



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월10일
(11) 등록번호 10-1210529
(24) 등록일자 2012년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0126192
(22) 출원일자 2009년12월17일
심사청구일자 2009년12월17일
(65) 공개번호 10-2011-0069451
(43) 공개일자 2011년06월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR100176331 B1

(73) 특허권자
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
서홍석
부산광역시 금정구 부산대학로 10, 대우아파트 112동 502호 (부곡동)
이광희
광주광역시 북구 첨단과기로 123, 교수 사택 A동 106호 (오룡동, 광주과학기술원)
(74) 대리인
김성현

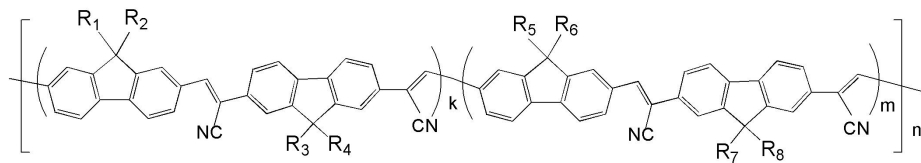
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 시아노 작용기 및 카바졸 작용기를 갖는 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자

(57) 요약

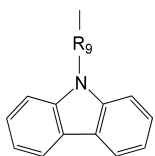
하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 개시한다:



상기 식에서,

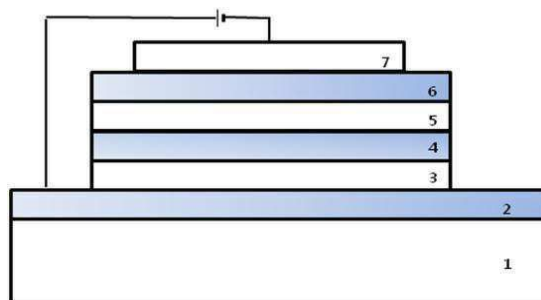
R1 내지 R8은 각각 독립적으로 C4-C10의 선형 알킬이거나 또는 화학식 2로 표시되는 화합물이되, R1 내지 R8 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이고, k 및 m은 0.5이고, n은 5 내지 100의 정수이고,

[화학식 2]



상기 식에서, R9는 C4-C10의 선형 알킬렌이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

진영읍

부산광역시 중구 보수동3가 보수상가아파트 608호

송수희

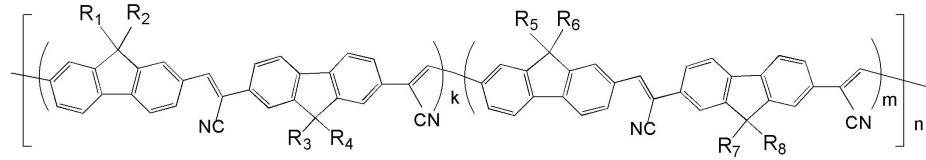
부산광역시 금정구 중앙대로1944번길 10, 1303호
(구서동, 여전씨티빌)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 1]



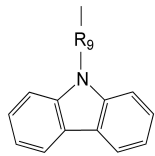
상기 식에서,

R1 내지 R8은 각각 독립적으로 C4-C10의 선형 알킬이거나 또는 화학식 2로 표시되는 화합물이되, R1 내지 R8 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

k 및 m은 0.5이고,

n은 5 내지 100의 정수이고,

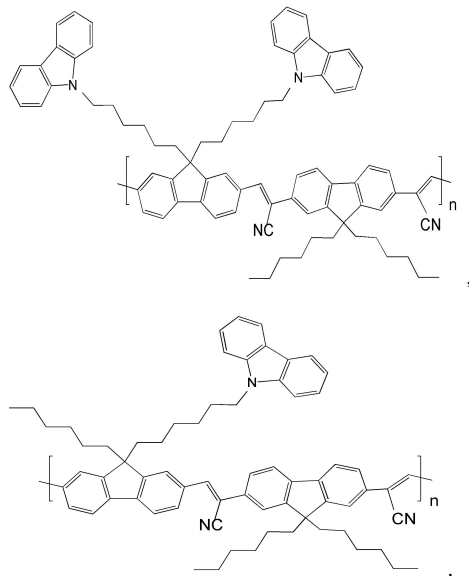
[화학식 2]



상기 식에서, R9는 C4-C10의 선형 알킬렌이다.

청구항 2

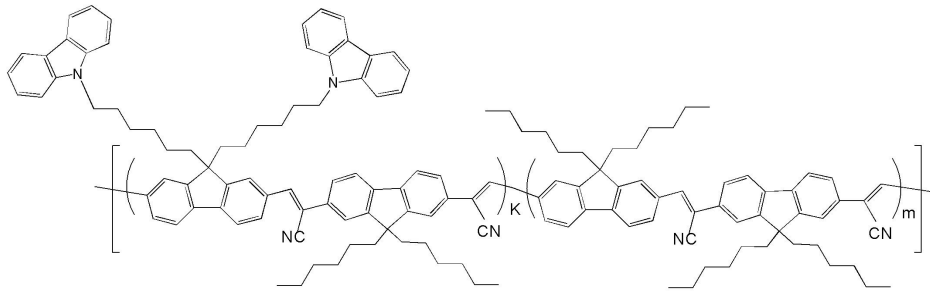
제1항에 있어서, 상기 발광 고분자가 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:



n은 5 내지 100의 정수이다.

청구항 3

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



상기 식에서,

k, m은 0.5이고,

n은 5 내지 100의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 발광 고분자의 중량평균분자량은 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 기관은 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 7

제1항에 따른 발광 고분자를 이용한 광 에너지 변환소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 시아노 작용기 및 카바졸 작용기를 가진 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 우수한 시아노 작용기 및 카바졸 작용기를 갖는 발광 고분자 또는 그 유도체 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전기 발광 소자는 발광층인 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 (electron) 및 정공 (hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 유기물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출됨으로써 화상을 표시하게 된다. 이 유기 전기 발광 소자의 발광층을 이루는 물질로 이용되는 발광 고분자는 그 주쇄의 π -전자 파동함수의 중첩에 의하여 에너지 준위가 전도대와 가전도대로 분리되기 때문에 그 에너지 차이에 해당하는 밴드 간격 (band gap) 에너지에 의하여 고분자의 반도체 성질이 결정되며, 완전 색상 (full color)의 구현이 가능하다.

[0003] 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 π -공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 $1000cd/m^2$ 의 다층구조를 갖는 발광 소자가 발표된 이후 많은 연구가 진

행되고 있다.

[0004] 이들은 합성 경로가 간단하여 다양한 형태의 물질 합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 지난 수년간 안정성을 보완한 발광 고분자를 발광 소자(light-emitting diodes (LEDs))에 이용하기 위해 새로운 발광 고분자의 설계와 합성에 노력을 하여 왔다.

[0005] 그 중에서도 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.

[0006] 폴리플러렌은 고분자간의 상호작용으로 장파장에서의 발광이 증가된다고 보고 되어져 왔다. 이들 고분자를 이용한 관계된 문제점 중의 하나는 낮은 발광 효율을 보이고 있는 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋은 카바졸이 치환된 플러렌 비닐렌 단량체 사용하고 시아노기를 비닐렌에 도입한 고분자를 제공하는 것을 제공하는 것을 목적으로 한다.

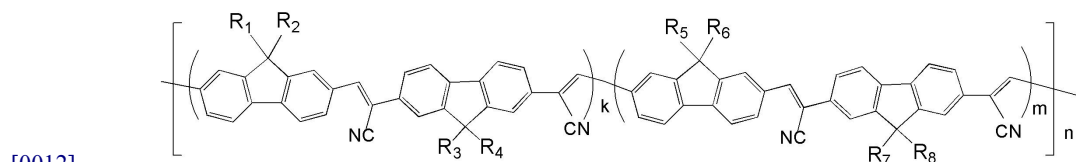
[0008] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 소자의 구동 전압을 낮추고, 효율을 향상시키며 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 개선한 전기 발광 소자 및 광 에너지 변환소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

[0011] [화학식 1]



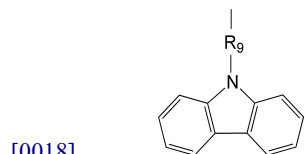
[0013] 상기 식에서,

[0014] R1 내지 R8은 각각 독립적으로 C4-C10의 선형 알킬이거나 또는 화학식 2로 표시되는 화합물이되, R1 내지 R8 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

[0015] k 및 m은 0.5이고,

[0016] n은 5 내지 100의 정수이고,

[0017] [화학식 2]



[0019] 상기 식에서, R9는 C4-C10의 선형 알킬렌이다.

[0020] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0021] 기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광

층은 상기 화학식 1에 따른 발광 고분자로 형성되는 전기 발광 소자를 제공한다.

[0022] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0023] 화학식 1에 따른 발광 고분자를 이용한 광 에너지 변환소자를 제공한다.

효 과

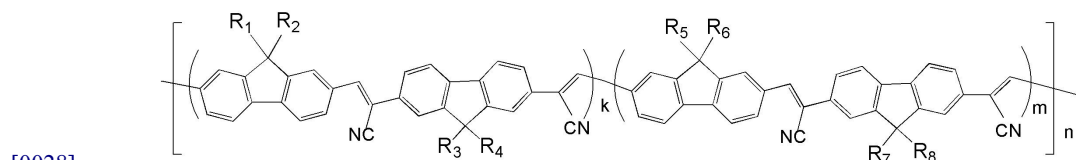
[0024] 본 발명에 따라 합성된 물질은 알킬 그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있고, 고온 열처리 과정을 필요로 하지 않을 수 있기 때문에 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 전기 발광 소자를 제작할 수 있다. 유기 발광 소자에 적용 시 소자의 구동 전압을 낮추고, 효율을 향상시키며 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 분자간 패키징이 잘 되는 성질을 이용하여 전자 이동도가 높고 열적 안정성이 향상된 유기 트랜지스터 등을 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명자들은 폴리플러렌비닐렌과 같이 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율이 우수한 재료에 대하여 연구하였다. 그 결과, 카바졸이 치환된 플러렌 비닐렌 단량체를 사용하고 시아노기를 비닐렌에 도입한 발광 고분자를 합성하여 우수한 특성을 나타냄을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0026] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

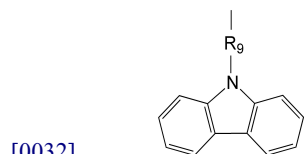
[0027] [화학식 1]



[0029] 상기 식에서,

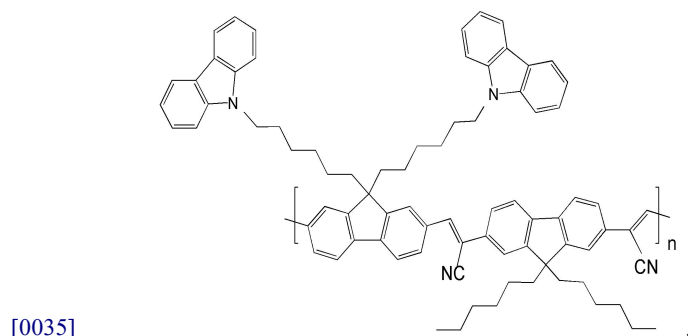
[0030] R1 내지 R8은 각각 독립적으로 C4-C10의 선형 알킬이거나 또는 화학식 2로 표시되는 화합물이되, R1 내지 R8 중 적어도 하나는 화학식 2로 표시되는 화합물이고, k 및 m은 0.5이고, n은 5 내지 100의 정수이고,

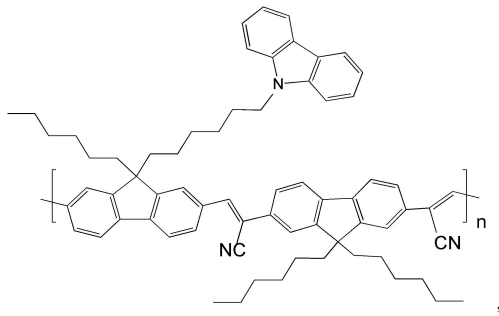
[0031] [화학식 2]



[0033] 상기 식에서, R9는 C4-C10의 선형 알킬렌이다.

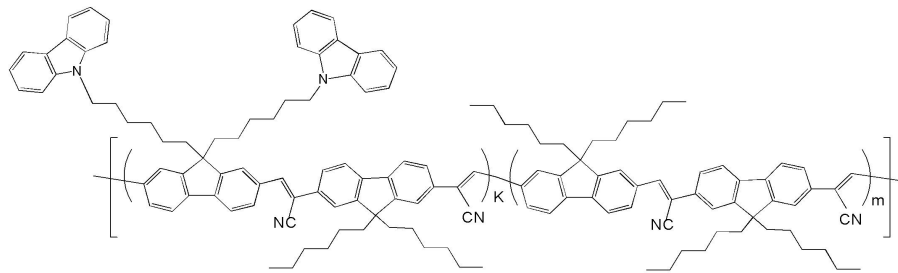
[0034] 본 발명의 발광 고분자는 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것이 바람직하다:





n은 5 내지 100의 정수이다.

또한 본 발명의 발광 고분자는 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것이 바람직하다:



상기 식에서, k, m은 0.5이고, n은 5 내지 100의 정수이다.

본 발명에 따른 발광 고분자의 중량평균분자량은 10,000 내지 100,000인 것이 바람직하다. 중량평균분자량이 10,000 미만인 경우에는 올리고머로서 고분자만의 역할을 하지 못하여 바람직하지 못하고, 100,000을 초과하는 경우에는 용해도의 문제가 발생하므로 바람직하지 못하다.

본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 예로는, 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (Poly((9,9'-dihexyl-9H-fluorene)(1-cyanoethene-1,2-diyl)(9,9-bis-(6-carbazol-9-yl-hexyl)-9H-fluorene)(2-cyanoethene-1,2-diyl))), 이하 CzCNPFV1이라고 한다.), 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)-co-((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (Poly((9,9'-dihexyl-9H-fluorene)(1-cyanoethene-1,2-diyl)(9,9-bis-(6-carbazol-9-yl-hexyl)-9H-fluorene)(2-cyanoethene-1,2-diyl)-co-((9,9'-dihexyl-9H-fluorene)(1-cyanoethene-1,2-diyl)(9,9'-dihexyl-9H-fluorene)(2-cyanoethene-1,2-diyl))), 이하 CzCNPFV2이라 한다.), 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9-헥실-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (Poly((9,9'-dihexyl-9H-fluorene)(1-cyanoethene-1,2-diyl)(9-hexyl-(6-carbazol-9-yl-hexyl)-9H-fluorene)(2-cyanoethene-1,2-diyl))), 이하 CzCNPFV3이라 한다.) 을 들 수 있으며, 이들 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 녹으며, 발광 효율이 높아 전기 발광 소자의 재료로서 유용하게 이용될 수 있다.

상기 화합물 중 상기 화학식 1로 표현되는 고분자 화합물로는, 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV1), 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)-co-((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV2), 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9-헥실-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV3)이 있다.

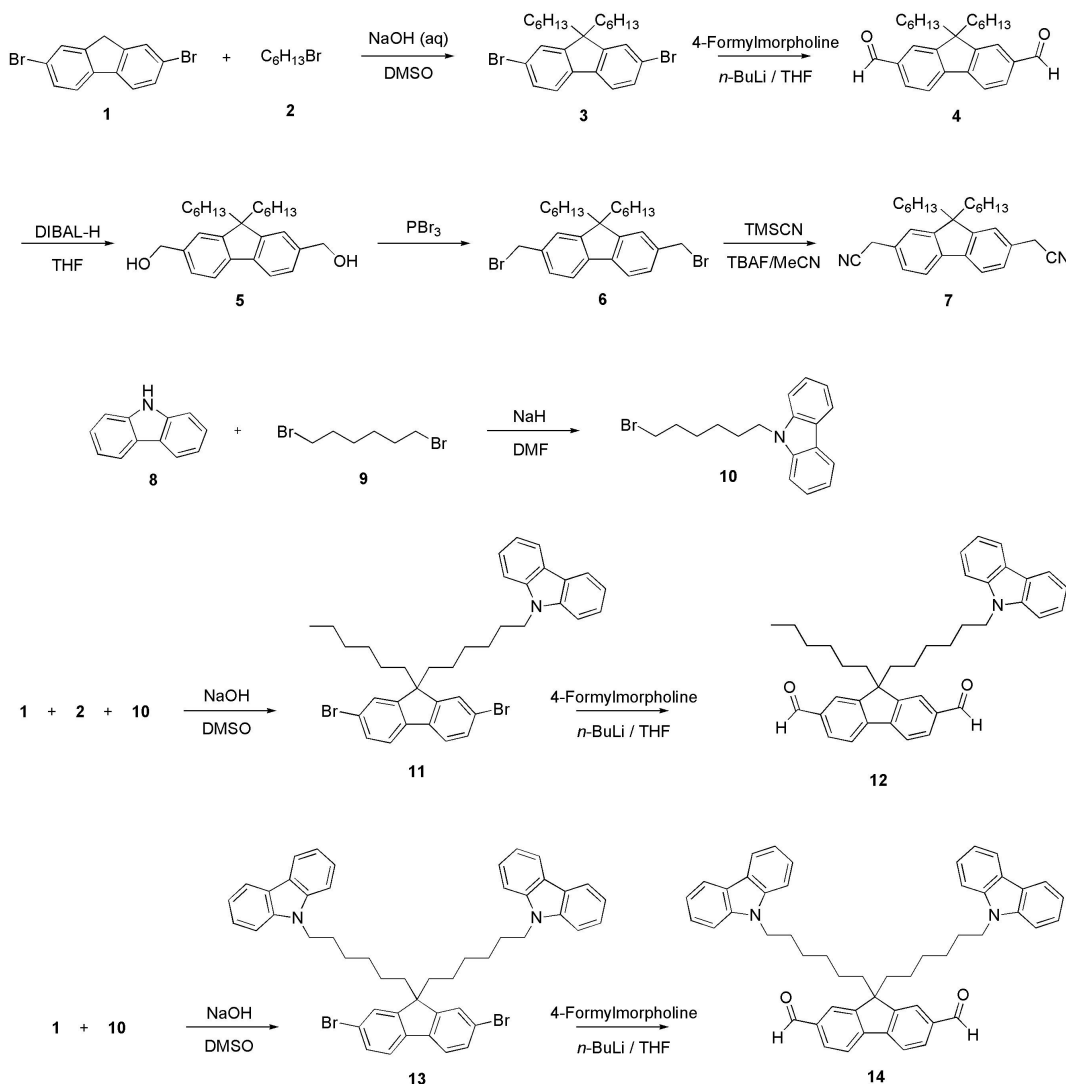
상기 화합물의 합성 방법은, 2,7-다이브로모-9H-플러렌에 알킬 치환기와 카바졸을 가진 치환기를 도입한 후, 포 밀몰포린을 사용하여 알데히드기를 도입하여 플러렌 단량체를 수득하고, 나보나겔 중합법(Knoevenagel condensation reaction) 을 통하여 다양한 치환체가 치환된 플러렌 고분자를 수득하는 것을 특징으로 한다.

먼저, 본 발명의 발광 재료로 이용되는 플러렌과 시아노 구조를 가진 단량체를 사용한 플러렌 유도체의 합성 방법을 설명하면 다음과 같다.

[0046]

폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테인-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테인-1,2-다이닐)) (CzCNPFV1), 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테인-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테인-1,2-다이닐))-co-((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테인-1,2-다이닐)(9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(2-시아노에테인-1,2-다이닐)) (CzCNPFV2), 및 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테인-1,2-다이닐)(9-헥실-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테인-1,2-다이닐)) (CzCNPFV3)의 합성공정을 반응식 1 및 반응식 2에 도시하였다.

반응식 1



[0047]

[0048]

반응식 1에 나타난 바와 같이, 화합물 2,7-다이브로모-9H-플러렌 (화학식 1)과 1-브로모헥세인 (화학식 2)을 반응시켜 2,7-다이브로모-9,9'-다이헥실-9H-플러렌 (화학식 3)을 수득하고, 상기 2,7-다이브로모-9,9'-다이헥실-9H-플러렌 (화학식 3)을 4-포밀몰포린과 반응시켜 9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2,7-다이카복실레이트 (화학식 4)를 수득하고, 상기 9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2,7-다이카복실레이트 (화학식 4)를 다이아아소부틸알루미늄 하이드라이드와 반응하여 (9,9'-다이헥실-7-하이드록시메틸-9H-플러렌-2-닐)-메탄올 (화학식 5)을 수득하고, 상기 (9,9'-다이헥실-7-하이드록시메틸-9H-플러렌-2-닐)-메탄올 (화학식 5)을 포스포러스 트라이브로마이드와 반응하여 2,7-비스(브로모메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플러렌 (화학식 6)을 수득하고, 상기 2,7-비스(브로모메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플러렌 (화학식 6)을 트라이메틸실릴시아나이드와 반응하여 (7-시아오메틸-9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2-닐)-아세토나이트릴 (화학식 7)을 수득한다.

[0049]

9H-카바졸 (화합식 8)과 1,6-다이브로모헥실 (화합식 9)을 반응하여 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화합식 10)을 수득한다.

[0050]

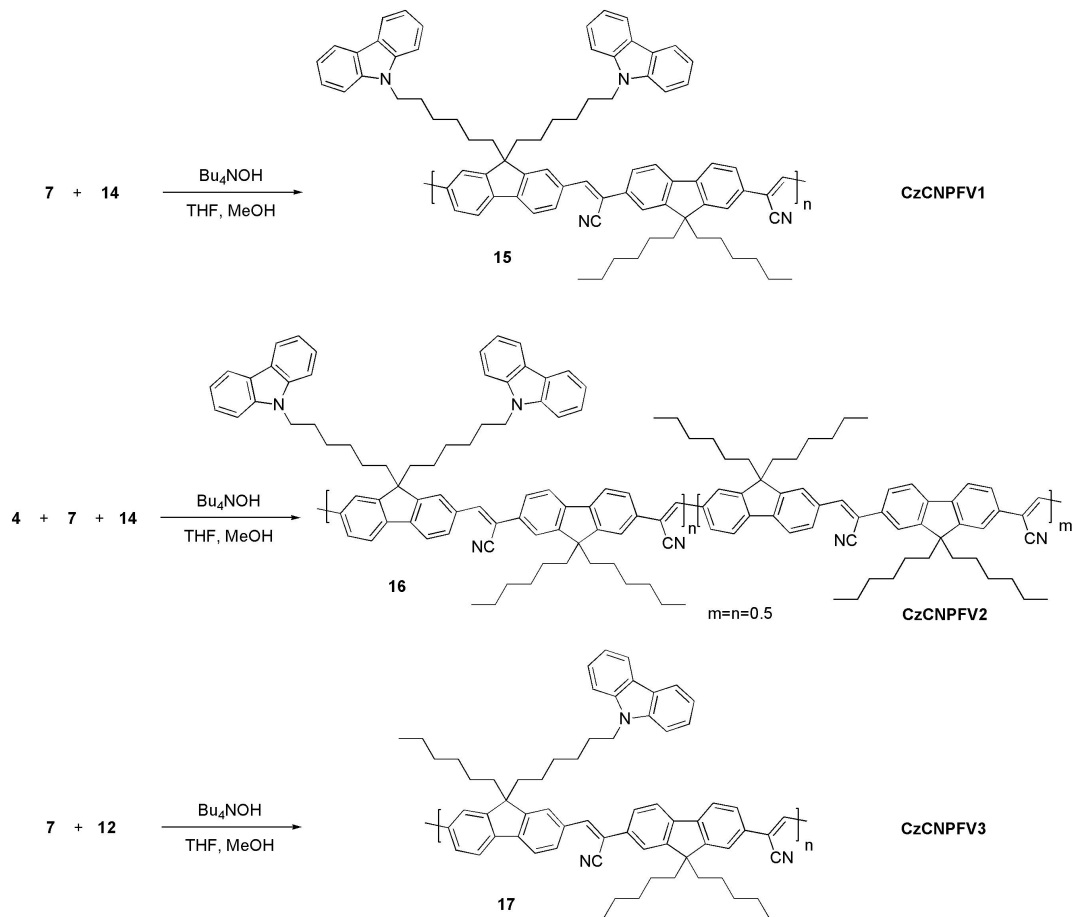
2,7-다이브로모-9H-플러렌 (화학식 1), 1-브로모헥세인 (화학식 2)와 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화학식 10)

을 반응시켜 9-(6-(2,7-다이브로모-헥실-9H-플러렌-9-닐)헥실)-9H-카바졸 (화학식 11)을 수득하고, 상기 9-(6-(2,7-다이브로모-헥실-9H-플러렌-9-닐)헥실)-9H-카바졸 (화학식 11)을 4-포밀몰포린과 반응시켜 9-(6-(9H-카바졸-9-닐)헥실)-9-헥실-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 12)를 수득한다.

[0051]

2,7-다이브로모-9H-플러렌 (화학식 1)과 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화학식 10)을 커플링 반응하여 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 13)를 수득하고, 상기 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 13)를 4-포밀몰포린과 반응시켜 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 14)를 수득한다.

반응식 2



[0052]

[0053]

반응식 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 고분자 물질의 합성과정을 도시한다. 반응식 2를 참고하면, (7-시아오메틸-9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2-닐)-아세트나이트릴 (화학식 7)과 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 14), Bu_4NOH , 테트라하이드로퓨란(THF) 그리고 MeOH을 사용하여 나보나겔 중합법(Knoevenagel condensation)으로 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에텐-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에텐-1,2-다이닐)) (CzCNPFV1) (화학식 15)을 수득한다.

[0054]

9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2,7-다이카복실레이트 (화학식 4), (7-시아오메틸-9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2-닐)-아세트나이트릴 (화학식 7)과 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 14), Bu_4NOH , 테트라하이드로퓨란(THF) 그리고 MeOH을 사용하여 나보나겔 중합법(Knoevenagel condensation)으로 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에텐-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에텐-1,2-다이닐))-co-((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에텐-1,2-다이닐)(9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(2-시아노에텐-1,2-다이닐)) (CzCNPFV2) (화학식 16)을 수득한다.

[0055]

(7-시아오메틸-9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2-닐)-아세트나이트릴 (화학식 7)과 9-(6-(9H-카바졸-9-닐)헥실)-9-헥실-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 12), Bu_4NOH , 테트라하이드로퓨란(THF) 그리고 MeOH을 사용하여 나보나겔 중합법(Knoevenagel condensation)으로 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에텐-1,2-다이

닐)(9-헥실-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV3) (화학식 17)을 수득한다.

- [0056] 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기 발광 소자 및 광 에너지 변환 소자를 제공한다.
- [0057] 본 발명의 전기 발광 소자는 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 본 발명에 따른 발광 고분자를 사용한다. 본 발명에 따른 전기 발광 소자는 고분자 발광층 및 금속전극 사이에 정공차단층(hole blocking layer) 및/또는 전자 수송층(electron transport layer)을 추가적으로 형성할 수 있다.
- [0058] 도 1은 본 발명에 따른 전기 발광 소자의 일 구현예를 도시하고 있다. 도 1을 참고하면, 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 물질 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)(3)을 형성하였다. 정공 수송층(3) 상부에 발광 물질을 도포하여 발광 고분자를 이용한 발광층(4)을 형성하고, 상기 발광층(4) 상부에 정공차단층(hole blocking layer)(5)을 형성하였다. 정공차단층(5) 상부에 전자 수송층(electron transport layer)(6)을 형성하고, 전자 수송층(6) 상부에 칼슘(Ca):알루미늄(Al) 금속 전극(7)을 형성할 수 있다.
- [0059] 본 발명은 플러렌과 시아노 구조를 가지고 있으며 옥색의 형광 빛을 발광하는 치환된 플러렌을 단량체로 사용한 플러렌 유도체를 합성함으로써, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋을 뿐 아니라, 유기 용매에 용해가 가능하게 됨으로써 제조 공정이 용이하게 된다. 아울러 상기 고분자 발광 소자를 구부림이 가능한 전기 발광 소자에 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 공기, 빛과 전기적인 자극에 안정하다는 장점을 가지고 있다.
- [0060] 이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.
- [0061] **실시예**
- [0062] **<실시예 1>**
- [0063] 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV1) (화학식 15)의 제조
- [0064] 1) 2,7-다이브로모-9,9'-다이헥실-9H-플러렌 (화학식 3)의 합성
- [0065] 2,7-다이브로모-9H-플러렌 (화학식 1) 5 g (15.43 mmol)과 트라이에틸벤질암모늄 크로라이드를 다이메틸설폭사이드 (DMSO) 40 mL에 녹인 후 60 ℃에서 1시간 동안 교반시킨 후, 1-브로모헥세인 (화학식 2) 25 mL과 50 % 수산화 소듐을 첨가하여 5시간 동안 실온에서 교반시켰다. 에틸 아세테이트 100 mL 을 첨가하고, 1.0 M 염산 용액으로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 7.22 g (95.0 %)의 흰색 결정을 얻었다.
- [0066] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.45-0.68 (m, 4H), 0.77 (t, 6H J = 6.6Hz), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.86-1.95 (m, 4H), 7.43-7.54 (m, 6H).
- [0067] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.98, 22.57, 23.63, 29.56, 31.45, 40.18, 55.66, 121.11, 121.45, 126.15, 130.13, 139.04, 152.53.
- [0068] 2) 9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2,7-다이카복실레이트 (화학식 4)의 합성
- [0069] 상기 1)의 화학식 3의 화합물 5.0 g (10.2 mmol)을 테트라하이드로퓨란 20 mL 에 녹인 후, -78 ℃에서 천천히 1.6 M 노말부틸리튬 14.0 ml (22.3 mmol)을 첨가하여 30분 동안 교반한다. 4-포틸몰포린 10.3 mL (102 mmol) -78 ℃에서 첨가한 후 24시간 동안 교반하고, 메틸렌클로라이드 300 mL을 첨가하고, 0.1 M 염산 용액으로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물

을 분리하였다. 2.7 g (67.8 %)의 노란색 고체를 얻었다.

[0070] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.40-0.64 (m, 4H), 0.74 (t, 6H J = 6.6Hz), 0.80-1.20 (m, 12H), 2.03-2.12 (m, 4H), 7.92 (m, 6H), 10.11 (s, 2H).

[0071] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.91, 22.47, 23.74, 29.47, 31.40, 40.02, 55.56, 121.30, 123.34, 130.31, 136.39, 145.59, 152.84, 192.19.

[0072] 3) (9,9'-다이헥실-7-하이드록시메틸-9H-플러렌-2-닐)-메탄올 (화학식 5)의 합성

[0073] 상기 2)의 화학식 4의 화합물 2.7 g (6.92 mmol)을 테트라하이드로퓨란 10 mL에 녹인 후, -78 °C에서 1.0 M 다이아이소부틸알루미늄 하이드라이드 34.6 mL (34.6 mmol)을 천천히 첨가한 후 -78 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 3 mL의 메탄올을 천천히 첨가시킨 후, 실온으로 온도를 상승시킨 후, 다이에틸 에테르 100 mL를 첨가하고, 물 100 mL로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.6 g (95 %)의 노란색 오일을 얻었다.

[0074] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.45-0.68 (m, 4H), 0.78 (t, 6H J =6.6Hz), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.90-1.98 (m, 4H), 4.77 (s, 4H), 7.31 (m, 4H), 7.66 (d, 2H, J =8.4Hz).

[0075] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.91, 22.51, 23.68, 29.63, 31.42, 40.28, 54.93, 65.53, 119.56, 121.44, 125.69, 139.71, 140.28, 151.22.

[0076] 4) 2,7-비스(브로모메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플러렌 (화학식 6)의 합성

[0077] 상기 3)의 화학식 5의 화합물 2.18 g (5.52 mmol)을 벤젠 20 mL에 녹인 후, 0 °C에서 포스포러스 트라이브로마이드 1.57 mL (16.57 mmol)을 천천히 첨가한 후, 45 °C에서 6 시간 동안 교반시켰다. 클로로포름 100 mL을 첨가하고, 물 100 mL로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.79 g (97 %)의 무색 액체를 얻었다.

[0078] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.45-0.68 (m, 4H), 0.78 (t, 6H J = 6.6Hz), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.89-1.98 (m, 4H), 4.60 (s, 4H), 7.34 (d, 4H, J =2.2Hz), 7.64 (d, 2H, J =8.0Hz).

[0079] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.99, 22.48, 23.62, 29.53, 31.35, 34.47, 40.07, 55.12, 120.04, 123.64, 127.99, 136.86, 140.72, 151.63.

[0080] 5) (7-시아오메틸-9,9'-다이헥실-9H-플러렌-2-닐)-아세트나이트릴 (화학식 7)의 합성

[0081] 상기 4)의 화학식 6의 화합물 0.39 g (0.89 mmol)을 아세트나이트릴 10 mL을 실온에서 녹인 후, 트라이메틸실릴 시아나이드 0.36 mL (2.67 mmol)와 테트라부틸암모늄 플로라이드 (TBAF) 2.67 mL (2.67 mmol)을 첨가하여 교반하였다. 노란색 반응물을 진공 증류 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 0.33 g (90 %)의 노란색 고체를 얻었다.

[0082] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.40-0.64 (m, 4H), 0.74 (t, 6H J = 6.6Hz), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.90-1.99 (m, 4H), 3.84 (s, 4H), 7.28 (d, 4H, J = 7.4Hz), 7.67 (d, 2H, J = 8.4Hz).

[0083] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.57, 22.08, 23.28, 23.34, 29.12, 30.96, 39.72, 54.94, 117.76, 119.95, 122.04, 126.39, 128.72, 139.77, 151.39.

[0084] 6) 9-(6-브로모헥실)-9H-카바졸 (화학식 10)의 합성

[0085] 9H-카바졸 (화학식 8) (10 g, 59.8 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (100 mL)에 녹여 실온에서 수산화 소듐 2.9 g (71.8 mmol) 용액에 천천히 첨가하여 10분간 교반하였다. 1,6-다이브로모헥산 (화학식 9) 19 mL (119.6 mmol)

을 반응물에 첨가하여 실온에서 12시간 동안 교반시켰다. 진공 증류 후 다이에틸에테르 200 mL를 첨가하고, 물 200 mL로 추출하였다. 남은 유기용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 12.68 g (64.2 %)의 흰색 고체를 얻었다.

[0086] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.39-0.55 (m, 4H), 1.77-1.95 (m, 4H), 3.37 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 4.32 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 7.26 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.42 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.45 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz), 8.10 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz).

[0087] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 26.81, 28.29, 29.19, 32.96, 34.25, 43.14, 109.07, 119.24, 120.79, 123.23, 126.07, 140.78.

[0088] 7) 9-(6-(2,7-다이브로모-헥실-9H-플러렌-9-닐)헥실)-9H-카바졸 (화학식 11)의 합성

[0089] 상기 1)의 화학식 1의 화합물 3.0 g (9.26 mmol)을 다이메틸설폭사이드 (DMSO) 40 mL에 녹인 후, 트라이에틸벤질암모늄 클로라이드를 촉매량 첨가하여 60 °C에서 1시간 동안 교반한 후, 상기 1)의 화학식 2의 화합물 1.65 mL (9.26 mmol)과 상기 6)의 화학식 10의 화합물 3.06 g (9.26 mmol)과 50% 수산화 소듐 용액 25 mL 을 첨가하여 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 에틸 아세테이트 500 mL를 첨가하고, 물 150 mL로 추출하였다. 남은 유기용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.39 g (37.6%)의 노란색 오일을 얻었다.

[0090] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.58-0.49 (m, 5H), 1.12-0.70 (m, 14H), 1.92-0.84 (m, 4H), 4.18 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz), 7.19 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 7.31 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.39-7.45 (m, 6H), 7.49 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 8.07 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz).

[0091] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.55, 14.24, 23.94, 27.03, 27.27, 28.26, 29.53, 33.80, 35.15, 41.30, 43.10, 43.66, 55.64, 108.84, 118.91, 120.54, 121.38, 121.46, 123.01, 125.79, 126.95, 130.42, 139.32, 140.59, 152.57.

[0092] 8) 9-(6-(9H-카바졸-9-닐)헥실)-9-헥실-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 12)의 합성

[0093] 상기 7)의 화학식11의 화합물 17.10 g (31.17 mmol)을 테트라하이드로퓨란 63 mL에 녹인 후, -78 °C에서 1.6 M 노말부틸리튬 42.80 mL (68.58 mmol)을 천천히 첨가하여 30분간 교반한 후, 4-포밀몰포린 23.90 mL (311.41 mmol)을 천천히 첨가한 후, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 0.1 M 염산 용액 80 mL을 첨가한 후, 물로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 11.79 g (64.8%)의 노란색 오일을 얻었다.

[0094] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.43-0.06 (m, 23H), 4.18 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.22 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.29 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.43 (t, 2H, $J = 8.0$), 7.90 (s, 6H), 8.09 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 10.09 (s, 2H).

[0095] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.51, 14.18, 23.62, 27.06, 27.06, 27.20, 28.21, 29.82, 33.82, 35.26, 41.19, 43.05, 43.63, 55.57, 108.82, 118.94, 120.55, 121.61, 122.98, 124.14, 125.79, 130.50, 136.46, 140.56, 145.87, 152.88, 192.25.

[0096] 9) 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이브로마이드 (화학식 13)의 합성

[0097] 상기 1)의 화학식 1의 화합물 7.1 g (21.82 mmol)을 다이메틸설폭사이드 (DMSO) 40 mL에 녹인 후, 트라이에틸벤질암모늄 클로라이드를 촉매량 첨가하여 60 °C에서 1시간 동안 교반한 후, 상기 6)의 화학식 10의 화합물 18.0 g (54.6 mmol)과 50% 수산화 소듐 용액 25 mL를 첨가하여 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 에틸 아세테이트

500 mL를 첨가하고, 물 150 mL로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 7.72 g (43%)의 노란색 오일을 얻었다.

[0098] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (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).

[0099] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (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.

[0100] 10) 9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌-2,7-다이카보알데하이드 (화학식 14)의 합성

[0101] 상기 9)의 화학식 13의 화합물 4.11 g (5.0 mmol)을 테트라하이드로퓨란 63 M 에 녹인 후, -78°C 에서 1.6 M 노말부틸리튬 6.88 mL (11.0 mmol)을 천천히 첨가하여 30분간 교반한 후, 4-포밀몰포린 3.82 mL (50.0 mmol)을 천천히 첨가한 후, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 0.1 M 염산 용액 80 mL을 첨가한 후, 물로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 11.79 g (64.8%)의 노란색 오일을 얻었다.

[0102] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.45 (m, 4H), 1.06 (m, 8H), 1.65 (m, 4H), 1.97 (m, 4H), 4.15 (t, 4H, $J = 7.1$ Hz), 7.18 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.27 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.40 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.85 (m, 6H), 8.06 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 10.04 (s, 2H).

[0103] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 23.8, 27.3, 29.2, 30.0, 40.9, 43.4, 56.1, 108.9, 119.2, 120.9, 121.7, 122.1, 123.4, 125.9, 126.5, 130.9, 139.8, 140.8, 152.9, 194.2.

[0104] 11) 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV1) (화학식 15)의 합성

[0105] 상기 5)의 화학식 7의 화합물 0.32 g (0.77 mmol)과 상기 10)의 화학식 14의 화합물 0.56 g (0.77 mmol)을 테트라하이드로퓨란 23 mL와 메탄올 12 mL인 후, 1.0 M 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 0.39 mL을 첨가하여 65°C 에서 12시간 동안 반응한다. 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올에 침전을 떨어트려 0.58 g (80.6 %)의 노란색 고체를 얻었다.

[0106] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.65-2.16 (m, 46H), 4.19 (t, 4H, $J = 7.1$ Hz), 7.17 (t, 4H, $J = 7.4$ Hz), 7.31 (d, 4H, $J = 7.9$ Hz), 7.40 (t, 4H, $J = 6.9$ Hz), 7.68-7.96 (m, 12H), 8.05 (d, 4H, $J = 7.7$ Hz).

[0107] <실시예 2>

[0108] 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐))-co-((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV2) (화학식 16)의 제조

[0109] 12) 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9-비스-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐))-co-((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에테틴-1,2-다이닐)(9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(2-시아노에테틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV2) (화학식 16)의 합성

[0110] 상기 5)의 화학식 7의 화합물 0.39 g (0.95 mmol)과 상기 2)의 화학식 4의 화합물 0.16 g (0.47 mmol)과 상기 10)의 화학식 14의 화합물 0.34 g (0.47 mmol)을 테트라하이드로퓨란 23 mL와 메탄올 12 mL인 후, 1.0 M 테트

라부틸암모늄 하이드록사이드 0.47 mL을 첨가하여 65°C에서 12시간 동안 반응시켰다. 실온까지 냉각 시킨 후, 메탄올에 침전을 떨어뜨려 0.58 g (80.6 %)의 노란색 고체를 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.67–2.07 (m, 98H), 4.18 (m, 4H), 7.18 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 7.32 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.41 (t, 4H, *J* = 8.3 Hz), 7.69–8.00 (m, 24H), 8.05 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz).

<실시예 3>

폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에틴-1,2-다이닐)(9-헥실-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV3) (화학식 17)의 제조

13) 폴리((9,9'-다이헥실-9H-플러렌)(1-시아노에틴-1,2-다이닐)(9-헥실-(6-카바졸-9-닐-헥실)-9H-플러렌)(2-시아노에틴-1,2-다이닐)) (CzCNPFV3) (화학식 17)의 합성

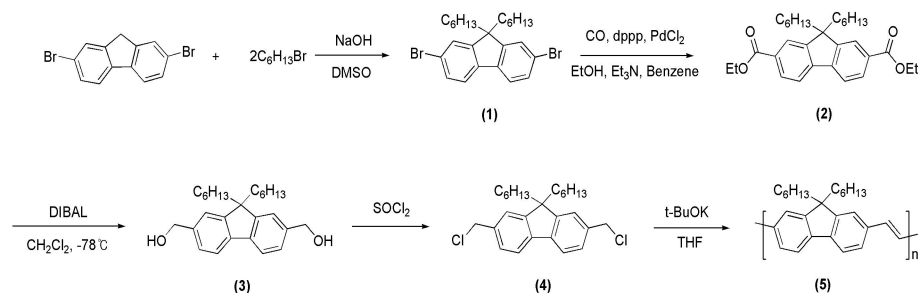
상기 5)의 화학식 7의 화합물 0.34 g (0.81 mmol) 과 상기 8)의 화학식 12의 화합물 0.45 g (0.81 mmol)을 테트라하이드로퓨란 23 mL와 메탄올 12 mL인 후, 1.0 M 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 0.43 mL을 첨가하여 65 °C에서 12시간 동안 반응한다. 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올에 침전을 떨어트리 0.58 g (80.6 %)의 노란색 고체를 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.65-2.07 (m, 49H), 4.18 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.32 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz), 7.38-7.44 (m, 2H), 7.66-7.98 (m, 12H), 8.05 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz).

<비교예 1>

폴리(9,9'-다이헥실플루오레비닐레) (화학식 5)의 제조

반응식 3



1) 2,7-다이브로모-9,9'-다이헥실-9H-플루오렌 (화학식 1)의 합성

5 g (15.43 mmol)의 2,7-다이브로모-9H-플루오렌을 다이메틸설폭사이드 (DMSO) 40ml에 녹인 용액에 아르곤 하에서 촉매량의 트리에틸벤질암모늄 클로라이드를 첨가하고 교반시켰다. 1시간 동안 60 °C 유지 후, 6.37 g (38.60 mmol)의 *n*-브로모헥산을 반응 혼합물에 첨가하였다. 60 °C에서 첨가 후 1시간 뒤에 25 mL의 50 % NaOH수용액으로 혼합물을 처리하고 5시간 동안 상온에서 교반시키고 에틸 아세테이트 500 mL를 첨가하였다. 유기층을 1.0 M 염산과 150ml의 물로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 7.22 g (95.0 %)의 흰색 결정을 얻었다.

m.p. 61 °C,

R_f 0.57 (SiO₂, hexane 100 %)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.45-0.68 (m, 4H), 0.77 (t, 6H *J*=6.6Hz), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.86-1.95 (m, 4H), 7.43-7.54 (m, 6H).

- [0125] ^{13}C -NMR (50MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.98, 22.57, 23.63, 29.56, 31.45, 40.18, 55.66, 121.11, 121.45, 126.15, 130.13, 139.04, 152.53.
- [0126] 2) 다이에틸 9,9-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-다이카복실레이트 (화학식 2)의 합성
- [0127] 상온에서 20 ml의 에탄올에 2,7-다이브로모-9,9'-다이헥실-9H-플루오렌 7.80g(25 mmol)을 녹인 용액에, 6.06 g (60 mmol)의 트리에틸아민, 44.3 mg (0.25 mmol)의 팔라듐(II) 클로라이드, 131.7 mg (0.50 mmol)의 트리페닐 포스핀을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100ml의 일산화탄소의 5.1 Mpa 이하 SUS-316 스테인레스 강철 오토클레이브에 배치시켰다. 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 5시간 열을 가한 후 반응 혼합물을 100ml의 1.0M 염산으로 세척한 후 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 11.85 g (99.0 %)의 노란색 오일을 얻었다.
- [0128] ^1H -NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.42-0.63 (m, 4H), 0.74 (t, 6H $J=6.6\text{Hz}$), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.99-2.08 (m, 4H), 7.78 (d, 2H, $J=7.6\text{Hz}$), 8.06 (d, 4H, $J=11.4\text{Hz}$).
- [0129] ^{13}C -NMR (50MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.94, 14.39, 22.50, 23.67, 29.53, 31.44, 40.04, 55.50, 61.07, 120.23, 124.10, 128.79, 129.97, 144.39, 151.78, 166.88.
- [0130] 3) (9,9'-다이헥실-7-하이드록시메틸-9H-플루오렌-2-일)-메탄올 (화학식 3)의 합성
- [0131] 다이에틸-9,9-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-다이카복실레이트 2.57g (5.38 mmol)을 10ml의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 -78 $^{\circ}\text{C}$ 에서 테트라하이드로퓨란에 1M로 녹인 다이이소부틸알루미늄 하이드라이드 26.9 mL (26.9 mmol)를 첨가하였다. -78 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 후 3ml의 메탄올로 추출하고, 상온까지 온도를 올린 후 200ml의 다이에틸 에테르를 첨가하였다. 용액을 소듐 클로라이드 포화 수용액 10ml로 세척하였다. 수용액 층을 다이에틸에테르 50ml로 2번 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.89 g (89 %)의 노란색 오일을 얻었다.
- [0132] ^1H -NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.45-0.68 (m, 4H), 0.78 (t, 6H $J=6.6\text{Hz}$), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.69 (s, 2H), 1.90-1.98 (m, 4H), 4.77 (s, 4H), 7.31 (d, 4H, $J=7.6\text{Hz}$), 7.66 (d, 2H, $J=8.4\text{Hz}$).
- [0133] ^{13}C -NMR (50MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.91, 22.51, 23.68, 29.63, 31.42, 40.28, 54.93, 65.53, 119.56, 121.44, 125.69, 139.71, 140.28, 151.22.
- [0134]
- [0135] 4) 2,7-비스(클로로메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플루오렌 (화학식 4)의 합성
- [0136] 화학식 3의 다이올 1.026 g (2.60 mmol)을 벤젠 10 ml에 녹인 용액을 상온에서 녹인 후, 사이오닐클로라이드 1.89 mL를 첨가한 후, 3시간 동안 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 반응물을 식힌 후 50% 염산 2 ml로 추출하였다. 에틸 아세테이트 10 ml로 2번 세척한 후 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.04 g (92%)의 노란색 고체를 얻었다.
- [0137] ^1H -NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.50-0.70 (m, 4H), 0.78 (t, 6H $J=7.3\text{Hz}$), 1.03-1.20 (m, 12H), 1.94-1.97 (m, 4H), 4.68(s, 4H), 7.45 (d, 4H, $J=9\text{Hz}$), 7.66 (d, 2H, $J=7.5\text{Hz}$).
- [0138] ^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.86, 22.37, 23.57, 29.45, 31.24, 40.02, 46.63, 55.04, 119.88, 123.06, 127.44, 136.53, 140.63, 151.45.
- [0139] 5) 폴리(9,9'-다이헥실플루오렌비닐렌)(화학식 5)의 합성
- [0140] 2,7-비스(클로로메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플루오렌 1.369 g (3.24 mmol)을 테트라하이드로퓨란 20 ml에 녹인 용

액을 40℃에서 97.06 mL (19.41 mmol)의 포타슘 터셔리부톡사이드를 테트라하이드로푸란에 0.25 M로 녹인 용액을 1시간 동안 떨어뜨렸다. 첨가하는 동안 반응물의 색은 무색에서 초록색을 거쳐 노란색으로 변하며, 점도는 눈에 띄게 증가하였다. 첨가가 끝난 후, 반응물을 상온에서 10시간 동안 교반시켰다. 실온까지 냉각시킨 후, 메탄올에 침전을 떨어트리 415 mg (56.5%)의 노란색 고체를 얻었다.

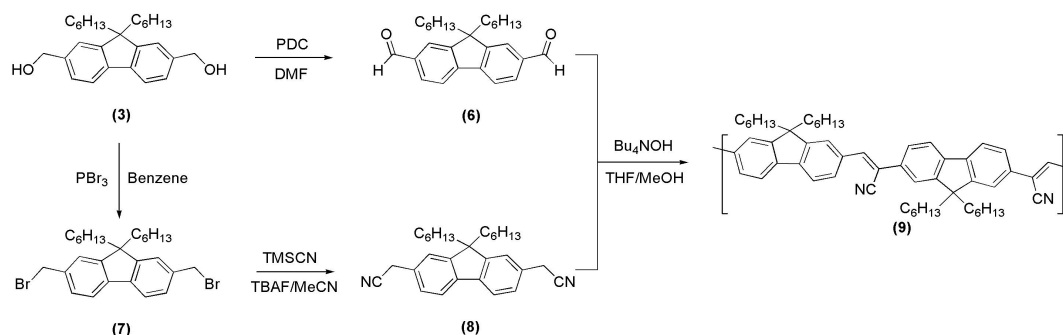
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.50-0.74 (m, 4H), 0.74-0.90 (m, 6H), 0.94-1.24 (m, 12H), 1.90-2.20 (m, 4H), 7.12(d, 1H, J=33Hz), 7.30 (d, 2H, J=10.5Hz), 7.50-7.62 (m, 4H), 7.68 (d, 1H, J=33Hz).

¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃): δ (ppm) 13.93, 22.59, 23.74, 29.76, 31.54, 40.58, 55.04, 119.59, 120.66, 122.94, 125.86, 128.67, 130.55, 140.66, 151.58.

<비교예 2>

CN-폴리(다이헥실플루오렌비닐렌) (화합식 9)의 제조

반응식 4



6) 9,9'-다이헥실-9H-플루오렌-2,7-다이카바-알데하이드 (화합식 6)의 합성

다이메틸포름아마이드 15 ml에 화합식 3의 다이올 2.28 g (5.80 mmol)를 녹인 용액에 0℃에서 피리딘다이크로메이트 5.22 g (13.87 mmol)를 첨가하였다. 0℃에서 4시간 후, 물 1 ml로 추출 후 다이에틸 에테르 100 ml로 녹였다. 10 ml 물로 2번 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.88 g (83%)의 노란색 고체를 얻었다.

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.40-0.64 (m, 4H), 0.74 (t, 6H J=6.6Hz), 0.80-1.20 (m, 12H), 2.03-2.12 (m, 4H), 7.92 (s, 6H), 10.11 (s, 2H).

¹³C-NMR (50MHz, CDCl₃): δ (ppm) 13.91, 22.47, 23.74, 29.47, 31.40, 40.02, 55.56, 121.30, 123.34, 130.31, 136.39, 145.59, 152.84, 192.19.

7) 2,7-비스(브로모메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플루오렌 (화합식 7)의 합성

2.18 g (5.52 mmol)의 화합식 3의 다이올을 20 ml의 벤젠에 녹인 용액에 1.57 mL (16.57 mmol)의 포스포러스 트리브로마이드를 0℃에서 첨가하였다. 45℃에서 6시간 동안 교반시킨 후, 반응물을 식힌 후 5 ml의 물을 첨가하였다. 수용액 층을 나눈 후, 클로로포름 10 ml로 2번 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.79 g (97%)의 무색의 오일을 얻었다.

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.45-0.68 (m, 4H), 0.78 (t, 6H J=6.6Hz), 0.90-1.20 (m, 12H), 1.89-1.98 (m, 4H), 4.60 (s, 4H), 7.34 (d, 4H, J=2.2Hz), 7.64 (d, 2H, J=8.0Hz).

- [0153] ^{13}C -NMR (50MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.99, 22.48, 23.62, 29.53, 31.35, 34.47, 40.07, 55.12, 120.04, 123.64, 127.99, 136.86, 140.72, 151.63.
- [0154] 8) (7-시아노메틸-9,9'-다이헥실-9H-플로렌-2-일)-아세토나이트릴(화학식 8)의 합성
- [0155] 2,7-비스(브로모메틸)-9,9'-다이헥실-9H-플루오렌 0.39 g (0.89 mmol)을 아세토나이트릴 10ml에 녹인 용액에 트리메틸실릴시아나이드 0.36 mL (2.67 mmol)과 테트라부틸암모늄 플ورا이드 2.67 mL (2.67 mmol)를 상온에서 첨가하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 0.33 g (90 %)의 노란색 고체를 얻었다.
- [0156] 9) CN-폴리(다이헥실플루오렌비닐렌) (화학식 9)의 합성
- [0157] 상기 8번의 화학식 8의 화합물 0.32 g (0.81 mmol)과 0.33g (0.81 mmol)의 6의 화합물을 23.3 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹인 용액에 메탄올 11.7 mL과 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 0.41 mL를 메탄올에 1M로 녹인 용액을 첨가하였다. (65-66 $^{\circ}\text{C}$). 12시간 동안 교반시킨 후 메탄올 30 mL로 추출하고 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 5분 동안 냉각시킨 후, 메탄올에 침전을 떨어트려 0.58 g (80.6 %)의 노란색 고체를 얻었다.
- [0158] ^1H -NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.50-0.90 (m, 10H), 0.90-1.30 (m, 12H), 1.90-2.20 (m, 4H), 7.60-8.10 (m, 7H).
- [0159] ^{13}C -NMR (50MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.98, 22.58, 23.80, 29.69, 31.47, 40.29, 55.57, 111.43, 118.53, 120.24, 120.63, 125.21, 133.54, 134.11, 142.55, 152.25.
- [0160] **분자량 및 PL특성 평가**
- [0161] 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성한 CzCNPFV1, CzCNPFV2 및 CzCNPFV3를 각각 유기 용매에 완전히 용해시켰다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하였고, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 7,700 - 37,000이고, 중량평균 분자량이 13,000 - 94,000이며, 분산도가 1.6 - 2.6이었다. 이들은 437 - 443 nm에서 최대 흡수를 나타내고, PL은 약 501 - 504 nm에서 최대 발광을 나타내고 적색 및 적외선의 영역에서 발광하였다.
- [0162] 비교예 1 및 비교예 2에서 합성하여 제조한 PFV, CNPFV를 각각 유기 용매에 완전히 용해시켰다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하였고, 측정된 분자량은 수평균 분자량은 7800 - 39000이고, 분산도는 1.54 - 2.28이었다. PL은 505와 535 nm에서 나타났다. 시아노 작용기가 도입되면서 약 30 nm가량 장파장으로 이동하였다.
- [0163] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 용액에서의 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 발광 고분자를 이용한 필름에서의 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 발광 고분자를 이용한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0164] **유기 발광 소자의 제조**
- [0165] 유리 또는 플라스틱 기판 상부에 인듐 틴 옥사이드(ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode) 상부에 정공 수송층(hole transporting layer)을 형성하였다.
- [0166] 정공 수송층 상부에 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2에서 제조한 발광물질을 각각 도포하여 고분자를 이용한 물질 발광층을 형성하고, 상기 물질 발광층 상부에 정공차단층을 형성하였다. 발광층 상부에 전자 수송층을 형성하고, 칼슘(Ca):알루미늄(Al) 금속 전극을 형성하였다.
- [0167] **발광 소자의 특성평가**

[0168] 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였고, 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에 대한 전압, 전류밀도, 휘도, 효율, 색순도 실험결과를 정리하여 표 1에 나타내었다:

표 1

고분자	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	turn-on 전 압 ^a (V)	전압 ^b (V)	전류밀도 ^b (mA/cm ²)	휘도 ^b (cd/m ²)	최대효율 (cd/A)	CIE (x,y) ^c
실시예 1 (CzCNPFV1)	504	6	10	1670	1370	0.18	(0.37, 0.55)
실시예 2 (CzCNPFV2)	500	3	8	2228	1724	0.12	(0.27, 0.58)
실시예 3 (CzCNPFV3)	496	4	6	1536	741	0.08	(0.26, 0.55)
비교예 1 (PFV)	468	4.8	9.5	512	610	0.12	(0.20, 0.23)
비교예 2 (CNPFV)	500	4	7	2183	1079	0.06	(0.29, 0.56)

[0170] a: 전압은 1cd/m²의 밝기를 얻는데 소요되는 전압, b: 최대 밝기의 조건으로 측정, c: EL스펙트럼으로부터 계산함

[0171] 도 5는 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2를 사용한 발광 소자의 EL스펙트럼을 도시하고 있다. 도 5 및 표 1을 참고하면, EL(electroluminescence) 스펙트럼은 각각 504, 500, 496, 468, 500 nm에서 최대 형광 빛을 방출하였다.

[0172] 도 6은 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2를 사용한 발광 소자의 전류밀도를 도시하고 있다. 도 6 및 표 1을 참고하면, 최대밝기의 조건에서의 전류밀도는 각각 1670, 2228, 1536, 512, 2183 mA/cm²를 나타내었다.

[0173] 도 7은 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2를 사용한 발광 소자의 휘도를 도시하고 있다. 도 7 및 표 1을 참고하면, 최대밝기의 조건에서 휘도는 각각 1370, 1724, 741, 610, 1079 cd/cm²를 나타내었다.

[0174] 도 8은 실시예 1 내지 3, 비교예 1, 2를 사용한 발광 소자의 효율을 도시하고 있다. 도 8 및 표 1을 참고하면, 최대밝기의 조건에서 효율은 각각 0.18, 0.12, 0.08, 0.15, 0.06 cd/A를 나타내었다.

[0175] 상기 결과로부터 본 발명의 실시예가 휘도 및 효율이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0176] 본 발명에 의한 카바졸이 치환된 플러렌 비닐렌 단량체를 사용하고 카바졸기 및 시아노기를 비닐렌에 도입한 실시예 1 내지 실시예 3은 발광 효율이 우수하고, 최종 합성된 물질이 일반적인 유기 용매에 잘 녹았다.

[0177] 본 발명에 따라 합성된 물질은 알킬 그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있고, 고온 열처리 과정을 필요로 하지 않을 수 있기 때문에 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 전기 발광 소자를 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.

[0178] 또한 본 발명에 따르면, 전자를 당기는 작용기인 시아노기를 도입하여 전자주입이 용이하게 하여 높은 효율을 가질 뿐만 아니라 카바졸을 도입하여 고분자-고분자 상호작용을 막아줌으로써 높은 효율 및 색순도를 높일 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0179] 치환기에 따라 혹은 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, 효율을 향상시키며 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 분자간 패키징이 잘 되는 성질을 이용하여 전하 이동도가 높고 열적 안정성이 향상된 유기 트랜지스터 등을 제조할 수 있다.

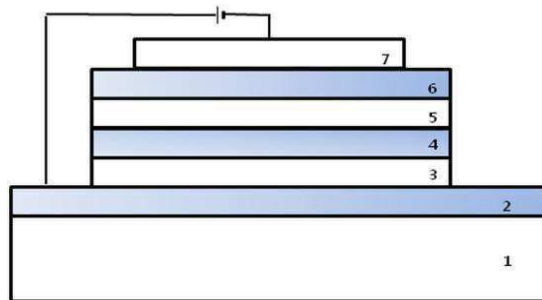
도면의 간단한 설명

[0180] 도 1은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 단면도이다.

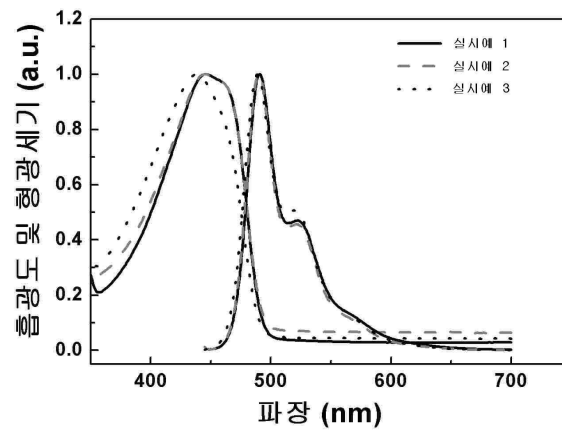
- [0181] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 용액에서의 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0182] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 발광 고분자를 이용한 필름에서의 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0183] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 발광 고분자를 이용한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0184] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 이용한 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0185] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 이용한 전압-전류밀도 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0186] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 이용한 단층 소자의 전압-밝기 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0187] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0188] <도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>
- [0189] 1 : 기판 2 : 반투명 전극
- [0190] 3 : 정공 수송층 4 : 고분자 발광층
- [0191] 5 : 정공 차단층 6 : 전자 수송층
- [0192] 7 : 금속 전극

도면

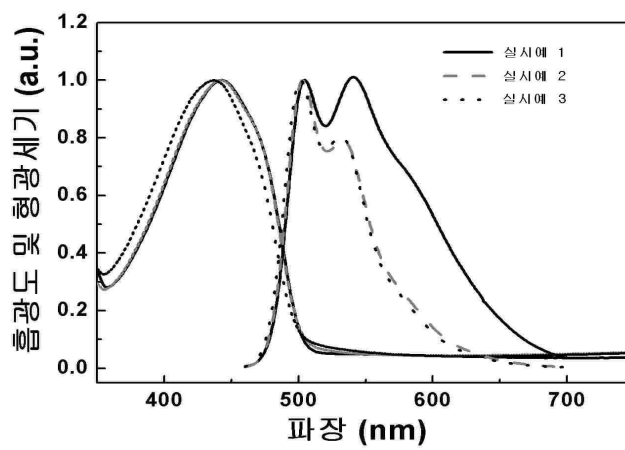
도면1



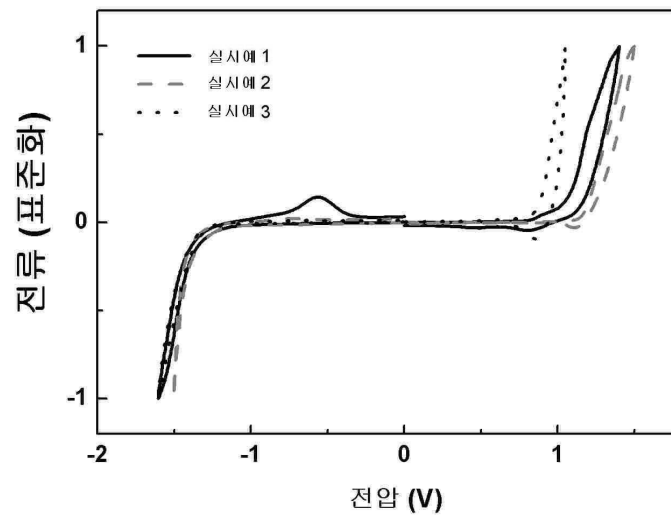
도면2



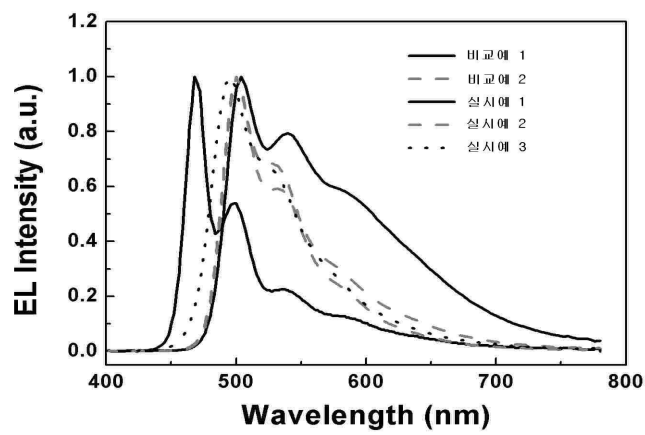
도면3



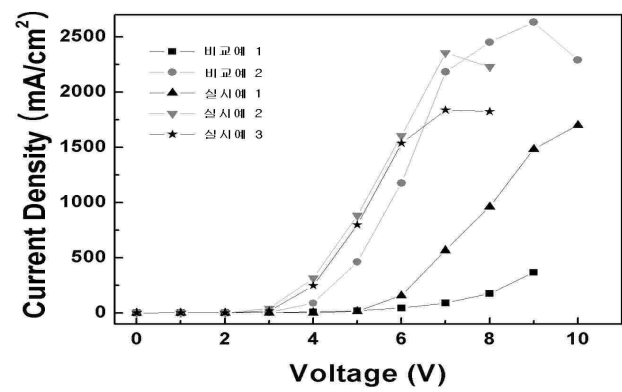
도면4



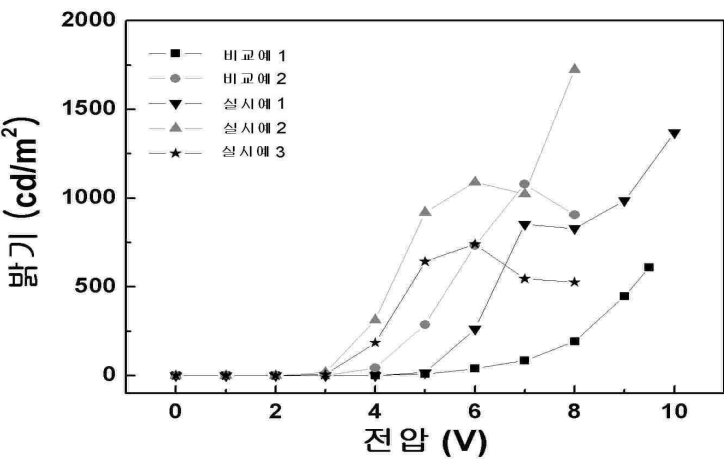
도면5



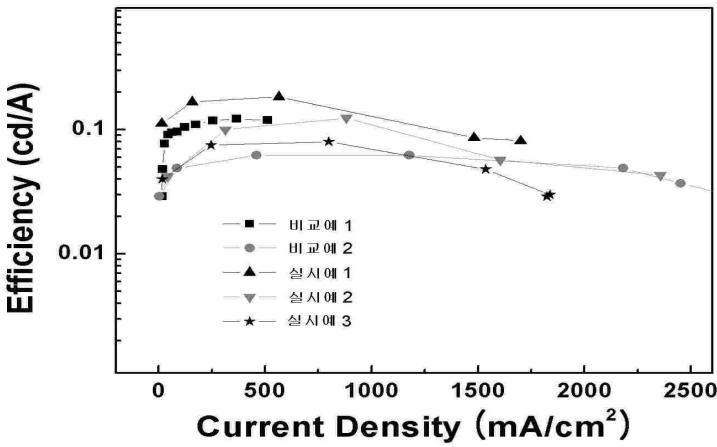
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题：具有氨基官能团和咔唑官能团的发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR101210529B1	公开(公告)日	2012-12-10
申请号	KR1020090126192	申请日	2009-12-17
[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 LEE KWAN HEE 이광희 JIN YOUNG EUP 진영읍 SONG SU HEE 송수희		
发明人	서홍석 이광희 진영읍 송수희		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07C68/065 H01L23/145 H01L51/5056		
代理人(译)	KIM SUNGHYUN		
其他公开文献	KR1020110069451A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种发光聚合物，使其能够在发射荧光的同时溶解在有机溶剂中，并通过平滑电子传输来确保良好的发光效率。组成：发光聚合物用化学式1表示。在化学式1中，R1-R8独立地是C4-C10直链烷基或由化学式2表示的化合物；R1~R8中的至少一个为化学式2所示的化合物；k和m为0.5；n为5~100的整数。在化学式2中，R9是C4-C10直链烷基。

