

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6556694号
(P6556694)

(45) 発行日 令和1年8月7日 (2019. 8. 7)

(24) 登録日 令和1年7月19日 (2019. 7. 19)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 51/50 (2006. 01)

HO 5 B 33/10 (2006. 01)

CO 9 K 11/06 (2006. 01)

HO 5 B 33/22 D

HO 5 B 33/14 B

HO 5 B 33/10

CO 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 14 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2016-506797 (P2016-506797)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成26年3月12日 (2014. 3. 12)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2016-520999 (P2016-520999A)		ドイツ国, D-6 4 2 9 3 ダルムスタット
(43) 公表日	平成28年7月14日 (2016. 7. 14)		フランクフルター ストラッセ 2 5
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/000657		O
(87) 国際公開番号	W02014/166572	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年10月16日 (2014. 10. 16)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成29年3月10日 (2017. 3. 10)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	13001799. 9		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成25年4月8日 (2013. 4. 8)	(74) 代理人	100075672
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176
			弁理士 砂川 克

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遅延蛍光を有する有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

－アノード、

－カソード、

－その S_1 と T_1 状態のエネルギー間に 0.15 eV 以下の差を有するルミネッセント有機化合物 E を含む少なくとも一つの発光層、および

－アノードに最も近接する発光層（＝層 EML）とアノードとの間に配置された 2 nm を超える厚さを有する 2、3、4 または 5 個の層を含み、

ここで、アノードと層 EML との間に配置された 2 nm を超える厚さを有する各層に以下の条件が適用される有機エレクトロルミネッセント素子：

アノードと層 EML の間に配置された 2 nm を超える厚さを有する 2、3、4 または 5 個の層の HOMO エネルギー準位と 2 nm を超える厚さを有するカソード側で最も近接する層の HOMO エネルギー準位との差が、 0.4 eV 以下であらねばならず、ただし、その HOMO エネルギー準位が、 -6.7 eV 未満の値を有する層に対して、前記条件に対する LUMO エネルギー準位が、HOMO エネルギー準位に代わって生じる：

ここで、化合物の HOMO のエネルギー準位は、量子化学計算によって決定され、ここで、「ガウシアン 09W」ソフトウェアパッケージを使用する；

金属を含まない有機物質を計算するために、最初に、「基底状態／準実験的／デフォルトスピン／AM1／電荷 0／一重項スピン」法を使用して、幾何学的な最適化を実施する。続いて幾何学的な最適化を基準にしてエネルギー計算を実施する：ここでは、「6-3

10

20

1 G (d) 」ベースセットを用いる「TD-SCF/DF T/デフォルトスピン/B 3 P W 9 1」法を使用する；

金属含有化合物に対しては、ジオメトリーは、「基底状態/ハートリー-フォック/デフォルトスピン/L a n L 2 M B/電荷 0/一重項スピン」法を介して最適化される：エネルギー計算は、「L a n L 2 D Z」基本セットが金属原子のために使用され、「6-3 1 G (d) 」基本セットがリガンドのために使用されるという相違の他は、上記記載のとおり有機物質と同じように実行される；

エネルギー計算は、ハートリー単位でHOMOエネルギー準位H E hを与え、サイクリックボルタンメトリ測定を参照して較正されたHOMOのエネルギー準位は、そこから電子ボルトで、以下のように決定される：

$$\text{HOMO (eV)} = ((\text{H E h} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206.$$

【請求項 2】

アノードと、層EMLとアノードとの間に配置された2 nmを超える厚さを有する各層に以下の条件が適用されることを特徴とする、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子：

層のHOMOエネルギー準位と2 nmを超える厚さを有するカソード側で最も近接する層のHOMOエネルギー準位との差が、0.38 eV以下であらねばならない。

【請求項 3】

丁度一つの発光層を含むことを特徴とする、請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 4】

素子の層が、4～120 nmの厚さを有することを特徴とする、請求項1～3何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 5】

ルミネッセント有機化合物Eを含む発光層が、アノードに最も近接する発光層EMLであることを特徴とする、請求項1～4何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 6】

ルミネッセント有機化合物Eが、少なくとも40%のルミネッセント量子効率を有することを特徴とする、請求項1～5何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 7】

ルミネッセント有機化合物Eが、0.10 eV以下の、その S_1 と T_1 状態のエネルギー間の差を有することを特徴とする、請求項1～6何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 8】

ルミネッセント有機化合物Eを含む発光層が、追加的に、一以上のマトリックス材料を含むこと、およびルミネッセント有機化合物Eが発光化合物であることを特徴とする、請求項1～7何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 9】

以下の T_1 (マトリックス) により示される発光層のマトリックス材料の T_1 状態のエネルギーと、以下の T_1 (E) により示される化合物Eの T_1 状態のエネルギーに、以下が、適用されることを特徴とする、請求項1～8何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子：

$$\text{ T_1 (マトリックス) - T_1 (E) $\geq$ 0.1 eV.}$$

【請求項 10】

以下の T_1 (EBL) により示されるアノード側の化合物Eを含む発光層に直接隣接する層の T_1 状態のエネルギーと、以下の T_1 (E) により示される化合物Eの T_1 状態のエネルギーに、以下が適用されることを特徴とする、請求項1～9何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子：

$$\text{ T_1 (EBL) - T_1 (E) $\geq$ 0.1 eV.}$$

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

層 EML とアノードとの間に配置された少なくとも一つの層が、1 個を超えないアミノ基を有する少なくとも一つのトリアリアルアミノ化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 1 0 何れか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 1 2】

トリアリアルアミノ化合物が、2 0 0 0 D a 未満の分子量を有することを特徴とする、請求項 1 1 記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 1 3】

アノードに最も近接する発光層 EML とアノードとの間に配置された少なくとも一つの層が、電子受容体化合物であるドーパントを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 1 2 何れか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

10

【請求項 1 4】

少なくとも一つの層が昇華法により適用されることまたは少なくとも一つの層が OVPD 法（有機気相堆積）または少なくとも一つの層がキャリアーガス昇華法により適用されることおよび/または少なくとも一つの層が溶液から適用されることを特徴とする、請求項 1 ～ 1 3 何れか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、 S_1 と T_1 状態のエネルギー間の小さい差を有する化合物を含む発光層を有し、ある条件が、発光層と、アノードおよび発光層との間の層の HOMO および LUMO エネルギー準位に適用される有機エレクトロルミネッセント素子（OLED）に関する。

20

【0 0 0 2】

一般的に、用語 OLED は、少なくとも一つの有機材料を含み、電圧の印加により発光する電子素子の意味で使用される。OLED の基本的な構造と製造は、当業者に一般的に知られ、とりわけ、US 4539507、US 5151629、EP0676461 および W098/27136 に記載されている。

【0 0 0 3】

化合物の S_1 と T_1 状態のエネルギーおよび化合物の HOMO および LUMO エネルギー準位は、量子化学的計算により問題の化合物に対して得られるエネルギーとして定義される。ここで、 S_1 状態は、エネルギー的に最低の励起一重項状態であり、 T_1 状態は、エネルギー的に最低の励起三重項状態である。量子化学的計算を実行する正確な方法は、実施例で詳細に説明される。

30

【0 0 0 4】

層の HOMO エネルギー準位は、層が単一化合物から成る場合には、この化合物の HOMO エネルギー準位の意味で使用される。層の HOMO エネルギー準位は、層が 2 以上の異なる化合物から成る場合には、最高の HOMO エネルギー準位を有する 2 以上の化合物の HOMO エネルギー準位の意味で使用される。ここで、極めて少ない量で存在する化合物は、考慮されない。好ましくは、少なくとも 1 体積%、特に、好ましくは、少なくとも 2 体積%、非常に、特に、好ましくは、少なくとも 3 体積%の割合で存在する化合物だけが考慮される。

40

【0 0 0 5】

層の LUMO エネルギー準位は、層が単一化合物から成る場合には、この化合物の LUMO エネルギー準位の意味で使用される。層の LUMO エネルギー準位は、層が 2 以上の異なる化合物から成る場合には、最低の LUMO エネルギー準位を有する 2 以上化合物の LUMO エネルギー準位の意味で使用される。ここで、極めて少ない量で存在する化合物は、考慮されない。好ましくは、少なくとも 1 体積%、特に、好ましくは、少なくとも 2 体積%、非常に、特に、好ましくは、少なくとも 3 体積%の割合で存在する化合物だけが考慮される。

【0 0 0 6】

50

HOMOおよびLUMOエネルギー準位の値は、定義により負の値である。対応して、本出願の目的のために「高エネルギー準位」は、相対的に言って、小さな絶対値を有する負の値の意味で使用され、「低エネルギー準位」は、相対的に言って、大きな絶対値を有する負の値の意味で使用される。

【0007】

OLEDの開発においては、素子の効率と駆動電圧における改善に多大な関心がある。さらに、素子の寿命における改善と高温でのOLEDの駆動時の特性データの改善に関心がある。なおさらに、簡単で安価に製造することができ、特に、調製することが簡単である高価ではない材料から構築することができるOLEDの提供に関心がある。

【0008】

極めて良好な効率を有するOLEDが、燐光発光ではなく、その代わり蛍光発光するある種の純粋な有機化合物を使用して得ることができることが、先行技術で知られている。たとえば、H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234は、発光化合物としてのカルバゾリルシアノベンゼン化合物の使用により、OLEDが燐光エミッターにより得られるものと同じくらい良好か、より優れた外部量子効率を有することを可能とすることを開示する。使用されたカルバゾリルシアノベンゼン化合物は、 S_1 と T_1 状態の間の小さなエネルギー差に基づいて、熱活性化遅延蛍光(TADF)を示す。

【0009】

前記文献には、4,4'-ビス-[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)が、アノード側の発光層に隣接する層に使用され、4,4'-(ビスカルバゾリル-9-イル)ビフェニル(CBP)が、発光層のマトリックス材料として使用される。このタイプの構造においては、アノード側の発光層と隣接する層との間のHOMOエネルギー準位の差は、0.45 eVである。さらに、NPDと1,3-ビス(9-カルバゾリル)ベンゼン(mCP)とTAPCとから成る2つの連続する正孔輸送層と、続いてマトリックス材料として2,8-ビス(ジフェニルフォスフォリル)ジベンゾ[b,d]チオフェン(PPT)を含む発光層を有するOLEDが、前記文献に記載されている。この場合、第1と第2の正孔輸送層との間のHOMOエネルギー準位の差は、0.58 eVであり、第2の正孔輸送層と発光層との間のHOMOエネルギー準位の差は、0.55 eVである。

【0010】

Mehes et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 11311は、1,3-ビス(9-カルバゾリル)ベンゼン(mCP)とTADFそれぞれから成る2つの連続する正孔輸送層と、続いてマトリックス材料としてトリフェニル-[4-(9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル)フェニル]シラン(TPSi-F)を含む発光層を使用している。この場合、第1と第2の正孔輸送層との間のHOMOエネルギー準位の差は、0.73 eVであり、第2の正孔輸送層と発光層との間のHOMOエネルギー準位の差は、0.33 eVである。

【0011】

熱活性化遅延蛍光を示すエミッターを含むさらなるOLEDは、たとえば、Endo et al., Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 083302, Nakagawa et al., Chem. Commun. 2012, 48, 9580 およびLee et al., Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1に記載されている。全ての文献は、連続する正孔輸送層との間のHOMO差およびアノード側で発光層に隣接する正孔輸送層と発光層間のHOMO差から選ばれる少なくとも一つのHOMO差は、0.4 eVよりも顕著に大きいという共通性を有する。

【0012】

表示装置と照明用途における商業化のためのOLEDのさらなる開発は、素子の特性データ、特に、駆動電圧と効率の一定の改善を必要としている。

【0013】

対応する調査において、効率と駆動電圧の改善された値が、 S_1 と T_1 状態の小さなエネルギー差を有する化合物を含む発光層を有し、ある種の条件が、発光層と、アノードおよび発光層との間の層のHOMOおよびLUMOエネルギー準位の相対位置に適用されるOLEDにより得られることが、驚くべきことに、見出された。さらに、寿命の改善が、

10

20

30

40

50

好ましくは、達成される。

【0014】

ここで、先行技術にしたがう素子を超える利点が、前記点の少なくとも一つ、特に、複数の前記の点において、好ましくは、得られる。

【0015】

したがって、本発明は、
 -アノード、
 -カソード、
 -その S_1 と T_1 状態のエネルギー間の 0.15 eV 以下の差を有するルミネッセント有機化合物 E を含む少なくとも一つの発光層、および
 -アノードに最も近接する発光層 EML とアノードとの間に配置された 2 nm を超える厚さを有する少なくとも一つの層を含み、
 ここで、アノードと層 EML との間に配置された 2 nm を超える厚さを有する各層に以下の条件が適用される有機エレクトロルミネッセント素子に関し：
 層の HOMO エネルギー準位と 2 nm を超える厚さを有するカソード側で最も近接する層の HOMO エネルギー準位との差が、 0.4 eV 以下であらねばならず、ただし、その HOMO エネルギー準位が -6.7 eV 未満の値を有する層に対して、前記条件に対する LUMO エネルギー準位が、HOMO エネルギー準位に代わって生じる。

10

【0016】

本発明の意味での有機化合物は、金属を含まない炭素含有化合物の意味で使用される。
 本発明にしたがう有機化合物は、好ましくは、元素 C、H、D、B、Si、N、P、O、S、F、Cl、Br および I の元素から構築される。

20

【0017】

本発明の意味でのルミネッセント有機化合物は、有機エレクトロルミネッセント素子中に存在するままの環境下で光学的励起により室温で発光することができる化合物の意味で使用される。

【0018】

アノードに最も近接する発光層は、アノードからみて最も近接する発光層の意味で使用される。

【0019】

層が $L(i)$ で示され、カソード側で最も近接する層が $L(i+1)$ で示され、層 $L(i)$ の HOMO エネルギー準位が $\text{HOMO}(L(i))$ で示され、層 $L(i+1)$ の HOMO エネルギー準位が $\text{HOMO}(L(i+1))$ で示されるならば、層の HOMO エネルギー準位とカソード側で最も近接する層の HOMO エネルギー準位との差には、以下が適用される。

30

【0020】

$$D = \text{HOMO}(L(i)) - \text{HOMO}(L(i+1)) \quad \text{等式(1)}$$

差 D は、本発明にしたがって、負となってもよい。

【0021】

その HOMO エネルギー準位が -6.7 eV 未満の値を有する層に対する LUMO エネルギー準位が、HOMO エネルギー準位に代わって生じるならば、D の計算が、対応して実行される。これは、2つの隣接する層に対する場合であってよい、2つの隣接する層の一つに対する場合であってよい。

40

【0022】

そこで、次の場合が生じてよい：

$$D = \text{LUMO}(L(i)) - \text{HOMO}(L(i+1)) \quad \text{等式(2)、}$$

($L(i)$) が、 -6.7 eV 未満の値を有する HOMO エネルギー準位を有するが、($L(i+1)$) がそうでない場合；

$$D = \text{HOMO}(L(i)) - \text{LUMO}(L(i+1)) \quad \text{等式(3)、}$$

($L(i+1)$) が、 -6.7 eV 未満の値を有する HOMO エネルギー準位を有する

50

が、 $(L(i))$ がそうでない場合；

$$D = LUMO(L(i)) - LUMO(L(i+1)) \quad \text{等式(4)、}$$

$(L(i))$ と $(L(i+1))$ が、 -6.7 eV 未満の値を有する HOMO エネルギー準位を有する場合。

【0023】

LUMO エネルギー準位が、ある層に対する HOMO エネルギー準位に代わり生じる条件は、好ましくは、 -6.9 eV 未満の HOMO エネルギー準位を有する層に、特に、好ましくは、 -7.2 eV 未満の HOMO エネルギー準位を有する層に適用される。

【0024】

本発明の変形によれば、LUMO エネルギー準位が、ある層に対する HOMO エネルギー準位に代わり生じる上記説明した条件は、適用されず、HOMO エネルギー準位が、基本的

10

【0025】

さらに、アノードと層 EML とアノードとの間に配置された 2 nm を超える厚さを有する各層に対しては、層の HOMO エネルギー準位と 2 nm を超える厚さを有するカソード側で最も近接する層の HOMO エネルギー準位との差が、好ましくは、 0.38 eV 以下、特に、好ましくは、 0.35 eV 以下、非常に、特に、好ましくは、 0.3 eV 以下であらねばならない。

【0026】

本発明にしたがうと、アノードと層 EML との間の隣接層の HOMO もしくは LUMO エネルギー準位における差に対する条件は、少なくとも 2 nm の厚さを有する層に適用される。好ましくは、 1.5 nm 超の厚さを有する層に、特に、好ましくは、 1 nm 超の厚さを有する層に、非常に、特に、好ましくは、 0.5 nm 超の厚さを有する層に、および最も好ましくは、全ての層に適用される。

20

【0027】

アノード、カソード、発光層と、アノードおよび発光層との間に配置された少なくとも一つの層に加えて、本発明の素子は、追加的な層をも含む。これらの層は、好ましくは、アノードと発光層との間に配置されたさらなる層並びに発光層とカソードとの間に配置されたさらなる層から選ばれる。

【0028】

本発明の素子は、好ましくは、丁度 1 個の発光層を含む。

30

【0029】

本発明の素子の層は、好ましくは、アノードとカソードにより形成される内部空間中に配置される。

【0030】

ここで、アノードとカソードは、本出願の意味では、有機エレクトロルミネッセント素子の層とは見なされない。

【0031】

本発明の素子に存在してよいさらなる層は、好ましくは、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電子ブロック層、励起子ブロック層、中間層、電荷生成層 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) および/または有機あるいは無機 p/n 接合から選ばれる。これら層の機能と好ましい配置は、当業者に知られている。さらに、それぞれの層での使用可能な化合物は、当業者に知られている。

40

【0032】

本出願の目的のために、正孔輸送層は、特に、正孔伝導特性を有し、アノードと層 EML との間に配置される層の意味で使用される。

【0033】

正孔注入層は、正孔輸送層の特別な態様であり、アノードと層 EML との間に存在する

50

一以上の層が存在する場合には、これらの層のうち、アノードに最も近接する層である。

【0034】

電子ブロック層は、正孔輸送層の特別な態様であり、アノードと層EMLとの間に存在する一以上の層が存在する場合には、アノード側の層EMLに直接隣接する層であり、電子ブロック特性を有する。

【0035】

電子輸送層は、特に、電子伝導特性を有し、カソードに最も近接する発光層とカソードとの間に配置される層の意味で使用される。

【0036】

電子注入層は、電子輸送層の特別な態様であり、カソードとカソードに最も近接する発光層との間に存在する一以上の層が存在する場合には、これらの層のうち、カソードに最も近接する層である。

10

【0037】

正孔ブロック層は、電子輸送層の特別な態様であり、カソードとカソードに最も近接する発光層との間に存在する一以上の層が存在する場合には、カソード側のカソードに最も近接する発光層に直接隣接する層であり、正孔ブロック特性を有する。

【0038】

本発明の素子の層は、好ましくは、一以上の有機化合物を含む。それらは、特に、好ましくは、有機化合物から本質的に構築され、すなわち、有機層である。

【0039】

20

関連する層に先行技術にしたがって通常用いられる全ての材料を、層に使用することができる。

【0040】

本発明の素子の層は、好ましくは、1～200nm、好ましくは、3～150nm、特に、好ましくは、4～120nmの厚さを有する。ここで、上記言及したとおり、アノードとカソードは素子の層とは見なされない。

【0041】

本発明の素子は、好ましくは、3nm未満の厚さを有する層を有さず、特に、好ましくは、2nm未満の厚さを有する層を有さず、非常に、特に、好ましくは、1nm未満の厚さを有する層を有さない。さらに、好ましくは、3nm未満の、特に、好ましくは、2nm未満の、非常に、特に、好ましくは、1nm未満の厚さを有する一以上の層が、本発明の素子に存在するならば、これらは、互いに直接続かないが、その代わり、より厚い厚さを有する少なくとも一つの層により分離される。

30

【0042】

本発明の素子の層配列は、好ましくは、以下である：

－アノード－

－正孔輸送層－

－随意に、さらなる正孔輸送層－

－発光層－

－電子輸送層－

40

－随意に、さらなる電子輸送層－

－随意に、電子注入層－

－カソード－。

【0043】

さらなる層が、追加的に本発明の素子に存在してよい。

【0044】

ルミネッセント有機化合物Eを含む発光層は、好ましくは、アノードに最も近接する発光層EMLである。

【0045】

さらに、ルミネッセント有機化合物Eが、好ましくは、少なくとも40%、特に、好ま

50

しくは、少なくとも50%、非常に、特に、好ましくは、少なくとも60%、特別に、好ましくは、少なくとも70%のルミネッセンス量子効率を有する。ここで、ルミネッセンス量子効率は、如何にして層が有機エレクトロルミネッセント素子に用いられることになるかのアナロジーで、マトリックス材料との混合物において層で決定される。本発明の目的のためにルミネッセンス量子収率の決定を実行する方法は、以下の例で詳細に説明される。

【0046】

さらに好ましくは、化合物Eは、50 μ s未満のルミネッセンス減衰時間、特に、好ましくは、20 μ s未満のルミネッセンス減衰時間、非常に、特に、好ましくは、10 μ s未満のルミネッセンス減衰時間、最も、好ましくは、8 μ s未満のルミネッセンス減衰時間を有する。本発明にしたがって、減衰時間を決定する方法は、以下の例で詳細に説明される。

【0047】

本発明にしたがうと、化合物Eは、0.15 eV以下のその S_1 と T_1 状態のエネルギー間の差を有する。差は、好ましくは、0.10 eV以下、特に、好ましくは、0.08 eV以下、非常に、特に、好ましくは、0.05 eV以下である。

【0048】

化合物Eは、好ましくは、ドナーおよびまたアクセプター置換基両者を有する芳香族化合物である。ここで、化合物のLUMOとHOMOは僅かな程度で空間的に重複するだけである。

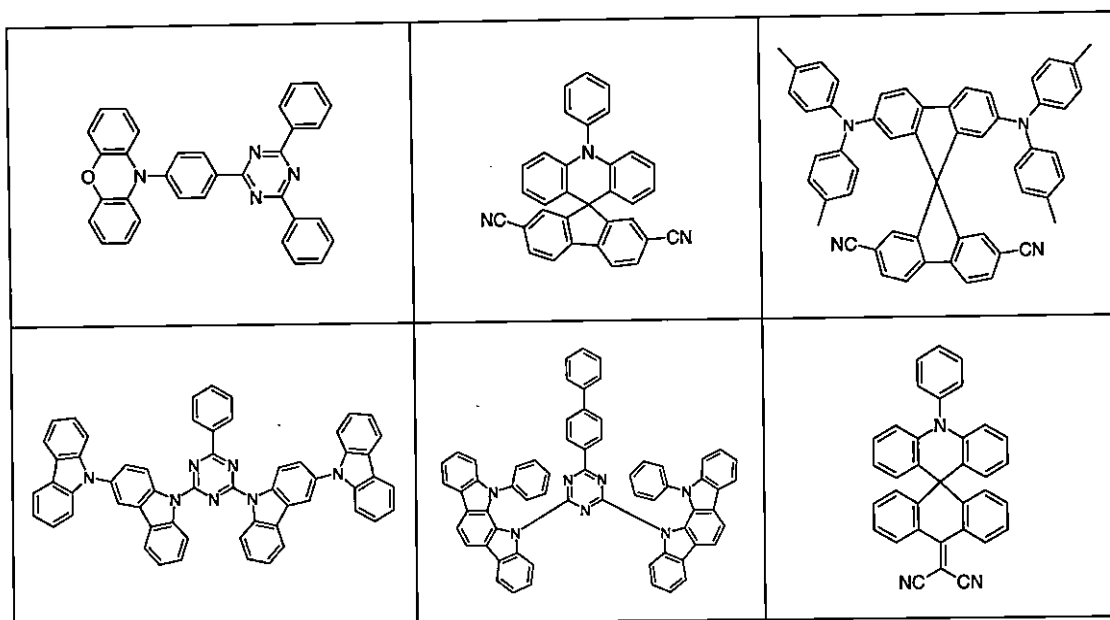
【0049】

ドナーもしくはアクセプター置換基により意味されるものは、原則として当業者に知られている。適切なドナー置換基は、特に、ジアリールおよびジヘテロアリール基とカルバゾール基もしくはカルバゾール誘導体であり、それぞれは、好ましくは、Nを介して芳香族化合物に結合する。これらの基は、さらに置換されてもよい。適切なアクセプター置換基は、特に、シアノ基であるが、たとえば、電子不足ヘテロアリール基であり、さらに置換されてもよい。

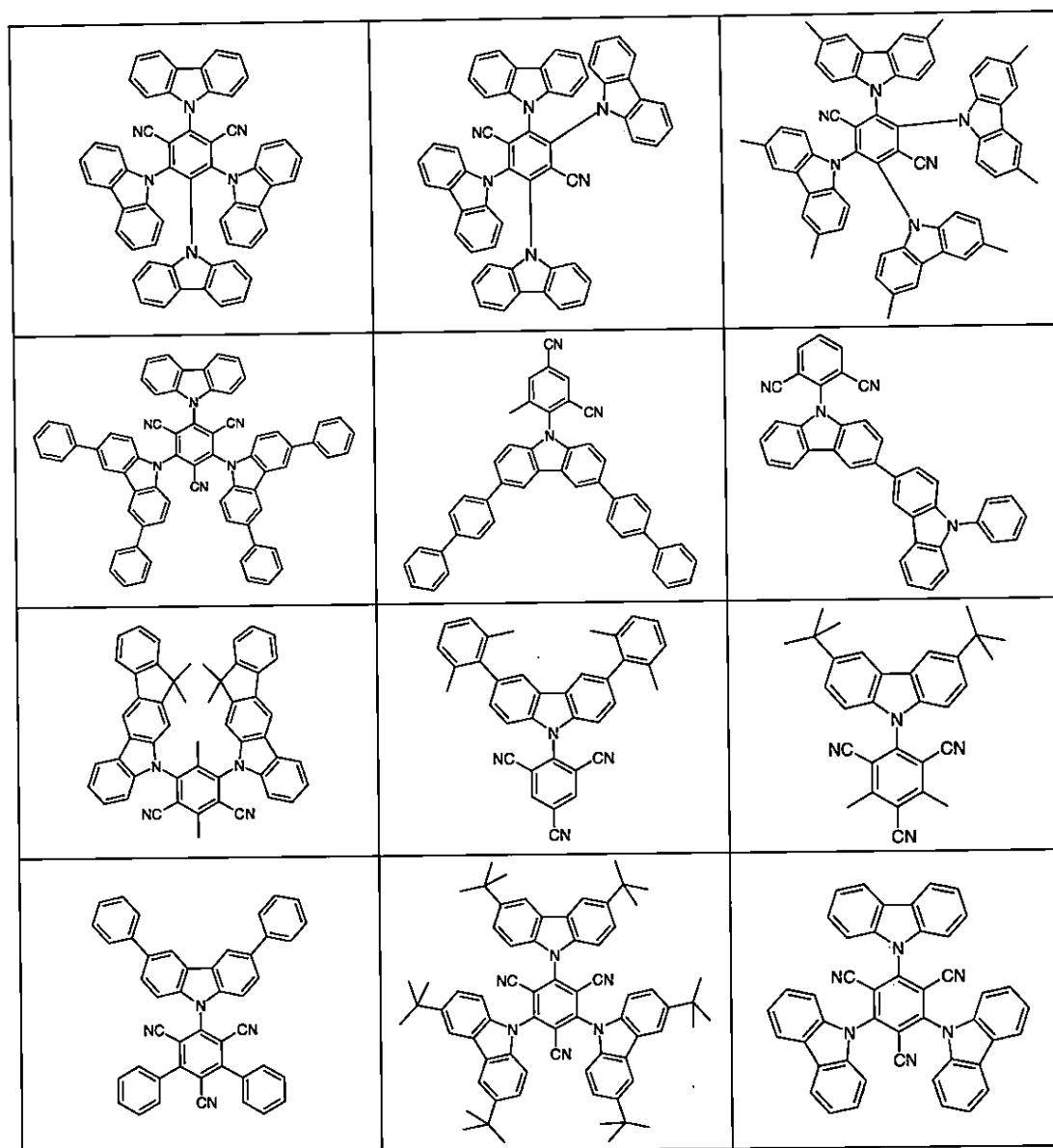
【0050】

化合物Eの例は、以下の表に示される。

【化1-1】



【化 1 - 2】



【0051】

化合物 E を含む発光層は、追加的に、一以上のマトリックス材料を含み、化合物 E は発光化合物である。

【0052】

2 以上のマトリックス材料を含む系中のマトリックス材料は、混合物中でその割合がより大である成分の意味で使用される。対応して、2 以上のマトリックス材料を含む系中のドーパントは、混合物中でその割合がより小である成分の意味で使用される。発光層中の発光化合物は、典型的にはドーパントの形態であり、非発光化合物は、マトリックス材料の形態である。

【0053】

化合物 E は、発光層中に、好ましくは、1～6 体積%、特に、好ましくは、3～6 体積%の割合で存在する。この場合には、一以上のマトリックス化合物だけが、化合物 E とは別のさらなる化合物として発光層中に存在し、その結果これらが残部の割合となることが好ましい。

【0054】

以下が、LUMO (E) すなわち、化合物 E の LUMO エネルギー準位および HOMO

10

20

30

40

50

(マトリックス) すなわち、マトリックス材料のHOMOエネルギー準位に適用されることが好ましい:

$LUMO(E) - HOMO(\text{マトリックス}) > S_1(E) - 0.4 \text{ eV}$;

特に、好ましくは:

$LUMO(E) - HOMO(\text{マトリックス}) > S_1(E) - 0.3 \text{ eV}$;

および、非常に、特に、好ましくは:

$LUMO(E) - HOMO(\text{マトリックス}) > S_1(E) - 0.2 \text{ eV}$.

【0055】

式中、 $S_1(E)$ は、化合物Eの第1励起一重項状態である。

【0056】

以下の T_1 (マトリックス) により示される発光層のマトリックス材料の T_1 状態のエネルギーが、以下の $T_1(E)$ により示される化合物Eの T_1 状態のエネルギーよりも、多くとも 0.1 eV 低いことが好ましい。特に、好ましくは $T_1(\text{マトリックス}) \geq T_1(E)$ である。以下が、非常に、特に、好ましくは、適用され: $T_1(\text{マトリックス}) - T_1(E) \geq 0.1 \text{ eV}$: 最も、好ましくは、 $T_1(\text{マトリックス}) - T_1(E) \geq 0.2 \text{ eV}$ である。

【0057】

発光層中の適切なマトリックス材料の例は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO2010/006680にしたがうケトン、ホスフィンオキシドまたはスルホキシドおよびスルホン、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、E P 1205527、WO 2008/086851もしくはUS2009/0134784に記載されたトリアリアルアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP (N,N-ビスカルバゾリルビフェニル)、m-CBPまたはカルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうもの、インデノカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2010/136109もしくはWO 2011/000455にしたがうもの、アザカルバゾール、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうもの、バイポーラーマトリックス材料、たとえば、WO 2007/137725にしたがうもの、シラン、たとえば、WO 2005/111172にしたがうもの、アザボロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 2006/117052にしたがうもの、ジアザシロール誘導体、たとえば、WO 2010/054729にしたがうもの、ジアザホスホール誘導体、たとえば、WO 2010/054730にしたがうもの、トリアジン誘導体、たとえば、WO2010/015306、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうもの、亜鉛錯体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578にしたがうもの、または架橋カルバゾール誘導体、たとえば、US 2009/0136779、WO2010/050778、WO 2011/042107もしくはWO2011/088877にしたがうものである。

【0058】

発光層中でマトリックス材料としての使用に好ましいのは、電子輸送有機化合物である。特に、好ましいのは、多くとも 2.50 eV 以下、特に、好ましくは、多くとも 2.60 eV 以下、非常に、特に、好ましくは、多くとも 2.65 eV 以下、最も好ましくは、多くとも 2.70 eV 以下のLUMOを有する電子輸送有機化合物である。

【0059】

発光層中で、特に、好ましいマトリックス材料は、トリアジン、ピリミジン、ラクタム、金属錯体、特に、Be、ZnおよびAl錯体、芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシド、アザホスホール、アザボロール（少なくとも一つの電子伝導置換基により置換される）、キノキサリン、キノリンおよびイソキノリンの物質クラスから選ばれる。

【0060】

本発明の素子は、アノードに最も近接する発光層EMLとアノードとの間に配置された 2 nm を超える厚さを有する少なくとも一つの層を有する。好ましくは、丁度2、3、4または5個のアノードに最も近接する発光層EMLとアノードとの間に配置された 2 nm を超える厚さを有する層を、特に、好ましくは、丁度2、3または4個のそのような層を有する。

10

20

30

40

50

【0061】

以下の T_1 (EBL) により示されるアノード側の化合物Eを含む発光層に直接隣接する層の T_1 状態のエネルギーが、以下の T_1 (E) により示される化合物Eの T_1 状態のエネルギーよりも、多くとも1 eV低いことが好ましい。特に、好ましくは T_1 (EBL) $\geq T_1$ (E) である。以下が、非常に、特に、好ましくは、適用され： T_1 (EBL) $-T_1$ (E) ≥ 0.1 eV：最も、好ましくは、 T_1 (EBL) $-T_1$ (E) ≥ 0.2 eVである。

【0062】

アノード側の層EMLに隣接する層のLUMOエネルギー準位は、好ましくは、少なくとも0.2 eV、好ましくは、少なくとも0.3 eV、層EMLのLUMOエネルギー準位より大である。

10

【0063】

層EMLとアノードとの間に配置される層の少なくとも一つは、少なくとも一つのトリアリアルアミノ化合物を含むことが好ましい。層EMLとアノードと間に配置される複数の層は、少なくとも一つのトリアリアルアミノ化合物を含むことが好ましい。本出願にしたがうトリアリアルアミノ化合物は、3つのアリールもしくはヘテロアリール基が共通の窒素原子に結合する化合物の意味で使用される。共通の窒素原子に結合するアリールもしくはヘテロアリール基は、2価基もしくは単結合を介して互いに結合してよい。それらは、好ましくは、互いに結合しない。前記構造単位に加えて、トリアリアルアミノ化合物は、任意の所望のさらなる基および置換基を有してよい。

20

【0064】

層EMLとアノードと間に配置される層の少なくとも一つの層は、好ましくは、1を超えるアミノ基を有さない少なくとも一つのトリアリアルアミノ化合物を含む。層EMLとアノードと間に配置される複数の層は、好ましくは、1を超えるアミノ基を有さない少なくとも一つのトリアリアルアミノ化合物を含む。

【0065】

トリアリアルアミノ化合物は、好ましくは、低有機分子であり、2000 Da未満、好ましくは、1500 Da未満、特に、好ましくは、1000 Da未満の分子量を有する。

【0066】

アリール基は、本発明の意味では、6～60個の芳香族環原子を含有し、ヘテロアリール基は、本発明の意味では、2～60個の芳香族環原子を含み、少なくとも一つはヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくはN、OおよびSから選択される。これが、基本的な定義である。

30

【0067】

ここで、アリール基またはヘテロアリール基は、簡単な芳香族環、すなわち、ベンゼン、または簡単な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジンもしくはチオフェン等、または縮合（縮合環化）芳香族または複素環式芳香族環、たとえば、ナフタレン、フェナントレン、キノリンもしくはカルバゾール等のいずれかの意味で使用される。本出願の意味での縮合（縮合環化）芳香族または複素環式芳香族環構造は、互いに縮合した2以上の芳香族または複素環式芳香族環構造から成る。

40

【0068】

アリールもしくはヘテロアリール基は、各場合に、上記言及した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ベンズアントラセン、ベンズフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、イ

50

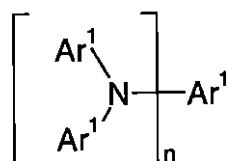
ンダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナンスロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基の意味で使用される。

10

【0069】

層 EML とアノードと間に配置される層の少なくとも一つの層は、好ましくは、少なくとも一つの式 (I) の化合物を含み、

【化2】



20

式 (I),

【0070】

式中、

Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$ 、 CN 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$ 、1～20個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～20個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、2～20個の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基 R^2 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよく、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、FもしくはCNで置き換えられてよい。）または、各場合に1以上の基 R^2 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造または、1以上の基 R^2 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^1 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

30

40

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基 R^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

n は、1、2、3または4である。

【0071】

本発明の意味での芳香族環構造は、環構造中に6～60個のC原子を含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、5～60個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも

50

も1個はヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、加えて、複数のアリールもしくはヘテロアリール基は、たとえば、 sp^3 混成のC、Si、NあるいはO原子、 sp^2 混成のCあるいはN原子もしくは sp 混成のC原子のような非芳香族単位（好ましくは、H以外の原子は、好ましくは、10%より少ない）により連結されていてもよい構造を意味するものと解される。たとえば9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等のような構造も、二個以上のアリール基が、たとえば、直鎖あるいは環状アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基により、もしくはシリル基により連結される構造であるから、本発明の文脈での芳香族環構造とみなされる。さらに、たとえば、ビフェニル、テルフェニルもしくはジフェニルトリアジン等の二個以上のアリールもしくはヘテロアリール基が、単結合を介して互いに結合する構造も、本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造とみなされる。

10

【0072】

5～60個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンズフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、トリフェニレン、クアテルフェニル、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールまたはこれらの基の組み合わせから誘導される基の意味で使用される。

20

30

40

【0073】

本出願の目的のために、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル基または3～40個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または2～40個の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基は、ここで、加えて、個々のH原子もしくは CH_2 基は、基の定義の元で上記言及した基により置換されていてもよく、好ましくは、基メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-メチルブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、*n*-ヘプチル、シクロヘプチル、*n*-オクチル、シク

50

ロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルまたはオクチニルの意味で使用される。1～40個のC原子を有するアルコキシもしくはチオアルキル基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、2-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオの意味で使用される。

10

【0074】

20

ここで、2個の置換基間の環形成は、好ましくは、芳香族、複素環式芳香族、脂肪族もしくはヘテロ脂肪族環の形成の意味で使用される。環は、好ましくは、5～10員環、特に、好ましくは、5～6員環である。

【0075】

Ar^1 は、好ましくは、1以上の基 R^1 により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。 Ar^1 は、特に、好ましくは、フルオレン、インデノフルオレン、スピロビフルオレン、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはナフチルから選ばれ、基 R^1 により置換されてよいか、または非置換である。

【0076】

Ar^1 は、さらに好ましくは、14個を超える芳香族環原子を有する縮合アリール基を含まず、特に、好ましくは、10個を超える芳香族環原子を有する縮合アリール基を含まない。

30

【0077】

Ar^1 は、さらに好ましくは、14個を超える芳香族環原子を有する縮合ヘテロアリール基を含まず、特に、好ましくは、10個を超える芳香族環原子を有する縮合ヘテロアリール基を含まない。

【0078】

さらに、 Ar^1 に関する以下の選好が適用される。

【0079】

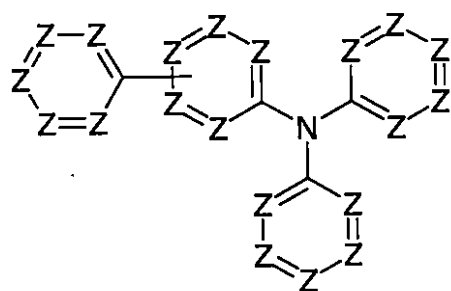
添え字nは、好ましくは、1または2であり、特に、好ましくは、1である。

40

【0080】

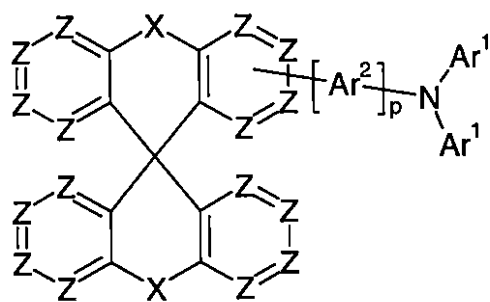
層EMLとアノード間に配置される層の少なくとも一つは、少なくとも一つの式(I-1)～(I-6)の化合物を含むことが好ましく、

【化 3 - 1】



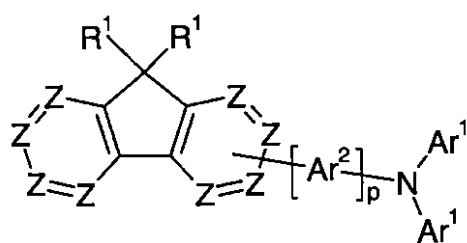
式 (I-1)

10



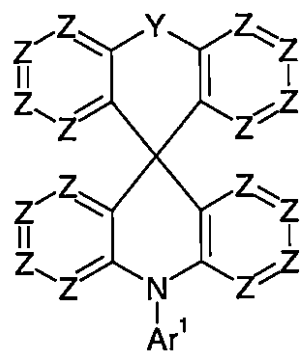
式 (I-2)

20



式 (I-3)

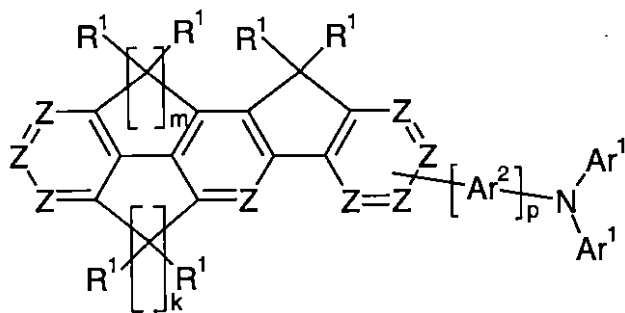
30



式 (I-4)

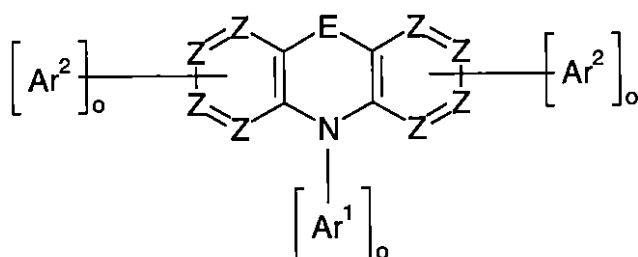
40

【化 3 - 2】



式 (I-5)

10



式 (I-6)

20

【0081】

式中、

Zは、出現毎に同一であるか異なり、NまたはC R¹であり、ここで、置換基が結合する場合は、ZはCであり；

Xは、出現毎に同一であるか異なり、単結合、O、S、B R¹、C (R¹)₂、S i (R¹)₂、N R¹、P R¹、C (R¹)₂ - C (R¹)₂ または C R¹ = C R¹ であり；

Yは、単結合、O、S、B R¹、C (R¹)₂、S i (R¹)₂、N R¹、P R¹、C (R¹)₂ - C (R¹)₂ または C R¹ = C R¹ であり；

Eは、O、S、B R¹、C (R¹)₂、S i (R¹)₂、N R¹、P R¹、C (R¹)₂ - C (R¹)₂ または C R¹ = C R¹ であり；

A r¹は、上記定義のとおりであり；

A r²は、1以上の基R¹により置換されてよい6～18個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R¹は、上記言及した意味を有し；

oは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、ここで、全ての添え字oの合計は、少なくとも1であり；

pは、0または1であり；

k, mは、同一であるか異なり、0または1であり、ここで、全ての添え字kとmの合計は、1または2である。

【0082】

30

40

50

上記言及した式 (I-1) ~ (I-6) に対して、環中の 3 個を超えない基 Z は、N ではない。一般的に好ましくは、Z は、 CR^1 である。

【0083】

基 X は、出現毎に、好ましくは、同一であるか異なり、単結合、 $C(R^1)_2$ 、O および S から選ばれ、特に、好ましくは、単結合である。

【0084】

基 Y は、好ましくは、O および $C(R^1)_2$ から選ばれ、特に、好ましくは、単結合である。

【0085】

基 E は、好ましくは、 $C(R^1)_2$ 、O および S から選ばれ、特に、好ましくは、 $C(R^1)_2$ である。 10

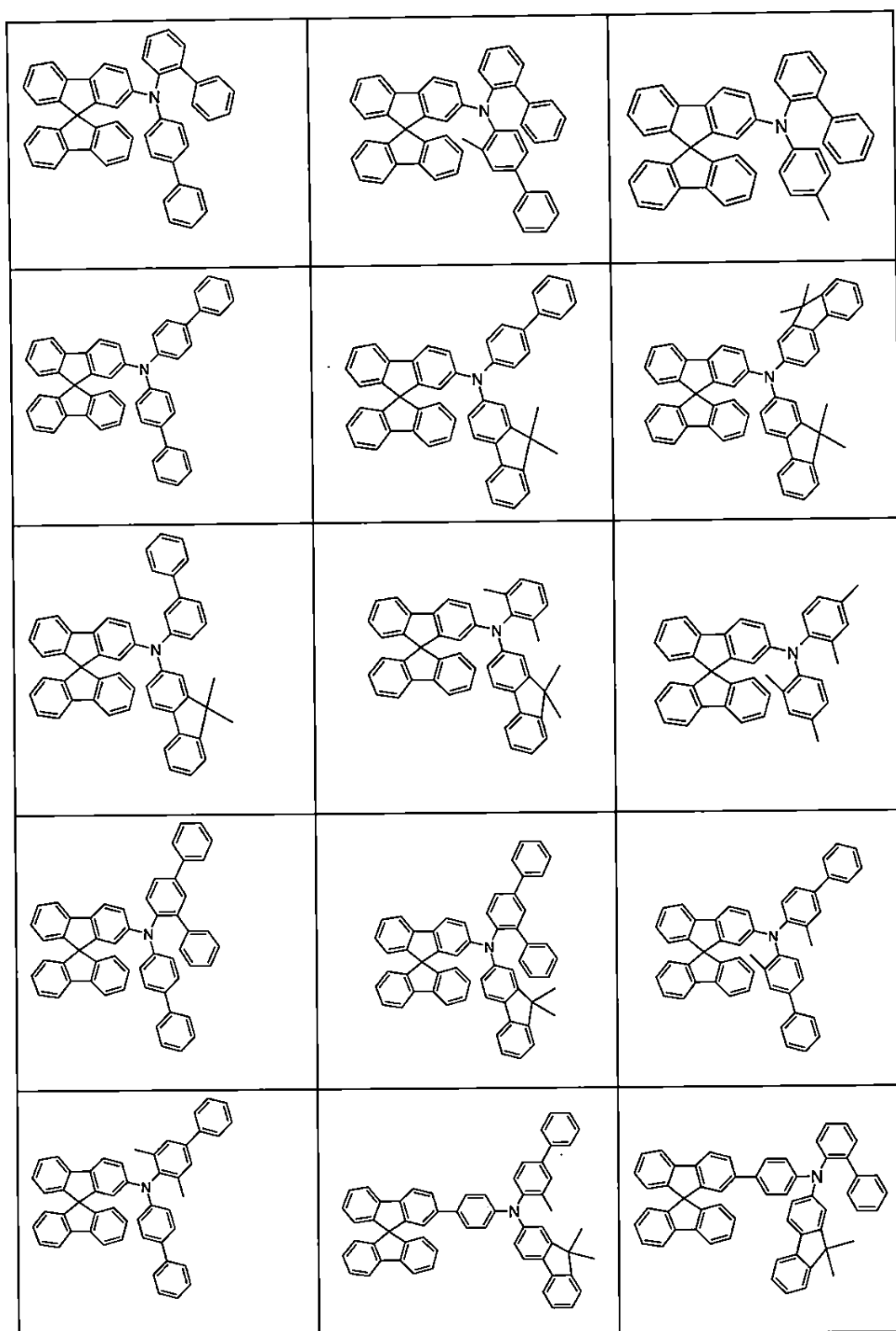
【0086】

上記言及した式中の基 Ar^1 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R^1 により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。上記言及した式中の Ar^1 は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R^1 により置換されてよい 6 ~ 18 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。

【0087】

アノード層と層 EML と間に存在する層に用いることができる化合物の例は、以下に示される。

【化 4 - 1】



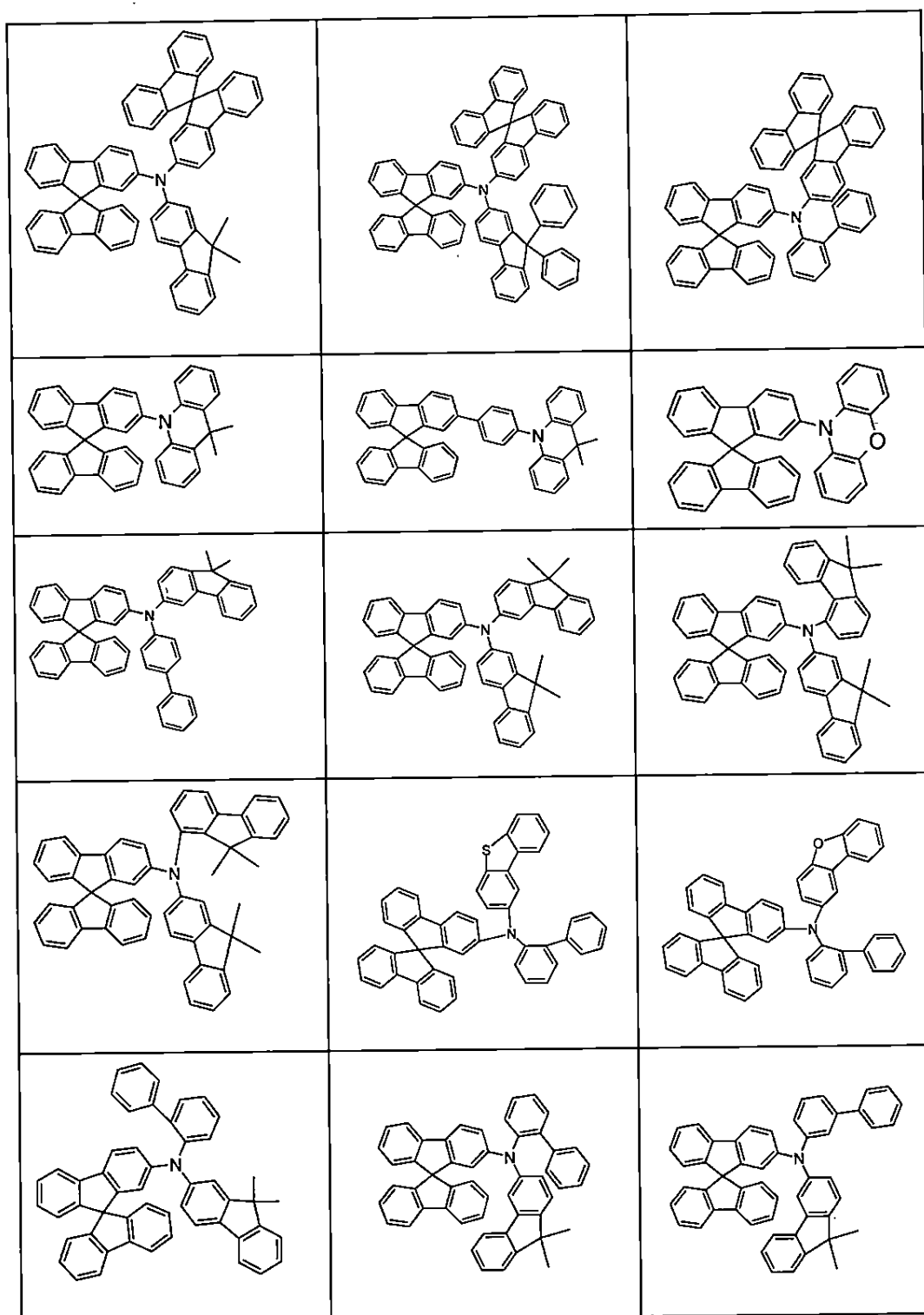
10

20

30

40

【化 4 - 2】



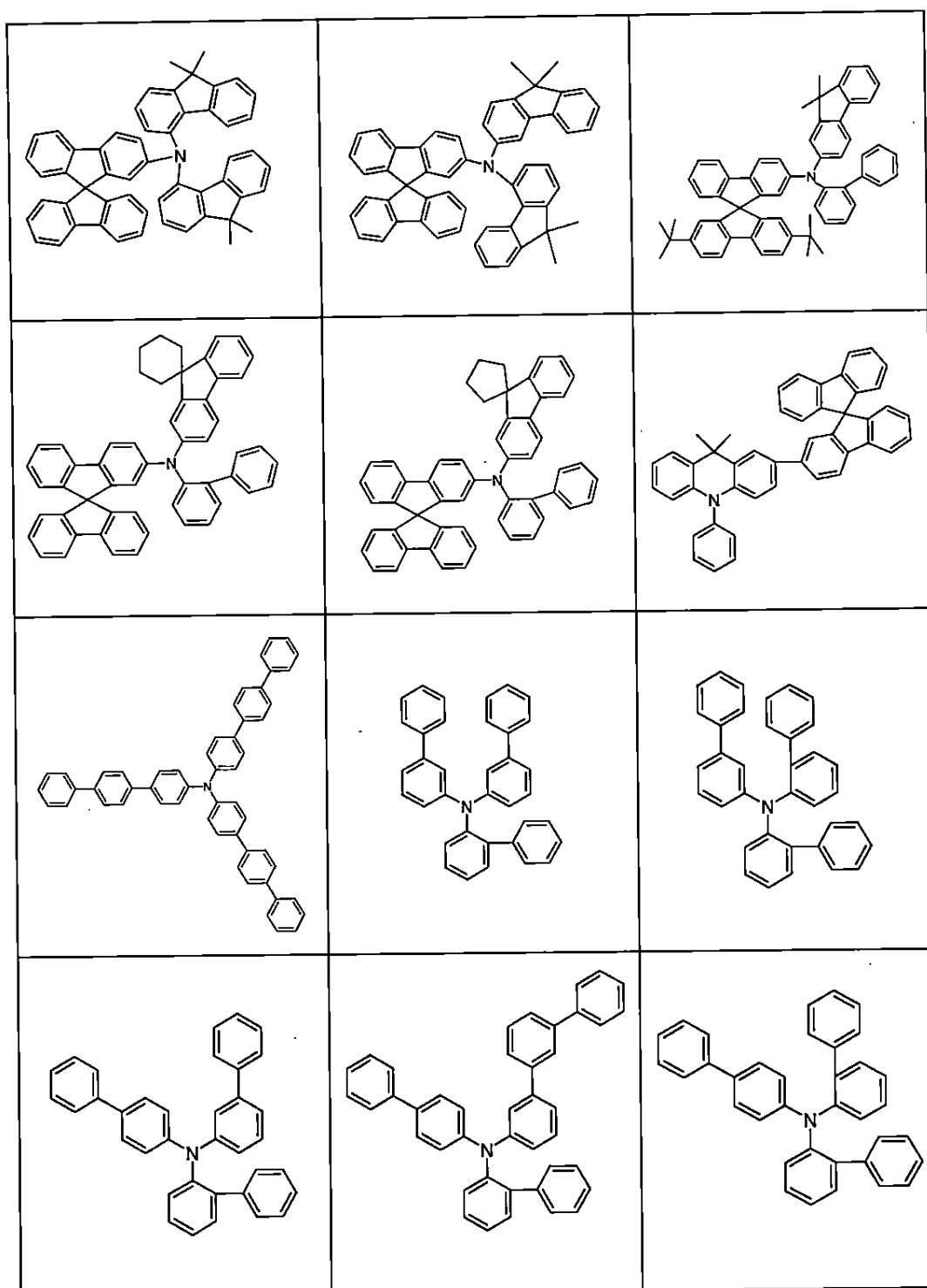
10

20

30

40

【化 4 - 3】



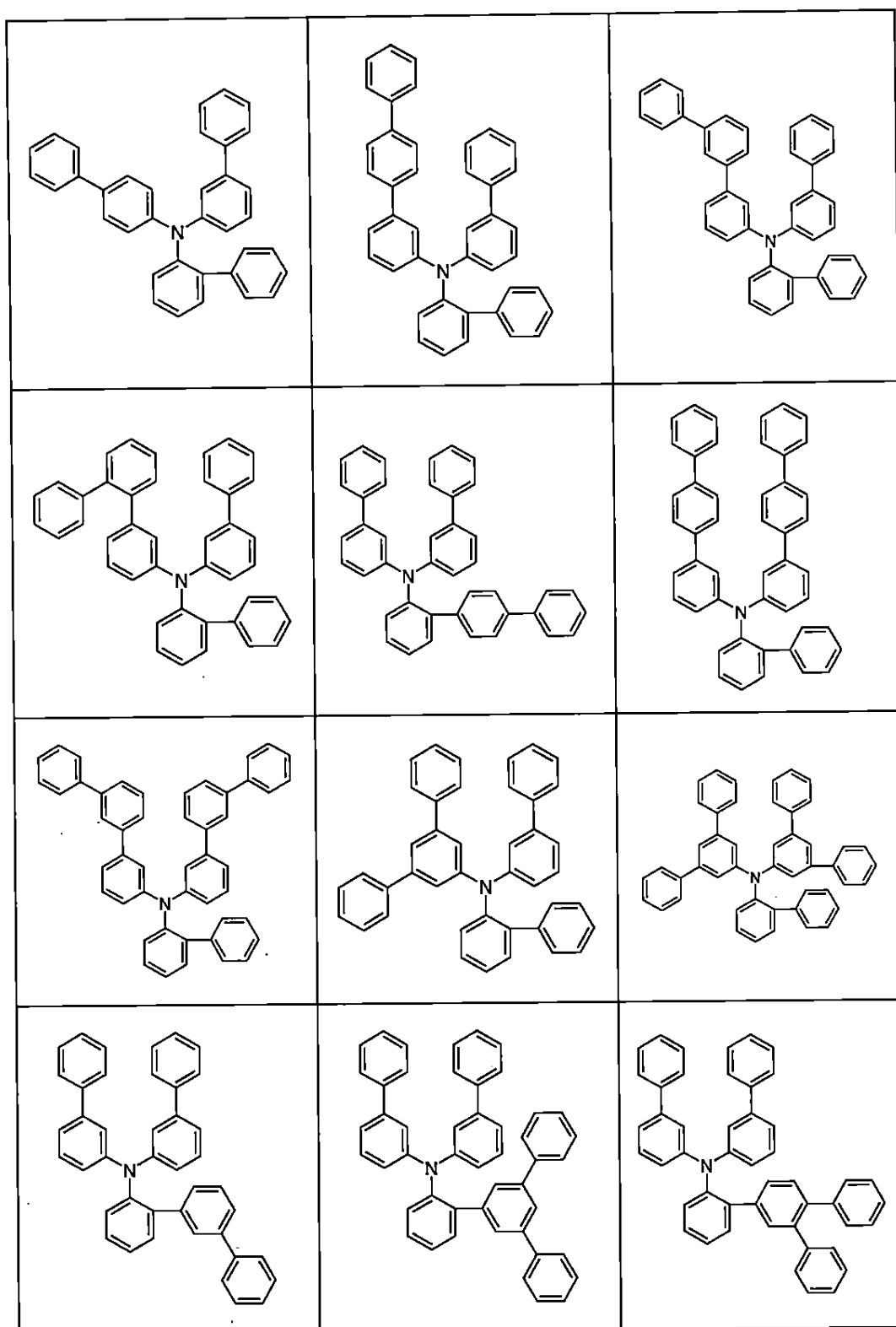
10

20

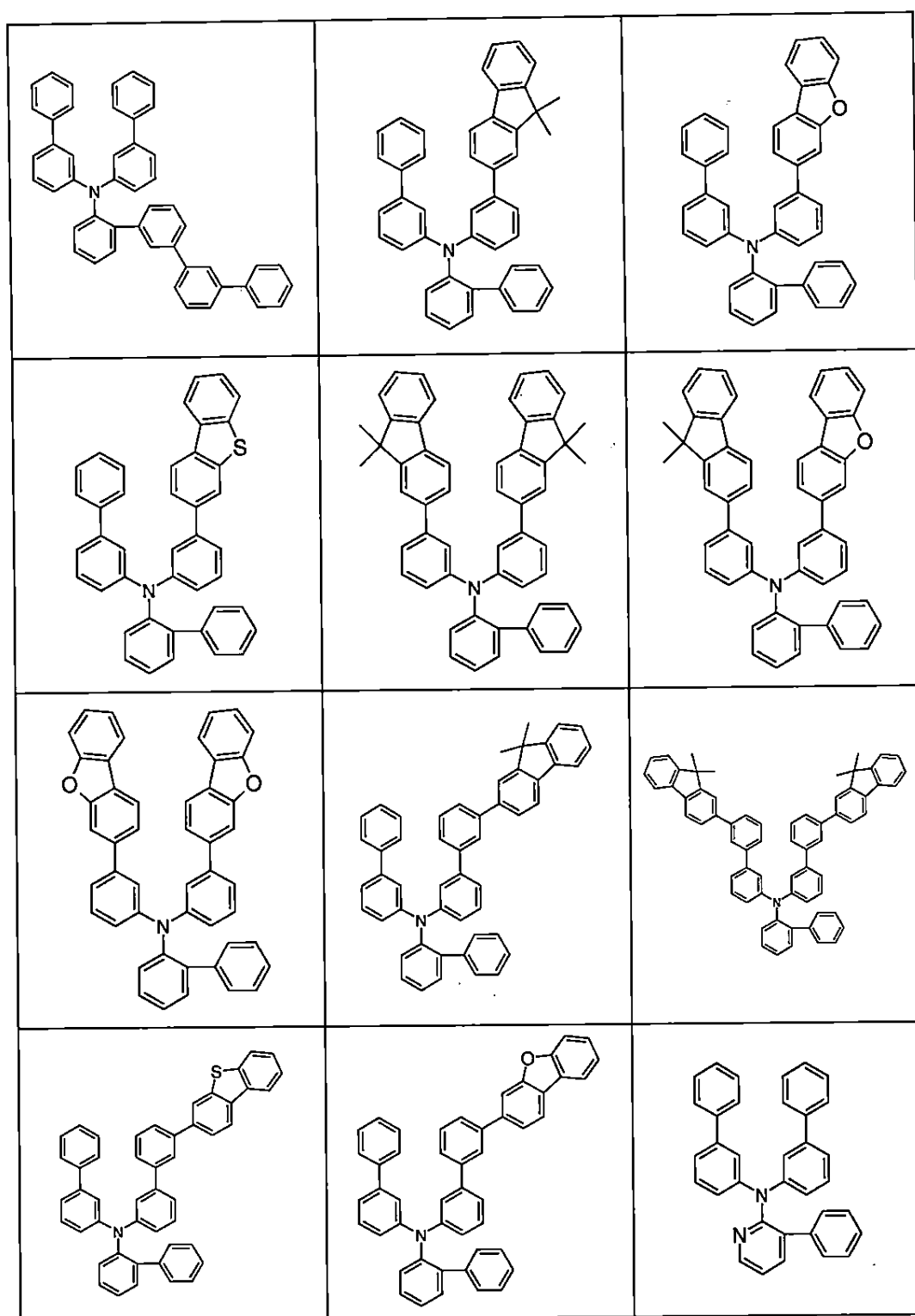
30

40

【化 4 - 4】



【化 4 - 5】



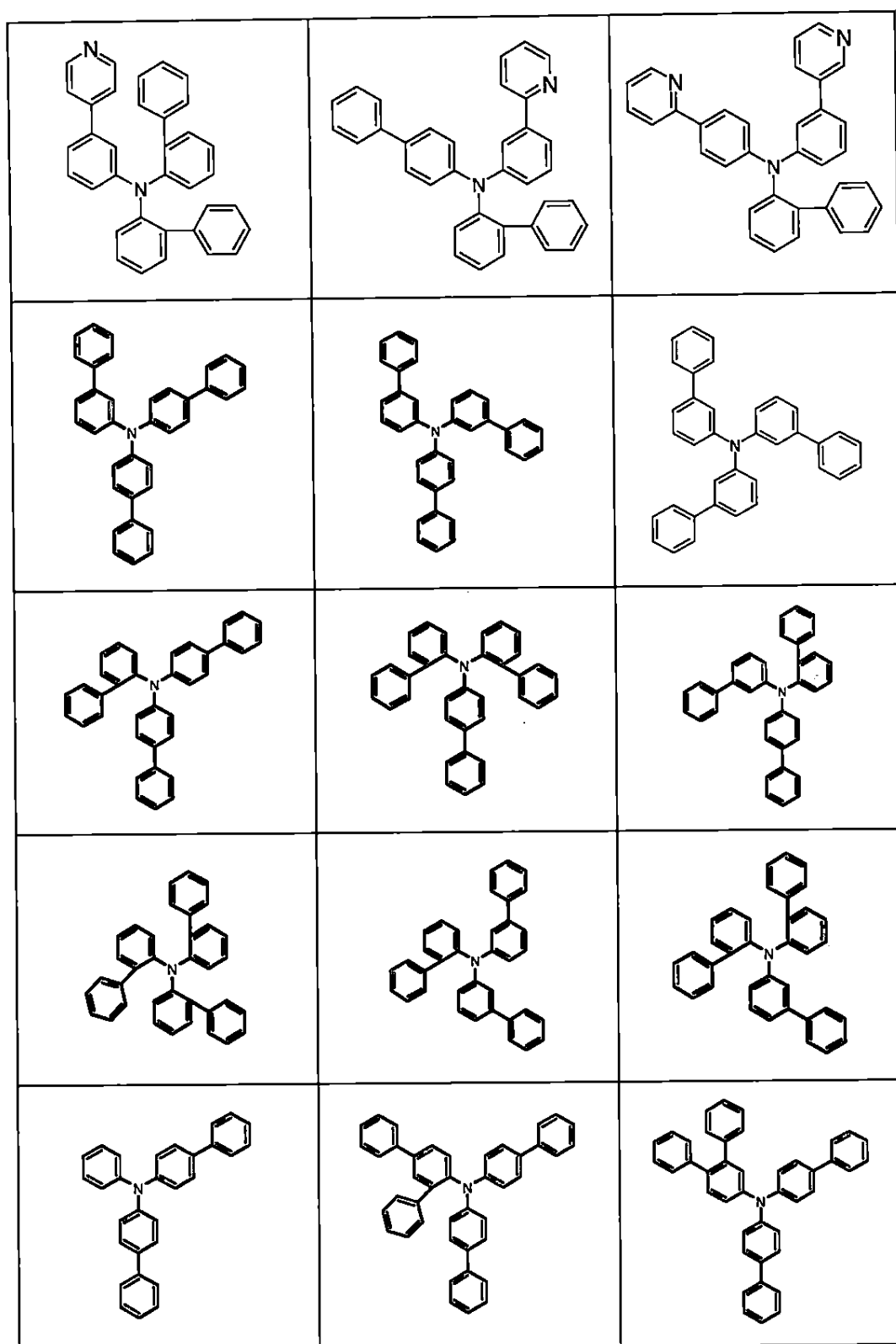
10

20

30

40

【化 4 - 6】



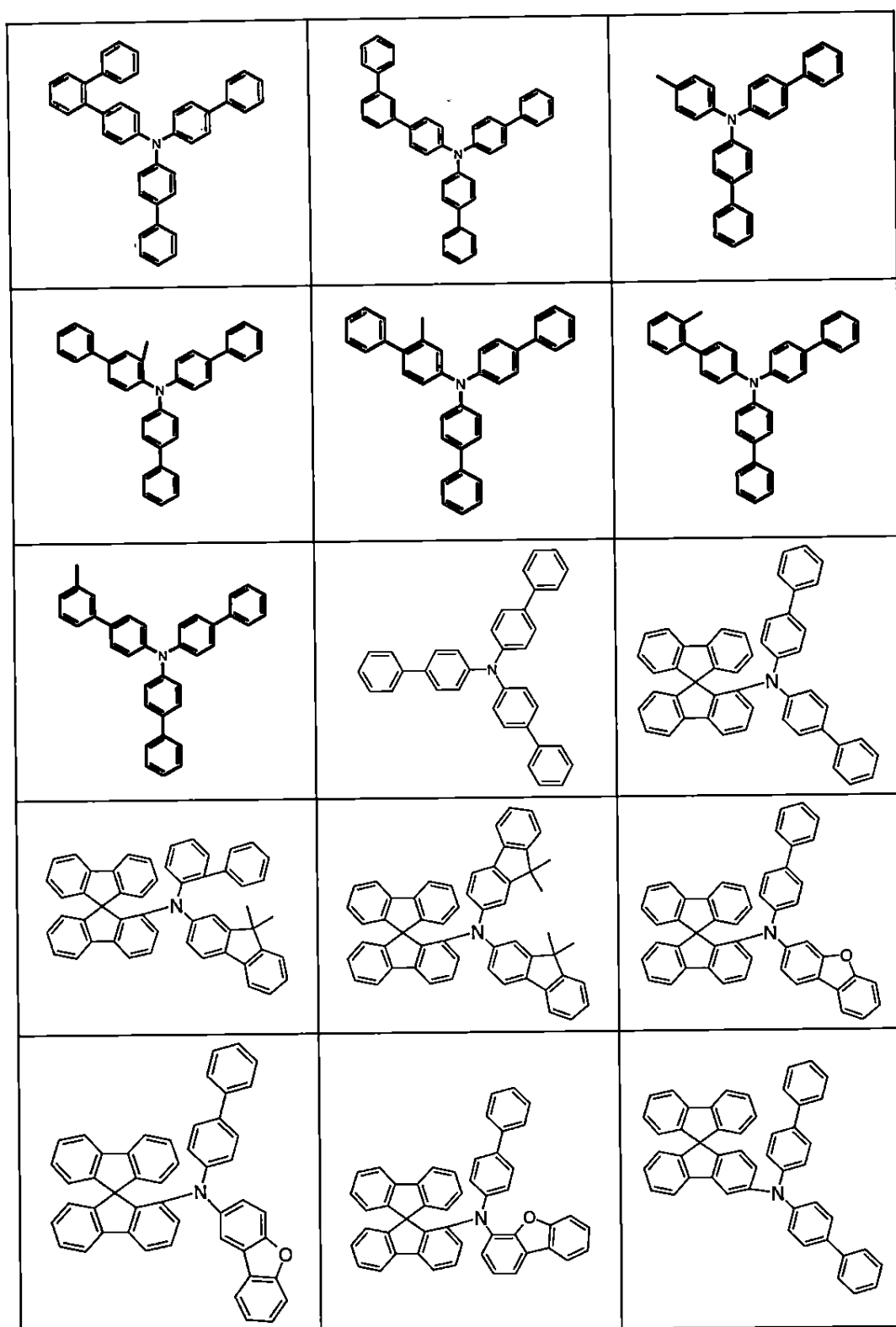
10

20

30

40

【化 4 - 7】



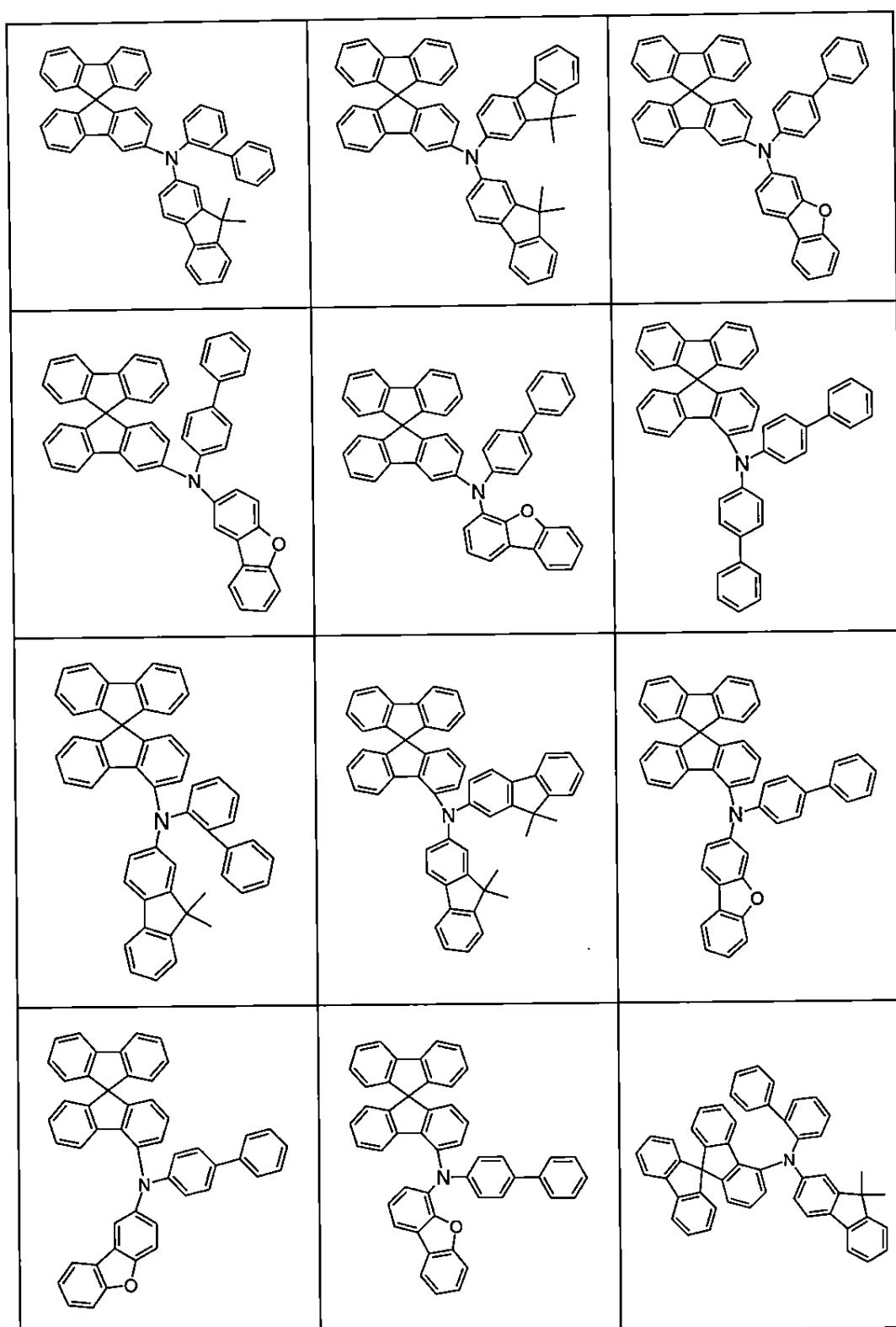
10

20

30

40

【化 4－8】



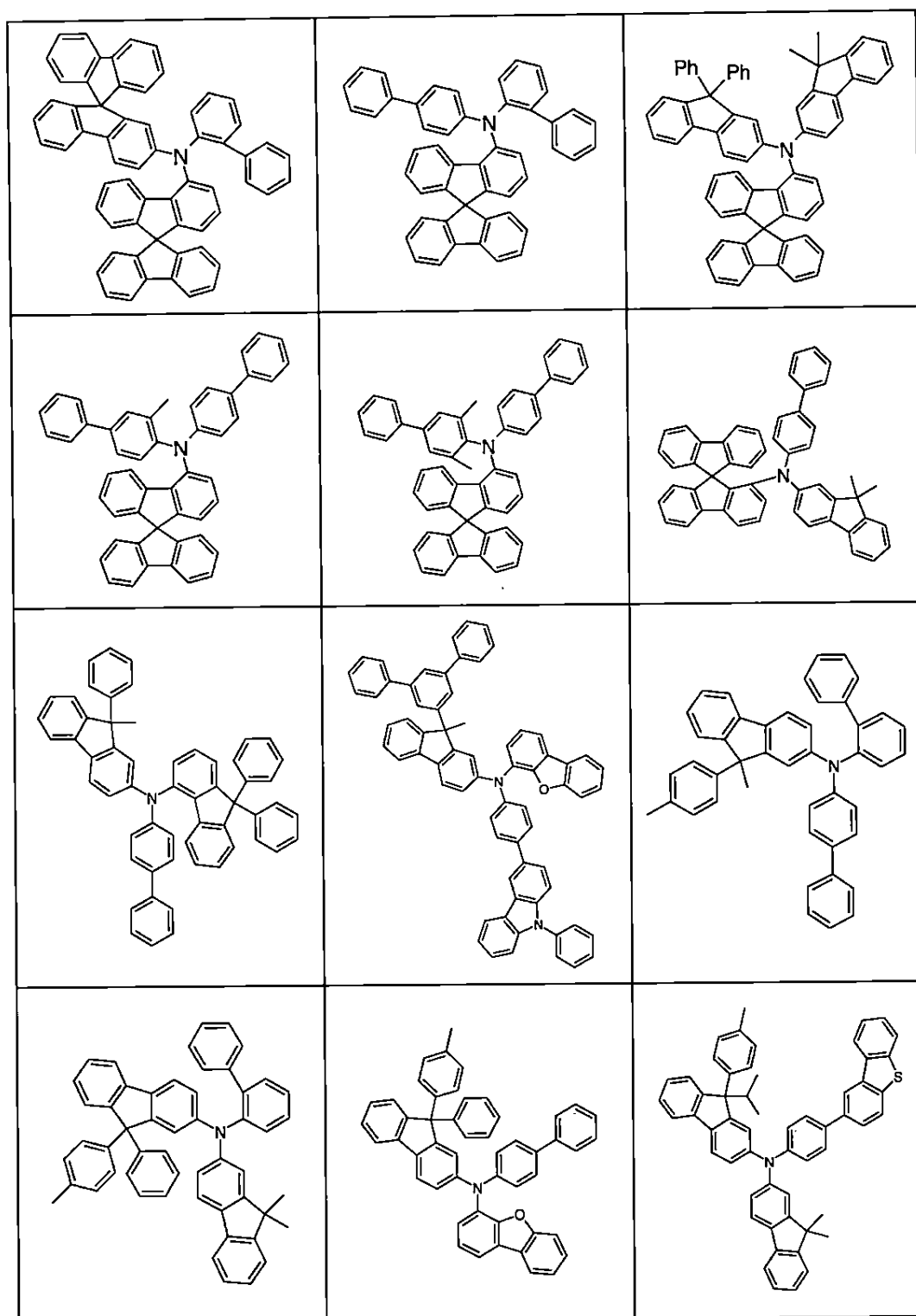
10

20

30

40

【化 4 - 9】



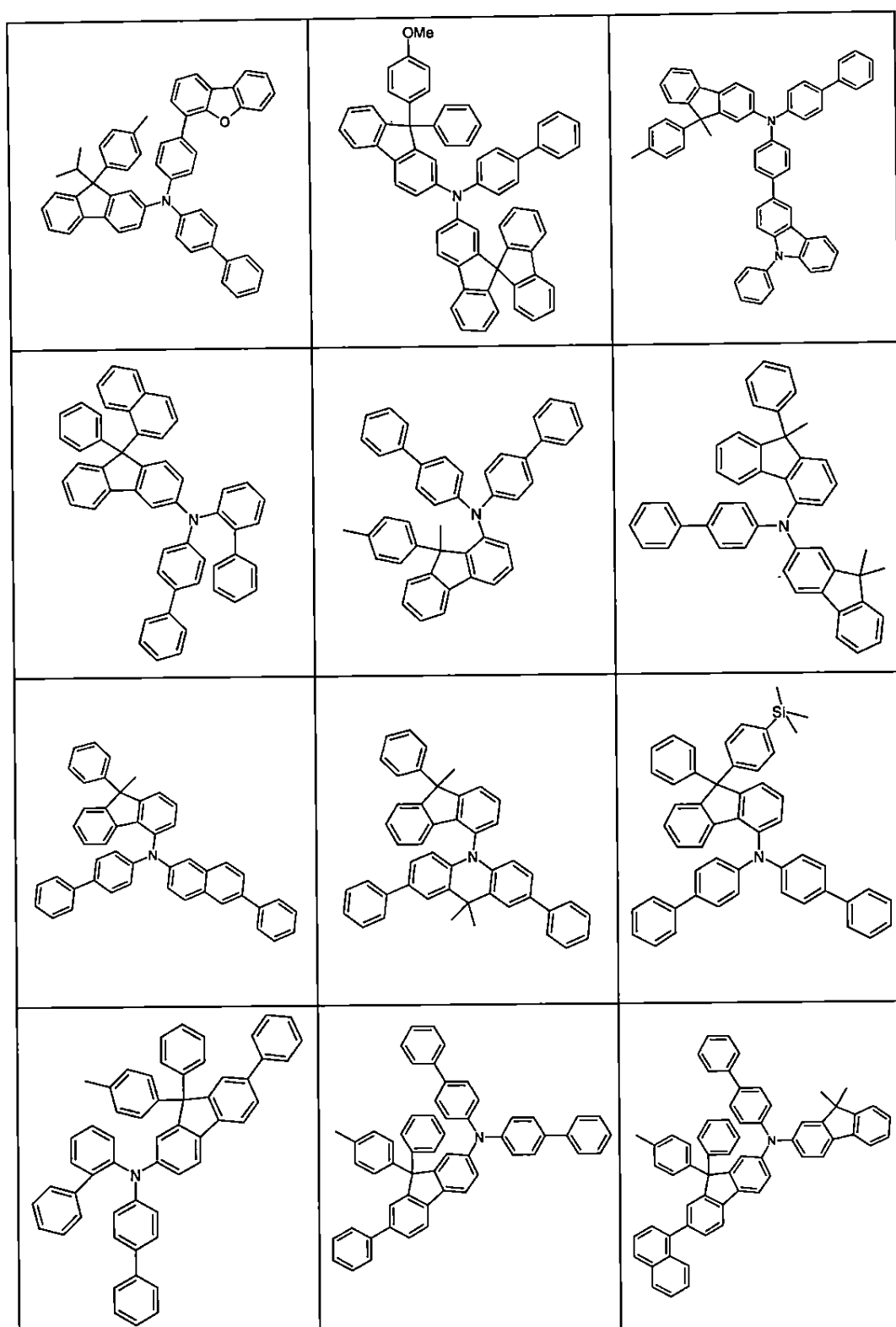
10

20

30

40

【化 4 - 1 0】



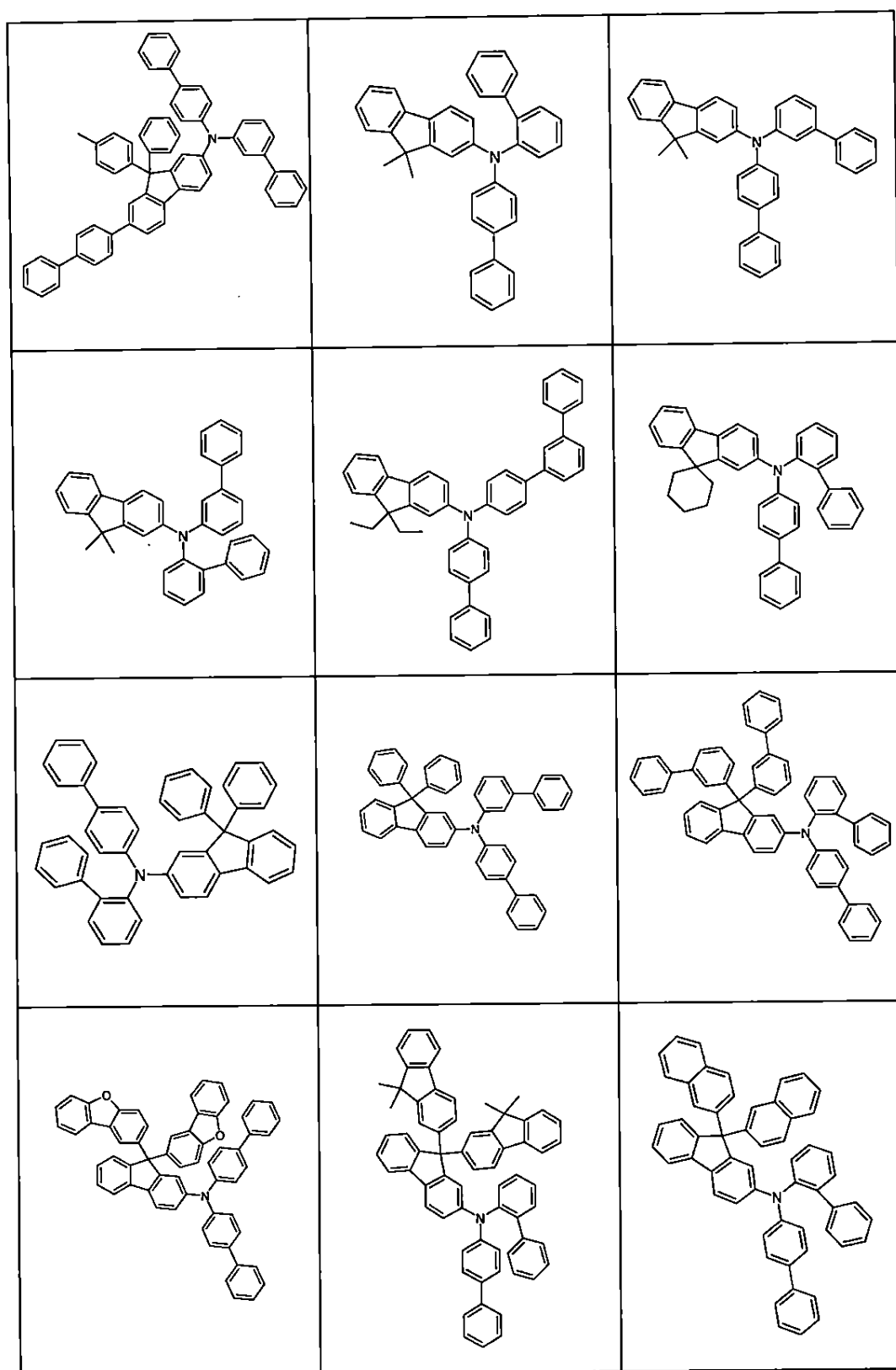
10

20

30

40

【化 4 - 1 1】



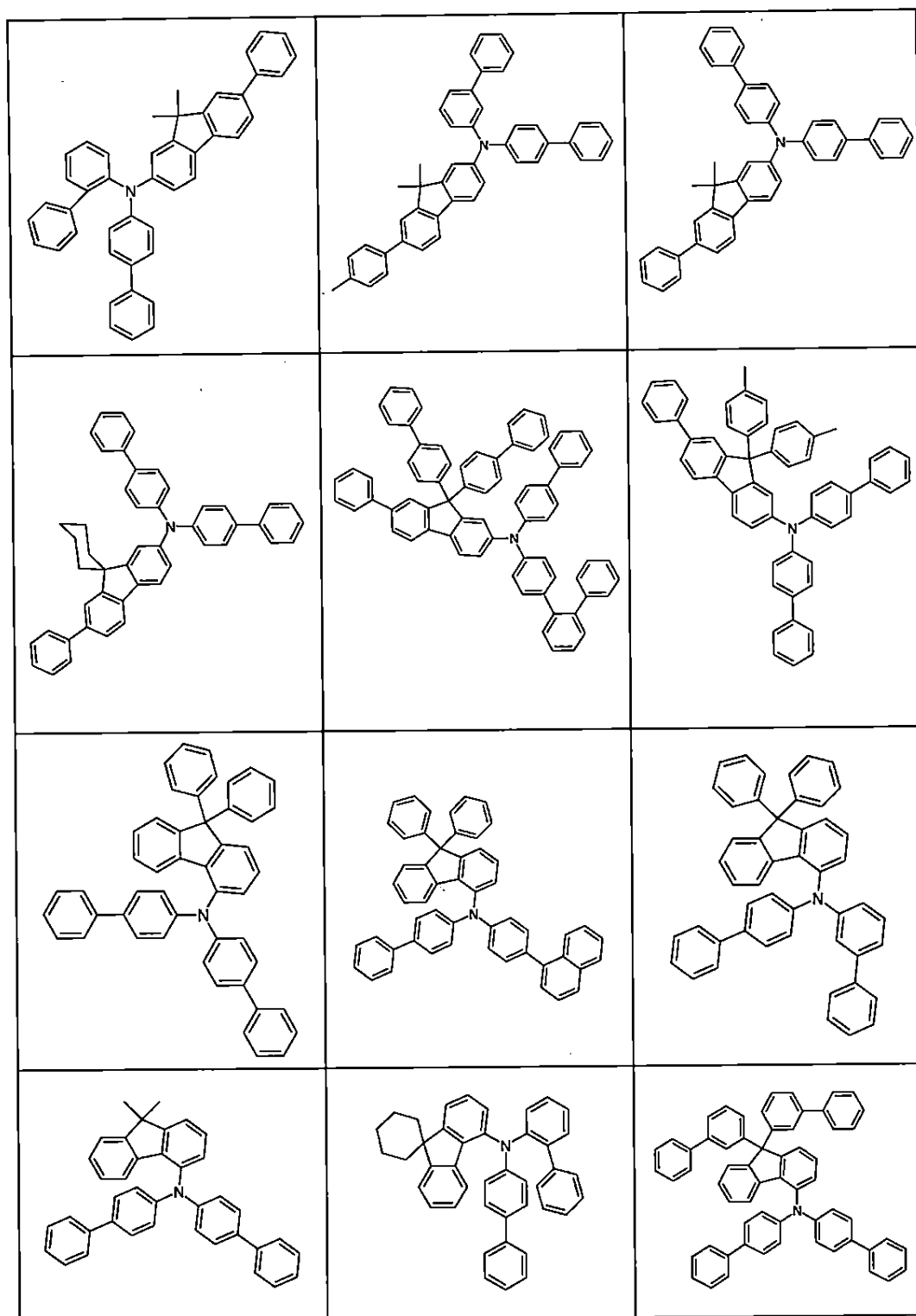
10

20

30

40

【化 4 - 1 2】



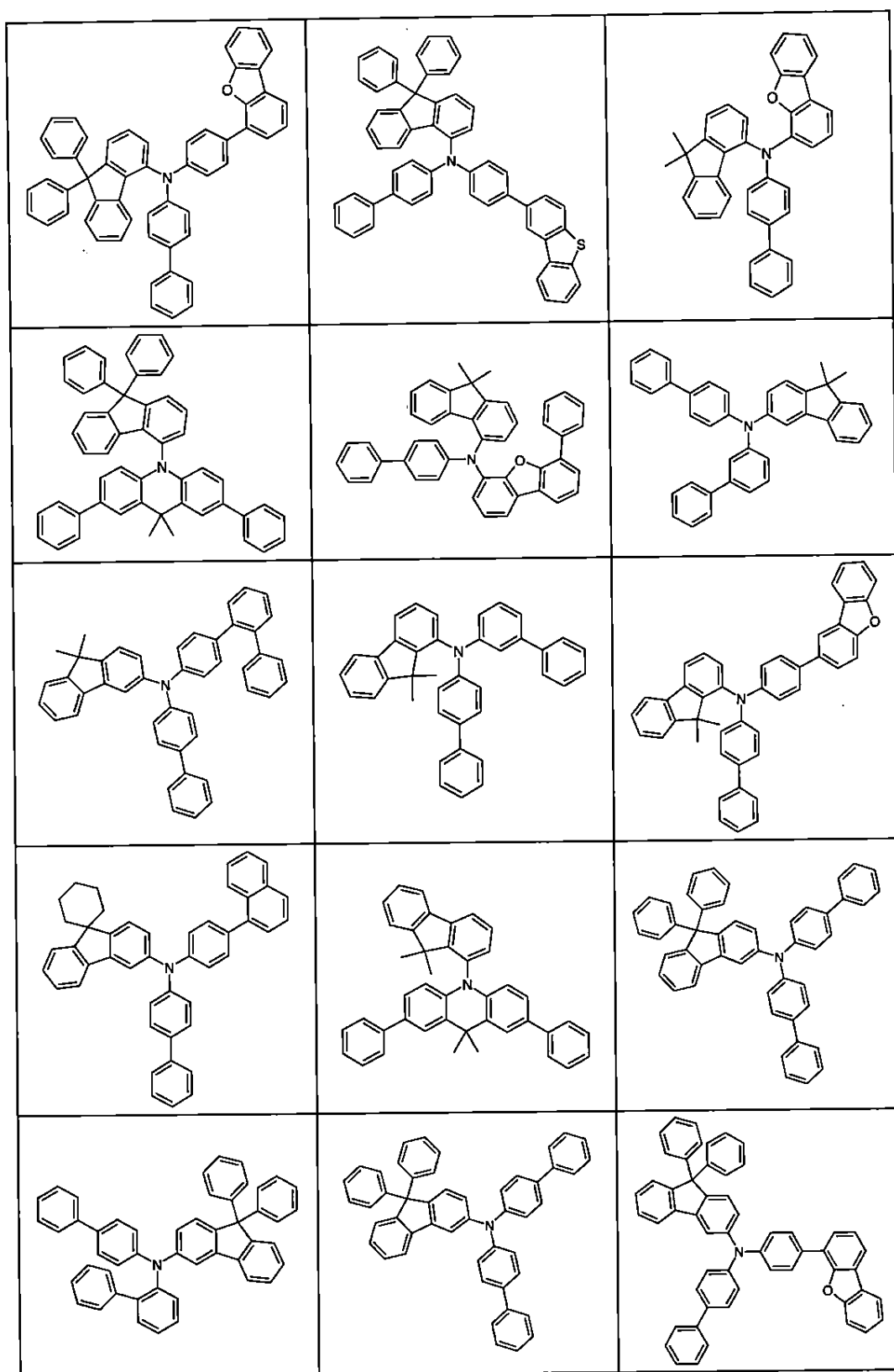
10

20

30

40

【化 4 - 1 3】



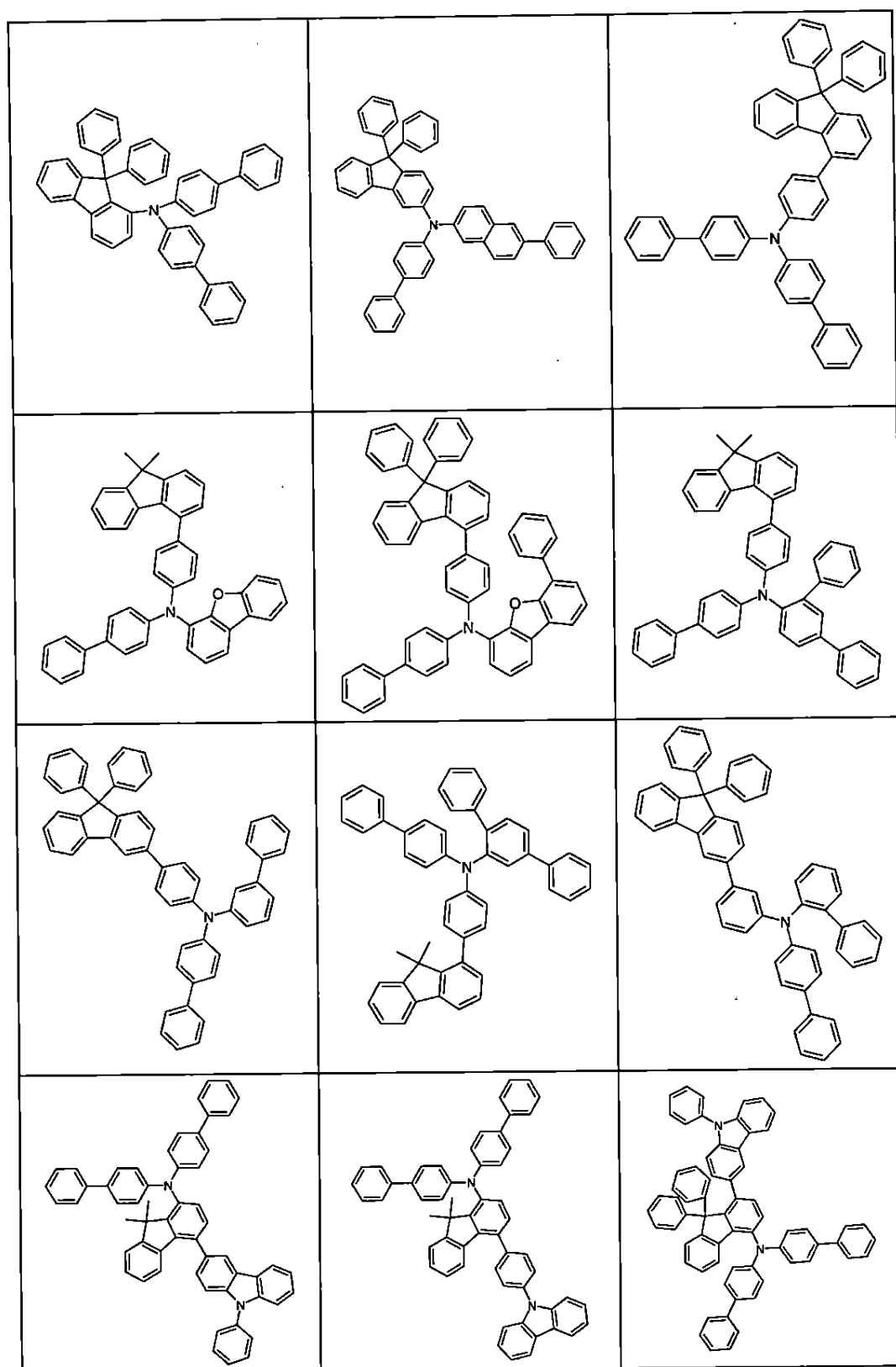
10

20

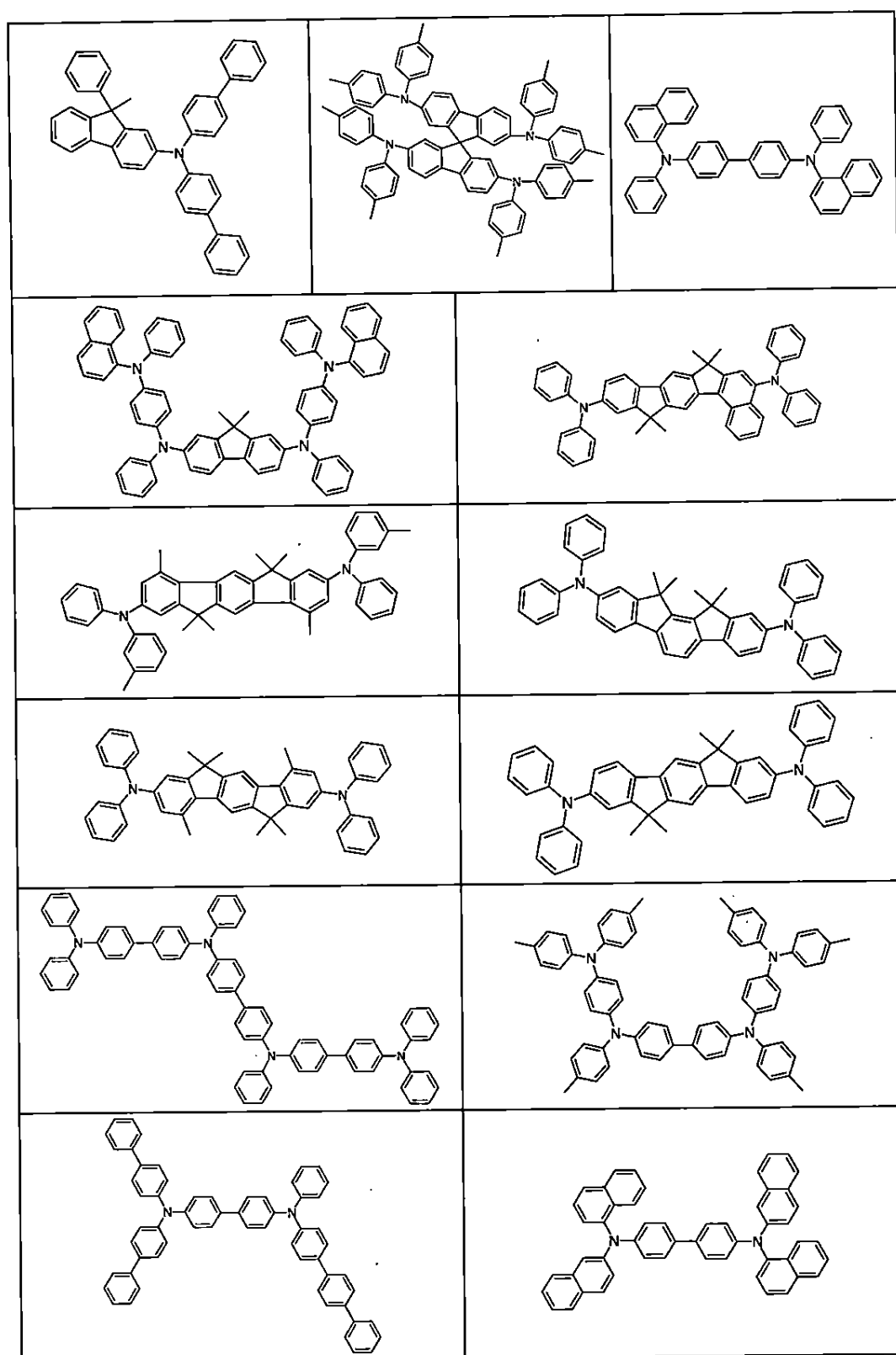
30

40

【化 4 - 1 4】



【化 4 - 1 5】



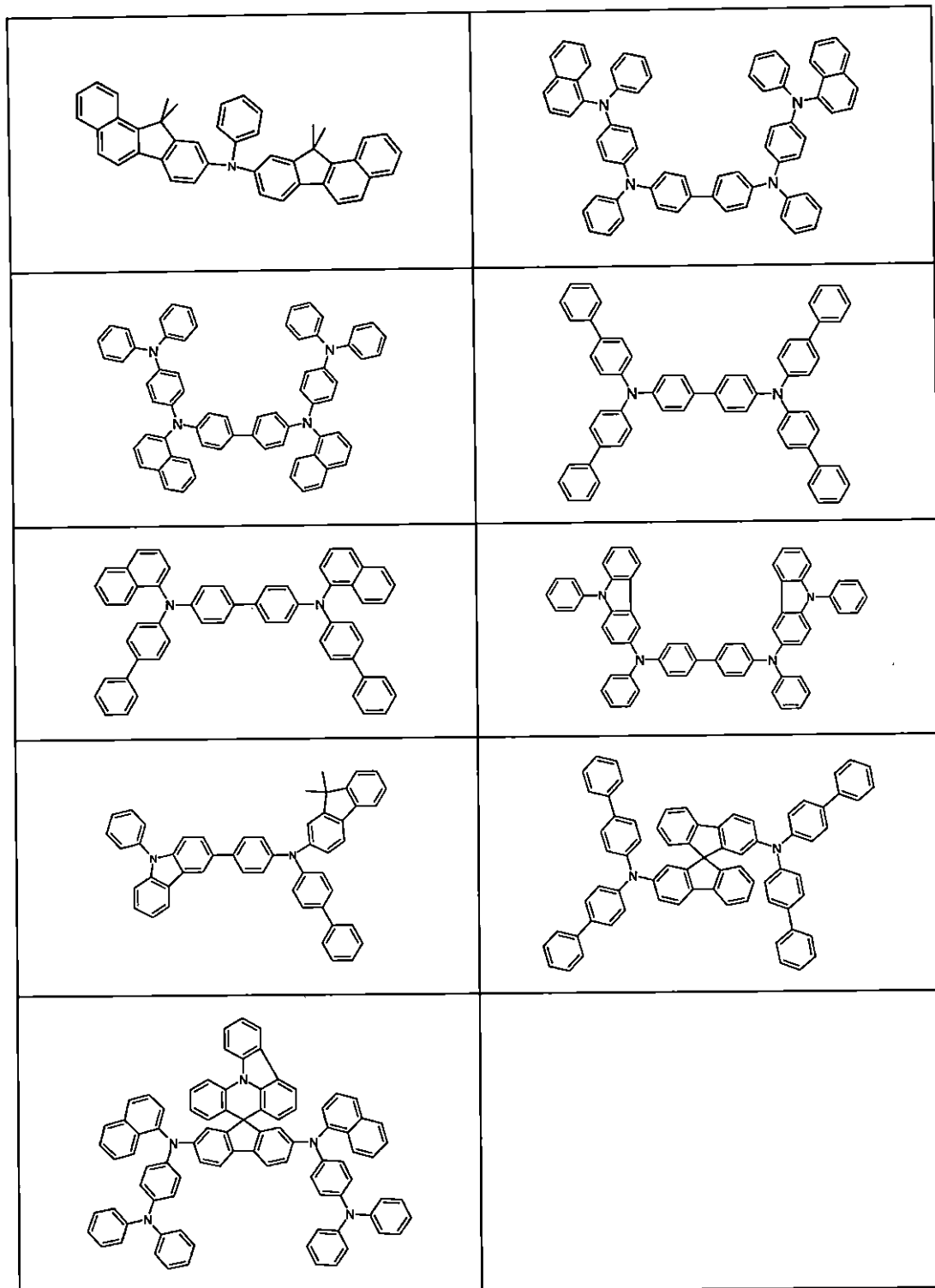
10

20

30

40

【化 4 - 1 6】



【0088】

好ましい1態様によれば、アノードと、アノードに最も近接する発光層EMLと間に配置される一以上の層は、電子受容体化合物であるドーパントを含む。このドーパントは、好ましくは、 -0.46 eV 未満である、特に、好ましくは、 -0.48 eV 未満であるおよび非常に、特に、好ましくは、 -0.50 eV であるLUMOエネルギー準位を有する。ドーパントは、最も好ましくは、 -0.51 eV 未満であるLUMOエネルギー準位を有する。

【0089】

このタイプのドーパントとしての使用に適切なものは、原則として、電子受容性化合物であり、マトリックス材料の酸化により層の伝導性を増加することができる全ての化合物である。当業者はその一般的専門知識から、多大な努力を要することなく、適切な化合物を同定することができるであろう。

【0090】

特に、適切なドーパントは、キノジメタン化合物、アザインデノフルオレンジオン、アザフェナレン、アザトリフェニレン、 I_2 、金属ハロゲン化物、好ましくは、遷移金属ハロゲン化物、金属酸化物、好ましくは、少なくとも一つの遷移金属もしくは第3主属からの金属を含む金属酸化物および遷移金属錯体、好ましくは、結合位置として少なくとも一つの酸素原子を含むリガンドをもつCu、Co、Ni、PdもしくはPtの錯体から選ばれる。さらに、好ましくは、ドーパントとして遷移金属酸化物、好ましくは、レニウム、モリブデンおよびタングステンの酸化物、特に、好ましくは、 Re_2O_7 、 MoO_3 、 WO_3 および ReO_3 である。

10

【0091】

このタイプのドーパントは、好ましくは、0.1～20体積%、好ましくは、0.5～12体積%、特に、好ましくは、1～8体積%および非常に、特に、好ましくは、2～6体積%の割合で、層中に存在する。

【0092】

さらに可能な1態様によれば、ドーパントとして上記記載された電子受容性化合物は、アノードとアノードに最も近接する発光層と間に配置される層中で純粋な材料の形態である。

20

【0093】

本発明の素子の電子輸送層においては、電子輸送特性を有する有機化合物の使用が好ましい。特に、好ましくは、多くとも-2.50 eV、特に、好ましくは、多くとも-2.60 eV、非常に、特に、好ましくは、多くとも-2.65 eVおよび最も好ましくは、多くとも-2.70 eVのLUMOエネルギー準位を有する。

【0094】

電子輸送層のために使用することのできる材料は、電子輸送層中で電子輸送材料として先行技術にしたがって知られるとおりのすべての材料である。特に適切なものは、アルミニウム錯体、たとえば、 Alq_3 、ジルコニウム錯体、たとえば、 $Zr q_4$ 錯体、Li錯体たとえば、 $Li q$ 、ベンズイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、ピリジン誘導体、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、芳香族ケトン、ラクタム、ボラーン、ジアザホスホール誘導体およびホスフィンオキシド誘導体である。さらに、適切である材料は、JP2000/053957、WO2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975およびWO 2010/072300に開示されたとおりの上記言及した化合物の誘導体である。

30

【0095】

使用される電子輸送層材料は、好ましくは、有機化合物、すなわち、炭素含有化合物であり、金属を含まない。これは、アノード側の発光層に直接隣接する層での使用に、特に、好ましい。

40

【0096】

本発明の素子の電子輸送層は、2以上の材料の混合物、好ましくは、2つの材料の混合物を含む。ここで、好ましいのは、上記示される材料である。特に、好ましいのは、電子輸送有機化合物、たとえば、トリアジン化合物と金属錯体、たとえば、リチウムキノリナート(Liq)の混合物である。

【0097】

T_1 (ETL) により示される化合物Eを含む発光層に直接隣接する電子輸送層の T_1 状態のエネルギーが、 T_1 (E) により示される化合物Eの T_1 状態のエネルギーよりも、多くとも0.1 eV低いことが好ましい。特に、好ましくは T_1 (ETL) $\geq T_1$ (E

50

）である。以下が、特に、好ましくは、適用され： $T_1(ETL) - T_1(E) \geq 0.1 \text{ eV}$ ：非常に、特に、好ましくは、 $T_1(ETL) - T_1(E) \geq 0.2 \text{ eV}$ である。電子輸送層が一以上の化合物を含むならば、三重項エネルギーのための条件が、好ましくは、各化合物に適用される。

【0098】

本発明のカソードは、好ましくは、低仕事関数を有する金属、金属合金または、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属もしくはランタノイド（たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）のような種々の金属を含む多層構造である。多層構造の場合、比較的高仕事関数を有するさらなる金属、たとえば、Agを前記金属に加えて使用することができ、その場合、たとえば、Mg/Ag、Ca/AgもしくはBa/Agのような金属の組み合わせが、一般的に使用される。好ましいのは、金属合金、特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属と銀、特に、好ましくは、MgとAgとを含む合金である。金属カソードと有機半導体との間に高誘電定数を有する材料の薄い中間層を導入することも好ましいかもしれない。この目的に適するものは、たとえば、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土金属フッ化物だけでなく、また対応する酸化物もしくは炭酸塩（たとえば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等）である。同様に適切なものは、たとえば、リチウムキノリナート（LIQ）等のアルカリ金属もしくはアルカリ土金属錯体である。この層の層厚は、好ましくは、0.5および5 nmである。

【0099】

本発明の素子のアノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する金属を含む。アノードは、好ましくは、4.5 eV対真空超の仕事関数を有する。この目的に適するものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）が、また、好まれてもよい。少なくとも一つの電極は、光のカップリング-アウトを容易にするために透明もしくは一部透明である必要がある。好ましい透明もしくは一部透明のアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいのは、イリジウム錫酸化物（ITO）もしくはイリジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに、好ましいのは、伝導性でドーパされた有機材料、特に、伝導性ドーパポリマーである。

【0100】

素子は、（用途に応じて）対応して構造化され、接点を供され、水および/または空気の影響を排除するために最後に封止される。

【0101】

本発明の素子の製造のためのプロセス、特に、層の適用のためのプロセスは、当業者に知られている。

【0102】

本発明の素子は、好ましくは、1以上の層が、昇華プロセスにより被覆されることを特徴とし、材料は、真空昇華ユニット中で、 10^{-5} mbar未満、好ましくは、 10^{-6} mbar未満の初期圧力で気相堆積により適用される。しかしながら、初期圧力はさらにより低くとも、たとえば、 10^{-7} mbar未満でも可能である。

【0103】

代替製造プロセスによれば、本発明の素子は、1以上の層が、OVPD（有機気相堆積）プロセスもしくはキャリアガス昇華により被覆されることを特徴とし、材料は、 10^{-5} mbar～1 barの圧力で適用される。このプロセスの特別な場合は、OVJP（有機気相ジェット印刷）プロセスであり、材料はノズルにより直接適用され、そのように構造化される（たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

【0104】

代替製造プロセスによれば、本発明の素子は、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、たとえば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷もしくはオフセット印刷、特に、好ましくは、LITI（光誘起熱画像化、熱転写印

刷) もしくはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。

【0105】

したがって、本発明は、本発明の素子の製造方法に関し、少なくとも一つの層が昇華プロセスにより適用されること、または少なくとも一つの層が、OVPD (有機気相堆積) プロセスより適用されること、または少なくとも一つの層が、キャリアガス昇華により適用されることまたは少なくとも一つの層が、溶液から適用されることを特徴とする。

【0106】

例:

1) 化合物のHOMO、LUMO、 S_1 と T_1 のエネルギーの決定

材料のHOMOおよびLUMOのエネルギー準位と、最低の三重項状態 T_1 または最低の励起一重項状態 S_1 のエネルギーを、量子化学計算によって決定する。この目的のために、「ガウシアン09W」ソフトウェアパッケージ (Gaussian Inc.) を使用する。金属を含まない有機物質を計算するために、最初に、「基底状態/準実験的/デフォルトスピン/AM1/電荷0/一重項スピン」法を使用して、幾何学的な最適化を実施する。続いて幾何学的な最適化を基準にしてエネルギー計算を実施する。ここでは、「6-31G(d)」ベースセット (電荷0、一重項スピン) を用いる「TD-SCF/DFPT/デフォルトスピン/B3PW91」法を使用する。金属含有化合物 (表4では“organom”法と示されている) に対しては、ジオメトリーは、「基底状態/ハートリー-フォック/デフォルトスピン/LanL2MB/電荷0/一重項スピン」法を介して最適化される。エネルギー計算は、「LanL2DZ」基本セットが金属原子のために使用され、「6-31G(d)」基本セットがリガンドのために使用されるという相違の他は、上記記載のとおり有機物質と同じように実行される。エネルギー計算は、ハートリー単位でHOMOエネルギー準位HEhまたはLUMOエネルギー準位LEhを与える。サイクリックボルタンメトリ測定を参照して校正されたHOMOおよびLUMOのエネルギー準位は、そこから電子ボルトで、以下のように決定される:

$$\text{HOMO (eV)} = ((\text{HEh}^* 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO (eV)} = ((\text{LEh}^* 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

これらの値は、本出願の意味においては、化合物のHOMOおよびLUMOのエネルギー準位とみなされる。

【0107】

T_1 状態のエネルギーは、前述の量子化学計算から生じる最低のエネルギーを有する三重項状態のエネルギーとして定義される。

【0108】

S_1 状態のエネルギーは、前述の量子化学計算から生じる最低の励起一重項状態のエネルギーとして定義される。

【0109】

以下の表1は、種々の化合物のHOMOおよびLUMOエネルギー準位と、 S_1 および T_1 状態の計算されたエネルギーとを示している。

【表 1】

表 1: 化合物の HOMO, LUMO, T_1 および S_1 エネルギー

材料	HOMO (eV)	LUMO (eV)	S_1 (eV)	T_1 (eV)
D1	-6.11	-3.40	2.50	2.41
CBP	-5.67	-2.38	3.59	3.11
BCP	-6.15	-2.44	3.61	2.70
IC1	-5.79	-2.83	3.09	2.69
IC5	-5.56	-2.87	2.87	2.72
IC3	-5.62	-2.75	3.02	2.75
SpA1	-4.87	-2.14	2.94	2.34
SpMA1	-5.25	-2.18	3.34	2.58
SpMA2	-5.35	-2.34	3.14	2.62
IC2	-5.40	-2.11	3.24	2.80
NPB	-5.22	-2.28	3.19	2.45
IC4	-5.74	-2.23	3.59	2.72
HAT	-8.86	-4.93	報告なし	報告なし
F4T	-7.91	-5.21	報告なし	報告なし
ST2	-6.03	-2.82	3.32	2.68

【0110】

2) ルミネセンス量子効率 (PLQE) の決定

種々の OLED で用いられる発光層の 50 nm 厚の膜が、適切な透明基板、好ましくは石英に適用され、即ち、層は OLED と同じ濃度で同じ材料を含む。ここでは、OLED

10

20

30

40

50

の発光層の製造と同じ製造条件を用いる。この膜の吸収スペクトルを $350 - 500 \text{ nm}$ の範囲の波長において測定する。この目的のために、試料の反射スペクトル $R(\lambda)$ と透過スペクトル $T(\lambda)$ とが入射角 6° で測定される（即ち、実質的に垂直の入射）。本願の意味では吸収スペクトルを、 $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ と定義する。

【0111】

$350 - 500 \text{ nm}$ の範囲で $A(\lambda) \leq 0.3$ であるならば、 $350 - 500 \text{ nm}$ の範囲の吸収スペクトルの最大に属す波長を、 λ_{exc} と定義する。任意の波長に対して $A(\lambda) > 0.3$ であるならば、 $A(\lambda)$ が 0.3 未満の値から 0.3 を超える値へ変化する最大波長、あるいは 0.3 を超える値から 0.3 未満の値へ変化する最大波長を λ_{exc} として定義する。

10

【0112】

PLQE は、Hamamatsu C9920-02 測定システムを使用して、測定される。その原理は、規定された波長の光による試料の励起と、吸収および発光された放射の測定とに基づいている。試料は、測定中、ウルブリヒト球（「積分球」）に位置される。励起光のスペクトルは、おおよそ、半値幅 $< 10 \text{ nm}$ と、先に定義したようなピーク波長 λ_{exc} とを有するガウシアンである。PLQE は、前記測定システムでは一般的である評価法により測定される。重要なことは、いかなるときでも、確実に、試料が酸素と接触をしないことであり、その理由は、 S_1 と T_1 との間のエネルギー離隔が小さい材料の PLQE が、酸素によって非常に大幅に減少されるためである (H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234)。

20

【0113】

表 3 は、種々の OLED の発光層について先に示したように決定された PLQE を、使用する励起波長 λ_{exc} と共に示している。

【0114】

3) 減衰時間の測定

減衰時間を、「ルミネセンス量子効率 (PLQE) の決定」で前述したように、製造された試料を用いて測定する。試料をレーザーパルス（波長 266 nm 、パルス期間 1.5 ns 、パルスエネルギー $200 \mu\text{J}$ 、光線直径 4 mm ）により、温度 295 K で励起する。ここでは、試料を真空 ($< 10^{-5}$ ミリバール) に位置させる。励起後 ($t = 0$ として定義)、時間にわたる、発光されたフォトルミネセンスの強度の変化を測定する。フォトルミネセンスは、TADF 化合物の即発蛍光が原因で、初めは急落を示す。時間の継続につれて、ゆっくりとした低下、即ち遅延蛍光が観察される（たとえば、H. Uoyama et al., Nature, vol. 492, no. 7428, pp. 234-238, 2012 と、K. Masui et al., Organic Electronics, vol. 14, no. 11, pp. 2721-2726, 2013 を参照）。本願の意味では、減衰時間 t_a は、遅延蛍光の減衰時間であり、次のように決定される：時間 t_d が選択され、その時間では、即発蛍光は遅延蛍光の強度を非常に下回るように減衰し ($< 1\%$)、よってそれに続く減衰時間の決定は影響を受けない。この選択は当業者により行われることができる。時間 t_d からの測定データについて、減衰時間 $t_a = t_e - t_d$ が決定される。ここで t_e は $t = t_d$ 後の時間であり、その時間では、強度は初めは、 $t = t_d$ におけるその値の $1/e$ まで低下する。

30

40

【0115】

表 3 は、測定された OLED の発光層について決定される t_a と t_d の値を示している。

【0116】

4) : OLED の製造

種々の OLED のデータを、以下の例 V1 ~ V6 と E1 ~ E7 で提示する (OLED の構造については表 2 を、得られた測定データについては表 3 を参照)。

【0117】

厚さ 50 nm の構造化された ITO (インジウムスズ酸化物) で被覆されたガラス板が、OLED の基板を形成する。基板は、湿式洗浄され (皿洗い機、Merck Extran 洗浄剤)

50

、引き続き250℃で15分間の加熱により乾燥され、被覆前に酸素プラズマで130秒、処理される。これらのプラズマ処理されたガラス板は、OLEDが適用される基板を形成する。被覆前には基板は真空中に維持される。被覆は、遅くともプラズマ処理後10分間で開始する。

【0118】

OLEDは、次の層構造を有する：基板／随意に、正孔輸送層1-4 (HTL1-4)／発光層 (EML)／随意に、正孔ブロック層 (HBL)／電子輸送層 (ETL)／随意に、電子注入層 (EIL)／および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な構造を、表2に示す。OLEDの製造に必要とされる材料を、表4に示す。

10

【0119】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は、常に、マトリックス材料と、 S_1 と T_1 状態のエネルギー間に小差を有する発光材料からなる。これは共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料と予備混合される。ここで、IC1:D1 (95%:5%)等の表現は、材料IC1が95体積%の割合で層中に存在し、D1が5体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、他の層、たとえば電子輸送層も、複数種の材料の混合物からなることができる。

【0120】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト発光特性を仮定して、電流/電圧/輝度特性線 (IUL特性線) から計算した、輝度の関数としての電流効率 (cd/Aで測定)、パワー効率 (Im/Wで測定)、外部量子効率 (EQE、パーセントで測定)、ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000cd/m²で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表3中の用語「U1000」は、1000cd/m²での輝度に必要とされる電圧を示す。CE1000とPE1000は、1000cd/m²で実現される電流とパワー効率とをそれぞれ示している。最後に、EQE1000は、駆動輝度1000cd/m²における外部量子効率を示す。寿命LTは、一定の電流で動作する輝度が、初期輝度から、ある比率L1に低下するまでの時間として定義される。表3中のj0=10mA/cm²、L1=80%という表現は、輝度が、10mA/cm²での動作における時間LT後に、その初期輝度の80%に低下することを意味する。

20

30

【0121】

種々のOLEDのデータが表3に要約されている。例V1-V6は先行技術による比較例であり、例E1-E7は本発明によるOLEDのデータを示している。

【0122】

表5は、隣接する正孔輸送層、または発光層に隣接する正孔輸送層と、発光層との間の、HOMOおよびLUMOのエネルギー差を示している。ここで、HTL1-HTL2のような表現は、これが層HTL1とHTL2との間のエネルギー差Dであることを意味しており、ここでは $D = E(HTL1) - E(HTL2)$ である。HOMO (HTL1) が-6.7eVまたはそれ以下であるならば、 $E(HTL1) = LUMO(HTL1)$ であり、さもないと $E(HTL1) = HOMO(HTL1)$ である。HOMO (HTL2) が-6.7eVまたはそれ以下であるならば、 $E(HTL2) = LUMO(HTL2)$ であり、さもないと $E(HTL2) = HOMO(HTL2)$ である。ここでは、HOMOとLUMOのエネルギーの準位は、常に負数として定義される。同様の定義は、他の層間のエネルギーの差にも適用される。最大値は、種々の層間で生じる最大のエネルギーの差を示す。

40

【0123】

表から、OLED V1~V6が全て、高い最大値、即ち隣接する正孔輸送層、または発光層に隣接する正孔輸送層と、発光層との間に大きいエネルギー差 (0.45eVまたはそれ以上) を有することが分かる。対照的に、OLED E1~E7は、隣接する正孔

50

輸送層、または発光層に隣接する正孔輸送層と、発光層との間に小さいエネルギー差（ 0.39 eV またはそれ以下）を有する。

【0124】

発光層で使用する発光ドーパントは、 S_1 と T_1 との間のエネルギーの差 0.09 eV を有する化合物D1である。

【0125】

本発明によるOLEDの利点を示すため、幾つかの例を以下に、より詳細に説明する。しかし、この説明は表3に示されているデータの選択肢を表しているに過ぎないことが指摘されるべきである。

【0126】

例E3は、比較例V4のように最大のエネルギー差が 0.75 eV （最大値）である場合と比べて、約30%より良好な外部量子効率と、約60%より良好なパワー効率とが、正孔輸送層と発光層との間の最大のエネルギー差 0.37 eV で実現されることを示している。

【0127】

それらの正孔輸送層に関してのみ異なる、OLED E5とV1との比較は、最大のエネルギー差（最大値）を 0.45 eV （先行技術、V1）から 0.32 eV （本発明によるE5）へ減少したことにより、寿命が約30%まで驚異的に改善されたことを示している。

【0128】

性能データの改善効果は、例E1～E7によって示されているように、正孔輸送層についての非常に広範囲の材料と、発光層における非常に広範囲の材料で実現されることができる。

10

20

【表 2】

表 2: OLED の構造

例	HTL1 厚さ	HTL2 厚さ	HTL3 厚さ	HTL4 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ	EIL 厚さ
V1	---	---	---	NPB 90nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2 50nm	LiQ 3nm
V2	---	---	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V3	---	---	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V4	---	---	HAT 5nm	SpA1 85nm	IC3:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V5	---	---	---	SpA1 90nm	IC4:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V6	---	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 75nm	IC1 5nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E1	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 65nm	SpMA2 10nm	IC2 5nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E2	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 65nm	IC2 10nm	CBP 5nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 10nm	IC3:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E4	---	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 70nm	IC2 10nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	---	---	NPB 80nm	SpMA2 10nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2 50nm	LiQ 3nm
E6	---	HAT 5nm	SpMA1 75nm	IC2 10nm	IC4:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E7	SpMA2:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA2 70nm	CBP 5nm	IC1 5nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm

10

20

30

【表 3 - 1】

表 3: OLED のデータ

例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE1000	1000 cd/m ² における CIE x/y
V1	4.3	36	27	11.3%	0.28/0.59
V2	3.2	64	62	20.1%	0.26/0.58
V3	6.7	4.3	2.0	1.4%	0.26/0.54
V4	4.0	42	33	12.5%	0.32/0.60
V5	5.7	21	12	6.5%	0.29/0.59
V6	6.6	5.3	2.5	1.7%	0.26/0.56
E1	3.3	67	63	21.1%	0.26/0.58
E2	3.2	68	66	21.3%	0.26/0.58
E3	3.2	52	52	15.7%	0.31/0.60
E4	4.1	49	38	15.4%	0.27/0.58
E5	4.0	44	35	13.7%	0.27/0.59
E6	4.1	49	38	14.5%	0.28/0.60
E7	5.5	8.3	4.8	2.6%	0.26/0.57

10

20

30

【表 3 - 2】

表 3: OLED のデータ (続き)

例	j_0	L1 %	LT (h)	PLQE %	λ_{exc} nm	t_d μs	t_a μs
V1	10mA/cm ²	80	59	100	350	7	4.5
V2	10mA/cm ²	80	30	92	350	7	5.4
V3	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V4	10mA/cm ²	80	82	77	350	7	7.0
V5	10mA/cm ²	80	33	84	359	7	4.2
V6	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
E1	10mA/cm ²	80	34	92	350	7	5.4
E2	10mA/cm ²	80	38	92	350	7	5.4
E3	10mA/cm ²	80	92	77	350	7	7.0
E4	10mA/cm ²	80	37	100	350	7	4.5
E5	10mA/cm ²	80	82	100	350	7	4.5
E6	10mA/cm ²	80	48	84	359	7	4.2
E7	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9

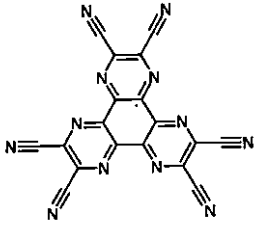
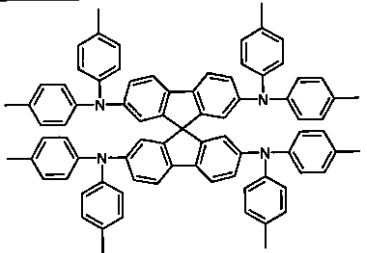
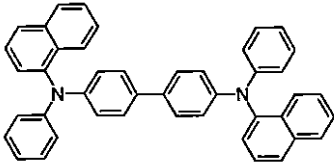
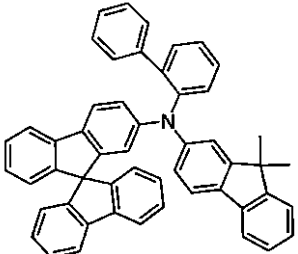
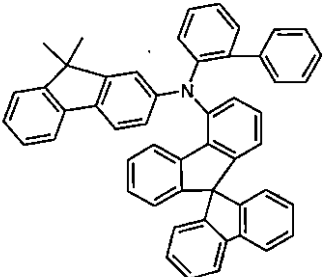
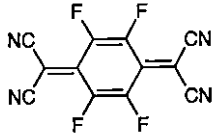
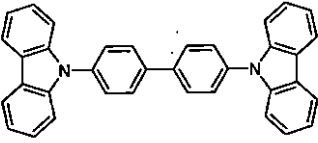
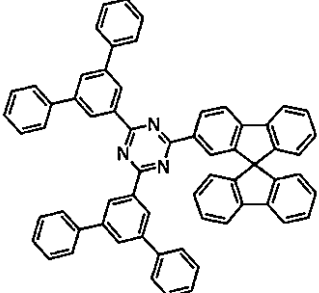
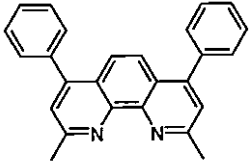
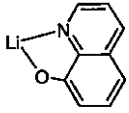
10

20

30

【表 4 - 1】

表 4:材料の構造式

	
HAT	SpA1
	
NPB	SpMA1
	
SpMA2	F4T
	
CBP	ST2
	
BCP	LiQ

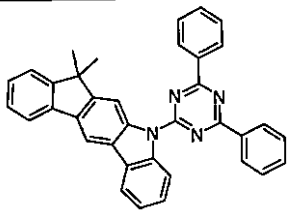
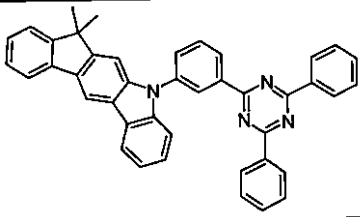
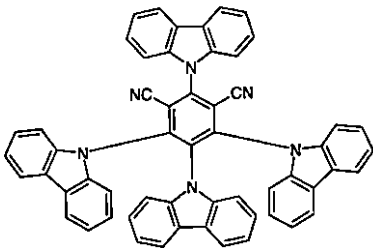
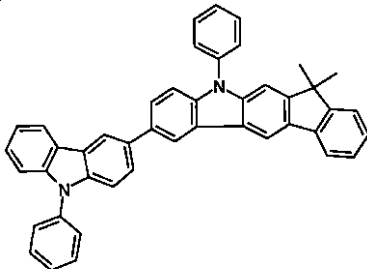
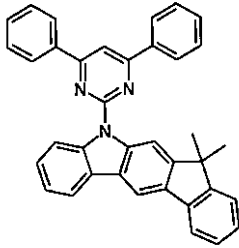
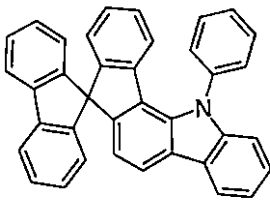
10

20

30

40

【表 4 - 2】

	
IC1	IC5
	
D1	IC2
	
IC3	IC4

10

20

【表 5】

表 5: 層間のエネルギー差

例	HTL1-HTL2 (eV)	HTL2-HTL3 (eV)	HTL3-HTL4 (eV)	HTL4-EML (eV)	Max (eV)
V1	---	---	---	0.45	0.45
V2	---	---	0	0.54	0.54
V3	---	---	0	0.86	0.86
V4	---	---	-0.06	0.75	0.75
V5	---	---	---	0.87	0.87
V6	---	0	0.54	0.32	0.54
E1	0	0.1	0.05	0.39	0.39
E2	0	0.15	0.27	0.12	0.27
E3	-0.06	0.06	0.32	0.37	0.37
E4	---	0	0.15	0.27	0.27
E5	---	---	0.13	0.32	0.32
E6	---	0.32	0.15	0.34	0.34
E7	0.1	0.32	0.12	0.32	0.32

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (72)発明者 ストエッセル、フィリップ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーンシュトラッセ 3 0
- (72)発明者 パルハム、アミア・ホサイン
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 6 フランクフルト・アム・マイン、ロエミッシャー・リング 2 6
- (72)発明者 プフルム、クリストフ
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ビルンガルテンベーク 1 3 1
- (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ヨセフ・マイーシュトラッセ 2
- (72)発明者 カイザー、ヨアヒム
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 9 ダルムシュタット、エリザベス・ゼルベルト・シュトラッセ 1 3

審査官 ▲うし▼田 真悟

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 1 1 9 5 5 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 3 4 6 2 7 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 2 0 6 3 1 (WO, A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 7 7 4 5 5 (JP, A)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 0 9 6 3 (WO, A 1)
Gabor Mehes, Hiroko Nomura, Qisheng Zhang, Tetsuya Nakagawa, and Chihaya Adachi, Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Angewandte Chemie*, 米国, 2 0 1 2 年, 51, 11311-11315

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9
C A p l u s / R E G I S T R Y (STN)