

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-116599

(P2014-116599A)

(43) 公開日 平成26年6月26日(2014.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C08G 77/60 (2006.01)	H05B 33/14 A	4J246
C09K 11/06 (2006.01)	C08G 77/60	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2013-236487 (P2013-236487)	(71) 出願人	502141050
(22) 出願日	平成25年11月15日 (2013.11.15)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(31) 優先権主張番号	PCT/CN2012/084766		エルシー
(32) 優先日	平成24年11月16日 (2012.11.16)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(33) 優先権主張国	世界知的所有権機関(WO)		, ミッドランド, ダウ センター 204
			O
		(74) 代理人	100092783
			弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

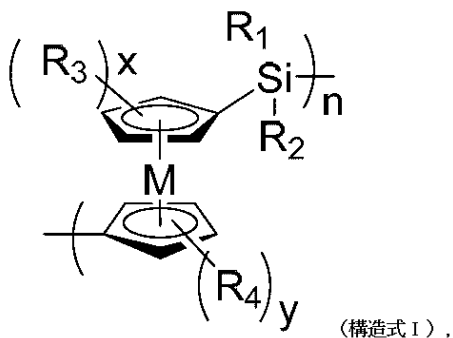
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機金属ポリマー組成物、それを調製するための方法、およびそれから製作したOLED

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機発光ダイオード(OLED)などの、フィルムおよび電子デバイスの特に正孔注入層に用いる組成物を提供する。

【解決手段】少なくとも1つのドーパントと、構造式I:



(式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され、xは、0~4であり、yは、0~4である。)から選択される少なくとも1つの単位を含むポリマーとを含む組成物。

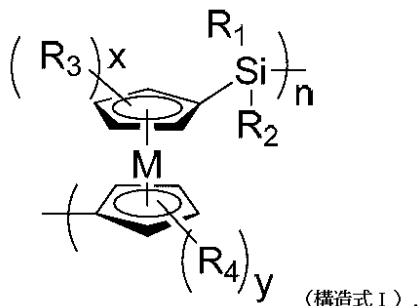
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのドーパントと、構造式 I :

【化 2 2】



10

(式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され；

R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換C₁～C₁₆アルキル；置換もしくは非置換C₆～C₁₆アリール；置換もしくは非置換C₃～C₁₆シクロアルキル；置換もしくは非置換5～7員環ヘテロシクロアルキル；1つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換C₆～C₁₆アリール；1つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した5～7員環ヘテロシクロアルキル、または1つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合したC₃～C₁₆シクロアルキル；置換もしくは非置換C₁～C₁₆シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

20

nは、1より大きい、または等しく；

xは、0～4であり；

yは、0～4である）

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーとを含む組成物。

【請求項 2】

前記ドーパントが、P型ドーパントである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

Mが、Feである、請求項 1 に記載の組成物。

30

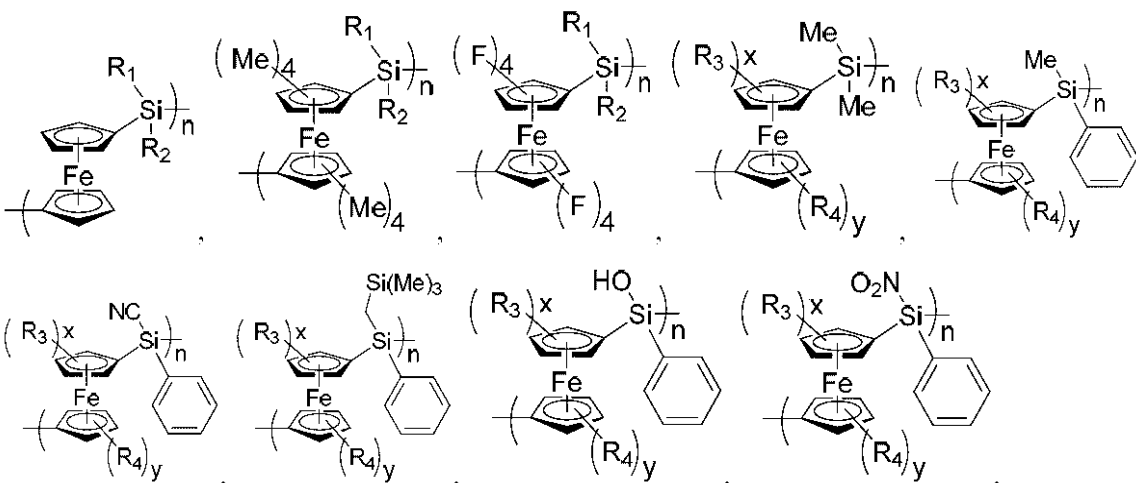
【請求項 4】

nが、1～1,000であり、xとyの両方が、ゼロである、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーが、以下の構造式：

【化 2 3】

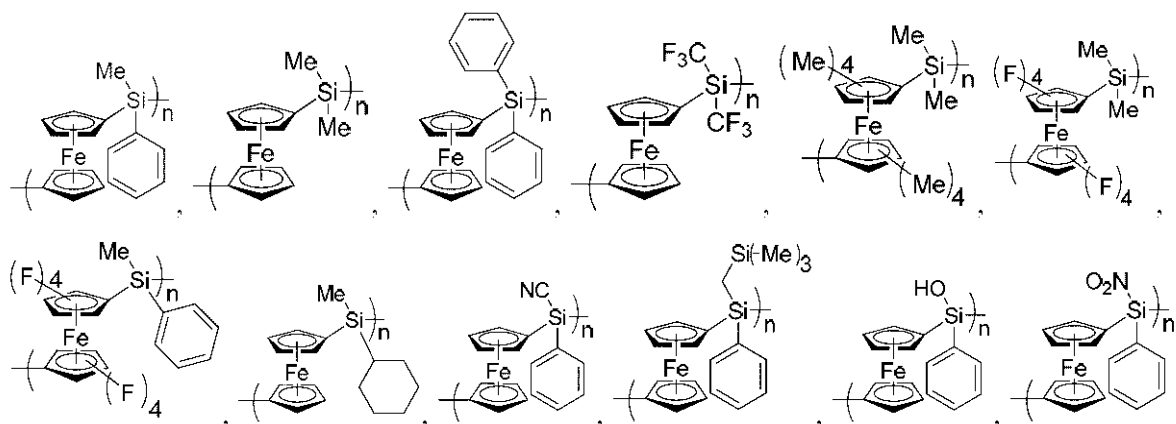


40

50

【請求項 6】

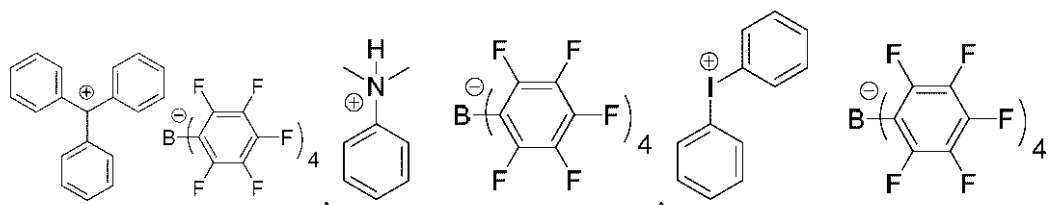
【化 2 4】



【請求項 7】

【請求項 8】

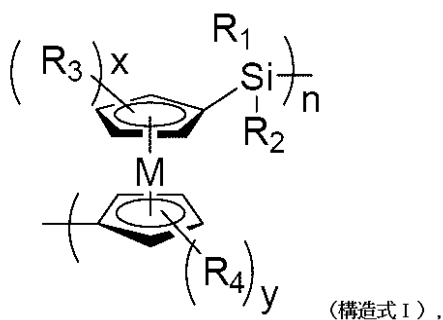
【化 2 5】



【請求項 9】

【請求項 10】

【化 2 6】



R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは

非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5～7 員環ヘテロシクロアルキル；1 つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；1 つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した 5～7 員環ヘテロシクロアルキル、または 1 つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

n は、1 より大きい、または等しく；

x は、0～4 であり；

y は、0～4 である）

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーを含む組成物 A から形成されるフィルム。

10

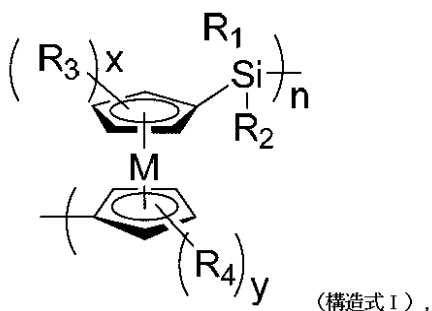
【請求項 11】

層 B が、正孔輸送層である、請求項 10 に記載のフィルム。

【請求項 12】

構造式 I：

【化 27】



20

(式中、 M は、 Fe 、 Co 、または Ni から選択され；

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5～7 員環ヘテロシクロアルキル；1 つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；1 つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した 5～7 員環ヘテロシクロアルキル、または 1 つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

30

n は、1 より大きい、または等しく；

x は、0～4 であり；

y は、0～4 である）

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーを含む組成物 A から形成される少なくとも 1 つの成分を含む電子デバイス。

40

【請求項 13】

第一の電極をさらに含む、請求項 12 に記載の電子デバイス。

【請求項 14】

第一の電極の上に配置される第二の電極をさらに含む、請求項 13 に記載の電子デバイス。

【請求項 15】

組成物 A から形成される前記少なくとも 1 つの成分が、前記第一と第二の電極の間に配置される有機層である、請求項 13 に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

50

【0001】

OLED（有機発光ダイオード）は、放射性エレクトロルミネセント層が有機化合物のフィルムであり、電流に応答して光を発する、発光ダイオード（LED）である。典型的なOLEDは、多層構造を有し、通常、インジウムスズ酸化物（ITO）陽極、および金属陰極を含む。ITO陽極と金属陰極の間には含まれるのは、いくつかの有機層であり、例えば、正孔注入層（HIL）、正孔輸送層（HTL）、発光材料層（EML）、電子輸送層（ETL）、および電子注入層（EIL）である。正孔注入を促進し、滑らかな表面を達成するために、ITO陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層（HIL）が位置することが望ましいことが多い。最も一般に使用されるHIL材料は、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリ（スチレンスルホン酸）錯体（PEDOT/PSS）である。しかし、PEDOT/PSSから製作されるOLEDは、PEDOT/PSSの高い酸性に誘導される腐食のため、短寿命である。さらに、PEDOT/PSS溶液は、水性ベースであることが多い。OLEDで使用される場合、フィルム中の微量の残留湿気は、電気回路を腐食させ、デバイス崩壊をもたらす可能性がある。したがって、OLED用途に対するHIL材料、特に非水HIL組成物が引き続き必要である。

10

【0002】

特開2008/111941Aは、エレクトロクロミックデバイスを開示しており、これは、透明電極が、電解質層を介して互いに向き合うように配置されている、支持基板上に形成される透明電極を有する対の電極構造を特徴とする。酸化または還元により発色するエレクトロクロミック着色材料が吸着される多孔質電極は、対の電極構造の少なくとも1つの透明電極上に形成され；所定の構造を有するフェロセンポリマー化合物を備える多孔質電極が、対電極構造を構成する透明電極上に形成される。

20

【0003】

CN1786010Aは、フォトクロミックフェロセンジアリーレン化合物を開示している。フェロセンジアリーレン化合物は、キャリアスイッチ（carrier switch）材料であり、OLEDデバイスの有機ルミネセント層として使用することができる。

【0004】

Leung, Chem. Mater., 20, 540-552頁（2008）は、電気化学的重合モノマーの1つの構成要素としてのフェロセンの使用および、これらのモノマーから調製されるポリマーのOLEDにおけるHILとしての使用について記載している。HILのための活性部分は、トリアリアルアミンである。

30

【0005】

電子デバイスで有用な材料を教示する参考文献には、WO2010/082924（架橋性銅フタロシアニン錯体）、WO2011/120709（二次平面単核遷移金属錯体）、WO2004/041962（ボロン酸またはボロン酸誘導体と有機または有機金属部分との架橋性複合体）、US2011/0198666（マトリックスポリマーを有するp-ドーパント（Al、BeまたはIr）、US2008/073440（Irの架橋性複合体）、WO2003/022008（金属錯体でドーブされた有機マトリックス）、US2005/0260444（金属中心に配位した大環状配位子）、およびUS2009/0212280（金属錯体n-ドーパントでドーブされた有機半導体マトリックス）が含まれる。

40

【0006】

しかし、上述のように、OLED用途に対する新しいHIL材料、特に非水HIL組成物が依然として必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2008/111941

【特許文献2】CN1786010

【特許文献3】WO2010/082924

50

【特許文献 4】WO 2 0 1 1 / 1 2 0 7 0 9
 【特許文献 5】WO 2 0 0 4 / 0 4 1 9 6 2
 【特許文献 6】US 2 0 1 1 / 0 1 9 8 6 6 6
 【特許文献 7】US 2 0 0 8 / 0 7 3 4 4 0
 【特許文献 8】WO 2 0 0 3 / 0 2 2 0 0 8
 【特許文献 9】US 2 0 0 5 / 0 2 6 0 4 4 4
 【特許文献 10】US 2 0 0 9 / 0 2 1 2 2 8 0
 【非特許文献】
 【0008】

【非特許文献 1】Leung, Chem. Mater., 20, 540-552 頁 (2008)

10

【発明の概要】

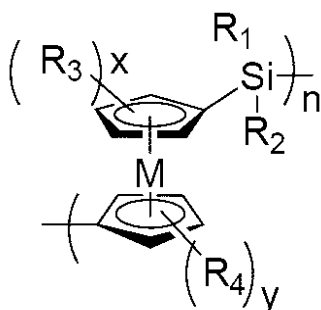
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、少なくとも 1 つのドーパントと、構造式 I :

【0010】

【化 1】



20

(構造式 I),

(式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され；

R₁、R₂、R₃ および R₄ は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリール；置換もしくは非置換 C₃ ~ C₁₆ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5 ~ 7 員環ヘテロシクロアルキル；1つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリール；1つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した 5 ~ 7 員環ヘテロシクロアルキル、または 1つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した C₃ ~ C₁₆ シクロアルキル；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

30

n は、1 より大きい、または等しく；

x は、0 ~ 4 であり；

y は、0 ~ 4 である）

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーとを含む組成物を提供する。

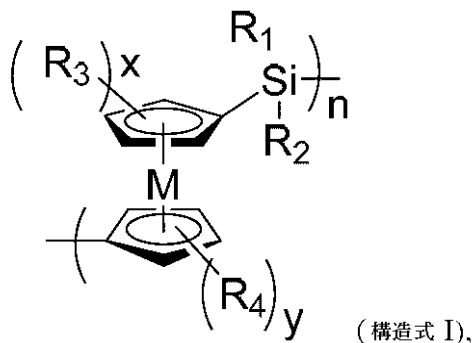
【0011】

本発明は、少なくとも 2 つの層、層 A および層 B を含むフィルムであって、層 A が、構造式 I :

40

【0012】

【化 2】



10

20

30

40

50

(式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され；
 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5～7員環ヘテロシクロアルキル；1つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；1つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した 5～7員環ヘテロシクロアルキル、または1つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

n は、1より大きい、または等しく；

x は、0～4であり；

y は、0～4である）

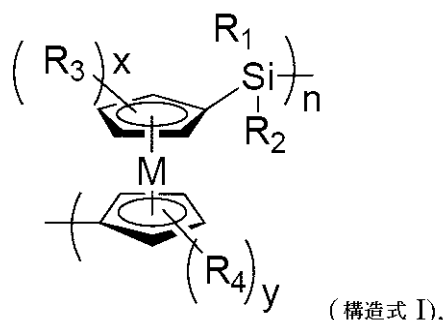
から選択される少なくとも1つの単位を含むポリマーを含む組成物Aから形成されるフィルムも提供する。

【0013】

本発明は、構造式 I：

【0014】

【化 3】



(式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され；
 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5～7員環ヘテロシクロアルキル；1つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；1つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した 5～7員環ヘテロシクロアルキル、または1つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

n は、1より大きい、または等しく；

x は、0～4であり；

y は、0～4である）

から選択される少なくとも1つの単位を含むポリマーを含む組成物Aから形成される少なくとも1つの成分を含む電子デバイスも提供する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】 $CDCl_3$ 中のポリマー性フェロセニルメチルフェニルシラン(PFMPS)の 1H NMRの図である。

【図2】支持電解質としての0.1モルテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートと共にジメチルホルムアミド(DMF)に溶解したPFMPSのサイクリックボルタンメトリー曲線である。

【図3】OLED実施例1(PFMPS)、OLED実施例2(PFMPS + 10%ドーパント)、およびOLED中の比較例(ポリチオフェン)の電流-電圧曲線である。

【図4】OLED実施例1(PFMPS)、OLED実施例2(PFMPS + 10%ドーパント)、およびOLED中の比較例(ポリチオフェン)のルミネセンス効率曲線である。

【図5】OLED実施例1(PFMPS)、OLED実施例2(PFMPS + 10%ドーパント)、およびOLED中の比較例(ポリチオフェン)のルミネセンス崩壊曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

概要

これまでに開発されたOLED用途用のHIL材料は、概して有機材料に限定されている。候補が種々の型のOLEDデバイス構造および用途の要求に合うように選択され得るHIL材料の範囲を広げるために、主鎖にフェロセンを有するポリマーがHIL材料として開発され、使用されてきた。驚くべきことに、これらのポリマーはHIL材料として有用であることが見出され、これらのポリマーをHIL材料として組み込むOLEDは良好なエレクトロルミネセント性能を示す。

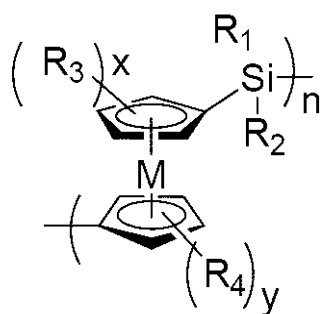
【0017】

実施形態

第一の態様で上述したように、本発明は、少なくとも1つのドーパントと、構造式I：

【0018】

【化4】



(構造式I)。

(式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され；

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換5～7員環ヘテロシクロアルキル；1つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；1つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した5～7員環ヘテロシクロアルキル、または1つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

n は、1より大きい、または等しく；

x は、0 ~ 4 であり；

y は、0 ~ 4 である）

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーとを含む組成物を提供する。

【0019】

本発明の組成物は、本明細書で記載される 2 つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0020】

一実施形態では、ドーパントは、P 型ドーパントである。

【0021】

一実施形態では、構造式 I の M は、Fe である。

10

【0022】

一実施形態では、構造式 I の n は、1 ~ 1, 000, 000、または 1 ~ 10, 000、または 1 ~ 1, 000 である。

【0023】

一実施形態では、構造式 I の x および y は、どちらもゼロである。

【0024】

一実施形態では、構造式 I の R₁、R₂、R₃ および R₄ の少なくとも 1 つの、または少なくとも 2 つの、または少なくとも 3 つの、またはすべてのハロゲンは、フッ素である。

20

【0025】

一実施形態では、組成物中のポリマー量は、組成物の重量を基準にして、1 重量パーセント（重量％）～99 重量％、または 50 重量％～99 重量％、または 70 重量％～99 重量％である。

【0026】

一実施形態では、組成物は、本質的に構造式 I のポリマーおよび P 型ドーパントからなる。

【0027】

一実施形態では、ドーパントは、有機金属化合物または有機金属塩である。

【0028】

一実施形態では、組成物中のドーパントは、少なくとも 1 つのフェニル基を含む有機金属塩である。

30

【0029】

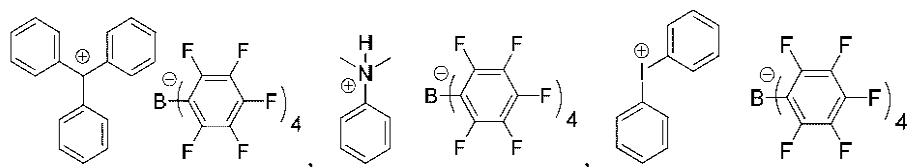
一実施形態では、ドーパントは、少なくとも 1 つのフェニル基を含む有機金属塩である。別の実施形態では、塩のアニオン成分は、ホウ素原子を含む。

【0030】

一実施形態では、有機金属塩は、以下：

【0031】

【化 5】



40

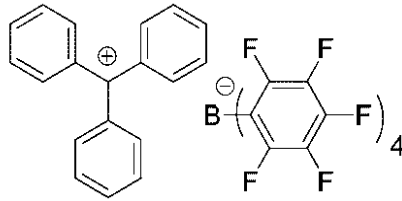
の 1 つ、またはこれらの組合せから選択される構造を有する。

【0032】

一実施形態では、有機金属塩は、構造：

【0033】

【化 6】



を有する。

【0034】

一実施形態では、組成物中のドーパント量は、組成物の重量を基準にして、1重量パーセント（重量％）～99重量％、または1重量％～50重量％、または1重量％～30重量％である。

10

【0035】

一実施形態では、どちらも組成物の重量を基準にして、組成物中のポリマー量は、70重量％～99重量％であり、組成物中のP型ドーパント量は、1重量％～30重量％である。

【0036】

本発明の組成物は、本明細書で記載される2つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0037】

本発明は、本明細書で記載される1つまたは複数の実施形態の本発明の組成物から形成される少なくとも1つの層を含むフィルムも提供する。

20

【0038】

本発明は、本明細書で記載される1つまたは複数の実施形態の本発明の組成物から形成される少なくとも1つの成分を含む電子デバイスも提供する。

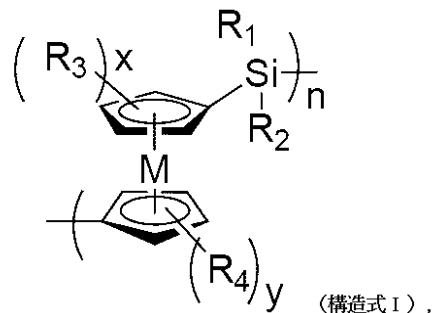
【0039】

本発明は、第二の態様で、少なくとも2つの層、AおよびBを含むフィルムであって、層Aが、構造式I：

【0040】

【化 7】

30



（式中、Mは、Fe、Co、またはNiから選択され；

40

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換5～7員環ヘテロシクロアルキル；1つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{16}$ アリール；1つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した5～7員環ヘテロシクロアルキル、または1つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した $\text{C}_3 \sim \text{C}_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

n は、1より大きい、または等しく；

x は、0～4であり；

50

y は、0 ~ 4 である)

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーを含む組成物 A から形成されるフィルムも提供する。

【0041】

本発明のフィルムは、本明細書で記載される 2 つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0042】

一実施形態では、層 B は、正孔輸送層である。

【0043】

一実施形態では、組成物 A は、組成物の重量を基準にして、構造式 I から選択される少なくとも単位を含む少なくとも 1 つのポリマーを 1 ~ 99 重量パーセント (重量%) 含む。別の実施形態では、組成物 A は、組成物の重量を基準にして、構造式 I から選択される少なくとも単位を含む少なくとも 1 つのポリマーを 50 ~ 99 重量% 含む。別の実施形態では、組成物 A は、組成物の重量を基準にして、構造式 I から選択される少なくとも単位を含む少なくとも 1 つのポリマーを 70 ~ 99 重量% 含む。

10

【0044】

一実施形態では、組成物 A のポリマーの構造式 I の M は、Fe である。

【0045】

一実施形態では、組成物 A のポリマーの構造式 I の n は、1 ~ 1,000 であり、組成物 A のポリマーの構造式 I の x と y の両方が、ゼロである。

20

【0046】

一実施形態では、層 A は、層 B と接触している。

【0047】

一実施形態では、フィルムは発光層をさらに含む。

【0048】

一実施形態では、層 A の厚さは、5 nm ~ 500 nm、または 5 nm ~ 100 nm、または 5 nm ~ 50 nm であり、層 B の厚さは、5 nm ~ 500 nm、または 5 nm ~ 100 nm、または 5 nm ~ 50 nm である。

【0049】

一実施形態では、組成物 A は、P 型ドーパントをさらに含む。別の実施形態では、ドーパントは、有機金属化合物または有機金属塩である。

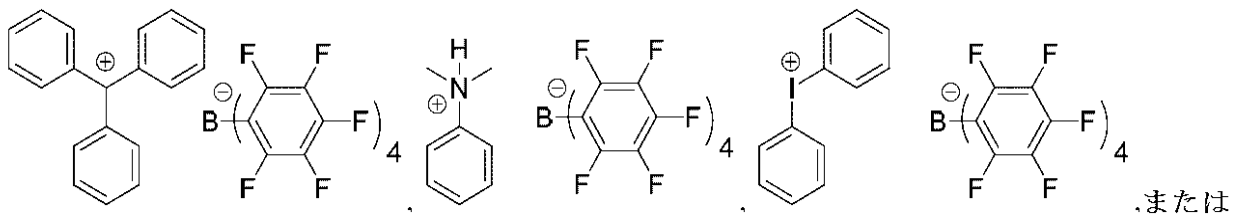
30

【0050】

一実施形態では、ドーパントは、少なくとも 1 つのフェニル基を含む有機金属塩である。別の実施形態では、塩のアニオン成分は、ホウ素原子を含む。別の実施形態では、有機金属塩は、以下の 1 つ：

【0051】

【化 8】



40

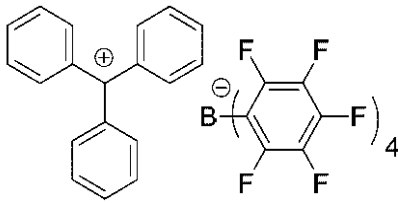
これらの組合せから選択される構造を有する。

【0052】

一実施形態では、有機金属塩は、構造：

【0053】

【化 9】



を有する。

【0054】

一実施形態では、組成物 A 中のドーパント量は、組成物の重量を基準にして、1 重量パーセント（重量％）～99 重量％、または 1 重量％～50 重量％、または 1 重量％～30 重量％である。

【0055】

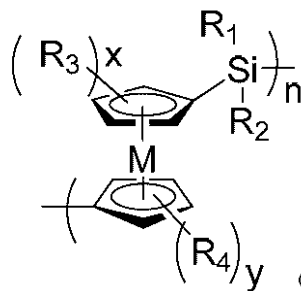
本発明のフィルムは、本明細書で記載される 2 つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0056】

本発明は、第三の態様で、構造式 I：

【0057】

【化 10】



（構造式 I）。

（式中、M は、Fe、Co、または Ni から選択され；

R₁、R₂、R₃ および R₄ は、それぞれ独立に水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁～C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆～C₁₆ アリール；置換もしくは非置換 C₃～C₁₆ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5～7 員環ヘテロシクロアルキル；1 つもしくは複数のシクロアルキルと縮合した置換もしくは非置換 C₆～C₁₆ アリール；1 つまたは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した 5～7 員環ヘテロシクロアルキル、または 1 つもしくは複数の置換もしくは非置換芳香族環と縮合した C₃～C₁₆ シクロアルキル；置換もしくは非置換 C₁～C₁₆ シリル、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシから選択され；

n は、1 より大きい、または等しく；

x は、0～4 であり；

y は、0～4 である）

から選択される少なくとも 1 つの単位を含むポリマーを含む組成物 A から形成される少なくとも 1 つの成分を含む電子デバイスも提供する。

【0058】

本発明の電子デバイスは、本明細書で記載される 2 つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0059】

一実施形態では、組成物 A は、P 型ドーパントをさらに含む。別の実施形態では、ドーパントは、有機金属化合物または有機金属塩である。

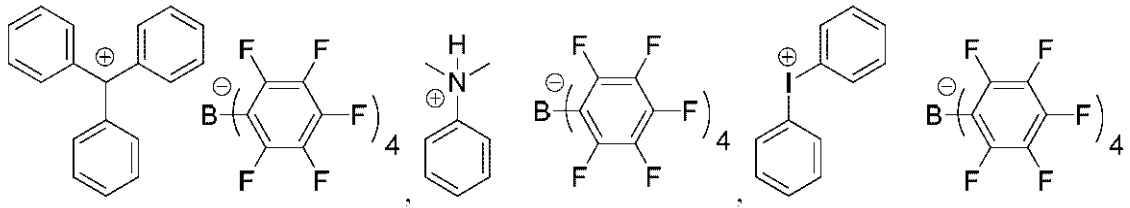
【0060】

一実施形態では、ドーパントは、少なくとも 1 つのフェニル基を含む有機金属塩である。別の実施形態では、塩のアニオン成分は、ホウ素原子を含む。別の実施形態では、有機

金属塩は、以下：

【 0 0 6 1 】

【 化 1 1 】



の 1 つ、またはそれらの組合せから選択される構造を有する。

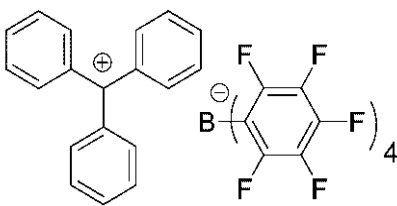
10

【 0 0 6 2 】

一実施形態では、有機金属塩は、構造：

【 0 0 6 3 】

【 化 1 2 】



20

を有する。

【 0 0 6 4 】

一実施形態では、組成物 A 中のドーパント量は、組成物の重量を基準にして、1 重量パーセント（重量％）～ 99 重量％、または 1 重量％～ 50 重量％、または 1 重量％～ 30 重量％である。

【 0 0 6 5 】

一実施形態では、組成物 A のポリマーの構造式 I の M は、Fe である。

【 0 0 6 6 】

一実施形態では、組成物 A のポリマーの構造式 I の n は、1 ～ 1,000 であり、組成物 A のポリマーの構造式 I の x と y の両方は、ゼロである。

30

【 0 0 6 7 】

一実施形態では、電子デバイスは、第一の電極をさらに含む。

【 0 0 6 8 】

一実施形態では、電子デバイスは、第一の電極の上に配置される第二の電極をさらに含む。

【 0 0 6 9 】

一実施形態では、電子デバイスは、第一の電極と第二の電極の間に配置される有機層をさらに含む。

【 0 0 7 0 】

一実施形態では、電子デバイスの、組成物 A から形成される少なくとも 1 つの成分は、有機層であり、これは、第一の電極と第二の電極の間に配置されている。

40

【 0 0 7 1 】

一実施形態では、電子デバイスは、第二の層 B をさらに含む。

【 0 0 7 2 】

一実施形態では、層 B は、正孔輸送層である。

【 0 0 7 3 】

一実施形態では、層 A は、層 B と接触している。

【 0 0 7 4 】

一実施形態では、電子デバイスは、発光層をさらに含む。

【 0 0 7 5 】

50

一実施形態では、層 A の厚さは、5 nm ~ 50 nm であり、層 B の厚さは、5 nm ~ 50 nm である。

【0076】

一実施形態では、電子デバイスは、OLED（有機発光デバイス）である。

【0077】

一実施形態では、本発明の組成物は、本明細書で記載される2つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0078】

一実施形態では、本発明のフィルムは、本明細書で記載される2つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

10

【0079】

一実施形態では、本発明の電子デバイスは、本明細書で記載される2つ以上の実施形態の組合せを含むことができる。

【0080】

構造式 I を含むポリマー

以下の実施形態は、上で述べた本発明の3つすべての態様に適用される。

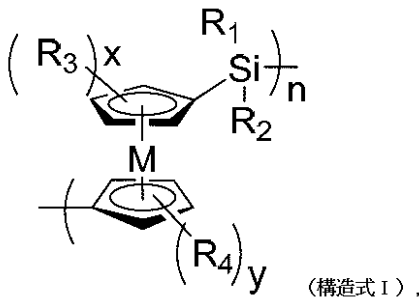
【0081】

構造式 I :

【0082】

【化13】

20



から選択される少なくとも1つの単位を含むポリマーで、式中、M、R₁、R₂、R₃、R₄ および R₅、n、x および y は、上で定義された通りである（「発明の概要」参照）

30

【0083】

ポリマーは、本明細書で記載される2つ以上の実施形態を含むことができる。

【0084】

一実施形態では、構造式 I の R₁ は、以下：水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリール；置換もしくは非置換 C₃ ~ C₁₆ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5 ~ 7 員環ヘテロシクロアルキル；またはヒドロキシの1つである。別の実施形態では、構造式 I の R₁ は、以下：水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリールの1つである。

40

【0085】

一実施形態では、構造式 I の R₂ は、以下：水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリール；置換もしくは非置換 C₃ ~ C₁₆ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5 ~ 7 員環ヘテロシクロアルキル；またはヒドロキシの1つである。別の実施形態では、構造式 I の R₂ は、以下：水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリールの1つである。

【0086】

一実施形態では、構造式 I の R₃ は、以下：水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 C₁ ~ C₁₆ アルキル；置換もしくは非置換 C₆ ~ C₁₆ アリール；置換もしくは非

50

置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5 ～ 7 員環ヘテロシクロアルキル；またはヒドロキシの 1 つである。別の実施形態では、構造式 I の R_3 は、以下：水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリールの 1 つである。

【0087】

一実施形態では、構造式 I の R_4 は、以下：水素；重水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリール；置換もしくは非置換 $C_3 \sim C_{16}$ シクロアルキル；置換もしくは非置換 5 ～ 7 員環ヘテロシクロアルキル；またはヒドロキシの 1 つである。別の実施形態では、構造式 I の R_4 は、以下：水素；ハロゲン；置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル；置換もしくは非置換 $C_6 \sim C_{16}$ アリールの 1 つである。

10

【0088】

一実施形態では、 n は、1 ～ 1,000,000、さらに 1 ～ 100,000、さらに 1 ～ 10,000、さらに 1 ～ 1,000 である。

【0089】

一実施形態では、 x は、0、または 1、または 2、または 3、または 4 である。

【0090】

一実施形態では、 x は、0 である。

【0091】

一実施形態では、 y は、0、または 1、または 2、または 3、または 4 である。

20

【0092】

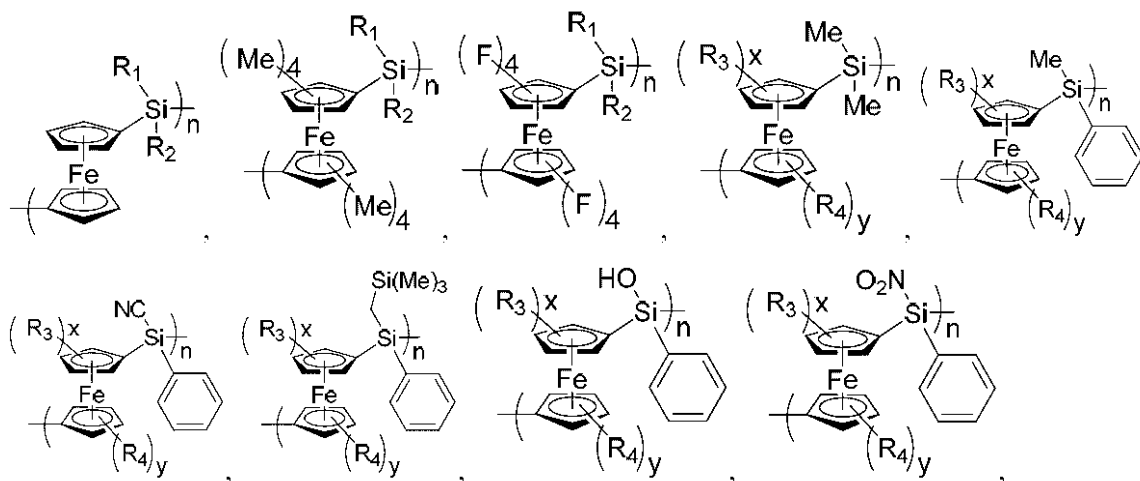
一実施形態では、 y は、0 である。

【0093】

一実施形態では、ポリマーは、以下の式：

【0094】

【化14】



30

から選択される少なくとも 1 つの単位、またはそれらの組合せを含み、式中、Me は、メチルであり、 M 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 x 、 y および n は、前に述べた通りである。

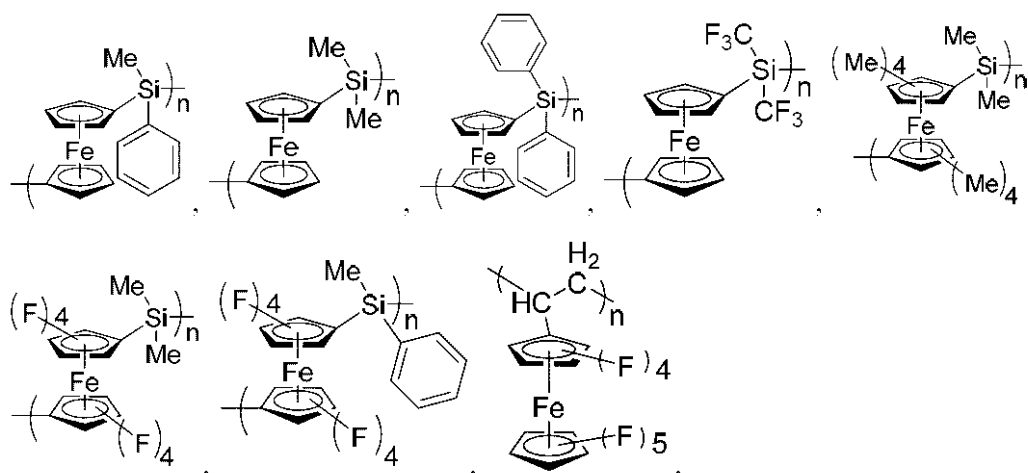
40

【0095】

一実施形態では、ポリマーは、以下の式：

【0096】

【化 1 7】



10

から選択される少なくとも1つの構造、またはそれらの組合せを含み、式中、Meは、メチルであり、nは、1～1,000、さらに1～100、さらに1～10、さらに1～1,000である。

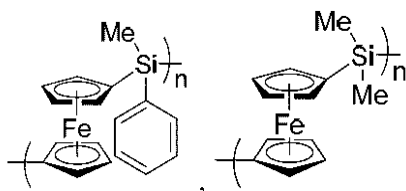
【0101】

一実施形態では、ポリマーは、以下の構造

【0102】

20

【化 1 8】



のうちの少なくとも1つ、またはそれらの組合せを含み、式中、Meは、メチルであり、nは、1より大きい、もしくは等しく、さらに1～1,000、さらに1～100、さらに1～10、さらに1～1,000である。

30

【0103】

一実施形態では、Mは、好ましくはFeであり、nは、好ましくは1～1,000であり、xおよびyは、好ましくはどちらもゼロである。

【0104】

「ヘテロシクロアルキル」、および類似の用語は、シクロアルキル骨格原子のための少なくとも1つのヘテロ原子、および残りのシクロアルキル骨格原子のための炭素原子（複数可）を含むシクロアルキルを意味する。ヘテロ原子は、例えば、B、N、O、S、P（=O）、SiおよびPを含む。

【0105】

「ヘテロアリール」、および類似の用語は、アリール骨格原子のための少なくとも1つのヘテロ原子、および残りのアリール骨格原子のための炭素原子（複数可）を含むアリール基を意味する。ヘテロ原子は、例えば、B、N、O、S、P（=O）、SiおよびPを含む。

40

【0106】

置換基のいくつかの例には、以下の重水素、ハロゲン、場合によってはハロゲン置換基（複数可）を伴う（C1～C30）アルキル、（C6～C30）アリール、場合によっては（C6～C30）アリール置換基（複数可）を伴う（C3～C30）ヘテロアリール、例えば、B、N、O、S、P（=O）、SiおよびPから選択される1つまたは複数のヘテロ原子（複数可）を含む5～7員環ヘテロシクロアルキル、1つまたは複数の芳香族環（複数可）と縮合した5～7員環ヘテロシクロアルキル、（C3～C30）シクロアルキ

50

ル、1つまたは複数の芳香族環（複数可）と縮合した（C 6 ~ C 3 0）シクロアルキル、トリ（C 1 ~ C 3 0）アルキルシリル、ジ（C 1 ~ C 3 0）アルキル（C 6 ~ C 3 0）アリアルシリル、トリ（C 6 ~ C 3 0）アリアルシリル、アダマンチル、（C 7 ~ C 3 0）ビシクロアルキル、（C 2 ~ C 3 0）アルケニル、（C 2 ~ C 3 0）アルキニル、シアノ、カルバゾリル、 $NR_{21}R_{22}$ 、 $BR_{23}R_{24}$ 、 $PR_{25}R_{26}$ 、 $P(=O)R_{27}R_{28}$ （式中、 $R_{21} \sim R_{28}$ は、独立に（C 1 ~ C 3 0）アルキル、（C 6 ~ C 3 0）アリアルまたは（C 3 ~ C 3 0）ヘテロアリアルを表す）、（C 1 ~ C 3 0）アルキル（C 6 ~ C 3 0）アリアル、（C 1 ~ C 3 0）アルキルオキシ、（C 1 ~ C 3 0）アルキルチオ、（C 6 ~ C 3 0）アリアルオキシ、（C 6 ~ C 3 0）アリアルチオ、（C 1 ~ C 3 0）アルコキシカルボニル、（C 1 ~ C 3 0）アルキルカルボニル、（C 6 ~ C 3 0）アリアルカルボニル、（C 6 ~ C 3 0）アリアルオキシカルボニル、（C 1 ~ C 3 0）アルコキシカルボニルオキシ、（C 1 ~ C 3 0）アルキルカルボニルオキシ、（C 6 ~ C 3 0）アリアルカルボニルオキシ、（C 6 ~ C 3 0）アリアルオキシカルボニルオキシ、カルボキシル、ニトロおよびヒドロキシルが含まれ；または隣接する置換基は、環を形成するように共に結合している。

【0107】

定義

そうでないと明記されない限り、文脈から暗に示されない限り、または当技術分野で習慣的でない限り、すべての部および百分率は、重量基準である。米国特許実務の目的のため、任意の参照特許、特許出願または出版物の内容は、特に合成技法、定義（この開示で特に提供される任意の定義と矛盾しない程度に）、および当技術分野の一般知識の開示に関して、参照によりその全体が組み込まれる（または、その同等の米国版は、参照によりそのように組み込まれる）。

【0108】

「ポリマー」、および類似の用語は、同じ型でも異なる型でもモノマーを重合することにより調製される化合物を意味する。したがって、一般的な用語ポリマーは、用語ホモポリマー（微量の不純物が、ポリマー構造に、およびバルクポリマー内に取り込まれ得ることを理解の上で、1つの型のモノマーのみから調製されるポリマーを指すために使用される）、および以下で定義される用語インターポリマーを包含する。ポリマーは、ごく少量の残りの触媒残渣を含み得る。

【0109】

「インターポリマー」、および類似の用語は、少なくとも2つの異なる型のモノマーを重合することにより調製されるポリマーを意味する。したがって、一般的な用語インターポリマーは、コポリマー（2つの異なる型のモノマーから調製されるポリマーを指すために使用される）、および2つ以上の異なる型のモノマーから調製されるポリマーを含む。

【0110】

「含む（comprising）」、「含む（including）」、「有する（having）」、およびそれらの派生語は、同じものが特に開示されても、されなくても、任意の追加成分、ステップまたは手順の存在を除外することを意図するものではない。いかなる疑いも避けるため、用語「含む（comprising）」の使用を通して主張されるすべての組成物は、そうでないと明記されない限り、ポリマー性であろうと、そうでなからうと、任意の追加添加物、アジュバントまたは化合物を含み得る。対照的に、用語「本質的に～からなる（consisting essentially of）」は、操作性に重要でないものを除いて、任意の他の成分、ステップまたは手順を任意の引き続く列挙の範囲から除外する。用語「～からなる（consisting of）」は、具体的に描写、または列挙されない任意の成分、ステップまたは手順を除外する。

【0111】

「正孔輸送層（HTL）」、および類似の用語は、正孔を輸送する材料から作製される層を意味する。高い正孔移動度が、推奨される。HTLは、発光層により輸送される電子の通過を妨害するのを助けるために使用される。小さな電子親和力は、通常、電子を妨害

10

20

30

40

50

するために不可欠である。H T L は、隣接する E M L 層からの励起子移動を妨害するために、望ましくは、より大きな三重項を有するべきである。H T L 化合物の例には、これらに限定されないが、ジ (p - トリル) アミノフェニル] シクロヘキサン (T P A C) 、 N , N - ジフェニル - N , N - ビス (3 - メチルフェニル) - 1 , 1 - ビフェニル - 4 , 4 - ジアミン (T P D) 、 および N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス (1 - ナフチル) - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミン (N P B) が含まれる。

【 0 1 1 2 】

「発光層」、および類似の用語は、ホストおよびドーパントからなる層を意味する。ホスト材料は、双極性または単極性とすることができ、単独で、または2つ以上のホスト材料の組合せで使うことができる。ホスト材料の光電気特性は、どの型のドーパント (10
燐光性または蛍光性) が使用されるかで異なり得る。蛍光性ドーパントでは、補助ホスト材料は、ドーパントへの良好な F o e s t e r 輸送を誘導するために、ドーパントの吸着とホストの放出の間に良好なスペクトルオーバーラップを有するべきである。燐光性ドーパントでは、補助ホスト材料は、ドーパントの三重項を限定するために、高い三重項エネルギーを有するべきである。

【 0 1 1 3 】

「ドーパント」、および類似の用語は、添加剤として有機層に添加される場合、有機電子デバイスの有機層の導電率を増加させる電子受容体または供与体を指す。有機半導体は、その電気導電率に関して、ドーピングにより、同様に影響され得る。そのような有機半導体マトリックス材料は、電子供与体特性を有する化合物か、電子受容体特性を有する化 (20
合物のどちらかから構成され得る。

【 0 1 1 4 】

「P型ドーパント」、および類似の用語は、添加剤として有機層に添加される場合、有機電子デバイスの有機層の導電率を増加させる電子受容体を指す。有機半導体は、その電気導電率に関して、ドーピングにより、同様に強く影響され得る。そのような有機半導体マトリックス材料は、良好な電子供与体特性を有する化合物か、良好な電子受容体特性を有する化合物のどちらかから構成され得る。ドーピング電子供与体材料にとって、テトラシアノキノンジメタン (T C N Q) や 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロテトラシアノ - 1 , 4 - ベンゾキノンジメタン (F 4 T C N Q) などの強い電子受容体が、周知されてきた。電子輸送プロセスにより、これらは、電子供与体類似ベースの材料中にいわゆる正孔を生じる。 (30

【 0 1 1 5 】

実験

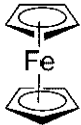
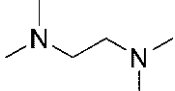
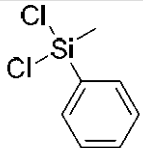
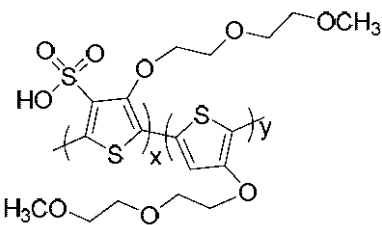
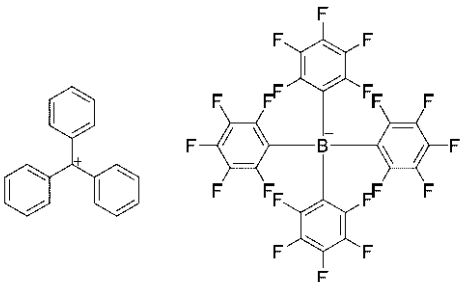
I . 材料

以下の実施例で使用された材料は、表 1 に記されている。

【 0 1 1 6 】

【表 1】

表1
実施例で使用した材料

材料名	化学構造式	供給業者
フェロセン		SCRC
n-ブチルリチウム(2.3M/ヘキサン)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$	SCRC
テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)		SCRC
ジクロロ(メチル)フェニルシラン		Aldrich, Cat.: 440116-100ML
ポリ(チオフェン3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2,5-ジイル)、スルホン化溶液、(ポリチオフェン)		Aldrich、2%/(エチレングリコールモノブチルエーテル/水(3:2))、電子グレード、Cat.:699780-25ML
ホウ酸トリフェニルメチルテトラキス-(ペンタフルオロフェニル):P-ドーパント		Acros, Cat.:382390010

SCRC = Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.

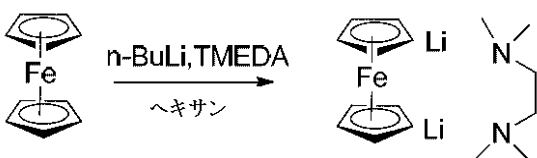
【0117】

II. ポリマー合成

フェロセニルメチルフェニルシラン (FMPS) モノマーの調製

【0118】

【化19】



【0119】

ブチルリチウム (16 mL、2.3 M) / n-ヘキサンを、フェロセン 3 g (16 mmol) を溶解したヘキサン 20 mL 中に滴下し、次に TMEDA 3 mL (20 mmol) を添加した。反応を一晚、約 16 時間続けた。次いで、N₂ 雰囲気下で、生成物をろ別し、ヘキサン 100 mL を用いた洗浄を 3 回行った。1, 1'-ジリチオフェロセン-TMEDA 錯体をそれ以上の精製をせずに次のステップで利用した。

【0120】

10

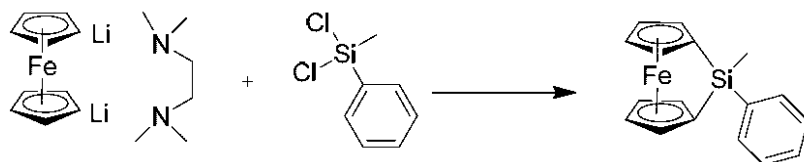
20

30

40

50

【化 2 0】



【 0 1 2 1】

ジメチルジクロロシラン (3 . 1 m L 、 0 . 0 2 6 m o l) / ヘキサン 1 0 0 m L を 1 , 1 ' - ジリチオフェロセン - T M E D A (8 . 0 g 、 0 . 0 2 5 m o l) / ヘキサン 2 0 m L のスラリー中に 1 時間かけて添加した。反応混合物を一晩還流した。ヘキサンおよび過剰のシランを真空下で除去し、真空昇華 (0 . 0 1 m m 、 1 1 0 ° C) により固形物をさらに精製して、オレンジ色の血小板 F M P S を形成した。

10

^1H NMR(CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.881(2\text{H}, \text{H-フェニル})$, $7.485(3\text{H}, \text{H-フェニル})$, $4.549-4.040(8\text{H}, \text{H-Cp})$, $0.673(3\text{H}, \text{CH}_3-)$

【 0 1 2 2】

F M P S ポリマーの重合

F M P S (1 . 0 0 g) を、真空封入した P y r e x (登録商標) 管中で 2 0 0 ° C で 1 時間加熱した。最初に溶融した後、粘度の増加が直ちに観察され、30分後に、管の内容物は流動しなかった。ポリマー生成物をテトラヒドロフラン (T H F) (1 0 m L) に溶解した。次いで、ポリマー溶液を、攪拌しているメタノール (2 0 0 m L) に滴下し、沈殿したポリマーをろ過により回収し、T H F (3 0 m L) に再溶解し、メタノール (2 0 0 m L) に再沈殿させた。次いで、沈殿したポリマーを、メタノールを使用して 4 8 時間ソックスレー抽出することによりさらに精製した。次いで、黄色い繊維状の生成物を真空乾燥して、0 . 9 0 g (9 0 %) の最終生成物を得た。G P C を使用して分子量を評価し、 $M_w = 1 . 6 \times 10^5 \text{ g / m o l e}$ 、 $M_n = 1 . 9 4 \times 10^4 \text{ g / m o l e}$ 、 $P D I = 8 . 2 7$ であった。

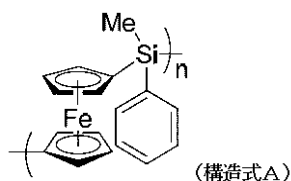
20

^1H NMR(CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.569(2\text{H}, \text{H-フェニル})$, $7.346(3\text{H}, \text{H-フェニル})$, $4.014-3.851(8\text{H}, \text{H-Cp})$, $0.661(3\text{H}, \text{CH}_3-)$ (図 1 、 以下の構造式 A を参照のこと) 。

【 0 1 2 3】

【化 2 1】

30



【 0 1 2 4】

I I I . 物性評価および測定

G P C 分析

サンプルをテトラヒドロフラン / F A (0 . 5 重量 %) に溶解し、その濃度は 2 m g / m L であった。サンプルは、目視で透明であった。詳細な実験条件は、以下に列挙される。計器: A g i l e n t 1 2 0 0 ; カラム: T w o M i x e d B カラム (7 . 8 × 3 0 0 m m) 連結; カラム温度: 4 0 ° C ; 流動相: テトラヒドロフラン / F A (0 . 5 %) ; 流速: 1 . 0 m L / m i n ; 注入容積: 1 0 0 μ L ; 検出器: A g i l e n t R e f r a c t i v e I n d e x 検出器、4 0 ° C ; ソフトウェア: A g i l e n t G P C ソフトウェア、データは二重インジェクション (duplicate injections) から収集した; 較正曲線: P L P o l y s t y r e n e N a r r o w 標準 (P a r t N o . : 2 0 1 0 - 0 1 0 1) 、分子量 1 , 4 8 0 ~ 3 , 7 8 7 , 0 0 0 g / m o l 。

40

【 0 1 2 5】

N M R 測定

50

サンプル約 20 mg を室温で重水素化溶媒 0.6 mL に溶解して、均質な溶液を得た。NMR データを Bruker AVANCE III 400 MHz 分光計で室温にて取得した。「5 mm BBI プローブ」を使用した。化学シフトは、TMS に対する百万分率 (ppm) で示される。

【0126】

サイクリックボルタンメトリー測定

サイクリックボルタンメトリーは、Pt 板 (直径: 2 mm) 作用電極、Pt 線対電極、および Hg / Hg₂ + 参照電極からなる、通常の 3 電極配置を有する CHI 760D 電気化学的ワークステーションで室温にて実施した。DMF を溶媒として使用し、支持電解質は 0.1 M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートであった。

10

【0127】

ポリマーフィルム (ドーパントなし)

原子間力顕微鏡法 (AFM)

AFM は、スピンコートした HIL フィルムの表面モルホロジーを視覚化し、表面粗さを決定するために適用した。AFM 測定は、Veeco 製の Dimension V 機器においてタッピングモードにより実施した。AFM 測定では、カンチレバーの偏向も、深さプロファイル (または高さプロファイル) を生成し、表面に沿った垂直偏差をナノメートルレンジで示した。表面の粗さを計算するために、垂直偏差の振幅 (A) を使用した。Ra および Rq は、表面粗さを記述するための最も一般に使用されている振幅パラメータである。Ra は、絶対振幅値の算術平均であり、Rq は、振幅値の 2 乗平均の平方根であり、これらは以下:

20

【0128】

【数 1】

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |A_i|$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i^2}$$

30

のように記載され、式中、A_i は、AFM 像中のピクセル i (表面上の点を意味する) の振幅 (高さまたは深さ) であり、n は、像中のピクセルの総数である。

【0129】

スピンコートしたフィルムの厚さを決定するために、フィルムの一部を鋭利なブレードにより ITO 基板から除去し、次いで、カンチレバーによりスキャンした。フィルムの厚さを、2 つの部分の間隔から明らかにした。

【0130】

ITO 上にスピンコートした PFMPs の表面粗さを AFM により評価した。平均粗さを表 2 に記す。ITO 上のスピンコート PFMPs の後に、粗さは、Rq が 5.3 ナノメートル (nm) から 1.02 nm へと改善した。

40

【0131】

【表 2】

表2
スピンコートPFMPsの平均粗さ

サンプル	粗さ(nm)	
	Rq	Ra
PFMPs	1.02	1.27
ITO	5.3	3.3

50

【 0 1 3 2 】

HOMO（最高被占軌道）レベルをサイクリックボルタンメトリー法を使用して試験した。DMF溶液中のPFMPsのCV-曲線を図2に示す。酸化ピークから、HOMOは、-5.1~-5.2電子ボルト（eV）と見積もることができる。

【 0 1 3 3 】

IV．組成物

PFMPs 1グラム（g）とホウ酸トリフェニルメチルテトラキス-（ペンタフルオロフェニル）（P-ドーパント）0.1gを周囲条件（23℃、大気圧）下で混合することにより、組成物を調製した。

【 0 1 3 4 】

V．OLED製作および試験
製作

「3mm×3mm」のITO領域を有するガラス基板（20mm×20mm）を、溶媒（エタノール、アセトン、イソプロパノールを連続的に）および酸素プラズマで洗浄した。ITO層の厚さは150nmである。アニソール/トルエン9：1（体積比）中のHIL溶液（15mg/mL、0.5マイクロポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シリンジフィルターでろ過）を、窒素を満したグローブボックス内で、ITOガラス基板上にスピンコート（スピード：2000rpm）した。スピンコートしたフィルムを150

で20分間アニールした。アニールしたフィルムの厚さは、10~100nmの範囲であった。次いで、これらの基板を約 1×10^{-7} Torrの真空下で熱式蒸発器に移した。以下の層：HTL1、HTL2、Fluorene EML、ETLおよびリチウムキノレート（LiQ）は、順に、それぞれ5nm、25nm、20nm、30nmおよび1nmの厚さで析出した。有機層の析出速度を、0.05~0.1nm/sに保った。アルミニウム陰極を、0.5nm/sで析出した。OLEDの活性領域は、陰極析出用のシャドウマスクにより画定した3mm×3mmであった。厚さ1,500オングストローム（Å）のITO層を有するガラス基板（20mm×20mm）は、Samsung Corningから入手可能であった。最後に、これらのOLED（表3に記す）を、試験前に密閉した。OLEDは、以下の共通の構造：

HIL（400±20Å）/HTL1（50Å）/HTL2（250Å）/Fluorene EML（200Å）/Alq3（300Å）/LiQ（10Å）

を有する。

【 0 1 3 5 】

【表3】

表3
サンプルOLED

実施例	HIL層
OLED実施例1	PFMPs
OLED実施例2	PFMPs+10%ドーパント
比較用 OLED実施例1	ポリチオフェン

【 0 1 3 6 】

試験

OLED用の電流-電圧-輝度（J-V-L）の物性評価は、ソース測定ユニット（Keithley 238）Luminescenceメーター（MINOLTA CS-100A）を使用して実施した。OLEDデバイスのELスペクトルを、校正したCCDスペクトログラフにより収集した。OLED実施例1および2ならびに比較用OLED実施例1の電流-電圧曲線、ルミネセンス効率曲線、およびルミネセンス崩壊曲線を、図3、図4および図5に示す。性能データの要点を表4にまとめた。PFMPsのターンオン電圧（1000nitでの電圧）は、ポリチオフェンに基づく比較例に近い；PFMPsの寿命（600min）は、ポリチオフェンに基づく比較例のものより長い；P-ドーパン

10

20

30

40

50

トでドーピングした後のPFMPSの電流効率は、ポリチオフェンに基づく比較例と同じであることが表4からわかる。要約すれば、PFMPSに基づくOLED性能は、ポリチオフェンに基づく比較例と同等か、または良くさえある。

【0137】

【表4】

表4
OLEDデバイスの性能概要

材料	ドーピング	1000nit			寿命/ 600min
		V	Cd/A	CIE	
ポリチオフェン	No	4.3	6.4	148,172	91.8
PFMPS	No	11.9	5.8	149,157	87.2
	P-dp	4.4	6.1	150,157	95.3

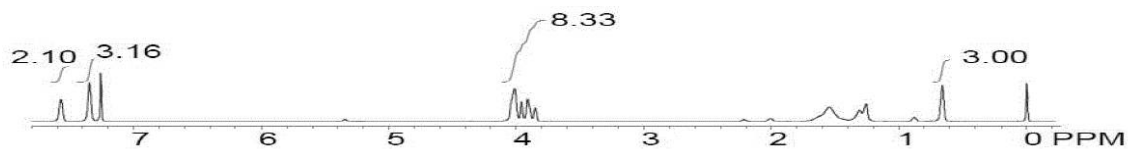
10

【0138】

本発明は、本明細書に含まれる実施形態および例示に限定されず、以下の請求項の範囲に入るような、実施形態の一部、および様々な実施形態の要素の組合せを含めた、それらの実施形態の改変形態を含むことが特に意図される。

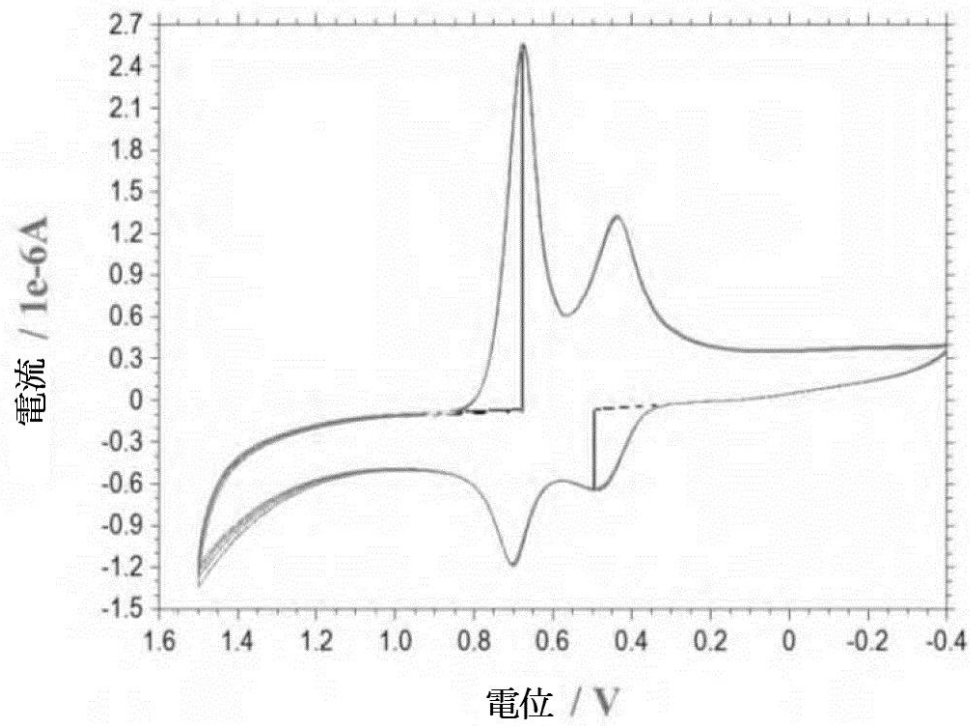
【図1】

Figure 1



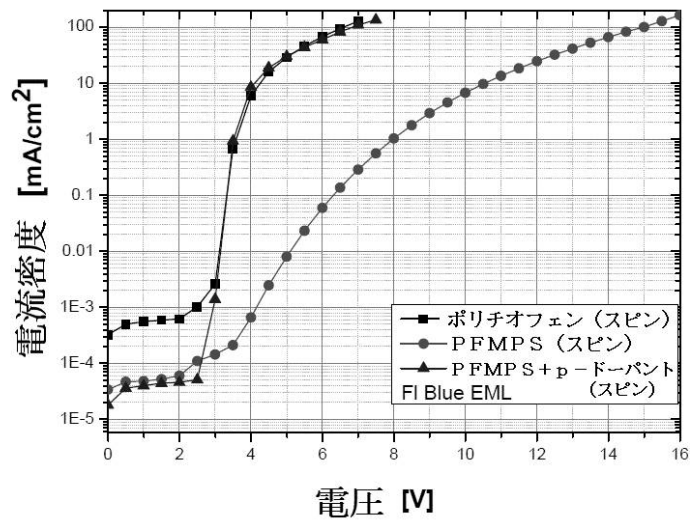
【図 2】

Figure 2



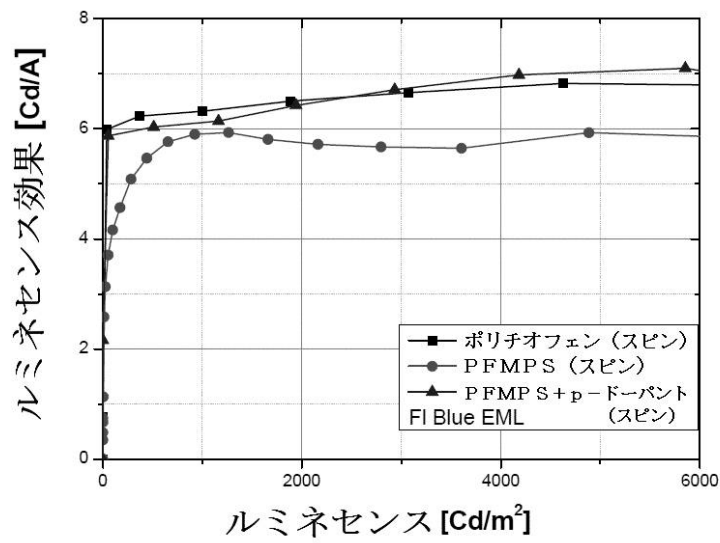
【図 3】

Figure 3



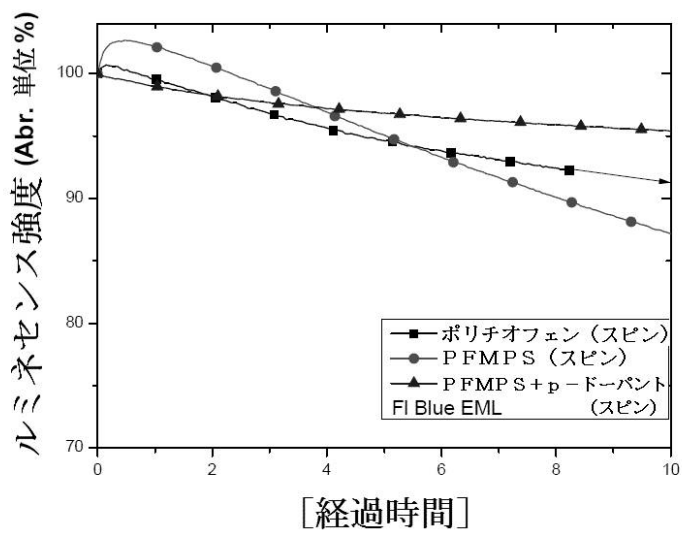
【図 4】

Figure 4



【図 5】

Figure 5



フロントページの続き

(72)発明者 ジェッセン ジチャン フェン

中華人民共和国 シャンハイ 201203, プドン アベニュー 2639, ビルディング 2
9, ルーム 404

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC45 DD72 DD73 DD78 DD79 DD80 DD87

FF14

4J246 AA05 AB01 BB21X BB211 CA220 CA24X CA240 CA40X CA400 CA460

CA990 FA211 FA321 FA431 FA511 FA801 FE07 GB31 GC21 GC51

GC55 GD08 HA17 HA70

【外国語明細書】

2014116599000001.pdf

专利名称(译)	有机金属聚合物组合物，其制备方法和由其制备的OLED		
公开(公告)号	JP2014116599A	公开(公告)日	2014-06-26
申请号	JP2013236487	申请日	2013-11-15
[标]申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
[标]发明人	ジェッセン ジチャン フェン		
发明人	ジェッセン ジチャン フェン		
IPC分类号	H01L51/50 C08G77/60 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/14 C09K2211/187 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C08G77/60 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC45 3K107/DD72 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/DD80 3K107/DD87 3K107/FF14 4J246/AA05 4J246/AB01 4J246/BB21X 4J246/BB211 4J246/CA220 4J246/CA24X 4J246/CA240 4J246/CA40X 4J246/CA400 4J246/CA460 4J246/CA990 4J246/FA211 4J246/FA321 4J246/FA431 4J246/FA511 4J246/FA801 4J246/FE07 4J246/GB31 4J246/GC21 4J246/GC51 4J246/GC55 4J246/GD08 4J246/HA17 4J246/HA70 4J246		
代理人(译)	小林 浩 铃木康仁		
优先权	PCT/CN2012/084766 2012-11-16 WO		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用于薄膜和电子设备的组合物，尤其是空穴注入层，例如有机发光二极管 (OLED)。至少一种掺杂剂和结构式I：(其中M选自Fe，Co或Ni，x为0至4且y为0至4) 包括含有至少一个单元的聚合物。组成。[选择图] 无

