



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월24일
 (11) 등록번호 10-1215160
 (24) 등록일자 2012년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/06 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01)
 C08L 65/00 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7007587
 (22) 출원일자(국제) 2004년10월21일
 심사청구일자 2009년10월19일
 (85) 번역문제출일자 2006년04월20일
 (65) 공개번호 10-2006-0090833
 (43) 공개일자 2006년08월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/011888
 (87) 국제공개번호 WO 2005/040302
 국제공개일자 2005년05월06일
 (30) 우선권주장
 10 2004 003 008.1 2004년01월20일 독일(DE)
 103 49 033.7 2003년10월22일 독일(DE)

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
호인 주잔네
 독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23
쇼이리히 레네
 독일 64846 그로쓰-침메른 베르타 폰 슈트너 슈트라세 34
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
 W02002077060 A1

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **전기발광을 위한 새로운 물질 및 그 용도**

(57) 요약

본 발명은 구조적 단위체 L=X 및 부가적으로 트리플렛 상태에서 빛을 방사하는 구조적 단위체를 함유하는 유기 반도체와 관련한다. 본 발명에 따른 물질은 종래 기술에 따른 비교 물질보다 용해성이 더 높고, 합성하기 더 쉽고, 그러므로 유기 발광 다이오드에서의 용도에 대해 더 적합하다.

(72) 발명자

뷔징 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 리더바허슈트라쎄 5

팔코우 오텔리

독일 60489 프랑크푸르트 뢰텔하이머 파크베크 18

게르하르트 안야

독일 97209 바이트쇠히하임 훔볼트슈트라쎄 29

슈퇴셀 필리프

독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진링 17

페슈트베버 호르스트

독일 34830 길저베르크-빈터샤이트 덴크말슈트라쎄
6

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는 유기 반도체:

- (A) 하나 이상의 중합체,
- (B) 하나 이상의 구조적 단위체 L=X

[여기서 사용된 기호에는 하기를 적용한다:

L 은 각 경우에, 동일하거나 다르게, $(R^1)(R^2)C$, $(R^1)P$, $(R^1)As$, $(R^1)Sb$, $(R^1)Bi$, $(R^1)(R^2)(R^3)P$, $(R^1)(R^2)(R^3)As$, $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$, $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$, $(R^1)(R^2)S$, $(R^1)(R^2)Se$, $(R^1)(R^2)Te$, $(R^1)(R^2)S(=O)$, $(R^1)(R^2)Se(=O)$ 또는 $(R^1)(R^2)Te(=O)$ 이고;

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, 만약 L이 S, Se 또는 Te를 나타내면 X는 S 또는 Se가 아니라는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이고;

R^1 , R^2 , R^3 은 각 경우에, 동일하거나 다르게, H, F, CN, $N(R^4)_2$, 탄소수 1 내지 40의 직쇄의, 분지된 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이며, 이는 R^5 로 치환되거나 또는 비치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^6$, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ 또는 $-CONR^6-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40의 방향족 또는 헤테로-방향족 고리 계로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있고, 여기서 둘 이상의 치환체 R^1 , R^2 및/또는 R^3 은 또한 서로 모노- 또는 폴리-시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 계를 형성할 수 있고; 여기서의 하나의 구조적 단위 상의 모든 치환체 R^1 내지 R^3 은 H 또는 F가 아니어야 하고; R^1 내지 R^3 기는 또한 임의로 상기 중합체에 대해 결합을 가질 수 있고;

R^4 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, 탄소수 1 내지 22의 직쇄의, 분지된 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 쇠이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 비-인접 탄소 원자는 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 H 원자는 불소, 탄소수 1 내지 40의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시기로 대체될 수 있고, 이는 또한 하나 이상의 라디칼 R^6 , 또는 OH 또는 $N(R^5)_2$ 로 치환될 수 있고;

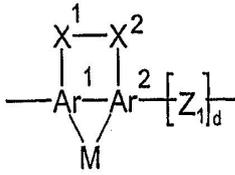
R^5 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, R^4 또는 CN, $B(R^6)_2$ 또는 $Si(R^6)_3$ 이고;

R^6 은 각 경우에, 동일하거나 다르게, H 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다, 및

- (C) 하나 이상의 트리플렛 방사체 (triplet emitter);

한 중합체는 공유결합된 트리플렛 방사체를 함유하고, 다른 중합체는 테트라페닐디아미노비페닐 단위체 및 디페닐 술폰 에테르 또는 디페닐 케톤 에테르 단위체를 포함하는 공중합체인, 두 중합체의 혼합물이 배제되는 것을 조건으로 하고; 또한 한편으로 공유결합된 트리플렛 방사체 및 다른 한편으로 하기 화학식 (a)의 단위체를 함유하는 중합체는 본 발명에서 배제되는 것을 조건으로 한다:

[화학식 a]



[여기서 Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 4가 방향족 탄화수소기 또는 4가 헤테로시클릭기를 나타내고;

단위체 X¹ 및 X² 중의 하나는 C(=O) 또는 C(R¹)(R²)를 나타내고 다른 것은 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, Si(R³)(R⁴), N(R⁵), B(R⁶), P(R⁷) 또는 P(=O)(R⁸)을 나타내고; 여기서 식 (a) 의 라디칼 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기 또는 시아노기를 나타내고,

M은 화학식 (b), 화학식 (c) 또는 화학식 (d)로 표시되는 기를 나타낸다:

[화학식 b]



(여기서 Y¹ 및 Y²는 각각 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R⁹)(R¹⁰), Si(R¹¹)(R¹²), N(R¹³), B(R¹⁴), P(R¹⁵) 또는 P(=O)(R¹⁶) 을 나타내고, 여기서 화학식 (b)의 라디칼 R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기 또는 시아노기를 나타내고,

여기서 Y¹ 및 Y²는 Y¹이 C(R⁹)(R¹⁰) 또는 Si(R¹¹)(R¹²)이 아니라면 동일하지 않다);

[화학식 c]



(여기서 Y³ 및 Y⁴는 각각 독립적으로 N, B, P, C(R¹⁷) 또는 Si(R¹⁸)을 나타내고;

화학식 (c)의 라디칼 R¹⁷ 및 R¹⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기 또는 시아노기를 나타낸다);

[화학식 d]



(여기서 Y⁵는 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R¹⁹)(R²⁰), Si(R²¹)(R²²), N(R²³), B(R²⁴), P(R²⁵) 또는 P(=O)(R²⁶)을 나타내고;

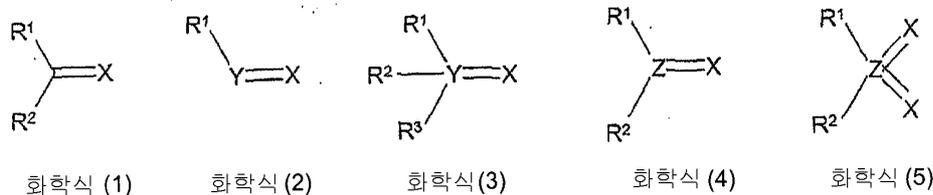
여기서 화학식 (d)의 라디칼 R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기 또는 시아노

기를 나타낸다);

Z¹은 -CR³⁶=CR³⁷- 또는 -C≡C-을 나타내고; R³⁶ 및 R³⁷은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가 헤테로 시클릭기 또는 시아노기를 나타내고; d는 0 또는 1을 나타낸다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 구조적 단위체 L=X가 하기 화학식 (1) 내지 (5)에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:



[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 N-R⁴이다;

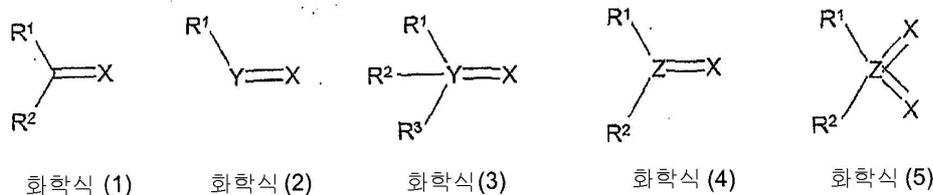
Y 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

Z 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

R¹ 내지 R⁶ 은 제 1 항 에서 기재된 바와 동일한 의미를 갖는다].

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 유기 반도체가 0.5중량% 이상의 하나 이상의 중합체, 1중량% 이상의 하나 이상의 구조적 단위체 L=X 또는 하기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체 및 0.1중량% 이상의 하나 이상의 트리플렛 방사체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:



[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 N-R⁴이다;

Y 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

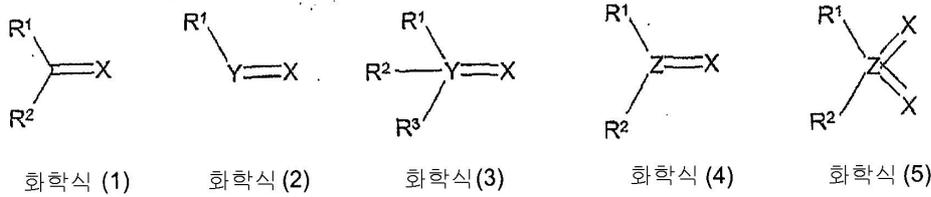
Z 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

R¹ 내지 R⁶ 은 제 1 항 에서 기재된 바와 동일한 의미를 갖는다].

청구항 4

하기를 포함하는 제 1 항에 따른 유기 반도체:

(A) 하나 이상의 구조적 단위체 L=X 또는 하기 화학식 (1) 내지 (5)의 하나 이상의 구조적 단위체를 함유하는 1-100몰%의 하나 이상의 반복 단위체 (MONO1) 를 포함하는 5-99.9중량%의 하나 이상의 중합체 (POLY1):



[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이다;

Y 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

Z 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

R^1 내지 R^6 은 제 1 항 에서 기재된 바와 동일한 의미를 갖는다];

및

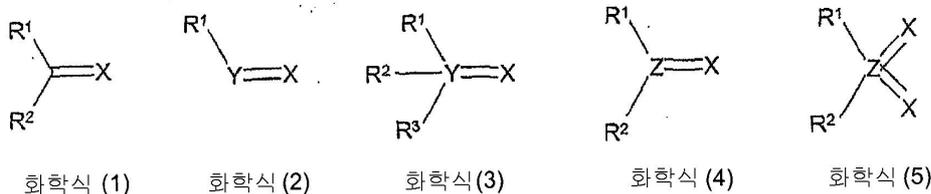
(B) 0.1-95중량%의 하나 이상의 트리플렛 방사체 (TRIP1).

청구항 5

하기를 포함하는 제 1 항에 따른 유기 반도체:

(A) 0.5-99.5몰%의 공유결합된 하나 이상의 트리플렛 방사체 (TRIP2) 를 포함하는 0.5-99중량%의 하나 이상의 중합체 (POLY2); 및

(B) 하나 이상의 구조적 단위체 $L=X$ 또는 하기 화학식 (1) 내지 (5)의 하나 이상의 구조적 단위체를 함유하고, 상온에서 유리-유사 층을 형성할 수 있는 1-99.5중량%의 하나 이상의 화합물 (COMP1):



[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이다;

Y 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

Z 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

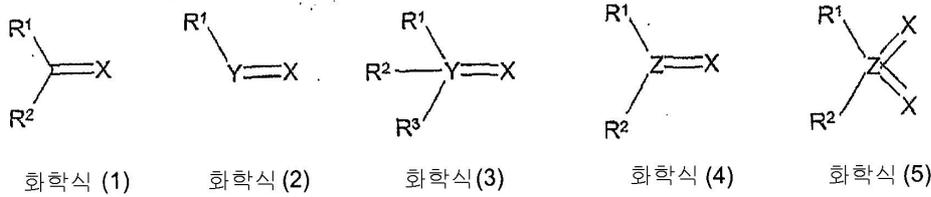
R^1 내지 R^6 은 제 1 항 에서 기재된 바와 동일한 의미를 갖는다].

청구항 6

하기를 포함하는 제 1 항에 따른 유기 반도체:

(A) 0.5-98.9중량%의 중합체 (POLY3); 및

(B) 하나 이상의 구조적 단위체 $L=X$ 또는 하기 화학식 (1) 내지 (5)의 하나 이상의 구조적 단위체를 함유하고 상온에서 유리-유사 층을 형성할 수 있는, 1-99중량%의 하나 이상의 화합물 (COMP1):



[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이다;

Y 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

Z 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

R^1 내지 R^6 은 제 1 항 에서 기재된 바와 동일한 의미를 갖는다]; 및

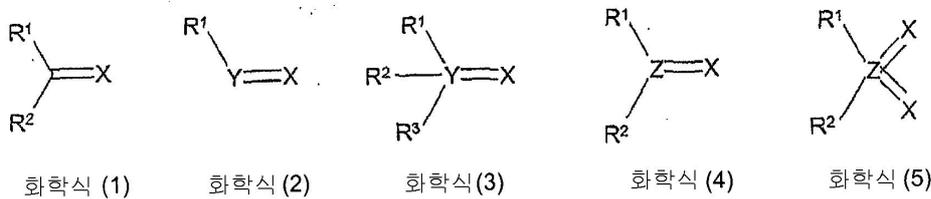
(C) 0.1-95중량%의 하나 이상의 트리플렛 방사체 (TRIP1).

청구항 7

하기를 포함하는 제 1 항에 따른 유기 반도체:

(A) 0.5-99중량%의 하나 이상의 중합체 (POLY3); 및

(B) 하나 이상의 트리플렛 방사체에 공유결합된 하기 화학식 (1) 내지 (5)의 하나 이상의 구조적 단위체 또는 하나 이상의 구조적 단위체 $L=X$ 를 함유하고, 여기서 (TRIP3) 내의 적어도 하나의 기 X가 자유 형태 및 금속 원자에 배위되지 않아야 하는 제한이 있는, 트리플렛 방사체와 구조적 단위체 $L=X$ 사이의 결합이 두 단위체의 임의의 위치에서 발생할 수 있는 1-99.5중량%의 화합물 (TRIP3):



[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이다;

Y 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

Z 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

R^1 내지 R^6 은 제 1 항 에서 기재된 바와 동일한 의미를 갖는다].

청구항 8

하기를 포함하는 중합체 POLY4 인 유기 반도체:

(A) 하나 이상의 구조적 단위체 $L=X$ 를 함유하는 5-99.9몰%의 하나 이상의 반복 단위체 MONO1

[여기서 기호 L, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 제 1 항 하에서 기술된 바와 같은 의미를 갖는다]; 및

(B) 0.1-95몰%의 하나 이상의 트리플렛 방사체 TRIP2.

청구항 9

제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가 공액 (conjugated), 부분적 공액, 교차-공액 또는 비-공액된 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 10

제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체가 추가로 구조적 요소를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 상기 기호에 하기가 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:

X 는 0, S 또는 $N-R^4$ 를 나타내고;

Y 는 P 또는 As를 나타내고;

Z 는 S 또는 Se를 나타내고;

R^1-R^6 은 제 1 항에 따라 정의되며, 여기서 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 각 구조적 단위체의 하나 이상의 치환체 R^1 내지 R^3 은 탄소수 1 내지 40의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계를 나타내며, 이는 하나 이상의 치환체 R^4 로 치환되거나 비치환될 수 있다.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 상기 기호에 하기가 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:

X 는 0 또는 $N-R^4$ 를 나타내고;

Y 는 P를 나타내고;

Z 는 S를 나타내고;

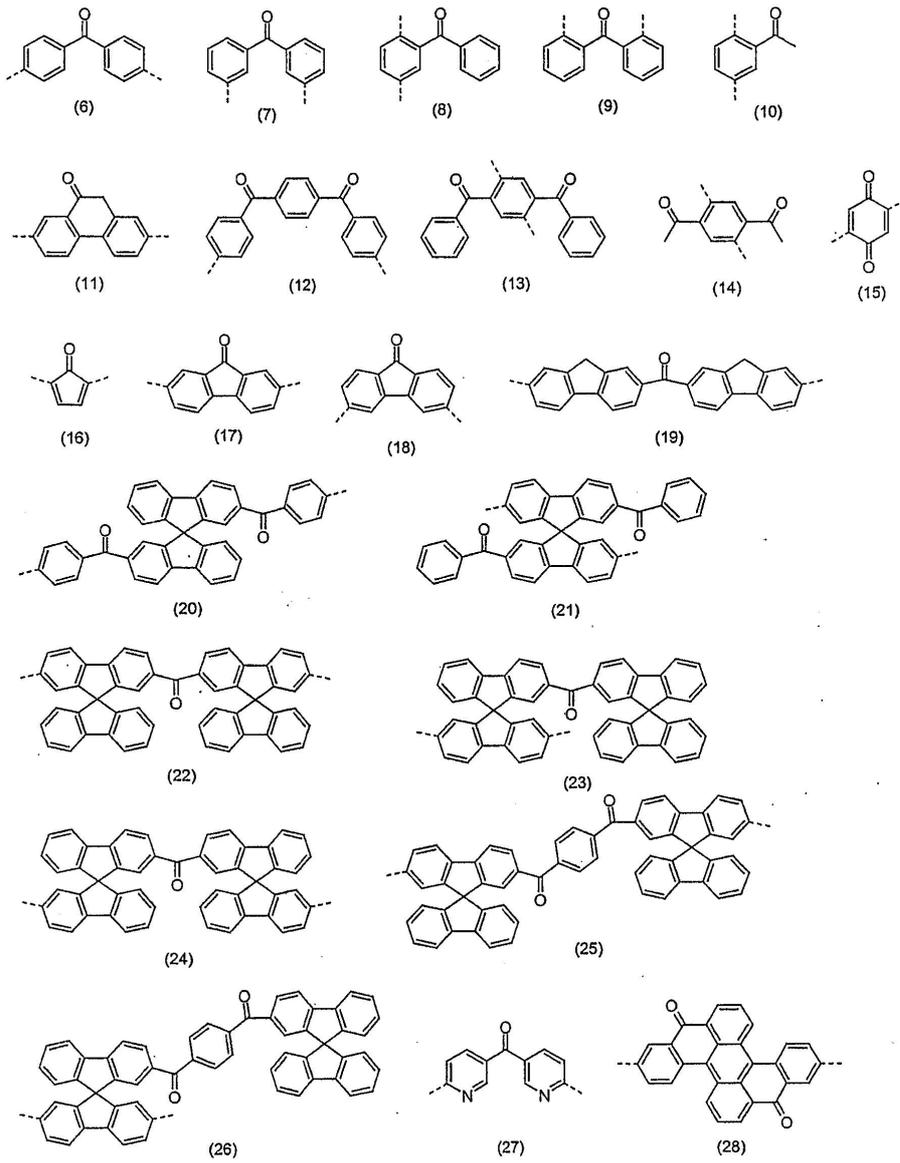
R^1-R^6 은 제 11 항에 따라 정의되며, 여기서 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 각 구조적 단위체의 모든 치환체 R^1 내지 R^3 은 탄소수 1 내지 40의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계를 나타내며, 이는 하나 이상의 치환체 R^4 로 치환되거나 비치환될 수 있다.

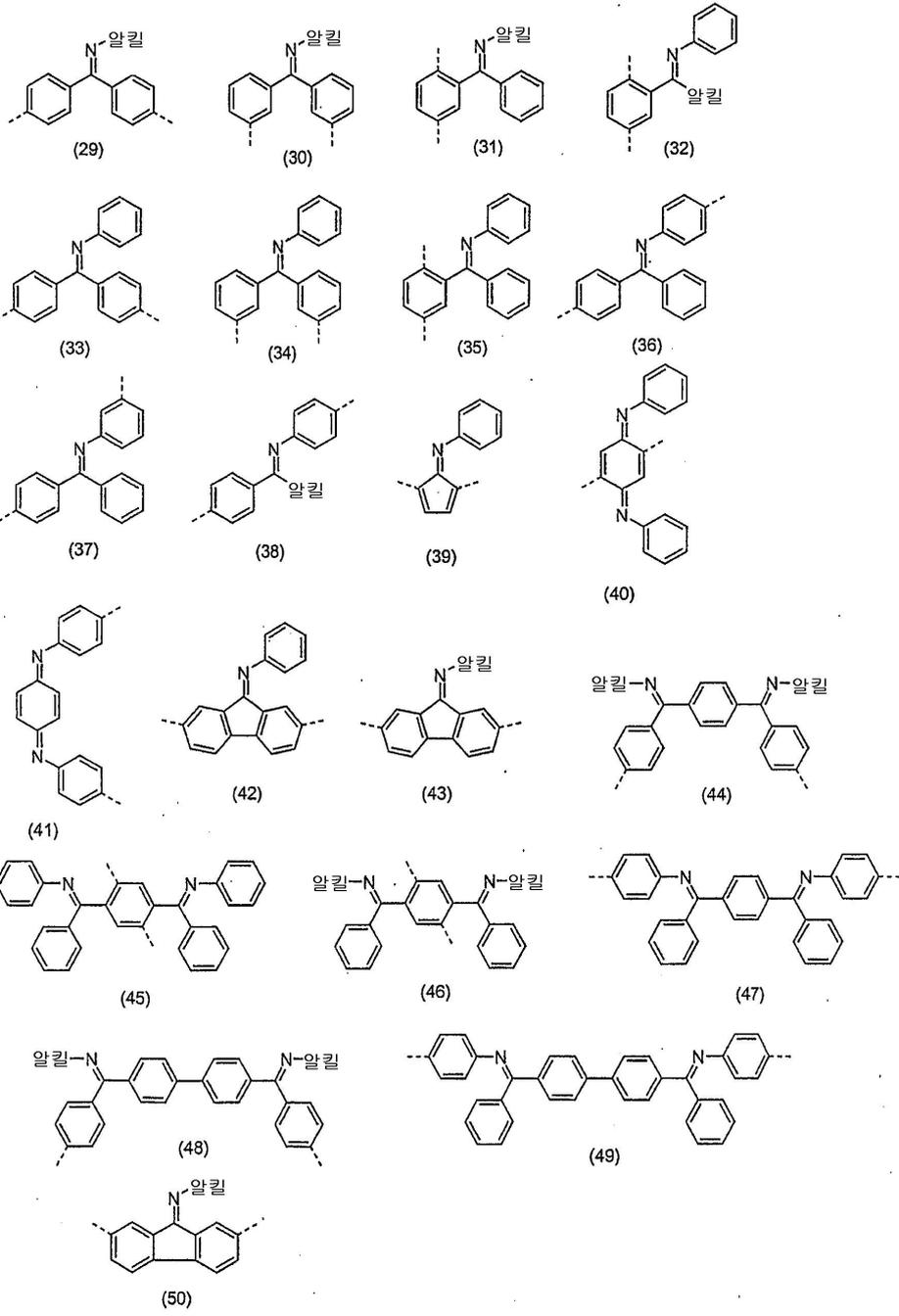
청구항 13

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 상기 라디칼 R^1 내지 R^3 이 9,9'-스피로비플루오렌을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 14

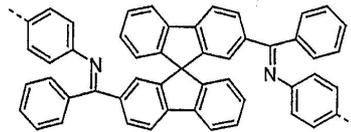
제 4 항 또는 제 8 항에 있어서, 구조적 요소 $L=X$ 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 요소를 함유하는 상기 반복 단위체 (MONO1) 가 하기 화학식 (6) 내지 (148)에서 선택되고, 이는 치환 또는 비치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:







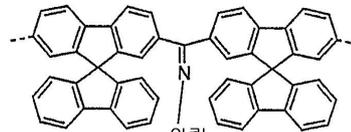
(51)



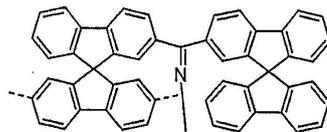
(52)



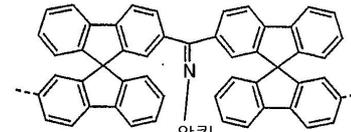
(53)



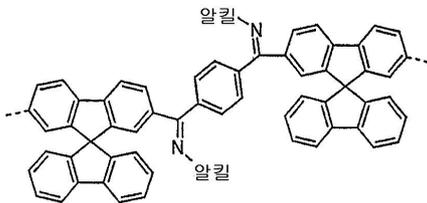
(54)



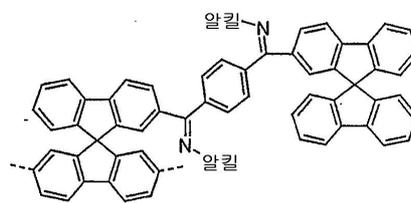
(55)



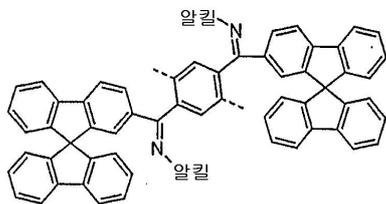
(56)



(57)



(58)



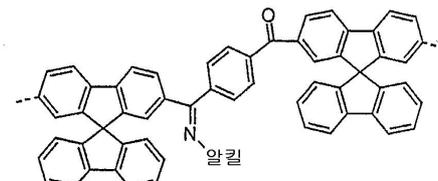
(59)



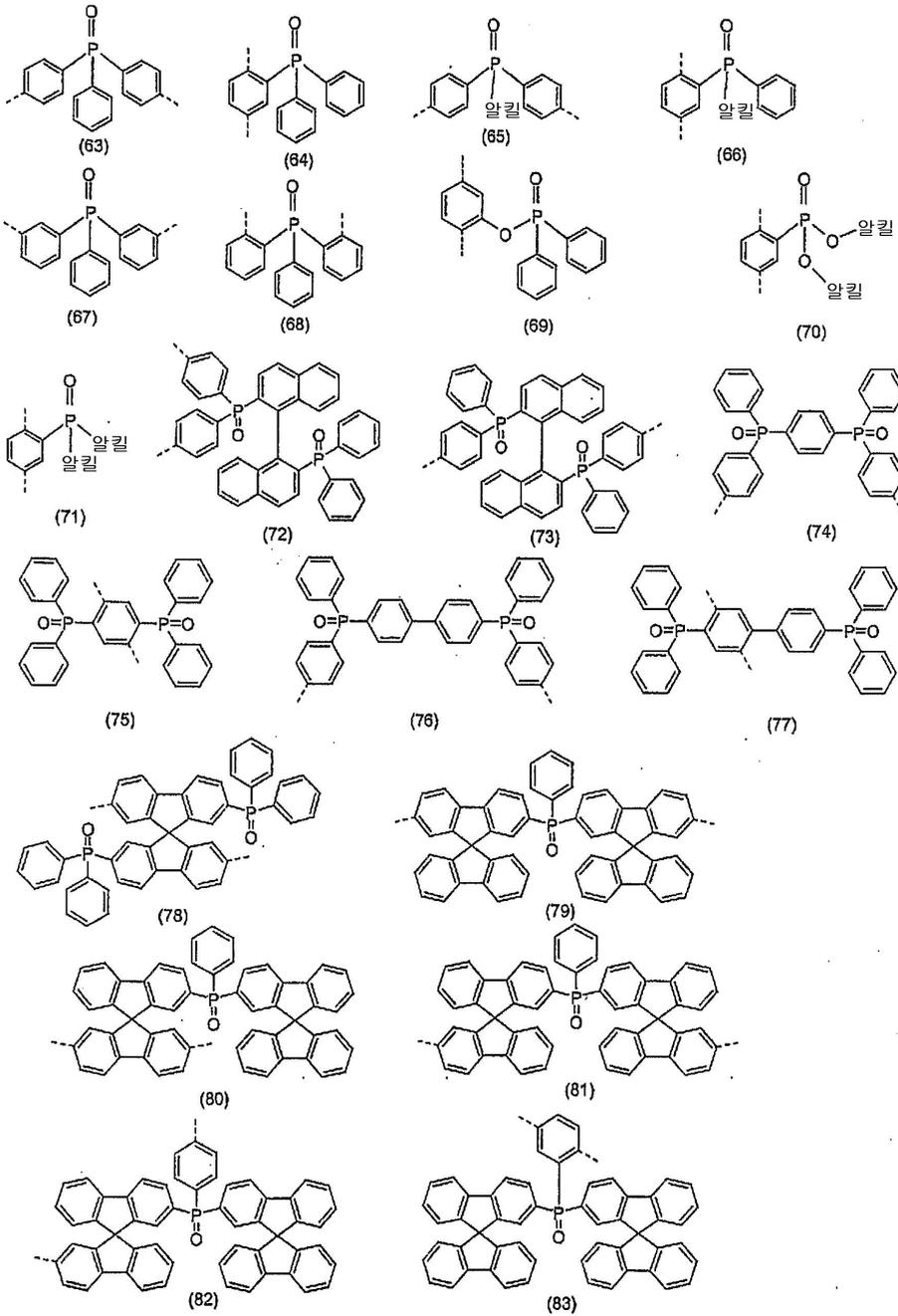
(60)

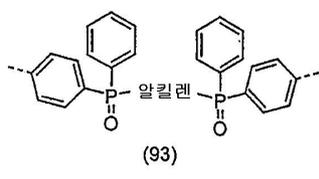
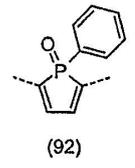
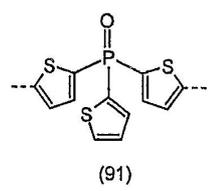
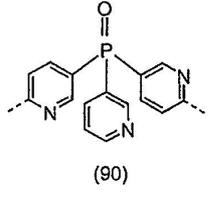
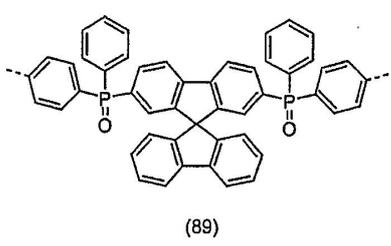
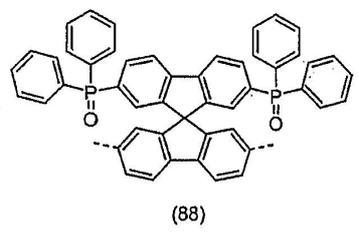
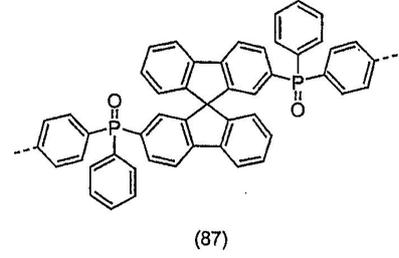
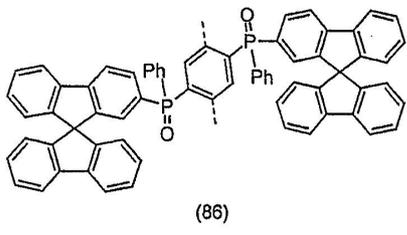
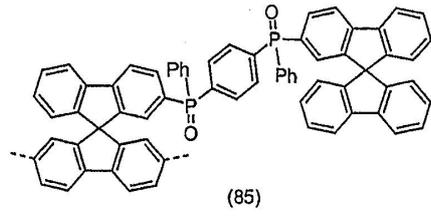
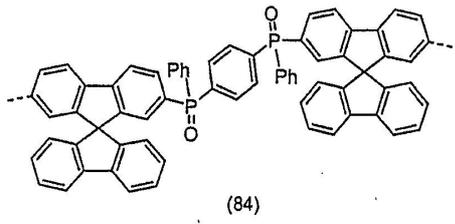


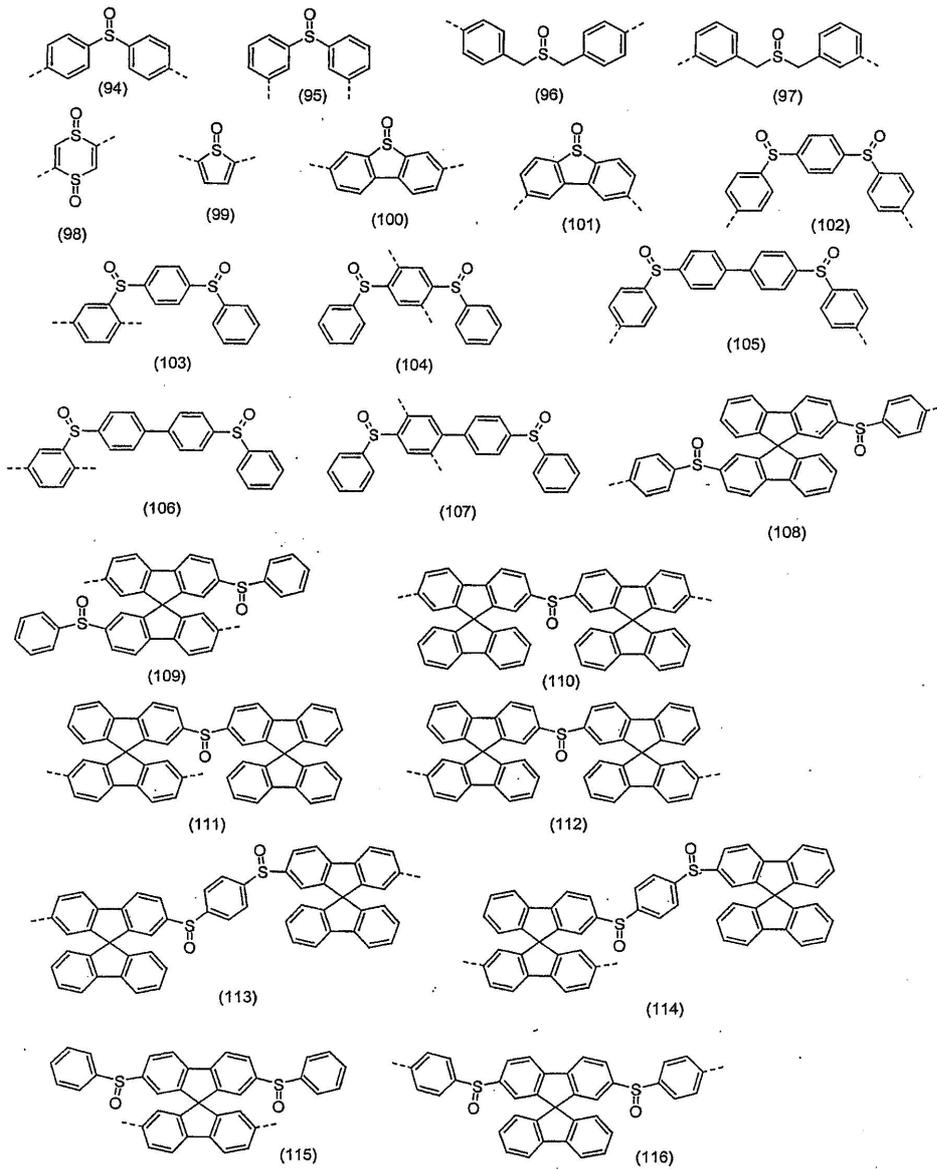
(61)

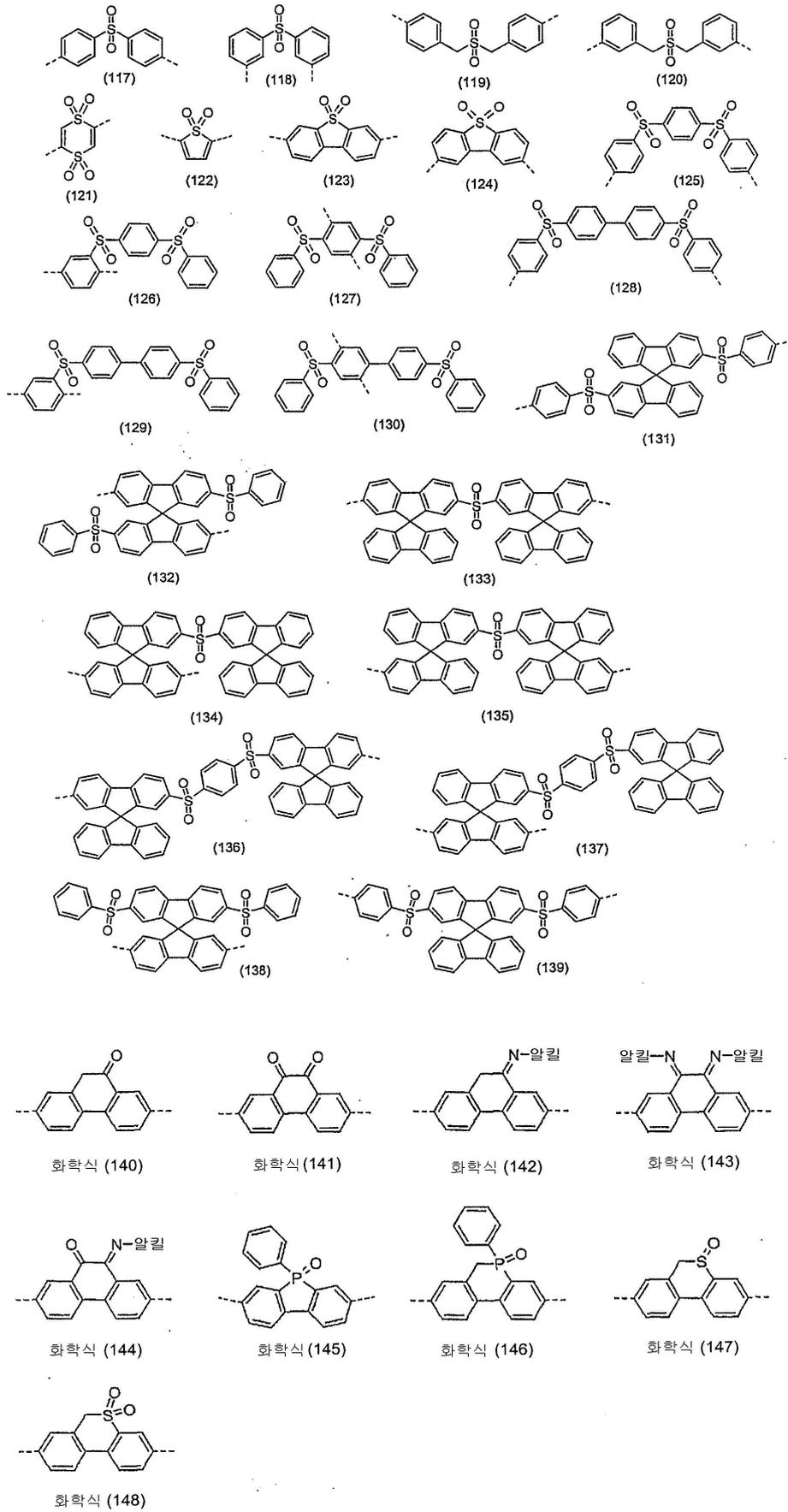


(62)









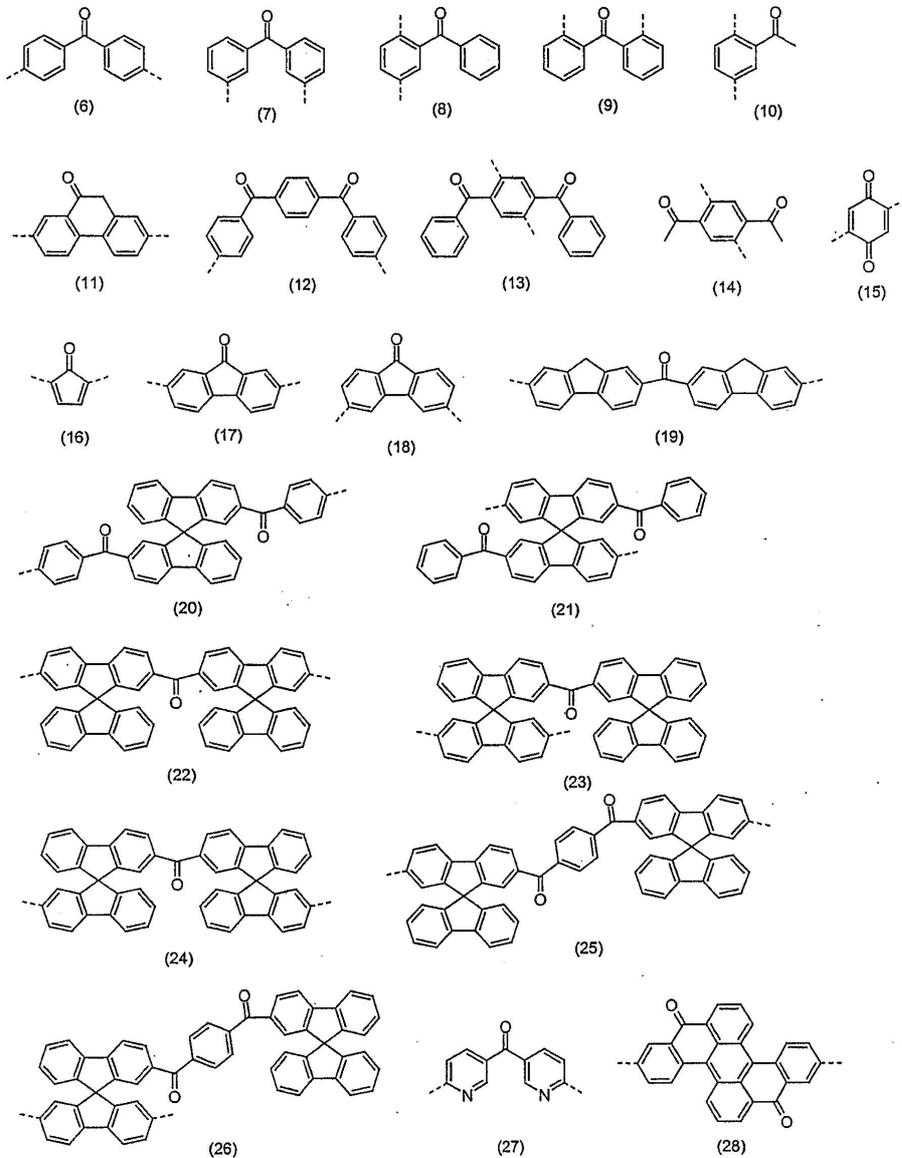
청구항 15

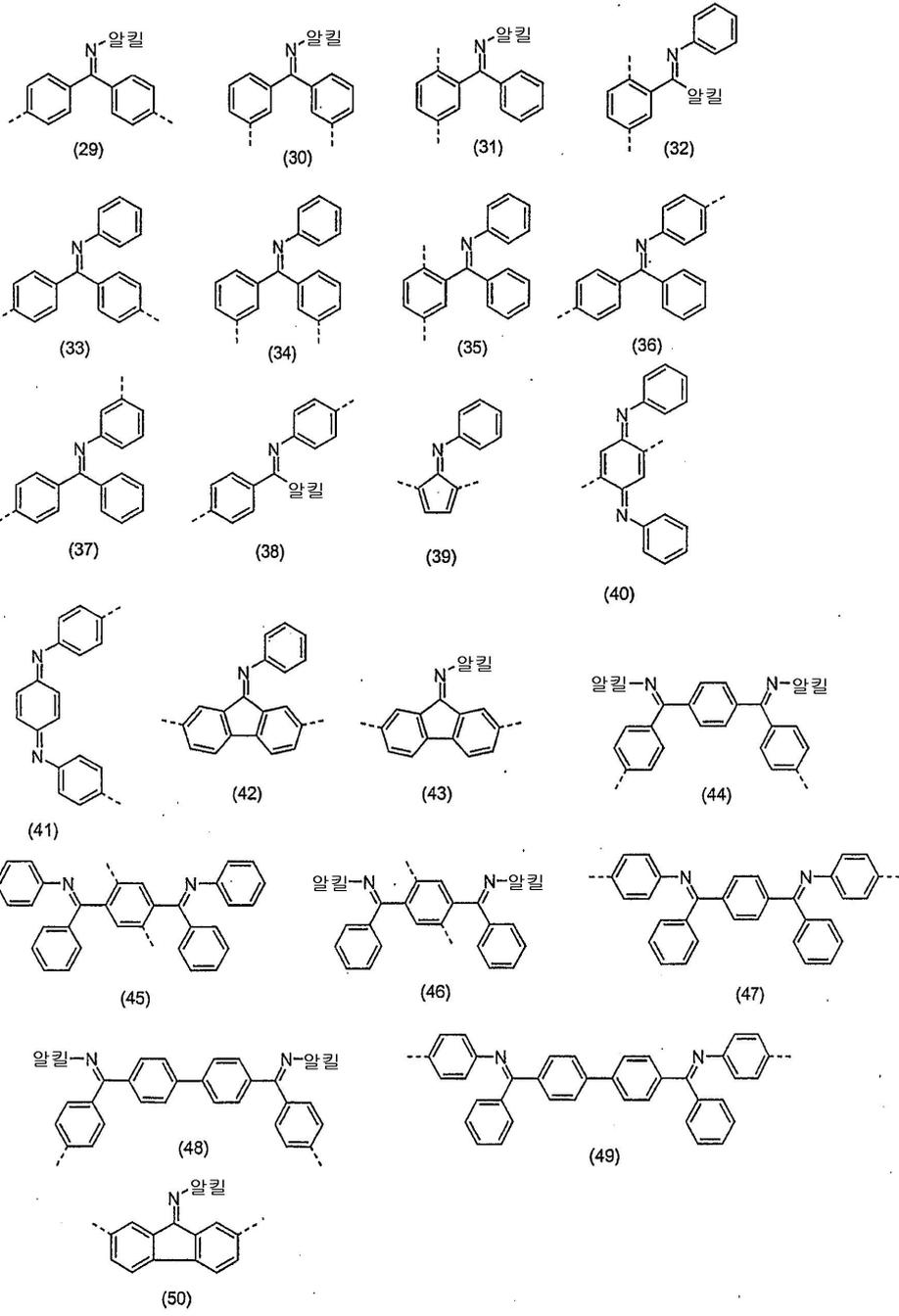
제 1 항에 있어서, 상기 중합체는 방향족 폴리케톤, 방향족 폴리포스핀 산화물 또는 방향족 폴리술폰 (그 각각

은 또한 더 양호한 용해성을 위하여 또한 치환될 수 있음) 폴리카복시산 유도체, 주쇄 폴리에스테르, 측쇄 폴리에스테르, 폴리(글리콜산), 폴리(락트산), 폴리(ϵ -카프로락톤), 폴리아크릴레이트, 폴리(히드록시벤조산), 폴리(알킬렌 테레프탈레이트), 폴리카복시 무수물, 폴리아미드, 폴리(ϵ -카프로락탐), 폴리캡티드, 폴리아라미드, 폴리벤즈아미드, 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드), 폴리(에스테르-이미드), 폴리(에테르-이미드), 폴리카보네이트, 폴리(에스테르-코-카보네이트), 폴리(이소시아누레이트), 폴리우레탄, 폴리에스테르-폴리우레탄, 폴리(테레프탈레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리(페닐 아크릴레이트), 폴리(시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 에스테르), 폴리(비닐 아세테이트), 측쇄 폴리포스핀 산화물, 폴리에테르 케톤 (PEK), 폴리에테르 술폰, 폴리술폰아미드, 폴리술폰이미드, 폴리(비닐 케톤), 방향족 폴리비닐 케톤, 치환 또는 비치환 폴리(비닐벤조페논), 폴리스티렌-유사 케톤, 폴리카바젠, 폴리니트릴, 폴리이소니트릴, 폴리스티렌, PVK (폴리비닐카바졸) 또는 이들의 유도체의 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 16

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 구조적 요소 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 요소를 포함하는 상기 화합물 (COMP1) 이 하기 화학식 (6) 내지 (148)에서 선택되고, 이는 치환 또는 비치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:







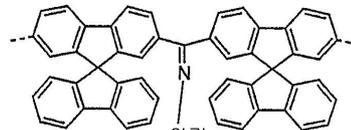
(51)



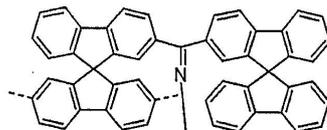
(52)



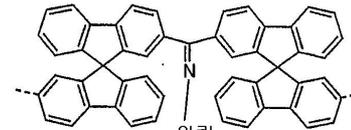
(53)



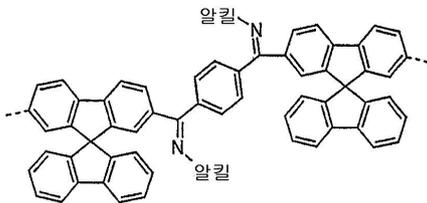
(54)



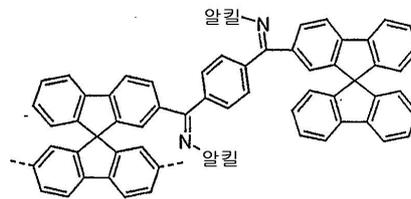
(55)



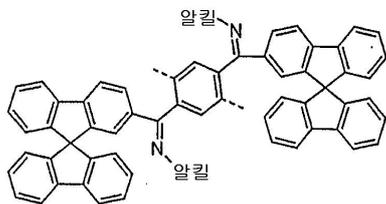
(56)



(57)



(58)



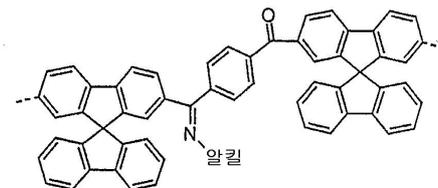
(59)



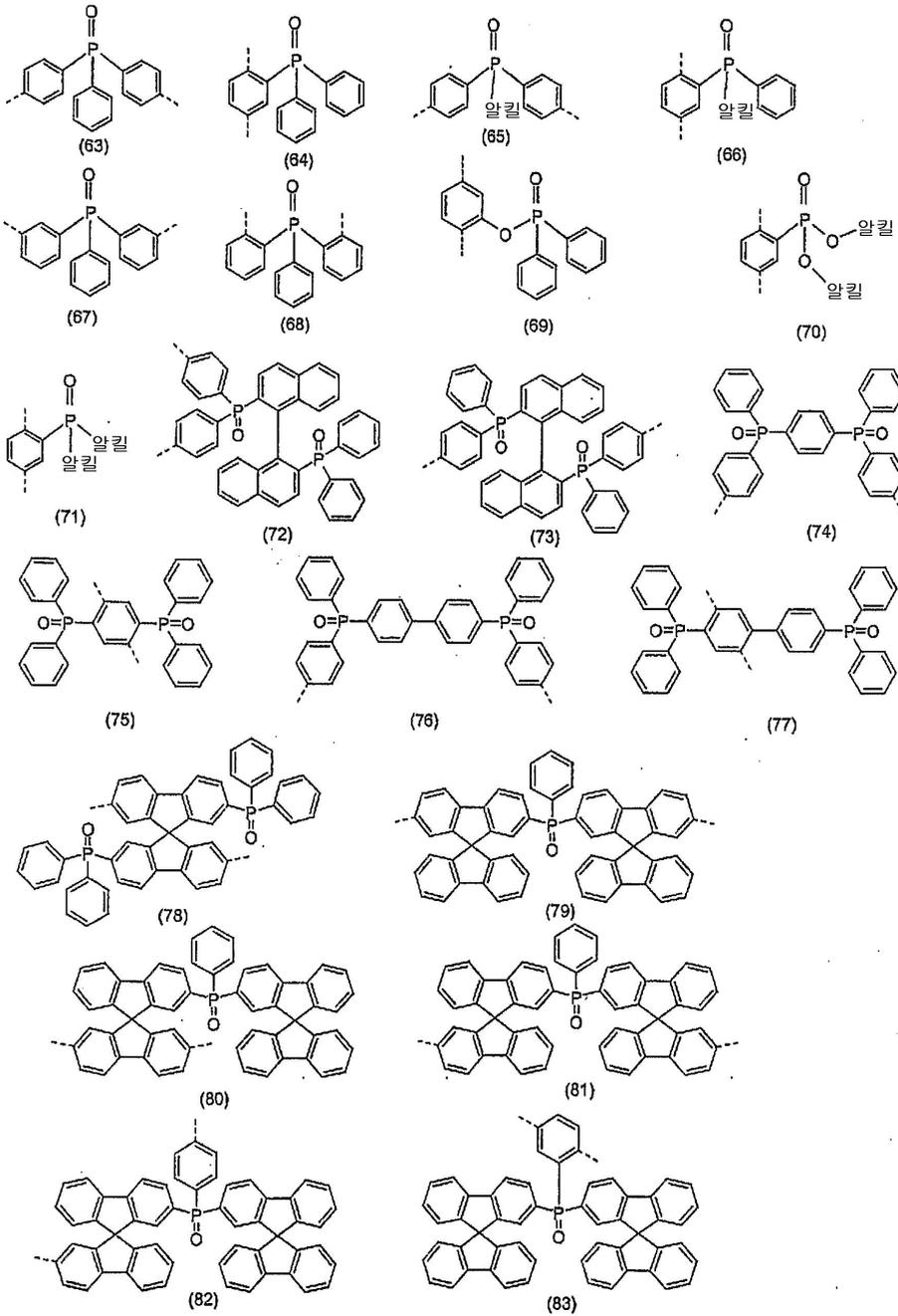
(60)

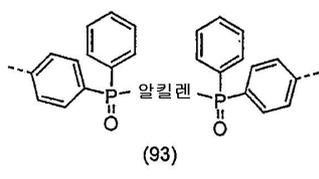
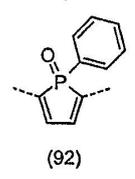
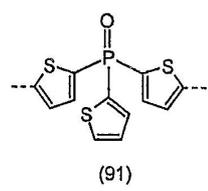
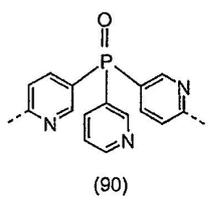
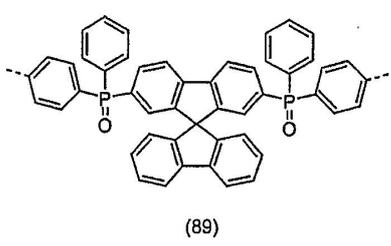
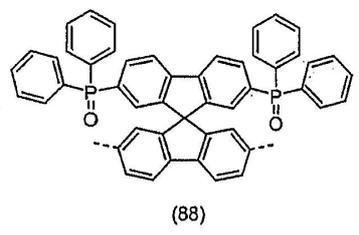
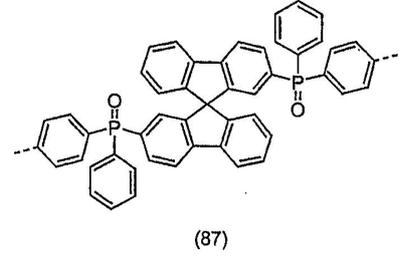
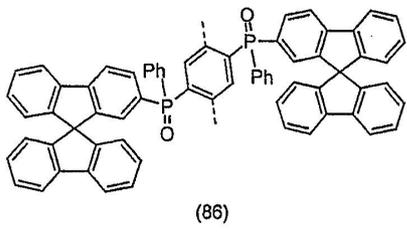
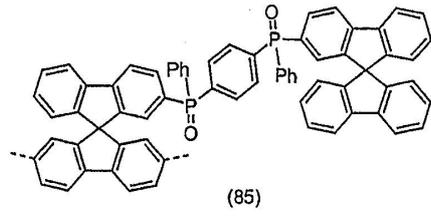
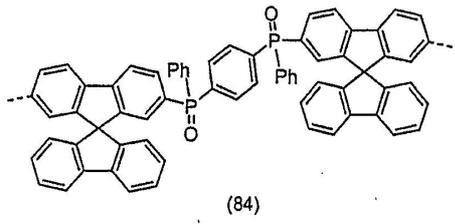


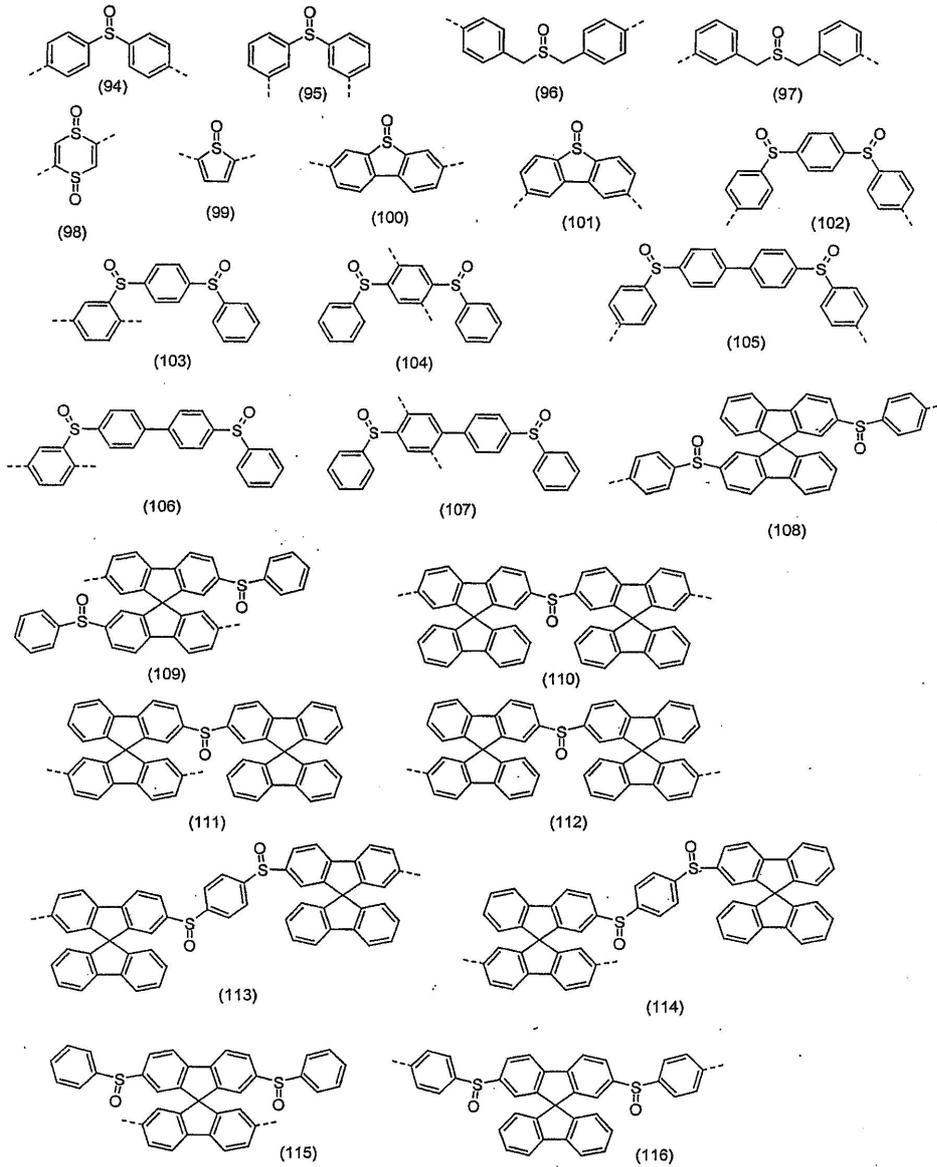
(61)

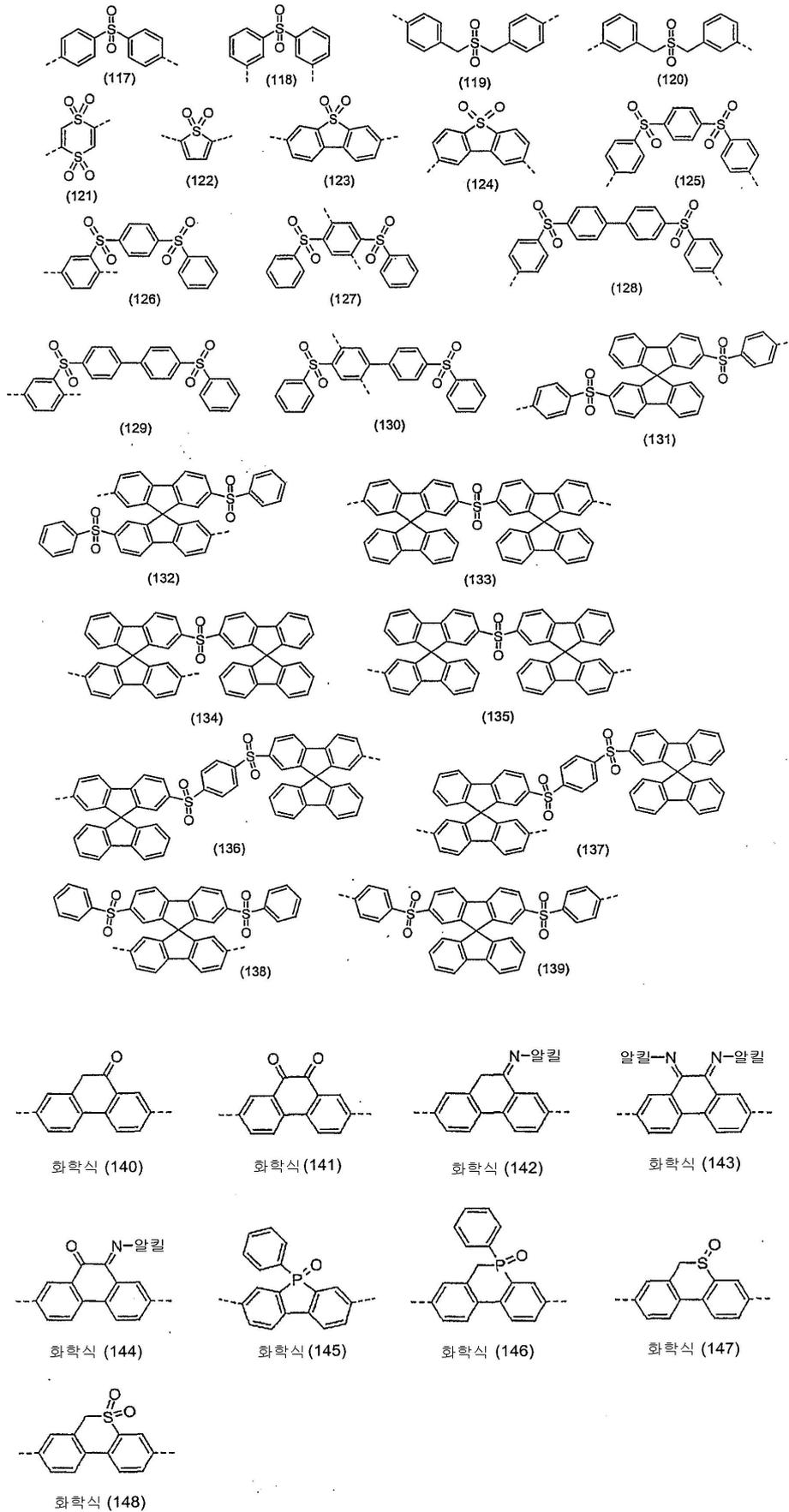


(62)





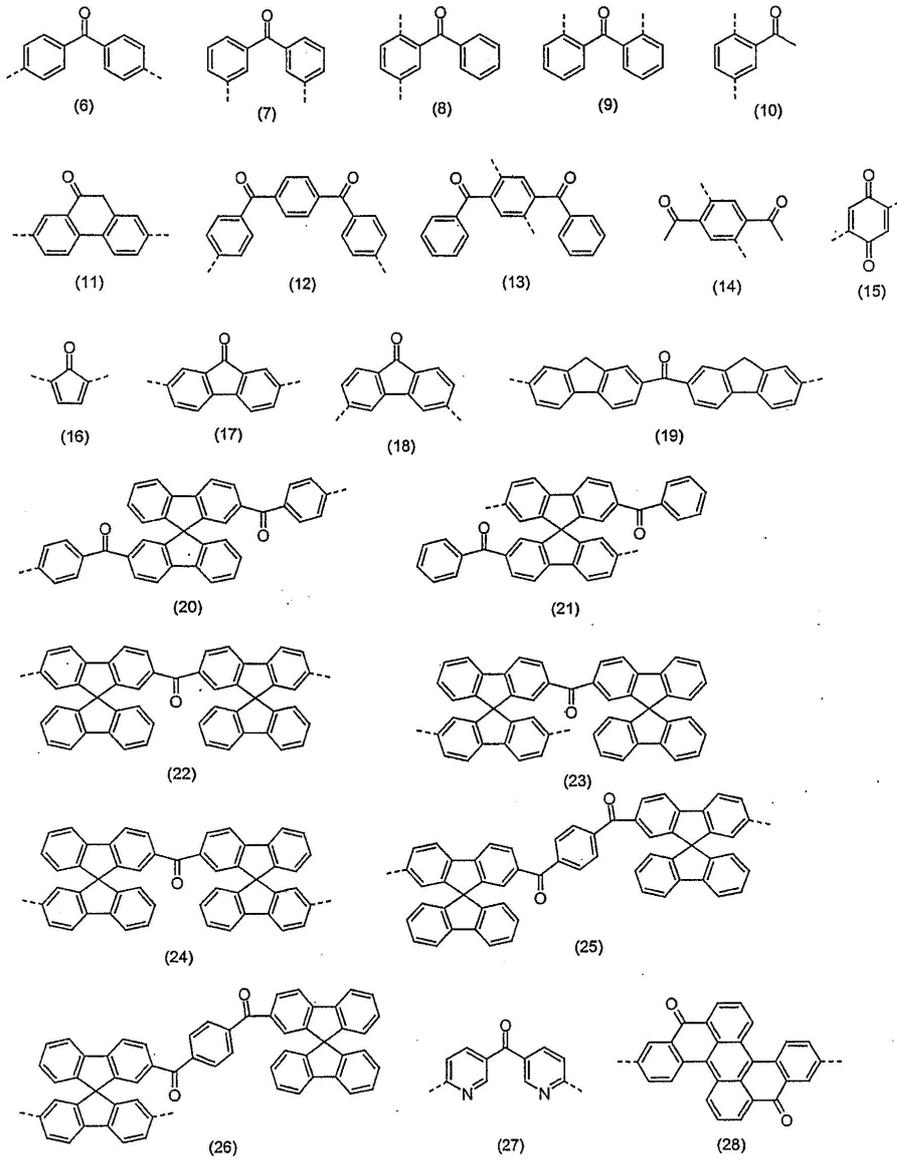


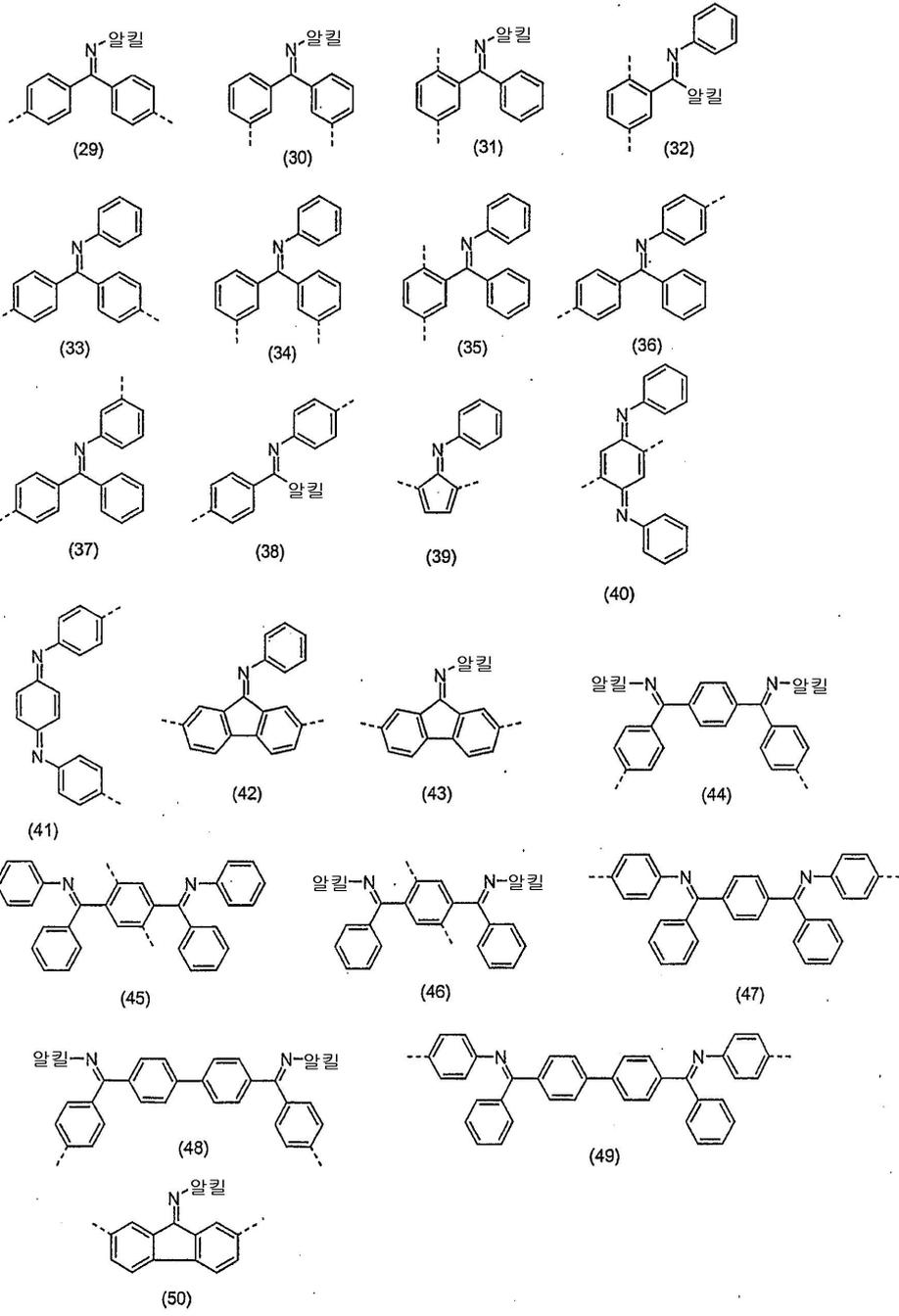


청구항 17

제 7 항에 있어서, 상기 화합물 (TRIP3) 이 하기 화학식 (6) 내지 (148)로부터 선택되는 구조적 요소를 함유하

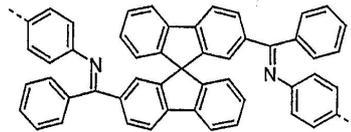
고, 이는 치환 또는 비치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 반도체:







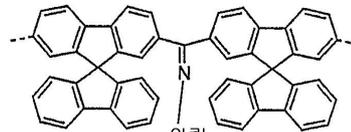
(51)



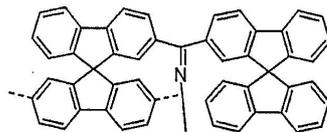
(52)



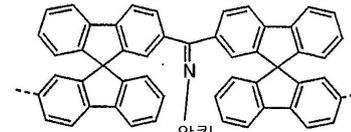
(53)



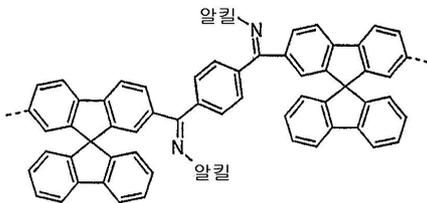
(54)



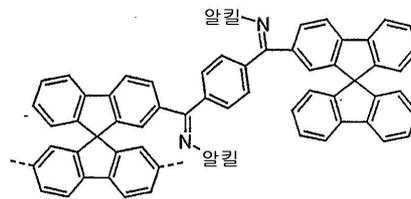
(55)



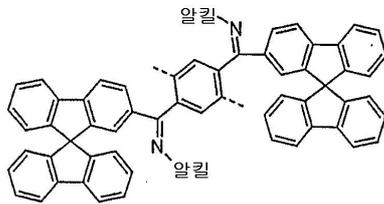
(56)



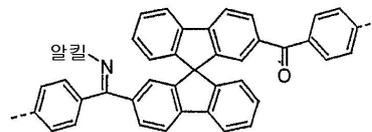
(57)



(58)



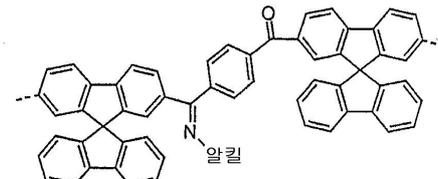
(59)



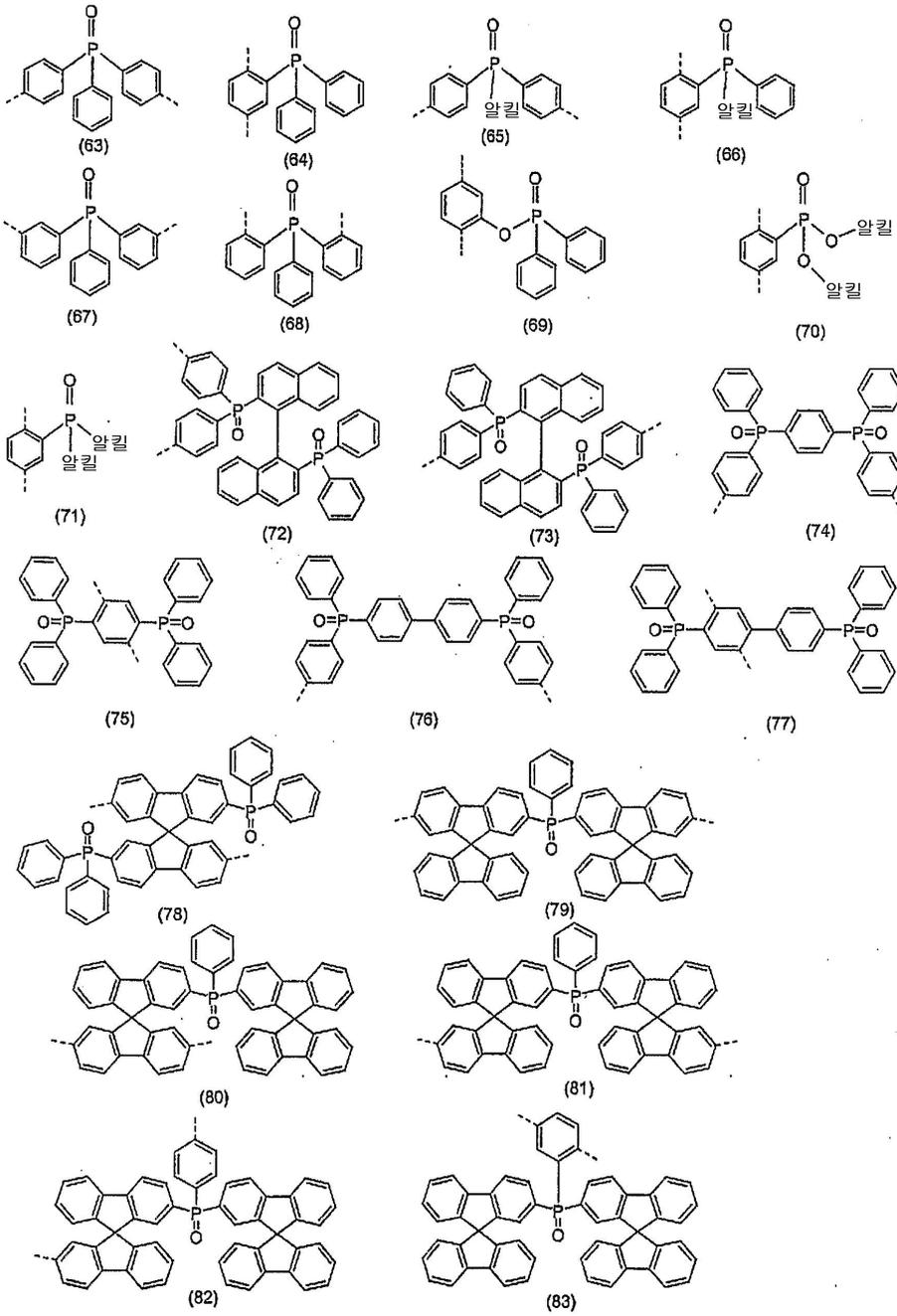
(60)

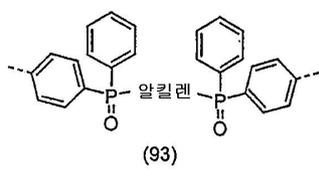
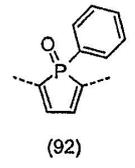
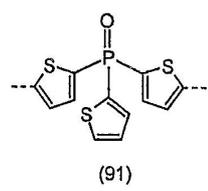
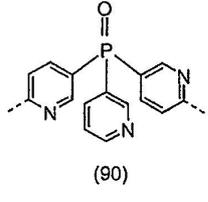
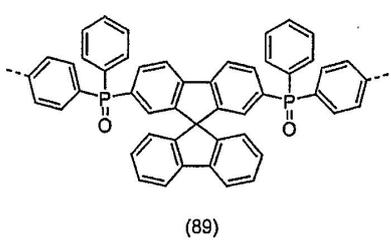
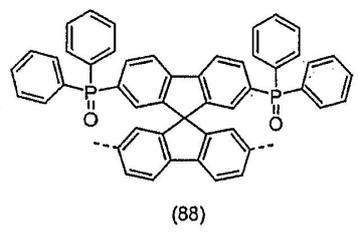
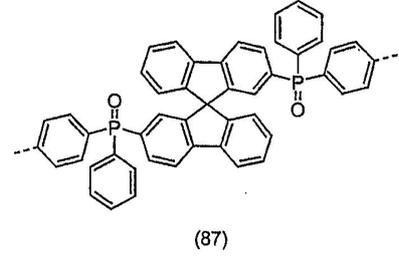
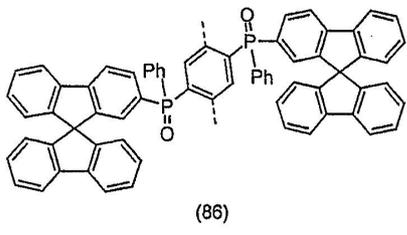
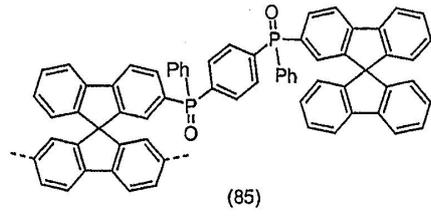
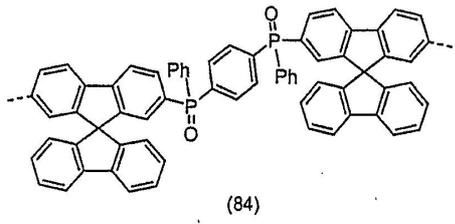


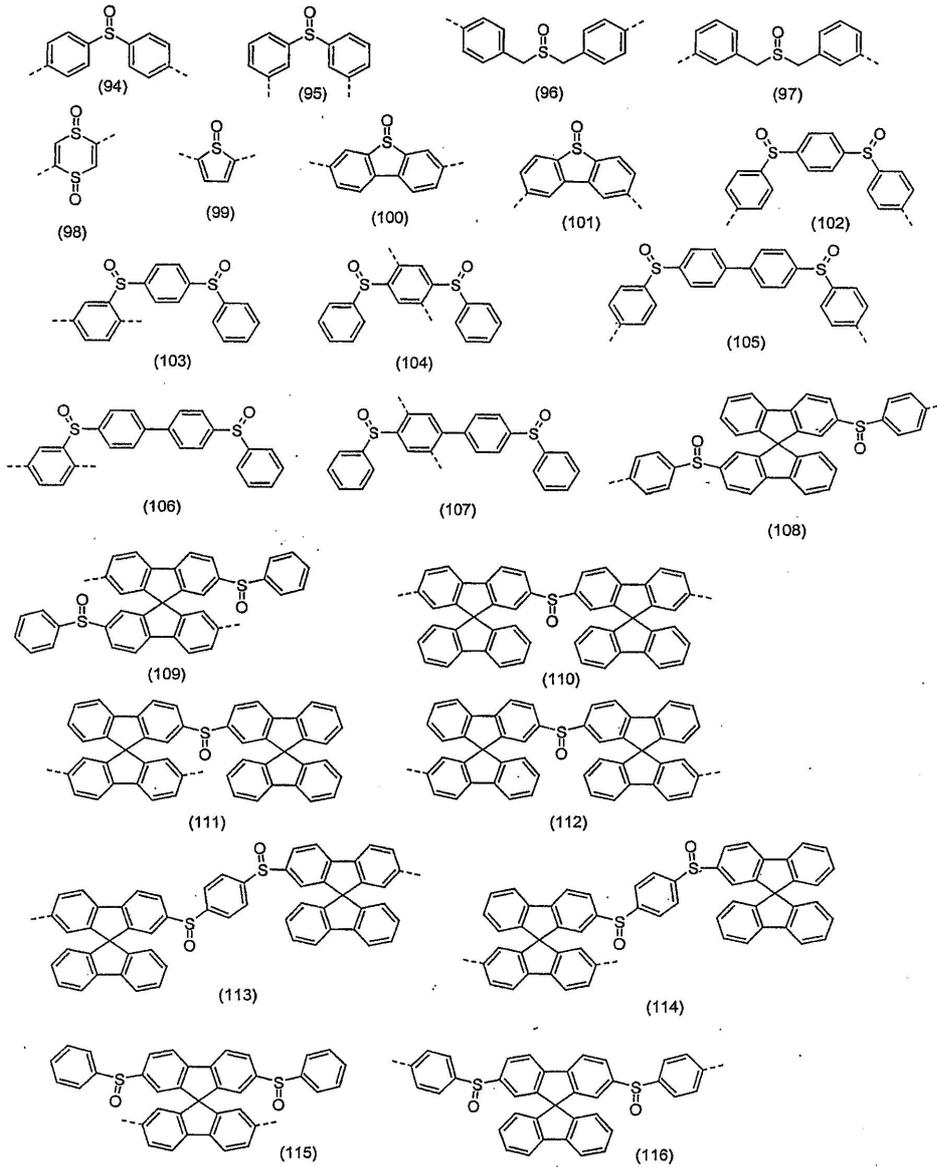
(61)

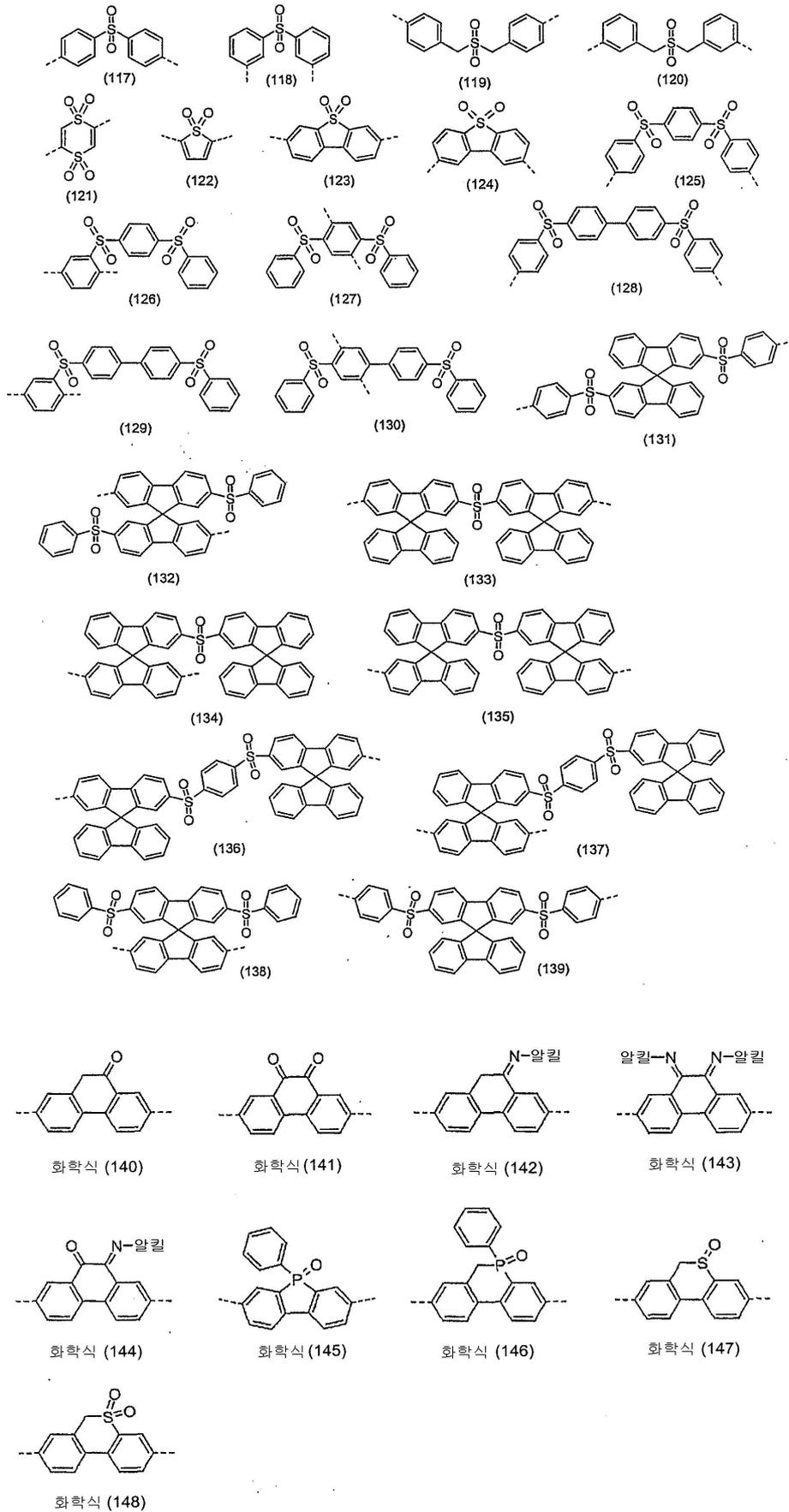


(62)









청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 트리플렛 방사체가 원소 주기율표로부터 36 초과 원자번호를 갖는 원자를 함유하는

것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 트리플렛 방사체가 d 또는 f 전이 금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 트리플렛 방사체가 8 내지 10 족으로부터의 금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 저분자량, 올리고머성, 수지상 또는 중합체성일 수 있는 추가적 분자가 상기 유기 반도체와 부가혼합되는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 구조적 단위체 L=X 또는 제 2 항의 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유하는 화합물이 부가적으로 상기 혼합물과 부가혼합될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 23

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체의 상기 전체 비율이 10-50몰%인 것을 특징으로 하는 유기 반도체.

청구항 24

삭제

청구항 25

제 1 항에 따른 유기 반도체를 포함하는 유기 발광 다이오드 (PLEDs), 유기 태양전지 (O-SCs) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저).

청구항 26

하나 이상의 활성층을 포함하고, 여기서 이들 활성층의 하나 이상은 제 1 항에 따른 유기 반도체를 포함하는 전자부품.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 상기 전자부품이 유기 발광 다이오드, 유기 태양전지 또는 유기 레이저 다이오드인 것을 특징으로 하는 전자부품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전자부품에서의 사용을 위한 새로운 물질 및 물질 혼합물 및 그에 기초한 디스플레이에서 그 용도를 기술한다.

배경기술

[0002] 약 12년 동안, 중합체성 (유기) 발광 다이오드 (PLED) 에 기초한 디스플레이 및 발광 요소의 상업화에 대한 광범위한 기초 연구가 진행 중이다. 이 개발은 WO 90/13148에 개시된 원천 개발에 의해 시작되었다. 상대적으로 작은 디스플레이 형태의 첫번째 생산품 (PHILIPS N.V.의 면도기에서) 은 최근에 또한 시중에서 이용할 수 있게 되었다. 그러나, 현재 시장을 점유하는 액정 디스플레이 (LCD) 에 대해 이들 디스플레이가 진정한 경쟁자가 되거나 이를 능가하도록 하려면 아직 현저한 개선이 필요하다.

[0003] 특히 "저분자" 디스플레이 영역에서 몇 년 전에 나타난 개발은, 트리플렛 (triplet) 상태에서 빛을 방사할 수

있고 이로써 형광 대신 인광을 나타내는 물질의 용도이다 (M.A. Baldo *et al.*, *Appl Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). 이론적 고찰은 이 형태의 트리플렛 방사체 (emitter) 를 사용하여 에너지 및 힘 효율에서 네 배 이하의 증가가 가능함을 의미한다. 그러나, 이 개발이 성공할지 여부는 OLED의 이들 장점을 또한 발휘할 수 있는 대응하는 디바이스 조성물의 발견이 가능한지 여부에 매우 의존적이다. 여기서 언급될 수 있는 실제적 적용성에 대한 필수적 조건은, 특히 트리플렛 방사체로의 효율적인 에너지 전달 (및 결과적으로 효율적인 발광), 긴 작동 수명 및 낮은 사용 및 작동 전압이다. 이를 달성하기 위해서, 매트릭스 물질의 특성이 또한 트리플렛 방사체의 특성과 더불어 결정적인 중요성을 갖는다. 특히 카바졸 화합물이 오랜 기간 이러한 목적에서 고려되고 초기의 양호한 결과를 보이는 동안, 케토 및 이민 화합물 (미간행 출원 DE 10317556.3) 또는 포스핀 산화물, 술폰 및 술폭시드 (미간행 출원 DE 10330761.3) 에 기초한 새로운 매트릭스 물질로 디바이스의 효율성 및 수명 양자 모두에 대한 훌륭한 결과가 최근 달성되었다.

[0004] 중합체 적용에 대한 증기-증착가능 트리플렛 방사체의 상기 장점을 활용하기 위한 노력이 최근에 역시 증가하였다. 그리하여, 중합체 OLEDs (=PLEDs) 의 장점과 저분자 OLED의 장점을 결합하고 중합체 내로 트리플렛 방사체를 혼합함으로써 형성되는, 소위 하이브리드 디바이스 구조가 고려되고 있다. 한편, 트리플렛 방사체는 또한 중합체에 공유결합될 수 있다. 양 방법 모두는 화합물이 용액으로부터 처리될 수 있고, 저분자량 화합물에 기초한 디바이스에 대해 필요한 비싸고 복잡한 증기-증착 공정이 필요하지 않다는 장점을 갖는다. 용액으로부터의 적용 (예를 들어 고해상도 프린팅 공정의 도움으로) 은 특히 확장성, 조직성, 코팅 효율 및 경제성 면에서, 오늘날 흔한 진공 기화 공정에 대해 장기적으로 현저한 장점을 가질 것이다. 여기서 역시, 트리플렛 방사체로 효율적인 에너지 전달을 가능하게 하고, 이것과 조합하여 낮은 작동 전압에서 양호한 수명을 갖는 적합한 매트릭스 물질이 필요하다.

[0005] WO 04/070772는 효율적인 방사 및 감소된 작동 전압으로 귀착되는 특정 카바졸-함유 공액 (conjugated) 중합체와 트리플렛 방사체의 배합물 및 공중합체를 기술한다. 미간행 출원 DE 10328627.6에 기술된 바와 같이, 특정 브릿지드 (bridged) 카바졸 단위체의 도입으로 추가적 개선이 달성되었다.

[0006] 그러나, 상기 문헌 및 출원에 언급된 진전에도 불구하고, 용액으로부터 처리될 수 있는 트리플렛 방사체 영역에서 대응하는 물질의 개선에 대하여 아직 상당한 잠재력이 있다. 개선에 대한 현저한 필요성이 나아가 특히 하기 분야에 존재하는 것으로 여겨진다:

[0007] (1) 전기발광 요소의 효율성은, 증기 증착으로 수득되는 디바이스의 수준으로 이를 끌어오기 위하여 종래 기술과 비교하여 추가로 현저하게 증가되어야 한다.

[0008] (2) 전기발광 요소의 수명은 종래 기술에 비하여 현저하게 증가되어야 한다.

[0009] (3) 가장 최근의 종래 기술을 반영하는 상기 브릿지드 카바졸 단위체를 함유하는 중합체 및 배합물의 용해성이 여전히 만족스럽지 못하다. 그러므로, 예를 들어 여기에 기술된 높은 비율의 브릿지드 카바졸 단위체를 공중합하는 것은, 불용성 중합체로 귀착되기 때문에 불가능하다. 그러나, 용해성 중합체는 적용을 위하여 필요하다.

[0010] (4) 그러나, 상기 기술된 카바졸 단위체가 적용상 이미 꽤 양호한 결과를 보임에도 불구하고, 제한된 용해성 이외의 이들 단위체의 추가적 단점은, 몇몇 경우에 있어, 이들 화합물에 대한 매우 복잡한 화학적 접근법이다. 디바이스 특성이 비교할만 하거나 더 양호하고, 그러나 합성하기 더 쉬운, 이용할 수 있는 화합물 및 단량체를 갖는 것이 여기서 필요할 것이다.

[0011] (5) 종래 기술에 따른 중합체 및 혼합물은 높은 산소 민감성을 나타낸다. 따라서, 이들은 산소가 주의깊게 제거된 경우에만 제조될 수 있다. 덜 민감한 물질이 여기서 명백하게 장점을 가질 것이다.

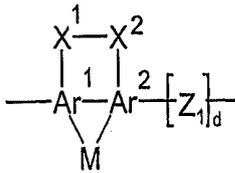
[0012] 따라서, 여기서 개선에 대한 많은 요구가 계속 존재함이 명백하다.

발명의 상세한 설명

[0013] 놀랍게도, 특정 구조적 단위체를 함유하는 중합체 및 혼합물은 트리플렛 방사체와 조합하여 종래 기술에 따른 혼합물 또는 중합체에 비해 여기서 현저한 개선을 나타낸다는 것이 발견되었다. 이들 중합체 및 혼합물은 표준의 반응으로 화학적으로 손쉽게 수득할 수 있고 또는 몇몇 경우에는 상업적으로 이용할 수 있기까지 하며, 일반적으로 손쉽게 용해성 중합체로 귀착된다. 부가하여, 이들은 이들의 제조 및 공정을 현저히 단순화시키는 상대적으로 낮은 산소 민감성을 나타낸다. 이들은 그러므로 본 출원의 주제이다.

- [0014] WO 03/099901은 그 자체로 에스테르기 (또는 택일적으로 카보닐, 술폰, 술폭시드 또는 포스핀 산화물기) 및 공중합된 이리듐 및 플라티늄 복합체를 함유하는 중합체 골격을 포함하는, 본 발명에 따르는 공중합체의 공개가능성을 내포한다. 따라서, 트리플렛 방사체와의 이런 유형의 중합체 골격의 조합은 본 발명에서 제외된다.
- [0015] US 03/022908 및 US 03/224208은 공유결합된 트리플렛 방사체 및 전하-전달 중합체를 함유하는, 본질적으로 본 발명에 따르는 중합체의 배합물 [여기서 상기 전하-전달 중합체 (트리아릴아민 기재의) 의 두 가지는 부가적으로 케토 또는 술폰기를 가짐] 의 공개가능성을 내포한다. 이 조합의 특정한 장점은 언급되지 않는다. 이들 배합물은 본 발명에서 제외되었다.
- [0016] 본 발명은 하기를 포함하는 유기 반도체와 관련한다.
- [0017] (A) 하나 이상의 중합체,
- [0018] (B) 하나 이상의 구조적 단위체 L=X
- [0019] [여기서 사용된 기호에는 하기를 적용한다:
- [0020] L 은 각 경우에, 동일하거나 다르게, $(R^1)(R^2)C$, $(R^1)P$, $(R^1)As$, $(R^1)Sb$, $(R^1)Bi$, $(R^1)(R^2)(R^3)P$, $(R^1)(R^2)(R^3)As$, $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$, $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$, $(R^1)(R^2)S$, $(R^1)(R^2)Se$, $(R^1)(R^2)Te$, $(R^1)(R^2)S(=O)$, $(R^1)(R^2)Se(=O)$ 또는 $(R^1)(R^2)Te(=O)$ 이다;
- [0021] X 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, 만약 L이 S, Se 또는 Te를 의미한다면 X는 S 또는 Se가 아니라는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이다;
- [0022] R^1 , R^2 , R^3 은 각 경우에, 동일하거나 다르게, H, F, CN, $N(R^4)_2$, 탄소수 1 내지 40의 직쇄의, 분지된 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이며, 이는 R^5 로서 치환되거나 또는 비치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^6$, -O-, -S-, $-NR^6-$ 또는 $-CONR^6-$ 로 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 , 또는 탄소수 1 내지 40의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계로 대체될 수 있고, 이는 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있고, 여기서 둘 이상의 치환체 R^1 , R^2 및/또는 R^3 은 또한 서로 모노- 또는 폴리-시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 계를 형성할 수 있고; 여기서의 하나의 구조적 단위 상의 모든 치환체 R^1 내지 R^3 은 H 또는 F가 아니어야 하고; R^1 내지 R^3 기는 또한 임의로 상기 중합체에 결합을 가질 수 있다;
- [0023] R^4 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, 탄소수 1 내지 22의 직쇄의, 분지된 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 쇠이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 비-인접 탄소 원자는 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- 로 대체될 수 있고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 H 원자는 불소, 탄소수 1 내지 40의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시기로 대체될 수 있고, 이는 또한 하나 이상의 라디칼 R^6 , 또는 OH 또는 $N(R^5)_2$ 로 치환될 수 있다;
- [0024] R^5 는 각 경우에, 동일하거나 다르게, R^4 또는 CN, $B(R^6)_2$ 또는 $Si(R^6)_3$ 이다;
- [0025] R^6 은 각 경우에, 동일하거나 다르게, H 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다]; 및
- [0026] (C) 하나 이상의 트리플렛 방사체;
- [0027] 한 중합체는 공유결합된 트리플렛 방사체를 함유하고, 다른 중합체는 테트라페닐디아미노비페닐 단위체 및 디페닐 술폰 에테르 또는 디페닐 케톤 에테르 단위체를 포함하는 공중합체인, 두 중합체의 혼합물이 배제되는 것을 조건으로 하고; 또한 중합체는 한편으로 공유결합된 트리플렛 방사체 및 다른 한편으로 하기 화학식 (a)의 단위체를 함유하는 중합체는 본 발명에서 배제되는 것을 조건으로 한다:

화학식 a



[0028]

[0029] [여기서 Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 4가 방향족 탄화수소기 또는 4가 헤테로시클릭기를 나타낸다;

[0030] 단위체 X¹ 및 X² 중의 하나는 C(=O) 또는 C(R¹)(R²)를 나타내고 다른 것은 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, Si(R³)(R⁴), N(R⁵), B(R⁶), P(R⁷) 또는 P(=O)(R⁸)을 나타내고; 여기서 식 (a)의 라디칼 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기 또는 시아노기를 나타낸다,

[0031] M은 화학식 (b), 화학식 (c) 또는 화학식 (d)로 표시되는 기를 나타낸다:

화학식 b



[0033] [여기서 Y¹ 및 Y²는 각각 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R⁹)(R¹⁰), Si(R¹¹)(R¹²), N(R¹³), B(R¹⁴), P(R¹⁵) 또는 P(=O)(R¹⁶) 을 나타내고, 여기서 화학식 (b)의 라디칼 R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기 또는 시아노기를 나타낸다,

[0034] 여기서 Y¹ 및 Y²는 Y¹이 C(R⁹)(R¹⁰) 또는 Si(R¹¹)(R¹²)이 아니라면 동일하지 않다];

화학식 c



[0036] [여기서 Y³ 및 Y⁴는 각각 독립적으로 N, B, P, C(R¹⁷) 또는 Si(R¹⁸)을 나타내고; 화학식 (c)의 라디칼 R¹⁷ 및 R¹⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기 또는 시아노기를 나타낸다];

화학식 d



[0038] [여기서 Y⁵는 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R¹⁹)(R²⁰), Si(R²¹)(R²²), N(R²³), B(R²⁴), P(R²⁵) 또는 P(=O)(R²⁶)을 나타낸다;

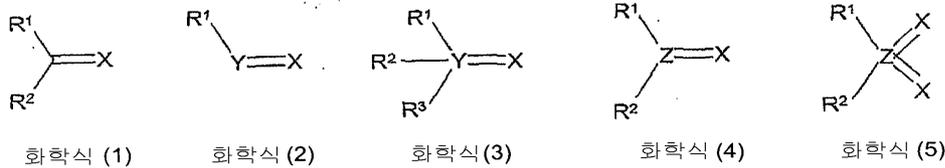
[0039] 여기서 화학식 (d)의 라디칼 R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민기, 치환 실릴기, 치환 실

릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가 헤테로시클릭기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기 또는 시아노기를 나타낸다];

[0040] Z_1 은 $-CR^{36}=CR^{37}-$ 또는 $-C\equiv C-$ 을 나타내고; R^{36} 및 R^{37} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가 헤테로시클릭기 또는 시아노기를 나타내고; d는 0 또는 1을 나타낸다].

[0041] 상기 및 하기에 사용한 기호 "="는 루이스 명명의 관점에서 이중 결합을 의미한다.

[0042] 상기된 바와 같은 바람직한 구조적 단위체 $L=X$ 는 그러므로 하기 화학식 (1) 내지 (5)에서 선택된다.



[0043]

[여기서 사용된 기호는 하기의 의미를 갖는다:

[0045] X는 각 경우에, 동일하거나 다르게, X가 화학식 (4) 및 (5)에 대해서 S 또는 Se일 수 없다는 조건 하에, O, S, Se 또는 $N-R^4$ 이다;

[0046] Y는 각 경우에, 동일하거나 다르게, P, As, Sb 또는 Bi이다;

[0047] Z는 각 경우에, 동일하거나 다르게, S, Se 또는 Te이다;

[0048] R^1 내지 R^6 은 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다].

[0049] 본 발명에 따른 유기 반도체는 바람직하게는 무정형 화합물 또는 무정형 혼합물의 형태이다.

[0050] 본 발명의 목적을 위하여, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계는 단지 방향족 또는 헤테로방향족기만 필수적으로 함유하는 것이 아니고, 방향족 또는 헤테로방향족기 복수가 짧은 비-방향족 단위체 (H 외의 원자가 <10%, 바람직하게는 H외의 원자가 <5%), 예컨대, sp^3 -혼성화된 C, N 또는 O 원자가 또한 개입되었을 수 있는 계를 의미하는 것으로 받아들여진다. 그러므로, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아틸플루오렌, 트리아릴아민 등과 같은 계는 따라서 본 출원의 목적을 위하여 방향족 고리 계를 의미하는 것으로 또한 받아들여져야 한다.

[0051] 본 출원의 목적을 위하여, 유기 반도체는 고체 또는 층으로써 반도체성 성질 (즉, 전도 및 원자가 띠 사이의 에너지 간격이 1.0 및 3.5 eV 사이에 있는 것)을 갖는, 저분자량, 올리고머성, 수지상 또는 중합체성, 유기 또는 오르가노-메탈성 화합물이다. 용어 유기 반도체는 여기서 순수한 성분, 또는 적어도 하나의 성분은 반도체성 성질을 가져야 하는, 둘 이상의 성분의 혼합물에 적용된다. 그러나, 혼합물의 사용의 경우, 성분이 각각 반도체성 성질을 가질 필요는 없다. 예를 들어, 전기적으로 비활성인 화합물, 예컨대 폴리스티렌은 또한 반도체성 화합물과 함께 사용될 수 있다.

[0052] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 유기 반도체는 혼합물의 형태이다. 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, 유기 반도체는 공중합체의 형태이다.

[0053] 본 발명의 목적을 위하여, 트리플렛 방사체는 트리플렛 상태에서 빛을 방사하는, 즉 전기발광에서 형광 대신에 인광을 내는 화합물, 바람직하게는 오르가노메탈성 트리플렛 방사체를 의미하도록 받아들여진다. 이 화합물은 원칙적으로 저분자량, 올리고머성, 수지상 또는 중합체성일 수 있다. 특정 이론에 얽매일 의도 없이, 원소 Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt를 함유하는 모든 방사 화합물은 본 출원의 목적을 위하여 트리플렛 방사체로 언급된다.

[0054] 본 발명에 따른 유기 반도체의 경우에, 단위체 $L=X$ 또는 상기 식 (1) 내지 (5)의 단위체 및/또는 트리플렛 방사체가 혼합되거나 중합체에 공유결합되는 다양한 구현예가 있다.

[0055] 본 발명의 하나의 구현예는 하기를 포함하는 혼합물 BLEND1과 관련한다:

[0056] (A) 5-99.9중량%의 하나 이상의 중합체 POLY1; POLY1은 1-100몰%, 바람직하게는 5-80몰%, 특히 바람직하게는 10-50몰%의 하나 이상의 반복 단위체 MONO1을 포함하며, 여기서 MONO1은 하나 이상의 구조적 단위체 $L=X$ 또는

상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유한다,

- [0057] 및 추가적으로
- [0058] (B) 0.1-95중량%, 바람직하게는 0.5-80중량%, 특히 바람직하게는 1-50중량%, 특히 2-25중량%의 하나 이상의 트리플렛 방사체 (TRIP1).
- [0059] 상세한 설명으로부터 명백함에도 불구하고, 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유하는 반복 단위체 MONO1은 또한 그러한 단위체 하나 초과를 함유할 수 있다는 것을 여기서 명확히 지적하여야 한다.
- [0060] 구현예 BLEND1에서, 트리플렛 방사체 (TRIP1)는 중합체 POLY1과 비-공유결합으로 혼합된다. 구조적 요소 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체를 함유하는 반복 단위체 MONO1은 중합체에 공유결합된다. 여기서의 결합은 원칙적으로 어떠한 원하는 위치에서라도 발생할 수 있고, 즉 이들 단위체는 R¹ 내지 R³의 하나 이상의 위치를 통해 또는 임의로 R⁴, R⁵ 및/또는 R⁶을 통해 화학식 (1) 내지 (5)로 혼입될 수 있다. 연결에 따라, 이들 구조적 단위체는 이후 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 혼입된다.
- [0061] 본 발명의 추가적 구현예는 하기를 포함하는 혼합물 BLEND2와 관련한다:
- [0062] (A) 0.5-99중량%의 하나 이상의 중합체 POLY2; POLY2는 0.5-100몰%의 공유결합된 하나 이상의 트리플렛 방사체 (TRIP2)를 포함한다,
- [0063] 및 추가적으로
- [0064] (B) 하나 이상의 구조적 단위체 L=X 또는 하나 이상의 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유하고, 상온에서 유리-유사 층 (바람직하게는 70°C 초과의 유리 전이 온도를 가짐)을 형성할 수 있는 1-99.5중량%의 하나 이상의 화합물 COMP1.
- [0065] BLEND2의 상세한 설명으로부터 명백함에도 불구하고, 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유하는 화합물 COMP1은 또한 하나 초과로 이들 단위체를 함유할 수 있다는 것을 여기서 명확히 지적하여야 한다.
- [0066] 여기서 트리플렛 방사체 TRIP2은 중합체 POLY2의 주쇄 및/또는 측쇄로 혼입될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 추가적 양상은 하기를 포함하는 혼합물 BLEND3과 관련한다:
- [0068] (A) 0.5-98.9중량%의 하나 이상의 중합체 POLY3;
- [0069] (B) 하나 이상의 구조적 단위체 L=X 또는 하나 이상의 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유하고 상온에서 유리-유사 층 (바람직하게는 70°C 초과의 유리 전이 온도를 가짐)을 형성할 수 있는, 1-99중량%의 하나 이상의 화합물 COMP1;
- [0070] 및 추가적으로
- [0071] (C) 0.1-95중량%, 바람직하게는 0.5-80중량%, 특히 바람직하게는 1-50중량%, 특히 2-25중량%의 하나 이상의 트리플렛 방사체 (TRIP1).
- [0072] 본 발명의 추가적 양상은 하기를 포함하는 혼합물 BLEND4와 관련한다:
- [0073] (A) 0.5-99%의 하나 이상의 중합체 POLY3;
- [0074] 및 추가적으로
- [0075] (B) 1-99.5중량%의 화합물 TRIP3; TRIP3은 하나 이상의 트리플렛 방사체에 공유결합된 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체를 포함하거나 하나 이상의 구조적 단위체 L=X를 포함하고, 여기서 적어도 하나의 기 X는 자유 형태, 즉 금속 원자에 배워지지 않고; 이는 그 원자 X가 금속 원자에 배워진 (예를 들어 아세틸아세토네이트 리간드 등) 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체 또는 구조적 단위체 L=X가 존재하는 것을 추가로 배제하지 않는다.
- [0076] 본 발명은 나아가 하기를 포함하는 중합체 POLY4와 관련한다:
- [0077] (A) 하나 이상의 구조적 단위체 L=X를 함유하는 1-99.9몰%, 바람직하게는 5-80몰%, 특히 바람직하게는 10-50몰%

의 하나 이상의 반복 단위체 MONO1

[0078] [여기서 기호 L, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 상기한 바와 같은 의미를 갖는다];

[0079] 및

[0080] (B) 0.1-95몰%, 바람직하게는 0.5-50몰%, 특히 바람직하게는 1-25몰%의 하나 이상의 트리플렛 방사체 TRIP2.

[0081] BLEND1 내지 BLEND4 및 POLY4 내에서의 트리플렛 방사체의 비율은 또한 상기 나타난 것 보다 현저하게 더 낮을 수 있다. 미간행 출원 DE 10343606.5에 기술된 바 대로, 특히 흰 방사의 생산을 위해서, 트리플렛 방사체의 더 낮은 비율이 바람직할 것이다.

[0082] 중합체 POLY1 내지 POLY4는 공액, 부분적 공액, 교차-공액 또는 비-공액될 수 있다.

[0083] 본 발명의 목적을 위하여, 공액 중합체는 주쇄가 주로 sp²-혼성화 (또는 sp-혼성화) 탄소 원자를 함유하고, 이는 대응하는 헤테로 원자로 교체될 수 있고 그 단위체가 서로 공액되는 중합체이다. 가장 간단한 경우에, 이는 주쇄에서 이중 및 단일 결합이 교대로 존재하는 것을 의미한다. 그것은 주로 공액 방해로 귀착되는 자연적으로 발생하는 (추가적 보조 없이) 결합이 용어 "공액 중합체"의 뜻을 해하지 않음을 의미한다. 나아가, 본 출원 본문에서 공액은 마찬가지로 아릴아민 단위체, 아릴포스핀 단위체 및/또는 특정 헤테로사이클 (즉 N, O, S 또는 P 원자를 통한 공액) 및/또는 오르가노메탈성 복합체, 예를 들어 TRIP2 (금속 원자를 통한 공액) 으로 정의된 단위체가 주쇄에 존재하는 경우를 나타낸다. 본 발명의 목적을 위하여, 부분적 공액 중합체는 주쇄에 비-공액 부분으로 방해된 상대적으로 긴 공액 부분을 함유하거나, 또는 주쇄에 비-공액 중합체의 측쇄 내에서 상대적으로 긴 공액 부분을 함유하는 중합체이다.

[0084] 본 발명의 목적을 위하여, 교차-공액 중합체는 두 공액 부분이 서로 공액되지 않는지만 이 부분의 각 개체는 세 번째 단위체와 공액된 중합체이다. 예를 들어, 두 공액 부분이 케토기, 술폭시드기, 술포기 또는 포스핀 산화물기를 통하여 직접적으로 연결된다면, 뿐만 아니라 예를 들어 치환 또는 비치환 알켄기를 통한 두 공액 부분의 게미날 (geminal) 연결의 경우, 또는 예를 들어 메타페닐렌기를 통한 두 공액 부분의 연결의 경우에, 이것이 그 경우이다.

[0085] 반대로, 단위체, 예를 들어 단순한 알킬렌 쇠, (티오)에테르 브릿지, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 연결은 명백하게 비-공액 단편으로 정의될 것이다.

[0086] 중합체는 바람직하게는 공액, 부분적 공액 또는 교차-공액된다.

[0087] 단위체 MONO1 (POLY1 및 POLY4에서) 및 트리플렛 방사체 TRIP2 (POLY2 및 POLY4에서) 에 부가하여, 중합체 POLY1 내지 POLY4는 다양한 추가적 구조적 요소를 함유할 수 있다. 이들은 예를 들어 중합체 골격을 형성할 수 있는 구조적 단위체 또는 전하-주입 또는 전하-전달 성질에 영향을 주는 구조적 단위체일 수 있다.

[0088] 이러한 단위체는 예를 들어 WO 03/020790 및 미간행 출원 DE 10337346.2에서 상세하게 기술되어 있다. 여기에 있는 상세한 설명은 인용으로서 본 출원의 일부를 반영한다.

[0089] 교차-공액 중합체 POLY1 및 POLY4에 대한 화합물로서 적합한 종은 각각 더 양호한 용해성을 위해 치환될 수 있는 방향족 폴리케톤 및 방향족 폴리술포이다. 이들 화합물의 종류의 개요는 문헌 ("Comprehensive Polymer Science"의 P.A. Staniland, Ed. G. Allen, 제 5 권, 제 29 장, 483-497 및 F. Parodi *ibid.*, 제 33 장, 561-591) 에서 제공된다. 방향족 폴리포스핀 산화물은 마찬가지로 적합하다.

[0090] 만약 중합체 POLY1 내지 POLY4가 비-공액 중합체라면, 배합물로서 처리되었을 때, 모든 성분이 용액에서 통합하여 처리될 수 있도록 다른 배합물 구성분이 또한 용해성인 용매나 용매 혼합물에 그 중합체가 충분한 용해성을 갖는 한, 원칙적으로 어떤 바람직한 화합물의 종류라도 이 목적을 위하여 적합하다. 공유결합된 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체 또는 단위체 L=X를 함유하는 비공액 중합체 POLY1 및 POLY4의 예는 넓은 의미에서의 폴리카복시산 유도체, 예를 들어 주쇄 폴리에스테르, 측쇄 폴리에스테르, 폴리(글리콜산), 폴리(락트산), 폴리(ε-카프로락톤), 폴리아크릴레이트, 폴리(히드록시벤조산), 폴리(알킬렌 테레프탈레이트), 폴리카복시 무수물, 폴리아미드, 폴리(ε-카프로락탐), 폴리펩티드, 폴리아라미드, 폴리벤즈아미드, 폴리이미드, 폴리(아미드-이미드), 폴리(에스테르-이미드), 폴리(에테르-이미드) 등이며, 뿐만 아니라 중합체, 예를 들어 폴리카보네이트, 폴리(에스테르-코-카보네이트), 폴리(이소시아누레이트), 폴리우레탄 또는 폴리에스테르-폴리우레탄이다. 여기서 바람직한 것은 하나 이상의, 특히 바람직하게는 두 개의 방향족기 (카보닐기에 결합됨) 를 갖는 중합체이다. 언급되었을 수 있는 주쇄 폴리에스테르의 예는, 예를 들어 폴리(테레프탈레이트)이다. 여기서 언급

되었을 수 있는 측쇄 폴리에스테르의 예는, 예를 들어 폴리(아크릴레이트), 특히 폴리(페닐 아크릴레이트), 폴리(시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 에스테르) 또는 폴리(비닐 아세테이트)이다. 공유결합된 단위체 L=X를 함유하는 추가적 비-공액 중합체는, 예를 들어 측쇄 폴리포스핀 산화물, 폴리에테르 케톤 (PEK), 폴리에테르 술폰, 폴리술폰아미드, 폴리술폰이미드 등이다. 추가로, 예를 들어 치환 또는 비치환 폴리(비닐 케톤), 바람직하게는 방향족 폴리비닐 케톤 또는 또한 치환 또는 비치환 폴리(비닐벤조페논) 또는 다른 폴리스티렌-유사 케톤, 예컨대 폴리(4-벤조일- α -메틸스티렌)이 적합하다. 폴리카바젠, 예컨대 폴리니트릴 또는 폴리이소니트릴은 또한 적합하다.

[0091] 공유결합된 트리플렛 방사체와 단위체 L=X 어느 것도 함유하지 않는 적합한 비-공액 중합체 POLY3의 예는, 예를 들어 넓은 의미에서 폴리에틸렌 또는 폴리스티렌에서 유도된 중합체, 뿐만 아니라 전기적으로 활성이 있는 비-공액 중합체, 예를 들어 PVK (폴리비닐카바졸) 또는 그 유도체이다.

[0092] 중합체 POLY1, POLY2 및 POLY3은 단일중합체 (즉, 이들은 이때 오직 하나의 단일 단위체 구조를 함유함) 일 수 있지만 일반적으로는 공중합체이다. 중합체 POLY4는 항상 공중합체이다. 공중합체는 무작위의, 교대의 또는 또한 블럭-유사 (block-like) 의 구조를 가질 수 있고, 또는 선택적으로 교대하는 이들 구조 복수를 가질 수 있다. 중합체는 마찬가지로 선형 또는 수지상 구조를 가질 수 있다. 다른 구조적 요소의 복수의 사용은 성질, 예를 들어 용해성, 고체-상 형태 등이 조정될 수 있도록 한다.

[0093] 중합체 POLY1 내지 POLY4는 하나 이상의 단위체의 중합으로 제조된다. 특히 교차-공액 중합체의 합성을 위해서, C-C 연결 (SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링, STILLE 커플링) 또는 C-N 연결 (HARTWIGBUCHWALD 커플링) 으로 귀착되는 몇몇 형태가 여기서 성공적인 것으로 입증되었다. 중합이 이들 방법으로서 수행될 수 있는 방식 및 중합체가 반응 매질로부터 분리되고 정제될 수 있는 방식이, 예를 들어 WO 03/048225 및 WO 04/022626 에서 기술된다.

[0094] 부분적 공액 또는 비-공액 중합체의 합성은 시종일관 공액되지 않는 대응하는 중합체를 사용하여 이들 방법으로 또한 수행될 수 있다. 그러나, 부분적 공액 또는 비-공액 중합체를 위하여, 중합체 화학에서 일반적으로 친숙한 대로의 다른 합성 방법, 예를 들어, 예컨대 에스테르 또는 아미드 연결로 귀착되는 축중합, 또는 예컨대 알켄의 반응을 통해 진행되고, 측쇄에 결합된 크로모포어 (chromophore) 를 함유하는 넓은 의미에서의 폴리에틸렌 유도체로 귀착되는 양이온성, 음이온성 또는 자유-라디칼 중합이 또한 적합하다.

[0095] 하기는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 바람직한 구조적 단위체에 적용된다:

[0096] X 는 O, S 또는 N-R⁴를 의미한다;

[0097] Y 는 P 또는 As를 의미한다;

[0098] Z는 S 또는 Se를 의미한다;

[0099] R¹ 내지 R⁶ 은 상기 정의된 바와 같고, 여기서 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 각 구조적 단위체의 하나 이상의 치환체 R¹ 내지 R³은 탄소수 1 내지 40의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계를 나타내며, 이는 하나 이상의 치환체 R⁴로서 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0100] 하기는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 특히 바람직한 구조에 적용된다:

[0101] X 는 O 또는 N-R⁴를 의미하고; X는 매우 특히 바람직하게는 O를 의미한다;

[0102] Y는 P를 의미한다;

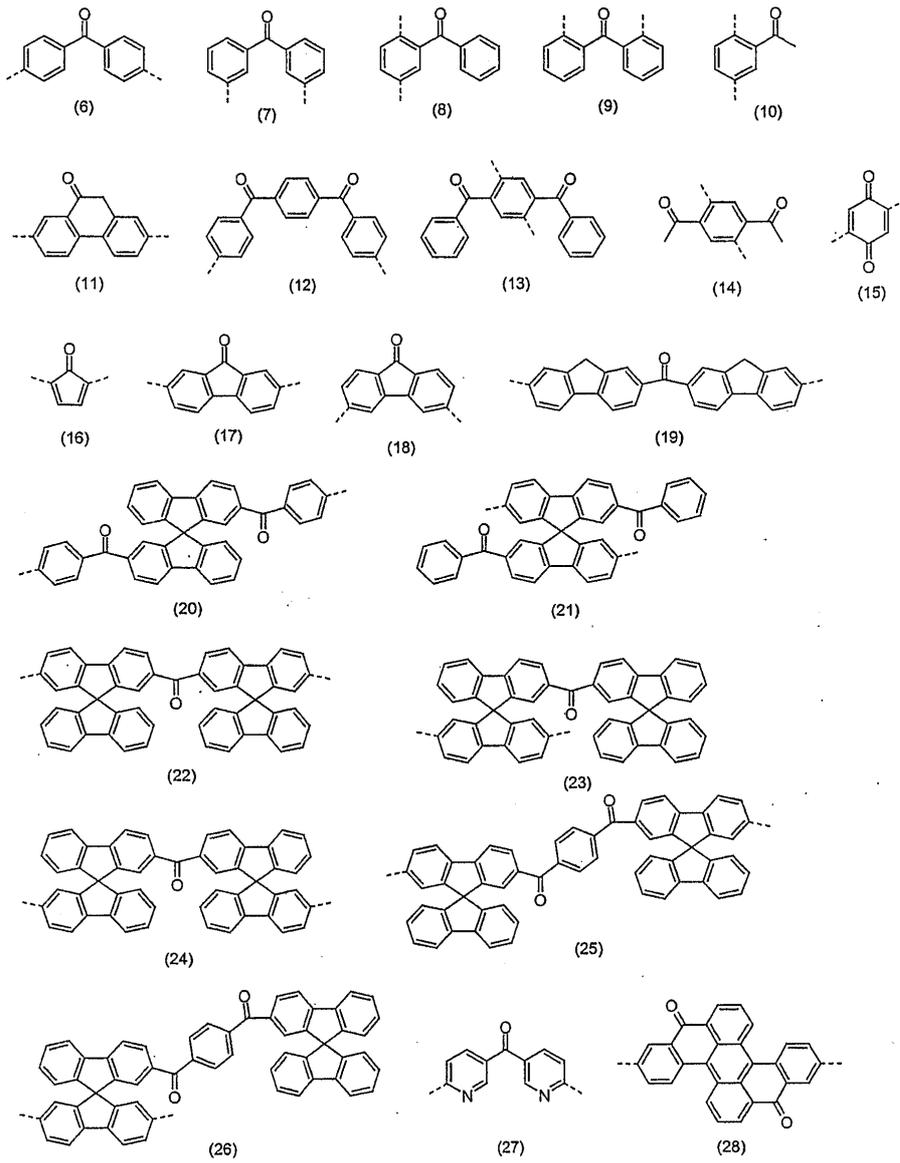
[0103] Z는 S를 의미한다;

[0104] R¹ 내지 R⁶은 상기 정의된 바와 같고, 여기서 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 각 구조적 단위체의 모든 치환체 R¹ 내지 R³은 탄소수 1 내지 40의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계를 나타내며, 이는 하나 이상의 치환체 R⁴로서 치환되거나 비치환될 수 있다.

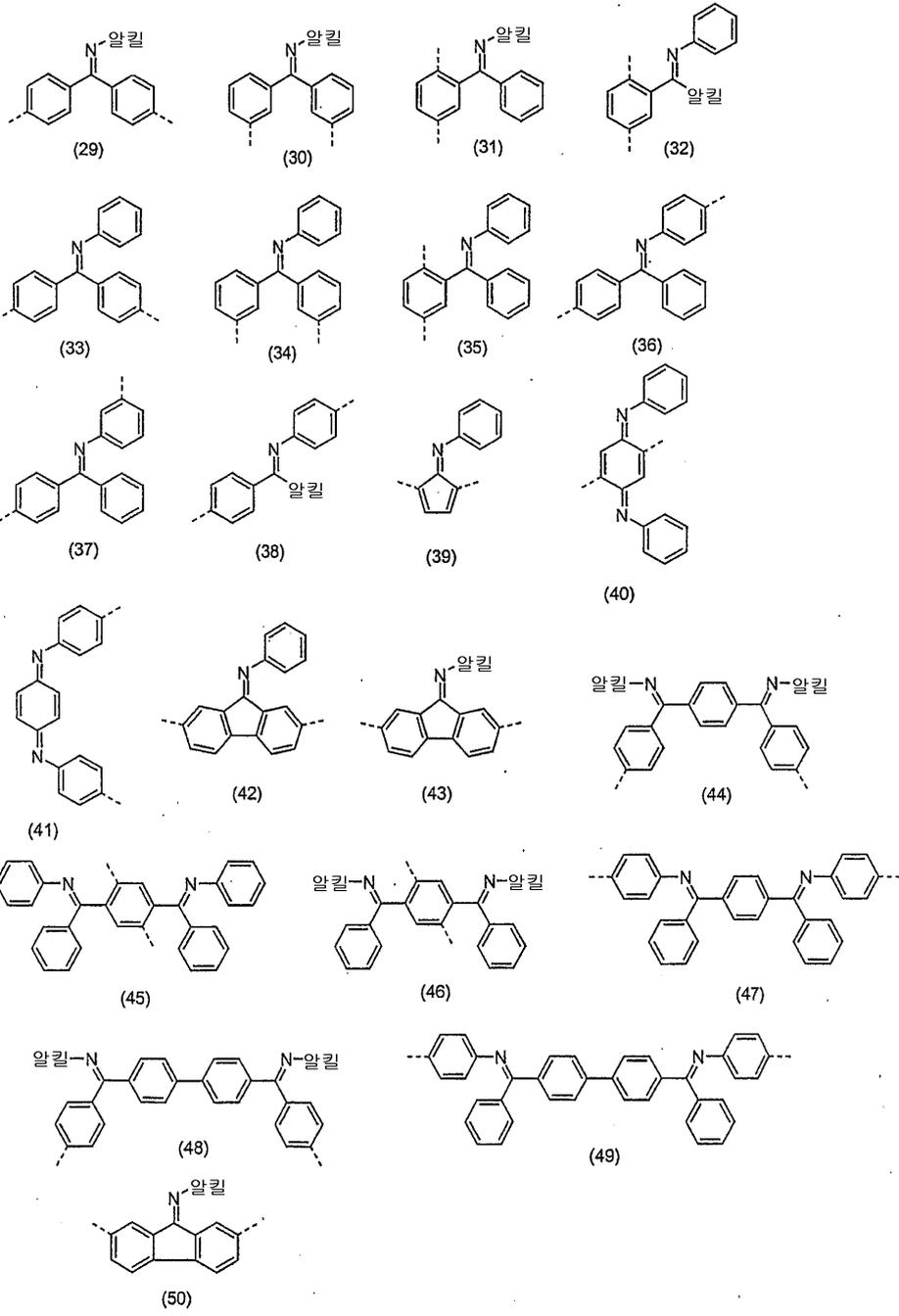
[0105] 치환체 R¹ 내지 R³은 매우 특히 바람직하게는 하나 이상의 비페닐-유사 구조가 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체에 직접적으로 결합되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 계를 함유하고, 여기서 예를 들어 플루오렌 또는 스

피로비플루오렌은 또한 그러한 구조로의 계산이 의도된다.

- [0106] 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 바람직한 구조적 단위체로 입증된 구조적 단위체는 그 라디칼 R^1 내지 R^3 이 평면 구조를 가지지 않는 것이다. 이것은 특히 하나 이상의 치환체 R^1 내지 R^3 이 결과적으로 대략 4면체 (또는 질소의 경우 피라밋) 기하를 갖는 sp^3 -혼성화 탄소 원자 (또한 규소, 게르마늄, 질소 등이 대응) 를 함유하는 경우이다.
- [0107] 그러므로 바람직한 구조적 단위체는 하나 이상의 치환체 R^1 내지 R^3 이 하나 이상의 sp^3 -혼성화 탄소원자를 함유하는 상기 화학식 (1) 내지 화학식 (5)의 단위체이다.
- [0108] 평면성으로부터의 명백한 이탈을 달성하기 위하여, 이 sp^3 -혼성화 탄소 원자는 2차, 3차 또는 4차 탄소 원자인 것이 바람직하고, 특히 바람직한 것은 3차 또는 4차 탄소 원자이고, 매우 특히 바람직한 것은 4차 탄소 원자이다. 2차, 3차 또는 4차 탄소 원자는 각각 2, 3, 또는 4 개의 비-수소 치환체를 갖는 탄소 원자를 의미하는 것으로 받아들여진다.
- [0109] 특히 바람직한 것은 하나 이상의 라디칼 R^1 내지 R^3 에 9,9'-스피로비플루오렌 유도체, 9,9-2치환 플루오렌 유도체, 6,6- 및/또는 12,12-2 또는 4치환 인데노플루오렌 유도체, 트립티센 유도체 (바람직하게는 위치 9 및/또는 10을 통하여 연결됨) 또는 테트라아릴메탄 유도체를 함유하는 상기 화학식 (1) 내지 화학식 (5)의 구조적 단위체이다. 매우 특히 바람직한 것은 하나 이상의 라디칼 R^1 내지 R^3 에 9,9'-스피로비플루오렌 유도체를 함유하는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체이다.
- [0110] 9,9'-스피로비플루오렌 유도체를 함유하는 중합체 및 동시에 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 하나 이상의 구조적 단위체는 신규하고, 그러므로 마찬가지로 본 발명의 주제이다.
- [0111] 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 포함하는 화합물 COMP1 또는 반복 단위체 MONO1의 특히 바람직한 예는 하기 화학식 (6) 내지 (148)의 치환 또는 비치환 구조이고, 여기서 점선의 단일 결합은 중합체 (MONO1) 에서의 가능한 연결 또는 분자적 확장 (COMP1) 을 위한 연결이고; Ph는 치환 또는 비치환 페닐기를 나타내고 알킬은 치환 또는 비치환일 수 있고 하나 이상의 H 원자가 불소로 교체될 수 있는 직쇄, 분지 또는 고리 알킬 쇄를 의미한다. 하기 화학식 (6) 내지 (148)의 이들 구조적 요소는 또한 바람직하게는 트리플렛 방사체와 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체의 조합을 나타내는 화합물 TRIP3의 구성물이다. 잠재적 치환체 R^4 는 일반적으로 더 명확하게 하기 위하여 표시하지 않았다.



[0112]



[0113]



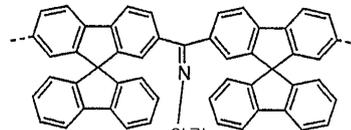
(51)



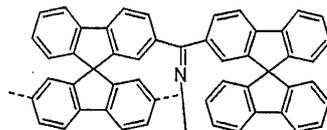
(52)



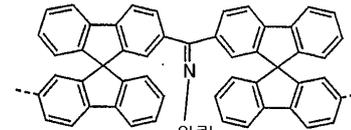
(53)



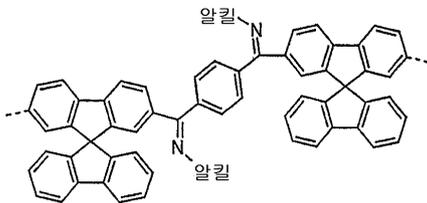
(54)



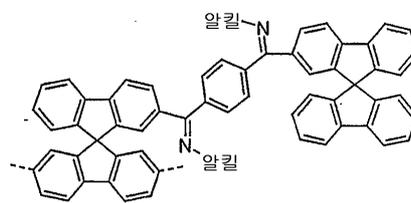
(55)



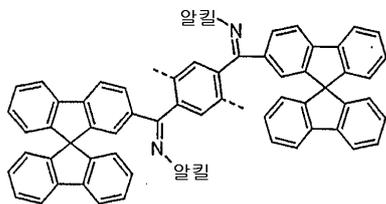
(56)



(57)



(58)



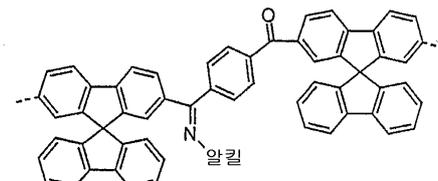
(59)



(60)

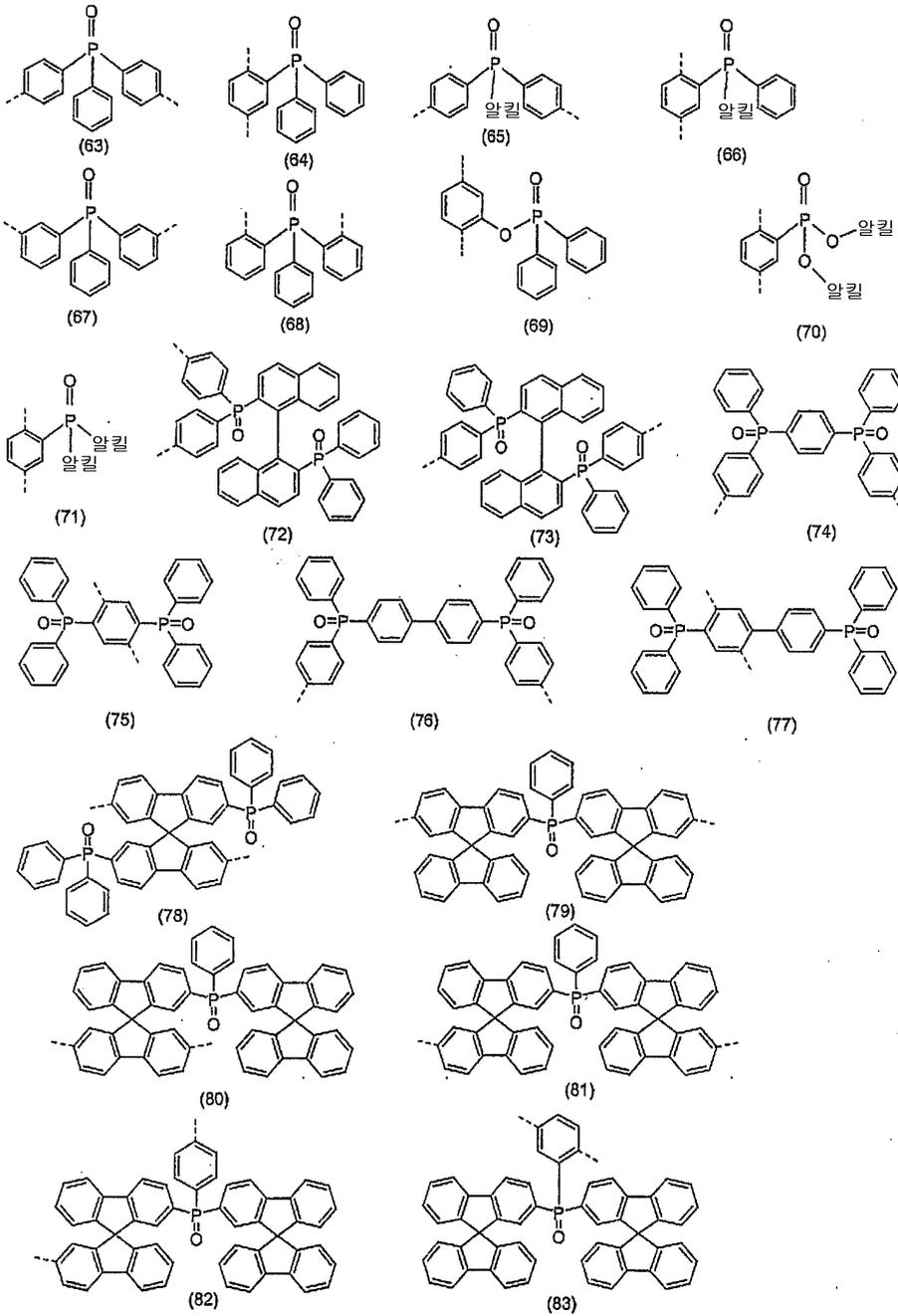


(61)

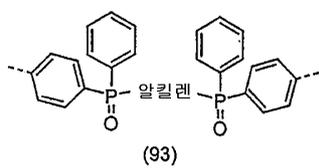
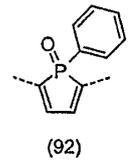
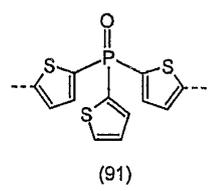
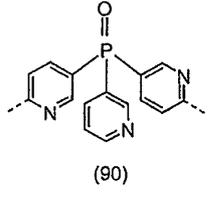
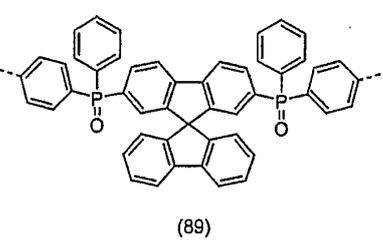
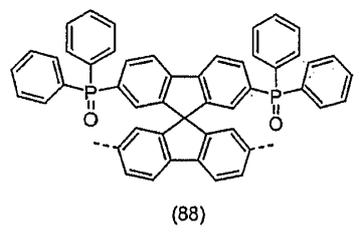
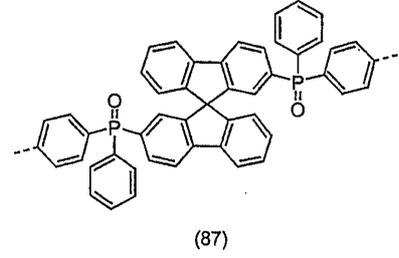
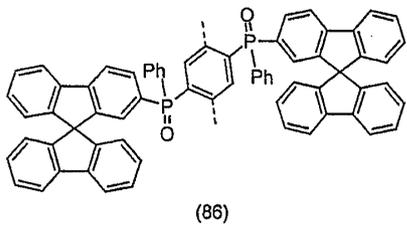
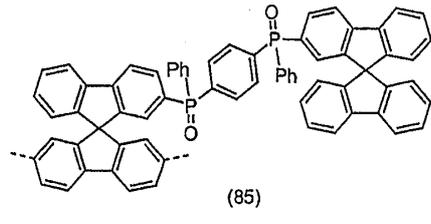
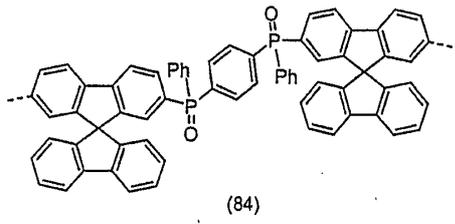


(62)

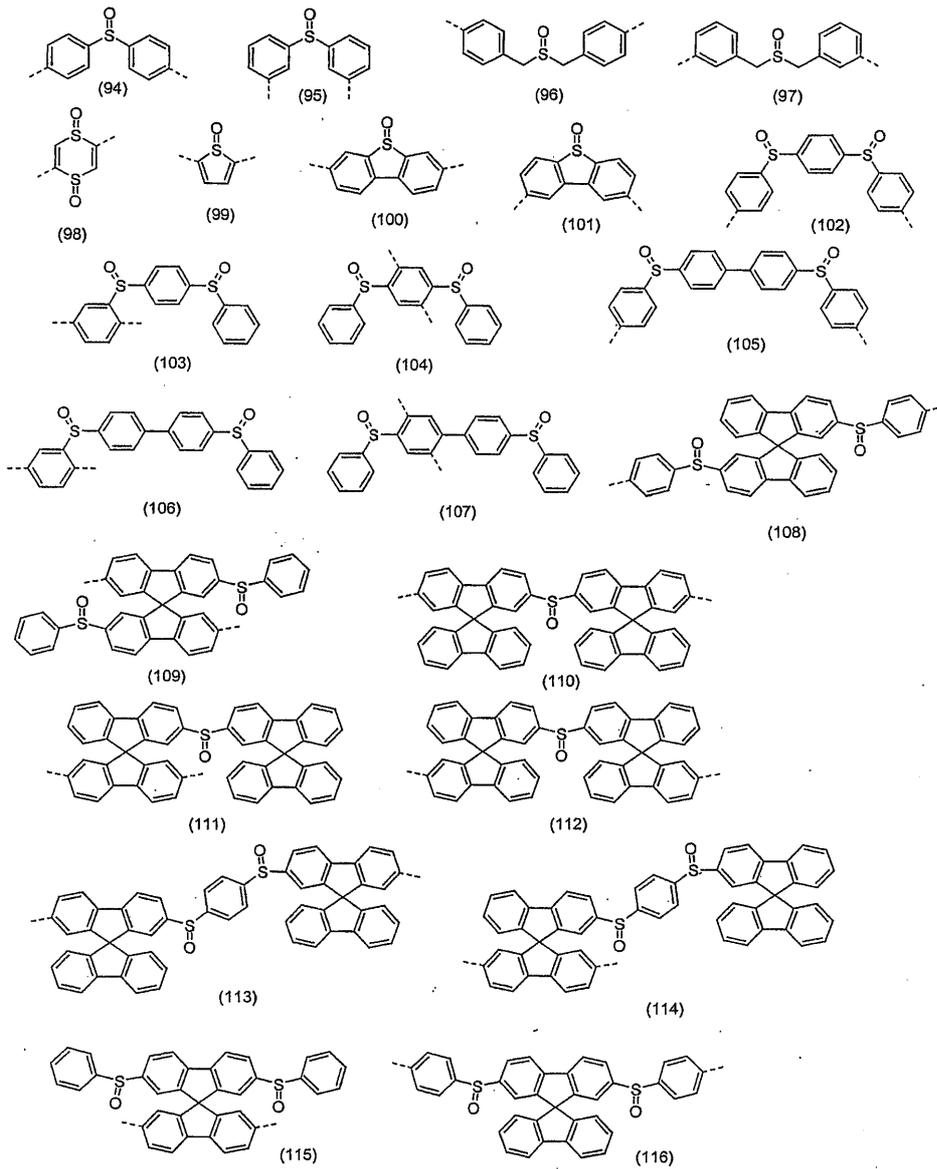
[0114]



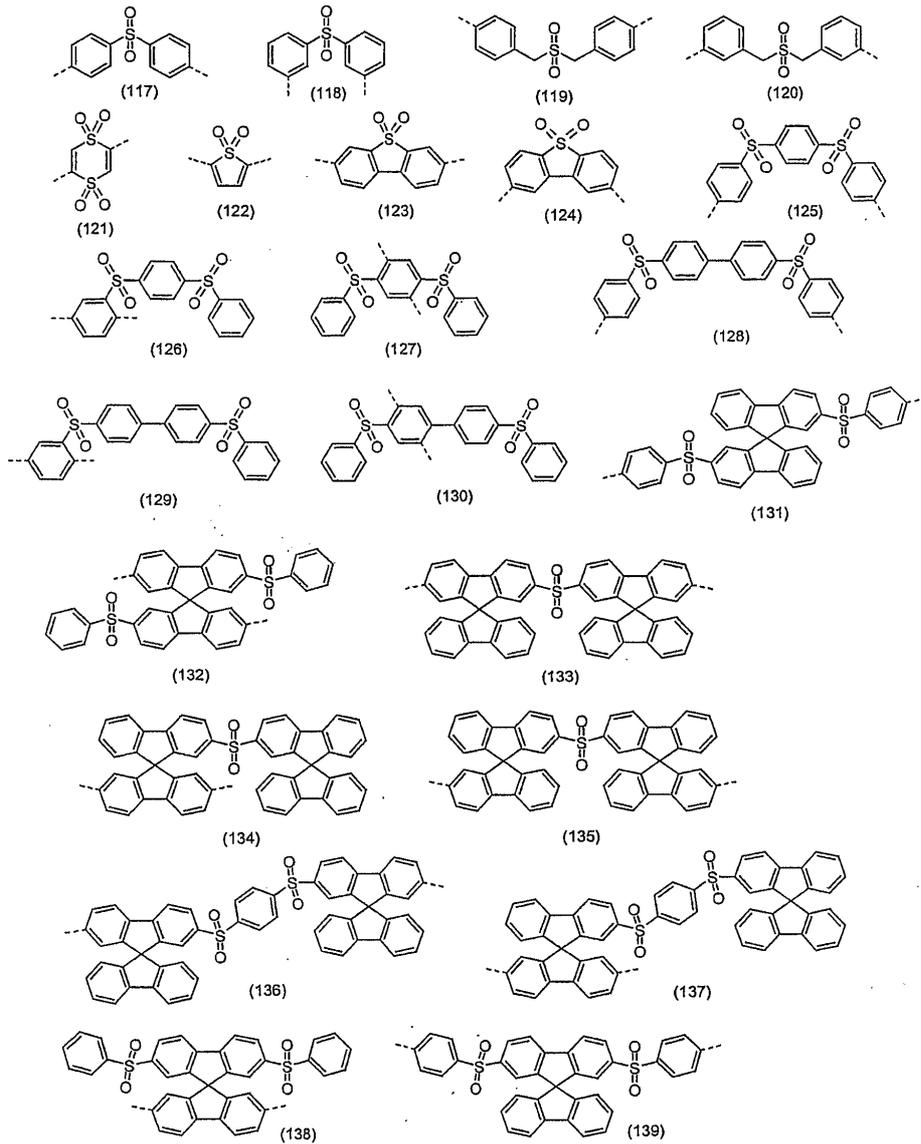
[0115]



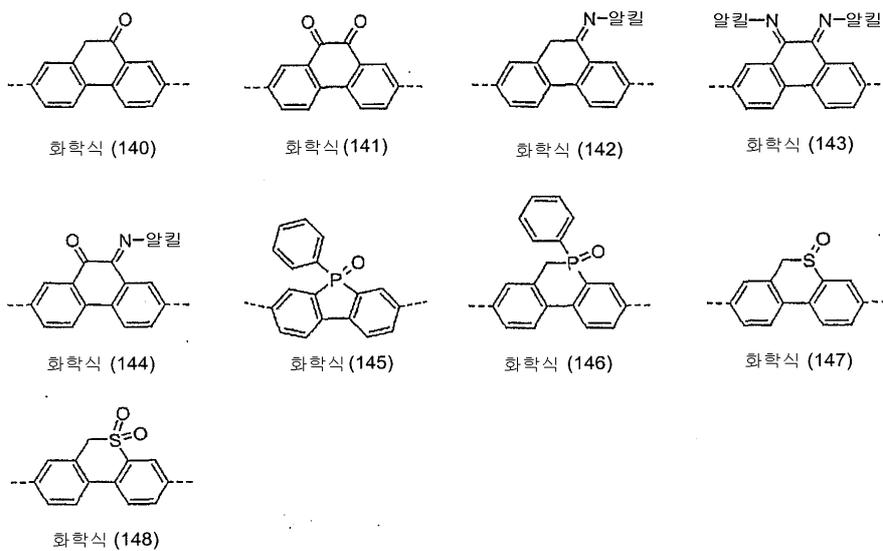
[0116]



[0117]



[0118]



[0119]

[0120]

상세한 설명으로부터 명백함에도 불구하고, 화학식 (6) 내지 (148)의 구조적 단위체는 또한 비대칭적으로 치환, 즉 다른 치환체 R⁴가 단위체에 존재하거나 다른 위치에 또한 결합되었을 수 있다는 것을 여기서 명백히 지적하여

야 한다.

- [0121] 반복 단위체 MONO1은 POLY1 및 POLY4의 공유결합 구성물이다. 5-100몰% 범위의 이들 반복 단위체의 비율 (중합체 내 모든 반복 단위체에 기초함) 이 여기서 양호한 결과를 달성한다는 것을 발견하였다. 반복 단위체 MONO1의 5-100몰%의 비율이 POLY1에 대하여 바람직하다. 반복 단위체 MONO1의 10-80몰%의 비율이 특히 바람직하고, 반복 단위체 MONO1의 10-50몰%의 비율이 매우 특히 바람직하다.
- [0122] 화합물 COMP1은 BLEND2 및 BLEND3의 혼합물 구성물이다. 5-99중량% 범위의 혼합물에서의 이들 화합물의 비율이 여기서 양호한 결과를 달성한다는 것을 발견하였다. 화합물 COMP1의 5-99중량% 비율이 그러므로 BLEND2 및 BLEND3에 대하여 바람직하다. COMP1의 10-80중량% 비율이 특히 바람직하고, COMP1의 10-50중량% 비율이 매우 특히 바람직하다.
- [0123] 추가적 바람직한 구현예는 BLEND1으로 화합물 COMP1을 혼합함으로써 형성되고 그리하여 여기서 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체가 양자 모두 중합체에 공유결합되고 혼합되도록 하는 혼합물 BLEND5이다. 이들 식의 구조적 단위체의 5-99몰%의 전체 비율이, 이들 단위체가 중합체에 공유결합되었는지 또는 혼합되었는지와 무관하게 양호한 결과를 달성한다는 것을 발견하였다. 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체의 5-99몰%의 전체 비율은 그러므로 여기서 바람직하다. 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체의 10-80몰%의 전체 비율은 특히 바람직하고, 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체의 10-50몰%의 전체 비율은 매우 특히 바람직하다.
- [0124] 추가적 바람직한 구현예는 BLEND4으로 화합물 COMP1을 혼합함으로써 형성되고 그리하여 여기서 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체가 양자 모두 트리플렛 방사체에 공유결합되고 혼합되도록 하는 혼합물 BLEND6이다. 여기서 역시, 이들 구조적 단위체의 5-99몰%의 전체 비율이, 이들 단위체가 트리플렛 방사체에 공유결합되었는지 또는 혼합되었는지와 무관하게 양호한 결과를 달성한다는 것을 발견하였다. 구조적 단위체 L=X 또는 화학식 상기 (1) 내지 (5)의 단위체의 5-99몰%의 전체 비율은 그러므로 여기서 바람직하다. 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체의 10-80몰%의 전체 비율은 특히 바람직하고, 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체의 10-50몰%의 전체 비율은 매우 특히 바람직하다.
- [0125] 추가적 바람직한 구현예는 POLY4로 화합물 COMP1 및/또는 트리플렛 방사체 TRIP1을 혼합함으로써 형성되는 혼합물 BLEND7이다.
- [0126] BLEND1 및 BLEND3으로 혼합된 트리플렛 방사체 TRIP1, 또는 POLY2 (=BLEND2) 로 공중합된 트리플렛 방사체 TRIP2, 또는 BLEND4로 혼합된 트리플렛 방사체 TRIP3은 상온에서 트리플렛 상태에서부터 빛을 방사할 수 있는, 즉 형광 대신에 인광을 나타내는 임의의 바람직한 유기, 오르가노메탈성 또는 무기 물질 중에서 선택될 수 있다: 이것은 첫째로 특히 증원자들, 즉 원소 주기율표로부터 36 초과와 원자번호를 갖는 원자들을 함유하는 화합물이다. 이 목적에 특히 적합한 것은 상기 조건을 만족하는 d 및 f 전이 금속을 함유하는 화합물이다. 매우 특히 바람직한 것은 여기서 8 내지 10 족으로부터의 원소 (즉 Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 대응하는 구조적 단위체이다. 특히 바람직한 것은 트리스-오르소-메탈레이트 금속 복합체 기재의 트리플렛 방사체이다.
- [0127] 트리플렛 방사체 TRIP1 및 TRIP3은 저분자량, 올리고머성, 수지상 또는 중합체성 화합물일 수 있다. 이들은 몇몇 경우에 혼합물 구성물로서 (BLEND1, BLEND3 또는 BLEND4) 처리되기 때문에, 용액으로부터의 공정이 가능하기 위해서 적합한 용매 (예를 들어 톨루엔, 크실렌, 아니졸, THF, 메틸아니졸, 메틸나프탈렌 또는 이들 용매의 혼합물) 에서 적당한 용해성이 존재하여야 한다. 여기서 적합한 저분자량 구조적 단위체는 예를 들어 출원 명세서 WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 및 WO 04/026886에 기술되어있는 다양한 복합체이다. 특히, WO 02/068435에 기술되어 있는 할로겐화된 복합체는, 할로겐 기능성이 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체와 복합체의 간편한 파생화 (derivatisation) 를 이끌어내기 때문에 TRIP3의 시작 화합물로 또한 적합하다. TRIP1 및 TRIP3에 대한 적합한 덴드리머 (dendrimer) 구조는 예를 들어 WO 99/21935, WO 01/059030 및 WO 02/066552에 기술된 바와 같은 복합체이다.
- [0128] 트리플렛 방사체 TRIP2는 POLY2 (BLEND2) 의 중합체 쇄에 공유결합으로 혼입된다. POLY2로의 TRIP2의 혼입을 용이하게 하기 위하여, 기능적 중합가능 기가 TRIP2 상에 존재하여야 한다.
- [0129] 예를 들어 스즈키 (Suzuki) 에 따른, 또는 야마모토 (Yamamoto) 에 따른 중합반응에서 단량체로 적용될 수 있는 대응되는 브롬화 복합체의 예는 WO 02/068435 및 미간행 출원 DE 10350606.3에 기술된다.

- [0130] 본 발명에 따른 혼합물 BLEND1은 중합체 POLY1과 트리플렛 방사체 TRIP1을 부가혼합함으로써 획득된다.
- [0131] 본 발명에 따른 혼합물 BLEND2는 중합체 POLY2와 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체를 함유하는 화합물 COMP1을 부가혼합함으로써 획득된다.
- [0132] 본 발명에 따른 혼합물 BLEND3은 중합체 POLY3과 구조적 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 구조적 단위체 및 트리플렛 방사체 TRIP1을 함유하는 화합물 COMP1을 부가혼합함으로써 획득된다.
- [0133] 본 발명에 따른 혼합물 BLEND4는 중합체 POLY3과 단위체 TRIP3을 부가혼합함으로써 획득된다.
- [0134] 또한 BLEND1 내지 BLEND7에 추가로 공액, 부분적 공액, 교차-공액 또는 비-공액 중합체, 올리고머, 덴드리머 또는 추가적 저분자량 화합물을 혼합하는 것이 부가적으로 바람직하다. 추가적 성분의 부가는 몇몇 적용에서 적절한 것으로 입증될 수 있다: 예를 들어, 전기적으로 활성이 있는 물질의 부가는, 조절될 대응하는 배합물에서 정공 또는 전자 주입, 정공 또는 전자 전달 또는 전하 평형을 가능하게 한다. 부가된 성분은 또한 싱글렛-트리플렛 (singlet-triplet) 전달을 더 용이하게 한다. 그러나, 전기적으로 비활성 성분의 부가는 예를 들어 용액의 점도 또는 형성된 박막의 형태를 조절하는데 또한 도움이 될 수 있다. 본 발명은 마찬가지로 이 방식에서 획득된 배합물과 관련한다.
- [0135] BLEND1 내지 BLEND7은 하기에 따라 제조된다: 배합물의 개별적 구성물은 적합한 혼합비로 화합되고 적합한 용매에 용해된다. 적합한 용매는, 예를 들어 톨루엔, 아니올, 크실렌, 메틸아니올, 메틸나프탈렌, 클로로벤젠, 시클릭 에테르 (예를 들어 디옥산, THF, 메틸디옥산), 아미드 (예를 들어 NMP, DMF) 또는 이들 용매의 혼합물이다. 선택적으로, 배합물의 구성물은 또한 개별적으로 용해될 수 있다. 이 경우, 배합물의 용액은 적합한 혼합비로 개별적 용액을 화합함으로써 획득된다. 여기서 용해 공정은 바람직하게는 비활성 대기 및 임의로 상승된 온도에서 수행된다. 배합물은 통상적으로 고체로 (재-침전으로) 단리되지 않지만, 대신에 용액으로부터 직접적으로 추가로 처리된다. 그러나, 본 발명은 또한 한번 더 침전된 배합물과 관련한다.
- [0136] 각 성분의 적합한 비는, 예를 들어 전체 1-99.5몰%, 바람직하게는 5-99몰%, 특히 바람직하게는 10-80몰%, 특히 10-50몰%의 단위체 L=X 또는 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체 (POLY1 또는 COMP1에서의 MONO1) 및 0.1-95몰%, 바람직하게는 0.5-80몰%, 특히 바람직하게는 1-50몰%, 특히 2-25몰%의 TRIP1, TRIP2 및 TRIP3을 포함하는 혼합물이고, 여기서 데이터는 모든 존재하는 단위체 (중합체의 반복 단위체 또는 배합물 구성물) 에 기초한다. 이는 상기 성분이 중합체에 공유결합되었는지 또는 혼합되었는지 여부와 독립적이다.
- [0137] 본 발명에 따른 유기 반도체, 즉 본 발명에 따른 혼합물 BLEND1 내지 BLEND7 및 중합체 POLY4는 특히 상기 종래 기술에 비해 하기의 놀라운 장점을 갖는다:
- [0138] ● 유기 용매 내의 용해성이 종래 기술에 따른 중합체 및 혼합물의 용해성보다 일반적으로 더 양호하다. 더 양호한 용해성은 예를 들어 가장 최근의 종래기술로서 언급된 브릿지드 카바졸 단위체에 비해 장점을 제공하는데, 그것 내의 최대 카바졸 비율은 불량한 용해성으로 종종 측정되지만, 몇몇 경우 디바이스의 성질을 추가로 개선하는데 더 높은 카바졸 비율이 필요하기 때문이다.
- [0139] ● 배합물 구성물과 또한 단량체 양자 모두로서, 상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체의 화학적 접근성이 문제되지 않는다. 몇몇 경우 이들 배합물 구성물 및 단량체는 또한 상업적으로 이용할 수 있다. 이는 예를 들어 그 합성 및 정제가 상당히 더 복잡한 브릿지드 카바졸 단위체 (DE 10328627.6) 에 비해 중대한 장점이다.
- [0140] ● 본 발명에 따른 혼합물 및 중합체는 종래 기술에 따른 혼합물 및 중합체보다 더 높은 산소 안정성을 나타낸다. 이는 이들 화합물 및 혼합물의 제조와 또한 그들의 공정을 간단하게 하고, 이는 상당한 실제적 장점을 나타낸다.
- [0141] ● 트리플렛 방사체의 발광의 효율이 종래 기술에 따른 중합체 및 혼합물과 비교하여 본 발명에 따른 유기 반도체에서 더 양호하다.
- [0142] ● 본 발명에 따른 디바이스의 수명은 종래 기술에 따른 디바이스에서보다 더 양호하다.
- [0143] 본 발명에 따른 유기 반도체, 즉 혼합물 BLEND1 내지 BLEND7 또는 중합체 POLY4는 PLED에서, 특히 전기발광 물질 (방사 물질) 로서 사용될 수 있다. PLED는 일반적으로 개별적 경우에 상응하여 적합화된 일반적 공정을 사용하여 제작된다. 이 형태의 공정은 예를 들어 WO 04/037887에 상세하게 기술되었다.
- [0144] 본 발명은 그러므로, 전기발광 물질로서 PLED에서, 본 발명에 따른 유기 반도체, 즉 본 발명에 따른 혼합물

BLEND1 내지 BLEND7 또는 본 발명에 따른 중합체 POLY4의 용도와 또한 관련한다.

[0145] 본 발명은 그러므로 마찬가지로 하나 이상의 층을 갖는 PLED와 관련하며, 여기서 하나 이상의 층은, 본 발명에 따른 하나 이상의 유기 반도체, 즉 하나 이상의 본 발명에 따른 혼합물 BLEND1 내지 BLEND7 또는 본 발명에 따른 중합체 POLY4를 포함한다.

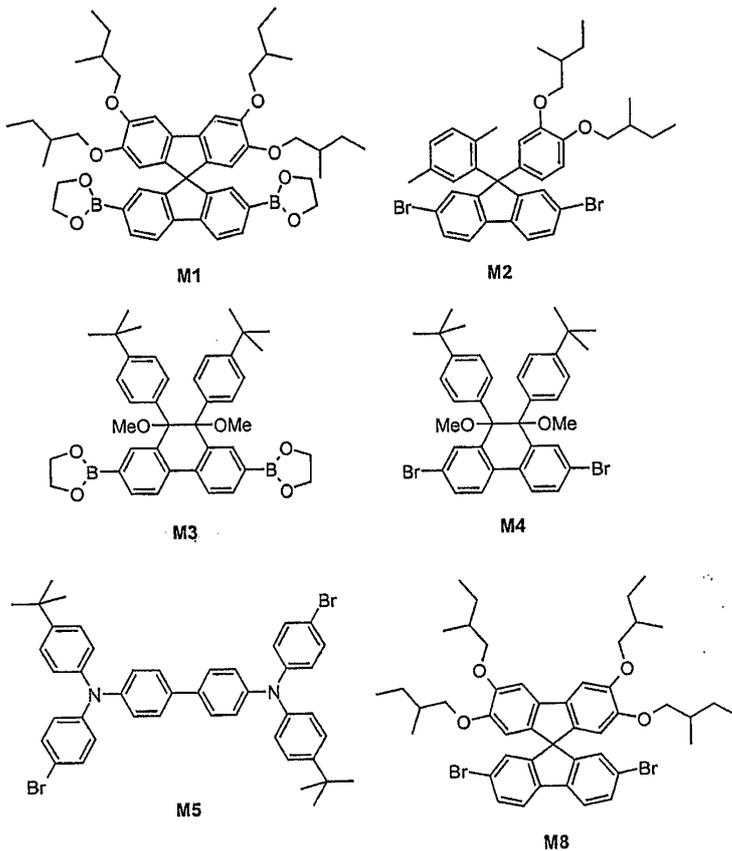
[0146] 본 출원 본문 및 하기의 실시예는 PLED 및 대응하는 디스플레이에 관련된 본 발명에 따른 유기 중합체, 즉 본 발명에 따른 혼합물 BLEND1 내지 BLEND7 또는 중합체 POLY4의 용도에 대한 것이다. 명세서의 이 제한에도 불구하고, 당업자에게, 창작적 단계 없이 다른 전기적 디바이스, 예를 들어 몇 가지 적용만 언급하자면, 유기 태양전지 (O-SC), 비-선형 광학 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에 대한 추가적 용도에 대해 본 발명에 따른 중합체 또는 배합물을 또한 사용하는 것이 용이하다. 본 발명은 또한 이들과 관련한다.

[0147] 본 발명은 하기의 실시예로서 더욱 상세하게 설명되며 이는 본 발명을 제한하기 위함이 아니다.

실시예

[0148] **실시예 1: 중합체를 위한 공단량체의 합성**

[0149] 공액 중합체에 대해 사용되는 공단량체의 합성이 WO 02/077060 및 그 인용 문헌, 및 미간행 출원 DE 10337346.2 에서 상세하게 기술된다. 하기에 사용된 단량체 M1 내지 M5 및 M8을 명확성의 이유로 여기서 다시 나타낼 것이다:

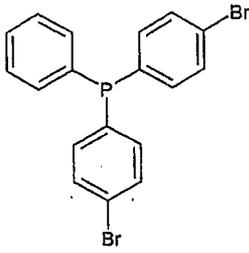


[0150] **실시예 2: 4,4'-디브로모벤조페논 (상기 화학식 (1)의 단량체 M6)**

[0152] 4,4'-디브로모벤조페논을 98%의 순도로 플루카 (Fluka) 로부터 수득하였고 99.7%의 순도로 에탄올로부터의 추가적 재결정화로서 정제하였다 (HPLC에 따름).

[0153] **실시예 3: 비스(4-브로모페닐)페닐포스핀 산화물 (화학식 (3)의 단량체 M7) 의 합성**

[0154] a) 비스(4-브로모페닐)페닐포스핀의 합성



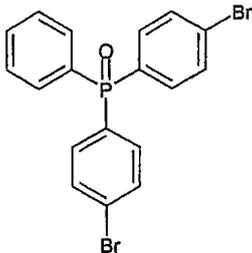
[0155]

[0156]

33.9 g (144 mmol)의 디브로모벤젠을 내부 온도계, 교반 막대, 아르곤 블랭킷 (argon blanket) 및 두 개의 적하 깔대기가 있는 건조된 1000 ml 4-목 플라스크 내의 300 ml의 건조된 THF에 용해하고, -70°C로 냉각하였다. 90 ml (144 mmol)의 *n*-부틸리튬 (헥산 내에서 1.6M)를 30분 동안 적가하고, 혼합물을 추가로 1시간 동안 이 온도에서 교반하였다. 60 ml의 건조된 THF 내의 디클로로페닐포스핀 12.9 g (9.75 ml, 72 mmol)을 이 후 이 온도에서 적가하였다. 혼합물을 밤새도록 상온이 되도록 하였다. 20 ml의 메탄올을 추가하고, 1회분을 건조 상태로 증발시켰다. 잔류물을 디클로로메탄에서 조이고, 거르고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 화합물을 추가적 정제 없이 하기의 반응에 적용하였다.

[0157]

b) 비스(4-브로모페닐)페닐포스핀 산화물 (단량체 M7)의 합성



[0158]

[0159]

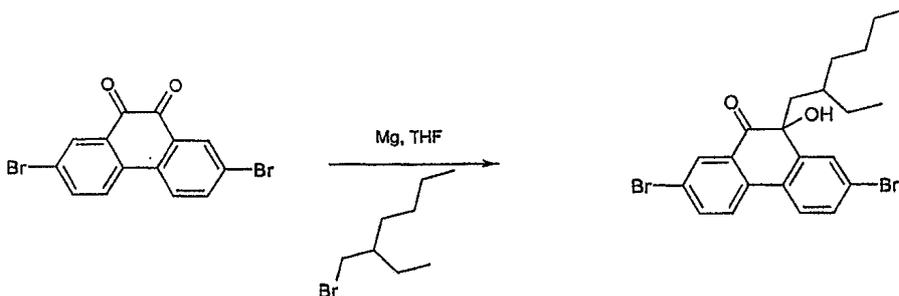
10.05 g (24 mmol)의 비스(4-브로모페닐)페닐포스핀을 내부 온도계, 기계적 교반기, 환류 응축기 및 적하 깔대기가 있는 500 ml의 4-목 플라스크 내의 200 ml의 에틸 아세테이트에 용해시키고, 5°C의 내부 온도로 냉각시켰다. 17.5 ml의 물 내의 H₂O₂ (35%) 2.25 ml (26.4 mmol)의 용액을 30분 동안 적가하고 혼합물을 추가로 12시간 동안 상온에서 교반하였다. 25 ml의 포화 나트륨 설페이트 용액을 이어서 추가하고, 유기층을 분리해내고, 포화 나트륨 설페이트 용액으로 두번 세정하고 나트륨 설페이트 상에서 건조하였다. 용매는 감압 하에서 제거되었다. 정제를 최초 헥산:에틸 아세테이트 2:1부터 헥산:에틸 아세테이트 1:1의 용매 혼합물을 사용하여 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피 (column chromatography) 로서 첫번째로 수행하였다. 추가적 정제를 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화로서 수행하여, 99.7%의 순도 (HPLC에 따름)의 6.5 g의 생산물을 산출하였다. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): [ppm] 7.46-7.66 (m). ³¹P-NMR (CDCl₃): (ppm) 28.40.

[0160]

실시예 4: 2,7-디브로모-9-케토-10-(2-에틸헥실)-10-메톡시디히드로페난트렌 (상기 화학식 (1)의 단량체 M9)

[0161]

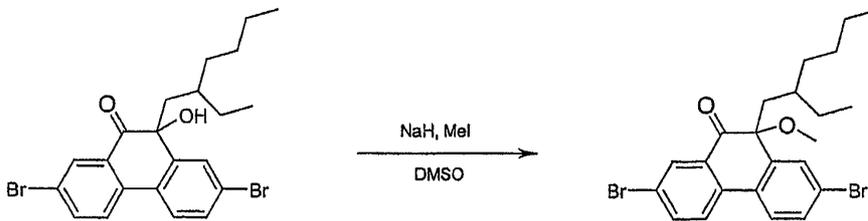
a) 2,7-디브로모-9-케토-10-(2-에틸헥실)-10-히드록시디히드로페난트렌의 합성



[0162]

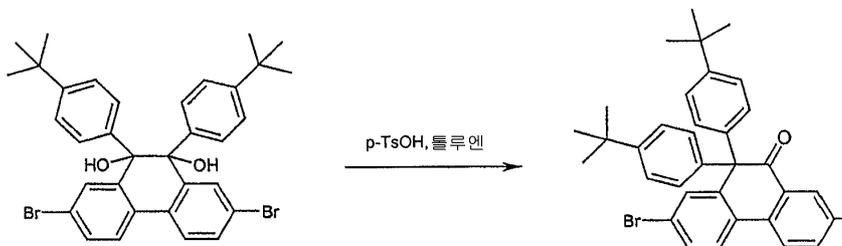
[0163] 4.6 g (185 mmol) 의 마그네슘을 환류 응축기, 기계적 교반기, 내부 온도계, 아르곤 블랭킷 및 적하 깔대기가 있는 500 ml 의 4-목 플라스크로 도입하였다. 기구는 열을 가하여 건조시키고, 요오드 알갱이를 추가하고, 이후 175 ml 의 순수 THF 내의 에틸헥실 브롬화물 37.6 ml (185 mmol) 를 적가하였다. 혼합물을 모든 마그네슘이 소모될 때까지 환류 하에서 열을 가하였다. 상온으로 냉각시킨 후, 그리그나드 (Grignard) 용액을 적하 깔대기로 옮겼다. 45 g (123 mmol) 의 디브로모페난트렌퀴논을 기계적 교반기, 내부 온도계, 환류 응축기, 적하 깔대기 및 아르곤 블랭킷이 있는 1000 ml 의 4-목 플라스크 내의 300 ml 의 THF로 0℃에서 현탁시켰다. 그리그나드 용액을 내부 온도가 25℃를 초과하지 않는 정도의 비로 이 현탁액에 적가하였다. 혼합물을 이어서 상온에서 밤새도록 교반하였다. 200 ml 의 포화 NH₄Cl 용액을 1회분에 추가하였다. 에틸 아세테이트를 추가하고, 혼합물을 포화 NaCl 용액으로 두 번 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 용매를 제거하였다. 잔류물을 250 ml 의 헥산 내에서 끓이고, 녹색 고체를 걸러내고, 생산물을 결정화해냈다. 수율은 39.3 g 이었다 (이론의 67%). ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.03 (m, 1H), 7.91 (m, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.62 (m, 1H), 7.52 (m, 1H), 3.91 (s, D₂O로 교환 가능, 1H), 1.72 (m, 2H), 1.33 (m, 1H), 1.10 (m, 8H), 0.81 (m, 3H), 0.65 (m, 3H).

[0164] b) 2,7-디브로모-9-케토-10-(2-에틸헥실)-10-메톡시디히드로페난트렌 (단량체 M9) 의 합성



[0165] 30 ml 의 DMSO 내의 NaH (미네랄 오일에 60% 분산) 3.3 g (81.5 mmol) 을 열을 가하여 건조된 기계적 교반기, 응축기, 온도계 및 적하 깔대기가 있는 500 ml 의 4-목 플라스크로 도입하였다. 60 ml 의 DMSO 내의 2,7-디브로모-9-케토-10-(2-에틸헥실)-10-히드록시디히드로페난트렌 21.6 g (54.3 mmol) 을 천천히 적가하고, 혼합물을 30분간 상온에서 교반하였다. 5.1 ml (81.5 mmol)의 메틸 요오드화물을 이후 얼음으로 냉각하면서 1 시간 동안 적가하였다. 혼합물을 2 일간 상온에서 교반하고, 이후 5℃로 냉각하고, 90 ml의 반농축 NH₄OH를 적가하고, 100 ml 의 MeOH를 적가하고, 혼합물을 30분간 얼음통에서 교반하고, 생산물을 흡입하여 걸러내고, MeOH로 세정하고, 진공 건조 캐비닛 내에서 60℃에서 건조하였다. 조 (crude) 생산물을 메탄올로부터 수회 재결정화하였다. 전체 수율은 >99.8%의 순도로 17.3 g (이론의 65%) 이었다. ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.16 (d, ⁴J_{HH}=2.3 Hz, 1H), 7.78 (m, 4H), 7.56 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2H), 3.17 (s, 3H), 1.71 (m, 2H), 1.26 (m, 1H), 1.06 (m, 8H), 0.77 (m, 3H), 0.59 (m, 3H).

[0167] 실시예 5: 2,7-디브로모-9-케토-10,10-비스(4-tert-부틸페닐)디히드로페난트렌 (상기 화학식 (1)의 단량체 M10) 의 합성

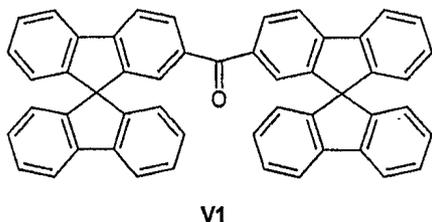


[0168] 200 mg 의 파라-톨루엔술폰산 및 10 g (15.8 mmol) 의 2,7-디브로모-9,10-비스(4-tert-부틸페닐)-9,10-디히드록시디히드로페난트렌을 자석 교반기 및 응축기가 있는 물 분리기 있는 250 ml 등근-바닥 플라스크 내의 80 ml 의 톨루엔에 현탁하고, 3시간 동안 물 분리기 상에서 끓였다. 침전물을 흡입하여 걸러내고, 메탄올로 세정하고, 톨루엔으로부터 두 번 재결정화하고, 감압 하에서 건조하였다. 수율은 >99.9%의 순도로 6.3 g (이론의 67%) 이었다.

론의 65%) 이었다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8.06 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1H), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 7.26 (m, 4H), 6.91 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H), 6.83 (m, 4H), 1.26 (s, 18H).

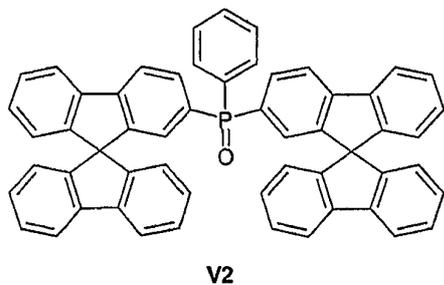
[0170] 실시예 6: 배합물 구성물 V1 및 V2 (상기 화학식 (1)의 COMP1)

[0171] 배합물 구성물 V1로서, 그 합성이 DE 10317556.3에 이미 기술되어 있는 하기 케톤 실시예의 방식을 사용하였다:



[0172]

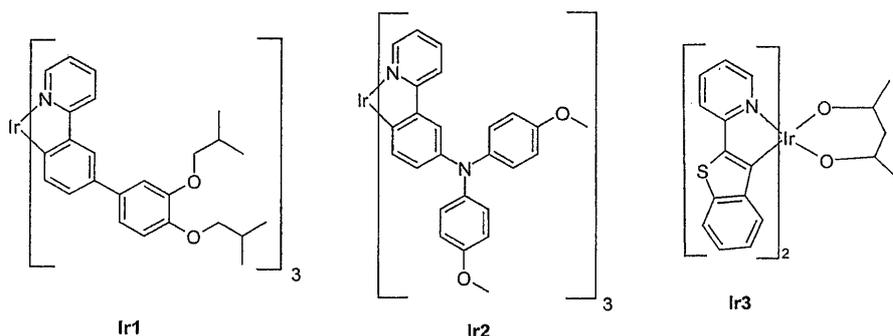
[0173] 배합물 구성물 V2로서, 그 합성이 DE 10330761.3에 기술되어 있는 하기 포스핀 산화물 실시예의 방식을 사용하였다:



[0174]

[0175] 실시예 7: 배합물에서의 용도를 위한 구조적 단위체 TRIP1

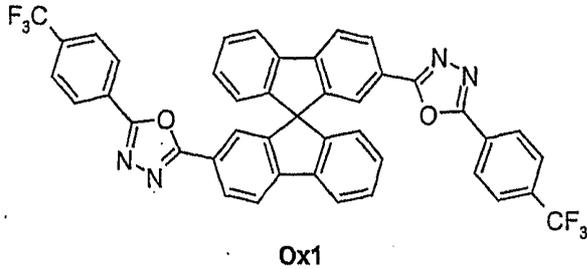
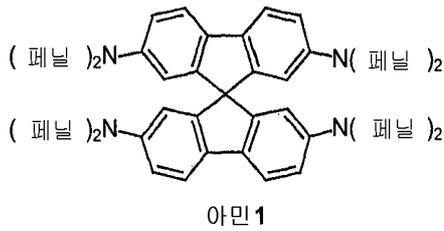
[0176] 실시예의 방식으로 여기서 사용된 화합물 TRIP1은 트리스(페닐피리딜)이리듐(III)의 유도체이다. 이들 화합물의 합성은 이미 WO 02/081488 및 WO 04/026886에 기술되어 있다. 명확성을 위하여, 여기서 사용된 이리듐 복합체는 하기에서 다시 도식화된다:



[0177]

[0178] 실시예 8: 추가적 배합물 구성물

[0179] 추가적 배합물 구성물로서, 스피로트리아릴아민 유도체 아민1 및 스피로옥사디아졸 유도체 Ox1이 사용되었고, 그 구조는 하기에서 나타난다:



[0180]

[0181]

실시예 9: 공액 중합체 POLY3의 합성

[0182]

상기 화학식 (1) 내지 (5)의 단위체를 함유하지 않고, 화합물 TRIP2를 함유하지 않는 공액 중합체 POLY3의 합성은, 예를 들어 출원 명세서 WO 02/077060, WO 03/020790 및 WO 04/070772에서 이미 기술되어 있다.

[0183]

실시예 10: 중합체 P1의 합성

[0184]

합성을 WO 03/048224에 기술된 공정에 따라 수행하였다. 하기를 적용하였다: 19 ml의 디옥산, 6 ml의 톨루엔 및 12 ml의 H₂O 내에서 1.6013 g (2 mmol)의 단량체 **M1**, 0.8118 g (1.2 mmol)의 단량체 **M2**, 0.3035 g (0.4 mmol)의 단량체 **M5**, 0.1744 g (0.4 mmol)의 단량체 **M7** 및 2.03 g (2.2 당량)의 칼륨 포스페이트 수화물. 하기를 촉매로 사용하였다: 0.45 mg의 Pd(OAc)₂ 및 3.65 mg의 P(o-톨릴)₃. 작업이 58,000 g/몰의 분자량 M_n 및 185,000 g/몰의 M_w (폴리스티렌 기준을 사용하여 THF에서 GPC)를 갖는 1.57 g의 중합체를 산출하였다.

[0185]

실시예 11: 중합체 P2의 합성

[0186]

합성을 WO 03/048224에 기술된 공정에 따라 수행하였다. 하기를 적용하였다: 19 ml의 디옥산, 6 ml의 톨루엔 및 12 ml의 H₂O 내에서 1.2889 g (2 mmol)의 단량체 **M3**, 0.7951 g (1.2 mmol)의 단량체 **M4**, 0.3035 g (0.4 mmol)의 단량체 **M5**, 0.1360 g (0.4 mmol)의 단량체 **M6** 및 2.03 g (2.2 당량)의 칼륨 포스페이트 수화물. 하기를 촉매로 사용하였다: 0.45 mg의 Pd(OAc)₂ 및 3.65 mg의 P(o-톨릴)₃. 작업이 87,000 g/몰의 분자량 M_n 및 219,000 g/몰의 M_w (폴리스티렌 기준을 사용하여 THF에서 GPC)를 갖는 1.72 g의 중합체를 산출하였다.

[0187]

실시예 12: 비공액 중합체 (POLY1) P6 및 P7

[0188]

7.5의 용융 유동 지수를 갖는 폴리스티렌 **P6**를 알드리치 (Aldrich)에서 상업적으로 구입하였다. 폴리(비닐벤조페논) **P7**의 합성을 문헌 (*Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 338-346)에 따라 수행하였다.

[0189]

실시예 13: 배합물의 제조

[0190]

톨루엔 내에 바람직한 비 및 바람직한 농도로 배합물 구성물을 용해하여 혼합물을 제조하였다. 용해 공정을 비활성 대기 내에서 60°C에서 수행하였다. 용액을 혼합물의 단리 (고체 성분의 재-침전화) 없이 곧바로 처리하였다.

[0191]

실시예 14: 중합체성 발광 다이오드 (PLED)의 제조

[0192]

PLED가 생산될 수 있는 방법은, 예를 들어 WO 04/037887 및 그의 인용 문헌에 상세하게 기술된다. 본 발명에 따른 중합체 및 배합물은 종래 기술에 따른 중합체 및 배합물보다 더 균질한 박막을 형성한다는 것을 발견하였다. 특정 이론에 얽매일 의사 없이, 우리는 이것이 이들 화합물의 더 양호한 용해성에 기인한 것으로 추

정한다.

[0193] 실시예 15: 합성되고 사용된 중합체의 개요

[0194] 표 1은 합성되고 디바이스 내에서 사용된 몇몇 중합체의 조성물의 개요를 보여준다.

[0195] 몇몇 중합체의 조성물의 개요

표 1

중합체	단량체			
P1	50%의 M1	30%의 M2	10%의 M5	10%의 M7
P2	50%의 M1	30%의 M8	10%의 M5	10%의 M7
P3	50%의 M1	30%의 M2	10%의 M5	10%의 M6
P4	50%의 M1	30%의 M2	10%의 M5	10%의 M9
P5	50%의 M1	50%의 M6		
P6	50%의 M1	50%의 M7		
P7	폴리스티렌			

[0196]

[0197] 실시예 16: 디바이스 실시예

[0198] 표 2는 임의로 추가적 성분과 함께 중합체 및 트리플렛 방사체의 다양한 배합물의 개요를 보여준다.

[0199] 본 발명에 따른 배합물의 몇몇 디바이스 결과

표 2

배합물	중합체 ^a	트리플렛 방사체 ^b	추가적 구성물 ^a	Max. eff.	U @ 100 cd/m ²	CIE x/y ^c	수명 ^d
배합물 1 a)	P1	20%의 Ir2		13.55 cd/A	5.0 V	0.62 / 0.38	1000 h
배합물 1 b)	P1	8%의 Ir3		3.69 cd/A	5.0 V	0.68 / 0.32	710 h
배합물 2 a)	P2	20%의 Ir2		10.56 cd/A	4.4 V	0.62 / 0.38	5900 h
배합물 2 b)	P2	8%의 Ir3		4.13 cd/A	4.5 V	0.68 / 0.32	1140 h
배합물 3	P3	8%의 Ir2		8.79 cd/A	5.8 V	0.68 / 0.32	830 h
배합물 4	P4	20%의 Ir2		5.89 cd/A	6.5 V	0.62 / 0.38	2500 h
배합물 5	P5	8%의 Ir3		3.08 cd/A	5.7 V	0.68 / 0.32	480 h
배합물 6 a)	P6	8%의 Ir1		7.49 cd/A	6.0 V	0.42 / 0.56	420 h
배합물 6 b)	P6	20%의 Ir1		20.0 cd/A	4.5 V	0.40 / 0.58	2000 h
배합물 6 c)	P6	20%의 Ir2		6.51 cd/A	5.7 V	0.62 / 0.38	> 10000 h
배합물 7 a)	30%의 P7	8%의 Ir1	30%의 V1 20%의 V2	26.78 cd/A	4.7 V	0.41 / 0.57	2800 h
배합물 7 b)	30%의 P7	8%의 Ir1	20%의 아민 1 30%의 V1 20%의 아민1 20%의 Ox1	27.40 cd/A	4.1 V	0.38 / 0.59	언급되지 않음

[0200]

[0201] ^a 중합체 또는 추가적 배합물 구성물의 비율은 트리플렛 방사체와 별개의 모든 구성물의 전체 조성에 기초한다.

[0202] ^b 트리플렛 방사체의 비율은 매트릭스, 즉 중합체 또는 다른 구성물과 중합체의 혼합물에 기초한다.

[0203] ^c CIE 좌표: 국제 조명 위원회 (Commission Internationale de l'Eclairage from 1931) 의 색도좌표

[0204] ^d 언급된 수명은 소위 LT50 값, 즉 대응하는 PLED가 오직 초기 밝기의 50%를 가질 때까지 경과한 시간에 기초한다; 값은 100 cd/m² 의 초기 밝기로 측정하였다.

专利名称(译)	标题：用于电致发光的新材料及其用途		
公开(公告)号	KR101215160B1	公开(公告)日	2012-12-24
申请号	KR1020067007587	申请日	2004-10-21
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	HEUN SUSANNE 호인주잔네 SCHEURICH RENE 쇼이리히레네 BUESING ARNE 뷔징아르네 FALCOU AURELIE 팔코우오렐리 GERHARD ANJA 게르하르트안야 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필리프 VESTWEBER HORST 페슈트베버호르스트		
发明人	호인주잔네 쇼이리히레네 뷔징아르네 팔코우오렐리 게르하르트안야 슈퇴셀필리프 페슈트베버호르스트		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/00 C08L65/00 H01L51/30		
优先权	102004003008 2004-01-20 DE 10349033 2003-10-22 DE		
其他公开文献	KR1020060090833A		

摘要(译)

本发明涉及含有结构单元L = X的有机半导体和从三重态发光的结构单元。与现有技术的类似材料相比，本发明的材料具有更好的可溶性并且更易于合成地用于有机发光二极管。©KIPO和WIPO 2007

