

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-523229
(P2024-523229A)

(43)公表日 令和6年6月28日(2024.6.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 1 0 K 85/30 (2023.01)	H 1 0 K 85/30	3 K 1 0 7
H 1 0 K 50/17 (2023.01)	H 1 0 K 50/17	
H 1 0 K 50/155 (2023.01)	H 1 0 K 50/155	

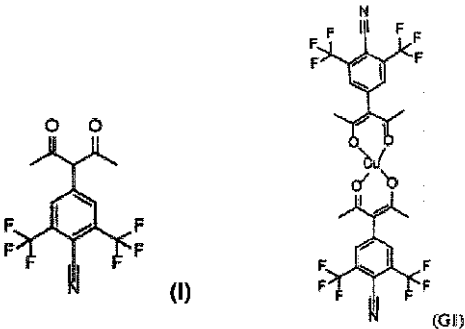
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全89頁)

(21)出願番号	特願2023-575849(P2023-575849)	(71)出願人	503180100 ノヴァレッド ゲーエムベーハー ドイツ連邦共和国, 01099 ドレス デン, エリーザ ベトーペルーシュトラ ーセ 9
(86)(22)出願日	令和4年6月15日(2022.6.15)	(74)代理人	110000338 弁理士法人 HARAKENZO WOR LD PATENT & TRADEMA RK
(85)翻訳文提出日	令和5年12月8日(2023.12.8)	(72)発明者	ウヴァロフ, ウラジミール ドイツ連邦共和国, 01099 ドレス デン, エリーザベトーペルーシュトラ ーセ 9, ツェー／オー, ノヴァレッド ゲ ーエムベーハー
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/066285	(72)発明者	エッゲマン, ウルリヒ
(87)国際公開番号	WO2022/263497		
(87)国際公開日	令和4年12月22日(2022.12.22)		
(31)優先権主張番号	21180305.1		
(32)優先日	令和3年6月18日(2021.6.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高双極子モーメントフラグメントを有する金属化合物を含む、有機電子デバイス

(57)【要約】

本発明は、基板と、陽極層および陰極層と、少なくとも1つの発光層と、少なくとも1つの半導体層以上と、を含み、前記少なくとも1つの半導体層は、少なくとも1つの有機金属化合物を含み、前記有機金属化合物は、金属Mおよび少なくとも1つのリガンドLを含み、前記リガンドLは、好ましくは4-（2，4-ジオキソペンタン-3-イル）-2，6-ビス（トリフルオロメチル）ベンズニトリル（I）であり、かつ、前記有機金属化合物は、好ましくはビス（トリフルオロメチル）フェニル）-4-オキソペント-2-エン-2-イル）オキシ）銅（II）（G1）または対応するアルミニウム（III）および鉄（III）化合物である、有機エレクトロルミネッセンスデバイスに関する。前記有機金属化合物を含む有機エレクトロルミネッセンスデバイスの技術データは表3に提供される。



【特許請求の範囲】

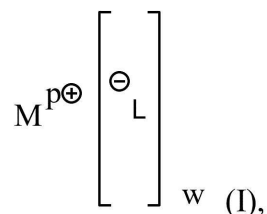
【請求項 1】

基板、陽極層および陰極層、少なくとも 1 つの発光層、ならびに少なくとも 1 つ以上の半導体層を含み、

前記少なくとも 1 つの半導体層は、少なくとも 1 つの金属化合物を含み、

前記金属化合物は、金属 M および少なくとも 1 つのリガンド L を含むか、または前記金属化合物は、式 (I) を有し：

【化 1】



10

式中、

M は金属イオンであり；

p は M の価数であり；

w は p であり

L はリガンドであり；

20

ここで、前記金属化合物は、以下を含み、

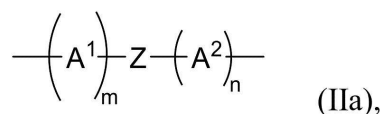
－金属 M、および

－少なくとも 1 つのリガンド L、ここで、前記少なくとも 1 つのリガンド L は、少なくとも 1 つの配位性リンカー X および少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y を含み、

前記配位性リンカー X および前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、少なくとも 1 つの結合によって互いに結合されており、

－前記配位性リンカー X は、式 (II a) から選択され

【化 2】



30

式中、

m および n は、独立して、0 または 1 から選択され；

Z は、C R¹、O、N を含む群から選択され；

かつ、

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O、C=N R²、C-N R³、S O、S O₂、または P (=O) R⁴ を含む群から選択され；

A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成し；

40

R¹、R²、R³ および R⁴ は、独立して、H、D、C N、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、好ましくはハロゲン、F、C l、C N、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₈ アルキル、ペルフルオロ化 C₆ ~ C₁₂ アリール、または C₂ ~ C₁₂ ヘテロアリールを含む群から選択され；

－前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置

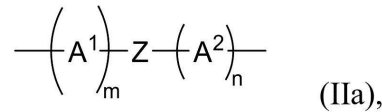
50

位性リンカー X および少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y を含み、

前記配位性リンカー X および前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、少なくとも 1 つの結合によって互いに結合されており、

－前記配位性リンカー X は、式 (IIa) から選択され

【化 5】



式中、

m および n は、独立して、0 または 1 から選択され；

Z は、C R¹、O、N を含む群から選択され；

かつ、

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O、C=N R²、C-N R³、S O、S O₂、または P (=O) R⁴ を含む群から選択され；

A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成し；

R¹、R²、R³ および R⁴ は、独立して、H、D、C N、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、好ましくは、ハロゲン、F、C l、C N、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₈ アルキル、ペルフルオロ化 C₆ ~ C₁₂ アリール、または C₂ ~ C₁₂ ヘテロアリールを含む群から選択され；および／または

－前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₄ アルキル、3 位の置換 C₆ ~ C₂₄ アリール、4 位の置換 C₆ ~ C₂₄ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルから選択され、より好ましくは、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリールから選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、C l、および／または C N を含む群から選択され；かつ

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、-3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電しており；

前記陽極層は、第 1 の陽極副層および第 2 の陽極副層を含み、

－前記第 1 の陽極副層は、≥ 4 および ≤ 6 e V の範囲の仕事関数を有する第 1 の金属を含み、かつ

－前記第 2 の陽極副層は、透明導電性酸化物 (T C O) を含み；かつ

前記正孔注入層は、前記第 1 の発光層と前記陽極層との間に配置され、

－前記第 1 の陽極副層は、前記基板により近い位置に配置され、かつ

－前記第 2 の陽極副層は、前記正孔注入層により近い位置に配置され；

以下のリガンドフラグメント Y は除外される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

10

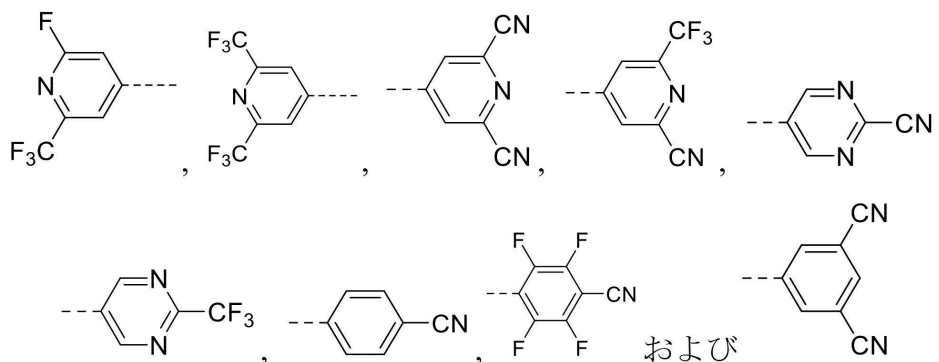
20

30

40

50

【化 6】



10

【請求項 3】

前記リガンドフラグメント Y は、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリールまたは置換 $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_4$ アルキル、3 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、4 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジル、より好ましくは 4 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリールであり、前記置換基は、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 4】

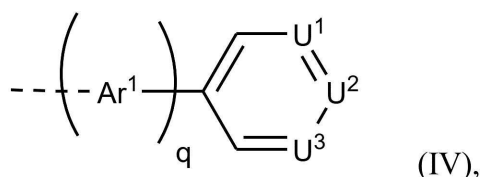
前記リガンドフラグメント Y は、 ≤ -4.0 デバイ、 ≤ -4.2 デバイ、 ≤ -4.4 デバイ、 ≤ -4.6 デバイ、 ≤ -4.8 デバイ、 ≤ -5.0 デバイ、 ≤ -5.1 デバイ、 ≤ -5.2 デバイ、 ≤ -5.3 デバイ、 ≤ -5.4 デバイ、 ≤ -5.5 デバイ、 ≤ -5.6 デバイ、 ≤ -5.7 デバイ、または ≤ -5.8 デバイの群から選択される指向性双極子モーメントを有し、より好ましくは、前記リガンドフラグメント Y は、 -5.5 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

20

【請求項 5】

前記リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【化 7】



(IV),

30

式中、

q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

Ar^1 は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり；

40

U^1 は、N または CR' から選択され；

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

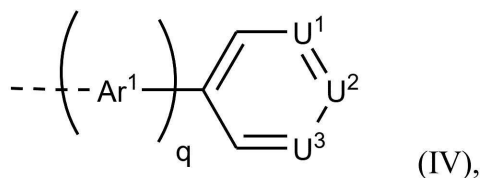
R'、R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、CN、SCN、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 6】

前記リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

50

【化 8】



式中、

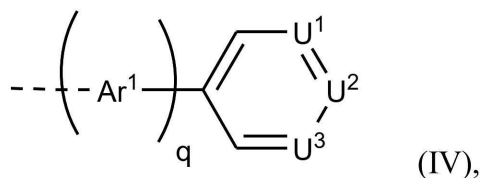
q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

Ar¹ は、非置換フェニル、非置換ナフチル、または非置換アントラセニルから選択され、好ましくは、Ar¹ はフェニルであり； 10U¹ は、N または CR' から選択され；U² は、N または CR'' から選択され；U³ は、N または CR''' から選択され；かつR'、R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 C₁～C₂₄ アルキル、好ましくは CF₃、CN、SCN、OCF₃、-NO₂、-SF₅ から選択される、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 7】

前記リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、 20

【化 9】



式中、

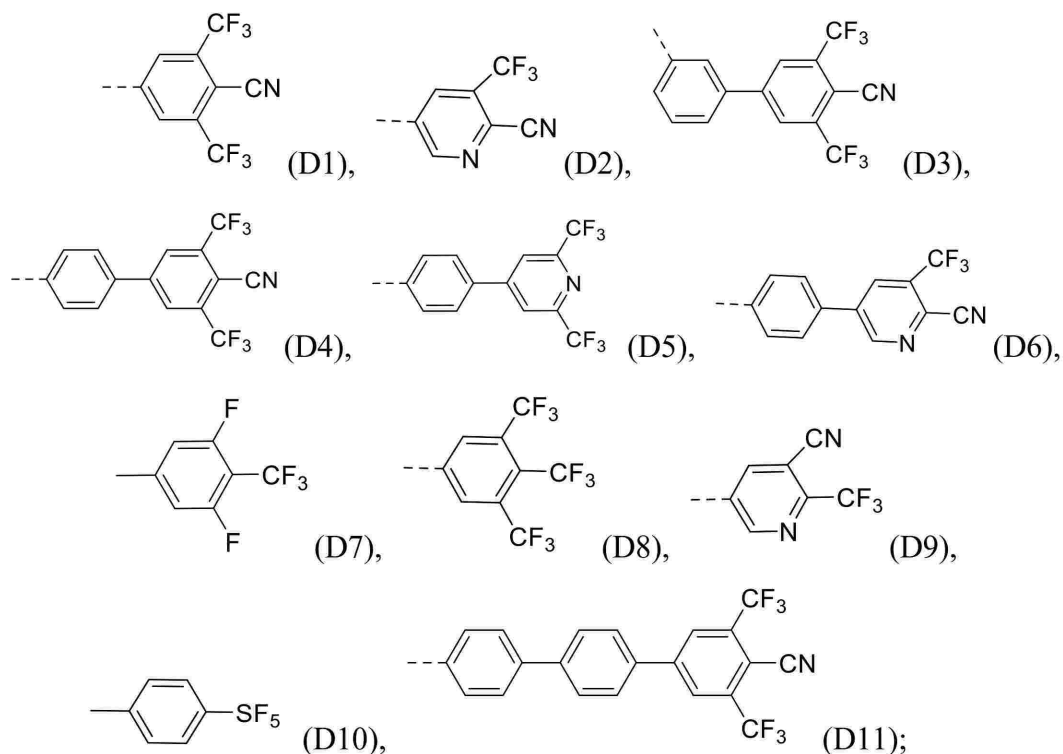
q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

Ar¹ は、非置換フェニル、非置換ナフチル、または非置換アントラセニルから選択され、好ましくは、Ar¹ はフェニルであり； 30U¹ は、N または CR' から選択され；U² は、N または CR'' から選択され；U³ は、N または CR''' から選択され；かつR'、R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 C₁～C₂₄ アルキル、好ましくは CF₃、CN、SCN、OCF₃、-NO₂、-SF₅ から選択され；U¹、U² および U³ のうちの多くとも 2 つは N であるか、または U¹、U² および U³ がそれぞれ CR'、CR''、および CR''' である場合には、R'、R''、R''' のうちの少なくとも 1 つは電子吸引性基である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクト 40
ロルミネッセンスデバイス。

【請求項 8】

前記リガンドフラグメント Y は、群 D1～D11 から選択され：

【化 1 0】



10

20

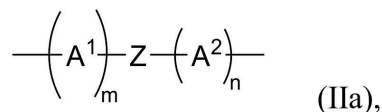
式中、

より好ましくは、前記リガンドフラグメント Y は、D 1 ～ D 6、D 1 ～ D 4、または D 5 および D 6 の群から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 9】

前記配位性リンカー X は、式 (II a) から選択され、

【化 1 1】



30

式中、

m および n は、独立して 0 または 1 から選択され；

Z は、C R¹、O、N を含む群から選択され；かつ

A¹ および A² は、独立して、C = O、C - O、S O または S O₂ を含む群から選択され；

R¹ は、独立して、H、D、置換もしくは非置換の C₆ ～ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ～ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₂₄ アルキル、リガンドフラグメント Y から選択され；

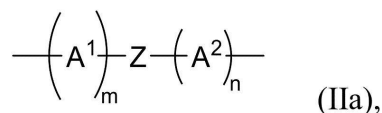
40

ここで、A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 0】

前記配位性リンカー X は、式 (II a) から選択され、

【化 1 2】



式中、

50

mおよびnは1であり；

Zは、 CR^1 、Nを含む群から選択され；かつ

A^1 および A^2 は、独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ または SO_2 を含む群から選択され；

R^1 は、独立して、H、D、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、リガンドフラグメントYから選択され；

A^1 および A^2 は共に、任意にZと環を形成する、請求項1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項11】

前記金属Mは、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Bi、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、La、Ce、EuまたはYbを含む群から選択され、好ましくは、前記金属は、Al、Bi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Re、AuまたはCeを含む群から選択され、より好ましくは、前記金属は、Al、Mn、Fe、Cu、Mo、Ag、AuまたはCeを含む群から選択される、請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

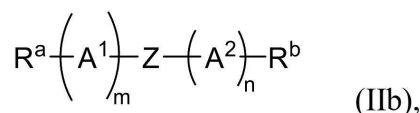
10

【請求項12】

前記少なくとも1つの配位性リンカーXは、式(IIb)で表され：

【化13】

20



式中、

Zは、 CR^1 、Nから選択され；

A^1 および A^2 は、独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、または SO_2 から選択され、 A^1 および A^2 は共に、任意にZと環を形成し；

R^1 は、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され；

30

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

40

R^1 、 R^a および R^b の少なくとも1つは、リガンドフラグメントYを含み；

前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYの少なくとも1つは、独立して、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または非置換もしくは置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYの少なくとも1つは、-3.6デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも1つのリガンドLは負に荷電している、請求項1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項13】

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル

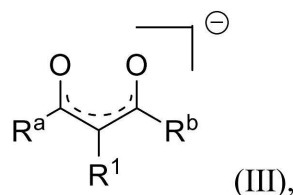
50

、リガンドフラグメント Y から選択される、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 つのリガンド L は、式 (III) で表され：

【化 14】



10

式中、

R^1 は、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され；

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

20

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、ペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

R^1 、 R^a および R^b の少なくとも 1 つは、リガンドフラグメント Y を含み；

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、独立して、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または非置換もしくは置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電している、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

30

【請求項 15】

R^1 は、前記リガンドフラグメント Y を含む、請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 16】

前記半導体層は、前記陽極層と前記発光層との間に配置され、好ましくは、前記半導体層は、正孔輸送層または正孔注入層である、請求項 1 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 17】

前記半導体層は、前記陽極層と前記発光層との間に配置され、好ましくは、前記半導体層は、正孔輸送層または正孔注入層であり；好ましくは、前記少なくとも 1 つの半導体層は、前記陽極層上に配置され、より好ましくは、前記少なくとも 1 つの半導体層は、前記陽極と直接接触しており、前記半導体層は、好ましくは正孔注入層である、請求項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

40

【請求項 18】

前記半導体層は、少なくとも 1 つのマトリックス化合物を含み、前記少なくとも 1 つのマトリックス化合物は、非ポリマー化合物であり、好ましくは、前記マトリックス化合物は、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物である、請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 19】

50

前記有機電子デバイスは、有機発光ダイオード、表示デバイスまたはエレクトロルミネッセンスデバイスであり、好ましくは有機発光ダイオードである、請求項 1 ～ 18 に記載の有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔技術分野〕

本発明は、基板と、陽極層および陰極層と、少なくとも 1 つの発光層と、金属および少なくとも 1 つのリガンドの少なくとも 1 つの金属化合物を含む、少なくとも 1 つの半導体層とを含む、有機エレクトロルミネッセンスデバイス、およびエレクトロルミネッセンスデバイスを含む有機電子デバイスに関する。

10

【0002】

〔背景技術〕

自発光デバイスである有機発光ダイオード OLED は、広視野角、優れたコントラスト、高速応答性、高輝度、優れた動作電圧特性、および色再現性を有する。一般的な OLED は、陽極層と、正孔注入層 HIL と、正孔輸送層 HTL と、発光層 EML と、電子輸送層 ETL と、陰極層とを備えており、これらは、基板上に順次積層されている。このうち、HIL、HTL、EML、および ETL は、有機化合物から形成された薄膜である。

【0003】

陽極および陰極に電圧が印加されると、陽極から注入された正孔は HIL および HTL を介して EML へ移動し、陰極から注入された電子は ETL を介して EML へ移動する。上記正孔および電子は EML 内で再結合し、励起子を生成する。当該励起子が励起状態から基底状態に移行するときに、光が放出される。正孔および電子の注入および流れは、上述した構造を有する OLED が低い動作電圧、優れた効率および／または長い寿命を有するように、調和させるべきである。

20

【0004】

有機発光ダイオードデバイスの性能は、正孔注入層の特性に影響される場合があり、中でも正孔注入層に含まれる正孔輸送化合物および金属錯体の特性に影響される場合がある。

【0005】

CN111018921 は、同じものを含む金属錯体およびエレクトロルミネッセンスデバイスに関し、当該金属錯体は金属とリガンドとからなる新規な構造を含んでいる。

30

【0006】

改善された性能を有する半導体層を提供することによって、発光ダイオードおよび有機電子デバイスの性能を改善する必要性が残っており、特に、そこに含まれる化合物の特性を改善することによって、改善された動作電圧、改善された寿命、電流効率、および／または改善された動作電圧の経時的安定性を達成する必要がある。

【0007】

さらに、例えば正孔注入層 (HIL) および／または正孔輸送層 (HTL) のような半導体層を提供する必要性が残っており、これは、真空レベルからさらに離れた HOMO レベルを有する化合物を含む隣接層への注入を可能にする。

40

【0008】

改善された熱安定性を有する半導体層、例えば正孔注入層 (HIL) および／または正孔輸送層 (HTL) と同様に、改善された熱特性を有する化合物を提供することがさらなる目的である。

【0009】

大量生産に適した条件下で真空熱蒸発によって蒸着させることができる化合物を含む半導体層、例えば正孔注入層 (HIL) および／または正孔輸送層 (HTL) を提供することがさらなる目的である。

【0010】

〔開示〕

50

一態様は、基板、陽極層および陰極層、少なくとも1つの発光層、ならびに少なくとも1つ以上の半導体層を含み、

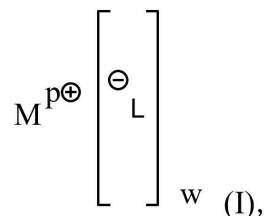
前記半導体層が少なくとも1つの金属化合物を含み、

前記少なくとも1つ以上の半導体層が少なくとも1つの金属化合物を含み、

前記金属化合物は、金属Mおよび少なくとも1つのリガンドLを含むか、または前記金属化合物は、式(I)を有し：

【0011】

【化1】



10

【0012】

式中、

Mは金属イオンであり；

pはMの価数であり；

wはnであり

Lはリガンドであり；

ここで、前記金属化合物は、以下を含み、

－金属、および

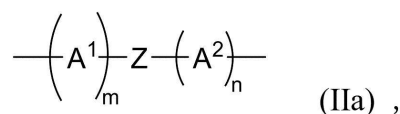
－少なくとも1つのリガンド、ここで、前記少なくとも1つのリガンドは、配位性リンカーXおよび少なくとも1つのリガンドフラグメントYを含み、

前記配位性リンカーXおよび前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、少なくとも1つの結合によって互いに結合されており、

－前記配位性リンカーXは、式(IIa)から選択され

【0013】

【化2】



30

【0014】

式中、

mおよびnは、独立して、0または1から選択され；

Zは、CR¹、O、Nを含む群から選択され；

かつ、

A¹およびA²は、独立して、C=O、C-O、C=NR²、C-NR³、SO、SO₂、またはP(=O)R⁴を含む群から選択され；

A¹およびA²は共に、任意にZと環を形成し；

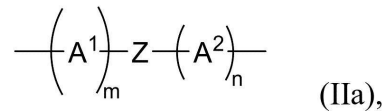
R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され、

40

前記置換基は、電子吸引性基、好ましくはハロゲン、F、Cl、CN、ペルフルオロ化C₁～C₈アルキル、ペルフルオロ化C₆～C₁₂アリール、またはC₂～C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され、および／または；

50

【化 4】



【0019】

式中、

m および n は、独立して、0 または 1 から選択され；

Z は、C R¹、O、N を含む群から選択され；

かつ、

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O、C=N R²、C-N R³、S O、S O₂、または P (=O) R⁴ を含む群から選択され；

A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成し；

R¹、R²、R³ および R⁴ は、独立して、H、D、C N、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、好ましくはハロゲン、F、C l、C N、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₈ アルキル、ペルフルオロ化 C₆ ~ C₁₂ アリール、または C₂ ~ C₁₂ ヘテロアリールを含む群から選択され、および／または；

－前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₄ アルキル、3 位の置換 C₆ ~ C₂₄ アリール、4 位の置換 C₆ ~ C₂₄ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルから選択され、

－より好ましくは、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリールから選択され、

ここで、前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、C l、および／または C N を含む群から選択され、かつ

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、-3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電しており；

前記陽極層は、第 1 の陽極副層および第 2 の陽極副層を含み、

－前記第 1 の陽極副層は、≧ 4 および ≦ 6 e V の範囲の仕事関数を有する第 1 の金属を含み、かつ

－前記第 2 の陽極副層は、透明導電性酸化物 (T C O) を含み；かつ

前記正孔注入層は、前記第 1 の発光層と前記陽極層との間に配置され、

－前記第 1 の陽極副層は、前記基板により近い位置に配置され、かつ

－前記第 2 の陽極副層は、前記正孔注入層により近い位置に配置され；

以下のリガンドフラグメント Y は除外される：

【0020】

10

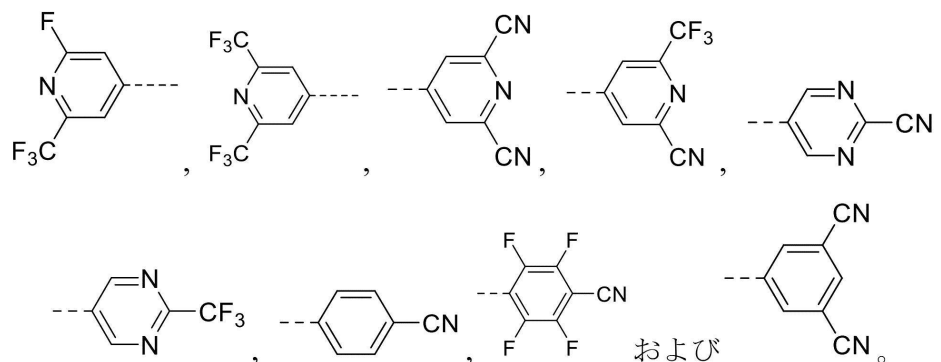
20

30

40

50

【化 5】



10

【0021】

本発明の一実施形態によれば、有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、基板、陽極層および陰極層、少なくとも1つの発光層、ならびに少なくとも1つ以上の半導体層を含み、

前記少なくとも1つ以上の半導体層は、正孔輸送層、または正孔注入層および正孔輸送層を含み、

前記正孔輸送層、または正孔注入層および正孔輸送層は、少なくとも1つの金属化合物を含み、前記金属化合物は、金属Mおよび少なくとも1つのリガンドLを含むか、または前記金属化合物は、式(I)を有し：

20

ここで、前記金属化合物は、以下を含み、

—金属M、および

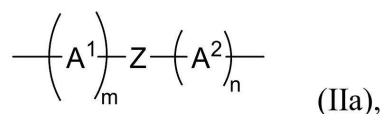
—少なくとも1つのリガンドL、ここで、前記少なくとも1つのリガンドLは、配位性リンカーXおよび少なくとも1つのリガンドフラグメントYを含み、

前記配位性リンカーXおよび前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、少なくとも1つの結合によって互いに結合されており、

—前記配位性リンカーXは、式(IIa)から選択され

【0022】

【化 6】



30

【0023】

式中、

mおよびnは、独立して、0または1から選択され；

Zは、CR¹、O、Nを含む群から選択され；

かつ、

A¹およびA²は、独立して、C=O、C—O、C=NR²、C—NR³、SO、SO₂、またはP(=O)R⁴を含む群から選択され；

40

A¹およびA²は共に、任意にZと環を形成し；

R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆~C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂~C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁~C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃~C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂~C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、好ましくはハロゲン、F、Cl、CN、ペルフルオロ化C₁~C₈アルキル、ペルフルオロ化C₆~C₁₂アリール、またはC₂~C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され、および／または；

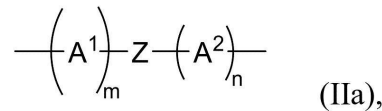
—前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、独立して、置換もしくはは

50

【化 7】



【化 8】



【0027】

式中、

m および n は、独立して、0 または 1 から選択され；

Z は、C R¹、O、N を含む群から選択され；

かつ、

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O、C=N R²、C-N R³、S O、S O₂、または P (=O) R⁴ を含む群から選択され；

A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成し；

R¹、R²、R³ および R⁴ は、独立して、H、D、C N、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、好ましくはハロゲン、F、C l、C N、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₈ アルキル、ペルフルオロ化 C₆ ~ C₁₂ アリール、または C₂ ~ C₁₂ ヘテロアリールを含む群から選択され、および／または；

－前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃ ~ C₂₄ カルボシクリル、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 C₁ ~ C₄ アルキル、3 位の置換 C₆ ~ C₂₄ アリール、4 位の置換 C₆ ~ C₂₄ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルから選択され、

－より好ましくは、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリールから選択され、

ここで、前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、C l、および／または C N を含む群から選択され、かつ

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、-3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電しており；

前記陽極層は、第 1 の陽極副層および第 2 の陽極副層を含み、

－前記第 1 の陽極副層は、≧ 4 および ≦ 6 e V の範囲の仕事関数を有する第 1 の金属を含み、かつ

－前記第 2 の陽極副層は、透明導電性酸化物 (T C O) を含み；かつ

前記正孔輸送層および正孔注入層は、前記第 1 の発光層と前記陽極層との間に配置され、

－前記第 1 の陽極副層は、前記基板により近い位置に配置され、かつ

－前記第 2 の陽極副層は、前記正孔注入層により近い位置に配置され；

以下のリガンドフラグメント Y は除外される：

【0028】

10

20

30

40

50

[illegible]

10

20

30

40

50

されたもの、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、または $-(O)_l - C_q H_{2q} - C_p H_{a_{l,p} 2p+1}$ ($l = 0$ または 1 、好ましくは 0 であり、 $q = 1$ または 2 、好ましくは 1 であり、 $p = 1 \sim 3$ 、好ましくは 1 または 2 であり、ならびに $H_{a_{l,p}} =$ ハロゲン、好ましくは F である) である。

【0038】

一実施形態によれば、電子吸引性基は独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されたものから選択され、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたは $C_1 \sim C_8$ アルコキシ部分の置換基は、(フッ素置換基の) 数 n_F および (水素の) 数 n_H が式: $n_F > n_H + 2$ に従うフッ素である。

【0039】

一実施形態によれば、電子吸引性基は独立して、ペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキルまたはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルコキシから選択される。

【0040】

一実施形態によれば、電子吸引性基は独立して、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_3 \sim C_6$ アルキルから選択される。

【0041】

一実施形態によれば、電子吸引性基は独立して、 CF_3 または CN から選択される。

【0042】

一実施形態によれば、電子吸引性基は独立して、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 または C_4F_9 から選択され、好ましくは CF_3 である。

【0043】

本明細書において、他に定義がない場合、「置換された」は、重水素、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_3 \sim C_{11}$ ヘテロアリール、および $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 D 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ 分岐アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ 環状アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ 分岐アルコキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ 環状アルコキシ、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、部分的に重水素化もしくは過重水素化された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、部分的に重水素化もしくは過重水素化された $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、ハロゲン、 CN または PY (R^{10})₂ で置換されたものを指し、ここで、 Y は、 O 、 S または Se から選択され、好ましくは O であり、 R^{10} は独立して、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、部分的に重水素化もしくは過重水素化された $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的に重水素化もしくは過重水素化された $C_1 \sim C_6$ アルコキシであり、好ましくは、「置換された」は、重水素 (D と称される)、ハロゲン、 Cl 、 F 、 CN 、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されたものを指す。

【0044】

本明細書において、「アリール基」とは、対応する芳香族炭化水素中の芳香族環から 1 個の水素原子を形式的に引き抜くことによって生成することができる、ヒドロカルビル基を指す。芳香族炭化水素は、少なくとも 1 個の芳香族環または芳香族環系を含む、炭化水素を指す。芳香族環または芳香族環系は、共有結合した炭素原子の平面環または環系を指し、当該平面環または環系は、ヒュッケル則を満たす非局在化電子の共役系を含む。アリール基の例として、単環式基 (例えば、フェニルまたはトリル)、単結合によって連結された複数の芳香族環を含む多環式基 (例えば、ビフェニル)、および、縮合環を含む多環式基 (例えば、ナフチルまたはフルオレニル) が含まれる。好ましくは、用語「置換もしくは非置換のアリール」または「置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール」は、「縮合アリール環 (fused aryl rings)」または「縮合アリール環 (condensed aryl rings)」のアリール化合物を含む。

【0045】

10

20

30

40

50

同様に、ヘテロアリールの下で、少なくとも1個の当該環を含む化合物中の複素環式芳香族環から1個の環水素を形式的に引き抜くことによって誘導される基が、特に好適であると理解されたい。

【0046】

さらに、用語「置換もしくは非置換ヘテロアリール」または「置換もしくは非置換C₂～C₂₄ヘテロアリール」は、「縮合ヘテロアリール環」または「縮合アリール環」または「少なくとも1つの非ヘテロアリール環を含む縮合ヘテロアリール環」または「少なくとも1つの非ヘテロアリール環を含む縮合アリール環」のヘテロアリール化合物を含む。

【0047】

用語「縮合アリール環 (fused aryl rings)」または「縮合アリール環 (condensed aryl rings)」は、2個のアリール環が、少なくとも2個の共通sp²混成炭素原子を共有する場合に、縮合 (fused) または縮合 (condensed) していると考えられる状態であると理解されたい。

【0048】

同様に、本明細書中にて、「ヘテロアリール置換」は、1個以上のヘテロアリール基による置換を指し、ヘテロアリール基自体は、1個以上のアリール基および／またはヘテロアリール基によって置換されてもよい。

【0049】

本明細書中にて、定義が別途規定されていない場合には、「アルキル基」は、飽和脂肪族ヒドロカルビル基を指す。アルキル基は、C₁～C₁₂アルキル基またはC₁～C₈アルキル基であってもよい。より具体的には、アルキル基は、C₁～C₁₀アルキル基またはC₁～C₆アルキル基であってもよい。例えば、C₁～C₄アルキル基は、アルキル鎖中に1個～4個の炭素を含み、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチルおよびtert-ブチルから選択され得る。

【0050】

アルキル基の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基であり得る。

【0051】

用語「シクロアルキル」は、対応するシクロアルカンに含まれる環原子から1個の水素原子を形式的に引き抜くことによってシクロアルカンより誘導される、飽和ヒドロカルビル基を指す。シクロアルキル基の例は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、アダマンチル基などであり得る。

【0052】

用語「ヘテロ」は、共有結合した炭素原子によって形成することができる構造中の少なくとも1個の炭素原子が、別の多価原子によって置換された状態であると理解されたい。好ましくは、ヘテロ原子は、B、Si、N、P、O、Sより選択され；より好ましくは、N、P、O、Sより選択され、最も好ましくはNである。

【0053】

用語「縮合環系」は、2個以上の環が少なくとも2個の原子を共有する環系を意味すると理解されたい。

【0054】

用語「5員環、6員環または7員環」は、5個、6個または7個の原子を含む環を意味すると理解されたい。当該原子は、Cおよび1個以上のヘテロ原子から選択され得る。

【0055】

本明細書中にて、単結合は直接結合を指す。

【0056】

本文脈において、「異なる (different)」は、化合物が同一の化学構造を有さないことを意味する。

【0057】

用語「含まない (free of)」、「含まない (does not contain)」、「含まない (

10

20

30

40

50

does not comprise)」は、蒸着前の化合物に存在し得る不純物を除外するものではない。不純物は、本発明によって達成される目的に関して、技術的な影響を有さない。

【0058】

用語「接触する(contacts)」または「接触している(contacting)」は、第1の層が隣接する第2の層と直接接触する、少なくとも2つの層の配置を指す。

【0059】

用語「光活性層(photoactive layer)」は、同義的に使用される「光吸収層(light-absorbing layer)」および「光吸収層(light absorption layer)」を含み得る。

【0060】

用語「光活性層(photoactive layer)」は、層、好ましくは「発光層(light-emitting layer)」、「発光層(light emitting layer)」、および「発光層(light emitting layer)」を含み得る。

10

【0061】

用語「OLED」および「有機発光ダイオード」は、同義的に使用される。

【0062】

用語「陽極」および「陽極電極」は、同義的に使用される。用語「少なくとも2つの陽極副層」は、2つ以上の陽極副層（例えば、2つまたは3つの陽極副層）を意味すると理解されたい。

【0063】

用語、陰極および陰極電極は、同義的に使用される。

20

【0064】

用語「正孔輸送層」は、正孔注入層と、正孔注入層および陰極層の間に配置されたさらなる層と、の間で正孔を輸送する層を意味すると理解されたい。

【0065】

動作電圧Uは、ボルトで測定される。

【0066】

本明細書の文脈において、用語「実質的に非発光性」または「非発光性」は、有機電子デバイス、好ましくはOLEDまたは表示デバイスからの可視発光スペクトルに対する金属化合物、マトリックス化合物、または金属錯体および／もしくは層（当該層は、正孔注入層、正孔輸送層、陽極層、および陰極層である）の寄与が、可視発光スペクトルに対して10%未満、好ましくは5%未満であることを意味する。可視発光スペクトルは、約 $\geq 380\text{ nm}$ から約 $\leq 780\text{ nm}$ の波長を有する発光スペクトルである。

30

【0067】

本明細書において、正孔特性とは、電界が印加されたときに電子を供与して正孔を形成する能力を指し、陽極中に形成された正孔は、最高被占分子軌道(HOMO)準位に応じた導電特性により、発光層に注入されやすく、発光層中を輸送されやすいことを指す。

【0068】

また、電子特性は、電界が印加されたときに電子を受領する能力を指し、陰極中に形成された電子は、最低被占分子軌道(LUMO)準位に応じた導電特性により、発光層に注入され、発光層中を輸送されやすいことを指す。

40

【0069】

用語「HOMO準位」は、最高被占分子軌道を意味し、eV（エレクトロンボルト）で測定されることを理解されたい。

【0070】

用語「真空準位からさらに離れたHOMO準位」は、HOMO準位の絶対値が参照化合物のHOMO準位の絶対値よりも高いことを意味すると理解されたい。例えば、用語「N2, N2, N2', N2', N7, N7, N7', N7' - オクタキス(4-メトキシフェニル) - 9, 9' - スピロビ[フルオレン] - 2, 2', 7, 7' - テトラアミンのHOMOレベルよりも真空準位からさらに離れた」は、正孔注入層の共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMO準位の絶対値が、N2, N

50

2, N2', N2', N7, N7, N7', N7' - オクタキス(4-メトキシフェニル) - 9, 9' - スピロビ[フルオレン] - 2, 2', 7, 7' - テトラアミンのHOMOレベルよりも高いことを意味すると理解されたい。

【0071】

用語「絶対値」は、「-」記号なしの値を意味すると理解されたい。本発明の一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物（好ましくは、正孔注入層のマトリックス化合物）のHOMO準位は、量子力学的方法によって計算され得る。

【0072】

第1の金属の仕事関数は、eV（エレクトロンボルト）で測定される。仕事関数の集計値は、例えば、CRC Handbook of Chemistry and Physics version 2008, p. 12-114に記載されている。さらに、仕事関数の集計値は、例えばhttps://en.wikipedia.org/wiki/Work_function#cite_note-12で見つけることができる。

10

【0073】

本明細書において、正孔特性とは、電界が印加されたときに電子を供与して正孔を形成する能力を指し、陽極中に形成された正孔は、最高被占分子軌道（HOMO）準位に応じた導電特性により、発光層に注入されやすく、発光層中を輸送されやすいことを指す。

【0074】

また、電子特性は、電界が印加されたときに電子を受領する能力を指し、陰極中に形成された電子は、最低被占分子軌道（LUMO）準位に応じた導電特性により、発光層に注入され、発光層中を輸送されやすいことを指す。

20

【0075】

本明細書に記載された異なる実施形態は、別個に、または2つ以上の実施形態を組み合わせ、本発明を実現するための材料となり得る。

【0076】

〔有利な効果〕

驚くべきことに、本発明による有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、有機エレクトロルミネッセンス装置、好ましくは有機発光ダイオードLEDを、特に動作電圧の上昇の低減に関して、当該技術分野で公知の有機エレクトロルミネッセンス装置よりも優れた様々な態様で可能にすることによって、本発明の根底にある問題を解決することが見出された。

30

【0077】

また、大量生産に適した条件下で真空熱蒸発による蒸着に適した化合物を提供することによって、本発明の根底にある課題を解決することが見出された。特に、金属錯体およびマトリックス化合物の速度開始温度（rate onset temperature）は、大量生産に適した範囲であり得る。

【0078】

さらに、本明細書に記載の金属化合物は、熱的特性が改善され、これを半導体層として、好ましくは正孔注入層または正孔輸送層として含む有機電子デバイスは、特に電流効率、安定性および寿命において改善された性能を有することが見出された。

40

【0079】

〔配位性リンカーX〕

mおよびn

一実施形態によれば、式(IIa)または(IIb)の配位性リンカーXにおけるmおよびnは、 $m + n \geq 1$ である。

【0080】

一実施形態によれば、式(IIa)または(IIb)の配位性リンカーX中のmおよびnは、1から選択される。一実施形態によれば、式(IIa)または(IIb)の配位性リンカーX中、 $m = 1$ および $n = 0$ である。一実施形態によれば、式(IIa)または(IIb)の配位性リンカーX中、 $m = 0$ および $n = 1$ である。一実施形態によれば、式(

50

II a) または (II b) の配位性リンカー X 中、m および n は、0 から選択される。別の実施形態によれば、式 (II a) または (II b) の配位性リンカー X 中、m および n は、選択された $m + n \geq 1$ である。

【0081】

Z

一実施形態によれば、Z は、 CR^1 、O、または N を含む群から選択される。一実施形態によれば、Z は、 CR^1 、または N を含む群から選択される。一実施形態によれば、Z は、 CR^1 または O を含む群から選択される。一実施形態によれば、Z は、選択された CR^1 である。一実施形態によれば、Z は、選択された O である。一実施形態によれば、Z は、選択された N である。

10

【0082】

A^1 および A^2

一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C-NR^3$ 、 SO 、 SO_2 、または $P(=O)R^4$ を含む群から選択される。一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ を含む群から選択される。一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は独立して、 $C=NR^2$ 、 $C-NR^3$ を含む群から選択される。一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は独立して、 SO または SO_2 を含む群から選択される。一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C-NR^3$ 、 SO_2 、または $P(=O)R^4$ を含む群から選択される。一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C-NR^3$ 、 SO_2 、または $P(=O)R^4$ を含む群から選択される。

20

【0083】

一実施形態によれば、 A^1 および A^2 は共に、Z と環を形成する。

【0084】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4

一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択される。一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、リガンドフラグメント Y から選択される。一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリールから選択される。一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールから選択される。一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールから選択される。

30

【0085】

一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 上の置換基は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_4$ アルキル、3 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、4 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルから選択され、より好ましくは、少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、および / または CN を含む群から選択される。

40

【0086】

50

一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 上の置換基は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{18}$ カルボシクリル、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_4$ アルキル、3位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、4位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換4-ピリジル、または置換5-ピリミジルから選択され、より好ましくは、少なくとも1つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリールから選択され、置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、および／またはCNを含む群から選択される。

【0087】

一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 上の置換基は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、3位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、4位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換4-ピリジル、または置換5-ピリミジルから選択され、より好ましくは、少なくとも1つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリールから選択され、置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、および／またはCNを含む群から選択される。

【0088】

一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 上の置換基は、独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{18}$ カルボシクリル、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_4$ アルキル、4位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換4-ピリジル、または置換5-ピリミジルから選択され、より好ましくは、少なくとも1つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリールから選択され、置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、および／またはCNを含む群から選択される。

【0089】

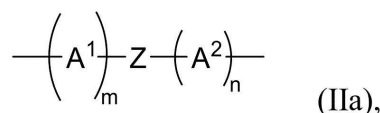
一実施形態によれば、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 上の置換基は、独立して、3位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、4位の置換 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換4-ピリジル、または置換5-ピリミジルから選択され、より好ましくは、少なくとも1つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリールから選択され、置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、および／またはCNを含む群から選択される。

【0090】

一実施形態によれば、配位性リンカー X は、式(IIa)から選択され

【0091】

【化10】



【0092】

式中、

m および n は、独立して、0または1から選択され；

Z は、 CR^1 、O、Nを含む群から選択され；

かつ、

A^1 および A^2 は、独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、 SO 、または SO_2 を含む群から選択され；

R^1 は、独立して、H、D、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、

10

20

30

40

50

リガンドフラグメント Y から選択され、

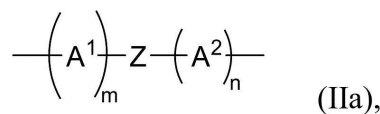
A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成する。

【0093】

一実施形態によれば、配位性リンカー X は、式 (IIa) から選択され

【0094】

【化11】



10

【0095】

式中、

m および n は、選択された 1 であり；

Z は、CR¹、N を含む群から選択され；

かつ、

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O、または SO₂ を含む群から選択され；

R¹ は、独立して、H、D、置換もしくは非置換の C₆~C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂~C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁~C₂₄ アルキル、リガンドフラグメント Y から選択され、

A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成する。

20

【0096】

リガンドフラグメント Y

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y であり、当該少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、独立して、置換もしくは非置換の C₆~C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂~C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁~C₂₄ アルキル、置換もしくは非置換の C₃~C₂₄ カルボシクリル、置換もしくは非置換の C₂~C₂₄ ヘテロシクリル、ペルフルオロ化 C₁~C₄ アルキル、3 位の置換 C₆~C₂₄ アリール、4 位の置換 C₆~C₂₄ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルから選択され、ここで、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、-3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電している。

30

【0097】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、置換 C₆~C₂₄ アリールもしくは置換 C₂~C₂₄ ヘテロアリール、ペルフルオロ化 C₁~C₄ アルキル、3 位の置換 C₆~C₂₄ アリール、4 位の置換 C₆~C₂₄ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルであり、より好ましくは 4 位の置換 C₆~C₂₄ アリールであり、ここで、置換基は、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択される。

【0098】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、置換 C₆~C₁₈ アリールもしくは置換 C₂~C₁₈ ヘテロアリール、ペルフルオロ化 C₁~C₄ アルキル、3 位の置換 C₆~C₁₈ アリール、4 位の置換 C₆~C₁₈ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルであり、より好ましくは 4 位の置換 C₆~C₁₈ アリールであり、ここで、置換基は、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択される。

40

【0099】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、置換 C₆~C₁₂ アリールもしくは置換 C₂~C₁₂ ヘテロアリール、ペルフルオロ化 C₁~C₄ アルキル、3 位の置換 C₆~C₁₈ アリール、4 位の置換 C₆~C₁₂ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルであり、より好ましくは 4 位の置換 C₆~C₁₂ アリールであり、ここで、置換基は、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択される。

【0100】

50

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y 上の置換基は、電子吸引性基、F、Cl、CN、SCN、 $-\text{OCF}_3$ 、 NO_2 、 SF_5 、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ ヘテロシクリルであり；

ここで、置換基は、F、Cl、CN のような電子吸引性基である。

【0101】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y 上の置換基は、電子吸引性基、F、Cl、CN、SCN、 $-\text{OCF}_3$ 、 NO_2 、 SF_5 、ペルフルオロ化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 CF_3 、

10

【0102】

【数 1】

3 位および 4 位（最も好ましくは 4 位）の置換アリール

【0103】

置換 4-ピリジル、および置換 5-ピリミジルである。

【0104】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y 上の置換基は、F、Cl、CN、ペルフルオロ化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 CF_3 、3 位および 4 位（最も好ましくは 4 位）の置換アリール、置換 4-ピリジル、および置換 5-ピリミジルである。

20

【0105】

Y の指向性双極子モーメント

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも 1 つのリガンド L は、負に荷電している。一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、 ≤ -4.0 デバイ、 ≤ -4.2 デバイ、 ≤ -4.4 デバイ、 ≤ -4.6 デバイ、 ≤ -4.8 デバイ、 ≤ -5.0 デバイ、 ≤ -5.1 デバイ、 ≤ -5.2 デバイ、 ≤ -5.3 デバイ、 ≤ -5.4 デバイ、 ≤ -5.5 デバイ、 ≤ -5.6 デバイ、 ≤ -5.7 デバイ、または ≤ -5.8 デバイの群から選択される指向性双極子モーメントを有し、より好ましくは、リガンドフラグメント Y は、 -5.5 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有する。一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、 ≤ -4.0 デバイ、 ≤ -4.2 デバイ、 ≤ -4.4 デバイ、 ≤ -4.6 デバイ、 ≤ -4.8 デバイ、 ≤ -5.0 デバイ、 ≤ -5.1 デバイ、 ≤ -5.2 デバイ、 ≤ -5.3 デバイ、 ≤ -5.4 デバイ、 ≤ -5.5 デバイ、 ≤ -5.6 デバイ、 ≤ -5.7 デバイ、または ≤ -5.8 デバイの群から選択される指向性双極子モーメントを有し、より好ましくは、リガンドフラグメント Y は、 -5.5 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも 1 つのリガンド L は、負に荷電している。

30

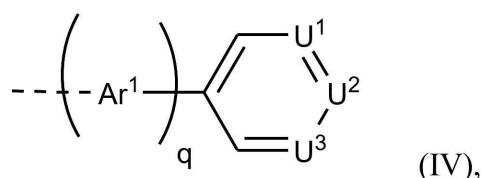
【0106】

フラグメント Y は、式 (IV) で表される

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【0107】

【化 12】



【0108】

式中、

q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

50

Ar^1 は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり；

U^1 は、N または CR' から選択され；

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

R' 、 R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択される。

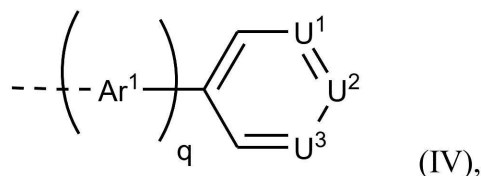
【0109】

10

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【0110】

【化13】



【0111】

20

式中、

q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

Ar^1 は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり；

U^1 は、N または CR' から選択され；

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

R' 、 R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択され；

30

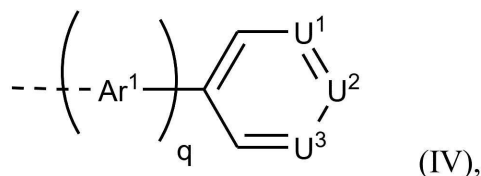
少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも 1 つのリガンド L は、負に荷電している。

【0112】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【0113】

【化14】



40

【0114】

式中、

q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

Ar^1 は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり；

U^1 は、N または CR' から選択され；

50

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

R' 、 R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択され；

少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも 1 つのリガンド L は、負に荷電している。

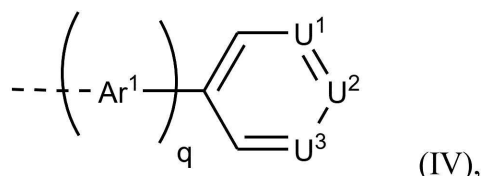
【0115】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【0116】

10

【化15】



【0117】

式中、

q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

20

Ar^1 は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 は置換もしくは非置換のフェニルであり、ここで、置換基は、電子吸引性基、好ましくはハロゲン、F、Cl、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ 、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択され、好ましくは、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択され；

U^1 は、N または CR' から選択され；

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

30

R' 、 R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくは F、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択され；

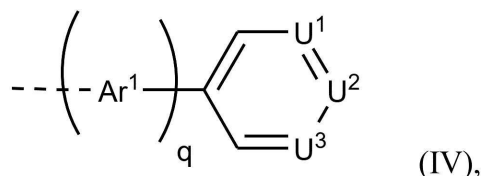
少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y は、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも 1 つのリガンド L は、負に荷電している。

【0118】

一実施形態によれば、リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【0119】

【化16】



40

【0120】

式中、

q は 0、1、2 から選択され、好ましくは 0 または 1 であり；

Ar^1 は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり

50

、
 Ar^1 上の置換基は、ハロゲン、F、Cl、および／またはCNを含む群から選択され、

U^1 は、NまたはCR'から選択され；

U^2 は、NまたはCR''から選択され；

U^3 は、NまたはCR'''から選択され；かつ

R'、R''およびR'''は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくはF、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、CN、SCN、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択され；

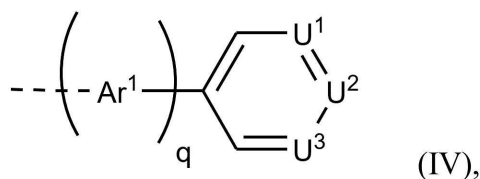
少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも1つのリガンドLは、負に荷電している。 10

【0121】

一実施形態によれば、リガンドフラグメントYは、式(IV)で表され：

【0122】

【化17】



20

【0123】

式中、

qは0、1、2から選択され、好ましくは0または1であり；

Ar^1 は、非置換フェニル、非置換ナフチル、または非置換アントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり；

U^1 は、NまたはCR'から選択され；

U^2 は、NまたはCR''から選択され；

U^3 は、NまたはCR'''から選択され；かつ

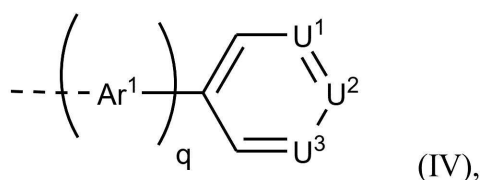
R'、R''およびR'''は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくはF、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、好ましくは CF_3 、CN、SCN、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ から選択される。

【0124】

一実施形態によれば、リガンドフラグメントYは、式(IV)で表され：

【0125】

【化18】



40

【0126】

式中、

qは0、1、2から選択され、好ましくは0または1であり；

Ar^1 は、非置換フェニル、非置換ナフチル、または非置換アントラセニルから選択され、好ましくは、 Ar^1 はフェニルであり；

U^1 は、NまたはCR'から選択され；

U^2 は、NまたはCR''から選択され；

U^3 は、NまたはCR'''から選択され；かつ

50

R'、R''およびR'''は、独立して、H、D、電子吸引性基、好ましくはF、ペルフルオロ化C₁～C₂₄アルキル、好ましくはCF₃、CN、SCN、OCF₃、-NO₂、-SF₅から選択され；

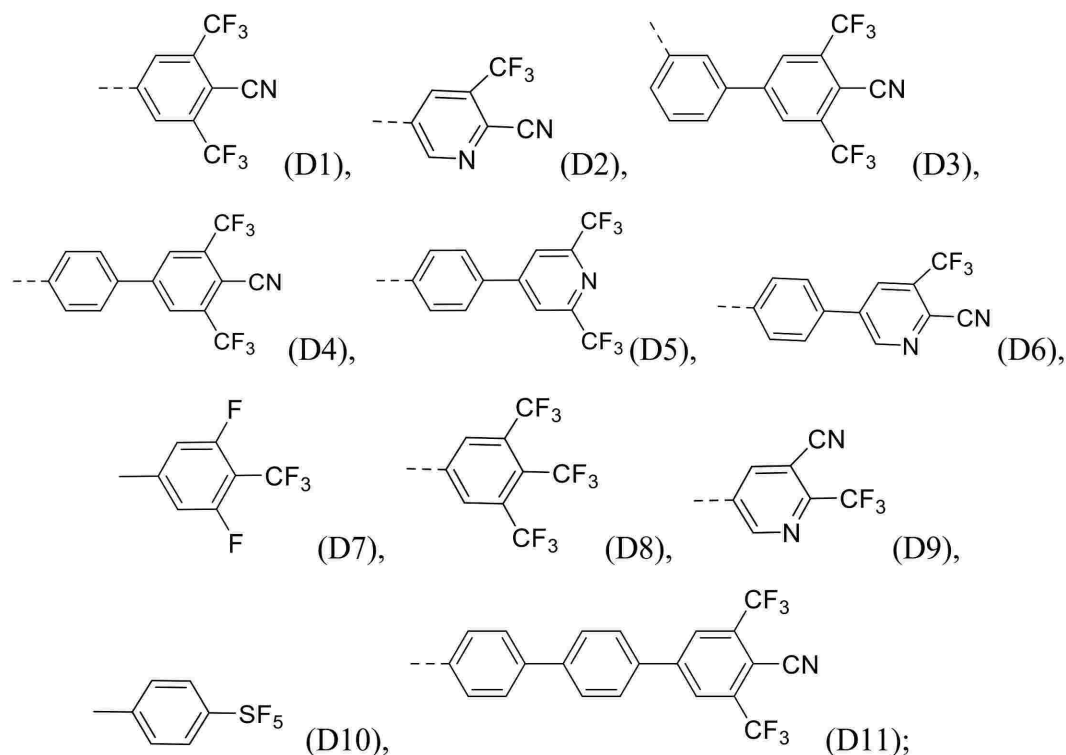
少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、-3.6デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、少なくとも1つのリガンドLは、負に荷電している。

【0127】

一実施形態によれば、リガンドフラグメントYは、群D1～D11から選択され：

【0128】

【化19】



10

20

30

【0129】

より好ましくは、前記リガンドフラグメントYは、D1～D6、D1～D4、またはD5およびD6の群から選択される。

【0130】

〔金属〕

一実施形態によれば、金属Mの価数pは1、2、3または4であり得る。

【0131】

一実施形態によれば、金属Mは、 ≥ 22 Da、あるいは ≥ 24 Daの原子質量を有する。

【0132】

一実施形態によれば、金属Mは、対応する金属が2.4未満、好ましくは2未満、より好ましくは1.9未満のAllenによる電気陰性度値を有する金属イオンから選択され得る。それによって、有機電子デバイスにおける特に良好な性能を達成することができる。

40

【0133】

用語「Allenによる電気陰性度」については、特に、Allen, Leland C. (1989). "Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms". Journal of the American Chemical Society. 111 (25): 9003-9014を参照されたい。

【0134】

一実施形態によれば、Mの価数pは、1または2である。

50

【0135】

一実施形態によれば、金属Mは、対応する金属が2.4未満、好ましくは2未満、より好ましくは1.9未満のAllenによる電気陰性度値を有する、金属イオンから選択され、当該金属Mの価数pは、1または2である。

【0136】

一実施形態によれば、金属Mは、アルカリ、アルカリ土類、希土類または遷移金属から選択され、あるいはMは、アルカリ、アルカリ土類または周期4もしくは5の遷移金属から選択される。

【0137】

一実施形態によれば、金属Mは、対応する金属が2.4未満、好ましくは2未満、より好ましくは1.9未満のAllenによる電気陰性度値を有する、金属イオンから選択され、Mは、アルカリ、アルカリ土類、希土類、または周期4もしくは5の遷移金属から選択され、当該金属Mは、 $\geq 22 \text{ Da}$ 、あるいは $\geq 24 \text{ Da}$ の原子質量を有する。

10

【0138】

一実施形態によれば、金属Mは、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Bi、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、La、Ce、EuまたはYbを含む群から選択され、好ましくは、金属は、Al、Bi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Re、Au、またはCeを含む群から選択され、より好ましくは、金属は、Al、Mn、Fe、Cu、Mo、Ag、AuまたはCeを含む群から選択される。

20

【0139】

一実施形態によれば、金属Mは、アルカリ土類金属、遷移金属または希土類金属から選択され、好ましくはCu(II)、Ag(I)、Zn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Ce(IV)から選択され、およびより好ましくはFe(II)である。

【0140】

一実施形態によれば、金属Mは、Li、Na、K、Cs、Mg、Mn、Cu、Zn、AgおよびMoから選択され；好ましくは、Mは、Na、K、Cs、Mg、Mn、Cu、ZnおよびAgから選択され；また、好ましくは、Mは、Na、K、Mg、Mn、Cu、ZnおよびAgから選択され、ここで、金属MがCuである場合、価数pは2である。

30

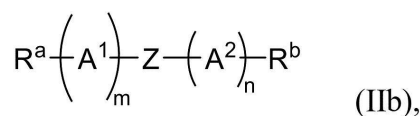
【0141】

式(IIb)の配位性リンカーX

一実施形態によれば、少なくとも1つの配位性リンカーXは、式(IIb)で表され：

【0142】

【化20】



【0143】

40

式中、

Zは、CR¹、Nから選択され；

A¹およびA²は、独立して、C=O、C-O、またはSO₂から選択され、A¹およびA²は共に、任意にZと環を形成し；

R¹は、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆~C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂~C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁~C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃~C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂~C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され；

R^aおよびR^bは、独立して、置換もしくは非置換のC₆~C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂~C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁~C₂₄アルキル

50

、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

R^1 、 R^a および R^b の少なくとも 1 つは、リガンドフラグメント Y を含み；

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、独立して、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または非置換もしくは置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電している。

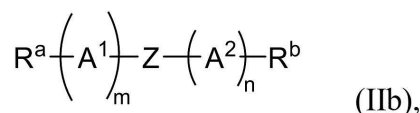
10

【0144】

前記少なくとも 1 つのリガンド L は、式 (IIb) で表され：

【0145】

【化21】



20

【0146】

式中、

Z は、 CR^1 、N から選択され；

A^1 および A^2 は、独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、または SO_2 から選択され、 A^1 および A^2 は共に、任意に Z と環を形成し；

R^1 は、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され；

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

30

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

40

R^1 、 R^a および R^b の少なくとも 1 つは、リガンドフラグメント Y を含み；

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、独立して、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または非置換もしくは置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電している。

【0147】

一実施形態によれば、 R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の

50

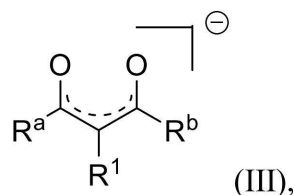
C₁～C₂₄アルキル、リガンドフラグメントYから選択される。

【0148】

一実施形態によれば、少なくとも1つのリガンドLは、式(III)で表され：

【0149】

【化22】



10

【0150】

式中、

R¹は、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され；

R^aおよびR^bは、独立して、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され、

20

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化されたC₁～C₈アルキル、ペルフルオロ化されたC₆～C₁₂アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化されたC₂～C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され；

R¹、R^aおよびR^bの少なくとも1つは、リガンドフラグメントYを含み；

前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYの少なくとも1つは、独立して、置換C₆～C₂₄アリール、または非置換もしくは置換のC₂～C₂₄ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYの少なくとも1つは、-3.6デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも1つのリガンドLは負に荷電している。

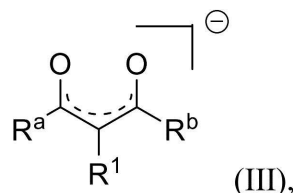
30

【0151】

一実施形態によれば、少なくとも1つのリガンドLは、式(III)で表され：

【0152】

【化23】



40

【0153】

式中、

R¹は、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され；

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化されたC₁～C₈アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化されたC₆～C₁₂アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された

50

C₂～C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され；

R^aおよびR^bは、独立して、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化されたC₁～C₈アルキル、ペルフルオロ化されたC₆～C₁₂アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化されたC₂～C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され；

R¹、R^aおよびR^bの少なくとも1つは、リガンドフラグメントYを含み；

10

前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYの少なくとも1つは、独立して、置換C₆～C₂₄アリール、または非置換もしくは置換のC₂～C₂₄ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYの少なくとも1つは、-3.6デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも1つのリガンドLは負に荷電している。

【0154】

一実施形態によれば、R¹は、リガンドフラグメントYであるか、またはリガンドフラグメントYを含む。一実施形態によれば、R¹は、リガンドフラグメントYを含む。

【0155】

〔金属化合物〕

20

金属化合物は、非発光性である。本明細書の文脈において、用語「実質的に非発光性」または「非発光性」は、有機電子デバイス、好ましくはOLEDまたは表示デバイスからの可視発光スペクトルに対する金属化合物の寄与が、可視発光スペクトルに対して10%未満、好ましくは5%未満であることを意味する。可視発光スペクトルは、約 $\geq 380\text{ nm}$ から約 $\leq 780\text{ nm}$ の波長を有する発光スペクトルである。

【0156】

〔リガンドフラグメントY〕

リガンドフラグメントYは、表1から選択することができる。点線は、配位リンカーXへの結合位置を表す。表1は、式K1～K31の本発明に従って使用できる好適なリガンドフラグメントYを示す。

30

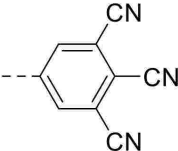
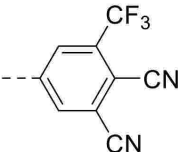
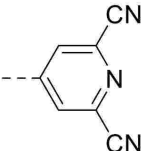
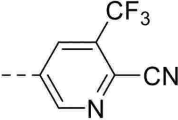
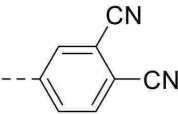
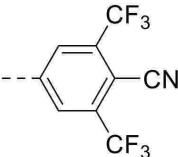
【0157】

40

50

【表 1】

表 1：式 K 1～K 3 1 のリガンドフラグメント Y

番号	構造	合計 双極子 [デバイ]	指向性 双極子 D x [デバイ]
K 1		7. 5 1	－7. 5 0
K 2		7. 0 2	－6. 8 0
K 3		6. 3 3	－6. 1 7
K 4		6. 0 9	－6. 0 9
K 5		7. 0 8	－6. 0 3
K 6		5. 8 8	－5. 8 8

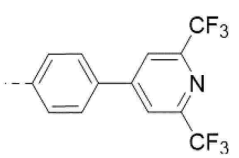
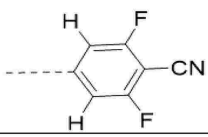
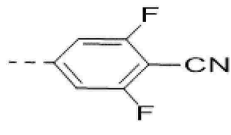
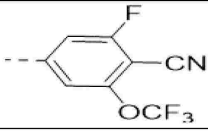
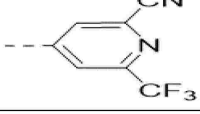
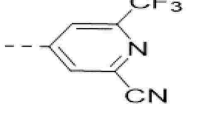
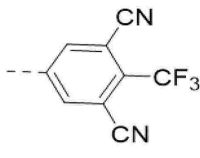
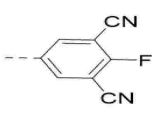
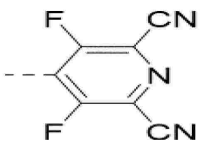
10

20

30

40

50

K 7		5. 8 0	- 5. 7 9
K 8		5. 5 8	- 5. 5 8
K 9		5. 5 8	- 5. 5 8
K 10		5. 5 1	- 5. 5 1
K 11		5. 6 4	- 5. 4 4
K 12		5. 6 4	- 5. 4 3
K 13		5. 4 1	- 5. 4 0
K 14		5. 3 0	- 5. 3 0
K 15		5. 2 0	- 5. 2 0

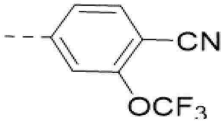
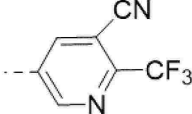
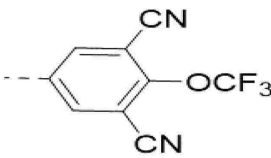
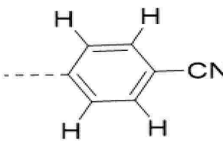
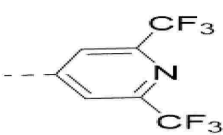
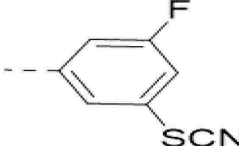
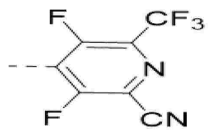
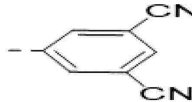
10

20

30

40

50

K 1 6		5. 1 6	− 5. 0 1
K 1 7		5. 2 7	− 4. 9 7
K 1 8		4. 6 2	− 4. 6 2
K 1 9		4. 5 6	− 4. 5 6
K 2 0		4. 5 1	− 4. 5 1
K 2 1		4. 3 6	− 4. 3 7
K 2 2		4. 6 2	− 4. 3 4
K 2 3		4. 2 8	− 4. 2 8

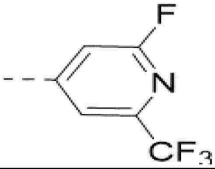
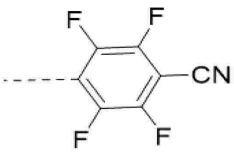
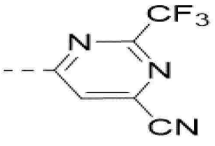
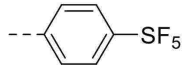
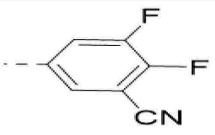
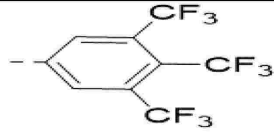
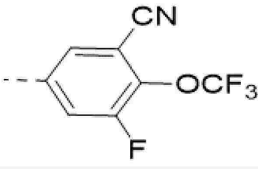
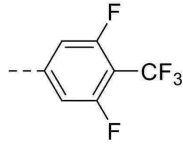
10

20

30

40

50

K 2 4		4. 1 6	− 4. 1 0
K 2 5		4. 0 6	− 4. 0 6
K 2 6		4. 1 0	− 4. 0 4
K 2 7		4. 0 3	− 4. 0 2
K 2 8		4. 8 1	− 3. 9 9
K 2 9		3. 8 2	− 3. 8 1
K 3 0		4. 5 9	− 3. 6 8
K 3 1		3. 6 5	− 3. 6 4

【 0 1 5 8 】

〔半 導 体 層 〕

一実施形態によれば、半 導 体 層 を 含 む 少 なく とも 1 つ の 半 導 体 層 は、有 機 半 導 体 層 で あ り、お よ び 好 ま し く は、少 なく とも 1 つ の 半 導 体 層 は、非 発 光 性 で あ る。

【 0 1 5 9 】

本 発 明 の 一 実 施 形 態 に よ れ ば、少 なく とも 1 つ の 半 導 体 層 は、陽 極 に 隣 接 し て 配 置 お よ び ／ ま た は 提 供 さ れ る。

【 0 1 6 0 】

本 発 明 の 一 実 施 形 態 に よ れ ば、少 なく とも 1 つ の 半 導 体 層 は、陽 極 と 直 接 接 触 す る。

【0161】

本発明の一実施形態によれば、少なくとも1つの半導体層は、共通の正孔注入層である。

【0162】

本発明の一実施形態によれば、少なくとも1つの半導体層は、少なくとも1つの金属化合物からなるか、または少なくとも1つの金属化合物を含む、正孔注入層である。

【0163】

少なくとも1つの半導体層が正孔注入層であり、および／または陽極に隣接して配置および／または提供される場合、この層は少なくとも1つの金属化合物から実質的になることが特に好ましい。

10

【0164】

別の態様によれば、少なくとも1つの半導体層は、 $\geq 0.5 \text{ nm}$ ～ $\leq 10 \text{ nm}$ 、好ましくは $\geq 2 \text{ nm}$ ～ $\leq 8 \text{ nm}$ 、また好ましくは $\geq 3 \text{ nm}$ ～ $\leq 5 \text{ nm}$ の層の厚さを有し得る。

【0165】

一実施形態によれば、半導体層は、少なくとも1つのマトリックス化合物を含むことができ、少なくとも1つのマトリックス化合物は、非ポリマー化合物であり、好ましくは、マトリックス化合物は、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物である。

【0166】

好ましくは、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含む、少なくとも1つの半導体層は、陽極に隣接して配置または提供される。

20

【0167】

共有結合性のマトリックス化合物の好ましい例示は、共有結合したC、H、O、N、Sから主になる有機化合物であり、これは共有結合したB、P、As、Seも任意に含む得る。共有結合した炭素-金属を含む有機金属化合物、有機リガンドを含む金属錯体、および有機酸の金属塩は、有機共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物として機能し得る有機化合物のさらなる例示である。

【0168】

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、金属原子を欠き、その骨格原子の大部分は、C、O、S、Nから選択される。あるいは、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物が金属原子を欠き、その骨格原子の大部分は、CおよびNから選択される。

30

【0169】

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMOレベルは、同じ条件下で測定した場合、 N_2 、 N_2 、 N_2' 、 N_2' 、 N_7 、 N_7 、 N_7' 、 N_7' -オクタキス(4-メトキシフェニル)-9,9'-スピロビ[フルオレン]-2,2',7,7'-テトラアミン(CAS 207739-72-8)のHOMOレベルよりも負であり得る。

【0170】

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物の計算されたHOMOレベルは、 -4.27 eV よりも負であり、好ましくは -4.3 eV よりも負であり、あるいは -4.5 eV よりも負であり、あるいは -4.6 eV よりも負であり、あるいは -4.65 eV よりも負であり得る。

40

【0171】

別の態様によれば、半導体層は、Fc/Fc⁺に対してジクロロメタン中でサイクリックボルタンメトリーによって測定される場合、 -0.2 V よりも正であり、 1.22 V よりも負であり、好ましくは -0.18 V よりも正であり、 1.12 V よりも負である、酸化電位を有する、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物をさらに含む。これらの条件下で、スピロ-MeO-TAD(CAS 207

50

739-72-8)の酸化電位は、 -0.07 V である。

【0172】

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMOレベルは、同じ条件下で決定した場合、 $\text{N}2$ 、 $\text{N}2$ 、 $\text{N}2'$ 、 $\text{N}2'$ 、 $\text{N}7$ 、 $\text{N}7$ 、 $\text{N}7'$ 、 $\text{N}7'$ -オクタキス(4-メトキシフェニル)-9,9'-スビロビ[フルオレン]-2,2',7,7'-テトラアミン(CAS 207739-72-8)のHOMOレベルよりも負であり得、 $\text{N}4$ 、 $\text{N}4''''$ -ジ(ナフタレン-1-イル)- $\text{N}4$ 、 $\text{N}4''''$ -ジフェニル-[1,1':4',1'':4'',1''':6'',6''']-クアテルフェニル]-4''''-ジアミンのHOMOレベルよりも正であり得る。

【0173】

10

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、アルコキシ基を含まなくてもよい。

【0174】

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物の計算されたHOMOレベルは、 $<-4.27\text{ eV}$ および $>-4.84\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.3\text{ eV}$ および $>-4.84\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.5\text{ eV}$ および $>-4.84\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.6\text{ eV}$ および $>-4.84\text{ eV}$ の範囲から選択され得る。

【0175】

20

一実施形態では、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物の計算されたHOMOレベルは、 $<-4.27\text{ eV}$ および $>-4.8\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.3\text{ eV}$ および $>-4.8\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.5\text{ eV}$ および $>-4.8\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.6\text{ eV}$ および $>-4.8\text{ eV}$ の範囲、あるいは $<-4.65\text{ eV}$ および $>-4.8\text{ eV}$ の範囲から選択され得る。

【0176】

好ましくは、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、少なくとも1つのアリールアミン化合物、あるいはジアリールアミン化合物、あるいはトリアリールアミン化合物を含む。

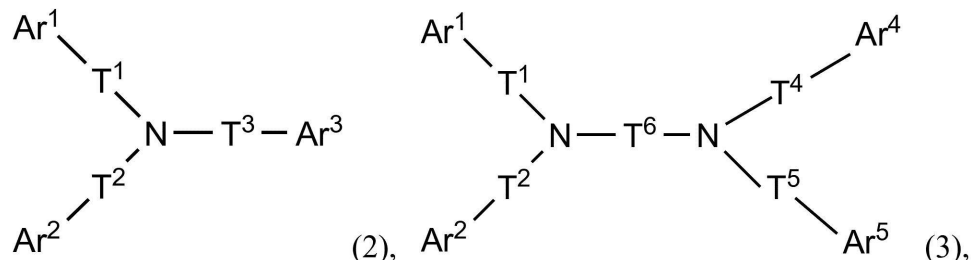
【0177】

30

有機電子デバイスの一実施形態によれば、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物、好ましくは正孔注入層は、式(2)または式(3)の化合物を含むことができ：

【0178】

【化24】



40

【0179】

式中、

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 は独立して、単結合、フェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され得、好ましくは単結合またはフェニレンから選択され得；

T^6 は、置換もしくは非置換のフェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され；ここで、フェニレン上の置換基は、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{18}$ アリール、 C_3

50

～C₁₈ヘテロアリール、フェニル、ビフェニル、カルバゾール、フェニルカルバゾールから選択され、好ましくはビフェニルまたは9-フェニルカルバゾールから選択され；

Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵は独立して、置換もしくは非置換のC₆～C₂₀アリール、または置換もしくは非置換のC₃～C₂₀ヘテロアリーレン、置換もしくは非置換のビフェニレン、置換もしくは非置換のフルオレン、置換の9-フルオレン、置換の9,9-フルオレン、置換もしくは非置換のナフタレン、置換もしくは非置換のアントラセン、置換もしくは非置換のフェナントレン、置換もしくは非置換のピレン、置換もしくは非置換のペリレン、置換もしくは非置換のトリフェニレン、置換もしくは非置換のテトラセン、置換もしくは非置換のテトラフェン、置換もしくは非置換のジベンゾフラン、置換もしくは非置換のジベンゾチオフェン、置換もしくは非置換のキサンテン、置換もしくは非置換のカルバゾール、置換の9-フェニルカルバゾール、置換もしくは非置換のアゼピン、置換もしくは非置換のジベンゾ[b,f]アゼピン、置換もしくは非置換の9,9'-スピロビ[フルオレン]、少なくとも1つの縮合芳香族環を有する置換もしくは非置換の9,9'-スピロビ[フルオレン]、置換もしくは非置換のスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン]、2つの芳香族6員環および2つの芳香族5員環を含む置換もしくは非置換の芳香族縮合環系（少なくとも1つの5員環はヘテロ原子を含む）、2つの芳香族6員環および2つの芳香族5員環を含む置換もしくは非置換の芳香族縮合環系（少なくとも1つの5員環はO原子を含む）、または置換もしくは非置換の非ヘテロ、置換もしくは非置換のヘテロ5員環、置換もしくは非置換の6員環、および／または置換もしくは非置換の7員環を含む群から選択される少なくとも3つの置換もしくは非置換の芳香族環を含む、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、置換もしくは非置換のフルオレン、2～6個の置換もしくは非置換の5、6、もしくは7員環を有する縮合された置換もしくは非置換のヘテロまたは非ヘテロ環系を有する、置換もしくは非置換のフルオレン、または2～6個の置換もしくは非置換の5～7員環を有する縮合環系から選択され得、当該環は、(i)不飽和5～7員環の複素環、(ii)5～6員の芳香族複素環、(iii)不飽和5～7員環の非複素環、(iv)6員環の芳香族非複素環を含む群から選択され；

ここで、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵の置換基は、H、C(=O)R²、CN、Si(R²)₃、P(=O)(R²)₂、OR²、S(=O)R²、S(=O)₂R²、1～20個の炭素原子を有する直鎖アルキル、1～20個の炭素原子を有する分岐アルキル、3～20個の炭素原子を有する環状アルキル、2～20個の炭素原子を有するアルケニル基またはアルキニル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基、C₆～C₁₈アリール、C₃～C₁₈ヘテロアリール、2～6個の非置換の5～7員環を含む縮合環系を含む群から選択され、同一であるかまたは異なり、当該環は、不飽和5～7員環の複素環、5～6員の芳香族複素環、不飽和5～7員環の非複素環、および6員環の芳香族非複素環を含む群から選択される。

【0180】

好ましくは、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵の置換基は、H、1～6個の炭素原子を有する直鎖アルキル、1～6個の炭素原子を有する分岐アルキル、3～6個の炭素原子を有する環状アルキル、2～6個の炭素原子を有するアルケニル基もしくはアルキニル基、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、C₆～C₁₈アリール、C₃～C₁₈ヘテロアリール、2～4個の非置換5～7員環を含む縮合環系を含む群から選択され、同一であるかまたは異なり、当該環は、不飽和5～7員環の複素環、5～6員環の芳香族複素環、不飽和5～7員環の非複素環、および6員環の芳香族非複素環を含む群から選択され；より好ましくは、前記置換基は、H、1～4個の炭素原子を有する直鎖アルキル、1～4個の炭素原子を有する分岐アルキル、3～4個の炭素原子を有する環状アルキルおよび／またはフェニルからなる群から選択され、同一であるかまたは異なる。

【0181】

それによって、式(2)または(3)の化合物は、大量生産に適した速度開始温度を有し得る。

【0182】

10

20

30

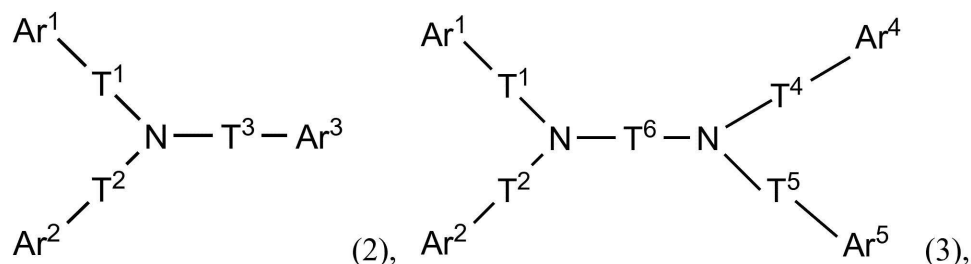
40

50

有機電子デバイスの一実施形態によれば、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物、好ましくは、正孔注入層のマトリックス化合物は、式(2)または式(3)の化合物を含み：

【0183】

【化25】



10

【0184】

式中、

T¹、T²、T³、T⁴およびT⁵は独立して、単結合、フェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され得、好ましくは、単結合またはフェニレンから選択され得；

T⁶は、置換もしくは非置換のフェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され；ここで、フェニレン上の置換基は、C₆～C₁₈アリール、C₃～C₁₈ヘテロアリール、フェニル、ビフェニル、カルバゾール、フェニルカルバゾールから選択され、好ましくはビフェニルまたは9-フェニルカルバゾールから選択され；

Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵は独立して、非置換のC₆～C₂₀アリール、または非置換のC₃～C₂₀ヘテロアリーレン、非置換のビフェニレン、非置換のフルオレン、置換の9-フルオレン、置換の9,9-フルオレン、非置換のナフタレン、非置換のアントラセン、非置換のフェナントレン、非置換のピレン、非置換のペリレン、非置換のトリフェニレン、非置換のテトラセン、非置換のテトラフェン、非置換のジベンゾフラン、非置換のジベンゾチオフエン、非置換のキサテン、非置換のカルバゾール、置換の9-フェニルカルバゾール、非置換のアゼピン、非置換のジベンゾ[b,f]アゼピン、非置換の9,9'-スピロビ[フルオレン]、非置換のスピロ[フルオレン-9,9'-キサテン]、または非置換の非ヘテロ、非置換のヘテロ5員環、非置換の6員環、および／もしくは非置換の7員環を含む群から選択される少なくとも3つの非置換の芳香族環を含む、非置換の芳香族縮合環系、非置換のフルオレン、または2～6個の非置換の5～7員環を有する縮合環系から選択され得、当該環は、(i)不飽和5～7員環の複素環、(2)5～6員の芳香族複素環、(3)不飽和5～7員環の非複素環、および(iv)6員環の芳香族非複素環を含む群から選択される。

20

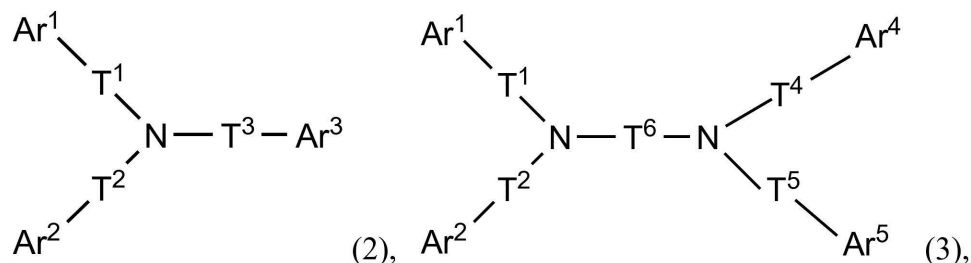
30

【0185】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物、好ましくは、正孔注入層の共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、式(2)または式(3)の化合物を含み：

【0186】

【化26】



40

50

【0187】

式中、

T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 は独立して、単結合、フェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され得、好ましくは、単結合またはフェニレンから選択され得；

T^6 は、置換もしくは非置換のフェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され；ここで、フェニレン上の置換基は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、フェニル、ビフェニル、カルバゾール、フェニルカルバゾールから選択され、好ましくはビフェニルまたは9-フェニルカルバゾールから選択され；

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は独立して、非置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリール、もしくは非置換の $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリーレン、非置換のビフェニレン、非置換のフルオレン、置換の9-フルオレン、置換の9,9-フルオレン、非置換のナフタレン、非置換のアントラセン、非置換のフェナントレン、非置換のピレン、非置換のペリレン、非置換のトリフェニレン、非置換のテトラセン、非置換のテトラフェン、非置換のジベンゾフラン、非置換のジベンゾチオフエン、非置換のキサントレン、非置換のカルバゾール、置換の9-フェニルカルバゾール、非置換のアゼピン、非置換のジベンゾ[b,f]アゼピン、非置換の9,9'-スピロビ[フルオレン]、非置換のスピロ[フルオレン-9,9'-キサントレン]から選択され得る。

10

【0188】

ここで、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 の置換基は、定義が別途規定されていない場合、 H 、 $C(=O)R^2$ 、 CN 、 $Si(R^2)_3$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 OR^2 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、1~20個の炭素原子を有する直鎖アルキル、1~20個の炭素原子を有する分岐アルキル、3~20個の炭素原子を有する環状アルキル、2~20個の炭素原子を有するアルケニル基またはアルキニル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、2~6個の非置換の5~7員環を含む縮合環系を含む群から選択され得、同一であるかまたは異なり、当該環は、不飽和5~7員環の複素環、5~6員の芳香族複素環、不飽和5~7員環の非複素環、および6員環の芳香族非複素環を含む群から選択される。

20

【0189】

それによって、式(2)または(3)の化合物は、大量生産に適した速度開始温度を有し得る。

30

【0190】

一実施形態によれば、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、および T^5 、または T^1 、 T^2 、および T^3 は独立して、単結合、フェニレン、ビフェニレンまたはテルフェニレンから選択され得る。一実施形態によれば、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、および T^5 、または T^1 、 T^2 、および T^3 は独立して、フェニレン、ビフェニレンまたはテルフェニレンから選択され得、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 のうちの1つ、または T^1 、 T^2 、 T^3 のうちの1つは、単結合である。一実施形態によれば、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、および T^5 、または T^1 、 T^2 、および T^3 は独立して、フェニレンまたはビフェニレンから選択され得、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 のうちの1つ、または T^1 、 T^2 、 T^3 のうちの1つは、単結合である。一実施形態によれば、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、および T^5 、または T^1 、 T^2 、および T^3 は独立して、フェニレンまたはビフェニレンから選択され得、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 のうちの2つ、または T^1 、 T^2 、 T^3 のうちの2つは、単結合である。

40

【0191】

一実施形態によれば、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 、または T^1 、 T^2 および T^3 は独立して、フェニレンから選択され得、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 のうちの1つ、または T^1 、 T^2 および T^3 のうちの1つは、単結合である。一実施形態によれば、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 、または T^1 、 T^2 および T^3 は独立して、フェニレンから選択され得、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 および T^5 のうちの2つ、または T^1 、 T^2 お

50

よび T^3 のうちの 2 つは、単結合である。

【0192】

一実施形態によれば、 T^6 は、置換もしくは非置換のフェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはナフテニレンから選択され得；ここで、フェニレン上の置換基は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、フェニル、ビフェニル、カルバゾール、フェニルカルバゾールから選択され、好ましくはビフェニルまたは 9-フェニルカルバゾールから選択される。一実施形態によれば、 T^6 は、置換もしくは非置換のフェニレンであり得、フェニレン上の置換基は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、フェニル、ビフェニル、カルバゾール、フェニルカルバゾールから選択され、好ましくはビフェニルまたは 9-フェニルカルバゾールから選択される。一実施形態によれば、 T^6 は、ビフェニレンであり得る。一実施形態によれば、 T^6 は、テルフェニレンであり得る。

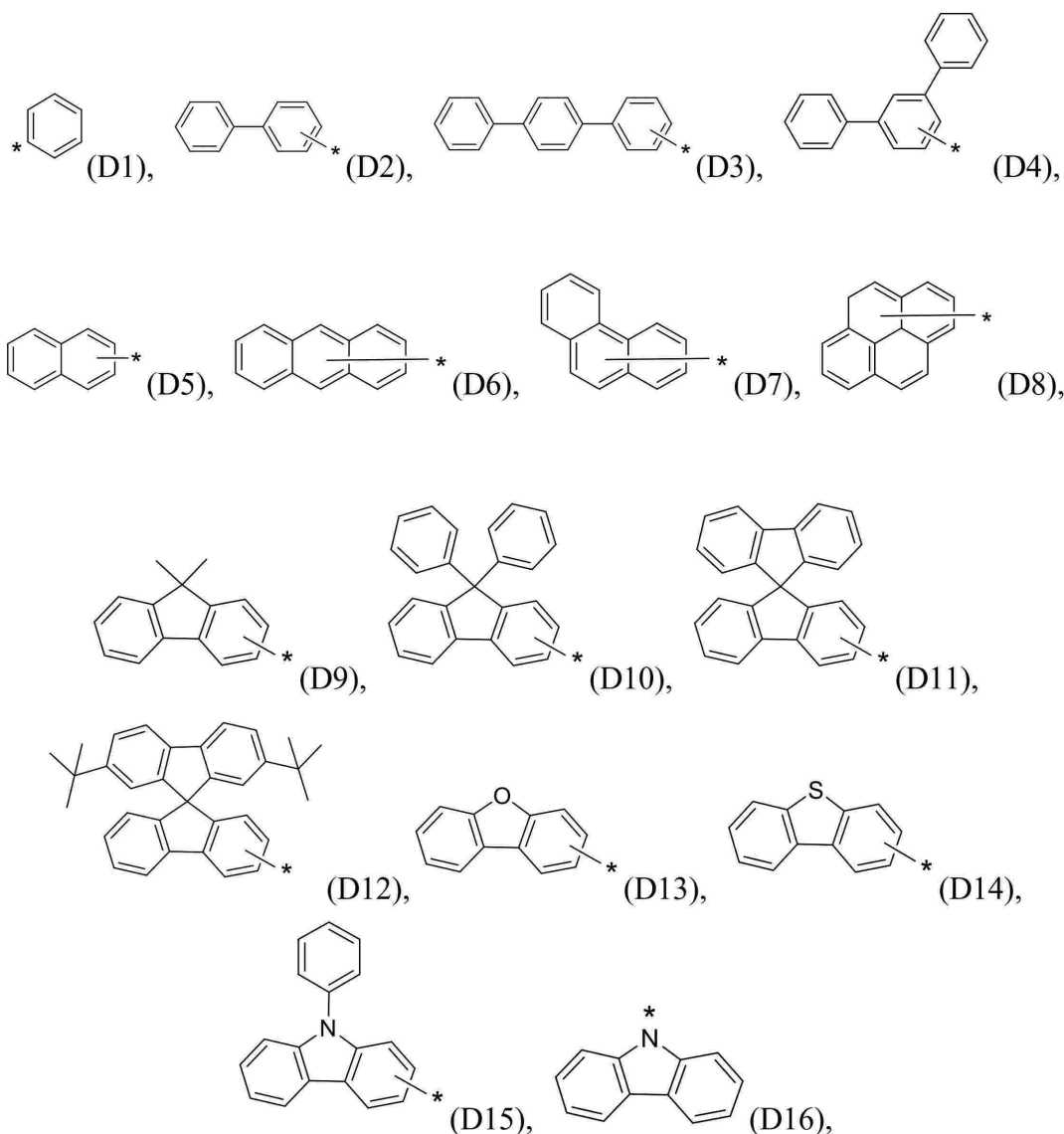
10

【0193】

一実施形態によれば、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は独立して、 $D1 \sim D16$ から選択され得：

【0194】

【化27】



20

30

40

【0195】

アスタリスク「*」は、結合位置を示す。

【0196】

50

一実施形態によれば、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は独立して、 D_1 ～ D_{15} から選択され得；あるいは、 D_1 ～ D_{10} および D_{13} ～ D_{15} から選択され得る。

【0197】

一実施形態によれば、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は独立して、 D_1 、 D_2 、 D_5 、 D_7 、 D_9 、 D_{10} 、 D_{13} ～ D_{16} からなる群から選択され得る。

【0198】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 がこの範囲で選択される場合、速度開始温度は、大量生産に特に適した範囲にあり得る。

【0199】

「式(2)または式(3)のマトリックス化合物」は、「正孔輸送化合物」とも称され得る。

【0200】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、ヘテロ芳香族環を含む少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得る。

【0201】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、ヘテロ芳香族環を含む少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、および少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環、好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得る。

【0202】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、ヘテロ芳香族環を含む少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、および少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環、好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、および少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環、さらに好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む3または4個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、および任意に少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環を含み得、そして、さらに好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む芳香族縮合環系は、非置換であり、任意に少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個の非置換の不飽和5～7員環の複素環である。

【0203】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、さらに好ましくは3または4個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得る。

【0204】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、さらに好ましくは3または4個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は、置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環を含む。

【0205】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または2個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環を含み得る。

【0206】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または2個の置換もしくは非置換の不飽和7員環の複素環を含み得る。

【0207】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)の共有結合性もしくは実質的に共有結合性のマトリックス化合物の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq$

10

20

30

40

50

3 個または 2 個の置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含み得る。

【0208】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) の共有結合性もしくは実質的に共有結合性のマトリックス化合物の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または 2 個の置換もしくは非置換の不飽和 7 員環の複素環を含み得る。

【0209】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、さらに好ましくは 3 または 4 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は、置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含む。

10

【0210】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、およびさらに好ましくは 3 または 4 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は、置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環を含み、当該芳香族縮合環系は、置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含む。

【0211】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、さらに好ましくは 3 または 4 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または 2 個の置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含む。

20

【0212】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、およびさらに好ましくは 3 または 4 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は、置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環を含み、前記芳香族縮合環系は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または 2 個の置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含む。

30

【0213】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) のマトリックス化合物は、下記を含み得る：

－ 置換もしくは非置換の非ヘテロ芳香族環、置換もしくは非置換のヘテロ 5 員環、置換もしくは非置換の 6 員環および／または置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含む群から選択される、少なくとも $\geq 2 \sim \leq 6$ 個、好ましくは $\geq 3 \sim \leq 5$ 個、または 4 個の縮合芳香族環を有する置換もしくは非置換の芳香族縮合環系；または

－ 非置換の非ヘテロ芳香族環、非置換のヘテロ 5 員環、非置換の 6 員環および／または非置換の不飽和 5 ～ 7 員環の複素環を含む群から選択される、少なくとも $\geq 2 \sim \leq 6$ 個、好ましくは $\geq 3 \sim \leq 5$ 個、または 4 個の縮合芳香族環を有する非置換の芳香族縮合環系。

40

【0214】

用語「芳香族縮合環系」は、少なくとも 1 つの芳香族環および少なくとも 1 つの置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環を含み得ることに留意されたい。ここで、置換もしくは非置換の不飽和 5 ～ 7 員環は、芳香族環でなくてもよいことに留意されたい。

【0215】

一実施形態によれば、式 (2) または式 (3) のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個、またはさらに好ましくは 3 または 4 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は下記を有する：

50

- 少なくとも1つの不飽和5員環、および／または
- 少なくとも1つの不飽和6員環、および／または
- 少なくとも1つの不飽和7員環；

ここで、好ましくは、少なくとも1つの不飽和5員環および／または少なくとも1つの不飽和7員環は、少なくとも1～3個、好ましくは1個のヘテロ原子を含む。

【0216】

—実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個、またはさらに好ましくは3もしくは4個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は下記を有し得る：

- 少なくとも1つの芳香族5員環、および／または
- 少なくとも1つの芳香族6員環、および／または
- 少なくとも1つの芳香族7員環；

ここで、好ましくは、少なくとも1つの芳香族5員環および／または少なくとも1つの芳香族7員環は、少なくとも1～3個、好ましくは1個のヘテロ原子を含み；

ここで、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または2個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環を含む。

【0217】

—実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、下記を含み得る：

— 少なくとも $\geq 6 \sim \leq 12$ 個、好ましくは $\geq 7 \sim \leq 11$ 個、さらに好ましくは $\geq 8 \sim \leq 10$ 個または9個の芳香族環；および／または

— 少なくとも $\geq 4 \sim \leq 11$ 個、好ましくは $\geq 5 \sim \leq 10$ 個、さらに好ましくは $\geq 6 \sim \leq 9$ 個、またはさらに好ましくは7または8個の非ヘテロ芳香族環（好ましくは、非ヘテロ芳香族環は芳香族C₆環）；および／または

— 少なくとも $\geq 1 \sim \leq 4$ 個、好ましくは2または3個の芳香族5員環、好ましくはヘテロ芳香族5員環；および／または

— 少なくとも1または2個の不飽和5～7員環の複素環、好ましくは少なくとも1または2個の不飽和7員環の複素環；

— 少なくとも $\geq 6 \sim \leq 12$ 個、好ましくは $\geq 7 \sim \leq 11$ 個、さらに好ましくは $\geq 8 \sim \leq 10$ 個または9個の芳香族環であり、ここで、

少なくとも $\geq 4 \sim \leq 11$ 個、好ましくは $\geq 5 \sim \leq 10$ 個、さらに好ましくは $\geq 6 \sim \leq 9$ 個、またはさらに好ましくは7もしくは8個は、非ヘテロ芳香族環であり、かつ

少なくとも $\geq 1 \sim \leq 4$ 個、好ましくは2または3個の芳香族環は、ヘテロ芳香族環であり、

当該非ヘテロ芳香族環および当該ヘテロ芳香族環の総数は、12個を超えない、芳香族環；および／または

— 少なくとも $\geq 6 \sim \leq 12$ 個、好ましくは $\geq 7 \sim \leq 11$ 個、さらに好ましくは $\geq 8 \sim \leq 10$ 個または9個の芳香族環であり、ここで、

少なくとも $\geq 4 \sim \leq 11$ 個、好ましくは $\geq 5 \sim \leq 10$ 個、さらに好ましくは $\geq 6 \sim \leq 9$ 個、またはさらに好ましくは7もしくは8個が非ヘテロ芳香族環であり、かつ

少なくとも $\geq 1 \sim \leq 4$ 個、好ましくは2または3個の芳香族環は、ヘテロ芳香族環であり、

当該非ヘテロ芳香族環および当該ヘテロ芳香族環の総数は、12個を超えない、芳香族環；かつ

式(II)または(III)による正孔輸送化合物または正孔輸送化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 4$ 、好ましくは2または3個の芳香族5員環、好ましくはヘテロ芳香族5員環を含み、および／または

式(II)または(III)による正孔輸送化合物または正孔輸送化合物は、少なくとも1または2個の不飽和5～7員環の複素環、好ましくは少なくとも1または2個の不飽和7員環の複素環を含む。

10

20

30

40

50

【0218】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、ヘテロ原子を含み得、前記ヘテロ原子は、O、S、N、BまたはPを含む群から選択され得、好ましくは、前記ヘテロ原子は、O、SまたはNを含む群から選択され得る。

【0219】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 6$ 個、好ましくは $\geq 2 \sim \leq 5$ 個、またはさらに好ましくは3もしくは4個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該芳香族縮合環系は下記を有する：

- 少なくとも1つの芳香族5員環、および／または
- 少なくとも1つの芳香族6員環、および／または
- 少なくとも1つの芳香族7員環；

10

ここで、好ましくは、少なくとも1つの芳香族5員環および／または少なくとも1つの芳香族7員環は、少なくとも1～3個、好ましくは1個のヘテロ原子を含み；

ここで、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系は、少なくとも $\geq 1 \sim \leq 3$ 個または2個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環の複素環を任意に含み；かつ、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系は、ヘテロ原子を含み、前記ヘテロ原子は、O、S、N、B、P、またはSiを含む群から選択され得、好ましくは、前記ヘテロ原子は、O、SまたはNを含む群から選択され得る。

【0220】

一実施形態によれば、式(2)または式(3)のマトリックス化合物は、芳香族環の一部ではないヘテロ原子および／または不飽和7員環の一部ではないヘテロ原子を含まなくてもよく、好ましくは、式(I)による正孔輸送化合物または正孔輸送化合物は、芳香族環の一部であるか、または不飽和7員環の一部であるN原子を除くN原子を含まなくてもよい。

20

【0221】

一実施形態によれば、正孔輸送化合物は、少なくとも1つのナフチル基、カルバゾール基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基および／または置換フルオレニル基を含み、ここで、置換基は独立して、メチル、フェニルまたはフルオレニルから選択される。

【0222】

電子デバイスの実施形態によれば、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、F1～F19から選択される：

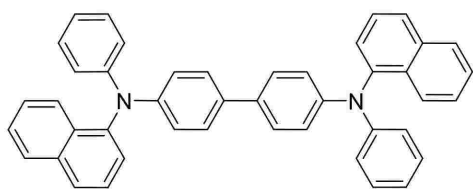
30

【0223】

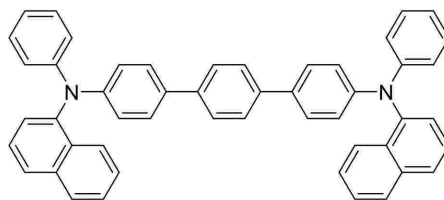
40

50

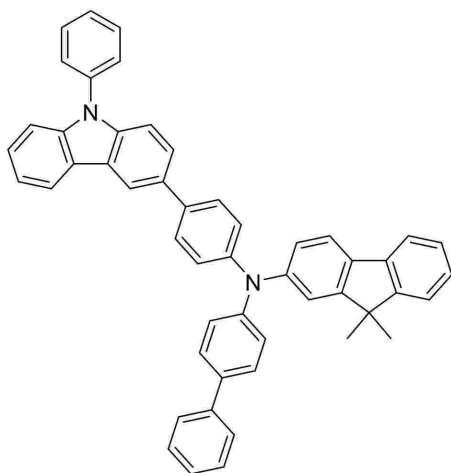
【化 2 8】



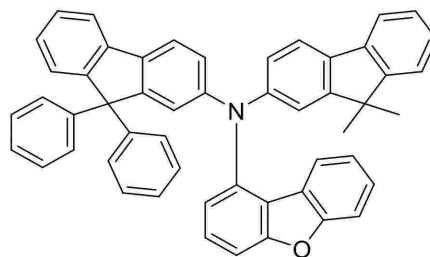
(F1),



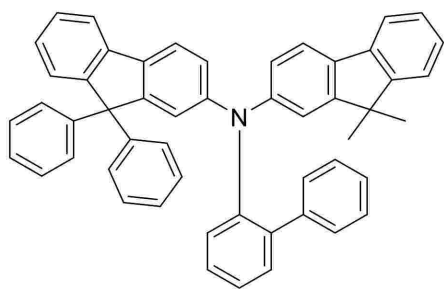
(F2),



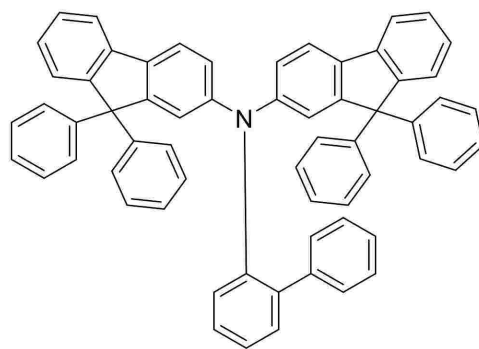
(F3),



(F4),



(F5),



(F6),

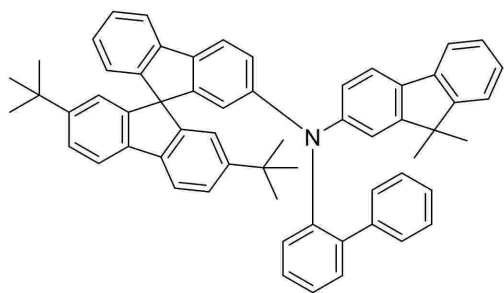
10

20

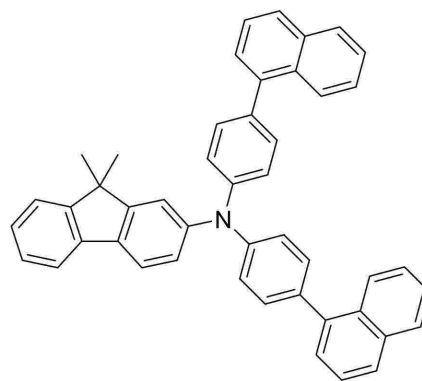
30

40

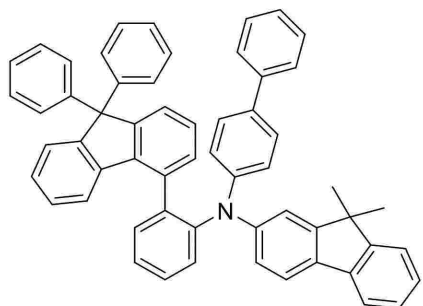
50



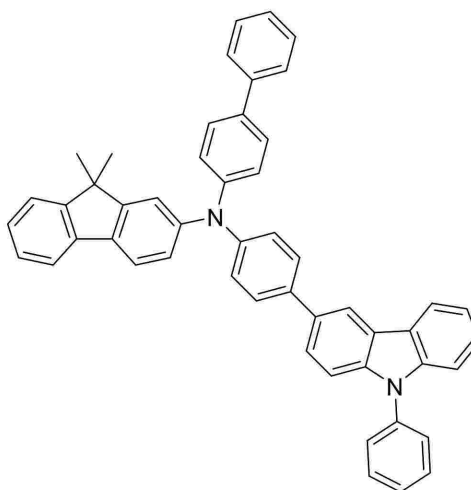
(F7),



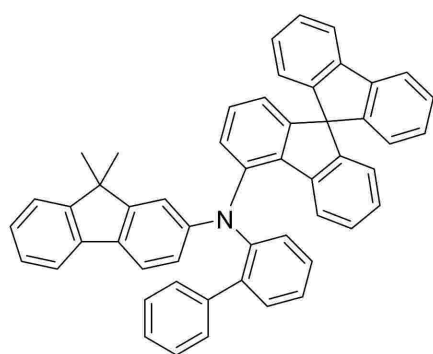
(F8),



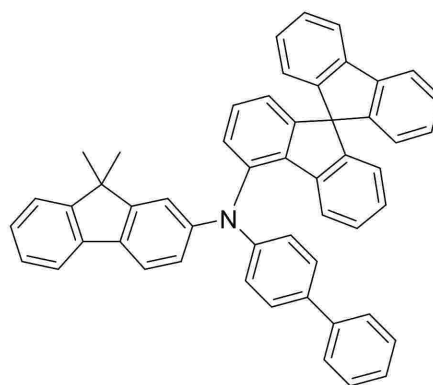
(F9),



(F10),



(F11),



(F12),

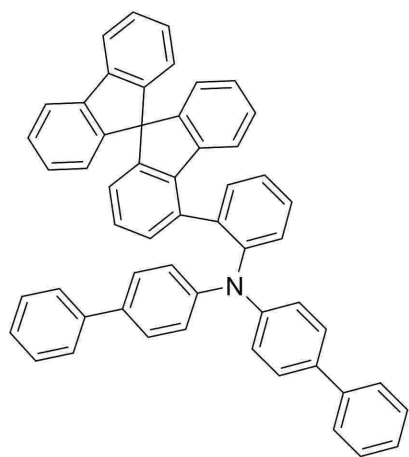
10

20

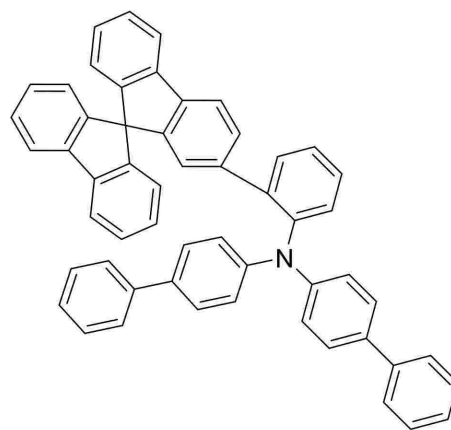
30

40

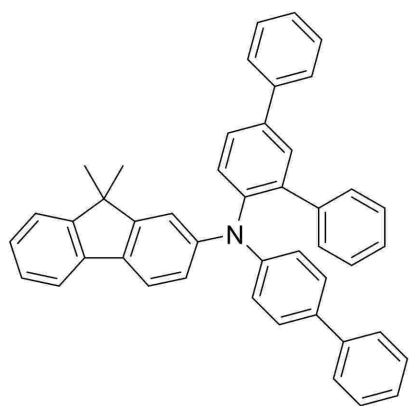
50



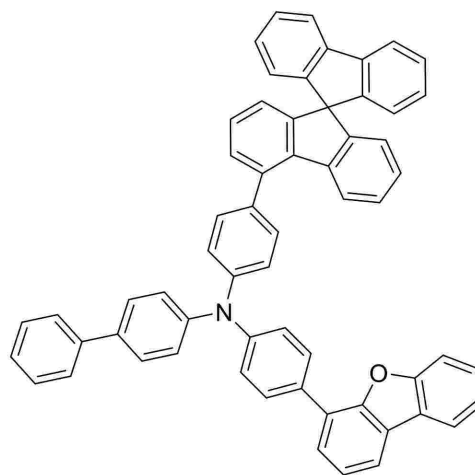
(F13),



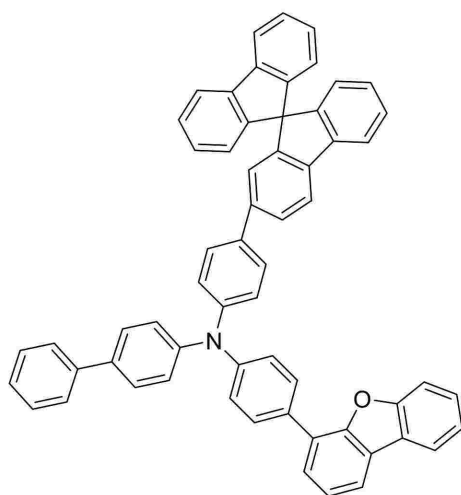
(F14),



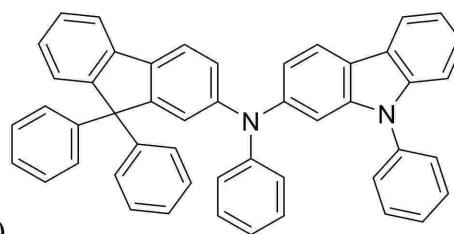
(F15),



(F16),



(F17)



(F18)

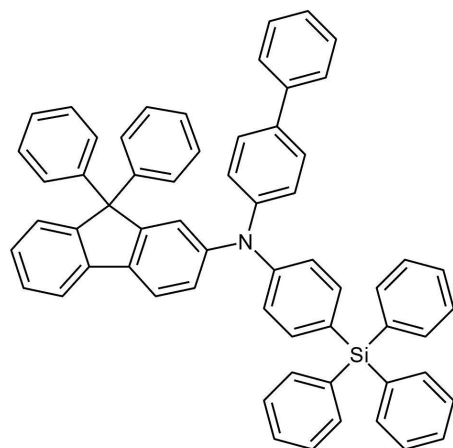
10

20

30

40

50



(F19)。

10

【0224】

F1～F18の化合物は、正孔注入層のマトリックス化合物として使用することが好ましい。化合物F19は、EBLにおいてマトリックス化合物として使用されてもよい。

【0225】

正孔注入層のマトリックス化合物は、HTM014、HTM081、HTM163、HTM222、EL-301、HTM226、HTM355、HTM133、HTM334、HTM604およびEL-22Tを含まなくてもよい。略語は、製造社名（例えば、MerckまたはLumtec）を示す。

20

【0226】

さらに好ましい実施形態によれば、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、表2に示される式（T-1）～（T-6）を有する。

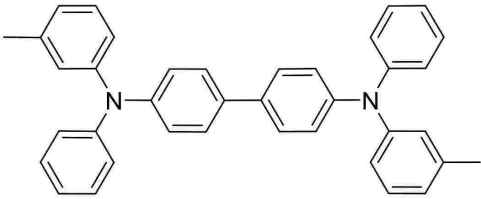
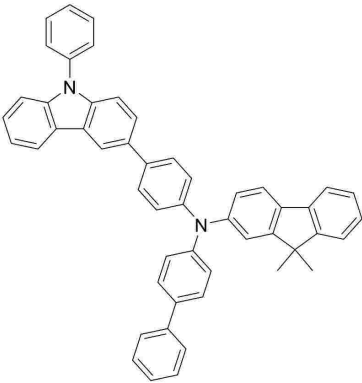
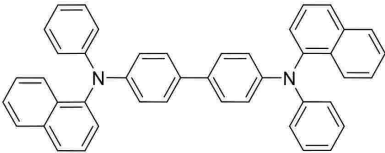
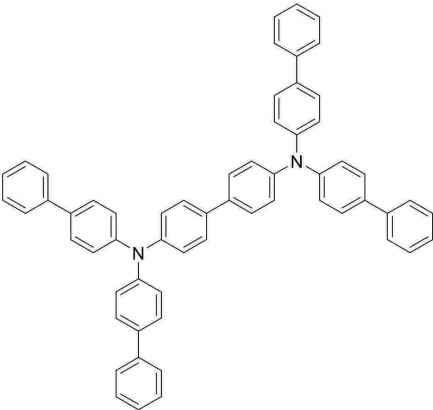
【0227】

30

40

50

【表 2】
表 2

名称	化学式	HOMO 計算値 (eV)
N, N′-ビスー(3-メ チルフェニル)-N, N′ -ビスー(フェニル)-ペ ンジン (T-1)		-4.69
ビフェニル-4-イル (9, 9-ジフェニル-9 H-フルオレン-2-イ ル)-[4-(9-フェニ ル-9H-カルバゾール 3-イル)フェニル]-ア ミン (T-2)		-4.69
N, N′-ビス(ナフタレ ン-1-イル)-N, N′ -ビス(フェニル)-ベン ジジン (T-3)		-4.72
N4, N4, N4′, N 4′-テトラ(ビフェニル -4-イル)ビフェニル- 4, 4′-ジアミン (T-4)		-4.73

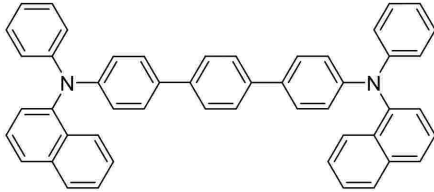
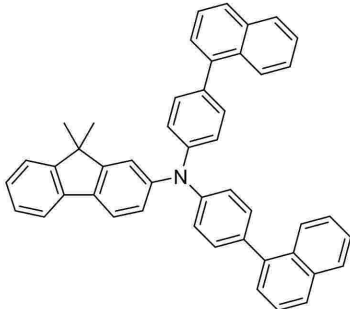
10

20

30

40

50

名称	化学式	HOMO 計算値 (eV)
N 4, N 4' 'ージ (ナフ タレンー1ーイル)ーN 4, N 4' 'ージフェニル ー [1, 1' : 4' , 1' 'ーテルフェニル]ー 4, 4' 'ージアミン (Tー5)		ー 4. 8 1
9, 9ージメチルーN, N ービス (4ー (ナフタレン ー1ーイル) フェニル)ー 9 Hーフルオレンー2ーア ミン (Tー6)		ー 4. 8 4

【 0 2 2 8 】

別の態様によれば、少なくとも1つの半導体層は、さらに共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含み、少なくとも約≧0.1重量%〜約≦50重量%、好ましくは約≧1重量%〜約≦25重量%、より好ましくは約≧2重量%〜約≦15重量%の共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物、好ましくは式(2)もしくは式(3)のものを含み得る。

【 0 2 2 9 】

一実施形態によれば、半導体層は、陽極層と発光層との間に配置され、好ましくは、半導体層は、正孔輸送層または正孔注入層である。

【 0 2 3 0 】

一実施形態によれば、半導体層は、陽極層と発光層との間に配置され、好ましくは、半導体層は、正孔輸送層または正孔注入層であり；好ましくは、少なくとも1つの半導体層は、陽極層上に配置され、より好ましくは、少なくとも1つの半導体層は、陽極と直接接触しており、半導体層は、好ましくは正孔注入層である。

【 0 2 3 1 】

〔双極子モーメントおよび指向性双極子モーメント〕

N個の原子を含有する分子の双極子モーメント

【 0 2 3 2 】

【数2】

$$|\vec{\mu}|$$

【 0 2 3 3 】

は次式によって与えられる：

【 0 2 3 4 】

【数3】

10

20

30

40

50

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i = \sum_i q_i \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$$|\vec{\mu}| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

【 0 2 3 5 】

ここで

【 0 2 3 6 】

【 数 4 】

 q_i および $\vec{r}_i$

【 0 2 3 7 】

は部分電荷であり、分子内の原子 i の位置である。ここでいう指向性双極子モーメントとは、下記式

【 0 2 3 8 】

【 数 5 】

$$\mu_x = \sum_i^N q_i x_i$$

【 0 2 3 9 】

で定義される、双極子ベクトル

【 0 2 4 0 】

【 数 6 】

 μ_x

【 0 2 4 1 】

の x - 成分を指す。

【 0 2 4 2 】

指向性双極子モーメントおよび全双極子モーメントは半経験的分子軌道法によって決定される。気相における部分電荷および原子の位置は、プログラムパッケージ T U R B O M O L E V 6 . 5 に実装される 6 - 3 1 G * 基底系と共に混成汎関数 B 3 L Y P を使用して求めた。これにより、原点の中心は金属に結合するリガンドの原子に設定された。指向性双極子モーメントは水素を用いて計算される。すなわち、リガンドフラグメントラジカルは水素を用いて計算される。

【 0 2 4 3 】

本発明によれば、指向性双極子モーメント、原点の中心は、配位性リンカー X に直接または間接的に結合するリガンドフラグメント Y の原子に設定されている。配位性リンカー X は水素原子を介して置き換えられている。この水素原子とリガンドフラグメント Y との間の結合は、座標系の x 軸に平行に配向しており、すなわち、指向性双極子モーメントはこの結合に沿った極性を示している。

【 0 2 4 4 】

これは、指向性双極子モーメントの決定のための化合物 G 1 (ビス ((Z) - 3 - (4 - シアノ - 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) - 4 - オキソペント - 2 - エン - 2 - イル) オキシ) 銅) のリガンドフラグメント K 6 を示す図 8 を参照して、より

10

20

30

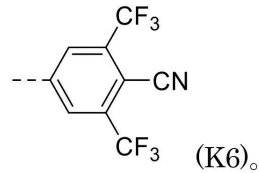
40

50

詳細に例示される：

【 0 2 4 5 】

【 化 2 9 】



【 0 2 4 6 】

配位性リンカー X は、リガンドフラグメント Y の原点の中心まで水素（水素ラジカル）によって置き換えられている。X、Y、Z 軸に沿ったリガンドフラグメントおよび水素の配向を示す。全体の双極子モーメントから見た指向性双極子モーメント

【 0 2 4 7 】

【 数 7 】

$$\mu_x$$

【 0 2 4 8 】

の値が描かれている。

【 0 2 4 9 】

〔さらなる層〕

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、上述の層に加えて、さらなる層を含んでもよい。それぞれの層の例示的な実施形態は、以下に記載される：

〔基板〕

基板は、電子デバイス、好ましくは有機エレクトロルミネッセンスデバイスまたは OLED の製造において、一般的に使用される任意の基板であり得る。光が基板を通して放射される場合、基板は透明または半透明の材料、例えば、ガラス基板または透明プラスチック基板であるべきである。光が上面を通して放射される場合、基板は透明材料および非透明材料の両方、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、金属基板、またはシリコン基板であり得る。

【 0 2 5 0 】

〔陽極電極〕

陽極層とも呼ばれる陽極電極は、陽極電極を形成するために使用される材料を蒸着またはスパッタリングすることによって形成され得る。陽極電極を形成するために使用される材料は、正孔注入を容易にするために、高仕事関数材料であり得る。陽極材料はまた、低仕事関数材料（すなわち、アルミニウム）から選択され得る。陽極電極は、透明または反射電極であり得る。透明導電性酸化物、好ましくは酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、二酸化スズ（SnO₂）、酸化アルミニウム亜鉛（AlZO）および酸化亜鉛（ZnO）は、陽極電極を形成するために使用され得る。陽極電極はまた、金属、典型的には銀（Ag）、金（Au）、または金属合金を使用して形成され得る。

【 0 2 5 1 】

一実施形態によれば、陽極層は、Ag もしくは Au を含むか、またはそれらからなる第 1 の陽極副層と、ITO もしくは IZO を含むか、またはそれらからなる第 2 の陽極副層と、任意に ITO もしくは IZO を含むか、またはそれらからなる第 3 の陽極副層とを含み得る。好ましくは、第 1 の陽極副層は、Ag を含むか、または Ag からなり得、第 2 の陽極副層は、ITO を含むか、または ITO からなり得、第 3 の陽極副層は、ITO を含むか、または ITO からなり得る。好ましくは、第 2 の陽極副層および第 3 の陽極副層における透明導電性酸化物は、同じものが選択され得る。

【 0 2 5 2 】

一実施形態によれば、陽極層は、100～150 nm の厚さを有する Ag または Au を

含む第1の陽極副層と、3～20nmの厚さを有するITOまたはIZOを含む第2の陽極副層と、3～20nmの厚さを有するITOまたはIZOを含む第3の陽極副層と、を含み得る。

【0253】

〔陽極副層〕

陽極層は、第1の陽極副層および第2の陽極副層を含み得、ここで、第1の陽極副層は、 $\geq 4\text{ eV}$ および $\leq 6\text{ eV}$ の範囲の仕事関数を有する第1の金属を含み、第2の陽極副層は、透明導電性酸化物(TCO)を含む。

【0254】

一実施形態によれば、陽極層は、第1の陽極副層、第2の陽極副層、および任意に第3の陽極副層を含み、ここで、第1の陽極副層は、 $\geq 4\text{ eV}$ および $\leq 6\text{ eV}$ の範囲で仕事関数を有する第1の金属を含み、第2の陽極副層は、透明導電性酸化物(TCO)を含み；ここで、正孔注入層は、第1の発光層と陽極層との間に配置され、第1の陽極副層は、基板のより近くに配置され、第2の陽極副層は、正孔注入層のより近くに配置される。

【0255】

〔第1の陽極副層〕

一実施形態によれば、第1の陽極副層の第1の金属は、 $\geq 4.2\text{ eV}$ および $\leq 6\text{ eV}$ の範囲の仕事関数を有し得る。第1の金属は、金属または金属合金から選択され得る。

【0256】

一実施形態によれば、第1の陽極副層の第1の金属は、Ag、Mg、Al、Cr、Pt、Au、Pd、Ni、Nd、Ir、好ましくはAg、AuまたはAl、より好ましくはAgを含む群から選択され得る。

【0257】

第1の陽極副層は、5～200nm、あるいは8～180nm、あるいは8～150nm、あるいは100～150nmの範囲の厚さを有し得る。

【0258】

第1の陽極副層は、真空熱蒸発を介して第1の金属を蒸着させることによって形成され得る。

【0259】

第1の陽極層は、基板の一部ではないことを理解されたい。

【0260】

〔第2の陽極副層〕

一実施形態によれば、透明導電性酸化物は、インジウムスズ酸化物(ITO)またはインジウム亜鉛酸化物(IZO)、より好ましくはインジウムスズ酸化物(ITO)を含む群から選択され得、好ましくは、ITOまたはIZOであり得る。

【0261】

第1の陽極副層は、3～200nm、あるいは3～180nm、あるいは3～150nm、あるいは3～20nmの範囲の厚さを有し得る。

【0262】

第2の陽極副層は、透明導電性酸化物をスパッタリングすることによって形成され得る。

【0263】

〔第3の陽極副層〕

一実施形態によれば、有機エレクトロルミネッセンスデバイスの陽極層は、第1の陽極副層、第2の陽極副層および第3の陽極副層の少なくとも3つの陽極副層を含み得る。一実施形態によれば、有機エレクトロルミネッセンスデバイスの陽極層は、第1の陽極副層および第2の陽極副層に加えて、第3の陽極副層を含み得、第3の陽極副層は、透明導電性酸化物を含み、第3の陽極副層は、基板と第1の陽極副層との間に配置され得る。

【0264】

第3の陽極副層は、3～200nm、あるいは3～180nm、あるいは3～150nm

10

20

30

40

50

m、あるいは3～20 nmの範囲の厚さを有することができる。

【0265】

第3の陽極副層は、透明導電性酸化物をスパッタリングすることによって形成され得る。

【0266】

第3の陽極層は、基板の一部ではないことを理解されたい。

【0267】

〔正孔注入層〕

正孔注入層(HIL)は、陽極電極上に、真空蒸着、スピンコーティング、印刷、キャストリング、スロットーダイコーティング、Langmuir-Blodgett(LB)蒸着などによって形成され得る。HILが真空蒸着を使用して形成される場合には、蒸着条件は、HILを形成するために使用される化合物、ならびにHILの所望の構造および熱特性に従って変化し得る。しかし、通常、真空蒸着のための条件は、100℃～500℃の蒸着温度、 10^{-8} ～ 10^{-3} トール(1トールは133.322 Paに等しい)の圧力、および0.1～10 nm/秒の蒸着速度を含み得る。

【0268】

HILがスピンコーティングまたは印刷を用いて形成される場合には、コーティング条件は、HILを形成するために使用される化合物、ならびにHILの所望の構造および熱特性に従って変化し得る。例えば、コーティング条件は、約2000 rpm～約5000 rpmのコーティング速度、および約80℃～約200℃の熱処理温度を含み得る。コーティング後は、熱処理によって溶剤が除去される。

【0269】

HILは、HILを形成するために一般的に使用される任意の化合物で形成され得る。HILを形成するために使用され得る化合物の例には、フタロシアニン化合物、好ましくは銅フタロシアニン(CuPc)、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、TDATA、2T-NATA、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸(Pani/DBSA)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(Pani/CSA)、およびポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PANI/PSS)が含まれる。

【0270】

HILは、テトラフルオロ-テトラシアノキノンジメタン(F4TCNQ)、2,2'-(ペルフルオロナフタレン-2,6-ジイリデン)ジマロノニトリル、または2,2',2''-(シクロプロパン-1,2,3-トリイリデン)トリス(2-(p-シアノテトラフルオロフェニル)アセトニトリル)から選択され得るp-型ドーパントおよびp-型ドーパントを含み得るか、またはそれからなり得るが、これらに限定されない。HILは、p-型ドーパントでドーピングされた正孔輸送マトリックス化合物から選択され得る。公知のドーピングされた正孔輸送材料の典型的な例は、LUMO準位が約-5.2 eVであるテトラフルオロ-テトラシアノキノンジメタン(F4TCNQ)でドーピングされた、HOMO準位が約-5.2 eVである銅フタロシアニン(CuPc)；F4TCNQでドーピングされた亜鉛フタロシアニン(ZnPc)(HOMO=-5.2 eV)；F4TCNQでドーピングされた α -NPD(N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン)である。2,2'-(ペルフルオロナフタレン-2,6-ジイリデン)ジマロノニトリルでドーピングされた α -NPD。p-型ドーパントの濃度は、1重量%から20重量%まで、より好ましくは3重量%から10重量%まで、から選択することができる。

【0271】

HILの厚さは、約1 nmから約100 nmの範囲内、例えば、約1 nmから約25 nmの範囲内とすることができる。HILの厚さがこの範囲内にある場合には、HILは、駆動電圧の実質的なペナルティなしに、優れた正孔注入特性を有することができる。

【0272】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、本発明による金属化合物を含む第1の正孔注入副層と、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含む第2の正孔注入副層と、を含み得る。

【0273】

有機電子デバイスの別の実施形態によれば、正孔注入層は、本発明による金属化合物を含む第1の正孔注入副層と、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含む第2の正孔注入副層と、を含み得、第1の正孔注入副層は、第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層のより近くに配置され、第2の正孔注入副層は、少なくとも1つの発光層のより近くに配置される。

10

【0274】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、本発明による金属化合物を含む第1の正孔注入副層と、少なくとも1つのアリールアミン化合物、ジアリールアミン化合物、トリアリールアミン化合物を含むマトリックス化合物を含む第2の正孔注入副層と、を含み得、第1の正孔注入副層は、陽極層のより近くに配置され、第2の正孔注入副層は、少なくとも1つの発光層のより近くに配置される。

【0275】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、本発明による金属化合物を含む第1の正孔注入副層と、少なくとも1つのアリールアミン化合物、ジアリールアミン化合物、トリアリールアミン化合物を含むマトリックス化合物を含む第2の正孔注入副層と、を含み得、第1の正孔注入副層は、第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層のより近くに配置され、第2の正孔注入副層は、少なくとも1つの発光層のより近くに配置される。

20

【0276】

〔正孔輸送層（HTL）〕

正孔輸送層（HTL）は、真空蒸着、スピンコーティング、スロットーダイコーティング、印刷、キャストリング、Langmuir-Blodgett（LB）蒸着などによって、HIL上に形成され得る。HTLが真空蒸着またはスピンコーティングによって形成される場合には、蒸着およびコーティングのための条件は、HILの形成のための条件と同様であり得る。しかし、真空または溶液蒸着のための条件は、HTLを形成するために使用される化合物に応じて変化し得る。

30

【0277】

一実施形態では、有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、正孔輸送層をさらに含み、正孔輸送層は、半導体層と少なくとも1つの光活性層との間に配置される。

【0278】

一実施形態では、正孔輸送層は、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含む。

【0279】

一実施形態では、少なくとも1つの半導体層および正孔輸送層は、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含み、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、両方の層において同じものが選択される。

40

【0280】

HTLの厚さは、約5nm～約250nm、好ましくは約10nm～約200nm、さらに約20nm～約190nm、さらに約40nm～約180nm、さらに約60nm～約170nm、さらに約80nm～約160nm、さらに約100nm～約160nm、さらに約120nm～約140nmの範囲であり得る。

【0281】

HTLの厚さがこの範囲内である場合には、HTLは駆動電圧を大きく損なうことなく、優れた正孔輸送特性を有することができる。

50

【0282】

〔電子阻止層〕

電子阻止層（E B L）の機能は、電子が発光層から正孔輸送層に移動するのを防ぎ、それによって電子を発光層に閉じ込めることである。これにより、効率、動作電圧および／または寿命が改善され得る。典型的には、電子阻止層はトリアリールアミン化合物を含む。トリアリールアミン化合物は、正孔輸送層のLUMO準位よりも真空準位により近いLUMO準位を有し得る。電子阻止層は、正孔輸送層のHOMO準位と比較して、真空準位からさらに離れたHOMO準位を有し得る。電子阻止層の厚さは、2～20nmの間で選択され得る。

【0283】

電子阻止層が高い三重項準位を有する場合には、それはまた三重項制御層として記載され得る。三重項制御層の機能は、リン光緑色発光層またはリン光青色発光層が使用される場合に、三重項の消光を低減することである。これにより、リン光発光層からの発光効率を高めることができる。三重項制御層は、隣接する発光層におけるリン光発光体の三重項準位より高い三重項準位を有するトリアリールアミン化合物から選択される。三重項制御層に適した化合物、特にトリアリールアミン化合物は、EP2722908A1に記載されている。

【0284】

〔光活性層（PAL）〕

光活性層は、電流を光子に、または光子を電流に変換する。

【0285】

PALは、真空蒸着、スピンコーティング、スロットーダイコーティング、印刷、キャストリング、LB蒸着などによってHTL上に形成され得る。PALが真空蒸着またはスピンコーティングを用いて形成される場合には、蒸着およびコーティングのための条件は、HILの形成のための条件と同様であり得る。しかし、蒸着およびコーティングのための条件は、PALを形成するために使用される化合物に応じて変化し得る。

【0286】

光活性層が、本発明の金属化合物を含まないことが提供され得る。

【0287】

〔発光層（EML）〕

EMLは、真空蒸着、スピンコーティング、スロットーダイコーティング、印刷、キャストリング、LB蒸着などによってHTL上に形成され得る。EMLが真空蒸着またはスピンコーティングを用いて形成される場合には、蒸着およびコーティングのための条件は、HILの形成のための条件と同様であり得る。しかし、蒸着およびコーティングのための条件は、EMLを形成するために使用される化合物に応じて変化し得る。

【0288】

発光層は、本発明に記載の金属化合物を含まないことが提供され得る。

【0289】

発光層（EML）は、ホストドーパントと発光体ドーパントとの組み合わせで形成されてもよい。ホストの例は、Alq3, 4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル（CBP）、ポリ（n-ビニルカルバゾール）（PVK）、9, 10-ジ（ナフタレン-2-イル）アントラセン（ADN）、4, 4', 4''-トリス（カルバゾール-9-イル）-トリフェニルアミン（CTTA）、1, 3, 5-トリス（N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル）ベンゼン（TPBI）、3-tert-ブチル-9, 10-ジ-2-ナフチルアントラセン（TBADN）、ジスチリルアリーレン（DSA）およびビス（2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾレート）亜鉛（Zn（BTZ）2）である。

【0290】

発光体ドーパントは、リン光発光体または蛍光発光体であり得る。リン光発光体および熱活性化遅延蛍光（TADF）機構を介して光を放出する発光体は、それらのより高い効率のために好ましい場合がある。発光体は、小分子またはポリマーであり得る。

10

20

30

40

50

【0291】

赤色発光体ドーパントの例は、PtOEP、Ir(piq)3、およびBtp2lr(acac)であるが、これらに限定されない。これらの化合物はリン光発光体であるが、蛍光赤色発光体ドーパントを使用することもできる。

【0292】

リン光緑色発光体ドーパントの例は、Ir(ppy)3(ppy=フェニルピリジン)、Ir(ppy)2(acac)、Ir(mppy)3である。

【0293】

リン光青色発光体ドーパントの例は、F2Irpic、(F2ppy)2Ir(tmd)およびIr(dfppz)3ならびにter-フルオレンである。4,4'-ビス(4-ジフェニルアミオスチリル)ビフェニル(DPAVBi)、2,5,8,11-テトラ-ter-ブチルペリレン(TBPe)は、蛍光青色発光体ドーパントの例である。

10

【0294】

発光体ドーパントの量は、ホスト100重量部に対して、約0.01重量部から約50重量部までの範囲であり得る。あるいは、発光層は、発光ポリマーからなり得る。EMLは、約10nm~約100nm、例えば、約20nmから約60nmまでの厚さを有し得る。EMLの厚さがこの範囲内である場合には、EMLは駆動電圧の実質的なペナルティなしに、優れた発光を有し得る。

【0295】

〔正孔阻止層(HBL)〕

20

ETLへの正孔の拡散を防止するために、正孔阻止層(HBL)は、真空蒸着、スパインコーティング、スロットーダイコーティング、印刷、キャスト、LB蒸着などを用いることによって、EML上に形成され得る。EMLがリン光ドーパントを含む場合には、HBLはまた、三重項励起子阻止機能を有することができる。

【0296】

HBLはまた、補助ETLまたはa-ETLとも呼ばれ得る。

【0297】

HBLが真空蒸着またはスパインコーティングを用いて形成される場合には、蒸着およびコーティングのための条件は、HILの形成のための条件と同様であり得る。しかし、蒸着およびコーティングのための条件は、HBLを形成するために使用される化合物に応じて変化し得る。HBLを形成するために一般的に使用される任意の化合物を使用することができる。HBLを形成するための化合物の例としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体およびトリアジン誘導体が含まれる。

30

【0298】

HBLは、約5nmから約100nmまで、例えば、約10nmから約30nmまでの範囲の厚さを有し得る。HBLの厚さがこの範囲内である場合には、HBLは、駆動電圧が実質的に低下することなく、優れた正孔阻止特性を有することができる。

【0299】

〔電子輸送層(ETL)〕

本発明による有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、電子輸送層(ETL)をさらに含み得る。

40

【0300】

別の実施形態によれば、電子輸送層は、アジン化合物、好ましくはトリアジン化合物をさらに含み得る。

【0301】

一実施形態では、電子輸送層は、アルカリ有機錯体から選択されるドーパント、好ましくはLiQをさらに含み得る。

【0302】

ETLの厚さは、約15nmから約50nmまでの範囲、例えば、約20nmから約40nmまでの範囲であり得る。EILの厚さがこの範囲内である場合には、ETLは駆動

50

電圧の実質的なペナルティなしに、満足のいく電子注入特性を有することができる。

【0303】

別の実施形態によれば、有機エレクトロルミネッセンスデバイスは正孔阻止層および電子輸送層をさらに含み得、正孔阻止層および電子輸送層はアジン化合物を含む。好ましくは、アジン化合物はトリアジン化合物である。

【0304】

〔電子注入層（EIL）〕

陰極からの電子の注入を容易にし得る任意のEILは、ETL上に、好ましくは直接電子輸送層上に、形成され得る。EILを形成するための材料の例としては、当技術分野で公知のリチウム8-ヒドロキシキノリノレート（LiQ）、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO、Ca、Ba、Yb、Mgが含まれる。EILを形成するための蒸着およびコーティング条件は、HILの形成のためのものと同様であるが、蒸着およびコーティング条件はEILを形成するために使用される材料に応じて変動し得る。

【0305】

EILの厚さは、約0.1nmから約10nmまでの範囲、例えば、約0.5nmから約9nmまでの範囲であり得る。EILの厚さがこの範囲内である場合には、EILは駆動電圧の実質的なペナルティなしに、満足のいく電子注入特性を有することができる。

【0306】

〔陰極電極〕

陰極層とも呼ばれる陰極電極は、ETLまたは任意のEIL上に形成される。陰極電極は、金属、合金、導電性化合物、またはそれらの混合物から形成され得る。陰極電極は、低仕事関数を有し得る。例えば、前記陰極電極は、リチウム（Li）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、アルミニウム（Al）-リチウム（Li）、カルシウム（Ca）、バリウム（Ba）、イッテルビウム（Yb）、マグネシウム（Mg）-インジウム（In）、マグネシウム（Mg）-銀（Ag）などから形成され得る。あるいは、陰極電極は、透明導電性酸化物、好ましくはITOまたはIZOから形成され得る。

【0307】

陰極電極の厚さは、約5nmから約1000nmの範囲、例えば、約10nmから約100nmまでの範囲であり得る。陰極電極の厚さが約5nmから約50nmまでの範囲である場合には、陰極電極は、金属または金属合金から形成されていても、透明または半透明であり得る。

【0308】

陰極電極は、電子注入層または電子輸送層の一部ではないことを理解されたい。

【0309】

〔有機エレクトロルミネッセンスデバイス（OLED）〕

本発明による有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、有機発光デバイスであってもよい。

【0310】

一態様によれば、基板、基板上に形成された陽極電極、本発明に記載の金属化合物を含む半導体層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極電極を備える有機エレクトロルミネッセンスデバイス（OLED）が提供される。

【0311】

別の態様によれば、基板；基板上に形成された陽極電極；本発明に記載の金属化合物、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層および陰極電極を含む半導体層；を備えるOLEDが提供される。

【0312】

別の態様によれば、基板；基板上に形成された陽極電極；本発明に記載の金属化合物、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、および陰極電極を含む半導体層；を備えるOLEDが提供される。

【0313】

10

20

30

40

50

様々な実施形態によれば、上記の層の間、基板上または上部電極上に配置されたOLED層が提供され得る。

【0314】

一態様によれば、OLEDは、陽極電極に隣接配置される基板の層構造を含むことができ、陽極電極は第1の正孔注入層に隣接配置され、第1の正孔注入層は第1の正孔輸送層に隣接配置され、第1の正孔輸送層は第1の電子阻止層に隣接配置され、第1の電子阻止層は第1の発光層に隣接配置され、第1の発光層は第1の電子輸送層に隣接配置され、第1の電子輸送層はn型電荷発生層に隣接配置され、n型電荷発生層は正孔発生層に隣接配置され、正孔発生層は第2の正孔輸送層に隣接配置され、第2の正孔輸送層は第2の電子阻止層に隣接配置され、第2の電子阻止層は第2の発光層に隣接配置され、第2の発光層と陰極電極との間には任意の電子輸送層および／または任意の注入層が配置される。

10

【0315】

本発明による半導体層は、第1正孔注入層およびp型電荷発生層であってもよい。

【0316】

例えば、図7によるOLEDは、基板(110)上に、第1の陽極副層(121)および第2の陽極副層(122)を含む陽極層(120)と、正孔注入層(HIL)(130)とを備えるプロセスによって形成され得る。HIL(130)は陽極層(120)上に配置される。HIL(130)上には、続いて、正孔輸送層(HTL)(140)、電子阻止層(EBL)(145)、第1の発光層(EML)(150)、正孔阻止層(HBL)(155)、電子輸送層(ETL)(160)、および陰極層(190)がこの順に形成される。

20

【0317】

〔有機電子デバイス〕

本発明による有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、発光デバイスであってもよく、光電池であってもよく、好ましくは発光デバイスである。

【0318】

本発明はさらに、本発明による有機エレクトロルミネッセンスデバイスを含むディスプレイデバイスに関する。

【0319】

一実施形態によれば、有機電子デバイスは有機エレクトロルミネッセンスデバイスを含み、好ましくは、有機電子デバイスはディスプレイデバイスまたはエレクトロルミネッセンスデバイスである。

30

【0320】

別の態様によれば、有機電子デバイスを製造する方法が提供され、この方法は、以下を使用する：

—少なくとも1つの蒸着源、好ましくは2つの蒸着源、より好ましくは少なくとも3つの蒸着源。

【0321】

好適に使用できる蒸着方法は、以下を含む：

- 真空熱蒸発による蒸着；
- 溶液処理による蒸着、好ましくは、当該処理は、スピンコーティング、印刷、キャストリングから選択される；および／または
- スロットーダイコーティング。

40

【0322】

様々な実施形態によれば、以下を使用する方法が提供される：

- 本発明に従って本発明に記載の金属化合物を放出するための第1の蒸着源、および
- 共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を放出するための第2の蒸着源；

半導体層を形成する工程と、それによって有機エレクトロルミネッセンスデバイス(OLED)を形成する工程と、を含む方法：

50

－半導体層は、本発明に従って本発明に記載の金属化合物を第1の蒸着源から放出し、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を第2の蒸着源から放出することによって形成される。

【0323】

様々な実施形態によれば、本方法は、陽極電極上に、正孔輸送層の形成または正孔阻止層の形成からなる群から選択される少なくとも1つの層、および陽極電極と第1の電子輸送層との間の発光層、を形成することをさらに含み得る。

【0324】

様々な実施形態によれば、本方法は、有機エレクトロルミネッセンスデバイス（OLED）を形成するための工程をさらに含み得、

- －基板上に陽極電極が形成され、
- －陽極電極上に本発明に記載の金属化合物を含む半導体層が形成され、
- －本発明に記載の金属化合物を含む半導体層上に正孔輸送層が形成され、
- －正孔輸送層上に発光層が形成され、
- －発光層上に電子輸送層が形成され、任意で発光層上に正孔阻止層が形成され、
- －そして最後に、陰極電極が形成され、
- －任意に正孔阻止層が第1の陽極電極と発光層との間にこの順で形成され、
- －任意に電子注入層が電子輸送層と陰極電極との間に形成される。

【0325】

様々な実施形態によれば、OLEDは以下の層構造を有することができ、前記層は以下の順序を有する：

陽極、本発明に従って本発明に記載された金属化合物を含む半導体層、第1の正孔輸送層、第2の正孔輸送層、発光層、任意の正孔阻止層、電子輸送層、任意の電子注入層、および陰極。

【0326】

本発明の別の態様によれば、本出願全体を通じて記載されるいずれかの実施形態による少なくとも1つの有機発光デバイスを含む電子デバイスが提供され、好ましくは、電子デバイスは、本出願全体を通じて記載される実施形態の1つにおける有機エレクトロルミネッセンスデバイスを含む。より好ましくは、電子デバイスはディスプレイデバイスである。

【0327】

以下、実施例を参照して、実施形態をより詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。以下、例示的な態様を詳細に参照する。

【0328】

〔図面の説明〕

前述の構成要素、ならびに請求された構成要素および記載された実施形態において本発明に従って使用される構成要素は、それらのサイズ、形状、材料選択、および技術的概念に関していかなる特別な例外も受けず、その結果、関連分野において知られている選択基準を限定なしに適用することができる。

【0329】

本発明の目的のさらなる詳細、特性、および利点は、従属請求項、および例示的な様式で本発明による好ましい実施形態を示すそれぞれの図面の以下の説明において開示される。しかし、いかなる実施形態も必ずしも本発明の全範囲を表すものではなく、したがって、本発明の範囲を解釈するために、特許請求の範囲および本明細書を参照する。前述の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方は、例示的かつ説明的なものにすぎず、特許請求の範囲に記載のさらなる説明を提供することを意図していることを理解されたい。

【0330】

〔図1～図7〕

図1は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である；

図2は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である；

10

20

30

40

50

図 3 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【0331】

図 4 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である；

図 5 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である；

図 6 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である；

図 7 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【0332】

図 8 は、指向性双極子モーメントの決定のための、本発明の実施例（G1）のリガンドフラグメント K6 の配向を示す。

【0333】

以下、図 1～7 について、実施例を参照してさらに詳細に説明する。ただし、本開示は以下の図面に限定されるものではない。

【0334】

本明細書では第 1 の要素が第 2 の要素の「上（on）」または「上（onto）」に形成されるか、または配置されると言及される場合には、第 1 の要素は第 2 の要素の上に直接配置され得るか、または 1 つ以上の他の要素がそれらの間に配置され得る。第 1 の要素が第 2 の要素の「上に直接（directly on）」または「上に直接（directly onto）」形成されるか、または配置されると言及される場合には、他の要素はそれらの間に配置されない。

【0335】

図 1 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（100）の概略断面図である。有機電子デバイス（100）は、基板（110）と、陽極層（120）と、正孔注入層（HIL）（130）とを含む。HIL（130）は、陽極層（120）上に配置される。HIL（130）上には、正孔輸送層（140）、第 1 の発光層（EML）（150）および陰極層（190）が配置される。

【0336】

図 2 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（100）の概略断面図である。有機電子デバイス（100）は、基板（110）と、第 1 の陽極副層（121）および第 2 の陽極副層（122）を含む陽極層（120）と、正孔注入層（HIL）（130）とを含む。HIL（130）は、第 1 の陽極副層（121）および第 2 の陽極副層（122）を含む陽極層（120）上に配置される。HIL（130）上には、正孔輸送層（140）、第 1 の発光層（EML）（150）、および陰極層（190）が配置される。

【0337】

図 3 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（100）の概略断面図である。有機電子デバイス（100）は、基板（110）と、第 1 の陽極副層（121）、第 2 の陽極副層（122）および第 3 の陽極副層（123）を含む陽極層（120）と、正孔注入層（HIL）（130）とを含む。HIL（130）は、陽極層（120）上に配置される。HIL（130）上には、正孔輸送層（140）、第 1 の発光層（EML）（150）、および陰極層（190）が配置される。

【0338】

図 4 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（100）の概略断面図である。有機電子デバイス（100）は、基板（110）と、第 1 の陽極副層（121）および第 2 の陽極副層（122）を含む陽極層（120）と、正孔注入層（HIL）（130）とを含む。HIL（130）は、陽極層（120）上に配置される。HIL（130）上には、正孔輸送層（HTL）（140）、第 1 の発光層（EML）（150）、正孔阻止層（HBL）（155）、電子輸送層（ETL）（160）、および陰極層（190）が配置される。

【0339】

図 5 は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（100）の概略断面図で

10

20

30

40

50

ある。有機電子デバイス（１００）は、基板（１１０）と、第１の陽極副層（１２１）、第２の陽極副層（１２２）および第３の陽極副層（１２３）を含む陽極層（１２０）と、正孔注入層（ＨＩＬ）（１３０）とを含む。ＨＩＬ（１３０）は陽極層（１２０）上に配置される。ＨＩＬ（１３０）上には、正孔輸送層（ＨＴＬ）（１４０）、第１の発光層（ＥＭＬ）（１５０）、正孔阻止層（ＨＢＬ）（１５５）、電子輸送層（ＥＴＬ）（１６０）、および陰極層（１９０）が配置される。

【０３４０】

図６は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（１００）の概略断面図である。有機電子デバイス（１００）は、基板（１１０）と、第１の陽極副層（１２１）、第２の陽極副層（１２２）および第３の陽極副層（１２３）を含む陽極層（１２０）と、正孔注入層（ＨＩＬ）（１３０）とを含む。ＨＩＬ（１３０）は陽極層（１２０）上に配置される。ＨＩＬ（１３０）上には、正孔輸送層（ＨＴＬ）（１４０）、電子阻止層（ＥＢＬ）（１４５）、第１の発光層（ＥＭＬ）（１５０）、正孔阻止層（ＨＢＬ）（１５５）、電子輸送層（ＥＴＬ）（１６０）、および陰極層（１９０）が配置される。

10

【０３４１】

図７は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイス（１００）の概略断面図である。有機電子デバイス（１００）は、基板（１１０）と、第１の陽極副層（１２１）、第２の陽極副層（１２２）および第３の陽極副層（１２３）を含む陽極層（１２０）と、正孔注入層（ＨＩＬ）（１３０）とを含む。ＨＩＬ（１３０）は陽極層（１２０）上に配置される。ＨＩＬ（１３０）上には、正孔輸送層（ＨＴＬ）（１４０）、電子阻止層（ＥＢＬ）（１４５）、第１の発光層（ＥＭＬ）（１５０）、正孔阻止層（ＨＢＬ）（１５５）、電子輸送層（ＥＴＬ）（１６０）、電子注入層（１８０）および陰極層（１９０）が配置される。

20

【０３４２】

図８は、指向性双極子モーメントの決定のための、本発明の実施例Ｇ１（ビス（（（Ｚ）－３－（４－シアノ－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－４－オキソペンタ－２－エン－２－イル）オキシ）銅）のリガンドフラグメントＫ６の配向を示す。配位性リンカーＸは、リガンドフラグメントＹの原点の中心まで水素（水素ラジカル）によって置き換えられている。Ｘ、ＹおよびＺ軸に沿ったリガンドフラグメントおよび水素の配向を示す。全体の双極子モーメントから見た指向性双極子モーメント

30

【０３４３】

【数８】

$$\mu_x$$

【０３４４】

の値が表されている。

【０３４５】

図１～図７には示されていないが、有機電子デバイス１００を封止するために、陰極層１９０上にキャッピング層および／または封止層がさらに形成されてもよい。さらに、これに様々な他の修飾が施されてもよい。

40

【０３４６】

以下、実施例を参照して、実施形態をより詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【０３４７】

〔詳細な説明〕

本発明はさらに、以下の実施例によって説明されるが、これらの実施例は例示的なものに過ぎず、これに限定されない。

【０３４８】

化合物は、文献に記載されているように調製することができ、または代替化合物は、文献に記載されているように類似の化合物に応じて調製することができる。

50

【0349】

〔速度開始温度〕

速度開始温度 (T_{RO}) は、100mg の化合物を VTE 源に投入することによって決定される。VTE 源としては、Kurt J. Lesker Company (www.lesker.com) または Creaphys GmbH (<http://www.creaphys.com>) によって提供される有機材料用のポイント源が使用され得る。VTE 源は 10^{-5} mbar 未満の圧力で 15 K/分の一定速度で加熱され、前記源内部の温度を熱電対で測定する。化合物の蒸発は QCM 検出器で検出し、検出器の水晶振動子への化合物の蒸着を検出する。水晶振動子への蒸着速度は、オングストローム/秒で測定する。速度開始温度を決定するために、蒸着速度を VTE 源の温度に対してプロットする。速度開始温度は、QCM 検出器への顕著な蒸着が発生する温度である。正確な結果を得るため、VTE 源の加熱および冷却を 3 回行い、2 回目と 3 回目の結果のみを使用して速度開始温度を決定する。

10

【0350】

有機化合物の蒸発速度を良好に制御するために、速度開始温度は 200 ~ 255 °C の範囲とすることができる。速度開始温度が 200 °C 未満の場合には、蒸発が速すぎるため、制御が困難になる可能性がある。速度開始温度が 255 °C を超える場合には、蒸発速度が低すぎるためタクト時間が短くなり、高温に長時間曝されるため VTE 源中の有機化合物の分解が起こる可能性がある。

20

【0351】

速度開始温度は、化合物の揮発性の間接的な尺度である。速度開始温度が高いほど、化合物の揮発性は低い。

【0352】

〔還元電位〕

還元電位は、電位デバイス Metrohm PGSTAT30 およびソフトウェア Metrohm Autolab GPES を用いて、室温でサイクリックボルタメトリーによって測定した。特定の化合物に与えられた酸化還元電位は、アルゴン脱気した、試験溶液の乾燥 0.1 M の THF 溶液中で、アルゴン雰囲気下、白金作用電極間に 0.1 M の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支持電解質を用いて、および塩化銀で覆われた銀線で構成され測定溶液に直接浸漬された Ag/AgCl 擬似標準電極 (Metrohm Silver rod electrode) を用いて、スキャン速度 100 mV/s で測定した。最初の実行は、作用電極に設定された電位の最も広い範囲で行い、その後の実行で範囲を適切に調整した。最後の 3 回の実行は、標準物質としてフェロセン (0.1 M 濃度) を添加して行った。研究対象化合物の陰極および陽極のピークに対応する電位の平均から、標準 Fc^+/Fc 酸化還元カップルで観測された陰極および陽極の電位の平均を差し引いた後、最終的に上記の値を得た。全ての研究化合物ならびに報告された比較化合物は、明確に定義された可逆的な電気化学的挙動を示した。

30

【0353】

〔HOMO および LUMO の計算値〕

HOMO および LUMO は、プログラムパッケージ TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litzenhardsstrasse 19, 76135 Karlsruhe, ドイツ) を用いて計算される。分子構造の最適化された形状ならびに HOMO エネルギー準位および LUMO エネルギー準位は、気相中に 6-31G* 基底関数系と共にハイブリッド機能 B3LYP を適用することによって決定される。2 つ以上のコンホメーションが実行可能である場合には、最も低い総エネルギーを有するコンホメーションが選択される。HOMO 準位および LUMO 準位は、電子ボルト (eV) で記録される。

40

【0354】

〔正孔注入層および／または正孔輸送層中のマトリックス化合物〕

表 2 にマトリックス化合物の HOMO 準位および速度開始温度 T_{RO} を示す。HOMO

50

準位は、気相において6-31G*基底関数系と共に混成汎関数B3LYPを適用し、TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litzenhardsstrasse 19, 76135 Karlsruhe, ドイツ) を使用して計算した。
【0355】
【表3】

表3：正孔注入層用マトリックス化合物

名称	構造	HOMO準位 (eV)	T _{RO} (°C)
ビフェニル-4-イル (9,9-ジフェニル- 9H-フルオレン-2- イル)-[4-(9-フェ ニル-9H-カルバゾ ール-3-イル)フェニ ル]-アミン F3		-4.69	265
N,N'-ビス(ナフタ レン-1-イル)-N, N'-ビス(フェニル) -ベンジジン F1		-4.72	272
N4,N4''-ジ(ナ フタレン-1-イル)- N4,N4''-ジフェ ニル-[1,1': 4',1''-テルフェ ニル]-4,4''-ジ アミン(CAS1392 55-16-6) F2		-4.81	260
N-(9,9-ジメチル -9H-フルオレン-2 -イル)-N-(9,9 -ジフェニル-9H-フ ルオレン-2-イル)ジ ベンゾ[b,d]フラン -1-アミン		-4.82	219

10

20

30

40

50

名称	構造	HOMO準位 (eV)	T _{RO} (°C)
F 4			
9, 9-ジメチル-N, N-ビス(4-(ナフタ レン-1-イル)フェニ ル)-9H-フルオレン -2-アミン F 8		-4.84	232
N-([1, 1'-ビフ ェニル]-4-イル)- N-(2-(9, 9-ジ フェニル-9H-フルオ レン-4-イル)フェニ ル)-9, 9-ジメチル -9H-フルオレン-2 -アミン F 9		-4.84	218
N-(9, 9-ジフェニ ル-9H-フルオレン- 2-イル)-N, 9-ジ フェニル-9H-カルバ ゾール-2-アミン F 18		-4.73	216

10

20

30

【0356】

表3からわかるように、マトリックス化合物は、有機電子デバイスの大量生産に適した速度開始温度を有している。

【0357】

〔実験データ〕

4-(2,4-ジオキソペンタン-3-イル)-2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル(リガンド)の合成

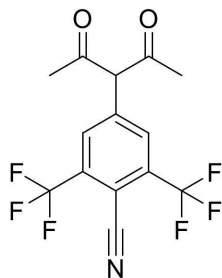
28.6g(87.7mmol)の炭酸セシウムを100mLの乾燥DMFに不活性条件下で懸濁させた。4.5mL(43.9mmol)のアセチルアセトンおよび10g(36.6mmol)の4-クロロ-2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリルを室温に加えた。混合物を60℃に20時間加熱した。固体を濾別し、酢酸エチルで洗浄した。母液を250mLの2N塩酸に加えた。相分離後、水層を酢酸エチルで抽出し、合わせた有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧下で溶媒を除去した。粗生成物をメタノール/水、および酢酸エチル/ヘキサンでスラリー洗浄し、8.7g(収率71%)の生成物をオフホワイトの結晶性固体として得た。

40

50

【 0 3 5 8 】

【 化 3 0 】



4 - (2 , 4 - ジオキソペンタン - 3 - イル) - 2 , 6 - ビス (トリフルオロメチ
ル) ベンゾニトリル

10

【 0 3 5 9 】

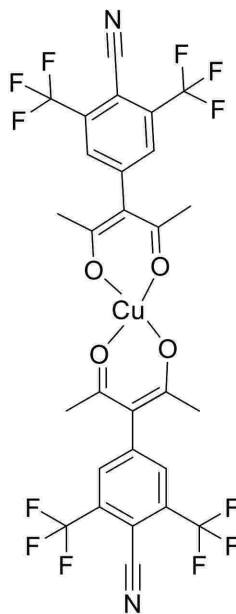
ビス (((Z) - 3 - (4 - シアノ - 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル)
- 4 - オキソペント - 2 - エン - 2 - イル) オキシ) 銅 の 合 成

4 - (2 , 4 - ジオキソペンタン - 3 - イル) - 2 , 6 - ビス (トリフルオロメチル)
ベンゾニトリル 3 . 0 g (8 . 9 m m o l) をアセトニトリル 2 0 m l に溶解させ、酢酸
銅 (I I) - 水和物 0 . 8 9 g (4 . 4 5 m m o l) を加えた。混合物を室温で 1 時間攪
拌した。3 0 m l の水を加え、沈殿物を濾別し、水およびヘキサンで洗浄し、高真空で乾
燥した。3 . 1 5 g (9 6 %) の生成物が灰紫色粉末として得られた。

20

【 0 3 6 0 】

【 化 3 1 】



(G1)

30

ビス (((Z) - 3 - (4 - シアノ - 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニ
ル) - 4 - オキソペント - 2 - エン - 2 - イル) オキシ) 銅

40

【 0 3 6 1 】

〔 O L E D の 製 造 の た め の 一 般 的 手 順 〕

表 2 による実施例 1 および実施例 2 および比較例 1 については、1 2 0 n m A g の第 1
の陽極副層、8 n m の I T O の第 2 の陽極副層および 1 0 n m の I T O の第 3 の陽極副層
を含む陽極層を有するガラス基板を、5 0 m m × 5 0 m m × 0 . 7 m m のサイズに切断し
、水で 6 0 分間超音波洗浄し、次いでイソプロパノールで 2 0 分間洗浄した。窒素気流中

50

で液膜を除去した後、表 3 を参照してプラズマ処理を行い、陽極層を作製した。プラズマ処理は、97.6 体積%の窒素および 2.4 体積%の酸素を含む雰囲気中で行った。

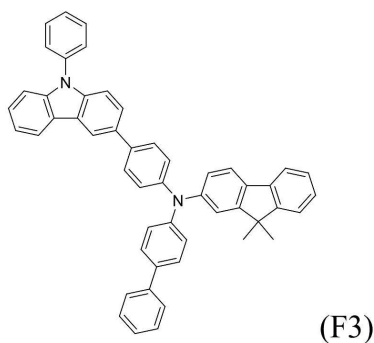
【0362】

次に、実質的に共有結合性のマトリックス化合物として N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-N-(4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン (F3) と、本発明による金属化合物 (ビス((Z)-3-(4-シアノ-3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-4-オキソペント-2-エン-2-イル)オキシ)銅または比較例として La (FOD)3 など) とを陽極層上に真空中で共蒸着させて、10 nm の厚さを有する正孔注入層 (HIL) を形成した。HIL の組成を表 3 に示す。

10

【0363】

【化 3 2】



20

【0364】

次に、実質的に共有結合性のマトリックス化合物 (N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-N-(4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン) を HIL 上に真空蒸着させて、128 nm の厚さを有する HTL を形成した。HTL における実質的に共有結合性のマトリックス化合物の式は、HIL において使用した実質的に共有結合性のマトリックス化合物と同一であった。

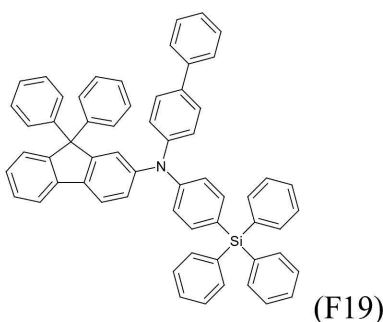
【0365】

次に、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジフェニル-N-(4-(トリフェニルシリル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン (CAS 1613079-70-1) (F19) を HTL 上に真空蒸着させて、5 nm の厚さを有する電子阻止層 (EBL) を形成した。

30

【0366】

【化 3 3】



40

【0367】

次いで、EML ホストとしての 97 体積% H09 (Sun Fine Chemicals、韓国) および蛍光青色発光ドーパントとしての 3 体積% BD200 (Sun Fine Chemicals、韓国) を EBL 上に蒸着させて、20 nm の厚さを有する青色発光第 1 発光層 (EML) を形成した。

50

【0368】

次に、2-(3'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンを発光層 EML 上に蒸着することによって、5 nm の厚さを有する正孔阻止層を形成した。

【0369】

次に、50 重量%の 4'-(4-(4-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)フェニル)ナフタレン-1-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-カルボニトリルおよび 50 重量%の LiQ を蒸着することによって、正孔阻止層上に 31 nm の厚さを有する電子輸送層を形成した。

【0370】

次に、イッテルビウムを 10^{-7} mbar で $0.01 \sim 1$ A/s の速度で蒸発させ、電子輸送層上に 2 nm の厚さを有する電子注入層を形成した。

【0371】

次いで、Ag:Mg (90:10 体積%) を、 10^{-7} mbar で、 $0.01 \sim 1$ A/s の速度で蒸発させて、電子注入層上に 100 nm の厚さを有する陰極層を形成した。

【0372】

次に、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-N-(4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン (F3) を陰極層上に蒸着させて、75 nm の厚さを有するキャッピング層を形成した。

【0373】

OLED スタックは、ガラススライドでデバイスを封入することによって周囲条件から保護される。それによって、さらなる保護のためのゲッター材料を含むキャビティが形成される。

【0374】

従来技術と比較して本発明の実施例の性能を評価するために、電流効率を 20°C で測定する。電流-電圧特性は、Keithley 2635 source measure unit を使用して、動作電圧 U を V で供給し、被試験デバイスを流れる mA の電流を測定することによって決定される。デバイスに印加される電圧は、 $0\text{ V} \sim 10\text{ V}$ の範囲で 0.1 V の工程で変化する。同様に、輝度-電圧特性および CIE 座標は、それぞれの電圧値について、Instrument Systems CAS-140CT アレイ分光計 (Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) によって校正された) を使用して、 cd/m^2 単位で輝度を測定することによって決定される。

【0375】

デバイスの寿命 LT は、周囲条件 (20°C) および $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ で、Keithley 2400 source meter を使用して測定し、時間単位で記録する。デバイスの輝度は、校正されたフォトダイオードを用いて測定する。寿命 LT は、デバイスの輝度がその初期値の 97% に低下するまでの時間として定義される。

【0376】

時間 U ($100\text{ h} - (1\text{ h})$) にわたる電圧安定性を決定するために、 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流をデバイスに印加した。1 時間後および 100 時間後に動作電圧を測定し、その後、1 時間 $\sim$ 100 時間の期間の電圧安定性を計算した。

【0377】

〔発明の技術的効果〕

使用できる好適な金属錯体は、G1 $\sim$ G3 から選択できる：

【0378】

10

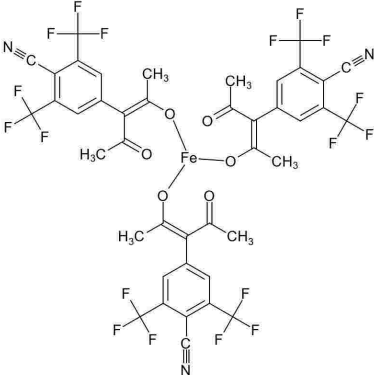
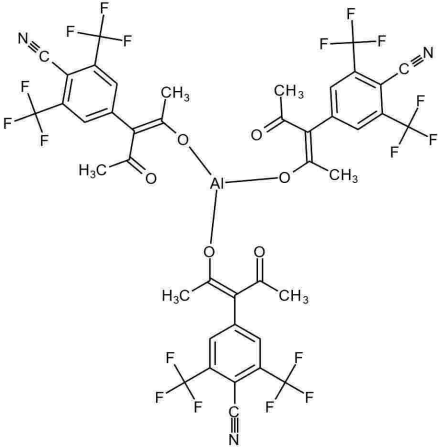
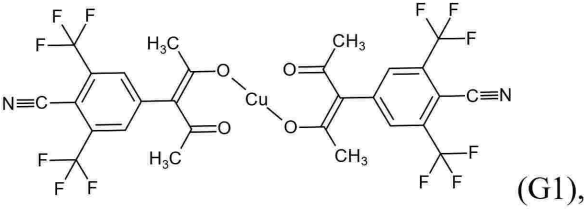
20

30

40

50

【化 3 4】



10

20

【 0 3 7 9】

表 3 に技術的効果を示す：

【 0 3 8 0】

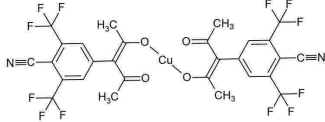
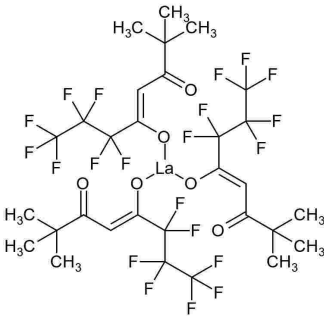
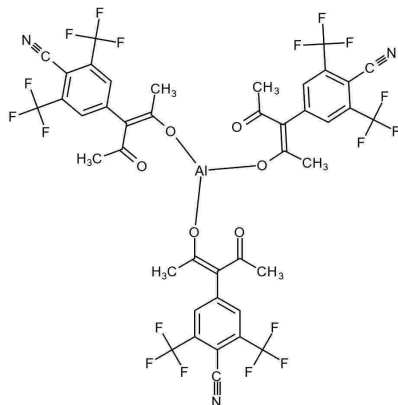
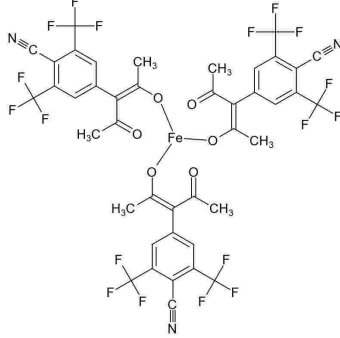
30

40

50

【表 4】

表 3

比較例 La (F0D) 3 (Comp_1)		 (G1)	 (Comp_1)=La (fod) 3		
		 (G2)	 (G3)		
	金属 錯体	半導体層に占める金属錯体 の割合 [体積%]	U(100h)- U(1h) (30mA/cm ²) [V]	LT97 RT (30mA/cm ²) [h]	CEff/ [cd/A]
比較 例 1	La (fod) 3 (Comp_1)	3	1. 0 7	3 0	1 4 2
比較 例 2	La (fod) 3 (Comp_1)	5	0. 8 5	2 4	1 4 2

10

20

30

40

50

比較例 3	La (fod) 3 (Comp_1)	1 0	0. 8 9	1 5	1 4 1
発明例 1	(G1)	5	0. 2 9 3	1 0 6	1 5 5, 0
発明例 2	(G1)	1 0	0. 0 8 2	8 7	1 5 6, 1
発明例 3	(G1)	1 5	0. 0 4 3	8 2	1 5 6, 2
発明例 4	(G2)	1 0	0. 3 3	1 3 5	1 5 3
発明例 5	(G2)	1 5	0. 2 4	1 2 2	1 5 6
発明例 6	(G3)	5	— — —	1 3 9	1 4 8

10

20

30

【 0 3 8 1 】

本発明による金属化合物、好ましくは式（Ⅰ）による金属化合物を含む半導体層では、動作電圧の上昇が実質的に低減され、寿命が実質的に増大し、電流効率が当技術の状態と比較して実質的に増大する。

40

【 0 3 8 2 】

経時的な動作電圧の上昇を抑えることは、電子デバイスの安定性を向上させるために有益であり得る。

【 0 3 8 3 】

寿命の増加は、電子デバイスの安定性を向上させるために有益であり得る。

【 0 3 8 4 】

高効率とは、特にモバイルデバイスにおいて、消費電力の削減とバッテリー寿命の向上に有益であり得る。

【 0 3 8 5 】

50

前述の詳細な実施形態における要素および特徴の特定の組み合わせは例示的なものに過ぎず、これらの教示を、この教示と、参照によって組み込まれる特許／出願における他の教示と交換し、置き換えることも、明示的に企図される。当業者が認識するように、本明細書に記載される変形、修正、および他の実装形態は、特許請求される本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、一般的な当業者に想起され得る。したがって、前述の説明は単なる例であり、限定することを意図するものではない。特許請求の範囲において、用語「含む (comprising)」は他の要素または工程を除外せず、不定冠詞「a」または「an」は複数を除きしない。特定の手段が相互に異なる従属請求項に記載されているという単なる事実は、これらの手段の組み合わせが有利に使用され得ないことを示すものではない。本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲およびその均等物において定義される。さらに、説明および特許請求の範囲で使用する参照符号は、特許請求される本発明の範囲を限定しない。

10

【図面の簡単な説明】

【0386】

【図1】図1は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【図2】図2は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【図3】図3は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

20

【図4】図4は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【図5】図5は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【図6】図6は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【図7】図7は、本発明の例示的な実施形態による有機電子デバイスの概略断面図である。

【図8】図8は、指向性双極子モーメントの決定のための、本発明の実施例 (G1) のリガンドフラグメント K6 の配向を示す。

30

【図面】

【図1】

【図2】

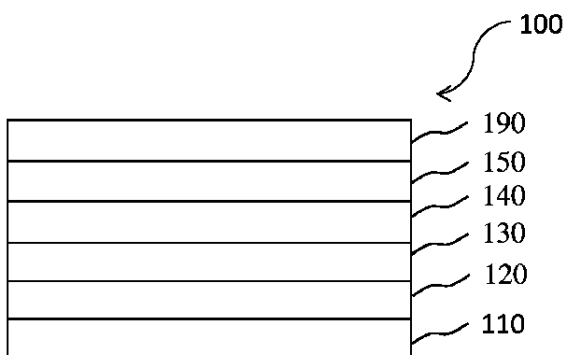


Fig. 1

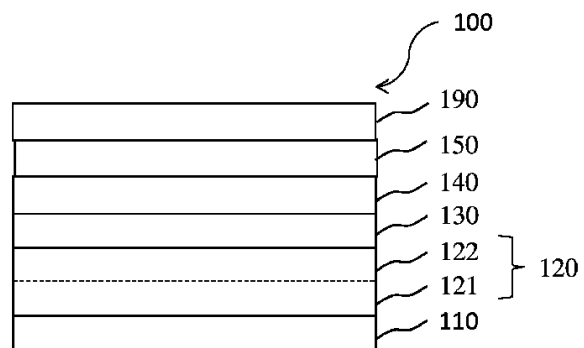


Fig. 2

40

【 図 3 】

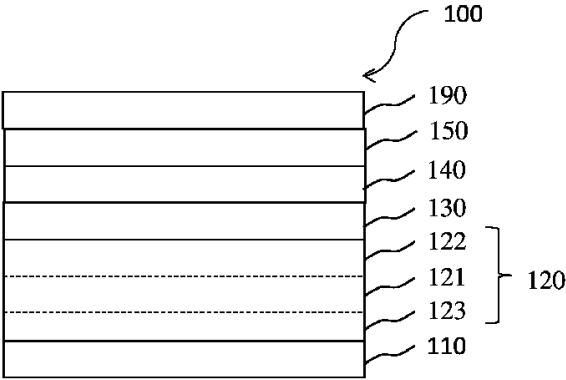


Fig.3

【 図 4 】

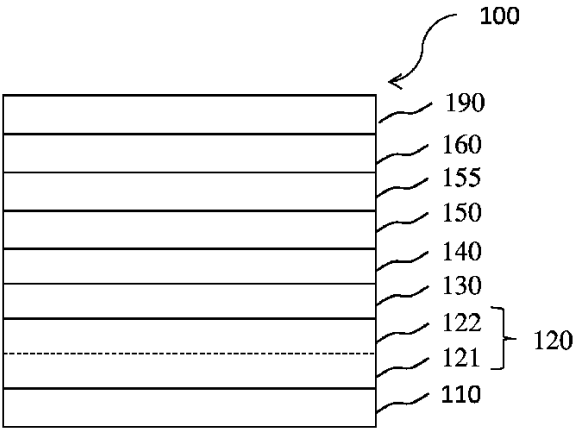


Fig.4

【 図 5 】

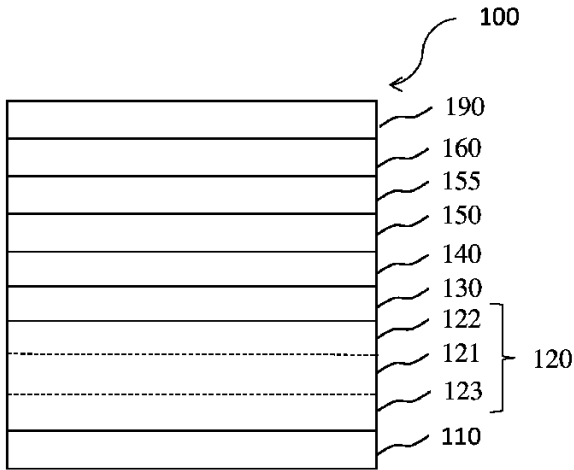


Fig.5

【 図 6 】

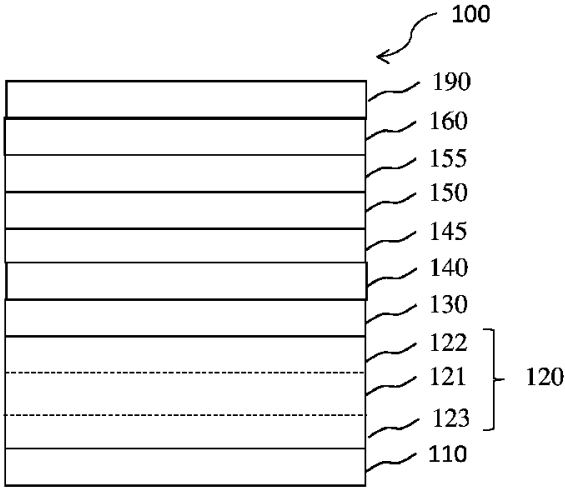


Fig.6

10

20

30

40

50

【 図 7 】

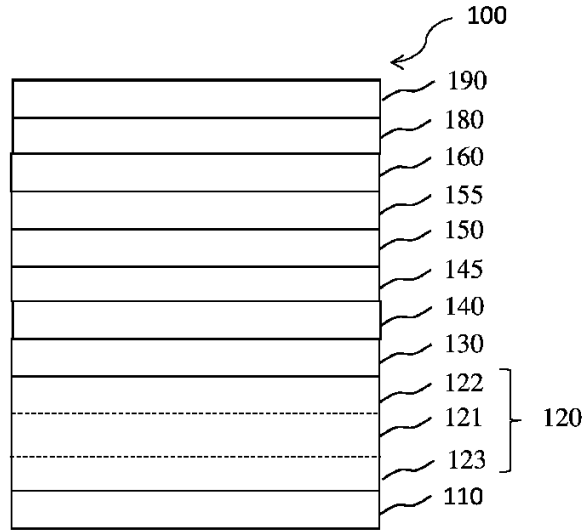
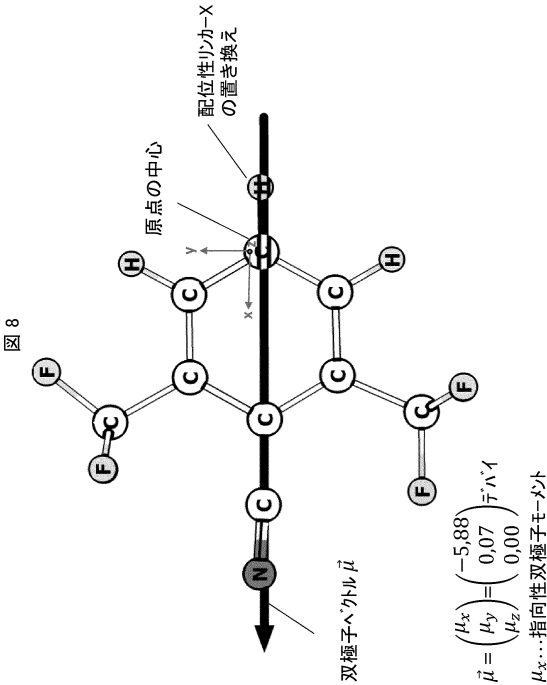


Fig.7

【 図 8 】



【手続補正書】

【提出日】令和5年12月19日(2023.12.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

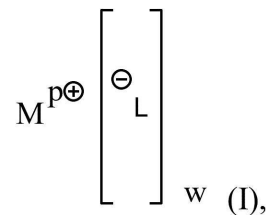
【請求項1】

基板、陽極層および陰極層、少なくとも1つの発光層、ならびに少なくとも1つ以上の半導体層を含み、

前記少なくとも1つの半導体層は、少なくとも1つの金属化合物を含み、

前記金属化合物は、金属Mおよび少なくとも1つのリガンドLを含むか、または前記金属化合物は、式(I)を有し：

【化1】



式中、

Mは金属イオンであり；

pはMの価数であり；

wはpであり

Lはリガンドであり；

ここで、前記金属化合物は、以下を含み、

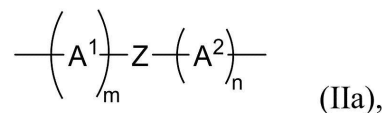
－金属M、および

－少なくとも1つのリガンドL、ここで、前記少なくとも1つのリガンドLは、少なくとも1つの配位性リンカーXおよび少なくとも1つのリガンドフラグメントYを含み、

前記配位性リンカーXおよび前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、少なくとも1つの結合によって互いに結合されており、

－前記配位性リンカーXは、式(IIa)から選択され

【化2】



式中、

mおよびnは、独立して、0または1から選択され；

Zは、CR¹、O、Nを含む群から選択され；

かつ、

A¹およびA²は、独立して、C=O、C-O、C=NR²、C-NR³、SO、SO₂、またはP(=O)R⁴を含む群から選択され；

A¹およびA²は共に、任意にZと環を形成し；

R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシク

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、ペルフルオロ化C₁～C₈アルキル、ペルフルオロ化C₆～C₁₂アリール、またはC₂～C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され；

ー前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、独立して、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、ペルフルオロ化C₁～C₄アルキル、3位の置換C₆～C₂₄アリール、4位の置換C₆～C₂₄アリール、置換4-ピリジル、または置換5-ピリミジルから選択され、

前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも1つのリガンドLは負に荷電しており；

前記陽極層は、第1の陽極副層および第2の陽極副層を含み、

－前記第 1 の陽極副層は、 ≥ 4 および ≤ 6 eV の範囲の仕事関数を有する第 1 の金属を含み、かつ

一前記第2の陽極副層は、透明導電性酸化物（TCO）を含み；かつ

前記少なくとも1つの半導体層は、前記第1の発光層と前記陽極層との間に配置され、

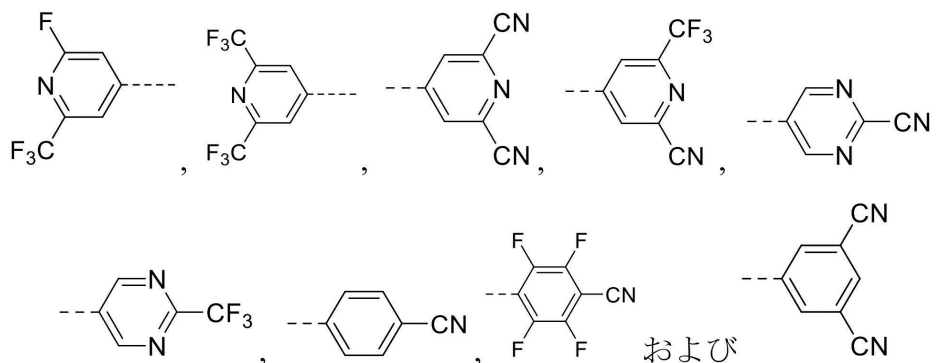
一前記第1の陽極副層は、前記基板により近い位置に配置され、かつ

一前記第2の陽極副層は、前記少なくとも1つの半導体層により近い位置に配置され

;

以下のリガンドフラグメント Y は除外される、有機エレクトロルミネッセンスデバイス

【化 3】

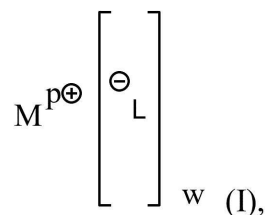


【請求項 2】

前記有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、基板、陽極層および陰極層、少なくとも1つの発光層、ならびに少なくとも1つ以上の半導体層を含み、

前記少なくとも１つ以上の半導体層は、正孔注入層、または正孔注入層および正孔輸送層を含み、前記正孔注入層、または正孔注入層および正孔輸送層は、少なくとも１つの金属化合物を含み、前記金属化合物は、金属Mおよび少なくとも１つのリガンドLを含むか、または前記金属化合物は、式（Ⅰ）を有し：

【化 4】



式中、

Mは金属イオンであり；

pはMの価数であり；

wはpであり

Lはリガンドであり；

ここで、前記金属化合物は、以下を含み、

－金属M、および

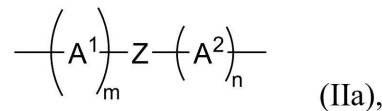
－少なくとも1つのリガンドL、ここで、前記少なくとも1つのリガンドLは、配位性リンカーXおよび少なくとも1つのリガンドフラグメントYを含み、

前記配位性リンカーXおよび前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、少なくとも1つの結合によって互いに結合されており、

－前記配位性リンカーXは、式（IIa）から選択され

10

【化5】



式中、

mおよびnは、独立して、0または1から選択され；

Zは、CR¹、O、Nを含む群から選択され；

かつ、

20

A¹およびA²は、独立して、C=O、C-O、C=NR²、C-NR³、SO、SO₂、またはP(=O)R⁴を含む群から選択され；

A¹およびA²は共に、任意にZと環を形成し；

R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、D、CN、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、または置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、リガンドフラグメントYから選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、ペルフルオロ化C₁～C₈アルキル、ペルフルオロ化C₆～C₁₂アリール、またはC₂～C₁₂ヘテロアリールを含む群から選択され；および／または

30

－前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、独立して、置換もしくは非置換のC₆～C₂₄アリール、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロアリール、置換もしくは非置換のC₁～C₂₄アルキル、置換もしくは非置換のC₃～C₂₄カルボシクリル、置換もしくは非置換のC₂～C₂₄ヘテロシクリル、ペルフルオロ化C₁～C₄アルキル、3位の置換C₆～C₂₄アリール、4位の置換C₆～C₂₄アリール、置換4-ピリジル、または置換5-ピリミジルから選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、および／またはCNを含む群から選択され；かつ

前記少なくとも1つのリガンドフラグメントYは、-3.6デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも1つのリガンドLは負に荷電しており；

40

前記陽極層は、第1の陽極副層および第2の陽極副層を含み、

－前記第1の陽極副層は、≧4および≦6 eVの範囲の仕事関数を有する第1の金属を含み、かつ

－前記第2の陽極副層は、透明導電性酸化物(TCO)を含み；かつ

前記正孔注入層は、前記第1の発光層と前記陽極層との間に配置され、

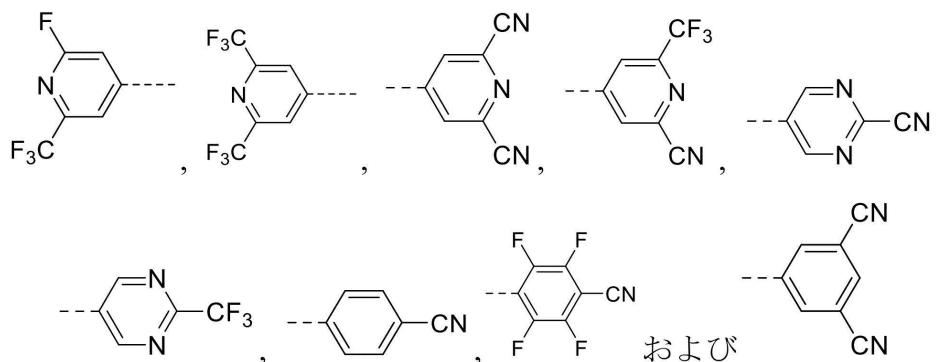
－前記第1の陽極副層は、前記基板により近い位置に配置され、かつ

－前記第2の陽極副層は、前記正孔注入層により近い位置に配置され；

以下のリガンドフラグメントYは除外される、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

50

【化 6】



10

【請求項 3】

前記リガンドフラグメント Y は、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリールまたは置換 $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、ペルフルオロ化 $C_1 \sim C_4$ アルキル、3 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、4 位の置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換 4-ピリジル、または置換 5-ピリミジルであり、前記置換基は、ハロゲン、F、Cl、および／または CN を含む群から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 4】

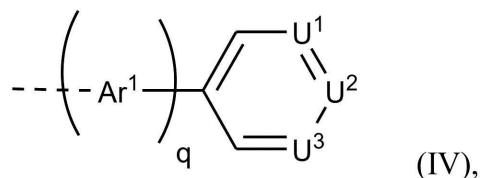
前記リガンドフラグメント Y は、 ≤ -4.0 デバイ、 ≤ -4.2 デバイ、 ≤ -4.4 デバイ、 ≤ -4.6 デバイ、 ≤ -4.8 デバイ、 ≤ -5.0 デバイ、 ≤ -5.1 デバイ、 ≤ -5.2 デバイ、 ≤ -5.3 デバイ、 ≤ -5.4 デバイ、 ≤ -5.5 デバイ、 ≤ -5.6 デバイ、 ≤ -5.7 デバイ、または ≤ -5.8 デバイの群から選択される指向性双極子モーメントを有する、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

20

【請求項 5】

前記リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【化 7】



(IV),

30

式中、

q は 0、1、2 から選択され；

Ar¹ は、置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換のナフチル、または置換もしくは非置換のアントラセニルから選択され；

U¹ は、N または CR' から選択され；

U² は、N または CR'' から選択され；

U³ は、N または CR''' から選択され；かつ

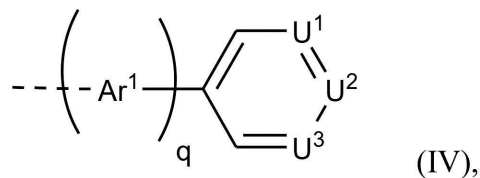
R'、R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸着性基、フルオロ化 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 CF_3 、CN、SCN、OCF₃、 $-NO_2$ 、または $-SF_5$ から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

40

【請求項 6】

前記リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【化 8】



(IV),

50

式中、

q は 0、1、2 から選択され；

Ar^1 は、非置換フェニル、非置換ナフチル、または非置換アントラセニルから選択され；

U^1 は、N または CR' から選択され；

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

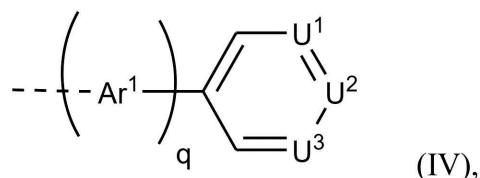
R' 、 R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、フルオロ化 $C_{1\sim 4}$ アルキル、 CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、または $-SF_5$ から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

10

【請求項 7】

前記リガンドフラグメント Y は、式 (IV) で表され、

【化 9】



式中、

20

q は 0、1、2 から選択され；

Ar^1 は、非置換フェニル、非置換ナフチル、または非置換アントラセニルから選択され；

U^1 は、N または CR' から選択され；

U^2 は、N または CR'' から選択され；

U^3 は、N または CR''' から選択され；かつ

R' 、 R'' および R''' は、独立して、H、D、電子吸引性基、フルオロ化 $C_{1\sim 4}$ アルキル、 CF_3 、 CN 、 SCN 、 OCF_3 、 $-NO_2$ 、または $-SF_5$ から選択され；

U^1 、 U^2 および U^3 のうちの多くとも 2 つは N であるか、または U^1 、 U^2 および U^3 がそれぞれ CR' 、 CR'' 、および CR''' である場合には、 R' 、 R'' 、 R''' のうちの多くとも 1 つは電子吸引性基である、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

30

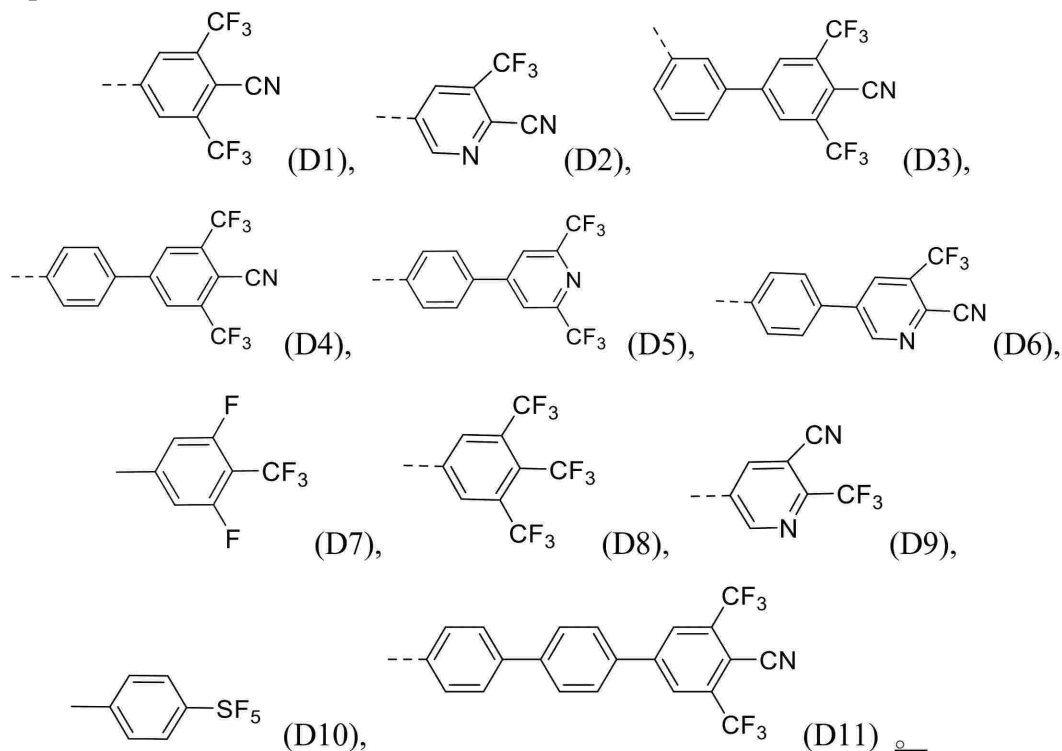
【請求項 8】

前記リガンドフラグメント Y は、群 D1～D11 から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス；

40

50

【化 1 0】



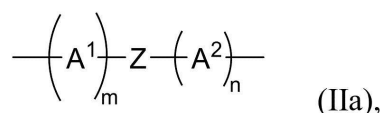
10

20

【請求項 9】

前記配位性リンカー X は、式 (II a) から選択され、

【化 1 1】



式中、

m および n は、独立して 0 または 1 から選択され；

Z は、C R¹、O、N を含む群から選択され；かつ

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O、S O または S O₂ を含む群から選択され；

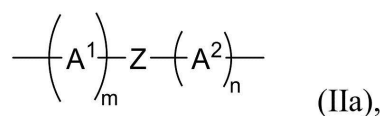
R¹ は、独立して、H、D、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは非置換の C₂ ~ C₂₄ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₄ アルキル、リガンドフラグメント Y から選択され；

ここで、A¹ および A² は共に、任意に Z と環を形成する、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 0】

前記配位性リンカー X は、式 (II a) から選択され、

【化 1 2】



式中、

m および n は 1 であり；

Z は、C R¹、N を含む群から選択され；かつ

A¹ および A² は、独立して、C=O、C-O または S O₂ を含む群から選択され；

R¹ は、独立して、H、D、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₂₄ アリール、置換もしくは

30

40

50

は非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、リガンドフラグメント Y から選択され；

A^1 および A^2 は共に、任意に Z と環を形成する、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

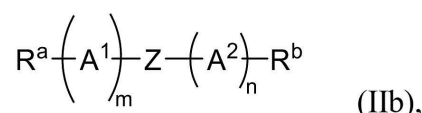
【請求項 1 1】

前記金属 M は、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Bi、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、La、Ce、Eu または Yb を含む群から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 2】

前記少なくとも 1 つの配位性リンカー X は、式 (IIb) で表され：

【化 1 3】



式中、

Z は、 CR^1 、N から選択され；

A^1 および A^2 は、独立して、 $C=O$ 、 $C-O$ 、または SO_2 から選択され、 A^1 および A^2 は共に、任意に Z と環を形成し；

R^1 は、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され；

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

R^1 、 R^a および R^b の少なくとも 1 つは、リガンドフラグメント Y を含み；

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、独立して、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または非置換もしくは置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電している、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 3】

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、リガンドフラグメント Y から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 4】

前記少なくとも 1 つのリガンド L は、式 (III) で表され：

10

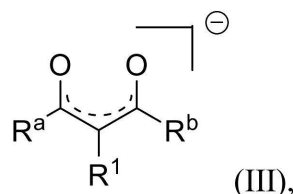
20

30

40

50

【化 1 4】



式中、

R^1 は、H、D、CN、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され；

R^a および R^b は、独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{24}$ アリール、置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{24}$ カルボシクリル、または置換もしくは非置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロシクリル、リガンドフラグメント Y から選択され、

前記置換基は、電子吸引性基、ハロゲン、F、Cl、CN、部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_1 \sim C_8$ アルキル、ペルフルオロ化された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または部分的にフッ素化もしくはペルフルオロ化された $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロアリールを含む群から選択され；

R^1 、 R^a および R^b の少なくとも 1 つは、リガンドフラグメント Y を含み；

前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、独立して、置換 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または非置換もしくは置換の $C_2 \sim C_{24}$ ヘテロアリールから選択され、前記少なくとも 1 つのリガンドフラグメント Y の少なくとも 1 つは、 -3.6 デバイ未満の指向性双極子モーメントを有し、前記少なくとも 1 つのリガンド L は負に荷電している、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 5】

R^1 は、前記リガンドフラグメント Y を含む、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 6】

前記半導体層は、前記陽極層と前記発光層との間に配置される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 7】

前記半導体層は、前記陽極と直接接触している、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 8】

前記半導体層は、正孔輸送層または正孔注入層を含む群から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 1 9】

前記半導体層は、少なくとも 1 つのマトリックス化合物を含み、前記少なくとも 1 つのマトリックス化合物は、非ポリマー化合物、共有結合性のマトリックス化合物または実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含む群から選択される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項 2 0】

前記有機電子デバイスは、有機発光ダイオード、表示デバイスまたはエレクトロルミネッセンスデバイスを含む群から選択される、請求項 1 に記載の有機電子デバイス。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/066285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C07D213/61 C07D209/86 H01L51/00 H01L51/50 C09K11/06	
	C09B57/00 C09B57/10	
ADD.		
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) C07D H01L C09K 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 3 133 663 A1 (NOVALED GMBH [DE]) 22 February 2017 (2017-02-22) page 2, paragraph [0009] - page 4 page 34, paragraph [0070] - page 38; table 2 page 39, paragraph [0087] - page 42; table 3 page 42, paragraph [0092] page 57, paragraph [0185] figures 1-3	1-19
A	US 2015/048336 A1 (TANAKA YOHEI [JP]) 19 February 2015 (2015-02-19) page 2, paragraph [0029] - page 3, paragraph [0032] figures 1, 2	1-9
----- -/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 31 August 2022		Date of mailing of the international search report 09/09/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cortés Suárez, José

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/066285

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/188604 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 1 December 2016 (2016-12-01) cited in the application page 8, line 28 page 76; metal complexes D1 to D3 claims 1, 11 -----	1-19
A	JP 2012 119195 A (NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE) 21 June 2012 (2012-06-21) page 5, paragraph [0018], metal complex 5 page 6 to page 8; ligands with substituents R2: I-2, I-3 and I-11 page 14, paragraph [0065], example 37, compound 3 page 15, paragraph [0071], example 38, compound 6 page 16, paragraph [0079], example 3, compounds 8 to 10 -----	1-19
A	EP 0 506 999 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]; PIONEER ELECTRONIC CORP [JP]) 7 October 1992 (1992-10-07) page 5, table 1, compound (6) page 7, table 2, compound (19) page 10, table 4, compound (36) -----	1-19

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/066285

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 3133663 A1	22-02-2017	CN 107925014 A	17-04-2018
		EP 3133663 A1	22-02-2017
		EP 3338313 A1	27-06-2018
		EP 3982435 A1	13-04-2022
		JP 6813569 B2	13-01-2021
		JP 2018525835 A	06-09-2018
		JP 2021064797 A	22-04-2021
		KR 20180041164 A	23-04-2018
		US 2018240996 A1	23-08-2018
		WO 2017029370 A1	23-02-2017
US 2015048336 A1	19-02-2015	JP 5912174 B2	27-04-2016
		JP WO2013150592 A1	14-12-2015
		KR 20140146070 A	24-12-2014
		US 2015048336 A1	19-02-2015
		WO 2013150592 A1	10-10-2013
WO 2016188604 A1	01-12-2016	EP 3298638 A1	28-03-2018
		KR 20180011202 A	31-01-2018
		WO 2016188604 A1	01-12-2016
JP 2012119195 A	21-06-2012	JP 5713285 B2	07-05-2015
		JP 2012119195 A	21-06-2012
EP 0506999 A1	07-10-1992	DE 69101833 T2	20-10-1994
		EP 0506999 A1	07-10-1992
		US 5158703 A	27-10-1992

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレスデン, エリーザベトーベルーシュトラッセ 9, ツェー／オ
ー, ノヴァレッド ゲーエムベーハー

(72)発明者 ヴィルマン, シュテフェン

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレスデン, エリーザベトーベルーシュトラッセ 9, ツェー／オ
ー, ノヴァレッド ゲーエムベーハー

(72)発明者 ルシュティネッツ, レギーナ

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレスデン, エリーザベトーベルーシュトラッセ 9, ツェー／オ
ー, ノヴァレッド ゲーエムベーハー

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC12 CC14 CC21 DD72 DD73 DD78 DD84 FF04
FF19