



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월29일
 (11) 등록번호 10-1206315
 (24) 등록일자 2012년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C08G 73/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7023660
 (22) 출원일자(국제) 2005년05월10일
 심사청구일자 2010년05월07일
 (85) 번역문제출일자 2006년11월10일
 (65) 공개번호 10-2007-0015573
 (43) 공개일자 2007년02월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/005020
 (87) 국제공개번호 WO 2005/111113
 국제공개일자 2005년11월24일
 (30) 우선권주장
 10 2004 023 278.4 2004년05월11일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2003092334 A1
 WO2004015025 A1
 US20040072018 A1

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
뷔징 아르네
 독일 65929 프랑크푸르트 리테르바허슈트라세 5
쇼이리히 레네
 독일 64846 그로쓰-치메른 베르타 폰 주트너 슈트
 라세 34
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 전계발광 중합체

(57) 요약

본 발명은 화학식 (1) 의 구조 단위 및 삼중선 상태로 광을 방출하는 이리듐 착물을 함유하는 공중합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 종래 기술에 따른 비교 물질보다 유기 발광 다이오드에 사용하기에 더욱 적합하다.

(72) 발명자

호인 주자네

독일 65812 바트 조덴 암 카를루스바움 23

마흐 잉리트

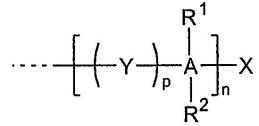
독일 65812 바트 조덴 가르텐슈트라쎄 2

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 함유하는 공중합체:

(A) 하나 이상의 하기 화학식 (1)의 구조 단위 1 - 99.99 몰%



화학식 (1)

[식 중 사용된 기호는 다음과 같은 의미를 가짐:

A는 각 경우 동일 또는 상이하게, Si, Ge, Sn 또는 Pb 이고;

Y는 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R⁴로 치환될 수 있는, 탄소수 1 내지 40의 2가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 비닐렌기 -CR⁴=CR⁴- 또는 아세틸렌기 -C≡C- 이고;

X는 각 경우 동일 또는 상이하게, 2가 -(Y)_p- 기 또는 1가 R³ 기이고;

R¹, R², R³은 각 경우 동일 또는 상이하게, H, F, CN, N(R⁴)₂, 탄소수 1 내지 40의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이것은 R⁴로 치환될 수 있거나, 또한 미치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁵)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁵, -O-, -S-, -NR⁵- 또는 -CONR⁵-로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN, OH 또는 NO₂로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 2 내지 40의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴로 치환될 수 있음), 또는 상기 계의 조합이고; 두 개 이상의 치환체 R¹, R² 및/또는 R³은 여기서 서로 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 정의할 수 있으며;

R⁴는 각 경우 동일 또는 상이하게, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 탄소수 1 내지 22의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 쇠 (여기서 또한 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁵)₂, -NR⁵-, -O-, -S-, -CO-O- 또는 -O-CO-O-로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂로 대체될 수 있음), 탄소수 1 내지 40의 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴옥시기 (이것은 또한 하나 이상의 라디칼 R⁵로 치환될 수 있음), 또는 OH, N(R⁵)₂, B(R⁵)₂ 또는 Si(R⁵)₃ 이고;

R⁵는 각 경우 동일 또는 상이하게, H 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

n은 각 경우 동일 또는 상이하게, 1, 2, 3 또는 4 이고;

p는 각 경우 동일 또는 상이하게, 1, 2 또는 3 이고;

이어진 결합은 중합체에 대한 연결을 나타냄]; 및

(B) 삼중선 상태로 광을 방출하는 하나 이상의 공유 결합된 이리듐 착물 0.01 - 95 몰%.

청구항 2

제 1항에 있어서, X가 R³기를 나타내고, 화학식 (1)의 구조 단위가 중합체의 측쇄 내에 결합하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, X 가 2가 $-(Y)_p-$ 기를 나타내고, 화학식 (1) 의 구조 단위가 2 개의 Y 기를 통해 중합체의 주쇄 내에 결합하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 이리듐 착물이 중합체의 측쇄 내에 도입되는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 이리듐 착물이 중합체의 주쇄 내에 도입되는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 공액된 또는 부분적으로 공액된 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1) 의 단위 이외에, 그리고 이리듐 착물 이외에 추가의 구조 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 추가의 구조 단위가 중합체 백본을 형성하고/하거나 전하-주입 또는 전하-이송 성질을 개선하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 A 가 각 경우 동일 또는 상이하게, Si 또는 Ge 를 나타내는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Y 가 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 25 의 방향족 고리계, 비닐렌기 $-CR^4=CR^4-$ 또는 아세틸렌기 $-C\equiv C-$ (단, 비닐렌기 또는 아세틸렌기는 오직 방향족계에 결합할 수 있음) 를 나타내는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 R^1, R^2, R^3 이 각 경우 동일 또는 상이하게, 제 1 항에 정의된 바와 같고, 치환체 R^1 내지 R^3 중 하나 이상은 하나 이상의 치환체 R^4 로 치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 25 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 n 이 각 경우 동일 또는 상이하게, 1, 2 또는 3 인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 p 가 각 경우 동일 또는 상이하게, 1 또는 3 인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 14

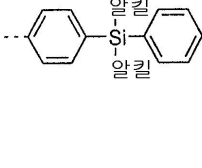
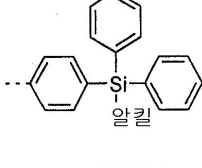
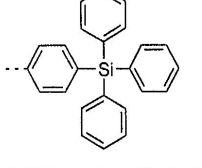
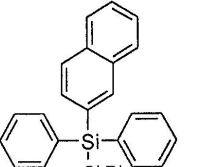
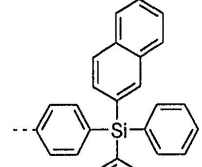
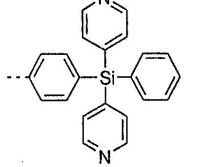
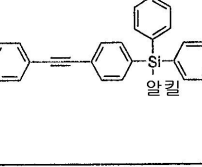
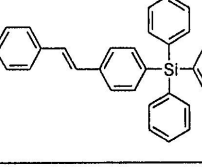
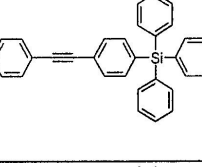
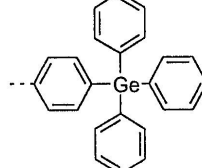
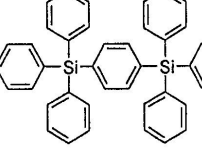
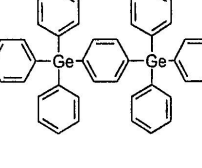
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1) 의 구조 단위가 대칭 구조를 갖는 것을 특징으로 하는

는 공중합체.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1) 의 구조 단위가, 치환 또는 미치환될 수 있는 하기 예 (1) 내지 (27) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 공중합체.

| | | |
|------|------|------|
| | | |
| 예 1 | 예 2 | 예 3 |
| | | |
| 예 4 | 예 5 | 예 6 |
| | | |
| 예 7 | 예 8 | 예 9 |
| | | |
| 예 10 | 예 11 | 예 12 |
| | | |
| 예 13 | 예 14 | 예 15 |

| | | |
|--|--|---|
|  |  |  |
| 예 16 | 예 17 | 예 18 |
|  |  |  |
| 예 19 | 예 20 | 예 21 |
|  |  |  |
| 예 22 | 예 23 | 예 24 |
|  |  |  |
| 예 25 | 예 26 | 예 27 |

청구항 16

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1) 의 구조 단위 5 - 80 몰% 를 함유하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 17

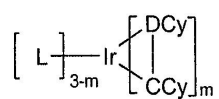
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기금속 이리듐 착물인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 18

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 이리듐 착물이 두자리 방식으로 킬레이트하는 3 개의 리간드를 함유하는 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 이리듐 착물이 하기 화학식 (2) 에 따른 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 공중합체:



화학식 (2)

[식 중, R⁵ 는 제 1 항에 정의된 바와 같고, 사용된 기호는 다음과 같은 의미를 가짐:

DCy 는 각 경우 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 공여체 원자 (이를 통해 시클릭기가 이리듬에 결합함) 를 함유하고 하나 이상의 치환체 R⁶ 을 가질 수 있는 시클릭기이고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통해 서로 결합되고;

CCy 는 각 경우 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 탄소 원자 (이를 통해 시클릭기가 이리듬에 결합함) 를 함유하고 하나 이상의 치환체 R⁶ 을 가질 수 있는 시클릭기이고;

L 은 각 경우 동일 또는 상이하계, 두자리 킬레이트 리간드이고;

R⁶ 은 각 경우 동일 또는 상이하계, H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 C=O, C=S, C=Se, C=NR⁵, -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR⁵-, -Si(R⁵)₂- 또는 -CONR⁵- 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이것은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R⁶ 으로 치환될 수 있음) 이고; 동일한 고리 및 또한 두 개의 상이한 고리 둘 다에 있는 다수의 치환체 R⁶ 은 함께 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 정의할 수 있고;

m 은 각 경우 1, 2 또는 3 이고;

여기서 중합체에 대한 결합은 하나 또는 다수의 리간드를 통해 일어남].

청구항 20

제 19 항에 있어서, 리간드 L 이 1,3-디케톤 유래의 1,3-디케토네이트, 3-케토에스테르 유래의 3-케토네이트, 아미노카르복실산 유래의 카르복실레이트 또는 살리실이민 유래의 살리실이미네이트의 군으로부터 선택되는 모노음이온성 리간드인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 21

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 중의 이리듬 착물의 비율이 0.1 - 80 몰% 인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 22

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 공중합체와, 하나 이상의 공액된, 부분적으로 공액 또는 비공액된 중합체, 올리고머, 덴드리머 또는 저분자량 화합물과의 혼합물.

청구항 23

삭제

청구항 24

하나 이상의 층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 공중합체를 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 유기 전자 소자.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 유기발광 다이오드 (OLED), 유기 태양 전지 (O-SC), 비선형 광학 소자, 진동수 배가 (상향 변환), 유기 광학 검출기, 유기장-소광 소자 (O-FQD) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 인 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

명세서

배경기술

중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 기재 디스플레이 및 조명 요소의 상업화에 대한 광범위한 연구가 약 13

[0001]

년 동안 진행되어 왔다. 상기 개발은 WO 90/13148 에 기재된 기초적인 개발에 의해 시작되었다. 또한 비교적 소형 디스플레이 형태의 첫번째 제품 (PHILIPS N.V. 의 면도기) 이 최근 시판되고 있다.

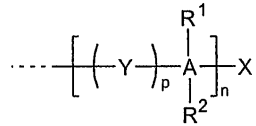
- [0002] 몇 년 동안, 특히 "소형 분자" 디스플레이의 분야에서 분명히 나타나고 있는 개발은, 4 배 이하의 에너지 및 동력 효율을 가능하게 하는, 삼중선 상태로 발광이 가능한, 그러므로 형광 대신에 인광을 나타내는 (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6) 물질의 사용이다. 여기서 실용적인 용도를 위해 언급할 수 있는 필수 조건은, 특히 매트릭스에서 삼중선 방출제로의 효율적인 에너지 이동 (및 따라서 효율적인 발광), 긴 작동 수명 및 낮은 작동 압력이다.
- [0003] 최근, 중합체 용도를 위해 증착가능한 삼중선 방출제의 이점을 이용하기 위한 노력이 또한 증가하고 있다. 그러므로, 소위 혼성 소자 구조를 고려하고 있고, 이것은 "소형 분자" OLED 의 이점과 중합체성 OLED (= PLED) 의 이점을 조합하며, 삼중선 방출제를 중합체 내에 혼합하여 형성한다. 그러나, 삼중선 방출제 및 적합한 매트릭스를 중합체 내에 도입하는 것이, 소자 제조 및 작동 동안에 상 분리의 위험을 피하게 하므로, 더욱 유리하다. 두 가지 방법은 용액으로부터 공정할 수 있고, 저분자량 화합물 기재 소자에 대해서는 값비싸고 복잡한 증착 공정이 불필요하기 때문에 유리하다. 용액으로부터의 적용 (예를 들어, 고해상도 인쇄 공정에 의해) 은 오늘날 보편적인 진공 증발 공정에 비해, 특히 확장성, 구조성, 코팅 효율 및 경제성에서 장기간 뚜렷한 이점을 가질 것이다.
- [0004] 삼중선 방출제로의 효율적인 에너지 이동을 가능하게 하고, 상기 양호한 수명과 함께, 낮은 작동 전압을 갖는 적합한 매트릭스 물질이 또한 여기서 필요하다.
- [0005] 최근 달성되는 진보에도 불구하고, 여전히 중합체성 삼중선 방출제의 분야에서 상응하는 물질에 대한 개선을 위해 고려할만한 잠재성이 있다. 개선에 대한 명확한 필요성은 또한, 특히 하기 분야에 나타나는 것이다:
- [0006] (1) 전계발광 소자의 효율이 더욱 개선되어야만 한다. 더 높은 효율이 원칙적으로 가능하다는 사실은 소형 분자 기재 전계발광 소자의 결과에 의해 제시된다.
- [0007] (2) 전계발광 소자의 작동 전압은 고품질 전자 적용에 대해 여전히 매우 높다.
- [0008] (3) 일반적으로, 지금까지는 특정 삼중선 방출제에 대한 매트릭스 물질을 적정화하는 것이 필요하였고, 매트릭스 물질이 하나의 삼중선 방출제와 함께 양호한 결과를 나타내더라도, 심지어 비교 색조, 및 특히 상이한 방출 색조의 경우에서 다른 삼중선 방출제와 함께 뚜렷하게 열악한 결과를 생성한다. 여기서 광범위한 삼중선 방출제와 함께 양호한 결과를 나타내는 매트릭스 물질을 가능하게 하는 것이 바람직할 것이다.
- [0009] 그러므로, 중합체-결합된 삼중선 방출제 및 상응하는 적합한 매트릭스 물질의 분야에서의 개선을 위한 큰 필요성이 지속된다는 것이 명백하다.
- [0010] N. S. Baek *et al.* (*Thin Solid Films* **2002**, *417*, 111) 에는 적색-방출제 물질로서 루테튬-함유 유기실란 중합체가 기재된다. 그러나, 실온에서 적색 밴드의 강도는 비-방사 이완으로 인해 약간 약하다. OLED 의 통상적인 사용을 금지하는 심지어 낮은 온도에서, 더 높은 강도가 측정되었다. 그러므로 상기 물질은 양호한 효율을 위해 심지어 상온에서, 높은 발광 양자 수율이 필수적이므로, PLED 에 사용하기에 명백하게 적합하지 않다. 이것은 루테튬 착물과 유기실란의 조합이 아마도 효과적일 방출에 적합하지 않다는 것을 암시한다. 백금(II)-함유 실릴아세틸렌 중합체로 유사한 결과가 기재된다 (W. Y. Wong *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1587). 여기서, 효과적인 청록색 인광이 낮은 온도에서 관찰되는 반면, 삼중선 들뜬 상태는 열적으로 활성화된 확산에 의해 실온에서 식혀진다. 그러므로 상기 백금/실릴아세틸렌 중합체는 또한 실온에서의 효과적인 방출에 명백하게 적합하지 않으므로, 또한 OLED 에 사용하기에 적합하지 않다.
- [0011] WO 03/092334 에서는 공유 결합된 삼중선 방출제를 함유하는 폴리실란이 기재되며, 또한 효과적인 청색 방출에 적합하다고 청구하고 있다. 그러나, 절대적으로 소자의 예가 제시되지 않으며, 그것은 결과적으로 상기 중합체가 문제를 해결하지 못하고 아마도 기타 방출 색조 어느 것에도 적합하지 않다는 것으로 추정해야 한다. 또한, 금속성 나트륨과의 반응이 특히 산업적 제조에서 리스크 안전성을 나타내는 합성 (Wurtz 합성) 에 필수적이므로 상기 중합체는 문제가 있으며, 이것은 단지 비교적 대규모에만 간신히 사용할 수 있다.
- [0012] 놀랍게도, 특정 공유 결합된 유기실란 단위 및 방출 이리튬 착물을 함유하는 - 여기서 공지된 - 공중합체가, 종래 기술에 따른 중합체 및 혼합물과 비교하여, 특히 높은 방출 효율 및 낮은 작동 전압에서 뚜렷한 개선점을 가진다는 것이 발견되었다. 이것은 기타 방출 금속 (루테튬, 백금) 을 포함하는 유기실란 중합체는 상기 기재된 바와 같이, 실온에서 오직 낮은 인광 양자 수율만을 야기하므로 특히 놀랍다. 또한, 동일한 중합체 매트

릭스가 여기서 녹색 그리고 또한 적색 삼중선 방출제 둘 다에 대해 양호한 결과를 나타내는 것이 놀랍다. 각 개별 방출제에 대한 별도의 매트릭스를 조정하지 않고 다수의 또는 이상적으로는 모든 방출 색조에 대한 매트릭스를 사용할 수 있는 것이 뚜렷한 기술적 장점이다. 그러므로 본 출원은 상기 공중합체 및 유기 전자 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0013] 본 발명은 하기를 함유하는 공중합체에 관한 것이다:

[0014] (A) 하나 이상의 하기 화학식 (1) 의 구조 단위 1 - 99.99 몰%



[0015]

[0016] 화학식 (1)

[0017] [식 중 사용된 기호는 다음과 같은 의미를 가짐:

[0018] A 는 각 경우 동일 또는 상이하계, Si, Ge, Sn 또는 Pb 이고;

[0019] Y 는 각 경우 동일 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼 R⁴ 로 치환될 수 있는, 탄소수 1 내지 40 의 2가 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 비닐렌기 -CR⁴=CR⁴- 또는 아세틸렌기 -C≡C- 이고;

[0020] X 는 각 경우 동일 또는 상이하계, 2가 -(Y)_p- 기 (그러므로, 중합체 쇠에 대해 추가 연결을 가짐) 또는 1가 R³ 기이고;

[0021] R¹, R², R³ 은 각 경우 동일 또는 상이하계, H, F, CN, N(R⁴)₂, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이것은 R⁴ 로 치환될 수 있거나, 또한 미치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁵)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁵, -O-, -S-, -NR⁵- 또는 -CONR⁵- 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN, OH 또는 NO₂ 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴ 로 치환될 수 있음), 또는 상기 계의 조합, 예를 들어, 스티벤기, 알킬아릴기 또는 톨란기 이고; 두 개 이상의 치환체 R¹, R² 및/또는 R³ 은 여기서 서로 추가의 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 정의할 수 있으며;

[0022] R⁴ 는 각 경우 동일 또는 상이하계, H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, 탄소수 1 내지 22 의 직쇄, 분지된 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 쇠 (여기서 또한 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁵)₂, -NR⁵-, -O-, -S-, -CO-O- 또는 -O-CO-O- 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 1 내지 40 의 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴옥시기 (이것은 또한, 하나 이상의 라디칼 R⁵ 로 치환될 수 있음), 또는 OH, N(R⁵)₂, B(R⁵)₂ 또는 Si(R⁵)₃ 이고;

[0023] R⁵ 는 각 경우 동일 또는 상이하계, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

[0024] n 은 각 경우 동일 또는 상이하계, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0025] p 는 각 경우 동일 또는 상이하계, 1, 2 또는 3 이고;

[0026] 이어진 결합은 중합체에 대한 연결을 나타내고, 이것이 메틸기를 표시하는 것으로 의도되지 않음]; 및

[0027] (B) 삼중선 상태로 광을 방출하는 (즉, 형광 대신에 인광을 나타냄) 하나 이상의 공유 결합된 이리듐 착물 0.01

- 95 몰%.

[0028] 본 발명의 목적을 위해, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 오직 방향족 또는 헤테로방향족기를 필수적으로 함유하지는 않으나, 대신 다수의 방향족 또는 헤테로방향족기가 또한 예를 들어 sp^3 -혼성 C, O, N 등과 같은 짧은 비방향족 단위 (H 이외의 원자 10% 미만, 바람직하게는 H 이외의 원자 5% 미만) 에 의해 삽입될 수 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 그러므로, 본 발명의 목적을 위해, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아틸플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 등과 같은 계가 또한 방향족 고리계를 의미하는 것으로 의도된다. 여기서 방향족 고리계는 6 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 한편, 헤테로방향족 고리계는 2 개 이상의 탄소 원자를 함유하고, 여기서 하나 이상의 원자는, 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택되고, 탄소 원자 및 여기 원자의 총 수는 5 이상이다.

[0029] 본 발명의 목적을 위해, C_1 - 내지 C_{40} -알킬기 (여기서, 또한, 개개의 H 원자 또는 CH_2 기는 상기 언급한 기로 치환할 수 있음) 는 특히 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다. C_1 - 내지 C_{40} -알콕시기는 특히 바람직하게는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 여겨진다. C_2 - C_{40} -아릴 또는 -헤테로아릴기 (이것은, 용도에 따라 또한 각 경우

상기 언급한 라디칼 R^1 로 치환될 수 있고, 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족계에 연결될 수 있는 1가 또는 2가일 수 있음) 는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트라이미다졸, 피리디이미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤조사졸, 나프토사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르보린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸 유래 기를 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 고리계는 또한 특히, 비페닐렌, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌 또는 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0030] 화학식 (1) 의 구조 단위는 중합체의 측쇄 또는 주쇄 내에 결합할 수 있다. X 가 1가 R^3 기를 나타내는 경우, 화학식 (1) 의 구조 단위는 중합체의 측쇄 내에 결합한다. X 가 2가 $-(Y)_p-$ 기를 나타내는 경우, 화학식 (1) 의 구조 단위는 중합체의 주쇄 내에 결합한다.

[0031] 본 발명에 따른 공중합체는 공액, 부분적으로 공액 또는 비공액될 수 있다. 바람직하게는 공액 또는 부분적으로 비공액된다.

[0032] 본 발명의 목적을 위해, 공액된 중합체는 주쇄에 원칙적으로 sp^2 -혼성 (또는 sp -혼성) 탄소 원자를 함유하는 중합체이고, 이것은 또한 여기에 상응하는 원자에 의해 대체될 수 있다. 가장 간단한 경우에서, 이것은 주쇄 중에 이중 및 단일 결합의 대안적인 존재를 의미한다. 원칙적으로 공액 삽입을 야기하는 자연적으로 (추가 도움없이) 발생하는 결합이 "공액된 중합체" 라는 용어를 감하지 않는 것을 의미한다. 또한, 아릴아민 단위, 아릴포스핀 단위 및/또는 특정 헤테로시클릭 단위 (즉, N, O, S 또는 P 원자를 통한 공액) 및/또는 유기 금속 착물, 예를 들어 이리듐 착물 (금속 원자를 통한 공액) 의 주쇄 내에 위치하는 경우, "공액된" 이라는 용어는 본 출원 본문에서 마찬가지로 사용된다. "공액된" 이라는 용어는 소위 σ -공액, 즉, 예를 들어 규소 원자를 통한 공액에 대해 마찬가지로 사용된다. 본 발명의 목적을 위해, 부분적으로 공액된 중합체는 주쇄 중에 비공액된 부분에 의해 삽입된 비교적 긴 공액된 부분을 함유하거나, 주쇄 중에 비공액된 중합체의 측쇄 중에 비교적 긴 공액된 부분을 함유하는 중합체이다. 대조적으로, 예를 들어 단순 알킬렌 쇠, (티오)에테르

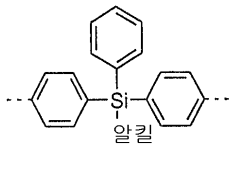
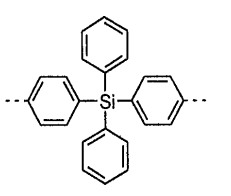
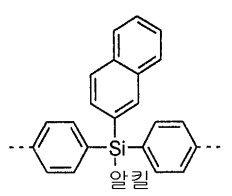
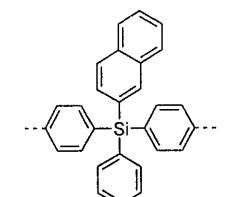
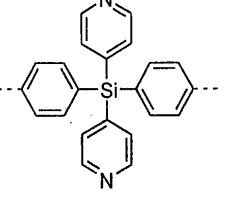
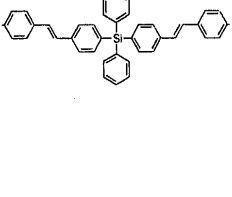
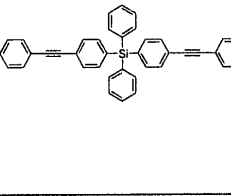
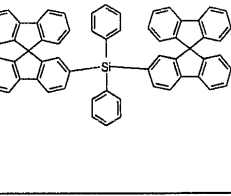
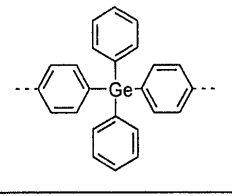
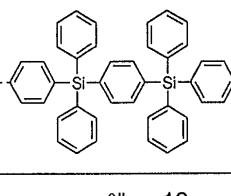
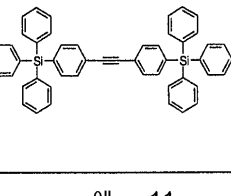
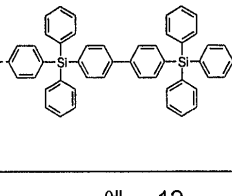
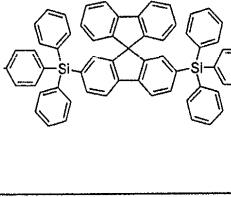
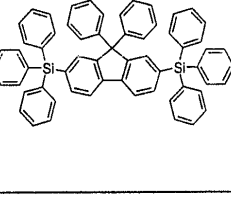
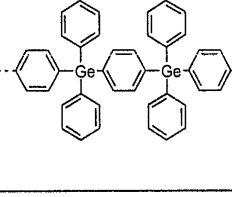
가교, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 연결과 같은 단위는 명백하게 비공액 분절로서 정의될 것이다.

- [0033] 본 발명에 따른 공중합체는 화학식 (1) 의 단위 이외에, 그리고 이리듐 착물 이외에 다양한 추가의 구조 원소를 함유할 수 있다. 이들은, 그 중에서도 특히 중합체 백본을 형성할 수 있는 구조 단위 또는 전하-주입 또는 전하-이송 성질에 영향을 주는 구조 단위일 수 있다. 상기 유형의 단위는 상세하게는, 예를 들어 WO 03/020790 및 WO 05/014689 에 기재된다.
- [0034] 본 발명에 따른 공중합체는 랜덤, 대안적 또는 또한 블록형 구조를 가질 수 있거나, 또한 대안적 배열로 다수의 상기 구조를 가질 수 있다. 중합체는 또한 선형, 분지형 또는 수지상 구조를 가질 수 있다. 다수의 상기한 구조 원자의 사용이, 조절되는 용해도, 고체상 형상 등과 같은 성질을 가능하게 한다. 중합체는 바람직하게는 선형 구조를 갖는다.
- [0035] 중합체의 분자량 M_w 는 10^3 내지 10^7 g/mol, 바람직하게는 10^4 내지 10^6 g/mol, 특히 바람직하게는 $5 \cdot 10^4$ 내지 $8 \cdot 10^5$ g/mol 이다.
- [0036] 본 발명에 따른 중합체는 상응하는 단량체의 중합에 의해 제조하고, 여기서 하나 이상의 단량체는 중합체 중의 화학식 (1) 의 단위를 야기하고, 하나 이상의 단량체는 이리듐 착물 또는 이리듐의 배위 리간드를 함유한다. 특히 공액된 중합체의 합성을 위해, 모두 C-C 연결 (SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링, STILLE 커플링) 을 야기하는 일부 유형이 여기서 성공적으로 증명되었다. 중합을 상기 방법에 의해 수행할 수 있는 방식 및 그 다음 중합체를 반응 매질로부터 분리시켜내고 정제할 수 있는 방식이, 예를 들어 WO 04/037887 에서 상세히 기재된다. 규소-아릴 결합의 형성 방법은 US 2003/0120124 에 기재되고, 아릴디아조늄 염과 치환된 클로로실란의 반응으로 이루어진다.
- [0037] 부분적으로 공액 또는 비공액된 중합체의 합성은 또한 연속적으로 공액되지 않은 상응하는 단량체를 사용하여 상기 방법에 의해 수행할 수 있다. 부분적으로 공액 또는 비공액된 중합체에 대해, 그러나 일반적으로, 예를 들어 알켄의 반응을 통해 진행되고, 측쇄 중에 결합된 작용 단위 (실란 단위, 이리듐 착물) 를 함유하는 광범위한 폴리에틸렌 유도체를 야기하는, 중합체 화학에서 친숙한 바와 같은 (예를 들어, 일반적으로 다중축합 또는 양이온성, 음이온성 또는 유리-라디칼 중합), 기타 합성 방법이 또한 적합하다. 중합체의 합성에서, 상응하게 치환된 이리듐 착물을 단량체로서 직접 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 또한 중합 반응에서 상응하게 치환된 리간드를 사용하고, 설계-준비된 중합체에 이리듐의 착물화를 수행하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 구현예에서, A 는 각 경우 동일 또는 상이하게, Si 또는 Ge, 특히 바람직하게는 Si 이다.
- [0039] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, Y 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 25 의 방향족 고리계, 비닐렌기 $-CR^4=CR^4-$ 또는 아세틸렌기 $-C \equiv C-$ 이고 (단, 비닐렌기 또는 아세틸렌기는 오직 방향족계에 결합할 수 있음); Y 는 특히 바람직하게는 각 경우 동일 또는 상이하게, 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 16 의 방향족 고리계 또는 스피로비플루오렌이다.
- [0040] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, R^1 , R^2 , R^3 은 상기 정의된 바와 같고, 여기서 화학식 (1) 의 각 구조 단위 상의 치환체 R^1 내지 R^3 중 하나 이상은 하나 이상의 치환체 R^4 로 치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 25 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고; 각 라디칼 R^1 , R^2 및 R^3 은 특히 바람직하게는 각 경우 동일 또는 상이하게, 각 경우 하나 이상의 치환체 R^4 로 치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 16 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 스피로비플루오렌이다.
- [0041] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, 기호 n 은 각 경우 동일 또는 상이하게, 1, 2 또는 3, 특히 바람직하게는 1 또는 2 이다.
- [0042] 본 발명의 또다른 바람직한 구현예에서, 기호 p 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 1 또는 3, 특히 바람직하게는 1 이다.
- [0043] 화학식 (1) 의 바람직한 단위는 또한 대칭 구조를 갖는다. 상기 바람직함은 화합물의 비교적 용이한 합성 접근성 때문이다. $X = Y$ (화학식 (1) 의 단위의 주쇄로의 도입) 에 대해, 그러므로 모든 Y 를 동일하게 선

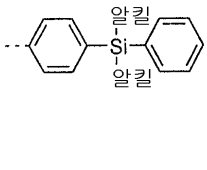
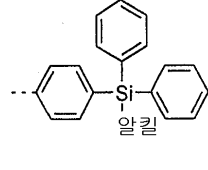
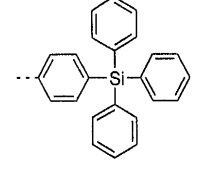
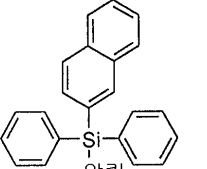
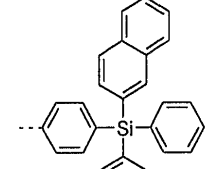
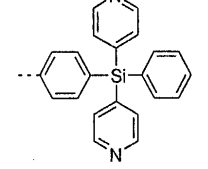
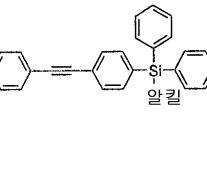
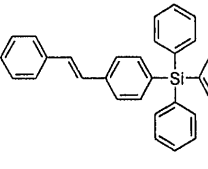
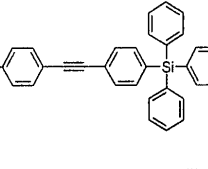
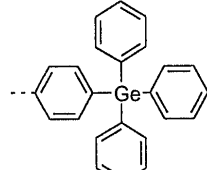
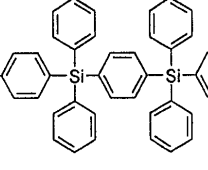
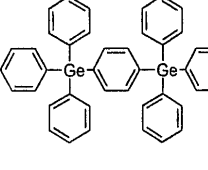
택하고, $R^1 = R^2$ 인 것이 바람직하다. $X = R^3$ (화학식 (1)의 단위의 측쇄로의 도입)에 대해, $R^1 = R^2 = R^3$ 인 것이 바람직하다.

[0044]

화학식 (1)의 바람직한 단위의 예는, 하기 제시되는 예 (1) 내지 (27)에 따른 치환 또는 미치환된 구조이고 (여기서 이어진 결합은 중합체 중의 연결을 표시함); 여기서 예 (1) 내지 (15)는 주쇄 내에 결합된 화학식 (1)의 구조 단위의 예이고; 예 (16) 내지 (27)은 측쇄 내에 결합된 화학식 (1)의 구조 단위의 예이다. 알킬은 R^1, R^2, R^3 에 대해 정의된 바와 같이, 치환 또는 미치환될 수 있는, 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬쇄를 나타낸다. 더 명확히 하기 위해, 잠재적 치환체는 일반적으로 제시되지 않는다.

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| 예 1 | 예 2 | 예 3 |
|  |  |  |
| 예 4 | 예 5 | 예 6 |
|  |  |  |
| 예 7 | 예 8 | 예 9 |
|  |  |  |
| 예 10 | 예 11 | 예 12 |
|  |  |  |
| 예 13 | 예 14 | 예 15 |

[0045]

| | | |
|--|--|---|
|  |  |  |
| 예 16 | 예 17 | 예 18 |
|  |  |  |
| 예 19 | 예 20 | 예 21 |
|  |  |  |
| 예 22 | 예 23 | 예 24 |
|  |  |  |
| 예 25 | 예 26 | 예 27 |

[0046]

[0047]

명세로부터 명백함에도 불구하고, 예 (1) 내지 (27) 에 따른 구조 단위가 또한 비대칭 치환될 수 있다는 것, 즉, 상이한 치환체 R⁴ 가 단독 단위 상에 존재할 수 있거나, 상이한 위치로 결합할 수 있다는 것을 여기서 다시 명백하게 지적해야만 한다. 선구키랄 구조 단위의 경우, 모든 입체규칙 가능성이 포함된다.

[0048]

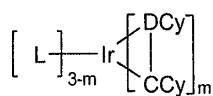
화학식 (1) 의 구조 단위 1 - 99.99 몰% 범위의 비율 (중합체 중의 모든 반복 단위에 대해) 이 양호한 결과를 달성하는 것을 발견하였다. 화학식 (1) 의 반복 단위 5 - 80 몰% 의 비율이 바람직하고, 화학식 (1) 의 반복 단위 10 - 50 몰% 의 비율이 특히 바람직하다.

[0049]

공중합체 중에 결합된 이리듐 착물은 바람직하게는 실온에서 삼중선 상태로 광을 방출할 수 있는 유기금속 착물이다. 특정 이론에 구애됨 없이, 모든 방출 이리듐 착물은 상기 출원의 목적을 위해 삼중선 방출체로서 언급된다. 유기금속 화합물은 하나 이상의 직접 금속-탄소 결합을 갖는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 또한 중성 이리듐 착물, 특히 중성 이리듐(III) 착물이 바람직하다.

[0050]

이리듐 착물은 바람직하게는 오직 킬레이트 리간드, 즉, 2 개 이상의 결합 부위를 통해 이리듐에 배위결합하는 리간드만을 함유하고; 동일 또는 상이할 수 있는, 3 개의 두자리 리간드를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 킬레이트 리간드에 대해 바람직함은 킬레이트 착물의 더 높은 안정성 때문이다. 여기서 이리듐 착물은 바람직하게는 하기 화학식 (2) 에 따른 구조를 갖는다:



[0051]

[0052]

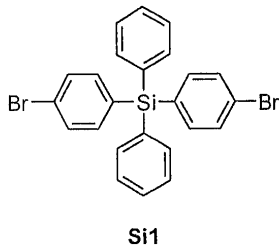
화학식 (2)

- [0053] [식 중, R^5 는 상기 정의된 바와 같고, 사용된 기호는 다음과 같은 의미를 가짐:
- [0054] DCy 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 공여체 원자, 바람직하게는 질소 또는 인 (이를 통해 시클릭 기가 이리듬에 결합함) 을 함유하고 하나 이상의 치환체 R^6 을 가질 수 있는 시클릭기이고; DCy 및 CCy 기는 공유 결합을 통해 서로 결합되고;
- [0055] CCy 는 각 경우 동일 또는 상이하게, 하나 이상의 탄소 원자 (이를 통해 시클릭기가 이리듬에 결합함) 를 함유하고 하나 이상의 치환체 R^6 을 가질 수 있는 시클릭기이고;
- [0056] L 은 각 경우 동일 또는 상이하게, 두자리 킬레이트 리간드이고;
- [0057] R^6 은 각 경우 동일 또는 상이하게, H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 C=O, C=S, C=Se, C=NR⁵, -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR⁵-, -Si(R⁵)₂- 또는 -CONR⁵- 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 로 대체될 수 있음), 또는 탄소수 2 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이것은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 이고; 동일한 고리 및 또한 두 개의 상이한 고리 둘 다에 있는 다수의 치환체 R^6 은 함께 추가의 모노시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 정의하고;
- [0058] m 은 각 경우 1, 2 또는 3, 바람직하게는 2 또는 3, 특히 바람직하게는 3 이고;
- [0059] 여기서 중합체에 대한 결합은 하나 또는 다수의 리간드를 통해, 바람직하게는 1 또는 2 개 리간드를 통해 일어난다.
- [0060] 바람직한 리간드 L 은 모노음이온성 리간드, 예컨대 1,3-디케톤 유래의 1,3-디케토네이트, 예를 들어 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 1,5-디페닐아세틸아세톤, 디벤조일메탄, 비스(1,1,1-트리플루오로아세틸)메탄, 3-케토에스테르 유래의 3-케토네이트, 예를 들어 에틸 아세토아세테이트, 아미노카르복실산 유래의 카르복실레이트, 예를 들어 피리딘-2-카르복실산, 퀴놀린-2-카르복실산, 글리신, 디메틸글리신, 알라닌, 디메틸아미노알라닌, 또는 살리실아민 유래의 살리실이미네이트, 예를 들어 메틸살리실아민, 에틸살리실아민, 페닐살리실아민이다.
- [0061] 마찬가지로, 다핵 이리듬 착물 및 이리듬 클러스터가 바람직하다.
- [0062] 이리듬 착물은 중합체 쇄 내에 공유결합으로 도입된다. 중합체 내에 착물의 도입을 용이하게 하기 위해서, 작용성 중합가능한 기가 착물에 존재해야만 한다. 폴리축합 반응 (예를 들어 SUZUKI 에 따라 또는 YAMAMOTO 에 따라) 에서 단량체로서 사용가능한 상응하는 브롬화된 착물의 예는 WO 02/068435 및 미공개 출원 DE 10350606.3 에 기재된다.
- [0063] 0.01 - 95 몰% 의 비율, 바람직하게는 0.1 - 80 몰%, 특히 바람직하게는 0.5 - 50 몰%, 특히 1 - 25 몰% 의 이리듬 착물이 양호한 결과를 나타내는 것이 밝혀졌고, 여기서 데이터는 중합체에 존재하는 반복 단위의 총 수에 관련된다.
- [0064] 또한, 추가의 공액된, 부분적으로 공액 또는 비공액된 중합체, 올리고머, 덴드리머 또는 추가의 저분자량 화합물을 중합체와 혼화하는 것이 바람직할 수 있다. 추가 성분의 첨가는 일부 적용에 대해 현저한 것으로 증명할 수 있다: 그러므로, 상응하는 배합물 중에 정공 또는 전자 주입 또는 정공 또는 전자 이송을, 예를 들어 전기적으로 활성인 물질의 첨가에 의해 조절할 수 있다. 첨가된 성분은 또한 단일-삼중선 이송을 개선할 수 있거나, 그 자체가 광을 방출할 수 있다. 그러나, 전기적으로 비활성인 화합물의 첨가는 또한 예를 들어, 용액의 점도 또는 형성된 필름의 형상을 조절하는데 도움이 될 수 있다. 마찬가지로 본 발명은 이런 방식으로 수득된 배합물에 관한 것이다.
- [0065] 본 발명에 따른 공중합체는 종래 기술에 비해 하기와 같은 놀라운 장점을 갖는다:
- [0066] · 이리듬 착물에 의한 발광의 효율이 종래 기술에 따른 공중합체 및 혼합물에 비해 본 발명에 따른 공중합체에서 더욱 양호하다.
- [0067] · OLED 의 작동 전압이 종래 기술과 비교하여 더 낮아졌다.

- [0068] · 광범위한 상이한 적색 및 녹색 삼중선 방출제에서 양호한 결과가 획득된다. 이것은 개별적으로 특정 매트릭스 물질과 특정 삼중선 방출제의 조합을 적정화하기 위해 항상 필수적이므로 놀라운 결과이다.
- [0069] · 중합체는 매우 쉽게 용해되므로, 또한 용액으로부터 매우 양호하게 공정할 수 있다.
- [0070] 또한 본 발명은 하나 이상의 용매 중에 본 발명에 따른 하나 이상의 공중합체 또는 배합물의 용액 및 제형에 관한 것이다. 중합체 용액을 제조할 수 있는 방식은, 예를 들어 WO 02/072714, WO 03/019694, 및 그 곳에 언급된 문헌에 기재된다. 상기 용액을 사용하여, 예를 들어 면적-코팅 공정 (예를 들어 스핀 코팅) 또는 인쇄 공정 (예를 들어 잉크-젯 인쇄) 에 의해 얇은 중합체 층을 생성할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 공중합체는, PLED 에서, 특히 전계발광 소자 (= 방출 소자) 로서 사용할 수 있다. PLED 의 구조에 대해, 일반적으로 개별 경우에 상응하도록 조정되어야만 하는 일반 공정을 사용할 수 있다. 상기 유형의 공정은 예를 들어 WO 04/037887 에 상세하게 기재되어 있다.
- [0072] 그러므로, 본 발명은 또한 PLED 중의 전계발광 소자로서의 본 발명에 따른 공중합체의 용도에 관한 것이다.
- [0073] 본 발명은 마찬가지로, 하나 이상의 층이 본 발명에 따른 하나 이상의 공중합체를 포함하는, 하나 이상의 층을 갖는 PLED 에 관한 것이다.
- [0074] 본 출원 본문 및 하기 실시예는 PLED 및 상응하는 디스플레이와 관련된 본 발명에 따른 공중합체의 용도에 관한 것이다. 명세의 상기 한정에도 불구하고, 당업자에게는 추가 진보성 없이 기타 전자 소자, 몇몇 용도를 언급하자면 예를 들어 유기 태양 전지 (O-SC), 비선형 광학, 진동수 배가 (상향 변환), 유기 광학 검출기, 유기장-소광 소자 (O-FQD) 또는 또한 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에의 추가 용도를 위해 또한 본 발명에 따른 중합체를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명은 또한 상기에 관련된다.
- [0075] 본 발명은 이론에 구애됨 없이, 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명된다.

실시예

[0076] **실시예 1: 4,4'-디브로모데트라페닐실란 (단량체 Si1) 의 합성**



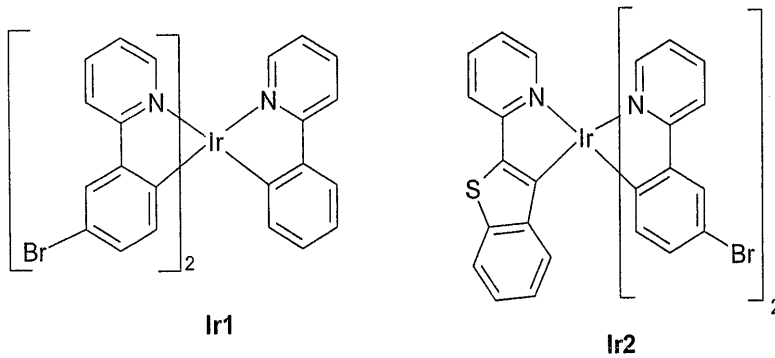
[0077]

[0078] 가열하여 건조시킨, 내부 온도계, 교반기 바 (bar), 아르곤 블랭킷 (blanket) 및 적하 깔때기가 있는 1000 ml 의 4-목 플라스크에 33.9 g (144 mmol) 의 1,4-디브로모벤젠을 300 ml 의 무수 THF 에 용해시키고, -75°C 로 냉각시켰다. 90 ml (144 mmol) 의 n-부틸리튬 (헥산 분획 중 1.6 M) 을 30 분에 걸쳐 적하하고, 이어서 혼합물을 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 다음 60 ml 의 THF 중의 15.3 ml (18.3 g, 72 mmol) 의 디페닐디클로로실란을 -75°C 에서 적가하고, 혼합물을 밤새 실온으로 데웠다. 용매를 제거하고, 잔류물을 디클로로메탄에 현탁시키고, 여과하였다. 여과물로부터 용매를 제거하고, 생성물을 부탄올로부터 2번, 헵탄/톨루엔으로부터 2번 재결정화하여, HPLC 에 따라 순도 99.9% 의 16.8 g (이론의 47%) 을 산출하였다.

[0079] ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.51 (m, 8H), 7.55 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.38 (m, 8H).

[0080] **실시예 2: 이리듐 단량체의 합성**

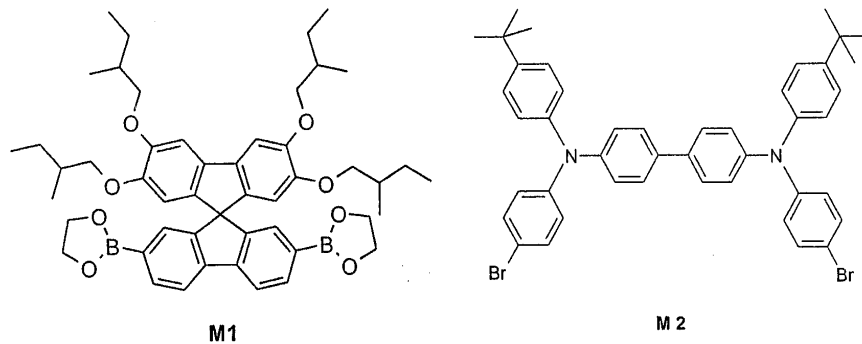
[0081] 사용되는 이리듐 단량체의 합성은 미공개 출원 DE 10350606.3 에서 기재된다. 하기 사용되는 이리듐 단량체 Ir1 및 Ir2 는 명확성을 위해 여기 다시 묘사된다:



[0082]

[0083] **실시예 3: 추가 공단량체의 합성**

[0084] 사용되는 추가 공단량체의 합성은 WO 02/077060 및 그곳에 언급되는 문헌에서 상세하게 기재된다. 하기 사용되는 단량체 **M1** 은 명확성을 위해 여기 다시 묘사된다:



[0085]

[0086] **실시예 4: 본 발명에 따른 공중합체 P1 의 합성**

[0087] 1.601 g 의 **M1**, 0.889 g 의 **Si1**, 0.162 g 의 **Ir1** 및 2.010 g 의 $K_3PO_4 \cdot H_2O$ 를 디옥산 및 톨루엔 (3:1) 의 혼합물 25 ml 중 40°C 에서 30 분 동안 탈기시키고, 이어서 95°C 로 가열하고, $Pd(OAc)_2$ 및 $P(o-Tol)_3$ 의 0.05% 용액 0.5 ml 을 첨가하였다. 환류하 6 시간 후, 혼합물을 65°C 로 냉각시키고, 10 ml 의 N,N-디에틸디티오카르바미드 용액과 4 시간 동안 교반하였다. 상 분리 후, 유기상을 물로 세척하였다. 2 배 양의 메탄올을 적가하여 중합체를 침전시키고, 톨루엔에 용해시켰다. Celite 를 통한 여과 후, 메탄올을 사용하여 중합체를 다시 침전시키고, 감압하 건조시켰다. 수율은 1.29 g (이론의 60%) 이었고, 분자량 $M_n = 29,000$ g/mol 및 $M_w = 177,000$ g/mol (폴리스티렌 표준으로 THF 중의 GPC) 였다.

[0088] 본 발명에 따른 추가 중합체 (중합체 **P2**, **P3** 및 **P4**) 를 중합체 **P1** 의 합성에 대해 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0089] **실시예 5: 중합체성 발광 다이오드 (PLED) 의 제조**

[0090] PLED 를 제조할 수 있는 방식은 WO 04/037887 및 그곳에 언급된 문헌에 상세히 기재된다.

[0091] **실시예 6 내지 9: 조사 예**

[0092] 제조된 모든 중합체를 또한 PLED 에서 조사하였다. 중합체의 조성 및 전계발광 결과 (실온, 25°C 에서 측정됨) 를 표 1 에 요약하였다.

| 실시예 | 중합체 | Si 단량체 | Ir 단량체 | 기타 단량체 | Max. eff./cd/A | U @100 cd/m ² /V | CIE xy ^a | 수명 (100) ^b |
|-------|-----|---------|--------|-------------------|----------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| 실시예 6 | P1 | 45% Si1 | 5% Ir1 | 50% M1 | 7.2 | 9.9 | 0.51/0.48 | 7 시간 |
| 실시예 7 | P2 | 45% Si1 | 5% Ir2 | 50% M1 | 7.7 | 7.2 | 0.60/0.40 | 65 시간 |
| 실시예 8 | P3 | 49% Si1 | 1% Ir2 | 50% M1 | 4.8 | 8.4 | 0.61/0.39 | 42 시간 |
| 실시예 9 | P4 | 35% Si1 | 5% Ir2 | 50% M1, 10% M2 | 3.7 | 6.5 | 0.60/0.39 | 41 시간 |

표 1: 본 발명에 따른 공중합체와의 일부 소자 결과

^a CIE 좌표계 : 1931 년 국제조명위원회의 색도 좌표

^b 수명은 가속 계수 2 를 사용하여 100 cd/m² 의 일정한 초기 조도로 추정하였다.

| | | | |
|---------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 标题：电致发光聚合物 | | |
| 公开(公告)号 | KR101206315B1 | 公开(公告)日 | 2012-11-29 |
| 申请号 | KR1020067023660 | 申请日 | 2005-05-10 |
| 申请(专利权)人(译) | 默克比肩10吨geem BEHA | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 默克比肩10吨geem BEHA | | |
| [标]发明人 | BUESING ARNE 뷔징아르네 SCHEURICH RENE 쇼이리히레네 HEUN SUSANNE 호인주자네 BACH INGRID 바흐잉리트 | | |
| 发明人 | 뷔징아르네 쇼이리히레네 호인주자네 바흐잉리트 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C08G73/00 C07F7/00 C07F7/08 C08G61/00 C08G61/12 C09K11/00 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | H05B33/14 C08G61/00 C08G61/12 C09K11/06 C09K2211/1433 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5012 Y02E10/549 | | |
| 优先权 | 102004023278 2004-05-11 DE | | |
| 其他公开文献 | KR1020070015573A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明涉及包含根据式(1)的结构单元和作为三重态发射体的络合物的共聚物。与可比较的现有技术材料相比，本发明的聚合物更适合用于有机发光二极管。

