

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6437193号
(P6437193)

(45) 発行日 平成30年12月12日 (2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018.11.22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 65/00 (2006.01)	C O 8 L 65/00
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10

請求項の数 16 外国語出願 (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-261914 (P2013-261914)	(73) 特許権者	597063048
(22) 出願日	平成25年12月19日 (2013.12.19)		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
(65) 公開番号	特開2014-148663 (P2014-148663A)		ー リミテッド
(43) 公開日	平成26年8月21日 (2014.8.21)		イギリス国、ビーイー29・2エックスジ
審査請求日	平成28年12月15日 (2016.12.15)		ー、ケンブリッジシャー、ゴッドマンチェ
(31) 優先権主張番号	1223283.1		スター、カーディナル・ウェイ、カーディ
(32) 優先日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		ナル・パーク、ユニット・12
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(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

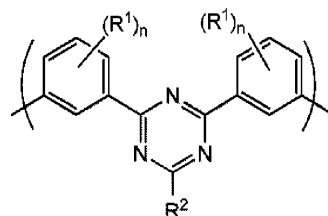
(54) 【発明の名称】 ポリマーおよび有機発光デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーおよび燐光材料を含む組成物であって、前記ポリマーが式 (III) :

【化1】



(III)

(式中、各存在における R^1 は、独立して、 C_{1-40} ヒドロカルビル、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-NR^{11}_2$ 、または $-SiR^{11}_3$ であり (式中、各存在における R^{11} は、 C_{1-40} ヒドロカルビルである)、各存在における R^2 は、独立して、 C_{1-40} ヒドロカルビルであり、および、 n は、0、1、2、3 もしくは 4 である) の繰返し単位を含む組成物。

【請求項2】

前記ポリマーは、1つ以上の共繰返し単位を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーは、未置換または 1 つ以上の置換基で置換されていてよいアリーレン共繰り返し単位を含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

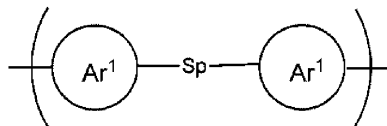
前記 1 つ以上の共繰り返し単位には、共役破壊繰り返し単位に隣接する繰り返し単位間で共役路を全く提供しない該共役破壊繰り返し単位が含まれる、請求項 2 又は 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

式 (I I) :

【化 3】

10



(II)

(式中、

各存在における Ar^1 は、独立して、未置換または 1 つ以上の置換基で置換されていてよいアリールもしくはヘテロアリール基を表し、および

20

Sp は、少なくとも 1 つの炭素もしくはケイ素原子を含むスペーサ基を表す) の 1 つ以上の共繰り返し単位を含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記燐光材料は、前記ポリマーと混合される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記燐光材料は、前記ポリマーに共有結合している、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

前記燐光材料は、420 ~ 490 nm の範囲内のピークを備える光輝性スペクトルを有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物および少なくとも 1 つの溶媒を含む調製物。

【請求項 10】

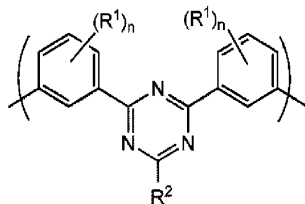
アノード、カソードならびに前記アノードおよび前記カソードの間の発光層を含む有機発光デバイスであって、前記発光層は、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物を含む有機発光デバイス。

【請求項 11】

式 (I I I) :

【化 4】

40



(III)

(式中、 R^2 は、H もしくは C_{1-40} ヒドロカルビルである、

50

各存在における R^1 は、独立して、 C_{1-40} ヒドロカルビル、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-NR^{11}_2$ 、または $-SiR^{11}_3$ である（式中、各存在における R^{11} は、 C_{1-40} ヒドロカルビルである）、および n は、0、1、2、3 もしくは 4 である）の繰り返し単位を含むポリマー。

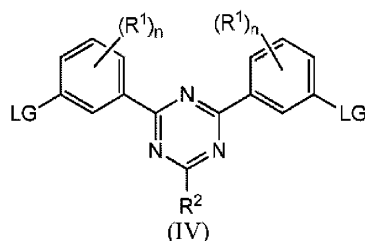
【請求項 12】

R^2 は、 C_{1-20} アルキル、1 つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニル、又は 2 つ以上のフェニル環の分岐鎖もしくは直鎖であって、該環の各々は 1 つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されていてよいフェニル環の分岐鎖もしくは直鎖から選択される C_{1-40} ヒドロカルビルである、請求項 11 に記載のポリマー。

【請求項 13】

ポリマーを形成する方法であって、式 (IV)：

【化 5】



（式中、LG は、芳香族基もしくは複素環式芳香族基と炭素 - 炭素結合を形成するためにカップリング反応において脱離できる脱離基である、および

各存在における R^1 は、独立して、 C_{1-40} ヒドロカルビル、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-NR^{11}_2$ 、または $-SiR^{11}_3$ であり（式中、各存在における R^{11} は、 C_{1-40} ヒドロカルビルである）、各存在における R^2 は、独立して、 C_{1-40} ヒドロカルビルであり、および、 n は、0、1、2、3 もしくは 4 である）のモノマーを重合する工程を含む方法。

【請求項 14】

各 LG は、独立してハロゲン、ボロン酸、ボロン酸エステル、スルホン酸、およびスルホン酸エステルから成る群から選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

各 LG は、臭素又はヨウ素である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記重合は、金属触媒の存在下で実施される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

活性有機材料を含有するエレクトロニクスデバイスには、例えば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などのデバイスにおいて使用するためにますます多くの注目が集まっている。活性有機材料を含有するデバイスは、例えば低質量、低電力消費量および柔軟性などの利点を提供する。さらに、可溶性有機材料の使用は、デバイス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コーティングの使用を可能にする。

【背景技術】

【0002】

OLED は、アノード、カソードならびに該アノードおよびカソードの間の 1 つ以上の有機発光層を有する基板を含むことができる。

【0003】

正孔は、該アノードを通して該デバイス内に注入され、電子は該デバイスの稼働中に該

10

20

30

40

50

カソードを通して注入される。発光材料の最高占有分子軌道内（HOMO）の正孔および最低非占有分子軌道（LUMO）内の電子は、結合し、そのエネルギーを光として放出する励起子を形成する。

【0004】

発光層は、半導体ホスト材料および発光ドーパントを含むことができるが、このときエネルギーが該ホスト材料から該発光ドーパントへ移動する。例えば、J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989は、蛍光発光ドーパントを用いてドーブされたホスト材料について開示している（つまり、単一励起子の崩壊によって発光する発光材料）。

【0005】

燐光ドーパントもまた公知である（つまり、三重項励起子の崩壊によって発光する発光ドーパント）。

【0006】

正孔輸送層は、OLEDのアノードと発光層との間に提供することができる。

【0007】

適切な発光材料には、低分子、ポリマーおよびデンドリマー材料が含まれる。適切な発光ポリマーには、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）およびアリーレン繰り返し単位、例えばフルオレン繰り返し単位を含有するポリマーが含まれる。青色発光フルオレンホモポリマーは、国際公開第97/05184号パンフレットに開示されている。

【0008】

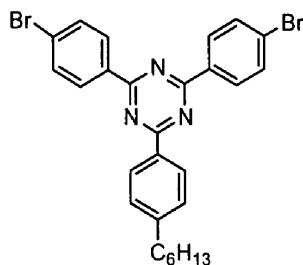
国際公開第2010/085676号パンフレットは、電子燐光デバイスのためのホスト材料について開示している。1,6-ビス（3-（4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]-ジオキサボロラン-2-イル）フェノキシル）ヘキサンおよび2-（4-（3-（3,6-ジプロモカルバゾール-9-イル）プロピル）フェニル）-4,6-ジ（3-メチルフェニル）-1,3,5-トリアジンの共重合によって形成されるコポリマーが開示されている。

【0009】

国際公開第2008/025997号パンフレットは、ポリマーホストの製造において使用するための以下のモノマーを開示している：

【0010】

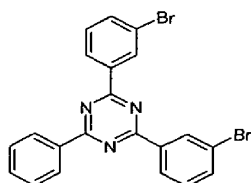
【化1】



国際公開第2010/136109号パンフレットは、以下の中間化合物について開示している。

【0011】

【化2】



有機エレクトロニクスにおけるジベンゾシロールポリマーおよび用途については、J o

10

20

30

40

50

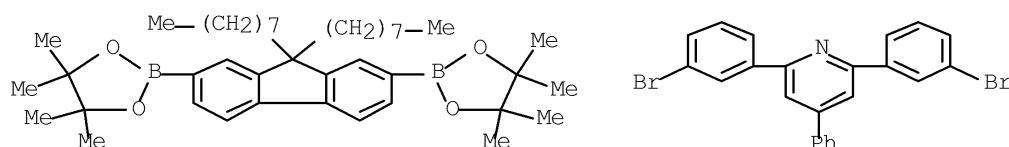
urnal of Material Chemistry (2011), 21(32), 11800-11814に開示されている。

【0012】

Gaofenzi Xuebao (2009), (11), 1120-1125は、以下のモノマー：

【0013】

【化3】



10

を含むポリマーについて開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】国際公開第97/05184号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2010/085676号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2008/025997号パンフレット

20

【特許文献4】国際公開第2010/136109号パンフレット

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989

【非特許文献2】Journal of Material Chemistry (2011), 21(32), 11800-11814

【非特許文献3】Gaofenzi Xuebao (2009), (11), 1120-1125

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

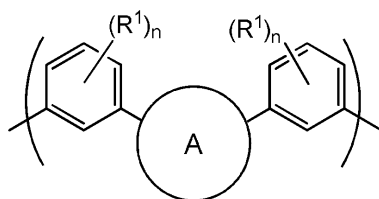
30

【0016】

第1態様では、本発明は、1つのポリマーおよび燐光材料を含む組成物であって、該ポリマーが式(I)：

【0017】

【化4】



40

(I)

(式中、Aは窒素原子を含有するヘテロアリール基であり、Aは未置換であってよい、または1つ以上の置換基で置換されていてよい、

各存在におけるR¹は、独立して1つの置換基である、および

nは、0、1、2、3もしくは4である)の繰り返し単位を含む組成物を提供する。

【0018】

第2態様では、本発明は、第1態様に記載の組成物および少なくとも1つの溶媒を含む調製物を提供する。

50

【 0 0 1 9 】

第 3 態様では、本発明は、アノード、カソードならびに該アノードおよびカソードの間の発光層を含む有機発光デバイスであって、該発光層は第 1 態様に記載の組成物を含む有機発光デバイスを提供する。

【 0 0 2 0 】

第 4 態様では、本発明は、第 3 態様に記載の有機発光デバイスを形成する方法であって、該アノードおよび該カソードの一方の上方で該発光層を形成する工程および該発光層の上方で該アノードおよび該カソードの他方を形成する工程を含む方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

第 4 態様によると、該発光層は、第 3 態様に記載の調製物を沈着させる工程、および該少なくとも 1 つの溶媒を蒸発させる工程によって形成されてよい。

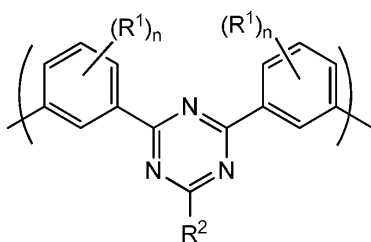
10

【 0 0 2 2 】

第 5 態様では、本発明は、式 (I I I) :

【 0 0 2 3 】

【 化 5 】



20

(III)

(式中、

R^2 は、Hもしくは1つの置換基である、

各存在における R^1 は、独立して1つの置換基である、および

n は、0、1、2、3もしくは4である)の繰り返し単位を含むポリマーを提供する。

【 0 0 2 4 】

30

第 5 態様によると、 R^2 は、芳香環または芳香環の分岐鎖もしくは直鎖であってよいが、このとき各環は未置換であってよい、または1つ以上の置換基 R^4 で置換されていてよい。

【 0 0 2 5 】

第 5 態様によると、 R^2 は、フェニルであってよい。

【 0 0 2 6 】

第 5 態様によると、各 R^4 は、独立して C_{1-20} アルキルから成る群から選択されるが、このとき該 C_{1-20} アルキルの1つ以上の非隣接C原子は、OもしくはSで置換されてよい、および C_{1-20} アルキルの1つ以上のH原子はFで置換されてよい。

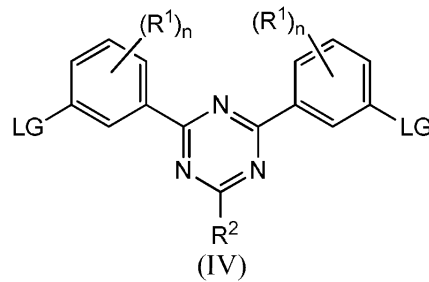
【 0 0 2 7 】

40

第 6 態様では、本発明は、1つのポリマーを形成する方法であって、式 (I V) :

【 0 0 2 8 】

【化 6】



10

(式中、LGは、芳香族もしくは脂環式芳香族基との間の炭素 - 炭素結合を形成するためのカップリング反応において脱離できる脱離基であり、 R^1 、 R^2 、 n は、いずれかの先行態様を参照して記載した通りである)のモノマーを重合する工程を含む方法を提供する。

【0029】

第7態様では、本発明は、第5態様に記載のポリマーおよび少なくとも1つの溶媒を含む調製物を提供する。

【0030】

第8態様では、本発明は、アノード、カソードならびに該アノードおよびカソードの間の発光層を含む有機発光デバイスであって、該発光層は、第5態様に記載のポリマーを含む有機発光デバイスを提供する。

20

【0031】

第9態様では、本発明は、第8態様に記載の有機発光デバイスを形成する方法であって、該アノードおよび該カソードの一方の上方で該発光層を形成する工程および該発光層の上方で該アノードおよび該カソードの他方を形成する工程を含む方法を提供する。

【0032】

第9態様によると、該発光層は、第7態様に記載の調製物を沈着させる工程、および該少なくとも1つの溶媒を蒸発させる工程によって形成されてよい。

【0033】

以下では、図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

30

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明の1つの実施形態によるOLEDを示す略図である。

【図2】本発明の1つの実施形態に記載のホストポリマー材料および匹敵するホストポリマー材料の光安定性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

図1は、アノード101、カソード105ならびに該アノードおよびカソードの間の発光層103を含む、本発明の1つの実施形態によるOLED100を例示している。該デバイス100は、基板107上、例えばガラスもしくはプラスチック基板上に支持されている。

40

【0036】

該アノード101およびカソード105の間には、1つ以上のまた別の層、例えば正孔輸送層、電子輸送層、正孔ブロック層および電子ブロック層を提供することができる。該デバイスは、2つ以上の発光層を含有することができる。

【0037】

好ましいデバイス構造には：

アノード / 正孔注入層 / 発光層 / カソード

アノード / 正孔輸送層 / 発光層 / カソード

アノード / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / カソード

50

アノード／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／カソードが含まれる。

【0038】

好ましくは、正孔輸送層および正孔注入層の内の少なくとも1つが存在する。好ましくは、正孔注入層および正孔輸送層の両方が存在する。

【0039】

発光材料には、赤色、緑色および青色発光材料が含まれる。

【0040】

青色発光材料は、490nm以下の範囲内、420～480nmの範囲内にあってよいピークを備える光輝性スペクトルを有することができる。

【0041】

緑色発光材料は、490nm超～580nm、または490nm超～540nmまでの範囲内であってよいピークを備えるフォトルミネセンススペクトルを有することができる。

【0042】

赤色発光材料は、そのフォトルミネセンススペクトル内に580nm超～630nm、585～625nmであってよいピークを有してよい。

【0043】

発光層103は、1つのホスト-ドーパント形を形成するために本発明のポリマーおよび1つ以上の光輝性材料を含有している。発光層103は、本質的にこれらの材料から成ってよい、または1つ以上のその他の材料、例えば1つ以上の電荷輸送材料もしくは1つ以上のその他の発光材料を含有することができる。該ホストポリマーの三重項エネルギー準位は、好ましくは該発光材料の0.1eV以上であり、より好ましくは該発光ドーパントからの発光の消滅を回避するために該発光材料の三重項エネルギー準位とほぼ同一以上である。該ホストポリマーの最低三重項エネルギー準位は、少なくとも2.4または少なくとも2.6eVである。該ホストポリマーの三重項エネルギー準位は、該ホストとともに使用される最短波長燐光材料にしたがって選択することができる。例えば、緑色燐光材料が最短波長材料である場合は、該ホスト材料の三重項エネルギー準位は、青色燐光材料のためのホストの三重項エネルギー準位より低い場合がある。

【0044】

好ましい実施形態では、発光層103は、本発明の組成物ならびにポリマーおよび緑色ならびに青色燐光発光材料の内の少なくとも1つを含有している。

【0045】

燐光発光層に隣接する電荷輸送層が存在する場合は、好ましくは、該発光層から該電荷輸送層内へ移動する三重項励起子の消光を回避するために、本発明の該燐光発光材料の T_1 励起状態エネルギー準位より0.1eV以下しか下方ではなく、好ましくは同一以上である T_1 励起状態エネルギー準位を有する電荷輸送材料を含有している。

【0046】

三重項エネルギー準位は、低温燐光分光法によって測定される燐光スペクトルのエネルギー開始から測定することができる(Y. V. Romaovski et al, Physical Review Letters, 2000, 85(5), p1027, A. van Dijken et al, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, p7718)。

【0047】

第1態様では、本発明は、1つのポリマーおよび燐光材料を含む組成物であって、該ポリマーが式(I)：

【0048】

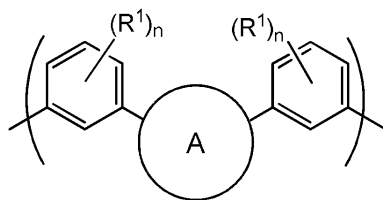
10

20

30

40

【化 7】



(I)

(式中、Aは窒素原子を含有するヘテロアリール基であり、Aは未置換であってよい、または1つ以上の置換基で置換されていてよい、

各存在における R^1 は、独立して1つの置換基である、および

n は、0、1、2、3もしくは4である)の繰り返し単位を含む組成物を提供する。

【0049】

Aは、トリアジン、ピリミジン、ピリジン、トリアゾールおよびオキサジアゾールから成る群から選択することができる。

【0050】

Aは、少なくとも1つの置換基 R^2 で置換されてよい。

【0051】

各 R^2 は、独立して C_{1-40} ヒドロカルビルであってよい。

【0052】

典型的な C_{1-40} ヒドロカルビル基には、アルキル、アリール、好ましくはフェニル、またはアリール基の直鎖もしくは分岐鎖、好ましくは未置換であってよい、または1つ以上の置換基で置換されていてよいフェニル基の直鎖もしくは分岐鎖が含まれる。典型的なヒドロカルビル置換基には、以下の：

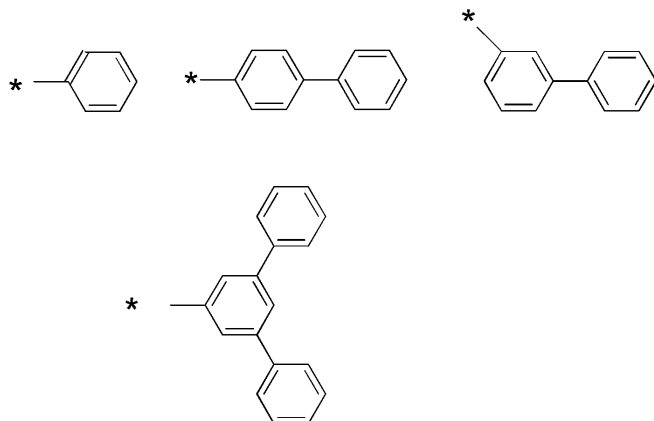
- C_{1-20} アルキル
- 1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニル
- 2つ以上のフェニル環の分岐鎖もしくは直鎖であって、該環の各々は1つ以上の C_{1-20} アルキル基、例えばビフェニルもしくは3,5-ジフェニルベンゼンで置換されていてよいフェニル環の分岐鎖もしくは直鎖が含まれる。

【0053】

典型的な芳香族ヒドロカルビル基には、それらの各々が1つ以上の置換基で置換されていてよい以下の基が含まれる。

【0054】

【化 8】



典型的な基 R^1 には、 C_{1-40} ヒドロカルビル、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-NR^{11}$ 、および $-SiR^{11}_3$ (式中、各存在における R^{11} は、置換基、好ましくは C_{1-40} ヒドロカルビルである)が含まれる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

典型的なヒドロカルビル基 R^1 および $R^{1'}$ には、 C_{1-20} アルキル、未置換フェニル、1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニル、および各フェニルは未置換もしくは1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されているフェニル基の分岐鎖もしくは直鎖が含まれる。 C_{1-20} アルキルが好ましい。

【 0 0 5 6 】

R^1 、および存在する場合は R^2 の1つ以上の非隣接C原子は、独立して - O -、- S -、- NR $^{1'}$ -、- SiR $^{1'}$ $_2$ -、C(=O)もしくは - COO - で置換されているよい。

【 0 0 5 7 】

R^2 は、2つ以上のアリール基、好ましくは2つ以上のフェニル基を含有する C_{12-40} ヒドロカルビル基であってよい。

【 0 0 5 8 】

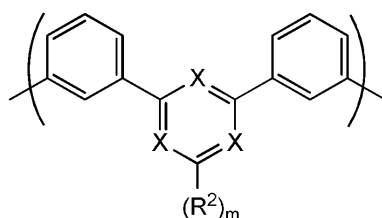
本明細書のいずれかの場所で記載されたアルキル基には、直鎖、分岐鎖および環状アルキル基が含まれる。 R^2 の場合には、第2級および第3級炭素原子から選択される1つ以上のC原子を含有するアルキル基を含む C_{3-20} 分岐鎖アルキル基は、より多くの立体障害を生じさせる、このため対応する直鎖アルキル基より高度のねじれを生じさせる可能性がある。

【 0 0 5 9 】

1つの実施形態では、式(I)の該繰返し単位は、式(Ia)：

【 0 0 6 0 】

【化9】



(Ia)

(式中、

各存在におけるXは、独立してNおよびCR $^{1'}$ $^{2'}$ (各存在におけるR $^{1'}$ $^{2'}$ は独立してHもしくは1つの置換基であるが、ただし少なくとも1つのXがNであることを前提とする)から選択される、

R^2 は、上述したように1つの置換基である、およびmは、0もしくは1である)を有する。

【 0 0 6 1 】

式(Ia)の該繰返し単位の各Xは、好ましくはNである。

【 0 0 6 2 】

各R $^{1'}$ $^{2'}$ は、好ましくはHおよび C_{1-20} アルキルから選択される。

【 0 0 6 3 】

式(I)の典型的な繰返し単位を以下に示すが、このとき各存在におけるRおよびR'は、Hもしくは1つの置換基、好ましくは C_{1-20} アルキルである。

【 0 0 6 4 】

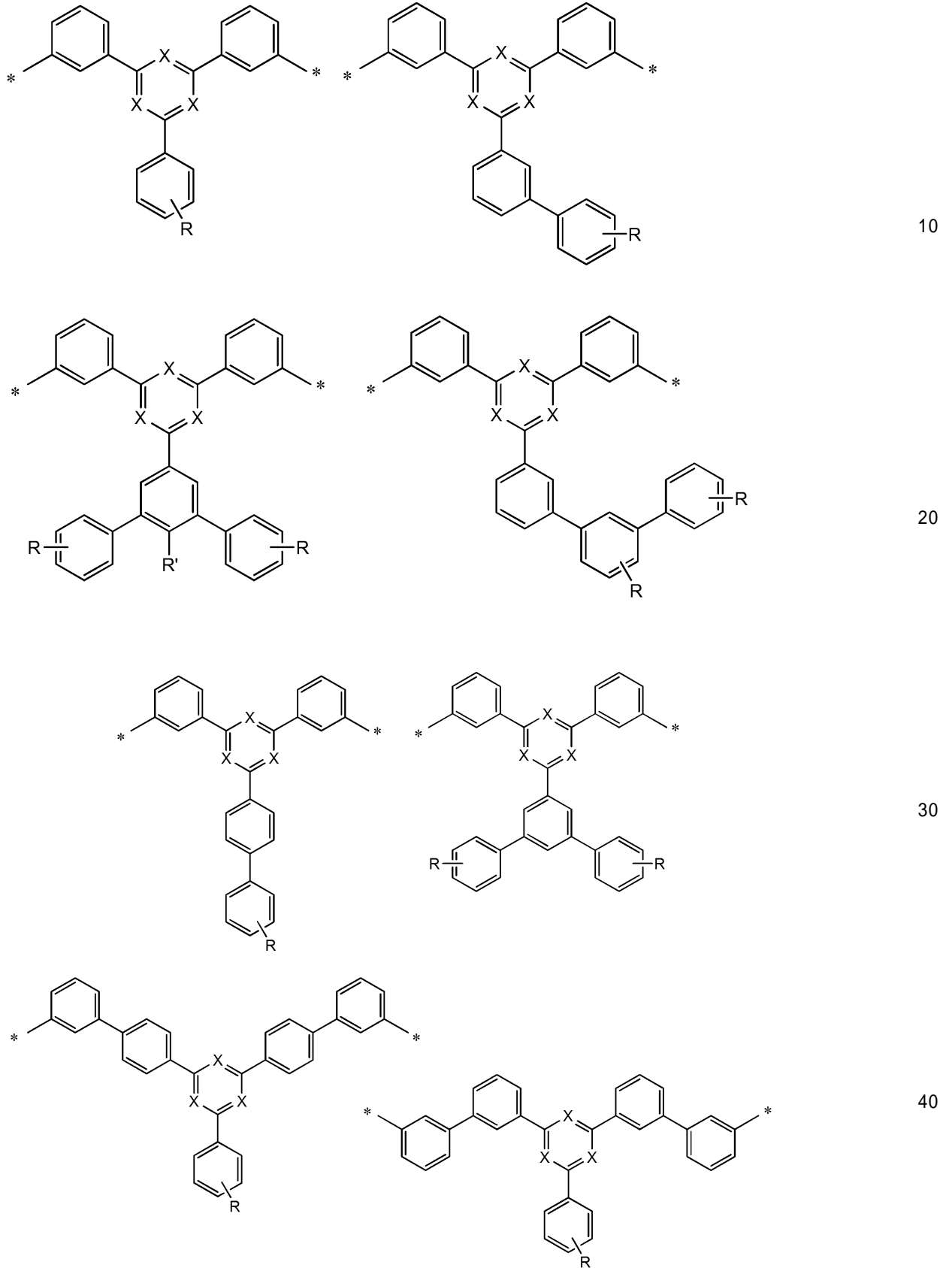
10

20

30

40

【化 10】



該置換基 R^2 の共役度は、該ポリマーの三重項エネルギー準位に影響を及ぼす可能性がある。 R^2 がフェニル基の鎖を含有する場合には、フェニル基間のパラ結合はメタ結合より高度の共役を生じさせる可能性がある。 1つの実施形態では、 R^2 はフェニル基であり、このとき該フェニル基の一方もしくは両方のメタ位は未置換または置換アリールもしくは

はヘテロアリール基、好ましくは未置換であってよい、または1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されていてよいフェニル基で置換されている。

【0065】

R₂がさらに1つ以上のアリールもしくはヘテロアリール基で置換されているフェニル基である場合は、置換基は該フェニルおよび該アリールもしくはヘテロアリール基の間でねじれを作り出すために該アリールもしくはヘテロアリール置換基へオルト-で提供されてよい。1つの実施形態では、R₂は、1つもしくは2つのフェニルメタ置換基および4-置換基を該フェニル基と該フェニルメタ置換基との間でねじれを作り出すために有するフェニル基である。該4-置換基は、 C_{1-20} アルキルから選択される。

【0066】

1つの実施形態では、本発明の組成物のポリマーは、式(I)の繰り返し単位および1つ以上の共繰り返し単位を有するコポリマーである。

【0067】

典型的な共繰り返し単位には、未置換であってよい、または1つ以上の置換基で置換されてよいアリーレン共繰り返し単位が含まれる。好ましいアリーレン共繰り返し単位は、未置換であってよい、または1つ以上の置換基で置換されてよいフェニレン共繰り返し単位である。

【0068】

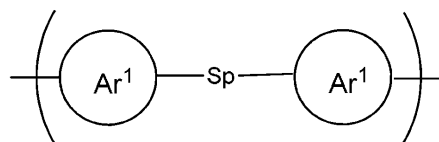
1つの好ましい配列では、該1つ以上の共繰り返し単位には、該共役破壊繰り返し単位に隣接する繰り返し単位間に抱合経路を提供しない繰り返し単位である共役破壊繰り返し単位が含まれる。

【0069】

典型的な共役破壊共繰り返し単位には、式(II)：

【0070】

【化11】



(II)

(式中、

各存在における Ar^1 は、独立して、未置換であってよい、または1つ以上の置換基で置換されていてよいアリールもしくはヘテロアリール基を表す、および

Spは、少なくとも1つの炭素もしくはケイ素原子を含むスペーサ基を表す)の共繰り返し単位が含まれる。

【0071】

好ましくは、 Ar^1 はアリール基であり、該 Ar^1 基は同一もしくは相違していてよく、より好ましくは、各 Ar^1 はフェニルである。

【0072】

各 Ar^1 は、各存在において同一もしくは相違していてよいR²を参照して上述したように、未置換であってよい、または1つ以上の C_{1-40} ヒドロカルビル基で置換されていてよい。

【0073】

典型的なSpには、 C_{1-20} アルキル基が含まれるが、このとき該鎖の1つ以上の非隣接C原子はO、S、-NR¹¹-、-SiR¹¹₂-、-C(=O)-もしくは-COO- (各存在におけるR¹¹は、上述した通りである)で置換されていてよい。

【0074】

本発明による該組成物の燐光材料は、好ましくは金属錯体である。

【0075】

1つの配列では、本発明による該組成物の燐光材料は、該ポリマーと混合される。

【0076】

その他の配列では、本発明による該組成物の燐光材料は、該ポリマーと共有結合している。この配列では、該燐光材料は、該ポリマー骨格の主鎖繰り返し単位、該ポリマーの末端基もしくは該ポリマー骨格に直接結合させられてよい、または1つのスペーサ基によって該ポリマー骨格から間隔をあけている該ポリマーの側鎖基、例えばC₁₋₂₀アルキル基として用意されてよい。

【0077】

該燐光材料の光輝性スペクトルは、490nm以下、420～575nmの範囲内であってよい、より好ましくは420～480nmの波長でピークを有してよい。

10

【0078】

その他の態様では、本発明は、本発明の第1態様に記載の組成物および少なくとも1つの溶媒を含む調製物を提供する。

【0079】

その他の態様では、本発明は、アノード、カソードならびに該アノードおよびカソードの間の発光層を含む有機発光デバイスであって、該発光層が本発明の第1態様に記載の組成物を含む有機発光デバイスを提供する。

【0080】

本発明は、本発明に記載の有機発光デバイスを形成する方法であって、該アノードおよび該カソードの一方の上方で該発光層を形成する工程および該発光層の上方で該アノードおよび該カソードの他方を形成する工程を含む方法もまた提供する。

20

【0081】

該発光層は、本発明に記載の調製物を沈着させる工程、および該少なくとも1つの溶媒を蒸発させる工程によって形成されてもよい。

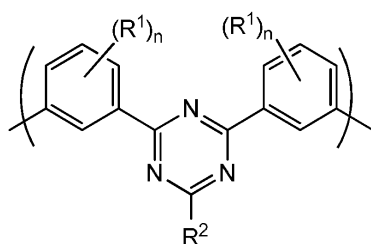
【0082】

さらにその他の態様では、本発明は、式(III)：

【0083】

【化12】

30



(III)

(式中、

R²は、Hもしくは1つの置換基である、

40

各存在におけるR¹は、独立して1つの置換基である、および

nは、0、1、2、3もしくは4である)の繰り返し単位を含むポリマーを提供する。

【0084】

1つの配列では、R²は、未置換もしくは1つ以上の置換基R⁴で置換されていてよい芳香環である。

【0085】

好ましくは、R²は、未置換もしくは1つ以上の置換基で置換されていてよいフェニルである。

【0086】

各R⁴は、存在する場合は、独立してC₁₋₂₀アルキル(該C₁₋₂₀アルキルの1

50

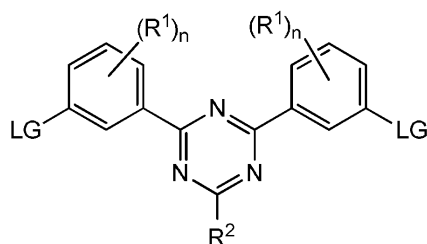
つ以上の非隣接 C 原子は、O もしくは S で置換されてよい、および C_{1-20} アルキルの 1 つ以上の H 原子は F で置換されていてよい) から成る群から選択される。

【0087】

本発明は、式 (III) の繰り返し単位を含む該ポリマーを形成する方法であって、式 (IV) :

【0088】

【化13】



(IV)

(式中、各 LG は、芳香族基もしくは複素環式芳香族基と炭素 - 炭素結合を形成するためにカップリング反応において脱離できる脱離基である、および

R^1 、 R^2 および n は、上述した通りである) のモノマーを重合する工程を含む方法をさらに提供する。

【0089】

各 LG は、独立してハロゲン、好ましくは臭素もしくはヨウ素、ボロン酸、ボロン酸エステル、スルホン酸、およびスルホン酸エステルから成る群から選択される。

【0090】

該重合は、金属触媒の存在下で実施されてよい。

【0091】

本発明は、式 (III) の繰り返し単位を含むポリマーを含む調製物および有機発光デバイスならびに該有機発光デバイスを形成する方法をさらに提供する。

【0092】

本明細書に記載したポリマーは、適切には約 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ 、および好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内でゲル透過クロマトグラフィによって測定されたポリスチレン当量数平均分子量 (M_n) を有する。本明細書に記載したポリマーのゲル透過クロマトグラフィによって測定されたポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) は、約 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ 、および好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内にあってよい。

【0093】

本明細書に記載したポリマーは、適切には非晶質ポリマーである。

【0094】

ポリマー合成

共役もしくは部分共役ポリマーを形成する 1 つの方法は、例えば 2 つの芳香族もしくは複素環式芳香族基との間での C - C 結合の形成を可能にする、およびそこで 2 つ以上の繰り返し単位にわたって伸長する共役を有するポリマーの形成を可能にする国際公開第 00 / 53656 号パンフレットもしくは米国特許第 5777070 号明細書に記載された Suzuki 重合である。Suzuki 重合は、パラジウム錯体触媒および塩基の存在下で発生する。

【0095】

スキーム 1 に示したように、Suzuki 重合プロセスにおいては、脱離基 LG1、例えばボロン酸もしくはボロン酸エステル基を有する繰り返し単位 RU1 を形成するためのモノマーは、アリーレン 1 とアリーレン 2 との間で炭素 - 炭素結合を形成するための脱離基 LG2、例えばハロゲン、スルホン酸、またはスルホン酸エステルを有する繰り返し単位 RU2 を形成するためのモノマーを用いる重合を受ける。

【 0 0 9 6 】

$$n \text{ L G } 1 - \text{R U } 1 - \text{L G } 1 + n \text{ L G } 2 - \text{R U } 2 - \text{L G } 2 - (\text{R U } 1 - \text{R U } 2)_n -$$

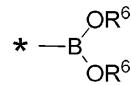
【 0 0 9 7 】

スキーム 1

典型的なボロン酸エステルは、式 (V) :

【 0 0 9 8 】

【 化 1 4 】



(V)

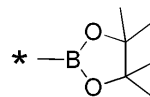
10

(式中、各存在における R^6 は、独立して C_{1-20} アルキル基を表し、 $*$ は、該モノマーの芳香族環へのボロン酸エステルの結合点を表し、2つの基 R^6 は、結合して1つの環を形成することができる)

を有する。好ましい実施形態では、該2つの基 R^6 は、結合されてボロン酸のピナコールエステル :

【 0 0 9 9 】

【 化 1 5 】



20

を形成する。

【 0 1 0 0 】

当業者であれば、モノマー $\text{L G } 1 - \text{R U } 1 - \text{L G } 1$ は、他のモノマー $\text{L G } 1 - \text{R U } 1 - \text{L G } 1$ との直接炭素 - 炭素結合を形成するために重合しないことを理解する。モノマー $\text{L G } 2 - \text{R U } 2 - \text{L G } 2$ は、他のモノマー $\text{L G } 2 - \text{R U } 2 - \text{L G } 2$ との直接炭素 - 炭素結合を形成するために重合しない。

【 0 1 0 1 】

30

好ましくは、 $\text{L G } 1$ および $\text{L G } 2$ の一方は臭素もしくはヨウ素であり、他方はボロン酸もしくはボロン酸エステルである。

【 0 1 0 2 】

この選択性は、該ポリマー骨格内の繰り返し単位の順序付けが、 $\text{L G } 1 - \text{R U } 1 - \text{L G } 1$ の重合によって形成された全部もしくは実質的に全部の $\text{R U } 1$ 繰り返し単位が両側で $\text{R U } 2$ 繰り返し単位に隣接しているように制御できることを意味している。

【 0 1 0 3 】

上記のスキーム 1 の実施例では、A B コポリマーは、2つのモノマーの 1 : 1 の比率での共重合によって形成されるが、2つより多いモノマーを該重合において使用することができ、任意の比率のモノマーを使用できることは理解されるであろう。

40

【 0 1 0 4 】

塩基は、有機もしくは無機塩基であってよい。典型的な有機塩基には、テトラ - アルキルアンモニウム水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩が含まれる。典型的な無機塩基には、金属 (例えばアルカリもしくはアルカリ土類) 水酸化物、炭酸塩および重炭酸塩が含まれる。

【 0 1 0 5 】

パラジウム錯体触媒は、パラジウム (0) もしくはパラジウム (II) 化合物であってよい。

【 0 1 0 6 】

特に好ましい触媒は、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) および

50

ホスフィンと混合された酢酸パラジウム (I I) である。

【 0 1 0 7 】

ホスフィン、パラジウム化合物触媒の配位子または重合混合物に加えられる別個の化合物のいずれかとして提供されてよい。典型的なホスフィンには、各フェニルが独立して非置換または1つ以上の置換基、例えば1つ以上の C_{1-5} アルキルもしくは C_{1-5} アルコキシ基で置換されていてよいトリアリールホスフィン、例えばトリフェニルホスフィンが含まれる。

【 0 1 0 8 】

特に好ましいのは、トリフェニルホスフィンおよびトリス (オルト - メトキシトリフェニル) ホスフィンである。

10

【 0 1 0 9 】

重合反応は、反応混合物の全成分が可溶性である単一有機液相内で発生することができる。該反応は、2相水性有機系において発生することができ、この場合には相間移動剤を使用することができる。該反応は、2相水性有機系を乳化剤と混合する工程によって形成されるエマルジョン中で発生することができる。

【 0 1 1 0 】

該ポリマーは、末端キャッピング反応物の添加によって末端キャッピングすることができる。適切な末端キャッピング反応物は、唯一の脱離基で置換された芳香族もしくは複素環式芳香族材料である。該末端キャッピング反応物は、ポリマー鎖末端でのボロン酸もしくはボロン酸エステル基との反応のためにハロゲンで置換された反応物、およびポリマー鎖末端でのハロゲンとの反応のためにボロン酸もしくはボロン酸エステルと置換された反応物を含むことができる。典型的な末端キャッピング反応物は、ハロベンゼン、例えばブromoベンゼン、およびフェニルボロン酸である。末端キャッピング反応物は、重合反応中または終了時に加えることができる。

20

【 0 1 1 1 】

非共役繰返し単位

式 (I I) の Ar^1 は、好ましくはアリール基、より好ましくはフェニレンである。フェニレン基 Ar^1 は、1, 2 - 、1, 3 - もしくは1, 4 - 結合フェニレン、好ましくは1, 4 - 結合フェニレンであってよい。

【 0 1 1 2 】

式 (I I) の Sp は、2つの基 Ar^1 間でのみ単一非共役原子を含有していてよい、または Sp は、該2つの基 Ar^1 の間をあけている少なくとも2つの原子の非共役鎖を含有していてよい。

30

【 0 1 1 3 】

非共役原子は、例えば、 $-CR^4_2-$ もしくは $-SiR^4_2-$ (式中、各存在における R^4 は、Hもしくは置換基であり、上述した置換基 R^{11} 、例えば C_{1-20} アルキルであってよい) であってよい。

【 0 1 1 4 】

スペース鎖 Sp は、該2つの基 Ar^1 の間隔をあけている2つ以上の原子、例えば C_{1-20} アルキル鎖を含有していてよいが、このとき該鎖の1つ以上の非隣接C原子は、O、S、 $-NR_{11}-$ 、 $-SiR_{11}^2-$ 、 $-C(=O)-$ もしくは $-COO-$ で置換されていてよい。好ましくは、該スペース鎖 Sp は、該2つの基 Ar^1 の間隔を少なくとも1つの sp^3 - ハイブリダイズされた炭素原子を含有している。

40

【 0 1 1 5 】

好ましい基 Sp は、 C_{1-20} アルキルから選択されるが、このとき1つ以上の非隣接C原子はOで置換されている。オリゴ - エーテル鎖、例えば式 $-O(CH_2CH_2O)_n-$ (式中、 n は1 ~ 5である) の鎖が提供される可能性がある。

【 0 1 1 6 】

式 (I I) の繰返し単位は、1 ~ 50 mol %、20 ~ 50 mol % であってもよい範囲内の量で提供されてよい。該ポリマーは、式 (I I) の2つ以上の異なる繰返し単

50

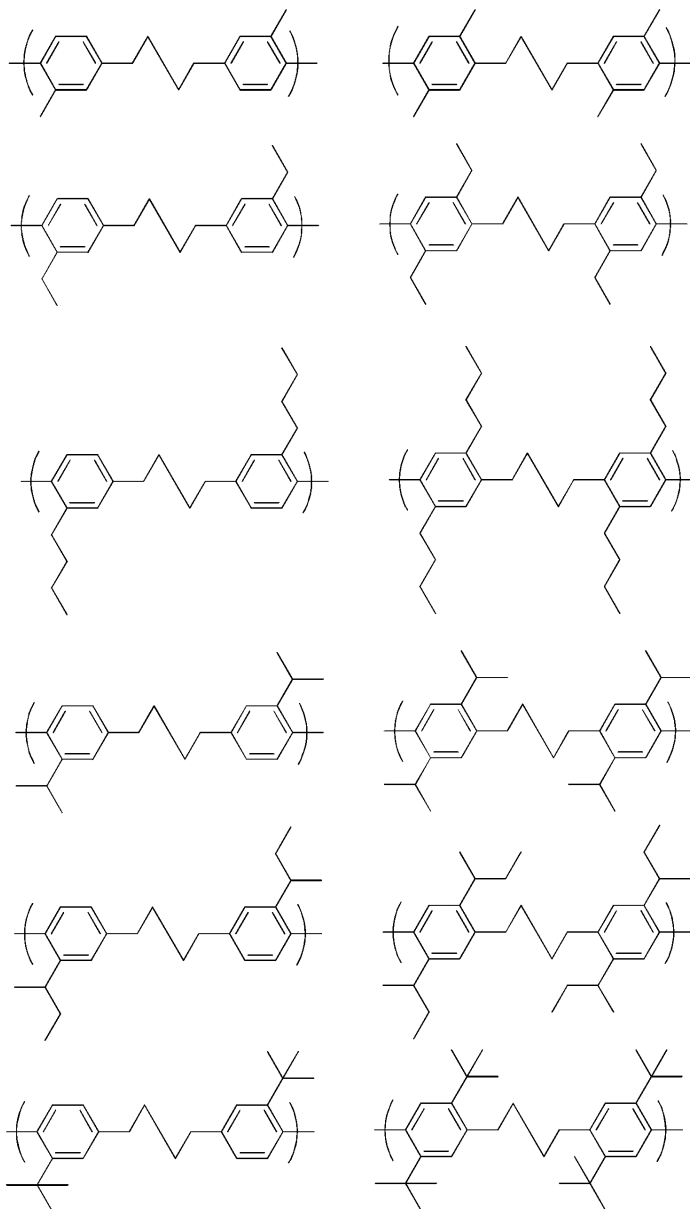
位を含有することができる。

【 0 1 1 7 】

式 (I I) の典型的な繰り返し単位には、以下：

【 0 1 1 8 】

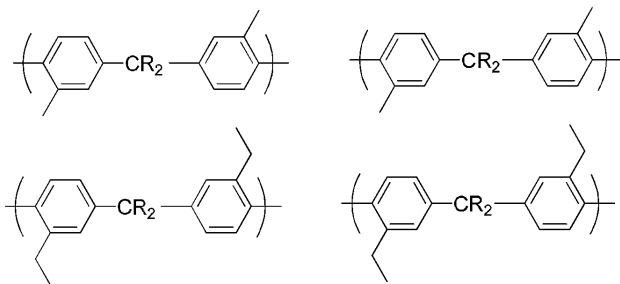
【 化 1 6 】



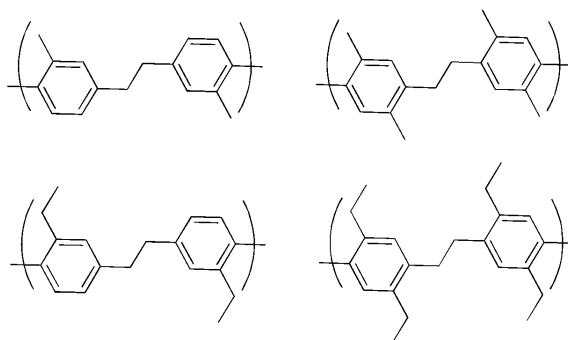
10

20

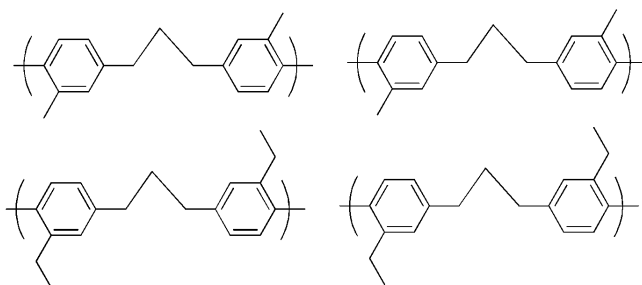
30



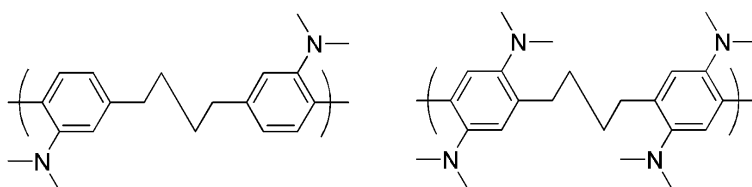
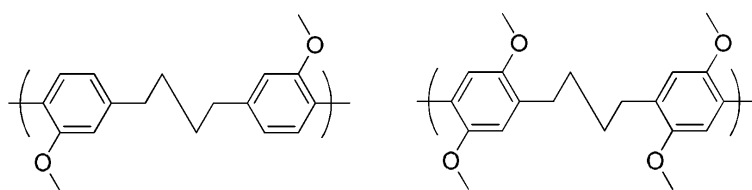
10



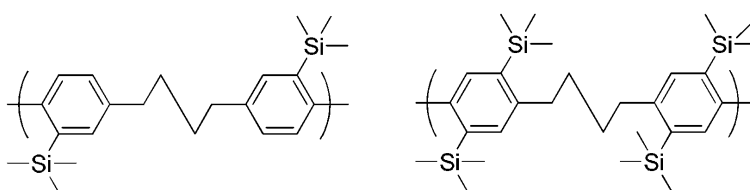
20

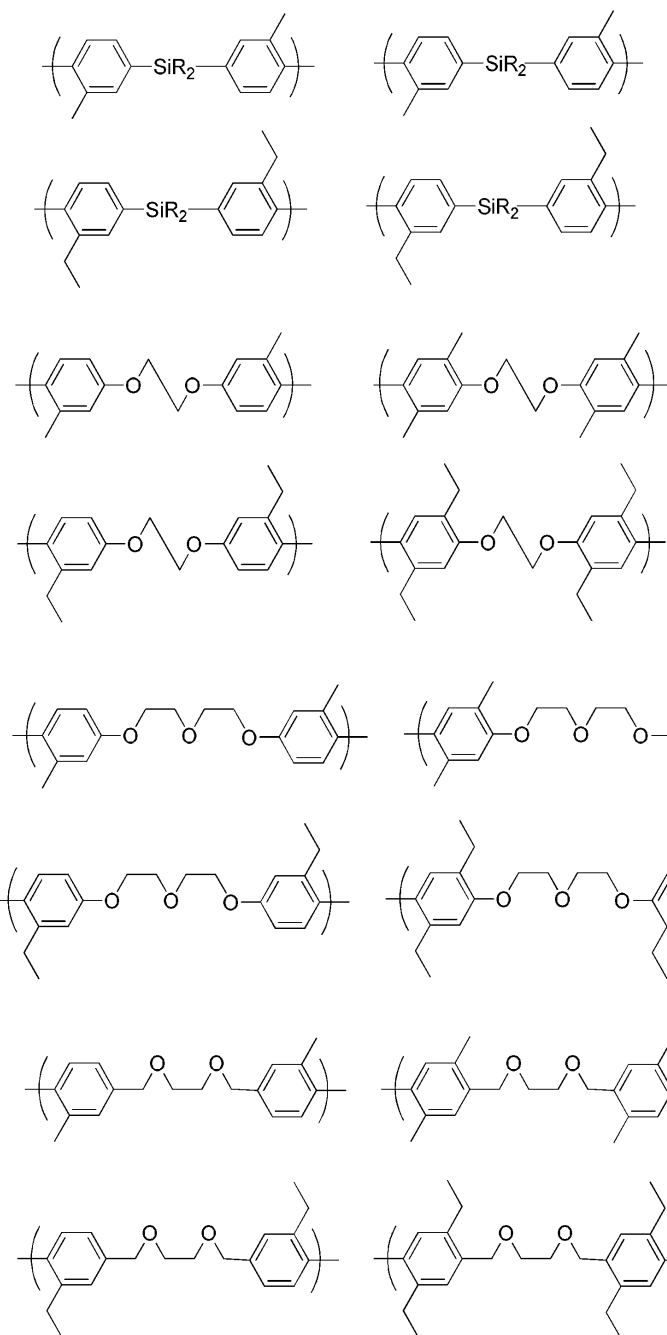


30



40





10

20

30

が含まれる。

アリーレン単位

該ポリマーは、それらの各々が未置換または1つ以上の置換基で置換されていてよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位、および芳香族もしくは複素環式芳香族基を含有する電荷輸送繰り返し単位を含有することができる。

40

【0119】

典型的なアリーレン共繰り返し単位には、アリーレン繰り返し単位、例えば1,2-、1,3-および1,4-フェニレン繰り返し単位、3,6-および2,7-結合フルオレン繰り返し単位、ならびにそれらの各々が非置換もしくは1つ以上の置換基、例えば1つ以上のC₁₋₃₀ヒドロカルビル置換基で置換されていてよいインデノフルオレン、ナフタレン、アントラセンおよびフェナントレン繰り返し単位、ならびにスチルベン繰り返し単位が含まれる。

【0120】

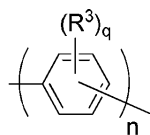
1つの好ましいクラスのアリーレン繰り返し単位は、フェニレン繰り返し単位、例えば

50

式 (V I) :

【 0 1 2 1 】

【 化 1 7 】



(VI)

(式中、各存在における q は、独立して 0、1、2、3 もしくは 4、または 1 もしくは 2 であってよい、n は 1、2 もしくは 3 である、および各存在における R³ は、独立して置換基である)

のフェニレン繰り返し単位である。

【 0 1 2 2 】

存在する場合は、各 R³ は独立して :

- アルキル、C₁₋₂₀ アルキル (式中、1 つ以上の非隣接 C 原子は、置換されていてよいアリールもしくはヘテロアリール、O、S、置換 N、C = O もしくは - C O O - で置換されていてよく、および 1 つ以上の H 原子は F で置換されていてよい)、

- 非置換もしくは 1 つ以上の置換基、好ましくは 1 つ以上の C₁₋₂₀ アルキル基で置換されたフェニルで置換されていてよいアリールおよびヘテロアリール基、

- その基の各々が独立して置換されていてよいアリールもしくはヘテロアリール基の直鎖もしくは分岐鎖、例えば式 - (A r³)_r (式中、各 A r³ は独立してアリールもしくはヘテロアリール基であり、r は少なくとも 2 である) の基、好ましくはそれらの各々が非置換もしくは 1 つ以上の C₁₋₂₀ アルキル基で置換されていてよいフェニル基の分岐鎖もしくは直鎖、および

- 架橋性基、例えばそのような二重結合を含む基およびビニルもしくはアクリレート基、またはベンゾシクロブタン基

から成る群から選択することができる。

【 0 1 2 3 】

R³ がアリールもしくはヘテロアリール基、またはアリールもしくはヘテロアリール基の直鎖もしくは分岐鎖を含む場合には、該各アリールもしくはヘテロアリール基は :

アルキル、例えば C₁₋₂₀ アルキル (式中、1 つ以上の非隣接 C 原子は、O、S、置換 N、C = O もしくは - C O O - で置換されていてよく、および該アルキル基の 1 つ以上の H 原子は F で置換されていてよい)、

N R⁹₂、O R⁹、S R⁹、S i R⁹₃ および

フッ素、ニトロおよびシアノ

(式中、各 R⁹ は、独立してアルキル、好ましくは C₁₋₂₀ アルキル、およびアリールもしくはヘテロアリール、好ましくは 1 つ以上の C₁₋₂₀ アルキル基で置換されていてよいフェニルから成る群から選択される)

から成る群から選択された 1 つ以上の置換基 R⁷ で置換されていてよい。

【 0 1 2 4 】

置換 N は、存在する場合は、- N R⁹- (式中、R⁹ は上述した通りである) であってよい。

【 0 1 2 5 】

好ましくは、各 R³ は、存在する場合は、独立して C₁₋₄₀ ヒドロカルビルから選択され、より好ましくは C₁₋₂₀ アルキル、非置換フェニル、1 つ以上の C₁₋₂₀ アルキル基で置換されたフェニル、フェニル基の直鎖もしくは分岐鎖 (このとき、各フェニルは非置換または 1 つ以上の置換基で置換されていてよい)、および架橋性基から選択される。

【 0 1 2 6 】

n が 1 である場合は、式 (V I) の典型的な繰り返し単位には、以下 :

10

20

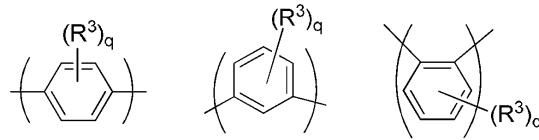
30

40

50

【 0 1 2 7 】

【 化 1 8 】



が含まれる。

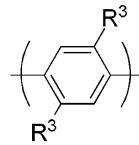
【 0 1 2 8 】

式 (V I) の特に好ましい繰り返し単位は、式 (V I a) :

10

【 0 1 2 9 】

【 化 1 9 】



(VIa)

を有する。

【 0 1 3 0 】

20

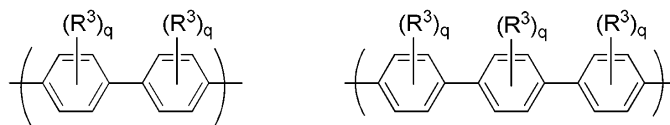
式 (V I a) の置換基 R^3 は、該繰り返し単位の結合位置に隣接しており、これは式 (V I a) の繰り返し単位と隣接繰り返し単位との間で立体障害を引き起こし得、結果として一方または両方の隣接繰り返し単位に対して式 (V I a) の繰り返し単位が面外にねじれることを生じさせる。

【 0 1 3 1 】

典型的な繰り返し単位 (式中、 n は 2 または 3 である) には、以下 :

【 0 1 3 2 】

【 化 2 0 】



30

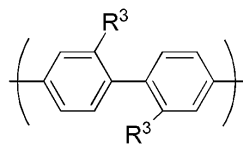
が含まれる。

【 0 1 3 3 】

好ましい繰り返し単位は、式 (V I b) :

【 0 1 3 4 】

【 化 2 1 】



(VIb)

40

を有する。

【 0 1 3 5 】

式 (V I b) の 2 つの R^3 基は、それらが結合しているフェニル環間で立体障害を引き起こし得、結果として相互に対して 2 つのフェニル環のねじれを生じさせる。

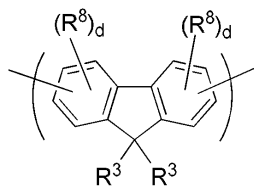
【 0 1 3 6 】

50

また別のクラスのアリーレン繰返し単位は、置換フルオレン繰返し単位、例えば式 (VII) :

【0137】

【化22】



(VII)

10

(式中、各存在における R^3 は、同一もしくは相違しており、式 (VI) を参照して記載した置換基である、および2つの基 R^3 は、結合して1つの環を形成することができる、 R^8 は、置換基である、および d は、0、1、2もしくは3である) の繰返し単位であってもよい。

【0138】

該フルオレン繰返し単位の芳香族炭素原子は非置換であってよい、または1つ以上の置換基 R^8 で置換されていてよい。典型的な置換基 R^8 は、アルキル、例えば C_{1-20} アルキル (式中、1つ以上の非隣接C原子は、O、S、NHもしくは置換N、 $C=O$ および $-COO-$ 、置換アリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アルキルチオ、フルオリン、シアノおよびアリールアルキルで置換されていてよい) である。特に好ましい置換基には、 C_{1-20} アルキルおよび置換もしくは非置換アリール、例えばフェニルが含まれる。アリールのための置換基には、1つ以上の C_{1-20} アルキル基が含まれていてよい。

20

【0139】

置換Nは、存在する場合は、 $-NR^5-$ (式中、 R^5 は C_{1-20} アルキルである)、非置換フェニル、または1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニルであってよい。

【0140】

式 (VII) の繰返し単位の隣接繰返し単位のアリールもしくはヘテロアリール基への共役度は、(a) 該繰返し単位にわたる共役度を限定するために該3-および/または6-位を通して該繰返し単位を結合する工程、および/または(b) 該隣接繰返し単位とのねじれを作り出すために該結合位置に隣接する1つ以上の位置で該繰返し単位を1つ以上の置換基 R^8 、例えば該3-および6-位的一方もしくは両方で C_{1-20} アルキル置換基を有する2,7-結合フルオレンで置換する工程によって制御することができる。

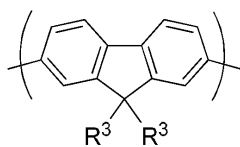
30

【0141】

式 (VII) の繰返し単位は、式 (VIIa) :

【0142】

【化23】



(VIIa)

40

の置換2,7-結合繰返し単位であってもよい。

【0143】

50

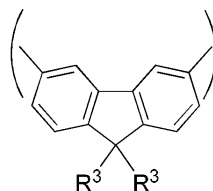
式(VIIa)の繰り返し単位は、2 - もしくは7 - 位に隣接する位置で置換されていなくてもよい。2 - および7 - 位を通しての結合ならびにこれらの結合位置に隣接する置換基の非存在は、該繰り返し単位にわたる相対的に高い共役度を提供できる繰り返し単位を提供する。

【0144】

式(VII)の繰り返し単位は、式(VIIb)：

【0145】

【化24】



(VIIb)

10

の置換3, 6 - 結合繰り返し単位であってもよい。

【0146】

式(VIIb)の繰り返し単位にわたる共役度は、式(VIIa)の繰り返し単位に比較して相対的に低い可能性がある。

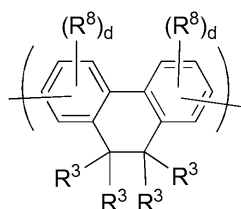
20

【0147】

また別の典型的なアリーレン繰り返し単位は、式(VIII)：

【0148】

【化25】



(VIII)

30

(式中、 R^3 、 R^8 および d は、上述の式(VI)および(VII)を参照して記載した通りである)

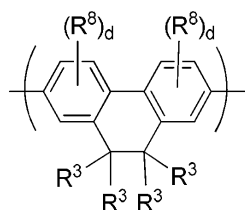
を有する。 R^3 基のいずれかは、1つの環を形成するために該 R^3 基のいずれか他に結合することができる。そのように形成された環は、未置換であってもよい、または1つ以上の置換基、1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されていてよい。

【0149】

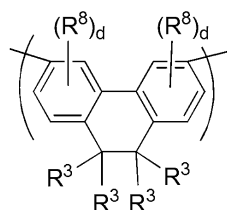
式(VIII)の繰り返し単位は、式(VIIIa)もしくは(VIIIb)：

【0150】

【化26】



(VIIIa)



(VIIIb)

40

を有していてよい。

50

【 0 1 5 1 】

また別のアリーレン共繰り返し単位には、フェナントレン繰り返し単位、ナフタレン繰り返し単位、アントラセン繰り返し単位、およびペリレン繰り返し単位が含まれる。これらのアリーレン繰り返し単位の各々は、これらの単位の芳香族炭素原子のいずれか2つを通して隣接繰り返し単位に結合することができる。特定の典型的な結合には、9, 10 - アントラセン、2, 6 - アントラセン、1, 4 - ナフタレン、2, 6 - ナフタレン、2, 7 - フェナントレン、および2, 5 - ペリレンが含まれる。これらの繰り返し単位の各々は、置換または非置換、例えば1つ以上のC₁₋₄₀ヒドロカルビル基で置換されている。

【 0 1 5 2 】

10

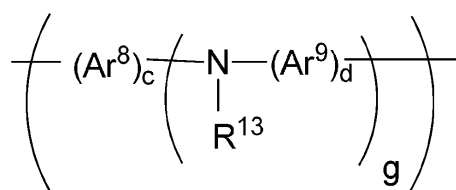
典型的な正孔輸送繰り返し単位は、2.9 eV以下の電子親和度および5.8 eV以下、好ましくは5.7 eV以下のイオン化ポテンシャルを有する材料の繰り返し単位であってよい。

【 0 1 5 3 】

好ましい正孔輸送繰り返し単位は、式 (IX) :

【 0 1 5 4 】

【 化 2 7 】



20

(IX)

(式中、各存在におけるAr⁸およびAr⁹は独立して、置換もしくは非置換アリールもしくはヘテロアリールから選択され、gは1以上、好ましくは1もしくは2である、R¹³は、Hもしくは置換基、好ましくは置換基であり、ならびにcおよびdは、各々独立して1、2もしくは3である)

の繰り返し単位を含む(ヘテロ)アリールアミン繰り返し単位である。

30

【 0 1 5 5 】

R¹³ (g > 1の場合は、各存在において同一もしくは相違している)は、好ましくはアルキル、例えばC₁₋₂₀アルキル、Ar¹⁰、Ar¹⁰基の分岐鎖もしくは直鎖、または式 (IX) のN原子に直接的に結合している、もしくはスペーサ基によってそれから間隔をあけている架橋性単位(式中、各存在におけるAr¹⁰は、独立して置換アリールもしくはヘテロアリールであってもよい)から成る群から選択される。典型的なスペーサ基は、C₁₋₂₀アルキル、フェニルおよびフェニル-C₁₋₂₀アルキルである。

【 0 1 5 6 】

式 (IX) の繰り返し単位内のAr⁸、Ar⁹、および存在する場合のAr¹⁰のいずれかは、直接結合もしくは二価結合原子もしくは基によってまた別のAr⁸、Ar⁹およびAr¹⁰に結合されている。好ましい二価結合原子および基には、O、S、置換N、および置換Cが含まれる。

40

【 0 1 5 7 】

Ar⁸、Ar⁹、および存在する場合のAr¹⁰のいずれかは、1つ以上の置換基で置換されている。典型的な置換基は、置換基R¹⁰ (式中、各R¹⁰は、独立して:

- 置換もしくは非置換アルキル、C₁₋₂₀アルキルであってよいが、このとき1つ以上の非隣接C原子は、置換されているアリールもしくはヘテロアリール、O、S、置換N、C=Oもしくは-COO-で置換されているとよく、および1つ以上のH原子はFで置換されているとよい、および

- 該フルオレン単位に直接結合された、またはスペーサ基、例えばそのような二重結合を

50

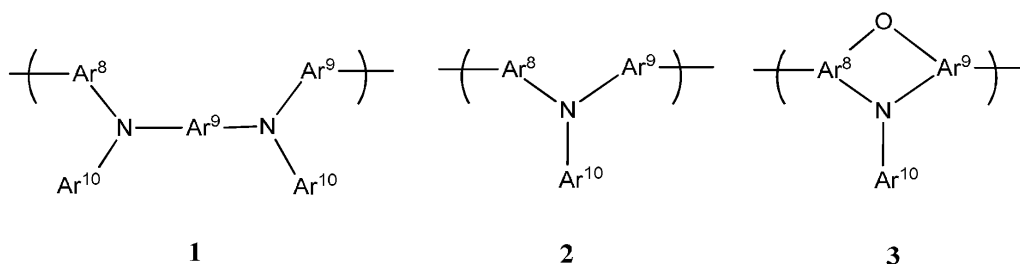
含む基およびビニルもしくはアクリレート基、またはベンゾシクロブタン基を含む基によってそれから間隔があげられている架橋性基から成る群から選択されてよい)である。

【0158】

式(I X)の好ましい繰り返し単位は、式1~3:

【0159】

【化28】



10

を有する。

【0160】

1つの好ましい配置では、 R^{13} は Ar^{10} であり、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} の各々は独立して1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されていてよい。 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} は、好ましくはフェニルである。

20

【0161】

また別の好ましい配置では、2つのN原子に結合した式(I X)の中心 Ar^9 基は、非置換もしくは1つ以上の置換基 R^{10} で置換されていてよい多環式芳香族である。典型的な多環式芳香族基は、ナフタレン、ペリレン、アントラセンおよびフルオレンである。

【0162】

また別の好ましい配置では、 Ar^8 および Ar^9 は、それらの各々が1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されていてよいフェニルであり、 R^{13} は、 $-(Ar^{10})_r$ (式中、 r は少なくとも2であり、基 $-(Ar^{10})_r$ は芳香族もしくは複素環式芳香族基の直鎖もしくは分岐鎖、例えば3,5-ジフェニルベンゼンを形成するが、このとき各フェニルは1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されていてよい)である。また別の好ましい配置では、 c 、 d および g は各々1であり、 Ar^8 および Ar^9 は、フェノキサジン環を形成するために酸素原子によって結合されたフェニルである。

30

【0163】

アミン繰り返し単位は、約0.5mol%~約50mol%まで、約1~25mol%、約1~10mol%の範囲内にあってよいモル量で提供することができる。

【0164】

該ポリマーは、式(I X)の1つ、2つ、またはそれ以上の異なる繰り返し単位を含有することができる。

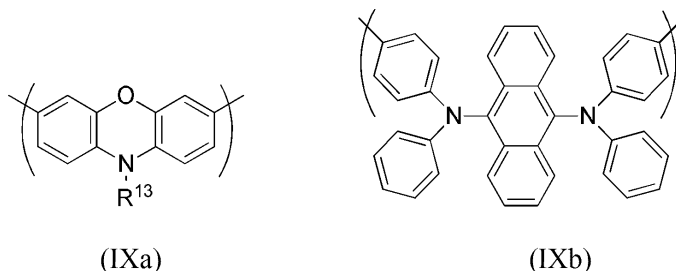
【0165】

アミン繰り返し単位は、正孔輸送および/または発光官能性を提供することができる。好ましい発光アミン繰り返し単位には、式(I X a)の青色発光繰り返し単位および式(I X b)の緑色発光繰り返し単位が含まれる。

40

【0166】

【化 29】



式(IXa)の R^{13} は、好ましくはヒドロカルビル、好ましくは C_{1-20} アルキル、非置換もしくは1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されているフェニル、またはフェニル基の分岐鎖もしくは直鎖であり、このとき各前記フェニル基は非置換もしくは1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されている。

【0167】

式(IXb)の繰り返し単位は、非置換であってよい、または式(IXb)の繰り返し単位の1つ以上の環は1つ以上の置換基 R^{15} 、好ましくは1つ以上の C_{1-20} アルキル基で置換されてよい。

【0168】

発光層

OLEDの発光層は、パターン化されていなくてよい、または離散的ピクセルを形成するためにパターン化されてよい。各ピクセルは、さらにサブピクセルに分割されてよい。発光層は、例えばモノクローム表示もしくは他のモノクロームデバイスのための単一発光材料を含有してよい、またはフルカラー表示のために異なる色を発光する材料、特に赤色、緑色および青色発光材料を含有してよい。

【0169】

発光層は、2つ以上の発光材料の混合物、例えば一緒に白色発光を提供する発光材料の混合物を含有することができる。

【0170】

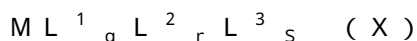
白色発光OLEDは、単一の白色発光層を含有することができる、または組み合わせると白色光を生成する様々な色を発光する2つ以上の層を含有することができる。白色光は赤色、2つ以上の発光層内に分配された単色発光層で用意された緑色および青色発光材料の組み合わせから生成することができる。好ましい配列では、本デバイスは、赤色発光材料を含む発光層ならびに緑色および青色光発光材料を含む発光層を有する。

【0171】

白色発光OLEDから発光された光は、2,500~9,000Kの範囲内の温度で完全発光体によって発光された場合と等価のCIE x座標および完全発光体によって発光された前記光のCIE y座標の0.05もしくは0.025以内のCIE y座標、または2,700~4,500Kの範囲内の温度で完全発光体によって発光された場合と同等のCIE x座標を有することができる。

【0172】

典型的な燐光発光材料には、式(X)：



(式中、Mは、金属である； L^1 、 L^2 および L^3 の各々は配位基である；qは、整数である；rおよびsは、各々独立して0もしくは整数である；ならびに $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ の総計は、M上で利用できる配位部位の数に等しく、このときaは L^1 上の配位部位の数であり、bは L^2 上の配位部位の数であり、cは L^3 上の配位部位の数である)の置換もしくは未置換複合体を含む金属錯体が含まれる。

【0173】

重元素Mは、迅速な項間交差および三重項以上の状態からの発光を可能にする強力なスピン軌道結合を誘導する。適切な重元素Mには、d-ブロック金属、特に列2および3に

10

20

30

40

50

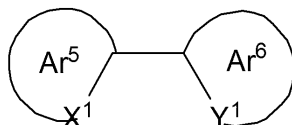
含まれる d - ブロック金属、つまり元素 39 ~ 48 および 72 ~ 80、特にルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金が含まれる。イリジウムが特に好ましい。

【0174】

典型的な配位子 L^1 、 L^2 および L^3 には、炭素もしくは窒素供与体、例えばポルフィリンもしくは式 (XI) :

【0175】

【化30】



(XI)

(式中、 Ar^5 および Ar^6 は、同一もしくは相違していてよい、および独立して置換もしくは非置換アリールもしくはヘテロアリールから選択される、 X^1 および Y^1 は、同一もしくは相違していてよく、独立して炭素もしくは窒素から選択される、および Ar^5 および Ar^6 は、一緒に融合されていてよい)

の二座配位子が含まれる。 X^1 は炭素であり、 Y^1 は窒素である配位子、特に Ar^5 が単一の環である、または N および C 原子だけの縮合複素環式芳香族基、例えばピリジルもしくはイソキノリンである、および Ar^6 が単一の環である、または縮合芳香族基、例えばフェニルもしくはナフチルである配位子が好ましい。

【0176】

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

【0177】

緑色発光を達成するために、 Ar^5 は、フェニルもしくはフルオレンから選択される。 Ar^6 は、ピリジンから選択される。

【0178】

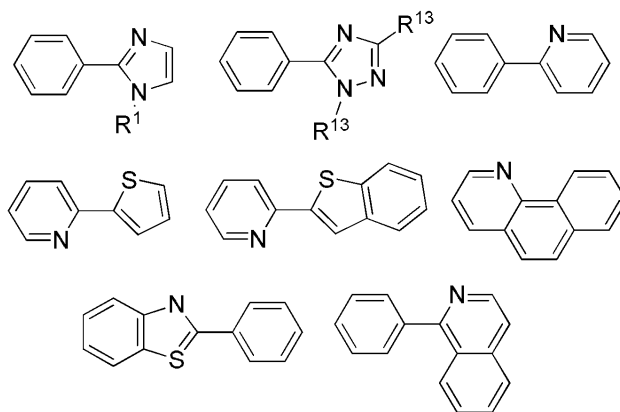
青色発光を達成するために、 Ar^5 は、フェニルから選択される。 Ar^6 は、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾールから選択される。

【0179】

以下では、二座配位子の実施例を例示する。

【0180】

【化31】



Ar^5 および Ar^6 の各々は、1つ以上の置換基を有していてよい。これらの置換基の2つ以上は、結合すると1つの環、例えば芳香環を形成することができる。

【 0 1 8 1 】

d - ブロック元素とともに使用するために適切な他の配位子には、ジケトナート、特にアセチルアセトネート (a c a c)、トリアリールホスフィンおよびピリジンが含まれるが、それらの各々は置換されていてよい。

【 0 1 8 2 】

典型的な置換基には、式 (I X) を参照して上述した基 R^{1-3} が含まれる。特に好ましい置換基には、例えば国際公開第 0 2 / 4 5 4 6 6 号パンフレット、同第 0 2 / 4 4 1 8 9 号パンフレット、米国特許出願第 2 0 0 2 - 1 1 7 6 6 2 号明細書および米国特許出願第 2 0 0 2 - 1 8 2 4 4 1 号明細書に開示されている錯体の発光を青色シフトするために使用され得るフッ素またはトリフルオロメチル、特開 2 0 0 2 - 3 2 4 6 7 9 号公報に開示されている可能性があるアルキルもしくはアルコキシ基、例えば C_{1-20} アルキルもしくはアルコキシ、例えば国際公開第 0 2 / 8 1 4 4 8 号パンフレットに開示されている発光材料として使用された場合に錯体への正孔輸送を支援するために使用できるカルバゾール、ならびに例えば国際公開第 0 2 / 6 6 5 5 2 号パンフレットに開示された金属錯体の溶液処理性を得るため、または強化するために使用できるデンドロンが含まれる。

10

【 0 1 8 3 】

発光デンドリマーは、典型的には、1つ以上のデンドロンに結合した発光コアを含んでいるが、このとき各デンドロンは1つの分岐点および2つ以上の樹枝状分岐を含んでいる。好ましくは、該デンドロンは、少なくとも部分共役しており、該分岐点および樹枝状分岐の内の少なくとも1つはアリールもしくはヘテロアリール基、例えばフェニル基を含んでいる。1つの配置では、該分岐点基および該分岐基は全部がフェニルであり、各フェニルは独立して1つ以上の置換基、例えばアルキルもしくはアルコキシで置換されていてよい。

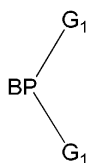
20

【 0 1 8 4 】

デンドロンは、置換式 (X I I) :

【 0 1 8 5 】

【 化 3 2 】



(XII)

30

(式中、B P はコアへの分岐結合点を表し、 G_1 は第一世代分岐基を表す) を有していてもよい。

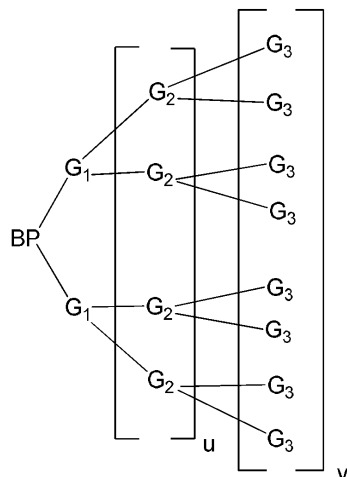
【 0 1 8 6 】

該デンドロンは、第一、第二、第三世代以上のデンドロンであってよい。 G_1 は、置換されてもよい式 (X I I a) :

【 0 1 8 7 】

40

【化 3 3】



(XIIa)

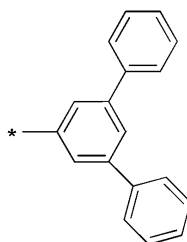
(式中、 u は0もしくは1である、 v は、 u が0である場合は0である、または u が1である場合は0もしくは1であってよい、 BP は、コアへの分岐結合点を表し、 G_1 、 G_2 および G_3 は、第一、第二および第三世代デンドロン分岐基を表している)におけるように、2つ以上の第二世代分岐基 G_2 などで置換されていてもよい。1つの好ましい実施形態では、 BP および G_1 、 G_2 ... G_n の各々はフェニルであり、各フェニル BP 、 G_1 、 G_2 ... G_{n-1} は、3, 5-結合フェニルである。

【0188】

好ましいデンドロンは、式(XIIb)：

【0189】

【化 3 4】



(XIIb)

(式中、*は、コアへの該デンドロンの結合点を表す)の置換もしくは非置換デンドロンである。

【0190】

BP および/または任意の基 G は、1つ以上の置換基、例えば1つ以上の C_{1-20} アルキルもしくはアルコキシ基で置換されてよい。

【0191】

蛍光発光材料は、ホスト材料を備える発光層内に提供することができる。該ホスト材料は、本発明のホストポリマーであってよい。

【0192】

蛍光発光材料は、ホストポリマーと物理的に混合されてよい、またはそれに共役結合せられてもよい。蛍光発光材料は、該ポリマーの側鎖、主鎖または末端基内に提供されてよい。蛍光材料がポリマー側鎖内に提供される場合は、該蛍光材料は該ポリマーの骨格に直接結合されていてよい、またはスペーサ基、例えば1つ以上の非隣接C原子がOもしくはSによって置換されていてよい C_{1-20} アルキルスペーサ基によってそれから間隔が

10

20

30

40

50

あけられていてよい。このため、本発明の組成物は、式(Ⅰ)の繰り返し単位をポリマーに結合した燐光発光材料とともに含む本発明のポリマーから成ってよい、または含んでいてよいことは理解されるであろう。

【0193】

1つ以上の燐光発光材料がホスト材料と混合される場合には、該燐光発光材料は、ホスト/燐光発光材料組成物の約0.05wt%~約50wt%までを構成していてもよい。

【0194】

1つ以上の燐光発光材料がホスト材料がホスト材料、例えばホストポリマーに結合している場合には、該燐光発光材料は、該材料の約0.01~50mol%を構成してよい。

【0195】

異なる色の2つ超の燐光材料が単一ホスト材料とともに使用される場合は、最高三重項エネルギー準位を備えるエミッターは、該他の1つ以上のエミッターより多い量で、例えば該他の1つ以上のエミッターの各々の重量%の少なくとも2倍、もしくは少なくとも5倍の量で用意することができる。

【0196】

電荷輸送層および電荷ブロッキング層

OLEDの場合には、正孔輸送層はアノードと発光層との間に提供されてよい。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よい。

【0197】

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よい。輸送層およびブロッキング層は、組み合わせて使用できる。そのHOMOおよびLUMO準位に依存して、単一層は、正孔および電子の一方を輸送すること、正孔および電子の他方をブロッキングすることの両方ができる。

【0198】

電荷輸送層もしくは電荷ブロッキング層は架橋してよく、特に層が重なっている場合は、電荷輸送層もしくは電荷ブロッキング層が溶液から沈殿させられる。この架橋結合のために使用される架橋性基は、そのような反応性二重結合を含む架橋性基およびビニルもしくはアクリレート基、またはベンゾシクロブタン基であってよい。

【0199】

存在する場合、アノードと発光層との間に配置された正孔輸送層は、好ましくはサイクリックボルタンメトリによって測定して5.5eV以下、より好ましくはおよそ4.8~5.5eVまたは5.1~5.3eVのHOMO準位を有している。該正孔輸送層のHOMO準位は、これらの層間の正孔輸送に小さな障壁を提供するために、隣接層(例えば、発光層)の0.2eV内、0.1eV内にあるように選択することができる。

【0200】

存在する場合、発光層とカソードとの間に配置された電子輸送層は、好ましくは、サイクリックボルタンメトリによって測定して約2.5~3.5eVのLUMO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0.2~2nmの範囲内の厚さを有する他の薄層誘電体層を該カソードに最も近い発光層と該カソードとの間に提供することができる。HOMOおよびLUMO準位は、サイクリックボルタンメトリを使用して測定できる。

【0201】

正孔輸送層は、上述した式(ⅠX)の繰り返し単位を含むホモポリマーもしくはコポリマー、例えば式(ⅠX)の1つ以上のアミン繰り返し単位および1つ以上のアリーレン繰り返し単位、例えば式(VI)、(VII)および(VIII)から選択される1つ以上のアリーレン繰り返し単位を含むコポリマーを含有してよい。

【0202】

電子輸送層は、置換されていてよいアリーレン繰り返し単位の鎖、例えばフルオレン繰り返し単位の鎖を含むポリマーを含有してよい。

10

20

30

40

50

【0203】

正孔もしくは電子輸送層が燐光材料を含有する発光層に隣接している場合は、該材料もしくはその層の材料の T_1 エネルギー準位は、好ましくは該隣接発光層内の燐光発光体より高い。

【0204】

正孔注入層

導電性有機もしくは無機材料から形成されていてよい導電性正孔注入層は、図1に示したようにOLEDのアノード101および発光層103との間に、該アノードから半導体ポリマーの層内への正孔注入を支援するために提供することができる。ドープされた有機正孔注入材料の例には、置換されていてよいドープされたポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)、特に欧州特許第0901176号明細書および欧州特許第0947123号明細書に開示された荷電平衡ポリ酸でドープされたPEDT、例えばポリスチレンスルホネート(PSS)、ポリアクリル酸もしくはフッ化スルホン酸、例えばNafion(登録商標)、米国特許第5723873号明細書および同第5798170号明細書に開示されたポリアニリン、および置換されていてよいポリチオフェンもしくはポリ(チエノチオフェン)が含まれる。導電性無機材料の例には、遷移金属酸化物、例えばJournal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753に開示されたVOx、MoOxおよびRuOxが含まれる。

【0205】

カソード

カソード105は、電子のOLEDの発光層内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。例えば該カソードと発光材料との間の有害な相互作用の可能性などのその他の因子が、カソードの選択に影響を及ぼす。該カソードは、単一材料、例えばアルミニウム層から成ってよい。または、該カソードは、複数の導電性材料、例えば国際公開第98/10621号パンフレットに開示された金属、例えば低仕事関数材料と高仕事関数材料、例えばカルシウムおよびアルミニウムの二重層を含むことができる。カソードは、例えば、国際公開第98/57381号パンフレット、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634および国際公開第02/84759号パンフレットに開示されたような元素のバリウムを含むことができる。該カソードは、薄い層の金属化合物、特にアルカリもしくはアルカリ土類金属の酸化物もしくはフッ化物を該デバイスの有機層と1つ以上の導電性カソード層との間に、電子注入を支援するために、例えば国際公開第00/48258号パンフレットに開示されたフッ化リチウム、Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001に開示されたフッ化バリウム、および酸化バリウムを含むことができる。該デバイス内への電子の効率的注入を提供するために、該カソードは、好ましくは3.5 eV未満、より好ましくは3.2 eV未満、最も好ましくは3 eV未満の仕事関数を有する。金属の仕事関数は、例えば、Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977の中に見いだすことができる。

【0206】

該カソードは、不透明もしくは透明であってよい。透明なカソードは、そのようなデバイス内の透明アノードを通しての発光は該放射性ピクセルの下方に配置された駆動回路によって少なくとも部分的にブロックされるために、活性マトリクスデバイスのために特に有益である。透明なカソードは、透明であるために十分に薄い電子注入材料の層を含んでいる。典型的には、この層の側方導電性は、その薄さの結果として低くなる。この場合には、電子注入材料の層は、より厚い層の透明導電性材料、例えばインジウムスズ酸化物と組み合わせて使用される。

【0207】

透明なカソードデバイスは、(当然ながら、完全透明デバイスが所望ではない場合は)透明なアノードを有する必要がないので、底部発光デバイスのために使用される透明なア

10

20

30

40

50

ノードは反射性材料の層、例えばアルミニウム層と置換されてよい、または補完されてよいことは理解されるであろう。透明なカソードデバイスの例は、例えば、英国特許第 2 3 4 8 3 1 6 号明細書に開示されている。

【0208】

封入

有機オプトエレクトロニクスデバイスは、水分および酸素に感受性である傾向がある。したがって、該基板は、好ましくは該デバイス内への水分および酸素の進入を防止するための優れた障壁特性を有する。該基板は、一般にはガラスであるが、特に該デバイスの柔軟性が所望である場合には、別の基板を使用することができる。例えば、該基板は、1つ以上のプラスチック層、例えば代替プラスチックおよび誘電体障壁層、または薄層ガラスおよびプラスチックの積層板の基板を含むことができる。

10

【0209】

該デバイスは、水分および酸素の進入を防止するために封入材料（図示していない）を用いて封入することができる。適切な封入材料には、ガラス板、適切な障壁特性を有するフィルム、例えば二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素またはポリマーおよび誘電体の交互スタックまたは気密容器が含まれる。透明なカソードデバイスの場合には、透明な封入層、例えば一酸化ケイ素もしくは二酸化ケイ素はミクロンレベルの厚さへ堆積させることができるが、1つの好ましい実施形態では、そのような層の厚さは20～300nmの範囲内にある。該基板もしくは封入材を通して浸透できる任意の大気水分および/または酸素を吸収するためのゲッタ材料は、基板と封入材との間に配置することができる。

20

【0210】

調製物の処理

電荷輸送層もしくは発光層を形成するために適切な調製物は、本発明の組成物またはポリマー、該層の任意の他の成分、例えば発光ドーパント、および1つ以上の適切な溶媒から形成することができる。

【0211】

該調製物は、該組成物または該ポリマーおよび該1つ以上の溶媒中の任意の他の成分の溶液であってよい、または1つ以上の成分がその中に溶解しない該1つ以上の溶媒中の分散液であってよい。好ましくは、該調製物は、溶液である。

【0212】

半導体ポリマー、特にアルキル置換基を含むポリマーを溶解させるために適切な溶媒には、1つ以上のC₁₋₁₀アルキルもしくはC₁₋₁₀アルコキシ基で置換されたベンゼン、例えばトルエン、キシレンおよびメチルアニソールが含まれる。

30

【0213】

印刷およびコーティング技術、例えばスピンコーティングおよびインクジェット印刷を含む特に好ましい溶液堆積技術。

【0214】

スピンコーティングは、発光層のパターン化が不要であるデバイスのため、例えば照明用途または単純単色分割表示のために特に適合する。

【0215】

インクジェット印刷は、大量情報の内容表示、特にフルカラー表示のために特に適合する。デバイスは、第1電極の上方にパターン化層を提供する工程、および1色（単色デバイスの場合）または多色（マルチカラー、特にフルカラーデバイスの場合）を印刷するためのウエルを規定する工程によってインクジェット印刷することができる。該パターン化層は、典型的には、例えば欧州特許第0880303号明細書に記載されたようにウエルを規定するためにパターン化されているフォトレジストの層である。

40

【0216】

ウエルの代替物として、インクは、パターン化層内に規定されたチャンネル内に印刷することができる。特に、該フォトレジストは、ウエルとは相違して、複数のピクセルの上方に伸長し、該チャンネル端部で閉鎖もしくは開放することのできるチャンネルを形成するため

50

にパターン化することができる。

【 0 2 1 7 】

その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。

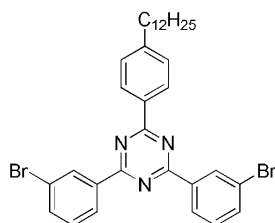
【実施例】

【 0 2 1 8 】

モノマー実施例 1

【 0 2 1 9 】

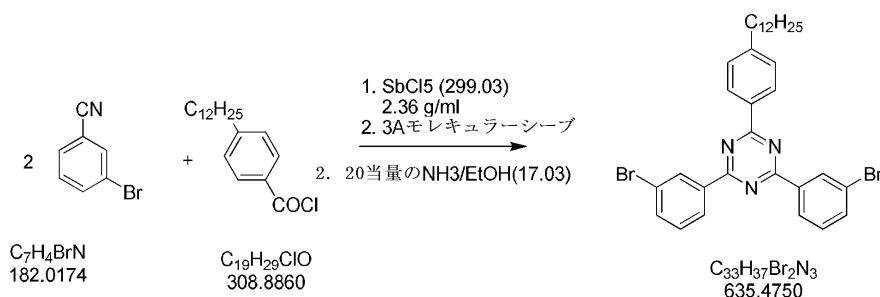
【化 3 5 】



モノマー実施例 1 の合成

【 0 2 2 0 】

【化 3 6 】



コンデンサー、N₂ 注入口ノバブラーおよびオーバーヘッド式スターラーを装備した 1 L の三ツ首フラスコに 2, 4 - ビス (3 - プロモフェニル) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン (15 g、35 mmol)、3, 5 - ビス (4 - tert - オクチルフェニル) - 4 - メチルベンゼンボロン酸ピナコールエステル (7 g、12 mmol)、トルエン (400 mL) およびエタノール (133 mL) を装填した。このスラリーを窒素で 1 時間排気させ、その後に炭酸カリウムの脱気水溶液 (133 mL 中で 3.6 g) を加えた。脱気を 5 分間持続し、その後にテトラキストリフェニルホスフィン (0.52 g、0.45 mmol) を加え、この混合液を 38 (油浴温度) へ加熱した。96 時間後、LCMS は生成物が形成されたことを指示したので、さらに 50 mL の脱気トルエン中の 7 g のピナコールボロン酸エステルを加え、さらに 3.6 g の塩基 (固体として) およびさらに 0.52 g の触媒を加えた。この反応を HPLC によって監視し、その他の部分のピナコールボロン酸エステル、塩基および触媒を加え、反応がそれ以上進行しなくなるまで温度を 50 (油浴温度) へ上昇させた。この反応液を室温へ冷却させ、層を分離させ、水相をトルエン (2 × 100 mL) により抽出した。結合有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、ろ過し、濃縮すると黄色油が生じた。この油はヘキサン中の 15 ~ 35 % (v / v) 酢酸エチルおよびその後ヘキサン中の 10 ~ 23 % の DCM (v / v) を用いて溶出させるシリカ上の Biotage Isolera LS フラッシュカラムシステムを用いて分析した。生成物含有分画を結合し、トルエン / IPA から再結晶化させると生成物が白色粉末として得られた (6.91 g、23 %)。HPLC は、99.98 % の純度を示した。

¹H NMR (referenced to CDCl₃ peak at 7.26 ppm) : 8.83 (2H, s), 8.66 (2H, d), 8.58 (2H, s), 7.7

10

20

30

40

50

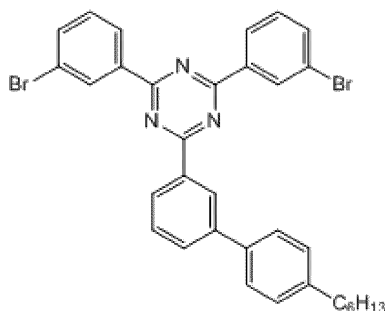
2 (2 H , d) , 7 . 5 1 (4 H , d) , 7 . 4 3 (2 H , t) , 7 . 3 8 (4 H , d) , 2 . 1 6 (3 H , s) , 1 . 8 1 (4 H , s) , 1 . 4 7 (1 2 H , s) , 0 . 7 8 (1 8 H , s) 。

【 0 2 2 1 】

モノマー実施例 2

【 0 2 2 2 】

【 化 3 7 】

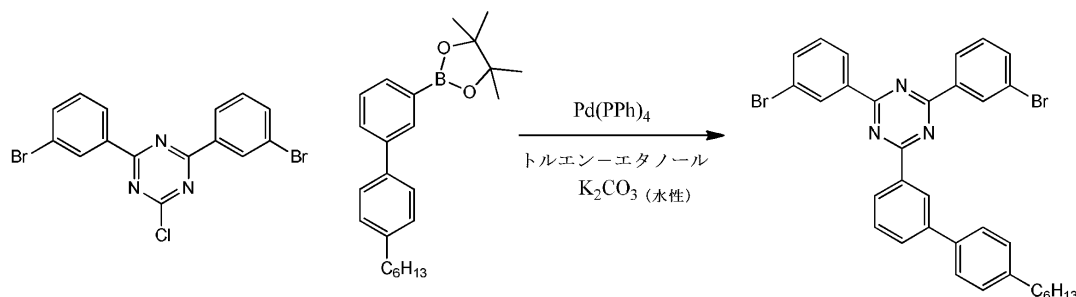


10

モノマー実施例 2 の合成

【 0 2 2 3 】

【 化 3 8 】



20

コンデンサー、N₂ 注入口 / バブラーおよびオーバーヘッド式スターラーを装備した 1 L の三ツ首フラスコに 2 , 4 - ビス (3 - ブロモフェニル) - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン (2 0 g 、 4 7 m m o l) 、 3 - (4 - ヘキシルフェニル) ベンゼンボロン酸ピナコールエステル (5 . 7 g 、 1 5 . 8 m m o l) 、 トルエン (4 0 0 m L) およびエタノール (1 3 3 m L) を装填した。このスラリーを窒素で 1 時間排気させ、その後に炭酸カリウムの脱気水溶液 (1 3 3 m L 中で 5 g) を加えた。脱気を 5 分間持続し、その後にテトラキストリフェニルホスフィン (0 . 7 g 、 0 . 6 m m o l) を加え、この混合液を 3 6 (油浴温度) へ加熱した。4 8 時間後、G C M S は生成物が形成されたことを指示したので、さらに 6 0 m L の脱気トルエン中の 5 . 7 g のピナコールボロン酸エステルを加え、さらに油浴温度を 3 8 へ上昇させた。この反応液を G C M S によって監視し、油浴温度を 5 0 へ上昇させた。G C M S によって指示された生成物への > 9 0 % 転換率が存在した場合、反応液を室温へ冷却した。層を分離させ、水相をトルエン (2 × 1 0 0 m L) により抽出した。結合有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、ろ過し、濃縮すると黄色油が生じた。この油はヘキサン中の 1 0 ~ 4 0 % (v / v) の D C M (v / v) を用いて溶出させるシリカ上の B i o t a g e I s o l e r a L S フラッシュカラムシステムを用いて分析した。生成物含有分画を結合し、トルエン / I P A から再結晶化させると生成物が白色粉末として得られた (1 1 . 5 g 、 5 9 %) 。H P L C は、9 9 . 8 % の純度を示した。

30

40

¹ H N M R (r e f e r e n c e d t o C D C l 3 p e a k a t 7 . 2 6 p p m) : 8 . 9 1 (1 H , s) , 8 . 9 0 (2 H , s) , 8 . 6 8 (3 H , d) , 7 . 8 0 (1 H , d) , 7 . 7 3 (2 H , d) , 7 . 6 1 - 7 . 6 5 (3 H , m) , 7 . 4 5 (

50

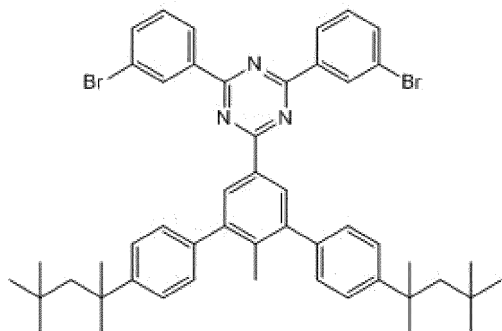
2 H, t), 7.33 (2 H, d), 2.70 (2 H, t), 1.67 - 1.71 (2 H, m), 1.33 - 1.41 (6 H, m), 0.91 (3 H, t)。

【0224】

モノマー実施例 3

【0225】

【化39】

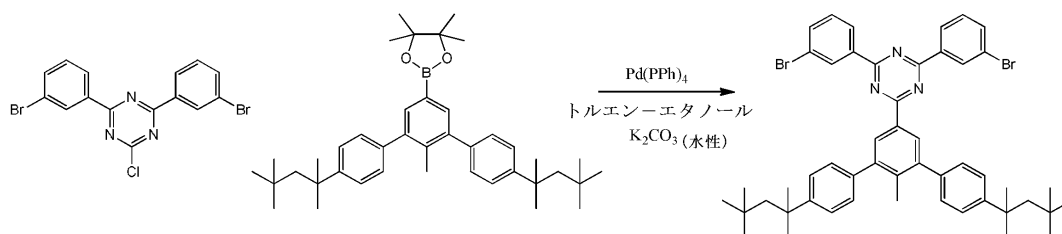


10

モノマー実施例 3 の合成

【0226】

【化40】



20

コンデンサー、N₂ 注入口 / バブラーおよびオーバーヘッド式スターラーを装備した 1 L の三ツ首フラスコに 2, 4 - ビス (3 - プロモフェニル) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン (15 g、35 mmol)、3, 5 - ビス (4 - tert - オクチルフェニル) - 4 - メチルベンゼンボロン酸ピナコールエステル (7 g、12 mmol)、トルエン (400 mL) およびエタノール (133 mL) を装填した。このスラリーを窒素で 1 時間排気させ、その後に炭酸カリウムの脱気水溶液 (133 mL 中で 3.6 g) を加えた。脱気を 5 分間持続し、その後にテトラキストリフェニルホスフィン (0.52 g、0.45 mmol) を加え、この混合液を 38 (油浴温度) へ加熱した。96 時間後、LCMS は生成物が形成されたことを指示したので、さらに 50 mL の脱気トルエン中の 7 g のピナコールボロン酸エステルを加え、さらに 3.6 g の塩基 (固体として) およびさらに 0.52 g の触媒を加えた。この反応を HPLC によって監視し、その他の部分のピナコールボロン酸エステル、塩基および触媒を加え、反応がそれ以上進行しなくなるまで温度を 50 (油浴温度) へ上昇させた。この反応液を室温へ冷却させ、層を分離させ、水相をトルエン (2 × 100 mL) により抽出した。結合有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、ろ過し、濃縮すると黄色油が生じた。この油はヘキサン中の 15 ~ 35 % (v/v) 酢酸エチルおよびその後にヘキサン中の 10 ~ 23 % の DCM (v/v) を用いて溶出させるシリカ上の Biotage Isolera LS フラッシュカラムシステムを用いて分析した。生成物含有分画を結合し、トルエン / IPA から再結晶化させると生成物が白色粉末として得られた (6.91 g、23%)。HPLC は、99.98 % の純度を示した。

30

40

¹H NMR (referenced to CDCl₃ peak at 7.26 ppm): 8.83 (2 H, s), 8.66 (2 H, d), 8.58 (2 H, s), 7.72 (2 H, d), 7.51 (4 H, d), 7.43 (2 H, t), 7.38 (4 H, d)

50

, 2.16 (3H, s), 1.81 (4H, s), 1.47 (12H, s), 0.78 (18H, s)。

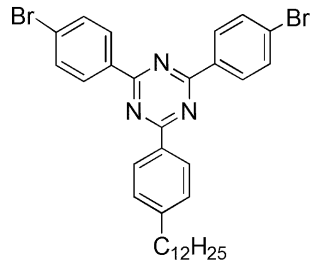
【0227】

ポリマー実施例

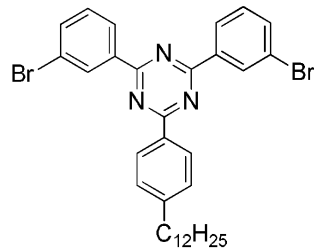
ポリマーは、以下の表1に表示した量のモノマーの国際公開第00/53656号に記載したSuzuki重合によって調製した。

【0228】

【化41】



比較モノマー1

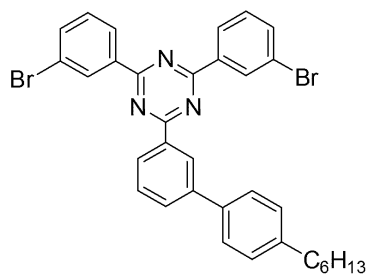


モノマー実施例1

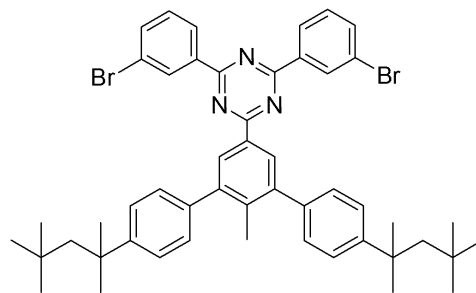
10

【0229】

【化42】



モノマー実施例2

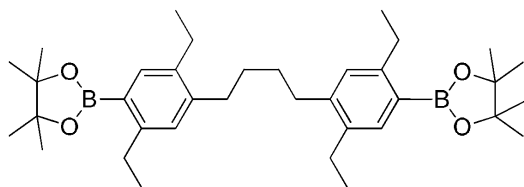


モノマー実施例3

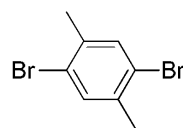
20

【0230】

【化43】



モノマーA

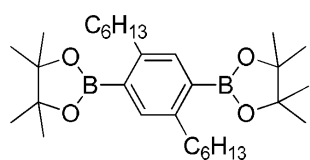


モノマーB

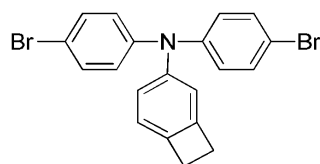
30

【0231】

【化44】



モノマーC



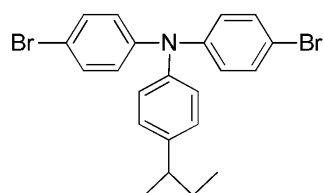
モノマーD

40

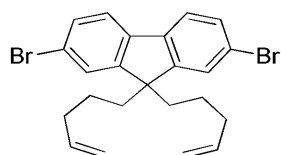
50

【 0 2 3 2 】

【 化 4 5 】



モノマーE

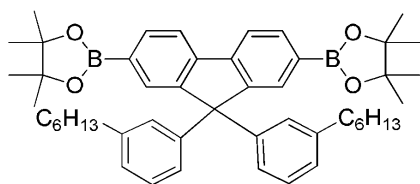


モノマーF

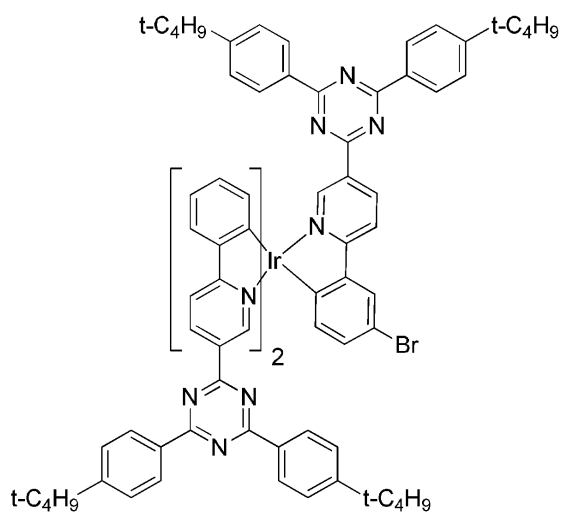
10

【 0 2 3 3 】

【 化 4 6 】



モノマーG



【表 1】

ポリマー	ジエステル モノマー (mol %)	ジプロモ モノマー (mol %)	Mz	Mw	Mp	Mn	Pd	
比較 ポリマー1	A (50)	B (5), 比較 モノマー1 (45)	404,000	207,000	245,000	17,500	11.82	10
ポリマー 実施例 1	A (50)	B (5), モノ マー実施例 1 (45)	229,000	105,000	142,000	10,000	11.07	
ポリマー 実施例 2	C (50)	B (15), モ ノマー実施 例 1 (35)	639,000	310,000	381,000	13,000	23.15	20
ポリマー 実施例 3	A (50)	B (25) モノマー 実施例 1 (25)	342,000	161,000	242,000	6,500	24.91	
ポリマー 実施例 4	A (50)	B (25.5) モノマー 実施例 2 (24.5)	270,000	124,000	173,000	6,900	17.90	30
ポリマー 実施例 5	A (50)	B (16) モノマー 実施例 3 (34)	370,000	180,000	240,000	12,000	14.30	40

ポリマー実施例 3 ~ 5 内のモノマー実施例 1、2 および 3 のモルパーセンテージは、これらのモノマー由来の繰り返し単位の一定質量パーセントを提供するために調整した。

【 0 2 3 5 】

ポリマー実施例 2 の共役度は、モノマー A に由来する共役破壊繰り返し単位を含有するポリマー実施例 1 の共役度より大きいことは理解されるであろう。

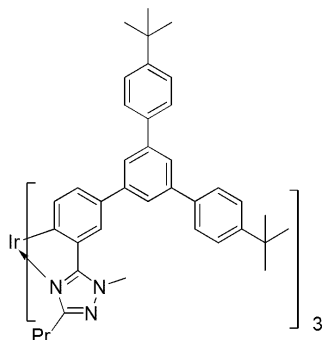
【 0 2 3 6 】

組成物の実施例

上述したポリマー実施例 1、ポリマー実施例 2 もしくは比較例 1 および 5 重量%の青色燐光発光体を含む組成物を o - キシレン中に溶解させ、スピンコーティングによって膜として鑄造した。

【 0 2 3 7 】

【 化 4 7 】



10

青色燐光発光体 1

青色燐光発光体 1 のコアは、国際公開第 2 0 0 4 / 1 0 1 7 0 7 号パンフレットに開示されている。デンドロンの形成は、国際公開第 0 2 / 0 6 6 5 5 2 号パンフレットに記載されている。

【 0 2 3 8 】

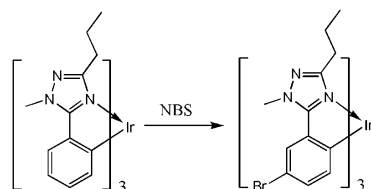
20

青色燐光発光体 1 の合成

第 1 段階

【 0 2 3 9 】

【 化 4 8 】



30

f a c - トリス (1 - メチル - 5 - フェニル - 3 - プロピル - [1 , 2 , 4] トリアゾリル) イリジウム - (I I I) (1 . 1 g) (S h i h - C h u n L o e t a l . , Chem . Mater . 2 0 0 6 , 1 8 , 5 1 1 9 - 5 1 2 9) (1 . 1 g) を D C M (1 0 0 m L) 中に窒素気流下で溶解させた。N - ブロモスクシンイミド (0 . 9 3 g) を固体として加え、混合物を室温で光線からの保護下で攪拌した。2 4 時間後の H P L C 分析は、約 9 4 % の生成物および約 6 % のジプロミド中間体を証明した。さらに 5 0 m g の N B S を加え、1 6 時間にわたり攪拌を持続した。さらに 5 0 m g の N B S を加え、2 4 時間にわたり攪拌を持続した。H P L C は、9 9 % を超える生成物を示した。温水を加え、0 . 5 時間攪拌した。層を分離させ、有機層は D C M を用いて溶出しながらセライトのプラグを通過させた。ろ液を約 1 5 m L へ濃縮し、ヘキサンを D C M 溶液に加えると生成物が収率 8 0 % で黄色固体として沈降した。

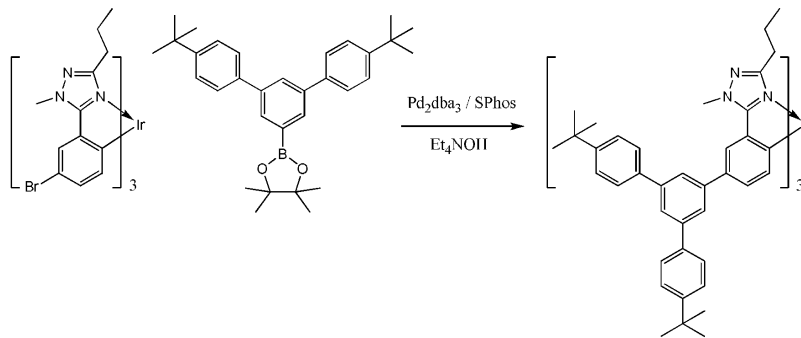
40

【 0 2 4 0 】

第 2 段階

【 0 2 4 1 】

【化 4 9】



10

第 1 段階の材料 (8 . 5 0 g) および 3 , 5 - ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) フェニル - 1 - ボロン酸ピナコールエステル (1 5 . 5 0 g) をトルエン (2 3 0 m L) 中に溶解させた。この溶液を 1 時間にわたり窒素でパージし、その後に 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 6 ' - ジメトキシビフェニル (6 6 m g) およびトリス (ジベンジリデン) ジパラジウム (7 5 m g) は、 1 0 m L の窒素パージしたトルエンを用いて加えた。水 (6 0 m L) 中の水酸化テトラエチルアンモニウムの 2 0 w t % 溶液を 1 回で加え、この混合液を 1 0 5 に設定した加熱浴を用いて 2 0 時間にわたり撹拌した。T L C 分析は、この段階の材料全部が消費されたことを示し、唯一の蛍光スポットしか観察されなかった。この反応混合液を冷却し、分液漏斗にろ過した。層を分離させ、トルエンを用いて水層を抽出した。有機抽出物を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、ろ過して濃縮すると、黄色 / 橙色固体として粗生成物が生じた。純粋化合物がヘキサン中の酢酸エチルの勾配を用いて溶出するカラムクロマトグラフィによって得られたので、この後に D C M / メタノールから沈殿させた。H P L C は、 9 9 . 7 5 % の純度および 8 0 % (1 1 . 3 2 g) の収率を示した。

20

^1H NMR (r e f e r e n c e d t o C D C l 3) : 7 . 8 3 (3 H , d) , 7 . 7 6 (6 H , s) , 7 . 7 3 (3 H , s) 7 . 6 3 (1 2 H , d) 7 . 4 9 (1 2 H , d) , 7 . 2 1 (3 H , d d) , 6 . 8 8 (3 H , d) , 4 . 2 8 (9 H , s) , 2 . 2 5 (3 H , m) , 1 . 9 8 (3 H , m) , 1 . 4 - 1 . 5 (5 7 H , m) , 1 . 2 3 (3 H , m) , 0 . 7 4 (9 H , t) 。

30

【 0 2 4 2 】

上述した組成物の膜の特性は、表 2 に示した。該膜のフォトルミネセンス量子効率 (P L Q Y) は、ポリマー実施例 1 および比較例ポリマー 2 を含有する組成物と匹敵するが、他方比較ポリマー 1 を含有する組成物の P L Q Y 値ははるかに低い。いずれかの理論によって拘束することを望まなくても、比較ポリマー 1 内のパラ結合トリフェニルトリアジンは該ポリマー骨格のより高度の共役を提供し、これはメタ結合トリフェニルトリアジンによって提供される本発明のポリマーの増加した三重項準位と比較して低い三重項エネルギー準位および燐光の消光を生じさせる。ポリマー実施例 1 は、時間分解フォトルミネセンス分光法によって測定された 2 . 7 6 e V の最低三重項励起状態エネルギー (T_1) 値を有するが、他方比較ポリマーについての T_1 値は 2 . 6 0 e V である。

40

【 0 2 4 3 】

【表 2】

ポリマー	PLQY (%)	CIE x	CIE y
ポリマー実施例 1	80	0.159	0.295
ポリマー実施例 2	83	0.157	0.293
比較ポリマー 1	66	0.160	0.310

50

デバイス実施例 1 および 2

以下の構造：

I T O / H I L (1 4 7 n m) / H T L (3 4 n m) / L E (2 2 n m) / カソード
(式中、I T O は、酸化インジウムスズアノードである；H I L は正孔注入層である；H T L は、正孔輸送層である；L E は、本発明のホストポリマーおよび緑色燐光ドーパントを含む発光層である；および該カソードは発光層および金属フッ化物の層の上方で形成されたアルミニウム層と接触している金属フッ化物の層を含んでいる) を有する有機発光デバイスを調製した。

【 0 2 4 4 】

10

ポリマー実施例 1 および 2 をホストポリマーとして含有するデバイスは、ホストポリマーとして比較ポリマー 1 を含有するデバイスと比較しておよそ 2 倍の半減期 (一定電流で輝度が初期値の 5 0 % へ低下するために要する時間) および類似の導電性を示す。

【 0 2 4 5 】

驚くべきことに、導電率は、本発明のポリマーの上昇した三重項準位による影響を受けないことが見いだされた。ポリマー実施例 1 を電流密度 1 0 m A / c m 2 で含有するデバイス実施例 1 の電圧は 5 . 9 1 V であり、比較ポリマー 1 を含有する比較デバイス 1 については 5 . 9 9 V であった。

【 0 2 4 6 】

デバイス実施例 3 ~ 5

20

以下の構造：

I T O / H I L (1 4 7 n m) / H T L (3 4 n m) / L E (2 2 n m) / カソード
(式中、I T O は、酸化インジウムスズアノードである；H I は正孔注入層である；H T L は、赤色発光正孔輸送層である；L E は、本発明のホストポリマーを含む発光層である；および該カソードは発光層および金属フッ化物の層の上方で形成されたアルミニウム層と接触している金属フッ化物の層を含んでいる) を有する有機発光デバイスを調製した。

【 0 2 4 7 】

I T O を有するガラス基板は U V / オゾン処理により浄化し、P l e x t r o n i c s 社から入手できる導電性ポリマーの層はスピンコーティングによって形成した。

【 0 2 4 8 】

30

正孔輸送層は、正孔輸送ポリマー 1 をスピンコーティングする工程、およびその後該ポリマーを架橋結合する工程によって決定した。

【 0 2 4 9 】

発光層は、表 3 に規定したホストポリマー、青色燐光発光体 2 および緑色燐光発光体 1 を含有する調製物をスピンコーティングする工程によって形成した。

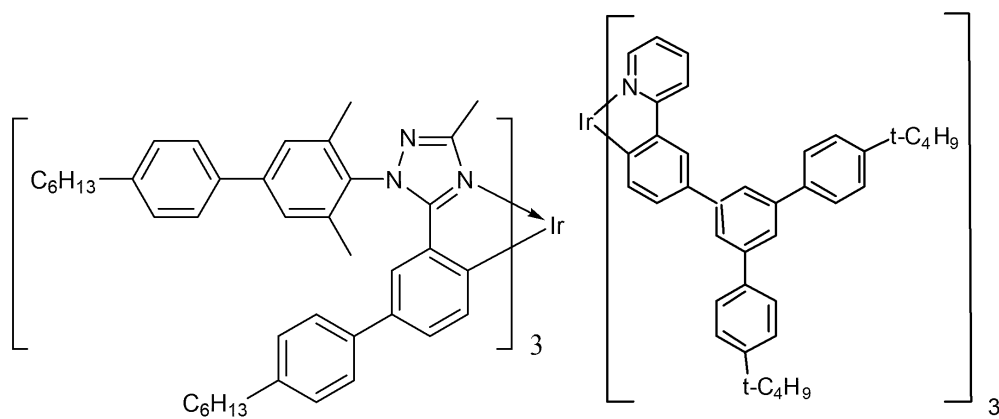
【 0 2 5 0 】

【表 3】

デバイス実施例	ホスト(wt %)	青色燐光発光体 2 (重量%)	緑色燐光発光体 1 (重量%)
3A	ポリマー実施例 3 (64)	35	1
3B	ポリマー実施例 3 (59)	40	1
4A	ポリマー実施例 4 (64)	35	1
4B	ポリマー実施例 4 (59)	40	1
5A	ポリマー実施例 5 (64)	35	1
5B	ポリマー実施例 5 (59)	40	1

【 0 2 5 1 】

【 化 5 0 】



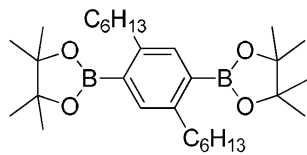
青色燐光発光体 2

緑色燐光発光体 1

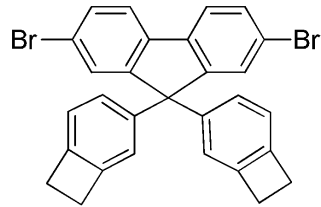
正孔輸送ポリマー 1 は、国際公開第 00 / 5 3 6 5 6 号に記載したように以下のモノマー：

【 0 2 5 2 】

【化 5 1】



50 mol %

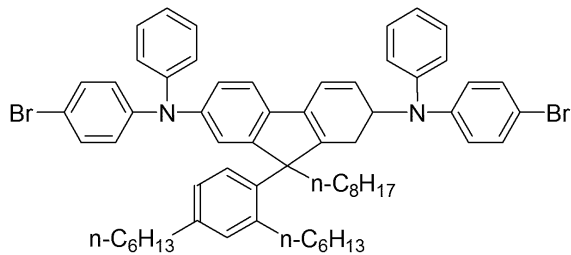


10 mol %

の Suzuki 重合によって形成した。

【 0 2 5 3】

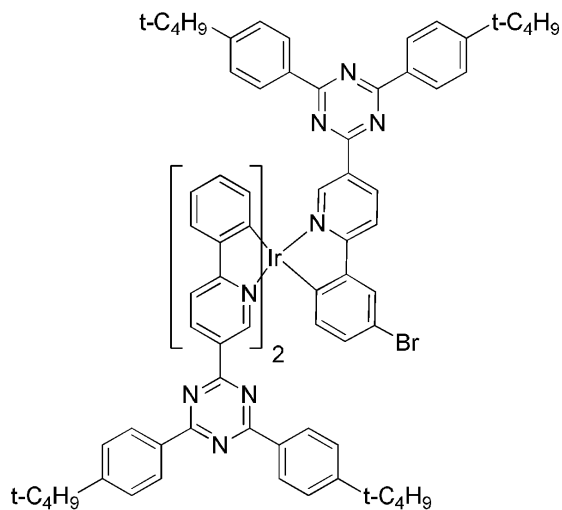
【化 5 2】



39.4 mol %

【 0 2 5 4】

【化 5 3】



1.2 mol %

デバイスの性能は、表 4 ~ 6 に規定した。モノマー 2 および 3 由来の大きい置換基を備える繰り返し単位を含有するポリマー 4 および 5 は、各々モノマー 1 に由来する繰り返し単位を含有するポリマー 3 より高い効率 (表 5) および低い駆動電圧および LT70 (表 6) を生成する。LT70 は、輝度が一定電流で初期値の 70 % へ減少するために要する時間である。

【 0 2 5 5】

10

20

30

40

【表 4】

デバイス	CIE (x)	CIE (y)	効率 (lm/W)	CCT (K)	CRI	DUV
3A	0.40	0.43	331.20	3758.87	73.90	0.02
4A	0.44	0.43	329.20	3067.67	73.50	0.009
5A	0.42	0.42	325.10	3342.76	73.80	0.010
3B	0.41	0.40	308.00	3314.07	68.90	0.00
4B	0.44	0.41	319.90	2988.02	71.90	0.005
5B	0.419	0.41	315.4	3320.55	72.1	0.006

10

【 0 2 5 6 】

20

【表 5】

デバイス	1kcd/m ² での V (V)	1 kcd/m ² での J (mA/cm ²)	10ma/cm ² での V(V)	1kcd/m ² での Lm/W Eff.	1kcd/m ² での Cd/AEff.	1kcd/m ² での EQE (%)	Max EQE (%)
3A	4.95	3.80	5.83	16.91	26.62	11.53	12.27
3B	4.6	3.60	5.46	19.11	28	12.51	12.86
4A	4.51	3.50	5.22	19.69	28.35	12.68	13.07
4B	4.85	4.70	5.56	13.65	21.2	9.97	11.03
5A	4.5	4.00	5.29	17.61	25.26	11.51	12.08
5B	4.5	3.60	532	19.32	27.77	12.82	13.22

30

40

【 0 2 5 7 】

【表 6】

デバイス	LT70 (時間)	J (mA/cm ²)	輝度(cd/m ²)	T70 での dV
3A	20.594	3.29	1000.0	0.39
4A	30	3.12	1000.0	0.40
5A	34.385	3.08	1000.00	0.39
3B	15.342	4.24	1000.0	0.48
4B	22.149	3.50	1000.0	0.35
5B	35.4	3.14	1000.00	0.39

光安定性

光安定性における改良は、図 2 に示したように、本発明のポリマーを用いるとさらに達成された。ホストポリマーの二元混合物（64 重量％）および青色燐光発光体 1（36 重量％）の光安定性は、以下に記載するように測定した。サンプルは、該ブレンドをガラス基板上に直接的に、厚さおよそ 75 nm の膜を形成するために上述した方法を使用して沈着させることによって作成した。次に不活性雰囲気下で膜を封入した。該サンプルは、ダイオードレーザーを使用して 405 nm 光線を用いて光励起し、結果として生じた発光はファイバー結合分光計を用いて法線入射で検出した。励磁ビームの強度は、発光の初期フラックスがほぼ同等であるようにサンプル間で変動した。発光が開始値の 70％へ低下するために要した時間を次に測定した。

【0258】

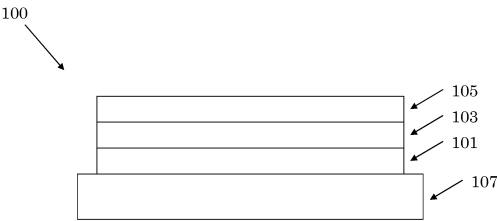
いずれかの理論によって拘束することを望まなくても、本発明のポリマーの改良された安定性は、それらの増加した三重項準位に起因する、該発光体から該ホストポリマーへ減少した三重項の逆輸送から生じる。

【0259】

本発明を特定の典型的な実施形態によって記載してきたが、本明細書に開示した特徴の様々な修飾、変更および/または組み合わせは、以下の特許請求の範囲に規定した本発明の範囲から逸脱することなく当業者に明白になることは理解されるであろう。

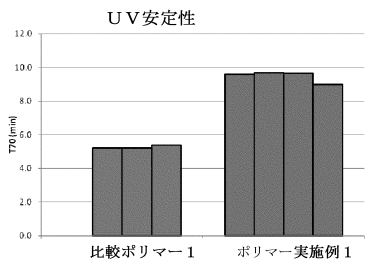
【図 1】

Figure 1



【図 2】

Figure 2



フロントページの続き

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

- (74)代理人 100119253
弁理士 金山 賢教
- (74)代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
- (74)代理人 100129713
弁理士 重森 一輝
- (74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司
- (74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100127812
弁護士 城山 康文
- (72)発明者 アネット スチューデル
イギリス国、ケンブリッジ、シービー２３・６ディーダブリュー、パインハースト・サウス、レッドウッド・ミューズ
- (72)発明者 フローレンス ブーセット
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 リミテッド内
- (72)発明者 キラン カムテカー
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 リミテッド内

審査官 岡山 太一郎

- (56)参考文献 国際公開第２００９／１０４７０８（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１０／０３２７７３８（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１３－５２８２３２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／１４１７１４（ＷＯ，Ａ１）
特表２０１４－５０３５０２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１３／０２４０７９６（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１０／００２９８８６（ＵＳ，Ａ１）
特表２００７－５０１５０７（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００８／０１７６１０４（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１４－５０３９８４（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１３／０２９２６５７（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１１／０１１８４１１（ＵＳ，Ａ１）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C 0 8 L 6 5 / 0 0 - 6 5 / 0 4
C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)