

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-513737

(P2009-513737A)

(43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)		CO9K 11/06	660	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)		CO9K 11/06	690	
		HO5B 33/14	B	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2006-518130 (P2006-518130) (86) (22) 出願日 平成16年7月7日 (2004.7.7) (85) 翻訳文提出日 平成18年3月8日 (2006.3.8) (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/007421 (87) 国際公開番号 W02005/003253 (87) 国際公開日 平成17年1月13日 (2005.1.13) (31) 優先権主張番号 10330761.3 (32) 優先日 平成15年7月7日 (2003.7.7) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE) (31) 優先権主張番号 10355380.0 (32) 優先日 平成15年11月25日 (2003.11.25) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット フランクフルター ストラッセ 25 O (74) 代理人 100058479 弁理士 鈴江 武彦 (74) 代理人 100091351 弁理士 河野 哲 (74) 代理人 100088683 弁理士 中村 誠 (74) 代理人 100108855 弁理士 蔵田 昌俊 (74) 代理人 100075672 弁理士 峰 隆司 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 有機発光半導体とマトリックス材料との混合物、それらの使用および前記材料を含む電子部品。

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも2種の材料、一方はマトリックス材料として働くものであり、他方は発光が可能で20以上の原子番号の少なくとも1つの元素を含む、から構成される新しいタイプの材料混合物に関し、かつ電界発光素子およびディスプレイのような有機電子部品でのそれらの使用に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Q = X の形の少なくとも 1 つの構造単位（ここで X 基は少なくとも 1 つの非結合電子対を有し、Q 基は P、As、Sb、Bi、S、Se または Te である）を含む少なくとも 1 種のマトリックス材料 A と、

発光可能であり、かつ適切な励起時に発光し、原子番号が 20 以上の少なくとも 1 種の元素を含む化合物である、少なくとも 1 種の発光材料 B とを含む混合物。

【請求項 2】

前記マトリックス材料 A がガラス状の層を形成できることを特徴とする請求項 1 記載の混合物。 10

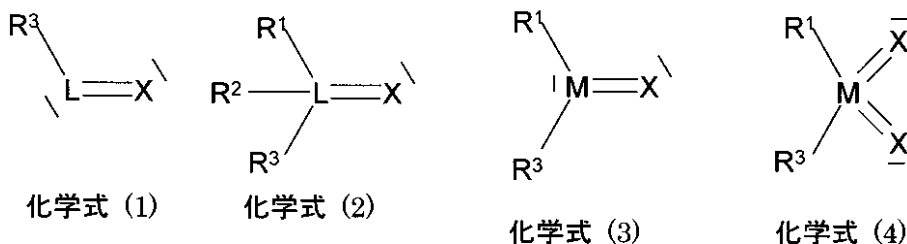
【請求項 3】

前記マトリックス材料 A は 70 °C 以上のガラス転移温度 T_g（純物質として測定）を持つことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の混合物。

【請求項 4】

前記マトリックス材料 A は好ましくは化学式（1）から（4）の少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

【化 1】



ここで、記号および添字を以下のように定義する；

X は各例で同一または異なるものであり、O、S、Se または N-R³ である； 30

L は各例で同一または異なるものであり、P、As、Sb または Bi である；

M は各例で同一または異なるものであり、S、Se または Te である；

R¹、R² は各例で同一または異なるものであり、各々、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R³)₂、1 個から 40 個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖の、または単環式、オリゴ環式もしくは多環式の、アルキル基、アルコキシ基もしくはチオアルコキシ基（1 つまたはそれ以上の非隣接 CH₂ 基が -R⁴C=CR⁴-、-C≡C-、Si(R⁴)₂、Ge(R⁵)₂、Sn(R⁶)₂、NR⁷、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁸、-O-、-S-、NR⁹ または -CONR¹⁰- で置換されていてもよく、1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I、CN、NO₂ で置換されていてもよい）、または 1 個から 40 個の炭素原子を有する、芳香環構造もしくは芳香族複素環構造（1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I、CN、NO₂ で置換されていてもよく、さらに 1 つまたはそれ以上の非芳香族の R³ 基で置換されていてもよい）である（ここで、複数の置換基 R¹ は共に別の単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよい）； 40

R³ は各例で同一または異なるものであり、1 個から 40 個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖の、または単環式、オリゴ環式もしくは多環式の、アルキル基、アルコキシ基もしくはチオアルコキシ基（1 つまたはそれ以上の非隣接 CH₂ 基が -R⁴C=CR⁴-、-C≡C-、Si(R⁴)₂、Ge(R⁵)₂、Sn(R⁶)₂、NR⁷、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁸、-O-、-S-、-NR⁹- または -CONR¹⁰- で置換されていてもよく、1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I、CN、NO₂ で置換されて 50

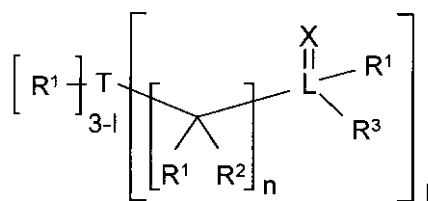
いてもよい)、または1個から40個の炭素原子を有する、芳香環構造もしくは芳香族複素環構造(1個またはそれ以上の水素原子がF、Cl、Br、I、CN、NO₂で置換されていてもよく、さらに1つまたはそれ以上の非芳香族のR¹基で置換されていてもよい)である(ここで、複数の置換基R¹は共に別の単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよく、R³とR¹および/またはR²とが単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよい);

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は各例で同一または異なるものであり、各々H、または1個から20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基である。

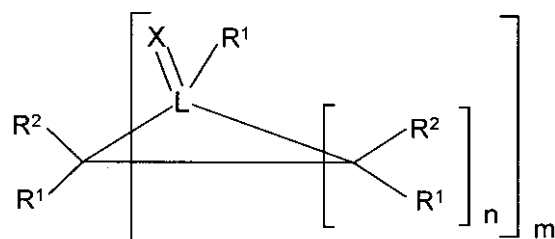
【請求項5】

使用する前記マトリックス材料Aは化合物(5)から(37)の少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項またはそれ以上に記載の混合物。

【化2】

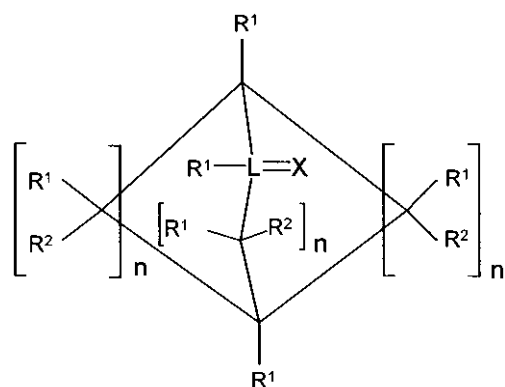


化学式 (5)

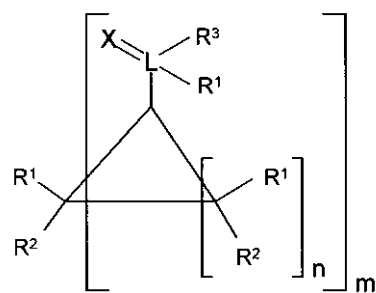


化学式 (6)

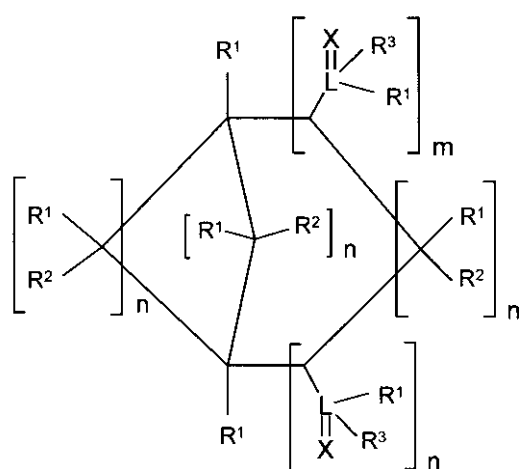
【化 3】



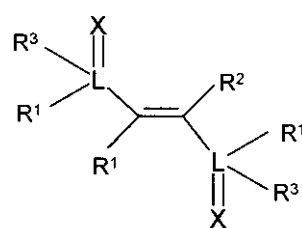
化学式 (7)



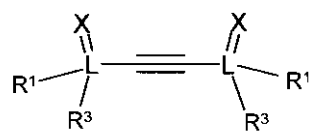
化学式 (8)



化学式 (9)



化学式 (10)



化学式 (11)

10

20

30

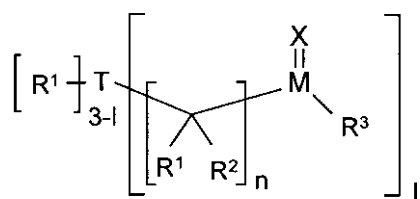
$$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{R}^1 - \text{L} = \text{X} \\ | \\ \text{Z} \\ // \quad \backslash \\ \text{Z} \quad \text{Z} \\ / \quad \backslash \\ \text{Z} \quad \text{Z} \\ // \quad \backslash \\ \text{Z} \quad \text{Z} \\ | \\ \left[\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{L} \\ | \\ \text{X} \end{array} \right]_{\text{R}^3} \text{m} \end{array}$$

化学式 (12)

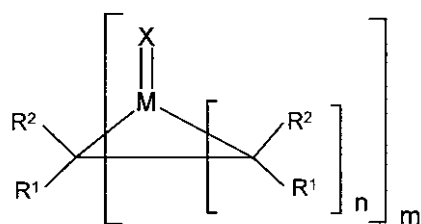
$$\left[\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ R^3 - L = X \\ | \\ Z \\ // \\ Z \\ / \quad \backslash \\ Z \quad Z \\ \backslash \quad / \\ Z \end{array} \right]_n - \left[\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ R^1 - L = X \\ | \\ Z \\ // \\ Z \\ / \quad \backslash \\ Z \quad Z \\ \backslash \quad / \\ Z \end{array} \right]_n$$

化学式 (15)

【化 5】

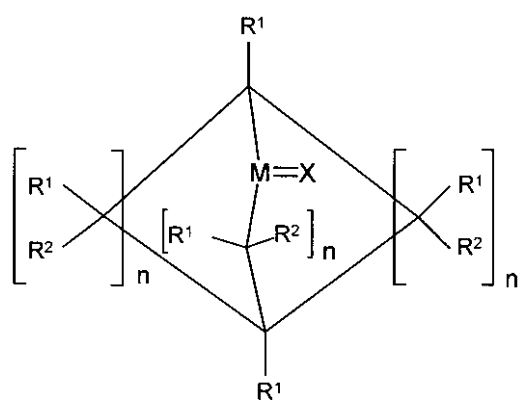


化学式 (16)

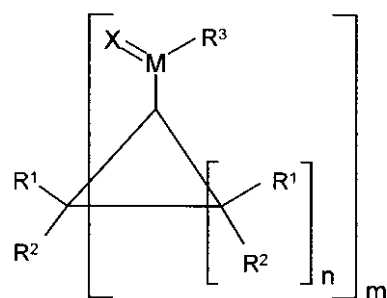


化学式 (17)

10

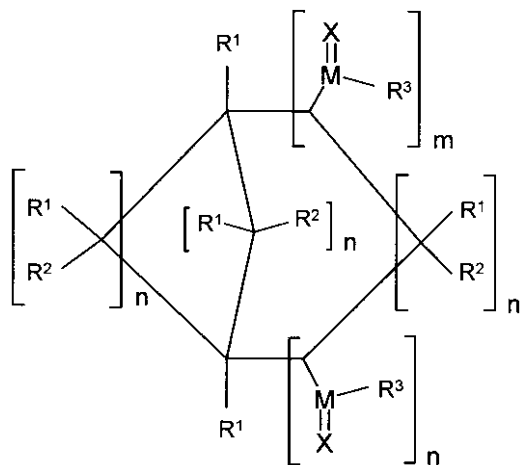


化学式 (18)

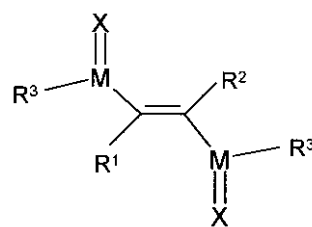


化学式 (19)

20

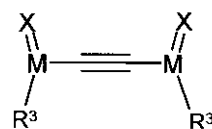


化学式 (20)



化学式 (21)

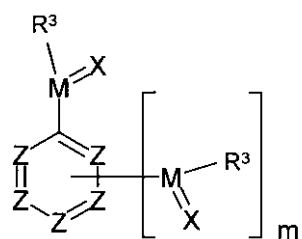
30



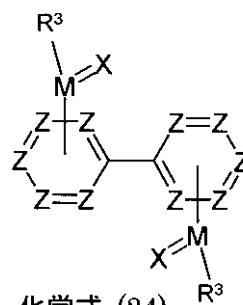
化学式 (22)

40

【化 6】

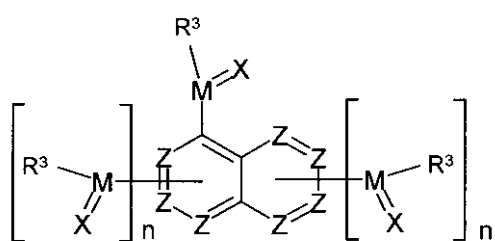


化学式 (23)

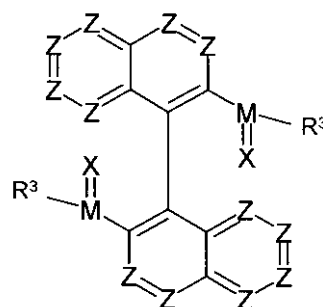


化学式 (24)

10



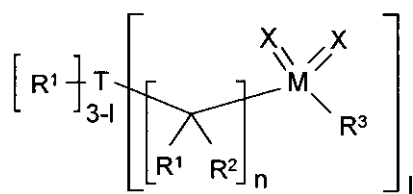
化学式 (25)



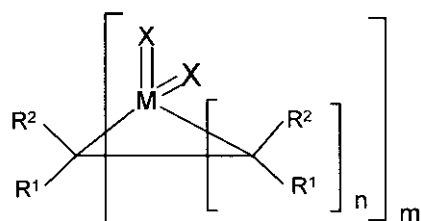
化学式 (26)

20

【化 7】

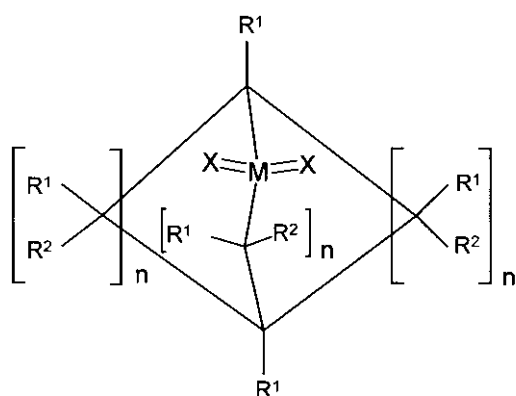


化学式 (27)

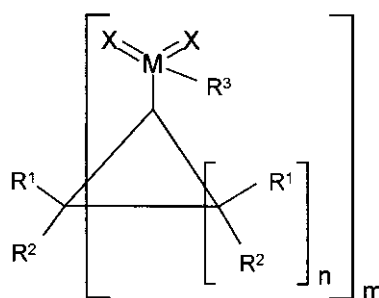


化学式 (28)

30



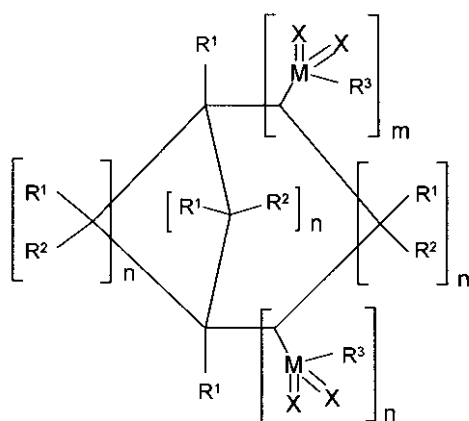
化学式 (29)



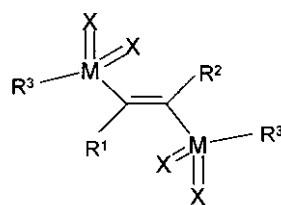
化学式 (30)

40

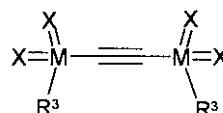
【化 8】



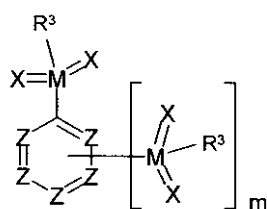
化学式 (31)



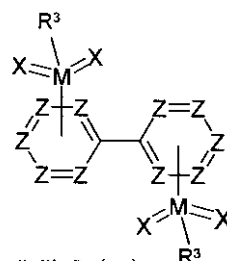
化学式 (32)



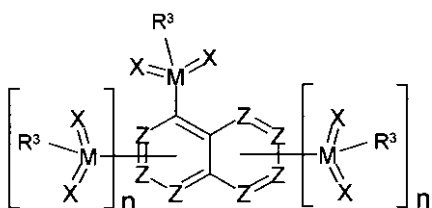
化学式 (33)



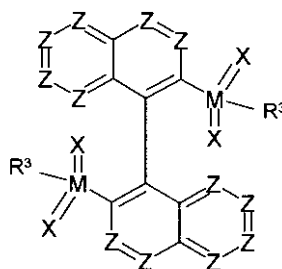
化学式 (34)



化学式 (35)



化学式 (36)



化学式 (37)

ここで記号および添字は以下のように定義される：

l は 1、2 または 3 である；

m は 1、2、3、4、5 または 6 である；

n は各例で同一または異なるものであり、0、1、2、3、4、5 または 6 である；

T は各例で同一または異なるものであり、B、Al、CR¹、N、P=O、As=O、Sb=O または Bi=O である；

Z は各例で同一または異なるものであり、CR¹ または N である；

ここで記号 L、M、X、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ は、各々、請求項 1 から 4 で定義したとおりである。

【請求項 6】

前記マトリックス材料 A として、化学式 (38) または (39) の少なくとも 1 種の化合物を含む請求項 1 から 3 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

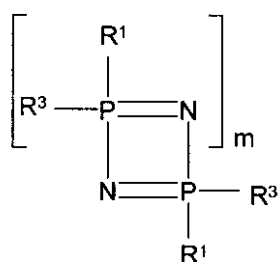
10

20

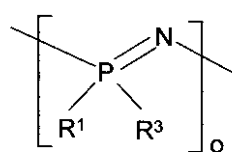
30

40

【化 9】



化学式 (38)



化学式 (39)

10

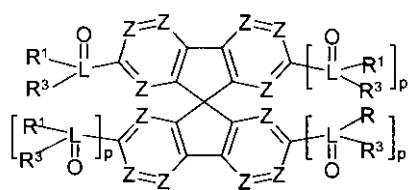
ここで o は5から5000000であり、ここで記号 m 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々、請求項4および5で定義したとおりである。

【請求項7】

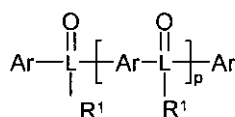
前記マトリックス材料Aとして、化学式(40)から(48)の少なくとも1種の化合物を含む請求項1から3のいずれか1項またはそれ以上に記載の混合物。

【化10】

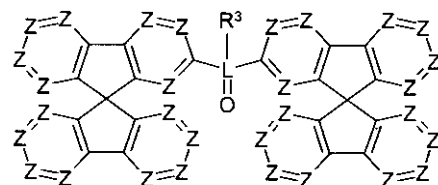
20



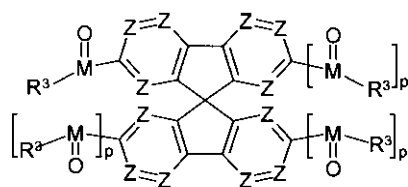
化学式 (40)



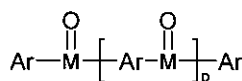
化学式 (41)



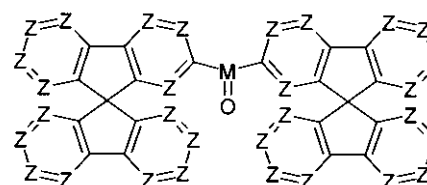
化学式 (42)



化学式 (43)

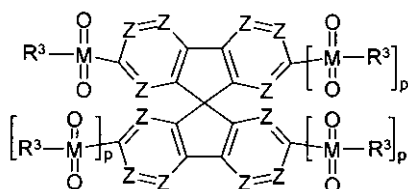


化学式 (44)

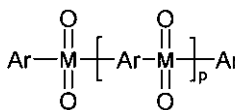


化学式 (45)

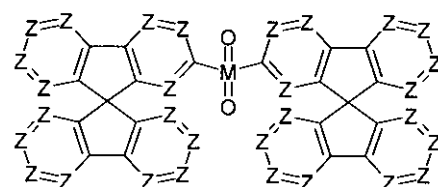
30



化学式 (46)



化学式 (47)



化学式 (48)

40

ここで、記号 L 、 M 、 R^1 、 R^3 および Z は、各々、請求項1、4および5で定義したとおりであり、かつその他の記号および添字は：

Ar は各例で同一または異なるものであり、2個から40個の炭素原子、好ましくは4個から30個の炭素原子を有する、1価または2価の、芳香環構造または複素芳香環構造（1個またはそれ以上の水素原子が F 、 Cl 、 Br 、 I で置換されていてもよく、また1つ

50

またはそれ以上の非芳香族の R^1 基で置換されていてよい) である (ここで、同一の環または異なる環にある複数の置換基 R^1 が共に別の、単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造をさらに形成していてもよい) ;

p は各例で同一または異なるものであり、0 または 1 である。

【請求項 8】

前記マトリックス材料 A として、化学式 (1) から (48) の少なくとも 1 種の化合物を含み、

L は各例で P である ;

M は各例で S である ;

X は各例で O である ;

T は各例で同一または異なるものであり、B、 CR^1 または $P=O$ である ;

Z は各例で同一または異なるものであり、 CR^1 または N である ;

R^1 、 R^2 、 R^3 は各例で同一または異なるものであり、各々 CH_3 、 CF_3 、 $-HC=CH-$ 、または 1 個から 40 個の炭素原子を有する、芳香族環構造もしくは複素芳香環構造 (1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I で置換されていてよく、また 1 つまたはそれ以上の非芳香族の R^1 基で置換されていてよい) である (ここで、複数の置換基 R^1 が共に別の、単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよく、 R^3 と R^1 および / または R^2 とが共に単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよい) ;

m は 1、2 または 3 である ;

n は各例で同一または異なるものであり、0、1、2 または 3 である ;

ここで記号および添字 l、o、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々、請求項 4、5 および 6 で定義したとおりであることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

【請求項 9】

前記発光体 B として、少なくとも 1 種の化合物を含み、それは適切な励起時に、好ましくは可視領域で発光し、38 以上 84 以下の原子番号の原子を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする少なくとも 1 種の化合物を含む請求項 1 から 8 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

【請求項 10】

前記発光体 B として、少なくとも 1 種の化合物を含み、56 以上 80 以下の原子番号の元素がモリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユーロビウムであることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

【請求項 11】

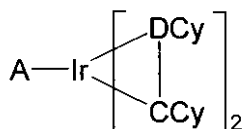
前記発光体 B として、化学式 (49) から (52) の少なくとも 1 種の化合物を含む請求項 1 から 10 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

10

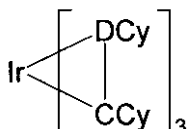
20

30

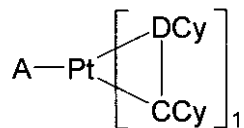
【化 1 1】



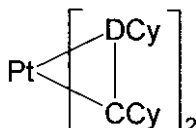
化学式 (49)



化学式 (50)



化学式 (51)



化学式 (52)

10

20

30

40

50

ここで、使用する記号は：

DCy は各例で同一または異なるものであり、環状基（少なくとも 1 つのドナー原子〔それを介して前記環状基が金属原子と結合する〕を含み、さらに 1 つまたはそれ以上の置換基 R^{11} を有してもよい）であり；前記 DCy 基と CCy 基は共有結合を介して互いに結合している；

CCy は各例で同一または異なるものであり、環状基（炭素原子〔それを介して前記環状基が金属と結合する〕を含み、1 つまたはそれ以上の置換基 R^{11} をさらに有してもよい）である；

R^{11} は各例で同一または異なるものであり、H、F、Cl、Br、I、 NO_2 、CN、1 個から 40 個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖、もしくは環式の、アルキル基もしくはアルコキシ基（1 つまたはそれ以上の非隣接 CH_2 基が $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^4$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^5$ または $-\text{CONR}^6$ で置換されていてもよく、1 個またはそれ以上の水素原子が F で置き換わっていてもよい）、または 4 個から 40 個の炭素原子を有し、1 つまたはそれ以上の非芳香族の R^{11} 基で置換されていてもよい、芳香族系もしくは複素芳香族系（同一の環もしくは異なる 2 つの環のいずれかにある複数の R^{11} がともに結合し、別の、単環式もしくは多環式の環構造をさらに形成してもよい）である；

A は各例で同一または異なるものであり、二座キレート配位子である；

R^4 、 R^5 、 R^6 は各例で同一または異なるものであり、H、または 1 個から 20 個の炭素原子を有する、脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基である。

【請求項 1 2】

前記マトリックス材料として 1 種またはそれ以上のポリマーまたは dendrimer を含み、前記マトリックス材料が化学式 (1) から (48) の 1 つまたはそれ以上の構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の混合物。

【請求項 1 3】

前記ポリマーは共役系、部分共役系または非共役系であることを特徴とする請求項 1 2 記載の混合物。

【請求項 1 4】

前記ポリマーはポリフルオレン、ポリスピロビフルオレン、ポリパラフェニレン、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、ポリチオフエン、またはここで挙げた複数の単位を持つ copolymer の群から選択される請求項 1 2 および／または 1 3 記載の混合物。

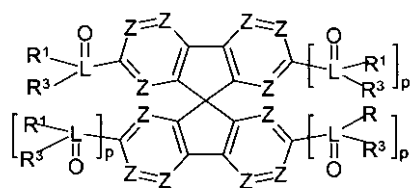
【請求項 1 5】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の少なくとも 1 種のマトリックス材料 A と、請求項 1 2 から 1 4 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の 1 種またはそれ以上のポリマーまたは dendrimer とを含む混合物。

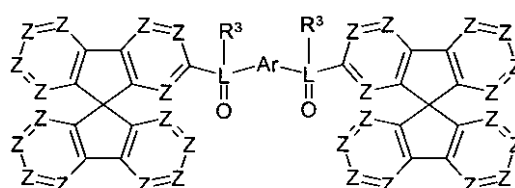
【請求項 16】

化学式 (40)、(41a)、(42)、(43)、(44a)、(45)、(46)、
(47a) および (48) の化合物。

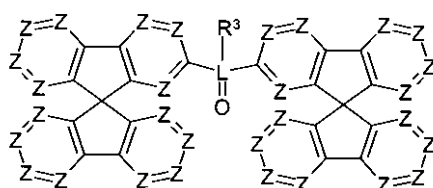
【化 12】



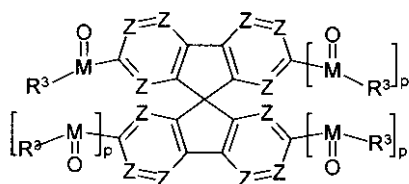
化学式 (40)



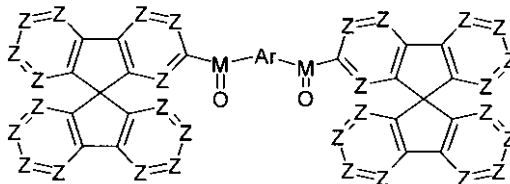
化学式 (41a)



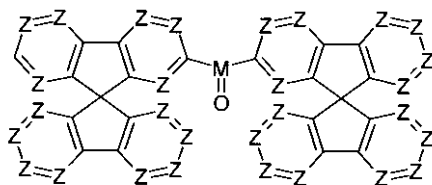
化学式 (42)



化学式 (43)



化学式 (44a)



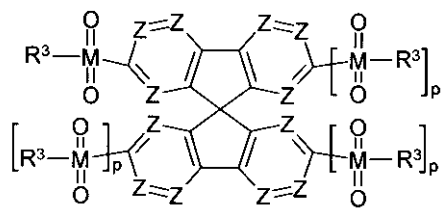
化学式 (45)

10

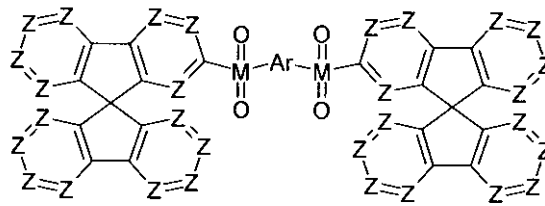
20

30

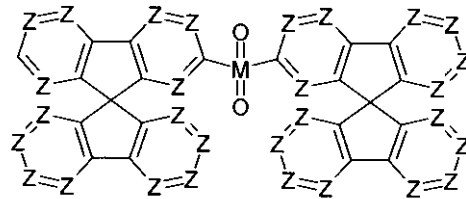
【化 1 3】



化学式 (46)



化学式 (47a)



化学式 (48)

ここで記号 L、M、 R^1 、 R^3 および Z は、各々、請求項 1、4 および 5 で定義したとおりである（ただし、化学式 (43) では、 $Z = CH$ および $M = S$ の場合で、かつ R^3 が置換型または非置換型のフェニル基である場合には、全ての p が 1 であるわけではない）。

20

【請求項 17】

請求項 1 から 15 のいずれか 1 項またはそれ以上に記載の少なくとも 1 種の混合物および／または請求項 16 記載の化合物を含む電子部品。

【請求項 18】

有機発光ダイオード（OLED）、有機集積回路（O-IC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機薄膜トランジスタ（OTFT）、有機太陽電池（OSC）、有機光学検出器、電子写真における有機フォトレセプター、または有機レーザーダイオード（O-レーザー）であることを特徴とする請求項 17 記載の電子部品。

【請求項 19】

請求項 1 から 15 のいずれか 1 項記載の混合物が、別の正孔障壁層を使用せずに電子輸送層に直接隣接することを特徴とする請求項 17 および／または 18 記載の電子部品。

30

【請求項 20】

請求項 1 から 15 のいずれか 1 項記載の混合物が、別の正孔障壁層および別の電子輸送層を使用せずに電子注入層または陰極に直接隣接することを特徴とする請求項 17 および／または 18 記載の電子部品。

【請求項 21】

前記電子部品は少なくとも 1 層の正孔障壁層および／または少なくとも 1 層の電子輸送層および／または少なくとも 1 層の電子注入層および／または他の層を含む有機発光ダイオード（OLED）であることを特徴とする請求項 17 および／または 18 記載の電子部品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界発光素子のような有機電子デバイスにおける新規の材料および材料混合物の使用に関し、かつそれをベースにしたディスプレイでのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

最も広い意味でエレクトロニクス産業に分類することのできる様々なタイプの一連の用途において、活性成分（＝機能性材料）としての有機半導体の使用が近年実現しており、

50

もしくは近い将来期待されている。例えば、感光有機材料（例えば、フタロシアニン）および有機電荷輸送材料（通常、トリアリールアミン系の正孔輸送体）は、既にここ数年でコピー機において用途がある。

【0003】

可視スペクトル領域での発光が可能なものもある特定の半導体有機化合物の使用は、市場、例えば有機電界発光デバイスにおいてまさに導入され始めている。それらの特有の部品、すなわち有機発光ダイオード（O L E D）は非常に広い範囲の用途を持つ。例えば：

1. 単色またはマルチカラーのディスプレイ素子（例えば、小型電卓、携帯電話ならびに他の携帯用途用）の、白色または有彩色のバックライト、
 2. 大表面積のディスプレイ（例えば、信号機、掲示板および他の用途）、
 3. 全ての色および形態での照明素子、
 4. 携帯用途（例えば、携帯電話、P D A、カムコーダーおよび他の用途）用の、単色またはフルカラーのパッシブマトリックス型ディスプレイ、
 5. 広く多様な用途（例えば、携帯電話、P D A、ラップトップ、テレビおよび他の用途）用の、フルカラー、大表面積、高解像度のアクティブマトリックス型ディスプレイ
- が挙げられる。

10

【0004】

これらの用途のいくつかの開発は既に大いに進んでいる；しかしながら、技術的な改良の必要性が依然として大いに存在する。

【0005】

比較的単純なO L E Dを含むデバイスは、有機ディスプレイを有するPioneer製のカーラジオ、もしくはKodak製のデジタルカメラにより示されるように、既に市場に導入されている。しかし、急を要する改良が必要な、かなりの問題が依然として存在する：

1. 例えば、特にO L E Dの作動寿命は依然として低く、それゆえに現在のところ単純な用途を商業的に実現できているだけである。

20

【0006】

2. O L E Dの効率は許容範囲内であるものの、特に携帯用途のために、ここでも依然として更なる改良が望まれる。

【0007】

3. 通常、エージングプロセスは電圧の上昇を伴う。この影響により電圧駆動の有機電界発光デバイス（例えばディスプレイもしくはディスプレイ素子）は困難または不可能となる。しかし、まさにこの場合に電圧駆動アドレッシングはより複雑で費用が嵩む。

30

【0008】

4. 必要な作動電圧は、効率のよい燐光性のO L E Dの場合には特にとても高く、それゆえに電力効率を改善するために低減させる必要がある。これは特に携帯用途にとっては非常に重要である。

【0009】

5. 必要な作動電流も同様にここ数年で低減されてきたが、電力効率を改善するために依然としてさらに低減させる必要がある。これは特に携帯用途にとっては特に重要なことである。

40

【0010】

6. 多数の層がO L E Dの構成を複雑にし、そして技術的に非常に複雑にする。それゆえに、より少ない層だけを必要とするが、良好な、またはさらには改良した特性を依然として有する、より単純な層構成を持つO L E Dを実現できることが望ましいであろう。

【0011】

上述の1から6に挙げた理由によりO L E Dの製造の改良が必要となる。

【0012】

近年出てきたこの方向での進展は、蛍光の代わりに燐光を呈する有機金属錯体の使用である [M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6]。量子力学的な理由により、有機金属化合物を使用

50

して、4倍に至る量子効率、エネルギー効率および電力効率が可能である。この新しい進展が確立するか否かは、OLEDにおいてこれらの利点（一重項発光＝蛍光と比較しての三重項発光＝燐光）も利用できるという、対応するデバイス構成を見つけられるか否かに強く左右される。ここで実用の際に必須な条件としては特に、携帯用途を可能とするための、高い作動寿命、熱ストレスに対する高い安定性ならびに低い使用電圧および低い作動電圧が挙げられる。

【0013】

有機電界発光デバイスの一般的な構造は、例えばUS 4,539,507およびUS 5,151,629、さらにEP 01202358で説明されている。

【0014】

典型的に、有機電界発光デバイスは、真空法または様々な印刷法を用いて互いに塗布される多数の層からなる。これらの層は特に：

1. キャリアプレート＝基板（典型的にガラスまたはプラスチックのフィルム）。

【0015】

2. 透明陽極（典型的にインジウム-スズ-オキシド、ITO）。

【0016】

3. 正孔注入層（Hole Injection Layer = HIL）：例えば、銅-フタロシアニン系（CuPc）、またはポリアニリン（PANI）もしくはポリチオフェン誘導体（PEDOTのような）のような導電性ポリマー系。

【0017】

4. 1層またはそれ以上の正孔輸送層（Hole Transport Layer = HTL）：典型的にトリアールアミン誘導体系、例えば、第1層として4,4',4''-トリス（N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（NaphDATA）、および第2正孔輸送層としてN,N'-ジ（ナフサ-1-イル）-N,N'-ジフェニルベンジジン（NPB）。

【0018】

5. 1層またはそれ以上の発光層（Emission Layer = EML）：この層（またはこれらの層）は層4から8と部分的に一致していてもよいが、典型的には、蛍光色素（例えば、N,N'-ジフェニルキナクドリン（QA））、または燐光色素（例えば、トリス（2-フェニルピリジル）イリジウム（Ir（PPy）₃）またはトリス（2-ベンゾチオフェニルピリジル）イリジウム（Ir（BTP）₃））でドーブされた、マトリックス材料（例えば、4,4'-ビス（カルバゾール-9-イル）ビフェニル（CBP））からなる。しかし、発光層は、ポリマー、ポリマーの混合物、ポリマーと低分子量化合物との混合物、または異種の低分子量化合物の混合物からなってもよい。

【0019】

6. 正孔障壁層（Hole-Blocking Layer = HBL）：この層は層7および8と部分的に一致していてもよい。典型的にはBCP（2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン＝バソクプロイン）またはビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-フェニルフェノラート）アルミニウム（III）（BALq）からなる。

【0020】

7. 電子輸送層（Electron Transport Layer = ETL）：通常アルミニウムトリス-8-ヒドロキシキノリネート（AlQ₃）系である。

【0021】

8. 電子注入層（Electron Injection Layer = EIL）：この層は層4、5、6および7と部分的に一致してもよく、または陰極のごく一部を特別に処理したもの、もしくは特別に蒸着を施したものである。

【0022】

9. 別の電子注入層（Electron Injection Layer = EIL）：高い誘電率を有する材料（例えば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF）からなる薄層である。

【0023】

10. 陰極：ここでは、通常、低い仕事関数を有する、金属、金属の組合せもしくは金属

10

20

30

40

50

合金（例えば、C a、B a、C s、M g、A l、I n、M g / A g）を使用する。

【0024】

である。

【0025】

このデバイス全体を適切に（用途に応じて）構成し、接続し、かつ最終的には気密封止も行う。これは、このようなデバイスの寿命が水および／または空気の存在下では劇的に短いためである。同じことは、陰極から光が発せられる、逆構造として知られているものにも適用される。これらの反転したO L E Dでは、陽極は、5 e V以上のH O M Oを有する、例えばA l / N i / N i O_xまたはA l / P t / P t O_x、またはその他の金属／金属酸化物の組合せからなる。陰極は、金属（例えば、C a、B a、M g、A l、I nなど）が非常に薄く、それに伴って透明である点異なるが、項目9および10で説明したものと同様の材料からなる。層厚さは50 nm以下、より良好には30 nm以下、さらに良好には10 nm以下である。他の透明材料（例えば、I T O（インジウム-スズ-オキシド）、I Z O（インジウム-亜鉛-オキシド）等）もこの透明陰極に適用できる。

10

【0026】

発光層（E M L）が1種以上の材料で構成される有機電界発光デバイスは既に以前から知られている。

【0027】

上述の構造において、発光層（E M L）のマトリックス材料は特別な役割を果たす。マトリックス材料は正孔および／または電子の電荷輸送を可能にするかもしくは改善し、かつ／または電荷キャリア再結合を可能にするかもしくは改善し、かつ、適切な場合には、再結合で発生したエネルギーを発光体に輸送する必要がある。

20

【0028】

燐光発光体系の電界発光デバイスでは、今まではこの課題をカルバゾール単位を含むマトリックス材料が主に担ってきた。

【0029】

しかし、カルバゾール単位を含むマトリックス材料（例えばしばしば使用されるC B P）は実用においていくつか不都合な点を有する。これらは、とりわけ、これらを用いて製造される素子の短い乃至非常に短い寿命と、低い電力効率をもたらす、しばしば高い作動電圧とに見られる。さらに、エネルギー的な理由で、非常に低い効率をもたらすC B Pは青色発光電界発光デバイスには不向きであることがわかっている。さらに、C B Pをマトリックス材料として用いる場合には、正孔障壁層および電子輸送層をさらに使用しなくてはならないために、デバイスの構成は非常に複雑となる。これら追加の層を使用しない場合には、例えばAdachiらが説明しているように（Organic Electronics 2001, 2, 37）、良好な効率が観察されるがきわめて低い輝度においてのみであり、その一方で応用に必要とされるような高い輝度での効率は大きさが一桁以上低い。従って、高電圧が高輝度達成のために必要とされ、この点で電力効率が非常に低いものとなり、それはパッシブマトリックスの用途に特に不向きである。

30

【発明の開示】

【0030】

驚くべきことに、あるマトリックス材料をある発光体と組合せて使用することにより、特に効率に関して、およびそれと非常に向上した寿命との組合せにおいて、従来技術を上まわる著しい進歩をもたらすことが見出された。さらに、別の正孔障壁層も別の電子輸送および／または電子注入層もどれも使用する必要がないので、O L E Dの層構成を著しく単純化することがこれらのマトリックス材料を用いることにより可能となる。

40

【0031】

以下で説明するマトリックス材料を燐光性発光体と組合せてO L E Dで使用することは新規である。

【0032】

従って本発明は、

50

Q = X の形の少なくとも 1 つの構造単位（ここで X 基は少なくとも 1 つの非結合電子対を有し、Q 基は P、As、Sb、Bi、S、Se または Te である）を含む少なくとも 1 種のマトリックス材料 A（ガラス状の層であってもそうでなくても良い）と、

発光可能であり、かつ適切な励起時に発光し、原子番号が 20 以上の少なくとも 1 種の元素を含む化合物である、少なくとも 1 種の発光材料 B とを含む混合物を提供する。

【0033】

本発明の混合物は好ましくは、ガラス転移温度 T_g （純物質として測定）が 70°C 以上である少なくとも 1 種のマトリックス材料 A を含むものである。

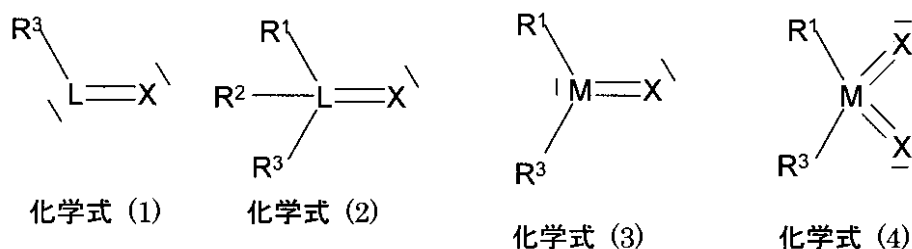
【0034】

明確にするために、上および下で使用する記号 “=” は Lewis 表示の意味で二重結合を表すことを述べる。

【0035】

マトリックス材料 A は好ましくは化学式（1）から（4）の少なくとも 1 種の化合物である。

【化 1 4】



【0036】

ここで、記号および添字を以下のように定義する；

L は各例で同一または異なるものであり、P、As、Sb または Bi である；

M は各例で同一または異なるものであり、S、Se または Te である；

X は各例で同一または異なるものであり、O、S、Se または N-R³ である；

R¹、R² は各例で同一または異なるものであり、各々、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R³)₂、1 個から 40 個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖の、または単環式、オリゴ環式もしくは多環式の、アルキル基、アルコキシ基もしくはチオアルコキシ基（1 つまたはそれ以上の非隣接 CH₂ 基が -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂、Ge(R⁵)₂、Sn(R⁶)₂、NR⁷、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁸、-O-、-S-、NR⁹ または -CONR¹⁰- で置換されていてもよく、1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I、CN、NO₂ で置換されていてもよい）、または 1 個から 40 個の炭素原子を有する、芳香環構造もしくは芳香族複素環構造（1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I、CN、NO₂ で置換されていてもよく、さらに 1 つまたはそれ以上の非芳香族の R³ 基で置換されていてもよい）である（ここで、複数の置換基 R¹ および／または R¹ は共に別の単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよい）；

R³ は各例で同一または異なるものであり、1 個から 40 個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖の、または単環式、オリゴ環式もしくは多環式の、アルキル基、アルコキシ基もしくはチオアルコキシ基（1 つまたはそれ以上の非隣接 CH₂ 基が -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂、Ge(R⁵)₂、Sn(R⁶)₂、NR⁷、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁸、-O-、-S-、-NR⁹- または -CONR¹⁰- で置換されていてもよく、1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I、CN、NO₂ で置換されていてもよい）、または 1 個から 40 個の炭素原子を有する、芳香環構造もしくは芳香族複

素環構造（１個またはそれ以上の水素原子がF、Cl、Br、I、CN、NO₂で置換されていてもよく、さらに１つまたはそれ以上の非芳香族のR¹基で置換されていてもよい）である（ここで、複数の置換基R¹は共に別の単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよく、R³とR¹および／またはR²とが単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよい）；

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は各例で同一または異なるものであり、各々H、または１個から２０個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基である。

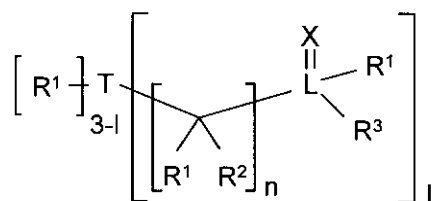
【００３７】

本発明の文脈では、芳香環構造または複素芳香環構造は、必ずしも芳香族基もしくは複素芳香族基だけしか含まないわけではなく、複数の芳香族基もしくは複素芳香族基が、例えばsp³-混成のC、O、N等の、短い非芳香族単位（原子の１０％未満、好ましくは原子の５％未満）で中断されている場合もある構造を意味すると理解されるであろう。従って、例えば、芳香族系は９，９'-スピロビフルオレン、９，９-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジフェニルエーテル等のような構造も意味すると理解されるべきである。

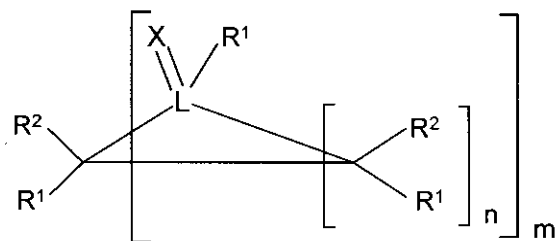
【００３８】

同様に、マトリックス材料Aとして、化学式（５）から（３７）の少なくとも１種の化合物を含む有機電界発光デバイスが好ましい。

【化１５】



化学式 (5)



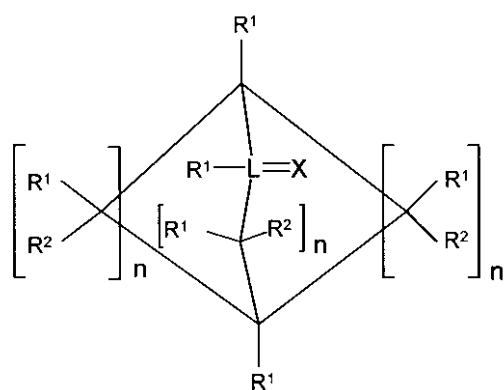
化学式 (6)

10

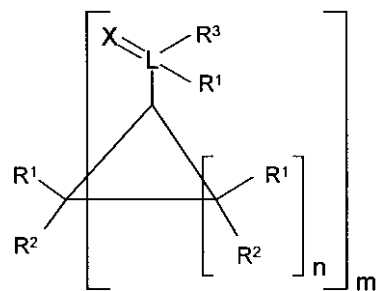
20

30

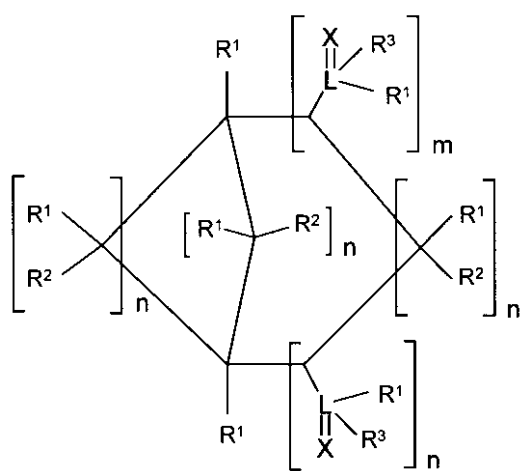
【化 1 6】



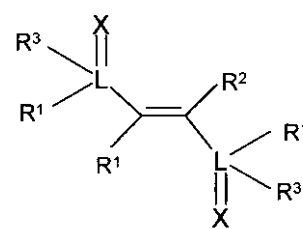
化学式 (7)



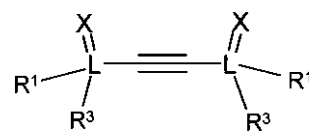
化学式 (8)



化学式 (9)



化学式 (10)



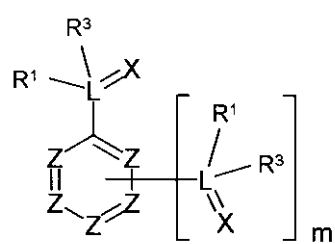
化学式 (11)

10

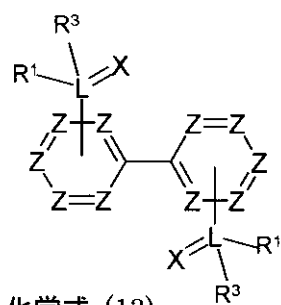
20

30

【化 1 7】

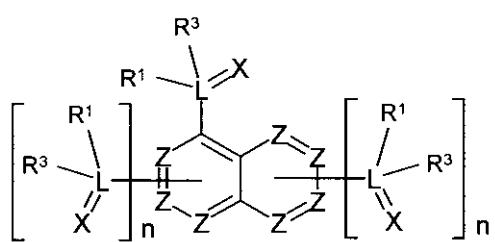


化学式 (12)

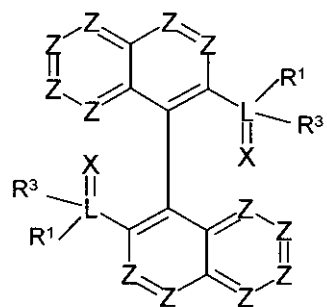


化学式 (13)

10



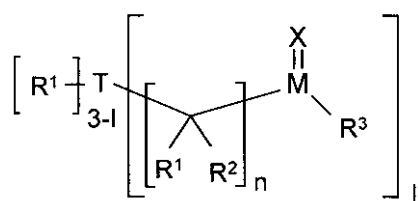
化学式 (14)



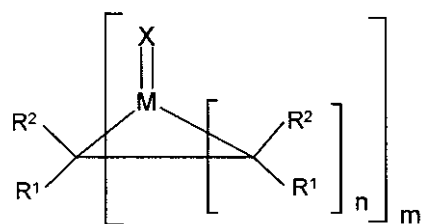
化学式 (15)

20

【化 18】

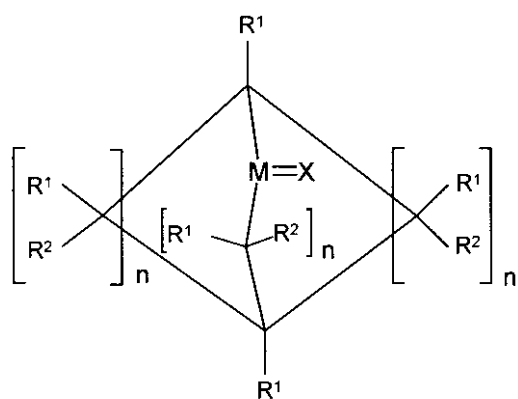


化学式 (16)

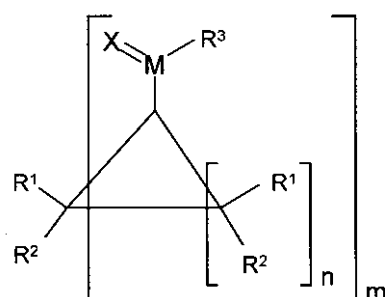


化学式 (17)

10

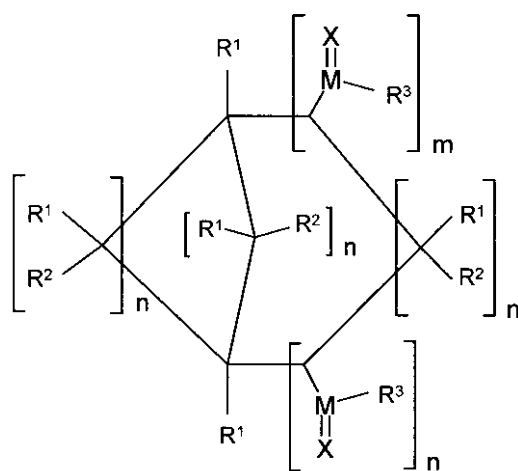


化学式 (18)

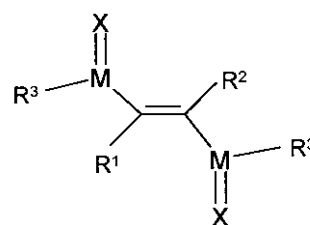


化学式 (19)

20

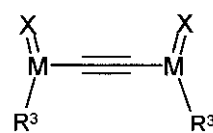


化学式 (20)



化学式 (21)

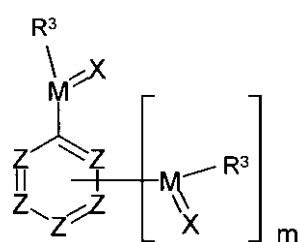
30



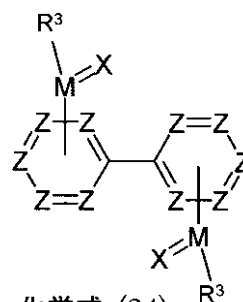
化学式 (22)

40

【化 19】

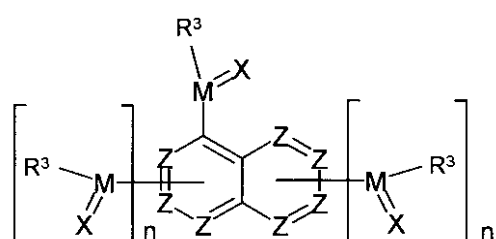


化学式 (23)

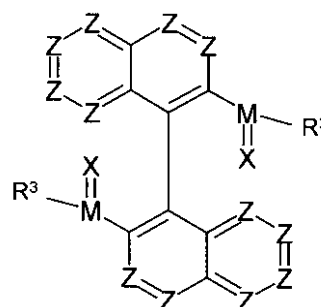


化学式 (24)

10



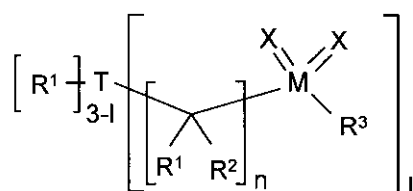
化学式 (25)



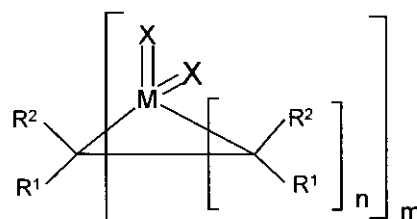
化学式 (26)

20

【化 20】

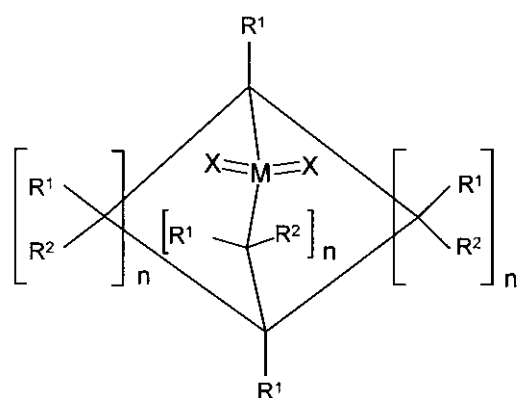


化学式 (27)

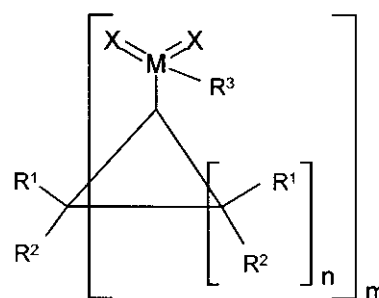


化学式 (28)

30



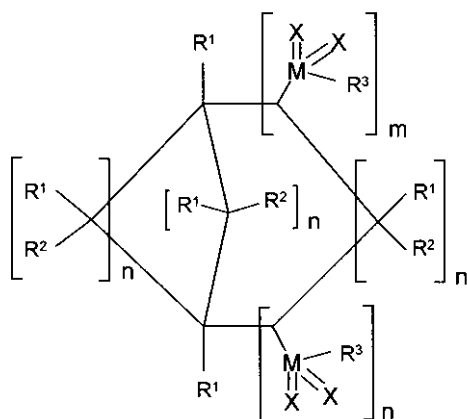
化学式 (29)



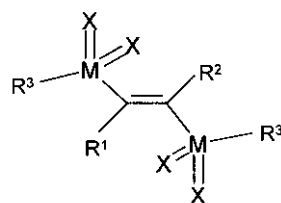
化学式 (30)

40

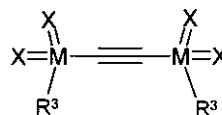
【化 2 1】



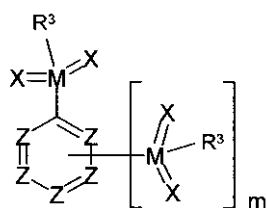
化学式 (31)



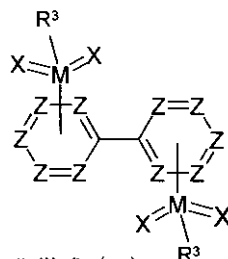
化学式 (32)



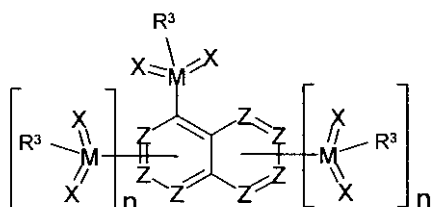
化学式 (33)



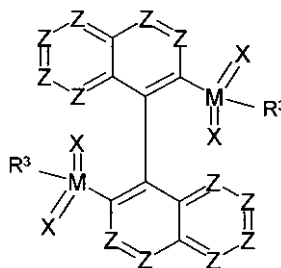
化学式 (34)



化学式 (35)



化学式 (36)



化学式 (37)

【0039】

ここで記号および添字は以下のように定義される：

l は 1、2 または 3 である；

m は 1、2、3、4、5 または 6 である；

n は各例で同一または異なるものであり、0、1、2、3、4、5 または 6 である；

T は各例で同一または異なるものであり、B、Al、CR¹、N、P=O、As=O、Sb=O、Bi=O である；

Z は各例で同一または異なるものであり、CR¹ または N である；

ここで記号 L、M、X、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ は、各々、化学式 (1) から (4) の下で定義したとおりである。

【0040】

同様に、化学式 (38) または (39) の少なくとも 1 種の化合物を含むマトリックス材料 A が好ましい。

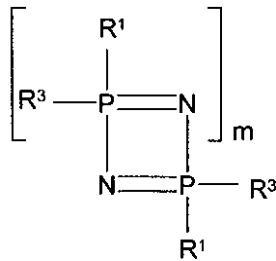
10

20

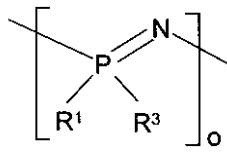
30

40

【化 2 2】



化学式 (38)



化学式 (39)

10

【0041】

ここでoは5から5000000であり、ここで記号m、 R^1 および R^3 は、各々、化学式(1)から(4)の下で定義したとおりである。

【0042】

さらに、無機物の酸化燐および硫化燐、例えば、 P_4O_{10} が好ましい。

【0043】

さらに、少なくとも1つの9,9'-スピロビフルオレン単位を含むマトリックス材料A

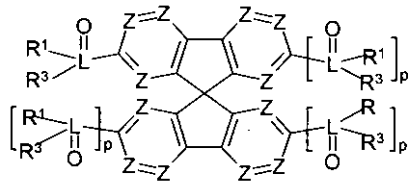
20

が好ましい。

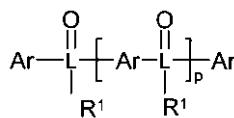
【0044】

同様に、化学式(40)から(48)の少なくとも1種の化合物を含むマトリックス材料Aが好ましい。

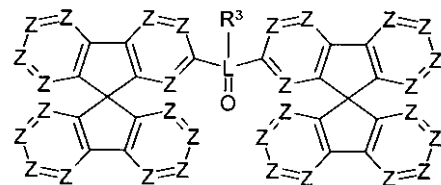
【化 2 3】



化学式 (40)

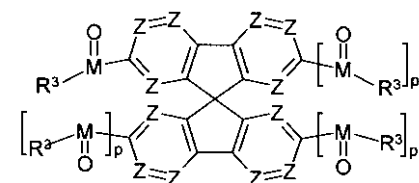


化学式 (41)

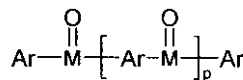


化学式 (42)

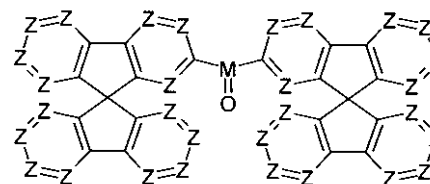
30



化学式 (43)

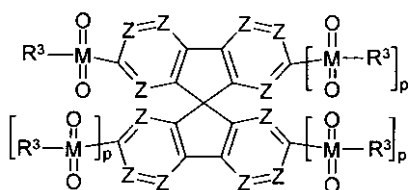


化学式 (44)

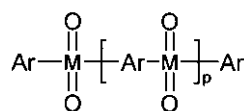


化学式 (45)

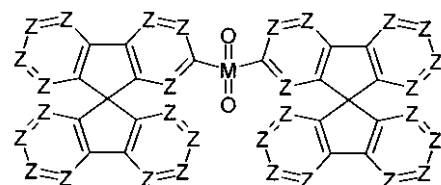
40



化学式 (46)



化学式 (47)



化学式 (48)

50

【0045】

ここで、記号 L、M、 R^1 、 R^3 および Z は、各々、化学式 (1) から (37) の下で定義したとおりであり、かつその他の記号および添字は：

A_r は各例で同一または異なるものであり、2 個から 40 個の炭素原子、好ましくは 4 個から 30 個の炭素原子を有する、1 価または 2 価の、芳香環構造または複素芳香環構造 (1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I で置換されていてもよく、また 1 つまたはそれ以上の非芳香族の R^1 基で置換されていてもよい) である (ここで、同一の環または異なる環にある複数の置換基 R^1 が共に別の、単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造をさらに形成していてもよい)；

p は各例で同一または異なるものであり、0 または 1 である。

10

【0046】

化学式 (40) から (48) の材料が好ましい理由は、特にその高いガラス転移温度にある。置換パターンに応じて、これらは典型的に 70 °C 以上、さらに通常 100 °C 以上である。

【0047】

特に、化学式 (1) から (48) によって上で説明したマトリックス材料 A の 1 種またはそれ以上を含み、

L は各例で P である；

M は各例で S である；

X は各例で O である；

20

T は各例で同一または異なるものであり、B、 CR^1 または $P=O$ である；

Z は各例で同一または異なるものであり、 CR^1 または N である；

R^1 、 R^2 、 R^3 は各例で同一または異なるものであり、各々 CH_3 、 CF_3 、 $-HC=CH-$ 、または 1 個から 40 個の炭素原子を有する、芳香族環構造もしくは複素芳香環構造 (1 個またはそれ以上の水素原子が F、Cl、Br、I で置換されていてもよく、また 1 つまたはそれ以上の非芳香族の R^1 基で置換されていてもよい) である (ここで、複数の置換基 R^1 が共に別の、単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよく、 R^3 と R^1 および/または R^2 とが共に単環式または複環式の、脂肪族または芳香族の環構造を形成していてもよい)；

m は 1、2 または 3 である；

30

n は各例で同一または異なるものであり、0、1、2 または 3 である；

ここで記号および添字 l、o、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々、上で定義したとおりである

ことを特徴とする混合物が好ましい。

【0048】

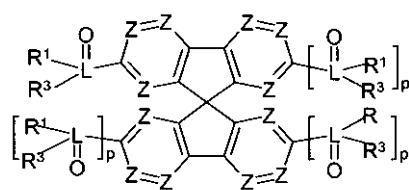
特に、化学式 (1) から (48) によって上で説明したマトリックス材料の 1 種またはそれ以上を含み、それらがキラルであることを特徴とする混合物が好ましい。

【0049】

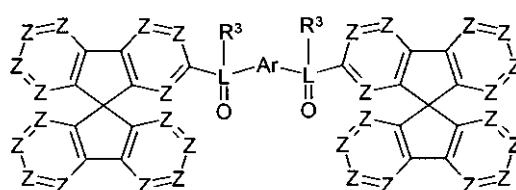
化学式 (40)、(41a)、(42)、(43)、(44a)、(45)、(46)、(47a) および (48) の化合物は新規であり、従って本発明の主題の一部を同様に形成する。

40

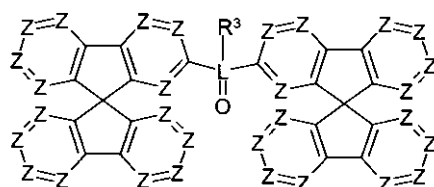
【化 2 4】



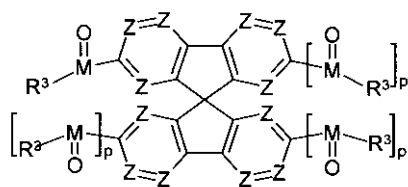
化学式 (40)



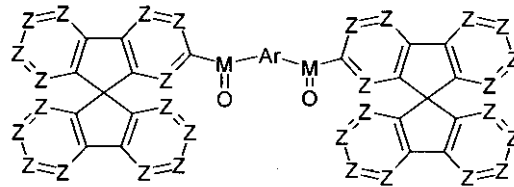
化学式 (41a)



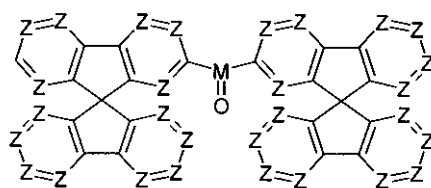
化学式 (42)



化学式 (43)

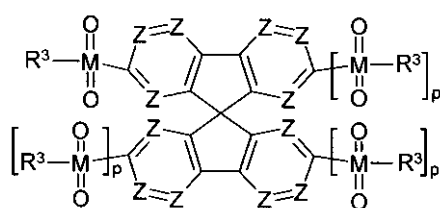


化学式 (44a)

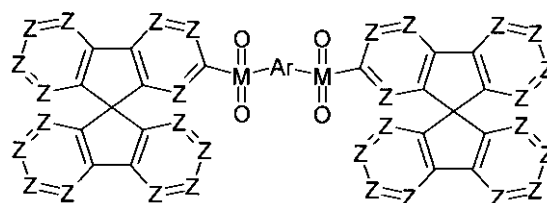


化学式 (45)

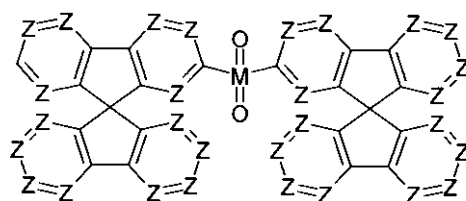
【化 2 5】



化学式 (46)



化学式 (47a)



化学式 (48)

【0050】

10

20

30

40

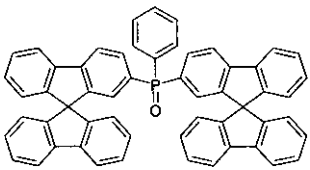
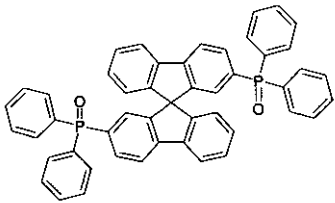
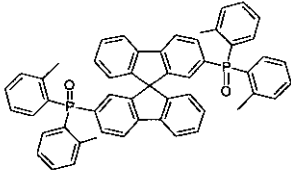
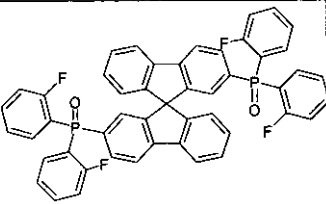
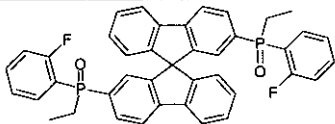
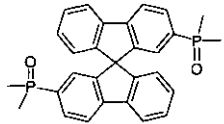
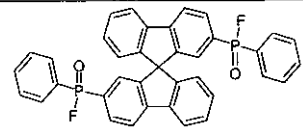
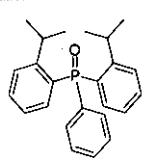
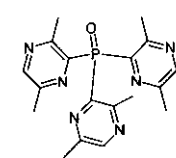
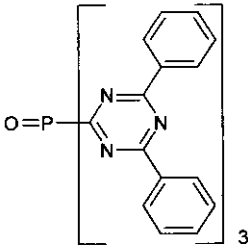
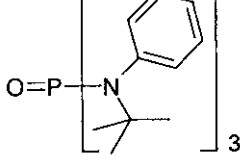
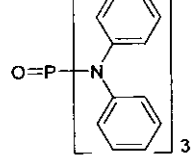
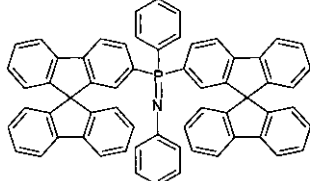
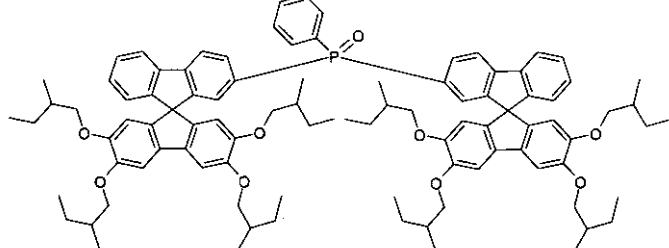
50

ここで記号および添字は、各々、上で定義したとおりである（ただし、化学式（４３）では、 $Z = CH$ および $M = S$ の場合で、かつ R^3 が置換型または非置換型のフェニル基である場合には、全ての p が１であるというわけではない）。

【００５１】

本発明を、マトリックス材料Ａの以下の例によって詳細に説明するが、それによって限定することを意図しない。当業者は別段の発明力なしに提示された記載および例から別の本発明のマトリックス材料を調製することができる。

【化 2 6】

		
例 1	例 2	例 3
		
例 4	例 5	例 6
		
例 7	例 8	例 9
		
例 10	例 11	例 12
		
例 13	例 14	

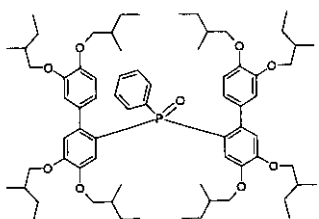
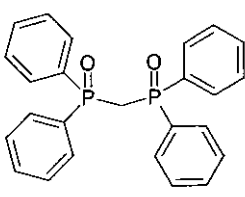
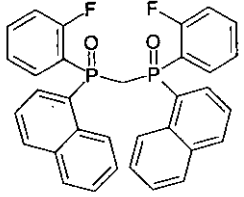
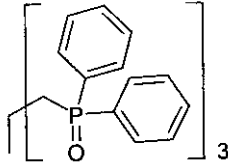
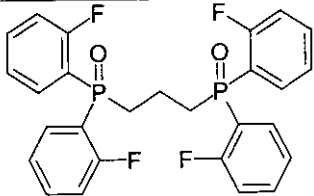
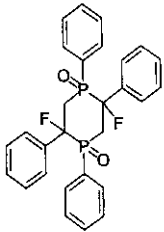
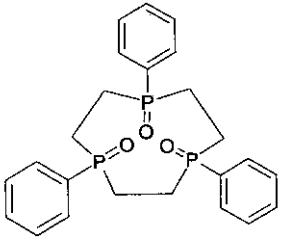
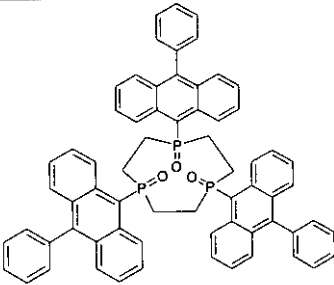
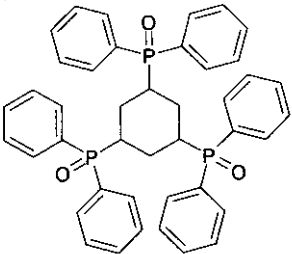
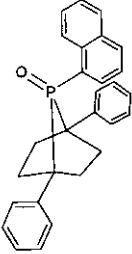
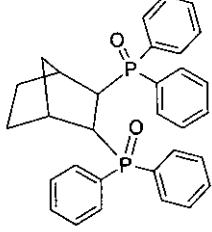
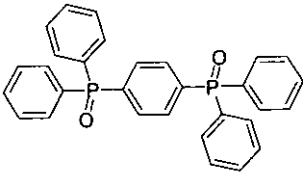
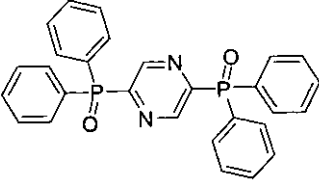
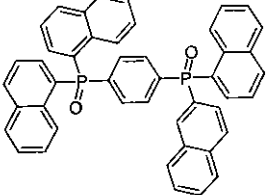
10

20

30

40

【化 27】

		
例 15	例 16	例 17
		
例 18	例 19	例 20
		
例 21	例 22	
		
例 23	例 24	例 25
		
例 26	例 27	例 28

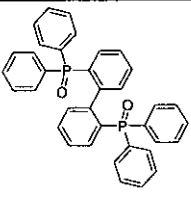
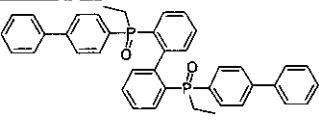
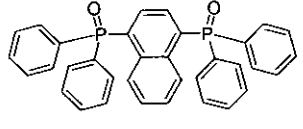
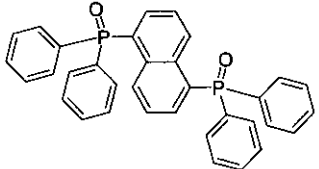
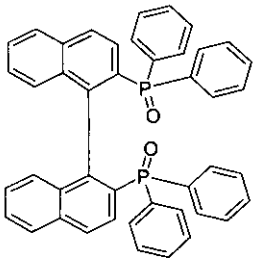
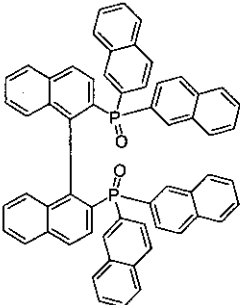
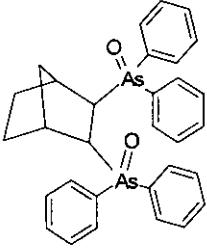
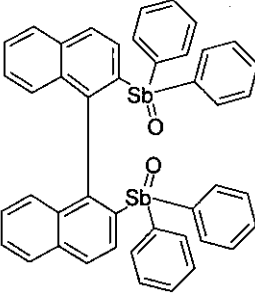
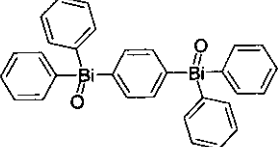
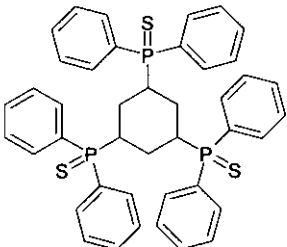
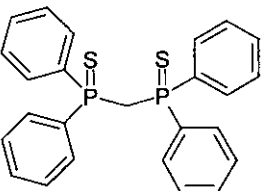
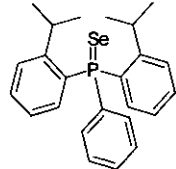
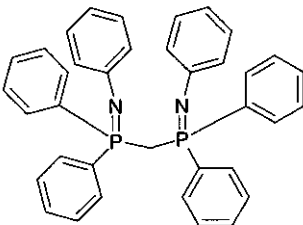
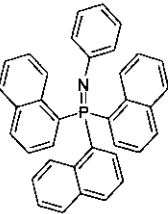
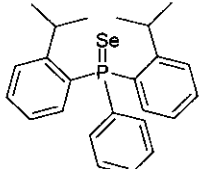
10

20

30

40

【化 2 8】

		
例 29	例 30	例 31
		
例 32	例 33	例 34
		
例 35	例 36	例 37
		
例 38	例 39	例 40
		

10

20

30

40

【化 29】

例 41	例 42	例 43
例 44	例 45	例 46
例 47	例 48	例 49
例 50	例 51	例 52
例 53	例 54	例 55

【0052】

上記の本発明のマトリックス材料、例えば例50から53に記載のもの、は例えば対応する共役系、部分共役系または非共役系のポリマーを得るためのモノマーとして、または例えば例54および例55記載のデンドリマーの核としても用途があるであろう。対応する別の機能化（重合またはデンドリマーへの変換）はハロゲン官能基を介して行うことが好ましい。

【0053】

従って、上述の化合物を重合して、特に、溶解性のポリフルオレン（例えば、EP 842208またはWO 00/22026記載）、ポリスピロビフルオレン（例えば、EP 707020またはWO 00/894107記載）、ポリパラフェニレン（例えば、WO 92/18552記載）、ポリカルバゾール、ポリビニルカルバゾール（PVK）またはポリチオフエン（例えば、EP 1028136記載）にすることができる。

【0054】

化学式（1）から（48）の1つまたはそれ以上の構造単位を含む、上記の、共役系、部分共役系または非共役系の、ポリマーまたはデンドリマーを、マトリックス材料として、有機電界発光デバイスで使用してもよい。

【0055】

さらに、本発明のマトリックス材料Aを、例えば上述の反応型によってさらに機能化し、それによって拡張したマトリックス材料Aに変換してもよい。ここで、一例はSUZUKIによるアリールボロン酸を用いる機能化またはHARTWIG-BUCHWALDに

よるアミンを用いる機能化である。

【0056】

機能性材料としての用途を見出すために、本発明のマトリックス材料A、またはマトリックス材料Aを含むそれらの混合物もしくはポリマーもしくはデンドリマーを、任意に発光体Bと共に、当業者に周知である一般的に知られている方法、例えば真空蒸着、もしくはキャリアガス流での蒸着、もしくはスピンコートによって溶液から、または様々な印刷操作（例えば、インクジェット印刷、オフセット印刷、L I T I印刷等）によってフィルムの形で基板に塗布する。

【0057】

この文脈では、印刷法の使用は製造のスケラビリティに関して、また使用するブレンド層での混合比の調節に関しても利点を有することができる。

10

【0058】

上記のマトリックス材料は燐光性発光体と組合せて用いられる。このようにして製造した電界発光デバイスは、発光体Bとして、少なくとも1種の化合物を含むという特徴を有し、その化合物は適切な励起時に、好ましくは可視領域で発光し、さらに20以上、好ましくは38以上84以下、より好ましくは56以上80以下の原子番号の原子を少なくとも1つ含むことを特徴とする。

【0059】

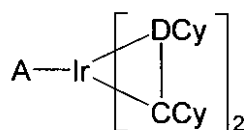
上記の有機電界発光デバイスで使用する燐光性発光体は、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユーロピウムを含む化合物であることが好ましい。

20

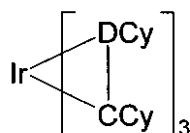
【0060】

特に好ましい混合物は、発光体Bとして、化学式(49)から(52)の少なくとも1種の化合物を含む。

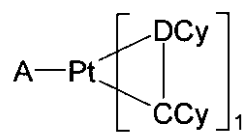
【化30】



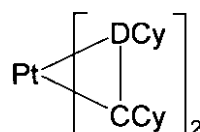
化学式 (49)



化学式 (50)



化学式 (51)



化学式 (52)

30

【0061】

ここで、使用する記号は：

40

DCyは各例で同一または異なるものであり、環状基（少なくとも1つのドナー原子、好ましくは窒素または燐〔それを介して環状基が金属原子と結合する〕を含み、さらに1つまたはそれ以上の置換基 R^{11} を有してもよい）であり；DCy基とCCy基は共有結合を介して互いに結合している；

CCyは各例で同一または異なるものであり、環状基（炭素原子〔それを介して環状基が金属と結合する〕を含み、1つまたはそれ以上の置換基 R^{11} をさらに有してもよい）である；

R^{11} は各例で同一または異なるものであり、H、F、Cl、Br、I、NO₂、CN、1個から40個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖、もしくは環式の、アルキル基もしくはアルコキシ基（1つまたはそれ以上の非隣接CH₂基がC=O、C=S、C=Se、C

50

=NR⁴、-O-、-S-、-NR⁵-または-CONR⁶-で置換されていてもよく、1個またはそれ以上の水素原子がFで置き換わっていてもよい）、または4個から40個の炭素原子を有し、1つまたはそれ以上の非芳香族のR¹¹基で置換されていてもよい、芳香族系もしくは複素芳香族系（同一の環もしくは異なる2つの環のいずれかにある複数のR¹¹がともに結合し、別の、単環式もしくは多環式の環構造をさらに形成してもよい）である；

Aは各例で同一または異なるものであり、二座キレート配位子、好ましくはジケトナート配位子である；

R⁴、R⁵、R⁶は各例で同一または異なるものであり、H、または1個から20個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基である。

10

【0062】

上記の発光体の例を、例えば、特許出願WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612およびEP 1191614から選択することができる；この結果、これらは参照により本出願の一部とみなされる。

【0063】

本発明の混合物は、発光体Bとマトリックス材料Aとの混合物全体に対して、発光体Bを1から99重量%の間、好ましくは3から95重量%の間、より好ましくは5から50重量%の間、特に7から20重量%の間で含む。

【0064】

本発明はさらに、マトリックス材料Aと発光材料Bとの本発明の混合物を含む電子部品、特に有機電界発光デバイス（OLED）、有機太陽電池（OSC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機光学検出器、電子写真における有機フォトレセプターまたは有機レーザーダイオード（O-レーザー）を提供する。

20

【0065】

特に、少なくとも1種のマトリックス材料Aと発光可能な少なくとも1種の発光材料Bとの混合物を含む少なくとも1層の発光層（EML）を有する有機電界発光デバイスが好ましい。ここで、

AはQ=Xの形の少なくとも1つの構造単位を含み、Xは少なくとも1つの非結合電子対を有し、かつガラス状の層を形成してもしなくてもよいことを特徴とする化合物（ここでQはP、As、Sb、Bi、S、SeまたはTeである）であり、

30

また、Bは、適切な励起時に発光し、かつ20以上の原子番号を有する少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする化合物である。

【0066】

少なくとも1種のマトリックス材料Aと発光可能な少なくとも1種の発光材料Bとの混合物を含む少なくとも1層の発光層（EML）を含む有機電界発光デバイスが好ましい。ここで、

AはQ=Xの形の少なくとも1つの構造単位を含み、Xは少なくとも1つの非結合性電子対を有し、それはガラス状の層を形成してもしなくてもよいことを特徴とする化合物であり、材料Aのガラス転移温度T_gは70℃以上であり、

40

Bは、適切な励起時に発光し、かつ20以上の原子番号を有する少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする化合物であり、

Qは上で定義したとおりである。

【0067】

陰極、陽極および発光層以外に、この有機電界発光デバイスは他の層（例えば、正孔注入層、正孔輸送層、正孔障壁層、電子輸送層および／または電子注入層）を含んでいてもよい。しかし、これらの層の各々が必ずしも存在する必要があるわけではないということがここで指摘されるべきである。例えば、別の正孔障壁層も別の電子輸送層も含まないOLEDは電界発光において非常に良好な結果、特にさらに高い電力効率をもたらすことがわかっている。カルバゾール含有マトリックス材料を有するが、正孔障壁層および電子輸送層は持たない対応するOLEDは、特に高輝度では非常に低い電力効率を示すにすぎな

50

いため（Adachiら、Organic Electronics 2001, 2, 37を参照のこと）、これは特に驚くべきことである。

【0068】

従って、本発明は、正孔障壁層を使用せずに電子輸送層に直接隣接する、または正孔障壁層および電子輸送層を使用せずに電子注入層または陰極に直接隣接する本発明の混合物を含む有機電界発光デバイスをさらに提供する。

【0069】

本発明の有機電界発光デバイスは、マトリックス材料としてCBPを含む従来技術のOLEDよりも、より高い効率、著しくより長い寿命を示し、かつ、特に正孔障壁層も電子輸送層も使用せずとも、著しくより低い作動電圧およびより高い電力効率を示す。正孔障壁および電子輸送層を省略することはOLEDの構造をさらに著しく簡略化し、かなりの技術的効果を構成する。

10

【0070】

マトリックス材料Aと発光材料Bとで構成される本発明の混合物の好ましい実施形態も、本発明の電子部品、特に有機電界発光デバイス（OLED）、有機太陽電池（OSC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）有機光学検出器、電子写真における有機フォトレセプターまたは有機レーザーダイオード（O-レーザー）についても存在する。不必要な繰り返しを避けるために、ここではその他の列举を省略する。

【0071】

本願の本文および以下の実施例では、目的は単に有機発光ダイオード、およびそれに対応するディスプレイだけである。記載の制限に関わらず、当業者は何ら別段の発明力を駆使せずとも、特にOLED類似または関連する用途における対応する本発明の層を本発明の混合物から製造して使用することができる。

20

【0072】

下で説明する例は、本発明のマトリックス材料が、それを用いて製造される電界発光デバイスの効率と寿命の点で著しい改良をもたらすということを明確に示す。

【0073】

さらに、マトリックス材料Aを使用して青色発光電界発光デバイスを製造することができる。

【0074】

30

（実施例）

ガラス転移温度を測定するための一般的な試験方法：

昇華させた試薬を、最初に10K／分の加熱速度で25℃から材料の融点+50Kまで加熱させた。続いて、それらをこの温度から80K／分の加熱速度で25℃まで冷却した。ガラス転移温度T_gは、10K／分の加熱速度で材料の融点の50K上の温度まで再加熱して、Netzsch DCS 204装置（TASC 414/4 Controller およびCC200 C Controller）を用いて測定した。

【0075】

1. マトリックス材料の合成

以下の合成は、別段に述べた場合を除き、保護ガス雰囲気下、乾燥溶媒中で行った。反応物[ジクロロフェニルホスフィン]をALDRICHから購入した。2-ブロモ-9,9'-スピロピフルオレンを文献の方法で調製した（Pei, Jianら、J. Org. Chem. 2002, 67(14), 4924-4936）。

40

【0076】

実施例1：ビス（9,9'-スピロピフルオレン-2-イル）フェニルホスフィンオキシド（マトリックス材料M1）

2-ブロモ-9,9'-スピロピフルオレン98.8g（250ml）と1,2-ジクロロエタン6mlとのTHF1000ml溶液と、マグネシウム7.1g（290mmol）から、対応するGrignard試薬を沸騰した状態で調製した。100ml中のジクロロフェニルホスフィンの16.3ml（120mmol）の溶液を0-5℃でこのGrignard試薬に1

50

5分かけて滴下した。次に、混合物を還流しながら1時間加熱した。冷却後、混合物を水10mlと混合させ、乾燥するまで濃縮した。無色の残留物をジクロロメタン1000mlに溶解させた。その懸濁液を水300mlで3回洗浄した。有機相を取り出し、硫化ナトリウムで乾燥させ、その後濃縮させた。無色の残留物を酢酸エチル1000mlに溶かし、十分に攪拌させながら過酸化水素10.3ml（水中に35重量%）と水100mlとの混合物に滴下させて混合した。18時間攪拌した後、析出した無色の固体を吸引濾過し、エタノールで洗浄し、乾燥させた。固体をクロロベンゼン（20ml/g）から3回再結晶させ、続いて高真空下で昇華させた（ $T = 385^{\circ}\text{C}$ 、 $p = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ）。HPLCによる99.9以上の純度での収量は40.1g（53mmol）であった。これは理論値の42.4%に相当する。

10

【0077】

融点： $T_m = 334^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移温度： $T_g = 161^{\circ}\text{C}$ 。

【0078】

^{31}P NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 30.4 (s).

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.83-7.81 (m, 2H), 7.76-7.75 (m, 6H), 7.38-7.22 (m, 15H), 7.15-7.12 (m, 2H), 7.06-7.03 (m, 4H), 6.72-6.71 (m, 2H), 6.64-6.60 (m, 4H)。

【0079】

実施例2：ビス（9,9'-スピロビフルオレン-2-イル）スルホキシド（マトリックス材料M2）

20

n-ブチルリチウム溶液（2.5Mヘキサン溶液）110ml（275mmol）を、 -78°C に冷却した、2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレン98.8g（250mmol）のTHF1500ml懸濁液に、温度が -65°C 以上に上昇しないような速度で添加した。反応混合物を -78°C で3時間攪拌し、それから塩化チオニル7.2ml（125mmol）とTHF300mlとの混合物に滴下して混合し、続けて -78°C でさらに3時間攪拌した。反応混合物を室温まで温めた後、反応混合物を水25mlと混合し、減圧下で乾燥するまで濃縮した。残留物をジオキサン1000mlと水500mlに溶解し、有機相を取り出し、水500mlで1回洗浄し、その後硫酸マグネシウムで乾燥させた。続いて、有機相の濃縮後に残留した固体をジオキサン（1g/ml）から5回再結晶し、それから高真空下で昇華させた（ $T = 370^{\circ}\text{C}$ 、 $p = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ）。HPLCによる99.9以上の純度での収量は114.0g（168mmol）であった。これは理論値の67.2%に相当する。

30

【0080】

融点： $T_m = 365^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移温度： $T_g = 178^{\circ}\text{C}$ 。

【0081】

^1H NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.83 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.37-7.29 (br. m, 8H), 7.09-7.03 (br. m, 6H), 6.86 (m, 2H), 6.70 (m, 4H), 6.65 (m, 2H)。

【0082】

実施例3：1,1'-ビナフチル-2,2'-ビス（ビフェニルホスフィンオキシド）（マトリックス材料M3）

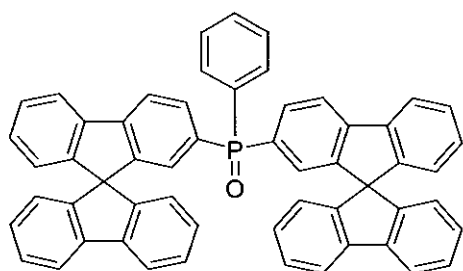
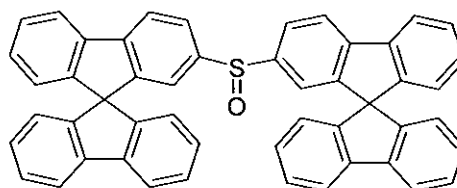
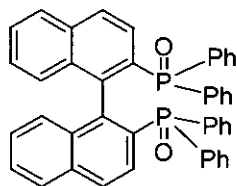
40

ラセミ1,1'-ビナフチル-2,2'-ビス（ビフェニルホスフィン）（Aldrichから得られた）を過酸化水素を用いて実施例1と同じように酸化することで合成を行った。

【0083】

明確にすることを目的として、マトリックス材料M1からM3をもう一度以下に提示する：

【化 3 1】

マトリックス材料 **M1**マトリックス材料 **M2**マトリックス材料 **M3**

10

20

【0084】

2. 本発明の化合物を含む有機電界発光デバイスの製造および特性評価

OLEDを以下に概説する一般的な方法で製造した。もちろん、個々の場合での特別な状況に応じてこれを適応させる（例えば、最適な効率と色彩を達成させるための層厚さの変化）必要がある。

【0085】

本発明の電界発光デバイスを、例えば出願DE 10317556.3（まだ公開されていない）に記載したように調製できる。

【0086】

3. デバイス例

これらの例で様々なOLEDの結果を比較する。基本的構成、使用する材料、ドーピングの程度およびそれらの層厚さを、比較をより良くするために、これら例の実験では同一のものとした。発光層のホスト材料のみを変えた。第1の例は従来技術による比較用の基準であり、発光層はホスト材料CBPとゲスト材料Ir(ppy)₃からなる。さらに、ホスト材料ビス(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)フェニルホスフィンオキシド（合成は実施例1を参照のこと）とゲスト材料Ir(ppy)₃（WO 02/060910に従って合成）とからなる発光層を有するOLEDを、別の本発明のホスト材料を有するOLEDとして説明する。以下の構成を有するOLEDを得た：

PEDOT 60 nm（水からスピンコートした；H.C. Starckから購入したPEDOT；ポリ[3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン]）

NaphDATA 20 nm（蒸着で塗布した；SynTecから購入したNaphDATA；4,4',4''-トリス（N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ）-トリフェニルアミン）

S-TAD 20 nm（蒸着で塗布した；WO 99/12888に従って調製したS-TAD；2,2',7,7'-テトラキス（ビフェニルアミノ）スピロビフルオレン）

発光層：

CBP 20 nm（蒸着で塗布した；ALDRICHから購入したCBPであり、さらに精製し、最終的に2回以上昇華させた；4,4'-ビス（N-カルバゾルイル）ビフェニル）（比較基準）

または：

ビス(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)フェニルホスフィンオキシド 20 nm

30

40

50

(蒸着で塗布した；実施例 1 に従って合成および精製した)

または：

ビス (9,9'-スピロビフルオレン-2-イル) スルホキシド 20 nm (蒸着で塗布した；実施例 2 に従って合成および精製した)

または：

1,1'-ビナフチル-2,2'-ビス (ビフェニルホスフィンオキシド) 20 nm (蒸着で塗布した；実施例 3 に従って合成および精製した)；

各々、10%三重項発光体：Ir (PPy)₃ (蒸着で塗布した；WO 02/060910 に従って合成した) がドーピングされている；

BCP 10 nm (蒸着で塗布した；ABCR から購入した BCP、入手したまま使用した；2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)；全ての例で使用したわけではない

AlQ₃ 10 nm (蒸着で塗布した；SynTec から購入した AlQ₃；トリス (キノリノラート) アルミニウム (III))；全ての例で使用したわけではない

Ba-Al 陰極として、3 nm の Ba、その上に 150 nm の Al。

【0087】

最適化がまだなされていないこれらの OLED を標準的な方法で特性評価を行った；この目的のために、電界発光スペクトル、電流-電圧-輝度特性曲線 (IUL 特性曲線) から計算した輝度の関数としての効率 (Cd/A で測定)、および寿命を測定した。

【0088】

電界発光スペクトル：

OLED (比較基準 (CBP を有する OLED) と、ホスト材料としてビス (9,9'-スピロビフルオレン-2-イル) フェニルホスフィンオキシド、ビス (9,9'-スピロビフルオレン-2-イル) スルホキシドおよび 1,1'-ビナフチル-2,2'-ビス (ビフェニルホスフィンオキシド) をそれぞれ有する OLED の両方) は Ir (PPy)₃ ドープメント由来の緑色発光を呈する。

【0089】

輝度の関数としての効率：

CBP ホスト材料を用いて製造した OLED (表 1、例 1) については、約 20 から 25 cd/A の効率が上記の条件下で典型的に得られ、かつ 100 cd/m² の基準輝度には、4.8 V が必要となる。対照的に、ビス (9,9'-スピロビフルオレン-2-イル) フェニルホスフィンオキシドのホスト材料を用いて製造した OLED は 40 cd/A 以上の最大効率を呈し、同時に 100 cd/m² の基準輝度に必要な電圧は 4.0 V まで落ちる (図 1 および表 1、例 2 a)。

【0090】

正孔障壁層 (HBL) も電子輸送層 (ETL) も使用せず、それによりドーピングされたマトリックス (EML) が陰極および電子注入層に隣接する場合に、図 2 に示すように、特に高い電力効率 (lm/W で測定) が達成される (表 1、例 2 a も参照のこと)。従って、比較基準 (正孔障壁層として BCP を、電子輸送層として AlQ₃ を使用する) においては、121 lm/W という最大の電力効率が達成される。同様に BCP および AlQ₃ を使用するビス (9,9'-スピロビフルオレン-2-イル) フェニルホスフィンオキシドは 341 lm/W という最大電力効率を達成させる一方、BCP も AlQ₃ も使用しない、すなわちドーピングされたマトリックス (EML) が陰極に直接隣接する場合には、421 lm/W という最大電力効率が達成される (表 1、例 2 b)。100 cd/m² の輝度で、電力効率は、HBL および ETL を使用する場合は 161 lm/W でしかないが、ドーピングされたマトリックス (EML) が直接陰極に隣接する場合は 251 lm/W となる。ビス (9,9'-スピロビフルオレン-2-イル) スルホキシド (例 3 a および 3 b) および 1,1'-ビナフチル-2,2'-ビス (ビフェニルホスフィンオキシド) (例 4 a および 4 b) をホスト材料として有する他の OLED は、HBL と ETL とを有するものと HBL と ETL とを有さないものの両方で、ホスト材料として CBP (例 1) を有する OLED と比べて改善し

10

20

30

40

50

た効率を示す。全ての例を表 1 にまとめる。

【0091】

寿命の比較：

BCPおよびビス(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)フェニルホスフィンオキシド(各々HBLとELTを使用した)での2本の寿命曲線をより良い比較のために同じ図に示した(図3)。この図は時間についての輝度(cd/m^2 で測定)のプロファイルを示す。寿命とは開始輝度の50%になった後の時間のことをいう。ホスト材料としてのCBPについて示された輝度では、 $3500\text{ cd}/\text{m}^2$ の初期輝度で約30時間という寿命が得られる。初期輝度が典型的なアクティブマトリックスディスプレイの用途に必要な輝度よりも著しく高いため、これは加速測定(accelerated measurement)に相当する。

10

【0092】

ビス(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)フェニルホスフィンオキシドについては、同じ輝度で約400時間という寿命が得られた。これは $500\text{ cd}/\text{m}^2$ で約2500時間の寿命に相当し、マトリックス材料としてCPBを有するOLEDと比較して10倍以上寿命が増加する。HBLとELTを使用せず、それによりドーピングされたマトリックスが陰極に直接接触する場合の寿命も同程度である。ビス(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)スルホキシド(例3aおよび3b)および1,1'-ビナフチル-2,2'-ビス(ピフェニルホスフィンオキシド)(例4aおよび4b)をホスト材料として有する他のOLEDも同様に、HBLとELTとを有する場合とHBLとELTとを有さない場合の両方で、ホスト材料としてCBP(例1)を有するOLEDと比べて改善した寿命を示す。全ての例を表1に列挙する。

20

【表 1】

実験	EML	HBL	ETL	最大効率 (cd/A)	最大電力効率 (lm/W)	100cd/m ² での電圧 (V)	10 mA/cm ² での寿命 (時間)
例 1a) 比較	CBP:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	22	12	4.8	30
例 1b) 比較	CBP:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			13	7	6.1	25
例 2a)	M1:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	42	34	4.0	400
例 2b)	M1:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			42	45	3.0	390
例 3a)	M2:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	28	25	4.6	180
例 3b)	M2:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			31	29	3.5	150
例 4a)	M3:15% Ir(ppy) ₃ (20 nm)	BCP 10(nm)	AlQ ₃ (10 nm)	25	13	5.4	310
例 4b)	M3:15% Ir(ppy) ₃ (40 nm)			29	23	4.4	280

配位子:

M1 = ビス(9,9'-スピロピフルオレン-2-イル)フェニルホスフィンオキシド

M2 = ビス(9,9'-スピロピフルオレン-2-イル)スルホキシド

M3 = 1,1'-ピナフチル-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィンオキシド)

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】記載なし。

【図 2】記載なし。

【図 3】記載なし。

10

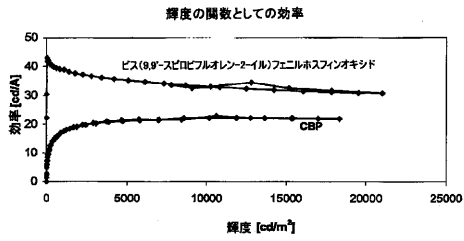
20

30

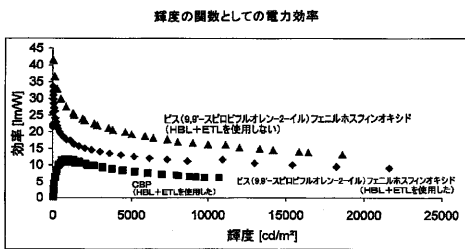
40

50

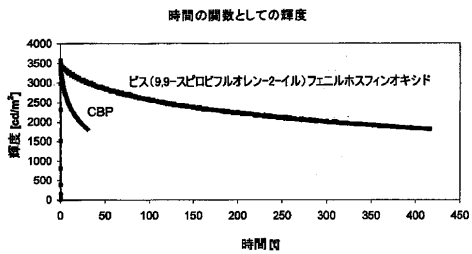
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/007421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FUKASE A ET AL: "HIGH-EFFICIENCY ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES USING IRIIDIUM COMPLEX EMITTER AND ARYLAMINE-CONTAINING POLYMER BUFFER LAYER" POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, JOHN WILEY AND SONS, CHICHESTER, GB, vol. 13, no. 8, August 2002 (2002-08), pages 601-604, XP001132787 ISSN: 1042-7147 the whole document ----- -/-	1-15, 17-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2004

Date of mailing of the international search report

10 1 03 05

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dostlik, N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ADACHI C ET AL: "ARCHITECTURES FOR EFFICIENT ELECTROPHOSPHORESCENT ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES" IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, IEEE SERVICE CENTER, US, vol. 8, no. 2, March 2002 (2002-03), pages 372-377, XP001143529 ISSN: 1077-260X the whole document -----	1-15, 17-21
A	LEE C-L ET AL: "Highly efficient polymer phosphorescent light emitting devices" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 85, no. 2-3, 22 August 2001 (2001-08-22), pages 228-231, XP004255468 ISSN: 0921-5107 the whole document -----	1-15, 17-21
A	DJUROVICH P I ET AL: "IR(III) CYCLOMETALATED COMPLEXES AS EFFICIENT PHOSPHORESCENT EMITTERS IN POLYMER BLEND AND ORGANIC LEDS" POLYMER PREPRINTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 41, no. 1, March 2000 (2000-03), pages 770-771, XP001052648 ISSN: 0032-3934 the whole document -----	1-15, 17-21
A	T. TSUTSUI ET.AL.: "High quantum efficiency in organic light-emitting devices with iridium-complex as a triplet emissive center" JPN. J. APPL. PHYS., vol. 38, no. 12B, December 1999 (1999-12), pages L1502-L1504, XP002308248 the whole document -----	1-15, 17-21
A	C. ADACHI ET.AL.: "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 77, no. 6, August 2000 (2000-08), pages 904-906, XP002308249 the whole document -----	1-15, 17-21

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/007421

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see attached PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-15, 17-21 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/007421

The current claims 1-15 and 17-21 relate to a disproportionately large number of possible compounds, products and devices, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is on the basis of Ir(PPy)₃ as emitter material, as indicated in the examples (as the only emitter material used).

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-15, 17-21 (in part)

the first group of inventions claims mixtures that consist of a matrix material and an emission material capable of producing emission. Also claimed are electronic components comprising these mixtures.

2. Claims 16, 17-21 (in part)

the second group of inventions claims compounds according to formulas indicated in claim 16. Also claimed are electronic components that contain these compounds.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP2004/007421

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K11/06 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FUKASE A ET AL: "HIGH-EFFICIENCY ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES USING IRIIDIUM COMPLEX EMITTER AND ARYLAMINE-CONTAINING POLYMER BUFFER LAYER" POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, JOHN WILEY AND SONS, CHICHESTER, GB, Bd. 13, Nr. 8, August 2002 (2002-08), Seiten 601-604, XP001132787 ISSN: 1042-7147 das ganze Dokument ----- -/-	1-15, 17-21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

30. November 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

10.1.03.05

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-8016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslík, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007421

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17 (2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-15, 17-21 (partiell)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2004/ 007421

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Die geltenden Patentansprüche 1-15,17-21 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verbindungen/Produkte/Vorrichtungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich basierend auf Ir(ppy)₃ als Emitttermaterial wie in den Ausführungsbeispielen (als einziges verwendetes Emitttermaterial) angegeben ist.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2004/ 007421

WEITERE ANGÄBEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-15, 17-21(partiell)

Die erste Gruppe von Erfindungen beansprucht Mischungen, die aus einem Matrixmaterial und einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial bestehen. Desweiteren werden elektronische Bauteile, diese Mischungen beinhaltend, beansprucht.

2. Ansprüche: 16, 17-21(partiell)

Die zweite Gruppe von Erfindungen beansprucht Verbindungen gemäss der in Anspruch 16 aufgeführten Formeln. Desweiteren werden elektronische Bauteile beansprucht, die diese Verbindungen enthalten.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP2004/007421

C₁(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ADACHI C ET AL: "ARCHITECTURES FOR EFFICIENT ELECTROPHOSPHORESCENT ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES" IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, IEEE SERVICE CENTER, US, Bd. 8, Nr. 2, März 2002 (2002-03), Seiten 372-377, XP001143529 ISSN: 1077-260X das ganze Dokument	1-15, 17-21
A	LEE C-L ET AL: "Highly efficient polymer phosphorescent light emitting devices" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 85, Nr. 2-3, 22. August 2001 (2001-08-22), Seiten 228-231, XP004255468 ISSN: 0921-5107 das ganze Dokument	1-15, 17-21
A	DJUROVICH P I ET AL: "IR(III) CYCLOMETALATED COMPLEXES AS EFFICIENT PHOSPHORESCENT EMITTERS IN POLYMER BLEND AND ORGANIC LEDS" POLYMER PREPRINTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 41, Nr. 1, März 2000 (2000-03), Seiten 770-771, XP001052648 ISSN: 0032-3934 das ganze Dokument	1-15, 17-21
A	T. TSUTSUI ET.AL.: "High quantum efficiency in organic light-emitting devices with iridium-complex as a triplet emissive center" JPN. J. APPL. PHYS., Bd. 38, Nr. 12B, Dezember 1999 (1999-12), Seiten L1502-L1504, XP002308248 das ganze Dokument	1-15, 17-21
A	C. ADACHI ET.AL.: "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials" APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 77, Nr. 6, August 2000 (2000-08), Seiten 904-906, XP002308249 das ganze Dokument	1-15, 17-21

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 ベッカー、ハインリッヒ

ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 7 エップシュタイン・ニーデルヨスバハ、エップシュタイナー・シュトラッセ 5

(72)発明者 ゲルハルト、アンヤ

ドイツ連邦共和国、9 7 2 0 9 ファイトシェヒハイム、フムボルトシュトラッセ 2 9

(72)発明者 シュテッセル、フィリップ

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、ホルテンズィー・リンク 1 7

(72)発明者 フェストバーバー・ホルシュト

ドイツ連邦共和国、3 4 3 3 0 ギルセルベルク・ビンターシャイト、デンクマルシュトラッセ 6

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC24 DD53 DD59 DD60 DD64 DD67 DD68 DD69

FF05

专利名称(译)	有机发光半导体和基质材料的混合物，它们的用途和包含所述材料的电子元件。		
公开(公告)号	JP2009513737A	公开(公告)日	2009-04-02
申请号	JP2006518130	申请日	2004-07-07
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	ベッカーハインリッヒ ゲルハルトアンヤ シュテッセルフィリップ フェストバーバーホルシュト		
发明人	ベッカー、ハインリッヒ ゲルハルト、アンヤ シュテッセル、フィリップ フェストバーバー・ホルシュト		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0058 C09B67/0033 C09B67/0034 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/185 H01L51/0037 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 Y02E10/549 Y02P70/521		
FI分类号	C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF05		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚		
优先权	10330761 2003-07-07 DE 10355380 2003-11-25 DE		
其他公开文献	JP4773346B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种由至少两种材料组成的新型材料混合物，一种材料用作基质材料，另一种材料含有至少一种发光元素，原子序数大于20，以及它们在有机电子元件中的应用，例如电致发光器件和显示器。【选择图】无

