(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0127320
(43) 공개일자 2011년11월25일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0046737
(22) 출원일자 2010년05월19일
심사청구일자 2010년05월19일

(71) 출원인
부산대학교 산학협력단
부산 금정구 장전동 산30 부산대학교 내
(72) 발명자
서홍석
부산광역시 금정구 부곡2동 244-7 대우아파트 112동 502호
진영웁
부산광역시 중구 보수동3가 보수상가아파트 608호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성현

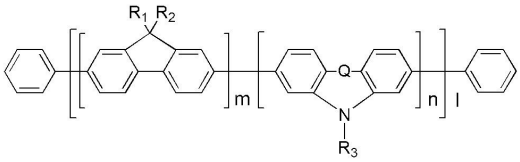
전체 청구항 수 : 총 8 항

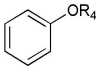
(54) 카바졸과 옥사다이아졸 작용기를 갖는 발광 고분자 및 이를 포함하는 전기 발광 소자

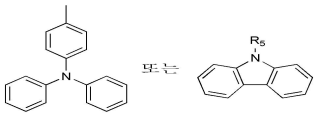
(57) 요 약

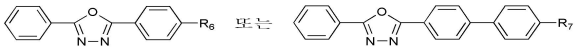
하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 개시한다:

[화학식 1]



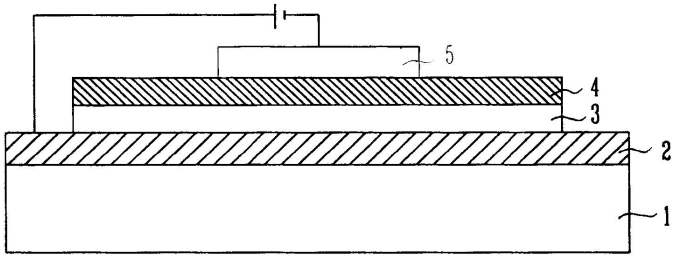
상기 식에서, R_1 및 R_2는 각각  , HTL 또는 ETL이고, R_3은 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고, Q는 양쪽기가 융합되거나, S 또는 P이고,

상기 HTL은  이고,

상기 ETL은  이고,

여기서, R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 OR_8 또는 R_9이고, R_8, R_9는 각각 독립적으로 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고, 상기 l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 90:1 내지 99:1이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

송수희

부산광역시 금정구 구서동 177-2 여전씨티빌 1303호

박세정

부산광역시 부산진구 당감1동 304-17번지

김진영

울산광역시 울주군 범서읍 구영리 푸르지오 2차 208동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

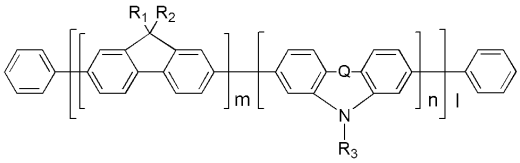
과제고유번호	2010-0015069
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	
연구사업명	기초연구사업-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)
연구과제명	신규 골격의 낮은 밴드갭을 갖는 전도성 고분자와 올리고머 개발 및 태양전지에 응용
기여율	
주관기관	부산대학교
연구기간	2010년 5월 1일 ~2015년 4월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자:

[화학식 1]

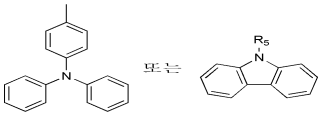


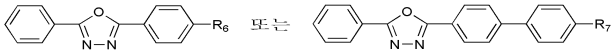
상기 식에서,

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 , HTL 또는 ETL이고,

R_3은 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

Q는 양쪽기가 융합되거나, S 또는 P이고,

상기 HTL은  이고,

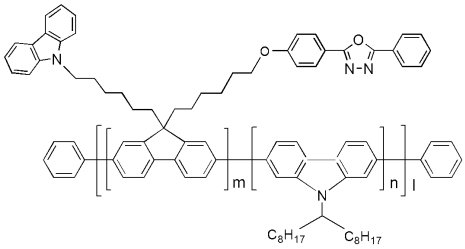
상기 ETL은  이고,

여기서, R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 OR_8 또는 R_9이고, R_8, R_9는 각각 독립적으로 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

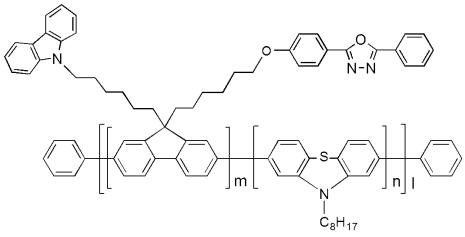
l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 90:1 내지 99:1이다.

청구항 2

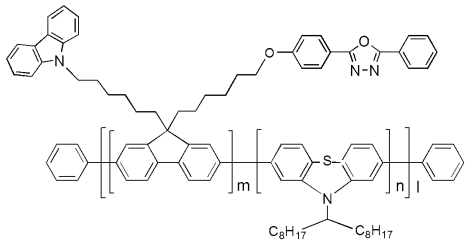
제1항에 있어서, 상기 발광 고분자가 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 고분자:



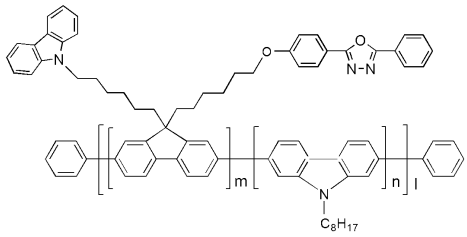
,



,



, 또는

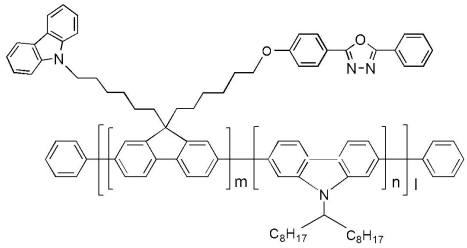


상기 식에서,

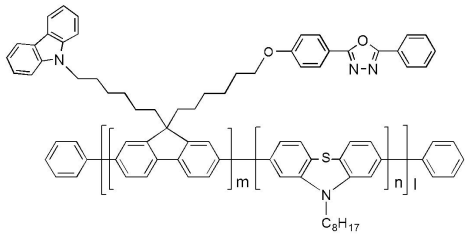
l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 90:1 내지 99:1이다.

청구항 3

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



,



상기 식에서,

l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 90:1 내지 99:1이다.

청구항 4

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

청구항 5

기판 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

제4항에 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 기판은 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 8

제1항에 따른 발광 고분자를 이용한 광 에너지 변환소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 카바졸과 옥사다이아졸 작용기를 갖는 발광 고분자 및 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 치환된 플러렌 비닐렌 단량체를 사용하고 시아노기를 비닐렌에 도입하여 유기 용해가 가능하고 형광 발광 효율이 좋으며, 안정성을 지닌 발광 고분자 또는 그 유도체와 이를 이용한 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 물질의 전기발광 현상(electroluminescence, EL)은 1963년 Pope등에 의하여 발표되었으며, 1987년 이스트만 코닥에서 Tang 및 Vanslyke 등에 의하여 알루미나-퀴논(Alq_3)이라는 π-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000 cd/m^2의 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, 폴리인데노플러렌 (PIF)s, 레더-폴리-파라-펜닐렌 (LPPP)s 등이 청색 발광 고분자로 사용되었고, 발광 고분자들의 가공성의 개발과 다른 전자적 특성을 향상시키기 위하여 다양한 작용기가 고분자의 옆사슬로 적용되었다.

[0004] 그 중 폴리-발광 고분자의 개발은 가장 주요 과제로서, 발광 고분자들의 가공성의 개발과 다른 전자적 특성을 향상시키기 위하여 다양한 작용기가 고분자의 옆 사슬로 적용되었다. 이들 고분자를 이용한 발광 소자와 관계된 문제는 낮은 발광 효율을 보이고 있으며 산소에 대한 안정성이 떨어지는 것 등이 문제가 되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 본 발명자들은 폴리-플러렌과 같이 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율이 우수한 재료에 대하여 연구하였다. 그 결과, 카바졸이 치환된 플러렌 단량체를 사용한 고분자 물질을 합성하여 상기와 같은 특성을 나타냄을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0006] 따라서 본 발명의 목적은 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하여 전기 발광 소자의 발광물질로 이용이 가능한 카바졸이 치환된 플러렌를 사용한 고분자를 제공하는 것이다.

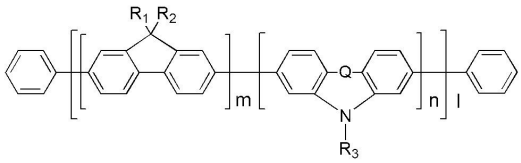
[0007] 또한 상기 발광물질을 이용하여 발광 효율이 우수한 전기 발광 소자 및 광 에너지 변환 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 발광 고분자를 제공한다:

[0010] [화학식 1]

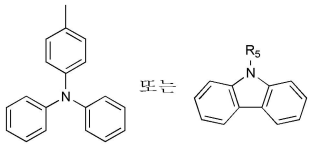
[0011] 

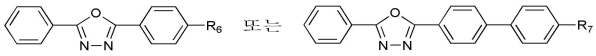
[0012] 상기 식에서,

[0013] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 , HTL 또는 ETL이고,

[0014] R_3은 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

[0015] Q는 양쪽기가 융합되거나, S 또는 P이고,

[0016] 상기 HTL은  이고,

[0017] 상기 ETL은  이고,

[0018] 여기서, R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 OR_8 또는 R_9이고, R_8, R_9는 각각 독립적으로 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고,

[0019] 상기 l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 90:1 내지 99:1이다.

[0020] 또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0021] 기판 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.

[0022] 또한 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0023] 상기 화학식 1에 따른 발광 고분자 물질을 이용하여 제조된 광 에너지 변환 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 카바졸이 치환된 플러렌 단량체를 사용한 고분자 물질은 발광 효율이 좋고, 최종 합성되어진 물질이 일반적인 유기 용매에 잘 녹았다. 본 발명에서 합성된 물질은 긴 알킬그룹의 이용에 따라 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 필요치 않을 수 있어 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 전기 발광 소자를 제작할 수 있는 훌륭한 장점을 가지고 있다. 치환기에 따라 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, 발광 효율을 향상시키며 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 의한 발광 고분자를 이용한 전기 발광 소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs을 이용한 용액에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs을 이용한 용액에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs을 이용한 필름에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs을 이용한 필름에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-co-PCzs을 이용한 용액에서의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs을 이용한 용액에서의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs을 이용한 필름에서의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs을 이용한 필름에서의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs을 이용한 단층 발광 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs을 이용한 단층 발광 소자의 EL (electroluminescence) 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs를 이용한 단층 소자의 전압-전류밀도 특성을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용한 단층 소자의 전압-전류밀도 특성을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs를 이용한 단층 소자의 전압-밝기 특성을 나타낸 그래프이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용한 단층 소자의 전압-밝기 특성을 나타낸 그래프이다.

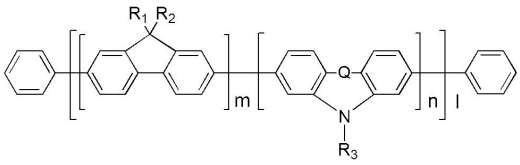
도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PCzs를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

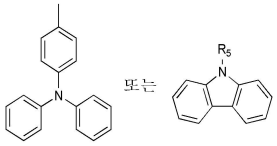
[0027] [화학식 1]

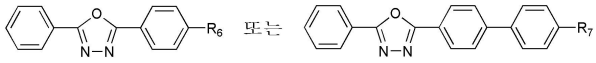
[0028] 

[0029] 상기 식에서,

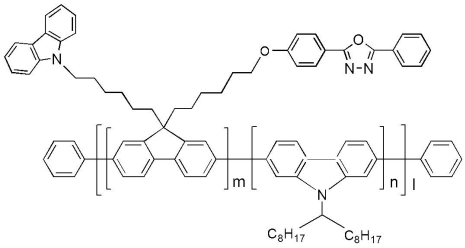
[0030] R_1 및 R_2는 각각 독립적으로

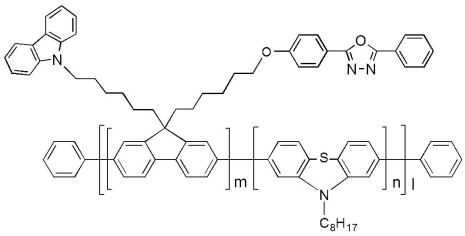
, HTL 또는 ETL이고, R_3은 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고, Q는 양쪽기가 융합되거나, S 또는 P이고,

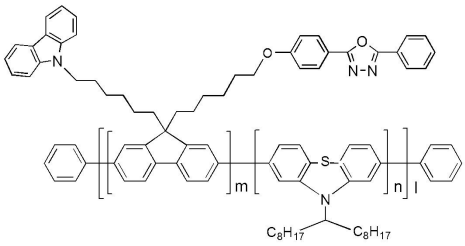
[0031] 상기 HTL은  이고,

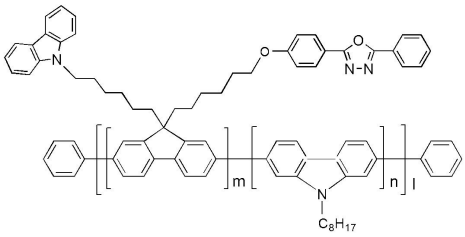
[0032] 상기 ETL은  이고, 여기서, R_5 내지 R_7은 각각 독립적으로 OR_8 또는 R_9이고, R_8, R_9는 각각 독립적으로 C_{1-20}의 선형 또는 가지형 알킬그룹이고, 상기 l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 90:1 내지 99:1이다.

[0033] 상기 화학식 1에 따른 발광 고분자는 다음의 화학식 중 하나로 표시되는 물질인 것이 바람직하다:

[0034]  ,

[0035]  ,

[0036]  , 또는

[0037]  .

[0038] 상기 식에서, l, m, n은 1 내지 100의 정수로서 m:n은 9:1 내지 99:1이다.

[0039] 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 가공상의 문제점이 발생되어 바람직하지 못하다.

[0040] 본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 예로는, 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-1 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-9-(heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazole)-1, 이하 'PFCzOxd-*co*-PCz1'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-3 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-9-(heptadecan-9-

yl)-9*H*-carbazole)-3, 이하 'PFCzOxd-*co*-PCz3'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-5 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-9-(heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazole)-5, 이하 'PFCzOxd-*co*-PCz5'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-10 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-9-(heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazole)-10, 이하 'PFCzOxd-*co*-PCz10'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-1 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-10-octyl-10*H*-phenothiazine)-1, 이하 'PFCzOxd-*co*-PPTZ1'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-3 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-10-octyl-10*H*-phenothiazine)-3, 이하 'PFCzOxd-*co*-PPTZ3'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-5 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-10-octyl-10*H*-phenothiazine)-5, 이하 'PFCzOxd-*co*-PPTZ5'라고 한다), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-10 (poly(9-(6-(9*H*-carbazolyl)hexyl)-9-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenoxy)hexyl-9*H*-fluorene-*co*-10-octyl-10*H*-phenothiazine)-10, 이하 'PFCzOxd-*co*-PPTZ10'라고 한다)을 들 수 있으며, 이들 고분자는 일반적인 유기 용매에 잘 녹으며, 발광 효율이 높아 전기 발광 소자의 재료로서 유용하게 이용될 수 있다.

[0041] 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물로는, 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-1 (PFCzOxd-*co*-PCz1), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-3 (PFCzOxd-*co*-PCz3), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-5 (PFCzOxd-*co*-PCz5), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-10 (PFCzOxd-*co*-PCz10), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-1 (PFCzOxd-*co*-PPTZ1), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-3 (PFCzOxd-*co*-PPTZ3), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-5 (PFCzOxd-*co*-PPTZ5), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-10 (PFCzOxd-*co*-PPTZ10)이 있다.

[0042] 상기 화합물의 합성 방법은, 2,7-다이브로모-9*H*-플러렌에 카바졸과 옥사다이아졸을 동시에 치환기로 도입한 후, 카바졸이나 페노사이아진과 야마모토 커플링 (Yamamoto coupling) 을 통하여 다양한 치환체가 치환된 플러렌 고분자를 수득할 수 있다.

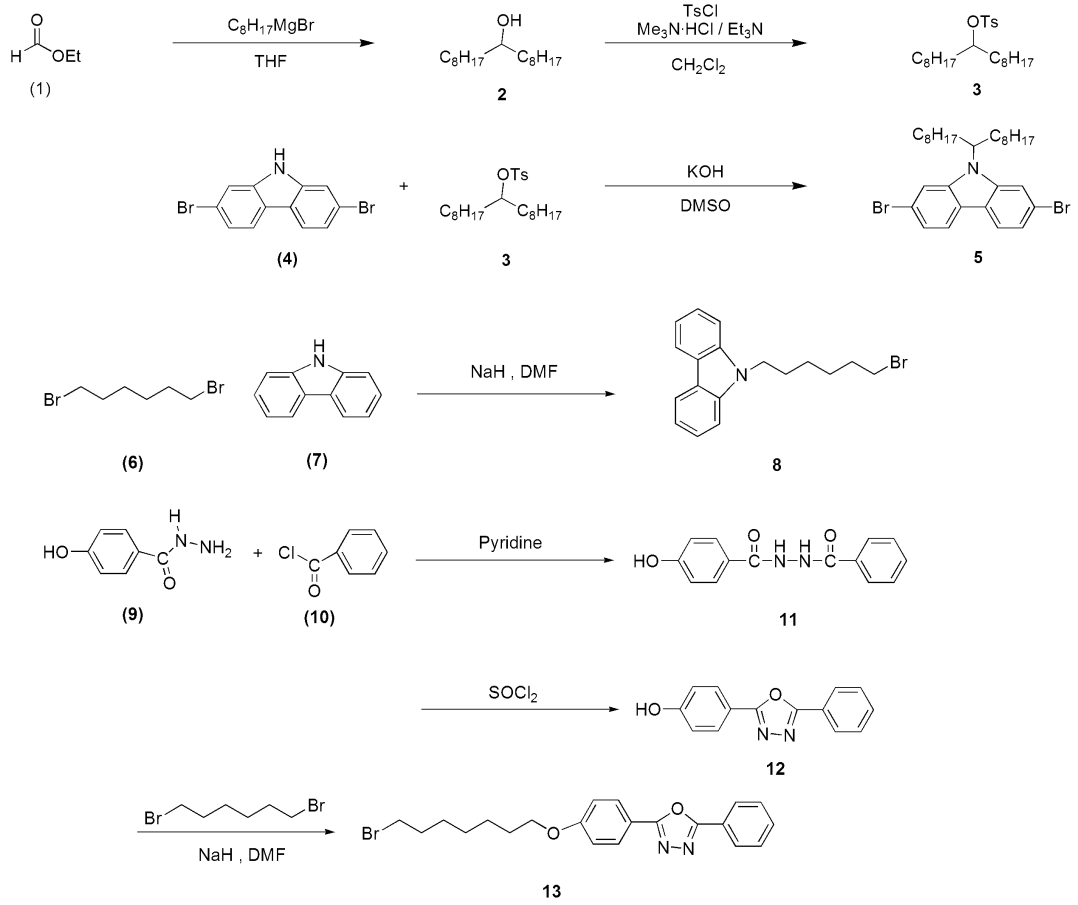
[0043] 먼저, 본 발명의 발광 재료로 이용되는 플러렌 구조를 가진 단량체를 사용한 플러렌 유도체의 합성 방법을 설명하면 다음과 같다.

[0044] [반응식 1]

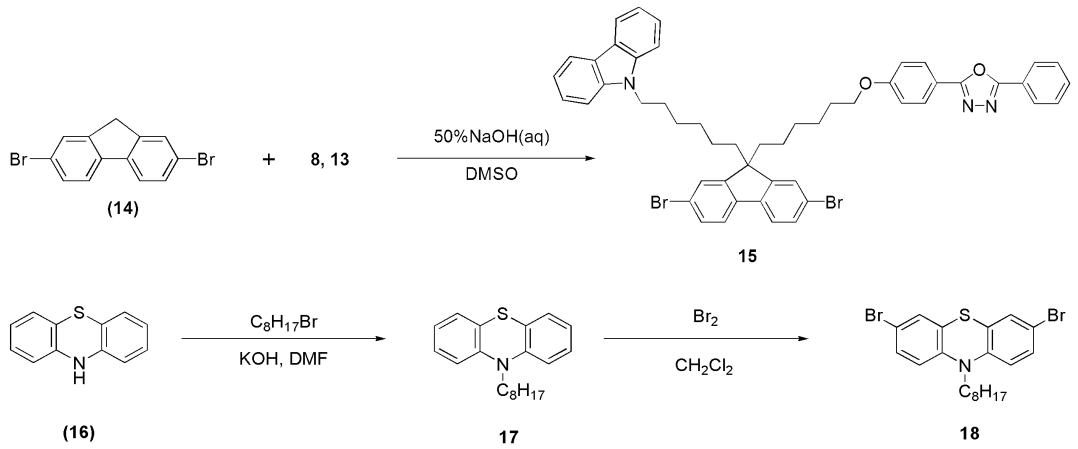
[0045] 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-1 (PFCzOxd-*co*-PCz1), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-3 (PFCzOxd-*co*-PCz3), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-5 (PFCzOxd-*co*-PCz5), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-10 (PFCzOxd-*co*-PCz10), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-1 (PFCzOxd-*co*-PPTZ1), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-

페노사이아진)-3 (PFCzOxd-*co*-PPTZ3), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-5 (PFCzOxd-*co*-PPTZ5), 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-10 (PFCzOxd-*co*-PPTZ10)의 합성

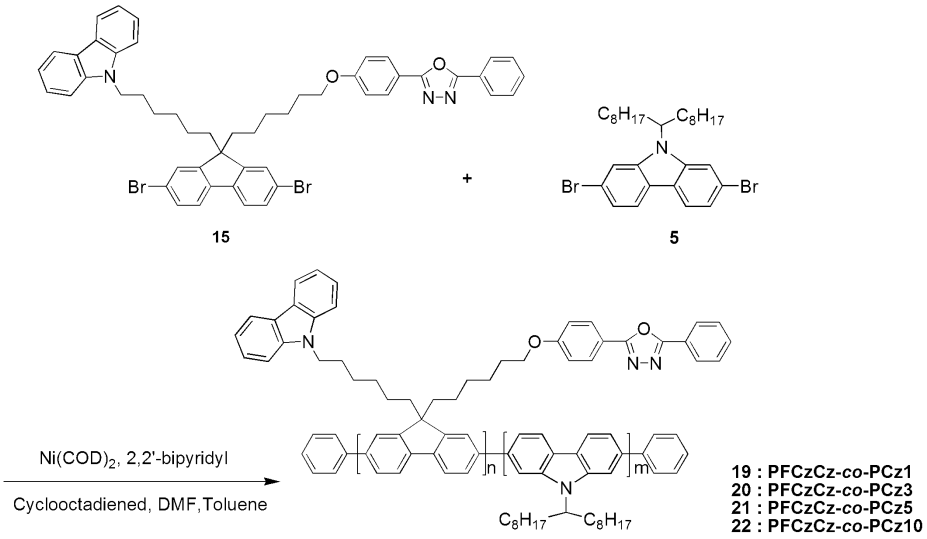
[0046]



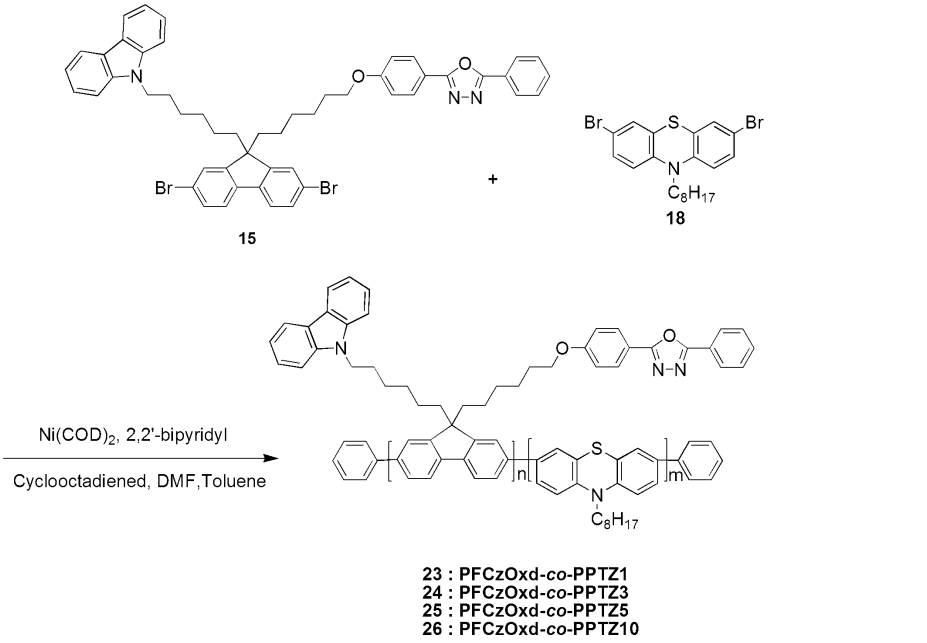
[0047]



[0048]



[0049]



[0050]

[0051] 상기 반응식 1에 나타낸 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 수득한다. 또한, 상기 9*H*-카바졸 (화학식 7)과 1,6-다이브로모헥산 (화학식 6)과 반응시켜 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카바졸 (화학식 8)을 수득하였다. 상기 4-하이드록시 벤조하이드라자이드 (화학식 9)과 벤조일 클로라이드 (화학식 10)을 반응식켜 *N'*-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11)을 수득하였고, 상기 *N'*-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11)을 싸이오닐클로라이드와 반응하여 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페놀 (화학식 12)을 수득하고, 상기 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페놀 (화학식 12)과 1,6-다이브로모헥산 와 반응시켜 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸 (화학식 13)을 수득한다. 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-옥사다이아졸 (화학식 13)을 반응시켜 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15)을 수득한다. 상기 페노사이아진 (화학식 16)과 옥틸브로마이드와 반응시켜 10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 17)을 수득하고, 상기 화학식 10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 17)과 브로민과 반응시켜 3,7-다이브로모-10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 18)을 수득한다.

[0052] 상기 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15)와 *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5)을 야마모토 커플링으로 PFCzCz-*co*-

PCzs을 수득한다. 상기 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15)와 3,7-다이브로모-10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 18)을 야마모토 커플링으로 PFCzCz-*co*-PPTzs을 수득한다.

[0053] 또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기 발광 소자 및 광 에너지 변환 소자를 제공한다.

[0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 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.

[0055] 본 발명의 전기 발광 소자의 제조 방법은 첨부된 도 1에 나타낸 바와 같이, 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 화학식 1에 따른 고분자 화합물로 형성된다.

[0056] 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.

[0057] 상기 정공 수송층(3) 상부에 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자 화합물을 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 화합물에서 발생된다.

[0058] 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.

[0059] 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 됨으로써 제조 공정의 용이하게 된다. 아울러 상기 고분자 발광 소자를 구부림이 가능한 전기 발광 소자에 이용할 수 있다는 장점이 있을 뿐만 아니라, 공기, 빛과 전기적인 자극에 안정하다는 장점을 가지고 있다.

[0060] 이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 발명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.

[0061] **<실시예 1>**

[0062] **폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸) (PFCzOxd-*co*-PCzs) (화학식 19~22)의 제조**

[0063] 1) 헵타데칸-9-올 (화학식 2)의 합성

[0064] 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 반응 시켰다. 이후 과포화된 NH_4Cl을 50ml 첨가하였다. 반응 종결 후 에틸 에테르와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 21.07g(82%)로 얻었다.

[0065] m.p. 28-31 ℃.

[0066] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 3.58 (m, 1H), 1.42 (m, 8H), 1.27 (m, 21H), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

[0067] ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 72.16, 37.63, 32.04, 29.87, 29.75, 29.44, 25.81, 22.82,14.25.

[0068] 2) 9-헵타데칸 *p*-톨루엔설포네이트 (화학식 3)의 합성

[0069] *p*-톨루엔설포닐 클로라이드 (11.13 g, 48.49 mmol)를 메틸렌클로라이드 (39 mL) 에 녹인 후 상기 2 화합물 헵타데칸-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 ℃에서 반응시켰다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 14.25g (89%)로 얻었다.

[0070] m.p. 31-32 ℃.

[0071] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 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).

[0072] ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 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.

[0073] HRMS: Calculated for $C_{24}H_{46}NO_3S$: 428.3198, Found: 428.3205.

[0074] 3) *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5)의 합성

[0075] 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) (12.32 g, 30.0 mmol)을 다이메틸설폭사이드용매 (32ml)에 녹인 후 5시간 가량 50℃에서 반응시켰다. 반응 종결 후 반응 종결 후 헥산과 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 8.0 g (71%)로 얻었다.

[0076] m.p. 59-61 ℃

[0077] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 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).

[0078] ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 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.

[0079] HRMS: Calculated for $C_{29}H_{41}Br_2N$: 561.1606, Found: 561.1611.

[0080] 4) 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카바졸 (화학식 8)의 합성

[0081] 소듐하이드라이드 (2.9 g, 71.08 mmol)를 테트라하이드로퓨란 (100 ml)에 녹인 것을 RT에서 100 ml의 테트라하이드로퓨란에 녹인 9*H*-카바졸 (화학식 7) (10 g, 59.8 mmol)에 첨가하였다. 10분 후 상온에서 1,6-다이브로모헥산 (19 ml, 119.6 mmol)을 첨가하여 하루 동안 60 ℃에서 반응하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 12.68 g(64%)의 흰색물질을 얻었다.

[0082] ^{1}H NMR (200MHz, CDCl3) δ (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).

[0083] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl3) δ (ppm): 26.30, 27.77, 28.67, 32.44, 33.63, 42.66, 108.51, 118.70, 120.25, 122.73, 125.52, 140.28.

[0084] 5) *N'*-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11)의 합성

[0085] 4-하이드록시 벤조하이드라자이드 (화학식 9) (10 g, 64.4 mmol) 과 벤조일 클로라이드 (화학식 10) (9.16 ml, 77.3 mmol)를 피리딘 200 ml 에 녹인 후 120 ℃에서 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.

[0086] ^{1}H NMR (200MHz, DMSO) δ(ppm): 6.82 (d, 2H, J = 8.42Hz), 7.47-7.89 (m, 7H), 10.21 (s, 1H), 10.37 (s, 1H).

[0087] ^{13}C NMR (75MHz, DMSO) δ (ppm): 122.85, 128.15, 129.20, 129.72, 129.76, 130.57, 132.55, 134.91, 165.81, 166.53.

[0088] 6) 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페놀 (화학식 12) 의 합성

[0089] 상기 *N'*-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 11) (13.5 g, 58.0 mmol)을 싸이오닐클로라이드 (200 ml)에 첨가한 후 80 ℃에서 5시간 아르곤 기체하에 반응하였다. 반응 후 남아 있는 싸이오닐클로라이드를 제거시킨 후 천천히 500 ml의 물을 첨가하였다. 물을 첨가해서 침전시킨 후 12시간 동안 진공건조시킨다. 10.3 g (74.7%) 의 물질을 얻었다.

[0090] ^{1}H NMR (200MHz, DMSO) δ (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).

[0091] ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 122.65, 126.98, 128.41, 128.71, 129.11, 130.28, 131.80, 133.95.

[0092] 7) 2-{4-[(6-브로모헥실)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸 (화학식 13)의 합성

[0093] 소듐하이드라이드 (1.23 g, 30.7 mmol)를 테트라하이드로퓨란용매(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)에 첨가하였다. 10분 후 상온에서 1,6 다이브로모헥산 (8.1 ml, 51.2 mmol)을 첨가하여 하루 동안 60 ℃에서 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.

[0094] ^{1}H NMR (200MHz, $CDCl_3$) δ (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).

[0095] ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ (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.

[0096] 8) 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 17)의 합성

[0097] 상기 2,7-다이브로모-9*H*-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 ℃에서 2시간 정도 가열한 후 상기 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카바졸 (화학식 8) (6.19 g, 15.43 mmol)과 상기 화합물 2-{4-[(6-보로모헥실l)옥시]페닐}-5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸 (5.09 g, 15.43 mmol)을 100 ml의 다이메틸설폭사이드용매에 녹인 후 첨가하였다. 이후 50% 소듐하이드록사이드 수용액 2 ml 첨가하였다. 60 ℃에서 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.

[0098] ^{1}H NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ (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, 11H), 8.03-8.15 (m, 6H).

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

[0100] 9) 10-*n*-옥틸페노사이진 (화학식 17)의 합성

[0101] 페노사이아진 (10 g, 50 mmol)과 sodium hydroxide (20.0 g, 500 mmol)을 100 ml의 다이메틸설폭사이드 용매에 녹인 후 30분 정도 교반하였다. 이후 옥틸브로마이드 (7.7 mL, 55 mmol) 을 20분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 상온에서 24시간 반응시켰다. 반응 종결 후 에틸 아세테이트와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 13.2 g (93%)의 흰색 고체를 얻었다.

[0102] ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.11-7.09 (m,4H), 6.89-6.80 (dd, 4H), 3.80-3.77 (t, 2H), 1.77 (d, 2H), 1.37-1.24 (m, 10H), 0.87 (t, 3H).

[0103] 10) 3,7-다이브로모-10-n-옥틸페노사이아진 (화학식 18)의 합성

[0104] 10-*N*-옥틸페노사이아진 (7.5 g, 24.0 mmol) 을 50 mL 메틸렌클로라이드에 녹인 후 브로민 (8.0 g, 0.05 mol)을 주입하였다. 그 후 상온에서 4시간 동안 반응 시켰다. 반응 후 저 농도의 소듐하이드록사이드 수용액을 첨가하여 남아 있는 브로민을 제거하였다. 제거 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출하여 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거한 다음 컬럼크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2.3 g (17%)의 흰색 고체를 얻었다.

[0105] ^{1}H NMR (δ/ppm, $CDCl_3$) : 7.25-7.20 (m, 4H), 6.67-6.65 (d, 2H), 3.75-3.72 (t, 2H), 1.76-1.71 (m, 2H), 1.25-1.24 (m, 10H), 0.87-0.85 (t, 3H).

[0106] Anal. Calcd for $C_{20}H_{23}Br_2NS$: C, 51.19, H, 4.94, N, 2.98, S, 6.83. Found: C, 51.50, H, 5.02, N, 2.76, S, 6.82.

[0107] 11) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-1 (PFCzOxd-*co*-PCz1) (화학식 19)의 합성

[0108] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol) 와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80℃에서 역류시킨 후, *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식 5), (0.00329 g, 0.0058 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.511 g, 0.572 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 358 mg을 얻었다.

[0109] 12) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-3 (PFCzOxd-*co*-PCz3) (화학식 20)의 합성

[0110] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol) 와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30 분간 80 ℃에서 역류시킨 후, *N*-9'-헵타데카닐-2,7-다이브로모카바졸 (화학식5), (0.00975 g, 0.0173 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9-일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.5 g, 0.56 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음

반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 251 mg을 얻었다.

[0111] 13) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-5 (PFCzOxd-*co*-PCz5) (화학식 21)의 합성

[0112] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol) 와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80 ℃에서 역류시킨 후, *N*-9'-헵타데카닐-1-2,7-다이브로카바졸 (화학식 5), (0.01628 g, 0.0289 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9-일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.49 g, 0.549 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 495 mg을 얻었다.

[0113] 14) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-9-(헵타데칸-9-일)-9*H*-카바졸)-10 (PFCzOxd-*co*-PCz10) (화학식 22)의 합성

[0114] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol) 와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80 ℃에서 역류시킨 후, *N*-9'-헵타데카닐-1-2,7-다이브로카바졸 (화학식 5), (0.03257 g, 0.0578 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9-일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.465 g, 0.52 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 395 mg을 얻었다.

[0115] **<실시예 2>**

[0116] **폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진) (PFCzOxd-*co*-PPTZs) (화학식 23~26)의 제조**

[0117] 15) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-1 (PFCzOxd-*co*-PPTZ1) (화학식 23)의 합성

[0118] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol)와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80 ℃에서 역류시킨 후, 3,7-다이브로모-10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 18), (0.0027 g, 0.058 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9-일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.511 g, 0.572 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가한다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 255 mg을 얻었다.

[0119] 16) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-3 (PFCzOxd-*co*-PPTZ3) (화학식 24)의 합성

[0120] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol) 와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80 ℃에서 역류시킨 후, 3,7-다이브로모-10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 18), (0.0079 g, 0.017 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸(화학식15) (0.499 g, 0.56 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음

반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 380 mg을 얻었다.

[0121] 17) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-5 (PFCzOxd-*co*-PPTZ5) (화학식 25)의 합성

[0122] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol)와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80 ℃에서 역류시킨 후, 3,7-다이브로모-10-n-옥틸페노사이아진 (화학식 18), (0.013 g, 0.028 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.49 g, 0.55 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 285 mg을 얻었다.

[0123] 18) 폴리(9-(6-(9*H*-카바졸릴)헥실)-9-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸릴)페녹시)헥실-9*H*-플루오렌-*co*-10-옥틸-10*H*-페노사이아진)-10 (PFCzOxd-*co*-PPTZ10) (화학식 26)의 합성

[0124] 사이클로옥타다이엔 니켈촉매 (0.350 mg, 1.27 mmol) 와 바이피리딜 (0.2 g, 1.27 mmol)을 넣은 뒤 밀봉하였다. 사이클로옥타다이엔 0.156 ml와 다이메틸포름아마이드 5 ml을 첨가한 후 30분간 80 ℃에서 역류시킨 후, 3,7-다이브로모-10-*n*-옥틸페노사이아진 (화학식 18), (0.02675 g, 0.057 mmol), 9-[6-(2,7-다이브로모-9-{6-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이아졸-2-일)페녹시]헥실}-9*H*-플루오렌-9일)헥실]-9*H*-카바졸 (화학식 15) (0.464 g, 0.52 mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 후 첨가하였다. 그 후 80 ℃에서 3일간 역류시킨 후 상온까지 식힌 다음 반응 혼합물을 50 ml의 물, 200 ml의 메탄올, 1 M 염산 100 ml에서 3시간 교반한 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시 녹여 메탄올로 2차 정제하여 원하는 생성물 248 mg을 얻었다.

[0125] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 합성하여 제조한 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs은 유기 용매에 대한 우수한 용해도를 가져 일반적인 유기 용매에 완전히 용해되었다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하며, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 12,000-20,000이고, 질량평균 분자량이 46,000-90,000이며, 분산도가 3.7-4.5이다.

[0126] 이들은 약 380 - 390 nm에서 최대 흡수를 나타내고, PL은 PFCzOxd-*co*-PCzs 의 경우 약 420-430과 540 nm에서 최대 발광을 나타내고 PFCzOxd-*co*-PPTZs의 경우 용액에서는 410-420 nm 에서 발광하였고, 필름에서 480 nm 에서 발광하였다.

[0127] <실시예 3>

[0128] PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs을 이용한 발광 소자의 제조

[0129] 유리 또는 플라스틱 기판 상부에 인듐 틴 옥사이드 (ITO)의 반투명 전극(semitransparant electrode)을 형성하고, 상기 반투명 전극(semitransparant electrode) 상부에 물질 또는 유기물로 이루어진 정공 수송층(hole transporting layer)을 형성하였다.

[0130] 상기 정공 수송층 상부에 상기 실시예 1 ~ 실시예 2에서 제조한 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 도포하여 고분자를 이용한 물질 발광층(4)을 형성하고, 상기 물질 발광층 상부에 정공 블로킹층(hole blocking layer)을 형성하였다.

[0131] 상기 물질 발광층 상부에 전자 수송층(electron transport layer)을 형성하고, 칼슘(Ca):알루미늄(Al) 금속 전극을 형성하였다. 발광은 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs에서 일어난다.

[0132] 상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다. EL(electroluminescence) 스펙트럼은 PFCzOxd-*co*-

PCzs의 경우 425와 540-550 nm에서 최대 형광 빛을 방출하고, PFCzOxd-*co*-PPTZs의 경우 480-550 nm에서 최대 형광 빛을 방출하였다.

[0133] **평가 및 결과**

[0134] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 유기 발광 물질의 특성을 측정하였으며, 도 2 내지 도 5는 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs의 용액과 필름에서의 흡광도 스펙트럼을 나타낸다. 도 2 ~ 5를 참조하면, 380-390 nm에서 빛을 흡수하였다.

[0135] 도 6 내지 도 9는 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs의 용액과 필름에서의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 6 ~ 9를 참조하면, 용액에서는 420 nm에서 빛을 발광하였고, 필름에서는 PFCzOxd-*co*-PCzs의 경우에는 420 nm에서 최고 발광을 나타내였으며, 550 nm에서 장파장 발광을 하였다. 반면, PFCzOxd-*co*-PPTZs의 경우에는 480 nm에서 장파장의 발광만 나타났다.

[0136] 도 10 및 도 11은 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용한 발광 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다. 도 10 및 도 11을 참조하면, EL(electroluminescence) 스펙트럼은 420-430 nm에서 피크를 보였으며, 550 nm에서 강한 발광을 방출하였다.

[0137] 도 12 및 도 13은 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용하여 제작된 발광 소자의 전압-전류밀도 특성 및 발광 효율을 나타낸다. 도 12 내지 도 13을 참조하면, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 나타내며, 약 4-7 V부터 높은 전류밀도를 나타내었다.

[0138] 도 14 및 도 15는 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용하여 제작된 발광 소자의 전압-밝기 특성 및 발광 효율을 나타낸다. 도 14 및 도 15를 참조하면, 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 나타내며, 약 4-7 V부터 눈에 볼 수 있는 밝은 형광 빛을 방출하였다.

[0139] 도 16 및 도 17은 PFCzOxd-*co*-PCzs 및 PFCzOxd-*co*-PPTZs를 이용한 단층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 나타낸 그래프이다. PFCzCzPCz-*co*-PFoxdoxdPcz의 경우 최고 밝기는 0.10 cd/A 이상의 밝기를 나타냈다.

부호의 설명

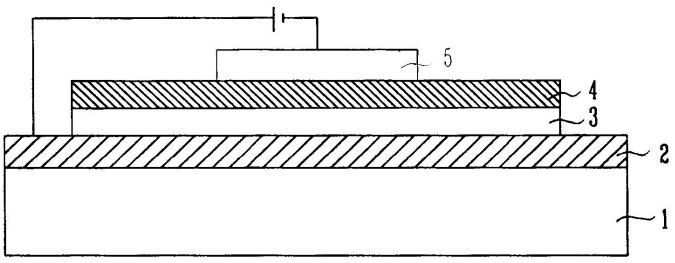
[0140] 1 : 기판 2 : 반투명 전극

3 : 정공 수송층 4 : 고분자 발광층

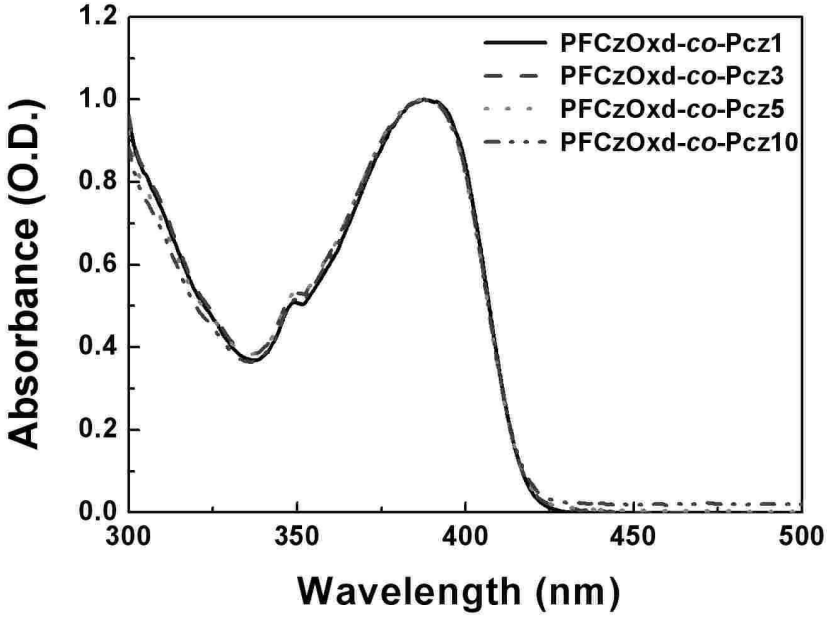
5 : 금속 전극

도면

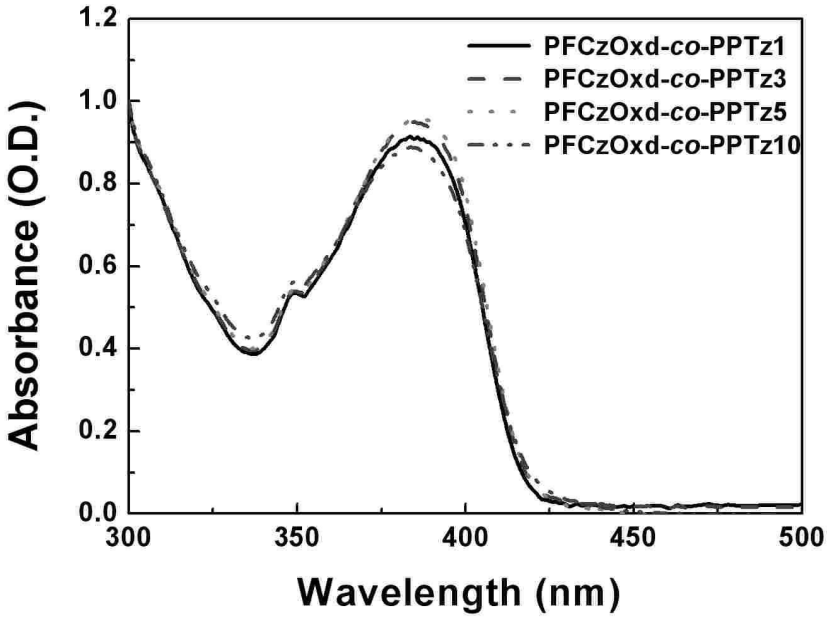
도면1



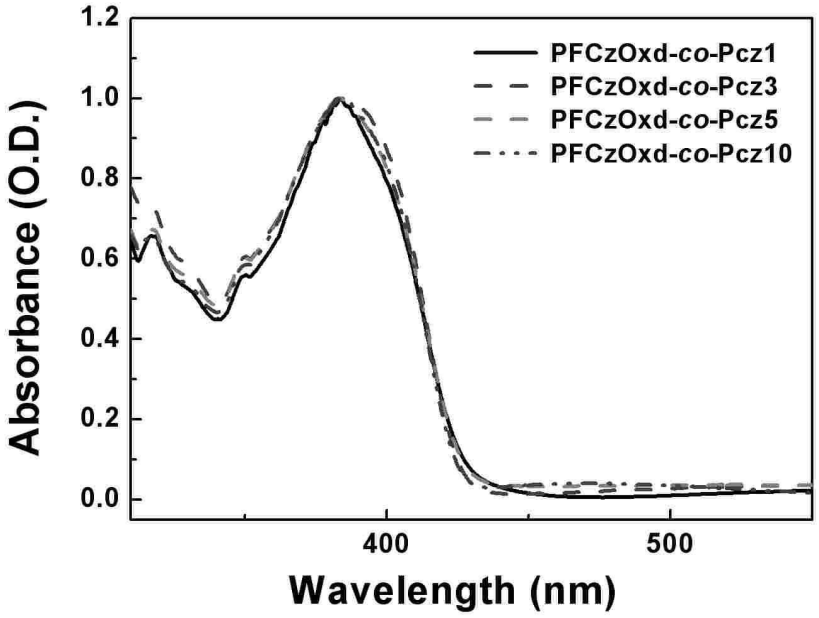
도면2


PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10
Absorbance (O.D.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
300
350
400
450
500

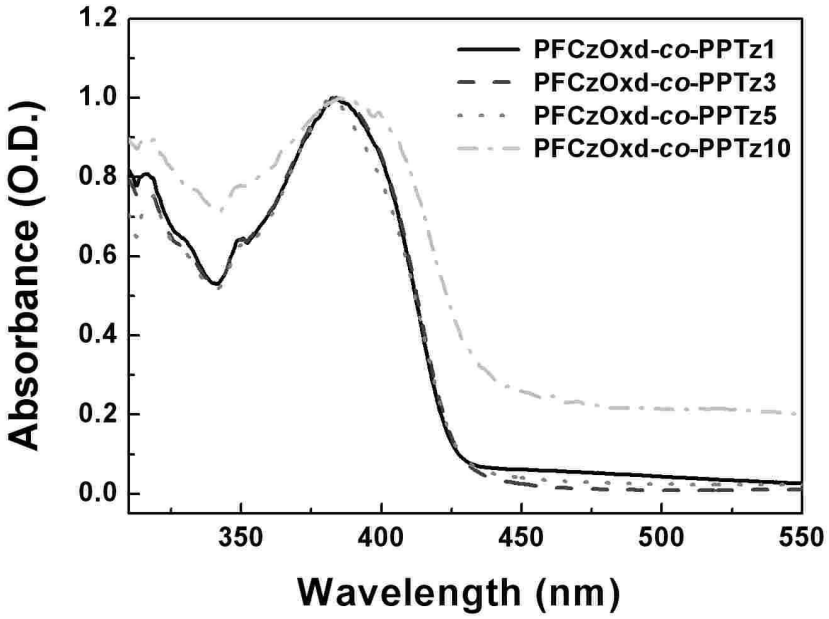
도면3


PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10
Absorbance (O.D.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
300
350
400
450
500

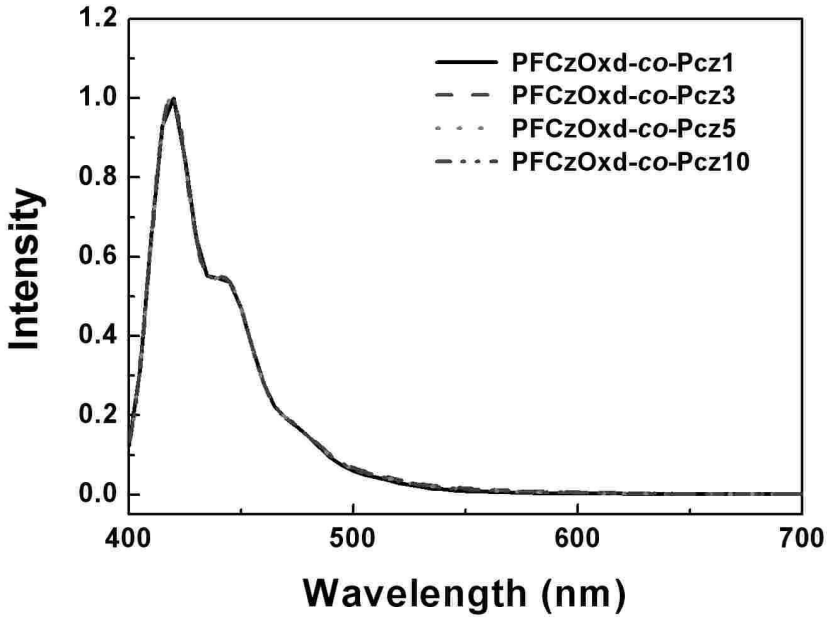
도면4


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance (O.D.)
400
500
Wavelength (nm)
PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10

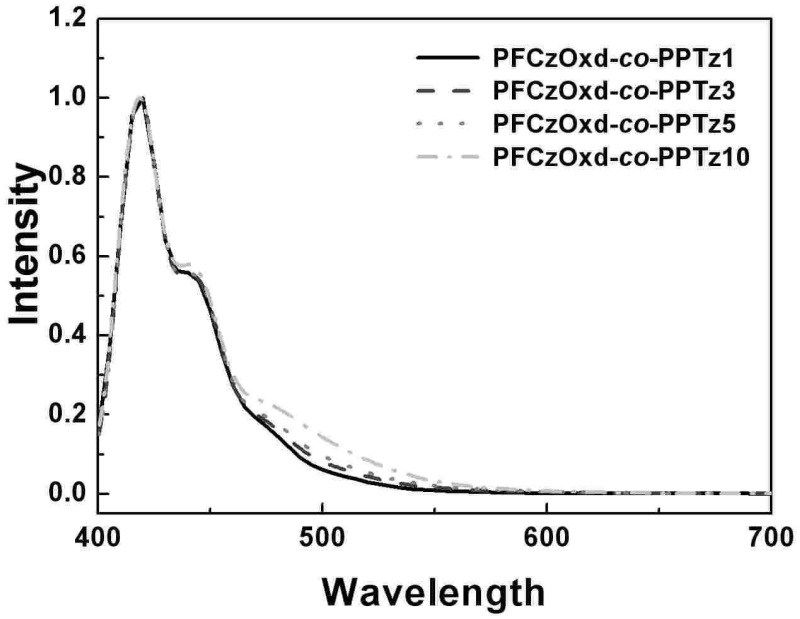
도면5


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance (O.D.)
350
400
450
500
550
Wavelength (nm)
PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10

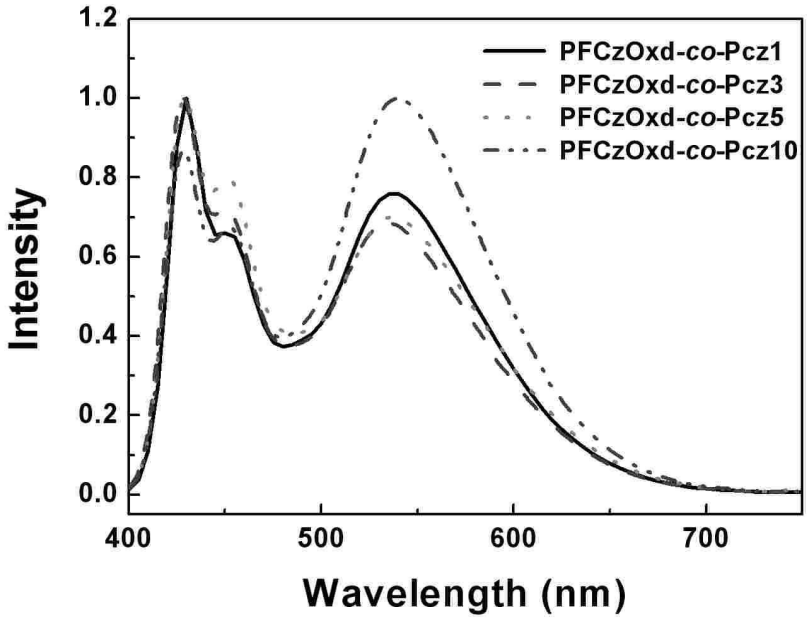
도면6


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Intensity
400
500
600
700
Wavelength (nm)
PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10

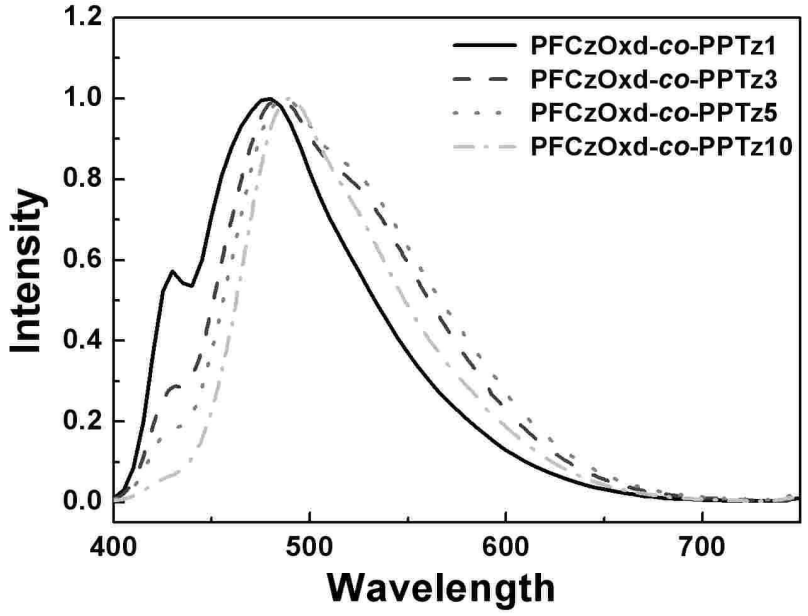
도면7


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Intensity
400
500
600
700
Wavelength
PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10

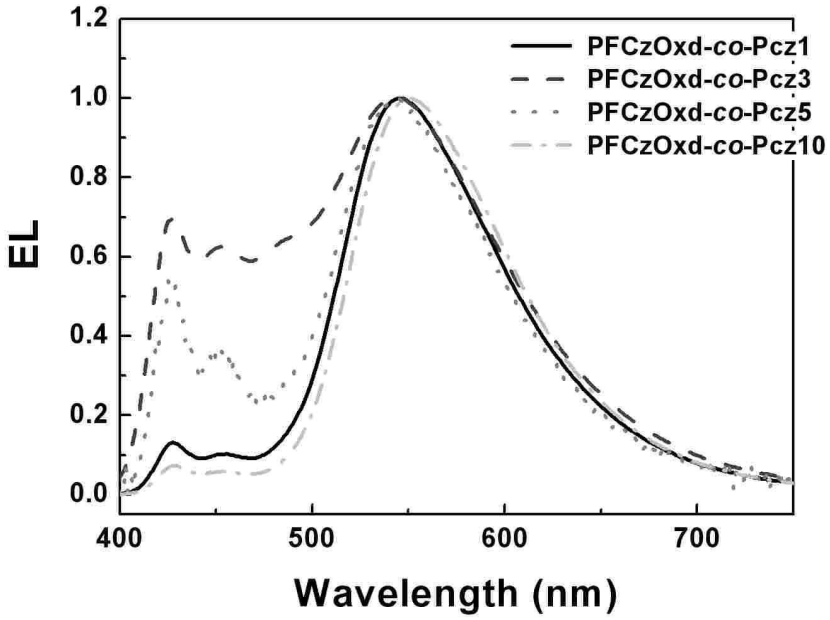
도면8


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Intensity
400
500
600
700
Wavelength (nm)
PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10

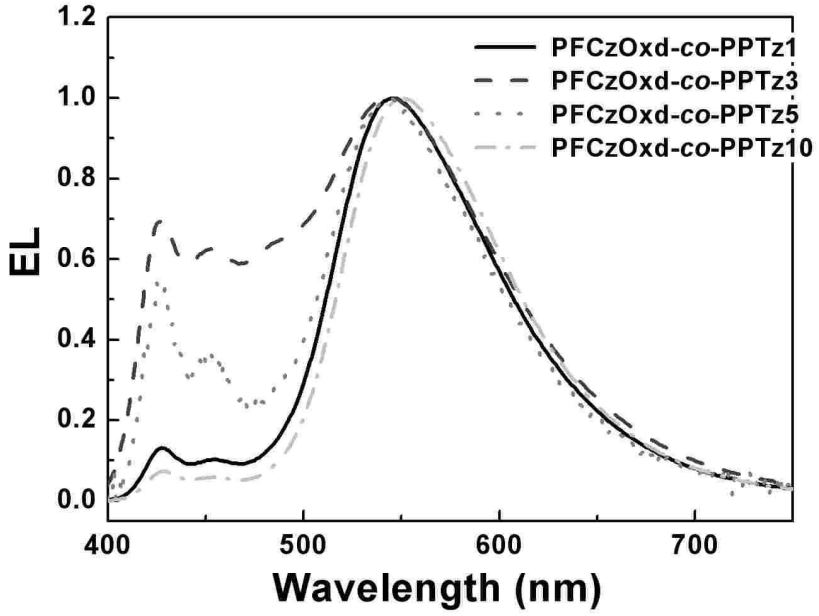
도면9


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Intensity
400
500
600
700
Wavelength
PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10

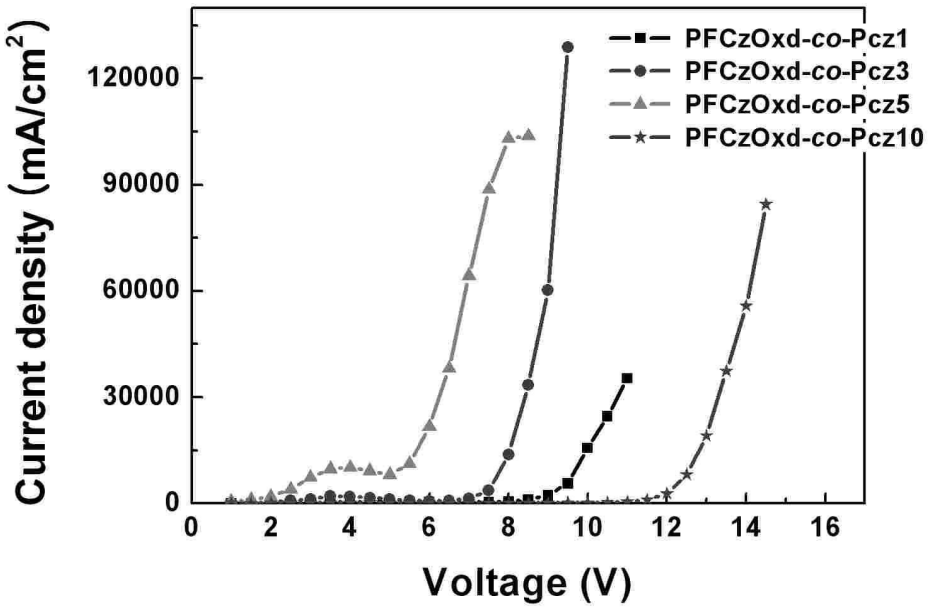
도면10


PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10
EL
Wavelength (nm)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700

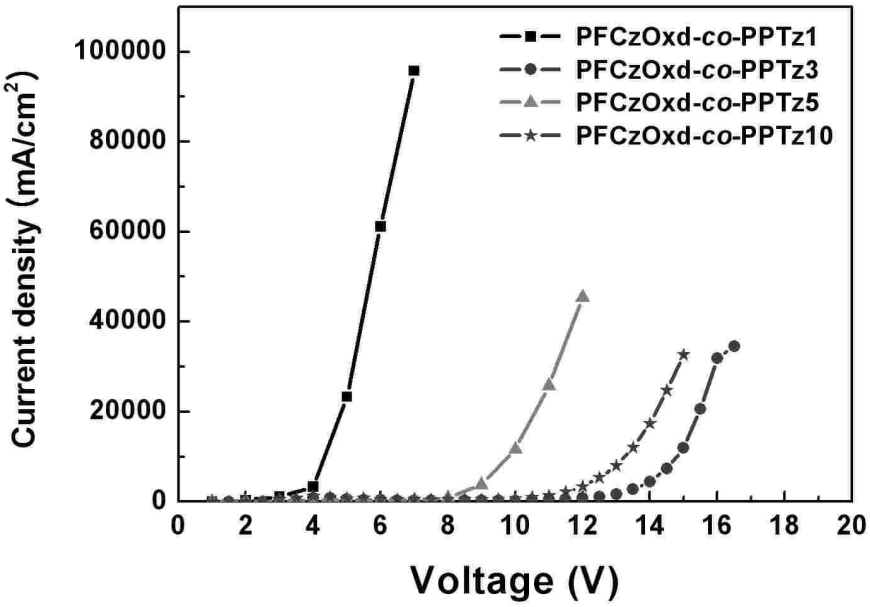
도면11


PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10
EL
Wavelength (nm)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700

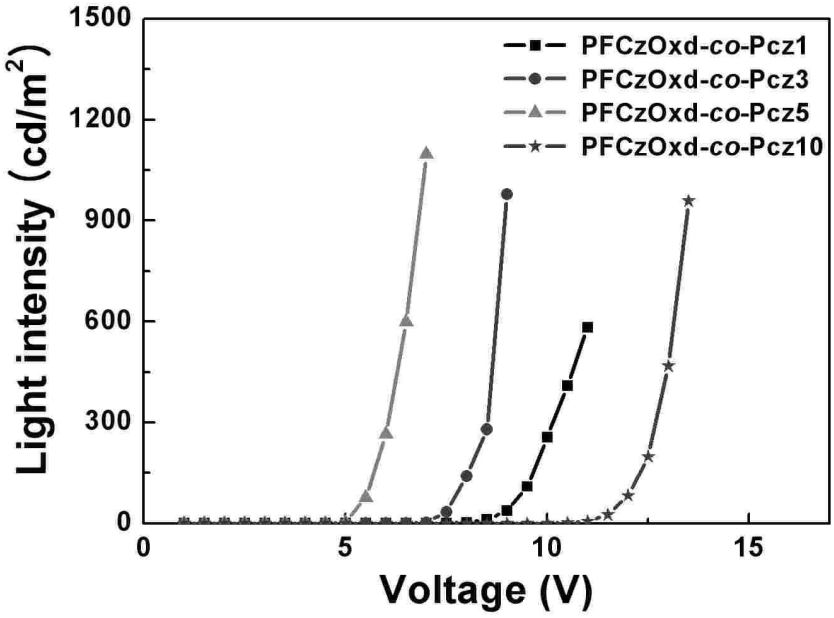
도면12


PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10
Current density (mA/cm2)
120000
90000
60000
30000
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Voltage (V)

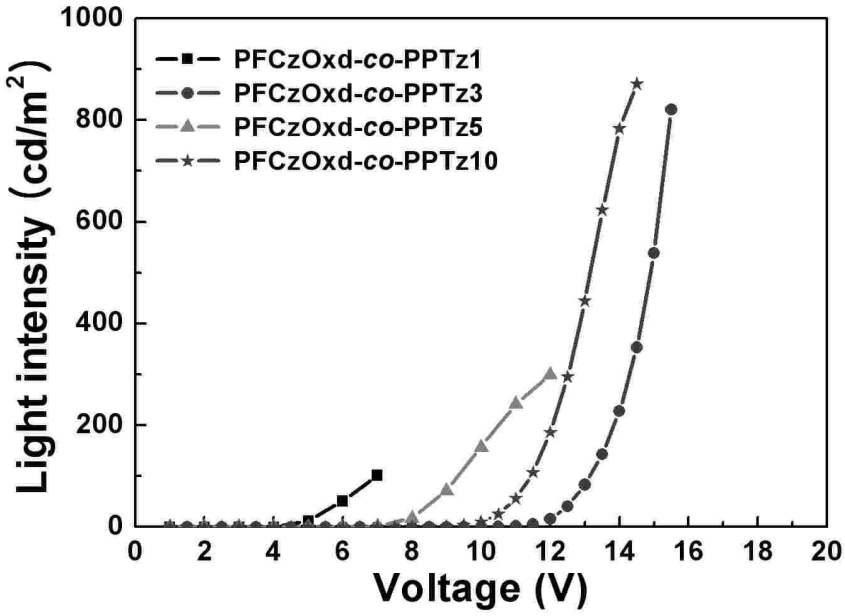
도면13


PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10
Current density (mA/cm2)
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Voltage (V)

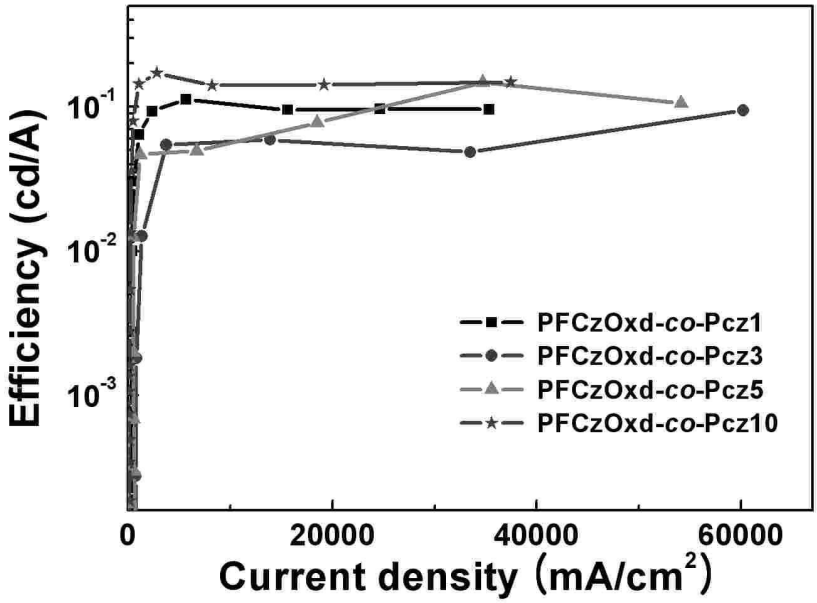
도면14


PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10
Light intensity (cd/m2)
Voltage (V)
0
300
600
900
1200
1500
0
5
10
15

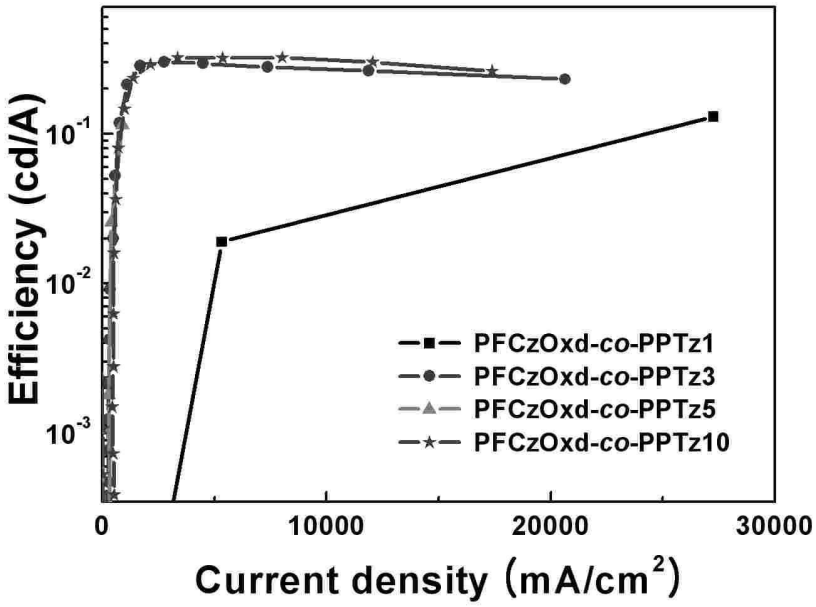
도면15


PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10
Light intensity (cd/m2)
Voltage (V)
0
200
400
600
800
1000
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

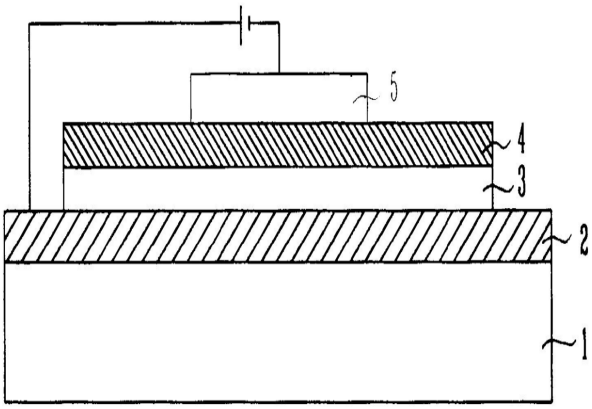
도면16


Efficiency (cd/A)
10-1
10-2
10-3
0
20000
40000
60000
Current density (mA/cm2)
PFCzOxd-co-Pcz1
PFCzOxd-co-Pcz3
PFCzOxd-co-Pcz5
PFCzOxd-co-Pcz10

도면17


Efficiency (cd/A)
10-1
10-2
10-3
0
10000
20000
30000
Current density (mA/cm2)
PFCzOxd-co-PPTz1
PFCzOxd-co-PPTz3
PFCzOxd-co-PPTz5
PFCzOxd-co-PPTz10

专利名称(译)	具有咔唑和恶二唑官能团的发光聚合物和含有它们的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110127320A	公开(公告)日	2011-11-25
申请号	KR1020100046737	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	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C08G61/124 C08G2261/3241 H01L51/0039 H01L51/5056 Y02E10/50 Y02E10/549		
代理人(译)	KIM SUNGHYUN		
其他公开文献	KR101189830B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种由下式（1）表示的发光聚合物 其中R 1和R 2各自为HTL或ETL，R 3为C 1-20的直链或支链烷基，Q与任一基团S或P稠合， ETL是ETL M，n和n各自为1至100的整数，并且m：n为1至100的整数，并且R 8和R 8均为1至100的整数。 90：1到99：1。