

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6139405号
(P6139405)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 101/12	(2006.01) CO8L 101/12
CO8G 61/12	(2006.01) CO8G 61/12
CO8G 73/02	(2006.01) CO8G 73/02
CO8L 65/00	(2006.01) CO8L 65/00
CO8L 79/02	(2006.01) CO8L 79/02

請求項の数 20 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-515961 (P2013-515961)
(86) (22) 出願日	平成23年6月24日 (2011.6.24)
(65) 公表番号	特表2013-531100 (P2013-531100A)
(43) 公表日	平成25年8月1日 (2013.8.1)
(86) 国際出願番号	PCT/GB2011/000962
(87) 国際公開番号	W02011/161425
(87) 国際公開日	平成23年12月29日 (2011.12.29)
審査請求日	平成26年6月2日 (2014.6.2)
審判番号	不服2016-646 (P2016-646/J1)
審判請求日	平成28年1月14日 (2016.1.14)
(31) 優先権主張番号	1010743.1
(32) 優先日	平成22年6月25日 (2010.6.25)
(33) 優先権主張国	英国(GB)
(31) 優先権主張番号	1010742.3
(32) 優先日	平成22年6月25日 (2010.6.25)
(33) 優先権主張国	英国(GB)

(73) 特許権者	597063048 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド イギリス国、ビーイー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	100114188 弁理士 小野 誠
(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機発光デバイスおよび方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の式 (IIb) で表される繰り返し単位を含む三重項受容オリゴマーまたはポリマーと、蛍光発光ポリマーと、を含む組成物であって、



(式中、「T A U」は三重項受容単位を、「スペーサー」はスペーサー基を表し、mは少なくとも2である。)

ここで、T₁ E > T₁ Aであり、

10

T₁ E は、蛍光発光ポリマーの三重項励起状態のエネルギー準位を表し、

T₁ A は、三重項受容オリゴマーまたはポリマーの三重項励起状態のエネルギー準位を表す、前記組成物。

【請求項2】

スペーサーがアリーレン基またはヘテロアリーレン基から選択される、請求項1に記載の組成物。

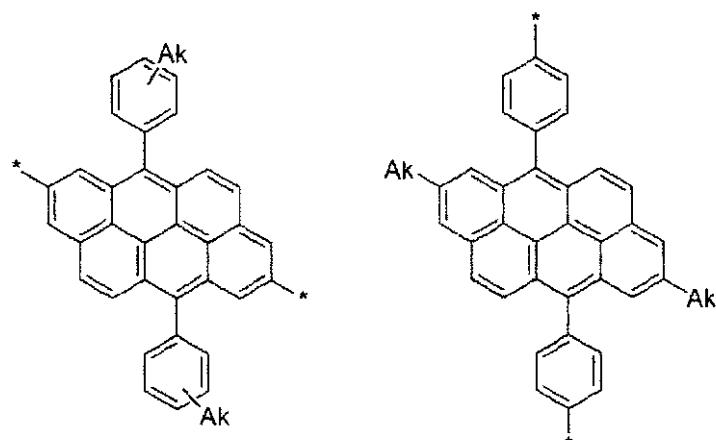
【請求項3】

スペーサーが置換されているフェニル、ビフェニルまたはフルオレンから選択される、請求項2に記載の組成物。

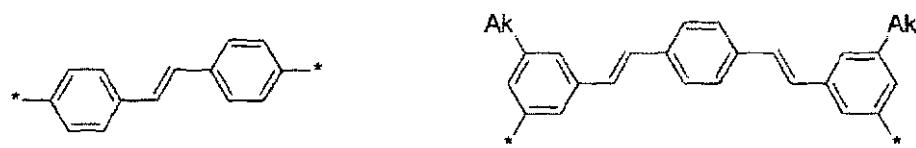
【請求項4】

20

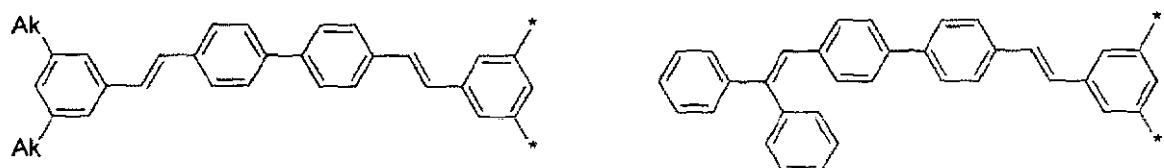
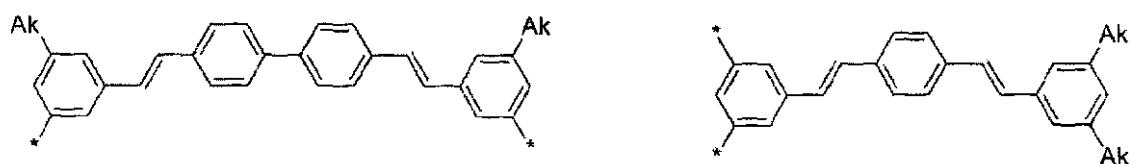
前記三重項受容オリゴマーまたはポリマーがポリマーであり、前記TAUが以下の式で表される繰り返し単位から選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。



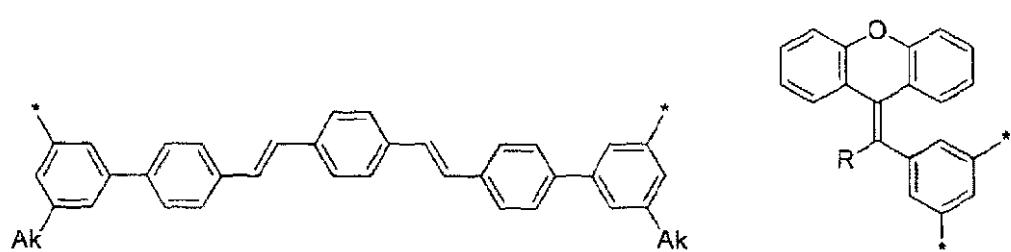
10



20



30

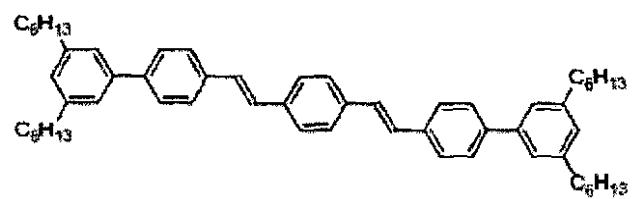


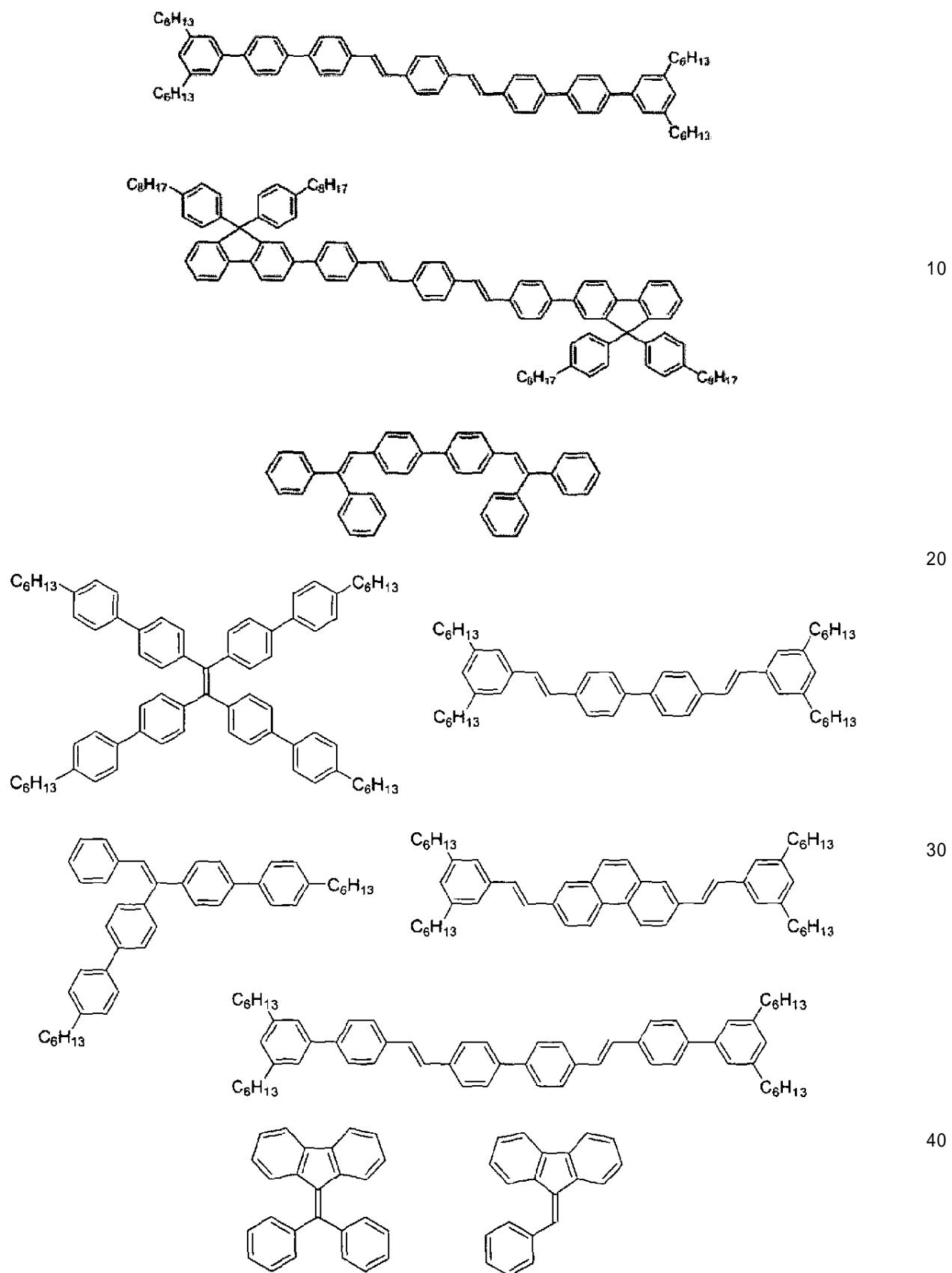
(式中、*は、繰り返し単位を連結してポリマー鎖にするための連結点を示し、Akはアルキル、Rは、Hまたは置換基である)

40

【請求項5】

前記三重項受容オリゴマーまたはポリマーがポリマーであり、前記TAUが以下の式で表される化合物の一つから形成される繰り返し単位である、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。





【請求項 6】

該三重項受容単位が、1以上 の可溶化基で置換されている、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

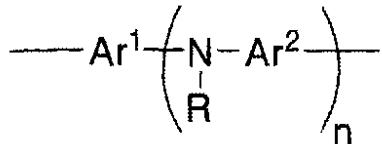
該可溶化基がアルキルおよびアルコキシから選択される、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

該発光ポリマーがアリールアミン繰返し単位を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

該アリールアミン繰返し単位が、以下の式 (V) で表される単位である、請求項 8 に記載の組成物。



10

(V)

(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、置換されてもよいアリール基またはヘテロアリール基であり、 n は、1 以上であり、 R は、H または置換基である。)

【請求項 10】

n が 1 または 2 である、請求項 9 に記載の組成物。

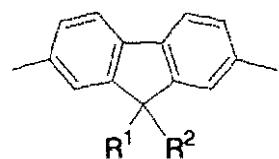
【請求項 11】

該発光ポリマーがアリールまたはヘテロアリール繰返し単位を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 12】

該発光ポリマーが、以下の式 (IV) の繰返し単位を含む、請求項 11 に記載の組成物。



30

(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、連結されて、環を形成することができる。)

【請求項 13】

400 ~ 500 nm の範囲のフォトルミネセント発光ピーク波長を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

該三重項受容単位がペリレンを含まない、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 15】

溶媒および請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物を含む配合物。

【請求項 16】

陽極と、陰極と、陽極および陰極の間の発光層とを含む、有機発光デバイスであって、該発光層は請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物を含む、該有機発光デバイス。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の有機発光デバイスを形成する方法であって、請求項 15 に記載の配合物を堆積させるステップおよび溶媒を蒸発させるステップを含む、該方法。

【請求項 18】

50

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の、三重項受容単位および発光ポリマーを含む組成物における、発光ポリマーによって発生した三重項励起子を受容するための単位の使用。

【請求項 19】

該三重項受容単位は、発光ポリマーによって発生した三重項励起子をクエンチする、請求項 18 に記載の使用。

【請求項 20】

該三重項受容単位は、発光ポリマーから三重項受容単位に移動した三重項励起子の三重項 - 三重項消滅を媒介する、請求項 18 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本願は、2010年6月25日出願の英国特許出願第1010741.5号、2010年6月25日出願の英国特許出願第1010742.3号、2010年6月25日出願の英国特許出願第1010745.6号、2010年6月25日出願の英国特許出願第1010743.1号および2011年1月31日出願の英国特許出願第1101642.5号の優先権を主張するものである。前述の優先権を形成する出願のそれぞれの内容は、それら全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、有機発光組成物、有機発光組成物を含有するデバイス、および前記デバイスの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

有機発光ダイオード、有機光起電デバイス、有機光検出器、有機トランジスタおよびメモリアレイデバイスなどのデバイスにおいて使用するための、活性な有機材料を含む電子デバイスは、ますます注意を集めている。有機材料を含むデバイスは、低重量、低消費電力および可撓性などの利益を提供する。

【0004】

さらに、可溶性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処理、例えばインクジェット印刷またはスピンドルコーティングの使用が可能になる。

30

【0005】

一般的な有機発光デバイス（「OLED」）は、酸化インジウムスズ（「ITO」）などの透明陽極でコーティングされたガラスまたはプラスチック基板上に製作される。第1の電極上に、少なくとも1つのエレクトロルミネセント有機材料の薄膜の層が配される。最後に、エレクトロルミネセント有機材料の層の上に、陰極が配される。陽極とエレクトロルミネセント層の間、および / または陰極とエレクトロルミネセント層の間には、電荷輸送層、電荷注入層または電荷阻止層を配することができる。

【0006】

操作中、陽極を介して正孔がデバイスに注入され、陰極を介して電子がデバイスに注入される。正孔および電子は、有機エレクトロルミネセント層内で組み合わされて励起子を形成し、次にこの励起子が放射減衰して発光する。

40

【0007】

WO 90/13148 では、有機発光性材料は、ポリ（フェニレンビニレン）などの共役ポリマーである。米国特許第4,539,507号では、有機発光性材料は、トリス-（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（「Alq₃」）などの低分子材料として公知のクラスの材料である。

【0008】

これらの材料は、一重項励起子（蛍光）の放射減衰によってエレクトロルミネンスを生じるが、スピンドル統計によれば、励起子の最大 75 % が、非放射減衰する三重項励起子であり、すなわち蛍光 OLED では量子効率がわずか 25 % になり得ることが決定付けられ

50

ている。例えば、Chem. Phys. Lett.、1993年、210、61頁、Nature(ロンドン)、2001年、409、494頁、Synth. Met.、2002年、125、55頁およびその参考文献を参照。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

相対的に長寿命の三重項励起状態を有することができる三重項励起子の存在は、三重項と三重項または三重項と一重項の相互反応の結果、OLEDの寿命にとって有害になり得るとされている(「寿命」は、OLEDとの関連において本明細書で使用される場合、一定電流におけるOLEDの輝度が、最初の輝度値から、50%だけ低下するのにかかる時間の長さを意味し、「寿命」は、三重項励起状態の寿命の状況において本明細書で使用される場合、三重項励起子の半減期を意味する)。 10

【0010】

WO2005/043640は、有機発光デバイスにおいて、ペリレン誘導体を有機発光性材料とブレンドすることによって、デバイスの寿命がわずかに延長され得ることを開示している。しかし、ペリレン誘導体の濃度がより高いと寿命が改善されると同時に、これにより、発光スペクトルにおいて著しい赤色シフトが生じる。

【0011】

米国特許出願第2007/145886号は、三重項と三重項または三重項と一重項の相互反応を防止または低減するために、三重項をクエンチする材料を含むOLEDを開示している。 20

【0012】

米国特許出願第2005/095456号は、ホスト材料、色素または顔料、およびその色素または顔料の吸収エッジのエネルギー準位よりも高いエネルギー準位の吸収エッジを示す添加物を含む発光層を有するOLEDを開示している。

【0013】

OLEDは、ディスプレイおよび照明適用のために高い将来性を有する。しかし依然として、これらのデバイスの性能を改善する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

第一の態様では、本発明は、蛍光発光ポリマーおよび三重項受容単位を含む組成物を提供する。 30

【0015】

任意選択の一変形態では、三重項受容単位は、発光ポリマーおよび組成物の任意の他の1つまたは複数の成分と混合された三重項受容化合物である。

【0016】

別の任意選択の変形態では、三重項受容単位は、発光ポリマーまたは組成物の任意の他の1つもしくは複数の成分に結合している。

【0017】

任意選択により、組成物は、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1つを含み、三重項受容単位は、正孔輸送材料、電子輸送材料および発光ポリマーの少なくとも1つに結合している。 40

【0018】

任意選択により、三重項受容単位は、発光ポリマーに結合している。

【0019】

任意選択により、発光ポリマーは、発光繰返し単位、ならびに電子輸送をもたらす繰返し単位および正孔輸送をもたらす繰返し単位の少なくとも1つを含み、三重項受容材料は、発光繰返し単位、電子輸送をもたらす繰返し単位および正孔輸送をもたらす繰返し単位の少なくとも1つに結合している。

【0020】

10

20

30

40

50

任意選択により、三重項受容単位は、発光ポリマーの主鎖中の繰返し単位、または発光ポリマーの側鎖基もしくは末端基である。

【0021】

任意選択により、三重項受容単位は、1つまたは複数の可溶化基で置換されている。

【0022】

任意選択により、可溶化基は、アルキルおよびアルコキシから選択される。

【0023】

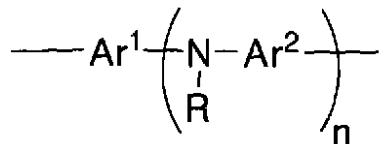
任意選択により、発光ポリマーは、アリールアミン繰返し単位を含む。

【0024】

任意選択により、アリールアミン繰返し単位は、式(V)の単位である。

【0025】

【化1】



(V)

式中、Ar¹およびAr²は、任意選択により置換されているアリール基またはヘテロアリール基であり、nは、1以上、好ましくは1または2であり、Rは、Hまたは置換基である。

【0026】

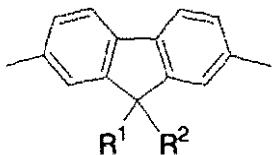
任意選択により、ポリマーは、アリールまたはヘテロアリール繰返し単位を含む。

【0027】

任意選択により、ポリマーは、式(IV)の繰返し単位を含む。

【0028】

【化2】



(IV)

式中、R¹およびR²は、独立に、Hまたは置換基であり、R¹およびR²は、連結されて、環を形成することができる。

【0029】

任意選択により、三重項受容材料は、少なくとも0.1mol%の量で存在する。

【0030】

任意選択により、組成物は、400~500nmの範囲のフォトルミネセント発光ピーク波長を有する。

【0031】

任意選択により、三重項受容単位は、ペリレンを含まない。

【0032】

第2の態様では、本発明は、溶媒および第1の態様の組成物を含む配合物を提供する。

【0033】

第3の態様では、本発明は、陽極と、陰極と、陽極および陰極の間の、第1の態様の組成物を含む発光層とを含む、有機発光デバイスを提供する。

【0034】

10

20

30

40

50

第4の態様では、本発明は、第2の態様の配合物を堆積させるステップおよび溶媒を蒸発させるステップを含む、第3の態様の有機発光デバイスを形成する方法を提供する。

【0035】

第5の態様では、本発明は、三重項受容単位および発光ポリマーを含む組成物において、発光ポリマーによって発生した三重項励起子を受容するための単位の使用を提供する。

【0036】

三重項受容単位および発光ポリマーは、本発明の第1の態様に関して記載した通りであり得る。

【0037】

任意選択により、第5の態様によれば、三重項受容単位は、発光ポリマーと物理的に混合されている。

10

【0038】

任意選択により、第5の態様によれば、三重項受容単位は、発光ポリマーに化学的に結合している。

【0039】

任意選択により、第5の態様によれば、三重項受容単位は、発光ポリマーによって発生した三重項励起子をクエンチする。

【0040】

任意選択により、第5の態様によれば、三重項受容単位は、発光ポリマーから三重項受容単位に移動した三重項励起子の三重項 - 三重項消滅を媒介する。

20

【0041】

本発明の第1の態様では、本発明は、三重項受容単位が実質的に発光しない組成物に関するこを理解されよう。発光ポリマーの励起 - 重項状態のエネルギー準位 (S_1) は、発光ポリマーの S_1 エネルギー準位から三重項受容材料の S_1 準位への一重項励起子の任意の実質的な移動を防止するために、対応する三重項受容単位のエネルギー準位以下であり、好ましくはこのエネルギー準位未満である。

【0042】

「三重項受容単位」は、本明細書で使用される場合、発光ポリマーから三重項励起子を受け取ることができる単位を意味する。三重項受容単位は、効率的に機能するために、発光単位の三重項励起状態のエネルギー準位よりもエネルギーが低い、三重項励起状態のエネルギー準位 T_1 を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】三重項クエンチの概略図である。

【図2】第1の三重項 - 三重項消滅機構の概略図である。

【図3】第2の三重項 - 三重項消滅機構を示す図である。

【図4】本発明の一実施例による有機発光デバイスを示す図である。

【図5】例示的デバイスおよび比較用デバイスの外部量子効率対電圧のグラフである。

【図6】例示的デバイスおよび比較用デバイスの三重項密度を示すグラフである。

【図7】時間分解エレクトロルミネセンスのグラフである。

40

【図8】例示的デバイスおよび比較用デバイスの外部量子効率対時間のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0044】

本発明者らは、デバイスの寿命の短縮を引き起こす経路による減衰を低減または排除するため、三重項励起子の減衰を引き起こし得るいくつかの経路を同定した。これには、三重項励起子がクエンチ過程によって非放射減衰する経路、および三重項励起子が三重項 - 三重項消滅して、非放射クエンチ経路と比較して、より良好なデバイス効率を提供することができる遅延蛍光をもたらす経路が含まれる。

【0045】

三重項クエンチ

50

図1は、例示的なOLEDの第1のエネルギー移動機構を示す。疑わしさを回避するために、本明細書では図1を含むエネルギー準位の図には、目盛りを記載していない。図1は、一重項励起状態のエネルギー準位 S_{1E} および一重項基底状態のエネルギー準位 S_{0E} を有する発光ポリマーが配されたOLEDのエネルギー移動を示している。エネルギー S_{1E} を有する一重項励起子は、図1の S_{1E} と S_{0E} の間の実線矢印によって示した蛍光発光 $h\nu$ によって減衰する。三重項と三重項励起子の相互反応または三重項と一重項励起子の相互反応は、発光ポリマーの上に、「超励起」状態を作り出すことができる。いかなる理論にも拘泥するものではないが、発光ポリマー上にこれらの高エネルギーの「超励起」状態が形成されることは、ポリマーの操作寿命にとって有害になり得ると思われる。しかし、 T_{1E} より低い励起三重項状態のエネルギー準位 T_{1A} を有する三重項受容単位を提供することによって、クエンチのために三重項励起子を三重項受容単位に移動させることができることが可能になり、これは、図1の点線で示したスピン禁制過程である T_{1E} から S_{0E} への放射減衰の代替となる。 S_1 および T_1 準位は、それぞれ蛍光およびリン光スペクトルから測定され得る。

【0046】

この実施例の三重項受容単位は、 S_{1E} から S_{1A} への一重項励起子の移動を実質的または完全に防止するために、一重項励起状態のエネルギー準位 S_{1E} よりも高い一重項励起状態のエネルギー準位 S_{1A} を有する。好ましくは、 S_{1A} は、励起子の任意の実質的な逆移動を防止するために、 S_{1E} より少なくとも kT 高いエネルギーにある。同様に、 T_{1E} は、好ましくは T_{1A} より少なくとも kT 高いエネルギーにある。エネルギー準位 S_{1A} は S_{1E} より高いことが好ましいが、このことは三重項の吸収が生じるのに必須ではないことを理解されよう。

【0047】

三重項 - 三重項消滅

図2は、例示的なOLEDの第2のエネルギー移動機構を示す。

【0048】

この実施形態によれば、2つの三重項受容単位間の相互作用によって引き起こされる三重項 - 三重項消滅(TTA)は、最大 $2 \times T_{1A}$ (T_{1A} は、三重項受容材料の三重項励起状態のエネルギー準位を表す)のエネルギーを有する、三重項 - 三重項消滅型の一重項励起子をもたらす。2つの三重項受容単位のうち第1の三重項受容単位上に形成されたこの一重項励起子は、 S_{1A} および S_{1E} よりも高いエネルギーにあるエネルギー準位 S_{nA} を有しており、したがってこの一重項励起子は S_{1A} に移動し、次に S_{1E} に移動することができ、そこから光 $h\nu$ が遅延蛍光として発光され得る。2つの三重項受容単位のうち第2の三重項受容単位上にある三重項励起子は、基底状態 T_{0A} に減衰し得る。

【0049】

最初に、 T_{1E} で形成された三重項励起子は、 T_{1A} に移動する。 T_{1E} よりも低いエネルギー準位 T_{1A} を有する三重項受容材料を提供することによって、 T_{1E} から T_{1A} への励起子の急速な移動が生じ得る。この移動は、図1の点線矢印で示したスピン禁制過程である T_{1E} から S_{0E} への三重項励起子の減衰速度と比較して、相対的に急速である。 T_{1E} と T_{1A} の間のエネルギーギャップは、好ましくは、 T_{1A} から T_{1E} への励起子の逆移動を回避するために、 kT より大きい。同様に、 S_{1A} と S_{1E} の間のエネルギーギャップは、好ましくは、 S_{1E} から S_{1A} への励起子の逆移動を回避するために、 kT より大きい。

【0050】

三重項 - 三重項消滅と競合する T_{1A} 上の三重項励起子の減衰経路は、図1に関して先に記載した、 S_{0A} への非放射(クエンチ)経路である。 S_{0A} への減衰ではなくTTAの可能性を最大限にするために、いくつかの対策を取ることができる。特に、

i) 三重項吸収材料は、 T_{1A} 上の三重項励起子が、相対的に長い寿命 T_A を有するように選択することができる。相対的に長い寿命とは、 S_{0A} への減衰速度が相対的に緩慢であることを意味するだけでなく、TTAの確率が相対的に高いことを意味している。

ii) 発光層における三重項吸収材料の濃度は、相対的に高く、例えば1mol%超、例えば1~10mol%の範囲であってよい。

10

20

30

40

50

i i i) 2つ以上の三重項受容材料は、例えば式(I I)の単位に関して以下に記載の通り、近接して配されることができる。

【 0 0 5 1 】

これらの対策のそれぞれは、単独で、または組み合わせて使用することができる。

【 0 0 5 2 】

図3は、例示的なO L E Dの第3のエネルギー移動機構を示す。

【 0 0 5 3 】

この場合、三重項 - 三重項消滅は、三重項受容単位上に位置するエネルギー T_{1A} の三重項励起子と、発光ポリマー上に位置するエネルギー T_{1E} の三重項励起子との間で生じる。これによって、最大 $T_{1E} + T_{1A}$ のエネルギーを有する三重項 - 三重項消滅型の一重項励起子(T T A S)がもたらされることを理解されよう。この一重項励起子のエネルギー準位 S_{nA} は S_{1E} よりも高く、したがってエネルギー準位 S_{nA} は、そのエネルギーを S_{1A} に移動し、 S_{1A} から S_{1E} に移動することができ、そこから光 $h\nu$ が遅延蛍光として発光され得る。

10

【 0 0 5 4 】

図2および3では、エネルギー準位 S_{1A} は S_{1E} より高いことが好ましいが、このことは三重項の吸収が生じるのに必須ではないことを理解されよう。

【 0 0 5 5 】

いかなる理論にも拘泥するものではないが、O L E D駆動中に形成される、発光ポリマー上の超励起状態の形成を回避することによって、デバイスの寿命が改善され得ると思われる。さらに、安定な遅延蛍光を生成するT T Aを発生する三重項受容単位を利用することによって、三重項励起子がクエンチされるデバイス(図1に示した通り)と比較して、または遅延蛍光の強度が初期のO L E D駆動後に急激に低下し得る、三重項受容単位が存在しないデバイスと比較して、効率を改善する可能性がある。

20

【 0 0 5 6 】

三重項をクエンチする機構および前述の2つのT T A機構の2つまたは3つすべては、同じデバイス内で生じ、T T Aの2つの機構のそれからの遅延蛍光の量は、発光材料の濃度、三重項受容単位の濃度、ならびに発光単位および三重項受容単位上の三重項励起子の励起状態の寿命などの因子に依存して決まるこことを理解されよう。図2に関して先に記載した対策を用いて、T T Aの可能性を増大することができる。

30

【 0 0 5 7 】

発光材料から三重項受容材料への三重項励起子の移動速度定数は、三重項励起子のクエンチの速度定数を超えるように選択することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の発光組成物からの発光には、前述の遅延蛍光、ならびに発光材料上の正孔および電子の再結合から直接生じる蛍光(「即発蛍光」)が含まれ得る。

【 0 0 5 9 】

当業者は、例えば即発蛍光後の発光組成物からの発光を測定することによって、発光組成物から放出された光における遅延蛍光の存在を決定付ける方法を認識されよう。

【 0 0 6 0 】

発光組成物を含むO L E Dの場合、遅延蛍光は、T T A過程から、または相対的に長い寿命のトラップ電荷の再結合から生じ得る。T T A過程は、Popovic, Z. D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small molecule based organic light emitting diodes: evidence for triplet-triplet annihilation and recombination centre mediated light generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510-5 (2005年)に詳説されている通り、負バイアスの短いスパイクを印加すると同時に遅延蛍光の強度を測定することによって、トラップ電荷の再結合過程と区別することができる。負バイアスが、遅延蛍光の強度に対して持続的効果を

40

50

もたない場合、TTAが示唆される（バイアスの除去後に遅延蛍光が低下する、トラップ電荷の再結合から生じる非即発蛍光とは反対）。

【0061】

三重項受容単位

使用される三重項受容単位は、発光ポリマーおよび発光組成物の任意の他の成分に化学的には結合しないが、物理的に混合される化合物であつてよい。あるいは、三重項受容単位は、直接的にまたはスペーサー基を介して組成物の成分に結合することができ、特に共有結合することができる。

【0062】

三重項受容単位が発光ポリマーとブレンドされる場合、その単位は、好ましくは可溶化基で置換されている。

【0063】

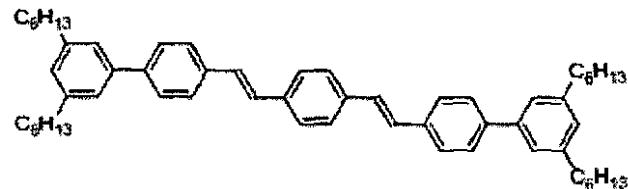
例示的な三重項受容化合物には、1つまたは複数の単環式または多環式環を含み、任意選択により1つまたは複数のアルケニル基またはアルキニル基を含む芳香族または複素芳香族化合物、例えばアントラセンおよびアンタントレンおよびその誘導体などの多環芳香族炭化水素；モノ-またはジスチリルアリールおよびジスチリルベンゼン、ジスチリルビフェニル、スチルベン、フルベン、ジベンゾフルベンなどのその誘導体、シクロオクタテトラエンなどの環式ポリエンを含む線状ポリエン（2～6個のアルケン）、ならびにその内容全体が参照によって本明細書に組み込まれるHand book of Photochemistry、第2版、Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hugに記載のさらなる材料が含まれる。各前記化合物は、任意選択により置換されていてよく、例えばアルキル基で置換されていてよい。一実施形態では、三重項受容単位は、12個を超えるsp²混成炭素原子を含む多環式芳香族炭化水素単位を含まない。

【0064】

例示的なモノ-およびジ-スチリルアリール化合物には、以下が含まれる。

【0065】

【化3】

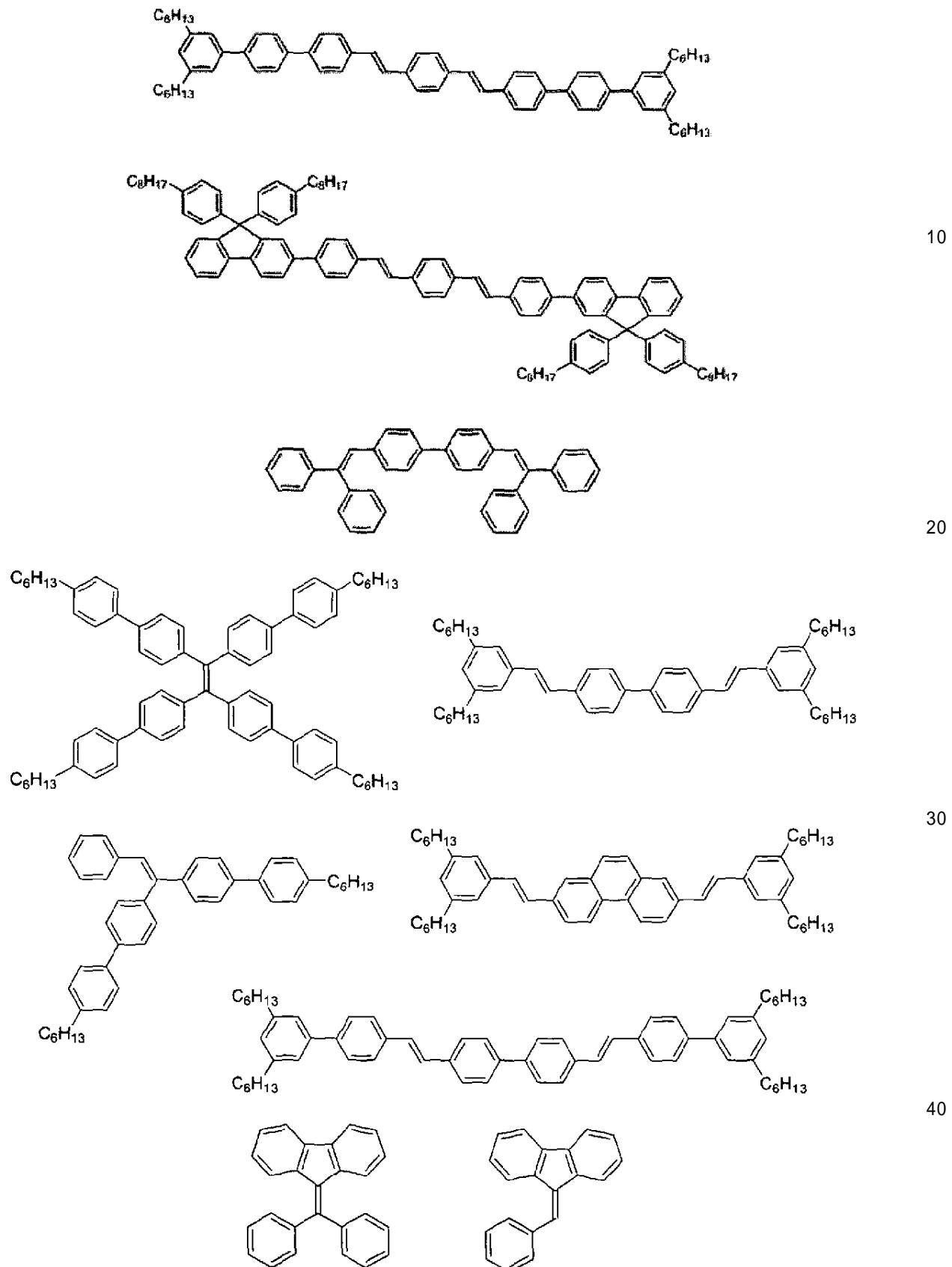


10

20

30

【化3】

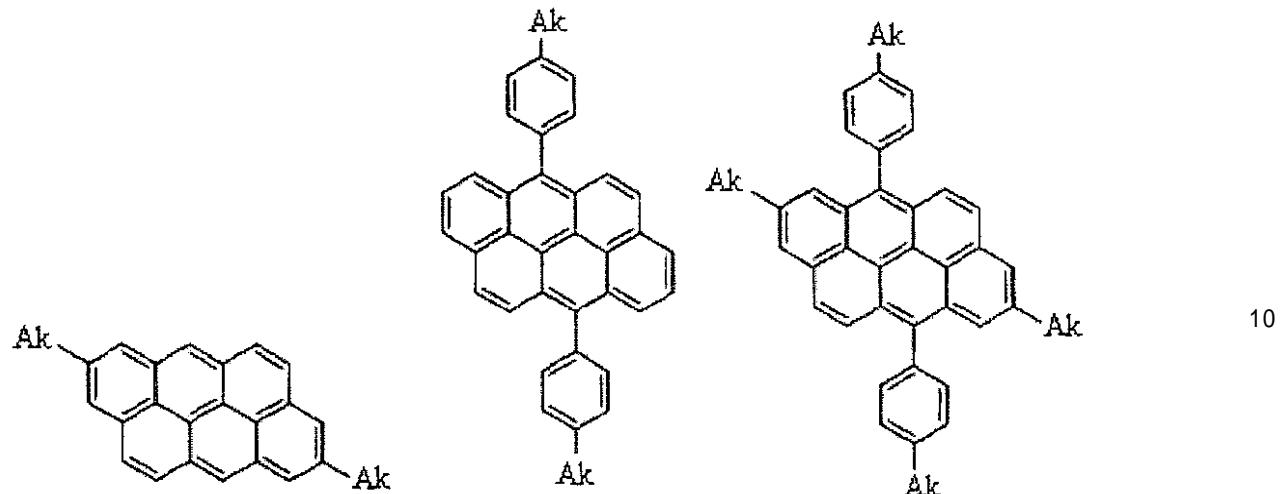


【0066】

例示的なアンタントレン化合物には、以下が含まれる。

【0067】

【化4】



式中、Akは、アルキル、特に分岐または直鎖のC₁~₁₀アルキルである。特に好ましいアルキル基は、n-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシルおよびn-オクチルである。

【0068】

三重項受容単位は、発光ポリマーおよび組成物中に存在し得る任意の他の成分と物理的に混合される化合物であってよく、または発光組成物もしくは存在する場合にはこれらの他の成分の1つに結合することができる。他の1つまたは複数の成分は、例えば、正孔輸送材料または電子輸送材料などの1つまたは複数の電荷輸送材料であり得る。三重項受容単位が発光ポリマーに結合している場合、三重項受容単位は、ポリマー主鎖における繰返し単位、ポリマー主鎖からペンダント状態にある1つもしくは複数の側鎖基、またはポリマー末端基として提供され得る。

【0069】

三重項受容単位は、金属触媒クロスカップリング反応に関与することができる脱離基などの少なくとも2つの重合可能な基で置換されている三重項受容繰返し単位を含むモノマーを重合することによって、発光ポリマーの主鎖に結合することができる（脱離基の3つ以上が反応する場合、3つ以上の脱離基を含むモノマーの重合によって、ポリマーに分岐点が生成されることを理解されよう）。この目的に合わせて、三重項受容単位のs p²炭素原子上の脱離基の置換を使用することができる。例示的な脱離基には、以下により詳細に記載する鈴木または山本重合反応に使用するためのハロゲン基およびボロン酸基またはボロン酸エチル基が含まれる。三重項受容単位は、下記の発光ポリマーの任意の繰返し単位に結合することができ、例えば、発光繰返し単位、電子輸送繰返し単位および/または正孔輸送繰返し単位に結合することができる。一実施形態では、このポリマーは、三重項を受容する繰返し単位およびアリーレンコモノマーの繰返し単位（co-repeat unit）、例えば下記の式（IV）の繰返し単位を含む。

【0070】

例示的な繰返し単位には、以下が含まれる。

【0071】

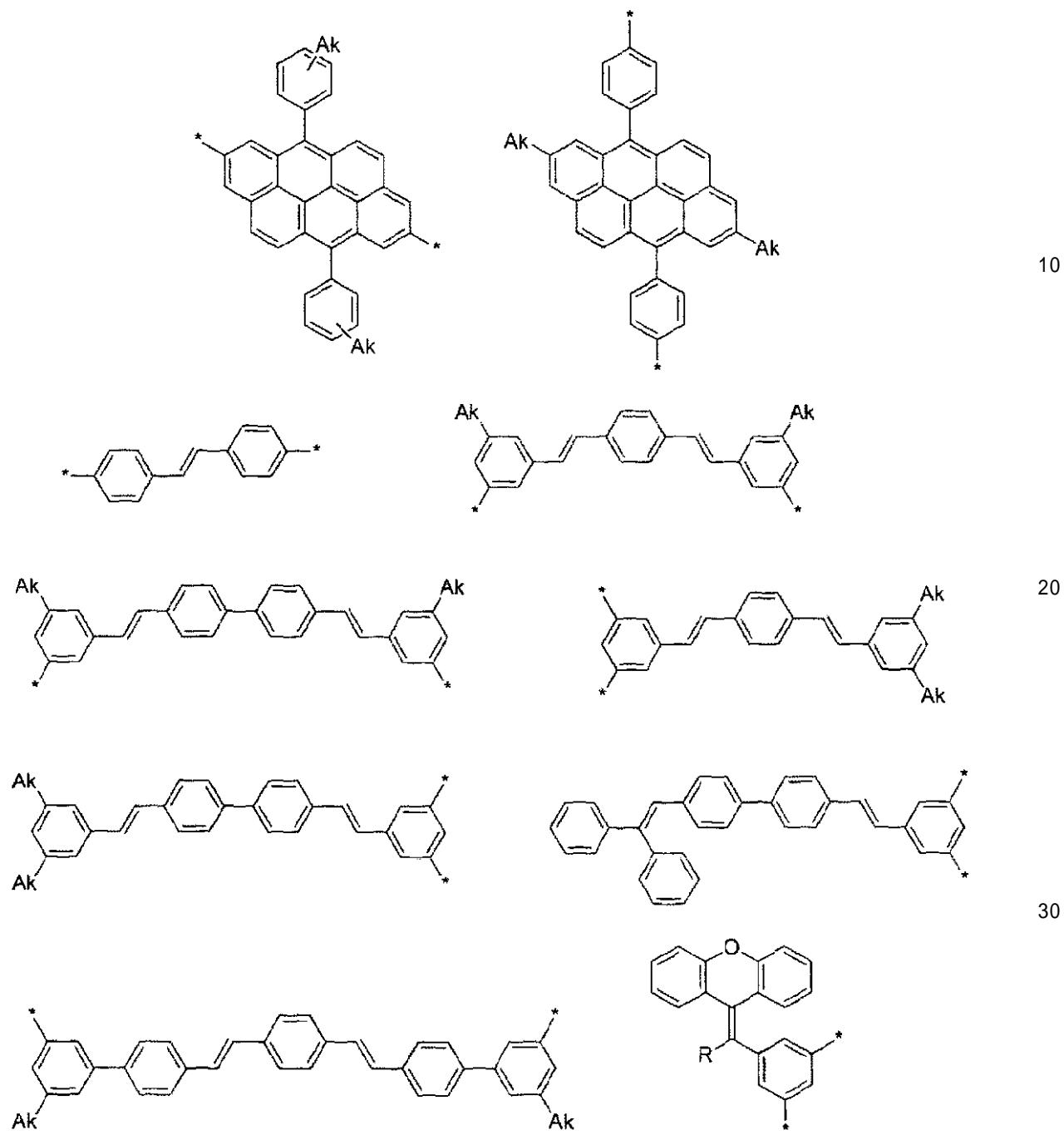
10

20

30

40

【化5】



式中、*は、繰返し単位を連結してポリマー鎖にするための連結点を示し、Akは、アルキル、特に分岐または直鎖のC₁~₁₀アルキルである。特に好ましいアルキル基は、n-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシルおよびn-オクチルである。Rは、Hまたは置換基であり、任意選択によりアルキル、または任意選択により置換されているアリールもしくはヘテロアリール、例えば1つまたは複数のアルキル基で置換されているフェニルである。

【0072】

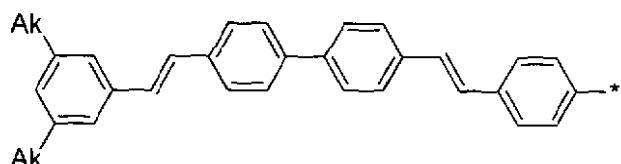
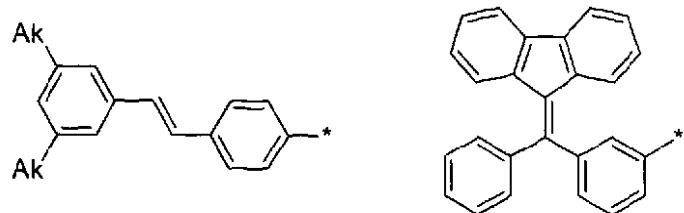
三重項受容単位は、ハロゲンまたはボロン酸またはボロン酸エステルなどの金属触媒クロスカップリング反応に関与することができる脱離基などの1つの重合可能な基で置換されている化合物を、ポリマー上の脱離基と反応させることによって、発光ポリマーの側鎖基または末端基として配することができる。

【0073】

例示的な末端基単位には、以下が含まれる。

【0074】

【化6】



10

【0075】

あるいは側鎖基は、以下に示す通り、側鎖基をモノマーの置換基として提供することによって、発光ポリマーに組み込むことができる。

PG - 重合可能な単位 - PG

|
三重項吸収単位

20

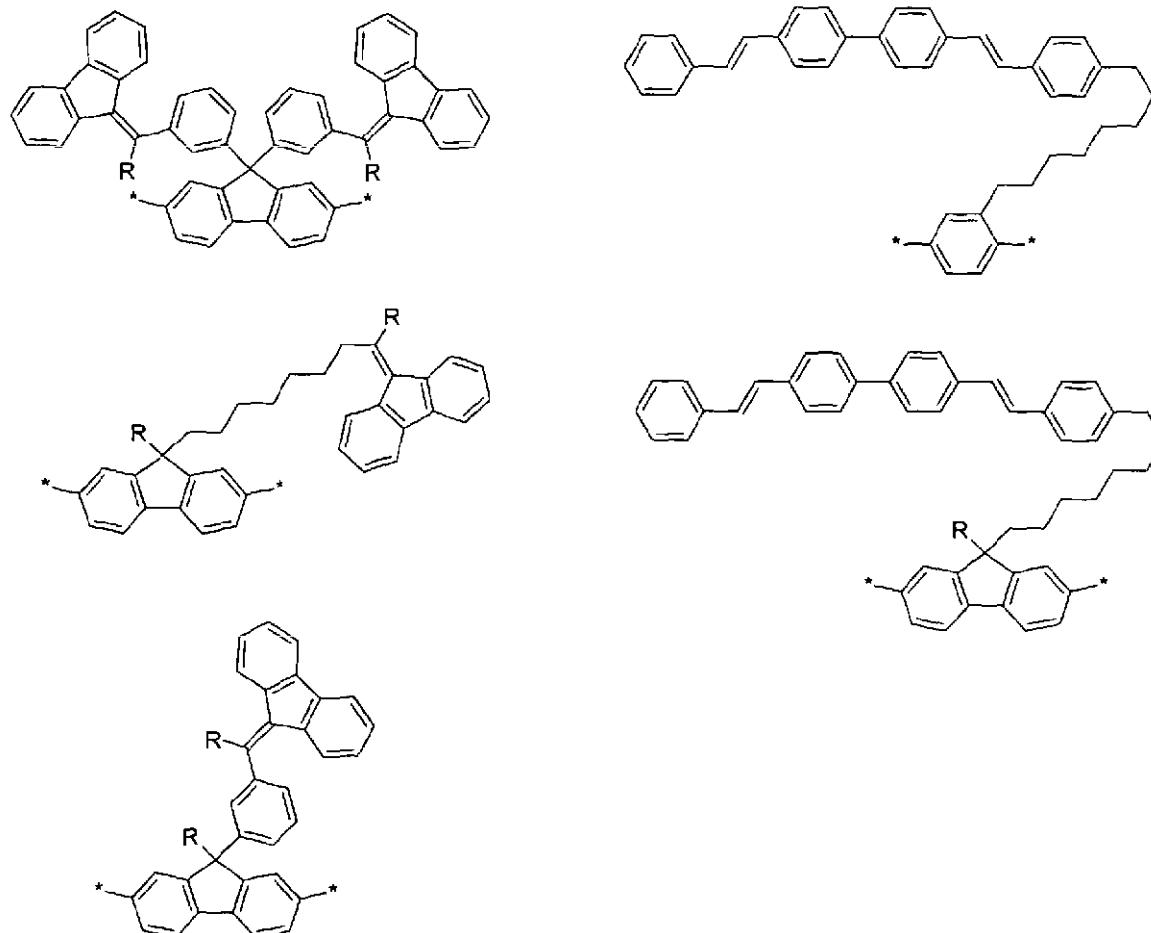
式中、PGは、前述の脱離基などの重合可能な基、または重合可能な二重結合を表す。

【0076】

例示的な側鎖基モノマーには、以下が含まれる。

【0077】

【化7】



10

20

30

式中、*は、繰返し単位を連結してポリマー鎖にするための連結点を示し、Rは、アルキル、特に分岐または直鎖のC₁~₁₀アルキル、ヘテロアリールまたはアリール（任意選択のアルキル、アリールまたはヘテロアリール置換基を伴う）である。

【0078】

前述の通り、TTAおよび遅延蛍光の可能性を増大するために、複数の三重項受容単位を近接して配することができる。例えば、かかる2つの単位は、一般式（II）を有する任意選択により置換されている単位で提供することができる。

T A U - スペーサー - T A U

(II)

式中、「T A U」は、式（I）の三重項受容単位を表し、スペーサーは、共役しているか、または共役していないスペーサー基である。スペーサー基は、2つの三重項受容T A U基を分離し、好ましくはそれらの電子的な特徴を分離する（例えば、HOMOとLUMO）。共役および軌道の重なりの正確な性質に応じて、S pは、任意選択により、置換されているフェニル、ビフェニルまたはフルオレンなどの1つまたは複数のアリーレン基またはヘテロアリーレン基を含むことができる。あるいは、S pは、任意選択により、アルキルなどの共役していない連結基、またはT A U基とT A U基の間に共役経路を提供しない別の分子の連結を含むことができる。

【0079】

式（II）の単位は、発光ポリマーと物理的に混合された別個の化合物であってよく、または発光ポリマーに結合していてもよい。発光ポリマーがポリマーである場合、式（II）の単位は、前述の通り、主鎖の繰返し単位、側鎖基または末端基として結合することができる。

【0080】

40

50

あるいはまたはさらには、三重項受容単位は、式(IIb)の繰返し構造を含むオリゴマーもしくはポリマー、またはオリゴマーもしくはポリマーの成分であってよい。



式中、mは、少なくとも2である。このオリゴマーまたはポリマーは、発光ポリマーと混合することができ、またはポリマー主鎖内に配されることができる。

【0081】

三重項受容単位と発光ポリマーの結合を先に記載してきたが、三重項受容単位は、同様に、存在する場合には組成物の任意の他の成分と結合し得ることを理解されよう。三重項受容単位の濃度は、発光材料に対して任意選択により少なくとも0.1mol%、または少なくとも1mol%、例えば0.1~10mol%または1~10mol%の範囲である。三重項受容材料の濃度が高いほど、TTAの可能性は増大する。10

【0082】

TTAの可能性を増大するために、三重項受容材料上に存在する励起状態の三重項の寿命は、任意選択により少なくとも1マイクロ秒、任意選択により少なくとも10マイクロ秒、任意選択により少なくとも100マイクロ秒である。三重項励起子の寿命は、その半減期であり、これは、内容が参照によって本明細書に組み込まれるHandbook of Photochemistry、第2版、Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hugおよびその参考文献に記載の通り、単分子の三重項の寿命を測定するための閃光光分解によって測定することができる20。

【0083】

三重項受容材料は、リン光ドーパントとは異なり、吸収された三重項が放射減衰するのにエネルギー的に起こりやすい経路を提供せず、結果として、三重項受容材料によって吸収された三重項励起子のエネルギーは、三重項受容材料からリン光発光の形態で三重項受容材料から実質的に喪失されることはないことを理解されよう。

【0084】

発光材料上、例えば共役した発光ポリマーのポリマー主鎖上の三重項励起子の密度は、以下により詳細に記載する通り、準連続発振(準cw)励起状態の吸収を使用して測定することができる。30

【0085】

図4は、本発明の一実施形態によるOLEDの構造を示す。OLEDは、透明ガラスまたはプラスチック基板1と、陽極2と、陰極4と、陽極2および陰極4の間に提供された発光層3とを含む。電荷輸送層、電荷注入層または電荷阻止層などのさらなる層(示さず)は、陽極2および陰極の間に位置することができる。

【0086】

発光ポリマー

発光ポリマーは、発光繰返し単位を含む発光ホモポリマーであってよく、または例えばWO00/55927に開示の通り、発光繰返し単位と、正孔輸送および/または電子輸送繰返し単位などのさらなる繰返し単位を含むコポリマーであってもよい。各繰返し単位は、ポリマーの主鎖または側鎖に配される。40

【0087】

層3における使用に適した発光ポリマーには、ポリ(p-フェニレンビニレン)などのポリ(アリーレンビニレン)、およびポリフルオレン、特に2,7-連結9,9ジアルキルポリフルオレンまたは2,7-連結9,9ジアリールポリフルオレンなどのポリアリーレン；ポリスピロフルオレン、特に2,7-連結ポリ-9,9-スピロフルオレン；ポリインデノフルオレン、特に2,7-連結ポリインデノフルオレン；ポリフェニレン、特にアルキルまたはアルコキシで置換されているポリ-1,4-フェニレンが含まれる。かかるポリマーは、例えば、Adv. Mater. 2000年、12(23) 1737~1750頁およびその参考文献に開示されている。50

【0088】

発光ポリマーは、好ましくは、例えば、Adv. Mater. 2000年、12(23) 1737~1750頁およびその参考文献に開示されている通り、アリーレン繰返し単位から選択される繰返し単位を含む。

【0089】

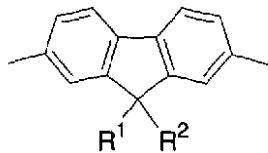
例示的な第1の繰返し単位には、J. Appl. Phys. 1996年、79、934頁に開示の1,4-フェニレン繰返し単位；欧洲特許第0842208号に開示のフルオレン繰返し単位；例えばMacromolecules 2000年、33(6)、2016~2020頁に開示のインデノフルオレン繰返し単位；および例えば欧洲特許第0707020号に開示のスピロフルオレン繰返し単位が含まれる。これらの繰返し単位のそれぞれは、任意選択により置換されている。置換基の例には、C₁~C₂₀アルキルまたはアルコキシなどの可溶化基；フッ素、ニトロまたはシアノなどの電子求引基；およびポリマーのガラス転移温度(T_g)を増大する置換基が含まれる。アリーレン繰返し単位またはその鎖は、電子輸送機能性を提供することができる。例えば、ポリフルオレンの鎖は、ポリマーに電子輸送機能性を提供することができる。

【0090】

特に好ましいポリマーは、任意選択により置換されている2,7-連結フルオレン、最も好ましくは式IVの繰返し単位を含む。

【0091】

【化8】



(IV)

式中、R¹およびR²は、独立に、Hまたは置換基であり、R¹およびR²は、連結されて、環を形成することができる。R¹およびR²は、好ましくは、水素；任意選択により置換されているアルキル(1つまたは複数の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられていてよい)；任意選択により置換されているアリールもしくはヘテロアリール；ならびに任意選択により置換されているアリールアルキルまたはヘテロアリールアルキルからなる群から選択される。より好ましくは、R¹およびR²の少なくとも1つは、任意選択により置換されているアルキル、例えばC₁~C₂₀アルキルまたはアリール基を含む。

【0092】

「アリール」および「ヘテロアリール」は、本明細書で使用される場合、それぞれ縮合したおよび縮合していないアリール基およびヘテロアリール基の両方を含む。

【0093】

任意選択により、フルオレン繰返し単位は、少なくとも50mol%の量で存在する。

【0094】

R¹またはR²がアリールまたはヘテロアリールの場合、好ましいアリール基またはヘテロアリール基は、フェニルであり、好ましい任意選択の置換基には、アルキル基が含まれる(1つまたは複数の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられていてよい)。

【0095】

置換基R¹およびR²以外のフルオレン単位の任意選択の置換基は、好ましくは、アルキル(1つまたは複数の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられていてよい)、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、フッ素、シアノおよびアリー

10

20

30

40

50

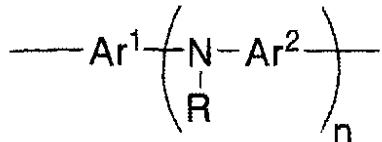
ルアルキルからなる群から選択される。

【0096】

好ましくは、ポリマーは、前述のアリーレン繰返し単位およびアリールアミン繰返し単位、特に繰返し単位Vを含む。

【0097】

【化9】



10

(V)

式中、Ar¹およびAr²は、任意選択により置換されているアリール基またはヘテロアリール基であり、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、好ましくは置換基である。Rは、好ましくはアルキルまたはアリールまたはヘテロアリール、最も好ましくはアリールまたはヘテロアリールである。式1の単位のアリール基またはヘテロアリール基のいずれかは、Rがアリールまたはヘテロアリールである場合を含み、置換されていてよく、一実施形態ではAr¹、Ar²およびRは、それぞれ任意選択により置換されているフェニルである。好ましい置換基は、アルキル(1つまたは複数の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられていてよい)、任意選択により置換されているアリール、任意選択により置換されているヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、フッ素、シアノおよびアリールアルキルから選択される。好ましい置換基には、アルキル基およびアルコキシ基が含まれる。式1の繰返し単位のアリール基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もしくは連結基によって連結されていてもよい。好ましい二価の連結原子および連結基には、O、S、置換Nおよび置換Cが含まれる。

20

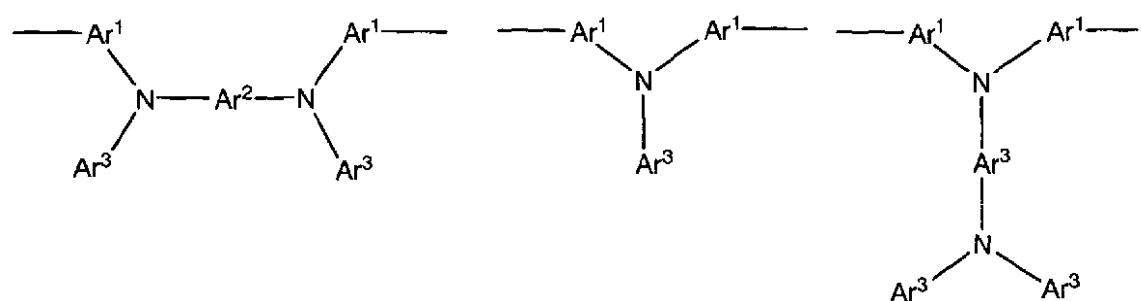
【0098】

式1を満たす特に好ましい単位には、式1～3の単位が含まれる。

【0099】

30

【化10】



40

1

2

3

式中、Ar¹およびAr²は、先に定義の通りであり、Ar³は、任意選択により置換されているアリールまたはヘテロアリールである。存在する場合、Ar³の好ましい置換基には、アルキル基およびアルコキシ基が含まれる。

【0100】

アリールアミン繰返し単位は、好ましくは最大30mol%、好ましくは最大20mol%の量で存在する。これらの百分率は、式Vの2つ以上のタイプの繰返し単位が使用される場合に、ポリマー中に存在するアリールアミン単位の総数に適用される。式(V)の繰返し単位は、正孔輸送機能性および発光機能性の1つまたは複数を提供することができ

50

る。

【0101】

ポリマーは、電荷輸送または発光のために、ヘテロアリーレン繰返し単位を含むことができる。

【0102】

三重項受容単位と発光ポリマーの結合は、それに対応する混合系には利用できない分子内の三重項受容経路をもたらし得るので、三重項受容材料を発光ポリマーと混合する場合と比較して、より効率的な三重項受容をもたらすことができる。

【0103】

さらに結合は、処理上の理由から有益になり得る。例えば、三重項受容単位の可溶性が低い場合、この三重項受容単位を、可溶性発光ポリマーに結合させると、その発光ポリマーによって三重項受容単位が溶液に組み込まれ、溶液処理技術を使用してデバイスを製造することができる。さらに、三重項受容単位が、スチルベンまたはその誘導体などの相対的に揮発性の材料である場合、デバイスの製造中に三重項受容材料が蒸発する危険性が排除される。このことは、溶液の堆積によって形成される発光層が、一般には、デバイスの製造過程の一部として加熱され（例えば、溶媒を蒸発させるために）、それによって揮発性の三重項受容単位が蒸発する確率が増大するので、溶液処理法を使用して形成されるOLEDの場合には特に問題となる。最後に、三重項受容単位を発光ポリマーと結合させることによって、デバイスの性能に有害になり得る、溶液処理されたデバイスにおける相分離効果を防止することができる。

10

20

【0104】

発光ポリマーが、発光繰返し単位およびさらなる繰返し単位、例えば式（V）の発光アミン繰返し単位および式（IV）のフルオレン繰返し単位を含む共役ポリマーである場合、ポリマー主鎖への三重項受容単位の共役（例えば、フルオレン繰返し単位との共役による）によって、三重項受容単位のT₁エネルギー準位が低下し、したがって、エミッタ単位から三重項受容単位に三重項励起子を移動させるエネルギーが起こりやすくなる。三重項受容単位のT₁エネルギー準位のこの低下により、三重項受容単位を、このように共役していない三重項受容単位と共に使用するには低すぎるT₁準位を有する発光ポリマーと併用することも可能になる。

【0105】

30

共役した発光ポリマーの好ましい調製方法は、金属錯体触媒の金属原子が、モノマーのアリール基またはヘテロアリール基と脱離基との間に挿入される「金属挿入」を含む。例示的な金属挿入法は、例えばWO00/53656に記載の鈴木重合、および例えば、T. Yamamoto、「Electrally Conducting And Thermally Stable -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes」、Progress in Polymer Science 1993年、17、1153～1205頁に記載の山本重合である。山本重合の場合は、ニッケル錯体触媒が使用され、鈴木重合の場合は、パラジウム錯体触媒が使用される。

【0106】

40

例えば、山本重合による線状ポリマーの合成では、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、鈴木重合の方法によれば、少なくとも1つの反応基は、ボロン酸またはボロン酸エステルなどのホウ素誘導体基であり、他の反応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、最も好ましくは臭素である。

【0107】

したがって、本願を通して示される繰返し単位は、適切な脱離基を担持するモノマーから導出され得ることが理解されよう。同様に、末端基または側鎖基は、適切な脱離基の反応によって、ポリマーに結合することができる。

【0108】

鈴木重合は、立体規則性のある（regioregular）ブロックコポリマーおよびランダムコ

50

ポリマーを調製するために使用することができる。特に、ホモポリマーまたはランダムコポリマーは、1つの反応基がハロゲンであり、他の反応基がホウ素誘導体基である場合に調製することができる。あるいは、ブロックコポリマーまたは立体規則性のあるコポリマー、特にA Bコポリマーは、第1のモノマーの両方の反応基がホウ素であり、第2のモノマーの両方の反応基がハロゲンである場合に調製することができる。

【0109】

ハロゲン化物の代替として、金属挿入に関与することができる他の脱離基には、トシレート、メシレートおよびトリフレートを含む基が含まれる。

【0110】

発光層3は、発光ポリマーおよび三重項受容単位だけからなることができ、またはこれらの材料を、1つまたは複数のさらなる材料と組み合わせて含むことができる。特に、発光ポリマーは、正孔および/または電子輸送材料とブレンドすることができ、あるいは例えばWO99/48160に開示されている通り、正孔および/または電子輸送材料に共有結合することができる。

10

【0111】

発光コポリマーは、例えばWO00/55927および米国特許第6353083号に開示されている通り、発光領域と、正孔輸送領域および電子輸送領域の少なくとも一方とを含むことができる。正孔輸送領域および電子輸送領域の一方だけが提供される場合、エレクトロルミネセント領域によって、正孔輸送機能性および電子輸送機能性の他方を提供することもでき、例えば、前述のアミン単位は、正孔輸送と発光の両方の機能性を提供することができる。発光繰返し単位と、正孔輸送繰返し単位および電子輸送繰返し単位の一方または両方とを含む発光コポリマーは、米国特許第6353083号の通り、ポリマー主鎖に前記単位を提供することができ、またはポリマー主鎖からペンダント状態にあるポリマー側鎖基に前記単位を提供することができる。

20

【0112】

発光ポリマーは、三重項受容単位に対するそのS₁およびT₁エネルギー準位が前述の通りであるという条件で、任意の色を発光することができるが、発光ポリマーは、好ましくは青色発光ポリマーであり、特に、400~500nm、好ましくは430~500nmの範囲のピーク波長を有するフォトoluminescent発光を有する材料である。

30

【0113】

発光層3は、パターン化されていてよく、またはパターン化されていなくてもよい。パターン化されていない層を含むデバイスは、例えば照明光源として使用することができる。白色発光デバイスは、特にこの目的に適している。パターン化された層を含むデバイスは、例えば、アクティブマトリックスディスプレイまたはパッシブマトリックスディスプレイであってよい。アクティブマトリックスディスプレイの場合、パターン化されたエレクトロルミネセント層は、一般に、パターン化された陽極層およびパターン化されていない陰極と組み合わせて使用される。パッシブマトリックスディスプレイの場合、陽極層は、陽極材料の平行なストライプと、その陽極材料に垂直に配列されたエレクトロルミネセント材料および陰極材料の平行なストライプとから形成され、エレクトロルミネセント材料および陰極材料のストライプは、フォトリソグラフィによって形成された絶縁材料(「陰極分離材」)のストライプによって一般に分離されている。

40

【0114】

正孔注入層

伝導性有機材料または無機材料から形成することができる伝導性正孔注入層を、陽極2およびエレクトロルミネセント層3の間に提供して、陽極から半導体ポリマーの1つまたは複数の層に正孔を注入するのに役立てることができる。

【0115】

ドープされた有機正孔注入材料の例には、任意選択により置換されているドープされたポリ(エチレンジオキシチオフェン)(P E D T)、特に欧州特許第0901176号および欧州特許第0947123号に開示の通りポリスチレンスルホネート(P S S)など

50

の電荷平衡性ポリ酸でドープされたP E D T、ポリアクリル酸またはフッ素化スルホン酸、例えばNa f i o n（登録商標）；米国特許第5 7 2 3 8 7 3号および米国特許第5 7 9 8 1 7 0号に開示のポリアニリン；ならびに任意選択により置換されているポリチオフェンまたはポリ（チエノチオフェン）が含まれる。伝導性無機材料の例には、J o u r n a l o f P h y s i c s D : A p p l i e d P h y s i c s（1996年）、29（11）、2750～2753頁に開示されているものなどの、V O x M o O xおよびR u O xなどの遷移金属酸化物が含まれる。

【0116】

電荷輸送層

正孔輸送層は、陽極およびエレクトロルミネセント層の間に提供することができる。同様に、電子輸送層は、陰極およびエレクトロルミネセント層の間に提供することができる。

【0117】

同様に、電子阻止層は、陽極およびエレクトロルミネセント層の間に提供することができる、正孔阻止層は、陰極およびエレクトロルミネセント層の間に提供することができる。輸送層および阻止層は、組み合わせて使用することができる。そのH O M OおよびL U M O準位に応じて、単一層によって、正孔および電子の一方を輸送し、かつ正孔および電子の他方を阻止することができる。

【0118】

存在する場合、陽極2およびエレクトロルミネセント層3の間に位置する正孔輸送層は、好ましくは5.5 e V以下、より好ましくは約4.8～5.5 e VのH O M O準位を有する。H O M O準位は、例えばサイクリックボルタンメトリーによって測定することができる。

【0119】

存在する場合、エレクトロルミネセント層3および陰極4の間に位置する電子輸送層は、好ましくは約3～3.5 e VのL U M O準位を有する。例えば、一酸化ケイ素もしくは二酸化ケイ素の層、または0.2～2 nmの範囲の厚さを有する他の薄い誘電性の層が、エレクトロルミネセント層3および層4の間に提供される。

【0120】

電荷輸送材料として使用するためのポリマーは、式（I V）のフルオレン単位などのアリーレン単位および前述の他の単位を含むことができる。

【0121】

正孔輸送ポリマーは、アリールアミン繰返し単位、特に前述の式1～3の繰返し単位などの、式（V）の繰返し単位を含むことができる。このポリマーは、ホモポリマーであってよく、または最大95 mol %、好ましくは最大70 mol %の量のアリーレン繰返し単位を含むコポリマーであってもよい。これらの百分率は、式（V）の2種類以上の繰返し単位が使用される場合に、ポリマー内に存在するアリールアミン単位の総数に適用される。

【0122】

電荷輸送単位は、ポリマー主鎖またはポリマー側鎖に提供することができる。

【0123】

陰極

陰極4は、エレクトロルミネセント層に電子を注入することができる仕事関数を有する材料から選択される。陰極とエレクトロルミネセント材料との間に有害な相互反応が生じる可能性があるなどの他の因子も、陰極の選択に影響を及ぼす。陰極は、アルミニウム層などの単一材料からなることができる。

【0124】

あるいは、陰極は、複数の金属を含むことができ、例えばW O 9 8 / 1 0 6 2 1に開示のカルシウムおよびアルミニウムなどの、低仕事関数の材料および高仕事関数の材料の二層；W O 9 8 / 5 7 3 8 1、A p p l . P h y s . L e t t . 2 0 0 2 年、8 1 (4)、

10

20

30

40

50

634頁およびWO02/84759に開示の元素バリウム；またはWO00/48258に開示の、電子注入の一助にするための金属化合物、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物またはフッ化物、例えばフッ化リチウムの薄層；App1.Phys.Lett.2001年、79(5)、2001頁に開示のフッ化バリウム；ならびに酸化バリウムを含むことができる。デバイスに電子を効率的に注入するために、陰極は、好ましくは3.5eV未満、より好ましくは3.2eV未満、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、Michaels、J.App1.Phys.48(11)、4729頁、1977年に見ることができる。

【0125】

陰極は、不透明または透明であり得る。透明陰極は、アクティブマトリックスデバイスにおいて透明陽極を通過する発光が、発光性画素の下に位置する駆動回路によって少なくとも部分的に阻止されるので、アクティブマトリックスデバイスでは特に有利である。透明陰極は、十分に薄くて透明な電子注入材料の層を含む。一般に、この層の横伝導率は、その薄さの結果として低くなる。この場合、電子注入材料の層は、酸化インジウムスズなどの透明導電性材料のより厚い層と組み合わせて使用される。

【0126】

透明陰極デバイスには、透明陽極が不要であり（当然のことながら、完全に透明なデバイスが望ましい場合を除く）、したがってボトム発光デバイスに使用される透明陽極は、アルミニウム層などの反射材料の層で置き換えるか、または補充できることを理解されよう。透明陰極デバイスの例は、例えばGB2348316に開示されている。

【0127】

封止

光学デバイスは、湿気および酸素に感受性が高い傾向がある。したがって基板は、好ましくは、デバイスへの湿気および酸素の侵入を防止するための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望ましい場合には、代替の基板を使用することができる。例えば、基板は、プラスチック層とバリア層が交互になった基板を開示している米国特許第6268695号にみられるようなプラスチック、または欧州特許第0949850号に開示されている薄いガラスおよびプラスチックのラミネートを含むことができる。

【0128】

デバイスは、好ましくは、湿気および酸素の侵入を防止するための封止材(encapsulant)（示さず）で封止される。適切な封止材には、ガラスシート、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素などの適切なバリア特性を有するフィルム、または例えばWO01/81649に開示されているポリマーと誘電体が交互に積み重ねられたもの、または例えばWO01/19142に開示されている気密容器が含まれる。透明陰極デバイスの場合、一酸化ケイ素または二酸化ケイ素などの透明な封止層は、ミクロンレベルの厚さまで堆積することができるが、好ましい一実施形態では、かかる層の厚さは、20～300nmの範囲である。基板または封止材に浸透することができる任意の大気中の湿気および/または酸素を吸収するためのゲッター材料は、基板および封止材の間に堆積させることができる。

【0129】

溶液処理

発光層3は、真空蒸着および溶媒中溶液からの堆積を含む任意の方法によって堆積させることができる。発光層が、ポリフルオレンなどのポリアリーレンを含む場合、溶液堆積に適した溶媒には、トルエンおよびキシレンなどのモノ-またはポリ-アルキルベンゼンが含まれる。特に好ましい溶液堆積技術には、印刷技術およびコーティング技術、好ましくはスピンドルコーティングおよびインクジェット印刷が含まれる。

【0130】

スピンドルコーティングは、特に、エレクトロルミネセント材料のパターン化が不要のデバイス、例えば照明適用または簡単なモノクロセグメントディスプレイに適している。

10

20

30

40

50

【0131】

インクジェット印刷は、特に、情報量の多いディスプレイ、特にフルカラーディスプレイに適している。デバイスは、第1の電極上にパターン化された層を提供し、単色（モノクロデバイスの場合）または複数色（多色、特にフルカラーデバイスの場合）の印刷のためにウェルを画定することによって印刷されるインクジェットであり得る。パターン化される層は、一般に、例えば欧洲特許第0880303号に記載の通り、ウェルを画定するためにパターン化されるフォトレジスト層である。

【0132】

ウェルの代替として、パターン化された層内に画定されたチャネルに、インクを印刷することができる。特に、フォトレジストは、パターン化してチャネルを形成することができ、そのチャネルは、ウェルとは異なり、複数の画素上に広がり、チャネル端部で閉口していても開口していてもよい。

10

【0133】

他の溶液堆積技術には、浸漬コーティング、ロール印刷およびスクリーン印刷が含まれる。

【0134】

OLEDの複数の層が溶液処理によって形成される場合、当業者は、例えば1つの層を架橋した後、その後の層を堆積させることによって、または隣接する層の第1の層を形成する材料が、第2の層を堆積させるために使用される溶媒に溶解しないように、隣接する層の材料を選択することによって、隣接する層が混ざり合うのを防止するための技術を認識されよう。

20

【実施例】

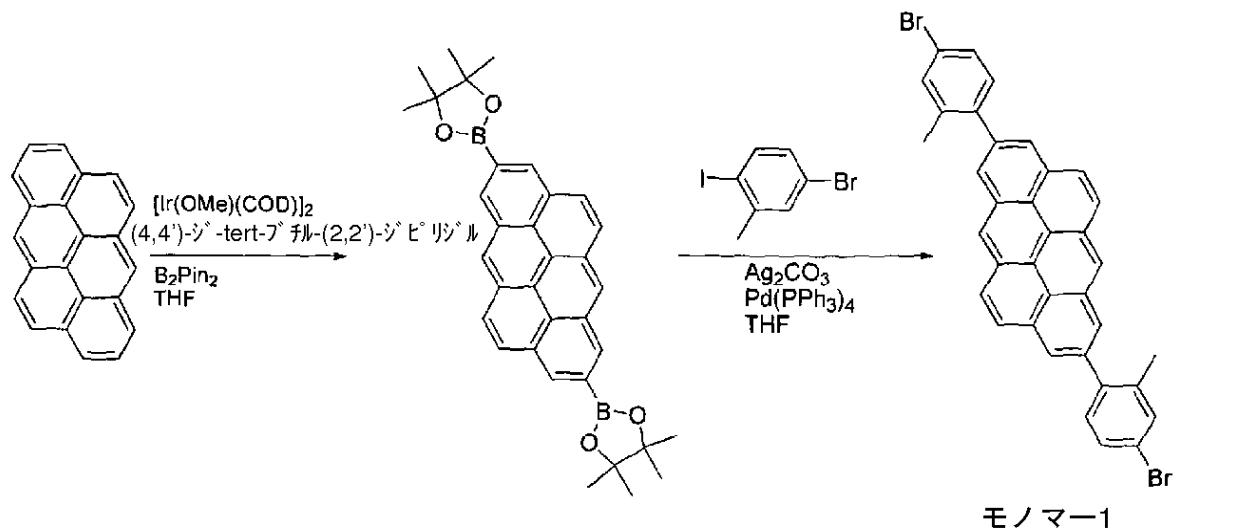
【0135】

モノマー実施例1

三重項をクエンチする単位を形成するためのモノマーを、以下の方法に従って調製した。

【0136】

【化11】

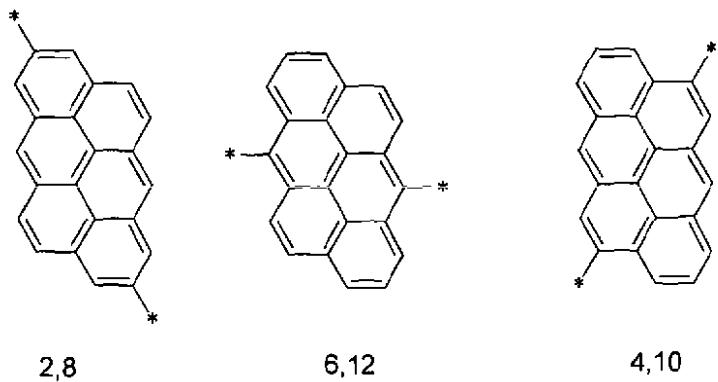


【0137】

この合成は、2位および8位における置換を示す。以下に示す通り、6,12位および/または4,10位においても類似の置換が提供され得る。

【0138】

【化12】



10

【0139】

組成物実施例1

モノマー1を、WO00/53656に記載の鈴木重合によって、トリアリールアミンおよびフルオレンのコモノマーと重合して、式(V)のアミン繰返し単位および式(IV)のフルオレン繰返し単位を含むコポリマーを形成した。

【0140】

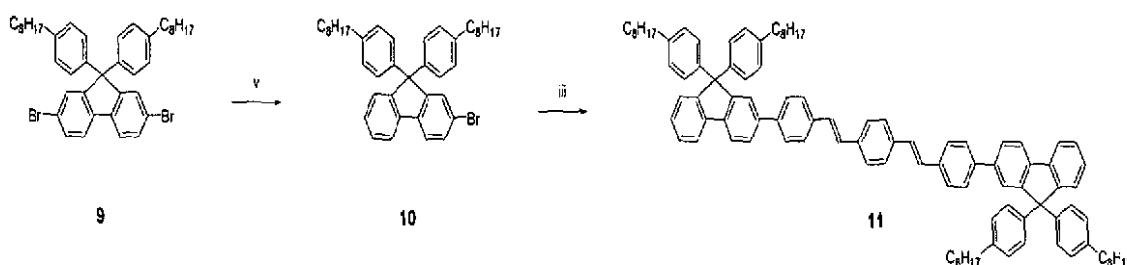
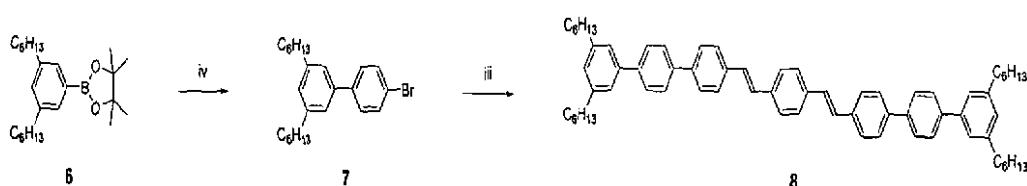
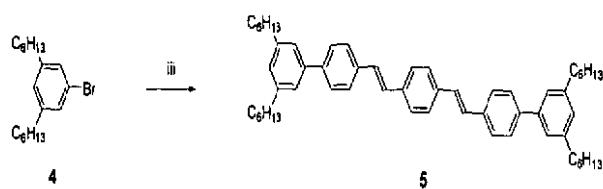
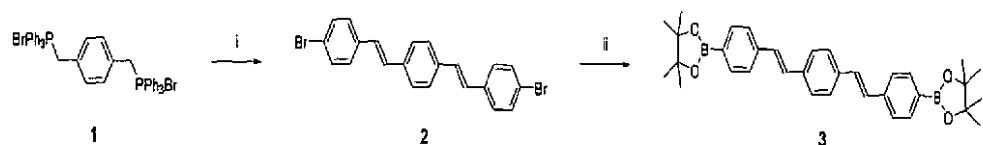
組成物実施例2

三重項をクエンチする材料11を、以下の方法に従って調製した。

【0141】

20

【化13】



i . 4 - ブロモベンズアルデヒド、NaO^tBu、THF、ii . BuLi、IPB、THF、iii . 3、Pd(PPh₃)₂Cl₂、Et₄NOH、トルエン、iv . 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼン、Pd(PPh₃)₄、Ag₂CO₃、THF、v . BuLi、H₂O、THF

【0142】

化合物11を、式(IV)のフルオレン繰返し単位および式(V)の発光アミン繰返し単位を含む発光ポリマーと混合した。

【0143】

デバイス実施例1

以下の構造を有するデバイスを形成した。

ITO/HIL/HTL/EL/MF/A1

ITOは、酸化インジウムスズ陽極を表し、HILは、35nmの正孔注入層であり、HTLは、式(IV)のフルオレン繰返し単位および式(V)のアミン繰返し単位を含むポリマーの、15nmの正孔輸送層であり、ELは、三重項受容材料とブレンドした、式(IV)のフルオレン繰返し単位および式(V)のアミン繰返し単位を含む発光ポリマーを含むエレクトロルミネセント層(70nm)であり、MFは、フッ化金属であり、MF/A1の二層は、デバイスの陰極を形成する。HIL、HTLおよびEL層は、溶液から組成物をスピンドルティングし、溶媒を蒸発させることによって堆積させた。

【0144】

デバイス実施例2

10

20

30

40

50

デバイス実施例1の通りにしてデバイスを形成した。このデバイスでは、HTLは、50:50molのコポリマーF8-TFB(ポリ-(9,9-ジオクチルフルオレン-N-(4-(2-ブチル)フェニル)-ジフェニルアミン))を含み、ELは、三重項をクエンチする添加物であるDPVBi(4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)-1,1'-ビフェニル)とブレンドした(1%mol比)95:5molのコポリマーF8-PFB(ポリ-(9,9'-ジオクチルフルオレン-co-ビス-N,N'-(4-ブチルフェニル)-ビス-N,N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン))を含む。

【0145】

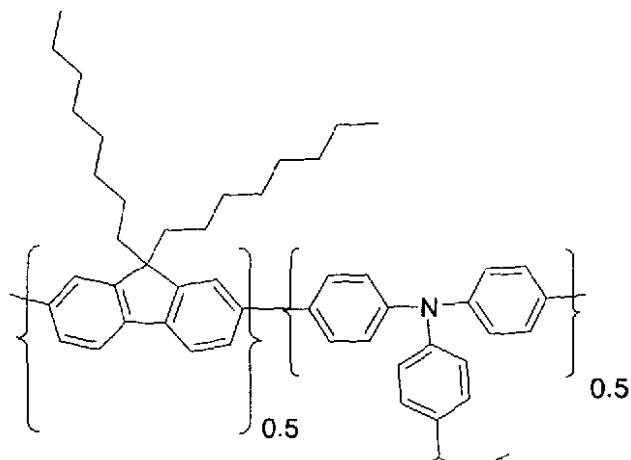
DPVBiは、スペクトルの赤色-緑色部分の三重項エネルギーを有する(Chen, P.ら、White organic light-emitting devices with a bipolar transport layer between blue fluorescent and orange phosphorescent emitting layers. *Appl. Phys. Lett.* 91, 023505-3 (2007年); Schwartz, G.、Fehse, K.、Pfeiffer, M.、Walzer, K. & Leo, K. Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions. *Applied Physics Letters* 89, 083509 (2006年); およびRomanovskii, Y. V.ら、Phosphorescence of pi-conjugated oligomers and polymers. *Phys. Rev. Lett.* 84, 1027~1030頁(2000年)。

【0146】

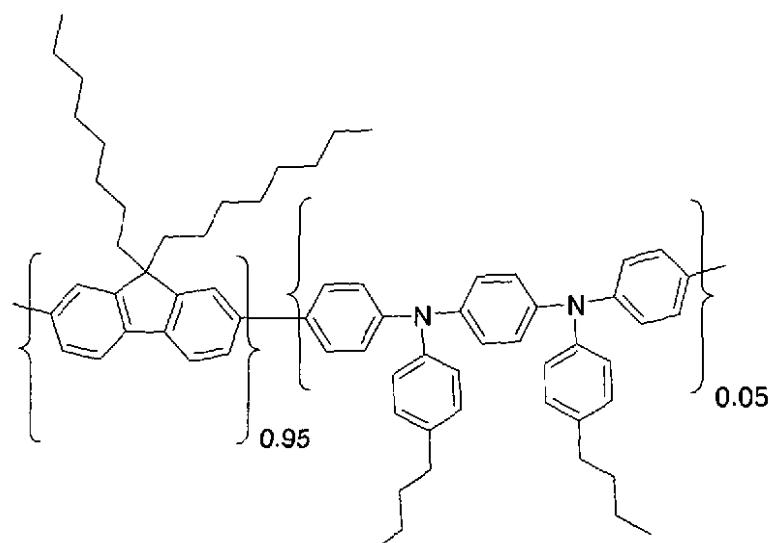
DPVBiはまた、ルミネセントポリマーと比較して高い一重項エネルギー(3.2eV)を有しており、したがってこの分子は、一重項の発光状態に影響を及ぼすことなくポリマーの三重項を受容する。このことは、この低分子をポリマーに組み込んで、デバイスのフォトルミネセンスの強度にもスペクトルにも影響がないという観測によって確認される。

【0147】

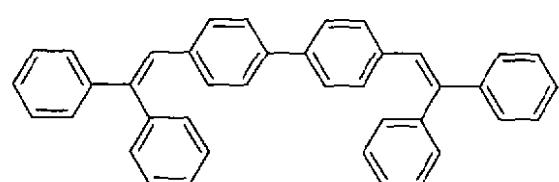
【化14】



F8-TFB (1)



F8-PFB (2)



DPVBi (3)

【0148】

一重項および三重項励起子の動力学を、時間分解エレクトロルミネセンス、ならびに準cwおよび時間分解励起状態の吸収を使用して研究した。励起状態の吸収技術は、他所に記載されており (King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triple

et build in and decay of isolated polySpirobi fluorene chains in dilute solution. *J. Chem. Phys.* 121, 10803~10808頁(2004年)、およびDhoot, A. S., Ginger, D. S., Beljonne, D., Shuai, Z. & Greenham, N. C. Triplet formation and decay in conjugated polymer devices. *Chemical Physics Letters* 360, 195~201頁(2002年))、ポリフルオレンの三重項状態は、これらの技術を用いて、三重項状態に起因する780 nmにピークを有する強力な励起状態の吸収の特性によって十分に特徴付けられている(King, S., Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build 10 in and decay of isolated polySpirobi fluorene chains in dilute solution. *J. Chem. Phys.* 121, 10803~10808頁(2004年) およびRothe, C., King, S. M., Dias, F. & Monkman, A. P. Triplet excitation state and related phenomena in the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene. *Physical Review B* 70(2004年))。ポリフルオレン三重項集団の調査を780 nmで実施したが、当業者は、この調査を他の発光材料に合わせて、それらの材料の励起状態の吸収特性に基づいて改変する方法を理解されよう。

【0149】

20

図5は、デバイス実施例2の外部量子効率(EQE)(菱形)と、三重項をクエンチする添加物が存在しない比較用デバイスの外部量子効率(四角)を示す。三重項をクエンチする添加物を含むデバイスは、高電圧で約20%のピークEQEの著しい低下を示す。効率の喪失は、デバイスのエレクトロルミネセンスのスペクトルが変化することなく生じる。したがって、一重項エネルギーから予期され得る通り、添加物は、一重項励起子をクエンチせず、かつデバイスの発光に関与することもない。いかなる理論にも拘泥するものではないが、効率の喪失は、発光ポリマーから三重項がクエンチされることによりTTA成分の除去が引き起こされることに起因して生じると思われる。

【0150】

30

ポリマー主鎖上の三重項励起子の密度は、先に概説の通り、準cw励起状態の吸収を使用して測定される。

【0151】

図6は、三重項クエンチャーを含むポリマー主鎖上(菱形)および含まないポリマー主鎖上(四角)両方の三重項密度を示し、添加物を含むデバイスでは、フルオレン主鎖上の三重項密度は、約10分の1低く、したがって添加物は、すべてのデバイス駆動電圧において、ポリマーからの三重項をクエンチするのに非常に効率的である。共役ポリマーにおける三重項励起状態の吸収の消衰係数についての文献による値は、 $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ の範囲であり、これにより、標準のデバイスでは 50 mA cm^{-2} の一般的な駆動電流において $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の三重項密度が生じ、減衰は、発光性一重項励起子の生成をもたらす三重項の互いの二分子の消滅が大部分を占めている。

40

【0152】

図7は、デバイス実施例2のターンオフ中の時間分解エレクトロルミネセンスを、時間分解三重項過渡吸収およびその二乗と比較して示す。点線は、同じ勾配である。また、デバイス電流がスイッチオフされた250 ns後に、-10 v 200 nsの持続期間の逆バイアスパルスがデバイスに適用されるときの、エレクトロルミネセンスのターンオフに対する効果も示す。

【0153】

電流をターンオフした後、最初に、デバイスのRC時定数に類似の時間尺度で輝度の急速な減衰が生じ、次にELの残留信号が生じるが、この信号は、元の全エレクトロルミネセンスの約30%を占め、数マイクロ秒で減衰する。一般に、OLEDの緩慢な過渡発光

50

は、深いトラップもしくは界面電荷層からの電荷の再結合、またはTTAのいずれかに帰する(Kondakov, D. Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. *J. Appl. Phys.* 102, 114504~5頁(2007年)、Sinha, S.、Rothe, C.、Guentner, R.、Scherf, U. & Monkman, A. P. Electrophosphorescence and Delayed Electroluminescence from Pristine Polyfluorene Thin Film Devices at Low Temperature. *Physical Review Letters* 90, 127402頁(2003年)、およびSinha, S.、Monkman, A. P.、Guentner, R. & Scherf, U. Space-charge-mediated delayed electroluminescence from polyfluorene thin films. *Appl. Phys. Lett.* 82, 4693~4695頁(2003年)参照)。

【0154】

2つの機構を区別するために、同じ過渡エレクトロルミネセンスのトレースを、デバイス電流をターンオフした100ns後に、10Vの逆バイアスパルスを印加して測定したが、このパルスは、輝度の減衰に寄与する任意のトラップ電荷を除去するか、または少なくとも著しく搅乱する。データは、一重項励起子の電場によるクエンチに起因して、逆バイアスパルス中に発光がわずかにクエンチされるが、逆バイアスパルス後のELの減衰が、標準の減衰形と比較して変わらないことを示している。したがって、トラップ電荷の再結合は、残留輝度信号の著しい原因ではないと結論付けることができる(Popovic, Z. D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small-molecule-based organic light-emitting diodes: Evidence for triplet-triplet annihilation and recombination-center-mediated light-generation mechanism. *J. Appl. Phys.* 98, 013510-5(2005年))).さらに、残留ルミネッセンスの形状を三重項密度と比較すると(図7に示す)、2つのことが観測される。まず、三重項の減衰の時間尺度は、ELの減衰に類似しているが、より重要なことには、残留輝度の減衰の近似勾配は、三重項密度の二乗の勾配と非常に類似している。この観測は、ELの残留減衰が、発光性一重項励起子をもたらす二分子の三重項-三重項消滅反応に起因することの強力な証拠である。三重項は、それらの固有に高い励起子結合エネルギーに起因して、電場に対して一重項よりもかなり安定であることから、三重項励起子の密度は、10Vの逆バイアスパルスを印加しても著しくクエンチされないことに留意することは、有益である(Rothe, C.、King, S. M. & Monkman, A. P. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer poly[2,2-bis(4-phenyl-1-phenylene vinylene)]. *Phys. Rev. B* 72, 085220(2005年)およびDeussen, M.、Scheidler, M. & Bassler, H. Electric-Field-Induced Photoluminescence Quenching in Thin-Film Light-Emitting-Diodes Based on Poly(Phenyl-P-Phenylene Vinylene). *Synth. Met.* 73, 123~129頁(1995年))。

【0155】

図8は、三重項をクエンチする添加物を含むデバイス(点線)および含まないデバイス(実線)両方のエレクトロルミネセンス減衰を示しているが、寿命に対する効果は明らかであり、T90が約5倍改善され、最終的なデバイスの寿命が3倍を超えて改善される。

10

20

30

40

50

寿命試験中のデバイスの効率を示す図5の下パネルは、寿命試験の初期にはTTAの寄与による追加の効率の高まりが失われているものの、その後、2つのデバイスの減衰が著しく類似していることを明示している。

【0156】

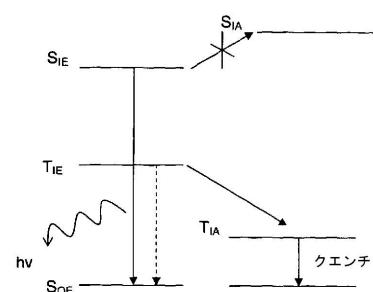
この寿命の延長に対するコストは、TTAの完全な除去によりEQEが20%低下であり、それよりもこの初期の減衰を安定化することの方がかなり重要である。さらなる変更形態では、前述の通り安定なTTAを利用することによって、高い効率および長寿命の両方が達成され得る。

【0157】

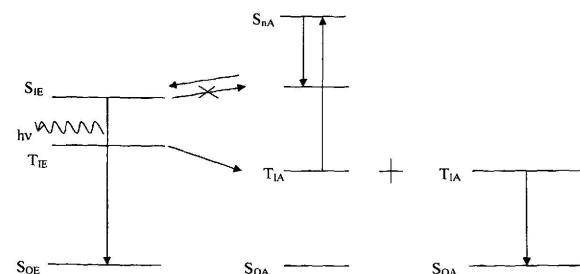
本発明を、特定の例示的な実施形態に関して記載してきたが、本明細書に開示の特徴の様々な改変、変更および/または組合せは、以下の特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく、当業者に明らかになることを理解されよう。

10

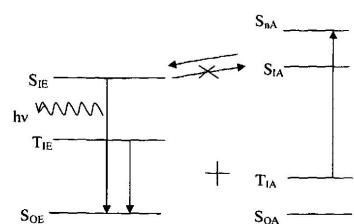
【図1】



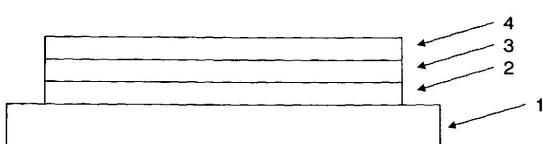
【図2】



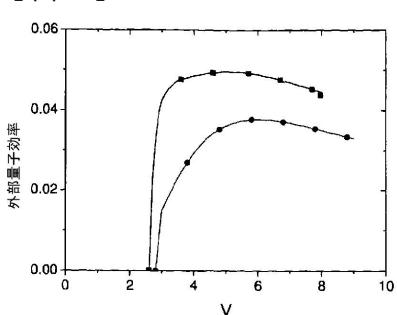
【図3】



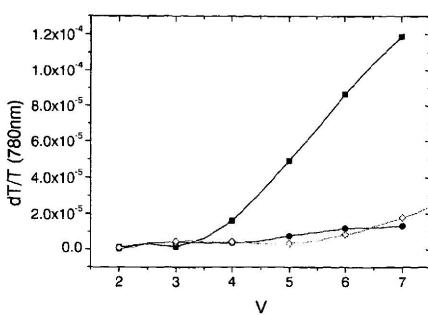
【図4】



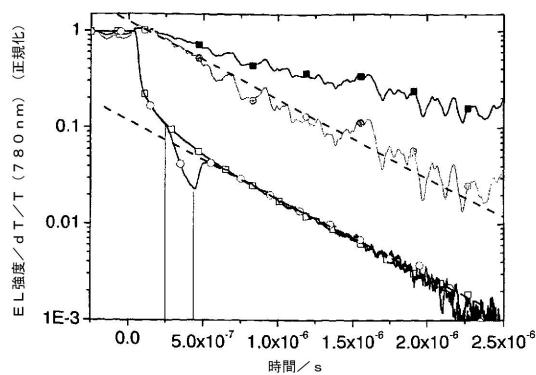
【図5】



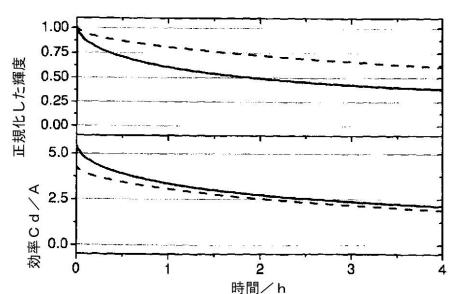
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 0 5 B 33/10 (2006.01)	H 0 5 B 33/10
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 B

(31)優先権主張番号 1101642.5
 (32)優先日 平成23年1月31日(2011.1.31)
 (33)優先権主張国 英国(GB)
 (31)優先権主張番号 1010745.6
 (32)優先日 平成22年6月25日(2010.6.25)
 (33)優先権主張国 英国(GB)
 (31)優先権主張番号 1010741.5
 (32)優先日 平成22年6月25日(2010.6.25)
 (33)優先権主張国 英国(GB)

(74)代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明
 (74)代理人 100129713
 弁理士 重森 一輝
 (74)代理人 100137213
 弁理士 安藤 健司
 (74)代理人 100151448
 弁理士 青木 孝博
 (74)代理人 100183519
 弁理士 櫻田 芳恵
 (74)代理人 100146318
 弁理士 岩瀬 吉和
 (74)代理人 100127812
 弁理士 城山 康文
 (72)発明者 ピロウ, ジョナサン
 イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ ケンブリッジシャー, 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 リミテッド内
 (72)発明者 ロバーツ, マシュー
 イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ ケンブリッジシャー, 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 リミテッド内
 (72)発明者 ピンターニ, マルティナ
 イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ ケンブリッジシャー, 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 リミテッド内
 (72)発明者 キング, シモン
 イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ ケンブリッジシャー, 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 リミテッド内
 (72)発明者 キャス, マイケル
 イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ ケンブリッジシャー, 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 リミテッド内

合議体

審判長 小柳 健悟
 審判官 藤原 浩子
 審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開2005-108746(JP, A)
特開2007-180558(JP, A)
特表2007-509502(JP, A)
特開2003-155476(JP, A)
特開2003-013056(JP, A)
特開2003-206335(JP, A)
特表2002-536492(JP, A)
特表2000-504774(JP, A)
特開2003-163088(JP, A)
国際公開第2010/023443(WO, A1)
特表2012-514862(JP, A)
特開2002-359080(JP, A)
特開2007-059903(JP, A)
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2003, V125, P437-443
SYNTHETIC METALS, 1999, V102, P1087-1088
ADVANCED MATERIALS, 1999, V11 N2, P115-119
SYNTHETIC METALS, 2002, V125, P73-80

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101/12

H01L 51/50

H05B 33/10

C09K 11/06