

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6636234号
(P6636234)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/12 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14
H05B 33/12
H05B 33/22
H05B 33/10
C09K 11/06

B
C
D

請求項の数 17 外国語出願 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2014-114483 (P2014-114483)

(22) 出願日

平成26年6月3日(2014.6.3)

(65) 公開番号

特開2014-239219 (P2014-239219A)

(43) 公開日

平成26年12月18日(2014.12.18)

審査請求日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(31) 優先権主張番号 1310036.7

(32) 優先日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(73) 特許権者 597063048

ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー
リミテッド
イギリス国、バーイー29・2エックスジー
ケンブリッジシャー、ゴッドマンチェ
スター、カーディナル・ウェイ、カーディ
ナル・パーク、ユニット・12

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100114188

弁理士 小野 誠

(74) 代理人 100119253

弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間の第1の発光層と、第1の発光層に隣接しており、第1の発光層とカソードとの間の第2の発光層と、を含む有機発光素子であって、

第1の発光層はホール輸送材料と、第1のリン光性材料と、を含み、

第2の発光層は第2のリン光性材料を含み、

ホール輸送材料の最低三重項励起状態エネルギー準位は、(a)第2のリン光性材料の最低三重項励起状態より低く、(b)第1のリン光性材料の最低三重項励起状態エネルギー準位以上であり、第2の発光層は第3のリン光性材料を含む、有機発光素子。

【請求項2】

第1のリン光性材料は、約550nmより高く700nm以下の範囲にピークを有する光ルミネッセンススペクトルを有する、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】

第3のリン光性材料は、約490nmより高く約560nm以下の範囲にピークを有する光ルミネッセンススペクトルを有する、請求項1または2に記載の有機発光素子。

【請求項4】

第2のリン光性材料は、約490nm以下の範囲にピークを有する光ルミネッセンススペクトルを有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の有機発光素子。

【請求項5】

10

20

第3のリン光性材料の最低三重項励起状態エネルギー準位は、ホール輸送材料の最低三重項励起状態エネルギー準位より高い、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機発光素子。

【請求項6】

第2の発光層はホスト材料を含む、請求項1～5のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項7】

第1のリン光性材料は、ホール輸送材料に共有結合している、請求項1～6のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項8】

ホール輸送材料はポリマー主鎖を有するポリマーであり、第1のリン光性材料は、ポリマー主鎖内に繰り返し単位として、ポリマー主鎖内に繰り返し単位の置換基として、またはポリマー主鎖の末端にエンドキャッピング単位として設けられている、請求項7に記載の有機発光素子。 10

【請求項9】

アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間の第1の発光層と、第1の発光層に隣接しており、第1の発光層とカソードとの間の第2の発光層と、を含む有機発光素子であって、

第1の発光層はホール輸送材料と、第1のリン光性材料と、を含み、

第2の発光層は第2のリン光性材料を含み、

ホール輸送材料の最低三重項励起状態エネルギー準位は、(a)第2のリン光性材料の最低三重項励起状態より低く、(b)第1のリン光性材料の最低三重項励起状態エネルギー準位以上であり。 20

第1のリン光性材料は、第2の発光層のいずれかの材料のLUMOレベルよりも真空からは程遠いLUMOレベルを有する、有機発光素子。

【請求項10】

第1のリン光性材料は、第2の発光層のいずれかの材料のLUMOレベルよりも真空からは少なくとも0.05eV程遠いLUMOレベルを有する、請求項9に記載の有機発光素子。

【請求項11】

第1のリン光性材料は、第2の発光層のいずれかの材料のLUMOレベルよりも真空から0.05～0.30eVの範囲にあるLUMOレベルを有する、請求項10に記載の有機発光素子。 30

【請求項12】

白色光を発光する、請求項1～11のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項13】

素子によって発光される実質的にすべての光はリン光性の光である、請求項1～12のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項14】

ホール輸送材料は、第1のリン光性材料の最低励起状態三重項エネルギー準位より高い最低励起状態三重項エネルギー準位を有する、請求項1～13のいずれかに記載の有機発光素子。 40

【請求項15】

請求項1～14のいずれか1項に記載の有機発光素子を形成する方法であって、

アノード上に第1の発光層を形成するステップと、第1の発光層上に第2の発光層を形成するステップと、第2の発光層上にカソードを形成するステップと、を含み、

第2のリン光性材料と、1以上の溶媒と、を含む配合物を第1の発光層上に堆積し、1以上の溶媒を蒸発させることによって第2の発光層が形成される、該有機発光素子を形成する方法。

【請求項16】

ホール輸送材料と、第1のリン光性材料と、1以上の溶媒と、を含む配合物をアノード 50

上に堆積し、1以上の溶媒を蒸発させることによって第1の発光層が形成される、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

第2の発光層の形成に先立って第1の発光層が架橋される、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

活性有機材料を含む電子素子は、有機発光ダイオード(OLED)、有機光応答性素子(特に、有機光起電力素子および有機フォトセンサ)、有機トランジスタおよびメモリアレイ素子などの素子で使用するためにますます注目されている。活性有機材料を含む素子は、軽重量、低い電力消費および柔軟性などの利益をもたらす。さらに、可溶性有機材料を使用することにより、素子製造において溶液処理、例えばインクジェット印刷またはスピンドルコーティングを使用することが可能となる。

【0003】

OLEDは、アノード、カソードおよびアノードとカソードとの間の1以上の有機発光層を保持する基板を含んでいてもよい。

【0004】

ホールはアノードを介して素子に注入され、電子は素子の操作中にカソードを介して注入される。発光材料の最高被占軌道(HOMO)内のホールおよび最低空軌道(LUMO)内の電子が結合して、光としてそのエネルギーを放出する励起子を形成する。

【0005】

発光層は、半導体ホスト材料および発光ドーパントを含んでもよく、エネルギーはホスト材料から発光ドーパントに移動する。例えば、「J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989」は、蛍光性発光ドーパント(即ち、一重項励起子の崩壊により光が放出される発光材料)でドープされたホスト材料を開示している。

【0006】

リン光ドーパント(即ち、三重項励起子の崩壊により光が放出される発光ドーパント)も開示している。

【0007】

国際公開第2005/059921号は、ホール輸送層と、ホスト材料およびリン光性材料を含む電界発光層と、を含む有機発光素子を開示している。高い三重項エネルギー準位のホール輸送材料がリン光の消光を防ぐために開示している。

【0008】

国際公開第2010/119273号は、ホール輸送材料および電界発光電子捕獲材料を含む第1および第2の電界発光層を有する有機電界発光素子を開示している。

【0009】

国際公開第2012/052713号は、発光ドーパントでドープされた電荷輸送層および発光層を有する有機発光素子であって、素子から発光される光の色が、素子から発光される光のCIE(x, y)座標のX座標値および/またはY座標値が、電荷輸送層が発光ドーパントでドープされていない対照素子のそれぞれのXまたはY座標値から0.1以下、好ましくは0.05以下である、有機発光素子を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2005/059921号

【特許文献2】国際公開第2010/119273号

【特許文献3】国際公開第2012/052713号

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

長寿命および高効率の両方をもたらす有機発光素子を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

第1の態様では、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間の第1の発光層と、第1の発光層とカソードとの間の第2の発光層と、を含む有機発光素子であって、第1の発光層はホール輸送材料と、第1のリン光性材料と、を含み、第2の発光層は第2のリン光性材料を含み、ホール輸送材料の最低三重項励起状態エネルギー準位は、(a)第2のリン光性材料の最低三重項励起状態より低く、(b)第1のリン光性材料の最低三重項励起状態エネルギー準位以上である、有機発光素子を提供する。

【0014】

第2の態様では、本発明は、アノード上に第1の発光層を形成するステップと、第1の発光層上に第2の発光層を形成するステップと、第2の発光層上にカソードを形成するステップと、を含む、第1の態様による有機発光素子を形成する方法を提供する。

【0015】

第2のリン光性材料は緑色または青色リン光性材料であってもよい。

【0016】

以下に図面を参照して本発明をより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】先行技術のOLEDを概略的に説明する。

【図1B】比較の白色OLEDのエネルギー準位を説明する。

【図2A】本発明の実施形態にかかるOLEDを概略的に説明する。

【図2B】図2Aの層構造を有するOLEDについての最低励起状態三重項エネルギー準位を説明する。

【図2C】図2Aの層構造を有するOLEDのLUMOレベルを説明する。

【図3A】2つの白色発光OLEDの電界発光スペクトルを示し、各OLEDは白色発光層と、非発光ホール輸送層と、を含み、1つの素子のホール輸送材料は比較的高く、他の素子のホール輸送材料は比較的低い。

【図3B】図3Aを参照して説明した2つの素子のCIE座標のプロットを示す。

【図3C】図3Aを参照して説明した2つの素子についての電流密度 - 外部量子効率のプロットを示す。

【図3D】図3Aを参照して説明した2つの素子についての電流密度 - 電圧のプロットを示す。

【図3E】図3Aを参照して説明した2つの素子についての輝度 - 時間のプロットを示す。

【図4A】低い最低励起三重項状態を有するホール輸送材料および赤色リン光性材料を含むホール輸送層と、緑色および青色リン光性材料を含む第2の発光層と、を有する例示的な白色発光OLED素子の電界発光スペクトル、および赤色、緑色、および青色リン光性材料が第2の発光層内にすべてある比較素子の電界発光スペクトルを示す。

【図4B】図4Aを参照して説明した2つの素子についての電流密度 - 電圧のプロットを示す。

【図4C】図4Aを参照して説明した2つの素子についての外部量子効率 - 輝度のプロットを示す。

【図4D】図4Aを参照して説明した2つの素子についての輝度 - 時間のプロットを示す

10

20

30

40

50

。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1Aの先行技術のOLEDを参照して、OLEDは基板101、アノード103、ホール輸送層105、発光層107およびカソード109を有する。

【0019】

ホール輸送層105は発光層107にホールを輸送するのに適するホール輸送材料を含む。操作では、光hが発光層107から発光される。

【0020】

白色発光OLEDは図1Aで説明された構造を使用して形成することができる。図1Bは、ホール輸送層105および発光層107の成分の最低三重項励起状態エネルギー準位T1(「三重項エネルギー準位」)を示すエネルギー線図である。ホール輸送材料HTおよびホスト材料Hostの三重項エネルギー準位は、両方とも青色リン光性材料B、緑色リン光性材料Gおよび赤色リン光性材料Rの三重項エネルギー準位より高い。

【0021】

ホール輸送材料HTの三重項エネルギー準位は、ホール輸送材料HTまたはホスト材料Hostによって、リン光の消光および効率の結果としての損失を回避するために、リン光性材料の三重項エネルギー準位より高くなるように選択されている。

【0022】

図2Aは、本発明の実施形態にかかるOLEDを説明する。素子は基板201、アノード203、第1の発光層205、第2の発光層107およびカソード109を有する。

【0023】

第1の発光層205は、第2の発光層207にホールを輸送するのに適したホール輸送材料および赤色リン光性材料を含む発光ホール輸送層205である。第2の発光層207は緑色および青色リン光性材料、およびホスト材料を含む。操作では、第2の発光層207から発光される緑色および青色光、および発光ホール輸送層105から発光される赤色光が結合して白色光を生成する。

【0024】

本発明の実施形態の白色発光OLEDは、2500~9000Kの範囲の温度で黒体によって発光されたものに相当するCIEx座標、および黒体によって発光される前記光のCIEy座標の0.05または0.025以内のCIEy座標を有し、2700~6000Kの範囲の温度で黒体によって発光されたものに相当するCIEx座標を有していてよい。

【0025】

図2Bは、図2Aの構造を有する素子についての発光ホール輸送層205および第2の発光層207の成分の三重項エネルギー準位を示すエネルギー線図である。

【0026】

ホール輸送材料HTMの三重項エネルギー準位は、青色リン光性材料Bおよび緑色リン光性材料Gの三重項エネルギー準位より低いが、赤色リン光性材料Rの三重項エネルギー準位より高い。HTMの三重項エネルギー準位は、RおよびGの三重項エネルギー準位の間のいずれにあってもよいことは当然である。操作では、発光ホール輸送層205からの赤色発光が第2の発光層207からの緑色および青色発光と結合して白色光を生成する。

【0027】

第2の発光層が第2または第3のリン光性材料として青色リン光発光材料を含む場合に、本明細書のいずれかに記載されるようなホール輸送材料の三重項エネルギー準位は、青色リン光発光材料の三重項エネルギー準位よりも、少なくとも0.1eV、少なくとも0.2eV、少なくとも0.3eV、少なくとも0.4eV低くてもよい。ホール輸送材料の三重項エネルギー準位は、青色リン光発光材料より1eV以下でもよく、0.8eV以下でもよい。

【0028】

10

20

30

40

50

他の実施形態では、ホール輸送材料HTの三重項エネルギー準位は、青色リン光性材料Bの三重項エネルギー準位より低くてもよいが、緑色リン光性材料Gおよび赤色リン光性材料Rの三重項エネルギー準位より高くてもよい。

【0029】

第2の発光層が緑色リン光発光材料を含む場合に、本明細書のいずれかに記載されるようなホール輸送材料の三重項エネルギー準位は、青色リン光発光材料の三重項エネルギー準位より少なくとも0.1eV以下でもよい。ホール輸送材料の三重項エネルギー準位は、緑色リン光発光材料の三重項エネルギー準位より0.5eV以下でもよく、0.4eV以下でもよい。

【0030】

さらにもう1つの実施形態では、第2の発光層は、緑色および青色リン光性材料のうちの1つのみを含んでいてもよい。

【0031】

本明細書のいずれかに記載されるような三重項エネルギー準位は、低温リン光分光法(Y. V. Romaovskii et al, Physical Review Letters, 2000, 85(5), p1027, A. van Dijken et al, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, p7718)によって測定されたリン光スペクトルのエネルギー開始から測定されてもよい。好ましくは、本明細書に記載されるようなホスト材料およびホール輸送材料の三重項エネルギー準位は、低温リン光分光法によって測定される。リン光発光材料の三重項エネルギー準位もそれらの室温リン光スペクトルから測定されてもよいことは当然である。

【0032】

低い三重項エネルギーのホール輸送材料HTは、青色または緑色リン光性材料からのリン光の消光による効率の低減を引き起こすことが期待されてもよい。しかし、本発明者らは、リン光性材料がホール輸送層205に設けられる場合に、ホール輸送材料の低い三重項エネルギー準位が効率の低減をもたらさない可能性があることが分かった。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、ホール輸送層205に移動する三重項励起子は、赤色リン光性材料Rに直接またはホール輸送材料HTを介して移動されてもよいと考えられており、それによって、それらの三重項励起子に発光崩壊経路を提供する。さらに、ホール輸送層205内の赤色リン光性材料Rの存在は、ホール輸送層205内に形成された三重項励起子に発光崩壊経路を提供することができる。

【0033】

図2Cは、ホール輸送層が電子捕獲リン光性材料を含む図2Aの構造を有するOLEDについてのホール輸送層205および第2の発光層207の成分のHOMOおよびLUMOレベルを説明する。赤色リン光性材料RのLUMOレベルは、第2の発光層207の成分のLUMOレベルより深い(真空レベルからは程遠い)。第2の発光層207内ではなくホール輸送層205内に赤色リン光性材料Rを設けることによって、赤色リン光性材料Rの深いLUMO上で電子の捕獲は回避される。ホール輸送材料のリン光性材料と、第2の発光層207の最も深いLUMOを有する材料のLUMOレベルとの間のLUMOギャップLGは、約0.05~0.30eVの範囲であってもよい。本明細書のいずれかに記載されるようなHOMOおよびLUMOレベルは、矩形波ボルタンメトリーによって測定されてもよい。

【0034】

図2Bおよび図3の実施形態では、赤色リン光性材料は、ホール輸送層内に設けられ、緑色および青色リン光性材料は発光層内に設けられているが、ホール輸送層205内のリン光性材料が、第2の発光層207内のリン光性材料三重項エネルギー準位より低い三重項エネルギー準位を有するいずれかのリン光性材料を含んでいてもよいことは当然である。例えば、黄色リン光性材料はホール輸送層内に設けられていてもよく、緑色および/または青色リン光性材料は、発光層内に設けてもよい。好ましくは、ホール輸送層205内

10

20

30

40

50

のリン光性材料は、第2の発光層207内のリン光性材料（単数または複数）とは異なる。好ましくは、ホール輸送層205内のリン光性材料は、第2の発光層207内のリン光性材料（単数または複数）によって発光される光とは異なる色の光を発光する。

【0035】

発光ホール輸送層のリン光性材料は、約550より大きく約700nmまでの範囲に、任意選択で約560nmより大きくまたは580nmより大きく約630nmまたは650nmまでの範囲にピークを有する発光スペクトルを有していてもよい。

【0036】

第2の発光層の青色リン光性材料は、約490nmまで、任意選択で約450～490nmの範囲にピークを有する発光スペクトルを有していてもよい。

10

【0037】

第2の発光層の緑色リン光性材料は、約490nmより大きく約560nmまで、任意選択で約500nm、510nmまたは520nmから約560nmまでの範囲にピークを有する発光スペクトルを有していてもよい。

【0038】

第2の発光層207は、それが発光ホール輸送層205内のリン光性材料の三重項エネルギー準位より高く、ホール輸送材料HTの三重項エネルギー準位より高い三重項エネルギー準位を有する少なくとも1つのリン光性材料を含む条件で、1、2以上のリン光性材料を含んでいてもよい。

【0039】

20

実質的に、第2の発光層207によって生成された光はすべてリン光性の光であってもよい。実質的に、素子によって生成された光はすべてリン光性の光であってもよい。

【0040】

1以上のさらなる層が、図2Aの素子のアノードとカソードとの間に設けてもよい。素子は、アノードと発光層との間に1以上のさらなる層、例えば、アノードとホール輸送層との間のホール注入層；発光層とカソードとの間の電子輸送層；発光層とカソードとの間のホール遮断層；および1以上のさらなる発光層の1以上から選択された層を含んでいてもよい。好ましい実施形態では、ホール注入層は、アノードとホール輸送層との間に設かれている。好ましくは、発光ホール輸送層205は第2の発光層207に隣接している。

30

【0041】

第1の発光層は、約10～30nmの範囲の厚さを有していてもよい。

【0042】

第2の発光層は、約40～100nmの範囲の厚さを有していてもよい。

【0043】

いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、ホール輸送層205および第2の発光層207が隣接する実施形態では、ホール輸送層205と第2の発光層207との界面でまたは付近でホールと電子との再結合が起こると考えられる。再結合ゾーンの位置は、カソードと第2の発光層との間の層、例えばホール遮断層の介在によって移動することができる。好ましい実施形態では、第2の発光層は、ホール輸送層205の一方側に隣接し、カソード109の反対側に隣接している。

40

ホスト材料

第2の発光層207のホスト材料は非ポリマー材料またはポリマー材料であってもよい。ホスト材料は、第2の発光層207の1以上のリン光性材料の三重項エネルギー準位以上の三重項エネルギー準位を有していてもよい。

【0044】

第2の発光層207がカソードと直接接触する場合に、または1以上の介在する電子輸送層を介して存在する場合、ホスト材料は、カソードから第2の発光層207への電子の効率的な輸送をもたらすための電子輸送材料であってもよい。ホスト材料は約-2.8～-1.6eVの範囲のLUMOレベルを有していてもよい。本明細書に記載されるような

50

HOMOおよびLUMOレベルは矩形波ポルタントリーによって測定されてもよい。第1のリン光性材料はホスト材料のLUMOレベルよりも少なくとも0.1 eV、任意選択で2.9 eV以上深いLUMOレベルを有していてもよい。

【0045】

ホストポリマーとしては、ポリマー主鎖から垂下する電荷輸送基を備えた非共役主鎖を有するポリマー、およびポリマー主鎖の隣接する繰り返し単位が共役される共役主鎖を有するポリマーが挙げられる。共役ホストポリマーは、制限なく、置換されてもよいアリーレン繰り返し単位、例えば、フルオレン、フェニレン、フェナントレン、またはジヒドロフェナントレン繰り返し単位；ヘテロアリール基を含む繰り返し単位；および/または共役遮断繰り返し単位を含んでいてもよい。

10

【0046】

共役ホストポリマーの三重項エネルギー準位は、少なくとも一部分において、ポリマー主鎖に沿って共役程度を限定する繰り返し単位を使用することによって、例えば、ねじれ単位などの、ポリマー主鎖内に共役低減単位を設けて、それらの隣接した単位間の共役を完全に遮断することなく共役低減単位の一方の側で繰り返し単位間の共役程度を低減する、および/または共役遮断繰り返し単位の一方の側で繰り返し単位間の共役を完全に遮断する共役遮断繰り返し単位を設けることによって制御されてもよい。

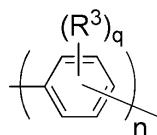
【0047】

例示的なフェニレン繰り返し単位は式(III)を有していてもよい。

【0048】

【化1】

20



(III)

式中、qは、それぞれの場合において、独立して0、1、2、3または4、任意選択で1または2であり、nは1、2または3であり、R³は、独立してそれぞれの場合において、置換基である。

30

【0049】

存在する場合、R³は、それぞれ次からなる群から独立して選択されてもよい：

- ・アルキル、任意選択でC₁~₂₀アルキル（1以上の非隣接C原子は、置換されてもよいアリールもしくはヘテロアリール、O、S、置換N、C=O、または-COO-で置き換えることができ、1以上のH原子はFで置き換えることができる）；
- ・非置換、または1以上の置換基で置換されてもよいアリールおよびヘテロアリール基、好ましくは1以上のC₁~₂₀アルキル基で置換されたフェニル；
- ・アリールまたはヘテロアリール基の直鎖または分岐鎖、基のそれぞれは独立して置換することができ、例えば、式-(Ar³)_rの基であり、Ar³はそれぞれ独立してアリールまたはヘテロアリール基であり、rは少なくとも2であり、好ましくは、フェニル基の分岐鎖または直鎖であり、それぞれは非置換であってもよく、または1以上のC₁~₂₀アルキル基で置換されてもよい；
- ・架橋性基、例えば、二重結合を含む基、およびビニルまたはアクリレート基、またはベンゾシクロブタン基。

40

【0050】

R³がアリールまたはヘテロアリール基、またはアリールまたはヘテロアリール基の直鎖または分岐鎖を含む場合に、1つのまたは各アリールまたはヘテロアリール基は、次からなる群から選択された1以上の置換基R⁷で置換することができる：

アルキル、例えば、C₁~₂₀アルキル（1以上の非隣接C原子は、O、S、置換N、

50

$C = O$ 、 $-COO-$ で置き換えることができ、アルキル基の1以上のH原子は、Fで置き換えることができる；

NR^9_2 、 OR^9 、 SR^9 、 SiR^9_3 、および
フッ素、ニトロ、シアノ；

(R^9 はそれぞれ、アルキル、好ましくは C_{1-20} アルキル；および1以上の C_{1-20} アルキル基で置換されてもよいアリールまたはヘテロアリール、好ましくはフェニルからなる群から独立して選択される)。

【0051】

置換Nは、存在する場合、 $-NR^9-$ であってもよく、 R^9 は前述の通りである。

【0052】

好ましくは、 R^3 は、それぞれ存在する場合、 C_{1-40} ヒドロカルビルから独立して選択され、より好ましくは C_{1-20} アルキル；非置換フェニル；1以上の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニル；フェニル基の直鎖または分岐鎖（フェニルは非置換であってもよく、それぞれ1以上の置換基で置換されてもよい）；および架橋性基から選択される。

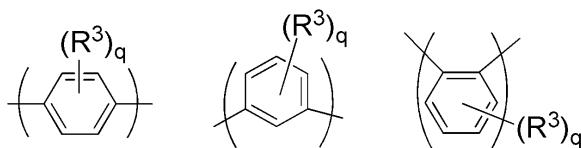
【0053】

n が1である場合、式(III)の例示的な繰り返し単位は下記を含む：

【0054】

【化2】

10

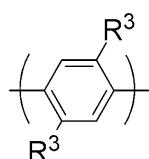


20

式(III)の特に好ましい繰り返し単位は式(IIIa)を有する：

【0055】

【化3】



30

(IIIa)

式(IIIa)の置換基 R^3 は繰り返し単位の連結位置に隣接しており、式(IIIa)の繰り返し単位と隣接する繰り返し単位との間で立体障害を引き起こす可能性があり、式(IIIa)の繰り返し単位の、隣接する繰り返し単位の一方または両方に対する面外ねじれをもたらす。

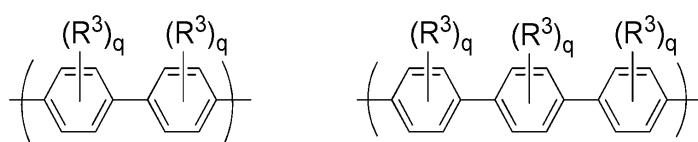
【0056】

40

n が2または3である例示的な繰り返し単位は下記を含む：

【0057】

【化4】

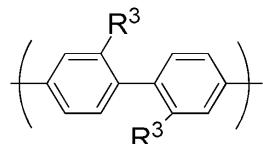


好ましい繰り返し単位は式(IIIb)を有する：

【0058】

50

【化5】

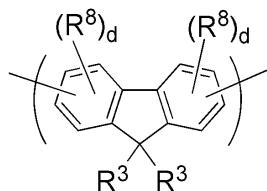


(IIIb)

式(IIIb)の2つのR³基は、それらが結合されるフェニル環間の立体障害を引き起こす可能性があり、互いに対する2つのフェニル環のねじれをもたらす。さらなるクラスのアリーレン繰り返し単位は、置換されてもよいフルオレン繰り返し単位、例えば式(IV)の繰り返し単位などである：

【0059】

【化6】



(IV)

式中、R³は、それぞれの場合において、同じまたは異なり、式(III)を参照して説明される置換基であり、2つの基R³は連結して環を形成していてもよく；R⁸は置換基であり；dは0、1、2または3である。

【0060】

フルオレン繰り返し単位の芳香性炭素原子は非置換であってもよく、または1以上の置換基R⁸で置換されてもよい。例示的な置換基R⁸はアルキル、例えばC₁~₂₀アルキルであり、ここで、1以上の非隣接C原子が、O、S、NHまたは置換N、C=Oおよび-COO-、置換されてもよいアリール、置換されてもよいヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、フッ素、シアノ、およびアリールアルキルで置き換えることができる。特に好ましい置換基としては、C₁~₂₀アルキルおよび置換または非置換アリール、例えばフェニルが挙げられる。アリールについての任意の置換基としては、1以上のC₁~₂₀アルキル基が挙げられる。

【0061】

置換Nは、存在する場合、-NR⁵-であってもよく、ここで、R⁵はC₁~₂₀アルキル；非置換フェニル；または1以上のC₁~₂₀アルキル基で置換されたフェニルである。

【0062】

隣接する繰り返し単位のアリールまたはヘテロアリール基に対する式(IV)の繰り返し単位の共役程度は、(a)3-および/または6-位を介して繰り返し単位を連結して繰り返し単位にわたる共役程度を制限し、および/または(b)隣接する繰り返し単位(単数または複数)、例えば3-位および6-位の一方または両方においてC₁~₂₀アルキル置換基を保持する2,7-連結されたフルオレンとツイストを創出するために、その連結位置に隣接する1つ以上の位置において繰り返し単位を1以上の置換基R⁸で置換することによって制御されてもよい。

【0063】

式(IV)の繰り返し単位は、式(IVa)の置換されてもよい2,7-連結された繰り返し単位であってもよい：

【0064】

10

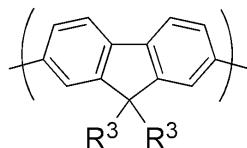
20

30

40

50

【化7】



(IVa)

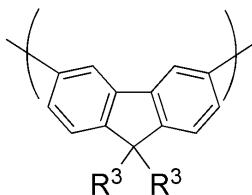
任意選択で、式(IVa)の繰り返し単位は、2-または7-位に隣接する位置で置換されない。2-および7-位を介した連結およびこれらの連結位置に隣接する置換基の不存在は、繰り返し単位にわたる比較的高い共役度をもたらすことができる繰り返し単位をもたらす。

【0065】

式(IV)の繰り返し単位は、式(IVb)の置換されてもよい3,6-連結された繰り返し単位であってもよい。

【0066】

【化8】



(IVb)

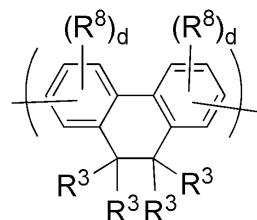
式(IVb)の繰り返し単位にわたる共役程度は、式(IVa)の繰り返し単位と比較して比較的低くてもよい。

【0067】

他の例示的なアリーレン繰り返し単位は式(V)を有する：

【0068】

【化9】



(V)

式中、R³、R⁸およびdは上記式(III)および(IV)を参照して説明した通りである。R³基のいずれかは、R³基の他のいずれかに連結されて置換または非置換の環を形成していてもよい。式(V)の繰り返し単位の芳香族炭素原子は非置換であってもよく、または1以上の置換基で置換されてもよい。

【0069】

式(V)の繰り返し単位は、式(Va)または(Vb)を有していてもよい：

【0070】

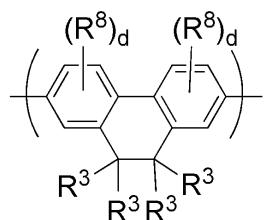
10

20

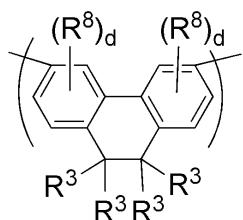
30

40

【化 1 0】



(Va)



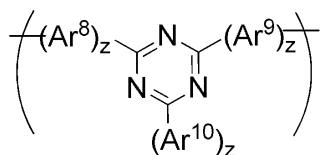
(Vb)

10

ホストポリマーはトリアジン含有繰り返し単位を含んでいてもよい。例示的なトリアジン含有繰り返し単位は式 (VII) を有する：

〔 0 0 7 1 〕

【化 1 1 】



(VIIID)

20

式中、 A_{r^8} 、 A_{r^9} および $A_{r^{10}}$ は、置換または非置換アリールまたはヘテロアリールから独立して選択され、 z は、それぞれの場合において、独立して少なくとも1、任意選択で1、2または3、好ましくは1である。

【 0 0 7 2 】

Ar^8 、 Ar^9 、および存在する場合、 Ar^{10} のいずれかは、1以上の置換基で置換されてもよい。例示的な置換基は置換基 R^{10} であり、ここで、 R^{10} はそれぞれ、次からなる群から独立して選択されてもよい：

・置換または非置換アルキル、任意選択で C_{1-20} アルキル、ここで、1つ以上の非隣接C原子は、置換されてもよいアリールまたはヘテロアリール、O、S、置換N、C=Oまたは- COO- で置き換えることができ、1つ以上のH原子はFで置き換えることができる；

- ・ Ar^8 、 Ar^9 または Ar^{10} に直接結合するまたはスペーサ基によってそれらから間隔をあけた架橋性基、例えば二重結合を含む基、例えばビニルまたはアクリレート基またはベンゾシクロブタン基。

〔 0 0 7 3 〕

好ましくは、式 (VII) の Ar⁸、Ar⁹ および Ar¹⁰ は、各々フェニルであり、各フェニルは独立して非置換または 1 つ以上の C₁₋₂₀ アルキル基で置換される。

〔 0 0 7 4 〕

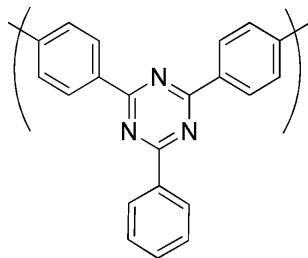
式 (VII) の Ar¹⁻⁰ は、好ましくはフェニルであり、1つ以上の C₁₋₂₀ アルキル基または1つの架橋性単位で置換されてもよい。

〔 0 0 7 5 〕

式 (VII) の特に好ましい繰り返し単位は、式 (VIIa) を有し、非置換であってもよく、または 1 以上の置換基 R^{1-0} 、好ましくは 1 以上の C_{1-20} アルキルで置換されてもよい：

〔 0 0 7 6 〕

【化12】



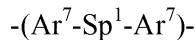
(VIIIa)

10

例示的な共役遮断繰り返し単位としては、式 - (Ar⁷ - Sp¹ - Ar⁷) - の繰り返し単位が挙げられる：

【0077】

【化13】



(IX)

20

式中、Ar⁷は、それぞれの場合において、非置換であってもよく、または1以上の置換基で置換されてもよい芳香族または複素環式芳香族基を独立して表し、Sp¹は、2つの基Ar⁷を分離する少なくとも1つのSp³-ハイブリダイズされた炭素原子を含むスペーサ基を表す。好ましくは、Ar⁷はそれぞれフェニルであり、Sp¹は、スペーサ基であり、互いから2つの基Ar⁷を分ける少なくとも1つのSp³-ハイブリダイズされた炭素原子を含み、任意選択で、C₁₋₁₀アルキル基であり、ここで、C₁₋₁₀アルキル基の1以上の非隣接C原子が、O、S、C=OまたはCOOで置き換えることができる。Ar⁷についての置換基は、式(III)を参照して前述した基R¹から選択されてもよく、好ましくはC₁₋₂₀アルキルから選択される。

ホール輸送材料

30

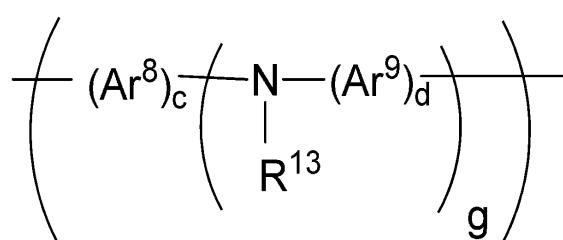
発光ホール輸送層205のホール輸送材料は、非ポリマー材料またはポリマー材料であってもよい。例示的なホール輸送材料は、-2.9eV以下(つまり、真空レベルに近い)の電子親和力および-5.8eV以下、好ましくは-5.7eV以下のイオン化電位を有していてもよい。

【0078】

ホール輸送ポリマーは、共役ポリマーおよび非共役ポリマーを含む。共役ホール輸送ポリマーは、式(VII)の繰り返し単位を含んでいてもよい：

【0079】

【化14】



(VII)

40

式中、Ar⁸およびAr⁹は、それぞれの場合において、置換または非置換アリールま

50

たはヘテロアリールから独立して選択され、gは、1以上、好ましくは1または2であり、R^{1~3}はHまたは置換基、好ましくは置換基であり、cおよびdは各々独立して1、2または3である。

【0080】

R^{1~3}は、g>1である場合にそれぞれの場合において、同じまたは異なっていてもよし、好ましくはアルキル、例えばC_{1~20}アルキル、Ar^{1~0}、Ar^{1~0}基の分岐鎖または直鎖、または式(VII)のN原子に直接結合したまたはスペーサ基によってそれから間隔をあけた架橋性単位からなる群から選択され、ここでAr^{1~0}は、それぞれの場合において、独立に置換されてもよいアリールまたはヘテロアリールである。例示的なスペーサ基は、C_{1~20}アルキル、フェニルおよびフェニル-C_{1~20}アルキルである。

10

【0081】

式(VII)の繰り返し単位におけるAr⁸、Ar⁹、および存在する場合、Ar^{1~0}のいずれかは、別のAr⁸、Ar⁹およびAr^{1~0}に対して直接結合または二価連結原子または基によって連結されてもよい。好ましい二価連結原子および基としては、O、S；置換N；および置換Cが挙げられる。

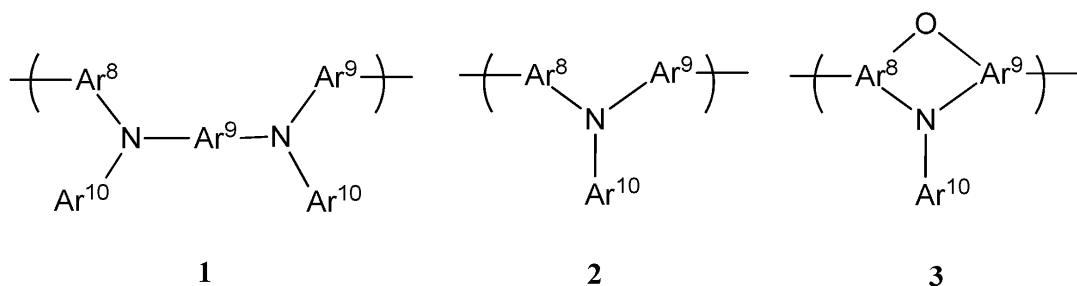
【0082】

式(VII)の好ましい繰り返し単位は式1~3を有する：

【0083】

【化15】

20



1つの好ましい配置では、R^{1~3}はAr^{1~0}であり、Ar⁸、Ar⁹およびAr^{1~0}の各々は独立に1つ以上のC_{1~20}アルキル基で置換されてもよい。Ar⁸、Ar⁹およびAr^{1~0}は、好ましくはフェニルである。

30

【0084】

別の好ましい配置では、2つのN原子に結合した式(I)の中心Ar⁹基は、非置換もしくは1以上の置換基R^{1~0}で置換されてもよい多環式芳香族である。例示的な多環式芳香族基は、ナフタレン、ペリレン、アントラセンおよびフルオレンである。

【0085】

別の好ましい配置では、Ar⁸およびAr⁹は、それらの各々が1つ以上のC_{1~20}アルキル基で置換されていてもよいフェニルであり、R^{1~3}は、-(Ar^{1~0})_r(式中、rは少なくとも2であり、基-(Ar^{1~0})_rは芳香族または複素環式芳香族基の直鎖もしくは分岐鎖、例えば3,5-ジフェニルベンゼンを形成するが、このとき各フェニルは1以上のC_{1~20}アルキル基で置換されてよい)である。他の好ましい配置では、c、dおよびgは各々1であり、Ar⁸およびAr⁹は、フェノキサジン環を形成するために酸素原子によって結合されたフェニルである。

40

【0086】

式(VII)の繰り返し単位を含むホール輸送ポリマーは、式(VII)の繰り返し単位および1以上の共繰り返し単位を含むホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。例示的な共繰り返し単位としては、非置換、または1以上の置換基、例えば1以上のC_{1~40}ヒドロカルビル基で置換されてもよいアリーレン繰り返し単位が挙げられる。例示的なアリーレン繰り返し単位としては、前述の繰り返し単位(III)、(IV)および(V)が挙げられる。

50

【0087】

共重合体の場合、式(VII)の繰り返し単位は、約10mol%～約95mol%、任意選択で約10～75mol%または約10～50mol%の範囲のモル量で設けてよい。

【0088】

ホール輸送ポリマーは、式(VII)の1、2以上の異なる繰り返し単位を含んでいてよい。

【0089】

ホール輸送ポリマーは、第2の発光層の形成に先立って、ホール輸送ポリマーの架橋されたその後の堆積物とすることができます架橋性基を含み、不溶性架橋ホール輸送層を形成する。架橋性基が、ポリマーいずれかの繰り返し単位の置換基、例えば、ホール輸送ポリマー内に存在することができる繰り返し単位(III)、(IV)、(V)または(VII)のいずれかとして設けてよい。

【0090】

本明細書のいずれかに記載されるような電荷輸送および/または発光ポリマーは、適切には非晶質ポリマーである。

リン光性材料

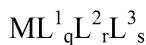
発光ホール輸送層205および第2の発光層207のリン光性材料は、ホール輸送層205のリン光性材料が第2の発光層207内のリン光性材料の三重項エネルギー準位より低い三重項エネルギー準位を有するという条件で、リン光遷移金属錯体から選択されてもよい。

【0091】

例示的なリン光遷移金属錯体は式(IX)を有する：

【0092】

【化16】



(IX)

式中、Mは、金属であり； L^1 、 L^2 および L^3 の各々は、配位基であり；qは、正の整数であり；rおよびsは、各々独立に0または正の整数であり；(a·q)+(b·r)+(c·s)の合計は、Mで利用可能な配位座の数に等しい。ここで、aは、 L^1 の配位座の数であり、bは、 L^2 の配位座の数であり、cは、 L^3 の配位座の数である。

【0093】

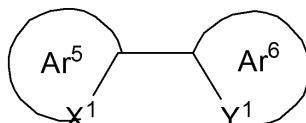
重元素Mは、強いスピン軌道カップリングを誘導して、急速な項間交差および三重項またはそれよりも高い状態からの発光を可能にする。適した重金属Mとしては、d-ブロック金属、特に2列および3列のもの、即ち、39～48番および72～80番の元素、特にルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金が挙げられる。イリジウムが特に好ましい。

【0094】

例示的な配位子 L^1 、 L^2 および L^3 は、ポルフィリンまたは式(X)の二座配位子などの炭素供与体または窒素供与体を含む：

【0095】

【化17】



(X)

10

20

30

40

50

式中、 Ar^5 および Ar^6 は、同じまたは異なっていてもよく、独立に、置換または非置換アリールまたはヘテロアリールから選択され； X^1 および Y^1 は、同じまたは異なっていてもよく、独立に、炭素または窒素から選択され； Ar^5 および Ar^6 は、縮合していてもよい。 X^1 が炭素であり、 Y^1 が窒素である配位子が好ましく、特に、 Ar^5 が単環であり、または N および C 原子のみの縮合複素環式芳香族、例えば、ピリジルまたはイソキノリンであり、 Ar^6 が単環または縮合芳香族、例えば、フェニルまたはナフチルである。

【0096】

赤色発光を達成するために、 Ar^5 はフェニル、フルオレン、ナフチルから選択されてもよく、 Ar^6 はキノリン、イソキノリン、チオフェンおよびベンゾチオフェンから選択される。

10

【0097】

緑色発光を達成するために、 Ar^5 はフェニルまたはフルオレンから選択されてもよく、 Ar^6 はピリジンであってもよい。

【0098】

青色発光を達成するために、 Ar^5 はフェニルから選択されてもよく、 Ar^6 はイミダゾール、ピラゾール、トリアゾールおよびテトラゾールから選択されてもよい。

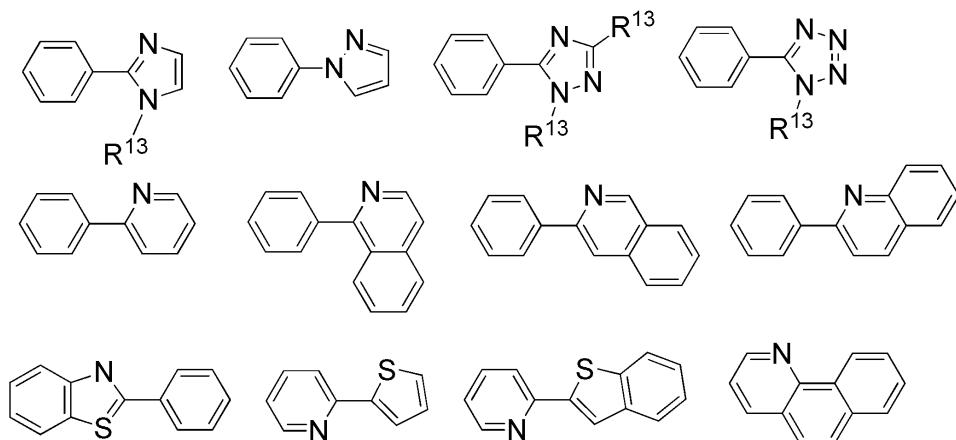
【0099】

二座配位子の例を下に示す：

【0100】

20

【化18】



30

Ar^5 および Ar^6 の各々は、1 個以上の置換基を有することができる。これらの置換基の 2 個以上を連結させて、環、例えば芳香環を形成することができる。

【0101】

d - ブロック元素とともに使用するのに適したその他の配位子としては、ジケトナート、特にアセチルアセトナート (acac)、テトラキス - (ピラゾール - 1 - イル) ほう酸塩、2 - カルボキシピリジル、トリアリールホスフィンおよびピリジンが挙げられ、その各々が置換されていてもよい。

40

【0102】

例示的な置換基としては式 (VII) を参照して前述した基 R^{13} が挙げられる。特に好ましい置換基としては、国際公開第 02 / 45466 号、同第 02 / 44189 号、米国特許出願公開第 2002 - 117662 号および同第 2002 - 182441 号に開示されるような、錯体の発光をブルーシフトさせるために使用することができるフッ素またはトリフルオロメチル；特開 2002 - 324679 号に開示されるようなアルキル基またはアルコキシ基、例えば、 C_{1-20} アルキルまたはアルコキシ；国際公開第 02 / 81448 号に開示されるような、発光材料として使用された場合に錯体へのホール輸送を助けるために使用することのできるカルバゾール；ならびに、国際公開第 02 / 6655

50

2号に開示されるような、金属錯体の溶液処理性を獲得または向上させるために使用することのできるデンドロンが挙げられる。

【0103】

発光デンドリマーは、一般に1以上のデンドロンと結合した発光コアを含み、この際、各々のデンドロンは、1つの分岐点および2以上の樹枝状の分岐を含む。好ましくは、デンドロンは、少なくとも部分的に共役し、分岐点および樹枝状の分岐のうちの少なくとも1つは、アリールまたはヘテロアリール基、例えばフェニル基を含む。1つの配置において、分岐点基および分岐基はすべてフェニルであり、各フェニルは1以上の置換基、例えば、アルキルまたはアルコキシと独立して置換することができる。

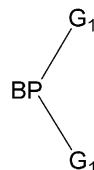
【0104】

10

デンドロンは置換されてもよい式(XI)を有していてもよい：

【0105】

【化19】



(XI)

20

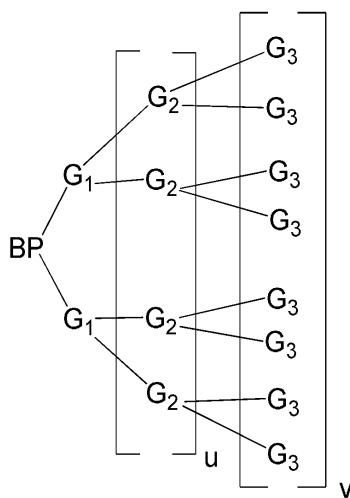
式中、BPはコアに結合するための分岐点を表し、G₁は第1世代分岐基を表す。

【0106】

デンドロンは、第1、第2、第3またはそれ以上の世代のデンドロンであってもよい。G₁は、置換されてもよい式(XIa)におけるように、2つ以上の第2世代分岐基G₂などで置換されてもよい：

【0107】

【化20】



(XIa)

30

40

式中、uは0または1であり、vは、uが0である場合に0であり、もしくはuが1である場合に0または1であってもよく；BPは、コアに結合するための分岐点を表し、G₁、G₂およびG₃は、第1、第2、第3世代デンドロン分岐基を表す。1つの好ましい実施形態において、BPおよびG₁、G₂…G_nのそれぞれがフェニルであり、各フェニルBP、G₁、G₂…G_{n-1}は、3, 5-連結されたフェニルである。

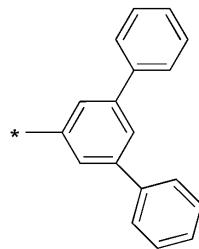
【0108】

好ましいデンドロンは、式(XIb)の置換または非置換デンドロンである：

50

【0109】

【化21】



(XIb)

10

式中、*はコアへのデンドロンの結合ポイントを表す。

【0110】

B P および / またはいずれかの基 G は、1つ以上の置換基、例えば1つ以上の C_{1 - 2} アルキルまたはアルコキシ基で置換されてもよい。

【0111】

ホール輸送層のリン光性材料は、ホール輸送材料に共有結合されていてもよく、またはそれはホール輸送材料と混合されてもよい。

【0112】

第2の発光層の1つのまたは各リン光性材料は、第2の発光層のホスト材料に共有結合されていてもよく、またはホスト材料と混合されてもよい。

20

【0113】

ホール輸送材料またはホスト材料がポリマーである場合、そのとき、リン光性材料は、ポリマーの末端基として設けられた、またはポリマーの側鎖内に設けられたポリマー主鎖内の繰り返し単位であってもよい。リン光性材料が側鎖として設けられる場合、そのとき、それは、ポリマーの主鎖内の繰り返し単位に直接結合していてもよく、またはスペーサ基によってポリマー主鎖から間隔があけられていてもよい。例示的なスペーサ基としては、C_{1 - 2} アルキルおよびアリール - C_{1 - 2} アルキル、例えばフェニル - C_{1 - 2} アルキルが挙げられる。スペーサ基のアルキル基の1以上の炭素原子は、O、S、C = OまたはC = Oで置き換えることができる。ホール輸送層または第2の発光層のリン光性材料および任意のスペーサは、ホール輸送ポリマーまたはホストポリマー内にそれぞれ存在することができる前述の式(I I I)、(I V)または(V)の繰り返し単位のうちのいずれかの置換基 R³として設けることができる。

30

【0114】

覆う発光層を溶媒または溶媒混合物内に発光層材料を含む配合物から堆積する場合、ホール輸送材料へのリン光性材料の共有結合は、ホール輸送層からのリン光性材料の浸食を低減または避けることができる。

【0115】

ホール輸送層のホール輸送材料およびリン光性材料が、ホール輸送層に混合される場合、そのとき、リン光性材料は、ホール輸送材料 / リン光性材料混合物の0.1 ~ 20重量%、任意選択で0.1 ~ 5 mol %の範囲の量で設けてよい。

40

【0116】

ホール輸送層のリン光性材料が、ホール輸送ポリマーに共有結合する場合、そのとき、リン光性材料を含む繰り返し単位、またはリン光性材料を含む末端単位は、ポリマーの0.1 ~ 20 mol %、任意選択で0.1 ~ 5 mol %を形成することができる。

【0117】

第2の発光層のホスト材料および1つのまたは各リン光性材料を混合する場合、そのとき、1つのまたは各リン光性材料はホストおよびリン光発光体(単数または複数)の0.1 ~ 50重量%の範囲の量で設けられていてもよい。存在する場合、青色リン光性材料は、ホストおよびリン光発光体(単数または複数)の10 ~ 50重量%の範囲の量で設けら

50

れてもよい。存在する場合、緑色リン光性材料は、ホストおよびリン光発光体（単数または複数）の0.1～10重量%の範囲の量で設けられてもよい。

【0118】

第2の発光層のリン光性材料（単数または複数）がホストポリマーに共有結合される場合、そのときリン光性材料を含む繰り返し単位またはリン光性材料を含む末端単位はポリマーの0.1～50molを形成してもよい。

【0119】

2つ以上のリン光性材料を第2の発光層内に設ける場合、そのとき最も高い三重項エネルギー準位を備えたリン光性材料は、好ましくはより低い三重項エネルギー準位の材料（単数または複数）より大きな重量割合で設けられる。

HOMOおよびLUMOレベル測定

本明細書のいずれかに記載されるようなHOMOおよびLUMOレベルは、矩形波ボルタシメトリーにより測定することができる。

【0120】

作用電極電位は、時間に対して直線的に傾斜していてもよい。サイクリック・ボルタンメトリーが設定電位に到達したら、作用電極の電位傾斜が逆転する。この逆転は、一回の実験の間に複数回起こり得る。作用電極での電流は、印加電圧に対してプロットされて、サイクリックボルタモグラムトレースを与える。

【0121】

CVによるHOMOまたはLUMOエネルギー準位を測定するための装置は、アセトニトリル中の過塩素酸tert-ブチルアンモニウム／またはtert-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート溶液を含むセル、サンプルがフィルムとしてコーティングされているガラス状炭素作用電極、プラチナ対電極（電子の供与体またはアクセプタ）およびノーリーク（no-leak）Ag/AgCl参照ガラス電極を含むことができる。計算する目的に関する実験の最後で、フェロセンをセルに添加する。

Ag/AgCl/フェロセンとサンプル/フェロセンとの間の電位差を測定。

方法および設定：

3mm直径ガラス状炭素作用電極

Ag/AgCl/ノーリーク参照電極

Ptワイヤ補助電極

アセトニトリル中、0.1Mテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート

LUMO = 4.8 - フェロセン（ピーク - ピーク最大平均）+ 開始

サンプル：3000rpm LUMO（還元）測定において回転させたトルエン中5mg/mlの1滴：

良好な可逆的還元事象（reduction event）は、通常、200mV/秒で測定される厚さの膜とスイッチング電位-2.5Vで観察される。この還元事象は、10サイクルにわたって測定され、比較されるべきであり、通常、測定は3番目のサイクルで実施される。開始は、還元事象の最急部分（the steepest part）にある最良適合線とベースラインとの交点でとる。HOMOおよびLUMOの値は常温で測定してもよい。

ホール注入層

導電性有機材料または無機材料から形成することのできる、導電性ホール注入層を、アノード203と発光ホール輸送層205との間に設けることができる。導電性有機材料の例としては、置換されてもよい、ドープされたポリ（エチレンジオキシチオフェン）（PEDT）、特に欧州特許第0901176号明細書および同第0947123号明細書に開示されるポリスチレンスルホネート（PSS）などの電荷平衡化ポリ酸でドープされたPEDT、ポリアクリル酸またはフッ素化スルホン酸、例えばNafion（登録商標）；米国特許第5723873号明細書および同第5798170号明細書に開示されるポリアニリン；ならびに、置換されてもよいポリチオフェンまたはポリ（チエノチオフェン）が挙げられる。導電性無機材料の例としては、遷移金属酸化物、例えばJournal

10

20

30

40

50

o f Physics D : Applied Physics (1996) , 29 (11) , 2750 - 2753 に開示される VO_x 、 MoO_x および RuO_x などが挙げられる。

カソード

カソード 209 は、OLED の第 2 の発光層 207 への電子の注入を可能にする仕事関数を有する材料から選択される。カソードと発光材料との間の有害な相互作用の可能性などのその他の要因が、カソードの選択に影響を及ぼす。カソードは、アルミニウムの層などの単一材料で構成されていてもよい。あるいは、カソードは、金属などの複数の導体材料、例えば国際公開第 98/10621 号に開示されるようなカルシウムおよびアルミニウムなどの低仕事関数材料と高仕事関数材料からなる二層を含んでいてもよい。カソードは、例えば、国際公開第 98/57381 号、App1. Phys. Lett. 2002, 81 (4) , 634 および国際公開第 02/84759 号に開示されるような元素バリウムを含んでいてもよい。カソードは、素子の有機層と 1 以上の導電性カソード層との間で、電子の注入を助けるための金属化合物の薄層、特にアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物またはフッ化物、例えば国際公開第 00/48258 号に開示されるようなフッ化リチウムの薄層；App1. Phys. Lett. 2001, 79 (5) , 2001 に開示されるようなフッ化バリウム；および酸化バリウムを含んでいてもよい。素子への電子の効率的な注入をもたらすために、カソードは、好ましくは 3.5 eV 未満、より好ましくは 3.2 eV 未満、最も好ましくは 3 eV 未満の仕事関数を有する。金属の仕事関数は、例えば、Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11) , 4729, 1977 において見出すことができる。

【0122】

カソードは、不透明であっても透明であってもよい。透明なカソードは、アクティブ・マトリックス素子に特に有利である。それはかかる素子において透明なアノードを通した発光が、発光画素の下に位置する駆動回路によって少なくとも部分的に遮られるためである。透明なカソードは、透明となるのに十分な薄さの電子注入材料の層を含む。一般に、この層の側面の導電率は、その薄さの結果として低くなる。この場合、電子注入材料の層は、インジウムスズ酸化物などの透明な導電性材料のより厚い層と組み合わせて使用される。

【0123】

透明なカソード素子は、透明なアノードを有する必要はなく（当然ながら、完全に透明な素子が望まれる場合は除く）、そのため、底部の発光素子に使用される透明なアノードが、アルミニウムの層などの反射性材料の層で置き換えられるか、または補われてよいことは、当然理解される。透明なカソード素子の例は、例えば、英国特許第 2348316 号明細書に開示されている。

封止

有機光電子素子は、水分および酸素に対して敏感な傾向がある。したがって、水分および酸素が素子中に侵入するのを防ぐために、基板は、良好なバリア特性を有することが好ましい。基板は、一般にガラスであるが、特に素子の柔軟性が望ましい場合は、代わりとなる基板を使用してもよい。例えば、基板は、1 以上のプラスチック層、例えば、交互になったプラスチック層と誘電性バリア層からなる基板、または薄いガラスおよびプラスチックの積層板を含んでいてもよい。

【0124】

素子は、水分および酸素の侵入を防ぐために封止材（図示せず）で封止されてもよい。適した封止材には、ガラスシート、適したバリア特性を有するフィルム、例えば二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素またはポリマーと誘電体を交互に積み重ねたものなど、あるいは、気密容器が挙げられる。透明なカソード素子の場合には、一酸化ケイ素または二酸化ケイ素などの透明な封止層をミクロンレベルの厚さに堆積することができるが、1 つの好ましい実施形態では、そのような層の厚さは、20 ~ 300 nm の範囲内である。基板または封止材を透過し得るいすれの大気中の水分および / または酸素も吸収するため

10

20

30

40

50

のゲッター材料を基板と封止材との間に配置してもよい。

配合物処理

発光ホール輸送層または第2の発光層を形成するのに適した配合物は、それらの層を形成する成分および1以上の適した溶媒から形成することができる。

【0125】

配合物は、1以上の溶媒にポリマーおよびいずれかの他の成分を含む溶液であってもよく、または1以上の成分が溶解されていない1以上の溶媒を含む分散系であってもよい。好ましくは、配合物は溶液である。

【0126】

例示的な溶媒は、C₁~C₁₀アルキルおよびC₁~C₁₀アルコキシ基、例えばトルエン、キシレンおよびメチルアニソールから選択された1以上の置換基で置換されたベンゼンを含む。

10

【0127】

特に好ましい溶液堆積技法としては、印刷およびコーティング技法、例えば、スピンドルティングおよびインクジェット印刷が挙げられる。

【0128】

コーティング法は、発光層のパターニングが不必要的素子、例えば照明用途または単純なモノクロ分割ディスプレイに特に適している。

【0129】

印刷方法は、高情報量ディスプレイ、特にフルカラーディスプレイに特に適している。アノードの上にパターニングされた層を設け、一色（モノクロ素子の場合）または多色（マルチカラー、特にフルカラー素子の場合）印刷用のウェルを規定することによって、素子にインクジェット印刷することができる。パターニングされた層は、一般に、例えば、欧州特許第0880303号明細書に記載されるように、ウェルを規定するようにパターニングされたフォトレジストの層である。

20

【0130】

ウェルの代わりの方法として、パターニングされた層の内部に規定されたチャネルにインクを印刷してもよい。特に、フォトレジストをパターニングすると、ウェルとは違って、複数の画素の上にまたがり、チャネル端で開閉することのできるチャネルを形成することができる。

30

【0131】

その他の溶液堆積技法としては、浸漬コーティング、ロール印刷およびスクリーン印刷が挙げられる。

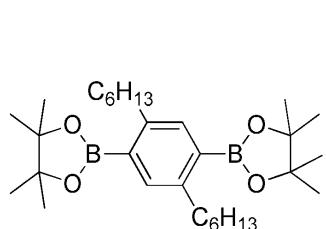
[実施例]

材料

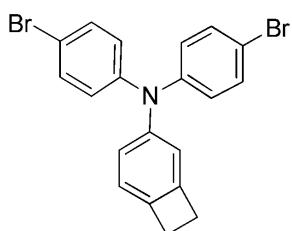
本明細書に記載されるようなポリマーはすべて、以下から選択したモノマーを使用して、国際公開第00/53656号に記載されるようなスズキ重合によって形成した：

【0132】

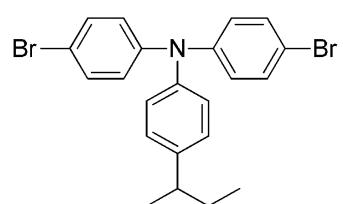
【化22】



モノマー1

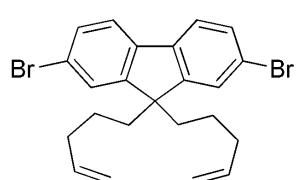


モノマー2

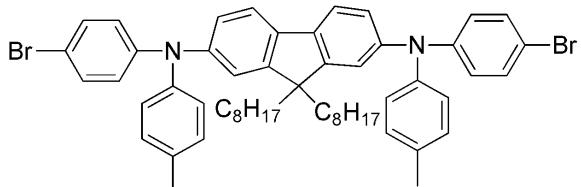


モノマー3

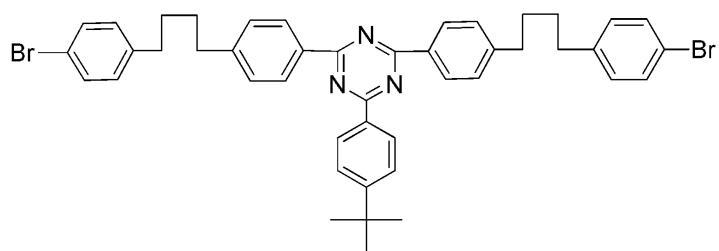
10



モノマー4

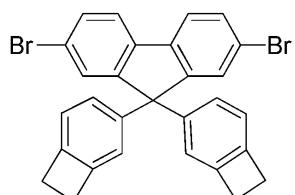


モノマー5

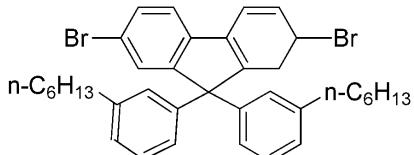


モノマー6

20

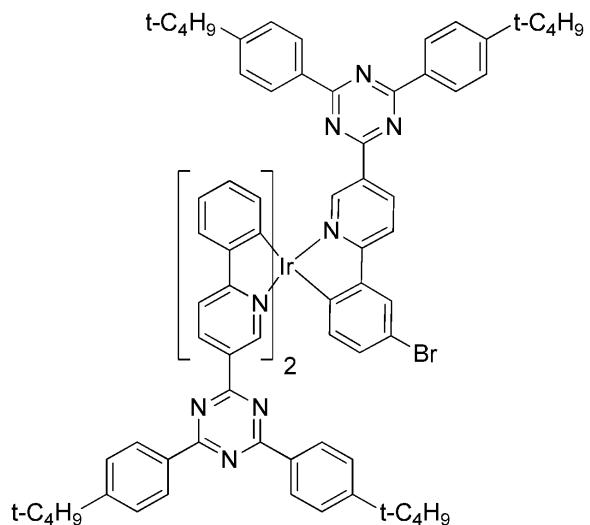


モノマー7



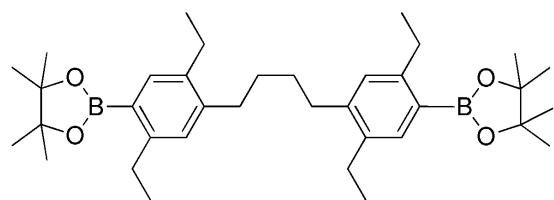
モノマー8

30



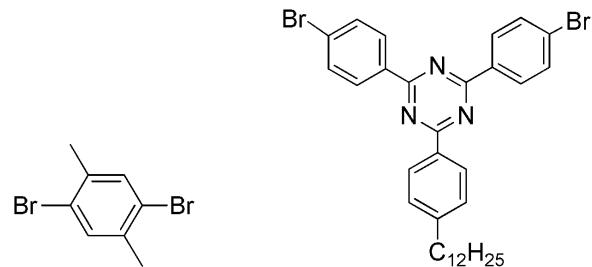
10

モノマー9



20

モノマー10



30

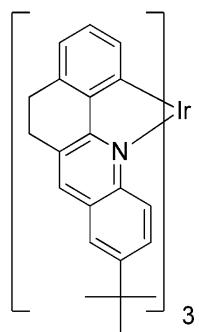
モノマー11

モノマー12

発光層のリン光性材料は次のモノマーから選択した：
【0133】

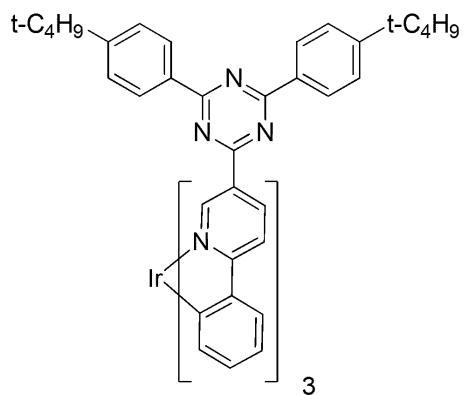
40

【化 2 3】



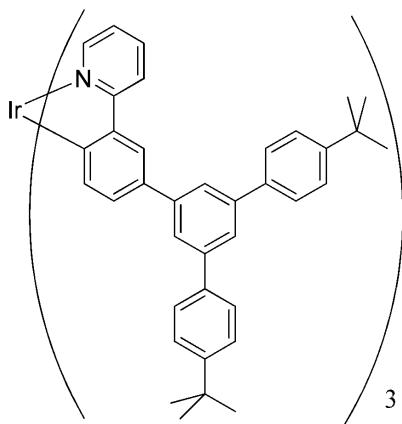
10

赤色発光体 1

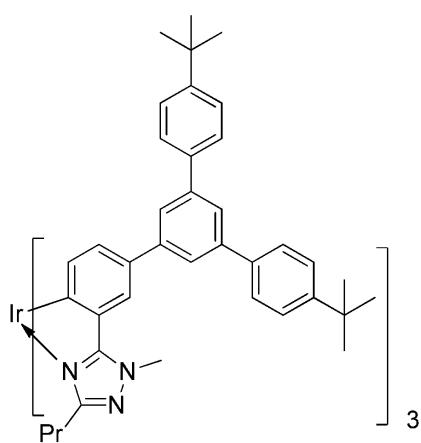


20

赤色発光体 2



緑色発光体 1



青色発光体 1

一般的な素子プロセス

次の構造を有する有機発光素子を準備した：

ITO / HIL / HTL / LE / カソード

ここで、ITOはインジウムスズ酸化物アノードであり、HILはホール注入層であり、HTLはホール輸送層（発光性であってもなくてもよい）であり、LEは発光層である。

【0134】

ITOを保持する基板はUV / オゾンを使用して洗浄した。ホール注入層は、Pixeltronics, Inc.製のホール注入材料の水性配合物をスピンドルコートすることにより形成した。ホール輸送層は、ホール輸送ポリマー（発光性であってもなくてもよい）をスピンドルコートし、熱によりポリマーを架橋することによって22nmの厚さに形成した。発光層は、ホストポリマーの発光組成物およびリン光発光化合物をスピンドルコートすることによって75nmの厚さに形成した。

【0135】

カソードは、金属フッ化物の第1の層を約2nmの厚さまで蒸発させ、アルミニウムの第2の層を約200nmの厚さまで、そして銀の任意の第3の層を堆積することによって形成した。

[実施例1]

低三重項エネルギーホール輸送層の効果

低三重項エネルギーホール輸送層の効果を調べるために、非発光ホール輸送層および白色発光層を含む素子を準備した。

10

20

30

40

50

【0136】

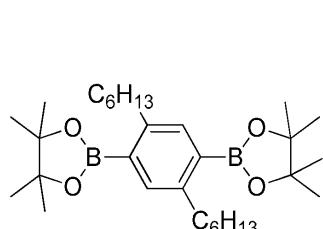
一例では、高三重項エネルギーホール輸送ポリマー（高T1HTM）を使用し；他の例では、低三重項エネルギーホール輸送ポリマー（低T1HTM）を使用した。

【0137】

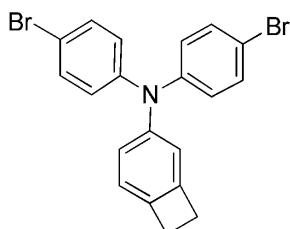
高T1HTMは、次のモノマーの国際公開第00/53656号に記載されるようなスズキ重合によって準備した：

【0138】

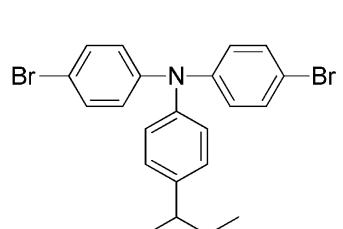
【化24】



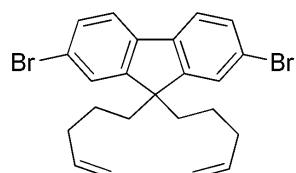
モノマー1, 50 mol %



モノマー2, 35 mol %



モノマー3, 10 mol %



モノマー4, 5 mol %

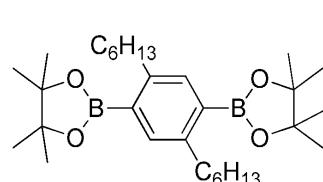
高T1HTMの最低励起状態三重項エネルギー準位は、2.52 eVである。

【0139】

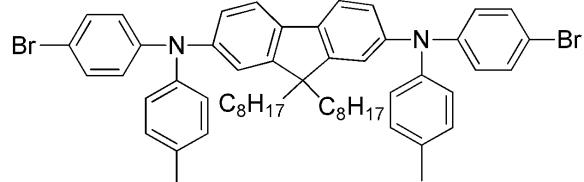
低T1HTMは、次のモノマーの国際公開第00/53656号に記載されるようなスズキ重合によって準備した。

【0140】

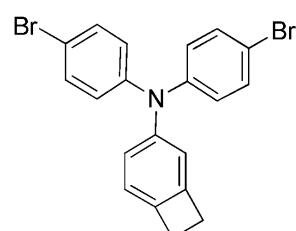
【化25】



モノマー1, 50 mol %



モノマー5, 42.5 mol %



モノマー2, 7.5 mol %

10

20

30

40

50

低T1HTMの最低励起状態三重項エネルギー準位は、2.17eVである。

【0141】

ホール輸送ポリマーのT1値は低温リン光分光法によって測定した。

【0142】

2つの素子を一般的な素子プロセスによって準備し、1つの素子では、ホール輸送層を低T1HTMを使用して形成し、1つの素子では、ホール輸送層を高T1HTMを使用して形成した。

【0143】

両方の素子の発光層は表1に設定した組成から形成した。表1のホストポリマー1について記載したモノマーは、国際公開第00/53636号に記載されるようなスズキ重合によってポリマーを形成するために使用したモノマーである。LUMOレベルは矩形波ボルタノメトリーによって測定した。

【0144】

【表1】

材料	重量比率(%)	LUMO (eV)
ホストポリマー1 モノマー1、50 mol%	61.3	-1.8
モノマー6、50 mol%		
青色リン光発光体1	36.1	-1.88
緑色リン光発光体1	1.5	-2.2
赤色リン光発光体1	1.2	-2.49

図3Aおよび図3Bをそれぞれ参照して、2つの素子の電界発光スペクトルおよびCIE座標が類似することが分かる。

【0145】

図3Cを参照して、低T1HTMを含む素子はより高い導電性を有し、それは低T1HTMのより高い共役度に起因する。図3Eを参照して、低T1HTM(点線)を含む素子の半減期も、高T1HTM(実線)を含む素子よりはるかに長い(本明細書で使用する「半減期」は、素子の輝度がスタート明るさの50%まで低下するのにかかる時間を意味する)。しかし、図3Dを参照して、低T1HTM(点線)を含む素子は、高T1HTM(実線)を含む素子より効率が著しく悪く、それは低T1HTMによってリン光の消光に起因する。

【実施例2】

発光ホール輸送層素子

リン光赤色発光低三重項エネルギーホール輸送ポリマーから形成されたホール輸送層、および緑色および青色リン光性材料を含む発光層を有する素子を一般的な素子プロセスによって形成した。

【0146】

比較の目的のために、非発光低三重項エネルギーホール輸送ポリマーから形成されたホール輸送層、および赤色、緑色、青色リン光性材料を含む発光層を有する比較素子は、一般的な素子プロセスによって準備した。

【0147】

比較および例示的な素子のホール輸送層を形成するために使用したホール輸送ポリマーは、表2に記載されたモノマーの国際公開第00/53656号に記載されるようなスズキ重合によって形成した。

10

20

30

40

50

【0148】

【表2】

発光ホール輸送ポリマー	非発光ホール輸送ポリマー
モノマー1、50 mol%	モノマー1、50 mol%
モノマー5、36.516 mol%	モノマー5、36.516 mol%
モノマー7、10 mol%	モノマー7、10 mol%
モノマー8、3.484 mol%	モノマー8、2.884 mol%
モノマー9、1.2 mol% (リン光赤色エンドキャッピング基)	

例示的な素子および比較素子の発光層は、表3に記載したリン光性材料でドープされたホストポリマー2から形成した。

【0149】

ホストポリマー2は、次のモノマーの国際公開第00/53656号に記載されるようなスズキ重合によって形成した。

モノマー10：50 mol%

モノマー11：25 mol%

モノマー12：25 mol%

【0150】

【表3】

例示的な素子			比較素子	
材料	重量%	LUMO (eV)	材料	重量%
ホストポリマー2	54	-2.6	ホストポリマー2	53.7
青色発光体1	45	-1.88	青色発光体1	45
緑色発光体1	1	-2.2	緑色発光体1	1
赤色発光体2	0	-2.49	赤色発光体2	0.3

図4A、図4Bを参照すると、例示的な素子および比較素子の電界発光スペクトルおよび導電性は類似している。

【0151】

図4Cを参照すると、例示的な素子(点線)の外部量子効率は、比較素子(実線)のものより高い。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、低三重項エネルギーホール輸送層に移動する三重項は、比較素子の場合には非発光的に消光されるが、ホール輸送ポリマーのリン光赤色発光体単位の存在により例示的な素子の場合に発光崩壊経路を有すると考えられる。

【0152】

図4Dを参照して、例示的な素子(点線)の半減期は、比較素子(実線)のものよりはあるかに高い。

【0153】

10

20

30

40

50

この例の低三重項エネルギーホール輸送層内のリン光性材料の存在は、リン光性材料がすべて単独層内に設けられた素子より長寿命および高効率の両方をもたらす。

【0154】

本発明を具体的な例示的実施形態に関して記載してきたが、当業者には、以下に記載の本発明の範囲から逸脱することなく、本明細書に開示される特徴の様々な変形、変更および/または組み合わせが明らかであることが理解されよう。

【符号の説明】

【0155】

101 基板

103 アノード

105 ホール輸送層

107 発光層

109 カソード

201 基板

203 アノード

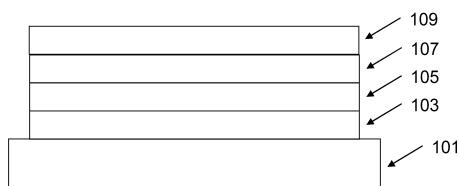
205 第1の発光層

207 第2の発光層

10

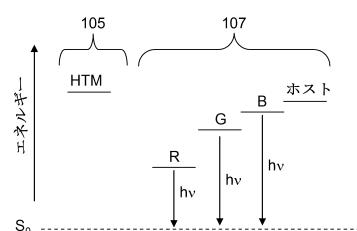
【図1A】

FIGURE 1A (従来技術)



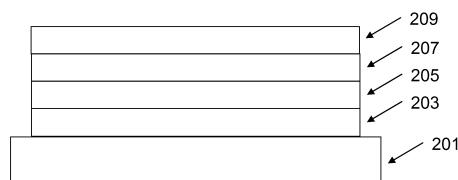
【図1B】

FIGURE 1B



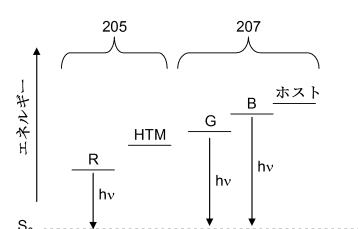
【図2A】

FIGURE 2A



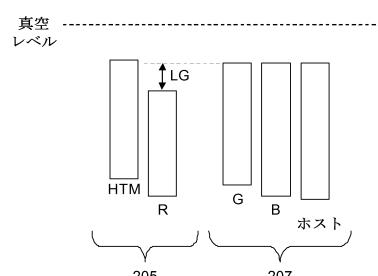
【図2B】

FIGURE 2B



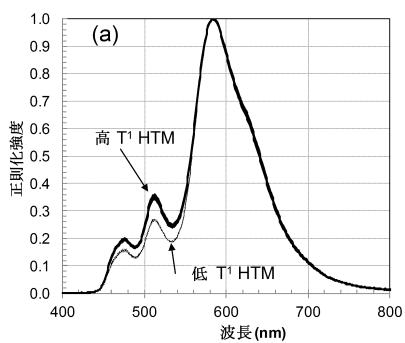
【図2C】

FIGURE 2C



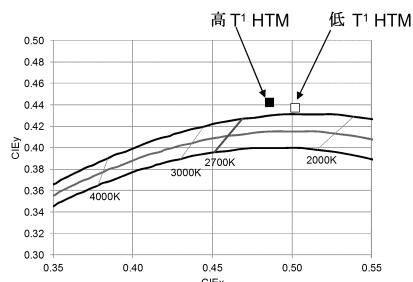
【図3A】

FIGURE 3A



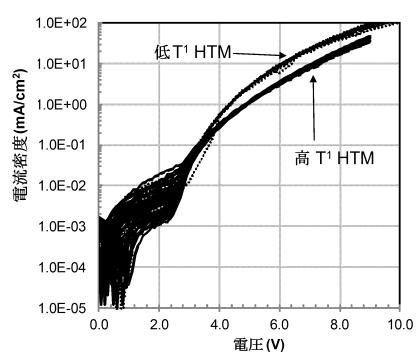
【図3B】

FIGURE 3B



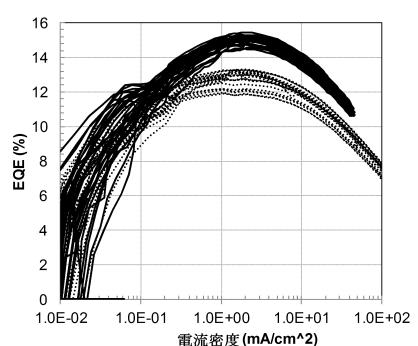
【図3C】

FIGURE 3C



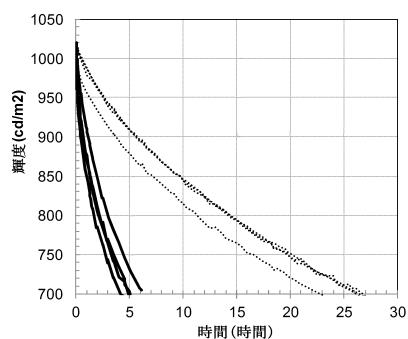
【図3D】

FIGURE 3D



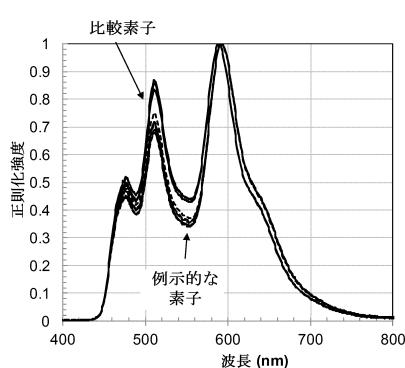
【図3E】

FIGURE 3E



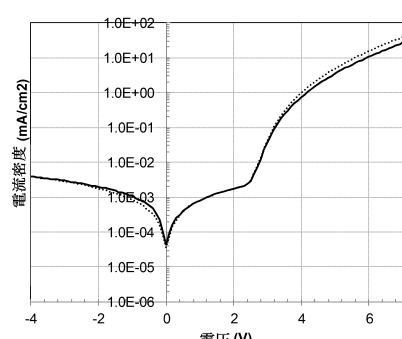
【図4A】

FIGURE 4A



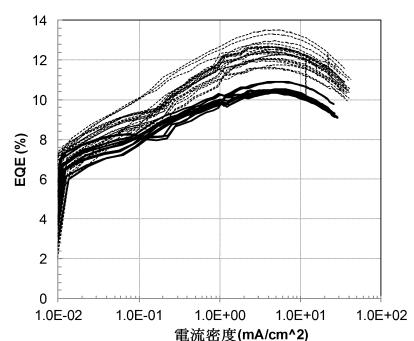
【図4B】

FIGURE 4B



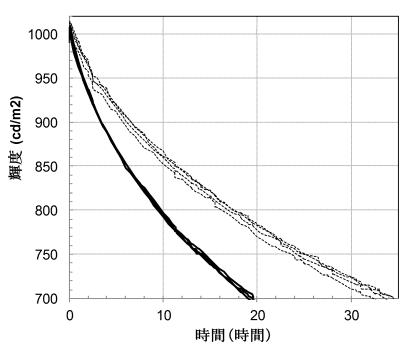
【図4C】

FIGURE 4C



【図 4 D】

FIGURE 4D



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/06 6 9 0

(74)代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
(74)代理人 100129713
弁理士 重森 一輝
(74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司
(74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
(74)代理人 100127812
弁護士 城山 康文
(72)発明者 サイモン キング
イギリス国、ピーイー29・2エックスジー、ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・ビジネス・パーク、ユニット・8、11・アンド・12、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付
(72)発明者 デイビッド モハマド
イギリス国、ピーイー29・2エックスジー、ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・ビジネス・パーク、ユニット・8、11・アンド・12、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 特表2011-518405 (JP, A)
特開2011-093825 (JP, A)
特表2014-519702 (JP, A)
特開2010-192427 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6
H 0 1 L 2 7 / 3 2
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8