

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4855678号
(P4855678)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.	F I
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 603
C08L 101/00 (2006.01)	C09K 11/06 660
H01L 51/50 (2006.01)	C08L 101/00
C07F 15/00 (2006.01)	H05B 33/14 B
	H05B 33/22 B
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-532303 (P2004-532303)	(73) 特許権者	500189296
(86) (22) 出願日	平成15年8月28日(2003.8.28)		イシス イノベーション リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-537354 (P2005-537354A)		イギリス国、オクスフォード、サマータウン、ユワート プレース、ユワート ハウス
(43) 公表日	平成17年12月8日(2005.12.8)	(73) 特許権者	504353877
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/003732		ザ ユニバーシティ コート オブ ザ ユニバーシティ オブ セント アンドルーズ
(87) 国際公開番号	W02004/020504		イギリス国 ケイワイ16 9エイジェイ ファイフ、セント アンドルーズ、ノース ストリート、カレッジ ゲート
(87) 国際公開日	平成16年3月11日(2004.3.11)	(74) 代理人	100066692
審査請求日	平成18年8月3日(2006.8.3)		弁理士 浅村 皓
審判番号	不服2008-8793 (P2008-8793/J1)		
審判請求日	平成20年4月10日(2008.4.10)		
(31) 優先権主張番号	0220080.6		
(32) 優先日	平成14年8月29日(2002.8.29)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 混合デンドリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

デンドロンの中に同じコアおよび同じ繰返し構成単位または複数の繰返し構成単位を有する少なくとも2種の異なるりん光性有機金属デンドリマーAおよびBの混合物を含み、そこでは一方の前記デンドリマー(A)の世代数は他方の前記デンドリマー(B)の世代数とは異なり、前記デンドリマーAおよびBの全てのデンドロンが本質的に少なくとも部分的に共役しているデンドロンである、電荷輸送性及び(又は)発光性組成物。

【請求項2】

1つの前記デンドリマーの中にあるデンドロンの世代数が1である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

一方の前記デンドリマーの世代数が、他方の前記デンドリマーの世代数より1だけ大きい、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

一方の前記デンドリマーと他方のデンドリマーのモル比が1:1から1:50である、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】

当該デンドリマーは同じコアおよび同じデンドロンタイプと同じ表面官能基からなる、3種の異なる世代数のデンドリマーを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記デンドリマーが同じ表面官能基を有している、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

任意な基板、電極、一番目の任意な電荷輸送層、発光層、二番目の任意な電荷輸送層および対電極の層を順序正しく含み、そこでは当該発光層、一番目の任意な電荷輸送層および二番目の任意な電荷輸送層の少なくとも 1 つが、可視光を発することができる請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の電荷輸送性及び（又は）発光性組成物を含む固体膜である、有機発光デバイス。

【請求項 8】

少なくとも 1 つの電荷輸送層を有する、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 9】

当該発光層はまた発光ドーパントを追加の成分として含有する、請求項 7 または 8 に記載のデバイス。

【請求項 10】

当該発光層はまた 1 つ以上の電荷輸送化学種を追加成分として含有する、請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、デンドリマーの混合およびそれらの光電子デバイス、特に発光ダイオードにおける利用に関する。

【背景技術】

【0002】

（背景）

有機発光ダイオード（OLEDs）に基づき、有機エレクトロルミネセント（EL）デバイスとしても知られている発光デバイスは新たに現れたディスプレイ技術である。基本的には OLED は薄い有機層または 2 つの電極間に挟まれた有機層の積層を含むので、電圧を加えると可視または他の光が発光する。少なくとも電極の 1 つは光に対して透明でなければならない。ディスプレイへの応用では、当該光は当然眼に見えねばならず、それ故少なくとも電極の 1 つは可視光線に対し透明でなければならない。

【0003】

OLED 中に有機層を堆積させる際に使用することができる主な技術は 2 種：熱的蒸発法および溶液処理法がある。溶液処理法はそのより大きな処理能力の可能性および大きな基板サイズ取扱能力からくるより低価格の手法としての可能性を有している。適当な材料、特に重合体を開発するために相当な試みが行われてきた。最近になって固体で光輝性のデンドリマーが OLEDs における溶液加工可能な発光材料として大きな期待を有することが示された（S-C. Lo 等、Adv. Mater., 2002, 13, 975；J. P. J., Markham 等 Appl. Phys. Lett., 2002, 80, 2645）。

【0004】

デンドリマーはコアおよび結合したデンドロンを有する分岐高分子である。デンドロンは分岐する構成単位および場合により結合構成単位を含む分岐構造である。デンドロンの世代（generation）は分岐点のセット数で決まる；参照図 1。同じ構造（構成）であるがより高い世代または次数（order）を持つデンドロンは同じ構造の構成単位（分岐および結合構成単位）からなるが追加レベルの分岐を有している。デンドロンの周囲には表面官能基がありうる。

【0005】

発光デンドリマーは典型的には発光コアおよび多くの場合少なくとも部分的に共役したデンドロンを有する。発光デンドリマーの更なる例には P. W. Wang 等、Adv. M

10

20

30

40

50

ater.、1996、8、237; M. Halim等Adv. Mater.、1999、11、371; A. W. Freeman等、J. Am. Chem. Soc.、2000、122、12385; A. Adronov等、Chem. Comm.、2000、1701; C. C. Kwok等、Macromolecules、2001、34、6821に見られるものが含まれる。発光 dendroliマーは発光重合体に勝る利点を有し、それにおける発光特性および加工特性は、当該コア、 dendroliロンおよび表面官能基の性質を別々に変更できるので個々に最適化できる。例えば、発光コアを含む dendroliマーについて、 dendroliマーの発光色は当該コアを単に変えることにより変更できる。 dendroliマー中の dendroliロンの性質および世代が電荷輸送および加工特性に影響を及ぼすことが示された (J. M. Lupton等、Phys. Rev. B、2001、63、5206)。粘度などの他の物理的性質も dendroliマーを利用可能製造プロセスに適するようにする点では重合体より容易である。

10

【0006】

dendroliマーはOLED応用において、膜の中の単一成分 (即ちニート膜) または分子材料との混合 (Markham等、上記引用文中) で、または異なるタイプの1種より多い dendroliマーの混合物 (即ち、異なるコア類) で、例えばJ. M. Lupton等、Adv. Funct. Mater.、2001、11、287のように以前は使用されていた。この中のより最近の場合、有機 dendroliマーの1つのタイプはゲストである有機金属 dendroliマー用のホストとして使用されたが、デバイスの効率は低かった。

20

【0007】

溶液処理可能OLEDsの開発において進歩がなされたとはいえ、改良された効率と寿命を持つOLEDsへの要望は依然存在している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は先行技術における問題のいくつかを解決させる混合 dendroliマー膜およびそれらを含む OLEDsの製造に関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

(本発明の概要)

30

本発明によれば、同じコアおよび dendroliロン中に同じ繰返し構成単位或いは複数の繰返し構成単位を有する少なくとも2種の異なる dendroliマーAおよびBの混合物を含む組成物を、好ましくは固体状態で提供するが、そこでは一方の前記 dendroliマー (A) の前記 dendroliロンの少なくとも1つの世代が他方の前記 dendroliマー (B) 中の dendroliロンの少なくとも1つの世代と異なるか、または一方の前記 dendroliマー中の dendroliロン数が、他方の前記 dendroliマー中の dendroliロン数と異なるかのどちらかであるか、或いは一方の前記 dendroliマー (A) 中の dendroliロンの数および dendroliロンの少なくとも1つの世代の両方が、他方の前記 dendroliマー (B) 中の dendroliロンの数および世代と異なる。

【0010】

このように1つの実施形態では、当該組成物は $n \geq 1$ である世代 n の少なくとも1つの dendroliマーAおよび $x = 1, 2$ または 3 である世代 $n + x$ の二番目の dendroliマーBの混合物を含み、当該2種の dendroliマーは同じコアおよび表面官能基をお互いに有し、当該2種の dendroliマーの dendroliロンは同じ構造を持つが dendroliマーBの dendroliロンは dendroliマーAより多い分岐点を有するので、当該 dendroliマーBはより高い世代である。この実施形態の好ましい形では、 dendroliマーA中の dendroliロンの数は dendroliマーB中と同数である。実例として、図1は第二世代 dendroliマーとして描いた dendroliマーAの概略図を、より高次 (第三世代) 世代 dendroliマーBと比較して示す。

40

【0011】

dendroliマーの混合物、当該組成物は実際では固体状態が好ましいが、さもないと dendroliマー (A) と (B) の間での (基本的) 交換に抗して安定である。そこで、当該混

50

合物でのデンドリマー（Ａ）と（Ｂ）の相対的量は長い間実質的に一定であるものが好ましい。単一タイプのデンドリマーを製造する目的のプロセスで、その最終製品が実際単一タイプのデンドリマーであるプロセスが一時的な中間状態として成長が進むときに異なる世代のデンドリマー混合物を生み出すのはあり得ることである。しかしながら、そのような混合物では存在する種々の化学種の相対的量は長時間の間に变化するであろう。少なくとも好ましい実施形態では、本発明の混合物はそのような一時的な状態とは異なり、その中ではより低次の世代のデンドリマーはより高次のデンドリマーへの成長ができず、逆もできないような状態、或いはデンドリマー内のデンドロンの数は変化できない状態なので、当該混合物は安定である。この理由は通常、当該混合物が固体状態であるからである。その代わりに当該混合物が溶液であるときは、溶液中の溶媒および全ての他の成分が選んだ条件では当該デンドリマーとは反応しないので、当該混合物中のデンドリマーの相対比率は変わらない、即ち当該混合物中にある全ての他の成分は非反応性なのである。そこで、製造の好ましい方法では当該デンドリマーはお互いに別々に製造され、固体状で混合されるか、不活性溶媒中に溶解されたような望ましくない変化を防止する他の条件下で混合されている。

10

【００１２】

多くの目的用には本混合物および組成物は固形膜の形であることが望まれる。そこで、本発明の第二の態様によれば本発明のデンドリマー混合物を含んでいる組成物の固形膜が提供される。

【００１３】

20

本発明の第三の態様によれば、任意である基板、電極、一番目の任意である電荷輸送層、発光層、二番目の任意である電荷輸送層および対電極の層を順序正しく含んでいるＯＬＥＤデバイスが提供されるが、そこでは当該発光層、もし存在すれば当該一番目または二番目の電荷輸送層の中の１つ、特に当該発光層は本発明によれば膜である。そこで、最も簡単な形状では当該デバイスは電極の間にある当該発光層からなっている。

【００１４】

通常１つの電荷輸送層があれば、それは正孔輸送層であろうし、他方の任意である電荷輸送層は電子輸送層となろう。一般的には各電荷輸送層は２つ以上の層を含む事ができ、それはお互いが同じであっても異なっているもよい。

【００１５】

30

１つの実施形態では、デンドリマーＡおよびデンドリマーＢの混合物を含んでいる膜は、発光ドーパント、電荷輸送化学種および（または）追加の分子で、樹状および（または）重合性材料のような１種以上の追加の化学種も含有する。当該分子化学種類は当該デンドリマーのコアと同じ官能基を有してもよいが、結合したデンドロンは存在せず他の結合した置換基はあってもなくてもよい。当該樹状材料はデンドリマーＡまたはデンドリマーＢと同一でありうる。

【００１６】

（本発明の詳細な説明）

本発明は異なる世代のデンドリマー混合物、それではなければ同じ構造タイプ、即ち同じコアと同じデンドロン構造構成単位を有するデンドリマー混合物の利用に関する。異なるデンドリマーの表面官能基のタイプおよび（または）数については、それらが同じ溶媒への溶解度が異なりうる。しかしながら、異なるデンドリマー上の各先端官能基に結合した表面官能基の性質および数は同じであることが好ましい。

40

【００１７】

予想外のことであるが、異なる世代の可視光発光デンドリマーを混ぜることにより当該混合物の固形膜を伴うデバイスの量子効率、膜がより低世代デンドリマーのみまたはより高次世代デンドリマーのみで構成されている場合より高くできることが見出された。異なる世代のデンドリマーの組合せで、より低世代デンドリマーから形成される膜と比べて改善された品質、例えば特に厚みなどでより均一である特徴をもつ固形膜が可能になることが分かった。更に予想しなかった結果は、異なる世代デンドリマーを混合すると当該混

50

合物内にある電荷移動度のレベルの制御が可能になることで、そのことはそのような混合物をOLEDデバイス中の固形エレクトロルミネッセンス膜として使用すると、次いで全体としてのデバイス特性にも影響を与える。

【0018】

デンドリマーAおよびBについて、好ましくはデンドリマーBがデンドリマーAより一世代上、即ち $x = 1$ （または少なくとも1つのデンドロンは、もう1つのデンドリマーのデンドロンより一世代上である）であることである。1つの実施形態では、デンドリマーAは一番目の世代、即ち $n = 1$ でデンドリマーBは二番目の世代、即ち $x = 1$ である。それに代わる実施形態では、デンドリマーAは少なくとも二番目の世代である。3種以上のデンドリマーを混合するとき、少なくとも1種は少なくとも他の1つより上の世代であるのが好ましい。

10

【0019】

同じ構造（構成）であるが、より上の世代または次数であるデンドロンは同じ構造単位（分岐および結合構成単位）からなるが、分岐の追加レベル、即ちこれらの分岐および結合構成単位の追加的繰返しを有する。

【0020】

デンドリマーの混合物は場合により更なる分子および（または）樹状および（または）重合性材料を含んでいてよい。例えば、当該混合物は発光ドーパントおよび（または）電荷輸送化学種を含んでいても良い。2種の発光デンドリマー向けの好ましい組み合わせは電荷輸送化学種と混合されたものである。

20

【0021】

本発明は一般に異なる世代のデンドリマーの混合物を対象とするが、少なくとも本質的に1つの少なくとも部分的に共役したデンドロンを有するデンドリマーがOLEDでの応用では好ましい。本文において、本質的に少なくとも部分的に共役したデンドロンとは分岐官能基およびデンドロンの結合構成単位（存在すれば）の間に共役を有するデンドロンを意味するが、分岐点の配置によりパイ系は完全に非局在化する必要は必ずしもない。このようなデンドロンは共役デンドロンと称することもできる。好ましい実施形態では、前記デンドリマー（AおよびB）は光、特に可視スペクトルを発することができ。関心ある特定のデンドリマーには有機金属デンドリマー、即ちコアの一部として金属イオンが組み込まれた金属含有デンドリマーがある。これに代わる実施形態では、当該デンドリマーは電荷輸送特性を有している。

30

【0022】

当該デンドリマーは同じコアを持っているので、それらは各々が当該コアに結合した同数のデンドロンを有する事例、例えば図1ではそれらは両方ともコアに結合した4個のデンドロンを有している。好ましくはデンドリマーB中のデンドロンの全てはデンドリマーA中におけるデンドロンより上の世代であるが、これは必須ではない。けれども少なくとも1個は異なる世代でなくてはならない。デンドロンが結合した配位子に加えて有機金属デンドリマーの場合、コアの一部を形成する非樹状配位子があり、これらはデンドリマーの世代が変化するにつれても当然には変化しないであろう。例えば、図2は2個の樹状配位子と1つの非樹状配位子を有する赤色発光イリジウムデンドリマーを示し、両方の世代は即ち1および2である。これに代わる実施形態では、同じ基本的発光発色団を含むがデンドロンでは異なるデンドリマーの混合物がある（しかしながら当該デンドロンは同じ分岐および場合により結合構成単位と表面官能基、例えば1および3を含有する）。

40

【0023】

WO 99/21935で検討したような通常の表面官能基、これについては言及がなされるべきであろうが、その全てが使用可能である。これらには、更に反応可能なアルケン、（メタ）アクリレート、硫黄含有またはシリコン含有官能基；スルホニル基；ポリエーテル基； C_{1-5} アルキル基；アミン基；モノー、ジーまたはトリ- C_{1-5} アルキルアミン基； $-COOR$ 基が含まれるが、式中でRは水素または C_{1-5} アルキル； $-OR$ 基で式でRは水素、アリールまたは C_{1-5} ア

50

ルキルまたはアルケニル； $-O_2SR$ 基で式中Rは C_1- から $-C_{15}$ アルキルまたはアルケニル； $-SR$ 基で式中Rはアリール、または C_1- から $-C_{15}$ アルキル或いはアルケニル； $-SiR_3$ 基で式中R基は同じか異なり、それらは水素、 C_1- から $-C_{15}$ アルキルまたはアルケニル、或いは $-SR'$ 基（ R' はアリールまたは C_1- から $-C_{15}$ アルキルまたはアルケニル）、アリールまたはヘテロアリールが含まれる。一般には当該混合物中の dendritic A および B の表面官能基は同じになるであろう。

【0024】

1つの実施形態では、当該表面官能基は当該 dendritic がパターン化できるように選択する。例えば、橋かけ可能官能基を表面官能基として選択ができ、それは例えば照射または化学反応により橋かけができる。その代わりとして、当該表面官能基は保護官能基を含む事ができ、それは橋かけ官能基を残して除去することができる。一般には、当該表面官能基は、当該 dendritic 混合物が溶液加工に適した溶媒、例えば THF、トルエン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンおよびメタノールのようなアルコールの中に溶解するように選ぶ。その代わりとして、当該 dendritic において各末端官能基に結合している表面官能基のタイプおよび（または）数は、それらが dendritic と同じ溶媒に溶解できれば異なる（そして dendritic およびコアが同じ構造であれば）。好ましい実施形態では、当該 dendritic もまた同じ表面官能基を有する。t-ブチル基がフェニル環に結合した表面官能基である場合、1個より多くが末端フェニル単位の各々に結合することが好ましい。

【0025】

当該混合物には種々の異なるタイプの dendritic が使用できる。上記したように、少なくとも1つの本質的に部分的共役している dendritic を有する dendritic は、式（I）を有し、WO 99/21935で記述されているようなものが好ましい：



式中、COREは原子または官能基を表し、nは少なくとも1の整数を表し、DENDRITEは、nが1より大きければ同一でも異なってもよく、お互いにアルケニル基の炭素原子を介してアリールまたはヘテロアリール基の環状炭素原子と結合しているアリールおよび（または）ヘテロアリール基およびアルケニル基を含む本質的に少なくとも部分的に共役している樹状分子構造を表しており、COREは1個より多い少なくとも部分的に共役している樹状鎖が結合した（ヘテロ）アリール基の環状炭素と結合している最初の単結合で終結し、前記環状炭素原子はDENDRITEの一部を形成し、当該COREおよび（または）DENDRITEには発光性で、当該 dendritic は PCT/GB 02/00765で開示されている一般には式（II）を有しているものとは必ずしも全て同じではないものが含まれている：

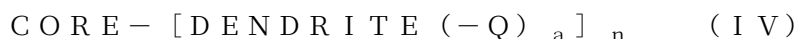


式中ではCOREは原子または官能基を表し、nおよびmは同じかまたは異なってもよいが、それぞれ少なくとも1の整数を表し、各DENDRITE¹はnが1より大きい場合は同一か異なってもよくて樹状構造を表し、各DENDRITE²はmが1より大きい場合は同一か異なってもよくて樹状構造を表しているが、前記構造の少なくとも1つは完全に共役しており、アリールおよび（または）ヘテロアリール基および場合によりビニル基および（または）アセチレニル基を含み、これが前記（ヘテロ）アリール、ビニルおよびアセチレニル基のsp²またはsp混成した炭素原子を介して結合しており、そしてDENDRITE¹における少なくとも1個の分岐点および（または）分岐点間の結合はDENDRITE²におけるのとは異なっており、COREは1より多い共役した樹状分岐が結合している最初の（ヘテロ）アリール基のsp²混成（環状）炭素原子に結合している単結合で終結し、前記環状炭素原子は前記完全共役したDENDRITE¹またはDENDRITE²の一部を形成し、COREは他方の前記DENDRITE¹またはDENDRITE²の最初の分岐点への単結合で終結し、少なくともCORE、DENDRITE¹およびDENDRITE²の1つは発光性であり、これらの式（III）は：

：



式中COREは原子または官能基を表し、 n は少なくとも1の整数を表し、各DENDRITEは同一でも異なってもよいが、アリールおよび（または）ヘテロアリールおよび場合によりビニルおよび（または）アセチルエニル基を含む本質的に少なくとも部分的に共役した樹状分子構造を表し、前記（ヘテロ）アリール、ビニルおよびアセチルエニル基の sp^2 または sp 混成炭素原子を介して結合しており、そこでの前記DENDRITE中の隣接分岐点間の結合は必ずしも同じではなく、COREは1つより多い樹状分岐が結合している最初の（ヘテロ）アリール基の sp^2 混成した（環状）炭素原子に結合している単結合で終結し、前記環状炭素原子は前記DENDRITEの一部を構成し、当該COREおよび（または）DENDRITEは発光性であると共に、そのデンドロンはPCT/GB02/00739で開示したようなアリール-アリール配位子を含むようなもので、一般にそれらは式（IV）を有している：

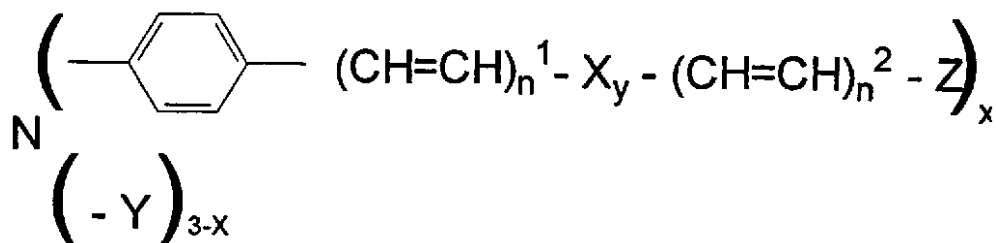


式中当該COREは原子または官能基を表し、 n は少なくとも1の整数を表し、 Q はプロトンまたは少なくとも1個の Q は表面官能基であるような表面官能基であり、 a は整数で、DENDRITEは n が1より大であれば同じでも異なってもよいが、お互いに前記アリールまたはヘテロアリール基の sp^2 混成環状原子間の結合で結合しているアリールおよび（または）ヘテロアリール基を含む共役した樹状構造を表しており、COREは1個より多い共役樹状分岐が結合している（ヘテロ）アリール基の sp^2 混成環状原子に結合している単結合で終結し、前記原子はDENDRITEの一部を形成し、当該COREおよび（または）DENDRITEは発光性であると共に、典型的には式（V）を有しているPCT/GB01/00750にて開示したような有機金属デンドリマーである：



式中COREは金属イオンまたは金属イオンを含有する官能基を表し、 n は1以上の整数を表し、各DENDRITEは同じまたは異なってもよいが、アリールおよび（または）ヘテロアリール基或いは窒素および場合によりビニルまたはアセチレニル基を含む本質的に少なくとも部分的共役をしている樹状分子構造を表しており、それは前記（ヘテロ）アリールビニルおよびアセチレニル基の sp^2 または sp 混成炭素原子を介して、または N と（ヘテロ）アリール基の間の単結合類を介して結合し、COREは最初の（ヘテロ）アリール基の sp^2 混成（環状）炭素原子、または1より多い少なくとも部分的共役した樹状分岐が結合している窒素に結合した単結合で終結し、前記環状炭素原子または N は前記DENDRITEの一部を形成し、そして窒素コアはWO01/59030で開示されているデンドリマーを含有し、それは一般に式（VI）を有する：

【化1】



(VI)

式中 x は3、2、または1で、 n^1 および n^2 は同じかまたは異なってもよいが0または1から3であり、 X は2個のモノ-またはポリ-芳香族および（または）ヘテロ芳香族部分を表し、 Y または各 Y は同じまたは x が1のときは異なってもよいが水素または場合により置換炭化水素基を表し、 Z は芳香族および（または）ヘテロ芳香族基および場合

10

20

30

40

50

によりアルケニレン基を含む本質的に少なくとも部分的に共役した樹状分子構造を表すが、それはヘテロ芳香族基の炭素原子を介して他の（ヘテロ）芳香族基の環状炭素原子と互いに結合するか、或いはもしアルケニレン基が存在すれば（ヘテロ）芳香族基の環状炭素原子を介してアルケニレン基の炭素原子と結合し、前記樹状分子構造は1より多い少なくとも部分的共役樹状鎖が結合している（ヘテロ）芳香族基の環状炭素原子を介して当該分子の残りと結合しており、当該デンドリマーの（ヘテロ）芳香族基環の1つ以上は場合により置換されており、全てのY官能基を除いた当該分子のZおよび（または）残余は発光性で、典型的にはxは3でなければならないが、これらに関しての更なる詳細については言及される。

【0026】

式（I I）を有する所与の世代の非対称デンドリマーにおいて、D E N D R I T E 1中の少なくとも1つの結合および（または）分岐の点はD E N D R I T E 2中におけるのとは異なる。同じタイプの非対称デンドリマーのより上の世代では、D E N D R I T E 1における結合および分岐点は下の世代のD E N D R I T E 1におけるのと同じであろうし、D E N D R I T E 2における結合と分岐点はより下の世代のD E N D R I T E 2におけるのと同じであろうし、そして上の世代のデンドリマーにおけるD E N D R I T E 1またはD E N D R I T E 2のいずれか、または、両方は下の世代のデンドリマーにおけるより多くの分岐、場合により多くの結合構成単位を持つであろう。しかしながら、式（I I）のデンドリマーにおいては、D E N D R I T E 1およびD E N D R I T E 2の1つだけが異なる世代であることが必要である場合が好ましいであろう。

【0027】

本発明は、金属－イオンが当該コアの一部であるP C T / G B 0 2 / 0 0 7 5 0が対象としたタイプであって異なる世代の有機金属デンドリマー混合物に特に関する。そのようなデンドリマーでは、当該コアの一部として組み込まれた金属イオン錯体を含む発色団、即ち金属カチオンが当該コアの一部である発色団については、当該デンドロンが隣接分子のコア発色団を切り離す。これらが濃度消光および三重項－三重項消滅への傾向を低下させるため、エレクトロルミネッセントデバイスで使うと良いということが示された。当該好まれる有機金属デンドリマーは当該コアの一部としてイオン類である、イリジウム（特に好ましい）、白金、ロジウムまたはレニウム（現在最も好まれない）を含有する。あまり好まれないのは当該デンドロンが当該コアの発光を抑える有機金属デンドリマーで、特にメソ位置に結合したスチルベンデンドロンを伴う白金ポルフィリンコアのデンドリマーである。当該有機金属デンドリマーは電荷を釣り合わせるために結びつくカウンターアニオンを必要としないことも同様に好ましい。そこで、有機金属デンドリマーでは当該金属カチオンの配位圏に結合した配位子の組み合わせで中性デンドリマーになるのが好ましい。少なくとも部分的に金属－炭素結合を介して金属イオンに結合している配位子に当該デンドロンが結合すれば好ましい。当該金属炭素結合がシクロメタレート環の一部であれば更に好ましい。また当該混合物の少なくとも1つのデンドリマーにある2個以上の配位子に結合したデンドロンがあれば好ましい。好ましい有機金属デンドリマーには、例えば置換または非置換のフェニル或いはベンゾチオフエン、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンズアミダゾリル、カルバゾリル、フルオレニル、ピラゾリニル、オキサゾリニル、オキサジアゾリニル、トリアゾリル、トリアジニル、チアジアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、フリルおよびより具体的には、好ましい2－フェニルピリジン、2－チエニルピリジン、ベンゾ（h）キノリン、2－フェニルベンゾオキサゾール、2－フェニルベンゾチアゾール、2－ピリジルトリアナフタレン、およびイリジウムの場合はイミノベンゼンのようなアリールが中心金属の周りにアリール－アリールデンドロンを有する縮合系になりうる（ヘテロ）アリールに結合した、例えばピリジン、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、イミダゾリル、キノリニル、イソキノリニルでアリールのような窒素含有ヘテロアリールを伴う少なくとも1つの配位子を有するコア由来のものが含まれる。パイースタックへの傾向を示し、エキシマー発光を行う蛍光デンドリマーの異なる世代を混合することで膜パッキングを妨害することができ、それにより色純度

を改善できる。この種々なパッキングでも電荷輸送層における電荷移動の制御ができる。

【0028】

我々のPCT/GB02/00750の実施例18において、我々は式中 $s=2$ -エチルヘキシルオキシである図2の化合物1に相当する dendritic の調製を記載している。これは2-ベンゾ [b] -チオフェン-2-イルピリジンと、それぞれ特定の dendritic でモノ置換された2個のフェニルピリジン配位子を持つジクロロイリジウム錯体を反応させて得られる。得られた錯体は単一のフェニルピリジル配位子を有する化合物と共に2個のフェニルピリジル配位子を有する望ましい化合物の混合物、即ち当該生成物は化合物1に化合物3を伴った混合物であると考えられる。そのような混合物は余り好ましくはない。同質なもの（即ち個々の化合物）と一緒に混合した混合物を得るのが好ましい。

10

【0029】

当該混合物を形成する dendritic A および B の分子比率は上の世代或いは下の世代の dendritic でモル範囲が1:1から1:50、例えば1:1から1:5であるのが好ましい。また同じコア、 dendritic および場合により3種以上の異なる世代の表面群を有する dendritic を混合することもできる。

【0030】

dendritic の性質によりそのものが溶液加工用にとって最適なものになる。好ましい dendritic は溶媒に溶解でき、当該溶液を基板上に堆積させ、当該溶媒を除去して固形膜とする。従来の溶液加工手法、例えばスピン被覆法、印刷法（例えばインクジェット法）および浸漬被覆法を用いることができる。 dendritic A および B の混合物を含有しているこうして得られた固形膜は本発明の他の態様を形成する。当該固形膜は蛍光或いはりん光でありうる。当該固形膜は好ましくは基板の片面に形成される；当該固形膜の厚みは好ましくは2ミクロンより厚くはない。

20

【0031】

本発明の現態様は本発明の固形膜を組み込んだOLEDも提供する。その簡単な形状では、有機発光またはエレクトロルミネッセントデバイスは2つの電極に挟まれた発光層から形成されるが、少なくとも電極の1つは発光に対して透明な電極である。更に普通なのは当該アノードと当該発光層の間に少なくとも1つの正孔輸送層および（または）当該発光層と当該カソードの間に少なくとも1つの電子輸送層がある。1つの好ましい実施形態では、当該 dendritic 混合物を含む前記膜がOLED中で発光層を形成する。当該 dendritic はこの発光層における発光化学種であるか、少なくとも主要な発光化学種であるのが特に好ましい。これに代わる実施形態では、当該 dendritic 混合物を含んでいる膜はOLED中で電荷輸送層を形成する。例えば、4, 4', 4"-トリリス [3, 6-{4-[2-エチルヘキシルオキシ]フェニル}-N-カルバゾリル]トリフェニルアミンのような第一世代の電荷輸送 dendritic は、このタイプの dendritic のより上の世代と混合できた。当該電荷輸送 dendritic と混合することができた適切な発光ドーパントには fac-tris (フェニルピリジン) イリジウムおよび異なる色を出すように設計された類縁化合物並びに有機金属 dendritic のようなりん光有機金属分子材料が含まれる。

30

【0032】

そのようなデバイスは、例えばガラスまたはPET層のような透明基板層、透明電極層、発光層および背後電極を含んでいる従来の配置を有することができる。一般的に透明であるアノードは好ましくはインジウムスズ酸化物 (ITO) でできているが、酸化インジウム/酸化スズ、酸化スズ/アンチモン、酸化亜鉛/アルミニウム、金および白金を含む他の同様な材料も、PANI（ポリアニリン）またはPEDOT/PSSのような導電性重合体が可能のように、使用することができる。当該カソードは通常Al、Ca、Mg、Li、或いはMgAlのような低仕事関数金属または合金で作られ、または場合によりLiFの追加層を伴っている。その代わりの配置では、当該基板はシリコンのような不透明な材料でできていても良いが、光は反対側の電極を通して発光する。当該OLEDデバイスは能動的または受動的にアドレスされていてもよい。

40

【0033】

50

上で説明したように、当該デンドリマー混合物が発光性である典型的なO L E Dデバイスでは、当該デンドリマー混合物の溶液は透明な電極層上に塗布でき、当該溶媒を蒸散させ、その後次なる電荷輸送層が塗布できる。O L E D中のデンドリマー混合物層の厚みは典型的には10 nmから1000 nm、好ましくは200 nmより厚くなく、より好ましくは30 nmから120 nmである。正孔輸送層が当該アノードと当該発光デンドリマー混合物層の間に組み込まれる場合、当該正孔輸送材料は溶液堆積の間に著しく除去されてはならない。

【0034】

当該デンドリマー混合物を含む発光層を組み込んでいるO L E Dデバイスは、場合により隣接した一番目および（または）二番目の電荷輸送層を有することができる。当該デンドリマー混合物がりん光発光体であれば、発光デンドリマー混合物の層と当該カソードの間に正孔阻止層／電子輸送層を有することが特に有益であることが見出されていた。そのような正孔阻止層／電子輸送層用に適した材料は既知であり、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（BCP）、1, 3, 5-トリス（2-N-フェニルベンズイミダゾリル）ベンゼン（TPBI）、トリス（8-ヒドロキシキノラート）アルミニウム（Alq）、ビス（2-メチル-8-キノラト）-4-フェニルフェノラートアルミニウム（BALq）および2-ビフェニル-5（4'-tert-ブチルフェニル）オキサジアゾール（PBD）が含まれる。

【0035】

更に追加の発光（蛍光またはりん光）または電荷輸送化学種は場合によりデンドリマーAおよびBの混合物に添加してデバイスの特性、例えば効率および寿命を改善することができる。デンドリマーの混合物に1種以上の他の分子および（または）樹状および（または）重合体の化学種を含むのが更に有効であろう。そこで、分子、樹状または重合体化学種がそれ自体で電荷を伝達できることが好ましく、例えば共役した重合体またはデンドリマーであるのが好ましい。1つの実施形態では、当該追加成分は全組成物の一部で95から5モル%を形成する。例えば、りん光有機金属デンドリマーを含有する組成物について、追加の電荷輸送成分にはTPBI、PBD、BCP、4, 4'-ビス（N-カルバゾール）ビフェニル（CBP）、4, 4', 4"-トリス（N-カルバゾリル）トリフェニルアミン（TCCTA）およびトリス-4-（N-3-メチルフェニル-N-フェニル）フェニルアミン（MTDATA）が含まれる。

【0036】

当該デンドリマーの混合物は、1種以上の層を含むことができる光電池のような他のデバイスでの応用にも使用することもできる。光電池で使用する場合、当該デンドリマー混合物中のデンドリマーは一般に光の吸収および（または）電荷輸送ができなければならない。当該組成物は光電池デバイスでは均質な層として使用されるか、または他の分子および（または）樹状および（または）重合体の材料と混合して使用されてもよい。当該混合デンドリマーは光電池デバイスの1種以上の層に使用できる。当該光電池への応用では、当該混合物内の有機金属デンドリマーは中性である必要は必ずしもない。

【0037】

以下の実施例は更に本発明を実際に説明する。

【0038】

（実施例1）

以下を含む緑色発光多層デバイス：

I T O / C B P : (G 1 : G 2 , 1 : 2) , 8 0 : 2 0 重量% / B C P 6 0 n m / L i F 1 . 2 n m / A l 1 0 0 n m .

ここで第一（G1）および第二（G2）の世代（参照、図2の、4および5）のイリジウムデンドリマーを1：2のモル比で混合し、次に（双極性）電荷輸送材料CBPと重量比20：80で混合した。この発光層に加え、正孔阻止材料BCPの60 nm層を当該発光層と当該カソードの間に組入れる。当該デバイスは2～40 cd/m²の明るさを与えながら4～6 Vにおいて35～39 cd/Aの最大電力効率および20～25 lm/Wの

10

20

30

40

50

量子効率を示した。当該最大観測輝度は12 Vで4000 cd/m²であった。当該ターンオン電圧は4.2 Vであった。

【0039】

(比較例)

比較において、デバイス構成ITO/G1 4:CBP/BCP/LiF/Alについて、輝度約1065 cd/m²および電圧7.5 Vにおいて平均最大電力効率は8 lm/W (17 cd/A)であることが分かった。ターンオン電圧は3.5と4.2 Vの間で、最大輝度は12 Vにおいて16000 cd/m²に達した。このデバイスにおけるG1:CBPの重量比は20:80重量%であった。デバイス構成ITO/G2 5:CBP/BCP (60 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)において、当該効率は明るさ30 cd/m²および電圧6 Vにおいて23 cd/Aであることが分かった。最大輝度は10 Vで1000 cd/m²であり、ターンオン電圧は4.4 Vであった。G2:CBPの比率はこのデバイスでは46:54重量%であった。

これらの結果から分かるように、G1およびG2の両方を含んでいるOLEDデバイスの効率は、G1だけを含むデバイスまたはG2のみを含むデバイスのどちらの効率より高い。

【0040】

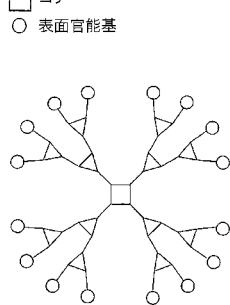
上で示した結果は以下の手順により調製したデバイスから得た。当該ITO基板は写真平版法にてエッチングし、O₂ プラズマの下で10～20分間処理した。デンドリマー混合物を添加したCBPの膜（または比較の目的には単一デンドリマー）を約5 mg/mlの濃度を用いてクロロホルムからスピン被覆法でITO上に堆積させた。当該デンドリマー:CBP溶液を調製し、グローブボックス (<1 ppm O₂/H₂O) 環境にてスピンドで被膜した。選んだスピン速度によるが典型的にはこの方法では30～60 nmの範囲の厚みを持つ膜を製造した。当該デバイスは典型的ベース圧2×10⁻⁷ mBarにおいてBCP (40～90 nm)、LiF (1.2～1.5 nm) およびAl (100 nm)を連続的蒸発で完成した。

【図面の簡単な説明】

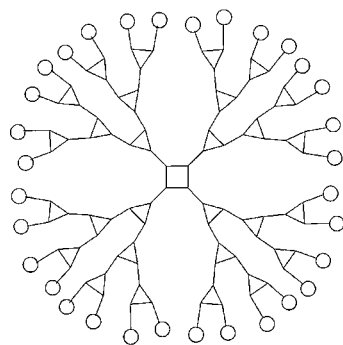
【0041】

【図 1】

- ▽ 分岐構成単位
 □ コア
 ○ 表面官能基

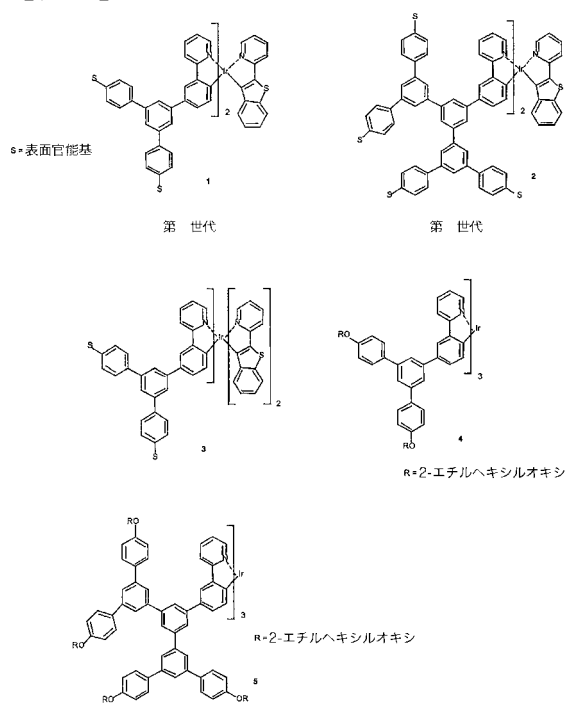


世代n=2のデンドリマーA



世代n+1=3のデンドリマーB

【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 5 B 33/22

D

C 0 7 F 15/00

E

(74)代理人 100072040

弁理士 浅村 肇

(74)代理人 100107504

弁理士 安藤 克則

(72)発明者 サムエル、アイフォー、デーヴィッド、ウィリアム

イギリス国、ファイフ、ノース ホー、 ユニバーシティー オブ セント アンドリュース、
ザ スクール オブ フィジクス アンド アストロノミー気付

(72)発明者 バーン、ポール、レスリー

イギリス国、オックスフォード、サウス パークス ロード、 ザ ダイソン ペリンス ラボラ
トリー

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 小出 直也

審判官 齋藤 恵

(56)参考文献 特表2003-522202 (JP, A)

特開平11-71519 (JP, A)

特表2001-521053 (JP, A)

特開2002-121169 (JP, A)

特開2002-80838 (JP, A)

特開2002-20740 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/06

H05B33/14

CA,REGISTRY