

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5442200号
(P5442200)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.		F I	
C09K	11/06 (2006.01)	C09K	11/06 680
C08G	61/12 (2006.01)	C08G	61/12
H01L	51/50 (2006.01)	H05B	33/14 B
C07F	15/00 (2006.01)	H05B	33/22 D
		H05B	33/22 B

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-519714 (P2007-519714)	(73) 特許権者	597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー
(86) (22) 出願日	平成17年7月6日(2005.7.6)		ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット ド フランクフルター ストラッセ 25 O
(65) 公表番号	特表2008-505239 (P2008-505239A)	(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
(43) 公表日	平成20年2月21日(2008.2.21)	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/007290	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
(87) 国際公開番号	W02006/003000	(74) 代理人	100109830 弁理士 福原 淑弘
(87) 国際公開日	平成18年1月12日(2006.1.12)	(74) 代理人	100095441 弁理士 白根 俊郎
審査請求日	平成20年7月7日(2008.7.7)		
(31) 優先権主張番号	102004032527.8		
(32) 優先日	平成16年7月6日(2004.7.6)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

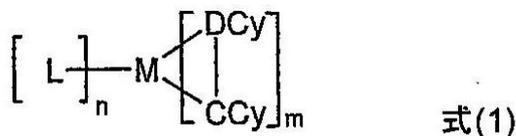
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- 0.05 ~ 10モル%の少なくとも一つの三重項エミッタおよび
 - ポリマー骨格を形成するさらなる構造要素を含むリン光コポリマーであって、
 - 前記三重項エミッタが、式(1)の構造を有することを特徴とし、
- 【化1】



(式中、以下が、用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、
Mは、各々の出現について同一であるか異なり、イリジウム又は白金であり、
DCyは、各々の出現について同一であるか異なり、少なくとも一つのドナー原子(これらを介して環状基は金属に結合する)を含有し、且つ1個以上の置換基R¹を有していてもよい環状基であり、基DCyおよびCCyは、共有結合により互いに結合し、また基R¹およびR²により互いにさらなる結合を有していてもよく、
CCyは、各々の出現について同一であるか異なり、炭素原子(これを介して環状基は金属に結合する)を含有し、且つ1個以上の置換基R¹を有していてもよい環状基であり、

Lは、各々の出現について同一であるか異なり、二座配位子であり、

R¹は、各々の出現について同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、NO₂、CN、1~40個のC原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基(ここで、1個以上の非隣接のCH₂基は、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、-R²C=CR²-、-C-C-、-O-、-S-、-NR²-、Si(R²)₂、または-CONR²-により置き換えられていてもよく、且つ1個以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CN、NO₂により置き換えられていてもよい)、または5~40個の芳香族環原子を有する芳香族環系若しくは複素環式芳香族環系(これらは、1個以上の非芳香族基R¹により置き換えられていてもよい)であり、ここで同じ環上、また2つの異なる環上の複数の置換基R¹は、さらなる単環または多環の脂肪族環系または芳香族環系を互いに形成していてもよく、

R²は、各々の出現について同一であるか異なり、H、または1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

mは、各々の出現について、1、2または3であり、

nは、各々の出現について、0、1または2である)、

-前記三重項エミッタは、前記ポリマーへの少なくとも3つの結合を有することを特徴とし、

-前記さらなる構造要素は、ポリマー骨格を形成し、フルオレン誘導体、スピロピフルオレン誘導体、9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フェナントレン誘導体、並びにシス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体から選択され、但し、前記三重項エミッタが無置換のトリス(フェニルピリジン)イリジウム(III)である場合には、前記ポリマーは、9,9-ジオクチルフルオレンを含まないことを特徴とする、
リン光コポリマー。

【請求項2】

正孔輸送性を有し、トリアリールアミン誘導体、ベンジジン誘導体、テトラアリーレン-パラ-フェニレンジアミン誘導体、トリアリールホスフィン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアントレン誘導体、ジベンゾ-p-ジオキシン誘導体、フェノキサチン誘導体、カルバゾール誘導体、アズレン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、フラン誘導体、および高いHOMOを有する他のO-、S-またはN-含有複素環の群から選択されるさらなる構造要素を含むことを特徴とする請求項2記載のリン光コポリマー。

【請求項3】

電子輸送性を有し、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピラジン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、トリアリールボラン誘導体、オキサジアゾール誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナジン誘導体、および低いLUMOを有する他のO-、S-またはN-含有複素環の群から選択されるさらなる構造要素を含むことを特徴とする請求項1または2記載のリン光コポリマー。

【請求項4】

一重項状態から三重項状態への遷移を改善し、カルバゾール、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、およびアリーールシランの群から選択されるさらなる構造要素を含むことを特徴とする請求項2または3記載のリン光コポリマー。

【請求項5】

芳香族ケトンおよび芳香族ホスフィンオキシドから選択されるさらなる構造要素を含むことを特徴とする請求項4に記載のリン光コポリマー。

【請求項6】

モノマーとして、相応して三官能化された三重項エミッタを組み込むことにより得られることを特徴とする請求項1~5いずれか一項記載のリン光コポリマー。

【請求項7】

前記三重項エミッタが、キレート配位子のみを含むことを特徴とする請求項1~6い

10

20

30

40

50

れか一項記載のリン光コポリマー。

【請求項 8】

添え字 $m = 2$ または 3 であり、添え字 $n = 0$ であることを特徴とする請求項 7 に記載のリン光コポリマー。

【請求項 9】

前記ポリマーへの結合が、少なくとも 3 つの配位子により行われることを特徴とする請求項 1 ~ 8 いずれか一項記載のリン光コポリマー。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 いずれか一項記載の 1 種以上のコポリマーと、1 種以上の共役した、部分的に共役した、または非共役のポリマー、オリゴマー、 dendrimer、または低分子量化合物とのブレンド。

10

【請求項 11】

1 種以上の溶媒中の、請求項 1 ~ 10 いずれか一項記載の 1 種以上のコポリマーまたはブレンドの溶液または調合物。

【請求項 12】

有機電子デバイスにおける、請求項 1 ~ 11 いずれか一項記載のコポリマーまたはブレンドまたは溶液の使用。

【請求項 13】

1 つ以上の層を有する有機電子デバイスであって、これらの層の少なくとも 1 つが、請求項 1 ~ 10 いずれか一項記載の少なくとも 1 種のコポリマーまたはブレンドを含む有機電子デバイス。

20

【請求項 14】

有機若しくはポリマー発光ダイオード、有機太陽電池、非線形光学素子、有機光学検波器、有機電界クエンチデバイス (organic field-quench device)、または有機レーザーダイオードであることを特徴とする請求項 13 に記載の有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

ポリマー (有機) 発光ダイオード (PLED) に基づくディスプレイおよび照明素子の商業化の幅広い基礎研究が、約 13 年間行われている。この開発は、EP 423 283 に開示されている基礎開発に端を発する。(フィリップス N. V. 社製のかみそりおよび携帯電話における) 比較的小さいディスプレイの形態の最初の製品を、最近では、市場で入手することができる。

30

【0002】

この数年、特に「小分子」ディスプレイの分野において明らかになっている開発は、三重項状態から発光することができ、従って、蛍光の代わりにリン光を示す材料の使用であり (M. A. Baldo (Baldo) 等, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)、4 倍までのエネルギー効率およびパワー効率を可能にする。実用性に関してここで述べられている主な条件は、特に、効率的な発光、長い寿命、および化合物の優れた合成による入手しやすさである。

40

【0003】

近年、ポリマー用途に蒸着可能な三重項エミッタの利点を利用するための努力がますますなされている。従って、いわゆるハイブリッドデバイス構造が検討されており、これは、小分子 OLED の利点とポリマー OLED (= PLED) の利点を組み合わせるものであり、ポリマー中に三重項エミッタを混合することにより形成される。しかしながら、ポリマー中に三重項エミッタを取り込むことがより有利であり、何故なら、デバイス製造および操作中の相分離の危険性が、こうして回避されるためである。両方の方法は、化合物を、溶液から処理することができるという利点、および低分子量化合物に基づくデバイスについてのような高価で複雑な蒸着プロセスが必要ではないという利点を有する。(例えば、高解像度印刷プロセスによる) 溶液からの塗布は、長期的には、今日一般的である真

50

空蒸発プロセスに対して、特に、スケーラビリティ、構造化能力、コーティング効率、および経済に関してかなりの利点を有する。

【0004】

近年達成された進展にも関わらず、ポリマー三重項エミッタの分野における改善について、なおかなりの可能性が存在する。改善についてのかんがりの要求が、とりわけ、以下の分野において見受けられる。

【0005】

(1) エレクトロルミネセンス素子の効率を、さらに改善する必要がある。より高い効率が原理上は可能であるという事実は、減圧下で付着される小分子に基づくエレクトロルミネセンス素子の結果により示される。

10

【0006】

(2) エレクトロルミネセンス素子の駆動電圧は、高品質の電子用途についてはかなり高い。

【0007】

(3) エレクトロルミネセンス素子の寿命は、今日まで、高品質の電子用途については、なお不十分である。

【0008】

(4) 共有結合した三重項エミッタを含むリン光ポリマーの合成による入手 (synthetic accessibility) は、これまでは、非常に複雑な方法によってのみ可能である。つまり、これまでは、単官能化または二官能化三重項エミッタを合成することが必要であり、例えばトリス-オルト-メタル化イリジウム錯体に基づく最も普及している材料の場合には、多段階の合成工程にて入手できるのみであり、満足な収率にはない。従って、これらのレアメタルの簡単で且つ資源保護的な利用は、今日まで可能ではない。

20

【0009】

従って、ポリマーに結合した三重項エミッタの分野における改善についての大きな要求が存在し続けることは明白である。

【0010】

WO 02/068435 は、ポリマーの合成のためのモノマーとして用いることができるモノ-、ジ-、およびトリハロゲン化イリジウム錯体を記載している。しかしながら、これらの錯体のうちのどれが、好ましくは、この目的に適切であるかということは示されておらず、従って、モノハロゲン化錯体は、側鎖中への取り込みに適しており、ジハロゲン化錯体は、主鎖中への取り込みに適しており、一方、トリハロゲン化錯体は、架橋のために、不溶性のポリマーをもたらすであろうということが推測される。

30

【0011】

WO 02/077060 および WO 03/020790 は、スピロピフルオレン単位を含み、さらに三重項状態から発光することができ、つまり蛍光の変わりにリン光を示す金属錯体を含んでいてもよいコポリマーが記載されている。ポリマーへの2つの結合を有し、従って、ポリマー主鎖中に取り込まれる金属錯体が、好ましい態様として記載され、示されている。しかしながら、ここに示される構造は非対称性の金属錯体を必要とし、これは容易に合成により入手できないという欠点を有する。しかし、この記載から、ポリマー主鎖中に直鎖状に取り込まれない他の金属錯体が、エレクトロルミネセンスについて際立った利点を提供するという結論は下せない。

40

【0012】

ポリマー同様に溶液から処理することができる、例えば、WO 02/066552、WO 03/079736 および WO 04/020448 に記載されている、三重項状態から発光する dendrimer も知られている。しかしながら、これらの dendrimer は、その合成による入手が、非常に複雑であるという大きな欠点を有し、何故なら、dendrimer の個々の世代は、別個の反応工程で生成され、およびその都度単離および精製する必要があるためである。従って、収率は低く、用いたレアメタルの大きな損失を被る。従って、これらの dendrimer の使用は、単一の合成工程で生成できるリン光ポリマーの真の代替物を提供しない。

50

【0013】

従って、どのようにして、良好なエレクトロルミネセンス特性を示すリン光ポリマーを、ワンポットプロセスという意味において従来の重合技術との互換性を図りながら、容易に、且つ合成的により容易に入手できる化合物から生成することができるかということを示すことが目的である。

【0014】

驚くべきことに、これまでは知られていないが、三重項エミッタにおいて分枝を有するリン光コポリマーが、従来技術によるポリマーおよび混合物と比較して大幅な改善を有し、特に高い発光効率、低い駆動電圧、長い寿命と同時に、簡単な合成による入手性および良好な溶解性を有することが見出された。このことは、特に驚くべきことである。というのも、コポリマーは、分枝（従って架橋）のために不溶性であり、溶液から処理することができないということが予想されていたためである。これらのポリマーが、リン光または電場リン光（electrophosphorescence）をとにかく示すということは、さらに驚くべきことである。というのは、関連するポリマーが、蛍光または電場蛍光（electrofluorescence）を示すためである。従って、本出願は、これらのリン光コポリマーに関する。

10

【0015】

ポリマー鎖に分枝を有する、関連する蛍光コポリマーは、既に、文献（EP 1138746）に記載されている。これらの分枝は、特に、金属錯体により形成することもできる。しかしながら、これらの化合物は、この特許出願において不十分にしか記載されておらず、従って、この記載からは、どのようにしてこれらを、有効に生成して用いることができるかということとは明らかでない。これらは、蛍光ポリマーであり、リン光ポリマーでないために、金属錯体は、構造上の分枝点として用いられるのみであり、ポリマーにおける電子的な意義を達成するものでないと思われる。示された例からは、どうして、特にこれらのポリマーが、特に良好な性質を有すると考えられるかということとは明らかでない。つまり、この場合において、末端基および分枝として主鎖中に取り込まれるトリス（フェニルピリジル）イリジウム（III）錯体を含む蛍光ポリマーの非常に複雑な合成が記載されているが、このポリマーの物性は示されておらず、従って、例えこれらのポリマーが、場合によっては改善されたレオロジー的特性を示しても、これらは、蛍光または電場蛍光における顕著な結果を示さないということを推測せざるを得ない。従って、骨格としての9,9-ジオクチルフルオレンと無置換のトリス（フェニルピリジン）イリジウム（III）との組み合わせは、リン光ポリマーの合成に適しているとは考えられない。

20

30

【0016】

EP 1245659 は、三重項状態から発光することができ、従って、蛍光の代わりにリン光を示す金属錯体を主鎖中または側鎖中に含むポリマーを記載している。一般的な意味解釈によれば、これらは、主として線状のポリマーであると考えられる。この記載からは、金属錯体が、分枝を有することが好ましいであろうということとは明らかでない。それどころか、この例は、上記した特許 EP 1138746 と同一のポリマーを述べており、その中で既に、これらは蛍光を示し、リン光を示さないということを記載していた。従って、誤解を招くような教示が提供されており、分枝点としての金属錯体の使用は、リン光ポリマーの構成に適していないという結論を下すことができる。

40

【0017】

本発明は、少なくとも0.01モル%の少なくとも1種の三重項エミッタを含み、この三重項エミッタが、ポリマーへの少なくとも3つの結合を有し、但し、三重項エミッタが無置換のトリス（フェニルピリジン）イリジウム（III）の場合には、ポリマーは9,9-ジオクチルフルオレンを含まないことを特徴とするリン光コポリマーに関する。

【0018】

本発明の目的上、リン光とは、外部エネルギー、例えば光または電流によって刺激されるルミネセンスであって、発光を、三重項状態から、または励起した一重項状態と三重項状態を含む混合状態から、一重項基底状態への遷移により生じるルミネセンスを意味するものと解釈される。これに対して、本発明の目的上蛍光とは、外部エネルギーにより刺激され

50

るルミネセンスであって、発光を、励起した一重項状態から一重項基底状態への遷移により生じるルミネセンスを意味するものと解釈される。これらの2つのプロセスは、励起状態の寿命により実験的に区別され、励起した一重項状態の寿命は、 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ sのオーダーにあり、三重項状態の寿命は、 $> 10^{-7}$ sのオーダーにあり、これらを、時間分解ルミネセンス分光法により決定することができる。本発明の目的上、三重項エミッタは、化合物、特に金属錯体を意味するものと解釈され、これは、エレクトロルミネセンスにおいて室温で三重項状態から発光する、すなわち、電場蛍光の代わりに電場リン光を示す。特に、38を超える原子番号を有する少なくとも1種の金属を含有する金属錯体がこの目的に適しており、ここで、このような金属錯体を含む全てのポリマーが、その結果として、必然的にリン光を示す能力があるとは限らない。

10

【0019】

ポリマーへの三重項エミッタの少なくとも3つの結合を、少なくとも三官能化された三重項エミッタを用いることにより得ることができ、これらは、ポリマーの分枝をもたらす。

【0020】

本発明によるリン光コポリマーは、分枝が、ポリマー中では不規則に配置されており、一方 dendrimer 中では規則的な配置にあるという点において、上記した dendrimer とは区別される。従って、合成は dendrimer に比べてかなり単純化される。ワンポット合成が可能である。さらに、dendrimer における各繰り返し単位は分枝を有する一方で、本発明によるポリマー中の繰り返し単位のいくつかのみが、好ましくは三重項エミッタのみが、分枝を有する。これらは、さらに、リン光を示し、蛍光を示さないという事実によって、その分枝点が金属錯体により記載される上記の分岐したポリマー (EP 1138746) とは区別される。従って、金属錯体を、電子的な影響を伴わずに単に分枝点としてのみ含む対応する蛍光ポリマーと比較して、本発明によるコポリマーは、エレクトロルミネセンスにおいて大幅に高い効率を示す。

20

【0021】

本発明によるリン光コポリマーは、共役していてもよいし、部分的に共役していてもよいし、または非共役であってもよい。本発明によるコポリマーは、好ましくは、共役しているか、または部分的に共役している。

【0022】

本発明の目的上、共役ポリマーは、主鎖中に、主に sp^2 混成 (または sp 混成) 炭素原子、これは対応するヘテロ原子により置き換えられてもよい、を含有するポリマーである。最も単純な場合には、これは、主鎖中での二重結合と単結合の交互の存在を意味する。共役の中断をもたらす自然に (さらなる援助を伴うことなく) 生じる欠陥が、「共役ポリマー」という語の価値を減じることはないということを主に意味する。さらに、共役という語は、同様に、本出願においては、アリアルアミン単位、アリアルホスフィン単位、および/若しくは複素環 (すなわち、N、O、S または P 原子を介して共役)、並びに/またはイリジウム錯体のような有機金属錯体 (金属原子を介して共役) が、主鎖中に位置する場合にも用いられる。本発明の目的上、部分的に共役したポリマーは、主鎖中に、非共役部位により中断される比較的長い共役部位を含有するか、または主鎖が非共役であるポリマーの側鎖中に比較的長い共役部位を含有するポリマーである。これに対して、例えば、単純アルキレン鎖、(チオ)エーテル架橋、ケト基、エステル、アミドまたはイミド結合のような単位は、明白に、非共役部として定義される。

30

40

【0023】

本発明によるリン光コポリマーは、三重項エミッタに加えて、種々のさらなる構造要素を含んでいてもよい。これらは、とりわけ、ポリマー骨格を形成する構造要素、または電荷注入性若しくは電荷輸送性に影響を与える構造要素であり得る。このような単位は、例えば、WO 03/020790 および WO 05/014689 に詳細に記載されている。さらなる共重合した染料のような効率的な励起移動を確実にする構造要素も可能である。

【0024】

50

ポリマー骨格として用いることができる好ましい構造要素は、例えば、フルオレン誘導体、スピロビフルオレン誘導体、9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フェナントレン誘導体、並びにシス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体であり、これらのそれぞれは、置換されていてもよいし、または置換されていなくてもよい。ポリマー骨格として用いることができる特に好ましい構造要素は、スピロビフルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、並びにシス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体であり、非常に特に好ましくはスピロビフルオレン誘導体およびフェナントレン誘導体であり、ここで、これらの単位を、他の骨格単位と組み合わせて用いると、さらに非常に良好な結果と非常に効率的なリン光が達成される。スピロビフルオレン誘導体を骨格として用いる場合には、これは、好ましくは、アルキル鎖により置換される。

10

【0025】

正孔輸送性を有する好ましい構造要素は、例えば、トリアリールアミン誘導体、ベンジジン誘導体、テトラアリーレン-パラ-フェニレンジアミン誘導体、トリアリールホスフィン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアントレン誘導体、ジベンゾ-p-ジオキシン誘導体、フェノキサチン誘導体、カルバゾール誘導体、アズレン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、フラン誘導体、および高いHOMO (HOMO = 最高被占軌道) を有する他のO-、S-またはN-含有複素環であり、これらのアリーールアミンおよび複素環は、好ましくは、5.8 eV未満 (真空準位に対して)、特に好ましくは5.5 eV未満のポリマーにおけるHOMOをもたらず。

20

【0026】

電子輸送性を有する好ましい構造要素は、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピラジン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、トリアリールボラン、オキサジアゾール誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナジン誘導体、および低いLUMO (LUMO = 最低空軌道) を有する他のO-、S-またはN-含有複素環である。これらの単位は、好ましくは、2.7 eVよりも高い (真空準位に対して)、特に好ましくは3.0 eVよりも高いポリマーにおけるLUMOをもたらず。

【0027】

コポリマーは、さらに好ましくは、効率的な励起移動を確実にし、且つ一重項状態から三重項状態への遷移を改善する構造要素を含んでいてもよい。例えば、カルバゾール単位 (例えば、WO 04/070772 および WO 04/113468 に記載されているもの)、ケト-、ホスフィンオキシド-、またはスルホキシド-含有構造要素 (例えば、未公開出願 DE 103490 33.7 および DE 102004003008.1 に記載されているもの)、またはアリーールシラン単位 (例えば、未公開出願 DE 102004023278.4 に記載されているもの) が、この目的に適している。一重項状態から三重項状態への遷移を改善する単位は、それ自体が一重項状態から、または三重項状態から発光することができるものでもよい。これらは、直線でもよいし、同様に分枝していてもよい。ケト単位またはホスフィンオキシド単位の使用が好ましく、特に、芳香族基で置換されているものである。芳香族ケト単位、例えばベンゾフェノンの使用が特に好ましい。

30

40

【0028】

本発明は、さらに、白色コポリマーであって、白色発光は、青色、緑色、および赤色発光単位からの発光の組み合わせであり、発光単位のうちの少なくとも1つが、ポリマーへの少なくとも3つの結合を有する三重項エミッタであることを特徴とする白色発光コポリマーに関する。

【0029】

本発明によるコポリマーは、ランダム構造、交互構造、またはブロック様構造を有することができる、または複数のこれらの単位を交互の配置で有することもできる。従って、例えば、電荷輸送のような電子性質は調整されるが、ポリマーの形態は、分枝点の異なる空間的配置によっても影響を受けることがある。ブロック様の構造を有するコポリマーの合

50

成は、例えば、WO 05/014688 に記載されている。

【0030】

ポリマーの分子量 M_w は、 $10^3 \sim 10^7$ g / モル、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ g / モル、特に好ましくは $5 \cdot 10^4 \sim 8 \cdot 10^5$ g / モルである。

【0031】

本発明によるコポリマーは、対応するモノマーの重合により調製される。ここで、少なくとも1つのモノマーは、三官能化三重項エミッタまたは多官能化三重項エミッタを含むか、または金属への配位のための対応する配位子を含む。特に、共役ポリマーおよび部分共役ポリマーの合成については、いくつかのタイプが、首尾よくいくことが判明しており、これらの全ては、C - C 結合をもたらす（スズキカップリング、ヤマモトカップリング、シュティレ（STILLE）カップリング）。重合を、これらの方法を用いて行うことができる仕方と、ポリマーを反応媒体から分離し、精製することができる仕方は、例えば、WO 03/048225 または WO 04/022626 に記載されている。非共役ポリマーの合成は、これらの方法により、連続して共役していない対応するモノマーを用いて行うことができる。部分共役ポリマーまたは非共役ポリマーについては、ポリマー化学で一般的によく知られる他の方法も適しており、例えば、一般の重縮合、またはカチオン重合、アニオン重合若しくはフリーラジカル重合のようなものである。重合反応において単官能化合物を用いることも適切かもしれない。一方で、これは、ポリマーの分子量を調節することを可能にする。他方で、同様に用いられる三官能化合物または多官能化合物（三官能三重項エミッタまたは多官能三重項エミッタ）を、単官能化合物により補うことができる。

10

20

【0032】

本発明によるリン光コポリマー中の分枝の存在を、例えば、分子量分布（GPCにより測定）によって実証することができる。2.5 ~ 4 の範囲における多分散性は、一般的に、ここで選択される反応条件下でのスズキ法による線状ポリマーの重縮合に見出されるが、本発明によるリン光コポリマーの多分散性は5 ~ 6 の範囲にあり、従って、分枝ポリマーについて予測され得る通り、線状ポリマーよりもかなり高い。

【0033】

リン光ポリマーの合成において、対応する三官能化三重項エミッタまたは多官能化三重項エミッタを、モノマーとして直接的に用いることができる。しかしながら、重合反応において対応する置換配位子を用いること、並びに予め合成したポリマーまたはオリゴマー上での金属の錯化を行うことも可能である。ポリマー類似の反応は、一般的に、行うことが困難であり、特に反応後のポリマーの精製は困難であるか不可能であるために、モノマーとして三官能化三重項エミッタまたは多官能化三重項エミッタを用いることが好ましい。

30

【0034】

0.01 ~ 50 モル%、好ましくは0.05 ~ 10 モル%、特に好ましくは0.1 ~ 5 モル%、特に0.5 ~ 3 モル%の割合の三重項エミッタが良好な結果を示すことが見出された。データは、ポリマー中に存在する全ての繰り返し単位に基づく。従来技術に従うと、効率的なリン光を達成するためには、コポリマーまたはブレンド中の三重項エミッタの割合は著しく高いために、このことは驚くべきことである。本発明によるポリマーの場合には、非常に良好な結果が、低い割合の三重項エミッタで達成され、またポリマーの処理のし易さが優れているが、高い割合の三重項エミッタの場合には必ずしもそうではない。

40

【0035】

さらに、用いられる少なくとも20%の三重項エミッタが、好ましくは少なくとも30%の三重項エミッタが、特に好ましくは少なくとも50%の三重項エミッタが、特に主に全ての三重項エミッタが、ポリマー鎖への少なくとも3つの結合を有し、特に好ましくは、ポリマー鎖への正確に3つの結合を有し、従って、分枝点に相当することが好ましいということが見出された。さらに、ポリマー中の三重項エミッタのみが分枝を有し、ポリマー中の他の単位は分枝を有さないことが好ましい。

【0036】

50

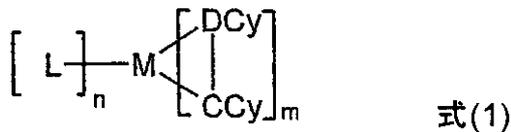
リン光コポリマーに結合する三重項エミッタは、好ましくは、有機金属錯体である。有機金属化合物とは、少なくとも1つの直接の金属-炭素原子結合を有する化合物を意味するものと解釈されることを意図している。さらに、電氣的に中性な三重項エミッタおよび電氣的に中性なコポリマーが好ましい。

【0037】

三重項エミッタは、好ましくは、キレート配位子、すなわち、少なくとも2つの結合部位を介して金属に結合する配位子のみを含み、同一であるか異なってもよい2つまたは3つの二座配位子の使用が特に好ましい。キレート配位子についての好ましさは、キレート錯体のより高い安定性による。ポリマー中の三重項エミッタは、好ましくは、式(1)の構造を有し、式(1)の単位は、ポリマーへの少なくとも3つの結合を有する

10

【化2】



【0038】

(式中、以下が、用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

Mは、各々の出現について同一であるか異なり、原子番号>38を有する主族金属、遷移金属またはランタノイドであり、

20

DCyは、各々の出現について同一であるか異なり、少なくとも1つのドナー原子、すなわち、自由電子対を有する原子、好ましくは窒素またはリン(これを介して環状基は金属に結合する)を含有し、且つ1個以上の置換基R¹を有していてもよい環状基であり、基DCyおよびCCyは、共有結合により互いに結合し、また基R¹およびR²により互いにさらなる結合を有していてもよく、

CCyは、各々の出現について同一であるか異なり、炭素原子(これを介して環状基は金属に結合する)を含有し、且つ1個以上の置換基R¹を有していてもよい環状基であり、

Lは、各々の出現について同一であるか異なり、二座配位子、好ましくはモノアニオン性の二座キレート配位子であり、

30

R¹は、各々の出現について同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、NO₂、CN、1~40個のC原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基(ここで、1個以上の非隣接のCH₂基は、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、-R²C=CR²-、-C-C-、-O-、-S-、-NR²-、Si(R²)₂、または-CONR²-により置き換えられていてもよく、且つ1個以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CN、NO₂により置き換えられていてもよい)、または5~40個の芳香族環原子を有する芳香族環系若しくは複素環式芳香族環系(これらは、1個以上の非芳香族基R¹により置き換えられてもよい)であり、ここで同じ環上、また2つの異なる環上の複数の置換基R¹は、さらなる単環または多環の脂肪族環系または芳香族環系を互いに形成していてもよく、

40

R²は、各々の出現について同一であるか異なり、H、または1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、

mは、各々の出現について、1、2または3であり、好ましくは2または3であり、特に好ましくは3であり、

nは、各々の出現について、0、1または2であり、好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である)。

【0039】

ポリマーへの結合は、1以上の配位子により、好ましくは少なくとも2つの配位子により、特に好ましくは3つの配位子または4つの配位子により行うことができる。

50

【 0 0 4 0 】

同様に、その共通の特徴が、1つを超える金属中心である多環式の三重項エミッタおよび金属クラスターも好ましい。

【 0 0 4 1 】

式(1)の単位は、対称構造を有していてもよいし、または非対称構造を有していてもよい。本発明の好ましい態様においては、式(1)の単位は対称構造を有する。この好ましさは、化合物のより容易による入手し易さによる。つまり、式(1)の単位は、好ましくは、ホモレプティックな金属錯体、すなわち、1つのタイプの配位子のみを有する金属錯体であり得る。本発明のさらに好ましい態様において、式(1)の単位は、非対称構造を有する。このことは、発光が、1つの配位子のみから生じる場合に、発光特性に利点を提供するかもしれない。つまり、式(1)の単位は、好ましくはヘテロレプティックな錯体、すなわち、1を超える異なる配位子を有する金属錯体であり得る。

10

【 0 0 4 2 】

好ましい金属Mは、原子番号>38を有する遷移金属の群から選択され、特に好ましい金属Mは、原子番号>50を有する遷移金属の群から選択され、非常に特に好ましい金属は、タングステン元素、レニウム元素、ルテニウム元素、オスミウム元素、ロジウム元素、イリジウム元素、パラジウム元素、白金元素および金元素から、とりわけイリジウム元素および白金元素から選択される。

【 0 0 4 3 】

三重項エミッタは、ポリマー鎖中に共有結合により取り込まれる。ポリマー中への錯体の取り込みを容易にするために、重合可能な官能基が、錯体に存在する必要がある。まず、完全な錯体を形成し、これに、例えばハロゲン化により官能化を行うことが好ましいであろう。同様に、配位子について官能化を行い、官能化した配位子との錯化を行うことも好ましいであろう。(例えば、スズキ法またはヤマモト法による)重縮合反応におけるモノマーとして用いることができる相応するプロム化錯体の例とその合成は、WO 02/068435に記載されている。

20

【 0 0 4 4 】

さらなる共役、部分共役、若しくは非共役のポリマー、オリゴマー、 dendrimer、または低分子量化合物と、リン光ポリマーを混合することも好ましいであろう。さらなる成分の添加が、いくつかの用途については適切であることがわかるであろう。すなわち、例えば、電子的に活性な物質の添加は、正孔注入若しくは電子注入、または正孔輸送若しくは電子輸送が、対応するブレンド中で改善されることを可能にする。さらなる成分は、一重項-三重項遷移を改善してもよく、またはそれ自身が発光してもよい。電子的に不活性な化合物の添加は、例えば、溶液の粘度、または形成されたフィルムの形態を制御するために有用である。本発明は、同様に、結果として得られるブレンドに関する。

30

【 0 0 4 5 】

本発明は、さらに、1種以上の溶媒中の本発明による1種以上のリン光コポリマーまたはブレンドの溶液および調合物に関する。ポリマー溶液を調製することができる仕方は、例えば、WO 02/072714、WO 03/019694、およびこれらの中で挙げられている文献に記載されている。これらの溶液を、例えば、エアコート法(例えば、スピンコーティング)、または印刷法(例えば、インクジェット印刷)により薄層のポリマー層を製造するために用いることができる。

40

【 0 0 4 6 】

本発明によるリン光コポリマーを、PLEDにおいて、特にエレクトロルミネセンス材料(=発光材料)として用いることができる。PLEDの構成のために、通常、一般方法が用いられ、これは、個々の場合に相応するように変化させる必要がある。このタイプのプロセスは、例えば、WO 04/037887 に詳細に記載されている。これらのPLEDは、一般的に、例えばPEDOT(ドーパされたポリエチレンジオキシチオフェン)を含む少なくとも1つの正孔注入層を含む。発光層と正孔注入層との間の中間層の使用は、例えば、寿命を延ばすために適切であろう。

50

【 0 0 4 7 】

従って、本発明は、PLEDにおける本発明によるリン光コポリマーの使用に関する。

【 0 0 4 8 】

本発明は、同様に、1つ以上の層を有し、これらの層のうちの少なくとも1つが、少なくとも1種の本発明によるリン光コポリマーを含むPLEDに関する。

【 0 0 4 9 】

本発明によるリン光コポリマーは、従来技術に対して以下の驚くべき利点を有する。

【 0 0 5 0 】

・三重項エミッタによる発光の効率は、従来技術によるコポリマーと比較して、本発明によるコポリマーにおいて同程度であるか、より優れている。これは、特に、EP 1138746
10
に記載されている分枝コポリマーと比較した場合であり、これは蛍光を示し、これは、金属錯体に由来するものでなくポリマー骨格に由来するものであり、従ってその効率は、本発明によるコポリマーと比較してはるかに低い。効率は、金属錯体を含まない同等のポリマーと、低分子量金属錯体とのブレンドと比較しても、より高い。

【 0 0 5 1 】

・寿命は、従来技術によるコポリマーと比較して、より長い。

【 0 0 5 2 】

・従来技術によるリン光を発生する混合物と比較して、成分の分離という問題は、本発明によるリン光コポリマーの場合には存在せず、対応する画素からのより均一な発光をもたらす。
20

【 0 0 5 3 】

・本発明によるリン光ポリマーは、驚くべき高い溶解性を有し、従って、溶液からも非常に良好に処理することができる。

【 0 0 5 4 】

・本発明によるリン光ポリマーは、単純な方法と高い収率で合成して得ることができ、これは、従来技術によるポリマーの場合と異なる。従って、三重項エミッタ中のレアメタルの資源保護的な使用が可能である。

【 0 0 5 5 】

・当該ポリマーは、従来技術によるポリマーと比較して、より少ない三重項エミッタを含む。これは、レアメタルの資源保護的な使用にさらに貢献する。
30

【 0 0 5 6 】

本明細書と以下の例は、PLEDおよび対応するディスプレイに関する本発明によるリン光コポリマーの使用に関する。記載のこの制限にも関わらず、当業者は、さらなる発明を必要とすることなく、本発明によるポリマーを、他の電子デバイス、ほんの数例の用途を挙げると、例えば、有機太陽電池(O-SC)、非線形光学素子、有機光学検波器、有機電界クエンチデバイス(organic field-quench device(O-FQD))、または有機レーザー(O-laser)におけるさらなる使用のために用いることができる。本発明は、これらにも関する。

【 0 0 5 7 】

本発明を、以下の例により今まで以上に詳しく説明するが、これらに制限されることを望まない。
40

【 0 0 5 8 】

例

例 1 : イリジウム化合物の合成

a) トリス(3-ブロモフェニルイソキノリン)イリジウム(Ir1)の合成

モノマーIr1の合成は、WO 02/068435 に記載される通りに、トリス(フェニルイソキノリン)イリジウム(III)の臭素化により行った。

【 0 0 5 9 】

b) ビス(3-ブロモフェニルイソキノリン)(フェニルイソキノリン)イリジウム(Ir2)およびビス(3-ブロモフェニルイソキノリン)(ベンゾチエニルピリジル)イ
50

リジウム (Ir3) の合成

モノマー Ir2 および Ir3 の合成を、未公開出願 DE 10350606.3 に記載される通りに行った。

【0060】

c) 可溶性イリジウム化合物 (Ir4) の合成

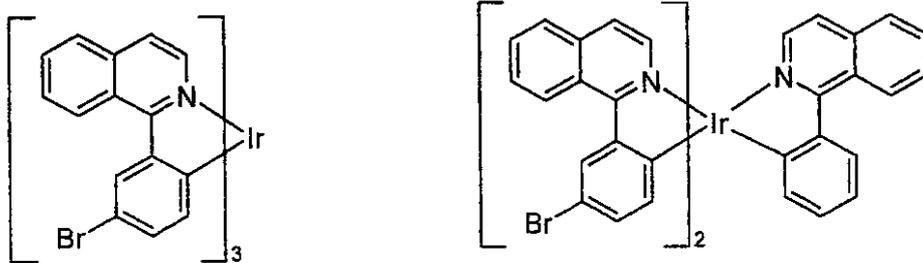
可溶な変形例であるイリジウム錯体 (Ir4) を、モノマー Ir1 から、WO 04/026886 に記載されているスズキカップリングにより得た。

【0061】

イリジウム化合物の構造を、明瞭にするためにここで再び示す。

【化3】

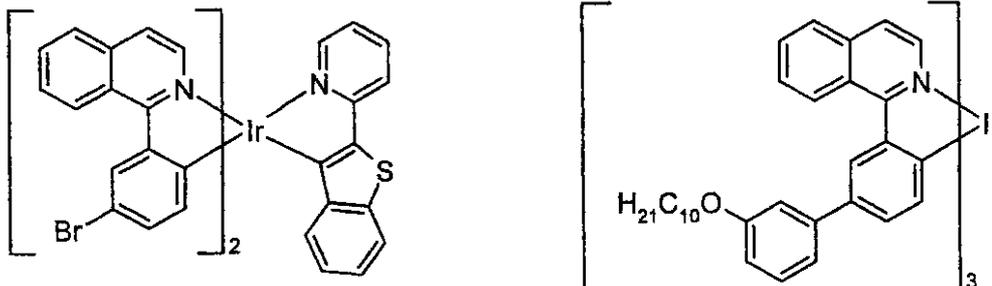
10



Ir1

Ir2

20



Ir3

Ir4

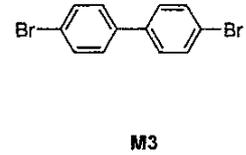
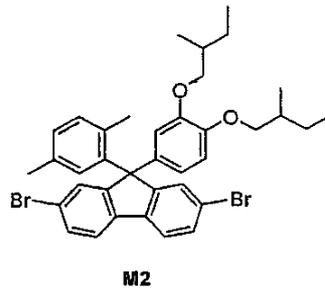
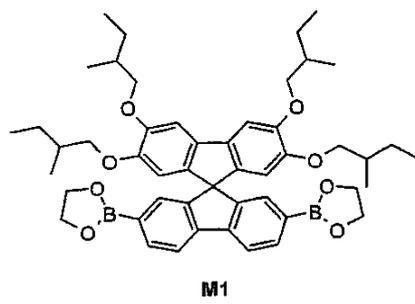
30

【0062】

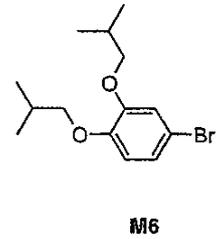
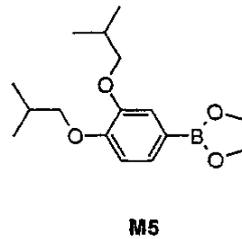
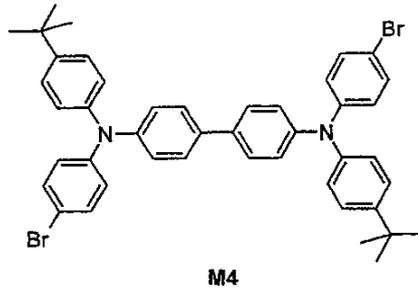
例2:さらなるコモノマーの合成

用いられるさらなるコモノマーおよび単官能化合物の合成は、WO 02/077060 およびここに挙げられる文献に詳細に記載されている。以下で用いたコモノマー M1 ~ M7 を、明瞭にするためにここで再び示す。

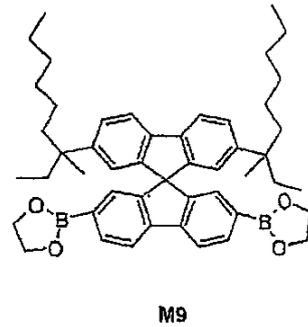
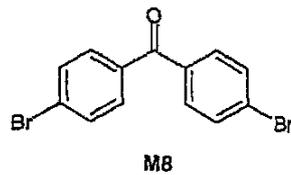
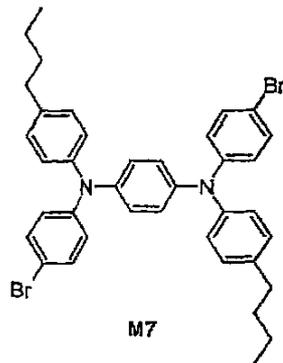
【化4】



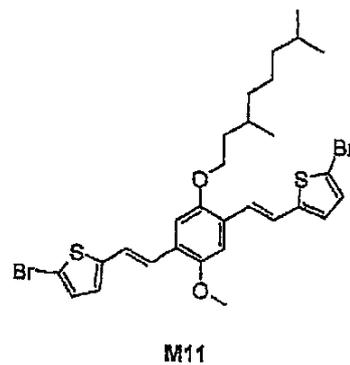
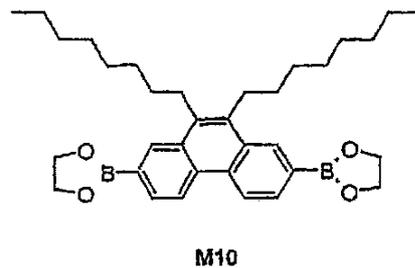
10



20



30



40

【0063】

例3：本発明によるリン光コポリマーの合成

ポリマーを、WO 03/048225 に一般に記載されるように、スズキカップリングにより合成した。合成したポリマーP1～P5（例5～9）の組成と、比較ポリマーまたは比較ブレンドC1～C3（例10～13）を、その物性と共に表1に示す。

【0064】

例4：ポリマー発光ダイオード（PLED）の製造

PLEDを製造することができる方法は、WO 04/037887 とここに挙げられる文献に詳細に記載されている。

50

【 0 0 6 5 】

例 5 ~ 1 7 : デバイス例

調製した全てのポリマーを、PLEDにおいて詳しく調べた。ポリマーの組成とエレクトロルミネセンスの結果を、表 1 に示す。用いた比較例は、イリジウム錯体のジプロモ誘導体 (I r 2 および I r 3) を用いて得られる線状 (非分枝) ポリマーである。また、比較例として用いたのは、金属錯体を含まないポリマーと、可溶性変形例であるイリジウム錯体 (I r 4) およびトリプロム化イリジウムモノマー (I r 1) とのブレンドである。

【表 1】

例	ポリマー	Ir錯体 ^a	他のモノマー ^a	多分散性	最大効率 / cd/A	U @ 100 cd/m ² / V	CIE x / y ^b	寿命 ^c /h
例 5	P1	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M4, 1.4% M5, 0.4% M6	4.1	6.1	4.14	0.68 / 0.32	108
例 6	P2	1.5% Ir1	50% M1, 38.5% M2, 10% M4, 1.9% M5, 0.4% M6	5.3	4.9	4.70	0.68 / 0.32	169
例 7	P3	1% Ir1	50% M1, 39% M3, 10% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	5.0	4.65	0.68 / 0.32	214
例 8	P4	1% Ir1	50% M1, 41% M2, 8% M4, 1.5% M5, 0.5% M6	7.5	6.7	4.65	0.67 / 0.32	n. s.
例 9	P5	1% Ir1	50% M1, 39% M2, 10% M7, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	7.4	5.41	0.68 / 0.32	66 ^d
例 10	P6	1% Ir1	50% M1, 29% M2, 10% M4, 10% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.2	8.5	3.85	0.67 / 0.32	250 ^d
例 11	P7	1% Ir1	50% M9, 26% M2, 8% M4, 15% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	6.6	7.1	3.68	0.67 / 0.32	530 ^d
例 12	P8	1% Ir1	50% M10, 35% M2, 6% M4, 8% M8, 1.5% M5, 0.5% M6	5.1	6.3	5.3	0.67 / 0.32	1300 ^d
例 13	P9	0.02% Ir1	50% M1, 40% M2, 10% M4, 0.1% M11, 0.5% M5, 0.5% M6	2.9	7.4	3.9	0.35 / 0.39	130 ^d
例 14 (比較)	C1	1% Ir2	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.3	1.9	6.9	0.66 / 0.31	119 ^e
例 15 (比較)	C2	1% Ir3	50% M1, 39% M2, 10% M7	3.2	4.3	5.2	0.68 / 0.32	50
例 16 (比較)	C3	8 重量% Ir4 (混合)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	4.5	4.8	0.68 / 0.32	n. s.
例 17 (比較)	C3	1 mol% Ir1 (混合)	50% M1, 40% M2, 10% M7	2.8	3.0	6.5	0.67 / 0.33	1

【0066】

表 1 : 本発明によるコポリマー、並びに比較ポリマーおよびブレンドを用いるデバイス

10

20

30

40

50

結果

- a モノマーの割合はモル%であり、ポリマー中に存在する全ての繰り返し単位に基づく
- b C I E 座標 : the Commission Internationale de l'Eclairage from 1931 の色度座標
- c 寿命は、発光ダイオードの光束密度が、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度において、初期の光束密度の半分にまで低下した時間として定義される
- d 寿命を、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で測定せず、代わりに $800 \text{ cd} / \text{m}^2$ の初期輝度で測定した。

【0067】

表1から容易にわかるように、本発明によるポリマーは、比較ポリマーおよび比較ブレンドと比べて、はるかに高い効率および低い電圧と同時に、より長い寿命を有する。つまり、例えば、とりわけ例10からの比較ポリマーC1は、分枝の他は類似の構造を有する本発明によるポリマーP1と比較して、かなり低い効率と同時にかなり高い駆動電圧を有する。この効果は、また、比較ポリマーC2の場合にも現れ、ここで、寿命は、2倍を超えて短くなる。比較ブレンド(例12、ポリマーC3中のイリジウム錯体Ir4)においては、かなり高い割合のイリジウム化合物が、許容効率のために必要とされ、効率は、本発明によるポリマーにおけるものと比較してなお低いということが明らかである。比較例13(比較ポリマーC3に混合されたIr1)は、モノマーIr1が、実際は、本発明によるポリマー中のポリマーに共有結合していることを示している。というのは、この比較ブレンドにおける効率はかなり低く、電圧はかなり高く、寿命は100倍を超えて短いためである。

10

20

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 C 0 9 K 11/06 6 6 0
 C 0 7 F 15/00 E
- (74)代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176
 弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎
- (74)代理人 100100952
 弁理士 風間 鉄也
- (72)発明者 シュルテ、ニールズ
 ドイツ連邦共和国、6 5 7 7 9 ケルクハイム、フランクフルター・シュトラッセ 6 9
- (72)発明者 ヘウン、スザンヌ
 ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 バッド・ソデン、アム・カルルスバウム 2 3
- (72)発明者 バハ、イングリッド
 ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 バッド・ソデン、ガルテンシュトラッセ 2
- (72)発明者 シュトーセル、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、ホルテンジーンリング 1 7
- (72)発明者 トリーチャー、ケビン
 イギリス国、シーダブリュ8・4ティーゼー、チェシャー、ノースウィッチ、ウッドリー・コート
 2

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 特開2001-342459(JP,A)
 特開2003-171659(JP,A)
 特開2003-073666(JP,A)
 特開2003-119179(JP,A)
 特開2004-292423(JP,A)
 特開2005-104843(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

专利名称(译)	电致发光聚合物		
公开(公告)号	JP5442200B2	公开(公告)日	2014-03-12
申请号	JP2007519714	申请日	2005-07-06
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	シュルテニールズ ヘウンスザンヌ バハイングリッド シュトーセルフィリーブ トリーチャーケビン		
发明人	シュルテ、ニールズ ヘウン、スザンヌ バハ、イングリッド シュトーセル、フィリーブ トリーチャー、ケビン		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L51/50 C07F15/00 C08G61/02 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 C08G61/12 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/374 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1491 C09K2211/185 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.680 C08G61/12 H05B33/14.B H05B33/22.D H05B33/22.B C09K11/06.660 C07F15/00.E		
代理人(译)	中村诚		
审查员(译)	水島 英一郎		
优先权	102004032527 2004-07-06 DE		
其他公开文献	JP2008505239A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有三官能三重态发光体的磷光共聚物。与现有技术中已知的对比材料相比，本发明的聚合物更容易溶解，更容易用于合成，并且更适合用于有机发光二极管。

