

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08G 61/02

(45) 공고일자 2005년04월07일
(11) 등록번호 10-0481315
(24) 등록일자 2005년03월28일

(21) 출원번호 10-2002-0010432
(22) 출원일자 2002년02월27일

(65) 공개번호 10-2003-0070958
(43) 공개일자 2003년09월03일

(73) 특허권자

이석현
경기 과천시 중앙동 19-9

이찬우
경기도 수원시 팔달구 영통동 황골주공아파트 136-104

윤호성
경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌 311-1201

(72) 발명자

이석현
경기 과천시 중앙동 19-9

이찬우
경기도 수원시 팔달구 영통동 황골주공아파트 136-104

윤호성
경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌 311-1201

김영범
서울특별시강남구일원본동푸른마을아파트102동103호

권오필
경기도수원시장안구연무동경성아파트A동313호

(74) 대리인

박원용
이종우

심사관 : 하승규

(54) 유기 광굴절 물질에 사용되는 정공 수송능이 있는자기배열 중합체 및 이를 포함하는 광굴절 혼합물

요약

본 발명은 유기 광굴절 물질에 사용되는 정공 수송능이 있는 자기배열 중합체 및 이를 포함하는 광굴절 혼합물에 관한 것으로, 화학식 1의 반복단위 구조로 되어 있으며 견고한 주사슬에 정공수송 특성기를 가지는 유연한 곁가지를 도입한 중합체 및 이를 포함하는 광굴절 혼합물을 제공한다.

본 발명의 자기배열 중합체는 고차적인 자기배열성의 층상구조를 가지며, 견고한 주사슬에서 유래되는 높은 열안정성과 유연한 곁가지에서 유래되는 낮은 유리전이온도를 바탕으로 우수한 가공성, 빠른 응답성 및 높은 광전도성을 나타내는 신규한 정공수송 중합체로서, 이를 이용할 경우 광전도도가 우수한 전도성 물질로서 뿐만 아니라 상분리 문제가 없는 우수한 안정성과 높은 광굴절 특성을 나타내는 광굴절 혼합물, 광정보 처리 소자, 광차단 소자 및 유기발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

광굴절, 자기배열, 중합체, 정공수송능, 전하발생체, 전기광학물질

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 4에서 합성한 폴리에스테르에 대한 자외선 및 가시광 영역의 흡수스펙트럼이고,

도 2는 본 발명의 실시예 7에서 제작한 광소자와 종래 광소자의 광전도도를 비교한 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예 8에서 제조한 폴리에스테르 및 광굴절 혼합물의 XRD 분석결과이고,

도 4는 본 발명의 실시예 9에 따라 본 발명의 광굴절 혼합물에 대한 광차단 효과의 측정결과를 도시한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 우수한 정공수송 특성을 갖는 신규한 자기배열 중합체 및 이 중합체를 정공 수송물질로 포함하는 광굴절 소자 및 광차단 소자 제작용 혼합물에 관한 것이다.

종래에는 유기정공 수송물질로서 주로 폴리(p-페닐렌비닐렌)(이하 PPV: poly(p-phenylenevinylene)), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리비닐카바졸(이하 PVK: polyvinylcarbazole) 등의 고분자 또는 테트라페닐비페닐디아민(이하 TPD: tetraphenylbiphenyldiamine) 또는 TPD계열의 3차 아민 유도체를 사용하였다. 그러나 상기 TPD 및 그 유도체들의 유리전이온도가 낮기 때문에, 이 화합물을 정공 수송물질로 사용할 경우 낮은 열안정성과 재결정화의 문제가 발생하였다.

또한 정공 수송능이 있는 광전도성 고분자를 이용하여 유기 광굴절 재료로 사용할 경우 광전도성 고분자 매질에 전기광학 색소를 첨가하는 방법이 주로 사용되었다. 이 경우 주로 사용되는 고분자는 PVK나 폴리실란(polysilane)이었다. 그러나 PVK와 같은 고분자는 200℃ 이상의 높은 유리전이온도를 가지므로, 가공성이 나쁘며 광굴절 효율이 낮은 단점이 있다. 이를 극복하기 위하여 유리전이온도를 상온 이하로 낮추어 광굴절 효율을 증대시키려는 목적으로 가소제 및 기타 첨가제를 사용하는 방법이 개발된 바 있다.

그러나 상기 방법의 경우도 첨가되는 가소제로 인하여 상분리의 문제가 심각하게 발생하였으며, 상대적인 전기화학 특성기 및 정공 수송체의 농도가 낮아지고 이로 인하여 광굴절 효율이 낮아진다는 단점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

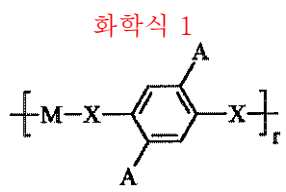
이에 따라 본 발명자들은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 높은 유리전이온도 및 열안정성을 가진 정공 수송 물질을 개발하게 되었다. 구체적으로 높은 유리전이온도 및 열안정성을 가지고 있는 견고한 막대형의 주사슬에 낮은 2차 유리전이온도 및 정공수송 특성을 가지는 유연한 곁가지를 도입한 중합체를 제조한 결과, 이 중합체는 그 자체로도 정공 수송능력을 가질 뿐만 아니라 가공 후 우수한 기계적 특성 및 열적 특성을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다. 또한 곁가지에 낮은 유리전이온도를 가지면서도 열적 안정성이 높은 견고한 주사슬 중합체를 이용한 광굴절 혼합물도 개발하게 되었다.

따라서 본 발명의 목적은 상기와 같은 통상적인 유기정공 수송고분자의 단점을 해결하기 위한 것으로, 무정형의 일반 중합체와는 달리 유연한 곁가지에 정공수송 특성기를 도입한 견고한 주사슬이 고차적인 자기 배열성의 층상구조를 가지며, 그로 인하여 견고한 주사슬에서 유래되는 높은 열안정성과 유연한 곁가지에서 유래되는 낮은 유리전이온도를 바탕으로 용이한 가공성, 빠른 응답력 및 높은 광전도성을 나타내는 신규한 정공수송 고분자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 종래의 무기 단결정 광굴절재료가 가지는 가격이나 가공성의 단점 및 종래의 유기 광굴절성 고분자가 가지는 낮은 회절효율, 낮은 응답속도 및 상분리 현상 등의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 우수한 광전도성과 낮은 유리전이온도를 가지는 상기 광전도성 고분자를 유기 광굴절 혼합물에 사용함으로써 추가적인 가소제 등을 첨가할 필요없이 전기광학 특성기의 함량이 높고 안정성과 광굴절성이 향상된 광굴절 혼합물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

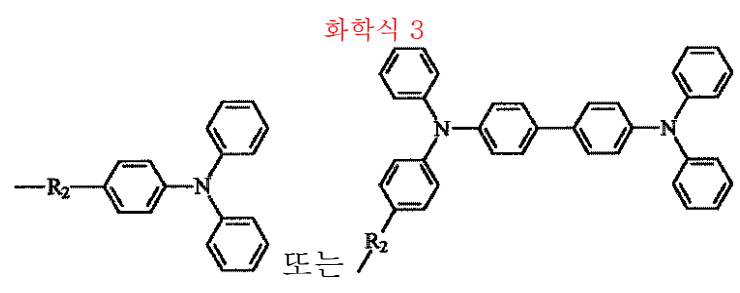
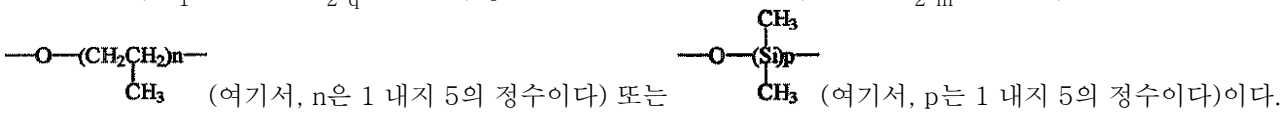
상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 신규한 정공 수송능을 가지는 화합물은 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위 구조로 되어 있다.



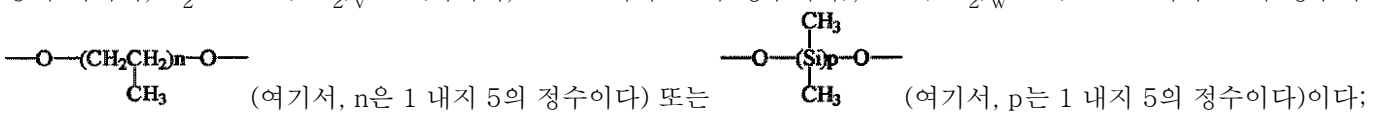
상기 식에서, A는 발색단(정공수송 특성기)으로, 화학식 2 또는 3의 구조를 가지는 화합물로부터 선택된다.



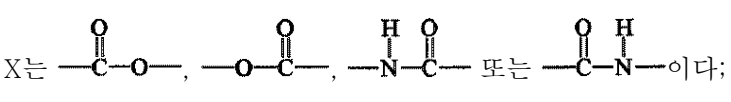
상기 식에서, R₁은 -O-(CH₂)_q- (여기서, q는 1 내지 20의 정수이다), -S-(CH₂)_m- (여기서, m은 1 내지 20의 정수이다),



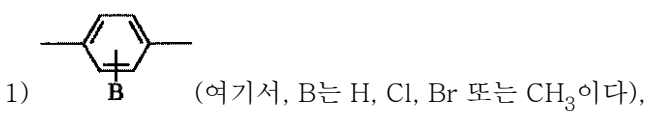
상기 식에서, R₂는 -O-(CH₂)_v-O- (여기서, v는 1 내지 20의 정수이다), -S-(CH₂)_w-S- (w는 1 내지 20의 정수이다),

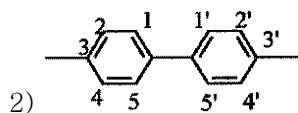


r은 중합도로서 3 내지 300의 정수이다;

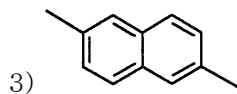


M은 공단위체로서 다음 1) 내지 4)의 구조를 가지는 화합물로 구성된 군에서 선택된다.

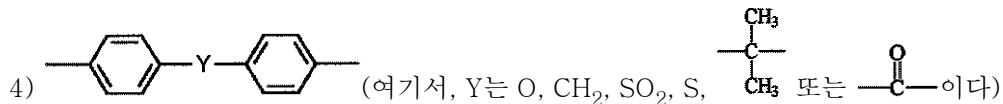




2) (여기서, 상기 화합물은 1,1'-, 2,2'-, 3,3'-, 4,4'-, 1,3'-, 1,2'-, 2,3'-, 2,4'- 또는 3,4'-비페닐계 이성질체이다)



3) (여기서, 상기 화합물은 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,5-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌 이성질체이다)

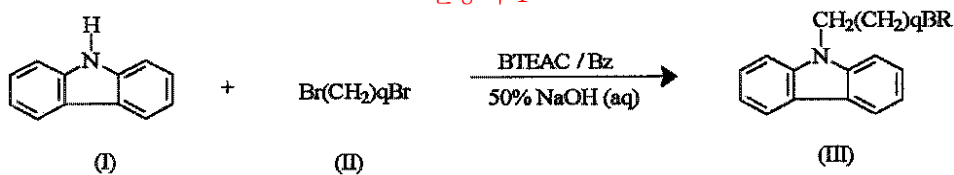


상기 화학식 1로 표시되는 자기배열 중합체 중에서 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈산(2,5-di[(N-carbazole)decyl]terephthalic acid)를 포함하는 중합체의 합성과정을 대표적으로 설명하면 다음과 같다.

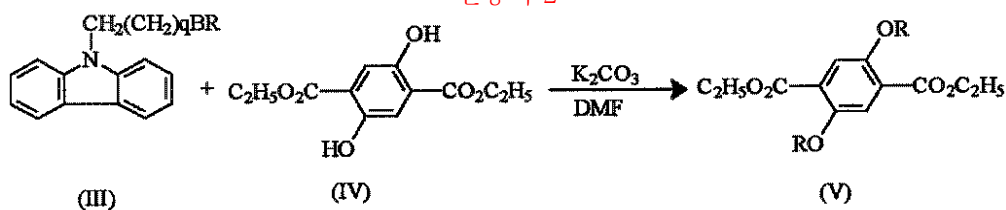
카바졸(I)에 유연한 격자인 1,10-디브로모데칸(II)(1,10-dibromodecane)을 반응시켜 (N-카바졸)-10-브로모데칸(III)을 합성하고, 이를 디에틸 2,5-디히드록시 테레프탈레이트(IV)(diethyl 2,5-dihydroxy terephthalate)와 반응시켜 디에틸 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈레이트(V)를 합성한다. 이를 염기성 용액에서 환류시키고 산처리하면 최종적으로 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈산(VI)이 생성된다.

상술한 일련의 합성과정을 간략하게 나타내면 다음 반응식 1 내지 3과 같다.

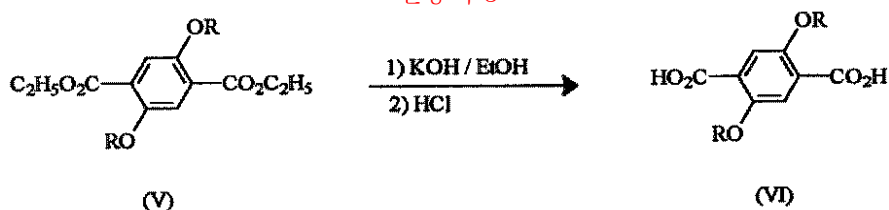
반응식 1



반응식 2

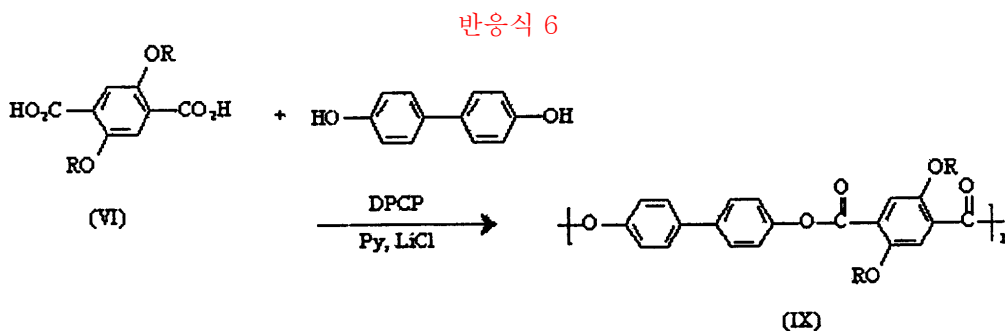
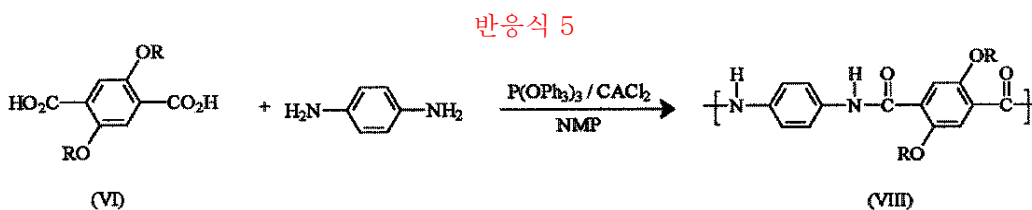
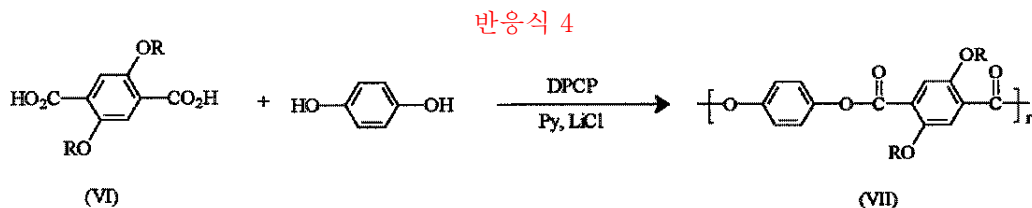


반응식 3



상기 반응식에 있어서, R은 이고, q는 0 내지 20의 정수이다.

본 발명에 따른 중합체인 폴리에스테르(VII), 폴리아미드(VIII) 및 비페닐계 폴리에스테르(IX)는 상기 제조된 화합물(VI)로부터 각각 다음의 반응식 4, 5 및 6에 따라 용이하게 합성된다.



상기 반응식 4 내지 6에 있어서, R은 (여기서, q는 0 내지 20의 정수이다)이고, r은 중합도로서 3 내지 300의 정수이다.

상기와 같이 합성될 수 있는 본 발명의 중합체는 2,000 내지 240,000 범위의 수평균 분자량을 가진다.

본 발명에 따른 중합체는 정공수송 특성의 농도가 매우 높음에도 불구하고 정공수송 특성의 결정화가 일어나지 않으며, 유기용매에 대한 용해도가 높아서 광학적으로 우수한 물성을 갖는 필름을 제조할 수 있다. 또한 우수한 정공수송 특성을 가지므로 매우 높은 광전도도를 나타낸다.

본 발명은 상기와 같은 중합체를 매질로 하여 전하발생체 및 전기광학물질을 분산시킨 호스트-게스트(host-guest)계를 이용한 광굴절 혼합물을 제공한다.

구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 정공수송 중합체를 매질로 하고 전하발생체로서 다음의 화학식 4로 표시되는 C₆₀이나 화학식 5로 표시되는 TNF(trinitro-fluorene-9-one)를 사용하여 약 1% 정도 도핑할 경우 광전도도가 종래의 PVK를 사용할 경우보다 4배 높은 값을 나타냄을 확인하였다. 이러한 수치는 지금까지 알려진 정공수송 고분자의 광전도도값 중에서도 매우 높은 값이다.



본 발명에 따른 중합체가 이와 같이 높은 광전도도를 가질 수 있는 이유는 종래의 정공수송 고분자가 무정형의 구조를 가지고 있는 반면에, 본 발명의 중합체는 견고한 주사슬에 정공수송체를 가지는 유연한 결가지를 도입함으로써 고차적인 자기배열성의 층상구조(layer structure)를 가지고 있기 때문이다. 이러한 층상구조에 전기광학 색소를 첨가하면 극부적인 농도가 증가하여 자기배열에 의해 정공수송 능력이 증대되므로 광전도도가 높게 나타나게 되는 것이다. 또한 가공성 및 안정성에 있어서도 주사슬의 높은 유리전이온도는 소자의 안정성을 증가시키며, 결가지의 낮은 유리전이온도는 가공성 및 빠른 응답성을 도모한다.

또한, 본 발명에 따른 중합체는 그 자체로도 우수한 정공수송 능력이 있으므로 유기발광소자의 정공수송층이나 기타 여러 가지 광학소자에 이용될 수 있다.

한편, 상기 처럼 높은 광전도도를 가지는 본 발명의 중합체를 이용하여 별도의 가소제 첨가없이 낮은 유리전이온도를 가지면서도 상분리 현상이 없는 우수한 안정성, 빠른 응답속도 및 높은 광굴절 특성을 나타내는 광굴절 혼합물을 제조할 수 있다.

본 발명의 광굴절 혼합물은 상기 화학식 1로 표시되는 광전도성 고분자를 매질로 하고 여기에 비선형 광학 특성기(전기광학물질)와 전하발생체를 첨가하는 호스트-게스트(host-guest)계를 사용하여 제조할 수 있다.

이때, 비선형 광학 특성기로서 다음의 화학식 6으로 표시되는 일반적인 비선형 광학 특성기(전기광학물질)를 사용할 수 있으며, 전하 발생체로서 상기 화학식 4 또는 5의 화합물을 사용할 수 있다.



상기 식에서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 말단에 알콜기가 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기이며, R₂는 니트로기 또는 디시아노비닐기(dicyanovinyl)이다.

본 발명의 광굴절 소자는 광전도성 고분자, 비선형 광학 특성기(전기광학물질) 및 전하발생체의 혼합물을 상용 용매에 녹이고, 이를 두 장의 ITO(Indium Tin Oxide) 전극이 입혀진 유리에 각각 떨어뜨린 후 가열하여 용매를 제거하고, 고분자가 도포된 상기 두 장의 유리를 합쳐 100 μm 두께로 제작한 후, 이 두 장의 ITO 전극에 전선을 연결함으로써 제작할 수 있다.

상기 방식으로 제조된 광굴절 혼합물은 많은 양의 비선형 발색단 등이 도포된 후에도 고차적인 자기배향성을 가지는 층상구조가 유지되었다. 이 혼합물을 사용한 소자의 경우도 결가지가 비록 낮은 유리전이온도를 나타내지만, 견고한 주사슬의 안정성과 가소제 등의 첨가물이 없다는 점에 기인하여 소자 제작 6개월 후에도 상분리나 결정화 등의 문제없이 안정하였다. 아울러 결가지가 나타내는 상온 이하의 낮은 유리전이온도는 높은 광굴절 효율과 응답속도를 제공하였다. 두빔살 결합장치(two-beam coupling)를 사용하여 광굴절 효율을 측정한 결과, 200 cm^{-1} (50 V/ μm)의 높은 이득계수를 얻었다. 따라서 이 혼합물을 사용한 소자를 이용하여 광영상처리, 광정보처리 및 영상전송 등의 분야에 응용할 수 있다.

또한 상기 광굴절 혼합물을 이용한 소자에 전장을 인가한 뒤 빛을 조사하면 빛의 65% 이상이 산란되는 산란현상(fanning)이 발생하였다. 이러한 현상은 빛의 세기가 강할수록 빨리 일어났으며, 인가한 전장의 세기가 강할수록 더 높은 값을 나타냈다. 따라서 본 발명의 광굴절 혼합물은 강한 빛이 조사될 경우 이를 차단할 수 있는 광차단 소자 등에 사용될 수 있다.

이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하는 바, 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하도록 제공되는 것일 뿐, 본 발명의 권리범위는 하기의 실시예에 의해 한정되지 않는다.

실시예 1: (N-카바졸)-10-브로모데칸(III)의 합성(반응식 1)

본 실시예에서는 반응식 1에 제시된 (N-카바졸)-10-브로모알칸, 이중에서 대표적으로 q=9인 (N-카바졸)-10-브로모데칸(III)을 다음과 같이 합성하였다.

질소기류 하에서 3구 플라스크에 카바졸 5.0 g(0.0299 mol)을 넣고 50% NaOH 수용액 15 ml로 녹인 후, 벤젠 15 ml 및 BTEAC(benzyltriethylammonium chloride) 0.25 g을 첨가하고 디브로모데칸 100 g을 천천히 적가하였다. 상기 반응물을 상온에서 24시간 동안 반응시킨 후 물과 메틸렌클로라이드로 추출한 다음, 헥산과 에틸아세테이트의 혼합용매(20/1 V/V)를 사용한 컬럼크로마토그래피를 통하여 분리하고 건조함으로써 (N-카바졸)-10-브로모데칸을 합성하였으며, 그 수율은 80%이었다.

NMR 및 IR을 이용하여 수득한 생성물을 확인하였으며, 그 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , ppm]: 8.2(d, 2H), 7.5-7.2(m, 6H), 4.3(t, 2H), 3.4(t, 2H), 2.0-1.8(m, 4H), 1.6-1.3(m, 12H)

IR [cm^{-1}]: 3,100-3,000(aromatic C-H), 2,960-2,900(aliphatic C-H), 1,350-1,000(C-N), 750, 700(aromatic OOP)

실시예 2: 디에틸 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈레이트(V)의 합성(반응식 2)

본 실시예에서는 반응식 2에 제시된 디에틸 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈레이트(V)를 다음과 같이 합성하였다.

250 ml 3구 플라스크에 K_2CO_3 1.2 g(0.009 mol) 및 디에틸 2,5-디히드록시 테레프탈레이트 1.14 g(0.0045 mol)을 넣고 DMF(dimethylformamide) 30 ml로 녹인 후, 상기 실시예 1에서 제조된 (N-카바졸)-10-브로모데칸 4 g(0.01 mol)을 첨가하였다. 반응액을 50℃로 가열한 후 24시간 동안 반응시킨 다음 여과하여 K_2CO_3 를 제거하고 진공증류하여 DMF를 제거하였다. 연갈색의 생성물을 헥산과 에틸아세테이트의 혼합용매(10/1 V/V)를 사용한 컬럼크로마토그래피를 통하여 분리하고 건조함으로써 디에틸 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈레이트를 제조하였으며, 그 수율은 90%이었다.

NMR 및 IR을 이용하여 수득한 생성물을 확인하였으며, 그 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , ppm]: 8.1(d, 4H), 7.5-7.2(m, 14H), 4.3(m, 8H), 4.0(t, 4H), 2.0-1.7(m, 8H), 1.5-1.2(m, 30H)

IR [cm^{-1}]: 3,100-3,000(aromatic C-H), 2,960-2,900(aliphatic C-H), 1,750(C=O), 1,350-1,000(C-N), 750, 700(aromatic OOP)

실시예 3: 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈산(VI)의 합성(반응식 3)

본 실시예에서는 반응식 3에 제시된 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈산(VI)을 다음과 같이 합성하였다.

상기 실시예 2에서 제조된 디에틸 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈레이트 3.23 g(0.0037 mol)을 100 ml의 에탄올에 가한 후 가열하였다. 여기에 KOH 0.84 g이 용해된 30 ml의 에탄올을 첨가한 후 6시간 동안 환류시켰다. 반응종결 후 감압증류하여 에탄올을 제거하고, 생성된 흰색의 고체를 물에 녹여 2 N HCl로 산성화하였다. 이를 메틸렌클로라이드로 추출하고 에탄올로 재결정하여 순수한 생성물을 얻었으며, 생성된 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈산의 수율은 90%이었다.

NMR 및 IR을 이용하여 수득한 생성물을 확인하였으며, 그 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , ppm]: 11.0(s, 2H), 8.1(d, 4H), 7.8(s, 2H), 7.5-7.2(m, 12H), 4.4-4.2(m, 8H), 2.0-1.7(m, 8H), 1.5-1.2(m, 24H)

IR [cm^{-1}]: 3,600-2,400(-OH), 3,100-3,000(aromatic C-H), 2,960-2,900(aliphatic C-H), 1,750(C=O), 1,350-1,000(C-N), 750, 700(aromatic OOP)

실시예 4: 중합체 폴리에스테르(VII)의 합성(반응식 4)

본 실시예에서는 반응식 4에 제시된 폴리에스테르(VII) 중합체를 다음과 같이 합성하였다.

1000 ml 3구 둥근바닥 플라스크 내부를 질소기류로 치환한 후, 상기 실시예 3에서 제조된 2,5-디[(N-카바졸)데킬]테레프탈산 7.1 g(0.00877 mol)을 넣고 피리딘(pyridine) 80 ml로 녹인 다음 DPCP(diphenylcyclopropanone) 6.1 g(0.023 mol)과 LiCl 0.7 g(0.02 mol)을 첨가하였다. 반응액을 90℃에서 30분간 교반시킨 후 히드로퀴논(hydroquinone) 0.96 g(0.00877 mol)이 용해된 피리딘 100 ml를 적가하였다. 이 용액을 90℃에서 24시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하고, 반응용액을 과량의 메탄올에 부어 침전을 얻었다. 침전을 여과한 후 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 60℃ 진공오븐에서 건조시켜 폴리에스테르를 제조하였으며, 상기 중합체의 수율은 99%이었다.

NMR 및 IR을 이용하여 수득한 생성물을 확인하였으며, 그 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , ppm]: 8.1(d, 4H), 7.6-7.2(m, 18H), 4.3(t, 4H), 4.1(m, 4H), 2.0-1.7(m, 8H), 1.5-1.2(m, 24H)

IR [cm^{-1}]: 3,100-3,000(aromatic C-H), 2,960-2,900(aliphatic C-H), 1,750(C=O), 1,350-1,000(C-N), 820(para-aromatic OOP)

상기 합성된 폴리에스테르 중합체의 유리전이온도는 28.6°C 이고, 수평균분자량은 100,000이었다. 그리고 상기 중합체에 대한 자외선 및 가시광 영역의 흡수스펙트럼은 도 1에 도시한 바와 같다.

실시예 5: 중합체 폴리아미드(VII)의 합성(반응식 5)

본 실시예에서는 반응식 5에 제시된 폴리아미드(VII) 중합체를 다음과 같이 합성하였다.

1000 ml 3구 둥근바닥 플라스크 내부를 질소기류로 치환한 후, 상기 실시예 3에서 제조된 2,5-디[(N-카바졸)테킬]테레프탈산 7 g(0.0087 mol) 및 CaCl_2 6 g을 넣고 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 80 ml 및 피리딘 9 ml로 녹인 다음 파라페닐렌디아민(paraphenyldiamine) 0.94 g(0.0087 mol)을 첨가하였다. 반응액에 $\text{P}(\text{Oph}_3)_3$ 5.4 g(0.017 4mol)을 상온에서 천천히 적가하고, 90°C 에서 2시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하고 반응용액을 과량의 메탄올에 부어 침전을 얻었다. 침전을 여과한 후 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 60°C 진공오븐에서 건조시켜 폴리아미드를 제조하였으며, 상기 중합체의 수율은 98%이었다.

NMR 및 IR을 이용하여 수득한 생성물을 확인하였으며, 그 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , ppm]: 8.1(d, 4H), 7.6-7.2(m, 18H), 4.3(t, 4H), 4.1(m, 4H), 2.0-1.7(m, 8H), 1.5-1.2(m, 24H)

IR [cm^{-1}]: 3,440(N-H), 3,100-3,000(aromatic C-H), 2,960-2,900(aliphatic C-H), 1,750(C=O), 1,350-1,000(C-N), 820(para-aromatic OOP)

실시예 6: 비페닐계 중합체 폴리에스테르(IX)의 합성(반응식 6)

본 실시예에서는 반응식 6에 제시된 비페닐계 중합체 폴리에스테르(IX)를 다음과 같이 합성하였다.

1000 ml 3구 둥근바닥 플라스크 내부를 질소기류로 치환한 후, 상기 실시예 3에서 제조된 2,5-디[(N-카바졸)테킬]테레프탈산 7.1 g(0.00877 mol)을 넣고 피리딘 80 ml로 녹인 다음 DPCP 6.1 g(0.023 mol)과 LiCl 0.7 g(0.02 mol)을 첨가하였다. 반응액을 90°C 에서 30분간 교반시킨 후 4,4'-비페놀(4,4'-biphenol) 1.63 g(0.00877 mol)이 용해된 피리딘 100 ml를 적가하였다. 이 용액을 90°C 에서 24시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하고 반응용액을 과량의 메탄올에 부어 침전을 얻었다. 침전을 여과한 후 메탄올과 증류수로 수회 세척한 후 60°C 진공오븐에서 건조시켜 비페닐계 폴리에스테르를 제조하였으며, 상기 중합체의 수율은 99%이었다.

NMR 및 IR을 이용하여 수득한 생성물을 확인하였으며, 그 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , ppm]: 8.1(d, 4H), 7.6-6.6(m, 22H), 4.3(t, 4H), 4.1(m, 4H), 2.0-1.7(m, 8H), 1.5-1.2(m, 24H)

IR [cm^{-1}]: 3,100-3,000(aromatic C-H), 2,960-2,900(aliphatic C-H), 1,750(C=O), 1,350-1,000(C-N), 820(para-aromatic OOP)

실시예 7: 광전도도 측정을 위한 혼합물 및 소자의 제작

본 실시예에서는 광전도도 측정을 위한 혼합물을 제조하고 이를 적용한 소자를 제작하였다.

상기 실시예 4에서 제조된 폴리에스테르 중합체 및 화학식 4의 전하 발생체 C_{60} 을 99:1의 중량비로 혼합한 후, 이를 5 내지 15 중량%가 되도록 유기용매에 녹인 다음 주사여과기로 여과하여 불순물을 제거하였다. 여과된 혼합물을 두 장의 ITO 전극이 입혀진 유리에 각각 떨어뜨린 후 가열하여 용매를 제거하고, 상기 두 장의 유리를 합쳐 혼합물층이 $100\ \mu\text{m}$ 두께가 되도록 제작한 후, 상기 두 장의 ITO 전극에 전선을 각각 연결하여 소자를 제작하였다. 이 소자에 전장을 가하고 633 nm의 He-Ne 레이저 빛을 조사하지 않을 때와 조사할 때의 전도도를 측정한 결과, 도 2에 도시한 바와 같이 상기 소자의 광전도도는 일반적으로 사용되는 PVK를 적용한 소자보다 4배 정도 높았다.

실시예 8: 광굴절 특성 측정을 위한 광굴절 혼합물 및 소자의 제작

본 실시예에서는 광굴절 특성 측정을 위한 광굴절 혼합물을 제조하고 이를 적용한 소자를 제작하였다.

상기 실시예 4에서 제조된 폴리에스테르 중합체, 화학식 6의 비선형 광학 특성이 및 전하발생체 C₆₀을 64.5:35:1의 중량 비로 혼합한 후, 이를 5 내지 15 중량%가 되도록 유기용매에 녹인 다음 주사여과기로 여과하여 불순물을 제거하였다. 여과된 혼합물을 두 장의 ITO 전극이 입혀진 유리에 각각 떨어뜨린 후 가열하여 용매를 제거하고, 상기 두 장의 유리를 합쳐 혼합물층이 100 μm 두께가 되도록 제작한 후, 상기 두 장의 ITO 전극에 전선을 각각 연결하여 소자를 제작하였다. 제작된 소자에 대하여 상온에서 6개월의 기간에 걸쳐 상분리 현상을 관찰한 결과, 이 소자는 제작후 6개월이 경과된 후에도 견고한 주사슬로 인하여 상분리 현상이 없이 안정하였다.

도 3은 상기 제조한 광굴절 혼합물에 대한 XRD(X-Ray Diffractometer)의 분석결과를 도시한 것이다. 본 실시예에서 제작한 소자의 이득계수는 두빔살 결합장치(two-beam coupling)로 측정한 결과 200 cm⁻¹이었다. 이때 두빔살 결합장치에 사용한 레이저는 633 nm의 He-Ne 레이저이고, 두빔의 간격은 20°이며, 가해진 전장의 세기는 4.2 kV이었다.

실시예 9: 광차단 효과

본 실시예에서는 본 발명의 광굴절 혼합물을 포함하는 광소자의 광차단 효과를 조사하였다.

상기 실시예 8의 방법에 따라 제작된 소자에 전장을 가하고 빛을 조사하게 되면 조사한 빛의 65% 이상이 산란되어 빛의 차단되는 현상이 발생하였다. 이러한 현상은 빛의 세기가 강하면 강할수록 그리고 전장의 세기가 강하면 강할수록 빨리 일어났다. 이는 내부에서 발생한 자체의 광굴절 현상에 기초하는 것으로서, 이를 적절히 이용하면 강한 빛에 의해 손상되는 것을 막는 광차단 소자로 사용할 수 있다. 도 4는 본 발명의 광굴절 혼합물에 대한 광차단 효과의 측정결과를 도시한 것이다.

발명의 효과

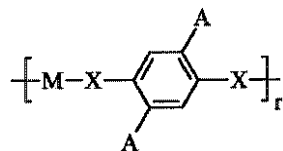
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 유연한 겔까지에 정공 수송체를 도입한 견고한 주사슬의 중합체는 고차적인 자기 배향성의 층상구조를 가지며, 견고한 주사슬에서 유래되는 높은 열안정성과 유연한 겔까지에서 유래되는 낮은 유리 전이온도를 바탕으로 쉬운 가공성, 빠른 응답성 및 높은 광전도성을 나타내는 신규한 정공수송 고분자로서, 이를 이용할 경우 광전도도가 우수한 전도성 물질로서 뿐만 아니라 상분리 문제가 없는 우수한 안정성과 높은 광굴절 특성을 나타내는 광굴절 혼합물, 광정보 처리 소자, 광차단 소자 및 유기발광 소자를 제작할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

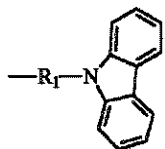
다음 화학식 1의 단위구조가 반복되는 정공 수송능이 있는 자기배열 중합체:

화학식 1

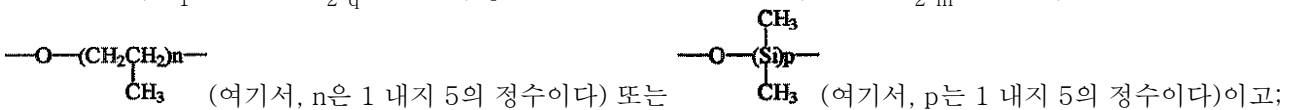


상기 식에서, A는 발색단(정공수송 특성이)으로, 다음 화학식 2 또는 3의 구조를 가지는 화합물로부터 선택되며;

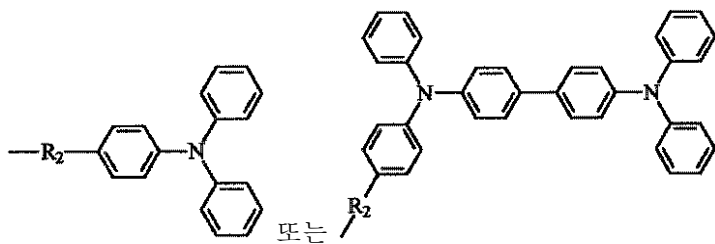
화학식 2



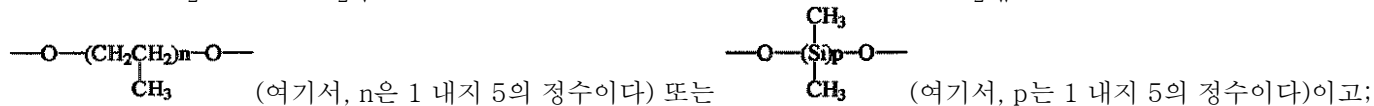
상기 식에서, R₁은 -O-(CH₂)_q- (여기서, q는 1 내지 20의 정수이다), -S-(CH₂)_m- (여기서, m은 1 내지 20의 정수이다),



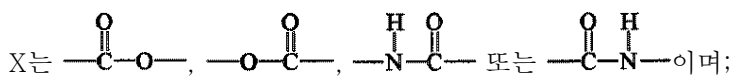
화학식 3



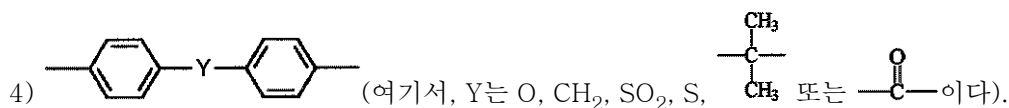
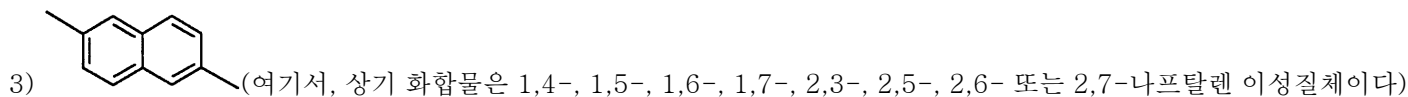
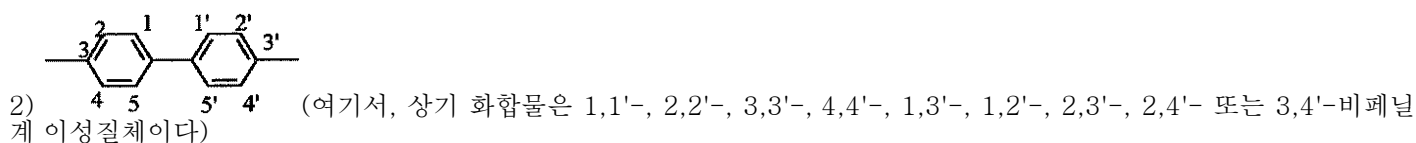
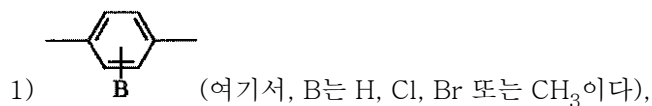
상기 식에서, R_2 는 $-O-(CH_2)_v-O-$ (여기서, v 는 1 내지 20의 정수이다), $-S-(CH_2)_w-S-$ (w 는 1 내지 20의 정수이다),



r 은 중합도로서, 3 내지 300의 정수이며;



M 은 공단위체로서 다음 1) 내지 4)의 구조를 가지는 화합물로 구성된 군에서 선택된다;



청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 중합체의 수평균 분자량이 2,000 내지 240,000인 것을 특징으로 하는 자기배열 중합체.

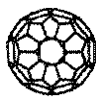
청구항 3.

제 1항의 자기배열중합체를 매질로 하여 전하발생체 및 전기광학물질을 분산시킨 호스트-게스트계를 이용한 광굴절 혼합물.

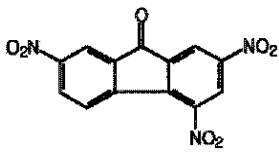
청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 전하발생체는 다음 화학식 4 또는 5의 구조를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 광굴절 혼합물.

화학식 4



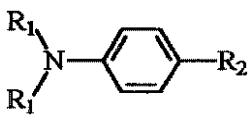
화학식 5



청구항 5.

제 3항에 있어서, 상기 전기광학물질은 다음 화학식 6의 구조를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 광굴절 혼합물.

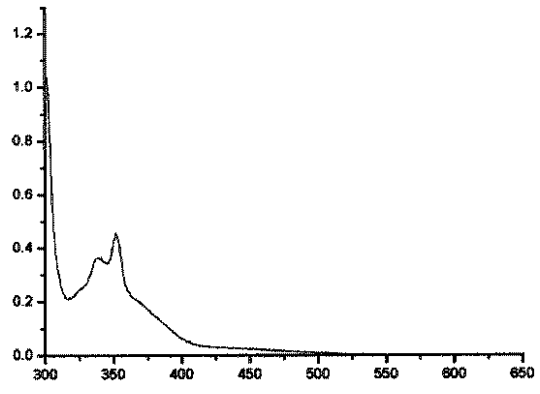
화학식 6



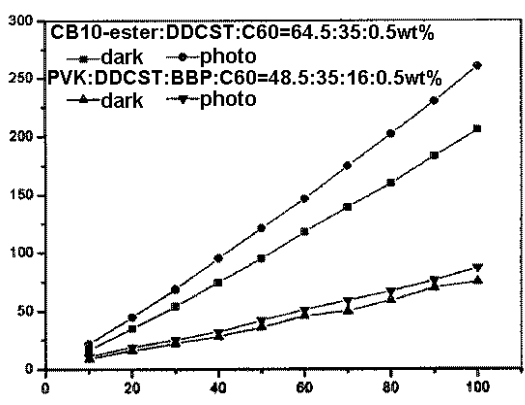
(상기 식에서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 말단에 히드록시기가 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기이며, R₂는 니트로기 또는 디시아노비닐기이다)

도면

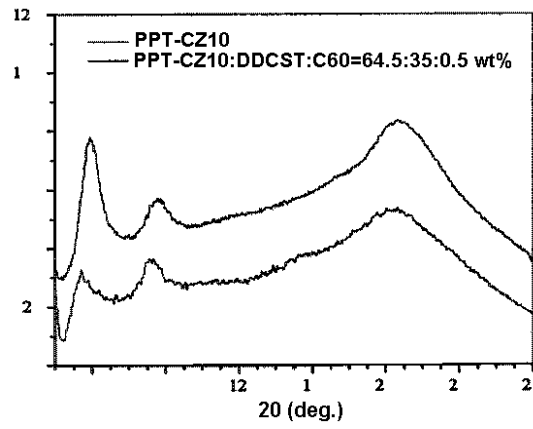
도면1



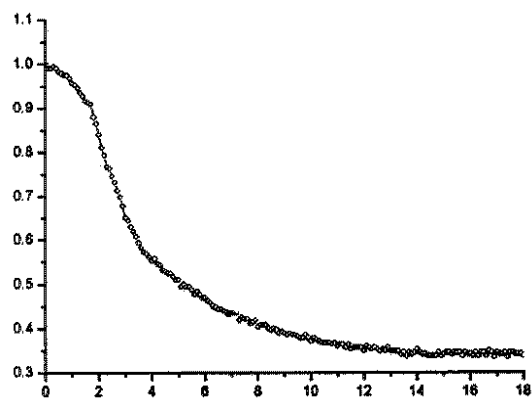
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	具有空穴传输能力的自对准聚合物用于有机光折变材料和含有它们的光折射化合物		
公开(公告)号	KR100481315B1	公开(公告)日	2005-04-07
申请号	KR1020020010432	申请日	2002-02-27
[标]申请(专利权)人(译)	LEE HYUN SUCK Yiseokhyeon YOON HO SUNG 尹浩 - 宋 李赞WOO Yichanwoo		
申请(专利权)人(译)	Yiseokhyeon 尹浩 - 宋 Yichanwoo		
当前申请(专利权)人(译)	Yiseokhyeon 尹浩 - 宋 Yichanwoo		
[标]发明人	LEE SUCK HYUN 이석현 LEE CHAN WOO 이찬우 YOON HO SUNG 윤호성 KIM YOUNGBUM 김영범 KWON OPIL 권오필		
发明人	이석현 이찬우 윤호성 김영범 권오필		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/50 C08G61/02		
CPC分类号	B82Y10/00 H01L51/5048 H01L51/0046 H01L51/0035 H01L51/0052		
代理人(译)	LEE , JONG WOO 朴YONG		
其他公开文献	KR1020030070958A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明引入了一个灵活的侧链上具有涉及一种磁性装置聚合物和包含在有机光折射材料中使用能力空穴传输相同的光折射混合物，它是式1的重复单元结构和空穴传输性的固体主链和包含其的光折变混合物。本发明的磁性装置的聚合物是具有层状结构的城堡磁性阵列，良好的可加工性，快速响应性，和高的光学传导性的低玻璃化转变温度的基础上的高电平从在刚性主链的柔性和高的热稳定性衍生分支衍生作为新型空穴传输聚合物所表示的，光折射混合物，光学信息处理装置，光阻挡装置和有机发光器件，以及作为导电材料，光导电性优良表现出优异的稳定性和高的光学折射特性而不发生相分离问题使用时可以生产。2 指数方面 光折变，自对准，聚合物，电荷转移功能，电荷发生器，电光材料

