

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0016502
(43) 공개일자 2005년02월21일

(21) 출원번호	10-2004-7019684		
(22) 출원일자	2004년12월03일		
번역문 제출일자	2004년12월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2003/005699	(87) 국제공개번호	WO 2003/102109
국제출원출원일자	2003년05월30일	국제공개일자	2003년12월11일

(30) 우선권주장	10224617.3	2002년06월04일	독일(DE)
	10311767.9	2003년03월18일	독일(DE)

(71) 출원인 하.체. 스타르크 게엠베하
독일 데-38642 고스라르 임 슐레에케 78-91

(72) 발명자 마르시트체키, 디르크
독일 81379 뮌헨 볼프라트샤우저스트라쎄 94

 호이어, 헬무트-베르너
독일 47829 크레펠트 카스타니언스트라쎄 7

 베르만, 볼프
독일 47800 크레펠트 샤이블러스트라쎄 101

 엘쉬너, 안드레아스
독일 45479 뮐하임 레더스트라쎄 6

 로이터, 크누트
독일 47800 크레펠트 토른-프리카-스트라쎄 9

 사우터, 아르민
중국 200031 상하이 1500 화이 하이 중 루 엠버시 코트 타워 11 27
이

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 인광 및 발광 공액 중합체 및 전계발광 어셈블리에서의 그의 용도

명세서

본 발명은 임의로는 중합체 사슬의 형광과 함께, 공유 결합된 금속 착물의 인광로부터 방출되는 인광 또는 발광 공액 중합체, 그의 제조 방법 및 그의 전계발광 장치에서의 용도에 관한 것이다.

전기 도전성 유기 및 중합체 물질은 예를 들면 발광 다이오드(LED), 태양 전지, 레이저 다이오드, 전계 효과 트랜지스터 및 센서와 같은 광전자 분야에서의 그의 사용이 점점 증가하고 있다.

증착에 의해 적용되는 저분자량 유기 화합물을 기재로 한 장치(문헌 [Tang et al., *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913]) 이외에, 전계발광 장치 중의 중합체, 예를 들면 폴리(p-페닐렌)(PPP), 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 및 폴리-2,7-(플루오렌)(PF)가 개시되었다(예를 들면, 문헌 [A. Kraft et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 402]).

유기 광 방출 다이오드에서의 광 방출은 형광 과정을 통해 일반적으로 바람직하게 발생한다. 그러나, 형광 방출체 (fluorescent emitter)를 포함하는 장치의 전계발광 (EL) 양자 효율은 전자-정공 재결합에 의해 형성되는, 삼중항 여기자 (75%)에 대한 단일항 여기자 (25%)의 낮은 이론 비율에 의해 제한되며, 이는 광 방출이 단지 단일항 여기 상태에서부터만 발생하기 때문이다. 인광 방출체의 이점은 단일항 상태 및 삼중항 상태 모두가 광 방출에 기여한다는 것이다. 즉, 모든 여기자가 광 방출을 위해 사용될 수 있기 때문에 내부 양자 효율이 100% 이하일 수 있다는 것이다.

대개, 유기 전계발광 (EL) 장치는 광 방출층 이외에 유기 전하 수송 화합물을 포함하는 층을 하나 이상 포함한다. 이들 층을 순서대로 나타낸 기본적인 구조는 다음과 같다.

1. 캐리어, 기판
2. 저부 전극
3. 정공 주입층
4. 정공 수송층
5. 광 방출층
6. 전자 수송층
7. 전자 주입층
8. 상부 전극
9. 접촉부
10. 커버, 캡슐화

상기 층 1 내지 10이 전계발광 장치를 구성한다. 상기 층 3 내지 7은 전계발광 소자를 구성한다. 정공 차단층이 광 방출층 (5)와 전자 수송층 (6) 사이에 추가로 존재할 수 있다.

이러한 구조는 가장 일반적인 경우를 나타낸 것이며, 개개의 층을 제거함으로써 단순화하여 하나의 층이 여러 작업을 수행할 수 있다. 가장 단순화된 경우, EL 장치는 2개의 전극으로 이루어지며, 그 사이에 광 방출을 비롯한 모든 기능을 수행하는 유기 층이 존재한다.

LED의 다층 시스템은 층들이 기상으로부터 연속적으로 적용되는 화학적 증착 방법 (CVD) 또는 캐스팅 방법으로 제조될 수 있다. 화학적 증착 방법은 유기 분자를 방출체로서 사용하는 구조화 LED의 제조를 위한 투영 마스크 (shadow mask) 기법과 함께 사용한다. 그러나, 진공에서 수행되어야 하며 연속적으로 가동될 수 없는 이러한 기상 공정은 비용이 많이 들며 시간이 많이 소요된다. 캐스팅 (예를 들면, 스핀 코팅) 및 모든 유형의 인쇄 방법 (잉크젯, 플렉소그래피 인쇄, 스크린 인쇄 등)과 같이 용액으로부터 적용하는 방법이 보다 빠른 공정 속도, 보다 낮은 장치 복잡성 및 관련 비용 절감으로 인해 일반적으로 바람직하다. 중합체 방출체를 구축하기 위한 인쇄 기법, 특히 잉크젯 기법이 현재 많은 주목을 받고 있다 (문헌 [Yang et al., *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72 (21), 2660] 및 국제 출원 공개 제WO 99/54936호).

유기 LED로의 인광 도판트 (dopant)의 혼입이 전계발광 장치의 효율 증가를 위해 제안되고 있다. 녹색 인광을 방출하는 비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) 아세틸아세토네이트 $[(ppy)_2Ir(acac)]$ 착물을 EL 장치 중의 도판트로서 사용할 경우, 19%의 외부 EL 효율이 측정되었다 (문헌 [C. Adachi et al., *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048]).

현재까지, 인광 도판트 ("작은 분자")를 포함하는 전계발광 장치가 주로 기재되었다. 일반적으로, 실온에서 인광을 방출하는 금속 착물 (예를 들면, 탄소-질소를 통해 사이클로메탈화된 이리듐(III) 착물 또는 백금(II) 착물)이 진공 증발 방법에 의해 유기 분자 또는 중합체 매트릭스에서 불규칙하게 분산된다. 또한, 도판트와 유기 매트릭스를 용매 중에 함께 용해시킨 후 캐스팅 방법으로 적용함으로써 도핑을 달성할 수 있다 (예를 들면, 문헌 [S. Lamansky, *Organic Electronic* 2001, 2, 53]).

용액으로부터 적용될 수 있으나 EL 장치에서 단지 매우 낮은 0.1%의 EL 효율을 갖는, 부피가 큰 플루오레닐-피리딘 또는 플루오레닐-페닐피리딘 리간드가 있는 가용성 저분자량 이리듐 착물이 최근 합성되었다 (문헌 [J.C. Ostrowski et al., *Chem. Commun.* 2002, 784-785]).

EL 장치 중의 저분자량 인광 방출체 물질의 단점은 소광 과정 (extinction process), 일반적으로 구체적으로는 비교적 높은 전류 밀도에서의 발광 효율의 감소이며, 이는 장시간 인광 지속기간으로 인한 방출 중심의 포화 및(또는) 도판트의 이동 과정으로 인해 발생한다 (문헌 [M.A. Baldo et al., *Pure Appl. Chem.* 1999, 71 (11), 2095]).

인광 금속 착물을 중합체에 직접 공유 결합 연결시킨 것이 최근 보고되었다. 미국 특허 제0015432 A1호에는 디아자-(비피리딘) 리간드를 통해 공액 중합체 골격과 착화되는 이리듐 금속 착물이 기재되어 있다. 기재되어 있는 중합체는 충전되어 반대 이온 (다가 전해질)으로 둘러싸이며, 이로 인해 전장 (electric field)에서 이동이 발생하고, 이러

한 이동은 장치의 안정성에 불리한 영향을 미친다. 그러나, 이들 중합체의 광 방출은 주황색 또는 적색 분광 범위로 제한된다. 유럽 특허 제1 138 746 A1호에는 인광 금속 착물을 함유할 수 있는 분지형 공액 또는 부분적 공액 중합체가 기재되어 있으나, 선택된 단량체로 인해, 공액에서의 간섭 및 그로 인한 공액 길이의 바람직하지 못한 단축이 발생하며, 이로 인해 층에 의한 전하 캐리어의 수송이 악화되는 불리한 영향이 있다. 또한, 이리듐-단량체 혼합물을 사용하기 때문에, 규정된 조성을 갖는 중합체를 제조하는 것이 불가능하며, 이는 층에 의한 전하 캐리어 수송에도 불리하다. 국제 출원 공개 제WO 01/96454 A1호에는 발광 금속 착물을 함유할 수 있는 방향족 반복 단위 기재 중합체 매트릭스가 기재되어 있다.

발광 효율이 높은 중합체 LED를 제조하기 위해서는, 단순하고 경제적인 캐스팅 또는 인쇄 방법으로 가공되며 높은 외부 양자 효율 및 OLED (OLED = 유기 광 방출 다이오드) 기기에서의 긴 수명을 유발할 수 있는 효율적인 전기인 광 중합체 방출체 물질이 매우 요구된다.

따라서, 본 발명의 목적은 예를 들면 상기한 LED 중의 방출체 물질로서 사용하기에 적합하고 용액으로부터 적용될 수 있는 개선된 인광 중합체를 제공하는 것이다.

특히, 백색 유기 광 방출 다이오드, 즉 백색 광을 방출하는 유기 다이오드는 액정 스크린의 경제적인 배면조명으로 서, 또는 평면 조명 공급원으로서 또는 컬러 필터 병용에 의한 풀-컬러 디스플레이의 제조를 위해 점점 주목받고 있다.

유기 광 방출 다이오드를 사용하여 백색 광을 생성하는 다양한 가능성 및 개념이 있다. 백색 광은 삼원색인 적색, 녹색 및 청색의 가산적 색상 혼합에 의해 생성되거나, 또는 예를 들면 청색 및 황색 광과 같은 보색을 혼합함으로써 생성될 수 있다. 광 방출 다이오드는 이들이 400 내지 800 nm의 전체 가시광선 분광 영역에서 매우 넓고 균일하게 방출할 때 백색을 나타낸다.

이러한 방출은 대개 단일 방출체 물질을 사용하여 실현할 수 없으므로, 상이한 색상의 방출체 물질 (성분)의 혼합물을 사용해야 한다. 상이한 색상의 방출체의 균일하고 분리된 방출을 달성하기 위하여, 개개의 방출체 물질이 상이한 층에서 서로 분리되도록 광 방출 다이오드의 구조를 선택하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 상기와 같이 분리되지 않을 경우, 예를 들면 청색과 녹색 또는 적색 방출체 사이에서 겨우 간신히 제어될 수 있는 에너지 전달 공정이 일반적으로 발생하며, 이는 청색 성분을 감소시키고 적색 성분을 증가시킨다 (예를 들면, 유럽 특허 EP-A 제1 182 244호). 그러나, 상이한 층에서의 방출체의 분리는 방출을 위한 예비처리로서의 전하 캐리어 재결합이 모든 층에서 효율적이고 균형이 있는 방식으로 발생되게 하는 것이 필요하기 때문에 또한 쉽지 않다. 이는 추가적인 중간 층 (예를 들면, 각 층에서 여기 상태의 국소화를 위한 중간 층)을 함유하여 고가가 되고 대량 생산에 대해 그다지 매력적이지 않게 하는 복잡한 다층 구조물을 유발한다.

청색-방출 중합체, 예를 들면 폴리플루오렌 또는 폴리비닐카바졸, 및 적합한 적색 또는 주황색 도핑 염료를 함유하는 백색 중합체 광 방출 다이오드가 개시되었다. 도판트 농도는 매우 정확하게 확립되어야 하며, 종종 단지 수백분의 1 정도이다 (문헌 [Kido et al., Applied Physics Letters 1995, 67(17), 2281]). 도핑의 경우, 방출체 층에서의 저분자량 도판트의 분리, 결정화 및 (또는) 이동으로 인해 장기간 안정성이 저하될 위험성이 항상 있다.

다수의 방출체 성분을 선택할 경우 개개 방출체 성분의 소위 "차등 노화"라는 추가적인 심각한 단점이 발생한다. 즉, 개개의 방출체는 상이한 정도로 빠르게 쇠퇴되어, 종종 무색점 (achromatic point)으로도 불리우는 백색점으로부터 떨어진 색상 위치로의 이동을 유발한다.

현재까지 공지된 많은 백색 광 방출 다이오드는 각 경우에서 상이한 전류-전압-광도 특성 (current-voltage-brightness)을 갖는 다양한 방출체 성분이 사용되기 때문에 인가 전압 및 광도에 대한 색상 위치의 의존성을 나타낸다.

현재까지, 중합체 백색 일-성분 방출체 물질을 기재로 한 단지 두 예 만이 하기 문헌에 기재되었다.

문헌 [Lee et al., Applied Physics Letters 2001, 79(3), 308]에는 1층 광 방출 다이오드에서 백색 광을 방출하는, 옥사디아졸, 페닐렌-비닐렌 및 알킬 에테르 단위를 포함하는 공중합체가 기재되어 있다. 최대 효율은 단지 0.071 cd/A이고, 가동 전압은 매우 높고, 전류 흐름은 낮으며, 광 방출 다이오드는 전압에 대한 색상 위치의 상당한 의존성 (12V 청색-녹색, 20V 사실상 백색)을 나타낸다. 문헌 [Zhan et al., Synthetic Metals 2001, 124, 323]에는 2층 구조 (구리 프탈로시아닌 정공 주입층 및 중합체 방출체 층)에서 백색 광을 방출하는, 디에틸닐플루오렌 및 티오펜 단위를 포함하는 공중합체가 연구되어 있다. 외부 양자 효율은 단지 0.01%이고, 전계발광이 단지 11V를 초과하는 전압에서만 감지될 수 있고, 기기를 통한 전류 흐름은 낮다 (19V에서 23.7 mA/cm²). 이들의 낮은 효율성 및 불만족스러운 전류-전압-광도 특성으로 인해, 상기 두 예는 공업적으로 이용하기에는 적절하지 않다.

본 발명의 추가적인 목적은 백색 광을 방출하고 용액으로부터 가공될 수 있는 일-성분 방출체 물질을 제공하는 것이다. 상기 방출체 물질은 바람직하게는 단순한 기기 구조 자체, 예를 들면 2층 구조 (정공 주입층 및 방출체 층)에서 효율적인 백색 방출을 나타내어야 한다.

놀랍게도, 본 발명자들은 공유 결합된 인광 금속 착물을 하나 이상 함유하고 공액되어 있고 중성인 인광 중합체가 방출체 물질로서, 예를 들면 상기한 LED에서 사용하기에 적합하고, 용액으로부터 적용될 수 있다는 것을 발견하였다.

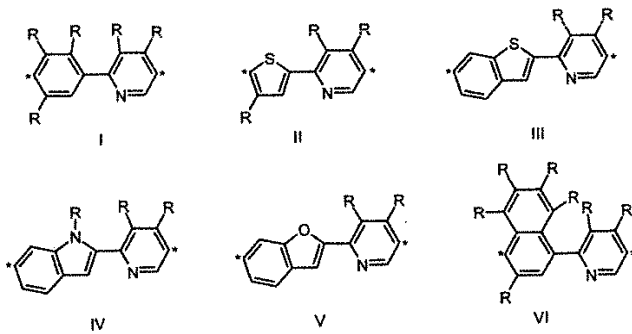
따라서, 본 발명은 공유 결합된 인광 금속 착물을 하나 이상 함유하고 공액되어 있고 중성인 인광 중합체에 관한 것이다.

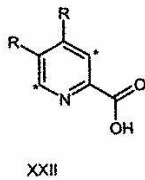
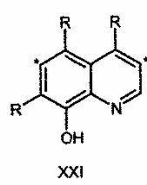
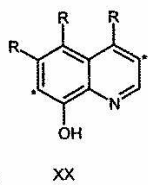
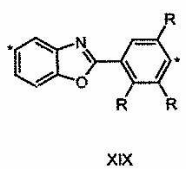
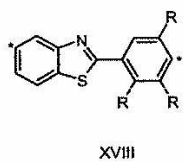
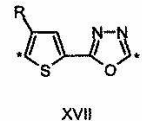
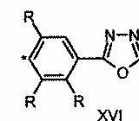
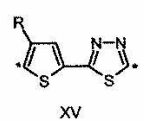
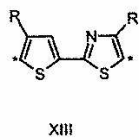
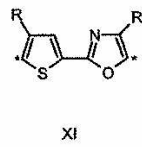
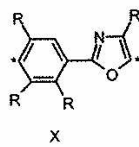
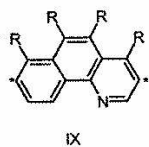
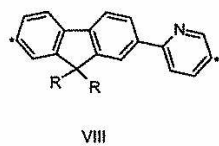
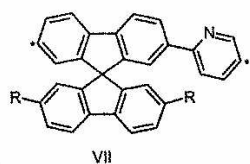
본원에서, 공액이란 중합체의 주쇄가 완전히 공액되어 있거나 또는 부분적으로 공액되어 있을 수 있다는 것을 의미한다. 주쇄 중의 넓은 공액 길이가 양호한 전하 캐리어 수송로 인해 유리하며, 따라서 이러한 공액 길이를 갖는 중합체, 특히 완전히 공액된 주쇄를 갖는 중합체가 바람직하다.

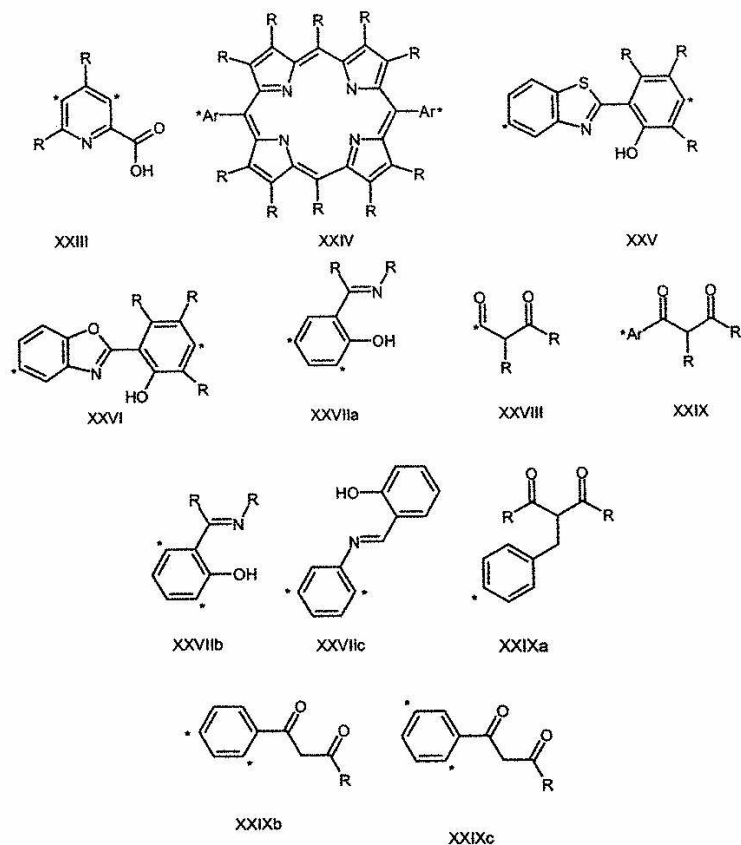
본원에서, "본 발명에 따른 인광 공액 중합체가 바람직하게는 직쇄이다"란 일부 경우에서 이들이 인광 금속 착물의 공유 결합 연결 역할을 하나 중합체의 성장 자리가 아니므로 분지점이 아닌 단지 짧은 측쇄를 함유할 수 있다는 것을 의미한다.

본 발명에 따른 인광 공액 중합체는 전기인광, 즉 전기적 여기의 결과로서 인광을 예를 들면 OLED에서 나타낸다. 그러나, 이들은 또한 광학적 여기에 의한 인광을 유발할 수 있다.

이들은 바람직하게는 하기 화학식 I 내지 XXIXc로부터 선택된 단위인 하나 이상의 리간드 L^1 을 통해 공유적으로 결합된 인광 금속 착물을 하나 이상 함유하는 인광 공액 중합체이다.







상기 식 중,

R은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고(이거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기이거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)이고,

Ar은 임의로 치환된 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 티에닐렌 및(또는) 플루오레닐렌 단위이다.

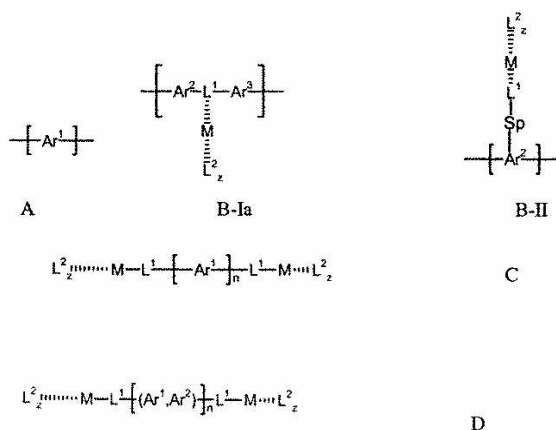
본 발명에 따른 인광 공액 중합체에서, L¹은 상기한 측쇄 중 하나로서 주쇄에 공유적으로 직접 결합된 공액 주쇄의 일 성분일 수 있거나 또는 하기에 이격자로 언급되는 연결자를 통해 주쇄에 공유적으로 결합될 수 있거나 또는 중합체의 말단기의 일 성분일 수 있다.

본 발명에 따른 인광 공액 중합체에서, L¹은 바람직하게는 공액 주쇄의 일 성분이거나 또는 말단기의 일 성분이다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 인광 공액 중합체 중의 L¹은 말단기의 일 성분이다.

금속 중심에 배위되는 경우, H는 해당 배위 자리에서 상기한 리간드 단위 L¹로부터 임의로 제거될 수 있어, 본 발명에 따른 인광 공액 중합체 중의 L¹은 이들 임의로 제거되는 H 원자 없이 상기한 구조를 나타낸다. 이는 특히 탄소 배위 자리 및 산소 배위 자리를 통해 배위하는 원래 히드록실기로부터의 경우일 수 있다. 바로 하기에 언급되는 리간드 L² 및 L에도 동일하게 적용된다.

본 발명은 특히 바람직하게는 하기 화학식 A 및 B-I 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 하기 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 인광 공액 중합체에 관한 것이다.



상기 식 중,

Ar¹, Ar² 및 Ar³은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고,

L¹ 및 L²는 동일하거나 또는 상이하고,

L¹은 상기한 의미 중 하나로서, 구조 B-II, C 및 D의 경우 제2 연결 위치가 존재할 경우 2개의 연결 위치 중 하나는 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위에 의해 포화되고(거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기에 의해 포화되거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기(여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)에 의해 포화되고,

L²는 L¹과는 독립적으로 L¹에 대해 상기한 의미 중 하나로서, 서로 독립적인 2개의 연결 위치 또는 제2 연결 위치가 존재하지 않을 경우의 연결 위치는 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위에 의해 포화되고(거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기에 의해 포화되거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기(여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)에 의해 포화되고,

연결 위치는 화학식 I 내지 XXIX에서 *로 표시된 위치를 의미하는 것으로 이해하여야 하고,

리간드 L¹ 및 L²는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키고,

M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II), 갈륨(III) 또는 로듐(III)이고,

n은 3 내지 10000의 정수이고,

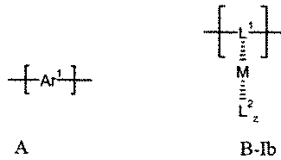
z는 0 내지 3의 정수이고,

Sp는 이격자, 특히 선형 또는 분지형 C₂-C₁₅-알킬렌 단위 또는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 사슬 내에 1 내지 3개 있는 C₂-C₁₅-헤테로알킬렌 단위, C₅-C₂₀-아릴렌 단위 및(또는) 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴렌 단위, 또는 C₁-C₁₂-알킬렌카르복실산 단위 또는 C₁-C₁₂-알킬렌디카르복실산 단위 또는 C₁-C₁₂-알킬렌카르복스아미드 단위 또는 C₁-C₁₂-알킬렌디카르복스아미드 단위이다.

본원에서, 화학식 D는 Ar¹ 및 Ar²가 상이하고, 교호적으로 또는 블록 형태로 또는 불규칙하게 분포되어 있는 반복 단위 -Ar¹- 및 -Ar²-를 함유하는 공중합체 사슬을 형성하는 것으로 이해하여야 하며, 상기 공중합체 사슬은 그 합

이 100%인 0.1 내지 99.9%의 반복 단위 $-\text{Ar}^1-$ 및 0.1 내지 99.9%의 반복 단위 $-\text{Ar}^2-$ 를 함유할 수 있다. 중합체 중의 모든 반복 단위 $-\text{Ar}^1-$ 및 $-\text{Ar}^2-$ 의 총수는 n 이다.

반복 단위 B-Ia 중의 Ar^2 및 Ar^3 가 반복 단위 A 중의 Ar^1 과 동일할 경우, 상기 제형에 상응하는, 본 발명에 따른 인광 공액 중합체는 하기 화학식 A 및 B-Ib의 반복 단위를 함유한다.



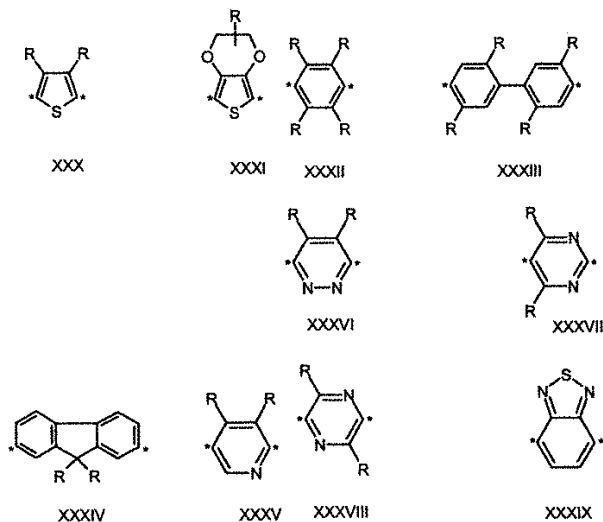
상기 식 중,

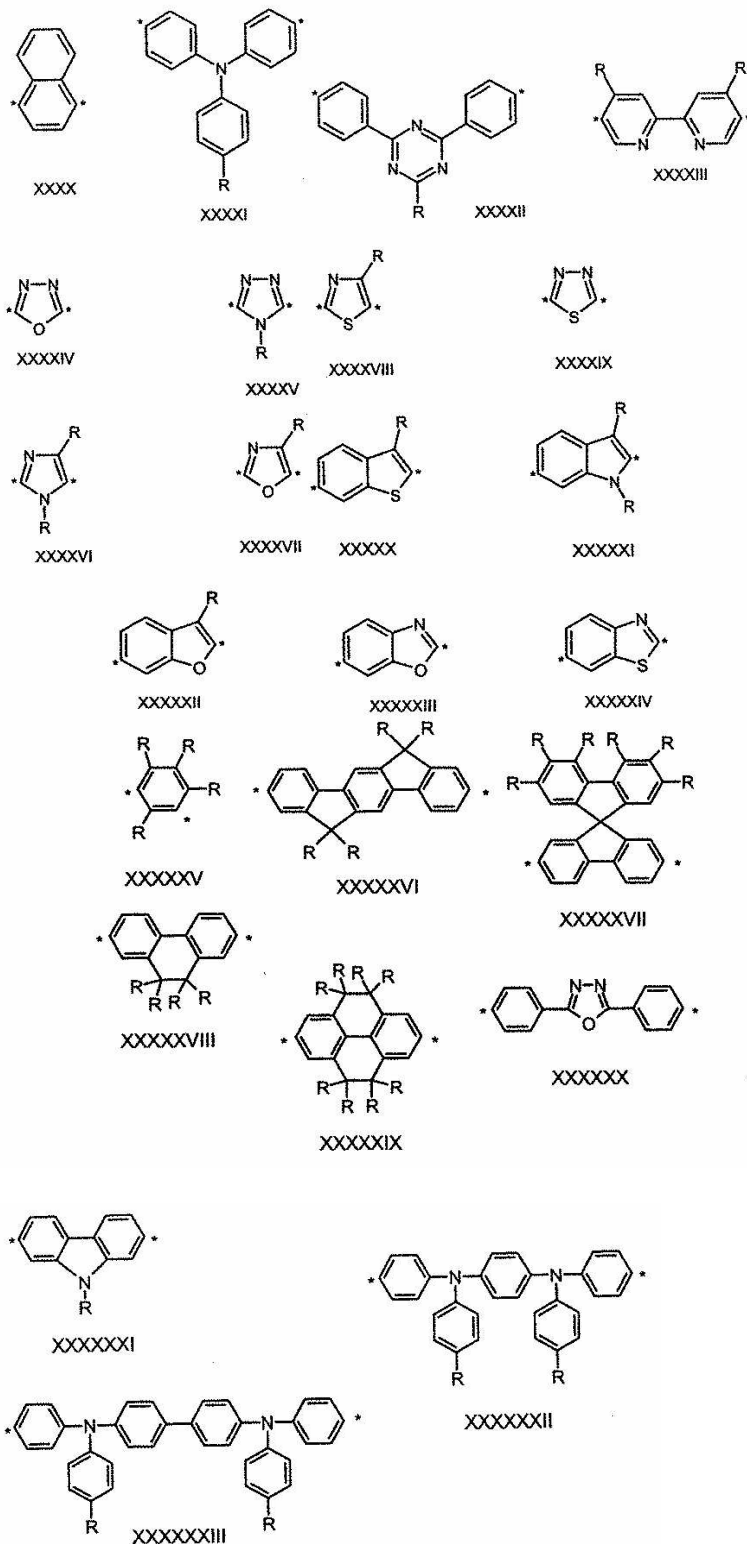
Ar^1 , L^1 , L^2 , M 및 z 는 상기한 의미를 갖는다.

본 발명의 목적을 위하여, 화학식 A 및 B-I, 즉 B-Ia 및 B-Ib 또는 B-II의 반복 단위를 함유하는 본 발명에 따른 중합체는 또한 각 경우에서 화학식 A의 다수의 상이한 단위, 특히 2종의 상이한 단위, 즉 화학식 A의 다수의 상이한 단위 및 화학식 B, 즉 B-Ia 및 B-Ib 또는 B-II의 단위를 함유할 수 있다.

본 발명은 또한 특히 바람직하게는

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 가 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 하기 화학식 XXX 및 XXXI의 티오펜 단위, 하기 화학식 XXXII 내지 XXXIV의 벤젠, 비페닐 및 플루오렌 단위 및(또는) 하기 화학식 XXXV 내지 XXXXIV의 헤테로사이클 및(또는) 하기 화학식 XXXXV 내지 XXXXXIII의 단위로부터 선택된 단위이고, L^1 및 L^2 가 동일하거나 또는 상이하고 상기한 의미를 가지며, M, n, z 및 Sp가 상기한 의미를 갖는, 화학식 A 및 B-Ia, A 및 B-Ib, 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 인광 공액 중합체에 관한 것이다.

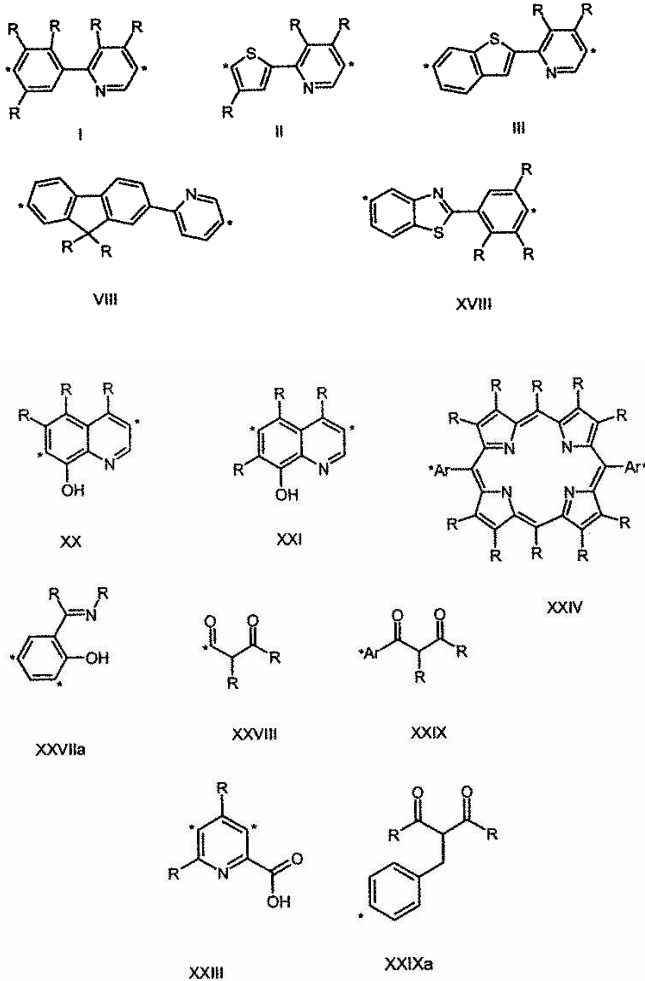


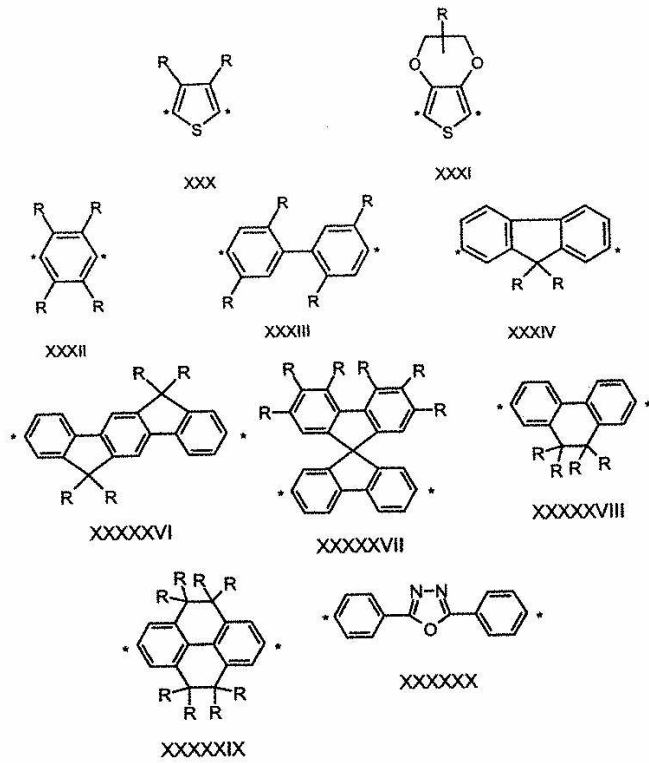


상기 식 중,

R은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고(이거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기이거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)이다.

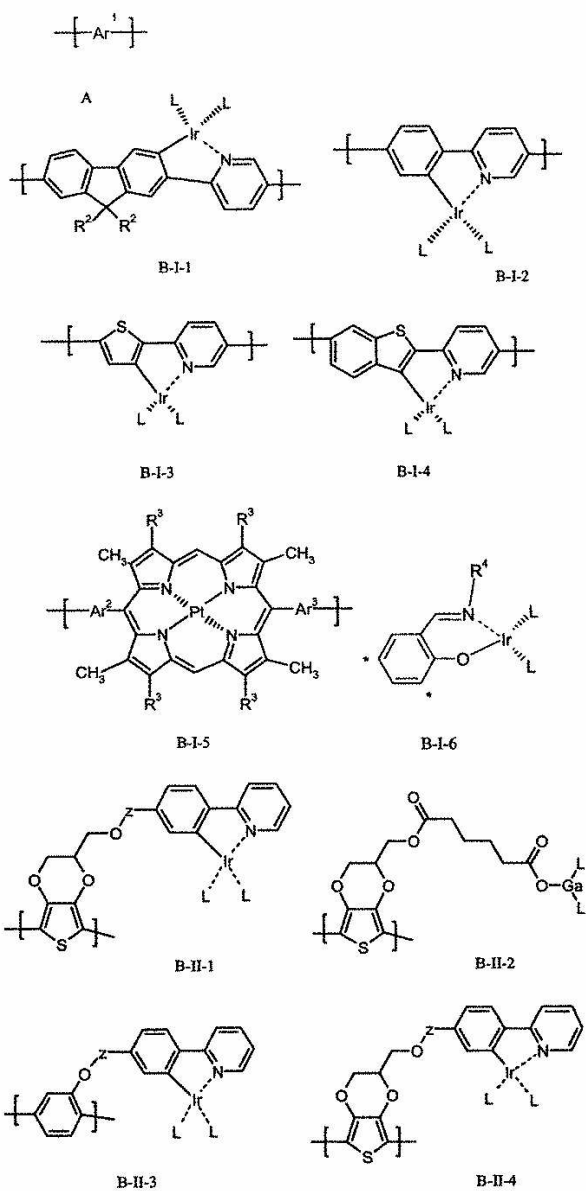
이들은 특히 바람직하게는 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 가 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 하기 화학식 XXX 및 XXXI의 티오펜 단위, 하기 화학식 XXXII 내지 XXXIV의 벤젠, 비페닐 및 플루오렌 단위 및(또는) 하기 화학식 XXXXXXVI 내지 XXXXXX의 단위로부터 선택된 단위이고, L^1 및 L^2 가 하기 화학식 I, II, III, VIII, XVIII, XX, XXI, XXIII, XXIV, XXVIIa, XXVIII, XXIX 및 XXIXa로부터 선택된 단위이고, M이 오스뮴(II), 이리듐(III), 백금(II) 또는 로듐(III)이고, n이 5 내지 500의 정수이고, z가 1 내지 3의 정수이고, Sp가 C_1-C_6 -알킬렌옥시 또는 C_1-C_6 -알킬렌카르복실산 또는 C_1-C_6 -알킬렌 디카르복실산인, 화학식 A 및 B-Ia, A 및 B-Ib, 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 인광 공액 중합체이다.

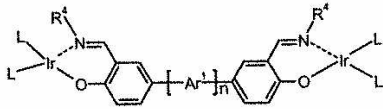




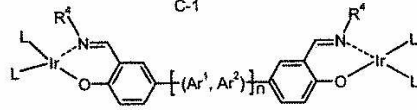
상기 식 중, R은 상기한 의미 중 하나이다.

이들은 매우 특히 바람직하게는 하기 화학식 A 및 B-I-1 내지 B-I-6 또는 A 및 B-II-1 내지 B-II-4로부터 선택된 반복 단위를 함유하거나 또는 하기 화학식 C-1, C-2 또는 C-3 또는 D-1, D-2 또는 D-3의 구조를 갖는 인광 공액 중합체이다.

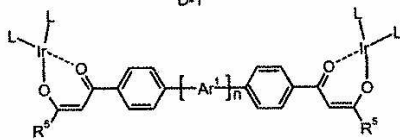




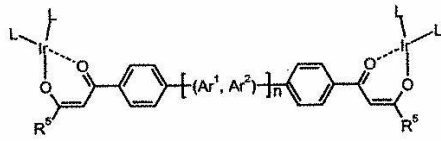
C-1



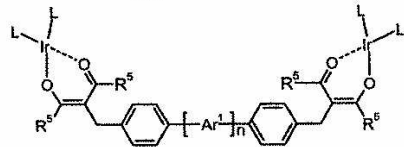
D-1



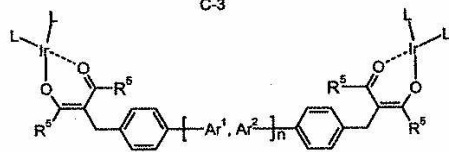
C-2



D-2

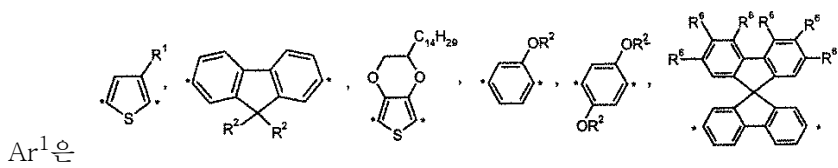


C-3

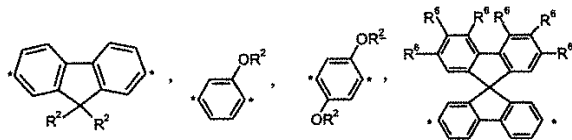


D-3

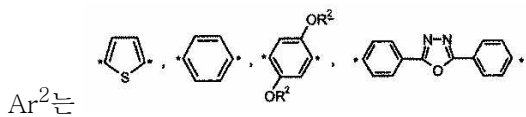
상기 식 중,



으로부터 선택된 단위이고, 바람직하게는

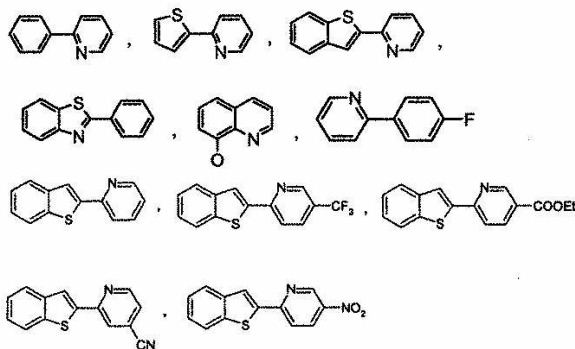


으로부터 선택된 단위이고,



으로부터 선택된 단위이고,

L은



로부터 선택된 리간드이며,

R¹은 도데실이고,

R²는 n-옥틸 및 2-에틸헥실이고,

R³은 메틸 및 에틸이고,

R⁴는 메틸 및 n-헥실이고,

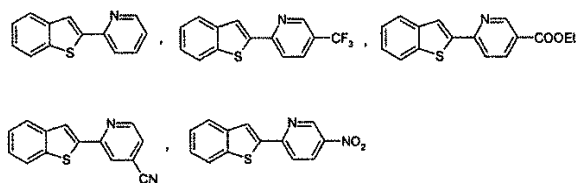
R⁵는 메틸 및 페닐이고,

R⁶은 H, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기이고,

Z는 CH₂ 또는 C=O 기이고,

n은 상기한 의미를 갖는다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, L 또는 L²는 특히



으로부터 선택된 리간드이다.

본 발명에 따른 생성된 인광 중합체는 적색 방출체로서 특히 적합하다.

화학식 B-I (즉, B-Ia 또는 B-Ib) 또는 B-II를 나타내고 바람직한 화학식 B-I-1 내지 B-I-5 또는 B-I-6 또는 B-II-1 또는 B-II-4를 나타내는 반복 단위 B와 반복 단위 A의 수의 합계는 p이며, p는 3 내지 10000, 바람직하게는 5 내지 500의 정수이다. 반복 단위 A 및 B는 중합체에서 교호적으로 또는 블록 형태로 또는 불규칙하게 분포될 수 있다. 중합체 중의 반복 단위의 총수를 기준으로 반복 단위 A의 함량(백분율)은 0 내지 99.9%, 바람직하게는 75.0 내지 99.9%일 수 있고, 중합체 중의 반복 단위의 총수를 기준으로 반복 단위 B의 함량(백분율)은 0.1 내지 100%, 바람직하게는 0.1 내지 25%일 수 있으며, 이는 상기 두 함량(백분율)을 합쳤을 때 100%인 것을 조건으로 한 것이다.

본원에서, 상기한 단위 L¹, L², Ar¹, Ar² 또는 Ar³ 중의 모든 라디칼 R은 이들 단위 중으로부터의 상이한 단위들에서 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 또한 이들 단위 중 한 단위 내에서 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

상기 및 하기 모든 화학식에서 *으로 표시된 위치는 또한 연결 위치로도 언급되며, 동일하거나 또는 상이한 추가의 단위로의 각각의 단위의 연결이 그를 통해 수행될 수 있는 위치를 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

본 발명에 따른 인광 공액 중합체의 말단기에서, 바람직하게는 예를 들면 화학식 C, C-1 또는 C-3 또는 D, D-1, D-2 또는 D-3의 구조를 갖는 본 발명에 따른 인광 중합체의 경우에서와 같이 인광 금속 착물이 리간드 L¹을 통해 결합되거나, 또는 예를 들면 화학식 A 및 B의 반복 단위를 함유하는 본 발명에 따른 인광 중합체의 경우 자유 연결 위치가 바람직하게는 H 또는 아릴, 특히 바람직하게는 페닐에 의해 포화된다.

바람직한 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 인광 공액 중합체는 이들이 규정된 조성 (여기서, 규정된 조성은 사슬 길이와는 관계가 없음)을 갖는다는 점에서 공지의 인광 중합체에 비해 장점을 가지며; 본 발명에 따른 인광 공액 중합체 뿐만 아니라 미착화 리간드 중합체는 일정 사슬 길이 분포 또는 몰 중량 분포 (M_w)를 갖는다. 상기 규정된 조성은

용이하게 정제되고 명백하게 특징지어지며 상응하는 전이금속 전구체 착물과 착화될 수 있는 미착화 리간드 중합체의 특정 제법의 결과이다.

놀랍게도, 본 발명자들은 공유 결합된 인광 금속 착물 또는 착물들의 인광 이외에 공액된 주쇄에서 형광을 나타내는 인광 공액 중합체가 백색 광을 방출하고 용액으로부터 가공될 수 있다는 것을 또한 발견하였다.

본 발명에 따른 이러한 인광 중합체는 이하 발광 중합체로 언급된다.

보다 양호한 개관을 위하여, 본 발명에 따른 발광 중합체의 구조 및 그의 성분의 구조의 번호는 본 발명에 따른 인광 중합체의 구조 번호와 무관하다. 본 발명에 따른 발광 중합체의 구조 및 그의 성분의 구조에 대한 번호는 괄호 내에 기재하므로, 본 발명에 따른 인광 중합체의 구조 및 그의 성분의 구조에 대한 번호와는 용이하게 구별될 것이다.

따라서, 본 발명은 공액 주쇄를 가지며, 공유 결합된 금속 착물을 하나 이상 함유하고, 공액 주쇄의 형광 및 공유 결합된 금속 착물 또는 착물들의 인광의 조합으로부터 발광을 방출하는 발광 중합체에 관한 것이다.

본원에서, 공액이란 중합체의 주쇄가 완전히 공액되어 있거나 또는 부분적으로 공액되어 있을 수 있다는 것을 의미한다. 주쇄 중의 큰 공액 길이가 양호한 캐리어 수송으로 인해 유리하며, 이러한 공액 길이를 갖는 중합체, 특히 완전히 공액된 주쇄를 갖는 중합체가 바람직하다.

본 발명에 따른 발광 중합체는 바람직하게는 직쇄이며, 본원에서 이는 일부 경우에서 이들이 인광 금속 착물의 공유 결합 연결 역할을 하나 중합체의 성장 자리가 아니므로 분지점이 아닌 단지 짧은 측쇄를 함유할 수 있다는 것을 의미한다.

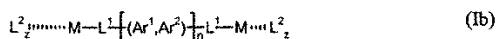
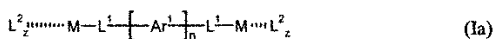
본 발명에 따른 발광 중합체는 전계발광, 즉, 전기적 여기의 결과로서 발광을 예를 들면 OLED에서 나타낸다. 그러나, 이들은 또한 광학적 여기에 의해 발광을 유발할 수 있다.

본 발명에 따른 발광 중합체는 바람직하게는 백색 광을 방출한다. 본원에서, 백색 광은 색상 좌표 x의 값이 0.20 내지 0.46일 수 있고 x와는 무관하게 색상 좌표 y의 값이 0.20 내지 0.46일 수 있는, CIE 1931 (Commission Internationale de l'Eclairage)에 따른 가변색도표 (chromaticity diagram)에서의 색상 위치에 의해 규정되는 광을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 이는 본원에서 백색 광이 x 및 y가 서로 독립적으로 0.20 내지 0.46의 동일하거나 또는 상이한 값일 수 있는, CIE 1931에 따른 가변색도표에서의 색상 좌표 $x = 0.33 \pm 0.13$ 및 $y = 0.33 \pm 0.13$ 로 규정되는 색상 위치를 갖는 백색 또는 백색 유사 광임을 의미한다. 색상 좌표에 대해 언급된 수치 범위는 연속 수치 범위이다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 발광 중합체는 색상 좌표 x의 값이 0.28 내지 0.38이고 x와는 무관하게 색상 좌표 y의 값이 0.28 내지 0.38일 수 있는, CIE 1931에 따른 가변색도표에서의 색상 위치에 의해 규정되는 백색 광을 방출한다.

본원에서, 방출 광은 공액 주쇄의 형광 및 공유 결합된 금속 착물 또는 착물들의 인광의 조합이며, 각 경우에서 개별적으로 고려할 때 그의 방출 광은 색상이 백색과 상이할 수 있으며, 이 또한 바람직하다. 단지 원색 (primary colour)인 적색, 녹색 및 청색의 방출 광을 가산적 색상 혼합하거나 또는 혼합 보색을 가산적 색상 혼합하면 방출 광이 전체적으로 백색으로 보이게 된다.

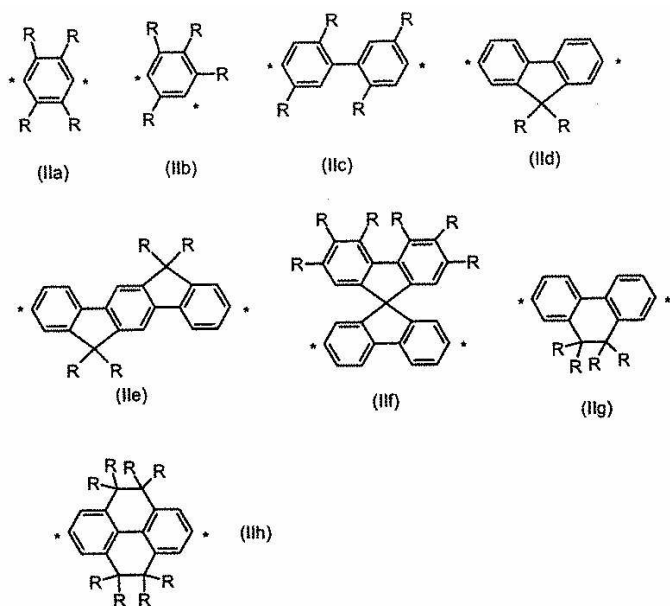
바람직하게는, 본 발명은 동일하거나 또는 상이할 수 있는 금속 착물 또는 착물들이 공액 주쇄의 사슬 말단에 공유 결합된 발광 중합체에 관한 것이다.

이들은 특히 바람직하게는 하기 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 구조를 갖는 발광 중합체이다.

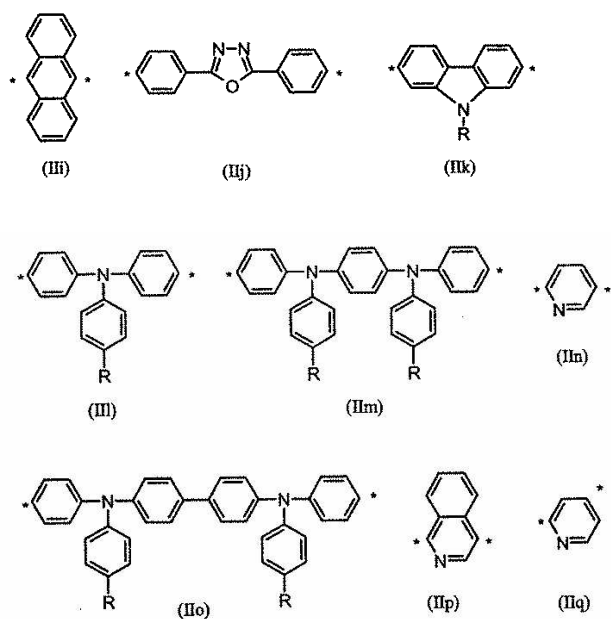


상기 식 중,

Ar¹은 임의로 치환된 하기 페닐렌 단위 (IIa) 또는 (IIb), 비페닐렌 단위 (IIc), 플루오레닐렌 단위 (IId), 디히드로인덴노플루오레닐렌 단위 (IIe), 스피로비플루오레닐렌 단위 (IIf), 디히드로페난트릴렌 단위 (IIg) 또는 테트라히드로피레닐렌 단위 (IIh)로부터 선택된 단위이고,

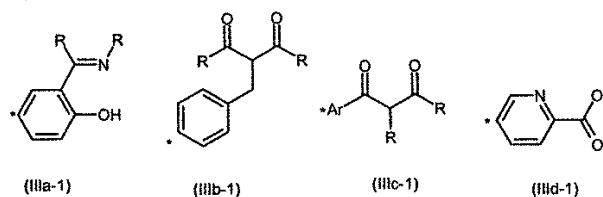


Ar²는 Ar¹과는 상이하고 하기 화학식 (IIa) 내지 (IIq)로부터 선택된 단위이며,



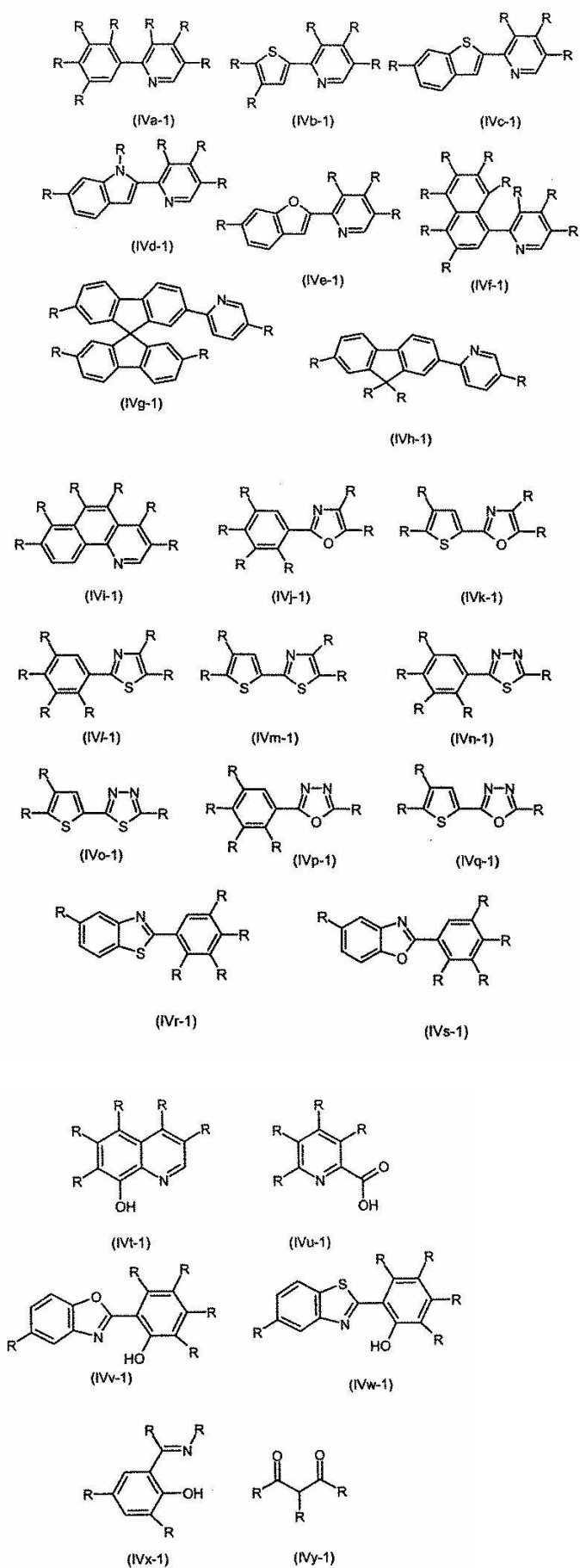
L^1 및 L^2 는 각 경우에서 동일하거나 또는 상이하고,

L¹은 하기 화학식 (IIIa-1) 내지 (IIId-1)의 리간드이며,



Ar은 임의로 치환된 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 티에닐렌 또는 플루오레닐렌 단위로부터 선택된 단위이고,

L^2 는 L^1 과는 독립적으로 하기 화학식 (IVa-1) 내지 (IVy-1)의 단위로부터 선택된 리간드로서, 리간드 L^1 과 L^2 는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키며,



M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 로듐(III)이고,

n은 3 내지 10000, 바람직하게는 10 내지 5000, 특히 바람직하게는 20 내지 1000, 매우 특히 바람직하게는 40 내지 500의 정수이고,

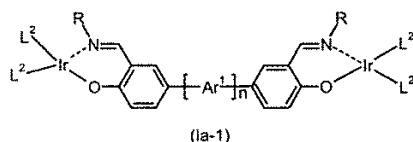
z는 1 내지 3의 정수이고,

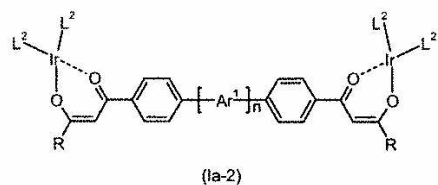
R은 동일하거나 또는 상이한 라디칼로서, 서로 독립적으로, H, F, CF_3 , 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -알킬기, 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -알킬기, 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -알콕시기, 임의로는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -알킬로 치환된 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -아릴 단위 및(또는) 임의로는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고(이거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -알킬기, 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기이거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -알킬이고 아릴은 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -아릴임)이다.

화학식 (Ia) 및 (Ib) 및 하기에서, 발광 중합체는 바람직하게는 일정 몰 중량 분포를 갖기 때문에, n은 반복 단위의 평균값을 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

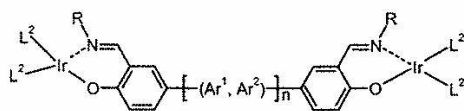
금속 중심에 배위되는 경우, H는 해당 배위 자리에서 상기한 리간드 단위 L^1 또는 L^2 로부터 임의로 제거될 수 있어, 본 발명에 따른 인광 공액 중합체 중의 L^1 은 이들 임의로 제거되는 H 원자 없이 상기한 구조를 나타낸다. 이는 특히 탄소 배위 자리 및 산소 배위 자리를 통해 배위하는 원래 히드록실기로부터의 경우일 수 있다.

이들은 매우 특히 바람직하게는 화학식 (Ia-1), (Ia-2), (Ib-1), (Ib-2), (Ia-3) 또는 (Ib-3)의 구조를 갖는 발광 중합체이다.

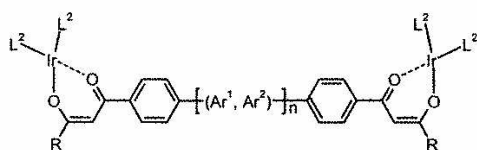




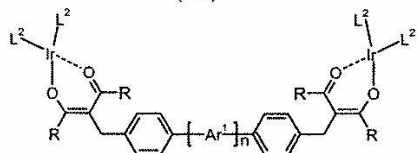
(Ia-2)



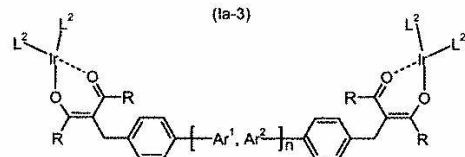
(Ib-1)



(Ib-2)



(Ia-3)



(Ib-3)

상기 식 중,

R은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기이고,

n, Ar¹, Ar² 및 L²는 상기한 의미를 갖는다.

본원에서, 화학식 (Ib-1), (Ib-2) 및 (Ib-3)는 Ar¹ 및 Ar²가 상이하며, 교호적으로 또는 블록 형태로 또는 불규칙하게 분포되어 있는 반복 단위 -Ar¹- 및 -Ar²-를 함유하는 공중합체 사슬을 형성하는 것으로 이해하여야 하며, 상기 공중합체 사슬은 그 합이 100%인 0.1 내지 99.9%의 반복 단위 -Ar¹- 및 0.1 내지 99.9%의 반복 단위 -Ar²-를 함유할 수 있다. 중합체 중의 모든 반복 단위 -Ar¹- 및 -Ar²-의 총수는 n이다.

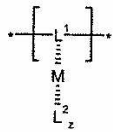
본 발명은 또한 바람직하게는 동일하거나 또는 상이할 수 있는 금속 착물 또는 착물들이 공액 주쇄에 공유 결합된 발광 중합체에 관한 것이다.

이들은 특히 바람직하게는 하기 화학식 (Ic-1) 및 (Id) 또는 (Ic-1), (Ic-2) 및 (Id)의 반복 단위를 n개 함유한 발광 중합체이다.



(Ic-1)

(Ic-2)

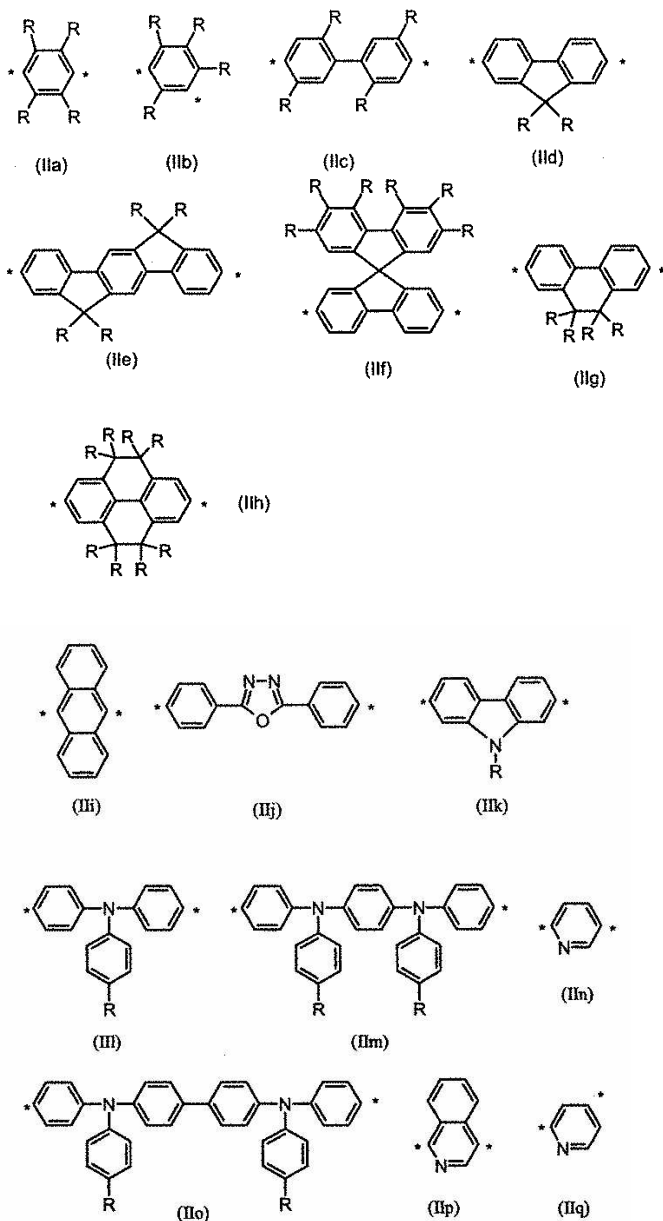


(Id)

상기 식 중,

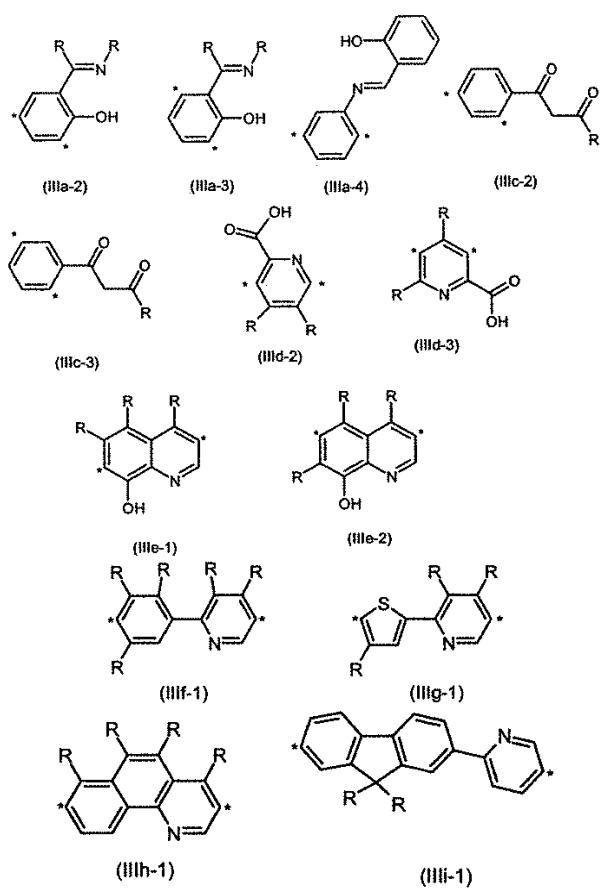
Ar¹은 임의로 치환된 하기 페닐렌 단위 (IIa) 또는 (IIb), 비페닐렌 단위 (IIc), 플루오레닐렌 단위 (IId), 디히드로인덴노플루오레닐렌 단위 (IIe), 스피로비플루오레닐렌 단위 (IIIf), 디히드로페난트릴렌 단위 (IIg) 또는 테트라히드로피레닐렌 단위 (IIh)로부터 선택된 단위이고,

Ar²는 Ar¹과는 상이하고 하기 화학식 (IIa) 내지 (IIq)로부터 선택된 단위이며,

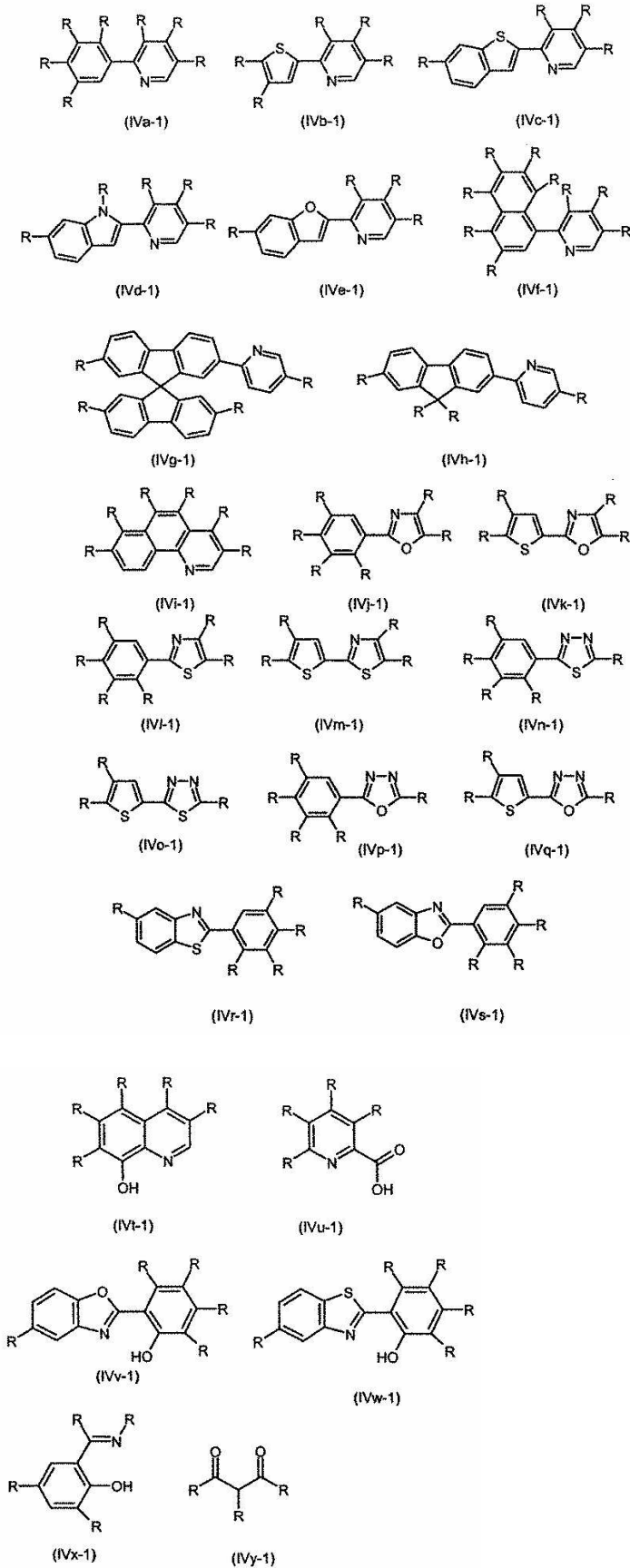


L¹ 및 L²는 각 경우에서 동일하거나 또는 상이하고,

L¹은 하기 화학식 (IIIa-2) 내지 (IIIi-1)의 리간드이며,



L²는 L¹과는 독립적으로 하기 화학식 (IVa-1) 내지 (IVy-1)의 단위로부터 선택된 리간드로서, 리간드 L¹과 L²는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키고,



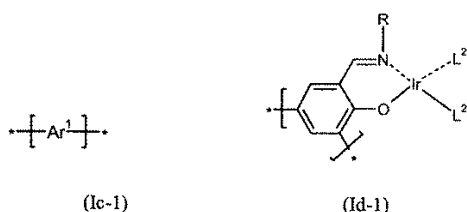
M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 로듐(III)이고,

n은 3 내지 10000, 바람직하게는 10 내지 5000, 특히 바람직하게는 20 내지 1000, 매우 특히 바람직하게는 40 내지 500의 정수이고,

z는 1 내지 3의 정수이고,

R은 동일하거나 또는 상이한 라디칼로서, 서로 독립적으로, H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고(이거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기이거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)이다.

이들은 매우 특히 바람직하게는 하기 화학식 (Ic-1) 및 (Id-1)의 반복 단위를 n개 함유하는 발광 중합체이다.



상기 식 중,

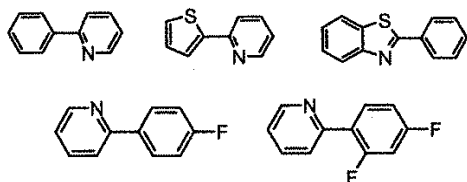
R은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기이고,

n, Ar¹ 및 L²는 상기한 의미를 갖는다.

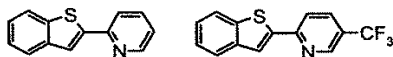
(Ic)가 화학식 (Ic-1) 또는 (Ic-1) 및 (Ic-2)를 나타내고 (Id)가 화학식 (Id) 또는 (Id-1)을 나타내는 경우, 반복 단위 (Ic) 및 (Id)의 수의 합계는 n이고, n은 3 내지 10000, 바람직하게는 10 내지 5000, 특히 바람직하게는 20 내지 1000, 매우 특히 바람직하게는 40 내지 500의 정수이고, 본원에서, n은 본원 발명에 따른 발광 중합체가 바람직하게는 일정 몰 중량 분포를 가질 수 있기 때문에 반복 단위의 평균값을 의미하는 것으로 언제나 이해하여야 한다.

반복 단위 (Ic) 및 (Id)는 중합체 내에서 교호적으로 또는 블록 형태로 또는 불규칙하게 분포될 수 있다. 중합체 중의 반복 단위의 총수를 기준으로 하여, 반복 단위 (Ic)의 함량 (백분율)은 0.1 내지 99.9%, 바람직하게는 75.0 내지 99.9%일 수 있고, 중합체 중의 반복 단위의 총수를 기준으로 하여, 반복 단위 (Id)의 함량 (백분율)은 0.1 내지 100%, 바람직하게는 0.1 내지 25%일 수 있으며, 이는 상기 두 함량 (백분율)을 합쳤을 때 100%인 것을 조건으로 한 것이다. 바람직한 실시양태에서, 중합체 중의 반복 단위의 총수를 기준으로 하여, 반복 단위 (Id)의 함량 (백분율)은 0.01 내지 15%, 바람직하게는 0.01 내지 10%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 5%일 수 있고, 따라서 이들 바람직한 실시양태의 본 발명에 따른 발광 중합체 중의 반복 단위의 총수를 기준으로 하여, 반복 단위 (Ic)의 함량 (백분율)은 85 내지 99.99%, 바람직하게는 90 내지 99.99%, 특히 바람직하게는 95 내지 99.99%일 수 있고, 이는 마찬가지로 상기 두 함량 (백분율)을 합쳤을 때 100%인 것을 조건으로 한 것이다. 전술한 백분율 데이터는 물질의 양 (몰%)을 기준으로 한 데이터이다.

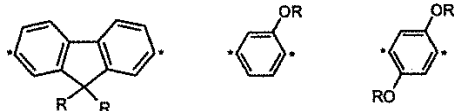
본 발명에 따른 발광 중합체의 바람직한 실시양태에서, L²는 하기 화학식의 단위로부터 선택된 리간드이다.



이들 바람직한 실시양태의 발광 중합체는 L²에 대한 상기한 단위 이외에 하기 화학식의 단위로부터 선택된 리간드를 또한 임의로 함유할 수 있다.



본 발명의 추가적인 바람직한 실시양태는 Ar^1 및 Ar^2 가 서로 독립적으로 화학식



(여기서, R은 선형 또는 분지형 C_1-C_{22} -알킬기임)의 단위인 본 발명에

따른 발광 중합체이다.

본원에서, 상기한 단위 L^1 , L^2 , Ar^1 , Ar^2 또는 Ar^3 중의 모든 라디칼 R은 이들 단위 중으로부터의 상이한 단위들에서 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 또한 이들 단위 중 한 단위 내에서 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

모든 상기 및 하기 화학식에서 *으로 표시된 위치는 또한 연결 위치로 언급되며, 동일하거나 또는 상이한 추가의 단위로의 각각의 단위의 연결이 그를 통해 수행될 수 있는 위치를 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

본 발명에 따른 발광 중합체의 말단기 (말단 연결 위치)에서, 바람직하게는 예를 들면 화학식 (Ia) 또는 (Ib) 또는 (Ia-1), (Ia-2), (Ia-3), (Ib-1), (Ib-2) 또는 (Ib-3)의 구조를 갖는 본 발명에 따른 발광 중합체의 경우에서와 같이 인광 금속 착물이 리간드 L^1 을 통해 결합되거나, 또는 예를 들면 화학식 (Ic) 및 (Id)의 반복 단위를 함유하는 본 발명에 따른 발광 중합체의 경우 자유 연결 위치가 바람직하게는 H 또는 아릴, 특히 바람직하게는 페닐에 의해 포화된다.

본 발명에 따른 발광 중합체는 공액 중합체 주쇄 및 공유 결합된 인광 금속 착물 또는 착물들이 여기 에너지가 인광 금속 착물 또는 착화물들로 완전히 전달되지 않거나 또는 그에 잔존하지 않도록 선택될 때 수득된다. 즉, 여기 에너지 일부가 공액 중합체 주쇄 상에 잔존할 경우, 금속 착물 또는 착물들의 인광 이외에 공액 주쇄의 형광이 발생한다.

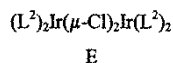
이는 공액 주쇄가 플루오레닐 반복 단위를 함유하는 본 발명에 따른 중합체의 예를 통해 설명될 수 있다. 예를 들어, 이러한 공액 플루오레닐 주쇄가 황색 또는 녹색 인광을 갖는 이리듐 착물과 화합될 경우, 플루오레닐 주쇄로부터 이리듐 착물 또는 착물들의 에너지 전달이 단지 불완전하게 발생한다. 여기 에너지 일부가 플루오레닐 주쇄의 청색 형광으로 변환되고 다른 일부는 이리듐 착물 또는 착물들의 인광으로 변환된다.

한편, 플루오레닐 주쇄가 적색 인광을 갖는 이리듐 착물과 화합하는 경우, 여기 에너지가 플루오레닐 주쇄로부터 이리듐 착물 또는 착물들로 효율적으로 전달되기 때문에 이리듐 착물 또는 착물들의 적색 인광이 배타적으로 발생한다.

본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체는 그들의 방출 분광 (예를 들면, 전계발광 분광)을 근거하여 분별될 수 있다. 본 발명에 따른 인광 중합체의 방출 분광은 전형적으로 인광 분광이고 인광 밴드를 가지나 형광 밴드는 갖지 않는다. 한편, 본 발명에 따른 발광 중합체의 방출 분광은 또한 인광 밴드 이외에 형광 밴드를 갖는다. 도 1에는 본 발명에 따른 인광 중합체의 전형적인 전계발광 분광이 나타나져 있고, 도 3에는 본 발명에 따른 발광 중합체의 전형적인 전계발광 분광이 나타나져 있으며, 청색 플루오레닐 형광과 황색-녹색 이리듐 인광의 중첩이 확실하게 뚜렷이 나타나 있다. 한편, 도 2는 비교를 위한 것으로, 플루오레닐의 형광 밴드만이 나타나 있는 전계발광 분광이 나타나져 있다.

본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체는 전계발광, 즉 전기적 여기를 통한 발광을 예를 들면 OLED에서 나타낸다. 그러나, 이들은 또한 광학적 여기, 즉 광에 의해 발광을 나타낼 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체의 전계발광 분광은 그의 광발광 (photoluminescence) 분광과는 상이할 수 있어, 방출 광의 색상은 또한 여기 (전기적 또는 광학적)에 따라 상이할 수 있다.

본 발명은 또한 미착화 리간드 중합체를 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 로듐(III) 전구체 착물, 바람직하게는 이리듐(III) 전구체 착물, 특히 하기 화학식 E의 이리듐(III) 전구체 착물과 착화시키는, 본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

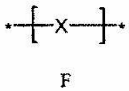


상기 식 중,

L^2 는 상기한 의미를 갖는다.

화학식 E의 이리듐 전구체 착물의 활성이 사전에 필요할 수 있고, 이는 유기 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들면 디클로로메탄 및(또는) 아세토니트릴 중에서 은(I) 염, 특히 은(I) 트리플루오로메탄술포네이트와 함께 교환함으로써 달성된다. 이러한 활성은 예를 들어 리간드 L^2 가 탄소 배위 자리 및 질소 배위 자리 모두를 통해 킬레이트 유사 방식으로 전이금속을 착화시킬 때 요구된다.

미착화 리간드 중합체는 화학식 A 또는 (Ic) 및(또는) F의 반복 단위를 함유하는 모든 중합체이다.



상기 식 중,

X는 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 의 상기한 의미 또는 (화학식 B-Ia, B-Ib 또는 (Id)의 정의에 따른) L^1 의 상기한 의미 또는 이들의 조합일 수 있고, 반복 단위 A 또는 (Ic) 및(또는) F의 수의 합계는 n 또는 p이며, n 및 p는 상기한 의미를 갖는다. 미착화 리간드 중합체는 화학식 C 또는 D 또는 (Ia) 또는 (Ib)에 대한 정의에 따라 리간드 L^1 로 각 경우에서 사슬 말단에서 관능화되거나, 또는 H 또는 아릴에 의해 포화될 수 있다.

또한, 상기 방법은 전이금속 전구체 착물, 특히 이리듐 전구체 착물에 대한 리간드 중합체의 화학 당량 비의 선택을 통해 간단한 방식으로 중합체 중의 전이금속 함량, 특히 이리듐 함량을 변화시키는 장점을 갖는다.

이리듐 전구체 착물의 합성은 문헌 [예를 들면, S. Sprouse, K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6647-6653] 또는 국제 출원 공개 제WO 01/41512 A1호에 기재되어 있다. 리간드 중합체의 합성은 문헌 [예를 들면, T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10389-10399, T. Yamamoto et al., *Macromolecules* 1992, 25, 1214-1223, 및 R.D. Miller, *Macromolecules* 1998, 31, 1099-1103]에 기재된 예와 유사하게 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 인광 공액 중합체는 이들이 용액으로부터 적용될 수 있고 추가적인 도핑 또는 블렌딩없이 일 단계로 적용될 수 있으며 동시에 EL 장치에서 수명이 길고 외부 양자 효율이 높다는 점에서 저분자량 인광 금속 착물에 비해 장점을 갖는다.

본 발명에 따른 발광 중합체는 마찬가지로 용액으로부터 적용될 수 있고, 중합체 및 저분자량 도판트의 혼합물 또는 상이한 색상의 방출체 물질의 혼합물과 비교하여 이들은 추가적인 도핑 또는 블렌딩없이 일 단계로 적용될 수 있다는 장점을 갖는다.

본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체는 또한 중합체 및 인광 금속 착물이 분리될 수 없어 금속 착물이 결정화될 수 없다는 장점이 있다. 이러한 분리 및 결정화 과정이 최근 중합체 및 혼합된 저분자량 이리듐 착물로 이루어진 블렌드 시스템에 대하여 기재되었다 (문헌 [Noh et al., *Journal of Chemical Physics* 2003, 118(6), 2853-2864]).

놀랍게도, 본 발명자들은 본 발명에 따른 발광 중합체가 백색 일-성분 방출체 물질로서 적합하다는 것을 발견하였다. 본 발명에 따른 백색 방출체는 이들이 상이한 분광 범위에서 형광 및 인광 성분을 갖는 것을 특징으로 한다. 이들은 낮은 가동 및 스위치-온 (switch-on) 전압에서 조차 방출하는 장점을 가지며, 양호한 전류-전압-광도 특성을 나타내며, 2층 다이오드 구조 (정공 주입층 및 방출체 층)에서 조차 높은 효율로 백색 광을 생성한다.

따라서, 본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체는 표시기 또는 디스플레이 (TV, 컴퓨터 모니터), 광-방출 성분, 예를 들면 유기 또는 중합체 LED, 레이저 다이오드 중의 방출체 물질로서, LCD 및 시계의 배면조명을 위해, 평판 광 공급원 중의 조명 소자로서, 가정용 기구 (예를 들면, 세탁기, 냉장고, 진공 청소기 등)용 디스플레이, 이동 통신 기기 중의 게시판 (billboard) 및 안내 표지 (information sign)로서, 자동차 분야에서 계기판의 내부 조명 및 조명을 위해, 또는 변위 시스템 등에서 통합 디스플레이로서 사용하기에 특히 적합하다.

본 발명에 따른 발광 중합체는 백색 유기 광 방출 다이오드와 같은 광 방출 성분 중의 백색 방출체 물질로서, 예를 들면 액정 디스플레이의 경제적 배면조명으로서, 평면상 조명 공급원으로서 또는 색상 필터 병용에 의한 풀-컬러 디스플레이의 생산을 위해 사용하기에 특히 적합하다.

따라서, 본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체의 광 방출 성분 중의 방출체로서의 용도도 또한 본 발명에 따른다.

저분자량 방출체 물질과 비교하여, 상기한 점에서 이들은 외부 양자 효율의 저하를 유발하는 소광 과정을 피하는 장점이 있다. 이들은 대부분 이동 과정으로 인해 저분자량 방출체의 경우에서 증가된 이리듐 농도 (국소적 축적)와 함께 발생한다. 본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체에서, 이리듐 착물은 중합체로의 공유 결합 연결로 인해 더 이상 이동 과정을 겪지 않는다.

본 발명에 따른 백색 방출체는 일-성분 방출체이기 때문에, 이들은 에너지 전달 과정 및 앞서 언급한 "차등 노화" (상이한 속도에서 상이한 정도도의 각 방출체의 쇠퇴)의 단점을 나타내지 않아, 무색점으로도 또한 언급되는 백색 점으로부터 떨어진 색상 위치의 이동이 상대적으로 긴 가동 시간에서 예상되지 않는다는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 백색 방출체는 인가 전압에 대한 방출 광의 색상 위치의 의존성을 시각적으로 감지할 정도로 전혀 나타내지 않는다.

특정 색상 위치를 설정하거나 또는 최적화하기 위하여, 본 발명에 따른 상이한 중합체를 블렌드할 수 있으며, 예를 들면 본 발명에 따른 인광 중합체를 본 발명에 따른 추가적인 인광 중합체 및(또는) 본 발명에 따른 발광 중합체와 블렌드할 수 있다. 예를 들어, 백색 광이 보색 청색 및 황색에서 생성될 경우, 광은 백색을 나타내나 적색 분광 성분이 존재하지 않아, 이러한 광에 의해 조명되는 물체의 색상 재현이 변조될 수 있다. 본 발명에 따른 적색 방출 중합체를 혼합하는 것이 이러한 경우 유리할 수 있다. 또한, 적색 분광 성분은 적색 광이 색상 필터의 조력으로 생성될 경우 적색 필터가 적색을 제외한 모든 분광 성분을 여과하여 제거하기 때문에 절대적으로 필요하다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 1종 이상의 인광 중합체(들) 및 본 발명에 따른 1종 이상의 발광 중합체(들)을 포함하는 블렌드 및 이 블렌드의 광 방출 성분 중의 방출체로서의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 인광 및 발광 중합체의 블렌드를 사용하는 대신, 상응하는 색상 위치 설정 또는 색상 위치 최적화를 달성하기 위하여 이들을 또한 여러 층에서 연속하여 적용할 수 있다.

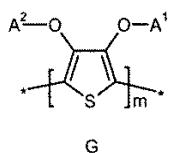
본 발명은 또한 본 발명에 따른 1종 이상의 인광 또는 발광 중합체를 함유하는 전계발광 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체는 광 방출 물질로서 작용한다.

본 발명에 따른 인광 또는 발광 중합체를 광 방출 물질로서 사용할 경우, 예를 들면 결합제, 매트릭스 물질 또는 전하 수송 화합물과 같은 추가적인 성분이 광 방출 층에서 절대적으로 필요하지 않으나, 그럼에도 불구하고 이들 추가적인 성분이 존재할 수 있다는 점에서 공지된 저분자량 광 방출 물질에 비하여 장점이 있다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 1종 이상이 인광 중합체 및 본 발명에 따른 1종 이상의 발광 중합체의 블렌드를 함유하는 전계발광 장치에 관한 것이다.

본 발명은 바람직하게는 정공 주입층을 추가로 함유하는 전계발광 장치에 관한 것이다.

이들은 특히 바람직하게는 정공 주입층이 하기 화학식 G의 중성 또는 양이온성 폴리티오펜으로 이루어진 전계발광 장치이다.



상기 식 중,

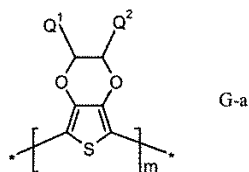
A^1 및 A^2 는 서로 독립적으로 수소, 임의로 치환된 C_1 - C_{20} -알킬, CH_2OH 또는 C_6 - C_{14} -아릴이거나, 또는 임의로 치환된 C_1 - C_{13} -알킬렌 또는 C_6 - C_{14} -아릴렌, 바람직하게는 C_2 - C_4 -알킬렌, 특히 바람직하게는 에틸렌을 함께 나타내고,

m 은 2 내지 10000, 바람직하게는 5 내지 5000의 정수이다.

상기 화학식 G의 폴리티오펜은 유럽 특허 EP-A 제0 440 957호 및 동 제0 339 340호에 기재되어 있다. 사용되는 분산액 또는 용액의 제법에 대한 기재는 유럽 특허 EP-A 제0 440 957호 및 독일 특허 DE-A 제42 11 459호에서 찾아 볼 수 있다.

폴리티오펜은 예를 들어 중성 티오펜을 산화제로 처리함으로써 수득되는, 바람직하게는 양이온성 형태로 분산액 또는 용액으로 사용된다. 칼륨 퍼옥소디설페이트와 같은 통상의 산화제가 산화를 위해 사용된다. 산화의 결과로서, 폴리티오펜은 양성 전하를 획득하며, 이 양성 전하는 그의 수 및 그의 위치가 만족스럽게 결정될 수 없기 때문에 화학식 중에 나타내지는 않았다. 유럽 특허 EP-A 제0 339 340호에 주어진 정보에 따라, 이들은 캐리어 상에 직접 제조될 수 있다.

바람직한 양이온성 또는 중성 폴리티오펜은 하기 화학식 G-a의 구조 단위로 이루어진다.



상기 식 중,

Q^1 및 Q^2 는 서로 독립적으로 수소, 임의로 치환된 (C_1-C_{18}) -알킬, 바람직하게는 (C_1-C_{10}) -알킬, 특히 (C_1-C_6) -알킬, (C_2-C_{12}) -알케닐, 바람직하게는 (C_2-C_8) -알케닐, (C_3-C_7) -시클로알킬, 바람직하게는 시클로펜틸 또는 시클로헥실, (C_7-C_{15}) -아릴, 바람직하게는 페닐- (C_1-C_4) -알킬, (C_6-C_{10}) -아릴, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸, (C_1-C_{18}) -알콕시, 바람직하게는 (C_1-C_{10}) -알콕시, 예를 들면 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 또는 이소프로폭시, 또는 (C_2-C_{18}) -알콕시 에스테르이며, 이들 라디칼은 하나 이상의 술포네이트기로 치환될 수 있고,

m은 상기한 의미를 갖는다.

양이온성 또는 중성 폴리-3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜이 매우 특히 바람직하다.

양성 전하를 상쇄하기 위하여, 양이온성 형태의 폴리티오펜은 음이온, 바람직하게는 다중 음이온을 함유한다.

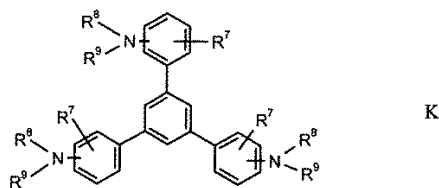
바람직하게 사용되는 다중 음이온은 중합체 카르복실산, 예를 들면 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산, 및 중합체 술폰산, 예를 들면 폴리스티렌술폰산 및 폴리비닐술폰산의 음이온이다. 이들 폴리카르복실산 및 폴리술폰산은 또한 비닐카르복실산 및 비닐술폰산과 다른 중합성 단량체, 예를 들면 아크릴산 에스테르 및 스티렌의 공중합체일 수 있다.

폴리스티렌술폰산의 음이온이 반대 이온으로서 특히 바람직하다.

다중 음이온을 제공하는 다산 (polyacid)의 분자량은 바람직하게는 1000 내지 2000000, 특히 바람직하게는 2000 내지 500000이다. 다산 또는 이들의 알칼리 금속 염, 예를 들어 폴리스티렌술폰산 및 폴리아크릴산은 상업적으로 입수가능하거나 또는 공지된 방법 (예를 들면, 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Methods of Organic Chemistry), Vol. E 20, Makromolekulare Stoffe (Macromolecular Substances), Part 2 (1987), page 1141 이하] 참조)으로 제조할 수 있다.

폴리디옥시티오펜 및 다중 음이온의 분산액을 형성하기 위해 요구되는 자유 다산 대신에, 다산 및 상응하는 양의 일산 (monoacid)의 알칼리 금속 염의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

임의로 존재하는 정공 도전층은 바람직하게는 정공 주입층에 인접하며, 바람직하게는 1종 이상의 방향족 3차 아미노 화합물, 바람직하게는 임의로 치환된 트리페닐아민 화합물, 특히 바람직하게는 하기 화학식 K의 트리스-1,3,5-(아미노페닐)벤젠 화합물을 함유한다.



상기 식 중,

R^7 은 수소, 임의로 치환된 알킬 또는 할로젠이고,

R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 임의로 치환된 (C_1 - C_{10})-알킬, 바람직하게는 (C_1 - C_6)-알킬, 특히 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 알콕시카르보닐-치환 (C_1 - C_{10})-알킬, 바람직하게는 (C_1 - C_4)-알콕시카르보닐-(C_1 - C_6)-알킬, 예를 들면 메톡시-, 에톡시-, 프로폭시- 또는 부톡시카르보닐-(C_1 - C_4)-알킬, 각각 임의로 치환된, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬, 바람직하게는 각각 임의로는 (C_1 - C_4)-알킬 및 (또는) (C_1 - C_4)-알콕시로 치환된, 페닐-(C_1 - C_4)-알킬, 나프틸-(C_1 - C_4)-알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐 또는 나프틸이다.

상기 라디칼에서 임의로 존재하는 치환체는 예를 들면 직쇄 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴, 할로게노알킬, 할로젠, 알콕시 및 술폰 라디칼을 의미하는 것으로 이해하여야 한다.

R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 특히 바람직하게는 치환되지 않은 페닐 또는 나프틸, 또는 각각 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 및(또는) 이소프로폭시로 1치환 내지 3치환된 페닐 또는 나프틸이다.

R^7 은 바람직하게는 수소, (C_1 - C_6)-알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 또는 염소이다.

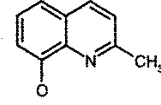
이러한 화합물 및 그의 제법은 전자사진 (electrophotography)에서의 용도에 대한 미국 특허 US-A 제4 923 774 호에 기재되어 있다. 트리스-니트로페닐 화합물은 예컨대 예를 들면 라니 니켈의 존재 하의 일반적으로 공지된 촉매적 수소화에 의해 트리스-아미노페닐 화합물로 전환될 수 있다 (문헌 [Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4) 13, 135-148]). 상기 아미노 화합물을 일반적으로 공지된 방식으로 치환된 할로게노벤젠과 반응시킨다.

3차 아미노 화합물 이외에, 추가적인 정공 도전체를 예를 들면 3차 아미노 화합물과의 혼합물 형태로 전계발광 소자를 제조하기 위해 임의로 사용할 수 있다. 한편, 이들은 이성체의 혼합물이 또한 포함되는 1종 이상의 화학식 K의 화합물일 수 있고, 다른 한편으로는 또한 화학식 K의 3차 아미노 화합물과 상이한 구조의 정공 수송 화합물의 혼합물일 수 있다.

가능한 정공 주입 및 정공 도전 물질의 목록이 유럽 특허 EP-A 제0 532 798호에 주어지 있다.

방향족 아민의 혼합물의 경우, 화합물을 임의의 목적하는 비율로 사용할 수 있다.

임의로 존재하는 전자 수송층은 바람직하게는 광 방출 층에 인접하며, 바람직하게는 Alq_3 ($q = 8$ -히드록시퀴놀리네이트), Ga_3 , $Al(qa)_3$, $Ga(qa)_3$, 또는 $Ga(qa)_2OR^6$, $Ga(qa)_2OCOR^6$ 또는 $Ga(qa)_2-O-Ga(qa)_2$ (여기서, R^6 은 치

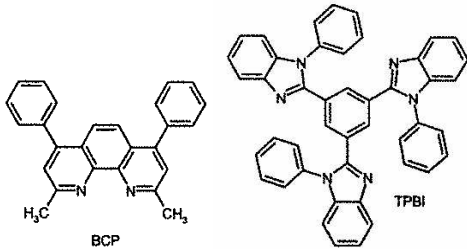


환된 또는 치환되지 않은 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 시클로알킬이고, qa 는 부터의 갈륨 착물을 함유한다.

임)으로 이루어진 군으로

갈륨 착물의 제법은 유럽 특허 EP-A 제949695호 및 독일 특허 제19812258호에 기재되어 있다. 전자 수송층은 증착법 (예를 들면, Alq_3)에 의해, 또는 바람직하게는 스핀-코팅, 캐스팅 또는 나이프-코팅으로 용액으로부터 기재된 용이한 가용성 갈륨 착물을 적용함으로써 적용될 수 있다. 적합한 용매는 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올 또는 이소프로판올이다.

일 특정 실시양태에서, 본 발명에 따른 전계발광 장치는 광 방출 층과 전자 수송층 사이에서 정공 차단층을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 정공 차단층은 베토크프로인 (BCP) 또는 TPBI (1,3,5-트리스[N-페닐벤즈이미다졸-2-일]벤젠)을 함유한다.



전자 주입층은 알칼리 금속 플루오르화물 또는 알칼리 금속 산화물로 구성되거나 또는 알칼리 금속과의 반응에 의해 n-도핑된 유기 화합물로 구성된다. 전자 주입층은 바람직하게는 LiF , Li_2O , Li 퀴놀레이트 등을 함유한다.

정공 주입층과 캐소드 사이에 존재하는 층들 또는 층은 또한 다수의 기능을 수행할 수 있다. 즉, 하나의 층이 예를 들어 정공 주입, 정공 수송, 전계발광 (광 방출), 정공 차단, 전자 수송 및(또는) 전자 주입 물질을 함유할 수 있다.

상부 전극은 투명할 수 있는 도전성 물질로 구성될 수 있다. 바람직하게는, 증착, 스퍼터링 또는 백금도금 (platinization)과 같은 기법에 의해 적용될 수 있는 금속, 예를 들면, Ca, Ba, Li, Sm, Al, Ag, Au, Mg, In, Sn 등, 또는 이들 금속 2종 이상의 합금이 적합하다.

유리, 매우 얇은 유리 (가요성 유리) 또는 플라스틱이 도전성 층이 제공되는 투명한 기관로서 적합하다. 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 코폴리카르보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 환형 폴리올레핀 또는 환형 올레핀 공중합체, 수소화 스티렌 중합체 또는 수소화 스티렌 공중합체가 특히 적합한 플라스틱이다.

본 발명의 바람직한 일 실시양태는 전계발광 소자가 정공 주입 및 광 방출 층을 포함하는 2층 구조인 전계발광 장치에 관한 것이다.

본 발명의 추가적인 바람직한 일 실시양태는 전계발광 소자가 광 방출 층을 포함하는 1층 구조인 전계발광 장치에 관한 것이다.

분해, 특히 대기 산소 및 물에 의한 분해를 방지하기 위하여, 본 발명에 따른 장치는 산소 및 물에 대해 높은 확산 장벽을 갖는 물질로 캡슐화될 수 있다. 적합한 물질은 증착에 의해 금속 산화물 또는 금속 질화물로 코팅될 수 있는 매우 얇은 유리 (스코트 디스플레이글라스 (Schott Displayglass) 제품) 및 중합체 적층 시스템 (SiO_x , Al_2O_3 , MgO , Si_xN_y 등; 폴리비닐 알코올, 아클라 (Aclar 등록상표), 폴리비닐리덴 디플루오라이드 등)이다.

본 발명에 기재된 인광 또는 발광 중합체 이외에, 광 방출 층은 필름 형성 특성을 향상시키기 위하여, 방출 색상을 조절하기 위하여 및(또는) 전하 캐리어 수송 특성에 영향을 주기 위하여 당업자에게 공지되어 있는 전도성 중합체 및(또는) 인광 또는 발광 중합체를 블렌드 형태로 추가로 함유할 수 있다. 블렌드 중합체는 일반적으로 95 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하의 양으로 사용한다.

전계발광 장치는 0.1 내지 100 볼트, 바람직하게는 1 내지 100 볼트 범위의 DC 전압 인가시 200 내지 2000 nm, 바람직하게는 400 내지 800 nm 파장의 광을 방출한다. 다른 분광 범위에서의 추가적인 방출이 이로 인해 제외되지 않으나, 전체적으로 방출되는 광의 시각적으로 감지가 가능한 색상에 영향을 주지 않는다.

본 발명에 따른 전계발광 장치는 예를 들어 표시기 중의 레이저 다이오드로서 또는 디스플레이 (TV, 컴퓨터 모니터 등)로서, LCD 및 시계의 배면 조명을 위해, 평판 광 공급원 중의 조명 소자로서, 가정용 기구 (예를 들면, 세탁기, 냉장고, 진공 청소기 등)용 표시기, 이동 통신 기기 중의 안내 표시로서, 또는 변위 시스템 등에서 통합 디스플레이로서 사용할 수 있다.

전계발광 장치 중의 전계발광 소자의 제조도 또한 본 발명에 따르며, 인광 또는 발광 공액 중합체가 용액으로부터 적용된다.

전계발광 소자를 제조하기 위하여, 인광 또는 발광 중합체를 적합한 용매 중에 용해시키고, 용액으로부터 바람직하게는 스핀-코팅, 캐스팅, 침지, 나이프-코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 플렉소그래피 인쇄 또는 오프셋 인쇄로 적합한 기판에 적용한다. 공정 속도가 보다 빠르고 생성되는 폐기물의 양이 보다 적기 때문에, 이 방법은 실질적으로 비용이 절감되고 공정 기법이 단순화되며 넓은 영역에 적용할 수 있기 때문에 저분자량 방출체 물질의 경우에서 사용하는 증착 방법 (예를 들면, CVD)과 비교하여 유리하다. 특히, 인쇄 기법은 고가의 마스크 기법 및 리소그래피 공정없이 복잡한 구조의 표적 적용을 가능하게 한다.

적합한 용매는 알코올, 케톤, 방향족 화합물, 할로젠화 방향족 화합물, 할로젠화 탄화수소 등, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직한 용매는 톨루엔, o-/m-/p-크실렌, 클로로벤젠, 디- 및 트리클로로벤젠, 클로로포름, THF 등이다. 인광 또는 발광 중합체의 용액 농도는 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%이다. 광 방출층의 층 두께는 5 nm 내지 1 μ m, 바람직하게는 5 nm 내지 500 nm, 특히 바람직하게는 20 nm 내지 500 nm, 매우 특히 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm이다.

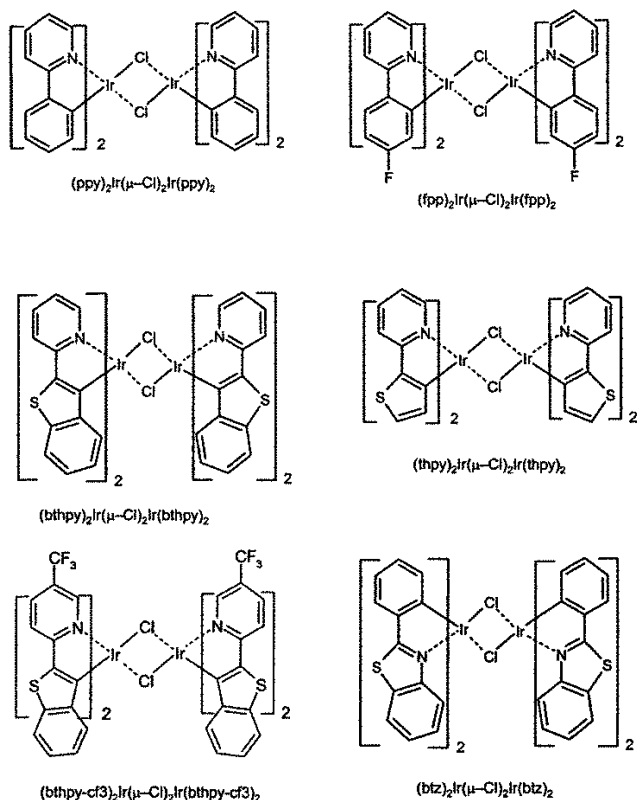
기판은 예를 들면 투명한 전극이 제공되는 유리 또는 플라스틱 물질일 수 있다. 사용되는 플라스틱 물질은 예를 들면 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트, 코폴리카르보네이트, 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 환형 폴리올레핀 또는 환형 올레핀 공중합체, 수소화 스티렌 중합체 또는 수소화 스티렌 공중합체의 필름일 수 있다. 기판은 또한 EL 장치의 기초 구조에 포함되는 하나 이상의 층 1 내지 10 (2면 참조), 바람직하게는 1 내지 7을 이미 함유하는 층 장치일 수 있으며, 또한 하나의 층이 다수의 이들 층의 기능을 수행할 수 있다.

적합한 투명한 전극은 금속 산화물, 예를 들면 인듐 주석 산화물 (ITO), 산화주석 (NESA), 산화아연, 도핑된 산화주석, 도핑된 산화아연 등; 반투명 금속 필름, 예를 들면 Au, Pt, Ag, Cu 등; 도전성 중합체 필름, 예를 들면 폴리티오펜, 폴리아닐린 등이다. 투명한 전극의 두께는 3 nm 내지 약 수 μ m, 바람직하게는 10 nm 내지 500 nm이다.

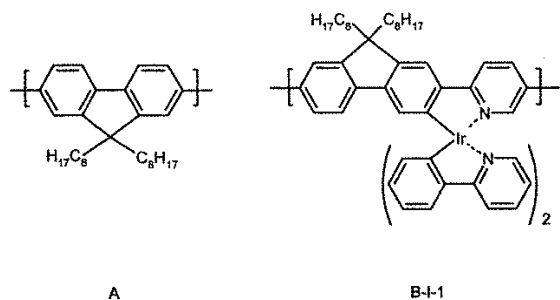
실시예

이하 언급되는 모든 몰 중량은 GPC (겔 투과 크로마토그래피)(폴리스티렌 표준물, 디클로로메탄 용매에서 검정함)로 측정하였다.

사용된 이리듐 전구체 착물:



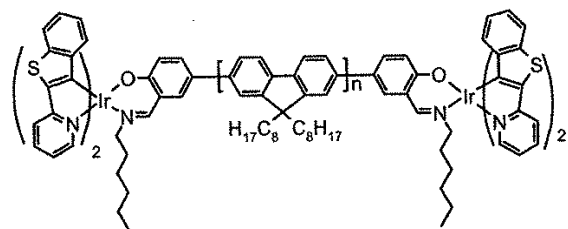
실시예 1: 화학식 A 및 B-I-1 ($Ar^1 = 2,7-(9,9\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R^2 = \text{옥틸}$, $L = 2\text{-페닐피리딘 (ppy)}$)의 반복 단위를 갖는 중합체의 합성



디클로로메탄 (25 ml)/아세토니트릴 (1.25 ml) 중 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ (67 mg) 및 은 트리플루오로메탄술포네이트 (32.1 mg)를 질소 하의 암실에서 10.5 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 형성된 염화은을 여과하여 분리하고, 용매를 증류하여 제거한 후, 아니솔과 2-에톡시에탄올 (85:15)의 혼합물 (25 ml) 중에 용해된 리간드 중합체 폴리-[(9,9'-디- n -옥틸-2,7-플루오레닐)-co-(2,5-피리디)] (단위 A의 수: 단위 B-I-1의 수 = 12:1; $M_w = 88,100$ ($D = 2.82$); 200 mg)을 첨가하였다. 용액을 질소 하에 23 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 용액을 여과하고, 13 ml로 증발시킨 후, 중합체를 메탄올 400 ml 중에 침전시켰다. 이후 메탄올/아세톤(1:1)을 이용한 속슬렛 추출 및 진공 건조 후에 목적하는 인광 중합체 195.6 mg을 주황색 섬유상 생성물로서 얻었다. $^1H\text{-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 9.09$ (H_{ppy}), 8.58 (H_{ppy}), 8.26 (H_{ppy}), 7.9 - 7.6 ($H_{\text{폴리플루오렌}} + H_{ppy}$), 6.94 (H_{ppy}), 6.48 (H_{ppy}), 2.12 (H_{CH_2}), 1.14 (H_{CH_2}), 0.82 (H_{CH_3}); 광발광 (석영 유리 기관 상의 박층, $\lambda_{ex} = 296$ nm); $\lambda_{em,max} = 630$ nm.

화학식 A 및 B-I-1 또는 A 및 B-I-2의 반복 단위를 갖는 다른 인광 중합체의 합성을 유사한 방식으로 행할 수 있었다.

실시예 2-a: 화학식 C-1 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R^4 = \text{헥실}$, $L = 2\text{-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘 (bthpy)}$)의 중합체의 합성

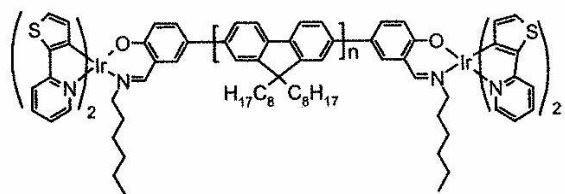


말단기-관능화 (살리실알데히드- n -헥실아민) 폴리-2,7-(9,9'-디- n -옥틸)-플루오렌 ($M_w = 8,400$ ($D = 2.1$); 400 mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (65 mg) 및 탄산나트륨 (14 mg)을 1,2-디클로로에탄 (50 ml) 및 에탄올 (10 ml)의 혼합물 중에서 질소 대기 하에 40 시간 동안 환류 가열하였다. 냉각시킨 후, 클로로포름 (40 ml)을 첨가하고 여과를 실시하였다. 여액을 농축시키고, 실리카 겔 (CH_2Cl_2) 상에서 크로마토그래피하였다. 생성물 분획을 모아 농축하고(5 ml), 생성물을 메탄올 (300 ml) 중에 침전시켰다. 진공에서 건조시킨 후, 목적 생성물 366 mg을 UV 램프 하에서 강한 적색 발광을 내는 황색-주황색의 응집 고체로서 얻었다. $^1H\text{-NMR}$ ($CDCl_3$, 400 MHz, TMS): $\delta = 8.89$ (d), 8.47 (d), 8.17 (s), 7.90 - 7.60 ($H_{Ar\text{-폴리플루오렌}}$), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (m), 6.92 (t), 6.81 (m), 6.37 (d), 6.09 (d), 3.15 (br, H_{N-CH_2}), 2.12 (m, $H_{CH_2, \text{폴리플루오렌}}$), 1.14 (br, $H_{CH_2, \text{폴리플루오렌}}$), 0.82 (t, $H_{CH_3, \text{폴리플루오렌}}$); GPC (CH_2Cl_2): $M_w = 10,500$; 광발광 (석영 유리 기관 상의 박층, $\lambda_{ex} = 372$ nm), $\lambda_{em,max} = 612$ nm; 전계발광: $\lambda_{em,max} = 612$ nm.

실시예 2-b: 화학식 C-1 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R^4 = \text{헥실}$, $L = 2\text{-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘 (bthpy)}$)의 중합체의 합성

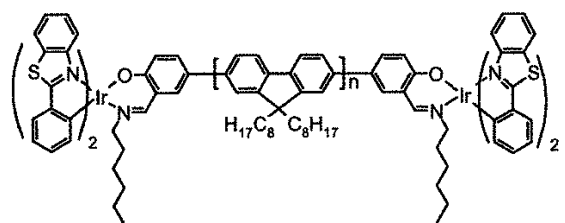
절차는 실시예 2-a와 유사하였지만, 말단기-관능화 (살리실알데히드- n -헥실아민) 폴리-2,7-(9,9'-디- n -옥틸)-플루오렌 ($M_w = 35,200$ ($D = 3.4$); 700 mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (40 mg), Na_2CO_3 (8.5 mg), 1,2-디클로로에탄 (50 ml) 및 에탄올 (10 ml)을 사용하였다. 반응 시간은 32 시간이었다. 생성물을 단리한 후, UV 램프 하에 강한 적색 발광을 내는 황색-주황색 섬유상 고체 603 mg을 얻었다.

실시예 3: 화학식 C-1 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R^4 = \text{헥실}$, $L = 2\text{-(2-티에닐)피리딘(thpy)}$)의 중합체의 합성



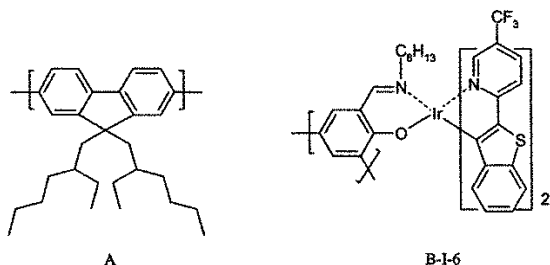
말단기-관능화 (살리실알데히드-*n*-헥실아민) 폴리-2,7-(9,9'-디-*n*-옥틸)-플루오렌 ($M_w = 8,400$ ($D = 2.1$); 400 mg), $(thpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(thpy)_2$ (55 mg) 및 탄산나트륨 (14 mg)을 1,2-디클로로에탄 (50 ml)과 에탄올 (10 ml)의 혼합물 중에서 질소 대기 하에 27 시간 동안 환류 가열하였다. 냉각시킨 후, 클로로포름 (40 ml)을 첨가하고, 여과를 실시하였다. 여액을 농축시키고, 실리카 겔 (CH_2Cl_2) 상에서 크로마토그래피하였다. 생성물 분획을 모아 농축하고 (4 ml), 생성물을 메탄올 (300 ml) 중에 침전시켰다. 진공에서 건조시킨 후, 목적 생성물 332 mg을 UV 램프 하에서 약한 주황색 발광을 내는 황색-주황색의 응집 고체로서 얻었다. ^1H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, TMS): $\delta = 8.99$ (d), 7.90 - 7.60 (H_{Ar} -폴리플루오렌), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (d), 6.62 (m), 5.91 (d), 3.75 (br, H_{N-CH_2}), 2.12 (m, H_{CH_2} , 폴리플루오렌), 1.14 (br, H_{CH_2} , 폴리플루오렌), 0.82 (t, H_{CH_3} , 폴리플루오렌).

실시예 4: 화학식 C-1 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-디-*n*-옥틸)플루오렌$, $R^4 =$ 헥실, $L = 2$ -페닐-벤조티아졸(btz))의 중합체의 합성



말단기-관능화 (살리실알데히드-*n*-헥실아민) 폴리-2,7-(9,9'-디-*n*-옥틸)-플루오렌 ($M_w = 8,400$ ($D = 2.1$); 250 mg), $(btz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(btz)_2$ (39 mg) 및 탄산나트륨 (10 mg)을 1,2-디클로로에탄 (30 ml)과 에탄올 (6 ml)의 혼합물 중에서 질소 대기 하에 36 시간 동안 환류 가열하였다. 냉각시킨 후, 클로로포름 (40 ml)을 첨가하고 여과를 실시하였다. 여액을 농축시키고, 실리카 겔 (CH_2Cl_2) 상에서 크로마토그래피하였다. 생성물 분획을 모아 농축하고 (10 ml), 생성물을 메탄올 (500 ml) 중에 침전시켰다. 진공에서 건조시킨 후, 목적 생성물 180 mg을 UV 램프 (366 nm) 하에서 강한 주황색 발광을 내는 주황색의 고체로서 얻었다. ^1H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, TMS): $\delta = 8.75$ (d), 8.63 (d), 8.03 (s), 7.90 - 7.60 (H_{Ar} -폴리플루오렌), 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, H_{N-CH_2}), 2.12 (m, H_{CH_2} , 폴리플루오렌), 1.14 (br, H_{CH_2} , 폴리플루오렌), 0.82 (t, H_{CH_3} , 폴리플루오렌). 광발광 (석영 유리 기관 상의 박층, $\lambda_{ex} = 452$ nm): $\lambda_{em,max} = 581, 614(sh)$ nm; 전계발광 $\lambda_{em,max} = 570(sh), 612$ nm.

실시예 5: 화학식 A 및 B-I-6 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-디-2$ -에틸헥실)플루오렌, $R^4 =$ 헥실, $L = 2$ -벤조[b]티오펜-2-일-(5-트리플루오로메틸)피리딘 (bthpy-cf3))의 반복 단위를 갖는 적색-인광 중합체의 합성

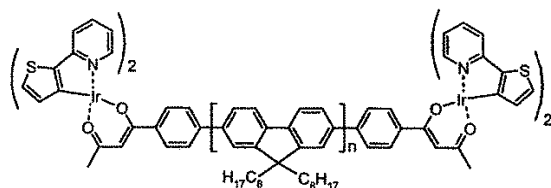


2,7-(9,9'-디-2-에틸헥실)플루오렌 단위 A 및 3,5-가교된 미착화 살리실-N-헥실아민 단위 B-I-6을 98.5 (A) : 1.5 (B-I-6)의 비율로 함유하는 랜덤 폴리플루오렌 리간드 공중합체 ($M_w = 53,900$ ($D = 2.15$)) (250 mg), $(bthpy-cf_3)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy-cf_3)_2$ (11 mg) 및 나트륨 메탄올레이트 (0.8 mg)를 클로로포름 (15 ml)과 메탄올 (1 ml)의 혼합물 중에서 20 시간 동안 질소 대기 하에 환류 가열하였다. 실시예 23과 같이 후처리하여 UV 램프 하에 강하고 짙은 적색 발광을 내는 섬유상 황색 고체 211 mg을 얻었다.

1H NMR 분광계로부터 착화가 입증되었다.

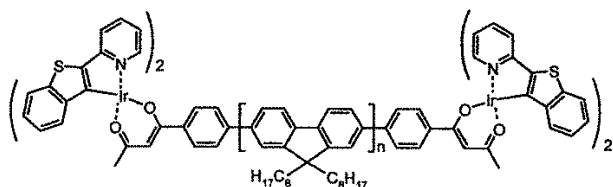
필름 방출 분광: ($\lambda_{\text{exc}} = 411 \text{ nm}$); $\lambda_{\text{em,max}} = 640 \text{ nm}$.

실시예 6: 화학식 C-2 ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $\text{R}^5 = \text{메틸}$, $\text{L} = 2-(2\text{-티에닐})\text{피리딘 (thpy)}$)의 중합체의 합성



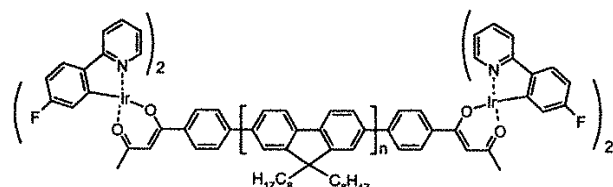
말단기-관능화 (4-벤조일아세톤)폴리-2,7-(9,9'-디- n -옥틸)-플루오렌 ($M_w = 7,600$ ($D = 1.8$); 250 mg), $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$ (65 mg) 및 탄산나트륨 (63.6 mg)을 2-에톡시에탄올 (15 ml) 중에서 13.5 시간 동안 질소 대기 하에 환류 하에 교반하였다. 냉각시킨 후, 물 (30 ml)을 첨가하고, 교반을 실시하고, 클로로포름 ($3 \times 50 \text{ ml}$)으로 추출하였다. 추출물을 증발시켜 건조시키고, 다시 클로로포름 중에 취하고, 생성물을 메탄올 중에 도입하여 침전시켰다. 실리카 겔 (클로로포름) 상에서 크로마토그래피한 후, 생성물 분획을 증발시키고, 다시 메탄올 중에 침전시켰다. 진공에서 건조시킨 후, UV 램프 (366 nm) 하에서 강한 주황색 발광을 내는 황색-주황색의 응집 고체 97.8 mg을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): $\delta = 8.44$ (d), 8.40 (d), 8.17 (d), 8.08 (d), 7.90 - 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-폴리플루오렌}}$), 7.51 (m), 7.34 (m), 6.90 (m), 6.25 (d), 6.23 (d), 5.98 (s), 2.12 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{폴리플루오렌}}$), 1.98 (s), 1.14 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{폴리플루오렌}}$), 0.82 (t, $\text{H}_{\text{CH}_3, \text{폴리플루오렌}}$).

실시예 7: 화학식 C-2 ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $\text{R}^5 = \text{메틸}$, $\text{L} = 2\text{-벤조[b]-티오펜-2-일-피리딘 (bthpy)}$)의 중합체의 합성



클로로포름 (22.5 ml) 중에 용해된 말단기-관능화 (4-벤조일아세톤)폴리-2,7-(9,9'-디- n -옥틸)-플루오렌 ($M_w = 19,500$ ($D = 2.3$); 300 mg) 및 $(\text{bthpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bthpy})_2$ (39 mg)를 메탄올 (0.75 ml) 중 나트륨 메틸레이트 (2.4 mg)의 용액에 질소 대기 하에서 적가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 환류 하에 5.5 시간 동안 교반하였다. 냉각시킨 후, 클로로포름 (20 ml)을 첨가하고, 여과를 실시하고, 여액을 증발시켰다. 실리카 겔 (디클로로메탄) 상에서 크로마토그래피한 후, 생성물 분획을 농축시키고 (5 ml), 메탄올 (400 ml) 중에 침전시켰다. 진공에서 건조시킨 후, UV 램프 (366 nm) 하에서 강한 적색 발광을 내는 주황색의 응집 생성물 203 mg을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): $\delta = 8.53$ (d), 8.48 (d), 7.90 - 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-폴리플루오렌}}$), 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, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{폴리플루오렌}}$), 1.96 (s), 1.14 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{폴리플루오렌}}$), 0.82 (t, $\text{H}_{\text{CH}_3, \text{폴리플루오렌}}$).

실시예 8: 화학식 C-2 ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $\text{R}^5 = \text{메틸}$, $\text{L} = 4\text{-플루오로페닐-2-피리딘 (fpp)}$)의 중합체의 합성



클로로포름 (15 ml) 중에 용해된 말단기-관능화 (4-벤조일아세톤)폴리-2,7-(9,9'-디- n -옥틸)-플루오렌 ($M_w = 19,500$ ($D = 2.3$); 200 mg) 및 $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$ (23 mg)을 메탄올 (0.5 ml) 중 나트륨 메틸레이트 (1.6 mg)의 용액에 질소 대기 하에서 적가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 환류 하에 5 시간 동안 교반하였다. 냉각시킨 후, 여과하고, 여액을 증발시켜 건조시켰다. 생성물을 다시 디클로로메탄 중에 취하고, 실리카 겔 (디클로로메탄) 상에서 크로마토그래피하였다. 생성물 분획을 농축시키고, 메탄올 중에 침전시켰다. 진공에서 건조시킨 후, UV 램프 (366 nm) 하에서 청색 발광을 내는 황색 생성물 192 mg을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS): $\delta = 9.13$ (d), 8.54 (d), 8.49 (d), 7.90 - 7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-폴리플루오렌}}$), 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_{CH_2} , 폴리플루오렌), 1.97 (s), 1.14 (br, H_{CH_2} , 폴리플루오렌), 0.82 (t, H_{CH_3} , 폴리플루오렌).

실시예 9

실시예 2-a로부터의 본 발명에 따른 기판을 사용하여 유기 발광 다이오드 (OLED)를 제조하였다. 하기 절차를 OLED의 제조에 적용하였다.

1. ITO 기판의 세정

ITO-코팅된 유리 (메르크 발체르스 아게(Merck Balzers AG), FL, Part No. 253 674 XO)를 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 조각 (기판)으로 절단하였다. 이어서, 기판을 초음파조 중의 3% 농도의 무카솔(Mucosal) 수용액 중에서 15 분 동안 세정하였다. 이어서, 기판을 증류수로 행구고, 원심분리기에서 회전 건조시켰다. 이러한 행구 및 건조 공정을 10 회 반복하였다.

2. 바이트론(Baytron 등록상표) P 층의 적용

1.3% 농도의 폴리에틸렌디옥시테오펜/폴리술폰산 용액 (바이엘 아게(Bayer AG), 바이트론(등록상표) P, TP AI 4083) 약 10 ml를 여과하였다(밀리포어(Millipore) HV, $0.45\text{ }\mu\text{m}$). 이어서, 기판을 스핀 코터 상에 놓고 여과된 용액을 기판의 ITO-코팅된 면 위에 분산시켰다. 이어서, 턴테이블을 3 분 동안 500 rpm으로 회전시켜 상청액을 원심력으로 제거하였다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C 로 5 분 동안 건조시켰다. 층 두께는 60 nm이었다 (텐코트(Tencor), 알파스텝(Alphastep) 200).

3. 방출체 층의 적용

실시예 2-a로부터의 본 발명에 따른 물질의 1 중량% 톨루엔 용액 5 ml를 여과하고 (밀리포어 HV, $0.45\text{ }\mu\text{m}$), 건조된 바이트론(등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 이어서, 턴테이블을 30 초 동안 300 rpm으로 회전시켜 상청액을 원심력으로 제거하였다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C 로 5 분 동안 건조시켰다. 층 두께는 150 nm이었다.

4. 금속 캐소드의 적용

금속 전극을 증착에 의해 유기 층 시스템에 적용하였다. 이를 위해 사용된 증착 장치 (에드워즈(Edwards))는 불활성 기체 글로브박스(브라운(Braun)) 내에 구성되었다. 기판을 유기 층이 아래를 향하도록 하여 천공된 마스크 (구멍 직경 2.5 mm) 상에 놓았다. 30 nm 두께의 Ca 층 및 그 후의 200 nm Ag 층을 2개의 기화 보트로부터 $p = 10^{-3}\text{ Pa}$ 의 압력에서 증착에 의해 연속적으로 적용하였다. 증착 속도는 Ca의 경우 $10\text{ }\text{\AA}/\text{초}$, Ag의 경우 $20\text{ }\text{\AA}/\text{초}$ 이었다.

5. OLED의 특성화

유기 LED의 두 전극을 전기 리드를 통해 전원에 연결하였다. 양극을 ITO 전극에 연결하고, 음극을 금속 전극에 연결하였다. OLED 전류 및 전계발광 강도는 광다이오드(EG&G C30809E)에 의해 검출하였고, 전압의 함수로서 플롯하였다. 이어서, 전계발광의 분광 분포를 유리 섬유 분광계 (차이츠(Zeiss) MSC 501)을 이용하여 측정하였다. 모든 OLED 특성화는 불활성 조건 하의 글로브박스에서 행하였다. 6 볼트 초과 전압에서, 전계발광이 검출가능하였다. 전계발광의 색상은 적색이었고, 분광 전계발광 분포의 최대점은 전압 의존적이었고 612 nm 이었다 (도 1 참조). 방출의 CIE 색상 좌표는 $x = 0.660$; $y = 0.332$ 이었다.

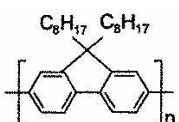
도 1: 실시예 9로부터의 전계발광 분광

비교예 1

절차는 실시예 9에서와 같았으나, 단계 3 (방출체 층의 적용)의 경우 하기와 같이 상이하였다.

3. 방출체 층의 적용

폴리-2,7-(9,9'-디-n-옥틸)플루오렌 (구조식 참조)의 1 중량% 클로로포름 용액 5 ml를 여과하고 (밀리포어 HV, $0.45\text{ }\mu\text{m}$), 건조된 바이트론(등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 이어서, 턴테이블을 120 초 동안 2,500 rpm으로 회전시켜 상청액을 원심력으로 제거하였다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C 로 5 분 동안 건조시켰다. 전체 층 두께는 250 nm 이었다.



폴리-2,7-(9,9'-디-n-옥틸)플루오렌

비교예 1에서 전계발광의 색상은 청색을 띠었으며, 분광 전계발광 분포의 최대점은 438.5 nm이었고 (도 2 참조), CIE 색상 좌표는 $x = 0.164$; $y = 0.113$ 이었다.

도 2: 비교예 1로부터의 전계발광 분광

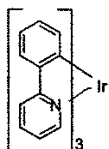
실시예 9와 비교하여, 폴리플루오렌 리간드기구의 Ir 착물의 공유 결합 연결이 방출 색상을 변화시킨다는 것이 명확히 나타났다.

비교예 2

절차는 실시예 9에서와 같았지만, 단계 3 (방출체 층의 적용)의 경우에는 하기와 같이 상이하였다.

3. 방출체 층의 적용

97 중량%의 폴리-2,7-(9,9'-디-n-옥틸)플루오렌 (실시예 8 참조) 및 3 중량%의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (구조식 참조)으로 이루어진 1 중량% 클로로포름 용액 5 ml를 여과하고 (밀리포어 HV, 0.45 μ m), 건조된 바이트론 (등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 턴테이블을 150 초 동안 2,500 rpm으로 회전시켜 상청액을 원심력으로 제거하였다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C로 5 분 동안 건조시켰다. 전체 층 두께는 250 nm이었다.

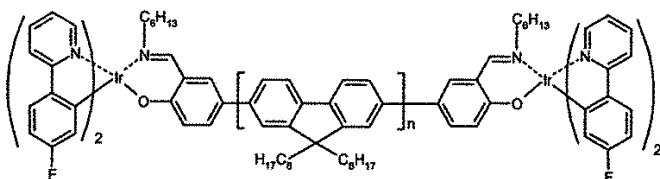


트리스(2-페닐피리딘)이리듐

상기 구조의 전계발광 분광은 비교예 1에서 기재한 것에 상응하였다 (도 2 참조). 즉, 분광은 순수한 폴리-2,7-(9,9'-디-n-옥틸)플루오렌의 분광과 동일하였다.

본 실시예는 단순 혼합에 의해 Ir 착물로 폴리플루오렌 방출체 중합체를 도핑하는 것은 이리듐 착물의 요망되는 방출을 유발하지 않음을 보여주었다.

실시예 10: 화학식 (Ia-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-\text{디-n-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R = \text{헥실}$, $L^2 = 4\text{-플루오로페닐-2-피리딘}$ (fpp))의 중합체의 합성



1,2-디클로로에탄 42 ml와 에탄올 8 ml의 혼합물 중의, 미착화 살리실-N-헥실이민 말단기 4 몰%를 함유하는 리간드 중합체 600 mg, $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 30 mg (0.026 mmol) 및 탄산나트륨 7.8 mg (0.074 mmol)을 질소 대기 하에 38 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 여과한 후, 용액을 증발시켜 건조시키고, 잔류물을 소량의 클로로포름 중에 취하여 실리카 겔 (CH_2Cl_2) 상에서 크로마토그래피하였다. 생성물 분획을 농축시키고 (15 ml), 메탄올 (800 ml) 중에 도입하여 침전시켰다. 흡입 여과하고, 오일 펌프로 진공 건조시켜 생성물 (황색, 점유상) 507 mg을 얻었다.

중합체는 4 몰%의 말단기를 함유하였다. 즉, 이리듐 착물 농도가 중합체 중의 플루오렌 유도체 부분을 기준으로 4 몰%이었다.

생성물은 UV 조사 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

GPC (CH_2Cl_2 , PS 기준): $M_w = 40,100$

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

실시예 11: 화학식 (Ia-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-\text{디-n-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R = \text{헥실}$, $L^2 = 4\text{-플루오로페닐-2-피리딘}$ (fpp))의 중합체의 합성

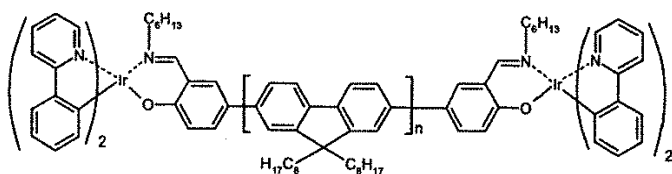
합성은 실시예 10에 기재한 것과 같았으며, 1,2-디클로로에탄 15 ml 및 에탄올 2.8 ml의 혼합물 중의, 미착화 살리실-N-헥실이민 말단기 2 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 71,300$) 200 mg, $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 5 mg (0.004 mol) 및 탄산나트륨 1.3 mg (0.011 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 38 시간이었다. 후처리한 후, 생성물 123 mg을 얻었다 (담황색, 섬유상).

중합체는 실시예 10의 중합체와 동일하였으나, 실시예 11의 중합체는 단지 2 몰%의 말단기를 함유하였다. 즉, 이리듬 착물 농도가 중합체 중의 플루오렌 유도체 부분을 기준으로 2 몰%이었다.

생성물은 UV 조사 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

실시예 12: 화학식 (Ia-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-n-octyl)fluorenyl$, $R = \text{헥실}$, $L^2 = \text{페닐-2-피리딘 (ppy)}$)의 중합체의 합성



절차는 실시예 10에 기재한 것과 같았으며, 1,2-디클로로에탄 15 ml 및 에탄올 3 ml의 혼합물 중의, 미착화 살리실-N-헥실이민 말단기 2 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 71,300$) 170 mg, $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 4.3 mg (0.004 mmol) 및 탄산나트륨 1 mg (0.009 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 8 시간이었다. 후처리한 후, 생성물 127 mg을 얻었다 (황색, 섬유상).

생성물은 2 몰%의 말단기를 함유하였다. 즉, 이리듬 착물 농도가 중합체 중의 플루오렌 유도체 부분을 기준으로 2 몰%이었다.

생성물은 UV 조사 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

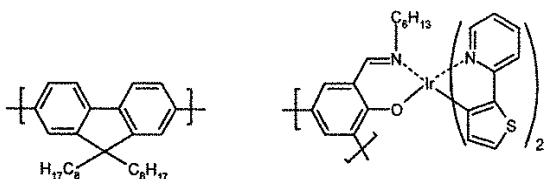
필름 방출 분광 ($\lambda_{exc} = 398 \text{ nm}$): $\lambda_{em} = 439, 465, 550 \text{ nm}$.

실시예 13: 화학식 (Ia-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-n-octyl)fluorenyl$, $R = \text{헥실}$, $L^2 = \text{페닐-2-피리딘 (ppy)}$)의 중합체의 합성

절차는 실시예 12에 기재한 것과 같았으며, 1,2-디클로로에탄 25 ml 및 에탄올 4 ml의 혼합물 중의, 미착화 살리실-N-헥실이민 말단기 1 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 122,600$) 350 mg, $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 8.6 mg (0.008 mmol) 및 탄산나트륨 2.2 mg (0.02 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 18.5 시간이었다. 후처리한 후, 생성물 284 mg을 얻었다 (담황색, 섬유상).

중합체는 실시예 12의 중합체와 동일하였으나, 실시예 13의 중합체는 단지 1 몰%의 말단기를 함유하였다. 즉, 이리듬 착물 농도가 중합체 중의 플루오렌 유도체 부분을 기준으로 1 몰%이었다.

실시예 14: 화학식 (Ic-1) 및 (Id-1) ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-di-n-octyl)fluorenyl$, $R = \text{헥실}$, $L^2 = 2-(2\text{-thienyl})pyridine$ (thpy))의 반복 구조를 갖는 중합체의 합성



절차는 실시예 10에 기재한 것과 같았으며, 메탄올 1 ml와 클로로포름 30 ml의 혼합물 중의, 중합체 내에 불규칙하게 혼입된 3,5-결합된 미착화 살리실-N-헥실이민 반복 단위 2.5 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 89,700$) 300 mg, $(thpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(thpy)_2$ 17 mg (0.015 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 1.7 mg (0.031 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 12 시간이었다. 후처리를 완료한 후, 생성물을 다시 CH_2Cl_2 (10 ml) 중에 취하고, 아

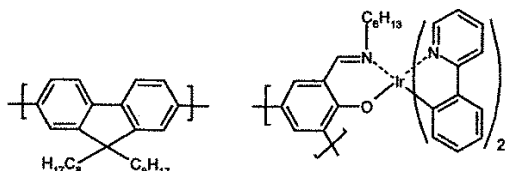
세톤과 메탄올의 1:1 혼합물 (400 ml)에 도입하여 침전시켰다. 흡입 여과하고, 오일 펌프로 진공 건조하여 생성물 (황색, 섬유상) 232 mg을 얻었다.

중합체는 중합체 중의 플루오렌 유도체 부분을 기준으로, 중합체 주쇄 중 2.5 몰%의 이리듐 착물을 함유하였다.

생성물은 UV 조사 (366 nm)에 노출시 백색 발광을 내었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3/TMS , 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

실시예 15: 화학식 (Ic-1) 및 (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $\text{R} = \text{헥실}$, $\text{L}^2 = \text{페닐-2-피리딘 (ppy)}$)의 반복 구조를 갖는 중합체의 합성



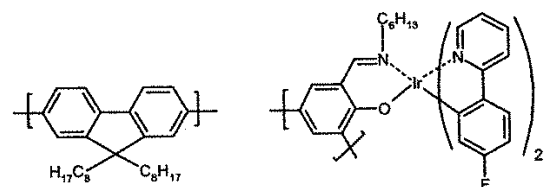
절차는 실시예 14에 기재한 것과 같았으며, 메탄올 1 ml와 클로로포름 20 ml의 혼합물 중의, 중합체 내에 불규칙하게 혼입된 3,5-결합된 미착화 살리실-N-헥실이민 반복 단위 2.5 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 89,700$) 300 mg, $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 16 mg (0.015 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 1.7 mg (0.031 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 8 시간이었다. 후처리를 완료한 후, 생성물 (황색, 섬유상) 189 mg을 얻었다.

중합체는 중합체 중의 플루오렌 유도체 부분을 기준으로, 중합체 주쇄 중 2.5 몰%의 이리듐 착물을 함유하였다.

생성물은 UV 조사 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3/TMS , 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

실시예 16: 화학식 (Ic-1) 및 (Id-1) ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $\text{R} = \text{헥실}$, $\text{L}^2 = 4\text{-플루오로페닐-2-피리딘 (fpp)}$)의 반복 구조를 갖는 중합체의 합성



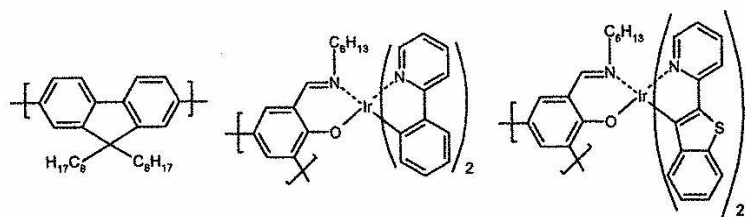
절차는 실시예 14에 기재한 것과 같았으며, 메탄올 1 ml와 클로로포름 20 ml의 혼합물 중의, 중합체 내에 불규칙하게 혼입된 3,5-결합된 미착화 살리실-N-헥실이민 반복 단위 2.5 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 89,700$) 300 mg, $(\text{fpp})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{fpp})_2$ 17.1 mg (0.015 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 1.7 mg (0.031 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 8 시간이었다. 후처리를 완료한 후, 생성물 (황색, 섬유상) 175 mg을 얻었다.

중합체는 중합체 중의 플루오렌 유도체의 함량을 기준으로, 중합체 주쇄 중 2.5 몰%의 이리듐 착물을 함유하였다.

생성물은 UV 조사 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3/TMS , 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

실시예 17: 화학식 (Ic-1)의 반복 단위 및 화학식 (Id-1)의 다양한 반복 단위 ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $\text{R} = \text{헥실}$, $\text{L}^2 = \text{페닐-2-피리딘 (ppy)}$ 또는 2-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘 (bthpy))를 갖는 중합체의 합성



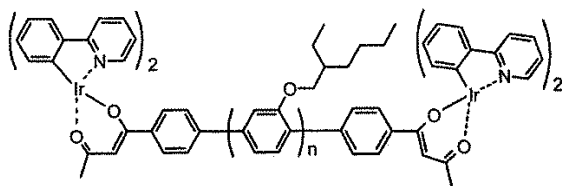
절차는 실시예 14에 기재한 것과 같았으며, 메탄올 1 ml와 클로로포름 20 ml의 혼합물 중의, 중합체 내에 불규칙하게 혼입된 3,5-결합된 미착화 살리실-N-헥실이민 반복 단위 2.5 몰%를 함유하는 리간드 중합체 200 mg, $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 3.3 mg (3.1 μ mol), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ 0.3 mg (0.24 μ mol) 및 나트륨 메탄올레이트 1 mg (0.02 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 8 시간이었다. 후처리를 완료한 후, 생성물 (황색) 106 mg을 얻었다.

중합체는 중합체 중의 플루오렌 유도체의 함량을 기준으로, 중합체 주쇄 중 2.5 몰%의 이리듐 착물을 함께 함유하였다. 중합체는 본광적으로 상이한 방출 특성을 갖는, 공액 중합체 주쇄에 불규칙하게 혼입된 2종의 상이한 이리듐 착물, 즉, 비스(페닐-2-피리딘)이리듐-살리실이민 ($(ppy)_2Ir(sal)$) 및 비스(2-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘)이리듐 살리실이민 ($(bthpy)_2Ir(sal)$)을 함유하였다. $(ppy)_2Ir(sal)$ 대 $(bthpy)_2Ir(sal)$ 의 비율은 약 93:7이었다.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

생성물은 UV 램프 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

실시예 18: 화학식 (Ia-2) ($Ar^1 = 2,5-(2-에틸헥실옥시)페닐렌$, R = 메틸, $L^2 = 페닐-2-피리딘 (ppy)$)의 중합체의 합성



절차는 실시예 14에 기재한 것과 같았으며, 메탄올 1 ml와 클로로포름 15 ml의 혼합물 중의, 말단 벤조일아세톤 리간드 2 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 48,300$) 250 mg, $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 19 mg (0.018 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 3 mg (0.55 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 22 시간이었다. 후처리를 완료한 후, 생성물 (담황색, 섬유상) 206 mg을 얻었다.

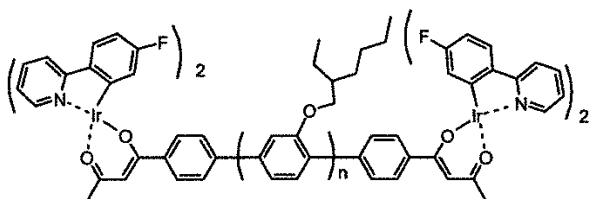
중합체는 2 몰%의 말단기를 함유하였다. 즉, 이리듐 착물의 농도가 중합체 중 페닐렌 유도체의 함량을 기준으로 2 몰%이었다.

생성물은 UV 램프 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

필름 방출 분광: ($\lambda_{exc} = 370$ nm): $\lambda_{em} = 413, 580$ nm

실시예 19: 화학식 (Ia-2) ($Ar^1 = 2,5-(2-에틸헥실옥시)페닐렌$, R = 메틸, $L^2 = 4-플루오로페닐-2-피리딘 (fpp)$)의 중합체의 합성



절차는 실시예 14에 기재한 것과 같았으며, 메탄올 1 ml와 클로로포름 15 ml의 혼합물 중의, 말단 벤조일아세톤 리간드기 2 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 48,300$) 200 mg, $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 18.5 mg (0.016 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 2.5 mg (0.04 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 12.5 시간이었다. 후처리한 후, 생성물 (담황색, 섬유상) 170 mg을 얻었다.

중합체는 2 몰%의 말단기를 함유하였다. 즉, 이리듐 착물의 농도가 중합체 중 페닐렌 유도체의 함량을 기준으로 2 몰%이었다.

생성물은 UV 램프 (366 nm) 하에서 백색 발광을 내었다.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

필름 방출 분광: ($\lambda_{exc} = 373$ nm): $\lambda_{em} = 413, 597$ nm

실시예 20:

실시예 11로부터의 본 발명에 따른 중합체를 OLED 구조 중의 방출체 층으로서 시험하였다. 하기 절차를 OLED 구조의 제조에 적용하였다.

1. ITO 기판의 구조:

표면 저항이 20 ohm/sq (MDT, 메르크 카게아아(Merck KgaA))인 ITO-코팅된 유리를 50 mm × 50 mm 기판으로 절단하고, 포토레지스트 기법 및 그 후의 에칭에 의해 2 mm 폭 및 약 10 mm 길이의 ITO 랜드(land)가 잔류하도록 구조화하였다.

2. ITO 기판의 세정:

기판을 아세톤 침지된 천을 이용하여 손으로 닦은 후, 초음파조 중의 3% 농도의 무카솔 수용액 중에서 15 분 동안 세정하였다. 이어서, 기판을 증류수로 10회 행군 후, 원심분리기에서 회전 건조시켰다.

3. 바이트론(등록상표) P 층 (정공 주입층)의 적용

1.6% 농도의 폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리술폰산 용액 (하.체. 스타르크 게엠베하(H.C. Starck GmbH), 바이트론(등록상표) P TP AI 4083) 약 10 ml를 여과하였다(밀리포어 HV, 0.45 μ m). 이어서, 세정된 기판을 스핀 코터 상에 놓고, 여과된 용액을 기판의 ITO-코팅된 면 위에 분산시켰다. 이어서, 턴테이블을 커버를 닫은 채로 2 분 동안 2,500 rpm으로 회전시켜 상청액을 원심력으로 제거하였다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C로 5 분 동안 건조시켰다. 층 두께는 50 nm이었다 (텐코트, 알파스텝 500).

4. 방출체 층 (광 방출 층)의 적용:

실시예 11에 기재된 중합체를 클로로포름 (1 중량%) 중에 용해시켰다. 용액을 여과하고 (밀리포어 HV, 0.45 μ m), 건조된 바이트론(등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 턴테이블을 30 초 동안 3,000 rpm으로 회전시켜 상청액을 원심력으로 제거하였으며, 이 때, 커버는 10 초 후에 척 위로 들렸다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C로 5 분 동안 건조시켰다. 바이트론(등록상표) P 층 및 방출체 층을 포함하는 전체 층 두께는 150 nm이었다.

5. 금속 캐소드의 적용:

금속 전극을 증착으로 유기 층 시스템에 적용하였다. 이를 위해 사용된 증착 장치 (에드워즈)는 불활성 기체 글로브 박스(브라운) 내에 구성되었다. 기판을 유기 층이 아래를 향하도록 하여 폭이 1 mm이고 길이가 약 10 mm인 슬롯이 있는 증착 마스크 상에 놓았다. 30 nm 두께의 Ca 층 및 그 후의 200 nm Ag 층을 2개의 기화 보트로부터 $p = 10^{-3}$ Pa의 압력에서 연속적으로 적용하였다. 증착 속도는 Ca의 경우 10 Å/초, Ag의 경우 20 Å/초이었다.

6. OLED의 특성화:

유기 LED의 두 전극을 전기 리드를 통해 전원에 연결하였다. 양극을 ITO 전극에 연결하고, 음극을 금속 전극에 연결하였다. OLED 전류 및 전계발광 강도를 전압의 함수로서 플롯하였다. 전계발광은 광다이오드(EG&G C30809E)에 의해 검출하였다. 전압 펄스 지속시간은 각 경우에 300 밀리초이었다. 전압 펄스 사이의 대기 시간은 1 초이었다. 이어서, 전계발광 (EL)의 분광 분포를 유리 섬유 분광계 카드(센트로닉(Sentronic) CDI-PDA)을 이용하여 측정하였다. 발광은 휘도계 (luminance meter) (LS 100 미놀타(Minolta))로 측정하였다. 모든 OLED 특성화는 불활성 조건의 글로브박스에서 행하였다.

결과:

4V 초과에서, 전계발광이 검출가능하였다. 12 V에서 전류 밀도는 1.3 A/cm^2 이었고, 휘도는 180 cd/m^2 이었다 (12 V에서 효율: $\eta = 0.014 \text{ cd/A}$). 하기 CIE 색상 좌표가 전계발광 분광으로부터 계산되었다(도 3 참조): $x = 0.28$, $y = 0.31$. 따라서, 색상 위치는 무색점에 가까웠고, 방출은 백색으로 나타났다.

도 3: 실시예 20으로부터의 전계발광 분광

실시예 21:

실시예 13으로부터의 본 발명에 따른 중합체를 OLED 구조 중의 방출체 층으로서 시험하였다. 절차는 단락 4를 제외하곤 실시예 20의 절차에 상응하였다.

4. 방출체 층의 적용

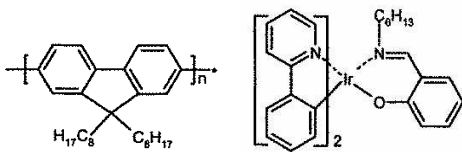
실시예 13에 기재된 중합체를 톨루엔 (1 중량%) 중에 용해시켰다. 용액을 여과하고 (밀리포어 HV, $0.45 \mu\text{m}$), 건조된 바이트론(등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 턴테이블을 커버를 연 채로 30 초 동안 600 rpm으로 회전시켜 상층액을 원심력으로 제거하였다(카. 쉬쓰(K. Suess) RC-13 스핀 코터). 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C 로 5 분 동안 건조시켰다. 바이트론(등록상표) P 층 및 방출체 층을 포함한 전체 층 두께는 150 nm 이었다.

결과:

4V 초과에서, 전계발광이 검출가능하였다. 11.8 V에서, 전류 밀도는 300 mA/cm^2 이었고, 휘도는 260 cd/m^2 이었다 (11.8 V에서 효율: $\eta = 0.087 \text{ cd/A}$). 하기 CIE 색상 좌표가 전계발광 분광으로부터 계산되었다: $x = 0.29$, $y = 0.31$. 따라서, 색상 위치는 무색점에 가까웠고, 방출은 백색으로 나타났다.

실시예 22:

실시예 12로부터의 본 발명에 따른 중합체를 OLED 구조 중의 방출체 층으로서 시험하였다 (OLED-a). 비교를 위해, 2 몰%의 비스(페닐-2-피리딘)-이리듐-(살리실-N-헥실아민)과 블렌딩된 순수한 폴리플루오렌을 포함한 OLED 구조를 시험하였다 (OLED-b). 2개의 방출체 시스템은 동일량 (2 몰%)의 Ir 작물을 함유하였다.



폴리플루오렌 비스(페닐-2-피리딘)-이리듐-(살리실-N-헥실아민)

절차는 단락 4를 제외하곤 실시예 20에 상응하였다.

4a. 실시예 12로부터의 본 발명에 따른 중합체를 방출체 층으로서 적용

실시예 12에 기재된 중합체를 톨루엔 (1 중량%) 중에 용해시켰다. 용액을 여과하고 (밀리포어 HV, $0.45 \mu\text{m}$), 건조된 바이트론(등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 턴테이블을 커버를 닫은 채로 30 초 동안 400 rpm으로 회전시켜 상층액을 원심력으로 제거하였다(카. 쉬쓰 RC-13 스핀 코터). 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C 로 5 분 동안 건조시켰다. 바이트론(등록상표) P 층 및 방출체 층을 포함한 전체 층 두께는 150 nm 이었다.

4b. 중합체 블렌드를 방출체 층으로서 적용

폴리플루오렌 69.5 g (플루오레닐렌 반복 단위 $179.1 \mu\text{mol}$) 및 비스(페닐-2-피리딘)-이리듐-(살리실-N-헥실아민) 2.4 mg ($3.4 \mu\text{mol}$)을 클로로포름 28.69 g 중에 용해시켰다. 용액을 여과하고 (밀리포어 HV, $0.45 \mu\text{m}$), 건조된 바이트론(등록상표) P 층 위에 분산시켰다. 턴테이블을 30 초 동안 200 rpm으로 회전시켜 상층액을 원심력으로 제거하였다(카. 쉬쓰 RC-13 스핀 코터). 커버는 10 초 후에 들렸다. 이어서, 이렇게 코팅된 기판을 핫 플레이트 상에서 110°C 로 5 분 동안 건조시켰다. 바이트론(등록상표) P 층 및 방출체 층을 포함한 전체 층 두께는 150 nm 이었다.

상기 4a 및 4b에 따라 제조된 층 구조 OLED-a 및 OLED-b에 실시예 20에 기재된 것과 같이 금속 층을 캐소드로서 증착에 의해 제공하였다.

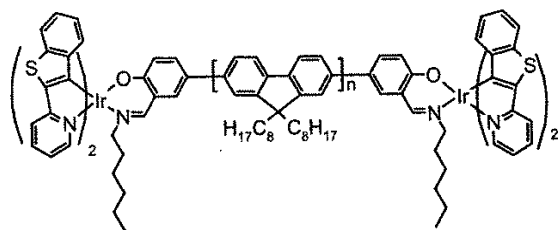
결과:

전계발광은 OLED-a의 경우 4 V를 초과하자마자 검출가능하였고 OLED-b에서는 단지 5 V 초과에서 검출가능하였다. 12 V에서, 전류 및 휘도는 OLED-a의 경우 각각 85 mA/cm^2 및 170 cd/m^2 이었고, OLED-b의 경우 각각 500 mA/cm^2 및 110 cd/m^2 이었다 (12 V에서 효율: $\eta = 0.2 \text{ cd/A}$ (OLED-a) 및 $\eta = 0.022 \text{ cd/A}$ (OLED-b)). 하기

CIE 색상 좌표가 전계발광 분광으로부터 계산되었다: $x = 0.38$, $y = 0.44$ (OLED-a) 및 $x = 0.35$, $y = 0.34$ (OLED-b).

본 비교예는 Ir 착물의 공유 결합이 중합체와 Ir 착물의 혼합물보다 효율적인 OLED를 유발함을 보여주었다. 예를 들어, OLED-a는 OLED-b보다 10 배 더 높은 효율을 나타내었다.

실시예 23: 화학식 C-1 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R^4 = \text{헥실}$, $L = 2\text{-벤조}[b]\text{티오펜-2-일-피리딘}$ (bthpy))의 적색-인광 중합체의 합성

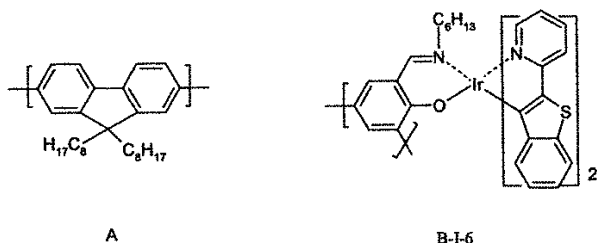


리간드 단위 약 2 몰%를 함유하는 말단기-관능화 (살리실알데히드- n -헥실이민)폴리-2,7-(9,9'-디- n -옥틸)-플루오렌 ($M_w = 48,700$ ($D = 2.3$); 2,280 mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (114 mg) 및 탄산나트륨 (24.7 mg)을 1,2-디클로로에탄 (160 ml)과 에탄올 (30 ml)의 혼합물 중에서 질소 대기 하에 40.5 시간 동안 환류 가열하였다. 실시예 2-a에서와 같이 후처리하여, 클로로포름으로부터 생성물을 아세톤/메탄올 (1:1) 중에 추가로 재침전시켰다. UV 램프 하에 진한 적색 형광을 내는 섬유상 황색 고체 1,780 mg을 얻었다.

1H NMR 분광계에 의해 착화를 검출하였다.

전계발광: $\lambda_{em,max} = 612$ nm.

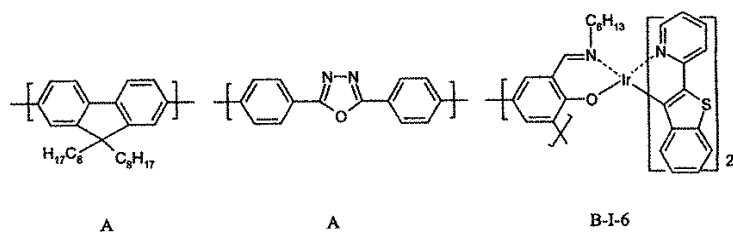
실시예 24: 화학식 A 및 B-I-6 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$, $R^4 = \text{헥실}$, $L = 2\text{-벤조}[b]\text{티오펜-2-일-피리딘}$ (bthpy))의 반복 단위를 갖는 적색-인광 중합체의 합성



2,7-(9,9'-디- n -옥틸)플루오렌 단위 A 및 3,5-가교된 미착화 살리실-N-헥실이민 단위 B-I-6을 97.5 (A) : 2.5 (B-I-6)의 몰 비율로 함유하는 랜덤 폴리플루오렌 리간드 공중합체 ($M_w = 119,400$ ($D = 3.43$); 1650 mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (110 mg) 및 나트륨 메탄올레이트 (9 mg)를 클로로포름 (100 ml) 및 메탄올 (2.5 ml)의 혼합물 중에서 21 시간 동안 질소 대기 하에 환류 가열하였다. 실시예 23에서와 같이 후처리하되, 클로로포름으로부터 생성물을 아세톤/메탄올 (1:2) 중에 재침전시켰다. UV 램프 하에 강한 적색 발광을 내는 섬유상 황색 고체 1,430 mg을 얻었다.

1H NMR 분광계에 의해 착화를 검출하였다.

실시예 25: 화학식 A의 다양한 반복 단위 및 화학식 B-I-6의 반복 단위 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'\text{-디-}n\text{-옥틸})\text{플루오레닐}$ 및 2,5-디페닐렌[1.3.4]옥사디아졸, $R^4 = \text{헥실}$, $L = 2\text{-벤조}[b]\text{티오펜-2-일-피리딘}$ (bthpy))을 갖는 적색-인광 중합체의 합성

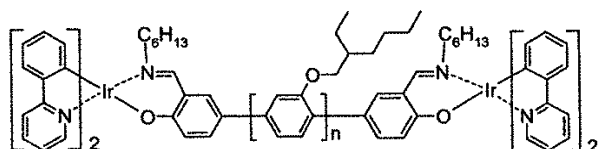


2,7-(9,9'-디-n-옥틸)-플루오렌 단위 A-1, 디페닐옥사디아졸 단위 A-2, 및 3,5-가교된 미착화 살리실-N-헥실아민 단위 B-I-6을 75 (A-1) : 23 (A-2) : 2 (B-I-6)의 몰 비율로 함유하는 랜덤 폴리플루오렌 리간드 삼원공중합체 ($M_w = 67,000$ ($D = 2.17$); 300 mg), (bthpy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(bthpy)₂ (16.9 mg) 및 나트륨 메탄올레이트 (1.4 mg)를 클로로포름 (20 ml)과 메탄올 (1 ml)의 혼합물 중에서 15 시간 동안 질소 대기 하에 환류 가열하였다. 실시예 23에서와 같이 후처리하였다. UV 램프 하에 강한 적색 형광을 내는 163 mg의 섬유상 황색 고체를 얻었다.

¹H NMR 분광계에 의해 착화를 검출하였다.

필름 방출 분광: ($\lambda_{exc} = 399$ nm): $\lambda_{em,max} = 619$ nm.

실시예 26: 화학식 C-1 ($Ar^1 = 2,5$ -(1-에틸헥실옥시)페닐렌, $R^4 =$ 헥실, L = 페닐-2-피리딘 (ppy))의 황색-인광 중합체의 합성



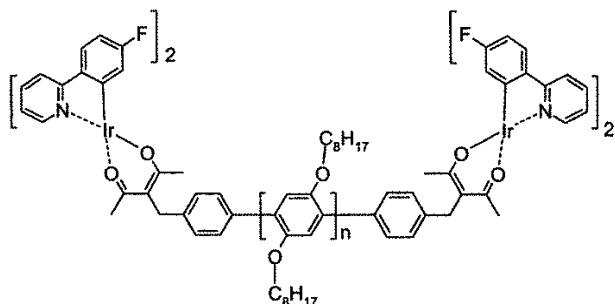
메탄올 1 ml와 클로로포름 20 ml의 혼합물 중의, 말단 살리실-N-헥실아민 리간드기 약 5 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 18,200$; $D = 1.99$) 200 mg, (ppy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(ppy)₂ 25.6 mg (0.024 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 3 mg (0.55 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 9 시간이었다. 실시예 23에 따라 후처리하여, 생성물 (황색 분말) 130 mg을 얻었다.

생성물은 UV 램프 (366 nm) 하에서 강한 황색 발광을 내었다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

필름 방출 분광: ($\lambda_{exc} = 446$ nm): $\lambda_{em,max} = 580$ nm

실시예 27: 화학식 C-3 ($Ar^1 = 2,5$ -(1,4-디옥틸옥시)페닐렌, $R^5 =$ 메틸, L = 4-플루오로-페닐-2-피리딘 (fpp))의 녹색-인광 중합체의 합성



메탄올 1 ml와 클로로포름 30 ml의 혼합물 중의, 말단 벤질아세틸아세톤 리간드기 약 2 몰%를 함유하는 리간드 중합체 ($M_w = 22,100$; $D = 1.86$) 600 mg, (fpp)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(fpp)₂ 28 mg (0.024 mmol) 및 나트륨 메탄올레이트 2.7 mg (0.05 mmol)을 사용하였다. 반응 시간은 환류 하에서 26.5 시간이었다. 실시예 23에 따라 후처리한 후, 생성물 (황색 분말) 515 mg을 얻었다.

생성물은 UV 램프 (366 nm) 하에서 강한 녹색 발광을 내었다.

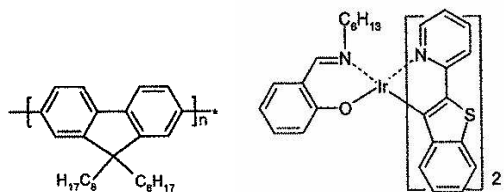
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS, 25°C)에 의해 착화를 특성화하고 검출하였다.

필름 방출 분광: ($\lambda_{exc} = 362$ nm): $\lambda_{em,max} = 502$ nm, 422 nm에서 공액 중합체로부터 약한 잔류 형광.

실시예 28:

실시예 23 및 24로부터의 본 발명에 따른 중합체를 각각 OLED 구조 중의 방출체 층으로서 시험하였다. OLED 구조는 실시예 20에 따른 절차에 의해 제조하였다. 비교를 위해, 0.95 몰% (비교 1) 또는 1.9 몰% (비교 2)의 비스(2-

벤조[b]티오펜-2-일-피리딘-이리듐-(살리실-N-헥실아민) ($\text{bthpy})_2\text{Ir}(\text{sal})$ 과 블렌딩된 순수한 폴리플루오렌을 포함한 2개의 OLED 구조를 시험하였다.



폴리플루오렌 ($\text{bthpy})_2\text{Ir}(\text{sal})$

결과:

중합체 실시예	1% 농도 용액	중합체 층의 두께	EL 방출의 최대점	색상 좌표	전압	전류 밀도	EL 강도	효율	
		nm	nm	x	y	V	mA/cm ²	cd/m ²	cd/A
23	톨루엔	100	612	0.639	0.323	10.9	20.0	130	0.65
24	톨루엔	100	623	0.656	0.321	9.5	8.2	98	1.2
24	톨루엔	50	617	0.635	0.319	9.0	340	412	0.12
비교 1	클로로포름	100	615	0.510	0.287	10.0	0.02	<<1	n.d.
비교 2	클로로포름	100	615	0.557	0.320	10.0	0.08	<<1	n.d.
(n.d. = 측정 불가능)									

상기 결과는 OLED 구조 중의 본 발명에 따른 인광 중합체에 의해 높은 EL 강도 및 높은 효율이 달성된다는 것을 보여주었다. 또한, 상기 결과는 EL 강도 및 효율이 층 두께를 변화시킴으로써 달라질 수 있음을 보여주었다.

또한, 상기 결과는 공유 결합된 Ir 착물이 동일한 중합체 매트릭스에 도판트로서 첨가된 분자 Ir 착물에 비해 유사한 전압에서 실질적으로 더 높은 휘도를 유발함을 보여주었다. 따라서, 본 발명에 따른 중합체 (23, 24)는 분자 도판트를 갖는 중합체 (비교 1 및 2)보다 상당히 더 효율적이었다.

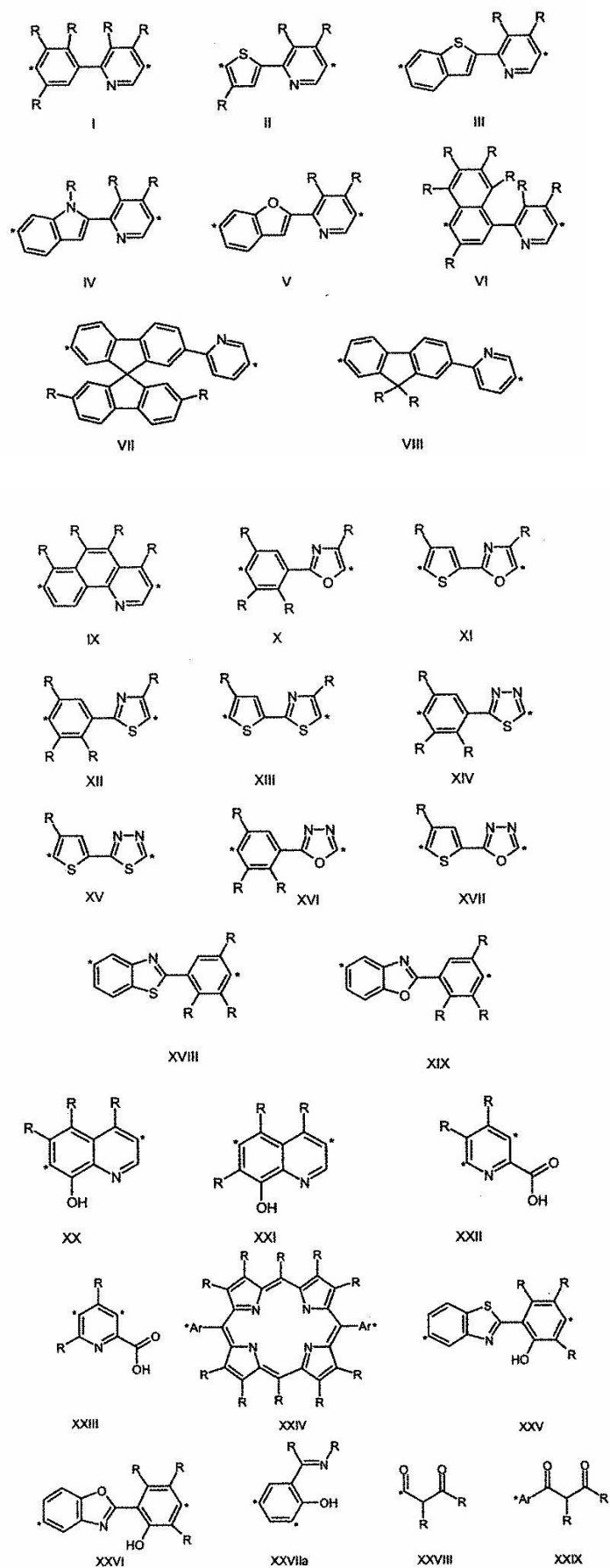
(57) 청구의 범위

청구항 1.

공유 결합된 인광 금속 착물을 하나 이상 함유하며, 공액되어 있고 중성인 것을 특징으로 하는 인광 중합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 화학식 I 내지 XXIX의 단위인 하나 이상의 리간드 L¹에 의해 공유 결합된 인광 금속 착물을 하나 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:



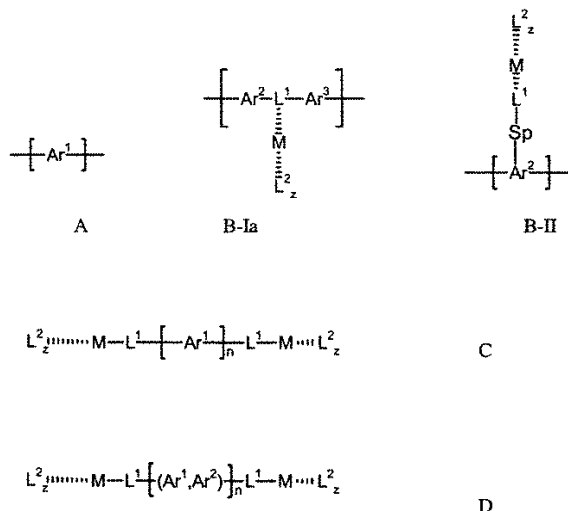
상기 식 중,

R은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 탄소 원자가 고리 내에 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이며,

Ar은 임의로 치환된 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 티에닐렌 및 플루오레닐렌 단위이다.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식 A 및 B-Ia 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 하기 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:



상기 식 중,

Ar¹, Ar² 및 Ar³은 동일하거나 또는 상이하며, 서로 독립적으로 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 탄소 원자가 고리 내에 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이며,

L¹ 및 L²는 동일하거나 또는 상이하고,

L¹은 제2항에 기재된 의미 중 하나로서, 구조 B-II, C 및 D의 경우 2개의 연결 위치 중 하나가 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위에 의해 포화되고,

L²는 L¹과는 독립적으로 L¹에 대해 제2항에 기재된 의미 중 하나로서, 2개의 연결 위치가 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위에 의해 포화되고,

리간드 L¹ 및 L²는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키고,

M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 갈륨(III)이고,

n은 3 내지 10000의 정수이고,

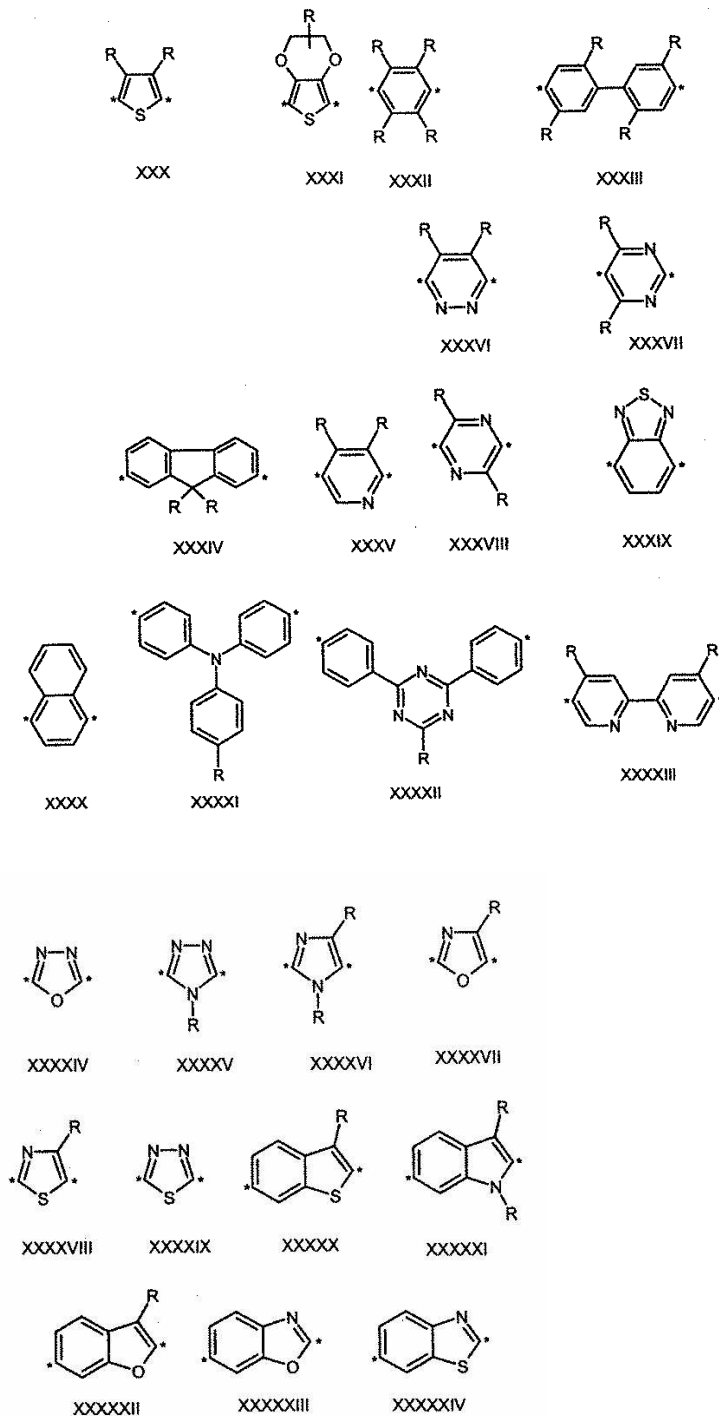
z는 0 내지 3의 정수이고,

Sp는 이격자, 특히 선형 또는 분지형 C₂-C₁₅-알킬렌 단위, 또는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 사슬 내에 1 내지 3개 있는 C₂-C₁₅-헤테로알킬렌 단위, C₅-C₂₀-아릴렌 단위 및(또는) 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테

로아릴렌 단위, 또는 C_1-C_{12} -알킬렌카르복실산 단위 또는 C_1-C_{12} -알킬렌디카르복실산 단위 또는 C_1-C_{12} -알킬렌카르복스아미드 단위 또는 C_1-C_{12} -알킬렌디카르복스아미드 단위이다.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 이 동일하거나 또는 상이하고 서로 독립적으로 하기 화학식 XXX 및 XXXI의 티오펜 단위, 하기 화학식 XXXII 내지 XXXIV의 벤젠, 비페닐 및 플루오렌 단위 및(또는) 하기 화학식 XXXV 내지 XXXXIV의 헤테로사이클인, 화학식 A 및 B-Ia 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:



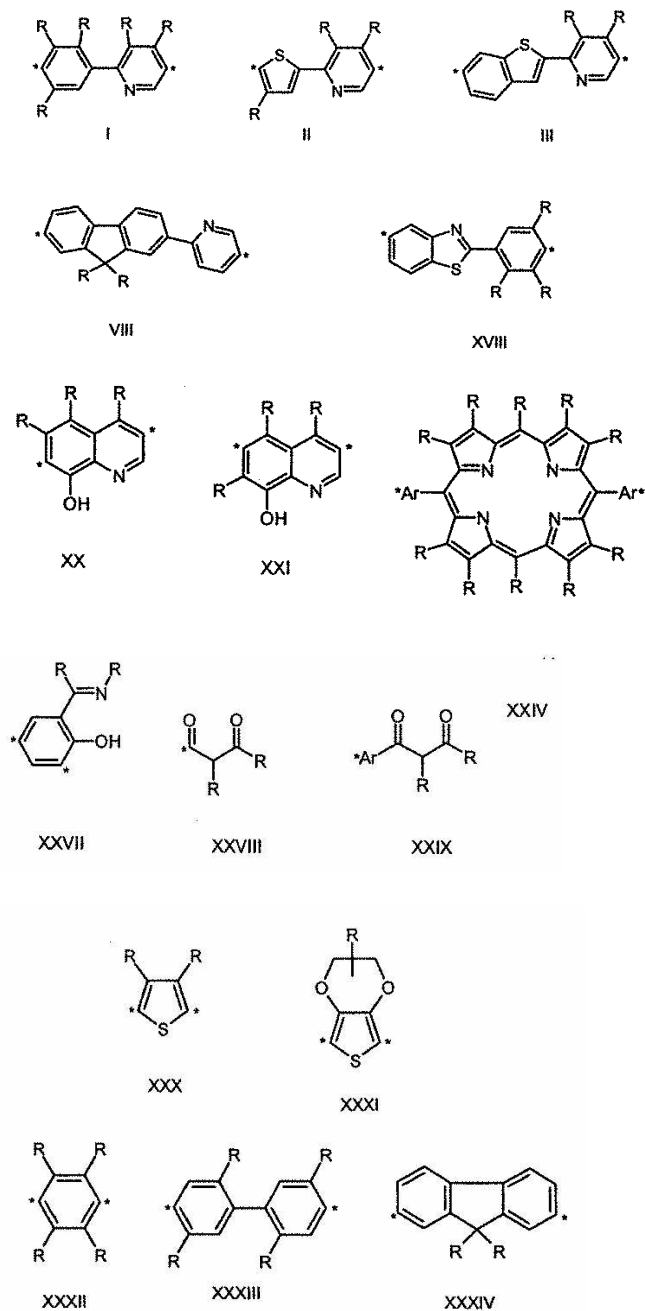
상기 식 중,

R이 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 H, F, CF_3 , 선형 또는 분지형 C_1-C_{22} -알킬기, 선형 또는 분지형 C_1-C_{22} -알콕시기, 임의로는 C_1-C_{30} -알킬로 치환된 C_5-C_{20} -아릴 단위 및(또는) 임의로는 C_1-C_{30} -알킬로 치환된,

탄소 원자가 고리 내에 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이다.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 이 동일하거나 또는 상이하고 서로 독립적으로 하기 화학식 XXX 및 XXXI의 티오펜 단위 및 하기 화학식 XXXII 내지 XXXIV의 벤젠, 비페닐 및 플루오렌 단위이고, L^1 및 L^2 가 하기 화학식 I, II, III, VIII, XVIII, XX, XXI, XXIV, XXVII, XXVIII 및 XXIX으로부터 선택된 단위이고, M이 오스뮴(II), 이리듐(III) 및 백금(II)이고, n은 5 내지 500의 정수이고, z는 1 내지 3의 정수이며, Sp가 C_1 - C_6 -알킬렌옥시- 또는 C_1 - C_6 -알킬렌카르복실산 또는 C_1 - C_6 -알킬렌디카르복실산인, 화학식 A 및 B-Ia 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:

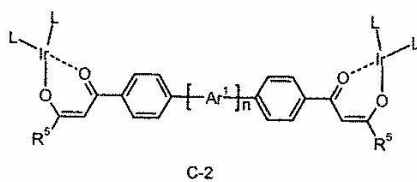
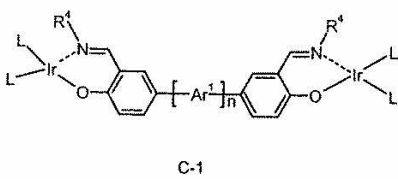
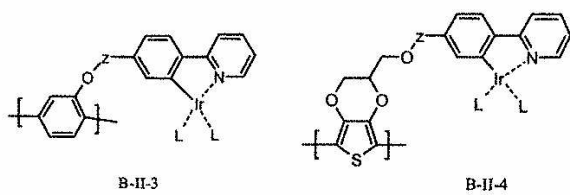
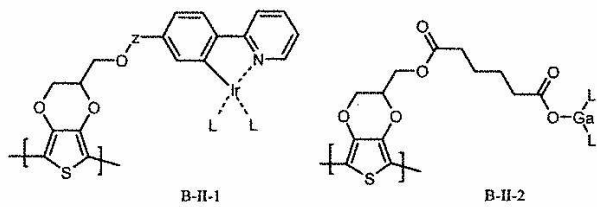
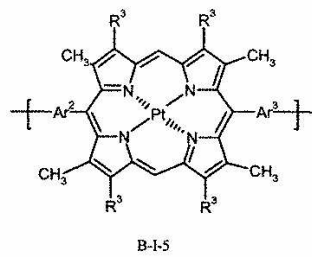
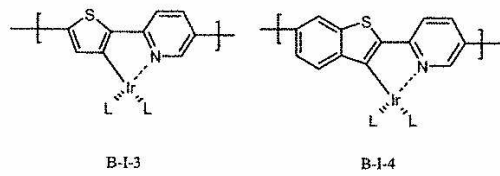
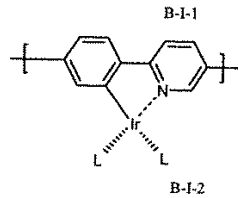
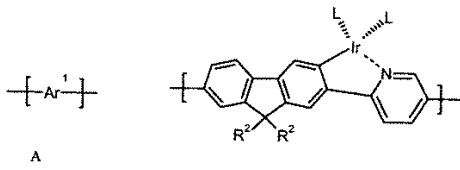


상기 식 중,

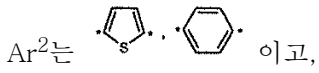
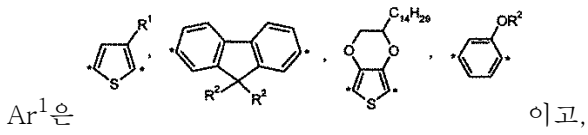
R은 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 6.

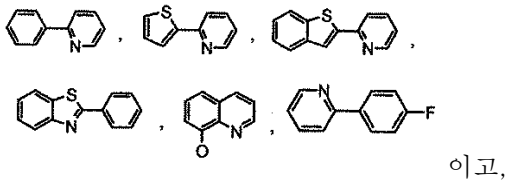
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 A 및 B-I-1 내지 B-I-5 또는 A 및 B-II-1 및 B-II-4로부터 선택된 반복 단위를 함유하거나 또는 하기 화학식 C-1 및 C-2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:



상기 식 중,



L은



R¹은 도데실이고,

R²는 n-옥틸 및 2-에틸헥실이고,

R³은 메틸 및 에틸이고,

R⁴는 메틸 및 n-헥실이고,

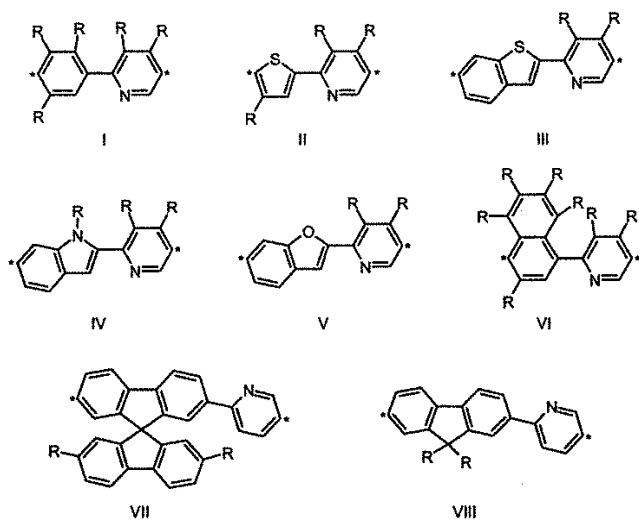
R⁵는 메틸 및 페닐이고,

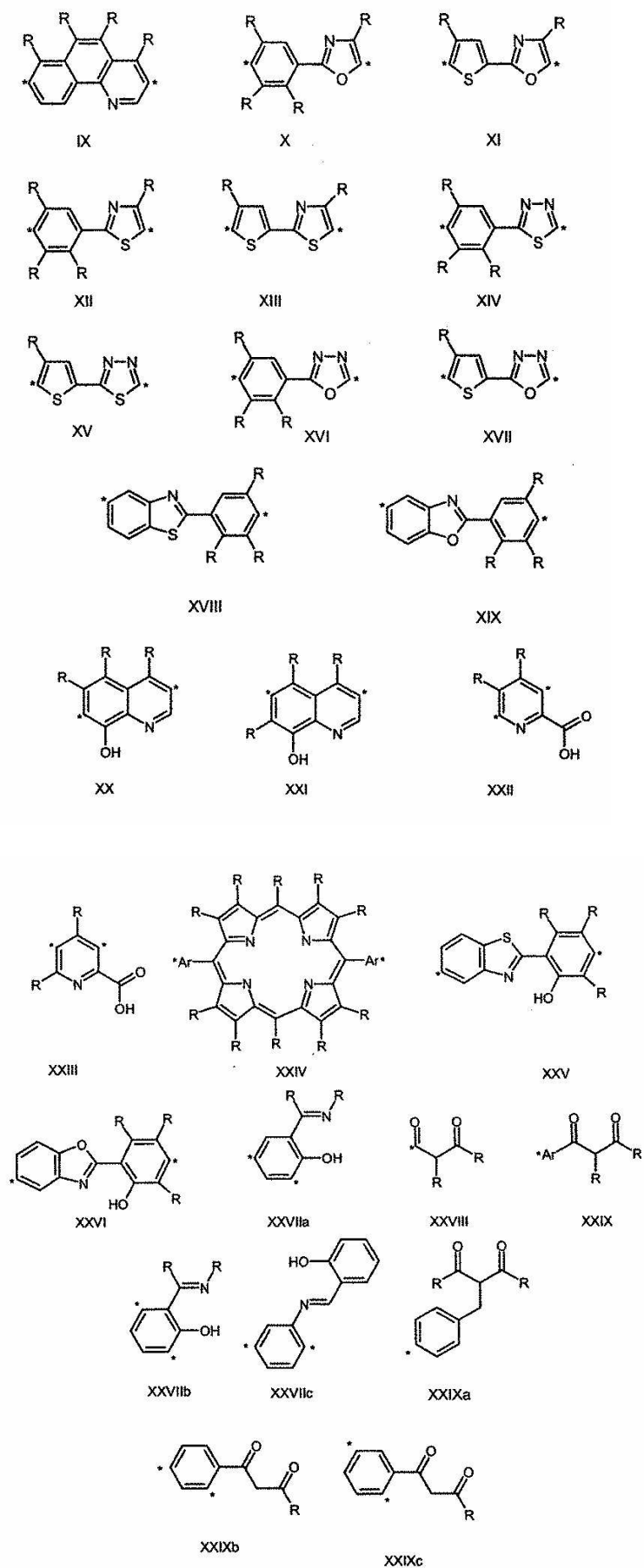
Z는 CH₂ 또는 C=O 기이고,

n은 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 의미 중 적어도 하나이다.

청구항 7.

제1항에 있어서, 하기 화학식 I 내지 XXIXc의 단위인 하나 이상의 리간드 L¹을 통해 공유 결합된 인광 금속 착물을 하나 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:





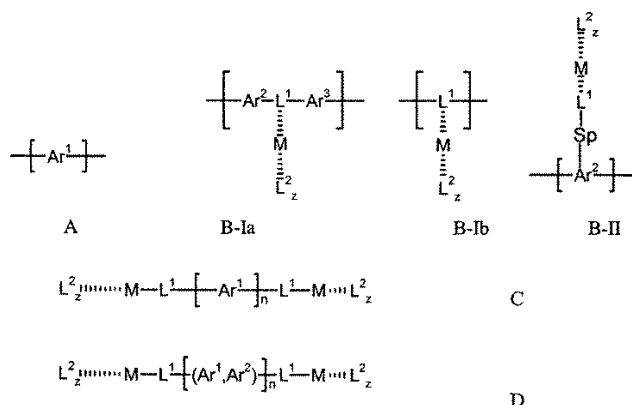
상기 식 중,

R은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고(이거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기이거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)이고,

Ar은 임의로 치환된 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 티에닐렌 및(또는) 플루오레닐렌 단위이다.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 A 및 B-Ia, A 및 B-Ib 또는 A 및 B-II의 반복 단위를 함유하거나 또는 하기 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:



상기 식 중,

Ar¹, Ar² 및 Ar³은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고,

L¹ 및 L²는 동일하거나 또는 상이하고,

L¹은 상기한 의미 중 하나로서, 구조 B-II, C 및 D의 경우 2개의 연결 위치 중 하나가 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위에 의해 포화되고(거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기에 의해 포화되거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)에 의해 포화되고,

L²는 L¹과 독립적으로 L¹에 대해 상기한 의미 중 하나로서, 2개의 연결 위치가 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위에 의해 포화되고(거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기에 의해 포화되거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C₁-C₃₀-알킬이고 아릴은 C₅-C₂₀-아릴임)에 의해 포화되고,

연결 위치는 화학식 I 내지 XXIX에서 *로 표시된 위치를 의미하는 것으로 이해하여야 하며,

리간드 L¹ 및 L²는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키고,

M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II), 갈륨(III) 또는 로듐(III)이고,

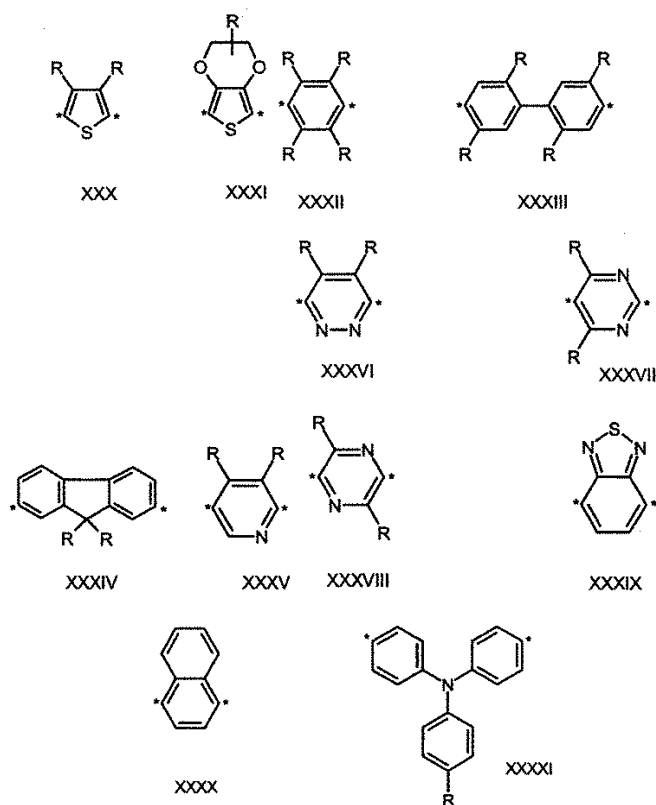
n은 3 내지 10000의 정수이고,

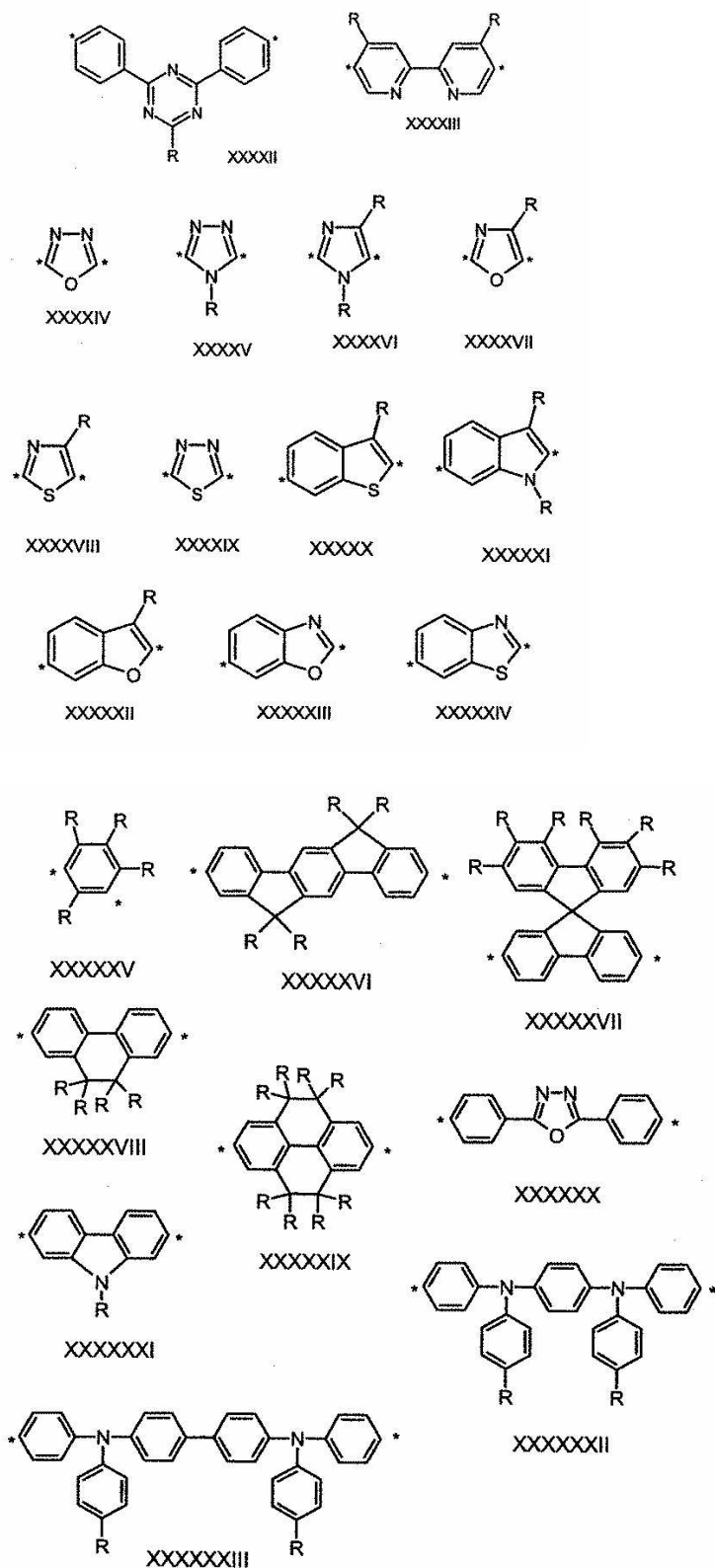
z는 0 내지 3의 정수이고,

Sp는 이격자, 특히 선형 또는 분지형 C₂-C₁₅-알킬렌 단위, 또는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 사슬 내에 1 내지 3개 있는 C₂-C₁₅-헤테로알킬렌 단위, C₅-C₂₀-아릴렌 단위 및(또는) 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴렌 단위, 또는 C₁-C₁₂-알킬렌카르복실산 단위 또는 C₁-C₁₂-알킬렌디카르복실산 단위 또는 C₁-C₁₂-알킬렌카르복사미드 단위 또는 C₁-C₁₂-알킬렌디카르복사미드 단위이다.

청구항 9.

제1항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, Ar¹, Ar² 및 Ar³가 동일하거나 또는 상이하고 서로 독립적으로 하기 화학식 XXX 및 XXXI의 티오펜, 하기 화학식 XXXII 내지 XXXIV의 벤젠, 비페닐 및 플루오렌 단위, 및(또는) 하기 화학식 XXXV 내지 XXXXIV의 헤테로사이클 및(또는) 하기 화학식 XXXXV 내지 XXXXXIII의 단위인, 화학식 A 및 B-Ia, A 및 B-II 또는 A 및 B-III의 반복 단위를 함유하거나 또는 화학식 C 또는 D의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:





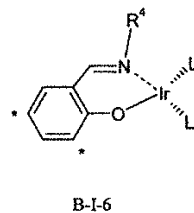
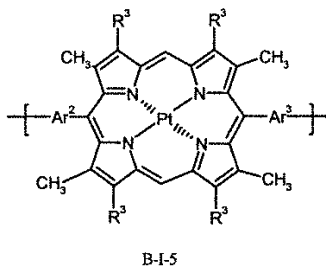
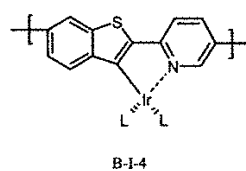
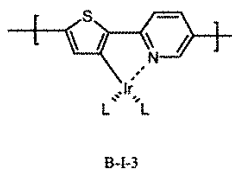
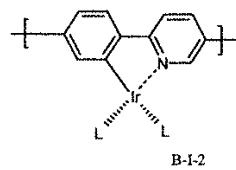
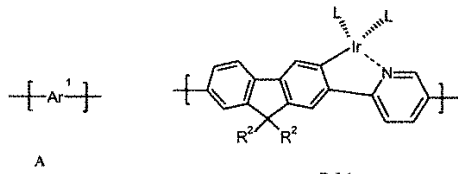
상기 식 중,

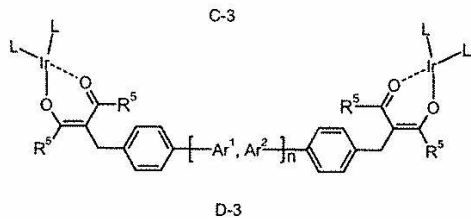
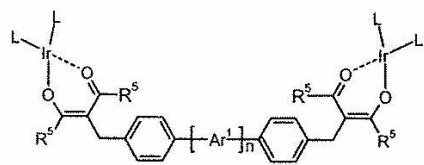
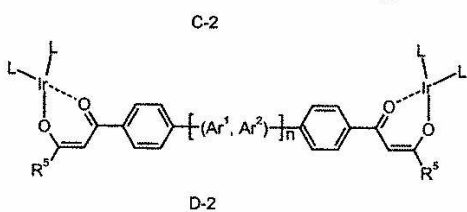
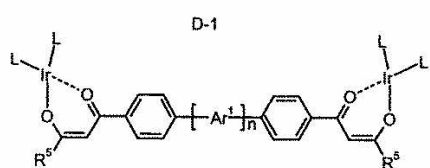
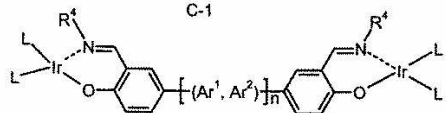
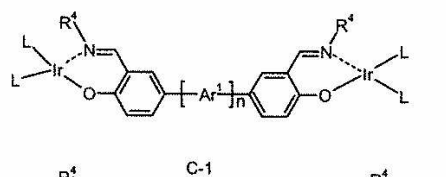
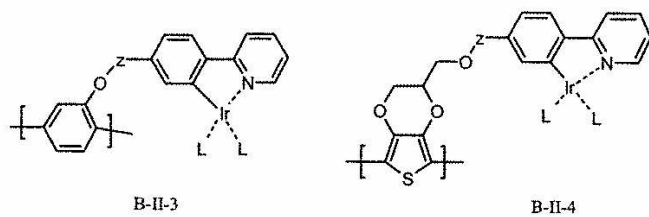
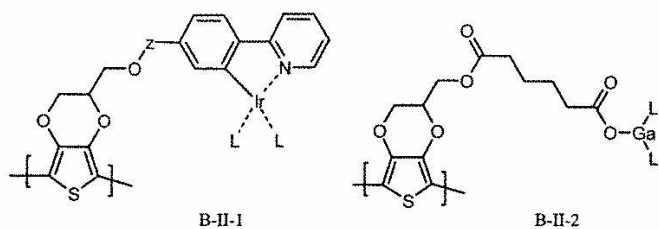
R은 동일하거나 또는 상이하고, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이고(이거나), 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기,

아릴아미노기, 디아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기이거나, 또는 알킬- 또는 아릴카르보닐기 (여기서, 알킬은 C_1-C_{30} -알킬이고 아릴은 C_5-C_{20} -아릴임)이다.

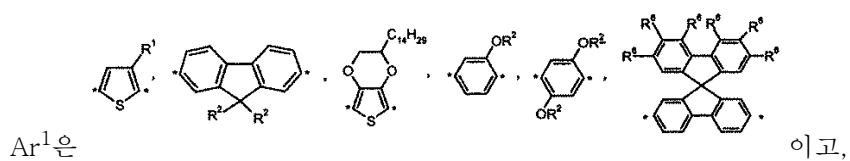
청구항 10.

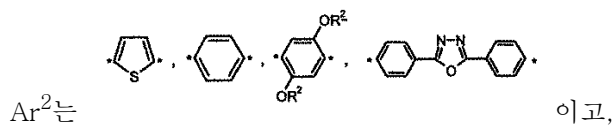
제1항 및 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 A 및 B-I-1 내지 B-I-6 또는 A 및 B-II-1 내지 B-II-4로부터 선택된 반복 단위를 함유하거나 또는 하기 화학식 C-1, C-2 또는 C-3 또는 D-1, D-2 또는 D-3의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공액 중합체:



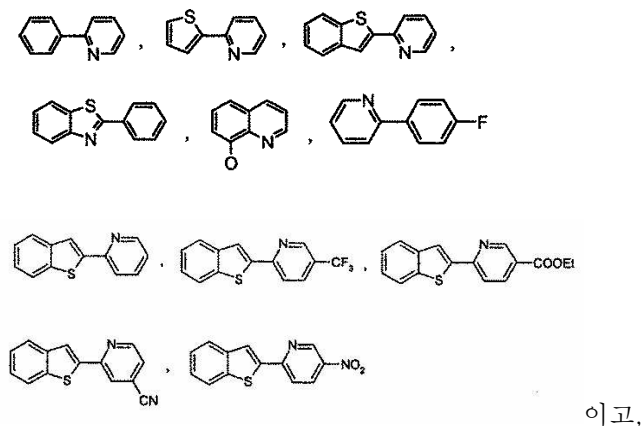


상기 식 중,





L은



R¹은 도데실이고,

R²는 n-옥틸 및 2-에틸헥실이고,

R³은 메틸 및 에틸이고,

R⁴는 메틸 및 n-헥실이고,

R⁵는 메틸 및 페닐이고,

R⁶은 H, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기이고,

Z는 CH₂ 또는 C=O 기이고,

n은 제8항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 11.

공액 주쇄를 가지며, 공유 결합된 금속 착물을 하나 이상 함유하고, 발광이 공액 주쇄의 형광 및 공유 결합된 금속 착물 또는 착물들의 인광의 조합인 것을 특징으로 하는 발광 중합체.

청구항 12.

제11항에 있어서, 백색 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 발광 중합체.

청구항 13.

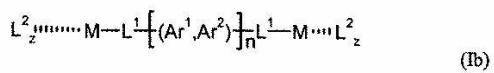
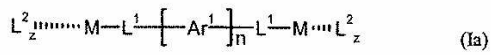
제11항 또는 제12항에 있어서, CIE 1931에 따른 가변색도표 (chromaticity diagram)에서 $x = 0.33 \pm 0.13$ 및 $y = 0.33 \pm 0.13$ 의 색상 위치로 규정되는 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 발광 중합체.

청구항 14.

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는 금속 착물 또는 착물들이 공액 주쇄의 사슬 말단에 공유 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 발광 중합체.

청구항 15.

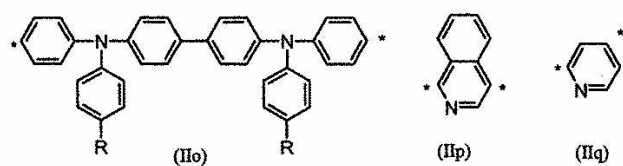
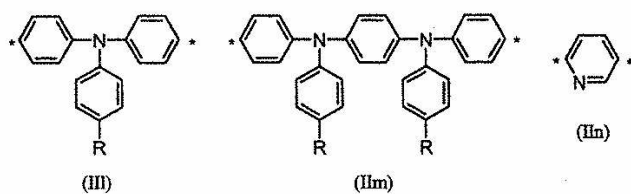
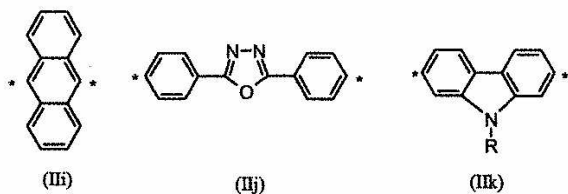
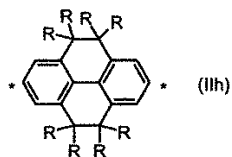
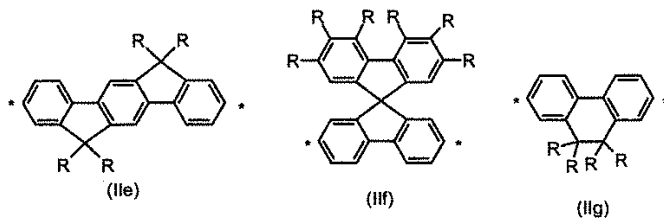
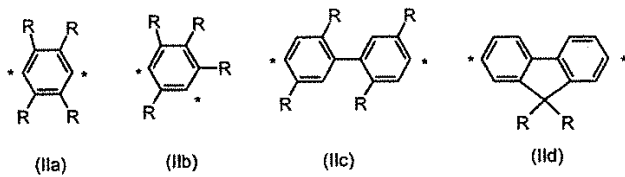
제14항에 있어서, 하기 화학식 (Ia) 또는 (Ib)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 중합체:



상기 식 중,

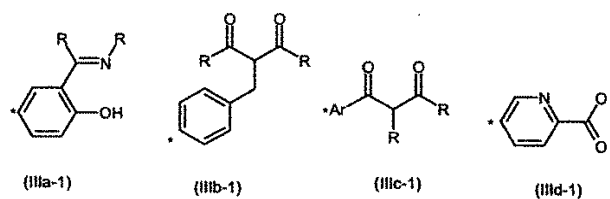
Ar^1 은 임의로 치환된 하기 페닐렌 단위 (IIa) 또는 (IIb), 비페닐렌 단위 (IIc), 플루오레닐렌 단위 (IId), 디히드로인덴노플루오레닐렌 단위 (IIe), 스피로비플루오레닐렌 단위 (IIIf), 디히드로페난트릴렌 단위 (IIg) 또는 테트라히드로피레닐렌 단위 (IIh)이고,

Ar^2 는 Ar^1 과는 상이하고 하기 화학식 (IIa) 내지 (IIq)로부터 선택된 단위이며,



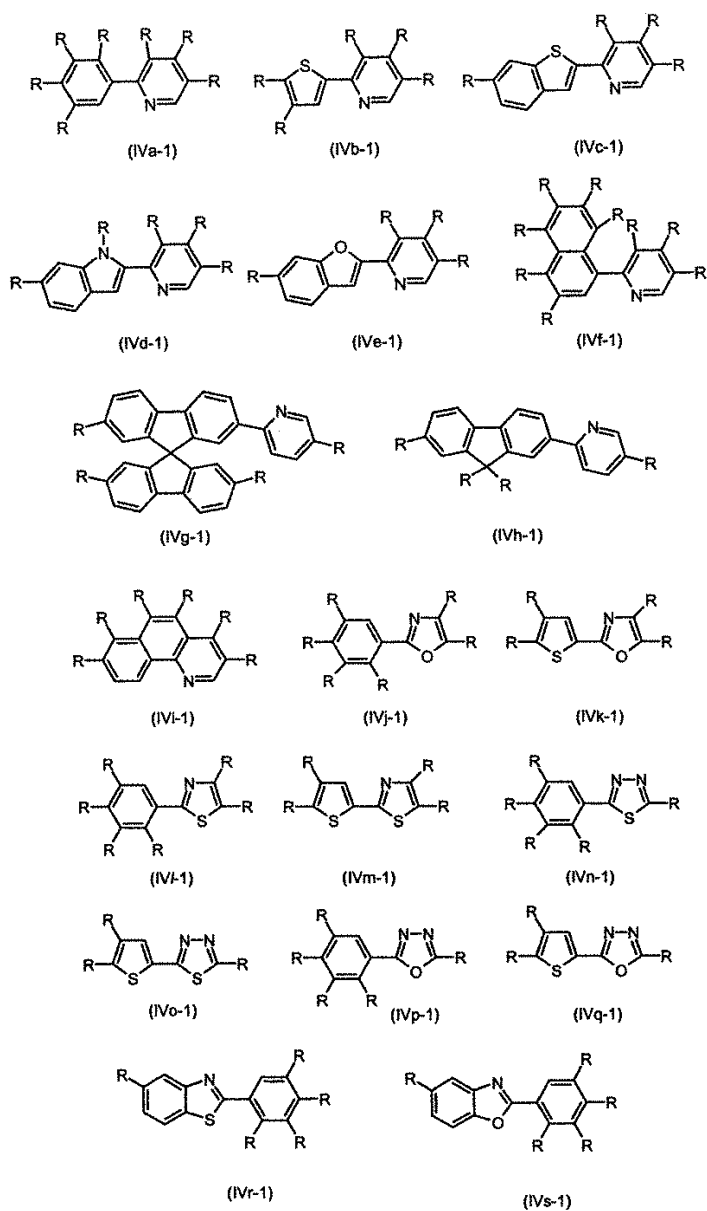
L^1 및 L^2 는 각 경우에서 동일하거나 또는 상이하고,

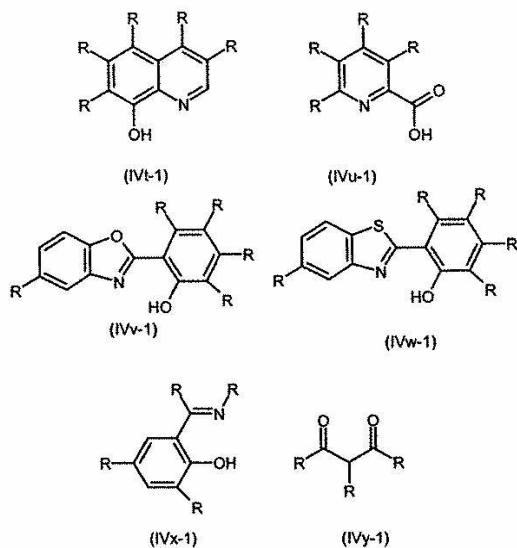
L¹은 하기 화학식 (IIIa-1) 내지 (IIId-1)의 리간드이며,



Ar은 임의로 치환된 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌, 티에닐렌 또는 플루오레닐렌 단위이고,

L²는 L¹과는 독립적으로 하기 화학식 (IVa-1) 내지 (IVy-1)의 단위로부터 선택된 리간드로서, 리간드 L¹과 L²는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키고,





M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 로듐(III)이고,

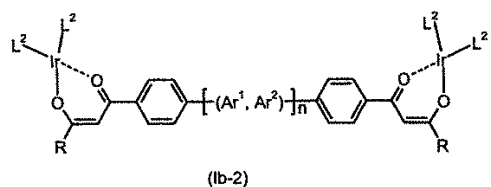
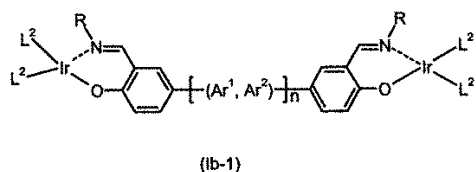
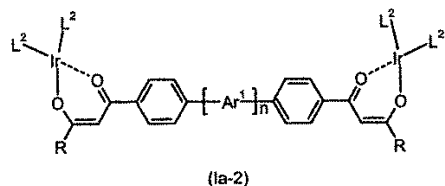
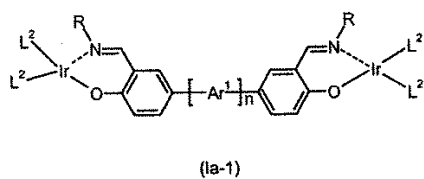
n은 3 내지 10000의 정수이고,

z는 1 내지 3의 정수이고,

R은 동일하거나 또는 상이한 라디칼로서, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9 개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이다.

청구항 16.

제14항 또는 제15항에 있어서, 하기 화학식 (Ia-1) 내지 (Ib-2)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 중합체:



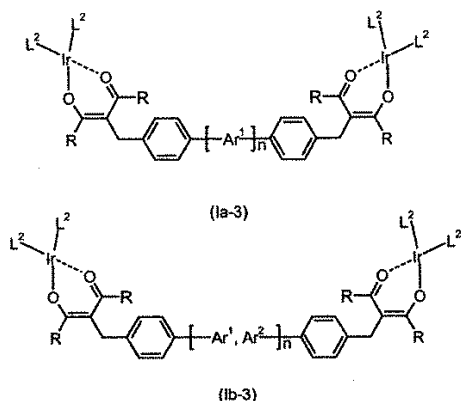
상기 식 중,

R은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기이고,

n, Ar¹, Ar² 및 L²는 제15항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 17.

제14항 또는 제15항에 있어서, 하기 화학식 (Ia-3) 또는 (Ib-3)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 중합체:



상기 식 중,

R은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기이고,

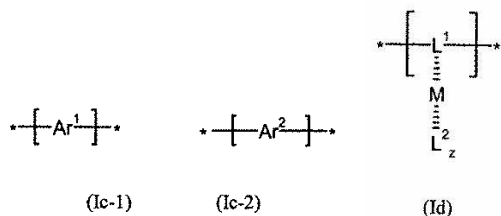
n, Ar¹, Ar² 및 L²는 제15항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 18.

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는 금속 착물 또는 착물들이 공액 주쇄에 공유 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 발광 중합체.

청구항 19.

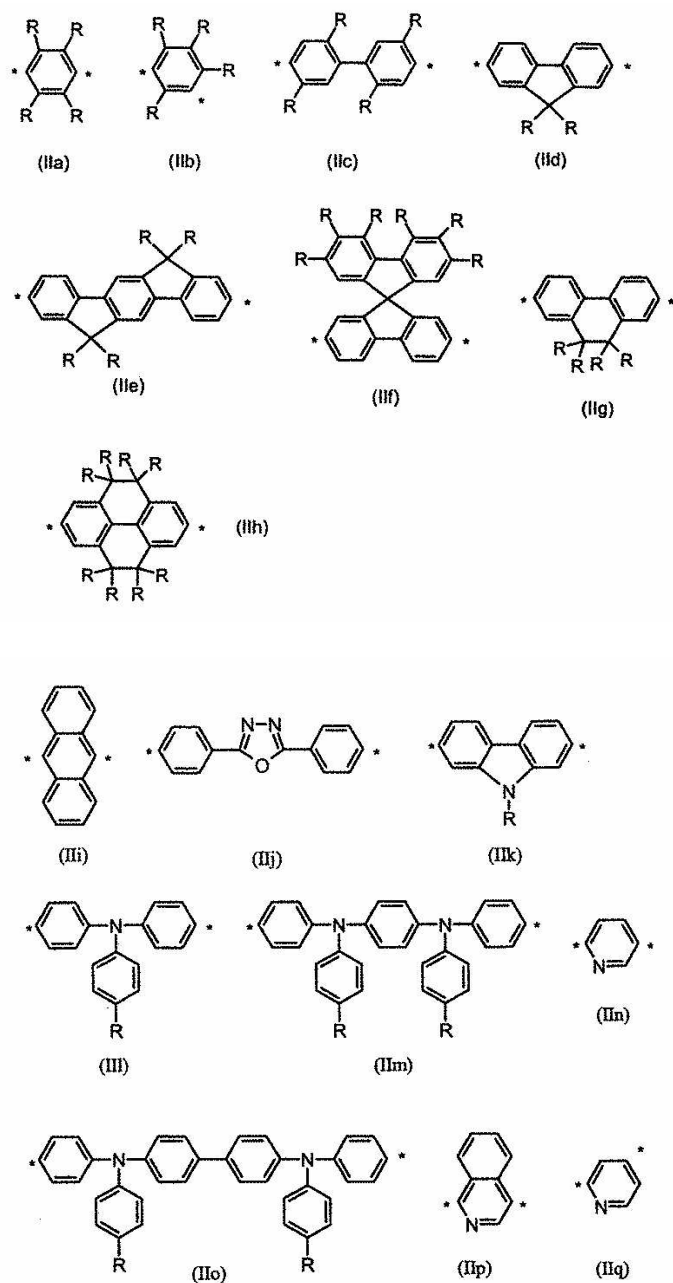
제18항에 있어서, 하기 화학식 (Ic-1) 및 (Id) 또는 (Ic-1), (Ic-2) 및 (Id)의 반복 단위를 n개 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 중합체:



상기 식 중,

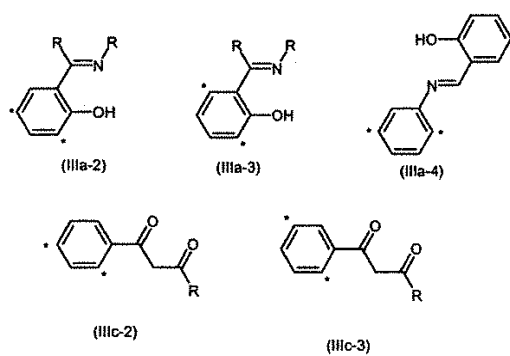
Ar¹은 임의로 치환된 하기 페닐렌 단위 (IIa) 또는 (IIb), 비페닐렌 단위 (IIc), 플루오레닐렌 단위 (IId), 디히드로인덴노플루오레닐렌 단위 (IIe), 스피로비플루오레닐렌 단위 (IIf), 디히드로페난트릴렌 단위 (IIg) 또는 테트라히드로페레닐렌 단위 (IIh)이고,

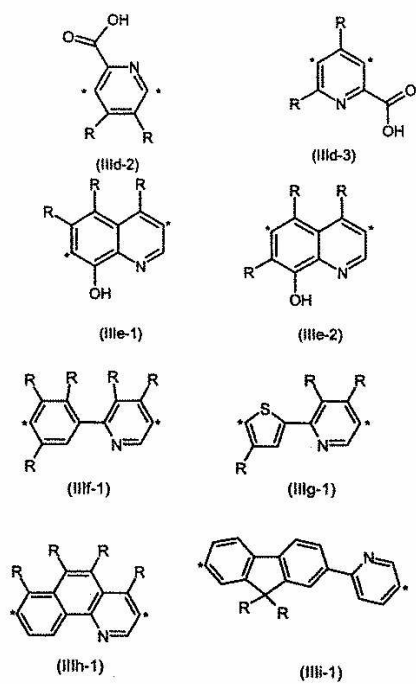
Ar²는 Ar¹과는 상이하고 하기 화학식 (IIa) 내지 (IIq)로부터 선택된 단위이며,



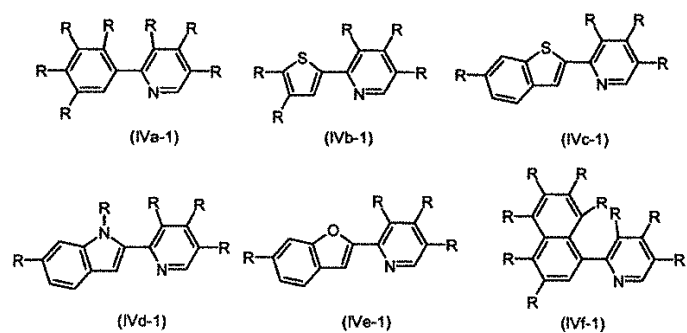
L^1 및 L^2 는 각 경우에서 동일하거나 또는 상이하고,

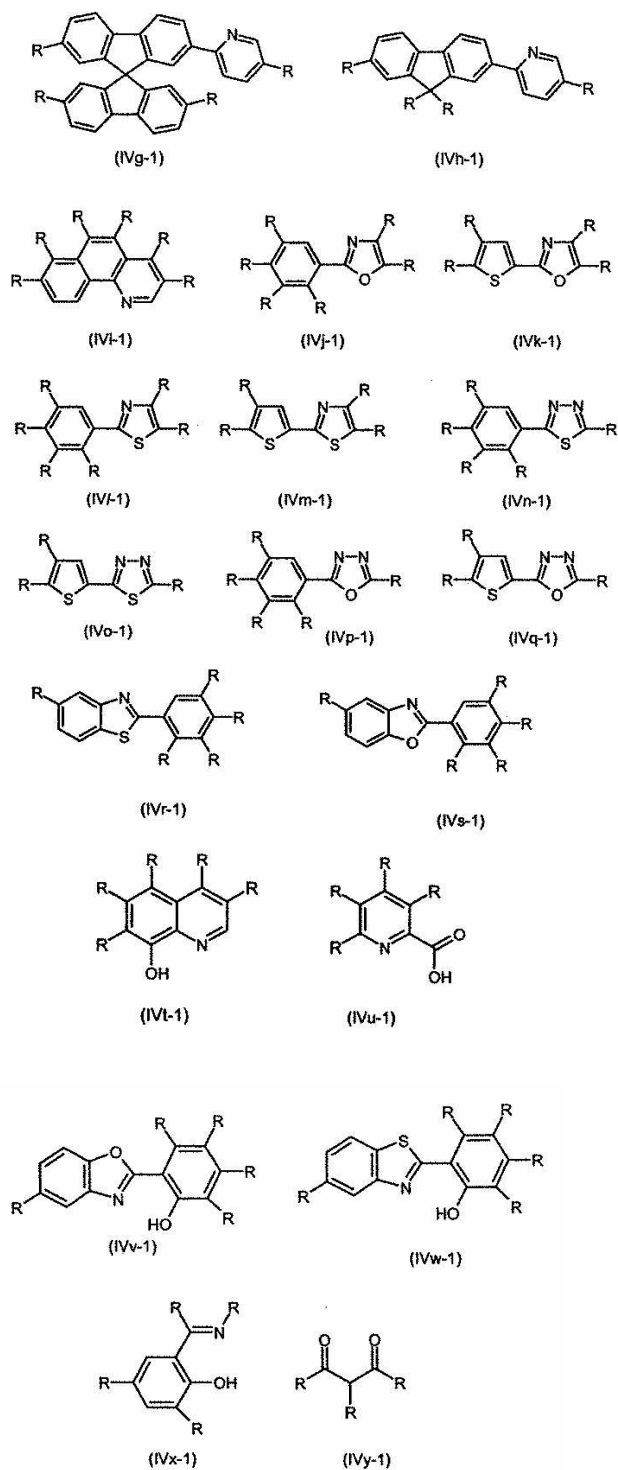
L^1 은 하기 화학식 (IIIa-2) 내지 (IIIi-1)의 리간드이며,





L^2 는 L^1 과는 독립적으로 하기 화학식 (IVa-1) 내지 (IVy-1)의 단위로부터 선택된 리간드로서, 리간드 L^1 과 L^2 는 킬레이트 유사 방식으로 금속 M을 착화시키고,





M은 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 로듐(III)이고,

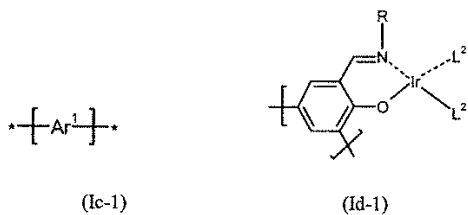
n은 3 내지 10000의 정수이고,

z는 1 내지 3의 정수이고,

R은 동일하거나 또는 상이한 라디칼로서, 서로 독립적으로 H, F, CF₃, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알콕시기, 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된 C₅-C₂₀-아릴 단위 및(또는) 임의로는 C₁-C₃₀-알킬로 치환된, 고리 내에 탄소 원자가 5 내지 9 개 있고 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터의 헤테로원자가 고리 내에 1 내지 3개 있는 헤테로아릴 단위이다.

청구항 20.

제19항에 있어서, 하기 화학식 (Ic-1) 및 (Id-1)의 반복 단위를 n개 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 중합체:



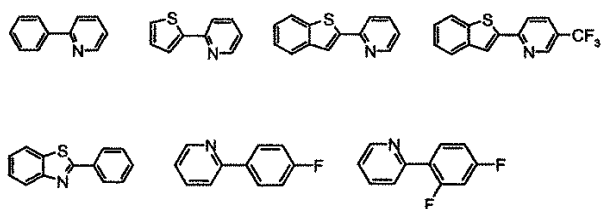
상기 식 중,

R은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기 또는 선형 또는 분지형 부분적 플루오르화 또는 과플루오르화 C₁-C₂₂-알킬기이고,

n, Ar¹ 및 L²는 제18항에 기재된 의미를 갖는다.

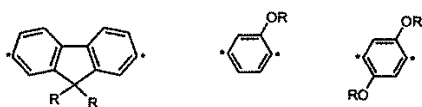
청구항 21.

제15항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, L²가 하기 화학식의 단위로부터 선택된 리간드임을 특징으로 하는 발광 중합체:



청구항 22.

제15항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, Ar¹ 및 Ar²가 서로 독립적으로 하기 화학식의 단위임을 특징으로 하는 발광 중합체:



상기 식 중,

R은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₂-알킬기이다.

청구항 23.

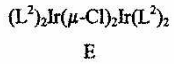
제15항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, n이 10 내지 5000, 바람직하게는 20 내지 1000, 특히 바람직하게는 40 내지 500의 정수임을 특징으로 하는 발광 중합체.

청구항 24.

미착화 리간드 중합체를 이리듐(III), 백금(II), 오스뮴(II) 또는 로듐(III) 전구체 착물과 착화시키는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 인광 또는 발광 중합체의 제조 방법.

청구항 25.

제24항에 있어서, 미착화 리간드 중합체를 하기 화학식 E의 이리듐(III) 전구체 착물과 착화시키는 것을 특징으로 하는, 인광 또는 발광 중합체의 제조 방법.



상기 식 중, L^2 는 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 26.

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 인광 또는 발광 중합체 또는 그의 블렌드의 광 방출 성분 중의 방출체(emitter)로서의 용도.

청구항 27.

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 1종 이상의 인광 또는 발광 중합체 또는 그의 블렌드를 함유하는 것을 특징으로 하는 전계발광 장치.

청구항 28.

제27항에 있어서, 정공 주입층을 함유하는 것을 특징으로 하는 전계발광 장치.

청구항 29.

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 인광 또는 발광 중합체 또는 그의 블렌드를 용액으로부터 적용하는 것을 특징으로 하는, 제27항 또는 제28항에 기재된 전계발광 장치 중의 전계발광 소자의 제조 방법.

요약

본 발명은 방출을 임의로는 중합체 사슬의 형광과 함께, 공유 결합된 금속 착물의 인광으로부터 방출되는 인광 또는 발광 공액 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또는 상기 중합체의 제조 방법 및 그의 전계발광 어셈블리에서의 용도에 관한 것이다.

대표도

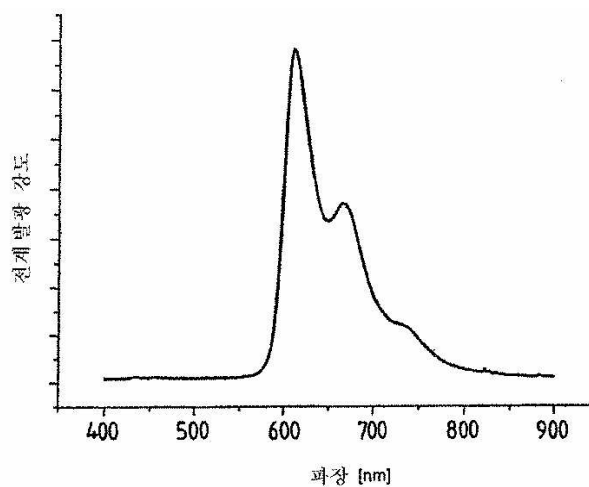
도 3

색인어

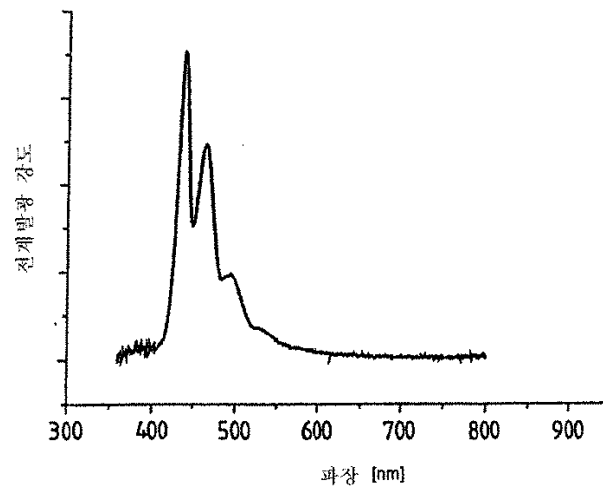
전계발광, 착물, 공액 중합체, 인광, 발광

도면

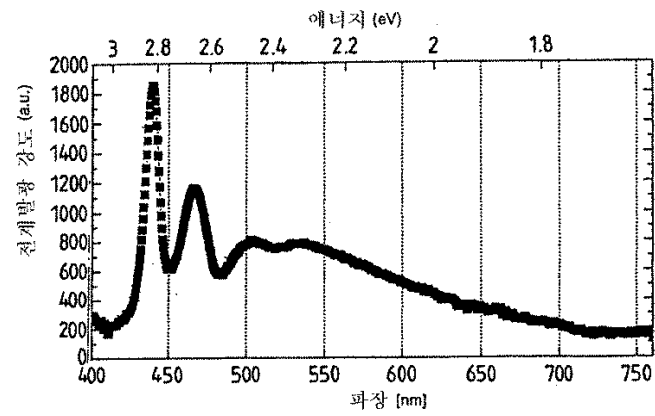
도면1



도면2



도면3



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用途		
公开(公告)号	KR1020050016502A	公开(公告)日	2005-02-21
申请号	KR1020047019684	申请日	2003-05-30
[标]申请(专利权)人(译)	下体.宝马干大明星		
申请(专利权)人(译)	哈.筛子.星公园geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	哈.筛子.星公园geem BEHA		
[标]发明人	MARSITZKY DIRK 마르시트체키디르크 HEUER HELMUT WERNER 호이어헬무트베르너 WEHRMANN ROLF 베르만롤프 ELSCHNER ANDREAS 엘쉬너안드레아스 REUTER KNUD 로이터크누트 SAUTTER ARMIN 사우터아르민		
发明人	마르시트체키,디르크 호이어,헬무트 베르너 베르만,롤프 엘쉬너,안드레아스 로이터,크누트 사우터,아르민		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	Y02B20/181 C09K11/06 C08G61/02 C08G2261/1526 C08G2261/1624 C09K2211/1416 C09K2211/1458 C09K2211/1466 C09K2211/185 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5016		
代理人(译)	KIM , YOUNG CHANG, SOO KIL		
优先权	10224617 2002-06-04 DE 10311767 2003-03-18 DE		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及磷光或辐射共轭聚合物，其任意地是由共价键合金属络合物的磷光产生的聚合物链荧光发射的发射。本发明涉及或在聚合物制备方法及其电致发光组件中的用途。电致发光，络合，共轭聚合物，磷光，辐射。

