

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5812302号

(P5812302)

(45) 発行日 平成27年11月11日 (2015.11.11)

(24) 登録日 平成27年10月2日 (2015.10.2)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 101/12 (2006.01)	C O 8 L 101/12
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06
C O 8 L 65/00 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 8 0
C O 8 K 5/03 (2006.01)	C O 8 L 65/00

請求項の数 20 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-515960 (P2013-515960)	(73) 特許権者	597063048
(86) (22) 出願日	平成23年6月24日 (2011.6.24)		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
(65) 公表番号	特表2013-538242 (P2013-538242A)		ー リミテッド
(43) 公表日	平成25年10月10日 (2013.10.10)		イギリス国、ビーイー29・2エックスジ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2011/000961		ー、ゴッドマンチェスター、カーディナル
(87) 国際公開番号	W02011/161424		・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニッ
(87) 国際公開日	平成23年12月29日 (2011.12.29)		ト・12
審査請求日	平成26年6月18日 (2014.6.18)	(74) 代理人	100114188
(31) 優先権主張番号	1010745.6		弁理士 小野 誠
(32) 優先日	平成22年6月25日 (2010.6.25)	(74) 代理人	100119253
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 金山 賢敦
(31) 優先権主張番号	1010742.3	(74) 代理人	100124855
(32) 優先日	平成22年6月25日 (2010.6.25)		弁理士 坪倉 道明
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100129713
			弁理士 重森 一輝

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】

蛍光発光材料および前記蛍光発光材料と物理的に混合されている三重項受容材料を含む有機発光デバイスにおいて使用するための組成物であって、

前記三重項受容材料は、式 (I I b) の繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーであり、

$$(T A U - \text{spacer})_m \quad (I I b)$$

式中、T A U は三重項受容単位を表し、spacer は共役しているかまたは共役していない spacer 基であり、m は少なくとも 2 であり、

$$2 \times T_{1A} \geq S_{1A} > S_{1E} \text{ または } T_{1A} + T_{1E} \geq S_{1A} > S_{1E} \text{ であり}$$

式中、

T_{1A} は、三重項受容材料の三重項励起状態エネルギー準位を表し、

T_{1E} は、発光材料の三重項励起状態エネルギー準位を表し、

S_{1A} は、三重項受容材料の一重項励起状態エネルギー準位を表し、

S_{1E} は、発光材料の一重項励起状態エネルギー準位を表し、

励起時に該組成物によって放出された光が、遅延蛍光を含む、

組成物。

【請求項 2】

励起時に該組成物によって放出された光の発光強度の少なくとも 10%、任意選択により少なくとも 20% は、遅延蛍光である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

組成物の発光強度が、初期の発光強度から 50% だけ低下するのに十分な時間をかけて組成物を持続的に励起すると、組成物の初期の励起後、遅延蛍光の初期の発光の後の全期間にわたって、遅延蛍光が発光する、請求項 1 から 2 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4】

$$k_{T1E-T1A} \geq k_{T1E-S0E}$$

であり、

式中、

$k_{T1E-T1A}$ は、発光材料上の三重項励起子が、三重項受容材料に移動する速度定数を表し、

$k_{T1E-S0E}$ は、発光材料上の三重項励起子が、発光材料の基底状態に減衰する速度定数を表す、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

$$k_{TTA} > k_{T1A-S0A}$$

であり、

式中、

k_{TTA} は、2つの三重項受容材料上の2つの三重項励起子間、または三重項受容材料上の三重項励起子と発光材料上の三重項励起子との間の三重項-三重項消滅の速度定数を表し、

$k_{T1A-S0A}$ は、三重項受容材料上の三重項励起子が、三重項受容材料の基底状態に減衰する速度定数を表す、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

三重項受容材料の少なくともいくつかは、式 (I I) を含み、



(I I)

式中、

$T A U$ は、三重項受容材料を表し、 $S p$ は、スペーサー基を表す、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

$S p$ は、アリーレン基を含む、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

三重項受容材料が、1つまたは複数の可溶化基で置換されている、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

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 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

発光材料が発光ポリマーである、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の組成物。

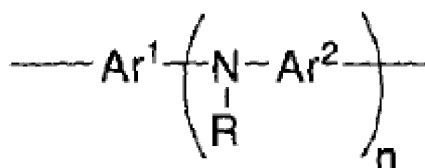
【請求項 11】

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 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

アリールアミン繰返し単位が、式 (V) の単位であり、

【化 1】



(V)

10

20

30

40

50

式中、

$A r^1$ および $A r^2$ 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、 R は、 H または置換基である、請求項11に記載の組成物。

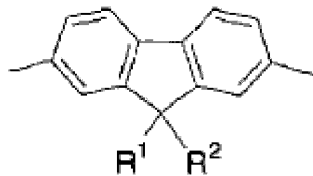
【請求項13】

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10、11、または12に記載の組成物。

【請求項14】

式(IV)の繰返し単位を含み、

【化2】



(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に記載の組成物。

【請求項15】

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、請求項1から14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】

三重項受容材料が、ペリレンを含まない、請求項1から15のいずれかに記載の組成物。

【請求項17】

溶媒および請求項1から16のいずれかに記載の組成物を含む溶液。

【請求項18】

陽極と、陰極と、陽極および陰極の間の、請求項1～16のいずれか一項に記載の組成物を含む発光層とを含む、有機発光デバイス。

【請求項19】

請求項18に記載の有機発光デバイスを形成する方法であって、

前記方法は、請求項17に記載の溶液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、方法。

【請求項20】

三重項受容材料および蛍光発光材料の物理的混合物を含む組成物における蛍光発光材料によって発生した三重項励起子を三重項-三重項消滅させることにより、遅延蛍光を媒介するための、三重項受容材料の使用であって、

前記三重項受容材料は、式(IIb)の繰返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーであり、

(TAU-スパーサー)_m (IIb)

式中、TAUは三重項受容単位を表し、スパーサーは共役しているかまたは共役していないスパーサー基であり、mは少なくとも2である、
該使用。

【発明の詳細な説明】

【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。

10

【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コーティングの使用が可能になる。

20

【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提供される。最後に、エレクトロルミネセント有機材料の層の上に、陰極が提供される。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提供することができる。

【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って励起子を形成し、次にこの励起子が放射減衰して発光する。

30

【0007】

WO90/13148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センスを生じるが、スピン統計によれば、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。

40

【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の寿命の状況において本明細書で 사용되는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 사용되는場合、三重項励起子の半減期を意味する）。米国特許出願第2007/1458

50

８６号は、蛍光発光によって減衰する励起一重項状態をクエンチすることなく、望ましくない三重項励起状態をクエンチすることによって、励起状態にある分子間の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の、三重項をクエンチする材料を含むＯＬＥＤを開示している。

【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】

10

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。

【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】

しかし、米国特許出願第２００７／１４５８８６号に記載されている通り、三重項励起子をクエンチすることは、三重項励起子のエネルギーが、非発光経路（発熱など）において喪失することを必然的に意味する。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【００１４】

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に、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。これらの経路のいくつかは、非放射減衰経路と比較して、より良好なデバイス効率を提供することができる放射励起子の減衰を大いに可能にする。

【００１５】

第１の態様では、本発明は、蛍光発光材料および三重項受容材料を含む、有機発光デバイスにおいて使用するための組成物であって、

30

$$2 \times T_{1A} \geq S_{1A} > S_{1E} \text{ または } T_{1A} + T_{1E} \geq S_{1A} > S_{1E} \text{ であり}$$

[式中、

T_{1A} は、三重項受容材料の三重項励起状態エネルギー準位を表し、

T_{1E} は、発光材料の三重項励起状態エネルギー準位を表し、

S_{1A} は、三重項受容材料の一重項励起状態エネルギー準位を表し、

S_{1E} は、発光材料の一重項励起状態エネルギー準位を表す]、

励起時に該組成物によって放出された光は、遅延蛍光を含む、組成物を提供する。

【００１６】

任意選択により、励起時に該組成物によって放出された光の発光強度の少なくとも１０％、任意選択により少なくとも２０％は、遅延蛍光である。

40

【００１７】

任意選択により、組成物の発光強度が、初期の発光強度から５０％だけ低下するのに十分な時間をかけて組成物を持続的に励起すると、組成物の初期の励起後、遅延蛍光の初期の発光の後の全期間にわたって、遅延蛍光が発光する。

【００１８】

任意選択により、

$$k_{T_{1E}-T_{1A}} \geq k_{T_{1E}-S_{0E}}$$

であり、式中、

$k_{T_{1E}-T_{1A}}$ は、発光材料上の三重項励起子が、三重項受容材料に移動する速度定数を表し

50

、
 $k_{T1E-S0E}$ は、発光材料上の三重項励起子が、発光材料の基底状態に減衰する速度定数を表す。

【0019】

任意選択により、

$k_{TTA} > k_{T1A-S0A}$

であり、式中、

k_{TTA} は、2つの三重項受容材料上の2つの三重項励起子間、または三重項受容材料上の三重項励起子と発光材料上の三重項励起子との間の三重項-三重項消滅の速度定数を表し

10

、
 $k_{T1A-S0A}$ は、三重項受容材料上の三重項励起子が、三重項受容材料の基底状態に減衰する速度定数を表す。

【0020】

任意選択により、三重項受容材料の少なくともいくつかは、式 (I I) を含み、

$TAU-Sp-TAU$

(I I)

式中、 TAU は、三重項受容材料を表し、 Sp は、スペーサー基を表す。

【0021】

任意選択により、 Sp は、アリーレン基を含む。

【0022】

20

任意選択により、三重項受容材料の少なくともいくつかは、式 (I I a) を含み、

$TQ-Ar-TQ$

(I I a)

式中、 Ar は、任意選択により置換されているアリーレン基を表す。

【0023】

任意選択により、 Ar は、フェニル、ビフェニル、テルフェニルおよびフルオレンからなる群から選択される。

【0024】

任意選択により、三重項受容材料は、発光材料および組成物の1つまたは複数の他の成分と混合される。

30

【0025】

任意選択により、三重項受容材料は、発光材料に結合しており、または存在する場合には組成物の別の成分に結合している。

【0026】

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材料の少なくとも1つに結合している。

【0027】

任意選択により、三重項受容単位は、発光材料に結合している。

【0028】

40

任意選択により、発光材料は、発光ポリマーであり、三重項受容材料は、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。

【0029】

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。

【0030】

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

【0031】

50

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。

【0032】

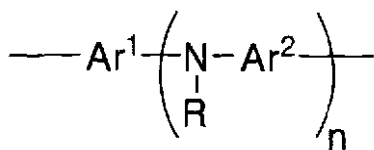
任意選択により、発光材料は、アリールアミン繰返し単位を含む発光ポリマーである。

【0033】

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。

【0034】

【化1】



10

(V)

式中、 Ar^1 および Ar^2 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。

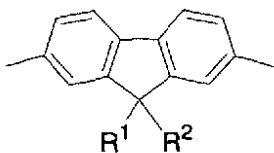
【0035】

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み、任意選択により、式(IV)の繰返し単位を含む。

20

【0036】

【化2】



(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。

30

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

任意選択により、三重項受容材料は、ペリレンを含まない。

【0040】

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溶液を提供する。

40

【0041】

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。

【0042】

第4の態様では、本発明は、第2の態様の溶液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。

【0043】

第5の態様では、本発明は、三重項受容材料および蛍光発光材料を含む組成物における蛍光発光材料によって発生した三重項励起子を三重項-三重項消滅させることにより、遅延発光を媒介するための、三重項受容材料の使用を提供する。

50

【0044】

第5の態様の組成物は、任意選択により、第1の態様に関して記載した任意の特徴を含むことができる。例えば、三重項受容材料は、蛍光発光材料と物理的に混合することができる、または蛍光発光材料に化学的に結合することができる。任意選択により、蛍光発光材料は、ポリマーであり、三重項受容材料は、ポリマー主鎖中の繰返し単位、ポリマー主鎖からペンダント状態にある側鎖基、またはポリマー末端基として提供される。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】従来技術の三重項クエンチの概略図である。

【図2】本発明の一実施形態による第1の三重項—三重項消滅機構の概略図である。

10

【図3】本発明の一実施形態による第2の三重項—三重項消滅を示す図である。

【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】本発明の一実施形態によるデバイスの外部量子効率を示すグラフである。

【図6】本発明の一実施形態によるデバイスの準cw電流によって誘発された励起状態の吸収曲線を示すグラフである。

【図7】本発明の一実施形態によるデバイスのターンオフ中の、時間分解エレクトロルミネセンスのグラフである。

【図8】本発明の一実施形態によるデバイスの経時的なデバイス輝度の減衰および経時的な効率の変化を示すグラフである。

【図9】本発明の一実施形態によるデバイスの遅延発光を示すグラフである。

20

【図10】図10は、本発明の一実施形態から得られる遅延蛍光を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0046】

図1は、従来技術のアレンジメントによるエネルギー移動の機構を示す。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} を有する発光材料を提供された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、発光材料の上に、「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、材料の操作寿命にとって有害になり得ると思われる。さらに、三重項—三重項相互反応は、放射減衰を受ける一重項励起子を形成することができ、この放射減衰は、OLEDのルミネッセンスを増大させるが、OLED駆動の開始時にのみ生じる傾向があり、非常に急速に漸減してOLEDの初期の輝度を急激に低下させる。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_{1Q} を有する三重項をクエンチする材料を提供することによって、非放射によりクエンチするために三重項励起子を三重項クエンチャーに移動させることが可能となり、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。

30

【0047】

40

この例における三重項をクエンチする材料は、 S_{1E} から S_{1Q} 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、一重項励起状態エネルギー準位 S_{1E} よりも高い一重項励起状態エネルギー準位 S_{1Q} を有するように選択される。エネルギー準位 S_{1Q} は S_{1E} を超えるのが好ましいが、このことは、三重項クエンチが生じるために必須ではないことを理解されよう。好ましくは、 S_{1Q} 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} よりも少なくとも kT 高いエネルギーにある。同様に、 T_{1E} は、好ましくは T_{1Q} より少なくとも kT 高いエネルギーにある。

【0048】

このようにしてクエンチすることは、 T_{1E} で形成される三重項励起子のエネルギーが、放射減衰経路までに喪失することを必然的に意味する。

50

【0049】

図2は、OLEDが発光材料および三重項受容材料を含む、本発明の一実施形態によるOLEDの第1のエネルギー移動機構を示す。発光材料および三重項受容材料は、発光分子および三重項受容分子のブレンドの形態の別個の単位であり得る。あるいは、三重項受容材料は、発光材料に結合することができ、例えば該発光材料は、発光繰返し単位および三重項受容繰返し単位を含む、共役しているか、または共役していないポリマーを含むことができる。

【0050】

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。

【0051】

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。

【0052】

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 τ_{TA} 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0.1~10mol%または1~10mol%の範囲であってよい。

iii) 2つ以上の三重項受容材料は、例えば式(II)の単位に関して以下に記載の通り、近接して提供することができる。

【0053】

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。

【0054】

図3は、本発明のさらなる一実施形態の第2のエネルギー移動機構を示す。図2に関して先に記載した通り、発光材料および三重項受容材料は、発光分子および三重項受容分子のブレンドの形態の別個の単位であり得る。あるいは、三重項受容材料は、発光材料に結合することができ、例えば該発光材料は、発光繰返し単位および三重項受容繰返し単位を含む、共役しているか、または共役していないポリマーを含むことができる。一実施形態では、発光材料は、少なくとも部分的に共役したポリマーであり、すなわちポリマー主鎖の少なくともいくつかの繰返し単位は、隣接する繰返し単位に共役している。

【0055】

この場合、三重項-三重項消滅は、三重項受容材料上に位置するエネルギー T_{1A} の三重項励起子と、発光材料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をもたらされることを理解されよう。この一重項励起子は S_{1E} よりもエネルギーが高く、し

10

20

30

40

50

たがって一重項励起子は、そのエネルギーを 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。

【0056】

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。

【0057】

いかなる理論にも拘泥するものではないが、OLED駆動中に形成される、発光材料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し、TTAを発生する三重項受容材料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OLED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。

10

【0058】

図2および3では、TTAを、それぞれ吸収体単位—吸収体単位の三重項消滅および吸収体単位—エミッタ単位の三重項消滅機構に関して記載しているが、両方の機構を同じデバイス内で操作することが可能であり、これら2つの機構のそれぞれからの遅延蛍光の量は、発光単位の濃度、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応じて変わること理解されよう。図2に関して先に記載した対策を用いて、TTAの可能性を増大することができる。

20

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

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。

【0062】

時間分解エレクトロルミネッセンススペクトルは、プロトタイプデバイスのターンオフ中に測定することができ、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、この信号は数マイクロ秒で減衰する。一般に、OLEDの緩慢な過渡発光は、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.、Guntner, R. & Scherf, U. Space-charge-mediated delayed electroluminescence from polyfluorene thin films. Appl. Phys. Lett. 82, 4693~4695頁 (2003年) 参照)。

30

40

【0063】

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ッセンスのトレースを、デバイ

50

ス電流をターンオフした100 ns後に10 Vの逆バイアスパルス印加して測定することができたが、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攪乱する。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場合、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く、むしろ遅延蛍光に起因している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 centre mediated light generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510-5 (2005年))。

10

【0064】

<三重項受容単位>

使用される三重項受容単位は、発光材料および1つまたは複数の電荷輸送材料（例えば、正孔輸送材料および電子輸送材料の一方または両方）などの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ってよい。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発光材料または組成物の別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。

【0065】

三重項受容単位が発光材料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。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トラントレンおよびその誘導体などの多環芳香族炭化水素；ジスチルアリアルおよびジスチルベンゼン、ジスチルビフェニル、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）が含まれる。

20

【0066】

これらの化合物のいずれも、任意選択により置換されていてよく、例えば、アルキルなどの1つまたは複数の可溶化基で置換されていてよく、より大きい構造の成分として、例えばポリマーの繰返し単位として提供することができる。

30

【0067】

適切な一重項および三重項の光物理的特性を有するさらなる材料は、その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に記載されており、該化合物のそれぞれは、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。

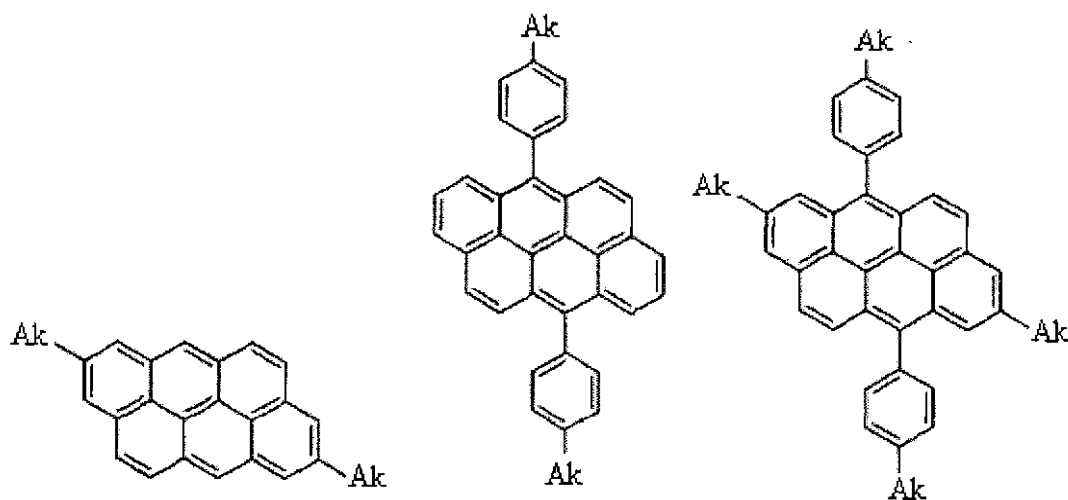
【0068】

例示的なアントラントレン化合物には、以下が含まれる。

40

【0069】

【化 3】



10

式中、Akは、アルキル、特に分岐または直鎖の $C_1 \sim C_{10}$ 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。

【0070】

発光材料がポリマーである場合、三重項受容単位は、発光ポリマーと物理的に混合される化合物であってよく、あるいはポリマー主鎖中の繰返し単位、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。

20

【0071】

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 sp^2 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ステル基が含まれる。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。

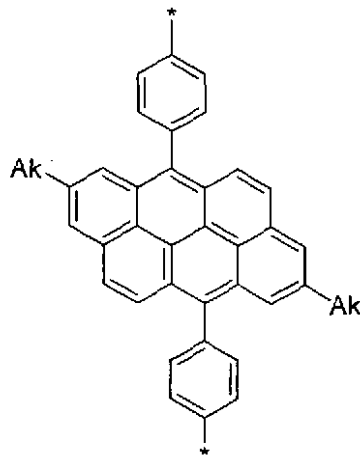
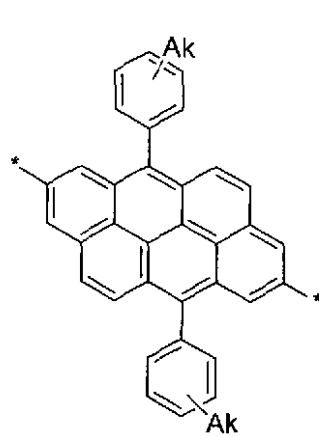
30

【0072】

例示的な繰返し単位には、以下が含まれる。

【0073】

【化 4】



10

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 $C_{1\sim 10}$ 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。

【0074】

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提供することができる。

20

【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

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】

30

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提供することができる。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。

TAU-スペーサー-TAU

(II)

式中、「TAU」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TAU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るの正確な性質に応じて、Sp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、Sp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TAU基とTAU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。

40

【0077】

式(II)の単位は、発光材料と物理的に混合された別個の化合物であってよく、または発光材料に結合していてもよい。発光材料がポリマーである場合、式(IIa)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。

【0078】

あるいはまたはさらには、三重項受容材料は、式(IIb)の繰返し単位を含むオリゴマーもしくはポリマーであってよい。

50

(T A Uー スペーサー)_m
(I I b)

式中、mは、少なくとも2である。

【0079】

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。例えば、該組成物は、正孔輸送材料および電子輸送材料の1つまたは複数を含むことができ、この場合、三重項受容単位は、発光材料との三重項受容単位の結合に加えて、またはその代替として、これらの単位のいずれかまたは両方と結合することができる。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

【0080】

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

【0081】

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。

【0082】

一重項および三重項励起子の動力学は、時間分解エレクトロルミネセンス、ならびに準連続発振(準cw)および時間分解励起状態の吸収を使用して研究することができる。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、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

【0083】

励起状態の吸収技術は、他所に記載されている(King, S.、Rothe, C. & Monkman, A. Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene 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))。

40

【0084】

例えば、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780nm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 in and decay of isolated polyspirobifluorene 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 exciton state and related phenomena in

50

the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene. Physical Review B70(2004年)。したがって、ポリフルオレン三重項集団の調査を780nmで実施することができ、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。

【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。

10

【0086】

<発光材料>

層3において使用するのに適した発光材料には、小分子、ポリマー材料およびデンドリマー材料、ならびにその組成物が含まれる。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。

20

【0087】

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提供される。

【0088】

本発明のデバイスにおいて発光材料として使用するためのポリマーは、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の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。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；欧州特許第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；および例えば欧州特許第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、C₁~₂₀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。

30

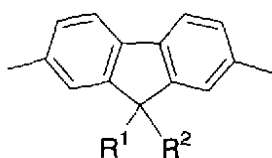
【0089】

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。

40

【0090】

【化5】



(IV)

50

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。 R^1 および R^2 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、 R^1 および R^2 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 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたはアリール基を含む。

【0091】

「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。

10

【0092】

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。

【0093】

R^1 または R^2 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）。

【0094】

置換基 R^1 および R^2 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ルアルキルからなる群から選択される。

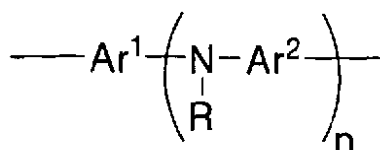
20

【0095】

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。

【0096】

【化6】



30

(V)

式中、 Ar^1 および Ar^2 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 Ar^1 、 Ar^2 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および置換されているCが含まれる。

40

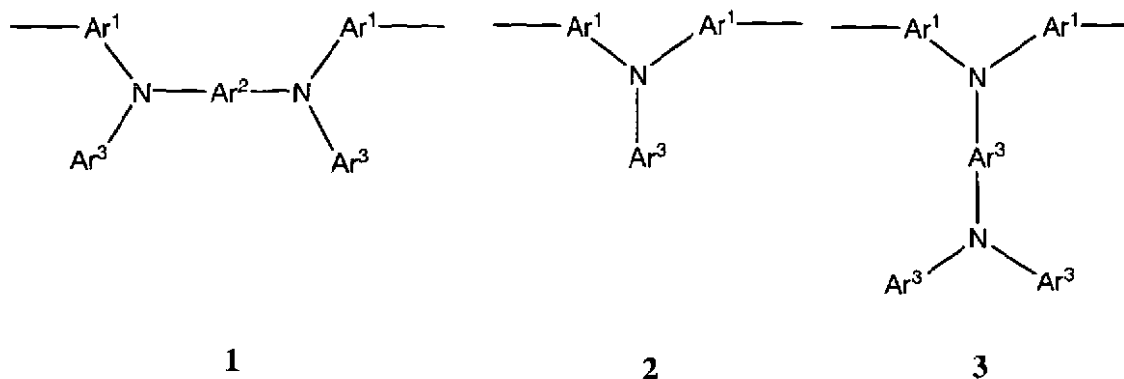
50

【0097】

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。

【0098】

【化7】



10

式中、 Ar^1 および Ar^2 は、先に定義の通りであり、 Ar^3 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、 Ar^3 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。

【0099】

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る。

20

【0100】

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。

【0101】

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材料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しすることができる。

30

【0102】

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、可溶性発光材料、特に発光ポリマーに結合させると、その発光材料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。

40

【0103】

発光材料が、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 T_1 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 T_1 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

50

いない三重項受容単位と共に使用するには低すぎる T_1 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。

【0104】

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 WO 00 / 53656 に記載の鈴木重合、および例えば、T. Yamamoto, 「Electrically Conducting And Thermally Stable π -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。

10

【0105】

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。

【0106】

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。

20

【0107】

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 AB 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。

【0108】

ハロゲン化物の代替として、金属挿入に關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。

30

【0109】

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 WO 99 / 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。

【0110】

発光コポリマーは、例えば WO 00 / 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的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。

40

【0111】

発光ポリマーは、三重項受容単位に対するその S_1 および T_1 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

50

は青色発光ポリマーであり、特に、400～500 nm、好ましくは430～500 nmの範囲のピーク波長を有するフォトルミネセント発光を有する材料である。

【0112】

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。

10

【0113】

<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。

【0114】

ドーピング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ピングされたポリ（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（PSS）などの電荷平衡性ポリ酸でドーピングされたPEDT、ポリアクリル酸またはフッ素化スルホン酸、例えばNafion（登録商標）；米国特許第5723873号および米国特許第5798170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、Journal of Physics D: Applied Physics（1996年）、29（11）、2750～2753頁に開示されているものなどの、VOx MoOxおよびRuOxなどの遷移金属酸化物が含まれる。

20

【0115】

<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。

【0116】

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HOMOおよびLUMO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。

30

40

【0117】

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 eV以下、より好ましくは約4.8～5.5 eVのHOMO準位を有する。HOMO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。

【0118】

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 eV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0.2～2 nmの範囲の厚さを有する他の薄い誘電性の層が、

50

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。

【0119】

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。

【0120】

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。

10

【0121】

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。

【0122】

<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。

【0123】

20

あるいは、陰極は、複数の金属を含むことができ、例えば WO₉₈/10621 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; WO₉₈/57381、Appl. Phys. Lett. 2002 年、81 (4)、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; Appl. 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 3.5 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 頁、1977 年にみることができる。

30

【0124】

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。

【0125】

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 GB 2348316 に開示されている。

40

【0126】

<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

50

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。

【0127】

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W001/81649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W001/19142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。

10

【0128】

<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ーまたはポリー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、好ましくはスピンコーティングおよびインクジェット印刷が含まれる。

20

【0129】

スピンコーティングは、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。

【0130】

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、例えば欧州特許第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。

30

【0131】

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ンネルに、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ンネルを形成することができ、そのチャンネルは、ウェルとは異なり、複数の画素上に広がり、チャンネル端部で閉口していても開口していてもよい。

【0132】

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。

【0133】

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。

40

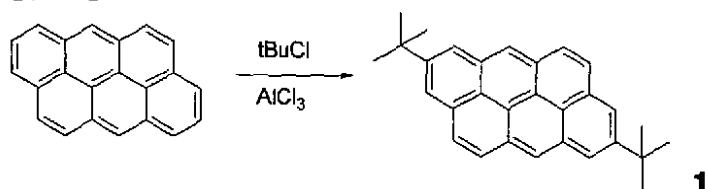
【0134】

<組成物実施例1>

アンタントレン化合物1を、以下の合成法に従って、市販のアンタントレンから出発して調製した。

【0135】

【化 8】



【0136】

化合物 1 を、式 (V) のフルオレン繰返し単位および式 (IV) の発光アミン繰返し単位を含むポリマーとブレンドした。

10

【0137】

<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。

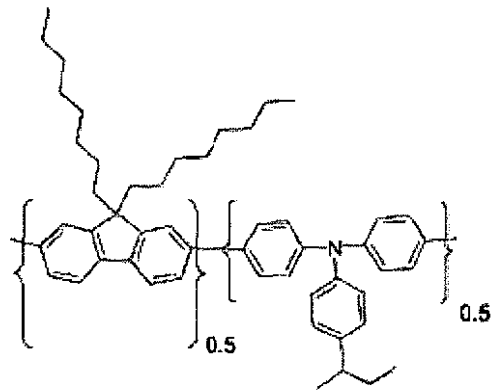
ITO/HIL/HTL/EL/MF/Al

ITOは、酸化インジウムスズ陽極を表し、HILは、35 nmの正孔注入層であり、HTLは、式 (IV) のポリマーの15 nmの正孔輸送層であり、ELは、式 (VI) の三重項受容材料 (DPVBi、1%mol比) とブレンドした、式 (V) の発光ポリマーを含有する70 nmのエレクトロルミネセント層であり (DPVBiを含まない対照デバイスも、比較のために製造した)、MFは、フッ化金属であり、MF/Al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コーティングまたはインクジェット印刷し、溶媒を蒸発させることによって堆積させた。

20

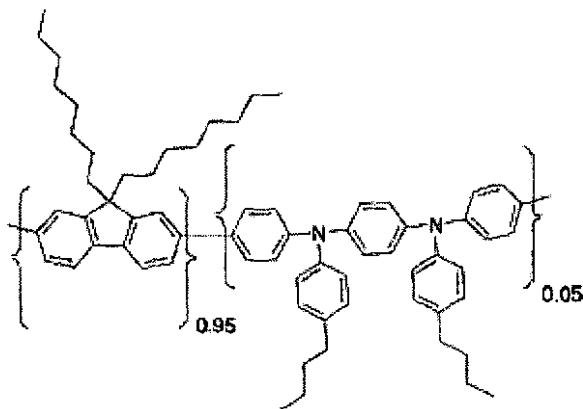
【0138】

【化 9】



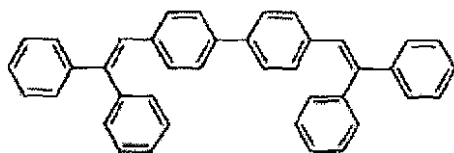
(IV)

10



(V)

20



(VI)

30

【0139】

DPVBiは、ポリフルオレン三重項の準位より低い三重項準位を有し（Chen, P. ら、Appl. Phys. Lett. 91:023505、2007年；Schwartz, G. ら、Appl. Phys. Lett. 89:083509、2006年）、発光ポリマーと比較して高い一重項エネルギー（3.2 eV）を有するが、このことは、発光性一重項状態が、三重項受容材料によって影響を受けないことを保証するものである。

【0140】

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、準cwおよび時間分解励起状態の吸収技術によって測定した。ポリフルオレン三重項状態を、前述の780 nmにおける励起状態の吸収特性を使用し、デバイスへの電流を変調し、ロックイン増幅器を用いて吸収を測定してモニタした。

40

【0141】

図5は、三重項受容材料を添加しない（四角）および添加した（丸）デバイス実施例1の外部量子効率を示す。三重項受容材料の存在は、デバイスのエレクトロルミネセンススペクトルを変えなかった。

【0142】

図6は、三重項受容材料を添加しない（四角）および添加した（黒丸）デバイス実施例1の、準cw電流によって誘発された励起状態の吸収曲線を示す。これらの曲線は、ポリマー主鎖上の三重項励起子の密度を示す。また、初期の輝度の半分まで駆動されたデバイ

50

ス実施例 1 が示されている（菱形）。

【0143】

図 7 a は、デバイス実施例 1 のターンオフ中の時間分解エレクトロルミネセンスを示す。初期の RC の減衰後に、残留エレクトロルミネセント信号が生じるが、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、TTA に起因して数マイクロ秒の時間尺度を有している。デバイス実施例 1 のエレクトロルミネセンスのターンオフ（白四角）を、時間分解三重項過渡吸収（黒四角）およびその二乗（黒丸）と比較した。点線は、同じ勾配である。また、TTA を、トラップ電荷の再結合と区別するために、デバイス電流がスイッチオフされた 250 ns 後、200 ns の間に 10 V の逆バイアスパルスがデバイスに印加されるときの、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（白丸）。この図のデータは、エレクトロルミネセンスの残留減衰が、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（TTA）に起因することを示している。

10

【0144】

図 7 b は、非駆動デバイス（T100）および異なる相対輝度まで駆動されたデバイス（例えば、T90 は、出発輝度の 90 % まで駆動される）に関する、エレクトロルミネセンスのターンオフ過渡を示す。また挿入図には、デバイスの輝度減衰を正規化したもの（黒四角）を、デバイス効率に対する TTA の一重項の寄与を正規化したもの（白丸）と比較して示す。

【0145】

図 8 は、標準デバイス（実線）および三重項クエンチ添加物を含有するデバイス（破線）に関する、経時的なデバイス輝度の減衰（上パネル）および経時的なデバイスの効率の変化（下）を示す。デバイスは、共に出発輝度 5000 cd m^{-2} から駆動した。

20

【0146】

理論によって制限されるものではないが、著しく高い割合のデバイスエレクトロルミネセンスは、三重項-三重項消滅過程から発光性一重項励起子が発生することによって生じる。駆動中のポリマーフィルムにおいて発生した欠陥部位による三重項励起子の効率的なクエンチの結果として、このデバイス効率の高まりは、デバイス寿命の初期に失われ、高い効率の蛍光 OLED デバイスにおいてしばしばみられる急速な初期減衰に著しく寄与する。三重項クエンチ添加物を使用すると、デバイスの寿命は著しく延長される。この手法を使用すると、デバイス半減期（T50）が 3 倍を超えて改善され、初期減衰（T90）が 5 倍を超えて改善された。

30

【0147】

<デバイス実施例 2>

三重項受容材料を 9, 10-ジフェニルアントラセンにしたことを除き、さらなるデバイスを、実質的にデバイス実施例 1 に記載の通り調製した。図 9 a は、三重項クエンチャーを含まないデバイスの遅延発光、主鎖の三重項密度および主鎖の三重項密度の二乗を示す。直線は、遅延発光が、主鎖の三重項密度の二乗に比例することを示す指針である。図 9 b によって、三重項受容材料として 9, 10-ジフェニルアントラセンを含有するデバイスの遅延発光、三重項密度および三重項密度の二乗を示した。

【0148】

<実施例 3>

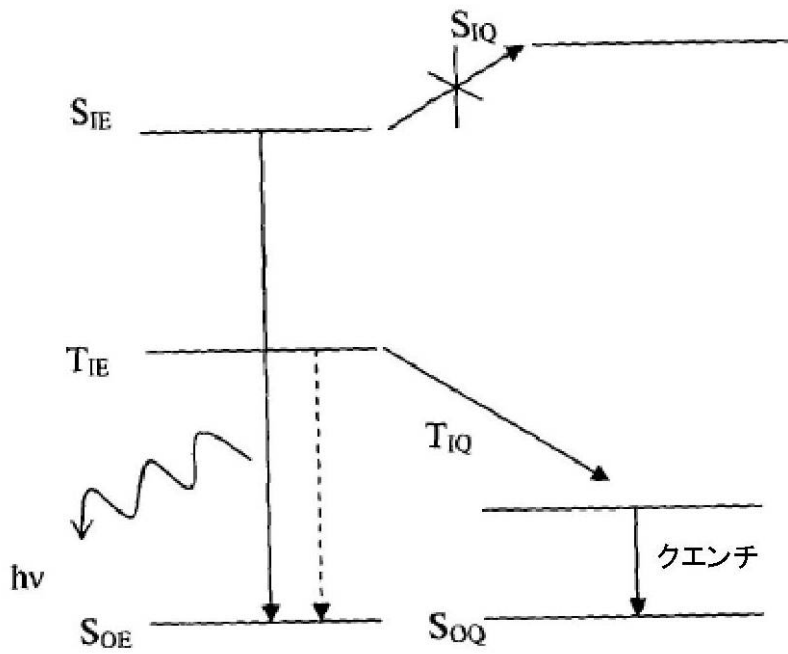
また、三重項受容材料（アントラセン）を、50 mol % のアントラセンおよびフルオレンモノマーを含むアントラセン-フルオレンランダムコポリマーの形態で発光ポリマーの主鎖中に提供して、さらなる一例を調製した。図 10 は、この材料を使用して得た遅延発光を示す。

【0149】

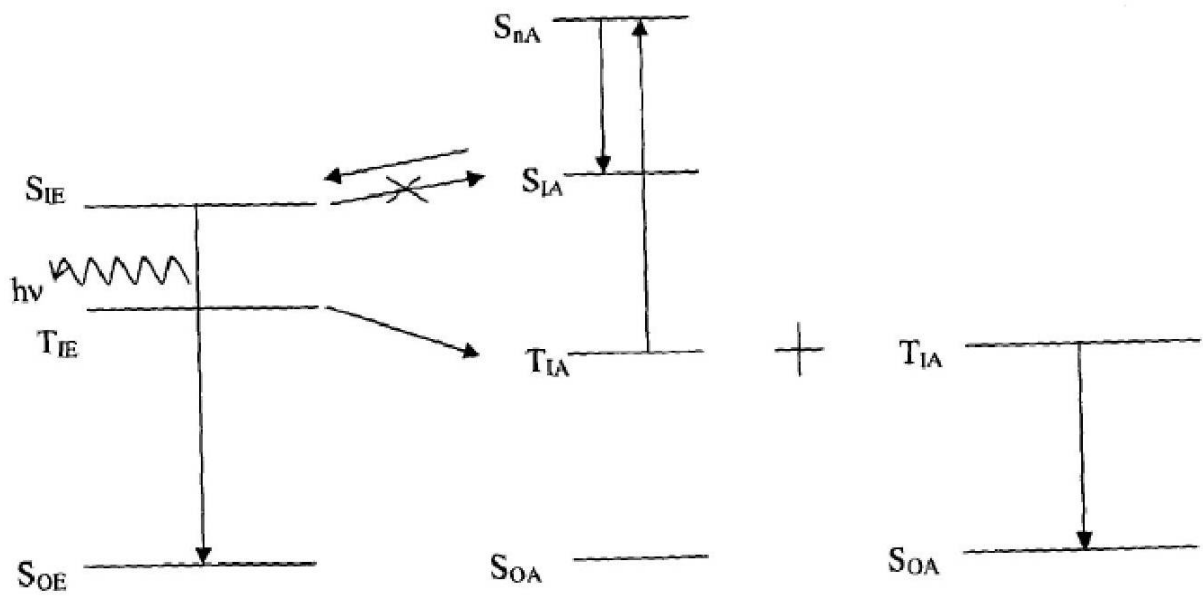
本発明を、特定の例示的な実施形態に関して記載してきたが、本明細書に開示の特徴の様々な改変、変更および／または組合せは、以下の特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく、当業者に明らかになることを理解されよう。

40

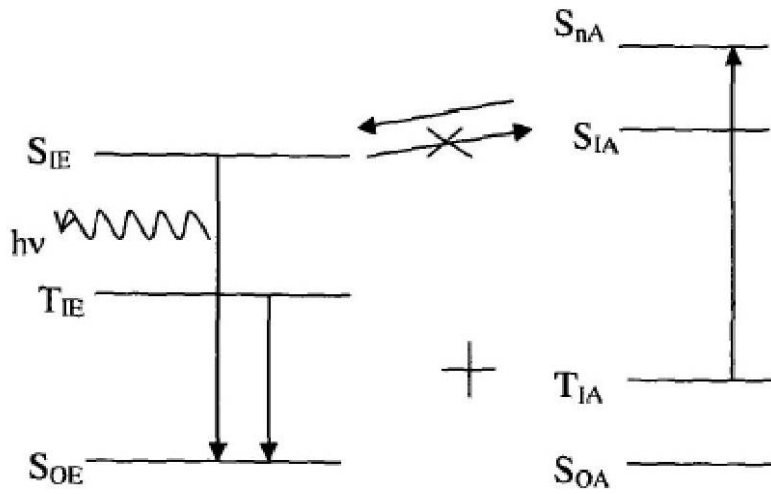
【図 1】



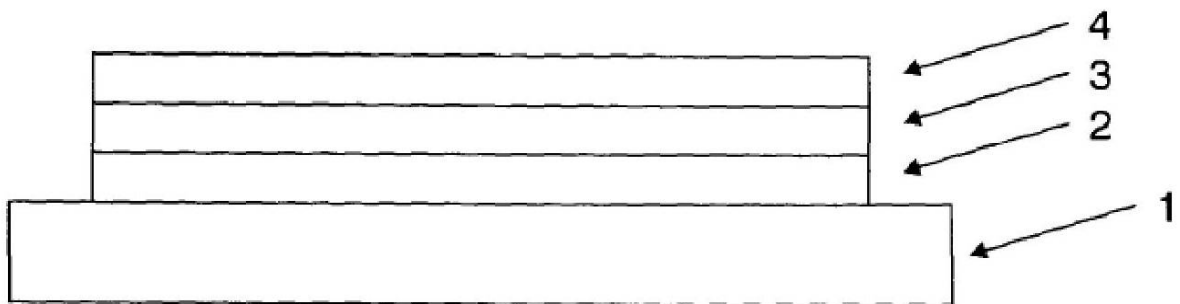
【図 2】



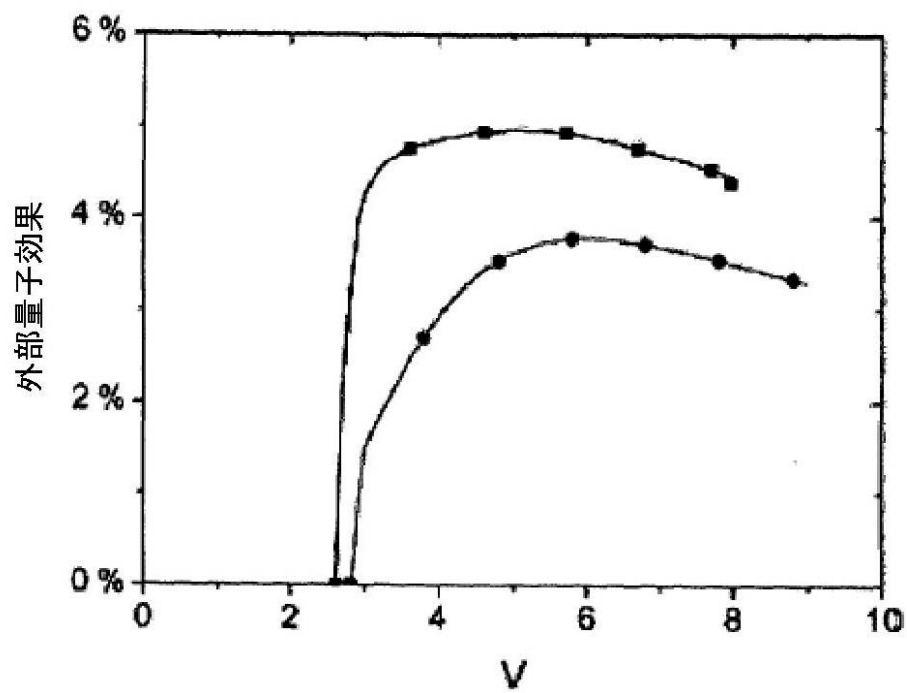
【図 3】



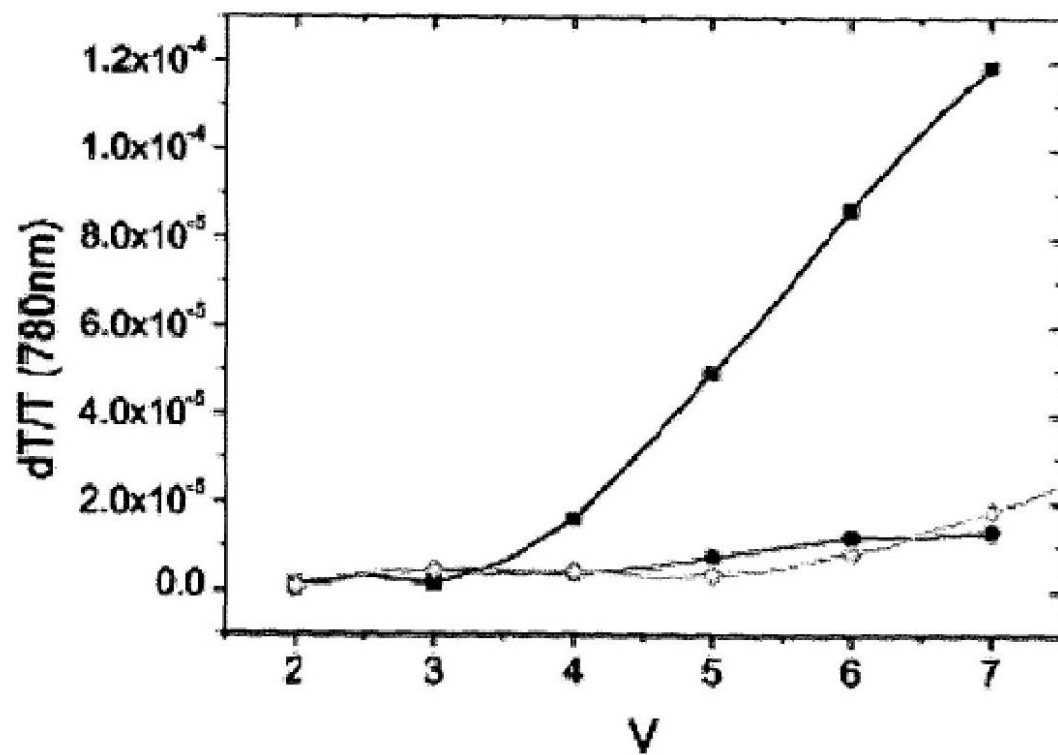
【図 4】



【図 5】

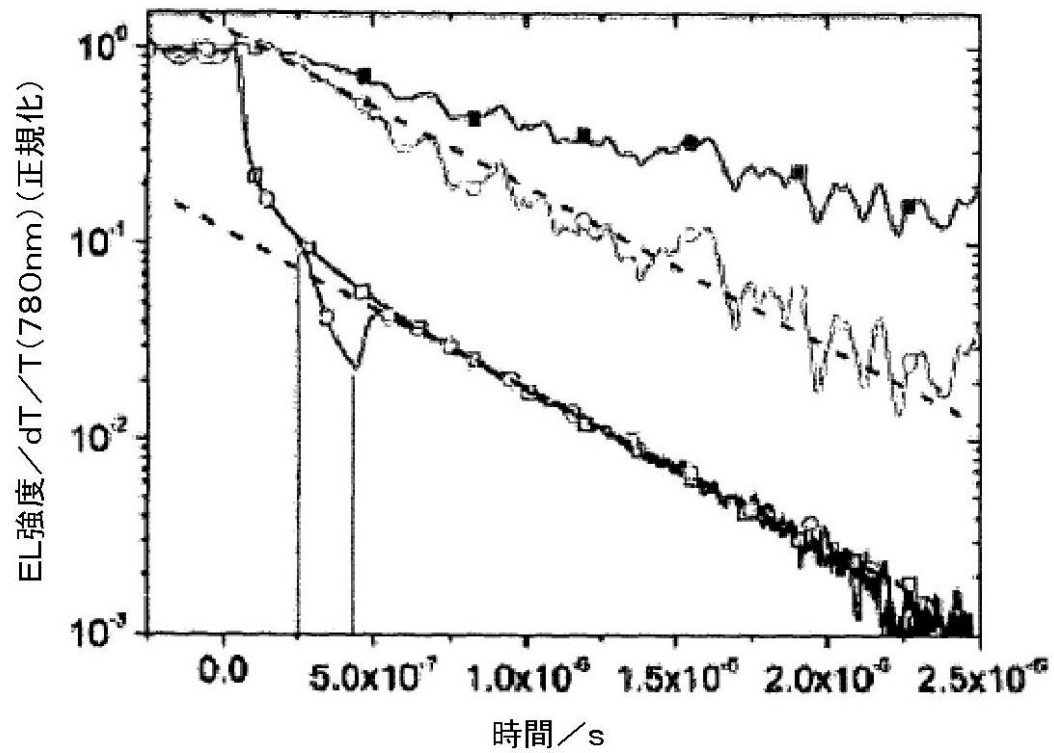


【図 6】

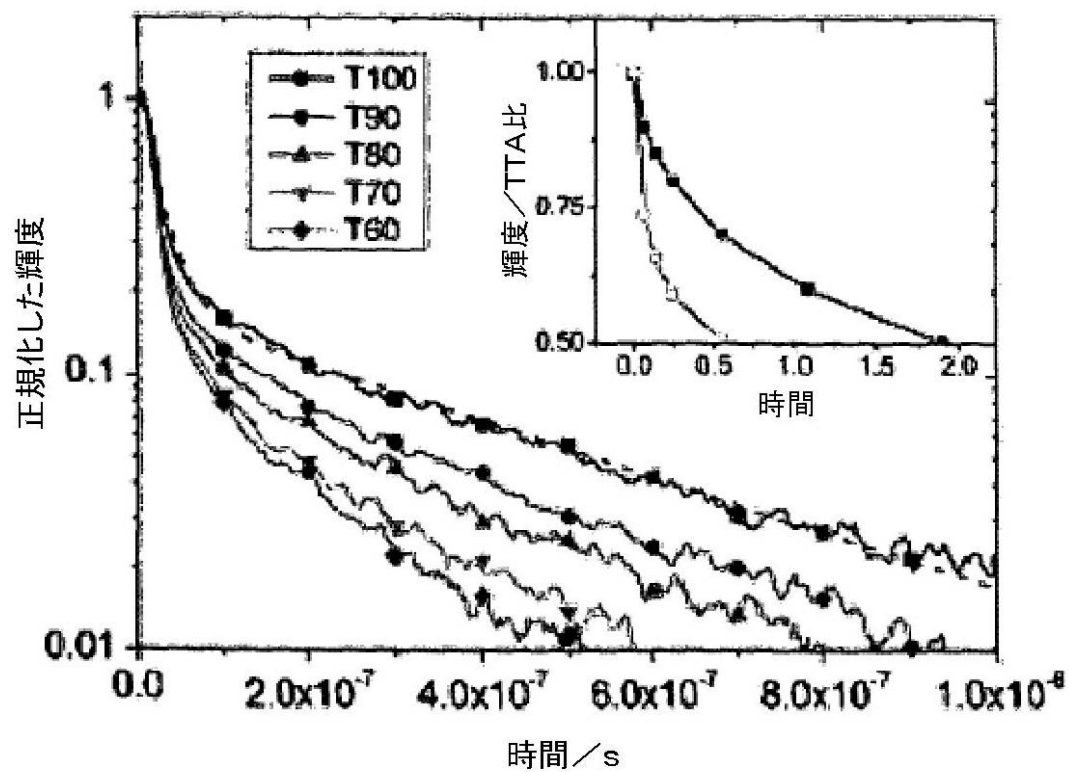


【図 7】

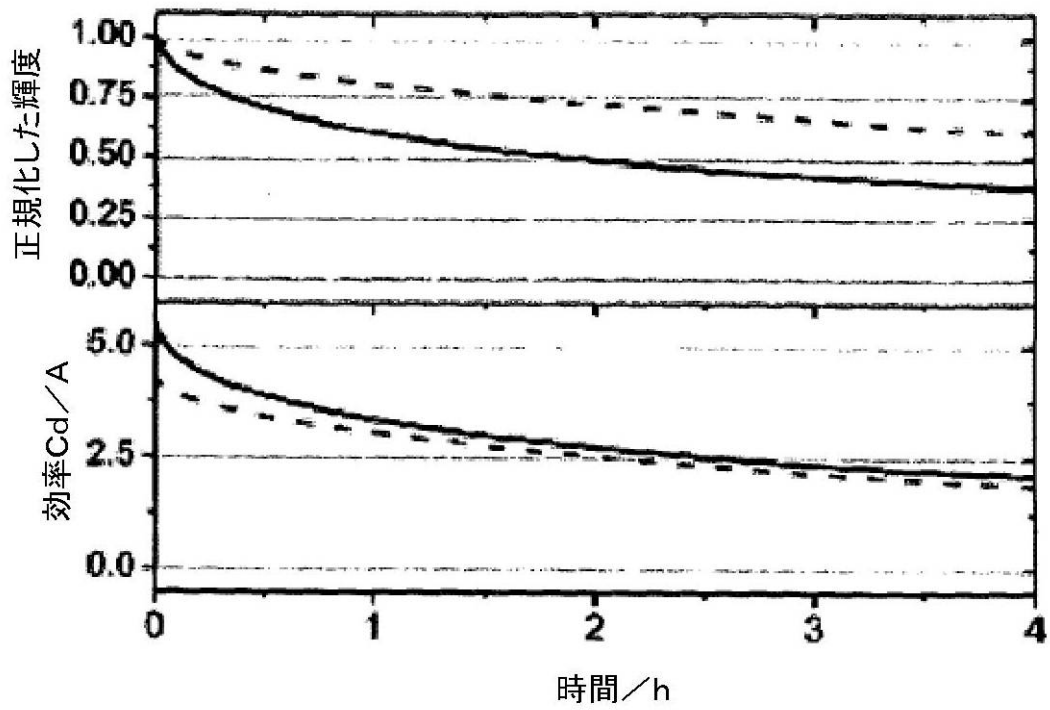
a)



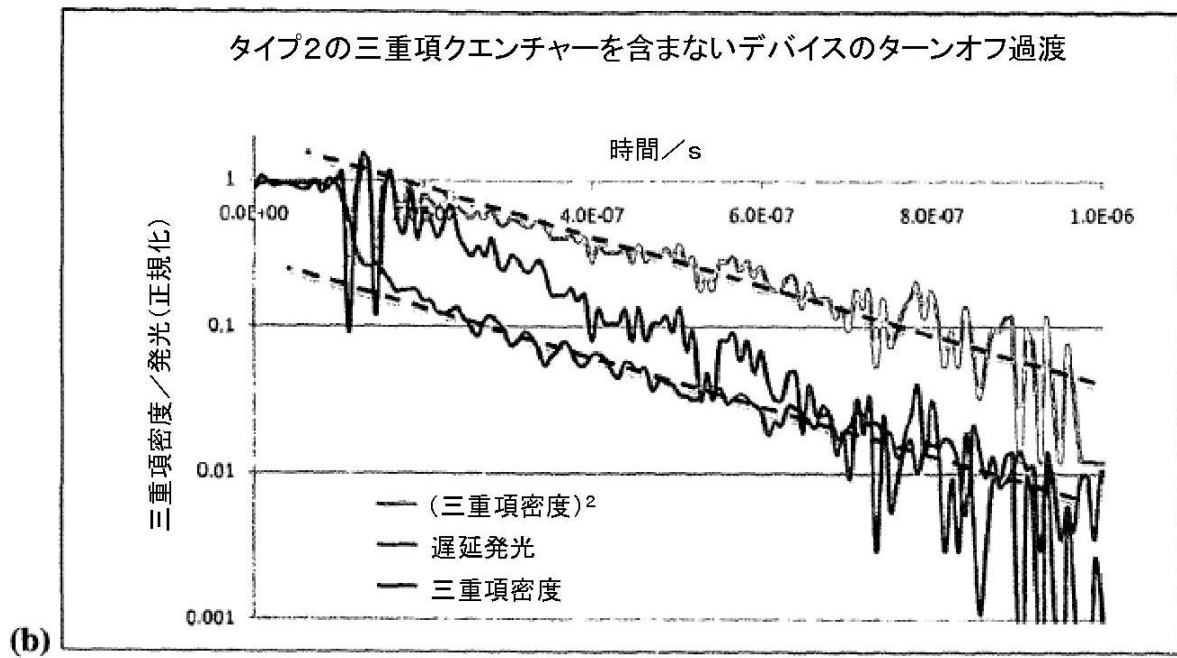
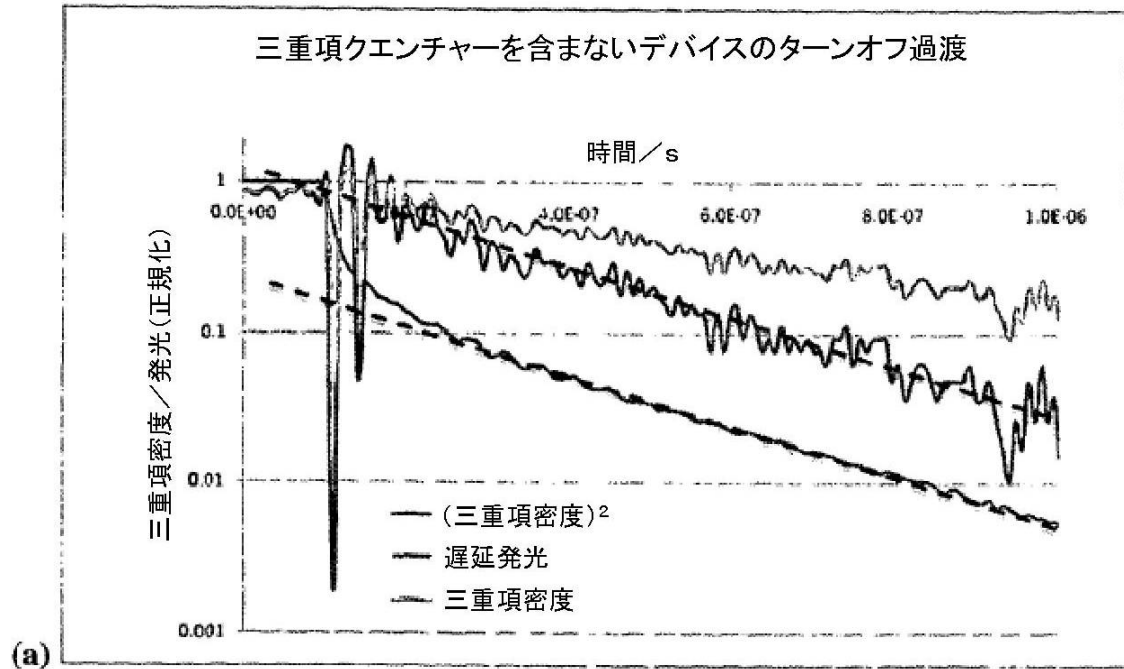
b)



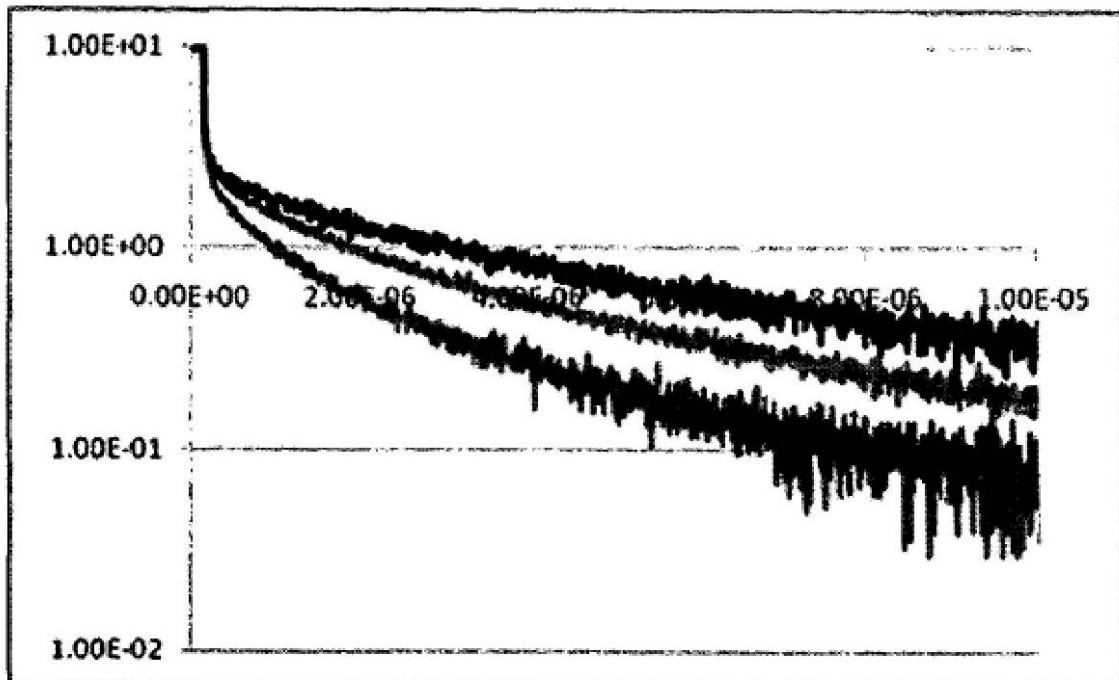
【図 8】



【図 9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 K 5/03

(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 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)
(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)

(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 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 230105223
弁護士 城山 康文

(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

(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 230105223
弁護士 城山 康文

(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 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 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 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

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2005-108746 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101/12
C08K 5/03
C08L 65/00
C09K 11/06
H01L 51/50