



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0044995  
(43) 공개일자 2013년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0109402  
(22) 출원일자 2011년10월25일  
심사청구일자 2012년01월18일  
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인  
울산대학교 산학협력단  
울산 남구 무거2동 산29  
(72) 발명자  
이민형  
울산광역시 남구 대학로55번길 29, 106호 (무거동, 영남행복맨션)  
도영규  
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 화학과 1117호  
박준하  
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 화학과 1117호  
(74) 대리인  
특허법인 충정

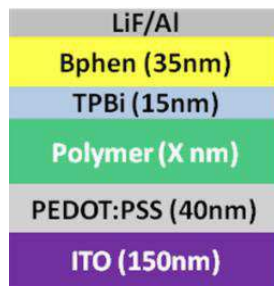
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 포함하는 인광 발광 물질 및 이를 이용하는 고효율 인광유기발광다이오드

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 포함하는 인광 발광 물질 및 이를 이용한 녹색 인광 유기발광다이오드에 관한 것으로, 본 발명에 따른 비닐계 폴리노보넨 공중합체는 잔기(side chain)로서 카바졸계 호스트 기 및 이리듐 발광체가 좋은 공정성으로 폴리노보넨 뼈대(backbone)와 결합하고, 높은 분해온도( $T_{d5} > 400$  °C)와 유리전이온도( $T_g > 330$  °C)를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 유기발광다이오드로 제조시 PL 스펙트럼을 통하여 호스트 모이어티(moieties) 부분으로부터 Y기의 이리듐 착물 로의 효율적인 에너지 이동에 의해 호스트 발광의 거의 멈춤과 함께 강한 청색, 녹색 및 적색 발광이 나타나므로, 습식공정을 이용할 수 있는 적색, 녹색, 청색 인광 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도4

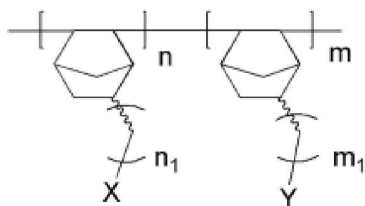


# 특허청구의 범위

## 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체를 포함하는 인광 물질;

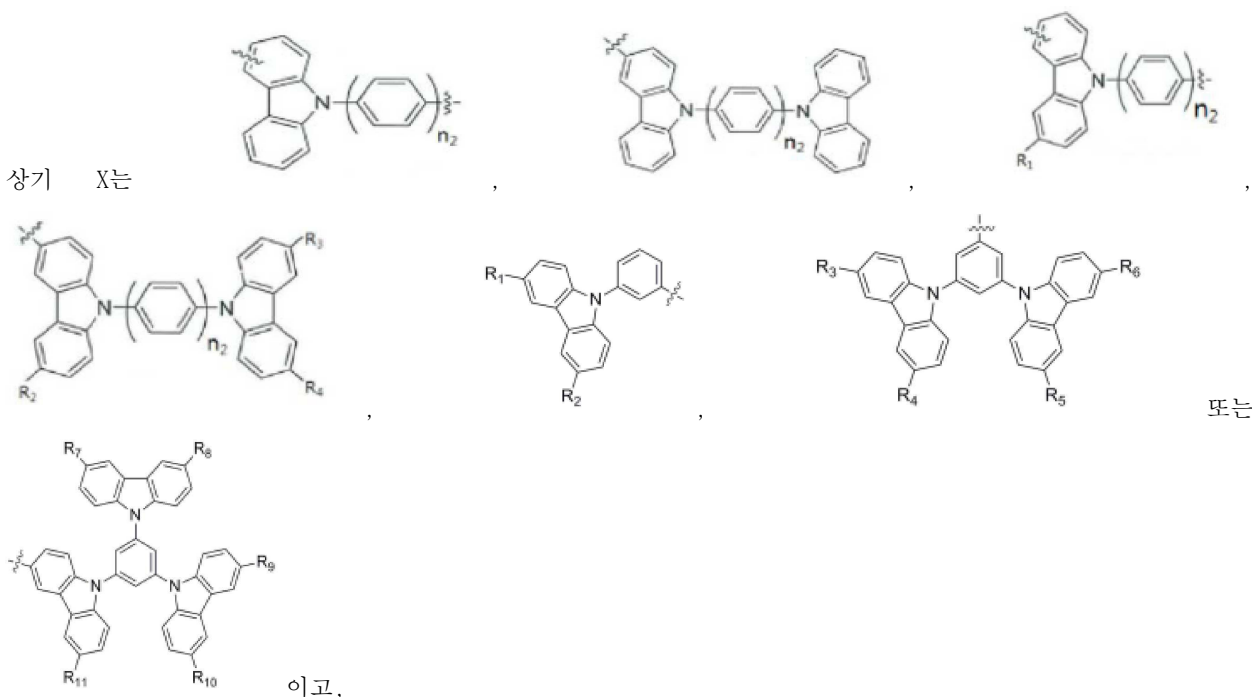
<화학식 1>



상기 식에서,

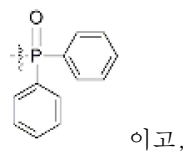
상기 n 및 m은 1~10,000이고,

상기  $n_1$  및  $m_1$ 은 1~ 20이고,

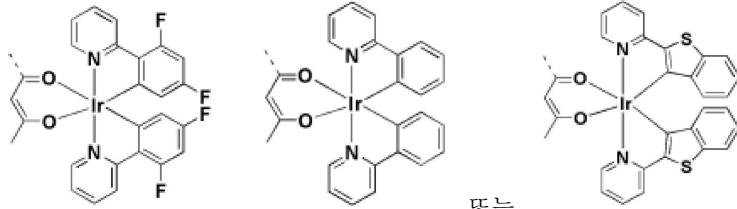


이때, 상기  $R_1$  내지  $R_{11}$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_{1\sim 20}$ 의 알킬기,  $C_{1\sim 20}$ 의 알콕시기,  $C_{1\sim 20}$ 의 할로알킬기,  $C_{6\sim 20}$ 의

아릴기,  $C_{6\sim 20}$ 의 아릴알킬기,  $C_{6\sim 20}$ 의 알킬아릴기,  $C_{6\sim 20}$ 의 할로아릴기,



상기  $n_2$ 는 1~3이고,



상기 Y는 , 또는 이다.

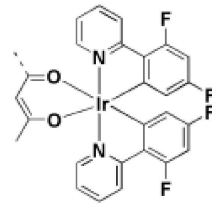
## 청구항 2

제1항에 있어서,

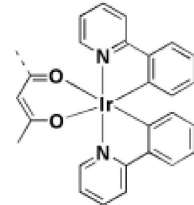
상기 X는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP), 9-페닐-4-일-9H-카바졸, 9-바이페닐-4-일-9H-카바졸 및 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 인광 물질.

## 청구항 3

제1항에 있어서,

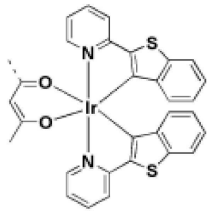


상기 X는 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)이고, Y는 이거나,



상기 X는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP)이고, Y는

또는



인 것을 특징으로 하는 인광 물질.

## 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X기 및 Y기의 공중합 비율은 99:1 내지 70:30 몰(mol)%인 것을 특징으로 하는 인광 물질.

## 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비닐계 폴리노보넨 공중합체는,

잔기로서 카바졸계 호스트 기를 포함하는 노보넨 모노머(M1)를 제조하는 단계(단계 1);

잔기로서 이리듐(III) 착물기를 포함하는 노보넨 모노머(M2)를 제조하는 단계(단계 2); 및

팔라듐 촉매를 이용하여 상기 M1 및 M2를 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 공중합시켜 폴리노보넨 공중합체를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 인광 물질.

## 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 비닐 부가 중합반응은 팔라듐 촉매를 포함하는 활성화 촉매 용액에 노보넨 모노머를 넣고 1-옥텐을 첨가하여 반응시킴으로서 수행되는 것을 특징으로 하는 인광 물질.

## 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 1-옥텐은 노보넨 모노머에 대하여 0.01~20 몰(mol)%로 첨가하는 것을 특징으로 하는 녹색 인광 물질.

## 청구항 8

양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기발광다이오드에 있어서,

제1항의 인광 물질을 발광층에 포함하는 것을 특징으로 하는 인광 유기발광다이오드.

## 청구항 9

제8항에 있어서,

양극 또는 음극과 발광층 사이에 전하 수송층을 포함하는 구조로 이루어짐을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

## 청구항 10

제9항에 있어서,

투명전극(양극), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 금속전극(음극)이 순차적으로 적층된 다층의 구조로 이루어짐을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 포함하는 인광 발광 물질 및 이를 이용하는 고효율 인광유기발광다이오드에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 2000년까지 주류를 형성하고 있던 것은 브라운관 디스플레이(CRT)였으나, 경량화, 저소비 전력화, 휴대화, 평면화의 요구에 따라 평판 디스플레이에 대한 관심이 높아지면서 LCD(Liquid Crystal display)로의 대체가 급속히 이루어지는 한편, 현재는 차세대 평판 디스플레이로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)가 주목을 받고 있다. OLED는 유기물(고분자 또는 저분자) 박막에 전압을 가하면 유기물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비하여 자체발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 휴대폰, PDA등의 소형 모바일 디스플레이로서 각광을 받고 있다. 또한 향후에는 노트북 PC, 벽걸이 TV를 비롯하여 2010년 이후에는 종이처럼 간편하고 더 선명한 두루마리 TV의 디스플레이로 발전할 것으로 예상하고 있다.

[0003] OLED는 정공과 전자의 재결합에 의해 가시광을 방출하는 원리로서 음극과 양극 사이에 다수의 유기층이 적층된 형태를 취하고 있다. 일반적으로 OLED 소자제작을 위한 기판은 유리를 사용하지만 경우에 따라서는 구부림이 가능한 플라스틱이나 필름 종류를 적용하기도 한다. 기판상의 양극전극은 진공 증착이나 스퍼터링에 의해 형성된 산화인듐주석(Indium-Tin-Oxide: ITO)를 주로 사용하고 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공 증착, 고분자 화합물의 경우는 스핀 코팅, 또는 잉크젯 프린팅 방식 등을 이용하여 박막을 형성한다. 음극은 일함수(work function)가 작은 마그네슘 또는 리튬 등이 요구되나 대기 중 수분 및 산소와의 안정성을 고려하여 알루미늄을 주로 이용하고 있다.

[0004] OLED의 구조를 간단히 살펴보면 반도체 특성을 갖는 유기물이 박막의 형태로 음극(cathode)과 양극(anode) 사이

에 존재하는 샌드위치 구조를 취하고 있으며, 두 전극에 직류 전계를 인가하면 전자와 정공이 유기물로 형성된 발광층에 주입되어 가시광 영역의 빛을 내게 된다. 일반적으로 OLED의 발광효율을 향상시키기 위하여, 음극과 양극 사이에 여러 종류의 유기물질이 다층으로 형성되어 있다. 예를 들어 양극 상부에 정공주입층(hole injection layer: HIL)이 형성되며, 이어서 정공수송층(hole transporting layer: HTL), 발광층(emissive layer: EML), 전자수송층(electron transporting layer: ETL), 전자주입층(electron injection layer: EIL) 및 음극 전극이 순차적으로 형성된다. 또한 발광층의 경우는 호스트(host) 물질과 도펀트(dopant) 물질로 구성되어 있는 것이 일반적이며, 0.5~20%의 미량 도펀트를 도핑(doping)함으로써 발광효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0005] 일반적으로 유기발광다이오드는 패터닝 기술로서 미세금속 마스크(Fine Metal Mask)를 사용하는 진공증착법을 널리 이용하고 있다. 그러나 이러한 진공증착법은 높은 공정가격 및 기술적 한계로 인하여 대형 디스플레이에는 적용이 어려운 한계가 있었다. 이로써, 진공증착법을 대체할 수 있는 다양한 패터닝 기술들이 연구 개발되고 있는 실정이다. 특히, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방법 등과 같은 습식공정은 진공기술이 필요없어, 설비 비용을 줄일 수 있고, 재료의 손실없이 소자 제작이 용이하여, 대형 디스플레이 산업에서 각광 받고 있는 기술이다.

[0006] 그러나 습식공정용 재료는 진공증착용 재료에 비하여 아직은 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다. 또한, 습식공정으로 유기 박막층을 형성하는 경우에는 이미 형성된 하부막의 재료가 유기용매에 의하여 녹아 나오는 문제점이 발생할 수 있고, 이러한 문제점으로 인하여 유기 박막층을 다층으로 적층하기 어려워 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다.

[0007] 예를 들어, 습식공정에 사용되는 친수성의 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS)층은 정공주입층으로 많이 사용되지만, 상기 친수성의 정공주입층은 소수성인 발광층과 함께 적층되어 계면특성이 불량해지는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, PEDOT/PSS의 고유 물질특성이 산성을 띄기 때문에 시간이 경과함에 따라서 음극과 발광층을 손상시켜 소자의 발광효율 및 수명특성이 저하되는 등의 문제점이 있다.

[0008] 상기한 문제점을 해결하기 위하여 습식공정용 재료로서 주로 고분자 재료가 사용되고 있다. 이러한 고분자 재료들은 아릴기, 아릴아민기 등의 방향족 치환기가 공유결합으로 길게 이어져 있는 형태로 이루어진다. 일반적으로 분자길이가 늘어나면, 공역길어도 늘어나게 되는데, 이러한 경우, 결과적으로 분자의 에너지 밴드갭이 줄어들게 된다. 고분자 재료는 동일한 모노머를 사용하더라도 중합도에 따라서 에너지 밴드갭이 서로 다른 다양한 고분자 재료들이 합성되고, 한 반응기 내에서도 다양한 분자량 분포를 가지는 고분자 재료들이 합성되므로, 고분자 재료를 이용하여 특정 에너지 밴드갭을 갖는 유기박막층을 얻는 것은 매우 어려운 실정이다.

[0009] 따라서, 소자의 제작이 용이하고, 가격 및 대형화 측면에서 더 많은 장점을 가지고 있는 습식공정을 이용하여 수명 및 효율 특성이 우수한 유기발광다이오드를 제공하기 위해서는 유기 박막층 사이의 계면안정성이 우수하고 에너지 밴드갭을 용이하게 조절할 수 있는 새로운 고분자 중합체의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

[0010] 한편, 중금속 복합체 기반의 인광성 인광유기발광다이오드(PhOLED)는 단일항(singlet) 및 삼중항(triplet) 여기를 모두 이용함으로써 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 성취할 수 있기 때문에 지대한 관심을 끌고 있다(J. A. G. Williams, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 205-268.; L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura and F. Barigelletti, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 143-20).

[0011] 삼중항-삼중항 소멸 및 농축 종료를 방지하기 위하여 PhOLED는 일반적으로 활성층을 채용하며, 여기서 인광 발광체는 적합한 호스트 물질 내부에 도핑된다.

[0012] 일반적으로, PhOLED의 호스트 물질은 호스트로부터 게스트 내부로 효율적인 에너지 이동 및 게스트 물질의 삼중항 여기의 감금(confinement)을 위하여 인광 발광체보다 더 높은 삼중항 에너지 준위( $E_T$ )를 가져야한다

[0013] 지금껏 카바졸 유도체 기반 저분자 호스트 물질에 대한 연구가 잘 형성되어왔으나(V. Cleave, G. Yahiloglu, P. Le Barny, R. H. Friend and N. Tessler, Adv. Mater., 1999, 11, 285-288.; K. Brunner, A. van Dijken, H. Borner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kikken and B. M. W. Langeveld, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 6035-6042.), 중합체 호스트 물질 또한 이들의 높은 용액 제조가능성 때문에 관심의 대상으로 고려되고 있고, 이는 전기적 신호, 발광, 및 디스플레이에 적용시 프린팅 기술을 사용하여 OLED의 부피 제조에 유용할 수 있다.

[0014] 이러한 관점에서, 인광 물질용 컨쥬게이트된(conjugated) 중합체 호스트의 개발에 많은 연구들이 진행되고 있다.

- [0015] 일례로, 진공 증착된 소자와 유사한 높은 소자 효율을 갖는 적색 PhOLED 소자가 몇몇 그룹에 의해 입증되었다 (H. Zhen, C. Luo, W. Yang, W. Song, B. Du, J. Jiang, C. Jiang, Y. Zhang and Y. Cao, *Macromolecules*, 2006, 39, 1693-1700.; F.-I. Wu, P.-I. Shih, Y.-H. Tseng, G.-Y. Chen, C.-H. Chien, C.-F. Shu, Y.-L. Tung, Y. Chi and A. K.-Y. Jen, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 14000-14005.).
- [0016] 그러나, 저분자 기반의 PhOLED 소자 내의 발광층과 달리, 중합체 호스트 및 인광 발광체를 혼합하여 제조된 PhOLED 소자의 발광층은 상분리, 즉 인광 발광체의 집적이 일어나기 쉬우므로 농도 저하를 통한 소자 성능의 저하를 일으키는 문제가 있다.
- [0017] 이러한 문제를 극복하기 위하여, 호스트 물질 및 인광 이리듐(III) 착물을 하나의 공중합체로 삽입한 PhOLED 소자를 제조하는 다양한 전략들이 개발되고 있으며, 예를 들면, 이리듐 복합체가 공유결합된 컨쥬게이트된 공중합체, 또는 심지어 이리듐 착물 및 호스트 물질이 펜던트 잔기로서 컨쥬게이트된 중합체 골격의 잔기(side chain)에 부착된 공중합체에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 이와 관련된 본 발명의 선행문헌의 일례로는, 인광물질의 용융성과 호스트 물질과의 혼화성을 향상시킨 인광물질에 관한 대한민국특허공개공보 제2008-0080765호 등을 들 수 있다.
- [0018] 그러나 상기 컨쥬게이트된 또는 잔기 공중합체 기반 인광유기발광다이오드 소자의 성능은 일반적인 진공 증착 소자에 비하여 저하되는 문제가 있다.
- [0019] 고효율의 인광유기발광다이오드를 달성하기 위하여는 저분자 호스트 및 펜던트 잔기로서 인광 이리듐 복합체를 함유하여 이리듐 복합체의 높은 광발광 특성과 같은 높은 전기적 특성 뿐만 아니라 호스트 분자의 높은 삼중항 에너지와 좋은 전하 수송 특성이 중합체 골격의 가공성과 함께 결합될 수 있도록 설계되어야 한다.
- [0020] 따라서, 고효율의 인광유기발광다이오드를 달성하기 위한 새로운 인광 물질이 요구되고 있다.

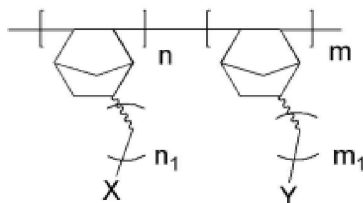
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0021] 따라서, 본 발명의 목적은 호스트와 발광 특성을 동시에 가지는 공중합체를 포함하는 고효율의 인광유기발광다이오드(PhOLED)용 발광 물질을 제공하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 다른 목적은 상기 발광 물질을 포함하는 고효율의 인광유기발광다이오드를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

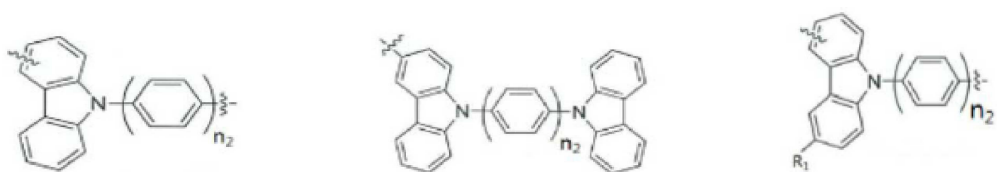
- [0023] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 포함하는 인광 물질을 제공한다.
- [0024] <화학식 1>



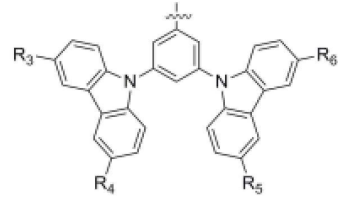
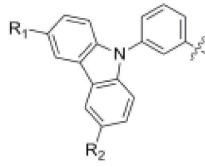
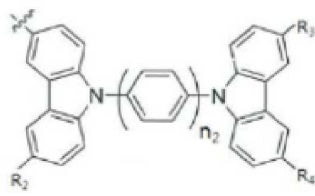
[0025]

[0026] (상기 식에서, 상기 n 및 m은 1~10,000이고,

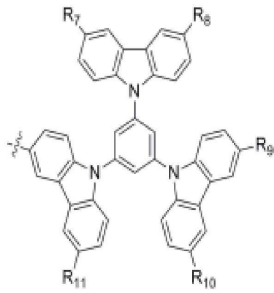
[0027] 상기 n<sub>1</sub> 및 m<sub>1</sub>은 1~ 20이고,



[0028] 상기 X는



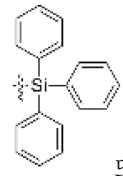
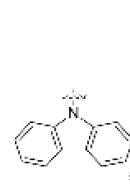
또는



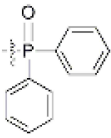
이고,

[0029] 이때, 상기  $R_1$  내지  $R_{11}$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_{1-20}$ 의 알킬기,  $C_{1-20}$ 의 알콕시기,  $C_{1-20}$ 의 할로알킬기,  $C_{6-20}$ 의

아릴기,  $C_{6-20}$ 의 아릴알킬기,  $C_{6-20}$ 의 알킬아릴기,  $C_{6-20}$ 의 할로아릴기,

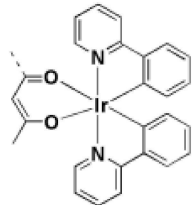
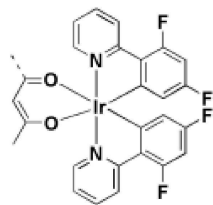


또는

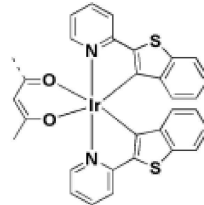


이고,

[0030] 상기  $n_2$ 는 1~3이고,



또는

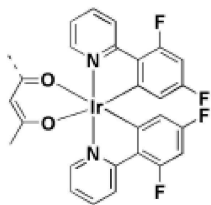


이다.)

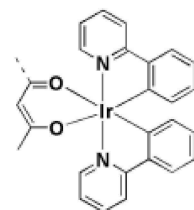
[0031] 상기 Y는

[0032] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 X는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP), 9-페닐-4-일-9H-카바졸, 9-바이페닐-4-일-9H-카바졸 및 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 X는 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)이고, Y는

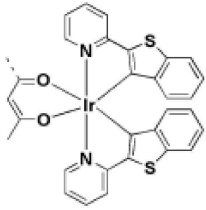


이거나,



또는

[0034] 상기 X는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP)이고, Y는



일 수 있다.

- [0035] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 X기 및 Y기의 공중합 비율은 99:1 내지 70:30 몰(mol)%일 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은
- [0037] 잔기로서 카바졸계 호스트 기를 포함하는 노보넨 모노머(M1)를 제조하는 단계(단계 1);
- [0038] 잔기로서 이리듐(III) 착물기를 포함하는 노보넨 모노머(M2)를 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0039] 팔라듐 촉매를 이용하여 M1 및 M2를 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 공중합시켜 폴리노보넨 공중합체를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 상기 비닐계 폴리노보넨 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 비닐 부가 중합반응은 팔라듐 촉매를 포함하는 활성화 촉매 용액에 노보넨 모노머를 넣고 1-올레핀을 첨가하여 반응시킴으로서 수행될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 1-올레핀은 노보넨 모노머에 대하여 0.01~20 mol%로 첨가되어 비닐 부가 중합반응이 수행될 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기발광다이오드에 있어서, 상기 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 인광 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 유기발광다이오드(OLED)를 제공한다.
- [0043] 본 발명의 일실시예에 있어서, 양극 또는 음극과 발광층 사이에 전하 수송층을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일실시예에 있어서, 투명전극(양극), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 금속전극(음극)이 순차적으로 적층된 다층의 구조로 이루어질 수 있다.

### 발명의 효과

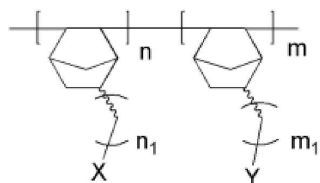
- [0045] 본 발명에 따른 비닐계 폴리노보넨 공중합체는 잔기(side chain)로서 카바졸계 호스트 기 및 이리듐 발광체기가 좋은 공정성으로 폴리노보넨 뼈대(backbone)와 결합하고, 높은 분해온도( $T_{d5} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )와 유리전이온도( $T_g > 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ )를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 유기발광다이오드로 제조시 PL 스펙트럼을 통하여 Y기의 이리듐 착물 내의 호스트 모이어티(moieties) 부분으로부터 효율적인 에너지 이동에 의해 호스트 발광의 거의 멈춤과 함께 강한 청색, 녹색 및 적색 발광이 나타나므로, 습식공정을 이용할 수 있는 적색, 녹색, 청색 인광 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1 내지 도 3은 각각 본 발명에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 구조단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 유기발광다이오드의 개략적인 구조단면도이다.
- 도 5은 본 발명의 실시예에서 제조된 청색 유기발광다이오드의 EL 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에서 제조된 녹색 유기발광다이오드의 EL 스펙트럼이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에서 제조된 적색 유기발광다이오드의 EL 스펙트럼이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐계 폴리노보넨(vinyl-type polynorbornene) 공중합체를 포함하는 인광 물질(phosphorescent material)을 제공한다.
- [0048] <화학식 1>

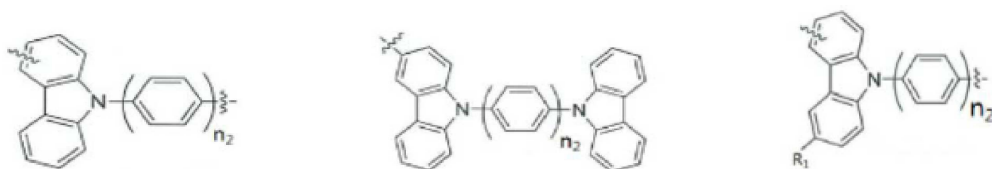


[0049]

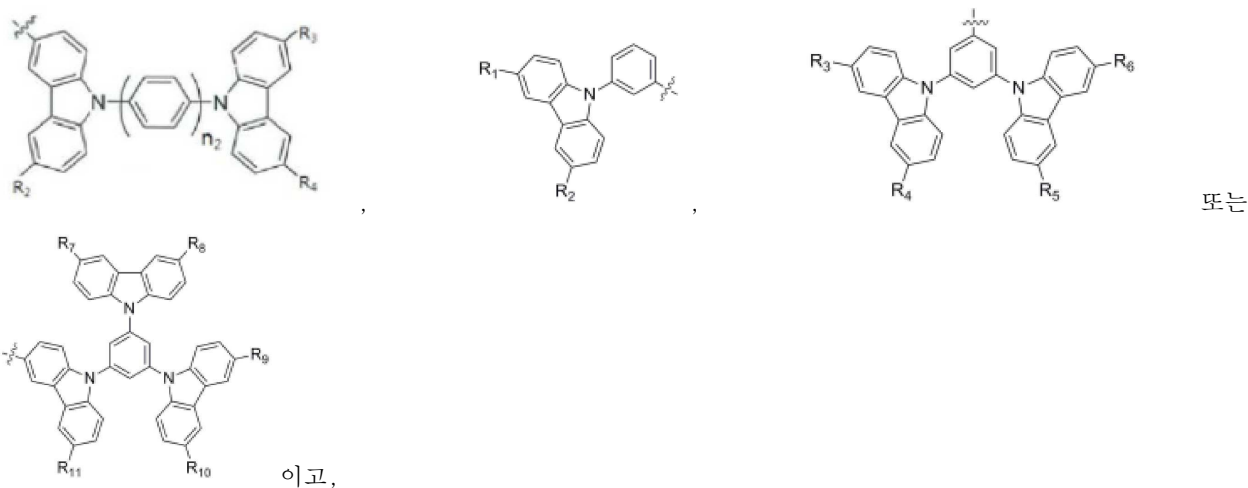
[0050] (상기 식에서,

[0051] 상기 n 및 m은 1~10,000이고,

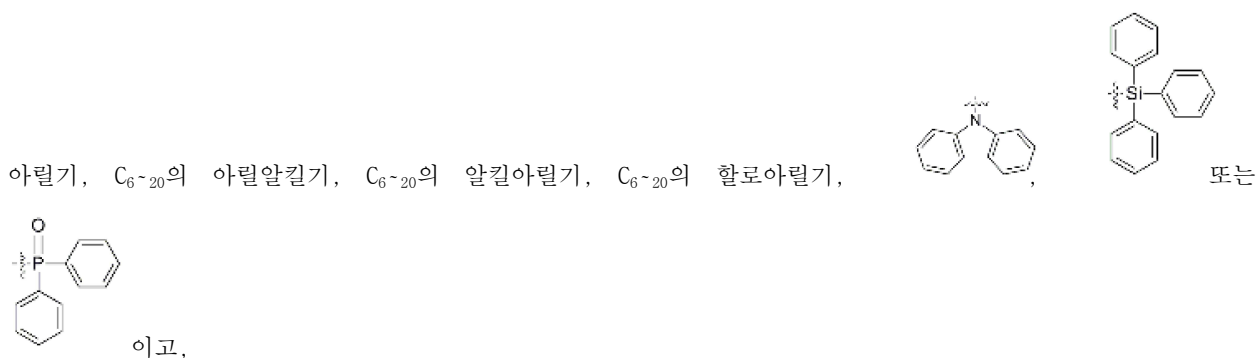
[0052] 상기  $n_1$  및  $m_1$ 은 1~20이고,



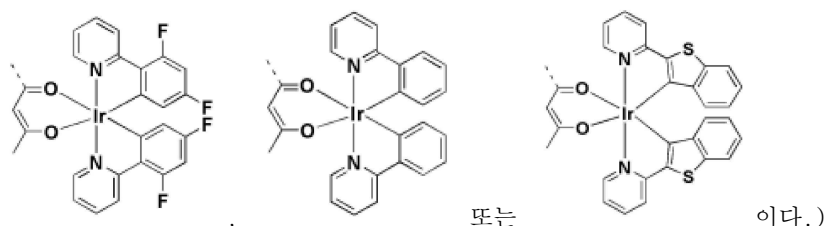
[0053] 상기 X는



[0054] 이때, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>~<sub>20</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub>~<sub>20</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub>~<sub>20</sub>의 할로알킬기, C<sub>6</sub>~<sub>20</sub>의



[0055] 상기  $n_2$ 는 1~3이고,

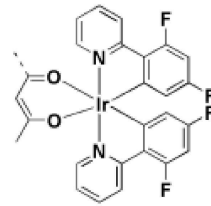


[0056] 상기 Y는

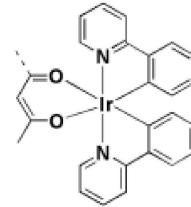
[0057] 바람직하게는,

[0058] 상기 X는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP), 9-페닐-4-일-9H-카바졸, 9-바이페닐-4-일-9H-카바졸 및 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

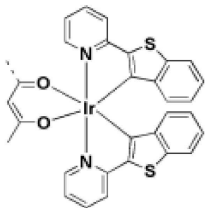
[0059] 더욱 바람직하게는,



[0060] 상기 X는 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP)이고, Y는 이거나,



[0061] 상기 X는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP)이고, Y는 또는



일 수 있다.

[0062] 즉, 본 발명에 따른 비닐계 폴리노보넨 공중합체는 노보넨 모노머 또는 알킬그룹이 다수 중합된 구조의 백본을 가질 수 있으며, 적색, 녹색, 청색 인광을 낼 수 있는 다양한 카바졸기(X기) 및 이리듐 착물기(Y기)를 가질 수 있다는 특징이 있다.

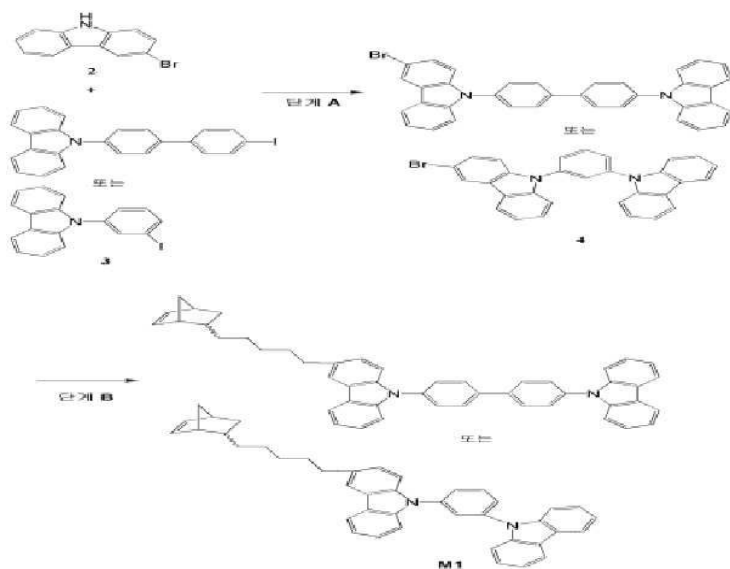
[0063] 이때, 상기 X기 및 Y기의 공중합 비율은 99:1 내지 70:30 mol %인 것이 바람직하며, 상기 비율을 벗어나는 경우에는 소자 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0064] 본 발명에 따른 비닐 타입의 폴리노보넨 중합체는 일반적인 유기 용매(예를 들면 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 및 클로로벤젠)에 실온에서 매우 잘 용해되며, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 통하여 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 151,000 내지 457,000 g/mol로 측정되었고, 다분산 지수( $M_w/M_n$ )는 2.02-2.93으로 나타났으며,  $^1H$  및  $^{13}C$  NMR 스펙트럼 및 질량 분석에 의해 비닐 타입의 폴리노보넨으로서, 폴리노보넨 구조 내에 이중결합이 전혀 없는 단명한 구조의 형태이다. 따라서 본 발명에 따른 “비닐계 폴리노보넨(vinyl-type polynorbornene) 공중합체”는 기존에 공지되었던, 이중결합으로 연결된 폴리노보넨 중합체와는 전혀 다른 방식으로 결합된 다른 구조의 새로운 공중합체로서, 이를 호스트 물질로서 이용한 예는 현재까지 없었다.

[0065] 본 발명에 따른 상기 폴리노보넨 공중합체는 치환된 카바졸기(X기) 및 이리듐 착물기(Y기)에 의해 적색, 녹색, 청색의 다양한 인광을 띄게 되며, 특유의 비닐 추가 중합 반응을 통해 제조된 비닐계 폴리노보넨 백본을 가진 호스트 물질을 제공함으로써, 기존의 고분자 호스트 물질보다 훨씬 뛰어난 인광 호스트 물질로서의 기능을 가진다. 구체적으로 본 발명에 따른 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체를 함유하는 호스트 물질은 높은 분해온도( $T_{d5} > 400$  °C)와 유리전이온도( $T_g > 330$  °C)를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 유기발광다이오드로 제조시 PL 스펙트럼을 통하여 Y기의 이리듐 착물 내의 호스트 모이어티(moieties) 부분으로부터 효율적인 에너지 이동에 의해 호스트 발광의 거의 멈춤과 함께 강한 청색, 녹색 및 적색 발광이 나타나고, 습식공정을 이용할 수 있다는 탁월한 효과를 가진다는 특징이 있다.

[0066] 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 비닐계 폴리노보넨 공중합체는,

- [0067] 잔기로서 카바졸계 호스트 기를 포함하는 노보넨 모노머(M1)를 제조하는 단계(단계 1);
- [0068] 잔기로서 이리듐(III) 착물기를 포함하는 노보넨 모노머(M2)를 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0069] 팔라듐 촉매를 이용하여 M1 및 M2를 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 공중합시켜 폴리노보넨 공중합체를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0070] 먼저, 단계 1은 잔기로서 카바졸계 호스트 기를 포함하는 노보넨 모노머(M1)를 제조하는 단계이다.
- [0071] 상기 노보넨 모노머(M1)의 제조방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 X가 mCP 또는 CBP일 경우, 문헌[40, 41]에 개시된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0072] 일례로, 상기 X가 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(9,9'-(1,3-phenylene)bis-9Hcarbazole, mCP) 또는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(9,9'-(1,1-biphenyl)-4,4-diylbis-9H-carbazole, CBP)인 경우, 본 발명에 따른 노보넨 모노머 화합물(M1)은 이에 제한되지는 않지만 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,
- [0073] 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 반응시켜 화학식 4의 할로겐이 치환된 mCP 또는 CBP 화합물을 제조하는 단계(단계 A); 및
- [0074] 상기 단계 A에서 제조된 화학식 4의 화합물을 5-노보넨-2-알킬 할라이드 및 리튬염과 반응시켜 화학식 M1의 mCP 또는 CBP 치환기가 치환된 노보넨 모노머를 제조하는 단계(단계 B)를 포함하는 제조방법으로 제조할 수 있다.
- [0075] <반응식 1>



- [0076]
- [0077] 구체적으로, 상기 반응식 1의 제조방법을 단계별로 상세히 설명하자면, 먼저 단계 A는 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 반응시켜 화학식 4의 할로겐이 치환된 mCP 또는 CBP 화합물을 제조하는 단계이다.
- [0078] 상기 단계에서는 노보넨 백본에 결합시키기 위한 mCP기를 제조하는 단계로서, 화학식 2의 3-브로모카바졸 및 화학식 3의 4-아이오도-4-카바졸릴바이페닐 또는 9-(3-아이오도페닐)카바졸을 유기용매 및 염기 하에서 커플링 반응시켜 화학식 4의 할로겐이 치환된 mCP 또는 CBP 화합물을 제조할 수 있다.
- [0079] 이때, 출발물질인 상기 화학식 2 및 3의 화합물은 시판되는 것을 구입하거나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법으로 제조할 수 있으며, 유기용매는 1,2-디클로로벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 사용할 수 있고, 염기로는  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$  등을 18-크라운-6과 함께 또는 단독으로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0080] 상기 커플링 반응 또한 유기화학분야의 통상적인 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 일례로, 상기 화학식 2 및 3의 화합물을 1,2-디클로로벤젠에 용해시킨 후, Cu,  $K_2CO_3$  및 18-크라운-6을 첨가하여 환류 온도까지 가열한 다음 30~36시간 동안 교반함으로써 화학식 4의 할로겐이 치환된 mCP 또는 CBP 화합물을 제조할 수 있다.
- [0081] 다음으로, 단계 B는 상기 단계 A에서 제조된 화학식 4 화합물에 리튬염 또는 그리냐르시약(Grignard reagent)을 5-노보넨-2-알킬 할라이드와 반응시켜 화학식 5의 mCP 또는 CBP 치환기가 치환된 노보넨 모노머를 제조하는 단

계이다.

[0082] 구체적으로, 상기 화학식 4의 화합물을 테트라하이드로퓨란(THF), 디메톡시에탄, 디에틸에테르 등의 유기용매에 넣고 리튬염이나 마그네슘을 가하여 화학식 4 화합물의 리튬염 또는 마그네슘염을 제조하고, 5-노보넨-2-알킬 할라이드를 넣어 반응시킴으로써 화학식 5의 mCP 또는 CBP기가 노보넨 모핵에 결합된 노보넨 모노머를 제조할 수 있다. 이때, 상기 리튬염으로는 t-BuLi, s-BuLi, n-BuLi 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 t-BuLi을 사용할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0083] 상기 5-노보넨-2-알킬 할라이드는 이에 제한되지는 않으나, 5-노보넨-2-메틸 요오드, 5-노보넨-2-메틸 브로마이드, 5-노보넨-2-에틸 브로마이드, 5-노보넨-2-프로필브로마이드, 5-노보넨-2-부틸 브로마이드, 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드, 5-노보넨-2-헥실 브로마이드, 5-노보넨-2-헵틸 브로마이드, 5-노보넨-2-옥틸 브로마이드, 5-노보넨-2-노닐 브로마이드, 5-노보넨-2-데실 브로마이드 또는 5-노보넨-2-도데실 브로마이드 등이 해당되며, 바람직하게는, 5-노보넨-2-부틸 브로마이드, 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드, 5-노보넨-2-헥실 브로마이드 또는 5-노보넨-2-옥틸 브로마이드를 사용할 수 있다.

[0084] 상기 단계에서 리튬염은 -75 ~ -80 °C의 낮은 온도에서 첨가되는 것이 바람직하며, 상기 5-노보넨-2-알킬 할라이드는 -5~5 °C, 바람직하게는 0°C 부근에서 첨가할 수 있다. 일례로 상기 단계 1에서 제조된 화학식 2의 화합물을 THF에 용해시킨 후, t-BuLi을 -78 °C에서 천천히 첨가하고, 5-노보넨-2-알킬 할라이드를 0 °C에서 천천히 첨가한 후, 반응 혼합물을 실온으로 온도를 높힌 다음 밤새 교반시킴으로써 화학식 M1의 mCP 또는 CBP기가 노보넨 모핵에 결합된 노보넨 모노머를 제조할 수 있다.

[0085] 다음으로, 단계 2는 잔기로서 이리듐(III) 착물기를 포함하는 노보넨 모노머(M2)를 제조하는 단계이다.

[0086] 일례로, 상기 M2의 제조는 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이,

[0087] 아세톤 용매 및 과량의 탄산나트륨 하에서 화학식 6의 화합물을 인광 도펀트로 사용되는 이리듐(III) 착물과 반응시키는 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0088] <반응식 2>



[0089]

[0090] (상기 반응식 1에서 Y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0091] 상기 인광 도펀트는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것으로, 비스[(4,6-디플루오로페닐)-피리디나토-N,C<sup>2</sup>]이리듐(III)피콜리네이트(Firpic), 트리스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2</sup>)루테튬, 비스(2-페닐피리디나토-N, C<sup>2</sup>)팔라듐, 비스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2</sup>)플래티늄, 트리스(2-페닐피리디나토-N, C<sup>2</sup>)오스뮴, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2</sup>)레늄, 옥타에틸 플래티늄 포르피린, 옥타페닐 플래티늄 포르피린, 옥타에틸 팔라듐 포르피린, 옥타페닐 팔라듐 포르피린, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2</sup>)이리듐(Ir(ppy)<sub>3</sub>), fac-Ir(ppy)<sub>3</sub>, 비스-(2-페닐피리디나토-N,C<sup>2</sup>)이리듐(아세틸아세토네이트)(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)) 및 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 플래티늄(II)(PtOEP)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0092] 다음으로, 단계 3은 상기 단계 1 및 단계 2에서 제조된 M1 및 M2를 노보넨 모노머의 비닐 부가 중합반응(vinyl addition polymerization)을 통해 공중합시켜 폴리노보넨 공중합체를 제조하는 단계이다.

[0093] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 비닐 부가 중합반응은 팔라듐 촉매를 포함하는 활성화 촉매 용액에 단계 1 및 단계 2에서 제조된 노보넨 모노머들(M1 및 M2)을 넣고 1-올레핀을 첨가하여 반응시킴으로서 수행될 수 있다.

[0094] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 1-올레핀은 노보넨 모노머에 대하여 0.01~20 mol%로 첨가되어 비닐 부가 중

합반응이 수행될 수 있다.

- [0095] 이때, 상기 M1 및 M2의 혼합 비율은 99:1 내지 70:30 mol %인 것이 바람직하며, 상기 비율을 벗어나는 경우에는 소자 성능이 저하되는 문제가 있다.
- [0096] 이때, 상기 활성화 촉매 용액은 팔라듐 촉매와 약배위 음이온 조촉매 또는 약배위 보론 루이스산 조촉매를 유기 용액, 바람직하게는 클로로벤젠에 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 약배위 음이온 화합물의 구체적인 예로는 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 나트륨 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 실버 테트라플루오로보레이트, 실버헥사플루오로안티모네이트, 실버헥사클로로안티모네이트, 실버헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있으며, 상기 약배위 보론 루이스산의 구체적인 예로는, 트리페닐보레인, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보레인 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 실버헥사클로로안티모네이트( $\text{AgSbF}_6$ ) 또는 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 ( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ) 조촉매를 사용한다. 상기 팔라듐 촉매는 N-헤테로사이클릭 카르벤 착화물 반응으로부터 유도되는 양이온 Pd(II) 촉매인 것이 바람직하고, N-헤테로사이클릭 카르벤의 구체적인 예로는 N,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)-이미다졸-2-일리덴 (NHC), N,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)디히드로-이미다졸-2-일리덴 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는  $[(\text{NHC})\text{Pd}(\eta^3\text{-알릴})\text{Cl}]$ 을 사용할 수 있다.
- [0097] 이때, 혼합되는 [모노머]/[Pd]은 10~10,000인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100~1,000을 사용한다. 상기 1-올레핀에는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-헵텐, 1-데센, 스티렌 등이 사용될 수 있으며, 모노머에 대하여 0.01~20mol%를 첨가하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05~10 mol%를 사용한다.
- [0098] 이러한 조건에서 M1 및 M2 모노머가 공중합반응을 일으켜 화학식 1의 카바줄기 및 이리듐 착물기가 치환된 폴리노보넨 공중합체가 생성된다.
- [0099] 상기 방법에 따라 제조된 화학식 1의 비닐계 폴리노보넨 공중합체는 잔기(side chain)로서 카바줄기 호스트 기 및 이리듐 발광체기가 좋은 공정성으로 폴리노보넨 뼈대(backbone)와 결합하고, 높은 분해온도( $T_{d5} > 400\text{ }^\circ\text{C}$ )와 유리전이온도( $T_g > 330\text{ }^\circ\text{C}$ )를 갖는 높은 내열성을 나타내며, 유기발광다이오드로 제조시 PL 스펙트럼을 통하여 호스트 모이어티(moieties) 부분으로부터 Y기의 이리듐 착물로의 효율적인 에너지 이동에 의해 호스트 발광의 거의 멈춤과 함께 강한 청색, 녹색 및 적색 발광이 나타나고, 습식공정을 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐계 폴리노보넨 공중합체는 습식공정을 이용할 수 있는 적색, 녹색, 청색 인광 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다(실시에 참조).
- [0100] 또한, 본 발명은 상기 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 인광 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 유기발광다이오드(organic light-emitting diodes, OLED)를 제공한다.
- [0101] 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 양극, 음극 및 두 전극 사이에 상기 화학식 1의 화합물을 발광 호스트 물질로 포함하는 발광층을 하나의 구성단위로 포함하는 단층형이거나, 전하 수송층과 함께 양극, 상기 화학식 1의 화합물을 발광물질로 포함하는 발광층 및 음극이 순서대로 적층된 다층형 구조를 갖는다.
- [0102] 일반적으로, 하나의 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하 수송층이 조합된 다층형 소자가 우수한 특성을 나타내며, 이는 발광물질과 전하 수송재료가 적절하게 조합됨으로써 전극으로부터 전하가 주입될 때 에너지 장벽이 감소되고, 전하 수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주기 때문이다. 특히, 인광 발광소자의 경우에는 인광 발광물질의 발광 지속기간(emission duration)이 길기 때문에 효율을 증가시키기 위해서는 발광층에 정공을 가두어 오랫동안 정공이 발광층에 머물게 해야만 우수한 인광 발광특성을 나타내게 되므로 다층형 발광소자가 더 바람직하다.
- [0103] 본 발명의 유기발광다이오드의 개략적인 구조단면도를 도 1 내지 도 3에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 기본적인 유기발광다이오드는 투명전극(양극), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 금속전극(음극)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어지며, 발광효율의 향상을 목적으로 도 2에 나타난 바와 같이 발광층과 전자 수송층 사이에 정공 차단층을 포함하거나, 도 3에 나타난 바와 같이 발광층과 전자 수송층 사이 및 발광층과 정공 수송층 사이에 각각 정공 차단층 및 전자 차단층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 유기발광다이오드에서 투명전극(양극) 및 금속전극(음극)은 통상적인 전극재료, 예를 들면, 투

명전극은 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 또는  $\text{SnO}_2$ 로, 금속전극은 Li, Mg, Ca, Ag, Al 및 In 등의 금속 또는 이들의 합금으로 각각 형성될 수 있으며, 금속전극의 경우 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

[0105] 발광층은 본 발명의 화학식 1의 화합물을 발광 호스트 물질로 포함할 수 있으며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

[0106] 정공 수송층은 통상적인 정공 수송물질, 예를 들면 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]비페닐( $\alpha$ -NPD), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(TPD) 및 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz) 등을 단독 또는 2층 이상 혼합하여 포함할 수 있고, 별개의 층으로 하여 2층 이상 적층시킬 수도 있다.

[0107] 정공 차단층은 5.5 내지 7.0 사이의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 값을 가지며 정공 수송능력은 현저히 떨어지면서 전자 수송능력이 우수한 물질로 구성되는데, 이러한 물질로는 바쏘쿠프로인(Bathocuproine, BCP), 3-(4-비페닐틸)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ) 및 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리나토)-알루미늄 바이페녹시드(BAlq) 등이 적합하다. 또한, 전자 차단층으로는 일반적으로 LUMO 값이 큰 물질을 사용하며 이리듐(III) 트리스(1-페닐피라졸-N,C2')(Ir(ppz)<sub>3</sub>)등이 적합하다.

[0108] 전자 수송층(전자 수송성 발광층)은 통상적인 전자 수송물질, 예를 들면 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq<sub>3</sub>) 또는 루브렌(rubrene) 등을 단독 또는 2층 이상 혼합하여 구성할 수 있고, 별개의 2층 이상의 층들이 적층될 수도 있다.

[0109] 또한, 발광효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 양극과 정공 수송층의 사이에 예를 들어 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine, CuPc)을 포함하는 통상적인 정공 주입층을 삽입할 수 있고, 음극과 전자 수송층의 사이에 예를 들어 LiF를 포함하는 통상적인 전자 주입층을 삽입할 수 있다.

[0110] 상기 양극, 음극, 발광층, 수송층, 주입층 및 차단층 등은 통상적인 증착방법에 의해 형성될 수 있다.

[0111] 그리하여, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체 화합물을 포함하는 유기발광다이오드는 고효율의 청색, 녹색 및 적색 발광을 나타내므로, 습식공정을 이용한 청색, 녹색 및 적색 인광 유기발광다이오드(PhOLED)에 유용하게 사용될 수 있다.

[0112] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### [0113] <실시예 1>

#### [0114] 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체의 제조 1

[0115] 모든 작업은 표준 Schlenk 및 glove box 기술을 사용하여 불활성 질소 분위기 하에서 수행되었다. 무수급 용매(Aldrich)를 활성 알루미늄 클립에 통과시킴으로써 건조시켰으며, 활성 분자 체(5Å)에 보관하였다. 분광광도기 등급 디클로로메탄을 알드리치에서 받아 사용하였다. 상업적 시약(카바졸, N-브로모숙신이미드, 1,3-디아이오도벤젠, 4,4'-디아이오도바이페닐구리, 포타슘 카보네이트, 18-크라운-6, t-부틸리튬(1.7 M(헥산에 녹인 용액)) 및 스트렘(AgSbF<sub>6</sub>)은 알드리치에서 구입한 다음 추가 정제 없이 사용하였다. 3-브로모카바졸(K. Smith, D. M. James, A. G. Mistry, M. R. Bye and D. J. Faulkner, Tetrahedron, 1992, 48, 7479-7488.), 5-노보르넨-2-펜틸 브로마이드(A. J. Gabert, E. Verploegen, P. T. Hammond and R. R. Schrock, Macromolecules, 2006, 39, 3993-4000.)(endo/exo = 2:1) 및 알릴클로로[N,N'-비스(2,6-디이소프로필페닐)-이미다졸-2-일리덴]팔라듐(II)([(NHC)Pd( $\eta^3$ -allyl)Cl])(M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly, III, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo and S. P. Nolan, Organometallics, 2004, 23, 1629-1635.)는 문헌에 개시된 방법으로 제조하였다.

#### [0116] 단계 1: mCP 치환기가 치환된 비닐 타입의 노보넨 모노머(M1-1)의 제조

- [0117] 구리(0.29 g, 4.5 mmol), 18-크라운-6(0.59 g, 2.2 mmol) 및  $K_2CO_3$ (3.70 g, 26.8 mmol)를 o-디클로로벤젠(50 mL)에 용해시킨 슬러리에 3-브로모카바졸(1.65 g, 6.7 mmol) 및 9-(3-아이오도페닐)카바졸(2.95 g, 8.0 mmol)을 o-디클로로벤젠에 용해시킨 용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도까지 가열한 다음 30-36시간 동안 교반하였다. 이후 실온으로 냉각시킨 다음, 반응 혼합물을 실리카상에 여과시키고, 여액을 증발시켜 건조물을 얻었다. 조생성물을 실리카 컬럼 크로마토그래피(용출액:  $CH_2Cl_2/n$ -hexane = 1/3)로 정제하여 흰색 분말의 화학식 2의 화합물을 얻었다(수득량: 2.38 g, 수율: 73%).
- [0118]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.287.42 (m, 4H), 7.437.58 (m, 7H), 7.617.67 (m, 1H), 7.707.74 (m, 1H), 7.77 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 7.84 (t, J = 8.0, 1H), 8.09 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 1.9 Hz, 1H).
- [0119]  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  109.54, 109.84, 111.09, 113.05, 120.36, 120.44, 120.57, 120.67, 122.45, 123.15, 123.59, 125.16, 125.29, 125.63, 126.13, 126.84, 128.75, 131.25, 138.83, 139.22, 139.44, 140.49, 140.89.
- [0120] HR EI-MS( $C_{30}H_{19}BrN_2$ ): m/z 486.0732(계산치); 486.0732(실험치).
- [0121] 상기에서 제조된 화학식 2의 화합물(1.95 g, 4.0 mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF)(50 mL)에 용해시킨 슬러리에 2 당량의 t-BuLi(4.7 mL)를 -78 °C에서 천천히 첨가하였다. 반응혼합물을 이 온도에서 2시간 동안 교반시킨 다음 실온으로 온도를 높였다. 다음으로 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드(1.17 g, 4.8 mmol)를 THF에 용해시킨 용액(10 mL)를 캐놀라를 통해 0 °C에서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 온도를 높인 다음 밤새 교반시켰다. 이후  $NH_4Cl$ 의 포화 수용액(30 mL)을 첨가하고 유기층을 분리한 다음, 수층을 에테르( $2 \times 30$  mL)를 이용하여 추가적으로 추출하였다. 유기층을 모아  $MgSO_4$  하에서 건조시키고, 여과 및 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조생성물을 실리카 컬럼 크로마토그래피(용출액:  $CH_2Cl_2/n$ -헥산 = 1/4)로 정제하여 흰색 고체의 목적 화합물을 얻었다(수득량: 1.76 g, 수율: 77%, 엔도 및 엑소 이성질체(2/1)의 혼합물).
- [0122]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.470.53 (m), 1.021.47 (m) (10H), 1.652.05 (m, 3H), 2.51 (s), 2.712.88 (m) (4H), 5.92 (dd, J = 5.5/2.8 Hz,  $H_{endo}$ ), 6.02 (dd, J = 5.5/2.7 Hz,  $H_{exo}$ ), 6.076.09 (m,  $H_{exo}$ ), 6.11 (dd, J = 5.8/2.9 Hz,  $H_{endo}$ ) (2H), 7.267.36 (m, 4H), 7.407.50 (m, 4H), 7.527.58 (m, 3H), 7.667.75 (m, 2H), 7.807.86 (m, 2H), 7.96 (s, 1H), 8.14 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 7.6 Hz, 2H).
- [0123]  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  29.55, 28.77, 29.56, 32.32, 32.41, 33.08, 34.74, 35.96, 36.54, 38.73, 41.83, 42.50, 45.19, 45.39, 46.32, 49.53, 109.36, 109.60, 109.67, 119.74, 120.09, 120.25, 120.29, 120.32, 120.40, 123.55, 123.56, 123.65, 125.12, 125.29, 125.55, 126.10, 126.87, 131.07, 137.14, 132.40, 135.04, 135.07, 136.12, 136.82, 136.89, 138.98, 139.26, 139.57, 140.58, 140.72.
- [0124] HR EI-MS( $C_{42}H_{38}N_2$ ): m/z 570.3035(계산치); 570.3035(실험치).

[0125] **단계 2: 이리듐 착물기가 치환된 노보넨 모노머(M2-1)의 제조**

- [0126] 2,4-펜탄디온(2.15 g, 21.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 용액(10 mL)에 수소화나트륨(0.86 g, 21.5 mmol)을 함유하는 테트라하이드로퓨란(50 mL) 슬러리를 0 °C에서 적가하였다. 반응 혼합물을 0 °C에서 30분 동안 교반시킨 후, 20 °C에서 1 당량의 n-BuLi(8.6 mL)을 상기 반응 혼합물에 적가하였다. 반응 혼합물을 20 °C에서 30분 동안 교반시킨 후, 실온으로 가열하였다. 다음으로, 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드(5.23 g, 21.5 mmol)를 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 용액(10 mL)을 0 °C에서 상기 반응 혼합물에 적가하였다. 반응 혼합물을 0 °C에서 3시간 동안 교반시켰다. 이후,  $NH_4Cl$ 의 포화수용액(20 mL)을 첨가한 다음, 유기층을 분리하고, 수층을 추가적으로 에테르( $2 \times 30$  mL)를 이용하여 추출하였다. 유기층을 합친 후,  $MgSO_4$ 로 건조시키고, 여과시킨 다음 건조물을 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조생성물을 실리카 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출액: 에테르/n-헥산 = 1/3)를 이용하여 정제하고 증류시켜 엷은 노란색 오일로서 화학식 6의 1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-

일)펜틸)펜탄-2,4-디온을 얻었다(수율: 3.10 g (55%)).

[0127]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  0.450.50 (m), 0.952.00 (m) (15H), 2.06 (s, 2.4H), 2.222.30 (m, 2.2H), 2.452.52 (m, 0.4H), 2.722.79 (m, 2H), 3.57 (s, 0.4H), 5.49 (s, 0.8H), 5.90 (dd,  $J = 5.7/2.9$  Hz,  $H_{\text{endo}}$ ), 6.01 (dd,  $J = 5.7/2.9$  Hz,  $H_{\text{exo}}$ ), 6.066.08 (m,  $H_{\text{exo}}$ ), 6.10 (dd,  $J = 5.7/3.0$  Hz,  $H_{\text{endo}}$ ) (2H).

[0128]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  23.37, 24.99, 25.69, 28.43, 28.65, 29.22, 29.57, 30.88, 32.40, 33.06, 34.71, 36.50, 38.25, 38.70, 41.84, 42.49, 43.83, 45.19, 45.38, 46.31, 49.54, 57.93, 99.73, 132.37, 136.15, 136.87, 191.43, 194.28.

[0129] 상기에서 제조된 화학식 6의 1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)펜틸)펜탄-2,4-디온(1.00 g, 3.8 mmol), [(4,6-dfppy) $2\text{Ir}(\text{I})$ ] $_2$ (1.82 g, 1.5 mmol), 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1.59 g, 15 mmol)을 아세토니트릴(50 mL)에 용해시킨 후, 환류될 때까지 가열하고 48 시간동안 교반시켰다. 이후, 실온으로 냉각시킨 다음, 반응 혼합물에 물(30 mL)을 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수층을 추가적으로 에틸 아세테이트( $2 \times 30$  mL)를 이용하여 추출하였다. 유기층을 합친 후,  $\text{MgSO}_4$ 로 건조시키고, 여과시킨 다음 건조물을 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조 생성물을 실리카 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출액: 에틸 아세테이트/ $n$ -헥산=1/5)를 이용하여 정제하여 노란색 고체로서 트랜스-비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)-피리디네이트- $\text{N},\text{C}^2$ ')(1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)펜틸)-펜탄-2,4-디오네이트- $O,O$ )이리듐(III)(M2-1)을 얻었다(수율:0.73 g (29%, 엔도 및 엑소 이성질체의 혼합물(2/1)).

[0130]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.420.48 (m), 0.851.42 (m) (13H), 1.77 (d,  $J = 3.7$  Hz), 1.80 (s), 1.83 (d,  $J = 3.7$  Hz), 1.851.95 (m) (5H), 1.98 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.46 (s), 2.702.78 (m) (2H), 5.21 (s, 1H), 5.63 (dd,  $J = 7.9/3.0$  Hz, 1H), 5.71 (dd,  $J = 7.9/3.0$  Hz, 1H), 5.87 (dd,  $J = 5.5/2.9$  Hz,  $H_{\text{endo}}$ ), 6.00 (dd,  $J = 5.5/2.7$  Hz,  $H_{\text{exo}}$ ), 6.056.07 (m,  $H_{\text{exo}}$ ), 6.10 (dd,  $J = 5.6/2.9$  Hz,  $H_{\text{endo}}$ ) (2H), 6.286.35 (m, 2H), 7.107.18 (m, 2H), 7.727.80 (m, 2H), 8.22 (t,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 8.388.42 (m, 2H).

[0131]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.05, 28.45, 28.67, 28.73, 29.67, 32.41, 33.07, 34.76, 36.55, 38.69, 41.51, 41.84, 42.50, 45.19, 45.39, 46.32, 49.54, 96.93, 97.20, 97.47, 100.28, 114.96, 115.16, 115.34, 121.39, 121.48, 122.26, 122.45, 122.65, 128.57, 132.34, 136.17, 136.87, 137.71, 137.77, 148.03, 148.12, 151.58, 151.66, 159.63, 161.20, 163.89, 165.24, 165.32, 165.39, 184.99, 188.69.

### [0132] 단계 3: mCP 치환기 및 이리듐 착물기가 치환된 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체(PB $_1$ PB $_2$ )의 제조

[0133] [(NHC)Pd( $\eta^3$ -알릴)Cl] 및 1.5 당량  $\text{AgSbF}_6$ 의 혼합물에 클로로벤젠(6.0 mL)을 첨가하고 실온에서 2시간 동안 교반하는 일련의 과정으로 활성화 촉매 용액(2.0  $\mu\text{M}$ )을 제조하였다. 상기 활성화 촉매 용액을 여과한 다음, 여과된 활성화 촉매 용액(1.431.62  $\mu\text{mol}$ )을 상기 단계 1 및 2에서 제조된 모노머들(1.431.62 mmol, [모노머 혼합물]/[Pd] = 1,000) 및 1-옥텐(상기 모노머 혼합물에 대하여 0.05 mol%)을 포함하는 클로로벤젠 용액에 도입하여 중합반응을 개시하였다. 상기 중합반응은 25  $^\circ\text{C}$ 에서 20 시간 동안 수행되었다. 상기 혼합물을 많은 양의 산화 메탄올(5% v/v, 300 mL)에 넣어 중합체를 침전시켰다. 이후 1시간 동안 교반시킨 다음, 침전된 중합체를 여과하여 수집한 다음 메탄올( $3 \times 50$  mL)로 세척하였다. 상기 중합체를  $\text{CHCl}_3$ 에 용해시키고 메탄올/아세톤(v/v = 4/1)에서 재석출하는 과정을 3회 반복함으로써 정제하였다. 수득한 중합체를 마지막으로 진공 오븐에 넣고 70  $^\circ\text{C}$ 에서 항량(constant weight)까지 건조하여 목적화합물(PB $_1$ PB $_4$ )을 얻었다.

[0134]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.32.2 (br), 2.33.3 (br), 5.0 (bs), 5.6 (bs), 6.20 (bs), 7.2 (bs), 8.0 (bs), 8.3 (bs).

[0135]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.349.5 (br), 109.3, 109.6, 119.6, 120.2, 123.4, 124.8, 125.3, 126.0, 126.7,

130.8, 134.6, 138.8, 139.0, 140.3.

[0136] <실시예 2>

[0137] 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체의 제조 2

[0138] 단계 1: CBP 치환기가 치환된 비닐 타입의 노보넨 모노머(M1-2)의 제조

[0139] 구리(0.42 g, 6.6 mmol), 18-크라운-6(0.87 g, 3.3 mmol) 및  $K_2CO_3$ (5.53 g, 40.0 mmol)를 o-디클로로벤젠(50 mL)에 용해시킨 슬러리에 3-브로모카바졸(2.46 g, 10.0 mmol) 및 4-아이오도-4-(카바졸릴)바이페닐(5.34 g, 12.0 mmol)을 o-디클로로벤젠에 용해시킨 용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도까지 가열한 다음 30-36시간 동안 교반하였다. 이후 실온으로 냉각시킨 다음, 반응 혼합물을 실리카상에 여과시키고, 여액을 증발시켜 건조물을 얻었다. 조생성물을 아세톤(30 mL)로 3회 세척하였다. 세척된 생성물을 클로로포름에서 재결정시켜 흰색 분말의 생성물을 얻었다(수득량: 2.54 g, 수율: 45%)

[0140] mp = 253-255 °C.

[0141]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz):  $\delta$  7.27-7.36 (m, 4 H), 7.40-7.53 (m, 7 H), 7.63-7.73 (m, 4 H), 7.88-7.93 (m, 4 H), 8.10 (d, J = 7.7 Hz, 1 H), 8.15 (d, J = 7.4, 2 H), 8.27 (d, J = 1.8 Hz, 1 H).

[0142]  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100MHz):  $\delta$  109.89, 110.15, 111.38, 113.02, 120.21, 120.43, 120.60, 122.64, 123.22, 123.76, 125.48, 126.09, 126.85, 127.58, 127.67, 128.58, 128.70, 128.81, 137.05, 137.69, 139.32, 139.79, 139.90, 141.09, 141.48.

[0143] HR EI-MS: m/z  $C_{36}H_{23}BrN_2$ 의 이론치: 562.1045; 실험치: 562.1041.

[0144] 상기에서 제조된 화합물(2.35 g, 4.0 mmol)을 테트라하이드로퓨란(50 mL)에 용해시킨 슬러리에 2 당량의 t-BuLi(4.7 mL)를 -78 °C에서 천천히 첨가하였다. 반응혼합물을 이 온도에서 2시간 동안 교반시킨 다음 실온으로 온도를 높였다. 다음으로 5-노보넨-2-펜틸 브로마이드(1.17 g, 4.8 mmol)를 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 용액(10 mL)를 캐놀라를 통해 0 °C에서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 온도를 높힌 다음 밤새 교반시켰다. 이후  $NH_4Cl$ 의 포화 수용액(30 mL)을 첨가하고 유기층을 분리한 다음, 수층을 에테르( $2 \times 30$  mL)를 이용하여 추가적으로 추출하였다. 유기층을 모아  $MgSO_4$  하에서 건조시키고, 여과 및 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조생성물을 실리카 컬럼 크로마토그래피(용출액:  $CH_2Cl_2/n$ -헥산 = 1/4)로 정제하여 흰색 고체의 목적 화합물을 얻었다(수득량: 1.79 g, 수율: 69%, 엔도 및 엑소 이성질체(2/1)의 혼합물).

[0145] mp = 96-99 °C.

[0146]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.48-0.54 (m), 1.02-1.47 (m) (10H), 1.67-2.05 (m, 3H), 2.53 (s), 2.72-2.88 (m) (4H), 5.94 (dd, J = 5.9/2.7 Hz,  $H_{endo}$ ), 6.03 (dd, J = 5.9/2.7 Hz,  $H_{exo}$ ), 6.09-6.11 (m,  $H_{exo}$ ), 6.12 (dd, J = 5.9/3.0 Hz,  $H_{endo}$ ) (2H), 7.26-7.37 (m, 4H), 7.41-7.56 (m, 7H), 7.70 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.85-7.93 (m, 4H), 7.98 (s, 1H), 8.16 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 8.1 Hz, 2H).

[0147]  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  28.57, 28.79, 29.60, 32.37, 32.43, 33.10, 34.77, 36.01, 36.57, 38.74, 41.85, 42.51, 45.20, 45.41, 46.34, 49.54, 109.51, 109.74, 109.80, 119.68, 119.86, 120.05, 120.27, 120.35, 123.47, 123.56, 125.80, 125.99, 126.77, 127.28, 127.43, 128.41, 128.44, 132.42, 134.79, 134.82, 136.15, 136.85, 136.91, 137.16, 137.46, 138.97, 139.22, 139.27, 140.79, 140.95.

[0148] HR EI-MS: m/z  $C_{48}H_{42}N_2$ 의 이론치: 646.3348; 실험치: 646.3343.

[0149] 단계 2: 이리듐 착물기가 치환된 노보넨 모노머(M2-2)의 제조

[0150] 화학식 6의 1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)펜틸)펜탄-2,4-디온(1.00 g, 3.8 mmol), [(ppy)<sub>2</sub>Ir( )]<sub>2</sub> (1.61 g, 1.5 mmol), 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.59 g, 15 mmol)을 아세토니트릴(50 mL)에 용해시킨 후, 환류될 때까지 가열하고 48 시간동안 교반시켰다. 이후, 실온으로 냉각시킨 다음, 반응 혼합물에 물(30 mL)을 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수층을 추가적으로 에틸 아세테이트(2 × 30 mL)를 이용하여 추출하였다. 유기층을 합친 후, MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 여과시킨 다음 건조물을 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조생성물을 실리카 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출액: 에틸 아세테이트/n-헥산=1/3)를 이용하여 정제하여 노란색 고체로서 트랜스-비스(2-피리디네이트-N, C<sup>2'</sup>')(1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)펜틸)-펜탄-2,4-디오네이트-O, O)이리듐(III)(M2-2)을 얻었다 (수율: 1.55 g (68%, 엔도 및 엑소 이성질체의 혼합물(2/1)).

[0151] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.430.49 (m), 0.881.42 (m) (13H), 1.78 (s, 3H), 1.802.02 (m, 4H), 2.47 (s), 2.702.80 (m) (2H), 5.19 (s, 1H), 5.89 (dd, J = 5.5/2.7 Hz, H<sub>endo</sub>), 6.02 (dd, J = 5.5/2.7 Hz, H<sub>exo</sub>), 6.096.11 (m, H<sub>exo</sub>), 6.12 (dd, J = 5.9/2.8 Hz, H<sub>endo</sub>) (2H), 6.25 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.33 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.636.72 (m, 2H), 6.756.83 (m, 2H), 7.037.13 (m, 2H), 7.53 (t, J = 8.2 Hz, 2H), 7.637.73 (m, 2H), 7.82 (t, J = 8.3 Hz, 2H), 8.50 (d, J = 5.3 Hz, 2H).

[0152] <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 27.13, 28.47, 28.69, 28.82, 28.88, 29.71, 32.41, 33.07, 34.76, 36.56, 38.69, 41.65, 41.83, 42.48, 45.37, 46.30, 49.53, 99.91, 118.06, 118.27, 120.52, 121.12, 123.60, 123.77, 128.91, 129.03, 132.37, 133.00, 133.26, 136.15, 136.60, 136.66, 136.83, 144.65, 144.68, 148.00, 148.09, 148.12, 148.23, 168.57, 168.65, 184.58, 188.21.

### [0153] 단계 3: CBP 치환기 및 이리듐 착물기가 치환된 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체(PG<sub>1</sub>PG<sub>4</sub>)의 제조

[0154] 실시예 1의 단계 3과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물(PG<sub>1</sub>PG<sub>4</sub>)을 얻었다.

[0155] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.32.2 (br), 2.33.1 (br), 5.0 (bs), 6.2 (bs), 6.5 (bs), 7.3 (bs), 7.8 (bs), 8.1 (bs), 8.3 (bs).

[0156] <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 26.549.7 (br), 109.7, 120.0, 120.3, 123.4, 125.9, 126.9, 127.2, 128.1, 134.6, 137.0, 137.1, 138.6, 138.9, 140.6.

### [0157] <실시예 3>

#### [0158] 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체의 제조 3

#### [0159] 단계 1: CBP 치환기가 치환된 비닐 타입의 노보넨 모노머(M1-2)의 제조

[0160] 실시예 2의 단계 1과 동일한 방법으로 M1-2 화합물을 제조하였다.

#### [0161] 단계 2: 이리듐 착물기가 치환된 노보넨 모노머(M2-3)의 제조

[0162] 화학식 6의 1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)펜틸)펜탄-2,4-디온(1.00 g, 3.8 mmol), [(btp)<sub>2</sub>Ir( )]<sub>2</sub> (1.94 g, 1.5 mmol), 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.59 g, 15 mmol)을 아세토니트릴(50 mL)에 용해시킨 후, 환류될 때까지 가열하고 48 시간동안 교반시켰다. 이후, 실온으로 냉각시킨 다음, 반응 혼합물에 물(30 mL)을 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 수층을 추가적으로 에틸 아세테이트(2 × 30 mL)를 이용하여 추출하였다. 유기층을 합친 후, MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 여과시킨 다음 건조물을 증발시켜 오일 잔사를 얻었다. 조생성물을 실리카 상에서 컬럼 크로마토그래피(용출액: 에틸 아세테이트/n-헥산=1/3)를 이용하여 정제하여 적색 고체로서 트랜스-비스(2-(벤조[b]티오펜-2-일)-피리디네이트-N, C<sup>3'</sup>')(1-(5-(바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)펜틸)-펜탄-2,4-디오네이트-O, O)이리듐(I

II)(M2-3)을 얻었다(수율:1.76 g (67%, 엔도 및 엑소 이성질체의 혼합물(2/1)).

[0163]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.450.51 (m), 0.831.43 (m) (13H), 1.78 (s, 3H), 1.802.03 (m, 4H), 2.49 (s), 2.722.81 (m) (2H), 5.23 (s, 1H), 5.89 (dd,  $J = 5.4/2.7$  Hz,  $H_{\text{endo}}$ ), 6.00 (dd,  $J = 5.6/2.8$  Hz,  $H_{\text{exo}}$ ), 6.086.09 (m,  $H_{\text{exo}}$ ), 6.10 (dd,  $J = 5.6/2.7$  Hz,  $H_{\text{endo}}$ ) (2H), 6.20 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.27 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.776.83 (m, 2H), 6.937.00 (m, 2H), 7.05 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.59 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 7.63 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.687.75 (m, 2H), 8.398.43 (m, 2H).

[0164]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.06, 28.46, 28.51, 28.68, 28.76, 29.71, 32.43, 33.09, 34.78, 36.58, 38.70, 41.36, 41.84, 42.50, 45.21, 45.39, 46.32, 49.55, 100.17, 117.99, 118.12, 118.38, 118.55, 122.62, 123.50, 124.73, 124.79, 125.61, 132.38, 134.93, 135.01, 136.17, 137.83, 142.16, 142.33, 146.45, 146.82, 149.11, 149.22, 165.95, 166.10, 184.57, 188.28.

### [0165] 단계 3: CBP 치환기 및 이리듬 착물기가 치환된 비닐 타입의 폴리노보넨 공중합체( $\text{PR}_i\text{PR}_j$ )의 제조

[0166] 실시예 1의 단계 3과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물( $\text{PR}_i\text{PR}_j$ )을 얻었다.

[0167]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.32.2 (br), 2.33.1 (br), 5.0 (bs), 6.1 (bs), 6.6 (bs), 7.3 (bs), 7.8 (bs), 8.1 (bs), 8.3 (bs).

[0168]  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.549.7 (br), 109.7, 120.0, 120.3, 123.4, 125.9, 126.9, 127.1, 128.1, 134.5, 137.0, 137.1, 138.6, 138.9, 140.6.

### [0169] <실험예 1> 물리적 특성 및 열적 특성 분석

[0170] 실시예 1 내지 3에서 제조된 화학식 1의 공중합체의 물리적 특성(중량 평균 분자량( $M_w$ ), 다분산 지수( $M_w/M_n$ )) 및 열적 특성(열중량분석(TGA) 및 시차주사열량(DSC))을 측정하였다.

[0171] 구체적으로, 화학식 1의 공중합체의 중량 평균 분자량( $M_w$ ) 및 다분산 지수( $M_w/M_n$ )는 35  $^{\circ}\text{C}$ 에서 용출액으로서 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하고 참조로서 좁은 폴리스티렌 표준을 이용하여 보정된, UV 및 RI 검출기가 장착된 Viscotek T60A상에서 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 열중량분석(TGA)는  $\text{N}_2$  분위기 하에서 50  $^{\circ}\text{C}$ 에서부터 800  $^{\circ}\text{C}$ 까지 20  $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 가열속도에서 TA Instrument Q500을 사용하여 수행하였다. 시차주사열량(DSC) 방법은 TA Instrument Q100에서 수행되었다. 상기 화학식 1의 중합체 내의 어떤 온도 이력도 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 시료들을 첫번째 가열하는 것은 온도 이력을 측정하지 않으며, 그 다음 분해온도까지 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 두번째 DSC 주사를 기록하였다.

[0172] 각 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| 공중합체            | 모노머       | 모노머 혼합 비율 (mol%) | 중량 평균 분자량 ( $M_w$ ) (g/mol) | 다분산 지수( $M_w/M_n$ ) | 분해온도 ( $T_{\text{d5}}$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 유리전이 온도( $T_g$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-----------------|-----------|------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| PB <sub>1</sub> | M1-1:M2-1 | 97:3             | 403,000                     | 2.68                | 433                                             | 측정안됨                                    |
| PB <sub>2</sub> | M1-1:M2-1 | 93.5:6.5         | 356,000                     | 2.27                | 427                                             | 측정안됨                                    |
| PB <sub>3</sub> | M1-1:M2-1 | 90:10            | 431,000                     | 2.43                | 416                                             | 측정안됨                                    |
| PB <sub>4</sub> | M1-1:M2-1 | 86:14            | 457,000                     | 2.80                | 413                                             | 측정안됨                                    |
| PG <sub>1</sub> | M1-2:M2-2 | 97:3             | 408,000                     | 2.72                | 439                                             | 339                                     |

|                 |           |          |         |      |     |     |
|-----------------|-----------|----------|---------|------|-----|-----|
| PG <sub>2</sub> | M1-2:M2-2 | 93.5:6.5 | 433,000 | 2.93 | 431 | 367 |
| PG <sub>3</sub> | M1-2:M2-2 | 90:10    | 362,000 | 2.79 | 421 | 362 |
| PG <sub>4</sub> | M1-2:M2-2 | 86:14    | 386,000 | 2.76 | 401 | 339 |
| PR <sub>1</sub> | M1-2:M2-3 | 97:3     | 262,000 | 2.74 | 439 | 367 |
| PR <sub>2</sub> | M1-2:M2-3 | 93.5:6.5 | 228,000 | 2.58 | 437 | 372 |
| PR <sub>3</sub> | M1-2:M2-3 | 90:10    | 216,000 | 2.36 | 413 | 333 |
| PR <sub>4</sub> | M1-2:M2-3 | 86:14    | 151,000 | 2.02 | 413 | 365 |

[0174] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐계 폴리노보넨 공중합체는 400 ℃ 이상의 분해 온도(T<sub>d5</sub>)를 갖는 높은 열적 안정성을 가지는 것으로 나타났으며, DSC 분석에서 330 ℃의 높은 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 나타내었다.

[0175] 상기 mCP 분자 자체(M1-1)는 60 ℃의 상대적으로 낮은 유리 전이 온도를 나타내기 때문에(M.-H. Tsai, Y.-H. Hong, C.-H. Chang, H.-C. Su, C.-C. Wu, A. Matoliukstyte, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius and C.-P. Hsu, Adv. Mater., 2007, 19, 862-866.), 상기 화학식 1의 공중합체의 유리전이온도는 고정된 폴리노보넨 골격에 의해 크게 증가된 것임을 알 수 있다.

[0176] 이러한 화학식 1의 공중합체 화합물의 높은 열적 안정성 및 무정형의 성질은 OLED의 적용, 특히 습식공정에 의한 제조를 가능하게 함을 알 수 있다.

#### [0177] <실험예 2> 광물리적 특성 분석

[0178] 실시예 1 내지 3에서 제조된 화학식 1의 공중합체의 광물리적 특성을 측정하였다.

[0179] UV-Vis 흡수 및 광발광(Photoluminescence, PL) 스펙트럼은 상기 화학식 1의 공중합체를 1-cm 사각 큐벳에서 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 녹인 후 상온에서 각각 Jasco V-530 및 Spex Fluorog-3 발광 스펙트로포토미터로 측정하였다. 이때, 상기 화학식 1의 공중합체는 용액상에서 측정하거나 클로로벤젠을 통한 석영 위에 스핀코팅한 필름상에서 측정하였다.

[0180] 각 측정결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0181]

| 공중합체            | 모노머       | 모노머 혼합 비율(mol%) | 흡수 파장(nm) (log ε)                     | 방출 파장(nm) (용액상)     | 방출 파장(nm) (필름상) |
|-----------------|-----------|-----------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------|
| PB <sub>1</sub> | M1-1:M2-1 | 97:3            | 293(4.60),<br>329(3.96),<br>340(3.95) | 352,<br>367,<br>481 | 480             |
| PB <sub>2</sub> | M1-1:M2-1 | 93.5:6.5        | 293(4.58),<br>329(3.93),<br>340(3.93) | 352,<br>367,<br>481 | 483             |
| PB <sub>3</sub> | M1-1:M2-1 | 90:10           | 293(4.58),<br>329(3.92),<br>340(3.92) | 352,<br>366,<br>481 | 482             |
| PB <sub>4</sub> | M1-1:M2-1 | 86:14           | 293(4.53),<br>329(3.88),<br>340(3.87) | 352,<br>366,<br>482 | 483             |
| PG <sub>1</sub> | M1-2:M2-2 | 97:3            | 295(4.54),<br>325(4.43)               | 391,<br>515         | 519             |

|                 |           |          |                         |             |     |
|-----------------|-----------|----------|-------------------------|-------------|-----|
| PG <sub>2</sub> | M1-2:M2-2 | 93.5:6.5 | 295(4.51),<br>325(4.40) | 392,<br>515 | 519 |
| PG <sub>3</sub> | M1-2:M2-2 | 90:10    | 295(4.51),<br>325(4.39) | 392,<br>516 | 520 |
| PG <sub>4</sub> | M1-2:M2-2 | 86:14    | 295(4.49),<br>324(4.37) | 390,<br>516 | 521 |
| PR <sub>1</sub> | M1-2:M2-3 | 97:3     | 295(4.56),<br>326(4.46) | 393,<br>612 | 617 |
| PR <sub>2</sub> | M1-2:M2-3 | 93.5:6.5 | 294(4.57),<br>324(4.46) | 391,<br>613 | 617 |
| PR <sub>3</sub> | M1-2:M2-3 | 90:10    | 295(4.52),<br>325(4.41) | 389,<br>613 | 617 |
| PR <sub>4</sub> | M1-2:M2-3 | 86:14    | 295(4.57),<br>325(4.46) | 387,<br>612 | 618 |

[0182] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 1의 공중합체 화합물의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에서의 흡수 스펙트럼은 PBn의 경우 293, 329, 및 340 nm에서 주 흡수 밴드가 나타났으며, PGn 및 PRn의 경우 295 및 325 nm 주위에서 주 흡수 밴드가 나타났다. 이들은 호스트 모노머(M1-1 및 M1-2)의 흡수 밴드와 거의 일치하였다. 이러한 결과는 이리듐 모노머보다 훨씬 높은 농도의 호스트 모노머에 의하여 고에너지 영역에서 공중합체의 흡수 스펙트럼이 나타나는 것으로 설명될 수 있다. 그러나, 400 내지 500 nm 사이의 저에너지 영역에서는 이리듐 착물의 금속에서 리간드로 전하수송(metal-to-ligand charge-transfer, MLCT)에 의하여 약한 흡수 피크가 관찰되었다. 게다가, 이들 피크들의 세기는 공중합체 내의 이리듐 착물의 함량이 증가할수록 증가하였다.

[0183] 실온에서의 PL 스펙트럼에서 상기 화학식 1의 공중합체 화합물은 사슬 카바졸기(호스트 모이어티)의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에 의한 발광이 우세하였고, 이리듐 착물의 발광은 상대적으로 약하였다. 비록 공중합체 내의 이리듐 착물의 함량이 증가함에 따라 이리듐 착물의 발광이 점차적으로 증가하였으나, 여전히 공중합체 내에서 호스트 모이어티로부터 이리듐 착물 내로의 에너지 전이는 비효율적이었다.

[0184] 그러나, 이와는 대조적으로, 본 발명의 화학식 1의 공중합체 화합물의 필름(박막)의 PL 스펙트럼은 호스트 발광의 거의 멈춤과 함께 이리듐 착물로부터의 청색, 녹색 및 적색 발광이 강하게 나타났다.

[0185] 따라서, 이로부터 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐계 폴리노보넨 공중합체 화합물은 박막 내에서 호스트 모이어티로부터 이리듐 착물로의 효율적인 에너지 전이가 일어나기 때문에 유기발광다이오드의 발광층에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

#### [0186] <실시예 4>

#### [0187] 비닐계 폴리노보넨 공중합체를 유기 인광 호스트로서 포함하는 유기발광다이오드의 제조

[0188] 하기의 방법으로 본 발명의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기발광다이오드를 제조하였다.

[0189] 구체적으로, 유리기판에 150 nm 두께의 ITO를 미리 코팅한 다음 초음파 배스에서 비눗물, 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알콜을 사용하여 세척한 다음 플라즈마 클리너(PDC-32G, Harrick Plasma)를 이용하여 공기 플라즈마로 처리하였다.

[0190] 다음으로, PEDOT:PSS의 수용성 분산액(Baytron AI4083, H.C. Starck)을 기판 위에서 30초 동안 2500 rpm으로 회전시켜 40 nm 두께로 스핀코팅하였다. 다음으로 시료들을 핫플레이트(140 °C) 상에서 8분 동안 건조시켰다. 이후, 실시예 1 내지 3에서 제조된 화학식 1의 공중합체 화합물을 PTFE 0.25 μm 필터를 이용하여 13 mm 디스크로 1,500 ppm으로 30초 동안 스핀코팅한 다음, 즉시 양극(anode) 부분을 카본블랙(CB)로 적신 먼 걸레로 닦아냈다. 이후, N<sub>2</sub>로 채워진 글로브 박스(glove box) 내에 핫플레이트상에서 10분 동안 80 °C에서 건조시켰다. 건조 단계 이후, 상기 화학식 1의 화합물로 코팅된 시료를 N<sub>2</sub>로 채워진 글로브 박스에 둘러싸여 있는 열 증착 챔버(HS-1100, Digital Optics & Vacuum) 안으로 가져온 후, TPBi (15 nm), Bphen (35 nm), LiF/Al 층을 발광층(화학식 1의 공중합체)의 상부에 차례대로 증착하여 도 4에 따른 유기발광다이오드를 제조하였다.

[0191] 이때, PEDOT:PSS는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜:폴리-(스티렌설포네이트)이고; TPBi는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)이고; Bphen는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린이다.

[0192] <실험예 3> EL 스펙트럼 관찰

[0193] 실시예 4에서 제조된 유기발광다이오드들의 EL 스펙트럼을 관찰하여 도 5 내지 도 7에 나타내었으며, 이때 EL 스펙트럼은 광섬유 스펙트로미터(EPP2000, StellarNet)를 사용하여 N<sub>2</sub> 분위기에서 측정되었다.

[0194] 도 5 내지 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 4에서 제조된 모든 유기발광다이오드는 이리듐 착물로부터의 청색, 녹색 및 적색 발광을 방출하였으며, 이는 상기 광 방출이 호스트 모이어티로부터 이리듐 착물로의 효율적인 에너지 전이에 의한 것임을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1의 비닐계 폴리노보넨 공중합체 화합물은 박막 내에서 호스트 모이어티로부터 이리듐 착물로의 효율적인 에너지 전이가 일어나기 때문에 유기발광다이오드의 발광층에 유용하게 사용될 수 있다.

[0195] <실험예 4> 소자 성능 측정

[0196] 실시예 4에서 제조된 소자들의 성능을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0197] 전류-전압(J-V) 및 방출-전압(L-V) 특성은 소스미터 유닛(SMU, Keithley 2400) 및 교정된 포토다이오드(FDS100, Thorlab)으로 측정하였다.

표 3

[0198]

| 소자                                      | 호스트             | V <sub>turn-on</sub> (V)[a] | L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) | EQE <sub>max</sub> (%) | PE <sub>max</sub> (lm/W) |
|-----------------------------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| D1                                      | PB <sub>1</sub> | 4.8                         | 2740                                  | 2.8                    | 3.3                      |
| D2                                      | PB <sub>2</sub> | 4.9                         | 4300                                  | 5.4                    | 7.2                      |
| D3                                      | PB <sub>3</sub> | 4.9                         | 5200                                  | 8.0                    | 1.6                      |
| D4                                      | PB <sub>4</sub> | 4.7                         | 6000                                  | 8.8                    | 12.9                     |
| D5                                      | PG <sub>1</sub> | 4.9                         | 13400                                 | 9.8                    | 16.5                     |
| D6                                      | PG <sub>2</sub> | 4.9                         | 12400                                 | 13.3                   | 25.6                     |
| D7                                      | PG <sub>3</sub> | 4.9                         | 12600                                 | 11.0                   | 20.5                     |
| D8                                      | PG <sub>4</sub> | 4.6                         | 11900                                 | 10.1                   | 20.4                     |
| D9                                      | PR <sub>1</sub> | 4.6                         | 1300                                  | 3.4                    | 1.6                      |
| D10                                     | PR <sub>2</sub> | 4.6                         | 1310                                  | 3.5                    | 1.9                      |
| D11                                     | PR <sub>3</sub> | 4.1                         | 1250                                  | 3.7                    | 2.3                      |
| D12                                     | PR <sub>4</sub> | 4.1                         | 1100                                  | 5.1                    | 3.3                      |
| [a] 1 cd/m <sup>2</sup> 의 발광에 적용된 전압이다. |                 |                             |                                       |                        |                          |

[0199] 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 공중합체 화합물이 포함된 소자의 외부 양자 효율( $\eta_{EQE}$ ) 및 전력 효율( $\eta_{PE}$ )은 각각 2.8-13.3 % 및 1.6-25.6 lm/W로 나타났으며, 특히 D1~D4(PBn; 청색 발광 유기발광다이오드)의 소자의 경우, 외부 양자 효율( $\eta_{EQE}$ ) 및 전력 효율( $\eta_{PE}$ )이 각각 2.8-8.8 % 및 3.3-12.9 lm/W으로 나타나 종래 보고된 습식공정으로 제조된 청 발광 PhOLED(T. Fei, G. Cheng, D. Hu, P. Lu, Y. Ma, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2009, 47, 4784.; Z. Wu, Y. Xiong, J. Zou, L. Wang, J. Liu, Q. Chen, W. Yang, J. Peng, Y. Cao, Adv. Mater. 2008, 20, 2359.; K.-F. Shao, X.-J. Xu, G. Yu, Y.-Q. Liu, L.-M. Yang, Chem. Lett. 2006, 35, 404.)의 효율(외부 양자 효율( $\eta_{EQE}$ ):0.08-1.5%)보다 상당히 높은 것으로 나타났으며, D5~D8(PGn)의 소자의 경우, 외부 양자 효율( $\eta_{EQE}$ ) 및 전력 효율( $\eta_{PE}$ )이 각각 9.8-13.3 % 및 16.5-25.6

lm/W으로 나타나 종래 가장 일반적으로 사용되는 중합체 호스트 물질인 PVK 기반 소자(외부 양자 효율( $\eta_{EQE}$ ):5.4%, 전력 효율( $\eta_{PE}$ ):8 lm/W)에 비하여 약 2배 이상 높은 것으로 나타났다.

[0200] 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물이 포함된 소자는 종래 보고된 습식공정으로 제조된 유기전자발광소자와 비교시 우수한 외부 양자 효율( $\eta_{EQE}$ ) 및 전력 효율( $\eta_{PE}$ ) 등의 소자 성능을 나타내므로, 습식공정을 이용한 청색, 녹색, 적색 발광 유기전자발광소자로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0201] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

### 도면1

|           |
|-----------|
| 금속전극(음극)  |
| 전자 주입층    |
| 전자 수송층    |
| 발광층       |
| 정공 수송층    |
| 정공 주입층    |
| 투명 전극(양극) |

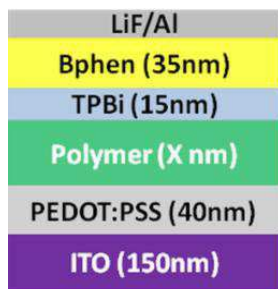
### 도면2

|           |
|-----------|
| 금속전극(음극)  |
| 전자 주입층    |
| 전자 수송층    |
| 정공 차단층    |
| 발광층       |
| 정공 수송층    |
| 정공 주입층    |
| 투명 전극(양극) |

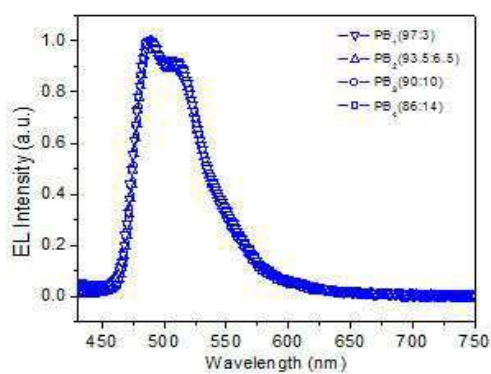
### 도면3

|           |
|-----------|
| 금속전극(음극)  |
| 전자 주입층    |
| 전자 수송층    |
| 정공 차단층    |
| 발광층       |
| 전자 차단층    |
| 정공 수송층    |
| 정공 주입층    |
| 투명 전극(양극) |

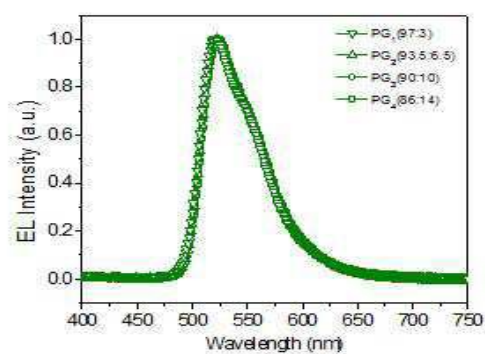
도면4



도면5



도면6



도면7

