



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0033416
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년03월26일

(21) 출원번호	10-2007-7000385	(87) 국제공개번호	WO 2006/003000
(22) 출원일자	2007년01월05일	국제공개일자	2006년01월12일
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2007년01월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2005/007290		
국제출원일자	2005년07월06일		

(30) 우선권주장 10 2004 032 527.8 2004년07월06일 독일(DE)

(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 설테 닐스
독일 65779 켈크하임 프랑크푸르터 슈트라세 69
호인 주자네
독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23
바흐 잉리트
독일 65812 바트 조텐 가르텐슈트라세 2
슈퇴셀 필리프
독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진링 17
트레처 케빈
영국 씨더블유8 4티지 체셔 노스위치 우드리 코트 2

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 전계발광 중합체

(57) 요약

본 발명은 3관능성 삼중항 방출체를 포함하는 인광 공중합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 매우 가용성이고, 합성적으로 용이하게 접근가능하고, 선행 기술에 따른 비교 물질보다 유기 발광 다이오드에서 사용하기에 더욱 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 삼중항 방출체를 0.01 몰% 이상으로 포함하는 인광 공중합체로서, 상기 삼중항 방출체가 중합체에 대한 3 개 이상의 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체 (단, 상기 삼중항 방출체가 비치환 트리스(페닐피리딘)이리듐(III)인 경우 중합체는 9,9-디옥틸플루오렌을 포함하지 않는다).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 공액화 또는 부분 공액화되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 요소를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 추가적인 구조 요소가 중합체 골격을 형성하고, 플루오렌 유도체, 스피로비플루오렌 유도체, 9,10-디히드로페난트렌 유도체, 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 페난트렌 유도체, 및 시스- 및 트랜스-인데노플루오렌 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 구조 요소 중 하나가 스피로비플루오렌 유도체 또는 페난트렌 유도체인 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 6.

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 요소가 홀 (hole)-전달성을 가지고, 트리아릴아민 유도체, 벤지딘 유도체, 테트라아릴렌-파라-페닐렌디아민 유도체, 트리아릴포스핀 유도체, 페노티아진 유도체, 페녹사진 유도체, 디히드로페나진 유도체, 티안트렌 유도체, 디벤조-p-디옥신 유도체, 페녹사티인 유도체, 카르바졸 유도체, 아줄렌 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체, 푸란 유도체, 및 높은 HOMO 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 7.

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 요소가 전자-전달성을 가지고, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피라진 유도체, 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 트리아릴보란, 옥사디아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 페나진 유도체, 및 낮은 LUMO 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 8.

제 3 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 요소가 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 향상시키고, 카르바졸, 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭사이드 및 아릴실란 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 구조 요소가 방향족 케톤 및 방향족 포스핀 옥시드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 10.

백색 방출이 청색-, 녹색- 및 적색-방출 단위체로부터의 방출의 조합인 백색-방출 인광 공중합체로서, 상기 방출 단위체 중 하나 이상이 중합체에 대한 3 개 이상의 결합을 갖는 삼중항 방출체인 것을 특징으로 하는 백색-방출 인광 공중합체.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상응하는 3관능화된 삼중항 방출체를 단량체로서 혼입시켜 수득할 수 있는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 방출체의 비율이 0.01 - 50 몰% 인 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기금속성 삼중항 방출체를 포함하는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

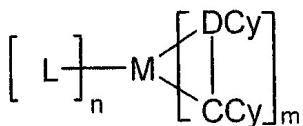
청구항 14.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 방출체가 킬레이트성 리간드만을 포함하는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 방출체가 하기 화학식 (1)의 구조를 가지고, 화학식 (1)의 단위체가 중합체에 대한 3 개 이상의 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체:

[화학식 (1)]



{식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기와 같다:

M 은 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, 원자 번호 > 38 인 주족 금속, 전이 금속 또는 란타계 원소이고;

DCy 는 각각의 경우에, 동일하거나 상이하계, 공여체 원자, 바람직하게는 질소 또는 인을 하나 이상 함유하는 고리형 기이고, 상기 고리형 기는 상기 공여체 원자를 통해 금속에 결합되며, 하나 이상의 치환기 R^1 을 함유할 수 있고; 기 DCy 및 CCy 는 공유결합을 통해 서로 결합되고, 또한 라디칼 R^1 및 R^2 를 통해 서로 추가로 연결될 수 있고;

CCy 는 각각의 경우에, 동일하거나 상이하계, 탄소 원자를 함유하는 고리형 기이고, 상기 고리형 기는 상기 탄소 원자를 통해 금속에 결합되며, 하나 이상의 치환기 R^1 을 함유할 수 있고;

L 은 각각의 경우에, 동일하거나 상이하계, 2 자리-킬레이트성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 2 자리-킬레이트성 리간드이고;

R^1 은 각각의 경우에, 동일하거나 상이하계, H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 40 인 직쇄, 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $Si(R^2)_2$ 또는 $-CONR^2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있다), 또는 방향족 고리 원자 수가 5 내지 40 인 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^1 로 치환될 수 있다)이고; 여기서, 동일한 고리에서 뿐만 아니라, 2 개의 상이한 고리에서의 복수 치환기 R^1 은 함께 추가의 단일- 또는 다중고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 정의할 수 있고;

R^2 는 각각의 경우에, 동일하거나 상이하계, H, 또는 탄소수 1 내지 20 인 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

m 은 각각의 경우에 1, 2 또는 3 이고;

n 은 각각의 경우에 0, 1 또는 2 이다}.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 지수 $m = 2$ 또는 3 이고, 지수 $n = 0$ 인 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1)의 단위체가 대칭 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 18.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1)의 단위체가 비대칭 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 19.

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 방출체의 금속 M 이원자 번호 > 38 인 전이 금속 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 삼중항 방출체의 금속 M 이 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금 및 금 원소로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 21.

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 3 개 이상의 리간드를 통해 중합체에 연결되는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체.

청구항 22.

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 공중합체와, 하나 이상의 공액화, 부분 공액화 또는 비공액화된 중합체, 올리고머, 덴드리머 또는 저분자량 화합물과의 혼합물.

청구항 23.

하나 이상의 용매 중 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 또는 혼합물 중 하나 이상의 용액 및 제형물.

청구항 24.

유기 전자 소자에서의 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 또는 혼합물 또는 용액의 용도.

청구항 25.

하나 이상의 층을 갖는 유기 전자 소자로서, 상기 층 중 하나 이상이 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 또는 혼합물 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 26.

제 25 항에 있어서, 유기 또는 중합체성 발광 다이오드, 유기 태양 전지, 비선형 광학 (non-linear optic), 유기 광학 검출기, 유기장-소광 소자 (organic field-quench device) 또는 유기 레이저 다이오드인 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

명세서

배경기술

중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 기재 디스플레이 및 조명 요소의 상업화에 대한 광범위한 연구가 약 13 년 동안 진행되어 왔다. 상기 개발은 EP 423 283 에 기재된 기초적인 개발에 의해 시작되었다. 또한 (Philips N.V. 사의 이동 전화 및 면도기에서) 비교적 소형인 디스플레이 형태의 첫번째 제품이 최근 시판되고 있다.

몇 년 동안, 특히 "소형-분자" 디스플레이 분야에서 분명히 나타나고 있는 개발은 삼중항 상태에서 발광이 가능하여 형광 대신에 인광을 나타내는 물질을 이용하는 것이고 (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6), 이는 에너지 및 동력 효율을 4 배까지 가능하게 한다. 여기서 실용성을 위해 언급될 수 있는 주요 조건은, 특히, 효율적인 발광, 오랜 수명 및 화합물의 양호한 합성 접근성이다.

최근, 중합체 적용에 관해 증착가능한 삼중항 방출체의 이점을 이용하려는 노력이 또한 증가하고 있다. 즉, 소형 분자 OLED 의 이점과 중합체 OLED (= PLED) 의 이점을 조합하며, 삼중항 방출체를 중합체 내로 혼합하여 형성되는, 소위 혼

성 소자 구조가 고려된다. 그러나, 삼중항 방출체를 중합체 내에 혼입하는 것이, 소자 제조 및 가동 동안에 상 분리의 위험을 피하게 하므로, 더욱 유리하다. 양 방법은 화합물을 용액으로부터 처리할 수 있고, 저분자량 화합물 기재 소자에 대해서는 값비싸고 복잡한 증착 공정이 불필요하기 때문에 유리하다. 용액으로부터의 적용 (예를 들어, 고해상도 인쇄 공정에 의해) 은 오늘날 보편적인 진공 증발 공정에 비해, 특히 확장성, 구조성, 코팅 효율 및 경제성 면에서 장기간 동안 상당한 이점을 가질 것이다.

최근 이룩한 진보에도 불구하고, 여전히 중합체성 삼중항 방출체의 분야에 있어서 개선을 위한 상당한 잠재성이 있다. 특히 하기 분야에서, 상당한 개선 필요성을 또한 볼 수 있다:

(1) 전계발광 요소의 효율이 더욱 개선되어야만 한다. 더 높은 효율이 원칙적으로 가능하다는 사실이 감압 하에서 적용되는 소형 분자 기재 전계발광 요소의 결과를 통해 제시된다.

(2) 전계발광 요소의 가동 전압이 고품질 전자 적용에 대해 너무 높다.

(3) 전계발광 요소의 수명은 현재까지 고품질 전자 적용에 대해 여전히 부적절하다.

(4) 공유 결합된 삼중항 방출체를 포함하는 인광 중합체의 합성 접근성은 지금까지 매우 복잡한 방법을 통해서만이 가능하다. 즉, 지금까지는, 예를 들면 가장 일반적인 트리스-오르소-금속화 이리듐 착물 기재 물질의 경우에, 단단계 합성 공정으로만 접근가능하고, 언제나 수율이 만족스럽지만은 않은, 1- 또는 2관능화된 삼중항 방출체의 합성이 필요하다. 따라서, 이러한 희귀 금속의 간단하고, 자원 보존적인 이용이 지금까지는 가능하지 않다.

따라서, 중합체-결합된 삼중항 방출체 분야에서의 주된 개선 필요성이 계속해서 존재한다는 것이 명백하다.

WO 02/068435 에는 중합체 합성을 위한 단량체로서 또한 사용될 수 있는 모노-, 디- 및 트리할로젠화된 이리듐 착물이 기재되어 있다. 그러나, 이는 상기 착물이 바람직하게는 이러한 목적에 적합하다는 것을 제시하지 않고, 그 결과, 여기서는 모노할로젠화된 착물이 촉매 내로의 혼입에 적합하고, 디할로젠화된 착물은 주쇄 내로의 혼입에 적합하며, 트리할로젠화된 착물은 가교성 때문에 불용성 중합체를 생성하는 것으로 추정해야 한다.

WO 02/077060 및 WO 03/020790 에는 스피로비플루오렌 단위체를 포함하고, 삼중항 상태로부터 발광가능하여 형광 대신 인광을 나타내는 금속 착물을 또한 추가적으로 포함할 수 있는 공중합체가 기재되어 있다. 중합체에 대해 2 개의 결합을 가져 중합체 주쇄 내로 혼입되는 금속 착물이 기재되고, 바람직한 구현예로 묘사된다. 그러나, 여기서 나타난 구조는 비대칭 금속 착물을 필요로 하고, 이는 합성적으로 용이하게 접근할 수 없다는 단점을 갖는다. 그러나, 중합체 주쇄 내로 선형 방식으로 혼입되지 않은 다른 금속 착물이 전계발광에 특히 유리하다 것을 상기 기재로부터 결론지을 수는 없다.

예를 들면 WO 02/066552, WO 03/079736 및 WO 04/020448 에 기재된 바와 같이 삼중항 상태에서 발광하며, 중합체와 같이 용액으로부터 처리될 수 있는 텐드리머가 또한 공지되어 있다. 그러나, 상기 텐드리머는 합성 접근성이 매우 복잡하다는 치명적인 단점이 있는데, 이는 텐드리머의 개별 생산이 분리된 반응 단계에서 이루어져야 하며, 각각의 경우에 있어서 분리 및 정제되어야 하기 때문이다. 결과적으로 수율이 낮고, 사용된 희귀 금속이 크게 손실된다. 즉, 이러한 텐드리머의 사용은 단일한 합성 단계에서 제조될 수 있는 인광 중합체에 대한 진정한 대안을 제공하지 않는다.

따라서, 양호한 전계발광성을 나타내는 인광 중합체를 합성적으로 용이하게 접근가능한 화합물로부터 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제시하는 것이 목표가 되고, 단일-반응기 (one-pot) 공정 측면에서 통상적인 중합 기술과의 양립 가능성이 목적이 된다.

놀랍게도, 삼중항 방출체에서 분지를 갖는 지금까지 알려지지 않은 인광 공중합체가 선행기술에 따른 중합체 및 혼합물에 비해, 특히 높은 방출 효율, 낮은 가동 전압 및 오랜 수명과 함께, 단순한 합성 접근성 및 양호한 안정성 면에서 상당히 개선된다는 것을 발견하였다. 이는, 상기 공중합체는 분지 (결과적으로는 가교성) 때문에 불용성이고, 용액으로부터 처리될 수 없다고 예상되었기 때문에, 특히 놀라운 것이다. 더욱이, 관련 중합체가 형광 또는 전계형광을 나타내기 때문에, 상기 중합체 모두에서 인광 또는 전계인광을 나타내는 것이 놀라운 것이다. 따라서, 본 출원은 이러한 인광 공중합체에 관한 것이다.

중합체 내에 분지를 갖는 관련 형광 공중합체가 이미 문헌에 기재되어 있다 (EP 1138746). 이러한 분지는 특히 금속 착물을 통해 제조될 수 있다. 그러나, 이러한 화합물은 상기 특허 출원에서 부적절하게 기재되어 있을 뿐이고, 결과적으로 이들을 유용하게 제조 및 사용할 수 있는 방법이 그 기재로부터 명확하지 않다. 이들은 인광이 아닌 형광 중합체이므로, 상기 금속 착물은 단지 구조적 분지점으로서만 이용되고, 중합체에서 전자적 가치를 얻지 못한 것으로 생각된다. 또한, 이러한

중합체가 특히 양호한 특성을 갖는 것으로 특별히 기술되는 이유가 주어진 실시예로부터 명확하지 않다. 즉, 이 경우에 있어서, 말단기 및 분지로서 주쇄 내에 혼입된 트리스(페닐피리딘)이리듐(III) 착물을 포함하는 형광 중합체의 매우 복잡한 합성이 기재되어 있다 하더라도, 상기 중합체의 어떠한 물리적 특성도 제시되지 않고, 그 결과 상기 중합체가 가능하게는 향상된 유동학적 특성을 나타낸다 하더라도, 이는 형광 또는 인광 면에서 탁월한 결과를 제공하지는 않는 것으로 추정되어야 한다. 따라서, 골격으로서의 9,9-디옥틸플루오렌과 비치환 트리스(페닐피리딘)이리듐(III)의 조합은 인광 중합체의 합성에 적합한 것으로 보이지 않는다.

EP 1245659 에는, 삼중항 상태에서 발광할 수 있어 형광 대신 인광을 나타내는, 주쇄 또는 측쇄 내에 금속 착물을 포함하는 중합체가 기재되어 있다. 일반적으로 이해하면, 여기서 이들은 주로 선형 중합체인 것으로 추정될 수 있다. 금속 착물이 분지를 갖는 것이 바람직할 수 있다는 것은 상기 기재로부터 명백하지 않다. 반대로, 실시예는 전술한 특허 EP 1138746 과 동일한 중합체를 언급하고, 이들은 이미 상기 특허에서 인광인 아닌 형광을 나타낸다고 기재되어 있다. 즉, 혼동된 교시가 제공되고, 분지점으로서 금속 착물을 사용하는 것은 인광 중합체 제조에 부적절한 것으로 결론지을 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 하나 이상의 삼중항 방출체를 0.01 몰% 이상으로 포함하고, 상기 삼중항 방출체가 중합체에 대한 3 개 이상의 결합을 가지는 것을 특징으로 하는 인광 공중합체 (단, 상기 삼중항 방출체가 비치환 트리스(페닐피리딘)이리듐(III)인 경우 중합체는 9,9-디옥틸플루오렌을 포함하지 않는다)에 관한 것이다.

본 발명의 목적상 인광은, 삼중항 상태, 또는 여기된 단일항 상태와 삼중항 상태를 포함하는 혼합 상태에서부터 단일항 바닥 상태로의 전이를 통해 방출이 이루어지는, 외부 에너지, 예를 들면 빛 또는 전류에 의해 촉진되는 발광을 의미한다. 반대로, 본 발명의 목적상 형광은, 여기된 단일항 상태에서부터 단일항 바닥 상태로의 전이를 통해 방출이 이루어지는, 외부 에너지에 의해 촉진되는 발광을 의미한다. 이러한 두 가지 과정은 여기 상태의 수명을 통해 실험적으로 구별될 수 있고, 여기된 단일항 상태의 수명은 약 10^{-10} 내지 10^{-7} 초이고, 삼중항 상태의 수명은 $> 10^{-7}$ 초이며, 이는 시간-분해 발광 분광기 (time-resolved luminescence spectroscopy)를 통해 측정될 수 있다. 본 발명의 목적상 삼중항 방출체는, 전계발광에 있어서 실온에서 삼중항 상태에서부터 발광하는, 즉, 전계형광 대신 전계인광을 나타내는 화합물, 특히 금속 착물을 의미하는 것으로 의도된다. 특히, 원자 번호가 38 을 초과하는 하나 이상의 금속을 함유하는 금속 착물이 이러한 목적에 적합한데, 그러한 금속 착물을 포함하는 모든 중합체가 그 결과 본질적으로 인광을 나타낼 수 있는 것은 아니다.

삼중항 방출체의 중합체에 대한 3 개 이상의 결합은 적어도 3 관능화된 삼중항 방출체를 사용하여 수득할 수 있고, 이는 중합체를 분지화한다.

본 발명에 따른 인광 공중합체는 분지가 중합체 내에 무작위로 배열되는 점에서, 분지가 덴드리머 내에서 규칙적으로 배열되는 전술한 덴드리머와는 구별된다. 그 결과, 덴드리머에 비해 합성이 상당히 간단한데, 이는 단일-반응기 합성이 가능하기 때문이다. 더욱이, 덴드리머 내의 반복 단위체 각각이 분지를 가지는 반면, 본 발명에 따른 중합체 내 일부의 반복 단위체만이, 바람직하게는 삼중항 방출체만이 분지를 갖는다. 이는 또한, 형광이 아닌 인광이라는 사실을 통해, 분지점이 금속 착물로 기술되는 전술한 분지형 중합체 (EP 1138746)와 구별된다. 결과적으로, 본 발명에 따른 공중합체는, 금속 착물을 전자적 영향 없이 단지 분지점으로 포함하는 상응하는 형광 중합체보다 전계 발광에서 상당히 더 높은 효율을 나타낸다.

본 발명에 따른 인광 공중합체는 공액화, 부분 공액화 또는 비-공액화될 수 있다. 본 발명에 따른 공중합체는 바람직하게는 공액화 또는 부분 공액화된다.

본 발명의 목적상 공액화된 중합체는, 상응하는 헤테로 원자로 또한 대체될 수 있는, sp^2 -혼성화된 (또는 sp -혼성화된) 탄소 원자를 원칙적으로 주쇄 내에 함유하는 중합체이다. 가장 간단한 경우에 있어서, 이는 주쇄 내에 이중 결합과 단일 결합이 교차적으로 존재하는 것을 의미한다. 원칙적으로라는 단어는 공액화를 방해하는 (추가적인 도움 없이) 자연 발생적인 결합이 "공액화된 중합체"라는 용어를 평가 절하하지 않음을 의미한다. 더욱이, 상기 공액화라는 용어는 본 출원에 있어서 아릴아민 단위체, 아릴포스핀 단위체 및/또는 특정 헤테로사이클 (즉, N, O, S 또는 P 원자를 통한 공액화), 및/또는 예를 들면 이리듐 착물과 같은 유기금속 착물 (금속 원자를 통한 공액화)이 주쇄 내에 위치하는 경우 유사하게 사용된다. 본 발명의 목적상 부분 공액화된 중합체는 비-공액화된 부위로 인해 중단된 비교적 긴 공액화된 부위를 주쇄 내에 함유하거나, 주쇄가 공액화되지 않은 중합체의 측쇄에 비교적 긴 공액화된 부위를 함유하는 중합체이다. 반대로, 예를 들면 단순 알킬렌 사슬, (티오)에테르 다리 (bridge), 케토기, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 결합과 같은 단위체는 비-공액화된 구획으로 명확히 정의된다.

본 발명에 따른 인광 공중합체는 삼중항 방출체 외에 추가적인 각종 구조 요소를 포함할 수 있다. 이는 특히 중합체 골격을 형성하는 구조 요소, 또는 전하 주입 또는 전하 전달성에 영향을 주는 구조 요소일 수 있다. 그러한 단위체는, 예를 들면, WO 03/020790 및 WO 05/014689 에 상세히 기재되어 있다. 추가적인 공중합화된 염료와 같이, 효과적인 여기 전달을 보장하는 구조 요소가 또한 가능하다.

중합체 골격으로서 사용될 수 있는 바람직한 구조 요소는, 예를 들면, 플루오렌 유도체, 스피로비플루오렌 유도체, 9,10-디히드로페난트렌 유도체, 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 페난트렌 유도체, 및 시스- 및 트랜스-인데노플루오렌 유도체이고, 이들 각각은 치환 또는 비치환될 수 있다. 중합체 골격으로서 사용될 수 있는 특히 바람직한 구조 요소는 스피로비플루오렌 유도체, 페난트렌 유도체, 및 시스- 및 트랜스-인데노플루오렌 유도체이고, 매우 특히 바람직하게는 스피로비플루오렌 유도체 및 페난트렌 유도체이고, 이러한 단위체를 다른 골격 단위체와 조합하여 사용하는 경우, 매우 양호한 결과 및 매우 효과적인 인광이 또한 달성된다. 스피로비플루오렌 유도체가 골격으로 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 알킬 사슬로 치환된다.

홀 (hole)-전달성을 갖는 바람직한 구조 요소는, 예를 들면, 트리아릴아민 유도체, 벤지딘 유도체, 테트라아릴렌-파라-페닐렌디아민 유도체, 트리아릴포스핀 유도체, 페노티아진 유도체, 페녹사진 유도체, 디히드로페나진 유도체, 티안트렌 유도체, 디벤조-p-디옥신 유도체, 페녹사티인 유도체, 카르바졸 유도체, 아줄렌 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체, 푸란 유도체, 및 높은 HOMO (HOMO = 가장 높이 채워진 분자 오비탈 (highest occupied molecular orbital))를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이고, 이러한 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 중합체 내 HOMO 가 5.8 eV (진공 준위 (vacuum level)에 대해) 미만, 특히 바람직하게는 5.5 eV 미만이다.

전자-전달성을 갖는 바람직한 구조 요소는, 예를 들면, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피라진 유도체, 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 트리아릴보란, 옥사디아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 페나진 유도체, 및 낮은 LUMO (LUMO = 가장 낮은 비어있는 분자 오비탈 (lowest unoccupied molecular orbital))를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이고, 이러한 단위체는 바람직하게는 중합체 내 LUMO 가 2.7 eV (진공 준위에 대하여) 초과, 특히 바람직하게는 3.0 eV 초과이다.

더욱이, 상기 공중합체는 바람직하게는, 충분한 여기 전달을 보장하고 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 향상시키는 구조 요소를 또한 포함할 수 있다. 이를 위해, 예를 들면 (예를 들면, WO 04/070772 및 WO 04/113468 에 기재된 바와 같은) 카르바졸 단위체, (예를 들면, 미공개 특허 출원 DE 10349033.7 및 DE 102004003008.1 에 기재된 바와 같은) 케토-, 포스핀 옥시드- 또는 술폭시드-함유 구조 요소 또는 (예를 들면, 미공개 특허 출원 DE 102004023278.4 에 기재된 바와 같은) 아릴실란 단위체가 적합하다. 또한, 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 향상시키는 단위체는 그 자체가 또한 단일항 상태 또는 삼중항 상태에서 방출할 수 있는 것일 수 있고, 이는 선형 또는 분지형일 수 있다. 케토 또는 포스핀 옥시드 단위체, 특히는 방향족기로 치환되는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 방향족 케토 단위체, 예를 들면 벤조페논을 이용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명은 또한, 백색 방출이 청색-, 녹색- 및 적색-방출 단위체로부터의 방출의 조합이고, 상기 방출 단위체 중 하나 이상이 중합체에 대한 3 개 이상의 결합을 갖는 삼중항 방출체인 것을 특징으로 하는 백색-방출 공중합체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 공중합체는 무작위, 교차 또는 블록형 구조를 가지거나 또는 복수의 상기 구조를 교차 배열되게 가질 수 있다. 그 결과, 예를 들면, 전하 전달과 같은 전기적 특성을 조절할 수 있으나, 분지점의 상이한 공간 배열에 의해 중합체 형태가 또한 영향받을 수 있다. 블록형 구조를 갖는 공중합체의 합성은, 예를 들면, WO 05/014688 에 기재되어 있다.

중합체의 분자량 M_w 는 10^3 내지 10^7 g/몰, 바람직하게는 10^4 내지 10^6 g/몰, 특히 바람직하게는 $5 \cdot 10^4$ 내지 $8 \cdot 10^5$ g/몰이다.

본 발명에 따른 공중합체는 상응하는 단량체의 중합을 통해 제조되고, 여기서, 하나 이상의 단량체는 3관능화되거나 다관능화된 삼중항 방출체, 또는 금속과의 배위결합을 위한 상응하는 리간드를 포함한다. 특히, 공액화 및 부분 공액화된 중합체의 제조에 관해, 몇몇 유형이 여기에 성공적임이 판명되었는데, 이들 모두는 C-C 결합을 나타낸다 (스즈키 커플링 (SUZUKI coupling), 야마모토 커플링 (YAMAMOTO coupling), 스틸레 커플링 (STILLE coupling)). 이러한 방법을 통해 중합을 수행하는 방식, 및 중합체를 반응 매질로부터 분리하고 정제할 수 있는 방식이, 예를 들면, WO 03/048225 또는 WO 04/022626 에 기재되어 있다. 비공액화된 중합체의 합성은 또한 연속적으로 공액화되지 않는 상응하는 단량체를 사용하여 상기 방법으로 또한 수행할 수 있다. 부분 공액화된 또는 비공액화된 중합체에 관해, 예를 들면, 일반적인 중축합,

또는 양이온성, 음이온성 또는 자유 라디칼 중합과 같이, 일반적으로 중합체 화학에 잘 알려진 다른 합성 방법이 또한 적합하다. 또한, 중합 반응에서 1관능성 화합물을 사용하는 것이 적절할 수 있다. 이는 한편으로는 중합체의 분자량 범위를 조정할 수 있다. 다른 한편으로는, 유사하게 사용되는 3관능성 또는 다관능성 화합물 (3관능성 또는 다관능성 삼중항 방출체)이 1관능성 화합물을 통해 보충될 수 있다.

본 발명에 따른 인광 공중합체에서의 분지 발생을, 예를 들면, 분자량 분포 (GPC 로 측정)를 통해 나타낼 수 있다. 본원에서 선택된 반응 조건 하에서의 스즈키 방법에 의한 선형 중합체의 중축합에서 2.5 내지 4 범위의 다분산도가 일반적으로 관측되는 반면, 본 발명에 따른 인광 공중합체의 다분산도는 5 내지 6 범위이어서, 선형 중합체 보다 훨씬 크고, 이는 분지형 중합체에 또한 예상되는 것이다.

인광 중합체의 합성에 있어서, 상응하는 3관능화된 또는 다관능화된 삼중항 방출체를 단량체로서 직접 이용할 수 있다. 그러나, 중합 반응에서 상응하는 치환된 리간드를 이용하고, 미리-합성된 (ready-synthesised) 중합체 또는 올리고머 상에서 금속 착물화를 수행하는 것이 또한 가능하다. 일반적으로 중합체-유사 반응을 수행하기가 어렵고, 특히 반응 후 중합체의 정제가 어렵거나 불가능하므로, 3관능화된 또는 다관능화된 삼중항 방출체를 단량체로 사용하는 것이 바람직하다.

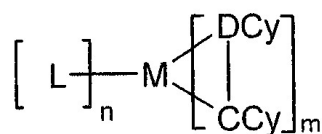
0.01 - 50 몰%, 바람직하게는 0.05 - 10 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 - 5 몰%, 특히는 0.5 - 3 몰% 비율의 삼중항 방출체가 양호한 결과를 나타낸다는 것이 발견되었고, 상기 데이터는 중합체 내 존재하는 모든 반복 단위체에 대한 것이다. 선행 기술에 따르면, 효율적인 인광을 달성하기 위해서는 공중합체 및 혼합물 내 삼중항 방출체의 비율이 훨씬 더 높아야 하기 때문에, 이는 놀라운 결과이다. 본 발명에 따른 중합체를 사용하여 상기와 같이 낮은 비율의 삼중항 방출체로 매우 양호한 결과가 달성되며, 중합체의 가공성이 양호한데, 이는 보다 높은 비율의 삼중항 방출체를 사용하여도 언제나 달성되는 것은 아니다.

더욱이, 사용된 삼중항 방출체의 20 % 이상, 바람직하게는 30 % 이상, 특히 바람직하게는 50 % 이상, 특히 우선적으로는 모두가 중합체 사슬에 대해 3 개 이상의 결합, 특히 바람직하게는 정확히 3 개의 결합을 가짐으로써 분지점을 나타내는 것이 바람직하다는 것을 발견하였다. 또한, 삼중항 방출체만이 분지를 가지고, 다른 단위체는 가지지 않는 것이 바람직하다.

인광 공중합체에 결합된 삼중항 방출체는 바람직하게는 유기-금속성 착물이다. 유기금속성 화합물은 직접적인 금속-탄소 결합을 하나 이상 갖는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 또한, 전기적으로 중성인 삼중항 방출체 및 전기적으로 중성인 공중합체가 바람직하다.

삼중항 방출체는 바람직하게는 킬레이트성 리간드만, 즉, 2 개 이상의 결합 부위를 통해 금속에 배위 결합하는 리간드만 포함하고, 동일하거나 상이할 수 있는 2 개 또는 3 개의 2 자리 (bidentate) 리간드를 사용하는 것이 바람직하다. 킬레이트 착물의 보다 높은 안정성 때문에 킬레이트성 리간드가 바람직하다. 중합체 내 삼중항 방출체는 바람직하게는 하기 화학식 (1)의 구조를 가지고, 화학식 (1)의 단위체는 중합체에 대한 3 개 이상의 결합을 갖는다:

[화학식 (1)]



{식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기와 같다:

M 은 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, 원자 번호 > 38 인 주족 금속, 전이 금속 또는 란타계 원소이고;

DCy 는 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, 공여체 원자, 즉 자유 전자쌍을 갖는 원자, 바람직하게는 질소 또는 인을 하나 이상 함유하는 고리형 기이고, 상기 고리형 기는 상기 공여체 원자를 통해 금속에 결합되며, 하나 이상의 치환기 R¹ 을 함유할 수 있고; 기 DCy 및 CCy 는 공유결합을 통해 서로 결합되고, 또한 라디칼 R¹ 및 R² 를 통해 추가로 서로 연결될 수 있고;

CCy 는 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, 탄소 원자를 함유하는 고리형 기이고, 상기 고리형 기는 상기 탄소 원자를 통해 금속에 결합되며, 하나 이상의 치환기 R¹ 을 함유할 수 있고;

L 은 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, 2 자리-킬레이트성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 2 자리-킬레이트성 리간드이고;

R^1 은 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, 탄소수 1 내지 40 인 직쇄, 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $Si(R^2)_2$ 또는 $-CONR^2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로 대체될 수 있다), 또는 방향족 고리 원자 수가 5 내지 40 인 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^1 로 치환될 수 있다)이고; 여기서, 동일한 고리에서 뿐만 아니라, 2 개의 상이한 고리에서의 복수 치환기 R^1 은 함께 추가의 단일- 또는 다중고리형, 지방족 또는 방향족 고리계를 정의할 수 있고;

R^2 는 각각의 경우에, 동일하거나 상이하게, H, 또는 탄소수 1 내지 20 인 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

m 은 각각의 경우에 1, 2 또는 3, 바람직하게는 2 또는 3, 특히 바람직하게는 3 이고;

n 은 각각의 경우에 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1, 특히 바람직하게는 0 이다}.

중합체로의 연결은 하나 이상의 리간드를 통해, 바람직하게는 2 개 이상의 리간드를 통해, 특히 바람직하게는 3 개의 리간드를 통해 또는 4 개의 리간드를 통해 이루어질 수 있다.

통상적으로 1 개 초과와 금속성 중심을 특징으로 하는 금속 클러스터 (cluster) 및 다중고리형 삼중항 방출체 또한 바람직하다.

화학식 (1)의 단위체는 대칭적 또는 비대칭적 구조를 가질 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1)의 단위체는 대칭적 구조를 갖는다. 이는 화합물의 보다 용이한 합성 접근성 때문에 바람직하다. 따라서, 화학식 (1)의 단위체는 바람직하게는 동종리간드성 금속 착물, 즉, 한가지 유형의 리간드만을 갖는 금속 착물일 수 있다. 본 발명의 더욱 바람직한 구현예에서, 화학식 (1)의 단위체는 비대칭적 구조를 가질 수 있다. 이는 방출이 오직 하나의 리간드로부터 이루어지는 경우 방출성 면에서 이로울 수 있다. 따라서, 화학식 (1)의 단위체는 바람직하게는 이종리간드성 착물, 즉, 하나 초과와 상이한 리간드를 갖는 금속 착물일 수 있다.

바람직하게는, 금속 M 은 원자 번호 > 38 인 전이 금속 군으로부터 선택되고; 특히 바람직하게는, 금속 M 은 원자 번호 > 50 인 전이 금속 군으로부터 선택되고; 매우 특히 바람직하게는, 상기 금속은 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금 및 금 원소로부터 선택되고, 특히는 이리듐 및 백금이다.

삼중항 방출체는 중합체 사슬 내로 공유결합적으로 혼입된다. 중합체 내로의 착물 혼입을 촉진하기 위하여, 관능성 중합가능기가 착물 상에 존재하여야 한다. 여기서는, 먼저 완전한 착물을 형성하고, 예를 들면 할로젠화를 통해 그 위에서 관능화를 실시하는게 바람직할 수 있다. 또한, 리간드 상에서 관능화를 실시하고, 관능화된 리간드를 사용하여 착물을 형성하는 것이 바람직할 수 있다. (예를 들면, 스즈키 또는 야마모토 방법을 통한) 중축합 반응에서 단량체로 사용될 수 있는 상응하는 브롬화 착물의 예 및 이의 합성이 WO 02/068435 에 기재되어 있다.

또한, 추가의 공액화, 부분 공액화 또는 비공액화된 중합체, 올리고머, 덴드리머 또는 저분자량 화합물을 인광 중합체와 혼합하는 것이 바람직할 수 있다. 추가 성분의 첨가가 몇몇 적용에 적합하다는 것을 증명할 수 있는데; 즉, 예를 들면, 전자적으로 활성인 물질의 첨가를 통해 상응하는 혼합물에서 홀 또는 전자 주입, 또는 홀 또는 전자 전달을 향상시킬 수 있다. 추가 성분은 또한 단일항-삼중항 이동을 향상시킬 수 있거나 그 자체가 발광일 수 있다. 예를 들면, 용액의 점도 또는 형성된 필름의 형태를 조절하기 위해 전자적으로 불활성인 화합물을 첨가하는 것이 또한 도움이 될 수 있다. 본 발명은 또한 생성된 상기 혼합물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 하나 이상의 용매 중 본 발명에 따른 하나 이상의 인광 공중합체 또는 혼합물의 용액 및 제형물에 관한 것이다. 중합체 용액을 제조할 수 있는 방식은, 예를 들면, WO 02/072714, WO 03/019694 및 거기에 언급된 문헌에 기재되어 있다. 이러한 용액을 사용하여, 예를 들면 면적-코팅 (area-coating) 방법 (예를 들면, 스핀 코팅) 또는 인쇄 공정 (예를 들면, 잉크-젯 인쇄)을 통해 얇은 중합체 층을 생성할 수 있다.

본 발명에 따른 인광 공중합체는 PLED 에서, 특히 전계발광 물질 (= 방출성 물질)로서 이용될 수 있다. PLED 제조에 관하여, 일반적으로는, 개개의 경우에 맞게 조정되어야 하는 일반적인 방법을 이용한다. 이러한 유형의 방법이, 예를 들면, WO 04/037887 에 상세히 기재되어 있다. 일반적으로, 이러한 PLED 는 또한 하나 이상의 홀-주입층을 포함하고, 예를 들면 PEDOT (도핑된 폴리에틸렌디옥시티오펜 (doped polyethylenedioxythiophene))를 포함하고, 예를 들면, 수명을 늘리기 위해 방출층과 홀-주입층 사이에 중간층을 사용하는 것이 또한 적절한 것으로 판단될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 인광 공중합체의 PLED 에서의 용도에 관한 것이다.

또한, 본 발명은, 하나 이상의 층을 가지고, 상기 층 중 하나 이상이 본 발명에 따른 하나 이상의 인광 공중합체를 포함하는, PLED 에 관한 것이다.

본 발명에 따른 인광 공중합체는 선행 기술에 비해 하기와 같은 놀라운 잇점을 갖는다:

- 삼중항 방출체에 의한 발광 효율성은 선행 기술에 따른 공중합체에 비해 본 발명에 따른 공중합체에서 유사하거나 또는 더욱 양호하다. 이는 특히 EP 1138746 에 언급된 형광을 나타내는 분지형 공중합체와 비교하는 경우 해당되는데, 상기 형광은 금속 착물 대신 중합체 골격으로부터 기원하고, 그 결과 이의 효율성이 본 발명에 따른 공중합체에서보다 현저히 낮다. 금속 착물을 포함하지 않은 유사한 중합체와 저분자량 금속 착물의 혼합물과 비교시, 효율성이 또한 더 높다.
- 선행 기술에 따른 공중합체와 비교시 수명이 더욱 길다.
- 선행 기술에 따른 인광 혼합물과의 비교시, 성분 분리 문제가 본 발명에 따른 인광 공중합체의 경우에는 존재하지 않아, 해당 픽셀로부터 더욱 균일한 발광을 나타낸다.
- 본 발명에 따른 인광 중합체는 놀랍도록 높은 용해도를 가지고, 따라서 용액으로부터 매우 양호하게 또한 처리될 수 있다.
- 본 발명에 따른 인광 중합체는 간단한 방식으로 그리고 높은 수율로 합성 수득할 수 있으나 이는 선행 기술에 따른 중합체에는 해당되지 않는다. 그 결과, 삼중항 방출체 내 희귀 금속의 자원-보전 사용이 가능하다.
- 본 중합체는 선행 기술에 따른 중합체보다 적은 수의 삼중항 방출체를 포함한다. 이를 통해 희귀 금속의 자원-보전 이용에 또한 기여한다.

본 출원의 문맥 및 하기 실시예는 PLED 및 상응하는 디스플레이와 관련된 본 발명에 따른 인광 공중합체의 용도에 관한 것이다. 이런 한정된 기재에도 불구하고, 당업자는 다른 전자 소자에서의 추가적 사용을 위해, 예를 들어 몇몇 적용을 언급하자면, 유기 태양 전지 (O-SC), 비선형 광학 (non-linear optic), 유기 광학 검출기, 유기장-소광 소자 (organic field-quench device) (O-FQD) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)용으로 추가의 발명 단계 없이 또한 본 발명에 따른 중합체를 사용할 수 있다. 본 발명은 또한 이에 관한 것이다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명되나 본 발명이 이로써 제한되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1: 이리듐 화합물의 합성

a) 트리스(3-브로모페닐이소퀴놀린)이리듐 (**Ir1**)의 합성

WO 02/068435 에 기재된 바와 같이 트리스(페닐이소퀴놀린)이리듐(III)을 브롬화시켜, 단량체 **Ir1** 을 합성하였다.

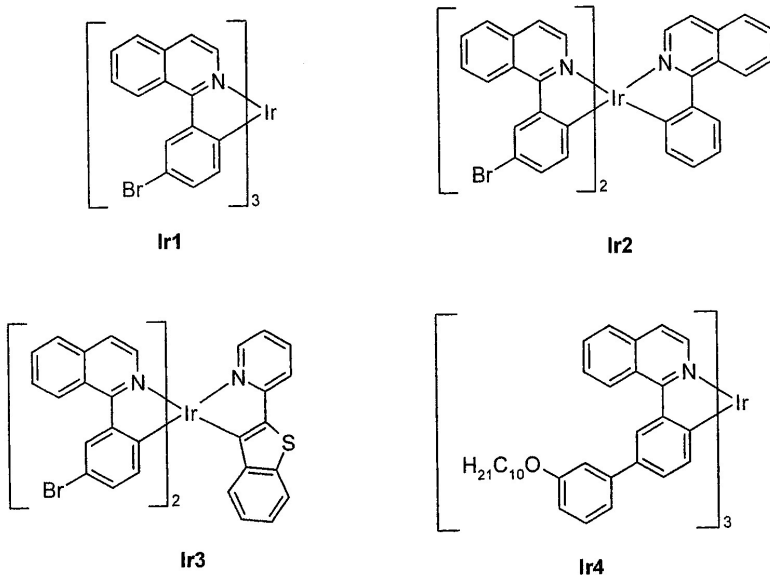
b) 비스(3-브로모페닐이소퀴놀린)(페닐이소퀴놀린)이리듐 (**Ir2**) 및 비스(3-브로모페닐이소퀴놀린)(벤조티에닐피리딜)이리듐 (**Ir3**)의 합성

비공개 특허 출원 DE 10350606.3 에 기재된 바와 같이 단량체 **Ir2** 와 **Ir3** 을 합성하였다.

c) 가용성 이리듐 화합물 (**Ir4**)의 합성

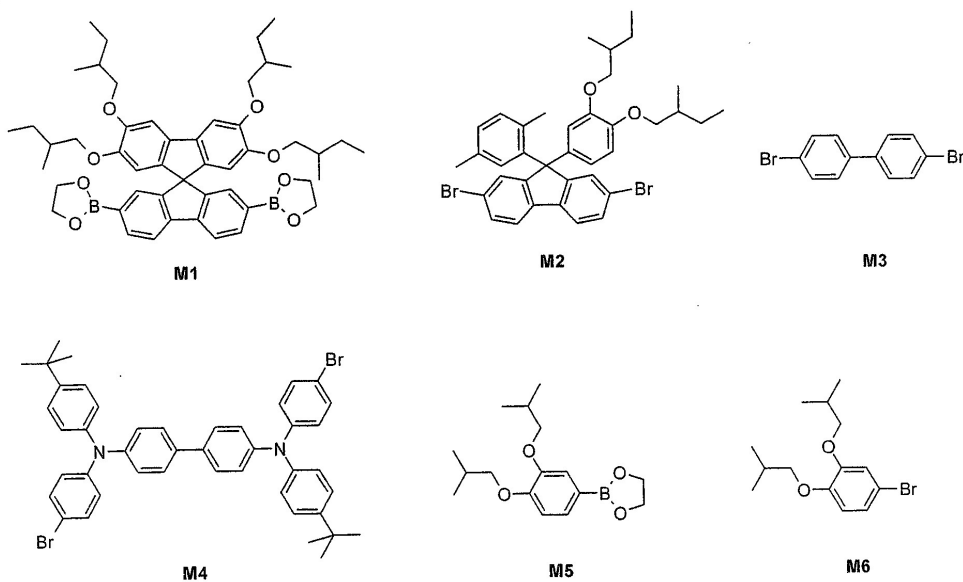
WO 04/026886 에 기재된 바와 같이 스즈키 커플링을 통해 이리듐 착물의 가용성 변형물 (**Ir4**)을 단량체 **Ir1**로부터 수득하였다.

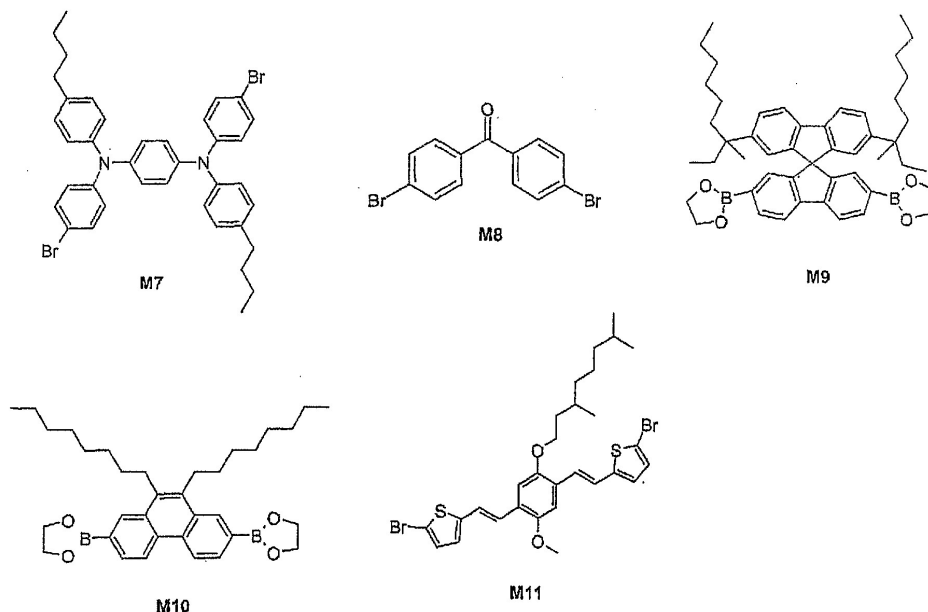
명확히 하기 위해, 상기 이리듐 화합물의 구조를 여기에 다시 나타낸다:



실시예 2: 추가 공단량체의 합성

사용되는 추가 공단량체 및 1관능성 화합물의 합성은 WO 02/077060 과 거기에서 언급된 문헌에 상세하게 기재되어 있다. 명확히 하기 위해, 이하에서 사용되는 공단량체 **M1** 내지 **M7** 을 여기에 다시 나타낸다:





실시예 3: 본 발명에 따른 인광 공중합체의 합성

WO 03/048225 에 일반적으로 기재된 바와 같이, 중합체를 스즈끼 커플링으로 합성하였다. 합성된 중합체 **P1** 내지 **P5** (실시예 5 내지 9), 및 비교 중합체 또는 비교 혼합물 **C1** 내지 **C3** (실시예 10 내지 13)의 조성을 그들의 물리적 특성과 함께 표 1 에 제시하였다.

실시예 4: 중합체성 발광 다이오드 (PLED) 의 제조

PLED 를 제조할 수 있는 방식은 WO 04/037887 과 거기에서 언급된 문헌에 상세히 기재되어 있다.

실시예 5 내지 17: 소자 예

제조된 모든 중합체를 또한 PLED 에서 조사하였다. 중합체의 조성 및 전계발광 결과를 표 1 에 제시하였다. 사용된 비교 예는 이리듐 착물 (**Ir2** 및 **Ir3**)의 2브로모 유도체를 사용하여 수득된 선형 (비분지형) 중합체였다. 금속 착물을 포함하지 않은 중합체와 이리듐 착물의 가용성 변형물 (**Ir4**) 및 3브로마화된 이리듐 단량체 (**Ir1**)의 혼합물을 또한 비교예로서 사용하였다.

[표 1]

본 발명에 따른 공중합체 및 비교 중합체 및 혼합물을 사용한 소자 결과

실시예	중합체	Ir 착물 ^a	다른 성분 ^a	다분산도	조대조물 / cd/A	U @ 100 cd/m ² IV	CIE x / y ^b	수명 ^c h
실시예5	P1	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M4, 1.4% M5, 0.4% M6	4.1	6.1	4.14	0.68 / 0.32	108
실시예6	P2	1.5% Ir1	50% M1, 38.5% M2, 10% M4, 1.9% M5, 0.4% M6	5.3	4.9	4.70	0.68 / 0.32	169
실시예7	P3	1% Ir1	50% M1, 39% M3, 10% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	5.0	4.65	0.68 / 0.32	214
실시예8	P4	1% Ir1	50% M1, 41% M2, 8% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	7.5	6.7	4.65	0.67 / 0.32	n. s.
실시예9	P5	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M7, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	7.4	5.41	0.68 / 0.32	66 ^d
실시예10	P6	1% Ir1	50% M1, 29% M2, 10% M4, 10% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	8.5	3.85	0.67 / 0.32	250 ^a
실시예11	P7	1% Ir1	50% M9, 26% M2, 8% M4, 15% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.6	7.1	3.68	0.67 / 0.32	530 ^a
실시예12	P8	1% Ir1	50% M10, 35% M2, 6% M4, 8% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	6.3	5.3	0.67 / 0.32	1300 ^d
실시예13	P9	0.02% Ir1	50% M1, 40% M2, 10% M4, 0.1% M11, 0.5% M5, 0.5% M6	2.9	7.4	3.9	0.35 / 0.39	130 ^a
실시예14 (비교)	C1	1% Ir2	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.3	1.9	6.9	0.66 / 0.31	119 ^e
실시예15 (비교)	C2	1% Ir3	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.2	4.3	5.2	0.68 / 0.32	50
실시예16 (비교)	C3	8 중량% Ir4 (혼합물)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	4.5	4.8	0.68 / 0.32	n. s.
실시예17 (비교)	C3	1 중량% Ir1 (혼합물)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	3.0	6.5	0.67 / 0.33	1

^a 단량체의 몰비율은 중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 몰%이다.

^b CIE 좌표: 1931년부타의 Commission Internationale de l'Eclairage 색도 좌표

^c 여기서 수명은 전류밀도 10 mA/cm²에서 발광 다이오드의 광밀도가 초기 광밀도의 절반으로 떨어지는 시간으로 정의된다.

^d 여기서 수명은 전류밀도 10 mA/cm²에서 측정되지 않았고, 대신 초기 휘도 800 cd/m²에서 측정되었다.

표 1에서 쉽게 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체는 비교 중합체 및 비교 혼합물에 비해 더욱 긴 수명과 동시에 상당히 높은 효율성 및 낮은 전압을 갖는다. 따라서, 예를 들면, 특히 실시예 10에서의 비교 중합체 C1은, 분지를 제외하고는 유사한 구조를 갖는, 본 발명에 따른 중합체 P1에 비해 효율성이 상당히 낮음과 동시에 가동 전압이 상당히 높다는 것이 명백하다. 상기 효과는 또한 비교 중합체 C2에서도 동일하게 발생하는데; 여기서, 수명 또한 2 배 초과로 짧다. 비교 혼합물 (실시예 12, 중합체 C3 중 이리듐 착물 Ir4)에서, 허용가능한 효율성을 위해 상당히 높은 비율의 이리듐 화합물을 필요로 하고, 상기 효율성은 본 발명에 따른 중합체 보다 여전히 더 낮다는 것이 명백하다. 비교예 13 (비교 중합체 C3 내로 혼합된 Ir1)은 본 발명에 따른 중합체 내에서 단량체 Ir1이 실제로 중합체에 공유 결합되는 것을 나타내는데, 이는 상기 비교 혼합물의 효율성이 상당히 낮고, 전압이 상당히 높으며, 수명이 100 배 초과로 짧기 때문이다.

专利名称(译)	电致发光聚合物		
公开(公告)号	KR1020070033416A	公开(公告)日	2007-03-26
申请号	KR1020077000385	申请日	2005-07-06
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	SCHULTE NIELS 신테닐스 HEUN SUSANNE 호인주자네 BACH INGRID 바흐잉리트 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필리프 TREACHER KEVIN 트레처케빈		
发明人	신테닐스 호인주자네 바흐잉리트 슈퇴셀필리프 트레처케빈		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 C08G61/02 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1425 C09K2211/1029 H01L51/0059 C09K2211/1092 Y10S428/917 C08G61/12 C08G2261/3142 H01L51/0039 C08G2261/312 C09K2211/1416 C08G61/02 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 C08G2261/374 C09K2211/1007 H05B33/14 H01L51/0043 C09K2211/1433 H01L51/5016 C09K2211/1491 Y02E10/549		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	102004032527 2004-07-06 DE		
其他公开文献	KR101206313B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含3种官能团三重态发光的磷光共聚物。非常根据本发明的聚合物是溶解性的;容易进入组成;由于在有机发光二极管中使用比根据现有技术的比较器,比较器是合适的。

