

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-528508
(P2005-528508A)

(43) 公表日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/00	C08G 61/00	3K007
C07D 213/16	C07D 213/16	4C055
C07D 213/26	C07D 213/26	4C063
C07D 277/66	C07D 277/66	4H050
C07D 409/04	C07D 409/04	4J032
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 106 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-510351 (P2004-510351)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年2月3日 (2005.2.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/005699
 (87) 国際公開番号 W02003/102109
 (87) 国際公開日 平成15年12月11日 (2003.12.11)
 (31) 優先権主張番号 102 24 617.3
 (32) 優先日 平成14年6月4日 (2002.6.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 103 11 767.9
 (32) 優先日 平成15年3月18日 (2003.3.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

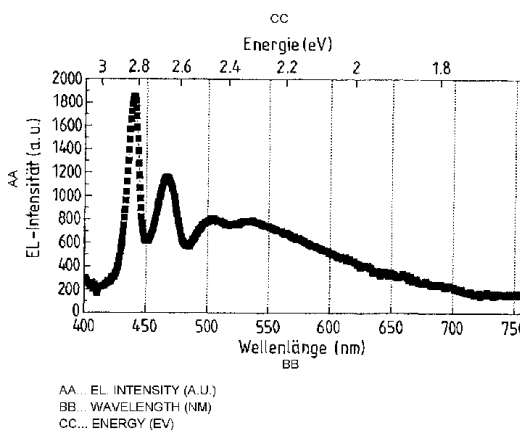
(71) 出願人 303036245
 ハー ツェー シュタルク ゲゼルシャフ
 ト ミット ベシュレンクテル ハフツ
 グ
 ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュ
 レーケ 78-91
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (74) 代理人 100126789
 弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光性および発光共役ポリマー、並びに電界発光アセンブリへのその使用方法

(57) 【要約】

本発明は、その放射が、任意にポリマー鎖の蛍光と組み合わせた、共有結合した金属錯体の燐光をベースとする、燐光性または発光性共役ポリマーに関する。本発明はまた、上記ポリマーの製造方法および電界発光アセンブリへの上記ポリマーの使用方法に関する。



【特許請求の範囲】

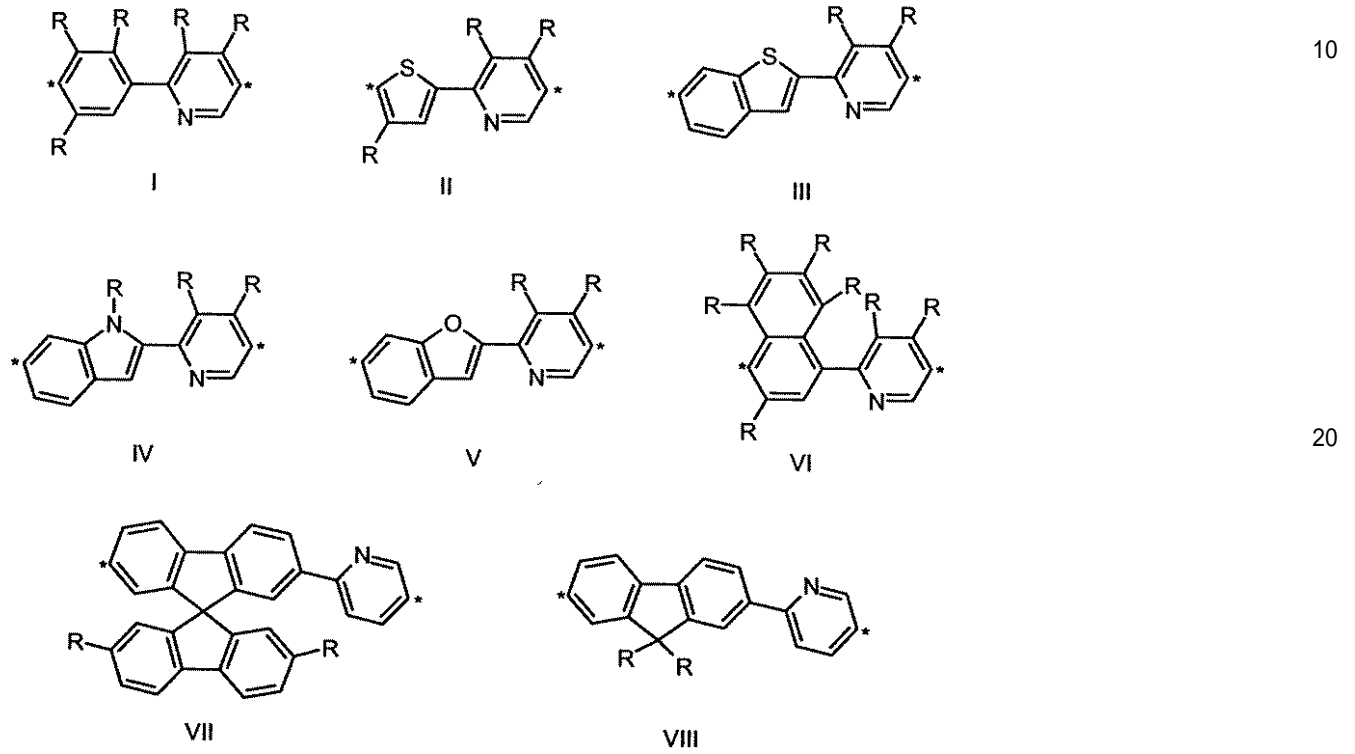
【請求項 1】

共役しており、中和しており、かつ少なくとも1つの共有結合した燐光性金属錯体を含むことを特徴とする燐光性ポリマー。

【請求項 2】

少なくとも1つの配位子 L^1 によって共有結合された少なくとも1つの燐光性金属錯体を含む、該配位子 L^1 が以下の式 I ~ X X I X :

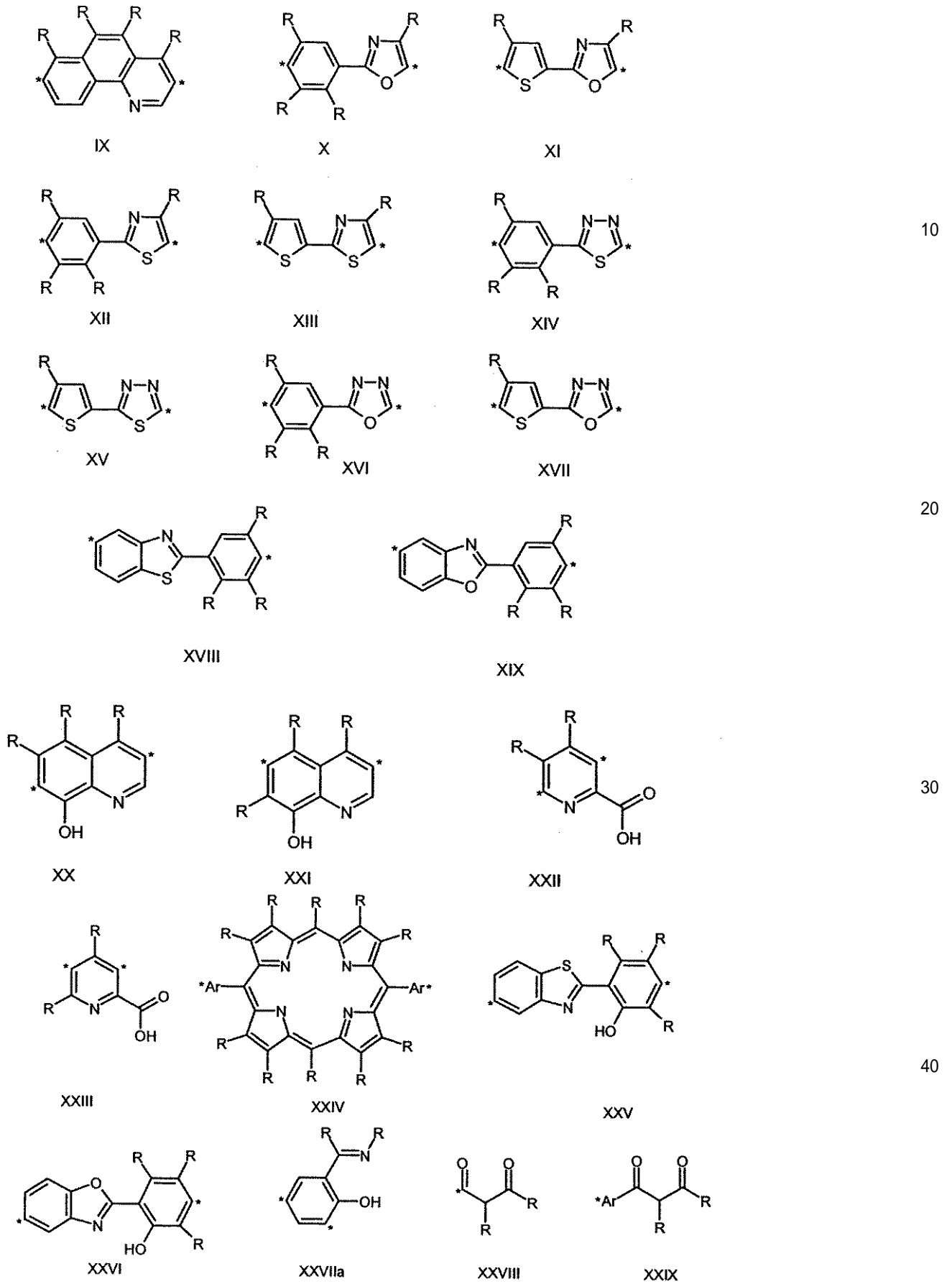
【化 1】



10

20

【化 2】



状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、かつ

Ar は、任意に置換したフェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、チエニレンおよびフルオレニレンユニットを表す。

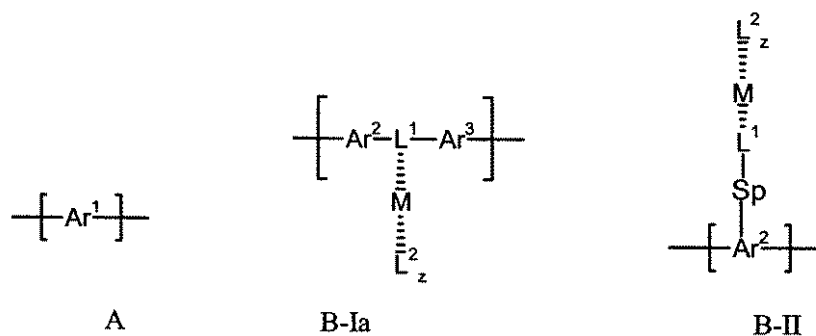
のユニットを表す請求項 1 記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項 3】

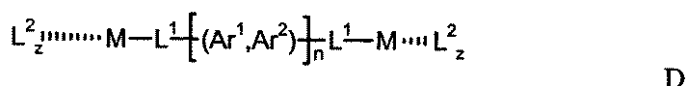
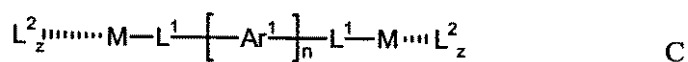
以下の一般式 A および B I a または A および B I I の繰り返しユニットを含有するか、或いは以下の一般式 C または D の構造を有する：

10

【化 3】



20



30

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、同一または異なっていてもよく、互いに独立して、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、

L^1 および L^2 は、同一または異なっていてもよく、かつ

L^1 は、請求項 2 記載の L^1 の内の 1 つを意味し、構造 B I I、C および D の場合、2 つの結合位置の内の 1 つが H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットによって飽和されており、

40

L^2 は、 L^1 と独立して、請求項 2 記載の L^1 の内の 1 つを意味し、2 つの結合位置が互いに独立して、H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットによって飽和されており、

上記配位子 L^1 および L^2 により、キレート状に該金属 M を錯体化し、

50

Mは、イリジウム (I I I)、白金 (I I)、オスミウム (I I) またはガリウム (I I) を表し、

nは、3 ~ 10 , 0 0 0 の整数を表し、

zは、0 ~ 3 の整数を表し、

S pは、スペーサー、特に直鎖状または分岐状 C₂ ~ C₁₅ アルキレンユニット或いは窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される鎖ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する C₂ ~ C₁₅ ヘテロアルキレンユニット、C₅ ~ C₂₀ アリーレンユニットおよび / または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有するヘテロアリーレンユニットまたは C₁ ~ C₁₂ アルキレンカルボン酸または C₁ ~ C₁₂ アルキレンジカルボン酸または C₁ ~ C₁₂ アルキレンカルボキサミドまたは C₁ ~ C₁₂ アルキレンジカルボキサミドユニットである)

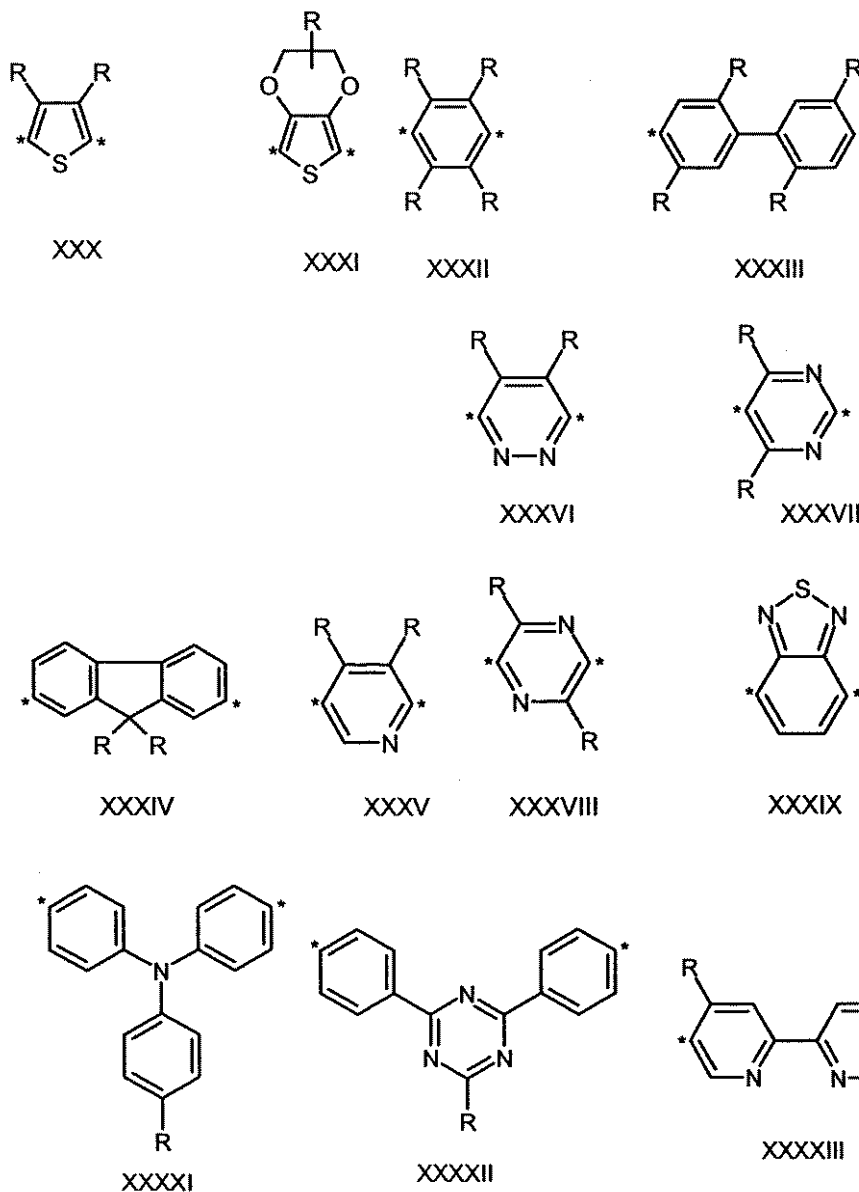
10

請求項 1 または 2 記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項 4】

A r¹、A r² および A r³ は、同一または異なってもよく、互いに独立して、式 X X X および X X X I のチオフェンユニット、式 X X X I I ~ X X X I V のベンゼン、ピフェニルおよびフルオレンユニットおよび / または X X X V ~ X X X X X I V の複素環を表す

【化 4】



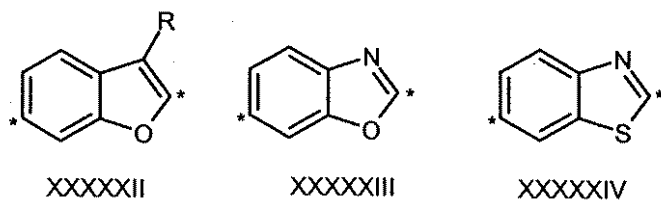
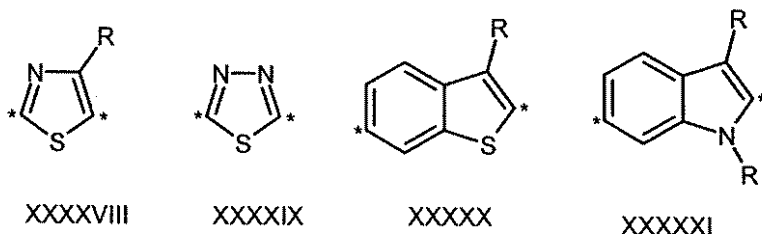
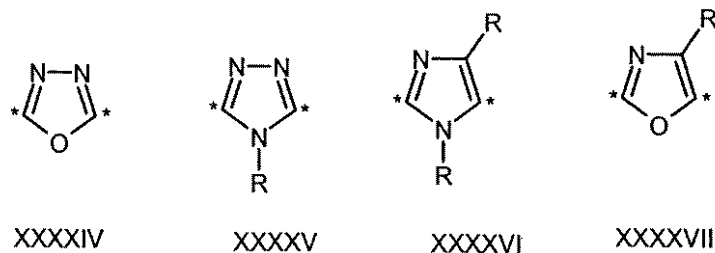
20

30

40

50

【化5】

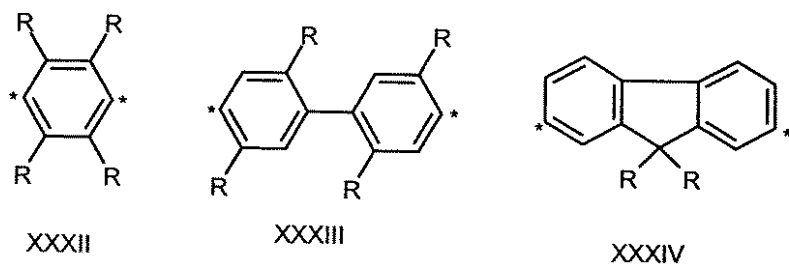
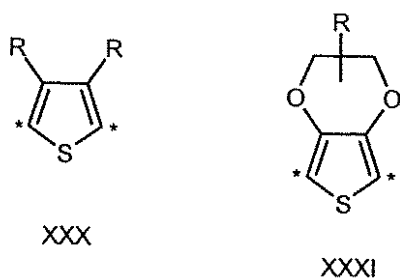


(式中、Rは、同一または異なってもよく、互いに独立して、H、F、CF₃、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルコキシ基、任意にC₁~C₃₀アルキル置換したC₅~C₂₀アリールユニットおよび/または、環C原子5~9個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子1~3個を有する任意にC₁~C₃₀アルキル置換したヘテロアリールユニットを表す) 一般式AおよびB I aまたはAおよびB I Iの繰り返しユニットを含有し、一般式CまたはDの構造を有する請求項1~3のいずれか1項記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項5】

Ar¹、Ar²およびAr³は、同一または異なってもよく、互いに独立して、式XXXおよびXXXIのチオフエンユニット並びに式XXXII~XXXIVのベンゼン、ピフェニルおよびフルオレンユニットを表し、

【化6】



10

20

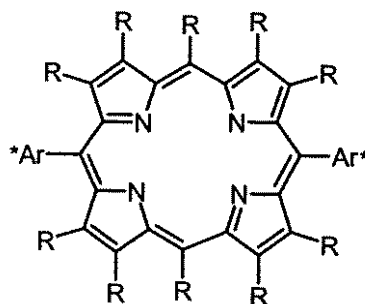
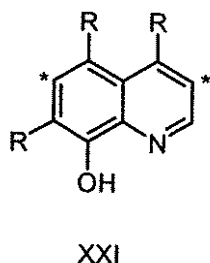
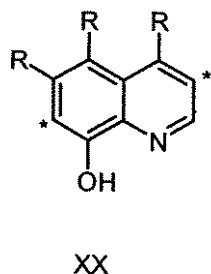
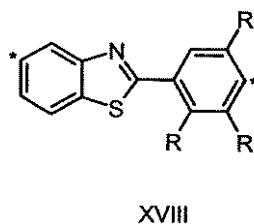
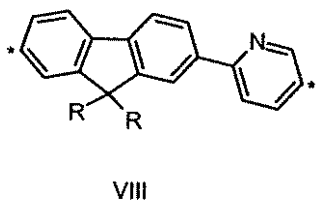
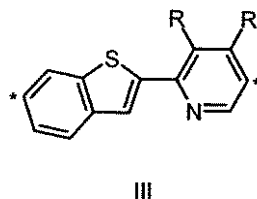
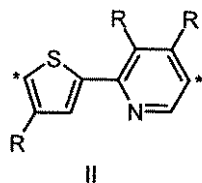
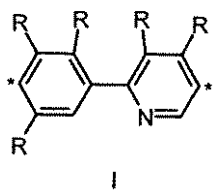
30

40

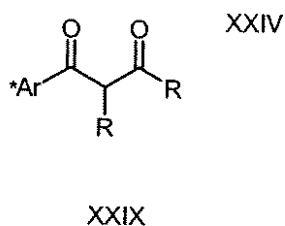
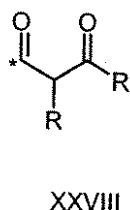
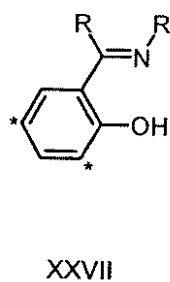
50

L^1 および L^2 が、式 I、II、III、VIII、XVIII、XX、XXI、XXIV、XXVII、XXVIII、XXIX および XXXI から選択されるユニットである

【化 7】



【化 8】



(式中、Rは、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項記載と同様であり、

Mは、オスミウム (II)、イリジウム (III) および白金 (II) を表し、

nは、5 ~ 500 の整数を表し、

zは、1 ~ 3 の整数を表し、

Spは、 $C_1 \sim C_6$ アルキレンオキシ または $C_1 \sim C_6$ アルキレンカルボン酸または $C_1 \sim C_6$ アルキレンジカルボン酸を表す)

一般式 A および B I a または A および B II の繰り返しユニットを含有し、一般式 C または D の構造を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項 6】

以下の一般式 A および B I 1 ~ B I 5、または A および B II 1 および B II 4 から選択される繰り返しユニットを含有するか、或いは一般式 C 1 および C 2 の構造を有する

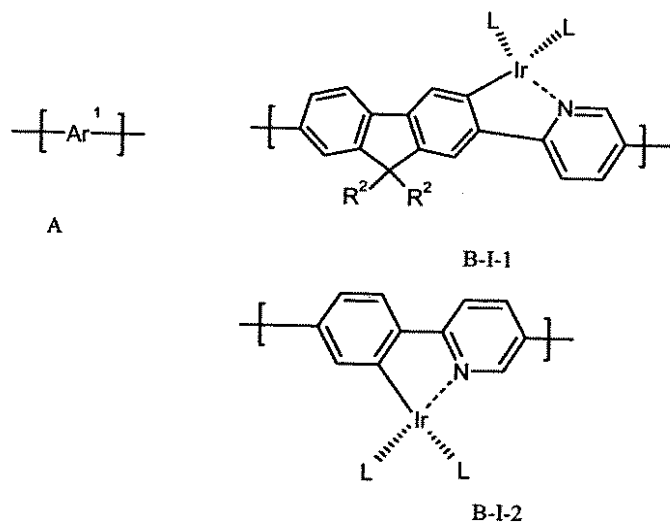
10

20

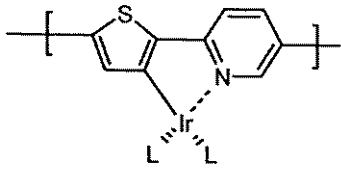
30

40

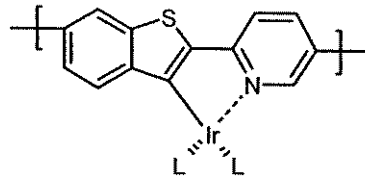
【化 9】



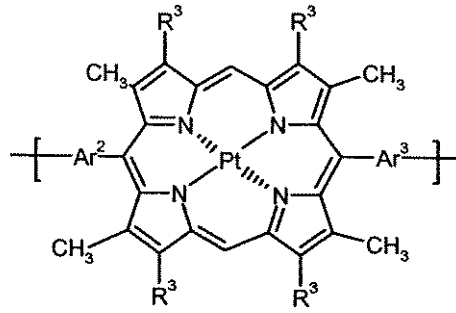
【化 1 0】



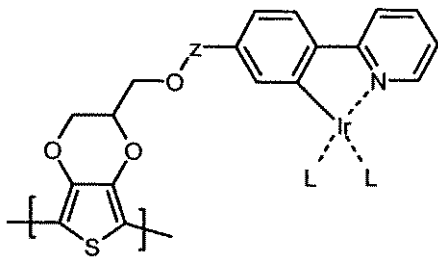
B-I-3



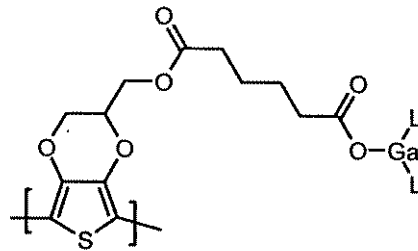
B-I-4



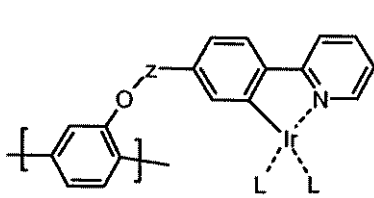
B-I-5



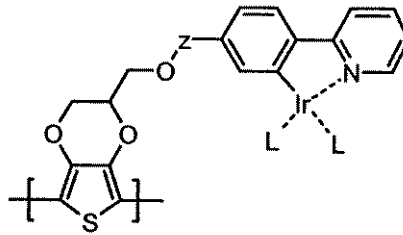
B-II-1



B-II-2



B-II-3



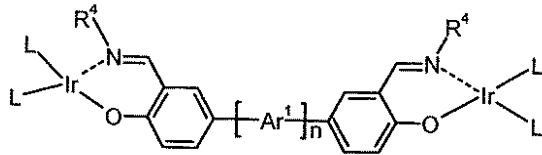
B-II-4

10

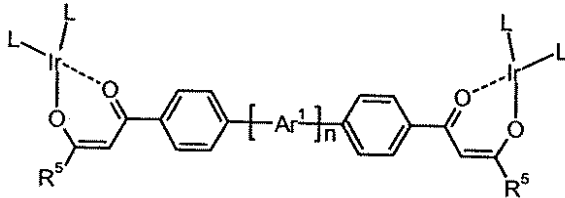
20

30

【化 1 1】



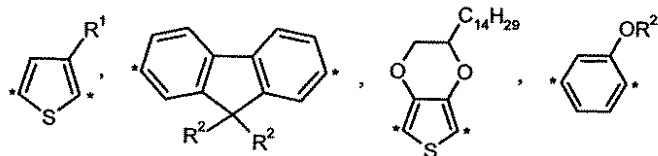
C-1



C-2

(Ar¹ が、

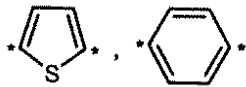
【化 1 2】



を表し、

Ar² が、

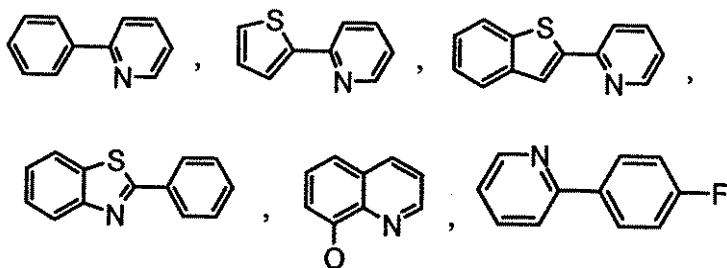
【化 1 3】



を表し、

L が、

【化 1 4】



を表し、

R¹ が、ドデシルを表し、R² が、n オクチルおよび 2 エチルヘキシルを表し、R³ が、メチルおよびエチルを表し、R⁴ が、メチルおよび n ヘキシルを表し、R⁵ が、メチルおよびフェニルを表し、Z が、CH₂ または C=O 基を表し、

n が、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の n の内の少なくとも 1 つである)

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの配位子 L¹ によって共有結合された少なくとも 1 つの燐光性金属錯体

10

20

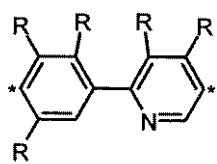
30

40

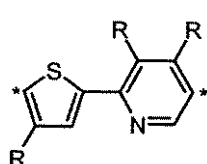
50

を含有し、該配位子 L^1 が以下の式 I ~ XXI c :

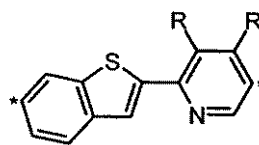
【化 15】



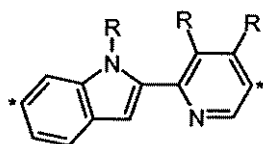
I



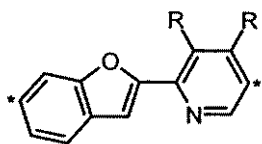
II



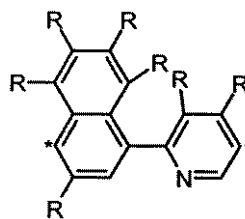
III



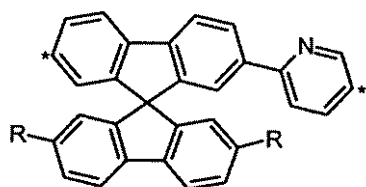
IV



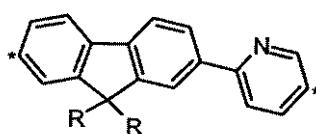
V



VI



VII

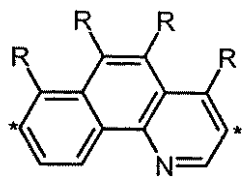


VIII

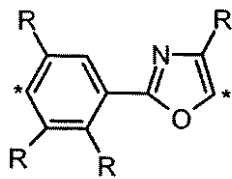
10

20

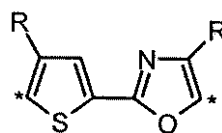
【化 16】



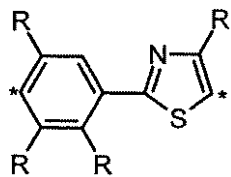
IX



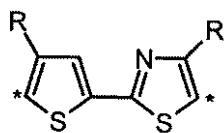
X



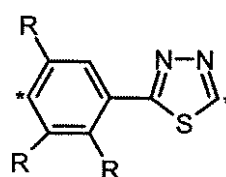
XI



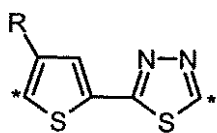
XII



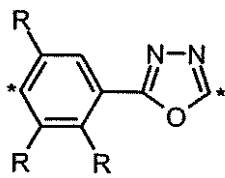
XIII



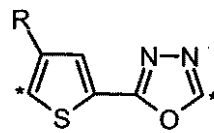
XIV



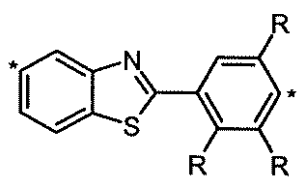
XV



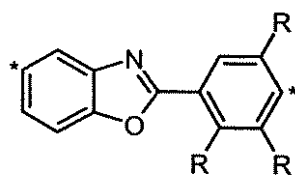
XVI



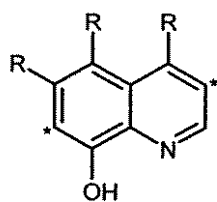
XVII



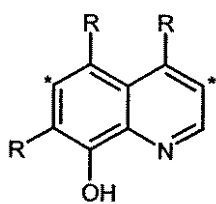
XVIII



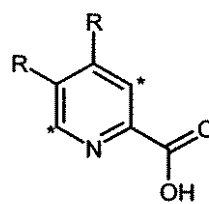
XIX



XX



XXI



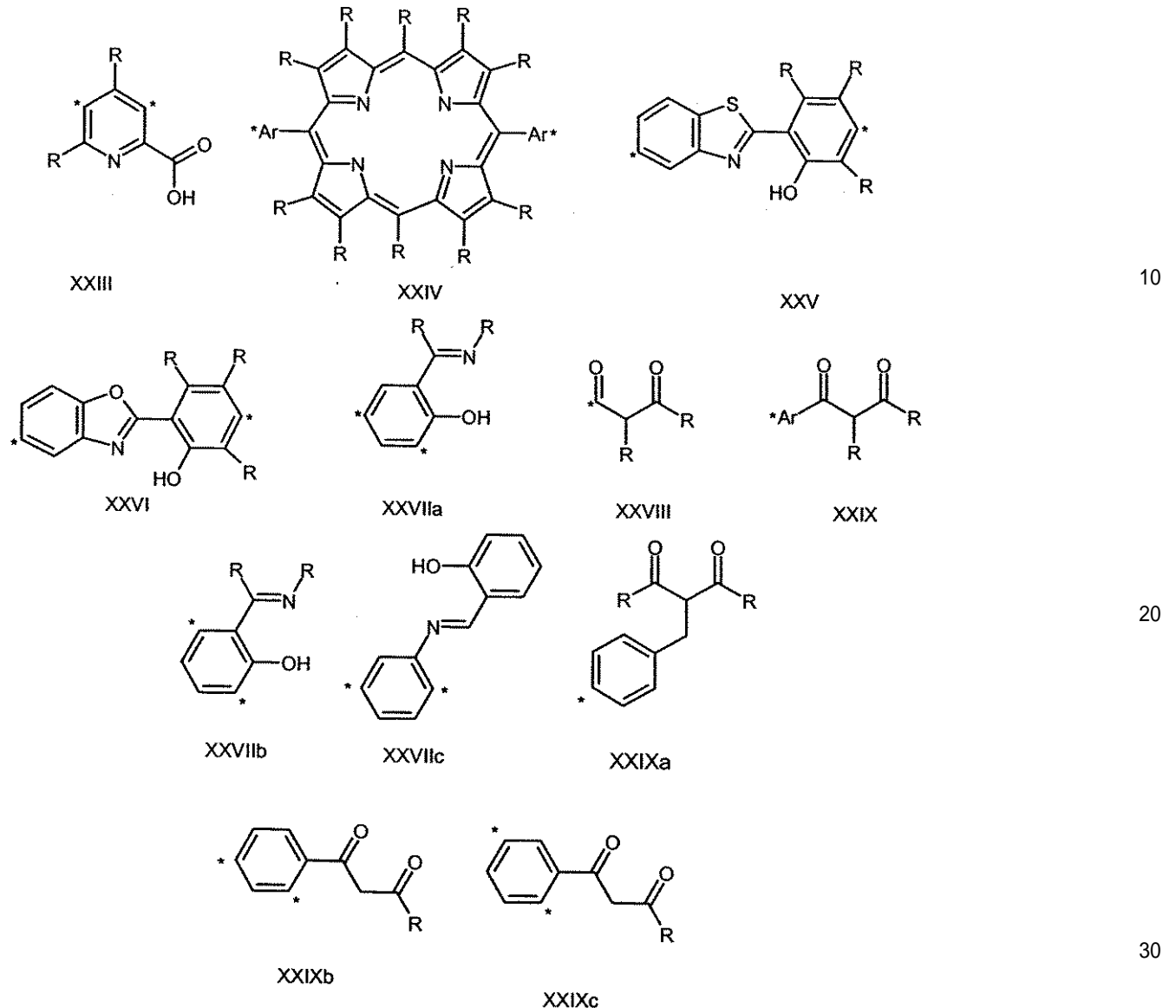
XXII

10

20

30

【化17】



(式中、Rは、同一または異なっていてもよく、互いに独立して、H、F、CF₃、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルコキシ基、任意にC₁～C₃₀アルキル置換したC₅～C₂₀アリールユニットおよび/または、環C原子5～9個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子1～3個を有する任意にC₁～C₃₀アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化したC₁～C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルコシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基を表すか、或いはアルキルまたはアリールカルボニル基、C₁～C₃₀アルキルを意味するアルキルおよびC₅～C₂₀アリールを意味するアリールを表し、かつ

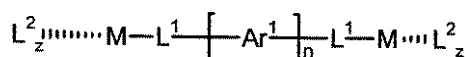
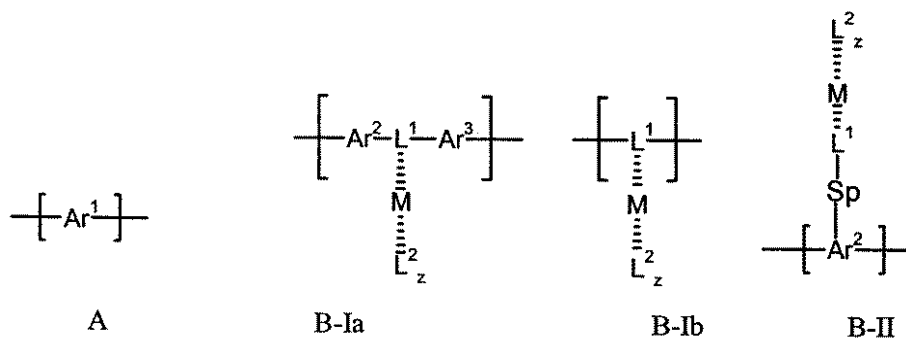
Arが、任意に置換したフェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、チエニレンおよび/またはフルオレニレンユニットを表す。)

のユニットを表す請求項1記載の燐光性共役ポリマー。

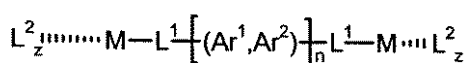
【請求項8】

以下の一般式AおよびB I a、AおよびB I bまたはAおよびB I Iの繰り返しユニットを含有し、以下の一般式CまたはDの構造を有する：

【化 18】



C



D

10

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、同一または異なっていてもよく、互いに独立して、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、 L^1 および L^2 は、同一または異なっていてもよく、かつ

20

L^1 は、前述の請求項記載のものの中の 1 つであり、構造 B、I、C および D の場合、2 つの結合位置の中の 1 つが H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットによって、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基によって、或いはアルキル またはアリールカルボニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルを意味するアルキルおよび $C_5 \sim C_{20}$ アリールを意味するアリールによって飽和されており、

30

L^2 は、 L^1 と独立して、前述の請求項記載の L^1 の内の 1 つであり、2 つの結合位置が互いに独立して、H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットによって、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基によって、或いはアルキル またはアリールカルボニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルを意味するアルキルおよび $C_5 \sim C_{20}$ アリールを意味するアリールによって飽和されており、かつ結合位置が上記式 I ~ XXIX 中の * で印をつけた位置として表され、

40

該配位子 L^1 および L^2 により、キレート状に該金属 M を錯体化し、

M は、イリジウム (III)、白金 (II)、オスミウム (II)、ガリウム (III) またはロジウム (III) を表し、

50

n は、3 ~ 10, 000 の整数を表し、

z は、0 ~ 3 の整数を表し、

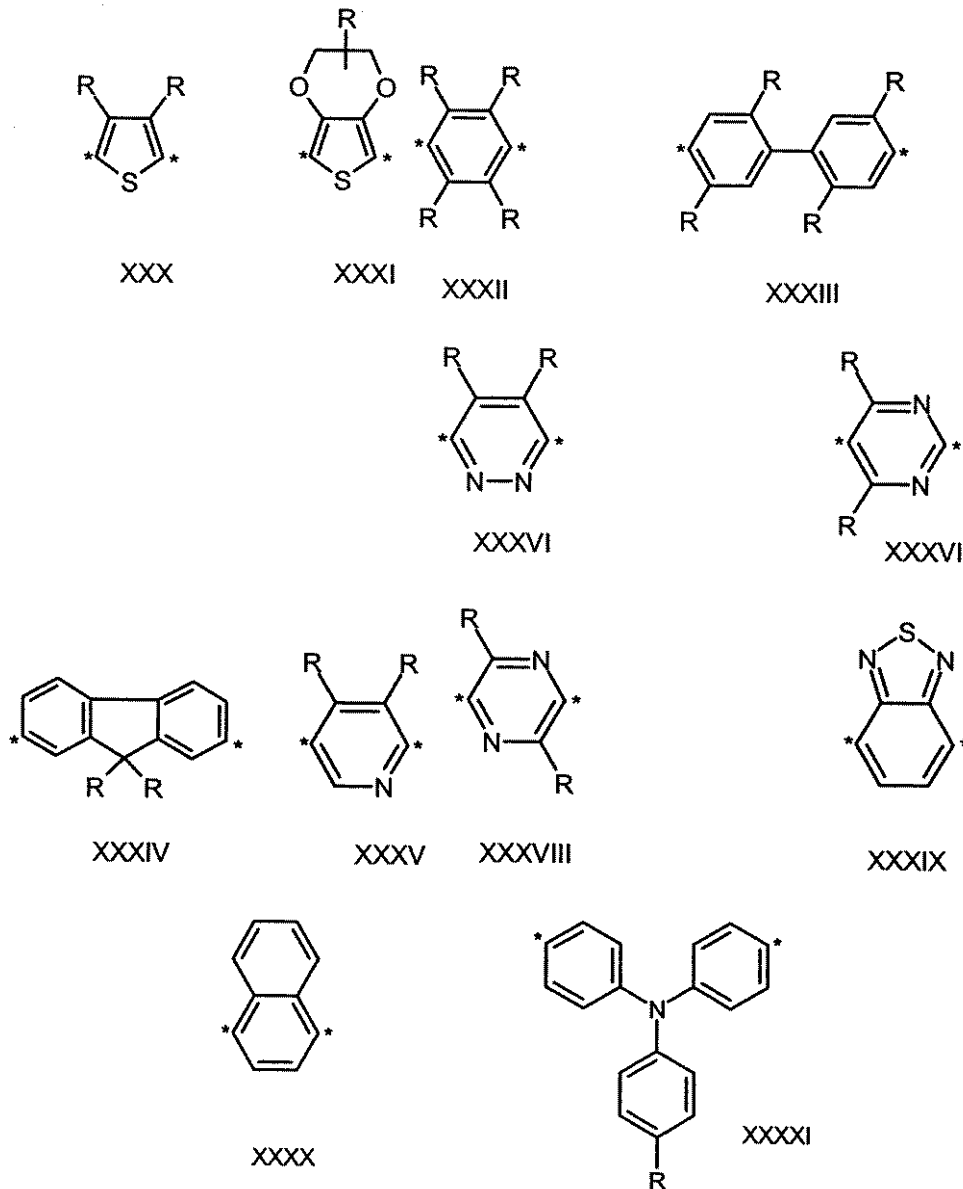
S p は、スペーサー、特に直鎖状または分岐状 C₂ ~ C₁₅ アルキレンユニット或いは窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される鎖ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する C₂ ~ C₁₅ ヘテロアルキレンユニット、C₅ ~ C₂₀ アリーレンユニットおよび / または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有するヘテロアリーレンユニット、或いは C₁ ~ C₁₂ アルキレンカルボン酸ユニットまたは C₁ ~ C₁₂ アルキレンジカルボン酸ユニットまたは C₁ ~ C₁₂ アルキレンジカルボキサミドユニットまたは C₁ ~ C₁₂ アルキレンジカルボキサミドユニットである)
請求項 1 または 7 記載の燐光性共役ポリマー。

10

【請求項 9】

Ar¹、Ar² および Ar³ は、同一または異なってもよく、互いに独立して、式 XXX および XXXI のチオフェンユニット、式 XXXII ~ XXXIV のベンゼン、ピフェニルおよびフルオレンユニットおよび / または式 XXXV ~ XXXVII の複素環および / または式 XXXVIII ~ XXXIX のユニットを表す

【化 19】

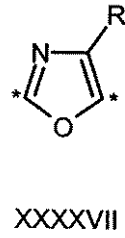
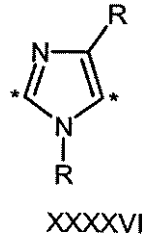
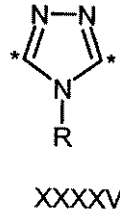
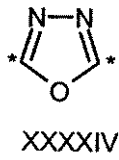
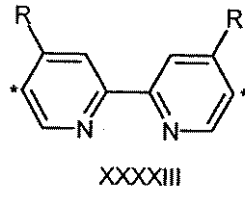
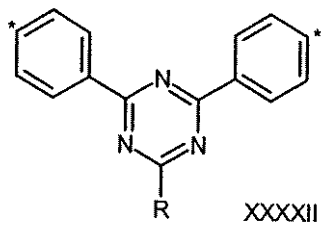


20

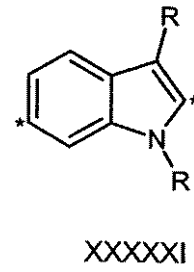
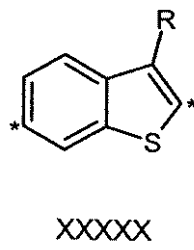
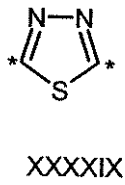
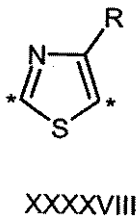
30

40

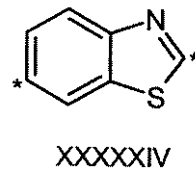
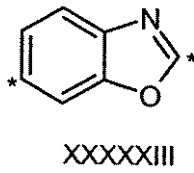
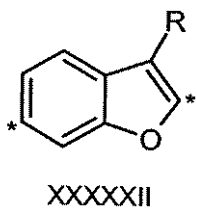
【化 2 0】



10

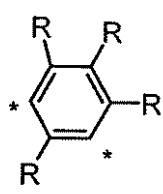


20

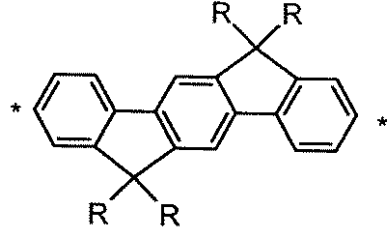


30

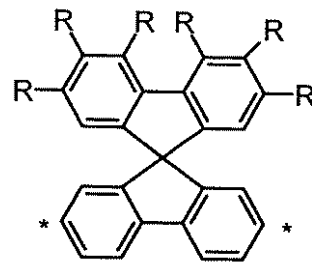
【化 2 1】



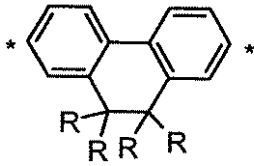
XXXXXV



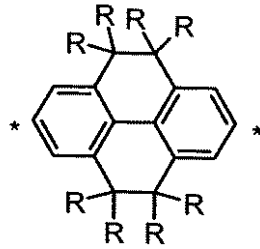
XXXXXVI



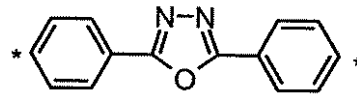
XXXXXVII



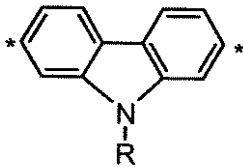
XXXXXVIII



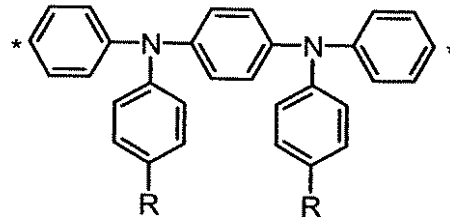
XXXXXIX



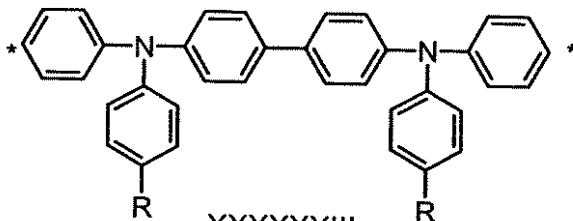
XXXXXX



XXXXXXI



XXXXXXII



XXXXXXIII

10

20

30

40

(式中、Rは、同一または異なってもよく、互いに独立して、H、F、CF₃、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルコキシ基、任意にC₁~C₃₀アルキル置換したC₅~C₂₀アリールユニットおよび/または、環C原子5~9個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子1~3個を有する任意にC₁~C₃₀アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化したC₁~C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルコシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基を表すか、或いはアルキルまたはアリールカルボニル基、C₁~C₃₀アルキルを意味するアルキルおよびC₅~C₂₀アリールを意味するアリールを表す)

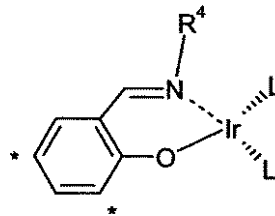
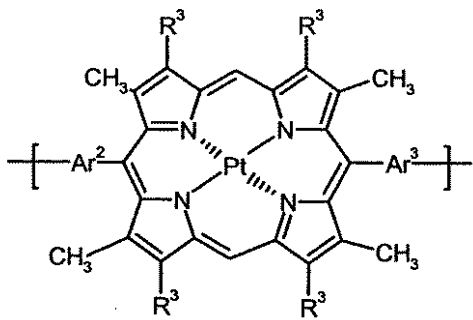
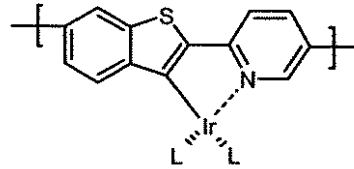
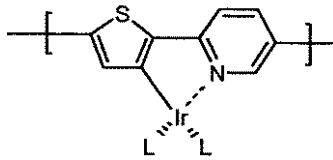
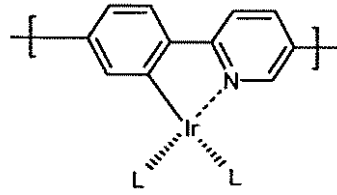
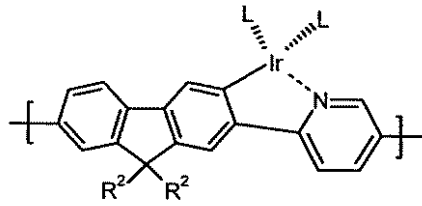
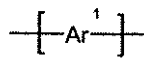
一般式AおよびB I a、AおよびB I bまたはAおよびB I Iの繰り返しユニットを含有し、一般式CまたはDの構造を有する請求項1、7、8のいずれか1項記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項10】

以下の一般式AおよびB I 1~B I 6、またはAおよびB I I 1~B I I 4から選択される繰り返しユニットを含有するか、或いは一般式C 1、C 2またはC 3或いはD 1、D 2またはD 3の構造を有する

50

【化 2 2】

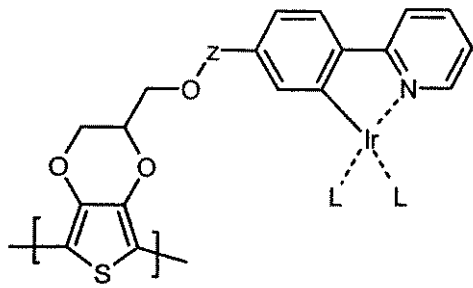


10

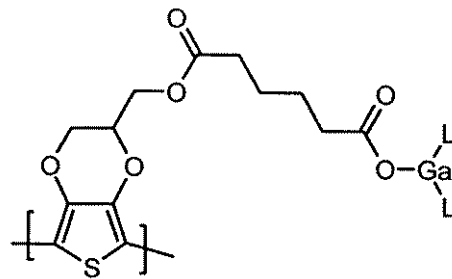
20

30

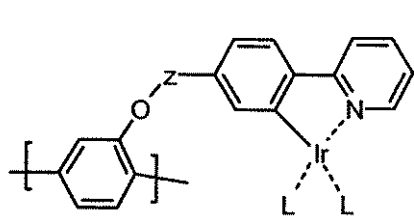
【化 2 3】



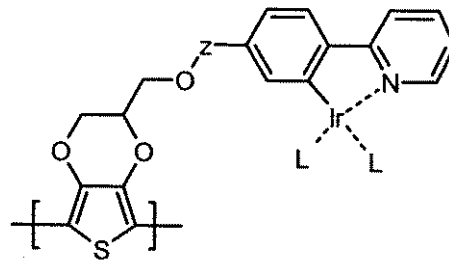
B-II-1



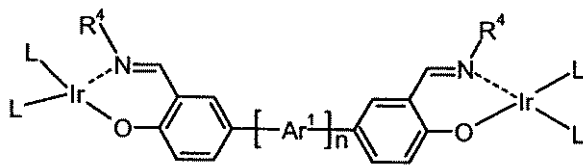
B-II-2



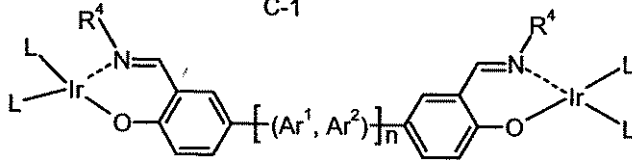
B-II-3



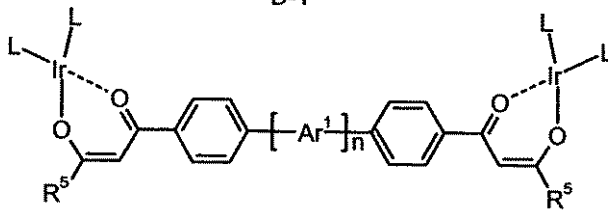
B-II-4



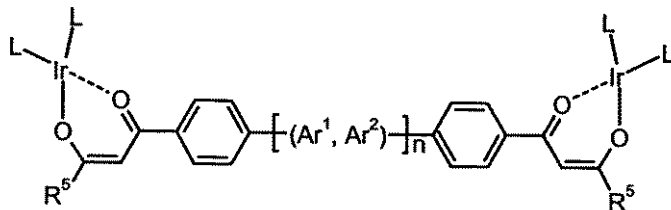
C-1



D-1



C-2



D-2

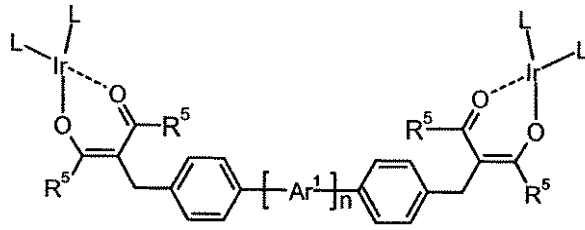
10

20

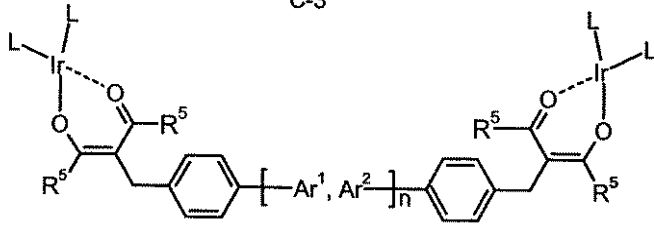
30

40

【化 2 4】



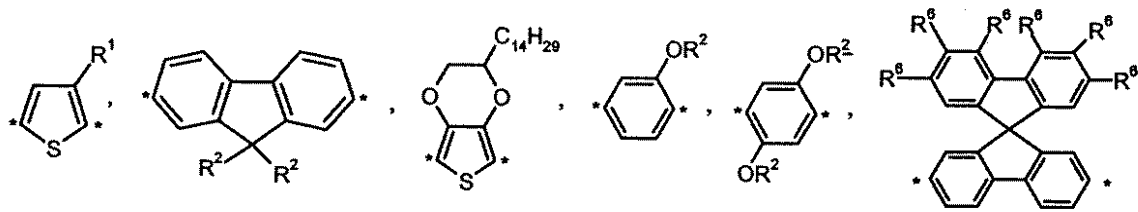
C-3



D-3

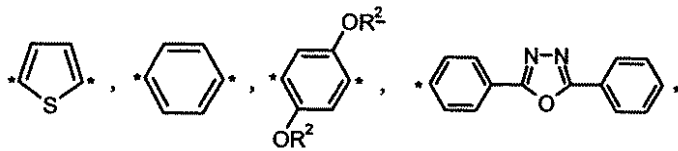
10

(Ar¹ が、
【化 2 5】



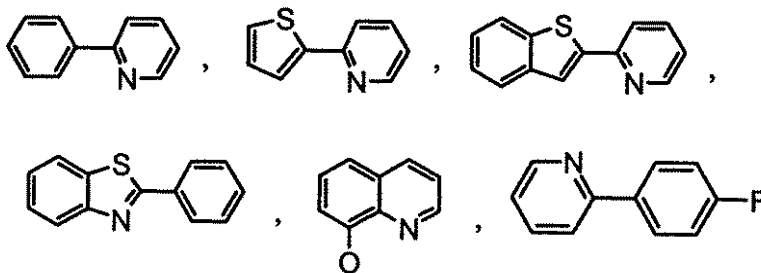
20

を表し、
Ar² が、
【化 2 6】



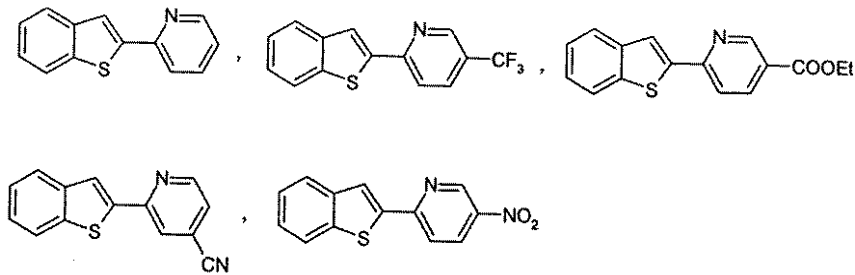
30

を表し、
L が、
【化 2 7】



40

【化 2 8】



10

を表し、

R¹ が、ドデシルを表し、R² が、n オクチルおよび2 エチルヘキシルを表し、R³ が、メチルおよびエチルを表し、R⁴ が、メチルおよびn ヘキシルを表し、R⁵ が、メチルおよびフェニルを表し、R⁶ が、H、直鎖状または分岐状 C₁ ~ C₂₂ アルキル基或いは直鎖状または分岐状 C₁ ~ C₂₂ アルコキシ基を表し、Z が、CH₂ または C=O 基を表し、

n が、請求項 8 記載の n と同様である)

20

請求項 1 または 7 ~ 9 のいずれか 1 項記載の燐光性共役ポリマー。

【請求項 1 1】

共役主鎖を有し、少なくとも 1 つの共有結合金属錯体を含有し、発光が該共役主鎖の蛍光および該少なくとも 1 つの共有結合金属錯体の燐光の組合せであることを特徴とする発光ポリマー。

【請求項 1 2】

白色光を放射する請求項 1 1 の発光ポリマー。

【請求項 1 3】

CIE 1931 の色度図において $x = 0.33 \pm 0.13$ および $y = 0.33 \pm 0.13$ の色座標によって定義される光を放射する請求項 1 1 または 1 2 記載の発光ポリマー

30

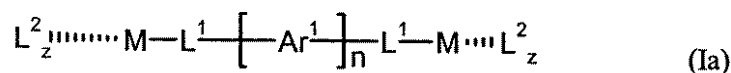
【請求項 1 4】

前記少なくとも 1 つの金属錯体が、同一または異なっているが、前記共役主鎖の分子鎖末端に共有結合している請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項記載の発光ポリマー。

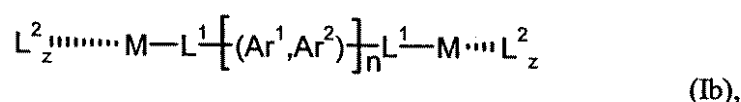
【請求項 1 5】

以下の一般式 (I a) または (I b) :

【化 2 9】



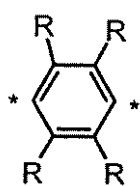
40



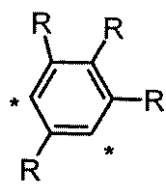
[式中、Ar¹ は、任意に置換されたフェニレンユニット (I I a) または (I I b)、ピフェニレンユニット (I I c)、フルオレニレンユニット (I I d)、ジヒドロインデノフルオレニレンユニット (I I e)、スピロピフルオレニレン (I I f)、ジヒドロフェナントリレンユニット (I I g) またはテトラヒドロピレニレンユニット (I I h) を表し、

50

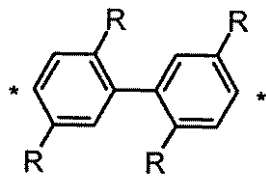
【化30】



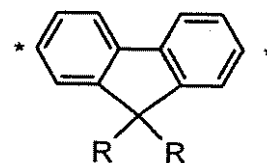
(IIa)



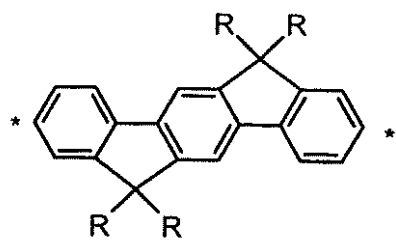
(IIb)



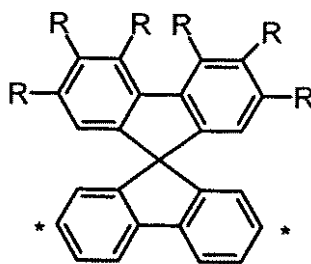
(IIc)



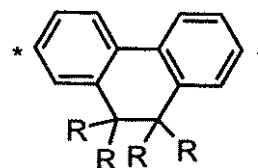
(IId)



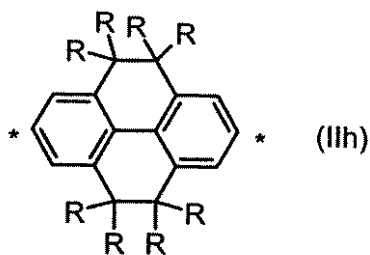
(IIe)



(IIf)



(IIg)



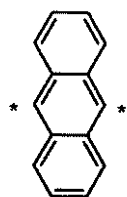
(IIh)

10

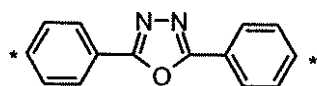
20

Ar² は、Ar¹ と異なり、(IIa) ~ (IIq) :

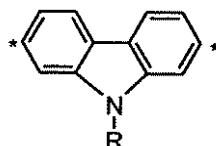
【化31】



(IIi)



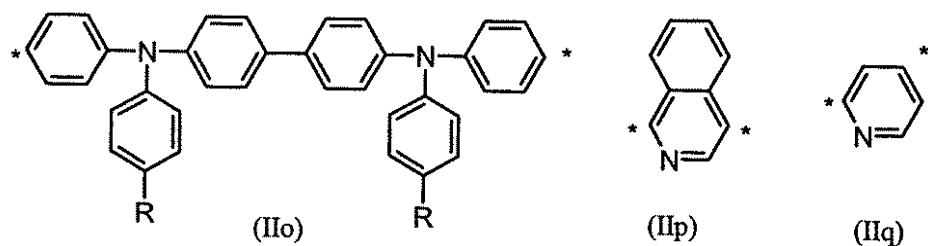
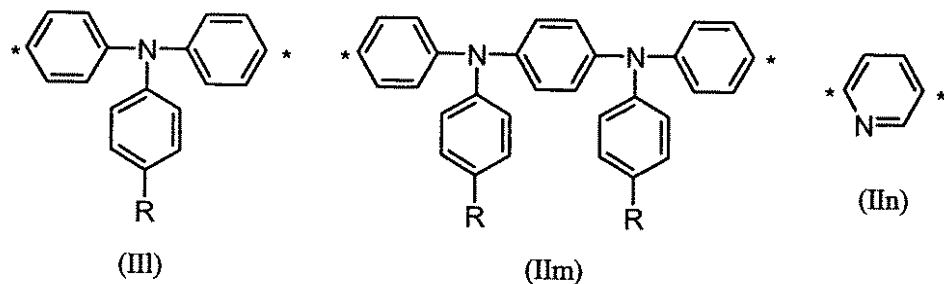
(IIj)



(IIk)

30

【化32】



10

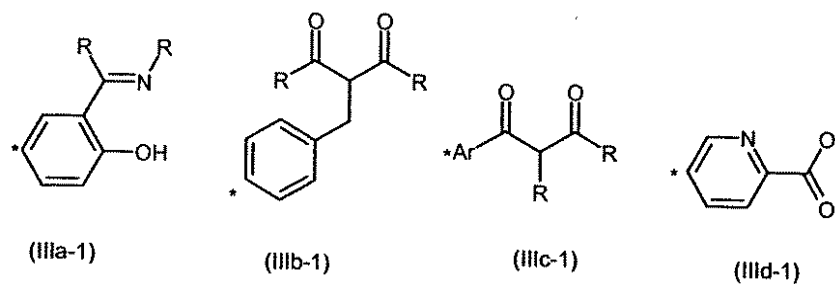
から成る群から選択されるユニットを表し、

L^1 および L^2 は、それぞれ同一または異なっていてもよく、かつ

L^1 は、以下の式 (IIIa-1) ~ (IIId-1) :

20

【化33】



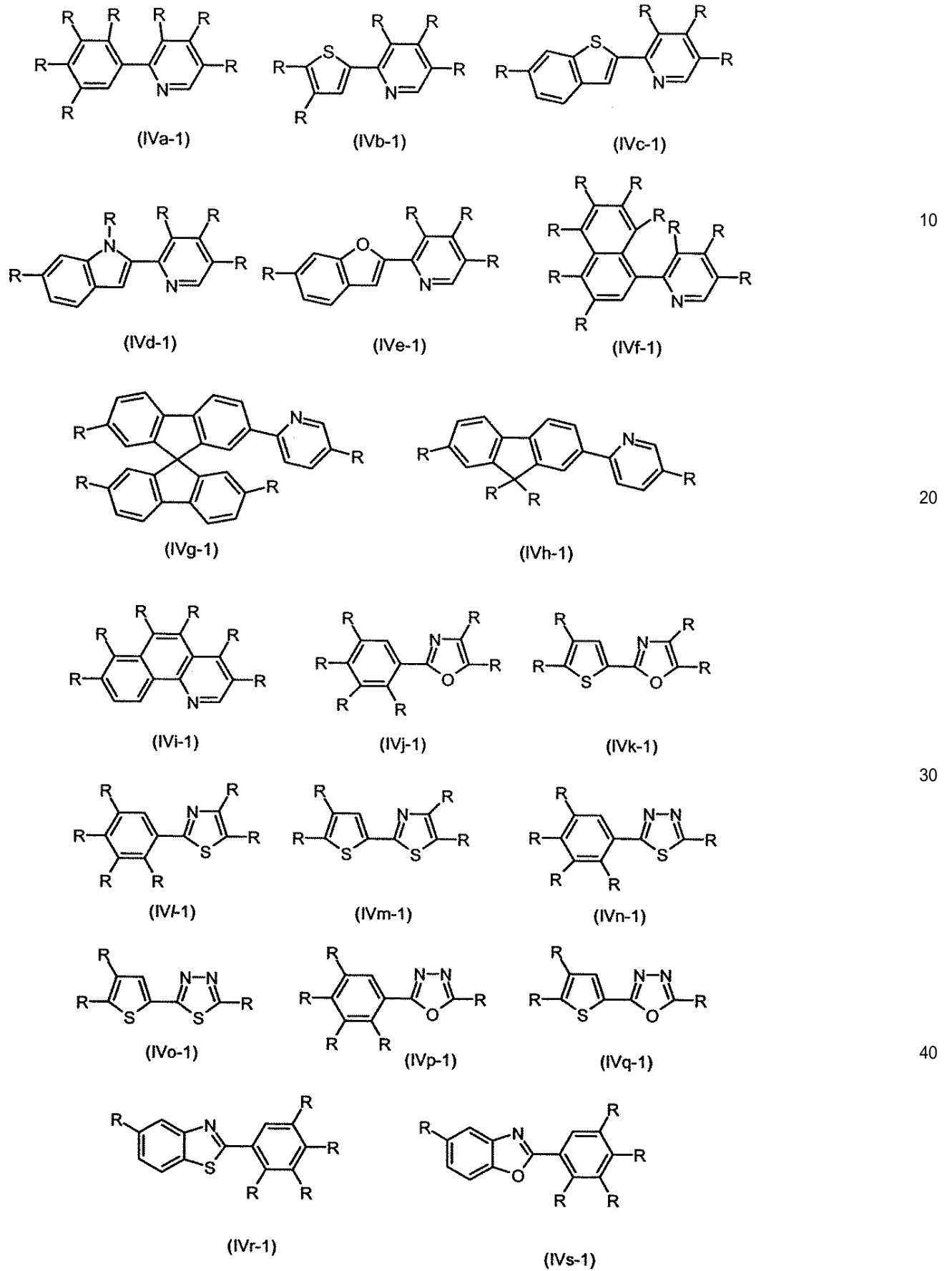
30

(ここで、Ar は、任意に置換したフェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、チエニレン
および/またはフルオレニレンユニットを表す。)

の配位子であり、

L^2 は、 L^1 と独立して、以下の式 (IVa-1) ~ (IVy-1) :

【化 3 4】



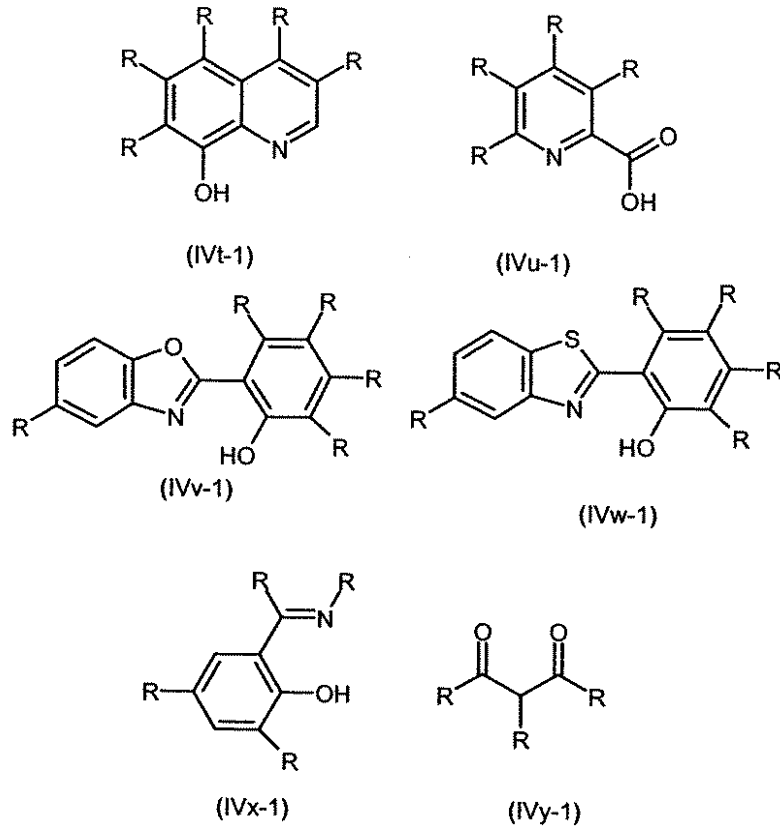
10

20

30

40

【化 3 5】



10

20

30

のユニットから選択される配位子であり、

該 L^1 および L^2 は、キレート状に該金属 M を錯体化し、

M は、イリジウム (I I I)、白金 (I I)、オスミウム (I I) またはロジウム (I I I) を表し、

n は、3 ~ 10, 0 0 0 の整数を表し、

z は、1 ~ 3 の整数を表し、

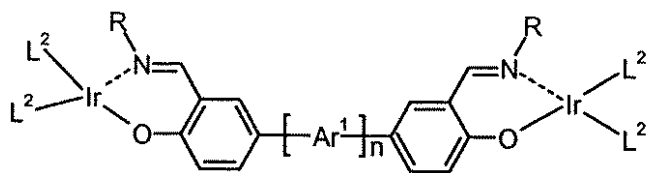
R は、同一または異なる基であり、互いに独立して、H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび / または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表す。]

の構造を有する請求項 1 4 記載の発光ポリマー。

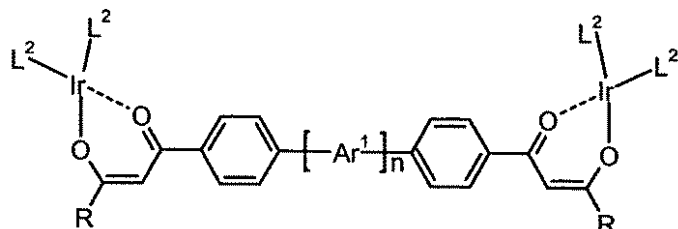
【請求項 1 6】

以下の一般式 (I a 1) ~ (I b 2) :

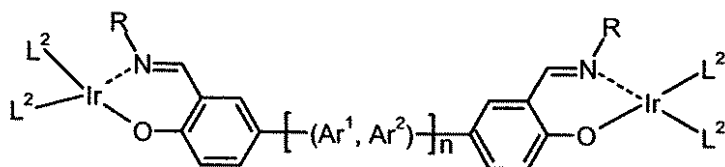
【化 3 6】



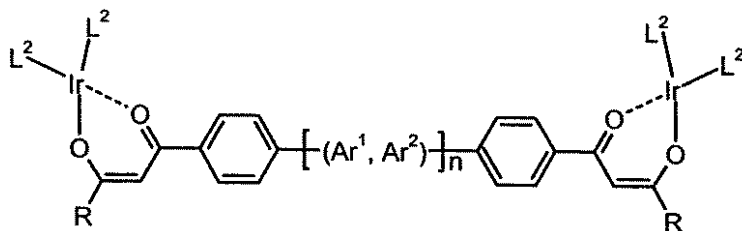
(Ia-1)



(Ia-2)



(Ib-1)



(Ib-2)

(式中、Rは、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルキル基、或いは直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化したC₁～C₂₂アルキル基を表し、かつn、Ar¹、Ar²およびL²は請求項15に記載のものと同様である。)の構造を有する請求項14または15記載の発光ポリマー。

【請求項17】

以下の一般式(Ia 3)または(Ib 3)：

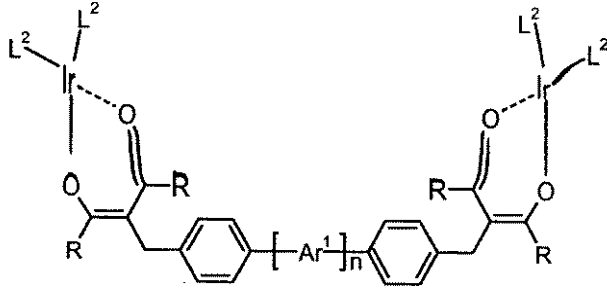
10

20

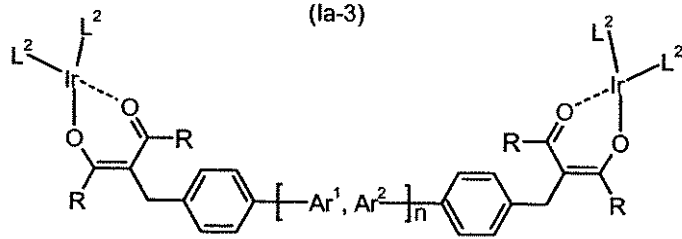
30

40

【化 3 7】



10



(Ib-3)

20

(式中、Rは、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、或いは直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基を表し、かつ n 、 Ar^1 、 Ar^2 および L^2 は請求項15に記載のものと同様である。)の構造を有する請求項14または15記載の発光ポリマー。

【請求項18】

前記少なくとも1つの金属錯体が、同一または異なってもよく、前記共役主鎖に共有結合している請求項11～13のいずれか1項記載の発光ポリマー。

【請求項19】

以下の一般式(Ic-1)および(Ic-2)、または、(Ic-1)、(Ic-2)および(Ic-2)および(Ic-2)：

30

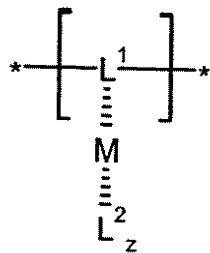
【化 3 8】



(Ic-1)

(Ic-2)

【化 3 9】



(Id)

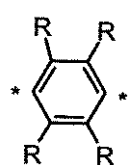
40

[式中、 Ar^1 は、任意に置換されたフェニレンユニット(I Ia)または(I Ib)、

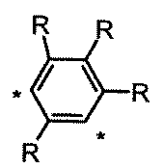
50

ビフェニレンユニット (I I c)、フルオレニレンユニット (I I d)、ジヒドロインデノフルオレニレンユニット (I I e)、スピロビフルオレニレン (I I f)、ジヒドロフェナントリレンユニット (I I g) またはテトラヒドロピレニレンユニット (I I h) を表し、

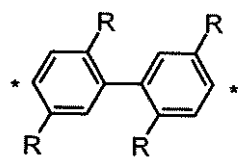
【化 4 0】



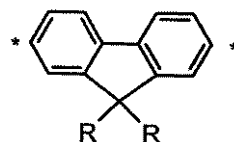
(IIa)



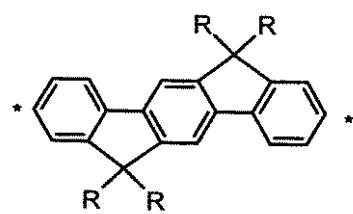
(IIb)



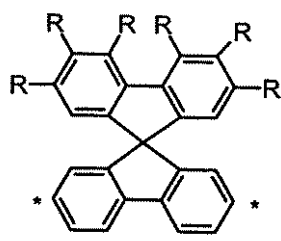
(IIc)



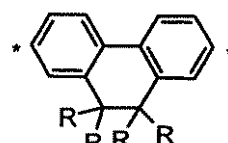
(IId)



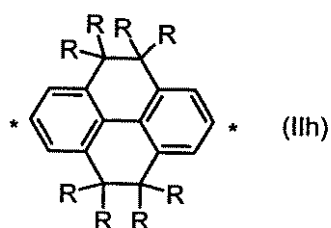
(IIe)



(IIf)



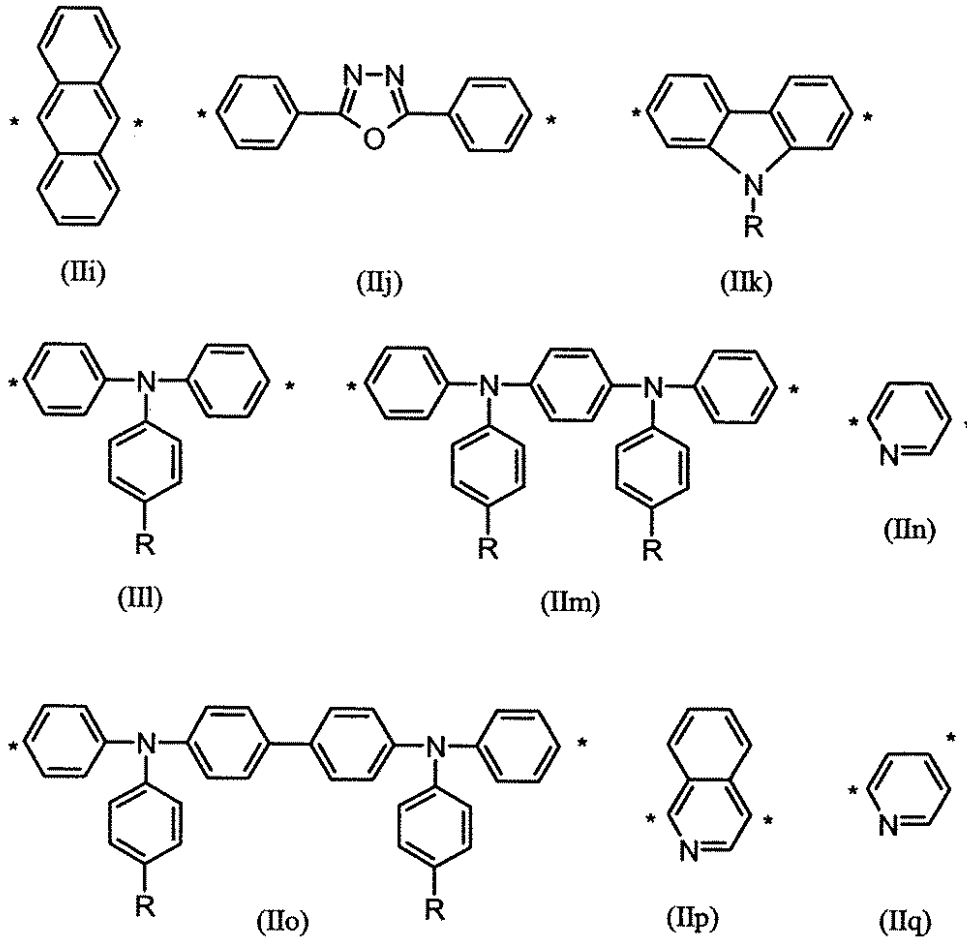
(IIg)



(IIh)

Ar^2 は、 Ar^1 と異なり、(I I a) ~ (I I q) :

【化 4 1】



10

20

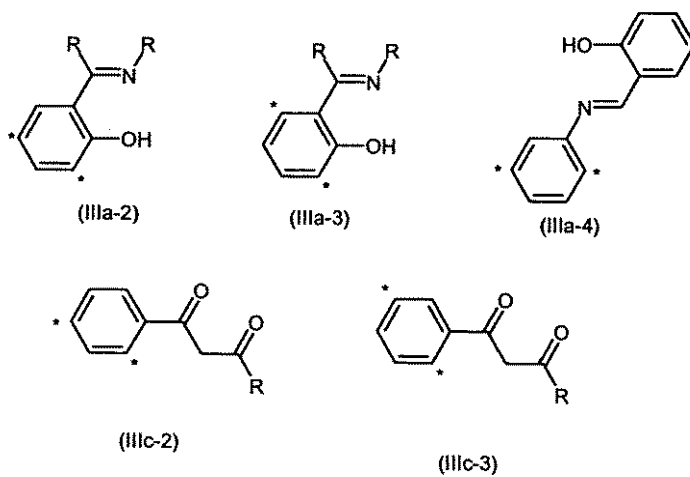
から成る群から選択されるユニットを表し、

L^1 および L^2 は、それぞれ同一または異なってもよく、かつ

L^1 は、以下の式 (IIIa-2) ~ (IIIa-4) :

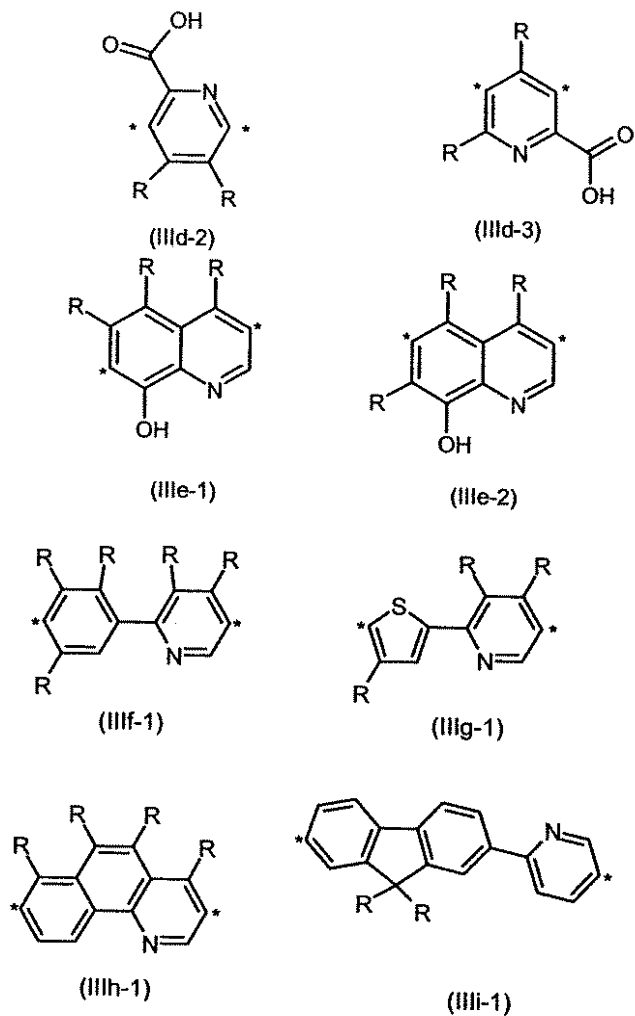
30

【化 4 2】



40

【化 4 3】



10

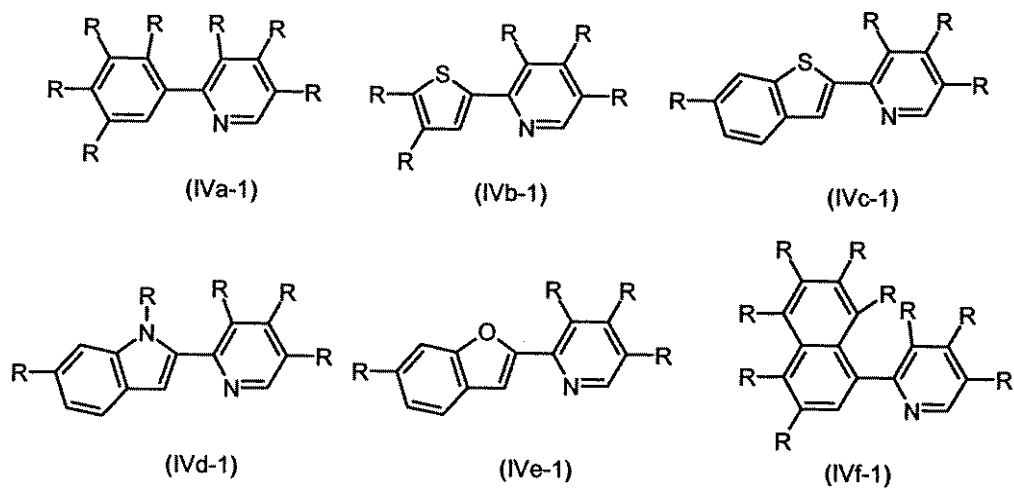
20

の配位子であり、

30

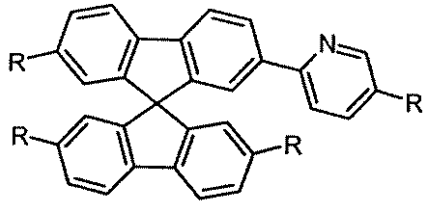
L² は、L¹ と独立して、以下の式 (IV a 1) ~ (IV y 1) :

【化 4 4】

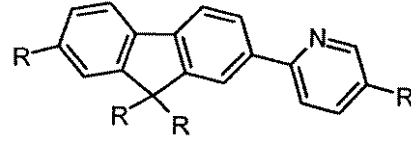


40

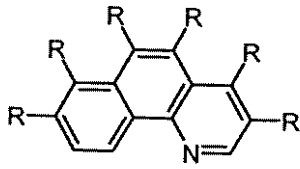
【化 4 5】



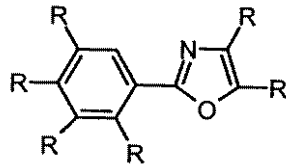
(IVg-1)



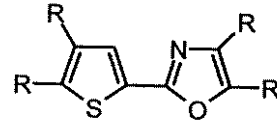
(IVh-1)



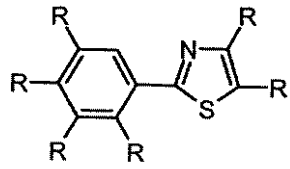
(IVi-1)



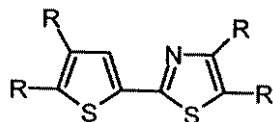
(IVj-1)



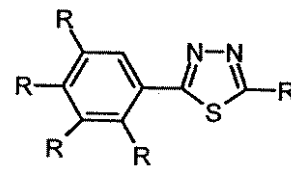
(IVk-1)



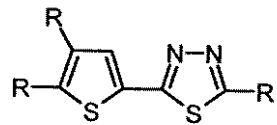
(IVl-1)



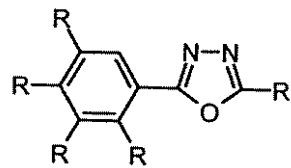
(IVm-1)



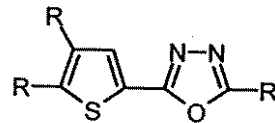
(IVn-1)



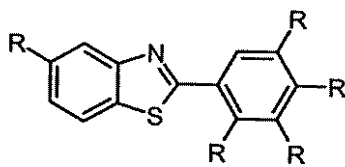
(IVo-1)



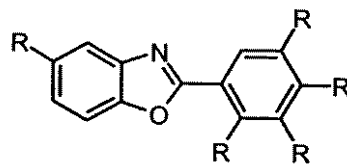
(IVp-1)



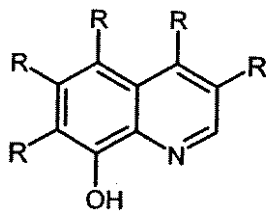
(IVq-1)



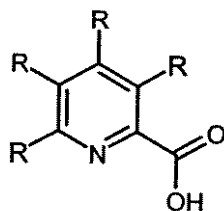
(IVr-1)



(IVs-1)



(IVt-1)



(IVu-1)

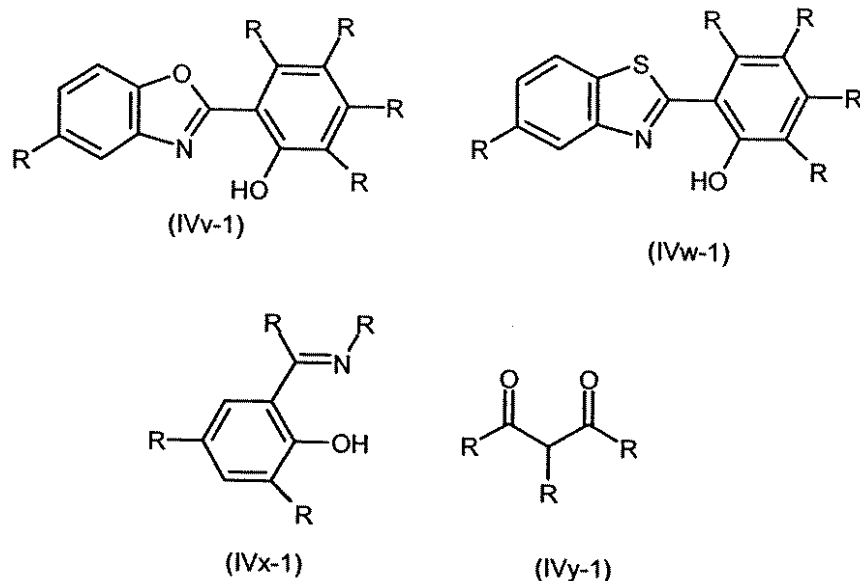
10

20

30

40

【化 4 6】



10

のユニットから選択される配位子であり、

該 L^1 および L^2 は、キレート状に該金属 M を錯体化し、

20

M は、イリジウム (III)、白金 (II)、オスミウム (II) またはロジウム (III) を表し、

n は、 $3 \sim 10$ 、 000 の整数を表し、

z は、 $1 \sim 3$ の整数を表し、

R は、同一または異なる基であり、互いに独立して、 H 、 F 、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび / または、環 C 原子 $5 \sim 9$ 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 $1 \sim 3$ 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表す。]

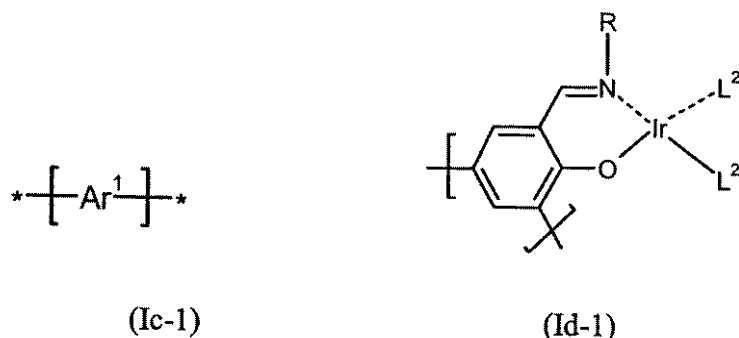
30

の n 回繰り返しユニットを含有する請求項 18 記載の発光ポリマー。

【請求項 20】

以下の一般式 ($Ic-1$) および ($Id-1$) :

【化 4 7】



40

(式中、 R は、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、或いは直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基を表し、かつ

n 、 Ar^1 、 Ar^2 および L^2 は請求項 18 に記載のものと同様である。)

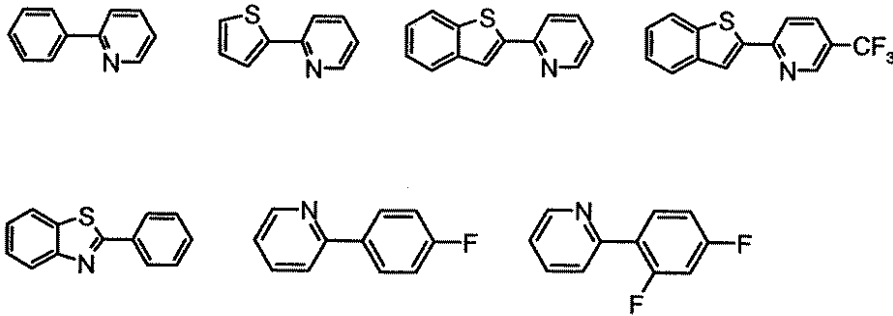
の n 回繰り返しユニットを含有する請求項 19 記載の発光ポリマー。

【請求項 21】

前記 L^2 が、以下の式 :

50

【化 4 8】



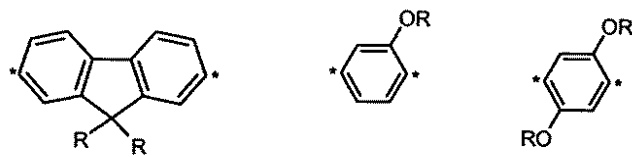
10

のユニットから選択される請求項 15 ~ 20 のいずれか 1 項記載の発光ポリマー。

【請求項 22】

前記 Ar^1 および Ar^2 が、互いに独立して、以下の式：

【化 4 9】



20

(式中、R は、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基を表す)

のユニットを表す請求項 15 ~ 21 のいずれか 1 項記載の発光ポリマー。

【請求項 23】

前記 n が、10 ~ 5,000、好ましくは 20 ~ 1,000、より好ましくは 40 ~ 500 の整数を表す請求項 15 ~ 21 のいずれか 1 項記載の発光ポリマー。

【請求項 24】

非錯体化配位子ポリマーが、イリジウム (III)、白金 (II)、オスミウム (II) またはロジウム (III) で錯体化される請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載の燐光性または発光ポリマーの製造方法。

【請求項 25】

前記非錯体化配位子ポリマーが、以下の一般式 E：

【化 5 0】



E

(式中、 L^2 は、請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載のものの内の少なくとも 1 つである。)

のイリジウム (III) 前駆体錯体で錯体化される請求項 24 記載の燐光性または発光ポリマーの製造方法。

40

【請求項 26】

発光部品におけるエミッターとしての請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載の燐光性または発光ポリマー或いはそれらのブレンドの使用方法。

【請求項 27】

請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 種の燐光性または発光ポリマー或いはそれらのブレンドを含有する電界発光配列。

【請求項 28】

正孔注入層を含む請求項 27 記載の電界発光配列。

【請求項 29】

請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載の燐光性または発光ポリマー或いはそれらのブレン

50

ドを溶液から塗布する請求項 27 または 28 記載の電界発光配列の電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐光性または発光共役ポリマー、任意に上記ポリマー鎖の発光と組み合わせて共有結合した金属錯体の燐光性をベースとしたそれらの放射、それらの製造放射および電界発光配列 (electroluminescent arrangement) におけるそれらの使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

導電性有機およびポリマー材料が、オプトエレクトロニクス用途、例えば発光ダイオード (LED)、太陽光電池、レーザーダイオード、電界効果トランジスタおよびセンサにますます使用されている。

【0003】

蒸着によって適用された低分子量有機化合物をベースとした配列 (非特許文献 1) に加えて、電界発光配列におけるポリマー、例えばポリ (p-フェニレン) (PPP)、ポリ (p-フェニレンビニレン) (PPV) およびポリ 2,7 (フルオレン) (PF) が開示されている (非特許文献 2)。

【0004】

有機発光ダイオードにおける発光は、通常、好ましくは蛍光発光プロセスによって行われる。しかしながら、発光は励起一重項状態からのみ行われるので、蛍光エミッタを含む配列の電界発光 (EL) 量子効率、電子-正孔の再結合によって形成される一重項励起子の三重項励起子の低い理論比によって制限される。燐光性エミッタの優位性は、全励起子を発光のために使用することができるため、発光に起因する上記一重項および三重項状態の両方、即ち、内部量子効率が 100% 以下であってもよいことである。

【0005】

規定通りに、上記有機電界発光 (EL) 配列は、発光層に加えて、有機電荷輸送化合物を含む 1 以上の層を含有する。上記層の連続物における基本構造は以下の通りである。

- 1 キャリア、支持体
- 2 ベース電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 上部電極
- 9 接触子
- 10 カバー、包皮

【0006】

上記層 1 ~ 10 が、上記電界発光配列を構成する。上記層 3 ~ 7 が電界発光素子を構成する。発光層 (5) と電子輸送層 (6) の間に更に正孔ブロッキング層が存在してもよい。

【0007】

上記構造は最も一般的な場合を表し、1つの層が多数の役割を果たすような個々の層を省略することによって簡略化することができる。最も簡略化した場合には、EL配列は、発光を含む全ての機能を果たす有機層がその間に存在する2つの電極から成る。

【0008】

LED中の多層系は、上記層が気相から連続的に適用される化学蒸着法 (CVD)、またはキャスト法によって形成され得る。上記化学蒸着法は、エミッタとして有機分

10

20

30

40

50

子を使用する構造化LED製造用シャドーマスク技術と組み合わせて用いられる。しかしながら、真空下で行われなければならない、かつ連続操作ができない、そのような気相法は、費用や時間がかかる。溶液からの塗布方法、例えばキャストリング（例えば、スピニング）およびすべてのタイプの印刷方法（インクジェット、フレキソ印刷、スクリーン印刷等）が、工程速度が高く、装置が複雑でなく、付随するコスト削減のため、一般的に好ましい。ポリマーエミッタを構造化する上記印刷技術、特にインクジェット技術が、現在、かなり注目されている（非特許文献3、特許文献1）。

【0009】

上記電界発光配列の効率を増大するため、燐光性ドーパントの有機LEDへの導入が提案されてきた。EL配列におけるドーパントとしての緑色燐光を発するアセチルアセトン酸ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) [(ppy)₂Ir(acac)] 錯体の使用に対して、19%の外部EL効率が得られた（非特許文献4）。

10

【0010】

今日まで、主に燐光性ドーパント（小さい分子（small molecule））を含む電界発光配列が開示されてきた。一般に、室温で燐光を発する金属錯体（例えば、炭素窒素によって環式金属化したイリジウム(III)錯体または白金(II)錯体）を、真空蒸着法によって、有機分子またはポリマーマトリックス中にランダムに分布させる。更に、上記ドーピングは、ドーパントおよび有機マトリックスを共に溶媒中に溶解することおよびキャストリング法による次の塗布によって影響され得る（例えば、非特許文献5）。

20

【0011】

溶液からの塗布に有用であるが、EL配列において非常に低い0.1%のEL効率しか有さない、塊状のフルオレニルピリジンまたはフルオレニルフェニルピリジン配位子を有する可溶性低分子量イリジウム錯体が、最近、合成された（非特許文献6）。

【0012】

EL配列における上記低分子量燐光性エミッタ材料の不都合な点は、消光プロセス、一般におよび特に、長い燐光性寿命による発光中心の飽和および/またはドーパントのマイグレーションプロセスによって生じる、比較的高い電流密度での発光効率の減少である（非特許文献7）。

【0013】

近年、燐光性金属錯体のポリマーへの直接共有結合が報告された。特許文献2には、ジアザ（ビピリジル）配位子によって共役ポリマー骨格と錯体化されるイリジウム金属錯体が開示されている。開示されたポリマーは、反対イオン（多価電解質）によって、荷電され、かつ包囲されて、結果として電界内でマイグレーションを生じ、そのマイグレーションが上記配列の安定性に悪影響を与える。しかしながら、これらのポリマーの発光は、橙色または赤色スペクトル領域に制限される。特許文献3には、燐光性金属錯体を含有する分岐状の共役または部分共役ポリマーが開示されており、モノマーの選択によって上記共役を妨害し、結果として望ましくない共役長さの縮小を引き起こし、それにより上記層による荷電キャリアの輸送が低下するという悪影響を生じる。更に、イリジウムモノマー混合物の使用のために特定組成を有するポリマーを調製することができなくなり、これは上記層による荷電キャリアの輸送に対して同様に不都合である。特許文献4には、燐光性金属錯体を含有する芳香族繰り返しユニットをベースとするポリマーマトリックスが開示されている。

30

40

【0014】

高い発光効率を有するポリマーLEDの製造に関して、簡単で経済的なキャストリングまたは印刷方法によって加工でき、かつ高い外部量子効率およびOLEDデバイスにおける長寿命を得ることができる有効な電界発光ポリマーエミッタ材料に対するかなりの要求が有る（OLED = 有機発光ダイオード）。

【0015】

従って、例えば、前述のLEDにおけるエミッタ材料としての使用に好適であり、溶液

50

からの塗布に有用である改善された燐光性ポリマーを提供することが目的であった。

【0016】

特に、白色有機発光ダイオード、即ち、白色光を放射する発光ダイオードが、液晶スクリーンの経済的バックライトとして、フラットイルミネーション光源として、またはカラーフィルターとの組み合わせによるフルカラーディスプレイの製造に対して、ますます興味深いものとなりつつある。

【0017】

有機発光ダイオードを用いて白色光を発することにに関して様々な可能性や概念がある。白色光は、三原色、赤色、緑色および青色の加法混色により形成するか、または補色、例えば青色と黄色光を混合することにより形成することができる。トータル可視スペクトル領域400~800nmにわたる非常に広くて均一な放射を有する時に、発光ダイオードは白色に見える。

10

【0018】

この放射は通常、単一エミッタ材料を用いては実現されないため、異なる色を有するエミッタ材料(成分)の混合物を使用しなければならない。異なる色を有するエミッタの均一で分離された放射を達成するために、個々のエミッタ材料を異なる層に互いから分離するように発光ダイオードの構造を選択することが優位性を有することが立証された。この分離なしに、例えば、青色と緑色または赤色エミッタ間の問題点のみを有して制御することができるエネルギー輸送プロセスを一般に行うと、青色成分が減少し、赤色成分が増加する(特許文献5)。しかしながら、荷電キャリア再結合、放射の予備調整を有効に、かつ各層毎にバランスをとって行うことを確実にするため、異なる層での上記エミッタの分離も重要である。これによって、付加的な中間層(例えば、それぞれの層での励起状態の配置のため)を含む複雑な多層構造となり(特許文献6)、従って、費用がかかり、大量生産にはあまり魅力がないものとなる。

20

【0019】

青色放射ポリマー、例えばポリフルオレンまたはポリビニルカルバゾール、および好適な赤色または橙色ドーピング染料を含有する白色ポリマー発光ダイオードが開示されている。ドーパント濃度は非常に正確に設定されなければならない、かつしばしば%オーダーのフラクションのみである(非特許文献8)。エミッタ層における低分子量ドーパントの分離、結晶化および/またはマイグレーションのため、ドーピングの場合にはいつも、長期安定性の低下の危険性がある。

30

【0020】

複数のエミッタ成分の選択により、個々のエミッタ成分の「特異なエージング(differential ageing)」と呼ばれる更に重大な不都合、即ち、白色点(多くの場合、無色点としても表される)からの色配置のずれを引き起こす個々のエミッタの異なる程度の迅速な退色を有する。

【0021】

各場合において異なる電流 電圧 輝度特性を有する種々のエミッタ成分が用いられるので、現在まで公知の白色発光ダイオードの多くは、色配置の印加電圧および輝度への依存性を示す。

40

【0022】

現在まで、ポリマー白色1部品エミッタ材料をベースとするたった2つの例が、文献に開示されている。

【0023】

非特許文献9には、1層発光ダイオードにおいて白色光を放射する、オキサジアゾール、フェニレン ピニレンおよびアルキルエーテルユニットを含有するコポリマーが開示されている。最大効率たった0.071cd/Aであり、操作電圧は非常に高く、電流は低く、かつ上記発光ダイオードは、色配置の電圧へのかなりの依存性を示す(12V青色 緑色、20V実質的に白色)。非特許文献10では、2層構造(銅フタロシアニン正孔注入層およびポリマーエミッタ層)において白色光を放射する、ジエチニルフルオレンお

50

よびチオフェンユニットを含有するコポリマーが研究されている。その外部量子効率はずっと0.01%であり、電圧11V以上でのみ電界発光が検出可能であり、かつデバイスを通ずる電流は低い(11Vで23.7mA/cm²)。それらは低い効率および満足できない電流電圧輝度特性を有するために、両方の例は工業用途には適合しない。

【0024】

更なる目的は、白色光を放射し、溶液から加工することができる1部品エミッタ材料を提供することである。これらは好ましくは、簡単なデバイス構造、例えば2層構造(正孔注入層およびエミッタ層)において、有効な白色放射を示すべきである。

【0025】

驚くべきことに、共役および中和され、少なくとも1つの共有結合した燐光性金属錯体燐光性ポリマーは、例えば前述のLEDにおけるエミッタ材料としての使用に好適であり、溶液からの塗布に有用であることが見出された。

【特許文献1】国際公開第WO 99/54936号パンフレット

【特許文献2】米国特許第0015432 A1号明細書

【特許文献3】欧州特許第1 138 746 A1号明細書

【特許文献4】国際公開第WO 01/96454号パンフレット

【特許文献5】欧州特許第A 1 182 244号明細書

【特許文献6】米国特許第A 6,447,934号明細書

【非特許文献1】タン(Tang)等のAppl. Phys. Lett. 1987年、第51巻、第913頁

【非特許文献2】A.クラフト(Kraft)等のAngew. Chem. Int. Ed. 1998年、第37巻、第402頁

【非特許文献3】ヤング(Yang)等のAppl. Phys. Lett. 1998年、第72巻、第21号、第2660頁

【非特許文献4】C.アダチ(Adachi)等のJ. Appl. Phys. 2001年、第90巻、第5048頁

【非特許文献5】S.ラマンスキー(Lamansky)のオーガニック・エレクトロニクス(Organic Electronics)2001年、第2巻、第53頁

【非特許文献6】J.C.オストロフスキー(Ostrowski)のChem. Commun. 2002年、第784~785頁

【非特許文献7】M.A.バルド(Baldo)等のPure Appl. Chem. 1999年、第71巻、第11号、第2095頁

【非特許文献8】キド(Kido)等のアプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)1995年、第67巻、第16号、第2281頁

【非特許文献9】リー(Lee)等のアプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)2001年、第79巻、第3号、第308頁

【非特許文献10】ザン(Zhan)等のシンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、2001年、第124巻、第323頁

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0026】

従って、本発明は、共役しており、中和しており、かつ少なくとも1つの共有結合した燐光性金属錯体を含有する燐光性ポリマーに関する。

【0027】

本明細書中では、共役した(conjugated)の語により、上記ポリマーの主鎖が完全に、または部分的に共役されていてもよいことを意味する。上記主鎖中の大きな共役長さは、良好な荷電キャリア輸送に対して優位であり、従って、そのような共役長さを有するポリマー、特に完全に共役した主鎖を有するポリマーが好ましい。

【0028】

10

20

30

40

50

本発明の燐光性共役ポリマーは好ましくは直鎖状であり、本明細書では、ある場合にはそれらは、燐光性金属錯体の共有結合に用いられるが、上記ポリマーの生長部位にはならず、従って分岐点にならない短い側鎖のみを含有することができることを意味する。

【0029】

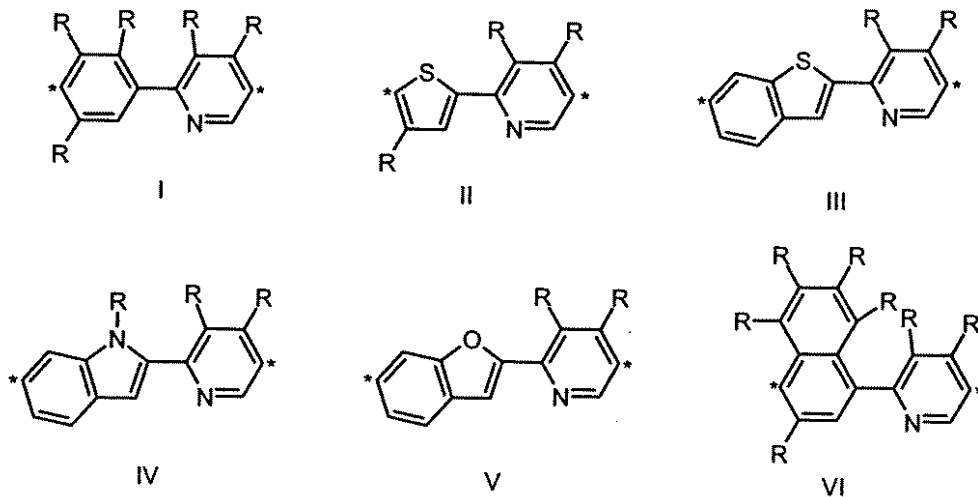
本発明の燐光性共役ポリマーは、電気励起の結果として、電界燐光性、即ち、例えばOLEDにおける燐光性を示す。しかしながら、それらは光学励起によっても燐光性を生じる。

【0030】

これらは、好ましくは、少なくとも1つの配位子 L^1 によって共役結合された少なくとも1つの燐光性金属錯体を含有し、上記配位子 L^1 が以下の式I~XXIXc:

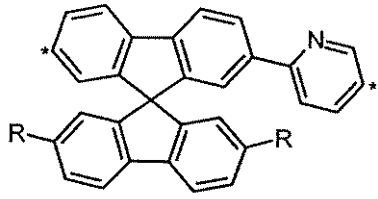
10

【化1】

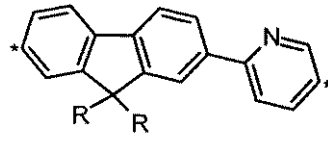


20

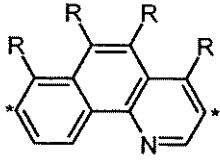
【化 2】



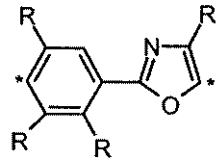
VII



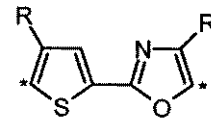
VIII



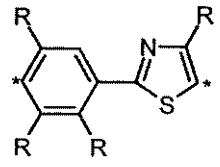
IX



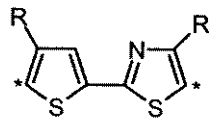
X



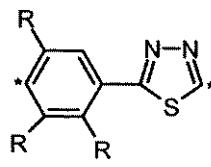
XI



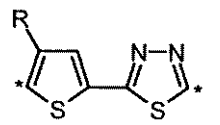
XII



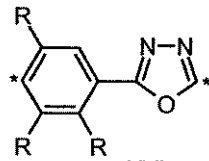
XIII



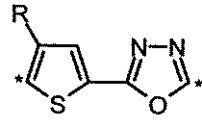
XIV



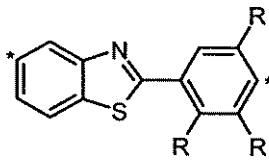
XV



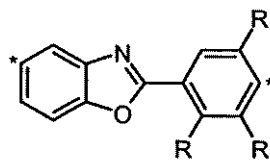
XVI



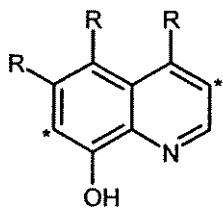
XVII



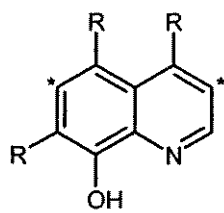
XVIII



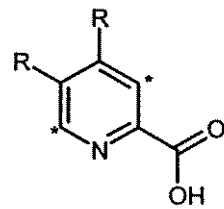
XIX



XX



XXI



XXII

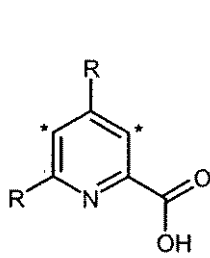
10

20

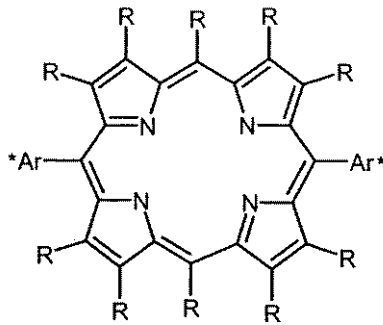
30

40

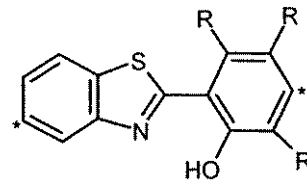
【化3】



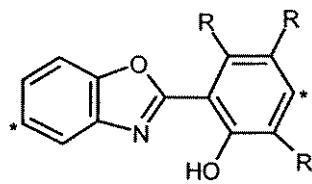
XXIII



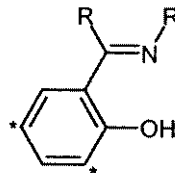
XXIV



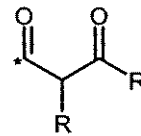
XXV



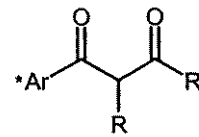
XXVI



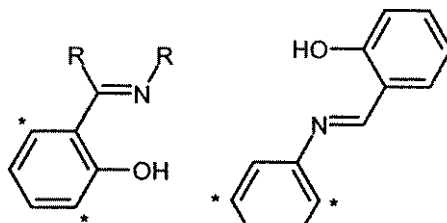
XXVIIa



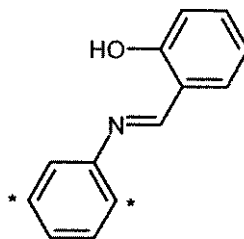
XXVIII



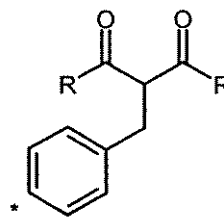
XXIX



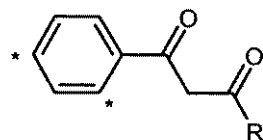
XXVIIb



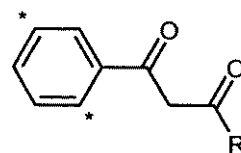
XXVIIc



XXIXa



XXIXb



XXIXc

(式中、Rは、同一または異なってもよく、互いに独立して、H、F、CF₃、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルコキシ基、任意にC₁~C₃₀アルキル置換したC₅~C₂₀アリールユニットおよび/または、環C原子5~9個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子1~3個を有する任意にC₁~C₃₀アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化したC₁~C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁~C₂₂アルコシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基を表すか、或いはアルキルまたはアリールカルボニル基、C₁~C₃₀アルキルを意味するアルキルおよびC₅~C₂₀アリールを意味するアリールを表し、かつ

Arは、任意に置換したフェニレン、ピフェニレン、ナフチレン、チエニレンおよび/またはフルオレニレンユニットを表す。)

のユニットを表す燐光性共役ポリマーである。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明の燐光性共役ポリマーにおいては、 L^1 は前述の側鎖の1つとして主鎖に直接共有結合した共役主鎖の構成要素であっても、またはスペーサー (spacer) として後述するリンカー (linker) によって上記主鎖に共有結合していても、または上記ポリマーの末端基の構成要素であってもよい。

【0032】

本発明の燐光性共役ポリマーにおいては、 L^1 は好ましくは、共役主鎖の構成要素であるか、または上記末端基の構成要素である。

【0033】

本発明の好ましい態様では、本発明の燐光性共役ポリマー中の L^1 は、上記末端基の構成要素である。 10

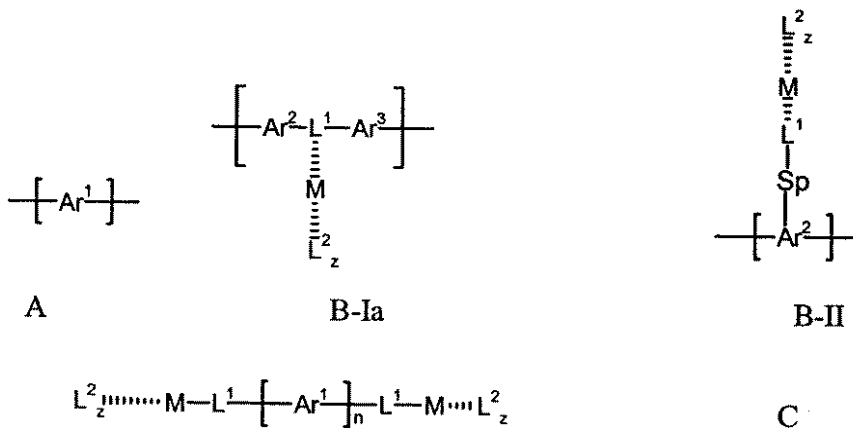
【0034】

金属中心への配位の場合、対応する配位部位で前述の配位子ユニット L^1 から H を任意に除去することができ、そして本発明の燐光性共役ポリマー中の L^1 は、これらの任意に除去した H 原子を有さない前述の構造を表す。これは、元のヒドロキシル基からの場合、特に炭素配位部位および酸素配位部位を介しての配位を用いる場合であってもよい。同様のものが、最初に後述される配位子 L^2 および L に適用する。

【0035】

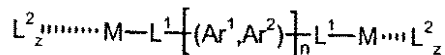
本発明は特に好ましくは、以下の一般式 A および B I または A および B I I の繰り返しユニットを含有するか、或いは以下の一般式 C または D : 20

【化4】



30

【化5】



D

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、同一または異なっていてもよく、互いに独立して、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、 40

L^1 および L^2 は、同一または異なっていてもよく、かつ

L^1 は、前述の意味の内の1つであり、構造 B I I、C および D の場合、第 2 のものが存在するなら 2 つの結合位置の内の 1 つが H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットによって、および/または直鎖状ま 50

たは分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基によって、或いはアルキル またはアリールカルボニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルを意味するアルキルおよび $C_5 \sim C_{20}$ アリールを意味するアリールによって飽和されており、

L^2 は、 L^1 と独立して、前述の L^1 の意味の内の 1 つであり、2 つの結合位置が互いに独立して、または第 2 の結合位置がない場合には上記結合位置が、H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび / または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットによって、および / または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基によって、或いはアルキル またはアリールカルボニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルを意味するアルキルおよび $C_5 \sim C_{20}$ アリールを意味するアリールによって飽和されており、かつ結合位置が上記式 I ~ XXIX 中の * で印をつけた位置として表され、

上記配位子 L^1 および L^2 が、キレート状に上記金属 M を錯体化し、

M は、イリジウム (III)、白金 (II)、オスミウム (II)、ガリウム (III) またはロジウム (III) を表し、

n は、3 ~ 10, 000 の整数を表し、

z は、0 ~ 3 の整数を表し、

Sp は、スペーサー、特に直鎖状または分岐状 $C_2 \sim C_{15}$ アルキレンユニット或いは窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される鎖ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する $C_2 \sim C_{15}$ ヘテロアルキレンユニット、 $C_5 \sim C_{20}$ アリーレンユニットおよび / または環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有するヘテロアリーレンユニット、或いは $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンカルボン酸ユニットまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンジカルボン酸ユニットまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンカルボキサミドユニットまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンジカルボキサミドユニットである) の構造を有する燐光性共役ポリマーに関する。

【0036】

本明細書中では、上記一般式 D は、 Ar^1 および Ar^2 は異なり、ブロックの形でまたはランダムに交互に分布する繰り返しユニット Ar^1 および Ar^2 を含有するコポリマー鎖を形成するという意味であると解されるべきであり、上記コポリマー鎖は、2 つの合計量が 100% になる場合に、0.1 ~ 99.9% の量の繰り返しユニット Ar^1 および 0.1 ~ 99.9% の量の繰り返しユニット Ar^2 を含有することができる。上記ポリマー中の全繰り返しユニット Ar^1 および Ar^2 の合計数は n である。

【0037】

繰り返しユニット B Ia 中の Ar^2 および Ar^3 が、繰り返しユニット A 中の Ar^1 と同一である場合、上記式に対応する本発明の燐光性共役ポリマーは、以下の一般式 A および B Ib :

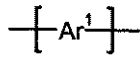
10

20

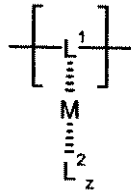
30

40

【化6】



A



B-Ib

(式中、 Ar^1 、 L^1 、 L^z 、 M および z は前述の意味を有する。) の繰り返しユニットを含有する。

10

【0038】

本発明の目的のために、一般式AおよびB I、即ちB IaおよびB Ib、またはB IIの繰り返しユニットを含有する本発明のポリマーは、一般式Aの各々複数の異なるユニット、特に2つの異なるユニット、即ち、一般式Aの複数の異なるユニットおよび一般式B I、即ちB IaおよびB Ib、またはB IIのユニットを含有してもよい。

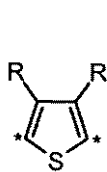
【0039】

本発明は、特に好ましくは、更に、

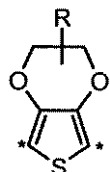
Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、同一または異なっていてもよく、互いに独立して、式XXXおよびXXXIのチオフェンユニット、式XXXII~XXXIVのベンゼン、ピフェニルおよびフルオレンユニットおよび/または式XXXV~XXXVIIの複素環および/または式XXXVIII~XXXIXのユニットを表す

20

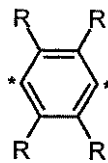
【化7】



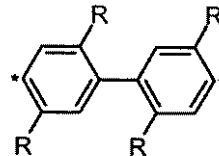
XXX



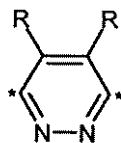
XXXI



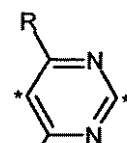
XXXII



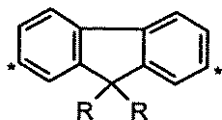
XXXIII



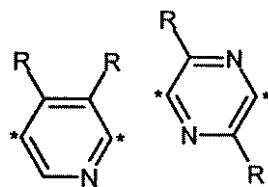
XXXVI



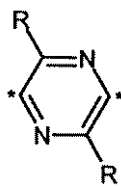
XXXVII



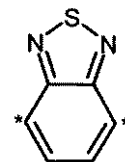
XXXIV



XXXV



XXXVIII

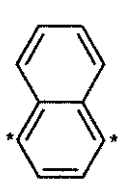


XXXIX

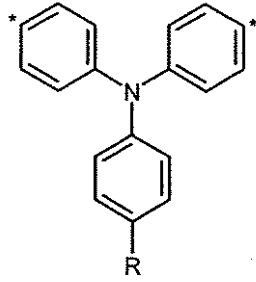
30

40

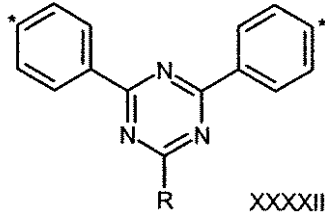
【化 8】



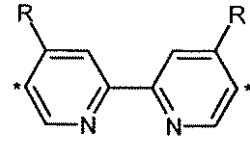
XXXX



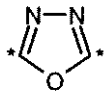
XXXXI



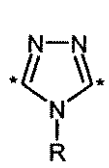
XXXXII



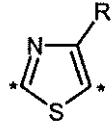
XXXXIII



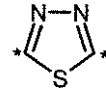
XXXXIV



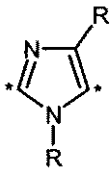
XXXXV



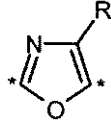
XXXXVIII



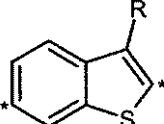
XXXXIX



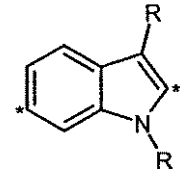
XXXXVI



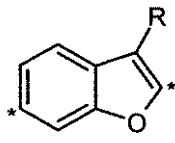
XXXXVII



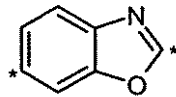
XXXXX



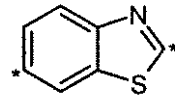
XXXXXI



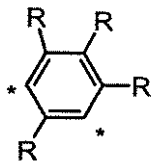
XXXXXII



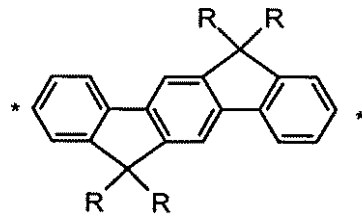
XXXXXIII



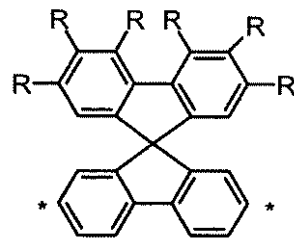
XXXXXIV



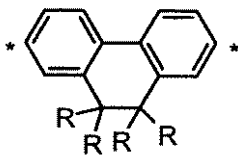
XXXXXV



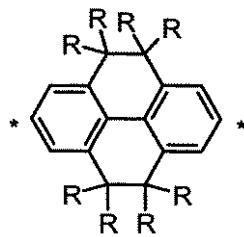
XXXXXVI



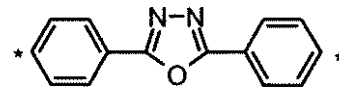
XXXXXVII



XXXXXVIII



XXXXXIX



XXXXXX

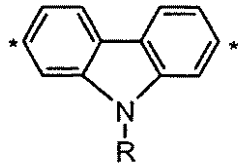
10

20

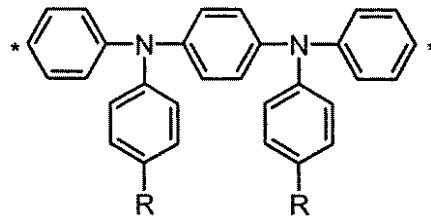
30

40

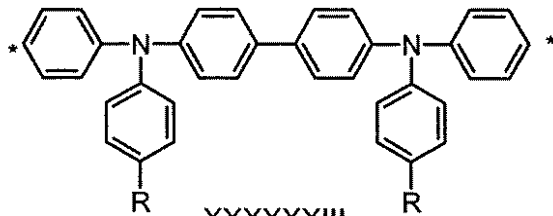
【化 9】



XXXXXXI



XXXXXXII



XXXXXXIII

10

(式中、Rは、同一または異なってもよく、互いに独立して、H、F、CF₃、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルコキシ基、任意にC₁～C₃₀アルキル置換したC₅～C₂₀アリールユニットおよび/または、環C原子5～9個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子1～3個を有する任意にC₁～C₃₀アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化したC₁～C₂₂アルキル基、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルコシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基を表すか、或いはアルキルまたはアリールカルボニル基、C₁～C₃₀アルキルを意味するアルキルおよびC₅～C₂₀アリールを意味するアリールを表し、および

20

L¹およびL²は同一または異なり、かつ前述の意味を有し、M、n、zおよびSpは前述の意味を有する)

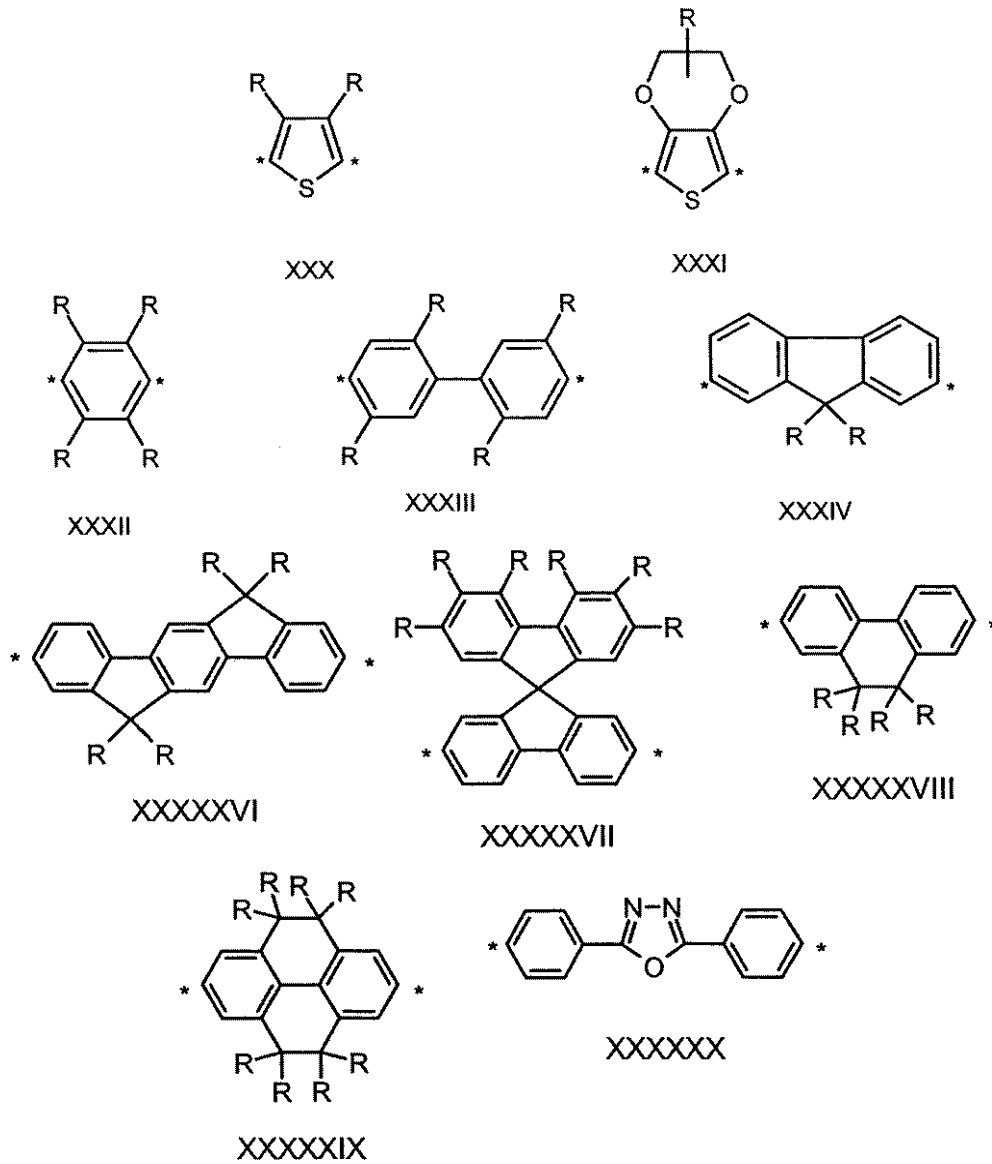
一般式AおよびB Ia、AおよびB IbまたはAおよびB IIの繰り返しユニットを含有するか、或いは一般式CまたはDの構造を有する燐光性共役ポリマーに関する。

30

【0040】

これらは、特に好ましくは、Ar¹、Ar²およびAr³は、同一または異なってもよく、互いに独立して、式XXXおよびXXXIのチオフエンユニット、式XXXII～XXXIVのベンゼン、ピフェニルおよびフルオレンユニットおよび/または式XXXV～XXXVIIIのユニットから選択されるユニットを表し、

【化10】



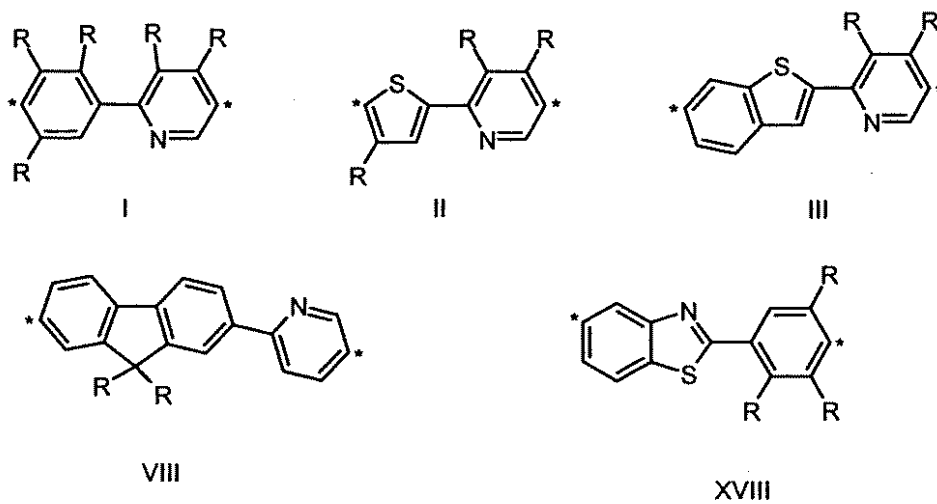
10

20

30

L^1 および L^2 が、式 I、II、III、VIII、XVIII、XX、XXI、XXII、XXIII、XXIV、XXVIIa、XXVIII、XXIX および XXXIXa から選択されるユニットである

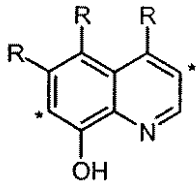
【化11】



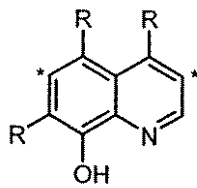
40

50

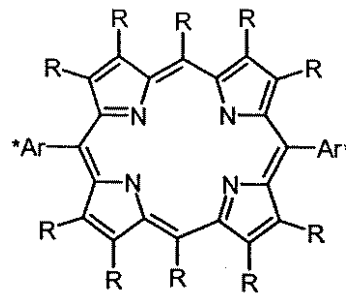
【化 1 2】



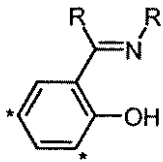
XX



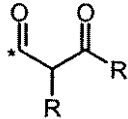
XXI



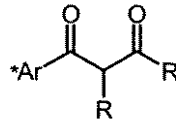
XXIV



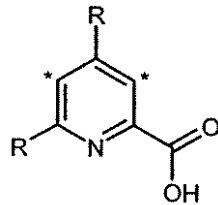
XXVIIa



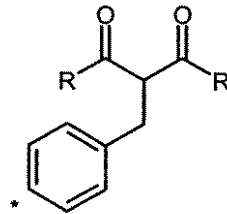
XXVIII



XXIX



XXIII



XXIXa

10

20

(式中、Rは、前述の意味の内の1つを有し、

Mは、オスミウム(II)、イリジウム(III)、白金(II)またはロジウム(II)を表し、

30

nは、5～500の整数を表し、

zは、1～3の整数を表し、

Spは、C₁～C₆アルキレンオキシまたはC₁～C₆アルキレンカルボン酸またはC₁～C₆アルキレンジカルボン酸を表す)

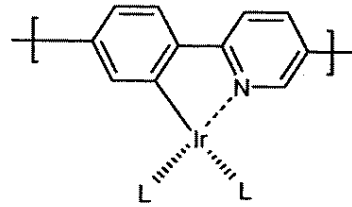
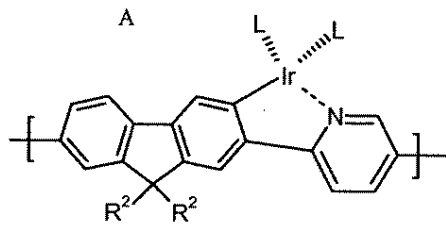
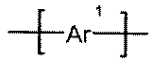
一般式AおよびB Ia、AおよびB IbまたはAおよびB IIの繰り返しユニットを含有するか、または一般式CまたはDの構造を有する燐光性共役ポリマーである。

【0041】

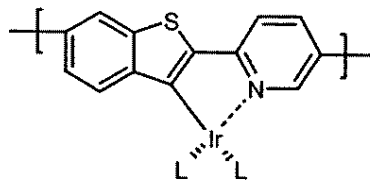
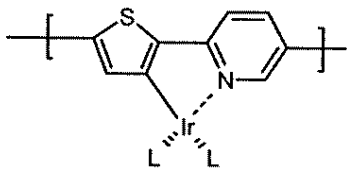
これらは、更に特に好ましくは、以下の一般式AおよびB I 1～B I 6またはAおよびB II 1～B II 4から選択される繰り返しユニットを含有するか、或いは一般式C 1、C 2またはC 3或いはD 1、D 2またはD 3の構造を有する

40

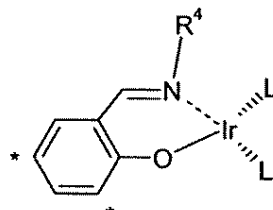
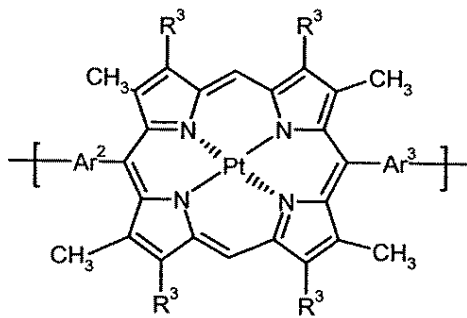
【化 1 3】



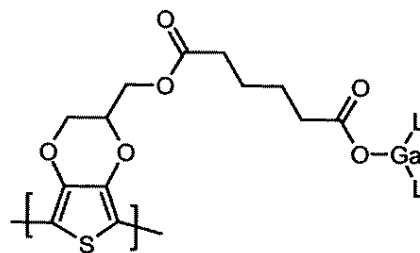
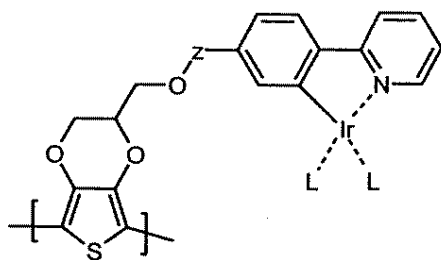
10



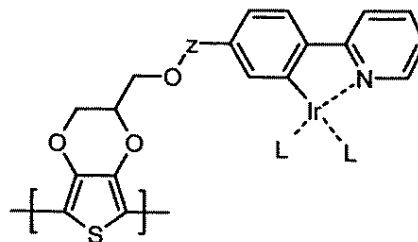
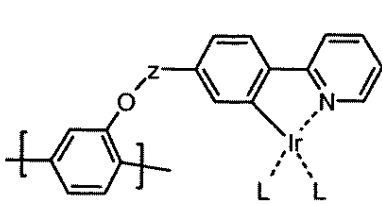
20



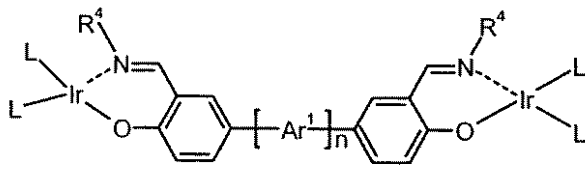
30



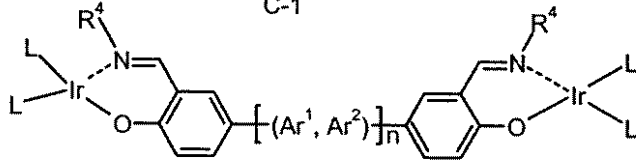
40



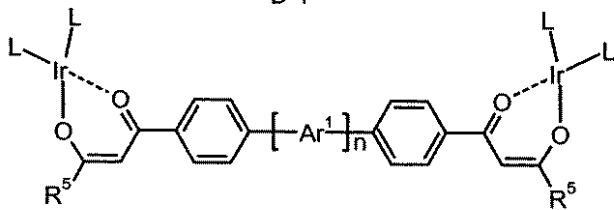
【化 1 4】



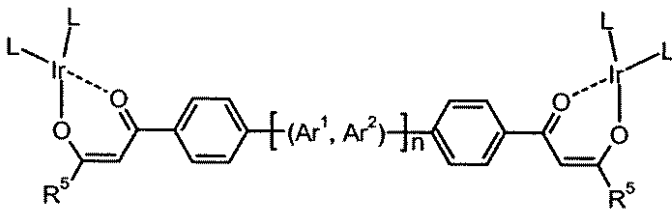
C-1



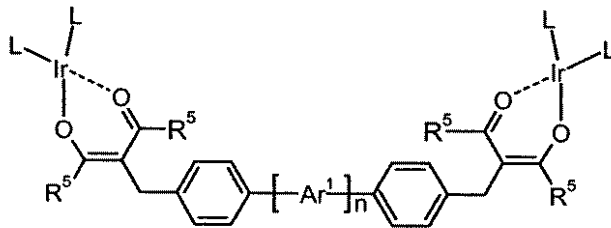
D-1



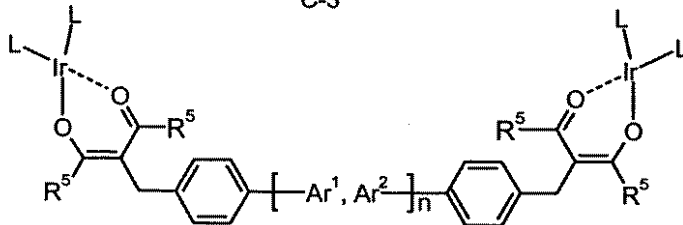
C-2



D-2



C-3



D-3

(Ar¹ が、

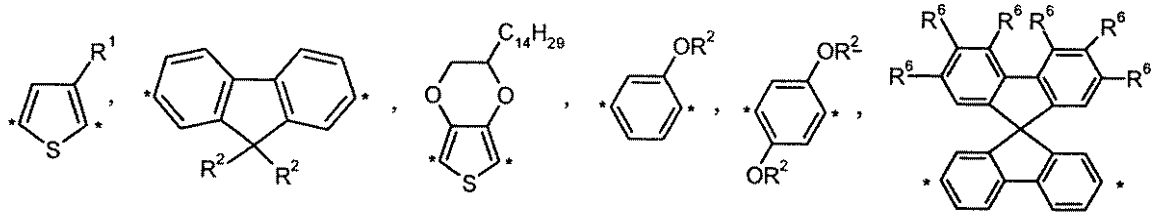
10

20

30

40

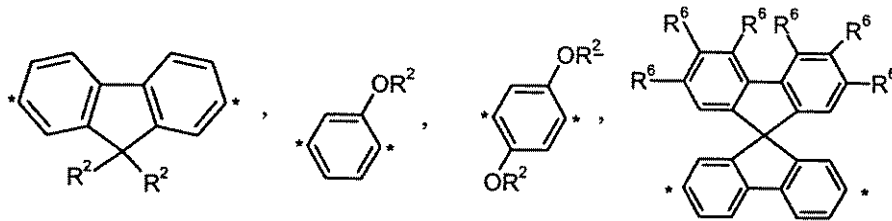
【化15】



から選択されるユニットを表し、好ましくは

10

【化16】

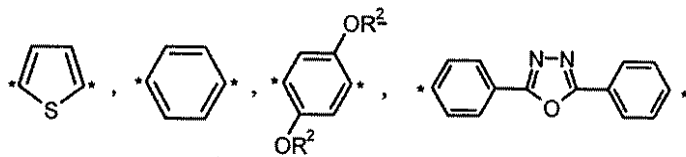


から選択されるユニットを表し、

Ar^2 が、

20

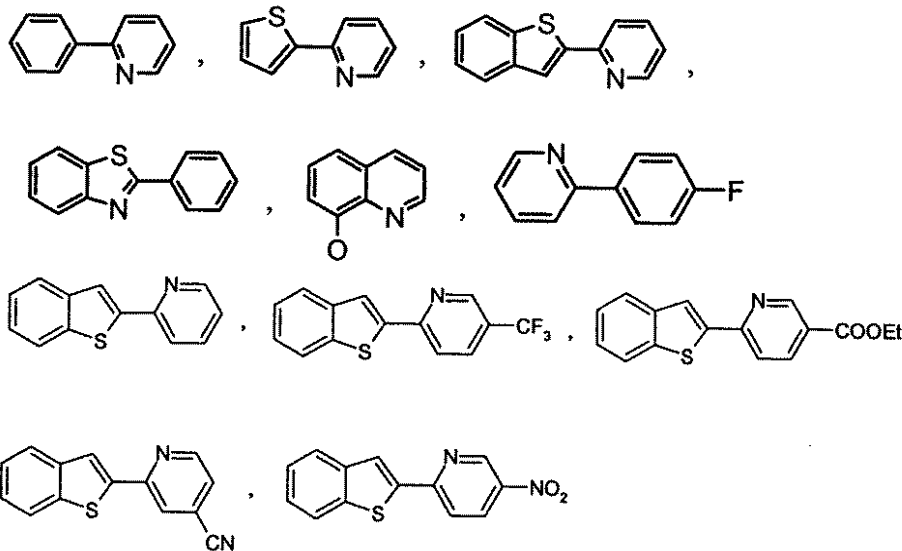
【化17】



から選択されるユニットを表し、

L が、

【化18】



30

から選択される配位子を表し、

R^1 が、ドデシルを表し、

R^2 が、 n オクチルおよび2 エチルヘキシルを表し、

R^3 が、メチルおよびエチルを表し、

R^4 が、メチルおよび n ヘキシルを表し、

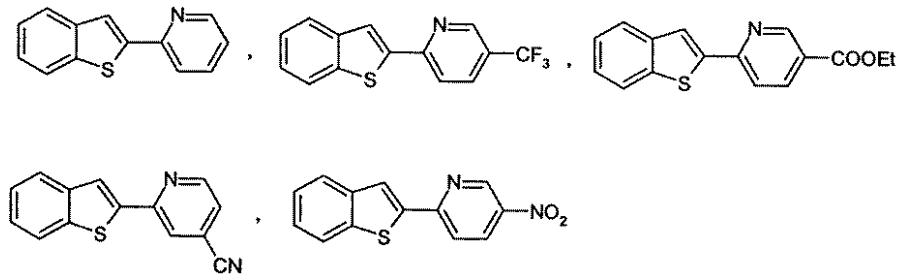
50

R⁵ が、メチルおよびフェニルを表し、
 R⁶ が、H、直鎖状または分岐状 C₁ ~ C₂₂ アルキル基或いは直鎖状または分岐状 C₁ ~ C₂₂ アルコキシ基を表し、
 Z が、CH₂ または C=O 基を表し、
 n が、前述の意味を有する)
 燐光性共役ポリマーである。

【0042】

本発明の好ましい態様では、L または L² は特に、以下の式：

【化19】



から選択される配位子を表す。

【0043】

得られる本発明の燐光性ポリマーは、特に赤色エミッタに好適である。

【0044】

繰り返しユニット A および B の合計数は p であり、B は一般式 B I (即ち、B I a または B I b) 或いは B I I、好ましくは B I 1 ~ B I 5 または B I 6 或いは B I I 1 ~ B I I 4 を表し、p は 3 ~ 10, 000、好ましくは 5 ~ 500 の整数を表す。上記繰り返しユニット A および B は、上記ポリマー中において、ブロックの形でまたはランダムに交互に分布してもよい。2つの合計量が 100% になる場合に、ポリマー中の繰り返しユニットの合計数をベースとする、繰り返しユニット A の量は 0 ~ 99.9%、好ましくは 75.0 ~ 99.9% であってもよく、ポリマー中の繰り返しユニットの合計数をベースとする、繰り返しユニット B の量は 0.1 ~ 100%、好ましくは 0.1 ~ 25% であってもよい。

【0045】

本明細書で、前述のユニット L¹、L²、Ar¹、Ar² または Ar³ 中のすべての基 R は、これらのユニットの内からの異なるユニット中で同一または異なってもよく、かつ、これらのユニットの内の 1 つの中で同一または異なってもよい。

【0046】

結合位置としても表される、すべての前述および以下の一般式において * で印をつけた位置は、それぞれのユニットの更に同一または異なるユニットへの結合が影響を受ける位置を意味するものと解されるべきである。

【0047】

本発明の燐光性共役ポリマーの末端基では、例えば一般式 C、C₁、C₂ または C₃ 或いは D、D₁、D₂ または D₃ の構造を有する本発明の燐光性ポリマーの場合には、好ましくは燐光性金属錯体が配位子 L¹ によって結合するか、或いは一般式 A および B の繰り返しユニットを有する本発明の燐光性ポリマーの場合には、自由結合位置が好ましくは H またはアリール、特に好ましくはフェニルによって飽和される。

【0048】

好ましい態様では、本発明の燐光性共役ポリマーは特定の組成を有する公知の燐光性ポリマーを超える優位性を有し(本明細書中で特定の組成は、鎖長とは関係しない)；本発明の燐光性共役ポリマーは、非錯体化配位子ポリマーと同様に、鎖長分布または分子量分布 (Mw) を有する。この特定の組成は、容易に精製することができ、明確に特徴づける

10

20

30

40

50

ことができ、対応する遷移金属前駆体錯体で錯体化することができる非錯体化配位子ポリマーの特殊な調製の結果である。

【0049】

驚くべきことに、燐光性共役ポリマーは、白色光を放射し、溶液から製造することができる少なくとも1つの共有結合した燐光性金属錯体の燐光性に加えて、その共役主鎖において蛍光性を示すことが更に見出された。

【0050】

本発明のそのような燐光性ポリマーは、以下に発光ポリマー (l u m i n e s c e n t p o l y m e r) として表される。

【0051】

より好ましくは、本発明の発光ポリマーおよびそれらの成分に対する構造の数は、本発明の燐光性ポリマーの数には依存しない。本発明の発光ポリマーの構造およびそれらの成分に対する数は、括弧 () 内に表示され、従って、本発明の燐光性ポリマーおよびそれらの成分に対する数とは容易に区別される。

【0052】

従って、本発明は、共役主鎖を有し、少なくとも1つの共有結合金属錯体を含有し、発光が該共役主鎖の蛍光および該少なくとも1つの共有結合金属錯体の燐光の組合せであることを特徴とする発光ポリマーに関する。

【0053】

本明細書中で、共役した (c o n j u g a t e d) とは、上記ポリマーの主鎖が完全に、または部分的に共役されていてもよいことを意味する。上記主鎖中の大きな共役長さは、良好な荷電キャリア輸送に対して優位であり、従って、そのような共役長さを有するポリマー、特に完全に共役した主鎖を有するポリマーが好ましい。

【0054】

本発明の発光ポリマーは好ましくは直鎖状であり、本明細書では、ある場合にはそれらは、燐光性金属錯体の共有結合に用いられるが、上記ポリマーの生長部位にはならず、従って分岐点にならない短い側鎖のみを含有することができることを意味する。

【0055】

本発明の発光ポリマーは、電気励起の結果として、電界発光性、即ち、例えばOLEDにおける発光を示す。しかしながら、それらは光学励起によっても発光する。

【0056】

本発明の発光ポリマーは、好ましくは白色光を放射する。本明細書中では、白色光は、CIE 1931 (国際照明委員会 ; C o m m i s s i o n I n t e r n a t i o n a l e d e l ' E c l a i r a g e) の色度図における色配置によって定義され、色座標 x が値 $0.20 \sim 0.46$ を有し、 x と独立して、色座標 y が値 $0.20 \sim 0.46$ を有する光を意味すると解されるべきである。本明細書中では、これにより、白色光はCIE 1931の色度図において $x = 0.33 \pm 0.13$ および $y = 0.33 \pm 0.13$ の色座標によって定義され、 x および y は互いに独立して、 $0.20 \sim 0.46$ の同一または異なる値を表すことができる色配置を有する白色または白色状の光である。色座標を表す上記値の範囲は連続な値の範囲である。特に好ましくは、本発明の発光ポリマーは、CIE 1931の色度図における色配置によって定義され、色座標 x が値 $0.28 \sim 0.38$ を有し、 x と独立して、色座標 y が値 $0.28 \sim 0.38$ を有することができる白色光を放射する。

【0057】

本明細書中では、放射光は、上記共役主鎖の蛍光性と少なくとも1つの共有結合した金属錯体の燐光性の組み合わせであり、放射光は、それぞれの場合に個々に考慮され、白色と異なる色であってもよく、これも好ましい。上記放射光を全体として白色に見えるようにするのは、例えば原色、赤色、緑色および青色の放射光、または補色の混合物の加法混色だけである。

【0058】

10

20

30

40

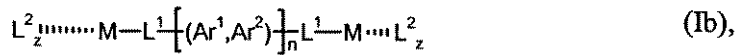
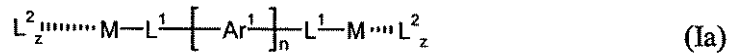
50

本発明は好ましくは、少なくとも1つの金属錯体が、同一または異なっていてもよく、上記共役主鎖の分子鎖末端に共有結合している発光ポリマーに関する。

【0059】

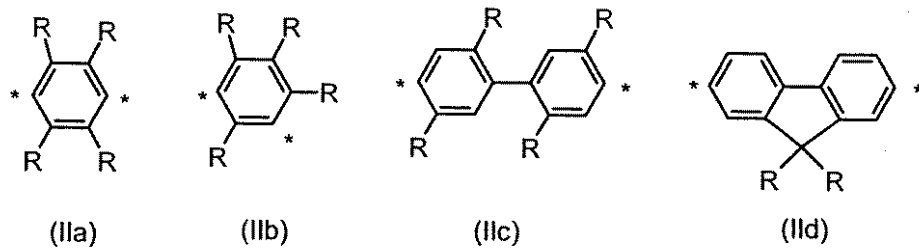
これらは、特に好ましくは、以下の一般式(Ia)または(Ib)：

【化20】

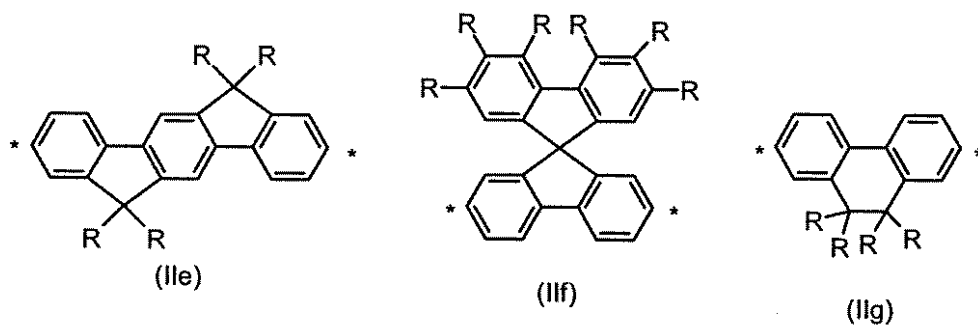


[式中、 Ar^1 は、任意に置換されたフェニレンユニット(IIa)または(IIb)、ビフェニレンユニット(IIc)、フルオレニレンユニット(IId)、ジヒドロインデノフルオレニレンユニット(IIe)、スピロビフルオレニレン(II f)、ジヒドロフェナントリレンユニット(IIg)またはテトラヒドロピレニレンユニット(IIh)から選択されるユニットを表し、

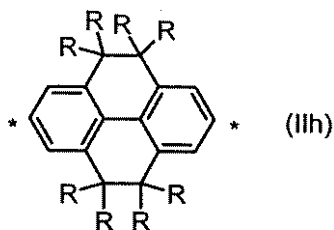
【化21】



20



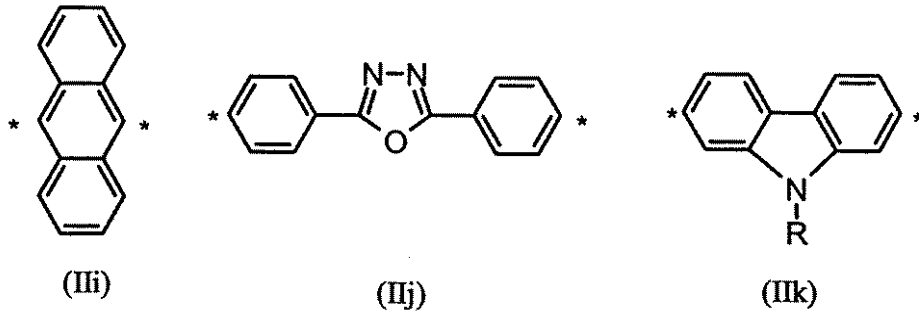
30



40

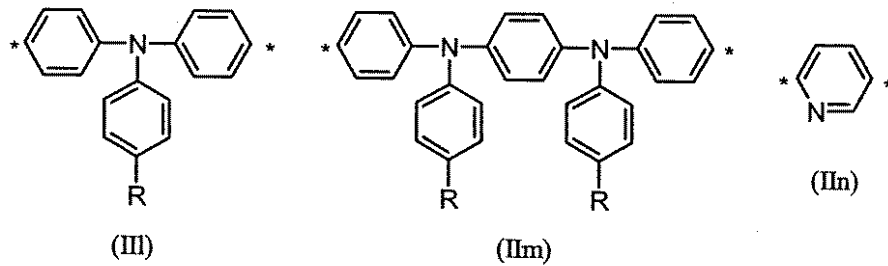
Ar^2 は、 Ar^1 と異なり、(IIa) ~ (IIq)：

【化 2 2】

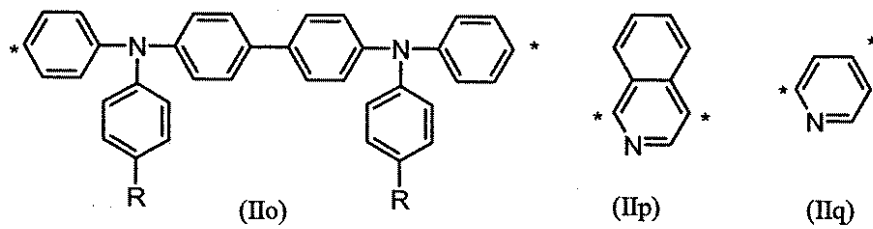


10

【化 2 3】



20



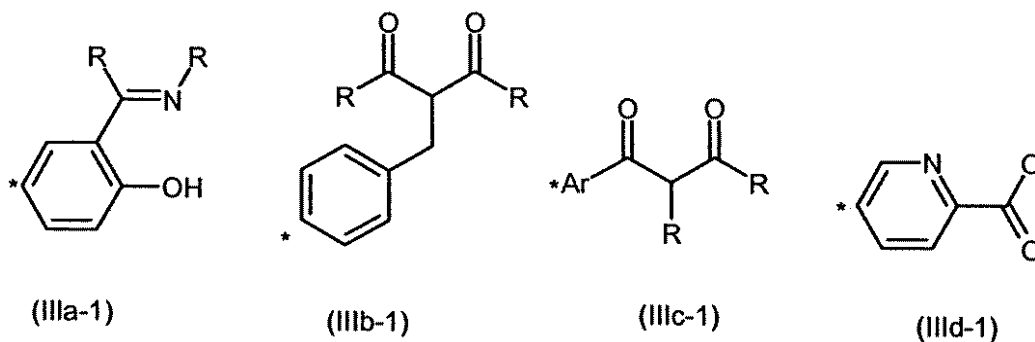
から成る群から選択されるユニットを表し、

L^1 および L^2 は、各場合において、それぞれ同一または異なっていてもよく、かつ

30

L^1 は、以下の式 (IIIa-1) ~ (III d-1) :

【化 2 4】



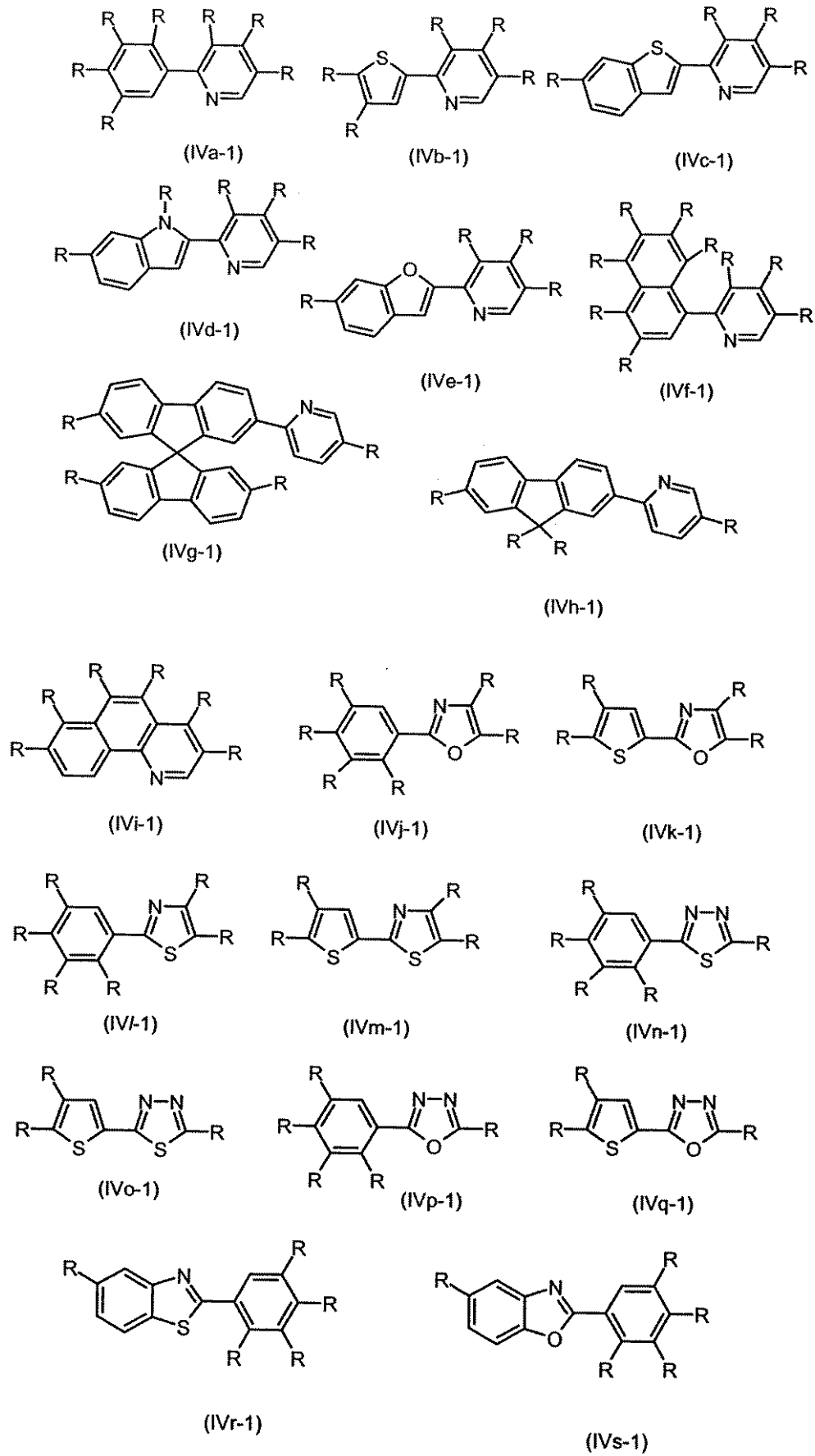
40

(ここで、Ar は、任意に置換したフェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、チエニレンまたはフルオレニレンユニットから選択されるユニットを表す。)

の配位子であり、

L^2 は、 L^1 と独立して、以下の式 (IV a-1) ~ (IV y-1) :

【化 25】



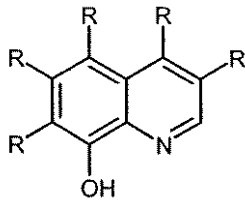
10

20

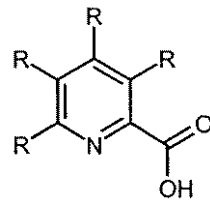
30

40

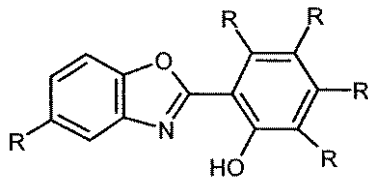
【化 2 6】



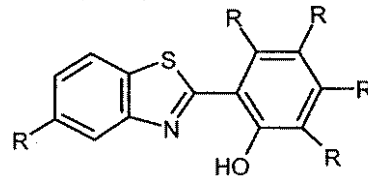
(IVt-1)



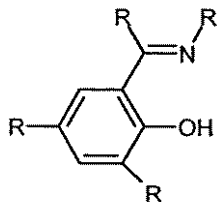
(IVu-1)



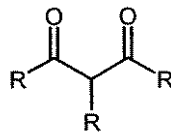
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

のユニットから選択される配位子であり、

上記 L^1 および L^2 は、キレート状に上記金属 M を錯体化し、

M は、イリジウム (I I I)、白金 (I I)、オスミウム (I I) またはロジウム (I I) を表し、

n は、3 ~ 10, 0 0 0、好ましくは 1 0 ~ 5, 0 0 0、より好ましくは 2 0 ~ 1, 0 0 0、最も好ましくは 4 0 ~ 5 0 0 の整数を表し、

z は、1 ~ 3 の整数を表し、

R は、同一または異なる基であり、互いに独立して、H、F、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび / または、環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、および / または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基を表すか、或いはアルキル またはアリールカルボニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルを意味するアルキルおよび $C_5 \sim C_{20}$ アリールを意味するアリールを表す。]

の構造を有する発光ポリマーである。

【0060】

上記発光ポリマーは好ましくは分子量分布を有するため、上記および以下の一般式 (I a) および (I b) において、n は繰り返しユニットの平均数を意味すると解されるべきである。

【0061】

上記金属中心への配位の場合、対応する配位部位で前述の配位子ユニット L^1 または L^2

10

20

30

40

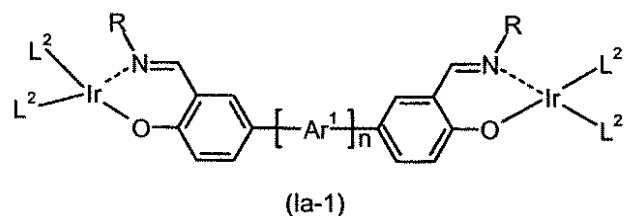
50

² から H を任意に除去することができ、そして本発明の燐光性共役ポリマー中の L¹ は、これらの任意に除去した H 原子を有さない前述の構造を表す。これは、特に炭素配位部位および酸素配位部位を介しての配位を用いる、元のヒドロキシル基からの場合であってもよい。

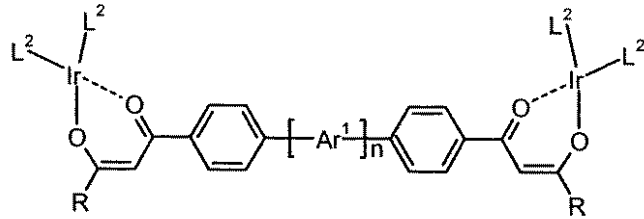
【0062】

これらは特に好ましくは、以下の一般式 (I a 1)、(I a 2)、(I b 1)、(I b 2)、(I a 3) または (I b 3) :

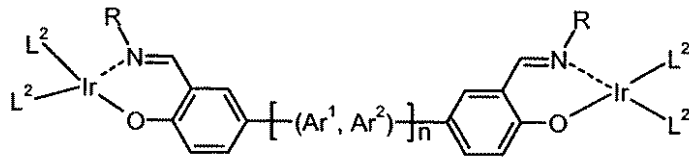
【化27】



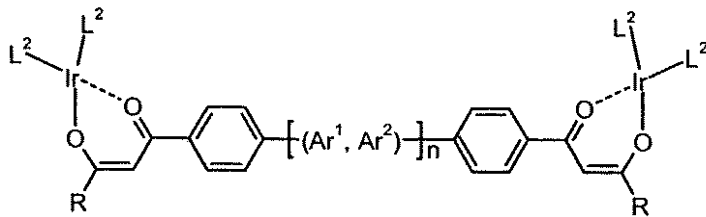
【化 2 8】



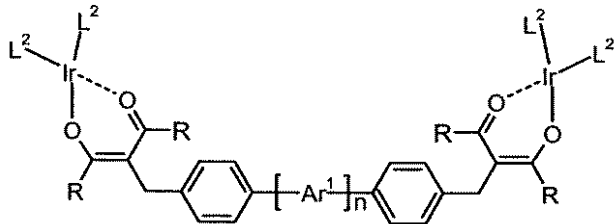
(Ia-2)



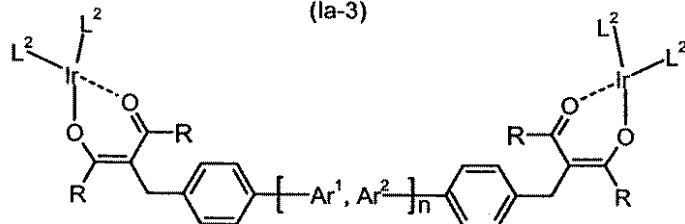
(Ib-1)



(Ib-2)



(Ia-3)



(Ib-3)

(式中、Rは、直鎖状または分岐状C₁～C₂₂アルキル基、或いは直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化したC₁～C₂₂アルキル基を表し、かつn、Ar¹、Ar²およびL²は前述の意味を有する。)の構造を有する発光ポリマーである。

【0063】

本明細書中では、上記一般式(Ib 1)、(Ib 2)および(Ib 3)は、Ar¹およびAr²は異なり、ブロックの形でまたはランダムに交互に分布する繰り返しユニットAr¹およびAr²を含有するコポリマー鎖を形成し、上記コポリマー鎖は、2つの合計量が100%になる場合に、0.1～99.9%の量の繰り返しユニットAr¹および0.1～99.9%の量の繰り返しユニットAr²を含有することが

10

20

30

40

50

できるという意味であると解されるべきである。上記ポリマー中の全繰り返しユニット Ar^1 および Ar^2 の合計数は n である。

【0064】

本発明はまた好ましくは、上記少なくとも1つの金属錯体が、同一または異なっているもよく、上記共役主鎖に共有結合している発光ポリマーに関する。

【0065】

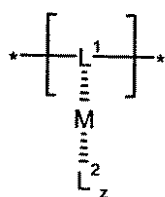
これらは、特に好ましくは、以下の一般式 (Ic-1) および (Id)、または (Ic-1)、(Ic-2) および (Id) :

【化29】



(Ic-1)

(Ic-2)



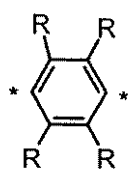
(Id)

10

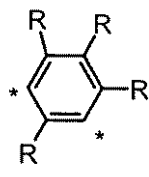
20

[式中、 Ar^1 は、任意に置換されたフェニレンユニット (IIa) または (IIb)、ビフェニレンユニット (IIc)、フルオレニレンユニット (IId)、ジヒドロインデノフルオレニレンユニット (IIe)、スピロビフルオレニレン (IIf)、ジヒドロフェナントリレンユニット (IIg) またはテトラヒドロピレニレンユニット (IIh) から選択されるユニットを表し、

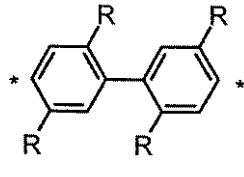
【化30】



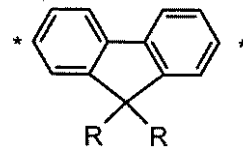
(IIa)



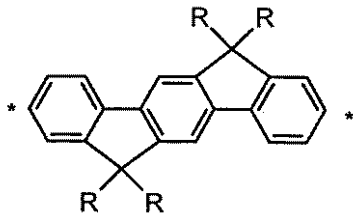
(IIb)



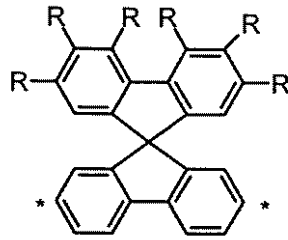
(IIc)



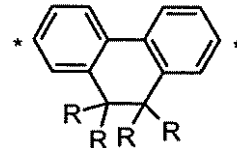
(IIId)



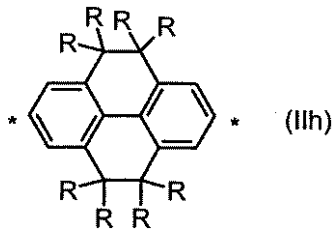
(IIe)



(IIIf)



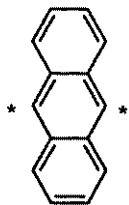
(IIg)



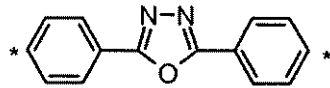
(IIh)

Ar^2 は、 Ar^1 と異なり、(IIa) ~ (IIq) :

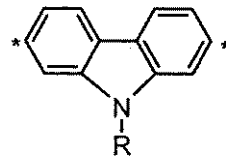
【化31】



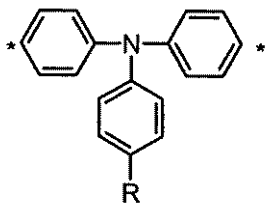
(IIi)



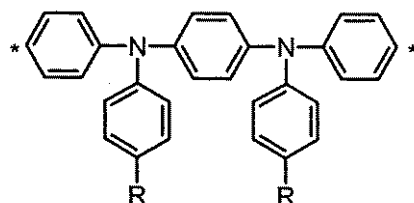
(IIj)



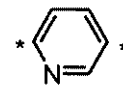
(IIk)



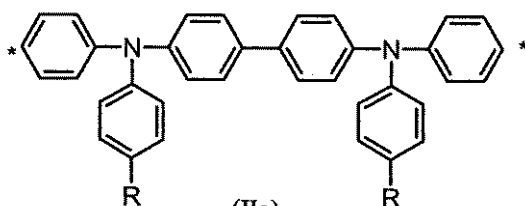
(IIl)



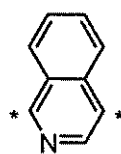
(IIm)



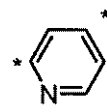
(IIn)



(IIo)



(IIp)



(IIq)

10

20

30

40

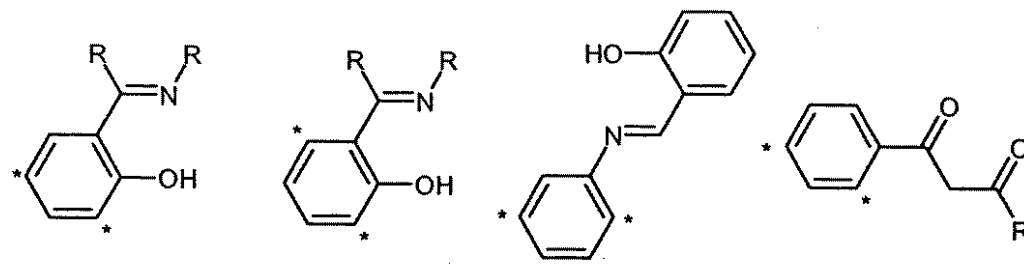
50

から成る群から選択されるユニットを表し、

L^1 および L^2 は、各場合において、それぞれ同一または異なっていてもよく、かつ

L^1 は、以下の式 (IIIa-2) ~ (IIIi-1) :

【化32】



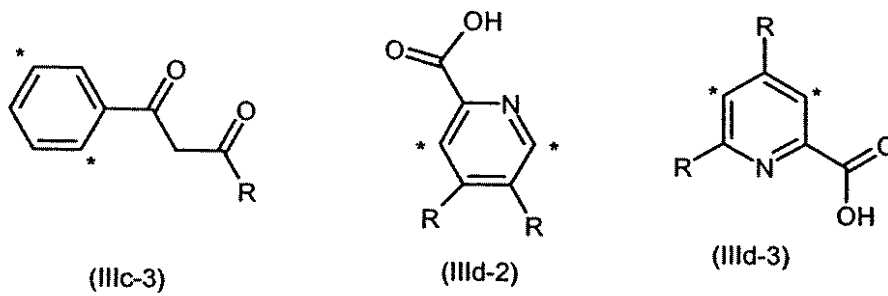
(IIIa-2)

(IIIa-3)

(IIIa-4)

(IIIc-2)

10

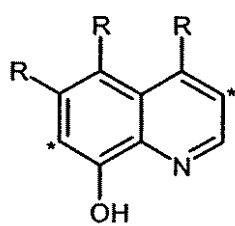


(IIIc-3)

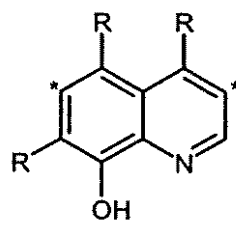
(III d-2)

(III d-3)

20

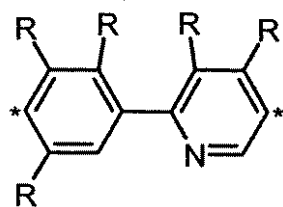


(IIIe-1)

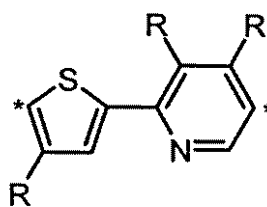


(IIIe-2)

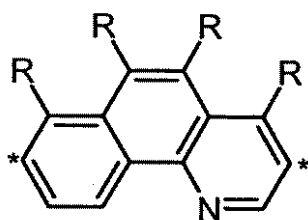
30



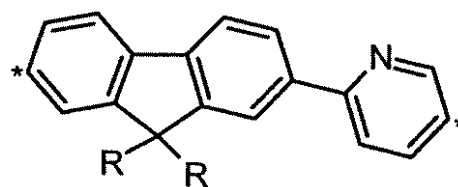
(III f-1)



(III g-1)



(III h-1)



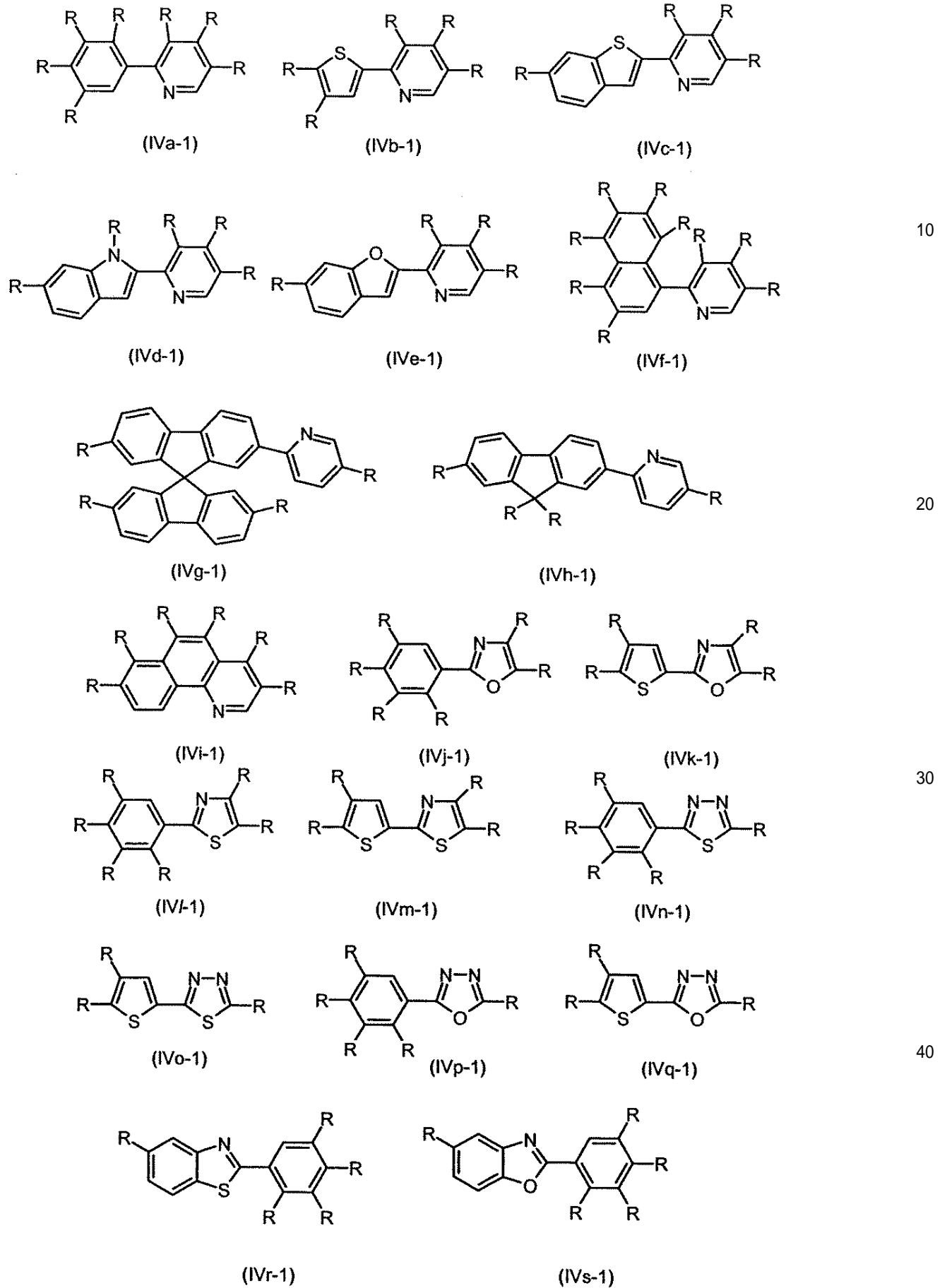
(III i-1)

40

の配位子であり、

L^2 は、 L^1 と独立して、以下の式 (IV a-1) ~ (IV y-1) :

【化 3 3】



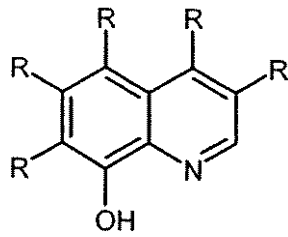
10

20

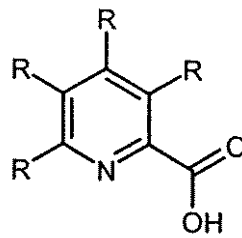
30

40

【化34】

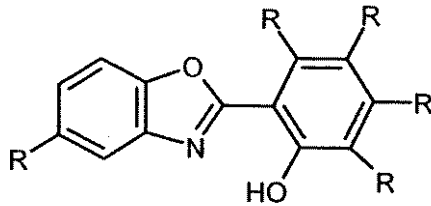


(IVt-1)

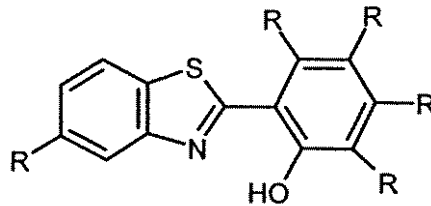


(IVu-1)

10

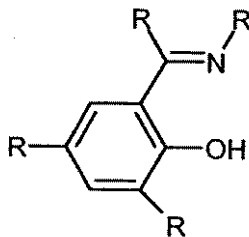


(IVv-1)

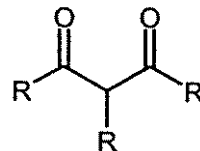


(IVw-1)

20



(IVx-1)



(IVy-1)

のユニットから選択される配位子であり、

上記 L^1 および L^2 は、キレート状に上記金属 M を錯体化し、

30

M は、イリジウム (III)、白金 (II)、オスミウム (II) またはロジウム (II) を表し、

n は、3 ~ 10, 000、好ましくは 10 ~ 5, 000、より好ましくは 20 ~ 1, 000、最も好ましくは 40 ~ 500 の整数を表し、

z は、1 ~ 3 の整数を表し、

R は、同一または異なる基であり、互いに独立して、 H 、 F 、 CF_3 、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコキシ基、任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換した $C_5 \sim C_{20}$ アリールユニットおよび/または

環 C 原子 5 ~ 9 個および窒素、酸素および硫黄から成る群から選択される環ヘテロ原子 1 ~ 3 個を有する任意に $C_1 \sim C_{30}$ アルキル置換したヘテロアリールユニットを表し、および/または直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルコシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノまたはアルキルアリールアミノ基を表すか、或いはアルキル またはアリールカルボニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルを意味するアルキルおよび $C_5 \sim C_{20}$ アリールを意味するアリールを表す。]

40

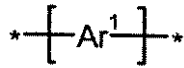
の n 回繰り返しユニットを含有する発光ポリマーである。

【0066】

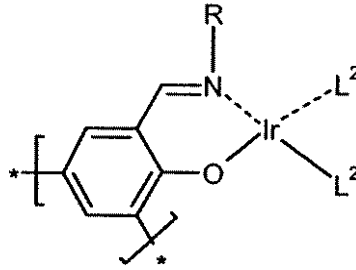
これらは、更に特に好ましくは、以下の一般式 (Ic-1) ~ (Id-1) :

50

【化 3 5】



(Ic-1)



(Id-1)

10

(式中、Rは、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基、或いは直鎖状または分岐状の部分的にフッ素化または過フッ素化した $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基を表し、かつ

n 、 Ar^1 および L^2 は前述の意味を有する。)

の n 回繰り返しユニットを含有する発光ポリマーである。

【0067】

繰り返しユニット (Ic) および (Id) [ここで、(Ic) は一般式 (Ic-1) または (Ic-1) および (Ic-2) を表し、かつ (Id) は一般式 (Id) または (Id-1) を表す。] の合計数は n であり、 n は $3 \sim 10,000$ 、好ましくは $10 \sim 5,000$ 、より好ましくは $20 \sim 1,000$ 、最も好ましくは $40 \sim 500$ であり、本明細書中では、本発明の発光ポリマーは好ましくは分子量分布を有するため、 n は繰り返しユニットの平均数を意味するといつても解される。

20

【0068】

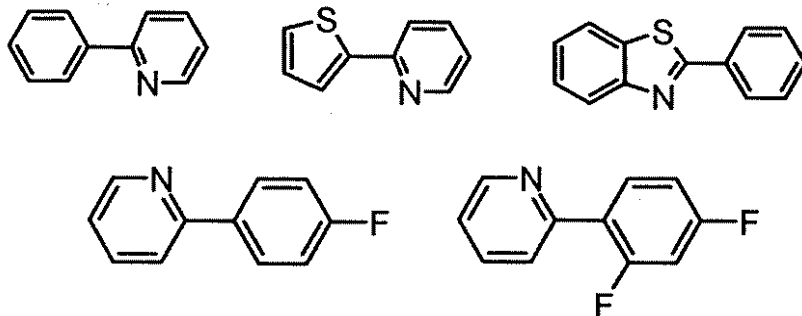
上記繰り返しユニット (Ic) および (Id) は、上記ポリマー中において、ブロックの形でまたはランダムに交互に分布してもよい。2つの合計量が 100% になる場合に、ポリマー中の繰り返しユニットの合計数をベースとする、繰り返しユニット (Ic) の量は $0.1 \sim 99.9\%$ 、好ましくは $75.0 \sim 99.9\%$ であってもよく、ポリマー中の繰り返しユニットの合計数をベースとする、繰り返しユニット (Id) の量は $0.1 \sim 100\%$ 、好ましくは $0.1 \sim 25\%$ であってもよい。好ましい態様では、同様に2つの合計量が 100% になる場合に、ポリマー中の繰り返しユニットの合計数をベースとする、繰り返しユニット (Id) の量は $0.01 \sim 15\%$ 、好ましくは $0.01 \sim 10\%$ 、より好ましくは $0.01 \sim 5\%$ であり、本発明の発光ポリマーのこれらの好ましい態様における繰り返しユニットの合計数をベースとする、繰り返しユニット (Ic) の量は $85 \sim 99.99\%$ 、好ましくは $90 \sim 99.99\%$ 、より好ましくは $95 \sim 99.99\%$ であってもよい。前述の%データは、物質の量 (モル%) をベースとするデータである。

30

【0069】

本発明の発光ポリマーの好ましい態様では、 L^2 が、以下の式：

【化 3 6】



40

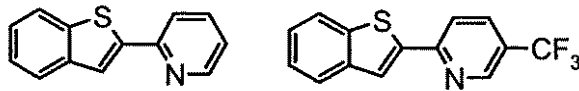
のユニットから選択される配位子を表す。

50

【0070】

これらの好ましい態様の発光ポリマーは、 L^2 に対する前述のユニットに加えて、以下の式：

【化37】

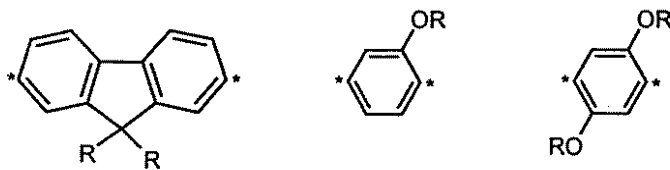


のユニットから選択されるそれらの配位子も任意に含有する。

【0071】

本発明の更に好ましい態様は、 Ar^1 および Ar^2 が、互いに独立して、以下の式：

【化38】



(式中、Rは、直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基を表す)

のユニットを表すそれらの発光ポリマーである。

【0072】

本明細書中では、前述のユニット L^1 、 L^2 、 Ar^1 、 Ar^2 または Ar^3 中のすべての基Rは、これらのユニットの内からの異なるユニット中で同一または異なってもよく、かつ、これらのユニットの内での1つの中で同一または異なってもよい。

【0073】

結合位置としても表される、すべての前述および以下の一般式において*で印をつけた位置は、それぞれのユニットの更に同一または異なるユニットへの結合が行われる位置を意味するものと解されるべきである。

【0074】

本発明の発光ポリマーの末端基(末端結合位置)では、例えば一般式(Ia)または(Ib)或いは(Ia 1)、(Ia 2)、(Ia 3)、(Ib 1)、(Ib 2)または(Ib 3)の構造を有する本発明の発光ポリマーの場合には、好ましくは燐光性金属錯体が配位子 L^1 によって結合するか、或いは一般式(Ic)および(Id)の繰り返しユニットを含有する本発明の発光ポリマーの場合には、自由結合位置が好ましくはHまたはアリール、特に好ましくはフェニルによって飽和される。

【0075】

励起エネルギーが少なくとも1つの上記燐光性金属錯体に完全には輸送されないか、またはそこに残存しないように、即ち、励起エネルギーの一部が上記共役ポリマー主鎖に残存し、上記少なくとも1つの金属錯体の燐光性に加えて、上記共役主鎖の蛍光性を提供するように、上記共役ポリマー主鎖および少なくとも1つの共有結合燐光性金属錯体を選択する場合に、本発明の発光ポリマーが得られる。

【0076】

これは、共役主鎖がフルオレニル繰り返しユニットを含有する本発明のポリマーの例示により説明される。例えば、黄色または緑色の燐光を有するそのような共役ポリフルオレン主鎖をイリジウム錯体と組み合わせると、上記ポリフルオレン主鎖から少なくとも1つのイリジウム錯体へのエネルギー輸送がただ不完全に行われるにすぎない。励起エネルギーの一部が、上記ポリフルオレン主鎖の青色蛍光に変換され、他の部分が少なくとも1つのイリジウム錯体の燐光に変換される。

【0077】

これに対して、この場合には上記励起エネルギーをポリフルオレン主鎖から少なくとも

10

20

30

40

50

1つのイリジウム錯体に有効に輸送するため、ポリフルオレン主鎖の赤色燐光を有するイリジウム錯体との組み合わせは排他的に少なくとも1つのイリジウム錯体の赤色燐光を提供する。

【0078】

本発明の燐光性または発光ポリマーは、発光スペクトル（例えば、電界発光スペクトル）をベースとして区別することができる。本発明の燐光性ポリマーの発光スペクトルは、典型的な燐光スペクトルであり、燐光バンドを有するが、蛍光バンドは有さない。これに対して、本発明の発光ポリマーの発光スペクトルは、燐光バンドに加えて、蛍光バンドも有する。図1には、本発明の燐光性ポリマーの典型的な電界発光スペクトルが示され、図3には、本発明の燐光性ポリマーの典型的な電界発光スペクトルが示されており、青色ポリフルオレン蛍光の黄色 緑色イリジウム燐光との重ね合わせが明らかである。これに対して、図2には、比較のために、上記ポリフルオレンの蛍光バンドのみを示す電界発光スペクトルが示されている。

10

【0079】

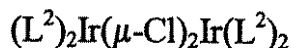
本発明の燐光性または発光ポリマーは、電界発光、即ち、電気励起による、例えばOLEDにおける発光を示す。しかしながら、本発明の燐光性または発光ポリマーの電界発光スペクトルは、その電界発光スペクトルと異なってもよく、結果として、放射光の色が、励起（電気励起または光学励起）によっても異なってもよい。

【0080】

本発明は更に、非錯体化配位子ポリマーが、イリジウム（III）、白金（II）、オスmium（II）またはロジウム（III）前駆体錯体、好ましくはイリジウム（III）前駆体錯体、特に以下の一般式E：

20

【化39】



E

（式中、 L^2 は、前述の意味を有する。）

のイリジウム（III）前駆体錯体で錯体化されている本発明の燐光性または発光ポリマーの製造方法に関する。

30

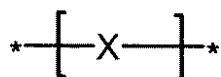
【0081】

上記一般式Eのイリジウム前駆体錯体の活性化が、予め必要であり、例えば銀（I）塩、特にトリフルオロメタンスルホン酸銀（I）を、有機溶媒または溶媒混合物、例えばジクロロメタンおよび/またはアセトニトリル中で攪拌することによって行う。例えば炭素配位部位および酸素配位部位の両方を介して、上記配位子 L^2 によりキレート状に遷移金属を錯体化する場合に、そのような活性化が必要となる。

【0082】

非錯体化配位子ポリマーは、一般式Aまたは（Ic）および/またはF：

【化40】



F

[式中、X は、前述の Ar^1 、 Ar^2 または Ar^3 と同様であっても、或いは L^1 （上記一般式B Ia、B Ibまたは（Id）の定義の）と同様であってもよい）またはそれらの組み合わせであってもよく、繰り返しユニットAまたは（Ic）および/またはFの合計数はnまたはpであり、nおよびpは前述の意味を有する。]

の繰り返しユニットを含有するすべてのポリマーである。上記非錯体化配位子ポリマーは

40

50

、各場合に一般式CまたはD或いは(I a)または(I b)の定義の配位子L¹で、分子鎖末端において官能化されていても、或いはHまたはアリアルで飽和されていてもよい。

【0083】

この方法は更に、上記ポリマー中の上記遷移金属含量、特にイリジウム含量を、配位子ポリマーの遷移金属錯体、特にイリジウム前駆体錯体に対する当量比の選択によって容易に変化させる優位性を有する。

【0084】

イリジウム前駆体錯体の合成は、文献、例えばS. スプローズ(Sprouse)、K. A. キング(King)、P. J. スペラン(Spellane)、R. J. ワッツ(Watts)のJ. Am. Chem. Soc.、1984年、第106巻、第6647~6653頁または国際公開第01/41512号パンフレットに開示されている。上記配位子ポリマーの合成が、文献、例えばT. ヤマモト(Yamamoto)等のJ. Am. Chem. Soc.、1996年、第118巻、第10389~10399頁、T. ヤマモト(Yamamoto)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules)、1992年、第25巻、第1214~1223頁、およびR. D. ミラー(Miller)のマクロモレキュールズ(Macromolecules)、1998年、第31巻、第1099~1103頁に記載された実施例と同様に行うことができる。

【0085】

本発明の燐光性共役ポリマーは、溶液からの塗布に有用であり、付加的なドーピングまたはブレンドなしに1つの工程で塗布することができ、同時に長い寿命およびEL配列における高い外部量子効率を有するという、低分子量燐光性金属錯体を超える優位性を有する。

【0086】

本発明の発光ポリマーは、同様に溶液からの塗布に有用であり、ポリマーと低分子量ドーパントとの混合物または異なる色を有するエミッタ材料の混合物と比較して、付加的なドーピングまたはブレンドなしに1つの工程で塗布することができるという優位性を有する。

【0087】

本発明の燐光性または発光ポリマーは更に、ポリマーおよび燐光性金属錯体が分離することができず、従って、上記金属錯体が結晶化することができないという優位性を有する。最近、そのような分離および結晶化プロセスが、ポリマーおよび混合した低分子量イリジウム錯体のブレンド系に対して開示されている(ノー(Noh)等のジャーナル・オブ・ケミカル・フィジクス(Journal of Chemical Physics)、2003年、第118巻、第6号、第2853~2864頁)。

【0088】

驚くべきことに、本発明の発光ポリマーが、白色1部品(one component)エミッタ材料として好適であることを見出した。本発明の白色エミッタは、異なるスペクトル領域において蛍光性および燐光性を有することを特徴とする。それらは、低い操作電圧およびスイッチ電圧(switch on voltage)であっても放射する優位性を有し、良好な電流電圧輝度特性を示し、2層ダイオード構造においても高い効率を有する白色光を発する(正孔注入層およびエミッタ層)。

【0089】

従って、本発明の燐光性または発光ポリマーは、発光部品(例えば有機またはポリマーLED、レーザーダイオード)に、インジケータまたはディスプレイ(TV、コンピュータモニター)に、LCDおよび時計のバックライト用に、イルミネーション要素として、フラットパネル光源に、ビルボードおよび情報掲示板として、モバイル通信装置に、家庭用電気機器のディスプレイ(例えば、洗濯機、冷蔵庫、電気掃除機等)に、室内イルミネーションおよび自動車分野でのダッシュボードのイルミネーション用に、または変位システムにおける一体型ディスプレイとして、の用途に特に好適である。

【0090】

10

20

30

40

50

本発明の発光ポリマーは、例えば液晶ディスプレイの経済的バックライトとして、平坦なイルミネーション光源としての、発光部品、例えば白色有機発光ダイオードにおける白色エミッタ材料の用途に、またはカラーフィルターとの組み合わせによるフルカラーディスプレイの製造に特に好適である。

【0091】

従って、発光部品中のエミッタとしての本発明の燐光性または発光ポリマーの使用も、本発明に従うものである。

【0092】

低分子量エミッタ材料に比較して、この点で、それらは、外部量子効率の低下を引き起こす励起プロセスを回避するという優位性を有する。これらは、低分子量エミッタの場合、マイグレーションプロセスのために、イリジウム濃度の増加に伴って（局所蓄積）、より大きな程度で起こる。本発明の燐光性または発光ポリマーにおいて、上記イリジウム錯体は、上記ポリマーとの共有結合のために、マイグレーションプロセスには有用ではない。

10

【0093】

本発明の白色エミッタは更に、1部品エミッタであり、エネルギー輸送プロセスおよび前述の「特異なエージング (differential ageing)」の不都合を示さず、従って、比較的長い操作時間での色配置における無色点とも呼ばれる白色点からのずれが生じないという優位性を有する。更に、本発明の白色エミッタは、通常、印加電圧により、放射光の色配置の視覚的に認知できるほどの依存性は示さない。

20

【0094】

特定の色配置を設定または最適化するため、本発明の異なるポリマーをブレンドすることができ、例えば本発明の燐光性ポリマーに更なる本発明の燐光性ポリマー、および/または本発明の発光ポリマーをブレンドすることができる。例えば、白色光を補色、青色および黄色により形成する場合、上記光は白色に見えるが、赤色スペクトル成分は存在せず、この光によって照らされる物体の色の再現性が十分に得られなくなる。そのような場合に、本発明の赤色放射ポリマーの混合が有用である。更に、赤色カラーフィルターは上記赤色を除くすべてのスペクトル成分が漏れるため、カラーフィルターを用いて赤色光が形成されるべき場合には、赤色スペクトル成分は絶対に必須である。

【0095】

従って、本発明は更に、1つ以上の本発明の燐光性ポリマーおよび1つ以上の本発明の発光ポリマーを含有するブレンド、並びに発光部品中のエミッタとしての上記ブレンドの使用方法に関する。

30

【0096】

本発明の燐光性および発光ポリマーのブレンドを使用する代わりに、対応する色配置の設定または色配置の最適化を達成するために、それらを種々の層に連続して塗布することもできる。

【0097】

本発明は更に、少なくとも1つの本発明の燐光性または発光ポリマーを含有する電界発光配列に関する。本発明の燐光性または発光ポリマーは、発光材料として提供される。

40

【0098】

本発明の燐光性または発光ポリマーの発光材料としての使用することは、付加的成分、例えばバインダー、マトリックス材料または電荷輸送化合物は発光層に絶対的に必須ではないが、上記付加的成分を含有してもよいという、公知の低分子量発光材料を超える優位性を有する。

【0099】

本発明はまた、1つ以上の本発明の燐光性ポリマーおよび1つ以上の本発明の発光ポリマーを含む電界発光配列に関する。

【0100】

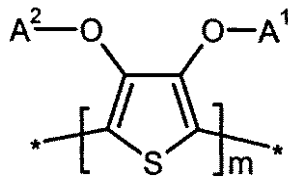
本発明は好ましくは、更に正孔注入層を含む電界発光配列に関する。

50

【0101】

これらは、特に好ましくは、上記正孔注入層が一般式 G :

【化41】



G

10

(式中、 A^1 および A^2 は、互いに独立して、水素、任意に置換した $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 CH_2OH または $C_6 \sim C_{14}$ アリールを表すか、或いは任意に置換した $C_1 \sim C_{13}$ アルキレンまたは $C_6 \sim C_{14}$ アリーレン、好ましくは $C_2 \sim C_4$ アルキレン、特に好ましくはエチレンを共に意味し、かつ

m は、 $2 \sim 10, 000$ 、好ましくは $5 \sim 5, 000$ の整数を表す。)

の中性またはカチオン性ポリチオフェンから成る電界発光配列である。

【0102】

上記一般式 G のポリチオフェンは、欧州特許第 A 0 440 957 号明細書および同 A 0 339 340 号に開示されている。使用した分散体または溶液の調製の記載が、欧州特許第 A 0 440 957 号明細書および独国特許第 A 42 11 45 9 号明細書に開示されている。

20

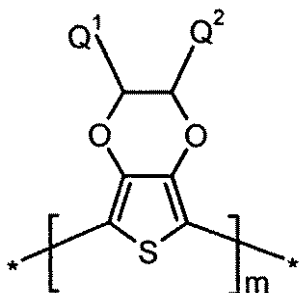
【0103】

上記ポリチオフェンは好ましくは、例えば、中性ポリチオフェンの酸化剤での処理によって得られるような、カチオン性の形で分散体または溶液に用いられる。通常用いられる酸化剤、例えばペルオキソ二硫酸カリウムを上記酸化に用いる。上記酸化の結果として、上記ポリチオフェンは正電荷を有する(数および位置が十分に決定されていないため、式による表示なし)。欧州特許第 A 0 339 340 号明細書の情報によれば、それらはキャリア上に直接、調製することができる。

【0104】

好ましいカチオン性または中性ポリチオフェンは、以下の式 G a :

【化42】



G-a

30

40

(式中、 Q^1 および Q^2 は、互いに独立して、任意に置換した $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、特に好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルケニル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、好ましくはシクロペンチルまたはナフチル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、 n プロポキシまたはイソプロポキシ、或いは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシエステルを表し、前述の基は少なくとも1つのスルホネート基で置換されることができ、 m は、前述の意味を有する。)

の構造ユニットから構成される。

【0105】

50

カチオン性または中性ポリ 3, 4 (エチレン 1, 2 ジオキシ)チオフェンが、特に好ましい。

【0106】

上記正電荷を相殺するため、上記ポリチオフェンのカチオン性の形は、アニオン、好ましくはポリアニオンを含む。

【0107】

好ましく用いられるポリアニオンは、重合カルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはポリマレイン酸、並びに重合スルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸、のアニオンである。これらのポリカルボン酸およびポリスルホン酸は、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸の他の重合性モノマー（例えばアクリル酸エステルおよびスチレン）とのコポリマーであってもよい。

10

【0108】

ポリスチレンスルホン酸のアニオンが、反対イオンとして、特に好ましい。

【0109】

上記ポリアニオンを提供する上記多酸の分子量は、好ましくは1,000~2,000,000、特に好ましくは2,000~500,000である。上記多酸またはそれらのアルカリ金属塩、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸は市販されており、また、公知の方法で作製することができる（例えば、ホーベン ウェイル (Houben Weyl) の *Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]*、第E20巻、*Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances]*、パート2、1987年、第1141頁以下参照）。

20

【0110】

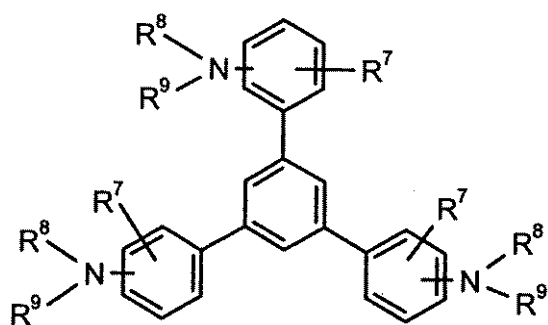
ポリジオキシチオフェンおよびポリアニオンの分散体の形成に必要な遊離多酸の代わりに、上記多酸および対応する量の一酸塩基 (monoacid) のアルカリ金属塩の混合物を用いてもよい。

【0111】

任意に存在する正孔輸送層 (hole conducting layer) は、好ましくは正孔注入層に隣接しており、好ましくは1つ以上の芳香族第3アミン化合物、好ましくは任意に置換したトリフェニルアミン化合物、特に好ましくは以下の式K：

30

【化43】



K

40

(式中、R⁷ は、水素、任意に置換したアルキルまたはハロゲンを表し、

R⁸ および R⁹ は、互いに独立して、任意に置換した C₁ ~ C₁₀ アルキル、好ましくは C₁ ~ C₆ アルキル、特にメチル、エチル、n プロピルまたはイソプロピル、n ブチル、イソブチル、s ブチルまたは t ブチル、アルコキシカルボニル 置換した C₁ ~ C₁₀ アルキル、好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシカルボニル C₁ ~ C₆ アルキル、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ またはブトキシカルボニル C₁ ~ C₄ アルキル、アリール、アラルキルまたはシクロアルキル、それぞれが任意に置換しており、好ましくはフェニル C₁ ~ C₄ アルキル、ナフチル C₁ ~ C₄ アルキル、シクロペン

50

チル、フェニルまたはナフチル、それぞれが $C_1 \sim C_4$ アルキルおよび / または $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって置換されている、を表す。)

のトリス 1, 3, 5 (アミノフェニル) ベンゼン化合物を含有する。

【0112】

前述の基用の任意に存在する置換基は、例えば直鎖状または分岐状アルキル、シクロアルキル、アリール、ハロゲノアルキル、ハロゲン、アルコキシおよびスルホ基を意味するものと解されるべきである。

【0113】

R^8 および R^9 は、互いに独立して、特に好ましくは非置換フェニルまたはナフチル、或いはメチル、エチル、 n プロピル、イソプロピル、メトキシ、エトキシ、 n プロポキシおよび / またはイソプロポキシによってそれぞれがモノ置換からトリ置換されたフェニルまたはナフチルを表す。

10

【0114】

R^7 は、好ましくは水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n プロピルまたはイソプロピル、 n ブチル、イソブチル、 s ブチルまたは t ブチル、或いは塩素を表す。

【0115】

電子写真用用いられる、そのような化合物およびそれらの調製が、米国特許第 A 4, 923, 774 号明細書に開示されている。トリス ニトロフェニル化合物は、例えば一般に公知の触媒水素化 (例えばラネーニッケル存在下) によって、上記トリス フェニルアミン化合物に変換することができる (ホーベン ウェイル (Houben Weyl)、4/1C、14-102、ウルマン (Ullmann) (4) 13, 135-148)。上記アミノ化合物は、公知の方法により置換ハロゲノベンゼンと反応する。

20

【0116】

第3アミノ化合物に加えて、更に、例えば第3アミノ化合物との混合物の形の正孔輸送剤 (hole conductor) を、上記電界発光素子を製造するのに任意に用いてもよい。一方では、これらは、上記式 K の1つ以上の化合物であってもよく、異性体の混合物も含み、他方では、異なる構造を有する正孔輸送化合物の上記式 K の第3アミノ化合物との混合物を用いてもよい。

【0117】

使用可能な正孔注入および正孔伝導材料が、欧州特許第 A 0 532 798 号明細書に開示されている。

30

【0118】

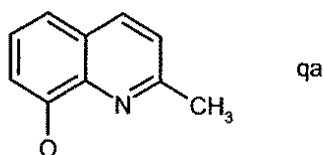
芳香族アミンとの混合物の場合、上記化合物は如何なる所望の比で用いてもよい。

【0119】

任意に存在する電子輸送層は、好ましくは発光層と隣接し、好ましくは Alq_3 ($q = 8$ ヒドロキシキノリネート)、 Gaq_3 、 $Al(qa)_3$ 、 $Ga(qa)_3$ または $Ga(qa)_2 OR^6$ 、 $Ga(qa)_2 OCOR^6$ または $Ga(qa)_2 O Ga(qa)_2$ から成る群から選択されるガリウム錯体 (ここで、 R^6 は置換または非置換アルキル、アリール、アリールアルキルまたはシクロアルキルを表し、 qa は以下の式：

40

【化44】



を表す。)

を含有する。

【0120】

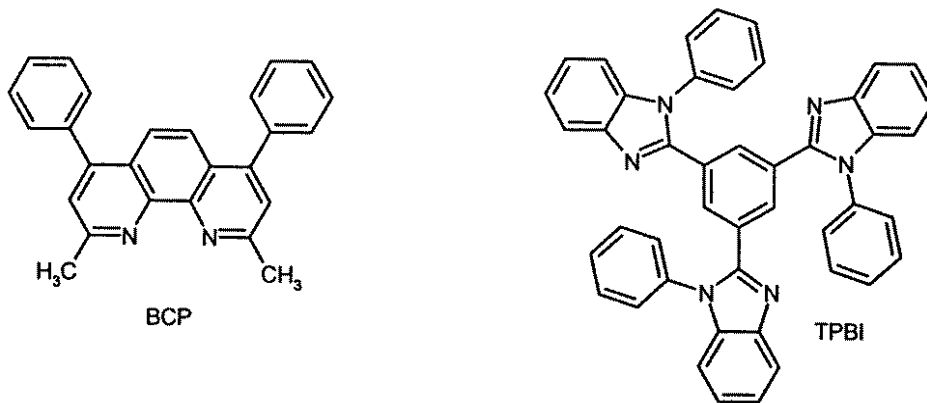
50

上記ガリウム錯体の調製が、欧州特許第 A 949695 号明細書および独国特許第 19812258 号明細書に開示されている。上記電子輸送層は、蒸着法（例えば Alq_3 ）、または好ましくは溶液から容易に可溶なガリウム錯体をスピンコーティング、キャストコーティングまたはナイフコーティングにより塗布することによって適用することができる。好適な溶媒は、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノールまたはイソプロパノールである。

【0121】

特に好ましい態様では、本発明の電界発光配列は、発光層および電子輸送層の間に正孔ブロッキング層を含んでもよい。好ましくは、上記正孔ブロッキング層は、バソクプロイン（BCP; bathocuproin）または TPBI（1,3,5-トリス[*N*-フェニルベンズイミダゾール-2-イル]ベンゼン）を含有する。

【化45】



【0122】

上記電子注入層は、アルカリ金属フッ化物またはアルカリ金属酸化物、或いはアルカリ金属との反応により *n*-ドーピングした有機化合物から成る。上記電子注入層は、好ましくは LiF 、 Li_2O 、 Li キノレート等を含有する。

【0123】

正孔注入層とカソードの間に存在する少なくとも1つの層は、多数の機能を発揮する、即ち、層が例えば、正孔注入、正孔輸送、電界発光（発光）、正孔ブロック、電子輸送および/または電子注入物質を含有してもよい。

【0124】

上部電極は、透明であってもよい導電性物質から成る。好ましくは、蒸着、スパッタリングまたは白金合金化（*platinization*）等の技術により適用することができる、金属、例えば Ca 、 Ba 、 Li 、 Sm 、 Al 、 Ag 、 Au 、 Mg 、 In 、 Sn 等、またはこれらの金属の2つ以上の合金が好適である。

【0125】

ガラス、極薄ガラス（可撓性ガラス）またはプラスチックが、導電層を提供される透明基板（基材）として好適である。特に好適なプラスチックは、ポリカーボネート、ポリエステル、コポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン或いは環状ポリオレフィンまたは環状オレフィンコポリマー、水素化スチレンポリマーまたは水素化スチレンコポリマーである。

【0126】

本発明の好ましい態様は、電界発光素子が正孔注入層および発光層を含む2層構造である電界発光配列に関する。

【0127】

本発明の更に好ましい態様は、電界発光素子が発光層を含む1層構造である電界発光配列に関する。

【0128】

10

20

30

40

50

劣化、特に空中酸素および水による劣化を防止するため、本発明の上記配列は、酸素および水に対する高拡散バリアを有する材料でカプセル化してもよい。好適な材料は、極薄ガラス（スコット・ディスプレイグラス（Schott Display Glass）社製）および蒸着により金属酸化物または金属硝化物で被覆してもよいポリマーミネート系（ SiO_x 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Si_xN_y 等；ポリビニルアルコール、Aclar^R、ポリビニリデンジフルオライド等）である。

【0129】

本発明に記載の燐光性または発光ポリマーに加えて、上記発光層には、造膜性を向上し、発光色を適合させ、および/または荷電キャリア輸送性に影響を与えるためにブレンドの形で、当業者に公知の更なる燐光性または発光ポリマーおよび/または導電性ポリマーを含有してもよい。上記ブレンドポリマーは通常、95重量%以下、好ましくは80重量%以下の量で用いられる。

10

【0130】

上記電界発光配列は、直流電圧0.1~100V、好ましくは1~100Vを印加時に、波長200~2000nm、好ましくは400~800nmの光を放射する。他のスペクトル領域における付加的な放射はそれによって妨げられないが、全体として放射された光の視覚的に認知することができる色に影響は与えない。

【0131】

本発明の電界発光配列は、例えばインジケータ内のレーザーダイオードとして、またはディスプレイ（TV、コンピュータモニター）として、LCDおよび時計のバックライト用に、イルミネーション要素として、フラットパネル光源に、情報掲示板として、モバイル通信装置に、家庭用電気機器のインジケータ（例えば、洗濯機、冷蔵庫、電気掃除機等）に、または変位システムにおける一体型ディスプレイ（integrated display in displacement system）として、使用することができる。

20

【0132】

上記燐光性または発光共役ポリマーが溶液から塗布される、上記電界発光配列中の電界発光素子の製造は、更に本発明に従うものである。

【0133】

上記電界発光素子の製造のために、上記燐光性または発光ポリマーは、好適な溶媒中に溶解し、好ましくはスピンコーティング、キャストリング、含浸、ナイフコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷またはオフセット印刷によって、好適な基板に溶液から塗布する。工程速度をより高く、かつ形成される廃棄物をより少なくするため、この方法は、実質的なコスト削減および工程技術の簡略化が達成され、かつ広範囲の適用を行うので、低分子量エミッタ材料の場合に用いられる蒸着法（例えば、CVD）に比較して、優位性を有する。特に、費用のかかるマスク技術および平版印刷法を用いることなく、印刷技術により複雑な構造の目標適用を行う。

30

【0134】

好適な溶媒には、アルコール、ケトン、芳香族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、またはこれらの混合物等がある。好ましい溶媒は、トルエン、o/m/pキシレン、クロロベンゼン、ジおよびトリクロロベンゼン、クロロホルム、THF等である。上記燐光性または発光ポリマーの溶媒濃度は、0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは0.5~3重量%である。上記発光層の層厚さは、5nm~1μm、好ましくは5nm~500nm、より好ましくは20nm~500nm、最も好ましくは20nm~100nmである。

40

【0135】

上記基板は、例えば透明電極を提供される、ガラスまたはプラスチック材料であってもよい。上記プラスチック材料は、例えばポリカーボネート、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレート、コポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン或いは環状ポ

50

リオレフィンまたは環状オレフィンコポリマー、水素化スチレンポリマーまたは水素化スチレンコポリマーのフィルムであってもよい。上記基板は更に、E L配列の基本構造に含まれる層1～層10、好ましくは層1～層7（本明細書段落

【0136】

参照)の内の1以上の層を含む層配列であってもよく、1層が複数のこれらの層の機能を果たすことも可能である。

【0137】

好適な透明電極には、金属酸化物、例えば酸化インジウム錫(I T O)、酸化錫(N E S A)、酸化亜鉛、ドーピングした酸化錫、ドーピングした酸化亜鉛等；半透明金属フィルム、例えばA u、P t、A g、C u等；導電性ポリマー、例えばポリチオフェン、ポリアニリン等；がある。上記透明電極の厚さは、3 n m～約数 μ m、好ましくは10 n m～500 n mである。

10

【実施例】

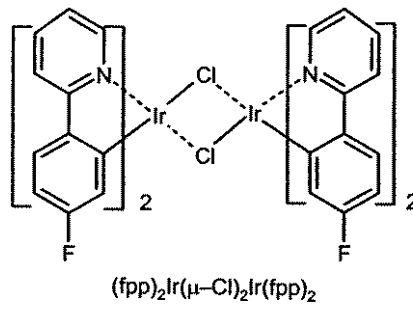
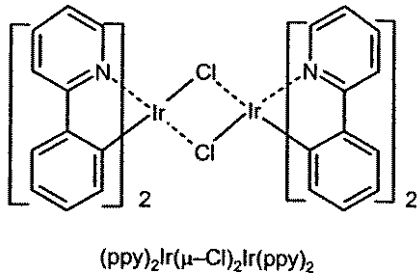
【0138】

後述の全ての分子量は、G P C（ゲル浸透クロマトグラフィー；ポリスチレン標準に対して校正、ジクロロメタン溶媒）により決定した。

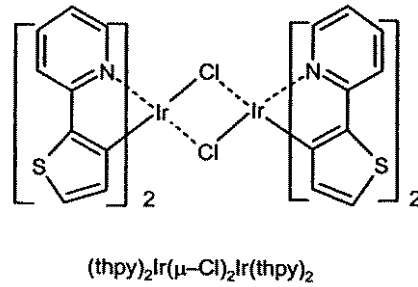
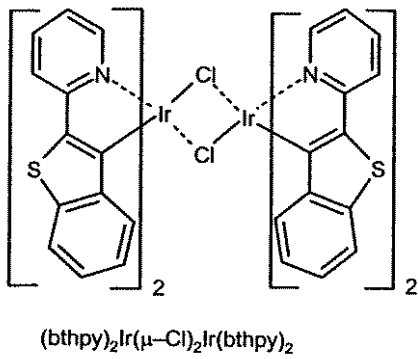
【0139】

使用したイリジウム前駆体錯体：

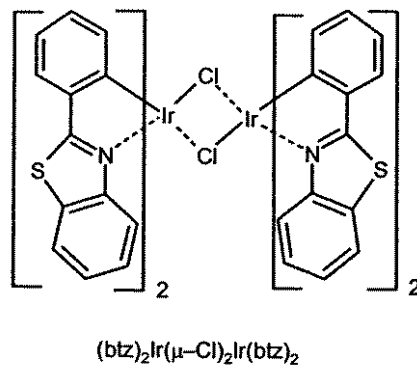
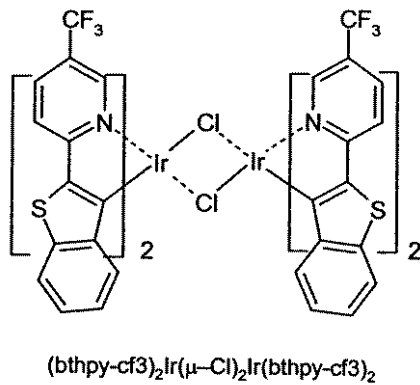
【化 4 6】



10



20

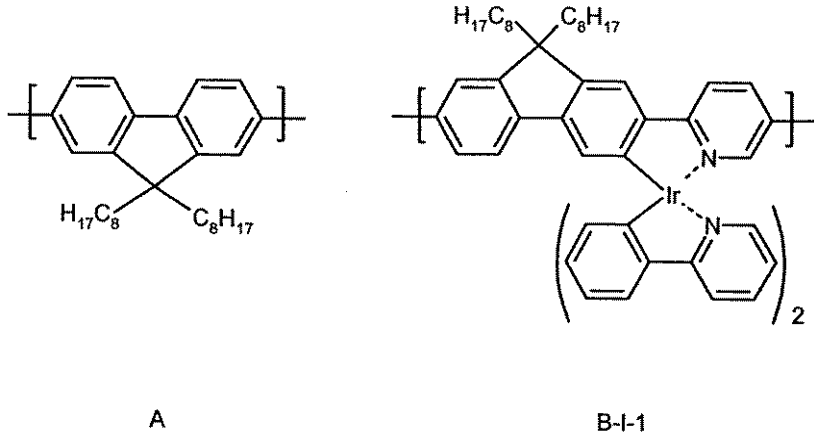


30

【 0 1 4 0】

(実施例 1) : 一般式 A および B I 1 (Ar¹ = 2, 7 (9, 9 ジ n オクチル) フルオレニル、 R² = オクチル、 L = 2 フェニルピリジン (p p y)) の繰り返しユニットを有するポリマーの合成

【化47】



10

【0141】

ジクロロメタン25ミリリットル/アセトリトリル1.25ミリリットル中の67mgの(pppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(pppy)₂および32.1mgのトリフルオロメタンスルホン酸銀を窒素雰囲気下および光のない状態で還流下10.5時間撹拌した。生成した塩化銀を濾過により分離除去し、溶媒を蒸留除去した後、アニソールおよび2-エトキシエタノールの混合物(85:15)25ミリリットル中に溶解した配位子ポリマー、ポリ[(9,9'-ジノオクチル-2,7-フルオレニル)co(2,5-ピリジル)](ユニットA数:ユニットB-I-1数=12:1; Mw=88,100(D=2.82); 200mg)を加えた。上記溶液を還流下で窒素雰囲気下23時間撹拌した。上記溶液を濾過し、13ミリリットルまで蒸発させた後、上記ポリマーを400ミリリットルのメタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、次のメタノール/アセトン(1:1)を用いたソックスレー(Soxhlet)抽出により、橙色繊維状生成物として所望の燐光性ポリマー195.6mgを得た。

20

¹H NMR(400 MHz、CDCl₃、TMS): δ = 9.09(H_{pppy})、8.58(H_{pppy})、8.26(H_{pppy})、7.9-7.6(H_{polyfluorene} + H_{pppy})、6.94(H_{pppy})、6.48(H_{pppy})、2.12(HCH₂)、1.14(HCH₂)、0.82(HCH₃); フォトルミネセンス(石英ガラス基材上薄膜、λ_{ex} = 296 nm); λ_{em,max} = 630 nm

30

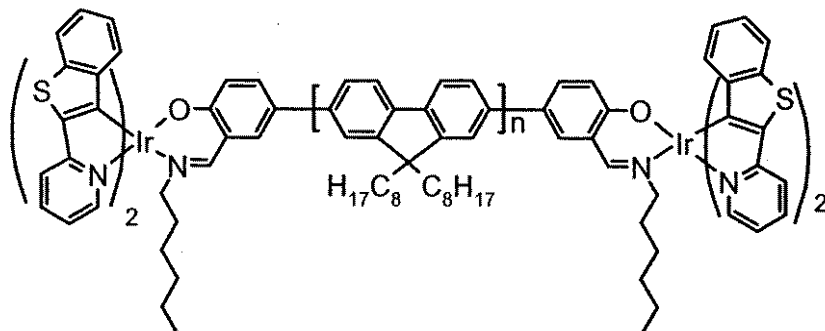
【0142】

一般式AおよびB-I-1またはAおよびB-I-2の繰り返しユニットを有するその他の燐光性ポリマーの合成を、同様の方法により実施することができる。

【0143】

(実施例2 a): 一般式C-1(Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジノオクチル)フルオレニル、R⁴ = ヘキシル、L = 2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イルピリジン(bthpy))のポリマーの合成

【化48】



40

50

末端基官能化(サリチルアルデヒド n ヘキシルイミン)ポリ 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン(Mw = 8,400(D = 2.1); 400 mg)、65 mgの(bthpy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(bthpy)₂および14 mgの炭酸ナトリウムを、1,2-ジクロロエタン(50ミリリットル)およびエタノール(10ミリリットル)の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下40時間加熱した。冷却後、クロロホルム(40ミリリットル)を加え、濾過した。上記濾液を濃縮し、シリカゲル(CH₂Cl₂)を通してクロマトグラフィ分析した。上記生成物フラクションを組み合わせ、濃縮し(5ミリリットル)、上記生成物を300ミリリットルのメタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、UVランプ下、強い赤色発光を示す黄橙色綿状固体としての366 mgの所望の生成物を得た。

¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz, TMS): δ = 8.89 (d), 8.47 (d), 8.17 (s), 7.90 - 7.60 (HAr ポリフルオレン), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (m), 6.92 (t), 6.81 (m), 6.37 (d), 6.09 (d), 3.15 (br, HN-CH₂) 2.12 (m, HCH₂, ポリフルオレン), 1.14 (br, HCH₂, ポリフルオレン), 0.82 (t, HCH₃, ポリフルオレン); GPC(CH₂Cl₂): Mw = 10,500; フォトルミネセンス(石英ガラス基材上薄膜、 λ_{ex} = 372 nm), $\lambda_{em,max}$ = 612 nm; エレクトロルミネッセンス: $\lambda_{em,max}$ = 612 nm。

【0144】

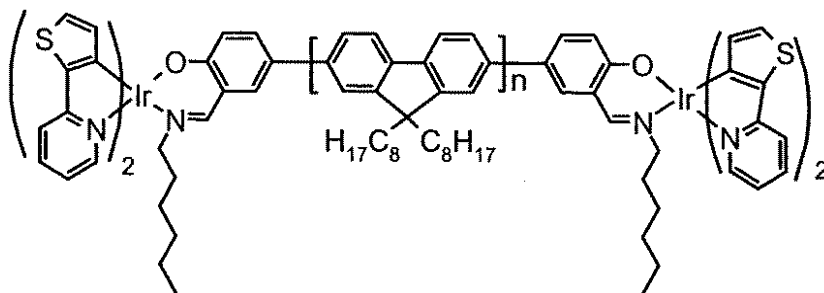
(実施例 2 b): 一般式 C 1 (Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R⁴ = ヘキシル、L = 2-ベンゾ[b]チオフェン 2-イルピリジン(bthpy))のポリマーの合成

末端基官能化(サリチルアルデヒド n ヘキシルイミン)ポリ 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン(Mw = 35,200(D = 3.4); 700 mg)、40 mgの(bthpy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(bthpy)₂および8.5 mgの炭酸ナトリウム、1,2-ジクロロエタン(50ミリリットル)およびエタノール(10ミリリットル)を用いた以外は、実施例 2 aと同様とした。反応時間: 32時間。上記生成物の単離後、UVランプ下、強い赤色発光を示す603 mgの黄橙色繊維状固体を得た。

【0145】

(実施例 3): 一般式 C 1 (Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R⁴ = ヘキシル、L = 2-(チエニル)ピリジン(thpy))のポリマーの合成

【化49】



末端基官能化(サリチルアルデヒド n ヘキシルイミン)ポリ 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン(Mw = 8,400(D = 2.1); 400 mg)、55 mgの(thpy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(thpy)₂および14 mgの炭酸ナトリウムを、1,2-ジクロロエタン(50ミリリットル)およびエタノール(10ミリリットル)の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下27時間加熱した。冷却後、クロロホルム(40ミリリットル)を加え、濾過した。上記濾液を濃縮し、シリカゲル(CH₂Cl₂)を通してクロマトグラフィ分析した。上記生成物フラクションを組み合わせ、濃縮し(4ミリリットル)、上記生成物を300ミリリットルのメタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、UVランプ下、弱い橙色発光を示す黄橙色綿状固体としての332 mgの所望の生

成物を得た。

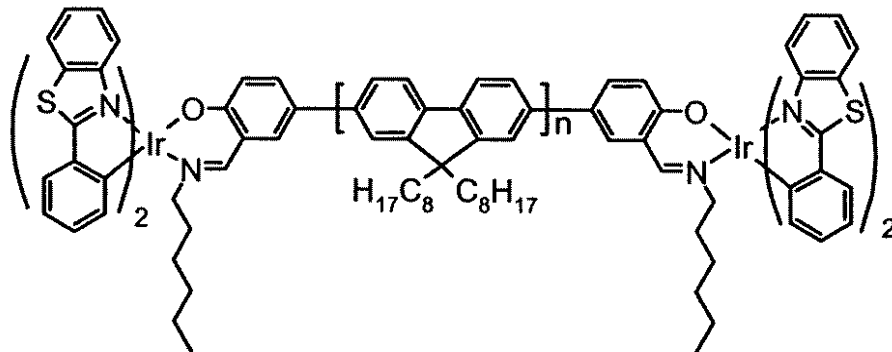
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): δ = 8.99 (d), 7.90 - 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar poly fluorene}}$), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (d), 6.62 (m), 5.91 (d), 3.75 (br, $\text{H}_{\text{N-CH}_2}$) 2.12 (m, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{poly fluorene}}$), 1.14 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{poly fluorene}}$), 0.82 (t, $\text{H}_{\text{CH}_3, \text{poly fluorene}}$).

【0146】

(実施例4) : 一般式C 1 ($\text{Ar}^1 = 2, 7$ (9, 9' ジ n オクチル)フルオレニル、 $\text{R}^4 =$ ヘキシル、 $\text{L} = 2$ フェニルベンゾチアゾール(btz))のポリマーの合成

10

【化50】



20

末端基官能化(サリチルアルデヒド n ヘキシルイミン)ポリ 2, 7 (9, 9' ジ n オクチル)フルオレン ($\text{Mw} = 8, 400$ ($\text{D} = 2.1$); 250 mg)、39 mgの(btz)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(btz)₂および10 mgの炭酸ナトリウムを、1, 2 ジクロロエタン(30ミリリットル)およびエタノール(6ミリリットル)の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下36時間加熱した。冷却後、クロロホルム(40ミリリットル)を加え、濾過した。上記濾液を濃縮し、シリカゲル(CH_2Cl_2)を通してクロマトグラフィ分析した。上記生成物フラクションを組み合わせ、濃縮し(10ミリリットル)、上記生成物を500ミリリットルのメタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、UVランプ下、強い橙色発光を示す橙色固体としての180 mgの所望の生成物を得た。

30

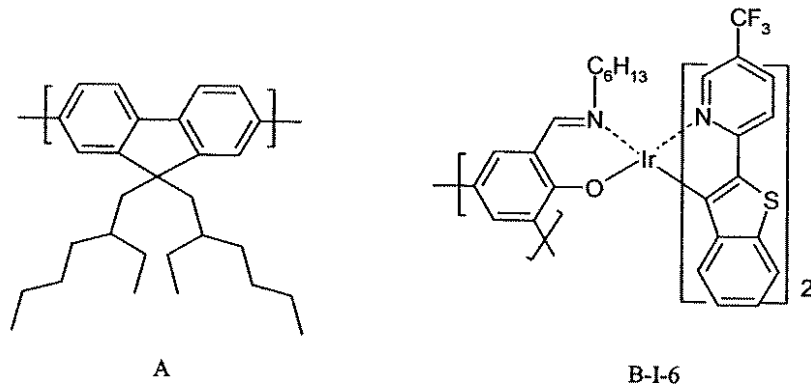
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): δ = 8.75 (d), 8.63 (d), 8.03 (s), 7.90 - 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar poly fluorene}}$), 7.5 - 7.3 (m), 6.87 (m), 6.73 (m), 6.62 (m), 6.41 (t), 6.26 (d), 5.99 (d), 3.48, 3.28 (br, $\text{H}_{\text{N-CH}_2}$), 2.12 (m, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{poly fluorene}}$), 1.14 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{poly fluorene}}$), 0.82 (t, $\text{H}_{\text{CH}_3, \text{poly fluorene}}$). フォトルミネセンス(石英ガラス基材上薄膜、 $\lambda_{\text{ex}} = 452\text{nm}$): $\lambda_{\text{em, max}} = 581, 614(\text{sh})\text{nm}$; エレクトロルミネッセンス $\lambda_{\text{em, max}} = 570(\text{sh}), 612\text{nm}$.

40

【0147】

(実施例5) : 一般式AおよびB I 6 ($\text{Ar}^1 = 2, 7$ (9, 9' ジ 2 エチルヘキシル)フルオレニル、 $\text{R}^4 =$ ヘキシル、 $\text{L} = 2$ ベンゾ[b]チオフェン 2 イル(5 トリフルオロメチル)ピリジン(bthpy cf3))の繰り返しユニットを有するポリマーの合成

【化51】



10

比 98.5 (A) : 1.5 (B I 6) で 2,7 (9,9' ジ 2 エチルヘキシル)フルオレンユニット A および 3,5 ブリッジ非錯体化サリチル N ヘキシルイミンユニット B I 6 を含有するランダムポリフルオレン配位子コポリマー ($M_w = 53,900$ ($D = 2.15$); 250 mg)、11 mg の (bthpy cf3)₂ Ir (μ -Cl)₂ Ir (bthpy cf3)₂ および 0.8 mg のナトリウムメタノラート (sodium methanolate) を、クロロホルム (15 ミリリットル) およびメタノール (1 ミリリットル) の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下 20 時間加熱した。実施例 23 と同様にして、UV ランプ下、強く深い赤色発光を示す 211 mg の繊維状黄色固体を得た。

20

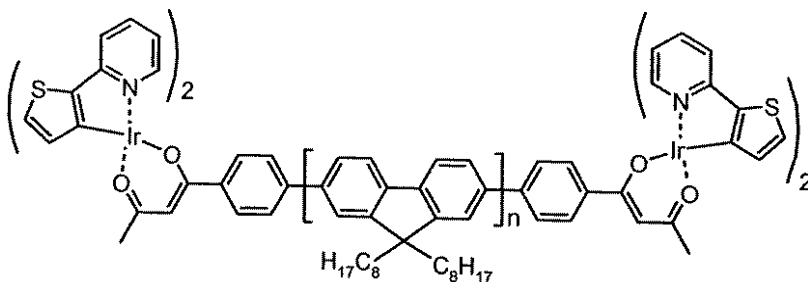
¹H-NMR 分光分析法からの錯体化の証明

フィルム発光スペクトル: ($\lambda_{exc} = 411 \text{ nm}$): $\lambda_{em, max} = 640 \text{ nm}$)

【0148】

(実施例 6): 一般式 C 2 (Ar¹ = 2,7 (9,9' ジ n オクチル)フルオレニル、R⁵ = メチル、L = 2 (2 チエニル)ピリジン(thpy)) のポリマーの合成

【化52】



30

末端基官能化 (4 ベンゾイルアセトン) ポリ 2,7 (9,9' ジ n オクチル)フルオレン ($M_w = 7,600$ ($D = 1.8$); 250 mg)、65 mg の (thpy)₂ Ir (μ -Cl)₂ Ir (thpy)₂ および 63.6 mg の炭酸ナトリウムを、2 エトキシエタノール (15 ミリリットル) 中で、窒素雰囲気下で還流下 13.5 時間攪拌した。冷却後、水 (30 ミリリットル) を加え、攪拌し、クロロホルム (3 x 50 ミリリットル) で抽出した。上記抽出物を乾燥するまで蒸発させ、再びクロロホルム中に入れ、上記生成物をメタノール中に入れることによって沈殿させた。シリカゲル (クロロホルム) を通してクロマトグラフィ分析した後、上記生成物フラクションを蒸発させ、再びメタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、UV ランプ (366 nm) 下、強い橙色発光を示す黄橙色綿状生成物 97.8 mg を得た。

40

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS): $\delta = 8.53$ (d), 8.48 (d), 7.90 - 7.60 (Har-polyfluorene), 7.40 - 7.30 (m), 7.09 (m), 6.98 (m), 6.84 (t), 6.30 (d), 6.27 (d), 6.02 (s), 2.12 (br, HCH₂, polyfluorene), 1.96 (s), 1.14 (br, HCH₂, polyfluorene), 0.82 (t, H

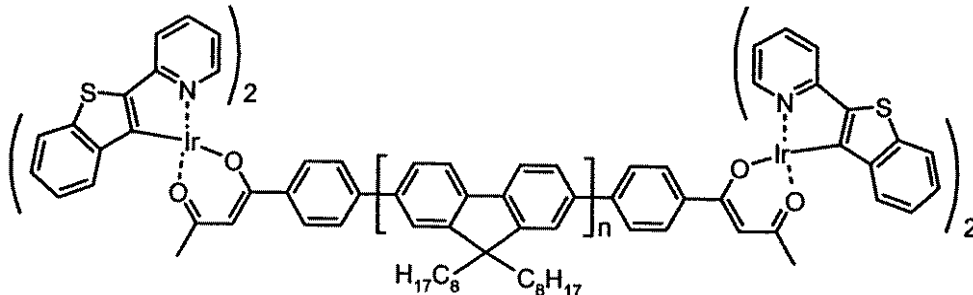
50

CH₃, polyfluorene).

【0149】

(実施例7) : 一般式C₂(Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R⁵ = メチル、L = 2 ベンゾ[b]チオフェン2イルピリジン(bthpy))のポリマーの合成

【化53】



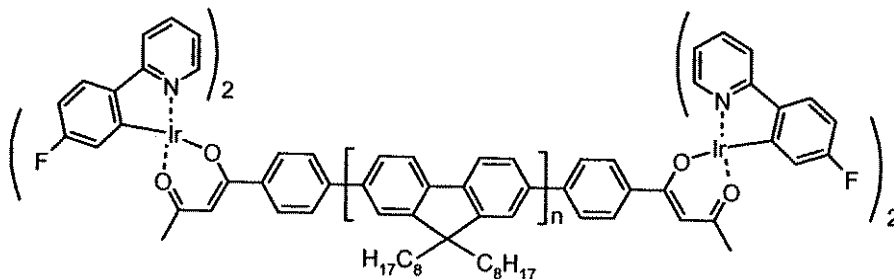
クロロホルム(22.5ミリリットル)中に溶解した、末端基官能化(4-ベンゾイルアセトン)ポリ2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン(Mw = 19,500(D = 2.3); 300mg)および39mgの(bthpy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(bthpy)₂を窒素雰囲気下でメタノール(0.75ミリリットル)中のナトリウムメチラート(2.4mg)の溶液に滴下して加え、室温で1時間攪拌し、次いで還流下で5.5時間攪拌した。冷却後、クロロホルム(20ミリリットル)を加え、濾過し、上記濾液を蒸発させた。シリカゲル(ジクロロメタン)を通してクロマトグラフィ分析した後、上記生成物フラクションを濃縮し(5ミリリットル)、400ミリリットルのメタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、UVランプ(366nm)下、強い赤色発光を示す橙色綿状生成物203mgを得た。

¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz, TMS): δ = 8.53 (d), 8.48 (d), 7.90 - 7.60 (H_{Ar}-polyfluorene), 7.40 - 7.30 (m), 7.09 (m), 6.98 (m), 6.84 (t), 6.30 (d), 6.27 (d), 6.02 (s), 2.12 (br, H_{CH2}, polyfluorene), 1.96 (s), 1.14 (br, H_{CH2}, polyfluorene), 0.82 (t, H_{CH3}, polyfluorene)

【0150】

(実施例8) : 一般式C₂(Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R⁵ = メチル、L = 4 フルオロフェニル2ピリジン(fpp))のポリマーの合成

【化54】



クロロホルム(15ミリリットル)中に溶解した、末端基官能化(4-ベンゾイルアセトン)ポリ2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン(Mw = 19,500(D = 2.3); 200mg)および23mgの(fpp)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(fpp)₂を、窒素雰囲気下でメタノール(0.5ミリリットル)中のナトリウムメチラート(1.6mg)の溶液に滴下して加え、室温で1時間攪拌し、次いで還流下で5時間攪拌した。冷却後、濾過し、上記濾液を乾燥するまで蒸発させた。上記生成物を、再びジク

ロロホルム中に入れ、シリカゲル（ジクロロホルム）を通してクロマトグラフィ分析した。上記生成物フラクションを濃縮し、メタノール中で沈殿させた。減圧乾燥後、UVランプ（366nm）下、青色発光を示す黄色生成物192mgを得た。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS): δ = 9.13 (d), 8.54 (d), 8.49 (d), 7.90 - 7.60 (Harpolyfluorene), 7.40 - 7.30 (m), 7.15 (m), 6.60 (d), 6.58 (d), 5.99 (s), 5.95 (m), 5.92 (d), 2.12 (br, H_{CH2}, polyfluorene), 1.97 (s), 1.14 (br, H_{CH2}, polyfluorene), 0.82 (t, H_{CH3}, polyfluorene).

【0151】

（実施例9）

実施例2 aからの本発明の物質を、有機発光ダイオード（OLED）を製造するのに用いた。上記OLEDの製造に以下の方法を採用した。

1. ITO基板の洗浄

ITO被覆ガラス（メルク・バルザース社（Merck Balzers AG）、FL、パート（Part）No. 253 674 XO）を、50mm×50mm片（基板）にカットした。次いで、上記基板を、超音波洗浄浴中の3%濃度のMucasol水溶液中で15分間洗浄した。その後、上記基板を蒸留水で濯ぎ、遠心機中で回転させた。この濯ぎおよび乾燥工程を10回繰り返した。

【0152】

2. バイトロン（Baytron^R）P層の塗布

約10ミリリットルの1.3%濃度のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスルホン酸溶液（バイエル社（Bayer AG）バイトロン（Baytron^R）P、TP AI 4083）を濾過した（ミリポア（Millipore）HV、0.45μm）。

【0153】

3. エミッタ層の塗布

実施例2 aからの本発明の物質の1重量%トルエン溶液5ミリリットルを濾過し（ミリポア（Millipore）HV、0.45μm）、乾燥したバイトロン（Baytron^R）P層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、上記ターンテーブルを300rpmで30秒間回転させることによって除去した。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上110℃で5分間乾燥した。トータル層厚さは150nmであった。

4. 金属カソードの適用

金属電極を上記有機層系に蒸着により適用した。この目的に使用した蒸着ユニット（エドワーズ（Edwards）社）を、不活性ガスグローブボックス（ブラウン（Braun）社）中に組み込んだ。上記基板を、穴あきマスク（穴直径2.5mm）上に下向きに上記有機層と共に配置した。厚さ30nmのCa層、および次いで厚さ200nmのAg層を、圧力p = 10⁻³ Paで2つの蒸着用ポートから連続的に蒸着することによって適用した。蒸着速度は、Caに対して10Å/秒およびAgに対して20Å/秒であった。

【0154】

5. 上記OLEDの特徴化

上記有機LEDの2つの電極を導線によって電圧源に接続した。正極を上記ITO電極と接続し、負極を金属電極と接続した。光ダイオード（EG&G社 C30809E）によって検出されるOLED電流および電界発光強度を、電圧の関数としてプロットした。次いで、上記電界発光のスペクトル分布を、ガラスファイバー分光計によって測定した（ツァイス（Zeiss）社 MSC501）。すべてのOLED特徴化を、不活性条件下、グローブボックス中で行った。電圧6Vを超えると、電界発光を検出することができる。上記電界発光の色は赤色であり、スペクトル電界発光分布の極大は電圧に依存せず、612nm（図1参照）であった。上記発光のCIE色座標は、x = 0.660；y = 0.332であった。

図1：実施例9の電界発光スペクトル

【0155】

10

20

30

40

50

(比較例 1)

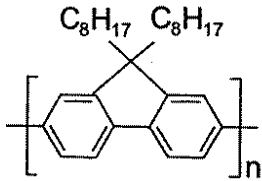
ステップ 3 (エミッタ層の塗布) が以下のように異なる以外は、実施例 9 と同様とした。

3. エミッタ層の塗布

ポリ 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン (以下の構造式参照) の 1 重量%クロロホルム溶液 5 ミリリットルを濾過し (ミリポア (Millipore) HV、0.45 μm)、乾燥したベイトロン (Baytron^R) P 層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、上記ターンテーブルを 2,500 rpm で 120 秒間回転させることによって除去した。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上 110 で 5 分間乾燥した。トータル層厚さは 250 nm であった。

10

【化 5 5】



ポリ-2,7-(9,9'-n-ジ-オクチル)フルオレン

【0156】

比較例 1 における上記電界発光の色は青みをおびており、スペクトル電界発光分布の極大は 438.5 nm (図 2 参照) であった。CIE 色座標は、x = 0.164; y = 0.113 であった。

20

図 2 : 比較例 1 の電界発光スペクトル

【0157】

実施例 9 と比較して、Ir 錯体の上記ポリフルオレン配位子基への共有結合が、上記発光色を変えることが明らかに示されている。

【0158】

(比較例 2)

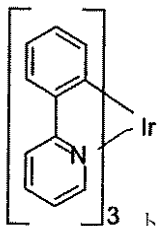
ステップ 3 (エミッタ層の塗布) が以下のように異なる以外は、実施例 9 と同様とした。

30

3. エミッタ層の塗布

9.7 重量%のポリ 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレン (実施例 8 参照) および 3 重量%のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム (以下の構造式参照) の 1 重量%クロロホルム溶液 5 ミリリットルを濾過し (ミリポア (Millipore) HV、0.45 μm)、乾燥したベイトロン (Baytron^R) P 層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、上記ターンテーブルを 2,500 rpm で 150 秒間回転させることによって除去した。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上 110 で 5 分間乾燥した。トータル層厚さは 250 nm であった。

【化 5 6】



トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム

40

【0159】

比較例 1 に記載のものに対応するこの構造の電界発光スペクトル (図 2 参照)、即ち、

50

上記スペクトルは純粋なポリ 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレンの上記スペクトルと同一である。

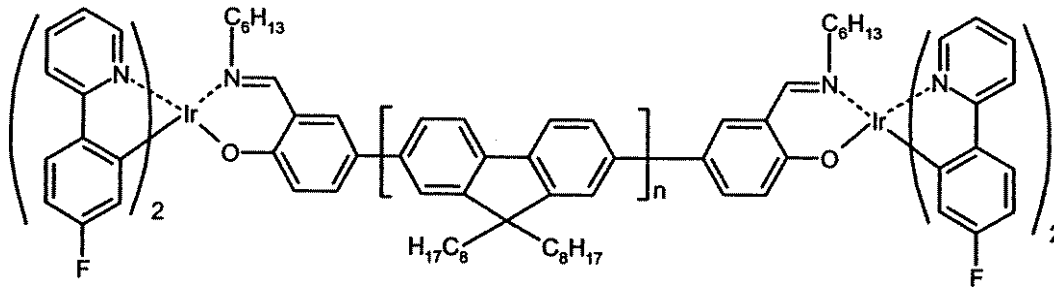
【0160】

この例は、簡単な混合による Ir 錯体を用いた上記ポリフルオレンエミッタポリマーのドーピングによって、イリジウム錯体の所望の発光が得られないことを示している。

【0161】

(実施例 10) : 一般式 (Ia 1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)$ フルオレニル、 $R =$ ヘキシル、 $L^2 = 4$ フルオロフェニル 2ピリジン(fpp))のポリマーの合成

【化57】



10

【0162】

4モル%の非錯体化サリチル N-ヘキシルイミン末端基を含有する配位子ポリマー 600mg、30mg (0.026ミリモル)の(fpp)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(fpp)₂および7.8mgの炭酸ナトリウム(0.074ミリモル)を、1,2ジクロロエタン(42ミリリットル)およびエタノール(8ミリリットル)の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下38時間加熱した。濾過後、上記溶液を乾燥するまで蒸発し、上記残渣を少量のクロロホルム中に入れ、シリカゲル(CH₂Cl₂)を通してクロマトグラフィ分析した。上記生成物フラクションを濃縮し(15ミリリットル)、800ミリリットルのメタノール中に入れることによって沈殿させた。吸引濾過およびオイルポンプからの減圧下での乾燥によって、507mgの生成物(黄色、繊維状)を得た。

20

【0163】

上記ポリマーは4モル%の末端基を含有する、即ち、イリジウム錯体濃度は、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体フラクションをベースとして、4モル%である。

30

【0164】

上記生成物は、UV照射下(366nm)で白色発光を示す。

GPC(PSに対するCH₂Cl₂): Mw = 40,100。

¹H NMR(400MHz、CDCl₃/TMS中、25℃)による錯体化の特徴化および検出。

【0165】

(実施例 11) : 一般式 (Ia 1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)$ フルオレニル、 $R =$ ヘキシル、 $L^2 = 4$ フルオロフェニル 2ピリジン(fpp))のポリマーの合成

40

1,2ジクロロエタン(15ミリリットル)およびエタノール(2.8ミリリットル)の混合物中の、2モル%の非錯体化サリチル N-ヘキシルイミン末端基を含有する200mgの配位子ポリマー(Mw = 71,300)、5mg(0.004ミリモル)の(fpp)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(fpp)₂および1.3mgの炭酸ナトリウム(0.011ミリモル)を用いて実施例 10と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で38時間であった。反応後、123mgの生成物(淡黄色、繊維状)を得た。

【0166】

上記ポリマーは実施例 10のポリマーと同一であるが、実施例 11のポリマーは、たった2モル%の末端基を含有する、即ち、イリジウム錯体濃度は、上記ポリマー中の上記フ

50

ルオレン誘導体フラクションをベースとして、2モル%である。

【0167】

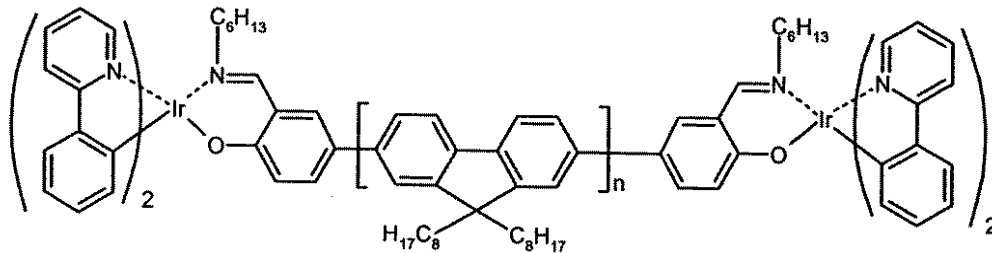
上記生成物は、UV照射下(366nm)で白色発光を示す。

¹H NMR(400MHz、CDCl₃/TMS中、25℃)による錯体化の特徴化および検出。

【0168】

(実施例12): 一般式(Ia-1)(Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R = ヘキシル、L² = フェニル-2-ピリジン(ppy))のポリマーの合成

【化58】



10

【0169】

1,2-ジクロロエタン(15ミリリットル)およびエタノール(3ミリリットル)の混合物中の、2モル%の非錯体化サリチル-N-ヘキシルイミン末端基を含有する170mgの配位子ポリマー(Mw = 71,300)、4.3mg(0.004ミリモル)の(ppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂および1mgの炭酸ナトリウム(0.009ミリモル)を用いて実施例10と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で8時間であった。反応後、127mgの生成物(黄色、繊維状)を得た。

20

【0170】

上記ポリマーは、2モル%の末端基を含有する、即ち、イリジウム錯体濃度は、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体フラクションをベースとして、2モル%である。

【0171】

上記生成物は、UV照射下(366nm)で白色発光を示す。

¹H NMR(400MHz、CDCl₃/TMS中、25℃)による錯体化の特徴化および検出。

30

フィルム発光スペクトル: (exc = 398 nm): em = 439, 465, 550 nm.

【0172】

(実施例13): 一般式(Ia-1)(Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R = ヘキシル、L² = フェニル-2-ピリジン(ppy))のポリマーの合成

1,2-ジクロロエタン(25ミリリットル)およびエタノール(4ミリリットル)の混合物中の、1モル%の非錯体化サリチル-N-ヘキシルイミン末端基を含有する350mgの配位子ポリマー(Mw = 122,600)、8.6mg(0.008ミリモル)の(ppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂および2.2mgの炭酸ナトリウム(0.02ミリモル)を用いて実施例12と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で18.5時間であった。反応後、284mgの生成物(淡黄色、繊維状)を得た。

40

【0173】

上記ポリマーは実施例12のポリマーと同一であるが、実施例13の生成物は、たった1モル%の末端基を含有する、即ち、イリジウム錯体濃度は、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体フラクションをベースとして、1モル%である。

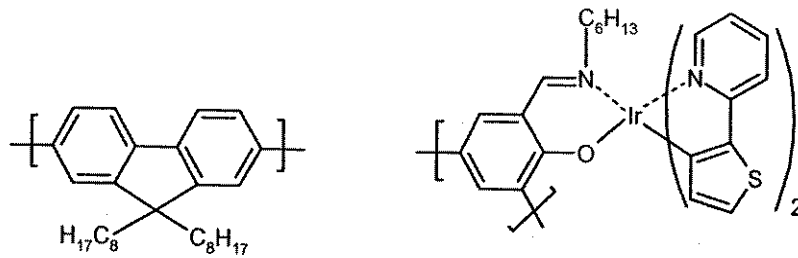
【0174】

(実施例14): 一般式(Ic-1)および(Id-1)(Ar¹ = 2,7-(9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、R = ヘキシル、L² = 2-(チエニル)ピリジン(t

50

h p y)) の繰り返しユニットを有するポリマーの合成

【化59】



10

【0175】

メタノール（1ミリリットル）およびクロロホルム（30ミリリットル）の混合物中の、上記ポリマーにランダムに導入される2.5モル%の3,5結合した非錯体化サリチル Nヘキシルイミン繰り返しユニットを含有する300mgの配位子ポリマー（ $M_w = 89,700$ ）、17mg（0.015ミリモル）の $(thpy)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(thpy)_2$ および1.7mgのナトリウムメタノラート（0.031ミリモル）を用いて実施例10と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で12時間であった。反応完了後、上記生成物を再び CH_2Cl_2 （10ミリリットル）中に入れ、アセトンおよびメタノールの1:1混合物（400ミリリットル）中に入れることによって沈殿させた。吸引濾過およびオイルポンプからの減圧下での乾燥によって、232mgの生成物（黄色、繊維状）を得た。

20

【0176】

上記ポリマーは、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体フラクションをベースとして、ポリマーの主鎖中に2.5モル%のイリジウム錯体を含有する。

【0177】

上記生成物は、UV照射（366nm）への曝露により白色発光を示す。

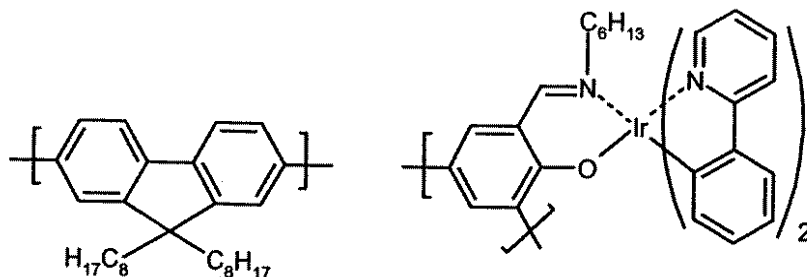
1H NMR（400MHz、 $CDCl_3$ / TMS中、25℃）による錯体化の特徴化および検出。

【0178】

（実施例15）：一般式（Ic-1）および（Id-1）（ $Ar^1 = 2,7$ （9,9'-ジ n オクチル）フルオレニル、 $R =$ ヘキシル、 $L^2 =$ フェニル 2 ピリジン（p p y)) の繰り返しユニットを有するポリマーの合成

30

【化60】



40

【0179】

メタノール（1ミリリットル）およびクロロホルム（20ミリリットル）の混合物中の、上記ポリマーにランダムに導入される2.5モル%の3,5結合した非錯体化サリチル Nヘキシルイミン繰り返しユニットを含有する300mgの配位子ポリマー（ $M_w = 89,700$ ）、16mg（0.015ミリモル）の $(ppy)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(ppy)_2$ および1.7mgのナトリウムメタノラート（0.031ミリモル）を用いて実施例14と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で8時間であった。反応後、189mgの生成物（黄色、繊維状）を得た。

50

【0180】

上記ポリマーは、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体フラクションをベースとして、ポリマーの主鎖中に2.5モル%のイリジウム錯体を含有する。

【0181】

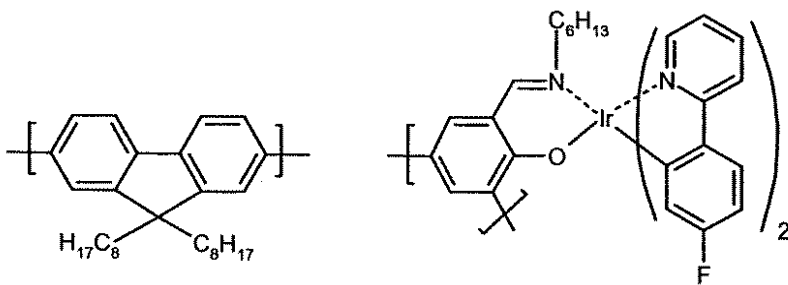
上記生成物は、UV照射下(366nm)で白色発光を示す。

^1H NMR(400MHz、 CDCl_3 /TMS中、25℃)による錯体化の特徴化および検出。

【0182】

(実施例16)：一般式(Ic-1)および(Id-1)($\text{Ar}^1 = 2,7$ (9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、 $\text{R} = \text{ヘキシル}$ 、 $\text{L}^2 = 4$ フルオロフェニル 2ピリジン(fpp)の繰り返しユニットを有するポリマーの合成

【化61】



20

【0183】

メタノール(1ミリリットル)およびクロロホルム(20ミリリットル)の混合物中の、上記ポリマーにランダムに導入される2.5モル%の3,5-結合した非錯体化サリチル N-ヘキシルイミン繰り返しユニットを含有する300mgの配位子ポリマー($M_w = 89,700$)、17.1mg(0.015ミリモル)の(fpp) $_2$ Ir(μ -Cl) $_2$ Ir(fpp) $_2$ および1.7mgのナトリウムメタノラート(0.031ミリモル)を用いて実施例14と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で8時間であった。反応後、175mgの生成物(黄色、繊維状)を得た。

【0184】

上記ポリマーは、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体フラクションをベースとして、ポリマーの主鎖中に2.5モル%のイリジウム錯体を含有する。

【0185】

上記生成物は、UV照射下(366nm)で白色発光を示す。

^1H NMR(400MHz、 CDCl_3 /TMS中、25℃)による錯体化の特徴化および検出。

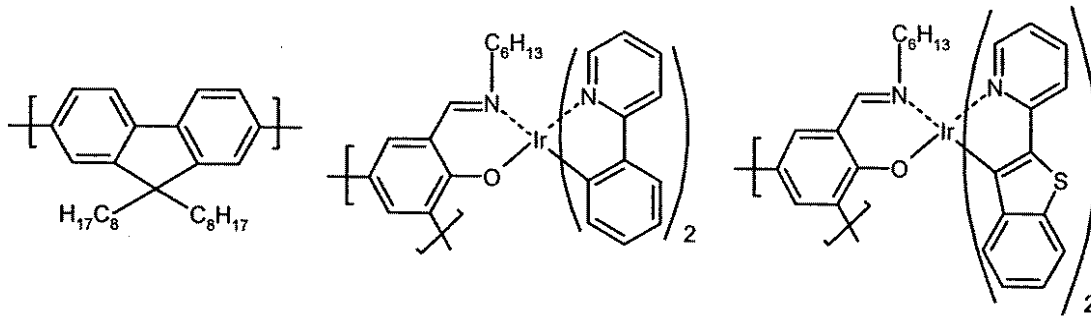
【0186】

(実施例17)：一般式(Ic-1)の繰り返しユニットおよび一般式(Id-1)の種々の繰り返しユニット($\text{Ar}^1 = 2,7$ (9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、 $\text{R} = \text{ヘキシル}$ 、 $\text{L}^2 = \text{フェニル}$ 2ピリジン(ppy)または2ベンゾ[b]チオフェン 2イルピリジン(bthpy))を有するポリマーの合成

30

40

【化62】



10

【0187】

メタノール（1ミリリットル）およびクロロホルム（20ミリリットル）の混合物中の、上記ポリマーにランダムに導入される2.5モル%の3,5-結合した非錯体化サリチル N-ヘキシルイミン繰り返しユニットを含有する200mgの配位子ポリマー、3.3mg（3.1マイクロモル）の $(ppy)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(ppy)_2$ および、0.3mg（0.24マイクロモル）の $(bthpy)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(bthpy)_2$ および1mgのナトリウムメタノラート（0.02ミリモル）を用いて実施例14と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で8時間であった。反応後、106mgの生成物（黄色）を得た。

【0188】

上記ポリマーは、上記ポリマー中の上記フルオレン誘導体含量をベースとして、ポリマーの主鎖中に全体で2.5モル%のイリジウム錯体を含有する。上記ポリマーは、共役したポリマー主鎖にランダムに導入される、スペクトル的に異なる発光特性を有する2つの異なるイリジウム錯体、ビス(フェニル-2-ピリジン)イリジウム サリチルイミン [$(ppy)_2 Ir(sal)$] およびビス(2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イル-ピリジン)イリジウム サリチルイミン [$(bthpy)_2 Ir(sal)$] を含有する。 $(ppy)_2 Ir(sal)$ の $(bthpy)_2 Ir(sal)$ に対する比は、約93:7である。

20

【0189】

1H NMR（400MHz、 $CDCl_3$ / TMS中、25℃）による錯体化の特徴化および検出。

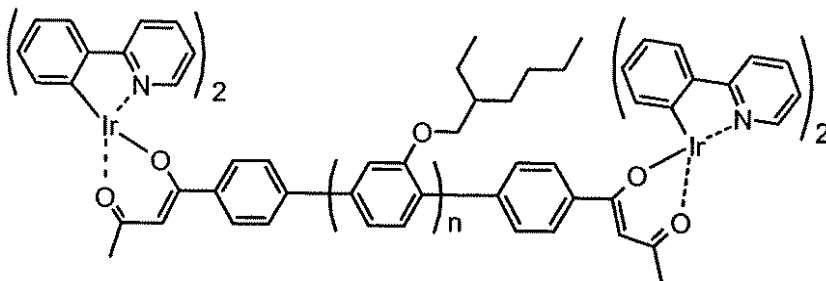
30

上記生成物は、UVランプ下（366nm）で白色発光を示す。

【0190】

（実施例18）：一般式（Ia-2）（ $Ar^1 = 2,5$ -（2-エチルヘキシルオキシ）フェニレン、 $R =$ メチル、 $L^2 =$ フェニル-2-ピリジン（ppy））のポリマーの合成

【化63】



40

【0191】

メタノール（1ミリリットル）およびクロロホルム（15ミリリットル）の混合物中の、2モル%の末端ベンゾイルアセトン配位子基を含有する250mgの配位子ポリマー（ $M_w = 48,300$ ）、19mg（0.018ミリモル）の $(ppy)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(ppy)_2$ および3mgのナトリウムメタノラート（0.055ミリモル）を用いて実施例14と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で22時間であった。反

50

応後、206 mg の生成物（淡黄色、繊維状）を得た。

【0192】

上記ポリマーは、2モル%の末端基を含有する、即ち、イリジウム錯体濃度は、上記ポリマー中の上記フェニレン誘導体含量をベースとして、2モル%である。

【0193】

上記生成物は、UVランプ下（366 nm）で白色発光を示す。

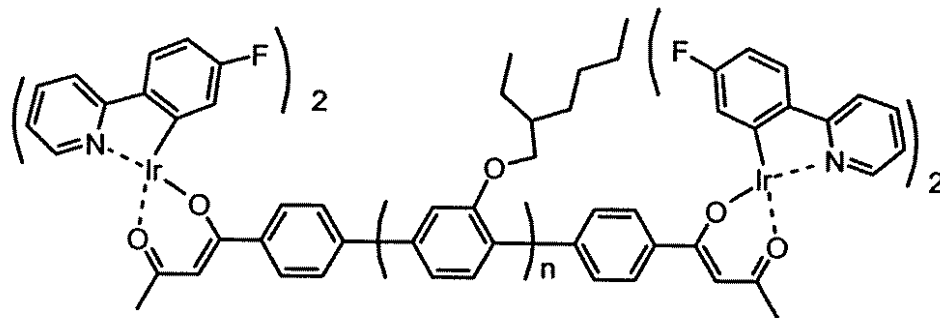
$^1\text{H NMR}$ （400 MHz、 CDCl_3 / TMS 中、25）による錯体化の特徴化および検出。

フィルム発光スペクトル： $(\epsilon_{\text{exc}} = 370 \text{ nm})$ ： $\epsilon_{\text{em}} = 413, 580 \text{ nm}$ 。

【0194】

（実施例19）：一般式（Ia 2）（ $\text{Ar}^1 = 2, 5$ （2 エチルヘキシルオキシ）フェニレン、 $\text{R} = \text{メチル}$ 、 $\text{L}^2 = 4$ フルオロフェニル 2 ピリジン（fpp））のポリマーの合成

【化64】



【0195】

メタノール（1ミリリットル）およびクロロホルム（20ミリリットル）の混合物中の、2モル%の末端ベンゾイルアセトン配位子基を含有する200 mg の配位子ポリマー（ $M_w = 48, 300$ ）、18.5 mg（0.016ミリモル）の $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$ および2.5 mg のナトリウムメタノラート（0.04ミリモル）を用いて実施例14と同様にして上記合成を行った。反応時間は、還流下で12.5時間であった。反応後、170 mg の生成物（淡黄色、繊維状）を得た。

【0196】

上記ポリマーは、2モル%の末端基を含有する、即ち、イリジウム錯体濃度は、上記ポリマー中のフェニレン誘導体含量をベースとして、2モル%である。

【0197】

上記生成物は、UVランプ下（366 nm）で白色発光を示す。

$^1\text{H NMR}$ （400 MHz、 CDCl_3 / TMS 中、25）による錯体化の特徴化および検出。

フィルム発光スペクトル： $(\epsilon_{\text{exc}} = 373 \text{ nm})$ ： $\epsilon_{\text{em}} = 413, 597 \text{ nm}$ 。

【0198】

（実施例20）

実施例11からの本発明のポリマーを、OLED構造体中のエミッタ層として評価した。上記OLED構造体の製造に以下の方法を採用した。

1. ITO基板の構造

表面抵抗20 / スクエアを有するITO被覆ガラス（MDT、メルク社（Merck KGaA）を、50 mm x 50 mm 基板にカットし、フォトレジスト技術および次のエッチングによって2 mm 幅および10 mm 長さのITOランドを残すように構造化した。

【0199】

2. ITO基板の洗浄

上記基板を、アセトン含浸クロスを用いて手作業で拭き、次いで超音波洗浄浴中の3%

10

20

30

40

50

濃度の Mucaso1 水溶液中で 15 分間洗浄した。その後、上記基板を蒸留水で 10 回濯ぎ、次いで遠心機中で回転させた。

【0200】

3. ベイトロン (Baytron^R) P 層 (正孔注入層) の塗布

約 10 ミリリットルの 1.6% 濃度のポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスルホン酸溶液 (H.C. スタルク社 (Starck GmbH)、ベイトロン (Baytron^R) P、TP AI 4083) を濾過した (ミリポア (Millipore) HV、0.45 μm)。次いで、洗浄した基板をスピコート上に置き、上記基板の ITO 被覆側に濾液を散布した。次いで、カバーを閉じたターンテーブルを 2,500 rpm で 2 分間回転させることによって、上記上澄み液を除去した。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上 110 で 5 分間乾燥した。層厚さは 50 nm であった (テンカー社 (Tencor)、アルファステップ (Alphastep) 500)。

10

【0201】

4. エミッタ層 (発光層) の塗布

実施例 11 記載のポリマーをクロロホルム (1 重量%) 中に溶解した。上記溶液を濾過し (ミリポア (Millipore) HV、0.45 μm)、乾燥したベイトロン (Baytron^R) P 層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、ターンテーブルを 3,000 rpm で 30 秒間回転させることによって除去し (コンバック (Convac) スピコート)、10 秒後、カバーをチャックの上に上げた。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上 110 で 5 分間乾燥した。ベイトロン (Baytron^R) P 層およびエミッタ層のトータル層厚さは 150 nm であった。

20

【0202】

5. 金属カソードの適用

金属電極を上記有機層系に蒸着により適用した。この目的に使用した蒸着ユニット (エドワーズ (Edwards) 社) を、不活性ガスグローブボックス (ブラウン (Braun) 社) 中に組み込んだ。上記基板を、1 mm 幅および約 10 mm 長さのスロットを有する蒸着マスク上に下向きに上記有機層と共に配置した。厚さ 30 nm の Ca 層、および次いで厚さ 200 nm の Ag 層を、圧力 $p = 10^{-3}$ Pa で 2 つの蒸着用ポートから連続的に蒸着することによって適用した。蒸着速度は、Ca に対して 10 / 秒および Ag に対して 20 / 秒であった。

30

【0203】

6. 上記 OLED の特徴化

上記有機 LED の 2 つの電極を導線によって電圧源に接続した。正極を上記 ITO 電極と接続し、負極を金属電極と接続した。OLED 電流および電界発光強度を、電圧の関数としてプロットした。上記電界発光は、光ダイオード (EG & G 社 C30809E) によって検出される。各場合の電圧パルス時間は、300 ミリ秒である。上記電圧パルス間の待機時間は 1 秒である。次いで、上記電界発光 (EL) のスペクトル分布を、ガラスファイバー分光計カード (セントロニック (Sentrionic) CDI PDA) によって測定した。すべての OLED 特徴化を、不活性条件下、グローブボックス中で行った。

40

【0204】

結果

電圧 4 V を超えると、電界発光を検出することができる。12 V で、上記電流密度は 1.3 A/cm^2 であり、輝度は 180 cd/m^2 (12 V での効率: $\eta = 0.014 \text{ cd/A}$) である。以下の CIE 色座標: $x = 0.28$ 、 $y = 0.31$ は、電界発光スペクトル (図 3) から計算される。従って、色配置は無彩色点に近づき、上記発光は白色のように見える。

図 1: 実施例 20 の電界発光スペクトル

【0205】

(実施例 21)

実施例 13 の本発明のポリマーを、OLED 構造体のエミッタ層として評価した。上記

50

4 が以下のようなになる以外は、実施例 20 と同様の方法で行った。

4 . エミッタ層 (発光層) の塗布

実施例 13 記載のポリマーをトルエン (1 重量 %) 中に溶解した。上記溶液を濾過し (ミリポア (Millipore) HV、 $0.45 \mu\text{m}$)、乾燥したベイトロン (Baytron^R) P 層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、カバーを開けてターンテーブルを 600rpm で 30 秒間回転させることによって除去した (K . ジュース (Sues) RC 13 スピンコーター)。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上 110 で 5 分間乾燥した。ベイトロン (Baytron^R) P 層およびエミッタ層のトータル層厚さは 150nm であった。

【0206】

10

結果

電圧 4V を超えると、電界発光を検出することができる。 11.8V で、上記電流密度は 300mA/cm^2 であり、輝度は 260cd/m^2 (11.8V での効率: $= 0.087 \text{cd/A}$) であった。以下の CIE 色座標: $x = 0.29$ 、 $y = 0.31$ は、電界発光スペクトルから計算される。従って、色配置は無彩色点に近づき、上記発光は白色のように見える。

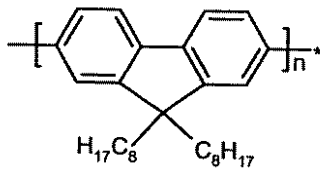
【0207】

(実施例 22)

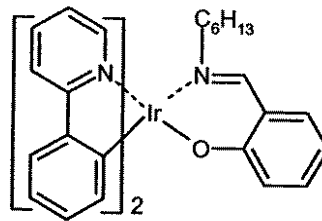
実施例 12 の本発明のポリマーを、OLED 構造体 (OLED a) のエミッタ層として評価した。比較のため、2 モル % のビス (フェニル 2 ピリジン) イリジウム (サリチル N ヘキシルイミン) とブレンドした純粋なポリフルオレンを含有する OLED 構造体 (OLED b) を評価した (OLED b)。上記 2 つのエミッタシステムは、同量 (2 モル %) の Ir 錯体を含有する。

20

【化 65】



ポリフルオレン



ビス(フェニル-2-ピリジン)-イリジウム-(サリチル-N-ヘキシルイミン)

30

【0208】

上記 4 が以下のようなになる以外は、実施例 20 と同様の方法で行った。

4 a . エミッタ層としての実施例 12 の本発明のポリマーの塗布

実施例 12 記載のポリマーをトルエン (1 重量 %) 中に溶解した。上記溶液を濾過し (ミリポア (Millipore) HV、 $0.45 \mu\text{m}$)、乾燥したベイトロン (Baytron^R) P 層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、カバーを閉じてターンテーブルを 400rpm で 30 秒間回転させることによって除去した (K . ジュース (Sues) RC 13 スピンコーター)。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上 110 で 5 分間乾燥した。ベイトロン (Baytron^R) P 層およびエミッタ層のトータル層厚さは 150nm であった。

40

【0209】

4 b . エミッタ層としてのポリマーブレンドの塗布

69.5g のポリフルオレン (フルオレニレン 繰り返しユニット 179.1 ミクロモル) および 2.4mg (3.4 ミクロモル) のビス (フェニル 2 ピリジン) イリジウム (サリチル N ヘキシルイミン) を、 28.69g のクロロホルム中に溶解した。

50

上記溶液を濾過し（ミリポア（Millipore）HV、 $0.45\ \mu\text{m}$ ）、乾燥したベイトロン（Baytron^R）P層上に散布した。次いで、上記上澄み液を、ターンテーブルを200rpmで30秒間回転させることによって除去した（K.ジューズ（Suess）RC 13スピンコーター）。10秒後、カバーを上げた。次いで、このようにして被覆した基板をホットプレート上110で5分間乾燥した。ベイトロン（Baytron^R）P層およびエミッタ層のトータル層厚さは150nmであった。

【0210】

実施例20に記載のようにカソードとして金属層を用いて、蒸着によって、4aおよび4bに従って作製した層構造体OLED aおよびOLED bを提供した。

【0211】

結果

OLED aの場合、電圧4Vを超えるとすぐに電界発光を検出することができ、OLED bの場合、電圧5Vを超えると電界発光を検出することができる。12Vで、電流密度および輝度はそれぞれ、OLED aに対して $85\ \text{mA}/\text{cm}^2$ および $170\ \text{cd}/\text{m}^2$ であり、OLED bに対して $85\ \text{mA}/\text{cm}^2$ および $170\ \text{cd}/\text{m}^2$ であり、12Vでの効率はいずれも、OLED aに対して $=0.2\ \text{cd}/\text{A}$ であり、OLED bに対して $=0.022\ \text{cd}/\text{A}$ であった。以下のCIE色座標：OLED aに対して $x=0.38$ 、 $y=0.44$ およびOLED bに対して $x=0.35$ 、 $y=0.34$ は、電界発光スペクトルから計算される。

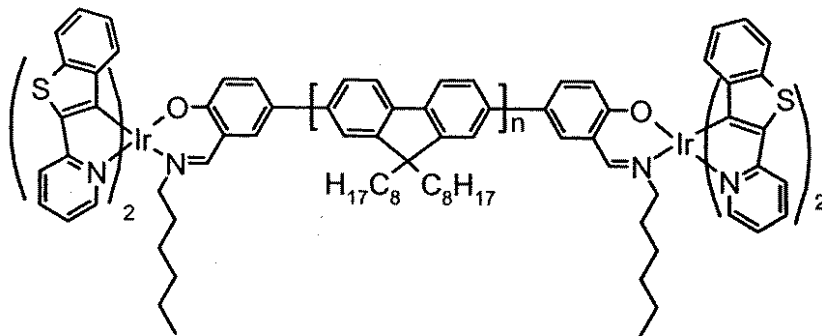
【0212】

この比較例は、Ir錯体の共有結合はIr錯体の上記ポリマーとの混合物より有効なOLEDを提供することを示している。例えば、OLED aはOLED bより10倍高い効率を示している。

【0213】

（実施例23）：一般式C 1 ($\text{Ar}^1 = 2,7$ (9,9'-ジ n オクチル)フルオレニル、 $\text{R}^4 =$ ヘキシル、 $\text{L} = 2$ ベンゾ[b]チオフェン 2 イル ピリジン(b t h p y))の赤色 燐光性ポリマーの合成

【化66】



約2モル%の配位子ユニットを含有する末端基 官能化（サリチルアルデヒド n ヘキシルイミン）ポリ 2,7 (9,9'-ジ n オクチル)フルオレン ($\text{Mw} = 48,700$ ($D = 2.3$); $2.280\ \text{mg}$)、 $114\ \text{mg}$ の(b t h p y)₂ Ir ($\mu\text{-Cl}$)₂ Ir (b t h p y)₂ および $24.7\ \text{mg}$ の炭酸ナトリウムを、1,2 ジクロロエタン ($160\ \text{ミリリットル}$) およびエタノール ($30\ \text{ミリリットル}$) の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下40.4時間加熱した。更にアセトン/メタノール (1:1) 中でクロロホルムから生成物の再沈殿を行った以外は実施例2 aと同様にした。UVランプ下で強い赤色発光を示す繊維状黄色固体 $1.780\ \text{mg}$ を得た。

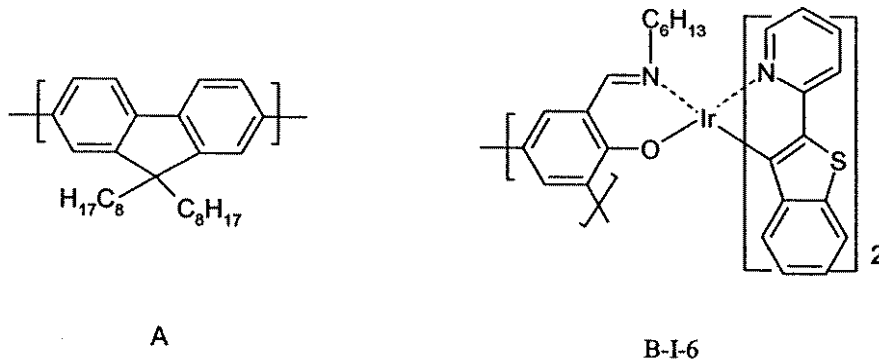
¹H NMR分光分析法による錯体化の検出。

エレクトロルミネッセンス: $e.m. \text{max} = 612\ \text{nm}$ 。

【0214】

（実施例24）：一般式AおよびB I 6 ($\text{Ar}^1 = 2,7$ (9,9'-ジ 2 エチ 50

ルヘキシル)フルオレニル、 R^4 = ヘキシル、 $L = 2$ ベンゾ[b]チオフェン 2 イル
ピリジン(b t h p y))の繰り返しユニットを有する赤色 燐光性ポリマーの合成
【化67】



10

モル比97.5 (A) : 2.5 (B I 6)で2,7 (9,9' ジ n オクチル) フルオレンユニットAおよび3,5 ブリッジ非錯体化サリチル N ヘキシルイ
ミンユニットB I 6を含有するランダムポリフルオレン配位子コポリマー ($M_w = 1$
19,400 ($D = 3.43$); 1,650 mg)、110 mgの(b t h p y)₂ Ir (μ -Cl)₂ Ir (b t h p y)₂ および9 mgのナトリウムメタノラートを、クロロホルム
(100ミリリットル)およびメタノール(2.5ミリリットル)の混合物中で、窒素
雰囲気下で還流下21時間加熱した。アセトン/メタノール(1:2)中でクロロホルム
から生成物の再沈殿を行った以外は、実施例23と同様にした。UVランプ下、強く赤色
発光を示す1,430 mgの繊維状黄色固体を得た。

20

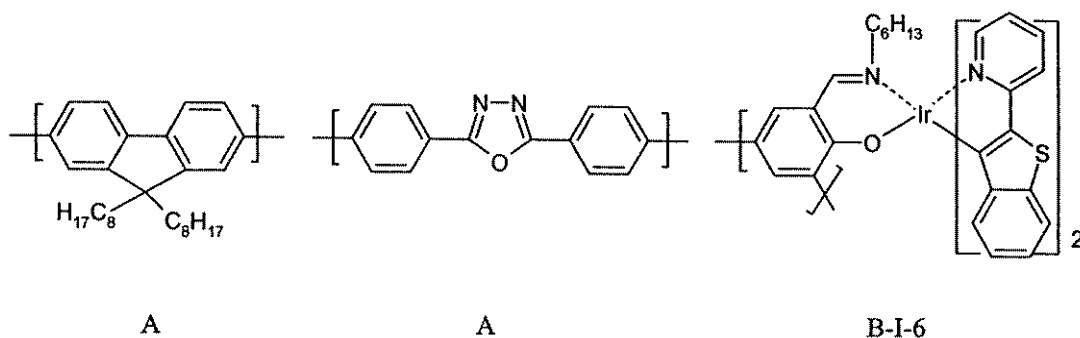
¹H NMR分光分析法による錯体化の検出。

【0215】

(実施例25) : 一般式Aの種々の繰り返しユニットおよび一般式B I 6の繰り返し
ユニット ($Ar^1 = 2,7 (9,9' \text{ ジ } 2 \text{ エチルヘキシル)フルオレニル}$ および2
,5 ジフェニレン[1.3.4]オキサジアゾール、 R^4 = ヘキシル、 $L = 2$ ベンゾ
[b]チオフェン 2 イル ピリジン(b t h p y))を有する赤色 燐光性ポリマーの合
成

30

【化68】



40

モル比75 (A 1) : 23 (A 2) : 2 (B I 6)で2,7 (9,9' ジ n オクチル) フルオレンユニットA 1、ジフェニルオキサジアゾールユニットA
2および3,5 ブリッジ非錯体化サリチル N ヘキシルイミンユニットB I 6
を含有するランダムポリフルオレン配位子ターポリマー ($M_w = 67,000 (D = 2.$
17); 300 mg)、16.9 mgの(b t h p y)₂ Ir (μ -Cl)₂ Ir (b t h p y)₂ および1.4 mgのナトリウムメタノラートを、クロロホルム(20ミリリットル)
およびメタノール(1ミリリットル)の混合物中で、窒素雰囲気下で還流下15時間加
熱した。実施例23と同様にした。UVランプ下、強く赤色発光を示す163 mgの繊維
状黄色固体を得た。

50

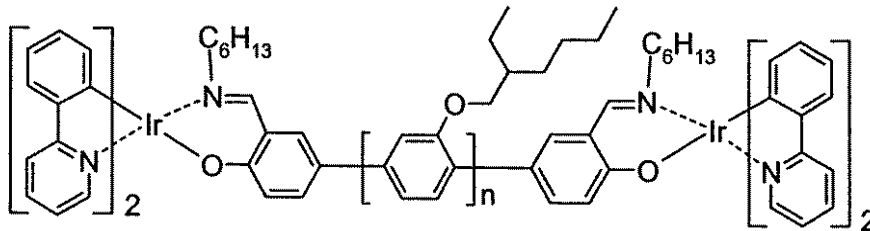
^1H NMR分光分析法による錯体化の検出。

フィルム発光スペクトル：($\lambda_{\text{exc}} = 399 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em, max}} = 619 \text{ nm}$.

【0216】

(実施例26)：一般式C 1 ($\text{Ar}^1 = 2, 5$ (2-エチルヘキシルオキシ)フェニレン、 $\text{R}^4 = \text{ヘキシル}$ 、 $\text{L} = \text{フェニル 2-ピリジン(ppy)}$)の黄色 燐光性ポリマーの合成

【化69】



10

約5モル%の末端サリチル N-ヘキシルイミン配位子基を含有する200mgの配位子ポリマー ($M_w = 18,200$; $D = 1.99$)、25.6mg (0.024ミリモル)の(ppy)₂Ir($\mu\text{-Cl}$)₂Ir(ppy)₂および3mgのナトリウムメタノラート (0.055ミリモル)を、メタノール(1ミリリットル)およびクロロホルム(20ミリリットル)の混合物中で、還流下で9時間反応させた。実施例23と同様にして、生成物130mg(黄色粉末)を得た。

20

上記生成物は、UVランプ下(366nm)で強い黄色発光を示す。

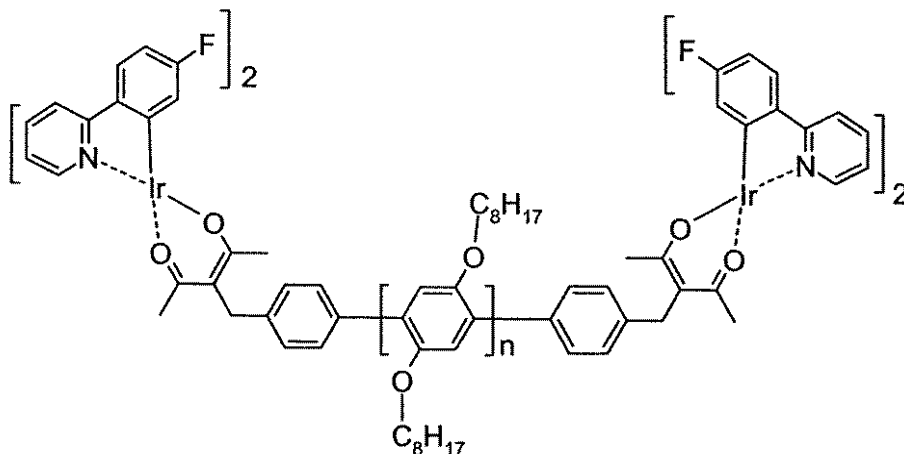
^1H NMR(400MHz、 CDCl_3 /TMS中、25℃)による錯体化の特徴化および検出。

フィルム発光スペクトル：($\lambda_{\text{exc}} = 446 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em, max}} = 580 \text{ nm}$.

【0217】

(実施例27)：一般式C 3 ($\text{Ar}^1 = 2, 5$ (1,4-ジオクチルオキシ)フェニレン、 $\text{R}^5 = \text{メチル}$ 、 $\text{L} = 4\text{-フルオロフェニル 2-ピリジン(fpp)}$)の緑色 燐光性ポリマーの合成

【化70】



40

【0218】

約2モル%の末端ベンジルアセチルアセトン配位子基を含有する600mgの配位子ポリマー ($M_w = 22,100$; $D = 1.86$)、28mg (0.024ミリモル)の(fpp)₂Ir($\mu\text{-Cl}$)₂Ir(fpp)₂および2.7mgのナトリウムメタノラート (0.05ミリモル)を、メタノール(1ミリリットル)およびクロロホルム(30ミリリットル)の混合物中で、還流下で26.5時間反応させた。実施例23と同様にして、生

50

成物 515 mg (黄色粉末) を得た。

上記生成物は、UVランプ下 (366 nm) で強い緑色発光を示す。

^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3 / TMS 中、25) による錯体化の特徴化および検出。

フィルム発光スペクトル: ($\lambda_{\text{exc}} = 362 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{em, max}} = 502 \text{ nm}$ 、 422 nm に共役ポリマーからの弱い残余蛍光。

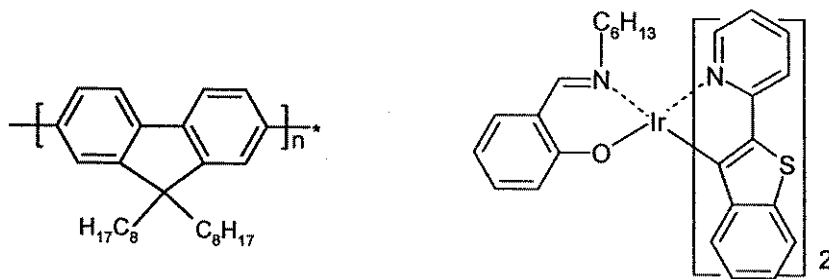
【0219】

(実施例28)

実施例23および24の本発明のポリマーをそれぞれ、OLED構造体のエミッタ層として評価した。上記OLED構造体は、実施例20と同様の方法で製造した。比較のため、0.95モル% (比較例1) または1.9モル% (比較例2) のビス(2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イルピリジン)イリジウム(サリチル-N-ヘキシルイミン) [(bthpy) $_2$ Ir(sal)] とブレンドした純粋なポリフルオレンを含有する2つのOLED構造体を評価した。

10

【化71】



20

ポリフルオレン

(bthpy) $_2$ Ir(sal)

【0220】

【表1】

結果:

ポリマ ー	1%濃 度 溶液	ポリマ ー層厚 さ	EL放 射 の極 大	色座標		電 圧	電流 密度	EL 強度	効 率
				x	y				
実施例2 3	トルエ ン	100	612	0.63 9	0.32 3	10. 9	20.0	130	0.65
実施例2 4	トルエ ン	100	623	0.65 6	0.32 1	9.5	8.2	98	1.2
実施例2 4	トルエ ン	50	617	0.63 5	0.31 9	9.0	340	412	0.12
比較例1	クロロ ホルム	100	615	0.51 0	0.28 7	10. 0	0.02	<< 1	n. d.
比較例2	クロロ ホルム	100	615	0.55 7	0.32 0	10. 0	0.08	<< 1	n. d.

30

40

(n. d. = 決定不可能)

【0221】

上記結果は、OLED構造体中に本発明の燐光性ポリマーを用いて、高いEL強度および高い効率が達成されることを示している。更に、上記結果は、層厚さを変化させること

50

により、EL強度および効率を変えることができることも示している。更に、上記結果は、共有結合したIr錯体により、同等の電圧で、ドーパントとして同一ポリマーマトリックスに加えられた分子Ir錯体より実質的に高い輝度が得られることも示している。従って、本発明のポリマー(23、24)は、分子ドーパントを有する上記ポリマー(比較例1および2)より実質的に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0222】

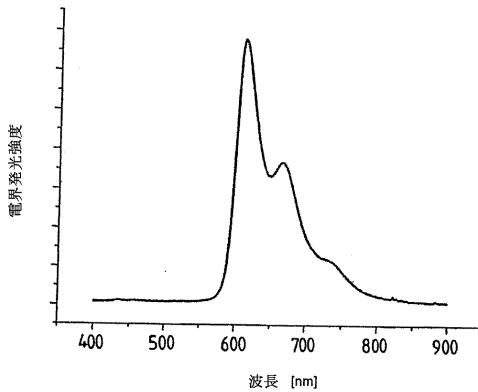
【図1】本発明の燐光性ポリマーの典型的な電界発光スペクトルである。

【図2】本発明の燐光性ポリマーの蛍光バンドのみを比較のために示した電界発光スペクトルである。

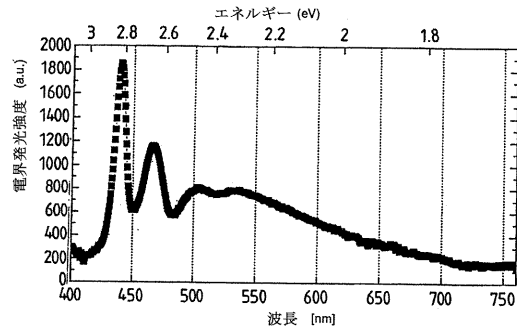
【図3】本発明の燐光性ポリマーの典型的な電界発光スペクトルである。

10

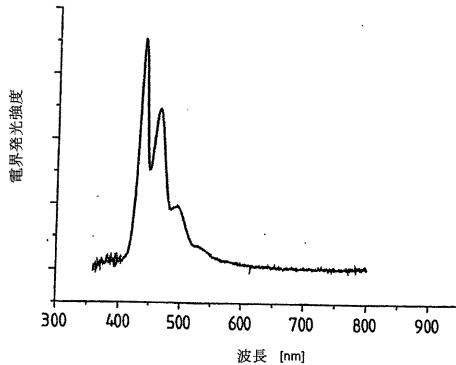
【図1】



【図3】



【図2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/EP 03/05699
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/06 C08G61/02 H05B33/14 C07F15/00 H01L51/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K C08G H05B C07F H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application paragraph '0018! - paragraph '0019! page 15, line 1 -page 16, line 5 claims 1-17 ---	1-29
X	WONG C T ET AL: "YELLOW LIGHT-EMITTING POLY(PHENYLENEVINYLENE) INCORPORATED WITH PENDANT RUTHENIUM BIPYRIDINE AND TERPYRIDINE COMPLEXES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 6, 16 April 1999 (1999-04-16), pages 455-459, XP000829960 ISSN: 0935-9648 the whole document ---	1-29
		-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*&* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 29 October 2003	Date of mailing of the international search report 05/11/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lehnert, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internet	Publication No
PCT/EP 03/05699	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>NG P K ET AL: "QUINOXALINE-BASED CONJUGATED POLYMERS CONTAINING RUTHENIUM(II) BIPYRIDINE METAL COMPLEX" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 18, no. 12, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 1009-1016, XP000738968 ISSN: 1022-1336 the whole document</p> <p>---</p>	1-29
X	<p>WONG W-Y ET AL: "Synthesis and Electronic Properties of New Photoluminescent Platinum-Containing Polyynes with 9,9-Dihexylfluorene and 9-Butylcarbazole Units" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 35, 2002 - 19 March 2002 (2002-03-19), pages 3506-3513, XP002248213 ISSN: 0024-9297 the whole document</p> <p>---</p>	1-29
P,X	<p>WO 03 001616 A (TAKEUCHI MASATAKA ; ITO NAOKO (JP); NAIJO SHUICHI (JP); KAMACHI MOT) 3 January 2003 (2003-01-03) the whole document</p> <p>---</p>	1-29
P,X	<p>WO 03 018653 A (JAPAN BROADCASTING CORP ; SHOWA DENKO KK (JP)) 6 March 2003 (2003-03-06) the whole document</p> <p>---</p>	1-29
P,X	<p>EP 1 245 659 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 October 2002 (2002-10-02) claims 1-31; examples 3-5</p> <p>-----</p>	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/05699

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/05699

Continuation of I.2

The current Claims 1-29 relate to a disproportionately large number of possible compounds, products, devices and methods. In fact they encompass so many alternatives, variables and possible permutations that they appear unclear (and too broadly worded) within the meaning of PCT Article 6, to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that can be considered clear (and concise), that is to compounds and products that were prepared according to Examples 1-28, where iridium complexes were incorporated in a polymer chain, methods of preparing these products as described in Examples 1-28 and electroluminescent devices produced from these products.

The current Claims 12 and 13 relate to a compound defined by a desirable characteristic or property, namely emission of white light (Claim 12) and emission of light of a particular chromaticity (Claim 13). The claims therefore encompass all products, etc., that have this characteristic or property, but the application provides support by the description (PCT Article 5) for only a limited number of such products, etc. In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Moreover, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the product in terms of the desired result. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire scope of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported or disclosed in the above sense, that is concerning the compounds indicated in the examples.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining

Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members				International Application No. PCT/EP 03/05699	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1138746	A	04-10-2001	EP 1138746	A1	04-10-2001
			JP 2001342459	A	14-12-2001
			US 2002027623	A1	07-03-2002
WO 03001616	A	03-01-2003	JP 2003119179	A	23-04-2003
			JP 2003113246	A	18-04-2003
			JP 2003147021	A	21-05-2003
			JP 2003171391	A	20-06-2003
			JP 2003077675	A	14-03-2003
			JP 2003073666	A	12-03-2003
			WO 03001616	A2	03-01-2003
			JP 2003206320	A	22-07-2003
WO 03018653	A	06-03-2003	WO 03018653	A1	06-03-2003
			US 2003091862	A1	15-05-2003
EP 1245659	A	02-10-2002	EP 1245659	A1	02-10-2002
			JP 2003171659	A	20-06-2003
			SG 92833	A1	19-11-2002
			US 2002193532	A1	19-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/05699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C09K11/06 C08G61/02	H05B33/14 C07F15/00 H01L51/20
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C09K C08G H05B C07F H01L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0018! - Absatz '0019! Seite 15, Zeile 1 -Seite 16, Zeile 5 Ansprüche 1-17	1-29
X	WONG C T ET AL: "YELLOW LIGHT-EMITTING POLY(PHENYLENEVINYLENE) INCORPORATED WITH PENDANT RUTHENIUM BIPYRIDINE AND TERPYRIDINE COMPLEXES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 11, Nr. 6, 16. April 1999 (1999-04-16), Seiten 455-459, XP000829960 ISSN: 0935-9648 das ganze Dokument	1-29

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
		Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2003		05/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lehnert, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/05699

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-29 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, Produkte, Vorrichtungen und Verfahren. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, Veränderliche, und mögliche Permutationen, daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar (und zu weitläufig gefasst) erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar (und knapp gefaßt) gelten können, nämlich Verbindungen und Produkte, die entsprechend den Beispielen 1-28 hergestellt wurden, indem Iridium-Komplexe in eine Polymerkette eingebaut wurden, Verfahren zur Herstellung dieser Produkte wie in den Beispielen 1-28 beschrieben und elektrolumineszente Vorrichtungen, die aus diesen Produkten hergestellt wurden.

Die geltenden Patentansprüche 12 und 13 beziehen sich auf eine Verbindung, charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich weisses Licht auszusenden (Anspruch 12) beziehungsweise Licht einer bestimmten Chromatizität auszusenden (Anspruch 13). Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte etc., die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, die Verbindung über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Verbindungen, die in den Ausführungsbeispielen angegeben wurden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal	Aktenzeichen
PCT/EP 03/05699	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>NG P K ET AL: "QUINOXALINE-BASED CONJUGATED POLYMERS CONTAINING RUTHENIUM(II) BIPYRIDINE METAL COMPLEX" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 18, Nr. 12, 1. Dezember 1997 (1997-12-01), Seiten 1009-1016, XP000738968 ISSN: 1022-1336 das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1-29
X	<p>WONG W-Y ET AL: "Synthesis and Electronic Properties of New Photoluminescent Platinum-Containing Polyyenes with 9,9-Dihexylfluorene and 9-Butylcarbazole Units" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 35, 2002 - 19. März 2002 (2002-03-19), Seiten 3506-3513, XP002248213 ISSN: 0024-9297 das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1-29
P,X	<p>WO 03 001616 A (TAKEUCHI MASATAKA ; ITO NAKO (JP); NAIJO SHUICHI (JP); KAMACHI MOT) 3. Januar 2003 (2003-01-03) das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1-29
P,X	<p>WO 03 018653 A (JAPAN BROADCASTING CORP ; SHOWA DENKO KK (JP)) 6. März 2003 (2003-03-06) das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1-29
P,X	<p>EP 1 245 659 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Ansprüche 1-31; Beispiele 3-5</p> <p>-----</p>	1-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatic
denzeichen
PCT/EP 03/05699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1138746 A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
		JP 2001342459 A	14-12-2001
		US 2002027623 A1	07-03-2002
WO 03001616 A	03-01-2003	JP 2003119179 A	23-04-2003
		JP 2003113246 A	18-04-2003
		JP 2003147021 A	21-05-2003
		JP 2003171391 A	20-06-2003
		JP 2003077675 A	14-03-2003
		JP 2003073666 A	12-03-2003
		WO 03001616 A2	03-01-2003
JP 2003206320 A	22-07-2003		
WO 03018653 A	06-03-2003	WO 03018653 A1	06-03-2003
		US 2003091862 A1	15-05-2003
EP 1245659 A	02-10-2002	EP 1245659 A1	02-10-2002
		JP 2003171659 A	20-06-2003
		SG 92833 A1	19-11-2002
		US 2002193532 A1	19-12-2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 F 15/00	C 0 7 F 15/00	E
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 デルク・マルジツキー

ドイツ連邦共和国デー - 8 1 3 7 9 ミュンヒェン、ヴォルフラーツハウザーシュトラッセ 9 4 番

(72) 発明者 ヘルムート・ヴェルナー・ホイヤー

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 2 9 クレーフェルト、カスタニーエンシュトラッセ 7 番

(72) 発明者 ロルフ・ヴェーアマン

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、シャイブラーシュトラッセ 1 0 1 番

(72) 発明者 アンドレアス・エルシュナー

ドイツ連邦共和国デー - 4 5 4 7 9 ミュールハイム、レーダーシュトラッセ 6 番

(72) 発明者 クヌト・ロイター

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、トルン - プリッカー - シュトラッセ 9 番

(72) 発明者 アルミン・ザウッター

中華人民共和国 2 0 0 0 3 1 シャンハイ、ファイ・ハイ・ジョン・ル 1 5 0 0 番、2 7 イー、タワー 2、アンバシー・コート

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 DB03

4C055 AA01 BA02 BA08 BA13 CA01 DA01 GA02

4C063 AA01 BB01 CC92 CC94 DD12 EE05

4H050 AA01 AA02 AB92 BB12 BB14 BB15 BB16 BE12 WB11 WB13

WB14 WB22

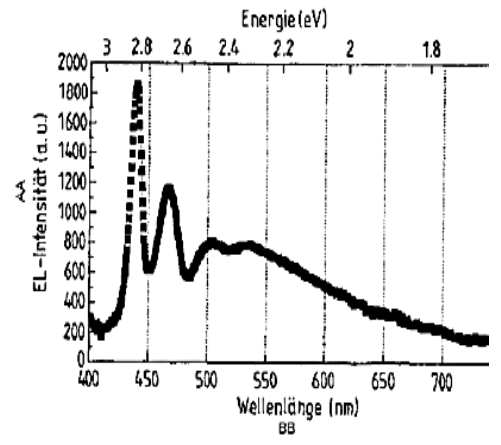
4J032 BA04 CA12 CB01 CB03 CD08 CE03 CF01 CF03 CG00

专利名称(译)	磷光和发光共轭聚合物，及其在电致发光组件中的使用方法		
公开(公告)号	JP2005528508A	公开(公告)日	2005-09-22
申请号	JP2004510351	申请日	2003-05-30
[标]申请(专利权)人(译)	史达克有限公司		
申请(专利权)人(译)	她谢斯塔克GESELLSCHAFT手套Beshurenkuteru有限公司		
[标]发明人	デイルクマルジツツキー ヘルムートヴェルナーホイヤー ロルフヴェーアマン アンドレアスエルシュナー クヌトロイター アルミンザウッター		
发明人	デイルク・マルジツツキー ヘルムート・ヴェルナー・ホイヤー ロルフ・ヴェーアマン アンドレアス・エルシュナー クヌト・ロイター アルミン・ザウッター		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/16 C07D213/26 C07D277/66 C07D409/04 C07F15/00 C08G61/00 C08G61/02 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0084 C08G61/02 C08G2261/1526 C08G2261/1624 C08G2261/374 C08G2261/5242 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1408 C09K2211/1416 C09K2211/1458 C09K2211/1466 C09K2211/1491 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/007 H01L51/0077 H01L51/0079 H01L51/0085 H01L51/5016		
FI分类号	C08G61/00 C07D213/16 C07D213/26 C07D277/66 C07D409/04 C07F15/00.E C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/DB03 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA13 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC92 4C063/CC94 4C063/DD12 4C063/EE05 4H050/AA01 4H050/AA02 4H050/AB92 4H050/BB12 4H050/BB14 4H050/BB15 4H050/BB16 4H050/BE12 4H050/WB11 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB22 4J032/BA04 4J032/CA12 4J032/CB01 4J032/CB03 4J032/CD08 4J032/CE03 4J032/CF01 4J032/CF03 4J032/CG00		
代理人(译)	山本宗男 后藤邑子		
优先权	10224617 2002-06-04 DE 10311767 2003-03-18 DE		
其他公开文献	JP4417836B2 JP2005528508A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

磷光或发光共轭聚合物本发明涉及磷光或发光共轭聚合物，其辐射基于共价键合的金属络合物的磷光，任选与聚合物链的荧光结合。本发明还涉及制备所述聚合物的方法以及所述聚合物在电致发光组件中的用途。

光と組み
スとする
本発明は
アセンブ



AA.. EL INTENSITY (A.U.)
BB.. WAVELENGTH (NM)