

(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2008-505239

(P2008-505239A)

(43) 公表日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C09K 11/06</b>	(2006.01) C09K 11/06	680 3K107
<b>C08G 61/12</b>	(2006.01) C08G 61/12	4H050
<b>H01L 51/50</b>	(2006.01) H05B 33/14	B 4J032
<b>C07F 15/00</b>	(2006.01) H05B 33/22	D
	H05B 33/22	B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-519714 (P2007-519714)	(71) 出願人	597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国, D-64293 ダルムスタッ ド フランクフルター ストラッセ 25 O
(86) (22) 出願日	平成17年7月6日 (2005.7.6)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
(85) 翻訳文提出日	平成19年3月5日 (2007.3.5)	(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
(86) 國際出願番号	PCT/EP2005/007290	(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
(87) 國際公開番号	W02006/003000	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(87) 國際公開日	平成18年1月12日 (2006.1.12)	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
(31) 優先権主張番号	102004032527.8		
(32) 優先日	平成16年7月6日 (2004.7.6)		
(33) 優先権主張國	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エレクトロルミネセンスポリマー

## (57) 【要約】

本発明は、三官能化三重項エミッタを含有するリン光コポリマーに関する。本発明のポリマーは、従来技術において知られる比較材料と比べて、溶解し易く、合成により入手し易く、有機発光ダイオードにおける使用により適している。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 0.01 モル % の少なくとも 1 種の三重項エミッタを含むリン光コポリマーであって、前記三重項エミッタは、前記ポリマーへの少なくとも 3 つの結合を有し、但し、前記三重項エミッタが無置換のトリス(フェニルピリジン)イリジウム(III)である場合には、前記ポリマーは、9,9-ジオクチルフルオレンを含まないことを特徴とするリン光コポリマー。

**【請求項 2】**

共役している、または部分的に共役していることを特徴とする請求項 1 に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 3】**

さらなる構造要素を含むことを特徴とする請求項 1 および / または 2 に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 4】**

前記さらなる構造要素が、ポリマー骨格を形成し、フルオレン誘導体、スピロビフルオレン誘導体、9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フェナントレン誘導体、並びにシス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 5】**

前記構造要素の 1 つが、スピロビフルオレン誘導体またはフェナントレン誘導体であることを特徴とする請求項 4 に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 6】**

前記構造要素が、正孔輸送性を有し、トリアリールアミン誘導体、ベンジジン誘導体、テトラアリーレン-パラ-フェニレンジアミン誘導体、トリアリールホスフィン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアントレン誘導体、ジベンゾ-p-ジオキシン誘導体、フェノキサチイン誘導体、カルバゾール誘導体、アズレン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、フラン誘導体、および高い HOMO を有する他の O-、S- または N- 含有複素環の群から選択されることを特徴とする請求項 3 ~ 5 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 7】**

前記構造要素が、電子輸送性を有し、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピラジン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、トリアリールボラン誘導体、オキサジアゾール誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナジン誘導体、および低い LUMO を有する他の O-、S- または N- 含有複素環の群から選択されることを特徴とする請求項 3 ~ 6 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 8】**

前記構造要素が、一重項状態から三重項状態への遷移を改善し、カルバゾール、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、およびアリールシランの群から選択されることを特徴とする請求項 3 ~ 7 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 9】**

前記構造要素が、芳香族ケトンおよび芳香族ホスフィンオキシドから選択されることを特徴とする請求項 8 に記載のリン光コポリマー。

**【請求項 10】**

白色発光コポリマーであって、白色発光は、青色、緑色および赤色発光単位からの発光の組み合わせであり、前記発光単位のうちの少なくとも 1 つが、前記ポリマーへの少なくとも 3 つの結合を有する三重項エミッタであることを特徴とする白色発光リン光コポリマー。

**【請求項 11】**

モノマーとしての、相応して三官能化された三重項エミッタの取り込みにより得られる

10

20

30

40

50

ことを特徴とする請求項 1 ~ 10 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

【請求項 12】

前記三重項エミッタの割合が、0.01 ~ 50 モル%であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

【請求項 13】

有機金属三重項エミッタを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 12 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

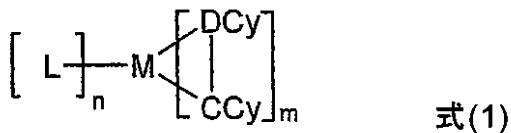
【請求項 14】

前記三重項エミッタが、もっぱらキレート配位子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 13 の一項以上に記載のリン光コポリマー。 10

【請求項 15】

前記三重項エミッタが、式(1)の構造を有し、前記式(1)の単位は、前記ポリマーへの少なくとも 3 つの結合を有することを特徴とする請求項 1 ~ 14 の一項以上に記載のリン光コポリマー。

【化 1】



10

20

30

40

50

(式中、以下が、用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

M は、各々の出現について同一であるか異なり、原子番号 > 38 を有する主族金属、遷移金属またはランタノイドであり、

DCy は、各々の出現について同一であるか異なり、少なくとも 1 つのドナー原子、好ましくは窒素またはリン（これらを介して環状基は金属に結合する）を含有し、且つ 1 個以上の置換基 R<sup>1</sup> を有していてもよい環状基であり、基 DCy および CCy は、共有結合により互いに結合し、また基 R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> により互いにさらなる結合を有していてもよく、

CCy は、各々の出現について同一であるか異なり、炭素原子（これを介して環状基は金属に結合する）を含有し、且つ 1 個以上の置換基 R<sup>1</sup> を有していてもよい環状基であり、

L は、各々の出現について同一であるか異なり、二座配位子、好ましくはモノアニオン性の二座キレート配位子であり、

R<sup>1</sup> は、各々の出現について同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、NO<sub>2</sub>、CN、1 ~ 40 個のC原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基（ここで、1 個以上の非隣接のCH<sub>2</sub>基は、C=O、C=S、C=Se、C=N R<sup>2</sup>、-R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-、-C-C-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、または-C(=O)NR<sup>2</sup>-により置き換えられていてもよく、且つ 1 個以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>により置き換えられていてもよい）、または 5 ~ 40 個の芳香族環原子を有する芳香族環系若しくは複素環式芳香族環系（これらは、1 個以上の非芳香族基 R<sup>1</sup> により置き換えられていてもよい）であり、ここで同じ環上、また 2 つの異なる環上の複数の置換基 R<sup>1</sup> は、さらなる单環または多環の脂肪族環系または芳香族環系を互いに形成してもよく、

R<sup>2</sup> は、各々の出現について同一であるか異なり、H、または 1 ~ 20 個のC原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

m は、各々の出現について、1、2 または 3 であり、

n は、各々の出現について、0、1 または 2 である。 )

【請求項 16】

添え字 m = 2 または 3 であり、添え字 n = 0 であることを特徴とする請求項 15 に記載

のリン光コポリマー。

【請求項 17】

前記式(1)の単位が、対称構造を有することを特徴とする請求項1～16の一項以上に記載のリン光コポリマー。

【請求項 18】

前記式(1)の単位が、非対称構造を有することを特徴とする請求項1～16の一項以上に記載のリン光コポリマー。

【請求項 19】

前記三重項エミッタの金属Mが、原子番号>38を有する遷移金属の群から選択されることを特徴とする請求項1～18の一項以上に記載のリン光コポリマー。

10

【請求項 20】

前記三重項エミッタの金属Mが、タンゲステン元素、レニウム元素、ルテニウム元素、オスミウム元素、ロジウム元素、イリジウム元素、パラジウム元素、白金元素および金元素から選択されることを特徴とする請求項19に記載のリン光コポリマー。

【請求項 21】

前記ポリマーへの結合が、少なくとも3つの配位子により行われることを特徴とする請求項1～20の一項以上に記載のリン光コポリマー。

【請求項 22】

請求項1～21の一項以上に記載の1種以上のコポリマーと、1種以上の共役した、部分的に共役した、または非共役のポリマー、オリゴマー、デンドリマー、または低分子量化合物とのブレンド。

20

【請求項 23】

1種以上の溶媒中の、請求項1～22の一項以上に記載の1種以上のコポリマーまたはブレンドの溶液または調合物。

【請求項 24】

有機電子デバイスにおける、請求項1～23の一項以上に記載のコポリマーまたはブレンドまたは溶液の使用。

【請求項 25】

1つ以上の層を有する有機電子デバイスであって、これらの層の少なくとも1つが、請求項1～22の一項以上に記載の少なくとも1種のコポリマーまたはブレンドを含む有機電子デバイス。

30

【請求項 26】

有機若しくはポリマー発光ダイオード、有機太陽電池、非線形光学素子、有機光学検波器、有機電界クエンチデバイス(organic field-quench device)、または有機レーザダイオードであることを特徴とする請求項25に記載の有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

ポリマー(有機)発光ダイオード(PLED)に基づくディスプレイおよび照明素子の商業化の幅広い基礎研究が、約13年間行われている。この開発は、EP 423 283に開示されている基礎開発に端を発する。(フィリップスN.V.社製のかみそりおよび携帯電話における)比較的小さいディスプレイの形態の最初の製品を、最近では、市場で入手することができる。

40

【0002】

この数年、特に「小分子」ディスプレイの分野において明らかになっている開発は、三重項状態から発光することができ、従って、蛍光の代わりにリン光を示す材料の使用であり(M.A.バルドー(Baldo)等、Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)、4倍までのエネルギー効率およびパワー効率を可能にする。実用性に関してここで述べられている主な条件は、特に、効率的な発光、長い寿命、および化合物の優れた合成による入手しやすさである。

50

**【 0 0 0 3 】**

近年、ポリマー用途に蒸着可能な三重項エミッタの利点を利用するための努力がますますなされている。従って、いわゆるハイブリッドデバイス構造が検討されており、これは、小分子OLEDの利点とポリマーホタルダム(=PLED)の利点を組み合わせるものであり、ポリマー中に三重項エミッタを取り込むことにより形成される。しかしながら、ポリマー中に三重項エミッタを取り込むことがより有利であり、何故なら、デバイス製造および操作中の相分離の危険性が、こうして回避されるためである。両方の方法は、化合物を、溶液から処理することができるという利点、および低分子量化合物に基づくデバイスについてのような高価で複雑な蒸着プロセスが必要ではないという利点を有する。(例えば、高解像度印刷プロセスによる)溶液からの塗布は、長期的には、今日一般的である真空蒸発プロセスに対して、特に、スケーラビリティ、構造化能力、コーティング効率、および経済に関してかなりの利点を有する。

**【 0 0 0 4 】**

近年達成された進展にも関らず、ポリマー三重項エミッタの分野における改善について、なおかなりの可能性が存在する。改善についてのかなりの要求が、とりわけ、以下の分野において見受けられる。

**【 0 0 0 5 】**

(1) エレクトロルミネセンス素子の効率を、さらに改善する必要がある。より高い効率が原理上は可能であるという事実は、減圧下で付着される小分子に基づくエレクトロルミネセンス素子の結果により示される。

**【 0 0 0 6 】**

(2) エレクトロルミネセンス素子の駆動電圧は、高品質の電子用途についてはかなり高い。

**【 0 0 0 7 】**

(3) エレクトロルミネセンス素子の寿命は、今まで、高品質の電子用途については、なお不十分である。

**【 0 0 0 8 】**

(4) 共有結合した三重項エミッタを含むリン光ポリマーの合成による入手(synthetic accessibility)は、これまで、非常に複雑な方法によってのみ可能である。つまり、これまで、単官能化または二官能化三重項エミッタを合成することが必要であり、例えばトリス-オルト-メタル化イリジウム錯体に基づく最も普及している材料の場合には、多段階の合成工程にて入手できるのみであり、満足な収率にはない。従って、これらのレアメタルの簡単で且つ資源保護的な利用は、今まで可能ではない。

**【 0 0 0 9 】**

従って、ポリマーに結合した三重項エミッタの分野における改善についての大きな要求が存在し続けることは明白である。

**【 0 0 1 0 】**

WO 02/068435 は、ポリマーの合成のためのモノマーとして用いることができるモノ-、ジ-、およびトリハロゲン化イリジウム錯体を記載している。しかしながら、これらの錯体のうちのどれが、好ましくは、この目的に適切であるかということは示されておらず、従って、モノハロゲン化錯体は、側鎖中への取り込みに適しており、ジハロゲン化錯体は、主鎖中への取り込みに適しており、一方、トリハロゲン化錯体は、架橋のために、不溶性のポリマーをもたらすであろうということが推測される。

**【 0 0 1 1 】**

WO 02/077060 および WO 03/020790 は、スピロビフルオレン単位を含み、さらに三重項状態から発光することができ、つまり蛍光の変わりにリン光を示す金属錯体を含んでいてもよいコポリマーが記載されている。ポリマーへの2つの結合を有し、従って、ポリマー主鎖中に取り込まれる金属錯体が、好ましい態様として記載され、示されている。しかしながら、ここに示される構造は非対称性の金属錯体を必要とし、これは容易に合成により入手できないという欠点を有する。しかし、この記載から、ポリマー主鎖中に直鎖状に

取り込まれない他の金属錯体が、エレクトロルミネセンスについて際立った利点を提供するという結論は下せない。

【0012】

ポリマー同様に溶液から処理することができる、例えば、WO 02/066552、WO 03/07973 6 および WO 04/020448 に記載されている、三重項状態から発光するデンドリマーも知られている。しかしながら、これらのデンドリマーは、その合成による入手が、非常に複雑であるという大きな欠点を有し、何故なら、デンドリマーの個々の世代は、別個の反応工程で生成され、およびその都度単離および精製する必要があるためである。従って、収率は低く、用いたレアメタルの大きな損失を被る。従って、これらのデンドリマーの使用は、単一の合成工程で生成できるリン光ポリマーの真の代替物を提供しない。

10

【0013】

従って、どのようにして、良好なエレクトロルミネセンス特性を示すリン光ポリマーを、ワンポットプロセスという意味において従来の重合技術との互換性を図りながら、容易に、且つ合成的により容易に入手できる化合物から生成することができるかということを示すことが目的である。

【0014】

驚くべきことに、これまででは知られていないが、三重項エミッタにおいて分枝を有するリン光コポリマーが、従来技術によるポリマーおよび混合物と比較して大幅な改善を有し、特に高い発光効率、低い駆動電圧、長い寿命と同時に、簡単な合成による入手性および良好な溶解性を有することが見出された。このことは、特に驚くべきことである。というのも、コポリマーは、分枝（従って架橋）のために不溶性であり、溶液から処理することができないということが予想されていたためである。これらのポリマーが、リン光または電場リン光（electrophosphorescence）をともかく示すということは、さらに驚くべきことである。というのは、関連するポリマーが、蛍光または電場蛍光（electrofluorescence）を示すためである。従って、本出願は、これらのリン光コポリマーに関する。

20

【0015】

ポリマー鎖に分枝を有する、関連する蛍光コポリマーは、既に、文献（EP 1138746）に記載されている。これらの分枝は、特に、金属錯体により形成することもできる。しかしながら、これらの化合物は、この特許出願において不十分にしか記載されておらず、従って、この記載からは、どのようにしてこれらを、有効に生成して用いることができるかということは明らかでない。これらは、蛍光ポリマーであり、リン光ポリマーでないために、金属錯体は、構造上の分枝点として用いられるのみであり、ポリマーにおける電子的な意義を達成するものでないと思われる。示された例からは、どうして、特にこれらのポリマーが、特に良好な性質を有すると考えられるかということは明らかでない。つまり、この場合において、末端基および分枝として主鎖中に取り込まれるトリス（フェニルピリジル）イリジウム（III）錯体を含む蛍光ポリマーの非常に複雑な合成が記載されているが、このポリマーの物性は示されておらず、従って、例えこれらのポリマーが、場合によっては改善されたレオロジー的特性を示しても、これらは、蛍光または電場蛍光における顕著な結果を示さないということを推測せざるを得ない。従って、骨格としての 9, 9 -ジオクチルフルオレンと無置換のトリス（フェニルピリジン）イリジウム（III）との組み合わせは、リン光ポリマーの合成に適しているとは考えられない。

30

【0016】

EP 1245659 は、三重項状態から発光することができ、従って、蛍光の代わりにリン光を示す金属錯体を主鎖中または側鎖中に含むポリマーを記載している。一般的な意味解釈によれば、これらは、主として線状のポリマーであると考えられる。この記載からは、金属錯体が、分枝を有することが好ましいであろうということは明らかでない。それどころか、この例は、上記した特許 EP 1138746 と同一のポリマーを述べており、その中で既に、これらは蛍光を示し、リン光を示さないということを記載していた。従って、誤解を招くような教示が提供されており、分枝点としての金属錯体の使用は、リン光ポリマーの構成に適していないという結論を下すことができる。

40

50

## 【0017】

本発明は、少なくとも0.01モル%の少なくとも1種の三重項エミッタを含み、この三重項エミッタが、ポリマーへの少なくとも3つの結合を有し、但し、三重項エミッタが無置換のトリス(フェニルピリジン)イリジウム(III)の場合には、ポリマーは9,9-ジオクチルフルオレンを含まないことを特徴とするリン光コポリマーに関する。

## 【0018】

本発明の目的上、リン光とは、外部エネルギー、例えば光または電流によって刺激されるルミネセンスであって、発光を、三重項状態から、または励起した一重項状態と三重項状態を含む混合状態から、一重項基底状態への遷移により生じるルミネセンスを意味するものと解釈される。これに対して、本発明の目的上蛍光とは、外部エネルギーにより刺激されるルミネセンスであって、発光を、励起した一重項状態から一重項基底状態への遷移により生じるルミネセンスを意味するものと解釈される。これらの2つのプロセスは、励起状態の寿命により実験的に区別され、励起した一重項状態の寿命は、 $10^{-10} \sim 10^{-7}$  sのオーダーにあり、三重項状態の寿命は、 $> 10^{-7}$  sのオーダーにあり、これらを、時間分解ルミネセンス分光法により決定することができる。本発明の目的上、三重項エミッタは、化合物、特に金属錯体を意味するものと解釈され、これは、エレクトロルミネセンスにおいて室温で三重項状態から発光する、すなわち、電場蛍光の変わりに電場リン光を示す。特に、38を超える原子番号を有する少なくとも1種の金属を含有する金属錯体がこの目的に適しており、ここで、このような金属錯体を含む全てのポリマーが、その結果として、必然的にリン光を示す能力があるとは限らない。

10

20

30

## 【0019】

ポリマーへの三重項エミッタの少なくとも3つの結合を、少なくとも三官能化された三重項エミッタを用いることにより得ることができ、これらは、ポリマーの分枝をもたらす。

## 【0020】

本発明によるリン光コポリマーは、分枝が、ポリマー中では不規則に配置されており、一方デンドリマー中では規則的な配置にあるという点において、上記したデンドリマーとは区別される。従って、合成はデンドリマーに比べてかなり単純化される。ワンポット合成が可能なためである。さらに、デンドリマーにおける各繰り返し単位は分枝を有する一方で、本発明によるポリマー中の繰り返し単位のいくつかのみが、好ましくは三重項エミッタのみが、分枝を有する。これらは、さらに、リン光を示し、蛍光を示さないという事実によって、その分枝点が金属錯体により記載される上記の分岐したポリマー(EP 1138746)とは区別される。従って、金属錯体を、電子的な影響を伴わずに単に分枝点としてのみ含む対応する蛍光ポリマーと比較して、本発明によるコポリマーは、エレクトロルミネセンスにおいて大幅に高い効率を示す。

## 【0021】

本発明によるリン光コポリマーは、共役していてもよいし、部分的に共役していてもよいし、または非共役であってもよい。本発明によるコポリマーは、好ましくは、共役しているか、または部分的に共役している。

40

## 【0022】

本発明の目的上、共役ポリマーは、主鎖中に、主にsp<sup>2</sup>混成(またはsp混成)炭素原子、これは対応するヘテロ原子により置き換えられてもよい、を含有するポリマーである。最も単純な場合には、これは、主鎖中の二重結合と単結合の交互の存在を意味する。共役の中斷をもたらす自然に(さらなる援助を伴うことなく)生じる欠陥が、「共役ポリマー」という語の価値を減じることはないということを主に意味する。さらに、共役という語は、同様に、本出願においては、アリールアミン単位、アリールホスフィン単位、および/若しくは複素環(すなわち、N、O、SまたはP原子を介して共役)、並びに/またはイリジウム錯体のような有機金属錯体(金属原子を介して共役)が、主鎖中に位置する場合にも用いられる。本発明の目的上、部分的に共役したポリマーは、主鎖中に、非共役部位により中断される比較的長い共役部位を含有するか、または主鎖が非共役である

50

ポリマーの側鎖中に比較的長い共役部位を含有するポリマーである。これに対して、例えば、単純アルキレン鎖、(チオ)エーテル架橋、ケト基、エステル、アミドまたはイミド結合のような単位は、明白に、非共役部として定義される。

### 【0023】

本発明によるリン光コポリマーは、三重項エミッタに加えて、種々のさらなる構造要素を含んでいてもよい。これらは、とりわけ、ポリマー骨格を形成する構造要素、または電荷注入性若しくは電荷輸送性に影響を与える構造要素であり得る。このような単位は、例えば、WO 03/020790 および WO 05/014689 に詳細に記載されている。さらなる共重合した染料のような効率的な励起移動を確実にする構造要素も可能である。

### 【0024】

ポリマー骨格として用いることができる好ましい構造要素は、例えば、フルオレン誘導体、スピロビフルオレン誘導体、9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フェナントレン誘導体、並びにシス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体であり、これらのそれぞれは、置換されていてもよいし、または置換されていなくてもよい。ポリマー骨格として用いることができる特に好ましい構造要素は、スピロビフルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、並びにシス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体であり、非常に特に好ましくはスピロビフルオレン誘導体およびフェナントレン誘導体であり、ここで、これらの単位を、他の骨格単位と組み合わせて用いると、さらに非常に良好な結果と非常に効率的なリン光が達成される。スピロビフルオレン誘導体を骨格として用いる場合には、これは、好ましくは、アルキル鎖により置換される。

10

20

30

### 【0025】

正孔輸送性を有する好ましい構造要素は、例えば、トリアリールアミン誘導体、ベンジン誘導体、テトラアリーレン-パラ-フェニレンジアミン誘導体、トリアリールホスフイン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアントレン誘導体、ジベンゾ-p-ジオキシン誘導体、フェノキサチイン誘導体、カルバゾール誘導体、アズレン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、フラン誘導体、および高いHOMO (HOMO = 最高被占軌道) を有する他のO-、S-またはN-含有複素環であり、これらのアリールアミンおよび複素環は、好ましくは、5.8 eV未満(真空準位に対して)、特に好ましくは5.5 eV未満のポリマーにおけるHOMOをもたらす。

### 【0026】

電子輸送性を有する好ましい構造要素は、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピラジン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、トリアリールボラン、オキサジアゾール誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナジン誘導体、および低いLUMO (LUMO = 最低空軌道) を有する他のO-、S-またはN-含有複素環である。これらの単位は、好ましくは、2.7 eVよりも高い(真空準位に対して)、特に好ましくは3.0 eVよりも高いポリマーにおけるLUMOをもたらす。

### 【0027】

コポリマーは、さらに好ましくは、効率的な励起移動を確実にし、且つ一重項状態から三重項状態への遷移を改善する構造要素を含んでいてもよい。例えば、カルバゾール単位(例えば、WO 04/070772 および WO 04/113468 に記載されているもの)、ケト-、ホスフインオキシド-、またはスルホキシド-含有構造要素(例えば、未公開出願 DE 10349033.7 および DE 102004003008.1 に記載されているもの)、またはアリールシラン単位(例えば、未公開出願 DE 102004023278.4 に記載されているもの)が、この目的に適している。一重項状態から三重項状態への遷移を改善する単位は、それ自体が一重項状態から、または三重項状態から発光することができるものでもよい。これらは、直線でもよいし、同様に分枝していてもよい。ケト単位またはホスフインオキシド単位の使用が好ましく、特に、芳香族基で置換されているものである。芳香族ケト単位、例えばベンゾフェノンの使用が特に好ましい。

40

50

## 【0028】

本発明は、さらに、白色コポリマーであって、白色発光は、青色、緑色、および赤色発光単位からの発光の組み合わせであり、発光単位のうちの少なくとも1つが、ポリマーへの少なくとも3つの結合を有する三重項エミッタであることを特徴とする白色発光コポリマーに関する。

## 【0029】

本発明によるコポリマーは、ランダム構造、交互構造、またはブロック様構造を有することができ、または複数のこれらの単位を交互の配置で有することもできる。従って、例えば、電荷輸送のような電子性質は調整されるが、ポリマーの形態は、分枝点の異なる空間的配置によっても影響を受けることがある。ブロック様の構造を有するコポリマーの合成は、例えば、WO 05/014688 に記載されている。

10

## 【0030】

ポリマーの分子量  $M_w$  は、 $10^3 \sim 10^7$  g / モル、好ましくは $10^4 \sim 10^6$  g / モル、特に好ましくは $5 \cdot 10^4 \sim 8 \cdot 10^5$  g / モルである。

## 【0031】

本発明によるコポリマーは、対応するモノマーの重合により調製される。ここで、少なくとも1つのモノマーは、三官能化三重項エミッタまたは多官能化三重項エミッタを含むか、または金属への配位のための対応する配位子を含む。特に、共役ポリマーおよび部分共役ポリマーの合成については、いくつかのタイプが、首尾よくいくことが判明しており、これらの全ては、C - C 結合をもたらす（スズキカップリング、ヤマモトカップリング、シュティレ (STILLE) カップリング）。重合を、これらの方を用いて行うことができる仕方と、ポリマーを反応媒体から分離し、精製することができる仕方は、例えば、WO 03/048225 または WO 04/022626 に記載されている。非共役ポリマーの合成は、これらの方法により、連続して共役していない対応するモノマーを用いて行うことができる。部分共役ポリマーまたは非共役ポリマーについては、ポリマー化学で一般的によく知られる他の方法も適しており、例えば、一般的の重縮合、またはカチオン重合、アニオン重合若しくはフリーラジカル重合のようなものである。重合反応において单官能化合物を用いることも適切かもしれない。一方で、これは、ポリマーの分子量を調節することを可能にする。他方で、同様に用いられる三官能化合物または多官能化合物（三官能三重項エミッタまたは多官能三重項エミッタ）を、单官能化合物により補うことができる。

20

## 【0032】

本発明によるリン光コポリマー中の分枝の存在を、例えば、分子量分布 (GPC により測定) によって実証することができる。2 . 5 ~ 4 の範囲における多分散性は、一般的に、ここで選択される反応条件下でのスズキ法による線状ポリマーの重縮合に見出されるが、本発明によるリン光コポリマーの多分散性は 5 ~ 6 の範囲にあり、従って、分枝ポリマーについて予測され得る通り、線状ポリマーよりもかなり高い。

30

## 【0033】

リン光ポリマーの合成において、相応する三官能化三重項エミッタまたは多官能化三重項エミッタを、モノマーとして直接的に用いることができる。しかしながら、重合反応において相応する置換配位子を用いること、並びに予め合成したポリマーまたはオリゴマー上の金属の錯化を行うことも可能である。ポリマー類似の反応は、一般的に、行うことが困難であり、特に反応後のポリマーの精製は困難であるか不可能であるために、モノマーとして三官能化三重項エミッタまたは多官能化三重項エミッタを用いることが好ましい。

40

## 【0034】

0 . 0 1 ~ 5 0 モル%、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 0 モル%、特に好ましくは 0 . 1 ~ 5 モル%、特に 0 . 5 ~ 3 モル% の割合の三重項エミッタが良好な結果を示すことが見出された。データは、ポリマー中に存在する全ての繰り返し単位に基づく。従来技術に従うと、効率的なリン光を達成するためには、コポリマーまたはブレンド中の三重項エミッタの割合は著しく高いために、このことは驚くべきことである。本発明によるポリマーの場合

50

には、非常に良好な結果が、低い割合の三重項エミッタで達成され、またポリマーの処理のし易さが優れているが、高い割合の三重項エミッタの場合には必ずしもそうではない。

【0035】

さらに、用いられる少なくとも20%の三重項エミッタが、好ましくは少なくとも30%の三重項エミッタが、特に好ましくは少なくとも50%の三重項エミッタが、特に主に全ての三重項エミッタが、ポリマー鎖への少なくとも3つの結合を有し、特に好ましくは、ポリマー鎖への正確に3つの結合を有し、従って、分枝点に相当することが好ましいということが見出された。さらに、ポリマー中の三重項エミッタのみが分枝を有し、ポリマー中の他の単位は分枝を有さないことが好ましい。

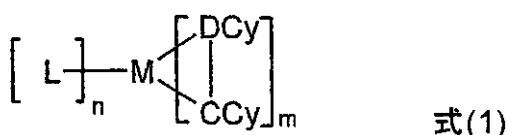
【0036】

リン光コポリマーに結合する三重項エミッタは、好ましくは、有機金属錯体である。有機金属化合物とは、少なくとも1つの直接の金属-炭素原子結合を有する化合物を意味するものと解釈されることを意図している。さらに、電気的に中性な三重項エミッタおよび電気的に中性なコポリマーが好ましい。

【0037】

三重項エミッタは、好ましくは、キレート配位子、すなわち、少なくとも2つの結合部位を介して金属に結合する配位子のみを含み、同一であるか異なっていてもよい2つまたは3つの二座配位子の使用が特に好ましい。キレート配位子についての好ましさは、キレート錯体のより高い安定性による。ポリマー中の三重項エミッタは、好ましくは、式(1)の構造を有し、式(1)の単位は、ポリマーへの少なくとも3つの結合を有する

【化2】



【0038】

(式中、以下が、用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

Mは、各々の出現について同一であるか異なり、原子番号>38を有する主族金属、遷移金属またはランタノイドであり、

D Cyは、各々の出現について同一であるか異なり、少なくとも1つのドナー原子、すなわち、自由電子対を有する原子、好ましくは窒素またはリン(これを介して環状基は金属に結合する)を含有し、且つ1個以上の置換基R<sup>1</sup>を有していてもよい環状基であり、基D CyおよびC Cyは、共有結合により互いに結合し、また基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>により互いにさらなる結合を有していてもよく、

C Cyは、各々の出現について同一であるか異なり、炭素原子(これを介して環状基は金属に結合する)を含有し、且つ1個以上の置換基R<sup>1</sup>を有していてもよい環状基であり、

Lは、各々の出現について同一であるか異なり、二座配位子、好ましくはモノアニオン性の二座キレート配位子であり、

R<sup>1</sup>は、各々の出現について同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、NO<sub>2</sub>、CN、1~40個のC原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基(ここで、1個以上の非隣接のCH<sub>2</sub>基は、C=O、C=S、C=Se、C=NR<sup>2</sup>、-R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-、-C-C-、-O-、-S-、-NR<sup>2</sup>-、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、または-C(=O)NR<sup>2</sup>-により置き換えられていてもよく、且つ1個以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>により置き換えられていてもよい)、または5~40個の芳香族環原子を有する芳香族環系若しくは複素環式芳香族環系(これらは、1個以上の非芳香族基R<sup>1</sup>により置き換えられてもよい)であり、ここで同じ環上、また2つの異なる環上の複数の置換基R<sup>1</sup>は、さらなる単環または多環の脂肪族環系または芳香族環系

10

20

30

40

50

を互いに形成してもよく、

$R^2$  は、各々の出現について同一であるか異なり、H、または1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

$m$ は、各々の出現について、1、2または3であり、好ましくは2または3であり、特に好ましくは3であり、

$n$ は、各々の出現について、0、1または2であり、好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である)。

#### 【0039】

ポリマーへの結合は、1以上の配位子により、好ましくは少なくとも2つの配位子により、特に好ましくは3つの配位子または4つの配位子により行うことができる。

10

#### 【0040】

同様に、その共通の特徴が、1つを超える金属中心である多環式の三重項エミッタおよび金属クラスターも好ましい。

#### 【0041】

式(1)の単位は、対称構造を有していてもよいし、または非対称構造を有していてもよい。本発明の好ましい態様においては、式(1)の単位は対称構造を有する。この好ましさは、化合物のより容易による入手し易さによる。つまり、式(1)の単位は、好ましくは、ホモレプティックな金属錯体、すなわち、1つのタイプの配位子のみを有する金属錯体であり得る。本発明のさらに好ましい態様において、式(1)の単位は、非対称構造を有する。このことは、発光が、1つの配位子のみから生じる場合に、発光特性に利点を提供するかもしれない。つまり、式(1)の単位は、好ましくはヘテロレプティックな錯体、すなわち、1を超える異なる配位子を有する金属錯体であり得る。

20

#### 【0042】

好ましい金属Mは、原子番号>38を有する遷移金属の群から選択され、特に好ましい金属Mは、原子番号>50を有する遷移金属の群から選択され、非常に特に好ましい金属は、タンゲステン元素、レニウム元素、ルテニウム元素、オスミウム元素、ロジウム元素、イリジウム元素、パラジウム元素、白金元素および金元素から、とりわけイリジウム元素および白金元素から選択される。

#### 【0043】

三重項エミッタは、ポリマー鎖中に共有結合により取り込まれる。ポリマー中への錯体の取り込みを容易にするために、重合可能な官能基が、錯体に存在する必要がある。まず、完全な錯体を形成し、これに、例えばハロゲン化により官能化を行うことが好ましいであろう。同様に、配位子について官能化を行い、官能化した配位子との錯化を行うことも好ましいであろう。(例えば、スズキ法またはヤマモト法による)重縮合反応におけるモノマーとして用いることができる相応するプロム化錯体の例とその合成は、WO 02/068435に記載されている。

30

#### 【0044】

さらなる共役、部分共役、若しくは非共役のポリマー、オリゴマー、デンドリマー、または低分子量化合物と、リン光ポリマーを混合することも好ましいであろう。さらなる成分の添加が、いくつかの用途については適切であることがわかるであろう。すなわち、例えば、電子的に活性な物質の添加は、正孔注入若しくは電子注入、または正孔輸送若しくは電子輸送が、対応するブレンド中で改善されることを可能にする。さらなる成分は、一重項-三重項遷移を改善してもよく、またはそれ自身が発光してもよい。電子的に不活性な化合物の添加は、例えば、溶液の粘度、または形成されたフィルムの形態を制御するために有用である。本発明は、同様に、結果として得られるブレンドに関する。

40

#### 【0045】

本発明は、さらに、1種以上の溶媒中の本発明による1種以上のリン光コポリマーまたはブレンドの溶液および調合物に関する。ポリマー溶液を調製することができる仕方は、例えば、WO 02/072714、WO 03/019694、およびこれらの中で挙げられている文献に記載されている。これらの溶液を、例えば、エリアコーティング法(例えば、スピンドル

50

グ)、または印刷法(例えば、インクジェット印刷)により薄層のポリマー層を製造するために用いることができる。

#### 【0046】

本発明によるリン光コポリマーを、P L E Dにおいて、特にエレクトロルミネセンス材料(=発光材料)として用いることができる。P L E Dの構成のために、通常、一般方法が用いられ、これは、個々の場合に相応するように変化させる必要がある。このタイプのプロセスは、例えば、WO 04/037887に詳細に記載されている。これらのP L E Dは、一般的に、例えばP E D O T(ドープされたポリエチレンジオキシチオフェン)を含む少なくとも1つの正孔注入層を含む。発光層と正孔注入層との間の中間層の使用は、例えば、寿命を延ばすために適切であろう。

10

#### 【0047】

従って、本発明は、P L E Dにおける本発明によるリン光コポリマーの使用に関する。

#### 【0048】

本発明は、同様に、1つ以上の層を有し、これらの層のうちの少なくとも1つが、少なくとも1種の本発明によるリン光コポリマーを含むP L E Dに関する。

#### 【0049】

本発明によるリン光コポリマーは、従来技術に対して以下の驚くべき利点を有する。

#### 【0050】

- ・三重項エミッタによる発光の効率は、従来技術によるコポリマーと比較して、本発明によるコポリマーにおいて同程度であるか、より優れている。これは、特に、EP 1138746に記載されている分枝コポリマーと比較した場合であり、これは蛍光を示し、これは、金属錯体に由来するものでなくポリマー骨格に由来するものであり、従ってその効率は、本発明によるコポリマーと比較してはるかに低い。効率は、金属錯体を含まない同等のポリマーと、低分子量金属錯体とのブレンドと比較しても、より高い。

20

#### 【0051】

- ・寿命は、従来技術によるコポリマーと比較して、より長い。

#### 【0052】

- ・従来技術によるリン光を発生する混合物と比較して、成分の分離という問題は、本発明によるリン光コポリマーの場合には存在せず、対応する画素からのより均一な発光をもたらす。

30

#### 【0053】

- ・本発明によるリン光ポリマーは、驚くべき高い溶解性を有し、従って、溶液からも非常に良好に処理することができる。

#### 【0054】

- ・本発明によるリン光ポリマーは、単純な方法と高い収率で合成して得ることができ、これは、従来技術によるポリマーの場合と異なる。従って、三重項エミッタ中のレアメタルの資源保護的な使用が可能である。

#### 【0055】

- ・当該ポリマーは、従来技術によるポリマーと比較して、より少ない三重項エミッタを含む。これは、レアメタルの資源保護的な使用にさらに貢献する。

40

#### 【0056】

本明細書と以下の例は、P L E Dおよび対応するディスプレイに関しての本発明によるリン光コポリマーの使用に関する。記載のこの制限にも関らず、当業者は、さらなる発明を必要とすることなく、本発明によるポリマーを、他の電子デバイス、ほんの数例の用途を挙げると、例えば、有機太陽電池(O-S C)、非線形光学素子、有機光学検波器、有機電界クエンチデバイス(organic field-quench device(O-F Q D))、または有機レーザダイオード(O-l a s e r)におけるさらなる使用のために用いることができる。本発明は、これらにも関する。

#### 【0057】

本発明を、以下の例により今まで以上に詳しく説明するが、これらに制限されることを

50

望まない。

【0058】

例

例1：イリジウム化合物の合成

a) トリス(3-プロモフェニルイソキノリン)イリジウム(Ir1)の合成

モノマーIr1の合成は、WO 02/068435に記載される通りに、トリス(フェニルイソキノリン)イリジウム(IrI)の臭素化により行った。

【0059】

b) ビス(3-プロモフェニルイソキノリン)(フェニルイソキノリン)イリジウム(Ir2)およびビス(3-プロモフェニルイソキノリン)(ベンゾチエニルピリジル)イリジウム(Ir3)の合成

モノマーIr2およびIr3の合成を、未公開出願DE 10350606.3に記載される通りに行った。

【0060】

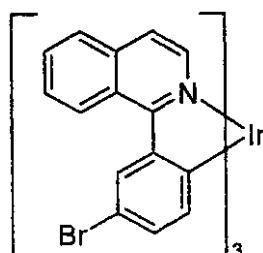
c) 可溶性イリジウム化合物(Ir4)の合成

可溶な変形例であるイリジウム錯体(Ir4)を、モノマーIr1から、WO 04/026886に記載されているスズキカップリングにより得た。

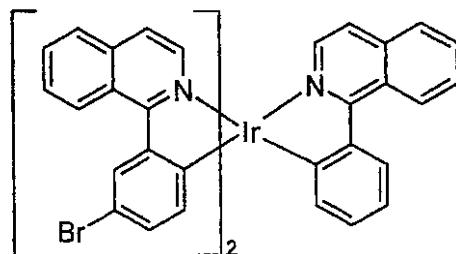
【0061】

イリジウム化合物の構造を、明瞭にするためにここで再び示す。

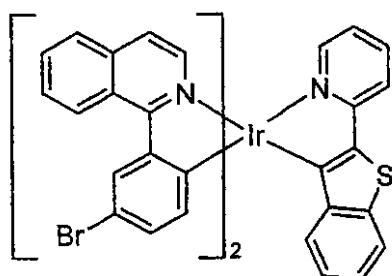
【化3】



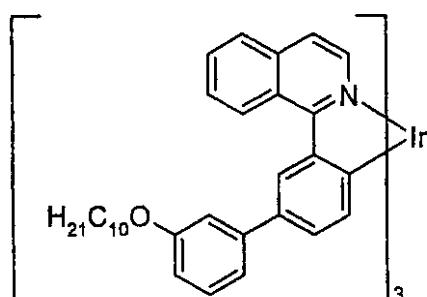
Ir1



Ir2



Ir3



Ir4

【0062】

例2：さらなるコモノマーの合成

用いられるさらなるコモノマーおよび単官能化合物の合成は、WO 02/077060およびここに挙げられる文献に詳細に記載されている。以下で用いたコモノマーM1～M7を、明瞭にするためにここで再び示す。

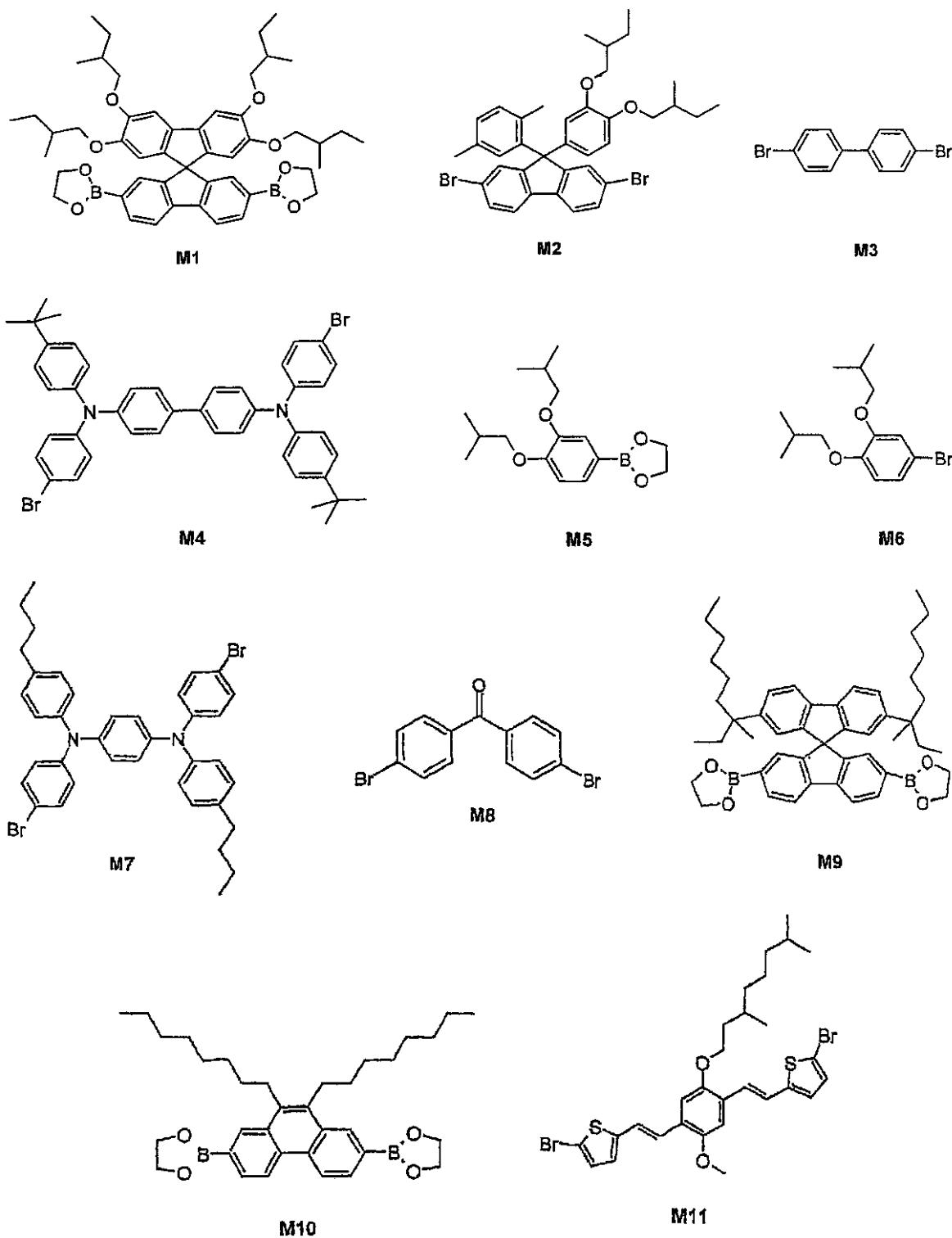
10

20

30

40

## 【化4】



## 【0063】

例3：本発明によるリン光コポリマーの合成

ポリマーを、WO 03/048225 に一般に記載されるように、スズキカップリングにより合成した。合成したポリマーP1～P5（例5～9）の組成と、比較ポリマーまたは比較ブランドC1～C3（例10～13）を、その物性と共に表1に示す。

## 【0064】

10

20

30

40

50

**例 4：ポリマー発光ダイオード（P L E D）の製造**

P L E Dを製造することができる方法は、WO 04/037887 とここに挙げられる文献に詳細に記載されている。

**【0065】****例 5～17：デバイス例**

調製した全てのポリマーを、P L E Dにおいて詳しく調べた。ポリマーの組成とエレクトロルミネセンスの結果を、表1に示す。用いた比較例は、イリジウム錯体のジプロモ誘導体（I r 2 および I r 3 ）を用いて得られる線状（非分枝）ポリマーである。また、比較例として用いたのは、金属錯体を含まないポリマーと、可溶な変形例であるイリジウム錯体（I r 4 ）およびトリプロム化イリジウムモノマー（I r 1 ）とのブレンドである。

【表1】

例	ポリマー	Ir錯体 <sup>a</sup>	他のモノマー— <sup>a</sup>	多分散性 / cd/A	最大効率 / cd/A	U @ 100 cd/m <sup>2</sup> N	CIE x / y <sup>b</sup>	寿命 <sup>c/h</sup>
例 5	P1	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M4, 1.4% M5, 0.4% M6	4.1	6.1	4.14	0.68 / 0.32	108
例 6	P2	1.5% Ir1	50% M1, 38.5% M2, 10% M4, 1.9% M5, 0.4% M6	5.3	4.9	4.70	0.68 / 0.32	169
例 7	P3	1% Ir1	50% M1, 39% M3, 10% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	5.0	4.65	0.68 / 0.32	214
例 8	P4	1% Ir1	50% M1, 41% M2, 8% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	7.5	6.7	4.65	0.67 / 0.32	n. s.
例 9	P5	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M7, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	7.4	5.41	0.68 / 0.32	66 <sup>d</sup>
例 10	P6	1% Ir1	50% M1, 29% M2, 10% M4, 10% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	8.5	3.85	0.67 / 0.32	250 <sup>d</sup>
例 11	P7	1% Ir1	50% M9, 26% M2, 8% M4, 15% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.6	7.1	3.68	0.67 / 0.32	530 <sup>d</sup>
例 12	P8	1% Ir1	50% M10, 35% M2, 6% M4, 8% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	6.3	5.3	0.67 / 0.32	1300 <sup>d</sup>
例 13	P9	0.02% Ir1	50% M1, 40% M2, 10% M4, 0.1% M11, 0.5% M5, 0.5% M6	2.9	7.4	3.9	0.35 / 0.39	130 <sup>d</sup>
例 14 (比較)	C1	1% Ir2	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.3	1.9	6.9	0.66 / 0.31	119 <sup>e</sup>
例 15 (比較)	C2	1% Ir3	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.2	4.3	5.2	0.68 / 0.32	50
例 16 (比較)	C3	8重量% Ir4 (混合)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	4.5	4.8	0.68 / 0.32	n. s.
例 17 (比較)	C3	1 mol% Ir1 (混合)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	3.0	6.5	0.67 / 0.33	1

【0066】

表1：本発明によるコポリマー、並びに比較ポリマーおよびブレンドを用いるデバイス

## 結果

- a モノマーの割合はモル%であり、ポリマー中に存在する全ての繰り返し単位に基づく
- b CIE座標：the Commission Internationale de l'Eclairage from 1931 の色度座標
- c 寿命は、発光ダイオードの光束密度が、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度において、初期の光束密度の半分にまで低下した時間として定義される
- d 寿命を、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で測定せず、代わりに $800 \text{ cd} / \text{m}^2$  の初期輝度で測定した。

### 【0067】

表1から容易にわかるように、本発明によるポリマーは、比較ポリマーおよび比較ブレンドと比べて、はるかに高い効率および低い電圧と同時に、より長い寿命を有する。つまり、例えば、とりわけ例10からの比較ポリマーC1は、分枝の他は類似の構造を有する本発明によるポリマーP1と比較して、かなり低い効率と同時にかなり高い駆動電圧を有する。この効果は、また、比較ポリマーC2の場合にも現れ、ここで、寿命は、2倍を超えて短くなる。比較ブレンド（例12、ポリマーC3中のイリジウム錯体Ir4）においては、かなり高い割合のイリジウム化合物が、許容効率のために必要とされ、効率は、本発明によるポリマーにおけるものと比較してなお低いということが明らかである。比較例13（比較ポリマーC3に混合されたIr1）は、モノマーIr1が、実際は、本発明によるポリマー中のポリマーに共有結合していることを示している。というのは、この比較ブレンドにおける効率はかなり低く、電圧はかなり高く、寿命は100倍を超えて短いためである。

10

20

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International Application No PCT/EP2005/007290									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07F15/00 C08G61/02														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K H01L H05B C07F C08G														
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														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">           WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; STOESSEL, PHILIPP; SPREITZER, HUBE)            6 September 2002 (2002-09-06)            cited in the application            page 1, paragraphs 3,4; claims 24-26            page 2, paragraph 2            pages 18-19         </td> <td style="padding: 2px; text-align: center;">1-9, 11-26</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">P,X</td> <td style="padding: 2px;">           WO 2005/033244 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; FORTTE, ROCCO; STOESSEL, PHILIPP;)            14 April 2005 (2005-04-14)            pages 15-22; claims 17-22             -/-/         </td> <td style="padding: 2px; text-align: center;">1-9, 11-26</td> </tr> </tbody> </table>						Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; STOESSEL, PHILIPP; SPREITZER, HUBE) 6 September 2002 (2002-09-06) cited in the application page 1, paragraphs 3,4; claims 24-26 page 2, paragraph 2 pages 18-19	1-9, 11-26	P,X	WO 2005/033244 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; FORTTE, ROCCO; STOESSEL, PHILIPP;) 14 April 2005 (2005-04-14) pages 15-22; claims 17-22  -/-/	1-9, 11-26
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; STOESSEL, PHILIPP; SPREITZER, HUBE) 6 September 2002 (2002-09-06) cited in the application page 1, paragraphs 3,4; claims 24-26 page 2, paragraph 2 pages 18-19	1-9, 11-26												
P,X	WO 2005/033244 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; FORTTE, ROCCO; STOESSEL, PHILIPP;) 14 April 2005 (2005-04-14) pages 15-22; claims 17-22  -/-/	1-9, 11-26												
<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 "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the International search report											
8 September 2005			20/09/2005											
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer											
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			Dury, O											

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/007290

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2005/042545 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; SCHWAIGER, JOCHEN; BACH, INGRID; S) 12 May 2005 (2005-05-12) page 12, paragraph 6; claims 19-23; examples 1-3 -----	1-9, 11-26
A	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application examples 5-7 -----	1-26
A	EP 1 245 659 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2 October 2002 (2002-10-02) cited in the application examples 1,5 -----	1-26
P, Y	WO 2005/030827 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; FALCOU, AURELIE; BUESING, ARNE; HE) 7 April 2005 (2005-04-07) page 11; example 11(M12) -----	1-26
Y	EP 1 424 350 A (NIPPON HOSO KYOKAI; SHOWA DENKO K.K) 2 June 2004 (2004-06-02) paragraphs '0083!, '0155! - '0160!, '0169! - '0172!; claims 16,19,25,26 -----	1-26
Y	WO 03/102109 A (H.C. STARCK GMBH; MARSITZKY, DIRK; HEUER, HELMUT-WERNER; WEHRMANN, ROL) 11 December 2003 (2003-12-11) claims 2,8,10-23; examples 10,14-17 -----	1-26

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/007290
---

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02068435	A	06-09-2002		DE 10109027 A1 CN 1531541 A WO 02068435 A1 EP 1363923 A1 JP 2004531485 T US 2004138455 A1		05-09-2002 22-09-2004 06-09-2002 26-11-2003 14-10-2004 15-07-2004
WO 2005033244	A	14-04-2005		DE 10345572 A1 WO 2005033244 A1		19-05-2005 14-04-2005
WO 2005042545	A	12-05-2005		DE 10351556 A1 WO 2005042545 A2		02-06-2005 12-05-2005
EP 1138746	A	04-10-2001		DE 60103442 D1 DE 60103442 T2 EP 1138746 A1 JP 2001342459 A US 2002027623 A1		01-07-2004 09-06-2005 04-10-2001 14-12-2001 07-03-2002
EP 1245659	A	02-10-2002		EP 1245659 A1 JP 2003171659 A SG 92833 A1 US 2002193532 A1		02-10-2002 20-06-2003 19-11-2002 19-12-2002
WO 2005030827	A	07-04-2005		DE 10343606 A1 WO 2005030827 A1 WO 2005030828 A1		14-04-2005 07-04-2005 07-04-2005
EP 1424350	A	02-06-2004		JP 2003282510 A JP 2003342325 A EP 1424350 A1 CN 1547597 A WO 03018653 A1 US 2003091862 A1		03-10-2003 03-12-2003 02-06-2004 17-11-2004 06-03-2003 15-05-2003
WO 03102109	A	11-12-2003		DE 10224617 A1 DE 10311767 A1 AU 2003238177 A1 WO 03102109 A1 EP 1513911 A1		24-12-2003 30-09-2004 19-12-2003 11-12-2003 16-03-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT					Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/007290
<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07F15/00 C08G61/02					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
<b>B. RECHERCHIERTE GEBiete</b>					
Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09K H01L H05B C07F C08G					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt 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					
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>					
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; STOESSEL, PHILIPP; SPREITZER, HUBE) 6. September 2002 (2002-09-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absätze 3,4; Ansprüche 24-26 Seite 2, Absatz 2 Seiten 18-19				1-9, 11-26
P,X	WO 2005/033244 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; FORTTE, ROCCO; STOESSEL, PHILIPP;) 14. April 2005 (2005-04-14) Seiten 15-22; Ansprüche 17-22				1-9, 11-26
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen				<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*'A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*'E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*'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)</p> <p>*'O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*'P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>					
<p>*'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 dar ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*'X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*'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</p> <p>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>					
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche			Abendatum des internationalen Recherchenberichts		
8. September 2005			20/09/2005		
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 Dienstleister Dury, O		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/007290

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2005/042545 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; SCHWAIGER, JOCHEN; BACH, INGRID; S) 12. Mai 2005 (2005-05-12) Seite 12, Absatz 6; Ansprüche 19-23; Beispiele 1-3	1-9, 11-26
A	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 5-7	1-26
A	EP 1 245 659 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,5	1-26
P,Y	WO 2005/030827 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; FALCOU, AURELIE; BUESING, ARNE; HE) 7. April 2005 (2005-04-07) Seite 11; Beispiel 11(M12)	1-26
Y	EP 1 424 350 A (NIPPON HOSO KYOKAI; SHOWA DENKO K.K) 2. Juni 2004 (2004-06-02) Absätze '0083!, '0155! - '0160!, '0169! - '0172!; Ansprüche 16,19,25,26	1-26
Y	WO 03/102109 A (H.C. STARCK GMBH; MARSITZKY, DIRK; HEUER, HELMUT-WERNER; WEHRMANN, ROL) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Ansprüche 2,8,10-23; Beispiele 10,14-17	1-26

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/007290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02068435	A	06-09-2002	DE 10109027 A1 CN 1531541 A WO 02068435 A1 EP 1363923 A1 JP 2004531485 T US 2004138455 A1	05-09-2002 22-09-2004 06-09-2002 26-11-2003 14-10-2004 15-07-2004
WO 2005033244	A	14-04-2005	DE 10345572 A1 WO 2005033244 A1	19-05-2005 14-04-2005
WO 2005042545	A	12-05-2005	DE 10351556 A1 WO 2005042545 A2	02-06-2005 12-05-2005
EP 1138746	A	04-10-2001	DE 60103442 D1 DE 60103442 T2 EP 1138746 A1 JP 2001342459 A US 2002027623 A1	01-07-2004 09-06-2005 04-10-2001 14-12-2001 07-03-2002
EP 1245659	A	02-10-2002	EP 1245659 A1 JP 2003171659 A SG 92833 A1 US 2002193532 A1	02-10-2002 20-06-2003 19-11-2002 19-12-2002
WO 2005030827	A	07-04-2005	DE 10343606 A1 WO 2005030827 A1 WO 2005030828 A1	14-04-2005 07-04-2005 07-04-2005
EP 1424350	A	02-06-2004	JP 2003282510 A JP 2003342325 A EP 1424350 A1 CN 1547597 A WO 03018653 A1 US 2003091862 A1	03-10-2003 03-12-2003 02-06-2004 17-11-2004 06-03-2003 15-05-2003
WO 03102109	A	11-12-2003	DE 10224617 A1 DE 10311767 A1 AU 2003238177 A1 WO 03102109 A1 EP 1513911 A1	24-12-2003 30-09-2004 19-12-2003 11-12-2003 16-03-2005

## フロントページの続き

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

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,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,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,L  
S,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM  
,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100109830  
     弁理士 福原 淑弘  
 (74) 代理人 100095441  
     弁理士 白根 俊郎  
 (74) 代理人 100084618  
     弁理士 村松 貞男  
 (74) 代理人 100103034  
     弁理士 野河 信久  
 (74) 代理人 100140176  
     弁理士 砂川 克  
 (74) 代理人 100092196  
     弁理士 橋本 良郎  
 (74) 代理人 100100952  
     弁理士 風間 鉄也  
 (72) 発明者 シュルテ、ニールズ  
     ドイツ連邦共和国、65779 ケルクハイム、フランクフルター・シュトラーセ 69  
 (72) 発明者 ヘウン、スザンヌ  
     ドイツ連邦共和国、65812 バッド・ソデン、アム・カルルスバウム 23  
 (72) 発明者 バハ、イングリッド  
     ドイツ連邦共和国、65812 バッド・ソデン、ガルテンシュトラーセ 2  
 (72) 発明者 シュトーセル、フィリーブ  
     ドイツ連邦共和国、65929 フランクフルト、ホルテンジーンリング 17  
 (72) 発明者 トリーチャー、ケビン  
     イギリス国、シーダブリュ8・4ティージー、チェシャー、ノースウィッチ、ウッドリー・コート  
     2

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC03 CC09 CC12 CC22 DD60 DD64 DD67 DD71  
     DD74 DD79 FF14  
     4H050 AA01 AB92 WB11 WB14 WB21  
     4J032 BA03 BA13 BA17 BA18 CA03 CA32 CB05 CD02 CE03 CG01  
     CG03

专利名称(译)	电致发光聚合物		
公开(公告)号	<a href="#">JP2008505239A</a>	公开(公告)日	2008-02-21
申请号	JP2007519714	申请日	2005-07-06
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	シュルテニールズ ヘウンスサンヌ バハイングリッド シュトーセルフィリープ トリーチャーケビン		
发明人	シュルテ、ニールズ ヘウン、スサンヌ バハ、イングリッド シュトーセル、フィリープ トリーチャー、ケビン		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L51/50 C07F15/00 C08G61/02 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 C08G61/12 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/374 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1491 C09K2211/185 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.680 C08G61/12 H05B33/14.B H05B33/22.D H05B33/22.B C09K11/06.660 C07F15/00.E		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC03 3K107/CC09 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/FF14 4H050/AA01 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21 4J032/BA03 4J032/BA13 4J032/BA17 4J032/BA18 4J032/CA03 4J032/CA32 4J032/CB05 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CG01 4J032/CG03		
代理人(译)	河野 哲 中村诚		
优先权	102004032527 2004-07-06 DE		
其他公开文献	<a href="#">JP5442200B2</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**

本发明涉及包含三官能三重态发光体的磷光共聚物。与根据现有技术的对比材料相比，根据本发明的聚合物是高度可溶的，易于合成且更适合用于有机发光二极管。

