



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월27일
(11) 등록번호 10-1167234
(24) 등록일자 2012년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/34 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0036874
(22) 출원일자 2010년04월21일
심사청구일자 2010년04월21일
(65) 공개번호 10-2011-0117427
(43) 공개일자 2011년10월27일
(56) 선행기술조사문헌
WO2008119427 A1
US7357964 B2
EP1621598 A1

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김진수
대전광역시 유성구 오룡1길 39 (탑립동)
이미혜
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 엑스포A 207동
304호 (전민동)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

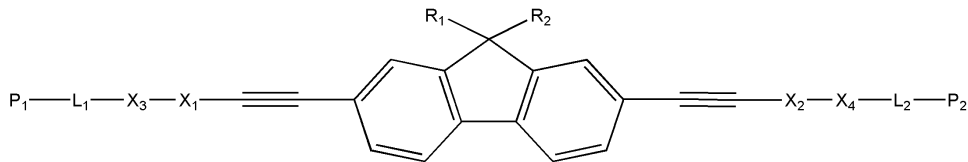
심사관 : 조한솔

(54) 발명의 명칭 중합성 액정 화합물 및 폴리머

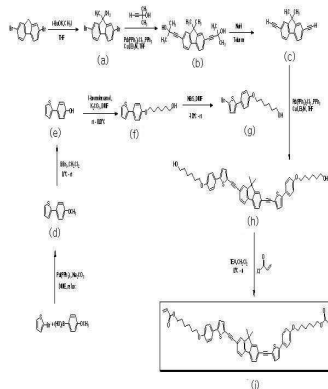
(57) 요약

본 발명은, 2,7-다이에틸닐-플루오렌을 분자의 중심에 도입한 하기 화학식 1로 표시되는 신규 중합성 액정화합물을 제공한다. 이러한 신규 중합성 액정화합물은 넓은 액정상 온도범위, 우수한 용해도, 높은 등방상 전이온도, 높은 광학 이방성, 높은 전하이동도, 낮은 점도, 다른 액정과의 우수한 상용성, 뛰어난 배향특성, 우수한 고분자화도를 제공한다. 또한 본 발명은 단일 성분의 중합성 액정조성물만으로도 실온을 포함한 광범위한 온도 범위에서 액정상을 유지하는 중합성 액정조성물을 간편하게 제조하고, 실온을 포함한 넓은 온도 범위에서 자외선 및/또는 열 중합 공정을 통하여 유기반도체 및/또는 유기발광체용 고분자를 제공한다.

<화학식 1>



대표도 - 도1



(72) 발명자

가재원

대전광역시 유성구 대덕대로 549, 8동 103호 (도룡동, 공동관리아파트)

박지민

대전광역시 유성구 유성대로730번길 17-6 (장대동)

안택

부산광역시 해운대구 좌동순환로 117, 롯데 2차 아파트 202동 204호 (좌동, 롯데2차아파트)

석혜정

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원 기숙사 516호 (장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M-2007-01-0013

부처명 지식경제부

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 차세대영상화 고분자필름의 광학특성 제어기술

주관기관 한국생산기술연구원

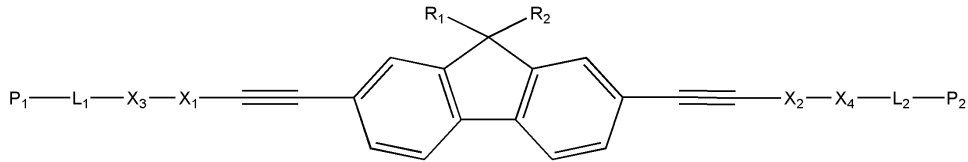
연구기간 2007년 06월 01일 ~ 2011년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

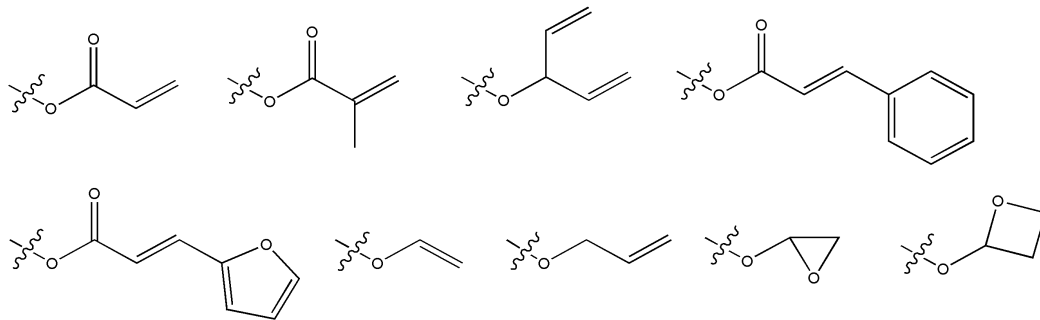
2,7-다이에틸닐-플루오렌이 분자 중심에 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 신규 중합성 액정화합물:

<화학식 1>



상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 수소, 불소, 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고;

P₁ 및 P₂는 각각 하기의 중합성 반응기 군으로부터 선택되는 1종이고;

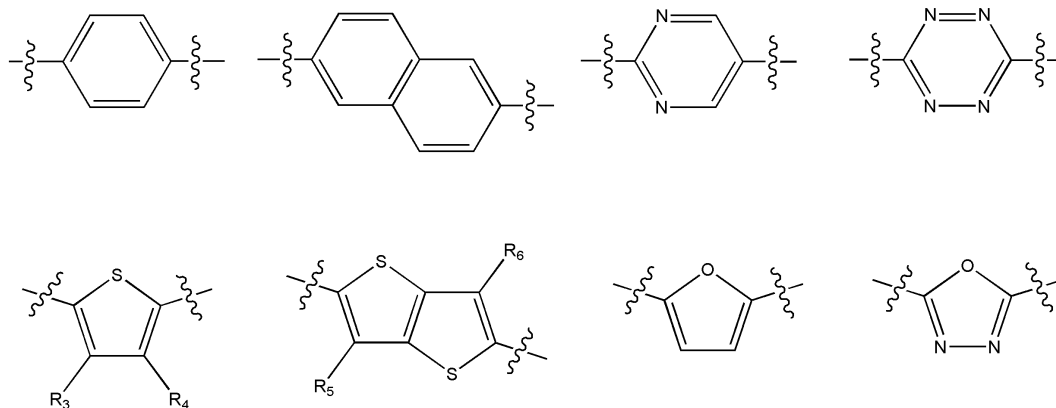


L₁ 및 L₂는 각각 -{O-(CH₂)_m}-, -{O-(CH₂)_m-CO}-, -{COO-(CH₂)_m}- 또는 -{COO-(CH₂)_m-CO}- 이고;

상기 m은 1 내지 20의 정수이고;

상기 m개의 -(CH₂)- 중 1 또는 2 이상의 -(CH₂)-는 -O-, -S-, -CF₂-로 치환할 수 있고;

X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 하기의 방향족 치환기 군으로부터 선택되는 1종이고;



상기 R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 C₃-C₇의 시클로 알킬기이고;

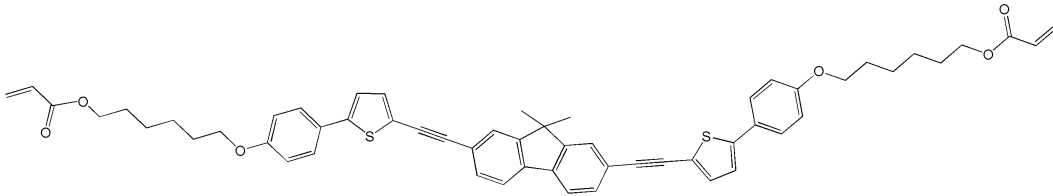
상기 R₃, R₄, R₅ 또는 R₆가 C₁-C₁₂, C₃-C₇의 알킬기일 경우 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 할로젠 또는 시아노기로 치환될 수 있으며;

상기 알칼기 중 1 이상의 $\text{-CH}_2\text{-}$ 기는 -O- , -S- , $\text{-CF}_2\text{-}$ 로 치환될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합성 액정화합물은 하기 화학식 2의 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2,7-다이일)비스(에틴-2,1-다이일)비스(티오펜-5,2-다이일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다이일) 다이아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 신규 중합성 액정화합물:

<화학식 2>



청구항 3

제1항의 중합성 액정 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 중합성 액정화합물 조성물.

청구항 4

제1항의 중합성 액정화합물을 중합시켜 형성되는 고분자.

청구항 5

2,7-다이브로모플루오렌의 9-위치를 디알킬화 시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 화합물을 말단-알카인과 소노가시라(Sonogashira) 커플링반응 시켜 아세틸렌기를 도입시키는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 생성된 화합물을 NaH를 이용하여 보호기를 제거하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 생성된 화합물과, 하기 화합물 A 및 화합물 A'의 혼합물을 소노가시라(Sonogashira) 커플링반응 시키는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 생성된 화합물을 3차 아민 염기 존재 하에서 하기 화합물 B와 반응시키는 단계(단계 5)를 포함하는 중합성 액정화합물 제조방법.

상기 화합물 A는 $\text{Hal}_1\text{-X}_1\text{-X}_3\text{-L}_1\text{-OH}$ 이고;

상기 화합물 A'은 $\text{Hal}_2\text{-X}_2\text{-X}_4\text{-L}_2\text{-OH}$ 이며;

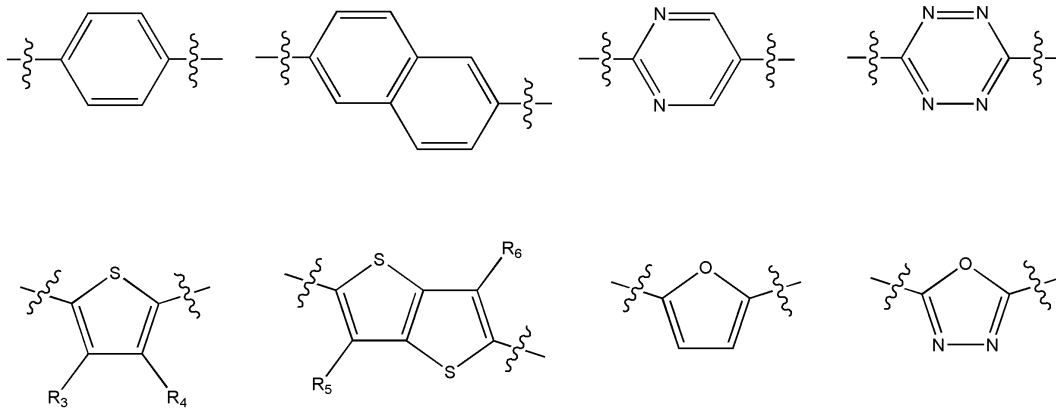
상기 Hal_1 및 Hal_2 는 각각 독립적으로 할로젠원소군으로부터 선택되고;

상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 $\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-}$, $\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CO-}$, $\text{-COO-(CH}_2\text{)}_m\text{-}$ 또는 $\text{-COO-(CH}_2\text{)}_m\text{-CO-}$ 이고;

상기 m은 1 내지 20의 정수이고;

상기 m개의 $\text{-CH}_2\text{-}$ 기 중 1 또는 2 이상의 $\text{-CH}_2\text{-}$ 는 -O- , -S- , $\text{-CF}_2\text{-}$ 로 치환할 수 있고;

상기 X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 하기의 방향족 치환기 군으로부터 선택되는 1종이고;

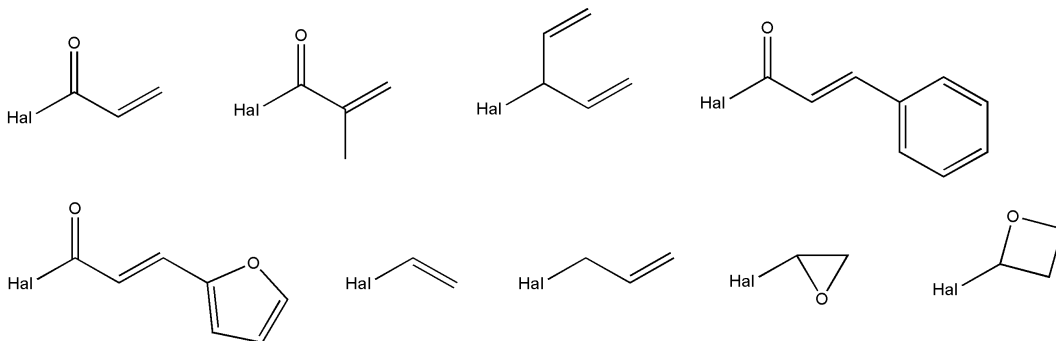


상기 R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, C₁-C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 C₃-C₇의 시클로 알킬기이고;

상기 R₃, R₄, R₅ 또는 R₆가 C₁-C₁₂, C₃-C₇의 알킬기일 경우 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 할로겐 또는 시아노기로 치환될 수 있고;

상기 알칼기 중 1 이상의 ?CH₂?기는 ?O?, ?S?, ?CF₂?로 치환될 수 있고;

상기 화합물 B는 할로겐으로 치환된 하기 화합물 군으로부터 선택되는 어느 1종의 화합물이다;



청구항 6

제1항의 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 유기반도체트랜지스터.

청구항 7

제1항의 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 전하수송체.

청구항 8

제1항의 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 발광체.

명세서

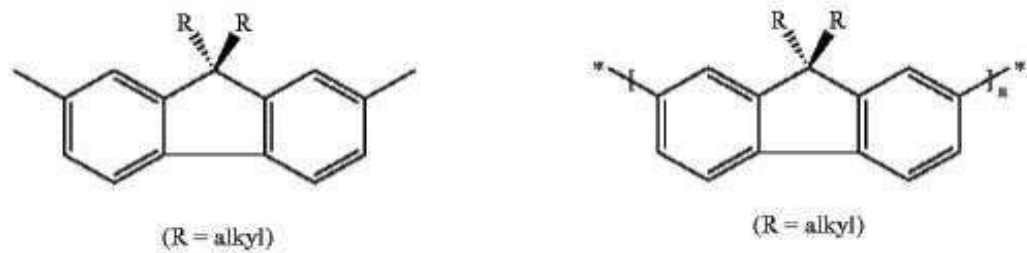
기술분야

[0001] 본 발명은 플루오렌으로부터 유도된 신규 중합성 액정화합물 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물과 이로부터 제조된 고분자에 관한 것이다.

배경기술

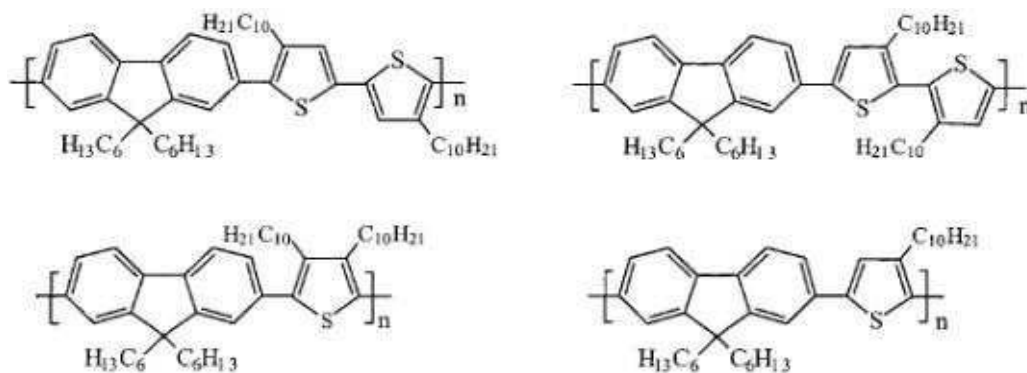
[0002] 9,9-다이알킬플루오렌 단위구조를 포함하며 반도체 특성을 가지는 폴리플루오렌 공액 고분자 화합물은 효율적인 청색 발광특성, 고전하이동도, 공정용이성 등의 장점 때문에 매우 매력적인 디스플레이 소재이다(Ullrich Scherf 외, Adv. Mater., 2002, 14 (7), 477-487). 한편 공액고분자에서 발생하는 골격 뭉침 현상은 엑시머(excimer)의 소멸로 이어지므로 효과적인 유기 발광효율을 얻기 위해서는 고분자 골격의 뭉침 현상을 최소화해야 한다.

[0003] 9,9-위치에 치환된 장쇄알킬(long alkyl chain)은 고분자의 용해도를 증진시켜 용액 공정성을 확보함과 동시에 고분자 주쇄에 대해 수직으로 배향되므로 고분자 사슬의 뭉침을 해결할 수 있다.



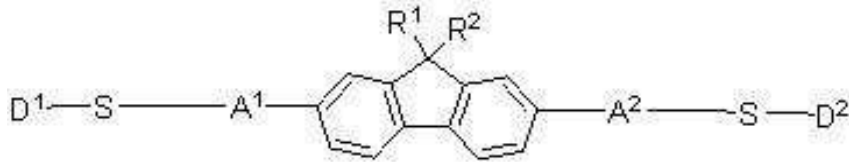
[0004]

[0005] 이와 관련하여 Bin Liu 등은 9,9-다이헥실플루오렌과 치환된 티오펜 또는 바이티오펜을 포함하는 공중합체를 합성하였고 OLED에 적용하였다(Macromolecules, 2000, 33, 8945-8952). 저자들은 발광소자의 발광체로 유용한 효율적인 청-녹색 발광 고분자 물질을 티오펜 개수, 티오펜 고리에 치환된 알킬기의 위치, 복수 티오펜의 연결 구조 등을 제어하여 광학특성, 전기화학특성 및 열특성을 조절함으로써 용매에 대한 용해성, 높은 열 안정성과 높은 유리전이 온도가 확보된 플루오렌-티오펜 혼성 고분자를 제조하였다:



[0006]

[0007] 한편 Mary O' Neil 과 Stephane 등은 9,9-dialkylfluorene으로부터 유도된 중합성 액정화합물이 전하이동특성을 보유하며 유기발광다이오드(OLED) 용으로 유용한 발광성 액정화합물들의 소자 제작 공정성을 보다 개선하기 위하여 두 개 이상의 액정 화합물을 혼합하여 액정상 온도 범위를 확대시킨 바 있다(US 2005/0146263 A1, Chem. Mater, 2004. 16. 4928-4936):

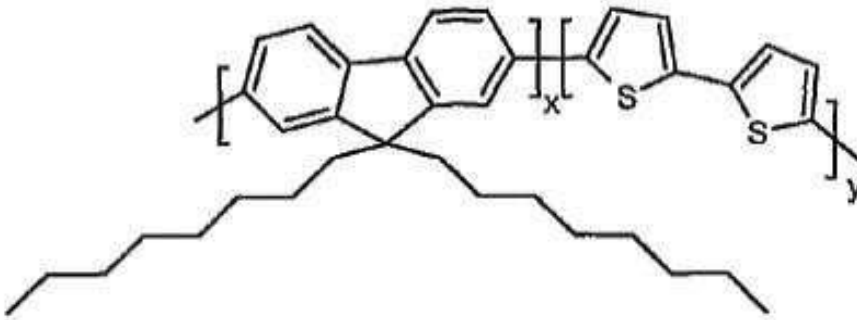


A¹, A² = 2개이상의 방향족, 헤테로 방향족 라디칼
 S = 플렉시블 스페이서
 D¹, D² = 중합성 알릴기

[0008]

[0009]

AVECIA사의 Brown, B. 등은 국제공개특허 제WO 02/45184호에서 하기와 같은 플루오렌 고분자 유기반도체와 바인더로 이루어진 전계효과 트랜지스터 및 이의 제조방법에 관하여 기술한 바 있다:

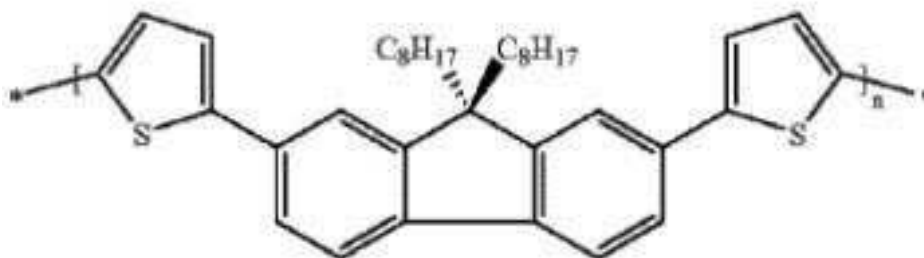


[0010]

[0011]

[0012]

H. Sirringhaus 등은 9,9-다이옥틸-플루오렌-코-바이티오펜(F8T2) 액정상 고분자로 제작된 전계효과트랜지스터에서 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 전하이동도를 관찰하였는데 이는 반도체의 모폴로지를 제어하는 고분자의 액정성 (네마틱상, 275 - 285 °C)에 기인하는 것으로 보고 있다. 그러나 9,9-에 치환된 다이옥틸기는 고분자의 패킹을 방해하여 전하 수송을 방해한다.



(F8T2)

[0013]

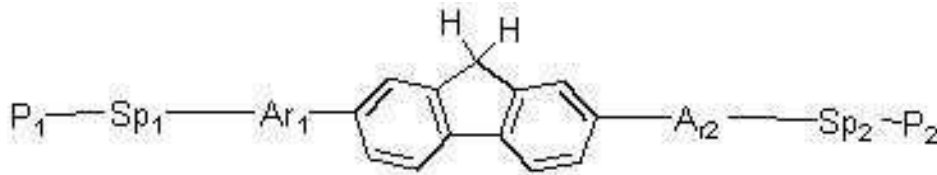
[0014]

이러한 문제점을 제거하기 위하여 Ian Mc Culloch 등은 플루오렌의 9- 위치가 치환되지 않은 액정성 고분자 화합물을 설계하여 패킹성을 강화하였고 알킬기가 치환된 티오펜 공중합 단량체 도입으로 패킹을 방해하지 않고 용해성을 해결하였다. 이렇게 얻은 공중합 고분자는 액정성을 띄며 액정상 온도가 F8T2로부터 얻은 고분자에 비하여 크게 낮아지는 결과(265 °C → 150 °C)를 가져옴으로써 전계효과트랜지스터 제조 공정 온도를 낮추는 효과를 가져왔다.

[0015]

또한 9-H, H-플루오렌과 아릴렌기를 포함하는 중심 코아에 스페이서와 한 개 이상의 중합기를 가지는 중합성 액정화합물로부터 보다 높은 질서도와 전하이동도, 안정성을 갖는 고분자를 얻을 수 있다고 보고하고 있다

(US7,126,013 B2). 하기 의 중합성 액정화합물은 유기반도체 또는 전하수송물질로서 전계효과 트랜지스터 (FET) 소자 재료로 유용하며 광전특성은 태양광전지, 센서, 유기발광다이오드 소재로 적용이 가능하다고 알려져 있다.



Ar₁, Ar₂ = 방향족, 헤테로 방향족
 Sp₁, Sp₂ = 치환 또는 비치환 알킬기
 P₁, P₂ = 중합성기

[0016]

[0017] 이처럼 중합성 액정 반응성 화합물은 고유의 자기조립특성과 외부의 자기장 및/또는 배향막 등에 의해 고도의 배향제어가 이루어질 수 있으며 용액상태로 코팅 후 자외선 및/또는 열 중합을 통하여 액정 단량체 화합물 고유의 광학특성, 전기적 특성, 광전 특성을 유지함과 동시에 내열성, 내화학성 등이 보장되는 고성능 고기능성 고분자 필름으로 전환될 수 있다.

[0018] 이에, 본 발명자들은 기존에 알려진 플루오렌으로부터 유도된 액정의 광학 이방성 및 전기적 이방성 특성은 유지하면서 배향 및 중합공정성을 향상시키기 위하여 연구한 결과, 플루오렌에 아세틸렌 공액구조를 도입하여 단일 성분의 액정화합물만으로도 실온을 포함한 광범위한 온도 범위에서 액정상을 유지하는 신규 중합성 액정 화합물과 이를 단독 성분으로 하거나 다른 액정 및/또는 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물 및 이의 고분자를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

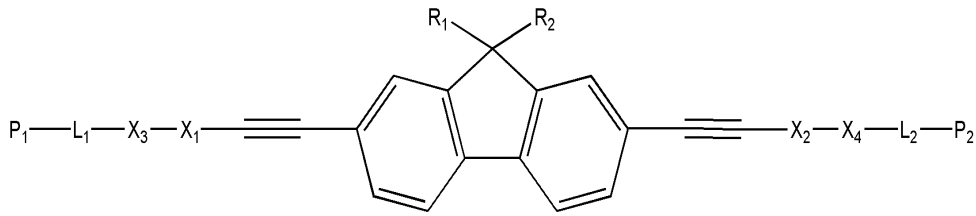
해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은 2,7-다이에틸닐-플루오렌이 분자 중심에 도입된 신규 중합성 액정화합물을 제공하는데 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 중합성 액정 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 중합성 액정 화합물 조성물을 제공하는데 있다.
- [0021] 나아가, 본 발명의 다른 목적은 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 제공하는데 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 목적은 중합성 액정화합물 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0023] 나아가, 본 발명의 다른 목적은 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 유기반도체트랜지스터, 전하수송체 및 발광체를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0024] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 2,7-다이에틸닐-플루오렌이 분자 중심에 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 신규 중합성 액정화합물을 제공한다:

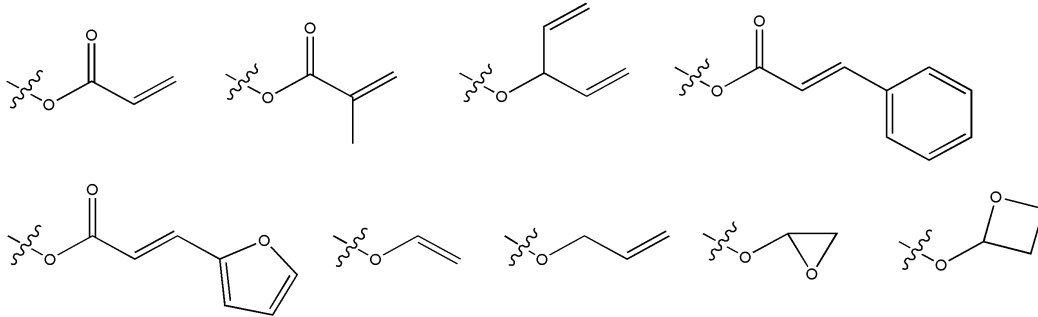
[0025] <화학식 1>



[0026]

상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 수소, 불소, 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고;

P₁ 및 P₂는 각각 하기의 중합성 반응기 군으로부터 선택되는 1종이고;

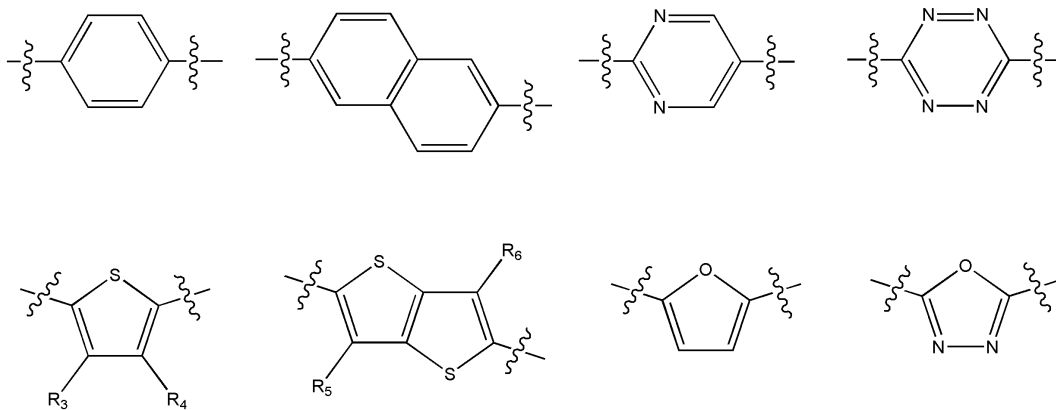


L₁ 및 L₂는 각각 -{O-(CH₂)_m}-, -{O-(CH₂)_m-CO}-, -{COO-(CH₂)_m}- 또는 -{COO-(CH₂)_m-CO}- 이고;

상기 m은 1 내지 20의 정수이고;

상기 m개의 -(CH₂)- 중 1 또는 2 이상의 -(CH₂)-는 -O-, -S-, -CF₂-로 치환할 수 있고;

X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 하기의 방향족 치환기 군으로부터 선택되는 1종이고;



상기 R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, C₁-C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 C₃-C₇의 시클로 알킬기이고;

상기 R₃, R₄, R₅ 또는 R₆가 C₁-C₁₂, C₃-C₇의 알킬기일 경우 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 할로겐 또는 시아노기로 치환될 수 있으며;

상기 알칼기 중 1 이상의 ?CH₂?기는 ?O?, ?S?, ?CF₂?로 치환될 수 있다.

[0027] 삭제

[0028] 삭제

[0029] 삭제

[0030] 삭제

[0031] 삭제

[0032] 삭제

[0033] 삭제

[0034] 또한, 본 발명은 상기 중합성 액정 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 중합성 액정 화합물 조성물을 제공한다.

[0035] 나아가, 본 발명은 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 제공한다.

[0036] 또한, 본 발명은 중합성 액정화합물의 제조방법을 제공한다.

[0037] 나아가, 본 발명은 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 유기반도체트랜지스터, 전하 수송체 및 발광체를 제공한다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 신규 중합성 액정화합물은 실온을 포함하는 넓은 액정상 온도 범위, 높은 등방상 전이 온도, 광학 이방성, 높은 전하이동도, 낮은 점도, 다른 액정과 우수한 상용성, 뛰어난 배향 특성, 우수한 고분자화도를 제공할 수 있다. 또한 본 발명의 중합성 액정 화합물은 단일화합물 또는 타 액정과 혼합으로 중합성 액정 조성물을 제공할 수 있고, OFET용 유기반도체 또는 OLED용 정공 전달물질 또는 유기 발광체 등으로 사용이 가능하다.

[0039] 또한, 본 발명의 중합성 액정조성물로부터 제조된 고분자는 가교결합에 의한 내열성, 우수한 전하 이동도, 높은 발광 특성, 낮은 수분 투과도, 높은 기체 차단성, 열에 대한 우수한 치수 안정성과 같은 뛰어난 기능성을 발휘할 수 있다. 따라서 본 발명의 중합성 액정조성물로부터 제조된 고분자는 유기반도체 소자, 유기발광소자 등을 포함하는 유기전기광학소자용 소재로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 중합성 액정화합물의 제조방법을 나타낸 것이고,

도 2는 중합성 액정화합물 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플로렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일)비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다일) 다이아크릴레이트의 시차주사 열량분석(DSC)이고,

도 3은 중합성 액정화합물 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플로렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일)비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다일) 다이아크릴레이트의 편광현미경 사진(POM)이고 (130 °C가열, ×300),

도 4는 중합성 액정화합물 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플로렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오

펜-5,2-다일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다일) 다이아크릴레이트 용액(용매 CH₂C12)의 산화안정성을 순환전류측정법(Cyclic Voltametry)을 이용하여 측정된 결과이고,

도 5는 FT-IR을 이용하여 측정된 중합성 액정화합물로부터 제조된 고분자 필름의 광 에너지별 경화도이고,

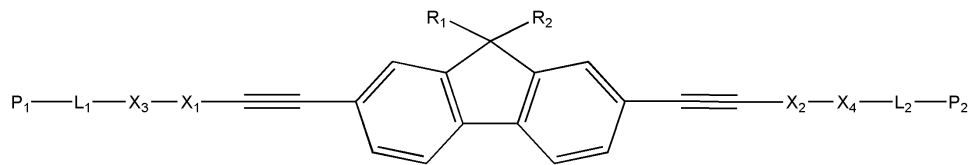
도 6은 IS 표준 JIS-K-5400 8.4연필 스크래치 테스트 방법으로 측정된 중합성 액정화합물로부터 제조된 고분자 필름의 연필경도이고,

도 7은 중합성 액정화합물로부터 제조된 고분자 필름의 광발광 분광광도(Photoluminescence spectrum)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명은, 2,7-다이에틸닐-플루오렌이 분자 중심에 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 신규 중합성 액정화합물을 제공한다.

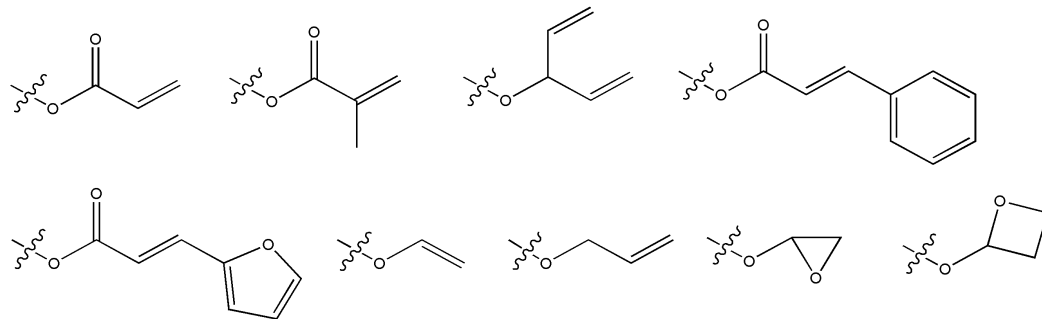
[0042] <화학식 1>



[0043]

상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 수소, 불소, 탄소수가 1-4인 직쇄형 또는 분지형의 알킬이고;

P₁ 및 P₂는 각각 하기의 중합성 반응기 군으로부터 선택되는 1종이고;

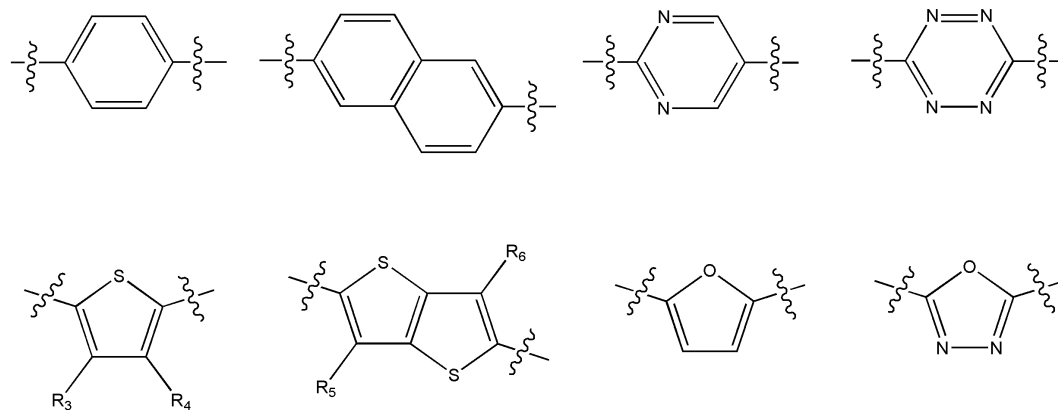


L₁ 및 L₂는 각각 -(O-(CH₂)_m)-, -{O-(CH₂)_m-CO}-, -(COO-(CH₂)_m)- 또는 -(COO-(CH₂)_m-CO)- 이고;

상기 m은 1 내지 20의 정수이고;

상기 m개의 -(CH₂)- 중 1 또는 2 이상의 -(CH₂)-는 -O-, -S-, -CF₂-로 치환할 수 있고;

X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 하기의 방향족 치환기 군으로부터 선택되는 1종이고;



상기 R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, C₁-C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 C₃-C₇의 시클로

알킬기이고;

상기 R₃, R₄, R₅ 또는 R₆가 C₁-C₁₂, C₃-C₇의 알킬기일 경우 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 할로겐 또는 시아노기로 치환될 수 있으며;

[0044] 상기 알칼기 중 1 이상의 ?CH₂?기는 ?O?, ?S?, ?CF₂?로 치환될 수 있다.

[0045] 삭제

[0046] 삭제

[0047] 삭제

[0048] 삭제

[0049] 삭제

[0050] 삭제

[0051] 삭제

[0052] 삭제

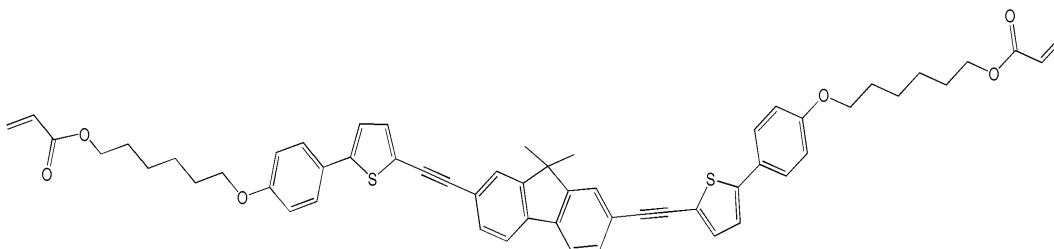
[0053] 삭제

[0054] 삭제

[0055] 바람직하게는 본 발명에 따른 상기 중합성 액정 화합물은 하기 화학식 2의 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다일) 다이아크릴레이트이다:

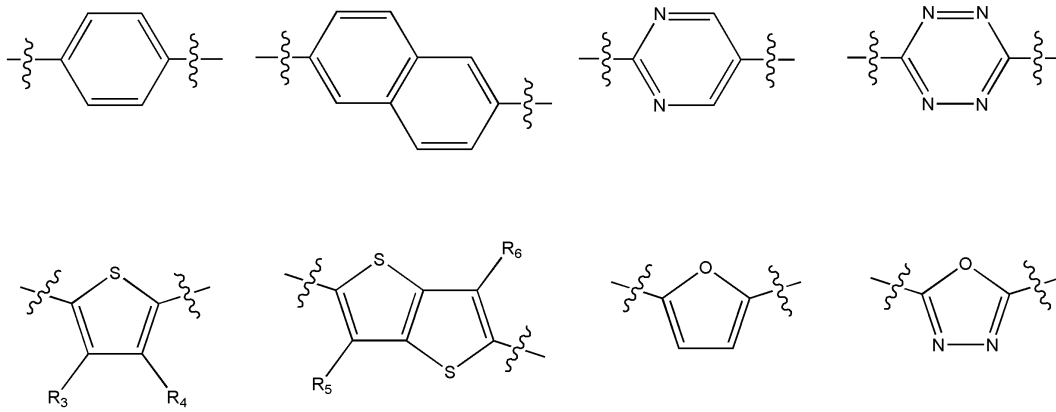
[0056] <화학식 2>

[0057]



- [0058] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0059] 본 발명에 따른 신규 중합성 액정화합물은, 실온을 포함하는 넓은 액정상 온도 범위, 높은 등방상 전이 온도, 높은 전하이동도, 낮은 점도, 다른 액정과의 우수한 상용성, 뛰어난 배향 특성, 광학 이방성, 우수한 고분자화도 제공한다. 따라서, 단일 성분의 중합성 액정 화합물만으로도 실온을 포함한 광범위한 온도 범위에서 액정상을 유지하는 중합성 액정 조성물을 간편하게 제조할 수 있고, 실온을 포함한 넓은 온도 범위에서 자외선 및/또는 열 중합 공정을 통하여 유기반도체 및/또는 유기발광체용 고분자를 제조할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 중합성 액정 화합물은 단일화합물 또는 타 액정과의 혼합으로 중합성 액정 화합물 조성물을 제공한다.
- [0061] 상기 중합성 액정 화합물 조성물은 목적에 따라 중합이 가능하다.
- [0062] 나아가, 본 발명은 중합성 액정 조성물을 중합시켜 형성되는 고분자를 제공한다.
- [0063] 상기 고분자는 화학식 1의 중합성 액정화합물을 최소한 1종 이상 포함하고 있으며, 고분자는 자외선 경화 또는 열경화 방법으로 제조할 수 있다. 단일고분자는 화학식 1로 표시되는 중합성 액정 화합물로부터 제조가 가능하고, 공중합체는 다른 단량체와 혼합하여 제조할 수 있다. 다른 단량체는 필름 제조 공정의 용이성 및 필름 특성을 저해하지 않는 범위에서 액정 또는 비액정 화합물을 모두 포함한다.
- [0064] 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자인 단일고분자 또는 공중합체는 가교결합에 의한 내열성, 우수한 전하 이동도, 높은 발광 특성, 낮은 수분 투과도, 높은 기체 차단성, 열에 대한 우수한 치수 안정성과 같은 뛰어난 기능성이 있다. 따라서, 제조된 고분자는 OFET용 유기반도체 또는 OLED용 정공 전달물질 또는 발광체를 등으로 사용할 수 있다.
- [0065] 본 발명은, 2,7-다이브로모플루오린의 9-위치를 디알킬화 시키는 단계(단계 1);
- [0066] 상기 단계 1에서 제조된 화합물을 말단-알카인과 소노가시라(Sonogashira) 커플링반응 시켜 아세틸렌기를 도입시키는 단계(단계 2);
- [0067] 상기 단계 2에서 생성된 화합물을 NaH를 이용하여 보호기를 제거하는 단계(단계 3);
- 상기 단계 3에서 생성된 화합물과, 하기 화합물 A 및 화합물 A'의 혼합물을 소노가시라(Sonogashira) 커플링반응 시키는 단계(단계 4); 및
- 상기 단계 4에서 생성된 화합물을 3차 아민 염기 존재 하에서 하기 화합물 B와 반응시키는 단계(단계 5)를 포함하는 중합성 액정화합물 제조방법.
- 상기 화합물 A는 $\text{Hal}_1\text{-X}_1\text{-X}_3\text{-L}_1\text{-OH}$ 이고;
- 상기 화합물 A'은 $\text{Hal}_2\text{-X}_2\text{-X}_4\text{-L}_2\text{-OH}$ 이며;
- 상기 Hal_1 및 Hal_2 는 각각 독립적으로 할로젠원소군으로부터 선택되고;
- 상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 $-\{\text{O}-(\text{CH}_2)_m\}-$, $-\{\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{-CO}\}-$, $-\{\text{COO}-(\text{CH}_2)_m\}-$ 또는 $-\{\text{COO}-(\text{CH}_2)_m\text{-CO}\}-$ 이고;
- 상기 m은 1 내지 20의 정수이고;
- 상기 m개의 $-\text{CH}_2-$ 기 중 1 또는 2 이상의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CF}_2-$ 로 치환할 수 있고;

상기 X₁ 내지 X₄는 각각 독립적으로 하기의 방향족 치환기 군으로부터 선택되는 1종이고;

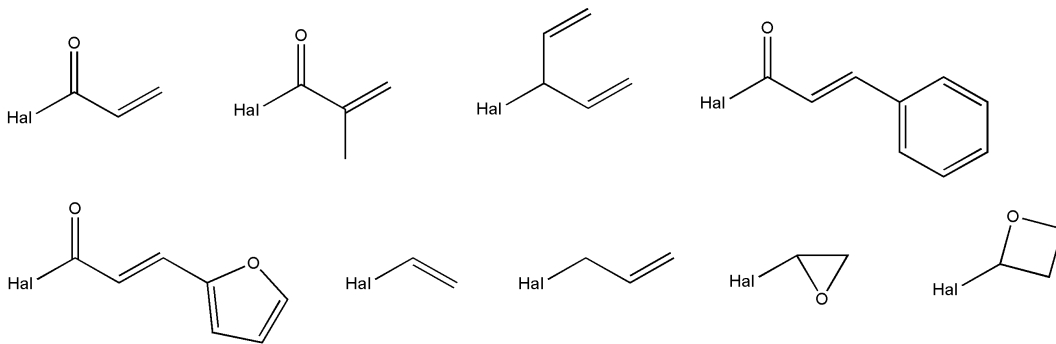


상기 R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소, 할로겐, 시아노, 니트로, C₁-C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 C₃-C₇의 시클로 알킬기이고;

상기 R₃, R₄, R₅ 또는 R₆가 C₁-C₁₂, C₃-C₇의 알킬기일 경우 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 할로겐 또는 시아노 기로 치환될 수 있고;

상기 알칼기 중 1 이상의 ?CH₂?기는 ?O?, ?S?, ?CF₂?로 치환될 수 있고;

상기 화합물 B는 할로겐으로 치환된 하기 화합물 군으로부터 선택되는 어느 1종의 화합물이다;



[0068] .

[0069] 삭제

[0070] 삭제

[0071] 삭제

[0072] 삭제

[0073] 삭제

- [0074] 삭제
- [0075] 삭제
- [0076] 삭제
- [0077] 삭제
- [0078] 삭제
- [0079] 삭제
- [0080] 삭제
- [0081] 상기 중합성 액정화합물의 제조방법을 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 2,7-다이브로모플로렌의 9-위치에 디메틸화 반응을 통하여 화합물 (a)을 합성하고 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응을 통하여 화합물 (b)를 합성한 후 NaH를 이용하여 보호기를 제거하여 아세틸렌기가 2, 7-위치에 각각 도입된 화합물 (c)으로 전환한다. 이어서 2-브로모티오펜으로부터 스즈키(Suzuki) 커플링, 디메틸화, 페놀의 알킬화 및 티오펜 링에 브롬화 반응을 차례로 실시하여 화합물 (d) → (e) → (f) 을 거쳐 화합물 (g) 을 합성한 후 화합물 (c)와의 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응으로부터 화합물 (h)을 합성할 수 있다. 그 후 화합물 (h)에 중합성 반응기를 부여하기 위하여 acryloyl chloride를 3차 아민 염기 존재 하에서 반응시켜 중합성 액정화합물인 (i)를 합성한다.
- [0082] 또한 본 발명은, 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 유기반도체트랜지스터를 제공한다.
- [0083] 나아가 본 발명은, 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 전하수송체를 제공한다.
- [0084] 또한 본 발명은, 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자를 이용한 발광체를 제공한다.
- [0085] 상기 중합성 액정 화합물을 중합시켜 형성되는 고분자인 단일고분자 또는 공중합체는 가교결합에 의한 내열성, 우수한 전하 이동도, 높은 발광 특성, 낮은 수분 투과도, 높은 기체 차단성, 열에 대한 우수한 치수 안정성과 같은 뛰어난 기능성을 발휘한다. 따라서 본 발명의 중합성 액정조성물로부터 제조된 고분자인 단일고분자 또는 공중합체는 유기반도체 소자, 유기발광소자 등을 포함하는 유기전기광학소자용 소재로서 유용하다.
- [0086] OFET용 유기반도체 고분자는 화합물 1을 포함하는 중합성 조성물을 적절한 배향처리를 한 기관에 스핀 코팅 또는 바코팅의 방법으로 도포한 후 경화하여 제조할 수 있다. 본 발명의 고분자가 OFET용 유기반도체로서 최고 성능을 갖도록 제조하기 위해서는 중합성 액정 조성물을 액정상에서 배향한 후 가능한 한 빨리 경화-고정해야 한다. 따라서, UV 또는 전자 빔을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0087] 광경화 조성물에는 광중합용 개시제가 포함되며 광중합 개시제로는 2,2 ‘-다이메톡시-페닐, 아세토페논, 벤조페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 1-(4-아이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸-프로판-1-온, 벤질 다이메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸씨오)페닐]-2-몰포리노프로펜-1,2,4-다이에틸잔톤(2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1,2,4-diethylxanthone) 및 p-다이메틸아

미노벤조아에트 혼합물 등을 사용할 수 있다.

- [0088] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] **실시예 1: 중합성 액정화합물의 제조**
- [0090] 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플로렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다일) 다이아크릴레이트(6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-Dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)bis(thophene-5,2-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(oxy)bis(hexane-6,1-diyl) diacrylate)의 합성
- [0091] (1) 2,7-다이브로모-9,9-다이메틸-9H-플로렌 (2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene)의 합성
- [0092] 2,7-다이브로모플로렌 10 g (30 mmol), 포타슘 터트-부톡사이드 9 g (80 mmol)을 포함하는 500 mL의 다이메틸 설펡사이드 용액을 0 °C로 냉각하고 메틸아이오다이드 5.7 mL (91 mmol)를 천천히 적가한 이후 상온으로 올려 2 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 과량의 증류수에 반응물을 적하한 후 생성된 고형분을 여과하고 수세 후 건조하여 생성된 화합물(도 1의 (a)참조) 9.7 g (92 % 수율) 얻었다.
- [0093] H-NMR을 이용하여 화합물 (a)인 것을 확인하였다:
- [0094] ¹H NMR(300MHz, CDC13, δ) 7.52(m, 4H), 7.46(dd, 2H), 1.46(s, 6H).
- [0095] (2) 4,4'-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2,7-다일)비스(2-메틸-3-부틴)-2-올 (4,4'-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(2-methylbut-3-yn)-2-ol)의 합성
- [0096] 2,7-다이브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 5 g (1, 14.2 mmol)을 500 mL의 THF:TEA (v/v 1:1) 혼합 용매에 녹인 후 다이클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 0.5 g (0.7 mmol), 트리페닐포스핀 0.37 g (1.4 mmol), 3-메틸-1-부틴-3-올 4.6 mL (46.9 mmol), 구리 아이오다이드 0.3 g (1.4 mmol)을 차례대로 넣고 온도를 90 °C로 올린 후 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후 반응 용액을 과량의 물에 부은 후 다이클로로메탄으로 추출하고 감압 농축한 후 크로마토그래피법으로 분리하여 생성된 화합물(도 1의 (b)참조) 4.6 g (90% 수율) 얻었다.
- [0097] H-NMR을 이용하여 화합물 (b)인 것을 확인하였다:
- [0098] ¹H NMR(300MHz, CDC13 δ) 1.46 (s, 6H), 1.65 (s, 12H), 2.03 (s, 2H), 7.39 (d, J =7.83 Hz, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.61 (d, J =8.22 Hz, 2H).
- [0099] (3) 2,7-다이에티닐-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (2,7-diethynyl-9,9-dimethyl-9H-fluorene)의 합성
- [0100] 4,4'-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2,7-다일)비스(2-메틸-3-부틴-2-올) 2.5 g (2, 7.0 mmol)을 toluene 70 mL에 녹이고 0 °C로 냉각한 후 미네랄 오일에 60% 함량으로 분산된 NaH 4.7 g (122 mmol)을 천천히 넣고 실온으로 올렸다. 이 후 70 °C로 가열한 후 5시간 교반하여 반응을 종결 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각 한 후 메탄올과 물로 과량의 NaH의 활성을 없앤 후 메틸렌 다이클로라이드로 추출, 농축시킨 후 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물(도 1의 (c)참조)을 1.6 g (94 % 수율) 얻었다.
- [0101] H-NMR을 이용하여 화합물 (c)인 것을 확인하였다:
- [0102] ¹H NMR(300MHz, CDC13) δ 1.47 (s, 6H), 3.14 (s, 2H), 7.47 (d, J = 9.24 Hz, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.64 (d, J = 7.83 Hz, 2H).

- [0103] (4) 2-(4-메톡시페닐)티오펜 (2-(4-methoxyphenyl)thiophene)의 합성
- [0104] 2-브로모티오펜 3 mL (3, 30 mmol)을 250 mL의 1,2-다이메톡시에탄에 녹이고 4-메톡시페닐보로닉 산 5.6 g (46 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀) 1.6 g (0.9 mmol), Na₂CO₃ 9.7 g (92 mmol)을 넣고 온도를 약 100 °C로 올린 후 24시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 실온에서 과량의 물을 가하고 침전을 여과, 수세 건조하여 화합물 (도 1의 (d)참조) 5.5 g (96% 수율) 얻었다.
- [0105] H-NMR을 이용하여 화합물 (d)인 것을 확인하였다:
- [0106] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃ δ) 3.83 (s, 3H), 6.90 (d, J = 8.82 Hz, 2H), 7.03 - 7.06 (m, 1H), 7.19 - 7.22 (m, 2H), 7.52 (d, J = 8.85 Hz, 2H).
- [0107] (5) 4-(티오펜-2-일)페놀 (4-(thiophen-2-yl)phenol) 의 합성
- [0108] 2-(4-메톡시페닐)티오펜 5 g (4, 26.3 mmol)을 다이클로로메탄 300 mL에 녹인 후 0 °C 로 냉각하였다. 1.0 M BBr₃ 53 mL (53 mmol)를 적가 한 후 상온에서 5시간 교반하였다. 반응 혼합물을 물로 희석하고 다이클로로메탄으로 추출, 감압 농축 후 크로마토그래피법으로 분리 후 화합물(도 1의 (e)참조) 4 g (86% 수율) 얻었다.
- [0109] H-NMR을 이용하여 화합물 (e)인 것을 확인하였다:
- [0110] ¹H-NMR (300MHz, DMSO-d₆ δ) 6.79 (d, J = 4.44 Hz, 2H), 7.05 - 7.08 (m, 1H), 7.29 - 7.30 (m, 1H), 7.39 - 7.41 (m, 1H), 7.45 (d, J = 4.44 Hz, 2H), 9.63 (s, 1H).
- [0111] (6) 6-(4-(티오펜-2-일)페녹시)헥산-1-올(6-(4-(thiophen-2-yl)phenoxy)hexan-1-ol)의 합성
- [0112] 4-(티오펜-2-일)페놀 6.5 g (5, 37 mmol)을 500 mL DMF 에 녹이고 1-브로모-6-헥산올 7.2mL (55 mmol)과 K₂CO₃ g 을 넣고 온도를 100 °C 까지 올린 후 24시간 교반하여 반응시켰다. 냉각 후 과량의 물에 넣어 석출 된 침전을 여과, 수세 건조하여 화합물 (도 1의 (f)참조) 10 g (98% 수율) 얻었다.
- [0113] (7) 6-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페녹시)헥산-1-올 (6-(4-(5-bromothiophen-2-yl)phenoxy)hexan-1-ol)의 합성
- [0114] 6-(4-(티오펜-2-일)페녹시)헥산-1-올 10 g (6, 36 mmol)을 녹인 후 -78 °C까지 냉각하고 N-브로모숙신이미드 6.4 g (36 mmol) 을 천천히 가한 후 실온까지 올려 1시간 정도 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물로 희석하고 다이클로로메탄으로 추출, 감압 농축 후 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 (도 1의 (g)참조) 7.1 g (56% 수율) 얻었다.
- [0115] H-NMR을 이용하여 화합물 (g)인 것을 확인하였다:
- [0116] ¹H-NMR (300MHz, DMSO-d₆ δ) 1.33 - 1.46 (m, 6H), 1.69 ? 1.73 (m, 2H), 3.42 (t, J = 6.1 Hz), 4.00 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 4.37 (t, J = 5.1 Hz, 1H) 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H) , 7.21 (m, 2H), 7.53 (d, J = 8.8 Hz, 2H).
- [0117] (8) 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)다이헥산-1-올 (6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(oxy)dihexan-1-ol) 의 합성
- [0118] 2,7-다이에틸닐-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 2.6 g (3, 10.6 mmol) 을 500 mL의 THF:TEA (v/v 1:1) 혼합 용매에 녹이고 다이클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 0.2 g (0.3 mmol), 트리페닐포스핀 0.2 g (0.6 mmol), (6-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페녹시)헥실옥시)헥산-1-올 11.3 g (7, 31.8 mmol), 구리 아이오다이드 0.1 g (0.6 mmol) 을 차례대로 넣고 온도를 90 °C 로 올린 후 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 반응 용액을 과량의 물에 부은 후 다이클로로메탄으로 추출하였다. MgSO₄로 처리 후 농축하여 크로마토그래피법으로 분리하여 화합물(도 1의 (h)참조)을 2.3 g (28% 수율) 얻었다.

[0119] (9) 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)비스(헥산-6,1-다일) 다이아크릴레이트 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diy1)bis(ethyne-2,1-diy1)bis(thiophene-5,2-diy1))bis(4,1-phenylene))bis(oxy)bis(hexane-6,1-diy1) diacrylate 의 합성

[0120] 6,6'-(4,4'-(5,5'-(9,9-다이메틸-9H-플로렌-2,7-다일)비스(에틴-2,1-다일)비스(티오펜-5,2-다일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시)다이헥산-1-올 1.2 g (8, 1.5 mmol)을 다이클로로메탄 30 mL에 녹이고 0 °C로 냉각한 후 트리 에틸아민 4.2mL (30.3 mL)과 아크릴오일 클로라이드 0.4 mL (5.3 mmol)를 순서대로 가하였다. 이 후 실온에서 약 3시간 교반하여 반응을 완결시켰다. 반응 혼합물을 과량의 물로 희석 후 다이클로로메탄으로 추출하고 MgSO4 로 처리한 후 농축시켜 컬럼크로마토그래피법으로 분리하여 화합물 (도 1의 (i)참조) 0.8 g (60% 수율) 얻었다.

[0121] H-NMR을 이용하여 화합물 (i)인 것을 확인하였다:

[0122] 1H NMR(300MHz, CDC13) δ 1.42 - 1.51 (m, 8H), 1.68 ? 1.86 (m, 8H), 3.97 (t, J = 6.42 Hz, 4H), 4.16 (t, J = 6.66 Hz, 4H), 5.80 - 5.84 (m, 2H), 6.08 - 6.17 (m, 2H), 6.37 - 6.44 (m, 2H), 6.90 - 6.92 (m, 4H), 7.10 - 7.11 (m, 2H), 7.23 - 7.24 (m, 4H) 7.50 - 7.53 (m, 6H), 7.59 (m, 2H), 7.67 - 7.70 (m, 2H).

[0123] **실시예 2: 중합성 액정 조성물 제조 및 필름화**

[0124] 사이클로헥사논과 클로로포름을 8:2로 혼합하여 제조한 혼합용매에 실시예 1-(9) (도 1의 (i) 참조)의 중합성 액정 화합물을 3wt %를 녹이고, 광경화제로서 2,2'-다이메톡시-페닐 아세토펜과 벤조페논 (1:1)혼합물을 화합물 1-(9)에 대해 3 wt%를 첨가하여 중합성 액정 조성물을 제조하였다.

[0125] 이 중합성 액정 조성물을 ITO 유리기판(2×2)에 스펀코터를 사용하여 차례로 500 rpm으로 5초, 1000 rpm으로 3 초, 1500 rpm으로 2초, 3300 rpm으로 30초, 1500 rpm으로 2초, 1000 rpm으로 3초 이후 5초 동안 500 rpm의 속 도로 도포한 후 핫플레이트 90 °C에서 10분간 프리베이킹하고, Black-lay UV를 사용하여 90 °C에서 UV를 조사하여 경화하였다. 이후 진공 오븐 90°C에서 40분간 유지하고 잔여 용매를 제거하여 100 nm 두께로 고분자 필름을 제조하였다.

[0126] 사용된 UV 조사 에너지는 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

실시예	프리베이킹 (10분, 90°C)	UV 조사량 (365 nm)	포스트베이킹 (40분, 진공, 90 °C)	필름두께 (nm)	필름무게 (μg)
2-1	○	1 J	○	100	90
2-2	○	2 J	○	100	90
2-3	○	3 J	○	100	90

[0128] **실험예 1: 중합성 액정화합물의 분석**

[0129] 실시예 1-(9)의 화합물을 시차주사 열량분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC) 및 편광현미경 (Polarized Optical Microscopes, POM)로 측정된 결과 C 0 °C < N 205 °C I 였다(도 2 및 도 3 참조).

[0130] 상기 C는 녹는 점, N은 네마틱 상이고, I는 등방상 액체 전이 온도이며 온도의 단위는 °C이다.

[0131] 따라서 본 화합물은 실온에서 네마틱 액정상이고, 200 °C 이상의 넓은 온도 범위에서 네마틱 액정상을 나타내므로 단독으로 액정상 온도범위가 200 °C 이상인 중합성 액정 조성물의 제조가 가능하다. 또한 다른 반응성 또는 비반응성 액정 화합물과 혼합하여, 액정상 온도가 제어된 중합공정성이 용이한 중합성 액정 조성물 성분으로서 유용한 특징이 있다.

[0132] 실시예 1-(9) 화합물에 대한 산화안정성을 순환전류측정법(Cyclic Voltametry)을 이용하여 측정된 결과를 도 4

에 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이 계산된 이온화 포텐셜(Ionization potential, HOMO)은 -5.4 eV로서 본 화합물을 이용하여 유기전계효과트랜지스터의 채널용 고분자 유기반도체용 중합성 액정 조성물의 제조가 가능하다.

[0133] **실례 2: 중합성 액정화합물을 포함하는 고분자 필름의 경화도 분석 1**

[0134] 실시에 2에서 제조된 액정화합물을 포함하는 고분자 필름의 경화도를 측정하였다. FT-IR을 이용하여 측정한 결과 76%의 경화도를 나타내었다(도 5참조). 필름경도를 측정하기 위해 UV조사량을 실시에 2 이외에 0.5 J 및 1.5 J로 추가적으로 조사하여 JIS 표준 JIS-K-5400 8.4엔필 스크래치 테스트 방법으로 측정한 결과 연필경도는 4H 이상을 나타내었다(도 6참조).

[0135] 이로부터, 본 발명의 중합성 액정조성물로부터 제조된 고분자 필름은 코팅된 중합성 액정화합물이 UV 광경화에 의한 가교결합으로 매우 견고한 고분자 네트워크를 형성함을 확인할 수 있다.

[0136] **실례 3: 중합성 액정화합물을 포함하는 고분자 필름의 경화도 및 발광특성**

[0137] 제조된 액정화합물을 포함하는 고분자 필름을 (1) 추출-HPLC 방법 (2) 박막에 레이저와 같은 고에너지를 조사하여 단량체를 탈착하여 검출하는 MALDI-TOF MS (3) 고분자 분자량을 측정하는 GPC 분석방법을 적용하여 단량체, 올리고머 및 폴리머 분석을 수행한 결과를 표 2에 나타내었다. 대조를 위해 UV 조사 및 포스트베이킹을 하지 않고 스핀코팅 후 프리베이킹만 하여 추가 실험을 하였다.

표 2

[0138]

실시에	HPLC - UV 정량 결과 (a) (%)	MALDI -TOF- MS 검출 결과	GPC (DMF @ 80℃) 검출 결과
대조군	100	검출됨	해당사항 없음
2-1	~0	검출 안됨	검출 안됨
2-2	~0	검출 안됨	검출 안됨
2-3	~0	검출 안됨	검출 안됨

(a) 0J 분석 결과를 100%로 간주함

[0139] 자외선 경화 후 단량체 잔여물을 HPLC-UV 방법으로 분석한 결과 경화 전을 100으로 놓았을 때 단량체는 수십 ppm 수준으로 미량 검출되었다. 또한, MALDI-TOF-MS로도 미반응 단량체가 거의 없음을 재확인할 수 있었고, DMF 용액을 GPC로 분석한 결과 검출된 고분자는 없었다.

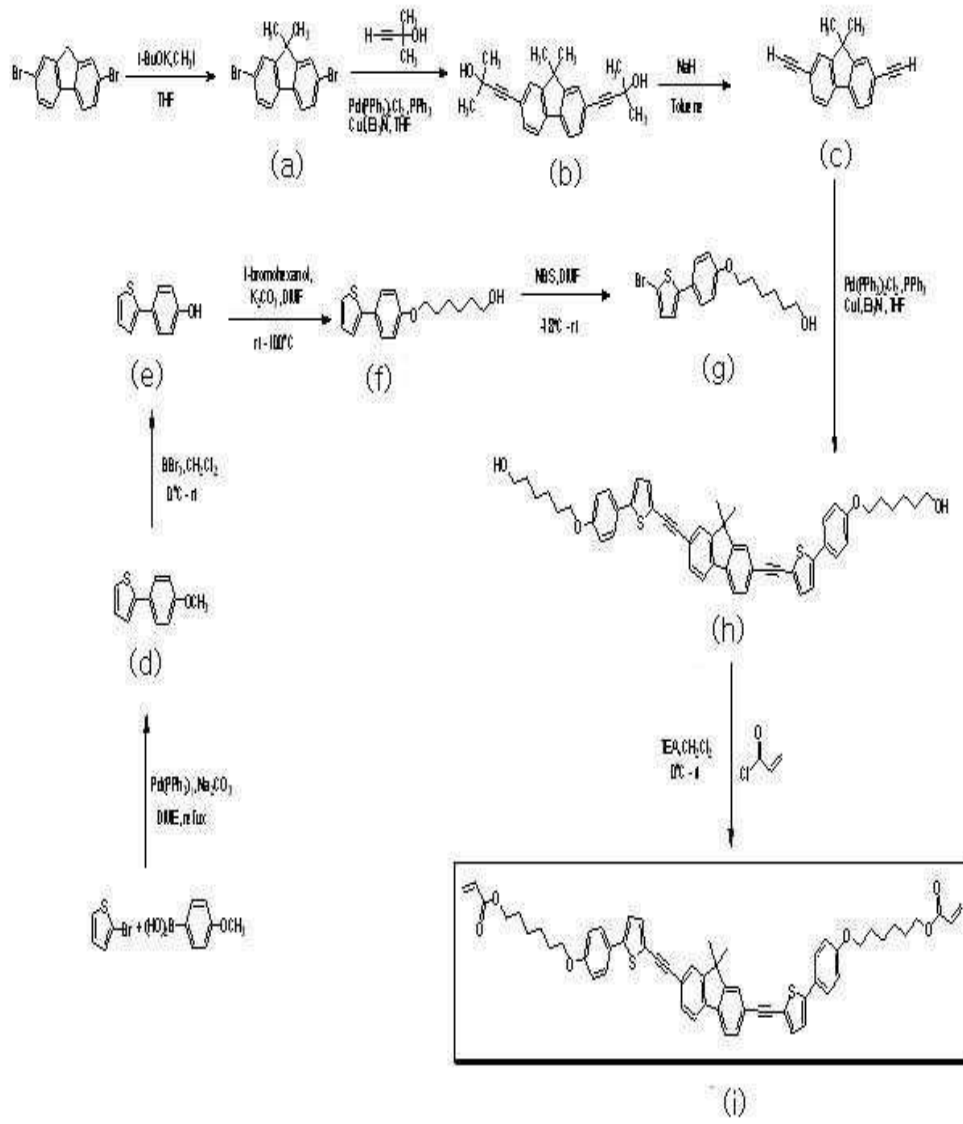
[0140] 한편 DMF에 대한 내용제성을 시험하기 위하여 100 nm 두께의 폴리머 필름이 코팅된 ITO 기판을 1 mL의 DMF 용액에 담그어 80 ℃에서 용해성을 시험한 결과 필름이 형상을 유지하고 있었다.

[0141] 이로부터, 본 발명의 중합성 액정조성물로부터 제조된 고분자 필름은 코팅된 중합성 액정화합물이 UV 광경화에 의한 가교결합으로 매우 견고한 고분자 네트워크를 형성함을 확인할 수 있다. 이는, 유기전계효과트랜지스터용 고분자 유기반도체 또는 유기발광다이오드용 고분자 발광층 적용에 필수 조건인 강한 기계적 강도 및 공정 용매에 대한 내용매성을 갖는 것이다.

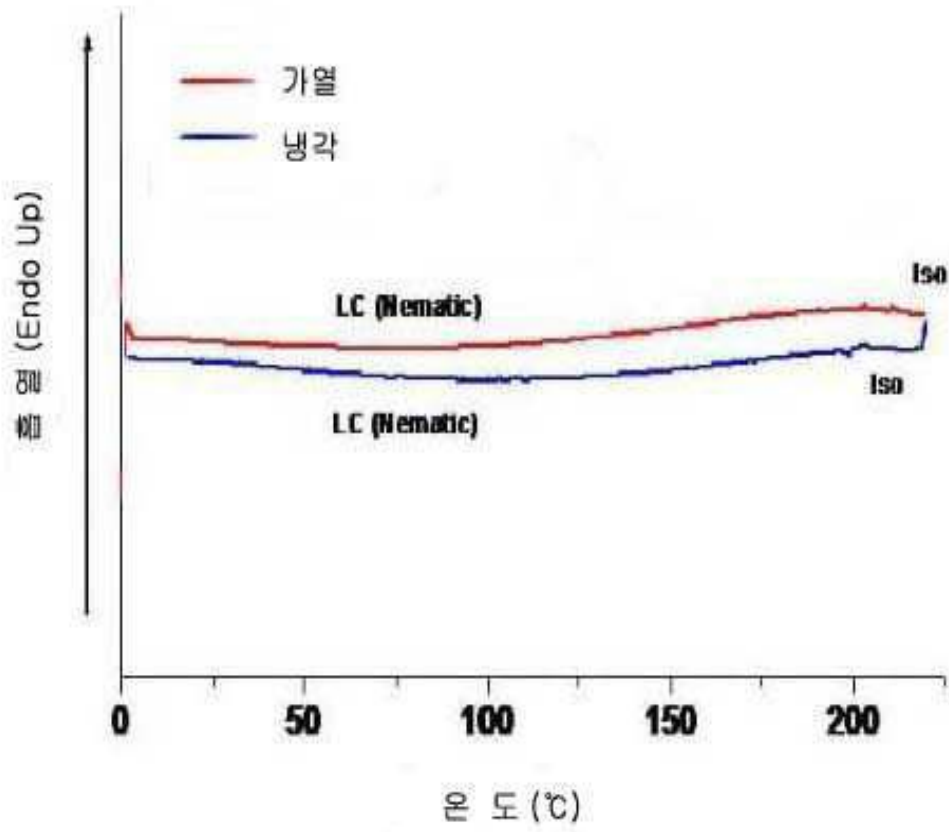
[0142] 또한, 중합성 액정조성물로부터 제조된 고분자 필름의 광발광 분광광도계(Photoluminescence spectrophotometer) 측정 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이 오렌지(Orange) 발광체 (580 nm)로서 유용한 특성을 나타내었다(도 7참조).

도면

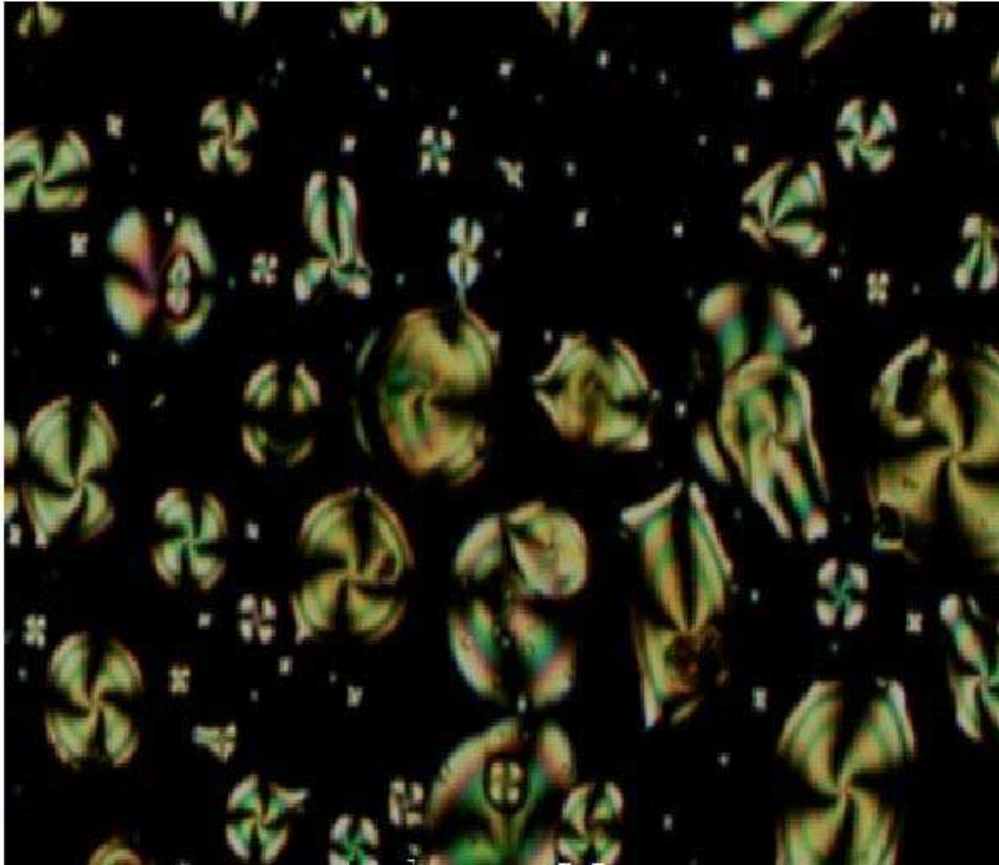
도면1



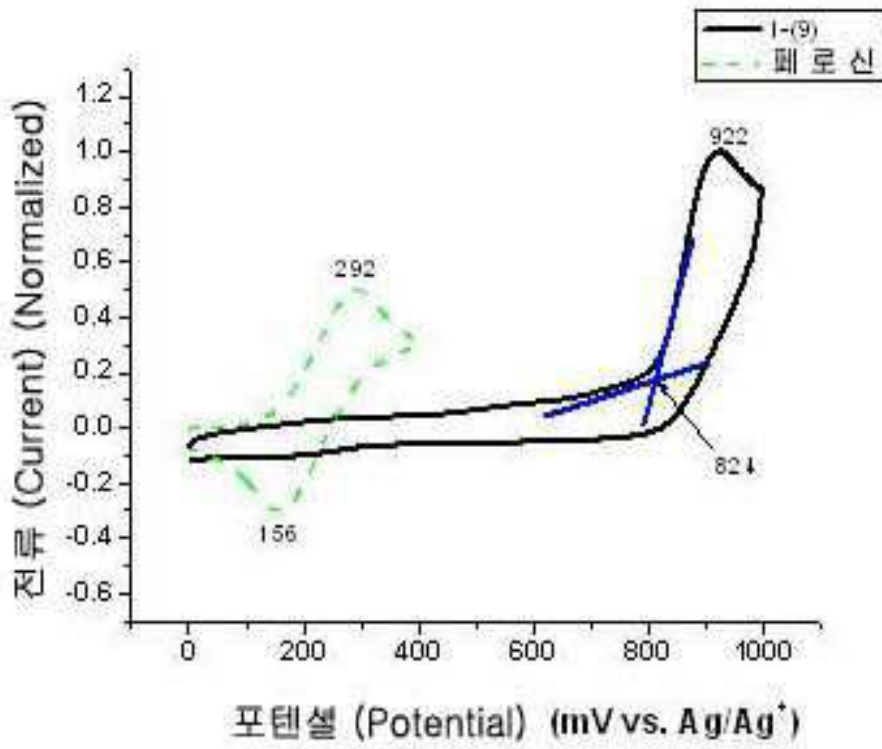
도면2



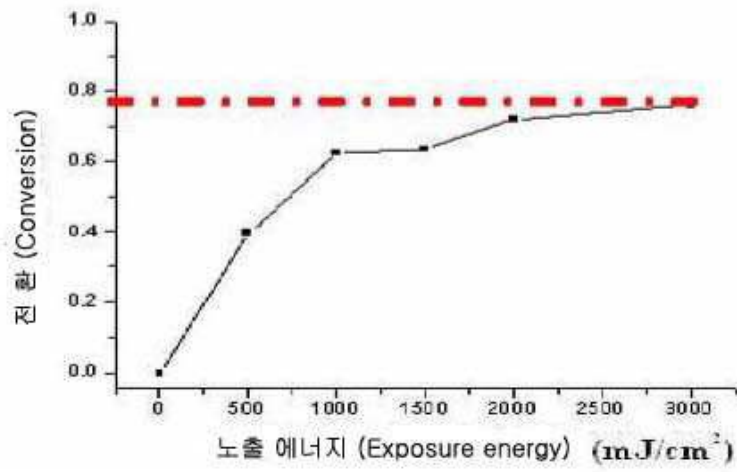
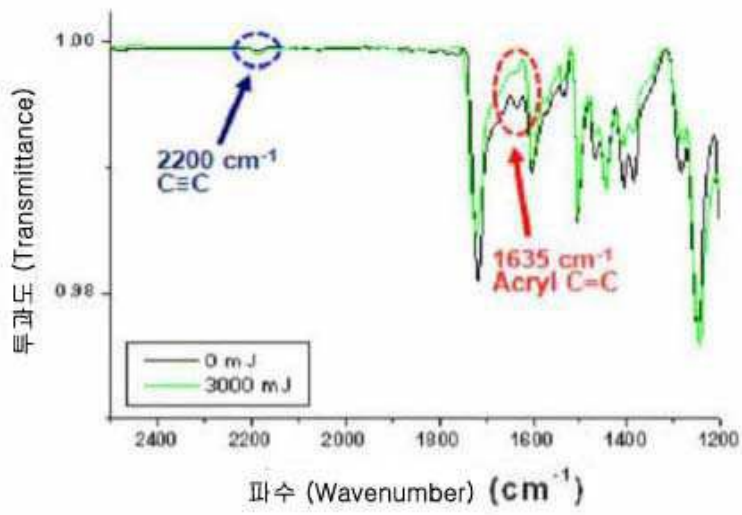
도면3



도면4



도면5



도면6

- 긁힘: O, 긁히지 않음: X
- 연필 경도계 - 추: 100 g

UV 노출 (mJ)		연화 (softer) ←				→ 경화 (harder)		
		B	HB	F	H	2H	3H	4H
고분자 필름	0	O	O	O	O	O	O	O
	500	O	O	O	O	O	O	O
	1000	X	△	O	O	O	O	O
	1500	X	X	X	△	O	O	O
	2000	X	X	X	X	X	△	△
	3000	X	X	X	X	X	X	X

도면7

