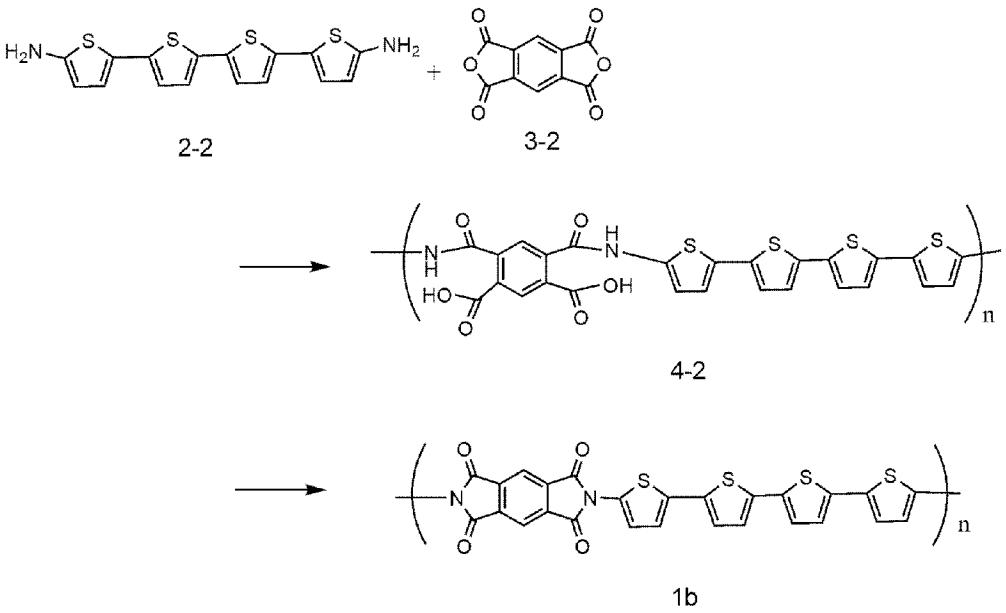
[204] 상기 화학식 4-1로 표시되는 폴리아믹산을 유리 기판에 스핀 코팅한 후 200℃에서 어닐링시켜 화학식 1a로 표시되는 폴리이미드를 얻었다.

[205]

[206] **실시예 2: 화합물 1b의 제조**

[207] 하기 반응식으로 화합물 1b를 제조하였다.

[208]

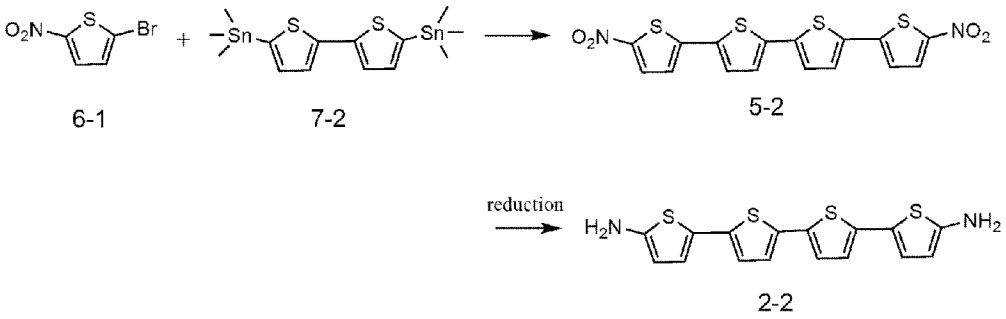


[209]

[210] **1) 중간체 2-2의 합성**

[211] 중간체 2-2는 하기의 합성 방법으로 제조하였다.

[212]



[213]

[214] 먼저, THF 15㎖에 2-브로모-5-니트로티오펜 0.846g 및 5,5'-비스(트리메틸스탄닐)-2,2'-비티오펜 1g을 용해한 후 촉매로서 $Pd(PPh_3)_4$ 0.011g(0.5mol%)을 첨가하여 70℃에서 24 시간 동안 반응시켜 고동색 고체로서 5,5'''-디니트로-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜 0.643g을 얻었다(수율: 75.2%). 5,5'''-디니트로-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜의 GC-MASS 측정 결과 및 ^1H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과를 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[215]

[216] THF 및 물의 혼합용매(3:1) 15㎖에 상기에서 얻은 5,5'''-디니트로-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜 0.643g을 용해시킨 후 NH_4Cl 0.49 g(6equiv.) 및 아연(Zn) 분말 2.5g(25equiv.)을 첨가하여 70℃에서 24 시간 동안 반응시켜 짙은 풀색이 띠는 고동색 고체로서 5,5'''-디아미노-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜 0.467g을 얻었다(수율: 85%). 5,5'''-디아미노-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜의 GC-MASS 측정 결과 및 ^1H NMR(DMSO-D6, 500MHz) 결과를 각각 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[217]

[218] **2) 화합물 1b의 합성**

[219] DMF 5㎖에 상기에서 합성한 5,5'''-디아미노-2,2':5',2'':5'',2'''-퀘테르티오펜[5,5'''-diamino-2,2':5',2'':5'',2'''-Quaterthiophene, DAQT] 0.124g을 용해시킨 후 파이로멜리틱 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA) 0.075g(1equiv.)을 첨가하여 0℃에서 3일 동안 반응시켜 고동색 액상의 화학식 4-2로 표시되는 폴리아믹산을 얻었다. 상기 화학식 4-2로 표시되는 폴리아믹산의 수평균분자량을 측정한 결과 8200 이었다.

[220] 상기 화학식 4-2로 표시되는 폴리아믹산을 유리 기판에 스핀 코팅한 후 200℃에서 어닐링시켜 화학식 1b로 표시되는 폴리이미드를 얻었다.

[221]

[222] **실험예 1: 본 발명 폴리아믹산 및 폴리이미드의 외관 및 용매 저항성 조사**

[223] 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 외관을 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[224] 또한, 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 용매 저항성을 조사하기 위하여, DMF 용매를 각각의 기판 상에 처리하고 기판 외부 표면의 변화를 각각 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[225] 도 9 및 도 10을 통해, 폴리아믹산에서 폴리이미드로 전환됨에 따라 불투명한 기판이 투명해짐을 확인할 수 있다. 또한, 도 9 및 도 10을 통해, 폴리아믹산에서는 용매 저항성이 약하지만 폴리이미드로 전환됨에 따라 용매 저항성이 강해짐을 알 수 있다.

[226]

[227] **실험예 2: 본 발명 폴리아믹산 및 폴리이미드의 UV-vis 분석**

[228] 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 폴리아믹산 및 폴리이미드의 UV-vis 분광분석을 실시하고 그 결과를 각각 도 11 및 도 12에 나타내었다.

[229] 도 11 및 도 12를 통해, 본 발명의 폴리아믹산 및 폴리이미드는 400 nm 내지 600 nm 영역의 가시광선 영역은 물론 근적외선 영역인 780 nm 이상, 보다 구체적으로 780 nm 내지 1000 nm의 영역까지 넓은 파장대에서 빛을 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

[230]

[231] **실험예 3: 본 발명 폴리아믹산 및 폴리이미드의 이온화 전위 측정**

[232] 원시적 필름의 이온화 전위는 히다치하이테크(Hitachi High Tech)사의 광전자 수율 분광분석기(photoelectron yield spectrometer)를 사용하여 측정하였다. 상기 실시예 1 및 2에서 제조한 각각의 폴리아믹산과 폴리이미드를 적용한 필름은 유리기판에 스핀코팅을 하여 제작하였다.

[233] 상기 각 필름에 대해 광전자 수율 분광분석을 실시하고, 그 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13에서, a는 실시예 1에서 제조한 폴리아믹산과 폴리이미드에

대한 결과이고, b는 실시예 2에서 제조한 폴리아믹산과 폴리이미드에 대한 결과이다.

[234] 구체적으로, 도 13의 결과는 다음과 같았다.

[235] 1. 실시예 1의 폴리아믹산(PMDA-BATBT PAA) → 5.3 - 0.3 (보정) = 5.0 eV

[236] 2. 실시예 1의 폴리이미드(PMDA-BATBT PI) → 5.5 - 0.3 (보정) = 5.2 eV

[237] 3. 실시예 2의 폴리아믹산(PMDA-DAQT PAA) → 5.15 - 0.3 (보정) = 4.85 eV

[238] 4. 실시예 2의 폴리이미드(PMDA-DAQT PI) → 5.3 - 0.3 (보정) = 5.0 eV

[239] 상기 결과로부터 각각의 물질의 HOMO 에너지를 확인하였다.

[240] 상기 결과를 통해 폴리아믹산 박막, 즉 필름이 열처리를 통하여 폴리이미드로 변형되어 에너지 준위가 변화되는 것을 확인할 수 있다.

[241]

[242] **실험예 4: 실시예 1의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 폴리이미드 자체 특성 확인**

[243] 폴리이미드(PI) 소재의 자체특성을 확인하기 위해 하기와 같이 다이오드 (diode) 소자를 제작하였다.

[244] 먼저, 포토리소그래피 (photolithography) 및 에칭 (etching) 공정을 통하여 패턴화된 인듐-주석 산화물 (ITO) 전극-코팅 유리기판 위에 실시예 1의 폴리아믹산(PAA)을 스핀코팅하고, 열처리를 통하여 열적 이미드화 반응을 진행하여 실시예 1의 폴리이미드 프리스틴(pristine) 박막을 만들었다.

[245] 이때 폴리이미드 프리스틴 박막의 두께는 용액의 농도 및 스핀코팅 시 스핀의 속도를 변경하여 각각 30 ㎚, 40 ㎚ 및 50 ㎚로 조절하였다.

[246] 그 다음, 아르곤을 퍼지시킨 글로브박스 내의 열증착기 (thermal evaporator)를 사용하고, 새도 마스크 (shadow mask)를 통하여 상기 PI 박막 위에 Mo/Ag 전극을 올렸다.

[247] 상기와 같이 제작한 다이오드 소자에 대해 암(dark) 상태 하에서 I-V 특성을 확인하였다.

[248] 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[249] 도 14를 통해 PMDA-BATBT PI 박막 자체는 거의 절연체와 같은 특성을 보이는 것을 알 수 있었다.

[250]

[251] **실험예 5: 실시예 1의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 역구조 태양전지 적용 특성 확인**

[252] 실시예 1의 폴리이미드를 도입한 역구조 태양전지(inverted solar cell) 소자를 하기와 같이 제작하였다.

[253] 먼저, 포토리소그래피 (photolithography) 및 에칭 (etching) 공정을 통하여 패턴화된 인듐-주석 산화물 (ITO) 전극-코팅 유리기판 위에 실시예 1의 폴리아믹산을 스핀코팅하고, 열처리를 통하여 열적 이미드화 반응을 진행하여 실시예 1의 폴리이미드 프리스틴(pristine) 박막을 만들었다.

[254] 이때 폴리이미드 프리스틴 박막의 두께는 용액의 농도 및 스핀코팅 시 스핀의 속도를 변경하여 각각 30 ㎚, 40 ㎚ 및 50 ㎚로 조절하였다.

[255] 상기 PI 박막 상부에 P3HT:PCBM BHJ 층을 스핀코팅하고, 최종적으로 아르곤을 퍼지시킨 글로브박스 내의 열증착기 (thermal evaporato)를 사용한 새도 마스크 (shadow mask)를 통하여 Mo/Ag 전극을 올렸다.

[256] 암(Dark) 상태 및 명(Light) 상태에서의 I-V 특성을 확인하였다. 이때 명(Light) 상태는 백색 광(white light)을 100 mW로 조사한 경우이다.

[257] 그 결과를 도 15에 나타내었다.

[258] 도 15를 통해 실시예 1의 폴리이미드 박막이 빛에 감응하는 것을 알 수 있었다.

[259]

[260] **실험예 6: 실시예 2의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 폴리이미드 자체 특성 확인**

[261] 폴리이미드(PI) 소재의 자체특성을 확인하기 위해 하기와 같이 다이오드 (diode) 소자를 제작하였다.

[262] 먼저, 포토리소그래피 (photolithography) 및 에칭 (etching) 공정을 통하여 패턴화된 인듐-주석 산화물 (ITO) 전극-코팅 유리기판 위에 실시예 2의 폴리아믹산(PAA)을 스핀코팅하고, 열처리를 통하여 열적 이미드화 반응을 진행하여 실시예 2의 폴리이미드 프리스틴(pristine) 박막을 만들었다.

[263] 이때 폴리이미드 프리스틴 박막의 두께는 용액의 농도 및 스핀코팅 시 스핀의 속도를 변경하여 각각 50 ㎚, 100 ㎚ 및 300 ㎚로 조절하였다.

[264] 그 다음, 아르곤을 퍼지시킨 글로브박스 내의 열증착기 (thermal evaporator)를 사용하고, 새도 마스크 (shadow mask)를 통하여 상기 PI 박막 위에 Al 전극을 올렸다.

[265] 상기와 같이 제작한 다이오드 소자에 대해 암(Dark) 상태 및 명(Light) 상태에서의 I-V 특성을 확인하였다. 이때 명(Light) 상태는 백색 광(white light)을 100 mW로 조사한 경우이다.

[266] 그 결과를 도 16 및 도 17에 나타내었다.

[267] 도 16 및 도 17을 통해, 100 nm의 PMDA-DAQT PI 박막의 경우, 빛에 감응하여 전류가 5배 가량 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 50 nm의 얇은 박막의 경우, 100 nm와 300 nm의 두꺼운 박막 대비 전류가 훨씬 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[268] 따라서, PI 박막을 소자에 도입할 경우, 두께조절이 중요한 것을 알 수 있다.

[269]

[270] **실험예 7: 실시예 2의 폴리이미드의 두께 변화에 따른 역구조 태양전지 적용 특성 확인**

[271] 실시예 2의 폴리이미드를 도입한 역구조 태양전지(inverted solar cell) 소자를 하기와 같이 제작하였다.

[272] 먼저, 포토리소그래피 (photolithography) 및 에칭 (etching) 공정을 통하여

패턴화된 인듐-주석 산화물 (ITO) 전극-코팅 유리기판 위에 실시예 2의 폴리아믹산을 스핀코팅하고, 열처리를 통하여 열적 이미드화 반응을 진행하여 실시예 2의 폴리이미드 프리스틴(pristine) 박막을 만들었다.

[273] 이때 폴리이미드 프리스틴 박막의 두께는 용액의 농도 및 스핀코팅 시 스핀의 속도를 변경하여 각각 30 ㎚, 40 ㎚ 및 50 ㎚로 조절하였다.

[274] 상기 PI 박막 상부에 P3HT:PCBM BHJ 층을 스핀코팅하고, 최종적으로 아르곤을 퍼지시킨 글로브박스 내의 열증착기 (thermal evaporato)를 사용한 새도 마스크 (shadow mask)를 통하여 Mo/Ag 전극을 올렸다.

[275] 암(Dark) 상태 및 명(Light) 상태에서의 I-V 특성을 확인하였다. 이때 명(Light) 상태는 백색 광(white light)을 100 mW로 조사한 경우이다.

[276] 그 결과를 도 18 및 하기 표 1에 나타내었다.

[277] [표 1]

[278]

	50nm	40nm	30nm
Voc (V)	0.280	0.330	0.320
Jsc (mA/cm^2)	0.243	0.962	1.378
Vmax	0.150	0.160	0.160
Jmax	(0.125)	(0.525)	(0.817)
FF (%)	0.276	0.265	0.296
Pout (%)	0.019	0.084	0.131
Rs (kΩ cm^2)	12.37	4.45	2.60
Rsh (kΩ cm^2)	14.8	5.4	4.5

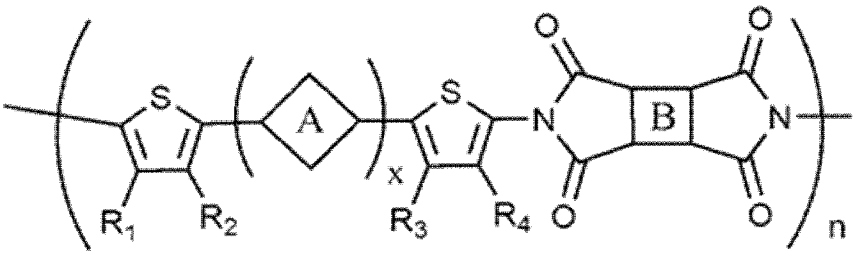
[279]

[280] 도 18 및 표 1을 통해, PI 박막의 두께가 얇을수록 태양전지의 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, PI 박막을 소자에 도입할 경우, 두께조절이 중요한 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 2가의 C_{5-24} 아릴렌기, 2가의 C_{5-24} 헤테로 고리 또는 2가의 C_{6-10} 다리 걸친(bridged) 비사이클릭 고리이고, 이들은 비치환되거나 적어도 하나의 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 할로알킬기 또는 C_{1-10} 할로알콕시기로 치환되고, 2개 이상의 방향족 고리가 서로 접합(fused)되어 축합 고리를 형성하거나, O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1\leq p\leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH의 관능기에 의해 공유결합되어 있고;

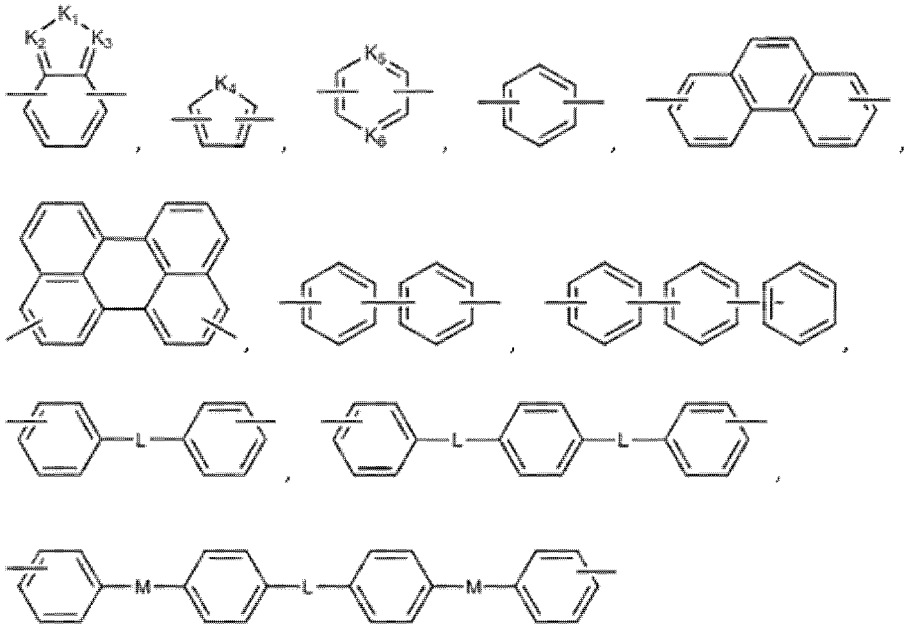
B는 4가의 C_{5-24} 아릴렌기, 4가의 C_{5-24} 헤테로 고리 또는 4가의 C_{6-10} 다리 걸친(bridged) 비사이클릭 고리이고, 이들은 비치환되거나 적어도 하나의 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 할로알킬기 또는 C_{1-10} 할로알콕시기로 치환되고, 2개 이상의 방향족 고리가 서로 접합(fused)되어 축합 고리를 형성하거나, O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1\leq p\leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1\leq q\leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH의 관능기에 의해 공유결합되어 있고;

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 할로알킬기 또는 C_{1-10} 할로알콕시기이고;

x는 1 내지 10의 정수이고;

n은 5 내지 1000의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 A는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 화합물:

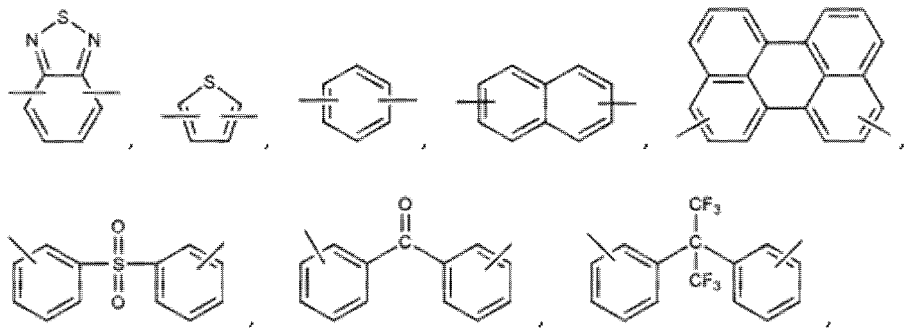


및



상기 식에서, L은 O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1 \le p \le 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1 \le q \le 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH이고; M은 O, S, 또는 C(=O)이고; K_1 내지 K_6은 서로 같거나 다르며, O, N, 또는 S이다.

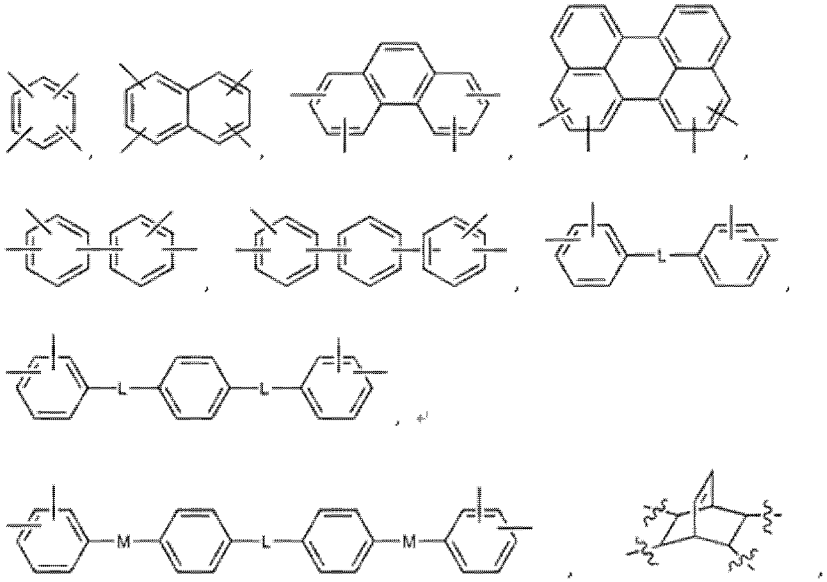
[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 A는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 화합물:

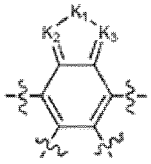


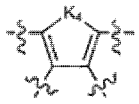
및



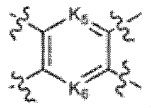
[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 B는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 화합물:





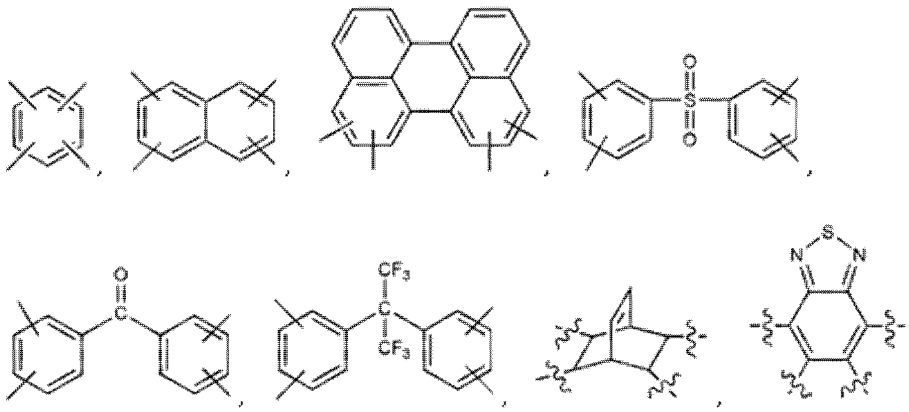


및

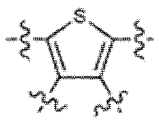


상기 식에서, L은 O, S, C(=O), CH(OH), $S(=O)_2$, $Si(CH_3)_2$, $(CH_2)p$ (이때 $1 \leq p \leq 10$), $(CF_2)q$ (이때 $1 \leq q \leq 10$), $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, 또는 C(=O)NH이고; M은 O, S, 또는 C(=O)이고; K_1 내지 K_6은 서로 같거나 다르며, O, N, 또는 S이다.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 B는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 화합물:

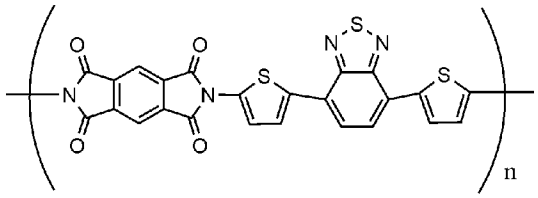


및

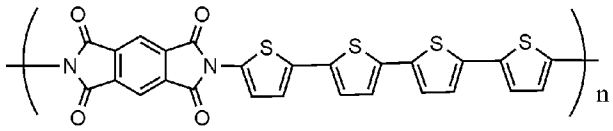


[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 화합물:

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 식에서,

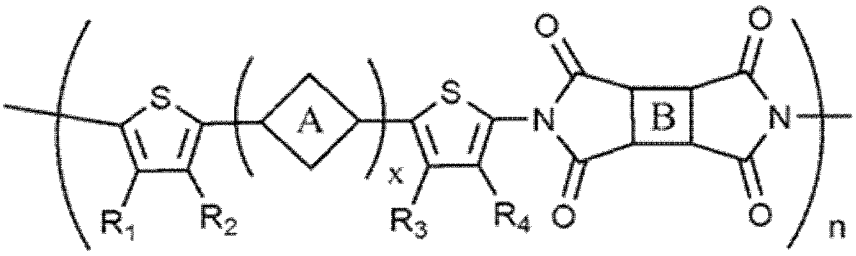
n은 5 내지 1000의 정수이다.

[청구항 7] 하기 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

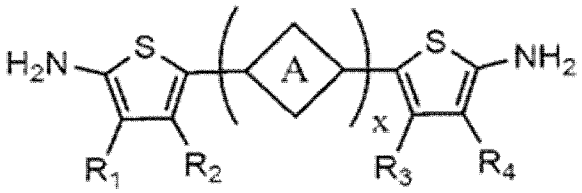
1) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

2) 상기 단계 1)에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 열처리하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 2).

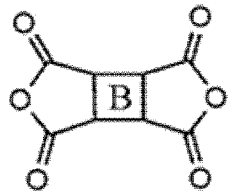
[화학식 1]



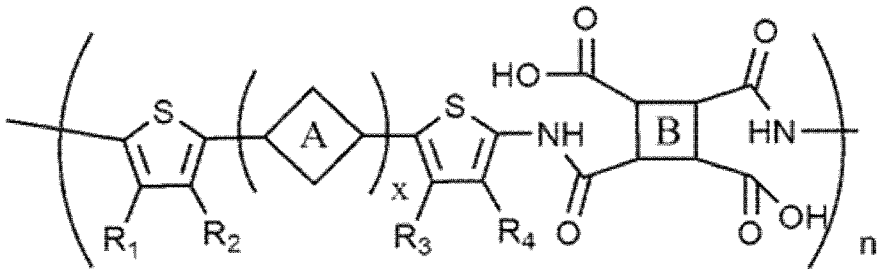
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

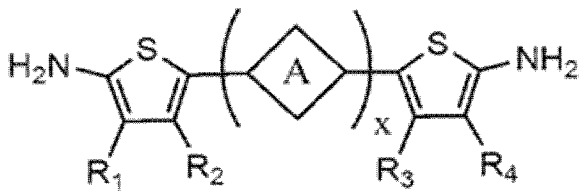
A, B, R_1 내지 R_4, x 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 단계 1) 이전에 하기 단계 a) 및 b)를 추가로 포함하는 방법:

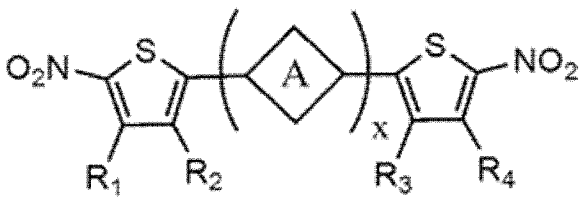
a) 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 a); 및

b) 상기 단계 a)에서 얻은 화학식 5로 표시되는 화합물을 환원반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 b).

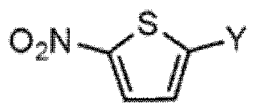
[화학식 2]



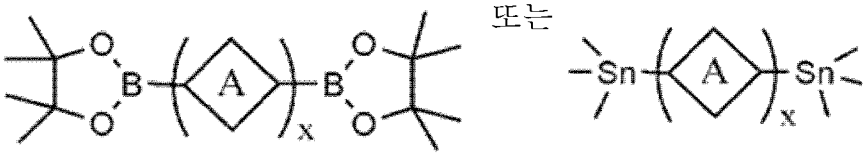
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 식에서,

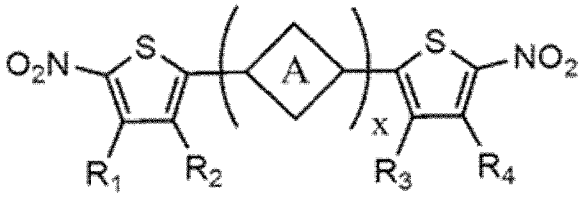
A, R_1 내지 R_4 및 x는 제1항에서 정의한 바와 같고, Y는 할로겐원자이다.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 단계 b)의 환원 반응은 환원제로서 NH_4Cl, N_2H_4-H_2O, $NaBH_4$ 또는 이의 혼합물을 사용하여 수행되는 방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서, 상기 단계 2)의 열처리는 150℃ 내지 500℃에서 수행되는 방법.

[청구항 11] 폴리이미드를 제조하기 위한 하기 화학식 5로 표시되는 디니트로 화합물:

[화학식 5]

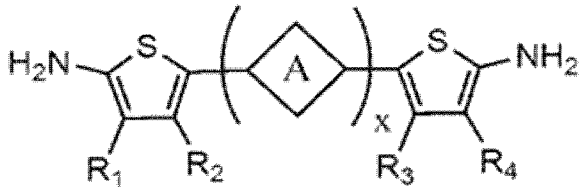


상기 식에서,

A, R_1 내지 R_4 및 x는 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 12] 폴리이미드를 제조하기 위한 하기 화학식 2로 표시되는 디아민 화합물:

[화학식 2]

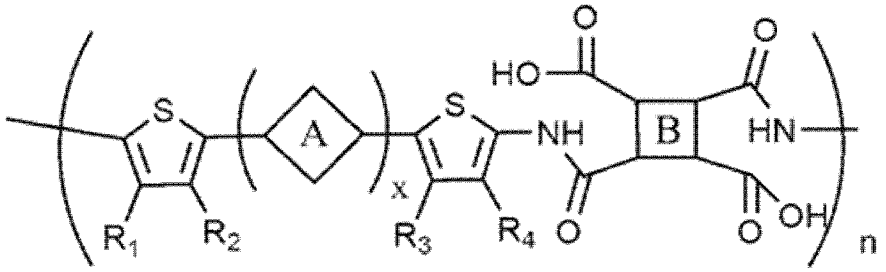


상기 식에서,

A, R_1 내지 R_4 및 x는 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 13] 하기 화학식 4로 표시되는 폴리이미드 전구체 화합물:

[화학식 4]



상기 식에서,

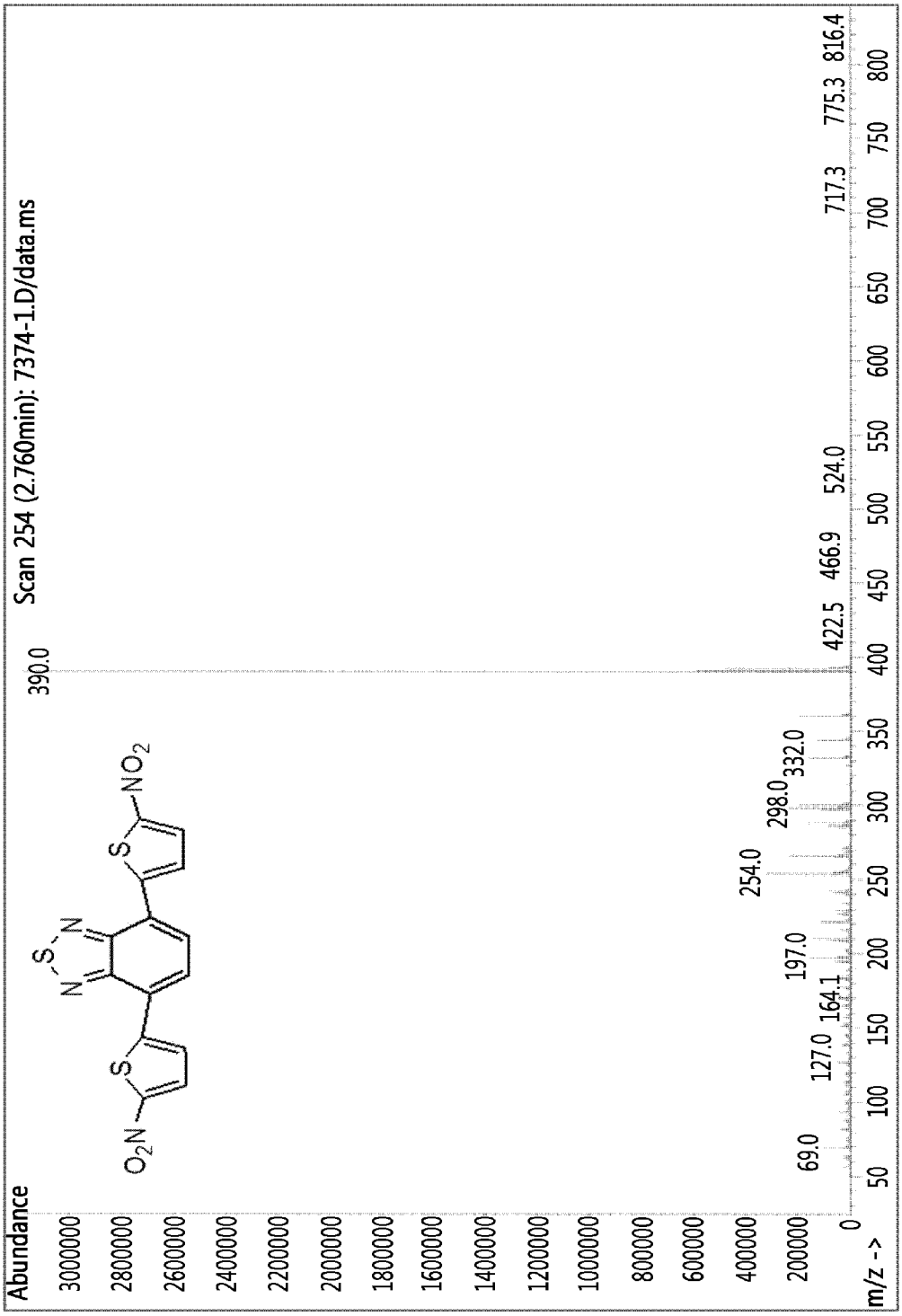
A, B, R_1 내지 R_4, x 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 14] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 유기반도체소자.

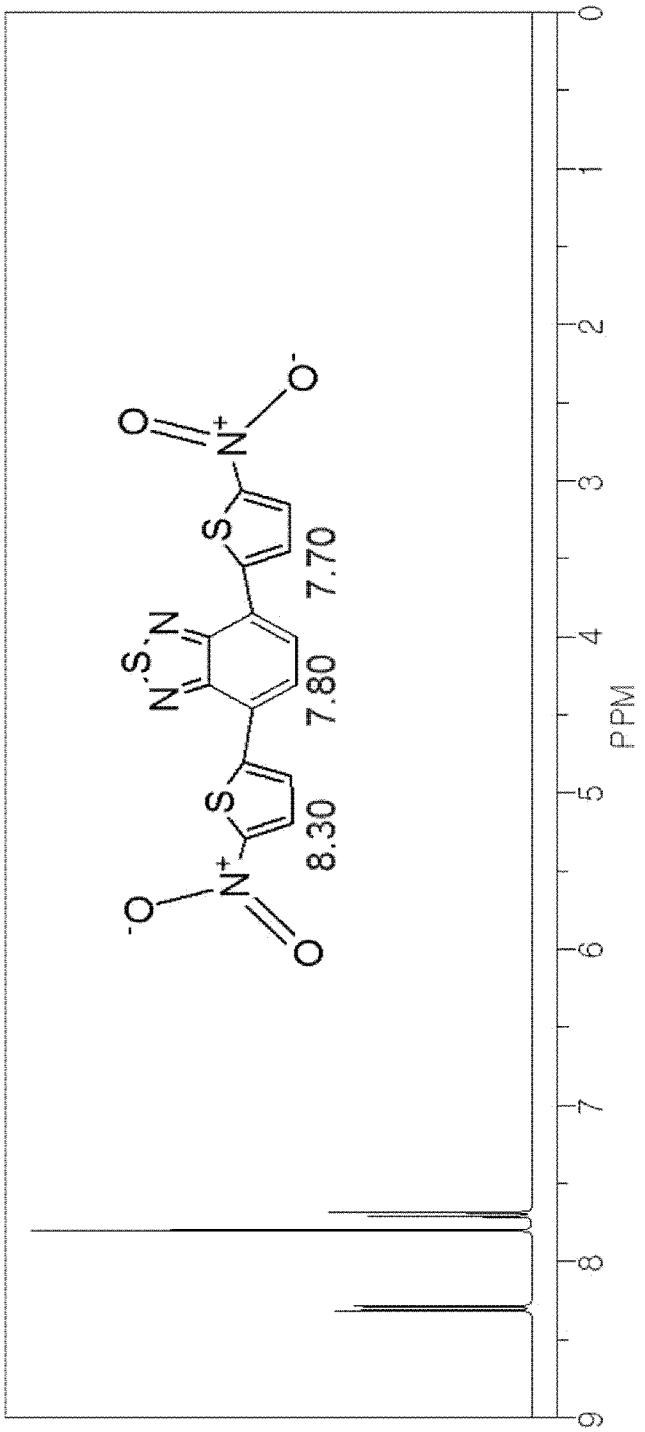
[청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 유기반도체소자는 유기발광다이오드, 유기태양전지 또는 유기트랜지스터인 유기반도체소자.

[청구항 16] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 적외선 흡수 필름.

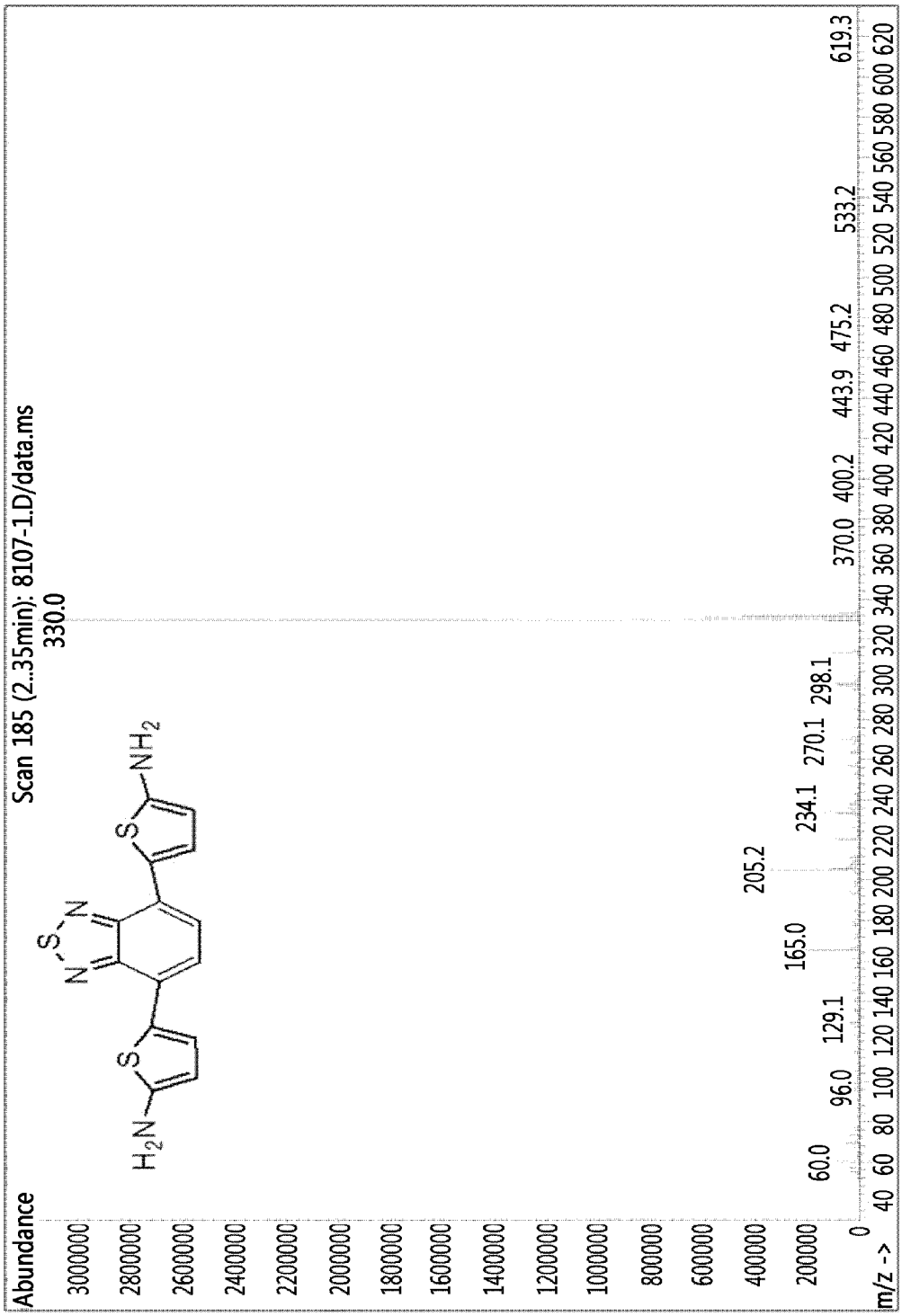
[Fig. 1]


Abundance
Scan 254 (2.760min): 7374-1.D/data.ms
m/z ->
390.0
422.5
466.9
524.0
717.3
775.3
816.4
254.0
298.0
332.0
197.0
164.1
127.0
69.0
O_2N
NO_2
S
N

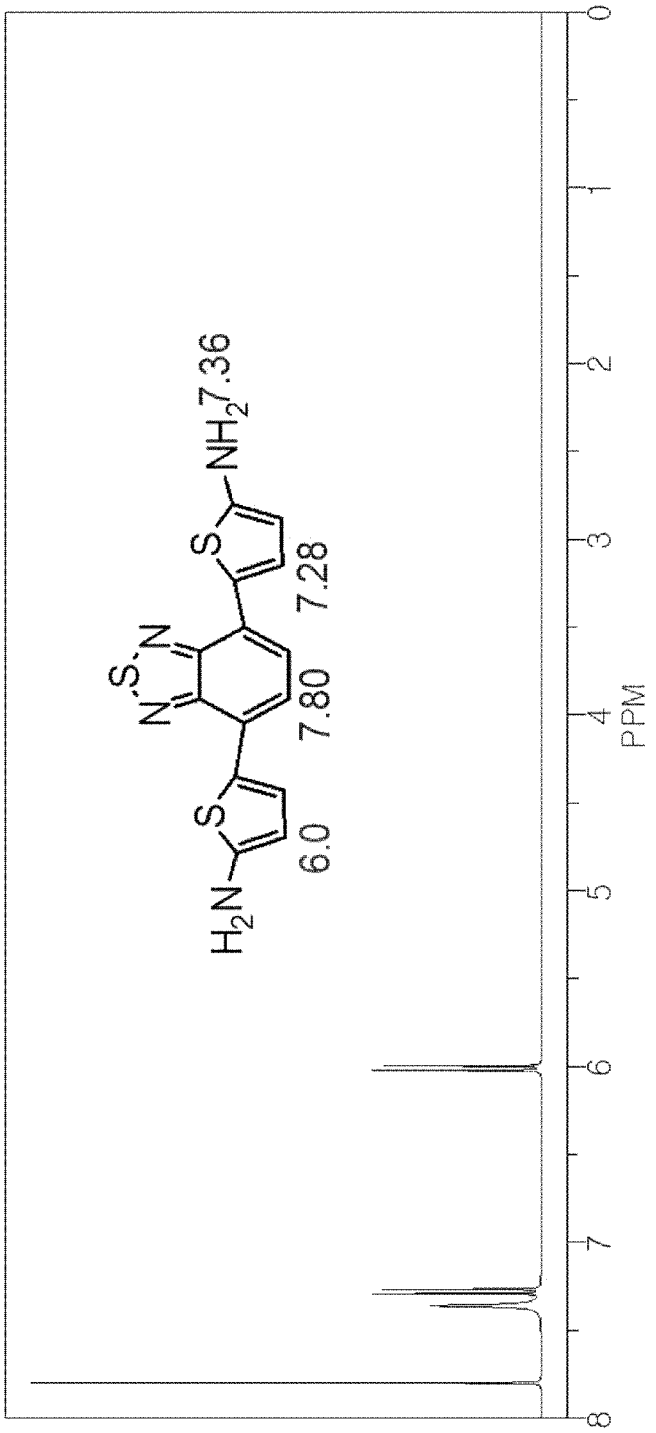
[Fig. 2]



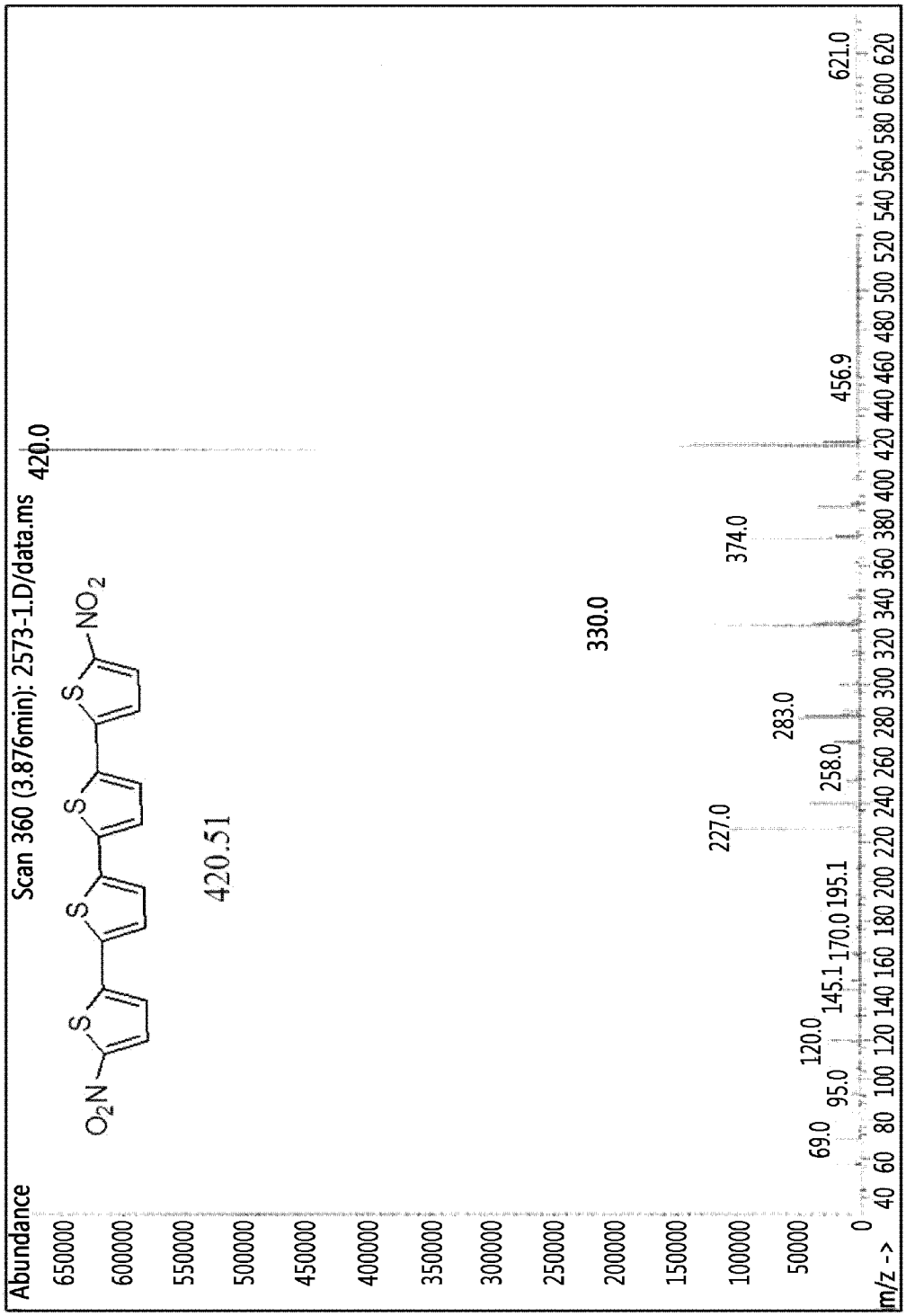
[Fig. 3]


Scan 185 (2.35min): 8107-1.D/data.ms
330.0
Abundance
m/z ->
205.2
165.0
234.1
270.1
298.1
129.1
96.0
60.0
370.0
400.2
443.9
475.2
533.2
619.3
NH2
H2N
S
N

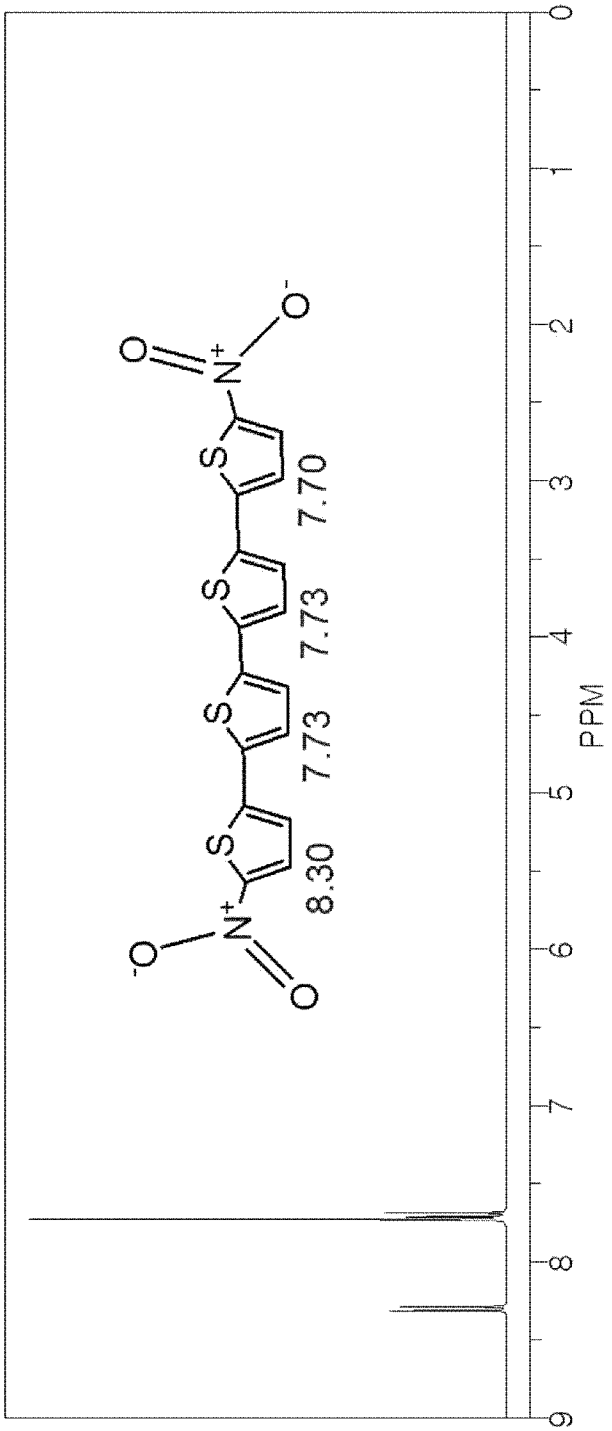
[Fig. 4]



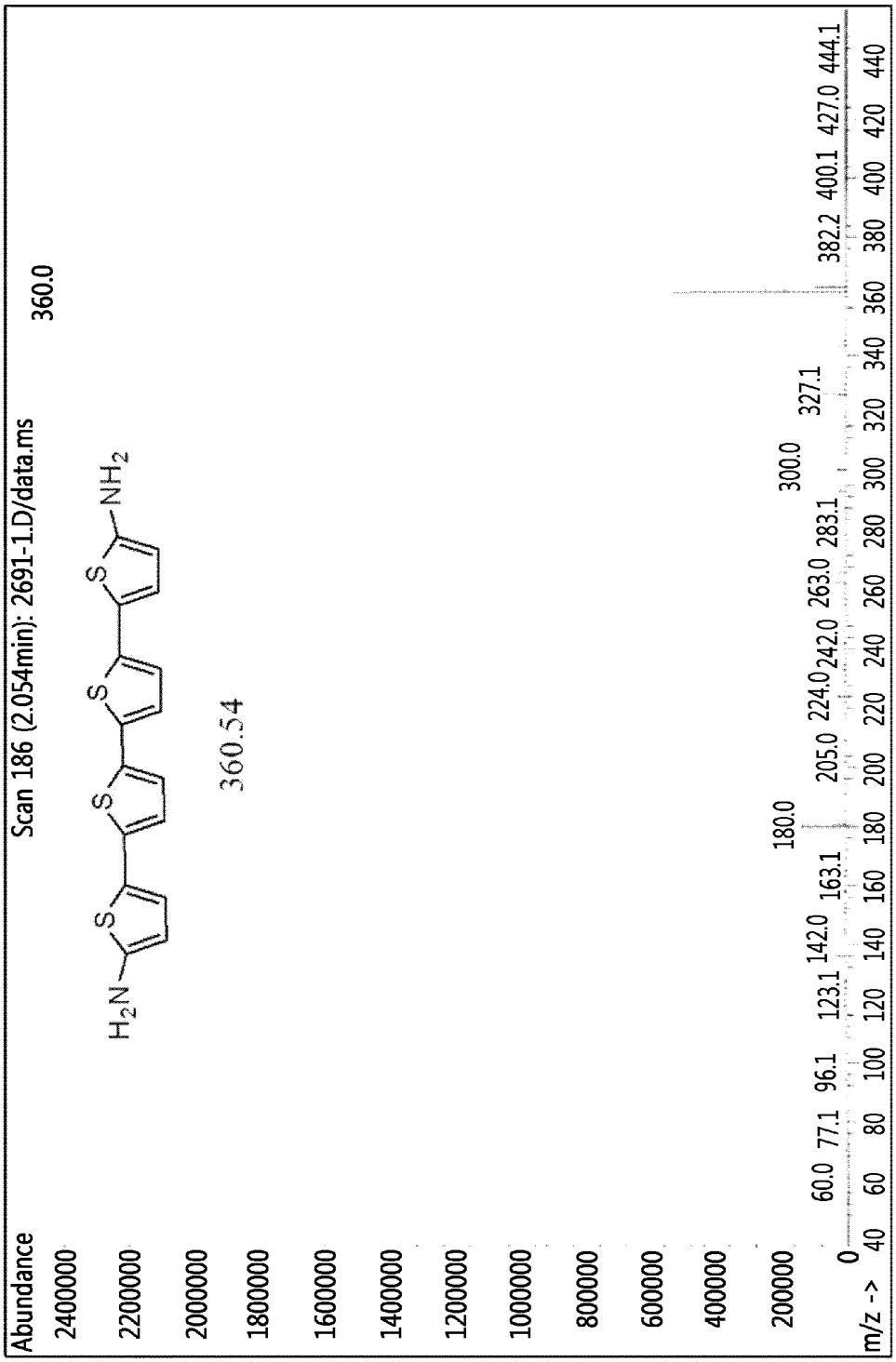
[Fig. 5]


Abundance
Scan 360 (3.876min): 2573-1.D/data.ms
420.0
420.51
330.0
374.0
456.9
621.0
227.0
283.0
258.0
195.1
170.0
145.1
120.0
95.0
69.0
m/z ->
650000
600000
550000
500000
450000
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500 520 540 560 580 600 620
S
S
S
S
S
NO_2
O_2N

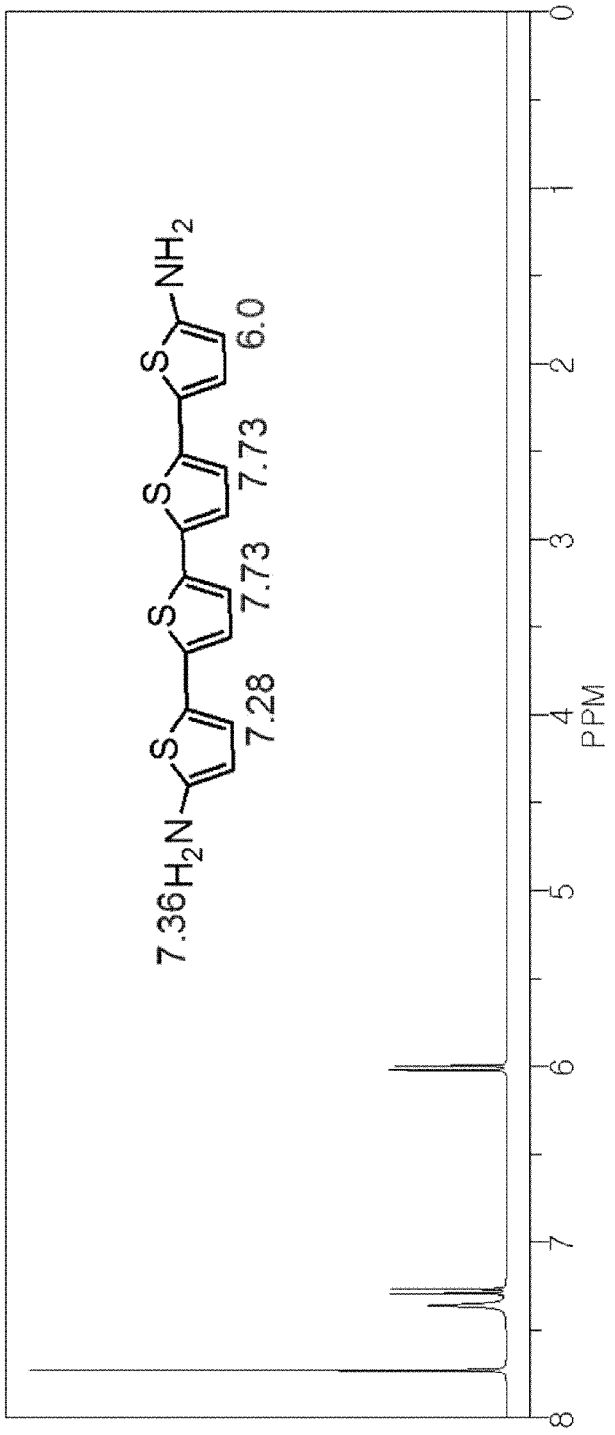
[Fig. 6]



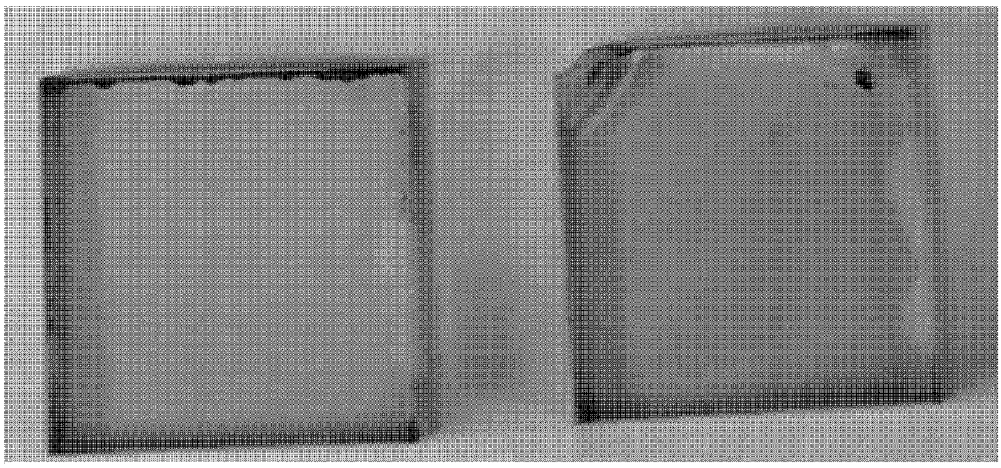
[Fig. 7]


Abundance
Scan 186 (2.054min): 2691-1.D/data.ms
360.0
360.54
H_2N
NH_2
S
m/z ->
60.0
77.1
96.1
123.1
142.0
163.1
180.0
205.0
224.0
242.0
263.0
283.1
300.0
327.1
382.2
400.1
427.0
444.1

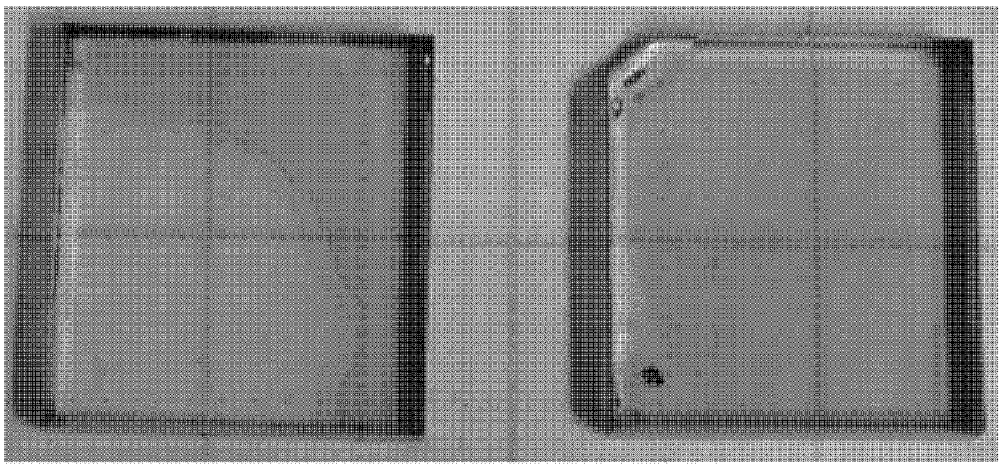
[Fig. 8]



[Fig. 9]

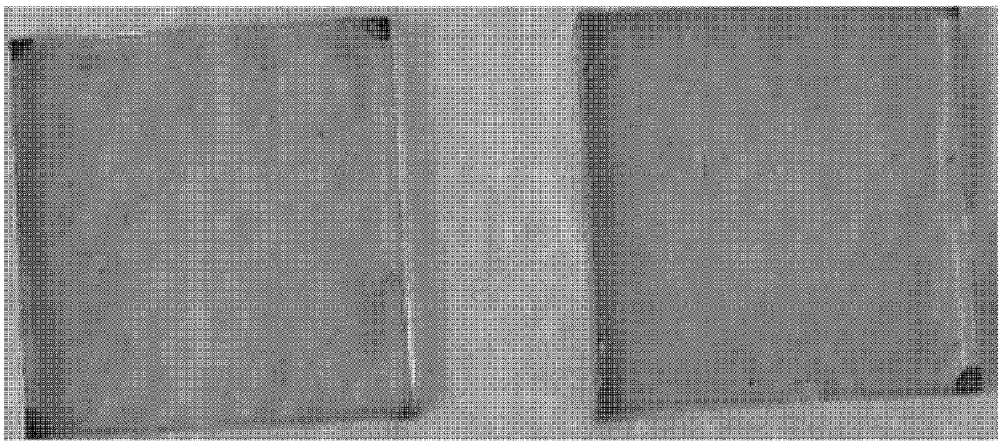


(a) Poly amic acid(L), Poly imide(R)

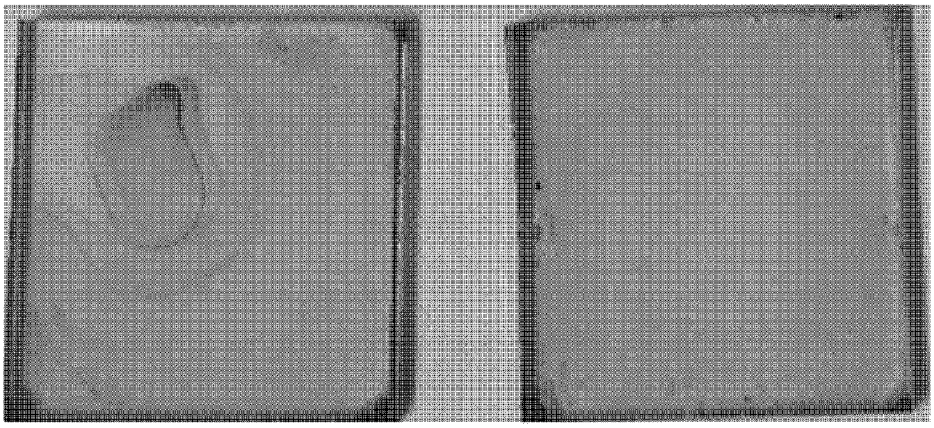


(b) Solvent resistance

[Fig. 10]

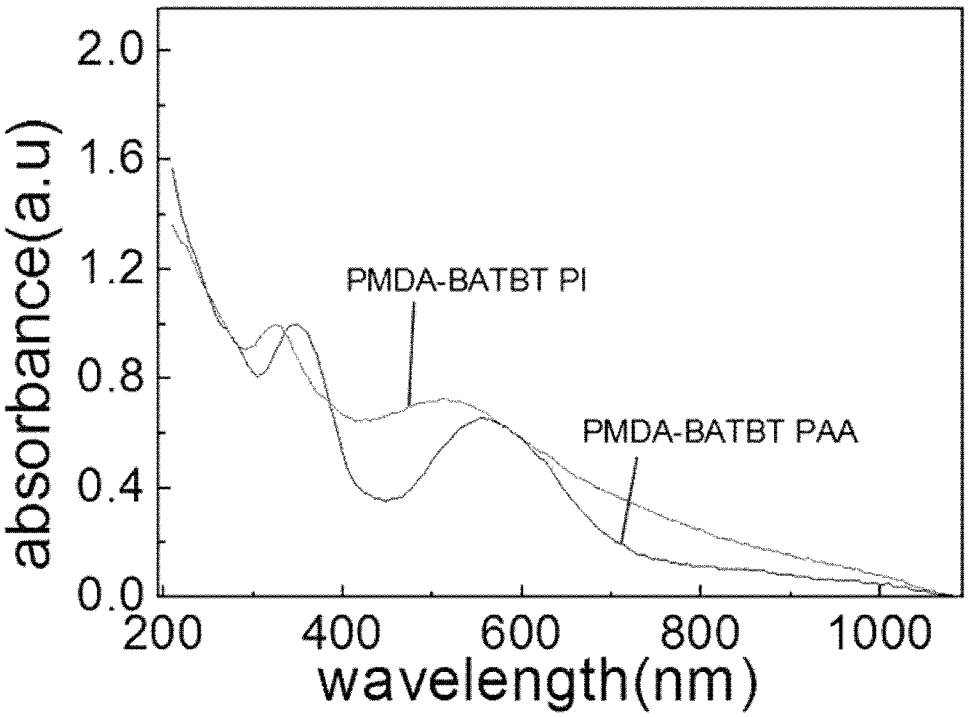


(a) Poly amic acid(L), Poly imide(R)

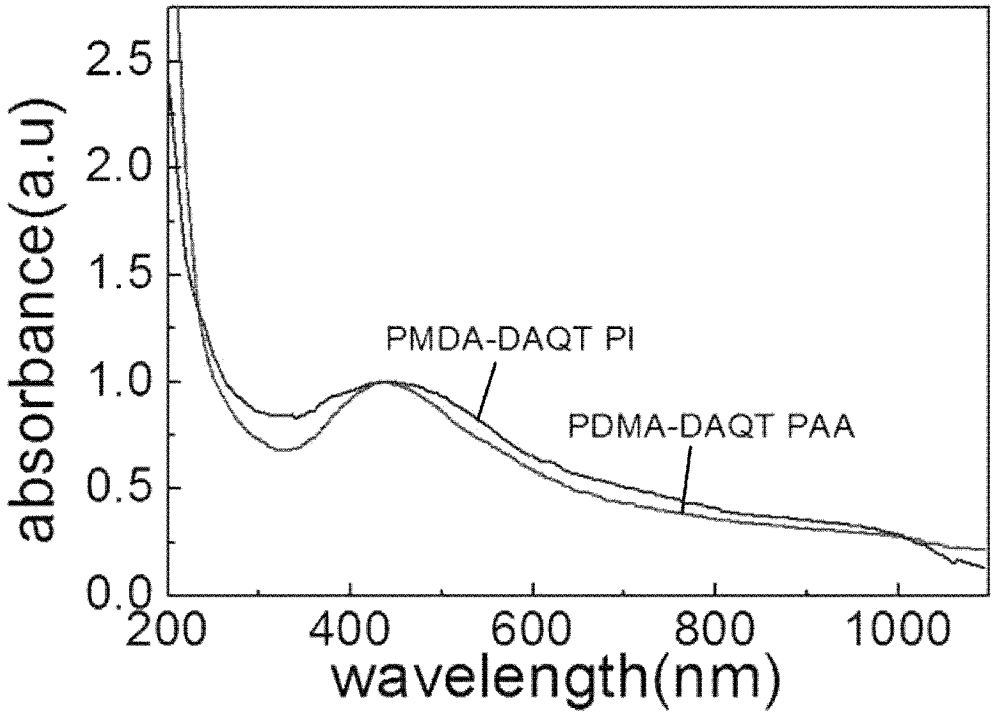


(b) Solvent resistance

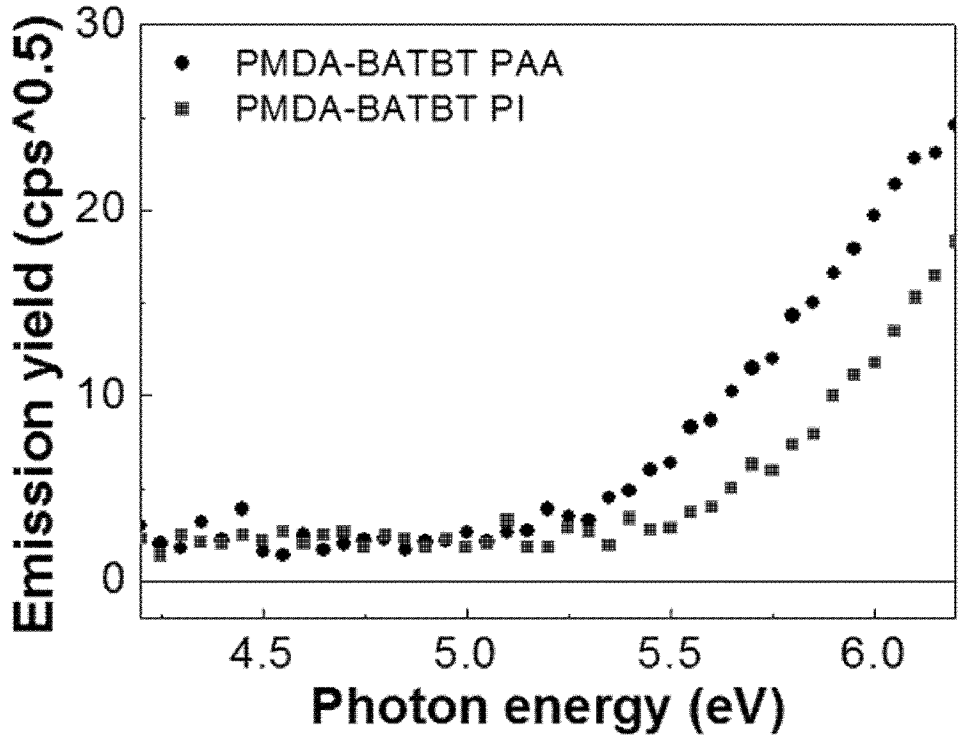
[Fig. 11]



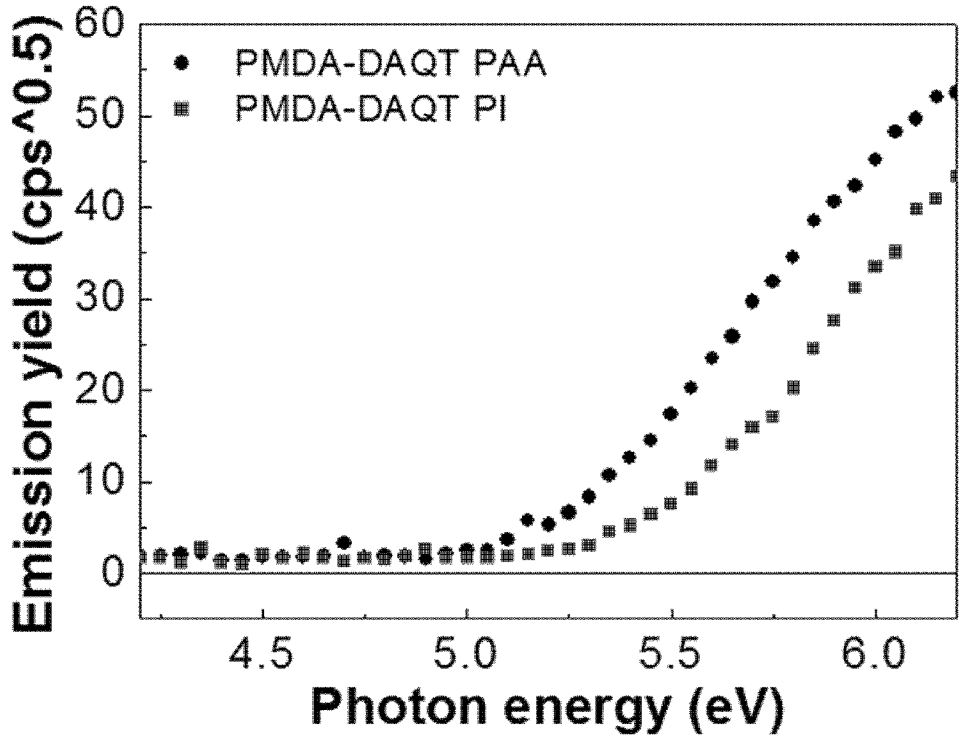
[Fig. 12]



[Fig. 13a]

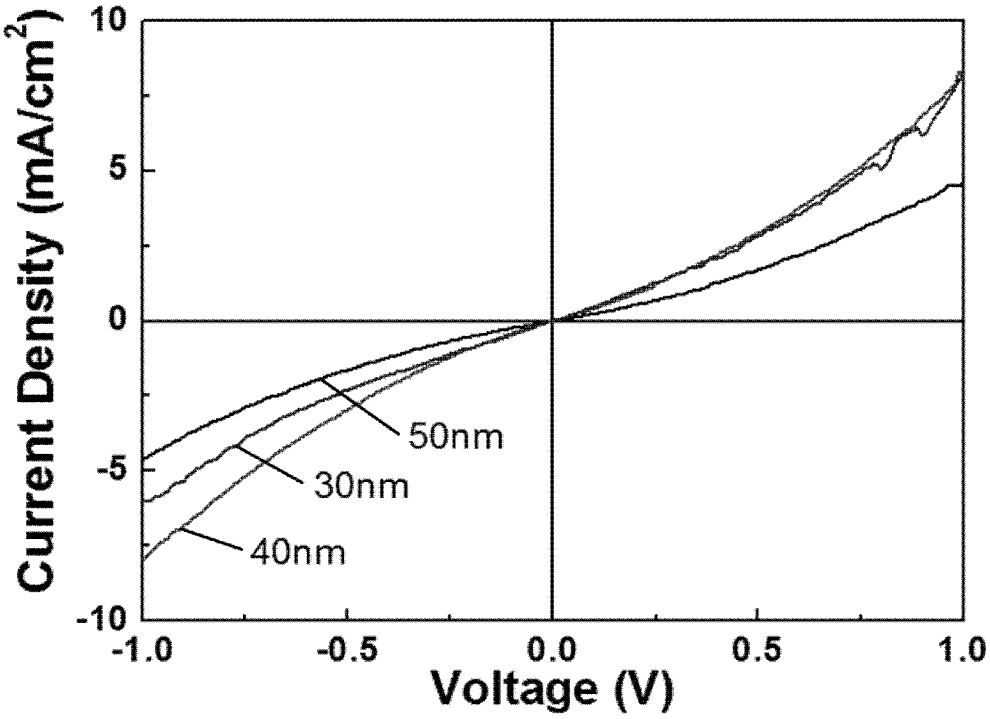


[Fig. 13b]

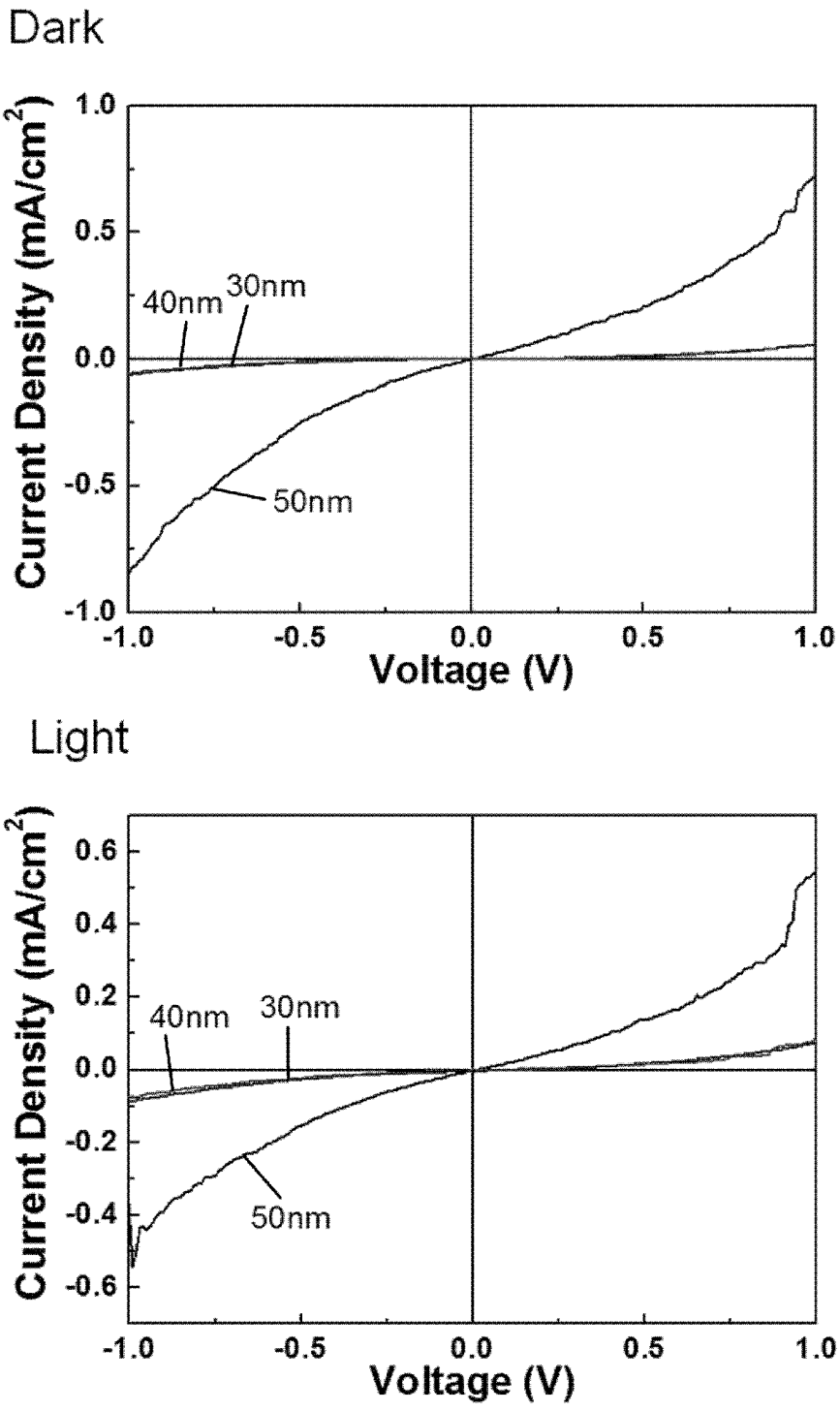


[Fig. 14]

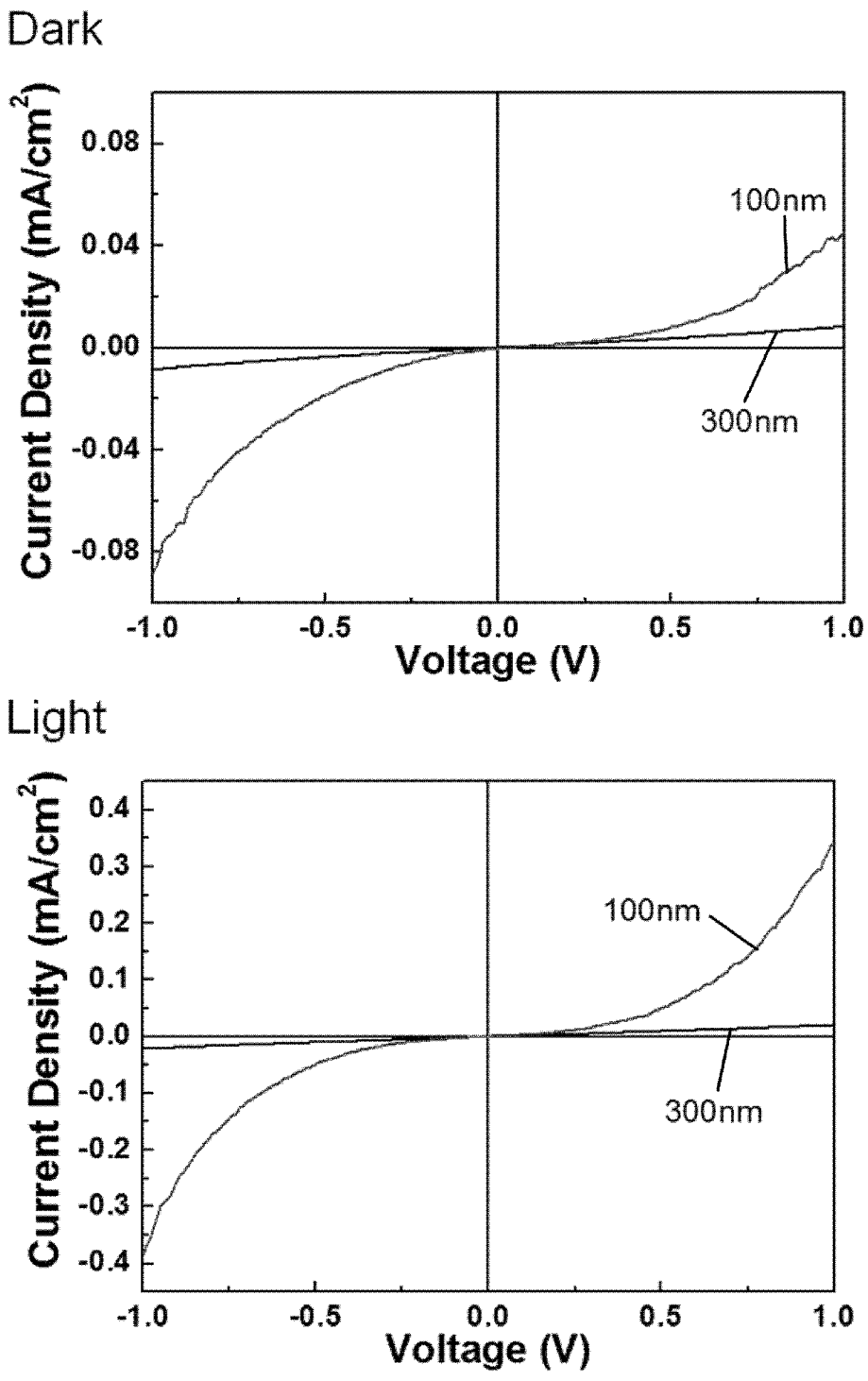
Dark



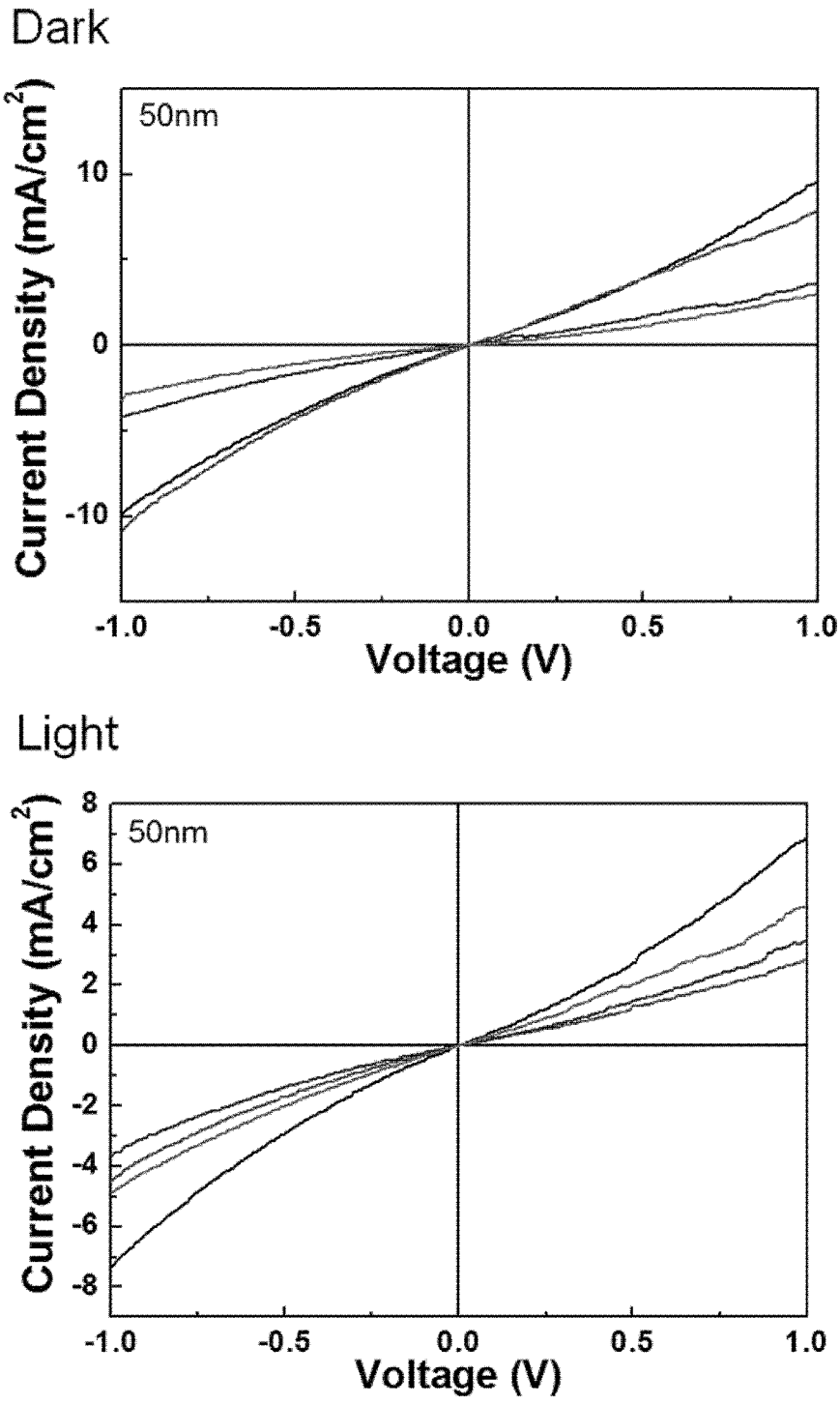
[Fig. 15]


Dark
Current Density (mA/cm^2)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
40nm
30nm
50nm
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)
Light
Current Density (mA/cm^2)
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
40nm
30nm
50nm
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)

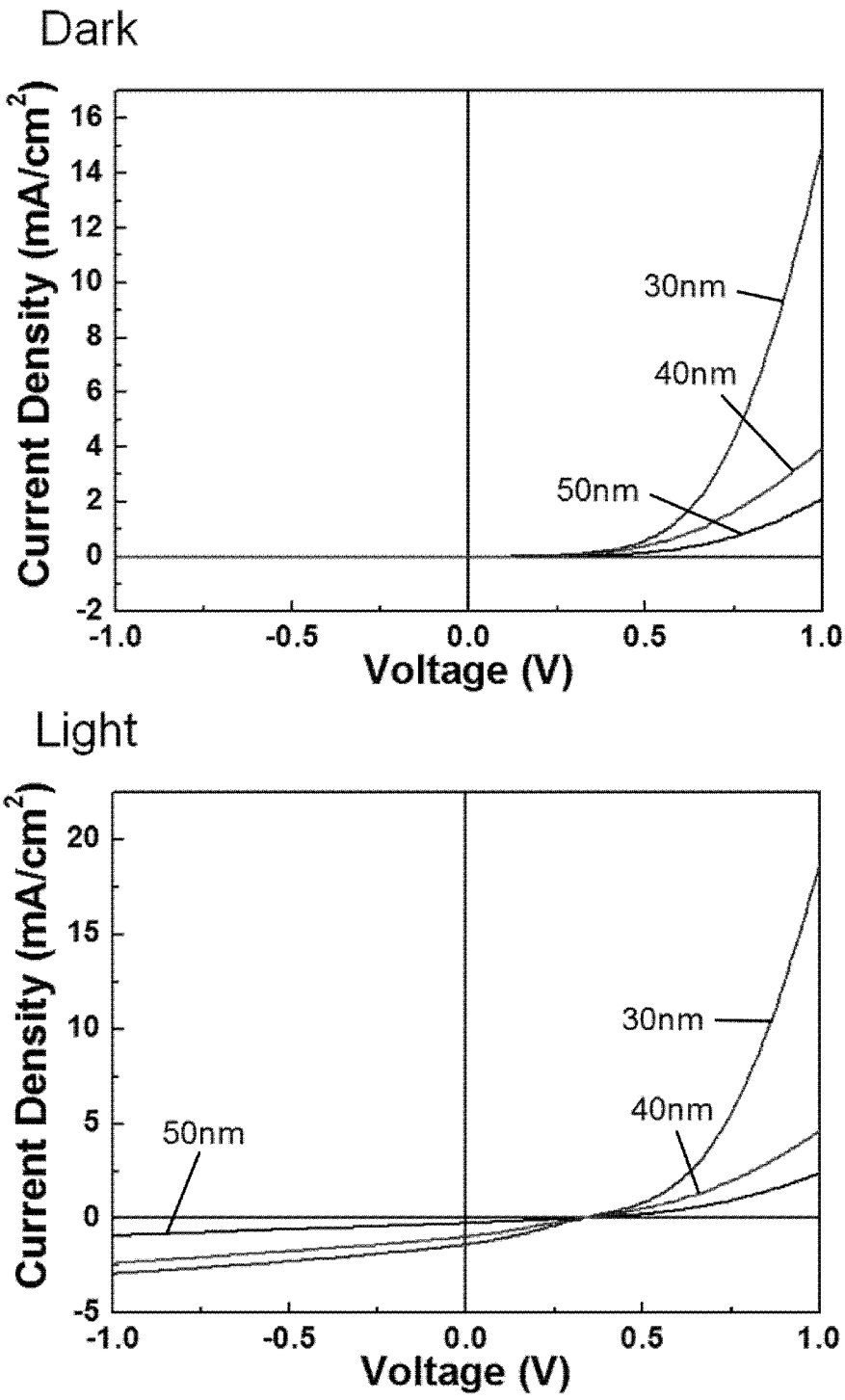
[Fig. 16]


Dark
Current Density (mA/cm^2)
0.08
0.04
0.00
-0.04
-0.08
100nm
300nm
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)
Light
Current Density (mA/cm^2)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
100nm
300nm
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)

[Fig. 17]


Dark
50nm
Current Density (mA/cm^2)
10
0
-10
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)
Light
50nm
Current Density (mA/cm^2)
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)

[Fig. 18]


Dark
Current Density (mA/cm^2)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)
30nm
40nm
50nm
Light
Current Density (mA/cm^2)
20
15
10
5
0
-5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
Voltage (V)
30nm
40nm
50nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/006657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10(2006.01)i, C08G 75/06(2006.01)i, C08J 5/18(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 73/10; H01M 4/137; C08L 79/08; H01M 10/052; C08G 75/06; C08J 5/18

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: thiophene, thiophene, polyimide, heat resistance, organic semiconductor, chemical resistance, infrared absorption film, organic light emitting diode, organic solar cell, organic transistor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YOON, MU-JU et al., Synthesis and characterization of novel polyimides with diamines containing thiophene moieties, Rapid Communication in Photoscience, 2012, vol. 1, no. 2, pages 27-29 See abstract; page 27, left column - page 29, left column; figures 1 and 2; formulas 1 and 2; and table 1.	1-16
A	KR 10-1004429 B1 (DAELIM CORPORATION CO., LTD.) 28 December 2010 See abstract; examples 1-6; claims 3-7; and table 1 .	1-16
A	KR 10-2012-0117215 A (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 24 October 2012 See abstract; manufacturing examples 1-16; and claims 1-7.	1-16
A	KR 10-2011-0112487 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 13 October 2011 See abstract; and claims 1-18.	1-16
A	YANG, LIQIANG et al., Parallel-like bulk heterojunction polymer solar cells, Journal of the American Chemical Society, 2012, vol. 134, no. 12, pages 5432-5435 See abstract; page 5433, left column - page 5435, left column; and figures 1-4.	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 AUGUST 2015 (26.08.2015)	**26 AUGUST 2015 (26.08.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2015/006657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1004429 B1	28/12/2010	CN 102884107 A	16/01/2013
		JP 2013-516508 A	13/05/2013
		JP 5519028 B2	11/06/2014
		US 2012-0277401 A1	01/11/2012
		WO 2011-081313 A2	07/07/2011
		WO 2011-081313 A3	17/11/2011
KR 10-2012-0117215 A	24/10/2012	US 2014-0030593 A1	30/01/2014
		US 9012076 B2	21/04/2015
		WO 2012-141532 A2	18/10/2012
		WO 2012-141532 A3	04/04/2013
		WO 2012-141532 A9	07/02/2013
KR 10-2011-0112487 A	13/10/2011	EP 2557106 A2	13/02/2013
		JP 2013-528671 A	11/07/2013
		JP 5558626 B2	23/07/2014
		US 2013-0140532 A1	06/06/2013
		US 8981353 B2	17/03/2015
		WO 2011-126235 A2	13/10/2011
		WO 2011-126235 A3	08/03/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/006657

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 73/10(2006.01)i, C08G 75/06(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 73/10; H01M 4/137; C08L 79/08; H01M 10/052; C08G 75/06; C08J 5/18

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: 싸이오펜, thiophene, 폴리이미드, 내열성, 유기반도체, 내화학성, 적외선 흡수 필름, 유기발광다이오드, 유기태양전지, 유기트랜지스터

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	YOON, MU-JU 등, Synthesis and characterization of novel polyimides with diamines containing thiophene moieties, Rapid Communication in Photoscience, 2012년, 1권, 2호, 페이지 27-29 요약; 페이지 27, 왼쪽 컬럼 - 페이지 29, 왼쪽 컬럼; 도면 1 및 2; 도식 1 및 2; 및 표 1 참조.	1-16
A	KR 10-1004429 B1 (주식회사 대림코퍼레이션) 2010.12.28 요약; 실시예 1-6; 청구항 3-7; 및 표 1 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0117215 A (경북대학교 산학협력단) 2012.10.24 요약; 제조예 1-16; 및 청구항 1-7 참조.	1-16
A	KR 10-2011-0112487 A (포항공과대학교 산학협력단) 2011.10.13 요약; 및 청구항 1-18 참조.	1-16
A	YANG, LIQIANG 등, Parallel-like bulk heterojunction polymer solar cells, Journal of the American Chemical Society, 2012년, 134권, 12호, 페이지 5432-5435 요약; 페이지 5433, 왼쪽 컬럼 - 페이지 5435, 왼쪽 컬럼; 및 도면 1-4 참조.	1-16

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 08월 26일 (26.08.2015)	2015년 08월 26일 (26.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/006657

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1004429 B1	2010/12/28	CN 102884107 A	2013/01/16
		JP 2013-516508 A	2013/05/13
		JP 5519028 B2	2014/06/11
		US 2012-0277401 A1	2012/11/01
		WO 2011-081313 A2	2011/07/07
		WO 2011-081313 A3	2011/11/17
KR 10-2012-0117215 A	2012/10/24	US 2014-0030593 A1	2014/01/30
		US 9012076 B2	2015/04/21
		WO 2012-141532 A2	2012/10/18
		WO 2012-141532 A3	2013/04/04
		WO 2012-141532 A9	2013/02/07
KR 10-2011-0112487 A	2011/10/13	EP 2557106 A2	2013/02/13
		JP 2013-528671 A	2013/07/11
		JP 5558626 B2	2014/07/23
		US 2013-0140532 A1	2013/06/06
		US 8981353 B2	2015/03/17
		WO 2011-126235 A2	2011/10/13
		WO 2011-126235 A3	2012/03/08