



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월10일  
(11) 등록번호 10-1189829  
(24) 등록일자 2012년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0046736  
(22) 출원일자 2010년05월19일  
심사청구일자 2010년05월19일  
(65) 공개번호 10-2011-0127319  
(43) 공개일자 2011년11월25일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090030884 A

(73) 특허권자  
부산대학교 산학협력단  
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)  
(72) 발명자  
서홍석  
부산광역시 금정구 부산대학로 10, 대우아파트 112동 502호 (부곡동)  
진영읍  
부산광역시 중구 보수동3가 보수상가아파트 608호 (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김성현

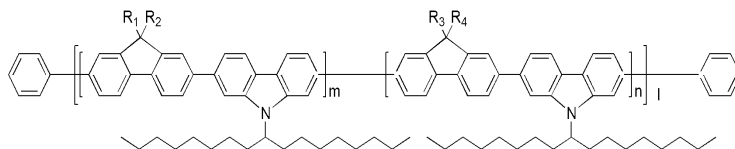
전체 청구항 수 : 총 8 항


심사관 : 오세주

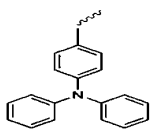
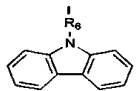
(54) 발명의 명칭 카바졸과 옥사디아아졸 작용기를 포함하는 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자

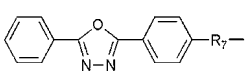
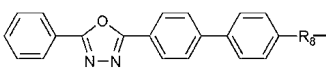
(57) 요약

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 개시한다:



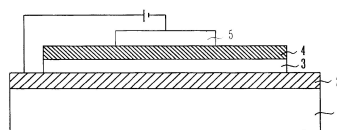
상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 , HTL 또는 ETL이고, R<sub>5</sub>는 C<sub>1-20</sub>의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

상기 HTL은  또는  이고,

상기 ETL은  또는  이고,

여기서, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>8</sub>는 각각 독립적으로 OR<sub>9</sub> 또는 R<sub>10</sub>이고, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub>의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고, 상기 1은 1 내지 100의 정수, m은 0 내지 100의 정수, n은 1 내지 100의 정수이고, m:n은 1:1 또는 0:1 이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**송수희**

부산광역시 금정구 중앙대로1944번길 10, 1303호  
(구서동, 여전씨티빌)

**박세정**

부산광역시 부산진구 동평로95번길 8 (당감동)

**김진영**

울산광역시 울주군 범서읍 대리2길 46, 푸르지오1  
차 아파트 208동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0015069

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기초연구사업-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)

연구과제명 신규 골격의 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자와 올리고머 개발 및 태양전지에 응용

주관기관 부산대학교

연구기간 2010년 5월1일 ~ 2015년 4월 30일

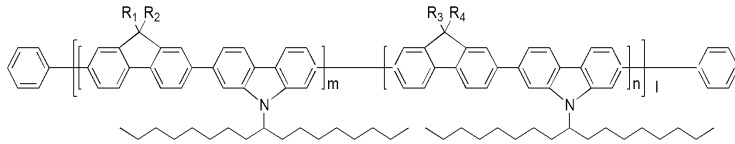
---

## 특허청구의 범위


### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

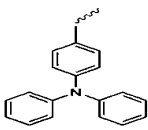
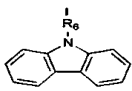
[화학식 1]

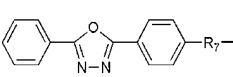
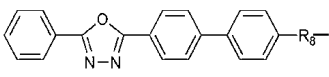


상기 식에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4$ 는 각각 독립적으로 , HTL 또는 ETL이고,

$R_5$ 는  $C_{1-20}$ 의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

상기 HTL은  또는  이고,

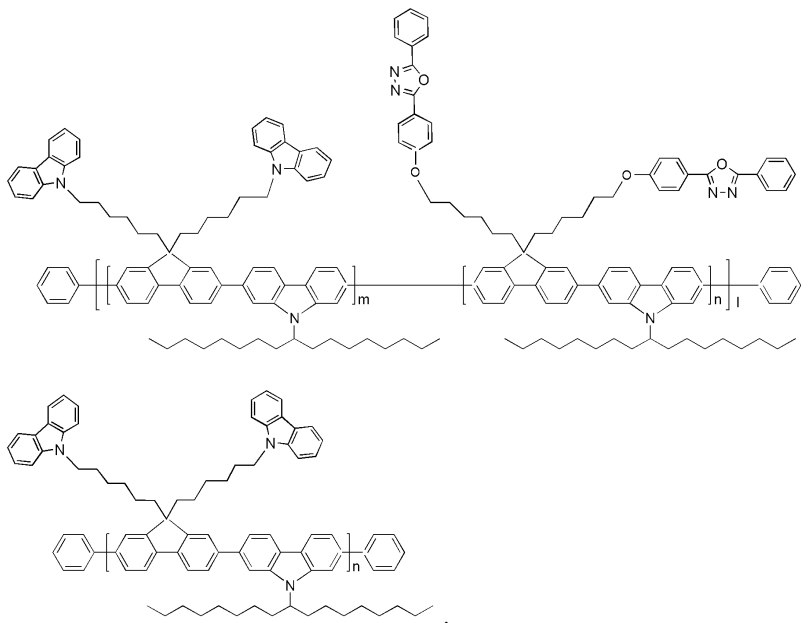
상기 ETL은  또는  이고,

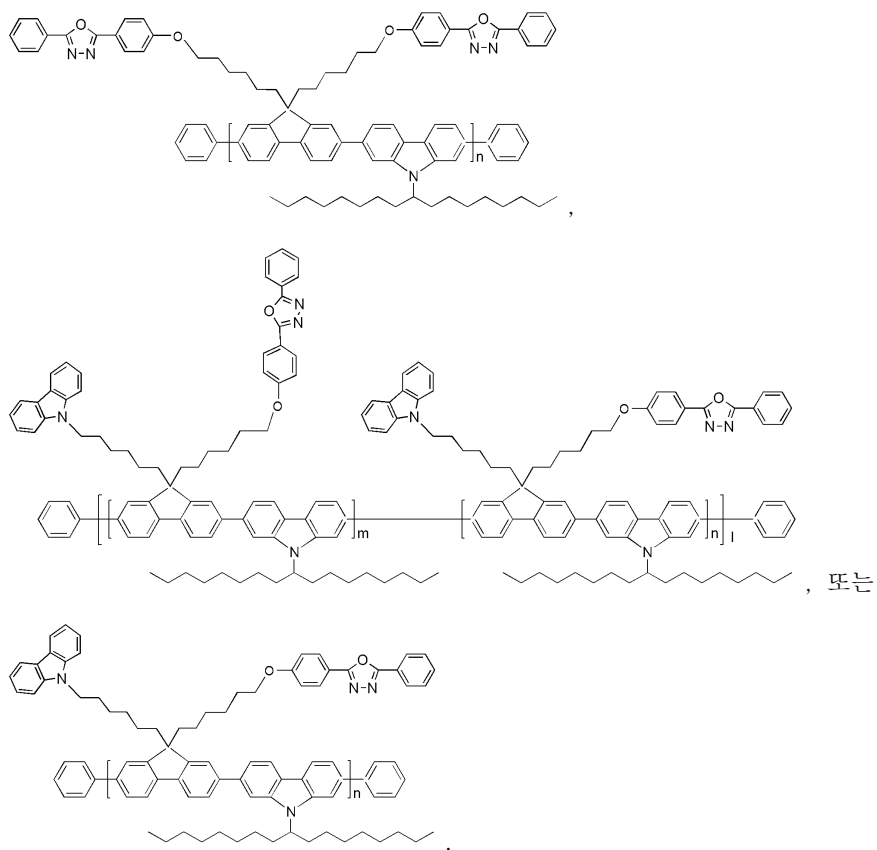
여기서,  $R_6$  내지  $R_8$ 는 각각 독립적으로  $OR_9$  또는  $R_{10}$ 이고,  $R_9, R_{10}$ 은 각각 독립적으로  $C_{1-20}$ 의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

상기 1은 1 내지 100의 정수,  $m$ 은 0 내지 100의 정수,  $n$ 은 1 내지 100의 정수이고,  $m:n$ 은 1:1 또는 0:1 이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 발광 고분자가 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:



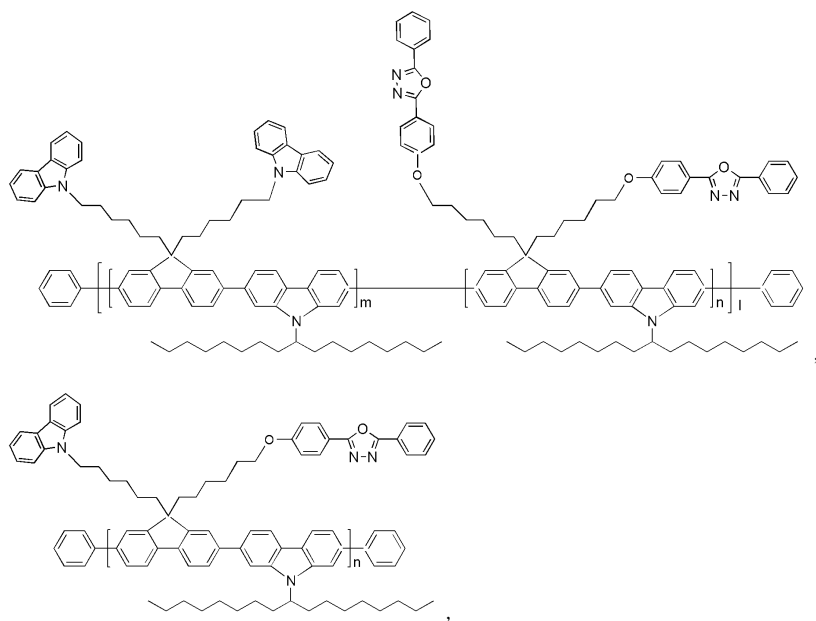


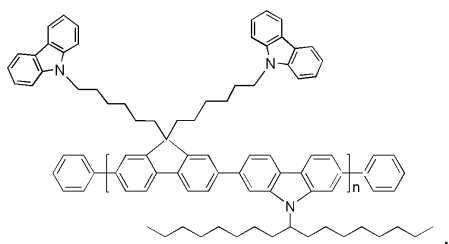
상기 식에서,

l 은 1 내지 100의 정수, m은 0 내지 100의 정수, n은 1 내지 100의 정수이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 발광 고분자가 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:





상기 식에서,

1 은 1 내지 100의 정수, m은 0 내지 100의 정수, n 은 1 내지 100의 정수이다.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 발광 고분자의 질량평균분자량은 10,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 발광 고분자.

#### 청구항 5

기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 발광 고분자로 형성되는 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 고분자 발광층과 금속 전극의 사이에 정공 블로킹층과 전자 수송층 중에서 선택된 하나 이상의 층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 기관은 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

#### 청구항 8

제1항에 따른 발광 고분자를 이용한 광 에너지 변환소자.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 발광 고분자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 카바졸 및/또는 옥사다이하졸 작용기를 포함하는 발광 고분자 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 유기 물질의 전기발광 현상(electroluminescence, EL)은 1963년 Pope 등에 의하여 발표되었으며, 1987년 이스트만 코닥에서 Tang 및 Vanslyke 등에 의하여 알루미늄-퀴논( $AlQ_3$ )이라는  $\pi$ -공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가  $1000 \text{ cd/m}^2$ 의 다층구조를 갖는 발광 소자가 발표된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성 경로가 간단하여 다양한 형태의 물질 합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다.

[0003] 지난 수년간 안정성을 보완한 발광 고분자를 발광 소자(light-emitting diodes (LEDs))에 이용하기 위해 새로운 발광 고분자의 설계와 합성에 노력을 하여왔다. 그 중 청색 발광 고분자의 개발은 가장 주요 과제로서 폴리-파라-페닐렌 (PPP)s, 폴리사이오펜 (PT)s, 폴리플러렌 (PF)s, 폴리인테노플러렌 (PIF)s, 레더-폴리-파라-페닐렌 (LPPP)s 등이 청색 발광 고분자로 사용되었고, 발광 고분자들의 가공성의 개발과 다른 전자적 특성을 향상시키기 위하여 다양한 작용기가 고분자의 옆사슬로 적용되었다.

[0004] 폴리플러렌은 고분자간의 상호작용으로 장파장에서의 발광이 증가된다고 보고 되어져 왔다. 이들 고분자를 이용한 관계된 문제 중의 하나는 낮은 발광 효율을 보이고 있는 것이며 이 문제를 해결하기 위한 노력이 경주되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광효율이 우수한 카바졸 및/또는 옥사다이하졸이 치환된 플러렌 단량체를 사용한 발광 고분자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

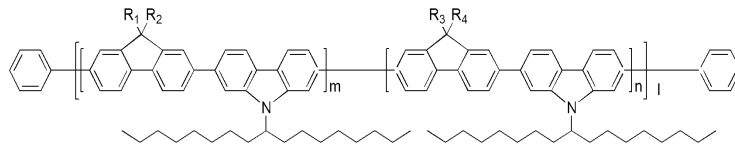
[0006] 또한, 본 발명은 상기의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 카바졸 및/또는 옥사다이하졸이 치환된 플러렌 단량체를 사용한 발광 고분자를 이용한 유기 발광 소자 및 광 에너지 변환 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은


[0008] 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

[0009] [화학식 1]

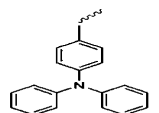
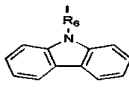


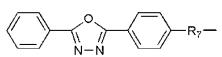
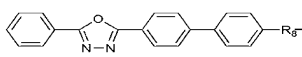
[0010]

[0011] 상기 식에서,

[0012]  $R_1, R_2, R_3, R_4$ 는 각각 독립적으로 , HTL 또는 ETL이고,

[0013]  $R_5$ 는  $C_{1-20}$ 의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

[0014] 상기 HTL은  또는  이고,

[0015] 상기 ETL은  또는  이고,

[0016] 여기서,  $R_6$  내지  $R_8$ 은 각각 독립적으로  $OR_9$  또는  $R_{10}$ 이고,  $R_9, R_{10}$ 은 각각 독립적으로  $C_{1-20}$ 의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

[0017] 상기 1은 1 내지 100의 정수, m은 0 내지 100의 정수, n은 1 내지 100의 정수이고, m:n은 1:1 또는 0:1 이다.

[0018] 또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0019] 기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 상기 화학식 1에 따른 발광 고분자로 형성되는 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자를 제공한다.

[0020] 또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0021] 상기 화학식 1에 따른 발광 고분자 물질을 이용하여 제조된 광 에너지 변환 소자를 제공한다.

## 발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 발광 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 용해되고, 긴 알킬그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 필요치 않을 수 있어 가공성이 우수하고, 플렉서블 기판 위에도 전기 발광 소자를 제작할 수 있다. 또한 치환기 또는 박막을 형성하는 방법에 따라 비결정성 또는 결정성의 성질을 가질 수 있어 각 소자에서 개별적으로 요구되는 요건도 만족시킬 수 있으며, 유기 발광 소자에 적용 시 소자의 구동 전압을 낮추고, 화합물이 열적으로 안정하므로 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

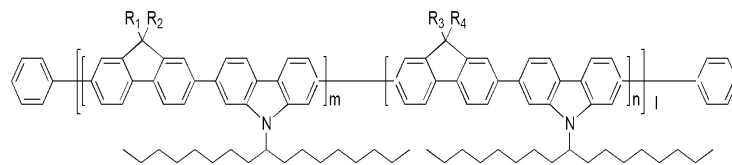
### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 단면도이다.  
 도 2는 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 용액에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.  
 도 3은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 필름에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.  
 도 4는 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 용액에서의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.  
 도 5는 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 필름에서의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.  
 도 6은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 단층 발광 소자의 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.  
 도 7은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 단층 소자의 전압-전류밀도 특성을 나타낸 그래프이다.  
 도 8은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 단층 소자의 전압-밝기 특성을 나타낸 그래프이다.  
 도 9는 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그래프이다.


### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

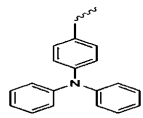
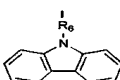
[0025] [화학식 1]

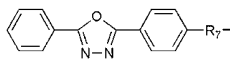
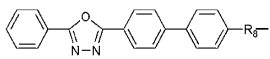


[0026]

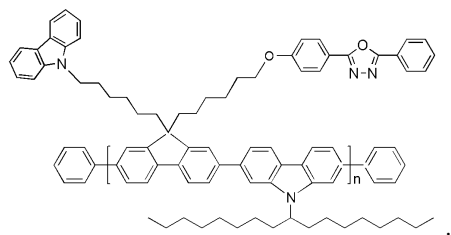
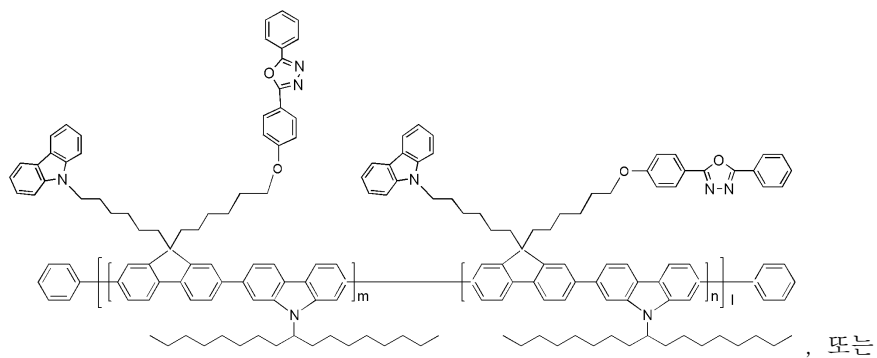
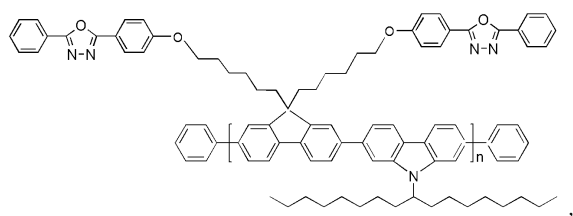
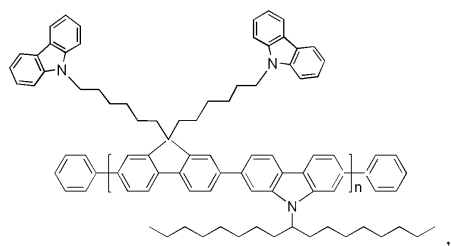
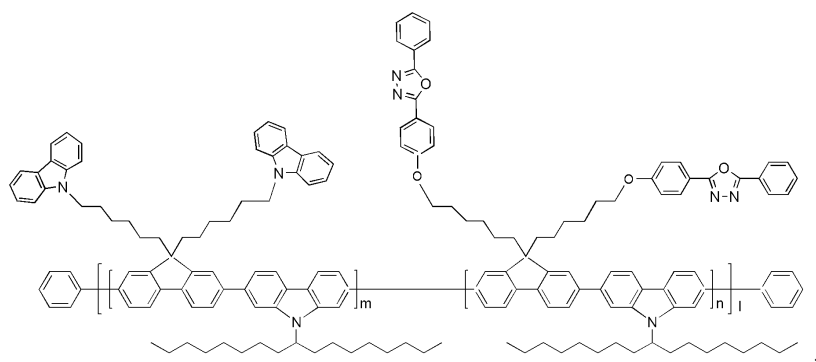
[0027] 상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 , HTL 또는 ETL이고,

[0028] R<sub>5</sub>은 C<sub>1-20</sub>의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

[0029] 상기 HTL은  또는  이고,

[0030] 상기 ETL은  또는  이고, 여기서, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 OR<sub>9</sub> 또는 R<sub>10</sub>이고, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-20</sub>의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고, 상기 1은 1 내지 100의 정수, m은 0 내지 100의 정수, n은 1 내지 100의 정수이고, m:n은 1:1 또는 0:1이다.

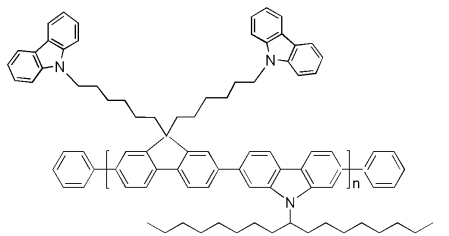
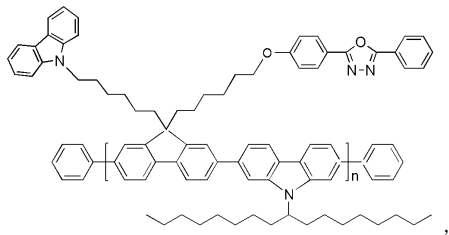
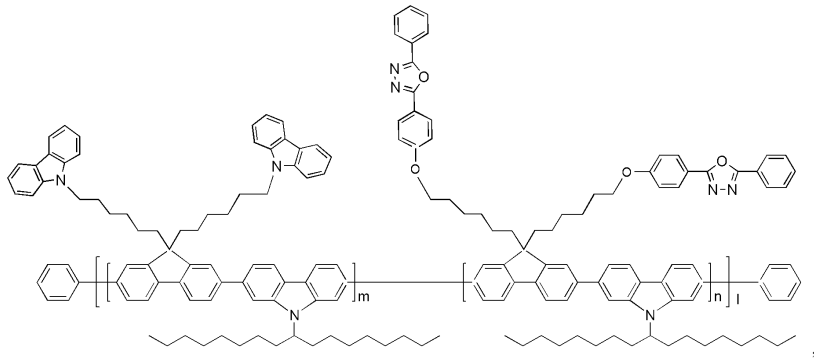
[0031] 본 발명에 따른 발광 고분자는 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것이 바람직하다:



[0037] 상기 식에서, 1, m, n은 상기 정의된 바와 같다.

[0038] 상기 발광 고분자는 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것이 더욱 바람직하다:





상기 식에서, 1, m, n은 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 화학식 1에 따른 발광 고분자의 질량평균 분자량은 10,000 내지 100,000인 것이 바람직하다. 질량평균 분자량이 10,000 미만인 경우에는 분자량이 너무 적어 안정성이 저하되므로 발광 물질로서 적합하지 못하고, 100,000을 초과하는 경우에는 분자량이 너무 커지기 때문에 가공 상의 문제점이 발생되어 바람직하지 못하다.

본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 예로는, 폴리(2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실-9H-플루오렌-co-2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌) (poly(2-(9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazol-2-yl)-9,9-bis(6-(9H-carbazolyl)hexyl-9H-fluorene-co-2-(9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazol-2-yl)-9,9-bis(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl)-9H-fluorene)), 이하 'PFCzCzPCz-co-PFOxdOxdPCz' 이라 한다), 폴리(9-(6-(9H-카바조릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (poly(9-(6-(9H-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl)-9H-fluorene-alt-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazole)), 이하 'PFCzOxd-alt-PCz' 이라 한다), 폴리(9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실)-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (poly(9,9-bis(6-(9H-carbazolyl)hexyl)-9H-fluorene-alt-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazole)), 이하 'PFCzCz-alt-PCz' 이라 한다)을 들 수 있으며, 이들 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 용해되며, 발광 효율이 높아 전기 발광 소자의 재료로서 유용하게 이용될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물로는, 폴리(2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실)-9H-플루오렌-co-2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌) (PFCzCzPCz-co-PFOxdOxdPCz), 폴리(9-(6-(9H-카바조릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzOxd-alt-PCz), 폴리(9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실)-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzCz-alt-PCz)이 있다.

상기 화합물의 합성 방법은, 2,7-다이브로모-9H-플러렌에 카바졸이나 옥사다리아졸을 갖는 치환기를 도입한 후, 보로란이 도입된 카바졸과 스즈키 커플링 (Suzuki coupling) 을 통하여 다양한 치환체가 치환된 플러렌 고분자를 수득하는 것을 특징으로 한다.

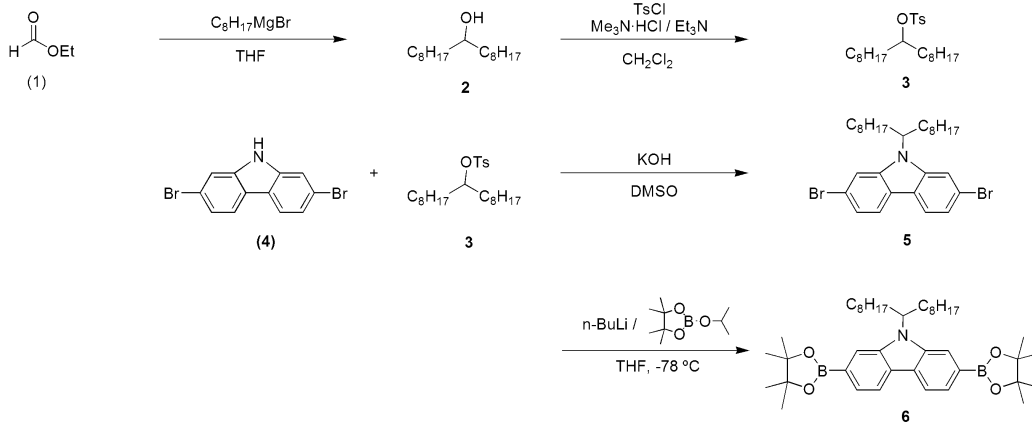
[0047] 본 발명인 전기 발광 소자의 제조 방법은 첨부된 도 1에서 보는 바와 같이, 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 화학식 1에서 표시한 화합물, 바람직하게는 PFCzCzPCz-co-PFOxdOxdPCz, PFCzOxd-alt-PCz 그리고 PFCzCz-alt-PCz로 형성될 수 있다.

[0048] 본 발명은 플러렌 구조를 가지고 있으며 청색의 형광 빛을 발광하는 치환된 플러렌을 단량체로 사용한 플러렌 유도체를 합성함으로써, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋을 뿐 아니라, 유기 용매에 용해가 가능하게 되어 제조 공정이 용이하게 된다. 아울러 상기 고분자 발광 소자는 플렉서블한 전기 발광 소자에 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 공기, 빛과 전기적인 자극에 안정하다는 장점을 가지고 있다.

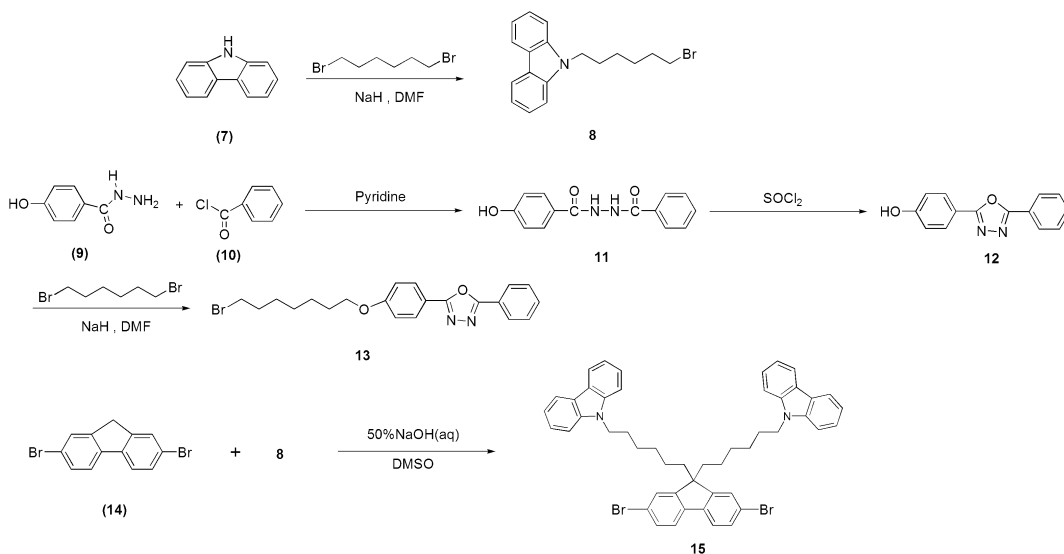
[0049] 먼저, 본 발명의 발광 재료로 이용되는 플러렌 구조를 가진 단량체를 사용한 플러렌 유도체의 합성 방법을 설명하면 다음과 같다.

[0050] [반응식 1]

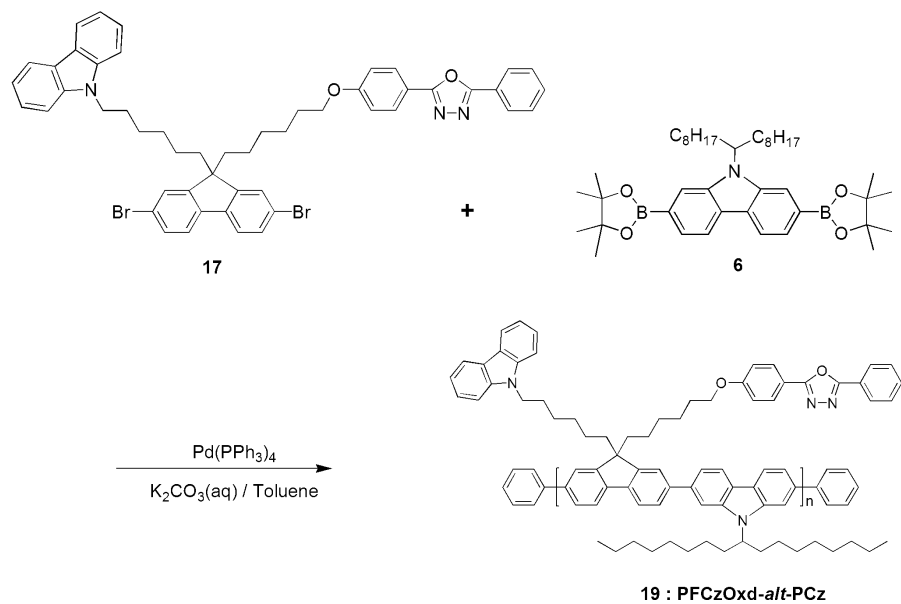
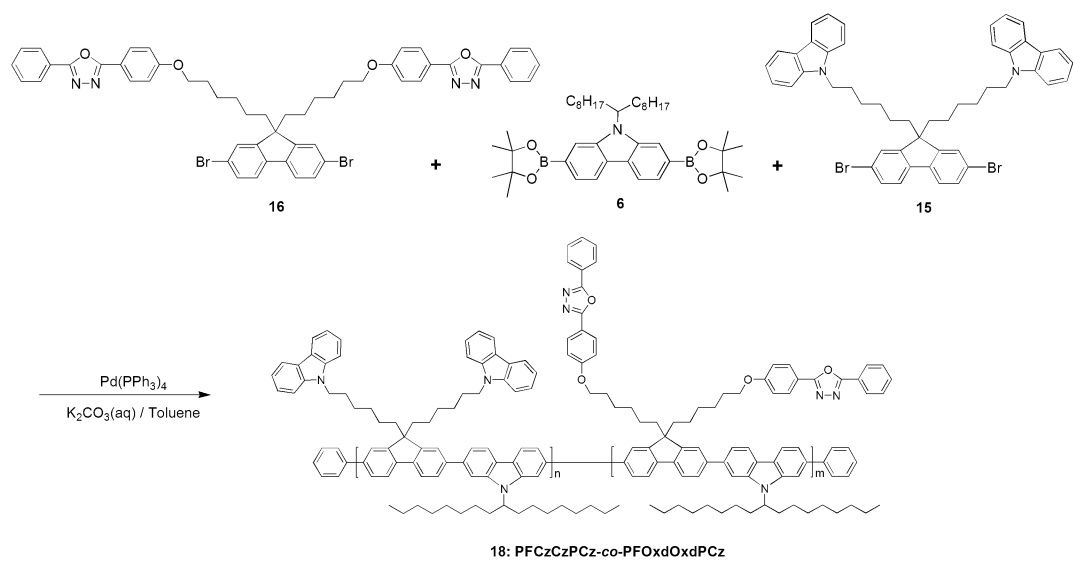
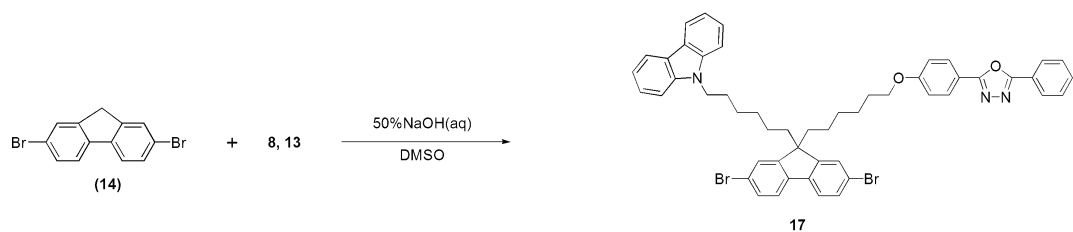
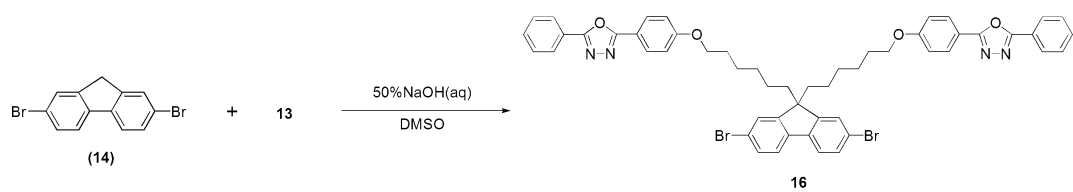
[0051] 폴리(2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실-9H-플루오렌-co-2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌) (PFCzCzPCz-co-PFOxdOxdPCz), 폴리(9-(6-(9H-카바조릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzOxd-alt-PCz), 폴리(9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실)-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzCz-alt-PCz) 의 합성

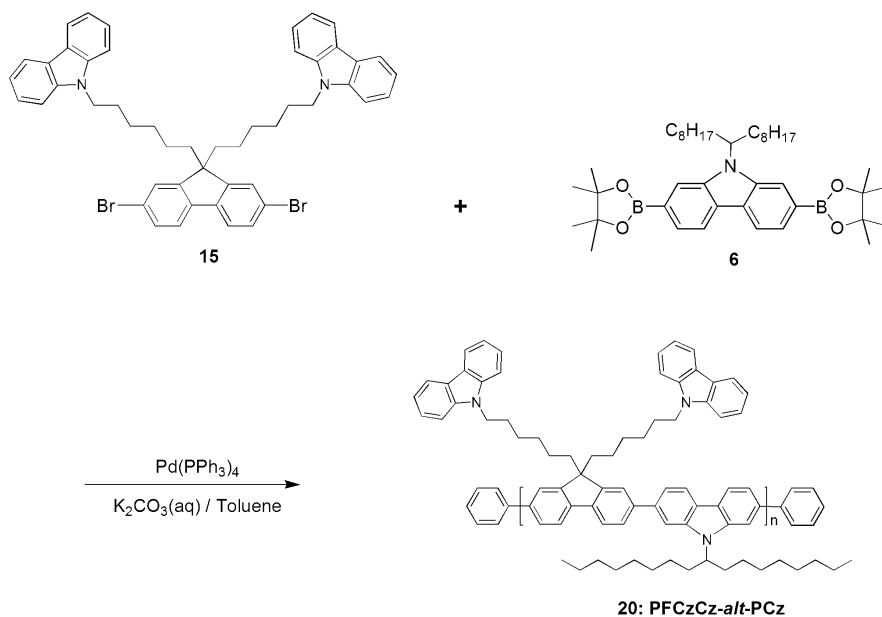


[0052]



[0053]





[0057]

[0058]

상기 반응식 1에서 보는 바와 같이, 화합물 에틸포메이트 (화학식 1)과 옥틸마그네슘브로마이드와 반응시켜 헵타데칸-9-올 (화학식 2)을 수득하고, 상기 헵타데칸-9-올 (화학식 2)을 *p*-톨루엔설포닐 클로라이드와 반응시켜 9-헵타데칸 *p*-톨루엔설포네이트 (화학식 3)을 수득하고, 상기 *p*-톨루엔설포네이트 (화학식 3)을 2,7-다이브로모-9*H*-카바졸 (화학식 4)와 반응시켜 *N*-9'헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5)을 수득하고, 상기 *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5)을 아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸 -1,3,2-다이옥사보로란과 반응시켜 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-*N*-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6)을 수득한다. 또한, 상기 9*H*-카바졸 (화학식 7)과 1,6-다이브로모헥산과 반응시켜 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카바졸 (화학식 8)을 수득한다.

[0059]

4-하이드록시 벤조하이드라자이드 (화학식 9)과 벤조일 클로라이드 (화학식 10)을 반응시켜 *N*-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11)을 수득하고, 상기 *N*-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11)을 싸이오닐클로라이드와 반응하여 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페놀 (화학식 12)을 수득하고, 상기 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페놀 (화학식 12)과 1,6-다이브로모헥산과 반응시켜 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸 (화학식 13)을 수득한다. 상기 2,7-다이브로모-9*H*-플루오렌 (화학식 14)와 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카바졸 (화학식 8)을 반응시켜 9,9-비스-(6-카바졸-9-일-헥실)-9*H*-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 15)을 수득하고, 상기 2,7-다이브로모-9*H*-플루오렌 (화학식 14)와 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸 (화학식 13)과 반응시켜 9,9-비스-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 16)을 수득하고, 상기 2,7-다이브로모-9*H*-플루오렌 (화학식 14)와 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카바졸 (화학식 8)과 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸 (화학식 13)을 반응시켜 9-[6-(2,7-다이브로모-9-(6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페녹시]헥실)-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 17)을 수득한다.

[0060]

수득한 모노머인 9,9-비스-(6-카바졸-9-일-헥실)-9*H*-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 15)와 9,9-비스-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 16)과 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-*N*-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6)을 스즈키 반응하여 폴리(2-(9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(9*H*-카바조틸)헥실)-9*H*-플루오렌-co-2-(9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸틸)페녹시)헥실)-9*H*-플루오렌) (PFCzCzPCz-co-PFOxdPCz) (화학식 18)을 수득하고, 9-[6-(2,7-다이브로모-9-(6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페녹시]헥실)-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 17)과 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-*N*-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6)을 스즈키 반응하여 폴리(9-(6-(9*H*-카바조틸)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸틸)페녹시)헥실)-9*H*-플루오렌-*alt*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸) (PFCzOxd-*alt*-PCz) (화학식 19)을 수득하고, 상기 9,9-비스-(6-카바졸-9-일-헥실)-9*H*-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 15)과 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-*N*-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6)을 스즈키 반응하여 폴리(9,9-비스(6-(9*H*-카바조틸)헥실)-9*H*-플루오렌-*alt*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바

줄) (PFCzCz-*alt*-PCz) (화학식 20)을 수득한다.

- [0061] 또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기 발광 소자 및 광 에너지 변환 소자에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 화학식 1에 따른 발광 고분자로 형성되는 유기 전기 발광 소자, 또는 화학식 1에 따른 발광 고분자로 형성되는 광 에너지 변환 소자를 제공한다.
- [0062] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자 화합물을 발광층으로 이용한 전기 발광 소자의 단면도로서, 유기 상에 코팅된 ITO 와 칼슘(Ca):알루미늄(Al)를 각각 음극과 양극으로 하여 발광 소자를 제작한 것이다.
- [0063] 구체적으로는 유리 또는 플라스틱 기판(1) 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)(2)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode)(2) 상부에 고분자 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)(3)을 형성한다.
- [0064] 상기 정공 수송층(3) 상부에 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자 화합물, 바람직하게는 PFCzCzPCz-*co*-PFoxdxdPCz, PFCzOXd-*alt*-PCz 및 PFCzCz-*alt*-PCz를 도포하여 고분자를 이용한 물질 발광층(4)을 형성하고, 상기 물질 발광층(4) 상부에 칼슘(Ca):알루미늄(Al) 금속 전극(5)을 형성하였다. 발광은 화학식 1의 고분자 화합물, 바람직하게는 PFCzCzPCz-*co*-PFoxdxdPCz, PFCzOXd-*alt*-PCz 및 PFCzCz-*alt*-PCz에서 발생된다.
- [0065] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 물질 발광층(4)과 금속 전극(5) 사이에 정공 블로킹층(hole blocking layer) 및 전자 수송층(electron transport layer)을 추가로 형성할 수 있다.
- [0066] 이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.
- [0067] 실시예
- [0068] <실시예 1>
- [0069] 폴리(2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실-9H-플루오렌-*co*-2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(4-(5-페닐-1,3,4,-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌) (PFCzCzPCz-*co*-PF0xd0xdPCz) (화학식 18)의 제조
- [0070] 1) 헵타데칸-9-올 (화학식 2)의 합성
- [0071] 에틸포메이트 (화학식 1) (7.408 g, 100.0 mmol)을 167 ml 테트라하이드로퓨란에 -78 ℃에서 교반하였다. 10분 후 옥틸마그네슘브로마이드 (300.0 mmol, 300 mL) 을 천천히 첨가한 후 상온으로 서서히 온도를 올려 준 뒤 6시간 이상을 반응시켜 주었다. 이후 과포화된 NH<sub>4</sub>Cl을 50ml 첨가하였다. 반응 종결 후 에틸 에테르와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 21.07g(82%)로 얻었다.
- [0072] m.p. 28-31 ℃.
- [0073] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) : δ 3.58 (m, 1H), 1.42 (m, 8H), 1.27 (m, 21H), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 6H).
- [0074] <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 72.16, 37.63, 32.04, 29.87, 29.75, 29.44, 25.81, 22.82, 14.25.
- [0075] 2) 9-헵타데칸 *p*-톨루엔설포네이트 (화학식 3)의 합성
- [0076] *p*-톨루엔설포닐 클로라이드 (11.13 g, 48.49 mmol)를 메틸렌클로라이드 (39 mL)에 녹인 후 상기 2 화합물 헵타

데칸-9-올 (화학식 1) (10.00 g, 38.99 mmol), 트리에틸아민 (13.55 mL, 97.25 mmol), 트리메틸아민하이드로클로라이드(3.718 g, 38.99 mmol)을 메틸렌클로라이드에 녹인 후 천천히 첨가한 후 0 °C에서 반응시켜 주었다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 14.25g (89%)로 얻었다.

[0077] m.p. 31-32 °C.

[0078] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.79 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 4.53 (qt, J = 5.9 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.55 (m, 4H), 1.22 (m, 24H), 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

[0079] <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 144.40, 134.92, 129.75, 127.86, 84.81, 34.25, 31.98, 29.50, 29.43, 29.30, 24.82, 22.79, 21.74, 14.25.

[0080] HRMS: Calculated for C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>3</sub>S: 428.3198, Found: 428.3205.

[0081] 3) *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5)의 합성

[0082] 2,7-다이브로모-9*H*-카바졸 (화학식 4) (6.500 g, 20.00 mmol) 을 다이메틸설폭사이드용매 (48 mL)에 녹인 후 포타슘하이드록사이드 (5.611 g, 100.0 mmol)을 첨가하였다. 완전히 녹인 후 상기 3번 화합물 9-헵타데칸 *p*-톨루엔설포네이트 (화학식 3) (12.32g, 30.0mmol)을 다이메틸설폭사이드용매 (32ml)에 녹인 후 5시간 가량 50°C에서 반응시켰다. 반응 종결 후 반응 종결 후 헥산과 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 8.0g (71%)로 얻었다.

[0083] m.p. 59-61 °C.

[0084] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.90 (br, 2H), 7.70 (br, 1H), 7.54 (br, 1H), 7.33 (br, 2H), 4.42 (br, 1H), 2.19 (br, 2H), 1.90 (br, 2H), 1.14 (br, 22H), 0.97 (br, 2H), 0.83 (t, J = 6.3 Hz, 6H).

[0085] <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 143.03, 139.56, 122.44, 121.61, 121.36, 120.97, 119.90, 119.31, 114.66, 112.29, 57.09, 33.61, 31.87, 29.42, 29.40, 29.26, 26.86, 22.74, 14.21.

[0086] HRMS: Calculated for C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>Br<sub>2</sub>N: 561.1606, Found: 561.1611.

[0087] 4) 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-*N*-9'-헵타데카닐카바졸 (화학식 6)의 합성

[0088] 상기 *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5) (6.000 g, 10.65 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (100 mL)에 녹인 후 78 °C에서 30분간 교반하였다. 그 후 *n*-부틸리튬 (8.73 mL, 21.83 mmol)을 천천히 첨가하였다. 78°C에서 아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란 (4.78 mL, 4.359 g, 23.43 mmol)을 반응용기에 첨가한 후 한 시간 가량 교반하였다. 그 후 상온에서 8시간 가량 반응시켰다. 반응 종결 후 반응 종결 후 디에틸 에테르와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 6.081g(87%)로 얻었다.

[0089] m.p. 128-130 °C.

[0090] <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 8.61 (br, 1H), 8.41 (br, 1H), 8.19 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.14 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.50 (m, 1H), 2.33 (m, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.22 (br, 4H), 1.19 (br, 12H), 1.17 (br, 12H), 1.03 (br, 20H), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

[0091] <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 142.81, 139.42, 127.59, 126.94, 125.77, 125.57, 125.44, 121.06, 120.67, 118.66, 118.62, 116.26, 116.22, 83.81, 83.79, 56.82, 34.20, 32.18, 29.78, 29.62, 29.60, 27.10, 25.09, 23.03, 14.39.

- [0092] HRMS: Calculated for  $C_{41}H_{65}B_2NO_4$ : 657.5099, Found: 657.5105.
- [0093] 5) 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화학식 8)의 합성
- [0094] 소듐하이드라이드 (2.9g, 71.08 mmol)를 테트라하이드로퓨란 (100 ml)에 녹인 것을 RT에서 100ml의 테트라하이드로퓨란에 녹인 9H-카바졸 (화학식 7) (10 g, 59.8 mmol)에 첨가하였다. 10분 후 상온에서 1,6-다이브로모헥산 (19ml, 119.6 mmol)을 첨가하여 하루 동안 60 °C에서 반응하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 12.68 g(64%)의 흰색물질을 얻었다.
- [0095]  $^1H$  NMR (200MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$ (ppm) 1.39-1.55 (m, 4H), 1.74-1.96 (m, 4H), 3.36 (t, 2H, J = 7.33Hz), 4.31 (t, 2H, J = 7.51Hz), 7.21 (t, 2H, J = 6.04Hz), 7.27-7.52 (m, 4H), 8.10 (d, 2H, J = 7.69Hz).
- [0096]  $^{13}C$  NMR (75MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  26.30, 27.77, 28.67, 32.44, 33.63, 42.66, 108.51, 118.70, 120.25, 122.73, 125.52, 140.28.
- [0097] 6) N-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11)의 합성
- [0098] 4-하이드록시 벤조하이드라자이드 (화학식 9) (10 g, 64.4 mmol)과 벤조일 클로라이드 (화학식 10) (9.16 ml, 77.3 mmol)를 피리딘 200 ml에 녹인 후 120 °C에서 6시간 아르곤 기체하에 반응하였다. 이후 상온으로 식히고 1 M 염산을 이용하여 용액의 pH를 4 ~ 5로 맞춰 주었다. 여기에 에탄올 500 ml를 가하여 침전시켰다. 13.58 g (82.3%)의 흰색 고체를 얻었다.
- [0099]  $^1H$  NMR (200MHz, DMSO):  $\delta$ (ppm) 6.82 (d, 2H, J = 8.42Hz), 7.47-7.89 (m, 7H), 10.21 (s, 1H), 10.37 (s, 1H).
- [0100]  $^{13}C$  NMR (75MHz, DMSO):  $\delta$ (ppm) 122.85, 128.15, 129.20, 129.72, 129.76, 130.57, 132.55, 134.91, 165.81, 166.53.
- [0101] 7) 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페놀 (화학식 12) 의 합성
- [0102] 상기 N-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11) (13.5 g, 58.0 mmol)을 싸이오닐클로라이드 (200 ml)에 첨가한 후 80 °C에서 5시간 아르곤 기체하에 반응하였다. 반응 후 남아 있는 싸이오닐클로라이드를 제거시킨 후 천천히 500 ml의 물을 첨가하였다. 물을 첨가하여 침전시킨 후 12시간 동안 진공건조시켰다. 10.3 g (74.7%)의 물질을 얻었다.
- [0103]  $^1H$  NMR (200MHz, DMSO):  $\delta$ (ppm) 6.94 (d, 2H, J = 8.4Hz), 7.71-7.86 (m, 3H), 7.93 (d, 2H, J = .06Hz), 8.03-8.11(m, 2H).
- [0104]  $^{13}C$  NMR (75MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) 122.65, 126.98, 128.41, 128.71, 129.11, 130.28, 131.80, 133.95.
- [0105] 8) 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸 (화학식 13)의 합성
- [0106] 소듐하이드라이드 (1.23 g, 30.7 mmol)를 테트라하이드로퓨란 용매(70 ml)에 녹인 것을 상온에서 70 ml의 테트라하이드로퓨란에 녹인 상기 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페놀 (화학식 12) (6.1 g, 25.6 mmol)(14)에 첨가하였다. 10분 후 상온에서 1,6 다이브로모헥산 (8.1 ml, 51.2 mmol)을 첨가하여 하루 동안 60 °C에서 반응하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 4.4 g(43%)의 흰색 고체를 얻었다.
- [0107]  $^1H$  NMR (200MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ (ppm) 1.51-1.61 (m, 4H), 1.84-1.91(m, 4H), 3.43 (t, 2H, J = 6.78Hz), 4.04 (t,



2H, J = 6.23Hz), 7.01 (d, 2H, J = 8.43Hz), 7.51-7.55(m, 3H), 8.06 (d, 2H, J = 9.16Hz), 8.10-8.15 (m, 2H).

[0108]  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 25.25, 27.88, 28.95, 32.63, 33.69, 67.99, 114.98, 116.32, 126.82, 128.33, 128.69, 129.02, 129.52, 131.49, 161.86.

[0109] 9) 9,9-비스-(6-카바졸-9-일-헥실)-9H-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 15)의 합성

[0110] 상기 2,7-다이브로모-9H-플루오렌 (화학식 14) (2 g 6.17 mmol)을 트리에틸벤질암모늄 클로라이드 (0.028 g 0.124 mmol)와 함께 20 ml의 다이메틸설폭사이드 용매에 녹였다. 60 °C에서 2시간 정도 가열한 후, 상기 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화학식 8) (4.06 g, 12.4 mmol)을 60 ml의 다이메틸설폭사이드용매에 녹인 후 첨가하였다. 이후 50% 소듐하이드록사이드 수용액 1 ml 첨가한다. 상온에서 6시간 반응하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.65 g(48%)의 주황색 오일을 얻었다.

[0111]  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 0.55 (m, 4H), 1.10 (m, 8H), 1.69 (t, 4H, J = 6.8 Hz), 1.81 (m, 4H), 4.18 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 7.21 (t, 2H, J = 7.1 Hz), 7.31 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.37 (s, 2H), 7.41-7.50 (m, 6H), 8.08 (d, 2H, J = 8.0 Hz).

[0112]  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 23.7, 27.1, 29.0, 29.8, 40.3, 43.1, 55.7, 108.8, 118.9, 120.5, 121.5, 121.8, 123.0, 125.8, 126.3, 130.5, 139.5, 140.6, 152.4.

[0113] 10) 9,9-비스-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사디아아졸-2-일)페녹시]헥실}-9H-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 16)의 합성

[0114] 상기 2,7-다이브로모-9H-플루오렌 (화학식 14) (2 g 6.17 mmol) 을 트리에틸벤질암모늄 클로라이드(0.028 g 0.124 mmol) 와 함께 70 ml의 다이메틸설폭사이드 용매에 녹였다. 60 °C에서 2시간 정도 가열한 후, 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사디아아졸 (화학식 16) (5.45 g, 13.6 mmol)을 80 ml의 다이메틸 설폭사이드용매에 녹인 후 첨가하였다. 이후 50% 소듐하이드록사이드 수용액 1 ml 첨가하였다. 60 °C에서 6시간 반응하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.8 g (47%)의 흰색 고체를 얻었다.

[0115]  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ (ppm) 0.68 (m, 4H), 1.24 (m, 8H), 1.7 (m, 4H), 1.9 (m, 4H), 3.92 (t, 4H), 6.97 (d, 4H), 7.46 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.54 (m, 8H), 8.05 (d, 4H), 8.14(m, 4H).

[0116]  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 23.7, 25.8, 29.2, 29.7, 40.4, 55.8, 58.3, 115.2, 116.4, 121.5, 126.3, 124.3, 126.3, 127.0, 128.9, 129.3, 130.6, 131.8, 139.3, 152.5, 162.1, 164.3, 164.8.

[0117] 11) 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사디아아졸-2-일)페녹시]헥실}-9H-플루오렌-9일)헥실]-9H-카바졸 (화학식 17)의 합성

[0118] 상기 2,7-다이브로모-9H-플루오렌 (화학식 14) (5 g, 15.43 mmol) 을 트리에틸벤질암모늄 클로라이드(0.08 g 0.31 mmol)와 함께 50 ml의 다이메틸설폭사이드 용매에 녹였다. 60 °C에서 2시간 정도 가열한 후 상기 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화학식 8) (6.19 g, 15.43 mmol)과 상기 15) 화합물 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사디아아졸 (5.09 g, 15.43 mmol)을 100 ml의 다이메틸설폭사이드용매에 녹인 후 첨가하였다. 이후 50% 소듐하이드록사이드 수용액 2 ml를 첨가하였다. 60 °C에서 6시간 반응하였다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.3 g (17%)의 흰색 고체를 얻었다.

[0119]  $^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 0.56-0.61 (m, 4H), 1.12-1.26 (m, 8H), 1.59-1.72 (m, 4H) 1.88 (t, 2H, J =



9.76Hz), 1.90 (t, 2H, J = 9.28Hz), 3.92 (t, 2H, J = 6.35Hz), 4.19 (t, 2H, J = 7.08Hz), 6.97 (d, 2H, J = 9.03Hz), 7.19-7.27 (m, 2H), 7.32 (d, 2H, J = 8.06Hz), 7.42-7.55 (m, 1H), 8.03-8.15 (m, 6H).

[0120]  $^{13}\text{C}$  NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 23.47, 23.52, 25.56, 26.77, 28.72, 28.89, 29.46, 29.55, 39.97, 40.05, 42.80, 55.48, 68.02, 108.54, 114.91, 116.13, 118.63, 120.25, 121.19, 121.50, 122.71, 124.10, 125.50, 126.03, 126.77, 128.61, 128.97, 130.26, 131.44, 139.01, 140.31, 152.17, 161.84.

[0121] 12) 폴리(2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실-9H-플루오렌-co-2-(9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸-2-일)-9,9-비스(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실)-9H-플루오렌) (PFCzCzPCz-co-PFOxdPCz)의 합성

[0122] 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-N-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6) (0.273 g, 0.415 mmol)과 9,9-비스-(6-카바졸-9-일-헥실)-9H-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 15) (0.17 g, 0.207 mmol) 9,9-비스-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시]헥실}-9H-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (0.2 g, 0.207 mmol) (화학식 16) 과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2 M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 220 mg을 얻었다.

[0123] <실시예 2>

[0124] 폴리(9-(6-(9H-카바조릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzOxd-alt-PCz) (화학식 19)의 제조

[0125] 13) 폴리(9-(6-(9H-카바조릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸릴)페녹시)헥실-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzOxd-alt-PCz) (화학식 19)의 합성

[0126] 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-N-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6) (0.294 g, 0.447 mmol)과 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시]헥실}-9H-플루오렌-9일)헥실]-9H-카바졸 (화학식 17) (0.4 g, 0.447 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2 M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 185 mg을 얻었다.

[0127] <실시예 3>

[0128] 폴리(9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzCz-alt-PCz) (화학식 20)의 제조

[0129] 14) 폴리(9,9-비스(6-(9H-카바조릴)헥실-9H-플루오렌-alt-9-(헵타데칸-9-일)-9H-카바졸) (PFCzCz-alt-PCz) (화학식 20)의 합성

[0130] 2,7-비스(4',4',5',5'-테트라메틸-1',3',2'-다이옥사보로란-2'-일)-N-9"-헵타데카닐카바졸 (화학식 6) (0.319 g, 0.486 mmol)과 9,9-비스-(6-카바졸-9-일-헥실)-9H-플루오렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 15) (0.4 g, 0.486 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (0.5-1.5 mol%)을 4 ml의 톨루엔과 2 M의 탄산 포타슘 용매 4 ml에 첨가하였다. 48시간 동안 아르곤 기체 하에서 역류시키고, 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물과 200 ml의 메탄올에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 220 mg을 얻었다.

- [0131] 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성하여 제조한 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz 및 PFCzCz-alt-PCz은 유기 용매에 대한 용해도가 우수하여 일반적인 유기 용매에 완전히 용해되었다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하며, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 12,000-16,000이고, 질량평균 분자량이 46,000-58,000이며, 분산도가 3.7-4.0이다.
- [0132] 이들은 약 380 nm에서 최대 흡수를 나타내고, PL은 약 425-430 nm에서 최대 발광을 나타내고 적색 및 적외선의 영역에서 발광한다.
- [0133] <실시예 4>
- [0134] PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz 및 PFCzCz-alt-PCz을 이용한 발광 소자의 제조
- [0135] 유리 또는 플라스틱 기판 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode) 상부에 고분자 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)을 형성하였다.
- [0136] 상기 정공 수송층 상부에 상기 실시예 1 ~ 실시예 3에서 제조한 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz 및 PFCzCz-alt-PCz를 도포하여 고분자를 이용한 물질 발광층을 형성하고, 상기 물질 발광층 상부에 정공 블로킹층(hole blocking layer)을 형성하였다.
- [0137] 상기 물질 발광층 상부에 전자 수송층(electron transport layer)을 형성하고, 칼슘(Ca):알루미늄(Al) 금속 전극을 형성하였다. 발광은 CzCNPFV1, CzCNPFV2 및 CzCNPFV3에서 일어났다.
- [0138] 상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다. EL(electroluminescence) 스펙트럼은 426과 541, 426 및 426 과 529 nm에서 최대 형광 빛을 방출하였다.
- [0139] **평가 및 결과**
- [0140] 실시예 2와 3에서 제조한 유기 발광 물질의 특성을 측정하였으며, 도 2 및 도 3은 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz 및 PFCzCz-alt-PCz의 용액과 필름에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸다. 도 2 및 도 3을 참조하면, 380-390 nm에서 빛을 흡수하였다.
- [0141] 도 4 및 도 5는 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz 및 PFCzCz-alt-PCz의 용액과 필름에서의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 4 및 도 5를 참조하면, 420- 440 nm에서 빛을 발광하였다.
- [0142] 도 6은 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz과 PFCzCz-alt-PCz를 이용한 발광 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 도 6를 참조하면, EL(electroluminescence) 스펙트럼은 420-430 nm에서 최고 피크를 보였으며, 또한 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz의 경우 장파장 영역 강한 발광을 방출하였다.
- [0143] 도 7은 제작된 발광 소자의 전압-전류밀도 특성 및 발광 효율을 나타낸다. 도 7을 참조하면, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 나타내며, 약 7V부터 높은 전류밀도를 나타내었다.
- [0144] 도 8은 제작된 발광 소자의 전압-밝기 특성 및 발광 효율을 나타낸다. 도 8을 참조하면, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 나타내며, 약 7V부터 눈에 볼 수 있는 밝은 형광 빛을 방출하였다.
- [0145] 도 9는 PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz, PFCzOXd-alt-PCz과 PFCzCz-alt-PCz를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그래프이다. PFCzCzPCz-co-PFoxdxdPcz의 경우 최고 밝기는 0.15 cd/A 로 나타났다.

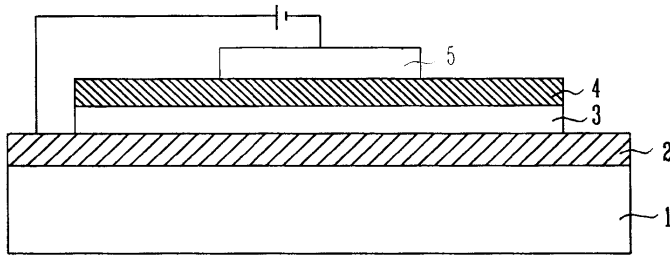
# 부호의 설명

[0146]

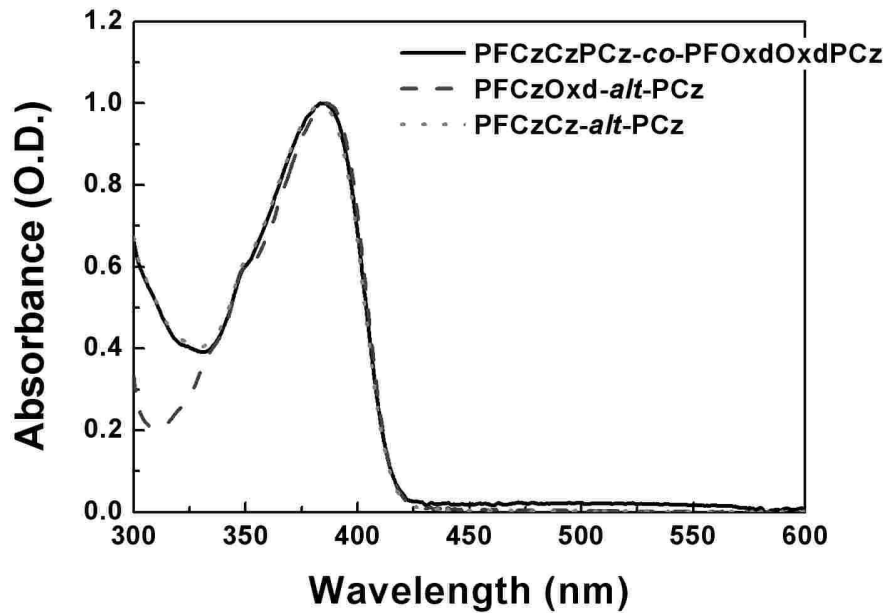
- 1 : 기판                      2 : 반투명 전극  
3 : 정공 수송층              4 : 고분자 발광층  
5 : 금속 전극

## 도면

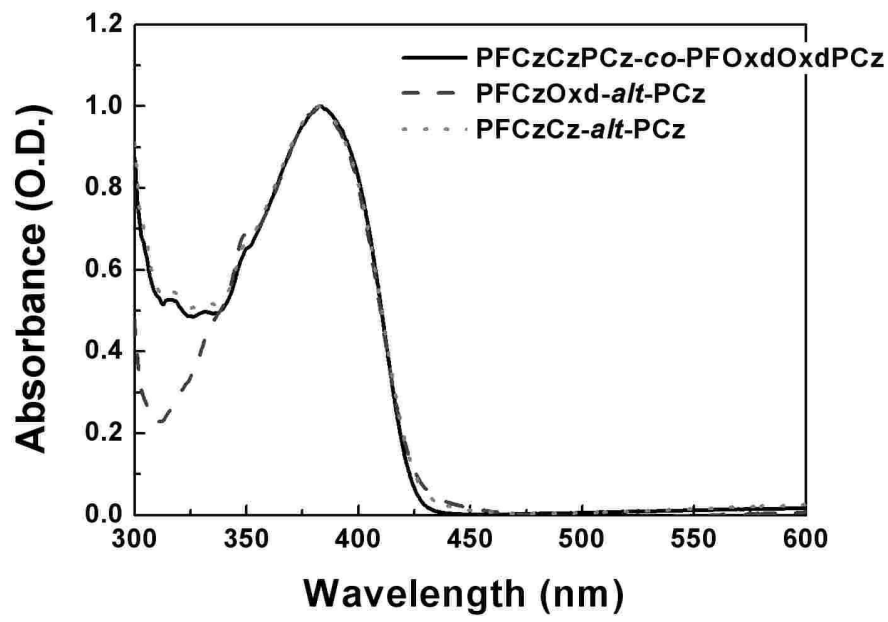
도면1



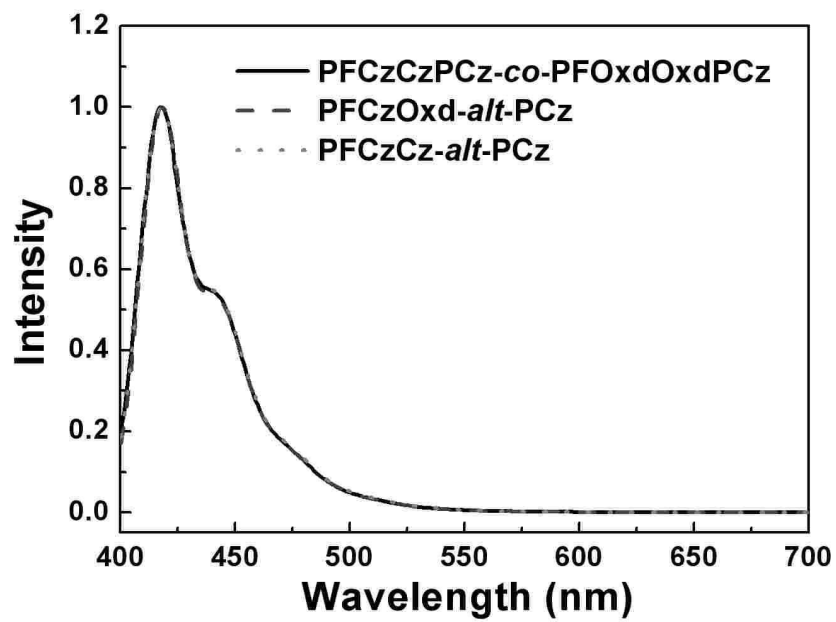
도면2



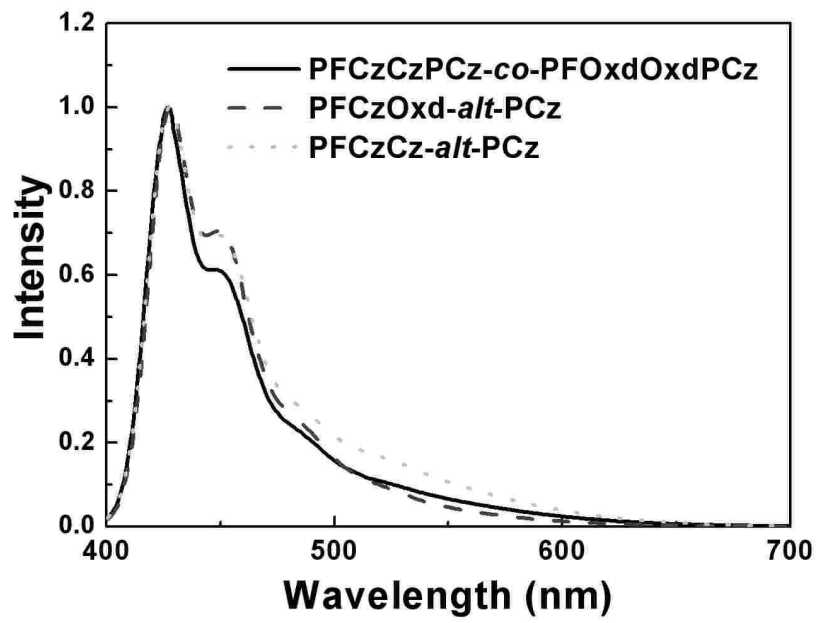
도면3



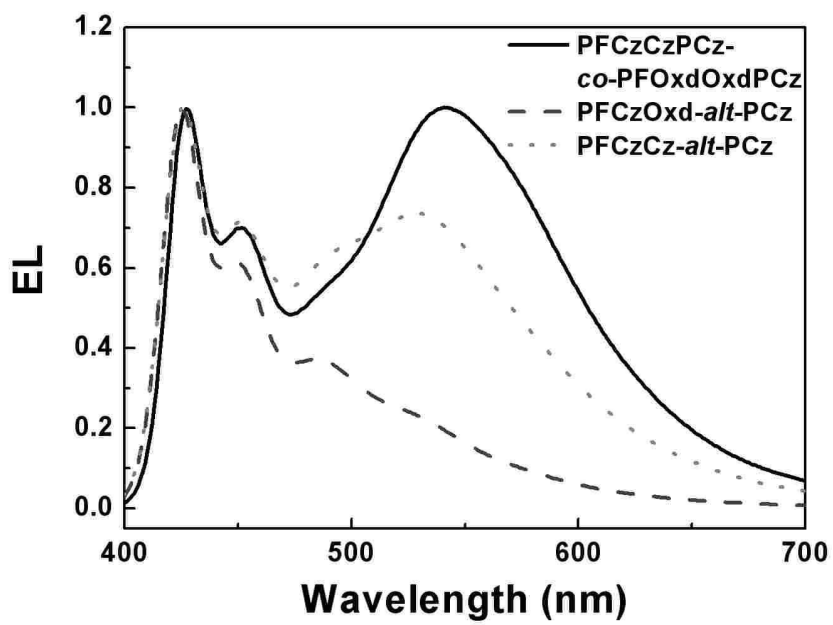
도면4



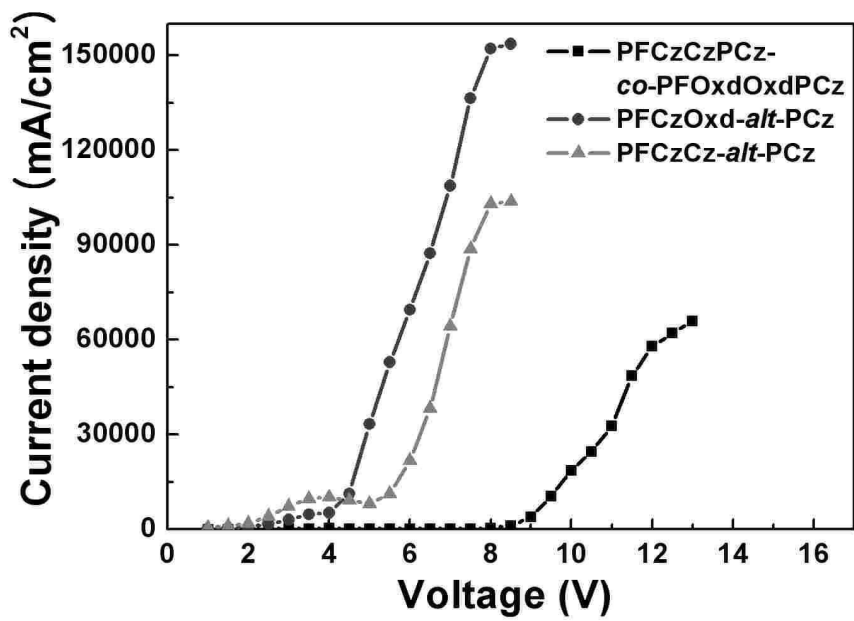
도면5



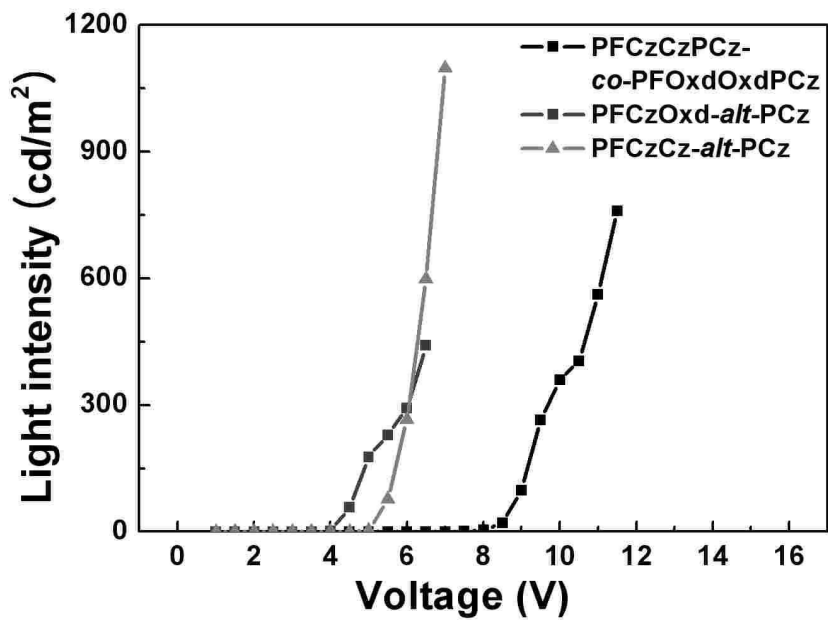
도면6



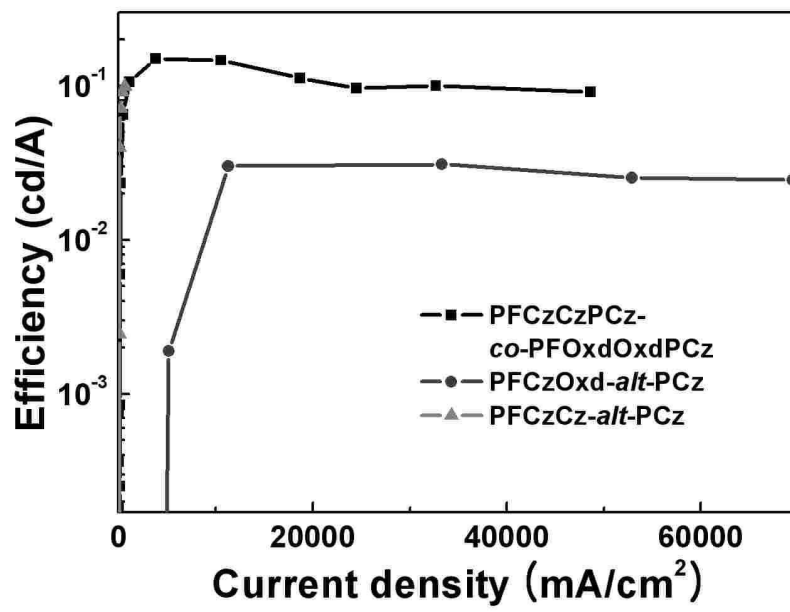
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	含有呋唑和恶二唑官能团的发光聚合物和使用它们的电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR101189829B1</a>	公开(公告)日	2012-10-10
申请号	KR1020100046736	申请日	2010-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
当前申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
[标]发明人	SUH HONG SUK 서홍석 JIN YOUNG EUP 진영읍 SONG SU HEE 송수희 PARK SEI JUNG 박세정 KIM JIN YOUNG 김진영		
发明人	서홍석 진영읍 송수희 박세정 김진영		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5056 H01L51/0039 C08G61/124 Y02E10/549 Y02E10/50		
代理人(译)	金诚铉		
其他公开文献	KR1020110127319A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

用途：提供发光聚合物以使得能够在发射荧光的同时溶解在有机溶剂中，以便于电子器件的输送，并且确保优异的可加工性，因为不需要高温热处理工艺。组成：发光聚合物由化学式1表示。发光聚合物的质均分子量为10,000-100,000。电致发光器件在基板的上部连续形成半透明电极，空穴传输层，聚合物发光层和金属电极。聚合物发光层由发光聚合物形成。电致发光器件还包括在聚合物发光层和金属电极之间选自空穴阻挡层和电子传输层的一个或多个层。

