

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5461181号
(P5461181)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 101/12	(2006.01)	C08L 101/12	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	680
H01L 51/05	(2006.01)	C09K 11/06	690
H01L 51/30	(2006.01)	H01L 29/28	100A

請求項の数 28 (全 84 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-521126 (P2009-521126)
(86) (22) 出願日	平成19年6月28日 (2007.6.28)
(65) 公表番号	特表2009-544773 (P2009-544773A)
(43) 公表日	平成21年12月17日 (2009.12.17)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2007/005722
(87) 國際公開番号	W02008/011953
(87) 國際公開日	平成20年1月31日 (2008.1.31)
審査請求日	平成22年6月25日 (2010.6.25)
(31) 優先権主張番号	06015459.8
(32) 優先日	平成18年7月25日 (2006.7.25)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国, D-64293 ダルムスタッ ド フランクフルター ストラッセ 25 O
(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
(74) 代理人	100109830 弁理士 福原 淑弘
(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーブレンドとその有機発光素子での使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 正孔輸送特性を有する単位(正孔輸送単位)を含む第一のポリマー、
- 電子輸送特性を有する単位(電子輸送単位)と励起子生成特性を有する単位(励起子生成単位)と隨意に放出特性及び/又は励起子生成特性を有する1以上の更なる単位(放出単位)を含む第二のポリマー、を含むポリマーブレンドであって、
- ここで、前記単位の夫々は、HOMO(「最高占有分子軌道」)とLUMO(「最低空分子軌道」)を有し、前記HOMOとLUMOとの差は、今後、「エネルギーギャップ」と呼び、

ここで、前記第一のポリマーの前記正孔輸送単位と前記第二のポリマーの前記励起子生成単位の双方のHOMOは、前記第二のポリマーの前記電子輸送単位のHOMOよりも、少なくとも0.2eV高く、

ここで、前記第二のポリマーは、電子輸送基として、1以上の、同一であるか異なる、式Iの基を含み、

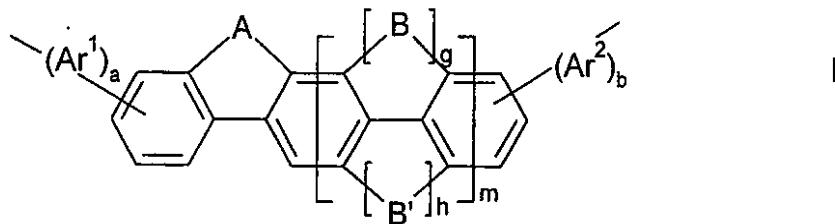
ここで、前記第二のポリマー中の式Iの基の割合は、1~95モル%であり、

ここで、前記第二のポリマーは、励起子生成基として、1以上の、同一であるか異なる、式IIの基を含み、

ここで、前記第二のポリマー中の式IIの基の割合は、0.01~10モル%であり、

10

【化1-1】



(ここで、

10

A、B及びB'は、互いに独立しており、互いの独立した並列した出現の場合には、二価の基であり、-CR¹R²-、-NR¹-、-PR¹-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CS-、-CSe-、-P(=O)R¹-、-P(=S)R¹-及びSiR¹R²-から選ばれ、

R¹及びR²は、互いに独立して同一であるか異なり、H、ハロゲン、-CN、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰、-C(=O)X、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、場合によっては、随意に置換されたシリル又は随意に置換され、随意に1以上のヘテロ原子を含む1~40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルから選ばれ、随意に、基R¹及びR²は、それらが結合するフルオレン部分と共にスピロ環基を形成し、

20

Xは、ハロゲンであり、

R⁰及びR⁰は、互いに独立して、H又は随意に1以上のヘテロ原子を含む随意に置換されたカルビル或いはヒドロカルビル基であり、

各gは、独立して、0若しくは1であり、同じ副単位中の対応する各hは、反対の0及び1であり、

mは、1以上の整数であり、

Ar¹及びAr²は、互いに独立して、随意に置換されるか、随意に、インデノフルオレン基の7,8-位或いは8,9-位で縮合された単核或いは多核アリール若しくはヘテロアリールであり、

30

a及びbは、互いに独立して、0若しくは1である。)

【化2-1】



(ここで、

Yは、N、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O若しくはSb=Sであり、

40

Ar¹は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかと無関係に、単結合若しくは随意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、

Ar²は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかと無関係に、随意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、

Ar³は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかと無関係に、随意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、式IIの異なる鎖残基に連結するブリッジ基により、随意に置換されてもよく、

mは、1、2若しくは3である。)

但し、置換或いは非置換フルオレン及びトリアリールアミン単位を含むポリマーを含み、

50

更に、置換或いは非置換フルオレン及びベンゾチアジアゾール単位を含むポリマーを含むブレンドは、除外される、ポリマーブレンド。

【請求項 2】

第一のポリマーの前記正孔輸送単位と第二のポリマーの前記励起子生成単位の双方の HOMO は、第二のポリマーの前記電子輸送単位の HOMO よりも、少なくとも 0.3 eV 高いことを特徴とする、請求項 1 記載のポリマーブレンド。

【請求項 3】

第二のポリマーの前記励起子生成単位の HOMO は、第二のポリマーの前記電子輸送単位の HOMO よりも、少なくとも 0.4 eV 高いことを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のポリマーブレンド。

10

【請求項 4】

第二のポリマーの前記励起子生成単位の LUMO は、第二のポリマーの前記電子輸送単位の LUMO よりも高いことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 5】

前記第二のポリマーは、放出特性を有する少なくとも一つの単位を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 6】

前記第二のポリマーの励起子生成単位は、それ自身が、放出単位であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

20

【請求項 7】

前記第二のポリマーは、少なくとも一つの追加的放出単位を含み、ここで、励起エネルギーは、励起子生成単位から夫々の前記追加的放出単位に移送され、夫々の前記追加的放出単位のエネルギーは、前記励起子生成単位のエネルギー・ギャップよりも小さいことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 8】

前記追加的放出単位は、青色、緑色及び/又は赤色光を放出することを特徴とする、請求項 7 記載のポリマーブレンド。

【請求項 9】

前記追加的放出単位の割合は、0.01 ~ 10 モル%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

30

【請求項 10】

第二のポリマーは、第一のポリマーと比べて無視できる正孔移動性を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 11】

第一のポリマーは、第二のポリマーと比べて無視できる電子移動性を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 12】

ブレンド中の第一のポリマーの割合は、0.1 ~ 50 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

40

【請求項 13】

第一のポリマーは、1 以上の更なる放出単位を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 14】

前記更なる放出単位は、第一のポリマーの前記正孔輸送単位の HOMO よりも低い HOMO と、第二のポリマーの前記電子輸送単位の LUMO よりも高い LUMO とを有し、エネルギー移送により第二のポリマーの前記励起子生成単位からの励起エネルギーを受け取ることを特徴とする、請求項 13 記載のポリマーブレンド。

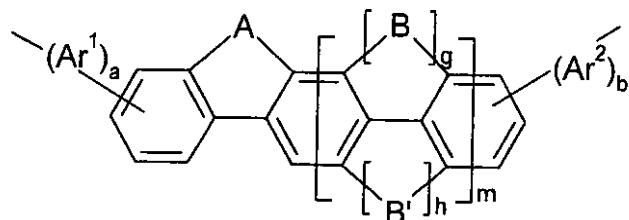
【請求項 15】

第一のポリマーは、1 以上の、同一であるか異なる、式 I の基を含むことを特徴とする

50

、請求項 1 ~ 14 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【化 1】



10

(ここで、

A、B 及び B' は、互いに独立しており、互いの独立した並列した出現の場合には、二価の基であり、-CR¹R²-、-NR¹-、-PR¹-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CS-、-CSe-、-P(=O)R¹-、-P(=S)R¹-及びSiR¹R²-から選ばれ、

R¹ 及び R² は、互いに独立して同一であるか異なり、H、ハロゲン、-CN、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰、-C(=O)X、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、場合によっては、隨意に置換されたシリル又は隨意に置換され、隨意に 1 以上のヘテロ原子を含む 1 ~ 40 個の C 原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルから選ばれ、隨意に、基 R¹ 及び R² は、それらが結合するフルオレン部分と共にスピロ環基を形成し、

X は、ハロゲンであり、

R⁰ 及び R⁰ は、互いに独立して、H 又は隨意に 1 以上のヘテロ原子を含む隨意に置換されたカルビル或いはヒドロカルビル基であり、

各 g は、独立して、0 若しくは 1 であり、同じ副単位中の対応する各 h は、反対の 0 及び 1 であり、

m は、1 以上の整数であり、

Ar¹ 及び Ar² は、互いに独立して、隨意に置換されるか、隨意に、インデノフルオレン基の 7,8-位或いは 8,9-位で縮合された単核或いは多核アリール若しくはヘテロアリールであり、

a 及び b は、互いに独立して、0 若しくは 1 である。)

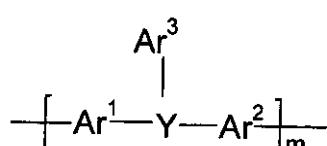
【請求項 16】

第一のポリマー中の式 I の基の割合は、10 ~ 80 モル%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 15 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【請求項 17】

第一のポリマーは、1 以上の同一であるか異なる式 II の基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 16 何れか 1 項記載のポリマーブレンド。

【化 2】



II

(ここで、

Y は、N、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O 若しくは Sb=S であり、

50

$A r^1$ は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかと無関係に、単結合若しくは隨意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、

$A r^2$ は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかと無関係に、隨意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、

$A r^3$ は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかと無関係に、隨意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、式IIの異なる鎖残基に連結するブリッジ基により、隨意に置換されてもよく、

m は、1、2若しくは3である。)

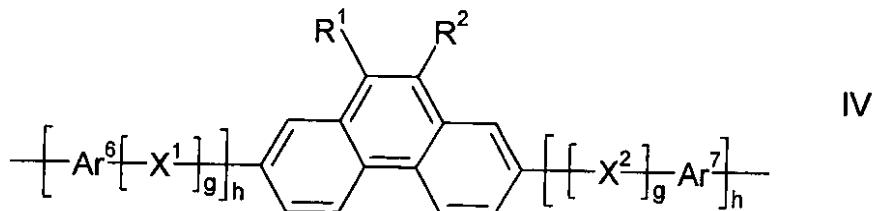
【請求項18】

第一のポリマー中の式IIの基の割合は、10~80モル%であることを特徴とする、請求項1~17何れか1項記載のポリマーブレンド。 10

【請求項19】

第二のポリマーは、1以上の同一であるか異なる式IVの基を含むことを特徴とする、請求項1~18何れか1項記載のポリマーブレンド。

【化3】



(ここで、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、請求項15で与えられる意味を有し

X^1 及び X^2 は、互いに独立して、 $-C R^1 = C R^1 -$ 、 $-C=C-$ 、 $N-A r^8-$ であり、

$A r^6 \cdots ^8$ は、互いの独立した並列した出現の場合には、2~40個のC原子を有する二価の芳香族或いは複素環式芳香族環構造であり、隨意に請求項15で定義されるとおりの1以上の基 R^1 により置換されてもよく、

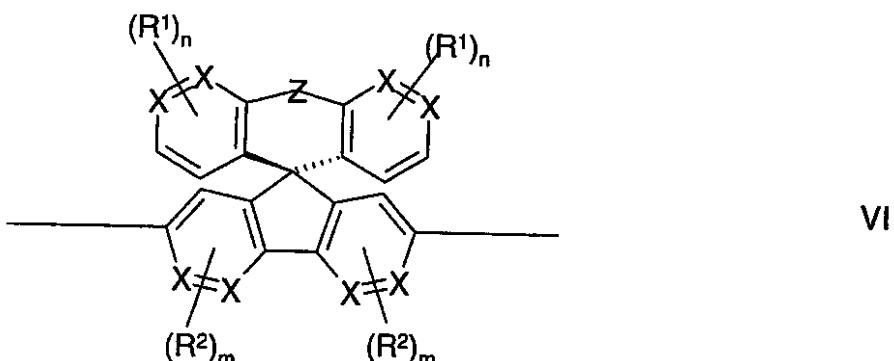
g は、出現ごとに独立して、0若しくは1であり、

h は、出現ごとに独立して、0、1若しくは2である。)

【請求項20】

第二のポリマーは、1以上の同一であるか異なる式VIの基を含むことを特徴とする、請求項1~19何れか1項記載のポリマーブレンド。

【化4】



(ここで、

X は、出現毎に、互いに独立して、 $C H$ 、 $C R^1$ 或いは N であり、

10

20

30

40

50

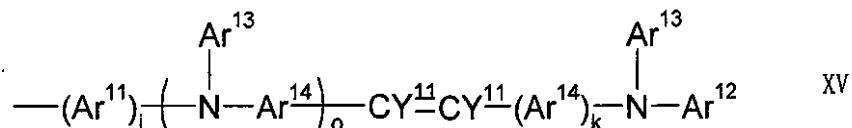
Z は、出現毎に、互いに独立して、単結合、CR⁵R⁶、CR⁵R⁶-CR⁵R⁶、CR⁵=CR⁶、O、S、N-R⁵、C=O、C=CR⁵R⁶若しくはS i R⁵R⁶であり、
R¹、R²は、互いに独立して、請求項1で与えられる意味を有し、
R⁵、R⁶は、互いに独立して、R¹の意味の1つを有し、
m は、出現毎に、互いに独立して、0、1、2若しくは3であり、
n は、出現毎に、互いに独立して、0、1、2、3若しくは4である。)

【請求項21】

第二のポリマーは、1以上同一であるか異なる式XVの基を含むことを特徴とする、請求項1～20何れか1項記載のポリマーブレンド。

【化5】

10



(ここで、

Ar¹¹は、出現毎に、互いに独立して、隨意に1以上の基R²¹により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリールであり、

20

Ar¹²は、出現毎に、互いに独立して、隨意に1以上の基R²²により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリールであり、

Ar¹³は、出現毎に、互いに独立して、隨意に1以上の基R²³により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリールであり、

Ar¹⁴は、出現毎に、互いに独立して、隨意に1以上の基R²⁴により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリールであり、

Y¹¹は、並列した出現の場合には、互いに独立して、H、F、C1若しくは隨意に置換され、隨意に1以上のヘテロ原子を含む1～40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルであり、隨意に、2個の基Y¹¹若しくはY¹¹基と隣接する基R²¹、R²⁴、Ar¹¹或いはAr¹⁴は、一緒になって芳香族、モノ或いはポリ環状環構造を形成し、

30

R²¹-²⁴は、並列した出現の場合には、互いに独立して、H、ハロゲン、-CN、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、隨意に置換されたシリル若しくは隨意に置換され、隨意に1以上のヘテロ原子を含む1～40個のC原子を含むカルビル或いはヒドロカルビルから選ばれ、ここで、隨意に、2個以上のR²¹-²⁴は、一緒になって脂肪族若しくは芳香族、モノ或いはポリ環状環構造を形成し、ここで、R²¹、R²²及びR²³は、ポリマー中の共有結合を意味してもよく、

X⁰、R⁰及びR⁰⁰は、請求項15で定義されるとおりであり、

40

i は、出現毎に、互いに独立して、1、2若しくは3であり、

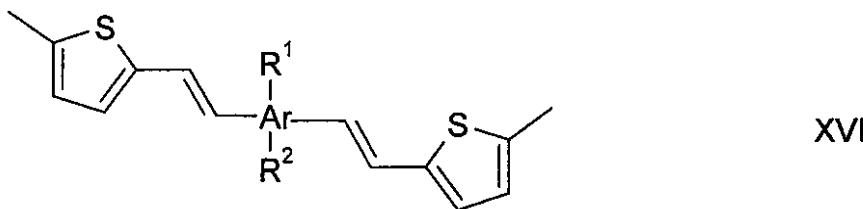
k は、出現毎に、互いに独立して、1、2若しくは3であり、

o は、出現毎に、互いに独立して、0若しくは1である。)

【請求項22】

第二のポリマーは、1以上同一であるか異なる式XVIの基を含むことを特徴とする、請求項1～21何れか1項記載のポリマーブレンド。

【化6】



10

(ここで、R¹及びR²は、請求項1で定義されるとおりであり、Arは、請求項1で与えられるAr¹の意味の1つを有する。)

【請求項23】

請求項1～22何れか1項記載のポリマーブレンドの電子若しくは電気光学素子での使用。

【請求項24】

請求項1～22何れか1項記載のポリマーブレンドを含む電子若しくは電気光学素子。

【請求項25】

前記素子は、導電性ポリマー層及び/又は正孔輸送層を含み、ポリマーブレンドは、前記導電性ポリマー及び/又は正孔輸送層上に直接被覆される請求項24記載の電子若しくは電気光学素子。

20

【請求項26】

前記素子は、導電性ポリマー若しくは正孔輸送層を含まない、請求項24記載の電子若しくは電気光学素子。

【請求項27】

ポリマー発光ダイオード(PLLED)、有機電界効果トランジスタ(OFET)、薄膜トランジスタ(TFT)、有機太陽電池(OSC)、有機レーザーダイオード(OLaser)、有機集積回路(O-IC)、無線周波数識別(RFID)タグ、光検査器、センサー、論理回路、記憶素子、コンデンサー、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、導電基板或いはパターン、光伝導体、電子写真要素若しくは有機発光トランジスタ(OLET)である、請求項24～26何れか1項記載の電子若しくは電気光学素子。

30

【請求項28】

請求項1～22何れか1項に定義されるとおりの第一のポリマーと第二のポリマーと、随意に1以上の更なるポリマーとを混合することによる、ポリマーブレンドの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1以上の正孔輸送ポリマーと1以上の電子輸送ポリマーを含む新規なポリマーブレンドに関する。本発明は、更に、これらブレンドの電子及び電気光学素子、特に、有機発光ダイオード(OLLED)での使用に関する。本発明は、更に、ポリマーブレンドを含むOLEDに関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリマー発光ダイオード(PLLED)として知られる有機ポリマー材料系のOLEDは、新世代のパネル表示装置でのその潜在的な用途のために多くの注意が払われてきた。大幅な改善が近年達成されてきたが、PLLEDの性能、特に寿命(特に、青色PLLEDの)は、商業的に成功するためには、未だ更なる改善を必要としている。正孔輸送、電子輸送及び発光層が一層中に結合された単層PLLEDは、簡単な加工性という利点を有するが、不満足な寿命を示すことがよくある。WO 2004/084260 A2は、PLLEDを開示しており、

50

ここでは、特定の陰極金属と、正孔注入層（HIL）と発光層ポリマー（LEP）との間の中間層の組み合わせが、通常の単一層PLEDと比較して寿命を改善することが報告されている。

【0003】

今後呼ばれる「中間層」は、正孔注入層（HIL）と放出層（EL）との間か、電子注入層（EIL）とELとの間の何れかに位置し、夫々、電子がHILに流入することを防止するか、正孔がEILに流入することを防止することを意図しているOLED素子中の層を意味する。HILとELとの間での使用のための中間層は、通常正孔輸送及び電子障壁特性を有する材料を含まねばならず、EILとELとの間での使用のための中間層は、通常電子輸送及び正孔障壁特性を有する材料を含まねばならない。

10

【0004】

しかしながら、追加的中間層は、大量生産には望ましくない。また、その加工性は容易ではなく、良好に制御可能ではないことから、そのような中間層を含むPLEDの性能の信頼性は、通常大量生産のためには十分ではない。

【0005】

したがって、本発明の一つの目的は、先行技術のPLEDと対等か、より良好でさえある中間層の寿命を有する単一層PLEDを見出すことである。本発明の別の目的は、有利な特性、特に、良好な加工性と高度な寿命を有する単一層PLEDでの使用のための新規な材料を提供することである。本発明の別の目的は、専門家入手可能なPLED材料の蓄えを拡張することである。本発明の他の目的は、以下の詳細な説明から専門家には直ちに明らかである。

20

【0006】

これらの目的は、本発明で特許請求したとおりのポリマーブレンドを提供することにより達成することができる事が見出された。特に、正孔伝導ポリマー（今後は、「ポリマー1」という。）と電子伝導ポリマー（今後は、「ポリマー2」という。）のブレンドを、単一層PLED素子でのLEPとして使用することにより、ポリマー1が中間層の機能を有し、ポリマー2が放出層の機能を有するPLEDにおけるよりもより長い寿命を達成することが可能であることが見出されたことは、驚くべきことである。

【0007】

WO 2005/053052 A1は、トリアリールアミン単位を有する第1及び第2のポリマーを含み、両ポリマーが正孔輸送特性を有するポリマーブレンドを開示している。対照的に、本発明によるポリマーブレンドは、2つのポリマーが異なる型の電荷キャリヤーを輸送し、好ましくは、どちらのポリマーも、唯一の型の電荷キャリヤーを輸送することを特徴としている。

30

【0008】

Morteani et al., Adv. Mater. 2003, 15(20), 1708及びWO 02/28983 A1は、フルオレン単位とベンゾチアジアゾール単位を有するポリマー及びフルオレン単位とトリアリールアミン単位を有するポリマーを含むポリマーブレンド並びにそのPLEDでの使用を開示している。しかしながら、これら参照文献に記載されたポリマーは、励起子結合エネルギーより小さいバンドギャップオフセットを有し、その結果、励起子はブレンド界面で安定化することができ、それゆえ障壁のないヘテロ結合を実現し、それゆえ、これらブレンドを使用して高い効率の緑色PLEDを実現することが提案されている。対照的に、大きなバンドギャップオフセットを有するポリマーからなるブレンドは、通常光電池での使用のためにだけ有利であり、PLEDでの使用のためには不利益であるとみなされている。これは、例えば、J.J.M. Halls et al., Phys. Rev. B. 1999, 60, pp5721で報告されている。また、WO 02/28983 A1は、ブレンドに使用されるべきポリマーの狭い決められた範囲の分子量のみを開示している。

40

【0009】

Birgerson et al., Adv. Mater. 1996, Vol 8, pp982, 「共役ポリマーブレンドからの効率的な青色発光素子」は、発光層が、PDHPT（ポリ(2,5-ジヘプチル-1,4-フェニ

50

レン-alt-2,5-チエニレン)) と P D P P (ポリ(2,5-ジヘプチル-2',5'-ジペントキシビフェニレン)) のブレンドから成る素子を開示している。US 5378519は、トリアリールアミン骨格を有し、カルボニル基を有する化合物を含む P L E D を開示している。化合物は、放出層として、他のポリマーとブレンドすることができる。Cimrova et al., in *Adv. Mater.* 1998, Vol 10, pp676, 「新規なポリマーブレンド系の青色発光素子」は、発光層が、P P B S i (ポリ(フェニルビフェニルシリレン)) 、P 3 V (ポリ(p-ターフエニルジイル-ビニレン)) 及び P B D (2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)) から成る素子を開示している。2つのポリマーは、同様の H O M O レベルを有する。Berggren et al., *Nature* 1994, Vol. 372, pp444, は、色が動作電圧の関数として変化するポリマーブレンドを含む P L E D を開示している。この素子で使用されるポリマーは、4種の異なるチオフェンホモポリマーである。

【 0 0 1 0 】

Cina et al., *Proceedings of SPIE* Vol. 4279 pp221, は、電子輸送体とエミッターである第1の成分と正孔輸送体である第2の成分との鈴木クロスカップリングにより調製された2つのポリフルオレンのブレンドを基礎とする P L E D を開示している。ポリマー組成に関する情報は、何もない。しかしながら、エミッターと電子輸送単位は、第1の成分中の同じ単位により与えられると文書中に示されている。Morgado, et al., は、*Appl. Phys. Lett.* 2002, Vol 80, pp2436で、放出層としての交互ポリマーポリ(9,9'-ジオクチルフルオレン-alt-ベンゾチアジアゾール)(F 8 B T)を有するホモポリマーポリ(9,9'-ジオクチル-フルオレン)(P F O)と、中間層として標準的な前駆体ルートを介して調製された P P V とのブレンドを使用する P L E D を記載している。同じブレンドが、画素寸法に関する性能依存性のため Wilkinson et al. により *Appl. Phys. Lett.* 2001, Vol 79 pp171で検討されている。Niu et al. は、ジオクチル-フルオレン(F 8)の三量体を有する M E H P P V 、ベンゾチアジアゾール(B T)及びジチエニルベンゾチアジアゾール(D B T)のブレンドから成る赤色 P L E D を記載している。M E H P P V は、電子輸送単位としての三量体ポリマーの正孔輸送成分ポリマー主鎖として使用され、B T と D B T は、エミッター単位として使用されている。ここで、電子輸送及びエミッター単位の全 H O M O は、正孔輸送単位 M E H P P V よりも低い。Suh, et al. は、*Adv. Mater.* 2003, Vol 15 pp1254, で、青色ビスピロフルオレンポリマーは、1,3,5-トリス(N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノフェニル)ベンゼン(T D A P B)、4,4',4''-トリス(N,3-メチル-フェニル-N-フェニルアミノ)トリ-フェニルアミン(M T D A T A)、N,N'-ジ(4-(N,N'-ジフェニル-アミノ)フェニル)-N,N'-ジフェニルベンジン(D N T P D)及び1,1-ビス(4-ビス(4-メチルフェニル)アミノ-フェニル)シクロヘキサン(T A P C)のような正孔輸送小分子(H T S M)とそれをブレンドすることにより増強することができると報告している。ここで、全ての H T M は、青色ポリマーと類似の H O M O を有する。Yong Cao et al., は、*Science* 1999, Vol. 397 pp414で、共役ポリマーO C 1 C 1 0 - P P V と M E H P P V を有する電子輸送材料をブレンドすることにより得られる共役ポリマー中の単項/三重項比を研究している。

【 0 0 1 1 】

WO 99/48160 A1 は、正孔輸送成分(第1の成分)、電子輸送成分(第2の成分)及び放出成分(第3の成分)の混合物を使用する O L E D が開示され、ここで、少なくとも一つの第1、第2及び第3の成分は、別の第1、第2及び第3の成分と共に、タイプIIの半導体インターフェースを形成することが、開示されている。タイプIIのインターフェースは、最高 H O M O と最低 L U M O の状態間の最小エネルギー差が、ヘテロ接合の異なるサイドの準位の間にあるインターフェースと定義される。また、第3の成分と第1及び第2の成分の一つは、機能成分として、同じ分子、例えば、コポリマーの、例えば、ペンダント基として、提供されることができることが開示されている。しかしながら、更なる実施可能な技術的開示は、この方向では提供されていない。実際、長寿命を有するこのようなブレンド系はこれまで報告されてはいなかった。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

30

40

50

今回驚くべきことに、本発明で特許請求されるような大HOMO準位オフセットを有する2つのポリマーのブレンドを使用することにより、改善された性能を有するPLED、特に、中間層PLEDと同等かより良好でさえある寿命を有する単一層PLEDを得ることができ、それゆえに大量生産での簡単な加工とより高い信頼性をもたらすことが見出された。また、驚くべきことに、本発明によるブレンドにおいて高分子量のポリマーでさえも使用することができる事が見出されたが、先行技術の観点では予期できなかったことである。

【0013】

本発明のポリマーブレンドは、中間層を有するPLEDと中間層を有しないPLEDの両者に有利に使用することができる。一方では、本発明によるポリマーブレンドがPLED素子に使用されるならば、中間層の必要もなく素子の寿命を増加することが可能であり、その結果、中間層を省略することができ、素子アッセンブリを簡素化することができる。他方では、本発明によるポリマーブレンドが中間層を含むPLED素子に使用されるならば、前記素子の性能を更に顕著に改善する。

10

【発明の概要】

【0014】

本発明は、

- 正孔輸送特性を有する単位（正孔輸送単位）を含む第一のポリマー（ポリマー1）、
- 電子輸送特性を有する単位（電子輸送単位）と励起子生成特性を有する単位（励起子生成単位）と隨意に放出特性（放出単位）及び/又は励起子生成特性を有する1以上の異なる単位を含む第二のポリマー（ポリマー2）、ここで、好ましくは、放出特性を有する少なくとも一つの単位を含む前記第二のポリマー

20

を含むポリマーブレンドに関し、

- ここで、前記単位の夫々は、HOMO（「最高占有分子軌道」）とLUMO（「最低空分子軌道」）を有し、今後、前記HOMOとLUMOとの差は「エネルギーギャップ」と呼び、

ここで、前記第一のポリマーの前記正孔輸送単位と前記第二のポリマーの前記励起子生成単位の双方のHOMOは、前記第二のポリマーの前記電子輸送単位のHOMOより少なくとも0.2eV、非常に好ましくは、少なくとも0.3eV高く、但し、置換及び非置換フルオレンとトリアリールアミン単位を含むポリマーを含み、更に、置換或いは非置換フルオレンとベンゾチアジアゾール単位を含むポリマーを含むブレンドは、除外される。

30

【0015】

好ましくは、第二のポリマーの前記励起子生成単位のLUMOは、第二のポリマーの前記電子輸送単位のLUMOよりも高い。

【0016】

好ましくは、第一のポリマーの前記正孔輸送単位のHOMOは、第二のポリマーの前記電子輸送単位のHOMOよりも、少なくとも0.4eV、非常に好ましくは、0.5eV高い。

【0017】

好ましくは、第二のポリマーの前記励起子生成単位のHOMOは、第二のポリマーの前記電子輸送単位のHOMOよりも、少なくとも0.4eV、非常に好ましくは、0.5eV高い。

40

【0018】

随意に、励起子生成単位は、それ自身、放出単位であり、すなわち、励起子生成特性と放出特性とを有する。

【0019】

好ましくは、第二のポリマー単位は、1以上の追加的放出単位を含み、ここで、励起エネルギーは、励起子生成単位から各前記追加的放出単位に、好ましくは、フェルスター移動（Foerster transfer）により伝達され、各前記追加的放出単位のエネルギーギャップは、前記励起子生成単位のエネルギーギャップよりも小さい。

50

【0020】

好ましくは、追加的放出単位は、青色、緑色及び/又は赤色光を放出する。

【0021】

好ましくは、第二のポリマーは、第一のポリマーと比べてごくわずかな正孔移動性を有し、すなわち、第一のポリマーの正孔移動性より3桁以上低い正孔移動性を有する。

【0022】

好ましくは、第一のポリマーは、第二のポリマーと比べてごくわずかな電子移動性を有し、すなわち、第二のポリマーの電子移動性より3桁以上低い電子移動性を有する。

【0023】

好ましくは、第一及び第二のポリマーは、共役ポリマーである。

10

【0024】

随意に、第一のポリマーは、好ましくは、第一のポリマーの前記正孔輸送単位のHOMOよりも低いHOMOと第二のポリマーの前記電子輸送単位のLUMOよりも高いLUMOとを有し、エネルギー移動により、好ましくは、フェルスター移動により第二のポリマーの前記励起子生成単位からの励起エネルギーを受けとる1以上の更なる放出単位を含む。

【0025】

本発明は、更に、上記及び下記のとおりのポリマーブレンドの電子若しくは電気光学素子、特に、ポリマー発光ダイオード(PLED)での使用に関する。

【0026】

20

本発明は、更に、上記及び下記のようなポリマーブレンドを含む電子若しくは電気光学素子、特に、PLEDに関する。

【0027】

更なる電子若しくは電気光学素子は、制限するものではないが、有機電界効果トランジスタ(OFET)、薄膜トランジスタ(TFT)、有機太陽電池(O-SC)、有機レーザーダイオード(O-Laser)、有機集積回路(O-IC)、無線周波数識別(RFID)タグ、光検査器、センサー、論理回路、記憶素子、コンデンサー、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、導電基板、導電パターン、光伝導体、電子写真要素若しくは有機発光トランジスタ(OLET)を含む。

【0028】

30

本発明は、更に、陽極、陰極、半導体或いは上記及び下記に記載のとおりのポリマーブレンドを含む放出層及び陽極と半導体或いは放出層間に提供される正孔輸送及び電子障壁特性を有する材料を含む中間層を含む電子素子に関する。そのような中間層を有する素子は、WO 2004/084260 A2に一般的に記載されている。

【0029】

本発明は、更に、上記及び下記に記載のとおりのポリマーブレンドを含み、更に導電性ポリマー層及び/又は正孔輸送層を含む電子素子に関し、ここで、ポリマーブレンドは、前記導電性ポリマー及び/又は正孔輸送層上に直接被覆されている。

【0030】

本発明は、更に、連続層中に以下に記載されるとおりのものを含む電子素子である。

40

【0031】

- 随意に、第一の基板、
- 陽極層、
- 随意に、正孔注入層、
- 随意に、電子障壁特性を有する材料を含む中間層、
- 上記及び下記に記載されるとおりのポリマーブレンドを含む層、
- 陰極層、
- 随意に、第二の基板。

【0032】

第二のポリマー自体は本発明の別の目的である。したがって、本発明は、電子輸送単位

50

と励起子生成単位を含み、隨意に、1以上の中なる放出単位及び/又は励起子生成単位を含むポリマーに関し、ここで、各前記単位は、HOMOとLUMOとを有し、前記第一の励起子生成単位のHOMOは、前記電子輸送単位のHOMOよりも、少なくとも0.2、好ましくは、少なくとも0.3eV高い。好ましくは、ポリマーは、少なくとも一つの放出単位を含む。更に好ましいポリマーは、上記及び下記ポリマー2のために記載されるとおりのポリマーである。

【0033】

用語の定義

「正孔輸送特性」は、正孔注入材料若しくは陽極から注入される正孔（すなわち、正電荷）を輸送することができる材料若しくは単位を指す。「電子輸送特性」は、電子注入材料若しくは陰極から注入される電子（すなわち、負電荷）を輸送することができる材料若しくは単位を指す。「励起子生成単位」は、正孔と電子が再結合して励起子を生成することができるか、光励起により、すなわち1個の光子を吸収することにより励起子を生成することができる材料若しくは単位を指す。「放出単位」は、他の単位からのエネルギー移動による励起エネルギーを受けるや否や、若しくは電気或いは光の何れかで励起子を生成することにより、放射崩壊を受けて発光する、材料若しくは単位を指す。

【0034】

「電子障壁特性」は、多層構造中において電子輸送層に隣接して被覆されるならば、電子が流出することを防止する材料若しくは単位を指す。通常、それは、隣接する電子輸送層中の電子輸送材料よりも、高いLUMOを有する。

【0035】

「主鎖基」は、他に断らない限り、ポリマー中に存在する全ての基のうち最も高い含有量を有する、好ましくは、20%、非常に好ましくは、30%、特に、40%、最も好ましくは、50%の割合で有する基を意味する。主鎖基は、電子輸送単位、正孔輸送単位、励起子生成単位若しくは放出単位の何れか単独か、若しくは他の基との組み合わせを形成することができる。例えば、その含有量が、ポリマー中に存在する他の基のそれよりも明らかに高い2個の基があるならば、又はポリマー中に2個の基のみが存在するならば、そのときは、両基が、主鎖基とみなされる。好ましくは、主鎖基は、正孔輸送基若しくは電子輸送基である。

【0036】

用語「ポリマー」は、ホモポリマー及びコポリマー、例えば、ランダム、交互或いはブロックコポリマーを含む。加えて、今後使用される用語「ポリマー」は、デンドリマーをも含み、それは、典型的には、例えば、M. Fischer and F. Vogtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 885.に記載されるとおりの、更なる分岐モノマーが規則的な方法で付加された樹様構造を与える多機能コアから成る分岐巨大分子化合物である。

【0037】

用語「共役ポリマー」は、その主鎖（或いは主要な鎖）中に、対応するヘテロ原子により置き代えられてもよい、主としてs p²混成（若しくは隨意にs p混成も）の炭素原子を含む。最も単純な場合には、これは、例えば、交互するC-C単及び二重（或いは三重）結合を有する主鎖であるが、1,3-フェニレンのような単位を有するポリマーをも含む。「主として」は、共役の中斷をもたらし得る、自然に（同時に）生起する欠陥を有するポリマーは、なお共役ポリマーとみなされることをついでながら意味する。また、主鎖が、例えば、アリールアミン、アリールホスフィン及び/又はある種のヘテロ環（即ち、N-、O-、P-若しくはS-原子を介する共役）及び/又は有機金属錯体（即ち、金属原子を介する共役）を含むポリマーが、この意味で含まれる。

【0038】

本発明によるポリマー中の用語「単位」は、ポリマー中の反復単位を意味し、单一のモノマー基から成ってもよいし、2個以上のモノマー基により形成されてもよい。例えば、放出単位は、エミッター基A^{e m}と2個のポリマー主鎖基Bとにより形成されてもよく、そのときは、式B-A^{e m}-Bで与えられる。他に断らなければ、（上記記載のとおりの）

10

20

30

40

50

量子化学シミュレーションがこの式の単位に関して実行される。

【0039】

本発明のポリマー1と2中の単位は、好ましくは、式B-A^x-B-から成り、ここで、基Bは、互いに独立して、同一であるか異なり、主鎖基、好ましくは、同じ主鎖基を意味し、A^xは、正孔輸送特性(A^h)、電子輸送特性(A^e)、励起子生成特性(A^e^x)若しくは放出特性(A^e^m)を有する基から選ばれる。したがって、ポリマー1は、好ましくは、式B-A^h-B-の1以上の正孔輸送単位を含み、ここで、A^hは、正孔輸送特性を有する基である。ポリマー2は、好ましくは、式B-A^e-B-の1以上の電子輸送単位と式B-A^e^x-B-の1以上の励起子生成単位を含み、ここで、A^e^xは、励起子生成特性を有する基である。更に、少なくとも一つのポリマー1とポリマー2、好ましくは、ポリマー2は、好ましくは、式B-A^e^m-B-の1以上の放出単位を含み、ここで、A^e^mは、放出特性を有する基である。 10

【0040】

しかしながら、ポリマー1及び/又はポリマー2が、単一の基B、A^h、A^e、A^e^x、A^e^mにより形成される1以上の単位を含み、上記のとおりの、3つ組みB-A^x-B-の形では存在しないことも可能である。

【0041】

いくつかの重要なエネルギー準位が、今後説明されるだろう。共役ポリマーのために重要な特性は、結合エネルギーであり、それは、電子エネルギー準位の真空準位、特に、「最高占有分子軌道」(HOMO)と「最低空分子軌道」(LUMO)に関して測定される。これらは、光放出、例えば、XPS(X線光電子分光分析法)とUPS(紫外線光電子分光分析法)若しくは酸化還元のためのサイクリックボルタントリー(以後、CVという。)により測定することができる。絶対エネルギー準位は、使用される方法に依存し、同じ方法でも評価法に依存することが、当分野では十分理解されており、例えば、CV曲線上の始点とピーク点は、異なる値を与える。したがって、合理的な比較は、同一の測定法の同一の評価法でなされねばならない。より近年では、量子化学的方法、例えば、密度関数理論(以後、DFTという。)は、分子軌道、特に、占有分子軌道を計算するために十分確立したものともなった; 特別に、HOMO準位は、この方法により、十分に見積もることができる。したがって、例えば、「ガウス03W」(Gaussian, Inc.)のような市販ソフトウェアにより与えられるDFTの助けにより、共役ポリマーでの異なる単位のHOMO/LUMOを計算することができる。 20 30

【0042】

出願人は、有機材料のエネルギー準位を決定する非常に一貫した組み合わせ方法を確立した。1組の材料(20より多い異なる材料)のHOMO/LUMO準位が、安定評価法を有するCVにより測定され、同じ較正関数、例えば、B3PW91と同じ基礎セット、例えば、6-31G(d)を有するガウス03のDFTにより計算される。計算された値は、次いで測定値により較正される。このような較正因子は、更なる計算のために使用される。以下に示されるとおり、計算と測定との間の一一致は、非常に良好である。したがって、本発明のエネルギー準位の比較は健全な基礎で定められる。そして、出願人はビフェニルと等しいかより大きい殆どの基のために、例えば、-B-A^h-B-のような上記三つ組みに関するシミュレーションは、非常に一貫した結果を与えることを見出した。 40

【0043】

エネルギーギャップ若しくはバンドギャップの決定のために、異なる単位のHOMOのようなエネルギー準位は、同じ方法で測定され、計算されねばならない。本発明で使用される好ましい方法は、較正DFT法とCV測定であり、最も好ましくは、特に、単位の濃度がポリマー中で低い時には、較正DFT法である。

【0044】

他に断らない限り、本発明を通して与えられたエネルギーギャップ若しくはバンドギャップの値は、較正DFT法により得られる。

【0045】

共役ポリマー全体のHOMOは、その異なる単位中の最高のHOMOにより決定され、共役ポリマー全体のLUMOは、その異なる単位中の最低のLUMOにより決定されることが指摘されねばならない。したがって、前記第2のポリマーのHOMOは、その励起子生成単位のHOMOにより決定することができ、前記第2のポリマーのLUMOは、その電子輸送単位のLUMOにより決定することができる。

【0046】

他に断らない限り、Ar¹、R¹等のような基若しくは添字は、複数存在する場合は、互いに独立して選択され、互いに同一であっても、相異なってもよい。したがって、幾つかの異なる基は、「R¹」のような単一の符号により代表され得る。

【0047】

用語「アリール」若しくは「アリーレン」は、芳香族炭化水素基或いは芳香族炭化水素基から誘導される基を意味する。用語「ヘテロアリール」若しくは「ヘテロアリーレン」は、1以上のヘテロ原子を含む「アリール」若しくは「アリーレン」基を意味する。用語「アルキル」、「アリール」、「ヘテロアリール」等も、多価化学種、例えば、アルキレン、アリーレン、「ヘテロアリーレン」等をも含む。

【0048】

上記及び下記で使用されるとおりの用語「カルビル基」は、任意の非炭素原子を含まないか（例えば、-C-C-のような）、又はN、O、S、P、Si、Se、As、Te若しくはGeのような少なくとも一つの非炭素原子と随意に結合した少なくとも一つの炭素原子を含む（例えば、カルボニル等）任意の一価若しくは多価有機基部分を意味する。用語「炭化水素基」及び「ヒドロカルビル基」は、1以上のH原子を追加的に含み、随意に、例えば、N、O、S、P、Si、Se、As、Te若しくはGeのような1以上のヘテロ原子を含むカルビル基を意味する。

【0049】

3個以上のC原子を含むカルビル若しくはヒドロカルビル基は、スピロ及び/又は縮合環を含む、直鎖、分岐及び/又は環状であってよい。

【0050】

好ましいカルビル及びヒドロカルビル基は、夫々は、随意に置換され、1~40個、好ましくは、1~25個、非常に好ましくは、1~18個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキカルボニル、アルキルカルボニルオキシ及びアルコキカルボニルオキシ、更に、6~40個、好ましくは、6~25個のC原子を有する随意に置換されるアリール若しくはアリールオキシ、更に、夫々は、随意に置換され、6~40個、好ましくは、6~25個のC原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルアリールオキシ、アリールアルキルオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシ及びアリールオキシカルボニルオキシを含む。

【0051】

カルビル若しくはヒドロカルビル基は、飽和或いは不飽和非環状基若しくは飽和或いは不飽和環状基であってよい。不飽和非環状若しくは環状基は、特別にアルケニル及びアルキニル基（特別に、エチニル）が、好ましい。C₁~C₄₀カルビル若しくはヒドロカルビル基が非環状であるところでは、基は、直鎖か分岐であってよい。

【0052】

C₁~C₄₀カルビル若しくはヒドロカルビル基は、例えば、C₁~C₄₀アルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₂~C₄₀アルキニル、C₃~C₄₀アリル基、C₄~C₄₀アルキルジエニル、C₄~C₄₀ポリエニル、C₆~C₄₀アリール、C₆~C₄₀アリールオキシ、C₆~C₄₀アルキルアリール、C₆~C₄₀アリールアルキル、C₆~C₄₀アルキルアリールオキシ、C₆~C₄₀アリールアルキルオキシ、C₆~C₄₀ヘテロアリール、C₄~C₄₀シクロアルキル、C₄~C₄₀シクロアルケニル等を含む。非常に好ましいのは、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₃~C₂₀アリル、C₄~C₂₀アルキルジエニル、C₆~C₁₂アリール

10

20

30

40

50

、C₆～C₂₀アリールアルキル及びC₆～C₂₀ヘテロアリールである。

【0053】

更に好ましいカルビル及びヒドロカルビル基は、1～40個、好ましくは、1～25個のC原子を有する直鎖、分岐或いは環状アルキルを含み、それは、非置換か、F、C1、Br、I若しくはCNによりモノ或いはポリ置換され、1以上の隣接しないCH₂基は、各場合互いに独立して、O及び/又はS原子が互いに直接連結しないようにして、-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰、-CY¹=CY²-若しくは-C=C-により随意に置き代えられ、Y¹及びY²は、互いに独立して、H、F、C1若しくはCNであり、R⁰及びR⁰は、互いに独立して、H又は1～20個のC原子を有する随意に置換された脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。
10

【0054】

R⁰及びR⁰は、好ましくは、H、1～12個のC原子を有する直鎖或いは分岐アルキル若しくは6～12個のC原子を有するアリールから選択される。

【0055】

ハロゲンは、F、C1、Br若しくはIである。

【0056】

好ましいアルキル基は、限定するものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、ドデカニル、トリフルオロメチル、パーフルオロ-n-ブチル、2,2,2-トリフルオロエチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロヘキシル等を含む。
20

【0057】

好ましいアルケニル基は、限定するものではないが、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル等である。

【0058】

好ましいアルキニル基は、限定するものではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、オクチニル等を含む。
30

【0059】

好ましいアルコキシ基は、限定するものではないが、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、2-メチルブトキシ、n-ペントキシ、n-ヘキソキシ、n-ヘプトキシ、n-オクトキシ等を含む。

【0060】

好ましいアミノ基は、限定するものではないが、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等を含む。

【0061】

アリール基は、単核、すなわち、(例えば、フェニル若しくはフェニレンのような)ただ一つの芳香族環を有するもの、又は多核、すなわち、(例えば、ナフチル若しくはナフチレンのように)縮合していてもよく、(例えば、ビフェニルのように)個々に共有結合されてもよく及び/又は縮合と個々に連結した芳香族環の組み合わせであってよい。好ましくは、アリール基は、実質的に基全体にわたって実質的に共役する芳香族基である。
40

【0062】

好ましいアリール基は、限定するものではないが、ベンゼン、ビフェニレン、トリフェニレン、[1,1':3',1'']ターフェニル-2'-AIレン、ナフタレン、アントラセン、ビナフチレン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、インデン、インデノフルオレン、スピロビフルオレン等を含む。
50

【0063】

好ましいヘテロアリール基は、限定するものではないが、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレノフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールのような5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジンのような6員環、カルバゾール、インドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトイミダゾール、フェナントリイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、ブテリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、ベンゾイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリジン、フェナントロリン、チエノ[2,3b]チオフェン、チエノ[3,2b]チオフェン、ジチエノチオフェン、ジチエノピリジン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチアジアゾチオフェン若しくはそれらの組み合わせのような縮合環を含む。ヘテロアリール基は、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、フルオロ、フルオロアルキル若しくは更なるアリール或いはヘテロアリール置換基で置換されてもよい。

【0064】

好ましいアリールアルキル基は、限定するものではないが、2-トリル、3-トリル、4-トリル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、2,6-ジ-i-プロピルフェニル、2,6-ジ-t-ブチルフェニル、o-t-ブチルフェニル、m-t-ブチルフェニル、p-t-ブチルフェニル、4-フェノキシフェニル、4-フルオロフェニル、3-カルボメトキシフェニル、4-カルボメトキシフェニル等を含む。

【0065】

好ましいアルキルアリール基は、限定するものではないが、ベンジル、エチルフェニル、2-フェノキシエチル、プロピルフェニル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル若しくはナフタリニルメチルを含む。

【0066】

好ましいアリールオキシ基は、限定するものではないが、フェノキシ、ナフトキシ、4-フェニルフェノキシ、4-メチルフェノキシ、ビフェニルオキシ、アントラセニルオキシ、フェナントレニルオキシ等を含む。

【0067】

アリール、ヘテロアリール、カルビル及びヘテロカルビル基は、好ましくは、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミノ、イミノ、ニトリロ、メルカプト、シアノ、ニトロ、ハロゲン、C₁₋₁₂アルキル、C₆₋₁₂アリール、C₁₋₁₂アルコキシ、ヒドロキシ及び/又はそれらの組み合わせより選択される1以上の置換基を随意に含む。随意の置換基は、同じ基及び/又は複数(好ましくは、2個)の前記基における全ての化学的に可能な組み合わせを含んでもよい(例えば、アミノとスルホニルは、互いに直接結合するならば、スルファモイル基を表わす)。

【0068】

好ましい置換基は、限定するものではないが、アルキル若しくはアルコキシのような可溶化基、フッ素、ニトロ若しくはシアノのような電子吸引基及び嵩高い基、例えば、tert-ブチル若しくは随意に置換されたアリール基のようなポリマーのガラス転移温度(T_g)を増加するための置換基を含む。

10

20

30

40

50

【0069】

好ましい置換基は、限定するものではないが、F、C1、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰NR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰NR⁰、随意に置換されたシリル、4～40個、好ましくは、6～20個のC原子を有するアリール若しくはヘテロアリール、1～20個、好ましくは、1～12個のC原子を有する直鎖或いは分岐アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキカルボニル、アルキルカルボニルオキシ若しくはアルコキカルボニルオキシであり、ここで、1以上のH原子は、随意にF若しくはC1により置き代えられ、ここで、R⁰及びR⁰は、上記定義されるとおりであり、X⁰は、ハロゲンである。

【0070】

10

発明の詳細な説明

正孔伝導ポリマー(ポリマー1)と電子伝導ポリマー(ポリマー2)とを含む本発明のポリマーブレンドを、単一層PLED素子中でLEPとして使用することにより、ポリマー1を中間層として及びポリマー2をLEPとして使用する多層PLED素子よりも、より長い寿命を達成することが可能となる。

【0071】

20

本発明によるPLED素子において、ブレンドを生成するポリマーの主鎖、すなわち、ポリマー2の場合には電子輸送主鎖であり、ポリマー1の場合には正孔輸送主鎖について、励起子の密度を可能な限り低く保つことが望ましく、そしてそれゆえ好ましい。換言すれば、单一キャリヤー状態にポリマー主鎖を維持すること及び主に励起子を励起子生成あるいは放出単位上のみに保つことが好ましい。これは、ポリマー1とポリマー2を含むブレンド系を使用することにより達成され、ここで、前記ポリマー1の正孔輸送単位と前記ポリマー2の励起子生成単位の両方が、ポリマー2の電子輸送単位よりも、好ましくは、少なくとも0.3eV、非常に、好ましくは、0.4eV、最も好ましくは、0.5eV高いHOMOを有し；ポリマー2は、少なくとも一つの励起子生成単位を含み、好ましくは、そのHOMOは、ポリマー1の主鎖のHOMOよりも高く、LUMOは、ポリマー2の主鎖よりも高い。励起子生成単位は、a)更なる放出単位へのエネルギー移送がないか、b)更なる放出単位がポリマー1或いはポリマー2の何れかに存在しないか、c)更なる放出単位へのエネルギー移送が部分的なだけであるならば、それ自身、放出単位である。

【0072】

30

ポリマー1中の正孔輸送単位の割合は、好ましくは、25～99モル%である。

【0073】

ポリマー2中の電子輸送単位の割合は、好ましくは、25～99モル%である。

【0074】

ポリマー2中の励起子生成単位の割合は、好ましくは、0.01～10モル%、非常に、好ましくは、0.01～4モル%、最も好ましくは、0.01～2.5モル%である。いくつかの使用のためには、励起子生成単位の割合が少なくとも0.1モル%であるポリマー2が、好まれる。

【0075】

40

ポリマー2及び/又はポリマー1中の更なる放出単位の割合は、好ましくは、0.01～10モル%、非常に好ましくは、0.01～4モル%、最も好ましくは、0.01～2.5モル%である。いくつかの使用のためには、更なる放出単位の割合が、少なくとも0.1モル%であるポリマー2が、好まれる。

【0076】

ブレンド中のポリマー1の割合は、好ましくは、0.1～50モル%、非常に好ましくは、5～25モル%、最も好ましくは、10～20モル%である。

【0077】

ブレンド中のポリマー2の割合は、好ましくは、50～99.9モル%、非常に好ましくは、75～95モル%、最も好ましくは、80～90モル%である。

【0078】

50

特別に好ましいのは、ポリマー1とポリマー2のみから成るブレンドである。

【0079】

ブレンド中のポリマー1の重量平均分子量 M_w は、好ましくは、10,000~900,000、非常に好ましくは、50,000~500,000、最も好ましくは、200,000~400,000である。

【0080】

ブレンド中のポリマー2の重量平均分子量 M_w は、好ましくは、10,000~900,000、非常に好ましくは、50,000~500,000、最も好ましくは、200,000~400,000である。

【0081】

ポリマー1とポリマー2に加えて、ポリマーブレンドは、1以上の更なるポリマーを含み、好ましくは、1以上の電子伝導、正孔伝導、励起子生成及び放出特性を有するポリマーから選ばれる。

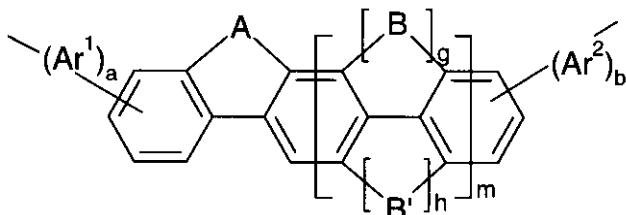
【0082】

好ましいポリマー1と2は、フェニレン、ビフェニレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレン、フルオレン、ビフルオレン、スピロビフルオレン、フェニレン-ビニレン、カルバゾール、ピレン、ペリレン、9,10-ジヒドロフェナントレン、チエノ[2,3b]チオフェン或いはチエノ[3,2b]チオフェンのような縮合チオフェン、ジチエノチオフェン、ジベンゾチオフェン、フェナントロリン、トランス-インデノフルオレン、シス-インデノフルオレン、ジベンゾインデノフルオレン、インデノナフタレン、トリアリールアミン若しくはそれらの誘導体から選ばれる上記定義されたとおりの1以上のA^xとBを含む。

【0083】

好ましい主鎖基Bは、式Iのもの(シス-或いはトランス-インデノフルオレン誘導体)である。

【化1】



【0084】

ここで、

A、B及びB'は、互いに独立しており、互いの独立した並列した出現の場合には、二価の基であり、好ましくは、-CR¹R²-、-NR¹-、-PR¹-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CS-、-CSe-、-P(=O)R¹-、-P(=S)R¹-及びSiR¹R²-から選ばれ、

R¹及びR²は、互いに独立して同一であるか異なり、H、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰、-C(=O)X、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、随意に置換されたシリル若しくは随意に置換され、随意に1以上のヘテロ原子を含む1~40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルから選ばれ、随意に、基R¹及びR²基は、それらが結合するフルオレン部分と共にスピロ環基を形成し、

Xは、ハロゲンであり、

10

20

30

40

50

R^0 及び $R^{0\ 0}$ は、互いに独立して、H又は随意に1以上のヘテロ原子を含む置換カルビル或いはヒドロカルビル基であり、

各 g は、独立して、0 若しくは 1 であり、同じ副単位中の対応する各 h は、反対の 0 及び 1 であり、

m は、1 以上の整数であり、

Ar^1 及び Ar^2 は、互いに独立して、随意に置換されるか、随意に、インデノフルオレン基の7,8-位或いは8,9-位で縮合された单核或いは多核アリール若しくはヘテロアリールであり、

a 及び b は、互いに独立して、0 若しくは 1 である。

〔 0 0 8 5 〕

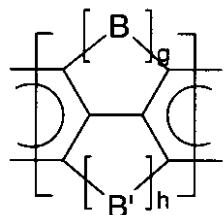
10

基 R¹ と R² が、それらが結合するフルオレン基と共にスピロ基を形成するならば、それは、好ましくは、スピロビフルオレンである。

〔 0 0 8 6 〕

式Ⅰ中で、用語「副単位」は、基

【化 2】



20

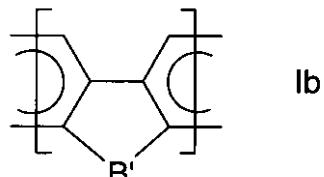
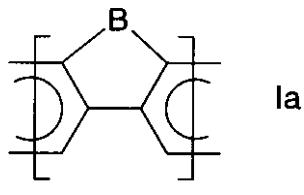
【 0 0 8 7 】

を意味する。

【 0 0 8 8 】

したがって、 g が 1 で、 h が 0 である式 I の単位中の副単位は構造 I a からなり、 g が 0 で、 h が 1 である副単位は、構造 I b からなる。

【化 3】

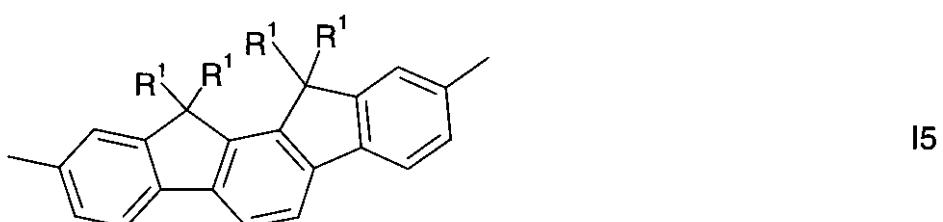
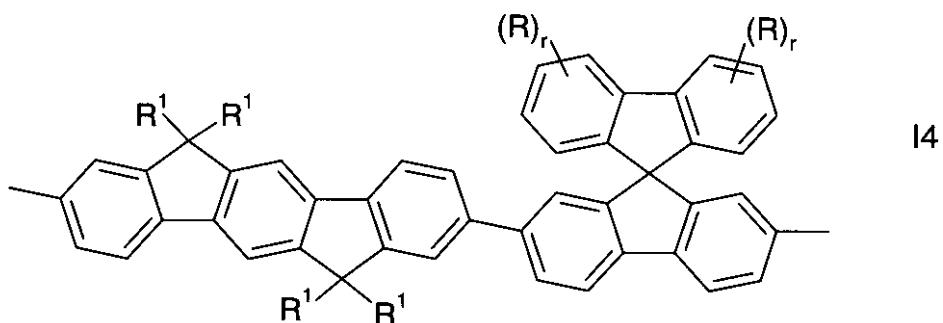
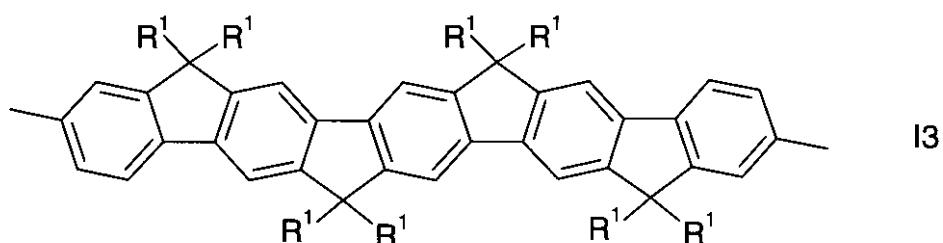
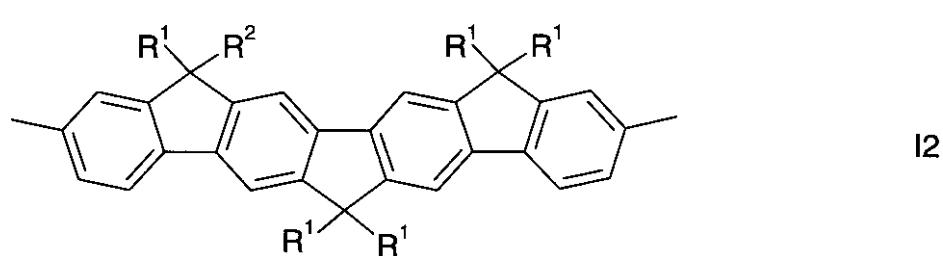
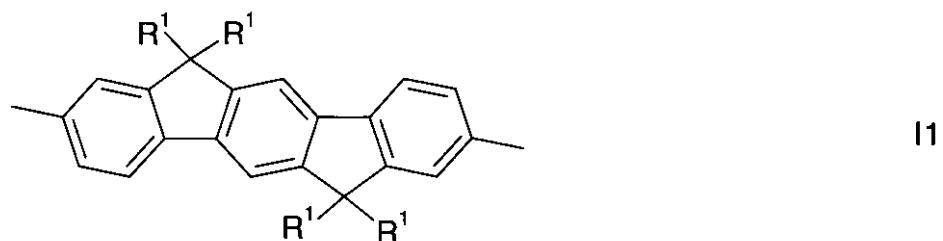


40

[0 0 8 9]

式1の基は、好みしくは、次の下位式から選ばれる。

【化4】



【0090】

ここで、R¹は、式Iで定義されるとおりのものであり、rは、0、1、2、3若しくは4であり、Rは、R¹の意味の1つを有する。

【0091】

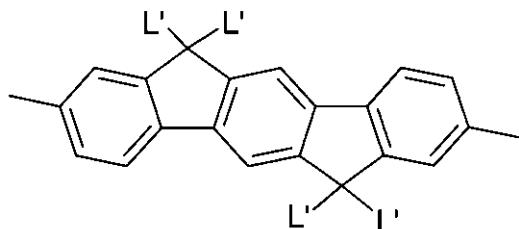
Rは、好ましくは、F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰NR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰NR⁰、随意に置換されたシリル、4~40個、好ましくは、6~20個のC原子を有するアリール若しくはヘテロアリール、1~20個、好ましくは、1~12個のC原子を

有する直鎖或いは分岐アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ若しくはアルコキシカルボニルオキシであり、ここで、1以上のH原子は、隨意にF若しくはC₁により置き代えられ、ここで、R⁰及びR⁰⁰及びX⁰は上記定義されるとおりである。

【0092】

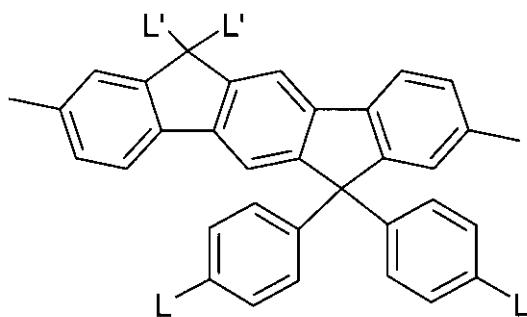
特に好ましい式Iの単位は、次の下位式から選ばれる。

【化5】



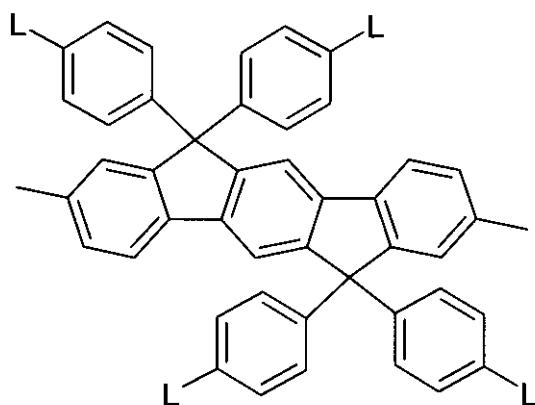
10

I1a



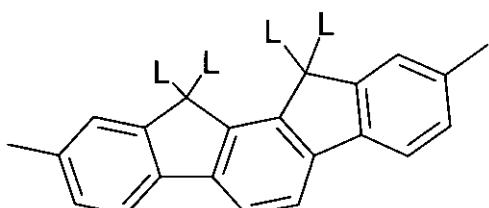
20

I1b



30

I1c



40

I5a

【0093】

ここで、

Lは、H、ハロゲン又は隨意にフッ素化された1～12個のC原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル或いはアルコキシであり、好ましくは、H、F、メチル、i-プロピル、t-ブチル、n-ペントキシ又はトリフルオロメチルであり、

50

L' は、隨意にフッ素化された 1 ~ 12 個の C 原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル或いはアルコキシであり、好ましくは、n-オクチル又はn-オクチルオキシである。

【0094】

式Iの基は、低 LUMO の他の基、特に、好ましくは、式I1のもの、非常に好ましくは、式I1bのものと共に使用されると、電子輸送基 A^o として適してもいる。

【0095】

ポリマー1中の式Iの基の合計割合は、好ましくは、10 ~ 80 モル%、非常に、好ましくは、30 ~ 70 モル%、最も好ましくは、40 ~ 60 モル%である。

【0096】

ポリマー2中の式Iの基の合計割合は、好ましくは、1 ~ 95 モル%、非常に、好ましくは、5 ~ 60 モル%、最も好ましくは、10 ~ 50 モル%である。

【0097】

好ましい正孔輸送基 A^h は、式IIのもの（トリアリールアミン誘導体）である。

【化6】



10

20

【0098】

ここで、

Y は、N、P、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O 若しくはSb=S、好ましくは、N であり、

Ar¹ は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、単結合若しくは隨意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、

Ar² は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、隨意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、

Ar³ は、同一か異なってもよく、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、隨意に置換された単核或いは多核アリール基を意味し、式IIの異なる鎖残基に連結するブリッジ基により、隨意に置換されてもよく、

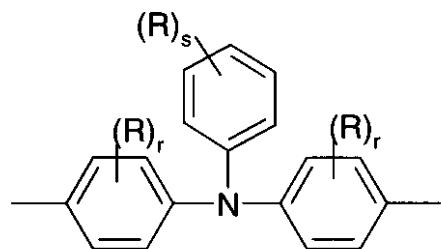
m は、1、2 若しくは 3 である。

【0099】

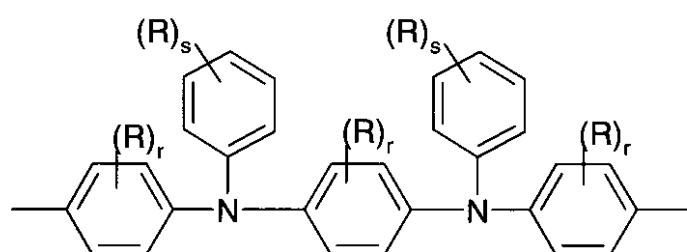
式IIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

30

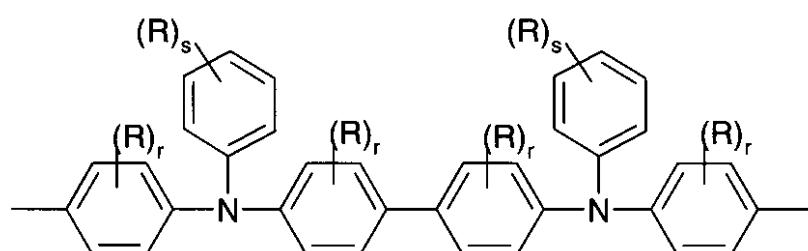
【化7】



II1



II2



II3

【0100】

ここで、R 及び r は、上記定義されるとおりであり、s は、0、1、2、3、4 若しくは5である。

【0101】

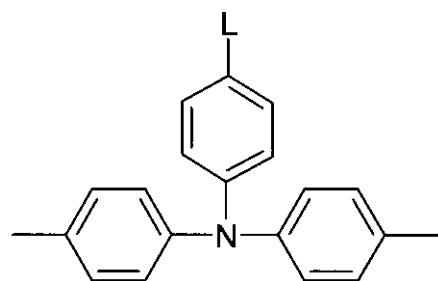
式IIの特に好ましい基は、次の下位式から選ばれる。

10

20

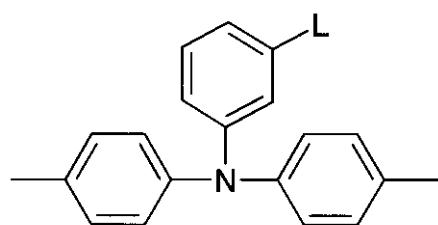
30

【化 8 - 1】



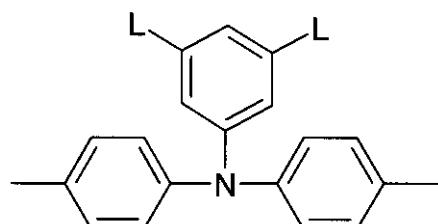
II1a

10

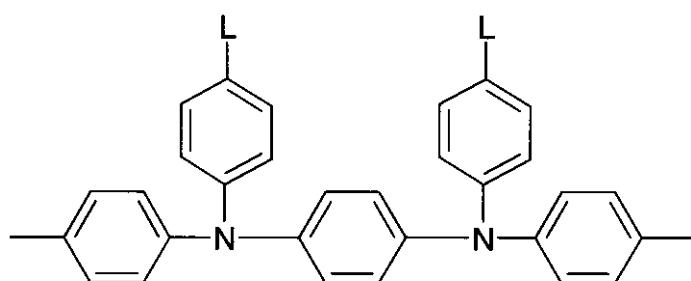


II1b

20

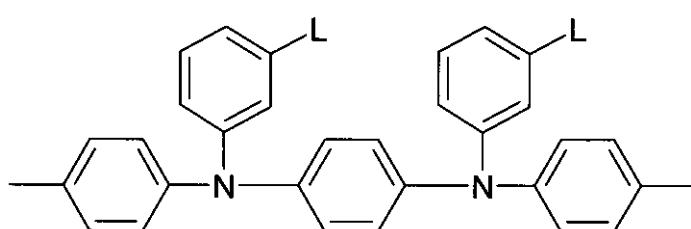


II1c



II2a

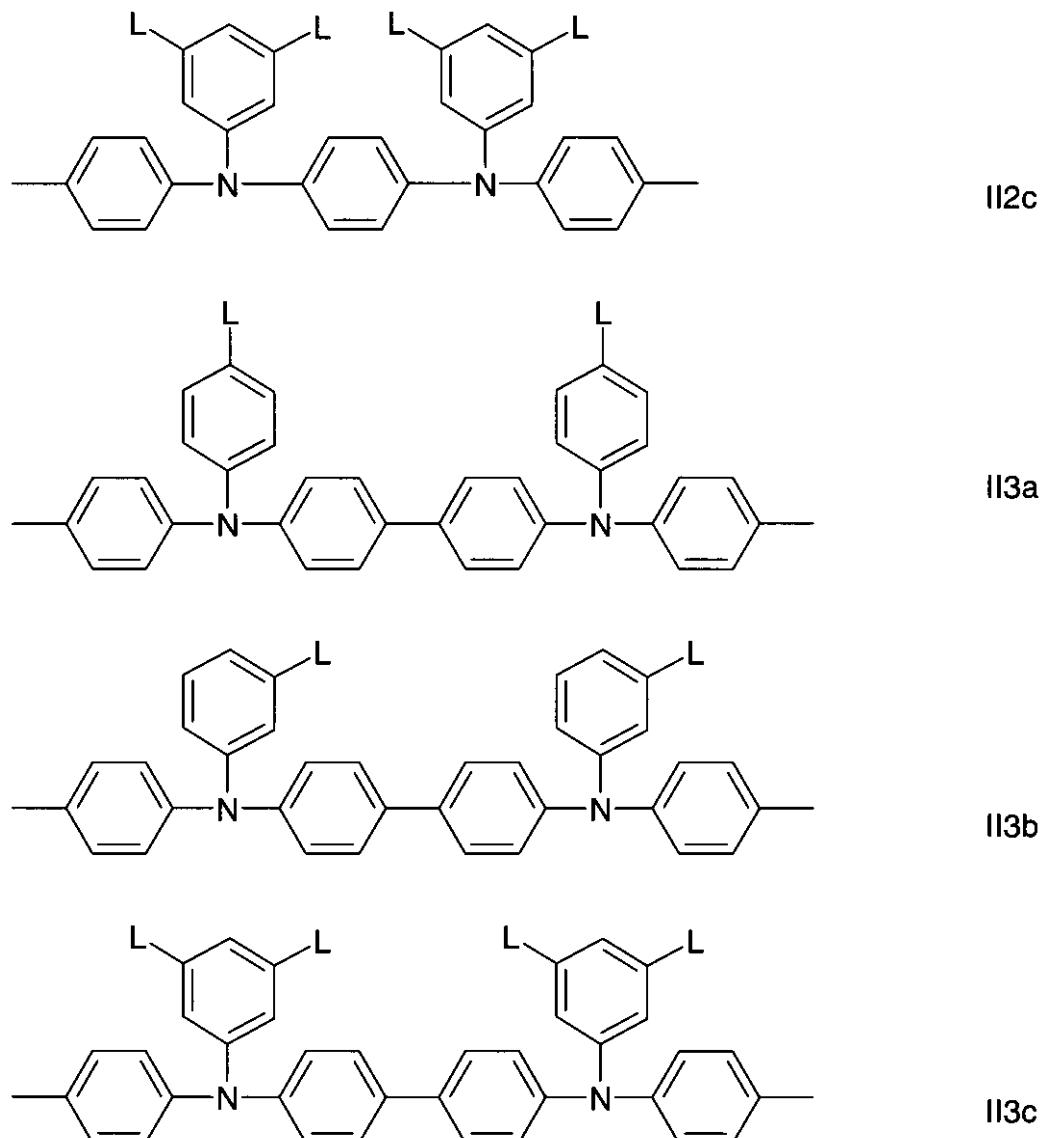
30



II2b

40

【化 8 - 2】



【0102】

ここで、Lは、上記のとおりである。

【0103】

非常に好ましい正孔輸送基A^hは、式II1のものである。

【0104】

式IIの基は、励起子生成基A^e×としても適しており、特に、好ましいのは式II2のものである。

【0105】

ポリマー1中の式IIの基の合計割合は、好ましくは、10～80モル%、非常に、好ましくは、30～70モル%、最も好ましくは、40～60モル%である。

【0106】

ポリマー2中の式IIの基の合計割合は、好ましくは、0.01～1.0モル%、非常に、好ましくは、0.1～5モル%、最も好ましくは、1～2.5モル%である。

【0107】

ポリマー2は、1以上の式Iの基と1以上の式IIの基を、励起子生成単位として或いは励起子生成単位の一部として、正孔輸送材料に代えて正孔補足材料として機能する濃度で含んでもよい。典型的な濃度は、0.01～1.0モル%、非常に、好ましくは、0.1～

40

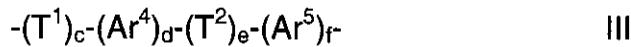
50

5 モル%、最も好ましくは、1 ~ 2 . 5 モル%である。

【0108】

更に、好ましい正孔輸送基 A^h は、式IIIのもの（チオフェン誘導体）である。

【化9】



【0109】

ここで、

10

T^1 及び T^2 は、互いに独立して、全て隨意に 1 以上の同一であるか異なる基 R^5 により置換されるチオフェン、セレノフェン、チエノ [2,3b] チオフェン、チエノ [3,2b] チオフェン、ジチエノチオフェン及びピロールから選ばれ、

Ar^4 及び Ar^5 は、互いに独立して、単核或いは多核アリール若しくはヘテロアリールであり、隨意に 1 以上の同一であるか異なる基 R^5 により置換され、隣接するチオフェン或いはセレノフェン基の 1 方或いは両方の 2,3-位で、隨意に縮合され、

R^5 は、互いに独立した並列した出現の場合には、H とは異なる式Iの R^1 の意味の 1 つを有し、隨意に、2 個以上の R^5 基は、1 以上の基 T^1 、 T^2 と Ar^4 、 Ar^5 と共に縮合環を形成し、前記縮合環基は、完全に或いは部分的に不飽和であるか、隨意に置換されており、

20

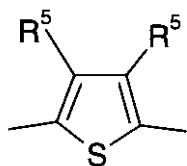
c 及び e は、互いに独立して、0、1、2、3 若しくは 4 で、 $1 < c + e \leq 6$ であり、

d 及び f は、互いに独立して、0、1、2、3 若しくは 4 である。

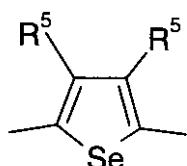
【0110】

基 T^1 及び T^2 は、好ましくは、

【化10】

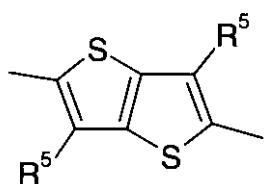
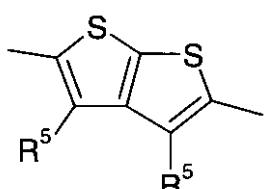


チオフェン-2,5-ジイル,

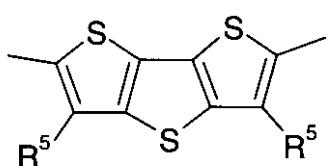


セレノフェン-2,5-ジイル,

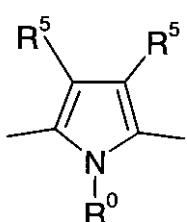
10

チエノ[3,2b]チオフェン-
2,5-ジイル,チエノ[2,3b]チオフェン-
2,5-ジイル,

20

ジチエノチオフェン-2,6-
ジイル 若しくは

30



ピロール-2,5-ジイル,

【0111】

(ここで、R⁰は、式Iで定義されるとおりのものであり、R⁵は、式IIIで定義されるとおりのものである。)

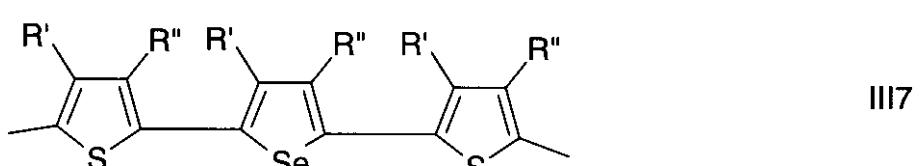
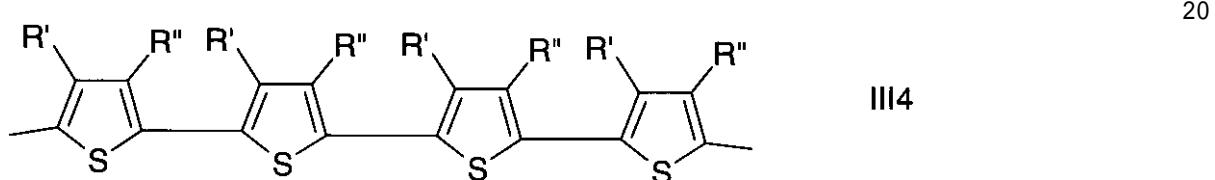
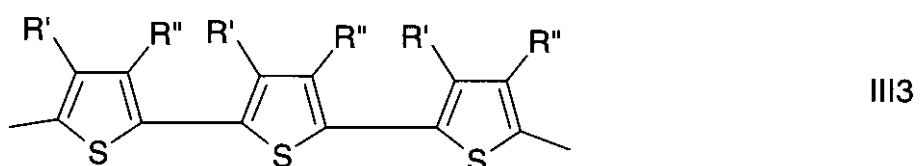
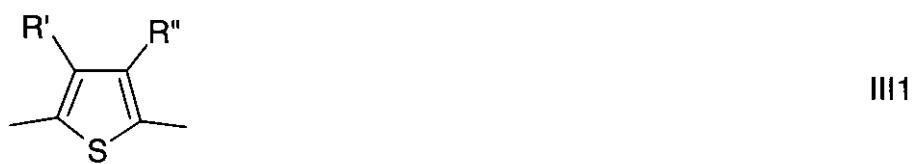
から選ばれる。

【0112】

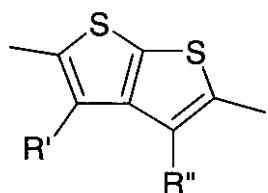
式IIIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

40

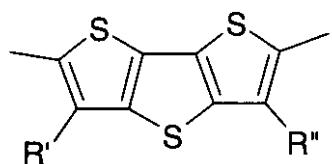
【化 1 1 - 1】



【化 1 1 - 2】

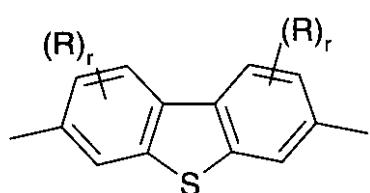


III9



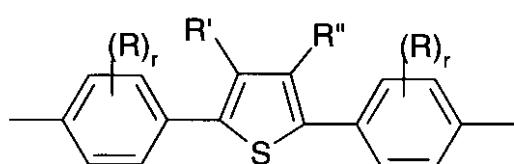
III10

10

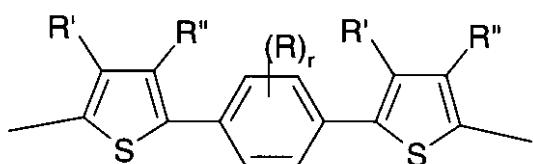


III11

20

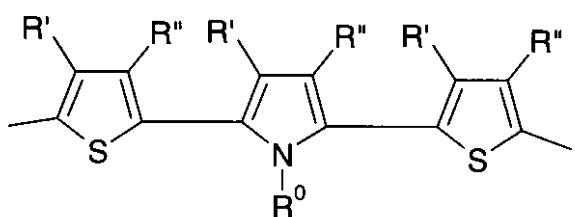


III12

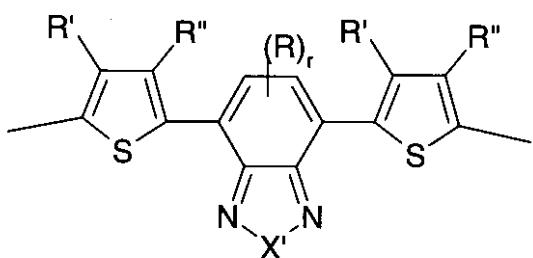


III13

30



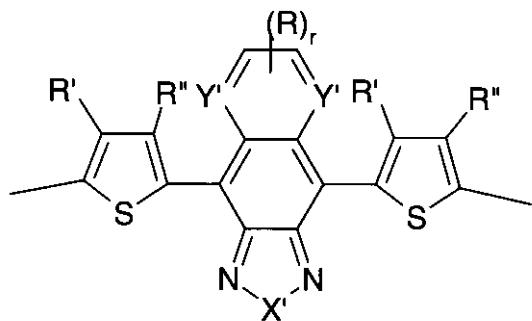
III14



III15

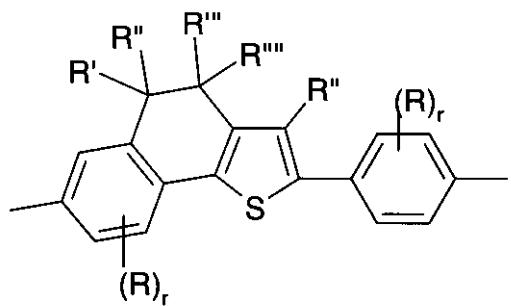
40

【化 1 1 - 3】



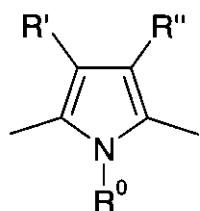
III16

10



III17

20



III18

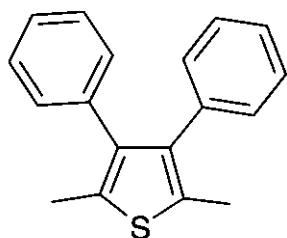
【 0 1 1 3 】

ここで、Y'は、CH₂あるいはNであり、X'は、S₂あるいはSeであり、R⁰、R及びrは、上記に定義されるとおりであり、R'、R''、R'''及びR''''は、互いに独立してRの意味の1つを有する。

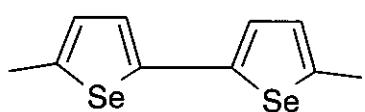
【 0 1 1 4 】

式IIIの特に好ましい基は、次の下位式から選ばれる。

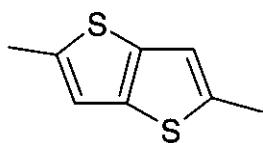
【化 12 - 1】



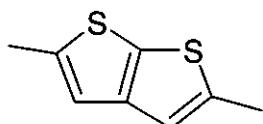
III1a



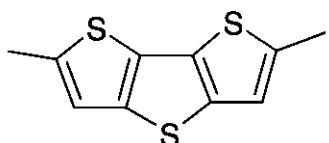
III6a



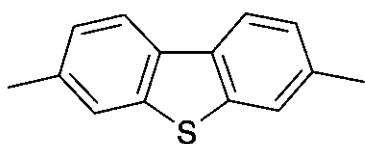
III8a



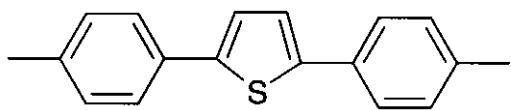
III9a



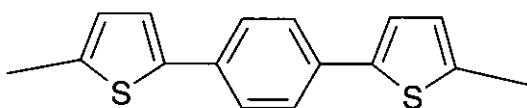
III10a



III11a

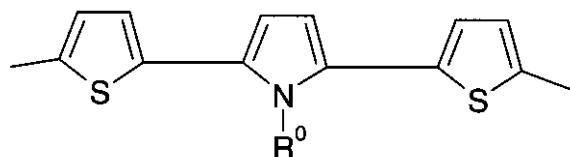


III12a

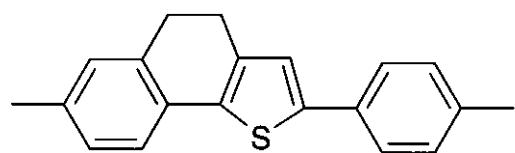


III13a

【化12-2】

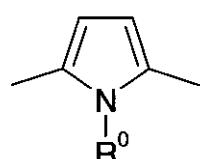


III14a



III17a

10



III18a

【0115】

ここで、チオフェン、チエノチオフェン及びフェニル基は、1以上の上記定義されるとおりのR'基で置換されてもよく、R⁰は、上記定義のとおりであり、好ましくは、C₁~₈アルキル、非常に好ましくは、メチルである。

20

【0116】

ポリマー1中の式IIIの単位の割合は、好ましくは、10~80モル%、非常に好ましくは、30~70モル%、最も好ましくは、40~60モル%である。

【0117】

上記及び下記記載のとおりの式I、II及び/又はIIIの基に加えて、ポリマー1は、正孔輸送特性を有する単位から好ましくは選ばれる1以上の更なる単位を含んでもよい。適切な正孔輸送基A^hは、限定するものではないが、ベンジジン、トリアリールホスфин、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾ-p-ジオキシン、フェノキサチリン、カルバゾール、アズレン、ピロール及びフラン誘導体若しくは、好ましくは、高HOMOを有する更なるO-、S-或いはN-含有ヘテロ環である。ポリマー中の前記追加的単位の量は、好ましくは、1~15モル%である。

30

【0118】

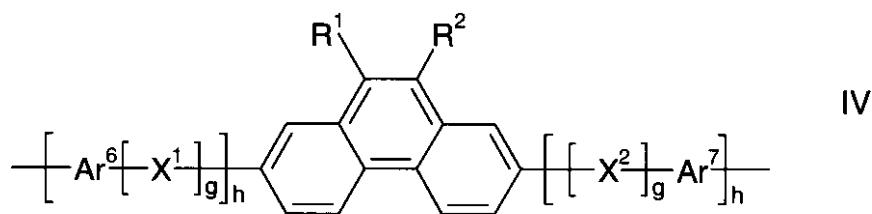
加えて、ポリマー2は、1以上の式Iの単位と1以上の式IIの単位を励起子生成単位として或いは励起子生成単位の一部として、正孔輸送材料に代えて正孔補足材料として機能するための濃度で含んでもよい。典型的な濃度は、0.01~1.5モル%、非常に、好ましくは、0.1~1.0モル%、最も好ましくは、1~5モル%である。

【0119】

更に、好ましい主鎖基Bは、例えば、WO 2005/104264 A1に開示されているとおりの式IVのもの（フェナントレン誘導体）である。

40

【化13】



10

【0120】

ここで、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、式Iで与えられる意味を有し、

X¹ 及び X² は、互いに独立して、-C R¹=C R¹-、-C=C-、N-A r⁸ であり、

A r⁶-⁸ は、互いの独立した並列した出現の場合には、2~40個のC原子を有する二価の芳香族或いは複素環式芳香族環構造であり、隨意に式Iで定義されるとおりの1以上の基R¹により置換されてもおり、

g は、出現毎に互いに独立して、0若しくは1であり、

h は、出現毎に互いに独立して、0、1若しくは2である。

【0121】

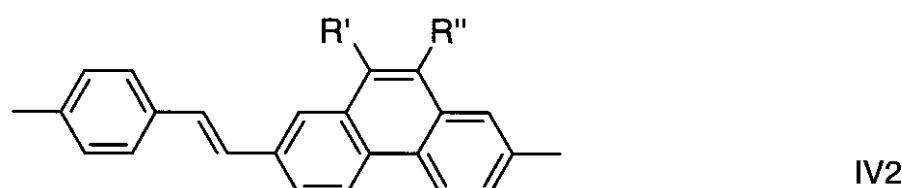
20

式IVの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

【化14】



30



【0122】

ここで、R' と R'' は、上記定義されるとおりであり、好ましくは、隨意に置換された1~12個のC原子を有するアルキル若しくはアルコキシ、又は5~12個のC原子を有するアリール若しくはヘテロアリールである。

40

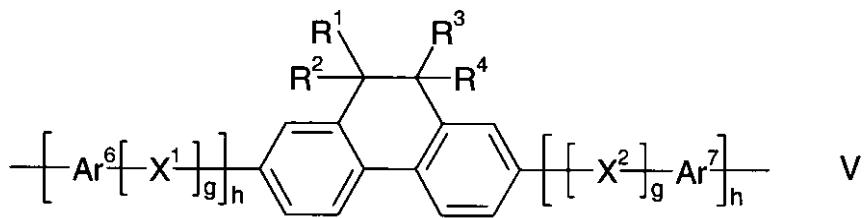
【0123】

ポリマー2中の式IVの基の割合は、好ましくは、1~95モル%、非常に好ましくは、5~60モル%、最も好ましくは、10~50モル%である。

【0124】

更に、好ましい主鎖基Bは、例えば、WO 2005/014689 A2に開示されているとおりの式Vのもの（ジヒドロフェナントレン誘導体）である。

【化15】



10

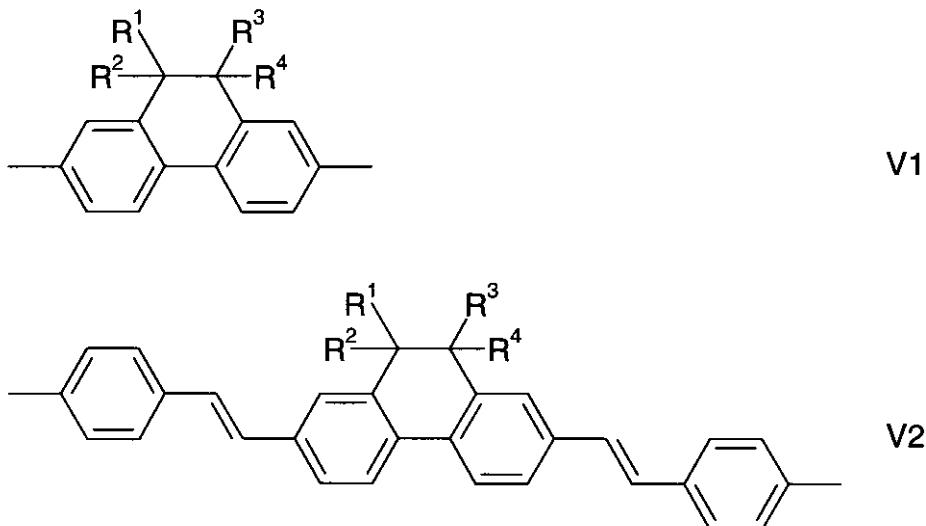
【0125】

ここで、R¹ 及び R² は、式Iで定義されるとおりであり、R³ 及び R⁴ は、互いに独立して、R¹ の意味の1つを有し、Ar⁶、⁷、X¹、²、g 及び h は、式IVで定義されるとおりである。

【0126】

式Vの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

【化16】



20

【0127】

ここで、R¹ - ⁴ は、上記で定義されるとおりである。

【0128】

ポリマー2中の式Vの基の合計割合は、好ましくは、1 ~ 90モル%、非常に好ましくは、5 ~ 60モル%、最も好ましくは、10 ~ 50モル%である。

30

【0129】

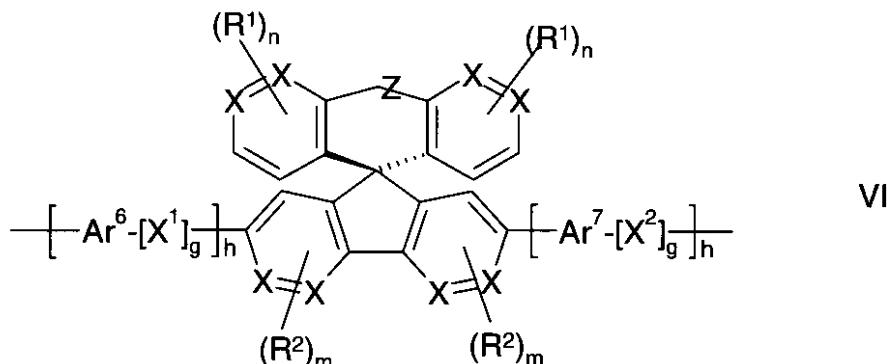
式V2の基は、放出基 A^e ^m としても適している。

【0130】

更に好ましい主鎖基 B は、例えば、WO 03/020790 A1に開示されているとおりの式VIのもの（スピロビフルオレン誘導体）である。

40

【化17】



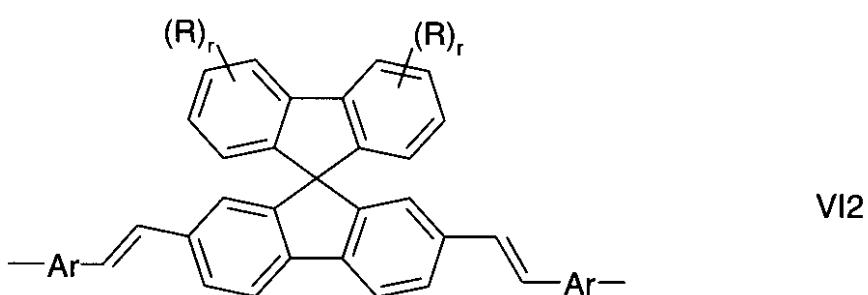
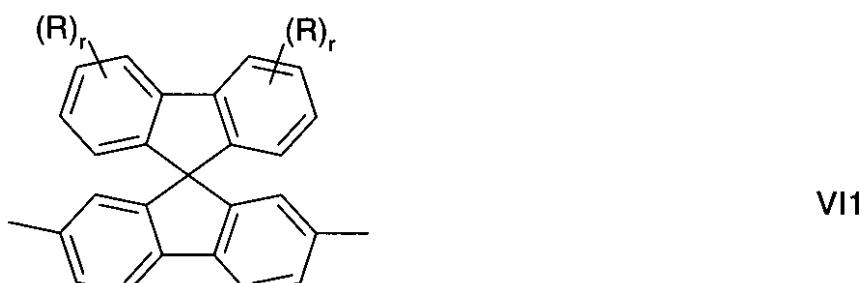
【0131】

ここで、 Ar^6 、 7 、 X^1 、 2 、 g 及び h は、式IVで定義されるとおりであり、
 X は、出現毎に互いに独立して、CH、CR¹或いはNであり、
 Z は、出現毎に互いに独立して、単結合、CR⁵R⁶、CR⁵R⁶-CR⁵R⁶、CR⁵=CR⁶、O、S、N-R⁵、C=O、C=C R⁵R⁶若しくはSiR⁵R⁶であり、
 R^1 、 2 は、互いに独立して、式Iで与えられる意味を有し、
 R^5 、 6 は、互いに独立して、 R^1 の意味の1つを有し、
 m は、出現毎に互いに独立して、0、1、2若しくは3、好ましくは、0、1若しくは2、非常に好ましくは、0若しくは1であり、
 n は、出現毎に互いに独立して、0、1、2、3若しくは4、好ましくは、0、1若しくは2、非常に好ましくは、1若しくは2である。

【0132】

式VIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

【化18】



【0133】

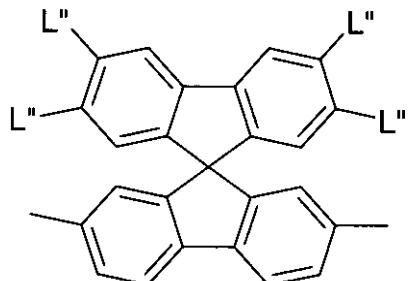
ここで、 R と r は、上記で定義されるとおりであり、 Ar は、 Ar^6 の意味の1つを有し、好ましくは、上記で定義されるとおりの1以上の基Lにより随意に置換される1,4-フ

エニレンである。

【0134】

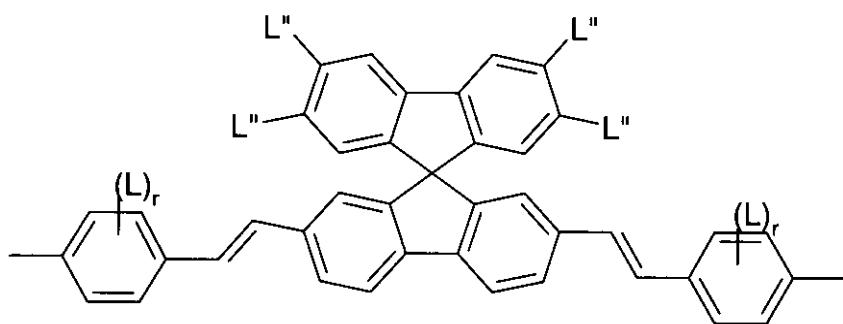
式VIの特に、好ましい基は、次の下位式から選ばれる。

【化19】



VI1a

10



VI2a

20

【0135】

ここで、 r と L は、上記で定義されるとおりであり、 L'' は、H又は1~20個のC原子を有する直鎖、分岐或いは環状アルキル若しくはアルコキシ又は5~30個のC原子をする随意に置換されたアリール又は $-N(Ar)_2$ であり、ここで、 Ar は、上記で定義されるとおりの Ar^6 の意味の1つを有する。

30

【0136】

L'' が、 $-N(Ar)_2$ である式VI1aの基は、正孔輸送基 A^h としても適している。

【0137】

式VI2及びVI2aの基は、放出基 $A^{e,m}$ としても適している。

【0138】

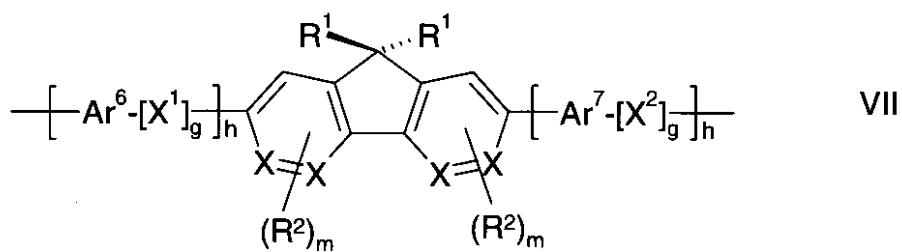
ポリマー2中の式VI基の合計割合は、好ましくは、1~95モル%、非常に好ましくは、5~60モル%、最も好ましくは、10~50モル%である。

【0139】

更に、好ましい主鎖基Bは、式VIIのもの(フルオレン誘導体)である。

40

【化20】



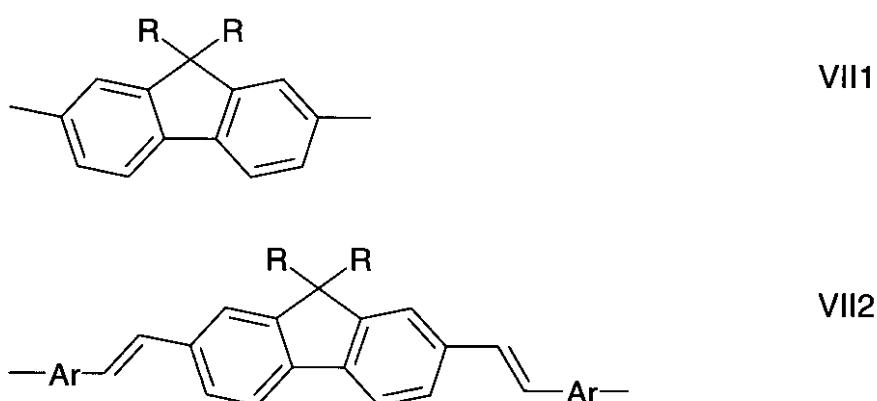
【0140】

ここで、 R^1 、 R^2 は、出現毎に互いに独立して、式Iで与えられる意味の1つを有し、 Ar^6 、 Ar^7 、 X^1 、 X^2 、 g 及び h は、式IVで定義されるとおりである。

【0141】

式VIIの基は、好ましくは、例えば、US 5962631に開示されとおりの次の下位式から選ばれる。

【化21】



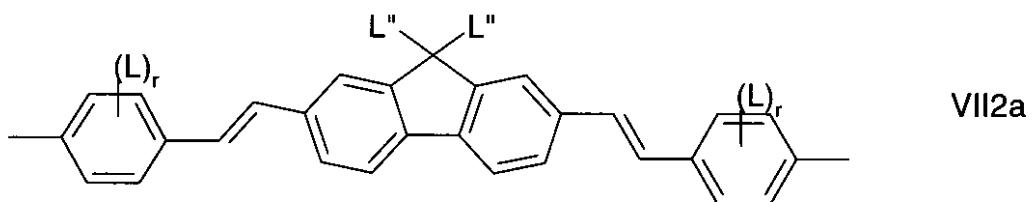
【0142】

ここで、 R と r は、上記で定義されるとおりであり、 Ar は、 Ar^6 の意味の1つを有し、好ましくは、上記で定義されるとおりの1以上の基Lにより随意に置換される1,4-フェニレンである。

【0143】

式VIIの特に、好ましい基は、次の下位式から選ばれる。

【化22】



10

【0144】

ここで、rとLは、上記で定義されるとおりであり、L'は、H又は1~20個のC原子を有する直鎖、分岐或いは環状アルキル若しくはアルコキシ又は5~30個のC原子を有する隨意に置換されたアリール又は- $N(Ar)_2$ であり、ここで、Arは、上記で定義されるとおりのAr⁶の意味の1つを有する。

20

【0145】

式VII2及びVII2aの基は、放出基Ar^{e m}としても適している。

【0146】

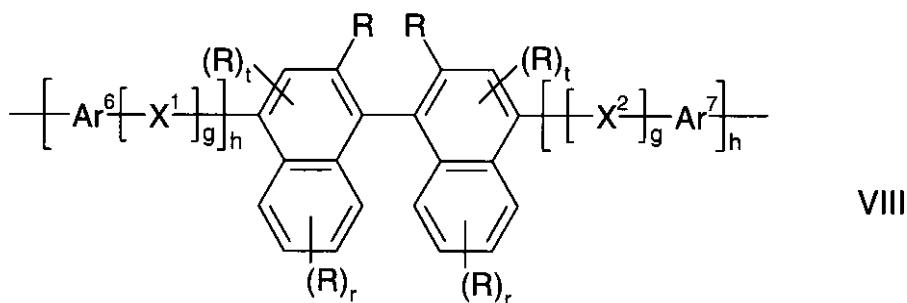
更に、好みしい主鎖基Bは、次の式から選ばれるものである。

【0147】

- 例えは、WO 2006/063852 A1に開示されているとおりの式VIIIのビナフチル基：

【化23】

30



40

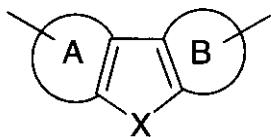
【0148】

ここで、R、Ar⁶、Ar⁷、X¹、X²、r、g及びhは、上記で定義されるとおりであり、tは、0若しくは1である。

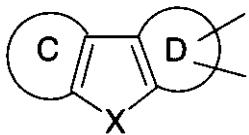
【0149】

- 例えは、WO 2005/056633 A1、EP 1344788 A1及びWO 2007/043495 A1に開示されるとおりの式IXの基：

【化24】



IX-1



IX-2

10

【0150】

ここで、環 A、環 B、環 C 及び環 D は、互いに独立して、隨意に、置換された芳香族炭化水素環を表わし；X は、 $-C(R^1R^2)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-Si(R^1R^2)-$ 、 $-B(R^1)-$ 、 $-P(R^1)-$ 、 $-P(=O)(R^1)-$ 、 $-O-C(R^1R^2)-$ 若しくは $N=C(R^1)-$ である。X が、 $-C(R^1R^2)_2-$ であるなら、その時は、少なくとも一つの環 A と環 B 若しくは少なくとも一つの環 C と環 D は、複数のベンゼン環を縮合することにより得られた芳香族炭化水素環であり； R^1 と R^2 は、上記で与えられる意味の 1 つを有し、一緒になって環構造を形成してもよい。環 A、環 B、環 C 及び環 D は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルカニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシロキシ基及びイミノ基から成る基から選択される置換基を有してもよい。

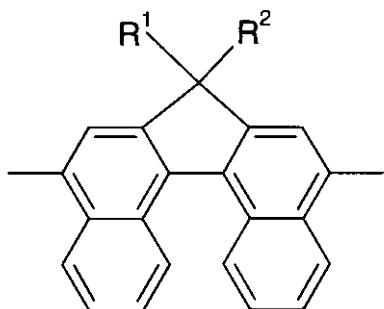
20

【0151】

式 IX の好ましい基は、次の下位式から選ばれる。

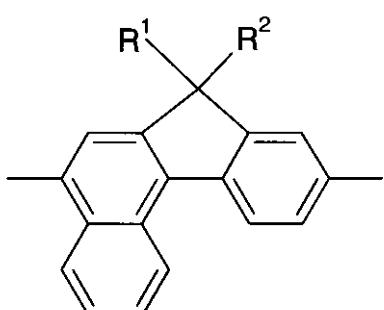
30

【化25】



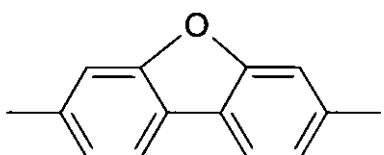
IXa

10

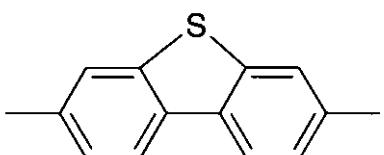


IXb

20



IXc



IXd

30

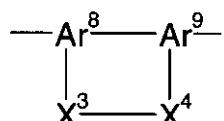
【0152】

ここで、R¹及びR²は、上記で定義されるとおりである。

【0153】

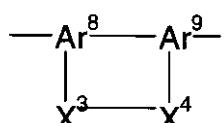
- 例えば、WO 2005/033174 A1に開示されているとおりの次の基：

【化26】



X

40



XI

【0154】

ここで、

50

Ar^8 及び Ar^9 は、互いに独立して、三価の芳香族炭化水素基若しくは三価のヘテロ環状基を意味し、

X^3 及び X^4 は、互いに独立して、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R¹)(R²)、N(R¹)、B(R¹)、P(R¹)若しくはP(=O)(R¹)を意味し、

X^5 及び X^6 は、互いに独立して、N、B、P、C(R¹)若しくはSi(R¹)を意味し、

R^1 、 R^2 は、上記で定義されるとおりであり、

ここで、

X^3 と Ar^9 は、 Ar^9 の芳香族環中の隣接する炭素原子に結合し、

10

X^4 と Ar^8 は、 Ar^8 の芳香族環中の隣接する炭素原子に結合し、

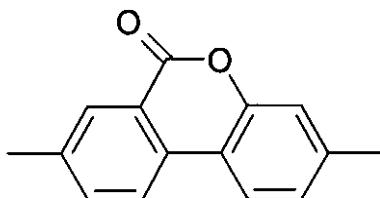
X^5 と Ar^9 は、 Ar^9 の芳香族環中の隣接する原子に結合し、

X^6 と Ar^8 は、 Ar^8 の芳香族環中の隣接する原子に結合する。

【0155】

式Xの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる：

【化27】



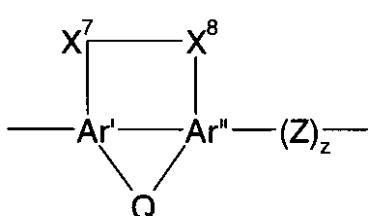
X1

20

【0156】

- 例ええば、WO 2003/099901 A1に開示されているとおりの式XIIの基：

【化28】



XII

30

【0157】

ここで、

Ar' 及び Ar'' は、芳香族炭化水素基若しくはヘテロ環状基を意味し、

40

X^7 及び X^8 の1つは、C(=O)若しくはC(R¹)(R²)を意味し、他方は、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R¹)(R²)、N(R¹)、B(R¹)、P(R¹)若しくはP(=O)(R¹)を意味し、

Qは、 X^9 、 X^{10} 若しくは $X^{11}=X^{12}$ であり、

X^9 及び X^{10} は、互いに独立して、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R¹)(R²)、N(R¹)、B(R¹)、P(R¹)若しくはP(=O)(R¹)を意味し、

X^{11} 及び X^{12} は、互いに独立して、N、B、P、C(R¹)若しくはSi(R¹)を意味し、

Zは、-CR¹=CR²-若しくは-C-C-を意味し、

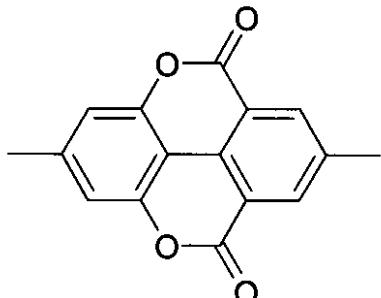
50

z は、0 若しくは 1 であり、
 $R^{1,2}$ は、上記で定義されるとおりである。

【0158】

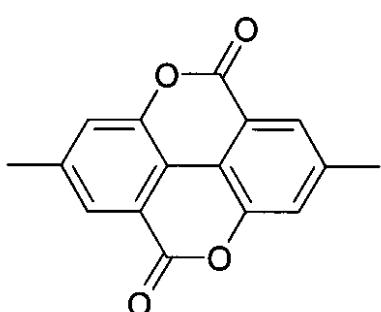
式XIIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

【化29】



XII1

10



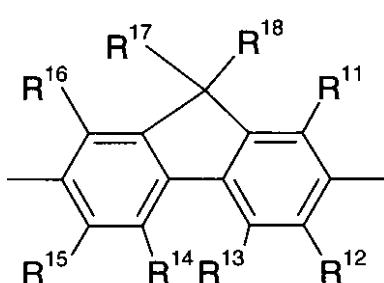
XII2

20

【0159】

- 例えれば、WO 2006/052457 A2 及び WO 2006/118345 A1 に開示されているとおりの式XIIIの基：

【化30】



XIII

30

【0160】

40

ここで、

$R^{1,1} \sim R^{1,8}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、 $-CN$ 、 CHO 、 $-COR^{2,0}$ 、 $CR^{2,0}=NR^{1,9}$ 、 $-OR^{2,0}$ 、 $-SR^{2,0}$ 、 $-SO_2R^{2,0}$ 、 $-POR^{2,0}R^{1,9}$ 、 $-PO_3R^{2,0}$ 、 $-OCOR^{2,0}$ 、 $-CO_2R^{2,0}$ 、 $-NR^{2,0}R^{1,9}$ 、 $N=CR^{2,0}R^{1,9}$ 、 $-NR^{2,0}COR^{1,9}$ 及び $-CONR^{2,0}R^{1,9}$ から成る基より選ばれ、任意の $R^{1,1} \sim R^{1,8}$ は、随意に、ポリマー中の隣接する反復単位と環構造を形成し、 $R^{1,7}$ と $R^{1,8}$ は、随意に、一緒になって環構造を形成し；

$R^{1,9}$ と $R^{2,0}$ は、互いに独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリールから成る基より選ばれ、隣接する $R^{1,9}$ 、

50

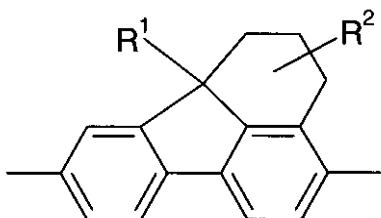
R^2 は、隨意に、一緒になって環構造を形成し；

ここで、a) R^1 は、 R^1 と共に環構造を形成するか、b) R^1 は、 R^1 と共に環構造を形成し、 R^1 は、 R^1 と共に環構造を形成し、ここで、2個の環構造は、隨意に、1個の原子を共有するかの何れかである。

【0161】

式XIIIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる：

【化31】



XIIIa

10

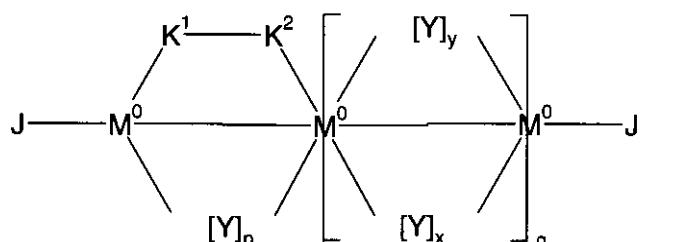
【0162】

ここで、 R^1 及び R^2 は、上記で定義されるとおりである。

【0163】

- 例えは、DE 102006003710.3に開示されているとおりの式XIVの基：

【化32】



XIV

20

【0164】

ここで、

M^0 は、互いの独立した並列した出現の場合には、2~40個のC原子を有する芳香族、複素環式芳香族若しくは非芳香族環構造であり、隨意に非置換であるか、1以上の同一であるか異なる基 R^1 により置換されており、

K^1 、 K^2 及び Y は、互いの独立した並列した出現の場合には、 M と共に環状構造を形成するブリッジ基であり、 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=S e$ 、 $C=Te$ 、 $C=N R^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $S(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $P(=S)(R^1)$ 、 $C-C$ 若しくは1、2、3或いは4個のこれらの基の組み合わせから選ばれ、

J は、ポリマーへの連結基であり、置換或いは非置換のC-C二重或いは三重結合、1以上の同一であるか異なる基 R^1 により、非置換或いは置換されている2~40個のC原子を有する置換芳香族或いは複素環式芳香族若しくは非芳香族環構造であってよく、

R^1 は、式Iで定義されるとおりであり、

x 、 y 、 p は、互いの独立した並列した出現の場合には、0若しくは1であるが、但し、少なくとも一つの x 及び y は1であり、

q は、1以上の整数である。

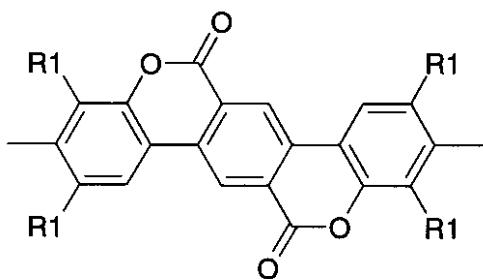
【0165】

式XIVの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる：

40

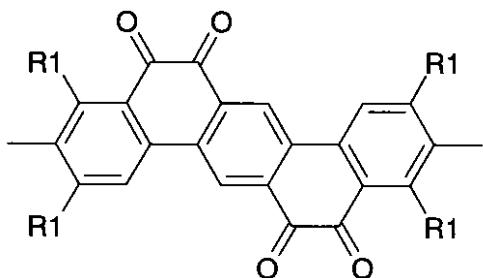
50

【化33】



XIV1

10



XIV2

20

【0166】

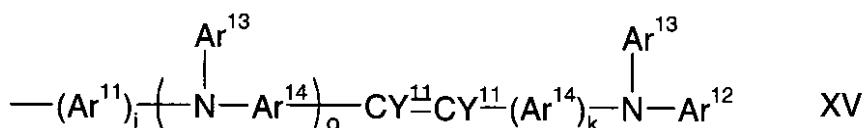
ここで、R¹は、上記で定義されるとおりである。

【0167】

更に、好ましい放出基A^{e m}は、次の式から選ばれるものである：

- 例えば、DE 102005060473.0に開示されるとおりの式XVのビニルトリアリルアミン

【化34】



30

【0168】

ここで、

Ar^{1 1}は、出現毎に互いに独立して、隨意に1以上の基R^{2 1}により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリール基であり、

Ar^{1 2}は、出現毎に互いに独立して、隨意に1以上の基R^{2 2}により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリール基であり、

Ar^{1 3}は、出現毎に互いに独立して、隨意に1以上の基R^{2 3}により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリール基であり、

Ar^{1 4}は、出現毎に互いに独立して、隨意に1以上の基R^{2 4}により置換されたモノ-或いはポリ-環状アリール若しくはヘテロアリール基であり、

Y^{1 1}は、並列した出現の場合には、互いに独立して、H、F、C1若しくは隨意に置換され、隨意に1以上のヘテロ原子を含む1~40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルであり、隨意に、2個の基Y^{1 1}或いは1個のY^{1 1}基と隣接する基R^{2 1}、R^{2 4}、Ar^{1 1}或いはAr^{1 4}は、一緒になって芳香族、モノ或いはポリ環状環構造を形成し、

R^{2 1 - 2 4}は、並列した出現の場合には、互いに独立して、H、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R^{0 0}、-C(=O)X⁰

40

50

、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰
、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、隨意に置換されたシリル若しくは隨意に置換され
、隨意に1以上のヘテロ原子を含む1~40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカ
ルビルを意味し、隨意に、2個以上のR²¹~²⁴は、一緒になって脂肪族或いは芳香族
、モノ若しくはポリ環状環構造を形成し、ここで、R²¹、R²²及びR²³は、ポリマ
ー中の共有結合を意味してもよく、

X⁰、R⁰及びR⁰⁰は、式Iで定義されるとおりであり、

iは、出現毎に独立して、1、2若しくは3であり、

kは、出現毎に独立して、1、2若しくは3であり、

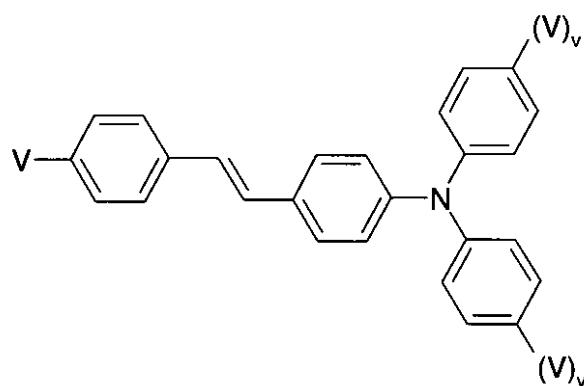
oは、出現毎に独立して、0若しくは1である。

10

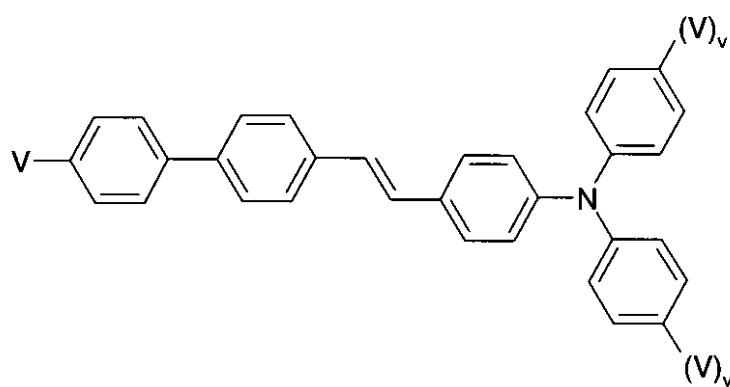
【0169】

式XVの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる。

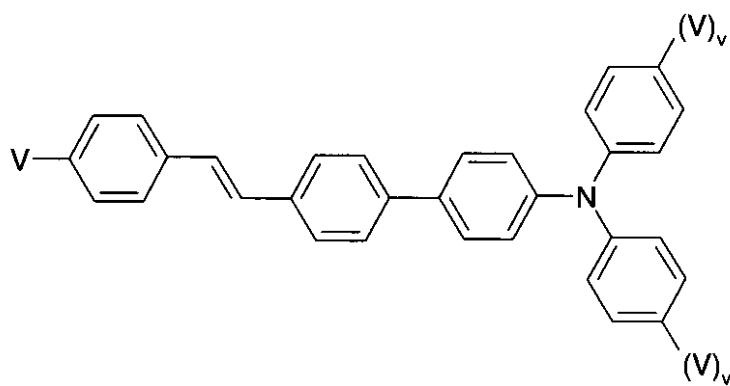
【化 3 5 - 1】



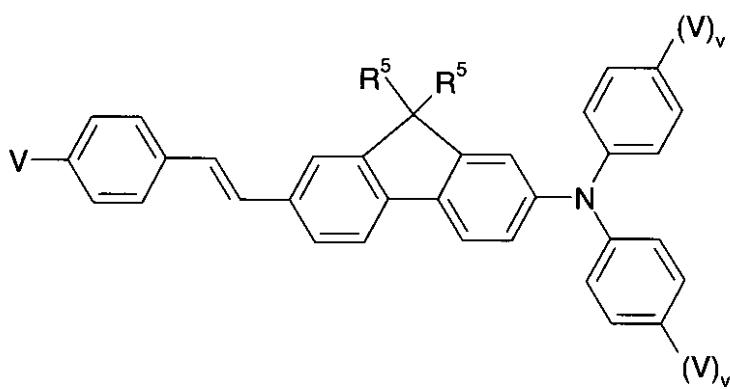
10



20

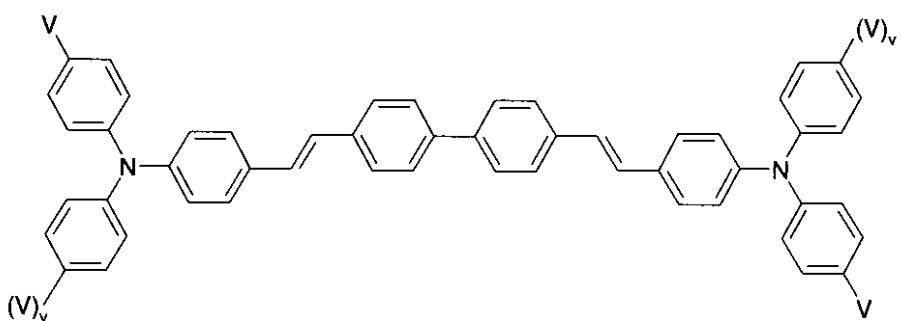
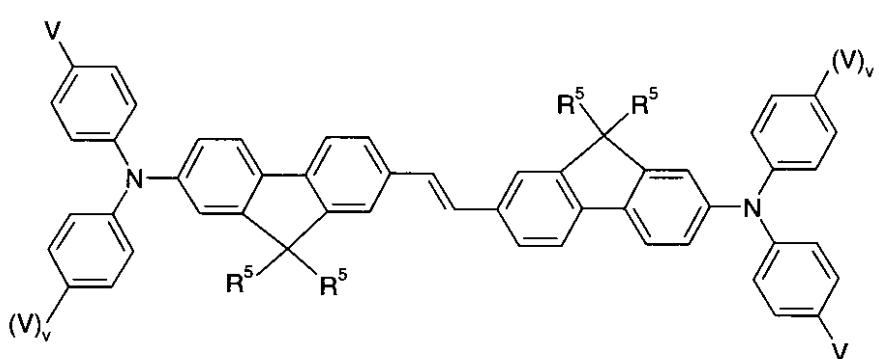
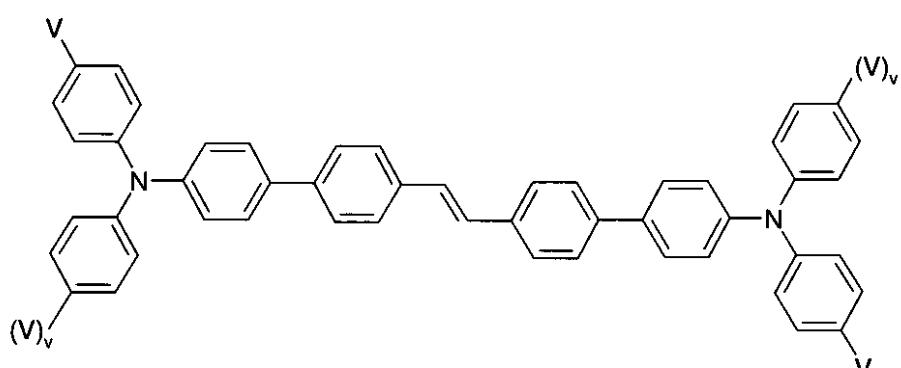
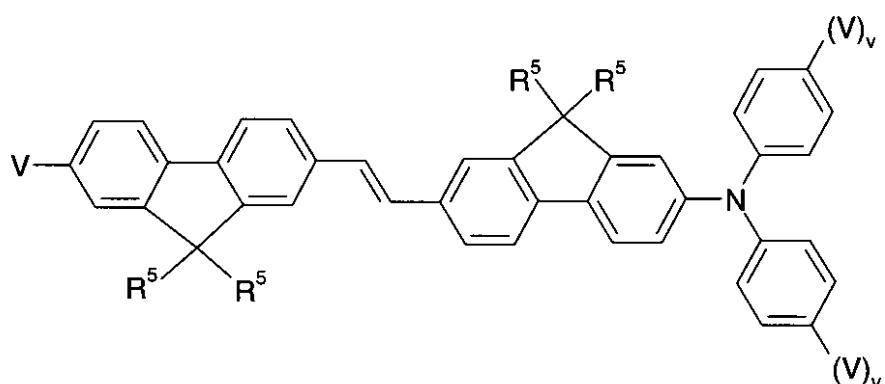


30

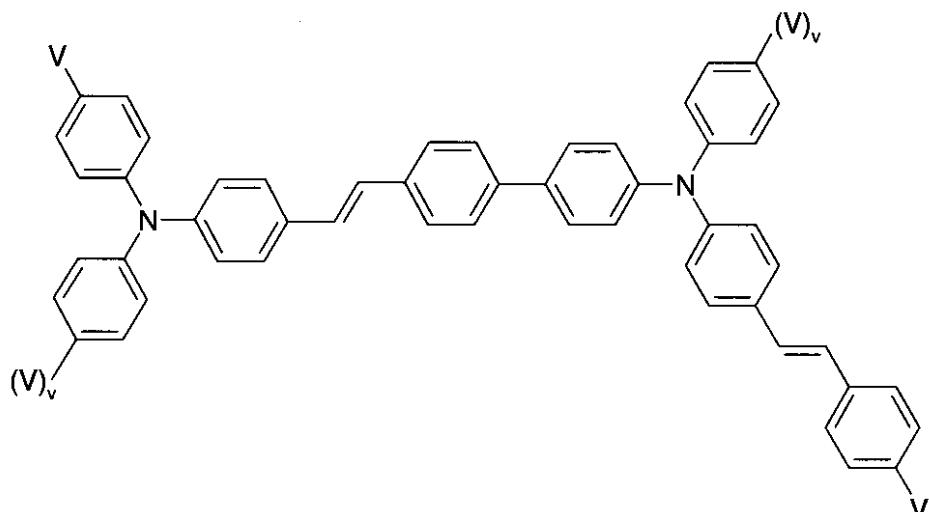


40

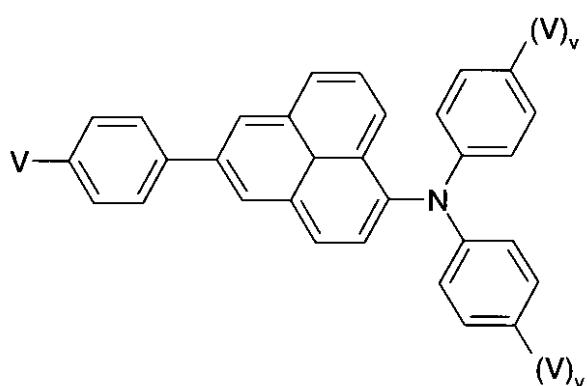
【化 3 5 - 2】



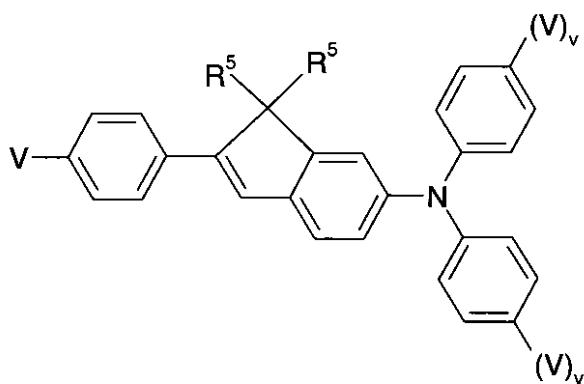
【化 3 5 - 3】



10



20



30

【0170】

ここで、Vは、ポリマー中の共有結合であり、vは、0若しくは1であり、R⁵は、上記で与えられるR^{2~4}の意味の1つを有する。ベンゼン環は、随意に1以上の基R⁵で置換される。

40

【0171】

ポリマー2中の式XVの単位の割合は、好ましくは、0.1~10モル%、非常に好ましくは、0.5~5モル%、最も好ましくは、1~2.5モル%である。

【0172】

- 例えば、WO 2005/030827に開示されているとおりの式XVIの1,4-ビス(2-チエニルビニル)ベンゼン：

40

【化36】



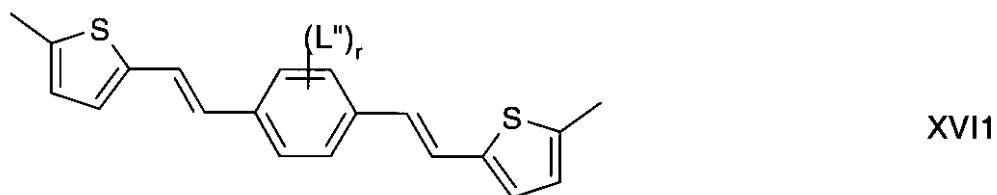
【0173】

ここで、R¹とR²は、式Iで定義されるとおりであり、Arは、式IIで与えられるAr¹の意味の1つを有する。

【0174】

式XVIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる：

【化37】



【0175】

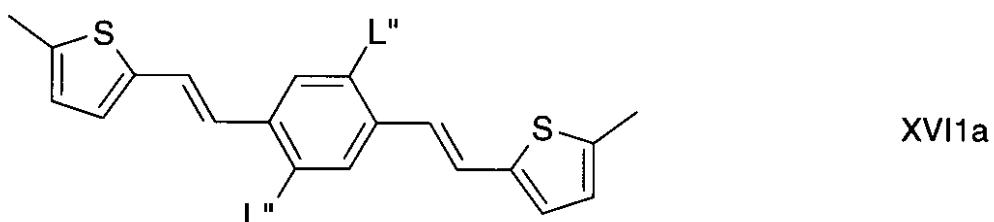
ここで、L'’とrは、上記で定義されるとおりであり、L'’は、好ましくは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアリールアルキル、非常に、好ましくは、H、フェニル、C₁-C₂-アルキル或いは-アルコキシである。

30

【0176】

非常に好ましい式XVIの基は、次の下位式から選ばれる：

【化38】



【0177】

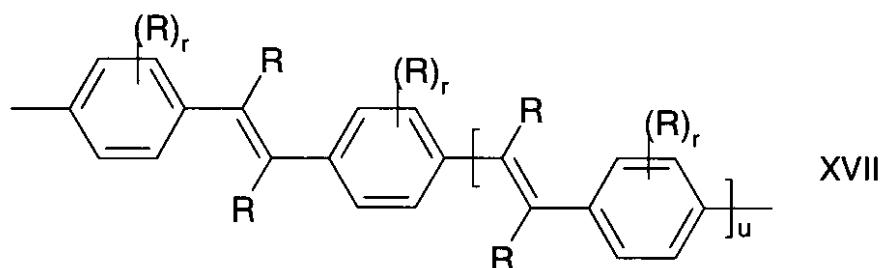
ここで、L'’は、好ましくは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアリールアルキル、非常に好ましくは、H、フェニル、C₁-C₂-アルキル或いは-アルコキシである。

【0178】

50

- 例えば、WO 00/46321に開示されるとおりの式XVIIの1,4-ビス(2-アリーレンビニル)ベンゼン：

【化39】



10

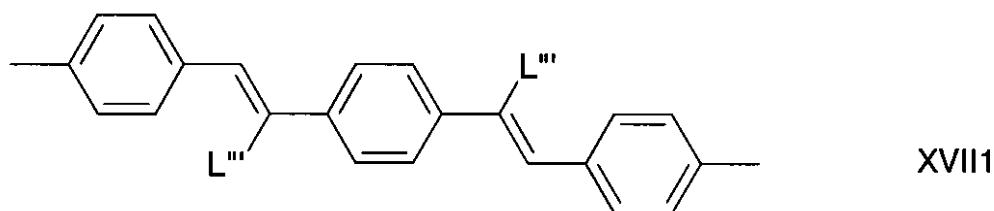
【0179】

ここで、rとRは、上記で定義されるとおりであり、uは、0若しくは1である。

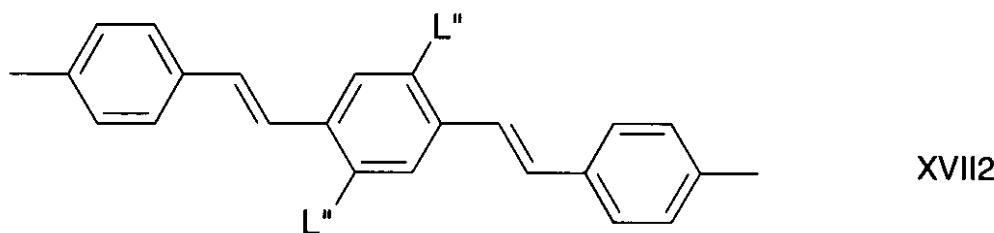
【0180】

式XVIIの基は、好ましくは、次の下位式から選ばれる：

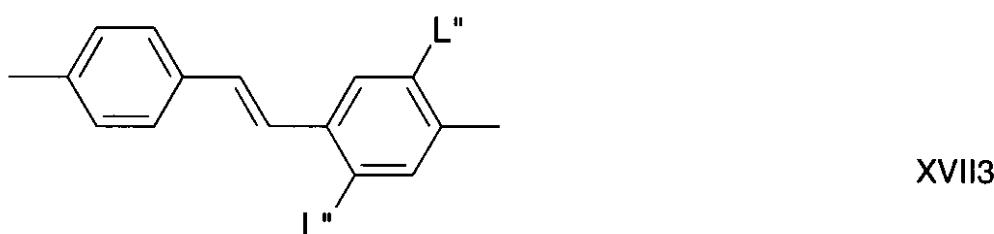
【化40】



20



30



40

【0181】

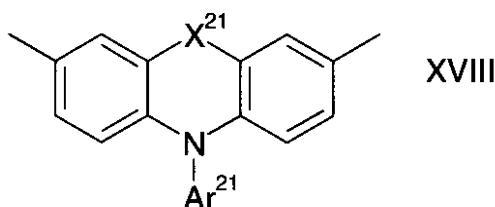
ここで、L'、'は、好ましくは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアリールアルキル、非常に好ましくは、H、フェニル、C₁~C₂~アルキル或いは-アルコキシであり、L'、'は、H、F、Cl、CN若しくは1~20個のC原子を有する随意にフッ素化された直鎖、分岐或いは環状アルキル若しくは随意に置換された5~30個のC原子を有するアリール、好ましくは、H若しくはフェニルである。

【0182】

- 式XVIIの基：

50

【化41】



10

【0183】

ここで、

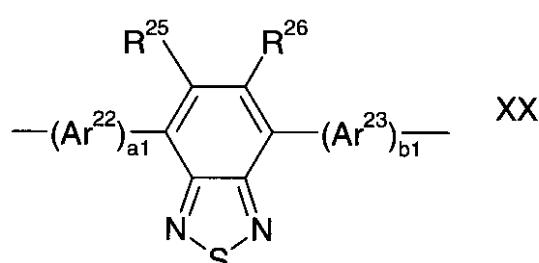
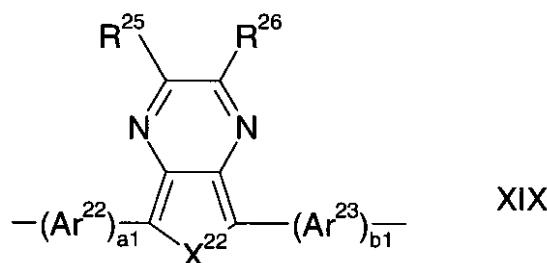
X^{21} は、O、S、 SO_2 、 $C(R^x)_2$ 若しくは $N-R^x$ であり、ここで、 R^x は、アリール若しくは置換アリール若しくは 6 ~ 40 個の C 原子を有するアラルキル若しくは 1 ~ 24 個の C 原子を有するアルキル、好ましくは、6 ~ 24 個の C 原子を有するアリール、非常に好ましくは、6 ~ 24 個の C 原子を有するアルキル化されたアリールであり、 Ar^{21} は、6 ~ 40 個、好ましくは、6 ~ 24 個、非常に好ましくは、6 ~ 14 個の C 原子を有する随意に置換されたアリール若しくはヘテロアリールである。

【0184】

- 次の式の基 :

20

【化42】



30

【0185】

ここで、

X^{22} は、 $R^{27}C=C R^{27}$ 若しくは S であり、ここで、好ましくは、各 R^{27} は、独立して、ハロゲン、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアリールアルキルから選ばれ、

40

R^{25} と R^{26} は、同一であるか異なり、夫々置換基であり、

Ar^{22} と Ar^{23} は、並列した出現の場合には、互いに独立して、1 以上の基 R^{25} により、随意に置換されている 2 ~ 40 個の C 原子を有する二価の芳香族或いは複素環式芳香族環構造であり、

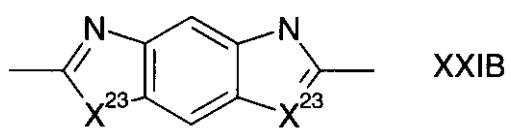
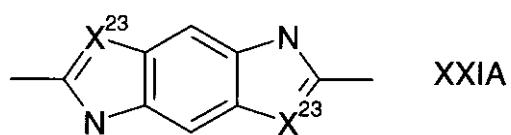
a_1 と b_1 は、出現毎に互いに独立して、0 若しくは 1 である。

【0186】

- 次の式の基 :

50

【化 4 3】



10

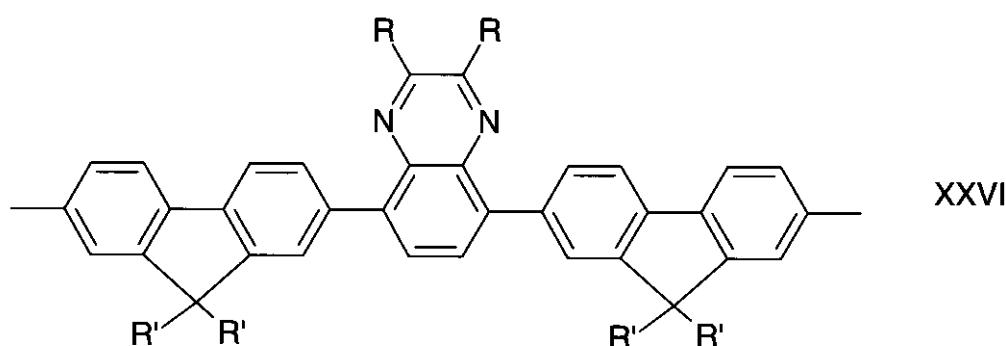
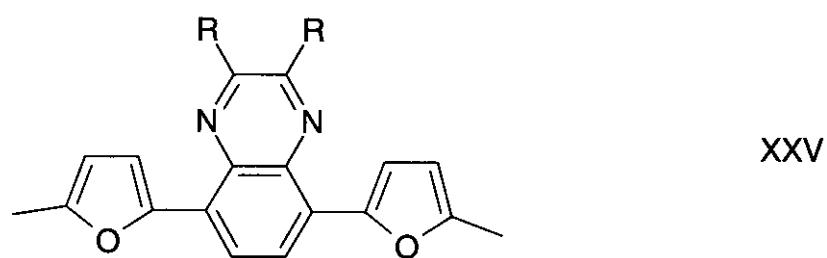
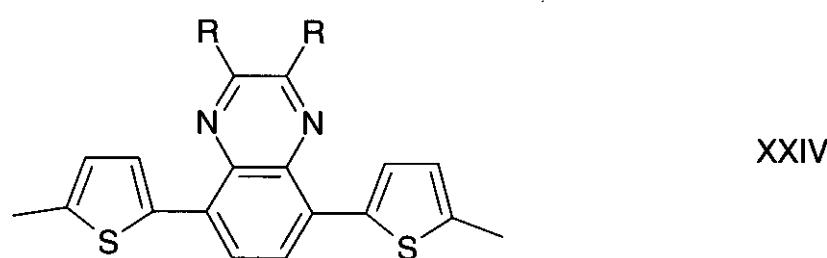
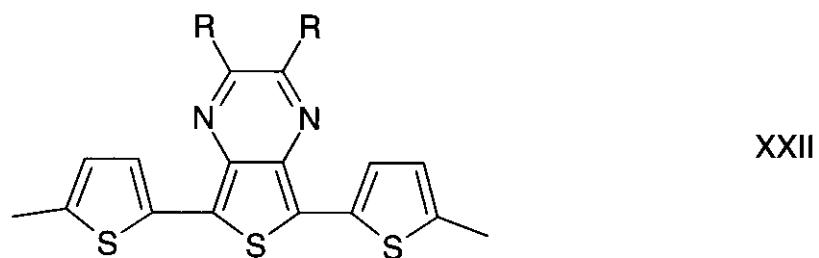
【0187】

ここで、X²³は、NH、O若しくはSである。

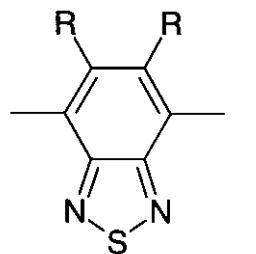
【0188】

- 次の式の基：

【化 4 4 - 1】

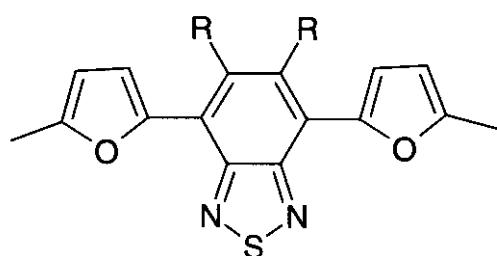


【化 4 4 - 2】

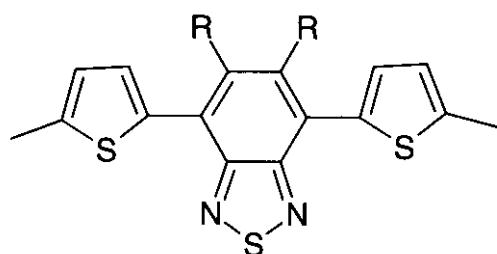


XXVII

10

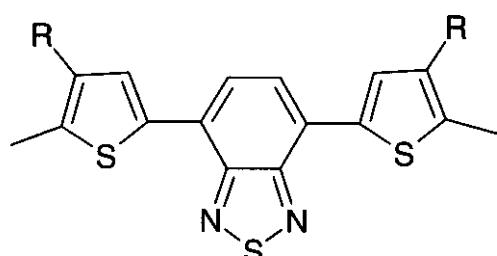


XXVIII



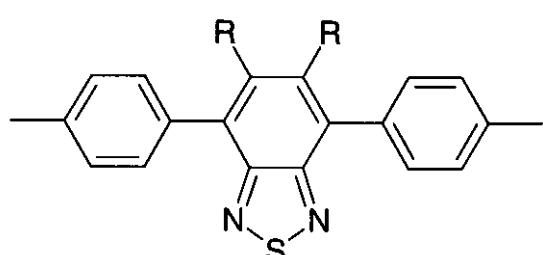
XXIX

20



XXX

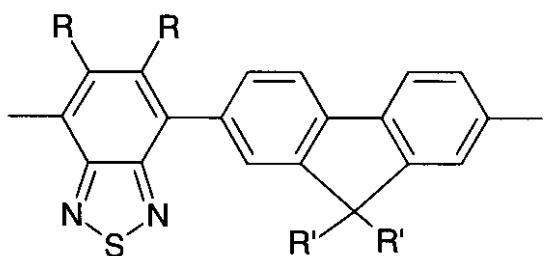
30



XXXI

40

【化44-3】



XXXII

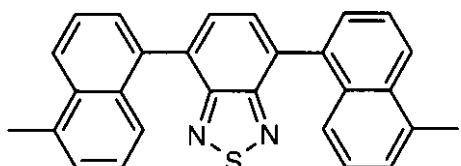
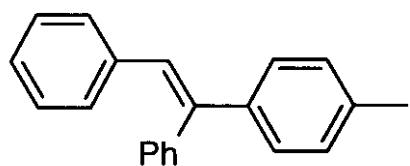
10

【0189】

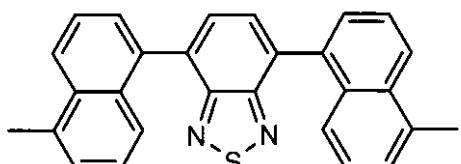
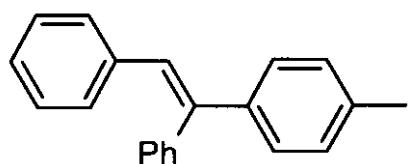
ここで、RとR'は、上記定義されるとおりであり、出現毎に互いに独立して、好ましくは、H、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアリールアルキルである。Rは、好ましくは、H、フェニル若しくは1、2、3、4、5或いは6個のC原子を有するアルキルである。R'は、好ましくは、n-オクチル若しくはn-オクチルオキシである；

-次の式から選ばれる基：

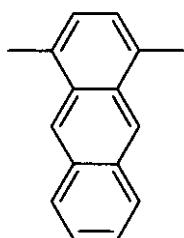
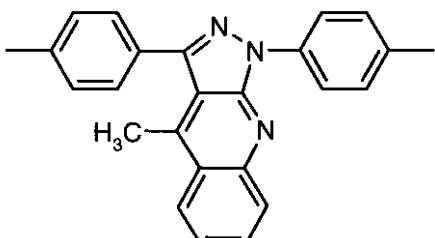
【化45-1】



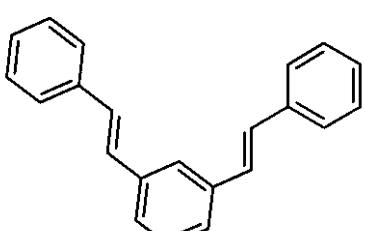
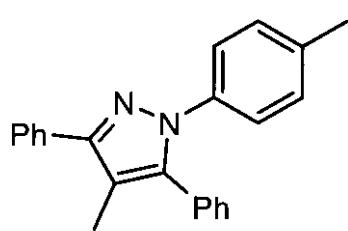
20



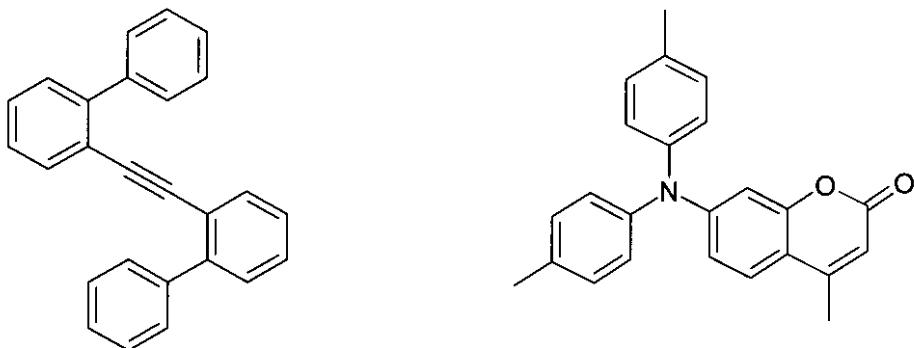
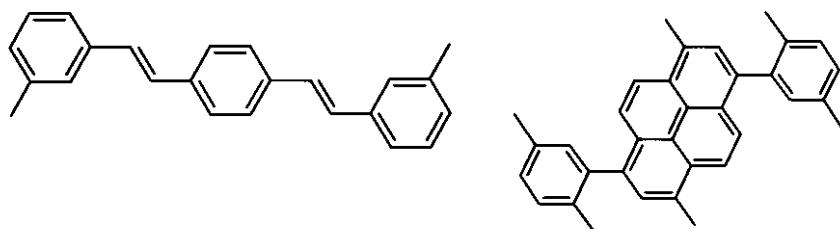
30



40



【化45-2】



【0190】

ここで、Phは、フェニルを意味する。

【0191】

励起子生成基 $A^{e \times}$ 若しくは放出基 $A^{e \rightarrow m}$ として使用することができる更に適切で好ましい基は、次の式から選ばれるものである：

- (例えば、WO 01/49769に開示されているとおりの) 式XXXIIIのトリアジン：

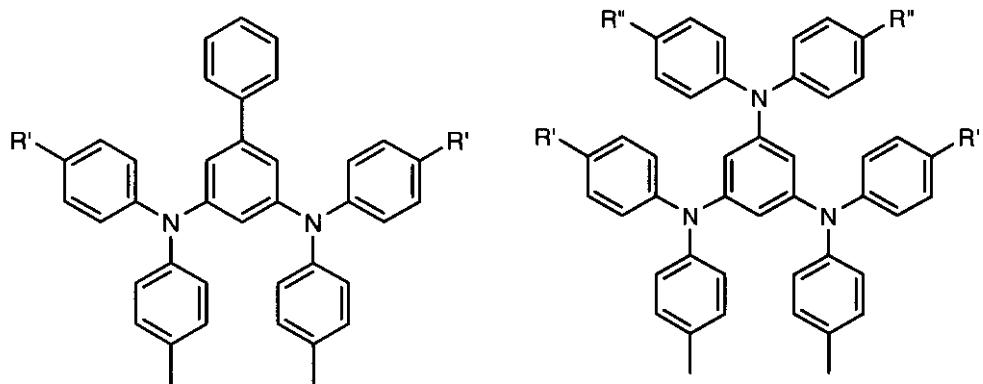


ここで、 $Ar^{2 \times 4}$ は、置換或いは非置換ヘテロアリール基であり、各 $Ar^{2 \times 5}$ は、同一か異なり、置換或いは非置換アリール若しくはヘテロアリール基である。この型の好ましい基は、以下である：

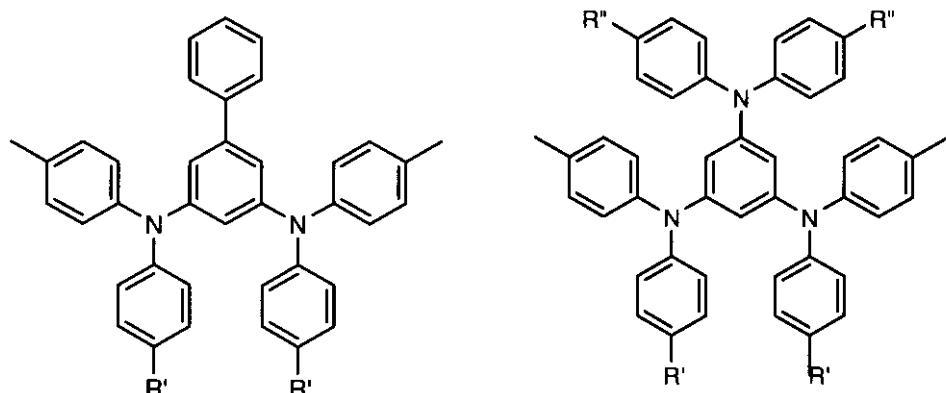
10

20

【化46】



10



20

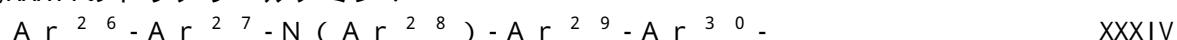
【0192】

ここで、R' と R'' は、上記で定義されるとおりである。

【0193】

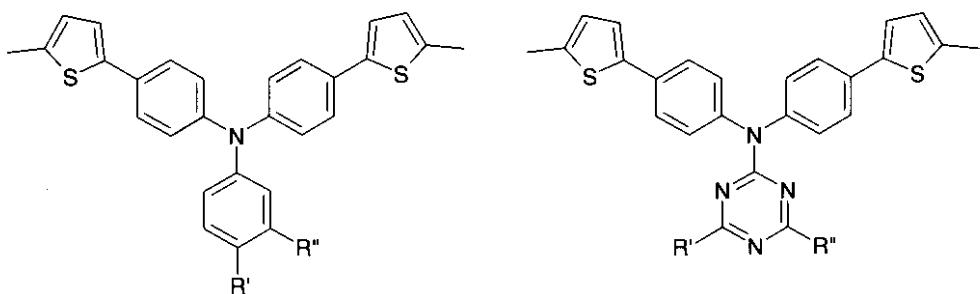
30

- (例えば、WO 03/35714に開示されているとおりの) 1以上の複素環式芳香族を含む式XXXIVのトリアリールアミン：

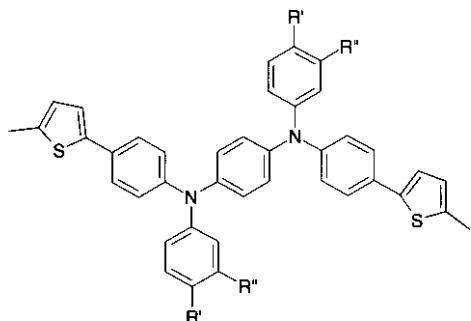


ここで、Ar²⁶ - Ar³⁰は、互いに独立して、上記で与えられるAr¹の意味の1つを有し、少なくとも一つのAr²⁶ - Ar³⁰は、随意に置換されたヘテロアリール、例えば、チオフェン若しくはトリアジンである。この型の好ましい基は、以下である：

【化47】



10



20

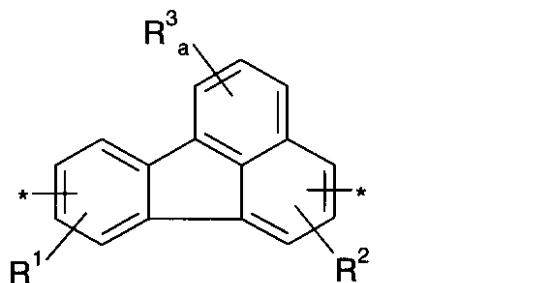
【0194】

ここで、R' と R'' は、上記で定義されるとおりであり、好ましくは、アルキル、パーカルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールオキシ若しくはチオアルキルである。

【0195】

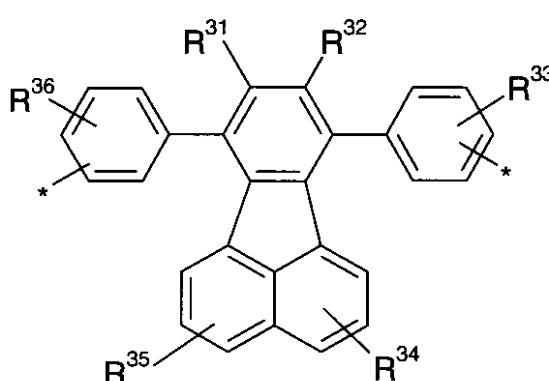
更に、適切で、好ましい主鎖基は、例えば、WO 2006/114364 A1及びEP 1345477 A2に開示されているとおりの次の基から選ばれるものである：

【化48】



30

XXXXI



40

XXXXII

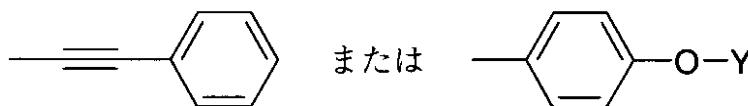
【0196】

ここで、R³¹ - R³⁶ は、互いに独立して、H、アルキル、アリールオキシ、芳香族残基、縮合芳香族環構造、複素環式芳香族残基、-CH=CH₂ (E) -或いは (Z) -CH=

50

C_6H_5 、アクリロイル、メタクリロイル、メチルスチリル、 $-\text{O}-\text{C}\text{H}=\text{C}\text{H}_2$ 若しくはグリシジル

【化49】



10

【0197】

から選ばれ、ここで、Yは、アクリロイル、メタクリロイル、オルト-或いはパラ-メチルスチリル、 $-\text{O}-\text{C}\text{H}=\text{C}\text{H}_2$ 若しくはグリシジルを表わす。

【0198】

本発明の更なる好ましい具体例では、ポリマー2は、三重項状態から発光する1以上の同一であるか異なる放出基 $\text{A}^{\text{e,m}}$ を含む。この型の適切な基は、当業者に知られ、文献に記載されている。特に好ましいのは、金属錯体系基か金属錯体誘導体基である。

【0199】

これらの基は、好ましくは、式 $\text{M}(\text{L})_z$ から選ばれ、Mは、金属原子であり、Lは、出現毎に互いに独立して、1、2以上の位置を介してMと結合するか、Mと配位する有機配位子であり、zは、>1の整数であり、好ましくは、1、2、3、4、5或いは6であり、ここで、これら基は1以上の、好ましくは、1、2若しくは3個の位置を介して、好ましくは、配位子Lを介してポリマーに連結している。

20

【0200】

Mは、好ましくは、遷移金属、特に、VIII族或いはランタニド族のものから選ばれ、非常に好ましくは、Rh、Os、Ir、Pt、Au、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Re、最も好ましくは、Os、Ir、Rh若しくはPtから選ばれる。Mは、Al、Be若しくはZnを意味してもよい。

【0201】

Lは、好ましくは、中性(非イオン性)若しくはアニオン性であってもよい—若しくは二座配位有機配位子である。このような配位子は、当分野で知られている。適切な中性一座配位配位子は、例えば、CO、イソニトリル、アミン、ホスフィン、ホスフィット、アルシン、スチルベン、若しくはピリジン、ピリダジン、ピラジン若しくはトリアジンのようなN-ヘテロ環である。適切なアニオン性一座配位配位子は、例えば、ハロゲン化物、シアニド、シアネット、イソシアネット、チオシアネット、イソチオシアネット、アルコレート、チオアルコレート、アミド、カルボキシレート若しくはピロリド、イミダゾリド、ピラゾリドのようなN-ヘテロ環である。適切な二座配位配位子は、例えば、エチレンジアミン或いはそのN-アルキル化誘導体、イミン、ジイミン、2,2'-ビピリジン若しくはo-フェナントロリンのような2個のN含有ヘテロ環のようなジアミン、ジホスフィン、アセチルアセトンのような1,3-ジケトンからの1,3-ジケトネット誘導体、3-ケトエステルからの3-ケトネット誘導体、ピリジン-2-カルボン酸、キノリン-2-カルボン酸、ピコリン酸(ピリジン-2-カルボン)酸のようなアミノカルボン酸からのカルボン酸誘導体、サリチル酸イミンからのサリチル酸イミネート誘導体、エチレングリコールのようなジアルコールからのジアルコレート誘導体、又は1,2-エチレンジチオレートのようなジチオールからのジチオレートジオール誘導体である。更に、適切な配位子は、4~50個のC原子を有するモノ或いはポリ環状芳香族或いは複素環式芳香族基から選ばれ、好ましくは、少なくとも一つのN原子を含み、隨意に置換され、例えば、8-キノリノール、ベンゾキノリノール、2-フェニルピリジン、2-フェニルベンゾチアゾール、2-フェニル-ベンゾオキサゾール、ポルフィリン若しくはそれらの誘導体のようなものである。

30

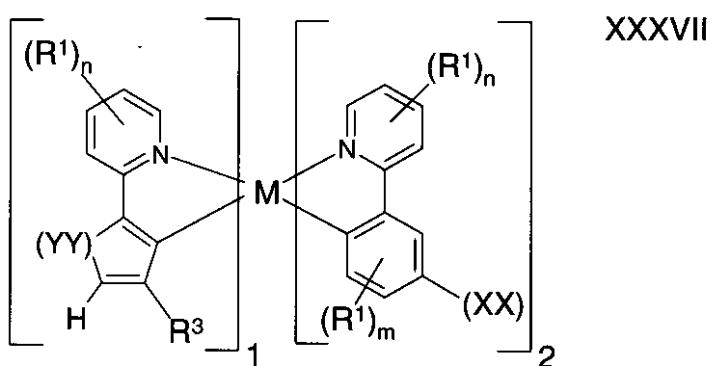
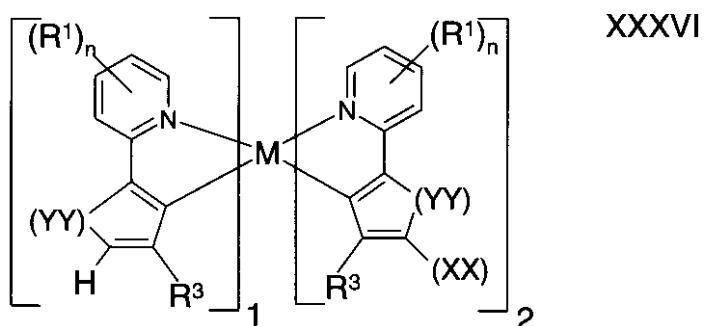
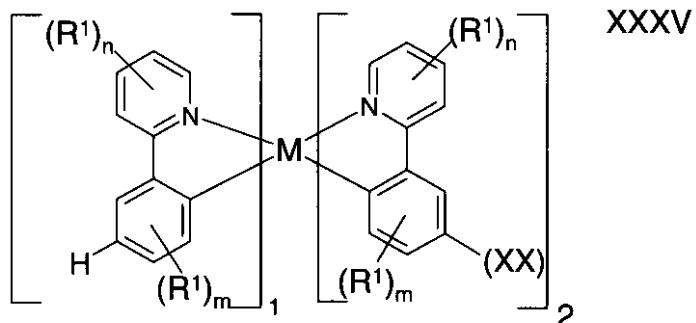
【0202】

40

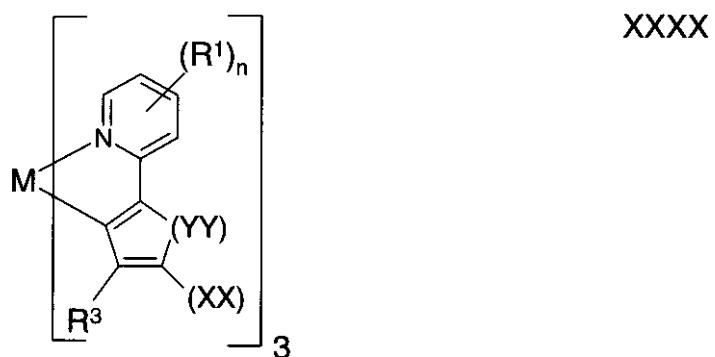
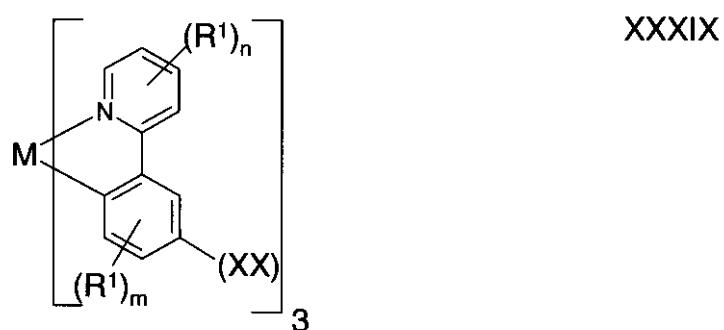
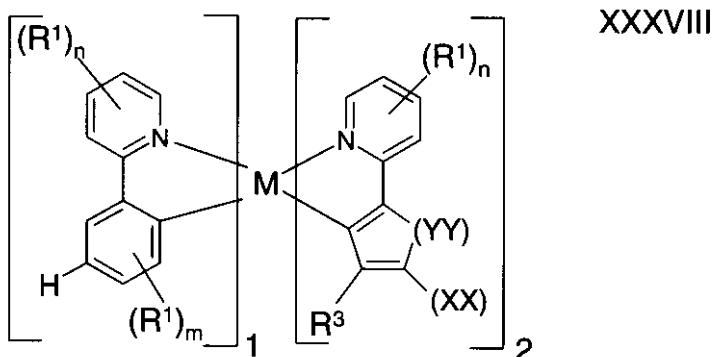
50

適切で、好ましいこの型の基は、（例えば、WO 02/68435に開示されるとおりの）次の基からのものである：

【化 5 0 - 1】



【化 5 0 - 2 】



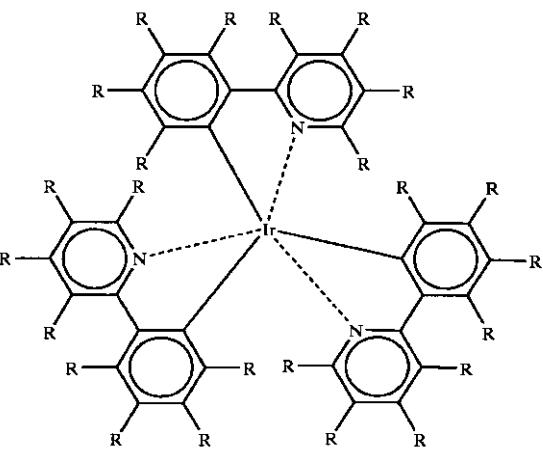
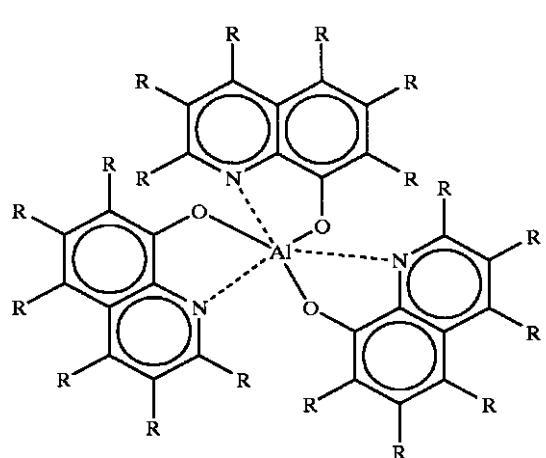
【 0 2 0 3 】

ここで、 R^1 、 R^3 、 m 及び n は、上記定義されるとおりであり、 M は、上記定義されるとおりの金属原子、好ましくは、 Rh 若しくは Ir であり、 XX は、ポリマー中の連結であり、 YY は、出現毎に互いに独立して、 O 、 S 若しくは Se である。

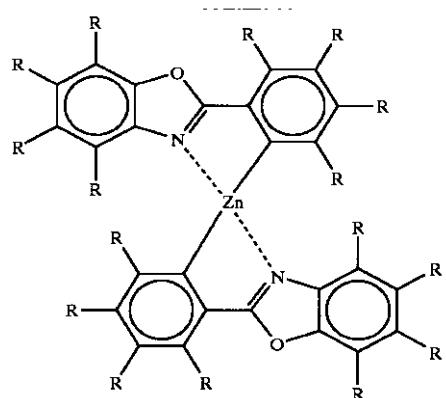
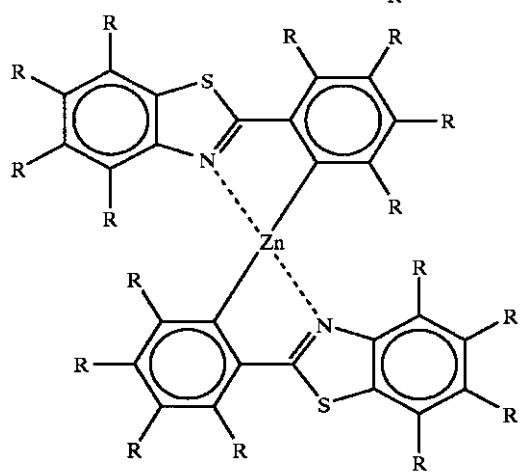
【 0 2 0 4 】

適切で、好ましいこの型の基は、例えば、US 6696180若しくはUS 2002/0193532 A1に開示されているとおりの次の基から選ばれるものである：

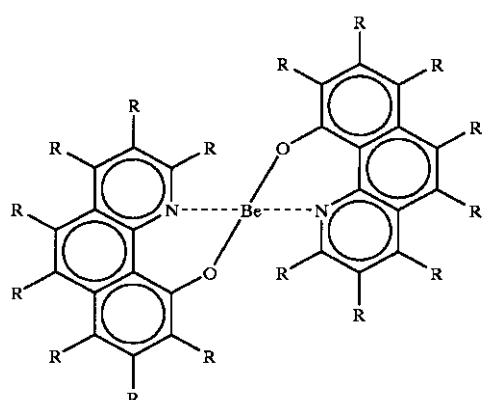
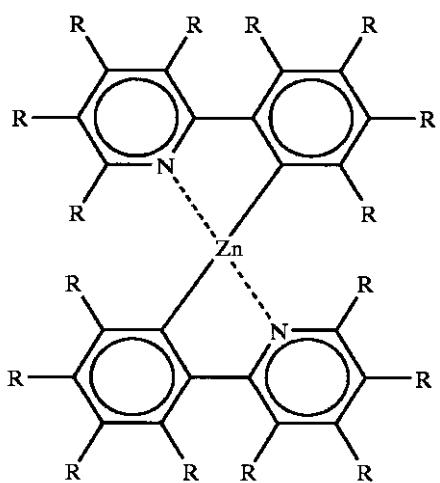
【化 5 1 - 1】



10

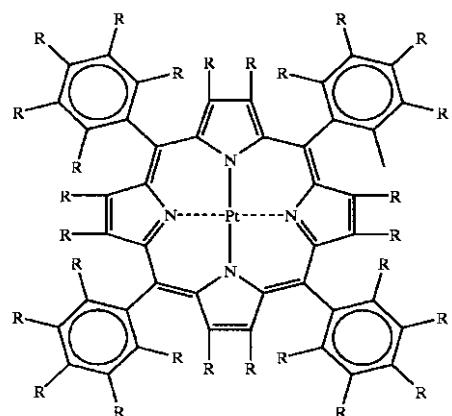
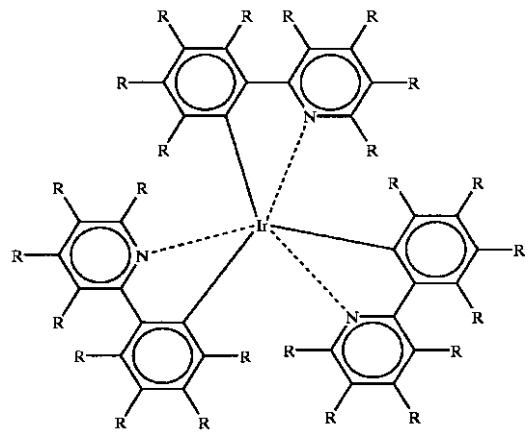


20

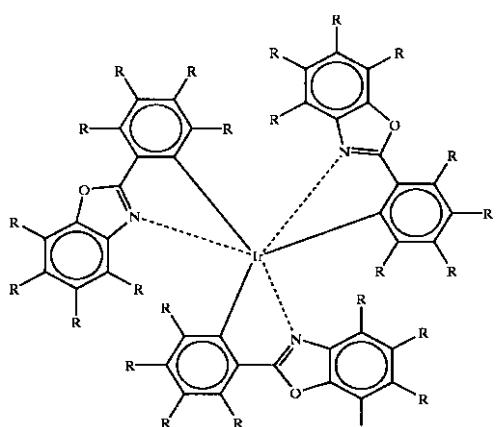
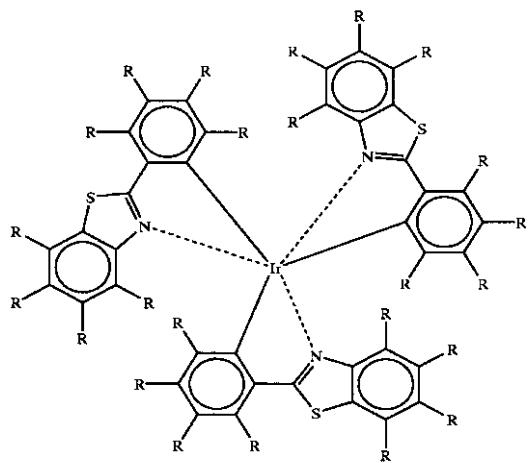


30

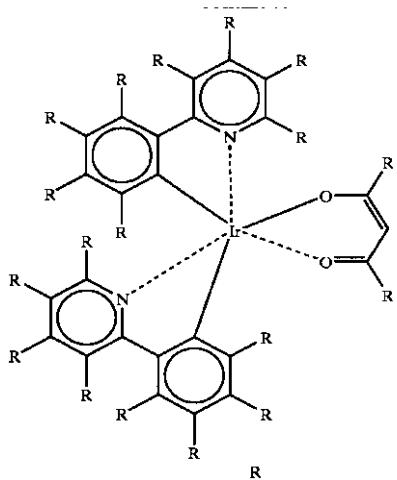
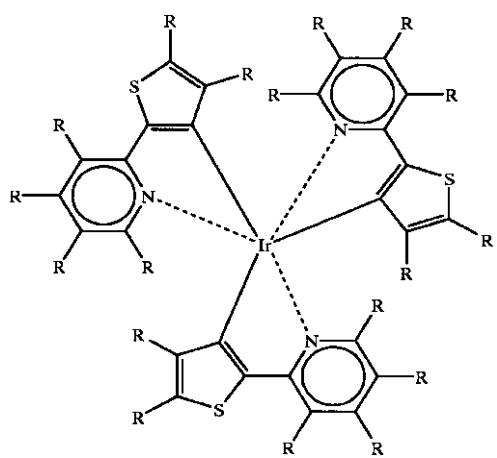
【化 5 1 - 2】



10



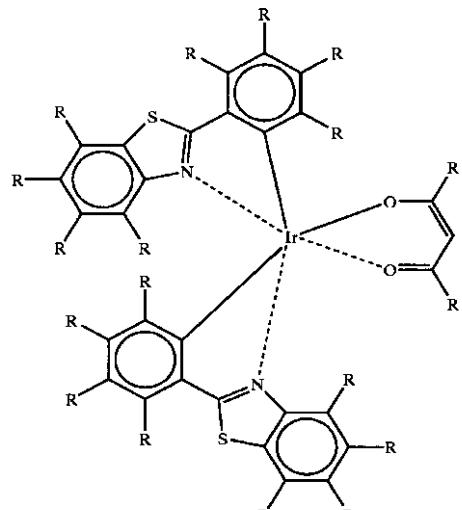
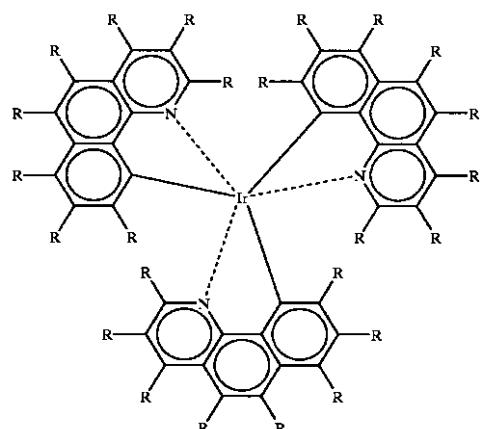
20



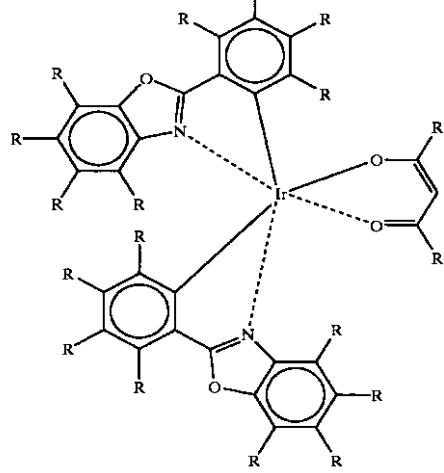
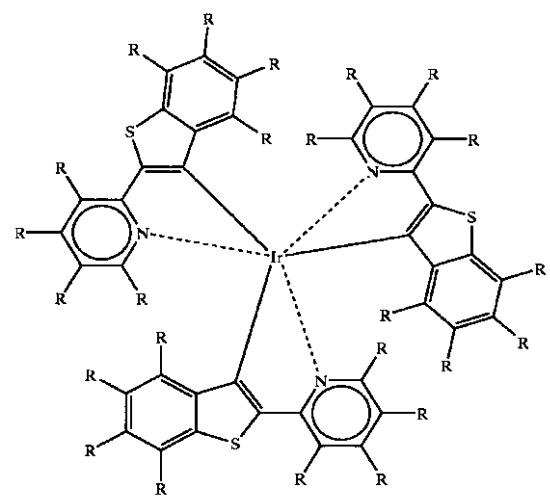
30

40

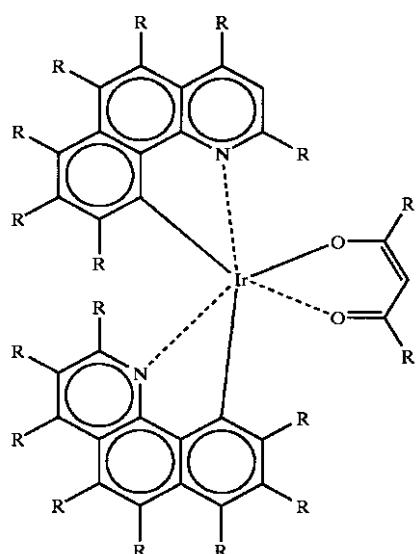
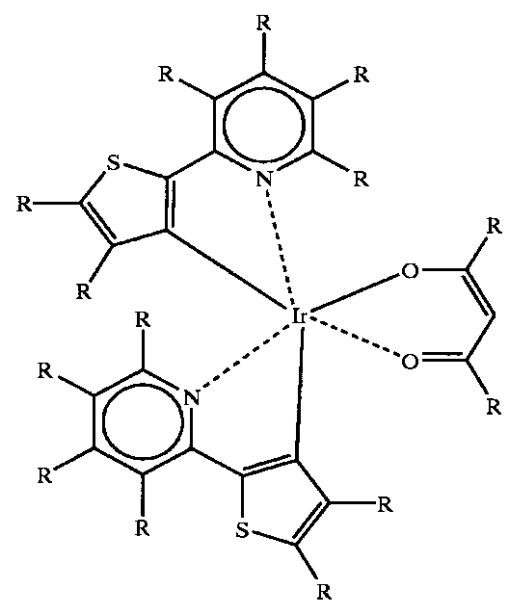
【化 5 1 - 3】



10



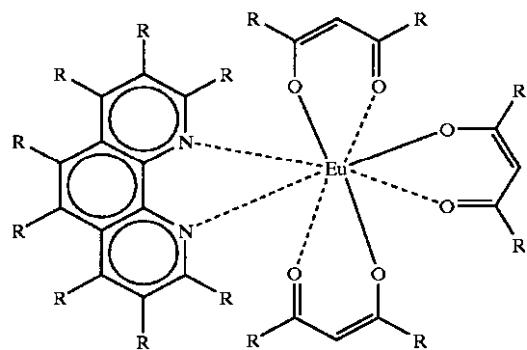
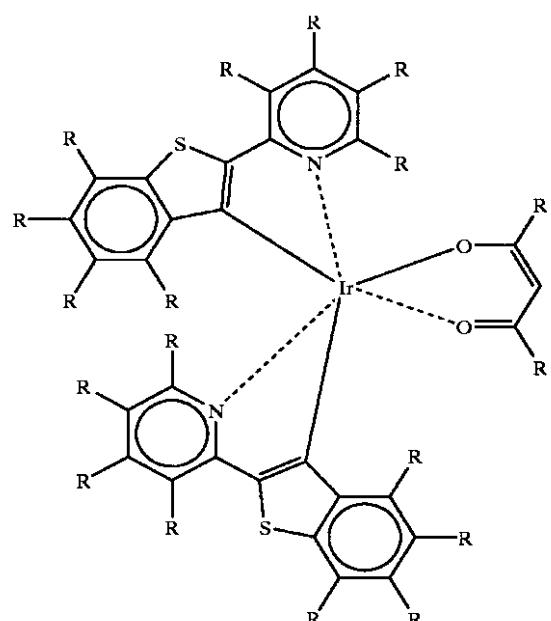
20



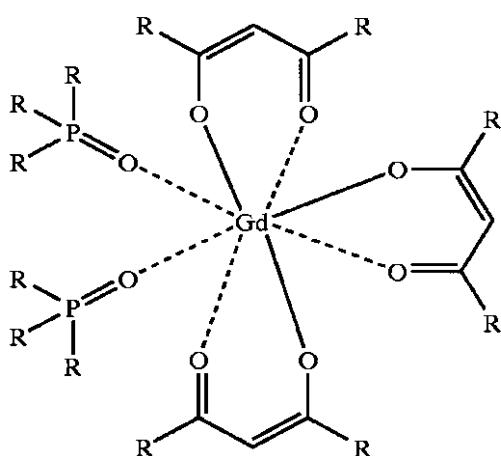
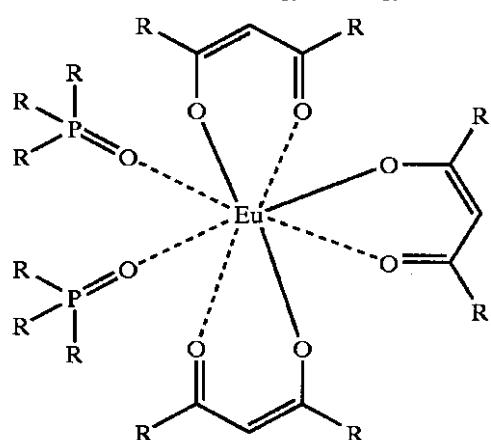
30

40

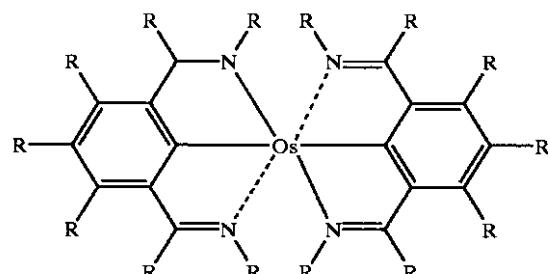
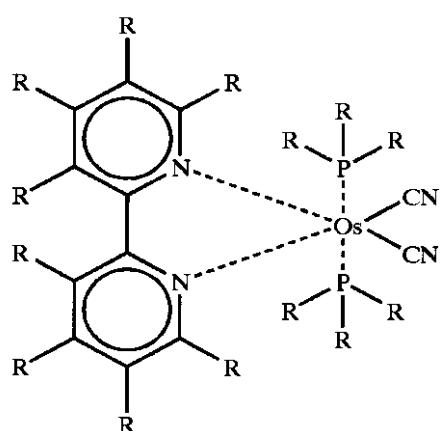
【化 5 1 - 4】



10



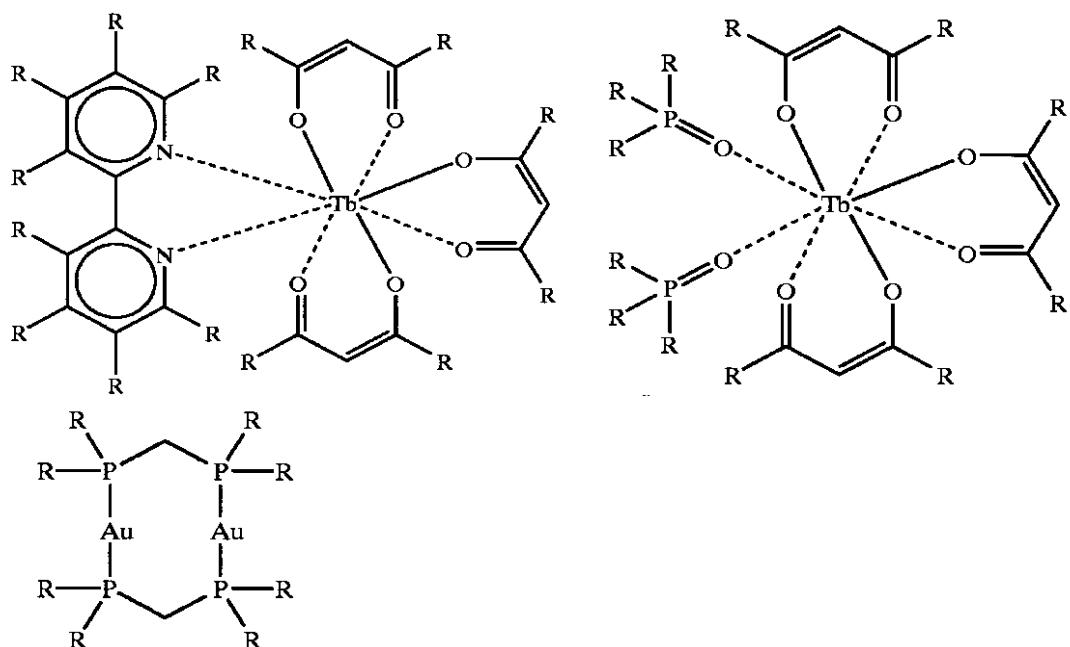
20



30

40

【化 5 1 - 5】



10

【0 2 0 5】

20

ここで、Rは、上記与えられるとおりのR¹の意味の1つを有し、1、2若しくは3個の配位子での、1以上の、好ましくは、1、2若しくは3個の基R、非常に好ましくは、1個の基Rは、ポリマー中の隣接する連結を意味する。

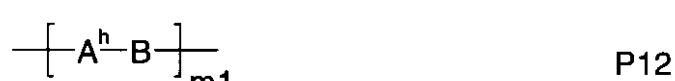
【0 2 0 6】

ポリマー1は、好ましくは、次の式から選ばれる。

【化 5 2】



30



40

【0 2 0 7】

ここで、

A^hは、上記定義されるとおりの正孔輸送基であり、

Bは、上記定義されるとおりの主鎖基であり、

m1は、>1の整数であり、

1>n1>0であり、

1>n2>0であり、

n1>n2であり、

好ましくは、n1+n2=1である。

50

【0208】

式P11～14中の好ましいA^hは、式II及び式IIIから選ばれ、Bは、式I、IV、V、VI、VII、IX、X、XII、XIII及びXIVから選ばれる。

【0209】

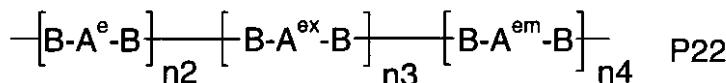
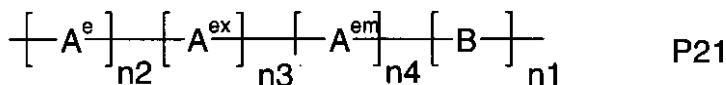
更に好ましいポリマー1は、式P11、P12、P13及びP14から選ばれる1以上の部分を含むコポリマーである。

【0210】

ポリマー2は、好ましくは、次の式から選ばれる。

【化53】

10



【0211】

ここで、

A^eは、上記定義されるとおりの電子輸送基であり、

20

A^{e x}は、上記定義されるとおりの励起子生成基であり、

A^{e m}は、上記定義されるとおりの放出基であり、

Bは、上記定義されるとおりの主鎖基であり、

1 > n1 > 0 であり、

1 > n2 > 0 であり、

1 > n3 > 0 であり、

1 > n4 0 であり、

好ましくは、n1 > 各 n2、n3、n4 であり、

好ましくは、n1 + n2 + n3 + n4 = 1 である。

【0212】

30

A^{e x}は、追加的に、放出特性を有してもよい。A^{e m}は、追加的に、励起子生成特性を有してもよい。好ましくは、A^e、A^{e x}、A^{e m}及びBは、上記定義されるとおりの式I-XVIIから選ばれる。

【0213】

上記開示された基に加えて、本発明のポリマーは、典型的には、発光ポリマー中で、主鎖単位若しくは青色エミッターとして使用される1以上の単位を含んでもよい。これらは、一般的には、少なくとも一つの芳香族かそうでなければ共役基を含むが、発光波長を緑色或いは赤色にシフトしない単位である。好ましいのは、4～40個のC原子を有する芳香族基（スチルベン或いはトラン誘導体のみならず幾つかのビス（スチレン）アリーレン誘導体）であり、限定するものではないが、置換或いは非置換1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-或いは9,10-アントラセニレン、2,7-或いは3,6-フェナントレニレン、4,4'-ビフェニリレン、4,4''-ターフェニリレン、4,4'-ビ-1,1'-ナフチリレン、4,4'-スチルベン若しくは4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体（例えば、EP 0699699 A1に開示されているとおり）、フルオレン誘導体（例えば、EP 0842208、WO 99/54385、WO 00/22027、WO 02/22026、WO 02/46321に開示されているとおり）、スピロビフルオレン誘導体（例えば、EP 0707020、EP 0894107、WO 03/020790、WO 02/077060に開示されているとおり）及び5,7-ジヒドロジベンゾオキセピン誘導体、更に、所謂「はしご状-PPP」（LPPP）（例えば、WO 92/18552に開示されているとおり）及びアンサ構造を含むPPPS（例えば、EP 0690086に開示されているとおり）を含む。

【0214】

50

本発明の更なる好ましい具体例では、ポリマー2は、例えば、太陽光からの光子を吸収するやいなや励起子を生成し、ポリマー1へと正孔を、また、ポリマー2中の電子輸送単位へと電子を転送することにより更に解離する1以上の同一か異なる励起子生成単位(染料)を含む。この型の好ましい基は、例えば、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3364-3368, に開示されるとおりのペリレン誘導体及びNature 1991, 353, pp737とAngew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5740-5744に開示されるとおりのルテニウム染料及びその誘導体である。

【0215】

本発明のポリマーは、ランダムコポリマー、交互或いは位置規則的(レジオレギュラー)コポリマー、ブロックコポリマー若しくはそれらの組み合わせであってよい。それらは、2、3以上の別のモノマー単位を含んでもよい。 10

【0216】

ポリマーは、好ましくは、次の式から選ばれる。

【0217】

本発明のポリマーは、任意の適当な方法により調製され得る。例えば、それらは、ヤマモトカップリング、鈴木カップリング、スチル(Stille)カップリング、ソノガシラカップリング若しくはヘック(Heck)カップリングのようなアリール-アリールカップリング反応により適切に調製することができる。鈴木カップリングとヤマモトカップリングが特別に好ましい。

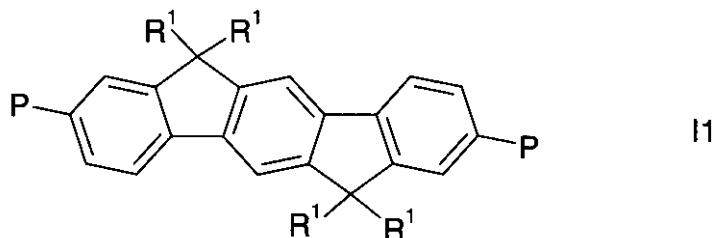
【0218】

本発明のポリマーの反復単位を生成するために重合されるモノマーは、当業者に知られ、文献に開示された適当な方法により調製することができる。式Iのインデノフルオレンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、WO2004/041901に記載されている。式IIのトリアリールアミンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、WO99/54385に記載されている。式IVのフェナントレンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、WO2005/104264 A1に記載されている。式XVのビニルトリアリールアミンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、DE102005060473.0に記載されている。

【0219】

好ましくは、ポリマーは、2個の重合可能な基Pに連結する上記基の一つを含むモノマーから調製される。したがって、例えば、式Iの単位のためのモノマーは、次の式から選択され、 30

【化54】



【0220】

ここで、Pは重合可能な基であり、R¹は上記のとおりである。上に開示されたその他の式の単位のためのモノマーはそれに応じて構築される。

【0221】

好ましくは、基Pは、互いに独立して、C1、Br、I、O-トシレート、O-トリフレート、O-メシレート、O-ノナフレート、SiMe_{3-z}F_z(ここで、zは、1或いは2である。)、-O-SO₂Z、B(OZ¹)₂、-CZ²=C(Z²)_z-CCH及びS 50

$n (Z^3)_3$ より選択され、ここで、 Z 及び $Z^1 - Z^3$ は、アルキル及びアリールから成る基より選択され、夫々は隨意に置換され、2個の基 Z^1 は環状基を形成してもよい。

【0222】

重合のための好ましい方法は、例えば、WO00/53656に記載されているとおりの鈴木重合、例えば、T.Yamamoto et al., *Progress in Polymer Science* 1993, 17, 1153-1205若しくはWO2004/022626 A1に記載されているとおりのヤマモト重合及びスチルカップリングである。例えば、ヤマモト重合により直鎖ポリマーを合成するときには、2個の反応性ハロゲン基 P を有する上記記載のとおりのモノマーが、好ましくは、使用される。例えば、鈴木重合により直鎖ポリマーを合成するときには、少なくとも一つの反応性基 P が硼素由来基である上記記載のとおりのモノマーが、使用される。

10

【0223】

鈴木重合は、位置規則的、ブロック及びランダムコポリマーを調製するために使用され得る。特に、ランダムコポリマーは、1つの反応性基 P がハロゲンであり、その他の反応性基 P が硼素由来基である上記モノマーから、調製され得る。代替として、ブロック若しくは交互コポリマー、特に、A B型コポリマーは、第1のモノマーの両方の反応性基が硼素であり、第2のモノマーの両方の反応性基がハロゲン化物である第1及び第2の上記モノマーから、調製され得る。ブロックコポリマーの合成は、例えば、WO2005/014688 A2に詳細に記載されている。

【0224】

例えば、構造 $P - A B - P$ を有する単一のモノマー単位から、例えば、A B型のポリマーを調製することも可能である。

20

【0225】

鈴木重合は、 $Pd(0)$ 錯体若しくは $Pd(II)$ 塩を使用する。好ましい $Pd(0)$ 錯体は、 $Pd(PPh_3)_4$ のような少なくとも1つのホスフィン配位子を担うものである。別の好ましいホスフィン配位子は、トリス(オルト-トリル)ホスフィン、すなわち $Pd(o-Tol)_4$ である。好ましい $Pd(II)$ 塩は、酢酸パラジウム、すなわち $Pd(OAc)_2$ を含む。鈴木重合は、塩基、例えば、炭酸ナトリウム、磷酸カリウム若しくはテトラエチルアンモニウムカーボネートのような有機塩基の存在下実行される。山本重合は、 $Ni(0)$ 錯体、例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)を使用する。

30

【0226】

上記記載のとおりのハロゲンの代替として、 Z が上記記載のとおりである式- $O-SO_2-Z$ の脱離基が使用され得る。このような脱離基の特別な例は、トシレート、メシレート及びトリフレートである。

【0227】

本発明の更なる面は、上記及び下記記載のとおりの1以上のポリマーブレンドを含む電子若しくは電気光学素子である。更なる面は、上記及び下記記載のとおりのポリマーブレンドの電子若しくは電気光学素子での使用である。特に好ましい素子は、PLEDである。

【0228】

素子集成体は、典型的には、(例えば、ガラス板或いはプラスチック箔のような)基板、第1の電極、導電性のドープされたポリマーを含む中間層、本発明による半導体層及び第2の電極から成る。素子はパターン化され、所望の用途に応じて接点を提供され、その寿命を劇的に減少する可能性のある水と空気との接触を避けるために、その後シールされる。導電性のドープされたポリマーを電極として使用することが好まれてもよく、その場合には、導電性ポリマーを含む中間層は省略することができる。O F E T 及び T F T の使用のためには、素子は、第1及び第2の電極(ソースとドレーン電極)に加えて、更なる電極(ゲート電極)を含まねばならない。ゲート電極は、通常高い(が、低くてもよい場合がある)誘電定数を有する誘電材料を含む絶縁層により有機半導体層から分離される。所望に用途に応じて、素子は、1以上の更なる層を含むことも適切であり得る。

40

50

【0229】

電極は、正孔或いは電子注入が可能な限り有効であることを保証するために、その電位が、隣接する有機層の電位と適合するように選ばれる。好ましい陰極材料は、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属或いはランタニド（例えば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb等）のような、低い電子仕事関数を有する金属、金属合金若しくは異なる金属を含む多層構造である。多層構造の場合には、上記言及した金属に加えて、例えば、Agのような比較的高い電子仕事関数を有する金属を使用することも可能である。このような場合には、Ca/Ag若しくはBa/Agのような普通の金属の組み合わせが使用される。金属陰極と有機半導体との間に高い誘電定数を有する材料の薄い金属中間層を適用することが好ましいかもしれない。この目的のために有益な材料は、例えば、アルカリ或いはアルカリ土類金属フッ化物若しくは酸化物（例えば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF等）である。この誘電層の厚さは、好ましくは、1~10nmである。

【0230】

好ましい陽極材料は、高い電子仕事関数を有するものである。陽極は、好ましくは、（真空に対して）4.5eVより大きな電位を有する。この目的のために適する材料は、例えば、Ag、Pt若しくはAuのような高い酸化還元電位を有する金属である。金属/金属酸化物電極（例えば、Al/Ni/NiO_x、Al/Pt/PtO_x）が好まれてもよい。幾つかの用途のために、少なくとも1つの電極は、有機材料の放射（O-SCでの）か光のカップリング-アウト（OLED/PLED、O-LASERでの）を可能にするために透明でなければならない。好ましい集成体は、透明陽極を含む。この目的のために好ましい陽極材料は、導電性混合金属酸化物である。特に好ましいものは、インジウム錫酸化物（ITO）若しくはイリジウム亜鉛酸化物（IZO）である。更に好ましいのは、導電性のドープされた有機材料、特に、導電性ドープポリマーである。

【0231】

陽極上の電荷注入層としては、種々のドープされた導電性ポリマーを使用することができる。好ましいポリマーは、 $> 10^{-8}$ S/cmの導電性を有するものである。層の電位は、好ましくは、（真空に対して）4~6eVである。層の厚さは、好ましくは、10~500nm、非常に好ましくは20~250nmである。ポリ(3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン) (PEDOT) 及びポリアニリン (PANI) のような非常に好ましいポリチオフェン誘導体を使用することができる。ドーピングは、通常、酸或いは酸化剤により実行される。好ましいドーピングは、ポリマー或いはポリマー結合ブレンステッド酸で実行される。この目的のために好ましい材料は、ポリマースルホン酸、特にポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸) (PAMPSA) である。導電性ポリマーは、通常水溶液若しくは分散液として適用され、有機溶媒に不溶性であり、有機溶液から引き続く層に適用することができる。

【0232】

典型的には、ブレンドは、導電性ポリマー層により被覆されたITO被覆ガラスから成る素子構造上に被覆される。導電性ポリマー層の厚さは、ITO粗度に応じて、10~200nmで変わることができる。ポリマーブレンドは、次いで溶液から、20~120nm、好ましくは60~100nmに変化する厚さで導電性ポリマー上に被覆される。典型的には、導電性ポリマーとブレンドは、残る溶媒（水と有機溶媒）を除去するために、被覆後、一定の時間ベーキングされる。ベーキング温度は、使用されるポリマーにより変化し、典型的には、100~200で1~120分間、好ましくは、130~200で1~60分間、最も好ましくは、150~180で1~30分間である。

【0233】

ブレンドによる陰極頂上の被覆後、素子は、典型的には湿分と酸素の浸透を避けるために蓋により覆われる。

【0234】

本発明の別の具体例では、ブレンドは、中間層上に被覆することもできる、この場合、ポリマー1か異なるポリマーであってもよい正孔輸送特性を有するポリマーは、導電性ポ

10

20

30

40

50

リマー上に有機溶液から被覆され、膜は、中間層を生成するために上昇した温度で加熱される。次いで、中間層の非固形化残留物は、有機溶媒で洗い去られ、ブレンドは、堆積した中間層上に直接被覆されることができる。代替として、ブレンドは、中間層上に直接被覆されることもできる。ブレンドを被覆した後、上記のとおりの加熱手順が再度適用される。

【0235】

電子若しくは電気光学素子は、例えば、有機電界効果トランジスタ(OFET)、薄膜トランジスタ(TFT)、有機太陽電池(OSC)、有機レーザーダイオード(O-1a series)、有機集積回路(I C)、無線周波数識別(RFID)タグ、光検査器、センサー、論理回路、記憶素子、コンデンサー、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、導電基板或いはパターン、光伝導体、電子写真素子、有機発光トランジスタ(OLET)であり得る。

【0236】

本発明の別の面は、上記及び下記記載のとおりの1以上のポリマーと1以上の溶媒とを含む溶液に関する。

【0237】

適切で好ましい有機溶媒の例は、限定するものでないが、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2,-テトラクロロエタン、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリン、インダン、メチルベンゾエート、エチルベンゾエート、メシチレン及び/又はそれらの混合物を含む。

【0238】

溶液中のポリマーの濃度は、好ましくは、0.1~10重量%、より好ましくは、0.5~5重量%である。場合によっては、溶液は、W02005/055248に記載されるとおりのレオロジー特性を調整するための1以上の結合剤をも含む。

【0239】

適正な混合と熟成後、溶液は、完全溶液、境界線の溶液若しくは不溶解液のカテゴリーの1つとして評価される。溶解性と不溶解性とを区別する溶解パラメーター-水素結合限界の輪郭を描くために等高線が引かれる。溶解領域に入る「完全」溶媒は「Crowley, J. D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296 (1966)」で刊行されたような文献値から選ぶことができる。溶媒混合物は、「Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986」で記載されたとおりに使用することも同定することもできる。このような手順は、本発明の両ポリマーを溶解するであろう「非」溶媒のブレンドをもたらすかもしれないが、ブレンド中に少なくとも1つの真の溶媒を有することが望ましい。

【0240】

費用(より多い素子/単位面積)と電力消費を減らすために、現代の超小型回路では小さい構造若しくはパターンを生成することが望ましい。本発明の層のパターン形成は、フォトリソグラフィー若しくは電子ビームリソグラフィーにより実行され得る。

【0241】

電子若しくは電気光学素子での薄い層としての使用のために、本発明のポリマーブレンド若しくは溶液は、任意の適切な方法で堆積し得る。OLEDのような素子の液体被覆は、真空堆積技術よりも、より望ましい。溶液堆積法は、特別に好ましい。好ましい堆積技術は、限定するものではないが、浸漬被覆、スピンドルコート、インクジェット印刷、活版印刷、スクリーン印刷、ドクターブレード被覆、ロール印刷、逆ロール印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、噴霧被覆、ラシ被覆或いはパッド被覆を含む。インクジェット印刷が、高解像度表示を調製することができることから、特に望ましい。

【0242】

10

20

30

40

50

本発明の選択された溶液は、インクジェット印刷若しくは微小計量分配によって、予備成形された素子基板に適用され得る。限定するものではないが、Aprion、日立工機、Inkjet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaarにより供給されるもののような好ましい工業的圧電印刷ヘッドが、有機半導体層を基板に適用するために使用され得る。追加的に、プラザー、エプソン、コニカ、セイコーインスツルメンツ、東芝テックにより製造されるもののような半工業的ヘッド又はMicrodrop及びMicrofabにより製造されるもののような単一ノズル微小計量分配器が使用され得る。

【0243】

インクジェット印刷若しくは微小計量分配により適用するために、ポリマーは、まず適当な溶媒中に溶解されねばならない。溶媒は、上述した要請を満たさなければならず、選択された印刷ヘッドに如何なる有害な作用を有してはならない。追加的に、溶媒は、溶媒が印刷ヘッド内側で乾燥することにより引き起こされる操作上の問題を防止するために、>100、好ましくは、>140、そして、より好ましくは、>150の沸点を有さねばならない。上に言及した溶媒に加えて、適切な溶媒は、置換及び非置換キシレン誘導体、ジ-C₁₋₂-アルキルホルムアミド、置換及び非置換アニソール及び他のフェノールエーテル誘導体、置換ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピロリジノンのような置換ヘテロ環、置換及び非置換N,N-ジ-C₁₋₂-アルキルアニリン及び他のフッ素化或いは塩素化芳香族を含む。

【0244】

インクジェット印刷により本発明によるポリマーを堆積するための好ましい溶媒は、1以上の置換基中の炭素原子の合計数が少なくとも3個である、1以上の置換基により置換されたベンゼン環を有するベンゼン誘導体を含む。例えば、ベンゼン誘導体は、1個のプロピル基若しくは3個のメチル基で置換され得るが、何れの場合でも、合計で少なくとも3個の炭素原子が存在する。このような溶媒は、インクジェット流体がポリマーと溶媒を含むように形成されることを可能とし、噴霧中のジェットの閉塞と成分の分離を減少し又は防止する。溶媒は、次の例のリストより選択されるものを含み得る：ドデシルベンゼン、1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン、ターピネオール、リモネン、イソデュレン、ターピノレン、シメネン、ジエチルベンゼン。溶媒は、2以上の溶媒の組み合わせである溶媒混合物であってもよく、各溶媒は、好ましくは、>100、より好ましくは、>140の沸点を有する。このような溶媒は、堆積された層中の膜の形成を増強し、層中の欠陥を減少する。

【0245】

(溶媒、結合剤及び半導体化合物の混合物である)インクジェット流体は、好ましくは、20で1~100mPa·sの、より好ましくは、1~50mPa·sの、最も好ましくは、1~30mPa·sの粘度を有する。

【0246】

本発明によるポリマー若しくは溶液は、追加的に、例えば、界面活性剤化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤、接着剤、流動性改善剤、消泡剤、脱泡剤、反応性或いは非反応性であり得る希釈剤、補助剤、着色剤、染料或いは顔料、増感剤、安定剤若しくは抑制剤のような1以上の更なる成分を含むことができる。

【0247】

文脈が明らかに他に指示しない限り、ここで使用されるような用語の複数形は、単数形を含むものと解されるべきであり、逆もそうである。

【0248】

本明細書の記載と特許請求の範囲を通じて、用語「含む」及びその用語の変形、例えば、「含んでいる」は、「限定せずに含む」ことを意味し、他の成分を除外することを意図していない(他の成分を除外しない)。

【0249】

本発明の前記実施例に対する変形は、本発明の範囲内に未だ入るうちになされ得ることが評価されるだろう。本明細書に開示された各特徴は、他に断らなければ、同じで等価若

10

20

30

40

50

しくは類似の目的に役立つ代替例により置き代えられ得る。したがって、他に断らなければ、開示された各特徴は、等価で類似の特徴の一般系列の1例だけである。

【0250】

本明細書に開示された全特徴は、そのような特徴及び/又は工程の少なくとも幾つかが互いに背反する組み合わせを除いて、任意の組み合わせで結合され得る。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明の全ての面に適用可能であり、任意の組み合わせで使用され得る。同様に、非本質的組み合わせで記載される特徴は、(組み合わせではなく)分離して使用され得る。

【0251】

上記の特徴の多くは、特に好ましい具体例は、本発明の具体例の部分としてではなく、それ自身で発明性がある。独立した保護は、これら特徴に加えて、現在特許請求された任意の本発明への代替例に求められる。

【0252】

本発明は、以下の例を参照してより詳細に今や説明されるだろうが、それは単なる例示であり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0253】

他に断らない限り、上記及び下記に与えられるとおりの効率、VIL曲線及び寿命のような物理的パラメータの特定の値は、温度25 (+/-1)を基準としている。ポリマー中のモノマー若しくは反復単位の割合は、モル%である。ポリマーブレンド中のポリマーの割合は、重量%である。ポリマーの分子量は、重量平均分子量M_w(GPC、ポリスチレン標準)として与えられる。

【図面の簡単な説明】

【0254】

【図1】ポリマー1のためのCV曲線である。

【図2】ポリマー2aのためのCV曲線である

【図3】ポリマー2cのためのCV曲線である

【図4】ポリマー2dのためのCV曲線である

【図5】ポリマー1とポリマー2aのブレンドを放出層として使用するPLEDの寿命曲線を示す(比較例)。

【図6】ポリマー1とポリマー2bのブレンドを放出層として使用するPLEDの寿命曲線を示す。

【図7】ポリマー1とポリマー2cのブレンドを放出層として使用するPLEDの寿命曲線を示す。

【図8】ポリマー1とポリマー2cのブレンドを中間層素子での放出層として使用するPLEDの寿命曲線を示す。

【図9】ポリマー1とポリマー2dのブレンドを単一層素子と中間層素子での放出層として使用するPLEDの寿命曲線を示す。

【図10】ポリマー2bとポリマー2cを中間層素子での放出層として使用するPLEDの寿命曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0255】

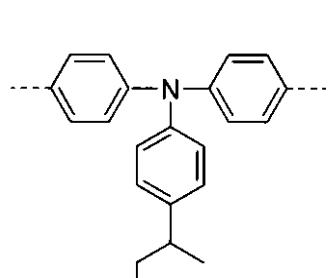
例1:ポリマー

次のポリマーは、W003/048225に記載されおりの鈴木カップリングによって合成される。

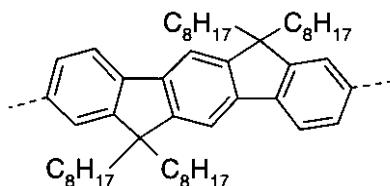
【0256】

ポリマー1は、次のモノマーのコポリマーである:

【化 5 5】



M1 50%



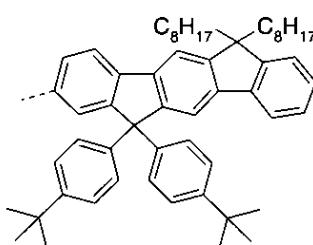
M2 50%

10

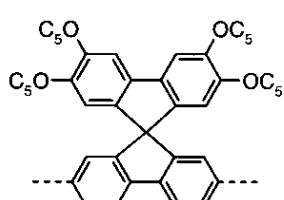
【0 2 5 7】

ポリマー 2 a は、次のモノマーのコポリマーである：

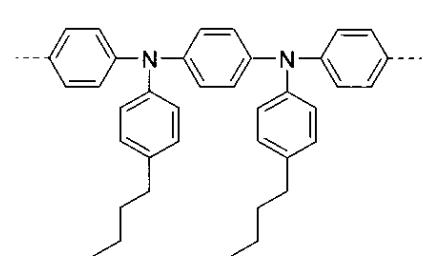
【化 5 6】



M3 48%



M4 50%



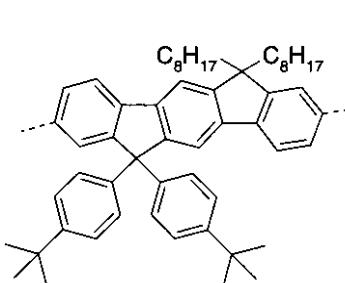
M5 2%

20

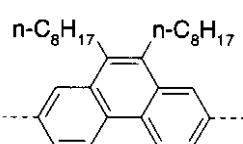
【0 2 5 8】

ポリマー 2 b は、次のモノマーのコポリマーである：

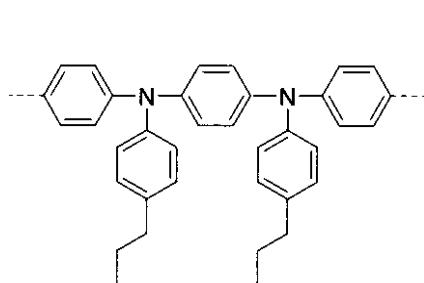
【化 5 7】



M3 48%



M6 50%



M5 2%

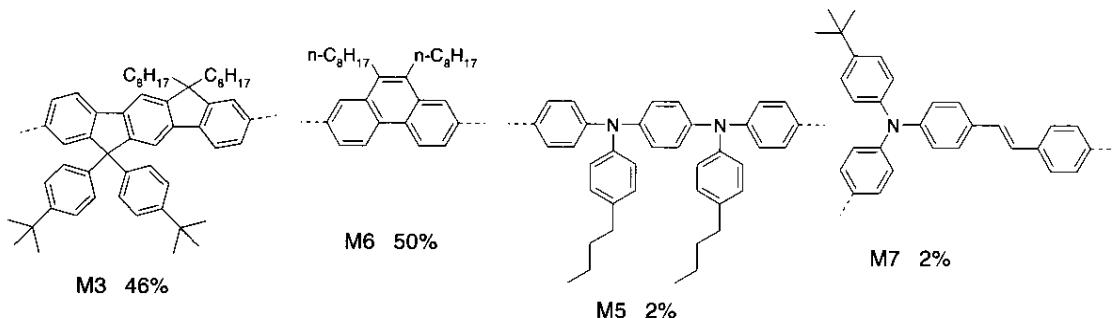
30

【0 2 5 9】

ポリマー 2 c は、次のモノマーのコポリマーである：

40

【化 5 8】

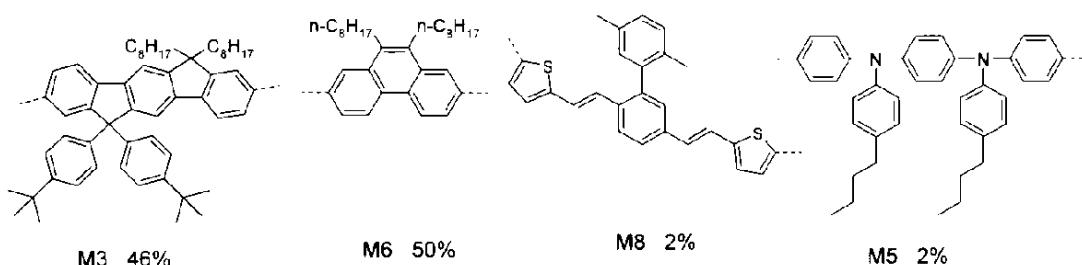


10

【0 2 6 0】

ポリマー-2 d は、次のモノマーのコポリマーである：

【化 5 9】



20

【0 2 6 1】

例 2 - ポリマーに関するシクロボルタンメトリー測定

上記ポリマーの HOMO 準位がシクロボルタンメトリー (CV) により測定される。CV 測定は、導電性塩としてテトラブチルアンモニウムを、参照電極として Ag / AgCl / KCl (3 モル / l) を、作業電極として Au を、カウンター電極として Pt を使用して、ジクロロメタン溶液中で実行される。図 1、図 2、図 3 及び図 4 は、ポリマー-1、ポリマー-2 a、ポリマー-2 c 及びポリマー-2 d のための CV 曲線である。HOMO 準位は、酸化曲線での局所最大ピークと対応する還元曲線での局所最小ピークの平均電圧により計算された。正しい局所最小と最大を見出すために、注意が払われねばならず、例えば、全ピークを見出すための軸ケースを変化させる注意が払われねばならない。結果は、対応するピークに対する異なる機能の基を並べて、表 1 に要約される。

30

【0 2 6 2】

ポリマー-1、ポリマー-2 a 及びポリマー-2 c に対して、全てのピークが非常に明確に見つけられる。全てのこれらのサイクルは本質的に同じ結果を与える。ポリマー-2 d に対して、ピーク 2 は、非常に明確には見られることがない。これは、隣のピーク 3 に対する非常に強い酸化と還元に基づくものである。しかしながら、酸化曲線中の肩によれば（破線の楕円で印をつけた領域も参照のこと。）、見積もりはピーク 2 に対してもなおなされる可能性がある。したがって、非常に信頼性のある HOMO 準位が、CV 測定によって得られる。

40

【表1】

表1

	CV HOMO [eV]	ポリマー中の 対応する基	基の機能
ポリマー1			
ピーク1	-5.14	M2-M1-M2	正孔輸送単位
ポリマー2a			
ピーク1	-4.84	M4-M5-M4	励起子生成単位
ピーク2	-5.15	M4-M3-M4	電子輸送単位
ポリマー2c			
ピーク1	-4.87	M6-M5-M6	励起子生成単位
ピーク2	-5.18	M6-M7-M6	放出単位
ピーク3	-5.58	M6-M3-M6	電子輸送単位
ポリマー2d			
ピーク1	-4.85	M6-M5-M6	励起子生成単位
ピーク2	-5.29	M6-M8-M6	放出単位
ピーク3	-5.59	M6-M3-M6	電子輸送単位

【0263】

10

例3：ポリマーのエネルギー準位に関する量子的シミュレーション

前述したとおりに、出願人は、有機材料のエネルギー準位を決定するための非常に信頼性のある量子的シミュレーション方法を確立した。個々の単位のHOMOとLUMO準位が、DFT法を使用してガウス03Wにより計算される。計算において、三量体M2-M1-M2は、ポリマー1中で正孔輸送単位として採用され；ポリマー2a中で、M4-M3-M4は、電子輸送単位として、M4-M5-M4は、励起子生成単位かつ放出単位の両方として採用され；ポリマー2b中で、M6-M3-M6は、電子輸送単位として、M6-M5-M6は、励起子生成単位かつ放出単位の両方として採用され；ポリマー2c中で、M6-M3-M6は、電子輸送単位として、M6-M5-M6は、励起子生成単位として、M6-M7-M6は、放出単位として採用され；ポリマー2d中で、M6-M3-M6は、電子輸送単位として、M6-M5-M6は、励起子生成単位として、M6-M8-M6は、放出単位として採用される。

20

【0264】

30

ポリマー中で異なる機能単位に対するCV測定されDFT計算されたエネルギー準位が、表2に示される。DFTにより計算されたLUMO値は、HOMO値よりも正確ではないことが指摘されねばならない。したがって、表1に挙げられたLUMO値は、定量的というよりむしろ暗示的にとられねばならないが、要求された特性をなお確認している。

【0265】

表2

【表2】

表2

DFTにより計算された三量体	ポリマー中の対応する単位	較正されたHOMO[eV]	較正されたLUMO[eV]	CVにより測定されたHOMO[eV]
M2-M1-M2	ポリマー1中の正孔輸送単位	-5.14	-2.47	-5.14
M4-M3-M4	ポリマー2a中の電子輸送単位	-5.19	-2.55	-5.15
M6-M3-M6	ポリマー2b, 2c, 2d中の電子輸送単位	-5.55	-2.58	-5.58 ¹⁾
M4-M5-M4	ポリマー2a中の励起子生成単位	-4.89	-2.29	-4.84
M6-M5-M6	ポリマー2b, 2c, 2d中の励起子生成単位	-4.93	-2.29	-4.86 ¹⁾
M6-M7-M6	ポリマー2c中の放出単位	-5.17	-2.57	-5.18
M6-M8-M6	ポリマー2d中の放出単位	-5.27	-2.88	-5.29

【0266】

¹⁾ ポリマー2cとポリマー2dの平均

ポリマー2aとポリマー2b～dの電子輸送単位に関するCV測定は、50%M4/50%M3と50%M6/50%M3を有するポリマーについてなされる。ポリマー2b～dの励起子生成単位のHOMOは、50%M6/40%M3/10%M5のポリマーについて測定される。放出単位に関するCV測定はなされなかった。表2で見て取れるように、HOMO準位に関する計算は、測定値と非常によく一致する。したがって、確立されたシミュレーション法は、本発明による材料系を設計するための信頼性のあるツールとして使用することができる。後に、ポリマー1は、ブレンド中で中間層ポリマーと正孔輸送成分として使用され、ポリマー2a～2dは、ブレンド中で放出及び電子輸送成分として使用されるだろう。ポリマー2aの電子輸送単位のHOMOは、ポリマー1の正孔輸送単位のHOMOより、CVによるとちょうど0.01eV、DFTによると0.05eV低いことが指摘されねばならない。対照的に、ポリマー2b～2dの電子輸送単位のHOMOは、ポリマー1の正孔輸送単位のHOMOより、DFTによると約0.41eV、CVによると0.44eV低い。この相違は、ブレンド系の異なる性能に対して重要である。

【0267】

したがって、ポリマー2b、2c或いは2dの何れかを有するポリマー1のブレンドは、本発明によるブレンドを表わす。対照的に、ポリマー2aを有するポリマー1のブレンドは、本発明によるブレンドではなく、以下に記載されるとおりの比較目的のために使用される。

【0268】

例4：素子の調製

中間層を有するPLED素子は、次の手順により調製される：

1) インジウム錫酸化物で被覆されたガラス基板上に、スピンドルコートにより80nmのPEDOT (Baytron PAI 4083) を堆積すること。

【0269】

2) 5重量%/lの濃度を有するトルエン溶液から、スピンドルコートにより20nmのポリマー1を堆積すること。

【0270】

3) 180°で1時間素子を加熱すること

4) トルエン溶液から、スピンドルコートにより約60～80nmの厚さまで放出層を堆積すること。

【0271】

5) 放出層上に、蒸着によりBa/Al陰極を堆積すること。

【0272】

6) 素子の封入。

10

20

30

40

50

【0273】

中間層のない素子に対しては、工程2と3が省略される。

【0274】

例5(比較例)：ポリマー1とポリマー2aのブレンドを放出層として使用する発光ダイオード

ポリマー1の5重量%、10重量%及び15重量%夫々と、ポリマー2aのブレンドが、中間層のないPLED素子中の(80nmの厚さの)放出層として試験される。参照は、中間層としてポリマー1と(80nmの厚さの)放出層として純粋なポリマー2aを使用する素子である。表3は、これら素子の性能の比較を示す。

【0275】

10

表3

【表3】

表3

ブレンド中の ポリマー1濃度	最大効率 [cd/A]	U _{on} [V]	U@100cd/m ² [V]	CIE@ 100cd/m ²	寿命[hrs@nits]
参照	3.44	2.97	4.11	0.16/0.22	443 400
2%ポリマー1	2.36	3.38	5.26	0.18/0.31	66.4 400
5%ポリマー1	2.00	4.1	5.1	0.17/0.27	81 400
10%ポリマー1	2.49	3.7	4.6	0.16/0.24	159 400
15%ポリマー1	2.59	4.1	5.1	0.17/0.25	170 400

【0276】

図5は、参照と比べた、ポリマー1とポリマー2aのブレンドを使用するPLEDの寿命曲線を示す。ブレンドのないPLEDは、参照と同等の性能を示し、ブレンドのあるPLEDの減衰性能は、参照のそれとは非常に異なることが見て取れる。

【0277】

これは、第1のポリマーの正孔輸送単位と第2のポリマーの電子輸送単位とのHOMOギャップがあまりにも小さいと、満足な性能を有する作業ブレンド系を得ることはできないことを示している。

20

【0278】

例6：ポリマー1とポリマー2bのブレンドを放出層として使用する発光ダイオード

15重量%のポリマー1とポリマー2bのブレンドが、中間層のないPLED素子中の放出層として試験される。参照は、中間層としてポリマー1と65nmの厚さの純粋なポリマー2aを放出層として使用する素子である。

【0279】

表4は、15重量%のポリマー1とポリマー2bのブレンドを使用するPLEDの性能の要約を示し、ここで、EQEは、外部量子効率を表わす。

【0280】

30

表4

【表4】

表4

	最大効率 [cd/A]	U _{on} [V]	U(100) [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大効率	LT DC [hrs@nits]
参照	4.78	3.4	5.7	0.15/0.16	3.76%	107 1000
15%ポリマー1	3.72	3.3	5.9	0.15/0.16	2.91%	90 1000

【0281】

50

図 6 では、寿命曲線が比較される。追加的中間層のない放出層としてブレンドを使用する P L E D は、参照と同等の寿命を示すが、効率は、ほんの少しやや低い。

【 0 2 8 2 】

例 7：ポリマー 1 とポリマー 2 c のブレンドを放出層として使用する発光ダイオード
ポリマー 1 の 2 重量%、10 重量%、5 重量% 及び 20 重量% 夫々と、ポリマー 2 c の
ブレンドが、中間層のない P L E D 素子中の放出層として試験される。参照は、中間層と
してポリマー 1 と、放出層として 65 nm の厚さの純粋なポリマー 2 b を使用する素子で
ある。

【 0 2 8 3 】

表 5 は、異なる濃度でのポリマー 1 とポリマー 2 c のブレンドを使用する P L E D の性
能の要約を示し、ここで、EQE は、外部量子効率を表わす。

【 0 2 8 4 】

表 5

【表 5】

表 5

ブレンド中の ポリマー 1 濃度	放出層の 厚さ	最大効率 [cd/A]	U _{on} [V]	U(100) [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大効率	LT DC [hrs@nits]
参照	65nm	5.92	3.4	5.7	0.15/0.17	4.41%	304 1001
0%ポリマー1	65nm	4.15	3.7	6.5	0.15/0.18	2.96%	14 999
2%ポリマー1	65nm	5.10	3.5	6.1	0.15/0.17	3.75%	25 1000
10%ポリマー1	65nm	4.95	3.1	5.2	0.15/0.16	3.83%	133 1000
15%ポリマー1	65nm	4.14	3.2	5.2	0.15/0.15	3.36%	201 1000
15%ポリマー1	80nm	4.67	3.4	5.8	0.15/0.17	3.38%	346 1000
20%ポリマー1	65nm	3.70	3.0	4.7	0.15/0.15	3.02%	122 1000

【 0 2 8 5 】

図 7 では、寿命曲線が比較される。全てのブレンドは、ほんの 14 時間の寿命を有する
単一層素子での放出層としての純粋なポリマー 2 よりも非常に良好な寿命を有することが
見て取れる。参照と比較して、全ての単一層ブレンド P L E D は、非常に類似する CIE
色座標を有する。EQE と効率は参照よりも僅かに低い。驚くべきことに、15 重量% の
ポリマー 1 を含むブレンドを有する P L E D は、参照の中間層素子より優れてさえいる寿
命を有する。

【 0 2 8 6 】

例 8：ポリマー 1 とポリマー 2 c のブレンドを中間層素子での放出層として使用する発
光ダイオード

放出層として純粋なポリマー 2 c を使用する P L E D 中間層素子と比較して、ポリマー
1 とポリマー 2 のブレンド (15 : 85) が、ポリマー 1 の中間層を含む P L E D 素子中
の発光層として試験される。

【 0 2 8 7 】

表 6

10

20

30

40

【表6】

表6

放出層	最大効率 [cd/A]	U _{on} [V]	U(100) [V]	CIE@ 100cd/m ²	LT DC [hrs@nits]
IL上の65nm ポリマー2c	5.92	3.4	5.7	0.15/0.17	304 1001
IL上の80nm ブレンド	3.96	3.5	6.0	0.15/0.20	470 1000

10

【0288】

図8は、本発明によるポリマーブレンドを中間層素子中の放出層として使用することは、この場合に304時間から470時間となお顕著に寿命を改善することができることを明らかに示す。

【0289】

例9：ポリマー1とポリマー2dのブレンドを単一層素子と中間層素子での放出層として使用する発光ダイオード

15重量%のポリマー1と85重量%のポリマー2dのブレンドが、(ポリマー1の)中間層を有するPLED素子と有しないPLED素子での放出層として試験される。参照は、ポリマー1を中間層として、厚さ65nmで、ポリマー2を放出層として使用するPLED素子である。結果は、表7に要約される。

20

【0290】

表7

【表7】

表7

放出層	LEPの 厚さ	最大効率 [cd/A]	U _{on} [V]	U(100) [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大効率	LT DC [hrs@nits]
IL/ポリマー2d	65nm	17.41	3.2	4.9	0.31/0.59	5.31%	404 5993
ポリマー1と2dの ブレンド	80nm	12.96	3.0	4.8	0.31/0.59	3.96%	365 5898
IL/ポリマー1と 2dのブレンド	80nm	12.29	3.1	5.1	0.32/0.59	3.78%	681* 5999

30

【0291】

*681時間と予言され、487時間@57%。

【0292】

図9では、寿命曲線が比較される。ポリマーブレンドは、参照よりも僅かに悪い性能、すなわち効率と寿命を有する。しかしながら、ブレンドが中間層素子として試験されるなら、参照(404時間)よりも非常に長い寿命(681時間)を与える。

40

【0293】

例10：ポリマー2bとポリマー2cを中間層素子での放出層として使用する発光ダイオード

純粋なポリマー2bとポリマー2cが、(ポリマー1の)中間層を有するPLED素子中の放出層として試験される。ポリマー2bとポリマー2cの厚さは、65nmである。結果は、表8に要約される。

【0294】

表8

【表 8】

表 8

	最大効率 [cd/A]	U_{on} [V]	$U(100)$ [V]	CIE@ 100cd/m ²	EQE@ 最大効率	LT DC [hrs@nits]	
ポリマー 2b	4.78	3.4	5.7	0.15/0.16	3.76%	107	1000
ポリマー 2c	5.59	3.4	5.7	0.15/0.17	4.41%	304	1001

【0295】

図 10 では、寿命曲線が比較される。要約すると、放出単位を有するポリマー（ポリマー 2c）は、励起子生成単位のみを有し、例えば、追加的放出単位のないポリマーよりも、非常に良い性能、特に寿命を示す。

10

【図 1】

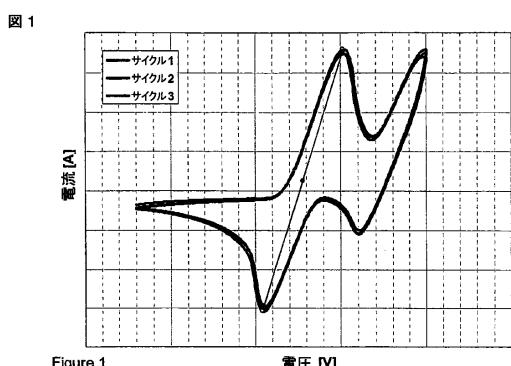


Figure 1 電圧 [V]

【図 3】

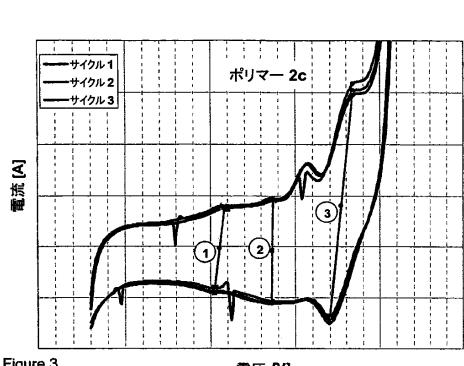


Figure 3 電圧 [V]

【図 2】

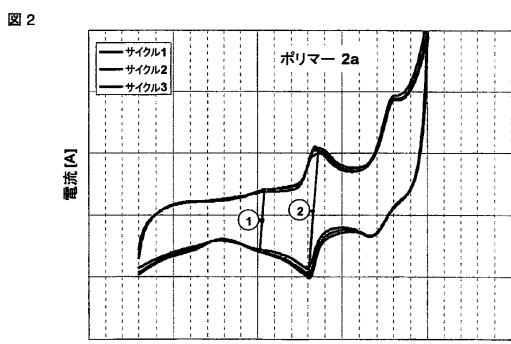


Figure 2 電圧 [V]

【図 4】

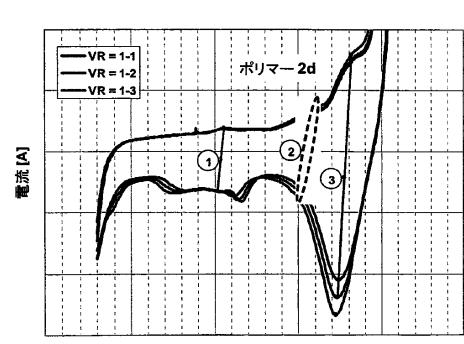


Figure 4 電圧 [V]

【図5】

図5

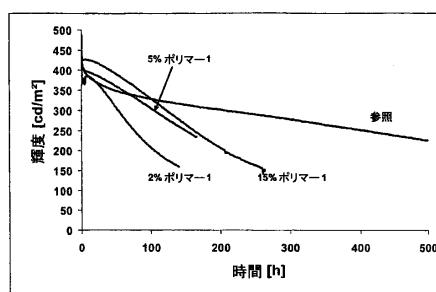


Figure 5

【図7】

図7

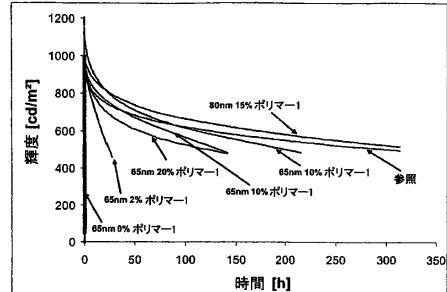


Figure 7

【図6】

図6

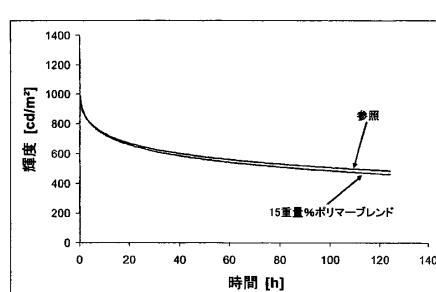


Figure 6

【図8】

図8

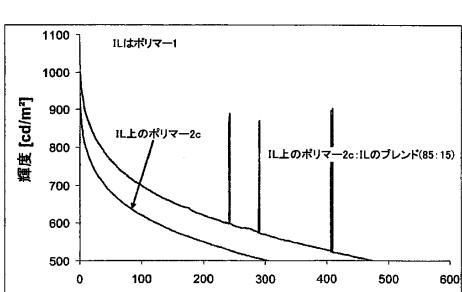


Figure 8

【図9】

図9

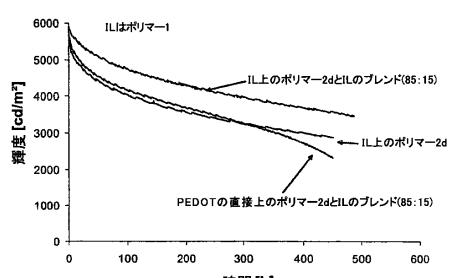


Figure 9

【図10】

図10

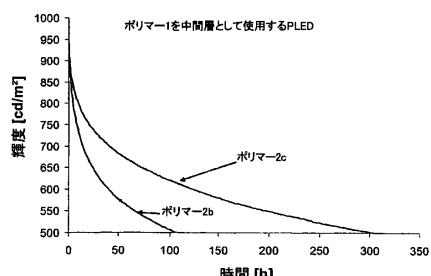


Figure 10

フロントページの続き

(51)Int.CI.

F I

H 0 1 L	29/28	2 2 0 A
H 0 1 L	29/28	2 5 0 G

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(74)代理人 100101812

弁理士 勝村 紘

(74)代理人 100070437

弁理士 河井 将次

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(74)代理人 100127144

弁理士 市原 順三

(74)代理人 100141933

弁理士 山下 元

(72)発明者 パン、ジュンヨウ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 3 5 フランクフルト、ジグムント・フロイト・シュトラーセ 105

(72)発明者 メイアー、フランク

ドイツ連邦共和国、6 9 1 2 0 ハイデルベルグ、ラデンブルガー・シュトラーセ 46

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特表2 0 0 7 - 5 1 5 0 4 1 (JP, A)

特表2 0 0 2 - 5 3 9 2 9 2 (JP, A)

特表2 0 0 5 - 5 1 5 2 6 4 (JP, A)

特表2 0 0 6 - 5 1 7 5 9 5 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 8 L 1 0 1

C 0 9 K 1 1
H 0 1 L 5 1