

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5274448号
(P5274448)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月24日(2013.5.24)

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

F 1

C08G 61/12
H05B 33/14 B
H05B 33/22 B
H05B 33/22 D

請求項の数 16 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2009-507140 (P2009-507140)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月19日 (2007.4.19)
 (65) 公表番号 特表2009-535795 (P2009-535795A)
 (43) 公表日 平成21年10月1日 (2009.10.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2007/001420
 (87) 國際公開番号 WO2007/129015
 (87) 國際公開日 平成19年11月15日 (2007.11.15)
 審査請求日 平成22年3月4日 (2010.3.4)
 (31) 優先権主張番号 0608499.0
 (32) 優先日 平成18年4月28日 (2006.4.28)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 503419985
 シーディーティー オックスフォード リ
 ミテッド
 イギリス国 シービー3 6ティーダブリ
 ュ ケンブリッジシャイア ケンボルン
 ビジネス パーク, ビルディング 202
 O
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二
 (74) 代理人 100106840
 弁理士 森田 耕司
 (74) 代理人 100105991
 弁理士 田中 玲子
 (74) 代理人 100115679
 弁理士 山田 勇毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電気ポリマー及び装置

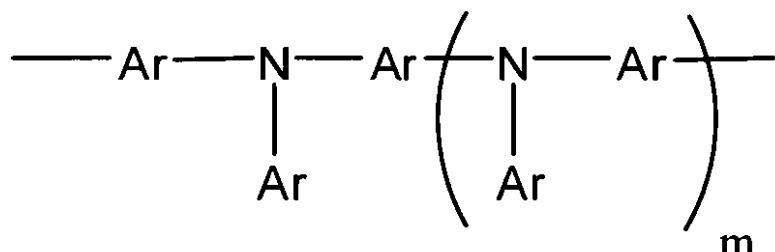
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

任意に置換されていてもよい9, 9-ジメチルフルオレンの芳香族系共役繰り返し単位及び1又は2以上の異なる芳香族系共役繰り返し単位を含む、光電気装置に使用されるポリマーであって、

前記1又は2以上の異なる芳香族系共役繰り返し単位は、任意に置換されていてもよい式(b)の繰り返し単位を含み：

【化2】



10

(b)

ここで、上記式において、各Arは、同じか異なり、任意に置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール基を含み、mは0、1又は2であり、2以上のアリール基は直接

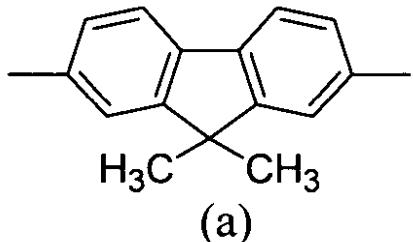
20

結合又は2価の基により結合されてもよい、
ポリマー。

【請求項2】

前記任意に置換されてもよい9,9-ジメチルフルオレンの芳香族系共役繰り返し
単位は、式(a)で示されるポリマー中に2,7結合されている請求項1に記載のポリマ
ー。

【化1】



10

【請求項3】

前記任意に置換されてもよい9,9-ジメチルフルオレンの芳香族系共役繰り返し
単位は、ポリマーの主鎖中に提供される請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】

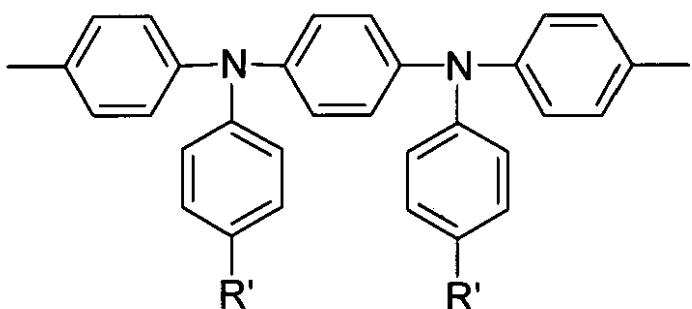
各Arは任意に置換されてもよいフェニルである請求項1ないし3のいずれかに記
載のポリマー。

20

【請求項5】

前記式(b)の繰り返し単位は、式(c)で示される構造を有する請求項1ないし4の
いずれかに記載のポリマー：

【化3】



30

(c)

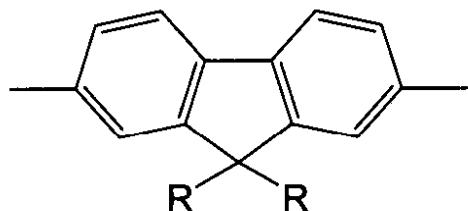
上記式において、各R'は水素又は可溶化基から独立して選択される。

【請求項6】

前記1又は2以上の異なる芳香族系共役繰り返し単位は、1又は2以上の置換基で任意
に置換されてもよい式(d)の繰り返し単位を含む請求項1ないし5のいずれかに記
載のポリマー：

40

【化4】



(d)

10

上記式において、各Rは同じか異なり、前記2つのR基は一緒になって環を形成してもよく、及び／又は少なくとも1つのR基は前記少なくとも1つの任意の置換基と共に環を形成してもよい。

【請求項7】

各Rは任意に置換されていてもよいフェニルである請求項6に記載のポリマー。

【請求項8】

各Rは少なくとも1つの可溶化基を有する請求項6又は7に記載のポリマー。

【請求項9】

前記可溶化基は、任意に置換されていてもよいC₄～C₂₀アルキル又はアルコキシ基を含む請求項8に記載のポリマー。

20

【請求項10】

前記ポリマーは、赤緑青可視光、及び近赤外光の波長範囲の光を放出できる電子発光ポリマーである、請求項1ないし9のいずれかに記載のポリマー。

【請求項11】

第1の電極、第2の電極、及び前記第1の電極と第2の電極の間に位置する半導体領域を含む光電気装置であって、前記半導体領域は請求項1ないし10のいずれかに記載のポリマーを含む光電気装置。

【請求項12】

前記ポリマーは他のポリマー、デンドリマー又は低分子との混合層中に提供される請求項11に記載の光電気装置。

30

【請求項13】

前記ポリマーは単独の層として提供される請求項11に記載の光電気装置。

【請求項14】

前記ポリマーは前記半導体領域の電子発光層中に提供される、請求項11ないし13のいずれかに記載の光電気装置。

【請求項15】

前記電子発光層は1又は2以上の燐光体を含み、前記ポリマーは前記1又は2以上の燐光体のためのホストとして作用する、請求項12又は14に記載の光電気装置。

【請求項16】

前記ポリマーは前記半導体領域の電荷輸送層中に提供される、請求項11ないし15のいずれかに記載の光電気装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電気装置、特に、ポリマー発光装置、及びこれに使用する光電気ポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

光電気装置の1つの種類は、発光又は光検出のための有機材料を使用するものである。これらの装置の基本的な構造は、負電荷担体（電子）を有機層へ注入するためのカソード

50

と正電荷担体（正孔）を有機層に注入するためのアノードの間に挟まれた発光有機層、例えば、ポリ（p-フェニレンビニレン）（PPV）又はポリフルオレンの薄膜である。電子と正孔は有機層で結合して光子を生成する。WO 90/13148においては、有機発光材料はポリマーである。US 4,539,507においては、有機発光材料は、（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq3）のような低分子材料として知られる種類のものである。実用装置においては、電極の1つは透明であり、光子が装置から放出されるのを可能にする。

【0003】

典型的な有機発光装置（OLED）は、インジウム錫酸化物（ITO）のような透明な第1電極でコーティングされたガラス又はプラスチック基板上に製造される。少なくとも1つの電子発光有機材料の薄膜層は第1の電極を覆う。最後に、カソードが電子発光有機材料の層を覆う。カソードは、通常、金属又は合金であり、アルミニウムのような単層、又はカルシウムとアルミニウムのような複層を含んでもよい。例えば、電極から電子発光材料への電荷の注入を改良するために、他の層も装置に追加することができる。例えば、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）/ポリスチレンスルホネート（PEDOT-PSS）又はポリアニリンのような正孔注入層がアノードと電子発光材料の間に提供されてもよい。電源から電極間に電圧を印加するとき、電極の1つはカソードとして働き、他方はアノードとして働く。有機半導体においては、重要な特性は、電子エネルギーレベルの真空レベルに関して測定される結合エネルギー、特に、「最高被占軌道」（HOMO）及び「最低空軌道」（LUMO）のレベルである。これらは、光電子放出の測定、及び特に、酸化と還元の電気化学ポテンシャルの測定から推定され得る。この分野においては、このようなエネルギーは、界面近辺の局所環境、その値が決められる曲線上の点（ピーク）のよう多くの要因によって影響を受けることがよく理解されている。したがって、このような値の使用は定量的というより指標となるものである。

【0004】

作動においては、正孔がアノードを通って装置に注入され、電子はカソードを通って装置に注入される。正孔と電子は有機電子発光層で結合して励起子を生成し、次いで、これは放射崩壊して光を放出する。装置の効率を改良する1つの方法は、正孔及び電子輸送材料を提供することであり、例えば、WO 99/48610は正孔輸送ポリマー、電子輸送ポリマー及び電子発光ポリマーの混合を開示している。この文献においては、ジオクチルフルオレン及びトリフェニルアミンが1:1のコポリマーを正孔輸送ポリマーとして使用する。

【0005】

ポリマーOLEDの分野における注目は、赤、緑及び青色発光材料が必要とされるフルカラーディスプレイの開発である。この開発に関連する既存のポリマーOLEDディスプレイの欠点は、これまで公知の青色発光材料の比較的短い寿命（「寿命」は、DC駆動で作動されたときに一定の電流において、OLEDの輝度が半分になるまでの時間を意味する）である。

【0006】

1つの手法において、発光材料の寿命はOLED構造の最適化によって延ばしてもよい。例えば、青色材料の寿命は使用されるカソードに部分的に依存し得る。しかしながら、青色寿命を改良するカソードの選択の利点は、赤及び緑色材料の性能に与えるカソードの悪影響によって相殺されるかもしない。例えば、Synthetic Metals 111-112 (2000), 125-128は、カソードがLiF/Ca/A1であるフルカラーディスプレイを開示する。本発明者らは、このカソードが青色発光材料に関して特に有効であるが、緑及び特に赤色発光体に関しては不良な性能を示すことを見出した。

【0007】

他の手法は、新規の青色電子発光材料の開発である。例えば、WO 99/48160の発展であるWO 00/55927は、式(w)の青色電子発光ポリマーを開示する。

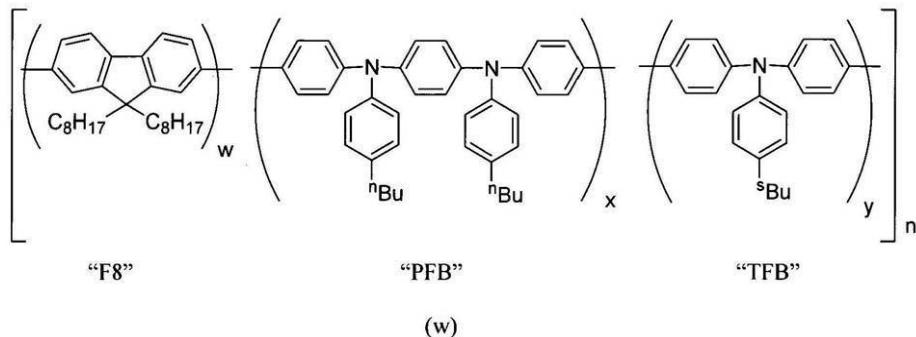
10

20

30

40

【化1】



10

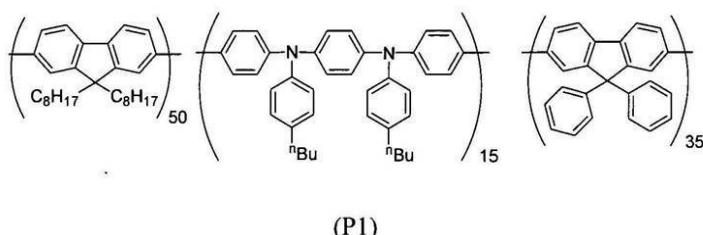
上記式において、 $w + x + y = 1$ 、 $w = 0.5, 0 \leq x + y \leq 0.5$ 、及び $n = 2$
【0008】

要約すると、WO 99/48160に開示される別々のポリマーの繰り返し単位が単一分子に結合される。F8繰り返し単位は電子注入の目的のために供給される。TFB単位は正孔輸送の目的のために提供される。PFB繰り返し単位が発光単位として提供される。

【0009】

WO 03/095586に開示される他の例においては、光学装置に使用されるポリマー、特に電子発光ポリマーの寿命は、ポリマーのガラス温度(Tg)を高める繰り返し単位の組み込みによって増大し得ることが見出された。特に、2,7結合9,9-ジアリールフルオレン繰り返し単位の電子発光ポリマー、特に青色発光電子発光ポリマーへの組み込みはポリマーの寿命の著しいな増加をもたらす。さらに、独立した正孔輸送単位と青色発光単位を有する必要はないことが発見された。両機能はPFB単位によって果たしてもよいことが発見された。驚くべきことに、上記の従来のポリマーからのTFBを除くと寿命の著しい改善をもたらすことが分かった。WO 03/095586に開示される好ましい実施態様は、9,9ジ-n-オクチルフルオレン-2,7-ジ(エチレニルボロネート)(0.5当量)、2,7-ジプロモ-9,9-ジフェニルフルオレン(0.35当量)及びN,N'-ジ(4-プロモフェニル)-N,N'-ジ(4-n-ブチルフェニル)-1,4-ジアミノベンゼン(0.15当量)の反応によりポリマー(P1)が得られる。WO 00/53656のプロセスにより製造された青色電子発光ポリマーである。

【化2】



20

30

30

【0010】

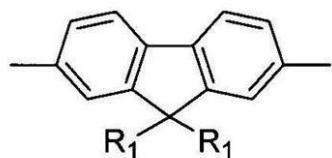
WO 04/041902に開示される他の実施例において、改良された電子注入及びそれによって改良された装置性能は、公知のポリフルオレンの電子親和性の増加によって(より深いLUMOを提供することにより)達成され得ると判定された。これは、電子求引性アリール基を有するフルオレン繰り返し単位の供給によってWO 04/041902において達成された。このように電子親和性を増加すると、その中に開示されるポリマー寿命の向上をもたらすことも分かった。

【0011】

US 6,309,763は式(y)の基を10~90重量%含むコポリマーを開示する。

40

【化3】



(y)

10

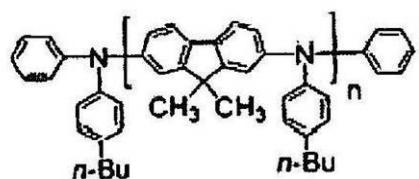
上記式において、R₁は、各出現において、特にC₁～C₂₀の炭化水素から独立して選択される。この繰り返し単位は10～90%のトリアリールアミンを有するコポリマー中に供給される。全ての実施例において、各R₁は上記で述べたポリマー(w)及び(P1)中におけるようなC₈H₁₇である。

【0012】

EP1528074も、R₁がC₈H₁₇である上記で特定されるフルオレン基を含む多種のポリマーを開示する。EP1528074の実施例2において、式(y₂)で示される主鎖中の窒素原子に直接結合される9,9-ジメチルフルオレン単位を含むポリマーも開示される。

【化4】

20

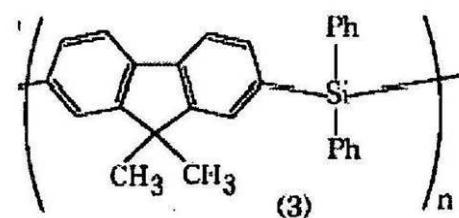
(y₂)

【0013】

30

JP2004-131700も、R₁がC₈H₁₇であるフルオレン基を含む多種のポリマーを開示する。加えて、この文献は、式(y₃)で示されるポリマー主鎖中のシリコンに直接結合する9,9-ジメチルフルオレンを含むポリマーも開示する。

【化5】



40

(y₃)

【0014】

本発明の目的は、上記のような従来のポリマーの寿命を超えて、光学装置に使用されるポリマーの寿命を増大させる手段を提供することにある。本発明の他の目的は、光電気装置に使用される長寿命ポリマー、特に、長寿命青色電子発光材料を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記のような従来のポリマーの熱安定性を高める手段を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、改良された装置性能を提供することにある

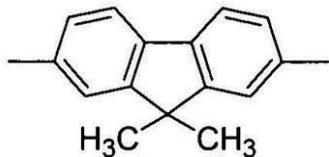
50

。

【0015】

本発明の第1の側面に従って、任意に置換されてもよい9,9-ジメチルフルオレンの芳香族系共役繰り返し単位を含む、光電気装置に使用されるポリマーが提供される。好ましくは、9,9-ジメチルフルオレン繰り返し単位は式(a)に示されるポリマー中に2,7結合される。

【化6】



10

(a)

【0016】

「芳香族系共役(aromatically conjugated)」とは、9,9-ジメチルフルオレン繰り返し単位中の6員芳香環が、単結合によって隣接する繰り返し単位中の芳香環に結合していることを意味する。好ましくは、この結合はポリマーの主鎖に沿っている。

20

【0017】

本発明者らは、驚くべきことに、光電気装置に使用されるポリマー、特に、電子発光ポリマーの寿命は、9,9-ジメチルフルオレンの芳香族系共役繰り返し単位の組み込みによって増加することを発見した。

【0018】

芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレンは、従来のポリマーP1のような9,9-ジオクチルフルオレンを含む等価のポリマーと比較するとき、ポリマーの電子親和性を驚くほど増加させる。芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレンは電子注入を改善し、したがって装置性能を改善する。

【0019】

30

さらに、従来のポリマーP1のような9,9-ジオクチルフルオレンを含む等価のポリマーと比較するとき、ポリマーのガラス転移温度(T_g)は増加され、光電気半導体ポリマーの熱的安定性を高める手段を提供する。

【0020】

好ましくは、芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレンは、1又は2以上の他の芳香族系共役繰り返し単位を含むコポリマー中に与えられる。他の芳香族系共役繰り返し単位は、正孔輸送及び発光のような他の機能を提供することができる。

【0021】

好ましい共繰り返し単位(co-repeating unit)は、アミン、及び/又は9,9-ジメチルフルオレン以外の任意に置換されてもよいフルオレン単位、例えば、C2-20アルキル又はアルコキシを有するフルオレン単位及び/又はアリール又はヘテロアリールを有するフルオレン単位を含む。

40

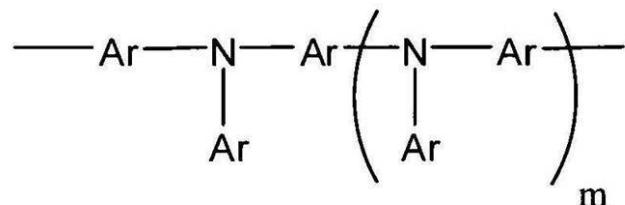
【0022】

好ましくは、1又は2以上の他の芳香族系共役繰り返し単位はアミン繰り返し単位を含む。

【0023】

好ましくは、1又は2以上の他の芳香族系共役繰り返し単位は任意に置換されてもよい式(b)の繰り返し単位を含む。

【化7】



(b)

10

上記式において、各 Ar は同じか 異なっており、任意に置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール基をを含む。m は 0、1 又は 2 であり、2 以上のアリール基が直接結合又は 2 倍の基により結合されていてもよい。

【0024】

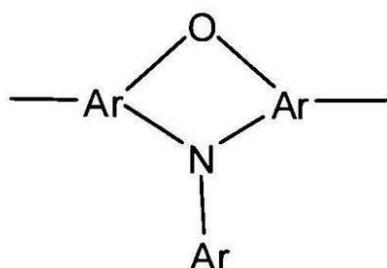
好ましくは、m は 0 である。好ましくは、ポリマー主鎖中のアリール基は 2 倍の基によつて結合される。2 倍の基の好ましい例としては、O, S がある。

【0025】

非常に好ましくは、任意に置換されていてもよい式 (b) の繰り返し単位は次の構造を有する。

【化8】

20



【0026】

30

繰り返し単位 (b) はコポリマー中の発光単位として供給され、正孔輸送機能も提供することができる。少量の任意に置換されていてもよいAr - N (Ar) - Ar がコポリマー中に存在してもよい。好ましくは、この繰り返し単位は 5 % 以下のモル比を有する。しかしながら、式 (b) の繰り返し単位は発光及び正孔輸送の機能を果たすので、他の窒素含有正孔輸送繰り返し単位は必要とされない。したがって、好ましい実施態様において、このポリマーは、式 (b) の繰り返し単位以外には、主鎖繰り返し単位中に窒素原子をを含む繰り返し単位を含まない。

【0027】

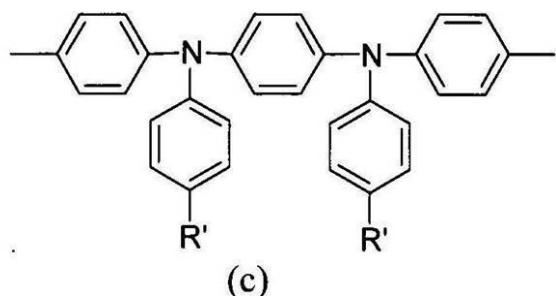
各 Ar は好ましくは任意に置換されていてもよいフェニルである。

【0028】

40

他の例は、式 (c) の繰り返し単位である。

【化9】



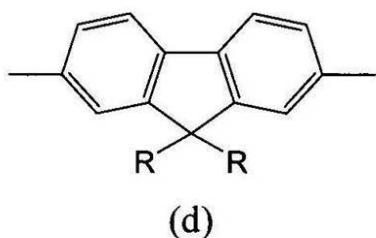
10

上記式において、各 R' は水素又は可溶化基から独立して選択される。

【0029】

他の例は、任意に置換されていてもよい、1又は2以上の置換基で任意に置換されていてもよい式 (d) の繰り返し単位である。

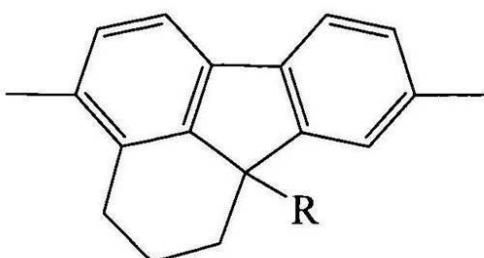
【化10】



20

上記式において、各 R は同じか異なっており、2つの R 基は一緒に環を形成していてもよい、及び / 又は少なくとも1つの R 基は少なくとも1つの任意選択的な置換基と共に環、例えば、次の構造に示されるものを形成していてもよい。

【化11】



30

【0030】

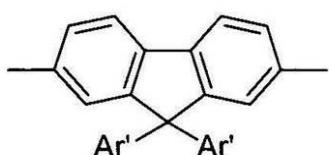
好ましい R 基は、アルキル、アルコキシ、アリール及びヘテロアリールからなる群より独立して選択され、それぞれさらに任意に置換されていてもよい。

【0031】

非常に好ましくは、任意に置換されていてもよい、式 (d) の繰り返し単位は次の構造を有する。

40

【化12】



上記式において、各 Ar' は同じか異なっており、任意に置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール基を含む。好ましくは、各 Ar' は任意に置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール基を含む。

50

エニルである。任意選択的に、A r' の一方又は両方は電子求引基を含む。任意選択的に、A r' の一方又は両方は可溶化基を含む。

【0032】

可溶化基の提供は本発明の実施態様において特に有益となり得る。これは、9, 9-ジメチルフルオレンは有機溶媒において、例えば、9, 9-ジオクチルフルオレンより可溶性が低いためである。したがって、9, 9-ジメチルフルオレンより可溶性の高い共繰り返し単位を提供することによって、この繰り返し単位を含むポリマーの溶液処理性を改良することがいくつかの適用においては有利である。これは、例えば、可溶化側基を有するアリール共繰り返し単位を与えることにより実現し得る。適切な可溶化側基の例としては、任意に置換されていてもよいC₄～C₂₀アルキル又はアルコキシ基、より好ましくはC₄～C₁₀アルキル基、及び最も好ましくはC₆～C₈アルキル基がある。可溶化置換基は、例えば、フルオレン繰り返し単位の9位置に与えてもよく、又は例えば9, 9-ジフェニルフルオレン又はPFBの場合、ペンドントアリール基に結合してもよい。

10

【0033】

好ましくは、ポリマーは電子発光ポリマー、より好ましくは波長範囲400～500nm、最も好ましくは430～500nmの光を放出できるポリマーである。9, 9-ジメチルフルオレンを含むポリマーは、背景技術の章に記載される従来の青色発光体より長寿命を有する青色発光体として特に有益であることが見出された。

【0034】

本発明の第2の側面によれば、第1の電極、第2の電極、及び前記第1及び第2の電極の間に位置する半導体領域を含む光電気装置であって、この半導体領域は本発明の第1の側面のポリマーを含む、光電気装置が提供される。

20

【0035】

本発明の第1の側面のポリマーは、他のポリマー、デンドリマー又は低分子との混合層として提供されてもよい。あるいは、それは単独の層として提供されてもよく、このポリマーは層の機能を達成するのに必要な部分を全て含み得る。

【0036】

好ましくは、このポリマーは半導体領域の電子発光層中に提供される。

【0037】

1つの実施態様において、電子発光層は1又は2以上の燐光性部を含み、本発明の第1の側面のポリマーが1又は2以上の燐光性部分のためのホストとして機能する。9, 9-ジメチルフルオレンを含むポリマーは燐光性部からの発光をクエンチしないホスト材料として特に有益であることが見出された。

30

【0038】

ポリマーは半導体領域の電荷輸送層、例えば、電子発光層とカソードの間に配置される電子輸送層、又は電子発光層とアノードの間に配置される正孔輸送層において提供されてもよい。疑義を回避するために、存在する場合、電子発光層から分離された電子輸送層、正孔輸送層又は正孔注入材料(PEDOT-PSS又はポリアニリンなど)は、電子発光層の一部を構成しないものと理解されよう。

以下に、添付の図面を参照しながら、例示だけのために本発明をさらに詳細に説明する

40

【0039】

一般的な装置構造

図1を参照すると、本発明の電子発光装置の標準的な構造は、透明なガラス又はプラスチック基板1、インジウム錫酸化物のアノード2及びカソード4を含む。本発明のポリマーは、アノード2とカソード4の間の層3に位置する。層3は、本発明のポリマー単独又は複数のポリマーを含んでもよい。

【0040】

電子発光装置はモノクロ装置又はフルカラー装置であってもよい(すなわち、赤、緑及び青色電子発光材料から形成される)。「赤色電子発光材料」とは、電子発光によって、

50

波長範囲 600 ~ 750 nm、好ましくは 600 ~ 700 nm、より好ましくは 610 ~ 650 nm 及び最も好ましくは発光ピーク約 650 ~ 660 nm を有する放射線を放出する有機材料を意味する。「緑色電子発光材料」とは、電子発光によって、510 ~ 580 nm、好ましくは 510 ~ 570 nm の範囲の波長を有する放射線を放出する有機材料を意味する。「青色電子発光材料」とは、電子発光によって、400 ~ 500 nm、より好ましくは 430 ~ 500 nm の範囲の波長を有する放射線を放出する有機材料を意味する。

【0041】

電荷輸送層

電荷輸送、電荷注入又は電荷遮断層のような更なる層がアノード 2 とカソード 4 の間に位置し得る。

【0042】

特に、アノードから半導体ポリマー層への正孔の注入を促進するために、アノード 2 と電子発光層 3 の間に位置するドープされた有機材料から形成される導電性正孔注入層を提供することが好ましい。ドープされた有機正孔注入材料の例としては、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)，特に、EP0901176 及びEP0947123 に開示されるポリスチレンスルホネート(PSS)がドープされた PEDT、又はUS5723873 及びUS5798170 に開示されるポリアニリンがある。

【0043】

存在する場合、アノード 2 と電子発光層 3 の間に位置する正孔輸送層は、好ましくは 5.5 eV 以下、より好ましくは約 4.8 ~ 5.5 eV の HOMO レベルを有する。

【0044】

存在する場合、電子発光層 3 とカソード 4 の間に位置する電子輸送層は好ましくは約 3 ~ 3.5 eV の LUMO レベルを有する。

【0045】

電極

カソード 4 は、電子を電子発光層へ注入する仕事関数を有する材料から選択される。カソードと電子発光材料の間の悪い相互作用の可能性のような他の要因が、カソードの選択に影響する。カソードはアルミニウム層のような単一材料から構成されてもよい。あるいは、それは複数の金属、例えば、WO98/10621 に開示されるようなカルシウムとアルミニウムの 2 層、WO98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 及びWO02/84759 に開示されるバリウム元素、又は電子の注入を促進するために誘電体材料の薄層、例えば、WO00/48258 に開示されるフッ化リチウム、又はAppl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001 に開示されるフッ化バリウム、を含んでもよい。装置に効率的に電子を注入するために、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。

【0046】

実用的な装置において、電極の少なくとも 1 つは、光を吸収できるか(光応答装置の場合)又は放出できる(OLED 装置の場合)ように半透明である。アノードが透明の場合、それは通常、インジウム錫酸化物を含む。透明なカソードの例としては、例えば、GB2348316 に開示されている。

【0047】

図 1 の実施態様は、最初に基板上にアノードを形成し、続いて、電子発光層及びカソードを堆積させることによって形成される装置を示す。しかしながら、本発明の装置は基板上にカソードを最初に形成し、続いて電子発光層及びアノードを堆積させることによっても形成できることが理解されよう。

【0048】

封止

光学装置は湿気及び酸素に敏感な傾向にある。したがって、基板は、湿気及び酸素が装置に侵入するのを防ぐための良好な遮断特性を有することが好ましい。基板は通常ガラス

10

20

30

40

50

であるが、特に、装置の柔軟性が望まれる場合には他の基板を使用してもよい。例えば、基板は、プラスチック層と遮断層の交互層の基板を開示するU S 6 2 6 8 6 9 5のよう¹⁰な、プラスチックを含んでもよく、又はE P 0 9 4 9 8 5 0に開示されるような、薄いガラスとプラスチックのラミネートを含んでもよい。

【0049】

この装置は、好ましくは、湿気及び酸素の侵入を防ぐため封止材（図示しない）で封止される。適切な封止材としては、ガラスシート、例えばW O 0 1 / 8 1 6 4 9に開示されるポリマーと誘電体の交互積層体のような適切な遮断特性を有するフィルム、又は例えばW O 0 1 / 1 9 1 4 2に開示されるような密封容器がある。基板又は封止材を浸透し得る大気中の湿気及び／又は酸素を吸収するためのゲッター材料を、基板と封止材の間に配置してもよい。

【0050】

電子発光層

電子発光層3は、電子発光材料単独で構成されてもよく、又は1又は2以上のさらなる材料と組み合わせた電子発光材料を含んでもよい。特に、電子発光材料は、例えば、W O 9 9 / 4 8 1 6 0に開示される正孔及び／又は電子輸送材料と混合してもよい。あるいは、電子発光材料は電荷輸送材料に共有的に結合してもよい。

【0051】

本発明の実施態様のポリマー

本発明の実施態様のポリマーは、フルオレン、特に、2,7-結合9,9-ジアルキルフルオレン又は2,7-結合9,9-ジアリールフルオレンのようなアリーレン共繰り返し単位A r、2,7-結合9,9-スピロフルオレンのようなスピロフルオレン、2,7-結合インデノフルオレンのようなインデノフルオレン又はアルキル若しくはアルコキシ置換1,4-フェニレンのようなフェニルを含んでもよい。これらの基はそれぞれ置換されていてもよい。

【0052】

例えば、W O 0 0 / 5 5 9 2 7、W O 0 0 / 4 6 3 2 1、W O 0 3 / 0 9 5 5 8 6及びW O 2 0 0 4 / 0 4 1 9 0 2に開示されるような他の適切なA r基が当技術分野において公知である。

【0053】

本発明のポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー又は高次ポリマーを含んでもよい。

【0054】

本発明のコポリマー、ターポリマー又は高次ポリマーとしては、規則性交互、ランダム及びブロックポリマーがあげられるが、ポリマーの調製に各モノマーの使用される割合は変化し得る。

【0055】

処理の容易化のためには、ポリマーは可溶性であることが好ましい。C₁₋₁₀アルキル又はC₁₋₁₀アルコキシのような置換基は特定の溶媒系へのポリマーの可溶性を付与するために有用に選択され得る。典型的な溶媒としては、トルエン及びキシレンのようなモノ又はポリアルキル化ベンゼン又はT H Fがある。

【0056】

芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレンを含むポリマーは、それが使用される装置のどの層であるか及び共繰り返し単位の性質に応じて、正孔輸送、電子輸送及び発光の機能の1又は2以上を提供することができる。

【0057】

芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレンのホモポリマーは電子の輸送を提供するために利用され得る。

【0058】

芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレン及びトリアリールアミン繰り返し単位、特に

10

20

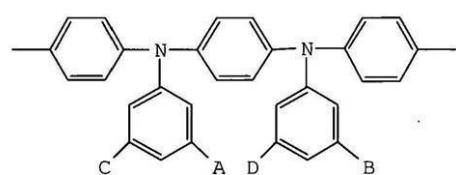
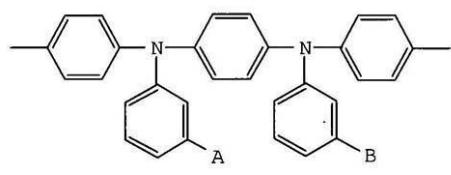
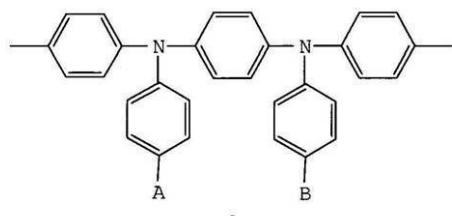
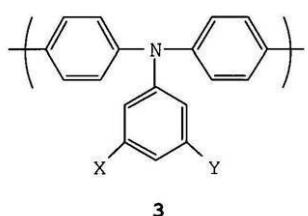
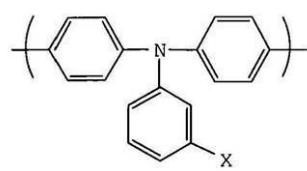
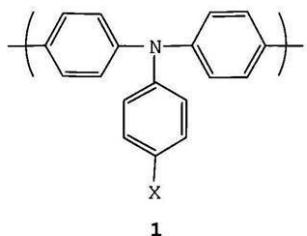
30

40

50

、式1～6から選択される繰り返し単位を含むコポリマーは、正孔輸送及び／又は発光を提供するために利用され得る。

【化13】



10

20

30

上記式において、X、Y、A、B、C及びDは、H又は置換基から独立して選択される。より好ましくは、X、Y、A、B、C及びDの1又は2以上は、任意に置換されていてもよい、分岐又は直鎖のアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択される。最も好ましくは、X、Y、A及びBはC₁₋₁₀アルキルである。任意選択的に、芳香環のいずれかの2つは、直接結合又は酸素又は硫黄原子のような2価基で結合されていてもよい。

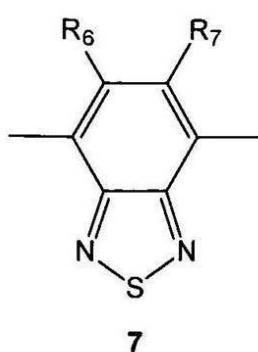
【0059】

このタイプの特に好ましい正孔輸送ポリマーは、芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレン及びトリアリールアミン繰り返し単位のA Bコポリマーである。

【0060】

芳香族系共役9,9-ジメチルフルオレン及びヘテロアリーレン繰り返し単位を含むコポリマーは、電荷輸送又は発光のために利用され得る。好ましいヘテロアリーレン繰り返し単位は、式7～21から選択される。

【化14】



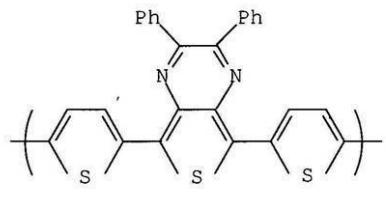
40

上記式において、R₆及びR₇は同じか異なり、それぞれ独立して水素又は置換基、好ま

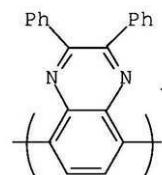
50

しくは、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルである。製造の容易化のため、R₆及びR₇は好ましくは同じである。より好ましくは、これらは同じであり、それぞれフェニル基である。

【化15】

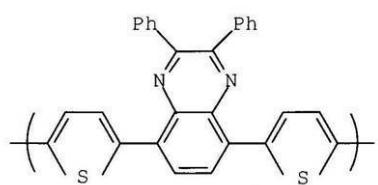


8

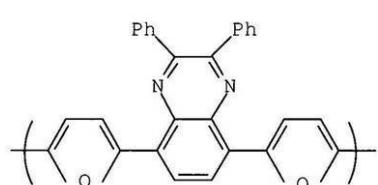


9

10



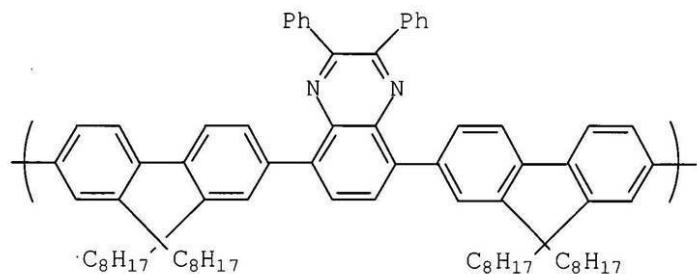
10



11

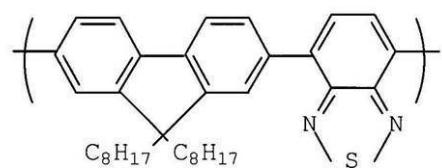
20

【化16】



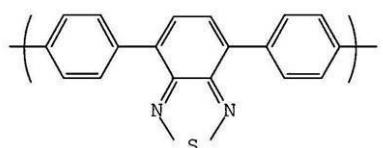
12

10

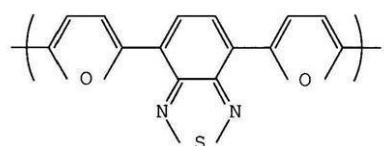


13

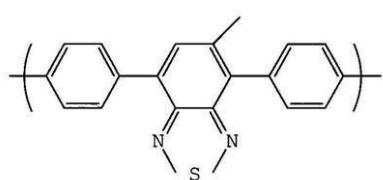
20



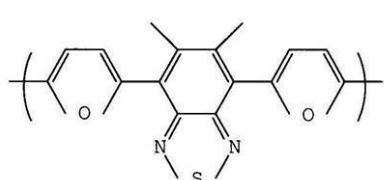
14



15



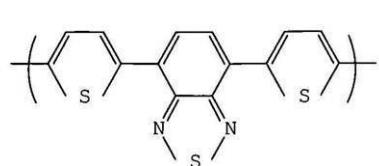
16



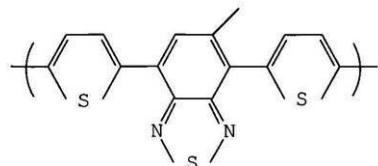
17

30

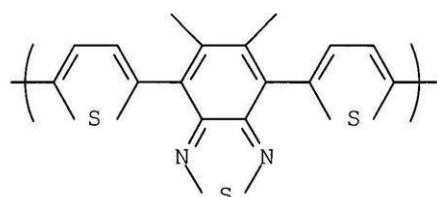
【化17】



18

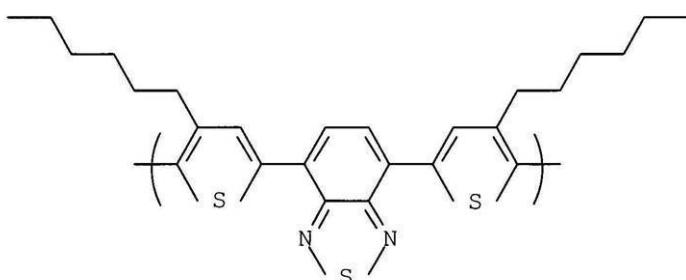


19



20

10



21

20

【0061】

30

電子発光コポリマーは、電子発光領域、並びに、例えばWO00/55927及びUS6353083に開示される正孔輸送領域及び電子輸送領域の少なくとも1つを含んでもよい。もし、正孔輸送領域及び電子輸送領域の一方だけ提供されるならば、電子発光領域は正孔輸送及び電子輸送機能の他方を提供することもできる。

【0062】

このようなポリマー内の異なる領域は、US6353083に開示されるようにポリマー主鎖に沿って提供されるか、又はWO01/62869に開示されるようにポリマー主鎖からのペンドント基として提供されてもよい。

【0063】

重合方法

40

これらポリマーの製造の好ましい方法は、例えばWO00/53656に記載されているスズキ重合及び、例えばT. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205に開示されているヤマモト重合である。これらの重合技術は、金属錯体触媒の金属原子がモノマーのアリール基と脱離基の間に挿入される「金属挿入」によって作動する。ヤマモト重合の場合、ニッケル錯体触媒が使用され、スズキ重合の場合、パラジウム錯体触媒が使用される。

【0064】

例えば、ヤマモト重合による直鎖ポリマーの合成の場合、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、スズキ重合の方法の場合、少なくとも1つの反応性

50

基はボロン酸又はボロン酸エステルのようなホウ素誘導基であり、他の反応性基はハロゲンである。好ましいハロゲンは塩素、臭素及びヨウ素であり、最も好ましくは臭素である。

【0065】

したがって、本願を通して例示されるアリール基から構成される繰り返し単位及び末端基は、適切な脱離基を有するモノマーから導かれてもよいことが理解されよう。

【0066】

立体規則性 (regioregular)、ブロック及びランダムコポリマーを製造するためには、スズキ重合を使用してもよい。特に、ホモポリマー又はランダムコポリマーは、1つの反応性基がハロゲンであり、他の反応性基がホウ素誘導基であるときに製造され得る。あるいは、ブロック又は立体規則性、特に A B コポリマーは、第1のモノマーの両反応性基がホウ素であり、第2のモノマーの反応性基が共にハロゲンであるときに製造され得る。

10

【0067】

ハロゲン化物の代替として、金属挿入に参加することができる他の脱離基としては、トリシレート、メシレート及びトリフリートを含む基がある。

【0068】

溶液処理

単一のポリマー又は複数のポリマーは層5を形成するために溶液から堆積され得る。ポリアリーレン、特にポリフルオレンのために適切な溶媒は、トルエン及びキシレンのようなモノ-又はポリ-アルキルベンゼンである。特に好ましい溶液堆積技術は、スピントリート及びインクジェット印刷である。

20

【0069】

スピントリートは、電子発光材料のパターニングが不必要な-例えば、照明用途又は単純なモノクロセグメント化ディスプレイのための装置に特に適している。

【0070】

インクジェット印刷は、高度情報含有ディスプレイ、特にフルカラーディスプレイのために特に適している。OLEDのインクジェット印刷は、例えば、EPO880303に開示されている。

30

【0071】

装置の多層が溶液処理により形成される場合には、例えば、次の層の堆積前に1つの層を架橋することにより、又は、第1の層が形成される材料が第2の層の堆積に使用される溶媒中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り、隣接する層が相互に混合するのを防止するための技術について、当業者であれば認識されよう。

【0072】

複数のポリマーが堆積される場合、これらは、正孔輸送ポリマー、電子輸送ポリマー及び発光ポリマー(装置がPLEDの場合、WO99/48160に開示されるように)のうちの少なくとも2種の混合を含んでもよい。あるいは、層3は、例えば、WO00/55927及びUS6353083に開示されるような正孔輸送領域、電子輸送領域及び発光領域の2又はそれ以上から選択される領域を含む単一ポリマーから形成されてもよい。正孔輸送、電子輸送及び発光の各機能は、別々のポリマー又は単一ポリマーの個別領域によって供給されてもよい。あるいは、2以上の機能が単一領域又はポリマーにより遂行されてもよい。特に、単一のポリマー又は領域が電荷輸送及び発光の両方を行えるようにしてもよい。各領域は、単一の繰り返し単位を含んでもよく、例えば、トリアリールアミン繰り返し単位は正孔輸送領域となってもよい。

40

【0073】

あるいは、各領域は、電子輸送領域としてのポリフルオレン単位の鎖のような、繰り返し単位の鎖であってもよい。このようなポリマー内の異なる領域は、US6353083に開示されるようにポリマー主鎖に沿って、又はWO01/62869に開示されるようにポリマー主鎖からのペンドント基として与えてもよい。

50

【0074】

燐光発光体のためのホスト材料

I k a i e t a l. (Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156) に開示される、CBPとして知られる4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル)及びTCTAとして知られる(4,4',4''-トリス(カルバゾール-9-イル)トリフェニルアミン)のような「低分子」ホスト材料、並びにMTDAT Aとして知られるトリス-4-(N-3-メチルフェニル-N-フェニル)フェニルアミンのようなトリアリールアミンを含む多くのホスト材料が、従来技術に記載されている。ポリマー、特に、例えばAppl. Phys. Lett. 2000, 77 (15), 2280に開示されるポリ(ビニルカルバゾール)、Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B2001, 63, 235206及びAppl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006におけるポリフルオレン、Adv. Mater. 1999, 11 (4), 285におけるポリ[4-(N-4-ビニルベンジルオキシエチル,N-メチルアミノ)-N-(2,5-ジ-タート-ブチルフェニルナフタルイミド]、並びにJ. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55におけるポリ(パラ-フェニレン)のようなホモポリマーが、ホスト材料として知られる。コポリマーもホスト材料として知られる。

【0075】

芳香族共役9,9-ジメチルフルオリドを含むポリマーの大きなバンドギャップのために、本発明のポリマーは燐光発光体のホスト材料として有益であると考えられる。

【0076】

金属錯体

好ましい金属錯体としては、任意に置換されていてもよい式(V)の錯体を含む：
 $M L^1_q L^2_r L^3_s$ (V)

上記式において、Mは金属である。L¹、L²及びL³のそれぞれは配位基である。qは整数であり、r及びsはそれぞれ独立して0又は整数である。 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ の合計は、M上で利用可能な配位部位の数に等しく、aはL¹上の配位部位の数であり、bはL²上の配位部位の数であり、cはL³上の配位部位の数である。

【0077】

重金属元素Mは、3重項状態(燐光)からの急速な項間交差及び発光を可能にする強いスピン軌道カップリングを誘発する。適切な重金属Mとしては、次のものがある。

セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロジウム、ツリウム、エルビウム及びネオジムなどのランタニド金属、並びに

d-ブロック金属、特に、第2および3周期(rows 2 and 3)のもの、すなわち、39~48番元素及び72~80番元素、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、白金及び金である。

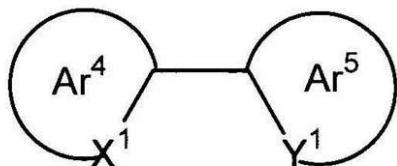
【0078】

f-ブロック金属のための適切な配位基としては、例えば、カルボン酸、1,3-ジケトネート、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノールを含むシップ塩基及びイミノアシル基のような、酸素又は窒素供与系がある。公知のように、発光ランタニド金属錯体は、金属イオンの第1励起状態より高い3重項励起エネルギーレベルを有する増感基(sensitizing group(s))を要求する。発光は、金属のf-f遷移からであり、したがって、発光色は金属の選択によって決められる。鋭い発光は一般的に狭く、ディスプレイ応用に有益な純色の発光をもたらす。

【0079】

d-ブロック金属は、ポルフィリン又は式(VI)の2座リガンドのような炭素又は窒素ドナーと共に有機金属錯体を形成する。

【化18】



(VI)

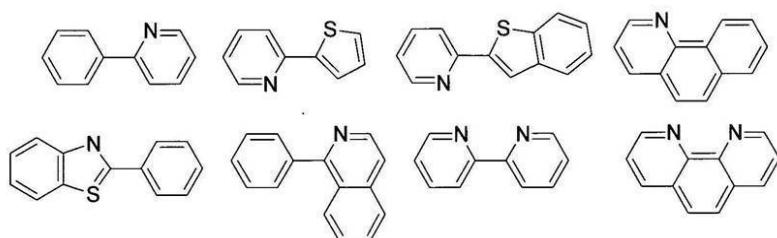
上記式において、 Ar^4 及び Ar^5 は同じであっても異なっていてもよく、任意に置換されてもよいアリール又はヘテロアリールから独立して選択される。 X^1 及び Y^1 は同じであっても異なっていてもよく、炭素又は窒素から独立して選択される。 Ar^4 及び Ar^5 は互いに縮合され得る。 X^1 が炭素であり、 Y^1 が窒素であるリガンドが特に好ましい。

10

【0080】

2座リガンドの例としては、下記のものが挙げられる。

【化19】



20

【0081】

Ar^4 及び Ar^5 のそれぞれは、1又は2以上の置換基を有してもよい。特に好ましい置換基としては、WO02/45466、WO02/44189、US2002-117662及びUS2002-182441に開示されるように、錯体からの発光を青色シフトするために使用できるフッ素又はトリフルオロメチル、JP2002-324679に開示されるアルキル又はアルコキシ基、WO02/81448に開示されるように、発光材料として使用されるときに錯体への正孔輸送を促進するために使用できるカルバゾール、WO02/68435及びEP1245659に開示されるように、追加の基の付着のためにリガンドを機能化するために働き得る臭素、塩素又はヨウ素、並びにWO02/66552に開示されるように、金属錯体の溶液処理性を獲得する又は高めるために使用できるデンドロンがある。

30

【0082】

d-ブロック元素と共に使用するのに適切な他のリガンドとしては、ジケトネート、特にアセチルアセトネート(acac)、トリアリールホスフィン及びピリジンがあり、それぞれ置換されてもよい。

【0083】

主族金属錯体は、リガンド性又は電荷移動発光を示す。これらの錯体の場合、発光色はリガンド並びに金属の選択によって決められる。

40

【0084】

ホスト材料及び金属錯体は、物理的混合の形で組み合わせてもよい。あるいは、金属錯体はホスト材料に化学的に結合してもよい。ポリマーホスト材料の場合、金属錯体は、ポリマー主鎖に結合する置換基として化学的に結合されるか、ポリマー主鎖中の繰り返し単位として組み込まれるか、又は、例えばEP1245659、WO02/31896、WO03/18653及びWO03/22908に開示されているように、ポリマーの末端基として与えられてもよい。

【0085】

広範囲の蛍光性低分子量金属錯体、特にトリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニ

50

ウムが公知であり、有機発光装置中に示されている（例えば、*Macromol. Sym.* 125(1997) 1-48, US-A 5,150,006, US-A 6,083,634及びUS-A 5,432,014参照）。2価又は3価の金属のための適切なリガンドとしては、オキシノイド、例えば、酸素-窒素又は酸素-酸素供与原子、一般に、置換基酸素原子と共に環内窒素原子又は置換基酸素原子と共に置換基の窒素原子若しくは酸素原子を有する、例えば8-ヒドロキシキノレート及びヒドロキシキノキサリノール-10-ヒドロキシベンゾ(h)キノリナート(II)のようなオキシノイド、ベンザゾール(III), シップ塩基、アゾインドール、クロモン誘導体、3-ヒドロキシフラボン、並びにサリチラトアミノカルボキシレート及びエステルカルボキシレートのようなカルボキシル酸がある。任意選択的な置換基としては、発光色を変えることができる（ヘテロ）芳香環上のハロゲン、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール又はヘテロアリールである。

【0086】

本発明のポリマーは、芳香族系共役9,9-ジメチルフルオライドから構成されるポリマーの、やはり大きなバンドギャップのために、蛍光性発光体のホスト材料として有益であると予想される。

【0087】

ポリマーの実施例

PFB、任意に置換されていてもよい9,9-ジメチルフルオレン、F8及び任意に置換されていてもよい9,9-ジフェニルフルオレンからポリマーを製造するために、標準的スズキ重合を使用して2つの電子発光ポリマーを調製した。

【0088】

図2から分かるように、光電気半導体ポリマー中の9,9-ジメチルフルオレン繰り返し単位の割合の増加により、ガラス転移温度が増加しており、これによって光電気半導体ポリマーの熱的安定性が増加する。

【0089】

図3から分かるように、光電気半導体ポリマー中の9,9-ジメチルフルオレン繰り返し単位の割合の増加により、LUMOレベルは低下し、ポリマーの電子親和性を増加させる。これは、下記のように電子注入及びその結果装置性能を改良する。LUMOレベルは、当技術分野で公知のサイクリックボルタンメトリーを使用して測定された。

【0090】

装置の実施例

ガラス基板 (Applied Films, Colorado, USAより入手可能) 上に支持されたインジウム錫酸化物上に、Bayer (登録商標) からBaytron P (登録商標) として入手可能なPEDT/PSS層をスピンコートによって堆積させた。フルオレン及びトリアリールアミン単位から構成される正孔輸送層がWO2004/023573に記載される方法に従ってPEDT層上に堆積された。光電気半導体ポリマー層をキシレン溶液からスピンコートによってPEDT/PSS層上に堆積させた。光電気半導体ポリマー上にBa/A1カソードを堆積させた。

【0091】

本発明の光電気半導体ポリマー層を含む装置と芳香族系共役9,9-ジエチルフルオレン繰り返し単位のポリマーを含む他の装置との2者の比較によって、1600cd/m²で開始した本発明のポリマーの半減期が少なくとも300時間であるのに対して、1600cd/m²で開始した芳香族系共役9,9-ジエチルフルオレン繰り返し単位の公知ポリマーの半減期は200時間以下であることが明確に示された。寿命データを得るために用いた駆動条件は、直流駆動装置(DC drive)を定電流で使用するものであった。

【0092】

本発明は、特定の例示的な実施態様に関して記載されているが、本明細書に開示された特徴の多くの改良、変形及び/またはこれらの組み合わせは、特許請求の範囲に規定される本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、当業者にとって明らかであるものと理解50

されよう。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】電子発光装置を示す。

【図2】2つの異なるポリマーのLUMOレベルが9,9-ジメチルフルオレン含有量によりいかに変わるかを表すグラフを示す。

【図3】2つの異なるポリマーのガラス転移温度が9,9-ジメチルフルオレン含有量によりいかに変わるかを表すグラフを示す。

【符号の説明】

【0094】

10

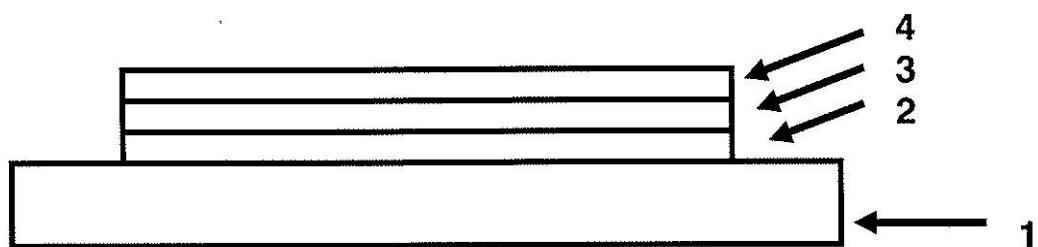
1 基板

2 アノード

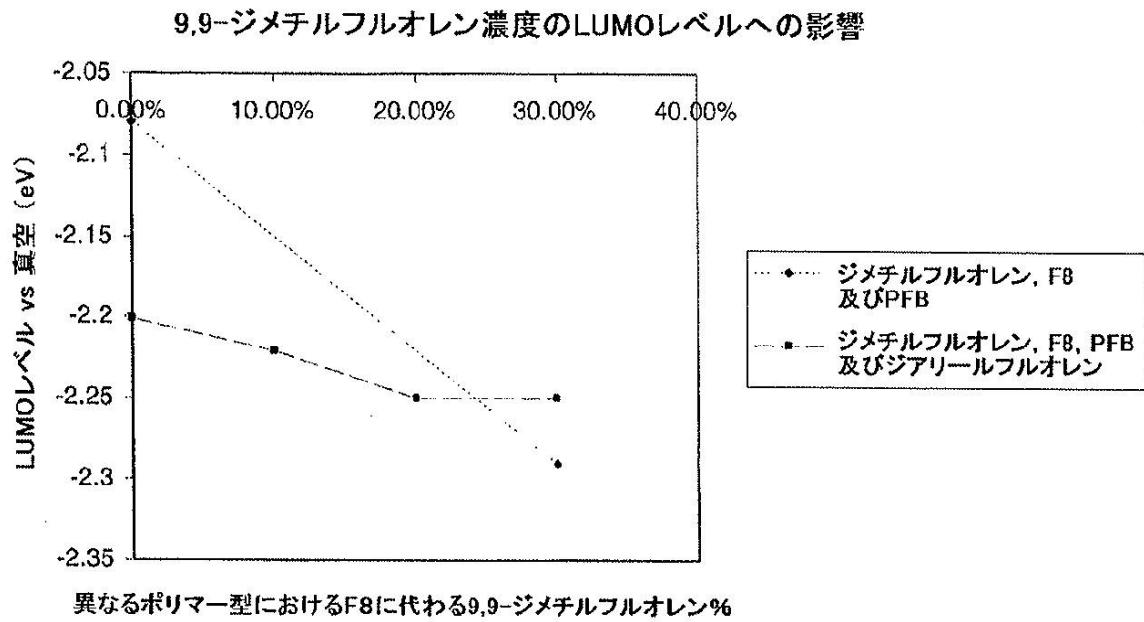
3 ポリマー層

4 カソード

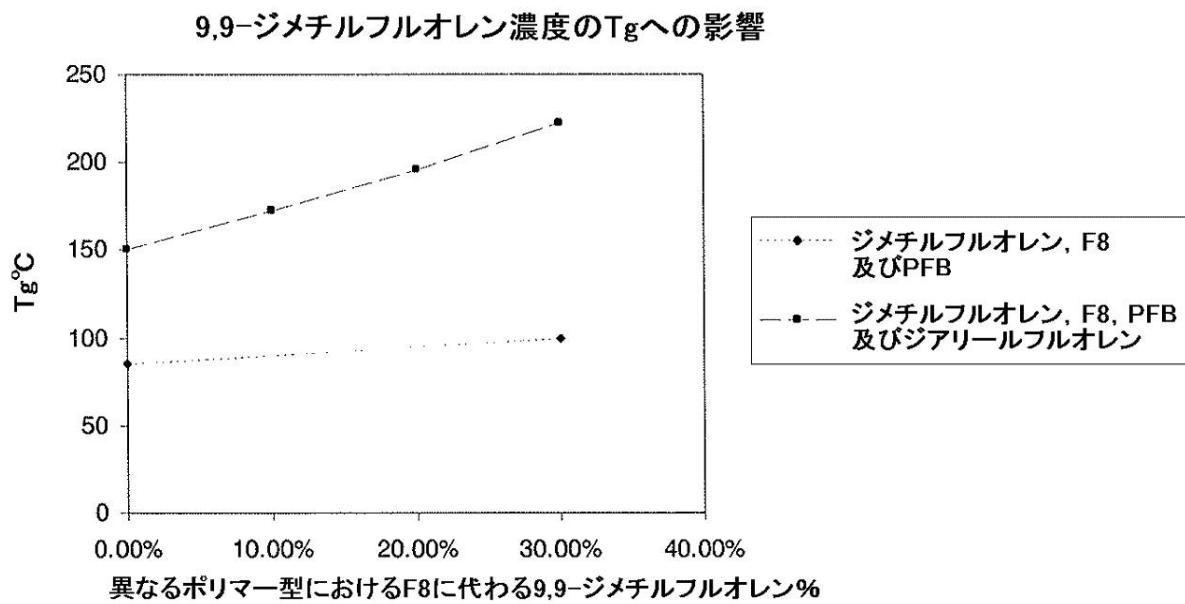
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 コンウェイ,ナターシャ

イギリス国 シーピー23 6ディーダブリュ キャンボーン ケンブリッジシャイア, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド, アイピーデパートメント内

(72)発明者 グリッツィ, イラリア

イギリス国 シーピー23 6ディーダブリュ キャンボーン ケンブリッジシャイア, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, シーディーティー リミテッド, アイピーデパートメント内

(72)発明者 タウンズ, カール

イギリス国 シーピー23 6ディーダブリュ キャンボーン ケンブリッジシャイア, 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, アイピー デパートメント内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開2004-292782(JP, A)

特開2004-002298(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00 - 61/12

H01L 51/50