

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷ (11) 공개번호 10-2005-0120470
C09K 11/06 (43) 공개일자 2005년12월22일

(21) 출원번호 10-2004-0045831
(22) 출원일자 2004년06월19일

(71) 출원인 부산대학교 산학협력단
부산 금정구 장전2동 부산대학교내

(72) 발명자 서홍석
부산광역시 금정구 부곡2동 244-7 대우아파트 112동 502호
이광희
부산광역시 금정구 장전1동 269-3 현대2차아파트 309호
진영읍
부산광역시 중구 보수동3가 46-1 보수상가 608호
김진우
부산광역시 남구 용호3동 367-26 (6/6)
김창윤
부산광역시 금정구 금사동 561-1 삼한 그린피아 1508호

(74) 대리인 윤동열

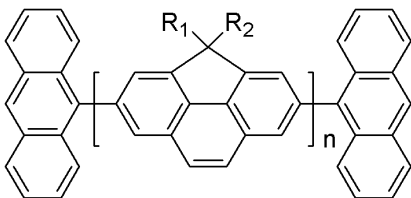
심사청구 : 있음

(54) 발광 고분자 또는 그 유도체 및 이를 이용한 전기 발광 소자

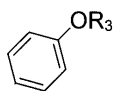
요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표현되는 발광 고분자에 관한 것이다:

[화학식 1]



여기서, R₁ 및 R₂는 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



, R₄-HTL(정공수송층) 또는 R₅-ETL(전자수송층)이고;

여기서, R₃는 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이며;

R_4 및 R_5 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

대표도

도 1

색인어

전기발광, PCPP, 폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일], 청색 발광 고분자, LED, 에너지 소자

명세서

도면의 간단한 설명

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

도 2는 PCPP를 이용한 단일층 발광 소자의 EL(electroluminescence) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 3은 PDHCPP를 이용한 단일층 발광 소자의 EL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 4는 PCPP를 이용한 단일층 소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

도 5는 PDHCPP를 이용한 단일층 소자의 전류-전압 특성을 도시한 그래프이다.

도 6은 PCPP를 이용한 단일층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 도시한 그래프이다.

도 7은 PDHCPP를 이용한 단일층 소자의 전류에 따른 발광 효율 특성을 도시한 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호 설명>

1 : 기판 2 : 반투명 전극

3 : 정공 수송층 4 : 고분자 발광층

5 : 금속 전극

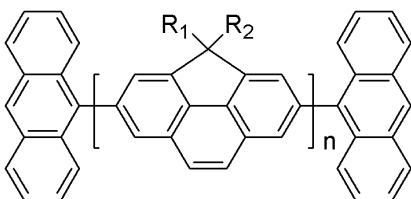
발명의 상세한 설명

발명의 목적

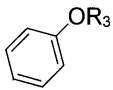
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하기 화학식 1로 표현되는 발광 고분자에 관한 것이다:

[화학식 1]



여기서, R_1 및 R_2 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



, R_4 -HTL(정공수송층) 또는 R_5 -ETL(전자수송층)이고;

여기서, R_3 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이며;

R_4 및 R_5 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

지난 수년간 발광 고분자를 발광 소자(light-emitting diodes (LEDs))에 이용하기 위해 새로운 발광 고분자의 설계와 합성에 노력을 하여왔다. 그중 청색 발광 고분자의 개발은 가장 주요 과제로서 폴리-파라-페닐렌 (PPP)s, 폴리사이오펜 (PT)s, 폴리플러렌 (PF)s, 폴리인덴오픈 (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. 폴리플러렌과 그의 유도체는 상대적으로 높은 청색 발광 효율로 가장 널리 개발되었다. 이들 고분자를 이용한 청색 발광 소자와 관련된 문제 중의 하나는 낮은 발광 효율을 보이고 있는 것이며 이 문제를 해결하기 위한 노력이 경주되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

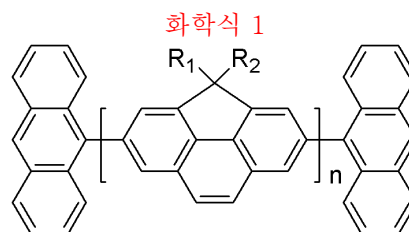
이에 본 발명자들은 폴리플러렌과 같이 청색의 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율이 우수한 재료에 대하여 연구하였다. 그 결과, 치환된 사이클로 펜타 페난트렌을 단량체로 사용한 PCPP 및 그 유도체가 상기와 같은 특성을 나타냄을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 형광 빛을 발광하면서 유기 용매에 용해가 가능하고, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋은 사이클로 치환된 펜타 페난트렌을 단량체로 사용한 발광 고분자를 제공하는 것이다.

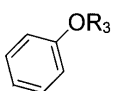
또한, 본 발명의 목적은 상기 발광 고분자를 이용하는 전기 발광 소자 및 광에너지 변환소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성시키기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표현되는 발광 고분자를 제공한다:



여기서, R_1 및 R_2 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,

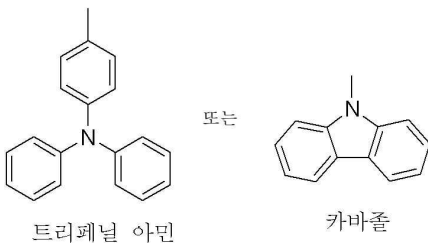


, R_4 -HTL(정공수송층) 또는 R_5 -ETL(전자수송층)이고;

여기서, R_3 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이며;

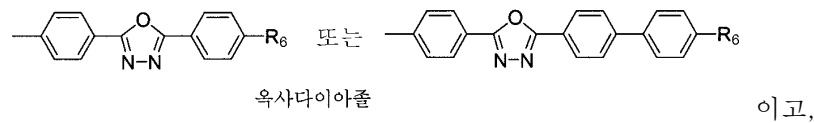
R_4 및 R_5 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

또한 상기 ETL(정공수송층)은



이며;

상기 ETL(전자 수송층)은



여기에서 R₆는 OR₇, 또는 R₈이며, R₇, R₈은 C₁₋₂₀의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

본 발명에서 합성한 상기 화학식 1의 발광 고분자 화합물의 예로는,

폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PCPP), 폴리[(4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[def]phenanthrene-2,6-diyl], 이하 "PDHCPP"라 한다), 폴리[4,4-비스(4'-n-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](poly[4,4-bis(4'-n-octyloxyphenyl)-4H-cyclopenta[def]phenanthrene-2,6-diyl], 이하 "PBOPCPP"라 한다), 폴리[4,4-비스(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](poly[4,4-bis(6-(9H-carbazole-9-yl)hexyl)-4H-cyclopenta[def]phenanthrene-2,6-diyl], 이하 "Cz-PCPP"라 한다), 폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](poly[4-(6-(4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-yl)phenoxy)hexyl)-4-(6-(9H-carbazole-9-yl)hexyl)-4H-cyclopenta[def]phenanthrene-2,6-diyl], 이하 "Oxd-Cz-PCPP"라 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[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PCPP), 폴리[(4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일]이 있으며, 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 폴리[4,4-비스(4'-n-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일]이, 상기 화학식 3으로 표현되는 화합물은 폴리[4,4-비스(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일] 및 폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일]이 있다.

상기 화합물의 합성 방법은, 사이클로 펜타 페난트렌에 치환기를 도입한 후, 팔라듐을 이용하여 수소화반응을 보내고, 이 브롬화구리(CuBr₂)를 사용하여 브로모기를 도입하고, 다시 이황화탄소(CS₂)와 브로민(Br₂)으로 산화반응하여 사이클로 펜타 페난트렌 단량체를 수득하고, 야마모토 커플링 반응을 통하여 다양한 치환체가 치환된 사이클로 펜타 페난트렌 고분자를 수득하는 것을 특징으로 한다.

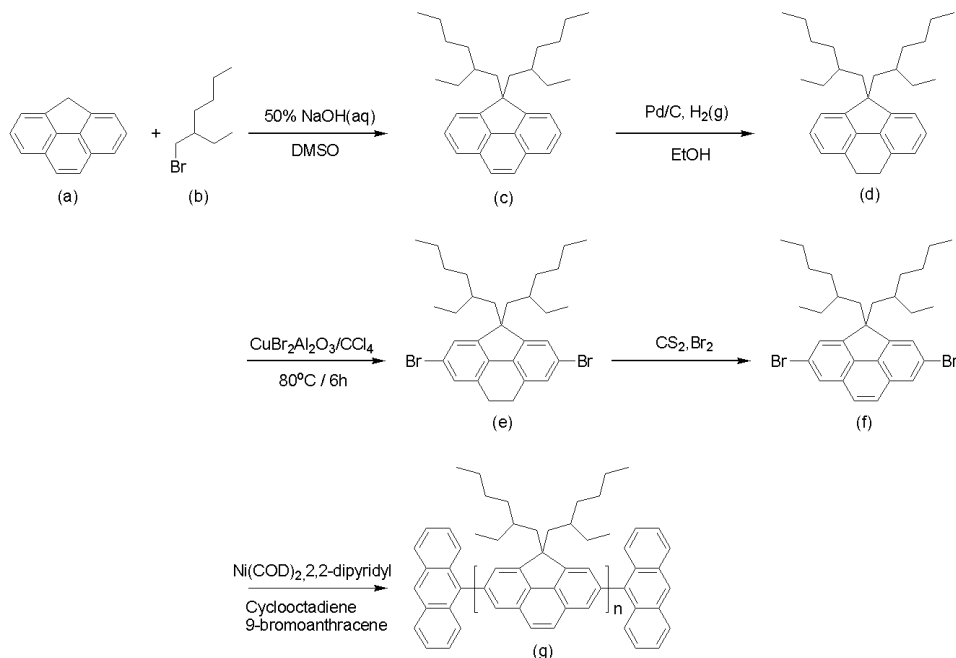
본 발명인 전기 발광 소자의 제조 방법은 첨부된 도 1에서 보는 바와 같이, 기판 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 PCPP, PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP로 형성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 폴리플러렌과 같이 청색의 형광 빛을 발광하는 치환된 사이클로 펜타 페난트렌을 단량체로 사용한 PCPP 유도체를 합성함으로써, 전자의 수송을 원활히 하여 발광 효율도 좋을 뿐 아니라, 유기 용매에 용해가 가능하여 제조 공정이 용이하다. 아울러, 상기 고분자 발광 소자를 구부림이 가능한 전기 발광 소자에 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

먼저, 본 발명의 발광 재료로 이용되는 사이클로 펜타 페난트렌을 단량체로 사용한 PCPP와 그의 유도체인 PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP의 합성 방법을 설명하면 다음과 같다.

반응식 1

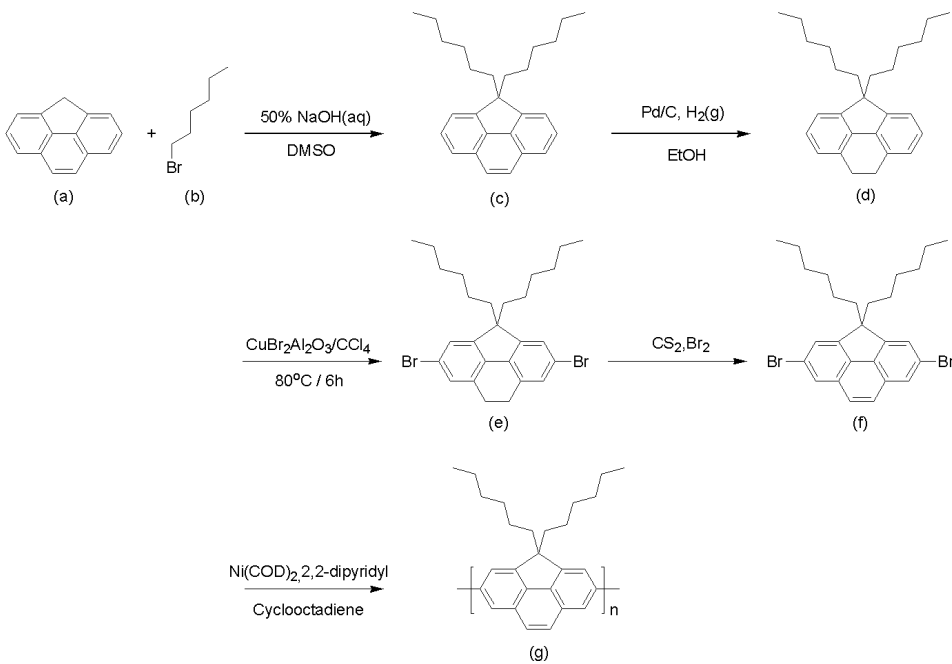
폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PCPP)의 합성



상기 반응식에서 보는 바와 같이, 화합물 사이클로 펜타-페난트렌(화학식 1a)과 에틸헥실브로마이드(화학식 1b)를 수산화나트륨과 반응시켜 4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1c)을 수득하고, 상기 4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1c)을 팔라듐과 수소화 반응시켜 4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1d)을 수득하고, 상기 4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1d)을 이브롬화구리산화알루미늄착물과 반응시켜 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1e)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1e)을 산화 반응을 통하여 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1f)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌(화학식 1f)을 야마모토 커플링 반응을 통하여 폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PCPP)(화학식 1g)을 수득한다.

반응식 2

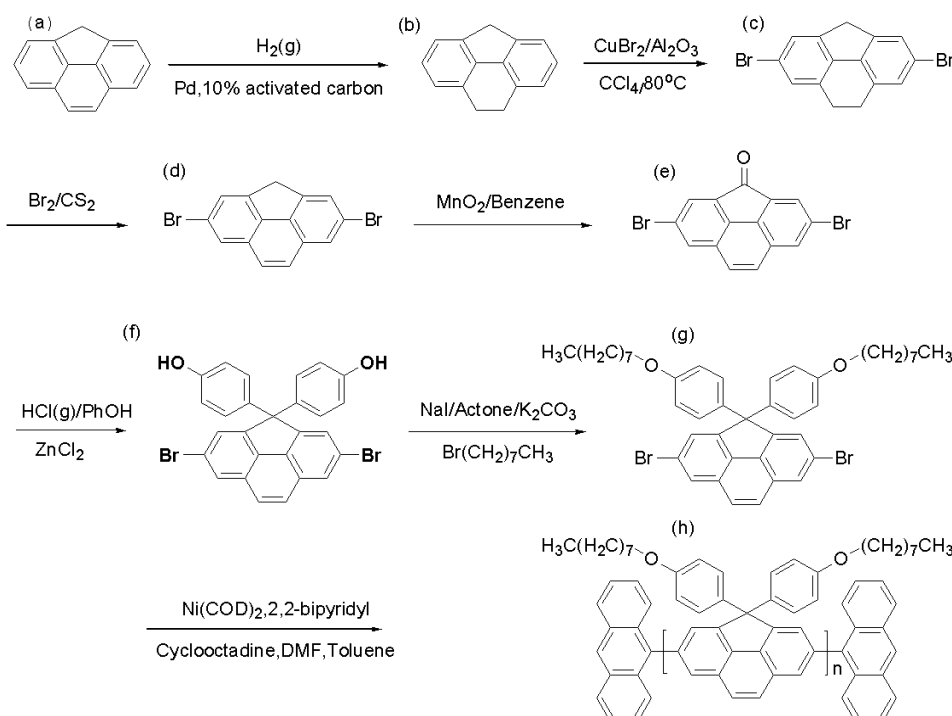
폴리[(4,4-다이헥실)-4H-사이클로 펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PDHCPP)의 합성



상기 반응식에서 보는 바와 같이, 화합물 사이클로펜타-페난트렌(화학식 2a)과 헥실브로마이드(화학식 2b)를 수산화나트륨과 반응시켜 (4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2c)을 수득하고, 상기 (4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2c)을 팔라듐과 수소화 반응시켜 (4,4-다이헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2d)을 수득하고, 상기 (4,4-다이헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2d)을 이브롬화구리산화알루미늄착물과 반응시켜 2,6-다이브로모-(4,4-다이헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2e)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-(4,4-다이헥실)-8,9-다이하이드로-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2e)을 산화 반응을 통하여 2,6-다이브로모-(4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2f)을 수득하고, 상기 2,6-다이브로모-(4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 2f)을 니켈촉매를 이용하여 야마모토 고분자반응을 하고, 9-브로모안트라센으로 엔드-캡핑하여 폴리[(4,4-다이헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PDHCPP)(화학식 1g)을 수득한다.

반응식 3

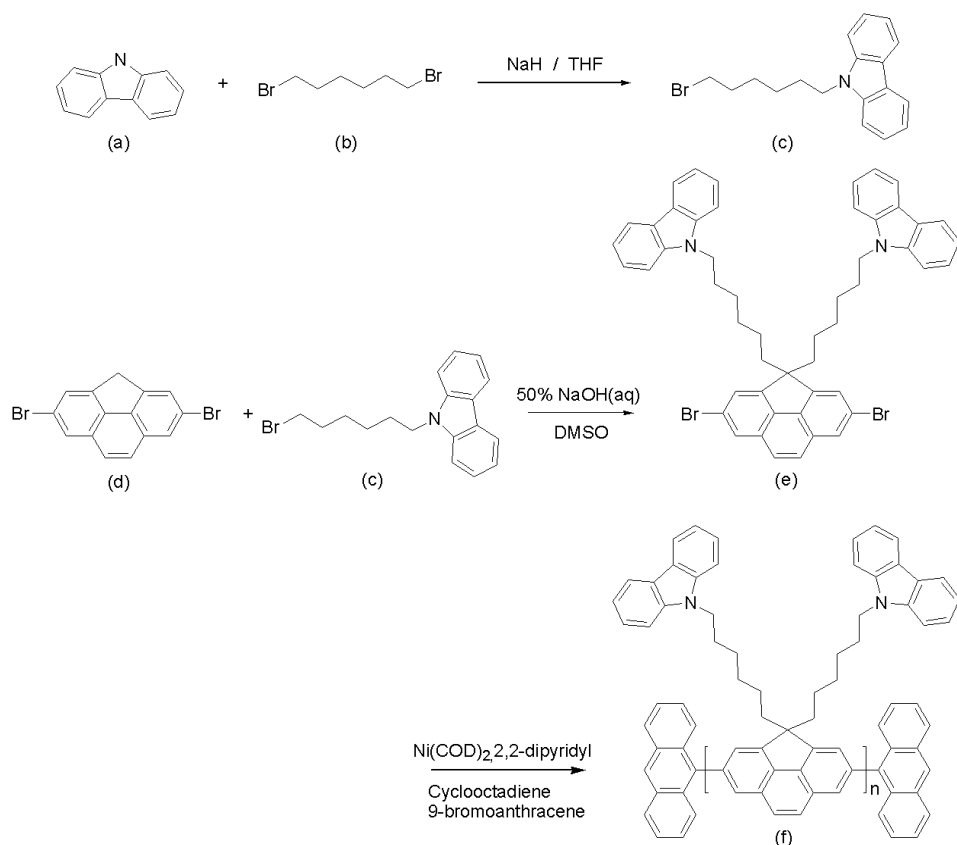
폴리[4,4-비스(4'-n-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일] (PBOP-CPP)의 합성



상기 반응식에서 보는 바와 같이, 화합물 4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌 (화학식 3a)을 수소화 반응을 통하여 8,9-디하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3b)을 수득하고, 상기 8,9-디하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3b)을 브롬화 반응을 통하여 2,6-디브로모-8,9-디하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3c)을 수득하고, 상기 2,6-디브로모-8,9-디하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3c)을 브로민과 반응시켜 2,6-디브로모-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3d)을 수득하고, 상기 2,6-디브로모-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3d)을 산화 반응을 통하여 2,6-디브로모-사이클로펜타[*def*]페난트렌-4-온(화학식 3e)을 수득하고, 상기 2,6-디브로모-사이클로펜타[*def*]페난트렌-4-온(화학식 3e)을 페놀과 징크클로라이드와 염화수소 가스와 반응시켜 2,6-디브로모-4,4-비스(4-하이드록시페닐)-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3f)을 수득하고, 상기 2,6-디브로모-4,4-비스(4-하이드록시페닐)-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3f)을 알킬레이션 반응을 통하여 2,6-디브로모-4,4-비스(4-옥틸옥시페닐)-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3g)을 수득하고, 상기 2,6-디브로모-4,4-비스(4-옥틸옥시페닐)-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3g)을 니켈촉매를 이용하여 야마모토 고분자반응을 하고, 9-브로모안트라센으로 엔드-캡핑하여 폴리[4,4-비스(4'-*n*-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (화학식 3h)을 수득한다.

반응식 4

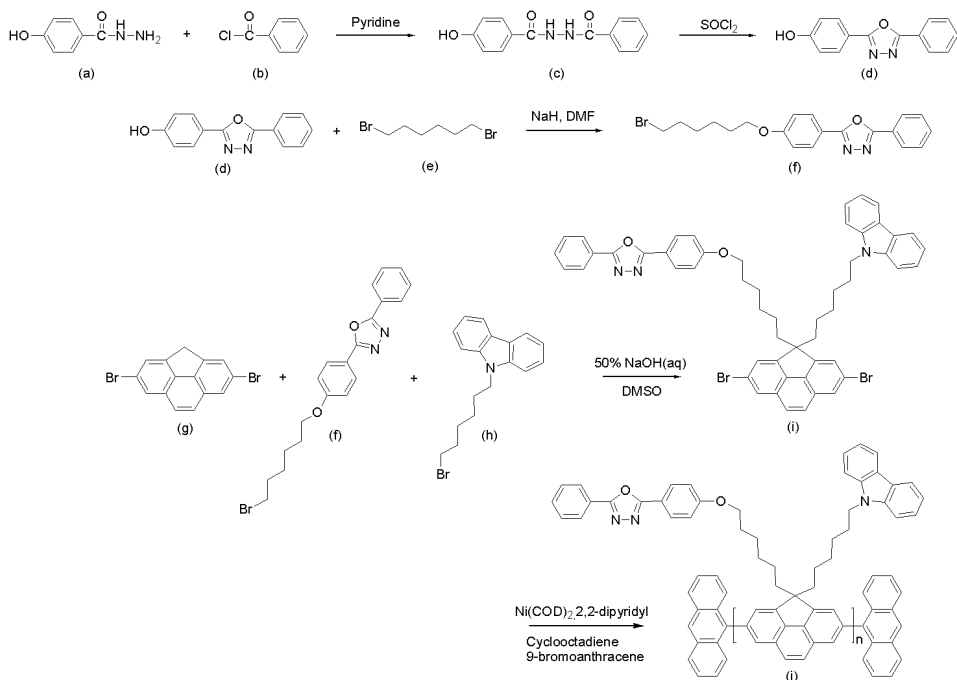
폴리[4,4-비스(6-(9*H*-카르바졸-9-일)헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (Cz-PCPP)의 합성



상기 반응식에서 보는 바와 같이, 화합물 9*H*-카르바졸 (화학식 4a)과 1,6-다이브로모헥산 (화학식 4b)을 수소화나트륨과 모노 커플링시켜 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카르바졸 (화학식 4c)을 수득하고, 상기 9-(6-브로모헥실)-9*H*-카르바졸 (화학식 4c)과 2,6-다이브로모-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 4d)을 수산화나트륨과 반응시켜 9-(6-(2,6-다이브로모-4-(6-(9*H*-카르바졸-9-일)헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-4-일)헥실)-9*H*-카르바졸 (화학식 4e)을 수득하고, 상기 9-(6-(2,6-다이브로모-4-(6-(9*H*-카르바졸-9-일)헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-4-일)헥실)-9*H*-카르바졸 (화학식 4e)을 니켈촉매를 이용하여 야마모토 고분자반응을 하고, 9-브로모안트라센으로 엔드-캡핑하여 폴리[4,4-비스(6-(9*H*-카르바졸-9-일)헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일](Cz-PCPP) (화학식 4f)을 수득한다.

반응식 5

폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](Oxd-Cz-PCPP)의 합성



상기 반응식에서 보는 바와 같이, 화합물 4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 5a)를 화합물 벤조일클로라이드 (화학식 5b)와 커플링하여 N-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 5c)를 수득하고, 상기 N-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 5c)를 시오닐클로라이드를 이용하여 고리화반응으로 (4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페놀 (화학식 5d)을 수득하고, 상기 (4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페놀 (화학식 5d)을 1,6-다이브로모헥산 (화학식 5e)과 커플링 반응하여 2-(4-((6-브로모헥실)옥시)페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸 (화학식 5f)을 수득하고, 화합물 2,6-다이브로모-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5g)과 화합물 9-(6-브로모헥실)-9H-카르바졸 (화학식 5h)과 상기 2-(4-((6-브로모헥실)옥시)페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸 (화학식 5f)을 수산화나트륨과 반응시켜 9-(6-(2,6-다이브로모-4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-4-일)헥실)-9H-카르바졸(화학식 5i)을 수득하고, 상기 9-(6-(2,6-다이브로모-4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-4-일)헥실)-9H-카르바졸(화학식 5i)을 니켈촉매를 이용하여 야마모토 고분자반응을 하고, 9-브로모안트라센으로 엔드-캡핑하여 폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](Oxd-Cz-PCPP) (화학식 5j)을 수득한다.

또한, 본 발명은 상기 발광 고분자를 이용하여 제조한 전기 발광 소자 및 광에너지 변환소자에 관한 것이다.

이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이 아니며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.

<실시예 1> 폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PCPP)의 제조

1) 4,4-비스-(2-에틸헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 1c)의 합성

4H-사이클로펜타[def]파라-크실렌(화학식 1a) 1g (5.3mmol)과 촉매량의 트리데에틸암모늄 클로라이드를 디메틸설포사이드 20ml에 녹인 후 60℃에서 1시간 교반후 2-에틸헥실 브로마이드(화학식 1b) 2.25ml (12.61mmol)를 첨가하였다. 1시간 교반후 50% 수산화 나트륨 5ml를 첨가한 후 상온에서 5시간 교반하였다. 과량의 에틸 아세테이트를 첨가하여 수산화나트륨 침전을 형성시키고 거른 후 유기층을 1.0M 염산 100ml로 중화시키고, 물 150ml로 추출하였다. 남은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 2g (91%)의 무색 액체를 얻었다.

Rf 0.64 (SiO₂, 헥산 100 %)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.46-0.92 (m, 30H), 2.19 (d, 2H, *J*=4.2 Hz), 2.17 (d, 2H, *J*=4.6 Hz), 7.52-7.63 (m, 4H), 7.77-7.81 (m, 4H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) :δ(ppm) 10.14, 13.82, 22.50, 27.09, 28.05, 33.89, 34.97, 44.02, 58.77, 120.34, 122.56, 125.12, 126.83, 127.60, 137.34, 149.06.

FAB-MS *m/z* 414.36 ([M + H]⁺, calcd 414.67).

2) 4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 1d)의 합성

상기 1)의 화학식 1c의 화합물 2g (4.82mmol)과 10% 팔라듐 1g을 에탄올 100ml에 녹인 후 수소 기체 하에서 상온에서 20시간 교반하였다. 촉매를 거른 후 진공 증류하여 남은 잔류물은 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.8g(90%)의 무색 오일을 얻었다.

Rf 0.64 (SiO₂, 헥산 100 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.45-0.94 (m, 30H), 1.95 (d, 2H, *J*=4.7 Hz), 1.94 (d, 2H, *J*=5.1Hz), 3.11 (s, 4H), 7.05-7.07 (m, 2H), 7.09-7.16 (m, 4H).

¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃): δ(ppm) 10.31, 13.97, 22.66, 26.15, 27.05, 28.27, 33.85, 34.88, 43.95, 58.09, 121.87, 124.52, 126.79, 129.98, 138.45, 147.69.

FAB-MS *m/z* 416.35 ([M + H]⁺, calcd 416.68).

3) 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 1e)의 합성

상기 2)에서 얻은 화학식 1d의 화합물 1.5g (3.59mmol)을 사염화탄소 80ml에 녹인 후 이브롬화구리산화알루미늄 착물 11.67g을 첨가하여 80℃에서 5시간 반응하였다. 반응 후 부산물을 여과지를 이용하여 제거하고, 남은 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.88g(91%)의 연노란색 액체를 얻었다.

Rf 0.58 (SiO₂, 헥산 100%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 0.57-0.95 (m, 30H), 1.92 (d, 2H, *J*=4.9 Hz), 1.91 (d, 2H, *J*=5.4 Hz), 3.07 (s, 4H), 7.23 (s, 2H), 7.29 (s, 2H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 10.59, 14.25, 22.94, 25.88, 27.45, 28.45, 34.03, 35.29, 43.94, 58.97, 121.25, 125.64, 128.37, 131.66, 136.55, 149.48.

FAB-MS *m/z* 574.14 ([M + H]⁺, calcd 574.47).

4) 2,6-다이브로모-4,4-비스-(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 1f)의 합성

상기 3)에서 얻은 화학식 1e의 화합물 1.5g (2.61mmol)을 30ml의 카본 다이설파이드에 녹인 후 브로민 0.5g (3.13mmol)을 3시간 동안 천천히 첨가하였다. 1시간 더 교반한 후 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 1.2g(80%)의 백색 고체를 얻었다.

Rf0.44 (SiO₂, 헥산 100%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 0.47-0.87 (m, 30H), 2.12 (d, 2H, *J*=5.4 Hz), 7.64 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.95 (s, 2H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 10.53, 14.20, 22.86, 27.55, 28.28, 34.06, 35.45, 44.03, 59.72, 121.84, 124.68, 125.63, 125.89, 128.64, 135.44, 150.97.

FAB-MS *m/z* 572.28 ([M + H]⁺, calcd 572.46).

5) 폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (PCPP) (화학식 1g)의 합성

니켈 촉매(비스사이클로옥타디엔 니켈, Ni(COD)₂) 349mg (1.27mmol)과 2,2-디피리딜 198mg (1.27mmol)과 사이클로옥타디엔 0.16ml (1.27mmol)을 디메틸포름아마이드 5ml에 넣은 후 무수 상태에서 80℃로 가열하여 보라색 착물을 형성하였다. 상기 4)에서 얻은 화학식 1f의 단량체 300mg(0.52mmol)을 톨루엔 5 ml에 녹인 용액을 첨가한 다음 80℃에서 3일간 반응시켰다. 말단으로 사용되는 9-브로모안트라센을 첨가한 후 24시간 더 반응시켰다. 염산 100ml, 아세톤 100ml, 증류수 200ml에서 3시간 교반한 후 고체를 여과하고, 테트라하이드로퓨란에 다시녹여 메탄올로 2차 재결정하여 원하는 생성물 폴리[4,4-비스(2-에틸헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일](PCPP) 0.2g을 얻었다.

<실시예 2> 폴리[(4,4-다이헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (PDHCPP)의 제조

1) (4,4-다이헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 2c)의 합성

4*H*-사이클로펜타[*def*]파라-크실렌(화학식 2a) 1g (5.3mmol)과 촉매량의 트리데에틸암모늄 클로라이드와 헥실브로마이드(화학식 2b) 2.21ml (15.75mmol)를 사용하여 실시예 1의 1)에서와 동일한 방법으로 1.8g (96%)의 흰색 고체를 얻었다.

Rf0.43 (SiO₂, 헥산 100 %)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 0.71-0.15(m, 22H) 2.07-2.15(m, 4H) 7.50(d, 2H *J*=6.96Hz) 7.618(t, 2H *J*=6.96Hz) 7.79(d, 2H *J*=7.69Hz) 7.82(s, 2H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 14.24 22.82 24.53 30.00 31.74 39.54 59.24 119.79 122.97 125.56 127.58 127.93 137.23 149.85.

FAB-MS *m/z* 359.27 ([M + H]⁺, calcd 358.56).

2) (4,4-다이헥실)-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 2d)의 합성

상기 1)에서 제조한 화학식 2c의 화합물 1.8g (5.02mmol)과 1.5g의 팔라듐 촉매를 사용하여 실시예 1의 2)에서와 동일한 방법으로 1.61g (89%)의 백색 고체를 얻었다.

Rf0.79 (SiO₂, 헥산 100%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.74-1.15(m, 22H) 1.94-2.00(m, 4H) 7.05-7.20(m, 6H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 14.28 22.88 24.63 26.31 30.07 31.81 39.37 58.49 121.25 124.95 127.50 130.40 138.37 148.46.

FAB-MS m/z 361.34 ($[M + H]^+$, calcd 360.57).

3) 2,6-다이브로모-(4,4-다이헥실)-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 2e)의 합성

상기 2)에서 얻은 화학식 2d의 화합물 1.5g (4.16mmol)과 이브롬화구리산화알루미늄착물 13.53g 사용하여 실시예 1의 3)에서와 동일한 방법으로 2.02g (94%)의 연노란색 고체를 얻었다.

R_f 0.46 (SiO_2 , 헥산 100%)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 0.77-1.13(m, 22H) 2.04-2.12(m, 4H) 7.60(s, 2H) 7.76(s, 2H) 7.96(s, 2H).

^{13}C -NMR (125 MHz, 아세톤) δ (ppm) 14.31 22.91 24.53 25.83 29.96 31.79 39.26 59.27 121.66 124.74 128.55 131.77 136.35 149.77.

FAB-MS m/z 518.31 ($[M + H]^+$, calcd 518.37).

4) 2,6-다이브로모-(4,4-다이헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 2f)의 합성

상기 3)에서 얻은 화학식 2e의 화합물 1.5g(2.89mmol)과 0.5g (3.13mmol)의 브로민을 사용하여 실시예 1의 4)과 동일한 방법으로 1.26g (85%)의 백색 고체를 얻었다.

R_f 0.50 (SiO_2 , 헥산 100%)

1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 0.73-1.13(m, 22H) 2.04-2.12(m, 4H) 7.60(s, 2H) 7.76(s, 2H) 7.96(s, 2H).

^{13}C -NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 13.56 22.52 24.38 29.57 31.50 38.92 60.23 122.07 123.94 125.97 126.13 128.90 135.16 151.43.

FAB-MS m/z 516.10 ($[M + H]^+$, calcd 516.35).

5) 폴리[(4,4-다이헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일](PDHCPP)(화학식 1g)의 제조

상기 4)에서 얻은 화학식 2f의 깨끗한 단량체 200mg (0.2mmol)과 230mg (0.84mmol)의 $Ni(COD)_2$, 130mg (0.84mmol)의 2,2-다이피리딜, 0.1ml (0.84mmol)의 사이클로옥타다이엔을 사용하여 실시예 1의 5)에서와 동일한 방법으로 0.2g의 중합체를 얻었다.

<실시예 3> 폴리[4,4-비스(4'-*n*-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (PBOPCPP)의 제조

1) 8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3b)의 합성

4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3a) 1g (5.25mmol)과 팔라듐 촉매 1g을 사용하여 실시예 1의 2)에서와 동일한 방법으로 0.9g (46%)의 백색 고체를 얻었다.

R_f 0.45 (SiO_2 , 헥산 100%)

1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.36 (d, 2H, $J=6.8Hz$), 7.21 (t, 2H, $J=7.4Hz$), 7.13 (d, 2H, $J=7.4Hz$), 3.91 (s, 2H), 3.17 (s, 4H).

2) 2,6-다이브로모-8,9-다이하이드로-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3c)의 합성

상기 1)의 화학식 3b의 화합물 0.9g (2.6mmol)과 이브롬화구리산화알루미늄착물 8g을 사용하여, 실시예 1의 3)에서와 동일한 방법으로 1.6g(59%)의 백색 고체를 얻었다.

Rf0.28 (SiO₂, 헥산 100%)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ(ppm) 7.50 (s, 2H), 7.30 (s, 2H), 3.87 (s, 2H), 3.12 (s, 4H).

3)2,6-디브로모-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3d)의 합성

상기 2)의 화학식 3c의 화합물 1.6g (4.6mmol)과 브로민 0.28ml (5.5mmol)을 사용하여, 실시예 1의 4)에서와 동일한 방법으로 0.86g(54%)의 백색 고체를 얻었다.

Rf0.49 (SiO₂, 메틸렌 클로라이드:헥산 = 1:1)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ(ppm) 8.03 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 4.35 (s, 2H).

4)2,6-디브로모-사이클로펜타[*def*]페난트렌-4-온(화학식 3e)의 합성

상기 3)의 화학식 3d의 화합물 0.86g (2.5mmol)와 이산화망간 10g (115mmol)을 벤젠 100ml에 녹였다. 80℃ 에서 1시간 반응시킨 후에 거름종이에 여과하였다. 남은 용액을 모아 진공 증류한 후 생기는 고체 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 0.64g(70%)의 노란색 고체를 얻었다.

Rf0.4 (SiO₂, 메틸렌 클로라이드:헥산 = 1:1)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ(ppm) 8.09 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.25 (s, 2H).

5)2,6-디브로모-4,4-비스(4-하이드록시페닐)-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3f)의 합성

상기 4)의 화학식 3e의 화합물 0.64g (1.8mmol)과 이염화아연 0.68g (5.2mmol)을 페놀 5ml에 녹였다. 기체 염산을 실온에서 1시간 동안 주입하였다. 60℃에서 3시간 반응시킨 후에 생기는 액체 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 0.44g(47%)의 노란색 고체를 얻었다.

Rf0.3 (SiO₂, 에틸아세테이트:헥산= 1:3)

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ(ppm) 8.02 (s, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.11 (d, 4H, J=8.4Hz), 6.74 (d, 4H, J=8.4Hz).

6)2,6-디브로모-4,4-비스(4-옥틸옥시페닐)-사이클로펜타[*def*]페난트렌(화학식 3g)의 합성

상기 5)에서 얻은 화학식 3f의 화합물 0.44g을 요오드화나트륨 0.12g (0.83 mmol)과 탄산칼륨 0.69g (5mmol)을 아세톤 30ml에 녹였다. 1-브로모옥탄 0.86ml (0.83mmol)을 첨가하였다. 70℃ 에서 24시간 반응시킨 후에 용액을 진공 증류한 다음 생기는 고체 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 에틸 아세테이트로 추출하고, 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 0.34g(54%)의 노란색 액체를 얻었다.

Rf0.49 (SiO₂, 에틸아세테이트:헥산 = 1:3)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.01 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.13 (d, 2H, $J=8.2\text{Hz}$), 7.09 (d, 2H, $J=6.2\text{Hz}$), 6.78 (d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.73 (d, 2H, $J=8.8\text{Hz}$), 6.73 (t, 4H, $J=6.5\text{Hz}$), 1.77 (m, 2H), 1.28 (m, 10H), 0.89 (t, 3H, $J=3.2\text{Hz}$).

7) 폴리[4,4-비스(4'-n-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](PBOPCPP) (화학식 3h)의 제조

상기 6)에서 얻은 화학식 3g의 깨끗한 단량체 340mg (0.45mmol)과 270mg (1 mmol)의 Ni(COD)_2 , 160mg (1mmol)의 2,2-다이피리딜, 0.13ml (1mmol)의 사이클로옥타다이엔, 1.28g (5mmol) 9-브로모안트라센을 사용하여 실시예 1의 5)에서와 동일한 방법으로 0.2g의 중합체를 얻었다.

<실시예 4> 폴리[4,4-비스(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일] (Cz-PCPP)의 제조

1) 9-(6-브로모헥실)-9H-카르바졸(화학식 4c)의 합성

수소화나트륨 2.9g (71.8 mmol)의 테트라하이드로퓨란 100ml 용액에 9H-카르바졸(화학식 4a) 10g (59.8 mmol)을 첨가하고, 10분간 교반한 다음 1,6-다이브로모헥산(화학식 4b) 19 ml (119.6 mmol)를 첨가하였다. 24시간 환류 후 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하고, 용매를 진공 증류한 다음 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 12.68g (64.2 %)의 흰색 고체를 얻었다.

R_f 0.30 (SiO_2 , CH_2Cl_2 : 헥산 = 1 : 4)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1.39-1.55 (m, 4H), 1.74-1.96 (m, 4H), 3.36 (t, 2H, $J=7.33\text{ Hz}$), 4.31 (t, 2H, $J=7.51\text{ Hz}$), 7.21 (t, 2H, $J=6.04\text{ Hz}$), 7.27-7.52 (m, 4H), 8.10 (d, 2H, $J=7.69\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 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.

2) 9-(6-(2,6-다이브로모-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-4-일)헥실)-9H-카르바졸 (화학식 4e)의 제조

상기 1)에서 얻은 화학식 4c의 화합물 1.40g (4.24 mmol)과 2,6-다이브로모-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 4d) 0.67g (1.92 mmol)을 사용하여 실시예 1의 1)에서와 동일한 방법으로 1.02g (64 %)의 흰색 고체를 얻었다.

R_f 0.3 (SiO_2 , 메틸렌 클로라이드:헥산 = 1:3)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 0.56-0.61(m, 4H) 1.05-1.15(m, 8H) 1.66-1.73(m, 4H) 1.99(t, 4H, $J=4.2\text{Hz}$) 4.18(t, 4H, $J=7\text{Hz}$) 7.20-7.35(m, 8H) 7.45(d, 4H $J=8\text{Hz}$) 7.591(s, 2H) 7.765(s, 2H) 7.996(s, 2H) 8.12 (d, 4H, $J=8\text{Hz}$).

3) 폴리[4,4-비스(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일] (Cz-PCPP) (화학식 4f)의 합성

상기 2)에서 얻은 화학식 4e의 깨끗한 단량체 260mg (0.31mmol)과 187mg (0.68mmol)의 Ni(COD)_2 , 106mg (0.68mmol)의 2,2-다이피리딜, 0.08ml (0.68mmol)의 사이클로옥타다이엔, 1.28g (5mmol) 9-브로모안트라센을 사용하여 실시예 1의 5)에서와 동일한 방법으로 150mg의 중합체를 얻었다.

<실시예 5> 폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](Oxd-Cz-PCPP)의 제조

1) N-벤조일-4-하이드록시벤조하이드라자이드 (화학식 5c)의 합성

4-하이드록시 벤조하이드라자이드(화학식 5a) 10g (64.4mmol)과 벤조일 클로라이드(화학식 5b) 9.16ml (77.3mmol)을 피리딘 200ml에 녹인 후, 120℃에서 6시간 환류하였다. 상온에서 1M 염산을 첨가하여 pH 4~5로 산성화시킨 다음 에탄올 500ml를 사용하여 침전시킨 후 여과하여 흰색 고체 생성물 13.58g (82.3%)을 얻었다.

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

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO) δ (ppm) 122.85, 128.15, 129.20, 129.72, 129.76, 130.57, 132.55, 134.91, 165.81, 166.53.

2) 4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페놀 (화학식 5d)의 합성

상기 1)에서 얻은 화학식 5c의 화합물 13.5g(58.0mmol)과 시오닐클로라이드 200ml를 80℃에서 5시간 환류시켜 고리화 반응하였다. 과량의 시오닐클로라이드를 진공 증류한 후 500ml 증류수에 재결정하여 흰색 고체 생성물 10.3g (74.7%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO) : δ (ppm) 6.94 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.71-7.86 (m, 3H), 7.93 (d, 2H, $J=8.06$ Hz), 8.03-8.11 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 122.65, 126.98, 128.41, 128.71, 129.11, 130.28, 131.80, 133.95.

3) 2-(4-((6-브로모헥실)옥시)페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸(화학식 5f)의 합성

상기 2)에서 얻은 화학식 5d의 화합물 6.1g (25.6mmol)과 1,6-다이브로모헥산 (화학식 5e) 8.1ml (51.2mmol)를 사용하여 실시예 4의 1)와 동일한 방법으로 4.4g(43.0%)의 흰색 고체를 얻었다.

R_f 0.40 (SiO_2 , 에틸아세테이트:헥산 = 1:4)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 1.51-1.61 (m, 4H), 1.84-1.91(m, 4H), 3.43 (t, 2H, $J=6.78$ Hz), 4.04 (t, 2H, $J=6.23$ Hz), 7.01 (d, 2H, $J=8.43$ Hz), 7.51-7.55 (m, 3H), 8.06 (d, 2H, $J=9.16$ Hz), 8.10-8.15 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 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.

4) 9-(6-(2,6-다이브로모-4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-4-일)헥실)-9H-카르바졸(화학식 5i)의 합성

상기 3)에서 얻은 화학식 5f의 화합물 1.70g (4.20mmol), 9-(6-브로모헥실)-9H-카르바졸(화학식 4c) 1.40g (4.24mmol) 및 2,6-다이브로모-4H-사이클로펜타[def]페난트렌(화학식 5g) 1.34g (3.85mmol)을 사용하여 실시예 1의 1)에서와 동일한 방법으로 850mg (24%)의 흰색 고체를 얻었다.

R_f 0.4 (SiO_2 , 에틸아세테이트:헥산 = 1:3)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 0.56-0.61(m, 4H) 1.05-1.15(m, 8H) 1.66-1.73(m, 4H) 2.07-2.16(m, 4H) 3.91(t, 2H, $J=6.35$ Hz) 4.19(t, 2H, $J=7$ Hz) 6.96(d, 2H $J=8.8$ Hz) 7.18-7.34(m, 2H) 7.43(d, 2H $J=7$ Hz) 7.54-7.57(m, 3H) 7.56(s, 2H) 7.77(s, 2H) 7.98(s, 2H) 8.05(d, 4H, $J=8$ Hz) 8.11-8.15(m, 6H).

5) 폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9H-카르바졸-9-일)헥실)-4H-사이클로펜타[def]페난트렌-2,6-다일](Oxd-Cz-PCPP)의 합성

상기 4)에서 얻은 화학식 5i의 깨끗한 단량체 400mg(0.44mmol)과 함께 267mg (0.97mmol)의 Ni(COD)₂, 152mg (0.97mmol)의 2,2-다이피리딜, 0.10ml (0.97mmol)의 사이클로옥타다이엔 및 1.28g (5mmol) 9-브로모안트라센을 사용하여 실시예 1의 5)에서와 동일한 방법으로 200mg의 중합체를 얻었다.

상기 실시예 1 내지 실시예 5에서 합성하여 제조한 PCPP, PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP는 유기 용매에 대한 좋은 용해도를 가져 일반적인 유기 용매에 완전히 용해되었다. GPC를 이용하여 분자량을 측정하며, 측정된 분자량은 수평균 분자량이 15,000-37,000이고, 질량평균 분자량이 50,000-144,000이며, 분산도가 3.3-6.0이다.

이들은 360-370nm에서 최대 흡수를 나타내고, PL은 약 410nm 에서 최대 발광을 나타내고 청색의 영역에서 발광한다.

도 1은 PCPP, PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP를 발광 층으로 이용한 전기 발광 소자의 단면도로서, 유리 상에 코팅된 ITO와 알루미늄(Al)을 각각 음극과 양극으로 하여 발광 소자를 제작한 것이다.

<실시예 6> PCPP를 이용한 발광 소자의 제조

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 형성하였다.

상기 정공 수송층(3) 상부에 상기 실시예 1에서 제조한 PCPP를 도포하여 PCPP 이용한 고분자 발광층(4)을 형성하고, 상기 고분자 발광층(4) 상부에 알루미늄(Al) 금속 전극(5)을 형성하였다. 발광은 PCPP에서 일어난다.

상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기 중에서 행하였다. EL(electroluminescence) 스펙트럼은 PL과 비슷한 영역에서 발광 스펙트럼을 보이며, 약 410-430 nm에서 형광빛을 방출하였다.

<실시예 7 내지 10> PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP를 이용한 발광 소자의 제조

상기 실시예 6과 동일한 방법으로, 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 형성하였다.

상기 정공 수송층(3) 상부에 상기 실시예 2 내지 실시예 5에서 제조한 PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP를 도포하여 고분자 발광층(4)을 형성하고, 상기 고분자 발광층(4) 상부에 알루미늄(Al) 금속 전극(5)을 형성하였다. 발광은 각각 PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP에서 일어난다.

상기와 같이 제작된 소자의 측정은 공기중에서 행하였다. EL 스펙트럼은 PL과 비슷한 영역에서 발광 스펙트럼을 보이며, 약 410-430 nm에서 형광빛을 방출하였다.

도 2 및 도 3은 PCPP 및 PDHCPP를 이용한 발광 소자의 EL 스펙트럼을 보여주며, 도 4, 도 5 도 6 및 도 7은 제작된 발광 소자의 전류-전압 특성 및 발광 효율을 보여준다. 전류-전압 곡선은 전압의 증가에 대해 전류가 비례하여 증가하는 전형적인 소자 특성을 보이며, 약 5-10V 부터 눈에 볼 수 있는 밝은 형광빛을 방출하였다.

발명의 효과

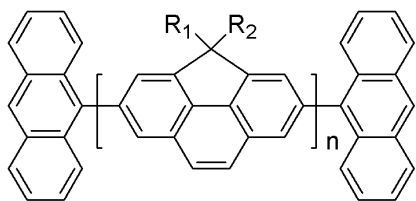
상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 사이클로펜타페난트렌을 단량체로 이용한 PCPP와 그의 유도체인 PDHCPP, PBOPCPP, Cz-PCPP 및 Oxd-Cz-PCPP는 발광 효율이 좋고, 최종 합성되어진 고분자가 일반적인 유기 용매에 잘 녹았다. 본 발명에서 합성된 고분자는 용해 가능한 형태로 소자에 이용할 수 있어, 고온 열처리 과정을 필요치 않으므로 가공성이 우수하고, 구부림이 가능한 플라스틱 기판 위에 전기 발광 소자를 제작할 수 있는 훌륭한 장점을 가지고 있다.

(57) 청구의 범위

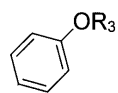
청구항 1.

하기 화학식 1로 표현되는 발광 고분자:

[화학식 1]



여기서, R_1 및 R_2 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹,



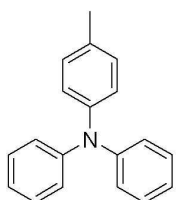
, R_4 -HTL(정공수송층) 또는 R_5 -ETL(전자수송층)이고;

여기서, R_3 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이며;

R_4 및 R_5 는 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹이다.

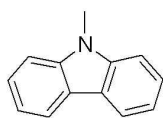
청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 ETL(정공수송층)은



트리페닐 아민

또는

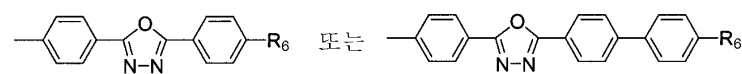


카바졸

임을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 ETL(전자 수송층)은



옥사다이아졸

이며,

여기에서 R_6 는 OR_7 , 또는 R_8 이며, R_7 , R_8 은 C_{1-20} 의 선형 또는 가지형 알킬 그룹임을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표현되는 발광 고분자는 폴리사이클로펜타페난트렌(PCPP), 폴리[(4,4-다이헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (PDHCPP), 폴리[4,4-비스(4'-*n*-옥틸옥시페닐)사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (PBOPCPP), 폴리[4,4-비스(6-(9*H*-카르바졸-9-일)헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (Cz-PCPP) 및 폴리[4-(6-(4-(5-페닐-1,3,4-옥사다리아졸-2-일)페녹시)헥실)-4-(6-(9*H*-카르바졸-9-일)헥실)-4*H*-사이클로펜타[*def*]페난트렌-2,6-다일] (Oxd-Cz-PCPP)으로 이루어진 그룹에서 선택된 것임을 특징으로 하는 발광 고분자.

청구항 5.

기관 상부에 반투명 전극, 정공 수송층, 고분자 발광층 및 금속 전극을 순차적으로 형성하되, 상기 고분자 발광층은 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 의한 발광 고분자로 형성된 것임을 특징으로 한 전기 발광 소자.

청구항 6.

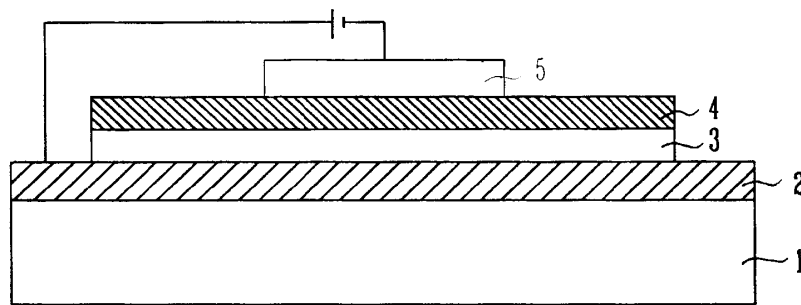
제 5항에 있어서, 상기 기관은 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 전기 발광 소자.

청구항 7.

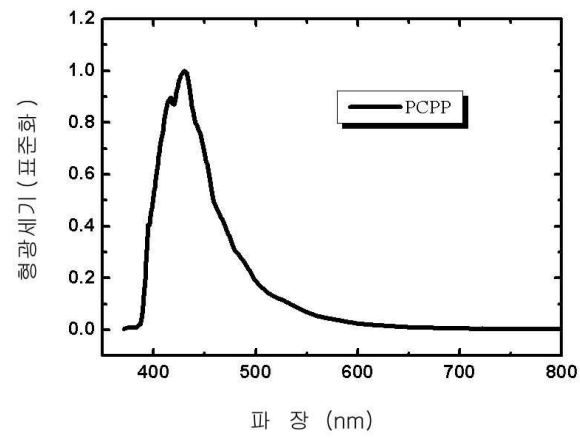
제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 의한 발광 고분자를 사용한 광에너지 변환소자.

도면

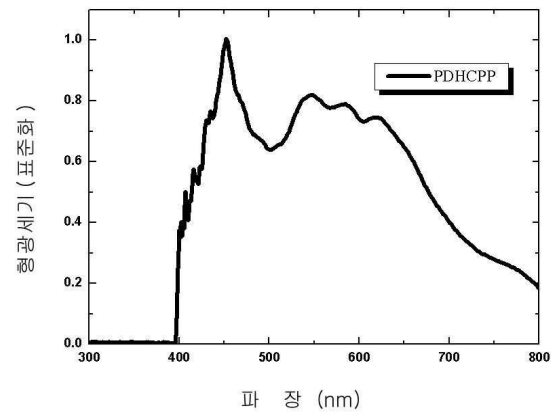
도면1



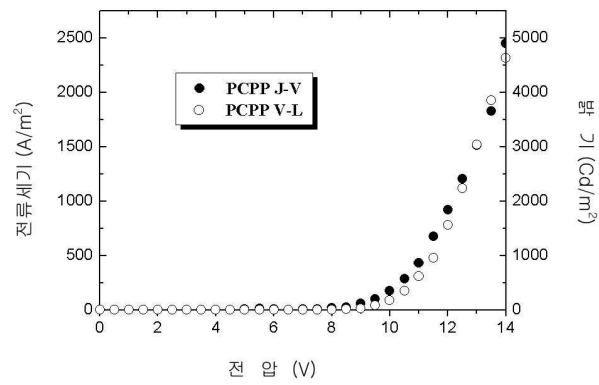
도면2



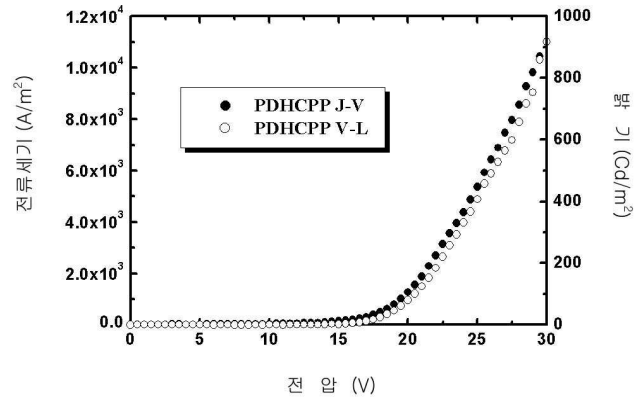
도면3



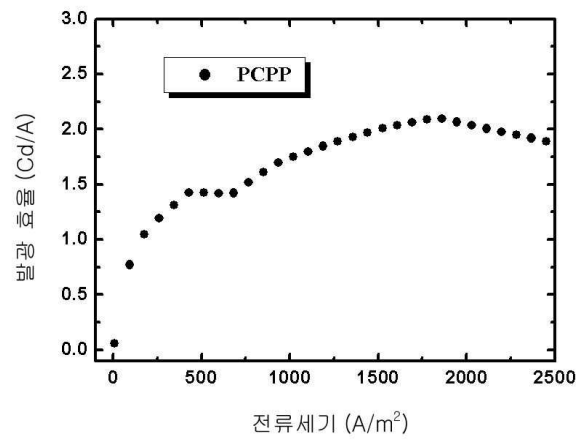
도면4



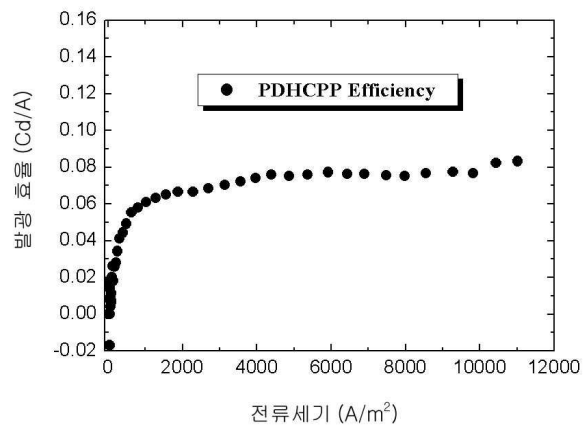
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	发光聚合物或其衍生物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050120470A	公开(公告)日	2005-12-22
申请号	KR1020040045831	申请日	2004-06-19
[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 HONGSUK 서홍석 LEE KWANGHEE 이광희 JIN YOUNGEUP 진영읍 KIM JINWOO 김진우 KIM CHANGYOON 김창윤		
发明人	서홍석 이광희 진영읍 김진우 김창윤		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	尹董Yol的		
其他公开文献	KR100704655B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供可溶于溶剂的发光聚合物或其衍生物，由于良好的电子传输而显示出优异的发光效率，并且具有良好的加工性，以及使用该聚合物的发光装置。

