

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|                                         |                                     |                                          |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| (51) 。 Int. Cl.<br>C09K 11/06 (2006.01) | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2006년11월15일<br>10-0645327<br>2006년11월06일 |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|

|                        |                                |                        |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| (21) 출원번호<br>(22) 출원일자 | 10-2005-0075154<br>2005년08월17일 | (65) 공개번호<br>(43) 공개일자 |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|

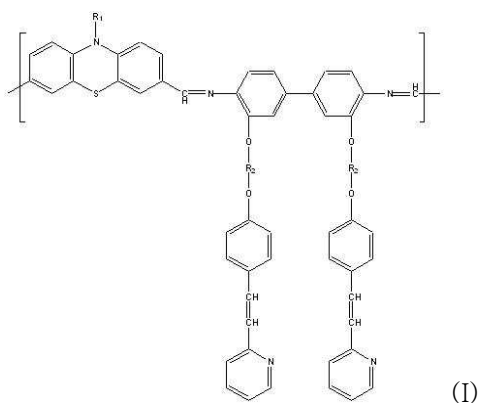
|           |                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (73) 특허권자 | 경북대학교 산학협력단<br>대구광역시 북구 산격동 1370 경북대학교내                                                                                                                                                                                                                  |
| (72) 발명자  | 정영철<br>대구 북구 산격동 1370번지 공대9호관 213호<br><br>박이순<br>대구 북구 산격동 1370번지 공대9호관 213호<br><br>최규한<br>대구 북구 산격동 1370번지 공대9호관 213호<br><br>김효진<br>대구 북구 산격동 1370번지 공대9호관 213호<br><br>허영준<br>대구 북구 산격동 1370번지 공대8호관 105호<br><br>아이만 타우픽<br>대구 북구 산격동 1370번지 공대8호관 105호 |
| (74) 대리인  | 특허법인 율촌                                                                                                                                                                                                                                                  |

심사관 : 손창호

(54) 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

요약

폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물과 그의 제조 방법 및 이를 이용하는 유기 전계 발광 소자가 개시된다. 본 발명의 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물은 하기 화학식 (I)로 표현되고,



상기 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 것을 특징으로 하고 유기 용매에 대한 용해성을 갖고 측쇄에 감광성기가 도입된 것이다. 본 발명에 따르면, 고분자 LED의 우수한 가공성을 살리고, 제작 공정상의 비용을 절감할 수 있으며 회전도포방법에 적용할 수 있는 고분자 물질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

## 대표도

도 1

## 색인어

아조메틴, 감광성기, 유기 전계 발광 소자

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 용액 상태에서의 UV 노광량에 따른 UV-Visible 스펙트럼의 변화를 도시한 그래프,

도 2는 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 필름 상태에서의 UV 노광량에 따른 UV-Visible 스펙트럼의 변화를 도시한 그래프,

도 3은 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 용액 상태에서 측정 후 평균화한 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프,

도 4는 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 필름 상태에서 측정 후 평균화한 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프,

도 5는 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 UV-Visible 특성을 도시한 그래프,

도 6은 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 PL 특성을 도시한 그래프, 및

도 7은 포토리소그래피 공정을 통해서 형성된 본 발명에 따른 일실시예에 의해 제조된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 패턴 형태를 SEM을 통해서 측정한 사진이다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전계 발광특성과 유기 용매에 대한 용해성을 갖고, 측쇄에 감광성기가 도입된 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물과 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 알킬기가 도입되어 유기 용매에 대한 우수한 용해성을 갖고, 그 측쇄에 감광성기를 갖는 피리딘계 화합물을 도입하여 포토리소그래피에 이용될 경우 보다 단순화된 공정으로 이용할 수 있는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

유기 EL은 발광재료에 따라 저분자 유기EL과 고분자 유기EL로 나눌 수 있으며 저분자 EL은 고분자 EL에 비해서 휘도, 색 순도 그리고 다층막 형성이 용이하다는 장점이 있으나, 고분자 EL에 비해서 기계적 강도가 낮으며, 결정화가 일어나 소자의 성능을 떨어뜨리는 단점과 제작공정에서 진공증착 단계를 거치므로 공업적으로 많은 어려움이 있다. 반면에 고분자 EL은 저분자 EL에 비해서 휘도, 색 순도 등의 문제점이 있으나 스펀코팅으로 손쉽게 박막을 형성 할 수 있다는 장점과 낮은 구동전압에서 발광이 된다는 장점이 있다.

한편 유기물 혹은 고분자를 이용한 적층형 EL 소자는 ITO 유리로 된 양극과 금속으로 된 음극 전극 사이에 발광층 뿐 아니라 전자 수송층 (electron transport layer), 정공 수송층(hole transport layer) 등을 포함한 다층 구조로 제작하여 발광 효율을 높일 수 있음이 보고되었다.

지금까지 고분자를 발광층으로 하는 전계 발광 소자 즉 고분자 LED는 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(poly(*p*-phenylene vinylene), PPV)를 필두로 하여 고휘도, 고효율 및 가공성이 우수한 -C=C-기를 포함한 공액 고분자 유도체들이 주류를 이루고 있으며, 공액 고분자의 구조 변화에 따른 발광색 변화 및 발광 효율의 향상 측면에서 많은 연구 결과가 발표되었다.

이러한 공액 고분자 외 방향족 디알데하이드와 방향족 디아민의 반응에 의해 -C=N-기를 포함하는 폴리아조메틴계 공액 고분자들도 주쇄 내에 질소 원소를 포함하여 열적 성질 및 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 또 다른 발광층으로 제안되었다. 고분자 주쇄 내에 아조메틴 결합이 도입된 폴리(1,4-페닐렌메틸리딘니트릴로-1,4-페닐렌니트리닐로메틸리딘)(poly(1,4-phenylenemethylidynenitrilo-1,4-phenylenenitrinilomethylidyne)) 공액 고분자를 화학 기상 증착 (chemical vapour deposition, CVD) 방법으로 필름을 형성, 그 전기 광학적 특성을 평가한 결과 PPV와 유사한 EL 현상이 나타남을 보고하였다.

또 전자 수송 능력이 우수한 Alq<sub>3</sub>를 도입한 다층 구조의 EL 소자를 제작하여 발광 효율을 평가한 결과, 합성된 폴리아조메틴계 공액 고분자의 높은 이온화 포텐셜 (ionization potential)로 인해 발광층이 전자 수송층으로서 작용됨이 보고되었다. 또한 방향족 디아민과 디알데하이드를 모노머로 이용하여 고진공하에서 올리고아조메틴(oligoazomethine)의 얇은 박막을 형성하였으며, LED 소자 특성을 평가한 결과, 합성된 올리고아조메틴이 전자수송층으로 작용함이 보고 되었다.

그러나 이상의 폴리아조메틴계 고분자들은 분자량이 작고 유기 용매에 대한 용해성이 떨어져 박막의 필름을 형성하는데 진공 증착법이 이용되어 고분자 LED의 최대 장점인 우수한 가공성을 살리지 못하는 문제점이 있었다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 유기 용매에 대한 용해성이 우수하면서 감광성을 갖고 있어서 가공성이 우수한 고분자 LED로 이용할 수 있고, 진공 증착법이 아닌 리소그래피법으로 컬러 패터닝에 적용할 수 있는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

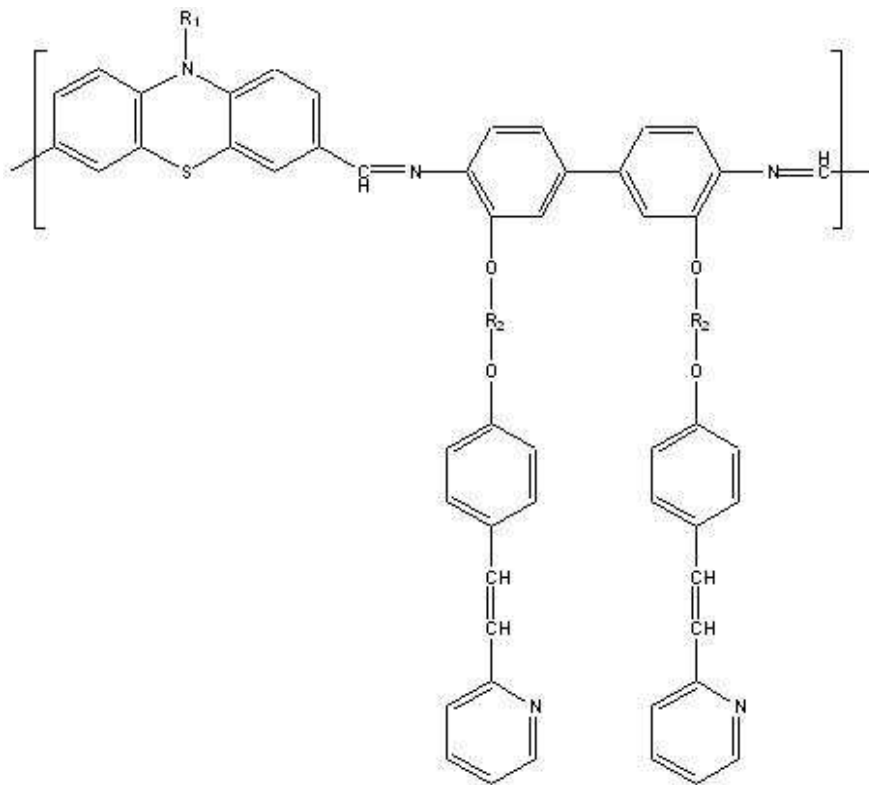
본 발명의 두번째 목적은 유기 용매에 대한 용해성이 우수하면서 감광성을 갖고 있어서 가공성이 우수한 고분자 LED로 이용할 수 있고, 진공 증착법이 아닌 리소그래피법으로 컬러 패터닝에 적용할 수 있는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 세번째 목적은 유기 용매에 대한 용해성이 우수하면서 감광성을 갖고 있는 폴리아조메틴계 고분자 화합물을 이용하여 가공성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

## 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물은 하기 화학식 (I)로 표현되고,

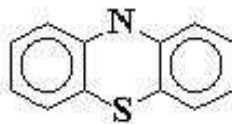
화학식 1



상기 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소이다.

본 발명의 두번째 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 제조 방법은 하기 화학식 (II),

화학식 2



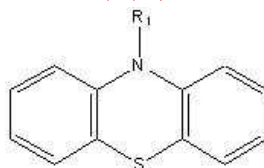
로 표현되는 페노시아진과 하기 화학식 (III)으로 표현되고,

화학식 3

R-X

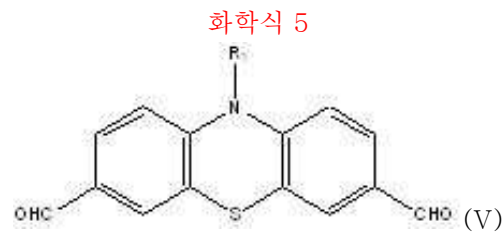
상기 식 중 R은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소이고, X는 F, Cl, Br, I로 구성된 그룹 중에서 선택되는 할라이드인 알킬 할라이드를 반응시켜서 하기 화학식 (IV)로 표현되고,

화학식 4



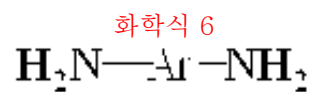
상기 식 중, R<sub>1</sub>은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (IV)의 화합물과 포스포릴 클로라이드 및 디메틸 포르미아마이드를 반응시켜서 하기 화학식 (V)로 표현되고,

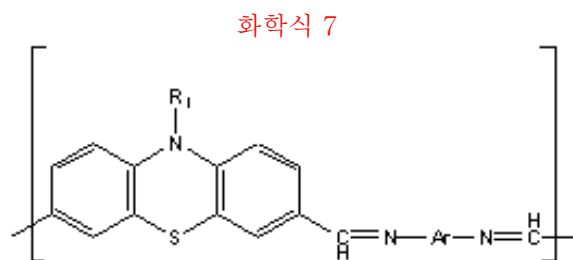


상기 식 중, R<sub>1</sub>은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (V)의 화합물과 하기 화학식 (VI),

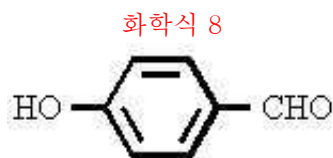


으로 표현되는 방향족 디아민을 반응시켜서 하기 화학식 (VII)로 표현되고,

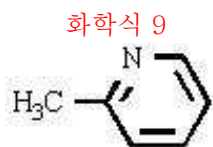


상기 식 중, R<sub>1</sub>은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 폴리아조메틴계 고분자 화합물을 제조하는 단계;

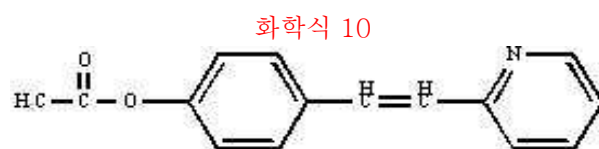
하기 화학식 (VIII),



로 표현되는 하이드록시벤즈알데하이드와 하기 화학식 (IX),

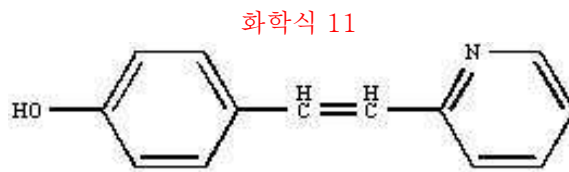


로 표현되는 피콜린을 반응시켜서 하기 화학식 (X),



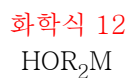
으로 표현되는 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (X)의 화합물과 Li, Na, K, Lu로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1족 알칼리 금속을 포함하는 화합물을 반응시켜서 하기 화학식 (XI),

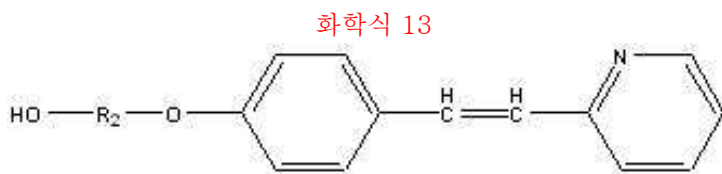


로 표현되는 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (XI)의 화합물과 하기 화학식 (XII)로 표현되고,



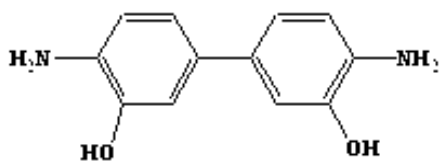
상기 식 중, R<sub>2</sub>는 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소이고, M은 Li, Na, K, Lu로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1족 알칼리 금속인 화합물을 반응시켜서 하기 화학식 (XIII)으로 표현되고,



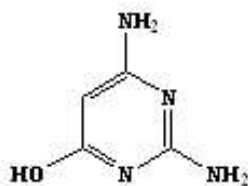
상기 식 중, R<sub>2</sub>는 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 감광성기 화합물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 화학식 (VII)의 폴리아조메틴계 고분자 화합물과 상기 제조된 화학식 (XIII)의 감광성기 화합물을 반응시켜서 감광성기를 함유하는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

상기 화학식 (VI)의 방향족 디아민은

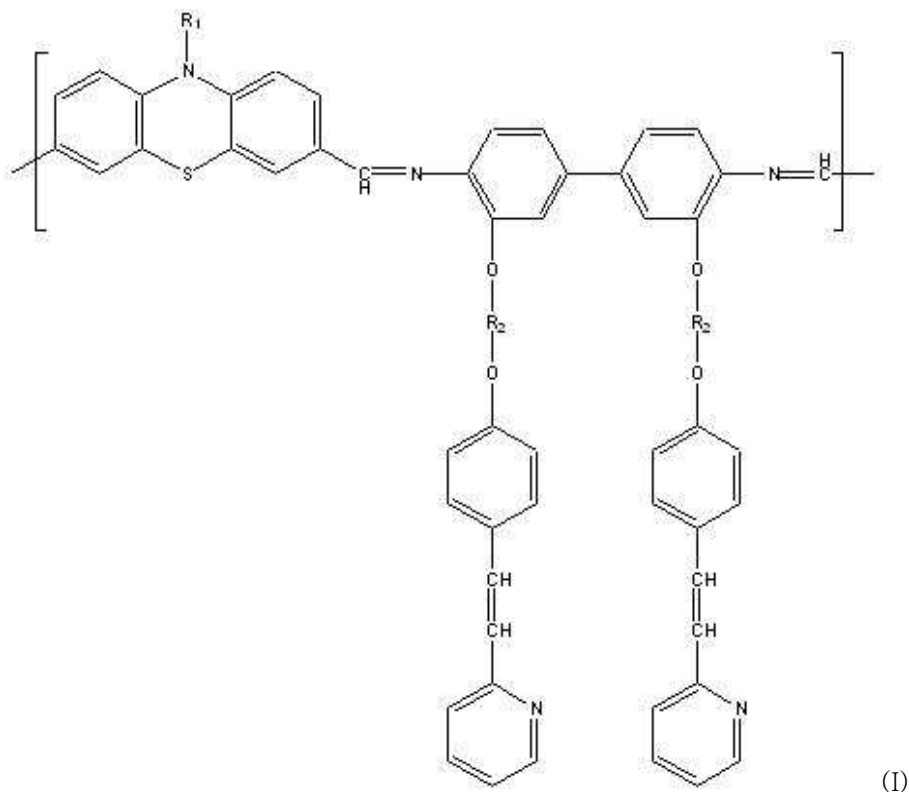


또는



중에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.

상기 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물은 하기 화학식 (I)로 표현되고,



상기 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 것이 바람직하다.

본 발명의 세번째 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제 1항에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 포함한다.

이하에서 본 명세서에 첨부되는 도면 및 본 발명에 따른 실시예를 참고하여 본 발명을 상술한다.

본 발명에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물은 고분자 사슬 내에 정공 수송 능력이 우수하다고 알려진 페노시아진기를 고분자 주쇄에 아조메틴(azomethine;  $-\text{CH}=\text{N}-$ ) 공액 형태로 도입하여 제조하며, 특히 감광성 스티릴-피리딘기를 고분자의 측쇄에 도입하여 제조한다.

또한 높은 발광 효율의 특성을 나타내는 정공 수송형 발광 고분자와 그 측쇄에 도입된 용해성 알킬기 및 광가교형 감광성기인 스티릴-피리딘기를 통해 소자제조에 있어 우수한 사진식각 공정특성을 나타냄으로서 소자제작에 있어 2+2사이클로첨가(2+2cycloaddition)반응에 의한 광가교반응을 통해 공정단순화를 도출할 수 있을 뿐 아니라 우수한 칼라를 낼 수 있는 상기 [화학식 I]로 표시되는 새로운 전계발광소자용 공액 고분자물질을 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 폴리아조메틴계 고분자 화합물의 제조를 위해서 먼저 페노시아진과 알킬 할라이드를 반응시켜서 상기 [화학식 IV]로 표현되는 알킬 페노시아진을 제조한다. 유기 용매에 염기물질을 첨가하고, 이 용매에 페노시아진을 넣은 용액을 준비하고 여기에 알킬 할라이드를 첨가한 후 반응을 시킨 다음 유기 용매를 제거하고 부산물을 제거하여 알킬 페노시아진을 제조할 수 있다. 제조된 알킬 페노시아진은 유기 용매를 이용해서 정제할 수 있다.

상기 페노시아진과 알킬 할라이드의 반응에 사용할 수 있는 유기 용매는 예를 들면, 디메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide), 디메틸 포름아마이드(dimethyl formamide), 알콜류 등이 있으며, 바람직하게는 디메틸 술폭사이드를 사용하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 유기 용매에 첨가하는 염기물질로는 예를 들면, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드, 소듐 메톡사이드, 소듐 에톡사이드 등이 있으며, 바람직하게는 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide)를 사용하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

이렇게 제조된 알킬 페노시아진에 알데하이드기를 도입하기 위해서 포스포릴 클로라이드 및 디메틸 포름아마이드를 반응시켜서 상기 [화학식 V]로 표현되는 알킬 디포르밀페노시아진을 제조한다. 이 [화학식 V]의 화합물을 제조하기 위해서는 빌스마이어-하크 포르밀화 반응(Vilsmeier-Haack formylation)법을 이용할 수 있다.

이 과정에서 사용할 수 있는 반응 용매는 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane)이 바람직하지만, 포스포릴 클로라이드 및 디메틸 포름아마이드가 상온에서 액상이기 때문에 반응 용매가 필수적인 것은 아니다. 즉, 상온에서 반응을 시킬 경우 액상인 포스포릴 클로라이드 및 디메틸 포름아마이드에 알킬 페노시아진을 용해시켜서 제조할 수 있다.

그 다음, 상기 [화학식 V]의 알킬 디포르밀페노시아진의 다이알데히드기와 상기 [화학식 VI]으로 표기되는 방향족 다이아민 화합물을 유기 용매 중에서 반응시켜서 상기 [화학식 VII]과 같은 구조의 폴리아조메틴계 고분자를 제조한다.

[화학식 V]의 알킬 디포르밀페노시아진 화합물과 방향족 다이아민 화합물의 투입량은 동일 몰 비, 즉 1:1의 몰비로 반응시키는 것이 바람직한데, 이 범위를 벗어날 경우 생성되는 [화학식 VII] 폴리아조메틴계 고분자 화합물의 분자량은 크게 감소하기 때문이다.

또한 다이알데히드기와 다이아민기의 반응으로 아조메틴을 형성하는 반응은 축합중합으로서 이때 생성되는 수분을 제거시키면 보다 고중합체를 얻을 수 있게 된다.

아조메틴의 제조에 이용할 수 있는 유기 용매는 예를 들면, 에탄올, 톨루엔, 디메틸 포름아마이드, 벤젠, 테트라히드로퓨란, 디메틸술폰사이드 등이 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

방향족 다이아민은 제한이 있는 것은 아니며, 디하이드록시벤지딘 또는 디아미노하이드록시피리미딘을 사용하는 것이 바람직하다.

한편, 감광성기인 피리딘계 관능기를 제조하기 위해서 다음의 과정을 수행한다.

먼저, 상기 [화학식 VIII]의 벤즈알데하이드와 상기 [화학식 IX]의 피콜린을 반응 용매에 용해하여 반응시켜서 [화학식 X]의 화합물을 제조한다. 여기서 사용할 수 있는 반응 용매로는 예를 들면, 아세트산 무수물, 아세톤, 아세틸아세톤, 아세토페논 등의 아세틸류 및 무수물류 등이 있으며, 바람직하게는 아세트산 무수물(acetic anhydride)이 적절하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

그 다음, 상기 [화학식 X]을 알칼리금속과 반응시켜 상기 [화학식 XI]의 피리딘을 제조한다. 이 반응에서 사용할 수 있는 반응 용매로는 에틸알콜(ethyl alcohol), 프로필알콜 등의 알콜류 등이 있고, 바람직하게는 에틸 알콜이 적절하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 [화학식 XI]를 얻기 위해 사용되는 염기물질로는 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드, 소듐 메톡사이드, 소듐 에톡사이드 등이 있으며, 바람직하게는 포타슘 하이드록사이드가 적절하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

그 다음, 제조된 [화학식 XI]의 피리딘을 반응 용매에 용해하고, 여기에 지방족 알콜 알킬 할라이드를 첨가하여 반응시켜서 [화학식 XIII]의 피리딘 화합물을 제조한다. 반응 용매로 사용할 수 있는 것은 예를 들면, 아세트산 무수물, 아세톤, 아세틸아세톤, 아세토페논 등의 아세틸류 등에서 선택되며 바람직하게는 아세톤이 적절하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

이렇게 생성된 상기 [화학식 VII]의 폴리아조메틴과 상기 [화학식 XIII]의 피리딘을 유기 용매에 용해하여 반응시키면 상기 [화학식 I]과 같은 감광성 관능기인 피리딘이 도입된 폴리아조메틴을 제조할 수 있다. 이 때 사용할 수 있는 유기 용매로는 테트라히드로퓨란(Tetrahydro furan; THF), 클로로포름, 아세톤, 디메틸 술폰사이드 등이 있으며, 바람직하게는 테트라히드로퓨란이 적절하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

이하, 본 발명에 따른 폴리아조메탄의 제조를 실시예를 들어 상술하지만, 본 발명이 이 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

{실시예}

#### **[화학식 V]의 페노시아진계 방향족 디알데하이드 단량체의 합성**



방향족 디아민과 반응하여 아조메틴기를 형성하는 방향족 다이알데하이드 단량체의 합성을 위하여 먼저 페노시아진에 2-에틸헥실 브로마이드(2-ethylhexyl-bromide)를 도입한 N-(2-에틸헥실)페노시아진(N-(2-ethylhexyl)phenothiazine, 이하, EHPZ)을 합성하였다. 그 다음 합성된 EHPZ에 빌스마이어-하크 포르밀화(Vilsmeier-Haack formylation) 반응을 통하여 알데하이드기를 도입하여 N-(2-에틸헥실)-3,6-디포르밀페노시아진(N-(2-ethylhexyl)-3,6-diformylphenothiazine, 이하, DFPZ)을 합성하였다.

#### [화학식 IV]의 알킬 페노시아진{N-(2-에틸헥실)페노시아진, EHPZ}의 합성

질소 기류 하에서 디메틸 술폭사이드(60 mL)에 소듐 하이드록사이드(7.2 g, 0.18 mol)를 가한 후 30분간 교반하였다. 이 현탁 용액에 페노시아진(6 g, 0.03 mol)을 가한 후 1시간 교반 시키고 여기에 2-에틸헥실 브로마이드 (5.8 g, 0.03 mol)를 가하여 상온에서 24시간 반응시켰다.

반응 용매인 디메틸 술폭사이드를 감압 하에서 제거한 후 아세톤을 가하여 용해시키고 불용 성분인 잔류 소듐 하이드록사이드를 여과하여 제거하였다. 물과 디클로로메탄으로 3회 추출한 후 용매를 감압 하에서 제거하고 노르말 헥산:에틸 아세테이트(*n*-hexane : ethyl acetate) = 9 : 1을 용매로 실리카 겔 컬럼을 이용하여 정제하여 투명한 액상의 EHPZ를 얻었다.

#### [화학식 V]의 디포르밀페노시아진{N-(2-에틸헥실)-3,6-디포르밀페노시아진, DFPZ}의 합성

상기 제조된 EHPZ에 빌스마이어-하크 포르밀 반응(Vilsmeier-Haack formylation)을 이용하여 알데하이드기를 도입하였다.

1,2-디클로로에탄(1,2-dichlororoethane) (30 mL)에 EHPZ (12.36 g, 0.04 mol)를 용해시킨 후 디메틸포름아마이드 (58.5 g, 0.8 mol)를 가하였다. 병염수를 이용하여 위 용액을 0 °C로 냉각시킨 후 포스토러스 옥시클로라이드(122.7 g, 0.8 mol)를 30분에 걸쳐 서서히 적하하였다.

적하 완료 후 병염수를 제거하고 72시간 동안 가열, 환류 하였다. 반응물을 상온으로 냉각시키고 33 wt%의 소듐 아세테이트 수용액 (27.34 g)을 가한 후 상온에서 4시간 교반하였다.

감압 하에서 액상 성분을 제거한 후 이를 아세톤에 가하여 용해시키고 불용 성분인 염을 여과, 제거하였다. 물과 디클로로메탄으로 3회 추출한 후 유기층의 용매를 감압 하에서 제거하였다. 점성의 액체를 실리카 겔 컬럼(*n*-헥산:에틸 아세테이트 = 3 : 1)으로 정제하여 고체상의 DFPZ를 얻었다.

#### [화학식 XI]의 피리딘{하이드록시스티릴-2-피리딘(Hydroxystyryl-2-pyridine, 이하, 2-HSP)}의 합성

2-HSP를 합성하기 위해 먼저 아세톡시스티릴-2-피리딘(acetoxystyryl-2-pyridine, 이하, 2-ASP)를 다음과 같이 합성하였다.

냉각기가 장치된 3구 플라스크에 2-피콜린(2-picoline) 12 g (0.13 mol)과 파라-하이드록시벤즈알데하이드(*p*-hydroxybenzaldehyde) 20.9 g (0.17 mol), 아세트산 무수물 26.3 g (0.26 mol)을 각각 넣고 질소 기류 하에서 24시간 이상 환류 시켰다. 반응 후 다량의 얼음물에 침전 시킨 후 여과하여 에틸알코올로 2회 재결정하여 (2-ASP)을 얻었다.

수율은 62.5 % 이며, 융점은 99 ~ 101°C 였다.

그 다음, 2-ASP를 냉각기가 장치된 3구 플라스크에 19.3 g(0.08 mol)을 넣은 후 0.5N 포타슘하이드록사이드/에틸알콜 혼합용액 400ml를 플라스크에 첨가하여 1시간 동안 환류 시켰다. 그후 염산 4ml 용액으로 중화시킨 후 생성된 침전물을 여과하고 증류수로 여러 번 세척한 후 에틸알코올로 재결정하여 하이드록시스티릴-2-피리딘(hydroxystyryl-2-pyridine, 2-HSP)을 얻었다.

수율은 72.3 % 이며, 융점은 204 ~ 206°C 였다.

#### [화학식 XIII]의 피리딘{하이드록시헥실옥시스티릴-2-피리딘(Hydroxyhexyloxystyryl-2-pyridine, 이하, 2-HHSP)}의 합성

냉각기가 장치된 3구 플라스크에 정제된 아세톤 500ml에 상기 제조된 2-HSP 6g (0.03 mol)을 녹이고,  $K_2CO_3$  12.4 g (0.09 mol)을 가하여 1시간 동안 환류 시켰다.

그 후 6-브로모-1-헥산올(6-bromo-1-hexanol)을 적하 깔대기를 이용하여 미리 준비된 플라스크에 천천히 떨어뜨리면서 가열 환류 하에서 24시간 동안 교반 시켰다.

생성된 부산물인 포타슘브로마이드는 뜨거운 상태로 여과 하여 제거하고 여과액은 아세톤을 용매로 하여 채운 실리카 겔 컬럼에 통과시켜 탈색시키고 회전증발기로 농축시킨 후 4 °C 이하에서 노르말-헥산에 부어 반응물을 석출시켰다.

석출된 침전물을 여과, 건조 후 다시 클로로포름에 녹인 후 미 반응물을 여과하여 제거하고 여과액은 회전증발기로 농축시킨 후 노르말-헥산에 부어 생성물을 석출시켰다.

석출된 생성물을 여과 건조 후 아세톤/에탄올(v/v=1.5) 혼합용매로 재결정하여 하이드록시헥실옥시스티릴-2-피리딘(hydroxyhexyloxystyryl-2-pyridine, 2-HHSP)을 얻었다.

수율은 67.3% 이며, 융점은 74 ~ 76°C였다.

#### [화학식 VII]의 폴리아조메틴계 고분자 화합물{폴리(PZ-DHB)(Poly(PZ-DHB))}의 합성

300mL 3구 플라스크 내에 DFPZ (3.67 g, 0.01 mol)와 3,3'-디하이드록시벤지딘(3,3'-dihydroxybenzidine) (2.16 g, 0.01 mol)을 테트라하이드로 퓨란(60 mL)에 용해시킨 후 24시간 가열 환류 하였다.

반응 완료 후 냉각된 반응물을 감압 하에서 반응 용매인 테트라하이드로 퓨란을 소량 제거하였으며, 반응 생성물을 노르말-헥산에 침전시켰다.

반응물을 여과 후 테트라하이드로 퓨란 용매에 다시 녹인 뒤 노르말-헥산에 재침전 시켰다.

침전물을 여과하여 회수한 다음 30 °C에서 24 hr 동안 진공 건조하여 폴리(PZ-DHB)를 얻었다.

#### [화학식 VII]의 폴리아조메틴계 고분자 화합물{폴리(PZ-DHP)(Poly(PZ-DHP))}의 합성

300mL 3구 플라스크 내에 DFPZ (3.67 g, 0.01 mol)와 2,4-디아미노-6-하이드록시피리미딘(2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine) (1.26 g, 0.01 mol)을 디메틸 술폭사이드 (60 mL)에 용해시킨 후 24시간 가열 환류 하였다.

반응 완료 후 냉각된 반응물을 감압 하에서 반응 용매인 디메틸 술폭사이드를 소량 제거하였으며, 반응 생성물을 노르말-헥산에 침전시켰다.

반응물을 여과 후 디메틸 술폭사이드 용매에 다시 녹인 뒤 노르말-헥산에 재침전 시켰다.

침전물을 여과하여 회수한 다음 30 °C에서 24 hr 동안 진공 건조하여 폴리(PZ-DHP)를 얻었다.

#### [화학식 I]의 폴리아조메틴계 고분자 화합물{폴리(PZ-DHB)-PS(Poly(PZ-DHB)-PS)}의 합성

상기 합성된 폴리(PZ-DHB) (반복 단위 mole수 기준으로 1당량(eq.), 상기 제조된 감광성 화합물인 2-HHSP (1.5 eq.), 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine,  $PPh_3$ ) (1.5 eq.) 을 300ml 3구 플라스크에 투입한 후 테트라하이드로 퓨란을 넣고 상온, 질소 기류 하에서 1시간 동안 교반하여 전체를 용해하였다.

디에틸 아조디카르복실레이트(diethyl azodicarboxylate; DEAD) (1.5 eq.)를 1시간에 걸쳐 적하하고 상온에서 72시간 반응시켰다.

반응 완료 후 반응물을 감압 하에서 반응 용매인 테트라하이드로 퓨란을 소량 제거하였으며, 반응 생성물을 메틸알콜에 침전시켰다. 반응물을 여과 후 테트라하이드로 퓨란 용매에 다시 녹인 뒤 메틸알콜에 재침전 시켰다.

침전물을 여과하여 회수한 다음 30 °C에서 24 hr 동안 진공 건조하여 폴리(PZ-DHB)-PS를 얻었다.

이렇게 해서 얻어진 감광성 고분자 화합물을 폴리(PZ-DHB)-PS이라 칭하였다.

{테스트}

도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따라 얻어진 상기 [화학식 I]의 화합물을 테트라하이드로 퓨란( $5 \times 10^{-5}$  M) 용액 형태로서(도 1) 및 필름형태로서(도 2) 노광량별 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 1은 [화학식 I]로 표시되는 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자를 테트라하이드로 퓨란( $5 \times 10^{-5}$  M) 용액에서 노광량별 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 220nm 이하에서는 사용한 용매에 의해 커트오프(cut off)가 일어났으며, 스티릴피리딘기의 흡수 파장에 해당하는 330nm의 최대 흡수 파장이 UV 조사량이 증가함에 따라 흡수가 줄어드는 것을 알 수 있었다.

도 2는 [화학식 I]로 표시되는 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자를 필름상에서 노광량별 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 도 1에 도시된 테트라하이드로 퓨란 용액에서 결과와 마찬가지로 스티릴피리딘기의 흡수 파장에 해당하는 330nm의 최대 흡수 파장이 UV 조사량이 증가함에 따라 흡수가 줄어드는 것을 알 수 있다.

이 흡수의 감소는 스티릴피리딘기의 이중결합이 광반응에 의해 [2+2] cycloaddition 반응을 일으켜 부탄링의 단일결합으로 변하기 때문이다.

그리고 1J/cm<sup>2</sup> 이하 노광량에서 광반응이 거의 완료되는 것을 확인하였다.

또한, 도 3 및 도 4를 참조하면, 상기 [화학식 I]의 화합물을 노광량에 따라 흡광도를 표준화하여 이중결합의 상대적인 농도의 감소량을 나타낸 것이다.

도 3은 [화학식 I]로 표시되는 감광성 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자를 테트라하이드로 퓨란( $5 \times 10^{-5}$  M) 용액에서 노광량에 따른 흡광도를 표준화하여 이중결합의 상대적인 농도의 감소량을 나타내었다. 용액에서의 광반응은 초기에 빠르게 진행됨을 확인할 수 있었다. 이것은 묽은 용액에서는 고분자 사슬이 펼쳐진 상태로 있어서 분자 내 광반응이 일어나기 쉽기 때문이다.

도 4는 [화학식 I]로 표시되는 감광성 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자를 필름상에서 흡광도를 표준화하여 이중결합의 상대적인 농도의 감소량을 나타내었다. 필름에서의 광반응은 초기에 용액에서의 광반응보다 흡광도의 감소가 적은데, 이는 용액에서는 고분자내의 이웃 감광기의 탄소-탄소 이중결합이 서로 만나기 쉬운 형태(conformation) 즉 펼쳐진 형태를 취할 수 있지만 필름상에서는 이들 형태(conformation)가 불규칙하여 초기에 광반응이 용액상에서 보다 적게 일어나는 것이라 여겨진다.

그리고 노광량이 증가할수록 필름에서의 광반응성이 더 우수함을 알 수 있는데, 이는 고분자내의 감광기가 분자 간 광반응이 일어나서 생긴 결과라고 여겨진다.

따라서 초기의 광반응성은 용액상에서 우수하고, 노광량이 증가할수록 필름상에서의 분자 간 광반응성이 더 우수함을 알 수 있었다.

도 5 및 도 6을 참조하면, 생성된 상기 [화학식 I]의 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자 화합물을 테트라하이드로 퓨란에 녹여 용액 상으로 제조한 후 석영 셀을 이용하여 UV 흡수 스펙트럼(도 5) 및 PL 스펙트럼(도 6)을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 [화학식 I]로 표시되는 감광성 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자를 테트라하이드로 퓨란에 녹여 용액 상으로 제조한 후 석영 셀을 이용하여 UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자의 UV 흡수 스펙트럼에서 최대  $\pi-\pi^*$  전이( $\lambda_{\max,UV}$ )가 440nm에서 나타났다. UV 흡수가 최대를 나타내는 파장인 440nm에서 여기(excitation) 시킨 감광성 고분자의 PL 발광을 조사한 결과 555nm에서 최대 발광 피크가 관측되었다.

도 6은 [화학식 I]로 표시되는 감광성 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자를 UV 흡수가 최대를 나타내는 파장인 440nm에서 여기시켜 PL 발광을 조사하였다. 그 결과 555nm에서 최대 발광 피크가 관측되었다.

한편 상기 [화학식 I]을 유기용매에 용해시키고 초음파 세정된 ITO 유리(indium-tin oxide coated 유리)에 적하, 회전도포, 건조하여 ITO 유리에 발광층을 형성(ITO/[화학식 I])시킨다. 이를 Simadzu UV-5100 Spectrometer를 사용하여 선형 타입(stripe type)의 마스크를 덮고 UV 노광을 통해 패터닝한 후 SEM을 통해 측정된 패턴을 도7에 나타내었다.

도 7을 참조하면, [화학식 I]로 표시되는 감광성 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자의 사진식각 특성을 나타낸 것으로, 먼저 고분자 0.04g을 테트라하이드로 퓨란 2.0g에 2 wt% 로 녹여 고분자 용액을 만든 후 이를 ITO 유리 위에 각각 떨어뜨려 5초간 500rpm, 25초간 2500rpm의 속도로 회전 도포하고 이것을 IR 오븐에서 110℃로 1시간 이상 건조하여 용매를 완전히 건조시켰다.

건조된 ITO 유리 위에 포토마스크(photomask)를 통하여 고압 수은 램프에서 발생하는 자외선을 노광량 2.0J/cm<sup>2</sup>의 광량으로 조사하였다. 그 다음 현상용매인 아세톤으로 1-3분 동안 분무하여 비 노광 부위를 제거시켰다.

도 7에서 나타낸 바와 같이 감광성 폴리(PZ-DHB)-PS 고분자의 패턴 형성을 확인 할 수 있었다. 선폭은 445 μm, 공간거리(space)는 80 μm, 그리고 두께는 2 μm로 매우 좋은 형상을 얻을 수 있었다.

이상과 같이 본 발명에 의해 얻어진 [화학식 I]의 감광성 고분자는 80 μm로 우수한 해상력을 갖는 것을 특징으로, 현재 산업적으로 많이 사용되어지는 포토레지스트(photoresist)는 50 - 100 μm의 공간거리(space)를 갖는 것과 비교할 때 매우 우수한 해상력을 가짐을 알 수 있다. 또한 정공 수송 특성이 우수한 페노시아진기를 가지고 있는 상기 [화학식 I]의 감광성 고분자는 전자 수송 능력이 우수한 Alq<sub>3</sub>와의 조합으로 고효율 즉 고휘도를 얻을 수 있다.

#### 발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물은 유기 용매에 용해성이 우수하여 진공증착법이 아닌 리소그래피법으로 이용할 수 있는 효과가 있다. 즉, 본 발명에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 리소그래피에 이용하면 정공수송(전자받개)의 기능이 있는 페노시아진 환과 그 측쇄에 감광성 관능기를 포함하여 80 μm로 우수한 해상력을 갖는 효과가 있다. 현재 산업적으로 많이 사용되어지는 포토레지스트는 50 - 100 μm의 space를 갖는 것과 비교할 때 매우 우수한 해상력을 가짐을 알 수 있다.

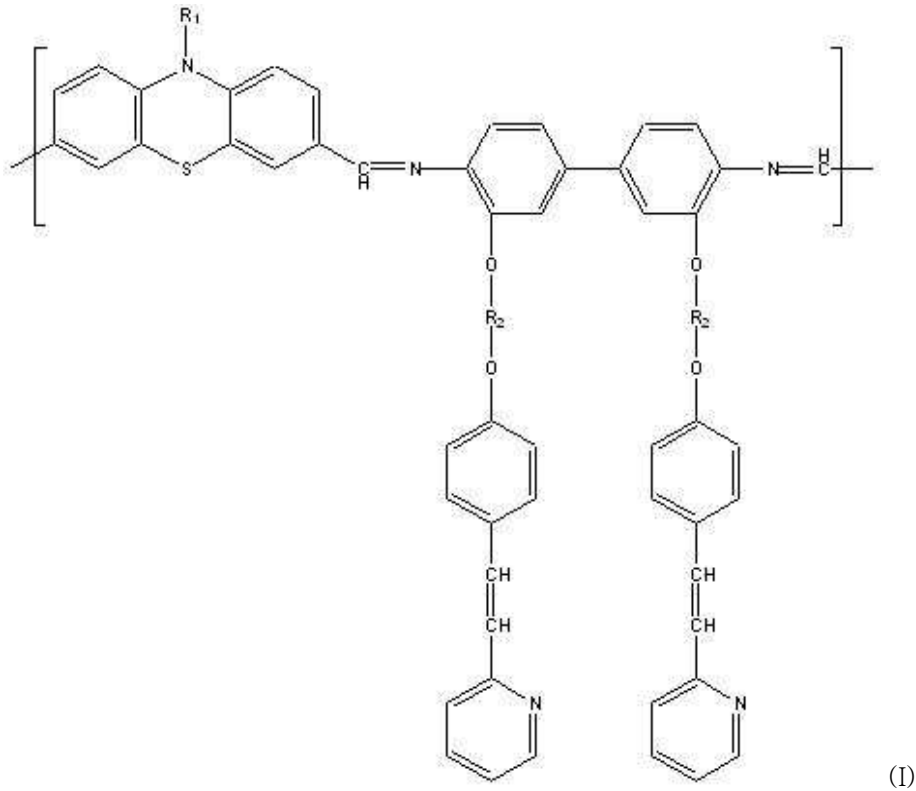
또한, 본 발명에 의한 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자들은 고분자 LED의 최대 장점인 우수한 가공성을 살리고, 그에 더해 제작 공정상의 비용절감과 기존의 증착법이 아닌 회전도포방법의 사용이 가능하므로 OLED 디스플레이 대형화 시장으로의 획기적 성장을 기대할 수 있는 효과가 있다.

이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고 그와 같은 변경은 청구 범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

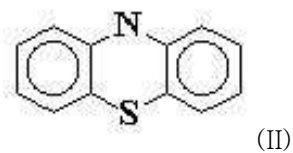
하기 화학식 (I)로 표현되고,



상기 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물.

## 청구항 2.

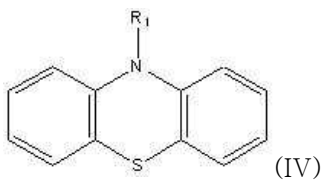
하기 화학식 (II),



로 표현되는 페노시아진과 하기 화학식 (III)으로 표현되고,

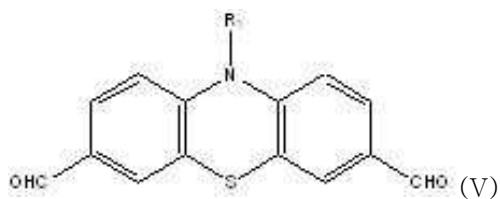
$R-X$  (III)

상기 식 중  $R$ 은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소이고,  $X$ 는 F, Cl, Br, I로 구성된 그룹 중에서 선택되는 할라이드인 알킬 할라이드를 반응시켜서 하기 화학식 (IV)로 표현되고,



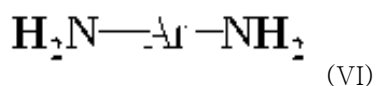
상기 식 중,  $R_1$ 은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 알킬 페노시아진을 제조하는 단계;

상기 제조된 알킬 페노시아진과 포스포릴 클로라이드 및 디메틸 포름아미드를 반응시켜서 하기 화학식 (V)로 표현되고,

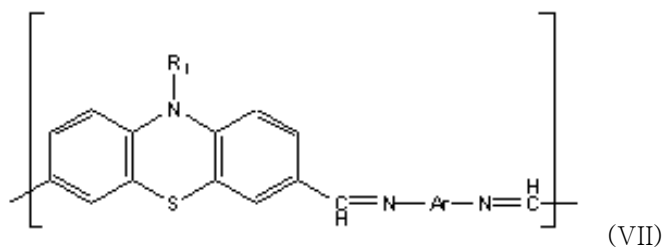


상기 식 중, R<sub>1</sub>은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 알킬 디포르밀페노시아진을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (V)의 알킬 디포르밀페노시아진과 하기 화학식 (VI),

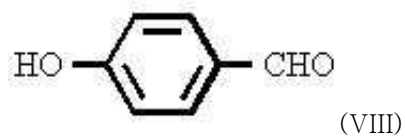


으로 표현되는 방향족 디아민을 반응시켜서 하기 화학식 (VII)로 표현되고,

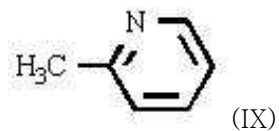


상기 식 중, R<sub>1</sub>은 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 폴리아조메틴계 고분자 화합물을 제조하는 단계;

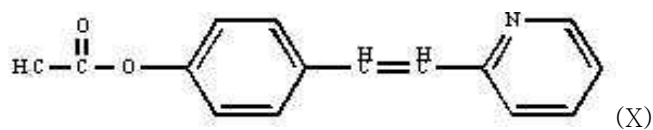
하기 화학식 (VIII),



로 표현되는 하이드록시벤즈알데하이드와 하기 화학식 (IX),

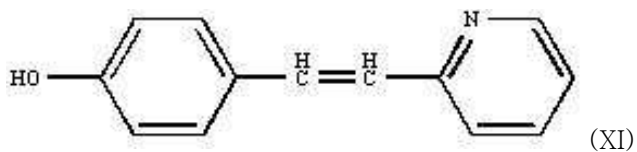


로 표현되는 피콜린을 반응시켜서 하기 화학식 (X),



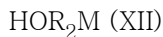
으로 표현되는 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (X)의 화합물과 Li, Na, K, Lu로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1족 알칼리 금속을 포함하는 화합물을 반응시켜서 하기 화학식 (XI),

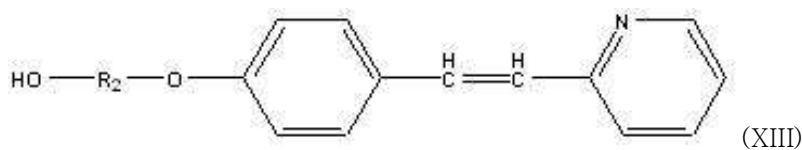


로 표현되는 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 화학식 (XI)의 화합물과 하기 화학식 (XII)로 표현되고,



상기 식 중,  $\text{R}_2$ 는 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소이고, M은 Li, Na, K, Lu로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1족 알칼리 금속인 화합물을 반응시켜서 하기 화학식 (XIII)으로 표현되고,



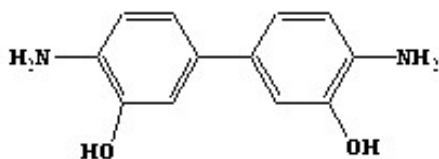
상기 식 중,  $\text{R}_2$ 는 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 감광성기 화합물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 화학식 (VII)의 폴리아조메틴계 고분자 화합물과 상기 제조된 화학식 (XIII)의 감광성기 화합물을 반응시켜서 감광성기를 함유하는 폴리아조메틴계 고분자 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 제조 방법.

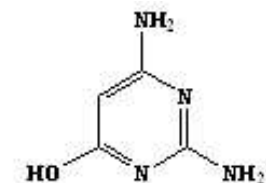
### 청구항 3.

제 2항에 있어서,

상기 화학식 (VI)의 방향족 디아민은



또는

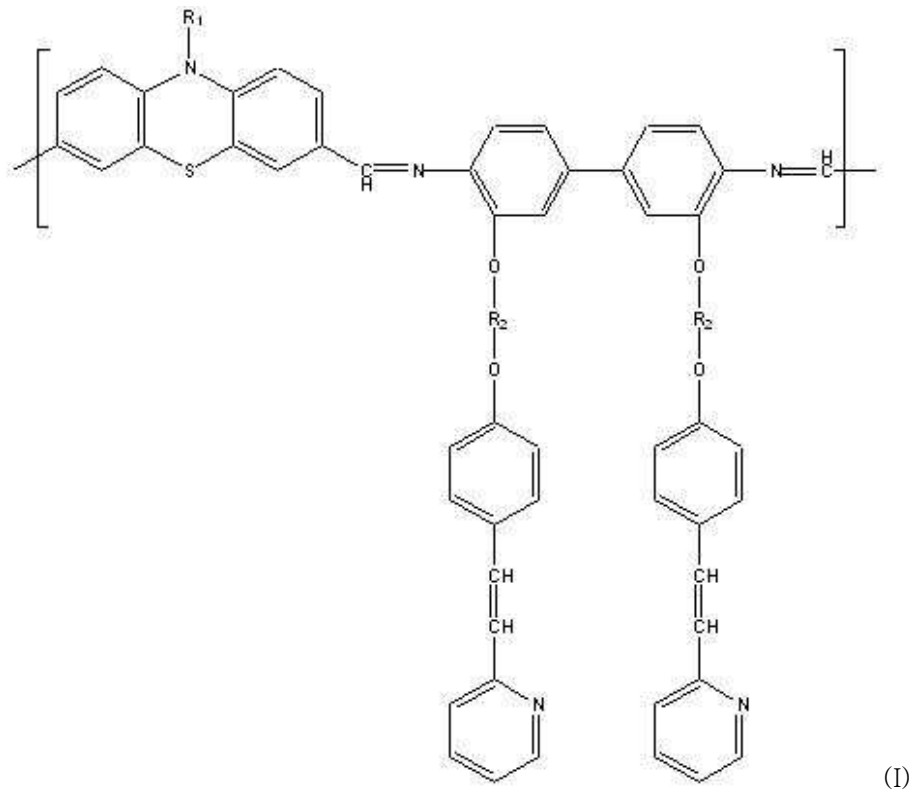


중에서 선택되는 것을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 제조 방법.

### 청구항 4.

제 2항 또는 제 3항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 하기 화학식 (I)로 표현되고,



상기 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 탄소수가 1 내지 20인 지방족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물의 제조 방법.

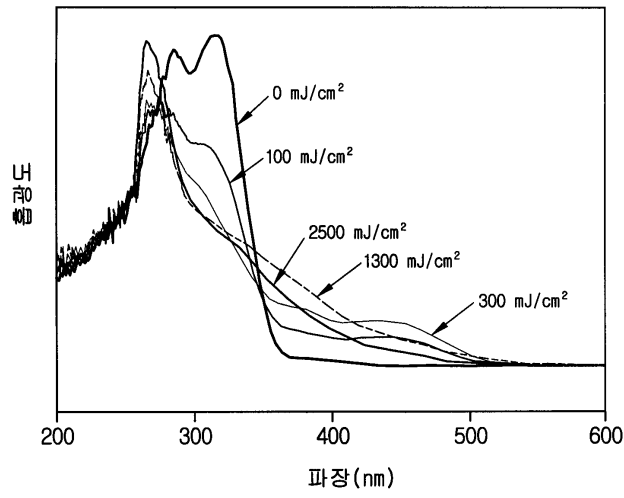
## 청구항 5.

제 1항에 따른 폴리아조메틴계 감광성 공액 고분자 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

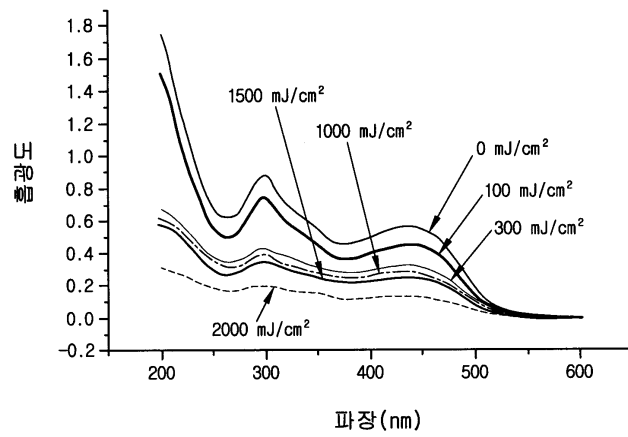
도면



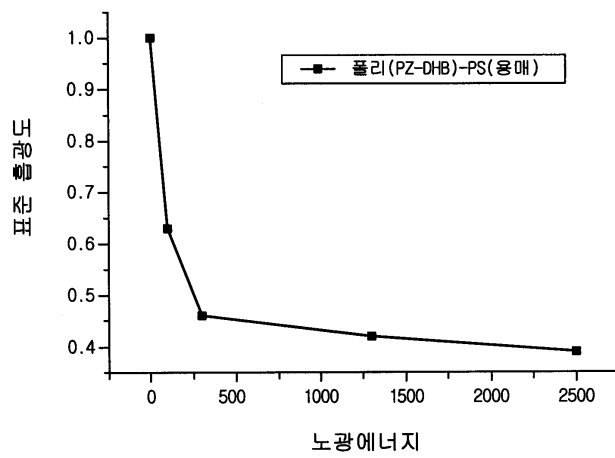
도면1



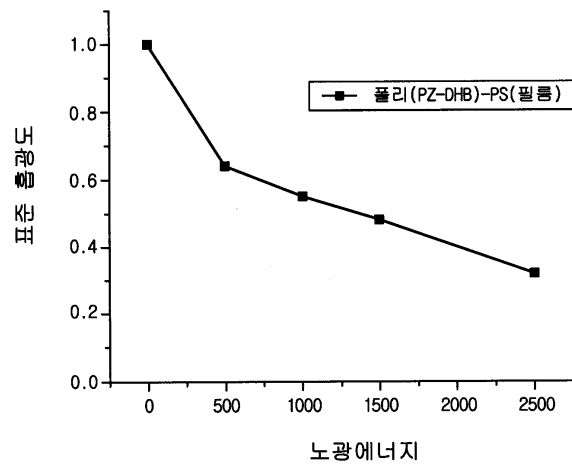
도면2



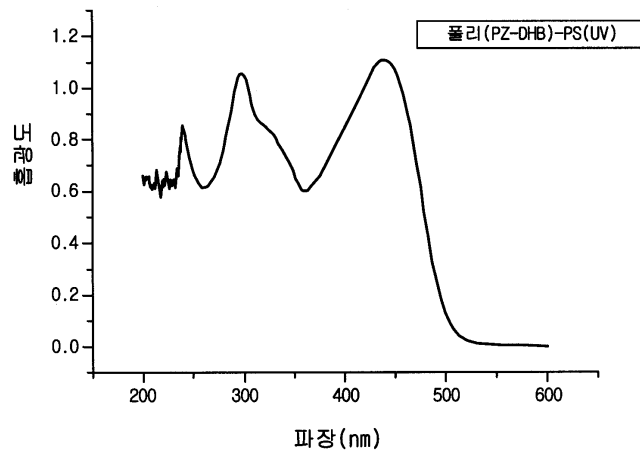
도면3



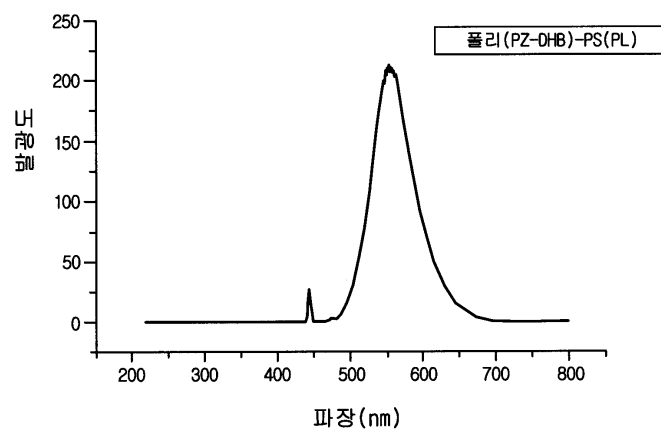
도면4



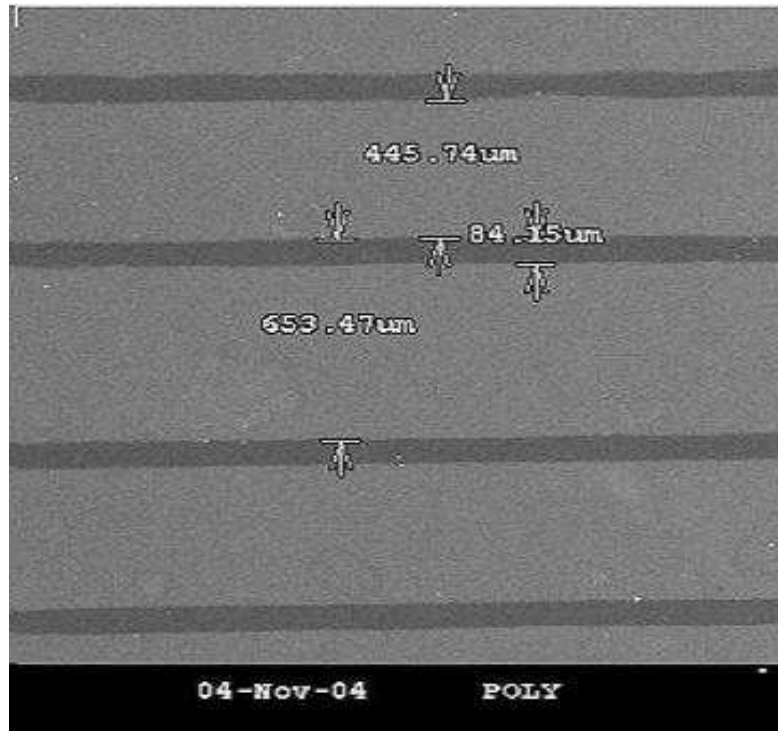
도면5



도면6



도면7



|               |                                                                                                                                                |         |            |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)       | 聚甲亚胺基光敏共轭聚合物化合物，其制备方法和有机电致发光                                                                                                                   |         |            |
| 公开(公告)号       | <a href="#">KR100645327B1</a>                                                                                                                  | 公开(公告)日 | 2006-11-15 |
| 申请号           | KR1020050075154                                                                                                                                | 申请日     | 2005-08-17 |
| 申请(专利权)人(译)   | 庆北国立学术基金会                                                                                                                                      |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译) | 庆北国立学术基金会                                                                                                                                      |         |            |
| [标]发明人        | JUNG YOUNG CHUL<br>정영철<br>PARK LEE SOON<br>박이순<br>CHOI KYU HAN<br>최규한<br>KIM HYO JIN<br>김효진<br>HUR YOUNG JUNE<br>허영준<br>AYMAN TAWFIK<br>아이만타우픽 |         |            |
| 发明人           | 정영철<br>박이순<br>최규한<br>김효진<br>허영준<br>아이만타우픽                                                                                                      |         |            |
| IPC分类号        | C09K11/06                                                                                                                                      |         |            |
| 外部链接          | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                      |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种聚有机胺类感光性共轭高分子化合物，其在有机溶剂中的溶解性优异，可应用于光刻法，其制备方法和含有该化合物的有机电致发光元件。基于聚甲亚胺的光敏共轭高分子化合物由式I表示，其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>脂族烃基。该方法包括使吩噻嗪和烷基卤反应制备烷基吩噻嗪的步骤；烷基吩噻嗪与磷酰氯和二甲基甲酰胺反应制备烷基二甲酰基吩噻嗪；使烷基二甲酰基吩噻嗪与由H<sub>2</sub>N-Ar-NH<sub>2</sub>表示的芳族二胺反应，制备聚甲亚胺基高分子化合物；使羟基苯甲醛和甲基吡啶反应，制备式X表示的化合物；使式X化合物与含有选自Li，Na，K和Lu的碱金属的化合物反应；使得到的化合物与由HOR<sub>2</sub>M表示的化合物（其中R<sub>2</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>脂族烃基；和M是选自Li，Na，K和Lu的碱金属）反应；使得到的物质与聚甲亚胺基高分子化合物反应。

