

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6510801号
(P6510801)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 660
C09K 11/06 690
H05B 33/14 B
C07F 15/00 A
C07F 15/00 B

請求項の数 15 外国語出願 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-240799 (P2014-240799)
(22) 出願日 平成26年11月28日(2014.11.28)
(65) 公開番号 特開2015-145492 (P2015-145492A)
(43) 公開日 平成27年8月13日(2015.8.13)
審査請求日 平成29年11月24日(2017.11.24)
(31) 優先権主張番号 1321096.8
(32) 優先日 平成25年11月29日(2013.11.29)
(33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 597063048
ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド
イギリス国、ピーイー29・2エックスジ
ー、ケンブリッジシャー、ゴッドマンチェ
スター、カーディナル・ウェイ、カーディ
ナル・パーク、ユニット・12

(73) 特許権者 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100114188
弁理士 小野 誠

(74) 代理人 100119253
弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光化合物

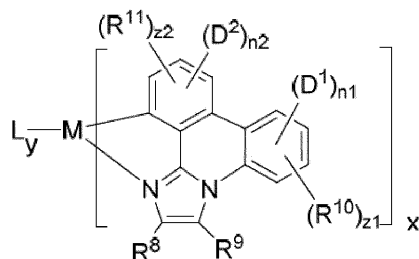
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)：

【化1】

(I)



(I)

[式中、

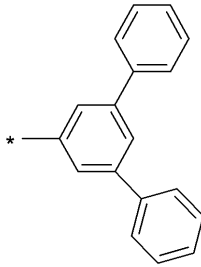
Mは遷移金属であり；

各出現でのLは独立してモノまたはポリ歯状配位子であり；

R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ独立してHまたは置換基であり；

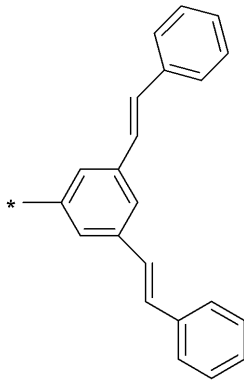
D^1 および D^2 はそれぞれ独立してデンドロンであり；
 x は少なくとも 1 であり；
 y は 0 または正の整数であり；
 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して 0 または正の整数であり；
 n_1 は 1 であり、
 n_2 は 0 であり、
 D^1 は、下記：

【化 2】



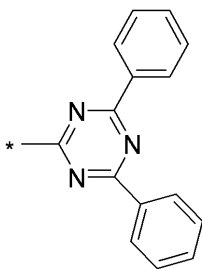
10

【化 3】



20

【化 4】



30

40

から選択され、

D^1 は非置換であるか、または、F、CN、分岐、直鎖または環式の C_{1-20} アルキルから選択される 1 個もしくは複数の置換基で置換され、ここで、前記 C_{1-20} アルキルの隣接していない C 原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-SiR^3_2-$ または $-COO-$ で置き換えられてもよく、1 個または複数の H 原子は F で置き換えられてもよく、ここで、 R^3 は H または置換基である。]

の燐光化合物。

【請求項 2】

M がイリジウム、白金、オスミウム、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムから選択される、請求項 1 に記載の化合物。

50

【請求項 3】

y が 0 である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

x が 3 である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

R⁸ および R⁹ が、

H；

非置換の、または 1 個もしくは複数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；および

C₁₋₂₀ アルキルの隣接していない C 原子が、-O-、-S-、-NR³-、-SiR³₂- または -COO- で置き換えられてもよく、1 個または複数の H 原子が F で置き換えられてもよく、ここで、R³ が H または置換基である、分岐、直鎖または環式の C₁₋₂₀ アルキルからなる群から選択される、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6】

R⁹ が、非置換の、または 1 個もしくは複数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である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

各出現での R¹⁰ および R¹¹ が、

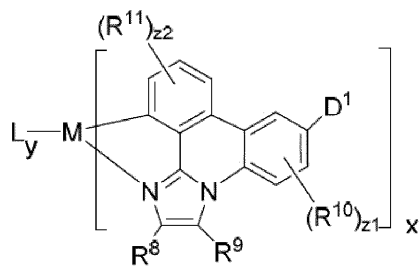
非置換の、または 1 個もしくは複数の置換基で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール；および

C₁₋₂₀ アルキルの隣接していない C 原子が、-O-、-S-、-NR³-、-SiR³₂- または -COO- で置き換えられてもよく、1 個または複数の H 原子が F で置き換えられてもよく、ここで、R³ が H または置換基である、分岐、直鎖または環式の C₁₋₂₀ アルキルからなる群から独立して選択される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 8】

式 (Ia)：

【化 5】



(Ia)

の請求項 1 から 7 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

400 - 490 nm の範囲にピーク波長を有するフォトルミネッセントスペクトルを有する、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 10】

460 - 480 nm の範囲にピーク波長を有するフォトルミネッセントスペクトルを有する、請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

ホスト材料および請求項 1 から 10 のいずれかに記載の化合物を含む組成物。

【請求項 12】

前記ホスト材料がポリマーである、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記ホストポリマーがトリアジンを含む繰り返し単位を含む、請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記燐光化合物が前記ホスト材料とブレンドされ、前記ホスト材料に対して 0 . 5 - 5 0 重量%の範囲の量で与えられる、請求項 1 1 から 1 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 5】

陽極、陰極および前記陽極と前記陰極の間の発光層を含む有機発光素子であって、前記発光層が請求項 1 から 1 4 のいずれかに記載の化合物または組成物を含む素子。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、発光化合物、特に燐光発光化合物；前記発光化合物を含む組成物、溶液および発光素子、ならびに前記発光素子を製作する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機発光ダイオード (O L E D)、有機光応答素子 (特に有機光起電力素子および有機光検出器)、有機トランジスターおよび記憶配列素子などの素子として使用される活性な有機材料を含む電子素子は、ますます注目されている。活性な有機材料を含む素子は、軽量、低消費電力および可撓性などの恩恵を提供する。さらに、可溶性有機材料の使用は、素子製造、例えばインクジェット印刷またはスピンコーティングでの溶液加工の使用を可能にする。

20

【0 0 0 3】

O L E D は、陽極、陰極、および陽極と陰極の間の 1 つまたは複数の有機発光層を担持する基体を含んでもよい。

【0 0 0 4】

素子の動作中に正孔は負極を通して素子に注入され、電子は正極を通して注入される。発光材料の最高被占分子軌道 (H O M O) 中の正孔、および最低空軌道 (L U M O) 中の電子は結合して、光としてそのエネルギーを解放する励起子を形成する。

【0 0 0 5】

30

適切な発光材料には、小分子、ポリマーおよび dendrimer 材料が含まれる。適切な発光ポリマーには、ポリ (p - フェニレンビニレン) などのポリ (アリーレンビニレン) およびポリフルオレンなどのポリアリーレンが含まれる。

【0 0 0 6】

発光層は、エネルギーがホスト材料から発光ドーパントまで移動する、半導体ホスト材料および発光ドーパントを含んでもよい。例えば、J . A p p l . P h y s . 6 5 , 3 6 1 0 , 1 9 8 9 は、蛍光発光ドーパントがドーブされたホスト材料 (すなわち、光が一重項励起子の崩壊によって放射される発光材料) を開示している。

【0 0 0 7】

燐光ドーパントもまた公知である (すなわち、光が三重項励起子の崩壊によって放射される発光ドーパント) 。

40

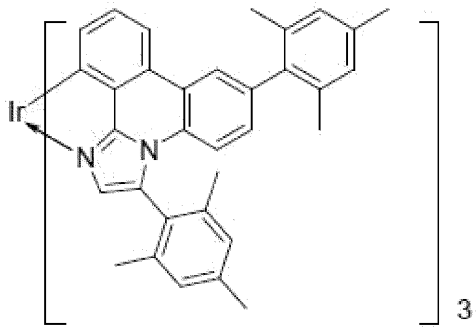
【0 0 0 8】

国際公開第 0 2 / 0 6 6 5 5 2 号は、金属錯体コアを有する dendrimer を開示している。

【0 0 0 9】

国際公開第 2 0 1 0 / 0 3 2 6 6 3 号は、イミダゾ - フェナントリジン配位子を有するイリジウム錯体、例えば以下の構造を有する化合物を開示している。

【化1】



10

【0010】

米国特許出願公開第2007190359号は、環状メタル化されたイミダゾ[1,2-f]フェナントリジンおよびジイミダゾ[1,2-a:1',2'-c]キナゾリン配位子、またはその等電子類似体もしくはベンゼン環化された類似体を含む燐光金属錯体を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】国際公開第02/066552号パンフレット

20

【特許文献2】国際公開第2010/032663号パンフレット

【特許文献3】米国特許出願公開第2007190359号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、OLEDでの使用に適する青色燐光発光化合物を提供することである。

30

【0014】

本発明のさらなる目的は、OLEDでの使用に適する、溶液加工が可能な青色燐光発光化合物を提供することである。

【0015】

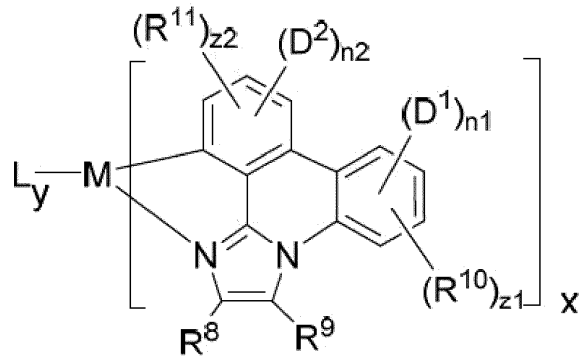
本発明のさらなる目的は、OLEDで使用される場合に、長い動作寿命を有する燐光発光化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

第1の態様において、本発明は、式(I)：

【化2】



(I)

[式中、

Mは遷移金属であり；

各出現でのLは、独立してモノまたはポリ歯状配位子であり；

R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ独立してHまたは置換基であり；

D¹およびD²はそれぞれ独立してデンドロンであり；

xは少なくとも1であり；

yは0または正の整数であり；

z₁およびz₂はそれぞれ独立して0または正の整数であり；

n₁およびn₂の少なくとも1つが1であることを条件として、n₁およびn₂はそれぞれ独立して0または1である。]

の発光化合物を提供する。

【0017】

第2の態様において、本発明は、ホスト材料および第1の態様による化合物を含む組成物を提供する。

【0018】

第3の態様において、本発明は、1種または複数の溶媒に溶解した第1の態様の化合物、または第2の態様の組成物を含む溶液を提供する。

【0019】

第4の態様において、本発明は、陽極と、陰極と、発光層が第1または第2の態様による化合物または組成物を含む、陽極と陰極の間の発光層とを含む有機発光素子を提供する。

【0020】

第5の態様において、本発明は、第4の態様による有機発光素子を形成する方法であって、陽極および陰極の一方の上に発光層を堆積させるステップ、および発光層の上に陽極および陰極の他方を堆積させるステップを含む方法を提供する。

【0021】

第5の態様によると、発光層は、第3の態様による溶液を堆積させて1種または複数の溶媒を蒸発させることにより形成されていてもよい。

【0022】

本発明は、ここで図を参照してより詳細に記載される。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の実施形態によるOLEDを説明する。

【図2】本発明の実施形態による白色OLEDおよび比較の白色OLEDについてのエレクトロルミネセンススペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

10

20

30

40

50

図1は、縮尺通りに描かれていないが、本発明の実施形態によるOLED100を概略的に説明する。OLED100は、基体107に担持され、陽極101、陰極105および陽極と陰極の間の発光層103を含む。陽極と陰極の間には、正孔輸送層、電子輸送層、正孔遮断層、電子遮断層、正孔注入層および電子注入層を含むがこれらに限定されないさらなる層(図示せず)を備えてもよい。

【0025】

1つまたは複数のさらなる層を含む、例示のOLED構造は、以下を含む：

陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極

陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極。

10

【0026】

発光層103はホスト材料および式(I)の燐光化合物を含んでよい。ホスト材料は、陽極から注入された正孔および陰極から注入された電子を結合して一重項および三重項励起子を形成することができる。三重項励起子は少なくとも式(I)の燐光化合物に移動し、崩壊して燐光を生成することができる。

【0027】

本素子は複数の発光層を含んでいてもよい。発光層(複数可)は、式(I)の燐光化合物および1種または複数のさらなる発光化合物、例えば式(I)の化合物とは異なる色を放射するさらなる燐光または蛍光発光材料を含んでいてもよい。素子が使用される場合に、式(I)の化合物およびさらなる発光化合物からの放射は、白色光を生成してもよい。

20

【0028】

ホストおよび式(I)の化合物の組成物から放射される光は、実質的にすべてが式(I)の化合物からであることが好ましい。

【0029】

燐光化合物

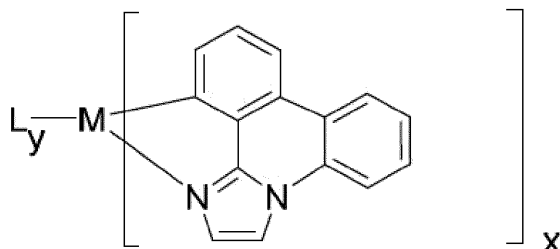
式(I)の燐光化合物の金属Mは、任意の適切な遷移金属、例えばd-ブロック元素の第2または第3列の遷移金属(周期表のそれぞれ周期5および周期6)であってもよい。例示の金属には、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金が含まれる。好ましくは、Mはイリジウムである。

30

【0030】

式(I)の化合物はコア単位CORE：

【化3】



(CORE)

40

を有する。

【0031】

式(I)の化合物のイミダゾ[1,2-f]フェナントリジン配位子(xが1を超える場合、複数の配位子)は、デンドロンD1およびデンドロンD2の少なくとも1つで置換されている。

50

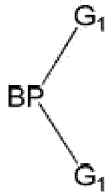
【 0 0 3 2 】

デンドロン D 1 および D 2 はそれぞれ、式 (I) のイミダゾ [1 , 2 - f] フェナントリジン配位子に結合した、芳香族またはヘテロ芳香族の分岐点を有する。分岐点は、少なくとも 2 個の第 1 世代分岐基 G_1 で置換されて第 1 世代デンドロンを形成する。

【 0 0 3 3 】

第 1 世代デンドロンは、置換されていてもよい式 (I I) :

【 化 4 】



10

[式中、BP は、CORE に結合した、芳香族またはヘテロ芳香族の分岐点を表し、 G_1 は第 1 世代分岐基を表す。]

を有していてもよい。

【 0 0 3 4 】

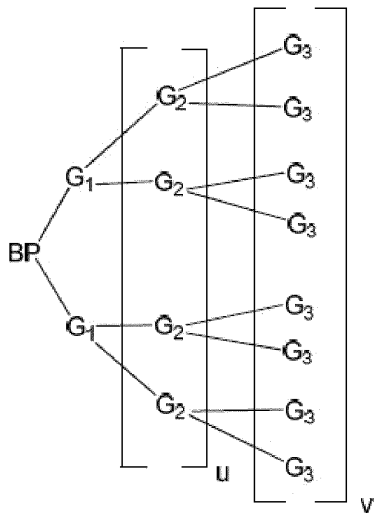
デンドロンは、第 1、第 2、第 3 またはより高世代のデンドロンであってもよい。 G_1 は、2 個以上の第 2 世代分岐基 G_2 など、分岐基 G_n を有する世代 n までで置換されていてもよい。

20

【 0 0 3 5 】

第 1、第 2 または第 3 世代のデンドロンは、式 (I I I) :

【 化 5 】



30

[式中、 u は 0 または 1 であり ; v は、 u が 0 である場合 0 であり、または u が 1 である場合 0 または 1 であってもよく ; BP は、CORE との結合部に対する分岐点を表し、 G_1 、 G_2 および G_3 は第 1、第 2 および第 3 世代のデンドロン分岐基を表す。]

を有していてもよい。

【 0 0 3 6 】

簡単に言えば、図 (I I I) は、第 3 世代デンドロン以下のデンドロン構造を説明するが、デンドロン D 1 および / または D 2 がより高世代のものであってもよいことは理解されよう。

【 0 0 3 7 】

40

50

図(III)は、分岐点BPから伸びる2つの分岐および各分岐基を有するデンドロン構造を説明するが、BPおよび/または1種または複数の分岐基が2個以上の分岐を有していてもよいことは理解されよう。

【0038】

分岐点BPおよび各分岐基 G_1 、 $G_2 \dots G_n$ はそれぞれ、芳香族基；ヘテロ芳香族基；アリーレンビニレン基；またはヘテロアリーレンビニレン基であってもよい。N-含有ヘテロアリールは、分岐点または分岐基がヘテロ芳香族基またはヘテロアリーレンビニレン基である場合に好ましい。

【0039】

一実施形態において、BPおよび G_1 、 $G_2 \dots G_n$ のそれぞれはフェニルであり、フェニルBP、 G_1 、 $G_2 \dots G_{n-1}$ はそれぞれ3,5-連結フェニルである。

10

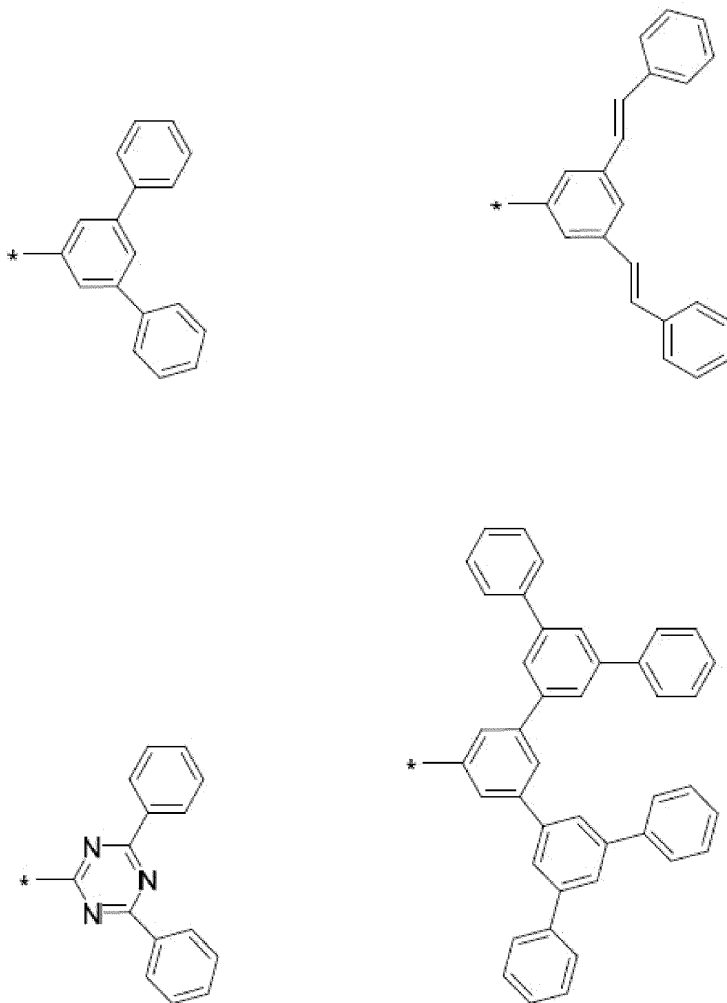
【0040】

1つの好ましい実施形態において、BPはトリアジンであり、 G_1 、 $G_2 \dots G_n$ はフェニルであり、フェニルBP、 G_1 、 $G_2 \dots G_{n-1}$ はそれぞれ3,5-連結フェニルである。

【0041】

例示のデンドロンは、下記：

【化6】



20

30

40

[式中、* は、COREへのデンドロンの結合点を表す。]
に説明される。

【0042】

任意の基Gは、1個または複数の置換基で置換されていてよい。例示の置換基は、F、

50

C₁-₂₀アルキルから選択されてよく、ここで、C₁-₂₀アルキルの隣接していないC原子は、-O-、-S-、-NR³-、-SiR³₂-または-COO-で置き換えられてもよく、1個または複数のH原子はFで置き換えられてもよく、ここで、R³はHまたは置換基である。R³は、C₁-₄₀ヒドロカルビル基、例えばC₁-₂₀アルキル、非置換フェニル、および1個または複数のC₁-₂₀アルキル基で置換されたフェニルである。

【0043】

分岐基G_nの最後の世代の1個または複数の分岐基は、表面置換基を有するデンドロンを与えるために置換されていてもよい。

【0044】

デンドロンD₁および/またはD₂での置換に加えて、COREは、1個または複数の置換基R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹で置換されていてよい。

【0045】

R⁸およびR⁹はそれぞれ独立して：

H；

非置換の、または1個もしくは複数の置換基で置換されていてよいアリアルもしくはヘテロアリアル、例えば非置換フェニル、または1個もしくは複数のC₁-₂₀アルキルまたはC₁-₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル；および

分岐、直鎖または環式のC₁-₂₀アルキル、

[ここで、C₁-₂₀アルキルの隣接していないC原子は、-O-、-S-、-NR³-、-SiR³₂-または-COO-で置き換えられてもよく、また、1個または複数のH原子はFで置き換えられてもよく、ここで、R³はHまたは置換基である。R³は、C₁-₄₀ヒドロカルビル基、例えばC₁-₂₀アルキル、非置換フェニル、および1個または複数のC₁-₂₀アルキル基で置換されたフェニル；およびデンドロン、例えばD₁またはD₂に関連して記載されるようなデンドロンであってもよい。]

からなる群から選択されてもよい。

【0046】

R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立して：

非置換の、または1個もしくは複数の置換基で置換されているアリアルまたはヘテロアリアル、例えば非置換フェニル、または1個もしくは複数のC₁-₂₀アルキルまたはC₁-₂₀アルコキシ基で置換されたフェニル；および

分岐、直鎖または環式のC₁-₂₀アルキル、

[ここで、C₁-₂₀アルキルの隣接していないC原子は、-O-、-S-、-NR³-、-SiR³₂-または-COO-で置き換えられてもよく、また、1個または複数のH原子はFで置き換えられてもよく、ここで、R³はHまたは置換基である。R³は、C₁-₄₀ヒドロカルビル基、例えばC₁-₂₀アルキル、非置換フェニル、および1個または複数のC₁-₂₀アルキル基で置換されたフェニルであってもよい。]

からなる群から選択されてもよい。

【0047】

R⁸およびR⁹の少なくとも1つは置換基であってもよい。

【0048】

z₁およびz₂はともに0であってもよい。

【0049】

R⁸、R⁹、R¹⁰またはR¹¹がアリアルまたはヘテロアリアル基、例えばフェニルである場合、アリアルまたはヘテロアリアル基は、それをCOREに連結する位置に隣接する一方または両方の位置で置換されて、COREとR⁸またはR⁹の間にねじれを生み出すことができ、そのため、アリアルまたはヘテロアリアルと、COREのイミダゾフェナントリジン配位子の間の共役の程度を限定することができる。この共役の程度の限定は、そのような置換基がさもないと引き起こし得る、より長い波長へのシフトを限定することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

式 (I) の金属錯体は、 x の値が金属 M の価数を満たすホモレプティック錯体、またはヘテロレプティック錯体であってもよい。

【 0 0 5 1 】

金属錯体がヘテロレプティックである場合、配位子は：

- (i) 金属 M に直接配位した基；
 - (i i) 配位基上の置換基の数；
 - (i i i) 配位基上の置換基の位置；および
 - (i v) 配位基上の置換基の構造，
- の 1 つまたは複数が異なってもよい。

10

【 0 0 5 2 】

式 (I) の y は 0 または正の整数であってもよい。 $y = 0$ である場合、 x は 3 であってもよい。

【 0 0 5 3 】

ヘテロレプティック錯体は、異なる置換基で置換されたイミダゾフェナントリジン配位子を 2 つ以上含んでいてもよい。

【 0 0 5 4 】

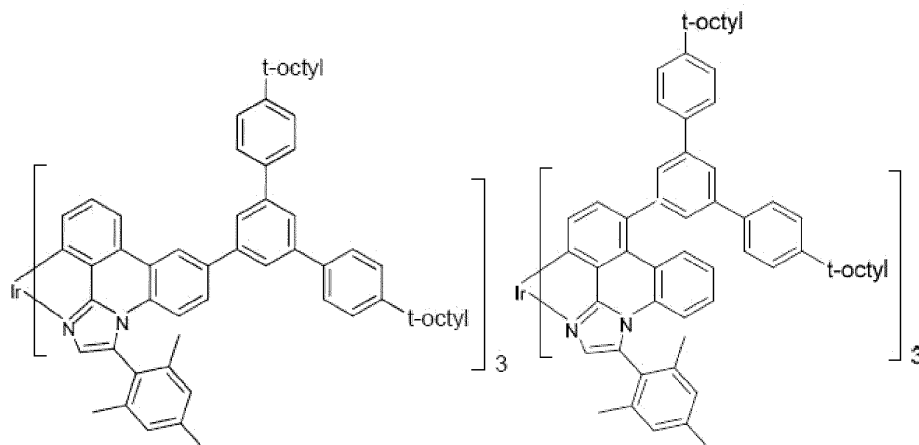
y が正の整数である場合、式 (I) の例示の配位子 (L) は、非置換フェニルtriaゾール、または 1 個もしくは複数の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニルtriaゾール、非置換フェニルイミダゾール、または 1 個もしくは複数の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニルイミダゾール、非置換フェニルピラゾール、または 1 個もしくは複数の C_{1-20} アルキル基で置換されたフェニルピラゾール、および非置換イミダゾ - フェナントリジン、または 1 個もしくは複数の C_{1-20} アルキル基で置換されたイミダゾ - フェナントリジン、ならびに補助配位子、例えばテトラキス - (ピラゾール - 1 - イル) ボラート、2 - カルボキシピリジルおよびジケトナート、例えばアセチルアセトナートを含む。

20

【 0 0 5 5 】

式 (I) の例示の化合物は、以下の：

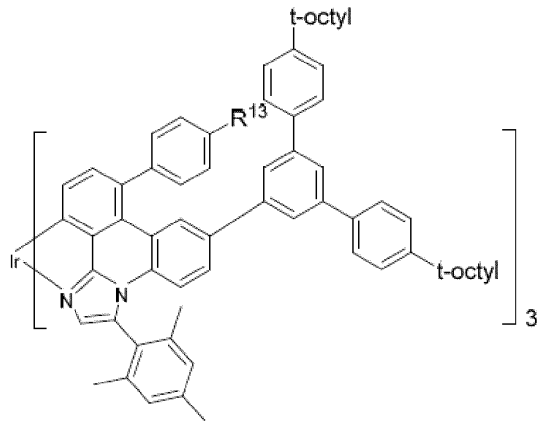
【 化 7 】



30

40

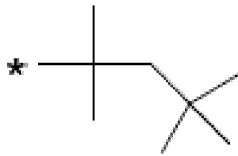
【化 8】



10

【式中、t - オクチルは以下の構造を有し、* は、t - オクチル置換基：

【化 9】



20

の結合点を表す。]

を含む。

【0056】

式(I)の化合物は、好ましくは400 - 490 nm、または420 - 490 nmであってもよく、460 - 480 nmであってもよい範囲にピークを含むフォトルミネセンススペクトルを有する。

【0057】

ホスト材料

ホスト材料から式(I)の燐光化合物への三重項励起子の移動を可能にするため、ホスト材料は、式(I)の燐光化合物より0.1 eVだけ低く、好ましくは少なくともそれと同等またはそれ以上の三重項励起状態エネルギー準位 T_1 を有する。

30

【0058】

ホスト材料および燐光化合物の三重項励起状態エネルギー準位は、それぞれの燐光スペクトルから求めることができる。

【0059】

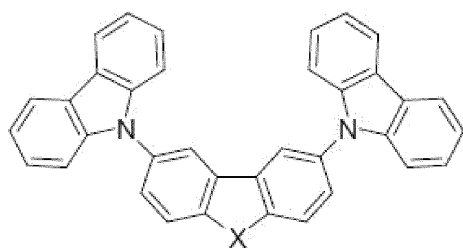
ホスト材料は、ポリマーまたは非ポリマー化合物であってもよい。

【0060】

例示の非ポリマーホスト材料は、式(X)：

40

【化10】



(X)

10

[式中、XはOまたはSである。]
の置換されていてもよい化合物である。

【0061】

式(X)の化合物のベンゼン環のそれぞれは独立して、非置換であるか、または1個もしくは複数の置換基で置換されている。置換基は、アルキルの1個または複数の隣接しないC原子がO、S、COO、C=OまたはSiで置き換えられてもよいC₁₋₂₀アルキルから選択されてもよく、また、アルキルの1個または複数のH原子がFで置き換えられてもよい。

20

【0062】

式(I)の化合物はホスト材料とブレンドされてもよく、またはホスト材料と共有結合していてもよい。ホスト材料がポリマーである場合、金属錯体は、主鎖繰り返し単位、繰り返し単位の側基またはポリマーの末端基として与えられてもよい。

【0063】

式(I)の化合物が側基として与えられる場合、金属錯体は、ポリマーの主鎖に直接結合されるか、またはスペーサ基によって主鎖から離れて配置されてもよい。例示のスペーサ基には、C₁₋₂₀アルキル基、アリール-C₁₋₂₀アルキル基およびC₁₋₂₀アルコキシ基が含まれる。ポリマーの主鎖またはスペーサ基は、フェニルトリアゾール；または(存在する場合)式(I)の化合物の別の配位子に結合していてもよい。

30

【0064】

式(I)の化合物は、共役した繰り返し単位を含むポリマーに結合している場合、共役した繰り返し単位と式(I)の化合物の間に共役がないように、または共役した繰り返し単位と式(I)の化合物の間の共役の程度が限定されるようにポリマーに結合されてもよい。

【0065】

式(I)の化合物がホスト材料と混合される場合、ホスト：エミッタ重量比は50-99.5：50-0.5の範囲にあってもよい。

【0066】

式(I)の化合物がポリマーに結合している場合、式(I)の化合物を含有する繰り返し単位または末端基は、ポリマーの0.5-20molパーセント、より好ましくは1-10molパーセントを形成してもよい。

40

【0067】

例示のホストポリマーには、非共役骨格の側鎖にある電荷輸送基を含む非共役骨格を有するポリマー、例えばポリ(9-ビニルカルバゾール)、およびポリマーの骨格中に共役した繰り返し単位を含むポリマーが含まれる。ポリマーの骨格が共役した繰り返し単位を含む場合、ポリマー骨格中の繰り返し単位間の共役の程度は、式(I)の燐光化合物の三重項エネルギー準位以上であるポリマーのそれを維持するために限定されてもよい。

【0068】

共役ポリマーの例示の繰り返し単位には、非置換または置換の単環式および多環式ヘテ

50

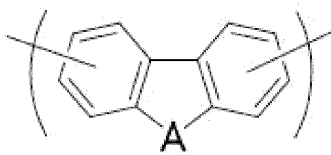
ロアリーレン繰り返し単位；例えば、Adv. Mater. 2000 12(23)1737-1750に開示されているような非置換または置換の単環式および多環式アリーレン繰り返し単位が含まれ、J. Appl. Phys. 1996, 79, 934に開示されているような1, 2-, 1, 3-および1, 4-フェニレン繰り返し単位；欧州特許第0842208号に開示されているような2, 7-フルオレン繰り返し単位；例えば、Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020に開示されているようなインデノフルオレン繰り返し単位；および、例えば欧州特許第0707020号に開示されているような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それぞれは置換されていてもよい。置換基の例には、 C_{1-20} アルキルまたはアルコキシなどの可溶化基；フッ素、ニトロまたはシアノなどの電子吸引基；およびポリマーのガラス転移温度(T_g)を高めるための置換基が含まれる。

10

【0069】

1つの例示の種類の繰り返し単位は式(IV)：

【化11】



20

(IV)

[式中、AはO、S、 NR^1 、 CR^1_2 または SiR^1_2 であり；各出現での R^1 は、同一または異なり、Hまたは置換基であり、ここで、2個の基 R^1 は連結して環を形成してもよい。]

の非置換または置換繰り返し単位である。

【0070】

各 R^1 は好ましくは置換基であり、各 R^1 は：

置換されていてもよいアルキル、任意選択で、1個または複数の隣接しないC原子が、置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール、O、S、置換N、C=Oまたは-COO-で置き換えられてもよい C_{1-20} アルキル；

30

置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール；

それぞれの基が独立して置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールの直鎖または分岐鎖、例えば式(VI)に関連して以下に記載するような式 $-(Ar^6)_r$ の基；および

架橋可能基、例えばビニルもしくはアクリラート基などの二重結合を含む基またはベンゾシクロブタン基、

からなる群から独立して選択されてもよい。

【0071】

R^1 がアリールもしくはヘテロアリール環系、またはアリールもしくはヘテロアリール環系の直鎖または分岐鎖を含む場合、各アリールまたはヘテロアリール環系は：

40

アルキル、例えば、1個または複数の隣接しないC原子がO、S、置換N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてもよく、また、アルキル基の1個または複数のH原子が、F、または1個もしくは複数の基 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られてもよい C_{1-20} アルキル；

1個または複数の基 R^4 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；

NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ；および

フッ素、ニトロおよびシアノ、

[ここで、各 R^4 は、独立して、アルキル、例えば1個または複数の隣接しないC原子がO、S、置換N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてもよく、アルキル基の1個ま

50

たは複数のH原子はFで置き換えられてもよいC₁₋₂₀アルキルであり、各R⁵は、アルキル、および1個または複数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独立して選択される。]

からなる群から選択される1個または複数の置換基R³で置換されていてもよい。

【0072】

式(IV)の繰り返し単位の芳香族炭素原子は、非置換であるか、または1個もしくは複数の置換基で置換されていてもよい。置換基は、アルキル、例えばC₁₋₂₀アルキルからなる群から選択されていてもよく、ここで、1個または複数の隣接しないC原子は、O、S、NHまたは置換N、C=Oおよび-COO-、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、フッ素、シアノおよびアリールアルキルで置き換えられてもよい。特に好ましい置換基には、C₁₋₂₀アルキルおよび置換または非置換のアリール、例えばフェニルが含まれる。アリールの任意選択の置換基には、1個または複数のC₁₋₂₀アルキル基が含まれる。

10

【0073】

存在する場合、置換Nは、各出現において独立してNR⁶であってもよく、ここで、R⁶は、アルキル、任意選択でC₁₋₂₀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。アリールまたはヘテロアリールの任意選択の置換基R⁶は、R⁴またはR⁵から選択されてもよい。

【0074】

好ましくは、各R¹は、C₁₋₂₀アルキルおよび置換されていてもよいフェニルからなる群から選択される。フェニルの任意選択の置換基には、1個または複数のC₁₋₂₀アルキル基が含まれる。

20

【0075】

式(I)の化合物がポリマーの側鎖として与えられる場合、Aは、NR¹、CR¹₂またはSiR¹₂であってもよく、少なくとも1個のR¹は、N、CまたはSiに直接結合した、またはスペーサ基によってAから離れて配置された式(I)の化合物を含んでもよい。

【0076】

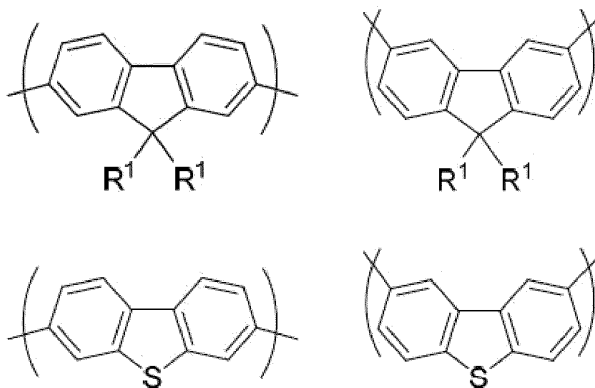
式(IV)の繰り返し単位の共役の程度は、隣接する繰り返し単位、例えば3-および6-位の一方または両方にC₁₋₂₀アルキル置換基を持つ2,7-連結フルオレンを用いてねじれを生み出すために、(a)繰り返し単位の連結位置を選択すること、および/または(b)繰り返し単位の連結位置に隣接する1個または複数の芳香族炭素原子を置換することによって限定されてもよい。

30

【0077】

式(IV)の例示の繰り返し単位は以下を含む。

【化12】



40

【0078】

ホストポリマーは、式(IV)の繰り返し単位、または式(IV)の2種以上の異なる

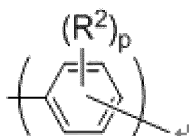
50

繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0079】

別の例示の種類繰り返し単位は、式(V)：

【化13】



(V)

10

[式中、pは0、1、2、3または4であり、1または2であってもよく、 R^2 は、各出現において独立して置換基、上記のような置換基 R^1 、例えば C_{1-20} アルキル、および非置換の、または1個もしくは複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよいフェニルである。]

のフェニレン繰り返し単位などのフェニレン繰り返し単位である。

【0080】

式(V)の繰り返し単位は、1,4-連結、1,2-連結、または1,3-連結していてもよい。

20

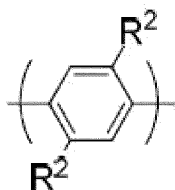
【0081】

式(V)の繰り返し単位が1,4-連結し、pが0である場合、隣接する繰り返し単位的一方または両方への式(V)の繰り返し単位の共役の程度は、比較的高くてもよい。

【0082】

pが少なくとも1であり、かつ/または繰り返し単位が1,2-または1,3-連結している場合、隣接する繰り返し単位的一方または両方への式(V)の繰り返し単位の共役の程度は、比較的低くてもよい。1つの好ましい構成において、式(V)の繰り返し単位は1,3-連結し、pは0、1、2または3である。別の好ましい構成において、式(V)の繰り返し単位は式(Va)：

【化14】



(Va)

30

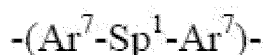
を有する。

40

【0083】

式(IV)および(V)の繰り返し単位などのアリーレン繰り返し単位は、隣接する繰り返し単位の芳香族またはヘテロ芳香族基と完全共役していてもよい。追加または代替として、ホストポリマーは、共役切断繰り返し単位に隣接する繰り返し単位間の共役を完全に切断する、共役切断繰り返し単位を含んでいてもよい。例示の共役切断繰り返し単位は、式(IX)：

【化15】



(IX)

[式中、 Ar^7 は、各出現において独立して、非置換の、または1個もしくは複数の置換基で置換されていてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、 Sp^1 は、2個の基 Ar^7 を分離する、少なくとも1個の sp^3 混成炭素原子を含むスペーサ基を表す。] 10

を有する。好ましくは、各 Ar^7 はフェニルであり、 Sp^1 は C_{1-10} アルキル基である。 Ar^7 の置換基は、式(V)に関連して上に記載された基 R^2 から選択されてもよく、好ましくは C_{1-20} アルキルから選択される。

【0084】

ホストポリマーは、正孔輸送単位または電子輸送単位であってもよい電荷輸送単位CTを含んでもよい。

【0085】

正孔輸送単位は、低い電子親和性(2 eV以下)および低いイオン化ポテンシャル(5.8 eV以下、好ましくは5.7 eV以下、より好ましくは5.6 eV以下)を有しているてもよい。 20

【0086】

電子輸送単位は、高い電子親和性(1.8 eV以上、好ましくは2 eV以上、より好ましくは2.2 eV以上)および高いイオン化ポテンシャル(5.8 eV以上)を有しているてもよい。適切な電子輸送基は、例えば、Shirota and Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010に開示されている基を含む。

【0087】

電子親和性およびイオン化ポテンシャルは、サイクリックボルタンメトリー(CV)によって測定されてもよい。作用電極の電位は、時間に対して直線的に上げてもよい。

【0088】

サイクリックボルタンメトリーが設定した電位に達したら、作用電極の電位の経路は反転させる。この反転は、単回の実験中に複数回起こすことができる。作用電極の電流は印加される電圧に対してプロットされ、サイクリックボルタンモグラムの曲線を与える。 30

【0089】

CVによるHOMOまたはLUMOエネルギー準位を測定する装置は、過塩素酸tert-ブチルアンモニウム/またはアセトニトリル中のtert-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート溶液、試料がフィルムとして被覆されたガラス状炭素作用電極、白金対向電極(電子のドナーまたはアクセプター)および漏れなし参照ガラス電極Ag/AgClを含む電池を備えることができる。フェロセンは、計算目的で実験の最後に電池に添加される(Ag/AgCl/フェロセンおよび試料/フェロセンの間の電位差の測定)。 40

方法および設定:

直径3 mmのガラス状炭素作用電極

Ag/AgCl/漏れなし参照電極

Pt線補助電極

アセトニトリル中の0.1 Mテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート

LUMO = 4.8 - フェロセン(ピーク間の最大平均値) + 開始点

試料: 3000 rpmでLUMO(還元)測定したトルエン中の5 mg/mLの1滴:

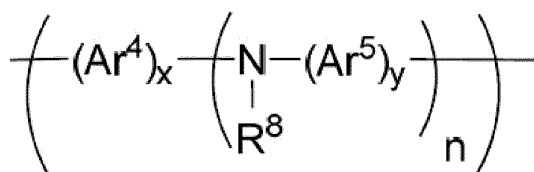
良好な可逆的還元事象は、通常、200 mV/sおよび-2.5 Vの切り替え電位で測定した厚膜について観察される。還元事象は10サイクルにわたり測定し比較するべきであり、通常、測定は3回目のサイクルで得られる。開始点は、還元事象の最も急峻な部分お 50

よび基準線で最も良く適合する線の交点で得られる。

【0090】

例示の正孔輸送単位CTは、置換されていてもよい(ヘテロ)アリールアミン繰り返し単位、例えば式(VI)：

【化16】



(VI)

[式中、各出現でのAr⁴およびAr⁵は、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独立して選択され、nは、1以上、好ましくは1または2であり、R⁸はHまたは置換基、好ましくは置換基であり、xおよびyはそれぞれ独立して1、2または3である。]

の繰り返し単位を含む。

【0091】

Ar⁴およびAr⁵は、それぞれ独立して単環式または縮合環系であってもよい。

【0092】

R⁸は、n > 1である場合各出現において同一でも異なってもよいが、アルキル、例えばC₁₋₂₀アルキル、Ar⁶、Ar⁶基の分岐鎖または直鎖、または式(VI)のN原子に直接結合した、またはスペーサ基によってそこから離れて配置された架橋可能単位からなる群から好ましくは選択され、ここで、各出現でのAr⁶は、独立して置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールである。例示のスペーサ基は、上記のような、例えばC₁₋₂₀アルキル、フェニルおよびフェニル-C₁₋₂₀アルキルである。

【0093】

Ar⁶基は、下記のような1個または複数の置換基で置換されていてもよい。Ar⁶基の例示の分岐鎖または直鎖は、式-(Ar⁶)_r [式中、各出現でのAr⁶は、アリールまたはヘテロアリールから独立して選択され、rは少なくとも1、または1、2もしくは3であってもよい。]

を有することができる。Ar⁶基の例示の分岐鎖は、3,5-ジフェニルベンゼンである。

【0094】

Ar⁴、Ar⁵およびAr⁶のいずれも、独立して1個または複数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、例えば1個または複数の隣接しないC原子が、O、S、置換N、C=Oまたは-COO-で置き換えられてもよく、アルキル基の1個または複数のH原子が、Fまたは1個もしくは複数の基R⁴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られてもよいC₁₋₂₀アルキル；

1個または複数の基R⁴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；

NR⁵₂、OR⁵、SR⁵；および

フッ素、ニトロおよびシアノ、

[ここで、各R⁴は、独立してアルキル、例えば、1個または複数の隣接しないC原子がO、S、置換N、C=Oおよび-COO-で置き換えられてもよいC₁₋₂₀アルキルであり、アルキル基の1個または複数のH原子はFで置き換えられてもよく、各R⁵は、アルキル、および1個または複数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独立して選択される。]

からなる基R³から選択される。

10

20

30

40

50

【0095】

式(VI)の繰り返し単位中の同一N原子に直接結合した、 Ar^4 、 Ar^5 および存在する場合 Ar^6 の任意の2つは、直接結合または二価の連結原子または基によって連結されていてもよい。好ましい二価の連結原子および基は、O、S；置換N；および置換Cを含む。

【0096】

存在する場合、 R^3 、 R^4 、または二価の連結基の置換Nまたは置換Cは、各出現において独立してそれぞれ NR^6 または CR^6_2 であってもよく、ここで、 R^6 は、アルキルまたは置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールである。アリールまたはヘテロアリール R^6 の任意選択の置換基は C_{1-20} アルキルであってもよい。

10

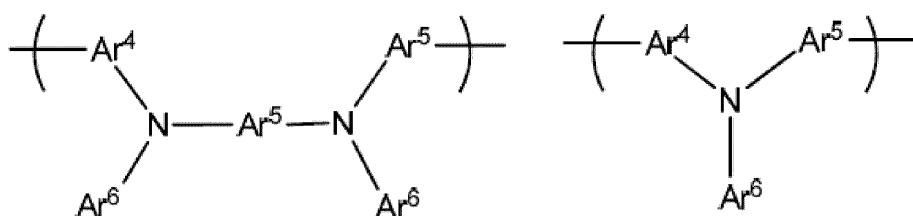
【0097】

1つの好ましい構成において、 R^8 は Ar^6 であり、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 のそれぞれは、独立して1個または複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよい。

【0098】

式(VI)を満たす特に好ましい単位は、式1-4：

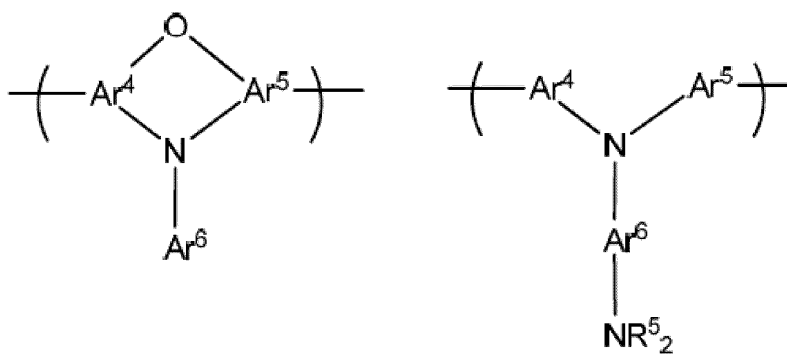
【化17】



1

2

20



3

4

30

の単位を含む。

40

【0099】

存在する場合、 Ar^6 の好ましい置換基は、 Ar^4 および Ar^5 について記載されているような置換基、特にアルキルおよびアルコキシ基を含む。

【0100】

Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 は好ましくはフェニルであり、そのそれぞれは独立して上記のような1個または複数の置換基で置換されていてもよい。

【0101】

別の好ましい構成において、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 はフェニルであり、そのそれぞれは1個または複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよく、 $r = 1$ である。

【0102】

50

別の好ましい構成において、 Ar^4 および Ar^5 はフェニルであり、そのそれぞれは 1 個または複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよく、 R^8 は 3, 5 - ジフェニルベンゼンであり、ここで、各フェニルは 1 個または複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよい。

【0103】

別の好ましい構成において、 n 、 x および y はそれぞれ 1 であり、 Ar^4 および Ar^5 は、酸素原子によって連結してフェノキサジン環を形成するフェニルである。

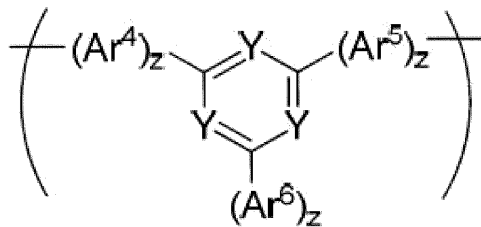
【0104】

トリアジンは例示の種類電子輸送単位、例えば (ヘテロ) アリール基の 1 つによって側基として結合した、置換されていてもよいジまたはトリ - (ヘテロ) アリールトリアジンを形成する。他の例示の電子輸送単位は、ピリミジンおよびピリジン; スルホキシドおよびホスフィンオキシド; ベンゾフェノン; およびボランであり、そのそれぞれは非置換であるか、または 1 個もしくは複数の置換基、例えば 1 個もしくは複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよい。

【0105】

例示の電子輸送単位 CT は、式 (VII) :

【化18】



(VII)

[式中、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 は、上記式 (VI) に関連して記載された通りであり、それぞれ独立して Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 に関連して記載された 1 個または複数の置換基で置換されていてもよく、各出現での z は独立して少なくとも 1、または 1、2 もしくは 3 であってもよく、 Y は N または CR^7 であり、ここで、 R^7 は H または置換基、好ましくは H または C_{1-10} アルキルである。]

を有する。好ましくは、式 (VII) の Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 はそれぞれフェニルであり、各フェニルは、独立して 1 個または複数の C_{1-20} アルキル基で置換されていてもよい。

【0106】

1 つの好ましい実施形態において、3 個の基 Y はすべて N である。

【0107】

3 個の基 Y がすべて CR^7 である場合、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の少なくとも 1 つは、好ましくは N を含むヘテロ芳香族基である。

【0108】

Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 のそれぞれは、独立して 1 個または複数の置換基で置換されていてもよい。1 つの構成において、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 は各出現においてフェニルである。例示の置換基は、式 (VI) に関連して上記のような R^3 、例えば C_{1-20} アルキルまたはアルコキシを含む。

【0109】

式 (VII) の Ar^6 は好ましくはフェニルであり、1 個または複数の C_{1-20} アルキル基または架橋可能単位で置換されていてもよい。架橋可能単位は、 Ar^6 に直接結合した、またはスペーサ基によって Ar^6 から離れて配置された式 (I) の単位であってもよいがそうでなくてもよい。

【0110】

10

20

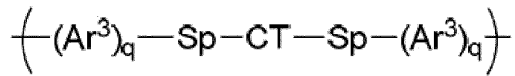
30

40

50

電荷輸送単位 C T は、対応するモノマーの重合により形成された別個の繰り返し単位として与えられてもよい。代替として、1個または複数の C T 単位は、より大きな繰り返し単位、例えば式 (V I I I) :

【化 1 9】



(VIII)

[式中、C T は共役電荷輸送基を表し；各 A r ³ は独立して非置換または置換のアリールまたはヘテロアリールを表し；q は少なくとも 1 であり；各 S p は、独立して A r ³ と C T の間の共役に切れ目を形成するスペーサ基を表す。]

の繰り返し単位の一部を形成してもよい。

【0 1 1 1】

S p は、好ましくは分岐、直鎖または環式の C _{1 - 2 0} アルキル基である。

【0 1 1 2】

例示の C T 基には、上記の式 (V I) または (V I I) の単位が含まれる。

【0 1 1 3】

A r ³ は、好ましくは非置換または置換アリール、または非置換もしくは置換のフェニルもしくはフルオレンであってもよい。A r ³ の任意選択の置換基は、上記のような R ³ から選択されていてもよく、好ましくは 1 個または複数の C _{1 - 2 0} アルキル置換基から選択される。

【0 1 1 4】

q は好ましくは 1 である。

【0 1 1 5】

ポリマーは、ポリマー鎖に沿った共役を遮断または低下させ、それによってポリマーのバンドギャップを増加させる繰り返し単位を含んでもよい。例えば、ポリマーは、ポリマー骨格に沿った共役を低下させるポリマー骨格の面からねじれた単位、またはポリマー骨格に沿った任意の共役経路を与えない単位を含んでもよい。ポリマー骨格に沿った共役を低下させる例示の繰り返し単位は、式 (V) に関連して上に記載されたように、置換または非置換の 1 , 3 - 置換フェニレン繰り返し単位、および C _{1 - 2 0} アルキル基で 2 - および / または 5 - 位で置換された 1 , 4 - フェニレン繰り返し単位である。

【0 1 1 6】

ポリマー中の電荷輸送繰り返し単位、例えば、式 (I V)、(V)、(V I)、(V I I)、(V I I I) の繰り返し単位のリパーセントは、ポリマーの繰り返し単位の合計数の最大 7 5 m o l % の範囲であってよく、最大 5 0 m o l % の範囲であってよい。

【0 1 1 7】

白色 O L E D

本発明の O L E D は、素子から放射される光が白色になるように、式 (I) の青色発光化合物およびある色を放射する 1 種または複数のさらなる発光材料を含有する白色 O L E D であってもよい。さらなる発光材料は、蛍光性または燐光性であってもよい赤色および緑色の発光材料を含む。

【0 1 1 8】

1 種または複数のさらなる発光材料は、式 (I) の化合物と同一の発光層中に存在してよく、または素子の 1 つまたは複数のさらなる発光層中に与えられてもよい。

【0 1 1 9】

白色 O L E D から放射される光は、2 5 0 0 - 9 0 0 0 K の範囲の温度で黒体によって放射される光と等価の C I E x 座標、および黒体によって放射される前記光の C I E y 座標の 0 . 0 5 または 0 . 0 2 5 以内の C I E y 座標であり、2 7 0 0 - 6 0 0 K の範囲の温度で黒体によって放射される光に等価な C I E x 座標を有していてもよい。

10

20

30

40

50

【0120】

緑色発光材料は、490nmを超え580nmまで、または490nmを超え540nmまでの範囲にピークを有するフォトルミネッセントスペクトルを有していてもよい。

【0121】

赤色発光材料は、580nmを超え630nmまで、または585nmを超え625nmまでのフォトルミネッセントスペクトル中にピークを有していてもよい。

【0122】

ポリマー合成

上記のような式(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)および(IX)の1個または複数の繰り返し単位を含むポリマーなどの共役ポリマーの調製にとって好ましい方法は、金属錯体触媒の金属原子が、アリールまた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。例示の金属挿入方法は、例えば、国際公開第00/53656号に記載されているような鈴木重合、および、例えば、T. Yamamoto, 「Electrically Conducting And Thermally Stable pi-Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes」, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205に記載されているような山本重合である。山本重合の場合、ニッケル錯体触媒が使用され、鈴木重合の場合には、パラジウム錯体触媒が使用される。

【0123】

例えば、山本重合による直鎖ポリマーの合成において、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、鈴木重合の方法によると、少なくとも一方の反応基は、ボロン酸またはボロン酸エステルなどのホウ素誘導基であり、他方の反応基はハロゲンである。好ましいハロゲンは、塩素、臭素およびヨウ素であり、最も好ましくは臭素である。

【0124】

したがって、本出願の全体にわたって説明される繰り返し単位は、適切な脱離基を持つモノマーに由来してもよいことが理解されよう。同様に、末端基または側基は適切な脱離基の反応によってポリマーに結合してよい。

【0125】

鈴木重合は、位置規則性、ブロックおよびランダムコポリマーを調製するために使用されてもよい。特に、一方の反応基がハロゲンであり他方の反応基がホウ素誘導基である場合、ホモポリマーまたはランダムコポリマーを調製することができる。代替として、第1のモノマーの反応基が両方ともホウ素であり、第2のモノマーの反応基が両方ともハロゲンである場合、ブロックまたは位置規則性のコポリマーを調製することができる。

【0126】

ハライドの代替として、金属挿入に参与することができる他の脱離基には、トシラート、メシラートおよびトリフラートなどのスルホン酸およびスルホン酸エステルが含まれる。

【0127】

電荷輸送層および電荷遮断層

正孔輸送層が、陽極と発光層(複数可)の間に設けられてもよい。同様に、電子輸送層が、陰極と発光層(複数可)の間に設けられてもよい。

【0128】

同様に、電子遮断層が、陽極と発光層の間に設けられてもよく、正孔遮断層が、陰極と発光層の間に設けられてもよい。輸送層および遮断層は組み合わせて使用されてもよい。そのHOMOおよびLUMO水準に応じて、単一の層が、正孔および電子の一方を輸送し、かつ、正孔および電子の他方を遮断してもよい。

【0129】

電荷輸送層または電荷遮断層は、特にその電荷輸送層または電荷遮断層に重なる層が溶

10

20

30

40

50

液から堆積される場合、架橋されていてもよい。この架橋に使用される架橋可能基は、ビニルもしくはアクリレート基などの反応性二重結合を含む架橋可能基またはベンゾシクロブタン基であってもよい。架橋可能基は、電荷輸送または電荷遮断ポリマーの骨格から側鎖にある置換基として設けられてもよい。電荷輸送層または電荷遮断層の形成後、架橋可能基は熱処理または照射によって架橋されてもよい。

【0130】

存在する場合、陽極と発光層の間に位置する正孔輸送層は、好ましくは、サイクリックボルタンメトリーによって測定して5.5 eV以下、より好ましくは4.8 - 5.5 eVの辺りのHOMO水準を有する。正孔輸送層のHOMO水準は、これらの層の間の正孔輸送に対して小さい障壁を提供するために、隣接する層（発光層など）の0.2 eVの内に

10

【0131】

存在する場合、発光層と陰極の間に位置する電子輸送層は、好ましくは方形波サイクリックボルタンメトリーによって測定しておよそ2.5 - 3.5 eVのLUMO水準を有する。0.2 - 2 nmの範囲の厚さを有する一酸化ケイ素または二酸化ケイ素の層、または他の薄い誘電体層は、陰極に最も近い発光層と陰極の間に設けられてもよい。HOMOおよびLUMOの水準は、サイクリックボルタンメトリーを使用して測定されてもよい。

【0132】

正孔輸送層は、式(VI)の正孔輸送繰り返し単位を含むホモポリマーまたはコポリマーなどの正孔輸送する(ヘテロ)アリールアミンを含んでいてもよい。例示のコポリマーは、上記のようなフェニル、フルオレンまたはインデノフルオレン繰り返し単位などの式(VI)の繰り返し単位および置換されていてもよい(ヘテロ)アリーレン共繰り返し単位を含み、ここで、前記(ヘテロ)アリーレン繰り返し単位のそれぞれは、アルキルまたはアルコキシ基などの1個または複数の置換基で置換されていてもよい。特定の共繰り返し単位は、上記のような式(IV)のフルオレン繰り返し単位および式(V)の置換されていてもよいフェニレン繰り返し単位を含む。式(VI)の繰り返し単位を含有する正孔輸送コポリマーは、式(VI)の25 - 95 mol%の繰り返し単位を含んでいてもよい。

20

【0133】

電子輸送層は、フルオレン繰り返し単位の鎖などの、置換されていてもよいアリーレン繰り返し単位の鎖を含むポリマーを含んでいてもよい。

30

【0134】

複数の正孔輸送層または複数の電子輸送層が設けられてもよい。実施形態において、2つ以上の正孔輸送層が設けられる。

【0135】

正孔注入層

導電性の有機または無機材料から形成されてもよい導電性正孔注入層が、半導体ポリマーの層(複数可)への陽極からの正孔注入を支援するために陽極と発光層(複数可)の間に設けられてもよい。正孔輸送層は、正孔注入層と組み合わせて使用されてもよい。

【0136】

ドーブした有機正孔注入材料の例は、置換されていてもよいドーブしたポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)、特に欧州特許第0901176号および欧州特許第0947123号に開示されているポリスチレンスルホン酸(PSS)、ポリアクリル酸またはフッ化スルホン酸、例えばナフィオン(登録商標)などの電荷バランスを保つポリ酸でドーブしたPEDT; 米国特許第5723873号および米国特許第5798170号に開示されているポリアニリン; 置換されていてもよいポリチオフェンまたはポリ(チエノチオフェン)を含む。導電性無機材料の例は、Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753に開示されているようなVOx、MoOxおよびRuOxなどの遷移金属酸化物を含む。

40

50

【0137】

陰極

陰極は、発光層（複数可）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。陰極と発光材料の間の不都合な相互作用の可能性などの他の要因は、陰極の選択に影響を及ぼす。陰極は、アルミニウムの層などの単一の材料からなってもよい。代替として、これは複数の金属、例えば国際公開第98/10621号に開示されているようなカルシウムおよびアルミニウムなどの低い仕事関数材料と高い仕事関数材料との二重層を含んでもよい。陰極は、例えば国際公開第98/57381号、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634および国際公開第02/84759号に開示されているような元素のバリウムを含有する層を含んでもよい。陰極は、OLEDの発光層（複数可）と陰極の1つまたは複数の導電層（1つまたは複数の金属層など）の間に、金属化合物の薄い（例えば厚さ1 - 5 nm）層を含んでもよい。例示の金属化合物には、電子注入を支援する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号に開示されているようなフッ化リチウム；Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001に開示されているようなフッ化バリウム；および酸化バリウムが含まれる。素子への電子の効率的な注入をもたらすために、陰極は、好ましくは3.5 eV未満、より好ましくは3.2 eV未満、最も好ましくは3 eV未満の仕事関数を有する。金属の仕事関数は、例えば、Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977に見いだすことができる。

10

【0138】

陰極は不透明でも透明であってもよい。透明陰極は、アクティブマトリクス素子には特に有利であるが、それは、そのような素子中の透明陽極を通る放射が、発光画素の真下に位置する駆動回路類によって少なくとも部分的に遮断されるからである。透明陰極は、透明であるのに十分に薄い電子注入材料の層を含む。通常、この層の横方向の導電率は、その薄さの結果、低くなる。この場合、電子注入材料の層は、酸化インジウムスズなどの透明導電材料のより厚い層と組み合わせて使用される。

20

【0139】

透明陰極素子は、透明陽極を必要とせず（他の場合、当然、完全に透明な素子が所望される）、そのため、下部発光素子に使用される透明陽極は、アルミニウムの層などの反射材料の層と置き換えられ、または補われてもよいことは理解されよう。透明陰極素子の例は、例えば、英国特許第2348316号に開示されている。

30

【0140】

封止

有機オプトエレクトロニクス素子は、湿気および酸素に敏感な傾向がある。したがって基体1は、湿気および酸素の素子への進入の防止に対する良好な障壁特性を有することが好ましい。基体は一般にガラスであるが、しかし、特に素子の可撓性が望まれる場合、代替の基体を使用されてもよい。例えば、基体は、交互するプラスチックおよび障壁層の基体を開示している米国特許第6268695号のようなプラスチック、または欧州特許第0949850号に開示されているような薄いガラスおよびプラスチックの積層物を含んでもよい。

40

【0141】

素子は、湿気および酸素の進入を防止するために、封止剤（図示せず）で封止されてもよい。適切な封止剤は、シート状ガラス、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素などの適切な障壁特性を有するフィルム、または、例えば、国際公開第01/81649号に開示されているようなポリマーおよび誘電体の交互するスタック、または、例えば、国際公開第01/19142号に開示されているような気密容器を含む。透明陰極素子の場合、一酸化ケイ素または二酸化ケイ素などの透明封止層は、ミクロン水準の厚さに堆積させてよいが、1つの好ましい実施形態において、そのような層の厚さは20 - 300 nmの範囲にある。基体または封止剤に浸透し得る大気中の湿気および/または酸素を吸収するためのゲッタ材料が、基体と封止剤の間に配置されてもよい。

50

【0142】

溶液加工

式(I)およびその組成物の発光金属錯体の溶液加工することができる調合物の形成に適する溶媒は、モノ-またはポリ-アルキルベンゼン、およびモノ-またはポリ-アルコキシベンゼン(トルエンおよびキシレンなど)などの通常の有機溶媒から選択されてもよい。

【0143】

式(I)の化合物を含有する発光層を形成するための例示の溶液堆積技法は、スピニング、ディップコーティング、ロールコーティングまたはロール印刷、ドクターブレードコーティング、スロットダイコーティング、グラビア印刷、スクリーン印刷およびインクジェット印刷などの印刷およびコーティング技法を含む。

10

【0144】

上記のようなコーティング方法は、発光層(複数可)のパターニングが不必要である素子-例えば、照明用途または単純な単色に区分されたディスプレイには特に適している。

【0145】

印刷は、特に大きい情報量のディスプレイ、特にフルカラーディスプレイに適する。素子は、第1の電極を覆ってパターン層を設けて1色(単色素子の場合)または多数色(多色、特にフルカラー素子の場合)の印刷に対してウェルを画定することによってインクジェット印刷されてもよい。パターン層は、通常、例えば、欧州特許第0880303号に記載されているようなウェルを画定するためにパターン化されたフォトレジストの層である。

20

【0146】

ウェルの代替として、インクはパターン層内に画定された通路へ印刷されてもよい。特に、フォトレジストは、通路を形成するためにパターン化されてよく、通路は、ウェルと異なり、複数の画素にわたって延び、通路の終点で閉じられてもよく、または開いていてもよい。

【0147】

同一のコーティングおよび印刷方法が、(存在する場合)正孔注入層、電荷輸送層および電荷遮断層を含むOLEDの他の層を形成するために使用されてもよい。

【実施例】

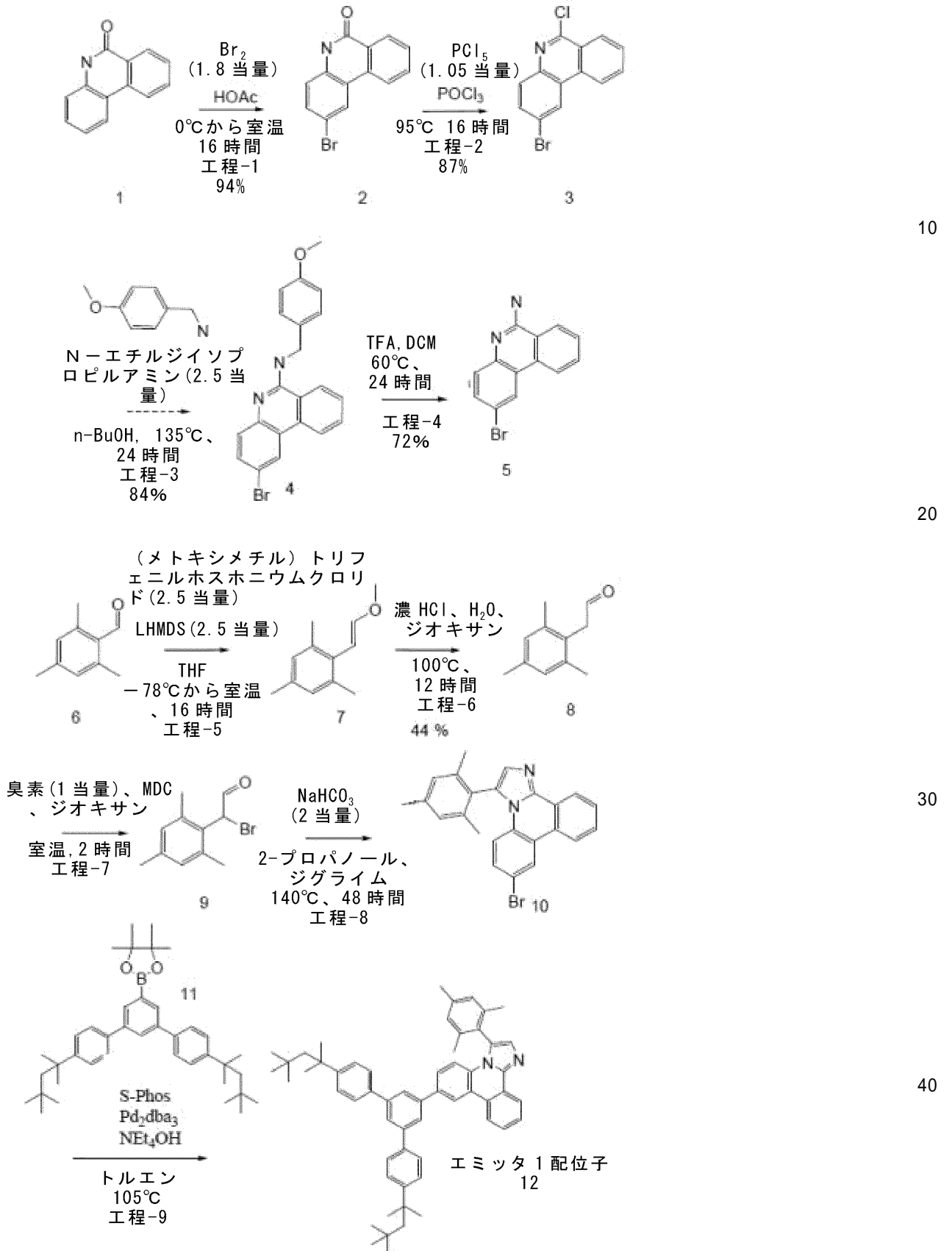
30

【0148】

エミッタ実施例1

エミッタ実施例1を以下の反応スキームに従って調製した：
配位子の合成

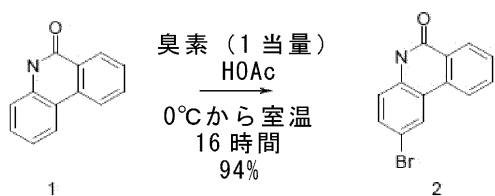
【化20】



【0149】

工程-1: 2-ブロモ-5H-フェナントリジン-6-オン(2)の合成

【化21】



窒素環境下で、6-(5H)-フェナントリジノン(750g、3.841mol)を酢酸(7.5L)に入れた。混合物は、氷浴を使用して0℃に冷却した。臭素(365mL、6.913mol)を0℃で徐々に添加した。反応物は、室温に徐々に温め、16時間攪拌した。反応の完了後、これを氷冷水(15L)に注意深く添加し、30分間攪拌した。このようにして得られた固体は濾過し、10%チオ硫酸ナトリウム水溶液(4L)、続いて水(4L)で洗った。固体を真空環境下で乾燥して、オフホワイト色の固体(990g、94%)として2-ブロモ-5H-フェナントリジン-6-オン(2)が得られた。

10

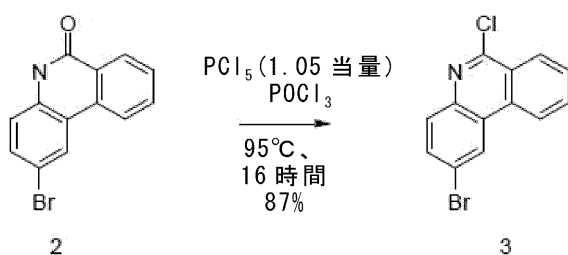
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): [ppm] 7.29 (d, $J=8.68\text{Hz}$, 1H), 7.64 (dd, $J=2.12\text{Hz}$, 8.66Hz , 1H), 7.67-7.69 (m, 1H), 7.83-7.87 (m, 1H), 8.31 (dd, $J=1.2\text{Hz}$, 7.92Hz , 1H), 8.56 (d, $J=8.16\text{Hz}$, 1H), 8.58 (d, $J=2.08\text{Hz}$, 1H), 11.80 (s, 1H)。

20

【0150】

工程-2: 2-ブロモ-6-クロロフェナントリジン(3)の合成

【化22】



30

窒素環境下で、 PCl_5 (958g、4.596mol)を、2-ブロモ-5H-フェナントリジン-6-オン(1.2kg、4.377mol)を含む POCl_3 (7.2L)溶液に分割して添加した。混合物を95℃で16時間加熱した。反応の完了後、 POCl_3 を真空環境下で留去した。残渣を氷水(8.5L)に注意深く添加し、1時間攪拌した。このようにして得られた固体を濾過し、水で洗い、真空環境下で乾燥して、2-ブロモ-6-クロロフェナントリジン(3)(1.12kg、87%)が得られた。

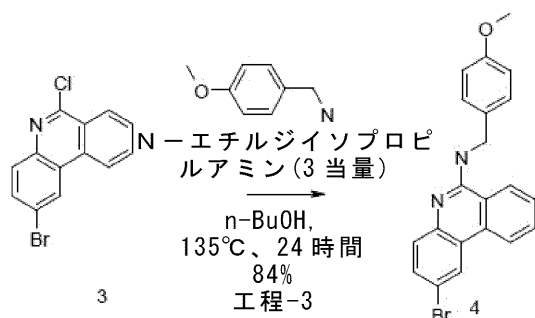
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): [ppm] 7.91-7.95 (m, 3H), 8.03-8.07 (m, 1H), 8.42 (d, $J=7.64\text{Hz}$, 1H), 8.96 (d, $J=8.28\text{Hz}$, 1H), 9.04 (s, 1H)。

40

【0151】

工程-3: 中間体4の合成

【化23】



10

窒素環境下で、2-ブロモ-6-クロロフェナントリジン(3)(1.58kg、5.4mol)、4-メトキシベンジルアミン(2.22kg、16.2mol)およびN-エチルジイソプロピルアミン(2.793L、16.2mol)の混合物を含むn-ブタノール(15L)を135で24時間加熱した。反応の完了後、室温に冷却し濾過した。固体はメタノールで洗い、真空環境下で乾燥して中間体4(1.8kg、84%)が得られた。

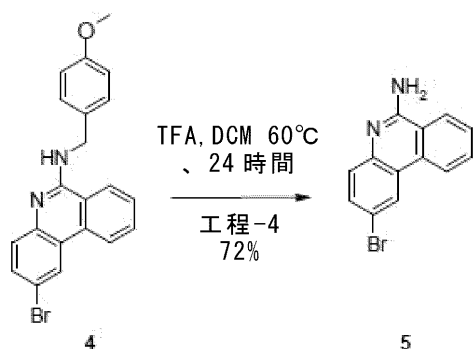
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): [ppm] 3.70(s, 3H), 4.77(s, 2H), 6.87(d, $J=6.36\text{Hz}$, 2H), 7.38(d, $J=5.88\text{Hz}$, 2H), 7.47-7.49(m, 1H), 7.60-7.84(m, 3H), 8.25-8.29(m, 1H), 8.42-8.44(m, 1H), 8.64-8.71(m, 2H).

20

【0152】

工程-4: 2-ブロモ-6-アミノフェナントリジン(5)の合成

【化24】



30

窒素環境下で、中間体4(1.2kg、3.051mol)、TFA(7.2L)を含むDCM(7.2L)の混合物を60°Cに加熱し、24時間撹拌した。反応の完了後、室温に冷却し、TFAを回転蒸発装置で除去した。残渣を酢酸エチル(8L)に溶解し、10%炭酸ナトリウム水溶液(5L)、水(5L)で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮した。このようにして得られた残渣をMTBE(2L)で研和して2-ブロモ-6-アミノフェナントリジン(5)(600g、72%)が得られた。

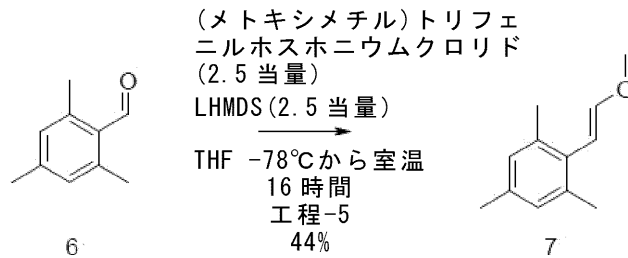
40

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): [ppm] 7.23(br, s, 2H), 7.45(d, $J=8.68\text{Hz}$, 1H), 7.62(dd, $J=2.20\text{Hz}$, 8.68Hz, 1H), 7.69-7.73(m, 1H), 7.82-7.86(m, 1H), 8.36(d, $J=7.80\text{Hz}$, 1H), 8.65(d, $J=2.20\text{Hz}$, 1H), 8.70(d, $J=8.08\text{Hz}$, 1H).

【0153】

工程-5: 中間体7の合成

【化25】

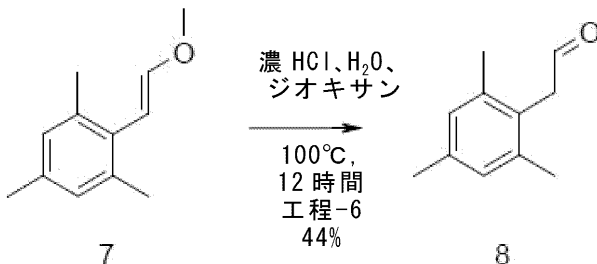


窒素環境下で、(メトキシメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド(1.734 kg、5.05 mol)をTHF(5 L)に入れ、ドライアイス/アセトン浴を使用して -78°C に冷却した。LiHMDS(5 L、THF中の1.0 M)を -78°C で反応混合物に添加した。反応混合物を徐々に0にし、30分間攪拌した。これをもう一度 -78°C に冷却した。THF(5 L)中の2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(300 g、2.02 mol)を -78°C で反応混合物に添加した。混合物を徐々に室温に暖め、16時間攪拌した。反応の完了後、混合物は塩化アンモニウム溶液(3 L)で失活させ、EtOAc(3 L x 2)で抽出した。合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮した。粗生成物は、溶離液としてヘキサン中の2% EtOAcを使用してカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、60-120メッシュ)によって精製して、中間体7(350 g)が得られた。これは、次の工程でそのまま使用した。

【0154】

工程-6：2,4,6-トリメチルフェニルアセトアルデヒド(8)の合成

【化26】



窒素環境下で、中間体7(700 g、3.971 mol)、濃HCl(2.1 L)および水(3.3 L)の混合物を含む1,4-ジオキサン(2.1 L)を100で12時間加熱した。反応の完了後、ジオキサンを回転蒸発装置で除去し、水相を酢酸エチル(5 L x 2)で抽出した。合わせた有機層を塩水(1.5 L)で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮した。粗生成物は、溶離液として8% EtOAcを含むヘキサンを使用してカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、60-120メッシュ)によって精製して2,4,6-トリメチルフェニルアセトアルデヒド(8)(280 g、44%)が得られた。

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): [ppm] 2.26(s, 6H), 2.28(s, 3H), 3.73(d, J=2.01 Hz, 2H), 6.92(s, 2H), 9.66(t, J=2.10 Hz, 1H).

【0155】

工程-7：中間体9の合成

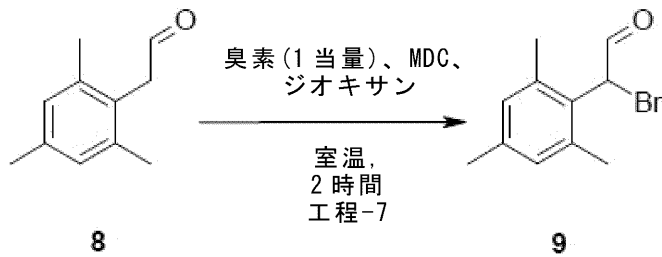
10

20

30

40

【化27】



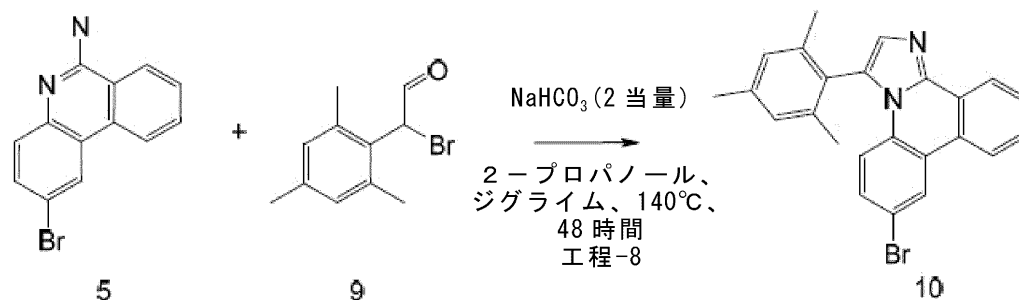
窒素環境下で、2,4,6-トリメチルフェニルアセトアルデヒド(400g、2.465mol)をDCM(3.25L)および1,4-ジオキサン(6.2L)に溶解した。臭素(127mL、2.465mol)を含むDCM(3.25L)溶液を室温で上記溶液に添加した。反応混合物を室温で2時間撹拌した。反応の完了後、チオ硫酸ナトリウム溶液(3L)を添加した。これをDCM(3L)で抽出し、水(2.5L)で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮して中間体9(620g)が得られた。粗生成物はさらなる精製をせず次の工程に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): [ppm] 2.27(s, 3H), 2.29(s, 6H), 5.76(s, 1H), 6.90(s, 2H), 9.72(s, 1H).

【0156】

工程-8: 7-プロモ-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾ[1,2-f]フェナントリジン(10)の合成

【化28】



窒素環境下で、2-プロモ-6-アミノフェナントリジン(5)(702.2g、2.571mol)および中間体9(620g、2.571mol)の混合物を含む2-プロパノール(6.2L)を95に24時間加熱した。 NaHCO_3 (330g、5.142mol)およびジオキサン(6.2L)を添加し140で48時間加熱した。反応物の完了後、水(10L)を添加し1時間撹拌した。このようにして得られた固体を濾過し水で洗い乾燥して、粗の10が得られた。粗生成物を、溶離液として7%EtOAcを含むヘキサンを使用してカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、60-120メッシュ)によって精製して、98.8%のHPLC純度を有する10が得られた。上記手順の後、さらに400gの中間体9を10に変換し、両バッチから得られた粗生成物を合わせ結晶化した。再結晶:このようにして得られた生成物は、トルエン:ヘキサン(1:2)混合物に入れ、80に1時間加熱した。これを室温に冷却し、濾過して99.61%のHPLC純度を有する520gの10が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): [ppm] 2.03(s, 6H), 2.43(s, 3H), 7.07(s, 2H), 7.22(d, $J=9.04\text{Hz}$, 1H), 7.35(dd, $J=2.16\text{Hz}$ and 9.08Hz , 1H), 7.38(s, 1H), 7.66-7.74(m, 2H), 8.33(d, $J=7.80\text{Hz}$, 1H), 8.58(d, $J=2.12\text{Hz}$, 1H), 8.76(d, $J=7.28\text{Hz}$, 1H).

10

20

30

40

50

【0157】

工程 - 9 : エミッタ 1 配位子 (1 2) の合成

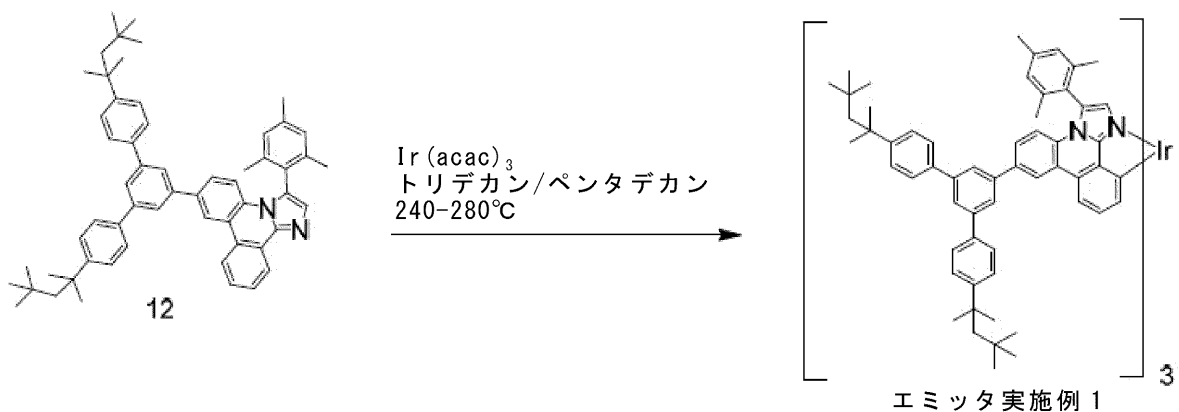
7 - ブロモ - 3 - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) イミダゾ [1 , 2 - f] フェナントリジン 1 0 (1 0 . 0 g 、 2 4 m m o l) および中間体 1 1 (1 6 . 8 4 g 、 2 9 m m o l 、 1 . 2 当量) を、還流凝縮器およびオーバーヘッド攪拌機を取り付けた 5 0 0 m L の 3 首フラスコに装入した。トルエン (1 5 0 m L) を添加し混合物を 1 時間脱気した。次いで、反応混合物を攪拌しながら 8 5 に加熱した。Pd₂dba₃ (0 . 1 1 g 、 0 . 1 2 m m o l 、 0 . 0 0 5 当量) および S P h o s (0 . 0 9 9 g 、 0 . 2 4 m m o l 、 0 . 0 0 5 当量) を固体として、続いて Et₄NOH (2 0 % w / v 水溶液) (7 0 m L 、 9 6 m m o l 、 4 当量) の脱気した溶液を添加した。次いで、混合物を攪拌しながら (5 0 0 r p m) 1 0 5 で 2 4 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、有機層を分離した。水層はジクロロメタン (2 x 1 0 0 m L) で抽出した。有機画分を合わせ、減圧環境下で濃縮して約 9 0 % の H P L C 純度のオレンジ色の固体が得られた。シリカ T L C プレート上の R_f = 0 . 4 2 (2 0 % E t O A c を含むヘキサン) であった。粗生成物は、ヘキサン中の EtOAc の勾配を使用してシリカの自動カラムクロマトグラフィーによって精製して 1 7 . 5 9 g 、 9 3 % の収率で得られた。H P L C 純度 9 9 . 8 % 。

¹H NMR (C D C l ₃ , 6 0 0 M H z) : [p p m] 8 . 7 8 (d , J = 7 . 7 H z , 1 H) , 8 . 7 6 (s , 1 H) , 8 . 5 2 (d , J = 7 . 7 H z , 1 H) , 7 . 8 5 (s , 1 H) , 7 . 8 3 (s , 2 H) , 7 . 7 2 - 7 . 6 7 (m , 2 H) , 7 . 6 4 (d , J = 8 . 5 H z , 4 H) , 7 . 6 0 (d , J = 8 . 8 H z , 1 H) , 7 . 4 9 (d , J = 8 . 5 H z , 4 H) , 7 . 4 4 (d , J = 8 . 8 H z , 1 H) , 7 . 4 0 (s , 1 H) , 7 . 0 9 (s , 2 H) , 2 . 4 4 (s , 3 H) , 2 . 0 8 (s , 6 H) , 1 . 8 1 (s , 4 H) , 1 . 4 3 (s , 1 2 H) , 0 . 7 8 (s , 1 8 H) 。

【0158】

エミッタ実施例 1

【化 2 9】



エミッタ 1 配位子 (1 2) (5 . 1 0 g 、 6 . 4 6 m m o l) および Ir (a c a c)₃ (0 . 7 0 8 g 、 1 . 4 5 m m o l) を、空気凝縮器および磁気攪拌棒を装備した 2 5 m L のシュレンクフラスコに装入した。窒素環境下で、トリデカン (1 . 5 m L) を添加し、混合物を 2 6 0 - 2 8 0 で 3 日間加熱した。室温に冷却した後、褐色固体をジクロロメタンに溶解し、ヘキサン中のジクロロメタンの勾配 (2 0 % ジクロロメタンから出発し 3 5 % まで増加する) を使用して、シリカのカラムクロマトグラフィーによって精製した。結果として得られた黄色固体は、最小限のジクロロメタンに溶解し、MeOH (2 0 0 m L) の添加によって沈殿させた。エミッタ実施例 1 を収集し、真空オーブンで 2 4 時間 5 0 で乾燥した。2 . 0 6 g 、 4 9 % 収率、9 8 . 9 5 % の H P L C 純度。

¹H NMR (C D C l ₃ , 6 0 0 M H z) : [p p m] 8 . 7 7 (s , 3 H) , 7 . 8 2 (s , 9 H) , 7 . 8 0 (d (b r o a d) , J = 6 . 0 H z , 3 H) , 7 . 6 3

(d , J = 8 . 3 H z , 1 2 H) , 7 . 5 3 (d , J = 8 . 7 H z , 3 H) , 7 . 4 8 (d , J = 8 . 3 H z , 1 2 H) , 7 . 2 4 (d , J = 8 . 8 H z , 3 H) , 7 . 2 1 (t , J = 7 . 6 H z , 3 H) , 7 . 1 6 (s (b r o a d) , 3 H) , 7 . 0 3 (s , 3 H) , 6 . 9 9 (s , 3 H) , 6 . 8 5 (s , 3 H) , 2 . 3 9 (s , 9 H) , 2 . 1 0 (s , 9 H) , 1 . 9 0 (s , 9 H) , 1 . 8 0 (s , 1 2 H) , 1 . 4 2 (s , 3 6 H) , 0 . 7 7 (s , 5 4 H) .

【 0 1 5 9 】

材料

ホスト - エミッタ組成物のフォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスの測定は、エミッタ実施例 1、比較エミッタ 1 および比較エミッタ 2 からエミッタを選択して、表 1 に述べたモノマーの、国際公開第 0 0 / 5 3 6 5 6 号に記載されている鈴木重合によって調製したポリマーホスト中からホストを選択して行った。

【表 1】

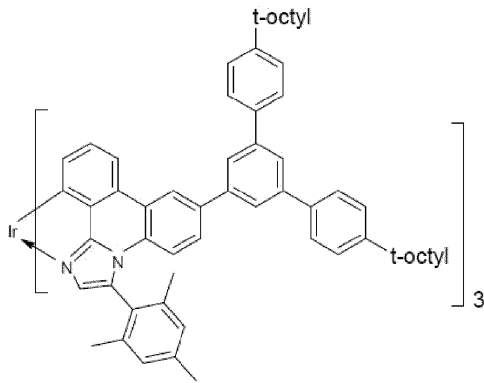
表 1 - ポリマーホスト用のモノマー

ホストポリマー	ボロン酸モノマー (mol%)	ハロモノマー (mol%)
ホストポリマー 1	モノマー 3 (35) モノマー 1 (15)	モノマー 6 (50)
ホストポリマー 2	モノマー 1 (35) モノマー 2 (15)	モノマー 4 (50)
ホストポリマー 3	モノマー 1 (50)	モノマー 5 (50)

10

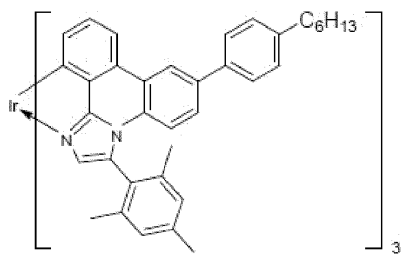
20

【化30】

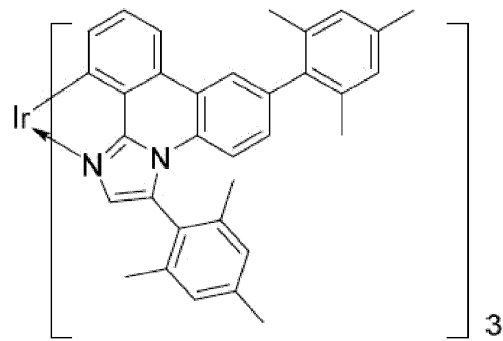


エミッタ実施例 1

10

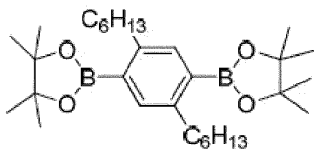


比較エミッタ 1

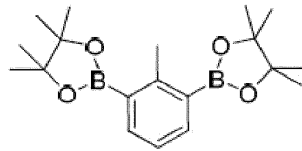


比較エミッタ 2

20

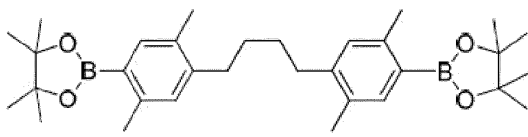


モノマー 1

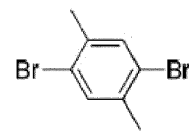


モノマー 2

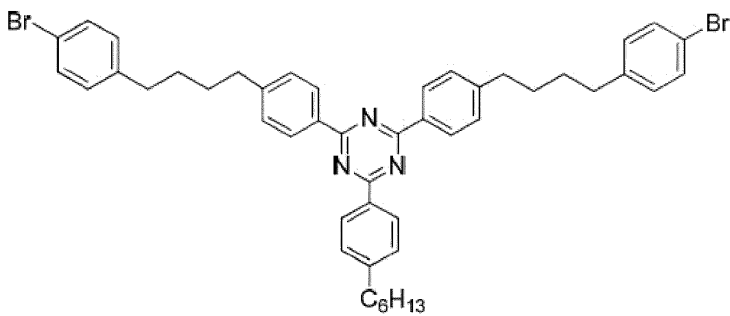
30



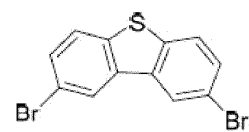
モノマー 3



モノマー 4



モノマー 5



モノマー 6

40

【0160】

50

フォトルミネセンス量子収量 (PLQY)

PLQY測定のために、石英円盤上に適切な溶媒（例えばアルキルベンゼン、ハロベンゼン、アルコキシベンゼン）からフィルムを作って、0.3 - 0.4の透過率値を得た。特に好ましい溶媒はオルトキシレンである。測定は窒素環境下で、水銀灯E7536および正確な波長の選択のためのモノクロメータを有する浜松C9920-02に結合した積分球中で実施した。

【表2】

表2-フォトルミネッセンス測定

ホストポリマー	エミッタ	ホスト:エミッタ重量比	PLQY (%)	CIE _x	CIE _y
ホストポリマー1	比較エミッタ1	95:5	35.5	0.163	0.276
ホストポリマー1	比較エミッタ2	95:5	36.2	0.162	0.257
ホストポリマー1	エミッタ実施例1	95:5	46.8	0.16	0.279
ホストポリマー1	比較エミッタ1	64:36	13.8	0.186	0.317
ホストポリマー1	比較エミッタ2	64:36	13	0.211	0.316
ホストポリマー1	エミッタ実施例1	64:36	27.6	0.174	0.317
ホストポリマー2	比較エミッタ1	95:5	40	0.16	0.269
ホストポリマー2	比較エミッタ2	95:5	35.9	0.163	0.254
ホストポリマー2	エミッタ実施例1	95:5	46.8	0.16	0.279

表2に示すように、エミッタ実施例1は、比較エミッタ1または比較エミッタ2のいずれかと比較して、異なるホスト中、および低濃度（5重量%）、高濃度（36重量%）でより高いPLQYを与える。

【0161】

色特性

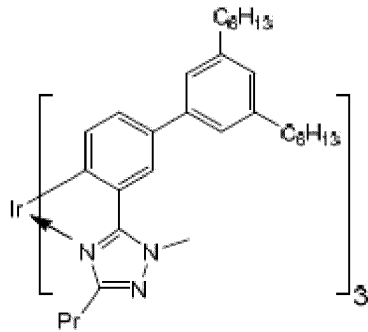
金属錯体のデンドロン化で金属錯体の放射の色の変化が観察された。例えば、デンドロンをフェニルトリアゾール金属錯体に結合させると、より長波長へ放射を移動させる効果がある。

【表3】

表3:ホストマトリックス中5重量%でのエミッタのPLQY

エミッタ	ホスト	λ_{max} (nm)	色の移動 (nm)	PLQY (%)
比較エミッタ1	ホストポリマー2	464		40
エミッタ実施例1	ホストポリマー2	464	0nm	41
フェニルトリアゾールエミッタ1	ホストポリマー3	468		84
フェニルトリアゾールエミッタ2	ホストポリマー3	476	8nm	85

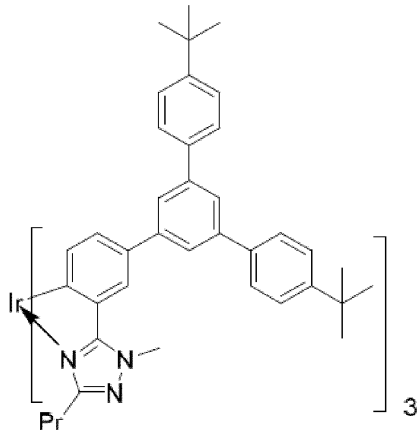
【化 3 1】



フェニルトリアゾールエミッタ 1

10

【化 3 2】



フェニルトリアゾールエミッタ 2

20

本発明者らは、驚いたことに、表 2 に示すように、エミッタ実施例 1 の色が dendrimer の存在によって著しく影響を受けないことを見いだした。比較すると、8 nm の深色移動が、非 dendrimer エミッタのフェニルトリアゾールエミッタ 1 と比較して dendrimer エミッタのフェニルトリアゾールエミッタ 2 について観察される。

30

【0162】

素子実施例 1

以下の構造を有する白色有機発光素子を調製した：

ITO / HIL / HTL / LEL / 陰極

ここで、ITO は酸化インジウムスズ陽極であり；HIL は正孔注入材料を含む正孔注入層であり、HTL は正孔輸送層であり、LEL は発光金属錯体およびホストポリマーを含有する発光層である。

【0163】

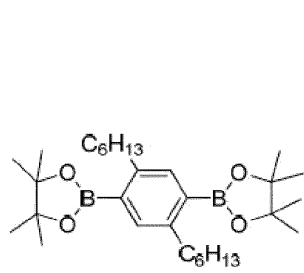
ITO を担持する基体を、UV / オゾンを使用して浄化した。正孔注入層は、Plextronics 社から入手可能な正孔注入材料の水性製剤をスピニングすることによって約 35 nm の厚さに形成した。赤色発光正孔輸送層は、架橋可能な赤色発光正孔輸送ポリマーをスピニングし加熱によって当該ポリマーを架橋することによって約 22 nm の厚さに形成した。

40

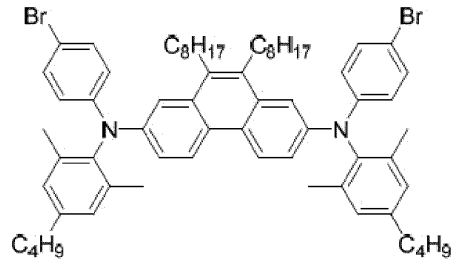
【0164】

赤色発光正孔輸送ポリマーは、国際公開第 00 / 53656 号に記載されているような以下のモノマーの鈴木重合によって形成した：

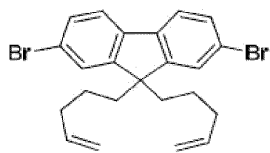
【化33】



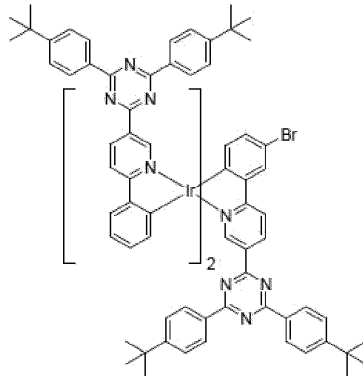
50 mol %



39.4 mol %



10 mol %



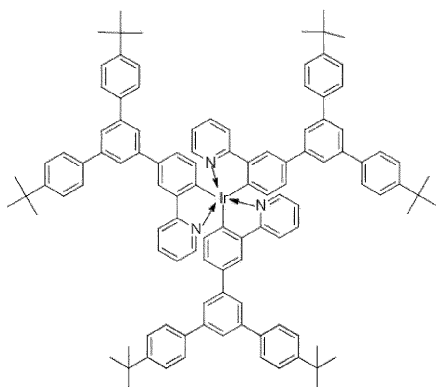
1.2 mol %

正孔輸送ポリマーは、以下の分子量特性（ポリスチレン標準に対するGPC、ドルトンで）を有する：Mw 129,000、Mp 128,000、Mn 37,000、Pd 3.53。

【0165】

緑色および青色発光層は、以下に説明するエミッタ実施例1（青色発光金属錯体）および緑色燐光エミッタ1がドーブされたホストポリマー3を含有する発光組成物を、ホストポリマー3：エミッタ実施例1：緑色燐光エミッタ1が84：15：1の重量比で、スピンコーティングによって約75nmの厚さに堆積させることにより形成した。陰極は、フッ化ナトリウムの第1の層を約2nmの厚さに、アルミニウムの第2の層を約100nmの厚さに、銀の第3の層を約100nmの厚さに蒸発することによって形成した。

【化34】



緑色燐光エミッタ1

【0166】

比較素子1

エミッタ実施例1を比較エミッタ1で置き換えたという点を除いて、素子実施例1に記載したように素子を調製した。

10

20

30

40

50

【0167】

図2を参照すると、比較素子1および素子実施例1のエレクトロルミネセンスのスペクトルは同様である。

【0168】

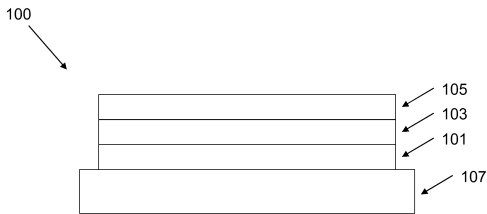
比較素子1および素子実施例1の輝度が、初期の輝度1000cd/m²の70%に下がるのに要する時間を測定した(T70)。素子実施例1のT70値は、比較素子1の3倍であった。

【0169】

本発明は特定の例示の実施形態について記載されたが、本明細書に開示された特色の様々な変形、変更および/または組み合わせが、以下の特許請求の範囲に述べる本発明の範囲から離れずに、当業者には明白であることは理解されよう。

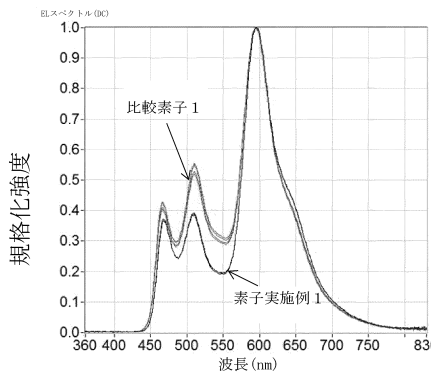
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	C 0 7 F	15/00	C
	C 0 7 F	15/00	D
	C 0 7 F	15/00	E
	C 0 7 F	15/00	F

(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 100146318

弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812

弁理士 城山 康文

(72)発明者 アネット シュトウーデル

ドイツ国、デー - 0 1 3 0 9 ・ ドレスデン、ロシユビツツアー・シュトラッセ・3 4

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特表2009-526071(JP,A)
 国際公開第2012/153082(WO,A1)
 特開2002-319491(JP,A)
 特開2008-311607(JP,A)
 特開2013-147450(JP,A)
 特開2013-227320(JP,A)
 特表2004-530254(JP,A)
 特表2008-538742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 1 / 0 6

C 0 7 F 1 5 / 0 0

H 0 1 L 5 1 / 5 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	発光化合物		
公开(公告)号	JP6510801B2	公开(公告)日	2019-05-08
申请号	JP2014240799	申请日	2014-11-28
[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		
当前申请(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	アネツトシユトウーデル		
发明人	アネツト シユトウーデル		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/5016		
FI分类号	C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B C07F15/00.A C07F15/00.B C07F15/00.C C07F15/00.D C07F15/00.E C07F15/00.F		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/FF13 3K107/FF14 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92		
代理人(译)	小野 诚 金山 贤教 安藤健二 市川英彦		
优先权	2013021096 2013-11-29 GB		
其他公开文献	JP2015145492A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(有纠正) 本发明提供一种可溶液加工的蓝色磷光化合物, 其适用于有机发光二极管(OLED)并具有长的使用寿命。由下式表示的磷光化合物。[M是过渡金属; L在每次出现时独立地是单齿或多齿配体; R8, R9, R10和R11各自独立地为H或取代基; D1和D2各自独立地为树枝状结构; x为至少1; y为0或正整数; z1和z2各自独立地为0或正整数; n1和n2中的至少一个为1n1且n2各自独立地为0或1]。【选择图表】无

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6510801号 (P6510801)
(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)	(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)	
(51) Int. Cl.	F1	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	
H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06 690	
C07F 15/00 (2006.01)	H05B 33/14 B	
	C07F 15/00 A	
	C07F 15/00 B	
	請求項の数 15 外国特許出願 (全 38 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号 特願2014-240799(P2014-240799)	(73) 特許権者 597063048	
(22) 出願日 平成26年11月28日(2014.11.28)	ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド	
(63) 公開番号 特願2015-145492(P2015-145492A)	イギリス国、ビーイー29・2エックスジェー、ケンブリッジシャー、ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニット・12	
(43) 公開日 平成27年8月13日(2015.8.13)		
審査請求日 平成29年11月24日(2017.11.24)		
(31) 優先権主張番号 1321096.8	(73) 特許権者 000002093	
(32) 優先日 平成25年11月29日(2013.11.29)	住友化学株式会社	
(33) 優先権主張国 英国(GB)	東京都中央区新川二丁目27番1号	
	100114188	
	(74) 代理人 弁理士 小野 誠	
	(74) 代理人 100119253	
	弁理士 金山 賢教	
	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光化合物