

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6120829号
(P6120829)

(45) 発行日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(24) 登録日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(51) Int.Cl.	F 1
H01L 51/50	(2006.01)
H05B 33/26	(2006.01)
C09K 11/06	(2006.01)
C08G 73/02	(2006.01)
C08G 61/12	(2006.01)
HO5B	33/14
HO5B	33/26
HO5B	33/22
CO9K	11/06
CO8G	73/02

請求項の数 22 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-509805 (P2014-509805)
(86) (22) 出願日	平成24年5月2日(2012.5.2)
(65) 公表番号	特表2014-519702 (P2014-519702A)
(43) 公表日	平成26年8月14日(2014.8.14)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2012/000401
(87) 國際公開番号	W02012/153082
(87) 國際公開日	平成24年11月15日(2012.11.15)
審査請求日	平成27年5月1日(2015.5.1)
(31) 優先権主張番号	1107917.5
(32) 優先日	平成23年5月12日(2011.5.12)
(33) 優先権主張国	英國(GB)

(73) 特許権者	597063048 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド イギリス国、ピーイー29・2エックスジ ー、グッドマンチェスター、カーディナル ・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニッ ト・12
(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人	100146318 弁理士 岩瀬 吉和
(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠

最終頁に続く

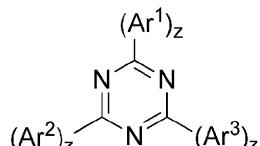
(54) 【発明の名称】有機発光材料およびデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1電極および第2電極、および第1の電極と第2の電極との間に少なくとも1つの発光層を含む有機発光デバイスであって、前記デバイスは、白色光源と共に提供する複数の光エミッタを含み、ここで第1の発光層が、ホスト材料および580～605nmの範囲にピークフォトルミネッセンス波長を有する光を発光する複数の光エミッタの第1の光エミッタを含み；ここで第1の光エミッタのLUMOは、ホスト材料のLUMO準位と同じ、またはホスト材料のLUMO準位より真空に近く、第1の光エミッタはりん光性エミッタであり、前記ホスト材料が第1の光エミッタ、および第1の発光層に存在するいずれか他の複数の光エミッタとブレンドされ、前記ホスト材料が以下の式(VIII)を有する、デバイス。

【化1】



(VII)

(式中、Ar¹、Ar²およびAr³は、独立に、それぞれの場合において、置換又は無)

10

20

置換のアリールまたはヘテロアリール基であり、 z は独立にそれぞれの場合において少なくとも 1 である。)

【請求項 2】

前記第 1 の発光層が、白色光源と共に提供する複数の光エミッタのそれぞれを含む、請求項 1 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 3】

前記デバイスが、第 1 の発光層および少なくとも 1 つのさらなる発光層を含み、少なくとも 1 つのさらなる発光層それが、第 1 の光エミッタと共に白色光源を提供する少なくとも 1 つの光エミッタを含有する、請求項 1 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 4】

前記第 1 の電極がアノードであり、第 2 の電極はカソードであり；正孔輸送層が、第 1 の電極と、少なくとも 1 つの発光層との間に配置され、ここで正孔輸送層は実質的に非発光性であってもよい、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の有機発光デバイス。

【請求項 5】

複数の光エミッタのすべてがりん光性である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機発光デバイス。

【請求項 6】

z は独立にそれぞれの場合において、1、2 または 3 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機発光デバイス。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのりん光エミッタが、式 (I) を有する、請求項 5 に記載の有機発光デバイス：

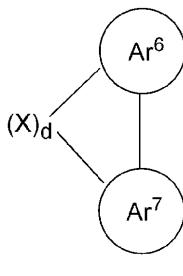
$$M L^1_q L^2_r L^3_s \quad (I)$$

式中 M は金属であり； L^1 、 L^2 および L^3 のそれぞれは独立に配位基を表し； q は整数であり； r および s はそれぞれ独立に 0 または整数であり； $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ の合計は、 M 上で利用可能な配位部位の数に等しく、ここで a は、 L^1 上での配位部位の数であり、 b は L^2 上での配位部位の数であり、 c は L^3 上での配位部位の数である。

【請求項 8】

L^1 が式 (II) の配位基である、請求項 7 に記載の有機発光デバイス：

【化 2】



(II)

式中、 Ar^6 および Ar^7 はそれぞれ独立に、 M に配位できる原子を含む、置換又は無置換の芳香族またはヘテロ芳香族基を表し、 d は少なくとも 1 であり、 X はそれぞれの場合において O、S、NR⁷ および -CR⁷₂ - からなる群から選択され、ここで R⁷ は、それぞれの場合において H または置換基である。

【請求項 9】

R^7 は、それぞれの場合において H または C₁ ~ C₂₀ アルキルである請求項 8 に記載の有機発光デバイス。

【請求項 10】

Ar^6 は、 M に配位した N 原子を含み、 Ar^7 は、 M に配位した C 原子を含む、請求項 8

10

20

30

40

50

又は9に記載の有機発光デバイス。

【請求項11】

前記白色光源と共に提供する複数の光エミッタが、青色光エミッタを含む、請求項1から10のいずれか一項に記載の有機発光デバイス。

【請求項12】

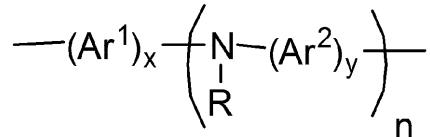
前記青色光エミッタが蛍光光エミッタである、請求項11に記載の有機発光デバイス。

【請求項13】

前記青色光エミッタが、以下の式(V)の青色発光繰り返しユニットを含むポリマーである、請求項12に記載の有機発光デバイス：

【化3】

10



(V)

式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれの場合において独立に、置換又は無置換のアリールまたはヘテロアリール基から選択され、nは1以上であり、RはHまたは置換基であり、xおよびyは、それぞれ独立に、1、2または3であり、 Ar^1 、 Ar^2 およびRのいずれかは、直接結合または二価連結基によって連結されてもよい。

20

【請求項14】

nが1または2である、請求項13に記載の有機発光デバイス。

【請求項15】

Rが置換基である、請求項13又は14に記載の有機発光デバイス。

【請求項16】

前記青色光エミッタがりん光光エミッタである、請求項11に記載の有機発光デバイス。

【請求項17】

30

前記白色光源と共に提供する複数の光エミッタが、緑色光エミッタを含む、請求項1から16のいずれか一項に記載の有機発光デバイス。

【請求項18】

前記緑色光エミッタがりん光緑色エミッタである、請求項17に記載の有機発光デバイス。

【請求項19】

前記白色光が、2500～9000Kの範囲の温度における黒体によって発光されたものと等価なCIE x座標、および黒体によって発光された光のCIE y座標の0.05以内のCIE y座標を有する、請求項1から18のいずれか一項に記載の有機発光デバイス。

40

【請求項20】

前記白色光が、2700～4500Kの範囲の温度における黒体によって発光されたものと等価なCIE x座標、および黒体によって発光された光のCIE y座標の0.05以内のCIE y座標を有する、請求項19に記載の有機発光デバイス。

【請求項21】

前記白色光が、黒体によって発光された光のCIE y座標の0.025以内のCIE y座標を有する請求項19又は20に記載の有機発光デバイス。

【請求項22】

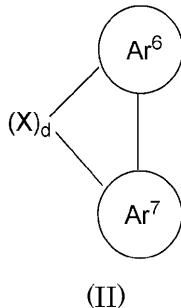
白色光源と共に提供する複数の光エミッタを含む白色組成物であって、以下の式(I)のりん光金属錯体を含み：

50

$M L^1 \underset{(I)}{q} L^2 \underset{(I)}{r} L^3 \underset{(I)}{s}$

式中 M は金属であり； L^1 、 L^2 および L^3 のそれぞれは独立に配位基を表し； q は整数であり； r および s はそれぞれ独立に 0 または整数であり； $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ の合計は、 M 上で利用可能な配位部位の数に等しく、ここで a は、 L^1 上での配位部位の数であり、 b は L^2 上での配位部位の数であり、 c は L^3 上での配位部位の数であり、 L^1 が式 (II) の配位基であり、

【化 4】



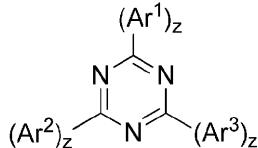
10

(式中、 Ar^6 および Ar^7 はそれぞれ独立に、 M に配位できる原子を含む、置換又は無置換の芳香族またはヘテロ芳香族基を表し、 d は少なくとも 1 であり、 X はそれぞれの場合において O、S、NR⁷ および -CR⁷₂- からなる群から選択され、ここで R⁷ は、それぞれの場合において H または C₁₋₂₀ アルキルである。)

20

以下の式 (VII) を有するホスト材料を含む、白色発光組成物。

【化 1】



30

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、独立に、それぞれの場合において、置換又は無置換のアリールまたはヘテロアリール基であり、 z は独立にそれぞれの場合において少なくとも 1 である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、りん光有機発光材料、これを製造する方法、およびこれを含有する有機発光デバイスに関する。

40

【背景技術】

【0002】

活性有機材料を含有する電子デバイスは、有機発光ダイオード (OLED)、有機光応答性デバイス（特に有機光起電性デバイスおよび有機光センサ）、有機トランジスタおよびメモリ・アレイ・デバイスのようなデバイスに使用するためにますます注目を集めている。活性有機材料を含有するデバイスは、低重量、低電力消費および可撓性等の利益を提供する。さらに、可溶性の有機材料を使用することにより、デバイスの製造における溶液加工処理、例えばインクジェット印刷またはスピンドルティングの使用が可能になる。

【0003】

OLED は、アノード、カソードおよびアノードとカソードとの間の 1 つ以上の有機発

50

光層を保持する基板を含んでいてもよい。

【0004】

デバイスの操作中に、正孔はアノードを通してデバイスに注入され、電子はカソードを通して注入される。発光材料の最高被占分子軌道 (HOMO) 中の正孔および最低空分子軌道 (LUMO) 中の電子は、結合して、そのエネルギーを光として放出する励起子を形成する。

【0005】

好適な発光材料としては、小分子、ポリマー性およびデンドリマー性材料が挙げられる。好適な発光ポリマーとしては、ポリ(アリーレンビニレン)、例えばポリ(p-フェニレンビニレン)およびポリアリーレン、例えばポリフルオレンが挙げられる。

10

【0006】

発光層は、半導体ホスト材料および発光ドーパントを含んでいてもよく、ここでエネルギーはホスト材料から発光ドーパントまで移動する。例えば、J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989には、蛍光発光ドーパントでドープされたホスト材料(すなわち、光が一重項励起子の減衰を介して発光される発光材料)が開示されている。

【0007】

りん光ドーパントも知られている(すなわち、光が三重項励起子の減衰を介して発光する発光ドーパント)。

【0008】

二座リガンドの2つの環の間にブリッジを有する金属錯体は、米国特許出願公開第2003/235712号明細書および同第2008/161567号明細書に開示されている。

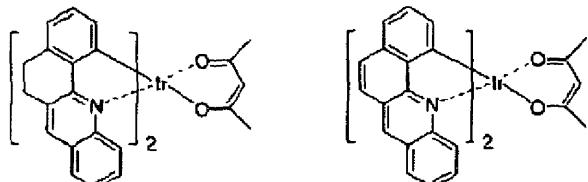
20

【0009】

Thin Solid Films, 516, 6186, 2008には、以下の構造を有するりん光発光材料が開示されている:

【0010】

【化1】



30

OLEDの複数層からの発光により、特に白色発光を達成することは、例えば国際公開第2008/131750号、独国特許出願公開第102007020644号明細書および欧州特許第1390962号明細書およびSPIE(2004), 5519, 42-47に開示されている。

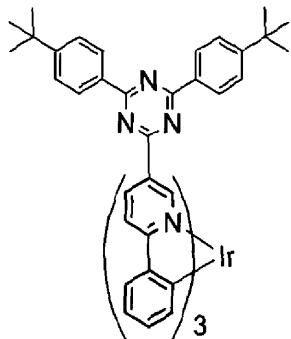
【0011】

国際公開第2009/157424号には、以下の構造を有するりん光材料が開示されている。

40

【0012】

【化2】



10

単一発光層を含む白色発光OLEDは、例えば国際公開第2009/093033号およびAdvanced Material 2006, 18, 1769-1773「High-Efficiency White Light Emitting devices from a Single Polymer by Mixing Singlet and Triplet Emission」に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許出願公開第2003/235712号明細書

20

【特許文献2】米国特許出願公開第2008/161567号明細書

【特許文献3】国際公開第2008/131750号

【特許文献4】獨国特許出願公開第102007020644号明細書

【特許文献5】欧州特許第1390962号明細書

【特許文献6】国際公開第2009/157424号

【特許文献7】国際公開第2009/093033号

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989

【非特許文献2】Thin Solid Films, 516, 6186, 2008

30

【非特許文献3】SPIE (2004), 5519, 42-47

【非特許文献4】Advanced Material 2006, 18, 1769-1773「High-Efficiency White Light Emitting devices from a Single Polymer by Mixing Singlet and Triplet Emission」

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0015】

第1の態様において、本発明は、第1電極および第2電極、および第1の電極と第2の電極との間に少なくとも1つの発光層を含む有機発光デバイスを提供し、前記デバイスは、白色光源と共に提供する複数の光エミッタを含み、ここで第1の発光層が、ホスト材料および580～610nmの範囲にピークフォトルミネッセンス波長を有する光を発光する複数の光エミッタの第1の光エミッタを含み；ここで第1の光エミッタのLUMOは、ホスト材料のLUMO準位より、真空からさらに0.2eV以下である。好ましくは、光を発光する複数の光エミッタの第1の光エミッタは、580～605nmの範囲にピークフォトルミネッセンス波長を有する。

40

【0016】

第1の光エミッタのLUMOは、ホスト材料のLUMOと同じ、またはLUMOより真空に近くてもよい。

【0017】

50

第1の発光層は、白色光源と共に提供する複数のそれぞれの光エミッタを含んでいてよい。

【0018】

デバイスは、第1の発光層および少なくとも1つのさらなる発光層を含んでいてもよく、少なくとも1つのさらなる発光層それが、第1の光エミッタと共に白色光源を提供する少なくとも1つの光エミッタを含有する。

【0019】

第1の電極はアノードであり、第2の電極はカソードであり；正孔輸送層が、第1の電極と、少なくとも1つの発光層との間に配置され、ここで正孔輸送層は実質的に非発光性であってもよい。

10

【0020】

複数の光エミッタの少なくとも1つはりん光性であってもよい。

【0021】

複数の光エミッタのすべてがりん光性であってもよい。

【0022】

ホスト材料は、第1の光エミッタおよび第1の発光層に存在する複数の光エミッタのいずれかの他のエミッタとブレンドされてもよい。

【0023】

ホスト材料は、第1の光エミッタの少なくとも1つおよび第1の発光層中に存在する複数の光エミッタのいずれか他のエミッタに結合してもよい。

20

【0024】

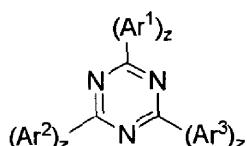
ホスト材料はポリマーであり、ホスト材料に結合される少なくとも1つの光エミッタは、ポリマーの主鎖またはポリマーの側鎖において繰り返しユニットとして、あるいは末端基として提供されてもよい。

【0025】

ホスト材料は式(VII)を有してもよい：

【0026】

【化3】



(VII)

式中、Ar¹、Ar²およびAr³は、独立に、それぞれの場合において、置換されてもよいアリールまたはヘテロアリール基であり、zは独立にそれぞれの場合において少なくとも1であり、1、2または3であってもよい。

【0027】

少なくとも1つのりん光エミッタは式(I)を有してもよい：

40



(I)

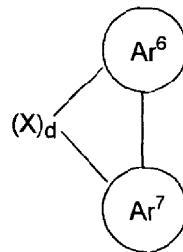
式中、Mは金属であり；L¹、L²およびL³のそれぞれは、独立に配位基を表し；qは整数であり；rおよびsはそれぞれ独立に0または整数であり；(a·q)+(b·r)+(c·s)の合計は、M上で利用可能な配位部位の数に等しく、ここでaはL¹の配位部位の数であり、bはL²の配位部位の数であり、cはL³の配位部位の数である。

【0028】

L¹は式(I)の配位基であってもよい：

【0029】

【化4】



(II)

10

式中、 Ar^6 および Ar^7 はそれぞれ独立に、Mに配位できる原子を含む、置換されてもよい芳香族またはヘテロ芳香族基を表し、dは少なくとも1であり、Xはそれぞれの場合においてO、S、 NR^7 および $-\text{CR}^7_2-$ からなる群から選択され、ここで R^7 は、それぞれの場合においてHまたは置換基であり、Hまたは C_1-C_2 アルキルであってもよい。

【0030】

Ar^6 は、Mに配位できるN原子を含み、 Ar^7 は、Mに配位できるC原子を含んでいてもよい。

【0031】

20

白色光源を共に提供する複数の光エミッタは、青色光エミッタを含んでいてもよい。

【0032】

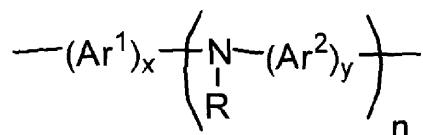
青色光エミッタは、蛍光光エミッタであってもよい。

【0033】

青色光エミッタは、式(V)の青色発光繰り返しユニットを含むポリマーであってもよい：

【0034】

【化5】



30

(V)

式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれの場合において独立に、置換されてもよいアリールまたはヘテロアリール基から選択され、nは1以上であり、好ましくは1または2であり、RはHまたは置換基であり、好ましくは置換基であり、xおよびyは、それぞれ独立に、1、2または3であり、 Ar^1 、 Ar^2 およびRのいずれかは、直接結合または二価連結基によって連結されてもよい。

40

【0035】

青色光エミッタはホストであってもよい。

【0036】

青色光エミッタは、りん光光エミッタであってもよい。

【0037】

白色光源を共に提供する複数の光エミッタは、緑色光エミッタを含んでいてもよい。

【0038】

緑色光エミッタは、りん光光エミッタであってもよい。

【0039】

580 ~ 610 nmの範囲にピーク波長を有する光エミッタは、りん光光エミッタであ

50

つてもよい。

【0040】

白色光源を共に提供する複数の光エミッタの2つ以上が、同じ発光層にブレンドされてよい。

【0041】

白色光源を共に提供する複数の光エミッタの2つ以上が、同じ分子の一部を形成してもよい。

【0042】

白色光は、2500～9000Kの範囲(2700～4500Kの範囲であってもよい)の温度における黒体によって発光されたものと等価なCIE x座標、および黒体によって発光された光のCIE y座標の0.05(0.025であってもよい)以内のCIE y座標を有していてもよい。

【0043】

第2の態様において、本発明は、白色光源を共に提供する複数の光エミッタを含む白色発光組成物を提供し、ここで複数の光エミッタの1つは、580～610nmの範囲にピークフォトルミネッセンス波長を有する光を発光する。

【0044】

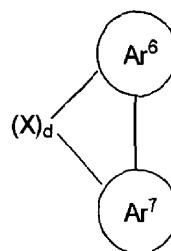
第3の態様において、本発明は、白色光源を共に提供する複数の光エミッタを提供し、これが式(I)のりん光性金属錯体を含む：

$$M L^1_q L^2_r L^3_s \quad (I)$$

式中、Mは金属であり； L^1 、 L^2 および L^3 のそれぞれは独立に配位基を表し；qは整数であり；rおよびsはそれぞれ独立に0または整数であり；(a·q)+(b·r)+(c·s)の合計は、M上で利用可能な配位部位の数に等しく、ここでaは L^1 の配位部位の数であり、bは L^2 の配位部位の数であり、cは L^3 の配位部位の数であり、 L^1 は式(II)の配位基である：

【0045】

【化6】



(II)

式中、 Ar^6 および Ar^7 はそれぞれ独立に、Mに配位できる原子を含む、置換されてもよい芳香族またはヘテロ芳香族基を表し、dは少なくとも1であり、Xはそれぞれの場合においてO、S、NR⁷および-CR⁷₂からなる群から選択され、ここでR⁷は、それぞれの場合においてHまたは置換基であり、HまたはC₁₋₂₀アルキルであってもよい。

【0046】

ここで、本発明を以下の図面を参照してより詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明の第1の実施形態に従うOLEDを図示する。

【図2】本発明の第2の実施形態に従うOLEDを図示する。

【発明を実施するための形態】

【0048】

10

20

30

40

50

図1は、正確な縮尺では描かれていないが、本発明の実施形態に従うOLEDを図示する。OLEDは基板1上に保持され、アノード2、カソード4およびアノードとカソードとの間の発光層3を含む。

【0049】

操作中、アノードから注入された正孔およびカソードから注入された電子は、発光層3で結合し、励起子を形成する。

【0050】

発光層3は、複数の光エミッタを含有し、その結合した発光は白色光を与える。この実施形態において、デバイスによって発光された実質的にすべての光は、発光層3によって発光される。

10

【0051】

図2は、正確な縮尺では描かれていないが、本発明の別の実施形態に従うOLEDを図示する。図1と同様に、OLEDは基板1上に保持され、アノード2およびカソード4を含む。OLEDは、アノードとカソードとの間に2つの発光層3aおよび3bを有する。複数の光エミッタは、発光層3aおよび3bに提供され、こうしてこれらの層からの結合した発光が白色光を提供する。

【0052】

なおさらなる実施形態において、3つ以上の発光層が提供されてもよい。

【0053】

上述のデバイスのそれぞれは、発光層に加えて、アノードとカソードとの間に1つ以上のさらなる層、例えば電荷輸送および/または電荷ブロッキング層を有していてもよい。

20

【0054】

デバイスが複数の発光層を含む場合、各層のエミッタが発光した光の色は、デバイスによって発光される光の色が白色である限り、他の発光層が発光した光と実質的に同じであるか、または異なっていてもよい。

【0055】

発光層に生じた光の波長は、実質的に変更されずにデバイスから発光されてもよい。あるいは、OLEDは、発光層から発光された光の波長を変更する層と共に提供されてもよい。例えばりん光層は、白色光を生じるために、電極の外部に提供して1つ以上の発光材料の発光の色をダウンコンバートしてもよい。

30

【0056】

発光層

白色光発光は、発光の色の複数の組み合わせによって提供されてもよく、光エミッタはそれに応じて選択されてもよい。

【0057】

例えば、白色光発光は、対応する橙色、緑色、および青色光エミッタによって生じる橙色、緑色、および青色光の組み合わせによって提供されてもよく、そのそれぞれは蛍光性またはりん光性であってもよい。

【0058】

青色光エミッタは、480 nm未満、例えば400 nmから490 nm未満までの範囲にピークを有するフォトルミネッセンススペクトルを有していてもよい。

40

【0059】

緑色光エミッタは、490 ~ 560 nmの範囲のピークを有するフォトルミネッセンススペクトルを有していてもよい。

【0060】

橙色光エミッタは、580 ~ 610 nmの範囲におけるピークを有するフォトルミネッセンススペクトルを有していてもよい。

【0061】

さらに光エミッタが提供されてもよい。例えば610 nmを超えて約630 nmまでの範囲にピークを有するフォトルミネッセンススペクトルを有する赤色光エミッタ、および

50

/または560を超えて580nm未満までの範囲のピークを有するフォトルミネッセンススペクトルを有する黄色エミッタが提供されてもよい。

【0062】

共に白色光を提供する光エミッタは、例えば図1に例示されるように、デバイスにおいて同じ層中に提供されてもよい。図1の例において、発光層3における発光材料の相対的なモル量および/またはエネルギー準位は、低エネルギー橙色エミッタによる1つのエミッタの顕著なクエンチ(例えば、低エネルギー橙色エミッタによる緑色発光のクエンチ)を避けるように選択されてもよい。

【0063】

あるいは、例えば図2に例示されるように、白色光を共に提供する光エミッタが複数の発光層にわたって広がってもよい。 10

【0064】

例示的な組成としては、以下が挙げられる：

i) 橙色、緑色および青色蛍光光エミッタ。青色一重項励起子のエネルギーは、緑色または橙色蛍光光エミッタによって吸収されてもよく、緑色一重項励起子のエネルギーは、橙色蛍光エミッタによって吸収および再発光されてよい。エミッタの相対的な濃度は、これを考慮して選択されてもよく、特に青色エミッタの濃度は、緑色エミッタの濃度よりも大きくてよく、したがって橙色エミッタよりも高い濃度で存在してもよい。

【0065】

i i) 緑色および/または橙色りん光エミッタを有する青色蛍光光エミッタ。青色蛍光光エミッタの三重項エネルギー準位は、緑色または橙色りん光エミッタのいずれかのりん光のクエンチを避けるために、りん光エミッタの場合よりも高くてよい。この場合、蛍光エミッタは、りん光エミッタのためのホスト材料として機能してもよい。 20

【0066】

i i i) 青色りん光光エミッタの場合よりも高い三重項エネルギー準位を有するホスト材料を有する橙色、緑色および青色りん光光エミッタ。

【0067】

i v) 青色りん光光エミッタの場合よりも高い三重項エネルギー準位を有するホスト材料を有する橙色、赤色、緑色および青色りん光光エミッタ。 30

【0068】

v) 青色りん光光エミッタの場合よりも高い三重項エネルギー準位を有するホスト材料を有する橙色、黄色および青色りん光光エミッタ。

【0069】

v i) 青色りん光光エミッタの場合よりも高い三重項エネルギー準位を有するホスト材料を有する橙色、黄色、赤色および青色りん光光エミッタ。

【0070】

蛍光光エミッタ

蛍光光エミッタは、小分子、ポリマー性材料およびデンドリマー性材料を含む材料のいずれかの形態であってもよい。ポリマー性材料としては、部分的に共役した、完全に共役したまたは非共役ポリマー骨格を有する材料が挙げられる。 40

【0071】

例示的なエミッタは、置換されてもよい(ヘテロ)アリーレン繰り返しユニット、例えば置換されてもよいフルオレン、フェニレンおよび/またはインデノフルオレン繰り返しユニットおよび/または(ヘテロ)アリールアミン繰り返しユニットを含む少なくとも部分的に共役したポリマー性エミッタである。

【0072】

例示的な青色または緑色蛍光ポリマーは、少なくとも50mol%のアリーレン繰り返しユニットを含み、50mol%を超えるアリーレン繰り返しユニット、例えばフルオレン繰り返しユニットおよび/またはフェニレン繰り返しユニット、ならびに50mol%まで、30mol%までまたは15mol%までの(ヘテロ)アリールアミン繰り返しユ 50

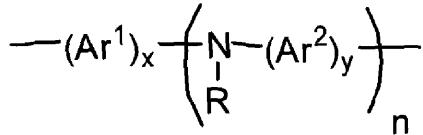
ニットを含んでいてもよい。

【0073】

例示的な(ヘテロ)アリールアミン繰り返しユニットとしては、式(V)の繰り返しユニットが挙げられる:

【0074】

【化7】



10

(V)

式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれの場合において独立に、置換されてもよいアリールまたはヘテロアリール基から選択され、 n は 1 以上であり、好ましくは 1 または 2 であり、 R は H または置換基であり、好ましくは置換基であり、 x および y は、それぞれ独立に、1、2 または 3 である。

【0075】

R は、好ましくはアルキル、例えば C_{1-20} アルキル、 Ar^3 、または Ar^3 基の分岐または線状鎖、例えば $-(\text{Ar}^3)_r$ であり、ここで Ar^3 は、それぞれの場合において、アリールまたはヘテロアリールから独立に選択され、 r は少なくとも 1 あり、1、2 または 3 であってもよい。

20

【0076】

Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 のいずれかは、独立に、1 つ以上の置換基で置換されてもよい。好ましい置換基は:

アルキル、例えば C_{1-20} アルキル(ここで 1 つ以上の非隣接 C 原子は、 O 、 S 、置換された N 、 $\text{C}=\text{O}$ および $-\text{COO}-$ で置き換えられてもよく、アルキル基の 1 つ以上の H 原子は F または 1 つ以上の基 R^4 で置換されてもよいアリールもしくはヘテロアリールで置き換えられてもよい)、

1 つ以上の R^4 で置換されてもよいアリールまたはヘテロアリール、

30

NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 、

フッ素、ニトロおよびシアノ、ならびに

架橋性基

からなる基 R^3 から選択される:

式中、各 R^4 は、独立にアルキル、例えば C_{1-20} アルキルであり、ここで 1 つ以上の非隣接 C 原子は、 O 、 S 、置換された N 、 $\text{C}=\text{O}$ および $-\text{COO}-$ で置き換えられてもよく、アルキル基の 1 つ以上の H 原子は、 F で置き換えられてもよく、各 R^5 は、独立に、アルキル、および 1 つ以上のアルキルで置換されてもよいアリールまたはヘテロアリールからなる群から選択される。

【0077】

40

R は、架橋性基、例えば重合性二重結合を含む基、例えばビニルまたはアクリレート基、またはベンゾシクロブタン基を含んでいてもよい。

【0078】

式(V)の繰り返しユニット中のアリールまたはヘテロアリール基のいずれかは、直接結合または二価の連結原子または基によって連結されてもよい。好ましい二価連結原子および基としては、 O 、 S ；置換された N ；および置換された C が挙げられる。

【0079】

存在する場合、二価の連結基の R^3 、 R^4 の置換された N または置換された C は、それぞれの場合に、独立にそれぞれ NR^6_2 または CR^6_2 であってもよく、ここで R^6 は、アルキル、または置換されてもよいアリールまたはヘテロアリールである。アリールまたは

50

ヘテロアリール基 R^6 のための任意置換基は、 R^4 または R^5 から選択されてもよい。

【0080】

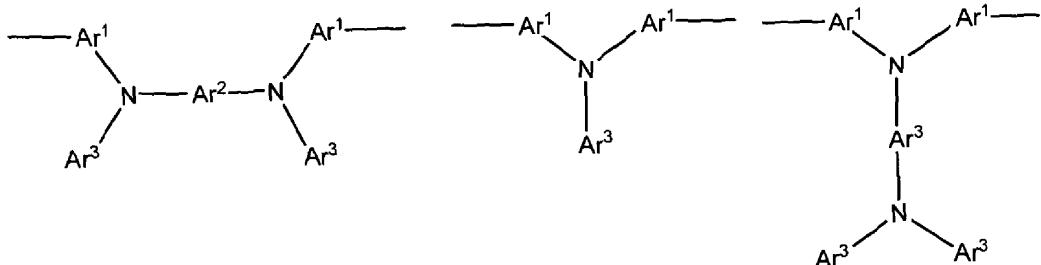
1つの好ましい配置において、 R は Ar^3 であり、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 のそれぞれ、独立に、1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されてもよい。

【0081】

式1を満たす特に好ましいユニットは、式1から3のユニットが挙げられる：

【0082】

【化8】



10

1

2

3

式中、 Ar^1 および Ar^2 は、上記で定義される通りであり； Ar^3 は、置換されてもよいアリールまたはヘテロアリールである。存在する場合、 Ar^3 の好ましい置換基としては、 Ar^1 および Ar^2 について記載されるような置換基、特にアルキルおよびアルコキシ基が挙げられる。

20

【0083】

Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、好ましくはフェニルであり、そのそれぞれは、独立に、上記で記載されるような1つ以上の置換基で置換されてもよい。

【0084】

別の好ましい配置において、式(V)のアリールまたはヘテロアリール基はフェニルであり、各フェニル基は、1つ以上のアルキル基で置換されてもよい。

【0085】

別の好ましい配置において、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はフェニルであり、そのそれぞれは、1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されてもよく、 $r = 1$ である。

30

【0086】

別の好ましい配置において、 Ar^1 および Ar^2 はフェニルであり、そのそれぞれは、1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されてもよく、 R は3,5-ジフェニルベンゼンであり、ここで各フェニルは1つ以上のアルキル基で置換されてもよい。

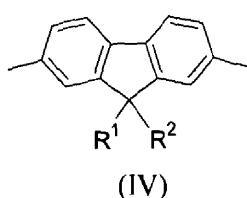
【0087】

例示的なフルオレン繰り返しユニットとしては、式IVの繰り返しユニットが挙げられる：

【0088】

【化9】

40



(IV)

式中、 R^1 および R^2 は、独立に H または置換基であり、 R^1 および R^2 は連結して環を形成してもよい。

【0089】

R^1 および R^2 は、水素；置換されてもよい Ar^3 または Ar^3 基の線状または分岐鎖

50

(ここで A_r^3 は上記で定義される通りである) ; および置換されてもよいアルキル、例えば C_{1-20} アルキル(ここでアルキル基の1つまたは1つ以上の非隣接C原子は、O、S、置換されたN、C=Oおよび-COO-で置き換えられてもよい)からなる群から選択される。

【0090】

R^1 または R^2 がアルキルを含む場合、アルキル基の任意の置換基としては、F、CN、ニトロ、および1つ以上の基 R^4 で置換されてもよいアリールまたはヘテロアリールが挙げられ、ここで R^4 は上記で記載される通りである。

【0091】

R^1 または R^2 はアリールまたはヘテロアリールを含む場合、各アリールまたはヘテロアリール基は独立に置換されてもよい。アリールまたはヘテロアリール基の好ましい任意置換基としては、1つ以上の置換基 R^3 が挙げられる。

10

【0092】

置換基 R^1 および R^2 以外のフルオレンユニットの任意置換基は、好ましくは、アルキル(1つ以上の非隣接C原子は、O、S、置換されたN、C=Oおよび-COO-で置き換えられてもよい)、置換されてもよいアリール、置換されてもよいヘテロアリール、フッ素、シアノおよびニトロからなる群から選択される。

【0093】

存在する場合、式(IV)の繰り返しユニットの置換されたNは、独立に、それぞれの場合において、NR⁵ または NR⁶ であってもよい。

20

【0094】

1つの好ましい配置において、少なくとも1つの R^1 および R^2 は、置換されてもよい C_{1-20} アルキルまたは置換されてもよいアリール基；特に1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニルを含む。

【0095】

R^1 および / または R^2 は架橋性であってもよい。例えば、 R^1 および / または R^2 は、重合性二重結合、例えばビニルまたはアクリレート基、またはベンゾシクロブタン基を含んでいてもよい。

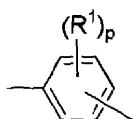
【0096】

例示的なフェニレン繰り返しユニットとしては、式(VIII)の繰り返しユニットが挙げられる：

30

【0097】

【化10】



(VIII)

式中、 R^1 は、式(IV)を参照して上記で記載される通りであり、pは1、2、3または4であり、1または2であってもよい。1つの配置において、繰り返しユニットは1,4-フェニレン繰り返しユニットである。

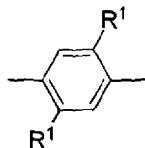
40

【0098】

式(VIII)の繰り返しユニットは、式(VIIIa)を有していてもよい：

【0099】

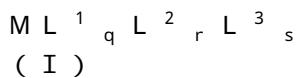
【化11】



(VIIIa)

りん光光エミッタ

りん光光エミッタは、式(I1)の置換されてもよい錯体を含む金属錯体を含む：



式中、Mは金属であり；L¹、L²およびL³のそれぞれは配位基であり；qは整数であり；rおよびsはそれぞれ独立に0または整数であり；(a·q)+(b·r)+(c·s)の合計は、M上で利用可能な配位部位の数に等しく、ここでaはL¹の配位部位の数であり、bはL²の配位部位の数であり、cはL³の配位部位の数である。

【0100】

重元素Mは強力なスピン軌道カップリングを誘導し、迅速な項間交差および三重項またはより高い状態からの発光(りん光)を可能にする。好適な重金属Mとしては、dブロック金属、特に2および3列の金属、すなわち元素39~48および72~80であり、特にルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金が挙げられる。イリジウムが特に好ましい。

【0101】

fブロック金属に好適な配位基としては、酸素または窒素ドナーシステム、例えばカルボン酸、1,3-ジケトネット、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノールおよびイミノアシル基を含むシップ塩基が挙げられる。既知であるように、発光性ラントニド金属錯体は、金属イオンの第1の励起状態よりも高い三重項励起エネルギー準位を有する増感基を必要とする。発光は金属のf-f遷移に由来するので、発光色は、金属の選択によって決定される。シャープな発光は、一般に狭く、結果としてディスプレイ用途に有用な純粋な色発光をもたらす。

【0102】

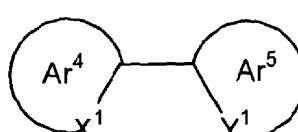
りん光材料は、発光層において0.1~20mol%の量で提供されてもよく、0.1~10mol%であってもよい。

【0103】

dブロック金属は、三重項励起状態からの発光に特に好適である。これらの金属は、炭素または窒素ドナーとの有機金属錯体、例えばポルフィリンまたは式(I1I)の二座リガンドを形成する：

【0104】

【化12】



(III)

式中、Ar⁴およびAr⁵は同一または異なってもよく、独立に、置換されてもよいアリールまたはヘテロアリールから選択され；X¹およびY¹は同一または異なってもよく、独立に炭素または窒素から選択され；Ar⁴およびAr⁵は連結基によって連結されてもよく、または共に縮合されてもよい。X¹が炭素であり、Y¹が窒素であるリガンドは、特に好ましい。

10

20

30

40

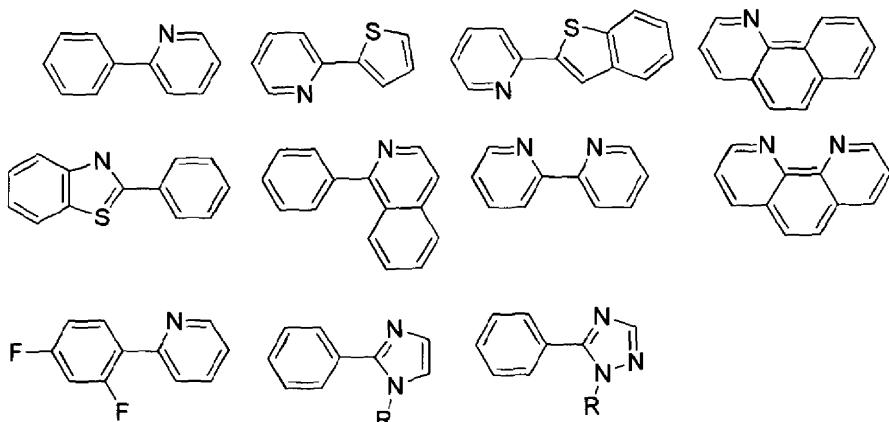
50

〔 0 1 0 5 〕

二座リガンドの例を以下に例示する：

[0 1 0 6]

【化 1 3】



10

Ar⁴およびAr⁵のそれぞれは、1つ以上の置換基を保持してもよい。2つ以上のこれららの置換基は、連結して、環、例えば芳香族環を形成してもよい。特に好ましい置換基としては、フッ素またはトリフルオロメチル（これは国際公開第02/45466号、同第02/44189号、米国特許出願公開第2002-117662号明細書および同第2002-182441号明細書に開示されるように錯体の発光を青方偏移するために使用されてもよい）；特開2002-324679号公報に開示されるようなアルキルまたはアルコキシ基；カルバゾール（国際公開第02/81448号に開示されるように、発光材料として使用される場合に、錯体への正孔輸送を補助するために使用されてもよい）；臭素、塩素またはヨウ素（国際公開第02/68435号および欧州特許第1245659号明細書に開示されるようにさらなる基の結合のためにリガンドを官能化するために作用できる）；およびデンドロン（国際公開第02/6655号に開示されるように金属錯体の溶液加工処理性を得るためにまたは向上させるために使用されてもよい）が挙げられる。

20

[0 1 0 7]

30

d ブロック元素と共に使用するのに好適な他のリガンドとしては、ジケトネート、特にアセチルアセトネート (acac₂) ; トリアリールホスフィンおよびピリジンが挙げられ、これらのそれぞれは置換されてもよい。

〔 0 1 0 8 〕

発光デンドリマーは、通常、1つ以上のデンドロンに結合した発光コアを含み、各デンドロンは、分岐点および2つ以上の樹木状分岐を含む。好ましくはデンドロンは、少なくとも部分的に共役され、分岐点および樹木状分岐の少なくとも1つは、アリールまたはヘテロアリール基、例えばフェニル基を含む。1つの配置において、分岐点基および分岐基はすべてフェニルであり、各フェニルは、独立に1つ以上の置換基、例えばアルキルまたはアルコキシで置換されてもよい。

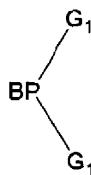
40

【01091】

テンドロンは 置換されてまよい式 (V.T) を有していてまよい

【0 1 1 0 1】

【化14】



(VI)

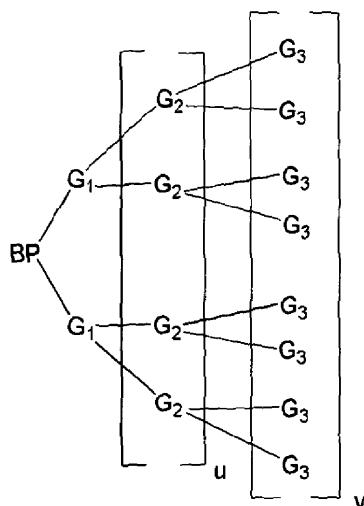
式中、BPは、コアに結合するための分岐点を表し、G₁は、第1世代分岐基を表す。 10

【0111】

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

【0112】

【化15】



(VIa)

式中、uは0または1であり、vは、uが0である場合に0であり、またはuが1である場合に0または1であってもよく；BPは、コアに結合するための分岐点を表し、G₁、G₂およびG₃は、第1、第2、第3世代デンドロン分岐基を表す。

【0113】

BPおよび/またはいずれかの基Gは、1つ以上の置換基、例えば1つ以上のC₁₋₂アルキルまたはアルコキシ基で置換されてもよい。

【0114】

式(I)の例示的なりん光緑色エミッタは、トリスフェニルピリジンイリジウム(II)であり、これは1つ以上の置換基、例えば上記で記載されるAr⁴およびAr⁵の置換基から選択される1つ以上の置換基で置換されてもよい。 40

【0115】

例示的なりん光青色エミッタは、式(I)の化合物であり、式中、MはIrであり、1つ以上のリガンドは、国際公開第20054/101707号に記載されるように置換されてもよいフェニルトリアゾールである(例えば1つ以上のC₁₋₂アルキル基で置換されたフェニルトリアゾール)である。

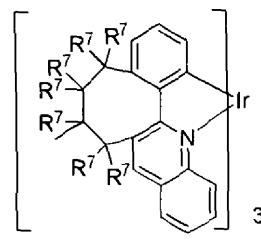
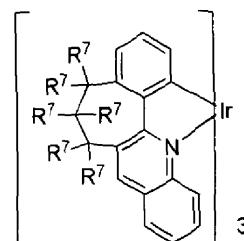
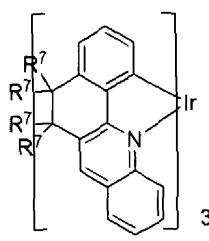
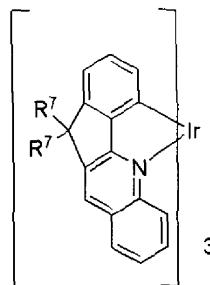
【0116】

式(I)の例示的な橙色エミッタは、以下の化合物を含み、そのそれぞれは、例えば上記で記載されるAr⁴およびAr⁵の置換基から選択される1つ以上の置換基で置換され 50

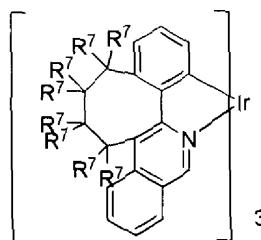
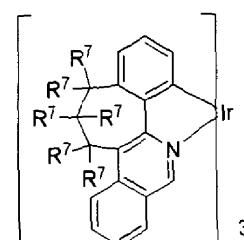
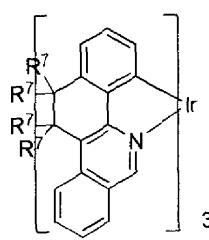
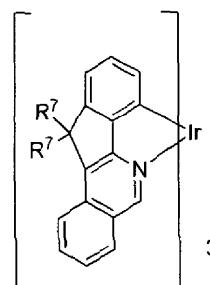
てもよい：

【0117】

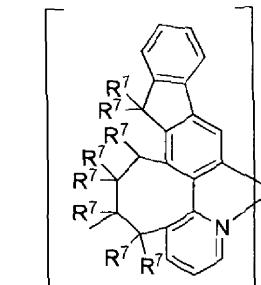
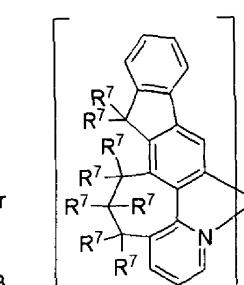
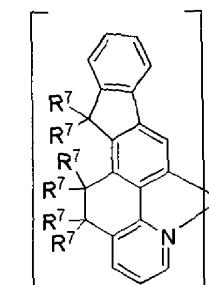
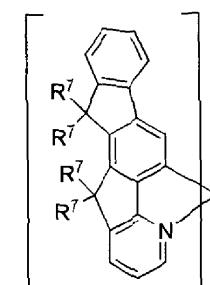
【化16】



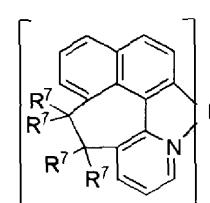
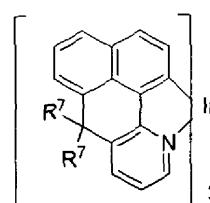
10



20



30



式中、R⁷は上記で記載される通りである。

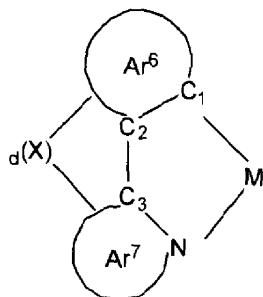
【0118】

例示される橙色エミッタは、リガンドの2つの配位環の間の長さが1～4原子であるブリッジを有するC-N環状金属化二座リガンドを含有する。ブリッジは長さが1または2原子である場合、この材料は、ブリッジがない対応する材料の場合よりも短いピーク発光波長を有する場合がある。ブリッジは、式(I1a)に例示されるようにリガンドのC1、C2、C3およびNの間の二面角でツイストを生じることがあり、いかなる理論にも束縛されないが、このツイストが、リガンド内の共役を低減させ、結果としてピーク波長をより短波長に偏移させ得る。

【0119】

40

【化17】



(IIa)

10

式中、X、d、M、Ar⁶およびAr⁷は、式(IIa)を参照して記載される通りであり、- (X)_d-が存在しない場合の対応する角よりも大きい。角の例示的な範囲は>8°、より好ましくは>10°である。二面角は、Gaussian09モーディングパッケージを用いて計算できる(Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Renaud, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, o. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009)。構造最適化を行い、軌道エネルギーは、B3LYP汎関数およびH、CおよびN原子について設定した6-31g(d)基底およびIr原子について設定したLANL2DZ基底を用いて密度汎関数理論(DFT)により計算した。構造最適化について設定した同じ汎関数および基底を用い、時間依存性DFTを用いて光学遷移エネルギーを計算した。

【0120】

したがって、好適な橙色発光材料は、赤色発光材料とブリッジ類縁体であってもよい。

【0121】

式(I)の橙色発光金属錯体は、式(IIa)の1つ以上のリガンドを含有してもよく、ホモレプティックまたはヘテロレプティック金属錯体であってもよい。式(I)の橙色発光ヘテロレプティック金属錯体は、式(II)のリガンドL¹、および式(III)のリガンドから選択される1つ以上のさらなるリガンドL²および/またはL³を含んでいてもよい。

【0122】

30

40

50

橙色エミッタは、電子を捕捉しない材料であってもよい。電子捕捉しない発光組成物の材料は、組成物のいずれか他の構成成分の LUMO 準位よりも真空準位からさらに 200 meV 低い LUMO 準位を有していてもよく、組成物のいずれかの他の構成成分よりも真空準位に近い、または組成物の他の構成成分の 1 つ以上と同じ LUMO 準位を有していてもよい。

【0123】

材料の HOMO および LUMO エネルギー 準位は、作用電極電位が時間に対して線形傾斜する場合、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって測定されてもよい。サイクリックボルタンメトリーが設定電位に到達したとき、作用電極の電位傾斜を反転させる。この反転は、単一実験中、複数回生じ得る。作用電極の電流は、サイクリックボルタンメトリートレースを与えるために適用された電圧に対してプロットされる。

10

【0124】

CV による HOMO または LUMO エネルギー 準位を測定するための装置は、アセトニトリル中の過塩素酸 tert - ブチルアンモニウム / またはヘキサフルオロホスフェート tert ブチルアンモニウム濃度、ガラス状炭素作用電極 (ここでサンプルは、フィルムとしてコーティングされる)、白金対電極 (電子のドナーまたはアクセプタ) および参照ガラス電極ノーリーク Ag / AgCl を含有するセルを含んでいてもよい。フェロセンは、計算目的のために実験の終盤でセル中に添加される。 (Ag / AgCl / フェロセンおよびサンプル / フェロセン間の電位差の測定)。

【0125】

20

方法および設定 :

3 mm 直径のガラス状炭素作用電極

Ag / AgCl / ノーリーク 参照電極

Pt ワイヤ補助電極

アセトニトリル中、0.1 M のテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート LUMO = 4.8 - フェロセン (ピーク - ツー - ピーク最大平均) + オンセット

サンプル : 3000 rpm の LUMO (還元) 測定でスピinnされたトルエン中 5 mg / mL の 1 滴 :

良好な可逆性還元事象は、通常、200 mV / s および -2.5 V のスイッチング電位にて測定される厚いフィルムに関して観察される。還元事象は、10 サイクルにわたって測定および比較されるべきであり、通常測定は 3 度目のサイクルにて行われる。オンセットは、還元事象およびベースラインの急こう配部分に最も合うラインの交点にて現れる。

30

【0126】

電子輸送材料およびエレクトロルミネッセンス材料の LUMO 準位の比較は、電子輸送材料が電子捕捉として機能する場合に明らかになる。

【0127】

あるいは、エレクトロルミネッセンス材料の電子捕捉特徴 (またはそれらの不存在) は、エレクトロルミネッセンス材料の割合が低いまたはそれらを含まない電子オンリーデバイスのための固定電圧における電子電流を測定することによって確立されてもよい。電子オンリーデバイスは、以下の構造を含んでいてもよい :

40

Al (15 nm) / エレクトロルミネッセンス材料 (60 nm) / NaF (2 nm) / Al (200 nm) / Ag (100 nm)

りん光光エミッタは、ホスト - ドーパント配置においてホストと組み合わせて使用されてもよい。ホストは、共に使用されるドーパントの場合よりも高い励起状態 (T₁) エネルギー 準位を有するいずれかの材料であってもよい。好ましくはホストとドーパント励起状態エネルギー 準位との間のギャップは、ドーパントからホスト材料に励起子が戻って移動するのを避けるために、少なくとも kT である。ホスト材料は、溶液加工処理可能であってもよい。りん光ドーパント、例えば緑色またはそれより長い波長のりん光ドーパントのために好適なホストとしては、置換されてもよいジアリールトリアジンまたはトリアリールトリアジンが挙げられる。トリアジン含有ホスト材料は、国際公開第 2008 / 02

50

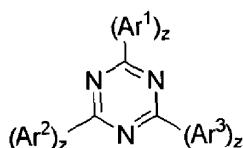
5997号により詳細に記載されており、例えば小分子またはトリアジン含有ポリマーが挙げられる。例示的なトリアジン含有ポリマーとしては、(ヘテロ)アリール基の1つを通して側鎖基として結合する置換されてもよいジまたはトリ(ヘテロ)アリールトリアジンまたは(ヘテロ)アリール基の2つを通してポリマー主鎖に結合する繰り返しユニットを有するポリマーが挙げられる。

【0128】

トリアジン含有ホスト材料は、式(VII)を有していてもよい。

【0129】

【化18】



(VII)

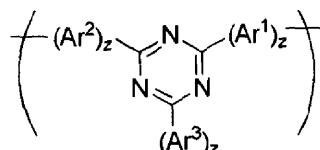
式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、式(V)の繰り返しユニットを参照して記載される通りであり、 z は、それぞれの場合において、独立に少なくとも1であり、1、2または3であってもよい。 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 のそれぞれは、独立に1つ以上の置換基で置換されてもよい。1つの配置において、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれの場合において、フェニルである。例示的な置換基としては、式(V)の繰り返しユニットを参照して上記で記載されるような R^3 、例えば C_{1-20} アルキルまたはアルコキシが挙げられる。

【0130】

ポリマー性ホスト材料の例示的なトリアジン繰り返しユニットは、式(VIIa)を有する：

【0131】

【化19】



(VIIa)

式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 および z は、上記で記載される通りである。

【0132】

ホストポリマーの例示的な繰り返しユニットとしては、1つ以上の以下を挙げることができる：

(i) (ヘテロ)アリーレン共繰り返しユニット、例えば上記で記載されるようなフェニル、フルオレンまたはインデノフルオレン繰り返しユニット(それらのそれぞれは置換されてもよい)、特に式(IV)のフルオレン繰り返しユニットおよび/または式(VIII)のフェニレン繰り返しユニット：

(ii) 置換されてもよいアリールアミン繰り返しユニット、特に上記で記載されるような式(V)の繰り返しユニット、および/または

(iii) 置換されてもよいトリアジン繰り返しユニット、特に式(VIIa)の繰り返しユニット

芳香族繰り返しユニットを含むホストポリマーは、芳香族ユニットの共役鎖を形成してもよい。この共役は、ポリマー骨格における好適な繰り返しユニット、例えばポリマー骨格中にツイストを形成する繰り返しユニットおよび共役を遮断する繰り返しユニットの包

10

20

30

40

50

含によって妨害または低減される場合がある。

【0133】

ポリマー骨格にツイストを生じ得る（例えば立体障害によって）繰り返しユニットの例は、1つ以上の基、例えば1つ以上のアルキルまたはアルコキシ基、例えばC₁₋₂₀アルキルまたはアルコキシ基で置換された1,4-フェニレン、特に2,5-二置換-1,4-フェニレン繰り返しユニットである。

【0134】

共役を遮断し得るクラスの繰り返しユニットとしては、非共役位置を通して隣接繰り返しユニットと連結するアリーレンまたはヘテロアリーレン繰り返しユニットが挙げられる。この種の例示的なユニットとしては、1,2-フェニレン繰り返しユニットおよび1,3-フェニレン繰り返しユニット（そのそれぞれは、1つ以上の置換基、例えば上記で記載されるような1つ以上の置換基R¹、特に1つ以上のアルキルまたはアルコキシ基、例えばC₁₋₂₀アルキルまたはアルコキシ基で置換されてもよい）、および2位および/または6位を通して連結されるフルオレン繰り返しユニット（同様に、1つ以上の置換基、例えば上記で記載されるような1つ以上の置換基R¹で置換されてもよい）が挙げられる。

10

【0135】

ホストおよび発光ドーパントは、物理的に混合されてもよい。あるいは、発光ドーパントは、ホストに化学的に結合してもよい。ポリマーホストの場合において、発光ドーパントは、例えば欧洲特許第1245659号明細書、国際公開第02/31896号、同第03/18653号、英国特許第2435194号明細書および国際公開第03/22908号に開示されるように、ポリマー骨格に結合した置換基として化学的に結合してもよく、ポリマー中の繰り返しユニットとして組み込まれてもよく、またはポリマーの末端基として提供されてもよい。複数の発光ドーパントが存在する場合、ホストは、1つ以上のドーパントに結合してもよく、いずれかの残りのドーパントとブレンドしてもよい。

20

【0136】

この結合は、対応する混合システムに利用可能でない分子内励起子移動経路を提供し得るので、ホストポリマーから発光ドーパントに励起子のより効率の良い移動をもたらし得る。

30

【0137】

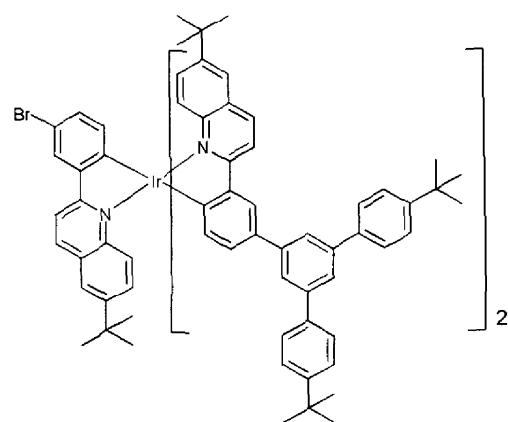
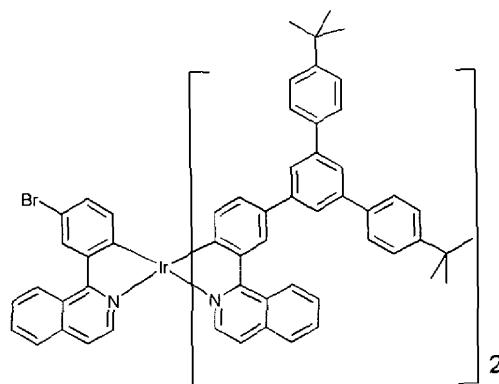
さらに、結合は、加工処理の理由から有益であり得る。例えば、発光ドーパントの溶解性が低い場合、それを可溶性ホスト材料、例えばホストポリマーに結合させることによって、発光ドーパントが、電荷輸送材料によって溶液中に保持されることができ、溶液加工処理技術を用いてデバイスの製作を可能にする。さらに、発光ドーパントをホストに結合させることにより、デバイスの性能に有害であり得る溶液加工処理されたデバイス中の相分離作用を防止できる。

【0138】

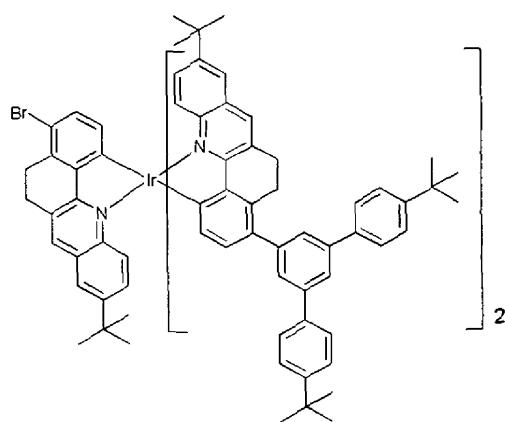
末端基として結合するエミッタの例は、以下に例示される：

【0139】

【化 2 0】



10

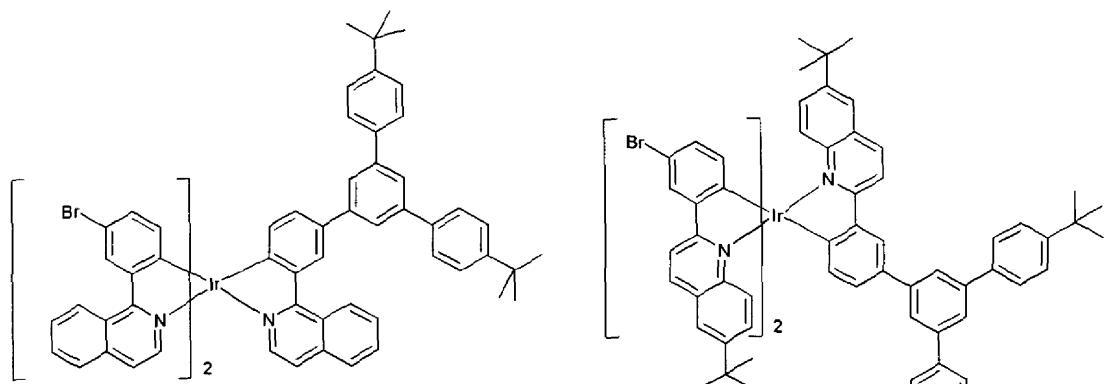


20

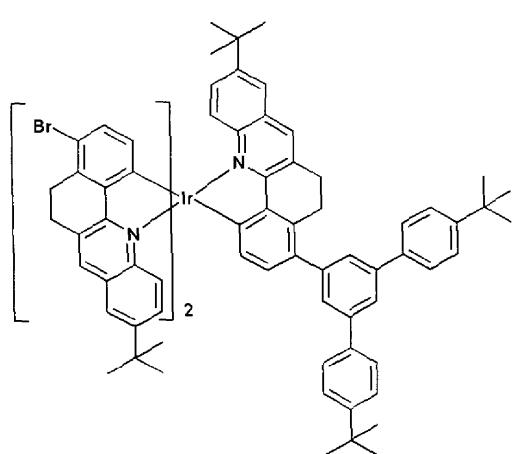
ポリマーの繰り返しユニットを形成するために使用できるモノマーの例としては、以下が挙げられる：

【0140】

【化 2 1】



10



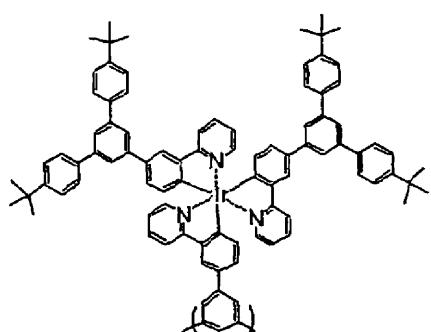
20

ポリマー主鎖からのペンドントとして提供できるエミッタとしては、以下が挙げられる

:

【0 1 4 1】

【化 2 2】



30

ポリマーの主鎖、側鎖または末端基エミッタとして上記で例示されたエミッタは、りん光橙色または赤色エミッタであるが、これらのエミッタはいずれかの色（緑色または青色）を有していてもよいことが理解される。

【0 1 4 2】

ポリマー合成

共役ポリマー、例えば上記で記載されるような式(IV)および/または(V)の繰り返しユニットを含むポリマーの調製のために好ましい方法は、「金属挿入」を含み、ここで金属錯体触媒の金属原子は、アリールまたはヘテロアリール基とモノマーの脱離基との間に挿入される。例示的な金属挿入方法は、例えば国際公開第00/53656号に記載されるようなSuzuki重合、および例えばT. Yamamoto, 'Electrically Conducting And Thermally Stable -

40

50

Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes」, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205に記載されるような Yamamoto重合である。Yamamoto重合の場合はニッケル錯体触媒が使用され; Suzuki重合の場合にパラジウム錯体触媒が使用される。

【0143】

例えば、Yamamoto重合による線状ポリマーの合成において、2つの反応性ハロゲン基を有するモノマーが使用される。同様に Suzuki重合の方法に従って、少なくとも1つの反応性基は、ボロン誘導体基、例えばホウ酸またはホウ酸エステルであり、他の反応性基はハロゲンである。好ましいハロゲンは、塩素、臭素およびヨウ素であり、最も好ましくは臭素である。

【0144】

そのため、本願全体を通して例示される繰り返しユニットは、好適な脱離基を保持するモノマーから誘導されてもよいことが理解される。同様に、末端基または側鎖基は、好適な脱離基の反応によってポリマーに結合されてもよい。

【0145】

Suzuki重合は、レジオレギュラー、ブロックおよびランダムコポリマーを調製するために使用されてもよい。特に、ホモポリマーまたはランダムコポリマーは、1つの反応性基がハロゲンであり、他方の反応性基がボロン誘導体基である場合に調製され得る。あるいは、ブロックまたはレジオレギュラーコポリマーは、第1のモノマーの反応性基の両方がボロンであり、第2のモノマーの反応性基の両方がハロゲンである場合に調製され得る。

【0146】

ハライドの代わりに、金属挿入に関与できる他の脱離基としては、スルホン酸、およびスルホン酸エステル、例えばトシレート、メシレートおよびトリフレートが挙げられる。

【0147】

電荷輸送層

正孔輸送層は、アノードと発光層との間に提供されてもよい。同様に、電子輸送層は、カソードと発光層との間に提供されてもよい。

【0148】

同様に、電子ブロッキング層は、アノードと発光層との間に提供されてもよく、正孔ブロッキング層は、カソードと発光層との間に提供されてもよい。輸送およびブロッキング層は、組み合わせて使用されてもよい。HOMOおよびLUMO準位に依存して、単一層は、正孔および電子のうち一方を輸送し、かつ正孔および電子のうち他方をブロックし得る。

【0149】

存在する場合、アノードと発光層との間に位置する正孔輸送層は、好ましくは5.5eV以下、より好ましくは約4.8~5.5eVのHOMO準位を有する。正孔輸送層のHOMO準位は、これらの層間の正孔輸送に対して小さいバリアを提供するように、隣接層(例えば発光層)の0.2eV内であるように(0.1eV内であってもよい)選択されてもよい。

【0150】

存在する場合、発光層とカソードとの間に位置する電子輸送層は、好ましくは約3~3.5eVのLUMO準位を有する。例えば、一酸化ケイ素または二酸化ケイ素の層または0.2~2nmの範囲の厚さを有する他の誘電薄層が、カソードに最も近い発光層とカソードとの間に提供されてもよい。

【0151】

正孔輸送層は、正孔-輸送(ヘテロ)アリールアミン、例えば式(V)の正孔輸送繰り返しユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーを含有してもよい。例示的なコポリマーは、式(V)の繰り返しユニット、および置換されてもよい(ヘテロ)アリーレン共繩

10

20

30

40

50

り返しユニット、例えば上記で記載されるフェニル、フルオレンまたはインデノフルオレン繰り返しユニットを含み、ここでこの(ヘテロ)アリーレン繰り返しユニットのそれぞれは、1つ以上の置換基、例えばアルキルまたはアルコキシ基で置換されてもよい。特定の共繰り返しユニットとしては、式(IV)のフルオレン繰り返しユニット、式(VII)の置換されてもよいフェニレン繰り返しユニットが挙げられる。

【0152】

正孔-輸送層は、特にそれが溶媒中の溶液から正孔輸送材料を堆積させることによって形成される場合に架橋性であってもよい。例えば、1つ以上のアリーレン共繰り返しユニットを有していてもよい式(V)の繰り返しユニットを含むポリマーは、アリーレン繰り返しユニットおよび式(V)の繰り返しユニットの1つ以上において架橋性置換基と共に提供されてもよい。

10

【0153】

同様に電子輸送層は、置換されてもよいアリーレン繰り返しユニット、例えばフルオレン繰り返しユニットの鎖を含むポリマーを含有してもよい。

【0154】

1つの例示的な配置において、電荷輸送層は、上記で記載される1つ以上の発光層を添加して光を発光し得る。別の例示的な配置において、電荷輸送層は、実質的に光を発光しない場合がある。

【0155】

正孔注入層

20

伝導性有機または無機材料から形成されてもよい伝導性正孔注入層は、存在する場合、正孔輸送層および発光層にアノードから正孔注入するのを補助するために、アノードと発光層との間に提供されてもよい。正孔輸送層は、正孔注入層と組み合わせて使用されてもよい。

【0156】

ドープされた有機正孔注入材料の例としては、置換されてもよいドープされたポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)、特に電荷バランス化ポリ酸でドープされたPEDT、例えば欧洲特許第0901176号明細書および欧洲特許第0947123号明細書に開示されるようなポリスチレンスルホネート(PSS)、ポリアクリル酸またはフッ素化スルホン酸、例えばNaafion(登録商標)；米国特許第5723873号明細書および同第5798170号明細書に開示されるようなポリアニリン；および置換されてもよいポリチオフェンまたはポリ(チエノチオフェン)が挙げられる。伝導性無機材料の例としては、遷移金属酸化物、例えばJournal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753に開示されるようなVOx、MoOxおよびRuOxが挙げられる。

30

【0157】

カソード

カソードは、電子の発光層への注入を可能にする仕事関数を有する材料から選択される。他の因子、例えばカソードと発光材料との間の負の相互作用の可能性が、カソードの選択に影響する。カソードは、アルミニウム層のような単一材料からなってもよい。あるいはそれは、複数の金属、例えば国際公開第98/10621号に開示されるようなカルシウムおよびアルミニウムのような低仕事関数材料および高仕事関数材料の二層；国際公開第98/57381号、App1.Phys.Lett.2002, 81(4), 634および国際公開第02/84759号に開示されるような元素状バリウム；または電子注入を補助するための金属化合物、特にアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物またはフッ化物、例えば国際公開第00/48258号に開示されるようなフッ化リチウムの薄層；App1.Phys.Lett.2001, 79(5), 2001に開示されるようなフッ化バリウム；および酸化バリウムを含んでいてもよい。電子のデバイスへの効率の良い注入を提供するために、カソードは、好ましくは3.5eV未満、より好ましくは3.2eV、最も好ましくは3eV未満の仕事関数を有する。金属の仕事関数は、例えばMi

40

50

chaelson, J. Appl. Phys. 48 (11), 4729, 1977 に見出され得る。

【0158】

カソードは、不透明または透明であってもよい。透明カソードは、活性マトリックスデバイスに特に有利であるが、それはこうしたデバイスにおける透明アノードを通る発光が、発光ピクセル下に位置する駆動回路によって少なくとも部分的にロックされるためである。透明カソードは、透明であるのに十分薄い電子注入材料の層を含む。通常、この層の側部伝導性は、その薄さの結果として低くなる。この場合、電子注入材料の層は、インジウムスズオキシドのような透明伝導性材料のより厚い層と組み合わせて使用される。

【0159】

透明のカソードデバイスは、透明アノードを必要とせず（もちろん完全に透明なデバイスが所望されない限り）、ボトム発光デバイスのために使用される透明アノードは、アルミニウムの層のような反射材料の層と置き換えられるまたは上に重ねられてもよいことが理解される。透明カソードデバイスの例は、例えば英国特許第2348316号明細書に開示される。

【0160】

カプセル化

有機光電子デバイスは、湿分および酸素に対して感受性である傾向にある。したがって、基板は、好ましくはデバイスへの湿分および酸素の侵入を防止するために良好なバリア特性を有する。基板は、一般にガラスであるが、特にデバイスの可撓性が所望される場合に代替基板が使用されてもよい。例えば、基板は、米国特許第6268695号明細書にあるようなプラスチック（代替プラスチックおよびバリア層の基板が開示されている）または欧州特許第0949850号明細書に開示されるような薄いガラスおよびプラスチックの積層体を含んでいてもよい。

【0161】

デバイスは、湿分および酸素の侵入を防止するためにカプセル化剤（図示せず）でカプセル化されてもよい。好適なカプセル化剤としては、ガラシート、好適なバリア特性を有するフィルム、例えば二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素を有するフィルム、または例えば国際公開第01/81649号に開示されるようなポリマーおよび誘電体の代替スタックまたは例えば国際公開第01/19142号に開示されるような気密性容器が挙げられる。透明カソードデバイスにおいて、透明カプセル化層、例えば一酸化ケイ素または二酸化ケイ素は、ミクロンレベルの厚さに堆積されてもよいが、1つの好ましい実施形態において、こうした層の厚さは20~300nmの範囲である。基板またはカプセル化剤を通じて浸透し得る大気中湿分および/または酸素の吸収のためのゲッター材料は、基板とカプセル化剤との間に配置されてもよい。

【0162】

溶液加工処理

溶液加工処理のためのポリマー組成物を形成するために好適な溶媒としては、多くの一般的な有機溶媒、例えばモノ-またはポリ-アルキルベンゼン、例えばトルエンおよびキシレンが挙げられる。

【0163】

例示的な溶液堆積技術としては、印刷およびコーティング技術、例えばスピンドルコーティング、浸漬コーティング、ロール-ツー-ロールコーティングまたはロール-ツー-ロール印刷、ドクターブレードコーティング、スロットダイコーティング、グラビア印刷、スクリーン印刷およびインクジェット印刷が挙げられる。

【0164】

コーティング方法、例えば上記で記載されるものは、発光層のパターニングが必要でないデバイス-例えば照明用途または単純モノクロ・セグメント・ディスプレイに特に好適である。

【0165】

10

20

30

40

50

印刷は、高情報量ディスプレイ、特にフルディスプレイに特に好適である。デバイスは、1つの色の印刷（モノクロデバイスの場合）または複数の色の印刷（マルチカラー、特にフルカラーデバイスの場合）のために第1の電極にわたってパターニングされた層を提供し、ウエルを規定することによってインクジェット印刷されてもよい。パターニングされた層は、通常、例えば欧州特許第0880303号明細書に記載されるようなウエルを定義するためにパターニングされたフォトレジスト層である。

【0166】

ウエルの代替として、インクが、パターニングされた層内に規定されたチャンネル中に印刷され得る。特に、フォトレジストは、パターニングされてチャンネルを形成してもよく、これらはウエルとは異なり、複数のピクセル上に延び、チャンネル末端部では閉じてもよく、または開いていてもよい。

10

【0167】

下層有機層上に1つ以上のさらなる有機層を溶液堆積させる間に下層有機層が溶解するのを少なくとも部分的に回避するために、多数の方法が使用されてもよい。下層有機層は、さらなる層の溶液堆積の前に架橋によって不溶性にしてもよい。架橋は、下層を形成する材料上の置換基によって提供されてもよく、例えば発光層のホストおよび／またはドーパント材料上の架橋置換基によって提供されてもよい。あるいはまたはさらに、架橋性添加剤は、下層を形成するために使用される組成物中に含まれていてもよい。あるいはまたはさらに、さらなる層は、下層有機層が不溶性である溶媒を含む溶液から形成されてもよい。

20

【0168】

用途

本明細書に記載されるOLEDは、広範囲の用途に使用されてもよく、その用途としては、ディスプレイバックライト、例えばLCDバックライト、エリア照明およびディスプレイとして使用するための用途が挙げられるが、これらに限定されない。白色発光OLEDは、均一発光層を含んでいてもよい。ディスプレイに使用するためのOLEDは、パターニングされた発光層および／またはパターニングされた電極を含み、個々のディスプレイピクセルを提供してもよい。

【実施例】

【0169】

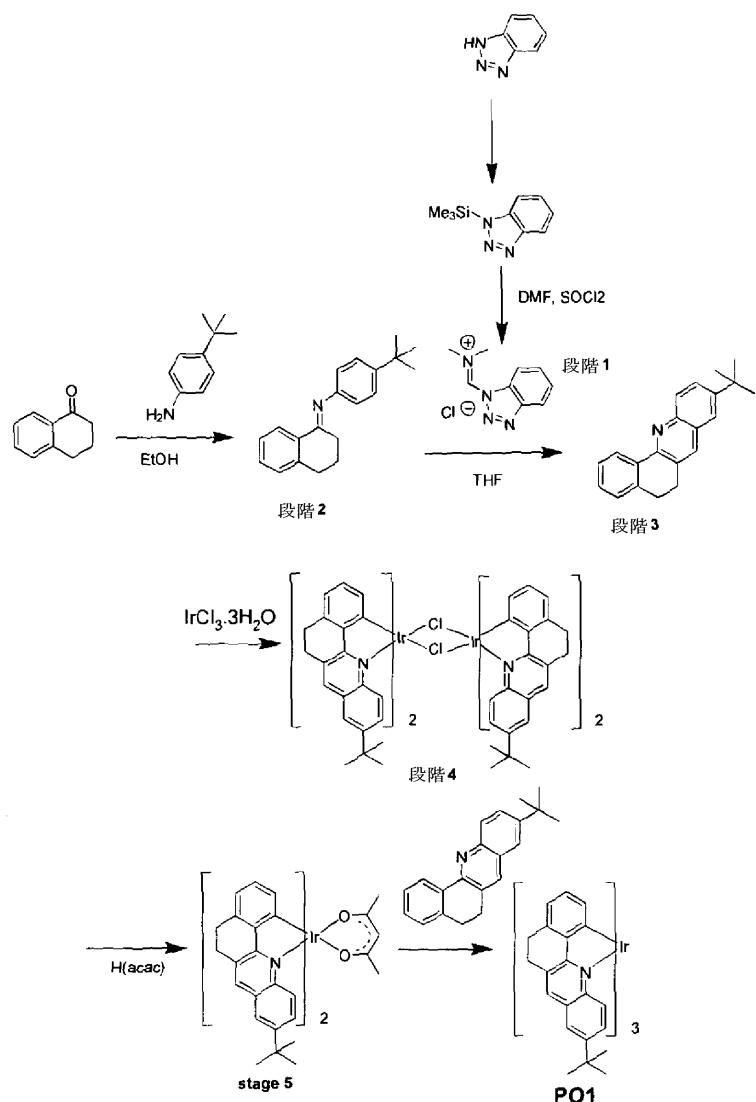
材料実施例1

りん光橙色エミッタPO1は、以下の合成方法に従って調製した：

30

【0170】

【化23】



10

20

30

ベンゾトリアゾールイミニウム塩 (PO1段階1)

ベンゾトリアゾールイミニウム塩 (PO1段階1) は、C. Hartsborn, P. Steel, J. Heterocyclic Chem. 1996, 33, 1935 に記載されるように合成され、次の工程においてさらなる精製なしで使用した。

【0171】

2-tert-ブチル-5,6-ジヒドロベンゾ[c]アクリジン (PO1段階3)

PO1段階3は、A. Katritzky, M. Arend. J. Org. Chem. 1998, 63, 9989に記載されるように合成された。窒素下、500m1のトルエン中、65.5g (439mmol)の4-tert-ブチルアニリン、64.1g (439mmol)の-テトラロン、および約50mgのパラトルエンスルホン酸を、ディーンスターク条件下で2日間加熱した。反応混合物は、セライトを通し、すべての揮発性成分を真空中で除去して115gのイミン (95%収率)を得た。

【0172】

窒素下、57g (1当量、206mmol)のイミン (PO1段階2) を、1Lの無水THF中に溶解させ、65g (1.5当量、309mmol)のベンゾトリアゾールイミニウム塩 (PO1段階1) を攪拌下で固体として添加した。反応混合物を、RTにて2時間攪拌し、一晩かけて還流加熱した。RTまで冷却した後、反応を、500m1の2N水酸化ナトリウム溶液の添加を介してクエンチした。相分離後、水層をジエチルエーテルで2回抽出した。合わせた有機層をブラインおよび硫酸マグネシウムで乾燥させ、すべての揮発性成分を真空中で除去して、67gの褐色油を得た。ヘキサン / エチルアセテート 3

40

50

: 1 を用いるシリカ上でのカラムクロマトグラフィにより、42 g の橙色固体を得た。300 ml のアセトニトリルからの再結晶（濾過の前に -20 ℃まで 30 分間冷却）により、33 g で GCMS による >99.5% 純度、HPLC による 99.3% 純度を得た。150 (10⁻⁶ mbar) での昇華により、25 g の PO1 段階 3 を HPLC による 99.8% 純度で得た。

【0173】

イリジウムダイマー (PO1 段階 4)

250 ml の 3 ツロフラスコに、5 g (1 当量、14.2 mmol) の塩化イリジウム水和物、および 10.2 g (2.5 当量、35 mmol) の 2-tert-ブチル-5,6-ジヒドロベンゾ [c] アクリジン (PO1 段階 3) を充填した。フラスコは、冷却器およびオーバーヘッド攪拌機を備えており、窒素で 30 分間フラッシュした。並行して、35 ml の 2-エトキシエタノールおよび 12 ml の DI 水を滴下漏斗において、窒素で 30 分間飽和させた。溶媒を添加し、反応混合物を 140 ℃で 2 日間加熱した。得られた固体を濾過し、少量のエトキシエタノールで洗浄し、次の工程においてさらに精製することなく使用した。

【0174】

イリジウム a c a c 錯体 (PO1 段階 5)

11.4 g (1 当量、7.2 mmol) のイリジウムダイマー (PO1 段階 4) および 7.6 g (10 当量、72 mmol) の無水炭酸ナトリウムを 250 ml の 3 ツロフラスコに計量し、フラスコを窒素で 30 分間フラッシュした。滴下漏斗において、1.8 g (2.5 当量、18 mmol) の 2,4-ペンタンジオン (蒸留) および 75 ml の 2-エトキシエタノールを窒素で 20 分間飽和させ、次いでイリジウムダイマーに添加した。反応を一晩かけて窒素下で 105 ℃まで加熱した。RT まで冷却後、固体を焼結漏斗で回収し、次いで少しづつ 1 L の DI 水に激しく攪拌しながら添加した。固体をブフナー漏斗に回収し、4 × 200 ml の DI 水で洗浄し、空気中で乾燥させて、9 g を得た。固体をトルエン中に溶解させ、セライトを通して濾過し、減圧して乾燥させ、7.4 g の赤色固体を HPLC による 98.9% 純度で得た。

【0175】

エミッタ PO1

500 ml の 3 ツロフラスコに、7.4 g (1 当量、8.6 mmol) イリジウム a c a c 錯体 (PO1 段階 5) および 2.58 g (1.05 当量、9 mmol) の 2-tert-ブチル-5,6-ジヒドロベンゾ [c] アクリジン (PO1 段階 3) を充填し、窒素で 1 時間フラッシュした。並行して、150 ml の 1,2-エタンジオールを滴下漏斗中で 1 時間窒素で飽和させた。溶媒を反応容器に添加し、反応を 175 ℃ (内部温度) に一晩かけて窒素下で加熱した。RT への冷却後、固体をブフナー漏斗に回収し、DI 水で洗浄した。固体を約 500 ml の温トルエン中に溶解し、セライトを通して濾過し、減圧して乾燥させた。150 mL のアセトニトリルおよび 50 ml のトルエンからの再結晶により、4 g (HPLC による 98.7%) を得た。60 ml のアセトニトリルおよび 30 ml のトルエンからのさらなる再結晶により、HPLC による純度を 98.9% に改善させた。収率：3.7 g (41%)。

【0176】

PO1 の PL スペクトル

以下の表 1において、ホスト 1 のエミッタのブレンド (5% w/w) のピークフォトルミネッセンス波長を示す。

【0177】

PLQY 測定のために、フィルムを好適な溶媒（例えばアルキルベンゼン、ハロベンゼン、アルコキシベンゼン）から石英ディスク上にスピンさせ、0.3 ~ 0.4 の透過率値を得た。測定は、正確な波長の選択のための水銀ランプ E 7536 およびモノクロメーターを備えた Hamamatsu C9920-02 に連結された積分球において、窒素下で行った。

10

20

30

40

50

【0178】

【表1】

表1.ピーカー光吸収波長

エミッタ	λ_{\max} (nm)
PO1	582
比較エミッタ1	618
比較エミッタ2	592

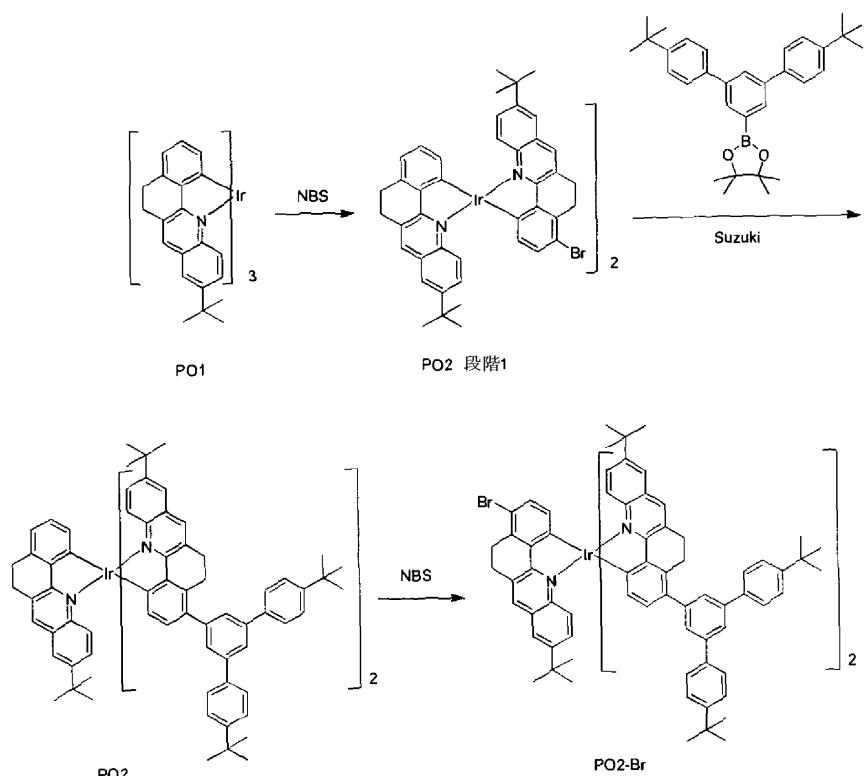
10

材料実施例2

りん光橙色モノマーPO2-Brを、以下の合成方法に従って調製した：

【0179】

【化24】



20

PO2段階1

9.5 g (1当量、9 mmol) のPO1を、2 Lの無水ジクロロメタン中に溶解させ、窒素で1.5時間飽和させた。3.22 g (2当量、18.1 mmol) のNBSを固体として添加し、溶液を暗所で窒素下24時間攪拌した。反応混合物を約500 mlに減らし、D1水で数回洗浄した。次いで、ブラインおよび硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧して乾燥させて、10.4 gのHPLCによる73.5%のジブロミドを得た。

40

【0180】

PO2

350 mlのトルエン中の10.35 g (1当量、8.6 mmol) のPO2段階1および12.03 g (3当量、25.7 mmol) のボロネートを窒素で1時間飽和させ、懸濁液を50 mlに加熱し、透明溶液を得た。297 mg (0.03当量、0.26 mmol) のPd(PPh₃)₄および44 ml (7当量、60 mmol) のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (水中20重量%) をこの温度で添加した。エマルションを115まで20時間加熱した。室温まで冷却し、相分離した後、有機層をブラインおよび硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して乾燥させた。ヘキサン/エチルアセテート4:1を用い

50

るシリカ上でのカラムクロマトグラフィにより、18 g の赤色固体を得た。自動化クロマトグラフィシステムにて繰り返されたカラムクロマトグラフィ (Biotope Iso 1 era 1) により、8 g (HPLC による 99.4 % 純度) を得た。

【0181】

P O 2 - B r

7.9 g (1当量、4.5 mmol) の P O 2 を、1 L の無水ジクロロメタン中に溶解させ、窒素で1時間飽和させた。1.2 g (1.5当量、6.75 mmol) の N B S は固体として添加し、溶液を暗所で2日間攪拌した。反応混合物を D I 水で1回洗浄し、ブラインおよび硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧して乾燥して 9.2 g を得た。自動化クロマトグラフィシステムにて繰り返されたクロマトグラフィにより、1 g (HPLC による 96.7 % 純度) を得た。 10

【0182】

デバイス実施例 1

以下の構造を有する有機発光デバイスを、ガラス基板：ITO / HIL / HTL / EL / カソード上に形成させた。

【0183】

ここで、ITOは、インジウムスズオキシドアノードであり；HILは、Plextronics Inc. から入手可能な正孔注入材料の層であり；HTLは、以下に列挙されるモノマーの国際公開第00/53656号に開示されるような Suzuki 重合によって形成される正孔輸送ポリマーHT1を含む正孔輸送層であり；ELは、以下に列挙されるモノマーの国際公開第00/53656号に開示されるような Suzuki 重合によって形成されるホストポリマーホスト1の75mol%、24.5mol%のりん光緑色エミッタPG1および0.5mol%のりん光橙色エミッタPO1を含む発光層であり；カソードは、金属フッ化物およびアルミニウムの二層を含むカソードである。 20

【0184】

HIL、HTLおよびELのそれぞれは、溶媒中の溶液からの配合物をスピンコーティングすることによって形成された。HT1の堆積後、このポリマー中に存在する架橋性ベンゾシクロブタン基は、発光層ELの構成成分のスピンコーティング時に、HTLの溶解を防止するために加熱によって架橋された。

【0185】

白色発光デバイスは、発光層中の青色発光材料を提供することによって、または別の青色発光層を提供することによって形成されてもよい。蛍光青色発光層および1つ以上のりん光層を有するデバイスは、M. Kondakova et al. J. Appl. Phys. 2010, 107, 014515 および G. Schwartz et al., Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1319-1333 に記載されている。

【0186】

複数の発光層が溶液堆積方法によって形成される場合、形成される第1の発光層は、続く層の溶液堆積時にその層の溶解を防止するために架橋されてもよい。

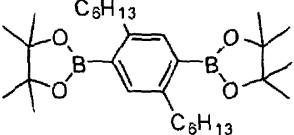
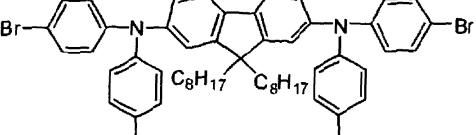
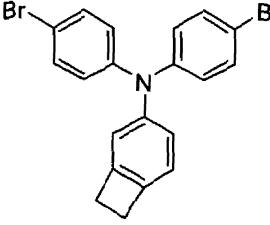
【0187】

一般的なデバイスプロセス

ITOを保持する基板は、UV / オゾンを用いて清浄された。正孔注入層は、Plextronics, Inc. から入手可能な正孔注入材料の水性配合物をスピンコーティングすることによって形成された。正孔輸送層HT1またはHT2を、スピンコーティングによって 20 nm の厚さに形成して、加熱によって架橋された。発光層は、o-キシレン溶液からスピンコーティングによって 75 nm の厚さに発光配合物を堆積させることによって形成された。カソードは、金属フルオライドの第1の層を約 2 nm の厚さに、アルミニウムの第2の層を約 200 nm の厚さに、任意の第3の銀の層をエバボレーションによって形成した。 40

【0188】

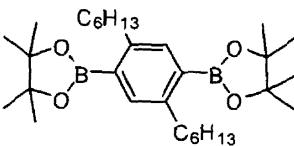
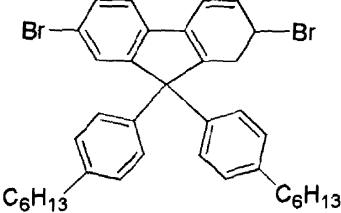
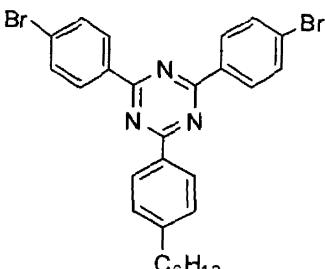
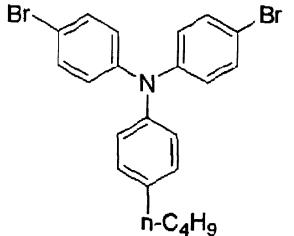
【表2】

モノマー	Mol %	
	50	10
	42.5	
	7.5	20

ホスト1

【0189】

【表3】

モノマー	Mol %
	50
	20
	20
	10
	30

分子量の特徴を表2に記録する。(G P C、ポリスチレン標準に対して)。

【0190】

サンプルは、6 mlのG P C等級T H F中の2 mgのポリマー(250 p p mのB H Tで安定化された)を溶解させることによって調製された。注入堆積は200 μ l(注入ループ)であって、流量1 ml/分、オーブン温度35、分離のためには3 x 5 μ mのMixed B P L g e 1 3 0 0(7.5 mmのカラム、5 μ mのGuardカラム付き)を使用した。引用符付きのすべてのG P Cデータは、狭いポリスチレン標準に関する(Polymer Laboratoriesから入手したまま使用した)。

【0191】

【表4】

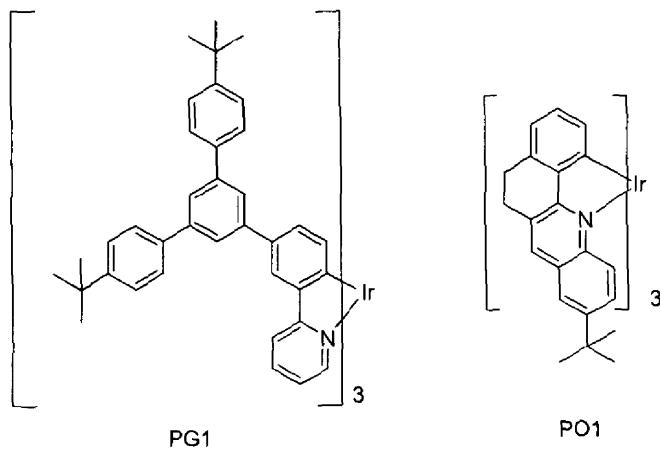
表 2.GPC データ(ポリスチレン標準に対して)

名称	GPC/ダルトン			
	Mw	Mp	Mn	Pd
HT1	361,000	317,000	38,000	9.55
ホスト1	407,000	373,000	140,000	2.91

デバイス実施例 1 に使用されるエミッタ

【 0 1 9 2 】

【化 2 5】



P G 1 はりん光緑色エミッタであり、P O 1 は約 582 nm のピークフォトルミネッセンス波長を有するりん光橙色エミッタである。

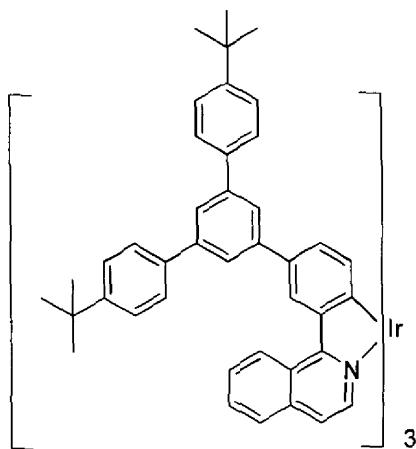
【 0 1 9 3 】

比較例 1

比較のために、エミッタ P O 1 を比較エミッタ 1 で置き換える以外、実施例 1 を参照して記載されたようにデバイスを形成させ、これは約 618 nm のピークフォトルミネッセンス波長を有するりん光赤色エミッタである。

【 0 1 9 4 】

【化 2 6】



比較エミッタ 1

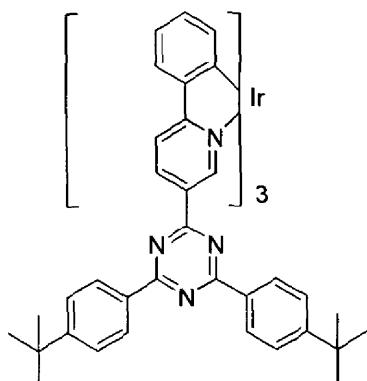
比較實施例 2

比較の目的のために、エミッタ P O 1 を比較エミッタ 2 で置き換える以外、実施例 1 を

参照して記載されるようにデバイスを形成したが、これは約 592 nm のピークフォトルミネッセンス波長を有する。

【 0 1 9 5 】

【化 2 7】



比較エミッタ 2

デバイスは上記の一般セクションにおいて記載される通りに製作した。HT1は、正孔輸送層として使用した。発光層の組成を以下の表3に示す。

【 0 1 9 6 】

【表 5】

表 3

発光層の組成(%w/w)			
	ホスト 1	PG1	赤色エミッタ
本発明のデバイス実施例 1	75	24.5	0.5
比較デバイス実施例 1	75	24	1
比較デバイス実施例 2	75	24.5	0.5

デバイス結果は、表 4 に以下に示す。すべての測定は、 1000 cd/m^2 のデバイス明るさにて行った。

〔 0 1 9 7 〕

【表6】

表 4

1,000cd/m ² でのデバイス性能					
	EQE(%)	効率(Cd/A)	効率(L/W)	駆動電圧(V)	CIE(x,y)
本発明のデバイス実施例 1	17.84	50.58	41.39	3.82	0.453, 0.522
比較デバイス 1	15.02	27.81	20.98	4.16	0.453, 0.522
比較デバイス 2	18.61	52.97	40.74	4.11	0.461, 0.515

本発明のデバイス実施例 1 の外部量子効率 (EQE) 、アンペアあたりのカンデラ効率およびワットあたりのルーメン効率はすべて、比較例 1 よりも高く、本発明のデバイスの

実施例 1 の駆動電圧は低いことがわかる。

【 0 1 9 8 】

可視スペクトルにおける色に対する人の目の感受性は、約 560 nm にピークを有する曲線に従う。いかなる理論にも束縛されないが、より高い効率は、りん光橙色エミッタ PO1 によって達成されるが、これは人の目が、比較エミッタ 1 を含有する比較デバイスによって発光される光よりもこの材料によって発光される光に対してより感受性であるためであると考えられる。

〔 0 1 9 9 〕

表5に見られるように、本発明の実施例PO1のLUMOは、ホストポリマーホスト1のLUMOに比べて浅い180meVである。比較実施例1のLUMOは200meV深い。いかなる理論にも束縛されないが、比較例1のエミッタの深いLUMO準位は、電子捕捉およびより高い駆動電圧を生じると考えられる。

〔 0 2 0 0 〕

〔表7〕

表 5: エミッタおよびホスト 1 の HOMO/LUMO 準位

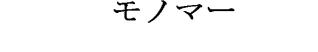
	HOMO(eV)	LUMO(eV)	LUMO(ホスト) 1)-LUMO(エミッタ)(meV)
本発明の実施例 PO1	-5.24	-2.53	180
比較例 1	-5.23	-2.9	-200
比較例 2	-5.1	-2.8	-90
ホスト 1	範囲外	-2.71	na

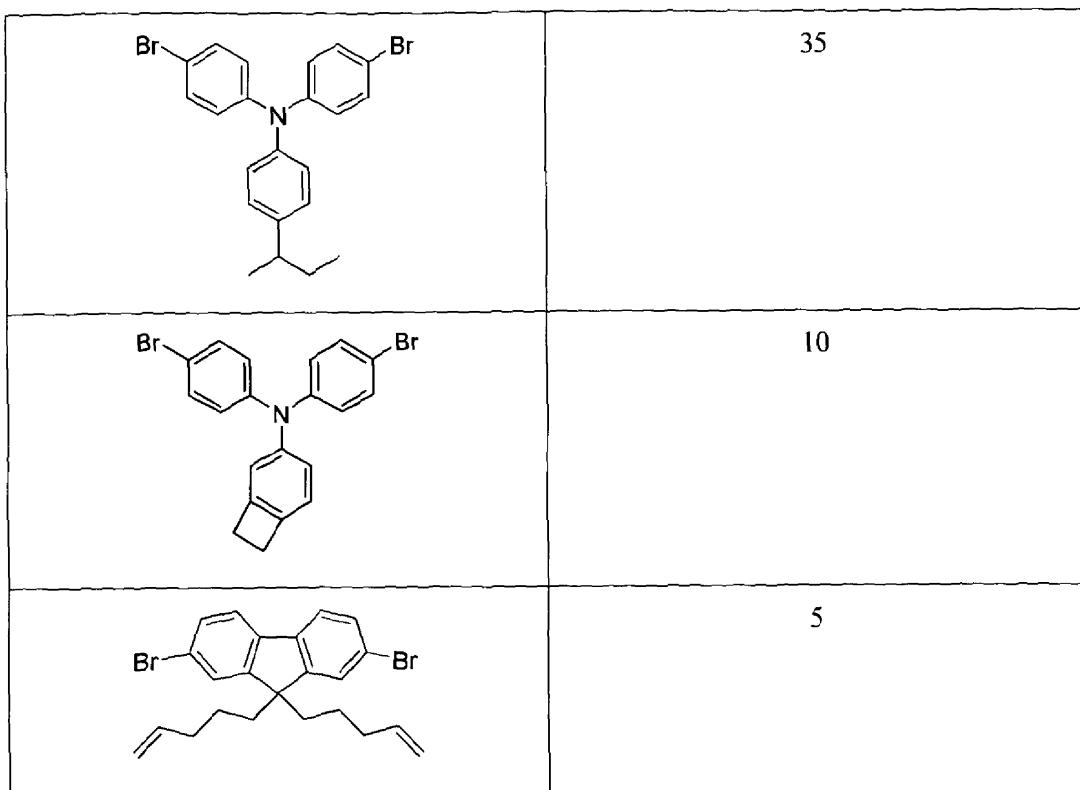
デバイス実施例2：りん光白色デバイス

HT 2

【 0 2 0 1 】

【表8】

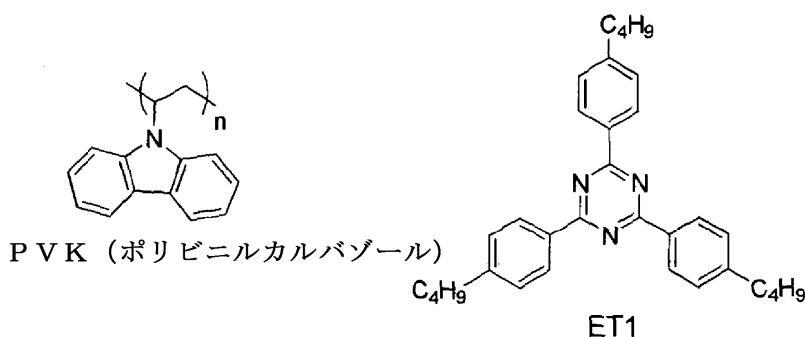
モノマー	Mol %
	50



発光層中のホストとして使用される材料

【 0 2 0 2 】

【化 2 8】



PVK (Sigma-Aldrich, 平均M_w 1,100,000 Dalton) は、クロロベンゼンからメタノールへの沈澱によってさらに精製された。ET1は、国際公開第2008/025997号に開示される一般的手順に従って合成した。

【 0 2 0 3 】

【表9】

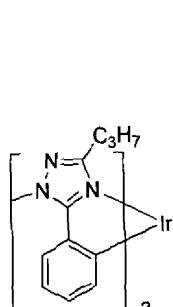
表6:GPCデータ(ポリスチレン標準に対して)

名称	GPC / ダルトン			
	Mw	Mp	Mn	Pd
HT2	193,000	161,000	39,400	4.91

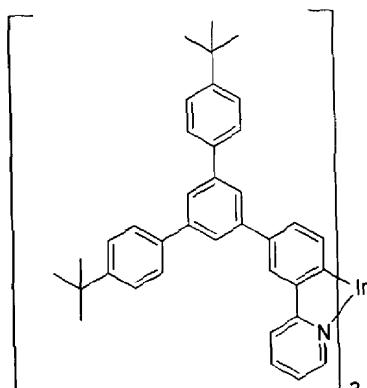
デバイス実施例 2 に使用されるエミッタ

【0204】

【化29】

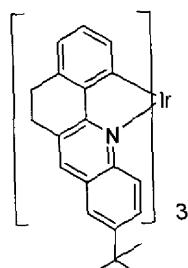


PB1

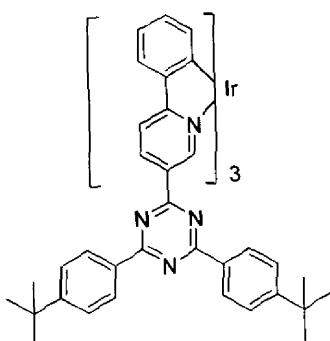


PG1

10



PO1



比較エミッタ 2

20

デバイスは、一般的なセクションに記載されるように製作した。HT2は、正孔輸送層として使用した。発光層の組成を以下の表7に示す。

【0205】

30

【表10】

表7

	発光層の組成(%w/w)					
	PVK	ET1	PB1	PG1	PO1	比較エミッタ 2
本発明のデバイス実施例2	68.7	20	10	0.9	0.4	0
比較デバイス実施例2	68.7	20	10	0.9	0	0.4

40

デバイス結果を表8において以下に示す。すべての測定は、1000 cd/m²のデバイス明るさにて行った。デバイス実施例2の外部量子効率(EQE)、アンペアあたりのカンデラ効率およびワットあたりのルーメン効率はすべて、比較例2よりも高かったことがわかる。

【0206】

【表 1 1】

表 8

	1,000cd/m ² でのデバイス性能				
	EQE(%)	効率 (Cd/A)	効率 (Lm/W)	駆動電圧(V)	CIE(x,y)
本発明のデバイス実施例 2	13	34	12	9	0.391, 0.44
比較デバイス実施例 2	12	29	9.5	9.6	0.388, 0.407

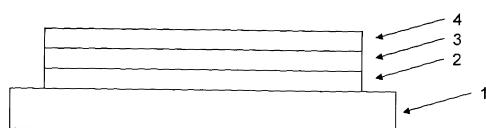
発光材料およびホストのHOMOおよびLUMO準位を比較した場合、それらは、同じ測定技術および条件（例えば同じ電解質および参照電極および温度を用いるサイクリックボルタントリリーによってゲストおよびホストの両方を測定することによって、またはUPS分光法によってゲストおよびホストの両方を測定することによって）を用いて測定されなければならないことに留意する。

【0207】

本明細書に開示される特徴の種々の改変、代替および／または組み合わせは、以下の特許請求の範囲に記載されるような本発明の範囲から逸脱することなく、当業者に明らかであることが理解される。

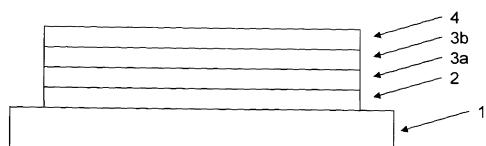
【図 1】

Figure 1



【図 2】

Figure 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 05 B 33/12 (2006.01) C 08 G 61/12
H 05 B 33/12 C

(74)代理人 100119253
弁理士 金山 賢教
(74)代理人 100124855
弁理士 塚倉 道明
(74)代理人 100129713
弁理士 重森 一輝
(74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司
(74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
(74)代理人 230105223
弁護士 城山 康文
(72)発明者 シュテウデル, アネット
イギリス・ケンブリッジシャー・CB23・6DW、キャンボーン・ビジネス・パーク・ビルディング・2020、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2008-195930 (JP, A)
特開2011-077032 (JP, A)
特表2011-512424 (JP, A)
国際公開第2009/157424 (WO, A1)
特開2011-171269 (JP, A)
国際公開第2007/108327 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51/50
H 05 B 33/12
H 05 B 33/26