

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7701372号
(P7701372)

(45)発行日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(24)登録日 令和7年6月23日(2025.6.23)

(51)国際特許分類		F I	
H 1 0 K	50/17 (2023.01)	H 1 0 K	50/17
H 1 0 K	50/816 (2023.01)	H 1 0 K	50/816
H 1 0 K	59/10 (2023.01)	H 1 0 K	59/10
H 1 0 K	85/60 (2023.01)	H 1 0 K	85/60
H 1 0 K	85/30 (2023.01)	H 1 0 K	85/30
請求項の数 27 (全83頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-556098(P2022-556098)	(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 ベトーベルシュトラ ーセ 9
(86)(22)出願日	令和3年3月19日(2021.3.19)	(74)代理人	110000338 弁理士法人 HARAKENZO WOR LD PATENT & TRADEMA RK
(65)公表番号	特表2023-520162(P2023-520162 A)	(72)発明者	バク, ムー ジン 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シュトラ ーセ 9, シー／オー ノヴァレッド ゲー エムベーハー
(43)公表日	令和5年5月16日(2023.5.16)	(72)発明者	ローゼノ, トーマス 最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/057069		
(87)国際公開番号	WO2021/186023		
(87)国際公開日	令和3年9月23日(2021.9.23)		
審査請求日	令和6年1月11日(2024.1.11)		
(31)優先権主張番号	20164640.3		
(32)優先日	令和2年3月20日(2020.3.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

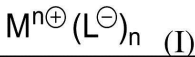
(54)【発明の名称】 基板と、陽極層と、陰極層と、少なくとも1つの第1の発光層と、金属錯体を含む正孔注
入層と、を含む有機電子デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、陽極層と、陰極層と、少なくとも1つの第1の発光層と、正孔注入層と、を含
む有機電子デバイスであって、
－前記正孔注入層は、イオン性液体、金属フタロシアニン、CuPc、HAT-CN、ピ
ラジノ〔2, 3-*f*〕〔1, 10〕フェナントロリン-2, 3-ジカルボニトリル、F₄
TCNQ、金属フッ化物、または金属酸化物を含まず、前記金属酸化物中の金属は、Re
および／またはMoから選択され、
－前記正孔注入層は、金属錯体を含み、
－前記金属錯体は、式(I)を有する：

【化1】



式中、

Mは、金属イオンであり、

nは、Mの原子価であり、

Lは、少なくとも4個の共有結合した原子を含むリガンドであり、少なくとも2個の原子
は炭素原子から選択され、

nは、1～4の整数であり、Mの電荷中性形態は、2.4未満のアレンの電気陰性度を有

し、かつ

—式（Ⅰ）の前記金属錯体は、 $\geq 287 \text{ g/mol}$ および $\leq 2000 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w を有し；

- 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、 $\geq 4 \text{ eV}$ 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、かつ
- 前記第２の陽極副層は、透明導電性酸化物を含み；
- 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、前記基板のより近くに配置され、かつ
- 前記第２の陽極副層は、前記正孔注入層のより近くに配置される、
有機電子デバイス。

10

【請求項２】

式（Ⅰ）の前記金属錯体の M は、金属イオンから選択され、 M に対応する金属は、２、４未満のアレンの電気陰性度を有する、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項３】

M が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、遷移金属、Ⅲ族の金属、またはⅤ族の金属から選択される、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項４】

M が、原子質量 $\geq 24 \text{ Da}$ の金属から選択される、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項５】

M が、原子質量 $\geq 24 \text{ Da}$ の金属から選択され、かつ、 M が、酸化数 ≥ 2 である、請求項１に記載の有機電子デバイス。

20

【請求項６】

前記有機電子デバイスの前記陽極層は、第３の陽極副層をさらに含む、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項７】

前記透明導電性酸化物は、インジウムスズ酸化物またはインジウム亜鉛酸化物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。

【請求項８】

前記第１の陽極副層の前記第１の金属は、 Ag 、 Mg 、 Al 、 Cr 、 Pt 、 Au 、 Pd 、 Ni 、 Nd 、 Ir 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。

30

【請求項９】

前記正孔注入層がマトリックス化合物をさらに含む、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項１０】

前記正孔注入層の前記マトリックス化合物は、有機化合物、共有結合した C 、 H 、 O 、 N 、 S から実質的になる有機化合物、共有結合した C 、 H 、 O 、 N 、 S から実質的になり、共有結合した B 、 P 、 As 、または Se をさらに含む有機化合物から選択される、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項１１】

前記正孔注入層の前記マトリックス化合物は、 $\geq 400 \text{ g/mol}$ および $\leq 2000 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w を有する、請求項１に記載の有機電子デバイス。

40

【請求項１２】

前記正孔注入層の前記マトリックス化合物の HOMO 準位は、同じ条件下で測定された、 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 、 $7'$ —テトラアミンの HOMO 準位よりも、真空準位からさらに離れている、請求項１に記載の有機電子デバイス。

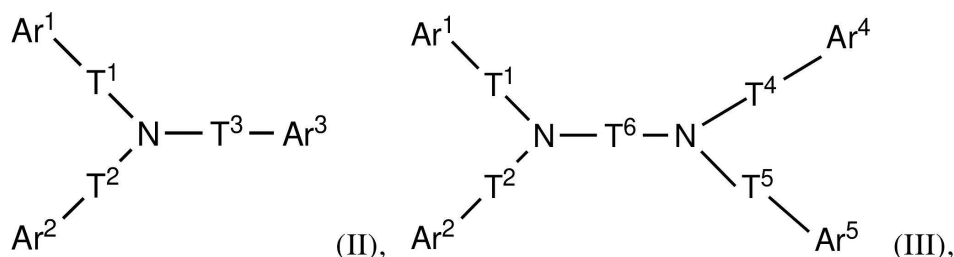
【請求項１３】

前記正孔注入層の前記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、ジアリールアミン化合物、トリアリールアミン化合物、式（Ⅱ）の化合物、または式

50

(I I I) の化合物を含む、請求項 9 に記載の有機電子デバイス：

【化 2】



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；

T⁶は、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であり；

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ヘテロアリール、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、置換された9-フルオレン、置換された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、置換された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]、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]、あるいは、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個の置換もしくは非置換の芳香環、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員環を含む縮合環系であって、当該環は、(i) 不飽和5～7員環のヘテロ環、(ii) 5～6員の芳香族ヘテロ環、(iii) 不飽和5～7員環の非ヘテロ環、(iv) 6員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系を含む、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系から選択され；

Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵の前記置換基は、H、D、F、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置換もしくは非置換の直鎖アルキル、1～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の分枝アルキル、3～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の環式アルキル、2～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル基もしくはアルキニル基、1～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40個の芳香族環原子を有する置換もしくは非置換の芳香族環系、および5～40個の芳香族環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環系、非置換のC₆～C₁₈アリール、非置換の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であって、当該環は、不飽和5～7員環のヘテロ環、5～6員の芳香族ヘテロ環、不飽和5～7員環の非ヘテロ環、および6員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系、を含む群から同じものが選択されるか、または異なったものが選択され、

R²は、H、D、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枝アルキル、3～6個の炭素原子を有する環式アルキル、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、C₆～C₁₈アリール、またはC₃～C₁₈ヘテロアリールから選択される。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

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；

T⁶は、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であり；

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ヘテロアリール、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、置換された9-フルオレン、置換された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エン、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、置換された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'-ススピロビ [フルオレン]、置換もしくは非置換のススピロ [フルオレン-9,9'-キサンテン]、あるいは、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個の置換もしくは非置換の芳香環、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員環を含む縮合環系であって、当該環は、(i) 不飽和5～7員環のヘテロ環、(ii) 5～6員の芳香族ヘテロ環、(iii) 不飽和5～7員環の非ヘテロ環、(iv) 6員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系を含む、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系から選択され；

Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵の前記置換基は、H、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枝アルキル、3～20個の炭素原子を有する環式アルキル、2～20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、1～20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であって、当該環は、不飽和5～7員環のヘテロ環、5～6員の芳香族ヘテロ環、不飽和5～7員環の非ヘテロ環、および6員の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される、縮合環系、を含む群から同じものが選択されるか、または異なったものが選択される、請求項13に記載の有機電子デバイス。

【請求項 15】

Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵は独立して、D1～D16から選択される、請求項13に記載の有機電子デバイス；

10

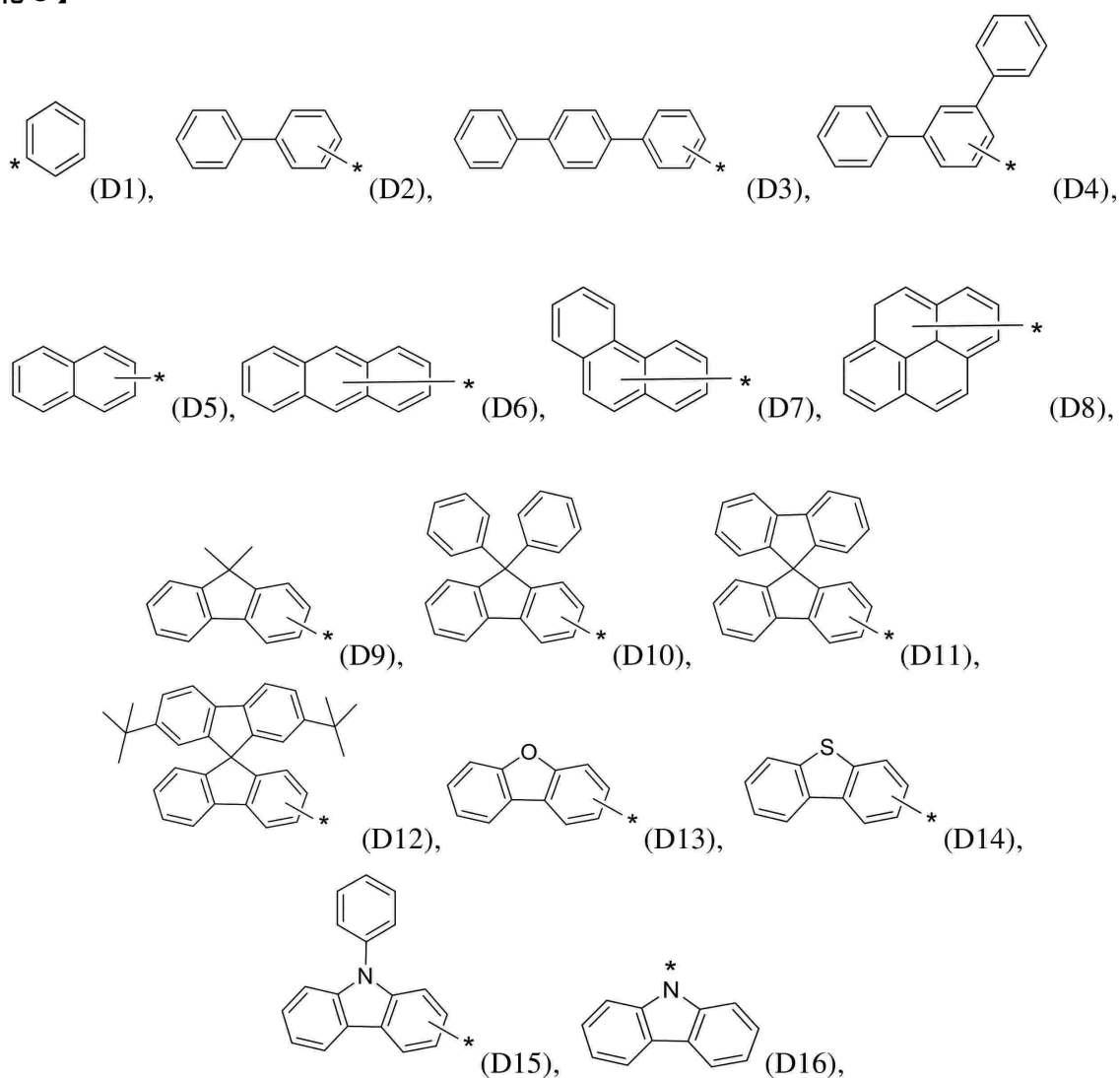
20

30

40

50

【化 3】



式中、アステリスク「*」は結合位置を示す。

【請求項 16】

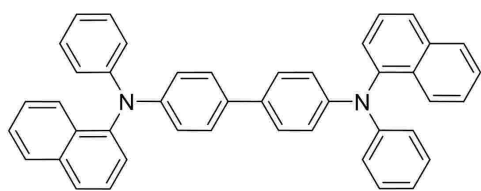
式 (I I) または式 (I I I) の前記マトリックス化合物が、F 1 ~ F 1 8 から選択される、請求項 1 3 に記載の有機電子デバイス。

30

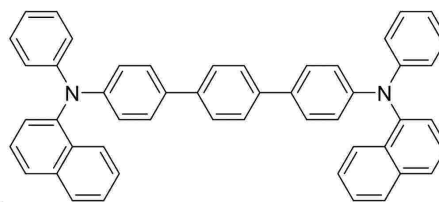
40

50

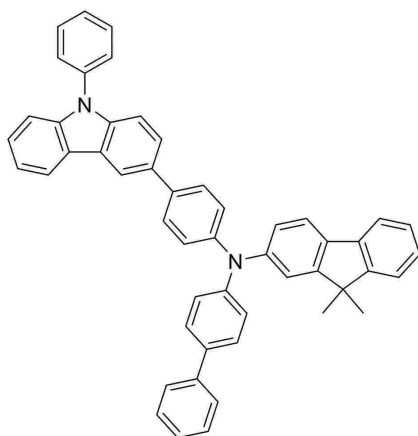
【化 4】



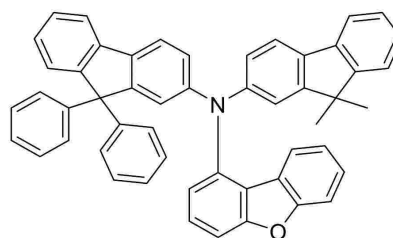
(F1),



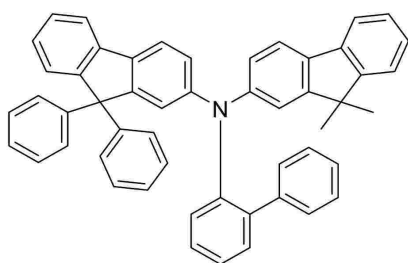
(F2),



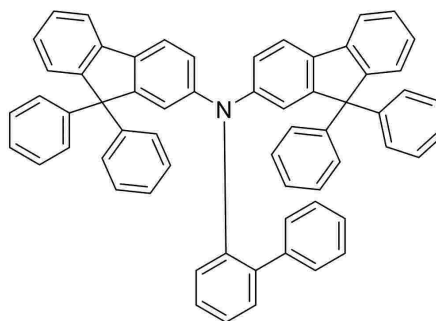
(F3),



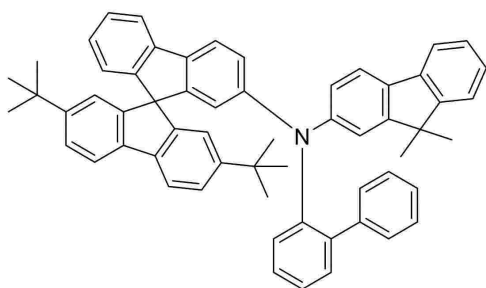
(F4),



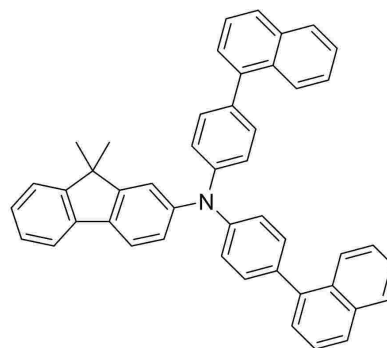
(F5),



(F6),



(F7),



(F8),

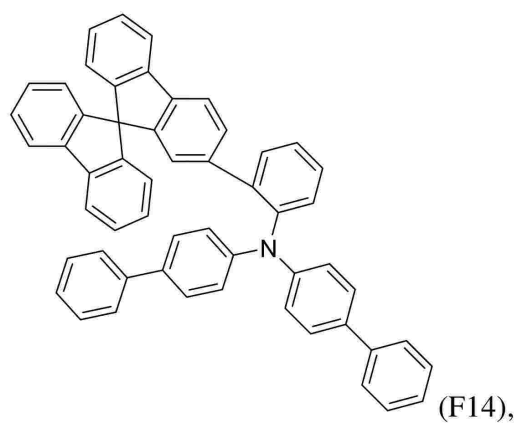
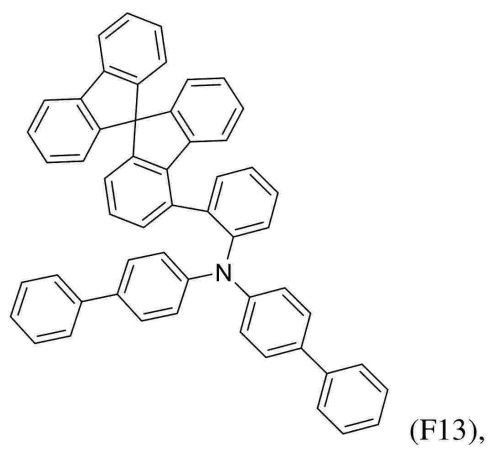
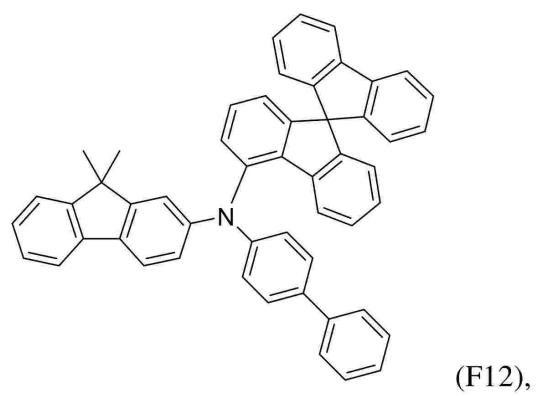
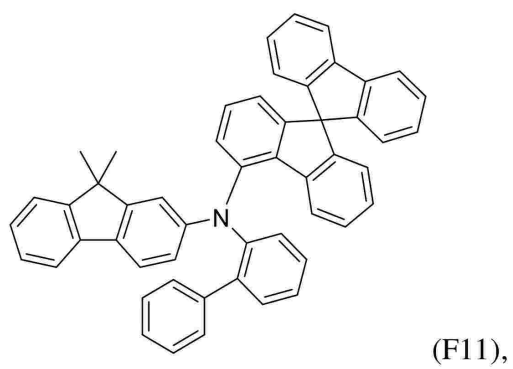
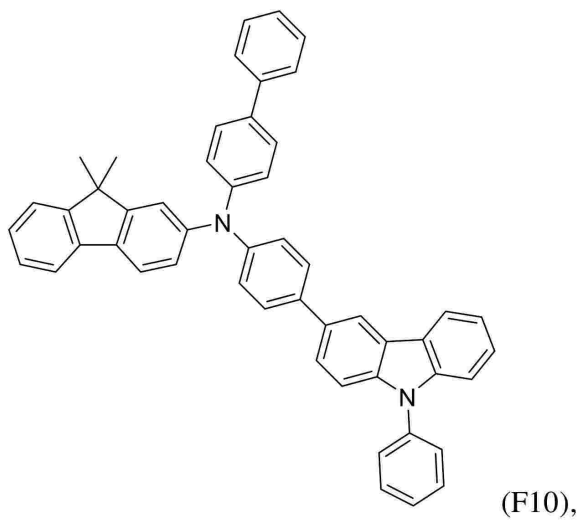
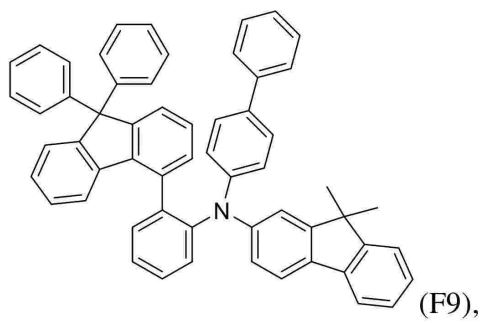
10

20

30

40

50



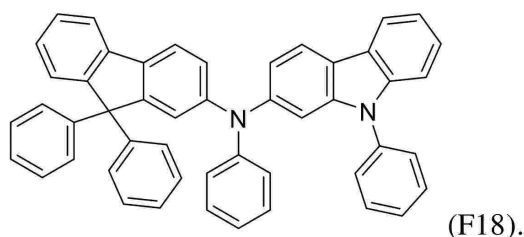
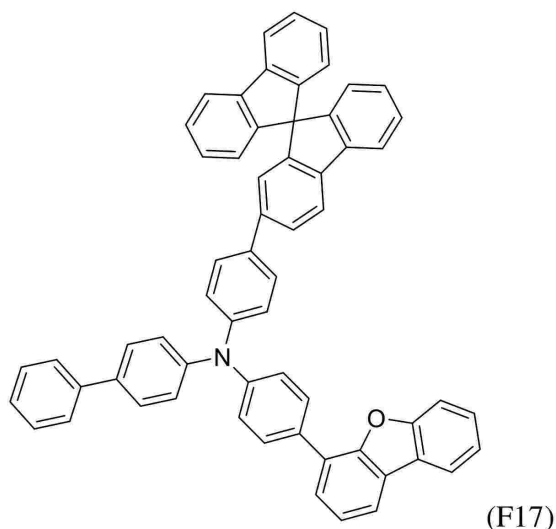
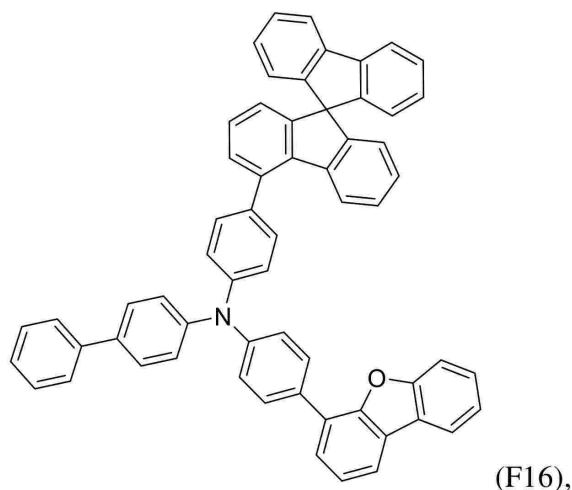
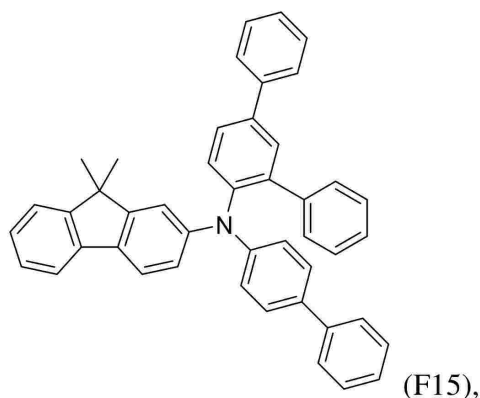
10

20

30

40

50



【請求項 17】

式 (I) の化合物中の前記リガンド L は、下記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：

— 少なくとも 3 個の炭素原子、少なくとも 4 個の炭素原子、少なくとも 2 個の酸素原子、1 個の酸素原子および 1 個の窒素原子、2 ～ 4 個の酸素原子、2 ～ 4 個の酸素原子および 0 ～ 2 個の窒素原子、ハロゲン、F、CN、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₆ アルキル、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₆ アルコキシから選択される少なくとも 1 個以上の基、ハロゲン、F、CN、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₆ アルキル、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₆ アルコキシから選択される 2 個以上の基、ハロゲン、F、CN、置換された C₁ ～ C₆ アルキル、置換された C₁ ～ C₆ アルコキシから選択される少なくとも 1 個以上の基、ハロゲン、F、CN、全フッ素化 C₁ ～ C₆ アルキル、全フッ素化 C₁ ～ C₆ アルコキシから選択される 2 個以上の基、置換もしくは非置換の C₁ ～ C₆ アルキル、置換もしくは非置換の C₆ ～ C₁₂ アリール、置換もしくは非置換の C₃ ～ C₁₂ ヘテロアリールから選択される 1 個以上の基、

ここで、L の置換基は、D、C₆ アリール、C₃ ～ C₉ ヘテロアリール、C₁ ～ C₆ アルキル、C₁ ～ C₆ アルコキシ、C₃ ～ C₆ 分枝アルキル、C₃ ～ C₆ 環式アルキル、C₃ ～ C₆ 分枝アルコキシ、C₃ ～ C₆ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 C₁ ～ C₁₆ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 C₁ ～ C₁₆ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 C₁ ～ C₆ アルキル、部分的もしくは全重水素化 C₁ ～ C₆ アルコキシ、COR³、COOR³、ハロゲン、F、または CN から選択され；

ここで、R³ は、C₆ アリール、C₃ ～ C₉ ヘテロアリール、C₁ ～ C₆ アルキル、C₁ ～ C₆ アルコキシ、C₃ ～ C₆ 分枝アルキル、C₃ ～ C₆ 環式アルキル、C₃ ～ C₆ 分枝ア

ルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択される。

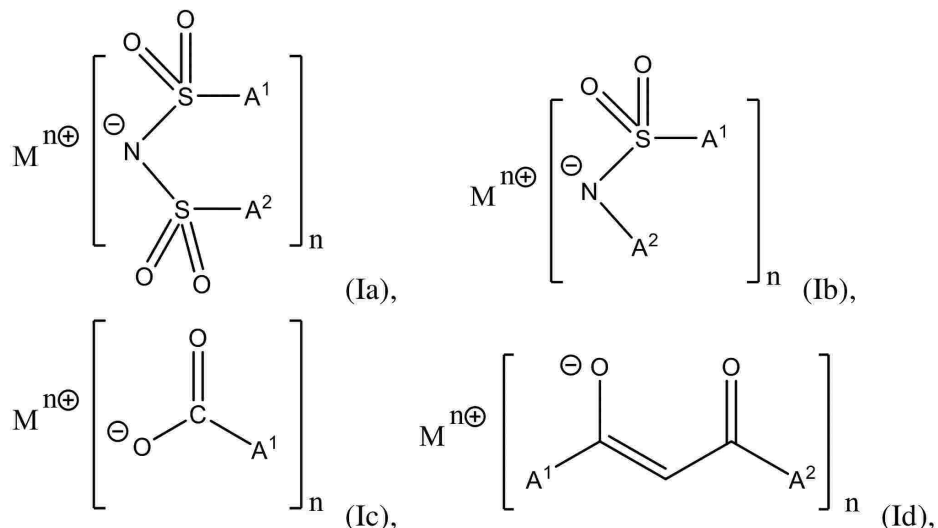
【請求項 18】

式 (I) 中の n は、1～4の整数である、請求項 1 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 19】

前記金属錯体は、下記式 (Ia) ～ (Id) から選択される、請求項 1 に記載の有機電子デバイス：

【化 5】



式中、

M は、金属イオンであり；

n は、M の原子価であり；

A^1 および A^2 は、独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、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 $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロアリールから選択され；

ここで、 A^1 および A^2 の前記置換基は、独立して、D、 C_6 アリール、 $C_3 \sim C_9$ 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、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 COR^1 、 COOR^1 、ハロゲン、F、またはCNから選択され、

ここで、 R^1 は、 C_6 アリール、 $C_3 \sim C_9$ 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、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択される。

【請求項 20】

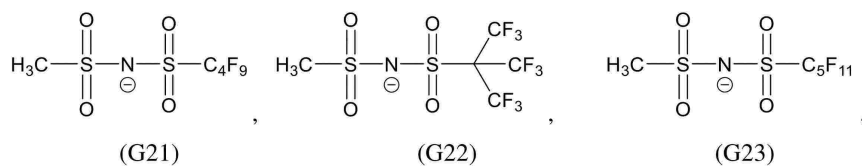
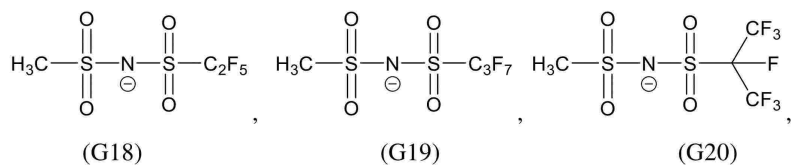
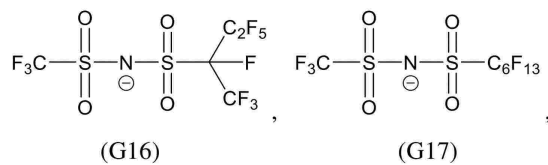
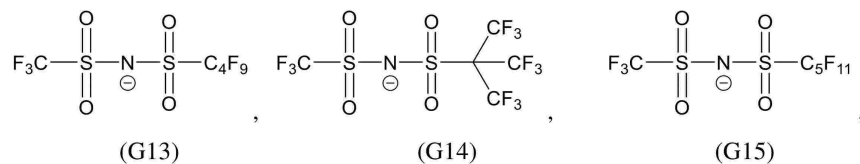
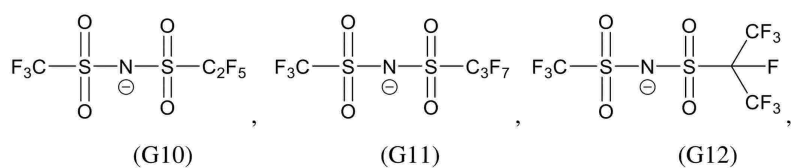
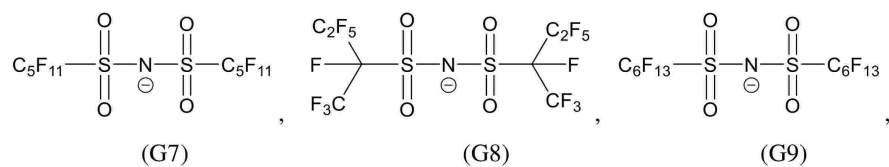
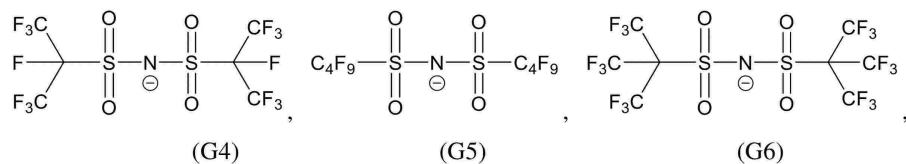
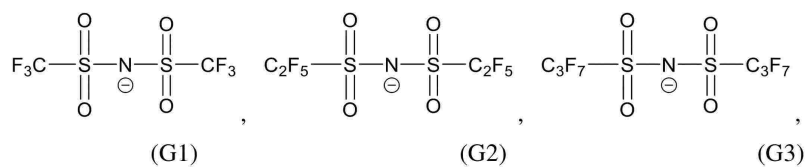
A^1 および A^2 のうち少なくとも1個は、置換基を含み、 A^1 および A^2 の前記置換基のうち少なくとも1個は、独立して、 $C_3 \sim C_9$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 COR^1 、 COOR^1 、ハロゲン、F、またはCNから選択される、請求項 19 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 21】

前記リガンド L は、独立して、G1～G66 から選択される、請求項 1 に記載の有機電

子デバイス。

【化 6】



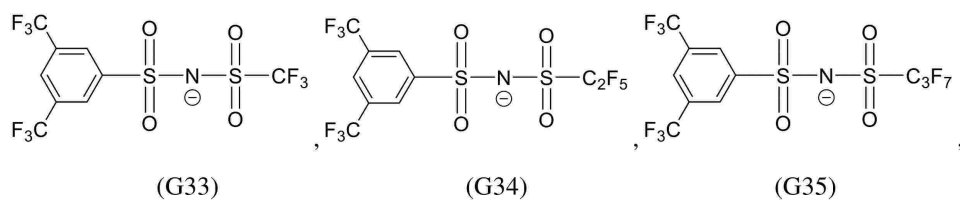
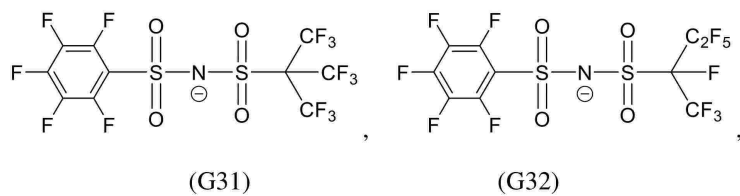
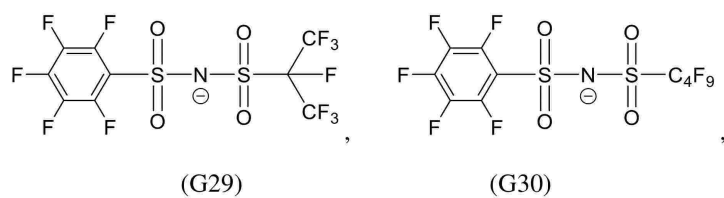
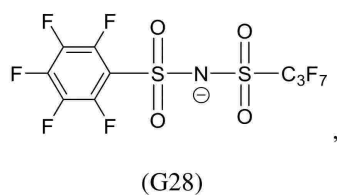
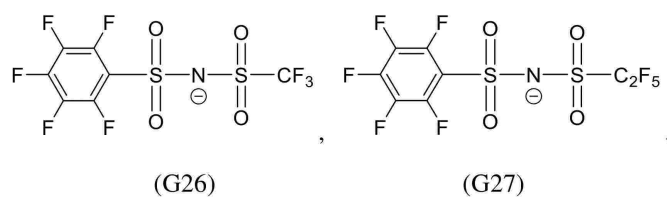
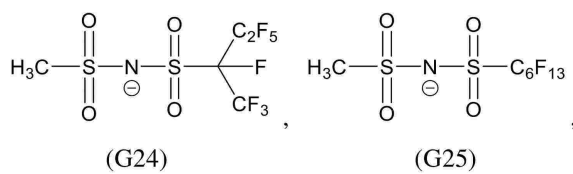
10

20

30

40

50



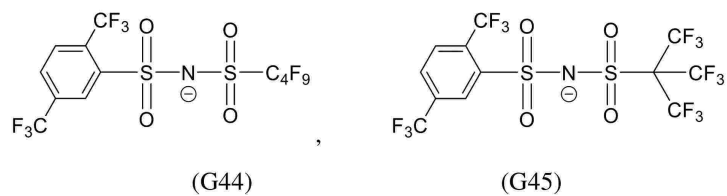
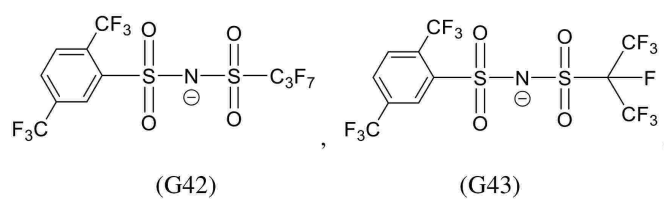
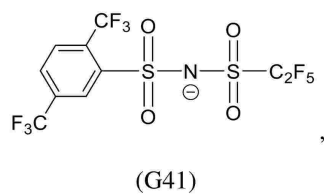
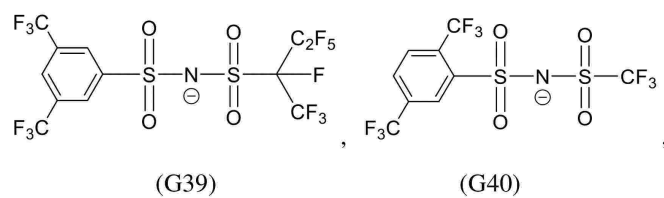
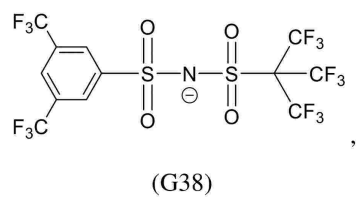
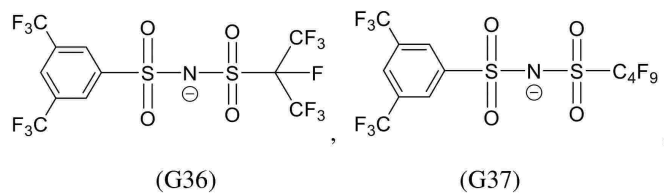
10

20

30

40

50



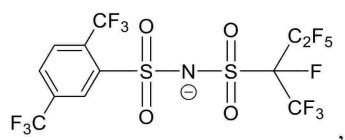
10

20

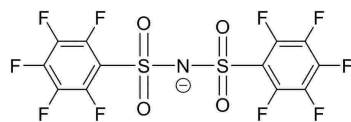
30

40

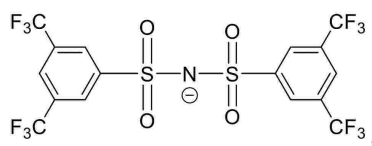
50



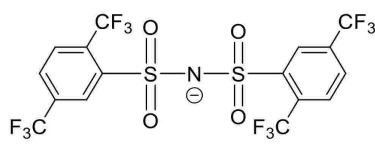
(G46)



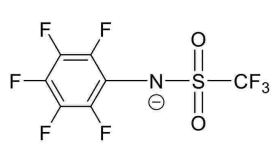
(G47)



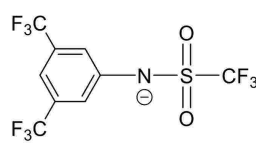
(G48)



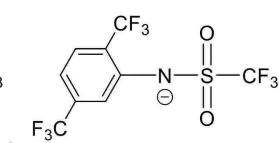
(G49)



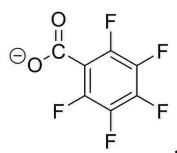
(G50)



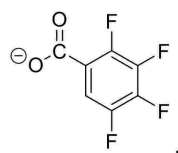
(G51)



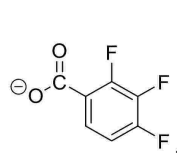
(G52)



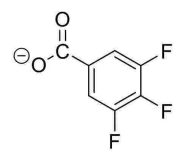
(G53)



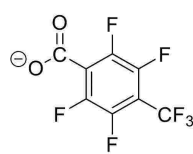
(G54)



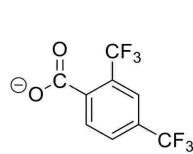
(G55)



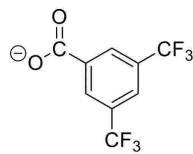
(G56)



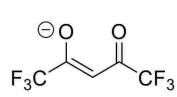
(G57)



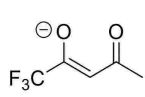
(G58)



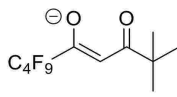
(G59)



(G60)



(G61)



(G62),

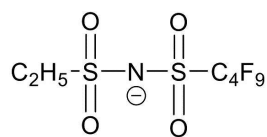
10

20

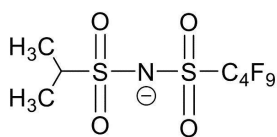
30

40

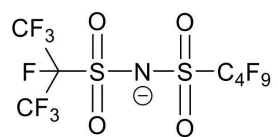
50



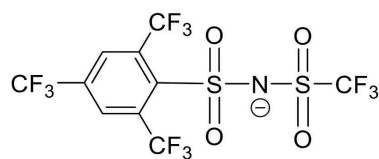
(G63)



(G64)



(G65)



(G66).

10

【請求項 22】

前記金属錯体が、下記から選択される、請求項 1 に記載の有機電子デバイス：

Li TFSI、K TFSI、Cs TFSI、Ag TFSI、Mg (TFSI)₂、Mn (TFSI)₂、Sc (TFSI)₃、Mg [N (SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Zn [N (SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Ag [N (SO₂ⁱC₃F₇)₂]、Ag [N (SO₂C₃F₇)₂]、Ag [N (SO₂C₄F₉)₂]、Ag [N (SO₂CF₃) (SO₂C₄F₉)]、Cs [N (SO₂C₄F₉)₂]、Mg [N (SO₂C₄F₉)₂]₂、Ca [N (SO₂C₄F₉)₂]₂、Ag [N (SO₂C₄F₉)₂]、Cu [N (SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Cu [N (SO₂C₃F₇)₂]₂、Cu [N (SO₂CF₃) (SO₂C₄F₉)]₂、Mg [N (SO₂CF₃) (SO₂C₄F₉)]₂、Mn [N (SO₂CF₃) (SO₂C₄F₉)]₂、Cu [N (SO₂CH₃) (SO₂C₄F₉)]₂、Ag [N (SO₂CH₃) (SO₂C₄F₉)]、

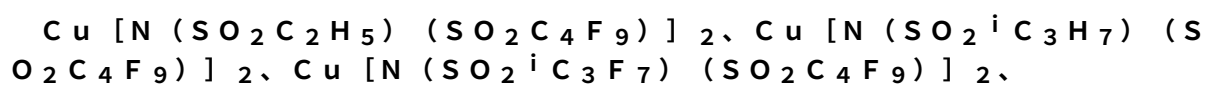
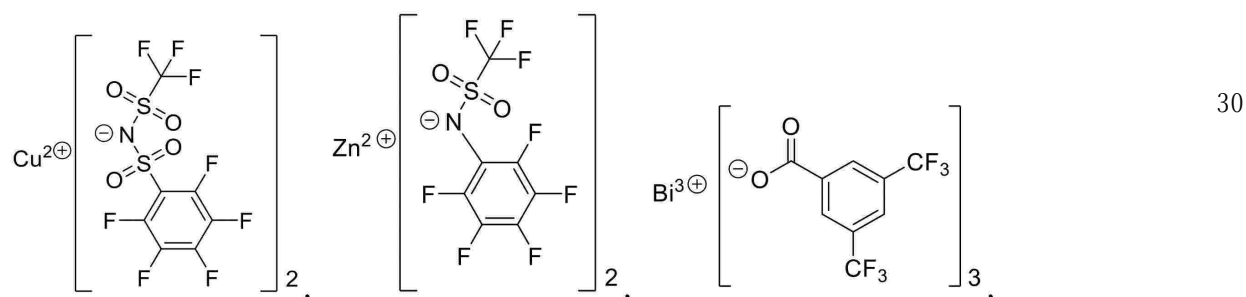
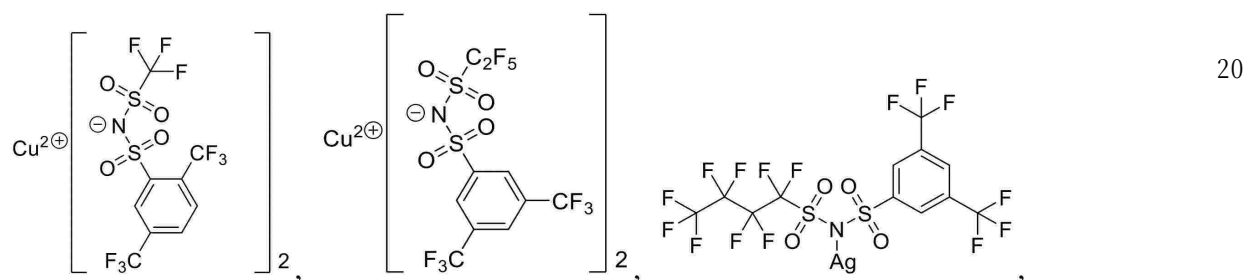
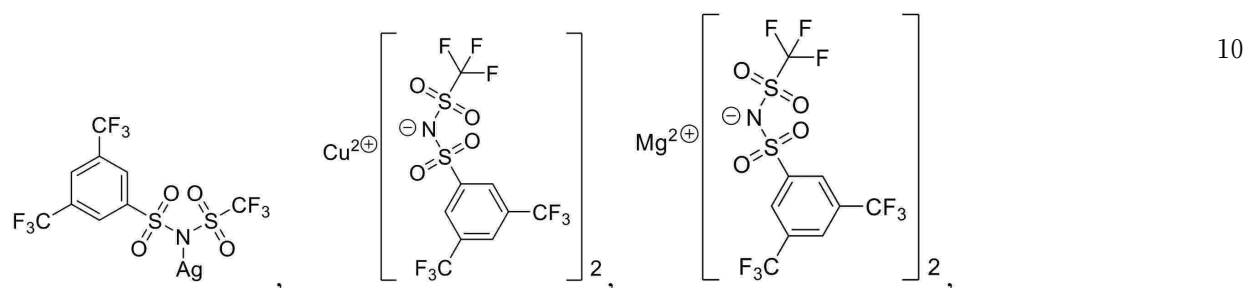
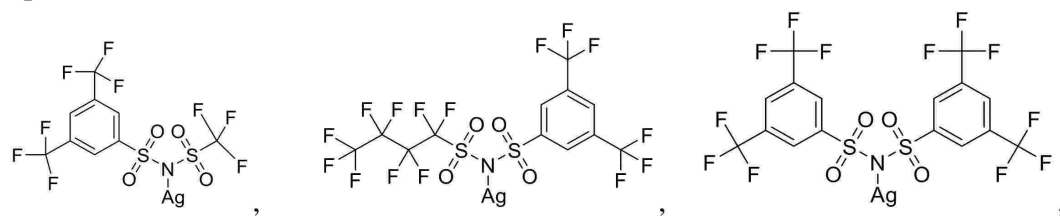
20

30

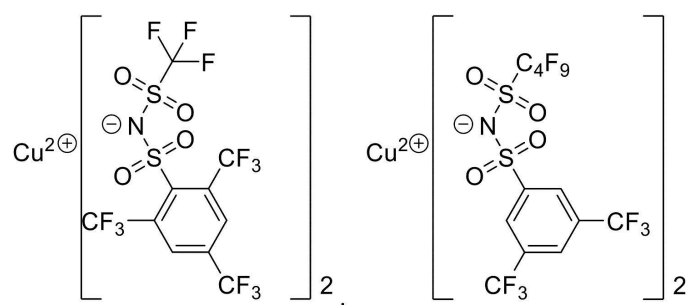
40

50

【化 7】



【化 8】



式中、「i」は「イソ」を表す。

【請求項 23】

10

20

30

40

50

前記正孔注入層は、式（Ⅰ）の前記金属錯体を含む第１の正孔注入副層と、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、前記第１の正孔注入副層は、前記陽極層のより近くに配置され、前記第２の正孔注入副層は、少なくとも１つの前記発光層のより近くに配置される、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項２４】

前記正孔注入層は、式（Ⅰ）の前記金属錯体からなる第１の正孔注入副層と、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、前記第１の正孔注入副層は、前記陽極層のより近くに配置され、前記第２の正孔注入副層は、少なくとも１つの前記発光層のより近くに配置される、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項２５】

前記有機電子デバイスは、正孔輸送層をさらに含み、前記正孔輸送層は、前記正孔注入層と、少なくとも１つの前記発光層との間に配置される、請求項１に記載の有機電子デバイス。

【請求項２６】

前記正孔輸送層は、マトリックス化合物、または前記正孔注入層中および前記正孔輸送層中同じものが選択されるマトリックス化合物を含む、請求項２５に記載の有機電子デバイス。

【請求項２７】

前記有機電子デバイスは、発光デバイスまたは表示デバイスである、請求項１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、陽極層と、陰極層と、少なくとも１つの第１の発光層と、金属錯体を含む正孔注入層とを含む有機電子デバイスに関する。

【０００２】

〔背景技術〕

自己発光デバイスである有機電子デバイス（例えば、有機発光ダイオードＯＬＥＤ）は、広い視野角、優れたコントラスト、迅速な応答性、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、正孔注入層ＨＩＬ、正孔輸送層ＨＴＬ、発光層ＥＭＬ、電子輸送層ＥＴＬおよび陰極層を含み、これらは、基板上に連続して積層される。ここで、ＨＩＬ、ＨＴＬ、ＥＭＬおよびＥＴＬは、有機化合物から形成される薄膜である。

【０００３】

陽極および陰極に電圧を印加すると、陽極から注入された正孔はＨＩＬおよびＨＴＬを経てＥＭＬに移動し、陰極から注入された電子はＥＴＬを経てＥＭＬに移動する。正孔および電子は、ＥＭＬ内で再結合して励起子を生成する。励起子が励起状態から基底状態に落ちると、光が放出される。正孔および電子の注入および流出は、平衡を保つ必要があり、その結果、上述の構造を有するＯＬＥＤは、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。

【０００４】

有機発光ダイオードの性能は、正孔注入層の特性の影響を受け得る。有機発光ダイオードの性能は、その中でも、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の影響を受け得る。

【０００５】

ＷＯ２０１７０２９３７０は、一般式Ⅰａの金属アミド、および有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）のための正孔注入層（ＨＩＬ）としての金属アミドの使用、並びに、定義された金属アミドを含む正孔注入層を含む有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）の製造方法に関する。

【０００６】

10

20

30

40

50

WO2017029366は、電荷中性金属アミド化合物でドーブされたトリアリールアミン化合物を含むOLEDのための正孔注入層であって、前記正孔注入層は少なくとも約 $\geq 20\text{ nm}$ ～約 $\leq 1000\text{ nm}$ の厚さを有し、定義された電荷中性金属アミド化合物を有することを特徴とする正孔注入層に関する。

【0007】

WO2017102861は、以下の式1のフッ素化スルホンアミド金属塩を有する、少なくとも1つの有機層を含む有機電子部品に関する：(1)式中、Mは、 26 g/mol 超の原子質量を有する二価の金属またはそれより高い原子価の金属、あるいは、 39 g/mol 以上の原子質量を有する一価の金属のいずれかである。式中、 $1 \leq n \leq 7$ であり、R1、R2は、互いに独立して、フッ素置換アリールラジカル、フッ素置換アルキルラジカルおよびフッ素置換アリールアルキルラジカルを含む群から選択される。

10

【0008】

改善された性能を有する正孔注入層を提供することによって（特に、正孔注入層および有機電子デバイスの特性を改善することを通して、動作電圧の改善を達成することによって）、有機電子デバイスの性能を改善する必要性が残されている。

【0009】

さらに、真空準位からさらに離れたHOMO準位を有する化合物を含む隣接する層への注入を可能にする正孔注入層を提供する必要性が残されている。

【0010】

さらなる目的は、大量生産に適した条件下で、真空熱蒸発によって蒸着することができる化合物を含む正孔注入層を提供することである。

20

【0011】

〔開示〕

本発明の一態様は、基板と、陽極層と、陰極層と、少なくとも1つの第1の発光層と、正孔注入層と、を含む有機電子デバイスを提供する。ここで、

- －前記正孔注入層は、金属錯体を含み、
 - －前記金属錯体は、2.4未満のアレンの電気陰性度を有する少なくとも1つの陽性金属原子を含み、かつ
 - －前記金属錯体は、少なくとも4個の共有結合した原子を含む少なくとも1つのアニオン性リガンドを含み；
- －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、 $\geq 4\text{ eV}$ 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、かつ
 - －第2の陽極副層は、透明導電性酸化物(TCO)を含み；
- －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、前記基板のより近くに配置され、かつ
 - －前記第2の陽極副層は、前記正孔注入層のより近くに配置される。

30

【0012】

- －実施形態によれば、有機電子デバイスは、基板と、陽極層と、陰極層と、少なくとも1つの第1の発光層と、正孔注入層と、を含み、ここで、
 - －前記正孔注入層は、金属錯体を含み、
 - －前記金属錯体は、2.4未満のアレンの電気陰性度を有する少なくとも1つの陽性金属原子を含み、かつ
 - －前記金属錯体は、少なくとも4個の共有結合した原子を含む少なくとも1つのアニオン性リガンドを含み；
 - －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、 $\geq 4\text{ eV}$ 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、かつ
 - －第2の陽極副層は、透明導電性酸化物(TCO)を含み；
 - －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、

40

50

- －前記第1の陽極副層は、前記基板のより近くに配置され、かつ
- －前記第2の陽極副層は、前記正孔注入層のより近くに配置され；

前記有機電子デバイスの前記陽極層は、第3の陽極副層をさらに含み；前記第3の陽極副層は、好ましくは透明導電性酸化物を含み、前記第3の陽極副層は、任意に、前記基板と前記第1の陽極副層との間に配置される。

【0013】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、有機電子デバイスの正孔注入層は、金属フタロシアニンもしくはCuPcを含まないか、または有機電子デバイスの層は、金属フタロシアニンもしくはCuPcを含まない。好ましくは、前記正孔注入層は、イオン性液体、金属フタロシアニン、CuPc、HAT-CN、ピラジノ[2, 3-f][1, 10]フェナントロリン-2, 3-ジカルボニトリル、F₄T₄C₄N₄Q、金属フッ化物、および／または金属酸化物を含まず、前記金属酸化物中の金属は、Reおよび／またはMoから選択される。

10

【0014】

〔定義〕

特に明記されていない限り、本出願および特許請求の範囲の全体を通して、Aⁿ、Arⁿ、Rⁿ、Tⁿなどは、常に同じ部分を指すことに留意されたい。

【0015】

本明細書において、定義が別途規定されていない場合には、「置換された」は、重水素、C₁～C₁₂アルキルおよびC₁～C₁₂アルコキシによって置換されたものを指す。

20

【0016】

本明細書において、定義が別途規定されていない場合には、少なくとも6個のC環原子を有する置換アリール基は、1個、2個、3個、4個または5個の置換基によって置換されてもよい。例えば、置換されたC₆アリール基は、1個、2個、3個、4個または5個のフェニル置換基を有し得る。

【0017】

しかしながら、本明細書において、「アリール置換」は、1個以上のアリール基による置換を指す。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得る。

【0018】

同様に、本明細書において、「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す。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得る。

30

【0019】

本明細書において、定義が別途規定されていない場合には、少なくとも2個のC環原子を有する置換ヘテロアリール基は、1個以上の置換基によって置換されてもよい。例えば、置換されたC₂ヘテロアリール基は、1個または2個の置換基を有し得る。

【0020】

本明細書において、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アルキル基であり得る。より具体的には、前記アルキル基は、C₁～C₁₀アルキル基またはC₁～C₆アルキル基であり得る。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。

40

【0021】

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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、分枝ペンチル基、ヘキシル基であり得る。

【0022】

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

50

原子を形式的に引き抜く (formal abstraction) ことによって、シクロアルカンから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として、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が挙げられる。

【0023】

用語「ヘテロ」は、共有結合した炭素原子によって形成され得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る。好ましくは、前記ヘテロ原子は、B、Si、N、P、O、Sから選択され；より好ましくは、前記ヘテロ原子は、N、P、O、Sから選択される。

【0024】

共有結合性の正孔輸送化合物であり得る正孔輸送化合物の好ましい例として、共有結合したC、H、O、N、Sから実質的になる有機化合物が挙げられる。当該有機化合物は、任意に、共有結合したB、PまたはSiも含んでもよい。一実施形態では、共有結合化合物であり得る正孔輸送化合物は、金属原子を含まず、その骨格原子の大部分はC、O、S、Nから選択され得る。あるいは、共有結合化合物は、金属原子を含まず、その骨格原子の大部分は、CおよびNから選択され得る。

【0025】

本明細書において、「アリール基」および「芳香環」は、対応する芳香族炭化水素中の芳香環から1個の水素原子を形式的に引き抜くことによって生成させることができる、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つの芳香環または芳香環系 (aromatic ring system) を含む、炭化水素を指す。芳香環または芳香環系は、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。アリール基の例には、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個の芳香環を含む多環式基 (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。

【0026】

同様に、「ヘテロアリール」および「ヘテロ芳香族」の下では、少なくとも1個の当該環を含む化合物中のヘテロ環式芳香族環から1つ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る。

【0027】

用語「非ヘテロ環」は、環の要素としてヘテロ原子を含まない、環または環系を意味すると理解される。

【0028】

用語「ヘテロ環」は、1個以上のヘテロ原子を含む少なくとも1個の環を含むヘテロ環を意味すると理解される。1個より多い環を含むヘテロ環は、すべての環がヘテロ原子を含むもの、または、少なくとも1個の環がヘテロ原子を含み、かつ、少なくとも1個の環がC原子のみを含んでヘテロ原子を含まないもの、を意味する。

【0029】

ヘテロシクロアルキルの下では、少なくとも1個の当該環を含む化合物中の飽和シクロアルキル環から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る。

【0030】

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 sp^2 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る。

【0031】

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る。

10

20

30

40

50

【0032】

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る。前記原子は、Cおよび1個以上のヘテロ原子から選択され得る。

【0033】

本明細書において、単結合とは、直接結合を指す。

【0034】

本明細書において、定義が別途規定されていない場合には、「置換された」は、H、重水素、C₁～C₁₂アルキル、非置換のC₆～C₁₈アリール、および非置換のC₃～C₁₈ヘテロアリールによって置換されたものを指す。

【0035】

本明細書において、置換基の名称がない場合、当該置換基はHであってもよい。

【0036】

本発明の文脈において、「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。

【0037】

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

【0038】

用語「間に挟まれて接触している」は、中間の層が2層の隣接する層と直接接触する、3層の配置を指す。

【0039】

用語「光吸収層 (light-absorbing layer)」および「光吸収層 (light absorption layer)」は、同義的に使用される。

【0040】

用語「発光層 (light-emitting layer)」、「発光層 (light emission layer)」および「発光層 (emission layer)」は、同義的に使用される。

【0041】

用語「OLED」、「有機発光ダイオード」および「有機発光デバイス」は、同義的に使用される。

【0042】

陽極、陽極層および陽極電極という用語は、同義的に使用される。

【0043】

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る。陰極、陰極層および陰極電極という用語は、同義的に使用される。

【0044】

用語「正孔注入層」は、陽極層から有機電子デバイス中のさらなる層への、または有機電子デバイスのさらなる層から陽極への電荷注入を改善する層を意味すると理解される。

【0045】

用語「正孔輸送層」は、正孔注入層と、正孔注入層と陰極層と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る。

【0046】

動作電圧Uは、ボルトで測定される。

【0047】

本明細書の文脈において、用語「本質的に非発光性」または「非発光性」は、有機電子デバイス（例えば、OLEDまたは表示デバイス）に由来する可視発光スペクトルに対する、式 (II) もしくは式 (III) のマトリックス化合物、金属錯体および／または層（例えば、正孔注入層）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 $\geq 380\text{ nm}$ ～約 $\leq 780\text{ nm}$

10

20

30

40

50

mの波長を有する発光スペクトルである。

【0048】

本明細書において、正孔特性は、電場が印加された場合に電子を供与して正孔を形成する能力を指し、最高被占分子軌道（HOMO）準位に応じた導電特性によって、陽極に形成された正孔が、容易に発光層に注入され、発光層中を輸送され得ることを意味する。

【0049】

また、電子特性は、電場が印加された場合に電子を受容する能力を指し、最低空分子軌道（LUMO）準位に応じた導電特性によって、陰極に形成された電子が、容易に発光層に注入され、発光層中を輸送され得ることを意味する。

【0050】

用語「HOMO準位」は、最高被占分子軌道を意味し、eV（電子ボルト）で測定されると理解される。

【0051】

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る。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準位よりも真空準位からさらに離れた」は、正孔注入層のマトリックス化合物のHOMO準位の絶対値が、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準位よりも高いことを意味すると理解される。

【0052】

用語「絶対値」は、「-」記号なしの値を意味すると理解される。本発明の一実施形態によれば、前記正孔注入層の前記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。

【0053】

第1の金属の仕事関数は、eV（電子ボルト）で測定される。仕事関数の表にした値は、例えば、CRC Handbook of Chemistry and Physics version 2008の12~114頁に見ることができる。また、仕事関数の表にした値は、例えば、https://en.wikipedia.org/wiki/Work_function#cite_note-12に見ることができる。

【0054】

〔有利な効果〕

驚くべきことに、本発明による有機電子デバイスは、有機電子デバイス（例えば、有機発光ダイオード）を、当該技術分野で公知の有機電子デバイスよりも優れた様々な態様にすることによって（特に動作電圧に関して）、本発明の根底にある課題を解決することが見出された。

【0055】

さらに、大量生産に適した条件下での真空熱蒸発による蒸着に適し得る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できることが見出された。特に、本発明の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にあり得る。

【0056】

別の実施形態によれば、有機電子デバイスは、基板と、少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と、陰極層と、少なくとも1つの第1の発光層と、正孔注入層とを含み、ここで、

－前記正孔注入層は、金属錯体を含み、前記金属錯体は、式（I）を有する：

【0057】

10

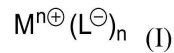
20

30

40

50

【化 1】



【 0 0 5 8 】

式中、

Mは、金属イオンであり、

nは、Mの原子価であり、

Lは、少なくとも4個の共有結合した原子を含むリガンドであり、少なくとも2個の原子は炭素原子から選択され、

nは、1～4の整数であり、Mの電荷中性形態は、2．4未満のアレンの電気陰性度を有し；

－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、 $\geq 4 \text{ e V}$ および $\leq 6 \text{ e V}$ の範囲の仕事関数を有する第1の金属を含み、

－前記第2の陽極副層は、透明導電性酸化物（TCO）を含み；

－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、前記基板のより近くに配置され、かつ

－前記第2の陽極副層は、前記正孔注入層のより近くに配置される。

【 0 0 5 9 】

前記リガンドLは、負電荷を有することに留意されたい。

【 0 0 6 0 】

－実施形態によれば、前記リガンドLの負電荷は、前記金属イオンMの原子価に対応し得る。

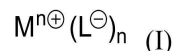
【 0 0 6 1 】

別の実施形態によれば、有機電子デバイスは、基板と、少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と、陰極層と、少なくとも1つの第1の発光層と、正孔注入層とを含み、ここで、

－前記正孔注入層は、金属錯体を含み、前記金属錯体は、式（I）を有する：

【 0 0 6 2 】

【化 2】



【 0 0 6 3 】

式中、

Mは、金属イオンであり、

nは、Mの原子価であり、

Lは、少なくとも4個の共有結合した原子を含むリガンドであり、少なくとも2個の原子は炭素原子から選択され、

nは、1～4の整数であり、Mの電荷中性形態は、2．4未満のアレンの電気陰性度を有し；

－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、 $\geq 4 \text{ e V}$ および $\leq 6 \text{ e V}$ の範囲の仕事関数を有する第1の金属を含み、

－前記第2の陽極副層は、透明導電性酸化物（TCO）を含み；

－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、前記基板のより近くに配置され、かつ

－前記第2の陽極副層は、前記正孔注入層のより近くに配置され；かつ

前記有機電子デバイスの前記陽極層は、第3の陽極副層をさらに含み；前記第3の陽極副層は、好ましくは透明導電性酸化物を含み、前記第3の陽極副層は、任意に、前記基板と前記第1の陽極副層との間に配置される。

【0064】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、有機電子デバイスの正孔注入層は、銅フタロシアニンを含まないか、または有機電子デバイスの層は、銅フタロシアニンを含まない。好ましくは、前記正孔注入層は、イオン性液体、金属フタロシアニン、CuPc、HAT-CN、ピラジノ[2,3-f][1,10]フェナントロリン-2,3-ジカルボニトリル、F₄TCNQ、金属フッ化物、および／または金属酸化物を含まず、前記金属酸化物中の金属は、Reおよび／またはMoから選択される。

【0065】

〔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。

10

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

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

20

【0069】

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。

【0070】

〔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)を含む群から選択され得、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る。好ましくは、ITOまたはIZOである。

【0071】

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

30

【0072】

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。

【0073】

〔第3の陽極副層〕

一実施形態によれば、有機電子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、有機電子デバイスの陽極層は、第1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。

40

【0074】

第3の陽極副層は、 $3\sim 200\text{ nm}$ 、あるいは $3\sim 180\text{ nm}$ 、あるいは $3\sim 150\text{ nm}$ 、あるいは $3\sim 20\text{ nm}$ の範囲の厚さを有し得る。

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

〔陽極層〕

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AgもしくはAu

50

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ITOもしくはIZO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ITOもしくはIZO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を含み得るか、またはAgからなり得、第2の陽極副層は、ITOを含み得るか、またはITOからなり得、第3の陽極副層は、ITOを含み得るか、またはITOからなり得る。好ましくは、第2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。

【0078】

一実施形態によれば、陽極層は、100～150nm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。

10

【0079】

〔式(I)の金属錯体のM〕

式(I)の金属錯体は、非発光性である。本明細書の文脈において、用語「本質的に非発光性」または「非発光性」は、有機電子デバイス（例えば、OLEDまたは表示デバイス）に由来する可視発光スペクトルに対する式(II)の金属錯体の寄与が、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。前記可視発光スペクトルは、約 $\geq 380\text{nm}$ ～約 $\leq 780\text{nm}$ の波長を有する発光スペクトルである。

【0080】

20

本発明の一実施形態によれば、式(I)の金属錯体のMの原子価nは、1または2である。

【0081】

用語「アレンの電気陰性度」は特に、Allen、Leland C (1989)を指す。「電気陰性度とは、基底状態の自由原子における価電子殻電子の平均1電子エネルギーである。」(Journal of American Chemical Society 111 (25): 9003-9014を参照されたい。)

一実施形態によれば、式(I)の前記金属錯体のMは、金属イオンから選択され得、対応する金属は、2.4未満のアレンの電気陰性度を有し、好ましくは、Mが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、遷移金属、原子質量 $\geq 24\text{Da}$ を有する金属から選択され得る。好ましくは、Mが、原子質量 $\geq 24\text{Da}$ を有する金属から選択され得、かつ、Mは、酸化数 ≥ 2 を有する。さらに好ましくは、Mが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、またはIII族もしくはV族の金属から選択され得る。

30

【0082】

アルカリ金属は、Li、Na、KまたはRbを含む群から選択され得る。アルカリ土類金属は、Mg、Ca、SrまたはBaを含む群から選択され得る。遷移金属は、Sc、Y、La、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、AuまたはZnから選択され得る。III族およびV族金属は、BiおよびAlを含む群から選択され得る。

【0083】

40

本発明の一実施形態によれば、Mは、Li、Na、K、Mg、Mn、Cu、Zn、Ag、BiおよびMoから選択され；好ましくは、Mは、Na、K、Mg、Mn、Cu、Zn、AgおよびBiから選択され；さらに好ましくは、Mは、Na、K、Mg、Mn、Cu、Zn、AgおよびBiから選択される。ここで、MがCuの場合は、nは2である。

【0084】

一実施形態によれば、式(I)の金属錯体は、Bi(III)金属錯体またはAl(III)金属錯体、好ましくはBi(III)錯体であり得る。

【0085】

一実施形態によれば、式(I)の金属錯体は、Cu(II)金属錯体、Ag(I)金属錯体またはZn(II)金属錯体、好ましくはCu(II)金属錯体またはAg(I)金

50

属錯体であり得る。

【0086】

本発明の一実施形態によれば、Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属または遷移金属から選択され、あるいは、Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属またはIII族金属から選択される。

【0087】

本発明の一実施形態によれば、MはLiではない。本発明の一実施形態によれば、MはAgではない。本発明の一実施形態によれば、MはCuではない。

【0088】

一実施形態によれば、式(I)の前記金属錯体は、 $\geq 287 \text{ g/mol}$ および $\leq 2000 \text{ g/mol}$ の分子量Mw、好ましくは、 $\geq 400 \text{ g/mol}$ および $\leq 1500 \text{ g/mol}$ の分子量Mw、より好ましくは、 $\geq 580 \text{ g/mol}$ および $\leq 1500 \text{ g/mol}$ の分子量Mw、さらに好ましくは、 $\geq 580 \text{ g/mol}$ および $\leq 1400 \text{ g/mol}$ の分子量Mwを有し得る。

【0089】

〔式(I)のリガンドL〕

一実施形態によれば、式(I)の化合物中の前記リガンドLは、下記を含む群から選択され得る：

—少なくとも3個の炭素原子、あるいは少なくとも4個の炭素原子、および／または
—少なくとも2個の酸素原子、もしくは1個の酸素および1個の窒素原子、2～4個の酸素原子、2～4個の酸素原子および0～2個の窒素原子、および／または

—ハロゲン、F、CN、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択される少なくとも1個以上の基、あるいはハロゲン、F、CN、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択される2個以上の基、ハロゲン、F、CN、置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル、置換された $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択される少なくとも1個以上の基、あるいはハロゲン、F、CN、全フッ素化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、全フッ素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択される2個以上の基、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリール、および／または置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロアリールから選択される1個以上の基、

ここで、前記置換基は、D、 C_6 アリール、 $C_3 \sim C_9$ 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、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 COR^3 、 $COOR^3$ 、ハロゲン、F、またはCNから選択され；

ここで、 R^3 は、 C_6 アリール、 $C_3 \sim C_9$ 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、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルキル、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択され得る。

【0090】

一実施形態によれば、式(I)の金属錯体は、非発光性である。

【0091】

一実施形態によれば、式(I)中のnは、1～4、好ましくは1～3、より好ましくは2または3の整数である。

【0092】

一実施形態によれば、式(I)のリガンドLは、G1～G66から選択され得る：

【0093】

10

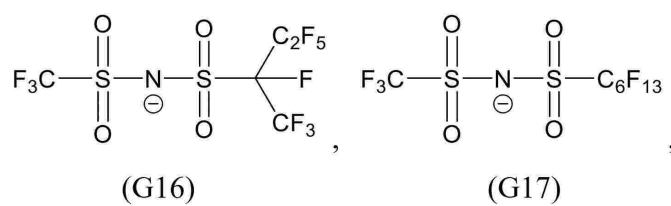
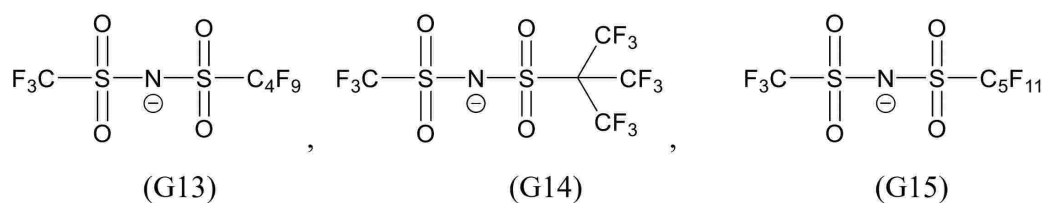
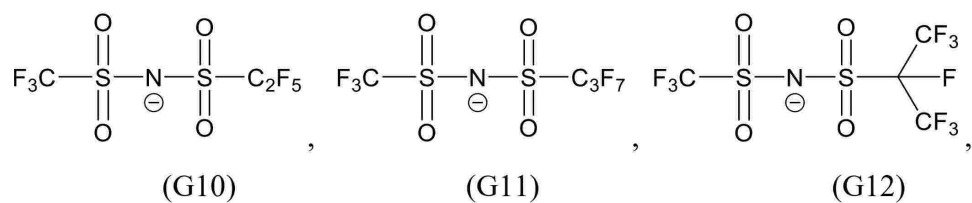
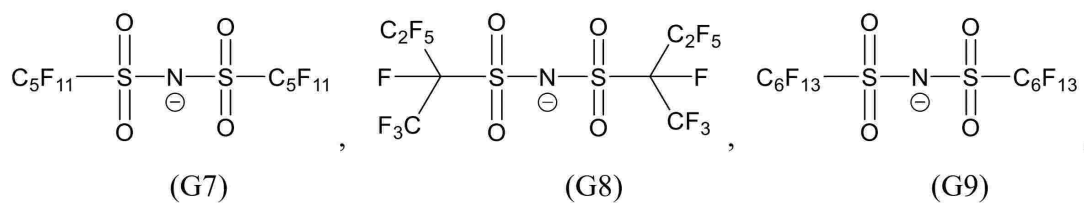
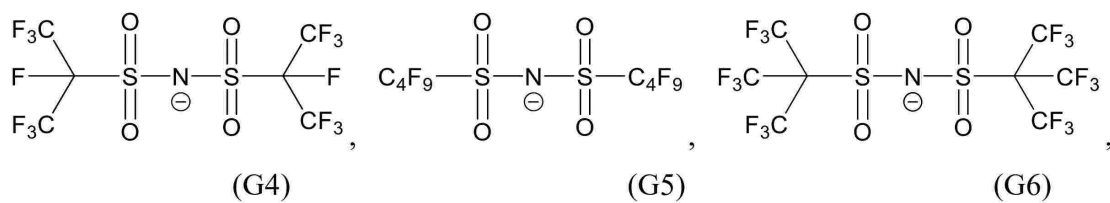
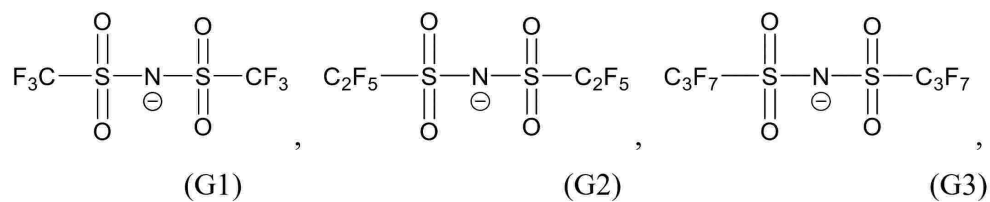
20

30

40

50

【化 3】



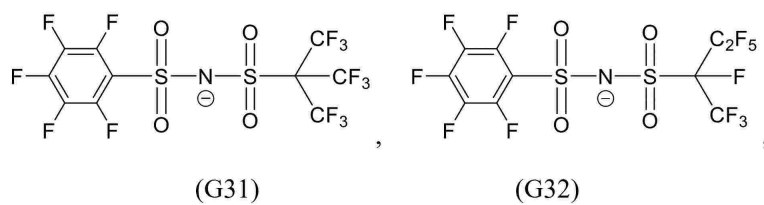
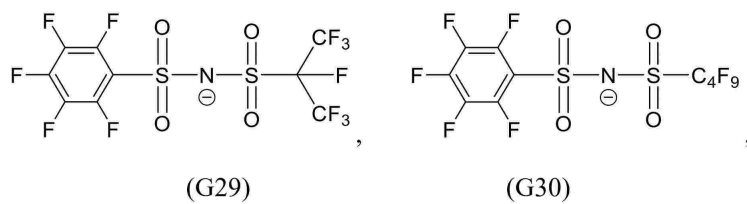
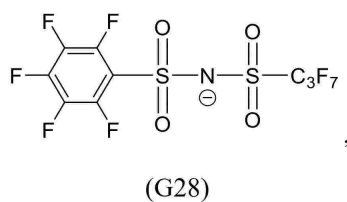
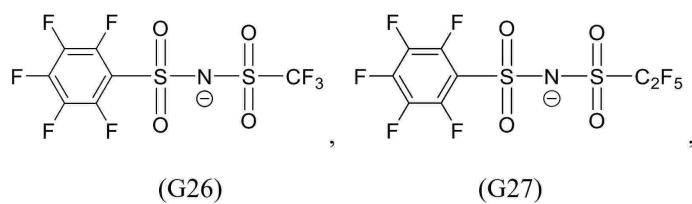
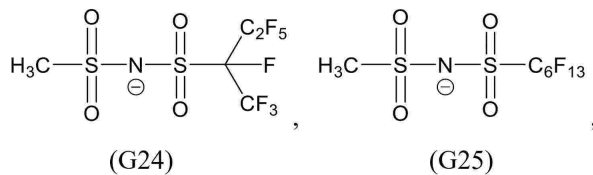
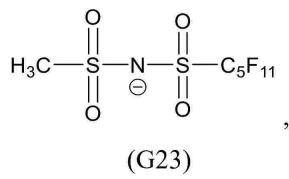
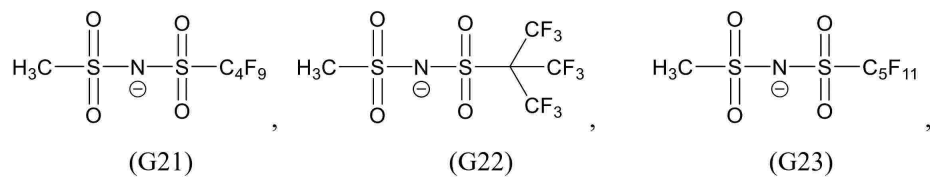
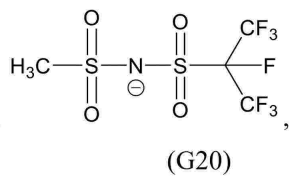
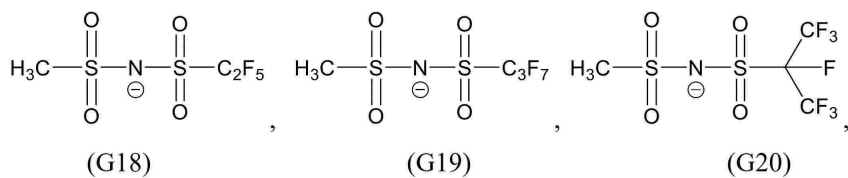
10

20

30

40

50



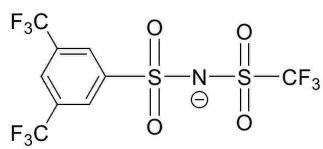
10

20

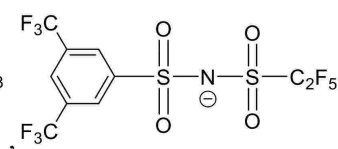
30

40

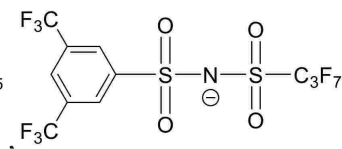
50



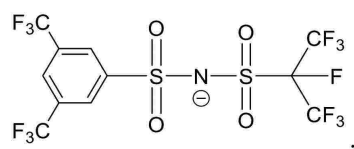
(G33)



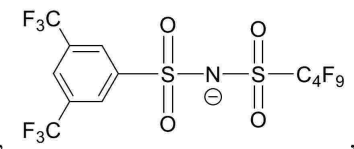
(G34)



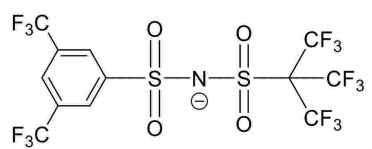
(G35)



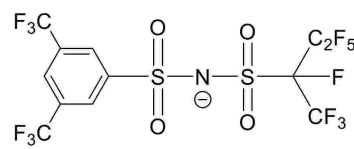
(G36)



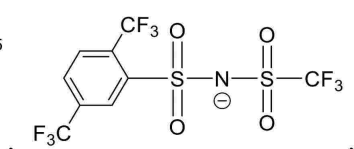
(G37)



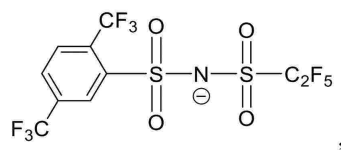
(G38)



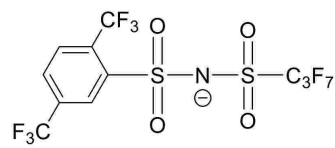
(G39)



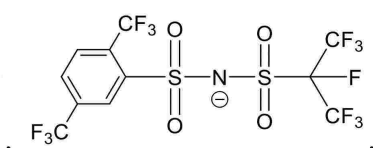
(G40)



(G41)



(G42)



(G43)

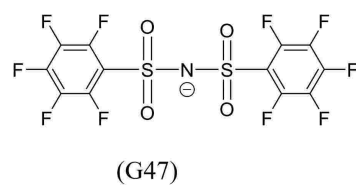
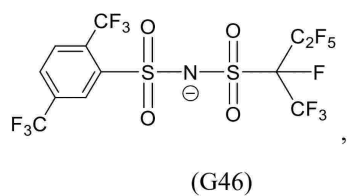
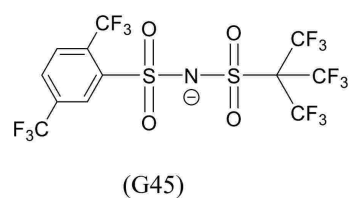
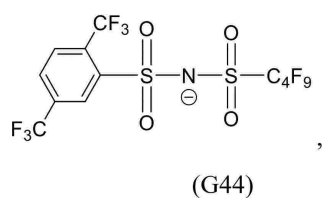
10

20

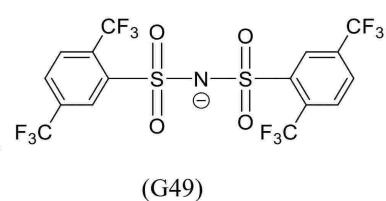
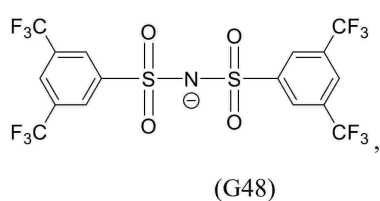
30

40

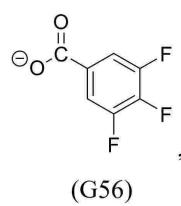
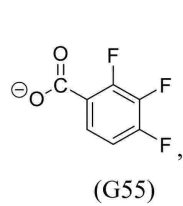
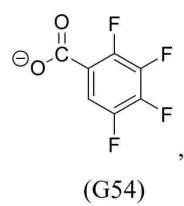
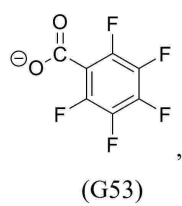
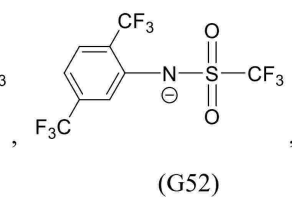
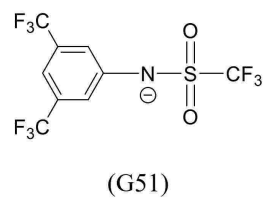
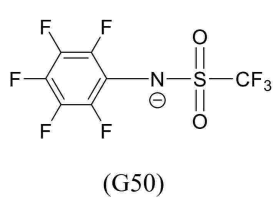
50



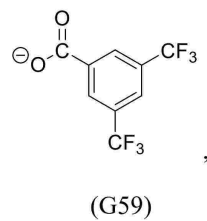
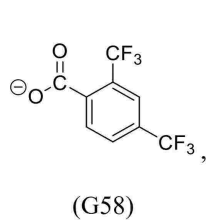
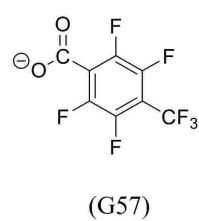
10



20

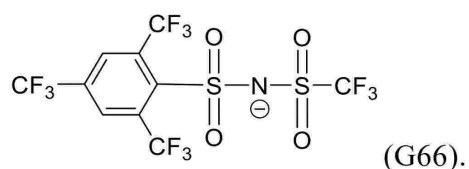
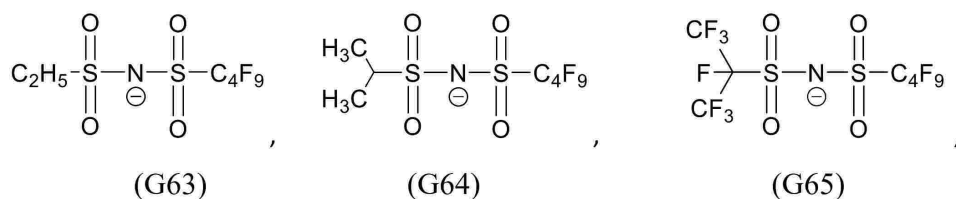
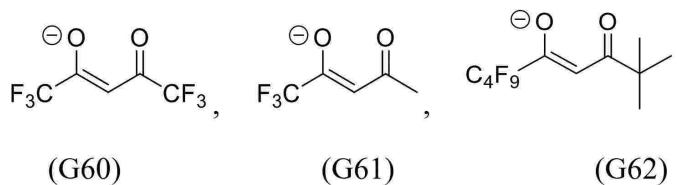


30



40

50



【0094】

一実施形態では、式(I)のLは、(G1)～(G59)、好ましくは(G2)～(G59)から選択される。

【0095】

一実施形態では、式(I)のLは、(G1)～(G52)、好ましくは(G2)～(G52)から選択される。

【0096】

一実施形態では、式(I)のLは、(G1)～(G49)、好ましくは(G2)～(G49)から選択される。

【0097】

一実施形態では、式(I)のLは、(G50)～(G52)から選択される。

【0098】

一実施形態では、式(I)のLは、(G53)～(G59)から選択される。

【0099】

一実施形態では、式(I)のLは、(G2)～(G49)および(G63)～(G66)から選択される。

【0100】

一実施形態によれば、正孔注入層の金属錯体は、以下の式(Ia)～(Id)から選択され得る：

【0101】

10

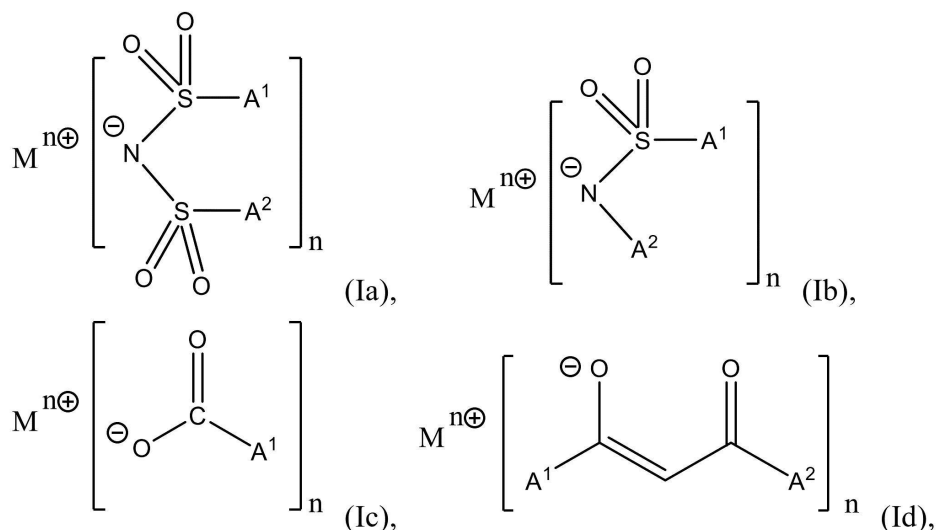
20

30

40

50

【化 4】



10

【0102】

式中、

Mは、金属イオンであり；

nは、Mの原子価であり；

20

A¹およびA²は独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₁₂アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₁₂アリール、置換もしくは非置換のC₃～C₁₂ヘテロアリールから選択され得；

ここで、A¹およびA²の置換基は、独立して、D、C₆アリール、C₃～C₉ヘテロアリール、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシ、C₃～C₆分枝アルキル、C₃～C₆環式アルキル、C₃～C₆分枝アルコキシ、C₃～C₆環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルキル、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルコキシ、部分的もしくは全重水素化C₁～C₆アルキル、部分的もしくは全重水素化C₁～C₆アルコキシ、COR¹、COOR¹、ハロゲン、F、またはCNから選択され得、

ここで、R¹は、C₆アリール、C₃～C₉ヘテロアリール、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシ、C₃～C₆分枝アルキル、C₃～C₆環式アルキル、C₃～C₆分枝アルコキシ、C₃～C₆環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルキル、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルコキシ、部分的もしくは全重水素化C₁～C₆アルキル、部分的もしくは全重水素化C₁～C₆アルコキシから選択され得る。

30

【0103】

一実施形態によれば、A¹およびA²は異なって選択されてもよい。

【0104】

式(I)、(Ia)～(Id)の化合物中の負電荷は、N(SO₂)₂基、NSO₂基、またはCO₂基、またはCO基上に、ならびに任意にA¹基およびA²基上に、部分的にまたは完全に非局在化され得る。

40

【0105】

本発明の一実施形態によれば、A¹およびA²上の置換基は独立して、ハロゲン、特に好ましくはF、全ハロゲン化C₁～C₃、特に全フッ素化アルキルもしくはアルコキシ、または-(O)_l-C_mH_{2m}-C_nHal_{n2n+1} (l=0または1、特に0、m=1または2、特に1、およびn=1～3、特にn=1または2、およびHal=ハロゲン、特にF)から選択される。

【0106】

本発明の一実施形態によれば、A¹およびA²のうちの少なくとも1つは置換アルキルであり、アルキル部分の置換基は、フッ素であり、(フッ素置換基の)n_Fおよび(水素の)n_Hの個数は、式：n_F>n_H+2に従う。

50

【0107】

本発明の一実施形態によれば、 A^1 および A^2 のうちの少なくとも1つは、全フッ素化 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび／またはFもしくは CF_3 で置換されたフェニルから選択される。

【0108】

本発明の一実施形態によれば、 A^1 および A^2 のうちの少なくとも1つは、全フッ素化アルキルまたはアリールから選択される。

【0109】

本発明の一実施形態によれば、 A^1 および A^2 の合計は、 ≥ 3 個の炭素原子および ≤ 25 個の炭素原子、または ≥ 4 個の炭素原子および ≤ 24 個の炭素原子、または ≥ 5 個の炭素原子および ≤ 18 個の炭素原子を含む。

【0110】

本発明の一実施形態によれば、 A^1 および A^2 のうちの少なくとも1つは、置換された $C_3 \sim C_6$ アルキルである。

【0111】

本発明の一実施形態によれば、 A^1 および A^2 のうちの少なくとも1つは、置換された $C_3 \sim C_6$ 直鎖または環式アルキルである。

【0112】

本発明の一実施形態によれば、式(I)の化合物は、アルコキシ基、 COR^1 基および／または $COOR^1$ 基を含まない。

【0113】

本発明の一実施形態によれば、 A^2 は、アリールまたはヘテロアリールであり、ここで、アリール部分および／またはヘテロアリール部分の置換基は、水素、ハロゲン、F、CNまたはトリフルオロメチルから選択される。

【0114】

本発明の一実施形態によれば、 A^2 は、1～5個のF原子で置換されている、フェニルまたは6員ヘテロアリールである。

【0115】

本発明の一実施形態によれば、 A^1 は、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくは置換フェニルであり、 A^2 は、置換された $C_3 \sim C_6$ アルキルであり；あるいは、 A^1 は、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは置換フェニルであり、 A^2 は、置換された $C_3 \sim C_4$ アルキルまたは置換フェニルである。

【0116】

一実施形態によれば、正孔注入層の金属錯体は、以下の式(Ia)～(Id)から選択され得、ここで、 A^1 および A^2 のうち少なくとも1個は、置換基を含み得、 A^1 および A^2 の置換基のうち少なくとも1個は、独立して、 $C_3 \sim C_9$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 COR^1 、 $COOR^1$ 、ハロゲン、FまたはCNから選択され得；好ましくは、 A^1 および A^2 のうち少なくとも1個は、少なくとも2個の置換基を含み得、 A^1 および A^2 の置換基は独立して、 $C_3 \sim C_9$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 分枝アルコキシ、 $C_3 \sim C_6$ 環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、部分的もしくは全フッ素化 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシ、部分的もしくは全重水素化 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 COR^1 、 $COOR^1$ 、ハロゲン、F、またはCNから選択され得；より好ましくは、 A^1 および A^2 は独立して、ハロゲン、F、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 OCF_3 、 OC_2F_5 、またはCNから選択される少なくとも1個の置換基を含み；さらに好ましくは、 A^1 および A^2 は独立して、ハロゲン、F、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 OCF_3 、 OC_2F_5 、またはCNから選択される少なくとも2個の置換基を含み得る。

【0117】

一実施形態によれば、正孔注入層の金属錯体は、以下の式(Ia)から選択され得、式

10

20

30

40

50

中、MがCuから選択され、nが2である、および／またはMがAgであり、nが1であり；A¹およびA²は、独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₁₂アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₁₂アリール、置換もしくは非置換のC₃～C₁₂ヘテロアリールから選択され得；A¹およびA²のうち少なくとも1個は、置換基を含み得、A¹およびA²の置換基のうち少なくとも1個は、独立して、C₃～C₉ヘテロアリール、C₁～C₆アルコキシ、C₃～C₆分枝アルコキシ、C₃～C₆環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルキル、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルコキシ、部分的もしくは全重水素化C₁～C₆アルコキシ、COR¹、COOR¹、ハロゲン、F、またはCNから選択され得；好ましくは、A¹およびA²のうち少なくとも1個は、少なくとも2個の置換基を含み得、A¹およびA²上の置換基は独立して、C₃～C₉ヘテロアリール、C₁～C₆アルコキシ、C₃～C₆分枝アルコキシ、C₃～C₆環式アルコキシ、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルキル、部分的もしくは全フッ素化C₁～C₁₆アルコキシ、部分的もしくは全重水素化C₁～C₆アルコキシ、COR¹、COOR¹、ハロゲン、F、またはCNから選択され得；さらに好ましくは、A¹およびA²は独立して、ハロゲン、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅、またはCNから選択される少なくとも1個の置換基を含み；さらに好ましくは、A¹およびA²は、独立して、ハロゲン、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅、またはCNから選択される少なくとも2個の置換基を含み得る。

10

【0118】

好ましくは、A¹およびA²の合計が、 ≥ 3 個の炭素原子および ≤ 25 個の炭素原子を含む。

20

【0119】

一実施形態によれば、式(I)の金属錯体は、以下から選択される：

Li TFSI、K TFSI、Cs TFSI、Ag TFSI、Mg(TFSI)₂、Mn(TFSI)₂、Sc(TFSI)₃、Mg[N(SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Zn[N(SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Ag[N(SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Ag[N(SO₂C₃F₇)₂]₂、Ag[N(SO₂C₄F₉)₂]₂、Ag[N(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)]₂、Cs[N(SO₂C₄F₉)₂]₂、Mg[N(SO₂C₄F₉)₂]₂、Ca[N(SO₂C₄F₉)₂]₂、Ag[N(SO₂C₄F₉)₂]₂、Cu[N(SO₂ⁱC₃F₇)₂]₂、Cu[N(SO₂C₃F₇)₂]₂、Cu[N(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)]₂、Mg[N(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)]₂、Mn[N(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)]₂、Cu[N(SO₂CH₃)(SO₂C₄F₉)]₂、Ag[N(SO₂CH₃)(SO₂C₄F₉)]₂、

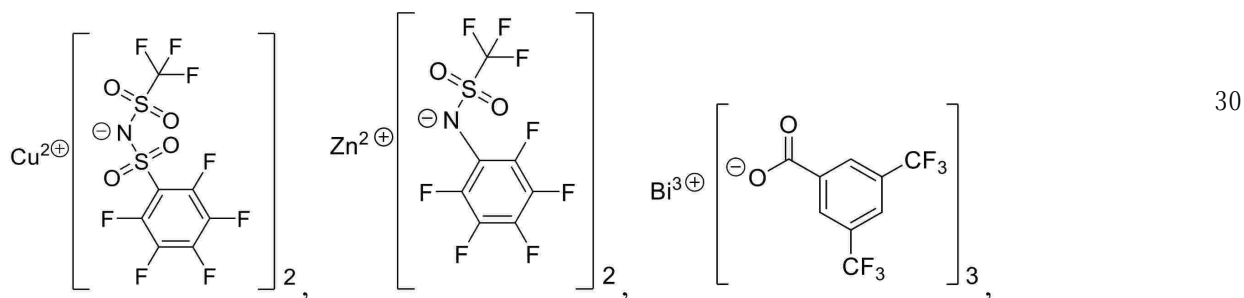
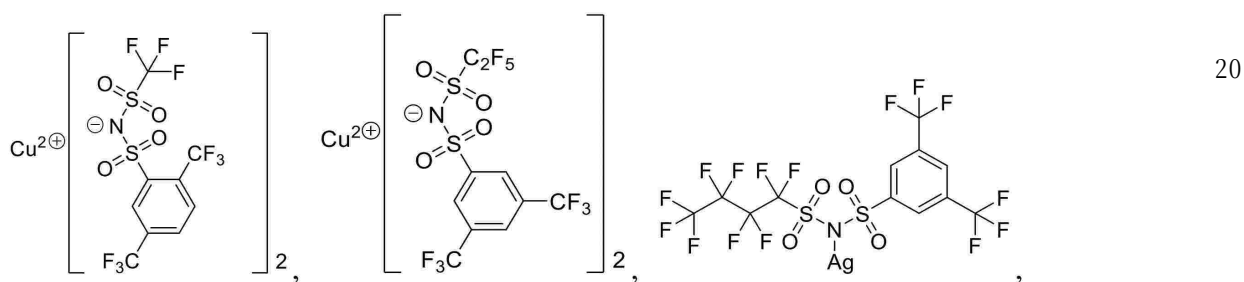
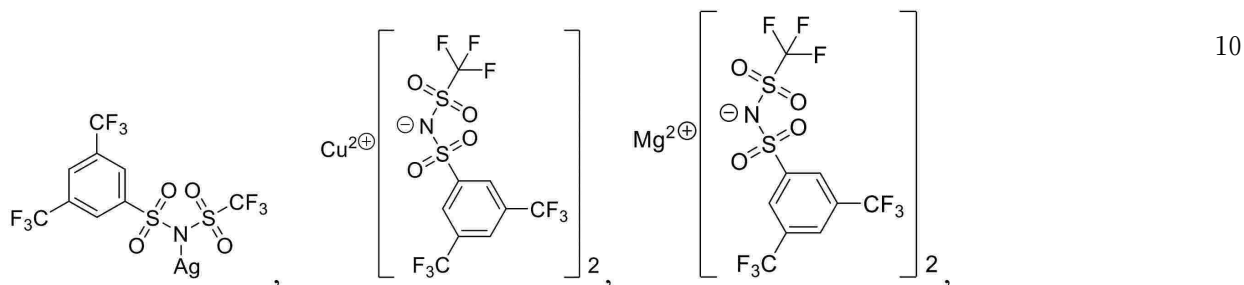
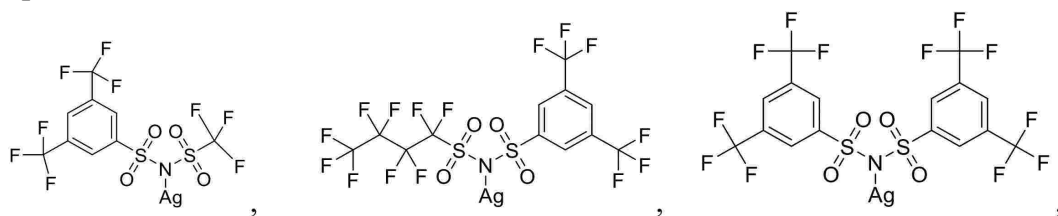
30

【0120】

40

50

【化 5】

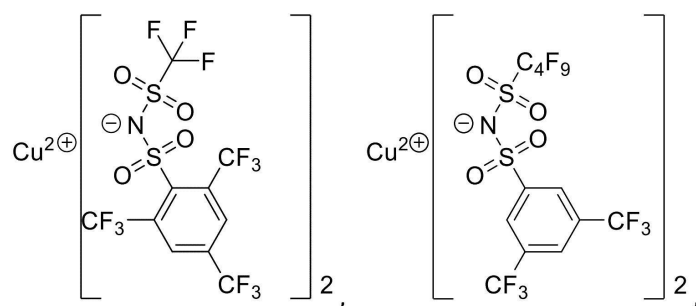


【0 1 2 1】

$\text{Cu} [\text{N} (\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) (\text{SO}_2 \text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、 $\text{Cu} [\text{N} (\text{SO}_2^i \text{C}_3\text{H}_7) (\text{SO}_2 \text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、 $\text{Cu} [\text{N} (\text{SO}_2^i \text{C}_3\text{F}_7) (\text{SO}_2 \text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、

【0 1 2 2】

【化 6】



10

20

30

40

50

【0123】

式中、“i”は「イソ」を表す。例えば、「 iC_3F_7 」は、イソヘプタフルオロプロピルを示す。

【0124】

〔正孔注入層のマトリックス化合物〕

正孔注入層は、実質的に共有結合性のマトリックス化合物をさらに含み得る。一実施形態によれば、正孔注入層の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つの有機化合物から選択され得る。実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、共有結合したC、H、O、N、Sから実質的になり得、該マトリックス化合物は、任意に、共有結合したB、P、Asおよび／またはSeをさらに含む。

10

【0125】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、マトリックス化合物をさらに含み、正孔注入層のマトリックス化合物は、共有結合したC、H、O、N、Sから実質的になる有機化合物から選択され得、該マトリックス化合物は、任意に、共有結合したB、P、Asおよび／またはSeをさらに含む。

【0126】

炭素－金属共有結合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、正孔注入層の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である。

【0127】

一実施形態によれば、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から選択され得る。あるいは、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およびNから選択され得る。

20

【0128】

一実施形態では、正孔注入層の実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、 ≥ 400 g/molおよび ≤ 2000 g/molの分子量Mw、好ましくは ≥ 450 g/molおよび ≤ 1500 g/molの分子量Mw、より好ましくは ≥ 500 g/molおよび ≤ 1000 g/molの分子量Mw、さらに好ましくは ≥ 550 g/molおよび ≤ 900 g/molの分子量Mw、特に好ましくは ≥ 600 g/molおよび ≤ 800 g/molの分子量Mwを有し得る。

30

【0129】

一実施形態では、実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMO準位は、同じ条件下で測定した場合、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（CAS 207739-72-8）のHOMO順位よりも負であり得る。

【0130】

一実施形態では、TURBOMOLE V6.5（TURBOMOLE GmbH、Litzenhardtstrasse 19、76135 Karlsruhe、Germany）を用いて、気相中に6-31G*の基底系を有する混成汎関数B3LYPを適用することによって計算される場合、実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMO準位は、 -4.27 eVよりも負、好ましくは -4.3 eVよりも負、あるいは -4.5 eVよりも負、あるいは -4.6 eVよりも負、あるいは -4.65 eVよりも負であり得る。

40

【0131】

一実施形態では、実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMO準位は、同じ条件下で測定した場合、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（CAS 207739-72-8）のHOMO準位よりも負であり得、N－（〔1，1'－ビフェニル〕－4－イル）－N－（2－（9，9－ジフェニル－9H－フルオ

50

レン-4-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンのHOMO準位よりも正であり得る。

【0132】

本発明の一実施形態では、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。

【0133】

一実施形態では、TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litztenhardtstrasse 19, 76135 Karlsruhe, Germany)を用いて、気相中に6-31G*基底系を有する混成汎関数B3LYPを適用することによって計算される場合、実質的に共有結合性のマトリックス化合物のHOMO準位は、 $< -4.27 \text{ eV}$ および $\geq -4.84 \text{ eV}$ の範囲、あるいは、 $< -4.3 \text{ eV}$ および $\geq -4.84 \text{ eV}$ の範囲、あるいは、 $< -4.5 \text{ eV}$ および $\geq -4.84 \text{ eV}$ の範囲、あるいは、 $< -4.5 \text{ eV}$ および $\geq -4.84 \text{ eV}$ の範囲、あるいは、 $< -4.6 \text{ eV}$ および $\geq -4.84 \text{ eV}$ の範囲で選択され得る。

【0134】

好ましくは、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つのアリアルアミン部分、あるいはジアリアルアミン部分、あるいはトリアリアルアミン部分を含む。

【0135】

好ましくは、正孔注入層のマトリックス化合物は、金属および／またはイオン結合を含まない。

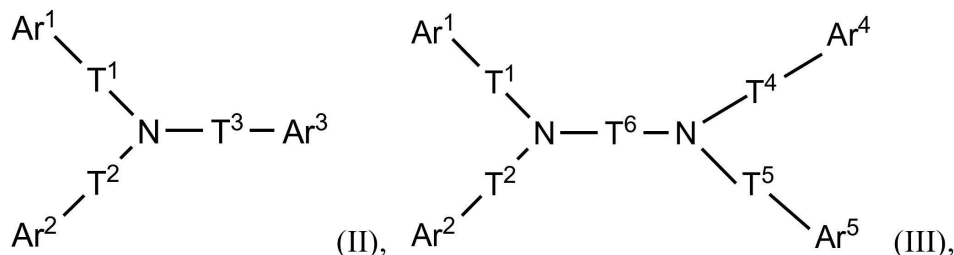
【0136】

〔式(II)の化合物または式(III)の化合物〕

本発明の別の態様によれば、正孔注入層の「実質的に共有結合性のマトリックス化合物」とも呼ばれる少なくとも1つのマトリックス化合物は、少なくとも1つのアリアルアミン化合物、ジアリアルアミン化合物、トリアリアルアミン化合物、式(II)の化合物または式(III)の化合物を含み得る：

【0137】

〔化7〕



【0138】

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、好ましくは単結合またはフェニレンから選択され；

T⁶は、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であり；

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アリア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、置換された9-フルオレン、置換された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エン、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、置換された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피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'-キサテン]、あるいは、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個の置換もしくは非置換の芳香環、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員環を含む縮合環系であって、当該環は、(i) 不飽和5～7員環のヘテロ環、(ii) 5～6員のヘテロ芳香族環、(iii) 不飽和5～7員環の非ヘテロ環、(iv) 6員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系を含む、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、から選択され；

10

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 の前記置換基は、H、D、F、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置換もしくは非置換の直鎖アルキル、1～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の分枝アルキル、3～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の環式アルキル、2～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル基もしくはアルキニル基、1～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40個の芳香族環原子を有する置換もしくは非置換の芳香族環系、および5～40個の芳香族環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロ芳香族環系、非置換の $C_6 \sim C_{18}$ アリール、非置換の $C_3 \sim C_{18}$ 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であって、当該環は、不飽和5～7員環のヘテロ環、5～6員ヘテロ芳香族環、不飽和5～7員環の非ヘテロ環、および6員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系、を含む群から同じものが選択されるか、または異なったものが選択され、

20

R^2 は、H、D、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式アルキル、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、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリールから選択され得る。

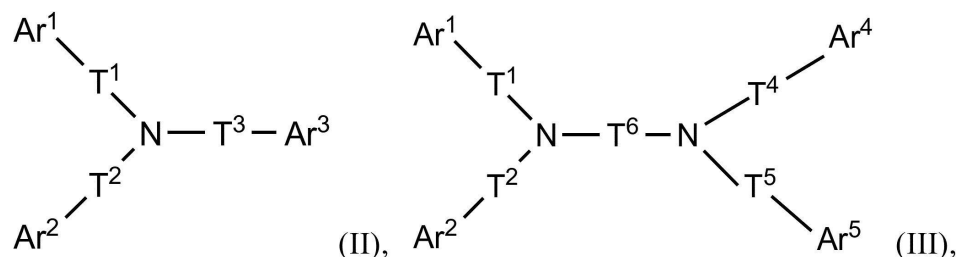
【0139】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層のマトリックス化合物は、式(I)または式(II)の化合物を含む；

30

【0140】

【化8】



40

【0141】

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、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であり；

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは置換もしくは非置換の $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、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、置換された9-フルオレン、

50

置換された 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エン、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、置換された 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]、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]、あるいは、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 個の置換もしくは非置換の芳香環、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 員環を含む縮合環系であって、当該環は、(i) 不飽和 5～7 員環のヘテロ環、(ii) の 5～6 員ヘテロ芳香族環、(iii) 不飽和 5～7 員環の非ヘテロ環、(iv) 6 員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系を含む、置換もしくは非置換の芳香族縮合環系から選択され得；

10

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 の前記置換基は、H、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式アルキル、2～20 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、1～20 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であって、当該環は、不飽和 5～7 員環のヘテロ環、5～6 員ヘテロ芳香族環、不飽和 5～7 員環の非ヘテロ環、および 6 員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系、を含む群から同じものが選択されるか、または異なったものが選択される。

20

【0142】

好ましくは、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 の前記置換基は、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式アルキル、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、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_3 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、2～4 個の非置換の 5～7 員環を含む縮合環系であって、当該環は、不飽和 5～7 員環のヘテロ環、5～6 員のヘテロ芳香族環、不飽和 5～7 員環の非ヘテロ環、および 6 員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される、縮合環系、を含む群から同じものが選択されるか、または異なったものが選択され；より好ましくは、置換基が、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式アルキル、および／またはフェニルからなる群から同じものが選択されるか、または異なったものが選択される。

30

【0143】

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

【0144】

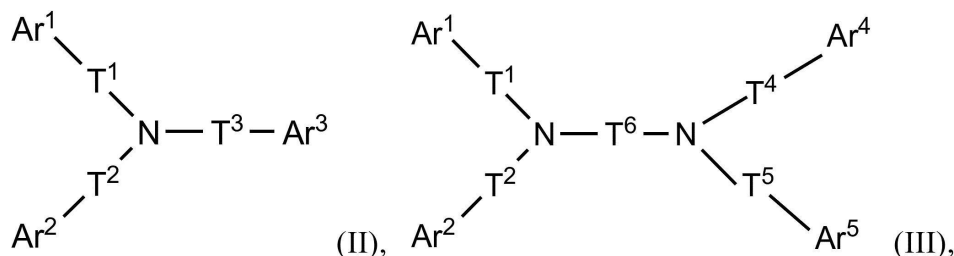
有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層のマトリックス化合物は、式 (I) または式 (III) の化合物を含む：

40

【0145】

50

【化 9】



【0146】

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、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であり；

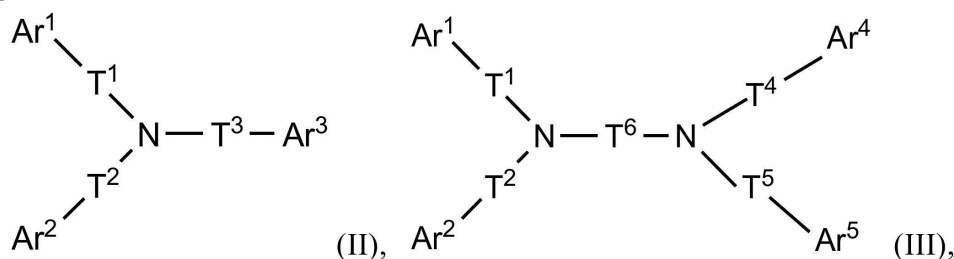
Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴およびAr⁵は独立して、非置換のC₆～C₂₀アリールまたは非置換のC₃～C₂₀ヘテロアリーレン、非置換のビフェニレン、非置換のフルオレン、置換された9-フルオレン、置換された9, 9-フルオレン、非置換のナフタレン、非置換のアントラセン、非置換のフェナントレン、非置換のピレン、非置換のペリレン、非置換のトリフェニレン、非置換のテトラセン、非置換のテトラフェン、非置換のジベンゾフラン、非置換のジベンゾチオフェン、非置換のキサテン、非置換のカルバゾール、置換された9-フェニルカルバゾール、非置換のアゼピン、非置換のジベンゾ [b, f] アゼピン、非置換の9, 9'-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]、あるいは、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／または非置換の7員環を含む群から選択される少なくとも3個の非置換の芳香環、非置換のフルオレン、または2～6個の非置換の5～7員環を含む縮合環系であって、当該環は、(i) 不飽和5～7員環のヘテロ環、(ii) の5～6員ヘテロ芳香族環、(iii) 不飽和5～7員環の非ヘテロ環、(iv) 6員環の芳香族非ヘテロ環を含む群から選択される縮合環系を含む、非置換の芳香族縮合環系から選択され得る。

【0147】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層のマトリックス化合物は、式 (I I) または式 (I I I) の化合物を含む：

【0148】

【化10】



【0149】

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、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であり；

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、置換された9-フルオレン、置換された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、置換された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'-ススピロビ [フルオレン]、非置換のススピロ [フルオレン-9,9'-キサントレン] から選択され得る。

【0150】

従って、式 (I I) または (I I I) の化合物は、大量生産に適した速度開始温度を有し得る。

【0151】

一実施形態によれば、 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 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 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 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つは単結合である。

【0152】

一実施形態によれば、 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 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 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 および T^3 のうちの2つは単結合である。

【0153】

一実施形態によれば、 T^6 は、フェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンであり得る。一実施形態によれば、 T^6 は、フェニレンであり得る。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。

【0154】

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～D16 から選択され得る：

【0155】

10

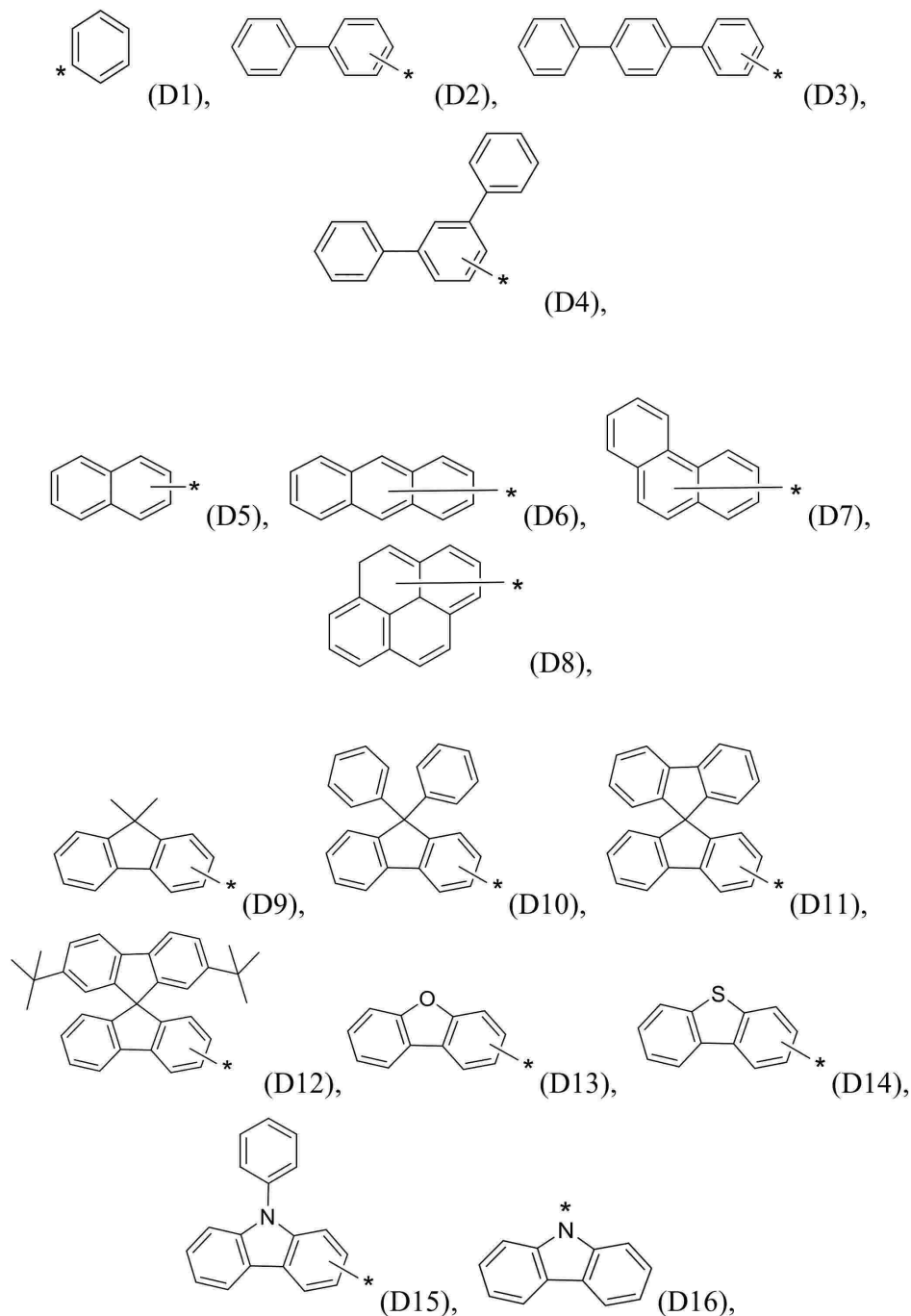
20

30

40

50

【化 1 1】



【0156】

式中、アステリスク「*」は結合位置を示す。

【0157】

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～D15から選択され得、あるいはD1～D10およびD13～D15から選択され得る。

【0158】

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、D2、D5、D7、D9、D10、D13～D16からなる群から選択され得る。

【0159】

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であり得る。

【0160】

「式(II)または式(III)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。

【0161】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)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 ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得る。

【0162】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)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 ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 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 ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環のヘテロ環を含み得、好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む ≥ 2 個 $\sim \leq 5$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得る。

10

【0163】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)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 ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 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 ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環のヘテロ環を含み得、好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む ≥ 2 個 $\sim \leq 5$ 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 ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環のヘテロ環を含み得、より好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む3個または4個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、および任意で少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環のヘテロ環を含み得、並びにさらに好ましくは、ヘテロ芳香族環を含む芳香族縮合環系は、非置換であり、任意で少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個の非置換の不飽和5～7員環のヘテロ環を含み得る。

20

【0164】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)のマトリックス化合物は、少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは ≥ 2 個 $\sim \leq 5$ 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個または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。

【0165】

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

30

【0166】

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

【0167】

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

40

【0168】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)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 ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個または2個の置換もしくは非置換の不飽和5～7員環のヘテロ環を含み得る。

【0169】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)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 ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個または2個の置換もしくは非置換の不飽和7員環のヘテロ環を含み得る。

【0170】

50

一実施形態によれば、式 (I I) または式 (I I I) のマトリックス化合物は、少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは ≥ 2 個 $\sim \leq 5$ 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 個または 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 $\sim$ 7 員環のヘテロ環を含む。

【0171】

一実施形態によれば、式 (I I) または式 (I I I) のマトリックス化合物は、少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは ≥ 2 個 $\sim \leq 5$ 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 個または 4 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系を含み得、当該マトリックス化合物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 $\sim$ 7 員環のヘテロ環を含む。

10

【0172】

一実施形態によれば、式 (I I) または式 (I I I) のマトリックス化合物は、少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 6$ 個の置換もしくは非置換の芳香族縮合環系、好ましくは ≥ 2 個 $\sim \leq 5$ 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 個または 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 ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個または 2 個の置換もしくは非置換の不飽和 5 $\sim$ 7 員環のヘテロ環を含む。

【0173】

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

20

【0174】

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

一置換もしくは非置換の非ヘテロ芳香環、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 $\sim$ 7 員環のヘテロ環を含む群から選択される、少なくとも ≥ 2 個 $\sim \leq 6$ 個、好ましくは ≥ 3 個 $\sim \leq 5$ 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

30

一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 $\sim$ 7 員環のヘテロ環を含む群から選択される、少なくとも ≥ 2 個 $\sim \leq 6$ 個、好ましくは ≥ 3 個 $\sim \leq 5$ 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。

【0175】

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

40

【0176】

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

一少なくとも 1 個の不飽和 5 員環、および／または

一少なくとも 1 個の不飽和 6 員環、および／または

一少なくとも 1 個の不飽和 7 員環；好ましくは少なくとも 1 個の不飽和 5 員環および／または少なくとも 1 個の不飽和 7 員環は、少なくとも 1 個 $\sim$ 3 個、好ましくは 1 個のヘテロ原子を含む。

【0177】

50

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

- －少なくとも 1 個の芳香族 5 員環、および／または
- －少なくとも 1 個の芳香族 6 員環、および／または
- －少なくとも 1 個の芳香族 7 員環；好ましくは少なくとも 1 個の芳香族 5 員環および／または少なくとも 1 個の芳香族 7 員環は、少なくとも 1 個 $\sim$ 3 個、好ましくは 1 個のヘテロ原子を含み；

前記置換もしくは非置換の芳香族縮合環系は、少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 3$ 個または 2 個の置換もしくは非置換の不飽和 5 $\sim$ 7 員環のヘテロ環を含む。

【0178】

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

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

- －少なくとも ≥ 4 個 $\sim \leq 11$ 個、好ましくは ≥ 5 個 $\sim \leq 10$ 個、さらに好ましくは ≥ 6 個 $\sim \leq 9$ 個、または特に好ましくは 7 個または 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 C_6 環であり；および／または

- －少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 4$ 個、好ましくは 2 個または 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 個または 2 個の不飽和 5 $\sim$ 7 員環のヘテロ環、好ましくは少なくとも 1 個または 2 個の不飽和 7 員環のヘテロ環；

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

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

少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 4$ 個、好ましくは 2 個または 3 個の芳香族環は、ヘテロ芳香族環であり、ここで、全体で非ヘテロ芳香族環およびヘテロ芳香族環の総数は、12 個の芳香族環を超えず；および／または

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

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

少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 4$ 個、好ましくは 2 個または 3 個の芳香族環はヘテロ芳香族環であり、ここで、全体で非ヘテロ芳香族環およびヘテロ芳香族環の総数は、12 個の芳香族環を超えず；および

正孔輸送化合物または式 I に記載の正孔輸送化合物は、少なくとも ≥ 1 個 $\sim \leq 4$ 個、好ましくは 2 個または 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

正孔輸送化合物または式 (I) に記載の正孔輸送化合物は、少なくとも 1 個または 2 個の不飽和 5 $\sim$ 7 員環のヘテロ環、好ましくは少なくとも 1 個または 2 個の不飽和 7 員環のヘテロ環を含む。

【0179】

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

【0180】

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

10

20

30

40

50

—少なくとも1個の芳香族5員環、および／または
—少なくとも1個の芳香族6員環、および／または
—少なくとも1個の芳香族7員環；好ましくは、少なくとも1個の芳香族5員環および／または少なくとも1個の芳香族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；

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

10

【0181】

一実施形態によれば、式(II)または式(III)のマトリックス化合物は、芳香環の一部および／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、正孔輸送化合物または式(I)の正孔輸送化合物は、芳香環の一部であるか、または不飽和7員環の一部であるN原子以外に、N原子を含まなくてもよい。

【0182】

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、当該置換基は独立して、メチル、フェニルまたはフルオレニルから選択される。

【0183】

電子デバイスの一実施形態によれば、式(II)または式(III)のマトリックス化合物は、F1～F18から選択される：

【0184】

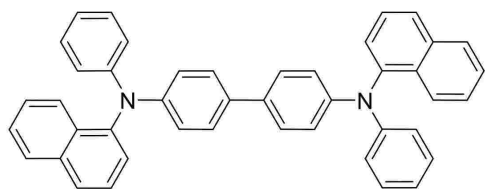
20

30

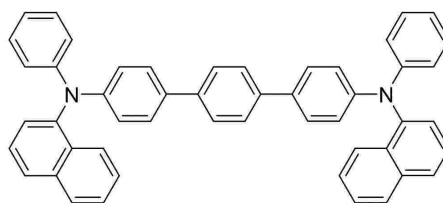
40

50

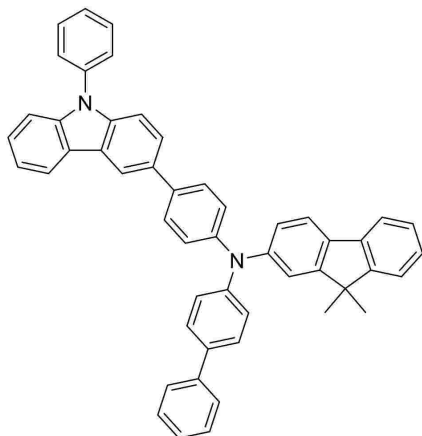
【化 1 2】



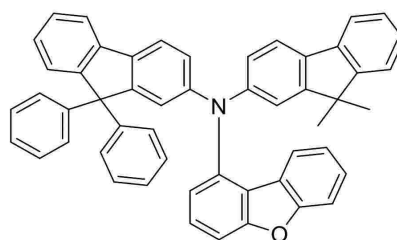
(F1),



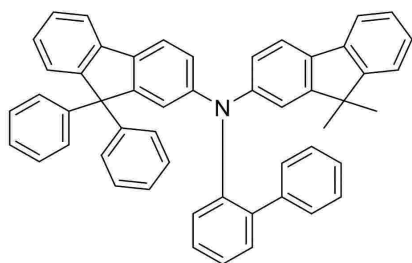
(F2),



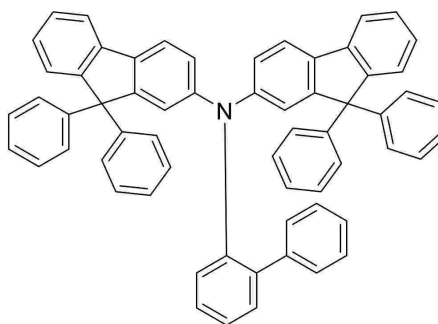
(F3),



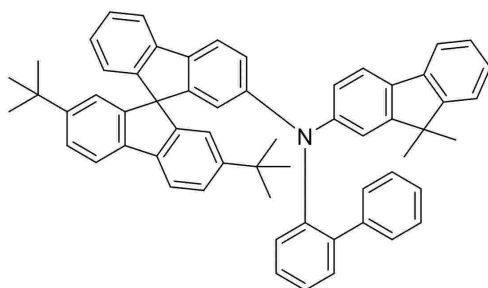
(F4),



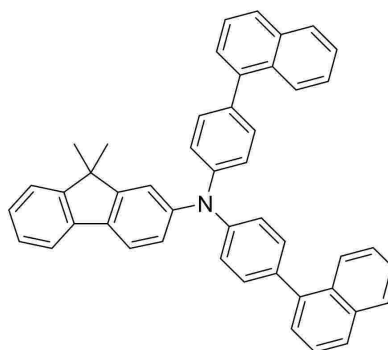
(F5),



(F6),



(F7),



(F8),

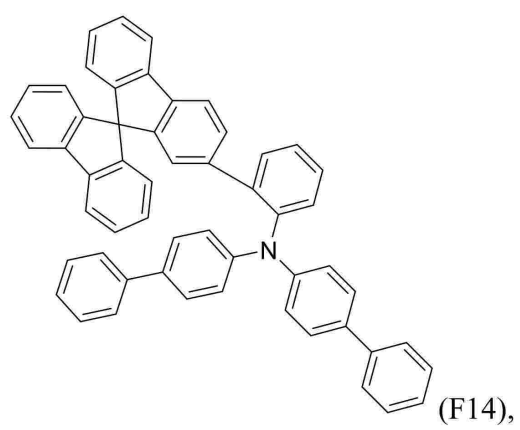
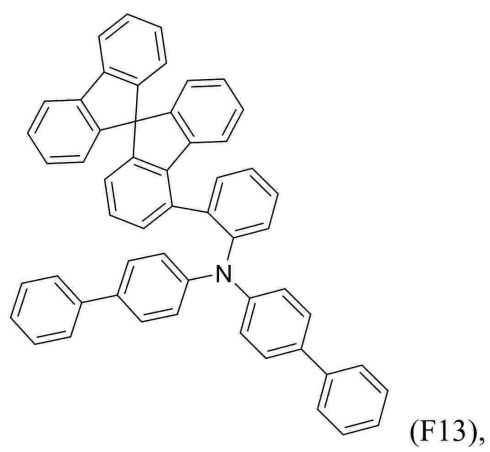
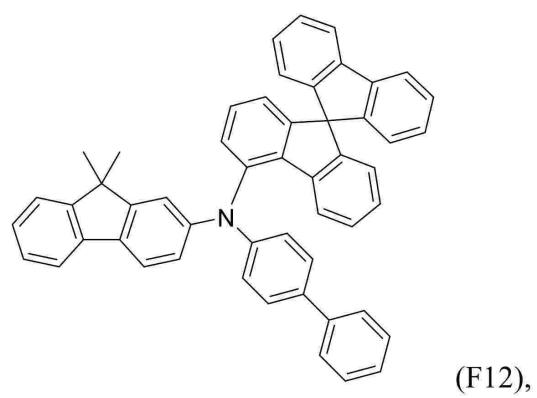
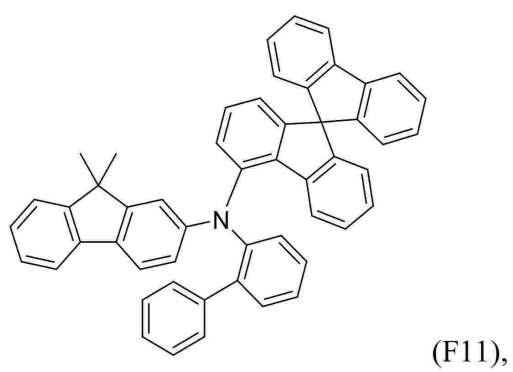
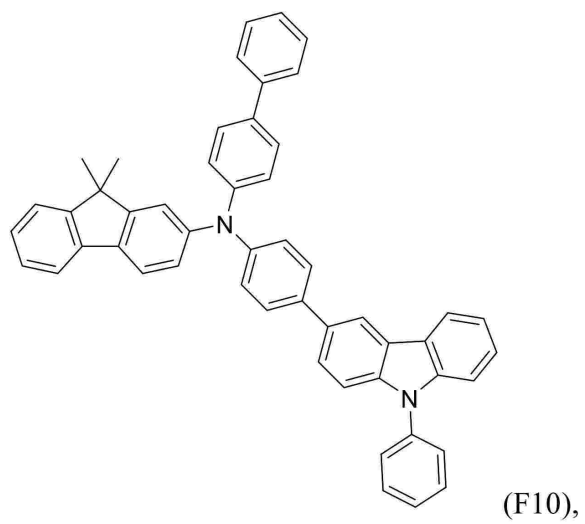
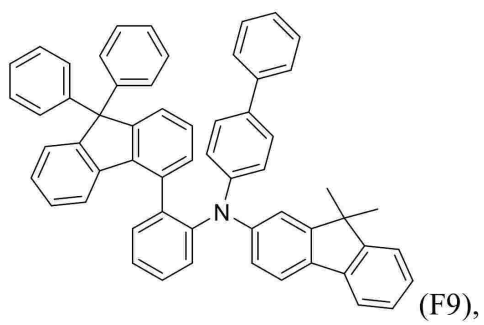
10

20

30

40

50



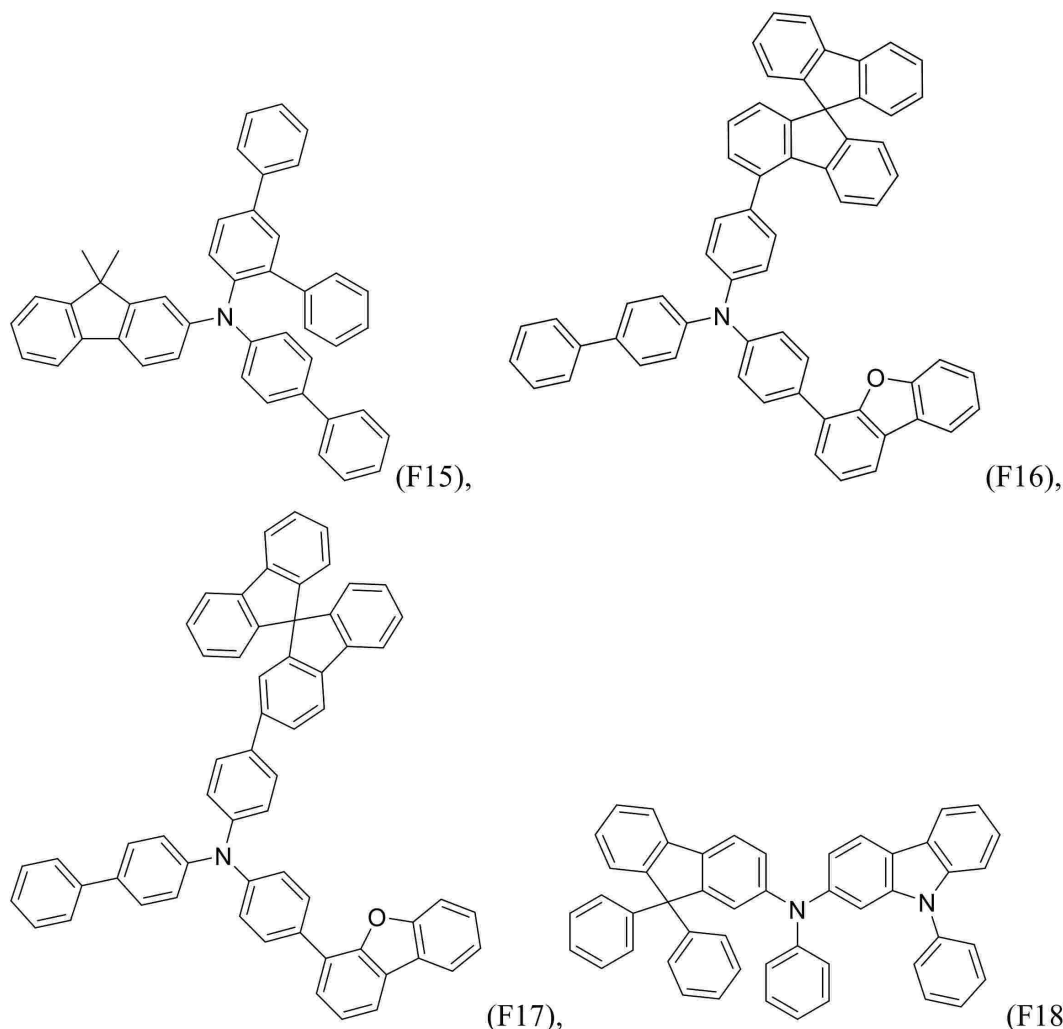
10

20

30

40

50



【0185】

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、製造業者の名称（例えば、MerckまたはLumtec）を示す。

【0186】

〔正孔注入層〕

正孔注入層（HIL）は、真空蒸着、スピンコーティング、印刷、キャストリング、スロトダイコーティング、Langmuir-Blodgett（LB）蒸着などによって陽極層上に形成され得る。HILが真空蒸着を使用して形成される場合、蒸着条件は、HILを形成するために使用される正孔輸送化合物、ならびにHILの所望の構造および熱特性に応じて変化し得る。しかしながら、通常、真空蒸着のための条件は、100℃～350℃の蒸着温度、 10^{-8} ～ 10^{-3} トル（1トルは133.322Paに等しい）の圧力、及び0.1～10nm/秒の蒸着速度を含み得る。

【0187】

HILがスピンコーティングまたは印刷を使用して形成される場合、コーティング条件は、HILを形成するために使用される正孔輸送化合物、ならびにHILの所望の構造および熱特性に応じて変化し得る。例えば、コーティング条件は、約2000rpm～約5000rpmのコーティング速度、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。

【0188】

HILは、式（I）または式（Ia）～（Id）の金属錯体、および任意で、式（II

）または式（ⅠⅠⅠ）の任意の化合物から形成され得る。

【0189】

HILの厚さは、約1nm～約15nm、例えば、約2nm～約15nm、あるいは約2nm～約12nmの範囲であり得る。

【0190】

HILの厚さがこの範囲内であれば、HILは、駆動電圧において実質的なペナルティなしに、優れた正孔注入特性を有し得る。

【0191】

本発明の一実施形態によれば、正孔注入層は以下を含み得る：

－少なくとも約 ≥ 0.5 重量%～約 ≤ 30 重量%、好ましくは約 ≥ 0.5 重量%～約 ≤ 20 重量%、およびより好ましくは約 ≥ 15 重量%～約 ≤ 1 重量%の式（Ⅰ）または式（Ⅰa）～（Ⅰd）の金属錯体、並びに、

－少なくとも約 ≥ 70 重量%～約 ≤ 99.5 重量%、好ましくは約 ≥ 80 重量%～約 ≤ 99.5 重量%、より好ましくは約 ≥ 85 重量%～約 ≤ 99 重量%の、式（ⅠⅠ）もしくは（ⅠⅠⅠ）に記載のマトリックス化合物および／または化合物；好ましくは、式（Ⅰ）もしくは式（Ⅰa）～（Ⅰd）の金属錯体の重量%が、式（ⅠⅠ）もしくは（ⅠⅠⅠ）に記載のマトリックス化合物または化合物の重量%より低く；ここで、組成物の重量%は、正孔注入層の全重量に基づいている。

【0192】

好ましくは、正孔注入層は、イオン性液体、金属フタロシアニン、CuPc、HAT-CN、ピラジノ[2,3-f][1,10]フェナントロリン-2,3-ジカルボニトリル、F₄TCNQ、金属フッ化物、および／または金属酸化物を含まず、前記金属酸化物中の金属は、Reおよび／またはMoから選択される。これにより、大量生産に適した条件下で正孔注入層を蒸着させることができる。

【0193】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は非発光性である。

【0194】

正孔注入層は陽極層の一部ではないことを理解されたい。

【0195】

〔さらなる層〕

本発明によれば、有機電子デバイスは、上述の層に加えて、さらなる層を含み得る。それぞれの層の例示的な実施形態を以下に説明する。

【0196】

〔基板〕

基板は、電子デバイス（例えば、有機発光ダイオード）の製造に一般的に使用される任意の基板であり得る。光線が基板を通して放射される場合、基板は、透明な材料または半透明な材料（例えば、ガラス基板または透明なプラスチック基板）でなければならない。光線が上面を通して放射される場合、基板は、透明な材料および非透明な材料の両方（例えば、ガラス基板、プラスチック基板、金属基板、シリコン基板、またはトランジスタバックプレーン）であり得る。好ましくは、基板は、シリコン基板またはトランジスタバックプレーンである。

【0197】

〔正孔輸送層〕

有機電子デバイスの一実施形態によれば、有機電子デバイスは、正孔輸送層をさらに含み、正孔輸送層は、正孔注入層と少なくとも1つの第1の発光層との間に配置される。

【0198】

正孔輸送層は、実質的に共有結合性のマトリックス化合物を含み得る。一実施形態によれば、正孔輸送層の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つの有機化合物から選択され得る。実質的に共有結合性のマトリックスは、共有結合したC、H、O、N、Sから実質的になり得、任意に、共有結合したB、P、Asおよび／またはSe

10

20

30

40

50

をさらに含む。

【0199】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔輸送層はマトリックス化合物を含み、正孔輸送層のマトリックス化合物は共有結合したC、H、O、N、Sから実質的になり、任意に、共有結合したB、P、Asおよび／またはSeをさらに含む有機化合物から選択され得る。

【0200】

一実施形態によれば、正孔輸送層の実質的に共有結合性のマトリックス化合物は、 $\geq 400 \text{ g/mol}$ および $\leq 2000 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w 、好ましくは $\geq 450 \text{ g/mol}$ および $\leq 1500 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w 、より好ましくは $\geq 500 \text{ g/mol}$ および $\leq 1000 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w 、さらに好ましくは $\geq 550 \text{ g/mol}$ および $\leq 900 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w 、特に好ましくは $\geq 600 \text{ g/mol}$ および $\leq 800 \text{ g/mol}$ の分子量 M_w を有し得る。

10

【0201】

好ましくは、正孔注入層のマトリックス化合物および正孔輸送層のマトリックス化合物は、同じものが選択される。

【0202】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、有機電子デバイスの正孔輸送層は、式(II)または(III)のマトリックス化合物を含み、好ましくは、正孔注入層および正孔輸送層中のマトリックス化合物は、同じものが選択される。

20

【0203】

正孔輸送層は、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、製造業者の名称(例えば、MerckまたはLumtec)を示す。

【0204】

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、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。しかしながら、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正孔輸送化合物に応じて変化し得る。

30

【0205】

HTLの厚さは、約5 nm～約250 nm、好ましくは約10 nm～約200 nm、さらに約20 nm～約190 nm、さらに約40 nm～約180 nm、さらに約60 nm～約170 nm、さらに約80 nm～約200 nm、さらに約100 nm～約180 nm、さらに約110 nm～約140 nmの範囲であり得る。

【0206】

HTLの厚さがこの範囲内であれば、HTLは、駆動電圧において実質的なペナルティなしに、優れた正孔輸送特性を有し得る。

40

【0207】

(電子阻止層)

電子阻止層(EBL)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止し、それによって電子を発光層に閉じ込めることである。それによって、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。

【0208】

電子阻止層が高い三重項準位(a high triplet level)を有する場合、電子阻止層は三重項制御層としても記載され得る。

【0209】

50

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も高い三重項準位を有するトリアリアルアミン化合物から選択され得る。

【0210】

電子阻止層の厚さは、2～20 nmの間で選択することができる。

【0211】

〔発光層（EML）〕

少なくとも1つの第1の発光層（EML）は、第1の発光層とも呼ばれ、真空蒸着、スピコーティング、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またはEBL上に形成され得る。EMLが真空蒸着またはスピコーティングを用いて形成される場合、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。しかしながら、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。

【0212】

本発明によれば、有機電子デバイスは、「第1の発光層」と称される1つの発光層を含むことが好ましい。しかしながら、有機電子デバイスは、任意に2つの発光層を含み、第1の層は第1の発光層と称され、第2の層は第2の発光層と称される。

【0213】

第1の発光層とも呼ばれる少なくとも1つの発光層は、正孔注入層のマトリックス化合物を含まないことが規定され得る。

【0214】

少なくとも1つの発光層は、式（II）または（III）の化合物を含まないことが規定され得る。

【0215】

少なくとも1つの発光層（EML）は、ホストと発光体ドーパントとの組合せで形成され得る。ホストの例としては、Alq3、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-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(TCTA)、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)、ジスチルアアリーレン(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)が挙げられる。

【0216】

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。

【0217】

赤色発光体ドーパントの例としては、PtOEP、Ir(piq)3、Btp2lr(acaac)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。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も使用することができる。

【0218】

リン光緑色発光体ドーパントの例としては、Ir(ppy)3(ppy=フェニルピリジン)、Ir(ppy)2(acaac)、Ir(mppy)3が挙げられる。

【0219】

リン光青色発光体ドーパントの例としては、F2Irpic、(F2ppy)2Ir(tmd)およびIr(dfppz)3ならびにテルフルオレンが挙げられる。4,4'-ビス(4-ジフェニルアミオスチリル)ビフェニル(DPAVB i)、2,5,8,11-テトラ-tert-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

10

20

30

40

50

る。

【0220】

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～約50重量部の範囲であり得る。あるいは、少なくとも1つの発光層は、発光ポリマーからなり得る。EMLは、約10nm～約100nm、例えば、約20nm～約60nmの厚さを有し得る。EMLの厚さがこの範囲である場合、EMLは、駆動電圧において実質的なペナルティなしに、優れた発光を有し得る。

【0221】

〔正孔阻止層(HBL)〕

ETLへの正孔の拡散を防止するために、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蒸着などを用いて、正孔阻止層(HBL)をEML上に形成し得る。EMLがリン光発光体ドーパントを含む場合、HBLはまた、三重項励起子阻止機能を有し得る。

【0222】

HBLはまた、補助ETLまたはa-ETLと称することができる。

【0223】

HBL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、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。しかしながら、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し得る。HBLを形成するための化合物の例には、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。

【0224】

HBLは、約5nm～約100nm、例えば約10nm～約30nmの範囲の厚さを有し得る。HBLの厚さがこの範囲内であれば、HBLは、駆動電圧において実質的なペナルティなしに、優れた正孔阻止特性を有し得る。

【0225】

〔電子輸送層(ETL)〕

本発明の有機電子デバイスは、電子輸送層(ETL)をさらに含み得る。

【0226】

本発明の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。

【0227】

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

【0228】

ETLの厚さは、約15nm～約50nmの範囲、例えば、約20nm～約40nmの範囲であり得る。EILの厚さがこの範囲である場合、ETLは駆動電圧において実質的なペナルティなしに、満足な電子注入特性を有し得る。

【0229】

本発明の別の実施形態によれば、有機電子デバイスは、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。

【0230】

〔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、好ましくは電子輸送層上に直接形成され得る。EILを形成するための材料の例には、当該技術分野で公知の、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の条件は、HILの形成のための条件と同様であるが、蒸着およびコーテ

10

20

30

40

50

イングの条件は、E I Lを形成するために使用される材料に応じて変動し得る。

【0231】

E I Lの厚さは、約0.1nm～約10nmの範囲、例えば、約0.5nm～約9nmの範囲であり得る。E I Lの厚さがこの範囲内である場合、E I Lは駆動電圧の実質的なペナルティなしに、満足な電子注入特性を有し得る。

【0232】

〔陰極層〕

陰極層は、E T L上、または任意のE I L上に形成される。陰極層は、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。陰極層は、低い仕事関数を有し得る。例えば、陰極層は、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)、イットルビウム(Yb)、マグネシウム(Mg)－インジウム(In)、マグネシウム(Mg)－銀(Ag)などで形成され得る。あるいは、陰極層は、透明導電性酸化物(例えば、ITOまたはIZO)で形成され得る。

【0233】

陰極層の厚さは、約5nm～約1000nmの範囲、例えば、約10nm～約100nmの範囲であり得る。陰極層の厚さが、約5nm～約50nmの範囲である場合、陰極層は、たとえ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。

【0234】

陰極層は、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。

【0235】

〔有機電子デバイス〕

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、式(I)の金属錯体を含む第1の正孔注入副層と、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つの発光層の近くに配置され；好ましくは、マトリックス化合物は、実質的に共有結合性のマトリックス化合物からなる。

【0236】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、式(I)の金属錯体を含む第1の正孔注入副層と、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；好ましくは、マトリックス化合物は、実質的に共有結合性のマトリックス化合物からなる。

【0237】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、式(I)の金属錯体を含む第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、および／または式(II)もしくは(III)の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。

【0238】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、式(I)の金属錯体を含む第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、および／または式(II)もしくは(III)の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。

【0239】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体から本質的になる第1の正孔注入副層と、マトリックス化合物を含む

10

20

30

40

50

第2の正孔注入副層とを含み得、第1の正孔注入副層は、少なくとも第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；好ましくは、マトリックス化合物は、実質的に共有結合性のマトリックス化合物からなる。

【0240】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体から本質的になる第1の正孔注入副層と、少なくとも1つのアリアルアミン化合物、ジアリアルアミン化合物、トリアリアルアミン化合物および／または式(II)もしくは(III)の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、少なくとも第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

【0241】

本明細書の文脈において、用語「本質的に～からなる (consisting essentially of)」は、 $\geq 90\%$ (体積/体積)、より好ましくは $\geq 95\%$ (体積/体積)、および最も好ましくは $\geq 99\%$ (体積/体積)の濃度を特に意味する、および／または、含む。

【0242】

有機電子デバイスの一実施形態によれば、正孔注入層は、少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層と直接接触して配置され得る。

【0243】

本発明の一実施形態によれば、有機電子デバイスは、式(I)もしくは式(Ia)～(Id)の金属錯体と、少なくとも1つのアリアルアミン化合物、ジアリアルアミン化合物、トリアリアルアミン化合物および／または式(II)もしくは(III)の化合物を含むマトリックス化合物とを含む正孔注入層を含み得、式(I)もしくは式(Ia)～(Id)において、Mは、Li、Na、K、Cs、Mg、Mn、Cu、Zn、Ag、BiおよびMoから選択され、あるいはMg、Mn、Cu、Zn、Ag、BiおよびMoから選択され、あるいはCu、Zn、AgまたはBiから選択される。

20

【0244】

別の実施形態によれば、有機電子デバイスは、発光デバイスまたは表示デバイスであってもよい。

30

【0245】

本発明の一態様によれば、基板と；基板上に形成された少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と；式(I)の金属錯体を含む正孔注入層と、正孔輸送層と、少なくとも第1の発光層と、電子輸送層と、陰極層とを含む有機電子デバイスが提供される。

【0246】

本発明の別の態様によれば、基板と；基板上に形成された第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と、第1および第2の正孔注入副層を含む本発明の正孔注入層と、正孔輸送層と、少なくとも第1の発光層と、任意の正孔阻止層と、電子輸送層と、任意の電子注入層と、陰極層とを含み、第1の正孔注入副層は、陽極層に隣接して配置され、第2の正孔注入副層は、正孔輸送層に隣接して配置され、第1の正孔注入副層は、式(I)もしくは式(Ia)～(Id)の金属錯体を含むか、またはそれからなり、第2の正孔注入副層は、式(II)もしくは(III)に記載のマトリックス化合物または化合物を含むか、またはそれからなる、有機電子デバイスが提供される。

40

【0247】

本発明の別の態様によれば、基板と；基板上に形成された第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と；式(II)もしくは(III)に記載のマトリックス化合物または化合物および式(I)もしくは式(Ia)～(Id)の金属錯体を含む正孔注入層と、正孔輸送層と、電子阻止層と、少なくとも第1の

50

発光層と、正孔阻止層と、電子輸送層と、陰極層とを含む、有機電子デバイスが提供される。

【0248】

本発明の別の態様によれば、基板と；基板上に形成された第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と、第1の正孔注入副層および第2の正孔注入副層を含む本発明の正孔注入層と、正孔輸送層と、電子阻止層と、少なくとも第1の発光層と、正孔阻止層と、電子輸送層と、任意の電子注入層と、陰極層とを含み、第1の正孔注入副層は、少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層に隣接して配置され、第2の正孔注入副層は、正孔輸送層に隣接して配置され、第1の正孔注入副層は、式(I)もしくは式(Ia)～(Id)の金属錯体を含むか、またはそれからなり、第2の副層は、式(II)もしくは(III)に記載のマトリックス化合物または化合物を含むか、またはそれからなる、有機電子デバイスが提供される。

10

【0249】

本発明の別の態様によれば、基板と；基板上に形成された第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む少なくとも2つ以上の陽極副層を含む陽極層と、式(II)もしくは(III)に記載のマトリックス化合物または化合物および式(I)もしくは式(Ia)～(Id)の金属錯体を含む正孔注入層と、正孔輸送層と、電子阻止層と、少なくとも第1の発光層と、正孔阻止層と、電子輸送層と、任意の電子注入層と、陰極層とを含む、有機電子デバイスが提供される。

【0250】

本発明の別の態様によれば、基板と；基板上に形成された第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層と、第1の正孔注入副層および第2の正孔注入副層を含む本発明の正孔注入層と、正孔輸送層と、電子阻止層と、少なくとも第1の発光層と、正孔阻止層と、電子輸送層と、任意の電子注入層と、陰極層とを含み、第1の正孔注入副層は、少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層に隣接して配置され、第2の正孔注入副層は、正孔輸送層に隣接して配置され、第1の正孔注入副層は、式(I)もしくは式(Ia)～(Id)の金属錯体を含むか、またはそれからなり、第2の正孔注入副層は、式(II)もしくは(III)に記載のマトリックス化合物または化合物を含むか、またはそれからなる、OLEDが提供される。

20

【0251】

本発明の様々な実施形態によれば、上述の層の間、基板上、または上部電極上に配置されたさらなる層が提供され得る。

30

【0252】

例えば、図5の有機電子デバイスは、基板(110)上に、少なくとも第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)、式(II)または(III)のマトリックス化合物および式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体を含む正孔注入層(130)、正孔輸送層(140)、第1の発光層(150)、正孔阻止層(155)、電子輸送層(160)、および陰極層(190)を、この順に連続して形成する方法によって形成され得る。

【0253】

〔製造方法〕

本発明の別の態様によれば、有機電子デバイスの製造方法が提供される。当該方法は、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。

【0254】

適切であり得る蒸着方法は、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得る；および／または、

40

50

- － スロットダイコーティング。

【0255】

本発明の種々の実施形態によれば、以下を使用する方法が提供される：

- － 本発明に係るマトリックス化合物を放出するための第1の蒸着源、および、
- － 式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体を放出するための第2の蒸着源。

【0256】

本方法は、正孔注入層を形成する工程を含み、これによって、有機電子デバイスのために：

- － 正孔注入層は、第1の蒸着源から本発明に係るマトリックス化合物を放出し、第2の蒸着源から式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体を放出することによって、形成される。

【0257】

本発明の種々の実施形態によれば、本方法は、正孔輸送層を形成する工程、正孔阻止層を形成する工程、第1の発光層を形成する工程、正孔阻止層を形成する工程、電子輸送層を形成する工程、および／または電子注入層を形成する工程、および／または陰極層を形成する工程、からなる群から選択される少なくとも1つの層の順序で、正孔注入層上に層を形成する工程をさらに含み得る。

【0258】

本発明の種々の実施形態によれば、本方法は、有機電子デバイスを形成するための工程をさらに含み得、ここで、

- － 基板上に、少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層が形成され、
- － 少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む前記陽極層上に、本発明に係るマトリックス化合物、および式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体を含む正孔注入層が形成され、
- － マトリックス化合物、および式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体を含む前記正孔注入層上に、正孔輸送層が形成され、
- － 前記正孔輸送層上に、少なくとも第1の発光層が形成され、
- － 前記発光層上に電子輸送層が形成され、任意に、正孔阻止層および／または電子輸送層が前記発光層上に形成され、
- － 最終的に陰極層が形成され、
- － 任意に、前記正孔輸送層と前記発光層との間に、その順序で、電子阻止層が形成され、
- － 任意に、前記電子輸送層と前記陰極層との間に、電子注入層が形成される。

【0259】

種々の実施形態によれば、有機電子デバイスは、以下の層構造を有してもよい。ここで、層は以下の順序を有する：

少なくとも第1の陽極副層および第2の陽極副層を含む陽極層、本発明に係るマトリックス化合物、および式(I)または式(Ia)～(Id)の金属錯体を含む正孔注入層、正孔輸送層、任意の電子阻止層、少なくとも第1の発光層、任意の正孔阻止層、電子輸送層、任意の電子注入層、ならびに陰極層。

【0260】

一実施形態によれば、本発明の有機電子デバイスは、正孔注入層を真空中で蒸着させることによって、形成される。

【0261】

別の態様によれば、本出願を通して記載される実施形態いずれかに係る少なくとも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る。好ましくは、前記電子デバイスは、本出願を通して記載される実施形態のうち1つにおける有機発光ダイオードを含む。より好ましくは、有機電子デバイスは、表示デバイスである。

【0262】

以下、例を参照して、実施形態をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の例に限定されるものではない。ここで、例示的な態様を詳細に参照するものであろう。

【0263】

〔図面の説明〕

上述した構成要素、ならびに特許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構想について、いかなる特別な除外を受けるものではない。その結果、関連分野において公知の選択基準を制限無しに適用することができる。

【0264】

対象のさらなる詳細、特性および利点は、従属請求項、およびそれぞれの図面の以下の説明において開示される。図面は、例示的な様式で、本発明に係る好ましい実施形態を示す。しかしながら、実施形態はいずれも、必ずしも範囲すべてを表すものではなく、したがって、当該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。上述した概要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、特許請求される本発明のさらなる説明を提供することを意図するものであることを理解されたい。

【0265】

〔図1～図9〕

図1は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0266】

図2は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0267】

図3は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0268】

図4は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0269】

図5は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0270】

図6は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0271】

図7は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0272】

図8は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0273】

図9は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【0274】

以下、例を参照して、図1～図9をさらに詳細に説明する。しかしながら、本開示は、以下の図面に限定されるものではない。

【0275】

本明細書において、第1の要素が、第2の要素の「上(on)」または「上(onto)」に形成または配置されるものとして言及される場合、第1の要素が第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)」形成または配置されるものとして言及される場合、他の要素がそれらの間には配置されない。

【0276】

図1は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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、第1の発光層(EML)(150)および陰極層(190)が配置される。

【0277】

図2は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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、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)上に配置される。HIL(130)上には、第1の発光層(EML)(150)および陰極層(190)が配置される。

【0278】

図3は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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、第1の正孔注入副層(131)および第2の正孔注入副層(132)を含む正孔注入層(HIL)(130)と、を含む。第1の正孔注入副層(131)および第2の正孔注入副層(132)を含むHIL(130)は、陽極層(120)上に配置される。HIL(130)上には、第1の発光層(EML)(150)および陰極層(190)が配置される。

【0279】

図4は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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)とを含む陽極層(120)と、第1の正孔注入副層(131)および第2の正孔注入副層(132)を含む正孔注入層(HIL)(130)と、を含む。第1の正孔注入副層(131)および第2の正孔注入副層(132)を含むHIL(130)は、陽極層(120)上に配置される。HIL(130)上には、第1の発光層(EML)(150)および陰極層(190)が配置される。

【0280】

図5は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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(BL)(155)、電子輸送層(ETL)(160)および陰極層(190)が配置される。

【0281】

図6は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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)、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。

【0282】

図7は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図である。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)、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。

【0283】

図8は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス(100)の模式断面図で

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）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の正孔注入副層（１３１）および第２の正孔注入副層（１３２）を含み、第１の正孔注入副層（１３１）は第２の陽極副層（１２２）上に配置され、第２の正孔注入副層（１３２）は第１の正孔注入副層（１３１）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。

【０２８４】

図９は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイス（１００）の模式断面図である。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（ＥＩＬ）（１８０）および陰極層（１９０）が配置される。

【０２８５】

図１～図９に示されていないが、有機電子デバイス１００を密封するために、陰極層１９０上にキャッピング層および／または密封層をさらに形成してもよい。また、他の種々の変形例が適用されてもよい。

【０２８６】

以下、例を参照して、実施形態をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の例に限定されるものではない。

【０２８７】

〔詳細な説明〕

本発明は、単なる例示であり、拘束力のない以下の例によってさらに説明される。

【０２８８】

式（ＩＩ）および（ＩＩＩ）の化合物、並びに式（Ｉ）または式（Ｉａ）～（Ｉｄ）の金属錯体は、文献に記載されているように調製することができる。

【０２８９】

速度開始温度（Rate onset temperature）

速度開始温度（ T_{RO} ）は、１００ｍｇの化合物をＶＴＥ源に装填することによって測定される。ＶＴＥ源として、有機材料用の点源（point source）は、Kurt J. Lesker Company (www.lesker.com) または Creaphys GmbH (<http://www.creaphys.com>) によって供給されるように使用することができる。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、熱電対で前記源内の温度が測定される。化合物の蒸発は、検出器の水晶結晶上への化合物の蒸着を検出するＱＣＭ検出器を用いて検出される。水晶上での蒸着速度は、オングストローム／秒で測定される。速度開始温度を測定するために、蒸着速度をＶＴＥ源温度に対してプロットする。速度開始は、ＱＣＭ検出器への目立った蒸着が生じる温度である。正確な結果のために、ＶＴＥ源の加熱および冷却を３回行い、２回目の試験結果および３回目の試験結果のみを使用して、速度開始温度を決定する。

【０２９０】

有機化合物の蒸発速度の良好な制御を達成するために、速度開始温度は２００～２５５℃の範囲であり得る。速度開始温度が２００℃未満である場合、蒸発が急速すぎて制御することが困難であり得る。速度開始温度が２５５℃を超える場合、蒸発速度が遅すぎて、その結果、低いタクトタイムをもたらす得、ＶＴＥ源における有機化合物の分解が、高温への長期間の曝露により生じ得る。

【０２９１】

10

20

30

40

50

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。

【0292】

表1には、式(I)および式(Ia)～(Id)の金属錯体の速度開始温度 T_{RO} が示されている。

【0293】

【表1】

表1：式(I)および式(Ia)～(Id)の金属錯体

名称	化学式	T_{RO} (°C)
MC-1	Li TFSI	222
MC-2	K TFSI	236
MC-3	Cs TFSI	224
MC-4	Ag TFSI	258
MC-5	Mg (TFSI) ₂	243
MC-6	Mn (TFSI) ₂	229
MC-7	Sc (TFSI) ₃	258
MC-8	Mg [N(SO ₂ ⁱ C ₃ F ₇) ₂] ₂	166
MC-9	Zn [N(SO ₂ ⁱ C ₃ F ₇) ₂] ₂	118
MC-10	Ag [N(SO ₂ ⁱ C ₃ F ₇) ₂]	232
MC-11	Ag [N(SO ₂ C ₃ F ₇) ₂]	254
MC-12	Ag [N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂]	262
MC-13	Ag [N(SO ₂ CF ₃)(SO ₂ C ₄ F ₉)]	230
MC-14	Cs [N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂]	245
MC-15	Mg [N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂] ₂	219
MC-16	Ca [N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂] ₂	278
MC-17	Ag [N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂]	232
MC-18	Cu [N(SO ₂ ⁱ C ₃ F ₇) ₂] ₂	101
MC-19	Cu [N(SO ₂ C ₃ F ₇) ₂] ₂	118
MC-20	Cu [N(SO ₂ CF ₃)(SO ₂ C ₄ F ₉)] ₂	113
MC-21	Mg [N(SO ₂ CF ₃)(SO ₂ C ₄ F ₉)] ₂	124
MC-22	Mn [N(SO ₂ CF ₃)(SO ₂ C ₄ F ₉)] ₂	202

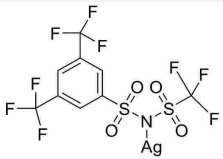
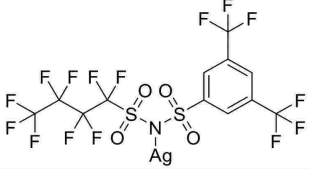
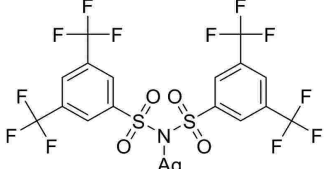
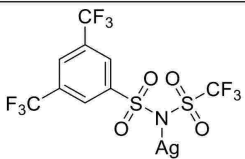
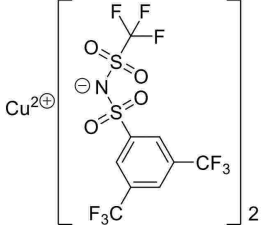
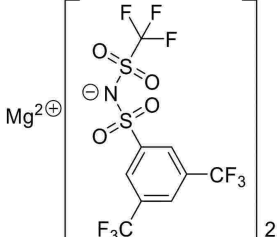
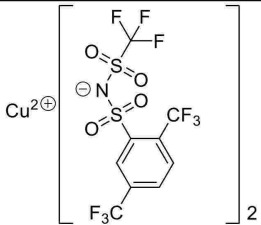
10

20

30

40

50

名称	化学式	T _{RO} (°C)
MC-21	$\text{Cu} [\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3) (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]_2$	179
MC-22	$\text{Ag} [\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3) (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$	-
MC-23		254
MC-24		238
MC-25		262
MC-23		254
MC-26		180
MC-27		-
MC-28		167

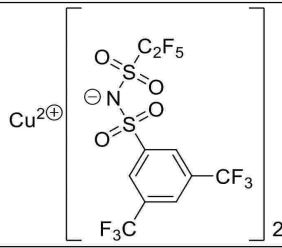
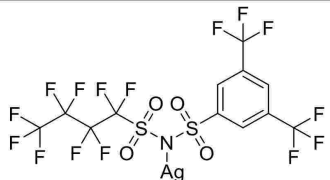
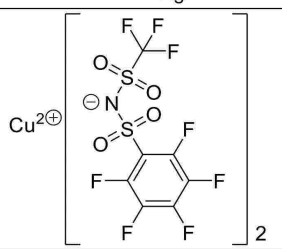
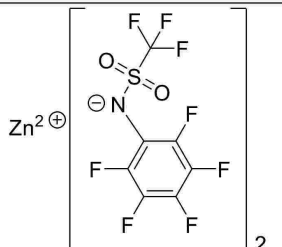
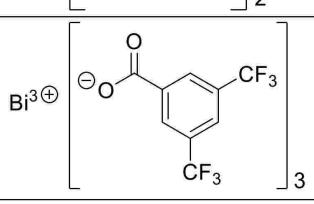
10

20

30

40

50

名称	化学式	T _{RO} (°C)
MC-29		282
MC-24		238
MC-30		263
MC-31		194
MC-32		190
MC-33	Cu [N(SO ₂ C ₂ H ₅) (SO ₂ C ₄ F ₉)] ₂	156
MC-34	Cu [N(SO ₂ ⁱ C ₃ H ₇) (SO ₂ C ₄ F ₉)] ₂	153

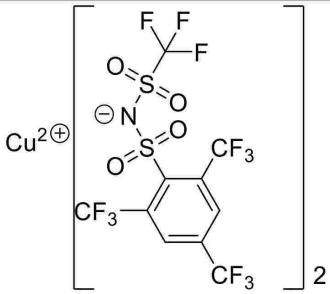
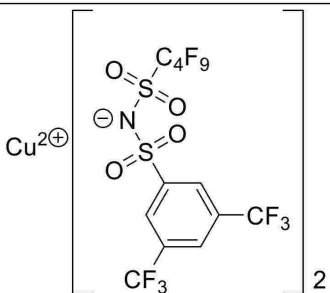
10

20

30

40

50

名称	化学式	T _{RO} (°C)
MC-35	$\text{Cu} [\text{N}(\text{SO}_2^{\text{i}}\text{C}_3\text{F}_7) (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]_2$	229
MC-36		168
MC-37		160

【0294】

表1に示すように、式(I)および式(Ia)～(Id)の金属錯体は、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する。

【0295】

HOMOおよびLUMO

HOMOおよびLUMOは、プログラムパッケージ TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litzenhardtstrasse 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幾何学配置、ならびにHOMOおよびLUMOエネルギー準位は、気相中に6-31G*基底セットを有する混成汎関数B3LYPを適用することによって測定される。1個より多いコンホメーションが実行可能である場合、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。

【0296】

この方法で計算される場合、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準位は、-4.27 eVである。

【0297】

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1には、式(I)のマトリックス化合物についてのHOMO準位および速度開始温度T_{RO}が示されている。HOMO準位は、TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litzenhardtstrasse 19, 76135 Karlsruhe、ドイツ)を使用して、気相中に6-31G*の基底セットを有する混成汎関数B3LYPを適用することによって計算した。

【0298】

10

20

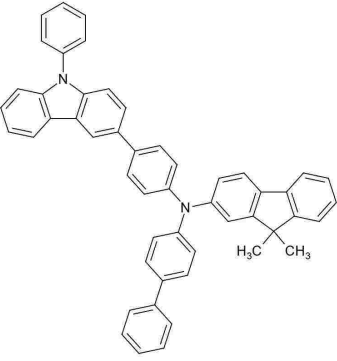
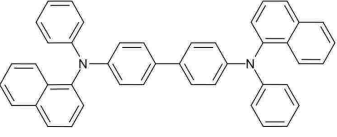
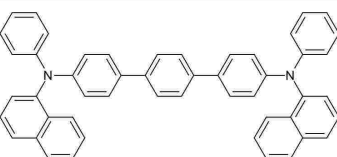
30

40

50

【表 2】

表 2：正孔注入層のためのマトリックス化合物

名称	構造	HOMO 準位 (eV)	T _{RO} (°C)
ビスフェニル-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''-ターフェニル]-4, 4''-ジアミン (CAS 139255-16-6) F2		-4.81	260

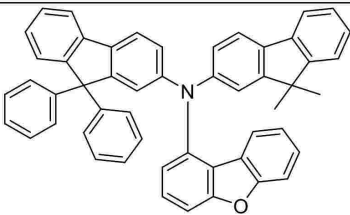
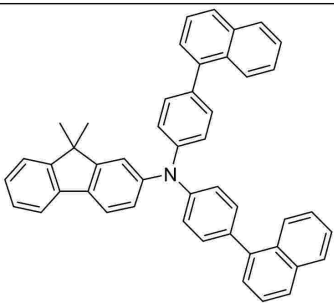
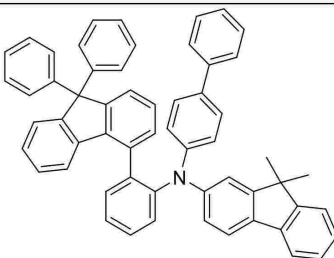
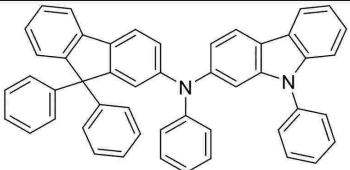
10

20

30

40

50

名称	構造	HOMO 準位 (eV)	T _{RO} (°C)
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[<i>b, d</i>]フラン-1-アミン F4		-4.82	219
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 F8		-4.84	232
N-([1,1'-ビスフェニル]-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 F9		-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 F18		-4.73	216

【0299】

表2に示すように、式(II)または(III)の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する。

【0300】

金属錯体およびマトリックス化合物を含む正孔注入層を含む有機電子デバイスの製造のための一般的な手順

表3、4および5の実施例1～25および実施例36～79について、120nmのAgの第1の陽極副層、8nmのITOの第2の陽極副層、および10nmのITOの第3の陽極副層を含む陽極層を有するガラス基板を、50mm×50mm×0.7mmの大きさに切断し、水を用いて60分間超音波洗浄し、次いでイソプロパノールを用いて20分間超音波洗浄した。液膜を窒素流中で除去し、続いてプラズマ処理し(表3、4、および5参照)、陽極層を調製した。プラズマ処理は、窒素雰囲気中で、または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(表3、4、および5参照)。

【0301】

次いで、マトリックス化合物および金属錯体を真空中で陽極層上に共蒸着させて、厚さ

10 nmの正孔注入層（HIL）を形成した。正孔注入層の組成を、表3、4、および5に示す。

【0302】

次いで、マトリックス化合物をHIL上に真空蒸着させて、厚さ123 nmのHTLを形成した。HTL中のマトリックス化合物は、HIL中のマトリックス化合物と同じものを選択した。マトリックス化合物を、表3、4、および5に示した。

【0303】

次いで、N-（4-（ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル）フェニル）-N-（4-（9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル）フェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン（CAS 1824678-59-2）をHTL上に真空蒸着して、厚さ5 nmの電子阻止層（EBL）を形成した。

【0304】

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

【0305】

次いで、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り、正孔阻止層を5 nmの厚さで形成した。

【0306】

次いで、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を蒸着させることによって、厚さ31 nmの電子輸送層を正孔阻止層上に形成した。

【0307】

次いで、 1.0×10^{-7} mbarで0.01~1 オングストローム/sの速度で、Ag:Mg（90:10体積%）を蒸発させて、厚さ13 nmの陰極層を電子輸送層上に形成した。

【0308】

次いで、陰極層上にF3を蒸着して、厚さ75 nmのキャッピング層を形成した。

【0309】

比較例1

表3の比較例1のために、90 nmのITO（コーニング社から入手可能）を有する $15 \Omega/\text{cm}^2$ のガラス基板を50 mm×50 mm×0.7 mmの大きさに切断し、水を用いて60分間超音波洗浄し、次いでイソプロパノールを用いて20分間超音波洗浄した。液膜を窒素流中で除去した後、窒素雰囲気中で100 Wの電力にて75秒間プラズマ処理して、陽極層を作製した。

【0310】

次いで、真空中で99重量%のF3および1重量%のMC-11を陽極層上に共蒸着し、厚さ10 nmの正孔注入層（HIL）を形成した。

【0311】

次いで、HIL上にF3を真空蒸着し、厚さ123 nmのHTLを形成した。

【0312】

次いで、上記の実施例1について説明したように、EBL、EML、HBL、およびETLを、HTL上にこの順序で蒸着させる。

【0313】

次いで、 1.0×10^{-7} mbarで0.01~1 オングストローム/sの速度でAlを蒸発させ、電子輸送層上に100 nmの厚さの陰極層を形成した。

【0314】

比較例2

表3の比較例2のために、ガラス基板を50 mm×50 mm×0.7 mmの大きさに切

10

20

30

40

50

断し、水を用いて60分間超音波洗浄し、次いでイソプロパノールを用いて20分間超音波洗浄した。液膜を窒素流中で除去した後、窒素雰囲気中で100Wの電力にて75秒間プラズマ処理して、基板を作製した。

【0315】

次いで、100nmのAgを基板上に真空蒸着し、陽極層を形成した。

【0316】

次いで、真空中で99重量%のF3および1重量%のMC-11を陽極層上に共蒸着し、厚さ10nmの正孔注入層(HIL)を形成した。

【0317】

次いで、HIL上にF3を真空蒸着し、厚さ123nmのHTLを形成した。

10

【0318】

次いで、上記の実施例1について説明したように、EBL、EML、HBL、およびETL、陰極層、ならびにキャッピング層をHTL上にこの順序で蒸着させる。

【0319】

比較例3

表4の比較例3は、正孔注入層(I)を用いなかったことを除いて、実施例12と同様に調製した。比較例3において、正孔輸送層(HTL)を陽極層上に直接的に蒸着させた。

【0320】

比較例4

表3の比較例4は、実施例40と同様に調製した。比較例4において、正孔注入層は、金属錯体CuPcを含む。CuPcはまた、銅(II)フタロシアニンと命名され得る。

20

【0321】

比較例5

表3の比較例5は、金属錯体MC-26を用いなかったことを除いて、実施例40と同様に調製した。比較例5において、F3からなる正孔注入層を陽極層上に直接的に蒸着させた。次いで、上記の実施例40について説明したように、正孔輸送層を正孔注入層上に直接的に蒸着させた。

【0322】

比較例6

表5の比較例6は、実施例79と同様に調製した。比較例4において、正孔注入層は、金属錯体CuPcを含む。

30

【0323】

比較例7

表5の比較例7は、金属錯体MC-26を用いなかったことを除いて、実施例79と同様に調製した。比較例7において、F1からなる正孔注入層を陽極層上に直接的に蒸着させた。次いで、上記の実施例79について記載したように、正孔輸送層を、正孔注入層上に直接的に蒸着させた。

【0324】

第1の副層および第2の副層を含む正孔注入層を含む有機電子デバイスの製造のための一般的な手順

40

表6の実施例26~35、ならびに実施例80および81について、120nmのAgの第1の陽極副層、8nmのITOの第2の陽極副層、および10nmのITOの第3の陽極副層を含む陽極層を有するガラス基板を、50mm×50mm×0.7mmの大きさに切断し、水を用いて60分間超音波洗浄し、次いでイソプロパノールを用いて20分間超音波洗浄した。液膜を窒素流中で除去した後、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、75Wの出力にて35秒間プラズマ処理し、陽極層を作製した。

【0325】

次いで、真空中で金属錯体を陽極層上に蒸着させ、第1の正孔注入副層を形成した。第1の正孔注入副層の組成物および厚さを表6に示す。

50

【0326】

次いで、真空中で第1の正孔注入副層上にマトリックス化合物を蒸着して、第2の正孔注入副層を形成した。第2の正孔注入副層の組成物および厚さを表6に示す。

【0327】

次に、第2の正孔注入副層上にマトリックス化合物を真空蒸着し、厚さ123nmのHTLを形成した。HTL中のマトリックス化合物は、第2の正孔注入副層中のマトリックス化合物と同じものが選択される。前記マトリックス化合物を表6に示す。

【0328】

次いで、上記の実施例1～25について記載したように、EBL、EML、HBL、およびETL、陰極層、ならびにキャッピング層を、HTL上にこの順で蒸着させる。

10

【0329】

比較例8

表6の比較例8は、実施例81と同様に調製した。比較例8において、第1の正孔注入副層は、金属錯体CuPcを含む。

【0330】

比較例9

表6の比較例9は、金属錯体MC-26を用いなかったことを除いて、実施例81と同様に調製した。比較例9において、F1からなる第1の正孔注入副層を陽極層上に直接的に蒸着させた。次いで、上記の実施例81について説明したように、第2の正孔注入副層を、正孔注入層上に直接的に蒸着させた。

20

【0331】

比較例10

表6の比較例10は、金属錯体MC-26を用いなかったことを除いて、実施例80と同様に調製した。比較例8において、F3からなる第1の正孔注入副層を陽極層上に直接的に蒸着させた。次いで、上記の実施例80について説明したように、第2の正孔注入副層を、正孔注入層上に直接的に蒸着させた。

【0332】

有機電子デバイスは、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した。これにより、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。

30

【0333】

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℃で測定する。電流-電圧特性は、Keithley 2635ソース測定ユニットを使用して、動作電圧UをVで供給し、被試験デバイスを流れる電流をmAで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、0V～10Vの範囲で0.1Vのステップで変化する。

【0334】

技術的效果

表3に、マトリックス化合物としてF3を含む正孔注入層と、式(I)および式(Ia)～(Id)の様々な金属錯体と、を含む有機電子デバイスのデータを示す。F3は、-4.69eVのHOMO準位を有する。

40

【0335】

比較例1において、陽極層はITOからなる。陽極層は、窒素プラズマを用いて、100Wの電力で75秒間処理される。正孔注入層は、1重量%の金属錯体MC-11を含む。動作電圧は4.89Vである。

【0336】

比較例2において、陽極はAgからなる。上記と同じプラズマ処理を基板に適用した。正孔注入層は、比較例1と同じ構成を有する。動作電圧は>10Vである。

【0337】

実施例1において、陽極層は、Agからなる第1の陽極副層と、ITOからなる第2お

50

よび第3の陽極副層と、からなる。上記と同じプラズマ処理を適用した。正孔注入層は、比較例1および2と同じ構成を有する。動作電圧は4.65Vに改善される。

【0338】

実施例2において、陽極層は実施例1におけるものと同じである。陽極層は、窒素酸素プラズマ（97.6体積%の窒素および2.4体積%の酸素）を用いて100Wの電力で60秒間処理される。正孔注入層は、比較例1および2、ならびに実施例1と同じ構成を有する。動作電圧は、さらに4.52Vに改善される。

【0339】

実施例3において、陽極層および正孔注入層は、実施例2におけるものと同じである。陽極層は、窒素酸素プラズマ（97.6体積%の窒素および2.4体積%の酸素）を用いて、75Wの電力で30秒間処理される。動作電圧は、実施例2に匹敵する。要約すると、プラズマ処理は、動作電圧に実質的な影響を及ぼさない。

【0340】

実施例4において、陽極層及びプラズマ処理は、実施例3におけるものと同じである。正孔注入層は、1重量%の金属錯体MC-10を含む。動作電圧は、実施例3と同様の範囲である。

【0341】

実施例5において、陽極層及びプラズマ処理は、実施例4におけるものと同じである。正孔注入層は、1重量%の金属錯体MC-13を含む。動作電圧は、実施例4と同様の範囲である。

【0342】

実施例6において、陽極層は実施例5におけるものと同じである。陽極層は、窒素酸素プラズマ（97.6体積%の窒素および2.4体積%の酸素）を用いて、75Wの電力で35秒間処理する。正孔注入層は、1重量%の金属錯体MC-14を含む。MC-14は、Agカチオンの代わりにCsカチオンを含む。動作電圧は、4.17Vに改善される。

【0343】

実施例7において、陽極層及びプラズマ処理は、実施例6におけるものと同じである。正孔注入層は、1重量%の金属錯体MC-15を含む。MC-15は、Csカチオンの代わりにMgカチオンを含む。動作電圧は、実施例6と同様の範囲である。

【0344】

実施例8において、陽極層およびプラズマ処理は、実施例4におけるものと同じである。正孔注入層は、1重量%の金属錯体MC-16を含む。MC-16は、Mgカチオンの代わりにCaカチオンを含む。動作電圧は、4.58Vであり、これにより、比較例1および2よりもなお実質的に改善される。

【0345】

実施例9および10において、正孔注入層は、2つのさらなる金属錯体、すなわち、Li TFSIおよびCu (TFSI)₂を含む。この場合も、動作電圧は、比較例1および2よりも改善される。

【0346】

実施例11において、陽極層およびプラズマ処理は、実施例5におけるものと同じである。正孔注入層は、1重量%のMC-32を含む。MC-32は、Biカチオンおよび式(Ic)のリガンドを含む。動作電圧は、比較例1および2よりも改善される。

【0347】

実施例36～69において、陽極層およびプラズマ処理は、実施例3におけるものと同じである。正孔注入層は、様々な濃度で様々な金属錯体を含む。動作電圧は、比較例1、2、3、および4よりも改善される。

【0348】

比較例4において、正孔注入層は、金属錯体CuPcを含む。CuPcは、Cu (II) カチオンおよびフタロシアニンリガンドを含む。フタロシアニンリガンドは、2つの負電荷を有する。実施例40と比較して、動作電圧は4.47Vから5.06Vに増加する。

10

20

30

40

50

【0349】

比較例5において、正孔注入層は、金属錯体を含まない。実施例40と比較して、動作電圧は、4.47Vから4.83Vに増加する。

【0350】

Agからなる第1の陽極副層と、ITOからなる第2および第3の陽極副層と、からなる陽極層を含む有機電子デバイスのデータを、表4に示す。陽極層は、窒素酸素プラズマ（97.6体積%の窒素および2.4体積%の酸素）を用いて、75Wの電力で35秒間処理した。比較例3において、有機電子デバイスは、正孔注入層を含まない。動作電圧は、7.17Vと非常に高い。

【0351】

実施例12～21において、正孔注入層は、マトリックス化合物F2を含む。F2は、 -4.81 eV のHOMO準位を有する。

【0352】

実施例12において、正孔注入層は、2重量%の金属錯体MC-10をさらに含む。動作電圧は、4.45Vに改善される。

【0353】

実施例13及び14において、それぞれ3重量%および5重量%まで金属錯体の濃度を増加させる。動作電圧はさらに、それぞれ4.32Vおよび4.12Vに改善される。

【0354】

実施例15～18において、正孔注入層は、さらに2～10重量%の金属錯体MC-17を含む。動作電圧は、4.3～4.14Vに改善される。

【0355】

実施例19～21において、正孔注入層は、2～5重量%の金属錯体MC-26をさらに含む。MC-26は、Agカチオンの代わりにCuカチオンを含む。動作電圧は、4.18～4.1Vにさらに改善される。

【0356】

要約すると、特に金属錯体の濃度が3重量%以上である場合、性能において実質的な改善が得られる。

【0357】

表5において、Agからなる第1の陽極副層と、ITOからなる第2および第3の陽極副層と、からなる陽極層を含む有機電子デバイスについてのデータを示す。陽極層は、窒素酸素プラズマ（97.6体積%の窒素および2.4体積%の酸素）を用いて、75Wの電力で35秒間処理された。

【0358】

実施例22において、正孔注入層は、97重量%のマトリックス化合物F4および3重量%の金属錯体MC-5を含む。F4は、 -4.82 eV のHOMO準位を有する。動作電圧は、4.17Vに改善される。

【0359】

実施例23において、正孔注入層は、97重量%のマトリックス化合物F9および3重量%の金属錯体MC-5を含む。F9は、 -4.84 eV のHOMO準位を有する。動作電圧は、依然として4.42Vで許容範囲内である。

【0360】

実施例24において、正孔注入層は、97重量%のマトリックス化合物F4および3重量%の金属錯体MC-32を含む。MC-32は、Biカチオンおよび式(Ic)のリガンドを含む。動作電圧は、4.27Vに改善される。

【0361】

実施例25において、正孔注入層は、97重量%のマトリックス化合物F4および3重量%の金属錯体MC-31を含む。MC-31は、Znカチオンおよび式(Ib)のリガンドを含む。動作電圧は、4.41Vに改善される。

【0362】

10

20

30

40

50

実施例 70～79 において、正孔注入層は、種々のマトリックス化合物および種々の金属錯体を含む。動作電圧は、比較例 6 および 7 と比較して改善される。

【0363】

比較例 6 において、正孔注入層は、金属錯体 CuPc を含む。実施例 79 と比較して、動作電圧は 4.82 V から 6.08 V に増加する。

【0364】

比較例 7 において、正孔注入層は、マトリックス化合物 F1 からなる。実施例 79 と比較して、動作電圧は 4.82 V から 5.57 V に増加する。

【0365】

要約すると、たとえマトリックス化合物の HOMO 準位が真空準位からさらに離れていても、有機電子デバイスの性能は改善される。

10

【0366】

表 6 には、Ag からなる第 1 の陽極副層からなる陽極層と、ITO からなる第 2 および第 3 の陽極副層と、を含む有機電子デバイスのデータを示す。窒素酸素プラズマ（97.6 体積% 窒素および 2.4 体積% 酸素）を用いて、75 W の出力で 35 秒間、陽極層を処理した。正孔注入層は、式 (I) および式 (Ia) ～ (Id) の金属錯体を含む第 1 の正孔注入副層と、マトリックス化合物を含む第 2 の正孔注入副層と、を含む。

【0367】

実施例 26 において、第 1 の正孔注入副層は金属錯体 MC-14 を含み、第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F3 を含む。第 1 の正孔注入副層は、2 nm の厚さを有する。動作電圧は 4.5 V であり、それによって、比較例 1 および 2 よりも実質的に改善される（表 3 参照）。

20

【0368】

実施例 27 及び 28 において、第 1 の正孔注入副層の厚さは、それぞれ 3 nm 及び 5 nm に増加される。動作電圧は実施例 26 に匹敵する。

【0369】

実施例 29～31 において、第 1 の正孔注入副層は、2～5 nm の厚さを有する金属錯体 MC-32 を含む。第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F3 を含む。動作電圧は、比較例 1 および 2 に実質的に改善される。

【0370】

30

実施例 32 において、第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F4 を含む。F4 は、 -4.82 eV の HOMO 準位を有する。当該 HOMO 準位は、F3 の HOMO 準位よりも真空準位からさらに離れている（表 6 参照）。動作電圧は、4.12 V に改善される。

【0371】

実施例 33 において、第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F9 を含む。F9 は、 -4.84 eV の HOMO 準位を有する。それによって、当該 HOMO 準位は、F3 と比較して真空準位からさらに離れている。動作電圧は 4.25 V に改善される。

【0372】

実施例 34 において、第 1 の正孔注入副層は、金属錯体 MC-31 を含む。第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F4 を含む。F4 は、 -4.82 eV の HOMO 準位を有する。動作電圧は、4.14 V に改善される。

40

【0373】

実施例 35 において、第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F9 を含む。F9 は、 -4.84 eV の HOMO 準位を有する。動作電圧は、4.32 V に改善される。

【0374】

実施例 80 および 81 において、第 1 の正孔注入副層は、金属錯体 MC-26 を含む。第 2 の正孔注入副層は、それぞれマトリックス化合物 F3 および F1 を含む。F3 および F1 の HOMO 準位は、表 6 において見ることができる。動作電圧は、実施例 29 および 30 に匹敵する範囲である。

【0375】

50

比較例 8 において、第 1 の正孔注入副層は、金属錯体 CuPc を含む。第 2 の正孔注入副層は、マトリックス化合物 F 1 を含む。実施例 8 1 と比較して、動作電圧は、4.62 V から > 10 V に増加する。

【0376】

比較例 9 および 10 において、第 1 の正孔注入副層および第 2 の正孔注入副層は、それぞれマトリックス化合物 F 1（比較例 9）および F 3（比較例 10）からなる。F 1 および F 3 の HOMO 準位は、表 6 において見ることができる。実施例 26～35 および実施例 80，81 と比較して、動作電圧は実質的に増加する。

【0377】

要約すると、本発明による有機電子デバイスにおいて、性能、特に動作電圧の実質的な改善が達成され得る。

【0378】

動作電圧の低減は、特にモバイル機器において、電力消費の低減および電池寿命の改善に有益である。

【0379】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3：金属錯体およびマトリックス化合物を含む正孔注入層を含む有機電子デバイス

	陽極	ガス	P [W]	t [s]	マトリ ックス 化合物	マトリ ックス化 合物の濃 度 [重量%]	金属錯体	金属錯体 の濃度 [重量%]	50mA/cm ² における U [V]
比較例 1	ITO	N ₂	100	75	F3	99	MC-11	1	4.89
比較例 2	Ag	N ₂	100	75	F3	99	MC-11	1	> 10
実施例 1	ITO/Ag/ITO	N ₂	100	75	F3	99	MC-11	1	4.65
実施例 2	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	100	60	F3	99	MC-11	1	4.52
実施例 3	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-11	1	4.56
実施例 4	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-10	1	4.64
実施例 5	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-13	1	4.60
実施例 6	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	99	MC-14	1	4.17
実施例 7	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	99	MC-15	1	4.16
実施例 8	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	99	MC-16	1	4.58
実施例 9	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	99	Li TFSI	1	4.58
実施例 10	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	99	Cu (TFSI) ₂	1	3.91
実施例 11	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-32	1	4.53
実施例 36	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-25	1	4.54
実施例 37	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	97	MC-25	3	4.5
実施例 38	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	95	MC-25	5	4.49
実施例 39	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	92	MC-25	8	4.48

10

20

30

40

50

	陽極	ガス	P [W]	t [s]	マトリックス化合物	マトリックス化合物の濃度 [重量%]	金属錯体	金属錯体の濃度 [重量%]	50mA/cm ² における U [V]
実施例 40	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-26	1	4.47
実施例 41	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-30	1	4.56
実施例 42	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	97	MC-30	3	4.48
実施例 43	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	95	MC-30	5	4.51
実施例 44	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	90	MC-30	10	4.50
実施例 45	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-33	1	4.48
実施例 46	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	98	MC-33	2	4.43
実施例 47	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	97	MC-33	3	4.42
実施例 48	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	95	MC-33	5	4.41
実施例 49	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	93	MC-33	7	4.41
実施例 50	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	90	MC-33	10	4.41
実施例 51	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-34	1	4.52
実施例 52	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	98	MC-34	2	4.44
実施例 53	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	97	MC-34	3	4.45
実施例 54	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	95	MC-34	5	4.42
実施例 55	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	93	MC-34	7	4.45
実施例 56	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	90	MC-34	10	4.47

10

20

30

40

50

	陽極	ガス	P [W]	t [s]	マトリックス化合物	マトリックス化合物の濃度 [重量%]	金属錯体	金属錯体の濃度 [重量%]	50mA/cm ² における U [V]
実施例 57	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-35	1	4.6
実施例 58	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	98	MC-35	2	4.51
実施例 59	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	96	MC-35	4	4.48
実施例 60	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-36	1	4.57
実施例 61	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	95	MC-36	5	4.48
実施例 62	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	92	MC-36	8	4.48
実施例 63	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	90	MC-36	10	4.50
実施例 4	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	MC-37	1	4.45
実施例 65	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	98	MC-37	2	4.41
実施例 66	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	97	MC-37	3	4.40
実施例 67	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	95	MC-37	5	4.40
実施例 68	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	93	MC-37	7	4.40
実施例 69	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	90	MC-37	10	4.41
比較例 4	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	99	CuPc	1	5.06
比較例 5	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F3	100	—	0	4.83

【 0 3 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4：金属錯体およびマトリックス化合物を含む正孔注入層を含む有機電子デバイス

	陽極	ガス	P [W]	t [s]	マトリ ックス 化合物	マトリ ックス化 合物の濃度 [重量%]	金属錯体	金属錯体 の濃度 [重量%]	50mA/cm ² における U [V]
比較例 3	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	—	—	—	—	7.17
実施例 12	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	98	MC-10	2	4.45
実施例 13	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	97	MC-10	3	4.32
実施例 14	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	95	MC-10	5	4.12
実施例 15	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	97	MC-17	3	4.30
実施例 16	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	95	MC-17	5	4.21
実施例 17	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	93	MC-17	7	4.17
実施例 18	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	90	MC-17	10	4.14
実施例 19	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	98	MC-26	2	4.18
実施例 20	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	97	MC-26	3	4.13
実施例 21	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F2	95	MC-26	5	4.10

【 0 3 8 1 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5：金属錯体およびマトリックス化合物を含む正孔注入層を含む有機電子デバイス

	陽極	ガス	P [W]	t [s]	マトリ ックス 化合物	マトリ ックス 化合物 の HOMO 準位 [eV]	マトリ ックス 化合物 の濃度 [重量%]	金属 錯体	金属錯体 の濃度 [重量%]	50mA/cm ² における U [V]
実施例 22	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F4	-4.82	97	MC-5	3	4.17
実施例 23	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F9	-4.84	97	MC-5	3	4.42
実施例 24	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F4	-4.82	97	MC-32	3	4.27
実施例 25	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F4	-4.82	97	MC-31	3	4.41
実施例 70	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F4	-4.82	95	MC-25	5	4.31
実施例 71	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F4	-4.82	90	MC-25	10	4.28
実施例 72	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F4	-4.82	85	MC-25	15	4.29
実施例 73	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F2	-4.81	95	MC-25	5	4.17
実施例 74	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F2	-4.81	90	MC-25	10	4.16
実施例 75	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F2	-4.81	85	MC-25	15	4.15
実施例 76	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F18	-4.73	98	MC-35	2	4.58
実施例 77	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F18	-4.73	94	MC-35	6	4.44
実施例 78	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F18	-4.73	90	MC-35	10	4.42
実施例 79	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F1	-4.72	99	MC-26	1	4.82
比較例 6	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F1	-4.72	99	CuPc	1	6.08
比較例 7	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	30	F1	-4.72	100	-	0	5.57

【 0 3 8 2 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6：第 1 の正孔注入副層（「第 1 の副層」）および第 2 の正孔注入副層（「第 2 の副層」）を含む正孔注入層を含む有機電子デバイス

	陽極	ガス	P [W]	t [s]	第 1 の 副層の 組成	第 1 の副 層の 厚さ [nm]	第 2 の 副層の 組成	第 2 の副 層の 厚さ [nm]	第 2 の副 層の化合 物の HOMO 準位 [eV]	50mA/cm ² における U [V]
実施例 26	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-14	2	F3	8	-4.69	4.50
実施例 27	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-14	3	F3	7	-4.69	4.54
実施例 28	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-14	5	F3	5	-4.69	4.55
実施例 29	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-32	2	F3	8	-4.69	4.68
実施例 30	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-32	3	F3	7	-4.69	4.63
実施例 31	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-32	5	F3	5	-4.69	4.55
実施例 32	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-32	3	F4	7	-4.82	4.12
実施例 33	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-32	3	F9	7	-4.84	4.25
実施例 34	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-31	3	F4	7	-4.82	4.14
実施例 35	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-31	3	F9	7	-4.84	4.32
実施例 80	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-26	5	F3	3	-4.69	4.66
実施例 81	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	MC-26	5	F1	4	-4.72	4.62
比較例 8	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	CuPc	5	F1	4	-4.72	>10
比較例 9	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	5	F1	3	-4.72	6.08
比較例 10	ITO/Ag/ITO	N ₂ :O ₂	75	35	F3	5	F3	3	-4.69	5.11

【0383】

比較例 4、6、および 8 は、増加した動作電圧を有する発明の例である。

【0384】

上記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、当該教示および参照により組み込まれる特許／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ものの变形、修正、および他の実施形態は、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、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示であり、限定を意図するものではない。特許請求の範囲において、用語「有す

る (comprising)」は、他の要素又はステップを除外せず、不定冠詞「a」又は「an」は複数状態を除外しない。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、下記の特許請求の範囲およびその同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される参照符号は、特許請求される本発明の範囲を限定しない。

【図面の簡単な説明】

【0385】

【図1】図1は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図2】図2は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

10

【図3】図3は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図4】図4は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図5】図5は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図6】図6は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図7】図7は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図8】図8は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

【図9】図9は、本発明の例示的な実施形態に係る有機電子デバイスの模式断面図である。

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

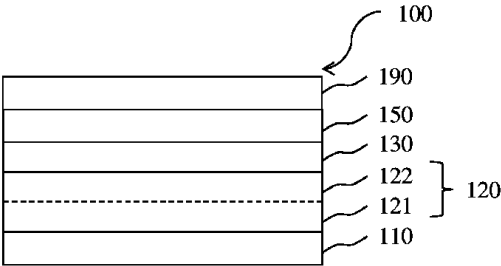


Fig.1

【図 2】

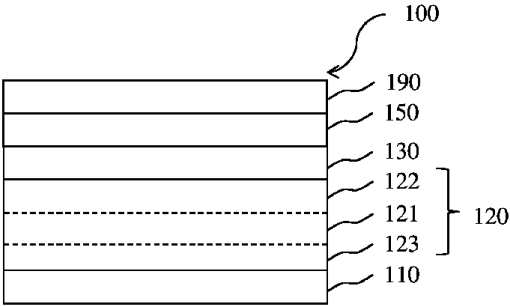


Fig.2

【図 3】

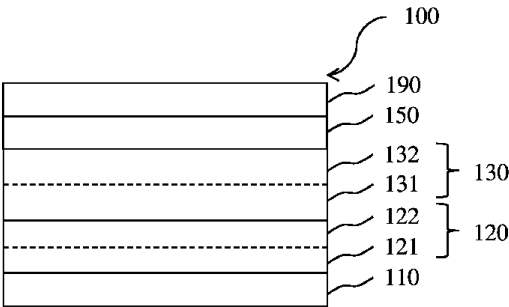


Fig.3

【図 4】

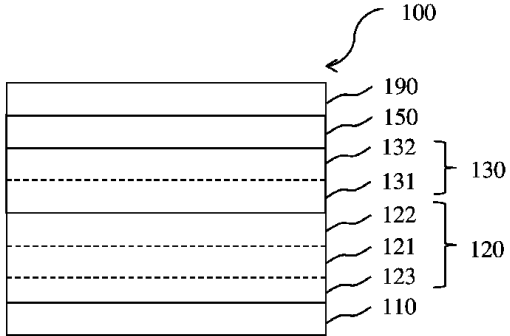


Fig.4

10

20

30

40

50

【図 5】

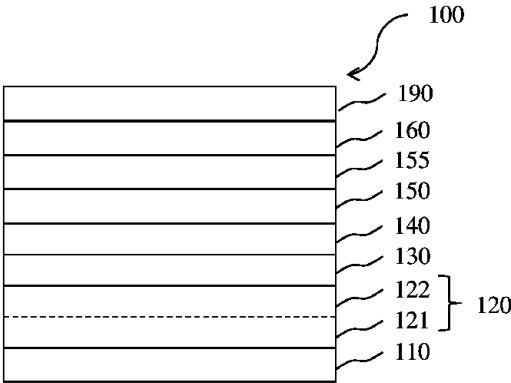


Fig.5

【図 6】

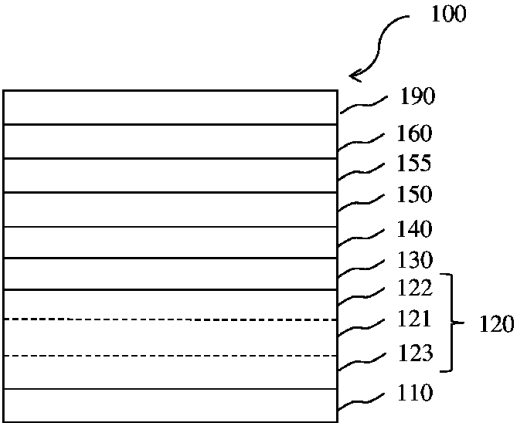


Fig.6

10

【図 7】

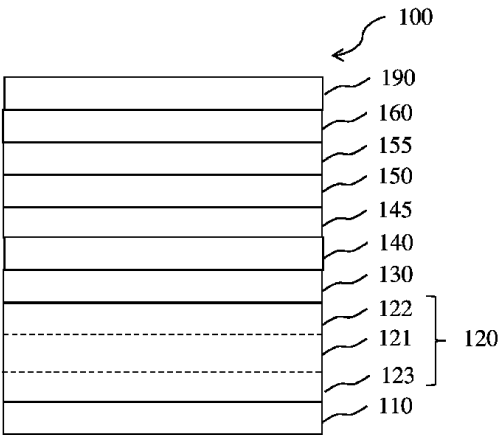


Fig.7

【図 8】

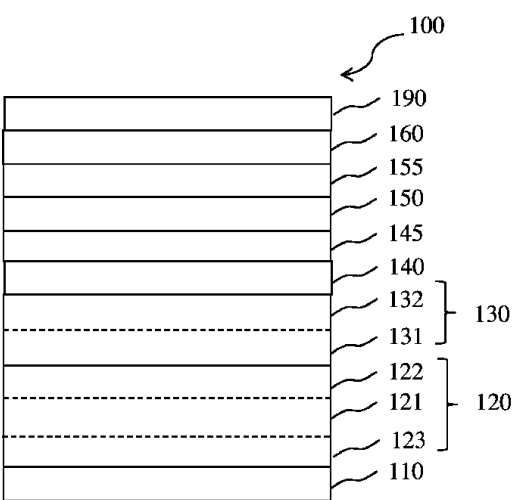


Fig.8

20

30

40

50

【図 9】

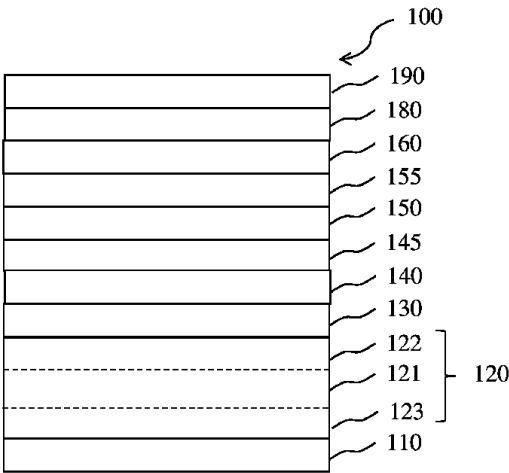


Fig.9

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 1 0 K 50/15 (2023.01)

F I

H 1 0 K 50/15

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, シー／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, シー／オー
ノヴァレッド ゲーエムベーハー

(72)発明者 ウヴァロフ, ヴラディミール

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, シー／オー
ノヴァレッド ゲーエムベーハー

(72)発明者 アンガーマン, イェンス

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

(72)発明者 ギルゲ, カイ

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, シー／オー
ノヴァレッド ゲーエムベーハー

(72)発明者 ランゲ, ステフェン

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, シー／オー
ノヴァレッド ゲーエムベーハー

(72)発明者 シュトイデル, アネッテ

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, シー／オー
ノヴァレッド ゲーエムベーハー

審査官 吉岡 一也

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0031876 (US, A1)

中国特許出願公開第108511628 (CN, A)

特表2014-504454 (JP, A)

特表2018-525835 (JP, A)

国際公開第2018/047853 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 1 0 K 50/00-99/00

CAplus/REGISTRY (STN)