

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成23年4月28日(2011.4.28)

【公表番号】特表2008-525608(P2008-525608A)

【公表日】平成20年7月17日(2008.7.17)

【年通号数】公開・登録公報2008-028

【出願番号】特願2007-548891(P2007-548891)

【国際特許分類】

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

C 0 8 L 65/00 (2006.01)

C 0 8 L 101/12 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 7 D 209/88 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 61/12

H 0 5 B 33/14 B

H 0 5 B 33/22 B

H 0 5 B 33/22 D

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 101/12

C 0 9 K 11/06 6 9 0

C 0 9 K 11/06 6 8 0

C 0 7 D 209/88

【誤訳訂正書】

【提出日】平成23年2月24日(2011.2.24)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

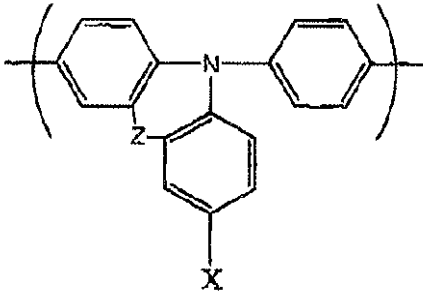
【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

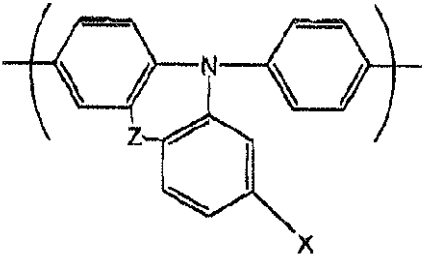
【請求項1】

一般式12ないし17に示される1又は2以上の繰返し単位を含み、

【化 1】

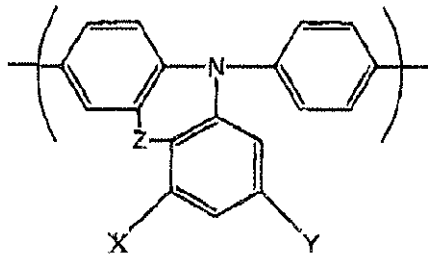


(12)

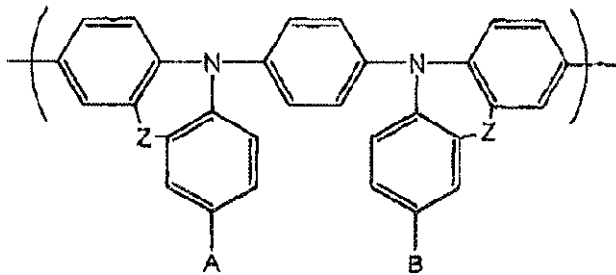


(13)

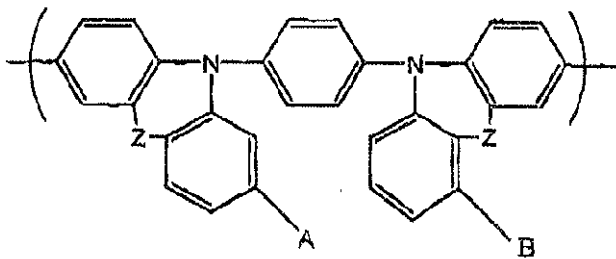
【化 2】



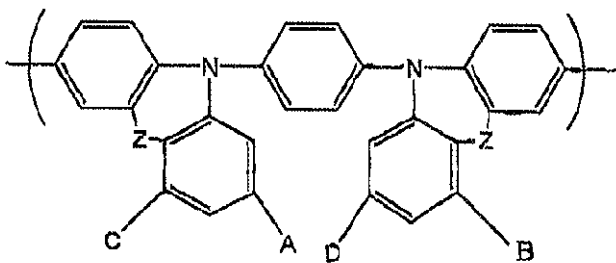
(14)



(15)



(16)



(17)

X、Y、A、B、C及びDはH又は置換基から独立して選択され、Zは直接結合又は任意に置換される架橋原子を表す共役ポリマー。

【請求項 2】

X、Y、A、B、C及びDの1又は2以上は、任意に置換された、分岐又は直鎖のアルキル、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、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択される請求項 1 に記載の共役ポリマー。

【請求項 3】

前記共役ポリマーは、発光ポリマー、正孔輸送ポリマー及び電子輸送ポリマーの少なくとも1つである請求項 1 または 2 に記載の共役ポリマー。

【請求項 4】

前記共役ポリマーは2又は3以上の異なる繰返し単位を有するコポリマーである、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の共役ポリマー。

【請求項5】

正孔輸送繰返し単位、電子輸送繰返し単位及び発光繰返し単位の少なくとも2つを有する請求項4に記載の共役ポリマー。

【請求項6】

ホストマトリックス及び発光ドーブ材を含み、前記ホストマトリックスは請求項1ないし5のいずれか一項に記載の共役ポリマーを含む発光材料。

【請求項7】

前記発光ドーブ材はホスト材料に化学的に結合されている請求項6に記載の発光材料。

【請求項8】

前記発光ドーブ材は混合物における分離した成分として供給される請求項6に記載の発光材料。

【請求項9】

前記発光ドーブ材は燐光性である請求項6ないし8のいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項10】

前記発光ドーブ材は蛍光性である請求項6ないし8のいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項11】

前記発光ドーブ材は低分子である請求項6ないし10のいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項12】

前記発光ドーブ材は金属錯体である請求項6ないし11のいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項13】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の共役ポリマー及び請求項6ないし12のいずれか一項に記載の発光材料を有する光 - 電気デバイス。

【請求項14】

前記光 - 電気デバイスがアノード、カソードを含む有機発光ダイオードであり、前記共役ポリマー、混合物又は発光材料が前記アノードと前記カソードの間の層に供給される請求項13に記載の光 - 電気デバイス。

【請求項15】

前記共役ポリマー、混合物又は発光材料が光 - 電気デバイスの正孔輸送体、電子輸送体及び/又は発光材料である請求項14に記載の光 - 電気デバイス。

【請求項16】

前記共役ポリマー又は混合物が正孔を輸送するために前記アノードと前記発光層の間の層に供給される請求項13ないし15のいずれか一項に記載の光 - 電気デバイス。

【請求項17】

前記共役ポリマー又は混合物が電子を輸送するために前記カソードと前記発光層の間の層に供給される請求項13ないし15のいずれか一項に記載の光 - 電気デバイス。

【請求項18】

前記光 - 電気デバイスは光起電デバイスである請求項13に記載の光 - 電気デバイス。

【請求項19】

請求項1に記載の共役ポリマー又は請求項6に記載の発光材料を含む、金属錯体を含まない組成物。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】硬質アミン

【技術分野】

【0001】

本発明はアミンに関するものである。より特定的には、本発明は、光 - 電気デバイスにおける発光体及び / 又は電荷輸送体及び / 又はホスト材料に使用されるアミンモノマー及びアミンモノマーから形成されるポリマーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

光 - 電気デバイスにおける発光体、正孔輸送体及びホスト材料としてのトリアリールアミン単位の使用は、デバイスの基本構造及びこの構造に使用するいくつかの公知の材料について概略を示した下記の発明の背景の記載から明らかなように知られている。

【0003】

光 - 電気デバイスの1つの種類は、発光又は光検出に有機材料を使用するものである。これらデバイスの基本構造は、負電荷担体（電子）を有機層に注入するカソードと正電荷担体（正孔）を有機層に注入するアノードの間に挟まれた発光有機層、例えば、ポリ（p - フェニレンビニレン）（“PPV”）又はポリフルオレンの膜である。電子と正孔は有機層で結合して光子を生成する。WO90/13148においては、有機発光材料はポリマーである。US4,539,507においては、有機発光材料は、（8 - ヒドロキシキノリン）アルミニウム（“Alq3”）のような低分子材料として公知の種類のものである。実用のデバイスにおいては、電極の1つは透明であり、光子がデバイスから放出されるのを許容する。

【0004】

典型的な有機発光デバイス（OLED）は、インジウム錫酸化物（ITO）のような透明な第1の電極で被覆されたガラス又はプラスチック基板上に形成される。少なくとも1つの電子発光有機材料の薄膜の層が第1の電極を覆う。最後に、カソードが電子発光有機材料の層を覆う。カソードは、通常、金属又は合金であり、アルミニウムのような単一層、カルシウム及びアルミニウムのような複数層を有することができる。例えば、電極から電子発光材料への電荷の注入を改良するために、デバイスに他の層が追加され得る。例えば、ポリ（エチレンジオキシチオフエン）/ポリスチレンスルホネート（PEDOT - PSS）又はポリアニリンのような正孔注入層がアノードと電子発光材料の間に供給され得る。電源から電極間に電圧が印加されると、電極の1つはカソードとして他方はアノードとして働く。

【0005】

動作においては、正孔がアノードを通じてデバイスに注入され、電子がカソードを通じてデバイスに注入される。正孔と電子は有機電子発光層中で結合して励起子を形成し、次いで、放射性崩壊して光を放出する。

【0006】

有機半導体については、重要な特徴は、電子エネルギーレベル、特に、最高占有分子軌道（HOMO）と最低空分子軌道（LUMO）レベルの真空レベルに対して測定される結合エネルギーである。これらは光発光の測定、特に酸化及び還元のための電気化学ポテンシャルの測定から評価され得る。この分野では、このようなエネルギーは、境界面近傍の局地的環境、値が決められる曲線（ピーク）の点のような多くの要因によって影響を受けることがよく理解されている。したがって、このような値の使用は定量的ではなく定性的である。

【0007】

有機半導体の光学及び電子特性は、前述のHOMO及びLUMOレベルのエネルギーに大きく依存する。さらに、これらエネルギーレベルは有機半導体の化学構造に大きく依存する。適切な材料、又は材料の組み合わせを選択することにより、デバイス性能は改良され得る。

【0008】

例えば、デバイスの効率を改良する1つの方法は、正孔及び電子輸送材料を提供することである。WO 99 / 4 8 6 1 0は、正孔輸送ポリマー、電子輸送ポリマー及び電子発光ポリマーの混合を開示している。この文献において、ジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの1 : 1のコポリマーが正孔輸送ポリマーとして開示されている。最も効果的な電荷輸送材料のタイプは、デバイスの他の成分のHOMO及びLUMOに依存する。

【0009】

電荷輸送材料を用いるデバイスの効率の大きな改良があったが、既存のデバイスに比較してさらに効率を改良するための新規な電荷輸送材料を開発する要望が常にある。

【0010】

ポリマーOLEDの分野の他の注目は、赤、緑及び青色発光材料が要求されるフルカラーディスプレイの開発である。「赤色電子発光材料」は、電子発光によって、600 ~ 750 nm、好ましくは600 ~ 700 nm、より好ましくは610 ~ 650 nmの範囲の波長を有し、最も好ましくは約650 ~ 660 nmに発光ピークを有する放射線を放出する有機材料を意味する。「緑色電子発光材料」とは、電子発光によって510 ~ 580 nm、好ましくは510 ~ 570 nmの範囲の波長を有する放射線を放出する有機材料を意味する。「青色電子発光材料」とは、電子発光によって400 ~ 500 nm、より好ましくは430 ~ 500 nmの範囲の波長を有する放射線を放出する有機材料を意味する。

【0011】

この開発に関連する既存のポリマーOLEDディスプレイの1つの欠点は、今日までに知られている青色発光材料の相対的に短い寿命である（「寿命」とは、DC駆動で一定の電流のもとOLEDの輝度が半分になるのに要する時間を意味する）。

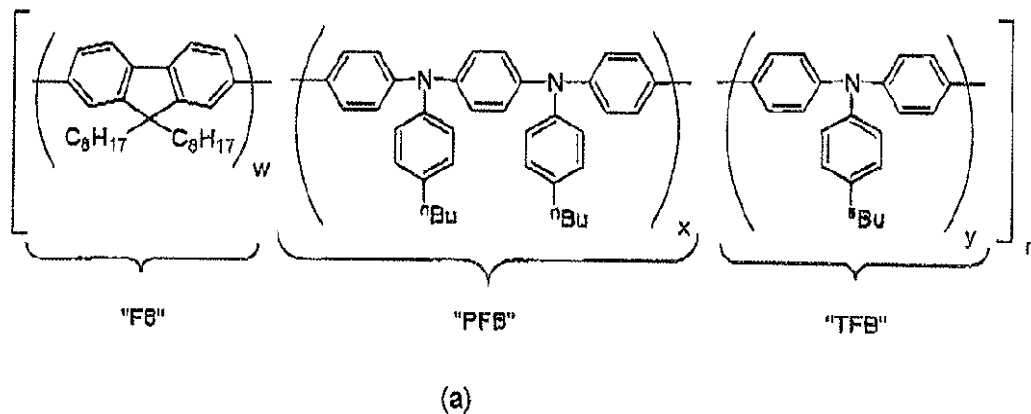
【0012】

1つの手法として、OLED構造の最適化によって発光材料の寿命を延ばすことができる。例えば、青色材料の寿命は使用されるカソードに部分的に依存し得る。しかしながら、青色の寿命を改良するカソードの選択の利点は、赤及び緑色材料の特性へのカソードの悪影響によって相殺され得る。例えば、Synthetic Metals 111 - 112 (2000) 125 - 128は、カソードがLiF / Ca / Alである場合のフルカラーディスプレイを開示する。本発明の発明者は、このカソードは青色発光材料には特に効果的であるが、緑及び特に赤色発光体には不良な特性を示すことを発見した。

【0013】

他の手法は、新規な青色電子発光材料の開発である。例えば、WO 99 / 4 8 1 6 0の改良のWO 00 / 5 5 9 2 7は、一般式(a)の青色電子発光ポリマーを開示する。

【化1】



$$w + x + y = 1, w \geq 0.5, 0 \leq x + y \leq 0.5 \text{ 及び } n \geq 2$$

【0014】

要約すると、WO 99 / 4 8 1 6 0に開示される分離されたポリマーが結合されて単一分子になる。F8の繰返し単位が電子注入の目的のために供給される。TFB単位は正孔輸送の目的のために供給される。PFB繰返し単位は発光単位として供給される。複数の単

位を合わせて単一のポリマーとすることは、混合物より好ましいことがある。例えば、分子内の電荷輸送は、分子間の電荷輸送より好ましいことがある。混合物における相分離の潜在的な困難も避けられる。

【0015】

WO02/92723及びWO02/92724は、9,9-ジアリールフルオレン繰返し単位、特に、ポリマーの寿命を改良することが驚くべきことに発見されたジフェニルフルオレン(DPF)繰返し単位を有する上記に示したポリマー中のF8繰返し単位のいくつかの取替えを開示する。

【0016】

WO99/54385及びEP1229063は、フルオレン及びPFB-タイプトリアリールアミン繰返し単位のコポリマーを開示する。EP1229063は、70:30の比率のF8:TFBのコポリマーを開示する。

【0017】

青色発光材料の寿命の大きな改良がなされたが、ポリマーの寿命をさらに改良する新しい青色発光材料の開発の要望が常にある。

【0018】

燐光性材料も有用であり、いくつかの応用では、蛍光材料よりも好ましいことがある。燐光性材料の1つのタイプは、ホスト材料及びホスト材料中の燐光性発光体を含む。発光体はホスト材料に結合されることができ、又は混合物中の分離された成分として供給されることができる。

【0019】

I kai et al. (Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156)に開示される、CBPとして知られる4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ピフェニル、及びTCTAとして知られる(4,4',4"-トリス(カルバゾール-9-イル)トリフェニルアミン)のような“低分子”ホスト材料、並びにMTDA TAとして知られるトリス-4-(N-3-メチルフェニル-N-フェニル)フェニルアミンのようなトリアリールアミンを含む燐光性発光体のための多くのホスト材料が、公知文献に開示されている。ホモポリマー、特に、例えば、Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15)、2280に開示されるポリ(ビニルカルバゾール)、Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206及びAppl. Phys. Lett. 2003, 82(7)、1006のポリフルオレン、Adv. Mater. 1999, 11(4)、285のポリ[4-(N-4-ビニルベンジロキシエチル,N-メチルアミノ)-N-(2,5-ジ-タート-ブチルフェニルナフタルイミド]及びJ. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55のポリ(パラ-フェニレン)もホスト材料として公知である。

【特許文献1】国際公開99/54385号パンフレット

【特許文献2】欧州特許1229063号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

公知のホスト材料-燐光体系の問題点は、ホスト材料が燐光体からの発光をクエンチし得ることである。一般的に、ホスト材料の3重項エネルギーレベルが(燐光体に比較して)低いほど、クエンチは生じやすい。重合は、ホストポリマーを形成するときモノマーの3重項エネルギーレベルを減少させることによって、この問題を悪化させることがある。したがって、燐光系におけるホスト材料として使用するための高い3重項エネルギーレベルを有する材料を製造する必要がある。

【0021】

このようなホスト材料-発光体系は燐光デバイスに限定されない。広い範囲の蛍光性の低分子量金属錯体が知られており、有機発光デバイスにおいて示されてきた(例えば、Macromol. Sym. 125(1997)1-48, US-A 5,150,006

, US - A 6,083,634 及び US - A 5,432,014 参照)。

【0022】

燐光系と同様に、公知のホスト - 蛍光発光体系の問題は、ホスト材料が蛍光発光体からの発光をクエンチし得ることである。発光体に電子を注入するためには、発光体の LUMO レベルより高い LUMO レベルを有するホスト材料を提供することが有利である。発光体に正孔を注入するためには、発光体の HOMO レベルより低い HOMO レベルを有するホスト材料を提供することが有利である。したがって、蛍光系において、ホスト材料として使用するために HOMO 及び LUMO レベルの間のバンドギャップが広い材料を製造する必要がある。

【0023】

光 - 電子デバイスの特性に影響する他の要因は、デバイスを構成する膜の組織である。半導体有機材料においては、結晶膜よりアモルファスの方が有利である。しかしながら、良好な特性のデバイスを達成するためには膜の組織が不規則すぎるのは好ましくない。したがって、良好な膜形成特性を有する材料を製造する要望がある。

【0024】

公知のデバイスの他の問題は、発光領域を通過する電荷の移動から生じる。したがって、電荷遮断材料を提供することがときどき有利である。良好な電荷遮断特性を有する材料を製造する要望がある。高い LUMO レベルが電子の遮断を助けることができるのに対して、低い HOMO レベルは正孔の遮断を助けることができる。

【0025】

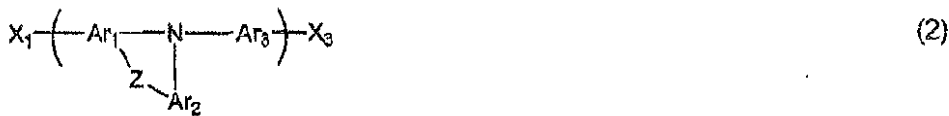
本発明の目的は、上記の問題点の1又はそれ以上の解決を図ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0026】

本発明の第1の側面は、共役ポリマーの製造に使用されるモノマーを提供することであり、前記モノマーは一般式(2)で示される構造を有する。

【化2】



Ar₁、Ar₂ 及び Ar₃ は、任意に置換されるアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、X₁ 及び X₃ は共に、重合に参加することができる離脱基を独立して含み、Z は直接結合又は任意に置換される架橋原子を表す。

【0027】

Ar₁、Ar₂ 及び Ar₃ の1又は2以上は、任意に置換され、分岐又は直鎖のアルキル、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、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択される置換基を含むことができる。

【0028】

Ar₁、Ar₂ 及び Ar₃ の1又は2以上は、任意に置換されるフェニル基を有することができる。

【0029】

モノマーは一般式(3)で示される構造を有することができる。

【化3】



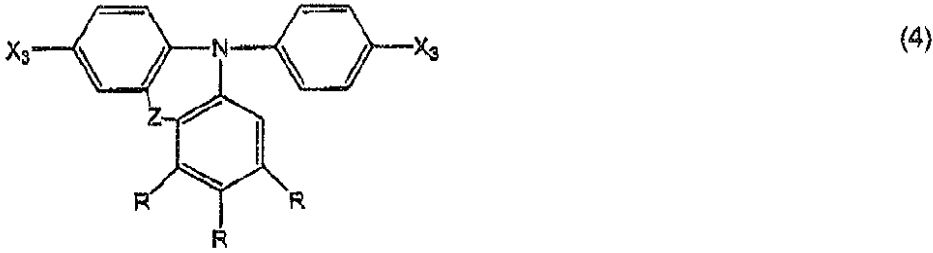
Ph₁、Ph₂ 及び Ph₃ は、独立して任意に置換されるフェニル基であり、X₃ は重合に参加することができる離脱基を独立して含み、Z は直接結合又は任意に置換される架

橋原子を表す。

【0030】

モノマーは一般式(4)で示される構造を有することができる。

【化4】



X_3 は重合に参加することができる離脱基を独立して含み、 R は H 又は置換基から独立して選択され、 Z は直接結合又は任意に置換された架橋原子を表す。 R の1又は2以上は、任意に置換された、分岐又は直鎖のアルキル、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、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択されることができる。好ましくは、 R は H 又は C_{1-10} アルキルから独立して選択される。

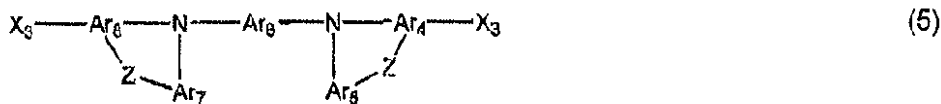
【0031】

X_1 、 X_2 及び X_3 の1又は2以上は、重合に参加することができる離脱基からなることができる。

【0032】

モノマーは一般式(5)で示される構造を有することができる。

【化5】



Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 は、独立して任意に置換されるアリール又はヘテロアリール基であり、 X_3 は重合に参加することができる離脱基を独立して含み、 Z は直接結合又は任意に置換される架橋原子を独立して表す。 X_3 は、任意に置換されるアリール又はヘテロアリール基を含むことができる。

【0033】

Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 の1又は2以上は、任意に置換されるフェニル環を含むことができる。

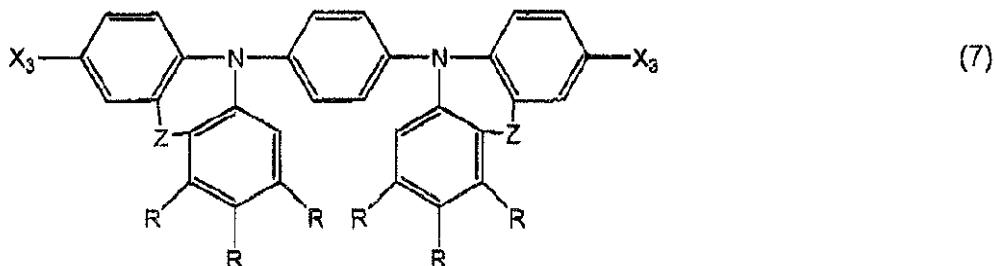
【0034】

Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 の1又は2以上は、任意に置換されるフェニル環からなることができる。他の実施態様において、1つの Z 基のみが一般式(5)のモノマーに存在する。

【0035】

前記モノマーは一般式(7)で示される構造を有することができる。

【化6】



X_3 は重合に参加することができる離脱基を独立して含み、 R は H 又は置換基から独立して選択され、 Z は直接結合又は任意に置換された架橋原子を独立して表す。 R の 1 又は 2 以上は、任意に置換された、分岐又は直鎖のアルキル、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、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択されることが出来る。好ましくは、 R は H 又は C_{1-10} アルキルから独立して選択される。

【0036】

X_3 は任意に置換されるアリール又はヘテロアリール基を含むことができる。

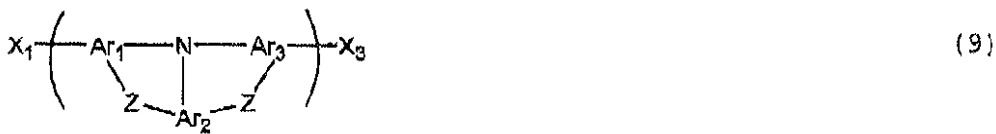
【0037】

好ましくは、離脱基は金属挿入タイプの重合に参加することができる。金属挿入タイプの重合に参加することができる離脱基は、ホウ素誘導基、ハロゲン及びスルホネートを含む。好ましいホウ素誘導基はボロン酸又はボロン酸エステルである。好ましいハロゲンは臭素である。好ましいスルホネートは、トリフレート、メシレート、フェニルスルホネート又はトシレートである。

【0038】

モノマーは一般式(9)で示される構造を有することができる。

【化7】



Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、任意に置換されるアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、 X_1 及び X_3 は共に、重合に参加することができる離脱基を独立して含み、 Z は直接結合又は任意に置換される架橋原子を独立して表す。この構造によれば、主鎖の分岐アリール基と主鎖のアリール基の間に2つの結合が供給される。

【0039】

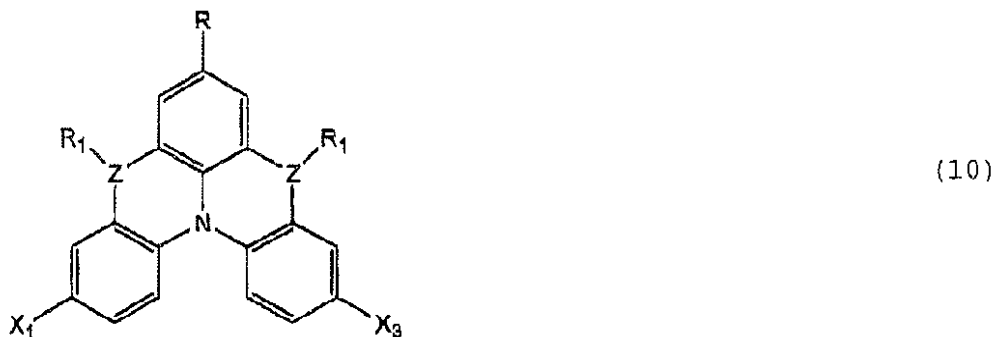
分岐アリール基と主鎖のアリール基の間の2つの結合は本明細書に開示される他の全ての実施態様において供給され得ることが理解されよう。

【0040】

好ましくは、一般式9中の Z は共に任意に置換される架橋原子を独立して表す。

このモノマーは一般式(10)で示される構造を有することができる。

【化8】



X_1 は及び X_3 は共に、重合に参加することができる離脱基を独立して含み、 R は H 又は置換基から選択され、 R_1 はビニル基、アルキル基、又は水素基から独立して選択され、 Z は任意に置換された架橋原子を表す。 R は、任意に置換された、分岐又は直鎖のアルキル、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、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より選択されることが出来る。好ましくは、 R は H 又は C_{1-10} アルキルから独立して選択される。

【0041】

好ましくは、架橋原子が存在するとき、1又は2の架橋原子は炭素である。1又は2の架橋原子は独立してビニル基、アルキル基又はハロゲンで置換されることができる。1又は2の架橋原子はヘテロ原子であり得る。この構造は、より容易に酸化される。ヘテロ原子は、N、O又はSであり得る。好ましくは、架橋原子はCである。C原子はその上に任意に置換されるアリール又はヘテロアリール置換基を有することができる。好ましくは、N原子はR_h置換基を有する。C原子上の置換基はその上に、溶解性を促進し、例えば、アルキル基のようなR置換基を有することができる。

【0042】

直接結合ではなく架橋原子を有する実施態様は、構造上のねじれが少なく高いHOMOレベルをもたらすので、良好な正孔輸送材であり得る。

【0043】

本発明の第2の側面によれば、本明細書に記載されるモノマーから形成される共役ポリマーが提供される。共役ポリマーは一般式(11)の構造を有する繰返し単位を含むことができる。

【化9】



【0044】

この繰返し単位は、各繰返し単位がポリマー主鎖のどちらかの側のアリール基に直接結合されるように、共役ポリマーにおいて結合されることができる。すなわち、1つの繰返し単位におけるアリール基はポリマー主鎖に沿って隣接する繰返し単位のアリール基に直接結合する。

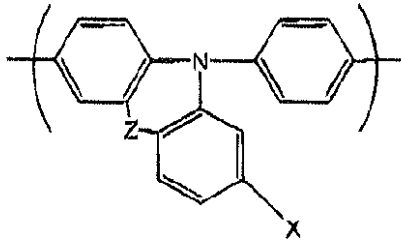
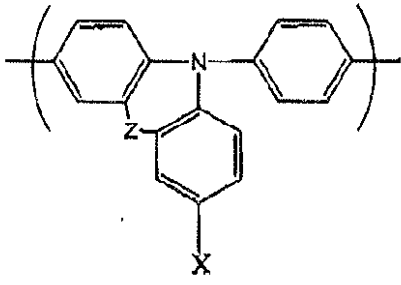
【0045】

本明細書で使用する「繰返し」単位は、重合によってポリマーに組み込まれたモノマーの残りであることができる。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではない。本明細書で使用する「繰返し単位」は、重合によってポリマーに組み込まれたモノマーの残りの一部であることができる。

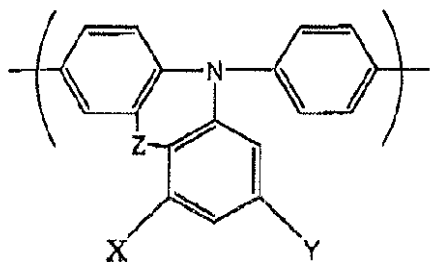
【0046】

好ましくは、共役ポリマーは一般式12~17で示される1又は2以上の繰返し単位を含む。

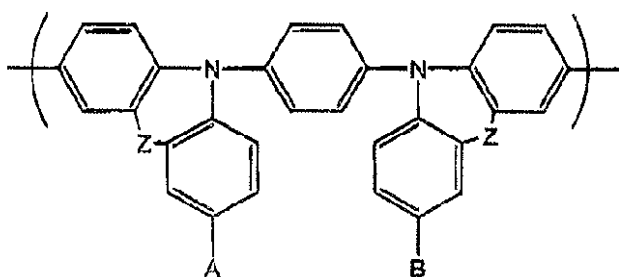
【化 1 0 - 1】



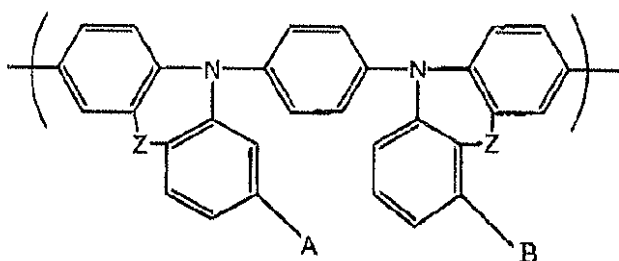
【化 1 0 - 2】



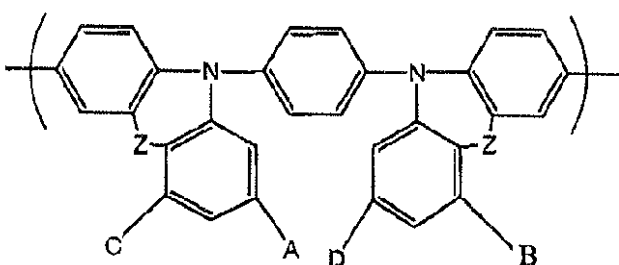
(14)



(15)



(16)



(17)

X、Y、A、B、C及びDはH又は置換基から独立して選択され、Zは直接結合又は任意に置換された架橋原子を独立して表す。好ましくは、Zは直接結合を表す。X、Y、A、B、C及びDの1又は2以上は、任意に置換された、分岐又は直鎖のアルキル、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、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択されることができる。好ましくは、X、Y、A、B、C及びD又はC₁₋₁₀アルキルである。

【0047】

共役ポリマーは、発光ポリマー、正孔輸送ポリマー及び電子輸送ポリマーの少なくとも1つであることができる。選択的に、共役ポリマーは2又は3以上の異なる繰返し単位を含むコポリマーである。共役ポリマーは、正孔輸送繰返し単位、電子輸送繰返し単位及び発光繰返し単位の少なくとも2つを含むことができる。

【0048】

本発明の第3の側面は、本明細書に記載される少なくとも1つの共役ポリマー及び少なくとも1つの他の共役ポリマーを含む混合物を提供する。好ましくは、この混合物は、正孔輸送ポリマー、電子輸送ポリマー及び発光ポリマーの少なくとも2つを含む。

【0049】

本発明の第4の実施態様は、ホストマトリックスと発光ドーブ材を含み、前記ホストマトリックスが本明細書に記載の共役ポリマーを含む発光材料を提供する。前記発光ドーブ材はホスト材料に化学的に結合することができる。あるいは、発光ドーブ材は混合物中の分離した成分として供給され得る。発光ドーブ材は燐光性であることができる。あるいは、発光ドーブ材は蛍光性であることができる。発光ドーブ材は低分子であり得る。特に、発光ドーブ材は金属錯体であることができる。

【0050】

本発明の第5の側面は、本明細書に記載される共役ポリマー、本明細書に記載される混合物、及び本明細書に記載される発光材料の1又は2以上を含む光 - 電気デバイスを提供する。光 - 電気デバイスは、2つの電極間の層に供給される共役ポリマー、混合物又は発光材料を有する有機発光ダイオードであることができる。この層は、このデバイスの発光層であるか、又はこのデバイスの発光層とは分離された層であることができる。

【0051】

あるいは、光 - 電気デバイスは光起電デバイスであることができる。

【0052】

本発明の第6の側面は、本明細書に記載したモノマー、共役ポリマー、混合物、発光材料又は光 - 電気デバイスを提供し、Zは任意に置換された架橋原子を表す。

【0053】

本発明の第7の側面は、本明細書に記載される共役ポリマー、混合物又は発光材料を含む組成物を提供する。この組成物は金属錯体を含まない。

【0054】

本発明の第8の側面は、前記組成物を含む光 - 電気デバイスを提供する。

【0055】

本発明の第9の側面は、式(11)の構造を有する繰返し単位を含む共役ポリマーを含む組成物を提供する。

【化11】



Ar₁及びAr₂は、任意に置換されるアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、Zは直接結合又は任意に置換される架橋原子を表す。この組成物は金属錯体を含まない。

【0056】

本発明の第10の側面は、一般式(11)の構造を有する繰返し単位を含む共役ポリマーを含む組成物を有する光電気デバイスを提供する。

【化12】



Ar₁及びAr₂は、任意に置換されるアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、Zは直接結合又は任意に置換される架橋原子を表す。この組成物は金属錯体を含まない。

【0057】

本発明のアリールアミンを含むポリマーの重要な特徴は、少なくとも2つの結合が分岐基とポリマー主鎖の間に供給される点である。本発明の実施態様は、TFB及びPFBのようなトリアリールアミンを含み、ポリマー主鎖のアリール基に結合する分岐アリール基を有する単位に関する。従来のアリールアミン単位に比較して追加の結合の提供は、得られる単位をより強固にし、ねじれが少ない平坦なものにする。特に、アリールアミン単位における分岐のアリール基と主鎖のアリール基の間に追加の結合が導入される。したがって、分岐のアリール基は追加の結合によって主鎖に共役される。この構造の変化は共役を増加させ、光学及び電子バンドギャップを増加するようにLUMO及びHOMOレベルをシフトさせる。

【0058】

本発明の繰返し単位を含むポリマーの特別の使用は、ポリマー鎖に他のいかなる繰返し単位が供給されるか、又は混合物にいかなる他のポリマー又は低分子が存在するかによる。例えば、本発明の単位の共重合によって、Tg及び他の特性が制御され得る。

【0059】

さらに、本発明の繰返し単位の置換基のタイプは繰返し単位の機能に影響を与える。例えば、電子求引又は電子供与基は、必要とされる使用によって機能的影響を微調整するために選択的に置換されて構造に組み込まれ得る。

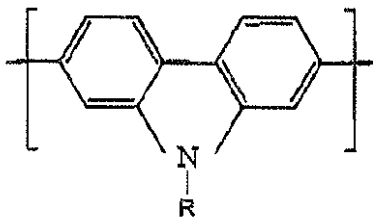
【0060】

本発明の実施態様は、0、1、2又は3の架橋炭素を有することができる。架橋炭素のビニル置換基は熱架橋の可能性を与える。架橋炭素はフェニル環の回転を制限し、分子の堅さを高める。ポリマーにおいては、これは高いガラス転移温度をもたらす。

【0061】

本発明ではない他の構成では、次の式の繰返し単位を有する。

【化13】



【0062】

しかしながら、この単位は、本発明の実施態様のように追加の結合によって分岐のアリール基Rが主鎖の芳香環に共役されないので、本発明の実施態様とは異なる特性を有する。本発明の実施態様はN原子から分岐するアリール基と主鎖中のアリール基の間の追加の結合を有する主鎖中のN原子を有する。この異なる構造は、光学及び電子特性に重要な相違をもたらし得る。主鎖のN原子上の孤立した1対の共役及びこの孤立した1対の使用は本発明のポリマーの機能特性にとって重要である。本発明の実施態様において、分岐基を有する共役は追加の結合を通じた交互の2重及び単一結合によるか、又はN原子上の電子の孤立した対によることができる。

以下に、例示のためのみに添付図面を参照して、本発明の実施態様を述べる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0063】

図1に示されるデバイスは、透明ガラス又はプラスチック基板1、インジウム錫酸化物のアノード2及びカソード4を有する。電子発光層3はアノード2及びカソード4の間に供給される。

【0064】

電荷輸送、電荷注入又は電荷遮断層のような他の層がアノード2とカソード3の間に位置され得る。

【0065】

特に、アノードから半導体ポリマーの層への正孔の注入を促進するためにアノード2と電子発光層3の間に位置するドーパされた有機材料の導電性正孔注入層を供給することが好ましい。ドーパされた有機正孔注入材料の例は、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)、特にEP0901176及びEP0947123に開示されるポリスチレンスルホネート(PSS)がドーパされたPEDT、又はUS5723873及びUS5798170に開示されるポリアニリンが挙げられる。

アノード2と電子発光層3の間の正孔輸送層は、存在する場合、好ましくは5.5 eV以下、より好ましくは、約4.8 ~ 5.5 eVのHOMOレベルを有する。

【0066】

電子発光層3とカソード4の間に位置する電子輸送層は、存在する場合、好ましくは約3 ~ 3.5 eVのLUMOレベルを有する。

【0067】

電子発光層3は電子発光材料単独からなることができ、又は1又は2以上の他の材料との組合せで電子発光材料を有することができる。特に、電子発光材料は、例えば、WO99/48160に開示される正孔及び/又は電子輸送材料と混合することができる。あるいは、電子発光材料は電荷輸送材料に共有結合することができる。

【0068】

カソード4は、電子発光層への電子の注入を許す仕事関数を有する材料から選択される。カソードと電子発光材料の間の負の相互作用の可能性のような他の要因がカソードの選択に影響する。カソードは、アルミニウム層のような単一材料からなることができる。あるいは、複数の金属、例えば、WO98/10621に開示されるカルシウムとアルミニウムの2層、WO98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4)、634及びWO02/84759に開示されるバリウム元素、又は電子の注入を促進する誘電体材料の薄い層、例えば、WO00/48258に開示されるフッ化リチウム又はAppl. Phys. Lett. 2001, 79(5)、2001に開示されるフッ化バリウムを有することができる。電子のデバイスへの効率的な注入のためには、カソードは好ましくは3.5 eV未満、より好ましくは3.2 eV未満、最も好ましくは3 eV未満の仕事関数を有する。

【0069】

光学デバイスは湿気及び酸素に感受性である傾向にある。したがって、基板は好ましくは湿気及び酸素のデバイスへの侵入を防ぐのに良好な遮断特性を有する。基板は通常ガラスであるが、他の基板、特にデバイスの柔軟性が望ましい場合には他の基板が使用できる。例えば、基板は、交互のプラスチック及び遮断層の基板を開示するUS6268695におけるようなプラスチック、又はEP0949850に開示されるような薄いガラスとプラスチックの積層を有することができる。

【0070】

デバイスは、湿気及び酸素の侵入を防止するために、好ましくは封止剤(図示しない)で封止される。適切な封止剤は、ガラスシート、例えば、WO01/81649に開示されるポリマーと誘電体層の交互積層のような適切な遮断特性を有する膜、又は、例えば、WO01/19142に開示される気密容器を含む。基板又は封止剤を貫通し得る室内の湿気及び/又は酸素の吸収のためのゲッター材料が基板と封止剤の間に配置されることができる。

【0071】

実用のデバイスにおいては、光が吸収され得るように(光応答デバイスの場合)又は光が放出され得るように(OLEDの場合)電極の少なくとも1つは半透明である。アノードが透明である場合、それは通常インジウム錫酸化物を含む。透明カソードの例は、例えばGB2348316に開示されている。

【0072】

図1の実施態様は、基板上にアノードを最初に形成し、次いで、電子発光層及びカソードを堆積させることによって形成されるデバイスを図示する。しかしながら、本発明のデ

バイスは、最初に基板上にカソードを形成し、次いで電子発光層及びアノードを堆積させることによっても形成することができることが理解されよう。

【0073】

本発明のポリマーは発光層に供給されるか及び/又は分離された層(電子又は正孔輸送層のような)に供給されることができる。さらに、本発明のアリアルアミン繰返し単位はホモポリマー又はコポリマー中及び/又は異なるポリマーの混合物中に供給されることができる。この点において、多くの可能な繰返し単位及び/又は異なるポリマーが本発明のアリアルアミン単位に共役されて使用され得る。これらいくつかは下記に検討され、下記に検討される繰返し単位/ポリマーの1又は2以上の組合せ(混合物、コポリマー又は分離された層)が、望まれるデバイスの望まれる機能及びタイプに応じて本発明の繰返し単位/ポリマーと共に使用され得ることが予想される。

【0074】

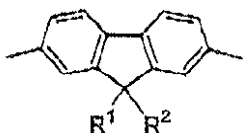
ポリマーは、アリーレン繰返し単位から選択される第1の繰返し単位、特に、J. Appl. Phys. 1996, 79, 934に開示される1,4-フェニレン繰返し単位、EP0842208に開示されるようなフルオレン繰返し単位、例えば、Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020に開示されるようなインデノフルオレン繰返し単位、及び例えば、EP0707020に開示されるようなスピロフルオレン繰返し単位を含むことができる。これら繰返し単位のそれぞれは任意に置換される。置換基の例としては、 C_{1-20} アルキル又はアルコキシのような可溶化基、フッ素、ニトロ又はシアノのような電子求引基、及びポリマーのガラス転移温度(T_g)を増加させる置換基が挙げられる。

【0075】

特に好ましいポリマーは、任意に置換された2,7-結合フルオレン、最も好ましくは、一般式(18)の繰返し単位を含む。

【0076】

【化14】



【0077】

R^1 及び R^2 は、水素、又は、任意に置換されるアルキル、アリール、アルコキシ、アリールアルキル、ヘテロアリール、及びヘテロアリールアルキルから独立して選択される。より好ましくは、少なくとも R^1 及び R^2 の1つは、任意に置換される C_{4-20} アルキル又はアリール基を含む。

【0078】

第1の繰返し単位を含むポリマーは、デバイスのどの層にそれを使用するか及び共繰返し単位の性質に応じて、正孔輸送、電子輸送及び発光の機能の1又は2以上を提供することができる。

【0079】

9,9-ジアルキルフルオレン-2,7-ジイルのホモポリマーのような第1の繰返し単位のホモポリマーは電子輸送を供給するために利用され得る。あるいは、本発明の実施態様の繰返し単位を含むホモポリマーは電子輸送を提供するために利用され得る。

【0080】

第1の繰返し単位及び本発明の実施態様のトリアリアルアミン繰返し単位を含むコポリマーは正孔輸送及び/又は発光を提供するために利用され得る。

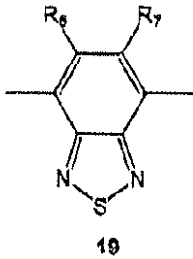
【0081】

このタイプの特に好ましい正孔輸送ポリマーは第1の繰返し単位のA Bコポリマー及びトリアリアルアミン繰返し単位である。

【 0 0 8 2 】

第 1 の繰返し単位及びヘテロアリーレン繰返し単位を含むコポリマーは電荷輸送又は発光のために利用され得る。好ましいヘテロアリーレン繰返し単位は一般式 19 - 33 から選択される。

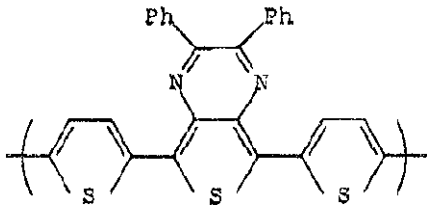
【 化 1 5 】



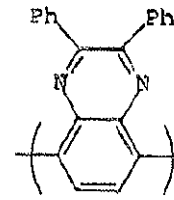
R₆ 及び R₇ は同じか異なり、それぞれ独立して、水素又は置換基、好ましくは、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルである。製造の容易のためには、R₆ 及び R₇ は好ましくは同じである。より好ましくは、これらは同じであり、それぞれフェニル基である。

【 0 0 8 3 】

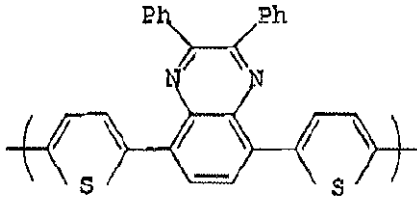
【化 1 6 - 1】



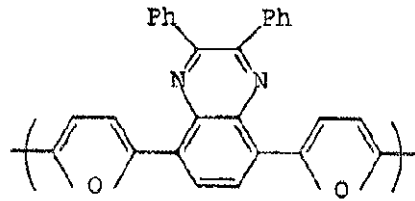
20



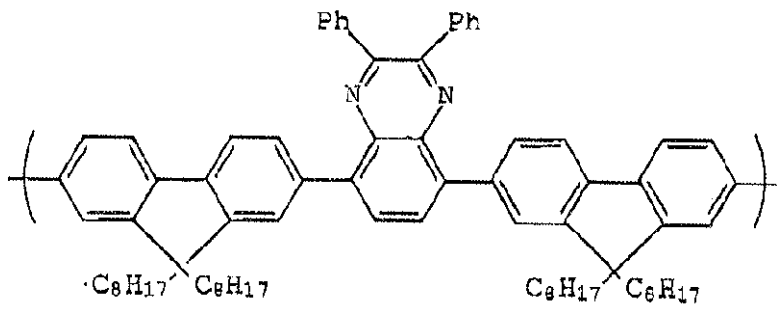
21



22



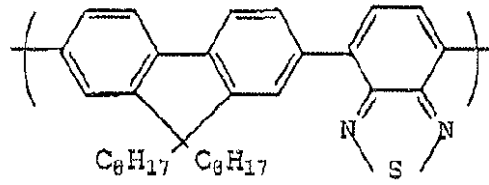
23



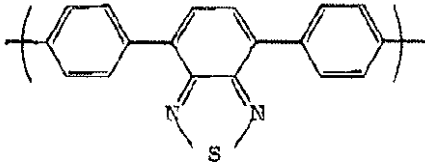
24

【 0 0 8 4 】

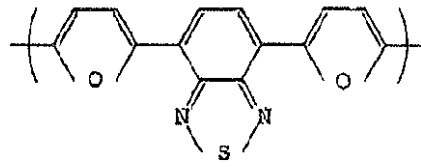
【化 1 6 - 2】



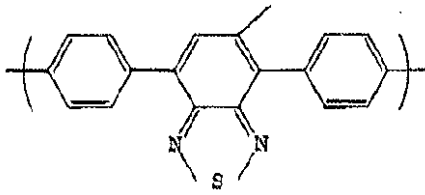
25



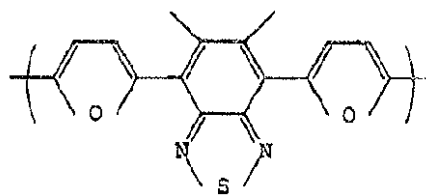
26



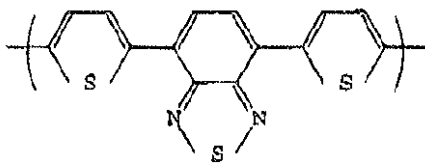
27



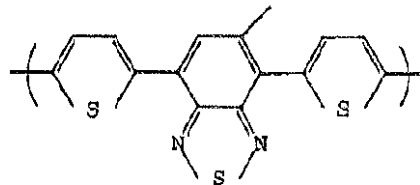
28



29



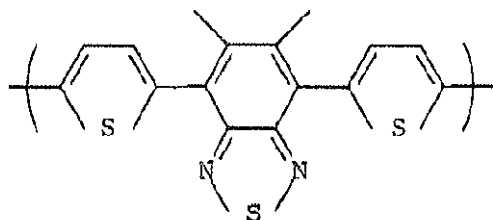
30



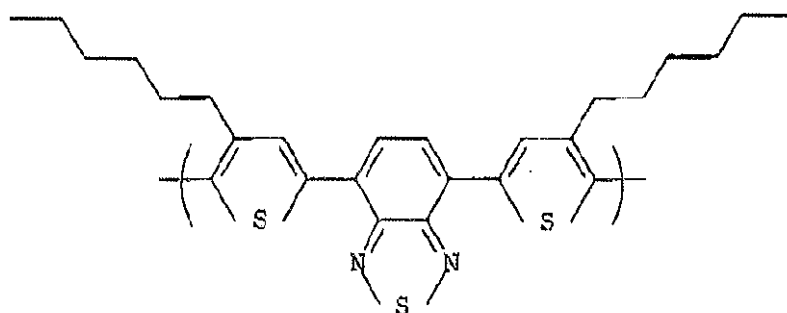
31

【 0 0 8 5 】

【化 16 - 3】



32



33

【0086】

電子発光コポリマーは、例えば、WO00/55927及びUS6353083に開示されるような電子発光領域及び正孔輸送領域と電子輸送領域の少なくとも1つを含むことができる。正孔輸送領域と電子輸送領域の1つだけが供給されるならば、電子発光領域が正孔輸送及び電子輸送機能の他方を提供することもできる。

【0087】

このようなポリマー内の異なる領域がUS6353083にあるようにポリマー主鎖に沿って供給されるか、又はWO01/62869にあるようにポリマー主鎖からの分岐基として供給されることができる。

【0088】

これらポリマーの製造のための好ましい方法は、例えば、WO00/53656に開示されるようなスズキ重合、及び、例えば、T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153 - 1205に開示されるヤマモト重合である。これら重合技術は、共に、金属錯体触媒の金属原子がモノマーのアリール基と離脱基の間に挿入される「金属挿入」によって操作される。ヤマモト重合の場合、ニッケル錯体触媒が使用され、スズキ重合の場合パラジウム錯体触媒が使用される。

【0089】

例えば、ヤマモト重合による直鎖ポリマーの合成においては、2つの反応性ハロゲン基を有するモノマーが使用される。同様に、スズキ重合の方法によれば、少なくとも1つの反応性基は、ボロン酸又はボロン酸エステルのようなホウ素誘導基であり、他の反応性基はハロゲンである。好ましいハロゲンは、塩素、臭素及びヨウ素であり、最も好ましくは臭素である。

【0090】

したがって、本願を通じて例示されるアリール基を含む繰返し単位及び末端基は、適切な離脱基を有するモノマーから導くことができることが理解されよう。

【0091】

スズキ重合は、位置規則性、ブロック及びランダムコポリマーを製造するために使用されることができる。特に、ホモポリマー又はランダムコポリマーは、1つの反応性基がハロゲンであり、他の反応性基がホウ素誘導基であるときに製造され得る。あるいは、第1のモノマーの両反応性基がホウ素であり、第2のモノマーの両反応性基がハロゲンであるとき、ブロック又は位置規則性、特に、ABコポリマーが製造され得る。

【0092】

ハロゲン化物の代替としては、金属挿入に参加することができる他の離脱基は、トシレート、メシレート、フェニルスルホネート及びトリフレートを含む。

【0093】

単一ポリマー又は複数のポリマーは層5を形成するために溶液から堆積させ得る。ポリアリーレン、特にポリフルオレンのための適切な溶媒は、トルエン及びキシレンのようなモノ-又はポリ-アルキルベンゼンを含む。特に好ましい溶液堆積技術は、スピコート及びインクジェット印刷である。

【0094】

スピコートは、電子発光材料のパターニングが不必要である、例えば、照明用途又は単純なモノクロ区域ディスプレイのようなデバイスに特に適している。

【0095】

インクジェット印刷は、高度情報含有ディスプレイ、特に、フルカラーディスプレイのために特に適している。OLEDのインクジェット印刷は、例えば、EP0880303に記載されている。

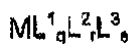
【0096】

デバイスの複数層が溶液処理によって形成されるとき、当業者は、例えば、次の層の堆積の前に前の層を架橋すること又は第1の層が形成される材料が第2の層の堆積に使用される溶媒に溶解しないように隣接する層の材料を選択することによって隣接する層の相互混入を防ぐ技術を認識するであろう。

【0097】

好ましい燐光性金属錯体は一般式(34)の任意に置換される錯体を含む。

【化17】



(34)

Mは金属であり、 L^1 、 L^2 及び L^3 のそれぞれは配位基であり、qは整数であり、r及びsはそれぞれ独立して0又は整数であり、 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ の総計はM上で有効な配位部位の数であり、aは L^1 上の配位部位の数、bは L^2 上の配位部位の数であり、cは L^3 上の配位部位の数である。

【0098】

重元素Mは、急速な相互システム架橋を可能にする強いスピン軌道のカップリング及び3重項(燐光)からの発光を誘引する。適切な重金属Mは、

セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロジウム、ツリウム、エルビウム及びネオジウムなどのランタニド金属、並びに

d-ブロック金属、特に第2周期及び3周期(rows)のもの、すなわち、元素39ないし48及び72ないし80、特に、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金を含む。

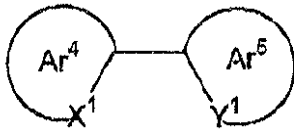
f-ブロック金属の適切な配位基は、カルボン酸、1,3-ジケトネート、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノール及びイミノアシル基を含むシッフ塩基のような酸素又は窒素ドナー系を含む。公知のように、発光ランタニド金属錯体は、金属イオンの第1の励起

状態より高い3重項励起エネルギーレベルを有する感光基を必要とする。発光は金属の f - f 遷移からであり、したがって発光色は金属の選択によって決まる。鋭い発光は通常狭く、ディスプレイ用途に有用な純度の高い色の発光となる。

【0099】

d - ブロック金属は、ポルフィリン又は一般式(35)の2座リガンドのような炭素又は窒素ドナーを有する有機金属錯体を形成する。

【化18】



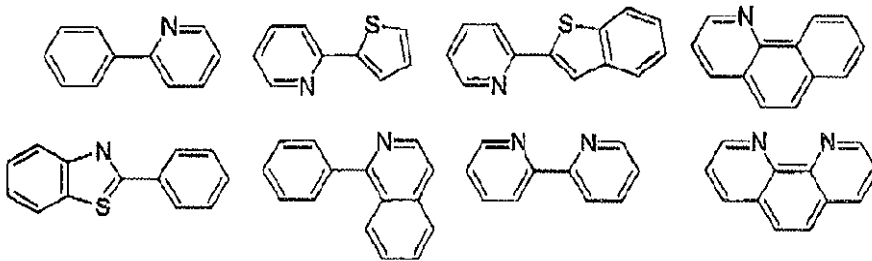
(35)

Ar⁴ 及び Ar⁵ は同じか異なり、任意に置換されたアリール又はヘテロアリールから独立して選択される。X¹ 及び Y¹ は同じか異なり、炭素又は窒素から独立して選択され、Ar⁴ 及び Ar⁵ は互いに縮合され得る。X¹ が炭素であり、Y¹ が窒素であるリガンドは特に好ましい。

【0100】

2座リガンドの例は下記に示されている。

【化19】



【0101】

各 Ar⁴ 及び Ar⁵ は1又は2以上の置換基を有することができる。特に好ましい置換基としては、WO02/45466、WO02/44189、US2002-117662 及び US2002-182441 に開示されるような錯体の発光を青色シフトするために使用され得るフッ素又はトリフルオロメチル、JP2002-324679 に開示されるようなアルキル又はアルコキシ基、WO02/81448 に開示されるような発光材料として使用されるとき錯体への正孔の輸送を促進するために使用され得るカルバゾール、WO02/68435 及び EP1245659 に開示されるようにリガンドを他の基の付着のために機能化させる働きをすることができる臭素、塩素又はヨウ素、及び WO02/66552 に開示されるような金属錯体の溶液処理性を得る又は高めるために使用され得る dendron が挙げられる。金属錯体の溶解性を改良するための置換基の存在は、金属錯体及び本発明の可溶性ホストポリマーの組成物の溶液処理性を容易にするために特に望ましい。この組成物はホスト材料及びドープ材の混合物であることができ、又は、下記に示すように置換された金属錯体はホスト材料に化学的に結合されることができる。

【0102】

d - ブロック元素と共に使用されるのに適した他のリガンドとしては、ジケトネート、特にアセチルアセトン(acac)、それぞれ置換され得るトリアリールホスフィン及びピリジンが挙げられる。

【0103】

主族金属錯体はリガンドに基づいた又は電荷移送発光を示す。これら錯体においては、発光色は金属だけでなくリガンドの選択によって決まる。

【0104】

ホスト材料及び金属錯体は物理的混合物の形で合わされ得る。あるいは、金属錯体はホスト材料に化学的に結合することができる。ポリマーホスト材料の場合、金属錯体はポリマー主鎖に結合する置換基として化学的に結合され、例えば、EP1245659、WO02/31896、WO03/18653及びWO03/22908に開示されるようにポリマー主鎖の繰返し単位として組み込まれるか、又はポリマーの末端基として供給されることができる。

【0105】

本発明の実施態様は蛍光発光体のホスト材料として使用され得る。蛍光性の低分子量金属錯体の広い範囲が本発明に使用され得る。好ましい例は、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムである。2価又は3価金属の適切なリガンドは、例えば、酸素-窒素又は酸素-酸素供与原子、通常、置換基酸素原子と共に環窒素原子、又は置換基酸素原子と共に置換基の窒素原子若しくは酸素原子を有するオキシノイド、例えば、8-ヒドロキシキノレート及びヒドロキシキノキサリノール-10-ヒドロキシベンゾ(h)キノリナト(II)、ベンザゾール(III)、シッフ塩基、アゾインドール、クロモネ誘導体、3-ヒドロキシフラボン、並びにサリチラトアミノカルボキシレート及びエステルカルボキシレートのようなカルボン酸を含む。任意の置換基は、ヘテロ芳香環上の発光色を改良することができるハロゲン、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール又はヘテロアリールが挙げられる。

【0106】

本発明の実施態様によれば、公知のアリールアミンと比較して、追加の結合が分岐アリール基と主鎖アリール基の間に組み込まれる。得られる構造は、従来のアリールアミンと比較して広い範囲の利点を有する。理論に拘束されることを望むものではないが、追加の結合(Z)が構造の堅さと平坦さを増大させ、電荷輸送特性を向上させ、膜形成能力を向上させることに導く共役ポリマーの共役を増大させることが考えられる。青色発光体を生成する公知のアリールアミンと比較して、HOMO及びLUMOレベル間のバンドギャップが増大されている。さらに、HOMOエネルギーレベルの減少は正孔輸送/注入に有利であり得るのに対して、LUMOエネルギーレベルの増大は電子輸送/注入に有利であり得る。また、ホスト-発光体系のクエンチは3重項エネルギーレベルの増加及びHOMOとLUMOの間のバンドギャップの増加のため減少し得る。HOMO及びLUMOレベルの変化は電荷遮断特性も改良し得る。したがって、新規なアリールアミン単位は、燐光及び蛍光系において発光体、正孔輸送体、電子輸送体、電荷遮断剤(特に、電子遮断剤)及びホスト材料として有益であり得ることは明らかである。

【0107】

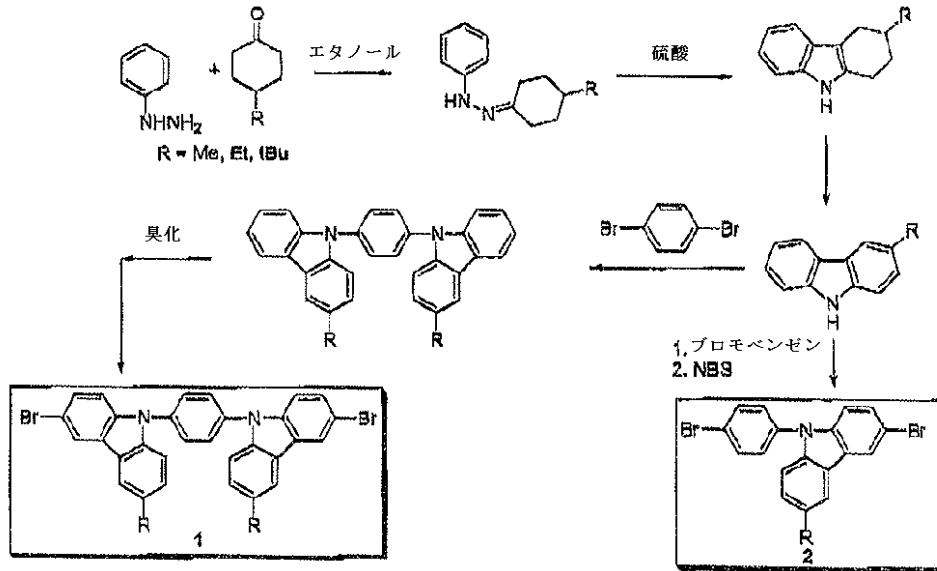
本発明は、本発明の好ましい実施態様と共に特に示され、記載されるが、特許請求の範囲で定義される本発明の範囲から逸脱しない限り形及び詳細の部分で多くの変形がなされ得ることは当業者に理解されよう。

【0108】

反応スキーム

モノマーは次の反応スキームにしたがって合成され得る。

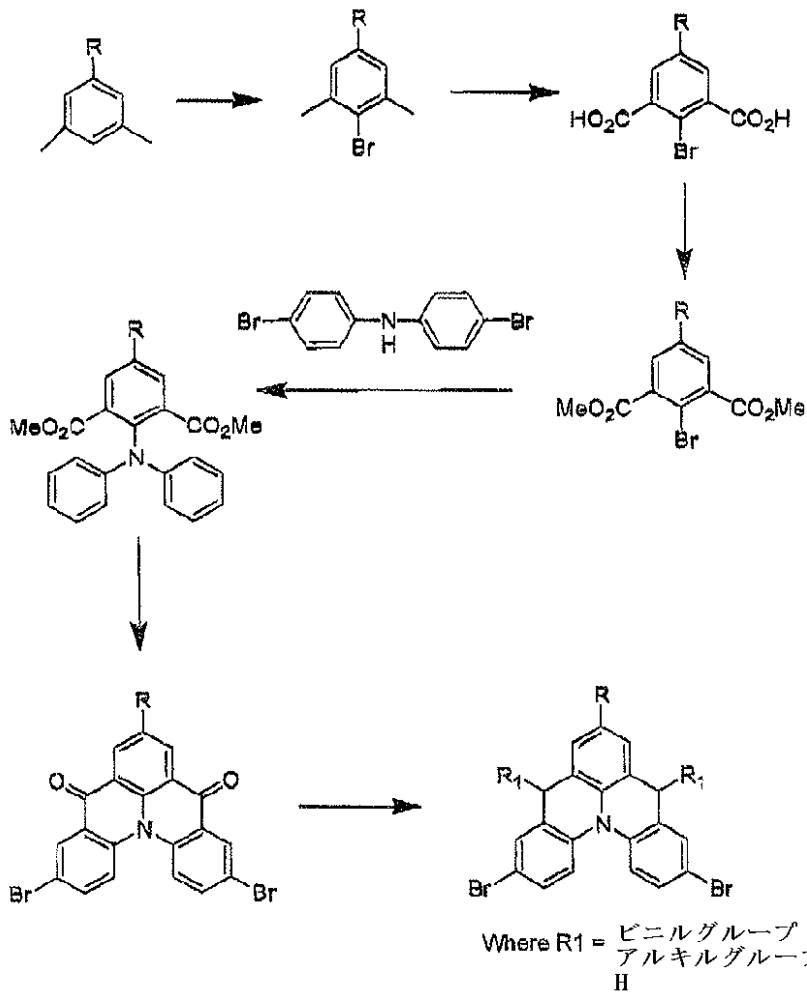
【化20】



スキーム 1

【0109】

【化21】



スキーム 2

【0110】

スキーム 2 のモノマーは J. Org. Chem. 2003, 68, 16, 6071 - 6

078に記載の方法にしたがって製造され得る。

次いで、スズキ重合を用いてこのモノマーをポリマーに組み込むことができる。

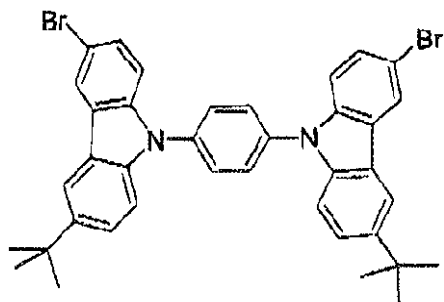
【0111】

実施例

モノマーの実施例1

下記に示される本発明のモノマー1がスキーム1にしたがって合成された。

【化22】



モノマー1

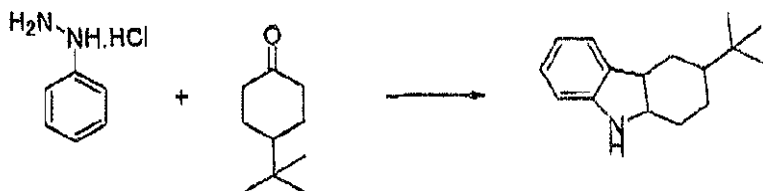
【0112】

モノマー1が下記で示される4段階プロセスで合成された。

【0113】

段階1

【化23】



【0114】

フェニルヒドラジン塩酸塩(30g, 0.28mol)、tert-ブチルシクロヘキサノン(42.79g, 0.28mol)及び酢酸(600mL)が、窒素ライン及びコンデンサーを備えた丸底フラスコに加えられた。試薬は室温で30分間攪拌され、30℃まで温められた。20分後、35℃まで加熱され、この温度で保持された。30分後、40℃まで加熱され6時間保持された後、70℃に一晩温められた。反応混合物は室温まで冷却され、トルエンが加えられた。有機相が水、NaHCO₃及び最後に水で洗浄された。溶媒は蒸発され、生成物がヘキサンから再結晶され、目的の材料24.29g(約55%収率)を生成した。

【0115】

段階2

【化24】



【0116】

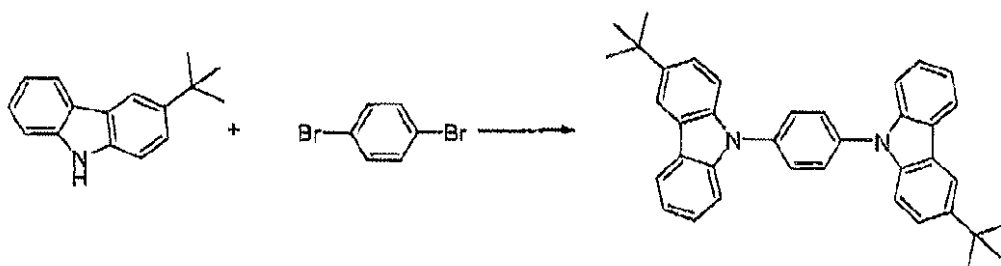
オーバーヘッド攪拌器、窒素バブラー及び還流コンデンサーを備えた2Lフラスコがテトラヒドロブチルカルボナート(79g, 0.34mol)、10%Pd/C(11.1g, 0.004mol)及びトリメチルベンゼンで充填された。反応混合物は(180~19

0) で 30 時間加熱還流され、室温まで冷却された。冷却によって、反応混合物が晶出された。結晶化溶液はトルエンで希釈され、B u c h n e rを通してろ過された。溶液は紙フィルターにより数回ろ過され、1 L のヘキサンが加えられた。形成された無色の固体をろ過し、生成物 58.98 g を得た (純度 99.7% (95% 収率))。

【0117】

段階 3

【化 25】



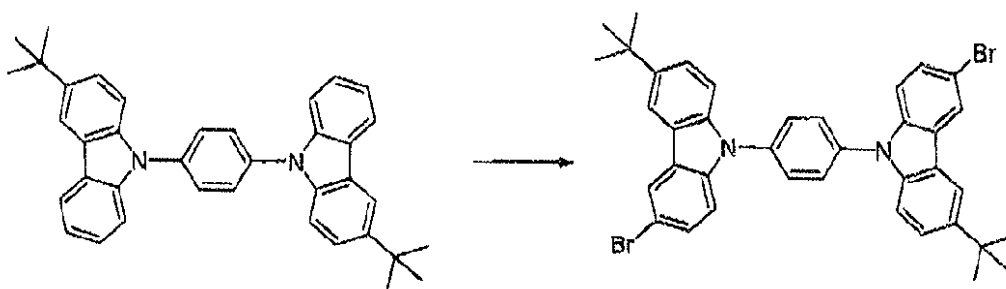
【0118】

500 mL のフラスコが、タート - ブチルカルバゾール (10 g, 0.045 モル)、ジプロモベンゼン (4.95 g, 0.021 モル)、酢酸パラジウム (101 mg, 1 モル%) 及びトルエン (100 mL) で充満され、窒素で 0.5 h 脱ガスされた。次いで、タート - ブチルトリフェニルホスフィン (4.6 mL, 5 モル%) が加えられ、溶液は攪拌された。30 分後、炭酸カリウム (19 g, 0.084 モル) が加えられ、反応物は 4 日間、130 °C まで加熱された。反応物は室温まで冷却され、水で抽出された。有機相が乾燥され ($MgSO_4$)、真空中で蒸発された。トルエン / アセトニトリルからの再結晶により目的材料 9.31 g を得た (収率 85%)。

【0119】

段階 4

【化 26】



【0120】

ジクロロメタン (350 mL) 中の段階 3 で製造された材料 (20 g, 0.48 mol) の冷却 (フラスコ内温度 -5 °C) された溶液に、ヨウ素 (触媒量) が加えられ、N - ブロモサクシニイミド (13.73 g, 0.077 モル) が滴下された。NBS の添加中反応温度は 15 °C 未満に保持された。反応混合物は水で抽出された。有機相が分離され、乾燥され ($MgSO_4$) 及び乾燥するまで蒸発されて茶色の固体を得た。トルエン / IPA (1 L / 200 mL) からの再結晶によりモノマー 1 が 19.6 g 得られた (75% 収率)。

【0121】

モデリング (Modelling)

市販されているモデリングパッケージを使用して、モノマー 1 が調査された。モノマー 1 の HOMO、LUMO 及び Eg を得るために計算がなされた。さらに、相対的な値を決めるために同じモデリングパッケージを使用して F8 及び F8 - TFB コポリマーの計算がなされた。この点に関して、モデリング値は本質的に概略であるが、3 つのポリマーの相対的な値は、公知の材料に比較して新規のモノマー / ポリマーのエネルギーレベル構造

の良好な尺度となることに留意されたい。

【0122】

モノマーから4量体まで計算がなされ、長鎖のポリマーの結果を得るため無限大の鎖長さを外挿した。真空中で隔離された分子の構造を計算するため全ての計算はAM1を使用して行い、次いで、分子の軌道及びエネルギーを計算するために同じ系についてZindo計算がなされた(N/2占有及びN/2非占有状態を使用、N = 電子の数)。

1) AmpacプログラムパッケージのAM1

Ampac 5.0 ユーザーズマニュアル, C1994 Semichem, 7128 Summit, Shawnee, KS 66216

2) Gaussian SoftwareからのZINDO

Gaussian 98, Revision A.9

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudlin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

HOMO、LUMO及びEgの結果は、ポリマーの推定値として下記の表にまとめられている。

【0123】

【表1】

	HOMO(ext)	LUMO(ext)	Eg(ext)
F8	-8.94	-0.61	3.41

【0124】

モノマー1のHOMOレベルは、F8のそれよりはるかに深いことが分かる。したがって、モノマー1は正孔遮断剤として機能することが期待される。モノマー1のLUMOは、F8-TFBのそれよりはるかに浅い。したがって、モノマー1は電子遮断剤として機能することが期待される。モノマー1のエネルギーギャップは、F8及びF8-TFBのそれより高い。したがって、より青い発光をする。

【0125】

モデリングの結果は、モノマー1の最も安定な組織はNからカルバゾール基への結合及びNからフェニル環への結合が全て同じ平面にある場合、すなわち、NがSp²結合のときであることを示している。

【0126】

モデリングは、モノマー1から導かれたホモポリマーにおいては、HOMOはポリマー鎖の主鎖に沿って伸びており、LUMOが隣接するカルバゾール単位(水素上ではない)に限定されていることを示している。

【0127】

主鎖のN原子は“LUMO”の遮断として機能する。LUMOは、モノマーが接続される2つの結合されたカルバゾール単位（これは、カルバゾール単位間のフェニル環より低いエネルギー部位である）上に最も完全に伸びることができることがわかっている。より低いLUMOレベルを達成するため、すなわち電子注入が容易になるように、電子波動関数は、例えば、モノマー単位のどちらかの側へのF8（又は、本明細書で概述したような他の類似の基）の添加によって、閉じ込められないかあまり制限されない必要がある。

【0128】

HOMOレベルはN原子上で最も強い。2つの隣接するNの最大の間隔は2つのベンゼン環だけの最大値であるので、それはN原子間の主鎖に沿って伸びる。モノマー1の中央のフェニルをF8単位（又は、本明細書で概述した他の類似の基）で置換することによって、この材料のイオン化ポテンシャルを減らすように働く。

【0129】

モノマー1から導かれた繰返し単位を含むポリマーのモデリングの結果は、F8又はF8-TFBコポリマーよりはるかに青いことを示している。この繰返し単位は非常に深いHOMO及び非常に浅いLUMOを有し、電子、正孔及び/又は励起子の遮断のための中間層材料として使用され得る。すなわち、本発明の実施態様は、アノード及び/又はカソードと発光層の間の分離された層に提供され得る。さらに、三重項発光体のホスト材料としても有用であり得る。

【0130】

ポリマーの実施例1

65% F8、30% DPF及び5%モノマー1を有するコポリマー（ポリマー1）がWO00/53656に開示される方法のスズキ重合によって形成された。

【0131】

ポリマー1のHOMO及びLUMOは、循環の電解電量計を使用して測定された。

HOMOレベルは非常に深い（F8に類似）：5.52 eV

LUMOレベルは浅い（F8に類似）：2.13 eV

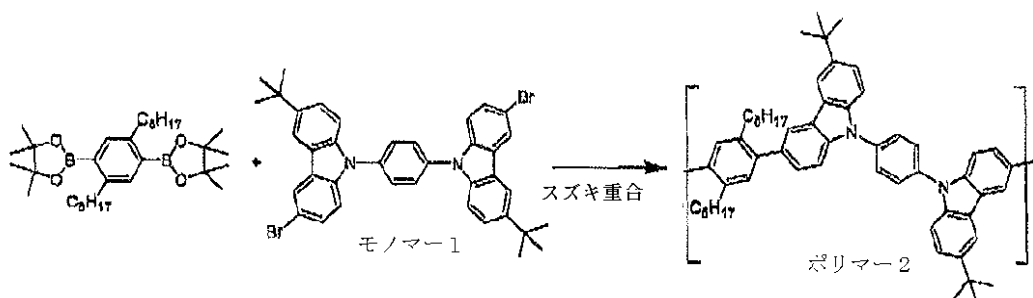
F8との類似は、測定されたHOMO及びLUMOレベルはモノマー1よりF8のためであることを示唆している。

【0132】

ポリマーの実施例2

2,5-ジオクチルベンゼン及びモノマー1から導かれた繰返し単位のABコポリマー（ポリマー2）は、WO00/53656に記載された方法のスズキ重合によって製造され、下記の反応スキームによって、57000ダルトンの平均分子量（Mw）を有するポリマーが得られた。

【化27】



【0133】

デバイスの実施例（蛍光性デバイス）

デバイスは、下記のプロセスによって形成された。

【0134】

Baytron P（登録商標）としてHC Starck of Leverkusen, Germanyから市販されているポリ（エチレンジオキシチオフェン）/ポリ（

スチレンスルホネート) (PEDT/PSS) を、スピコートによって、ガラス基板 (Applied Films, Colorado, USA から市販されている) に支持されたインジウム錫酸化物アノード上に堆積させた。本発明のポリマー 1 を、キシレン溶液からスピコートによって PEDT/PSS 層の上に約 65 nm の厚さまで堆積させた。半導体ポリマー上のバリウムの第 1 層を約 10 nm の厚さまで蒸発し、アルミニウムバリウムの第 2 層を約 100 nm の厚さまで蒸発することにより、Ba/Al カソードがポリマー 1 上に形成された。最後に、デバイスの上に置かれたゲッターを含む金属封入を使用してデバイスは密封され、気密封入を形成するために基板の上に接着された。

【0135】

ポリマー 1 の堆積前に、F8-TFB (図示しない) の正孔輸送層をキシレン溶液からスピコートにより約 10 nm の厚さまで PEDT/PSS 層上に堆積させ、ポリマー 1 の堆積前に 1 時間 180 ° に加熱することを除き、第 2 のデバイスを上記と同様に調製した。F8 の PL 発光に基づいて、デバイスの発光は中間層からの F8 及び TFB 発光の結合と思われる、モノマー 1 から導かれる本発明の繰返し単位のバンドギャップは F8 より高いことを示している。

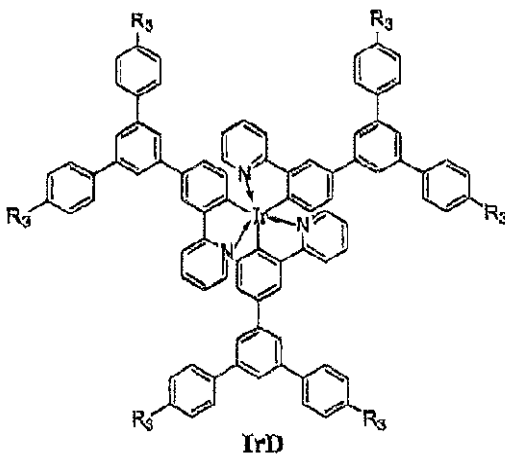
【0136】

蛍光性ホスト材料の実施例

IrD (下記に図示される) 7.5% がドープされた、ポリマー 2 のトルエン中の 1% 溶液が WO02/66552 に開示されるように、Spectrasil ガラス上にスピコートされ、60 nm の膜を得た。比較例として、IrD が 10% ドープされた CBP の膜がスピコートされた。蛍光性量子収量 (PLQY) 測定 (下記の表を参照) からわかるように、緑色蛍光のクエンチは発生しなかった。さらに、1931 Commission Internationale de L'Éclairage, 色調座標 (CIE) に基づいて、発光色の变化は観察されなかった。したがって、電子蛍光発光デバイスのホスト材料としての本発明のポリマーの効果を示した。

【0137】

【化 28】



【表 2】

	Host	IrD	PLQY	CIE _x	CIE _y
比較例	CBP	10%	77%	0.33	0.59
実施例 1	ポリマー 2	7.5%	72%	0.3	0.59

【図面の簡単な説明】

【0138】

【図 1】本発明の実施態様の有機発光デバイスを示す。

【符号の説明】

【0139】

- 1 基板
- 2 アノード
- 3 電子発光層
- 4 カソード