

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4773346号
(P4773346)

(45) 発行日 平成23年9月14日 (2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日 (2011.7.1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 13 (全 33 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)
 (65) 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)
 (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)
 審査請求日 平成19年7月6日 (2007.7.6)
 (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)

(73) 特許権者 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 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (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 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司

前置審査

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。

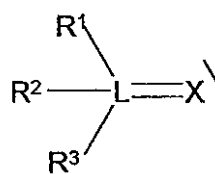
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

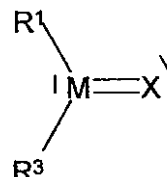
少なくとも1種の以下の式 (2) ~ (3) の化合物かまたは少なくとも1種の以下の式 (12) ~ (15)、(23) ~ (26)、(40) ~ (45) を含むマトリックス材料 A と、

発光可能であり、かつ適切な励起時に発光し、イリジウムおよび白金から選択される少なくとも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。

【化 1】



化学式 (2)



化学式 (3)

(ここで、記号および添字を以下のように定義する；

Xは、Oである；

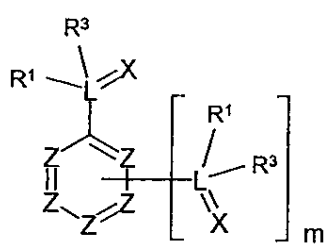
Lは、Pである；

Mは、Sである；

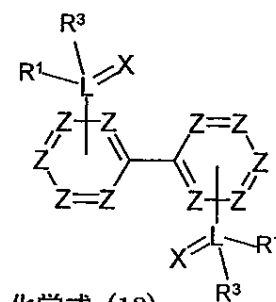
R¹、R²は各例で同一または異なるものであり、各々、1個から40個の炭素原子を有する、芳香族環構造もしくは芳香族複素環構造（1つまたはそれ以上の1個から40個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖の、または単環式、オリゴ環式もしくは多環式の、アルキル基で置換されていてもよい）であり；

R³は各例で同一または異なるものであり、1個から14個の炭素原子を有する、芳香族環構造もしくは芳香族複素環構造（1つまたはそれ以上の直鎖、分枝鎖の、または単環式、オリゴ環式もしくは多環式の、アルキル基で置換されていてもよい）である。）

【化 2 - 1】

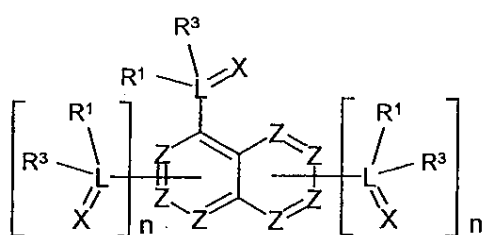


化学式 (12)

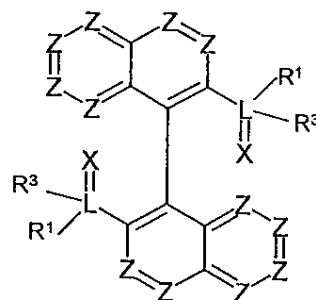


化学式 (13)

10

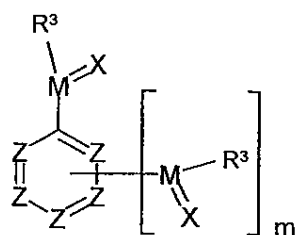


化学式 (14)

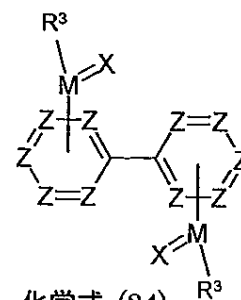


化学式 (15)

20

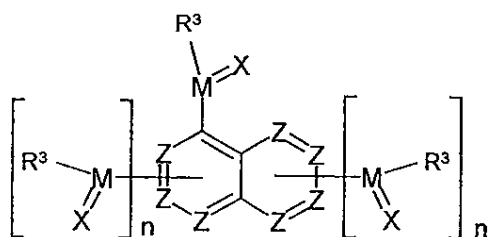


化学式 (23)

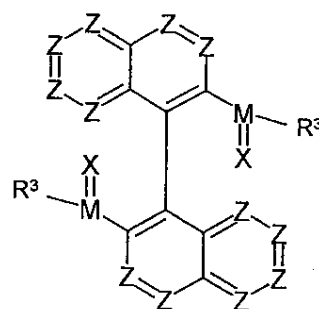


化学式 (24)

30



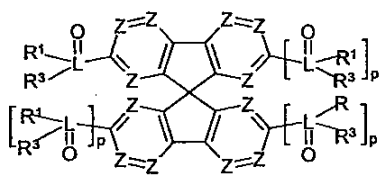
化学式 (25)



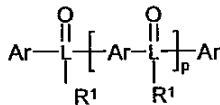
化学式 (26)

40

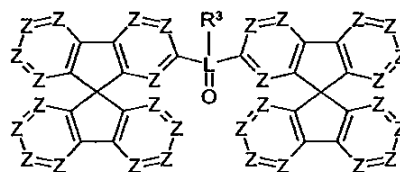
【化 2 - 2】



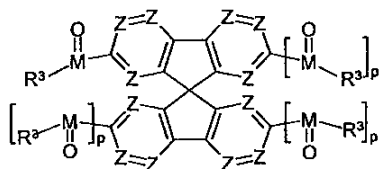
化学式 (40)



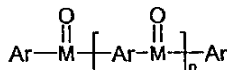
化学式 (41)



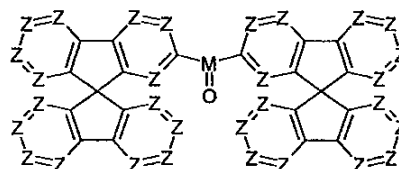
化学式 (42)



化学式 (43)



化学式 (44)



化学式 (45)

(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 P である；

M は各例で S である；

X は各例で O である；

Z は C R^1 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、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芳香族複素環構造 (1 つまたはそれ以上の C H_3 基で置換されていてもよい) である；

Ar は各例で同一または異なるものであり、4 個から 30 個の炭素原子を有する、1 価または 2 価の、芳香族環構造もしくは芳香族複素環構造 (1 つまたはそれ以上の C H_3 基で置換されていてもよい) である；

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；

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 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。

【請求項 3】

前記マトリックス材料 A は 70 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 3 のいずれか 1 項記載の混合物。

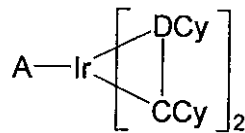
10

20

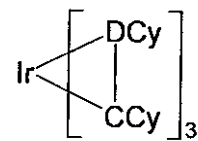
30

40

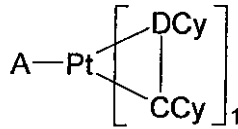
【化 3】



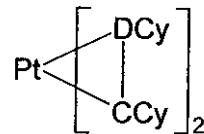
化学式 (49)



化学式 (50)



化学式 (51)



化学式 (52)

10

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；

20

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、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（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、芳香族環構造もしくは芳香族複素環構造（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；

30

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 5】

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式 (2) ~ (3)、(12) ~ (15)、(23) ~ (26)、(40) ~ (45) 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 4 のいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 6】

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 5 記載の混合物。

40

【請求項 7】

前記ポリマーはポリフルオレン、ポリスピロピフルオレン、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、ポリチオフェン、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 5 または 6 記載の混合物。

【請求項 8】

請求項 1 記載の少なくとも 1 種のマトリックス材料 A と、請求項 5 から 7 のいずれか 1 項記載の 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 9】

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 種の混合物を含む電子部品。

【請求項 10】

50

有機発光ダイオード（O L E D）、有機集積回路（O - I C）、有機電界効果トランジスタ（O F E T）、有機薄膜トランジスタ（O T F T）、有機太陽電池（O - S C）、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 9 記載の電子部品。

【請求項 1 1】

請求項 1 から 8 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 9 または 1 0 記載の電子部品。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 8 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 9 または 1 0 記載の電子部品。

10

【請求項 1 3】

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（O L E D）であることを特徴とする請求項 9 または 1 0 記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

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、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。

【0 0 0 3】

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。

30

40

【0 0 0 4】

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。

【0 0 0 5】

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 製のカラーラジオ、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。

【0 0 0 6】

50

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。

【 0 0 0 7 】

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。

【 0 0 0 8 】

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。

10

【 0 0 0 9 】

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。

【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

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。

20

【 0 0 1 2 】

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、O L E D 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。

30

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

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）。

【 0 0 1 5 】

2. 透明陽極（典型的にインジウム-スズ-オキサイド、ITO）。

【 0 0 1 6 】

40

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。

【 0 0 1 7 】

4. 1 層またはそれ以上の正孔輸送層（Hole Transport Layer = HTL）：典型的にトリアリ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（NaphDA TA）、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）。

【 0 0 1 8 】

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

50

）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（Q A））、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）ピフェニル（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。

10

【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】

20

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合金（例えば、Ca、Ba、Cs、Mg、Al、In、Mg/Ag）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OLEDでは、陽極は、5 eV以上のHOMOを有する、例えばAl/Ni/NiO_xまたはAl/Pt/PtO_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、Ca、Ba、Mg、Al、In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、ITO（インジウム-スズ-オキシド）、IZO（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。

30

【0026】

発光層（EML）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。

40

【0027】

上述の構造において、発光層（EML）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。

【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】

50

しかし、カルbazol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。

10

【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、従来技術を上回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。

【0031】

20

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、

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。

30

【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 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】

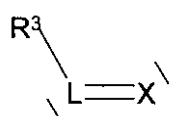
明確にするために、上および下で使用する記号“=”はL e w i s表示の意味で二重結合を表すことを述べる。

【0035】

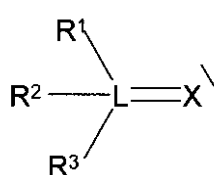
マトリックス材料Aは好ましくは化学式（1）から（4）の少なくとも1種の化合物である。

【化14】

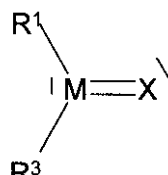
40



化学式 (1)



化学式 (2)



化学式 (3)



化学式 (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。

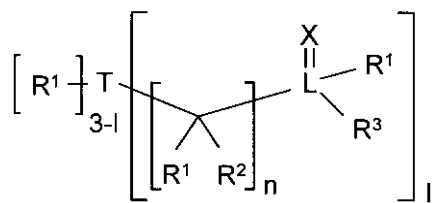
【0037】

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'-スピロピフルオレン、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。

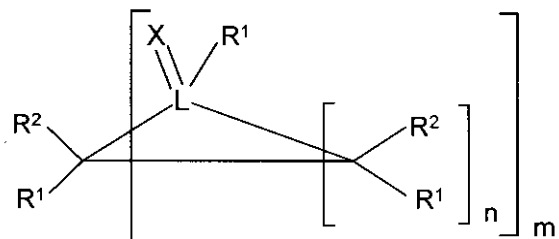
【0038】

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 1 5】



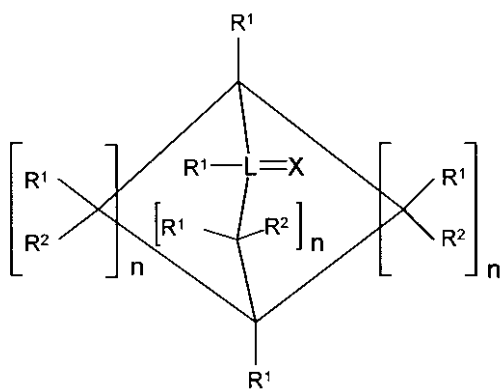
化学式 (5)



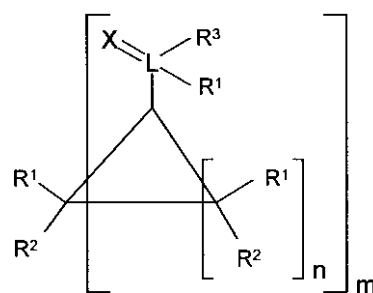
化学式 (6)

10

【化 1 6】

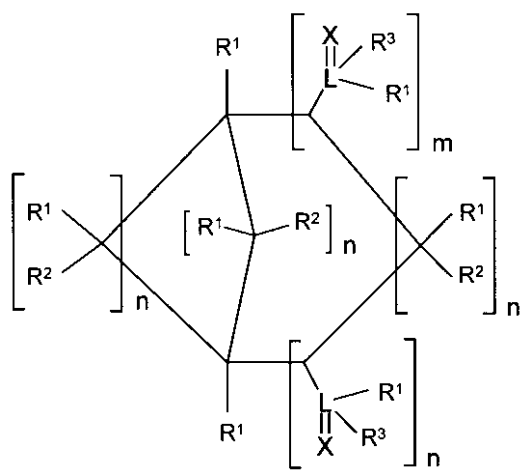


化学式 (7)

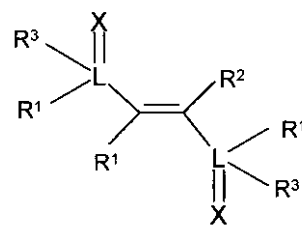


化学式 (8)

20

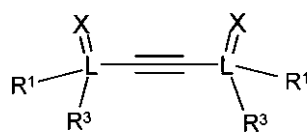


化学式 (9)



化学式 (10)

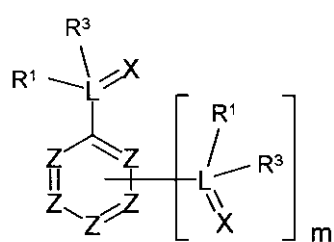
30



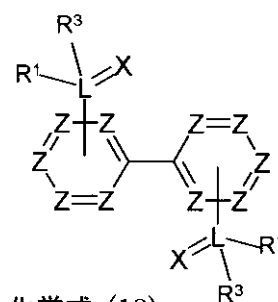
化学式 (11)

40

【化 1 7】

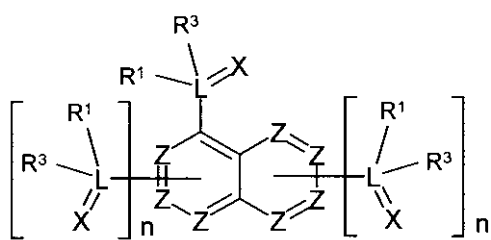


化学式 (12)

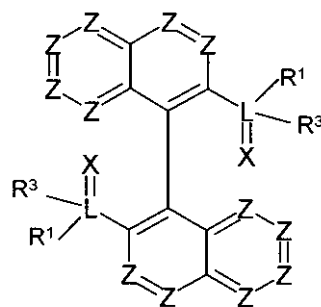


化学式 (13)

10



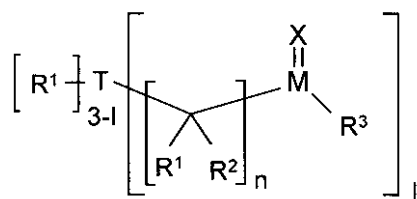
化学式 (14)



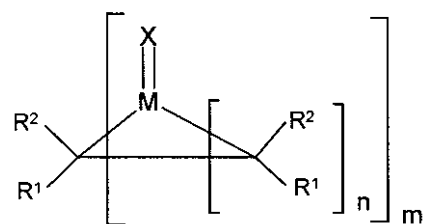
化学式 (15)

20

【化 18】

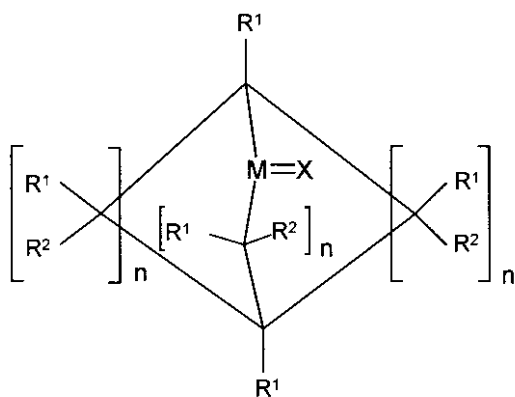


化学式 (16)

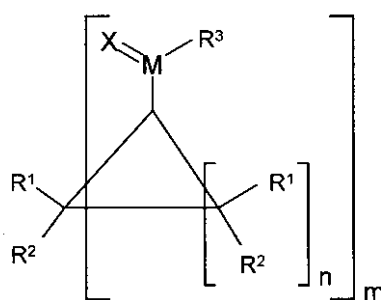


化学式 (17)

10

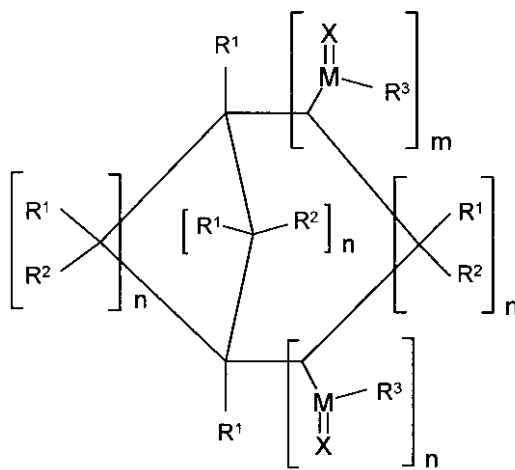


化学式 (18)

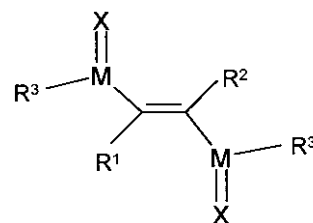


化学式 (19)

20

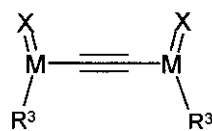


化学式 (20)



化学式 (21)

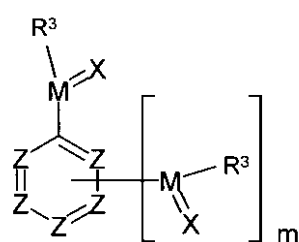
30



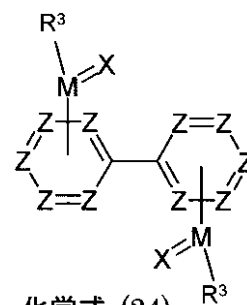
化学式 (22)

40

【化 19】

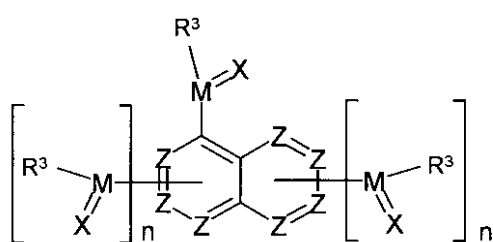


化学式 (23)

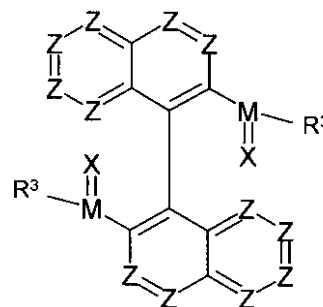


化学式 (24)

10



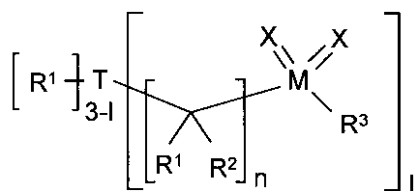
化学式 (25)



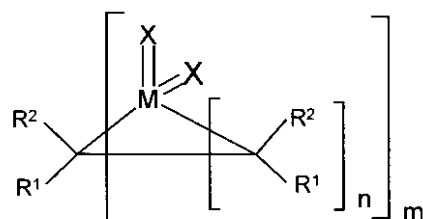
化学式 (26)

20

【化 20】

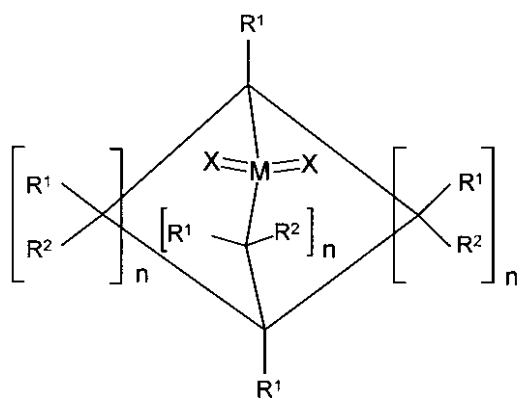


化学式 (27)

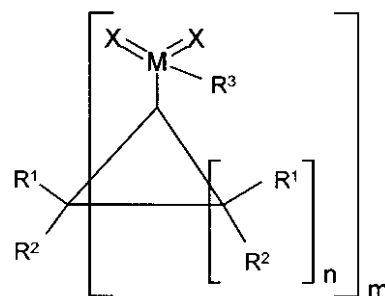


化学式 (28)

30



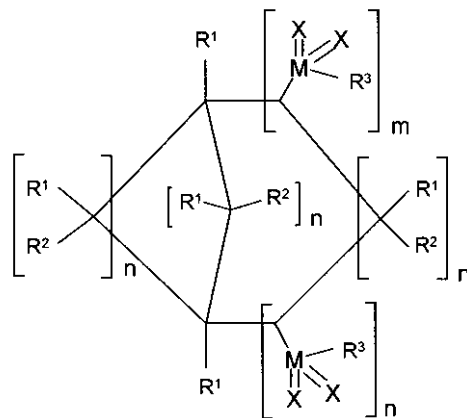
化学式 (29)



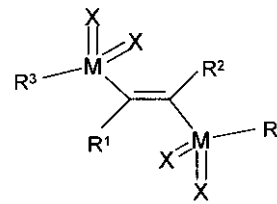
化学式 (30)

40

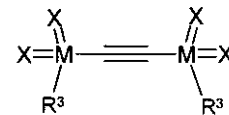
【化 2 1】



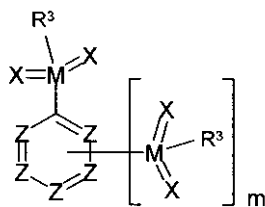
化学式 (31)



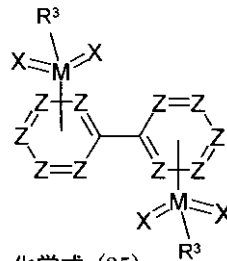
化学式 (32)



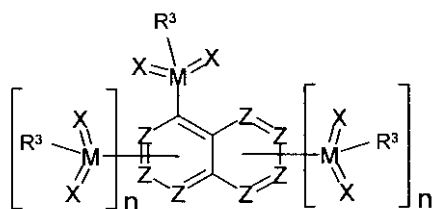
化学式 (33)



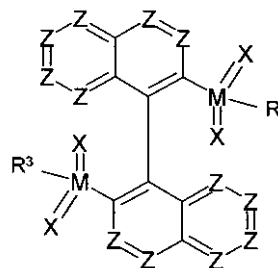
化学式 (34)



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、A₁、C R¹、N、P = O、A s = O、S b = O、B i = O である；

Z は各例で同一または異なるものであり、C R¹ 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。

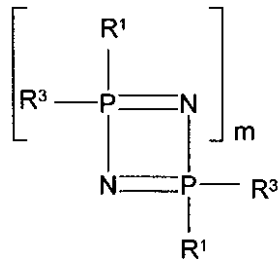
10

20

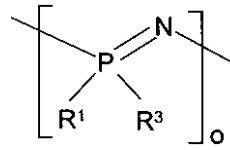
30

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、R¹およびR³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、P₄O₁₀が好ましい。

【0043】

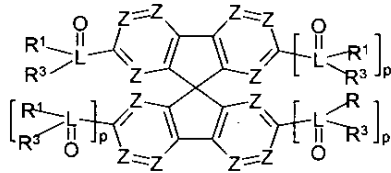
さらに、少なくとも1つの9,9'-スピロピフルオレン単位を含むマトリックス材料A

20

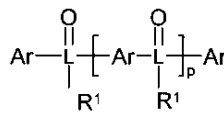
【0044】

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。

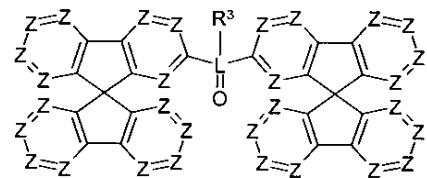
【化 2 3】



化学式 (40)

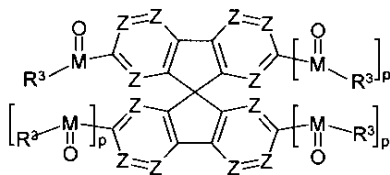


化学式 (41)

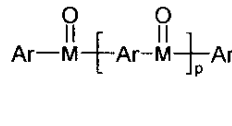


化学式 (42)

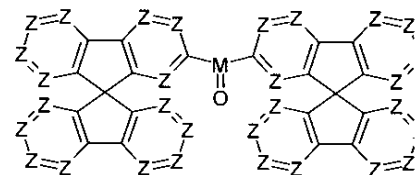
30



化学式 (43)

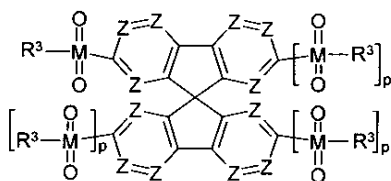


化学式 (44)

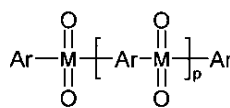


化学式 (45)

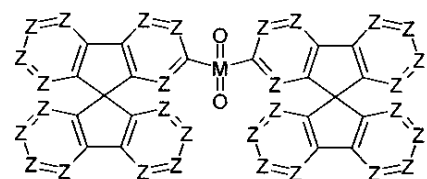
40



化学式 (46)



化学式 (47)



化学式 (48)

【0045】

50

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。

【0046】

10

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 以上、さらに通常 100 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；

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；

20

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；

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；

30

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】

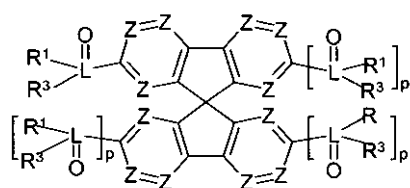
特に、化学式 (1) から (48) によって上で説明したマトリックス材料の 1 種またはそれ以上を含み、それらがキラルであることを特徴とする混合物が好ましい。

【0049】

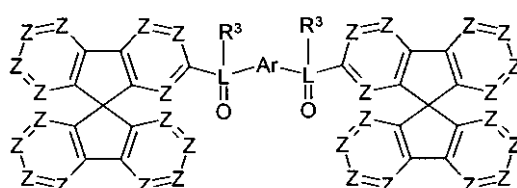
化学式 (40)、(41a)、(42)、(43)、(44a)、(45)、(46)、(47a) および (48) の化合物は新規であり、従って本発明の主題の一部を同様に形成する。

40

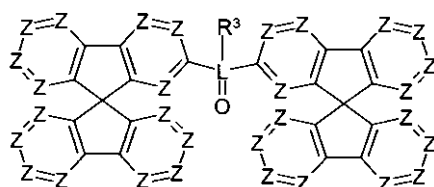
【化 2 4】



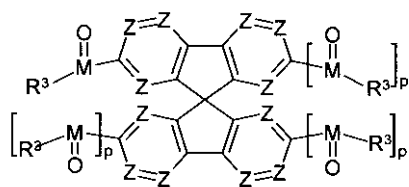
化学式 (40)



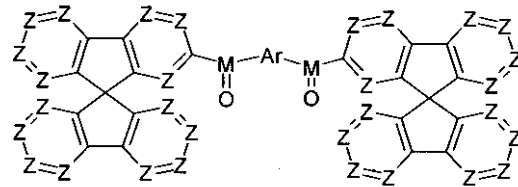
化学式 (41a)



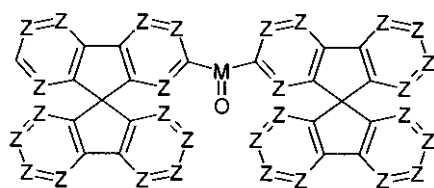
化学式 (42)



化学式 (43)

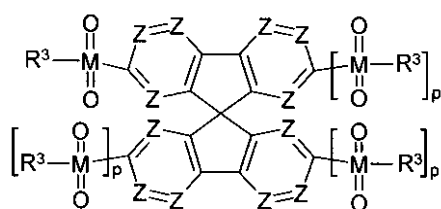


化学式 (44a)

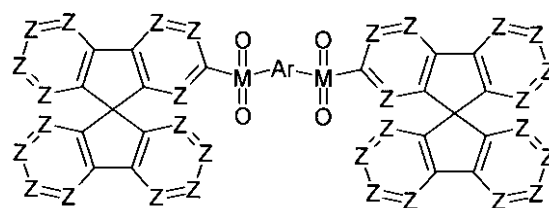


化学式 (45)

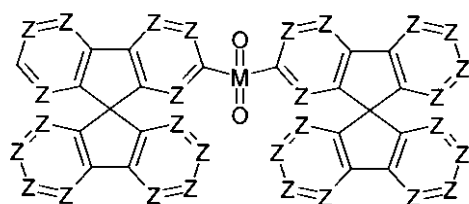
【化 2 5】



化学式 (46)



化学式 (47a)



化学式 (48)

10

20

30

40

50

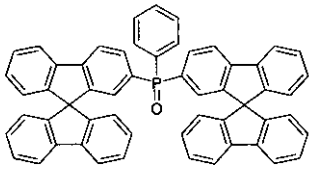
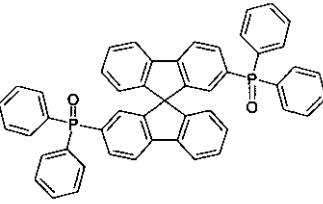
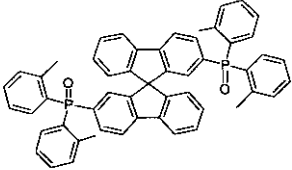
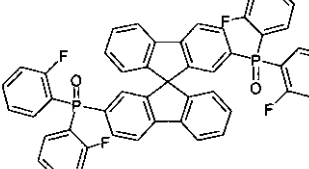
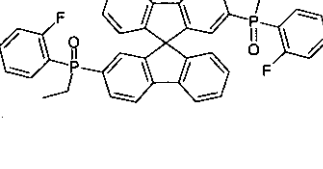
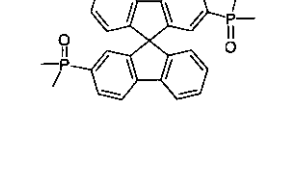
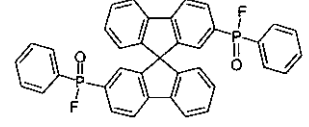
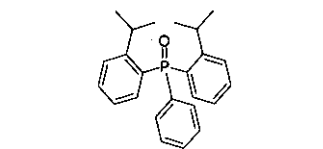
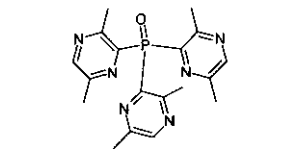
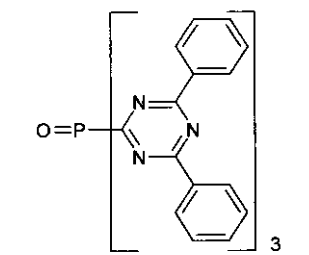
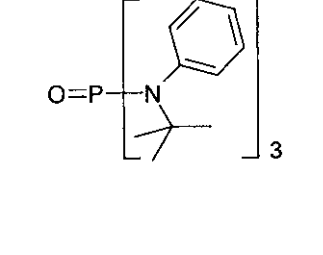
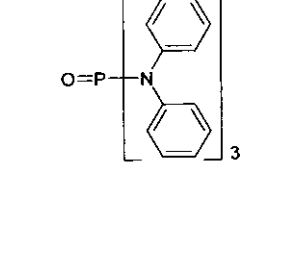
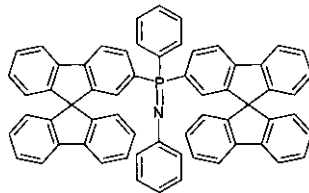
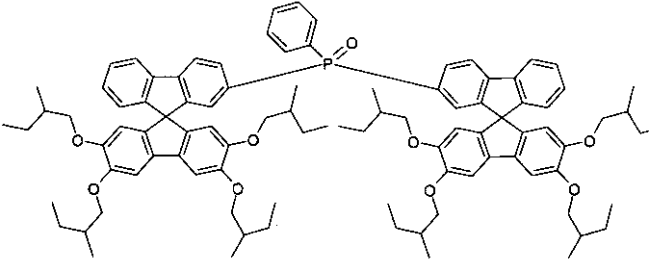
【 0 0 5 0 】

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（ 4 3 ）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）。

【 0 0 5 1 】

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 26】

		
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	

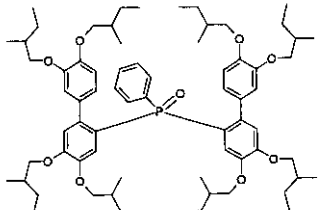
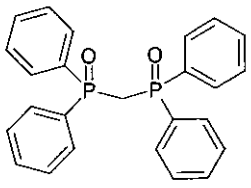
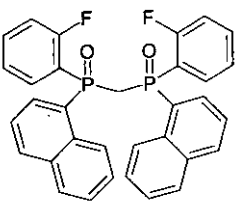
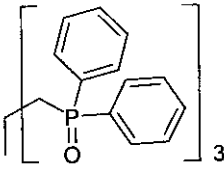
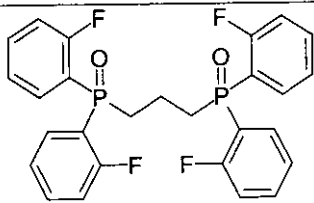
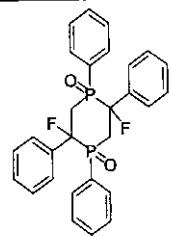
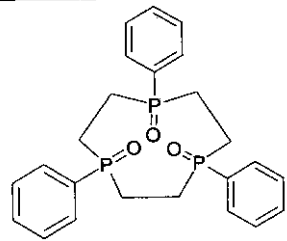
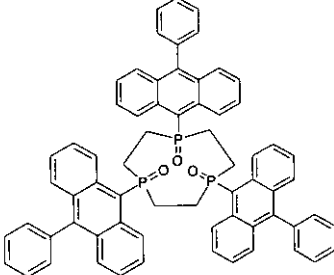
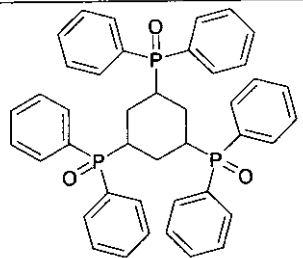
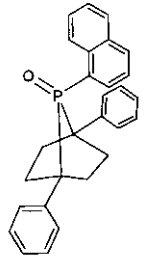
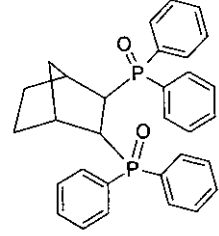
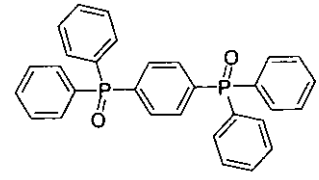
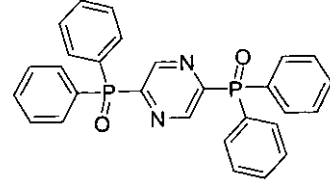
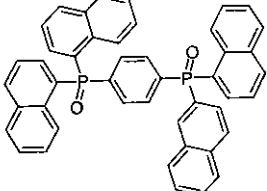
10

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

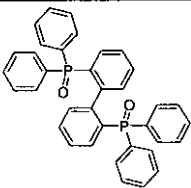
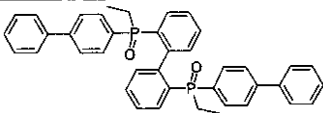
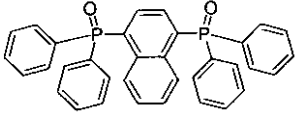
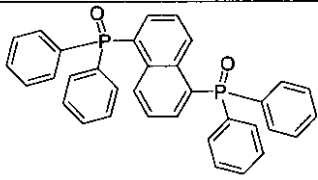
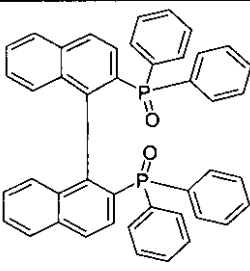
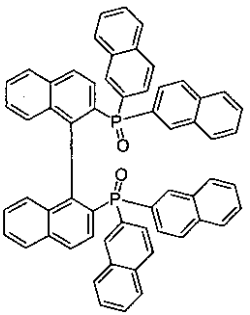
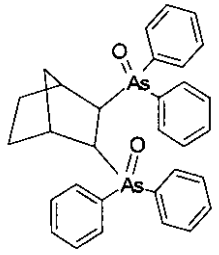
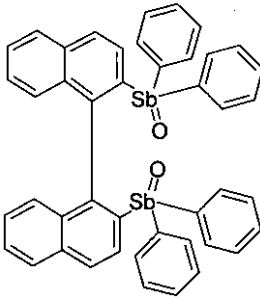
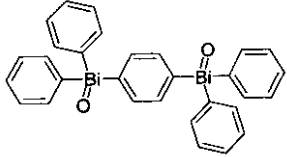
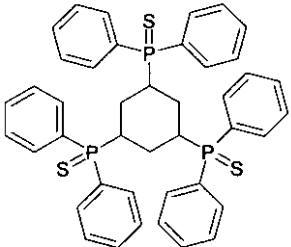
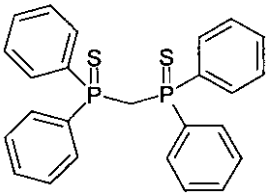
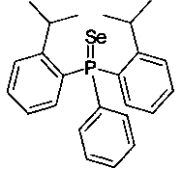
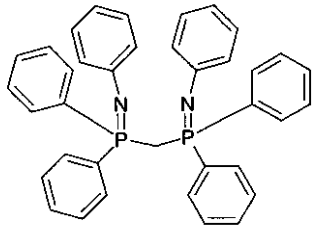
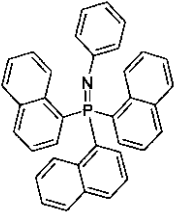
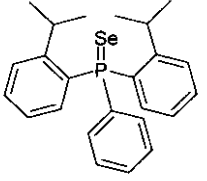
10

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
		

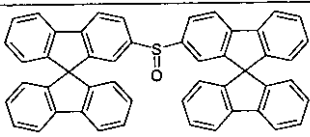
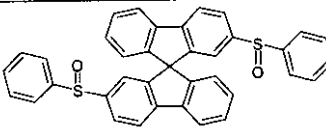
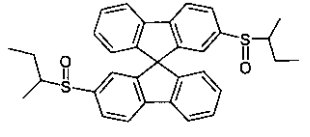
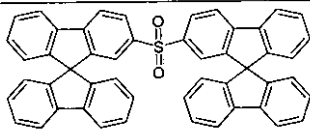
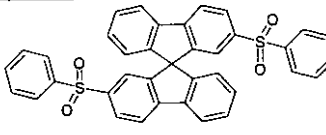
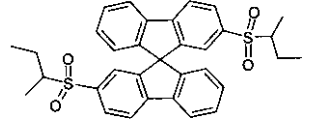
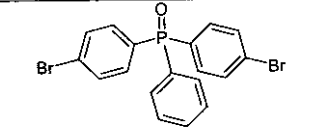
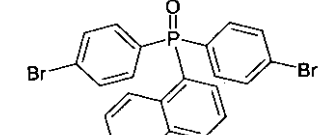
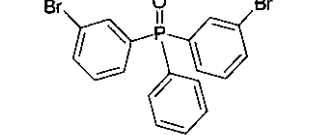
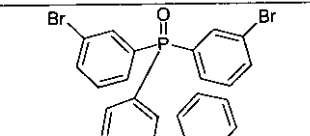
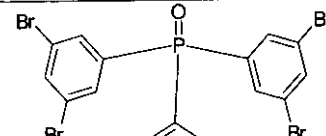
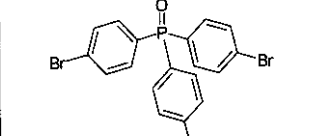
10

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 dendrimer 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 dendrimer 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）またはポリチオフェン（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 dendrimer 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。

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

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

10

【 0 0 5 8 】

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 2 0 以上、好ましくは 3 8 以上 8 4 以下、より好ましくは 5 6 以上 8 0 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。

【 0 0 5 9 】

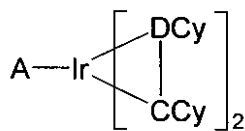
上記の有機電界発光デバイスで使用する燐光性発光体は、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金

20

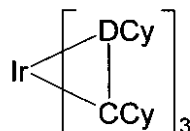
【 0 0 6 0 】

特に好ましい混合物は、発光体 B として、化学式 (4 9) から (5 2) の少なくとも 1 種の化合物を含む。

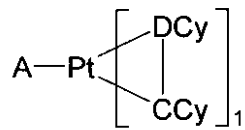
【 化 3 0 】



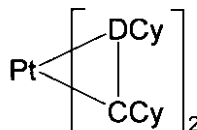
化学式 (49)



化学式 (50)



化学式 (51)



化学式 (52)

30

【 0 0 6 1 】

ここで、使用する記号は：

40

D C y 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^{1 1} を有してもよい）であり；D C y 基と C C y 基は共有結合を介して互いに結合している；

C C y 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^{1 1} をさらに有してもよい）である；

R^{1 1} は各例で同一または異なるものであり、H、F、C l、B r、I、N O₂、C N、1 個から 4 0 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 C H₂ 基が C = O、C = S、C = S e、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(O-FET)、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、

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、

40

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(O-FET)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挙を省略する。

【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-プロモ-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-プロモ-9,9'-スピロピフルオレン98.8g(250mmol)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 10 ml 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 1000 ml に溶解させた。その懸濁液を水 300 ml 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 1000 ml に溶かし、十分に攪拌させながら過酸化水素 10.3 ml (水中に 35 重量%) と水 100 ml 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 (20 ml / g) から 3 回再結晶させ、続いて高真空下で昇華させた ($T = 385$ 、 $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar)。HPLC による 99.9 以上の純度での収量は 40.1 g (53 mmol) であった。これは理論値の 42.4 % に相当する。

10

【0077】

融点: $T_m = 334$ 、ガラス転移温度: $T_g = 161$ 。

【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'-スピロピフルオレン-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(2.5 M ヘキサン溶液) 110 ml (275 mmol) を、-78 に冷却した、2-ブロモ-9,9'-スピロピフルオレン 98.8 g (250 mmol) の THF 1500 ml 懸濁液に、温度が -65 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 で 3 時間攪拌し、それから塩化チオニル 7.2 ml (125 mmol) と THF 300 ml との混合物に滴下して混合し、続けて -78 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 25 ml 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 1000 ml と水 500 ml に溶解し、有機相を取り出し、水 500 ml 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 (1 g / ml) から 5 回再結晶し、それから高真空下で昇華させた ($T = 370$ 、 $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar)。HPLC による 99.9 以上の純度での収量は 114.0 g (168 mmol) であった。これは理論値の 67.2 % に相当する。

30

【0080】

融点: $T_m = 365$ 、ガラス転移温度: $T_g = 178$ 。

【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)

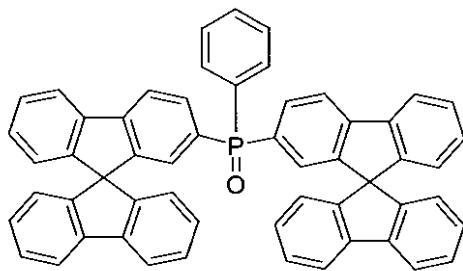
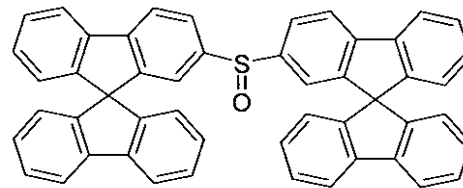
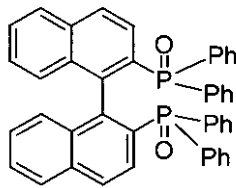
40

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'-スピロピフルオレン-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)スピロピフルオレン）

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

【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(1 m/Wで測定)が達成される(表1、例2a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 m/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'-スピロピフルオレン-2-イル)フェニルホスフィンオキシドは341 m/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 m/Wという最大電力効率が達成される(表1、例2b)。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 m/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 m/Wとなる。ビス(9,9'-スピロピフルオレン-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(ビ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。

【 0 0 9 1 】

寿命の比較：

B C P およびビス (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 (各々 H B L と E L T 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 5 0 % になった後の時間のことをいう。ホスト材料としての C B P 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 3 0 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

【 0 0 9 2 】

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については、同じ輝度で約 4 0 0 時間という寿命が得られた。これは $500 \text{ cd} / \text{m}^2$ で約 2 5 0 0 時間の寿命に相当し、マトリックス材料として C P B を有する O L E D と比較して 1 0 倍以上寿命が増加する。H B L と E T L を使用せず、それによりドーブ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 ' - スピロピフルオレン - 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 O L E D も同様に、H B L と E T L とを有する場合と H B L と E T L とを有さない場合の両方で、ホスト材料として C B P (例 1) を有する O L E D 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'-ビナフチル-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。

10

20

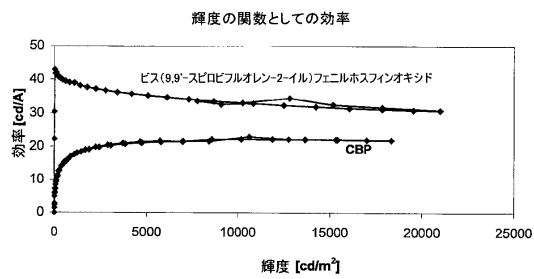
30

40

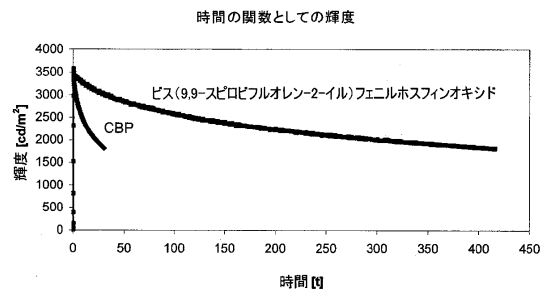
50

【図 3】記載なし。

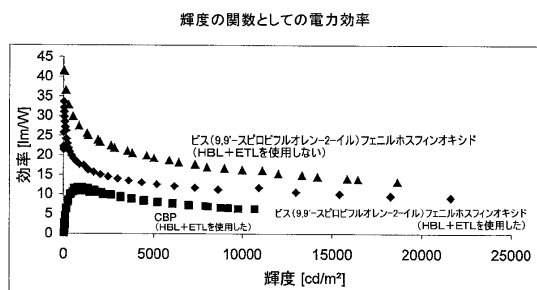
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (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 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (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、ホルテンズィーンリンク 1 7
- (72)発明者 フェストペーパー・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 - ピンターシャイト、デンクマルシュトラッセ 6

審査官 鈴木 雅雄

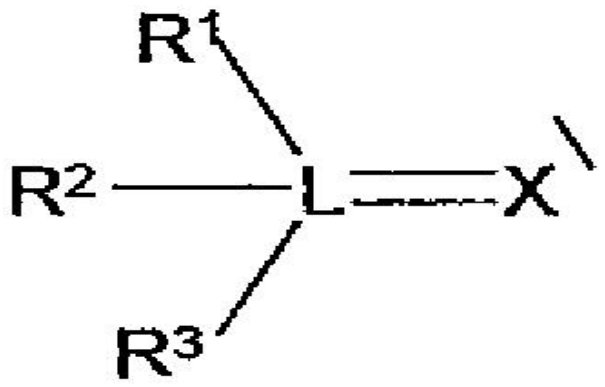
- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 6 3 9 8 9 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 2 3 7 4 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 0 9 4 4 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 5 3 9 5 0 (J P , A)

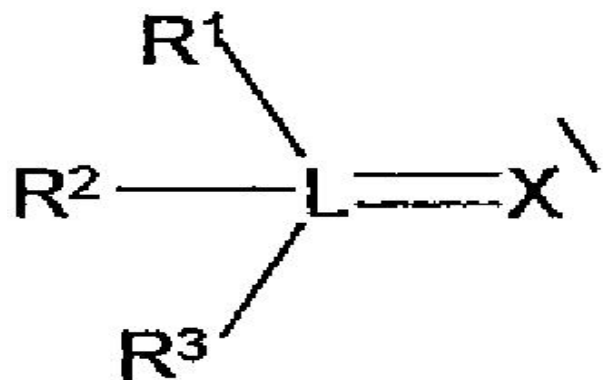
(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/06
H01L 51/50
CA/REGISTRY(STN)

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	JP4773346B2	公开(公告)日	2011-09-14
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		
当前申请(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		
代理人(译)	河野 哲 中村诚 河野直树 冈田隆		
审查员(译)	铃木正夫		
优先权	10330761 2003-07-07 DE 10355380 2003-11-25 DE		
其他公开文献	JP2009513737A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机金属化合物是新的。式(1)-(4)的有机金属化合物(I)是新的。[图像][图像][图像][图像] Lx: -L(=O)(R3)>-Ar-L(=O)(R3)>- , -L(=O)(R3)>- , -M(=O)-Ar-M(=O)- , -M(=O)- , -M(=O)-2-Ar-M(=O)-2-或-M(=O)-2-; L: 磷, 砷, 锑或铋; M: 硫, 硒或碲; R1>; 氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 氰基, 硝基, N(R3)2, 单, 低聚或聚1-40C烷基, 烷氧基或硫代烷氧基, 由此非相邻的CH2基团被-R取代4>; C=CR4>; - , -C≡C- , Si(R4>)2, Ge(R5>)2, Sn(R6>)2, NR7>; C=O, C=S, C=Se, C=NR8>; -O- , -S- , -NR9>; -或-CONR10>; 和至少一个H原子可被F, Cl, Br, I, CN或NO2取代或R1>; 为1-40C(杂芳族)环系统, 任选地具有被F, Cl, Br, I, CN或NO2取代的至少一个H原子或被非芳族基团R3取代, 由此可以进一步形成一个以上的R1>; 单或多环脂肪族或芳香环系; R3>; 如对R1所定义的基团(不包括氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 氰基, 硝基或N(R3)2); 或可



化学式 (2)

与R¹形成单环或多环，脂肪族或芳香环系；R⁴：-R¹⁰；H或1-20C脂族或芳族烃；p：0或1；Z：CR¹或N；条件是在式（3）中，如果Z是CH且M是S并且如果R³是任选取代的苯基，则并非所有p都是1。独立权利要求包括在：（1）包含基质材料的混合物（II）（A）具有式（10）的结构单元和至少一种发光材料（B），其包含通过光激发发光并含有至少一种原子序数大于20的元素的化合物；（2）包含混合物（II）或化合物（I）的电子元件。Q = X（10）Q：P，As，Sb，Bi，S，Se或Te；X：具有至少一个非键合电子对的部分。