

(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2013-546173

(P2013-546173A)

(43) 公表日 平成25年12月26日(2013.12.26)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
H01L 51/50 C08G 61/10 C08G 61/12	(2006.01) H05B 33/22 H05B 33/14 C08G 61/10 C08G 61/12	D A	3K107 4J032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2013-534373 (P2013-534373)	(71) 出願人	597063048 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド イギリス・ケンブリッジシャー・CB2 3 ・6 DW・キャンボーン・キャンボーン・ ビジネス・パーク・(番地なし)・ビルデ ィング・2020
(86) (22) 出願日	平成23年10月18日(2011.10.18)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(85) 翻訳文提出日	平成25年5月29日(2013.5.29)	(74) 代理人	100146318 弁理士 岩瀬 吉和
(86) 國際出願番号	PCT/GB2011/001488	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(87) 國際公開番号	W02012/052704		
(87) 國際公開日	平成24年4月26日(2012.4.26)		
(31) 優先權主張番号	1017626.1		
(32) 優先日	平成22年10月19日(2010.10.19)		
(33) 優先權主張國	英國(GB)		
(31) 優先權主張番号	1017628.7		
(32) 優先日	平成22年10月19日(2010.10.19)		
(33) 優先權主張國	英國(GB)		

最終頁に続く

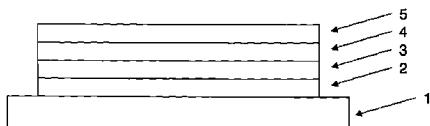
(54) 【発明の名称】ポリマーおよび有機発光素子

## (57) 【要約】

有機発光素子は、アノード、カソード、アノードとカソードの間の発光層および前記アノードと前記発光層の間の正孔輸送層を備える。正孔輸送層は、三重項エネルギー準位を有する正孔輸送材料、および正孔輸送材料の三重項エネルギー準位よりも低い三重項エネルギー準位を有する三重項消光単位を含む。三重項消光単位は、多環芳香族炭化水素、例えば2,6-アントラセン、9,10-アントラセンおよびその誘導体；アントラレンおよびその誘導体；ジスチルアリールおよびその誘導体、例えばジスチリルベンゼン、ジスチリルビフェニル、スチルベン、フルベン、ジベンゾフルベン、ペリレン、線状ポリエン(2-6アルケン)および環状ポリエンなどからなる群から選択され、その各々は、1以上の置換基で置換されていてもよい。

【選択図】図1

Figure 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アノード、カソード、前記アノードと前記カソードの間の発光層および前記アノードと前記発光層の間の正孔輸送層を備える、有機発光素子であって、前記正孔輸送層が、三重項エネルギー準位を有する正孔輸送材料、および正孔輸送材料の三重項エネルギー準位よりも低い三重項エネルギー準位を有する三重項消光単位（ただし、前記三重項消光単位はフラー・レンを含まない）を含む、有機発光素子。

## 【請求項 2】

前記三重項消光単位が、前記正孔輸送材料と混合した三重項消光材料である、請求項 1 に記載の有機発光素子。

10

## 【請求項 3】

前記三重項消光単位が、前記正孔輸送材料と化学結合している、請求項 1 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 4】

前記正孔輸送材料が、ポリマーであり、前記三重項消光単位が、前記ポリマーの主鎖中、かつ／または前記ポリマーの 1 以上の側鎖または 1 以上の末端基中の繰り返し単位として提供される、請求項 3 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 5】

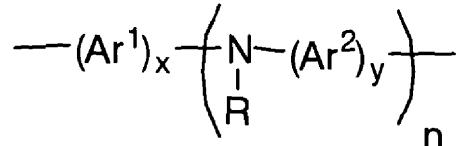
前記ポリマーが、置換されていてもよいアミン繰り返し単位を含む、請求項 4 に記載の有機発光素子。

20

## 【請求項 6】

前記ポリマーが、式 (V) の繰り返し単位を含む、請求項 5 に記載の有機発光素子：

## 【化 1】



(V)

30

上式で、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基から選択され、 $n$  は、1 以上、好ましくは 1 または 2 であり、 $R$  は H であるかまたは置換基、好ましくは置換基であり； $x$  および  $y$  は、各々独立に、1、2 または 3 であり；かつ、式 (V) の繰り返し単位中の前記アリールもしく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基によって連結することができる。

## 【請求項 7】

$n$  が 2 である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 8】

各々の  $R$  が、独立に、アルキル、 $\text{Ar}^3$ 、または  $\text{Ar}^3$  基の分枝鎖または直鎖、好ましくは  $-(\text{Ar}^3)_r$  から選択され、 $\text{Ar}^3$  が、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールから選択され、 $r$  が、少なくとも 1 で、1、2 または 3 であってもよい、請求項 6 または 7 に記載の有機発光素子。

40

## 【請求項 9】

$R$ 、 $\text{Ar}^1$ 、および  $\text{Ar}^2$  の各出現が、各々、置換されていてもよいフェニルである、請求項 8 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 10】

前記ポリマーが、前記三重項消光繰り返し単位以外の、少なくとも 1 つの置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位を含むことをさらに含む、請求項 4 ~ 9 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

50

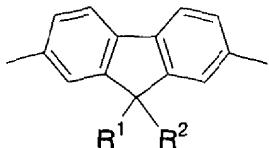
## 【請求項 1 1】

前記置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位が、置換されていてもよいフルオレン繰り返し単位である、請求項 1 0 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 1 2】

前記置換されていてもよいフルオレン繰り返し単位が、式(IV)を有する、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のポリマー：

## 【化 2】



10

(IV)

上式で、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、独立に、

水素；

A r、この際、A r は、ハロゲン；C N；およびアルキルから選択される 1 以上の置換基で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールからなる群から選択され、前記アルキル基の 1 以上の隣接していない C 原子は、O、S、N、C = O および -COO で置き換えられてよく、前記アルキル基の 1 以上の H 原子は、ハロゲンで置き換えられてよい；

20

アルキル、この際、前記アルキル基の 1 以上の隣接していない C 原子は、O、S、N、C = O および -COO で置き換えられてよく、かつ前記アルキル基の 1 以上の H 原子は、ハロゲンによるかまたは A r によって置き換えられてよい；ならびに  
架橋性基

から選択される。

## 【請求項 1 3】

前記三重項消光単位が、前記正孔輸送材料と混合されている、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

30

## 【請求項 1 4】

前記三重項消光単位が、前記正孔輸送材料に結合している、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

## 【請求項 1 5】

前記正孔輸送材料が、ポリマーであり、前記三重項消光単位が、前記ポリマー主鎖中の繰り返し単位、前記ポリマー主鎖の側鎖またはポリマー末端基として提供される、請求項 1 4 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 1 6】

前記三重項消光単位が、多環芳香族炭化水素、例えば 2, 6-アントラセン、9, 10-アントラセンおよびその誘導体；アンタントレンおよびその誘導体など；ジスチルアリールおよびその誘導体、例えばジスチリルベンゼン、ジスチリルビフェニル、スチルベン、フルベン、ジベンゾフルベン、ペリレン、線状ポリエン(2-6 アルケン)および環状ポリエンなどからなる群から選択され、その各々が 1 個以上の置換基で置換されていてよい、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

40

## 【請求項 1 7】

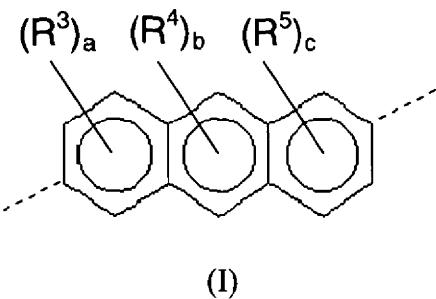
置換されていてもよい 2, 6 結合アントラセン繰り返し単位および置換されていてもよい架橋性繰り返し単位を含む、ポリマー。

## 【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載のポリマーであって、前記アントラセン繰り返し単位が、式(I)を有する、ポリマー：

50

## 【化3】



10

上式で、 $a$ 、 $b$ および $c$ は、独立に、0、1、2または3であり、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、出現ごとに、独立に。

$A_r$ 、この際、 $A_r$ は、ハロゲン；CN；およびアルキルから選択される1以上の置換基で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールからなる群から選択され、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-C(=O)O-で置き換えられてよく、前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンで置き換えられてよい；および

アルキル、この際、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてよく、かつ前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンによるかまたは $A_r$ によって置き換えられてよい

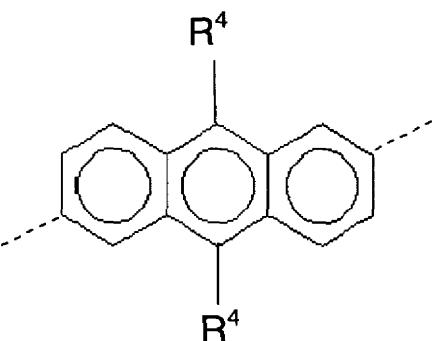
20

から選択される。

## 【請求項19】

前記アントラセン繰り返し単位が、式(Ia)：

## 【化4】



30

を有する、請求項18に記載のポリマー。

## 【請求項20】

$b$ が2であり、各々の $R^4$ が独立に、置換されていてもよいフェニルである、請求項18または19に記載のポリマー。

## 【請求項21】

各々の $R^4$ が、少なくとも1つのアルキル基で置換されているフェニルである、請求項20に記載のポリマー。

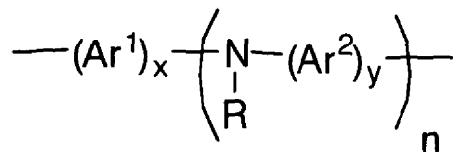
## 【請求項22】

置換されていてもよいアミン繰り返し単位をさらに含む、請求項17～21のいずれか一項に記載のポリマー。

## 【請求項23】

前記置換されていてもよいアミン繰り返し単位が、式(V)を有する、請求項22に記載のポリマー：

## 【化5】



(V)

上式で、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基から選択され、 $n$  は、1以上、好ましくは1または2であり、 $R$  はHであるかまたは置換基、好ましくは置換基であり； $x$  および  $y$  は、各々独立に、1、2または3であり；かつ、式(V)の繰り返し単位中の前記アリールもしく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基によって連結することができる。

10

## 【請求項24】

$n$  が2である、請求項23に記載のポリマー。

## 【請求項25】

各々の  $R$  が、独立に、アルキル、 $\text{Ar}^3$ 、または  $\text{Ar}^3$  基の分枝鎖または直鎖、好ましくは $-(\text{Ar}^3)_r$  から選択され、 $\text{Ar}^3$  が、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールから選択され、 $r$  が、少なくとも1で、1、2または3であってもよい、請求項23または24に記載のポリマー。

20

## 【請求項26】

$R$ 、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  の各出現が、各々、置換されていてもよいフェニルである、請求項25に記載のポリマー。

## 【請求項27】

アントラセン繰り返し単位以外の、少なくとも1つの置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位を含む、請求項17～26のいずれか一項に記載のポリマー。

30

## 【請求項28】

前記架橋性単位が、架橋性基で置換されているアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位を含む、請求項27に記載のポリマー。

## 【請求項29】

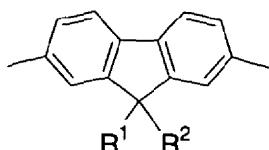
前記置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位が、置換されていてもよいフルオレン繰り返し単位である、請求項27または28に記載のポリマー。

## 【請求項30】

前記置換されていてもよいフルオレン繰り返し単位が、次式を有する、請求項27～29のいずれか一項に記載のポリマー：

## 【化6】

40



(IV)

上式で、 $R^1$  および  $R^2$  は、独立に、水素；

50

A<sub>r</sub>、この際、A<sub>r</sub>は、ハロゲン；CN；およびアルキルから選択される1以上の置換基で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールからなる群から選択され、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COOで置き換えられてよく、前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンで置き換えられてよい；および

アルキル、この際、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてよく、かつ前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンによるかまたはA<sub>r</sub>によって置き換えられてよい；ならびに

架橋性基

から選択される。

10

**【請求項31】**

前記架橋性基が、架橋性ベンゾシクロブタンを含む、請求項28～30のいずれか一項に記載のポリマー。

**【請求項32】**

請求項17～31のいずれか一項に記載のポリマーをアノードの上に溶媒中の溶液から堆積させることにより正孔輸送層を形成する段階と；

前記溶媒を蒸発させ、少なくとも一部の前記架橋性繰り返し単位を架橋する段階と；

発光材料を前記正孔輸送層の上に溶媒中の溶液から堆積させることにより発光層を形成する段階と；

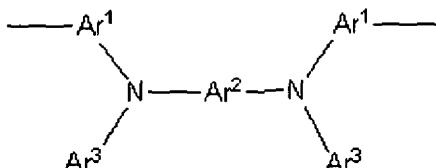
カソードを前記発光層の上に堆積する段階  
を含む、有機発光素子を形成する方法。

20

**【請求項33】**

置換されていてもよいアントラセン繰り返し単位、および次式の置換されていてもよい繰り返し単位を含む、ポリマー：

**【化7】**



30

上式で、A<sub>r</sub><sup>1</sup>およびA<sub>r</sub><sup>2</sup>は、各々、独立に、請求項23に記載の置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基を表し、各々のA<sub>r</sub><sup>3</sup>は、独立に、請求項25に記載のアリールもしくはヘテロアリール基を表す。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、ポリマー、特に有機発光素子での使用に適した正孔輸送ポリマー、およびそれを含む有機発光素子に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

活性有機材料を含む電子素子は、有機発光ダイオード、有機光起電力素子、有機フォトセンサ、有機トランジスタおよびメモリアレイ装置などのデバイスで使用するためにますます注目されている。有機材料を含む素子は、軽重量、低い電力消費および柔軟性などの利益をもたらす。さらに、可溶性有機材料を使用することにより、素子製造において溶液処理、例えばインクジェット印刷またはスピンドルティングを使用することが可能となる。

**【0003】**

典型的な有機発光素子(organic light-emissive device:「OLED」)は、インジウムスズ酸化物('ITO')などの透明なアノードで被

40

50

覆されたガラスまたはプラスチックの基板上に二次加工される。少なくとも1つのエレクトロルミネッセンス有機材料の薄膜層が第1の電極の上に施される。最後に、カソードがこのエレクトロルミネッセンス有機材料の層の上に施される。電荷輸送層、電荷注入層または電荷ブロッキング層を、アノードとエレクトロルミネッセンス層の間、および／またはカソードとエレクトロルミネッセンス層の間に施すことができる。

#### 【0004】

動作時、正孔がアノードを通じて素子に注入され、電子がカソードを通じて素子に注入される。正孔および電子は有機エレクトロルミネッセンス層で結合して励起子を形成し、次にそれは放射性崩壊を受けて発光する。

#### 【0005】

正孔および／または電子の発光層への輸送を促進するために、正孔輸送層をアノードと有機発光層の間に施すことができ、かつ／または電荷輸送層をカソードと有機発光層の間に施すことができる。正孔輸送層は、例えば、国際公開第99/48160号に開示されている。

#### 【0006】

国際公開第90/13148号では、有機発光材料は、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、有機発光材料は、小分子材料として公知の種類のもの、例えばトリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム('Alq<sub>3</sub>')である。これらの材料は一重項励起子の放射性崩壊により電界発光するが(蛍光)、スピン統計は、励起子の75%までが非放射性崩壊を受ける三重項励起子であることを示している。すなわち、蛍光OLEDの量子効率は25%程度に低い可能性がある。例えば、Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61, Nature (London), 2001, 409, 494, Synth. Met., 2002, 125, 55およびその中の参考文献を参照されたい。

#### 【0007】

比較的長寿命の三重項励起状態を有し得る三重項励起子が存在することが、三重項-三重項相互作用または三重項-一重項相互作用の結果としてOLED寿命に有害であり得ると仮定された(「寿命」は、本明細書においてOLED寿命との関連で、OLEDの輝度が定電流で最初の輝度値から50%減少するのにかかる時間の長さを意味する)。

#### 【0008】

米国特許出願公開第2007/145886号は、三重項-三重項または三重項-一重項の相互作用を防ぐかまたは減少させるために三重項消光材料を含むOLEDを開示する。

#### 【0009】

正孔輸送層は、アノード2と発光層3の間に施すことができる。

#### 【0010】

米国特許第5998045号は、アントラセン、フルオレン、ならびに、トリアリールアミン、ジアリールスルホンおよびカルバゾールから選択される第3の成分を含む共重合体を開示した。

#### 【0011】

特開2003-146951号は、有機電界発光素子で使用するためのアントラセン系化合物を開示している。

#### 【0012】

W Cui et al, Chem. Commun., 2008, 1017-1019は、ポリ(2,6-アントリレン)を開示している。

#### 【0013】

米国特許出願公開第2007/102695号は、架橋性フルオレン繰り返し単位を含むポリマーを開示している。9,10-アントラセン共繰り返し単位が開示されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

10

20

30

40

50

## 【0014】

- 【特許文献1】国際公開第99/48160号パンフレット  
 【特許文献2】国際公開第90/13148号パンフレット  
 【特許文献3】米国特許第4539507号明細書  
 【特許文献4】米国特許出願公開第2007/145886号明細書  
 【特許文献5】米国特許第5998045号明細書  
 【特許文献6】特開2003-146951号公報  
 【特許文献7】米国特許出願公開第2007/102695号明細書  
 【非特許文献】

## 【0015】

10

- 【非特許文献1】Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61, Nature (London), 2001, 409, 494, Synth. Met., 2002, 125, 55  
 【非特許文献2】W. Cui et al., Chem. Commun., 2008, 1017-1019

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

20

第1の態様において、本発明は、アノード、カソード、アノードとカソードの間の発光層およびアノードと発光層の間の正孔輸送層を備える、有機発光素子を提供する。この際、正孔輸送層は、三重項エネルギー準位を有する正孔輸送材料、および正孔輸送材料の三重項エネルギー準位よりも低い三重項エネルギー準位を有する三重項消光単位（ただし、前記三重項消光単位はフラーレンを含まない）を含む。

## 【0017】

三重項消光単位は、正孔輸送材料と混合した三重項消光材料であってもよい。

## 【0018】

三重項消光単位は、正孔輸送材料と化学結合していてもよい。

## 【0019】

30

正孔輸送材料は、ポリマーであってもよく、三重項消光単位は、前記ポリマーの主鎖中、かつ／または前記ポリマーの1以上の側鎖または1以上の末端基中の繰り返し単位として提供されてもよい。

## 【0020】

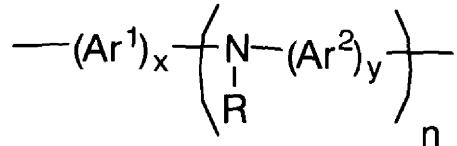
ポリマーは、置換されていてもよいアミン繰り返し単位を含んでもよい。

## 【0021】

ポリマーは、式(V)の繰り返し単位を含んでもよい：

## 【0022】

## 【化1】



40

(V)

上式で、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基から選択され、nは、1以上、好ましくは1または2であり、RはHであるかまたは置換基、好ましくは置換基であり；xおよびyは、各々独立に、1、2または3であり；式(V)の繰り返し単位中のアリールもしく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基によって連結することができる。

## 【0023】

50

上式で、nは2であってもよい。

**【0024】**

各々のRは、独立に、アルキル、Ar<sup>3</sup>、またはAr<sup>3</sup>基の分枝鎖または直鎖、好ましくは-(Ar<sup>3</sup>)<sub>r</sub>から選択され、Ar<sup>3</sup>は、出現ごとに、独立に、置換されていてよいアリールもしくはヘテロアリールから選択されてもよく、rは、少なくとも1で、1、2または3であってもよい。

**【0025】**

R、Ar<sup>1</sup>、およびAr<sup>2</sup>の各出現は、各々、置換されていてよいフェニルであってもよい。

**【0026】**

ポリマーは、三重項消光繰り返し単位以外の、少なくとも1つの置換されていてよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位を含むことをさらに含んでもよい。

**【0027】**

置換されていてよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位は、置換されていてよいフルオレン繰り返し単位であってもよい。

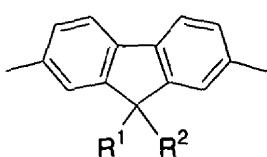
**【0028】**

置換されていてよいフルオレン繰り返し単位は式(IV)を有してもよい：

**【0029】**

**【化2】**

10



20

(IV)

上式で、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立に、

水素；

Ar、この際、Arは、ハロゲン；CN；およびアルキルから選択される1以上の置換基で置換されていてよいアリールもしくはヘテロアリールからなる群から選択され、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COOで置き換えられてよく、前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンで置き換えられてよい；

アルキル、この際、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてよく、かつ前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンによるかまたはArによって置き換えられてよい；ならびに

架橋性基

から選択される。

**【0030】**

三重項消光単位は、正孔輸送材料と混合されていてよい。

30

**【0031】**

三重項消光単位は、正孔輸送材料と結合していてよい。

**【0032】**

正孔輸送材料は、ポリマーであってもよく、三重項消光単位は、ポリマー主鎖中の繰り返し単位、ポリマー主鎖の側鎖またはポリマー末端基として提供されてもよい。

**【0033】**

三重項消光単位は、多環芳香族炭化水素、例えば2,6-アントラセン、9,10-アントラセンおよびその誘導体など；アンタントレンおよびその誘導体；ジスチルアリールおよびその誘導体、例えばジスチリルベンゼン、ジスチリルビフェニル、スチルベン、フルベン、ジベンゾフルベン、ペリレン、線状ポリエン(2-6アルケン)および環状ポリ

40

50

エンなどからなる群から選択され、その各々は 1 以上の置換基で置換されていてもよい。

【0034】

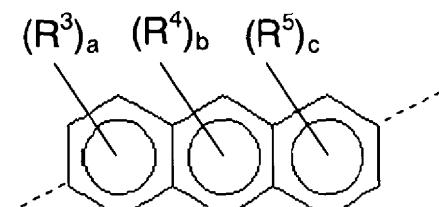
第 2 の態様において、本発明は、置換されていてもよい 2, 6 結合アントラセン繰り返し単位および置換されていてもよい架橋性繰り返し単位を含むポリマーを提供する。

【0035】

第 2 の態様によれば、アントラセン繰り返し単位は、式 (I) を有してもよい：

【0036】

【化 3】



(I)

上式で、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は、独立に、0、1、2 または 3 であり、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、出現ごとに、独立に、

$A_r$ 、この際、 $A_r$  は、ハロゲン；CN；およびアルキルから選択される 1 以上の置換基で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールからなる群から選択され、前記アルキル基の 1 以上の隣接していない C 原子は、O、S、N、C=O および -C(=O)-O- で置き換えられてよく、前記アルキル基の 1 以上の H 原子は、ハロゲンで置き換えられてよい；および

アルキル、この際、前記アルキル基の 1 以上の隣接していない C 原子は、O、S、N、C=O および -COO- で置き換えられてよく、かつ前記アルキル基の 1 以上の H 原子は、ハロゲンによるかまたは  $A_r$  によって置き換えられてよい

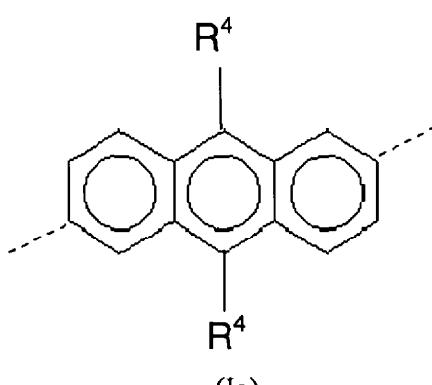
から選択される。

【0037】

第 2 の態様によれば、アントラセン繰り返し単位は、式 (Ia) を有してもよい：

【0038】

【化 4】



(Ia)

第 2 の態様によれば、各々の  $R^4$  は、独立に、置換されていてもよいフェニルであってよい。

【0039】

第 2 の態様によれば、各々の  $R^4$  は、少なくとも 1 つのアルキル基で置換されているフェニルであってよい。

【0040】

第 2 の態様によれば、ポリマーは、置換されていてもよいアミン繰り返し単位を含んで

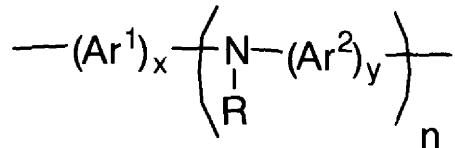
もよい。

【0041】

第2の態様によれば、置換されていてもよいアミン繰り返し単位は、式(V)を有してもよい：

【0042】

【化5】



10

(V)

上式で、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ は、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基から選択され、nは、1以上、好ましくは1または2であり、RはHであるかまたは置換基、好ましくは置換基であり；xおよびyは、各々独立に、1、2または3であり；かつ、式(V)の繰り返し単位中の前記アリールもしく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基によって連結することができる。

20

【0043】

第2の態様によれば、nは2であってもよい。

【0044】

第2の態様によれば、各々のRは、独立に、アルキル、 $\text{Ar}^3$ 、または $\text{Ar}^3$ 基の分枝鎖または直鎖、好ましくは $-(\text{Ar}^3)_r$ から選択されてもよく、 $\text{Ar}^3$ は、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールから選択され、rは、少なくとも1で、1、2または3であってもよい。

30

【0045】

第2の態様によれば、R、 $\text{Ar}^1$ 、および $\text{Ar}^2$ の各出現は、各々、置換されていてもよいフェニルであってもよい。

30

【0046】

第2の態様によれば、ポリマーは、アントラセン繰り返し単位以外の少なくとも1個の置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位を含んでもよい。

【0047】

第2の態様によれば、架橋性単位は、架橋性基で置換されたアリーレンまたはヘテロアリーレン繰り返し単位を含んでもよい。

【0048】

第2の態様によれば、置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位は、置換されていてもよいフルオレン繰り返し単位であってもよい。

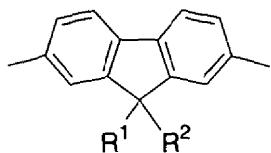
40

【0049】

第2の態様によれば、置換されていてもよいフルオレン繰り返し単位は、次式を有してもよい：

【0050】

## 【化6】



(IV)

上式で、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立に、

10

水素；

Ar、この際、Arは、ハロゲン；CN；およびアルキルから選択される1以上の置換基で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールからなる群から選択され、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COOで置き換えられてよく、前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンで置き換えられてよい；

アルキル、この際、前記アルキル基の1以上の隣接していないC原子は、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてよく、かつ前記アルキル基の1以上のH原子は、ハロゲンによるかまたはArによって置き換えられてよい；ならびに

架橋性基

20

から選択される。

## 【0051】

第2の態様によれば、架橋性基は、架橋性ベンゾシクロブタンを含んでもよい。

## 【0052】

第3の態様では、本発明は、

第2の態様に従うポリマーをアノードの上に溶媒中の溶液から堆積させることにより、正孔輸送層を形成する段階；

溶媒を蒸発させ、少なくとも一部の架橋性繰り返し単位を架橋する段階；

発光材料を正孔輸送層の上に溶媒中の溶液から堆積させることにより、発光層を形成する段階；および

30

カソードを発光層の上に堆積させる段階

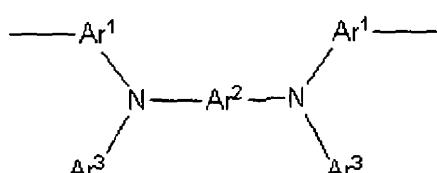
を含む、有機発光素子を形成する方法を提供する。

## 【0053】

第4の態様では、本発明は、置換されていてもよいアントラセン繰り返し単位および置換されていてもよい次式の繰り返し単位を含むポリマーを提供する：

## 【0054】

## 【化7】



上式で、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、各々、独立に、上記のような置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基を表し、各々のAr<sup>3</sup>は、独立に、上記のようなアリールもしくはヘテロアリール基を表す。第4の態様の繰り返し単位は、本発明の第2の態様において記載される通りであってよく、第4の態様のポリマーは、第2の態様に関して説明されるいづれのさらなる繰り返し単位も含んでよい。

## 【0055】

本発明は、図面を参照してより詳細に説明される。

40

50

## 【図面の簡単な説明】

## 【0056】

【図1】本発明の一実施形態に従う有機発光素子を説明する図である。

【図2】図1の素子における励起子形成を説明する図である。

【図3】図1の素子におけるエネルギー移動を説明する図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0057】

図1に関して、本発明の一実施形態に従うOLEDは、アノード2、正孔輸送層3、有機発光層4およびカソード5を有する基板1を含む。

## 【0058】

図2に関して、稼働中、アノード2から注入された正孔と、カソード5から注入された電子は、有機発光層4の再結合領域4aで再結合して励起子を形成し、放射性崩壊によって光( $h\nu$ )が放射される。

## 【0059】

しかし、正孔と電子の再結合によって形成された励起子の全てが放射性崩壊を受けるものではなく、これらの励起子が素子寿命に有害となり得る。特に、一重項または三重項励起子は、再結合領域4aが正孔輸送層3との界面に近い場合に特に、発光層4から正孔輸送層3に移動する可能性がある。さらに、三重項励起子は一般に比較的長寿命の種であり、したがってたとえ再結合領域4aが正孔輸送層3と発光層4の間の界面から比較的離れていても正孔輸送層3に移動する可能性がある。

## 【0060】

その上、発光層4を通過して正孔輸送層に到達する電子から、正孔輸送層3で励起子が形成される可能性がある。

## 【0061】

いかなる理論にも縛られることを望むものではないが、励起子が正孔輸送層に存在することは、素子性能に有害であると考えられる。例えば、励起子-励起子相互作用は、正孔輸送層の正孔輸送材料で超励起状態の形成をもたらす可能性があり、これらの高エネルギー状態が素子の稼働寿命および/または効率の低下を引き起こす可能性がある。

## 【0062】

本発明者らは、2,6結合アントラセン繰り返し単位を正孔輸送ポリマーに含めることにより、素子性能を改善することができるを見出した。この場合もやはり、いかなる理論にも縛られることを望むものではないが、この改善は、少なくとも一部分、アントラセン単位が励起子を受け入れることに起因すると考えられる。

## 【0063】

本発明の一実施形態を図3に図示する。この実施形態では、発光層4中の発光材料でエネルギー $S_{1E}$ の一重項励起子が形成される。この励起子は放射性崩壊して基底状態 $S_0$ となり、蛍光を生じる。エネルギー $T_{1E}$ の三重項励起子も発光材料で形成されるが、この励起子の放射性崩壊は、形式上禁じられている。この三重項励起子は、正孔輸送層3に移動する可能性があり、この繰り返し単位の三重項エネルギー準位 $T_{1HT}$ が $T_{1E}$ よりも低い場合に、正孔輸送層3の正孔輸送ポリマーの正孔輸送繰り返し単位HTによって三重項励起子が受容される場合がある。

## 【0064】

正孔輸送繰り返し単位の分解を防ぐため、三重項励起子を $T_{1HT}$ から $T_{1Q}$ に移動させるために、 $T_{1HT}$ よりも低い三重項励起状態のエネルギー準位 $T_{1Q}$ を有する2,6-アントラセン消光繰り返し単位などの三重項消光単位を提供する。

## 【0065】

正孔輸送材料の三重項エネルギー準位および消光材料は、例えば、Y. V. Romao vski et al., Physical Review Letters, 2000, 85(5), p1027およびA. van Dijken et al., Journal of the American Chemical Society, 2004,

10

20

30

40

50

126, p 7718に記載されるように、それらのリン光スペクトルから決定することができる。さらにはあるいは、三重項消光剤としての使用に適した多数の材料の三重項エネルギー準位は、Handbook of Photochemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hugに見出すことができる。

#### 【0066】

同様に、正孔輸送繰り返し単位の一重項励起状態のエネルギー準位が、2,6-アントラセン繰り返し単位のものよりも高い場合、正孔輸送層3の正孔輸送繰り返し単位の一重項励起子は、2,6-アントラセン繰り返し単位に移動する可能性がある。この場合、2,6-アントラセン繰り返し単位に移動した一重項励起子は、放射性(蛍光)崩壊を受ける可能性がある。10

#### 【0067】

2,6-アントラセン繰り返し単位は、1以上の置換基で置換されていてもよい。好ましい置換基は、アルキルである。

#### 【0068】

三重項消光単位は、一連の材料から選択されてよく、その1以上、例えば1以上の单環式もしくは多環式環を含み、1以上のアルケニル基またはアルキニル基を含んでいてよい芳香族または複素芳香族化合物、例えば多環芳香族炭化水素、例えば2,6-アントラセン、9,10-アントラセンおよびその誘導体など；アンタントレンおよびその誘導体；ジスチルアリールおよびその誘導体、例えばジスチリルベンゼン、ジスチリルビフェニル、スチルベン、フルベン、ジベンゾフルベン、ペリレン、線状ポリエン(2-6アルケン)および環状ポリエンなど、例えばシクロオクタテトラエンなど、ならびに、その内容が参照により本明細書に援用されるHandbook of Photochemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hugに記載されるさらなる材料を、2,6-アントラセン繰り返し単位に加えて、または代わるものとして使用することができる。20

#### 【0069】

各々の前記三重項消光単位は、置換されていてもよく、例えば、以下から選択される1以上の置換基で置換されてよい：

1以上の隣接していないC原子が、O、S、置換N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてよく、前記アルキル基の1以上のH原子が、F、または、1以上の基R<sup>4</sup>で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールで置き換えてよい、アルキル、30

1以上の基R<sup>4</sup>で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、

NR<sup>5</sup><sub>2</sub>、OR<sup>5</sup>、SR<sup>5</sup>、

フッ素、ニトロおよびシアノ；

この際、各々のR<sup>4</sup>は、独立に、1以上の隣接していないC原子を、O、S、置換N、C=Oおよび-COO-で置き換えることのできるアルキルであり、前記アルキル基の1以上のH原子はFで置き換えることができ、各々のR<sup>5</sup>は、独立に、アルキルおよび1以上のアルキル基で置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールからなる群から選択される。40

#### 【0070】

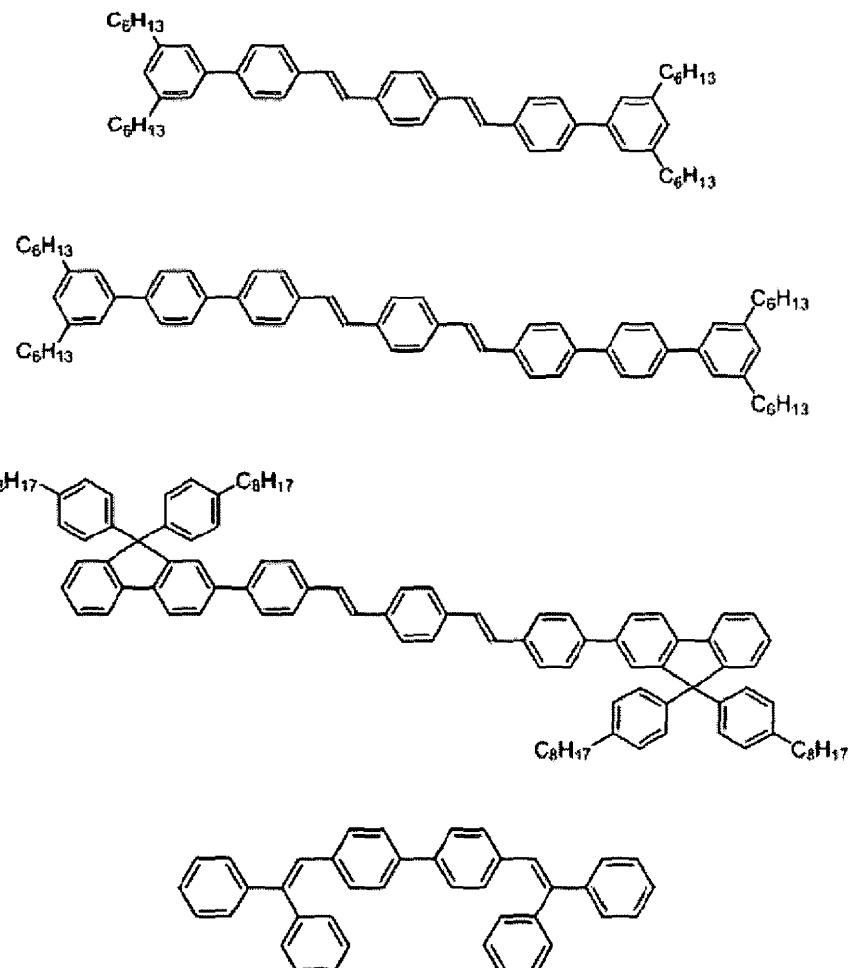
好ましい置換基としては、アルキル基、例えばC<sub>1</sub>-<sub>20</sub>アルキル、または1以上のアリール基、例えばフェニルが挙げられ、各々の前記アリール置換基は、例えば1以上のアルキル基で、それ自体が置換されていてもよい。

#### 【0071】

例となるジスチリルアリール化合物には、以下のものが挙げられる：

#### 【0072】

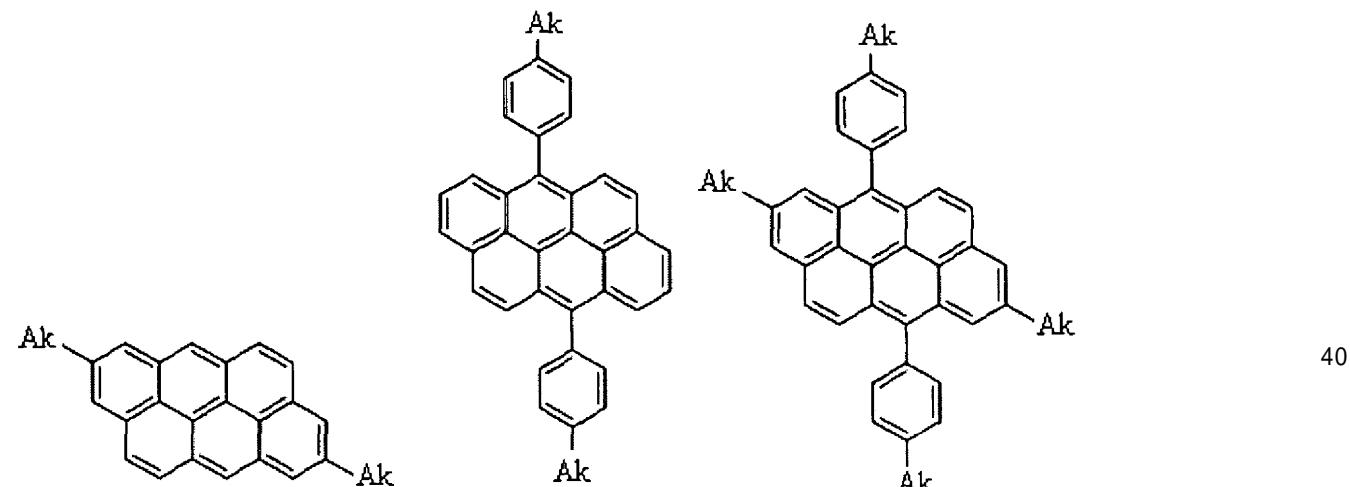
【化 8】



例となるアンタントレン化合物には、以下のものが挙げられる：

【0073】

【化 9】



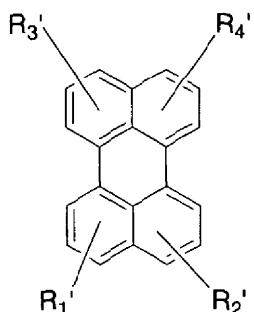
上式で、 $Ak$  は、アルキル、特に分枝鎖または直鎖  $C_{1-10}$  アルキルである。特に好ましいアルキル基は、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ヘキシルおよび $n$ -オクチルである。

【0074】

例となるペリレン三重項消光単位は、次式 A を有する：

【0075】

## 【化10】



10

上式で、R<sub>1</sub>'～R<sub>4</sub>'は、随意の置換基、例えばアルキル（例、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル）、置換されていてもよいアリール（例、置換されていてもよいフェニル）、アルコキシ、チオエーテルおよびアミンからなる群から選択される置換基である。好みしい置換基は、アルキル、より好みしくは分枝アルキル；およびフェニル、より好みしくはアルキル置換フェニルである。置換基R<sub>1</sub>'～R<sub>4</sub>'は、2位、5位、8位および11位に存在し得る。R基の少なくとも1つは、正孔輸送材料との結合を含む。

## 【0076】

三重項消光単位は、正孔輸送材料、および、正孔輸送層を形成するために使用する組成物中に存在し得る任意のその他の成分と物理的に混合されている化合物であってもよいし、あるいは、それは、正孔輸送材料と、または存在する場合にこれらのその他の成分の1つと結合していてもよい。正孔輸送材料が正孔輸送ポリマーである場合、三重項消光単位は、ポリマー主鎖中の繰り返し単位、ポリマー主鎖から垂下する1以上の側基、または1以上のポリマー末端基として提供され得る。

20

## 【0077】

三重項消光単位は、少なくとも2つの重合可能な基、例えば金属触媒クロスカップリング反応に関与することのできる脱離基などで置換された三重項受け入れ繰り返し単位を含むモノマーを重合することにより、正孔輸送ポリマーの主鎖に結合させることができる（3個以上の脱離基を含むモノマーの重合が、3個以上の脱離基が反応する場合に、ポリマーに分岐点を作ることになることは当然理解される）。三重項受け入れ単位のs p<sup>2</sup>炭素原子上の脱離基の置換をこの目的に使用することができる。例となる脱離基としては、下により詳細に説明される、スズキまたはヤマモト重合反応で使用するためのハロゲンおよびボロン酸またはエステル基が挙げられる。三重項受け入れ単位は、正孔輸送ポリマーのどんな繰り返し単位とも結合することができる。一実施形態では、このポリマーは、三重項を受け入れる繰り返し単位、下に記載される式(V)の繰り返し単位などの正孔輸送単位およびアリーレン共繰り返し単位、例えば下に記載される式(IV)の繰り返し単位を含む。

30

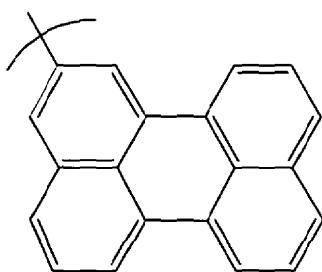
## 【0078】

正孔輸送材料が正孔輸送ポリマーである場合、ペリレンを側鎖としてポリマーの主鎖に共有結合させることができ、それは、以下の置換されていてもよい構造単位を含み得る：

## 【0079】

40

【化11】

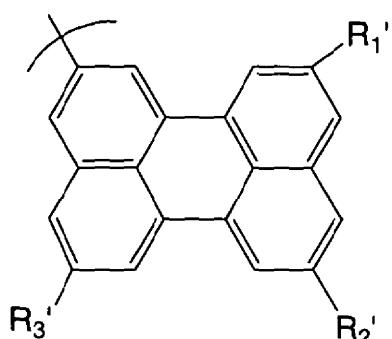


10

この構造単位は、例えば、下の式IIに示されるように、C2、C5、およびC8の位置のいずれか1箇所以上で置換されてよい：

【0080】

【化12】



20

II

上式で、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、およびR<sub>3</sub>'は、各々、独立に、上に定義されるような随意の置換基を表す。1つの好ましい実施形態では、置換基R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、およびR<sub>3</sub>'の全てが存在する。R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、およびR<sub>3</sub>'は、ペリレンの縮合環を保護するように働き得る。R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、およびR<sub>3</sub>'の各々は、t-ブチルを表してもよい。

【0081】

30

ペリレンは、スペーサー基を介して正孔輸送ポリマーの主鎖に連結することができる。スペーサー基は、共役していても共役していないてもよい。共役スペーサー基には、例えば、フェニレンが含まれる。非共役スペーサー基には、例えば、アルキレンが含まれる。

【0082】

ペリレンは、ポリマー主鎖の中に直接的に連結させることもできる。

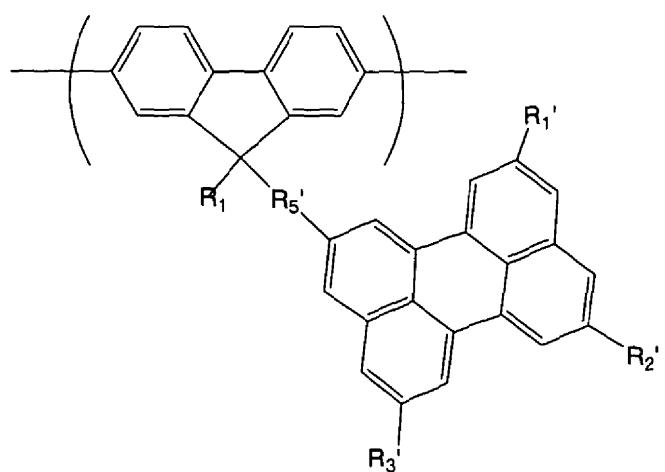
【0083】

一実施形態では、ペリレン単位が結合しているポリマーの主鎖中の繰り返し単位は、フルオレン、より好ましくは9,9二置換フルオレンを含むことが好ましい。ペリレン単位は、例えば式VII-Xに示されるように、フルオレン単位の9-置換基(subsidiary unit)として提供されてよい：

【0084】

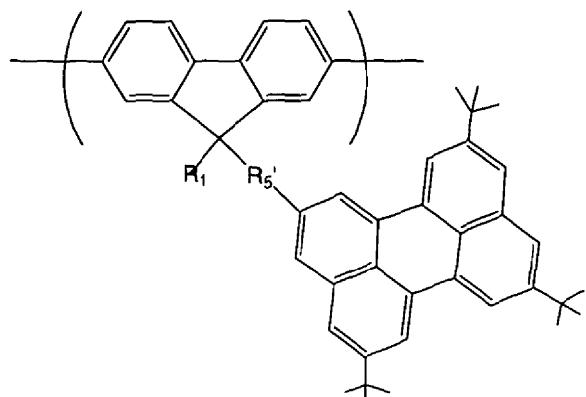
40

【化 1 3】



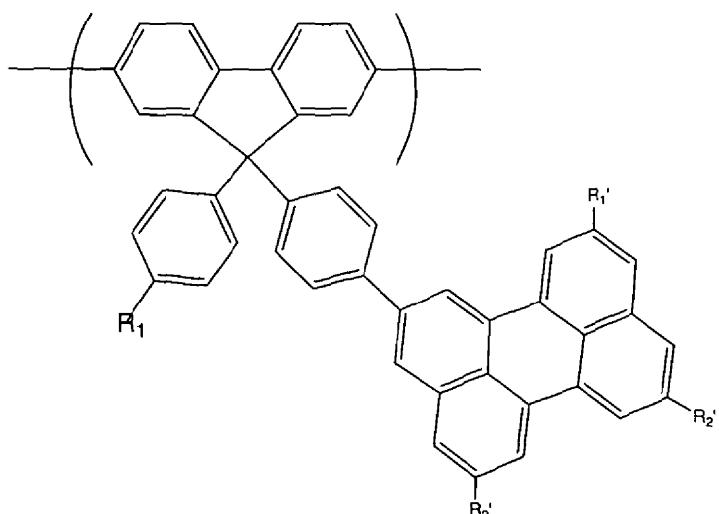
10

VII



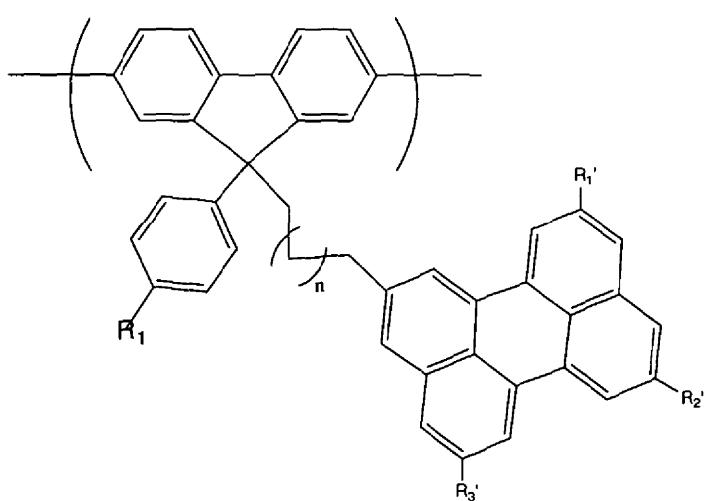
10

VIII



20

IX



30

X

上式で、 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2'$ 、および $R_3'$ は、上に定義される通りであり； $R_5'$ は、スペーサー基、好ましくはアルキレン、アリーレン（特にフェニレン）、酸素、窒素、硫黄またはそれらの組合せ、特にアリールアルキルであり；かつ、 $n$ は、1～10である

40

。

## 【0085】

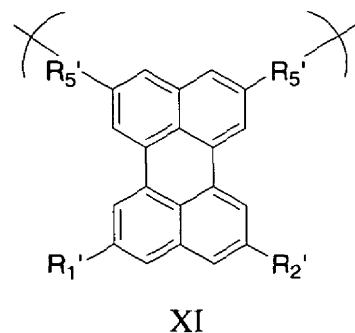
R<sub>1</sub> は、H または置換基、例えば置換されていてもよい C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキルもしくはアリール基を表す。

## 【0086】

ペリレン単位が共役ポリマーの主鎖中の繰り返し単位として提供される実施形態について、ペリレン単位は、隣接する繰り返し単位に直接結合されているか、またはスペーサー基を介して結合されていてよい。ペリレン単位はどんな位置を介して結合されていてよく、どんな位置で置換されていてもよい。この実施形態に従う好ましい繰り返し単位には、式 X I および X I I が含まれる：

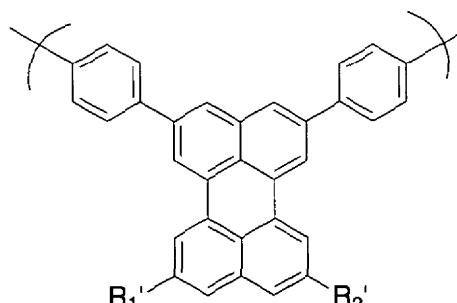
## 【0087】

## 【化14】



10

20



30

XII

上式で、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、およびR<sub>5</sub>' は、上に定義される通りである。

## 【0088】

式 X I および X I I は、その 8 位および 1 1 位を介するペリレン単位の連結を説明するが、2 位、5 位、8 位および 1 1 位のうちの 2 つの任意の組合せを介して該単位が連結される、類似する繰り返し単位が提供され得ることは当然理解される。

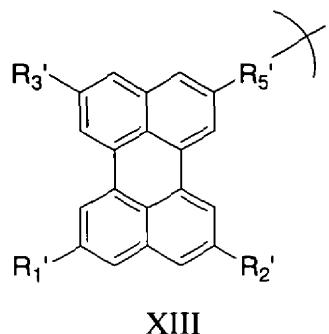
## 【0089】

ペリレン単位が正孔輸送ポリマーの末端基として共有結合されている実施例について、好ましい末端基は、式 X I I I および X I V を有する：

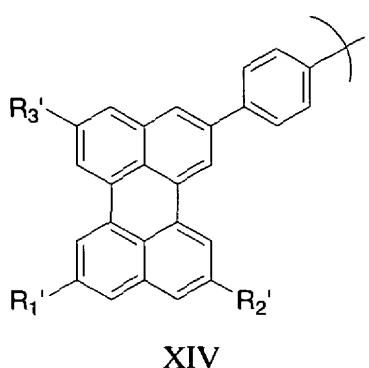
## 【0090】

40

【化15】



10



20

上式で、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>'、およびR<sub>5</sub>'は、上に定義される通りである。

【0091】

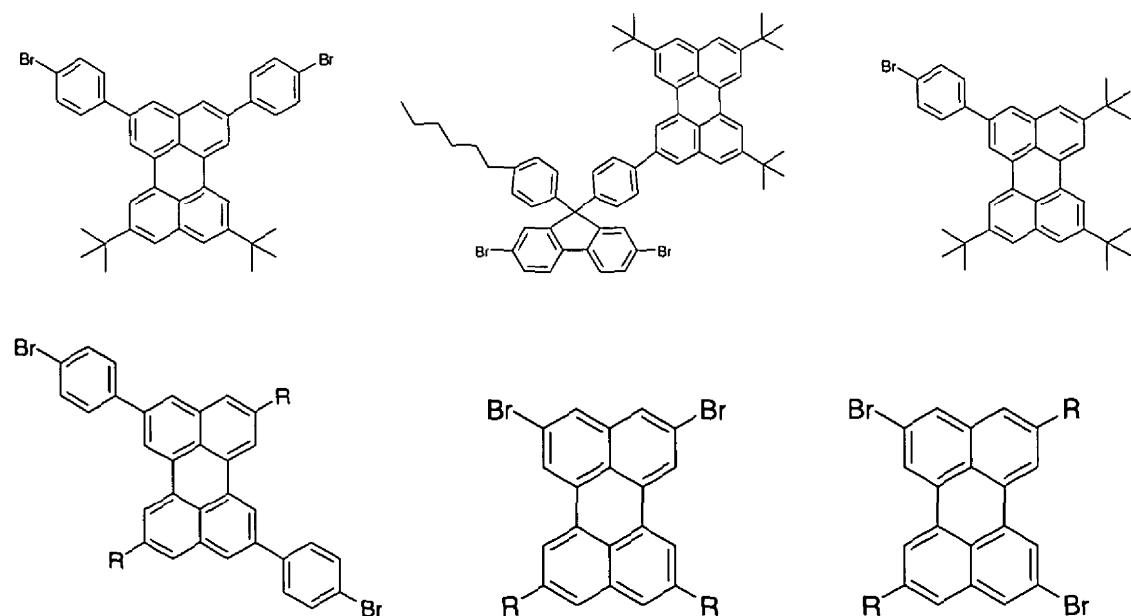
ポリマーは、好ましくは線状ポリマーであり、ペリレン末端基は、ポリマー鎖の一方または両方の端部に存在する。

【0092】

正孔輸送ポリマーを製造するのに適したペリレンモノマーの一部の例を下に示す：

【0093】

【化16】



30

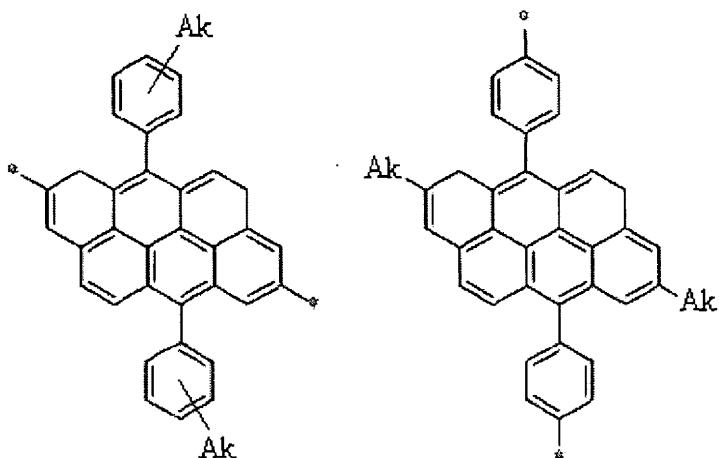
40

例となる三重項消光アンタントレン繰り返し単位には、以下のものが挙げられる：

【0094】

50

【化17】



10

上式で、\*は、繰り返し単位をポリマー鎖の中に連結するための連結点を表し、Akは、アルキル、特に分枝鎖または直鎖C<sub>1-10</sub>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。

【0095】

三重項受け入れ単位は、1つの重合可能な基、例えば金属触媒クロスカップリング反応に関与することのできる脱離基、例えばハロゲンまたはボロン酸もしくはエステルで置換された化合物を、ポリマーの脱離基と反応させることにより、正孔輸送ポリマーの側基または末端基として得ることができる。

20

【0096】

あるいは、下に図示されるようにモノマーの置換基として側基を提供することにより、正孔輸送ポリマーの中に側基を組み込むことができる：

【0097】

【化18】

PG - 重合可能単位 - PG



三重項吸収単位

30

上式で、PGは、上記のような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。

【0098】

広範囲にわたるさらなる繰り返し単位がポリマーに存在してよく、例となるさらなるポリマーの繰り返し単位を以下に記載する。

【0099】

正孔輸送繰り返し単位

40

適した正孔輸送繰り返し単位は、アノードの仕事関数の約0.5eV以内、約0.3eV以内であってよいHOMO準位、あるいはアノードと正孔輸送層（例えば正孔注入層など）との間の層の仕事関数またはHOMO準位を、素子の正孔輸送層にもたらす単位であり得る。正孔輸送繰り返し単位は、アノードの、またはアノードと正孔輸送層との間のHOMO準位よりも浅い（すなわち、真空に近い）HOMO準位を正孔輸送ポリマーにもたらすことができる。正孔輸送ポリマーは、正孔輸送層から発光層への十分な正孔輸送をもたらすために、発光層のHOMOの約0.3eV以内のHOMO準位を正孔輸送層にもたらすことができる。正孔輸送ポリマーのHOMO準位は、例えば、サイクリックボルタントメトリーによって測定することができる。

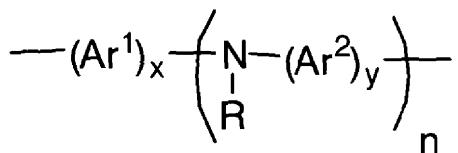
【0100】

50

例となるポリマーの正孔輸送繰り返し単位としては、アリールアミン繰り返し単位、特に式(V)の繰り返し単位が挙げられる：

【0101】

【化19】



(V)

10

上式で、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、出現ごとに、独立に、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基から選択され、 $n$  は、1以上、好ましくは1または2であり、 $R$  はHであるかまたは置換基、好ましくは置換基であり、 $x$  および  $y$  は、各々独立に、1、2または3である。

【0102】

「アリール(エン)」および「ヘテロアリール(エン)」は、本明細書において、それぞれ、縮合および非縮合アリール基の両方と、縮合および非縮合ヘテロアリール基の両方が含まれる。

【0103】

$R$  は、好ましくはアルキル、 $\text{Ar}^3$ 、または  $\text{Ar}^3$  基の分枝鎖または直鎖、例えば - ( $\text{Ar}^3$ )<sub>r</sub> であり、 $\text{Ar}^3$  は、出現ごとに、独立に、アリールまたはヘテロアリールから選択され、 $r$  は、少なくとも1で、1、2または3であってもよい。

20

【0104】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  および  $\text{Ar}^3$  のいずれかは、独立に、1個以上の置換基で置換されてよい。好ましい置換基は、以下から成る基  $R^3$  から選択される：

アルキル(1以上の隣接していないC原子は、O、S、置換N、C=Oおよび-COO-)で置き換えることができ、前記アルキル基の1以上のH原子は、Fまたは1以上の基  $R^4$  で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールで置き換えることができる)、

30

1以上の基  $R^4$  で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、

$\text{NR}^5_2$ 、 $\text{OR}^5$ 、 $\text{SR}^5$ 、

フッ素、ニトロおよびシアノ；

この際、各々の  $R^4$  は、独立に、1以上の隣接していないC原子を、O、S、置換N、C=Oおよび-COO-で置き換えることのできるアルキルであり、前記アルキル基の1以上のH原子はFで置き換えることができ、各々の  $R^5$  は、独立に、アルキルおよび1以上のアルキル基で置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールからなる群から選択される。

【0105】

$R$  は、例えば下記のような架橋性基を含んでよい。

40

【0106】

式(V)の繰り返し単位中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基によって連結され得る。好ましい二価の連結原子および基としては、O、S；置換N；および置換Cが挙げられる。

【0107】

存在する場合、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  または二価連結基の置換Nまたは置換Cは、独立に、出現ごとに、それぞれ、 $\text{R}^6$  がアルキルまたは置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールである、 $\text{NR}^6$  または  $\text{CR}^6_2$  であり得る。アリール基またはヘテロアリール基  $\text{R}^6$  の随意の置換基は、 $\text{R}^4$  または  $\text{R}^5$  から選択され得る。

【0108】

50

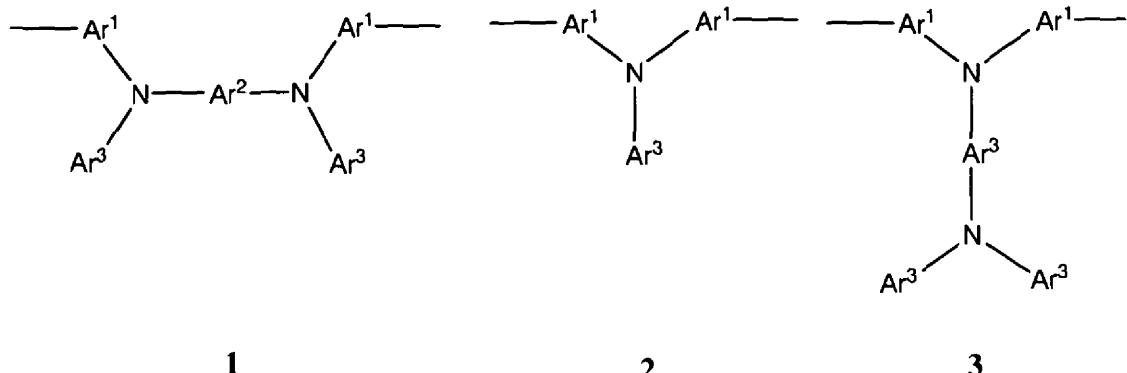
1つの好ましい配置では、Rは、Ar<sup>3</sup>であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>の各々は、独立に、1以上のC<sub>1-20</sub>アルキル基で置換されていてもよい。

## 【0109】

式1を満たす特に好ましい単位としては、式1～3の単位が挙げられる：

## 【0110】

## 【化20】



10

20

30

上式で、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、上に定義される通りであり；Ar<sup>3</sup>は、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリールである。存在する場合、Ar<sup>3</sup>の好ましい置換基としては、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>に関して記載される置換基、特にアルキル基およびアルコキシ基が挙げられる。

## 【0111】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は、好ましくはフェニルであり、その各々は、独立に、上記の1個以上の置換基で置換されてよい。

## 【0112】

もう一つ的好ましい配置では、式(V)のアリール基またはヘテロアリール基は、フェニルであり、各々のフェニル基は、1以上のアルキル基で置換されていてもよい。

## 【0113】

もう一つ的好ましい配置では、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は、フェニルであり、その各々は、1以上のC<sub>1-20</sub>アルキル基で置換されてよく、r=1である。

## 【0114】

もう一つ的好ましい配置では、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>はフェニルであり、その各々は、1以上のC<sub>1-20</sub>アルキル基で置換されてよく、Rは、各々のフェニルが1以上のアルキル基で置換されてよい3,5-ジフェニルベンゼンである。

## 【0115】

さらにもう一つ的好ましい配置では、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は、フェニルであり、その各々は、1以上のC<sub>1-20</sub>アルキル基で置換されてよく、r=1であり、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、OまたはS原子によって連結されている。

## 【0116】

さらにもう一つ的好ましい配置では、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は、フェニルであり、その各々は、1以上のC<sub>1-20</sub>アルキル基で置換されてよく、r、xおよびyは全て1であり、n=2であり、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、OまたはS原子によって連結されている。

## 【0117】

さらなる繰り返し単位

置換されていてもよい2,6-アントラセン繰り返し単位に加えて、ポリマーは、別の置換されていてもよいアリーレン繰り返し単位または置換されていてもよいヘテロアリーレン繰り返し単位をさらに含むことができる。例となるアリーレン繰り返し単位は、例えば、Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750に開示され、それには、J. Appl. Phys. 1996, 79, 934に開示される1,4-フェニレ

40

50

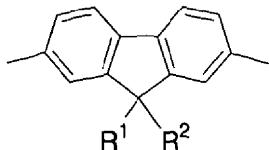
ン繰り返し単位；欧洲特許第0842208号に開示されるフルオレン繰り返し単位；例えば、Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020に開示されるインデノフルオレン繰り返し単位；および、例えば、欧洲特許第0707020号に開示されるスピロフルオレン繰り返し単位が含まれる。これらの繰り返し単位の各々は、置換されていてもよい。置換基の例としては、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルまたはアルコキシなどの可溶化基；フッ素、ニトロまたはシアノなどの電子吸引基；およびポリマーのガラス転移温度(Tg)を上昇させる置換基が挙げられる。

## 【0118】

特に好ましいアリーレン繰り返し単位は、置換されていてもよい2,7結合フルオレン、最も好ましくは式IVの繰り返し単位を含む：

## 【0119】

## 【化21】



(IV)

上式で、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、独立にHまたは置換基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、連結されて環を形成することができる。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、好ましくは、水素；1以上の隣接していないC原子を、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えることのできる、置換されていてもよいアルキル；置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、特に1以上のアルキル基で置換されているアリールもしくはヘテロアリール、例えばC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル；および、置換されていてもよい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<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルキル(alkyl)、例えばC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、またはアリール、特にフェニル、基を含む。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、各々、独立に、アリールもしくはヘテロアリール基の線状もしくは分枝鎖を含んでよく、それらの基の各々、例えば上記の式(Ar<sup>3</sup>)<sub>r</sub>の基は、独立に置換されてよい。

## 【0120】

R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>がアリールまたはヘテロアリールを含む場合、好ましい随意の置換基としては、1以上の隣接していないC原子を、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えることのできるアルキル基が挙げられる。

## 【0121】

R<sup>1</sup>及び/またはR<sup>2</sup>は、例えば下記のような架橋性基を含んでよい。架橋性基は、スペーサー基、例えば1以上の隣接していないC原子がO、S、N、C=Oおよび-C(=O)O-で置換されていてよい、置換されていてもよいアルキル基によって、フルオレン単位から一定間隔に置かれてよい。

## 【0122】

置換基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>以外の、フルオレン単位の随意の置換基は、1以上の隣接していないC原子を、O、S、N、C=Oおよび-COO-で置き換えることのできるアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロアリール、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ことが好ましい。

## 【0123】

## 架橋性基および繰り返し単位

架橋性繰り返し単位は、例えば式(IV)および(V)の繰り返し単位に関して上に具体的に記載されるように、架橋性基で置換された前述の繰り返し単位のいずれか1つとして提供され得る。適した架橋性基としては、置換されていてもよいアクリレート基または

10

20

30

40

50

ビニル基などの架橋性二重結合を含む基、特に末端(=CH<sub>2</sub>)二重結合、置換(縮合を含む)されていてもよいオキセタンおよび置換(縮合を含む)されていてもよいシクロブタン、例えばベンゾシクロブタンを含む基が挙げられる。

#### 【0124】

##### 重合方法

共役電荷輸送ポリマーの作製に好ましい方法は、金属錯体触媒の金属原子が、アリールもしくはヘテロアリール基とモノマーの脱離基の間に挿入される「金属挿入」を含む。例となる金属挿入法は、例えば、国際公開第00/53656号に記載されるスズキ重合、および、例えば、T.Yamamoto, 「Electricaly Conducting And Thermally Stable - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes」, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205に記載されるヤマモト重合である。ヤマモト重合の場合、ニッケル錯体触媒が使用され、スズキ重合の場合、パラジウム錯体触媒が使用される。  
10

#### 【0125】

例えば、ヤマモト重合による線状ポリマーの合成では、2個の反応性ハロゲン基を有するモノマーが使用される。同様に、スズキ重合の方法によれば、少なくとも1個の反応性基は、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、もう一方の反応性基は、ハロゲンである。好ましいハロゲンは、塩素、臭素およびヨウ素であり、最も好ましくは臭素である。  
20

#### 【0126】

したがって、本願を通じて説明される繰り返し単位は、適した脱離基を担持するモノマーから誘導されることが理解されるであろう。同様に、末端基または側基は、適した脱離基の反応によってポリマーに結合させることができる。

#### 【0127】

スズキ重合は、レギオレギュラー、ブロックおよびランダム共重合体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共重合体は、一方の反応性基がハロゲンであり、もう一方の反応性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、ブロックまたはレギオレギュラー(特にAB)共重合体は、第1のモノマーの両方の反応性基がホウ素であり、第2のモノマーの両方の反応性基がハロゲンである場合に調製することができる。  
30

#### 【0128】

ハロゲン化物の代替物として、金属挿入に関与する能力のあるその他の脱離基としては、トシレート、メシレートおよびトリフレートを含む基が挙げられる。

#### 【0129】

##### 発光層

発光層での使用に適した発光材料としては、小分子、ポリマーおよびデンドリマー材料、ならびにその組成物が挙げられる。層3での使用に適した発光ポリマーとしては、共役ポリマー、例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン)などの置換されていてもよいポリ(アリーレンビニレン)および、置換されていてもよいポリアリーレン、例えば：ポリフルオレン、特に、2,7結合9,9ジアルキルポリフルオレンまたは2,7結合9,9ジアリールポリフルオレン；ポリスピロフルオレン、特に2,7結合ポリ-9,9-スピロフルオレン；ポリインデノフルオレン、特に2,7結合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置換ポリ-1,4-フェニレンなどが挙げられる。そのようなポリマーは、例えば、Adv.Mater.2000 12(23)1737-1750およびその中の参考文献に開示される通りである。  
40

#### 【0130】

本発明に従う素子中の発光材料として使用するためのポリマーは、上記のような置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位、特に上記の式(IV)  
50

) のフルオレン繰り返し単位から選択される繰り返し単位を含んでよい。

**【0131】**

発光ポリマー、特に青色発光ポリマーは、上記のような置換されていてもよいアリーレンもしくはヘテロアリーレン繰り返し単位、およびアリールアミン繰り返し単位、特に上記のような式(Ⅴ)の繰り返し単位を含んでよい。

**【0132】**

発光層は、発光材料だけで構成されてもよいし、この材料を1以上のさらなる材料と組み合わせて含んでもよい。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してもよいし、あるいは、例えば、国際公開第99/48160号に開示されるように、正孔および/または電子輸送材料と共有結合させてもよい。

10

**【0133】**

発光共重合体は、例えば、国際公開第00/55927号および米国特許第6353083号に開示されるように、発光領域と、正孔輸送領域および電子輸送領域のうちの少なくとも1つ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うちの一方しか設けられていない場合、エレクトロルミネッセンス領域は、正孔輸送および電子輸送機能性のもう一方も提供することができる。例えば、上記のようなアミン単位は、正孔輸送も発光機能性も提供することができる。発光繰り返し単位および正孔輸送繰り返し単位と電子輸送繰り返し単位の一方または両方を含む発光共重合体は、前記単位を、米国特許6353083号のようにポリマー主鎖中に、またはポリマー主鎖から垂下するポリマー側基に設けることができる。

20

**【0134】**

発光層は、ホスト材料および少なくとも1つの発光ドーパントを含んでよい。ホスト材料は、ドーパントの不在下で光自身を放つ、上記のような材料であり得る。ホスト材料およびドーパントを1つの素子で使用する場合、ドーパントだけが発光してもよい。あるいは、ホスト材料および1以上のドーパントが発光してもよい。白色光は、複数の光源からの発光、例えば、ホストと1以上のドーパントの両方からの発光または複数のドーパントからの発光によって生成することができる。

**【0135】**

蛍光発光ドーパントの場合、一重項励起子をホスト材料から蛍光発光ドーパントへ移動させることができるように、ホスト材料の一重項励起状態のエネルギー準位(S<sub>1</sub>)は、蛍光発光ドーパントのエネルギー準位よりも高くなければならない。同様に、リン光発光ドーパントの場合には、三重項励起子をホスト材料から蛍光発光ドーパントに移動させることができるように、ホスト材料の三重項励起状態のエネルギー準位(T<sub>1</sub>)は、リン光発光ドーパントのエネルギー準位よりも高くなければならない。

30

**【0136】**

発光ドーパントは、ホスト材料と物理的に混合してもよいし、発光ドーパントと電荷輸送材料の結合に関して上に記載されるものと同じ方法で、ホスト材料と化学結合させてよい。適した発光ドーパントは、以下により詳細に記載される。

**【0137】**

発光層は、パターニングされていてもパターニングされていなくてもよい。パターニングされていない層を含む素子は、例えば照明源として使用することができる。白色発光素子はこの目的に特に適している。パターニングされた層を含む素子は、例えば、アクティブ・マトリックス・ディスプレイであってもよいし、パッシブ・マトリックス・ディスプレイであってもよい。アクティブ・マトリックス・ディスプレイの場合、パターニングされたエレクトロルミネッセンス層は、パターニングされたアノード層およびパターニングされていないカソード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、アノード層は、平行なストライプ状のアノード材料、ならびにアノード材料に垂直に配置された平行なストライプ状のエレクトロルミネッセンス材料およびカソード材料で形成され、この際、ストライプ状のエレクトロルミネッセンス材料およびカソード材料は、一般に、フォトリソグラフィによって形成されるストライプ状の絶縁材料(「カソ

40

50

ードセパレータ」)によって分離されている。

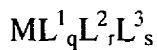
【0138】

発光ドーパント

発光層において蛍光またはリン光発光ドーパントとして使用することのできる材料としては、置換されてもよい式(III)の錯体：

【0139】

【化22】



(III)

10

を含む金属錯体が挙げられ、

上式で、Mは、金属であり；L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>の各々は、配位基であり；qは、整数であり；rおよびsは、各々独立に0または整数であり；(a·q)+(b·r)+(c·s)の合計は、Mで利用可能な配位座の数に等しい。上式で、aは、L<sup>1</sup>の配位座の数であり、bは、L<sup>2</sup>の配位座の数であり、cは、L<sup>3</sup>の配位座の数である。

【0140】

重元素Mは、強いスピン軌道カップリングを誘導して、急速な項間交差および三重項またはそれよりも高い状態からの発光(リン光)を可能にする。適した重金属Mとしては：

20

- ランタニド金属、例えばセリウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ツリウム、エルビウムおよびネオジムなど；ならびに

- d - ブロック金属、特に2列および3列のもの、すなわち、39~48番および72~80番の元素、特にルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金。イリジウムが特に好ましい。

【0141】

f - ブロック金属に適した配位基には、酸素供与系または窒素供与系、例えばカルボン酸、1,3-ジケトナート、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノールおよびイミノアシリ基を含むシッフ塩基などが含まれる。公知のように、発光ランタニド金属錯体は、金属イオンの第一励起状態よりも高い三重項励起エネルギー準位を有する増感基(群)を必要とする。発光は、金属のf-f遷移から生じるので、発光色は金属の選択によって決定される。鋭い発光は通常狭く、ディスプレイ用途に有用な純色の発光をもたらす。

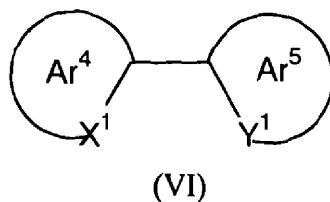
30

【0142】

d - ブロック金属は、三重項励起状態からの発光に特に適している。これらの金属は、ポルフィリンまたは式(IV)の二座配位子などの炭素供与体または窒素供与体と有機金属錯体を形成する：

【0143】

【化23】



40

上式で、Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>は、同じであっても異なっていてもよく、独立に、置換されてもよいアリールもしくはヘテロアリールから選択され；X<sup>1</sup>およびY<sup>1</sup>は、同じであっても異なっていてもよく、独立に、炭素または窒素から選択され；Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>は、縮合していてよい。X<sup>1</sup>が炭素であり、Y<sup>1</sup>が窒素である配位子が特に好ましい。

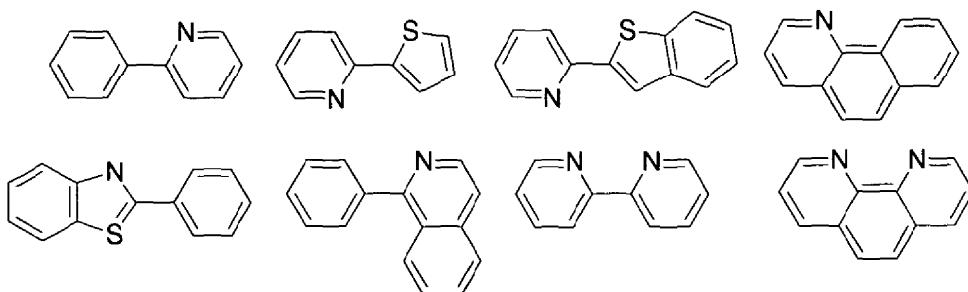
【0144】

二座配位子の例を下に示す。

50

【 0 1 4 5 】

【化 2 4 】



10

20

$\text{Ar}^4$  および  $\text{Ar}^5$  の各々は、1 個以上の置換基を有することができる。これらの置換基の 2 個以上を連結させて、環、例えば芳香環を形成することができる。特に好ましい置換基としては、国際公開第 02/45466 号、同第 02/44189 号、米国特許出願公開第 2002-117662 号および同第 2002-182441 号に開示されるような、錯体の発光をブルーシフトさせるために使用することができるフッ素またはトリフルオロメチル；特開 2002-324679 号に開示されるようなアルキル基またはアルコキシ基；国際公開第 02/81448 号に開示されるような、発光材料として使用された場合に錯体への正孔輸送を助けるために使用することのできるカルバゾール；欧州特許第 1245659 号に開示されるような、さらなる基の付着のための配位子を官能化する働きをすることができる臭素、塩素またはヨウ素；ならびに、国際公開第 02/66552 号に開示されるような、金属錯体の溶液処理性を獲得または向上させるために使用することのできるデンドロンが挙げられる。

【 0 1 4 6 】

発光デンドリマーは、一般に 1 以上のデンドロンと結合した発光コアを含み、この際、各々のデンドロンは、1 つの分岐点および 2 以上の樹枝状の分岐を含む。好ましくは、デンドロンは、少なくとも部分的に共役し、コアおよび樹状分岐のうちの少なくとも 1 つは、アリールもしくはヘテロアリール基を含む。

【 0 1 4 7 】

d - ブロック元素とともに使用するのに適したその他の配位子としては、ジケトナート、特にアセチルアセトナート (acac)；トリアリールホスフィンおよびピリジンが挙げられ、その各々が置換されていてよい。

30

【 0 1 4 8 】

主族金属錯体は、配位子に基づく発光、または電荷移動発光を示す。これらの錯体に関して、発光色は、配位子ならびに金属の選択によって決定される。

【 0 1 4 9 】

広い範囲の蛍光低分子量金属錯体が公知であり、有機発光素子において実証されている [ 例えば、Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48、米国特許第 5,150,006 号、同第 6,083,634 号および同第 5,432,014 号参照 ]。二価もしくは三価金属に適した配位子としては：例えば酸素 - 窒素もしくは酸素 - 酸素供与性原子をもつオキシノイド、通常、置換基酸素原子をもつ環窒素原子、または置換基酸素原子をもつ置換基窒素原子もしくは酸素原子、例えば 8 - ヒドロキシキノレートおよびヒドロキシキノキサリノール - 10 - ヒドロキシベンゾ (h) キノリナト (II) など、ベンザゾール (III)、シップ塩基、アゾインドール、クロモン誘導体、3 - ヒドロキシフラボン、ならびにカルボン酸、例えばサリシラトアミノカルボキシレートおよびエステルカルボキシレートなどが挙げられる。随意の置換基としては、発光色を変更することのできる (ヘテロ) 芳香環上のハロゲン、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリールまたはヘテロアリールが挙げられる。

40

【 0 1 5 0 】

50

## さらなる層

OLEDは、アノードとカソードの間に正孔輸送層3および発光層4以外の層を含むことができ、その例は下に記載される。

### 【0151】

導電性有機材料または無機材料から形成することのできる、導電性正孔注入層を、アノードから半導体ポリマーの1または複数の層への正孔注入を支援するために、アノードと発光層の間に設けることができる。ドープされた有機正孔注入材料の例としては、置換されてもよい、ドープされたポリ(エチレンジオキシチオフェン)(P E D T)、特に欧洲特許第0901176号および同第0947123号に開示されるポリスチレンスルホネート(P S S)などの電荷平衡化ポリ酸でドープされたP E D T、ポリアクリル酸またはフッ素化スルホン酸、例えばNafion(登録商標)；米国特許第5723873号および同第5798170号に開示されるポリアニリン；ならびに、置換されてもよいポリチオフェンまたはポリ(チエノチオフェン)が挙げられる。導電性無機材料の例としては、遷移金属酸化物、例えばJournal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753に開示されるV O x、M o O xおよびR u O xなどが挙げられる。

10

### 【0152】

1以上のさらなる電荷輸送層または電荷ブロッキング層、例えばさらなる正孔輸送層、1以上の電荷輸送層、1以上の電子ブロッキング層および1以上の正孔ブロッキング層を設けてもよい。

20

### 【0153】

#### カソード

カソード5は、エレクトロルミネッセンス層への電子の注入を可能にする仕事関数を有する材料から選択される。カソードと発光層の発光材料との間の有害な相互作用の可能性(特にカソードと発光層が直接接触している場合)などのその他の要因が、カソードの選択に影響を及ぼす。カソード5は、アルミニウムの層などの単一材料で構成されてよい。あるいは、カソードは、複数の金属、例えば国際公開第98/10621号に開示されるようなカルシウムおよびアルミニウムなどの低仕事関数材料と高仕事関数材料からなる二層；国際公開第98/57381号、App1.Phys.Lett.2002,81(4),634および国際公開第02/84759号に開示されるような元素バリウム；あるいは、電子の注入を助けるための金属化合物の薄層、特にアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物またはフッ化物、例えば国際公開第00/48258号に開示されるようなフッ化リチウムの薄層；App1.Phys.Lett.2001,79(5),2001に開示されるようなフッ化バリウム；および酸化バリウムを含んでよい。素子への電子の効率的な注入をもたらすために、カソードは、好ましくは3.5eV未満、より好ましくは3.2eV未満、最も好ましくは3eV未満の仕事関数を有する。金属の仕事関数は、例えば、Michaelson,J.App1.Phys.48(11),4729,1977において見出すことができる。

30

### 【0154】

カソードは、不透明であっても透明であってもよい。透明なカソードは、アクティブ・マトリックス素子に特に有利である。それはかかる素子において透明なアノードを通した発光が、発光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遮られるためである。透明なカソードは、透明となるのに十分な薄さの電子注入材料の層を含む。一般に、この層の側面の導電率は、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な導電性材料のより厚い層と組み合わせて使用される。

40

### 【0155】

透明なカソード素子は、透明なアノードを有する必要はなく(当然ながら、完全に透明な素子が望まれる場合は除く)、そのため、底部の発光素子に使用される透明なアノードが、アルミニウムの層などの反射性材料の層で置き換えられるか、または補われてよいこ

50

とは、当然理解される。透明なカソード素子の例は、例えば、英国特許第 2 3 4 8 3 1 6 号に開示されている。

### 【 0 1 5 6 】

#### 封止

O L E D 素子は、水分および酸素に対して敏感な傾向がある。したがって、水分および酸素が素子中に侵入するのを防ぐために、基板は、良好なバリア特性を有することが好ましい。基板は、一般にガラスであるが、特に素子の柔軟性が望ましい場合は、代わりとなる基板を使用してもよい。例えば、基板は、交互になったプラスチック層とバリア層からなる基板を開示する米国特許第 6 2 6 8 6 9 5 号にあるようなプラスチックかまたは欧州特許第 0 9 4 9 8 5 0 号に開示される薄いガラスとプラスチックの積層体を含んでよい。

10

### 【 0 1 5 7 】

素子は、水分および酸素の侵入を防ぐために封止材（図示せず）で封止されることが好ましい。適した封止材には、ガラスシート、適したバリア特性を有するフィルム、例えば二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素または例えば、国際公開第 0 1 / 8 1 6 4 9 号に開示されるようなポリマーと誘電体を交互に積み重ねたものなど、あるいは、例えば、国際公開第 0 1 / 1 9 1 4 2 号に開示されるような気密容器が挙げられる。透明なカソード素子の場合には、一酸化ケイ素または二酸化ケイ素などの透明な封止層をミクロンレベルの厚さに堆積することができるが、1つの好ましい実施形態では、そのような層の厚さは、20~300 nm の範囲内である。基板または封止材を透過し得るいずれの大気中の水分および／または酸素も吸収するためのゲッター材料を基板と封止材の間に配置してもよい。

20

### 【 0 1 5 8 】

#### 溶液処理

正孔輸送層 3 および発光層 4 は、真空蒸着および溶媒中の溶液からの堆積を含む、任意のプロセスによって堆積させることができる。

### 【 0 1 5 9 】

正孔輸送ポリマーを堆積させて正孔輸送層 3 を形成する際、正孔輸送ポリマーの架橋性繰り返し単位を架橋させて、ポリマーを実質的に不溶性にし、それにより、発光層 5 を堆積させるために使用した溶媒によって正孔輸送ポリマーを実質的に溶解せずに、溶液処理法により発光層 5 を形成させる。架橋性繰り返し単位は、任意の適した手段、例えば UV 照射または加熱によって架橋させることができる。

30

### 【 0 1 6 0 】

正孔輸送層 3 および発光層 4 の一方または両方がポリアリーレン、例えばポリフルオレンなどを含む場合、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- もしくはポリ- アルキルベンゼンが含まれる。特に好ましい溶液堆積技法には、印刷およびコーティング技法、好ましくはスピンドルコートやインクジェット印刷が含まれる。

### 【 0 1 6 1 】

スピンドルコートは、発光材料のパターニングが不必要的素子、例えば照明用途または単純なモノクロ分割ディスプレイに特に適している。

40

### 【 0 1 6 2 】

インクジェット印刷は、高情報量ディスプレイ、特にフルカラーディスプレイに特に適している。第 1 の電極の上にパターニングされた層を設け、一色（モノクロ素子の場合）または多色（マルチカラー、特にフルカラー素子の場合）印刷用のウェルを規定することによって、素子にインクジェット印刷することができる。パターニングされた層は、一般に、例えば、欧州特許第 0 8 8 0 3 0 3 号に記載されるように、ウェルを規定するようにパターニングされたフォトレジストの層である。

### 【 0 1 6 3 】

ウェルの代わりの方法として、パターニングされた層の内部に規定されたチャネルにインクを印刷してもよい。特に、フォトレジストをパターニングすると、ウェルとは違って

50

、複数の画素の上にまたがり、チャネル端で開閉することのできるチャネルを形成することができる。

#### 【0164】

その他の溶液堆積技法としては、浸漬コーティング、ロール印刷およびスクリーン印刷が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0165】

##### モノマー合成

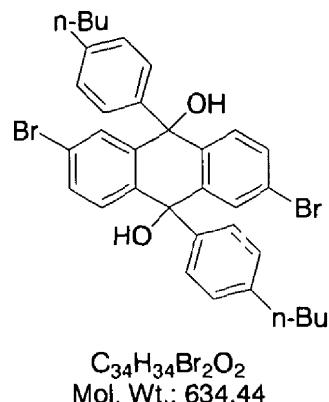
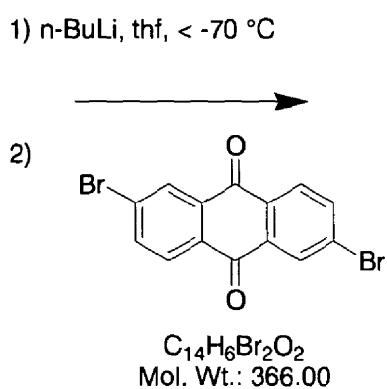
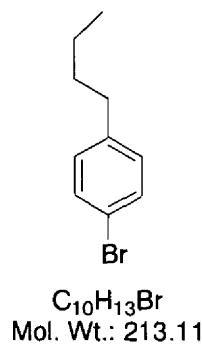
三重項消光モノマーは、以下のプロセスに従って、例えば、T C I Europeより入手可能なジブロモアントラキノンから始めて調製することができる。

10

#### 【0166】

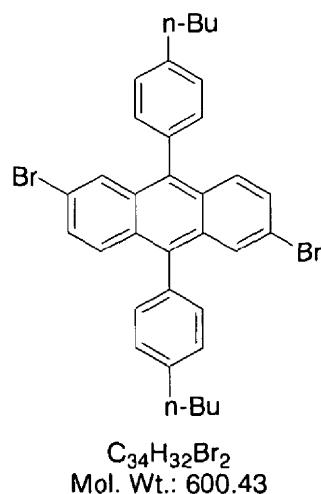
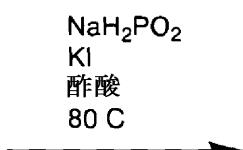
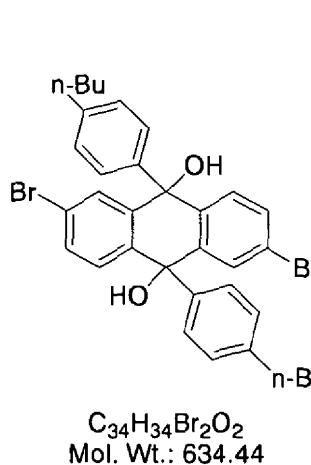
#### 【化25】

##### 段階1



20

##### 段階2



30

モノマー1

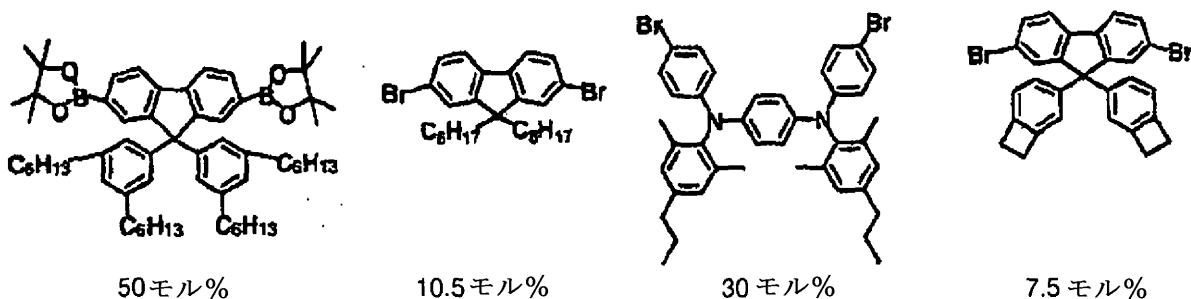
40

##### ポリマー実施例1

正孔輸送ポリマーは、国際公開第00/53656号に記載されるようにスズキ重合によって、以下のモノマーと2モル%のモノマー1の重合により形成した。

#### 【0167】

## 【化 2 7】



10

このポリマーの重量平均分子量は 458,000、数平均分子量は 96,000 であった。

## 【0168】

## 比較ポリマー 1

比較目的のため、2 モル% のモノマー 1 を 2 モル% の 2,7 - ジブロモ - 9,9 - ジオクチルフルオレンに置き換えたことを除いて、同じポリマーを形成した。

## 【0169】

## 素子実施例 1

次の構造を有する有機発光素子を形成した：

I T O / H I L / H T L / L E / カソード

上式で、H I L は、正孔注入材料を含む正孔注入層であり、H T L は、ポリマー実施例 1 を約 20 nm の厚さにスピンコーティングすることにより形成した正孔輸送層であり；L E は、約 70 nm の厚さに形成した、赤色リン光材料とブレンドした式 (IV) のフルオレン繰り返し単位ならびに式 (V) の青色および緑色発光アミン繰り返し単位を含む発光ポリマーを含む白色発光層であり；カソードは、約 5 nm までの厚さの金属フッ化物、アルミニウム (約 200 nm) および銀 (約 100 nm) の三層構造を含む。

20

## 【0170】

比較目的のため、比較ポリマー 1 をポリマー実施例 1 の代わりに用いることを除いて、比較素子 1 を上記のように形成した。結果を下の表に要約する。表中で、T80 は、素子の輝度が定電流でその初期値の 80 % に低下するまでの時間であり、CIE (x, y) は、CIE 1931 色空間色度図上の座標である。

30

## 【0171】

## 【表 1】

	素子実施例 1	比較素子 1
T80	716	463
CIE(x,y)	(0.315, 0.320)	(0.289, 0.321)

素子の T80 は、2,6 - アントラセン繰り返し単位をポリマーに含めることによって、約 50 % 増加する。さらに、2,6 - アントラセン繰り返し単位の蛍光から生じる光が正孔輸送層から放射されるが、全体的に素子から放射される色の変化はごくわずかである。

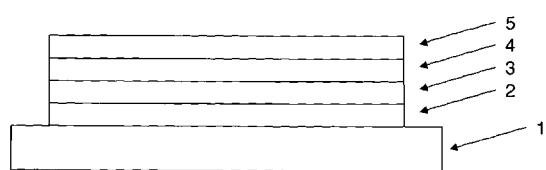
40

## 【0172】

本発明を、具体的な例となる実施形態に関して説明したが、本明細書に開示される特徴の様々な修正、変更および / または組合せは、以下の特許請求の範囲に示される発明の範囲から逸脱することなく、当業者に明らかであることは当然理解される。

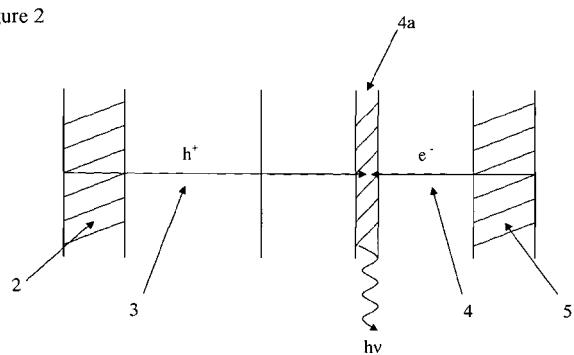
【図1】

Figure 1



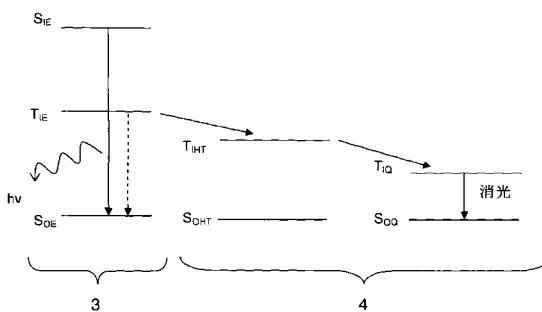
【図2】

Figure 2



【図3】

Figure 3



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2011/001488									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01L51/00 ADD.											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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											
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 998 045 A (CHEN WEIDONG [US] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application column 5, line 30 - line 40; example 6 column 4, line 35 - line 62; example 3 ----- WO 2010/028725 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PAN JUNYOU [DE]) 18 March 2010 (2010-03-18) Device 2; page 47, line 10 - line 35; example 6; table 3 page 44, line 10 - line 35; example 1; compounds M1,M2,M3 ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1-16</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5 998 045 A (CHEN WEIDONG [US] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application column 5, line 30 - line 40; example 6 column 4, line 35 - line 62; example 3 ----- WO 2010/028725 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PAN JUNYOU [DE]) 18 March 2010 (2010-03-18) Device 2; page 47, line 10 - line 35; example 6; table 3 page 44, line 10 - line 35; example 1; compounds M1,M2,M3 ----- -/-	1-16	X		1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 5 998 045 A (CHEN WEIDONG [US] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application column 5, line 30 - line 40; example 6 column 4, line 35 - line 62; example 3 ----- WO 2010/028725 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PAN JUNYOU [DE]) 18 March 2010 (2010-03-18) Device 2; page 47, line 10 - line 35; example 6; table 3 page 44, line 10 - line 35; example 1; compounds M1,M2,M3 ----- -/-	1-16									
X		1-16									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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  5 April 2012	Date of mailing of the international search report  16/04/2012										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Parashkov, Radoslav										

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2011/001488
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 288 276 A1 (EASTMAN KODAK CO [US]) 5 March 2003 (2003-03-05) page 22; compound Polymer 37 page 17; compound Polymer 23 -----	17-31
A	WO 2005/005572 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; GOULDING MARK JOHN [GB]; THOMPSON MARCUS [GB];) 20 January 2005 (2005-01-20) the whole document -----	17-32

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/GB2011/001488

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 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:
  
  
  
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 No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

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

see additional sheet

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 fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.:

1-32

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.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ GB2011/ 001488

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-16

an organic light-emitting device comprising an anode, a cathode, a light-emitting layer between the anode and the cathode and a hole transporting layer between the anode and the light-emitting layer, wherein the hole transporting layer comprises a hole-transporting material having a triplet energy level, and a triplet-quenching unit having a triplet energy level that is lower than the triplet energy level of the hole-transporting material, with the proviso that the triplet-quenching unit does not comprise fullerene, wherein the hole-transporting material is a polymer comprising a repeat unit of formula (V) of present claim 6.

---

2. claims: 17-32

a polymer comprising an optionally substituted 2,6-linked anthracene repeat unit and an optionally substituted crosslinkable repeat unit.; and the method for forming a device using this polymer.

---

3. claim: 33

A polymer comprising an optionally substituted anthracene repeat unit and an optionally substituted repeat unit of the formula of present claim 33.

---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2011/001488

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5998045	A	07-12-1999	NONE		
WO 2010028725	A1	18-03-2010	CN 102150087 A		10-08-2011
			EP 2344928 A1		20-07-2011
			JP 2012502303 A		26-01-2012
			KR 20110083619 A		20-07-2011
			TW 201027286 A		16-07-2010
			US 2011163304 A1		07-07-2011
			WO 2010028725 A1		18-03-2010
EP 1288276	A1	05-03-2003	CN 1407054 A		02-04-2003
			EP 1288276 A1		05-03-2003
			JP 2003163088 A		06-06-2003
			KR 20030019123 A		06-03-2003
			US 2003082402 A1		01-05-2003
WO 2005005572	A1	20-01-2005	AT 385251 T		15-02-2008
			CN 1820062 A		16-08-2006
			DE 602004011615 T2		29-01-2009
			EP 1644460 A1		12-04-2006
			JP 2007527379 A		27-09-2007
			KR 20060034692 A		24-04-2006
			US 2007014934 A1		18-01-2007
			WO 2005005572 A1		20-01-2005

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(74)代理人 100119253

弁理士 金山 賢教

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(74)代理人 100129713

弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213

弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100143823

弁理士 市川 英彦

(74)代理人 230105223

弁護士 城山 康文

(72)発明者 ピロー, ジヨナサン

イギリス・ケンブリッジシャー・C B 2 3 · 6 D W、キャンボーン・ビジネス・パーク・ビルディング・2 0 2 0 、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付

(72)発明者 ハンフリーズ, マーテイン

イギリス・ケンブリッジシャー・C B 2 3 · 6 D W、キャンボーン・ビジネス・パーク・ビルディング・2 0 2 0 、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付

(72)発明者 キング, サイモン

イギリス・ケンブリッジシャー・C B 2 3 · 6 D W、キャンボーン・ビジネス・パーク・ビルディング・2 0 2 0 、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC21 DD73 DD78 DD79

4J032 CA04 CA12 CA32 CG03

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	<a href="#">JP2013546173A5</a>	公开(公告)日	2014-11-27
申请号	JP2013534373	申请日	2011-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 住友化学有限公司		
[标]发明人	ピロージヨナサン ハンフリーーズマーテイン キングサイモン		
发明人	ピロー,ジヨナサン ハンフリーーズ,マーテイン キング,サイモン		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/10 C08G61/12		
CPC分类号	H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/0095 H01L51/5016 H01L51/504 H01L2251/5376 C09K11/06 H01L33/02 H01L51/5052 H05B33/00 H01L51/5203 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C08G61/10 C08G61/12		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC21 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD79 4J032 /CA04 4J032/CA12 4J032/CA32 4J032/CG03		
代理人(译)	小野 诚 金山 贤教 安藤健二 市川英彦		
优先权	2010017626 2010-10-19 GB 2010017628 2010-10-19 GB		
其他公开文献	JP5981926B2 JP2013546173A		

**摘要(译)**

有机发光器件包括阳极，阴极，在阳极和阴极之间的发光层以及在阳极和发光层之间的空穴传输层。空穴传输层包括具有三重态能级的空穴传输材料和具有比空穴传输材料的三重态能级低的三重态能级的三重态淬灭单元。三重态淬灭单元包括多环芳族烃，例如2,6-蒽，9,10-蒽及其衍生物；蒽及其衍生物；二甲苯基及其衍生物，例如二苯乙烯基苯，二苯乙烯基联苯。,二苯乙烯，富勒烯，二苯并富烯，per，线性多烯(2-6个烯烃)和环状多烯，它们各自可以被一个或多个取代基取代。[选型图]图1