

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7373994号  
(P7373994)

(45)発行日 令和5年11月6日(2023.11.6)

(24)登録日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(51)国際特許分類	F I	
H 1 0 K 50/155 (2023.01)	H 1 0 K	50/155
H 1 0 K 50/10 (2023.01)	H 1 0 K	50/10
H 1 0 K 71/16 (2023.01)	H 1 0 K	71/16
H 1 0 K 71/30 (2023.01)	H 1 0 K	71/30
H 1 0 K 50/15 (2023.01)	H 0 5 B	33/22
		D
	請求項の数	20 (全35頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-544861(P2019-544861)	(73)特許権者	503180100 ノヴァレッド ゲーエムベーハー ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレス デン, エリーザ ベト - ベル - シュトラ ーセ 9
(86)(22)出願日	平成30年2月20日(2018.2.20)	(74)代理人	110000338 弁理士法人 HARAKENZO WOR LD PATENT & TRADEMA RK
(65)公表番号	特表2020-509586(P2020-509586 A)	(72)発明者	ヘッゲマン, ウルリヒ ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレス デン, エリーザベト - ベル - シュトラ ーセ 9, ツェーノオー ノヴァレッド ゲ ーエムベーハー
(43)公表日	令和2年3月26日(2020.3.26)	(72)発明者	フンメルト, マルクス
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/054162		
(87)国際公開番号	WO2018/150051		
(87)国際公開日	平成30年8月23日(2018.8.23)		
審査請求日	令和2年12月14日(2020.12.14)		
(31)優先権主張番号	17156904.9		
(32)優先日	平成29年2月20日(2017.2.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		
(31)優先権主張番号	17156902.3		
(32)優先日	平成29年2月20日(2017.2.20)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

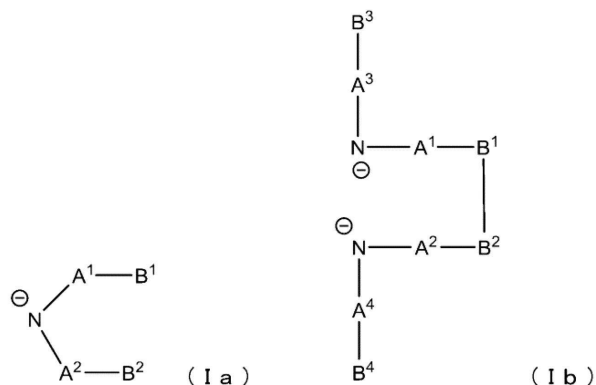
(54)【発明の名称】 電子半導体デバイスおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と第2の電極との間に、少なくとも1つの第1の正孔輸送層を含み、  
前記第1の正孔輸送層は、  
(i) 共有結合原子からなる、少なくとも1つの第1の正孔輸送マトリックス化合物、  
(ii) 金属塩、および金属カチオンならびに少なくとも1つのアニオンおよび/または  
は少なくとも4つの共有結合原子からなる少なくとも1つのアニオン性配位子を含む電気  
的に中性の金属錯体から選択される少なくとも1つの電氣的 p - ドーパント、  
を含み、  
前記電氣的 p - ドーパントの前記金属カチオンは、  
アルカリ金属；  
アルカリ土類金属、P b、M n、F e、C o、N i、Z n、C d；  
酸化状態 ( I I ) または酸化状態 ( I I I ) である希土類金属；  
A l、G a、I n；および  
酸化状態 ( I V ) 以下の S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M oならび  
に W；  
から選択される電子デバイスであって、  
ただし、下記 ( a )、( b ) および ( c ) は除外される、電子デバイスであり、  
( a ) 一般式 ( I a ) または ( I b ) を有するアニオンまたはアニオン性配位子を含む  
p - ドーパント、

## 【化 1】



10

式中、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>は、CO、SO<sub>2</sub>またはPOR<sup>1</sup>から独立して選択され；

R<sup>1</sup>は、ハロゲン化物、ニトリル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のハロゲン化もしくは過ハロゲン化アルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のハロゲン化もしくは過ハロゲン化アリール、または5から20個の環形成原子を有するハロゲン化もしくは過ハロゲン化ヘテロアリールを含む群から選択される電子求引基であり、

B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>、B<sup>3</sup>およびB<sup>4</sup>は、置換もしくは非置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、置換もしくは非置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヘテロアルキル、置換もしくは非置換C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、置換もしくは非置換C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>ヘテロアリールから同様に選択されるか、または独立して選択され、またはB<sub>1</sub>およびB<sub>2</sub>が環を形成する、

20

(b) 二価または三価の金属カチオンおよびカルボン酸アニオンからなるp-ドープメント、ならびに

(c) Liカチオンおよび過塩素酸塩およびテトラフルオロホウ酸塩から選択されるアニオンからなるp-ドープメント；

かつ、1, 2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび/またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度が、HClの酸性度よりも高く、1, 2-ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 の開示に従って行われる、電子デバイス。

30

## 【請求項 2】

前記1, 2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび/またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度が、HBrの酸性度よりも高く、1, 2-ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 の開示に従って行われる、請求項1に記載の電子デバイス。

## 【請求項 3】

前記1, 2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび/またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度が、HIの酸性度よりも高く、1, 2-ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 の開示に従って行われる、請求項1または2に記載の電子デバイス。

40

## 【請求項 4】

前記1, 2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび/またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度が、フルオロ硫酸の酸性度よりも高く、1, 2-ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 の開示に従って行われる、請求項1～3のいずれか1項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 5】

前記1, 2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび

50

／またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度が、過塩素酸の酸性度よりも高く、1, 2 - ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 の開示に従って行われる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

【請求項 6】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、少なくとも 5 個の共有結合原子からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

【請求項 7】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、B、C、N から選択される少なくとも 1 つの原子を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

10

【請求項 8】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、共有結合によって互いに結合している、B、C および N から選択される少なくとも 2 つの原子を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

【請求項 9】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、H、N、O、F、Cl、Br および I から選択される少なくとも 1 つの末端原子を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

【請求項 10】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化(ヘテロ)アリール、ハロゲン化(ヘテロ)アリールアルキル、ハロゲン化アルキルスルホニル、ハロゲン化(ヘテロ)アリールスルホニル、ハロゲン化(ヘテロ)アリールアルキルスルホニル、シアノから選択される少なくとも 1 つの電子求引基を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

20

【請求項 11】

前記電子求引基が過ハロゲン化基である請求項 10 に記載の電子デバイス。

【請求項 12】

前記過ハロゲン化電子求引基が過フッ素化基である請求項 11 に記載の電子デバイス。

【請求項 13】

前記 p - ドーパントの金属カチオンが、Li (I)、Na (I)、K (I)、Rb (I)、Cs (I) ; Mg (II)、Ca (II)、Sr (II)、Ba (II)、Sn (II)、Pb (II)、Mn (II)、Fe (II)、Co (II)、Ni (II)、Zn (II)、Cd (II)、Al (III) ; 酸化状態 (III) の希土類金属、V (III)、Nb (III)、Ta (III)、Cr (III)、Mo (III)、W (III)、Ga (III)、In (III) および Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV)、Sn (IV) から選択される、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

30

【請求項 14】

前記 p - ドーパント分子において、前記金属カチオンに最も近い前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の原子が、C 原子または N 原子である、請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

40

【請求項 15】

前記電氣的 p - ドーパントが、標準量子化学法によって計算された最低空軌道のエネルギー準位を有し、標準量子化学法によって計算された第 1 の正孔輸送化合物の最高被占軌道のエネルギー準位を超え、絶対真空尺度で少なくとも  $0.5 eV$  を示し、前記標準量子化学法は、基底系 def2-TZVP を有する DFT 機能 B3LYP を使用するソフトウェアパッケージ TURBOMOLE を使用する、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

【請求項 16】

前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物が有機化合物である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

50

## 【請求項 17】

有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機トランジスタ、または有機光起電力デバイスである、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 18】

第 1 の電極と第 2 の電極との間の全ての層、ならびに最後の有機層の上に堆積された電極は、 $1 \times 10^{-3}$  Pa 未満の圧力での真空蒸着によって製造可能な、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

## 【請求項 19】

前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物および前記電氣的 p - ドーパントが 50 を超える温度で曝露され、相接する少なくとも 1 つの工程を含む、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の電子デバイスの製造方法。

10

## 【請求項 20】

$1 \times 10^{-2}$  Pa 未満の圧力および 50 を超える温度で、前記 p - ドーパントを蒸発させる工程をさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、正孔注入層および/または正孔輸送層中に非酸化性 p - ドーパントを含む電子半導体デバイス、ならびに電子半導体デバイスを調製する方法に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

有機半導体材料をすでに利用している、広い範囲の最新技術を用いた電子デバイスでは、一見して類似しているデバイスで、例えば正孔注入および/または正孔輸送といった類似の機能を果たす必要がある特定のクラスの材料に対して、非常に異なった要件がしばしば設定される。より具体的な例として、OLED では、照明のための構造化されていない、例えば単一の OLED として機能する場合と、もしくは複数の OLED 画素を含む複雑なディスプレイデバイスの 1 つの画素として機能する場合とでは、正孔輸送層に適した材料の定義は、著しく異なり得る。1 つの構造クラスの材料だけを用いてこのような種々の要件を満たすことは、化学的観点からは非常に困難であり得る。この事実は、多くの構造的に異なるクラスの材料について並行して研究し、開発する必要性をもたらすため、このような状況下では経済面だけでなく、技術面および科学面においても、商業上の成功は困難な課題となる。したがって、種々の特定の利用の広い範囲において、高い汎用性を有する任意の材料のクラスは、きわめて有用になり得る。

30

## 【0003】

場合によっては、1 つの同じデバイスに含まれる材料においてさえも、特定の機能を有する材料に矛盾する要件が課され得る。典型的な例としては、アクティブマトリックス OLED ディスプレイ (AMOLED) が挙げられる。共通の正孔輸送層を共有する複数の OLED 画素を含むアクティブ OLED ディスプレイにおいて、陽極と発光層との間に配置され、複数の画素によって共有される層に使用される半導体材料には、困難な要件が課せられる。一方では、前記材料は可能な限り低い動作電圧で、個々の画素の個々の駆動を可能にしなければならない。もう一方では、隣接する画素間のいわゆる電氣的クロストークは回避されるべきである。参照により本明細書に援用される WO 2016/050834 は、これらの矛盾する要件が、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  および  $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、最も好ましくは  $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  および  $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  の間の導電率を有する p - ドープされた層によって満たされ得ることを教示する。このような低導電率の p - ドープされた正孔輸送層は、深い HOMO 準位の観点から十分にドープされないマトリックスにおいて、強い電子受容性ラジアル化合物のような通常の最新技術のレドックスドープを使用することで達成可能である。しかしながら、これらの基準を満たしつつ、例えば加工性および装置安定性の観点からの他のパラメータが改善された p - ドープが、依然として求められている。

40

50

## 【発明の概要】

## 【0004】

本発明の目的は、p - ドーパントの1つの広いクラスに基づき、電氣的にp - ドープされた正孔注入層および/または電氣的にp - ドープされた正孔輸送層を含む、幅広い種々の最新技術の電子デバイスを提供することである。

## 【0005】

また別の目的は、p - ドーパントの前記広いクラス内で、デバイスで使用される際に、高い汎用性を有する特定の化合物を提供することである。種々のデバイスには、単純なデバイス、ならびに改善されたアクティブOLEDディスプレイが含まれる。一態様では、新しいp - ドーパントを含む単純なデバイスの性能は、最先端のp - ドーパントを含む類似の単純なデバイスに十分に匹敵するか、またはそれ以上である。別の態様では、新しいp - ドーパントは、AMOLEDディスプレイなどの複雑なデバイス内の最新のドーパントが持ついくつかの欠点を克服する。一態様では、アクティブOLEDディスプレイの隣接する画素間の電氣的クロストークが低減される。別の態様では、単純なデバイスならびに複雑なディスプレイデバイスの個々のOLED画素において高性能である。別の態様では、改善された材料が、例えば、高温でのデバイスまたはデバイスの特定の層の処理を含む、任意のプロセス段階の間のデバイスの安定性を改善することによって、堅牢なデバイスの製造を可能にする。

10

## 【0006】

この物体は第1の電極と第2の電極との間に少なくとも1つの第1の正孔輸送層を含み、第1の正孔輸送層が共有結合原子からなる少なくとも1つの第1の正孔輸送マトリックス化合物と、金属塩および金属カチオンと、少なくとも1つのアニオンおよび/または少なくとも4つの共有結合原子からなる少なくとも1つのアニオンリガンドとを含む電氣的に中性の金属錯体から選択される少なくとも1つの電氣的p - ドーパントとを含み、電氣的p - ドーパントの金属カチオンがアルカリ金属から選択される、電子デバイスによって達成される。前記目的は、

20

第1の電極と第2の電極との間に少なくとも1つの第1の正孔輸送層を含み、

前記第1の正孔輸送層は、

(i) 共有結合原子から構成される少なくとも1つの第1の正孔輸送マトリックス化合物と、

30

(ii) 金属塩および金属カチオンならびに、少なくとも1つのアニオンおよび/または少なくとも4つの共有結合原子からなる少なくとも1つのアニオン性配位子を含む電氣的に中性の錯体から選択される少なくとも1つの電氣的p - ドーパント、を含み、

前記電氣的p - ドーパントの金属カチオンは、

アルカリ金属；

アルカリ土類金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd；

酸化状態(II)または(III)の希土類金属であって；

Al、Ga、Inおよび

酸化状態(IV)以下のSn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoならびにW；

40

から選択される電子デバイスであって、

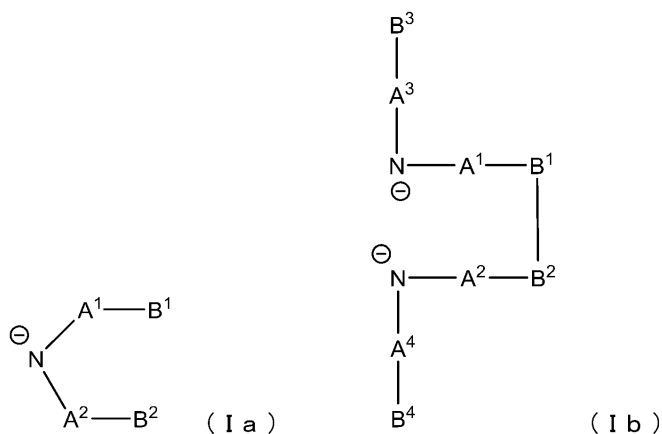
ただし、下記(a)、(b)および(c)は除外され：

a) 一般式(Ia)または(Ib)を有するアニオンまたはアニオン性配位子を含むp - ドーパント

## 【0007】

50

## 【化 1】



10

## 【0008】

式中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ は、CO、 $SO_2$ 、POR<sup>1</sup>から独立して選択され；

R<sup>1</sup>はハロゲン化物、ニトリル、ハロゲン化もしくは過ハロゲン化されたC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル、ハロゲン化もしくは過ハロゲン化されたC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリール、または5から20個の環形成原子を有するハロゲン化もしくは過ハロゲン化されたヘテロアリールを含む群から選択される電子求引基であり、

B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>、B<sup>3</sup>およびB<sup>4</sup>は置換されたもしくは置換されていないC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、置換されたもしくは置換されていないC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のヘテロアルキル、置換されたもしくは置換されていないC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>までのアリール、置換されたもしくは置換されていないC<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>までのヘテロアリールから同様に選択されるか、またはB<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>が環を形成する、

b) 二価または三価の金属カチオンおよびカルボン酸アニオンからなるp-ドーパント、ならびに

c) Liカチオンおよび過塩素酸塩およびテトラフルオロホウ酸塩から選択されるアニオンからなるp-ドーパント。

## 【0009】

一実施形態では、金属カチオンおよびカルボン酸アニオンからなるp-ドーパントが除外されてもよい。別の一実施形態では、2価または3価の金属カチオンおよびアルコラートリガンドからなるp-ドーパントが除外されてもよい。さらに別の一実施形態では、金属カチオンおよびアルコラートリガンドからなるp-ドーパントが除外されてもよい。さらに別の一実施形態では、p-ドーパントとして、トリフルオロメタンスルホン酸のリチウム塩も除外されてもよい。

## 【0010】

一実施形態では、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子は、酸素原子を介して、好ましくは2個の酸素原子を介して、前記p-ドーパントの前記金属カチオンに結合される。

## 【0011】

用語「結合した」とは、金属カチオンと酸素原子との間の距離が、金属カチオンとアニオンおよび/またはアニオン性配位子の任意の他の原子との間の距離よりも短い、p-ドーパントの構造を含むことを理解されたい。

## 【0012】

例えば、2価および/または3価の金属のいくつかのビス(スルホニル)イミド錯体の固体構造研究は、ビス(スルホニル)イミドリガンドが、イミド窒素原子によってではな

20

30

40

50

く、スルホニル基の酸素原子によって中心金属原子に接合され得ることを明らかにした。ここで、実際には、前記酸素原子に比べて前記イミド窒素原子は、中心金属原子からより離れて配置され得る。

【0013】

一実施形態では、前記金属塩中および/または前記金属カチオンに結合した前記金属錯体中にある前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子の酸素原子は、ジクロロエタン中で、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子の少なくとも1つの非酸素原子よりも弱い塩基性を有する。

【0014】

同様に、別の実施形態では、前記金属塩中および/または前記金属カチオンに結合した前記金属錯体中にある前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子の酸素原子の各々は、ジクロロエタン中で、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子の少なくとも1つの非酸素原子よりも弱い塩基性を有する。

10

【0015】

ある環境中、例えば1, 2 - ジクロロエタン中のアニオンおよび/またはアニオン性配位子中の原子の塩基性は、同じ環境中で1つ以上のプロトンを添加することによって形成される電氣的に中性の共役酸の対応する互変異性体の酸性度に反比例することを理解されたい。種々の酸を比較するための多用途ツールとしての1, 2 - ジクロロエタン中の酸性度の測定が、*Journal of Organic Chemistry* (2011), 76(2), 391-395 に記載されている。アニオンおよび/またはアニオン性配位子中の特定の原子の塩基性を評価しなければならない場合、電氣的に中性の共役酸の「対応する互変異性体」は、前記特定の原子へプロトンが付加することで形成される酸であると理解される。

20

【0016】

一実施形態では、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子が少なくとも5個、好ましくは少なくとも6個、より好ましくは少なくとも7個、さらにより好ましくは少なくとも8個、最も好ましくは少なくとも9個の共有結合原子からなる。

【0017】

一実施形態では、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子が、B、C、Nから選択される少なくとも1つの原子を含む。

【0018】

一実施形態では、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子が、共有結合によって互いに結合しているB、CおよびNから選択される少なくとも2つの原子を含む。

30

【0019】

一実施形態では、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子が、H、N、O、F、Cl、BrおよびIから選択される少なくとも1つの末端原子を含む。「末端原子」とは、アニオンおよび/またはアニオン性配位子の1つの原子のみに共有結合する原子だと理解されたい。反対に、アニオンおよび/またはアニオン性配位子の少なくとも2つの他の原子に共有結合した原子は、内部原子として割り当てられる。

【0020】

共有結合とは、2つの評価された原子間の電子密度共有を伴う任意の結合相互作用だと理解されたい。ここで、前記結合は、ファンデルワールス分散相互作用よりも強く、便宜上、結合エネルギー  $10 \text{ kJ/mol}$  を任意の下限とみなすことができる。この意味では、前記用語「結合」は、配位結合または水素結合も含む。しかし、水素結合を含むアニオンおよび/またはアニオン性配位子は、特に好ましくない。

40

【0021】

一実施形態では、前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子がハロゲン化アルキル、ハロゲン化(ヘテロ)アリール、ハロゲン化(ヘテロ)アリールアルキル、ハロゲン化アルキルスルホニル、ハロゲン化(ヘテロ)アリールスルホニル、ハロゲン化(ヘテロ)アリールアルキルスルホニル、シアノから選択される少なくとも1つの電子求引基を含む。簡潔にするために、ハロゲン化(ヘテロ)アリールは「ハロゲン化アリールまたは

50

「ハロゲン化ヘテロアリーール」を意味し、ハロゲン化（ヘテロ）アリーールアルキルは「ハロゲン化ヘテロアリーールアルキルまたはハロゲン化アリーールアルキル」を意味し、ハロゲン化（ヘテロ）アリーールスルホニルは「ハロゲン化ヘテロアリーールスルホニルまたはハロゲン化アリーールスルホニル」を意味し、およびハロゲン化（ヘテロ）アリーールアルキルスルホニル「ハロゲン化ヘテロアリーールアルキルスルホニルまたはハロゲン化アリーールアルキルスルホニル」を意味することを理解されたい。

【0022】

一実施形態では、前記電子求引基が過ハロゲン化基である。用語「ハロゲン化された」とは末端水素原子または内部水素原子を含む基の少なくとも1つの水素原子がF、Cl、BrおよびIから選択される原子で置き換えられていることを意味すると理解されたい。さらに、過ハロゲン化基において、置換されていない基に含まれる全ての水素原子がF、Cl、BrおよびIから独立して選択される原子で置き換えられていることと理解されたい。したがって、過フッ素化基のもとでは、水素原子を置き換える全てのハロゲン原子が、フッ素原子だと理解されたい。

10

【0023】

一実施形態では、前記p-ドープメントの前記金属カチオンがLi(I)、Na(I)、K(I)、Rb(I)、Cs(I); Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Zn(II)、Cd(II)、Al(III); 酸化状態(III)の希土類金属、V(III)、Nb(III)、Ta(III)、Cr(III)、Mo(III)、W(III)、Ga(III)、In(III)およびTi(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)、Sn(IV)から選択される。

20

【0024】

一実施形態では、前記p-ドープメント分子において、前記金属カチオンに最も近い前記アニオンおよび/または前記アニオン性配位子の原子が、C原子またはN原子である。

【0025】

一実施形態では、1,2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび/またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度がHClの酸性度よりも高く、好ましくはHBrの酸性度よりも高く、より好ましくはHIの酸性度よりも高く、さらにより好ましくはフルオロ硫酸の酸性度よりも高く、最も好ましくは過塩素酸の酸性度よりも高い。

30

【0026】

一実施形態では、前記電氣的p-ドープメントが、標準量子化学法によって計算された最低空軌道のエネルギー準位を有し、標準量子化学法によって計算された共有結合正孔輸送化合物の最高被占軌道のエネルギー準位を超え、絶対真空尺度で少なくとも、0.5 eV、好ましくは少なくとも0.6 eV、より好ましくは少なくとも0.8 eV、さらにより好ましくは少なくとも1.0 eV、最も好ましくは少なくとも1.2 eVを示す。

【0027】

前記標準量子化学法は、基底系def2-TZVPを有するDFT機能B3LYPを使用するソフトウェアパッケージTURBOMOLEであってもよい。

40

【0028】

一実施形態では、前記第1の正孔輸送マトリックス化合物が有機化合物であり、好ましくは少なくとも6個、より好ましくは少なくとも10個の非局在化電子の共役系を含む有機化合物であり、また好ましくは前記第1の正孔輸送マトリックス化合物が少なくとも1個のトリアリールアミン構造部分を含み、より好ましくは第1の正孔輸送マトリックス化合物が少なくとも2個のトリアリールアミン構造部分を含む。

【0029】

一実施形態では、前記第1の電極と前記第2の電極との間の全ての層、ならびに最後の有機層の上に堆積された電極は、 $1 \times 10^{-3}$  Pa未満の圧力、好ましくは $5 \times 10^{-4}$  Pa未満の圧力、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$  Pa未満の圧力での真空蒸着によって製造可

50

能である。

【0030】

一実施形態では、前記電子デバイスが有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機トランジスタ、または有機光起電力デバイスである。

【0031】

一実施形態では、前記電子デバイスは、  
少なくとも2つのOLED画素を含む複数のOLED画素であって、前記OLED画素は陽極、陰極、および有機層の積層体を含み、前記有機層は、

前記陰極と陽極との間に接触して配置され、かつ

第1の電子輸送層、第1の正孔輸送層、および前記第1の正孔輸送層と前記第1の電子輸送層との間に設けられた第1の発光層を含む、  
複数のOLED画素、および

前記複数のOLED画素の画素を別々に駆動するように構成された駆動回路、を含むディスプレイデバイスであって、

ここで、前記複数のOLED画素のために、前記複数のOLED画素によって共有される共通正孔輸送層として、前記第1の正孔輸送層は、有機層の前記積層体内に設けられる。

【0032】

前記目的はさらに、前述の実施形態のいずれかに記載の電子デバイスを製造するための方法によって達成される。前記方法は、前記第1の正孔輸送マトリックス化合物および前記電気的p - ドーパントが50 を超える温度に曝露され、相接する少なくとも1つの工程を含む。

【0033】

「相接」は、1つの凝縮相中に両方の成分が存在すること、または共通の相界面を共有する2つの凝縮相中にそれらの成分が存在することを意味すると理解されたい。

【0034】

前記方法は、減圧下、好ましくは $1 \times 10^{-2}$  Pa未満の圧力および50 を超える温度、より好ましくは $5 \times 10^{-2}$  Pa未満の圧力および80 を超える温度、さらにより好ましくは $1 \times 10^{-3}$  Pa未満の圧力および120 を超える温度、最も好ましくは $5 \times 10^{-4}$  Pa未満の圧力および150 を超える温度で、前記p - ドーパントを蒸発させる少なくとも1つの工程をさらに含んでもよい。

【0035】

別の一実施形態では、前記方法は以下の工程を含み得る；

(i) 前記p - ドーパントおよび前記第1の正孔輸送マトリックス化合物を溶媒中に分散させる工程、

(ii) 該分散液を固体支持体上に堆積させる工程、および

(iii) 前記溶媒を高温で蒸発させる工程。

【0036】

一実施形態では、前記p - ドーパントが固体水和物の形態で使用されてもよい。

【0037】

別の一実施形態では、前記p - ドーパントが、0.10重量%未満の水、好ましくは0.05重量%未満の水を含む無水固体として使用されてもよい。

【0038】

前記目的は、式(I)を有する化合物によってさらに達成される；

【0039】

10

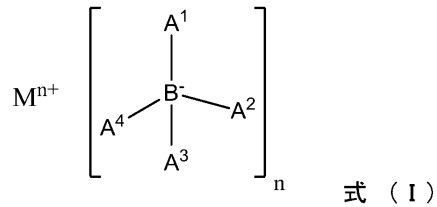
20

30

40

50

## 【化 2】



10

## 【0040】

式中、Mは金属イオンであり、

A<sup>1</sup> - A<sup>4</sup>の各々は、独立して、以下から選択される；

- (i) H、
- (ii) F、
- (iii) CN、
- (iv) C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub> アリール、
- (v) C<sub>7</sub> ~ C<sub>60</sub> アリールアルキル、
- (vi) C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub> アルキル、
- (vii) C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub> アルケニル、
- (viii) C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub> アルキニル、
- (ix) C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub> シクロアルキルおよび
- (x) C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub> ヘテロアリール；

20

ただし、ここで、炭素含有基中の炭素原子の総数が60個を超えないことを条件として、(iv)、(v)、(vi)、(vii)、(viii)、(ix)および(x)から選択される任意の炭素含有基中の任意の水素原子は、F、Cl、Br、I、CN、非置換またはハロゲン化アルキル、非置換またはハロゲン化(ヘテロ)アリール、非置換またはハロゲン化(ヘテロ)アリールアルキル、非置換またはハロゲン化アルキルスルホニル、非置換またはハロゲン化(ヘテロ)アリールスルホニル、非置換またはハロゲン化(ヘテロ)アリールアルキルスルホニル、非置換またはハロゲン化ホウ素含有ヒドロカルビル、非置換またはハロゲン化シリコン含有ヒドロカルビルから独立して選択される置換基で置き換えられてもよく、

30

nは金属イオンの原子価であり、かつ

A<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>の少なくとも1つはF、CN、または電子求引炭素基であり、

ここで、前記電子求引炭素基は、ヒドロカルビル、ホウ素含有ヒドロカルビル、シリコン含有ヒドロカルビルおよびヘテロアリールから選択され、F、Cl、Br、I、CNから独立して選択される置換基で置き換えられた水素原子のうち少なくとも半分を有する炭素基である。

## 【0041】

40

一実施形態では、ヘテロアリールが、N、OおよびSから選択される3個までのヘテロ原子を含む5員または6員の芳香環を含むヘテロアリールから選択される。

## 【発明の効果】

## 【0042】

有機半導体デバイスに含まれる材料の重要な特性は、それらの導電率である。WO 2016/050834に記載されているように、構造化された陽極、および少なくとも1つの正孔輸送層および/または正孔注入層を共有する少なくとも2つの画素を有するディスプレイデバイスでは、共有される層の制限された導電率が、ディスプレイにおいて望ましくない電気的クロストークを低準位とするために有利に働く場合がある。一方、共有される層の導電率が非常に低いと、ディスプレイの動作電圧が増加する可能性がある。WO 2

50

016/050834では、これらの矛盾する要件の間における折り合いを表す導電率範囲を教示している。

【0043】

しかしながら、本願の著者らは驚くべきことに、特定の金属塩および金属錯体を基にした電氣的p-ドーパントが、特定の条件下で、純粋なマトリックスで観察される伝導率に対応する準位を超えて自由電荷キャリアの濃度を実質的に増加させることなく、最新技術の陽極から最新技術の正孔輸送マトリックスへの安定した正孔注入を提供するp-ドーパされた材料および/またはp-ドーパされた層を製造することを可能にするを見出した。

【0044】

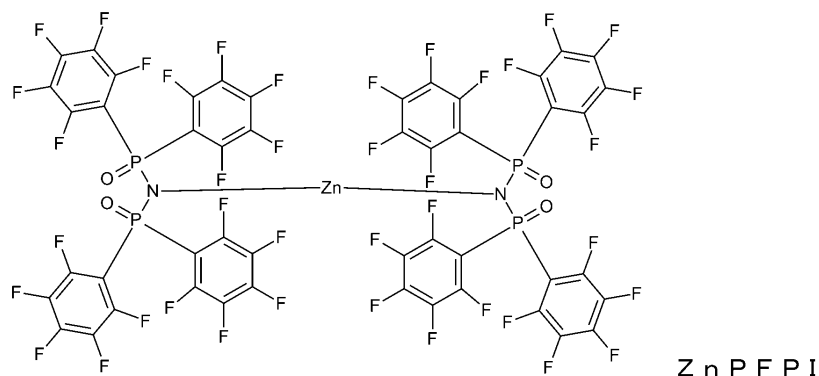
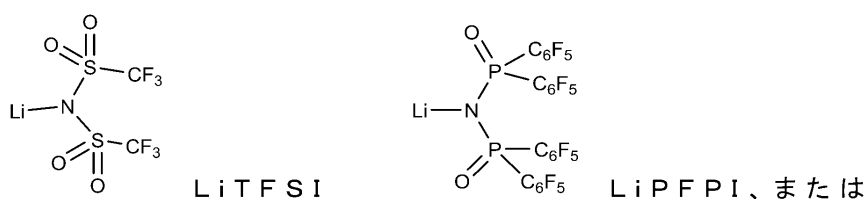
この驚くべき発見は、WO2016/05083に開示される $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ の間の最適範囲未満の導電率を有するとしても、十分に匹敵する電圧で動作するWO2016/050834のディスプレイを構築する機会を提供した。本願のドーパントは、利用可能な測定手段での検出限界付近か、またはそれ未満である多数の画素によって共有されるp-ドーパされた層における電気導電率の準位で、WO2016/050834のディスプレイデバイスの効率的な動作を可能にする。したがって、本願のドーパントは、OLEDディスプレイの電氣的クロストークをさらに抑制することを可能にし、また電氣的クロストークが非常に低い準位を示す効率的なOLEDディスプレイを設計するための新しい機会を提供する。著者らによってなされたこれらの観察を、さらにより詳細に記載する。

【0045】

本出願人により出願され、現在EP3133663として公開されている先の出願EP15181385において、著者らの数人は、有機電気デバイスにおける正孔注入材料として、以下に示すような幾つかの金属イミドの使用の成功を記載している。

【0046】

【化3】



【0047】

類似の金属イミド化合物のさらなる調査と並行して、著者らは驚くべきことに、いくつかの構造的に全く異なる化合物、すなわち、以下のような金属ホウ酸塩錯体を類似の方法で使用可能であることも見出した。

【0048】

10

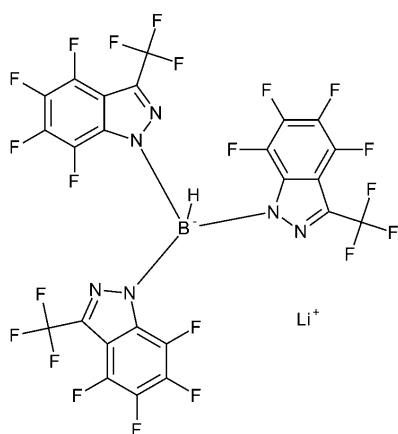
20

30

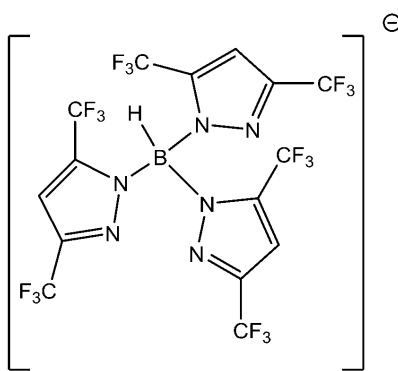
40

50

## 【化 4】



10



20

## 【 0 0 4 9 】

著者らの数人は、さらなる出願である E P 1 7 2 0 9 0 2 3 において、亜鉛スルホンアミド錯体の昇華によって製造され、 $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$  の組成を有し、単位格子寸法  $a = 14.1358(5)$ 、 $\beta = 90^\circ$  ;  $b = 16.0291(6)$ 、 $\gamma = 113.2920(10)$  ;  $c = 15.9888(6)$  ;  $\alpha = 90^\circ$  および単位格子体積  $3327.6(2) \text{ \AA}^3$  を有する、空間群  $P1211$  に属する単斜晶格子中で結晶化する化合物 E 3 を開示した。驚くべきことに、この化合物は、図 5 に示す逆配位錯体構造を有する。具体的には、錯体の分子が、四面体に配置された 4 つの亜鉛ジカチオンからなる第一配位圏、および 6 つのスルホニルアミドモノアニオン性配位子からなる第二配位圏で囲まれた中心酸素ジアニオンを含み、 $Zn_4$  クラスターの 6 つの端の全てを三原子 - N - S - O プリッジで架橋する。

30

## 【 0 0 5 0 】

最も驚くべきことに、著者らはこれらの構造的に異なる化合物の全てが、ドーピングされた材料および/または層の製造中のプロセス条件に依存して、それらの p - ドーピング作用において 2 つの異なる様式を同様に示すことを見出した。

40

## 【 0 0 5 1 】

第 1 の様式では、これらの化合物でドーピングされた半導体材料および/または層 ( 金属塩および/またはアニオン性配位子を有する電氣的に中性の金属錯体として一般化することができる ) は、典型的なレドックス (redox) p - ドーパントでドーピングされた材料および/または層と比較してわずかに低い、十分に測定可能な電気伝導率を示す。この様式は、微量であっても、ドーピングされた材料および/または層が酸素に曝露される場合に起こるようである。

## 【 0 0 5 2 】

第 2 の様式では、開示された金属塩および/またはアニオン性配位子を含む電氣的に中

50

性の金属錯体でドーブされた半導体材料および/または層は、測定可能な電気伝導率をほとんど示さない。この様式は、ドーブされた材料および/または層への酸素の接触がそのプロセス全体を通して厳密に回避される場合に生じる。著者らは、第2の様式でドーブされた材料および/または層の極めて低い導電率にもかかわらず、特に正孔輸送層または正孔注入層としてそのような材料および/または層を含むデバイスが、優れた正孔注入に対応する電氣的挙動を依然として示すことを見出した。

#### 【0053】

p - ドーブ作用の前記2つの様式の存在は、本開示のp - ドーパントに対して、有機電子デバイス、特に共通の正孔輸送層を共有する多数の画素に構造化された陽極を含むディスプレイ中の使用において、固有の汎用性を提供する。共通のp - ドーブされた層の導電率は、第1のドーピング様式を利用することによってWO2016/050834で教示されている制限に設定するか、または第2のドーピング様式を利用してこれらの制限未満に設定することができる。

10

#### 【0054】

さらに、著者らによってなされた最近の研究は、提示された金属塩および/または金属錯体でドーブされた材料および/または層が、特に前記p - ドーブ作用の第2の様式に従って提供された材料において、好ましい熱安定性を示し得るという手がかりを提供した。加えてこれらの特性は、AMOLEDディスプレイにおける開示されたp - ドーパントの使用に特に適している可能性がある。なぜなら、このようなディスプレイを別個の画素に構造化しなければならない場合、しばしば、p - ドーブされた層の熱処理を必要とするか、または事前に堆積されたp - ドーブされた層の不可避な加熱をもたらす可能性がある別の処理の使用を必要とするからである。

20

#### 【0055】

本発明の特定の実施形態において、著者らは、水素原子のうち少なくとも半分がハロゲン原子またはニトリル基のような電子求引基で置換された特定の複素環式リガンドを含む新規なホウ酸塩化合物を提供した。LiTFSIおよび類似のTFSI塩は潮解する傾向がある一方で、ホウ酸塩錯体は、EP15181385の金属塩および/またはアニオン性金属錯体に十分に匹敵するp - ドーブ作用に加えて、実質的に非吸湿性であり、高い空気湿度でも固体のままである。

#### 【発明の詳細な説明】

30

#### 【0056】

薄層試料の導電率は、例えば、いわゆる2点法によって測定することができる。このとき、薄層に電圧を適用し、前記層を流れる電流を測定する。抵抗、導電率はそれぞれ、接触の幾何学的形状と、試料の層の厚さとを考慮することによって得られる。本出願の著者らによって使用された導電率測定のための実験的設定は、特に酸素を含む空気との堆積層の接触に関して、制御された条件下で、p - ドーブされた層の堆積ならびに導電率測定を可能にする。この点に関して、一連の堆積~測定の前には、制御された空気を含むグローブボックス内もしくはチャンバ内で溶液処理技術を使用して実行されるか、または、完全に真空のチャンバ内で第2の様式でドーブされた材料および/または層が必要とされる場合に特に適切な方法として選択され得る真空熱蒸着(VTE)を使用して実行され得る。

40

#### 【0057】

一実施形態では、電子デバイスが少なくとも2つの画素を含む複数の画素を含むAMOLEDディスプレイであってもよく、p - ドーパントを含む第1の正孔輸送層は構造化された陽極と構造化された発光層との間に配置される。この実施形態では、第1の正孔輸送層が複数の画素によって共有され、この場合、共有層の導電率が可能な限り低くなること、異なる電圧で動作する個々の画素間の電氣的クロストークを制限するために、有利となり得る。

#### 【0058】

ここで、第1の正孔輸送層の導電率は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  未満、好ましくは $1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  未満、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  未満であってもよい。また

50

、使用する導電率測定法の検出限界が  $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  未満であれば、この実施形態の電子デバイスでは、第1の正孔輸送層の導電率が検出限界未満であることが好ましい。

【0059】

AMOLEDディスプレイにおいて、陰極は、複数の画素のための共通の陰極として形成されてもよい。共通の陰極は、OLEDディスプレイ内の複数の画素の、全ての画素にわたって広がることができる。反対に、全ての個々の画素は、他の個々の画素の陽極に接触しなくてもよい、固有の陽極を有することができる。

【0060】

任意選択で、複数のOLED画素のうちの1つ以上について、以下の有機層、すなわち正孔阻止層、電子注入層、および/または電子阻止層を設けることができる。

10

【0061】

また、AMOLEDディスプレイは、OLEDディスプレイに設けられた複数の画素の個々の画素を別々に駆動するよう構成された駆動回路を有する。一実施形態では、別々に駆動する工程が、個々の画素に加えられる駆動電流の別々の制御を含むことができる。

【0062】

第1のHTLは、p-ドーパントで電氣的にドーブされた正孔輸送マトリックス(HTM)材料から作製される。正孔輸送マトリックス材料は、2つ以上のp-ドーパントで電氣的にドーブされてもよい。HTM材料は1つ以上のHTM化合物からなってもよいが、正孔輸送材料という用語は、本出願全体を通して、少なくとも1つの正孔輸送マトリックス化合物を含む全ての半導体材料に対して使用されるより広い用語であることを理解されたい。正孔輸送マトリックス材料は、特に限定されない。一般に、正孔輸送マトリックス材料は、p-ドーパントを埋め込むことができる共有結合原子からなる任意の材料である。この点で、シリコンまたはゲルマニウムのような主に共有結合を有する無機無限結晶、またはシリケートガラスのような極めて架橋された無機ガラスは、正孔輸送マトリックス材料の定義の範囲内に入らない。好ましくは、正孔輸送マトリックス材料が1つ以上の有機化合物からなり得る。

20

【0063】

電子デバイスにおいて、第1の正孔輸送層の厚さは、150nm未満、100nm未満、50nm未満、40nm未満、30nm未満、20nm未満、または15nm未満であり得る。

30

【0064】

第1の正孔輸送層の厚さは、3nm超、5nm超、8nm超、または10nm超であってもよい。

【0065】

第1の正孔輸送層の一実施形態では、p-ドーパントは均一かつ等方的に分布され得る。別の一実施形態では、p-ドーパントはマトリックスと均一に混合されてもよいが、p-ドーパントの濃度は、第1の正孔輸送層中で勾配を示してもよい。別の実施形態では、第1の正孔輸送層が副層を含み得、ここで、前記p-ドーパントの量は、重量および/または体積において、層に追加で含まれ得る他の成分の総量を超えてもよい。

【0066】

一実施形態では、副層の総重量に基づくp-ドーパントの重量濃度は、副層の総重量に対して50%を超えてもよく、あるいは副層の総重量に対して、p-ドーパントは少なくとも75重量%、あるいは少なくとも90重量%、あるいは少なくとも95重量%、あるいは少なくとも98重量%、あるいは少なくとも99重量%、あるいは少なくとも99.5重量%、あるいは少なくとも99.9重量%で形成されてもよい。便宜上、p-ドーパントのみを堆積することによって製造される第1の輸送層の任意の副層は、純水なp-ドーパント副層として、例えば、純水な正孔注入副層として割り当てることができる。

40

【0067】

第1の正孔輸送層と同様に、正孔輸送マトリックスと金属塩および/または金属錯体とを互いに相接させた組み合わせを含み得るディスプレイデバイス中の任意の他の層にも、

50

同じことが当てはまり得る。

【0068】

例えば、ディスプレイデバイスに含まれる画素は、一実施形態ではp - ドーパントで均一にドーパされた正孔輸送マトリックスからなる正孔生成層を含んでもよい。別の実施形態では、正孔生成層は、p - ドーパントの量が重量および/または体積において、他の成分の総量を超える副層を含んでもよい。

【0069】

陽極は、インジウムスズ酸化物 (ITO) またはアルミニウム亜鉛酸化物 (AZO) のような透明導電性酸化物 (TCO) から作製されてもよい。あるいは、陽極は、半透明の陽極となる1つ以上の薄い金属層から作製されてもよい。別の実施形態では、陽極が可視光に対して透明でない厚い金属層から作製されてもよい。

10

【0070】

電子デバイスは、第1の正孔輸送層と発光層との間に設けられた電子阻止層 (EBL) を含んでもよい。EBLは、第1のHTLおよびEMLと直接接触していてもよい。電子阻止層は、有機正孔輸送マトリックス材料から作製される電氣的にドーパされていない層 (言い換えれば、電子素子層が電氣的ドーパントを含まない) であってもよい。第1の正孔輸送層の有機正孔輸送マトリックス材料の組成は、電子阻止層の有機正孔輸送マトリックス材料の組成と同じであってもよい。本発明の別の実施形態では、両方の正孔輸送マトリックス材料の組成は異なってもよい。

【0071】

EBLの層厚は、30nm超、50nm超、70nm超、100nm超、または110nm超であり得る。

20

【0072】

EBLの厚さは、200nm未満、170nm未満、140nm未満、または130nm未満であり得る。EBLと比較して、共通HTLは、約1段階薄くてもよい。

【0073】

電子阻止層を形成する各化合物は、共通の正孔輸送層の正孔輸送マトリックス材料を形成する任意の化合物の最高被占軌道 (HOMO) 準位よりも高い、HOMOエネルギー準位を有し得る。前記HOMOエネルギー準位は、真空エネルギー準位がゼロの場合と比較した絶対尺度で表される。

30

【0074】

電子阻止層の有機マトリックス材料は、正孔輸送層のマトリックス材料の正孔移動度以上の正孔移動度を有し得る。

【0075】

共通のHTLおよび/またはEBLの正孔輸送マトリックス (HTM) 材料は、非局在化電子の共役系を含む化合物から選択することができ、前記共役系は、少なくとも2つの第3級アミン窒素原子の孤立電子対を含む。

【0076】

ドーパされた正孔輸送層および/または共通正孔輸送層の正孔輸送マトリックス材料に好適な化合物は、公知の正孔輸送マトリックス (HTM)、例えばトリアリールアミン化合物から選択することができる。ドーパされた正孔輸送材料のためのHTMは、非局在化電子の共役系を含む化合物であってもよく、前記共役系は少なくとも2つの第3級アミン窒素原子の孤立電子対を含む。例えば、N4, N4' - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - N4, N4' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (HT1)、および N4, N4, N4'', N4'' - テトラ ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - [1, 1' : 4', 1'' - テルフェニル] - 4, 4'' - ジアミン (HT4) である。テルフェニルジアミンHTMの合成は、例えば、WO2011/134458A1、US2012/223296A1またはWO2013/135237A1に記載されており; 1, 3 - フェニレンジアミンマトリックスは例えば、WO2014/060526A1に記載されている。これらの文書は、本明細書に参考として援用される。多くのトリアリールアミンHTMは

40

50

市販されている。

【0077】

電子デバイスは、例えば太陽電池において、第1の電極と第2の電極との間に配置された光吸収層をさらに含んでもよい。別の一実施形態では、電子デバイスが、第1の電極と第2の電極との間に少なくとも1つの発光層を備えるエレクトロルミネセンスデバイスであってもよい。

【0078】

エレクトロルミネセンスデバイスの発光層は、連続していてもよく、構造化されていてもよい。構造化された発光層を含むエレクトロルミネセンスデバイスの例として、複数の副領域を含み得るAMOLEDディスプレイが挙げられてもよく、前記副領域の各々は複数の画素のうちの1つに割り当てられる。ディスプレイの発光層の副領域に対応する個々の画素の発光層は、隣接する画素の発光層に接触しないことが好ましい。ディスプレイ製造プロセスでは、個々の画素のEMLを含む有機層が、例えば、上面発光、底面発光、または底面発光マイクロキャピティのいずれかにおいて、ファインメタルマスク(FMM)、レーザ励起熱転写法(LITI)、および/またはインクジェット印刷(IJP)などの公知の方法によってパターン化され得る(例えば、Chung et al. (2006), 70.1: Invited Paper: Large-Sized Full Color AMOLED TV: Advancements and Issues. SID Symposium Digest of Technical Papers, 37: 1958-1963. doi: 10.1889/1.2451418; Lee et al. (2009), 53.4: Development of 31-Inch Full-HD AMOLED TV Using LTPS-TFT and RGB FMM. SID Symposium Digest of Technical Papers, 40: 802-804. doi: 10.1889/1.3256911を参照のこと)。RGB位置決めが設けられてもよい。

【0079】

複数のOLED画素について、共通の電子輸送層は、複数のOLED画素の有機層の積層体中に設けられた電子輸送層によって形成されてもよい。

【0080】

電子デバイスの電子輸送層は、有機電子輸送マトリックス(ETM)材料を含むことができる。さらに、電子輸送層は、1つ以上のn-ドーパントを含んでもよい。ETMに好適な化合物は特に限定されない。一実施形態では、電子輸送マトリックス化合物が共有結合原子からなる。好ましくは、電子輸送マトリックス化合物が少なくとも6個、より好ましくは少なくとも10個の非局在化電子の共役系を含む。一実施形態では、非局在化電子の共役系が、例えば文献EP1970371A1またはWO2013/079217A1に開示されているように、芳香族またはヘテロ芳香族の構造部分に含まれていてもよい。

【0081】

陰極は、低い仕事関数を有する金属または金属合金から作製することができる。TCOから作製された透明な陰極も、当該技術分野で周知である。

【0082】

有機層の積層体は、2000g/mol未満の分子量を有する有機化合物から作製することができる。また別の一実施形態では、有機化合物が1000g/mol未満の分子量を有し得る。

【図面の簡単な説明】

【0083】

以下には、さらなる実施形態を、図面を参照した実施例によって、さらに詳細に説明する。図面では以下のものが示されている。

【図1】ディスプレイが複数のOLED画素を有する、アクティブOLEDディスプレイの概略の図である。

【図2】本発明の例示的な実施形態に係る有機発光ダイオード(OLED)の概略の断面図である。

【図3】本発明の例示的な実施形態に係るOLEDの概略の断面図である。

【図4】本発明の例示的な実施形態に係る、電荷発生層を含むタンデムOLEDの概略の

10

20

30

40

50

断面図である。

【図5】略式  $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$  を有する逆配位錯体 E3 の結晶構造を示す。

【発明を実施するための形態】

【0084】

図1は、OLEDディスプレイ1に設けられた複数のOLED画素2、3、4を有するアクティブOLEDディスプレイ1の概略の図を示す。

【0085】

OLEDディスプレイ1において、各画素2、3、4には、駆動回路(図示せず)に接続される陽極2a、3a、4aが設けられている。アクティブマトリクスディスプレイのための駆動回路として機能することができる種々の装置が、当技術分野で知られている。一実施形態では、陽極2a、3a、4aはTCO、例えばITOから作製される。

10

【0086】

陰極6は、電氣的にドーブされた正孔輸送層(HTL)7、電子阻止層(EBL)5、画素2、3、4に割り当てられ、電子輸送層(ETL)9内に別々に設けられた副領域2b、3b、4bを有する発光層(EML)を含む有機積層体の上に設けられる。例えば、副領域2b、3b、4bは、カラーディスプレイのためのRGBの組み合わせ(R-赤、G-緑、B-青)を提供することができる。別の実施形態では、個々の色の画素が、カラーフィルタの適切な組み合わせが設けられた類似の白色OLEDを含むことができる。陽極2a、3a、4aおよび陰極6を介して画素2、3、4に個別の駆動電流を加えることにより、表示画素2、3、4は独立して操作される。

20

【0087】

図2は、本発明の例示的な実施形態に係る有機発光ダイオード(OLED)100の概略の断面図である。OLED100は、基板110、陽極120、正孔注入層(HIL)130、正孔輸送層(HTL)140、発光層(EML)150、電子輸送層(ETL)160を含む。電子輸送層(ETL)160は、EML150上に直接形成される。電子輸送層(ETL)160上には、電子注入層(EIL)180が配置されている。陰極190は、電子注入層(EIL)180上に直接配置される。

【0088】

単一の電子輸送層160の代わりに、任意選択で電子輸送層積層体(ETL)を使用してもよい。

30

【0089】

図3は、本発明の別の例示的な実施形態に係るOLED100の概略の断面図である。図3は、図3のOLED100が電子阻止層(EBL)145および正孔阻止層(HBL)155を含む点で、図2と異なる。

【0090】

図3を参照すると、OLED100は、基板110、陽極120、正孔注入層(HIL)130、正孔輸送層(HTL)140、電子阻止層(EBL)145、発光層(EML)150、正孔阻止層(HBL)155、電子輸送層(ETL)160、電子注入層(EIL)180および陰電極190を含む。

【0091】

図4は、本発明の別の例示的な実施形態に係るタンデムOLED200の概略の断面図である。図4は、図3のOLED100が電荷発生層および第2の発光層をさらに含む点で図3と異なる。

40

【0092】

図4を参照すると、OLED200は、基板110、陽極120、第1の正孔注入層(HIL)130、第1の正孔輸送層(HTL)140、第1の電子阻止層(EBL)145、第1の発光層(EML)150、第1の正孔阻止層(HBL)155、第1の電子輸送層(ETL)160、n型電荷発生層(n型CGL)185、正孔発生層(p型電荷発生層;p型CGL)135、第2の正孔輸送層(HTL)141、第2の電子阻止層(EBL)146、第2の発光層(EML)151、第2の正孔阻止層(EBL)156、第

50

2の電子輸送層(ETL)161、第2の電子注入層(EIL)181および陰極190を含む。

【0093】

図2、図3および図4には示されていないが、OLED100、200を封止するために、陰電極190上に封止層をさらに形成することができる。また、他にも種々の変形が可能である。

【0094】

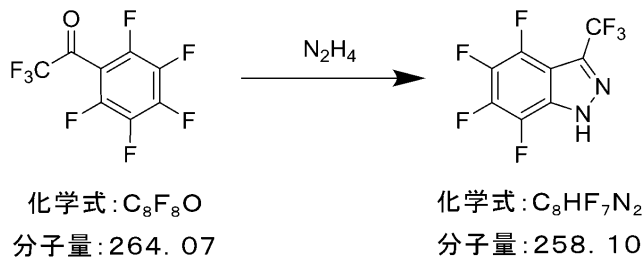
〔合成実施例〕

<トリス(4,5,6,7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム(PB-1)>

[工程1:4,5,6,7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾール]

【0095】

【化5】



【0096】

11.09g(45.1mmol)のパーフルオロアセトフェノン(100mLのトルエンに溶解する。溶液を氷浴で冷却し、2.3mL(2.37g、47.3mmol、1.05当量)のヒドラジン-水和物を滴下して添加する。混合物を3日間、加熱還流する。室温まで冷却した後、前記混合物を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mLで2回、および水100mLで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去する。黄色の油状残渣を約140の温度および約12Paの圧力でバルブトゥバルブ(bulb to bulb)蒸留する。粗生成物を熱ヘキサンに溶解し、溶液を-18で保存する。沈殿固体を濾別し、懸濁液を10mLのヘキサンで2回洗浄する。5.0g(43%)の生成物をわずかに黄色の固体として得た。

GCMS: 予想されるM/z(質量/電荷)比258を確認した。

【0097】

[工程2:トリス(4,5,6,7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム]

【0098】

10

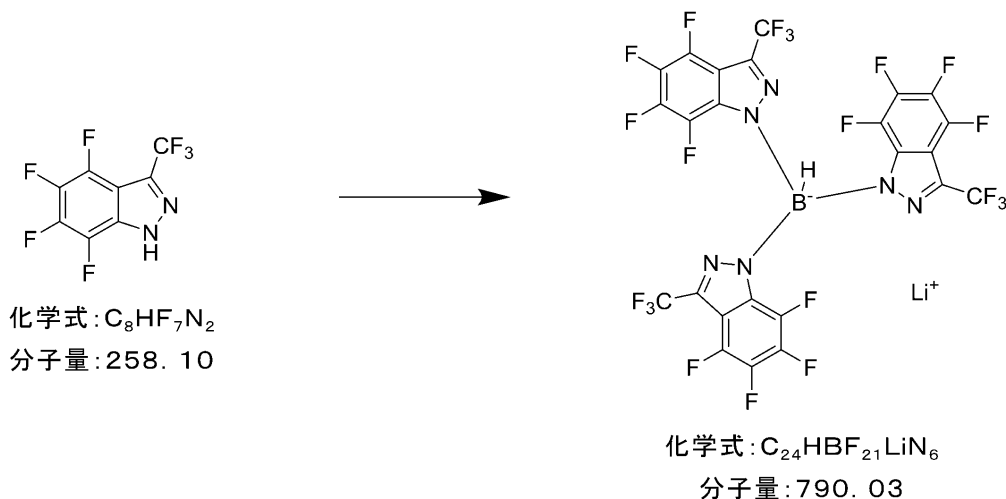
20

30

40

50

## 【化6】



10

## 【0099】

Ar 向流下で、5.1 g (19.8 mmol) の 4, 5, 6, 7 - テトラフルオロ - 3 - (トリフルオロメチル) - 1H - インダゾールを、焼き出した(out-baked) シュレンクフラスコに添加し、3 mL のトルエンで処理する。新たに粉碎した水素化ホウ素リチウムを出発材料に添加する。混合物を、水素形成が停止するまで(約4時間)、100 に加熱する。わずかに冷却した後、15 mL のヘキサンを添加し、混合物を10分間、加熱還流し、室温に冷却する。沈殿固体を濾別し、10 mL の熱ヘキサンで洗浄し、高真空中で乾燥させる。2.55 g (49%) の生成物を黄色がかった白色の固体として得た。

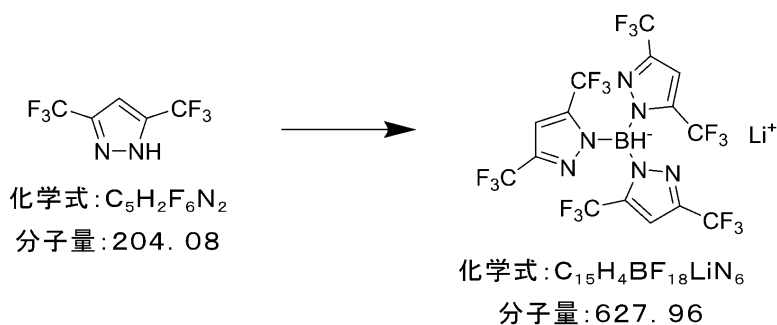
20

## 【0100】

< トリス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル) - 1H - ピラゾール - 1 - イル) ヒドロホウ酸リチウム (PB - 2) >

## 【0101】

## 【化7】



30

## 【0102】

焼き出したシュレンクフラスコ中、2.0 g (9.8 mmol、5当量) の 3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ピラゾールを 5 mL の乾燥トルエンに溶解する。Ar 向流下で、43 mg (1.96 mmol、1当量) の新たに粉碎した水素化ホウ素リチウムを添加し、混合物を3日間、加熱還流する。溶媒および過剰の出発材料を減圧下での蒸留によって除去し、残渣を n - クロロヘキサンから結晶化させる。0.25 g (20%) の生成物

50

を白色固体として得た。

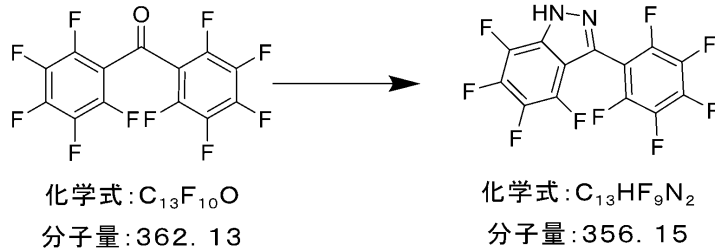
【0103】

<トリス(4,5,6,7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム(PB-3)>

[工程1:4,5,6,7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-インダゾール]

【0104】

【化8】



10

【0105】

20.0 g (54.8 mmol) のパーフルオロベンゾフェノン を 200 mL のトルエンに溶解する。4.0 mL (4.11 g、82.1 mmol、約 1.5 当量) のヒドラジン水和物を、氷冷した溶液に滴下して添加する。40 g の硫酸ナトリウムを添加し、混合物を 2 日間、加熱還流する。冷却後、10 mL のアセトン を反応混合物に添加し、得られた懸濁液を室温で 1 時間攪拌する。固体を濾別し、4 × 50 mL のトルエンで十分に洗浄し、有機画分を合わせ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回洗浄する。溶媒を減圧下で除去し、残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製した。7.92 g (41%) の生成物を淡黄色固体として得た。

20

GC-MS: 予想される M/z (質量/電荷) 比 356 を確認した。

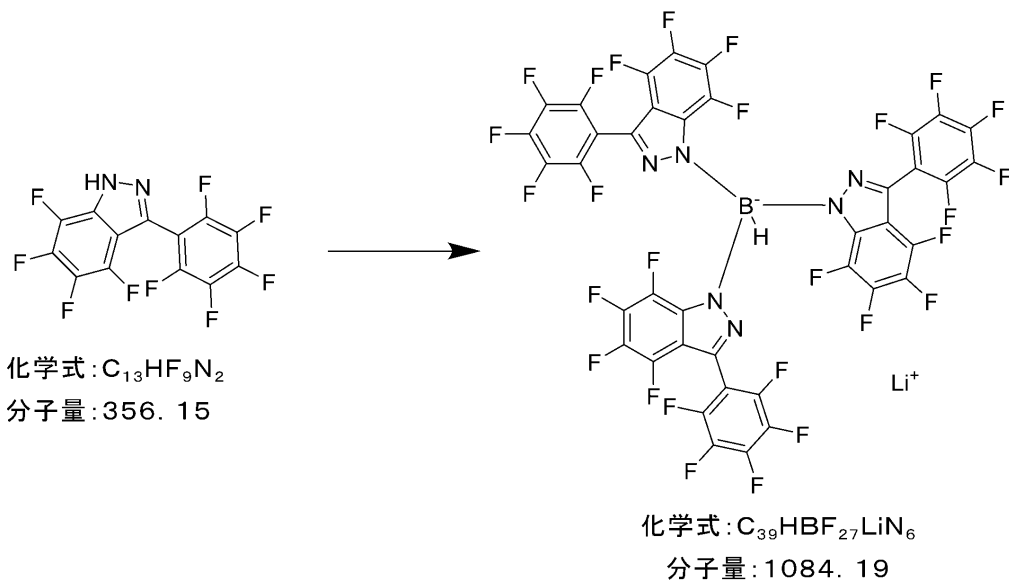
【0106】

[工程2:トリス(4,5,6,7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム]

30

【0107】

【化9】



40

50

## 【 0 1 0 8 】

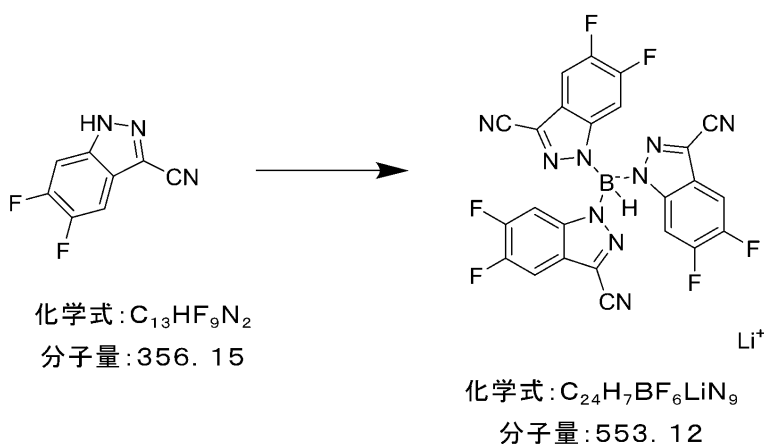
新たに粉碎した水素化ホウ素リチウム ( 1 5 m g 、 0 . 7 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を焼き出した圧力管に入れ、A r 向流下で、0 . 5 g ( 2 . 7 9 m m o l 、 4 . 0 当量 ) の 5 , 6 - ジフルオロ - 1 H - インダゾール - 3 - カルボニトリルを添加し、1 m L のトルエンで洗浄する。圧力管を閉じ、約 1 6 0 の温度に約 2 1 時間加熱する。室温に冷却した後、超音波浴中で約 3 0 分間、混合物を 5 m L のヘキサンで処理する。沈殿固体を濾別し、ヘキサン ( 合計 2 0 m L ) で洗浄する。乾燥後、0 . 4 8 g の黄色がかった固体を得た。

## 【 0 1 0 9 】

< トリス ( 3 - シアノ - 5 , 6 - ジフルオロ - 1 H - インダゾール - 1 - イル ) ヒドロホウ酸リチウム ( P B - 4 ) >

## 【 0 1 1 0 】

## 【 化 1 0 】



## 【 0 1 1 1 】

新たに粉碎した水素化ホウ素リチウム ( 1 5 m g 、 0 . 7 m m o l 、 1 . 0 当量 ) を焼き出した圧力管に入れ、A r 向流下で、0 . 5 g ( 2 . 7 9 m m o l 、 4 . 0 当量 ) の 5 , 6 - ジフルオロ - 1 H - インダゾール - 3 - カルボニトリルを添加し、1 m L のトルエンで洗浄する。圧力管を閉じ、約 1 6 0 の温度に約 2 1 時間加熱する。室温に冷却した後、超音波浴中で約 3 0 分間、混合物を 5 m L のヘキサンで処理する。沈殿固体を濾別し、ヘキサン ( 合計 2 0 m L ) で洗浄する。乾燥後、0 . 4 8 g の黄色がかった固体を得た。

## 【 0 1 1 2 】

< トリス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) - 1 H - ピラゾール - 1 - イル ) ヒドロホウ酸亜鉛 ( I I ) ( P B - 5 ) >

## 【 0 1 1 3 】

10

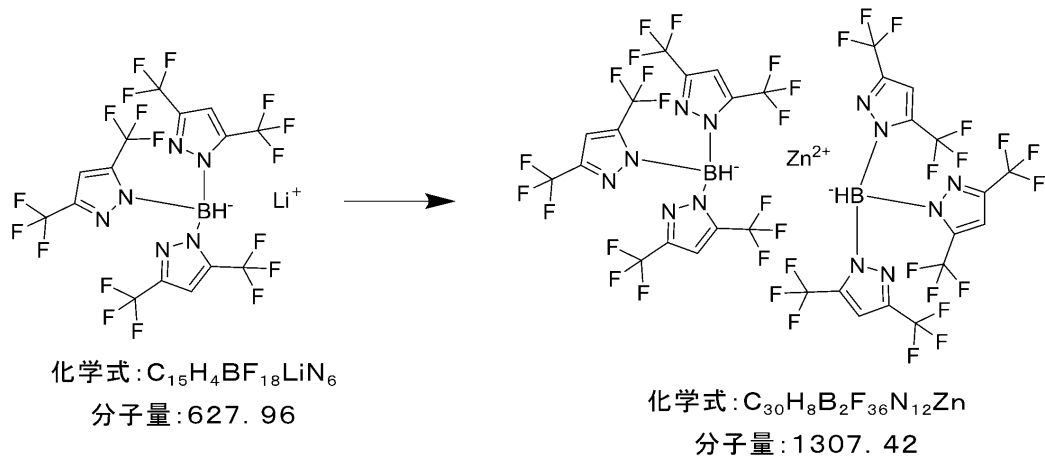
20

30

40

50

## 【化 1 1】



10

## 【0 1 1 4】

0.57 g (0.91 mmol) のトリス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウムを6 mL のN,N-ジメチルホルムアミドに溶解する。水1 mL 中に二塩化亜鉛62 mg を含む水溶液を滴下して添加する。20 mL の水をさらに添加し、混合物を超音波浴中で2時間処理する。沈殿物を濾別し、高真空中で乾燥させる。0.485 g (82%) の生成物を、白色固体として得た。

20

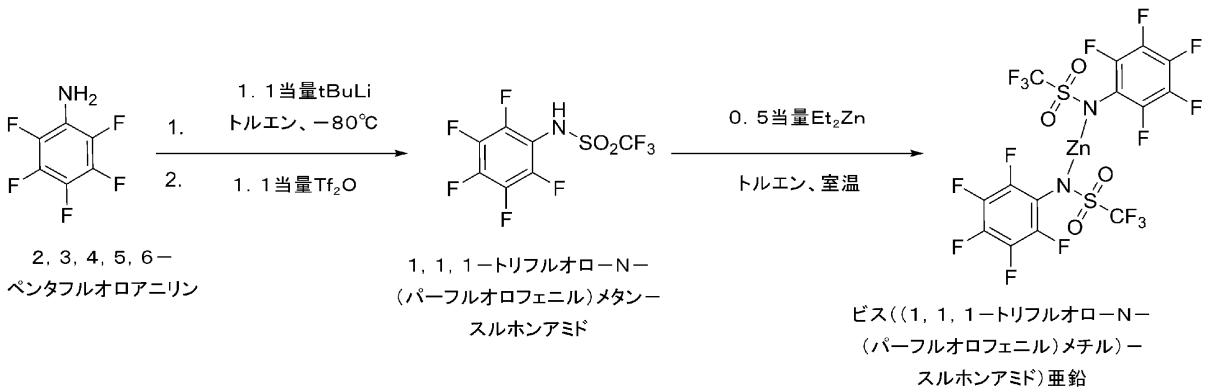
## 【0 1 1 5】

< 例示的な化合物 E 3 >

前駆体化合物 E 2 をスキーム 1 に従って製造した。

## 【0 1 1 6】

## 【化 1 2】



30

スキーム1: ビス((1,1,1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メチル)-スルホンアミド)亜鉛

40

## 【0 1 1 7】

[ 工程 1 : 1,1,1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メタンスルホンアミドの合成 ]

250 mL のシュレンクフラスコを真空中で加熱し、冷却後、窒素でパージする。パーフルオロアニリンを100 mL のトルエンに溶解し、溶液を $-80^{\circ}C$ まで冷却する。ヘキサン中で1.7 M のt-ブチルリチウム溶液を、シリンジを介して、10分間かけて滴下して添加する。反応溶液は透明から濁った状態に変化し、前記反応溶液を $-80^{\circ}C$ で1時間攪拌する。その後、溶液を $-60^{\circ}C$ に温め、1.1当量のトリフルオロメタンスルホン

50

酸無水物を前記溶液に滴下して添加する。次いで、冷却浴を除去し、反応混合物を周囲温度までゆっくりと温め、一晩攪拌すると、色が明るい橙色に変化する。さらに、白色固体が形成される。沈殿した副生成物であるトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを、焼結ガラスフィルター上での吸引濾過によって濾別し、 $2 \times 30 \text{ mL}$ のトルエンおよび $30 \text{ mL}$ のn-ヘキサンで洗浄する。橙色の濾液を蒸発させ、高真空中で乾燥させて、結晶を形成する。粗生成物をバルブトゥバルブ蒸留( $135$ 、 $1.2 \times 10^{-1} \text{ mbar}$ )によって精製し、結晶性の無色固体(主画分)を得た。

$^1\text{H NMR}$  [ $d^6$ -DMSO, ppm] :  $13.09$  (s, 1H, N-H)。

【0118】

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR [ $d^6$ -DMSO, ppm] :  $116.75$  (m, Ci-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $120.74$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 325 \text{ Hz}$ , CF<sub>3</sub>)、 $136.39$ 、 $138.35$  (2m,  $^2J_{\text{CF}} = 247 \text{ Hz}$ , m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $137.08$ 、 $139.06$  (2m,  $^2J_{\text{CF}} = 247 \text{ Hz}$ , p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $142.98$ 、 $144.93$  (2m,  $^2J_{\text{CF}} = 247$ 、Hz o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)。

10

【0119】

$^{19}\text{F NMR}$  [ $d^6$ -DMSO, ppm] :  $-77.45$  (m, CF<sub>3</sub>)、 $-148.12$  (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $-160.79$  (m, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $-164.51$  (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)。 [ESI-MS: M/z - neg = 314 (M-H)。]

ESI-MS: m/z - neg = 314 (M-H)。

EI-MS: m/z = 315 (M)、182 (M-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、69 (CF<sub>3</sub>)。

20

【0120】

[工程2:ビス((1,1,1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メチル)-スルホンアミド)亜鉛の合成]

$100 \text{ mL}$ のシュレンクフラスコを真空中で加熱し、冷却後、窒素でパージする。1,1,1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メタンスルホンアミドを $10 \text{ mL}$ のトルエンに溶解し、周囲温度で、ヘキサン中で0.5当量のジエチル亜鉛を、シリンジを介して溶液に滴下して添加する。添加中、フラスコ中に霧が形成され、反応溶液はゼリー状になり、濁った状態になる。水溶液をこの温度でさらに30分間攪拌する。その後、 $30 \text{ mL}$ のn-ヘキサンを添加し、白色沈殿を形成する。次いでこれを不活性雰囲気下で焼結ガラスフィルター(細孔4)上で濾過する。濾過ケーキを $15 \text{ mL}$ のn-ヘキサンで2回洗浄し、高真空中、 $100$ で2時間乾燥させた。

30

【0121】

収量:  $660 \text{ mg}$  (0.95 mmol、1,1,1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メタンスルホンアミドに対して60%)を、白色固体として得た。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR [ $d^6$ -DMSO, ppm] :  $121.68$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 328 \text{ Hz}$ , CF<sub>3</sub>)、 $123.56$  (m, Ci-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $133.98$ 、 $135.91$  (2m,  $^2J_{\text{CF}} = 243 \text{ Hz}$ , p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $136.15$ 、 $138.13$  (2m,  $^2J_{\text{CF}} = 249 \text{ Hz}$ , m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $142.33$ 、 $144.24$  (2m,  $^2J_{\text{CF}} = 240$ 、Hz o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)。

$^{19}\text{F NMR}$  [ $d^6$ -DMSO, ppm] :  $-77.52$  (m, CF<sub>3</sub>)、 $-150.43$  (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $-166.77$  (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)、 $-168.23$  (m, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)

40

ESI-MS: m/z - neg = 314 (M-Zn-L)。

EI-MS: m/z = 692 (M)、559 (M-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、315 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、182 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH)、69 (CF<sub>3</sub>)。

【0122】

[例示的な化合物E3]

$9.1 \text{ g}$ のE2を $240$  および $10^{-3} \text{ Pa}$ の圧力で昇華させる。

収量  $5.9 \text{ g}$  (65%)。

【0123】

50

昇華した材料は無色の結晶を形成する。適切な形および大きさ ( $0.094 \times 0.052 \times 0.043 \text{ mm}^3$ ) の1つの結晶を、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリー中に封入し、モリブデン陰極 ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) を備えた光源からの単色X線放射を用いて  $\text{Kappa Apex II}$  回折計 (Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany) で分析した。シータ範囲  $1.881 \sim 28.306^\circ$  内で、全37362回の反射を収集した。

【0124】

前記化合物の構造は、直接法 (Shelxs-97, Sheldrick, 2008) によって分解され、完全行列最小二乗法 (SHELXL-2014/7, Olex2 (Dolomanov, 2017)) によって精密化された。

【0125】

10

20

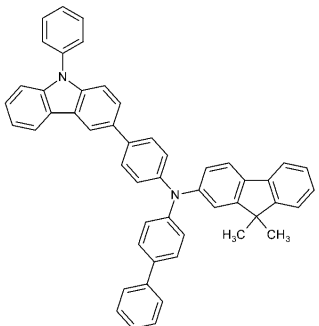
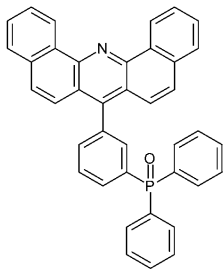
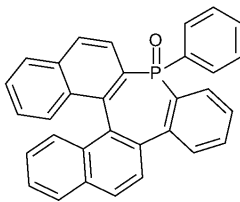
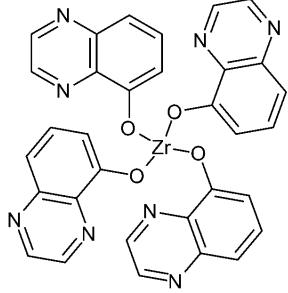
30

40

50

【表 1】

表 1 装置例のための補助材料

化合物	構造
F 1 (CAS 1242056-42-3)	
F 2 (CAS 1440545-225-1)	
F 3 (CAS 597578-38-6)	
F 4 (CAS 1207671-22-4)	

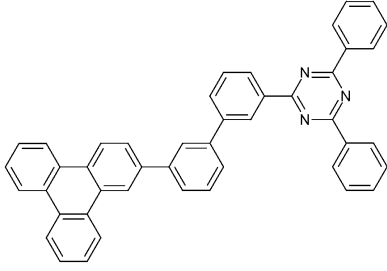
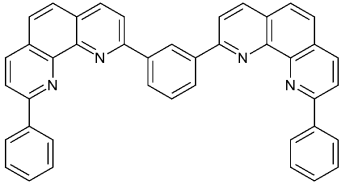
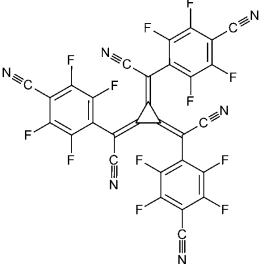
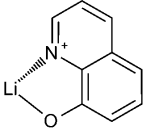
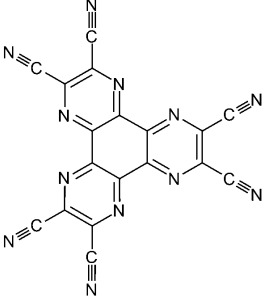
10

20

30

40

50

化合物	構造
F 5 CAS 1638271-85-8	
F 6 CAS 721969-94-4	
PD 2 2, 2', 2'' - (シクロプロパン-1, 2, 3-トリイリデン) - トリス [2- (4-シアノパーフルオロフェニル) - アセトニトリル] (CAS 1224447-88-4)	
LiQ 8-ヒドロキシキノラートリチウム (CAS 850918-68-2)	
CN-HAT (CAS 105598-27-4)	

10

20

30

40

## 【0126】

ABH-113は発光宿主であり、NUBD-370およびDB-200は青色蛍光発光ドーパントであり、全て韓国のSFCから商業的に入手可能である。

## 【0127】

真空蒸着プロセスに使用する前に、補助材料ならびに試験化合物を、分取真空昇華によって精製した。

## 【0128】

<装置例1> (純粋な正孔生成副層中に濃縮されたp-ドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む底面発光白色OLED画素)

50

厚さ90nmのITO陽極を備えたガラス基板上に、8重量%のPD-2でドーブされたF1から作製される10nmの正孔注入層と、純粋なF1からなる厚さ140nmの非ドーブ正孔輸送層と、3重量%のBD200でドーブされたABH113（両方とも韓国、SFC社によって提供される）から形成される厚さ20nmの第1の発光層と、純粋なF2から作製される厚さ25nmの第1の電子輸送層と、5重量%のYbでドーブされたF3から作製される厚さ10nmの電荷発生層の電子発生部（n-CGL）と、F4から作製される厚さ2nmの中間層と、PB-1から作製される厚さ30nmの電荷発生層の正孔発生部（p-CGL）と、純粋なF1から作製される厚さ10nmの第2の正孔輸送層と、第1の発光層と同じ厚さおよび組成の20nmの第2の発光層と、純粋なF2から作製される厚さ25nmの第1の電子輸送層と、5重量%のYbでドーブされたF3から作製される厚さ10nmの電子注入層（EIL）と、100nmのAl陰極と、を順に堆積させた。

10

【0129】

全ての層を、真空熱蒸着（VTE）によって堆積させた。

【0130】

電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における、デバイスの動作電圧8Vおよび観測されたルミナンスは、PB-1の代わりに市販の最新技術のp-ドーパントを含む同じデバイスに十分に匹敵した。この予備実験では、効率評価に必要な正確な検定は省略した。

【0131】

<装置例2>（純粋な正孔注入副層に濃縮されたp-ドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む底面発光青色OLED画素）

20

次に、装置例1と同じITO陽極を備えたガラス基板上に、以下の層をVTEによって順に堆積させた：化合物PB-1から作製される10nmの正孔注入層；純粋なF1から作製される厚さ120nmのHTL；3重量%のNUBD370でドーブされたABH113（両方とも韓国、SFC社によって供給される）から作製される20nmのEML；50重量%のLiQでドーブされたF2から作製される36nmのEIL/ETL；100nmのAl陰極。

【0132】

比較デバイスは、PB-1の代わりに化合物CN-HAT（CAS 105598-27-4）から作製されるHILを含んでいた。

30

【0133】

本発明のデバイスは、電圧5.2Vにおいて、電流密度15mA/cm<sup>2</sup>およびEQE 5.4%を達成した。一方で、比較デバイスは、5.4Vにおいて、EQE 4.9%で作動した。

【0134】

<装置例3>（金属錯体または金属塩で均一にドーブされた正孔輸送マトリックスからなる正孔注入副層を含む底面発光青色OLED画素）

次に、装置例2と同じITO陽極を備えたガラス基板上に、以下の層をVTEによって順に堆積させた：8重量%のPB-1でドーブされたマトリックス化合物F2から作製される10nmの正孔注入層；純粋なF1から作製される厚さ120nmのHTL；3重量%のNUBD370でドーブされたABH113から作製される20nmのEML（両方とも韓国、SFC社によって供給される）；50重量%のLiQでドーブされたF2から作製される36nmのEIL/ETL；100nmのAl陰極。

40

【0135】

本発明のデバイスは、電圧5.6Vにおいて、電流密度15mA/cm<sup>2</sup>およびEQE 5.6%を達成した。LT97（電流密度15mA/cm<sup>2</sup>において、照度が最初の値の97%に低下するのに要する動作時間）は、135時間であった。

【0136】

<装置例4>（金属錯体または金属塩で均一にドーブされた正孔輸送マトリックスからなる正孔発生副層を含む白色ディスプレイ画素）

50

装置例 1 と同様に製造したデバイスにおいて、純粋な P B - 1 層を、35 重量%の P B - 1 でドーパされた F 2 からなる同じ厚さの層に置き換えた。

【0137】

<装置例 5> (純正孔注入副層に濃縮された p - ドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む青色ディスプレイ画素)

表 2 a は、モデル装置を概略的に示す。

【0138】

【表 2】

表 2 a

材料	c [wt %]	d [nm]
I T O	100	90
p - ドーパント	100	3*
F 1	100	120
A B H 1 1 3 : N U B D 3 7 0	97 : 3	20
F 2 : L i Q	50 : 50	36
A l	100	100

10

\* E 3 は、薄さ 1 nm の層としても試験されている。

【0139】

参考としての L i T F S I および 1 つの例示的な p - ドーパントについての結果を表 2 b に示す。

【0140】

【表 3】

表 2 b

* j = 15 mA / cm <sup>2</sup>	U*	E Q E *	C I E - y *	U (50 h) - U (1 h) **
** j = 30 mA / cm <sup>2</sup>	[V]	[%]		[V]
3 nm L i T F S I	5.28	6.6	0.090	0.275
3 nm E 3	5.38	5.7	0.094	0.246
1 nm E 3	5.11	5.4	0.096	0.040

20

30

40

【0141】

<装置例 6> (金属錯体または金属塩で均一にドーパされた正孔輸送マトリックスからなる正孔注入副層を含む青色ディスプレイ画素)

表 3 a は、モデルデバイスを概略的に示す。

【0142】

50

## 【表 4】

表 3 a

材料	c [w t %]	d [n m]
I T O	1 0 0	9 0
F 1 : p - ドーパント	9 2 : 8 (m o l % #)	1 0
F 1	1 0 0	1 2 0
A B H 1 1 3 : N U B D 3 7 0	3	2 0
F 2 : L i Q	5 0	3 6
A l	1 0 0	1 0 0

# : 金属原子のモル量に基づく。

10

## 【0143】

参考としての L i T F S I および 1 つの例示的な p - ドーパントについての結果を表 3 b に示す。

20

## 【0144】

## 【表 5】

表 3 b

* j = 15 m A / c m <sup>2</sup>	U *	E Q E *	C I E - y *	U ( 5 0 h ) - U ( 1 h ) **
** j = 3 0 m A / c m <sup>2</sup>	[ V ]	[ % ]		[ V ]
L i T F S I	8 . 0 6	7 . 1	0 . 0 9 5	0 . 6 3 9
E 3	5 . 1 5	5 . 7	0 . 0 9 4	- 0 . 0 1 5

30

## 【0145】

< 装置例 7 > ( 純粋な正孔生成副層中に濃縮された p - ドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む青色ディスプレイ画素 )

表 4 a は、モデルデバイスを概略的に示す。

## 【0146】

40

50

## 【表 6】

表 4 a

材料	c [wt %]	d [nm]
I T O	1 0 0	9 0
F 1 : P D - 2	9 2 : 8	1 0
F 1	1 0 0	1 4 5
A B H 1 1 3 : B D 2 0 0	9 7 : 3	2 0
F 5	1 0 0	2 5
F 6 : L i	9 9 : 1	1 0
Z n P c	1 0 0	2
p - ドーパント	1 0 0	1
F 1	1 0 0	3 0
A B H 1 1 3 : B D 2 0 0	9 7 : 3	2 0
F 5	1 0 0	2 6
F 6 : L i	9 9 : 1	1 0
A l	1 0 0	1 0 0

10

20

## 【0147】

参考としての L i T F S I および 1 つの例示的な p - ドーパントについての結果を表 4 b に示す。

30

## 【0148】

## 【表 7】

表 4 b

* j = 1 0 m A / c m <sup>2</sup>	U *	E Q E *	C I E - y *
** j = 3 0 m A / c m <sup>2</sup>	[V]	[%]	
1 n m L i T F S I	1 0 . 6 5	6 . 3	0 . 0 6 6
1 n m E 3	7 . 5 2	1 3 . 5	0 . 0 8 3

40

## 【0149】

< 装置例 8 > ( 金属錯体または金属塩で均一にドーパされた正孔輸送マトリックスからなる正孔発生副層を含む青色ディスプレイ画素 )

表 5 a は、モデルデバイスを概略的に示す。

## 【0150】

50

【表 8】

表 5 a

材料	c [w t %]	d [n m]
I T O	1 0 0	9 0
F 1 : P D - 2	9 2 : 8	1 0
F 1	1 0 0	1 4 5
A B H 1 1 3 : B D 2 0 0	9 7 : 3	2 0
F 5	1 0 0	2 5
F 6 : L i	9 9 : 1	1 0
Z n P c	1 0 0	2
F 1 : p - ドーパント	8 4 : 1 6 (m o l %) #	1 0
F 1	1 0 0	3 0
A B H 1 1 3 : B D 2 0 0	9 7 : 3	2 0
F 5	1 0 0	2 6
F 6 : L i	9 9 : 1	1 0
A l	1 0 0	1 0 0

# : 金属原子のモル量に基づく。

10

20

30

## 【0151】

参考としての L i T F S I および 1 つの例示的な p - ドーパントについての結果を表 5 b に示す。

## 【0152】

【表 9】

表 5 b

$j = 10 \text{ mA/cm}^2$	$U^*$	$E_{QE}^*$	$CIE - y^*$	$U(50 \text{ h}) - U(1 \text{ h})^{**}$
$j = 30 \text{ mA/cm}^2$	[V]	[%]		[V]
L i T F S I	8.98	13.4	0.082	
E 3	7.75	14.2	0.087	0.094

40

## 【0153】

前述の説明および従属請求項に開示される特徴は、別々に、およびその任意の組み合わせの両方で、独立請求項においてなされた開示の態様をその多様な形態で実現するための材料であり得る。

50

## 【 0 1 5 4 】

本明細書を通して使用される主要な記号および略語：

C V	サイクリックボルタンメトリー	
D S C	示差走査熱量測定	
E B L	電子阻止層	
E I L	電子注入層	
E M L	発光層	
e q .	当量	
E T L	電子輸送層	
E T M	電子輸送マトリックス	10
F c	フェロセン	
F c <sup>+</sup>	フェリセニウム	
H B L	正孔阻止層	
H I L	正孔注入層	
H O M O	最高被占軌道	
H P L C	高速液体クロマトグラフィー	
H T L	正孔輸送層	
p - H T L	p - ドープされた正孔輸送層	
H T M	正孔輸送マトリックス	
I T O	インジウムスズ酸化物	20
L U M O	最低空軌道	
m o l %	モルパーセント	
N M R	核磁気共鳴	
O L E D	有機発光ダイオード	
O P V	有機光起電力	
Q E	量子効率	
R <sub>f</sub>	T L C 遅延因子	
R G B	赤 - 緑 - 青	
T C O	透明導電性酸化物	
T F T	薄膜トランジスタ	30
T <sub>g</sub>	ガラス遷移温度	
T L C	薄層クロマトグラフィー	
w t %	重量パーセント	

40

50

【図面】

【図 1】

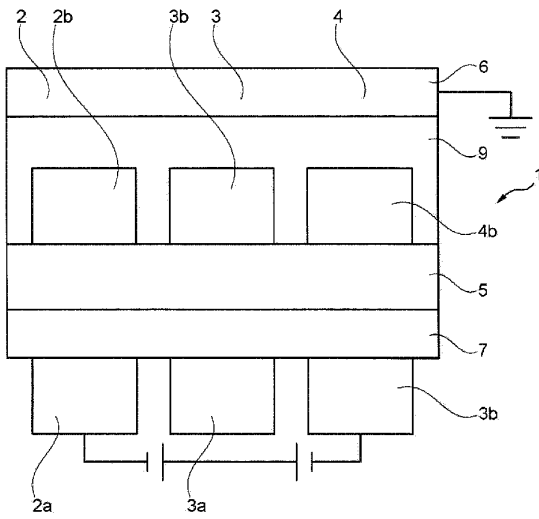


Fig. 1

【図 2】

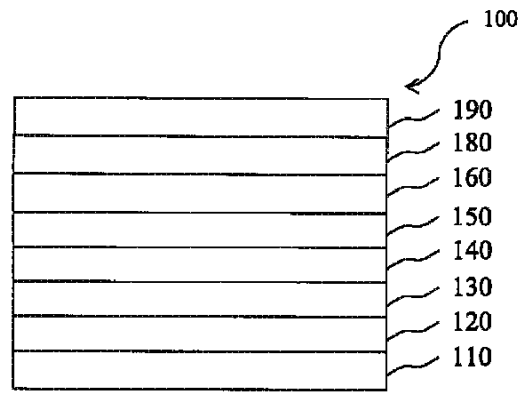


Fig.2

【図 3】

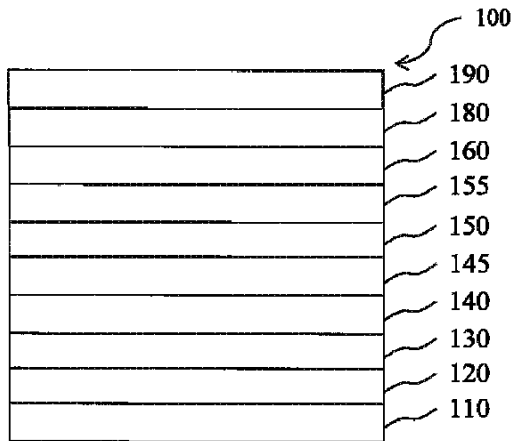


Fig.3

【図 4】

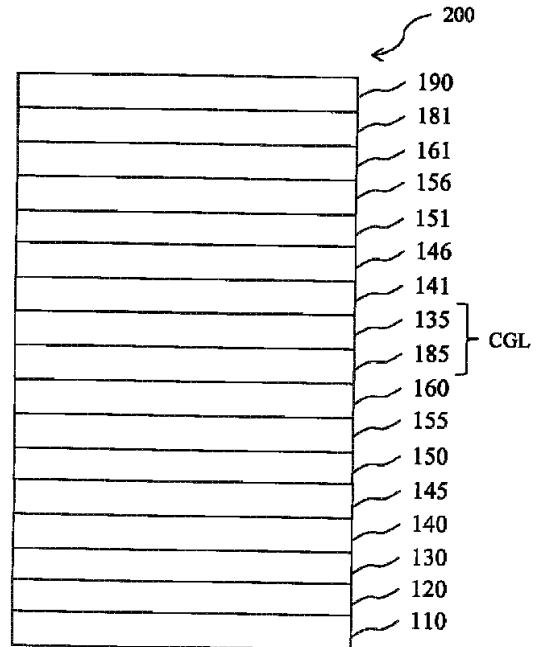


Fig.4

10

20

30

40

50

【 図 5 】

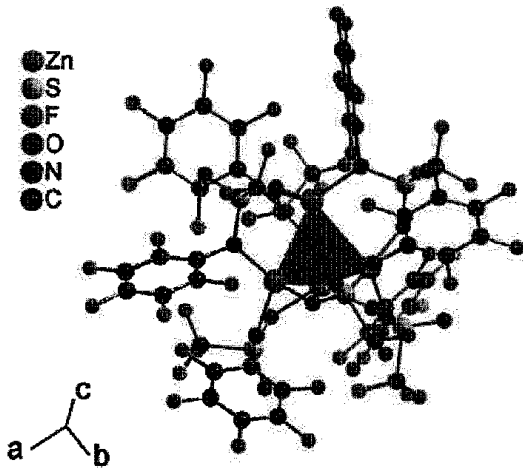


Fig.5

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

		F I	
H 1 0 K	10/40 (2023.01)	H 1 0 K	10/40
H 1 0 K	30/50 (2023.01)	H 1 0 K	30/50

## (33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

## (31)優先権主張番号 17156906.4

## (32)優先日 平成29年2月20日(2017.2.20)

## (33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレスデン, エリーザベト - ベル - シュトラーセ 9, ツェーノ  
ー ノヴァレッド ゲーエムベーハー

## (72)発明者 ロゼノ, トーマス

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレスデン, エリーザベト - ベル - シュトラーセ 9, ツェーノ  
ー ノヴァレッド ゲーエムベーハー

## (72)発明者 フルノ, マウロ

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 9 ドレスデン, エリーザベト - ベル - シュトラーセ 9, ツェーノ  
ー ノヴァレッド ゲーエムベーハー

審査官 越河 勉

## (56)参考文献

特開 2 0 1 1 - 2 2 8 7 2 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 2 - 0 7 2 1 1 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 0 1 0 6 9 1 ( J P , A )

特表 2 0 1 3 - 5 2 7 5 9 9 ( J P , A )

特開平 0 4 - 3 2 0 4 8 4 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 0 8 7 2 7 6 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 0 9 3 1 9 6 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 3 7 6 7 6 ( J P , A )

特表 2 0 1 5 - 5 2 6 8 8 2 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 6 4 2 9 5 ( U S , A 1 )

Jiangbin Xia et. al., Influence of Doped Anions on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Hole Conduvtors for Iodine-Free solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, 米国, American Chemmical Society, 2008年01月03日, Vol.130, p. 1258-1263

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

H 1 0 K 5 0 / 1 5

H 1 0 K 5 0 / 1 0

H 0 5 B 3 3 / 1 0

H 1 0 K 1 0 / 4 0

H 1 0 K 8 5 / 0 0

H 1 0 K 3 0 / 5 0