

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-514832

(P2007-514832A)

(43) 公表日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C08L 101/12 (2006.01)	C08L 101/12	3K107
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14	Z 4J002
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	B
C08K 3/08 (2006.01)	C08K 3/08	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	680

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 73 頁)

(21) 出願番号	特願2006-545427 (P2006-545427)
(86) (22) 出願日	平成16年12月15日 (2004.12.15)
(85) 翻訳文提出日	平成18年8月3日 (2006.8.3)
(86) 國際出願番号	PCT/US2004/042253
(87) 國際公開番号	W02005/086628
(87) 國際公開日	平成17年9月22日 (2005.9.22)
(31) 優先権主張番号	10/738,143
(32) 優先日	平成15年12月16日 (2003.12.16)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	506205181 マクシステム インコーポレイテッド アメリカ合衆国 91773 カリフォルニア州 サンディマス, イースト アロウハイウェイ 140
(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
(74) 代理人	100106840 弁理士 森田 耕司
(74) 代理人	100105991 弁理士 田中 玲子
(74) 代理人	100115679 弁理士 山田 勇毅
(74) 代理人	100114465 弁理士 北野 健

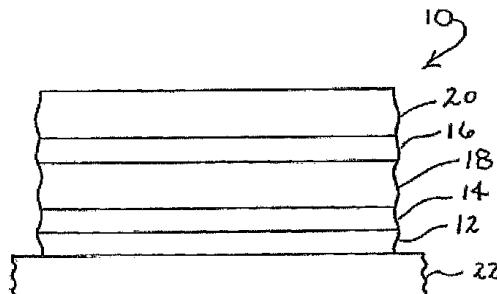
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーマトリックス電子発光材料及び装置

(57) 【要約】

燐光性又は蛍光性金属イオン又は金属イオン錯体に共有的に配位される芳香繰返し単位を含む燐光性電子発光組成物が提供される。前記組成物の作製方法及びこれについて形成される電子発光装置も開示される。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光性又は燐光性金属又は金属イオン錯体に共有的に結合される少なくとも1つのポリマーを含む発光組成物であって、前記組成物は主として3重項又はより多数項状態から発光する組成物。

【請求項2】

前記少なくとも1つのポリマーが共役、部分共役及びこれらの混合物からなる群より選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記組成物は、少なくとも1つのポリマー並びに正孔及び電子の少なくとも1つの輸送材料である少なくとも部分的に共役された電荷輸送ポリマーを少なくとも1つ含み、ここで、少なくとも1つのポリマーはハイパー分岐状及び樹枝状からなる群より選ばれ、かつ少なくとも部分的に共役される請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記電荷輸送ポリマーは直鎖状である請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記電荷輸送ポリマーは共役されている請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記電荷輸送ポリマーは正孔及び電子輸送材料である請求項3に記載の組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのポリマーは異なる波長の光を発光する少なくとも 2 つのポリマーを含む請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記混合物が均一混合物、ミクロ相分離混合物、相分離混合物、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる請求項3に記載の組成物。

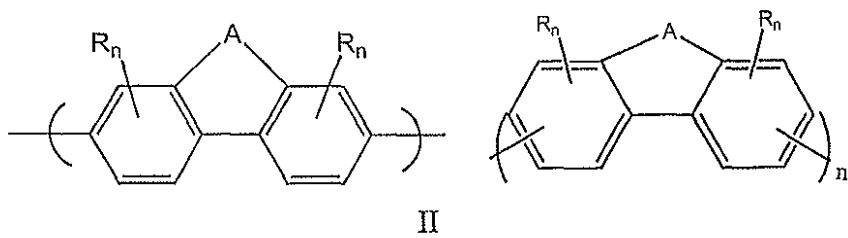
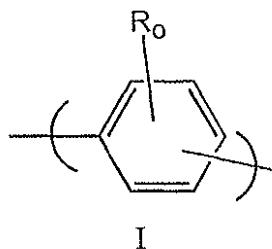
【請求項9】

前記ポリマーは、直鎖状、分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状からなる群より選択される請求項1に記載の組成物。

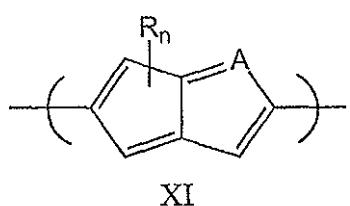
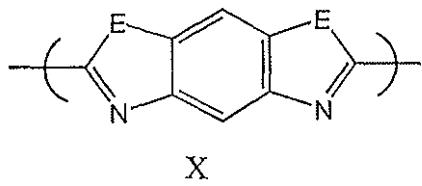
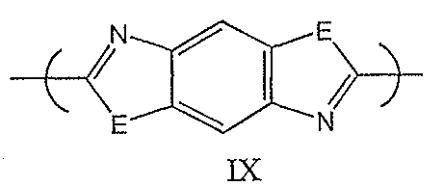
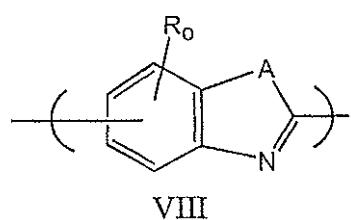
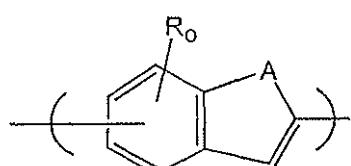
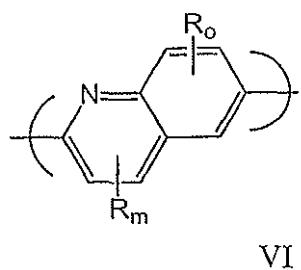
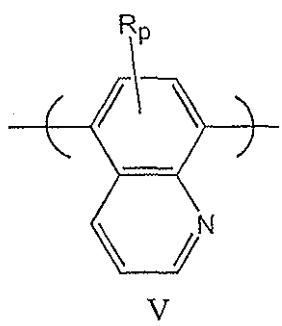
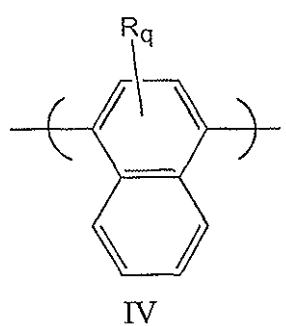
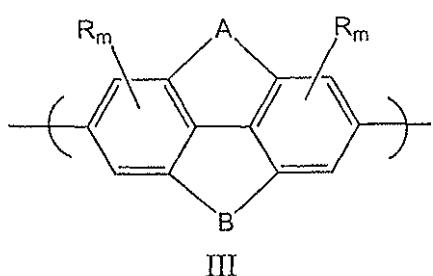
【請求項 10】

前記ポリマーが次の群より選択される繰返し単位を含む請求項1に記載の組成物。

【化 1 - 1】



【化 1 - 2】



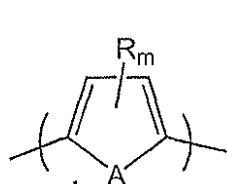
10

20

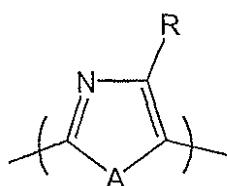
30

40

【化1-3】



XII



XIII

ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、ポリアルカルエンオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選ばれる。また、mは0～2、nは0～3、oは0～4、pは0～5、qは0～6である。¹⁰
A及びBは、-O-、-S-、-NR₈-、及び-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-CR₁=CR₂-、=NCR₁-、-N=N-、及び-(CO)-からなる群より独立して選択され、ここで、R₁～R₄は、H、D、FC1、Br、I、アルキル、アリール、アリーレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールからなる群より選択され、ここで、R₈はH、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル及びカルボン酸であり、EはO、NH及びSからなる群から選択され、ここで、いずれのR基も重合性であり、直鎖状、分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状からなる群より選択され、いずれの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る。²⁰

【請求項11】

熒光性金属イオン又は金属イオン錯体はV₁I₁I₁族遷移金属及び金からなる群より選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

前記金属イオン又は金属イオン錯体はプラチナ、イリジウム及び金からなる群から選択される金属イオンを少なくとも含む請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つのシクロメタレート単位を含む請求項1に記載の組成物。³⁰

【請求項14】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つの非シクロメタレート単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項15】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つの極性リガンドを含む請求項1に記載の組成物。

【請求項16】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つのシクロメタレート単位及び1つの極性リガンドを含む請求項1に記載の組成物。⁴⁰

【請求項17】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つの非シクロメタレート単位及び1つの極性リガンドを含む請求項1に記載の組成物。

【請求項18】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つのシクロメタレート単位及び1つの非シクロメタレート単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項19】

前記組成物は、1つのシクロメタレート単位、1つの非シクロメタレート単位及び金属イオンに結合される1つの極性リガンドを含む請求項1に記載の組成物。

【請求項20】

50

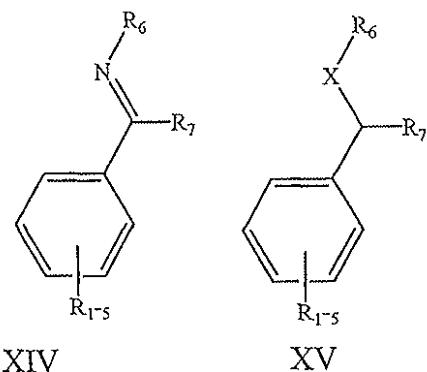
20

30

40

50

前記シクロメート単位が次の群から選択され、
【化2】



10

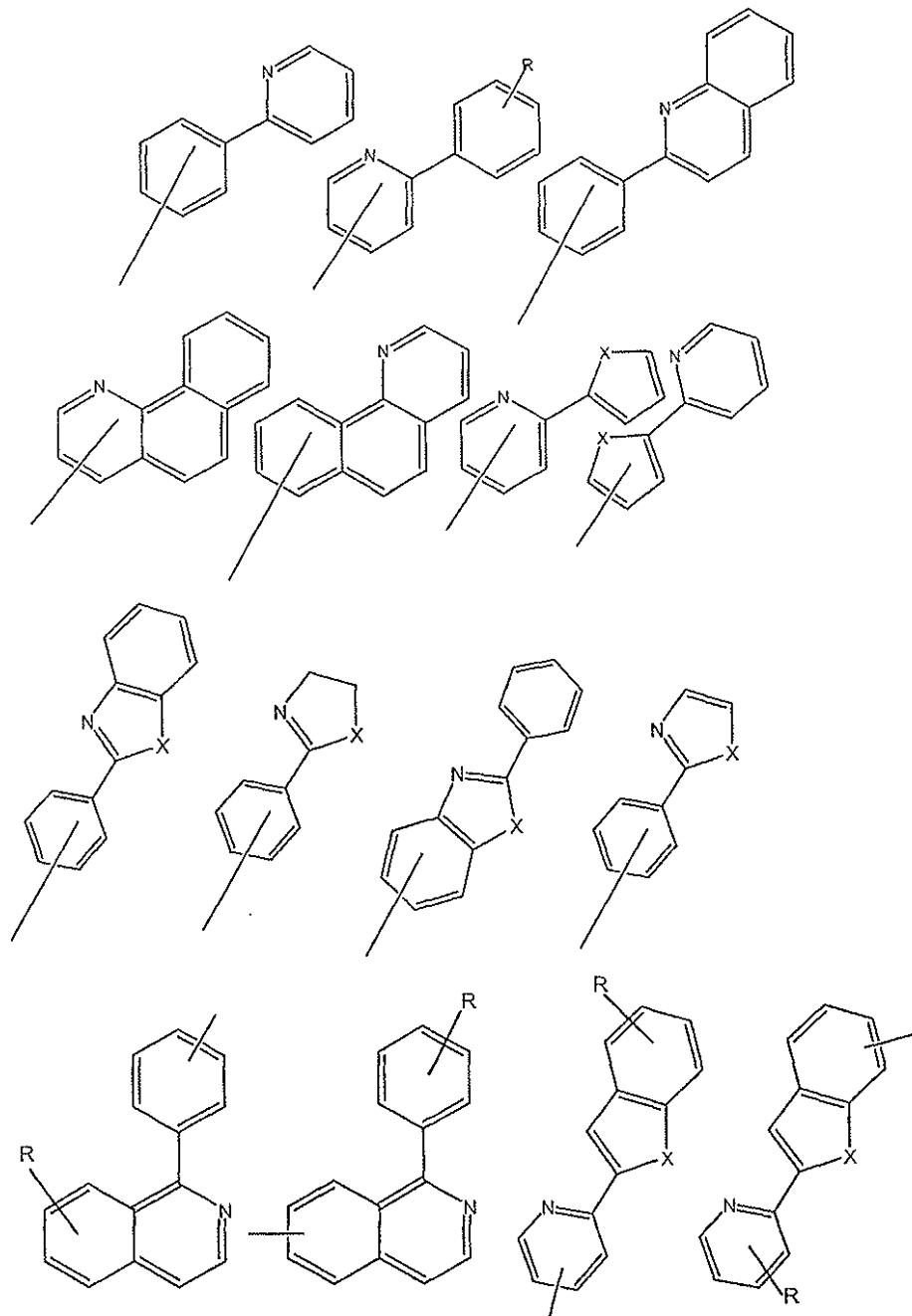
20

ここで、Xは、O、S、NH、及びNR₈からなる群より選択され、及びR₁、R₂、R₃、R₄又はR₅はH、D、アルキル、アリール、F、CF₃、Cl、Br、I、CN、NO、NO₂、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルエステル、アリールエステル、OH、SH及びカルボン酸からなる群より選択され、R₇は、H、アリール並びに架橋環状環、架橋複素環、架橋芳香環、架橋複素芳香環及び架橋非芳香複素環の一部から選択され、R₆及びR₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、いずれのR基も高分子であり得、直鎖状、分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状からなる群より選択され、ここで、いずれの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項13に記載の組成物。

【請求項21】

前記シクロメタレート単位は次の群から選ばれ、

【化3】



ここで、Xは、O、S及びNHからなる群から選択され、ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、ここでR基は高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)から選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋される請求項13に記載の組成物。

【請求項22】

前記シクロメート単位はポリマー主鎖に共有的に結合されているか又はポリマー鎖そのものの一部である請求項13に記載の組成物。

【請求項23】

前記シクロメート単位はポリマー主鎖に共役されているか、又は共役されていない請求項13に記載の組成物。

【請求項24】

10

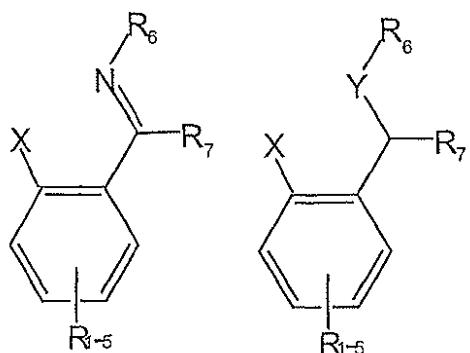
20

30

40

50

非シクロメタレート単位は次の群から選択され、
【化4】



10

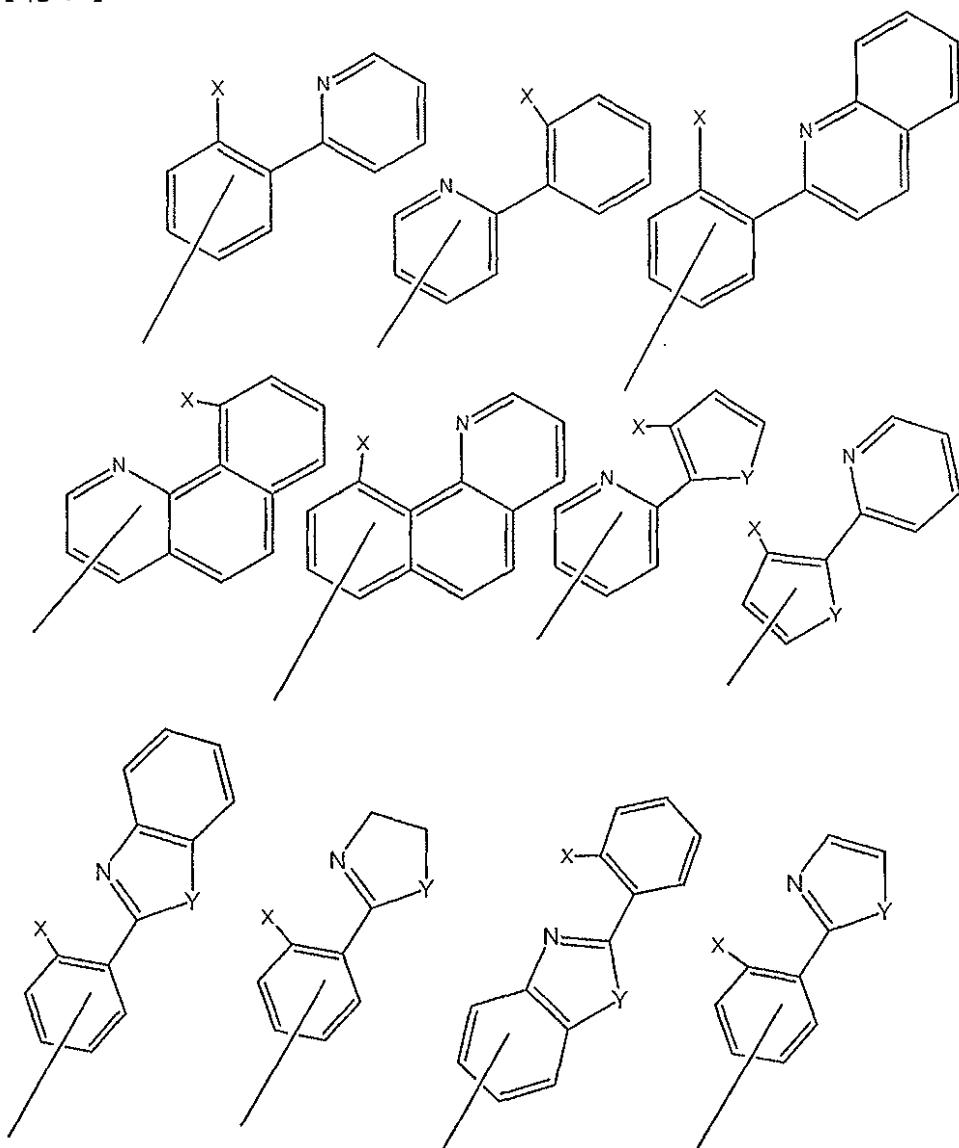
ここで、Xは(O^-)、(S^-)、(NH^-)、(NR_8^-)、(CO_2^-)、 $\text{N}(\text{R}_8)_2$ 及び $\text{P}(\text{R}_8)_2$ らなる群より選択され、YはO、S及びNHからなる群より選ばれ、ここで、及び R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 又は R_5 は、H、D、アルキル、アリール、F、 CF_3 、C1、Br、I、CN、NO₂、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルエステル、アリールエステル、OH、SH及びカルボン酸からなる群より選択され、 R_6 及び R_8 は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、 R_7 は、H、アルキル又はアリール並びに架橋環状環、架橋複素環、架橋芳香環、架橋芳香複素環及び架橋非芳香複素環の一部からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)から選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項14に記載の組成物。

20

【請求項25】

前記非シクロメタレート基は次の群から選択され、

【化5】

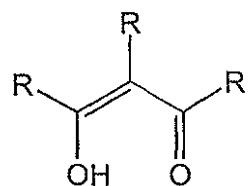
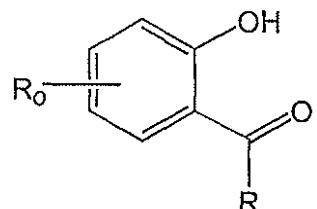
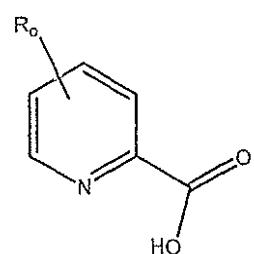


ここで、Xは (O^-) 、 (S^-) 、 (NH^-) 、 (NR_8^-) 、 (CO_2^-) 、 $\text{N}(R_8)_2$ 、 $\text{P}(R_8)_2$ からなる群より選択され、YはO、S及びNHからなる群より選ばれ、 R_8 は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)からなる群より選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項1-4に記載の組成物。

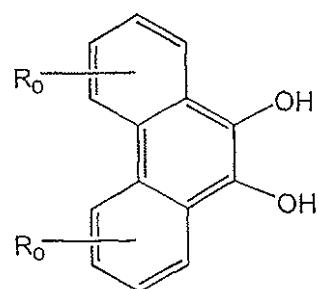
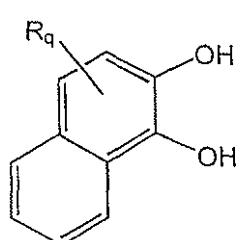
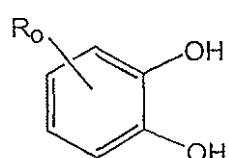
【請求項26】

前記重合性リガンドは次の群から選択され、

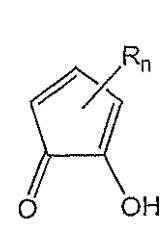
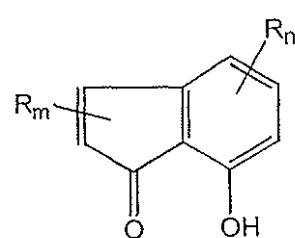
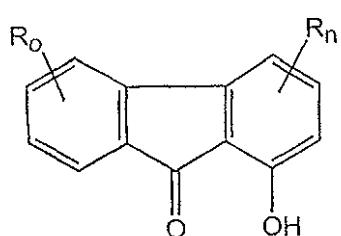
【化 6 - 1】

123

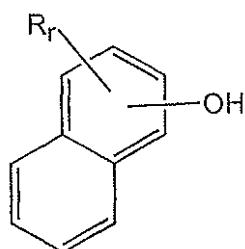
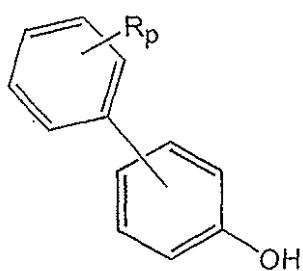
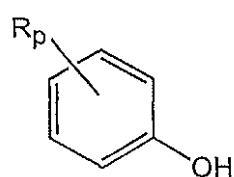
【化 6 - 2】



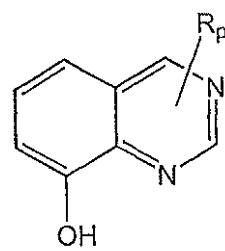
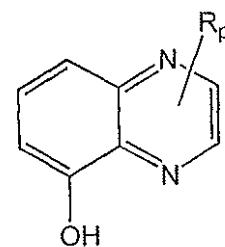
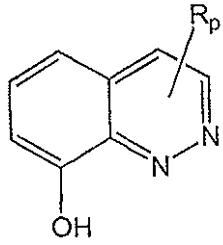
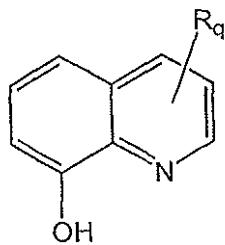
10



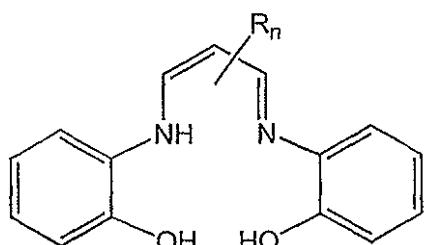
20



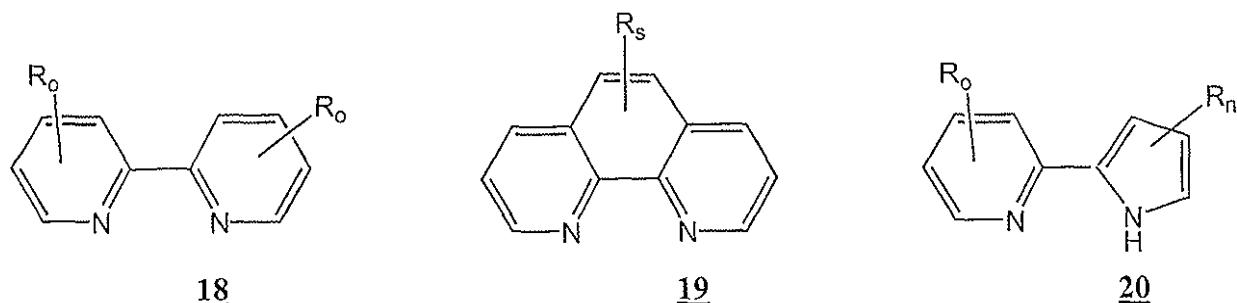
30



40



【化6-3】



10

ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHからなる群より独立して選択される。mは0～2、nは0～3、oは0～4、pは0～5、qは0～6、rは0～7、sは0～8であり、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)から選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項15に記載の組成物。

【請求項27】

前記重合性リガンドはポリマー鎖の一部である請求項15に記載の組成物。

20

【請求項28】

前記重合成リガンドはポリマー主鎖に共役されているか、又は共役されていない請求項15に記載の組成物。

【請求項29】

前記熒光性金属イオン又は金属イオン錯体がポリマーに対して0.01～1.5重量%の濃度で存在する請求項1に記載の組成物。

【請求項30】

前記熒光性金属イオン又は金属イオン錯体がポリマーに対して1～10重量%の濃度で存在する請求項1に記載の組成物。

30

【請求項31】

前記熒光性金属イオン又は金属イオン錯体がポリマーに対して3～8重量%の濃度で存在する請求項1に記載の組成物。

【請求項32】

前記ポリマーが架橋ポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項33】

前記ポリマーがオリゴマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項34】

前記ポリマーが分岐状ポリマーである請求項1に記載の組成物。

40

【請求項35】

前記ポリマーがハイパー分岐状ポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項36】

前記ポリマーが樹枝状ポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項37】

前記ポリマーがブロックコポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項38】

前記ポリマーがランダムコポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項39】

前記ポリマーがグラフトコポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項40】

前記ポリマーが、架橋、オリゴマー、分岐状、ハイパー分岐状、樹枝状(デンドリティック)、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー及びグラフトコポリマーからなる群から

50

選択される少なくとも 2 つのポリマーの混合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4 1】

前記ポリマーは、少なくとも 2 つの樹枝状ポリマー、少なくとも 2 つのハイパー分岐状ポリマー及び少なくとも 1 つの樹枝状(デンドリティック)ポリマーと少なくとも 1 つのハイパー分岐状ポリマーの混合物からなる群より選択される混合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4 2】

2 つの金属イオン又は金属イオン錯体間のエネルギー転移が防止される請求項 4 0 に記載の組成物。

【請求項 4 3】

前記ポリマーは少なくとも 1 つの非芳香スペースー基によって調整される共役長さを有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4 4】

前記ポリマーは、-O-、-S-、-NR₈-、-CR₁R₂-、(CH₂)_n-、-(CF₂)_n-、エステル、アミド及びSiからなる群より選択される少なくとも 1 つのスペースー基を含み、ここで、R₁～R₂はH、D、F、アルキル、アリール、アルキレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールからなる群より選択され、nは0～3であり、

R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)からなる群より選択され、ここでどの 2 つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4 5】

前記ポリマーが 2～50 の共役環の共役部長さを有する請求項 4 3 に記載の組成物。

【請求項 4 6】

前記ポリマーが 3～10 の共役環の共役部長さを有する請求項 4 3 に記載の組成物。

【請求項 4 7】

前記ポリマーが 3～6 の共役環の共役部長さを有する請求項 4 3 に記載の組成物。

【請求項 4 8】

前記ポリマーが 2 以上の燐光性ポリマーである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4 9】

前記ポリマーが少なくとも 1 つの燐光性ポリマーと少なくとも 1 つの螢光性ポリマーの混合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5 0】

請求項 1 に記載の発光組成物を含む電子発光装置。

【請求項 5 1】

第 1 の電極と第 2 の電極、及び、請求項 1 に記載の発光組成物を含む電子発光層と少なくとも 1 つの電荷輸送材料を含む電子発光装置。

【請求項 5 2】

前記電極の 1 つ又は両方が透明電極である請求項 5 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 5 3】

前記電極の 1 つ又は両方が錫酸化物又はドープされた錫酸化物を含む請求項 5 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 5 4】

前記少なくとも 1 つの電荷輸送材料が正孔輸送材料であり、前記正孔輸送材料が区別された層である請求項 5 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 5 5】

第 1 層及び第 2 層を含む請求項 5 1 に記載の電子発光装置であって、前記第 1 層は正孔輸送層を含み、前記第 2 層は電子輸送層を含む前記電子発光層である電子発光装置。

10

20

30

40

50

【請求項 5 6】

さらに電子輸送材料を含み、前記電子輸送材料は区別された層として供給される請求項 5 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 5 7】

第 1 層及び第 2 層を含む請求項 5 1 に記載の電子発光装置であって、前記第 1 層は電子輸送材料を含み、前記第 2 層は正孔輸送層を含む前記電子発光層である電子発光装置。

【請求項 5 8】

3 層を含む請求項 5 1 に記載の電子発光装置であって、前記電子発光層は電子輸送材料からなる第 1 層と正孔輸送材料からなる第 2 層の間に配置される電子発光装置。

【請求項 5 9】

前記各層が濃度勾配を有する請求項 5 8 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 0】

さらに正孔輸送材料と電子輸送材料を含み、両材料は共に電子発光層に傾斜的に混入される請求項 5 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 1】

さらに電子輸送材料を含む請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 2】

さらに正孔輸送材料を含む請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 3】

前記燐光性金属イオン又は金属イオン錯体は 10 マイクロ秒以下の燐光性寿命を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 4】

前記燐光性金属イオン又は金属イオン錯体は 100 ナノ秒以下の燐光性寿命を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 5】

前記燐光性金属イオン又は金属イオン錯体は 10 ナノ秒以下の燐光性寿命を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 6】

前記燐光性金属イオン又は金属イオン錯体は 10 ~ 100 マイクロ秒の燐光性寿命を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 7】

前記発光性金属イオン又は金属イオン錯体は無機固体の一部として存在する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 8】

前記電子発光層は 1 ~ 1000 nm の範囲の粒径のナノ粉末を含む請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 6 9】

前記無機固体は半導体である請求項 6 7 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 0】

前記半導体は II - VI 族のタイプである請求項 6 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 1】

前記装置は 1.5 V 以下の作動電圧を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 2】

前記装置は 1.0 V 以下の作動電圧を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 3】

前記装置は 5 V 以下の作動電圧を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 4】

前記装置は赤、緑、青及び白からなる群より選択される主要発光色を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 5】

10

20

30

40

50

前記発光層は異なる色の燐光体の混合物を含む請求項 5 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 6】

前記装置は調整可能な発光色を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 7】

前記装置は波長の赤外線領域に発光色を有する請求項 5 0 に記載の電子発光装置。

【請求項 7 8】

発光性又は燐光性金属イオン又は金属イオン錯体に共有的に結合される少なくとも 1 つの非共役ポリマー、及び、選択的に、少なくとも 1 つの正孔又は電子輸送材料である 1 又は 2 以上の少なくとも部分的に共役された電荷輸送ポリマーを含む発光組成物であって、前記組成物は主として 3 重項状態、又はより多い重項状態から発光する発光組成物。 10

【請求項 7 9】

前記電荷輸送ポリマーが直鎖である請求項 7 8 に記載の組成物。

【請求項 8 0】

前記電荷輸送ポリマーが共役されている請求項 7 8 に記載の組成物。

【請求項 8 1】

前記電荷輸送ポリマーは正孔及び電子輸送材料である請求項 7 8 に記載の組成物。

【請求項 8 2】

前記少なくとも 1 つのポリマーは分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状(デンドリティック)からなる群より選択される請求項 7 8 に記載の組成物。 20

【請求項 8 3】

前記少なくとも 1 つのポリマーは異なる波長を発光する請求項 7 8 に記載の組成物。

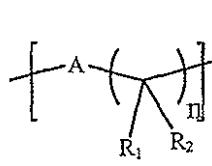
【請求項 8 4】

前記組成物は均一混合物、ミクロ相分離混合物、相分離混合物及びこれらの混合物からなる群より選択される混合物である請求項 7 8 に記載の組成物。

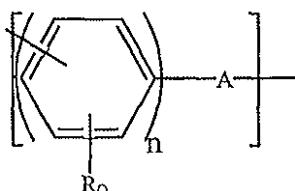
【請求項 8 5】

前記ポリマーは、次からなる群から選択される繰返し単位を含み、

【化 7】



XVI



XVII

ここで、R₀、R₁及びR₂は、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルバゾール、アリールアミン、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルキロキシ、及びポリアリーロキシからなる群より独立して選択され、oは0～4、nは1～11である。Aは、-O-、-S-、-NR₈-、及び-CR'₁R'₂CR'₃R'₄-、-N=CR'₁-、-CR'₁=CR'₂-、-N=N-、及び-(CO)-から構成される群から独立して選択され、ここで、R'₁-R'₄は、H、D、F、アルキル、アリール、アルキレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールからなる群より選択され、ここでR₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、どの 2 つの隣接する R 基は一緒に架橋し得る。このような実施例において、ポリマーは、直鎖状、分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状(デンドリティック)であり得る。 40

【請求項 8 6】

10

20

30

40

50

前記燐光性金属イオンはV I I I 族金属及び金からなる群より選択される請求項7 8に記載の組成物。

【請求項8 7】

前記金属イオンはプラチナ、イリジウム、オスミウム及び金からなる群より選択される元素を含む請求項7 8に記載の組成物。

【請求項8 8】

前記組成物は、金属イオン又は金属イオン錯体に結合される少なくとも1つのシクロメタレート単位を含む請求項7 8に記載の組成物。

【請求項8 9】

前記組成物は、金属イオン又は金属イオン錯体に結合される少なくとも1つの極性リガンドを含む請求項7 8に記載の組成物。 10

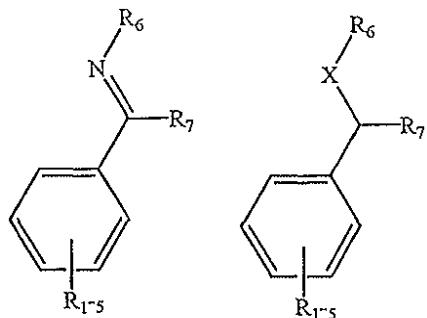
【請求項9 0】

前記組成物は、少なくとも1つのシクロメタレート単位と金属イオン又は金属イオン錯体に結合される1つの極性リガンドを含む請求項7 8に記載の組成物。

【請求項9 1】

前記シクロメート単位は次の群から選択され、

【化8】



ここで、Xは、O、S、NH又はNR₈からなる群より選択され、ここで、R₁R₂R₃R₄又はR₅は、H、D、アルキル、アリール、F、CF₃、Cl、Br、I、CN、NO、NO₂、アミン、アミド、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルエステル、アリールエステル、OH、SH及びカルボン酸からなる群より選択され、R₇は、H、アルキル、アリール、並びに架橋環状環、架橋複素環、架橋芳香環、架橋芳香複素環及び架橋非芳香複素環の一部からなる群より選択され、R₆及びR₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フロオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル、及びカルボン酸からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)からなる群より選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項8 8に記載の組成物。 30

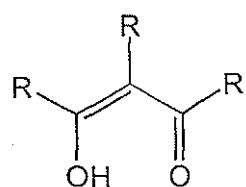
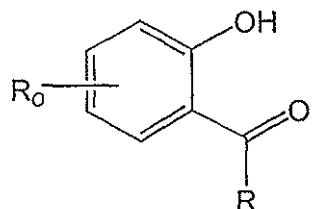
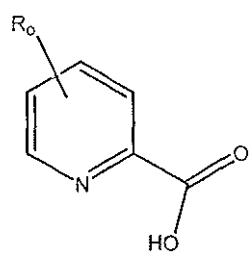
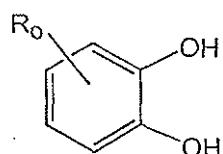
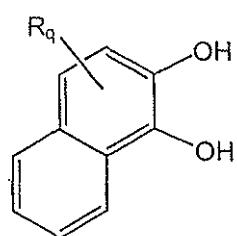
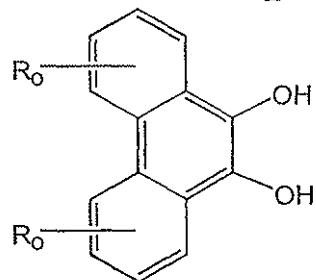
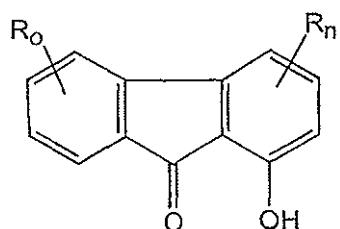
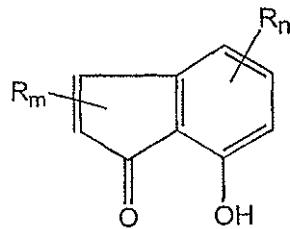
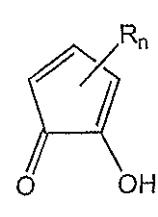
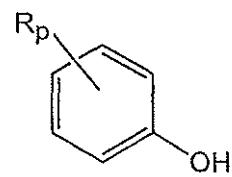
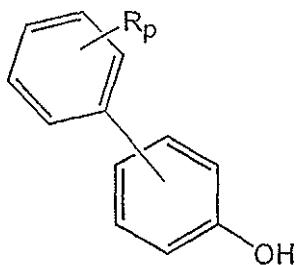
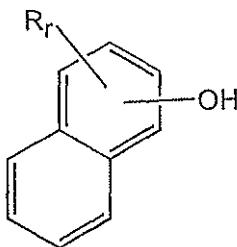
【請求項9 2】

前記シクロメート単位はポリマー主鎖に共有的に結合されるか、又はポリマー鎖の一部である請求項8 8に記載の組成物。 40

【請求項9 3】

前記極性リガンドは次の群から選択され、

【化9-1】

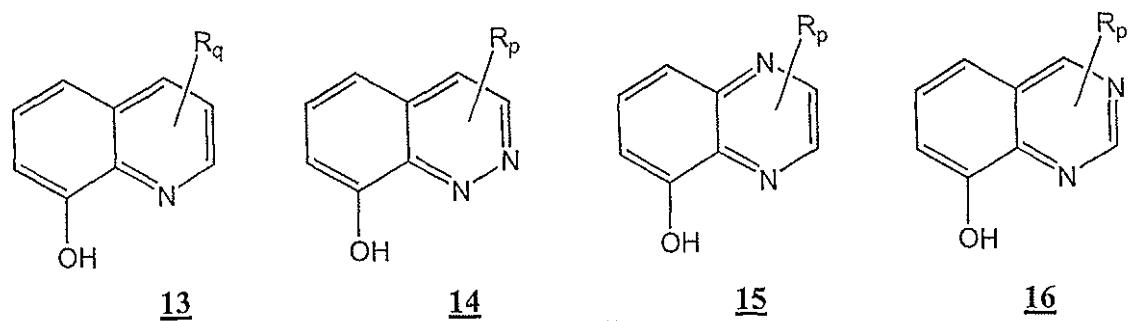
123456789101112

10

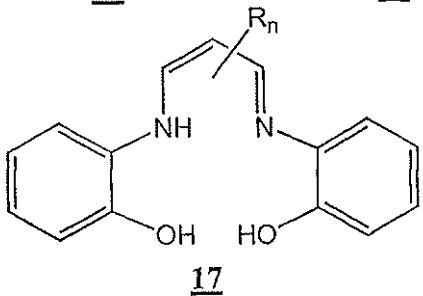
20

30

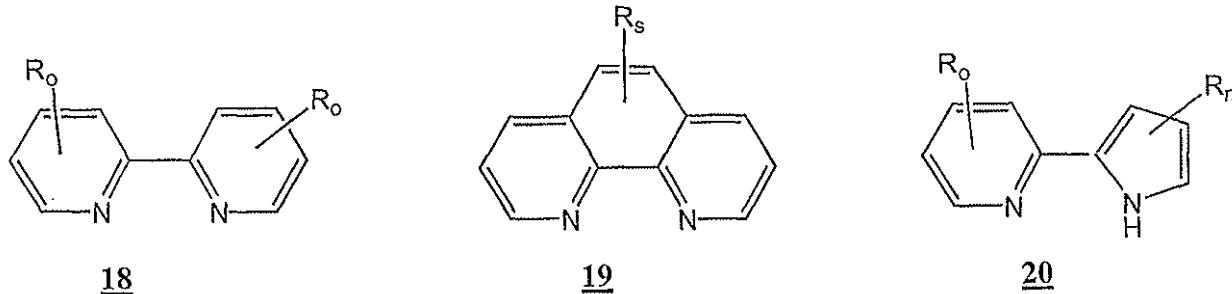
【化9-2】

13141516

10

17

20

181920

30

ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルルカレネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、mは0～2、nは0～3、oは0～4、pは0～5、qは0～6、rは0～7、sは0～8であり、いずれのRもポリマーであり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）からなる群より選択され、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る請求項89に記載の組成物。

30

【請求項94】

前記極性リガンドはポリマー鎖の一部である請求項89に記載の組成物。

【請求項95】

前記ポリマーが架橋ポリマーである請求項78に記載の組成物。

【請求項96】

前記ポリマーがオリゴマーである請求項78に記載の組成物。

40

【請求項97】

前記ポリマーが分岐状ポリマーである請求項78に記載の組成物。

【請求項98】

前記ポリマーがハイパー分岐状ポリマーである請求項78に記載の組成物。

【請求項99】

前記ポリマーが樹枝状ポリマーである請求項78に記載の組成物。

【請求項100】

前記ポリマーがブロックコポリマーである請求項78に記載の組成物。

【請求項101】

前記ポリマーがランダムコポリマーである請求項78に記載の組成物。

50

【請求項 102】

前記ポリマーがグラフトコポリマーである請求項78に記載の組成物。

【請求項 103】

前記ポリマーが、架橋、オリゴマー、分岐状、ハイパー分岐状、樹枝状(デンドリティック)、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー及びグラフトコポリマーからなる群から選択される少なくとも2つのポリマーの混合物である請求項78に記載の組成物。

【請求項 104】

前記ポリマーは、少なくとも2つの樹枝状ポリマー、少なくとも2つのハイパー分岐状ポリマー及び少なくとも1つの樹枝状(デンドリティック)ポリマーと少なくとも1つのハイパー分岐状ポリマーの混合物からなる群より選択される混合物である請求項78に記載の組成物。
10

【請求項 105】

2つの金属イオン又は金属イオン錯体間のエネルギー転移が防止される請求項78に記載の組成物。

【請求項 106】

前記ポリマーは、2以上の燐光性ポリマーの混合物である請求項78に記載の組成物。

【請求項 107】

前記ポリマーは、少なくとも1つの燐光性ポリマーと1つの蛍光性ポリマーの混合物である請求項78に記載の組成物。

【請求項 108】

請求項78に記載の組成物を含む電子発光装置。
20

【請求項 109】

第1の電極と第2の電極、及び、その間に配置される請求項78に記載のポリマー混合物含む電子発光装置。

【請求項 110】

前記電極の1つ又は両方が透明電極である請求項109に記載の電子発光装置。

【請求項 111】

前記電極の1つ又は両方が錫酸化物又はドープされた錫酸化物を含む請求項109に記載の電子発光装置。

【請求項 112】

前記少なくとも1つの電荷輸送材料が正孔輸送材料であり、前記正孔輸送材料が区別された層として供給される請求項109に記載の電子発光装置。
30

【請求項 113】

さらに第1層及び第2層を含む請求項109に記載の電子発光装置であって、前記第1層は第1の電荷輸送ポリマーを含み、ここで第1の電荷輸送ポリマー正孔輸送材料であり、前記第2層は少なくとも1つのポリマーと第2の電荷輸送ポリマーを含み、ここで第2の電荷輸送ポリマーは電子輸送材料である電子発光装置。

【請求項 114】

電荷輸送ポリマーは電子輸送材料であり、前記電子輸送材料は区別された層として供給される請求項109に記載の電子発光装置。
40

【請求項 115】

第1層及び第2層を含む請求項109に記載の電子発光装置であって、前記第1層は電子輸送材料である第1の電荷輸送ポリマーを含み、前記第2層は、少なくとも1つのポリマー及び正孔輸送材料である第2の電荷輸送ポリマーを含む電子発光装置。

【請求項 116】

3層を含む請求項109に記載の電子発光装置であって、電子輸送材料である第1の電荷輸送ポリマー層、正孔輸送材料である第2の電荷輸送ポリマーの間に配置される少なくとも1つのポリマーを含む電子発光層を含む電子発光装置。

【請求項 117】

前記各層が濃度勾配を有する複数層を含む装置である請求項109に記載の電子発光装置
50

。

【請求項 1 1 8】

正孔輸送材料と電子輸送材料を共に含み、両材料は共に電子発光層に傾斜的に混入される請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 1 9】

前記燐光性材料は 10 マイクロ秒以下の燐光性寿命を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 0】

前記燐光性材料は 10 ~ 100 マイクロ秒の燐光性寿命を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。 10

【請求項 1 2 1】

前記燐光性金属イオン又は金属イオン錯体は無機固体の一部として存在する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 2】

前記ポリマー混合物は、1 ~ 1000 nm の範囲の流径のナノ粉末を含む電子発光層中に配置される請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 3】

前記無機固体は半導体である請求項 1 2 1 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 4】

前記半導体は II - VI 族のタイプである請求項 1 2 3 に記載の電子発光装置。 20

【請求項 1 2 5】

前記装置は 1.5 V 以下の作動電圧を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 6】

前記装置は 1.0 V 以下の作動電圧を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 7】

前記装置は 0.5 V 以下の作動電圧を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 2 8】

前記装置は赤、緑、青及び白からなる群より選択される主要発光色を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。 30

【請求項 1 2 9】

前記ポリマー混合物は異なる色の燐光体の混合物を含む請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 3 0】

前記装置は調整可能な主要な発光色を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置。

【請求項 1 3 1】

前記装置は波長の赤外線領域に主要な発光色を有する請求項 1 0 9 に記載の電子発光装置

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族繰返し単位及び発光金属又は発光金属イオン錯体を含む光発光及び電子発光組成物に関する。本発明は、また、前記組成物を作製する方法及び前記組成物を用いた電子発光装置に関する。 40

【背景技術】

【0002】

多くの固体状態の装置を含む多くの種類の発光装置が存在する。固体状態装置は白熱電球及び蛍光灯に比較して、より軽く、よりコンパクト、より小さく作製され、より高い効率を有することができる点で好ましい。固体状態発光装置の例は、ガリウム砒素又は炭化珪素のような発光ダイオード (LEDs)、有機発光ダイオード (OLEDs) 及びシリ

50

マー発光ダイオード(PLLEDs)に代表される高分子装置が挙げられる。

【0003】

多くの発光装置及びディスプレイのなかで、OLED/PLLEDsは最新であり未完成の技術である。これら装置は、典型的には、透明電極、通常ガラス又はプラスチック支持層上のインジウム添加錫酸化物、選択的にポリアニリン又はポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)で被覆されたITO、1又は2以上の有機含有層、典型的には、例えば、トリフェニルアミン誘導体からなる正孔伝達層、発光層、例えば、ポリフェニルビニレン誘導体又はポリフルオレン誘導体、電子伝達層、例えば、オキサジアゾール誘導体、及び第2電極、例えば、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどを含む薄膜からなる。

10

【0004】

OLED及びPLLED装置の利点は、軽量、潜在的に低価格(これは商業的に宣伝したものではあるが)、薄膜を形成する能力、柔軟な構造、広い視角及び高い輝度がある。これら装置の欠点は、短い装置寿命、一定の電流で駆動する際の電圧の増加、広いスペクトル範囲である。さらに、OLEDとPLLEDの効率は有機分子の励起状態の性質によって限定される。典型的には、OLED/PLLEDの駆動の間、1重項及び3重項状態共に生じる。不運にも、電子発光においては1重項状態からの崩壊のみが有効な光を生成する。3重項状態から1重項基底状態への崩壊はスピン禁止されており、したがって、ゆるやかな非放射プロセスが寄り時間をかけて生じる。3重項は3倍衰退し、1重項は衰退するので、励起電子の4分の3は3重項に入りほとんどあるいは全く光を生成しない(A. Kohler, J.S. Wilson, and R. H. Friend, Av. Mater., 2002, 14 (10), 701-707参照)。この問題を表明するために、いくつかのグループは、発光のための1重項及び3重項を利用するドープ発光性化合物の使用を試みた。例示の開示は、Thompson, et al. U.S. Patent No. &303,238; Thompson, et al. J. Amer. Chem. Soc., 2001, 123, 4304; Lamansky, et al., Appl. Phys., 2002, 92(3), 1570; Kim, et al., Appl. Phys. Lett., 2000, 77(15), 2280; and Cao, et al., Appl. Phys. Lett., 2002, 80(12), 2045,を含み、その内容は、引用例として本明細書に組み込まれる。しかしながら、これら装置の全ては低分子光発光装置に比べて効率が低下しており、しかも、これら高分子装置の長期安定性は報告されていない。潜在的な層分離や凝集がこれら装置の長期駆動を妨げているのであろう。

20

30

【非特許文献1】A. Kohler, J.S. Wilson, and R. H. Friend, Av. Mater., 2002, 14 (10), 701-707

【非特許文献2】Thompson, et al. U.S. Patent No. &303,238; Thompson, et al. J. Amer. Chem. Soc., 2001, 123, 4304

【非特許文献3】Lamansky, et al., Appl. Phys., 2002, 92(3), 1570

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

OLED及びPLLEDの他の欠点は、有機分子の励起状態の比較的短い寿命である。ディスプレイの応用では、各画素は毎秒10~100回、典型的には毎秒60回走査される。画素から放出される光はほぼ同じ時間比率で減衰することが望ましい。もし画素の減衰が遅すぎると、次の画面は消えていない前の画面上を走査され、画像がぼやけてしまう。もし画素の減衰が速すぎると、目立った点滅が生じる。

40

【0006】

最近のOLED/PLLEDに関連する他の固有の問題は、白色光の生成の試みにおいて生じている。LED白色発光体は赤、緑及び青色発光化合物の混合によって創出されるが、高いエネルギーの青色及び緑色発光体がエネルギーを近接する赤色発光体に放出するため単純な混合により創出された白色発光体は薄く赤色帯びた光を生成する蛍光にある。この「エネルギー放出」を防ぐため、製造業者はナノ構造の溝などによって異なる色の発光体を物理的に隔離しなければならない。不運にも、この追加のプロセスはこれら白色発光

50

体のコストを急増させ、コスト不利にしている。

【0007】

上記の問題からわかるように、従来のOLED/PLED装置の大幅な普及を妨げる従来のOLED/PLED装置に固有の沢山の制限がある。したがって、短い寿命によって制限されない改良された電子発光装置のニーズがある。すなわち、関連のエレクトロニクスを単純化させる安定したI-V特性を有し、非発光3重項からの崩壊によって制限されないより高い効率を有し、走査型ディスプレイ及びパッシブディスプレイのための適切な範囲の発光崩壊の回数を有し、カラーディスプレイに適する純粋な色特性を有し、及び/又は安定した白色光徳性を有する装置である。

【課題を解決するための手段】

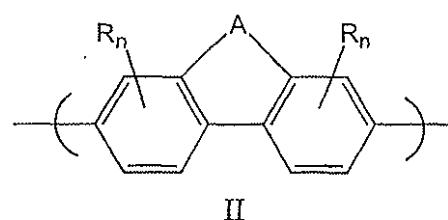
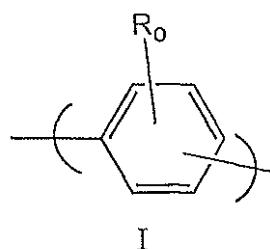
【0008】

本発明は、発光の間1重項及び3重項励起状態が共に利用できるような発光性金属イオンに共有結合している共役、部分共役又は非共役繰返し単位を含む発光性ポリマー組成物を含む改良されたPLEDに関する。

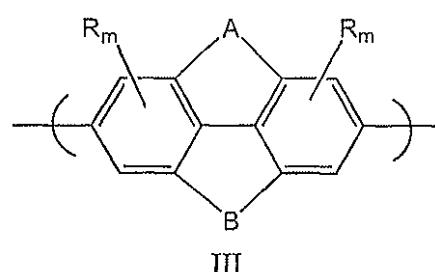
【0009】

1つの態様において、本発明のポリマーは次のものからなる群から選択される。

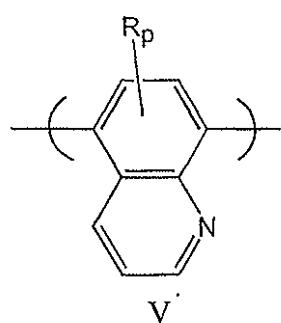
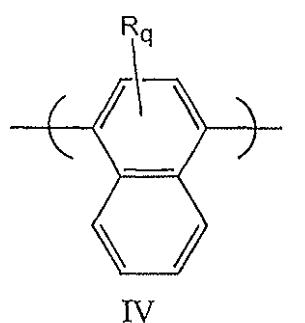
【化 10 - 1】



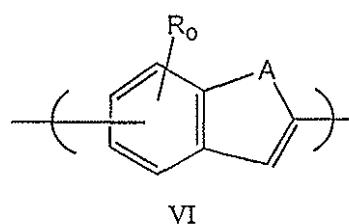
10



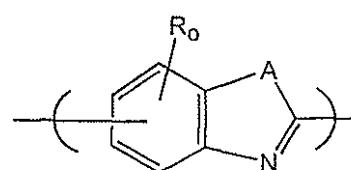
20



30

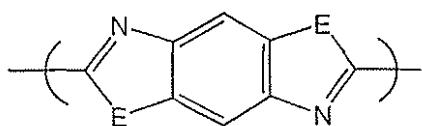


40

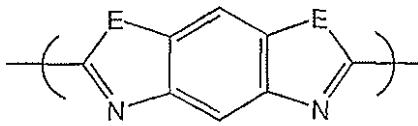


【化10-2】

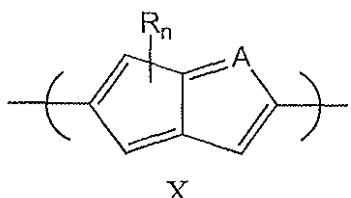
VII



VIII

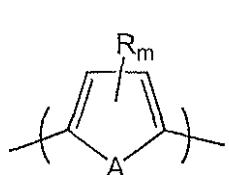


IX

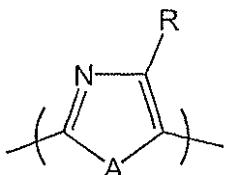


X

10



XI



XII

20

ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルエンオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選ばれる。また、mは0～2、nは0～3、oは0～4、pは0～5、qは0～6、rは0～7である。A及びBは、-O-、-S-、-N R₈-、及び-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=C R₁-、-N=N-、及び-(CO)-からなる群より独立して選択され、ここで、R₈はH、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル及びカルボン酸からなる群より独立して選択され、ここで、R₁～R₄は、H、D、F、C1、Br、I、アルキル、アリール、アリーレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールであり、EはO、NH、及びS、並びに1又は2以上の発光金属イオンから構成される群から選ばれ、ここで、いずれの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る。

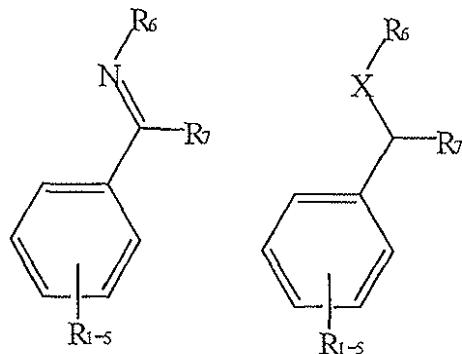
30

40

【0010】

他の態様において、本発明のポリマー組成物はさらに次のものからなる群から選択される少なくとも1つのシクロメタル化単位を含む。

【化11】



10

ここで、Xは、O、S、NH、又はNR₈であり、ここで、R₆及びR₈はH、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸であり、R₁～R₅及びR₇は、H、D、F、Cl、Br、I、アルキル、アルキレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリールオキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールであり、ここで、いずれの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る。

【0011】

他の実施態様において、金属イオン又は金属イオン錯体は、これに限られず、プラチナ、インジウム及び金を含むVII族から選ばれる。 20

【0012】

他の実施態様において、ポリマーは樹枝状(デンドリティック)又はハイパー分岐ポリマーである。

【0013】

他の実施態様において、本発明は、上記の発光性ポリマー化合物を形成する方法に関する。

【0014】

他の実施例において、本発明は、上記の発光性組成物を含む電子発光装置に関する。1つの態様において、電子発光装置は第1の電極、1又は2以上の電荷輸送層、上記の組成物を含む電子発光層、及び第2の電極を含む。 30

【0015】

他の実施例において、異なる波長の光を発光する2以上ポリマーが電荷輸送体として働く追加のポリマーに混合される。例えば、組成物は、赤、青、及び緑色の発光非共役ハイパー分岐ポリマーと混合される良好な正孔輸送及び良好な電子輸送特性を共に有する共役又は部分共役電荷輸送ポリマーを含むことができる。他の実施態様において、マトリックスは共役又は部分共役ポリマーであり、発光ポリマーはデンドリマーである。

【0016】

他の実施例において、発光ポリマーは正孔輸送ポリマー及び別の電子輸送ポリマーと混合される。このような実施態様において、発光ポリマーとマトリックスポリマーは線状、分岐状、ハイパー分岐及びデンドリマーのいずれの組合せとすることができます。 40

【0017】

他の実施例において、発光層の組成物は低分子並びにポリマー発光材料を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、発光性金属イオン又は金属イオン錯体と配位するポリマーマトリックスを一般的に含む電子発光組成物、前記組成物を製造する方法及びこれによって形成される電子発光装置に関する。

【0019】

従来の電子発光装置の欠点を克服するために、より高い効率と長い寿命を備えた装置を 50

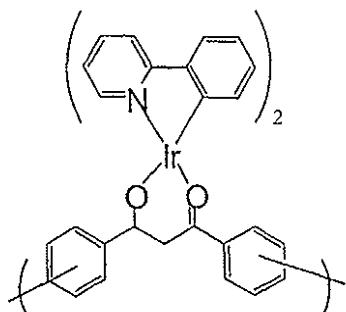
得ることが望まれている。また、低い電圧、好ましくは20ボルト以下、より好ましくは15ボルト以下、さらに好ましくは10ボルト以下、最も好ましくは直流において5ボルト以下で駆動する装置が望ましい。良好なカラー特性及び画像にとって適切な発光崩壊時間を有する装置が望まれている。

【0020】

異なる従来技術の電子発光装置の多くの欠点が、OLED装置のポリマー鎖に配位される発光性金属イオン又は金属イオン錯体の使用によって克服される。この組み合わせが、低い作動電位、簡易でコスト安な製造及び安定した駆動特性を有する高効率電子発光を提供する。例えば、発光性ポリマー化合物はアセチルアセテート極性単位を含むポリマーに配位されるインジウムビス(フェニルピリジン)を含むことができる。

10

【化12】



20

【0021】

最近のPLED装置は、発光性発光を利用する共役ポリマー(例えば、ポリアリーレン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン等)に基づいている。蛍光は発光のために非対称(1重項)励起に頼る。電子発光(EL)において、電荷の再結合によって生じる励起の一部は1重項が約25~50%、残りの50~75%のエネルギーは電子発光体の発光では利用されない3重項の形成となると考えられている。これによって最新のPLED装置の最大効率が25~50%に限定される。

【0022】

しかしながら、発光性の装置は、このような非効率的限界を有しない。ポリマー材料を含む多くの材料にドーピングされる発光性物質の多くの例が試作されてきた。低分子ベースの発光性OLEDの100%内部量子効率の最初の報告例の1つは、Baldo et al. (Nature, 2000, 403, 750)に報告されている。しかしながら、ポリマー系発光性OLEDは低分子発光性OLEDの効率がかなり劣る。また、ポリマー系OLEDの長期安定性は報告されていなかった。潜在的な層分離及び凝集が長期駆動を妨げ、PLEDにおける使用を制限している。

30

【0023】

本発明における発光性という用語は、純粹な1重項状態以外の状態から光を放出する材料を意味する。したがって、発光性は、純粹な3重項状態から、いくつかの3重項特性を有する混合状態、例えば、混合は近傍または配位金属イオン、3重項金属からリガンド電荷転移状態(3MLCT)、より高い多重性、例えば、ヨーロピウムイオンの5D0励起状態からの発光などを含む3重項特性を有する電荷転移状態を含む。主として3重項状態から発光とは、少なくとも発光された光の25%は純粹な1重項状態以外から、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%、さらに好ましくは少なくとも85%、及び最も好ましくは95%が1重項状態以外からであることを意味する。

40

【0024】

発光はしばしば蛍光より長い寿命を有するものと記載され、この性質によって区別されてきたが、重原子(例えば、Ir, Os)は発光性を横断するインターフェースを引き起こすので重原子を含む材料の寿命は相対的に短い。本明細書で使用される発光は励起状態の寿命に限定されない。

50

【0025】

本発明の実施においては、燐光性金属又は錯体、好ましくはV₂O₅族又は金又は錯体は、電気的励起によって金属イオン又は錯体からの発光が生じる電荷輸送ポリマーマトリックス内に具現化される。ポリマーは配位部を有する金属を提供する。本発明の目的においては、配位は、ポリマーと金属イオン又は錯体の間で、共有的に又は他の方法で、ポリマー上の金属と原子、好ましくは、O, S, N, C及びPとの結合によって配位が生じるキレート、リガート、シクロメタル化などのものを意味するもの解釈される。

【0026】

本発明の金属は、典型的には複数価であり、したがって、2以上の部位との配位を好む。本発明の1つの態様においては、2以上の鎖が单一金属イオン又は錯体と配位する。この場合、1又は2以上の対抗リガンド又は対抗イオンが存在する。対抗イオンは金属に配位するか又はしない。しかしながら、ただ1つのポリマー鎖が金属イオンに配位し、金属の他の配位部は公知のリガンド又は対抗イオンによって占有されていることが好ましい。

【0027】

本発明は、これに限らずシクロ金属化又はキレートを含む異なるプロセスによって金属錯体をポリマーに配位することを可能にする。ポリマー鎖の配位部はポリマー鎖に共有的に結合され、主鎖、側鎖又は鎖の末端上に存在し得る。それは、ポリマーの主鎖に共役又は非共役し得る。

【0028】

発光金属イオンは、これに限定されずプラチナ、インジウム及び金を含むV₂O₅族の遷移金属を含む金属又は錯体であり得る。

【0029】

本発明のポリマー燐光体は、発光材料の全ての励起状態を利用でき、3重項状態からの発光が可能なので、従来のP_{LED}より大きな発光効率を有する。これは、本発明のP_{LED}材料はO_{LED}において他の方法では非発光であった3重項状態を利用し発光することができるという点で従来のO_{LED}の材料とは基本的に異なる。

【0030】

電荷輸送ポリマー鎖への発光金属の中心の配位はポリマーの電荷再結合の場合においてポリマーから発光金属の中心へエネルギー変換を促進する。これは金属イオン又は錯体から、おそらくはより低いエネルギーレベル、しかし、可視スペクトルにおいて及びより高い量子効率を有する発光をもたらす。さらに、このような配位は、ポリマーマトリックス内の金属イオン又は錯体の分散を改良し、スタッキング、エキシマケイセイ、集中クエンチ及び3重項崩壊のような有害なプロセスの潜在性を減少させる。これらポリマー燐光体は、従来の材料に比較して改良されたプロセス性及び結晶化の現象を提供する。本発明のP_{LED}は、公知技術の被覆、印刷などを含む簡易でコスト安なプロセスを使用して製造される。

【0031】

本発明のポリマーは、ポリマーへ配位される金属イオン又は錯体の相対的な量の制御によって、共役によってポリマー主鎖に金属又は錯体を電気的にカップリングすることによって、又はポリマー主鎖の化学構造を変えることによって燐光特性及び発光色の調整を容易にする。本発明のP_{LED}材料に存在する金属イオン又は錯体の適切な量は、望ましいスペクトル特性を達成するのに必要な十分な量によって主として決められる。これらは、CIEスケール定義される赤、緑及び青色、並びに赤外線である。赤外線発光の好ましい波長は電話通信の応用に適する波長、典型的には約1.3μm及び1.5μmによって決められる。

【0032】

金属イオンは有機種よりも発蛍光団を破壊するブリーチング又は化学反応にほとんど支配されない。本明細書で使用される発蛍光団という用語はエネルギーを吸収し再放出し、典型的には放出されたエネルギー吸収されたエネルギーより低いエネルギーの光である化学組織を意味する。化学組織は、エネルギー交換のできる原子、イオン、分子、金属錯体

10

20

30

40

50

、オリゴマー、ポリマー、又は近接する2以上の原子、イオン、若しくは分子であり得る。発蛍光団は、これに限らず、光ルミネセンス、蛍光、燐光、陰極ルミネセンス又は電子ルミネセンスであり得る。即時の発明の装置は部分的に有機であるが、金属イオン又は錯体は有機励起状態からエネルギーを除去することにより保護効果を発する。本発明のPLEDは、したがって既存のPLEDより長い寿命を有することが期待される。本発明において、ルミネセンスという用語は、1重項、3重項又はエキシマ励起状態のいずれか又は全てからの発光を意味する。

【0033】

ルミネセント金属イオン又は錯体は無機の固体の一部として存在する。例えば、燐光性金属イオンを含む無機粉末がポリマーに混合される。無機粉末は好ましくは400メッシュ（平均粒子径約38ミクロン以下）又はより微細であり、好ましくは約20ミクロン以下、さらに好ましくは約5ミクロン以下、最も好ましくは3ミクロン以下である。無機粉末は、1～1000ナノメータ、好ましくは500ナノメータ以下、より好ましくは100ナノメータ以下の範囲の平均物理径を有するナノサイズの粉末であり得る。ナノメータ径の粒子は非常に高い表面積比率を有し、金属イオン又は錯体の大部分が粒子の表面又は表面から数オングストローム（数十ナノメータ）に存在し、粉末が具現化されているポリマーから金属イオンへのエネルギー転換を可能にする。約300nm以下のナノ径の粒子は可視光線を散乱しない。本発明の実施においては、発光フィルムは1000nm以下であり、もし粒子が使用される場合、粒子は好ましくはフィルム厚さより小さい。無機固体は半導体であり得る。半導体の限定しない例としては、窒化ガリウム、錫酸化物、亜鉛酸化物、亜鉛硫化物、カドミウム硫化物、カドミウムセレン化物、鉛酸化物などのものが挙げられる。II及びV族の元素を含む半導体（II-VI半導体）が湿式化学法で製造することができ、したがって、好まれる。上記のような有機リガンドを有する金属イオンを含む無機粒子が、例えば、ゾル・ゲル法、又は吸収若しくはイオン交換によって金属錯体を多孔質、ミクロ多孔質、ナノ多孔質固体又はマトリックスに入れることによって、製造される。

【0034】

単純に燐光性金属イオン又は錯体を電荷輸送ポリマーに混合するだけでは効率の高いPLEDは製造できない。

【0035】

燐光性PLEDの効率は、燐光性金属イオン又は金属イオン錯体に結合又は配位する主鎖基、側鎖基若しくは主鎖基、又は末端基を有するポリマーを提供することによって、低分子燐光性OLEDに報告されているレベルまで増加できることを発見した。金属に配位するいずれの官能基も使用できる、官能基が配位されるかは、例えば、IR、可視、又はNMRスペクトルにおける官能基のスペクトルシフトの観察によってどのように決めるかは当業者が容易に理解できる。官能基は、単座配位子又はキレート多座配位子、シクロメタレート又はマクロシクリックであり得る。使用され得る官能基は、これに限定されず、アミン、アミド、アルコール、アルファジケトン、アルファケトアルコール、ベータケタルコール、ベータケト酸、ビピリジン、ビキノリン、ボレート、カルボン酸、カテコール、ジオール、ヒドロキシキノリン、フェナントローリン、フェノール、フッスファーテ、ポリアミン、ポリエーテル、ピリジン、フェニルピリジン、キノリン、フェニルキノリン、ポルフィリン、チエニルピリジン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、フェニルオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、フェニルチアゾール、サリシレート、ピコリネート、サルフェート、チオエーテル、チオール、チオフェンなどを含む。官能基は燐光性金属イオンとの配位において1又は2以上のプロトンを失う。

【0036】

ポリマー上の官能基は燐光性金属上のリガンドの全て又はいくつかに取って代わる。すなわち、金属はポリマー官能基以外の、配位対抗イオンを含む他のリガンドを有する。

【0037】

金属イオン又は錯体のポリマーへの配位は、ポリマーに共有的に付着する極性基を通じ

10

20

30

40

50

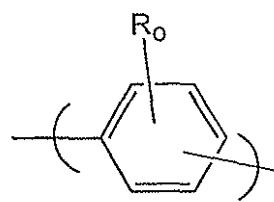
て金属及びポリマーのシクロメタレート若しくは相互作用により生じる。本発明の目的のためにには、極性基は少なくとも1つの2重結合、好ましくは、炭素-炭素2重結合を有する。より好ましくは、極性基は2又はそれ以上の2重結合、さらに好ましくは3又はそれ以上の2重結合、より好ましくは4又はそれ以上、さらにより好ましくは5又はそれ以上、最も好ましくは6又はそれ以上の2重結合を有する。いくつかの又は全ての2重結合は互いに共役されることが好ましい。2重結合は、ベンゼン、ピリジン又はキノリン環のような芳香環又は複素環式芳香族の一部となる。芳香族環は末端（例えば、フェニル）又は内部（例えば、フェニレン）であり得る。本発明の目的のためにには、共役リガンドは極性リガンドである。

【0038】

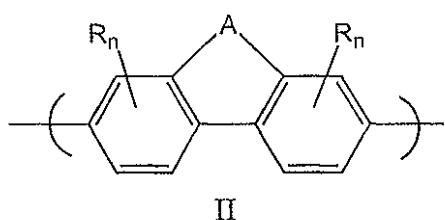
10

本発明のポリマーは共役、部分共役又は非共役である。共役繰返し単位の一般式の非限定的な例は次のものである。

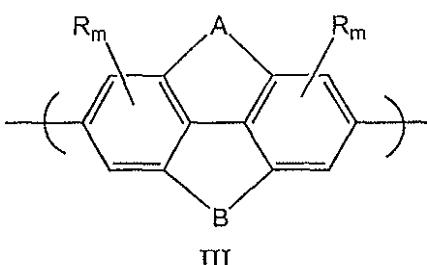
【化13-1】



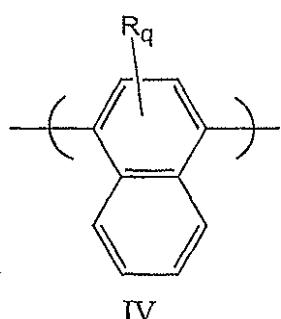
I



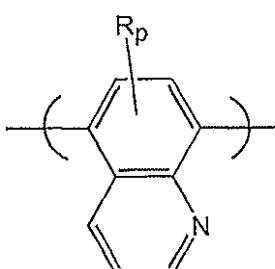
II



III



IV



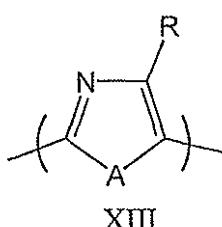
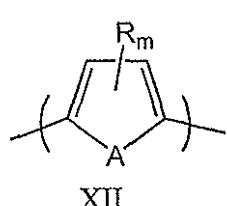
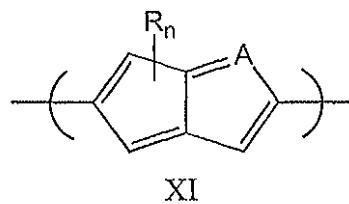
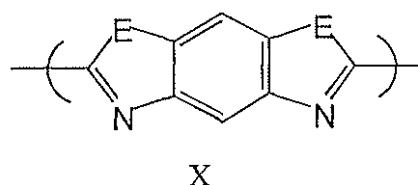
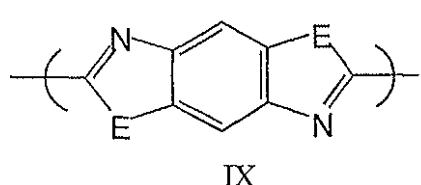
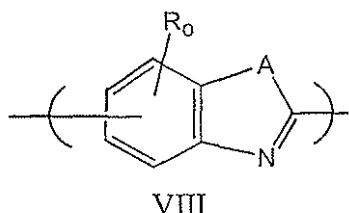
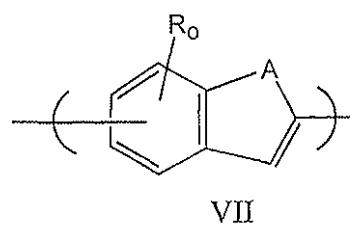
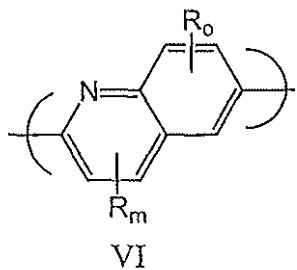
V

20

30

40

【化13-2】



ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択される。mは0～2、nは0～3、oは0～4、pは0～5、及びqは0～6である。A及びBは、-O-、-S-、-NR₈-及び-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-、及び-(CO)-から構成される群から独立して選択される。ここで、R₁～R₄は、H、D、F、アルキル、アリール、アルキレノキシ、ポリアルキネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル、フルオロアリールである。ここで、R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸である。Eは、O、NH、及びSからなる群より選択される。また、いずれか2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。前記実施態様において、ポリマーは直鎖、分岐上、ハイパー分岐及び樹枝状（デ

10

20

30

40

50

ンドリティック)のいずれかである。

【0039】

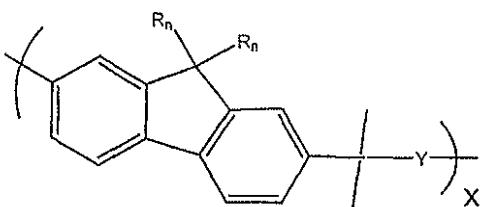
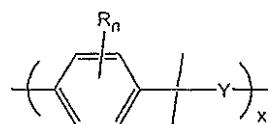
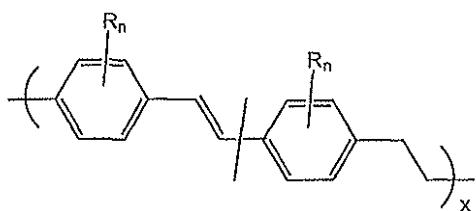
本明細書に記載されるR基のいずれかは、ポリマー、リガンド(極性、キレート又はシクロメタレート又はいずれのタイプ)又は金属錯体の一部又は付加されるものであり、それ自身ポリマーであり得、これに限定されずに、鎖、分岐上、ハイパー分岐及びデンドリティック(樹枝状)、グラフト、ブロック及び櫛型を含む構造を有する。例えば、直鎖共役ポリマーは、全体として櫛型又はブラシ型構造を有するハイパー分岐ポリマーである側面基を有することができる。他の実施例においては、直鎖共役又は部分共役ポリマーは、分岐状(デンドリティック)又はハイパー分岐R基を有するシクロメタレートリガンドを有する金属イオンに配位するキレートリガンドであるR基を有することができる。この実施例において、金属錯体はポリマー構造を有し、直鎖ポリマーに配位するので、全体の構造は、また、櫛型又はブラシ型構造となる。この櫛型ポリマーは、さらに、他の構造を有する他のポリマー、例えば、直鎖共役電子輸送ポリマーと混合され得る。

【0040】

本発明の燐光性ポリマーは、また、金属イオン又は錯体に配位する部分共役ポリマーを含む。本発明の目的のためには、部分共役ポリマーは共役ブロック又はセグメント及び非共役繰返し単位、セグメント又はブロックを含むポリマーである。共役ブロック又はセグメントは約8以上の共役2重結合を含む。部分共役繰返し単位の一般構造式の限定されない例は次のとおりである。

【0041】

【化14-1】



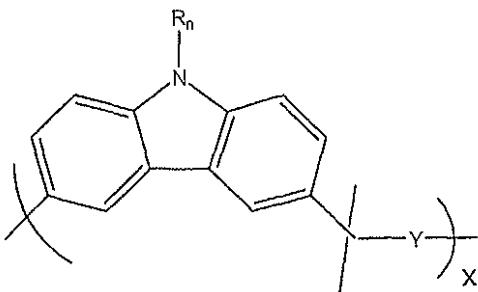
10

20

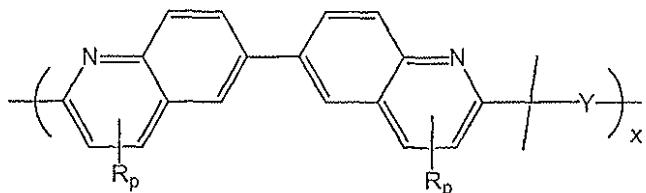
30

40

【化14-2】



10



PQ-1

ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、Nは1～4、pは1～5であり、Rはどの環の上にあってもよい。Yは、繰返し単位（部分共役ポリキノリンの場合非共役）であり、例えば、-O-、2価アルキル、2価フルオロアルキレン、2価ペルフルオロアルキレン、-NR₈-、-アリール-O-アリール、-アリール-O-アリール-O-アリール、-アリール-NR₈-アリール-、-アルキル-O-アルキル-、-O-アルキル-O-などのものである。ここで、R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル及びカルボン酸である。ここで、2つのR基は架橋することができ、xは平均重合度数であり、xは2～10,000、より好ましくは3～10,000、さらに好ましくは4～5,000である。“x”的範囲が示されていない場合であっても、好ましいポリマーの分子量の範囲が存在する。そのような実施例においては、ポリマーは直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）であり得る。部分共役ポリキノリンの限定しない例は、R_pが4-フェニル、YがPh-O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O-Ph-である。

20

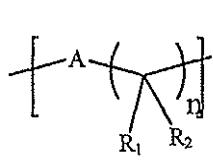
30

40

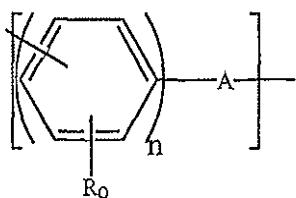
【0042】

本発明のPLEDは非共役ポリマーも含む。非共役繰返し単位の一般式の限定されない例は次のものである。

【化15】



XVI



XVII

ここで、R₀、R₁及びR₂は、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、C1、

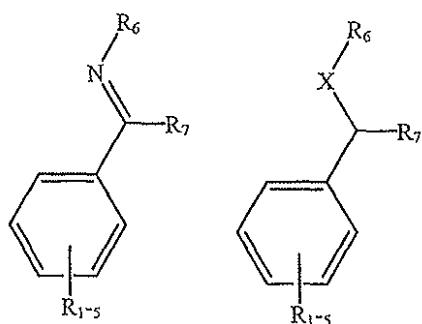
50

B r、I、C N、N O₂、O H及びS Hから独立して選択され、oは0～4、nは1～11である。Aは、-O-、-S-、-N R₈-、及び-C R'₁R'₂C R'₃R'₄-、-N=C R'₁-、-C R'₁=C R'₂-、-N=N-、及び-(C O)-から構成される群から独立して選択され、ここで、R'₁-R'₄は、H、D、F、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸であり、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。このような実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)であり得る。

【0043】

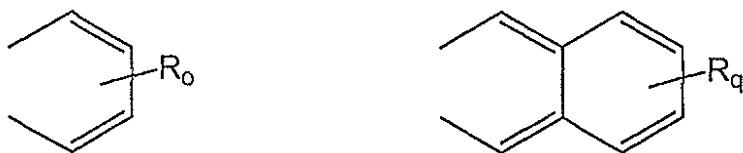
本発明の実施においては、金属は、ポリマーに共有的に付着する結合基によってポリマーに配位する。配位は、シクロメタレート単位、非シクロメタレート単位、キレート単位、又は一般的重合可能基などを通して生じる。本発明のポリマーに含まれるシクロメタレート単位の限定されない一般式は次のものである。

【化16】



ここで、Xは、O、S、NH又はN R₈であり、ここで、R₆及びR₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル、及びカルボン酸であり、ここで、R₁-R₄及びR₇は、H、D、F、C l、B r、I、アルキル、アリール、アルキレノキシ、ポリアルキレノキシ、アルコキシ、アリロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールであり、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。この実施例において、R₆及びR₇は一緒に架橋することができ、架橋基の限定されない例としては次のものを含む。

【化17】



ここで、R₀及びR_qは上記のように定義され、ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレネオキシ、C l、B r、I、C N、N O₂、O H及びS Hから独立して選択され、oは0～4であり、qは0～6であり、架橋環におけるいずれの-C H-単位が-N-に取って代わることができ、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)であり得る。

【0044】

本発明のシクロメタレート単位の構造式の限定されない例は次のものである。

10

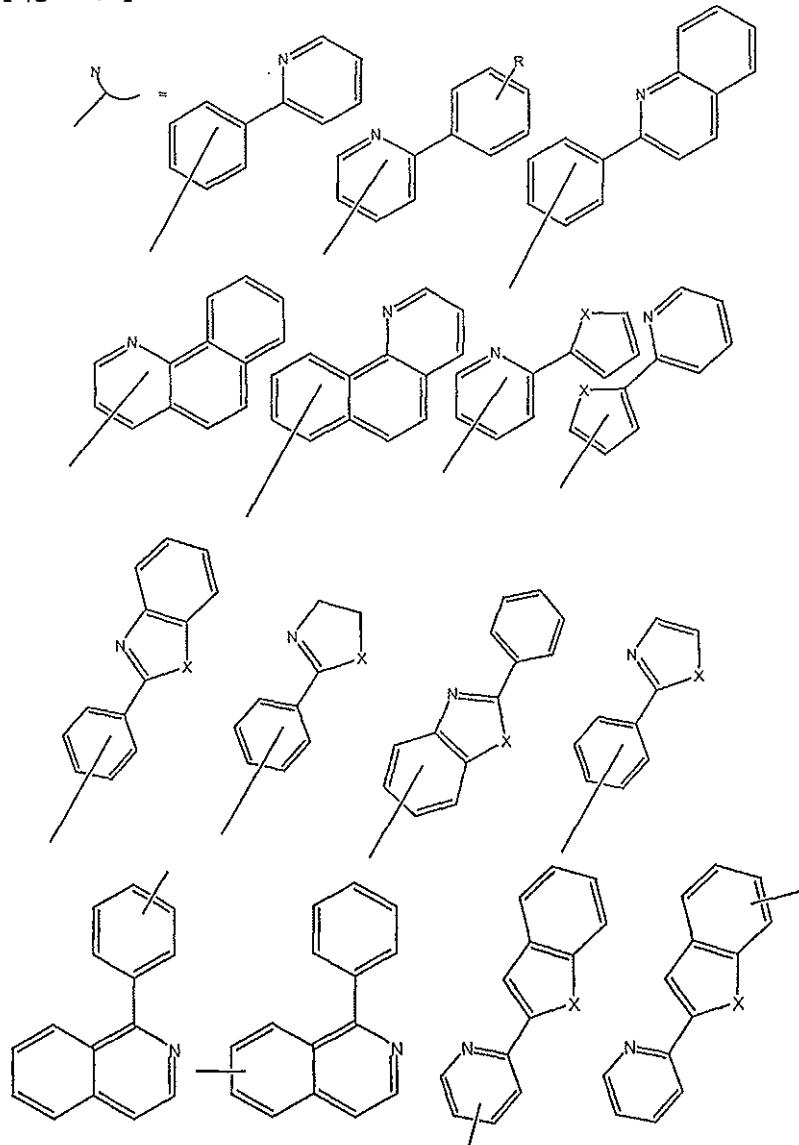
20

30

40

50

【化18】



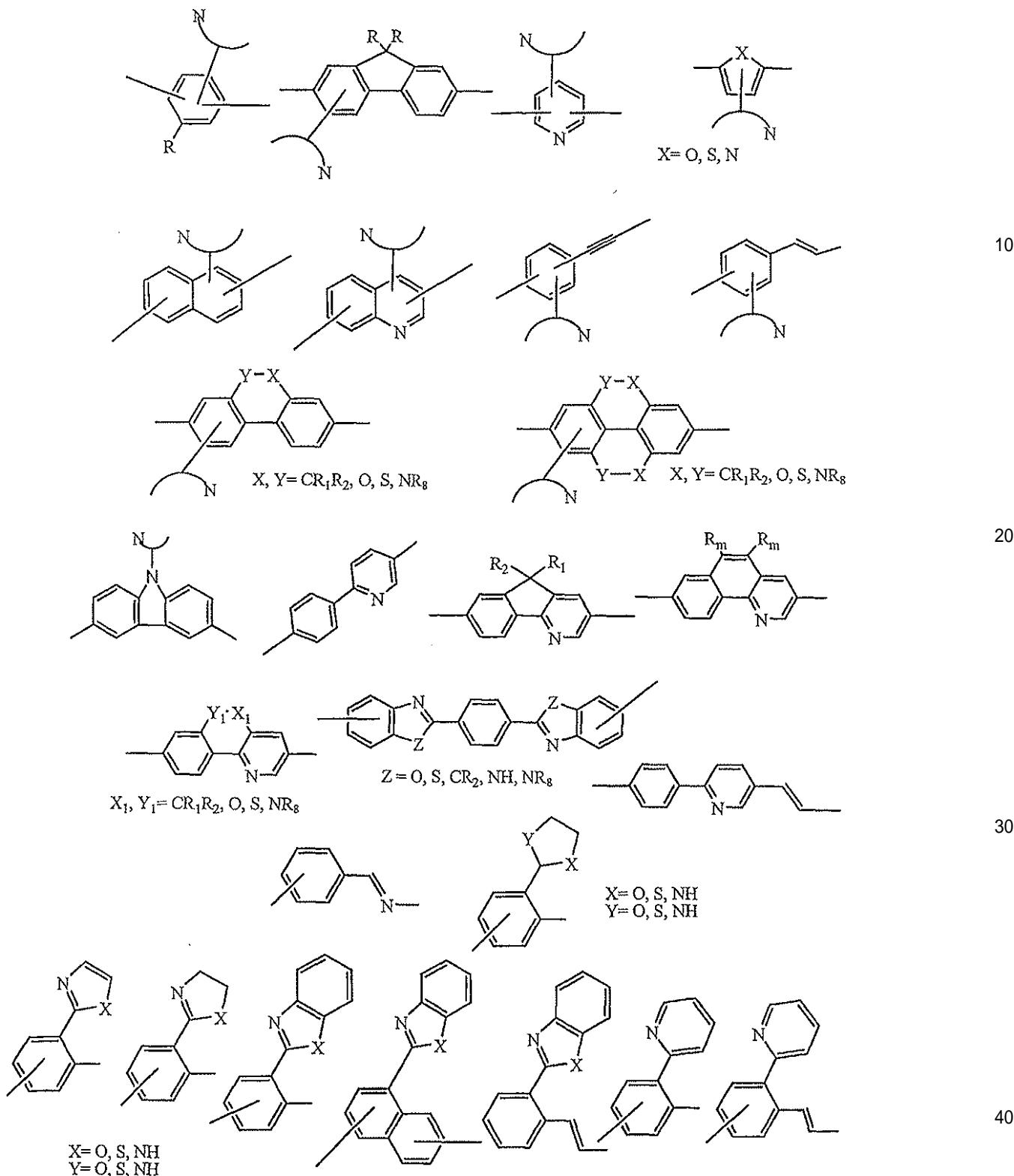
ここで、Xは、O、S、NHであり、Rは上記と同じであり、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）であり得る。

【0045】

本発明のシクロメタレート単位を含む共役ポリマーの限定されない構造式は次のものである。

40

【化19】



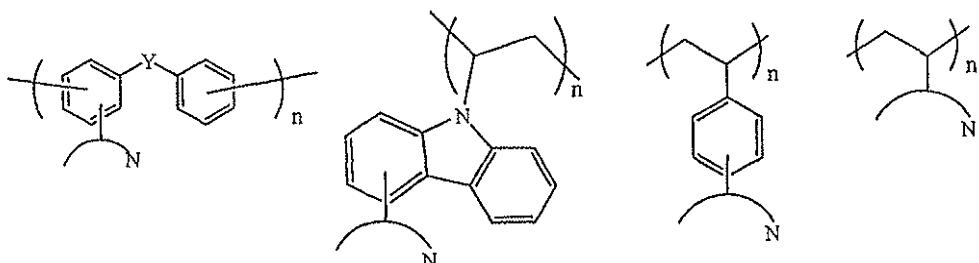
ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、ここで、R₁ - R₂は、H、D、F、C1、Br、I、アルキル、アリール、アルキレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールである。ここで、NR₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、

ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸である。ここで、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)であり得る。

【0046】

本発明のシクロメタレート単位を含む非共役ポリマーの限定されない構造式は次のものである。

【化20】



10

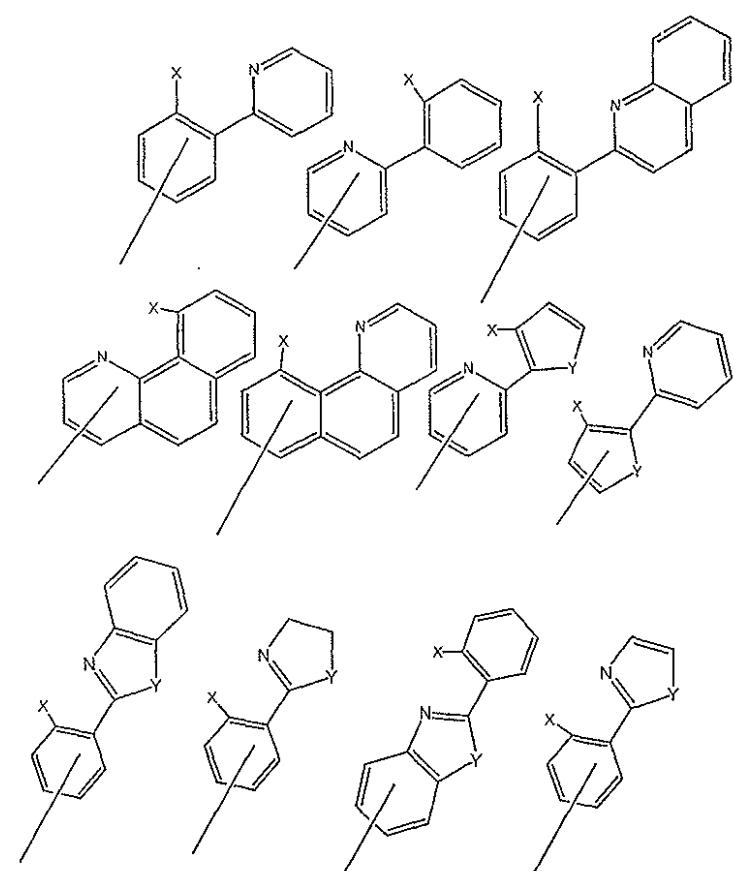
ここで、Yは、O、S、CH₂、NH及びNR₈であり、ここで、R₈はH、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸である。ここで、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。ここで、nは平均重合度数であり、nは2~10,000、好ましくは3~10,000、さらに好ましくは4~5,000である。

20

【0047】

本発明の非シクロメタレート単位の限定されない構造式の例は次のものである。

【化21】



30

40

ここで、X = (O⁻)、(S⁻)、(NH⁻)、(NR₈⁻)、(CO⁻²)、N(R₈)₂であり、Y = O、S、NH、NR₈であり、R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘ

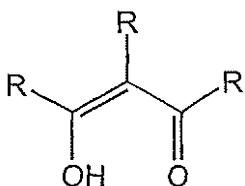
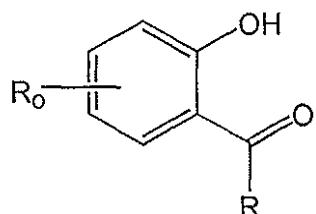
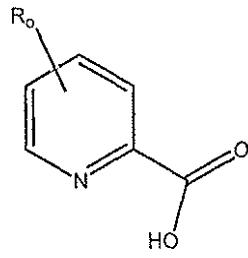
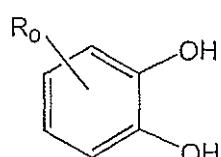
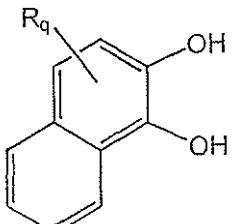
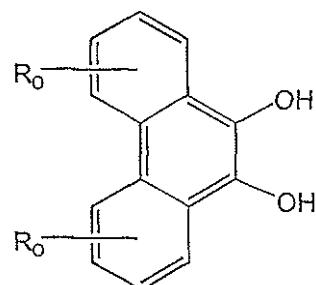
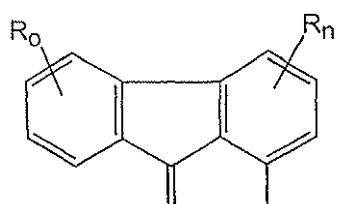
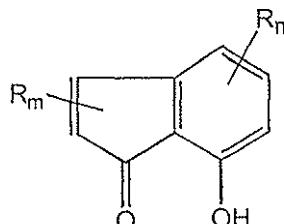
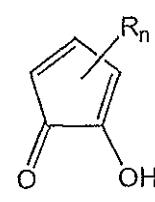
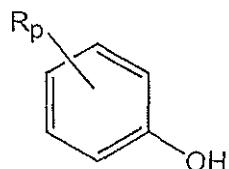
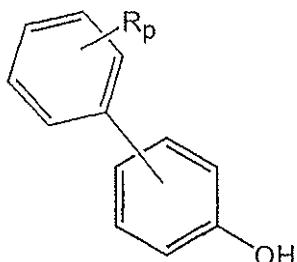
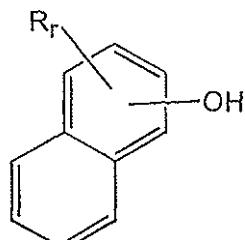
50

テロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸である。ここで、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。

【0048】

金属イオン又は錯体のポリマーへの配位のために適する本発明の重合基の限定されない例は次のものである。

【化22-1】

123456789101112

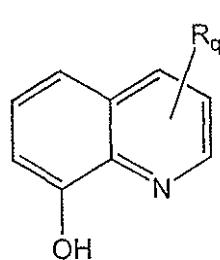
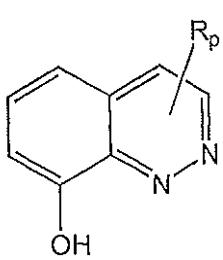
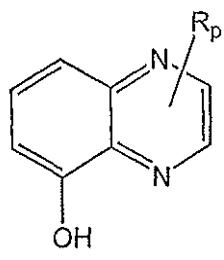
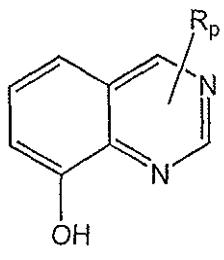
10

20

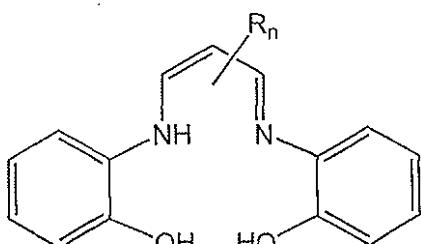
30

40

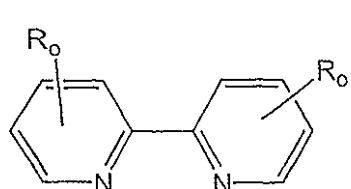
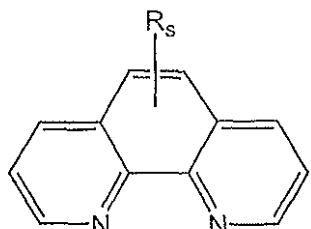
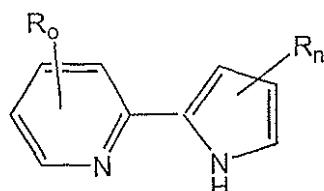
【化22-2】

13141516

10

17

20

181920

30

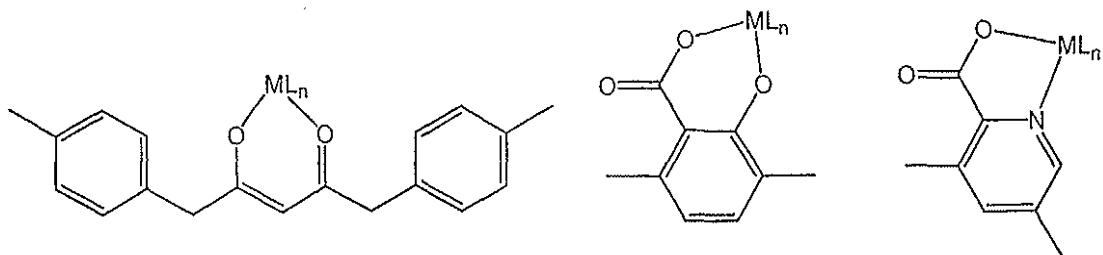
Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、C₁、B_r、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、nは0～3、oは0～4、pは0～5、qは0～6、rは0～7、sは0～8である。A及びBは、-O-、-S-、-NR₈-、及び-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-、及び-(CO)-から構成される群から独立して選択され、ここで、R₁～R₄は、H、D、F、アルキル、アリール、アルキレノキシ、ポリアルキレネオキシ、アルキロキシ、アリーロキシ、フルオロアルキリル及びフルオロアリールであり、ここで、R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸である。Eは、O、NH及びSから構成される群から選択される。ここで、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)であり得る。

40

【0049】

極性基は、ポリマー主鎖における繰返し単位として、主鎖に付着する又は側面基若しくは末端基として存在し得る。次のものは、金属イオン又は錯体を結合するポリマー主鎖に存在する重合可能基の限定されない例である。

【化23】

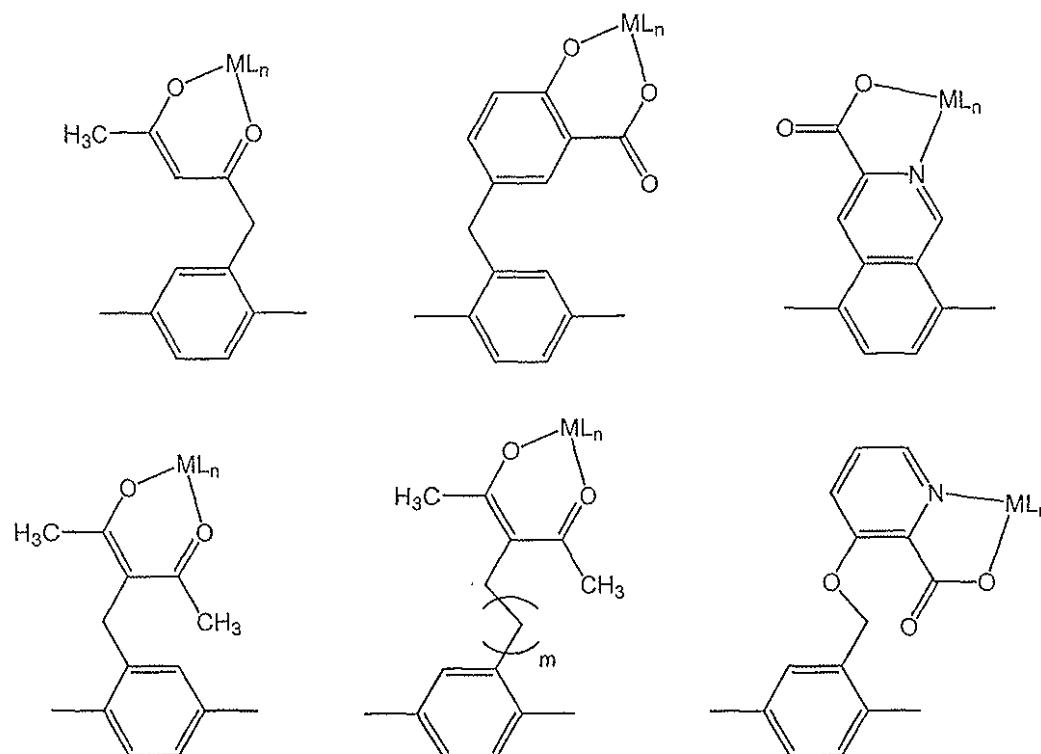


【0050】

10

次のものは金属イオン又は錯体を結合する側鎖として存在する極性基の限定されない例である。

【化24】



20

30

ここで、Mは、Ir、Os、Ru、Au及びPtを含むルミネセント金属イオンである。Lは上記の例から独立して選択される追加のリガンド（帶電又は中性）である。nは1～4、mは1～17である。

【0051】

40

本発明のPLED材料は、繰返し単位の相対的に短い鎖を含むオリゴマーであり得る。オリゴマーは、低い溶融粘度及び合成の容易性の達成のためにポリマーより望まれる。オリゴマーはアモルファス薄膜を得るのにプロセスが容易な点で低分子材料より優れる。

【0052】

50

ポリマーマトリックスは熱可塑性又は熱硬化性であり得る。EL層の安定性の改良のためには、架橋性又は熱硬化性ポリマーの使用が望ましい。この場合、金属イオン又は錯体はポリマー前駆体に配位される。ついで、その前駆体は、これに限定されずに、熱、UV, eビーム、マイクロ波、光及び化学的硬化を含む従来公知の手法によって硬化される。例えば、フェニルピリジンのような対イリジウムリガンドのような金属イオン錯体と配位されるシクロメタレート単位を含む芳香族ビスエポキシドが（選択的に高芳香）硬化剤と混合される。金属錯体上のリガンドは、例えば、硬化によってポリマーマトリックスの一部となる対エポキシ基リガンドのような熱硬化基も含むことができる。次いで、エポキシ

/ 硬化剤 / 金属化合物が、必要に応じて、薄膜として適用され、硬化される。薄膜形成を促進するために、エポキシ / 硬化剤 / 金属中に溶媒を含ませ、硬化の前、間又は後に溶媒を除くことが望ましい。同様に、これに限定されずに、シアネットエステル、エチニル、マレイミド、ナドイミド、オレフィン / 加硫化、石炭酸、フェニエチニル、シリコン、スチレン、ウレタンなどを含む硬化剤が使用され得る。

【 0 0 5 3 】

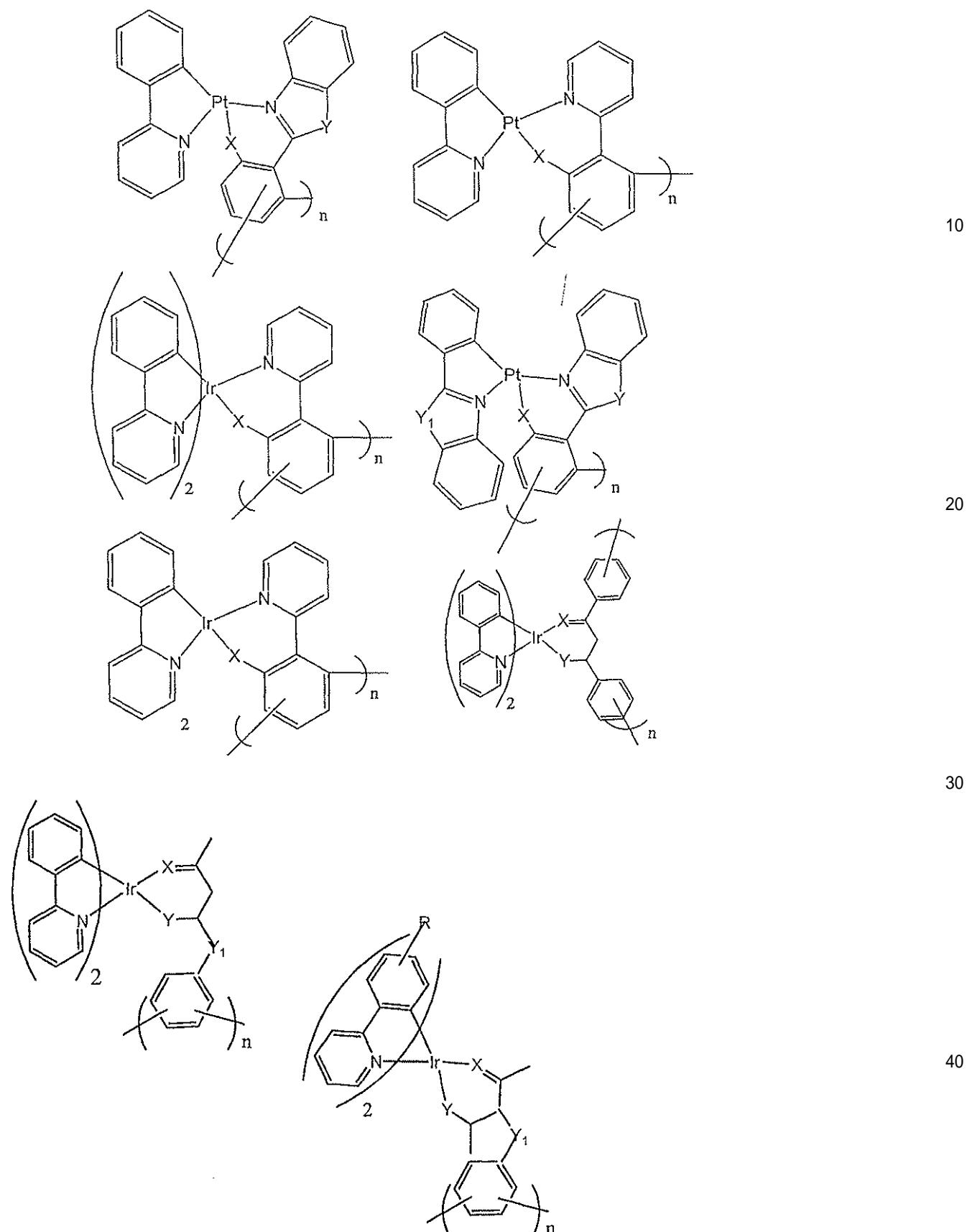
文献に報告されている発光性 P L E D におけるポリマー・マトリックスの機能は、金属イオン又は錯体の機能が主として発光であるのに対して、主として、電荷を運ぶことである。ポリマー及び金属イオン又は錯体を含む本発明の P L E D は、最新の O L E D 又は P L E D と同様の態様で機能する。実際、本発明の P L E D のポリマー区域は主として電荷輸送体として機能する。しかしながら、金属イオン又は錯体はポリマー鎖に結合されるので、P L E D の発光特性はポリマーの特性によって影響される。例えば、ファク・トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム [I r (p p y)₃] が、2-フェニルピリジンリガンドの 1 つを通じてポリフェニリン又はポリフルオレンのような共役ポリマーに直接配位されるとき、その金属からリガンドへの電荷転送、M L T C 特性は、配位されないか又は非共役ポリマーに配位される [I r (p p y)₃] とは異なる。あるいは、[I r (p p y)₃] 上の 2-フェニルピリジンリガンドの 1 つが脂肪族のスペーサー基を通じて共役ポリマーに付着すると、ポリマー鎖の [I r (p p y)₃] の M L T C 特性に与える影響は最小となるか、又は除かれる。本発明の実施の他の例においては、金属錯体ビス(2-フェニルピリジネート-N, C₂)イリジウム(アセチルアセトネート)は、アセチルアセトネート基はポリマーの主鎖の一部であるという事実によって、ポリマー主鎖に配位される。これは、非シクロメタレート単位を通じての配位を表し、得られる P L E D は上記の実施例とは異なる電気的光学的特性を有する。これらの例は、P L E D 装置の電気的光学的特性を調整するに当たり、本発明の P L E D 材料の多様性を証明する。金属錯体に配位することができる非シクロメタレート単位を含むポリマーの限定されない例は次のものである。

【 0 0 5 4 】

10

20

【化25】



ここで、 $X = Y = Y_1 = O$ 、 S 、 NH 及び NR_8 であり、ここで、 R_8 は、 H 、 D 、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アルキルケトン、アリールエステル、アルキルエステル、カルボン酸である。ここで、 R は、

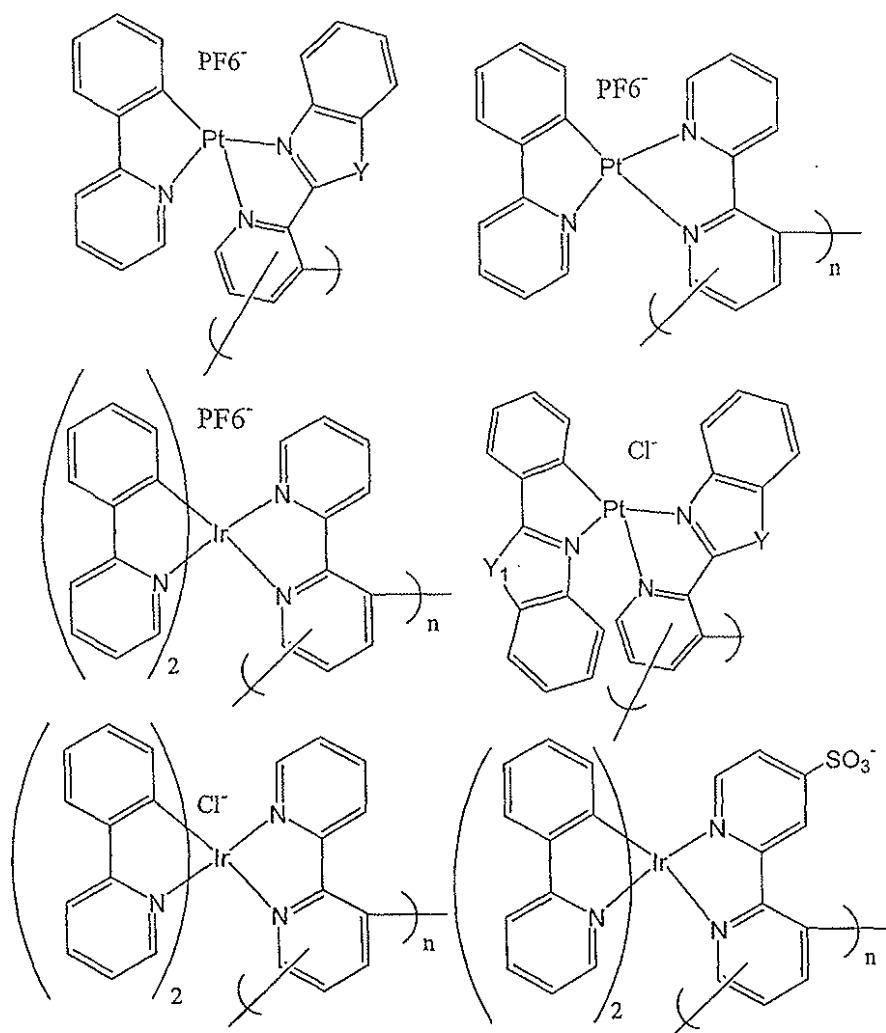
H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、ここで、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。ここで、nは平均重合度数であり、nは2~10,000、好ましくは3~1000、さらに好ましくは4~500である。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)であり得る。

【0055】

金属錯体の励起状態の酸化還元ポテンシャルは、発光及び起電装置を含む多くの応用にとって大きな関心である。その値は金属上のリガンドを変えることを含むいくつかのタイプの構造的変更によって変えることができる。Watts et al, Inorg. Chem. 1988, 27, 3436は、[Ir(ppy)₃]は強い熒光性であることを報告している。他方、[Ir(bpy)₃]³⁺は、強い光酸化性剤(ここで、bpyはビピリジン)であり、[Ir(ppy)₂bpy]⁺は中間体の酸化還元性を有するであろう。OLEDの操作においては、多くの種の酸化還元ポテンシャルが装置の性能及び寿命にとって重要な役割を果たす。したがって、調整可能な酸化還元特性を有するOLEDを得ることが望ましい。本発明のPLEDは金属錯体上のリガンドの混合によってそのような酸化還元ポテンシャルの調整可能にする。例えば、主鎖又は側鎖にビピリジンを含むポリマーはビス(2-フェニルピリジン)イリジウムに配位され、したがって、ポリマー鎖に付着する[Ir(ppy)₂bpy]種を形成する。そのような種の上の電荷は公知の適当な対抗イオンによって中性化される。金属に付着し、そのうちの1又は2以上がポリマーに配位されるシクロメタレートと非シクロメタレートリガンドの混合を含むポリマーの限定されない例は次のものである。

【0056】

【化26】



10

20

30

40

50

ここで、 $Y = Y_1 = O, S, NH$ ；ここで、 n は平均重合度数であり、 n は2~10, 000、好ましくは3~1000、さらに好ましくは4~500である。

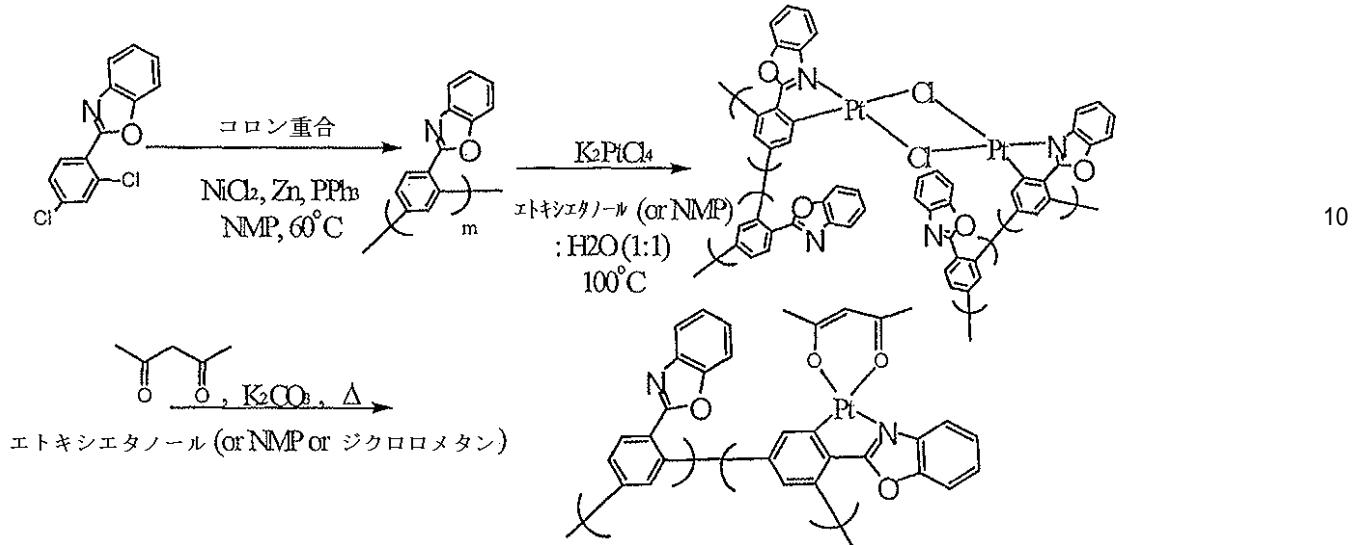
【0057】

本発明のポリマーは電子発光装置において有益である。EL材料の電子又は正孔輸送特性の調整はOLEDの駆動において重要である。本発明のポリマーは、ポリマー主鎖の組成に応じて、電子輸送又は正孔輸送又はその両者になり得る。金属錯体も金属錯体を含む金属及びリガンドに応じて、電子輸送又は正孔輸送になり得る。したがって、本発明のポリマーは電子寄与置換基又は電子誘引置換基又はその両者を含むことができる。金属とポリマーの配位の原因となるポリマー上又は金属上の基は電子寄与置換基又は電子誘引置換基又はその両者を含むことができる。電子寄与置換基の限定されない例は、RO、RNH、RS、アルキル及びアリールであり、ここでRは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシから独立して選択され、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。電子誘引置換基の限定されない例は、F、CF₃、Cl、Br、I、COOR₉、CN及びNO₂であり、R₉はH、アルキル又はアリールである。本発明の発光性ポリマーは、重合及びプロセスを促進する多くの可溶性の基を含む。これら溶解性の基は、主鎖の一部、側鎖として、配位単位上の置換基、又は金属錯体のリガンド上の置換基であり得る。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）であり得る。

【0058】

本発明の燐光性ポリマーは、スキーム1で示されるように、少なくとも1つの金属結合リガンドを含むポリマーと重金属塩前駆体を反応させることによって得られる。

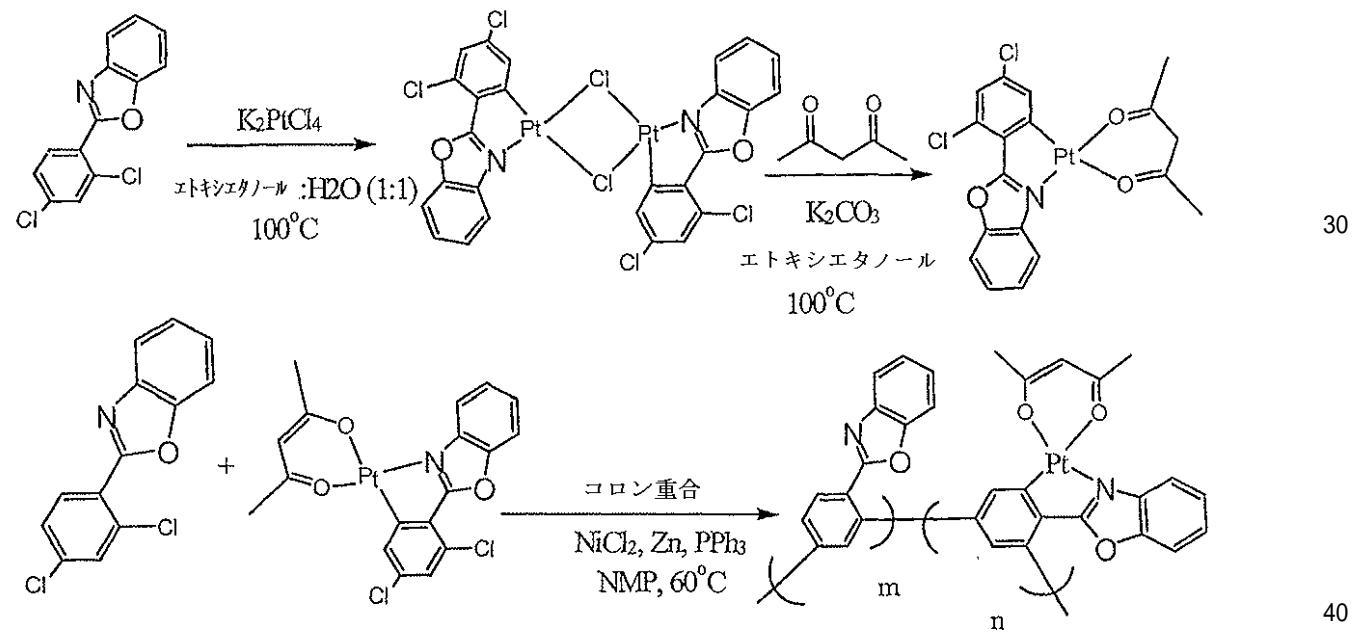
【化27】



【0059】

本発明の燐光性ポリマーは、スキーム2に示されるように、重金属錯体を合成し、続いて、前記錯体モノマーを重合することによっても得られる。

【化28】

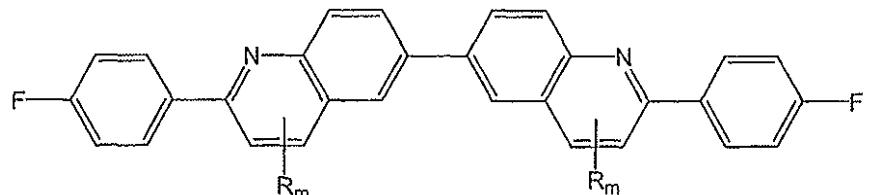


【0060】

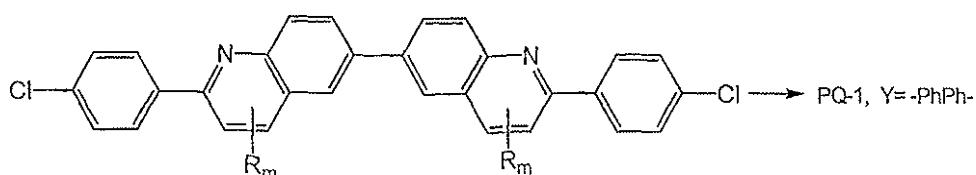
本発明の実施例においては、ポリマーはポリキノリンである。ポリキノリンは、主鎖、側鎖、及び/又は末端基にシクロメタレート単位を有することができる。ポリキノリンは、これに限定されず、ビスマニオケトン（AAタイプのモノマー）とビスケトメチレン（BBタイプのモノマー）のFriedlander縮合、対アミノケトン及びケトメチレン基モノマー（ABタイプのモノマー）のFriedlander縮合、若しくはAA、AB及びBBモノマーの組み合わせ、ジハロゲン含有モノマーのColonタイプ酸化還元カップリング、又はキノリン基によって活性化されているハロゲン原子を有するモノマーと求核基を有するモノマーの求核置換重合を含む公知のいくつかの方法によって得られる。本発明の実施に役立つ

ポリキノリン及びその製造方法の限定されない例は下記のとおりである。

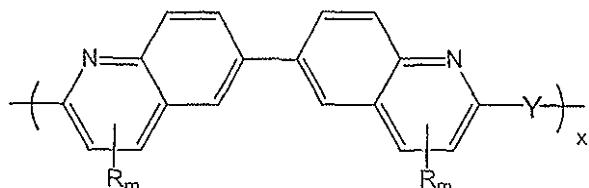
【化 2 9】



10



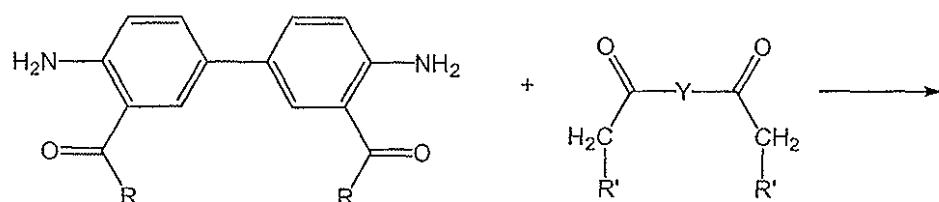
ここでPQ-1は



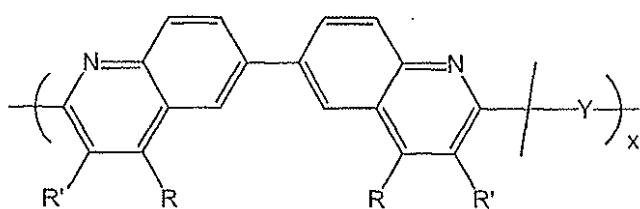
20

ポリキノリンも Friedlander 縮合反応によって製造され得る。

【化 3 0】



30



40

ここで、R及びR'は、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、mは0～2であり、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。ここで、xは平均重合度数であり、xは2～10,000、好ましくは3～1000、さらに好ましくは4～500である。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）であり得る。

【0061】

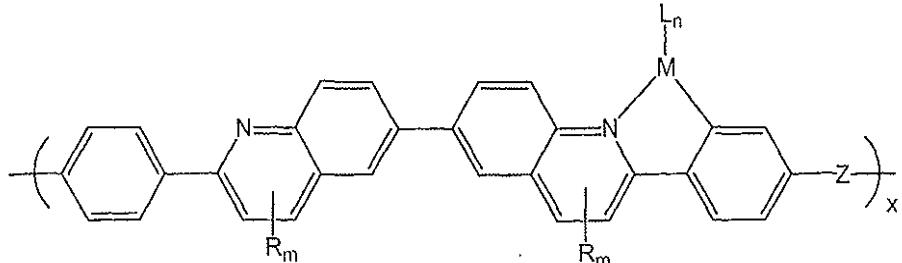
50

キノリン繰返し単位を含むポリマーを製造する他の方法が使用され得る。ポリキノリン又はキノリン含有ポリマーの有益性はその製造方法に限定されないことは理解されるべきである。

【 0 0 6 2 】

金属イオン又は錯体に配位されるポリキノリンの限定されない一般式は次のものである。

【化 3 1】

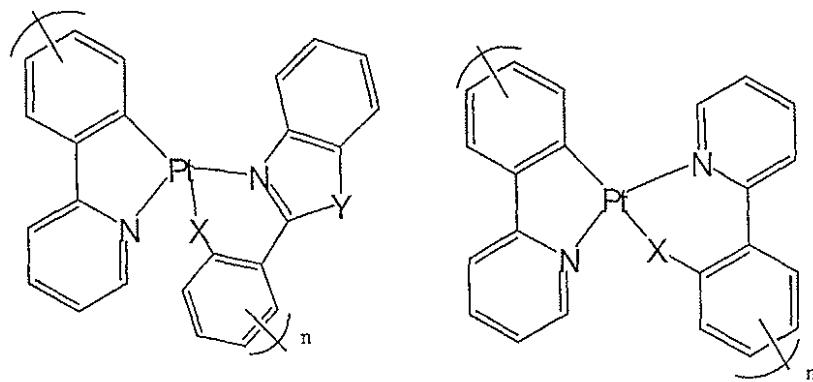


ここで、Zは、無しかいすれかの繰返し単位（非共有又は共有）、例えば、-O-、2価アルキル、2価アリール、2価フルオロアルキレン、2価ペルフルオロアルキレン、-NR₈-、-アリール-O-アリール、-アリール-O-アリール-O-アリール、-アリール-NR-アリール-、-アルキル-O-アルキル-、-O-アルキル-O-などのものである。ここで、R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル及びカルボン酸である。ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカルネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、mは0～2であり、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。ここで、xは平均重合度数であり、MはVII族の金属であり、Lは上記の例から独立して選択される追加のリガンド（帶電又は中性）であり、nは1～6で、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。xは平均重合度数であり、ここで、xは2～10,000、好ましくは3～1000、さらに好ましくは4～500である。この実施例において、ポリマーは、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）であり得る。

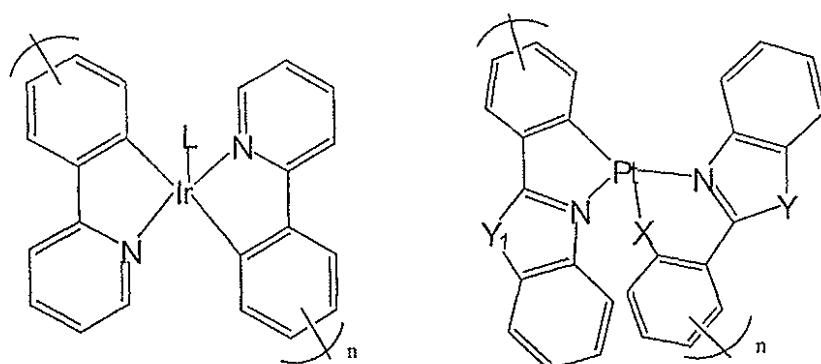
(0 0 6 3)

本発明の他の実施態様において、金属錯体はポリマーの主鎖の一部を形成することができる。この場合のポリマーは共役、部分共役又は非共役であり得る。金属錯体は種々の方法でポリマー主鎖に組み込まれる。例えば、金属錯体ビス(5'-ブロモ, 2-フェニルピリジネット-N, C2')イリジウム(アセチルアセテート)は容易に製造され、芳香族ビスホウ酸又はエステル及び他の芳香族ジブロモモノマーと共に、ズズキ重合によって、1つのモノマーとして使用される。したがって、製造されたポリマーは、ポリマーの主鎖にイリジウム金属錯体が組み込まれたものとなる。このようなポリマーに関連していくつかの望ましい効果がある。例えば、この場合、ポリマー主鎖から金属錯体へのエネルギー転移が容易となる。また、このポリマーの電気的性質は、本明細書に記載される他の燐光性ポリマーと大きく異なる。例えば、この場合、電荷トラップは金属錯体と対立するポリマー上で好んで生じ、したがって、金属の中心への励起エネルギーの転移を容易にする。同時に、ポリマー区域からの発光は金属の中心への効率的なエネルギー転移により強くクエンチされる。これは装置効率及び色彩調整において便利である。主鎖において金属錯体を含むポリマーの限定されない例は次のものである。

【化32】



10



20

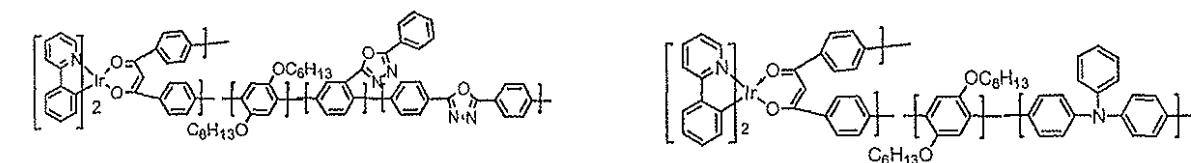
ここで、 $X = Y = Y_1 = O$ 、 S 、 NH 、 NR_8 であり、ここで、 R_8 は、 H 、 D 、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル及びカルボン酸である。 L は3次リガンドであり、シクロメタレート、非シクロメタレート及び極性リガンドを含む。どの2つの隣接する R 基は一緒に架橋し得る。ここで、 n は平均重合度数であり、 n は2~10, 000、好ましくは3~1000、さらに好ましくは4~500である。

【0064】

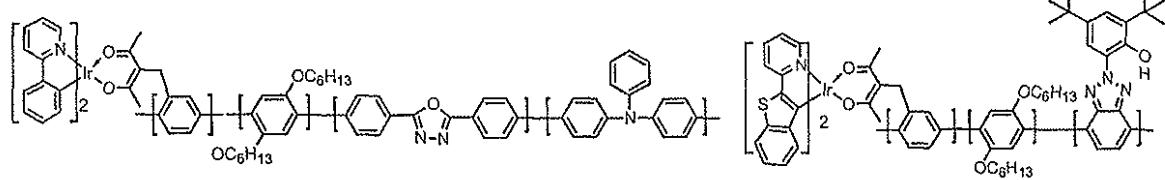
30

金属錯体を含む適切なポリマーの他の限定されない例は下記に示される。

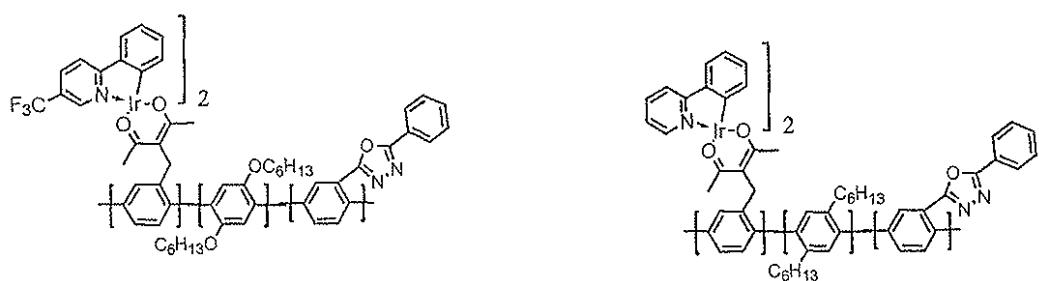
【化33-1】



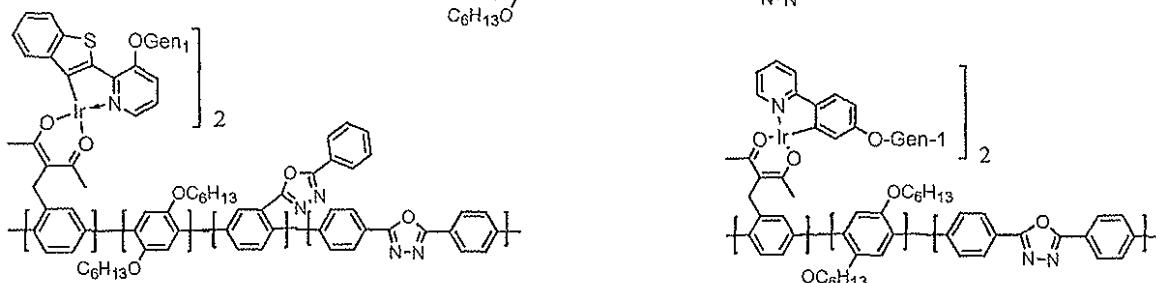
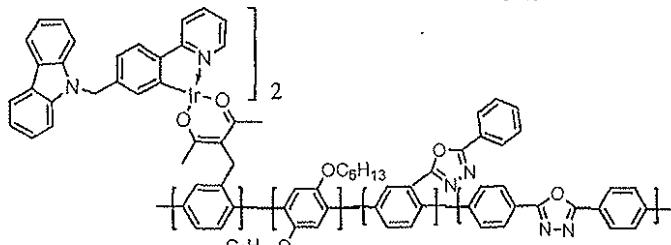
40



【化33-2】



10



20

本発明の他の実施例においては、ポリマーはハイパー分岐ポリマーであり得る。燐光性金属含有デンドリマーは、非樹枝状金属錯体同等物に比べて優れた電子発光特性を有することがW002/066552ではクレームされている。しかしながら、分離した良好に規則化されたデンドロン及びデンドリマーの合成は、多くの化学工程及び高コストを要する大変なプロセスである。ハイパー分岐ポリマーは、いくつかの大きく分岐されたポリマーが单一中心に付着している点でデンドリマーと異なる。デンドリマーと異なり、その構造はあまり規則的でなく、通常1回の合成にて反応しやすい。しかしながら、この構造はコアにエネルギーを流し込むのを可能にすると共に、ルミネセント核の間の分離手段を供給する。この合成しやすさとそれによる低いコストはこの種のルミネセント材料の実用化にとって非常に魅力的である。したがって、高電子発光効率性を示す燐光性金属錯体核を有するハイパー分岐ポリマーが製造することができる。

30

【0065】

本発明の他の実施例は、一般的な発光の応用に望まれる白色光を含む望まれる光を発出することができるポリマー混合物が製造された。蛍光体の多くの他の組み合わせが微量な発光を得るために使用される得ることが理解されるが、例えば、赤、緑及び青の蛍光体又は青及び黄色の蛍光体の適正な割合による混合によって白色光又は他の色の光が得ることができる。しかしながら、1)隣接するルミネセント核の相互作用による濃縮クエンチ、2)エネルギーの高い蛍光体から低い蛍光体へのフォースターエネルギー転移、すなわち、青色から緑及び赤へ並びに緑色から赤へのエネルギー転移によって、生成された光の効率及び色の制御は通常低い。しかしながら、ルミネセント中心（発色団）を互いにフォースター半径（約40 Åと推測される）より大きく分離することにより、全てのルミネセント中心からの同時発光をもたらすルミネセント核間のエネルギー転移を防ぐ。これは、ルミネセント中心をデンドリマー又はハイパー分岐ポリマーの核に置くことにより達成され、白色を含む色調整可能な高効率光をもたらす。

40

【0066】

本発明の燐光性ポリマーの合成は、公知の合成方法（例えば、スズキカップリング、コロンカップリング、スチルカップリング等）を使用して実施される。本発明の燐光性ポリ

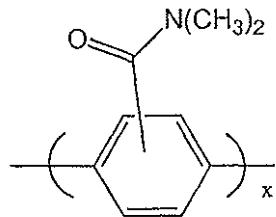
50

マーの製造に使用され得る他の多くのルートがあることは当業者に自明であり、この報告は他のルートを包含する。

(実施例 1)

【0067】

【化34】



23

乾燥塩化ニッケル (60 mg, 0.46 mmol)、トリフェニルfosfin (0.917 g, 3.5 mmol)、2,2'-ビピリジン (64.7 mg, 0.41 mmol)、ヨウ化ナトリウム (0.39 g, 1.44 mmol) 及び亜鉛粉末 (0.92 g, 14.1 mmol) を 100 ml の丸底フラスコに入れることにより、ポリマー 23 ポリ-p-(N,N-ジメチルアミドフェニレン) (10 mg) が製造された (引用例として本明細書に組み込まれる米国特許 5,227,547 号明細書の実施例 XV に記載されるよう)。フラスコ及びその中身は 50 度で 90 分間真空中で加熱され、残留する水が除かれた。排気は中断され、アルゴンがフラスコに入れられた。乾燥ジメチルホルムアミド (DMF) (8 ml) が加えられ、温度は 80 度まで上昇した。5 分以内に混合物は深い赤色に変わった。アルゴン雰囲気中で 20 分間攪拌した後、DMF (5 ml) 中の 2,5-ジクロロ-N,N-ジメチルベンズアミド (2.016 g, 9.1 mmol) 溶液が加えられた。2 時間後、混合物は室温まで冷却され、次いで、15% の HCl 水溶液 200 ml 中に注がれ、ベンゼンにより抽出された。ベンゼン中の懸濁液としての生成物が 5% の HCl で洗浄された。ジクロロメタンが厚く白いベンゼン懸濁液に加えられ、わずかに曇った溶液が得られ、水から分離され、回転蒸発器上で蒸発され、白い粉として 0.5 g のポリ-p-(N,N-ジメチルアミドフェニレン) が得られた。ポリマー 23 が 1.5 g の N-メチルピロリドン (NMP) に溶解された。別々に、15 mg の EuCl₃·6H₂O が 1.7 g の NMP 中に溶解された。溶液は混合され、約 120 度で 2 時間攪拌された。この溶液の一部は 120 ~ 130 の空気中の顕微鏡のホットプレート上に注入された。本質的に乾燥フィルムが数分後に得られた。このフィルムを長波長 UV (~366 nm) 露光し、赤色発光が観察された。標準参考値として、ポリマー 23 の 15 mg が 1.2 g の NMP に溶解され、上記同様注入された。長波長 UV 露光により、明るい青色発光が観察された。ポリマー 23/Eu³⁺ フィルムの赤色発光は、延長時間放置することにより失われた。水滴がフィルム上に落とされた。水に接触したフィルムの領域は青色蛍光を発した。

(実施例 2)

【0068】

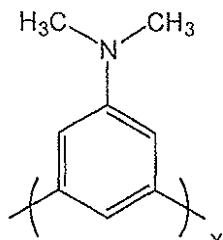
10

20

30

40

【化35】



Structure 24

10

ポリマー-24、ポリ(1,3-(5-ジメチルアミド)フェニレン)が次の方法により形成された。無水NMP(50ml)中のN,N-ジメチル-3,5-ジクロロアニリン(1.90g, 0.01mol)中に、ニッケル(ビストリフェニルホスфин)ジクロロライド(0.109g, 0.167mmol)、臭化ナトリウム(0.103g, 1mmol)及びトリフェニルホスфин(0.262g, 1mmol)並びに亜鉛ダスト(1.96g, 0.03mol)が窒素雰囲気中で加えられた。亜鉛の添加により、反応は温まる。温度は、冷却又は加熱浴を使用して70~85に4時間保持された。次いで、反応混合物は50以下に冷却され、100mlのイソプロパノール中に注がれた。凝固したポリマーがろ過され、NMP中に再溶解された。溶液はろ過され亜鉛が除去され、凝固し、再度イソプロパノール中に注がれた。凝固したポリマーはろ過され、乾燥された。

20

【0069】

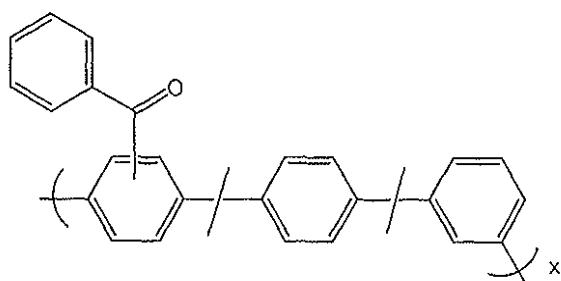
ポリマー-24、ポリ(1,3-(5-ジメチルアミノ)フェニレン)(12mg)が1.2gのNMP中に溶解された。10mgのEuCl₃·6H₂Oが1.2gNMP中に溶解された。各溶液の半分が混合され、例1として成型された。ポリマー-PP3の他の半分は分離して成型され乾燥された。長波長UV露光により、純PP3フィルムは青色蛍光を発光し、他方、PP3/Eu³⁺は発光しなかった。

(実施例3)

30

【0070】

【化36】



Structure 25

40

ポリ(2,5-ベンゾフェノン-コ-1,4-フェニレン-コ-1,3-フェニレン)、ポリマー-25が次の方法に従って作成される。2,5-ジクロロベンゾフェノン(1.51g, 6.00mmol)、1,4-ジクロロベンゼン(0.88g, 6.00mmol)、1,3-ジクロロベンゼン(7.06ml, 48mmol)、NMP(53.9ml)、NaI(0.84g, 5.60mmol)、トリフェニルホスфин(3.15g, 13.6mmol)、ニッケルビスフェニルホスфинジクロライド(0.523g, 0.800mmol)及び亜鉛ダスト(5.6g, 85.6mmol)の化合物が窒素バージのもと、丸底フラスコに添加された。反応物は65の油浴中で加熱された。反応

50

混合物の温度は 81.1 まで上げられ、65 まで戻された。反応混合物は 65 で一晩保持され、その後、反応混合物はエタノール及び高濃度ヒドロ塩酸混合物中で凝固された。凝固ポリマーは高温エタノール及び高温アセテートで洗浄され、乾燥された。平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって 32, 333 と決められた。生成物は、ポリマー 25 の 5.265 g であり、いくつかの不純物は凝固ポリマー内に存在する。フィルムは高温 NMP から成型された。フィルムは長波長紫外線の露光によって青色蛍光を発光する。

【0071】

ポリフェニレンポリマー 25 の 20 (mg) が 1.5 g NMP 中に溶解される。別々に、10 mg の EuCl₃·6H₂O が 1.2 g の NMP 中に溶解する。溶液は混合され、実施例 1 と同様に成型される。UV 露光 (366 nm) により、ポリマー 25 の典型的な青色蛍光が観察され、ユーロピウム塩の添加による強度の低下及び色のシフトは見られなかった。

【0072】

実施例 1 及び 2 において、最も顕著には実施例 1 において、混合物の蛍光色は、最も可能性が高くはポリマーの励起状態から希土類金属へのエネルギー転移に及びそれに伴う金属イオンからの発光により、ホストポリマーの青色から変化した。実施例 1 における赤色発光は、励起 Eu³⁺ イオンの励起状態からのみの発光及び 23 の励起状態から Eu³⁺ イオンへのエネルギー転移を示している。

【0073】

希土類金属イオン及びポリマーの錯化剤及び配位エネルギーの転移において重要な見える。ポリマー 23 及び 24 は、その構造において、アミド及びアミンを含み、他方ポリマー 25 は純粹に炭化水素である。窒素又は酸素含有ポリマーの錯化剤は、エネルギーの転移を容易にする。実施例 3 において、ポリマー 25 は、ユーロピウムイオンと強い相互作用をする基を含まず、したがって、相互作用とエネルギー転移は生じない。実施例 2 において、ポリマー 24 は金属イオンに配位するアミン側基を有する。ポリマールミネセンスのクエンチに示されるようにエネルギーはポリマーから転移されるが、ユーロピウムの蛍光発光は観察されず、他の要因が希土類金属の蛍光発光をクエンチを引き起こしているようである。

(実施例 4)

【0074】

ポリフルオレンのポリマー、例えば、9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジプロモフルオレン 27 のようなポリマー 26 が引用例として関係部分が本明細書に取り込まれる WO の米国特許 5,962,631 号明細書の方法によって製造される。ポリマー 27 の GPC 分子量は 50,000 ~ 60,000 である。不溶性の NMP (50 ml) 中のポリマー 27 (4.36 g, 0.01 mol) 中へ、ニッケル (ビストリフェニルホスфин) ジクロライド (0.109 g, 0.167 mmol)、臭化ナトリウム (0.103 g, 1 mmol) 及びトリフェニルホスфин (0.262 g, 1 mmol) 及び亜鉛ダスト (1.96 g, 0.03 mol) が窒素雰囲気中で加えられた。亜鉛の添加により、混合物は温まる。必要に応じて冷却又は加熱浴を使用して温度は 70 と 85 の間に 4 時間保持された。次いで、反応混合物は 50 以下に冷却され、100 ml のイソプロパノール中に注がれた。凝固ポリマーはろ過され、NMP 中に再溶解された。溶液はろ過され亜鉛が除去され、イソプロパノール中に凝固された。凝固ポリマー 26 はろ過され、乾燥された。

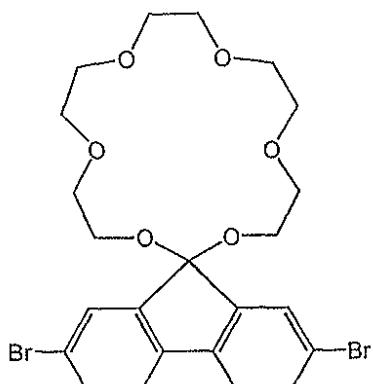
(実施例 5)

【0075】

ポリフルオレンコポリマー、ポリマー 28 は、次の方法に従って形成される。9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジプロモフルオレン 27 が WO の米国特許 5,962,631 号明細書の方法にしたがって上記のように製造される。

2,7-ジプロモフルオレン-9-スピロ-2'-(1',3',6',9',12',50

, 15' - ヘキサオクサシクロヘプタデカン), ポリマー 29:
【化 37】

29

10

【0076】

トルエン (250 ml) 中の 2,7 -ジブロモ -9 -フルオレネオン (33.8 g, 0.1 mol) 溶液中にペンタ(エチレングリコール) 及び DOWEX@50WX4-100 イオン交換樹脂 (5 g) が加えられる。混合物はディーン - スターク容器中で静かに 8 時間還流され水が除かれ、その後混合物は室温まで冷却され、イオン交換樹脂がろ過される。溶媒は、回転蒸発器を使用して減圧下の蒸留により除去された。得られた生成物はクロマトグラフィーにより純化される。

【0077】

あるいは、クラウン・エーテル 29 が、9 -フルオレネオンを 2,7 -ジブロモ -9 -フルレオネオンに代える点を除いて、Ohshima et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 59, 3979 - 3980 の方法にしたがって製造される。

【0078】

無水 NMP (50 ml) 中のポリマー 29 (5.58 g, 0.01 mol) へ、ポリマー 27 (4.36 g, 0.01 mol)、ニッケル(ビストリフェニルホスфин)ジクロロライド (0.109 g, 0.167 mmol) 及びトリフェニルホスphin (0.262 g, 1 mmol) 並びに亜鉛ダスト (1.96 g, 0.03 mol) が窒素雰囲気中で加えられる。亜鉛の添加により、反応混合物は温まる。温度は必要に応じて冷却又は加熱浴を使用して 70 と 85 の間に 4 時間保持される。次いで、反応混合物は 50 以下に冷却され、100 ml のイソプロパノール中に注がれる。凝固ポリマー 28 はろ過され、NMP 中で再溶解される。溶液はろ過され、亜鉛が除かれ、イソプロパノール中で 2 度凝固される。凝固ポリマーはろ過され、乾燥される。

(実施例 6 - 8)

【0079】

ポリフルオレン型フルオロフォーが次の方法に従って形成される。表 1 に示されるように、ポリフルオレン 28 (10.0 g) 及び金属塩が 100 ml の NMP 中に溶解される。溶液は ITO 被覆ガラス基板上にスピンコートされ、約 100 nm の厚さが得られた。被覆基板は 100 において減圧下で 3 時間乾燥される。薄膜は 366 nm で露光されるとき表 1 に示されるように蛍光を発光する。約 200 nm の厚さのアルミニウム層が約 10^{-6} torr においてポリマー / 金属塩薄膜上に蒸着される。ITO 及びアルミニウム層間にインジウム錫ハンダにより接続が形成された。ITO を正極、アルミニウムを負極に電圧が印加され、装置は光ルミネセンスに対応する色の発光をする。

20

30

40

【表1】

実施例	金属塩	重量	モル	発光色
実施例 6	Tb (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	4.35 g	0.01モル	緑
実施例 7	Ce (NO ₃) ₆ ·H ₂ O	4.34 g	0.01モル	青
実施例 8	Eu (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	4.28 g	0.01モル	赤

10

(実施例 9 - 11)

【0080】

ポリフルオレン及び極性蛍光金属錯体の薄膜が次の方法に従って形成される。表2(dbmはジベンゾイルメタン)に示されるように、ポリフルオレン28(10.0g)及び金属錯体が100m1NMP中に溶解される。溶液は、ITO被覆ガラス基板上にスピンドットされ、約100nmの厚さが得られる。被覆基板は100で減圧下3時間乾燥される。薄膜は366nmで露光されるとき表2に示されるように蛍光を発光する。約200nmの厚さのアルミニウム層が約10⁻⁶torrでポリマー/金属塩薄膜上に蒸着される。アルミニウムで被覆された領域は1cm²の開口領域を有するマスクで制御される。ITO及びアルミニウム層間にインジウム錫ハンダにより接続が形成された。ITOを正極、アルミニウムを負極に電圧が印加され、装置は光ルミネセンスに対応する色の発光をする。

20

【表2】

実施例	金属錯体	重量	モル	発光
実施例 9	Eu (dbm) ₃	8.25 g	0.01モル	赤
実施例 10	Tb (dbm) ₃	8.32 g	0.01モル	緑
実施例 11	Ce (dbm) ₃	8.13 g	0.01モル	青

30

(実施例 12)

【0081】

ユーロピウムがドープされるイットリア、Y₂O₃:Eu(100g)(超微粉、アルバカーキ、nm)がNMP(11)中のポリマー-23(100g)溶液に添加される。懸濁液がよく攪拌され、薄膜が被覆ガラス基板上に成型され、約2ミクロンの厚さの膜が得られる。アルミニウム接続がマスクを通して薄膜の1cm角をカバーするように被覆される。前方のバイアスにより薄膜は赤色を発光する。

40

(実施例 13 - 16)

【0082】

ナノ結晶化燐光体/ポリマーマトリックス型電子発光体が次の方法に従って形成される。ナノ結晶化燐光体が、Society for Information Display, International Symposium, 1999に報告されるように製造される。ナノ結晶化燐光体の10gが50mlのNMP中のポリマー-26(又はポリマー-23)の5gに加えられる。得られる懸濁液はITO上にスピンドットされ、100及び500nm間の厚さの薄膜が得られる。薄膜は表3に示されるように、366nmの露光により蛍光(P.L.)を発光する。次いで、薄膜は5mm×10mmの穴を有するマスクを通してアルミニウムが真空蒸着される。ITO電極を正極として装置を横断して5~10Vが印加され、装置は表3に示される蛍光を発光する。

【表3】

実施例	ナノ結晶	ポリマー	P L	E L
実施例 1 3	ZnS : Eu	26	赤	赤
実施例 1 4	ZnS : Tb	26	緑	緑
実施例 1 5	ZnS : EuF ₃	23	赤	赤
実施例 1 6	ZnS : TbF ₃	26	緑	緑

10

(実施例 17 - 20)

【0083】

ポリマー / 希土類金属錯体が次のように形成される。芳香族ポリマーとランタニドイオン間のエネルギー転移が定性的に試験された。NMPは全ての混合物の共通の溶媒として使用され、これより薄膜が成型され約100で乾燥された。NMP中で全ての種の希釈及びほぼ同じ濃度の溶液が作製された。次いで、望まれる溶液混合物がポリマーと金属塩溶液の等しい量を混合することにより作製された。ホットプレートを使用して、これら溶液混合物をスライド上に注入し100の空気中で乾燥することにより薄膜が製造された。次いで、乾燥した薄膜は長波長UV露光により励起され、蛍光の発光が観察された、表4は材料のルミネセント特性を示す。表5は混合物の結果を要約している。

20

【表4】

材料	相	発光色	コメント
25	固体	青	曇った薄膜
23	固体	青	透明薄膜
24	固体	青	透明茶系
EuCl ₃	溶液	赤	透明溶液
TbCl ₃	溶液	緑	透明溶液

30

【表5】

実施例	混合物	相	発光色	コメント
17	25 + Eu ³⁺	固体	青	曇った薄膜
18	23 + Eu ³⁺	固体	赤	透明薄膜
19	24 + Eu ³⁺	固体	無し	透明茶系
20	23 + Tb ³⁺	固体	薄い青	透明

40

【0084】

実施例18、19及び20において、薄膜の蛍光色は、最も可能性が高くなるポリマーの励起状態から希土類金属へのエネルギー転移に及びそれに伴う金属イオンからの発光によ

50

り、感光剤又はホストポリマーの青色から変化した。これは実施例18において最も断言され、赤色は、励起Eu³⁺イオンの励起状態からのみの発光及びポリマー23の励起状態からEu³⁺イオンへのエネルギー転移を示唆している。実施例19においては、ポリマーの蛍光はクエンチされ、エネルギー転移を示唆しているが、Euの赤色の蛍光は非常に小さく目に見えない。実施例20においては、弱い青色蛍光は単にTbへの部分エネルギー転移を示しており、Tbの緑色蛍光は観察されなかった。この一連の実験においては、ポリマー23のN,N-ジメチルアミド基がエネルギーをEu³⁺に転移するのに最も有効である。

(実施例21)

【0085】

架橋マトリックスが次の方法に従って形成される。4,4'-ビフェニルのビスグリシドイルエーテルが1-ナフチルアミン、500モル%アニソール、及びEu(acac)₃の2モルと混合される。選択的に、構造I~XIIのポリマーの10~50%が加えられる。混合物は薄膜に注入され、減圧下で80℃に加熱され、アニソールの同時蒸発を引き起こし、エポキシ基をキュアした。キュアされた薄膜は赤色の蛍光を発光する。

(実施例22)

【0086】

光架橋マトリックスが次の方法に従って形成される。モノマー1-ビニルナフタレン(0.1モル)及びジビニルベンゼン(0.005モル)、光開始剤(0.001モル)及びトリス(8-ヒドロキシキノリナート)テルビウムが混合され、ITO被覆ガラス基板上にスピンドルコートにより薄膜として成型される。薄膜は直ちに254nm光により露光され、光開始剤を活性化した。次いで、薄膜は100℃、5分間加熱され、未反応モノマーを除去する。薄膜は緑色の蛍光を発する。アルミニウムの第2電極がスパッタリングによりルミネセント層に蒸着される。

(実施例23)

【0087】

次の方法に従って、替わりの光架橋マトリックスが形成される。スピンドルコートの前にポリスチレン(0.05モル)を除いて同じ試料22が混合物に加えられ、粘度を調整した。

(実施例24)

【0088】

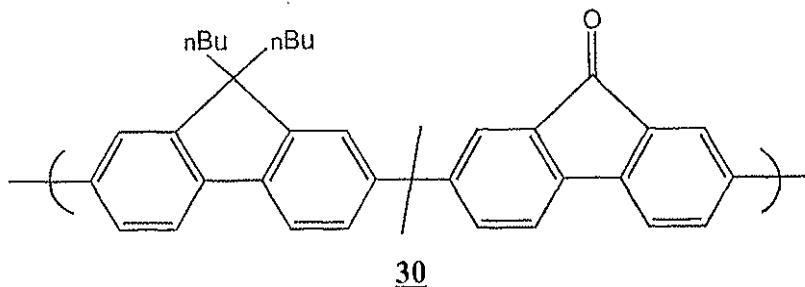
次の方法に従って、低分子マトリックス-スピロ化合物マトリックスが形成される。スピロ化合物22(0.1モル)がトルエン(50ml)及びテトラヒドロフラン(50ml)の混合物中に溶解され、トリス(ベンゾイルナフトイルメタン)テルビウム(0.5mol)及びポリスチレン(0.01モル)が加えられた。得られた混合物は、ガラス、ITO及びトリス(4-フェニルエチニルフェニル)アミンの複層構造の最表面に被覆され、窒素雰囲気中300℃で1時間キュアされる。得られた複数層は緑色の蛍光を発光する。最表面電極はアルミニウムの蒸着により形成される。トリス(4-フェニルエチニルフェニル)アミンを形成するために、トリ(4-ブロモフェニル)アミン(0.1モル)及びフェニルアセトン(0.3モル)がNMP(100ml)中でパラジウムジアセテート(0.006モル)、トリトリイルホスフィン(0.012モル)及びトリエチルアミン(0.3モル)と80℃で16時間反応させる。トリエチルアンモニウム臭化物がろ過され、生成物はヘキサンからの再結晶化によって純化される。

(実施例25)

【0089】

モノマー27(9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブロモフルオレン)(43.6g,0.1mol)及び2,7-ジブロモ-9-フルオレン(8.45g,0.025mol)が実施例5の条件を使用して重合され、次のコポリマー30を得た。

【化38】



10

薄膜は、NMP(10ml)中のコポリマー-30(1g)及びユーロピウムトリクロライドヒドラーート(0.1g)から成型される。薄膜は赤色の蛍光を発光する。

(実施例26)

【0090】

正孔輸送物質を含む薄膜を形成するために、ポリマー-23の他にN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'ジアミン(TPD)5mgが最初の溶液に加えられる点を除いて、実施例1の方法が繰り返される。得られる薄膜は、366nmで露光されたとき赤色の蛍光を発光する。

(実施例27)

【0091】

無水ニッケル(II)クロライド(50mg, 0.39mmol)、トリフェニルfosfin(750mg, 2.86mmol)、ナトリウムヨウ化物(150mg, 1.0mmol)及び325メッシュの活性亜鉛粉末(1.2g, 18mmol)が5mlの無水N-メチルピロリドン(NMP)と一緒に、不活性雰囲気下で、25mlのフラスコに入れることにより、ポリ(パラ-ベンゾイルモルフォリン)31が作製される。この混合物は50で10分間攪拌され、深い赤色の色合いとなる。10mlの無水NMP中の2,5-ジクロロベンゾイルモルフォリン(HPLC分析により、純度>99%)の溶液3g(11.5mmol)が注射器により加えられる。約60時間攪拌後、得られた高粘度の溶液が1モル濃度の塩酸100ml中に注がれ、過剰な亜鉛を溶解しポリマーを沈殿させる。この懸濁液はろ過され、沈殿物はアセトンにより粉碎され、分離後乾燥し、2.2g(生成率100%)のポリパラベンゾイルモルフォリンが軽い黄褐色の粉末として得られる。本来の粘度は約1.8dL/gである。10mgのポリマー-31が1.5gのNMP中に溶解される。溶液は混合され、120で2分間攪拌された。溶液の一部は120~130のガラスプレート上に注入され、これとは別に、15mgのEu(NO₃)₃·6H₂O及び6mgのフェナントロリンが1.5NMP中に溶解される。乾燥するまで保温され、次いで室温まで冷却される。366nm UV露光により、赤色の蛍光が観察される。ポリマー-31のみを含む溶液から同様に製作される薄膜は青色の蛍光を発光する。

(実施例28)

【0092】

無水ビス(トリフェニルホスфин)ニッケル(II)塩化物(3.75g; 5.7mmol)、トリフェニルホスфин(18g; 68.6mmol)、塩化ナトリウム(2.0g, 34.2mmol)、325メッシュの活性亜鉛粉末(19.5g, 29.8mmol)及び250mLの無水NMPが不活性雰囲気下でオープンで乾燥した11のフラスコに入れることにより、コポリ-[1,4-(ベンゾイルフェニレン)]-[1,4-フェニレン]32が製造される(引用例として本明細書に組み込まれる米国特許5,227,457号明細書XVIIに記載されるように)。(市販されている325メッシュ亜鉛ダストを(無水)ジエチルエーテル中の1モル濃度炭化水素で2、3回洗浄し、約100~120で数時間、真空又は不活性雰囲気中で乾燥した後、活性亜鉛粉末が得られる。得られる粉末は、高い活性を得るために、時々形成する大きな凝集物を除去するために篩にかけられる(例えば、150メッシュの篩は満足すべきものである)。この材料は直ちに

20

30

40

50

使用され、酸素及び湿気から遮断するために不活性雰囲気中に保存される。) この混合物は約15分間攪拌され、深い赤い色合いに導く。次いで、2,5-ジクロロベンゾフェノン(45g:179mmol)及び1,4-ジクロロ-ベンゼン(2.95g;20mmol)の混合物がフラスコに加えられる。激しく攪拌された反応混合物の温度は混合物が濃くなるまで(約30分間)60~70に保持される。反応混合物を一晩室温になるまで冷却した後、残りの粘性の溶液がエタノール中の1モル濃度の塩酸に注がれ、過剰の亜鉛金属を溶解しポリマーを沈殿する。懸濁液はろ過され、沈殿物はアセトンで洗浄され、乾燥され粗い樹脂が得られる。高い純度を達成するため、粗いポリマーは約1.5LのNMPに溶解され、4Lのアセトン中に凝固され、継続的にアセトンで抽出され、乾燥され、30g(生成率89%)の白に近い粉が得られる。固有の粘度は、NMP中の臭化リチウム0.05g中4.2dL/gである。

10

【0093】

フェネチルアルコール中のナトリウムホウ化水素(32の各ベンゾイル基についてナトリウムホウ化水素の1.1モル当量)を使用してポリマー32の1.3gが還元され、ポリマー33が得られる。ポリマー33は過剰な無水酢酸で処理され、ナトリウムホウ化水素還元からのアルコール基をエステル化し、ポリマー34が得られる。

20

【0094】

ポリマー34(約300nmの厚さ)層がインジウム錫酸化物の透明導電性層が被覆されたガラス基板上に成型され、厚さ約500nmのBaytronP(登録商標)(Bayer)が被覆された。カルシウム層がポリマー34の最表面にカソードとして蒸着される。最後に、マグネシウム層がカルシウムを空気から保護するためにカルシウム層上に蒸着される。インジウム錫酸化物アノードとカルシウムカソードの間に電圧が印加されるとき、青色が発光される。

30

(実施例29)

【0095】

無水ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)塩化物(10g;15mmol)、トリフェニルホスフィン(50g;0.19mol)、塩化ナトリウム(15g,80mol)、及び325メッシュの活性亜鉛粉末(60g,0.92mol)が不活性雰囲気下でボトルに入れられることによりコポリ-[1,4-(ベンゾイルフェニレン)]-[1,3-フェニレン]35が製造され(引用例として本明細書に組み込まれる米国特許5,227,457号明細書XVIIに記載されるように)、無水NMPの800ミリリットルを含むオーブンで乾燥した11のフラスコに窒素対抗気流下で加えられた。次いで、2,5-ジクロロベンゾフェノン(127g;0.51モル)及び1,3-ジクロロベンゼン(11ml;96mmol)の混合物がフラスコに加えられる。最初のわずかな吸熱(モノマーの溶解のため)後、激しく攪拌された反応混合物の温度は約30分間以上80~85に保持される。さらに10~15分間攪拌した後、反応混合物の粘度は急激に上昇し、攪拌は中止される。反応混合物を一晩室温になるまで冷却した後、得られた粘性の溶液がエタノール中の1モル濃度の塩酸6L中に注がれ、過剰の亜鉛金属を溶解しポリマーを沈殿する。懸濁液はろ過され、沈殿物はアセトンで洗浄され、乾燥され粗い樹脂が93g(生成率94%)が得られる。高い純度を達成するため、粗いポリマーは約600mLのメチレンクロライドに溶解され、1.2ミクリンのポリプロピレンファーフィルターを通してろ過され、約2Lのアセト中に凝固され、継続的にアセトンで抽出され、乾燥され、92g(生成率93%)の白に近い粉が得られる。ポリスチレンに比較するGPC MWは150,000~200,000である。

40

【0096】

フェネチルアルコール中のナトリウムホウ化水素(35の各ベンゾイル基についてナトリウムホウ化水素の2モル当量)を使用してポリマー35の2gが還元され、ポリマー36が得られる。ポリマー36は過剰な無水酢酸で処理され、ナトリウムホウ化水素還元からのアルコール基をエステル化し、ポリマー37が得られる。ポリマー37は、ポリスチレンに比較して150,000~200,000のGPC MWを有する。ポリマー37

50

は、366 nmで露光されるとき青色蛍光を発光する。ポリマー36（約250 nmの厚さ）層がインジウム錫酸化物の透明導電性層が被覆されたガラス基板上にスピン成型され、厚さ約500 nmのBaytron P（登録商標）（Bayer）が被覆された。カルシウム層がポリマー36の最表面にカソードとして蒸着される。最後に、マグネシウム層がカルシウムを空気から保護するためにカルシウム層上に蒸着される。インジウム錫酸化物アノードとカルシウムカソードの間に電圧が印加されるとき、青色が発光される。

（実施例30）

【0097】

実施例28で作製されるポリマー37、1 gがEu(No₃)₃ 6H₂O及び15 mLのNMP中の0.15 gフェナントロリンと混合される。この溶液は、インジウム錫酸化物及びBaytron P（登録商標）（Bayer）が事前に被覆されたガラス基板上にスピンコートされ、200 nmの厚さが得られる。この薄膜は366 nmで露光されるとき赤色蛍光を発光する。マグネシウム／銀カソードが1つのプレートのポリマー37の最表面にカソードとして蒸着される。第2のプレート上に、2,4-ジナフチルオキソジアゾールの100 nmがポリマー37上に蒸着され、続いてマグネシウム／銀カソードが蒸着される。両装置は、アノードとカソードの間に電圧が印加されるとき、赤色を発光する。

（実施例31）

【0098】

2,5-ジブロモベンジル-ペニタ-1,3-ジオンが次の方法によって得られる。刊行物に発表された方法（J. Mater. Chem. 8, 2611, 1998）によって、1,4-ジブロモ-2-(ブロモメチル)ベンゼンが作製される。ナトリウムハイドライド（ミネラル油中2.45 g, 25.2 mmol）、1,4-ジブロモ-2-(ブロモメチル)ベンゼン（10.0 g, 30.4 mmol）がフラスコ中にゆっくり加えられた。混合物は2時間還流された。反応物は室温まで冷却され、50 mLの水が加えられ、透明な溶液が得られた。溶液は回転蒸発器を使用して濃縮された。追加の50 mLの水が加えられ、生成物として無色の結晶が形成された。固体が収集され、水及びメタノールで洗浄され、次いで、ヘキサンから再結晶した。生成率：7.0 g, 66%。

（実施例32）

【0099】

1,3-ビス(4-ブロモフェニル)プロパン-1,3-ジオンが次の方法によって得られる。ナトリウムハイドライド（ミネラル油中2.9 g, 60%）、10 mLのDMSOおよび10 mLのTHFが、窒素気流中で3角丸底フラスコ中に加えられ、0まで冷却された。混合物は2時間還流された。1-(4-ブロモフェニル)エタノン（14.2 g, 71.3 mmol）、10 mLのDMSO中のエチル4-ブロモベンゾアーテ（15.0 g, 65.5 mmol）及び15 mLのTHFが激しく攪拌されながら滴下された。添加後、温度は室温まで上昇させ、15時間反応が進行し、茶の固体が得られた。150 mLのエーテルが加えられ、固体がろ過され、エーテルで洗浄された（3回、60 mL）。固体は200 mLの贊成の氷水に注がれ、激しく攪拌された。生成物はろ過され、脱イオン水で洗浄され、次いで、トルエンから再結晶した。生成率：14.75 g, 59%。

（実施例33）

【0100】

[(フェニルピリジル)₂I r (3-(2,5-ジブロモベンジル)-ペニタ-1,3-ジオン)]モノマーが次の方法に従って作製される。3-(2,5-ジブロモベンジル)ペニタ-1,3-ジオン（70 mg, 0.20 mmol）、ナトリウムカーボネート（100 mg, 0.94 mmol）及びテトラフェニルピリジルジイリウムジクロライド（84 mg, 0.078 mmol）が、ゴム隔膜がはめ込まれた100 mLの1角丸底フラスコに混合された。2-エソキシエタノール（10 mL）が注射器で加えられた。フラスコは真空にされ、窒素が充填された。真空／窒素が3回繰り返された。反応はTLCで監視された。室温で1時間攪拌の後、TLCに示されるようにほぼ完了した。溶液は100の真空下で蒸留された。残留物はメチレンクロライドを溶離液として用いてシリカゲル

10

20

30

40

50

でクロマトグラフィーにより分析した。R_f = 0.63を有する分級物が結合され、結合された分級物の溶媒は回転蒸発器で減少した。

【0101】

ヘキサン(20mL)が溶液に加えられ、溶液から黄色の固体が沈殿した。浮遊物は静かに注がれ、固体はヘキサン(5mL)で洗浄された。黄色の固体が室温で2時間乾燥された。生成率: 100mg、76%。固体はさらに真空オーブンで40~16時間乾燥された。¹⁰
H NMR: 8.60(m, 2H, ppy), 7.88(m, 2H, ppy)、7.77(m, 2H, ppy)、7.57(m, 2H, ppy)、7.40(d, 1H, PhBr₂)、7.25(m, 2H, ppy)、7.23~7.14(m, 2H, PhBr₂)、6.82(m, 2H, ppy)、6.69(m, 2H, ppy)、3.67(s, 2H, CH₂)、1.74(s, 6H, CH₃)、MS(m/z, 低解像度): 848([M]⁺)、501([(ppy)₂Ir]⁺)。

(実施例34)

【0102】

[((2-ベンゾチエニルピリジル)₂Ir(3-(2,5-ジブロモベンジル)-ペンタ-1,3-ジオン)]モノマーが次の方法に従って作製される。²⁰
3-(2,5-ジブロモベンジル)ペンタ-1,3-ジオン(199mg, 0.591mmol)、ナトリウムカーボネート(245mg, 2.31mmol)及びテトラベンゾチエニルピリジルジイリウムジクロライド(300mg, 0.231mmol)が、ゴム隔膜がはめ込まれた40mLのガラスびんに混合された。ジメチルホルムアミド(10mL)が注射器で加えられ、ガラスびんは30分間窒素で充填された。混合物は室温で60時間攪拌された。溶液は80mLのメチレン塩化物で希釈され、80mLの脱イオン水で洗浄された。有機層は分離され、マグネシウム硫酸塩上で乾燥され、回転蒸発器で濃縮された。残留物はメチレンクロライドを溶離液として用いてシリカゲルでクロマトグラフィーにより分析した。

【0103】

ヘキサン(20mL)が溶液に加えられ、溶液から赤色の固体が沈殿した。浮遊物は静かに注がれ、固体はヘキサン(30mL)で洗浄された。赤色の固体が室温で2時間乾燥された。生成率: 160mg。

(実施例35)

【0104】

実施例34と同様の方法で、[(フェニルピリジル)₂Ir-(3-(1,3-ビス(4-ブロモフェニル)プロパン-1,3-ジオン))]が作製される。³⁰

(実施例36)

【0105】

燐光性イリジウム金属錯体に配位されるポリマーが次の方法に従って作製される。⁴⁰
2,5-ビス(エチルボロネート)1,4-ジヘキシロキシベンゼン(217mg, 0.520mmol)、2,5-ジブロム-1,4-ジヘキシロキシベンゼン(104mg, 0.392mmol)、2,5-ビス(4-ブロモフェニル)1,3,4-オキサジアゾール(99mg, 0.26mmol)、2-ベンゾチエニルピリジル₂Ir(3-(2,5-ジブロモベンジル)ペンタ-1,3-ジオン(20mg, 0.021mmol)、、パラジウムテトラキストリフェニルfosfin(0.5mL)、アリコート336(0.35mL)、2Mのナトリウムカーボネート溶液(0.8mL)及びトルエン(1.15mL)がゴム隔膜がはめ込まれたガラスびんに充填された。反応物は攪拌され、95~18時間加熱された。反応の終わりに有機層は分離され、10mLのトルエンで希釈され、ろ過され、ポリマーはメタノール:水が9:1の混合物中に3回凝固された。黄色のすじをひいた固体が得られ、60~一晩真空中において乾燥された。平均分子量51,984、多分散性2.17を有するポリマーが得られた。

(実施例37)

【0106】

燐光性イリジウム金属錯体に配位されるポリマーが次の方法に従って作製される。⁵⁰

5 - ビス (エチルボロネート) 1 , 4 - ジヘキシロキシベンゼン (217 mg, 0 . 52 0 mmol)、2 , 5 - ジブロム - 1 , 4 - ジヘキシロキシベンゼン (91 mg, 0 . 208 mmol)、N , N - ビス (4 - ブロモフェニル) ベンゼンアミン (105 mg, 0 . 260 mmol)、フェニルピリジル₂I r (3 - (1 , 3 - ビス (4 - ブロモフェニル) プロパン - 1 , 3 - ジオン (4 . 6 mg, 0 . 260 mmol)、パラジウムテトラキストリフェニルfosfin (0 . 5 mL)、アリコート336 (0 . 35 mL)、2 Mのナトリウムカーボネート溶液 (0 . 8 mL) 及びトルエン (1 . 15 mL) がゴム隔膜にはめ込まれたガラスびんに充填された。反応物は攪拌され、95 で18時間加熱された。反応の終わりに有機層は分離され、10 mLのトルエンで希釈され、ろ過され、ポリマーはメタノール : 水が9 : 1の混合物中に3回凝固された。黄色のすじをひいた固体が得られ、60 で一晩真空中において乾燥された。平均分子量51 , 984、多分散性2 . 17を有するポリマー236 gが得られた。

(実施例38)

【0107】

ガラス / ITO / PEDOT : PSS / ポリマー / LiF : Alの配置を有する実施例36のポリマーを使用して、単層ポリマー発光装置 (PLED) が作製された。図1に示されるように、1420 cd/m²@15 . 5 Vの及び電力効率1 . 21 lm/W@35 cd/m²の純赤色電子発光が約620 nmでピークとなる。この装置は効率の最適化がなされなかった。

(実施例39)

【0108】

ガラス / ITO / PEDOT : PSS / ポリマー : PBD (70 : 30) / LiF : Alの配置を有する実施例37のポリマーを使用して、単層ポリマー発光装置 (PLED) が作製された。図2に示されるように、93 cd/m²@16 . 5 Vの及び電力効率0 . 014 lm/W@86 cd/m²のほぼ赤色の電子発光が約640 nmでピークとなる。この装置は効率の最適化がなされなかった。

(実施例40)

【0109】

K₂CO₃ (4 . 86 g) が3角フラスコ中でH₂O (20 mL) に溶解される方法により、ハイドロキシフェニルピリジンが作製された。トルエン (60 mL) が加えられ、還流凝縮器 (ガスアダプター付) がフラスコに接続された。フラスコは窒素ガスをフラスコに吸引及び充填を3回交互に行って清浄化された。2 - ブロモピリジン (3 . 06 g) 及びPd触媒 (Pd (PPh₃)₄ 0 . 508 g) が加えられ、フラスコは真空及び窒素ガスの充填を3回行うことにより浄化された。窒素雰囲気下、混合物は100 (±5) の油浴で16時間加熱された。有機層が含水HCL (1M) に滴下された。水溶性層からピンク色の結晶固体が製造された。固体はビュヒナー漏斗上に収穫され、含水HCl (1M) で洗浄され、真空オーブン中で60 で一晩乾燥され、62 %の生成率を得た。NMRが期待される構造と一致し、GC/MSは質量208のモルイオンを示した。

(実施例41)

【0110】

1 : 1の赤及び緑のデンドリマーの混合物がドープされたPVK薄膜が、0 . 324 gの赤、0 . 036 gの緑及び9 . 64 gのPVKがDCMに溶解される方法に従って作製される。薄膜は、スピニコートを使用して成型された。薄膜のPLは図3に示されるように、緑と赤の発光を示した。

【0111】

本発明は、本発明のPLED材料を組み込んだ電子発光装置及び本発明の材料を使用した前記装置を作製する方法にも関係する。上記の多くの例示的な実施例から選択される特定のPLEDのフォーミュレイションにかかわらず、本発明の有機PLED材料は、電荷輸送マトリックスとしていずれの適切な電子発光材料に利用される。例えば、有機マトリックスは電子又は正孔輸送材料として選択され得る。このような材料は、高い電子移動性

10

20

30

40

50

、好ましくは $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より大きく、より好ましくは $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より大きく、最も好ましくは $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ より大きい。

【0112】

マトリックスの機能は、ポリマー、オリゴマー又は低分子のいずれかは、（正孔及び／又は電子）及び励起状態エネルギーを（励起）を輸送することにある。芳香族、重合可能分子は、共役の長さ及びスペースを通してエネルギーを移転する能力、例えば、フォースターカップリングにある程度依存しつつ、これらの特性を有している。引用例として本明細書に組み込まれる "Electroluminescent Materials", Blasse and Grabmaier, Chapter 5, 1994, Springer-Verlag 参照。

【0113】

エネルギーを金属に移転するマトリックスの有効性、又はマトリックスから金属にエネルギーを移転するリガンドの有効性は波長の測定によって決められる。マトリックスの UV-vis 波長が測定され、354 nm (又は他の特定の波長、354 はマーキュリーランプに使用され、かつ UV に近い) の励起係数が計算され、Ematrix として示される。Ematrix は 1 / モル・cm 単位を有する。マトリックスプラス錯体の光ルミネセンス波長は金属錯体の濃度 0.1 重量 % で得られ、可視領域における波長最大値はそれについて計算され、Phi complex として記載される。Phi complex は単位がない。Phi complex / Ematrix の比は F 値の形をとる。F 値はモル・cm / 1 の単位を有する。より高い F 値の系はより低い F 値の系より良い。この試験は、特別な場合には変更され得る。例えば、濃度のクエンチを避けるためには金属錯体のより低い濃度を使用するのが好ましく、感度を改良するにはより高い濃度が好ましい。最大強度における波長を使用するより、限定された波長範囲にわたる光ルミネセント強度を統合するほうが好ましい (したがって、単位は変化することに注意すべきである)。この試験は、マトリックスの励起状態から金属への (リガンドを通じて等) エネルギー転移の統合された効率及び例貴金属からの発光を測定する。

【0114】

本発明のルミネセントマトリックスは電子発光 (EL) 装置に有効である。EL 装置においては、EL 材料は 2 つの電極間にはさまれ、電圧が印加される。典型的には、電極の 1 つは透明電極である。透明電極の例は、これに限られずに、インジウム錫酸化物 (ITO)、アンチモン錫酸化物、ドープされた亜鉛酸化物のようなドープされた金属、ドープされたチタン酸化物、ポリアニリン、PEDOT, 50 nm 金薄膜のような金属薄膜、及びこれらの組み合わせを含む。

【0115】

EL 装置は、これに限定されずに、正孔輸送層 (HTL)、電子輸送層 (ETL)、伝導ポリマー層 (CPL)、金属層、外気から装置を封止する層を含むことができる。

【0116】

装置は、複合層、例えば、正孔輸送金属及び発光材料を含む層を有することができる。あるいは、正孔輸送層、発光材料及び電子輸送材料を含む層である。当業者は HTL 及び ETL 材料をどのように選択するかを知っている。

【0117】

装置は、傾斜又は勾配層を有することができる。すなわち、正孔輸送、電子発光又は電子輸送材料の濃度が電極からの距離にしたがって連続的に変化するものである。傾斜層は、1 つの層を下層に拡散させることにより、又は蒸着されるときに層の組成を変化させることにより作製できる。

【0118】

図 4 に移ると、本発明の実施に従って提供される電子発光装置 10 の実施例が示される。電子発光装置 10 は、第 1 電極として働く透明伝導体 12 を含む。正孔輸送層 14 及び電子輸送層 16 はそれぞれ正孔及び電子を電子発光層 18 に供給する。第 2 電極 20 は回路を完成する。電子発光装置 10 は、この実施例において、いくつかの実施例においてガラスであり得る基板 22 上に形成される。プラスチックのような他の基板は望まれるなら

10

20

30

40

50

使用できる。基板が不透明であるとき、最表面電極は好ましくは透明である。図5に移ると、図4の電子発光装置の分解図が示される。ここで、構成要素は図4の参照番号と同様に表示される。

【0119】

図6に移ると、本発明の実施に従って提供される電子発光装置30のセルの配列が示されている。各電子発光装置は、2つの電極32及び34、及びその間に挟まれる電子発光層36を含む。選択的に、正孔輸送層及び/又は電子輸送層が電子発光層の両側に提供される。駆動回路40は最表面電極32の電流を供給する。電流供給線42は下層電極34に接続され、アドレス線44は駆動回路40及び駆動線46を通して供給される電流を制御する。各セルは層36に異なる電子発光材料を有することができ、これによって異なる色を発光する。図6に示されるアレイは単に例示であり、本発明によって提供されるアレイの配置は図に示される配置によって制限されるものではない。

【0120】

図7に移ると、基板60上に形成される下層電極52、上層電極54、電子輸送層56、及び電子発光層58を含む本発明の実施によって供給される電子発光装置50が示されている。この実施例において、正孔輸送層は存在しない。電極54は電子輸送層56を通して電流を供給する。

【0121】

図8に移ると、本発明の実施により提供される電子発光装置70が示される。電子発光装置70は、電極74及び76に挟まれる傾斜電子発光層を組み込んでいる。電子発光装置70は基板層78上に支持されている。この実施例において、傾斜層は有機マトリックス及びルミネセント金属又はルミネセント金属錯体、並びに選択的に正孔輸送材料及び/又は電子輸送材料を含む。ルミネセント金属イオンとルミネセント金属錯体の濃度は位置に依存し、例えば、濃度は電極74及び76の近くで低いかゼロであり、層72の中心で最も高い。この配列は電極によるルミネセントのクエンチを防止する。同様に、正孔輸送材料の勾配は、例えば、電極74の近傍でゼロから電極76の近傍で最高値に変化し、電極76からの正孔輸送を助けるが正孔の電極74への接近を許さない。

【0122】

分離した電子輸送層及び/又は正孔輸送層が存在しない場合、電子発光層を含む有機マトリックスは電子及び/又は正孔をそれぞれ輸送しなければならない。

【0123】

この実施例について、本発明は、異なる波長の光を発光する2又はそれ以上のポリマーが電荷輸送として働く追加のポリマーと結合されるポリマー混合物にも関係する。例えば、本発明の組成物は、赤、青及び緑色発光非共役ハイパー分岐ポリマーが混合される良好な正孔輸送及び電子輸送特性を共に有する共役又は部分共役電荷輸送ポリマーからなることができる。理論に拘束されずに言うならば、この組み合わせは、赤、青及び緑色の発光中心は非共役ハイパー分岐ポリマーによって分離され、これによってこれらの間のエネルギー転移を最小化し、発光ポリマーのマトリックスとして働く共役ポリマーによって電荷輸送移動性を可能にする。マトリックスポリマーのエネルギーレベルは発光ポリマーの最も高いものより高く、上記の場合、青色(約420nm)より高い。当業者は、高い1重項及び3重項エネルギーレベルを有するようにポリマーを選択する方法を知るだろう。当業者は、例えば、部分共役ポリマーにおける共役を制限したり、主鎖にねじれを生じさせ、これによって1重項及び3重項エネルギーレベルを増加させる大きな側面基を導入したり、又は高い1重項及び3重項レベルを有する繰返し単位を選択することによって、高い1重項及び3重項エネルギーレベルを有するようにポリマーを選択する方法を理解する。他の実施例において、マトリックスは共役又は部分共役ポリマーであり、発光ポリマーはデンドリマーである。

【0124】

他の実施例において発光ポリマーは正孔輸送及び分離した電子輸送ポリマーと混合される。正孔輸送及び電子輸送ポリマーは良好な電荷輸送バランス、すなわち、ほぼ同じ正孔

及び電子移動性が得られるように調整される。

【0125】

発光ポリマー及びマトリックスポリマーは直鎖状、分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状であり得る。マトリックスポリマーは、混合物が良好な薄膜形成特性を有するように直鎖ポリマーを、及び発光ポリマーは発光中心が空間的に十分離れるようにハイパー分岐状又は樹枝状であることが好ましい。発光ポリマー及びマトリックスポリマー共役、部分共役及び非共役のいずれかの組み合わせであり得る。

【0126】

共役部の長さの範囲を有する一連のポリマーの製造、例えば、共役モノマー及び非共役モノマーから、それぞれの重量比を変えながら、一連のコポリマーを製造することによって、マトリックスポリマーの適切な共役部の量を決めることができる。次いで、一連の各ポリマーは発光デンドリマーと混合され、光ルミネセンスが測定される。もし、ポリマーの共役部の割合が大きすぎ、3重項状態が低すぎると、混合物からの発光は純粋なデンドリマー成分からの発光の単純な混合として現れず、マトリックスポリマーからの追加の発光又はより高いエネルギーのデンドリマー成分からの発光を有する。一連の混合物の傾向は、マトリックスが必要とする共役部の割合の大小を決めるのに役立つ。

【0127】

同様に、各発光ポリマーの最適な量は、マトリックスポリマー中の各発光ポリマーの濃度を変化させて一連の混合物を製造することにより決められる。非常に低い濃度（発光中心は遠く分離されている）から出発して、混合物における各色から依存する発光を観察することができる。発光ポリマーの濃度が増加するにつれ、光ルミネセント（電子ルミネセント）強度は最初に増加し（典型的には、重量金属原子当たり約0.5~5%まで）、その後強度のレベルは抑えられ、おそらく濃度クエンチのために減少する。高い濃度において、より高いエネルギー、例えば青から、より低いエネルギー、例えば赤へ、望まれないエネルギー転移が生じ得る。最適濃度を決定するには、一連の傾向を使用することができる。発光ポリマーの濃度は独立して変えられる。例えば、望ましい出力色を達成するには、青色発光ポリマーより赤色発光ポリマーの濃度を高くする必要があり得る。

【0128】

多くの実施例において、発光層は均一な混合物、ミクロ層分離混合物、層分離混合物、いずれかの形態の混合物であり得る。赤、青、緑（又は他の組み合わせ）の成分の層分離は成分をさらに分離し、これによって望ましくないエネルギー転移を抑えるのに便利である。当業者は、形態（モルフォロジー）は薄膜形成条件並びにポリマー混合組成の関数であることが理解できる。任意の組成の層分離及び形態（モルフォロジー）は、例えば、溶媒の選択、薄膜形成温度、過剰なガス相中の溶媒蒸気の量、スピンドル又は注入速度などによって制御され得る。

【0129】

本発明の他の実施例においては、ハイパー分岐状又は樹枝状ポリマーは、異なる化学組成及び異なる物理特性を有する内側領域及び外側領域を有する。限定されない実施例においては、デンドリマーは赤色発光核、非共役単位を含む内側領域、共役繰り返し単位を含む外側領域を有する。デンドリマーは、外側領域は良好な電荷輸送体であり、内側領域は発光中心を隔離する働きを有するので、他の追加のポリマー無しで使用され得る。デンドリマーは主として薄膜形成能として働くマトリックスポリマーと共に使用され、ここで外側デンドリマー層が電荷輸送体として機能する。このデンドリマーは電荷輸送マトリックスと共に使用される。デンドリマー又はハイパー分岐状ポリマー、正孔輸送内側層を有するもの及び電子輸送外側層を有するものの混合物も考慮される。

【0130】

他の実施態様において、発光層の組成物は低分子及び高分子発光材料を含む。したがって、正孔（又は電子）輸送低分子が正孔（又は電子）輸送を容易にするために2又はそれ以上の発光デンドリマーの混合物に加えられる。正孔又は電子輸送低分子が2又はそれ以上の発光デンドリマー及び1又はそれ以上のマトリックスポリマーの混合物に電荷輸送を

10

20

20

30

40

50

促進するために加えられる。例えば、低分子輸送材料が、良好な正孔輸送特性を有するマトリックスポリマー及び2又はそれ以上の発光デンドリマー又はハイパー分岐状ポリマーと結合されて使用され得る。正孔輸送低分子の限定されない例としては、トリフェニルアミン、テトラフェニルベンジディン、フェニルカルボゾール、テトラチオフェン、4,4'-ビス-[N-(1ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、4,4',N,N'-ジカルバゾルビフェニル(CBP)などである。電子輸送分子の限定されない例としては、4,7-ビフェニル[-[1,10]-フェナントロリン、トリ-8-ヒドロキシキノリナトアルミニウム(A1q₃)、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-第3-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4-ビフェニルイル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾールなどである。

10

【0131】

公知の添加剤が本発明に結合されて使用され得る。例えば、可塑剤、UV-安定化剤、抗酸化剤、界面活性剤、増粘剤、改変剤などである。

【0132】

光ルミネセント及び電子ルミネセント組成物、前記組成物の製造プロセス、及びこれによって製造される光ルミネセント及び電子ルミネセント装置上記の例示の実施態様は例示の目的のものである。当業者に自明な変更は可能であり、本発明は上記の特別な実施態様に限定されるものではない、また、本発明の範囲は特許請求の特許請求の範囲によって規定される。

20

【図面の簡単な説明】

【0133】

【図1】実施例38に記載のポリマーの電子発光特性の波帶図である。

【図2】実施例39に記載のポリマーの電子発光特性の波帶図である。

【図3】実施例41に記載のポリマーの電子発光特性の波帶図である。

【図4】本発明の実施の電子発光装置の実施例の外観図である。

【図5】図4の電子発光装置の半外観図である。

【図6】本発明の実施によって提供される2次元の電子発光装置のアレイを示す。

【図7】電子発光層を含み、正孔輸送層を含まない本発明の実施によって提供される電子発光装置の他の実施態様の半外観図である。

【図8】傾斜電子発光層を有する本発明の実施により提供される電子発光装置の半外観図である。

30

【符号の説明】

【0134】

10 電子発光装置

12 透明電極

14 正孔輸送層

16 電子輸送層

18 電子発光層

20 第2電極

22 基板

40

30 電子発光装置

32 電極

34 下層電極

36 電子発光層

40 駆動回路

42 電流線

44 アドレス線

46 ドライバー線

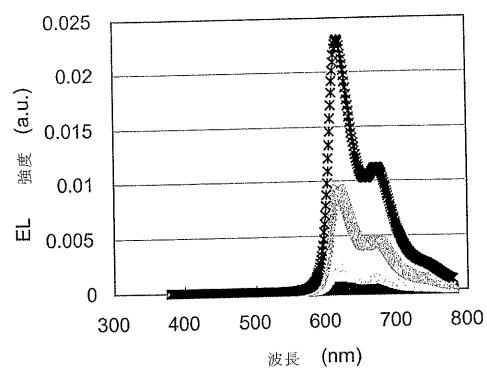
50 電子発光装置

52 下層電極

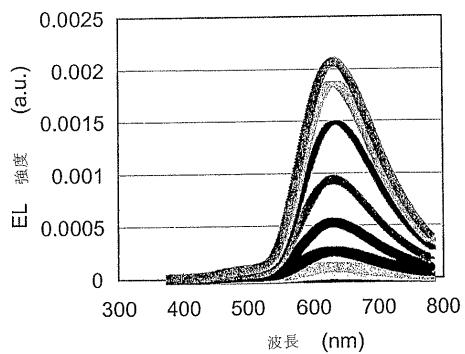
50

5 4 表面電極
 5 6 電子輸送層
 5 8 電子発光層
 6 0 基板
 7 0 電子発光装置
 7 2 傾斜電子発光層
 7 4 電極
 7 6 電極
 7 8 基板

【図1】

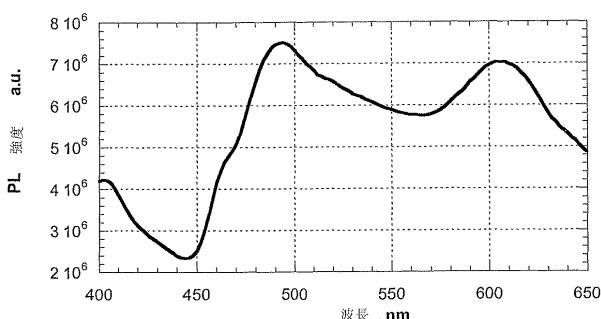


【図2】

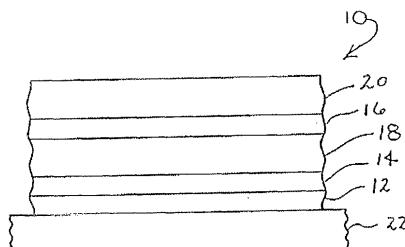


装置可動 @7V-16V

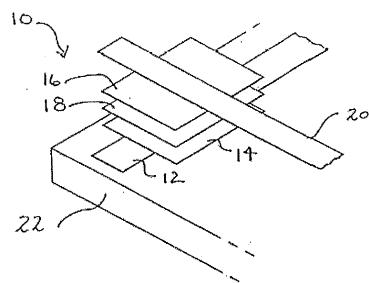
【図3】



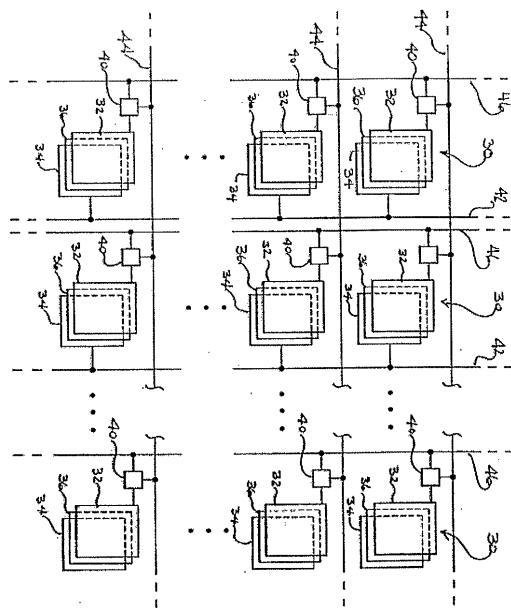
【図4】



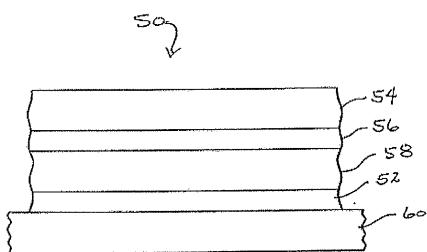
【図5】



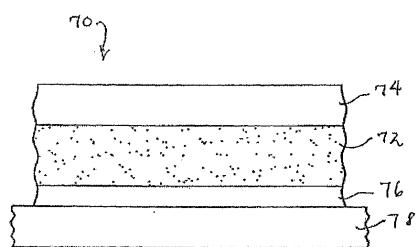
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成18年8月3日(2006.8.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

発光性又は燐光性金属又は金属イオン錯体に共有的に結合される少なくとも1つのポリマーを含む発光組成物であって、前記組成物は主として3重項又はより多数項状態から発光する組成物。

【請求項2】

前記少なくとも1つのポリマーが共役、部分共役及びこれらの混合物からなる群より選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

燐光性金属イオン又は金属イオン錯体はV_{II}I族遷移金属及び金からなる群より選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記金属イオン又は金属イオン錯体はプラチナ、イリジウム及び金からなる群から選択される金属イオンを少なくとも含む請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つのシクロメタレート単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つの非シクロメタレート単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つの極性リガンドを含む請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

前記組成物は、金属イオンに結合される少なくとも1つのシクロメタレート単位及び1つの非シクロメート単位を含む請求項1に記載の組成物。

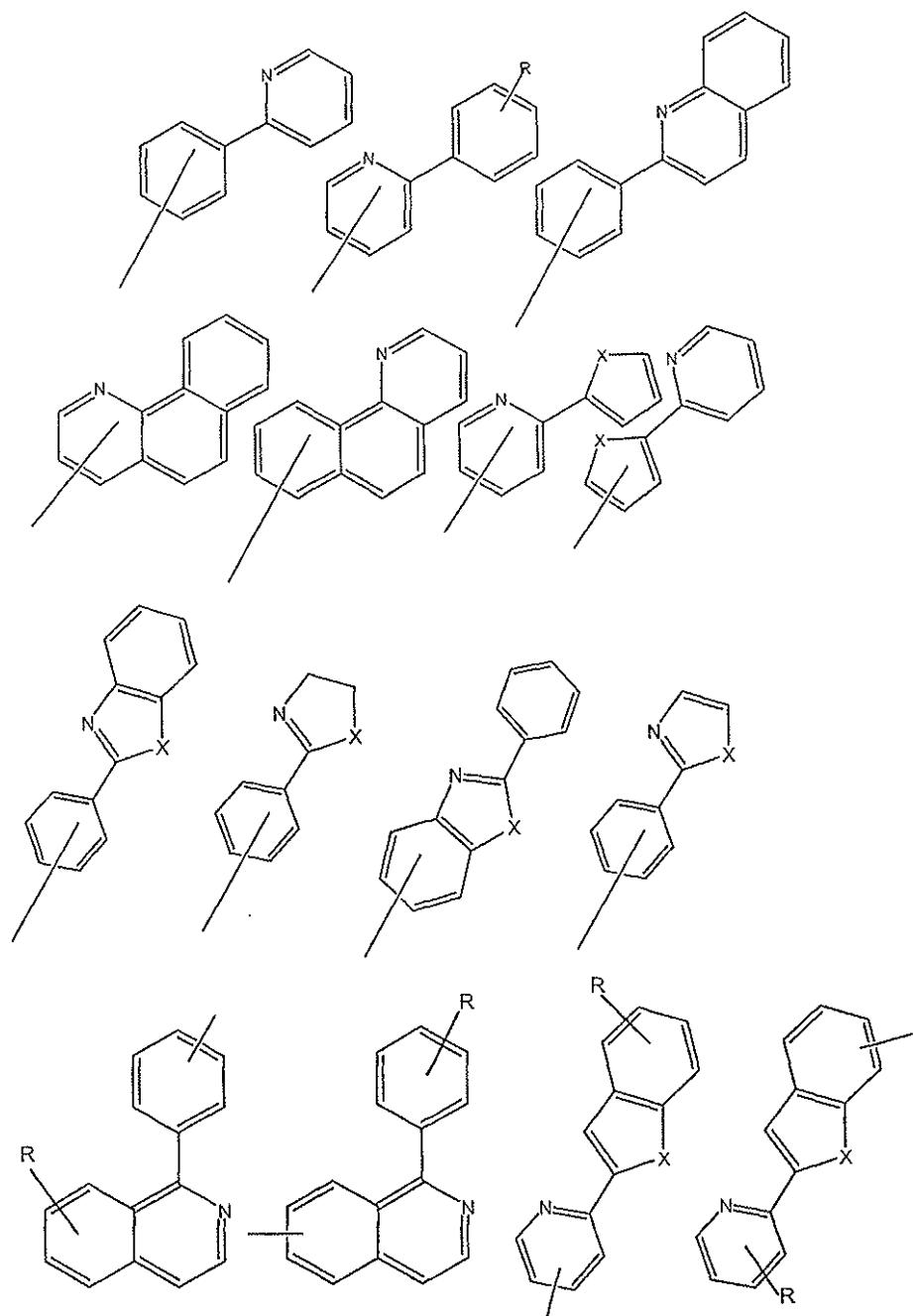
【請求項9】

前記組成物は、1つのシクロメタレート単位、1つの非シクロメート単位及び金属イオンに結合される1つの極性リガンドを含む請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

前記シクロメタレート単位は次の群から選ばれ、

【化3】



ここで、Xは、O、S及びNHからなる群から選択され、ここで、Rは、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルカレネオキシ、C1、Br、I、CN、NO₂、OH及びSHから独立して選択され、ここでR基は高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状（デンドリティック）から選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋される請求項5に記載の組成物。

【請求項11】

前記シクロメート単位はポリマー主鎖に共有的に結合されているか又はポリマー鎖そのものの一部である請求項5に記載の組成物。

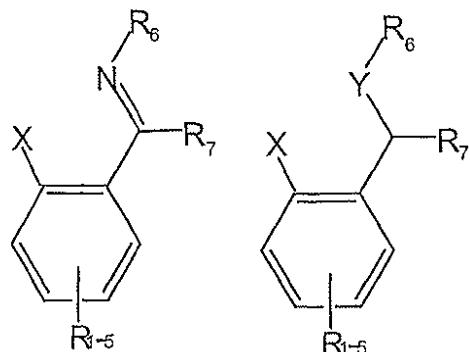
【請求項12】

前記シクロメート単位はポリマー主鎖に共役されているか、又は共役されていない請求項5に記載の組成物。

【請求項13】

前記非シクロメタレート単位は次の群から選択され、

【化4】

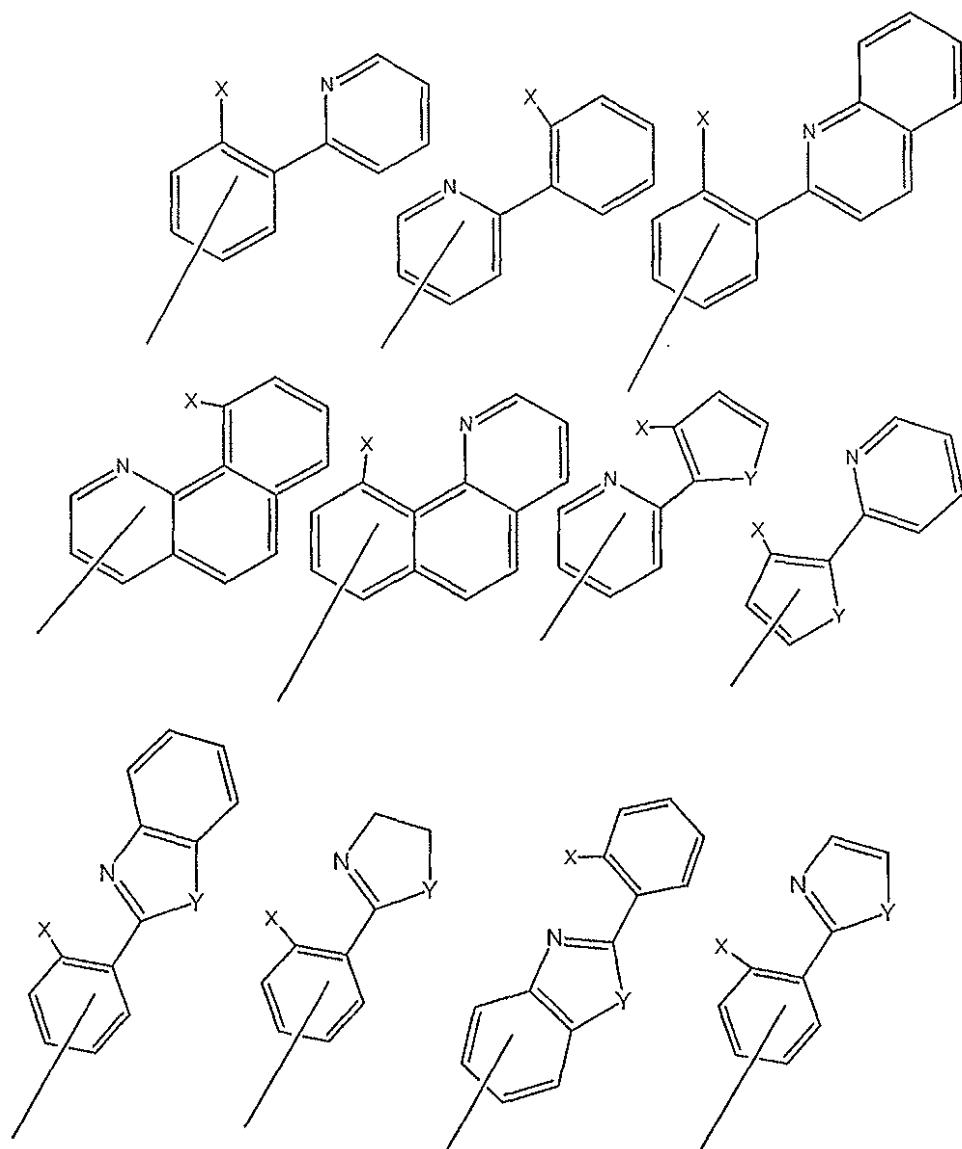


ここで、Xは (O^-) 、 (S^-) 、 (NH^-) 、 (NR_8^-) 、 (CO_2^-) 、 $\text{N}(\text{R}_8)_2$ 及び $\text{P}(\text{R}_8)_2$ らなる群より選択され、YはO、S及びNHからなる群より選ばれ、ここで、及び R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 又は R_5 は、H、D、アルキル、アリール、F、 CF_3 、C1、Br、I、CN、 NO_2 、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルエステル、アリールエステル、OH、SH及びカルボン酸からなる群より選択され、 R_6 及び R_8 は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フロオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、 R_7 は、H、アルキル又はアリール並びに架橋環状環、架橋複素環、架橋芳香環、架橋芳香複素環及び架橋非芳香複素環の一部からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)から選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項6に記載の組成物。

【請求項14】

前記非シクロメタレート基は次の群から選択され、

【化5】



ここで、Xは (O^-) 、 (S^-) 、 (NH^-) 、 (NR_8^-) 、 (CO_2^-) 、 $\text{N}(\text{R}_8)_2\text{P}(\text{R}_8)_2$ からなる群より選択され、YはO、S及びNHからなる群より選ばれ、 R_8 は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)からなる群より選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項6に記載の組成物。

【請求項15】

前記重合性リガンドはポリマー鎖の一部である請求項7に記載の組成物。

【請求項16】

前記重合成リガンドはポリマー主鎖に共役されているか、又は共役されていない請求項7に記載の組成物。

【請求項17】

前記ポリマーは少なくとも1つの非芳香スペーサー基によって調整される共役長さを有する請求項1に記載の組成物。

【請求項18】

前記ポリマーは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_8-$ 、 $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ 、 $(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-$ 、エステル、アミド及びSiからなる群より選択される少なくとも1つのスペーサー基を含み、ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ はH、D、F、アルキル、アリール、アルキレネオキシ、

ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールからなる群より選択され、nは0～3であり、

R₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、いずれかのRは高分子であり得、直鎖、分岐状、ハイパー分岐及び樹枝状(デンドリティック)からなる群より選択され、ここでどの2つの隣接するR基は一緒に架橋され得る請求項1に記載の組成物。

【請求項19】

前記ポリマーが2以上の燐光性ポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項20】

前記ポリマーが少なくとも1つの燐光性ポリマーと少なくとも1つの蛍光性ポリマーの混合物である請求項1に記載の組成物。

【請求項21】

請求項1に記載の発光組成物を含む電子発光装置。

【請求項22】

第1の電極と第2の電極、及び、請求項1に記載の発光組成物を含む電子発光層と少なくとも1つの電荷輸送材料を含む電子発光装置。

【請求項23】

3層を含む請求項22に記載の電子発光装置であって、前記電子発光層は電子輸送材料からなる第1層と正孔輸送材料からなる第2層の間に配置される電子発光装置。

【請求項24】

前記各層が濃度勾配を有する請求項23に記載の電子発光装置。

【請求項25】

さらに正孔輸送材料と電子輸送材料を含み、両材料は共に電子発光層に傾斜的に混入される請求項22に記載の電子発光装置。

【請求項26】

前記発光層は異なる色の燐光体の混合物を含む請求項22に記載の電子発光装置。

【請求項27】

前記装置は調整可能な発光色を有する請求項22に記載の電子発光装置。

【請求項28】

前記装置は波長の赤外線領域に発光色を有する請求項22に記載の電子発光装置。

【請求項29】

発光性又は燐光性金属イオン又は金属イオン錯体に共有的に結合される少なくとも1つの非共役ポリマー、及び、選択的に、少なくとも1つの正孔又は電子輸送材料である1又は2以上の少なくとも部分的に共役された電荷輸送ポリマーを含む発光組成物であって、前記組成物は主として3重項状態、又はより多い重項状態から発光する発光組成物。

【請求項30】

前記電荷輸送ポリマーが直鎖である請求項29に記載の組成物。

【請求項31】

前記電荷輸送ポリマーが共役されている請求項29に記載の組成物。

【請求項32】

前記電荷輸送ポリマーは正孔及び電子輸送材料である請求項29に記載の組成物。

【請求項33】

前記少なくとも1つのポリマーは異なる波長を発光する少なくとも2つのポリマーを含む請求項29に記載の組成物。

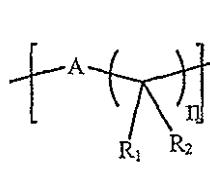
【請求項34】

前記組成物は均一混合物、ミクロ相分離混合物、相分離混合物及びこれらの混合物からなる群より選択される混合物である請求項29に記載の組成物。

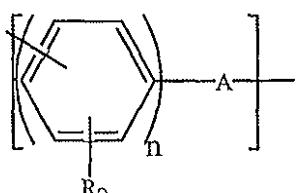
【請求項35】

前記ポリマーは、次からなる群から選択される繰返し単位を含み、

【化7】



XVI



XVII

ここで、R₀、R₁及びR₂は、H、D、F、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルバゾール、アリールアミン、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリール、ポリアルキロキシ、及びポリアリーロキシからなる群より独立して選択され、oは0～4、nは1～11である。Aは、-O-、-S-、-NR₈-、及び-CR'₁R'₂CR'₃R'₄-、-N=CR'₁-、-CR'₁=CR'₂-、-N=N-、及び-(CO)-から構成される群から独立して選択され、ここで、R'₁-R'₄は、H、D、F、アルキル、アリール、アルキレネオキシ、ポリアルキレネオキシ、アルコキシ、アリーロキシ、フルオロアルキル及びフルオロアリールからなる群より選択され、ここでR₈は、H、D、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、ケトン、アリールケトン、アリールエステル、アルキルエステル及びカルボン酸からなる群より選択され、どの2つの隣接するR基は一緒に架橋し得る。このような実施例において、ポリマーは、直鎖状、分岐状、ハイパー分岐状及び樹枝状（デンドリティック）であり得る。

【請求項36】

前記ポリマーは、2以上の燐光性ポリマーの混合物である請求項29に記載の組成物。

【請求項37】

前記ポリマーは、少なくとも1つの燐光性ポリマーと1つの蛍光性ポリマーの混合物である請求項29に記載の組成物。

【請求項38】

請求項29に記載の組成物を含む電子発光装置。

【請求項39】

第1の電極と第2の電極、及び、その間に配置される請求項29に記載のポリマー混合物含む電子発光装置。

【請求項40】

前記各層が濃度勾配を有する複数層を含む装置である請求項39に記載の電子発光装置。

【請求項41】

正孔輸送材料と電子輸送材料を共に含み、両材料は共に電子発光層に傾斜的に混入される請求項39に記載の電子発光装置。

【請求項42】

前記装置は赤、緑、青及び白からなる群より選択される主要発光色を有する請求項39に記載の電子発光装置。

【請求項43】

前記ポリマー混合物は異なる色の燐光体の混合物を含む請求項39に記載の電子発光装置。

【請求項44】

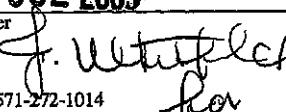
前記装置は調整可能な主要な発光色を有する請求項39に記載の電子発光装置。

【請求項45】

前記装置は波長の赤外線領域に主要な発光色を有する請求項39に記載の電子発光装置。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US04/42253												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H05B 33/14; C09K 11/06 US CL : 428/323, 690, 917; 313/504, 506; 252/301.16, 301.35, 301.36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 428/323, 690, 917; 313/504, 506; 252/301.16, 301.35, 301.36														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,540,999 (YAMAMOTO et al) 30 July 1996 (30.07.1996), entire document. US 6,392,250 B1 (AZIZ et al) 21 May 2002 (21.05.2002), entire document</td> <td>1-12, 15, 26-78</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,540,999 (YAMAMOTO et al) 30 July 1996 (30.07.1996), entire document. US 6,392,250 B1 (AZIZ et al) 21 May 2002 (21.05.2002), entire document	1-12, 15, 26-78	---			Y		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 5,540,999 (YAMAMOTO et al) 30 July 1996 (30.07.1996), entire document. US 6,392,250 B1 (AZIZ et al) 21 May 2002 (21.05.2002), entire document	1-12, 15, 26-78												

Y														
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 09 May 2005 (09.05.2005)	Date of mailing of the international search report 05 JUL 2005													
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer  Rena L. Dye Telephone No. 571-272-1014													

フロントページの続き

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

(72)発明者 アブデルラザク,フェラス,バシール

アメリカ合衆国 91773 カリフォルニア州 サンディマス,イースト アロウ ハイウェイ 140,マクスデム インコーポレイテッド内

(72)発明者 マロッコ,マシュー,エル.,3世

アメリカ合衆国 92336 カリフォルニア州 フォンタナ,ステージコート ドライブ 55 12

(72)発明者 モタメディ,ファルシャード,ジェイ.

アメリカ合衆国 91711 カリフォルニア州 クレアモント,オハイオ ドライブ 234 1

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC07 CC09 CC21 DD22 DD27 DD46X
DD46Y DD53 DD60 DD61 DD64 DD66 DD67 DD68 DD74 FF04
FF15 FF20
4J002 CM021 DA066 DA076 GP00 GQ00