

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6848033号  
(P6848033)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月5日(2021.3.5)

(51) Int.Cl.	F I
<b>H05B 33/12 (2006.01)</b>	H05B 33/12 C
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 A
<b>H01L 27/32 (2006.01)</b>	H01L 27/32
<b>G09F 9/30 (2006.01)</b>	G09F 9/30 365
<b>F21S 2/00 (2016.01)</b>	F21S 2/00 482

請求項の数 11 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2019-209650 (P2019-209650)	(73) 特許権者	506427679
(22) 出願日	令和1年11月20日 (2019.11.20)		メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング
(62) 分割の表示	特願2016-530362 (P2016-530362) の分割		Merck Patent GmbH
原出願日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フランクフルター、シュトラッセ、250
(65) 公開番号	特開2020-53395 (P2020-53395A)	(74) 代理人	100091982
(43) 公開日	令和2年4月2日 (2020.4.2)		弁理士 永井 浩之
審査請求日	令和1年11月21日 (2019.11.21)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	13003770.8		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成25年7月29日 (2013.7.29)	(74) 代理人	100105153
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100187159
			弁理士 前川 英明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気光学素子およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) アノード、

b) カソード、および

c) アノードとカソードとの間に配置され、少なくとも1つの半導電性有機材料を含んでなる、少なくとも1つの第1の発光層

を具備してなる電気光学素子であって、

前記第1の発光層と前記アノードとの間に配置された、少なくとも1つの第2の発光層が、正孔伝導特性を有する少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つの発光体とを含むこと、

ここで、正孔伝導特性を有するポリマーが、繰り返し単位としてトリアリールアミン単位を有し、かつ前記第2の発光層中の前記少なくとも1つの発光体が、正孔伝導特性を有するポリマーの繰り返し単位であり、

前記第1の発光層が、少なくとも1つの低分子マトリックス材料と燐光発光体として少なくとも1つの金属錯体とを含んでなること、および

緑のスペクトル領域に発光極大を有する、前記第1の発光層中に配置された第1の三重項発光体と、赤のスペクトル領域に発光極大を有する、前記第2の発光層中に配置された第2の三重項発光体との少なくとも2つの三重項発光体が存在することを特徴とする電気光学素子。

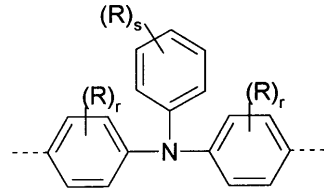
【請求項2】

前記第2の発光層の正孔伝導特性を有するポリマー中の発光体構造単位の割合が、0.01～20モル%であることを特徴とする、請求項1に記載の電気光学素子。

【請求項3】

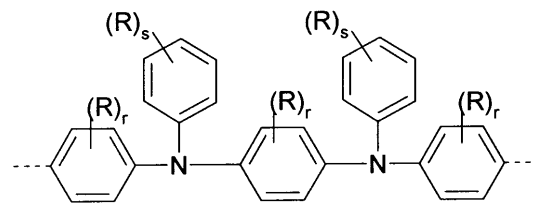
前記トリアリールアミン単位が、式(18)～(20)の構造単位から選択されることを特徴とする、請求項1または2に記載の電気光学素子。

【化1】



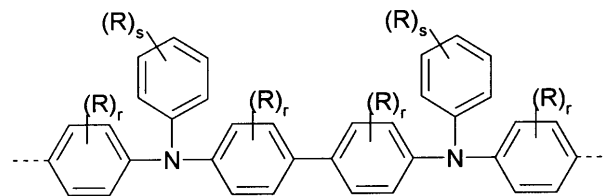
(18)

10



(19)

20



(20)

(式中、

Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、置換もしくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、シリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基およびヒドロキシ基から選択され、

rは、0、1、2、3または4であり、かつ

sは、0、1、2、3、4または5である)

【請求項4】

正孔伝導特性を有するポリマーが、繰り返し単位として、非置換もしくは置換されていてもよい、フルオレン、スピロビフルオレン、インデノフルオレン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレン、ジベンゾフランおよび/またはベンゾチオフエン単位を有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の電気光学素子。

【請求項5】

緑、赤または青のスペクトル領域に発光極大を有する、少なくとも1つの一重項発光体が存在することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の電気光学素子。

【請求項6】

アノードと前記第2の発光層との間に配置された正孔注入層を付加的に含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の電気光学素子。

【請求項7】

アノード、正孔注入層、第2の発光層、第1の発光層、電子輸送層および、透明基板上に配置されていてもよい、カソードからなることを特徴とする、請求項1～6のいずれか

30

40

50

一項に記載の電気光学素子。

【請求項 8】

前記第 2 の発光層が 2 つの発光体を有する、請求項 7 に記載の電気光学素子。

【請求項 9】

有機発光ダイオード (OLED) または有機発光電気化学電池 (OLEC) であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電気光学素子。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電気光学素子の、ディスプレイ、バックライト、照明での使用。

【請求項 11】

治療および/または美容処置用途での使用のための、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電気光学素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、有機電気光学素子、特にエレクトロルミネッセンス要素、の新規な設計原理、ならびにそれに基づくディスプレイおよび照明手段でのその使用に関するものである。

【0002】

最も広い意味でエレクトロニクス業界に貢献することができる、多数の異なる用途において、有機半導体を機能性材料として使用することは、しばらく前から現実に行なわれている、あるいは近い将来に期待されている。

【0003】

例えば、感光性有機材料 (例えば、フタロシアニン) および有機電荷輸送材料 (例えば、トリアリールアミン系の正孔輸送材料) が既に数年前からコピー機に使用されている。

【0004】

特定の半導電性有機化合物のいくつか (その一部は可視スペクトル領域の光を発光することもできる) は、既に市販の素子、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子に使用されている。

【0005】

その個々の構成要素、有機発光ダイオード (OLED) は、非常に広い適用範囲を有する。OLED は既に用途が見出されており、例えば以下のものである。

- モノクロもしくはマルチカラーディスプレイ要素用の、白色もしくは着色バックライト (例えば、電卓、携帯電話およびその他の携帯用途に)、
- 大面積ディスプレイ (例えば、交通標識もしくはポスターとして)、
- 異なる色や形の様々な照明要素、
- 携帯用の、モノクロもしくはフルカラーパッシブマトリックスディスプレイ (例えば、携帯電話、PDA およびカムコーダー用)、
- 様々な異なる用途のための、フルカラー、大面積かつ高解像度のアクティブマトリックスディスプレイ (例えば、携帯電話、PDA、ラップトップ型パソコンおよびテレビ用)。

【0006】

これらの用途の一部における開発は、既に非常に進んでいる。それにもかかわらず、技術的な改善のための大きい必要性が依然として存在している。

【0007】

現在、PLED と呼ばれるポリマー OLED のための有望な材料として、共役ポリマーに関する研究が、強力になされている。その加工の容易性から、小分子から作られる蒸着配列、いわゆる小分子素子 (「SMOLED」)、とは異なり、より安価な有機発光ダイオードの生産が見込まれている。層構造中での中間層の使用は、例えば、WO 04 / 08 4 2 6 0 A に記載されているように、PLED の寿命および効率を顕著に増加させた。これらの中間層は、アノードと発光ポリマーの層との間に設けられる。これらの機能は、正

10

20

30

40

50

孔、すなわち正に帯電した担体の、発光ポリマーへの注入と輸送を促進すること、もしくは実際に可能にすること、かつ中間層と発光ポリマーの層との間で電子を阻止することである。これらの中間層は、共役骨格を介して結合した正孔輸送単位を高割合で有するポリマーからなる。また、これらのポリマーは同時に、電子の輸送を阻止する。

【0008】

溶液からの塗布による多層PLEDの構造には、塗布の過程で下にある層が部分的もしくは全面的にさえ再び溶解してしまうという一般的な問題がある。通常、従って、層の再溶解を防止するためには追加的な手段を講じなければならない。一般的に用いられる手段は、塗布された層中のポリマーを架橋することである。これは、高価であり、勝手が悪く、そして追加の作業工程を必要とする。従って、塗布されたポリマー層の架橋を避ける方法の探索が既になされている。既に実行されている手段は、中間層の適用である。この方法は、特に青色発光PLEDとの組み合わせで機能する。ここでは、中間層は、インクジェット印刷によって、またはスピンコーティングによって塗布される。この層の厚さは、層が後続の作業工程で再び完全には溶解しないように調整される。

10

【0009】

中間層を有する既知のPLEDでは、発光される放射線は専ら発光層に由来する。PLEDに複数の発光体を組み込むために、架橋反応を行うことなく2つのポリマー層を塗布する可能性は、今日まで使用されていない。

【0010】

驚くべきことに、複数の発光体を有する電気光学素子が、発光体を発光層に加えて中間層にも使用すると、簡単な方法で、かつ架橋工程を行わずに製造されることが今や見出された。これは、少なくとも2つの異なる発光層を溶液から処理することができる、マルチカラーOLEDの容易な製造を可能にする。

20

【0011】

この従来技術に発して、本発明の目的は、溶液からの単純な塗布法で製造され、かつ複数の発光体を有し、また、既知の素子と比較してより長い寿命を有する電気光学素子を提供することであった。

【0012】

よって、本発明は、

a) アノード、

b) カソード、および

c) アノードとカソードとの間に配置され、少なくとも1つの半導電性有機材料を含んでなる、少なくとも1つの第1の発光層

を具備してなる電気光学素子であって、

第1の発光層とアノードとの間に配置された、少なくとも1つの第2の発光層が、正孔伝導特性を有する少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つの発光体とを含むことを特徴とする電気光学素子を提供するものである。

30

【0013】

本発明の素子は、ポリマーの他に1以上の発光体を含んでなる第2の発光層(=中間層)において、選択されたポリマーを使用することを特徴とする。

40

【0014】

好ましい形態では、第2の発光層もしくは中間層の発光体は、それらが、第1の発光層の半導電性有機材料の最低空軌道(「LUMO」)より高いLUMOを有するように選択される。中間層の発光体のLUMOは、第1の発光層の半導電性有機材料のLUMOより、好ましくは少なくとも0.1 eV、より好ましくは少なくとも0.2 eV、高い。

【0015】

化学物質が有する様々なエネルギー準位の中で、HOMO(「最高被占軌道」)とLUMO(「最低空軌道」)は、特に重要な役割を果たす。

【0016】

これらのエネルギー準位は、光電子放出、例えば、XPS(「X線光電子分光」)およ

50

びUPS(「紫外光電子分光法」)により、または酸化還元のためのサイクリックボルタンメトリー(「CV」)により決定することができる。

【0017】

先頃、分子軌道、特に被占軌道のエネルギー準位は、量子化学計算法、例えば、密度汎関数理論(「DFT」)によっても決定することができる。このような量子化学計算の詳細な説明は、WO2012/171609に見出すことができる。

【0018】

主に、当業者に公知の任意の発光体は、本発明に係る素子の発光層中の発光体として用いることができる。

【0019】

好ましい形態では、発光体は、繰り返し単位としてポリマー中に組み込まれる。

【0020】

さらに好ましい形態では、発光体は、小分子、ポリマー、オリゴマー、 dendrimer またはそれらの混合物であってもよいマトリックス材料中に混合される。

【0021】

好ましいのは、蛍光発光性化合物、燐光発光性化合物および発光性有機金属錯体から選択される、少なくとも1つの発光体を含んでなる発光層である。

【0022】

「発光体単位」または「発光体」という用語は、本明細書において、励起子を受けてまたは励起子の形成により発光を伴う放射崩壊が起こる単位または化合物のことを指している。

【0023】

発光体には2つの種類：蛍光と燐光の発光体がある。「蛍光発光体」という用語は、励起一重項状態からその基底状態への放射遷移を起こす材料もしくは化合物のことを指している。「燐光発光体」という用語は、本明細書において用いられているように、遷移金属を含む、発光性の材料もしくは化合物のことを指している。これらは、一般的に、発光がスピン禁制遷移、例えば、励起三重項および/または五重項状態からの遷移により起こる材料を含む。

【0024】

量子力学によれば、高スピン多重度を有する励起状態から、例えば励起三重項状態から、基底状態への遷移は禁止されている。しかしながら、重原子、例えば、イリジウム、オスミウム、白金またはユーロピウムの存在が、強いスピン軌道結合を確実にする。すなわち、励起した一重項および三重項が混合され、それにより、三重項が一定の一重項の特性を取得し、そして、一重項-三重項混合物が非放射現象よりも速い放射崩壊速度をもたらすとき、輝度は効率的であり得る。このタイプの発光は、Baldoni等によりNature 395巻、151-154頁(1998)に報告されているように、金属錯体を用いて得ることができる。

【0025】

特に好ましいのは、蛍光発光体から選択された発光体である。

【0026】

蛍光発光体の多くの例はすでに開示されており、例えば、JP2913116BおよびWO2001/021729A1におけるスチリールアミン誘導体、ならびに例えば、WO2008/006449およびWO2007/140847におけるインデノフルオレン誘導体である。

【0027】

蛍光発光体は、好ましくは、ポリ芳香族化合物(例えば、9,10-ジ(2-ナフチルアントラセン)およびその他のアントラセン誘導体)、テトラセン誘導体、キサテン、ペリレン(例えば、2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレン)、フェニレン(例えば、4,4'-(ビス(9-エチル-3-カルバゾピニレン)-1,1'-ビフェニル)、フルオレン、アリールピレン(US2006/0222886)、アリーレンビニレ

10

20

30

40

50

ン(US5121029、US5130603)、ルブレン誘導体、クマリン、ローダミン、キナクリドン(例えば、ジメチルキナクリドン(DMQA))、ジシアノメチレンピラン(例えば、4-(ジシアノエチレン)-6-(4-ジメチルアミノスチリル-2-メチル)-4H-ピラン(DCM))、チオピラン、ポリメチン、ピリリウムおよびチアピリリウム塩、ペリフランテン、インデノペリレン、ビス(アジニル)イミン、ホウ素化合物(US2007/0092753A1)、ビス(アジニル)メタン化合物およびカルボスチリル化合物である。

【0028】

さらに好ましい蛍光発光体は、C. H. Chen等の「有機エレクトロルミネッセンス材料の最近の開発」(Macromol. Symp. 125巻, (1997)、1-48頁)および「分子有機エレクトロルミネッセンス材料と素子の最近の進歩」(Mat. Sci. および Eng. R、39巻(2002)、143-222頁)に記載されている。

10

【0029】

さらに好ましい蛍光発光体は、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミン、スチリルホスフィン、スチリルエーテル、およびアリアルアミンの分類から選択される。

【0030】

モノスチリルアミンは、置換もしくは非置換の、1つのスチリル基と少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと理解される。ジスチリルアミンは、置換もしくは非置換の、2つのスチリル基と少なくとも1つ、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと理解される。トリスチリルアミンは、置換もしくは非置換の、3つのスチリル基と少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと理解される。テトラスチリルアミンは、置換もしくは非置換の、4つのスチリル基と少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含む化合物を意味するものと理解される。スチリル基は、より好ましくは、さらに置換されていてもよいスチルベンである。対応するホスフィンおよびエーテルは、上記のアミンと同様に定義される。本出願の目的のために、アリアルアミンもしくは芳香族アミンは、置換もしくは非置換の、窒素に直接結合された、3つの、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を含む化合物を意味するものと理解される。これらの芳香族もしくはヘテロ芳香族環系の少なくとも1つは、好ましくは少なくとも14個の芳香族環原子を有する縮合環系であることが好ましい。これらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレナミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセナミンおよび芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンは、1つのジアリアルアミノ基が、好ましくは9位で、アントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと理解される。芳香族アントラセンジアミンは、2つのジアリアルアミノ基が、好ましくは9、10位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと理解される。芳香族の、ピレナミン、ピレンジアミン、クリセナミンおよびクリセンジアミンはそれと同様に定義され、ここでピレン中のジアリアルアミノ基は、好ましくは1位もしくは1、6位で結合されている。

20

30

【0031】

さらに好ましい蛍光発光体は、インデノフルオレンアミンおよびインデノフルオレンジアミン(例えば、WO2006/122630による)、ベンゾインデノフルオレンアミンおよびベンゾインデノフルオレンジアミン、(例えば、WO2008/006449による)およびジベンゾインデノフルオレンアミンおよびジベンゾインデノフルオレンジアミン(例えば、WO2007/140847による)から選択される。

40

【0032】

スチリルアミンの分類からの発光体の例は、置換もしくは非置換のトリスチルベンアミン、またはWO2006/000388、WO2006/058737、WO2006/000389、WO2007/065549およびWO2007/115610に記載されているドーパントである。ジスチリルベンゼンおよびジスチリルビフェニル誘導体は、US5121029に記載されている。更なるスチリルアミンは、US2007/012

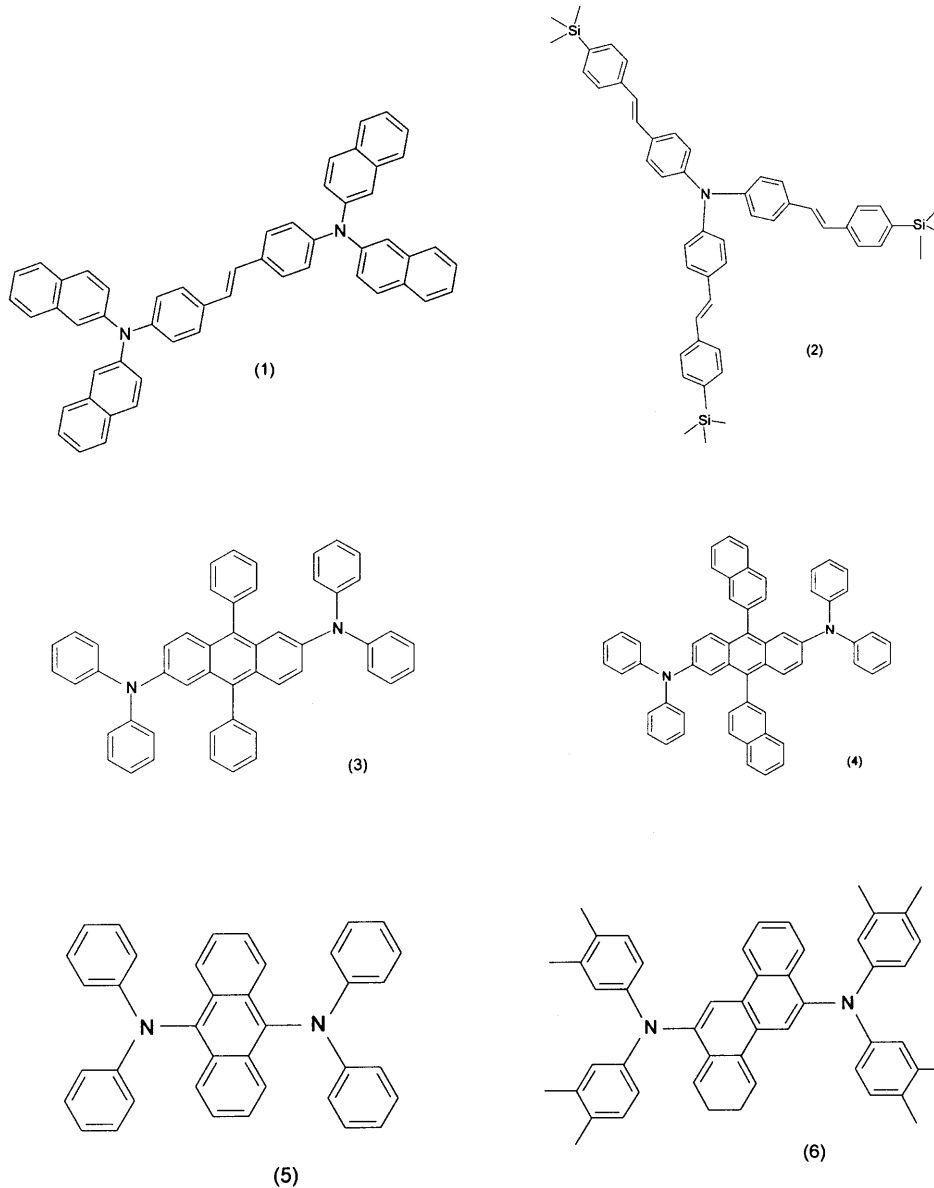
50

2656A1に見出される。

【0033】

特に好ましい、スチリルアミン発光体およびトリアリールアミン発光体は、US7250532B2、DE102005058557A1、CN1583691A、JP08053397A、US6251531B1およびUS2006/210830Aに開示されているような、式(1)~(6)で表される化合物である。

【化1】



10

20

30

【0034】

さらに好ましい蛍光発光体は、例えば、EP1957606A1およびUS2008/0113101A1に開示されているような、トリアリールアミンの群から選択される。

【0035】

さらに好ましい蛍光発光体は、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、フルオレン、ペリフランテン、インデンペリレン、フェナントレン、ペリレン (US2007/0252517A1)、ピレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、ルブレン、クマリン (US4769292、US6020078、US2007/0252517A1)、ピラン、オキサゾン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ピラジン、桂皮酸エステル、ジケトピロロピロール、アクリドンおよびキナク

40

50

リドン (US 2007/0252517A1) の誘導体から選択される。

【0036】

アントラセン化合物の中で、9, 10 置換アントラセン、例えば、9, 10 ジフェニルアントラセンおよび9, 10 ビス(フェニルエチニル)アントラセンが特に好ましい。1, 4 ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼンも好ましいドーパントである。

【0037】

より好ましくは、発光層中の1つの発光体は、青色蛍光の発光体の群から選択される。

【0038】

より好ましくは、発光層中の1つの発光体は、緑色蛍光の発光体の群から選択される。

10

【0039】

より好ましくは、発光層中の1つの発光体は、黄色蛍光の発光体の群から選択される。

【0040】

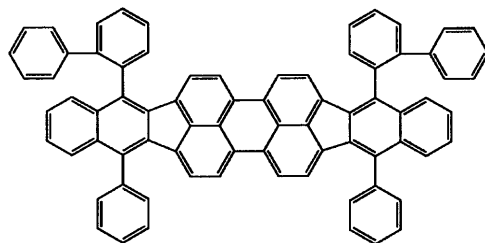
より好ましくは、発光層中の1つの発光体は、赤色蛍光の発光体の群から選択される。

【0041】

赤色蛍光の発光体は、好ましくは、例えばUS 2007/0104977A1に開示されているような、例えば次の構造式(7)で表されるペリレン誘導体の群から選択される。

【化2】

20



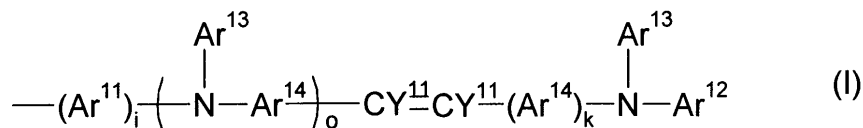
(7)

【0042】

好ましい発光性の繰り返し単位は、次の式から選択されるものである：  
例えば、DE-A-2005060473に開示されているような、式(I)で表されるビニルトリアリアルアミンである。

30

【化3】



式中、

40

$\text{Ar}^{11}$  は、独立に、 $\text{R}^{11}$  基によりモノもしくは多置換されていてもよい、単環式もしくは多環式の、アリール基もしくはヘテロアリール基であり、

$\text{Ar}^{12}$  は、独立に、 $\text{R}^{12}$  基によりモノもしくは多置換されていてもよい、単環式もしくは多環式の、アリール基もしくはヘテロアリール基であり、

$\text{Ar}^{13}$  は、独立に、 $\text{R}^{13}$  基によりモノもしくは多置換されていてもよい、単環式もしくは多環式の、アリール基もしくはヘテロアリール基であり、

$\text{Ar}^{14}$  は、独立に、 $\text{R}^{14}$  基によりモノもしくは多置換されていてもよい、単環式もしくは多環式の、アリール基もしくはヘテロアリール基であり、

$\text{Y}^{11}$  は、独立に、水素、フッ素、塩素、または1~40個の原子を有する、カルビルもしくはヒドロカルビル(これらは、置換されていてもよく、また1以上のヘテロ原子を含

50



んでいてもよい)から選択され、ここで、2つの $Y^{11}$ の群または1つの $Y^{11}$ の群と1つの隣接する $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 、 $Ar^{11}$ もしくは $Ar^{14}$ は、一緒になって、単環式もしくは多環式の、芳香族環系を形成していてもよく、

$R^{11} \sim R^{14}$ は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $CN$ 、 $NC$ 、 $NCO$ 、 $NC S$ 、 $OCN$ 、 $SCN$ 、 $C(=O)NR^0R^0$ 、 $C(=O)X^0$ 、 $C(=O)R^0$ 、 $NH_2$ 、 $NR^0R^0$ 、 $SH$ 、 $SR^0$ 、 $SO_3H$ 、 $SO_2R^0$ 、 $OH$ 、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $SF_5$ 、置換されていてもよいシリル、または1~40個の炭素原子を有する、カルビルもしくはヒドロカルビル(これらは、置換されていてもよく、また1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい)であり、ここで、2つ以上の $R^{11} \sim R^{14}$ 基は、一緒になって、脂肪族もしくは芳香族の、単環式もしくは多環式の、環系を形成していてもよく、かつ、ここで、

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、ポリマー中の共有結合であってもよく、 $X^0$ 、 $R^0$ および $R^0$ は、式(I)において定義した意味のいずれかを持っており、 $i$ は、独立に、1、2または3であり、

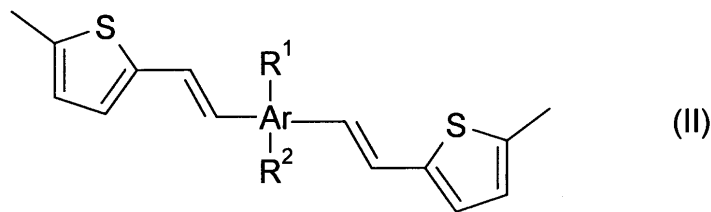
$k$ は、独立に、1、2または3であり、

$o$ は、独立に、0または1である。

【0043】

さらに好ましい発光性繰り返し単位は、例えば、WO2005/030827Aに開示されているような、式(II)で表される1,4-ビス(2-チエニルビニル)ベンゼンである。

【化4】



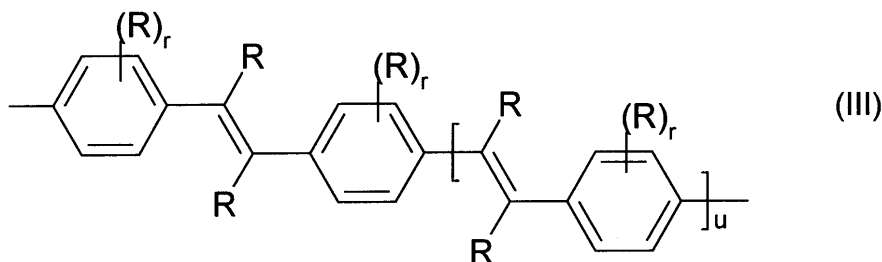
式中、

$R^1$ および $R^2$ は、式(I)に対して定義した通りであり、 $Ar$ は、式(I)において $Ar^{11}$ に対して定義した通りである。

【0044】

さらに好ましい発光性繰り返し単位は、例えば、WO00/46321Aに開示されているような、式(III)で表される1,4-ビス(2-アリーレンビニル)ベンゼンである。

【化5】



式中、 $r$ および $R$ は、各々上記で定義した通りであり、 $u$ は0または1である。

【0045】

さらに好ましい発光性繰り返し単位は、式(IV)で表されるラジカルである。

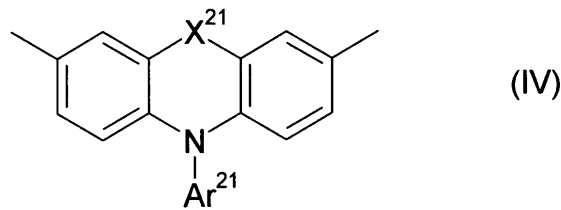
10

20

30

40

## 【化6】



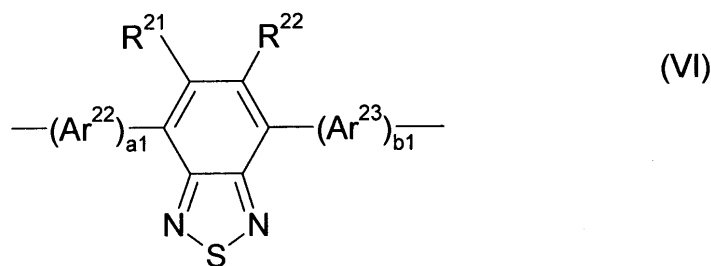
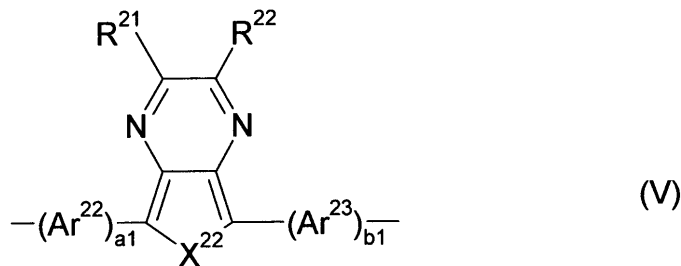
式中、

$X^{21}$  は、O、S、 $SO_2$ 、 $C(R^X)_2$  または  $N-R^X$  であり、ここで、 $R^X$  は、6 ~ 40 個の炭素原子を有する、アリールもしくは置換されたアリールもしくはアラルキル、または 1 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル、好ましくは 6 ~ 24 個の炭素原子を有するアリール、より好ましくは 6 ~ 24 個の炭素原子を有するアルキル化アリールであり、 $Ar^{21}$  は、6 ~ 40 個、好ましくは 6 ~ 24 個、そしてより好ましくは 6 ~ 14 個の炭素原子を有する、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。

## 【0046】

さらに好ましい発光性繰り返し単位は、式(V)および(VI)で表されるラジカルである。

## 【化7】



式中、

$X^{22}$  は、 $R^{23}C=CR^{23}$  または S であり、ここで、各  $R^{23}$  は、独立に、水素、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールまたはアリールアルキルの群から選択され、

$R^{21}$  および  $R^{22}$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれ置換基であり、 $Ar^{22}$  および  $Ar^{23}$  は、互いに独立に、2 ~ 40 個の炭素原子を有し、かつ 1 個以上の  $R^{21}$  基で置換されていてもよい、2 価の芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、かつ

$a_1$  と  $b_1$  は、独立に、0 または 1 である。

## 【0047】

さらに好ましい発光性繰り返し単位は、式(VII)および(VIII)で表されるラジカルである。

10

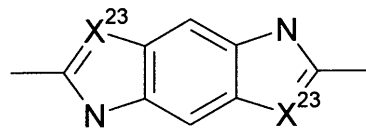
20

30

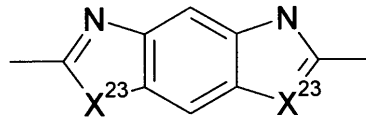
40

50

【化8】



(VII)



(VIII)

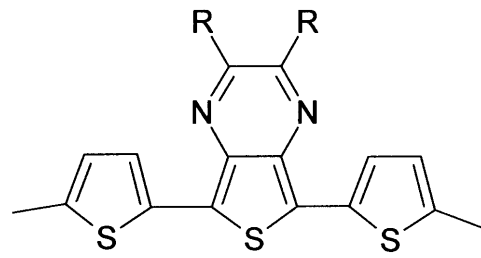
10

式中、 $X^{23}$  は、NH、OまたはSである。

【0048】

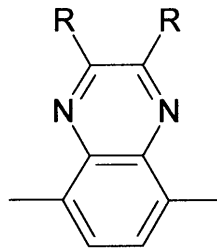
さらに好ましい発光性繰り返し単位は、式(I X) ~ (X I X)で表されるラジカルである。

【化 9 - 1】



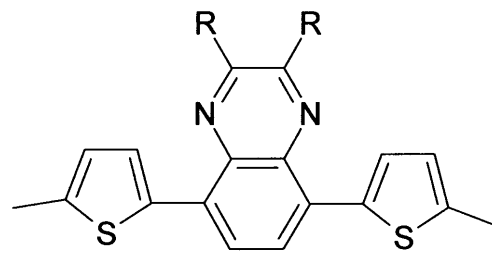
(IX)

10



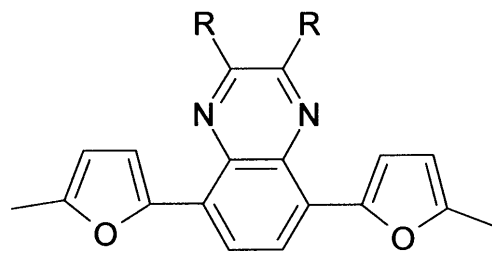
(X)

20



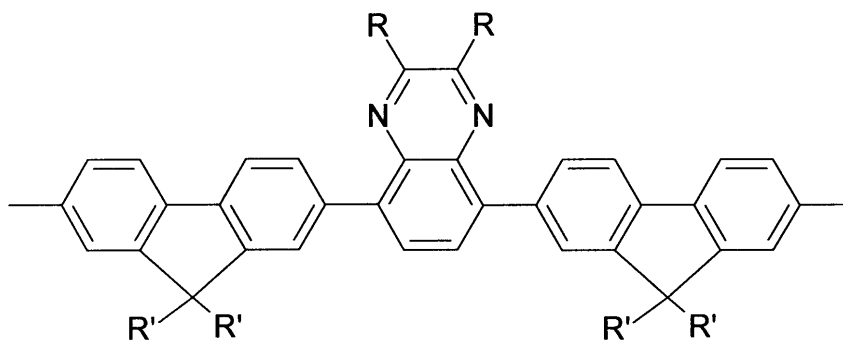
(XI)

30



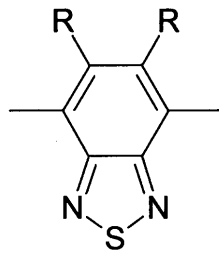
(XII)

40



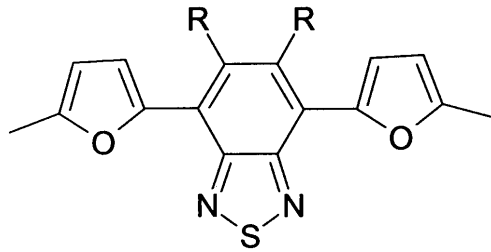
(XIII)

【化 9 - 2】

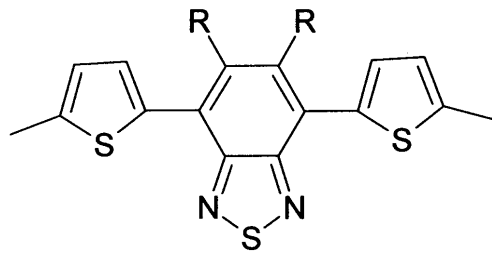


(XIV)

10

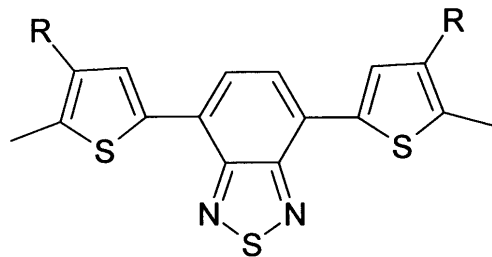


(XV)



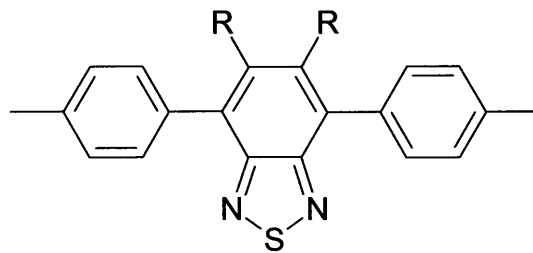
(XVI)

20



(XVII)

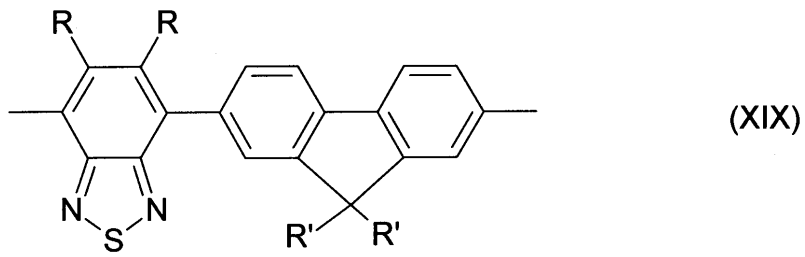
30



(XVIII)

40

【化 9 - 3】



10

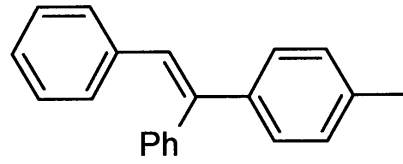
式中、

R および R' は、上記の定義の 1 つであり、好ましくは、独立に、水素、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールまたはアリールアルキルであり、R は、より好ましくは、水素、フェニルまたは 1、2、3、4、5 もしくは 6 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして R' は、より好ましくは、n オクチルまたは n オクチルオキシである。

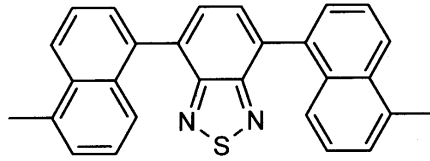
【0049】

さらに好ましい発光性繰り返し単位は、式 (XX) ~ (XXIX) で表されるラジカルである。

【化 1 0 - 1】

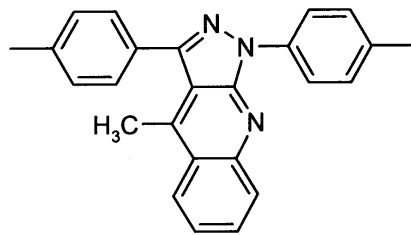


(XX)



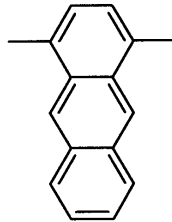
(XXI)

10



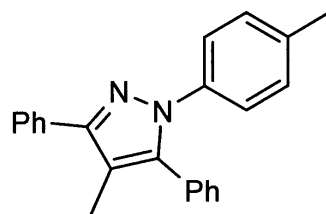
(XXII)

20

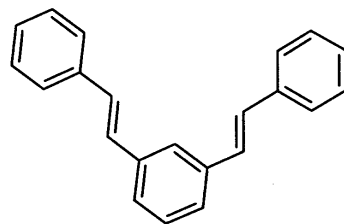


(XXIII)

30



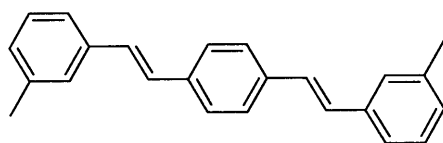
(XXIV)



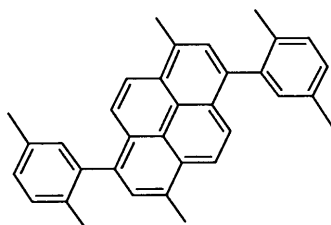
(XXV)

40

【化10-2】

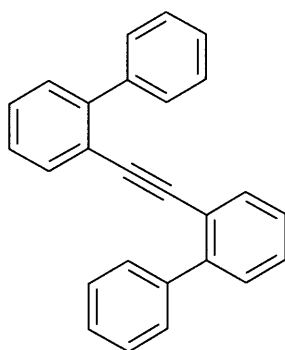


(XXVI)



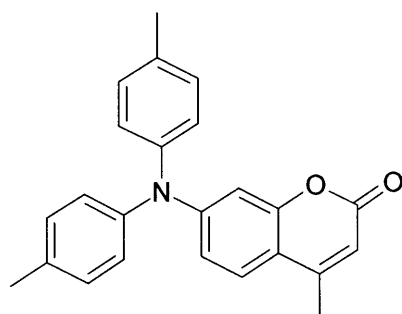
(XXVII)

10



(XVIII)

20



(XXIX)

30

式中、Phはフェニルである。

【0050】

特に好ましいのは、同様に、燐光発光体の群から選択される、発光層内の発光体である

40

【0051】

燐光発光体の例は、WO00/070655、WO01/041512、WO02/02714、WO02/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614およびWO2005/033244に開示されている。

【0052】

一般に、従来技術で用いられているような、また、有機エレクトロルミネッセンスの分野の当業者に知られているような、すべての燐光発光性錯体が好適であり、当業者は、発明的技法を要せずに、更なる燐光発光性錯体を使用することができるであろう。

【0053】

50



燐光発光体は、好ましくは、式  $M(L)_z$  で表される金属錯体であってもよい。式中、Mは金属原子であり、Lは、出現毎に独立に、1つもしくは2つ以上の位置を介してMに結合しているか、もしくは配位している有機配位子であり、およびzは、1以上の整数、好ましくは1、2、3、4、5もしくは6であり、ならびにこれらの基は、必要に応じて、1つ以上の、好ましくは1つ、2つ、もしくは3つの位置を介して、好ましくは配位子Lを介してポリマーと結合している。

【0054】

Mは、特に、遷移金属から選択される金属原子であり、好ましくは、VIII族の遷移金属、ランタニドまたはアクチニドから、より好ましくは、Rh、Os、Ir、Pt、Pd、Au、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Re、Cu、Zn、W、Mo、Pd、AgおよびRuから、そして特に、Os、Ir、Ru、Rh、Re、PdおよびPtから選択される。Mはまた、Znであってもよい。

10

【0055】

好ましい配位子は、2 フェニルピリジン誘導体、7, 8 ベンゾキノリン誘導体、2 (2 チェニル)ピリジン誘導体、2 (1 ナフチル)ピリジン誘導体、または2 フェニルキノリン誘導体である。これらの化合物は各々、例えば、青色用の、フッ素もしくはトリフルオロメチル置換基で置換されていてもよい。副配位子は、好ましくは、アセチルアセトネートまたはピクリン酸である。

【0056】

特に適切なものは、例えば、US 2007/0087219 A1に開示されているような、式(8)で表される、四座配位子を有するPtもしくはPd錯体(この式中、 $R^1 \sim R^4$ および $Z^1 \sim Z^5$ は、上記文献に定義されたとおりである)、拡大した環系を有するPt ポルフィリン錯体(US 2009/0061681 A1)、およびIr錯体であり、該Ir錯体は、例えば、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 オクタエチル 2 1 H, 2 3 H - ポルフィリン - Pt (II)、テトラフェニル - Pt (II) - テトラベンゾポルフィリン(US 2009/0061681 A1)、シス - ビス(2 フェニルピリジナート N, C 2') Pt (II)、シス - ビス(2 (2' チェニル)ピリジナート N, C 3') Pt (II)、シス - ビス(2 (2' チェニル)キノリナート N, C 5') Pt (II)、(2 (4, 6 ジフルオロフェニル)ピリジナート N, C 2') Pt (II)アセチルアセトネートまたはトリス(2 フェニルピリジナート N, C 2') Ir (III) (Ir (ppy)<sub>3</sub>、緑色)、ビス(2 フェニルピリジナート N, C 2) Ir (III)アセチルアセトネート(Ir (ppy)<sub>2</sub>アセチルアセトネート、緑色、US 2001/0053462 A1、Baldo、Thompson等によるNature、403巻、(2000)、750 - 753頁)、ビス(1 フェニルイソキノリナート N, C 2') (2 フェニルピリジナート N, C 2') Ir (II)、ビス(2 フェニルピリジナート N, C 2') (1 フェニルイソキノリナート N, C 2') Ir (III)、ビス(2 (2' ベンゾチェニル)ピリジナート N, C 3') Ir (III)アセチルアセトネート、ビス(2 (4', 6' ジフルオロフェニル)ピリジナート N, C 2') Ir (III)ピコリナート(Firpic、青色)、ビス(2 (4', 6' ジフルオロフェニル)ピリジナート N, C 2') Ir (III)テトラキス(1 プラゾリル)ボレート、トリス(2 (ビフェニル 3 イル) 4 tert プチルピリジン) Ir (III)、(ppz)<sub>2</sub> Ir (5 phd pym) (US 2009/0061681 A1)、(45oopz)<sub>2</sub> Ir (5 phd pym) (US 2009/0061681 A1)、2 フェニルピリジン Ir 錯体の誘導体、例えば、Ir (III)ビス(2 フェニルキノリル N, C 2')アセチルアセトネート(PQIr)、トリス(2 フェニルイソキノリナート N, C) Ir (III) (赤色)、ビス(2 (2' ベンゾ[4, 5 a]チェニル)ピリジナート N, C 3) Irアセチルアセトネート([Btp 2 Ir (acac)]、赤色、Adachi等によるAppl. Phys. Lett. 78巻(2001)、1622 ~ 1624頁)である。

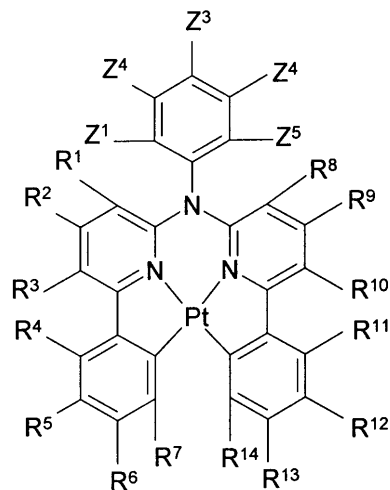
20

30

40

50

## 【化 1 1】



(8)

10

## 【 0 0 5 7】

同様に、三価のランタニド錯体、例えば、 $Tb^{3+}$  および  $Eu^{3+}$  (J. Kido 等による Appl. Phys. Lett. 65 巻 (1994)、2124 頁、Kido 等による Chem. Lett. 657 巻、1990、US2007/0252517A1)、または Pt(II)、Ir(I)、Rh(I) のマレオニトリルジチオレートとの燐光発色性錯体 (Johnson 等、JACS、105 巻、1983、1795 頁)、Re(I) トリカルボニルジイミン錯体 (特に、Wrighton、JACS、96 巻、1974、998 頁)、シアノ配位子およびピピリジルもしくはフェナントロリン配位子との Os(II) 錯体 (Ma 等、Synth. Metals、94 巻、1998、245 頁) または  $Alq_3$  が好適である。

20

## 【 0 0 5 8】

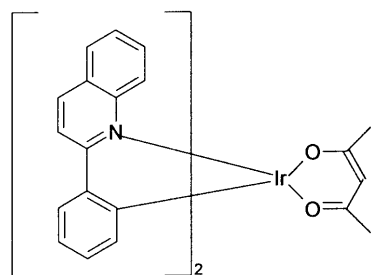
三座配位子を有する燐光発光体が、US6824895 および US7029766 に記載されている。赤色発光の燐光発色性錯体が US6835469 および US6830828 に開示されている。

30

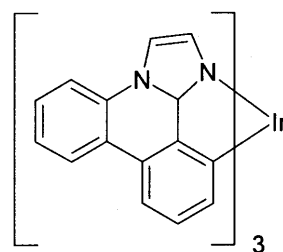
## 【 0 0 5 9】

さらに、特に好ましい燐光発光体は、次の式 (9) および (10) で表される化合物、および、例えば、US2001/0053462A1 および WO2007/095118A1 に記載されている更なる化合物である。

## 【化 1 2】



(9)



(10)

40

## 【 0 0 6 0】

更なる誘導体が、US7378162B2、US6835469B2 および JP2003/253145A に記載されている。

## 【 0 0 6 1】

50

特に好ましいのは、有機金属錯体の群から選択される、発光層中の発光体である。

【0062】

本明細書の他の箇所で述べた金属錯体に加えて、本発明に係る好適な金属錯体は、遷移金属、希土類元素、ランタニドおよびアクチニドから選択される。金属は、好ましくは、Ir、Ru、Os、Eu、Au、Pt、Cu、Zn、Mo、W、Rh、PdおよびAgから選択される。

【0063】

中間層に使用される正孔伝導性ポリマー中の発光体構造単位の割合は、一般的には0.01~20モル%、好ましくは0.5~10モル%、より好ましくは1~8モル%、特に1~5モル%である。

10

【0064】

中間層を形成する共重合体、すなわち第2の発光層は、正孔伝導特性を有していなければならない。特性のこの側面は、正孔輸送特性を有する、適切な繰り返し単位を選択することによって作られる。好ましくは、中間層のポリマーは、ポリマー骨格を形成する、更なる繰り返し単位を有する。

【0065】

原則として、当業者に公知の任意の正孔輸送材料(HTM)が、本発明によるポリマー中の繰り返し単位として使用できる。このようなHTMは、好ましくは、アミン、トリアリールアミン、チオフェン、カルバゾール、フタロシアニン、ポルフィリン、ならびにそれらの、異性体および誘導体から選択される。HTMは、より好ましくは、アミン、トリアリールアミン、チオフェン、カルバゾール、フタロシアニンおよびポルフィリンから選択される。

20

【0066】

好適なHTM単位は、フェニレンジアミン誘導体(US3615404)、アリールアミン誘導体(US3567450)、アミノ置換されたカルコン誘導体(US3526501)、スチリルアントラセン誘導体(JP-A-56-46234)、多環式芳香族化合物(EP1009041)、ポリアリールアルカン誘導体(US3615402)、フルオレノン誘導体(JP-A-54-110837)、ヒドラゾン誘導体(US3717462)、スチルベン誘導体(JP-A-61-210363)、シラザン誘導体(US4950950)、ポリシラン(JP-A-2-204996)、アニリン共重合体(JP-A-2-282263)、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン、PVK、ポリピロール、ポリアニリンおよび更なる共重合体、ポルフィリン化合物(JP-A-63-2956965)、芳香族ジメチリデン系化合物、カルバゾール化合物(例えばCDBP、CBP、mCP)、芳香族第三級アミンおよびスチリルアミン化合物(US4127412)およびトリアリールアミン単量体(US3180730)である。

30

【0067】

少なくとも2つの第三級アミン単位を含む芳香族第三級アミン(US4720432およびUS5061569)が好ましく、例えば、4,4'-ビス[N(1ナフチル)Nフェニルアミノ]ピフェニル(NPD)(US5061569)またはMTDAT A(JP-A-4-308688)、N,N,N',N'テトラ(4ピフェニル)ジアミノピフェニレン(TBDB)、1,1'-ビス(4ジppトリルアミノフェニル)シクロヘキサン(TAPC)、1,1'-ビス(4ジppトリルアミノフェニル)3フェニルプロパン(TAPPP)、1,4'-ビス[2-[4-[N,Nジ(ppトリル)アミノ]フェニル]ビニル]ベンゼン(BDTAPVB)、N,N,N',N'テトラppトリル4,4'-ジアミノピフェニル(TTB)、TPD、N,N,N',N'テトラフェニル4,4'''-ジアミノ1,1':4',1''':4''',1''''クォーターフェニルであり、また同様に、カルバゾール単位を含む第三級アミンが好ましく、例えば、4(9Hカルバゾール9イル)N,N'-ビス[4(9Hカルバゾール9イル)フェニル]ベンゼンアミン(TCTA)である。同様に、好ましいのは、US2007/0092755A1によるヘキサアザトリフェニレン化合物

40

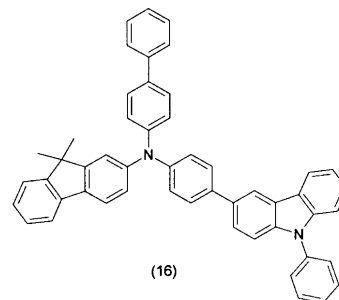
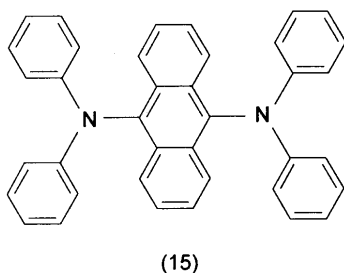
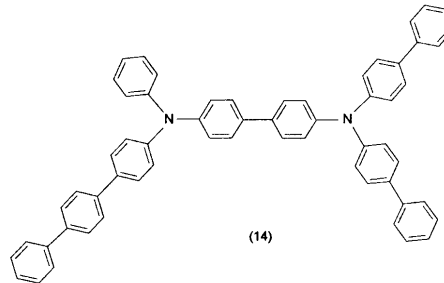
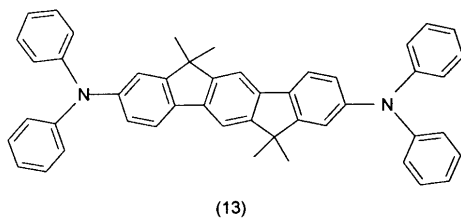
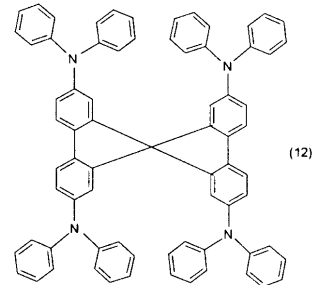
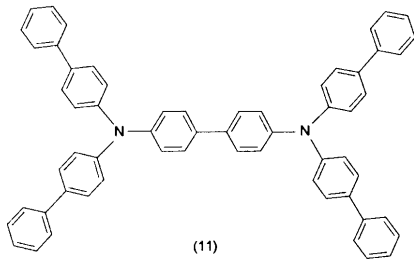
50

である。

【0068】

特に好ましいのは、例えば、EP 1162193 A1、EP 650955 A1、Synth. Metals 1997、91(1-3)巻、209頁、DE 19646119 A1、WO 2006/122630 A1、EP 1860097 A1、EP 1834945 A1、JP 08/053397 A、US 6251531 B1およびWO 2009/041635に開示されているような、下記の式(11)~(16)で表されるトリアリールアミンであり、これらは置換されていてもよい。

【化13】



【0069】

さらに好ましいHTM単位は、例えば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリール p フェニレンジアミン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体であり、さらに加えてO -、S - またはN - 含有複素環である。

【0070】

より好ましくは、HTM単位は、次の式(17)で表される繰り返し単位から選択される。

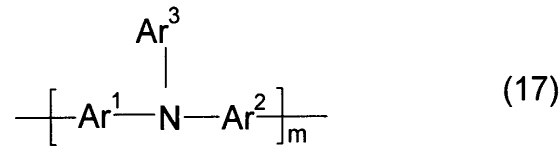
10

20

30

40

## 【化14】



式中、

$\text{Ar}^1$  は、同一であるか異なり、異なる繰り返し単位においては独立に、単結合または置換されていてもよい、単環式もしくは多環式のアリール基であり、

$\text{Ar}^2$  は、同一であるか異なり、異なる繰り返し単位においては独立に、置換されていてもよい、単環式もしくは多環式のアリール基であり、

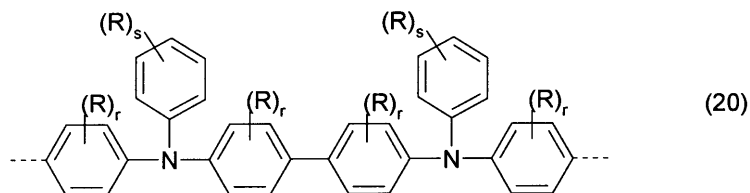
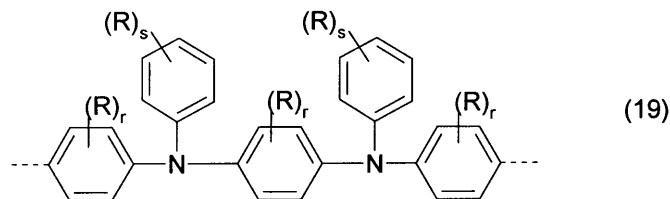
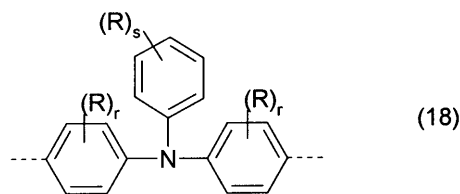
$\text{Ar}^3$  は、同一であるか異なり、異なる繰り返し単位においては独立に、置換されていてもよい、単環式もしくは多環式のアリール基であり、かつ

$m$  は、1、2または3である。

## 【0071】

特に好ましい、式(17)で表される単位は、次の式(18)~(20)の群から選択される。

## 【化15】



式中、

$R$  は、出現毎に同一でも異なってもよく、 $H$ 、置換もしくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、シリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基およびヒドロキシ基から選択され、

$r$  は、1、2、3または4であり、かつ

$s$  は、0、1、2、3、4または5である。

## 【0072】

さらに好ましい中間層ポリマーは、次の式(21)で表される、少なくとも1つの繰り返し単位を含む。

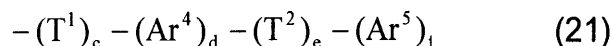
10

20

30

40

【化 16】



式中、

$T^1$  および  $T^2$  は、互いに独立に、チオフエン、セレノフェン、チエノ [ 2 , 3 b ] チオフエン、チエノ [ 3 , 2 b ] チオフエン、ジチエノチオフエン、ピロール、アニリン (これらはいずれも  $R^5$  で置換されていてもよい) から選択され、

$R^5$  は、出現毎に独立に、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $SCN$ 、 $C(=O)NR^0R^0$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $SH$ 、 $SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、置換されていてもよいシリル、または 1 ~ 40 個の C 原子を有する、カルビルもしくはヒドロカルビル (これらは、置換されていてもよく、また 1 個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい) から選択され、

$R^0$  および  $R^0$  は、独立に、H または置換されていてもよく、また 1 個以上のヘテロ原子を含んでいてもよく、カルビルもしくはヒドロカルビル基であり、

$Ar^4$  および  $Ar^5$  は、独立に、単環式もしくは多環式の、アリアルもしくはヘテロアリアル (これらは、置換されていてもよく、また、隣接するチオフエンもしくはセレノフェン基の一方あるいは両方に 2 , 3 位で縮合していてもよい)、

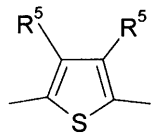
$c$  と  $e$  は、独立に、0、1、2、3 または 4 であり、ここで、 $1 < c + e \leq 6$  を満たし、かつ

$d$  と  $f$  は、独立に、0、1、2、3 または 4 である。

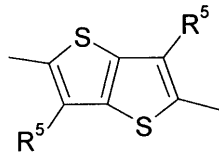
【0073】

基  $T^1$  および  $T^2$  は、好ましくは、次のものから選択される。

## 【化17】

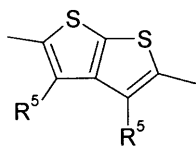


チオフェン-2,5-ジイル、



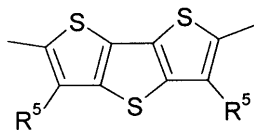
チエノ[3,2-b]チオフェン-2,5-ジイル、

10



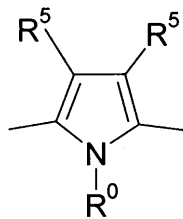
チエノ[2,3-b]チオフェン-2,5-ジイル、

20



ジチエノチオフェン-2,6-ジイル

および



ピロール-2,5-ジイル、

30

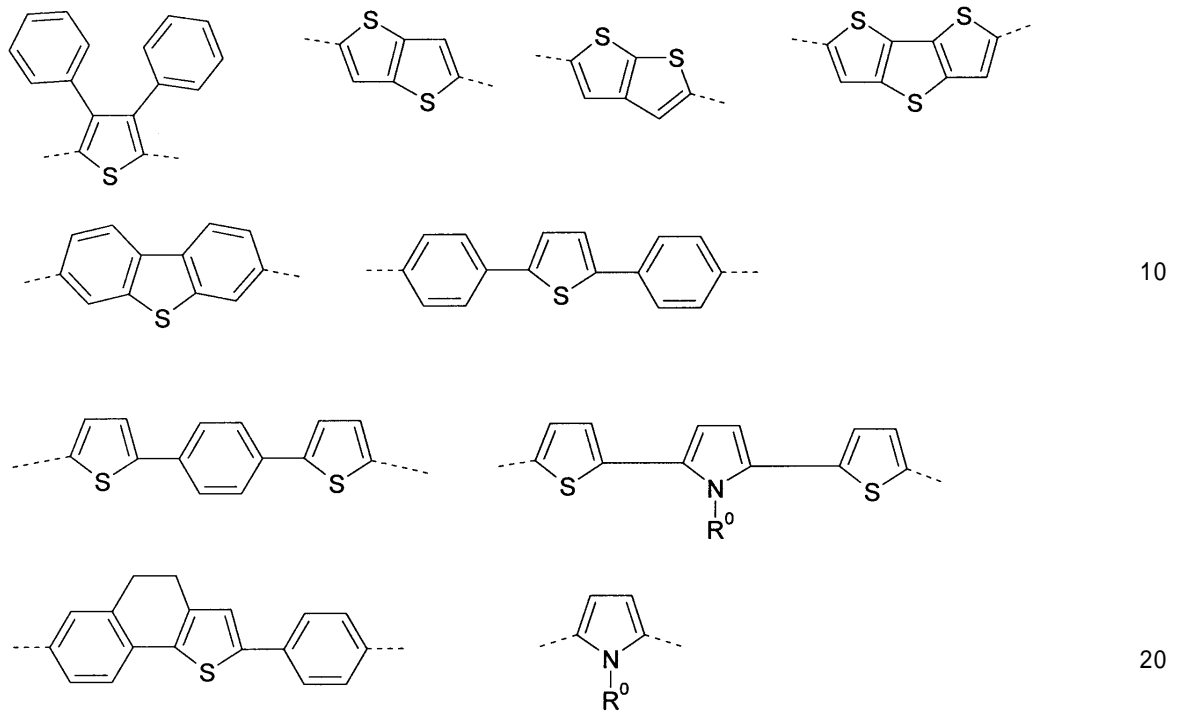
式中、

$R^0$  および  $R^5$  は、式(21)における  $R^0$  および  $R^5$  と同じ定義であることができる。

## 【0074】

式(21)で表される好ましい単位は、次の式の群から選択される。

## 【化18】



式中、 $R^0$  は、式(21)における $R^5$ と同じ定義であることができる。

## 【0075】

中間層に使用される、正孔伝導性ポリマー中のHTM繰り返し単位の割合は、好ましくは10~99モル%、より好ましくは20~80モル%、そして特に30~60モル%である。

## 【0076】

発光体繰り返し単位および正孔伝導性繰り返し単位に加えて、中間層に用いられる共重合体も、好ましくは、共重合体の骨格を形成する更なる構造単位を有する。

## 【0077】

好ましい、ポリマー骨格を形成する繰り返し単位は、6~40個の炭素原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族構造である。これらは、例えば、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、フルオレン誘導体(例えば、US 5962631、WO2006/052457A2およびWO2006/118345A1に開示される)、9,9'スピロビフルオレン誘導体(例えば、WO2003/020790A1に開示される)、9,10フェナントレン誘導体(例えば、WO2005/104264A1に開示される)、9,10ジヒドロフェナントレン誘導体(例えば、WO2005/014689A2に開示される)、5,7ジヒドロジベンゾオキセピン誘導体ならびにシスおよびトランスインデノフルオレン誘導体(例えば、WO2004/041901A1およびWO2004/113412A2に開示される)、およびピナフチレン誘導体(例えば、WO2006/063852A1に開示される)、ならびに追加的に、例えば、ベンゾフルオレン、ジベンゾフルオレン、ベンゾチオフエン、ジベンゾフルオレンおよびそれらの誘導体のような単位(例えば、WO2005/056633A1、EP1344788A1およびWO2007/043495A1、WO2005/033174A1、WO2003/099901A1およびDE102006003710に開示される)である。

## 【0078】

特に好ましい、ポリマー骨格のための繰り返し単位は、次の式(22)で表される繰り返し単位である。

10

20

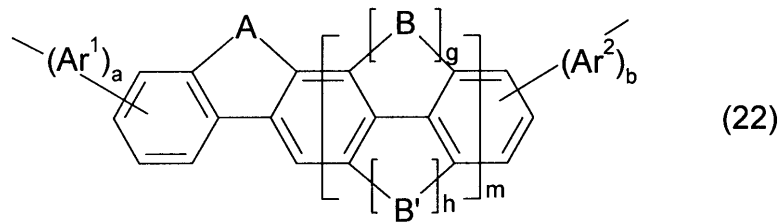
30

40

50



## 【化 19】



10

式中、

A、BおよびB'は、独立に、また、多数の出現毎に互いに独立に、2価の基であり、好ましくは、 $CR^1R^2$ 、 $NR^1$ 、 $PR^1$ 、O、S、SO、 $SO_2$ 、CO、CS、CSe、 $P(=O)R^1$ 、 $P(=S)R^1$ および $SiR^1R^2$ から選ばれ、

$R^1$ および $R^2$ は、独立に、同一であるか異なり、H、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、SCN、 $C(=O)NR^0R^0$ 、 $C(=O)X$ 、 $C(=O)R^0$ 、 $NH_2$ 、 $NR^0R^0$ 、-SH、 $SR^0$ 、 $SO_3H$ 、 $SO_2R^0$ 、-OH、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $SF_5$ 、置換されていてもよいシリル、または、1~40個のC原子を含む、カルビルもしくはヒドロカルビル（これらは、置換されてい

20

てもよく、また1個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい）から選ばれ、 $R^1$ および $R^2$ 基は、それらが連結するフルオレン部分と共にスピロ基を形成してもよく、

Xは、ハロゲンであり、

$R^0$ と $R^0$ は、独立に、Hまたは1個以上のヘテロ原子を含んでいてもよく、置換されていてもよい、カルビルもしくはヒドロカルビル基であり、  
gの各々は、独立に、0または1であり、同じ副単位中のそれぞれ対応するhは、0および1以外であり、

mは、1以上の整数であり、

$Ar^1$ と $Ar^2$ は、独立に、単環式もしくは多環式の、アリアルもしくはヘテロアリアルであり、これらは置換されていてもよく、インデノフルオレン基の7, 8位もしくは8, 9位で縮合していてもよく、かつ

30

aとbは、独立に、0または1である。

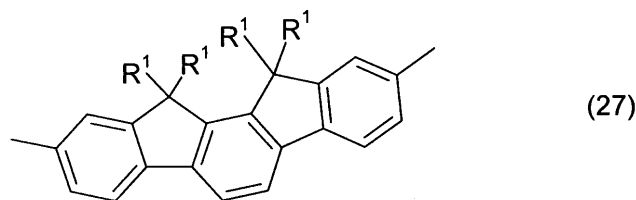
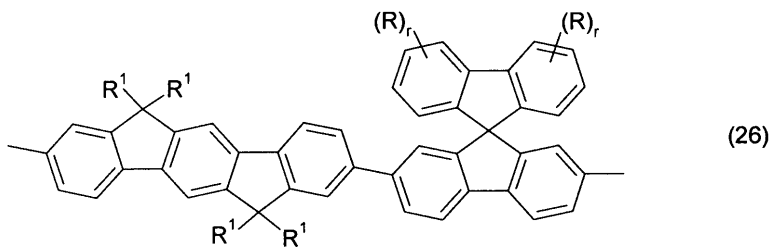
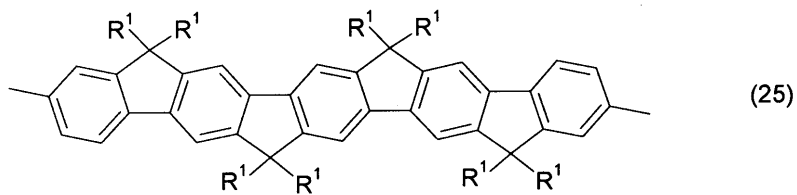
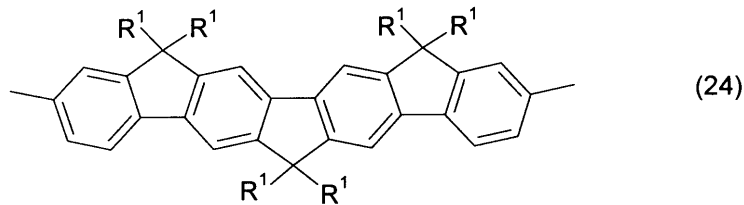
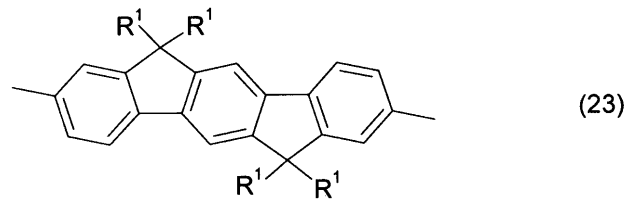
## 【0079】

$R^1$ 基と $R^2$ 基が、それらが連結するフルオレン基と共にスピロ基を形成する場合、その構造は、好ましくは、スピロピフルオレンである。

## 【0080】

式(22)で表される基は、好ましくは、次の式(23)~(27)から選択される。

【化20】



式中、

$R^1$  は、式(22)で定義される通りであり、  
 $r$  は、0、1、2、3または4であり、そして  
 $R$  は、 $R^1$  の定義の一つであることができる。

【0081】

好ましくは、 $R$  は、F、Cl、Br、I、CN、 $NO_2$ 、NCO、NCS、OCN、SCN、 $C(=O)NR^0R^0$ 、 $C(=O)X$ 、 $C(=O)R^0$ 、 $NR^0R^0$ 、置換されていてもよいシリル、4~40個、好ましくは、6~20個のC原子を有する、アリアルもしくはヘテロアリアル基、または、1~20個、好ましくは、1~12個の炭素原子を有する、直鎖、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキ

10

20

30

40

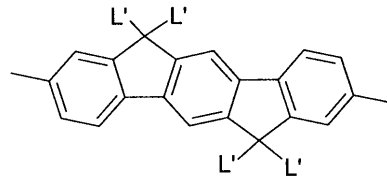
50

シカルボニルオキシであり、ここで、1個以上の水素原子は、FまたはC1で置き替えられていてもよく、また、 $R^0$ 、 $R^{00}$ およびXは、式(22)に関して上記で定義したとおりである。

【0082】

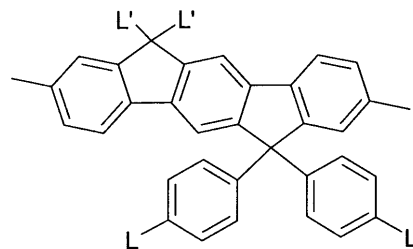
式(22)で表される基は、より好ましくは、次の式(28)~(31)から選択される。

【化21】



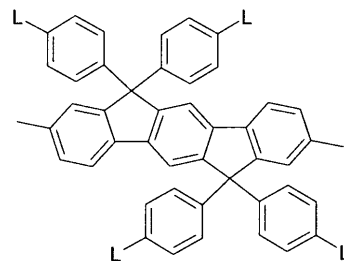
(28)

10



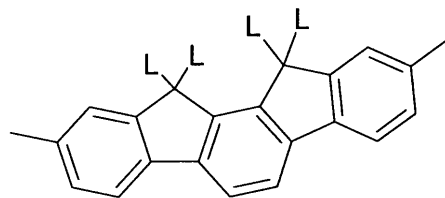
(29)

20



(30)

30



(31)

40

式中、

Lは、H、ハロゲン、または1~12個の炭素原子を有する、フッ素化されていてもよい、直鎖もしくは分岐の、アルキルもしくはアルコキシ基であり、好ましくは、H、F、メチル、i プロピル、t ブチル、n ペントキシまたはトリフルオロメチルであり、そして

L'は、1~12個のC原子を有する、フッ素化されていてもよい、直鎖もしくは分岐の、アルキルもしくはアルコキシ基であり、好ましくは、n オクチルまたはn オクチルオキシである。

【0083】

本発明のさらに好ましい形態では、中間層のポリマーは、非共役もしくは部分共役ポリ

50

マーである。

【0084】

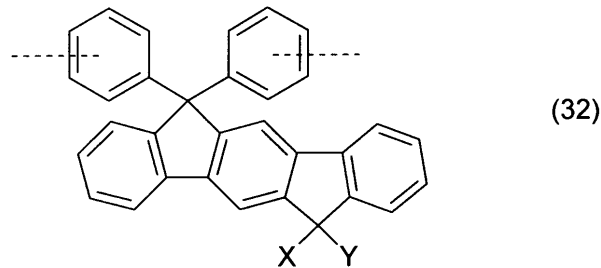
特に好ましい、中間層の非共役もしくは部分共役ポリマーは、ポリマー骨格のための非共役繰り返し単位を含む。

【0085】

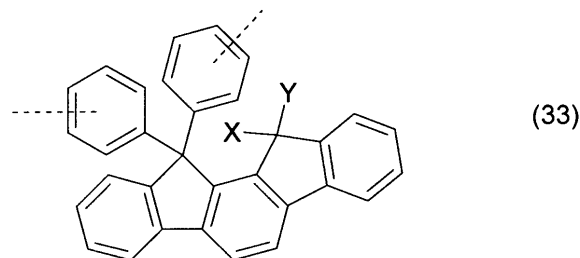
ポリマー骨格のための非共役繰り返し単位は、好ましくは、例えばWO2010/136110に開示されているような、次の式(32)および(33)で表されるインデノフルオレン単位である。

【化22】

10



20



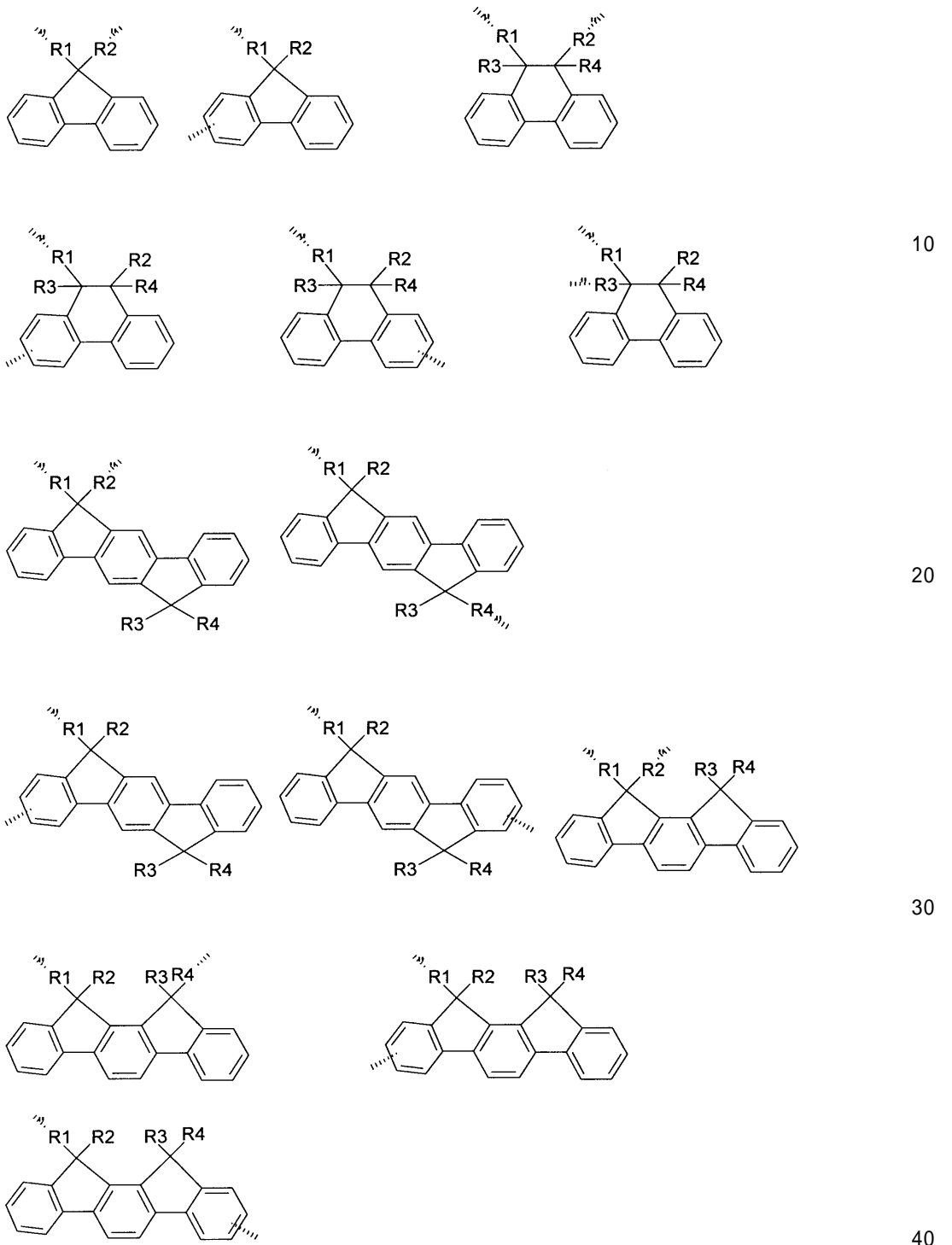
式中、XおよびYは、独立に、H、F、 $C_{1-40}$  アルキル基、 $C_{2-40}$  アルケニル基、 $C_{2-40}$  アルキニル基、置換されていてもよい $C_{6-40}$  アリール基および置換されていてもよい、5~25員のヘテロアリール基からなる群から選択される。

30

【0086】

さらに好ましい、ポリマー骨格のための非共役ポリマー繰り返し単位は、例えばWO2010/136111に開示されているような、次の式で表される、フルオレン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレンおよびインデノフルオレン誘導体から選択される。

## 【化 2 3】



式中、R 1 ~ R 4 は、式 ( 3 2 ) および ( 3 3 ) における X および Y と同じ定義であることができる。

## 【 0 0 8 7 】

中間層に使用される、正孔伝導性ポリマー中でポリマー骨格を形成する繰り返し単位の割合は、好ましくは 1 0 ~ 9 9 モル%、より好ましくは 2 0 ~ 8 0 モル%、そして特に 3 0 ~ 6 0 モル%である。

## 【 0 0 8 8 】

第 1 の発光層のための半導電性有機材料は、ポリマー中に組み込まれた 1 つ以上の異なる発光体を含むポリマーマトリックス材料；または、その中に 1 つ以上の低分子発光体が

混合された、ポリマーでありかつ非発光性のマトリックス材料；または、ポリマー骨格内に組み込まれた発光体を有する、異なるポリマーの混合物；または、異なる非発光性のマトリックスポリマーと異なる低分子発光体との混合物；または、少なくとも1つの低分子マトリックス材料と異なる低分子発光体との混合物；または、これらの材料の所望の組み合わせであってもよい。

【0089】

好ましい形態では、発光層は、上述したように、発光体基を含有する繰り返し単位を少なくとも1つ含む共役ポリマーを含んでなる。金属錯体を含む共役ポリマーおよびその合成の例は、例えば、EP1138746B1およびDE102004032527A1に開示されている。一重項発光体を含む共役ポリマーおよびその合成の例は、例えば、DE102005060473A1およびWO2010/022847に開示されている。

10

【0090】

さらに好ましい形態では、上述のように、発光層は、少なくとも1つの発光体基を含み、また少なくとも1つのペンダント型電荷輸送基を含む非共役ポリマーを含んでなる。ペンダント型金属錯体を含有する非共役ポリマーおよびその合成の例は、例えば、US7250226B2、JP2007/211243A2、JP2007/197574A2、US7250226B2およびJP2007/059939Aに開示されている。ペンダント型一重項発光体を含む非共役ポリマーおよびその合成の例は、例えば、JP2005/108556、JP2005/285661およびJP2003/338375に開示されている。

20

【0091】

さらに好ましい形態では、発光層は、上述のように繰り返し単位として少なくとも1つの発光体基を含み、また、主鎖にポリマー骨格を形成する少なくとも1つの繰り返し単位を含む非共役ポリマーを含んでなり、ここで、ポリマー骨格を形成する繰り返し単位は、好ましくは、中間層ポリマーに対して上述したような、ポリマー骨格のための非共役繰り返し単位から選択することができる。主鎖に金属錯体を含む非共役ポリマーおよびその合成の例は、WO2010/149261およびWO2010/136110に開示されている。

【0092】

なお、さらに好ましい形態では、発光層に使用される材料は、発光体の他に電荷輸送性ポリマーマトリックスを含んでなる。蛍光発光体または一重項発光体に対して、このポリマーマトリックスは、好ましくは、中間層に対して上述したような非共役ポリマー骨格を含む、より好ましくは、中間層に対して上述したような共役ポリマー骨格を含む、共役ポリマーから選択することができる。燐光発光体または三重項発光体に対して、このポリマーマトリックスは、好ましくは、非共役側鎖ポリマーもしくは非共役主鎖ポリマーである、非共役ポリマーから選択され、これらは、例えば、ポリビニルカルバゾール(「PVK」)、ポリシラン、ホスフィンオキシド単位を含む共重合体、または例えば、WO2010/149261およびWO2010/136110に記載されているようなマトリックスポリマーである。

30

【0093】

なお、さらに好ましい形態では、発光層は、少なくとも1つの、上述したような発光体基および少なくとも1つの低分子マトリックス材料を含んでなる。適切な低分子マトリックス材料は、様々な種類の物質からの材料である。

40

【0094】

蛍光発色性または一重項発光体のための好ましいマトリックス材料は、オリゴアリーレン(例えば、EP676461による2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレン、またはジナフチルアントラセン)、特に、芳香族基(例えば、フェナントレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレン、スピロピフルオレン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、デカシクレン、ルブレン)を含む縮合オリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン(例えば、EP676461による4,4'-ビス(2,2

50

ジフェニルエテニル) 1, 1' ビフェニル (DPVBi) もしくは 4, 4' ビス(2, 2'-ジフェニルピニル 1, 1'-スピロビフェニル(スピロDPVBi))、ポリポダル金属錯体(例えば、WO04/081017による)、特に、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(例えば、アルミニウム(III)トリス(8-ヒドロキシキノリン)(アルミニウムキノラト、Alq<sub>3</sub>)もしくはビス(2-メチル-8-キノリノラト) 4-(フェニルフェノリノラト)アルミニウム(イミダゾールキレート(US2007/0092753A1)を有してもよい))およびキノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、正孔伝導性化合物(例えば、WO04/058911による)、電子伝導性化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等(例えば、WO05/084081およびWO05/084082による)、アトロプ異性体(例えば、WO06/048268による)、ボロン酸誘導体(例えばWO06/117052による)またはベンゾアントラセン(例えば、DE102007024850による)の分類から選択される。

10

## 【0095】

特に好ましいホスト材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレン、またはこれらの化合物のアトロプ異性体を含むオリゴアリーレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドの分類から選択される。非常に特に好ましいホスト材料は、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレン、またはこれらの化合物のアトロプ異性体を含むオリゴアリーレンの分類から選択される。本出願の目的に対し、オリゴアリーレンは、少なくとも3個の、アリールもしくはアリーレン基が互いに結合している化合物を意味するものと理解される。

20

## 【0096】

特に好ましい、一重項発光体のための低分子マトリックス材料は、ベンゾアントラセン、アントラセン、トリアリールアミン、インデノフルオレン、フルオレン、スピロビフルオレン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレンならびにそれらの異性体および誘導体から選択される。

## 【0097】

好ましい、燐光もしくは三重項発光体のための低分子マトリックス材料は、ビスカルバゾリルビフェニル(CBP)、カルバゾール誘導体(例えば、WO05/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527およびDE102007002714による)、アザカルバゾール(例えば、EP1617710、EP1617711、EP1731584およびJP2005/347160による)、ケトン(例えば、WO04/093207による)、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン(例えば、WO05/003253による)、オリゴフェニレン、芳香族アミン(例えば、US2005/0069729による)、双極性マトリックス材料(例えば、WO07/137725による)、1, 3, 5-トリアジン誘導体(例えば、US6229012B1、US6225467B1、DE10312675A1、WO9804007A1およびUS6352791B1)、シラン(例えば、WO05/111172による)、9, 9-ジアリール誘導体(例えば、DE102008017591による)、アザポロールもしくはボロン酸エステル(例えば、WO06/117052による)、トリアゾール誘導体、オキサゾールおよびオキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フェニレンジアミン誘導体、第三級芳香族アミン、スチリルアミン、アミノ置換されたカルコン誘導体、インドール、スチリルアントラセン誘導体、アリール置換されたアントラセン誘導体、例えば、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル 1, 4-(ビスフタルイミド)(TMPP、US2007/0252517A1)、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、フルオレノン誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、カルボジイミド誘導体、ジフェニルキノン誘導体、テトラ炭素環式化合物、例えば、ナフタレンペリレン、フ

30

40

50

タトシアニン誘導体、8 ヒドロキシキノン誘導体の金属錯体、例えば、 $Alq_3$ （この8 ヒドロキシキノン錯体はトリアリールアミノフェノール配位子を含んでいてもよい（US 2007/0134514A1））、配位子として金属フタロシアニン、ベンゾオキサゾールもしくはベンゾチアゾールを有する各種の金属錯体、ポリシラン化合物、電子伝導性ポリマー、例えば、ポリ（N ビニルカルバゾール）（PVK）、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体およびポリフルオレン誘導体である。

【0098】

特に好ましい、三重項発光体のための低分子マトリックス材料は、カルバゾール、ケトン、トリアジン、イミダゾール、フルオレン、スピロビフルオレン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレンならびにそれらの異性体および誘導体から選択される。

10

【0099】

第1の発光層のために使用される、さらに好ましい材料は、発光体に加えて、例えば、ポリスチレン（PS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリビニルブチラール（PVB）またはポリカーボネート（PC）などの非荷電のポリマーマトリックスを含む。

【0100】

第1の発光層の構築のために使用される、好ましい材料は、発光体に加えて、電子輸送特性を有する材料（ETM）を含む。ETMは、ポリマー中の繰り返し単位として、または第1の発光層における別個の化合物として存在していてもよい。

20

【0101】

原則として、当業者に知られている任意の電子輸送材料（ETM）は、ポリマー中の繰り返し単位として、もしくは第1の発光層中のETMとして使用することができる。適切なETMは、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、アントラセン、ベンゾアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンゾイミダゾール、トリアジン、ケトン、ホスフィンオキシド、フェナジン、フェナントロリン、トリアリールボラン、ならびにそれらの異性体および誘導体からなる群から選択される。

【0102】

適切なETM材料は、8 ヒドロキシキノリン（例えば、 $Liq$ 、 $Alq_3$ 、 $Gaq_3$ 、 $Mgq_2$ 、 $Znq_2$ 、 $Inq_3$ 、 $Zrq_4$ ）の金属キレート、 $Ba1q$ 、4 アザフェナントレン 5 オル/Be錯体（US 5529853A、例えば、式7）、ブタジエン誘導体（US 4356429）、ヘテロ環蛍光増白剤（US 4539507）、ベンゾアゾール（例えば、1, 3, 5 トリス（2 N フェニルベンゾイミダゾリル）ベンゼン（TPBI）（US 5766779、式8）、1, 3, 5 トリアジン誘導体（例えば、US 6229012B1、US 6225467B1、DE 10312675A1、WO 98/04007A1およびUS 6352791B1）、ピレン、アントラセン、テトラセン、フルオレン、スピロビフルオレン、 dendrimers、テトラセン（例えば、ルブレン誘導体）、1, 10 フェナントロリン誘導体（JP 2003/115387、JP 2004/311184、JP 2001/267080、WO 2002/043449）、シル

アシルシクロペンタジエン誘導体（EP 1480280、EP 1478032、EP 1469533）、ピリジン誘導体（JP 2004/200162コダック）、フェナントロリン（例えば、BCPおよびBphen）およびビフェニルもしくは他の芳香族基を介して結合した多くのフェナントロリン（US 2007/0252517A1）またはアントラセンに結合したフェナントロリン（US 2007/0122656A1、例えば、式9および10）、1, 3, 4 オキサジアゾール（例えば、式11）、トリアゾール（例えば、式12）、トリアリールボラン、ベンゾイミダゾール誘導体およびその他のN ヘテロ環化合物（US 2007/0273272A1参照）、シルアシルシクロペンタジエン誘導体、ボラン誘導体、Ga オキシノイド錯体である。

30

40

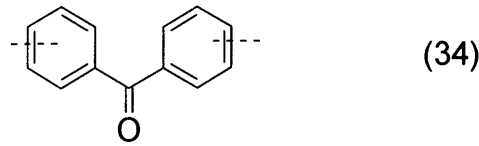
【0103】

50



好ましい E T M 単位は、式  $C = X$  (ここで、 $X$  は、 $O$ 、 $S$  または  $Se$  である) で表される基を有する単位から選択される。好ましくは、E T M 単位は、次の式 (34) で表される構造を持つ。

【化 24】



10

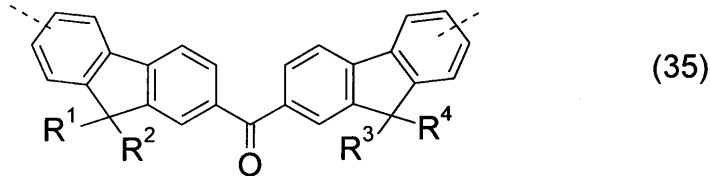
【0104】

このような構造の単位を有するポリマーは、例えば、WO 2004/093207A2 および WO 2004/013080A1 に開示されている。

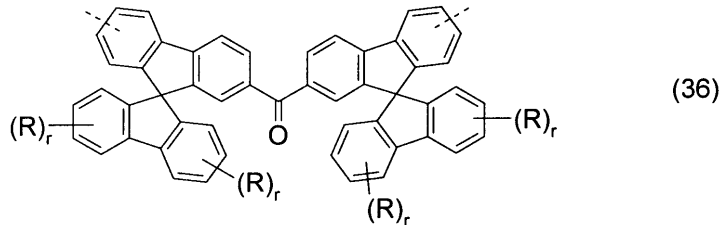
【0105】

特に好ましい E T M 単位は、次の式 (35) ~ (37) から選択される、フルオレンケトン、スピロピフルオレンケトンまたはインデノフルオレンケトンである。

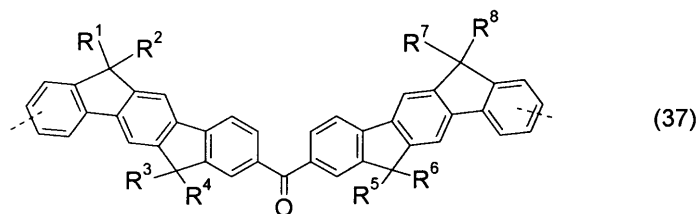
【化 25】



20



30



式中、

R および  $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ互いに独立に、水素原子、環に 6 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、芳香族環式炭化水素基、5 ~ 50 個の環原子を有する、置換もしくは非置換の、芳香族複素環基、1 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、アルキル基、環に 3 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、シクロアルキル基、1 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、アルコキシ基、環に 6 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、アラルキル基、環に 5 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、アリーロキシ基、環に 5 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、アリーロチオ基、1 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、アルコキシカルボニル基、1 ~ 50 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、シリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基である。  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^7$  と  $R^8$  の各ペア

40

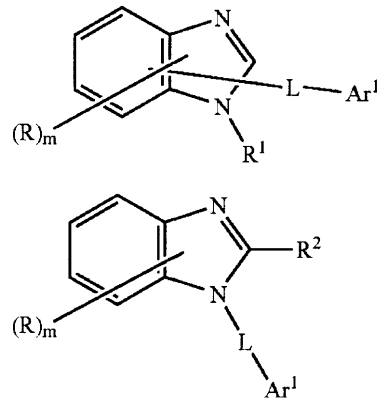
50

の1つ以上は、環系を形成していてもよく、そしてrは、0、1、2、3または4である。

【0106】

さらに好ましい繰り返しETM単位は、例えば、US2007/0104977A1に開示されているような、イミダゾール誘導体およびベンゾイミダゾール誘導体からなる群から選択される。特に好ましいのは、次の式(38)で表される単位である。

【化26】



(38)

式中、

Rは、水素原子、置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~<sub>60</sub>アリアル基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルキル基、または置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルコキシ基であり、

mは、0~4の整数であり、

R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~<sub>60</sub>アリアル基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルキル基、または置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルコキシ基であり、R<sup>2</sup>は、水素原子、置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~<sub>60</sub>アリアル基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルキル基、または置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルコキシ基であり、

Lは、置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~<sub>60</sub>アリーレン基、置換基を有していてもよいピリジニレン基、置換基を有していてもよいキノリニレン基、または置換基を有していてもよいフルオレニレン基、そして

Ar<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~<sub>60</sub>アリアル基、置換基を有していてもよいピリジニル基、または置換基を有していてもよいキノリニル基である。

【0107】

好ましいのは、さらに、例えば、US2008/0193796A1に開示されているような、(1もしくは2ナフチルおよび4もしくは3ビフェニルで置換された)2,9,10置換アントラセンまたは2つのアントラセン単位を含む分子である。

【0108】

好ましいのは、追加的に、次の式(39)~(44)で表されるヘテロ芳香族環系である。

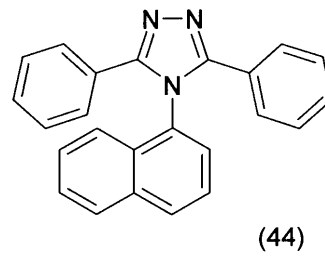
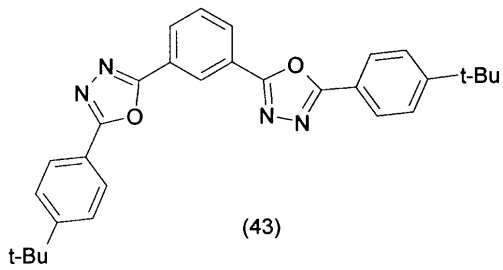
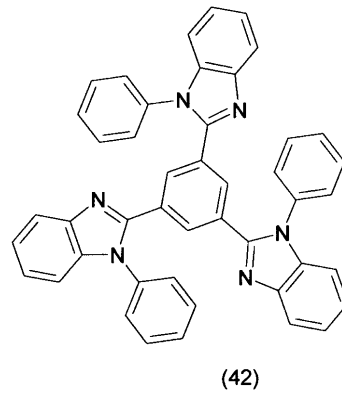
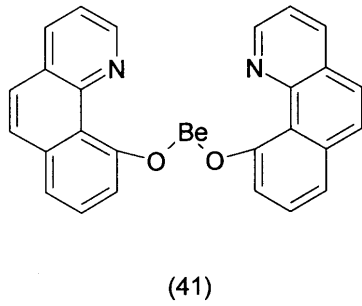
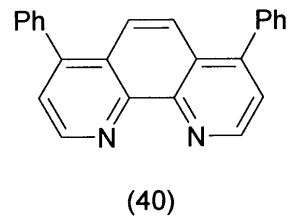
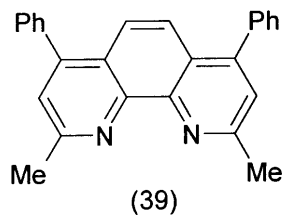
10

20

30

40

## 【化 27】



10

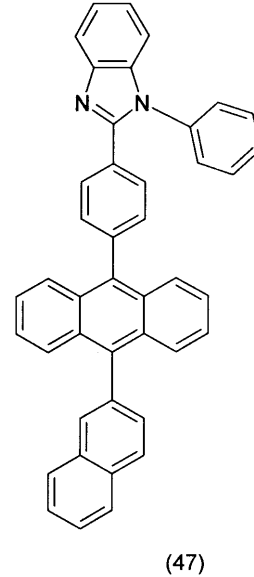
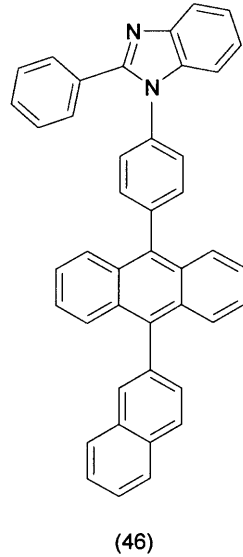
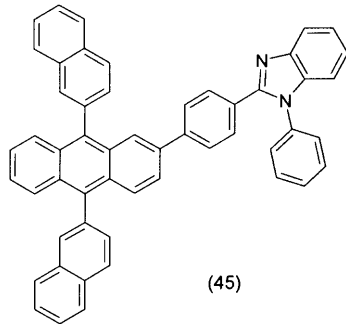
20

30

## 【0109】

好ましいのは、同様に、例えば、US 6 8 7 8 4 6 9 B 2、US 2 0 0 6 / 1 4 7 7 4 7 A および EP 1 5 5 1 2 0 6 A 1 に開示されているような、次の式(45)~(47)で表されるアントラセンベンゾイミダゾール誘導体である。

## 【化28】



10

## 【0110】

繰り返しETM単位を含むポリマーとその合成の例は、繰り返しETM単位としてのトリアジンに対してUS2003/0170490A1に開示されている。

20

## 【0111】

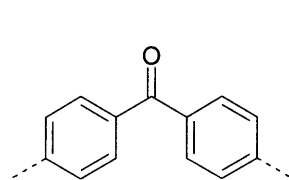
第1の発光層に対する、電子輸送特性を有する構造単位は、好ましくは、ベンゾフェノン、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾールおよびペリレン単位（これらは、置換されていてもよい）から誘導される単位である。特に好ましいのは、ベンゾフェノン、アリールトリアジン、ベンゾイミダゾールおよびジアリールペリレン単位である。

## 【0112】

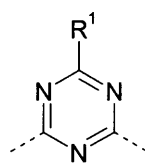
次の式(48)~(51)で表される構造単位から選択される、電子伝導特性を有する構造単位を含む、繰り返しETM単位もしくはETM化合物を使用することが、特に好ましい。

## 【化29】

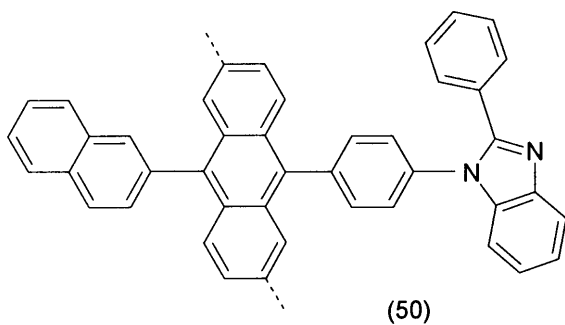
30



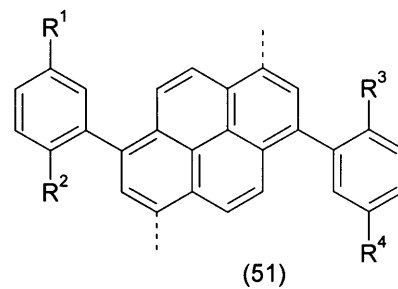
(48)



(49)



(50)



(51)

40

式中、 $R^1 \sim R^4$  は、式(36)におけるRと同じ定義であるとすることができる。

## 【0113】

第1の発光層で使用されるポリマー中の、電子伝導特性を有する構造単位の割合は、好

50

ましくは0.01～30モル%、より好ましくは1～20モル%、そして特に10～20モル%である。

【0114】

第1発光層において、ポリマー骨格に組み込まれた、1つ以上の異なる発光体を含むポリマーマトリックス材料、またはポリマーマトリックス材料の混合物（この場合、各ポリマーは、ポリマー骨格に組み込まれた、1つ以上の異なる発光体を含む）を使用することが好ましい。

【0115】

発光層における発光体は、発光の最大幅をもたらすように選択することが好ましい。以下の発光を持つ三重項発光体を組み合わせることが好ましい：緑と赤；青と緑；明るい青と明るい赤；青、緑と赤。これらの中で、深い緑と深い赤の発光を持つ三重項発光体を使用することが、特に好ましい。これらを使うことにより、特に黄色の色相が良好に調整できる。各々の発光体の濃度の変化により、思い通りに色調を作り出し、また生成することができる。

10

【0116】

本明細書の文脈において使用される発光体は、可視スペクトル内で一重項もしくは三重項状態から発光する任意の分子であり得る。「可視スペクトル」は、本出願の文脈において、380～750nmの波長範囲を意味するものと理解される。

【0117】

特に好ましいのは、第1の発光体が緑のスペクトル領域に発光極大を有し、かつ第2の発光体が赤のスペクトル領域に発光極大を有するエレクトロルミネッセンス素子である。

20

【0118】

さらに好ましい発光体の組み合わせは、青および緑のスペクトル領域に、明るい青および明るい赤のスペクトル領域に、または青、緑および赤のスペクトル領域に発光極大を持つものである。

【0119】

特に好ましいのは、次のスペクトル領域：緑と赤、青と緑、および明るい青と明るい赤、に発光極大を持つ、少なくとも2つの三重項発光体が存在する電気光学素子である。この場合、第1の三重項発光体が、好ましくは第1の発光層に配置され、かつ第2の三重項発光体が中間層に配置される。

30

【0120】

非常に特に好ましいのは、第1の三重項発光体が緑のスペクトル領域に発光極大を持ち、かつ第2の三重項発光体が赤のスペクトル領域に発光極大を持つ電気光学素子である。

【0121】

非常に特に好ましいのは、同様に、第1の三重項発光体が明るい青のスペクトル領域に発光極大を持ち、かつ第2の三重項発光体が黄色のスペクトル領域に発光極大を持つ電気光学素子である。

【0122】

非常に特に好ましいのは、さらに、緑、赤または青のスペクトル領域に発光極大を持つ、少なくとも1つの一重項発光体が存在する電気光学素子である。

40

【0123】

通常、発光体は、ドーパントマトリックス系内の発光層に存在する。発光体の濃度は、好ましくは0.01～30モル%の範囲で、より好ましくは1～25モル%の範囲で、そして特に2～20モル%の範囲である。

【0124】

より好ましくは、第1の発光層は、電子輸送物質を含んでなる。

【0125】

さらに好ましい形態では、本発明に係る電気光学素子は、第1の発光層および/または第2の発光層に、励起エネルギーの三重項状態への移行を促進する物質を含んでなる。これらは、例えば、カルバゾール、ケトン、ホスフィンオキシド、シラン、スルホキシド、

50

重金属原子を有する化合物、臭素化合物または燐光増感剤である。

【0126】

好ましい形態では、第1の発光層の有機半導体は、半導電性ポリマー、好ましくは、半導電性共重合体である。

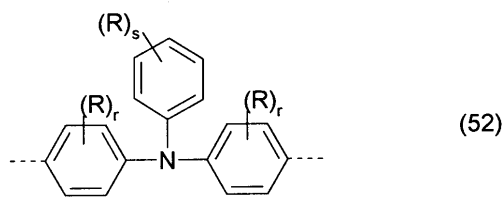
【0127】

有機半導電性ポリマーは、好ましくは、フルオレン、スピロビフルオレン、インデノフルオレン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレン、フェニレン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、フェニレンビニレンおよびその誘導体から誘導される繰り返し単位（ここで、これらの繰り返し単位は置換されていてもよい）を有する。

【0128】

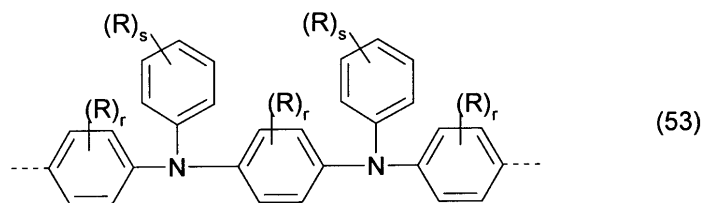
第1の発光層に使われる、好ましい半導電性共重合体は、トリアリールアミンから、好ましくは次の式(52)~(54)で表される繰り返し単位を有するものから誘導される繰り返し単位をさらに有する。

【化30】

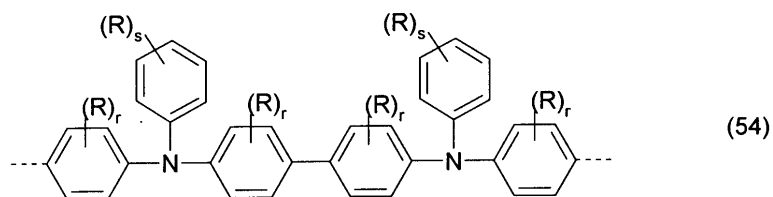


10

20



30



式中、

Rは、出現毎に同一であるか異なってもよく、H、置換もしくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、シリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基から選択され、

rは、0、1、2、3または4であり、かつ

sは、0、1、2、3、4または5である。

【0129】

本発明に係る電気光学素子は、より好ましくは、非常に簡単な構造を有する。極端な場合、この素子は、カソード層とアノード層の他に、その間に配置された2以上の発光層だけを含んでなるものであってもよい。

【0130】

本発明に係る電気光学素子の好ましい形態は、第1の発光層とカソードとの間に直接配置される、少なくとも1つの追加的な電子注入層を含んでなる。

【0131】

40

50

好ましくは、本発明に係る電気光学素子は、基板に、好ましくは透明基板に適用される。そこにはさらに、好ましくは、透明もしくは半透明の材料、好ましくは酸化インジウムスズ（ITO）、で作られた電極が設けられる。

【0132】

さらに好ましい形態では、本発明に係る電気光学素子は、第3の発光層を有する。この第3の発光層は、好ましくは、上記の発光体の群から選択できる低分子発光体の少なくとも1つと、また上記のマトリックス材料から選択できる低分子マトリックス材料の少なくとも1つを含んでなる。好ましくは、第1および第2の発光層は、溶液から処理され、第3の発光層は減圧下、蒸着により塗布される。特に好ましい形態では、第1、第2および第3の発光層は、全体として白色発光になるように個々の層の光強度が調整され、赤、緑および青の光を放出する。

10

【0133】

より好ましくは、本発明に係る電気光学素子は、アノード、緩衝層（例えば、PANIまたはPEDOTを含んでなる）、正孔注入層、2つの発光層、正孔ブロック層、電子輸送層およびカソードのみからなり、必要に応じて透明基板上に構築される。

【0134】

より好ましくは、電気光学素子は、アノードと、導電性ポリマーからなる中間層、好ましくは、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）からなる層との間に配置された正孔注入層をさらに含んでなる。

【0135】

本発明による電気光学素子は、好ましくは、1～150nmの範囲、より好ましくは3～100nmの範囲、そして、特に5～80nmの範囲の、互いに区分された個々の層の厚さを有する。

20

【0136】

好ましい、本発明に係る電気光学素子は、90より高い、より好ましくは100より高い、そして、特に120より高いガラス転移温度 $T_g$ を有するポリマー材料を含んでなる。

【0137】

特に好ましいのは、本発明に係る素子に使用されるポリマーのすべてが上記の高いガラス転移温度を有するときである。

30

【0138】

本発明による素子に使用されるカソード材料は、それ自体知られている材料でよい。特にOLEDには、低仕事関数を有する材料が使用される。これらの例は、金属、金属の組合せ、または低い仕事関数を有する金属合金、例えば、Ca、Sr、Ba、Cs、Mg、Al、InおよびMg/Agである。

【0139】

本発明に係る素子の構築は、様々な製造方法によって達成される。

【0140】

最初に、層の一部は減圧下で設けることができる。層の一部、特に発光層は、溶液から塗布される。発明的技法を用いることなく、すべての層を溶液から塗布することもできる。

40

【0141】

溶液から幅広い多様な印刷工程が適用可能ではあるが、減圧下での塗布の場合、構造化はシャドウマスクを使って達成される。

【0142】

本明細書の文脈での印刷方法は、熱転写またはLITIのように、固体状態に由来するものも含む。

【0143】

溶剤ベースの方法の場合、使用される物質を溶解する溶媒が使用される。物質の種類は、本発明にとって重要ではない。

50

## 【0144】

従って、本発明に係る電気光学素子は、少なくとも、2つの発光層を、好ましくは印刷法によって、より好ましくはインクジェット印刷によって、溶液から塗布するという、それ自体公知の方法で製造することができる。

## 【0145】

好ましい形態では、電気光学素子は、有機発光素子（有機発光ダイオード（OLED））である。

## 【0146】

さらに好ましい形態では、電気光学素子は、有機発光電気化学電池（OLEC）である。OLECは、上述したように、2つの電極、少なくとも1つの発光層、および発光層と電極との間に中間層を有し、該発光層は少なくとも1つのイオン性化合物を含んでいる。OLECの原理は、Qibing Pei等によるScience、1995、269巻、1086～1088頁に記載されている。

10

## 【0147】

本発明に係る電気光学素子は、様々な用途に用いることができる。特に好ましいのは、本発明に係る電気光学素子をバックライトや照明としてディスプレイ中に使用することである。本発明に係る電気光学素子のさらに好ましい使用分野は、例えば、EP1444008およびGB240892に開示されているような、化粧品及び治療分野での使用に関する。

## 【0148】

これらの使用もまた、本出願の主題の一部をなすものである。

20

## 【0149】

以下の実施例は、本発明について、これを限定することなく説明する。

## 【0150】

実施例

本発明の中間層材料として、他の中間層成分および前述の層の最低LUMOよりも低いLUMOを有する発光体を追加的に含む、任意の正孔ドミネーテッドポリマーを使用することができる。有機発光ダイオードにおける中間層の使用は、例えば、WO2004/084260に開示されている。通常の間層ポリマーは、WO2004/041901に開示されているが、大きな割合で正孔伝導性単位（通常、トリアリールアミン）を組み込むことにより、PLEDで使用される、任意の共役もしくは部分共役ポリマーを実質的に中間層ポリマーに転換することができる。これらの中間層の各々は、ポリマー化もしくはドーピングにより組み込むことのできる発光体を組み込むことによって、本発明の中間層に転換することができる。

30

## 【0151】

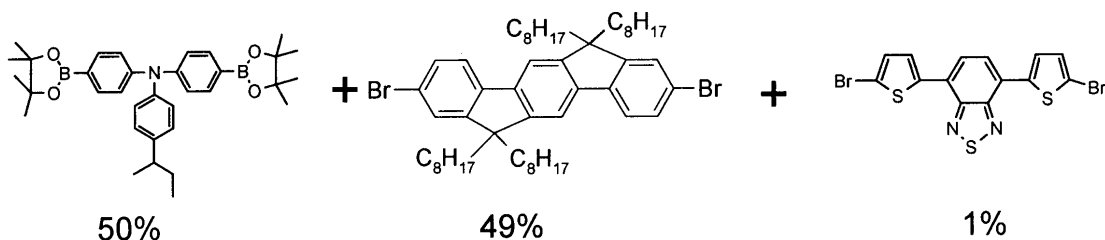
実施例1～10：ポリマー例

本発明のポリマーP1～P10が、WO03/048225A2に従い、次のモノマー（割合＝モル％）を用いてスズキカップリングにより合成される。

実施例1（ポリマーP1）：

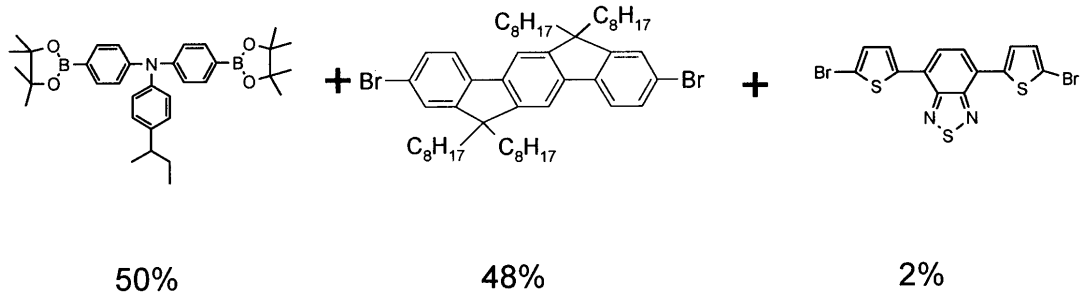
## 【化31】

40

実施例2（ポリマーP2）：



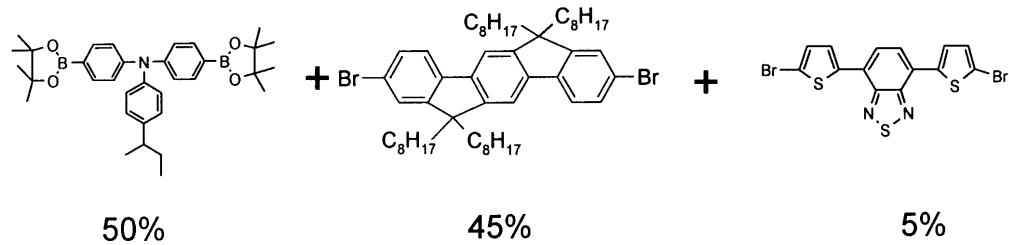
【化 3 2】



10

実施例 3 ( ポリマー P 3 ) :

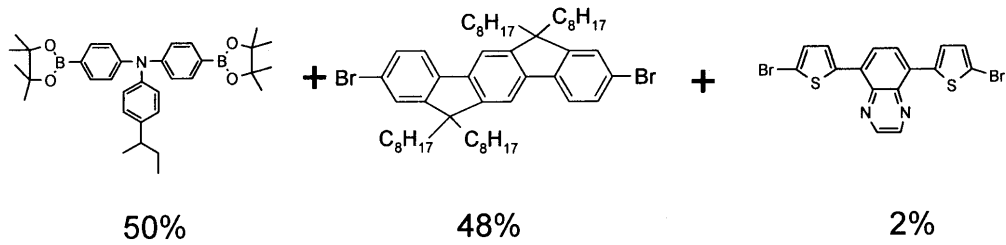
【化 3 3】



20

実施例 4 ( ポリマー P 4 ) :

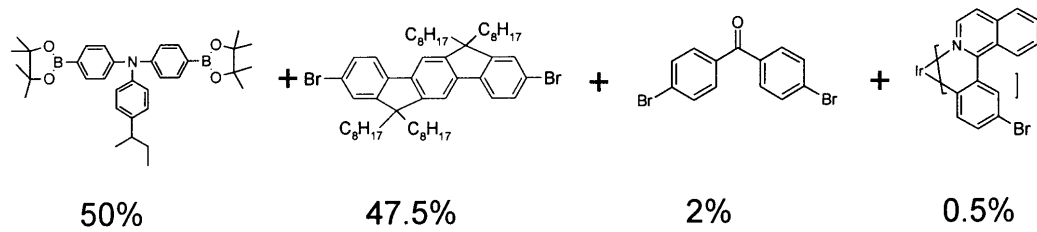
【化 3 4】



30

実施例 5 ( ポリマー P 5 ) :

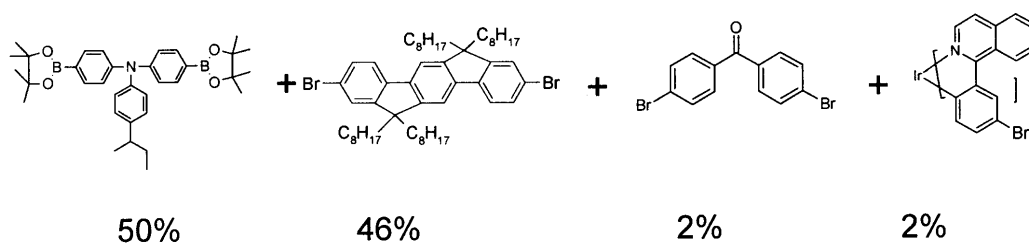
【化 3 5】



40

実施例 6 ( ポリマー P 6 ) :

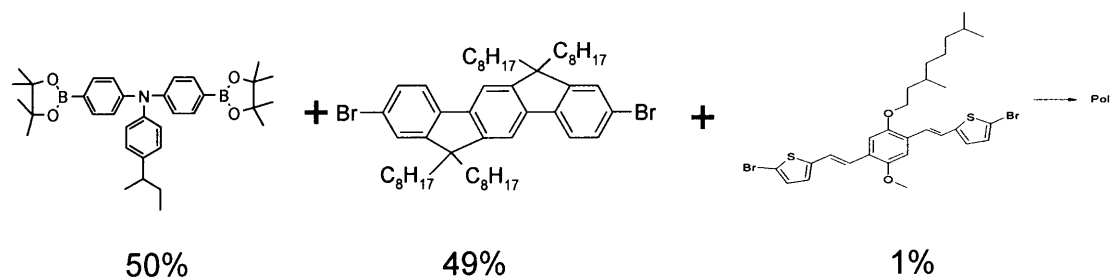
## 【化 3 6】



10

## 実施例 7 ( ポリマー P 7 ) :

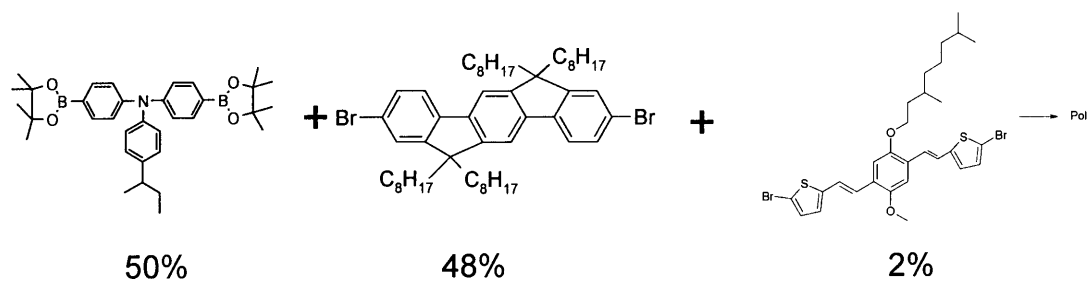
## 【化 3 7】



20

## 実施例 8 ( ポリマー P 8 ) :

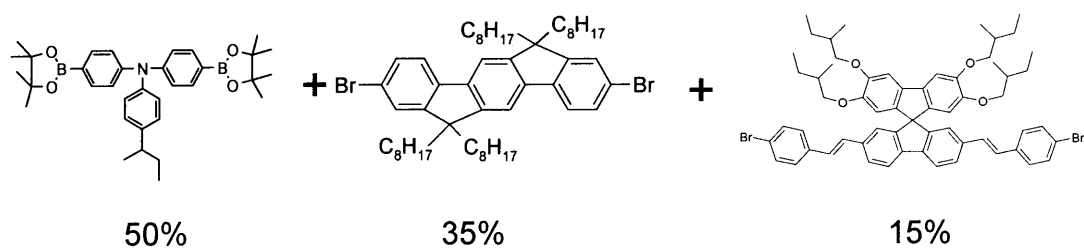
## 【化 3 8】



30

## 実施例 9 ( ポリマー P 9 ) :

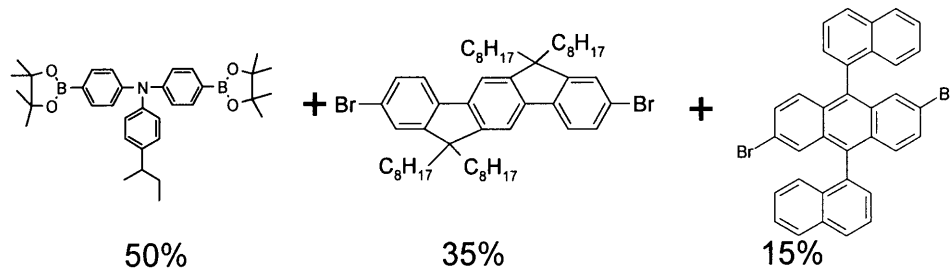
## 【化 3 9】



40

## 実施例 10 ( ポリマー P 10 ) :

## 【化40】



10

## 【0152】

## 実施例11～27：素子例

PLEDおよび溶液処理された小分子素子の製造

## 【0153】

ポリマー有機発光ダイオード（PLED）の製造については既に、文献（例えば、WO 2004/037887A2に）に多数記載されている。实例を通して本発明を説明するために、中間層と呼ばれるものとしてポリマーP1～P10を有するPLEDをスピンコート法により製造する。溶液（インクジェット印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、エアブラシ等）からのその他の方法、および溶剤処理した中間層上への活性層の蒸着は、しかしながら、同様に本発明の構成要素をもたらす。ここに記載の実施例のための典型的な素子は、図1に示された構造を有する。

20

## 【0154】

さらに、テクノプリント社で特別に作られた基板が、この目的のために特別にデザインされたレイアウトに使用される。製造工程の終了時に蒸着により設けられるカソードが2×2mmの4画素となるように、ITO構造（酸化インジウムスズ物、透明導電性アノード）が、スパッタ法によりソーダ石灰ガラス上に設けられた。

## 【0155】

基板は、クリーンルーム内でDI水と洗剤（デコネックス15PF）で洗浄され、UV/オゾンプラズマ処理によって活性化される。その後、同様にクリーンルーム内で、80nmのPEDOT（PEDOTは、水性分散液として供給されるエイチ・シー・スタルク（ゴスラー）社製のポリチオフェン誘導体（クレヴィオス（Clevious）P4083A1）である）の層がスピンコート法により設けられる。必要なスピン速度は、希釈度と特定のスピナーの形状に依存する（80nmのための通常値：4500rpm）。層から残留水を除去するために、基板が180℃で10分間、ホットプレート上で加熱される。その後、不活性ガス雰囲気（窒素またはアルゴン）下で、20nmの中間層が最初にスピンされる。本発明の場合、これは、トルエンによる5g/lの濃度で処理されるポリマーP1～P10を含んでなる。これらの素子例中のすべての中間層は、180℃で1時間、不活性ガス雰囲気下で加熱される。続いて、トルエン溶液（通常濃度は8～12g/L）から65nmのポリマー層が設けられる。類似した方法で溶液処理が可能な小分子を使用することもできるが、これらは溶液の粘度が低いため、その後、より高い濃度に調整されなければならない。ここで、通常濃度は、20～28mg/mlである。また、ここでは層厚さ80nmを使用することが有利であることが見出された。本実施例において、この第2の溶液処理された層、主たる発光層（「EML」）、はまたスピンコート法により塗布され、次いで、不活性ガス下で、特に180℃で10分間、加熱される。その後、蒸着マスク（アルドリッチ社製の高純度金属、特にバリウム99.99%（注文番号474711）；レスカー社製等の蒸着システム、通常真空度5×10<sup>-6</sup>mba r）を通して、蒸着により指定のパターンにBa/Alカソードが設けられる。特に空気および湿気に対してカソードを保護するために、素子は最終的にカプセル化される。ピクセル化された領域を市販のカバーガラスで固着することにより、素子はカプセル化される。続いて、素子は特性化される。

30

40

50

【 0 1 5 6 】

この目的ため、素子は、基板寸法に特別に作られたホルダーに固定され、ばね接点によって接点接続される。外の光による影響を排除するために、視感度補正フィルタを有するフォトダイオードを測定ホルダーに直接設置することができる。

【 0 1 5 7 】

一般的に、電圧は、0 から最大 2 0 V まで 0 . 2 V 毎に増加され、再び減少される。各測定ポイントに対して、素子を流れる電流および得られる光電流は、フォトダイオードによって測定される。このようにして、試験素子の I V L データが得られる。重要な特徴あるパラメータは、測定された最大効率 ( 「 M a x . e f f 」 、 c d / A で ) および 1 0 0 c d / m <sup>2</sup> に必要な電圧である。

10

【 0 1 5 8 】

また、試験素子の、色と正確なエレクトロルミネッセンススペクトルを見つけるために、最初の測定の後、1 0 0 c d / m <sup>2</sup> に必要な電圧の再度の印加およびフォトダイオードのスペクトル測定ヘッドによる置換が行われる。後者は、分光計 ( オーシャンオプティクス社 ) に光ファイバで接続されている。測定されたスペクトルは、色座標 ( C I E : 国際照明委員会、1 9 3 1 年からの標準観測者 ) を導き出すのに使うことができる。

【 0 1 5 9 】

材料の有用性に対する特に重要な要素は、素子の寿命である。これは、初期輝度を設定 ( 例えば、1 0 0 0 c d / m <sup>2</sup> ) する方法で、最初の評価に非常に類似した試験装置で測定される。この輝度のために必要な電流が一定に保たれ、一方では電圧が通常、増加し、また、輝度が低下する。初期輝度が初期値の 5 0 % に低下したときに寿命が得られた。それ故、この値は L T <sub>5 0</sub> とも呼ばれるのである。外挿要素が決まれば、より高い初期輝度を設定することにより加速された方法で寿命を測定することもできる。この場合、測定装置は、電流を一定に保持し、従って、それは電圧上昇における構成要素の電氣的劣化を示す。

20

【 0 1 6 0 】

実施例 1 1 :

最初の最適化されていない、白とクールホワイトの 2 色の色座標が、中間層 P 2 と青色ポリマー ( メルク社製 S P B - 0 3 6 ) との組み合わせにより作成される。「無色」の中間層 ( メルク社製 H I L - 0 1 2 ) 上の青色ポリマーのエレクトロルミネッセンススペクトルおよび本発明による素子のスペクトルが図 2 に示されている。構成要素のオプトエレクトロニクス特性の結果が表 1 に要約されている。

30

【 表 1 】

表 1

例	IL	EML	最大効率 [cd/A]	U <sub>(100 cd/m<sup>2</sup>)</sub> [V]	CIE [x/y]	LT <sub>50</sub> [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
11	P2	SPB-036	3.6	7.4	0.31/0.28	145 @ 1000

【 0 1 6 1 】

実施例 1 2 ~ 1 4 :

三原色白のための前駆体として、赤色の中間層と溶液処理した緑色の E M L との組み合わせにより、黄色の色感を得ることができる。これは、中間層 P 2 、 P 4 および P 6 を三重項緑 ( メルク社製 T M M - 0 3 8 中の T E G 0 0 1 ) と組み合わせる使用することにより、(最適化されていない) 実施例 1 2 ~ 1 4 で達成される。図 3 は、H I L - 0 1 2 上の純粋な三重項緑のスペクトルならびに P 2 、 P 4 および P 6 を含む、本発明の構成要素のスペクトルを示している。

40

## 【表 2】

表 2

例	IL	EML	最大効率 [cd/A]	$U_{(100 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	CIE [x/y]	$LT_{50}$ [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
12	P2	T 緑	18	5.0	0.39/0.58	1500 @ 1000
13	P4	T 緑	19	4.3	0.40/0.56	4000 @ 1000
14	P6	T 緑	21.5	4.3	0.41/0.56	1800 @ 1000

## 【 0 1 6 2 】

## 実施例 15 ~ 18 :

照明用途のための白色構成要素は、自己発光性の中間層を用いて改善することができる。従って、例えば、文化の違いを考慮するため、常により赤みがかった白色光への色調整が可能である。実施例 15 ~ 18 は、図 1 の構造の、溶液処理した O L E D に対する結果を示す。そこでは、赤発光体なしで合成された白色ポリマーが、E M L (メルク社製 S P W - 1 1 0 ; 通常のポリマー中に組み込まれている赤色単位なしに製造されている)として使用されている。中間層の交換により、E M L ポリマーを再合成することなく、ここでは色座標を変化させることができる。図 4 はさらに、メルク社製 H I L - 0 1 2 を含んでなる素子の E L スペクトルおよび本発明に係る中間層ポリマー P 1 ~ P 4 のスペクトルを示す。

## 【表 3】

表 3

例	IL	EML	最大効率 [cd/A]	$U_{(100 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	CIE [x/y]	$LT_{50}$ [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
15	P1	"白"	9.3	6.0	0.28/0.42	1920@1000
16	P2	"白"	7.4	6.4	0.30/0.40	1720@1000
17	P3	"白"	4.7	7.2	0.31/0.38	1250@1000
18	P4	"白"	9.4	6.1	0.31/0.36	2200@1000

## 【 0 1 6 3 】

## 実施例 19 および 20 :

中間層ポリマー P 5 および P 6 がまた、実施例 15 ~ 18 におけると同じ実験を行なうために使用される。スペクトルは図 5 に示され、素子の特性は表 4 に示されている。さらに、素子中の赤色の構成要素を調整することが可能である。

## 【表 4】

表 4

例	IL	EML	最大効率 [cd/A]	$U_{(100 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	CIE [x/y]	$LT_{50}$ [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
19	P5	"白"	11.1	5.7	0.27/0.45	1500@1000
20	P6	"白"	10.9	5.5	0.31/0.42	1700@1000

## 【 0 1 6 4 】

## 実施例 21 ~ 23 :

本発明に係る中間層が必ずしも素子のスペクトルにおいて赤色成分を構成する必要がないことを確認するため、緑発光体を含んでなるポリマー P 7 および P 8 が合成される。本発明に係る O L E D は、如何なる緑発光体をも含まない「白色」のポリマー (メルク社製 S P W - 0 6、その中に標準的には存在する緑の単位を含まない) を用いて製造される。オプトエレクトロニクス特性の結果が表 5 に示されており、O L E D のエレクトロルミネ

10

20

30

40

50

ッセンスペクトルが図6に示されている。この場合、青から緑へのエネルギー移動は組み込まれた緑なしには機能しないので、緑の中間層は、スペクトル中の赤を増幅させもするという付加的な利点を有している。

【表5】

表5

例	IL	EML	最大効率 [cd/A]	$U_{(100 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	CIE [x/y]	$LT_{50}$ [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
21	HIL-012	"白2"	6.6	6.5	0.28/0.26	700@1000
22	P7	"白2"	7.5	6.9	0.31/0.32	1750@1000
23	P8	"白2"	7.5	6.7	0.31/0.35	1600@1000

10

【0165】

実施例24～26：

使用されるEMLに比べて、低いLUMOの要件を満たすことは、より困難であるため、青色の中間層P9およびP10の適合性を示すことは、より難しい。従って、実施例24～26は、比較のために無色の中間層HIL-012上だけでなく、中間層P9およびP10上で処理された、白色のポリマー（メルク社製SPW-106）を含んでなるOLEDの結果を示している。図7および図8は、ELスペクトルを示している。特に、拡大すると、中間層中のより深い青の発光体が、青色発光を担っているということが見て取れる。従って、中間層から青色発光を得ることもできる。

20

【表6】

表6

例	IL	EML	最大効率 [cd/A]	$U_{(100 \text{ cd/m}^2)}$ [V]	CIE [x/y]	$LT_{50}$ [h @ cd/m <sup>2</sup> ]
24	HIL-012	SPW-106	8.2	6.7	0.31/0.37	2000 @ 1000
25	P9	SPW-106	9.0	6.4	0.32/0.39	1500 @ 1000
26	P10	SPW-106	8.2	6.7	0.31/0.37	1500 @ 1000

30

【0166】

実施例27：

発光性の中間層ポリマーは、白色光を発光させるための素子には特に有用である。この実施例においては、中間層P2が通常のように塗布され、青のEMLポリマー（SPB-036、実施例11に記載されているように）がその上に処理され、そして、緑の三重項EMLが蒸着により塗布される（TMM-038中のTEG001）。素子の構造は、図9に示されている。すべての色成分を含む白のELスペクトルは、図10に示されている。一重項成分の大部分が使用されたとしても、素子の量子効率、10%EQEである。色座標は、CIE(x/y) = 0.37/0.38で、ほぼ理想的な白を示している。

40

【0167】

TEG-001は、TMM-038中で溶液処理可能であるため、架橋した青色ポリマーを用いて、溶液処理された多層の白を製造することができる。逆に、ここで使用される緑のEML-IIを、蒸着された、他の緑三重項層と置き替えることができ、そして、追加の層をEML-IIとカソードとの間に導入することができる。

【0168】

結果の要約：

OLED素子における、本発明に係る中間層ポリマーの使用は、色座標の調整に対する微妙な選択性、素子の柔軟性の顕著な増加、蒸着された層との組み合わせの選択性、そし

50

て、特に、良好な効率と寿命を持つマルチカラー素子をもたらす。従って、この素子は、特に照明用途において、先行技術に対する多大なる進歩である。

【図面の簡単な説明】

【0169】

【図1】図1は、典型的な素子の構造を示す。

【図2】図2は、無色の中間層上の青色ポリマーのエレクトロルミネッセンススペクトルおよび本発明による素子のスペクトルを示す。

【図3】図3は、HIL-012上の純粋な三重項緑のスペクトルならびにP2、P4およびP6を含む、本発明の構成要素のスペクトルを示す。

【図4】図4は、HIL-012を含んでなる素子のELスペクトルおよび本発明に係る中間層ポリマーP1~P4のスペクトルを示す。

【図5】図5は、中間層ポリマーP5およびP6が、実施例15~18におけると同じ実験を行なうために使用され、そのスペクトルを示す。

【図6】図6は、OLEDのエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。

【図7】図7は、ELスペクトルを示す。

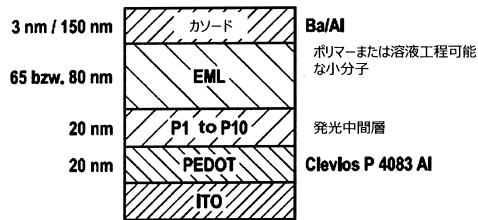
【図8】図8は、ELスペクトルを示す。

【図9】図9は、素子の構造を示す。

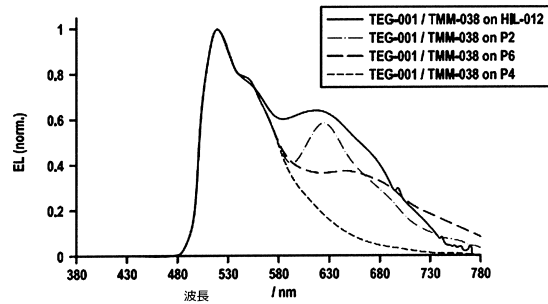
【図10】図10は、すべての色成分を含む白のELスペクトルを示す。

10

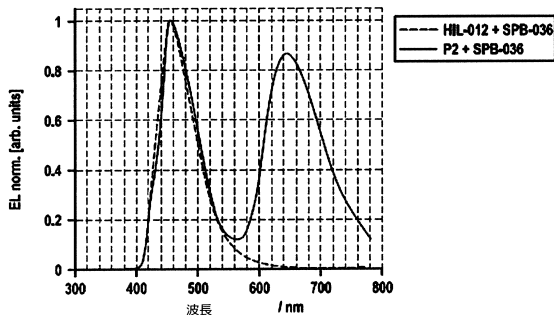
【図1】



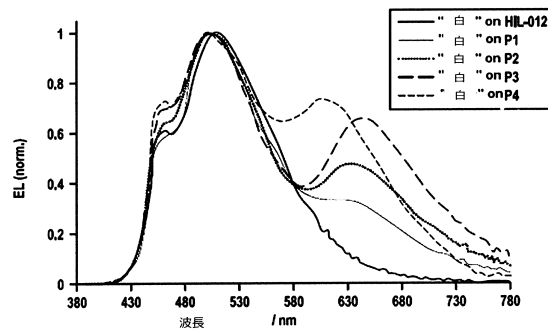
【図3】



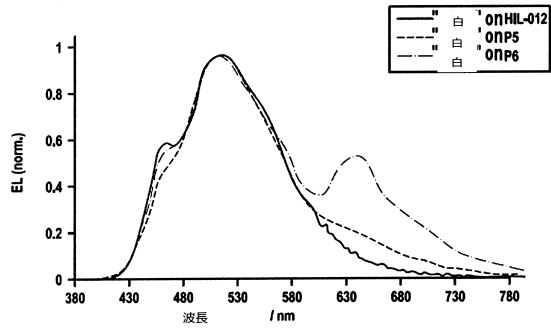
【図2】



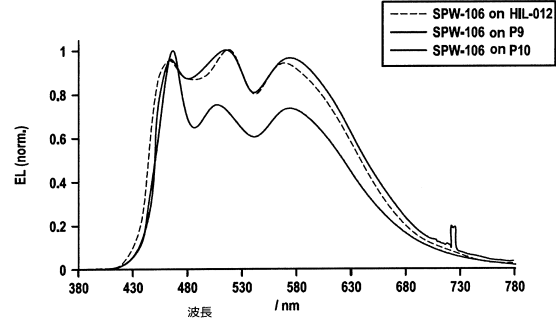
【図4】



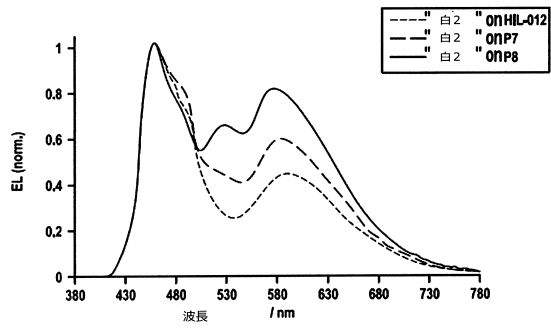
【 図 5 】



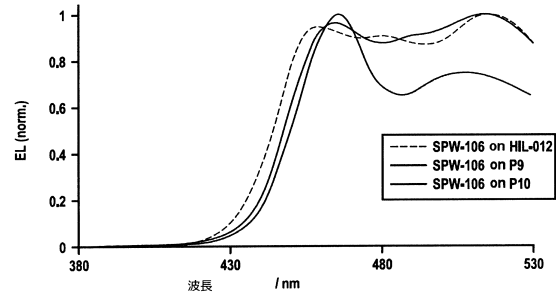
【 図 7 】



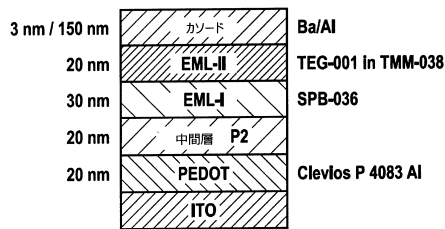
【 図 6 】



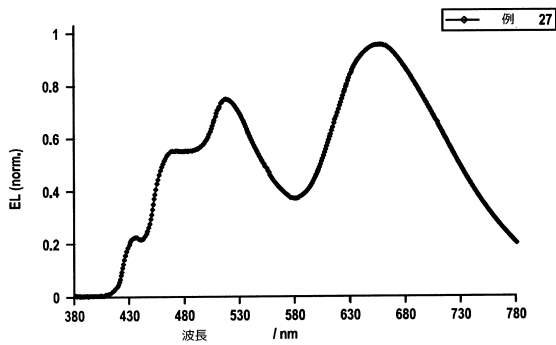
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】





## フロントページの続き

- (74)代理人 100206265  
弁理士 遠藤 逸子
- (72)発明者 スザンヌ、フン  
ドイツ連邦共和国バート、ゾーデン、アン、デア、ビルヘルムスヘーヘ、5
- (72)発明者 オレリー、ルードマン  
ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ラーシュナーシュトラッセ、24
- (72)発明者 パン、ジュンユウ  
ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ハンサウアレー、130
- (72)発明者 ニールス、シュルテ  
ドイツ連邦共和国ケルクハイム、レッシングシュトラッセ、18

審査官 酒井 康博

- (56)参考文献 特開2012-028764(JP,A)  
国際公開第2013/021180(WO,A1)  
特表2002-507825(JP,A)  
特表2008-525957(JP,A)  
特表2008-516440(JP,A)  
国際公開第2012/171609(WO,A1)  
YOOK, Kyoung Soo, et al., Hybrid white organic light-emitting diodes of small molecule and polymer emitters, Synthetic Metals, NL, Elsevier B.V., 2012年 8月21日, vol. 162, pp. 1594-1597

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| H05B | 33/12 |
| H01L | 51/50 |
| H01L | 27/32 |