

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-537352

(P2008-537352A)

(43) 公表日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B 33/14	B	3 K 1 0 7
<b>CO 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 9 K 11/06	6 9 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-507217 (P2008-507217)	(71) 出願人	590000248
(86) (22) 出願日	平成18年4月12日 (2006.4.12)		コーニンクレッカ フィリップス エレク
(85) 翻訳文提出日	平成19年10月17日 (2007.10.17)		トロニクス エヌ ヴィ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2006/051121		オランダ国 5 6 2 1 ベーアー アイン
(87) 国際公開番号	W02006/111886		ドーフェン フルーネヴァウツウェッハ
(87) 国際公開日	平成18年10月26日 (2006.10.26)		1
(31) 優先権主張番号	05103181.3	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成17年4月20日 (2005.4.20)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

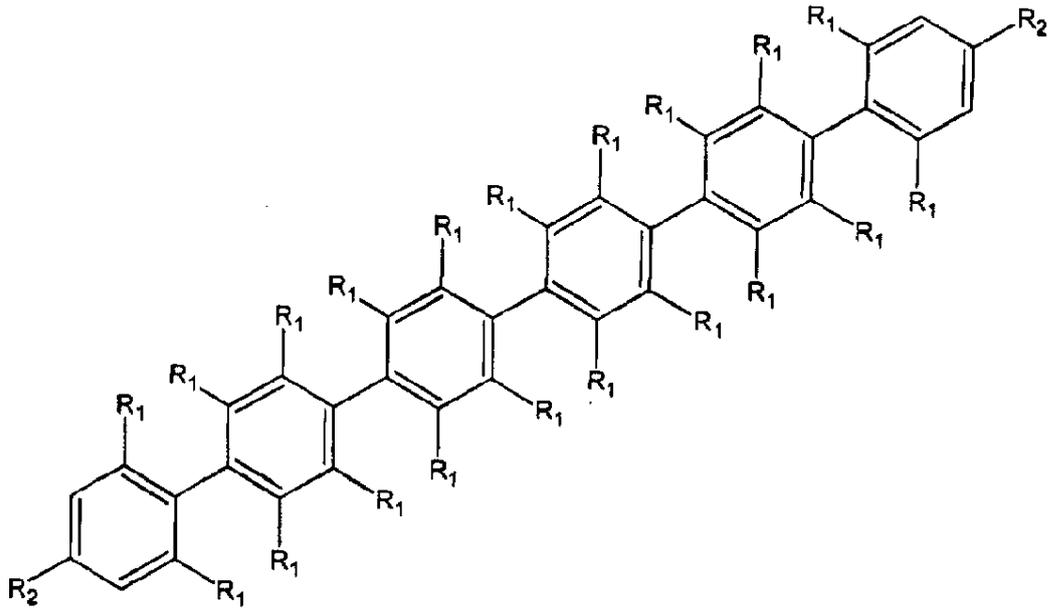
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンスデバイス用のマトリックス材料

## (57) 【要約】

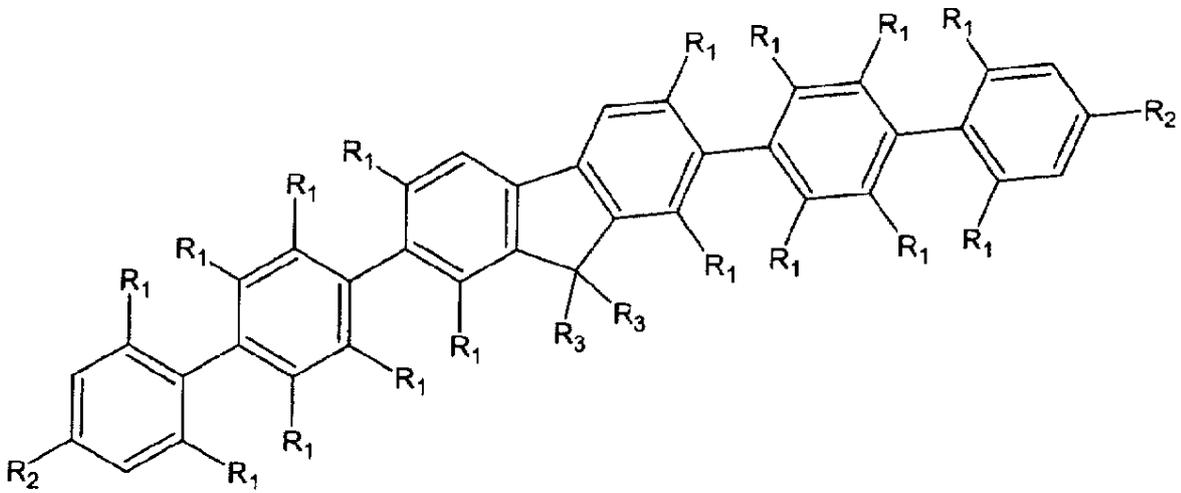
有機エレクトロルミネッセンスデバイス用マトリックス材料であって、炭素-炭素単結合を介して相互に結合している少なくとも2つの芳香族分子成分を有する、ホールおよび/または電子伝導のための置換された芳香族分子を含み、前記分子成分は個別の分子成分として各々が $23,000\text{cm}^{-1}$ を超える励起エネルギーを持つ第一の三重項レベルを有し、かつ、各々が炭素-炭素単結合に対してオルト位に少なくとも1つの置換基を含み、オルト位に導入された前記置換基は、その大きさに起因して、回転軸としての炭素-炭素単結合に沿った隣接分子成分の回転を引起す、マトリックス材料。



【化 2】

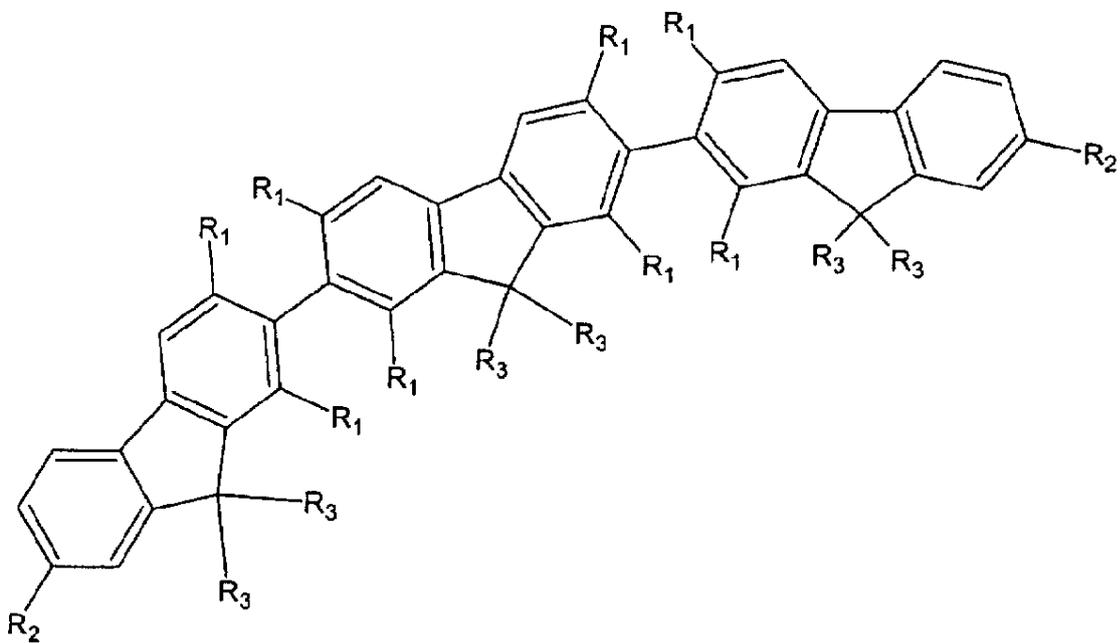


10



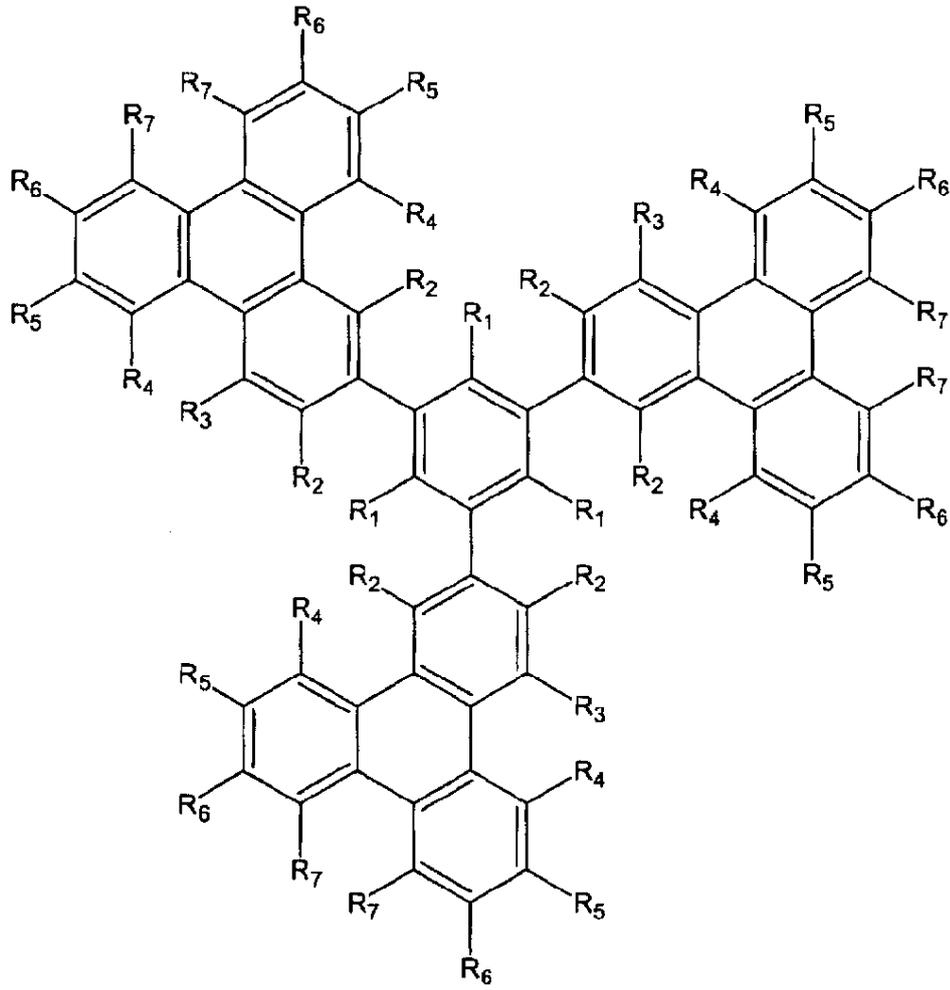
20

30

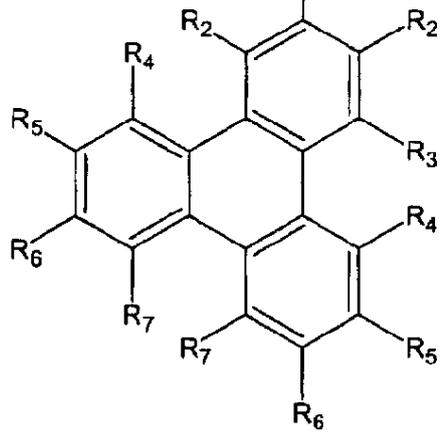


40

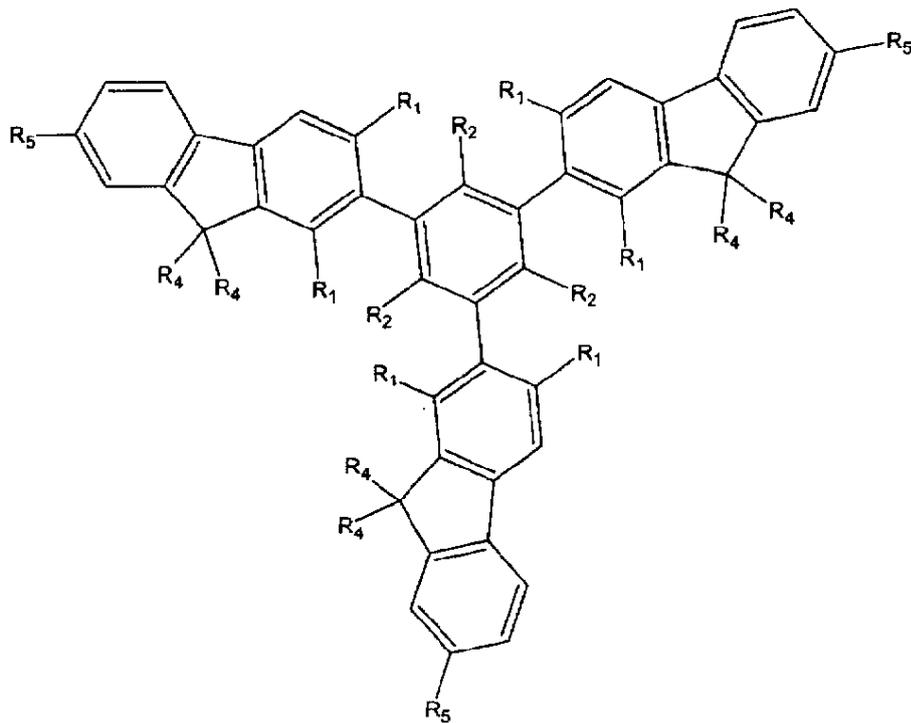
【化 3】



10



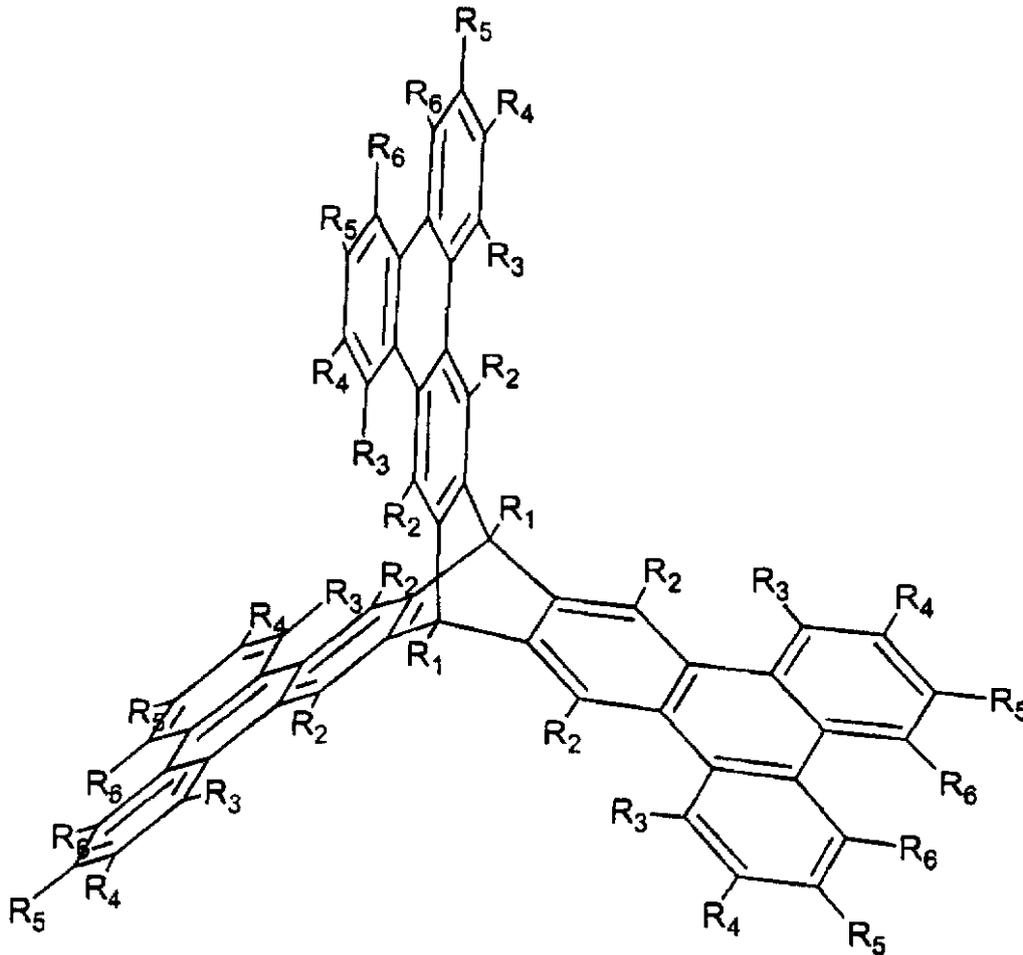
20



30

40

## 【化 4】



10

20

(式中、R1～R7は、同一または異なる置換基および/または分子成分を含む。)

## 【請求項 8】

隣接する芳香族分子成分間の回転が、10度を超える、好ましくは30度を超える角度に相当する、請求項 1～7の何れか 1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス用マトリックス材料。

30

## 【請求項 9】

置換された芳香族分子が、 $22,500\text{cm}^{-1}$ を超える、好ましくは $23,000\text{cm}^{-1}$ を超える、より好ましくは $24,000\text{cm}^{-1}$ を超える励起エネルギーを有する、より低い三重項レベルを持つ、請求項 1～8の何れか 1項記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス用マトリックス材料。

## 【請求項 10】

基板、少なくとも 2つの電極、前記電極間に配置された少なくとも 1つのエレクトロルミネッセンス層を有し、かつ、請求項 1記載のマトリックス材料および前記マトリックス材料中に埋設された発光性物質を含む、エレクトロルミネッセンスデバイスであって、マトリックス材料の第一の三重項レベルは発光性物質の第一の三重項レベルよりも高いエネルギー状態にある、エレクトロルミネッセンスデバイス。

40

## 【請求項 11】

発光性物質が青色光を発する、請求項 10記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス層および高い三重項レベルを持つ芳香族マトリックス材料を含む、エレクトロルミネッセンスデバイスに関するものである。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

多数の用途、例えば室内の照明、シグナルの点灯またはディスプレイ用の背面照明システム用の光を発する少なくとも1つの有機エレクトロルミネッセンス層(EL-層)を含む、基板上に適用された多数の薄層を含む層状構造を有する、有機エレクトロルミネッセンスデバイス(OLED)は公知である。その典型的な構造は、少なくとも1つの透明電極、例えばITO(インジウム錫酸化物)、例えば金属製の反射電極、およびこれら電極間に配置された有機材料製のエレクトロルミネッセンス層を含む。ホール-または電子-伝導性のマトリックス材料中に埋設された小さな発光性分子を含むエレクトロルミネッセンス層を備えたOLEDは、SMOLED(小分子有機発光ダイオード)とも呼ばれている。

10

## 【0003】

発光性分子は、電極に印加された電位のために電子またはホールとしてエレクトロルミネッセンス層内に注入された電荷担体が、前記エレクトロルミネッセンス層内部において再結合することによって励起される。スピンの統計学的理由から、発光性分子の25%が一重項状態に励起され、前記分子は、光を発する(蛍光)ことによってこの励起状態から基底状態に戻ることができる。しかしながら、励起の75%は最低エネルギー状態にある三重項状態として起り、この励起状態から基底状態への光放射的な遷移は妨げられており、これが極めて長い輻射寿命をもたらしている。リン光と呼ばれるこの三重項レベルからの発光は、窒素温度まで冷却された場合においてのみ、殆どの物質において観測される。それにも拘らず、一重項および三重項状態の混在のために、室温においてさえ、この三重項状態からの光放射的な遷移を示す幾つかの発光性物質が存在する。しかしながら、典型的には、励起された三重項状態の寿命はマイクロ秒からミリ秒の範囲内にあり、従って励起された一重項レベルの寿命よりも数桁大きい。このかなり長い期間中、マトリックス分子の三重項レベルが、等しいまたはより低いエネルギーレベルにある場合には、エネルギーが、隣接するマトリックス分子に移動する可能性がある。三重項エネルギーが一旦マトリックス分子に移動すると、エネルギーは高い確率で光の放出から失われる。

20

## 【0004】

文献WO 01/96454は、赤、緑または青色のスペクトル範囲に発光波長を持つ、発光性物質を励起するのに適した長鎖芳香族マトリックス分子を開示している。エネルギー伝達によって発光性物質を効果的に励起するために、前記マトリックス分子は、好ましくは分極性の置換基を有し、また更にエレクトロルミネッセンスデバイスの稼働中における結晶化作用を回避するために、30,000ダルトンを超える大きな分子量によって特徴付けられる。1ダルトンは $1.66 \times 10^{-27}$  kgに相当し、これは、炭素原子の原子質量の約1/12である。従って、30,000ダルトンは炭素原子2,500個の質量に相当する。これら分子各々は、フルオレンおよびフェニルを含む反復分子成分で構成される。これら分子は、分子成分上の所定位置(詳細に規定されない)において、ある数(詳細には特定されない)の有機および/または無機置換基を有し、また前記置換基は相互間にブリッジを形成し得る。

30

## 【0005】

公知の如く、芳香族ポリマーの三重項レベルは、分子成分の連結によって長波長側にシフトする。例えば、ベンゼンの三重項レベルのエネルギー(ここでは、波長の逆数： $1/\lambda$ によって表される)は、 $29,500\text{cm}^{-1}$ から、ナフタレン( $21,300\text{cm}^{-1}$ )を介してアントラセン( $14,700\text{cm}^{-1}$ )まで減少し、またフェニルに関しては、三重項レベルは、1,1-ピフェニルに対する $22,900\text{cm}^{-1}$ から、p-ターフェニルに対する $20,400\text{cm}^{-1}$ を介して、p-クアテルフェニルに関する $19,000\text{cm}^{-1}$ まで減少し、更に同様なことは、フルオレンに対してもあてはまる。しかしながら、青色の光は、 $20,700\text{cm}^{-1} \sim 22,300\text{cm}^{-1}$ なる範囲内の波数を有する。WO 01/96454に記載されている芳香族マトリックス材料は、発光性分子の一重項状態からの青色光の放出を可能とするが、それにも拘らず、同文献に記載された物質においては、青色発光のための発光性分子の励起された三重項状態のエネルギーは、マトリックス物質の三重項レベルに伝達され、従って輻射なしに放出されるため、青色のスペクトル範囲におけるOLEDの効率が必然的に低くなる。

40

50

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

従って、本発明の目的の一つは、効率的に青色光を発するための、高い三重項エネルギーを有し、かつ同時にエレクトロルミネッセンスデバイスに対する良好な性能特性を有する、有機マトリックス材料を提供することにある。

この目的は、有機エレクトロルミネッセンスデバイス用のマトリックス材料であって、炭素-炭素単結合を介して相互に結合している少なくとも2つの芳香族分子成分を有する、ホールおよび/または電子伝導のための置換された芳香族分子を含み、前記分子成分は個別の分子成分として各々が $23,000\text{cm}^{-1}$ を超える励起エネルギーを持つ第一の三重項レベルを有し、かつ、各々が炭素-炭素単結合に対してオルト位に少なくとも1つの置換基を含み、オルト位に導入された前記置換基は、その大きさに起因して、回転軸としての炭素-炭素単結合に沿った隣接分子成分の回転を引起す、マトリックス材料によって達成することができる。

10

## 【0007】

芳香族分子成分は、時には $23,000\text{cm}^{-1}$ を超える励起エネルギーを有し、即ちこれは青色のスペクトル範囲( $20,700\text{cm}^{-1} \sim 22,300\text{cm}^{-1}$ )を超えるものであり、また結果として全可視スペクトル範囲にある。芳香族分子成分の結晶化傾向または不十分な溶融温度のために、これら分子成分はマトリックス材料として直接使用することはできない。安定な薄層は、少なくとも第二の分子成分と組合せて製造できる。

20

各分子成分に対して、本発明のマトリックス分子は、隣接する分子成分を相互に結合している炭素-炭素単結合に関するオルト位に少なくとも1つの置換基を持つ。このように配置された置換基は、隣接する分子成分の相互の回転を引起し、その結果として、分子成分の各p-軌道を、相互に実質的にデカップリング(decouple)し、複数の分子成分で構成される本発明によるより大きなマトリックス物質中の個々の分子成分の、特に高い三重項レベルにおける、電子特性の実質的な保存をもたらす。この場合には、p-軌道のデカップリングは回転角の関数である。このような回転を達成するために、実質上化学的に中性の置換基は、適当な空間占有サイズを持つ必要がある。

## 【0008】

置換された芳香族分子が10,000原子質量単位未満の分子量を持つマトリックス材料が、この場合において好ましく、特に好ましくは2,000原子質量単位未満の分子量を持つ。ここで、1原子質量単位(u)は、 $1.66 \times 10^{-27}\text{kg}$ (炭素原子の原子質量の約1/12)に相当する。分子量が大き過ぎると、p-軌道の大きな共役長さを持つ可能性は増大し、個々の芳香族分子成分と比較して、置換された芳香族分子の三重項エネルギーの減少に導く。より大きな分子量は更に、有機層を製造する目的で気相蒸着法を利用することを少なくとも極めて困難なものとする。

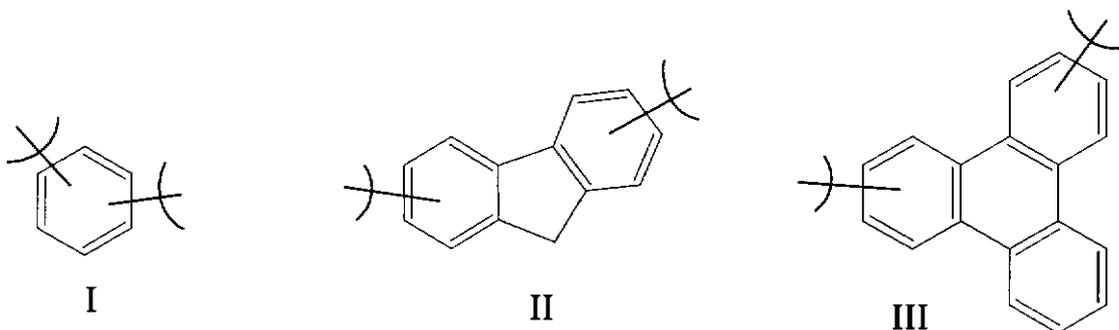
30

有機エレクトロルミネッセンスデバイス用の分子成分が、以下に列挙するものから選択される物質を含むことが好ましい：

## 【0009】

## 【化1】

40



50

## 【 0 0 1 0 】

これらの分子成分は、対応する亜分子の特に高い三重項レベル、即ち $29,500\text{cm}^{-1}$ (I)、 $23,700\text{cm}^{-1}$ (II)、および $23,400\text{cm}^{-1}$ (III)によって特徴付けられる。

前記芳香族分子成分の数は、有利には10以下、好ましくは6未満であり、これによって置換された芳香族分子の振れた構造および付随するp-軌道の実質的なデカップリングにも拘らず、マトリックス層に埋設された発光性分子を励起するために十分な電荷の移動を可能とする。更に、少数の分子成分を用いて、励起エネルギーは、帯電による励起以外に励起子によって伝達することも可能である。

## 【 0 0 1 1 】

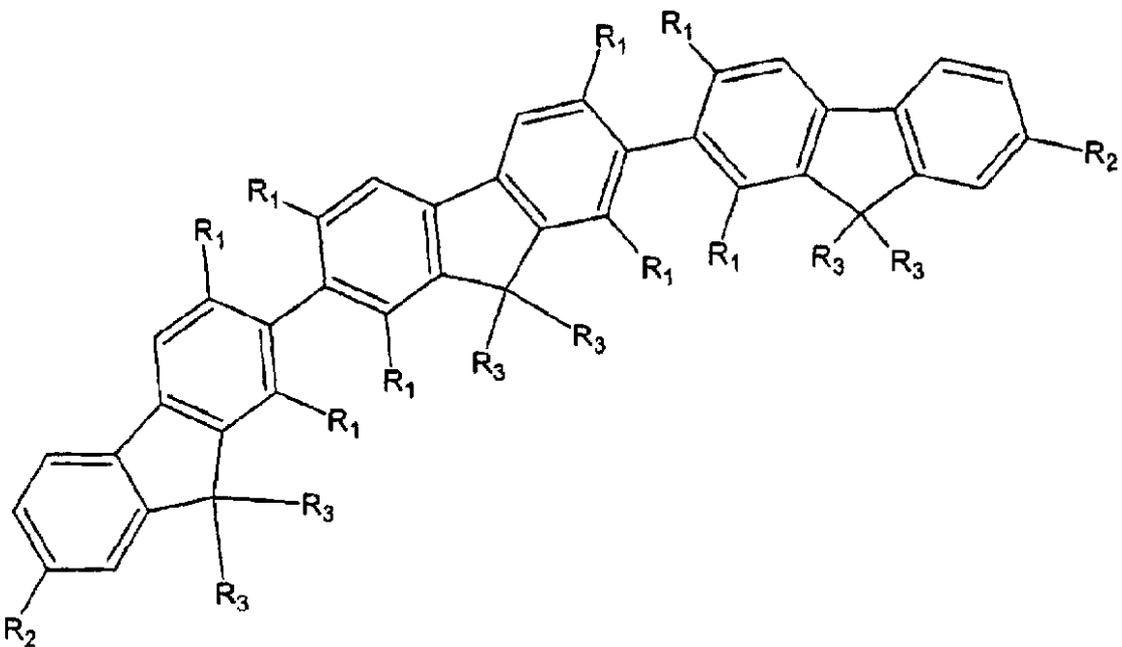
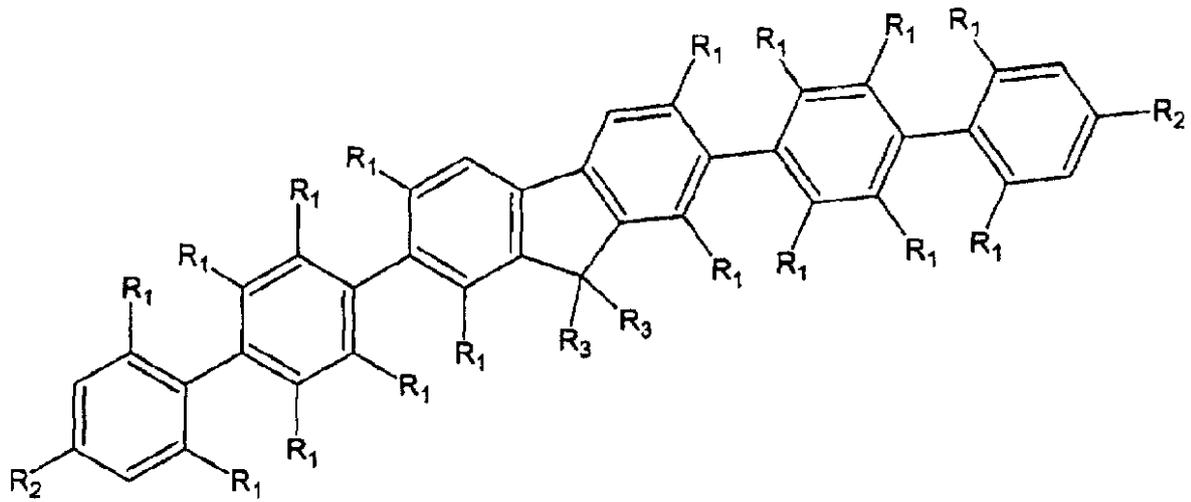
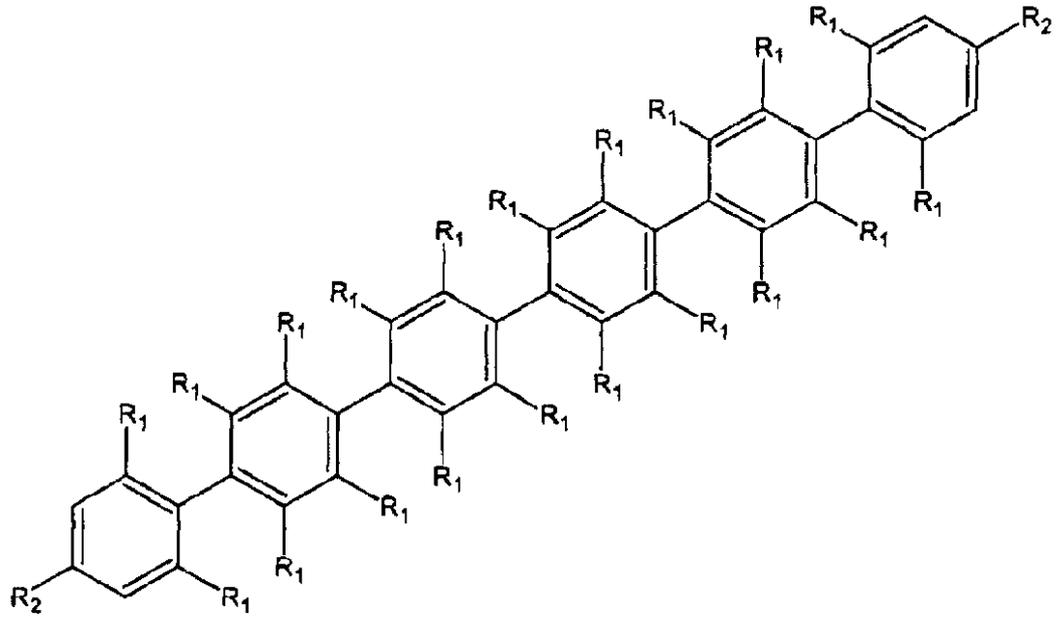
前記分子成分の置換基が、フッ素原子および/または有機基、好ましくは、少なくとも部分的にフッ素化された、直鎖または分岐したアルキル、アルケニル、アルキニルまたはアダマンタン基を含む、有機基であることが特に好ましい。これらの空間占有有機基は、分子成分が回転によって隣接する分子成分の面内に戻るのを防止する。

アルキル鎖は、2~20個の炭素原子を持つことが特に好ましい。これらの鎖は、十分に長くて、隣接する分子成分の十分な回転を生じると同時に、良好な置換特性を持つ。

特に好ましい置換芳香族分子は、以下に列挙する分子群から選択される1またはそれ以上の分子からなる：

## 【 0 0 1 2 】

【化 2】



【 0 0 1 3 】

10

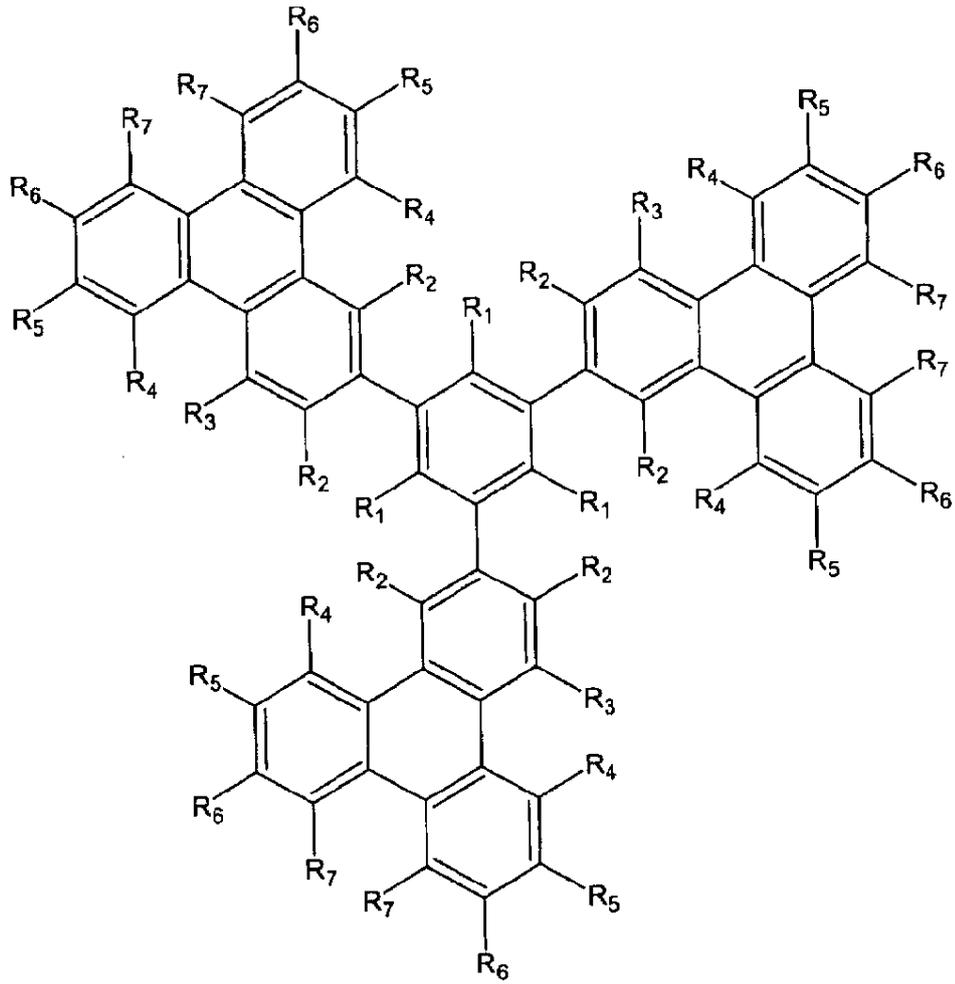
20

30

40

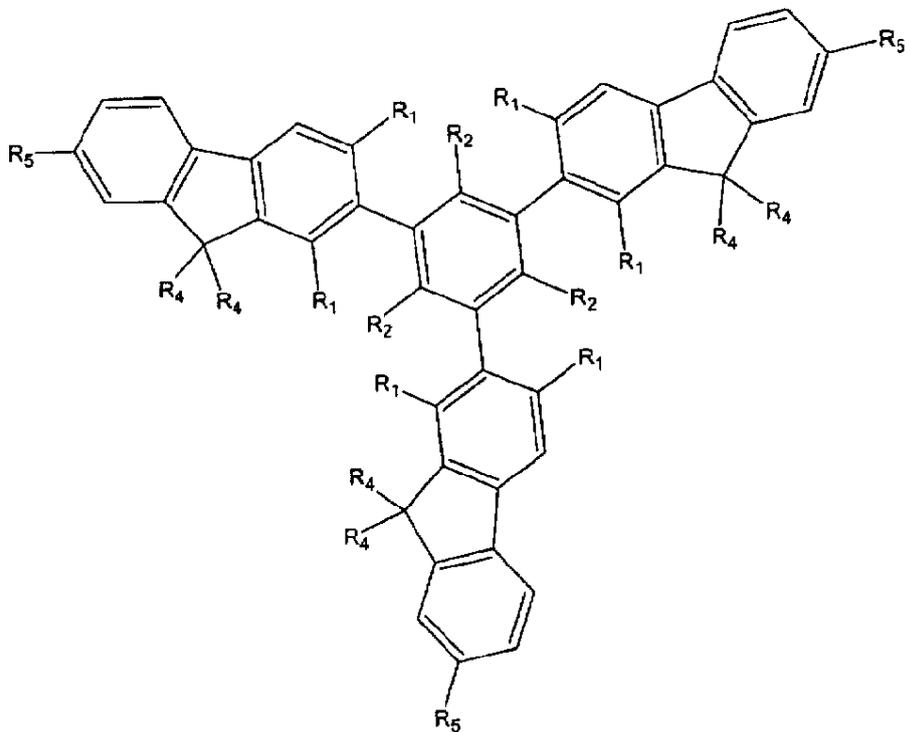
50

【化 3】



10

20



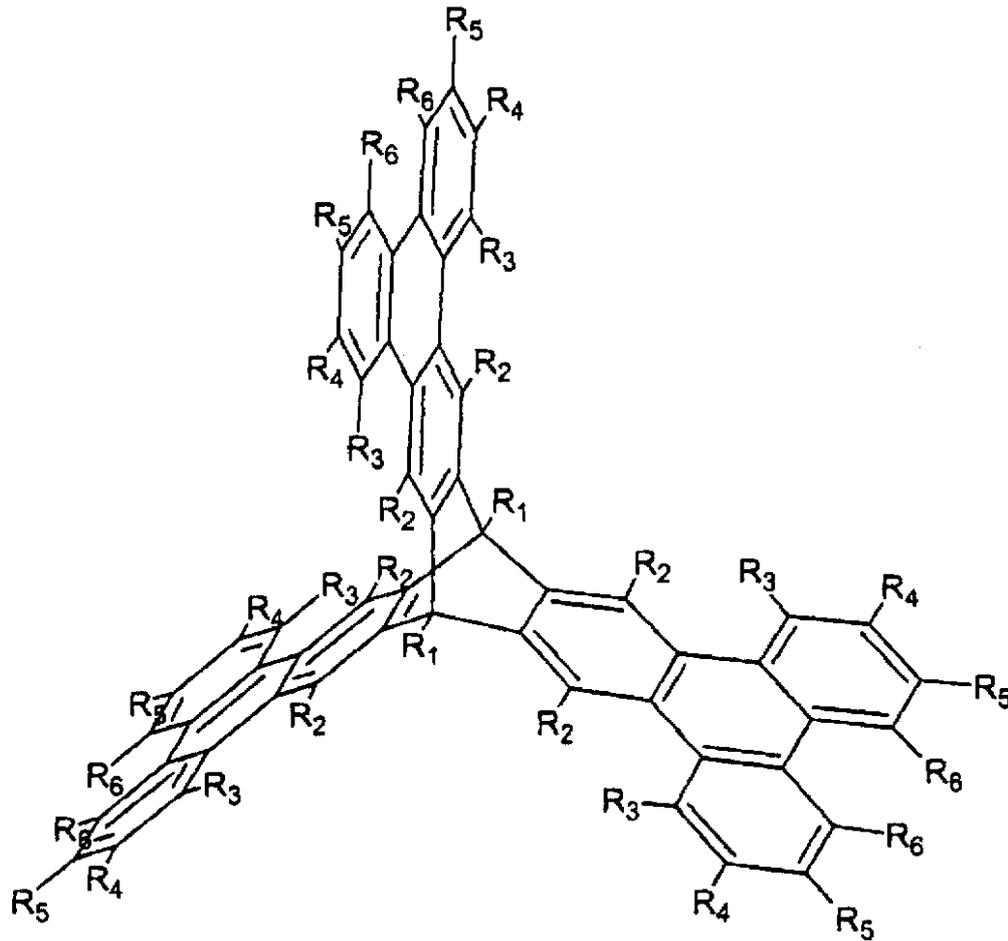
30

40

【 0 0 1 4 】

50

## 【化4】



10

20

## 【0015】

ここで、R1~R7は、同一または異なる置換基である。主としてp-ヘキサフェニルコア(6-員の炭素リングを含む連鎖)からなるマトリックス物質は、ホール導電率よりも高い電子導電率によって特徴付けられる。R1~R7は、更に分子の溶解度を改善し、結晶化傾向を低下させ、酸化還元電位を調節(酸化または還元の上易さ)し、かつ電荷移動特性を改善するためにも利用される。

30

従って、隣接する芳香族分子成分間の回転が、10度を越え、好ましくは30度を越える角度に対応することが有利である。ここで、角度は、分子成分の芳香族リングによって画成される面間の角度である。

本発明により置換された芳香族分子のより低い三重項レベルが $22,500\text{cm}^{-1}$ を超える、好ましくは $23,000\text{cm}^{-1}$ を超える、より好ましくは $24,000\text{cm}^{-1}$ を超える励起エネルギーを持つことが特に好ましい。青色発光物質中の励起状態は、マトリックス物質へのエネルギー伝達による輻射なしに、極めて僅かな程度においてのみ、その基底状態に戻ることができる。

40

## 【0016】

本発明は、更にエレクトロルミネッセンスデバイスにも関連し、前記デバイスは、基板と、少なくとも2つの電極と、前記電極間に配置された少なくとも1つのエレクトロルミネッセンス層とを有し、また請求項記載のマトリックス材料、および前記マトリックス材料中に埋設された発光性物質を含み、また前記デバイスは、特に発光性物質が青色光を発する場合、マトリックス材料の最も低い三重項レベルが発光性物質の最も低い三重項レベルよりも高いエネルギー状態にある。このような方法によってのみ、励起された三重項状態が、輻射なしに、その励起エネルギーを、隣接マトリックス分子に伝達するのを防止することができる。これは、効率的なエレクトロルミネッセンス光源にとって極めて重

50

要である。というのは、励起エネルギーの75%が、スピンの統計学的理由により、三重項状態の励起に利用されるからである。

これらのおよび他の本発明の局面は、以下に記載される態様を参照することによって明らかとなり、また説明されるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

図1に示された本発明のエレクトロルミネッセンスデバイスは、典型的には基板1、およびその上に適用された少なくともアノード2、エレクトロルミネッセンス層4、およびカソード6を有する。図1に示された如き、エレクトロルミネッセンスデバイスの効率を改善するために、前記デバイスは、アノード2とエレクトロルミネッセンス層4との間にホール-輸送層3を、また、カソード6とエレクトロルミネッセンス層4との間に電子-輸送層5を含むことができる。必要ならば、この層構造は逆の順序で適用することも可能である。意図した光の放出方向、即ち基板(ボトムエミッタ)を通して、あるいは基板の他方の側(トップエミッタ)からの放出に依存して、電極2または4は透明となる。

【0018】

ボトムエミッタにおいて、基板1は、好ましくは透明なガラス板またはプラスチックプレートである。プラスチックプレートは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)を含むことができる。アノード2は、好ましくは透明であり、また例えばp-ドープシリコン、n-ドープ酸化錫(ITO)、またはSb-ドープ酸化錫(ATO)を含むことができる。アノード2は、好ましくはITOを含む。アノード2は、典型的に構造化されていないが、平坦表面を持つものとして設計される。カソード6は、例えばアルミニウム、銅、銀または金等の金属、合金またはn-ドープしたシリコンを含むことができる。カソード6は、2またはそれ以上の導電性の層を持つことが好ましい。カソード6が、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、またはLiFを含む第一層およびアルミニウム製の第二層を含むことが特に好ましい。カソード6は、構造化されていてもよく、また例えば1または複数の導電性材料の、多数の平行なストリップを含むことができる。あるいはまた、カソード6は、構造化されておらず、平坦表面を持つものとして設計することができる。

【0019】

アノード2は、第一のホール-輸送層3と隣接し、層3は、好ましい態様では、例えば1%のテトラフルオロテトラシアノ-キノジメタン(F4-TCNQ)でドープした、4,4',4''-トリス-(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)-トリフェニルアミン(MTDATA)のホール-注入層、および例えばトリアリールアミン、ジアリールアミン、トリスチルベンアミン、またはポリエチレンジオキシチオフエン(PDOT)とポリ(スチレンスルホネート)との混合物のホール-輸送層からなる。

例えば、トリス-(8-ヒドロキシ-キノリナト)-アルミニウム( $Alq_3$ )、1,3,5-トリス-(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBI)または低電子ヘテロサイクル、例えば1,3,4-オキサジアゾールまたは1,2,4-トリアゾールを含むことができる、ホール-遮断および電子-輸送層5は、典型的にはカソード6とエレクトロルミネッセンス層4との間に配置されている。

【0020】

エレクトロルミネッセンス層4は、有機マトリックス材料およびそこに埋設された発光性物質を含む。これら型のエレクトロルミネッセンス層4を含むエレクトロルミネッセンスデバイスは、またSMOLED(小分子有機発光ダイオード)とも呼ばれ、また気相蒸着法によって薄層として製造できる可能性のために、ポリマーにとって有利な特徴である。スピンの統計学的理由により、発光性小分子の25%がその一重項状態に励起され、前記分子は、この状態から発光(蛍光)することによって基底状態に戻ることができる。しかしながら、再結合の75%において、励起は、最低エネルギーの三重項状態として起り、この状態から基底状態への、輻射を伴う遷移は妨げられ、これが極めて長い輻射性の寿命に導く。リン光と呼ばれるこの三重項状態からの発光は、多くの物質が、窒素温度にまで冷却された場合においてのみ、前記物質中に観測される。それにも拘らず、一重項および三重項状態の

10

20

30

40

50

混合状態のために、室温においてさえ、三重項状態からの輻射を伴う遷移を示す物質が幾つか存在する。しかしながら、典型的には、この状態の寿命は、マイクロ秒からミリ秒の範囲、即ち一重項レベルからの遷移の長い寿命よりもきわめて長い。この比較的長い時間中に、エネルギーは、隣接するマトリックス分子の三重項レベルが、より低いエネルギー状態にあるか、あるいはより高い三重項レベルの場合において、遷移が熱的な活性化によって可能な場合には、エネルギーを隣接マトリックス分子に伝達することができる。三重項エネルギーが、他の分子、例えばマトリックス分子に一旦伝達されると、エネルギーが発光によって失われる確率が高くなる。室温におけるエネルギー伝達を事実上防止するためには、隣接マトリックス分子の三重項状態は、発光性分子の状態よりも波数で約1,000~2,000高いものであるべきである。この条件は、緑色または赤色の三重項エミッタに関しては、容易に満たされるが、青色の三重項エミッタに関しては達成が困難な要件である。というのは、前記エミッタ分子の三重項レベルが、青色のスペクトル範囲におけるエミッションに対して $21,000\text{cm}^{-1}$ ~ $22,000\text{cm}^{-1}$ なる範囲にあるからである。

10

**【 0 0 2 1 】**

置換基なしに、分子サイズを大きくすると、以下のベンゼンおよび対応する長鎖構造a)およびb)に関連して示されるように、マトリックス分子の三重項レベルの励起エネルギーにおける低下を伴う：

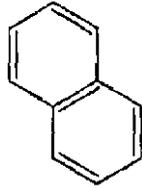
**【 0 0 2 2 】**

## 【化5】

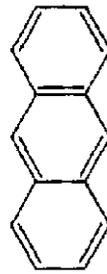
a)



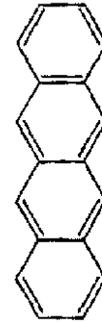
ベンゼン

29500 cm<sup>-1</sup>

ナフタレン

21300 cm<sup>-1</sup>

アントラセン

14700 cm<sup>-1</sup>

テトラセン

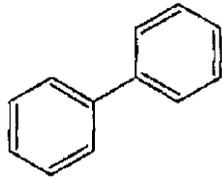
10250 cm<sup>-1</sup>

10

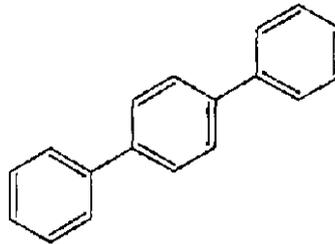
b)



ベンゼン

29500 cm<sup>-1</sup>

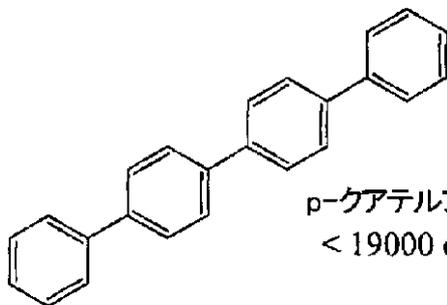
1,1'-ビフェニル

22900 cm<sup>-1</sup>

p-ターフェニル

20400 cm<sup>-1</sup>

20

p-クアテルフェニル  
< 19000 cm<sup>-1</sup>

30

40

## 【0023】

三重項レベルは、ベンゼン ナフタレン アントラセン テトラセンの順序に従って、29,500cm<sup>-1</sup>から10,250cm<sup>-1</sup>まで減少し、また三重項レベルは、ベンゼン ビフェニル ターフェニル クアテルフェニルの順序で、29,500cm<sup>-1</sup>から19,000cm<sup>-1</sup>まで減少する。分子におけるp-軌道の共役長さ(conjugation length)は、分子の大きさの増大に伴って増大し、このことは、適当な置換基の導入等の更なる手段をとることなしに、個々の分子成分としてのベンゼンの三重項レベルに比して、分子全体としての三重項レベルのエネルギーの低下につながる。

24,500cm<sup>-1</sup>なる三重項エネルギーを持つトリ-フェニルアミン以外に、好ましい芳香族

50

分子は、以下の三重項エネルギーを持つ、ベンゼン、フルオレン、およびトリ-フェニレンである：

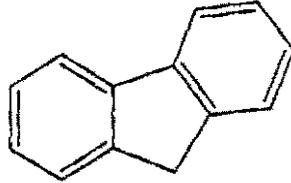
【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



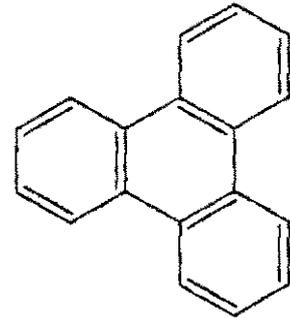
ベンゼン

29,500 cm<sup>-1</sup>



フルオレン

23,700 cm<sup>-1</sup>



トリフェニレン

23,400 cm<sup>-1</sup>

10

20

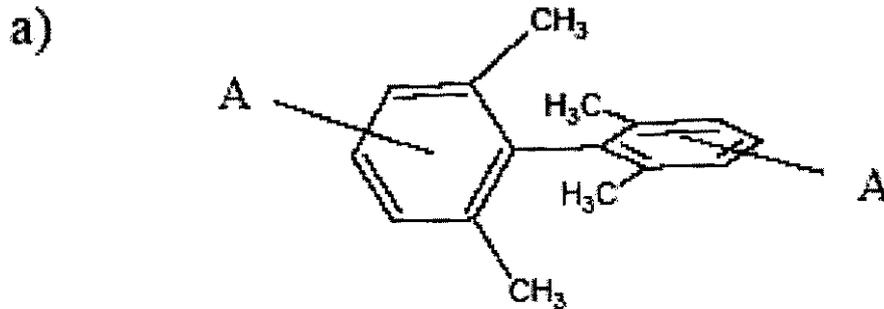
30

【 0 0 2 5 】

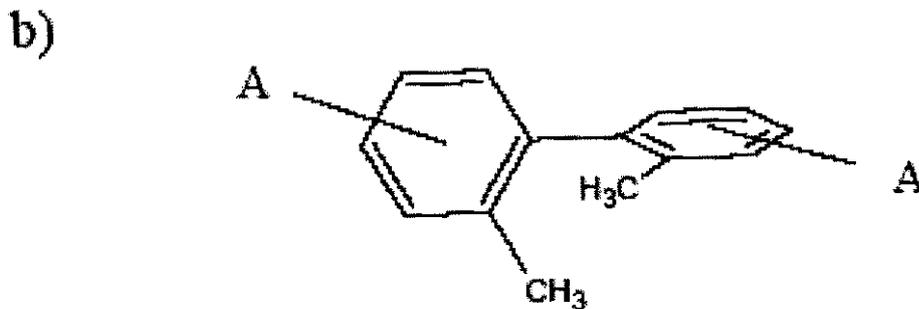
しかしながら、これらの小分子は、その高い易結晶化傾向または不十分な溶融またはガラス転移温度のために、マトリックス物質としては不適當である。分子成分であるベンゼン、トリフェニルアミン、フルオレンおよび/またはトリフェニレンを、炭素-炭素単結合により結合させた、同一の群から選択した少なくとも第二の分子成分とを組合せたものから、本発明によるマトリックス物質は10,000原子質量単位未満、好ましくは2,000原子質量単位未満の質量を持つように製造でき、適当な大きさの少なくとも1つの置換基を隣接する分子成分の炭素-炭素単結合に対してo-位にある各分子成分に導入した場合には、結果的に隣接する分子成分の相互の強制的な回転が分子成分相互の個々のp-軌道のデカップリングを生じる。このことは、以下の、2つの分子成分(一方の側のo-位(a)に、および両側のo-位(b)に、導入されたCH<sub>3</sub>基を持つ)間の炭素-炭素単結合の例に関する2つの3D表示に示されている：

【 0 0 2 6 】

【化7】



10



20

【0027】

置換基Aは、炭素-炭素単結合および/または更なる置換基によって一緒に結合した、更なる分子成分を示す。この3D表示は、炭素-炭素単結合に対してそれぞれo-位に導入されたCH<sub>3</sub>基によって生じる、炭素-炭素単結合に沿った隣接分子成分の回転を明確に示す。この点に関連して、隣接分子成分相互の回転が存在するために、2つの分子成分の(o-位における)置換基は、炭素-炭素単結合と同一の側に、または反対側に導入される。しかしながら、大きな角度での回転をもたらすためには、これら2つの隣接分子成分の置換基は、上記の(a)に示したように炭素-炭素単結合に対して同一の側に導入される。しかしながら、逆に各場合において、分子成分当たり2つの置換基を、上記の(b)に示したように炭素-炭素単結合に対してo-位に導入することも可能である。複数の分子成分によって構成されるより大きな置換芳香族分子においては、これによって、分子成分各々の電子的な諸特性(特に、高い三重項レベル)の実質上の保存が達成される。

30

【0028】

分子成分の捩れ構造およびそれに伴う前記成分のp-軌道の実質上のデカップリングにも拘らず、ポリマーに比して小さな分子サイズは、埋設された発光性分子の励起するのに十分な電荷の輸送を可能とする。発光性分子を効果的に電荷励起するためには、本発明のマトリックス分子は10個を超える分子成分を含むべきではない。6個程度の分子成分を含む分子は、電荷生成による励起に加えて、発光性物質に効果的に励起エネルギーを輸送することができる。

40

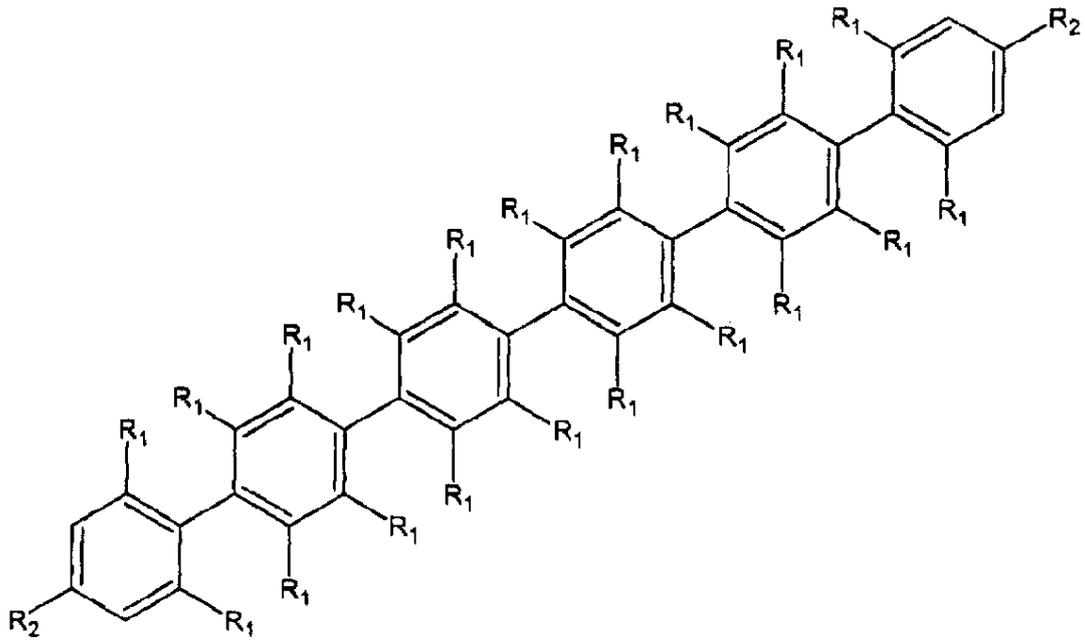
熱的な気相蒸着は、SMOLED、特に10,000原子質量単位未満、好ましくは2,000原子質量単位未満の分子量を持つ分子に関する、公知の層形成技術である。というのは、この技術が、均質かつ平滑な層を容易に生成し、その層形成の制御が容易であるからである。

本発明による置換された芳香族分子の以下の態様1~3は、p-ヘキサフェニル核を持つ分子である：

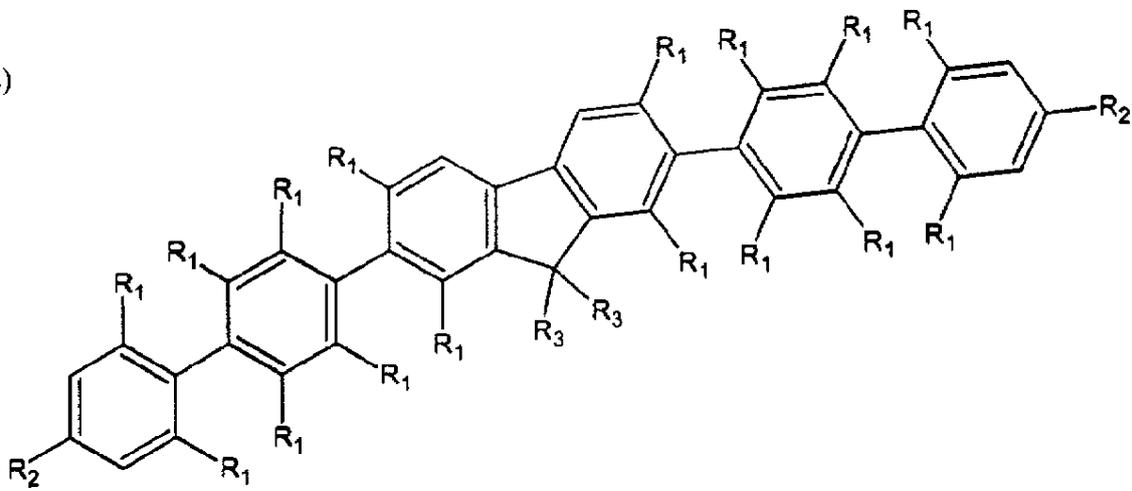
【0029】

【化 8】

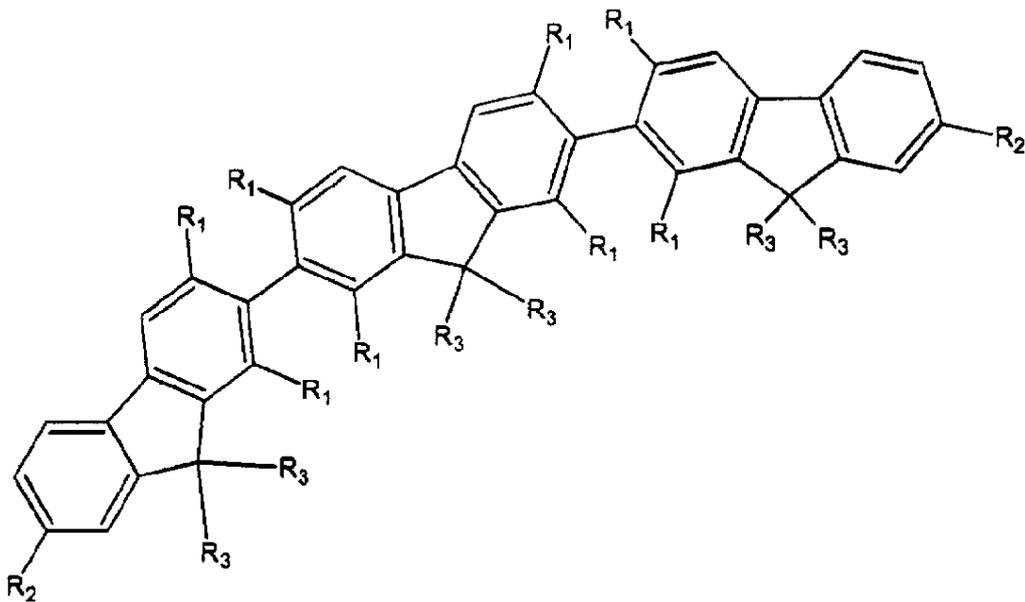
1)



2)



3)



【 0 0 3 0 】

ここで、6個のフェニルリング(態様1)または3個のフルオレン単位(態様2)を、回転させた状態で結合することができる。態様1および2の組合せは、態様3において示されており、そこで中心のフルオレン単位は、夫々2個のフェニル単位と結合している。この場合、R1は、回転軸としての炭素-炭素単結合に沿って個々の隣接する分子成分の永続的な回転を達成するのに適した大きさの置換基である。置換基R2およびR3は、様々な有機または無機の基であり得る。これら分子間の良好な電荷輸送特性を得るために、例えばR2に対して、その一方の側または両側の末端にトリフェニル単位を結合することができる。

【0031】

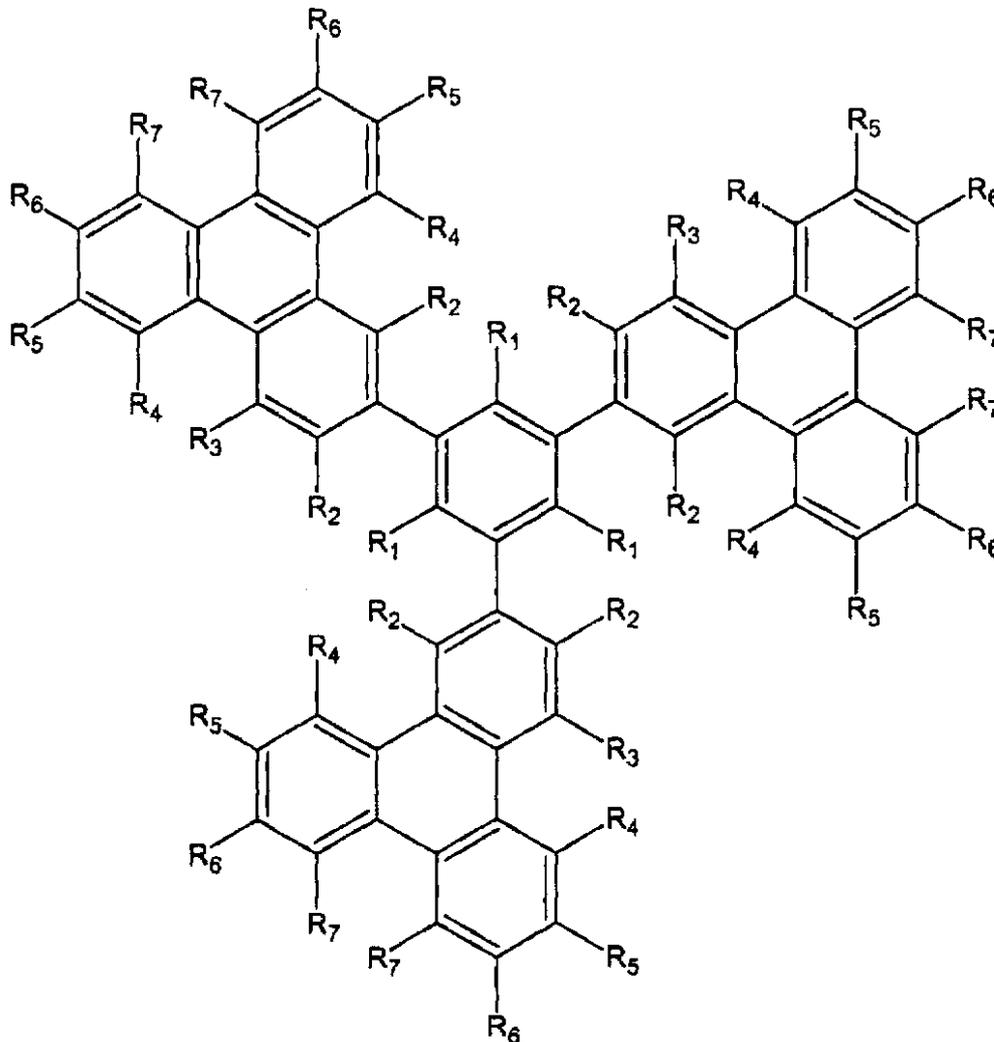
特に有機物質、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された有機物質であって、直鎖または分岐鎖のアルキル、アルケニル、アルキニルおよび/またはアダマンタン基を含み、2~20個の炭素原子数を持つものが空間-占有置換基R1として適しており、前記置換基は、o-位で、分子成分と結合した炭素-炭素単結合により、分子成分の相互の回転を引起すことができる。全ての分子成分に対して一貫して選択される本発明による置換基に関する参照記号R1は、全ての分子成分に対する同様な回転効果を表すに過ぎない。R1に関する物質は、マトリックス分子内で容易に変更できる。

フェニル核を持つ分子は、本発明によるマトリックス物質に関する以下の態様4および5に示されている：

【0032】

【化9】

4)



【0033】

態様4において、3個のトリフェニル単位は、中央のフェニルリングの1-位、3-位および

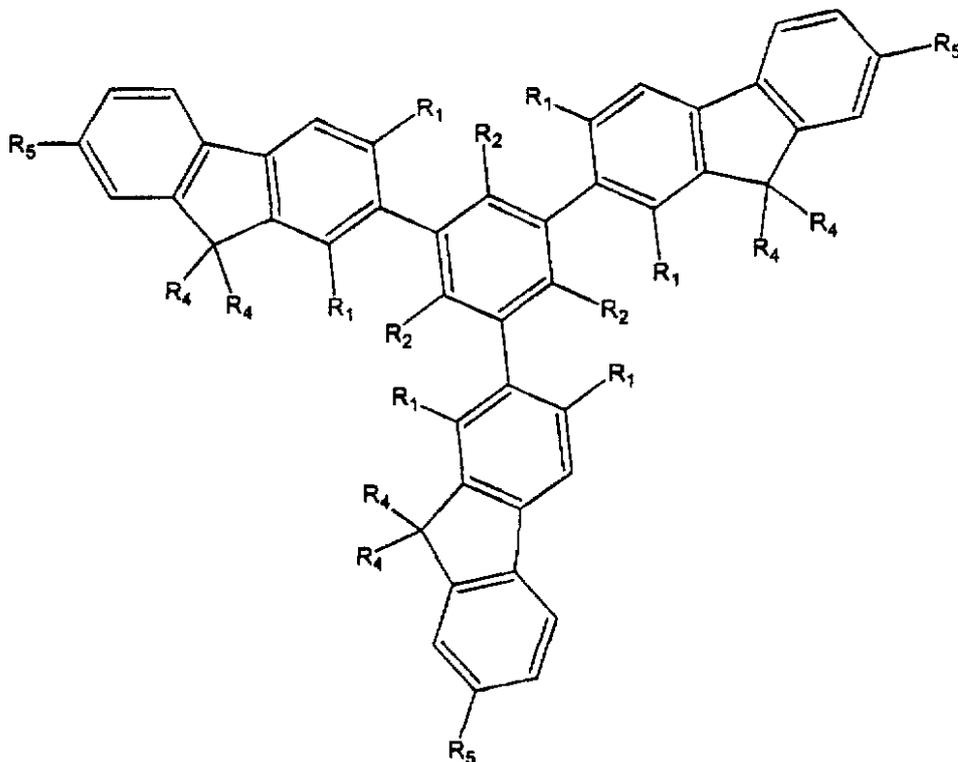
5-位に結合している。ここで、中央のフェニルリングに関する回転は、R1に関して上記した物質を含む、置換基R1およびR2によって起すことができる。置換基R1およびR2は、この場合、同一または異なっているもよい。異なる分子成分上の置換基R1も、同様に同一でも異なっているもよい。置換基R3~R7として使用される物質は、例えば溶解度を改善し、易結晶化傾向を減じ、または酸化還元電位を調節するのに適したように選択することができる。

態様5は、中央のフェニルリングの1-位、3-位および5-位における、3個のフルオレン単位のカップリングを示す。ここで、中央のフェニルリングに関する回転は、R1に関して上記した物質を含む、置換基R1およびR2によって起すことができる。置換基R1およびR2は、この場合、同一または異なっているもよい。異なる分子成分上の置換基R1も、同様に同一でも異なっているもよい。置換基R4およびR5として使用される物質は、例えば溶解度を改善し、易結晶化傾向を減じ、または酸化還元電位を調節するのに適したように選択することができる。

【0034】

【化10】

5)



【0035】

本発明によるエレクトロルミネッセンスデバイスの態様：

- ・インジウム錫酸化物 (ITO) 製の、厚み150nmのアノードを持つガラス基板；
- ・1%のF4-TCNQを含むMTDATAホール注入層，厚み400nm；
- ・ドーピングされていないMTDATAホール輸送層，厚み100nm；
- ・本発明によるマトリックス分子、例えば、9質量%の発光性物質を含む、本発明により置換されたp-ヘキサフェニルからなるマトリックス分子のエミッション層，厚み150nm；
- ・TPBIホール-遮蔽および電子-輸送層，厚み500nm；
- ・LiF電子注入層，厚み1nm；
- ・アルミニウム製アノード，厚み70nm。

【0036】

ホールの移動度よりも高い電子移動度を持つマトリックス物質を有する、エレクトロルミネッセンスデバイスの好ましい態様では、上記のホール-遮蔽層を省略することが可能

であり、これによりデバイスの製造工程が単純化される。本発明により置換されたp-ヘキサフェニルは、このようなマトリックス材料の一例である。

本発明により置換された芳香族分子の製造方法は、公知技術であり、従って当業者には公知である。

上記態様は、本発明によって可能なマトリックス分子の僅かな数を示すものであり、これらの例によって本発明の特許請求の範囲が制限されるものと理解すべきではない。特許請求の範囲の保護範囲に同様にカバーされる他の態様も、当業者にとって実施可能なものである。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】エレクトロルミネッセンスデバイスの模式図である。

10

【図1】

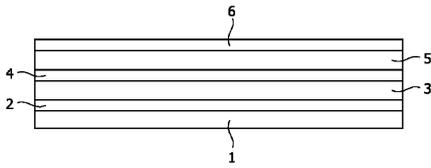


FIG. 1

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2006/051121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H01L51/50 H01L51/30 H05B33/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K H01L H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/137239 A1 (MATSUURA MITSUNORI ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) page 7, paragraph 80 - paragraph 82 page 8, compounds 2-7 through 2-10, page 9, compound 2-11, page 10, paragraph 89 - paragraph 92 page 10, compounds 3-1 through 3-7, page 11, compounds 3-8 through 3-10 page 12, compounds 3-19 and 3-20	1-11
X	EP 0 666 298 A (TDK CORPORATION) 9 August 1995 (1995-08-09) * page 21 through page 90, page 96, line 44 through page 97, line 9, claims *	1-11
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  26 July 2006		Date of mailing of the international search report  02/08/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Nemes, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2006/051121

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 672 961 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 21 June 2006 (2006-06-21) page 9, paragraph 64 page 44, top left compound page 69, paragraph 226 - page 71, paragraph 238 page 79, bottom right compound	1-11
X	& WO 2005/022962 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION; YABE, MASAYOSHI; SATO, HIDEKI; FUGONO) 10 March 2005 (2005-03-10) -----	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) -& JP 2004 071380 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC), 4 March 2004 (2004-03-04) page 8, compounds 4,5, page 9, compounds 6-8, page 10, compounds 12-14, page 11, compounds 15, 18, 19, page 12, compound 21 abstract -----	1-11
P,X	WO 2005/056713 A (EASTMAN KODAK COMPANY; ROBELLO, DOUGLAS ROBERT; DEATON, JOSEPH CHARLES) 23 June 2005 (2005-06-23) * page 14, compound Inv-11, page 15, compounds Inv-16 and Inv-17, claims * -----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/051121

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003137239 A1	24-07-2003	NONE	
EP 0666298 A	09-08-1995	US 5792557 A	11-08-1998
EP 1672961 A	21-06-2006	WO 2005022962 A1	10-03-2005
WO 2005022962 A	10-03-2005	EP 1672961 A1	21-06-2006
JP 2004071380 A	04-03-2004	NONE	
WO 2005056713 A	23-06-2005	US 2005123787 A1	09-06-2005

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ベルナー ヘルベルト

ドイツ連邦共和国 5 2 0 6 6 アーヘン ヴァイスハウスシュトラッセ 2 フィリップス  
インテレクチュアル プロパティーズ アンド スタンダーズ ゲゼルシャフト ミット  
ベシュレンクテル ハフツング内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC03 CC06 DD53 DD59 DD67 DD68  
DD69