



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0121973

(43) 공개일자 2015년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0048265

(22) 출원일자 2014년04월22일

심사청구일자 2014년04월22일

(71) 출원인

국방과학연구소

대전광역시 유성구 복유성대로488번길 160 (수남동)

(72) 발명자

최승기

대전광역시 유성구 가정로 63, 106동 501호 (신성동)

김인태

서울특별시 노원구 노원로18길 19, 212동 902호 (하계동, 하계2차현대아파트)

(74) 대리인

박장원

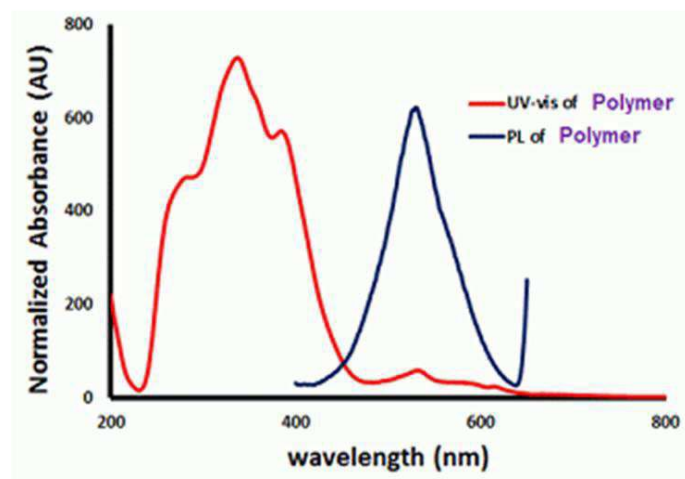
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기발광 소자

(57) 요약

본 발명의 유기발광 중합체는 공액 고분자의 일종으로 중량 평균분자량이 15,000 내지 21,000인 폴리피롤계 중합체로서, 극성 용매 및 비극성 용매 모두에 친화도가 높은 양친매성을 가진다. 이러한 유기발광 중합체를 제조하는 방법으로는 피롤계 화합물을 포함하는 단량체를 제조하는 준비단계; 및 상기 피롤계 화합물과 니트릴계 용매를 불활성 기체 하에서 교반하여 유기발광 중합체를 제조하는 중합단계;를 포함한다. 이에 제조된 유기발광 중합체는 양친매성으로 인해 이를 포함하는 유기발광 소자의 제조시 박막의 손상을 최소화할 수 있으며, 상기 유기발광 중합체를 포함하는 유기발광 소자는 유기발광 다이오드, 태양전지, 센서 신호 변환물질 등 다양하게 적용이 가능하다.

대표도 - 도3



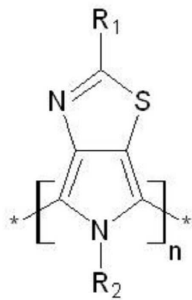
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균분자량이 15,000 내지 20,000인 유기발광 중합체.

[화학식 1]



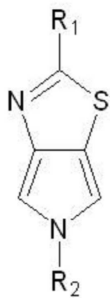
상기 화학식 1에서, *는 상기 화학식 1의 구조단위가 반복되어 결합되는 위치이고, n은 33 내지 47인 자연수이며, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기발광 중합체의 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함하는 것인 유기발광 중합체.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기발광 중합체의 분해점은 300 내지 800인 것인 유기발광 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기발광 중합체는 극성 용매 및 비극성 용매 모두에 용해되는 것인 유기발광 중합체.

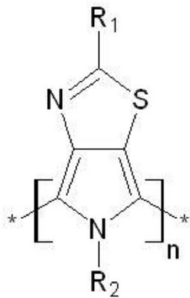
청구항 5

하기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함하는 단량체를 제조하는 준비단계; 및

상기 피롤계 화합물과 니트릴계 용매를 불활성 기체 하에서 교반하여 유기발광 중합체를 제조하는 중합단계;를 포함하고,

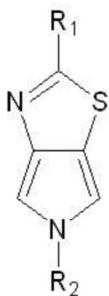
상기 유기발광 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000인 것인 유기발광 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, *는 상기 화학식 1의 구조단위가 반복되어 결합되는 위치이고, n은 33 내지 47인 자연수이며, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 니트릴계 용매는 메틸시아나이드, 에틸시아나이드, 프로필시아나이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 유기발광 중합체의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제조방법은, 상기 중합단계 이후 유기발광 중합체를 세척하는 정제단계를 더 포함하고,

상기 세척은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 세척액을 사용하여 수행되는 것인 유기발광 중합체의 제조방법.

청구항 8

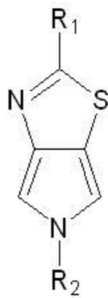
제5항에 있어서,

상기 준비단계는, 하기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물인 출발물질을 제조하는 제1단계;

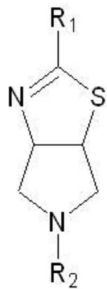
상기 티아졸계 화합물 및 유기용매를 포함하는 제1 혼합용액과, 상기 유기용매 및 산화제를 포함하는 제2 혼합용액을 각각 제조하는 제2단계; 및

상기 제2 혼합용액을 상기 제1 혼합용액에 점적-혼합하여 하기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 제조하는 제3단계;를 포함하는 것인 유기발광 중합체의 제조방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물은 2-헵타데실-5-헥실-4,5,6,6a-테트라하이드로-피롤로[3,4-d]티아졸(2-heptadecyl-5-hexyl-4,5,6,6a-tetrahydro-pyrrolo[3,4-d]thiazole)을 포함하는 것인 유기발광 중합체의 제조방법.

청구항 10

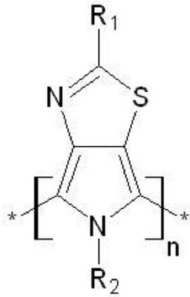
제8항에 있어서,

상기 산화제는 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone; DDQ)을 포함하는 것인 유기발광 중합체의 제조방법.

청구항 11

하기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000인 유기발광 중합체를 포함하는 유기발광 소자.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, *는 상기 화학식 1의 구조단위가 반복되어 결합되는 위치이고, n은 33 내지 47인 자연수이며, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 유기발광 소자는, 상기 유기발광 중합체를 포함하는 발광층; 상기 발광층의 일면에 적층되는 정공층; 및 상기 발광층의 다른 일면에 적층되는 전자층;을 포함하는 유기발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양친매성을 가진 피롤계 유기발광 중합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 유기발광 중합체의 양친매성으로 인해 박막 손상이 최소화되는 유기발광 중합체를 포함하는 유기발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 공액계, 즉 파이-공액 구조를 갖는 유기 고분자들은 분자의 구조적 특성으로 인하여 반도체적 성질을 가지는 것이 밝혀지면서 유기 반도체 소재로서 다양한 연구가 수행되고 있다. 특히, 피롤(pyrrole) 유도체를 단량체로 한 공액 고분자들은 유기발광 다이오드 (OLED; Organic Light Emitting Diode), 2차 전지, 트랜지스터, 콘덴서 등에 관하여 다양한 연구가 수행되고 있다.

[0003] 이와 관련하여 본 발명자는, 바이닐 그룹 및 피롤을 포함하는 전도성 공액 고분자[1], 그리고 2,4위치에 알킬기가 치환되어 있고 유기발광 소자로의 응용성을 나타내는 피롤 고분자[3]를 보고한 바 있다.

[0004] 일반적으로 유기 고분자를 이용한 유기발광 소자는 유기물의 전자적 에너지 준위인 HOMO(High occupied molecular orbital) 준위 및 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital) 준위의 에너지 겹에 의해 생성되는 반도체적인 성질을 이용하는 소자이다.

[0005] 유기발광 소자는 무기발광 소자에 비해 제조방법이 단순하고, 구동 전압이 낮으며, 공정상의 이점으로 대면적 및 전체 색상 디스플레이의 제조가 용이하다는 이점이 있다. 이와 같은 유기발광 소자는, LUMO 준위와 HOMO 준위에 각각 전자(electron)와 정공(hole)을 주입하여 재결합시켜 여기자(exciton)를 생성하고, 생성된 여기자의 활성이 떨어지면서 빛을 방출하게 되는 것과 같은 원리로 작동된다.

[0006] 유기발광 소자는 음극과 양극 사이에 공액 고분자류의 발광성 유기 화합물이 박막 형태로 위치되는 구조를 가지며, 통상적으로 발광 효율을 높이고 구동 전압을 낮출 수 있도록 전자와 정공이 발광성 유기 화합물로 원활하게 주입되도록 하기 위해, 전자를 전달하는 물질층과 정공을 전달하는 물질층을 각 전극과 발광성 유기 화합물의 박막층 사이에 각각 위치시켜 복층으로 적층된 구조를 갖게 된다.

[0007] 이러한 적층 구조는 진공 증착 등의 방법이나, 스핀 코팅, 잉크젯, 스프레이 코팅 등의 방법을 사용하여 순차로 상기 층들을 형성함으로써 이루어진다. 그러나, 이러한 층들을 형성할 때에 극성 또는 비극성 용매에 대한 친화도에 따라 불량 박막이 발생하고, 박막에 손상이 생기는 문제도 발생할 수 있어, 용매의 선정이 유기발광소자

에 있어서 중요한 문제로 대두되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 1. [1] In Tae Kim, et al., "New conducting poly(1-alkyl-3,4-dimethyl-2,5-pyrrolylene) (alkyl: butyl, hexyl): synthesis, characterization and properties," Synthetic Metals, (2004), 141, 301-306.
- (비특허문헌 0002) 2. [2] Yuhong Ju, Rajender S. Varma, "Aqueous N-Heterocyclization of Primary Amines and Hydrazines with Dihalides: Microwave-Assisted Syntheses of N-Azacycloalkanes, Isoindole, Pyrazole, Pyrazolidine, and Phthalazine Derivatives," J. Org. Chem., (2006), 71, 135-141.
- (비특허문헌 0003) 3. [3] In Tae Kim, et al., "Solution processible poly(1-alkyl-2,5-pyrrololevinylenes): new low band gap conductive polymers," Chem. Commun., (1998), 3, 327-328.

발명의 내용

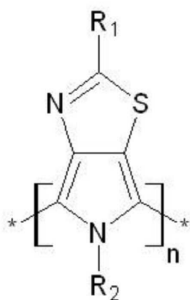
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 발광현상이 뚜렷하고, 양친매성을 가진 유기발광 중합체를 제공하여, 이를 포함하는 유기발광 소자의 제조시 박막 손상을 최소화하고, 용매 선정에 따른 공정상의 복잡성 등의 문제를 방지한 유기발광 소자를 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

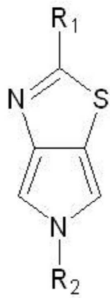
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 중합체는, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균분자량이 15,000 내지 20,000이다.

- [0011] [화학식 1]



- [0012]
- [0013] 상기 화학식 1에서, *는 상기 화학식 1의 구조단위가 반복되어 결합되는 위치이고, n은 33 내지 47인 자연수이며, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.
- [0014] 상기 유기발광 중합체의 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함할 수 있다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 상기 화학식 2에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

[0018] 상기 유기발광 중합체의 분해점은 300 내지 400일 수 있고, 상기 유기발광 중합체는 극성 용매 및 비극성 용매 모두에 용해될 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기발광 중합체의 제조방법은, 상기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함하는 단량체를 제조하는 준비단계; 및 상기 피롤계 화합물과 니트릴계 용매를 불활성 기체 하에서 교반하여 유기발광 중합체를 제조하는 중합단계;를 포함한다.

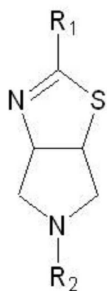
[0020] 상기 유기발광 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000일 수 있다.

[0021] 상기 니트릴계 용매는 메틸시아나이드, 에틸시아나이드, 프로필시아나이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0022] 상기 제조방법은, 상기 중합단계 이후 유기발광 중합체를 세척하는 정제단계를 더 포함할 수 있고, 상기 세척은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 세척액을 사용하여 수행될 수 있다.

[0023] 상기 준비단계는, 상기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물인 출발물질을 제조하는 제1단계; 상기 티아졸계 화합물 및 유기용매를 포함하는 제1 혼합용액과, 상기 유기용매 및 산화제를 포함하는 제2 혼합용액을 각각 제조하는 제2단계; 및 상기 제2 혼합용액을 상기 제1 혼합용액에 점적-혼합하여 상기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 제조하는 제3단계;를 포함할 수 있다.

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] 상기 화학식 3에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

[0027] 상기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물은 2-헵타데실-5-헥실-4,5,6,6a-테트라하이드로-피롤로[3,4-d]티아졸(2-heptadecyl-5-hexyl-4,5,6,6a-tetrahydro-pyrrolo[3,4-d]thiazole)을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 산화제는 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone; DDQ)을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 유기발광 소자는, 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되

고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000인 유기발광 중합체를 포함한다.

[0030] 상기 유기발광 소자는, 상기 유기발광 중합체를 포함하는 발광층; 상기 발광층의 일면에 적층되는 정공층; 및 상기 발광층의 다른 일면에 적층되는 전자층;을 포함할 수 있다.

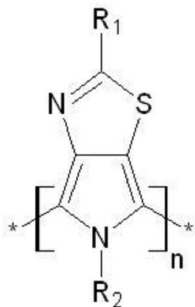
[0031] 본 명세서에서 사용되는 "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는, 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하는 것은 아니며, "가지다" 등의 용어는 "포함하다" 등의 용어와 동일한 의미로 사용될 수 있고, 그 역으로도 사용될 수 있다.

[0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0033] 본 발명은 유기발광 중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기발광 소자를 제공하고자 하는 것으로, 이하에서는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000인 것이다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서, *는 상기 화학식 1의 구조단위가 반복되어 결합되는 위치이고, n은 33 내지 47인 자연수이며, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

[0038] 상기 유기발광 중합체는, 기본적으로 공액 고분자의 특성, 즉 단일결합과 이중결합의 반복으로 형성된 파이-공액 구조를 가지고 있어서, 그렇지 않은 중합체에 비하여 낮은 밴드갭 에너지를 보이며, 이것에 기인하여 반도체적인 전기 전도성을 갖고, 가시광 영역대의 빛을 흡수 및 발광하는 등의 특성을 가진다.

[0039] 이와 같이 상기 유기발광 중합체를 비롯한 발광물질들은, 일반적으로 유기발광 소자에 적용될 때 박막의 형태로 적용되며, 박막을 형성하기 위해서는 보통 발광물질을 스핀 코팅, 스프레이 코팅 등의 방법을 이용하여 액상으로 분사하거나, 고점도 액체의 형태로 도포하는 방식을 취하고 있다.

[0040] 그런데, 사용하는 용매에 발광물질이 일부 용해되지 않을 경우, 손상된 박막, 균일하지 못한 박막 등의 불량인 박막이 형성될 수 있으므로, 발광물질의 용매와의 친화도는 박막의 형성에 있어서 상당히 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. 즉, 용매와의 친화도가 높을수록 발광물질을 포함하는 박막을 제조할 때에, 불량인 박막이 제조될 확률이 감소하게 되는 것이다.

[0041] 상기 유기발광 중합체는, 용매의 선정이 중요하고 난해했던 종래의 발광성 유기 화합물과 달리, 극성 용매 및 비극성 용매 모두에 용해되는 양친매성을 가지는 것일 수 있다. 상기 유기발광 중합체는, 극성 및 비극성 용매 모두에 친화도가 높아 용매 선정에 얽매이지 않는 광범위한 응용이 가능하게 되었고, 특정 용매를 사용하여야 함에 따른 공정상의 복잡성 및 비경제성을 방지할 수 있게 되었다.

[0042] 또한, 상기 유기발광 중합체는, 폴리피롤을 기본 골격으로 함으로 인해 폴리피롤의 특성인 열적 안정성을 갖고, 피롤에 티아졸기를 치환한 단량체를 사용함으로 인해 티아졸기에 의해 극성 용매와의 친화도를 가지며, 치환기

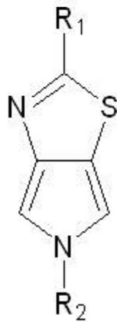
R1에 탄소수가 8내지 17인 직쇄 탄화수소를 도입하고 R2에 탄소수가 4 내지 8인 직쇄 탄화수소를 도입함으로써 비극성 용매와의 친화도 역시 가질 수 있다.

[0043] 상기 치환기 R1의 탄소수가 8 내지 17이고, 치환기 R2의 탄소수가 4 내지 8일 경우에는, 비극성 용매와의 친화도 및 극성 용매와의 친화도 모두 우수하여 의도하는 양친매 특성을 얻을 수 있다.

[0044] 상기 유기발광 중합체의 분해점은 300 내지 800도일 수 있고, 바람직하게 300 내지 500, 더 바람직하게 330 내지 360도일 수 있다. 상기 분해점이 300에 미달되면 폴리피롤이 갖는 열적 안정성이 온전히 발현되지 않을 수 있고, 상기 분해점이 800도를 초과하게 되면, 유기발광 중합체가 지나치게 높은 결정성과 그에 따른 유기 용매에 대한 낮은 용해도를 갖을 수 있어 차후 발광박막 등의 응용에 어려움이 생길 수 있다.

[0045] 상기 유기발광 중합체의 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함할 수 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 상기 화학식 2에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

[0049] 상기 유기발광 중합체의 원료가 되는 단량체로서, 피롤에 티아졸기를 도입하고, 피롤기에 탄소수가 4 내지 8인 직쇄 탄화수소, 티아졸기에 탄소수가 8 내지 17개인 직쇄 탄화수소인 치환기를 도입한 것을 적용할 수 있다. 단량체로 상기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 적용할 경우, 극성 및 비극성 용매 양쪽 모두에 대하여 친화도가 높은 유기발광 중합체를 용이하게 제조할 수 있으나, 상기 유기발광 중합체의 단량체를 상기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물로 한정하는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기발광 중합체의 제조방법은 상기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함하는 단량체를 제조하는 준비단계; 및 상기 피롤계 화합물과 니트릴계 용매를 불활성 기체 하에서 교반하여 유기발광 중합체를 제조하는 중합단계;를 포함하며, 상기 유기발광 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000인 것이다.

[0051] 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 중합체와, 상기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 포함하는 단량체에 관한 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재 생략한다.

[0052] 상기 중합단계는, 예를 들면 상기 피롤계 화합물 및 니트릴계 용매를 교반하여 고체를 모두 용해시킨 이후에, 철계 촉매를 넣고 다시 교반하는 단계일 수 있으며, 이러한 일련의 반응들은 모두 상온(약 15 내지 25℃)에서 일어나는 것일 수 있다. 또한, 상기 철계 촉매로는 염화철 수화물, 예컨대 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 촉매를 사용할 경우 반응시간이 상당히 단축될 수 있고, 유기발광 중합체의 수율 향상을 도모할 수 있다.

[0053] 상기 니트릴계 용매는 메틸시아나이드, 에틸시아나이드, 프로필시아나이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 메틸시아나이드('아세토니트릴'로도 불리움)를 적용할 수 있고, 이 경우 상기 유기발광 중합체의 중합반응이 원활하게 일어날 수 있으며, 금속 염에 대한 용해도가 높아 철계 촉매가 잘 녹으며, 용매 자체에 반응성이 낮아 부반응을 일으킬 수 있는 가능성을 줄이는 역할을 할 수 있다.

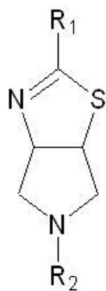
[0054] 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한

정되는 것은 아니며, 상기 중합반응에 영향을 주지 않는 기체라면 적용이 가능할 수 있다.

[0055] 상기 제2방법은, 상기 중합단계 이후 유기발광 중합체를 세척하는 정제단계를 더 포함할 수 있고, 상기 세척은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 세척액을 사용하여 수행될 수 있으며, 바람직하게는 메탄올일 수 있다. 또한, 상기 세척액은 암모니아 수용액을 더 포함할 수 있다. 메탄올과 암모니아 수용액을 포함하는 세척액을 사용할 경우 제조된 유기발광 중합체에 존재하는 불순물을 더욱 효과적으로 제거할 수 있다.

[0056] 상기 준비단계는, 하기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물인 출발물질을 제조하는 제1단계; 상기 티아졸계 화합물 및 유기용매를 포함하는 제1 혼합용액과, 상기 유기용매 및 산화제를 포함하는 제2 혼합용액을 각각 제조하는 제2단계; 및 상기 제2 혼합용액을 상기 제1 혼합용액에 점적-혼합하여 하기 화학식 2로 표시되는 피롤계 화합물을 제조하는 제3단계;를 포함할 수 있다.

[0057] [화학식 3]

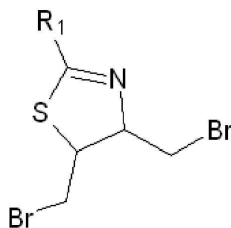


[0058]

[0059] 상기 화학식 3에서, R1은 탄소수 8 내지 20인 직쇄 탄화수소이고, R2는 탄소수 4 내지 8인 직쇄 탄화수소이다.

[0060] 상기 제1단계에서 제조되는 상기 화학식 3의 티아졸계 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 n-헥실아민을 벤젠 용매 하에서 반응시키고, 감압증류로 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피 등의 방법을 이용하여 분리하면 얻을 수 있다[2].

[0061] [화학식 4]



[0062]

[0063] 상기 화학식 4에서, R1은 탄소수 8 내지 20개인 직쇄 탄화수소이다.

[0064] 상기 제1단계에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물은, 예컨대 R1이 탄소수 17개인 포화 탄화수소이고, R2가 탄소수 6개인 포화 탄화수소인 2-헵타데실-5-헥실-4,5,6,6a-테트라하이드로-피롤로[3,4-d]티아졸(2-heptadecyl-5-hexyl-4,5,6,6a-tetrahydro-pyrrolo[3,4-d]thiazole)을 포함할 수 있다. 이 화합물이 상기 티아졸계 화합물로 적용될 경우에는 상기 화학식 2로 표시되는 단량체를 보다 간편하고 쉽게 제조할 수 있다.

[0065] 상기 제2 혼합용액의 산화제는, 탈수소화, 방향족화 또는 산화 등의 반응을유도하는 물질이면 제한 없이 적용이 가능하고, 바람직하게는 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone; DDQ)을 적용할 수 있다.

[0066] 상기 제2단계에서 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액의 제조는, 일반적인 혼합방법이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 바람직하게 상기 제1 혼합용액은, 상기 티아졸계 화합물 및 유기용매를 불활성 기체 하에서 교반하여 혼합하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0067] 상기 유기용매는 방향족 유기용매, 예컨대 톨루엔 등이 적용될 수 있고, 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 및

이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 기체일 수 있다. 그러나, 상기 불활성 기체는 단량체 제조반응에 영향을 주지 않는 것이라면 제한 없이 적용이 가능하고, 상기 유기용매는 어는점(melting point)이 -70°C 보다 낮은 것이면 제한 없이 적용이 가능하며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 상기 제3단계에서의 점적-혼합은 반응온도 -90 내지 -70°C 에서 이루어지는 것일 수 있고, 바람직하게 -80 내지 -75°C 에서 이루어지는 것일 수 있다. 상기 점적-혼합의 온도가 -90 내지 -70°C 의 범위일 때, 폭발적인 반응이 방지될 수 있으며, 반응물의 응고를 방지할 수 있다.

[0069] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 유기발광 소자는, 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위가 반복되어 배열되고, 중량 평균 분자량이 15,000 내지 21,000인 유기발광 중합체를 포함한다.

[0070] 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 중합체에 관한 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재 생략한다.

[0071] 상기 유기발광 소자에 포함되는 유기발광 중합체는, 박막 형태 또는 유기발광 소자 어레이(array) 등으로 제공될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 유기발광 소자는, 상기 유기발광 중합체를 포함하는 발광층; 상기 발광층의 일면에 적층되는 정공층; 및 상기 발광층의 다른 일면에 적층되는 전자층;을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 유기발광 중합체는 상기와 같은 형태로 OLED를 비롯한 유기발광 소자에 적용될 수 있고, 이 밖에도 플렉서블 디스플레이, 센서 신호 변환물질, 태양전지, 2차 전지 등에 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 분야에 적용이 가능하다.

발명의 효과

[0073] 본 발명의 유기발광 중합체는 발광 물질로서의 광학적 특성을 갖고, 극성 용매 및 비극성 용매 모두에 용해될 수 있는 특성을 제공할 수 있다. 이러한 극성 및 비극성 용매 모두에 용해될 수 있는 양친매성으로 인해, 이를 포함하는 유기발광 소자의 제조시 박막 손상을 최소화할 수 있으며, 용매 선정으로 인한 비경제성, 공정의 복잡성을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0074] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 중합체의 단량체에 대한 ^1H NMR 스펙트럼 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 중합체에 대한 ^1H NMR 스펙트럼 측정의 결과를 나타낸 그래프이다.

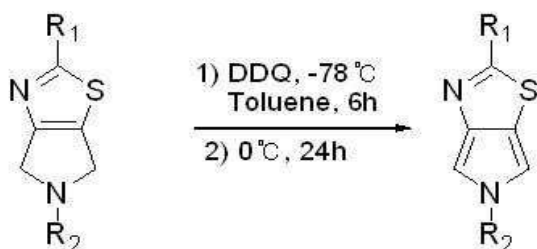
도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 중합체에 대한 UV 스펙트럼 및 PL 스펙트럼 측정의 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0076] **제조예 1: 단량체인 피롤계 화합물의 제조**

[0077] [반응식 1]



[0078]

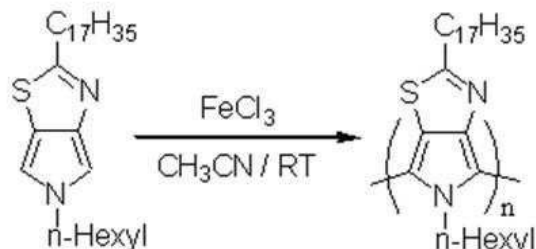
[0079] 상기 화학식 3으로 표시되는 티아졸계 화합물 중에서 2-헵타데실-5-헥실-4,5,6,6a-테트라하이드로-피롤로[3,4-d]티아졸(2-heptadecyl-5-hexyl-4,5,6,6a-tetrahydro-pyrrolo[3,4-d]thiazole)인 상기 반응식 1의 반응물을 출발물질로 준비하였다. 용량이 100 mL인 3구 원형 플라스크(3-neck round flask)에 상기 2-헵타데실-5-헥실-4,5,6,6a-테트라하이드로-피롤로[3,4-d]티아졸 1.6 g 및 톨루엔(Toluene) 30 mL를 넣은 후 질소 기체를 주입하면서 마그네틱바(magnetic bar)로 온도 25℃에서 교반하여 용해시켜 제1 혼합용액을 제조하였고, 이 제1 혼합용액의 온도를 -78℃로 낮추었다. 이어서, 이와는 다른 플라스크에 산화제인 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone; DDQ) 용액 0.9 g을 유기용매인 톨루엔 10 mL에 용해시켜 제2 혼합용액을 제조하였다.

[0080]

상기 제2 혼합용액을, 온도 -78℃로 낮춘 상기 제1 혼합용액에 점적하여 혼합한 후, 5℃로 온도를 천천히 올린 후, 5℃에서 24 시간 동안 교반하여 정제되지 않은 피롤계 화합물을 제조하였다. 상기 미정제 피롤계 화합물을, 트리에틸 아민으로 중성화 처리한 실리카 겔로 컬럼크로마토그래피(Methyl chloride:Hexane = 1:4)를 진행하여 갈색 고체 형태인 피롤계 화합물인 상기 반응식 1의 생성물을 얻었다.

[0081] **제조예 2: 유기발광 중합체의 제조**

[0082] [반응식 2]



[0083]

[0084] 상기 제조예 1에서 제조한 상기 반응식 2의 반응물인 단량체(2-heptadecyl-5-hexyl-pyrrolo[3,4-d]thiazole) 0.9 g (2.01 mmol) 과 아세토니트릴(acetonitrile) 20 mL를 용량이 100 mL인 준비된 3구 원형 플라스크에 넣고, 질소 기체 하에 상온(약 25℃)에서 마그네틱바로 교반하면서 용해시켰다. 상기 단량체가 다 용해되었을 때 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 0.5 g (2.01 mmol) 첨가하여 용해시킨 후, 6 시간 동안 교반한 후 아세토니트릴을 사용하여 필터링을 진행하여 고체 상태로 석출된 정제되지 않은 유기발광 중합체를 제조하였다.

[0085] 상기 고체 상태로 석출된 미정제 유기발광 중합체의 불순물을 제거하기 위하여 암모니아 수용액과 메탄올로 세척하여 상기 반응식 2의 생성물인 유기발광 중합체를 제조하였다[1].

[0086] **실험예 1: 단량체 및 유기발광 중합체의 구조 분석**

[0087] 제조예 1 및 2에서 제조한 단량체와 유기발광 중합체의 구조를 분석하기 위하여 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) 분석을 수행하였다.

[0088] 단량체의 ^1H NMR 분석 결과를 도 1에 나타내었고, 수치 분석 결과, 피롤기에 연결된 수소에 의해 6.98(s, 1H) 및 6.60(s, 1H)에서 피크가 나타났고, 피롤기와 티아졸기에 가지로 연결된 탄소의 수소에 의해 3.97(t, 2H) 및 2.93(t, 2H)에서 피크가 나타났으며, 그 다음 탄소 사슬의 수소들에 의해 1.78(d, 4H), 1.39~1.23(m, 34H) 및 0.85(t, 6H)에서 피크가 형성되었다. 즉, 이에 의해 상기 반응식 1에서 의도한 생성물의 화학 구조를 가진 단량체가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

[0089] 또한, 유기발광 중합체의 ^1H NMR 분석 결과를 도 2에 나타내었고, 수치 분석 결과, 피롤기에 연결된 수소는 중합과정에서 탈리되어 이를 나타내는 피크가 형성되지 않았고, 피롤기와 티아졸기에 가지로 연결된 탄소의 수소에 의해 2.96 (t, 2H)에서 피크가 나타났으며, 그 다음 탄소 사슬의 수소들에 의해 2.17 (s, 6H), 1.25(s, 34H), 0.87 (s, 6H)에서 피크가 형성되었다. 즉, 이로써 상기 반응식 2에서 의도한 생성물의 화학 구조를 가진 유기발광 중합체가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

[0090] 실험예 2: 유기발광 중합체의 광학적 특성 평가

[0091] 제조에 2에서 제조한 유기발광 중합체에 대하여 광학적 특성을 평가하기 위하여 UV 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 측정하였다.

[0092] UV 스펙트럼(Ultra-violet spectrum)의 측정은 신코(scinco)사의 s-3100 모델을 이용하고, 용매로 CHCl_3 를 사용하였다. PL 스펙트럼(Photoluminescence spectrum)의 측정은 퍼킨 엘머(perkin elmer)사의 LS 50b 모델을 이용하고, 용매로 CHCl_3 를 사용하였으며, 파장범위 200 nm 내지 900 nm로 예비 스캔(prescan)하여 여기(excitation)가 일어나는 파장을 확인한 후, 상기 여기 파장에 해당하는 에너지를 가했을 때에 발생하는 PL을 측정하였다. 이렇게 측정한 상기 UV 스펙트럼 및 PL 스펙트럼의 결과를 도 3에 나타내었다.

[0093] 도 3을 참조하면, UV 스펙트럼 상에서의 최대 흡수 파장($^{\text{UV}}\lambda_{\text{max}}$)은 337 nm로 나타났고, PL 스펙트럼 상에서의 최대 방출 파장($^{\text{PL}}\lambda_{\text{max}}$)은 530 nm로 나타났다. 이를 통해, 상기 유기발광 중합체는 가시광 영역대 파장의 빛을 흡수하여, 가시광 영역대 파장의 빛을 발광한다는 점을 확인할 수 있었고, 흡광도 및 발광도가 강한 것으로 보아 이러한 발광 현상이 뚜렷하게 나타난다는 점 또한 확인할 수 있었다. 즉, 본 발명의 유기발광 중합체를 유기 발광물질로서 적용할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 실험예 3: 유기발광 중합체의 용해도 평가

[0095] 유기발광 중합체의 용해도를 비교하기 위하여 비극성 용매인 헥세인(Hexane), 헵테인(Heptane)과 극성 용매인 클로로폼(Chloroform), 디클로로메테인(Dichloromethane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene) 등의 일반적으로 사용되는 유기 용매에 대한 용해 여부를 확인하였다. 상온 (15 ~ 25℃)에서 각 용매 3 mL를 15 mL 사이즈 바이알(Vial)에 넣은 후, 유기발광 중합체 30 mg을 넣고, 1 시간 동안 마그네틱바를 이용하여 교반하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

유기 용매	Hexane (비극성)	Heptane (비극성)	THF (극성)	DCM (극성)	Toluene (극성)	Chloroform (극성)
용해 정도 (Solubility)	5	5	4	5	3	5

[0097] 상기 표 1에서의 수치는 용해되는 정도를 나타내는 것으로, 5는 매우 잘 용해됨, 4는 잘 용해됨, 3은 용해됨, 2는 잘 용해되지 않음, 1은 거의 용해되지 않음을 나타낸다.

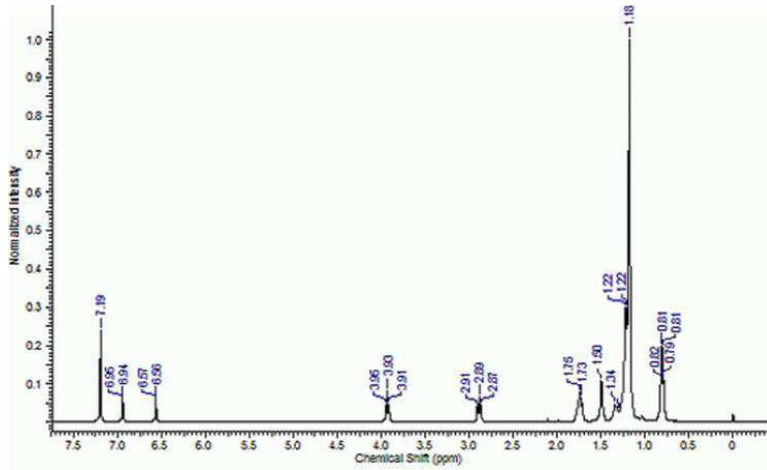
[0098] 이를 통하여, 본 발명의 유기발광 중합체는 용매가 비극성인지 극성인지에 무관하게 실험에 사용한 용매 모두에 용해되는 것을 확인할 수 있었다.

[0099]

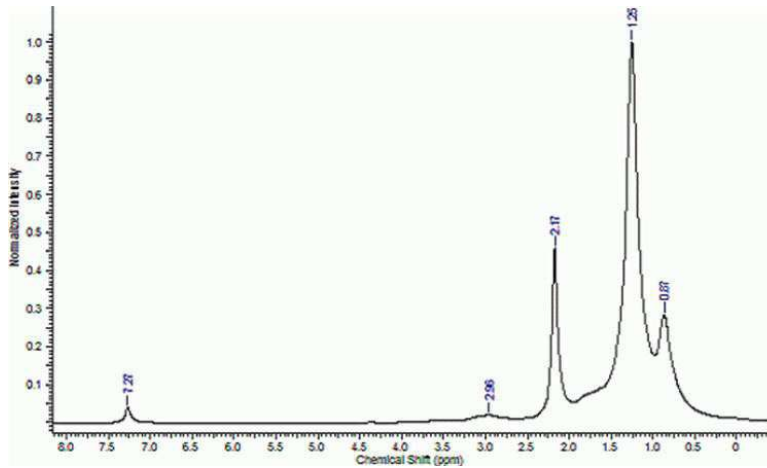
이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

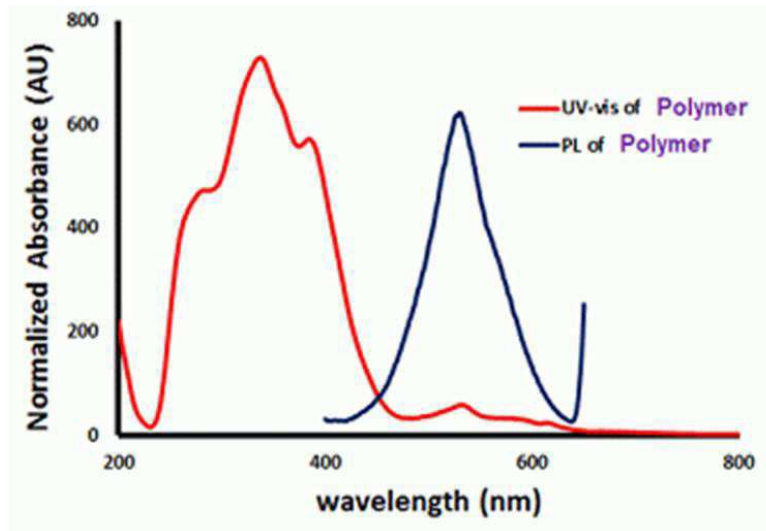
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：有机发光聚合物，其制备方法和含有它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020150121973A	公开(公告)日	2015-10-30
申请号	KR1020140048265	申请日	2014-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	国防科学研究所		
申请(专利权)人(译)	国防发展		
当前申请(专利权)人(译)	国防发展		
[标]发明人	CHOI SEUNG KI 최승기 KIM IN TAE 김인태		
发明人	최승기 김인태		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
代理人(译)	PARK , JANG WON		
其他公开文献	KR101594917B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的有机发光聚合物是一种聚吡咯类聚合物，它是一种共轭聚合物，重均分子量为15,000-21,000，并且是两亲的，换句话说，对两种极性溶剂都具有高亲和力 和非极性溶剂。一种有机发光聚合物的制备方法，包括：制备包括吡咯类化合物的单体的制备步骤；和 聚合步骤是通过在惰性气体下将吡咯基化合物和腈基溶剂混合来制备有机发光聚合物的步骤。通过本发明的方法生产的有机发光聚合物是两亲的，因此在制造包括有机发光聚合物的有机发光器件时可以使对薄膜的损害最小化。包括有机发光聚合物的有机发光器件可以应用于各种产品，例如有机发光二极管，太阳能电池以及用于传感器信号转换的材料。

