

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7114607号

(P7114607)

(45)発行日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(24)登録日 令和4年7月29日(2022.7.29)

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 B 33/10 (2006.01)

H 0 5 B 33/10

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B 33/14

A

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

B 0 5 D 7/24

3 0 1 M

B 0 5 D 3/00 (2006.01)

B 0 5 D 3/00

D

B 0 5 D 1/34 (2006.01)

B 0 5 D 1/34

請求項の数 16 (全58頁)

(21)出願番号 特願2019-541157(P2019-541157)

(86)(22)出願日 平成30年1月29日(2018.1.29)

(65)公表番号 特表2020-505743(P2020-505743  
A)

(43)公表日 令和2年2月20日(2020.2.20)

(86)国際出願番号 PCT/EP2018/052098

(87)国際公開番号 WO2018/138318

(87)国際公開日 平成30年8月2日(2018.8.2)

審査請求日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(31)優先権主張番号 17153711.1

(32)優先日 平成29年1月30日(2017.1.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 597035528

メルク パテント ゲーエムベーハー  
ドイツ国, D-6 4 2 9 3 ダルムスタ  
ット フランクフルター ストラッセ 2  
5 0

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100179062

弁理士 井上 正

(74)代理人 100199565

弁理士 飯野 茂

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子デバイスの有機素子を形成する方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

第1の画素タイプ（画素A）と第2の画素タイプ（画素B）を含む少なくとも2つの異なる画素タイプを有する電子デバイスの有機素子を形成する方法であって、少なくとも前記画素Aの1つの層と画素Bの1つの層とを、インクを同時に塗布することによって堆積させ、同時に堆積させる前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造するためのインクとは異なるものであり、その後、前記画素A用の層を製造するための前記インクを堆積させることによって得られる層と、前記画素B用の層を製造するための前記インクを堆積させることによって得られる層とを乾燥させ、ここで、同時に堆積させ、前記画素A用の層と前記画素B用の層を製造するための2種の異なるインクによって得られる両層との乾燥時間の相対的差  $((t_1 - t_2) / t_1)$  は0.5以下であり、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は、 $t_2$ 以上であって、

下記の関係：

## 【化1】

$$1/3 (A_{\text{pixelB}} * T_{\text{pixelB}} / C_{\text{inkB}}) \leq (A_{\text{pixelA}} * T_{\text{pixelA}} / C_{\text{inkA}}) \leq 3 (A_{\text{pixelB}} * T_{\text{pixelB}} / C_{\text{inkB}})$$

（式中、同時に乾燥させる層についてそれぞれ、 $A_{\text{pixelB}}$ は、画素Bの画素面積、 $T_{\text{pixelB}}$ は、画素Bにおける層厚、 $C_{\text{pixelB}}$ は、画素Bを得るためのインク濃度であり、 $A_{\text{pixelA}}$ は、画素Aの画素面積、 $T_{\text{pixelA}}$ は、画素Aにおける

層厚、 $C_{pixelA}$ は、画素Aを得るためのインク濃度である）が満たされ；  
 前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造するためのインクは、少なくとも1種の有機機能材料を含み；  
 両インク中の少なくとも1種の有機機能材料それぞれの含有量は、インクの全重量を基準として0.1～20重量%の範囲であり；  
 前記画素A用の層を製造するためのインク中の少なくとも1種の有機機能材料は、3,000g/mol以下の分子量を有する低分子量材料であり；  
 前記画素B用の層を製造するためのインク中の少なくとも1種の有機機能材料は、20,000g/mol以上の分子量 $M_w$ を有する高分子材料であることを特徴とする、有機素子を形成する方法。

10

【請求項2】

前記乾燥時間の相対的差  $((t_1 - t_2) / t_1)$  が、0.2以下であることを特徴とする、請求項1に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項3】

乾燥時間の絶対差  $(t_1 - t_2)$  が、120秒以下であり、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は、 $t_2$ 以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項4】

下記の関係：

【化2】

20

$$2/3 (A_{pixelB} * T_{pixelB} / C_{inkB}) \leq (A_{pixelA} * T_{pixelA} / C_{inkA}) \leq 3/2 (A_{pixelB} * T_{pixelB} / C_{inkB})$$

(式中、符号は、請求項3に記載の通りの意味を有する)  
 が満たされることを特徴とする、請求項3に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項5】

絶対乾燥時間 $t_1$ が、300秒以下であることを特徴とする、請求項1～4何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項6】

絶対乾燥時間 $t_2$ が、300秒以下であることを特徴とする、請求項1～5の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

30

【請求項7】

同時に堆積させる前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造するためのインクとが、異なるものであり、前記インクの違いが、インクに含まれる機能材料に基づくものであることを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項8】

同時に堆積させる前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造するためのインクとが、異なるものであり、前記インクの違いが、インクに含まれる機能材料の濃度に基づくものであることを特徴とする、請求項1～7の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

40

【請求項9】

前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造するためのインクとが、同一の溶媒を含むことを特徴とする、請求項7または8に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項10】

前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造するためのインクとが、少なくとも80重量%の1種以上の同一の溶媒を含むことを特徴とする、請求項9に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項11】

同時に堆積させる前記画素A用の層を製造するためのインクと前記画素B用の層を製造

50

するためのインクとが、異なるものであり、前記インクの違いが、溶媒に基づくものであり、ここで、画素Aの層を製造するためのインクは、溶媒Aを含み、画素Bの層を製造するためのインクは、溶媒Bを含むことを特徴とする、請求項1～8の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項12】

前記画素A用の層を製造するためのインクの印刷体積（VA）対前記画素B用の層を製造するためのインクの印刷体積（VB）の比（VA/VB）が、1：10～10：1の範囲であることを特徴とする、請求項1～11の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項13】

少なくとも3つの異なる画素タイプを有する有機素子が製造されることを特徴とする、請求項1～12の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項14】

前記層の少なくとも1つが、前記乾燥工程後にアニーリングされることを特徴とする、請求項1～13の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項15】

インクを堆積させることによって得られる少なくとも1つの層が、インクジェット印刷されることを特徴とする、請求項1～14の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法。

【請求項16】

請求項1～12の何れか1項に記載の有機素子を形成する方法を遂行するためのインクのキットであって、前記キットが、2つの異なる画素の層を達成するように設計されている少なくとも2種の異なるインクを含み、各インクは、同時に堆積され、各画素用の層を製造するための2種の異なるインクによって得られる両層の乾燥時間の相対的差  $\frac{(t_1 - t_2)}{t_1}$  が0.5以下となるような濃度の機能材料を含み、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は、 $t_2$ 以上であることを特徴とする、キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイスの有機素子を形成する方法に関する。

背景技術

ディスプレイ製造業者は、ディスプレイ用途向けの有機発光ダイオード（OLED）に高い関心を持っている。特に、インクジェット印刷されたOLEDのTVには、その高い性能と潜在的な低製造コストに関する高い可能性から、関心がある。インクジェット印刷技法を使用することの利点は、高度に正確な位置およびインク体積の制御と、大量生産の場合の潜在的に高いスループットである。従来のパネルは、少なくとも赤色、緑色、および青色（R、G、およびB）を含んでいる。通常、各色は、多層デバイス構造を有する。好ましくは、多層デバイス構造は、アノード、正孔注入層（HIL）、正孔輸送層（HTL）、発光層（EML）、正孔阻止層（HBL）、電子輸送層（ETL）、およびカソードを含有する。

【0002】

多層印刷における主な課題の1つは、良好なデバイス性能に結びつく基板上の均一なインク堆積を得るための関連するパラメータを特定し調整することである。特に、材料の溶解度、溶媒の物理的パラメータ（表面張力、粘度、沸点など）、印刷技法、加工条件（空気、窒素、温度など）、および乾燥パラメータが、画素パターンに著しく影響し、その結果デバイス性能に著しく影響する可能性のある特性である。

技術的課題および本発明の目的

有機電子デバイスにおいてインクジェット印刷用に数多くの溶媒が提案されている。しかし、堆積および乾燥のプロセス中に役割を果たす重要なパラメータの数が、溶媒の選択を非常に困難なものにしている。さらなる課題は、先行技術の堆積法が、低効率で短寿命

10

20

30

40

50

のデバイスをもたらし得るという点である。

【0003】

したがって、本発明の目的は、上述のような先行技術の課題を解決することである。さらに、OEデバイス、とりわけ、有機半導体を含む層の性能、たとえば効率、寿命、および酸化または水に対する感度を改善することは、不変的な要望である。

【0004】

したがって、有機OE素子、たとえば半導体をインクジェット印刷により形成する方法は、依然として改善の必要がある。本発明の目的の1つは、良好な層特性および性能を有する有機半導体層を形成するための制御された堆積を可能とする、有機OE素子を形成する方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、インクジェット印刷法に用いられる際に基板上へのインク小滴の均一な塗布を可能とし、それにより良好な層特性および性能を付与する、有機OE素子を形成する方法を提供することである。

発明の概要

本発明は、第1の画素タイプ（画素A）と第2の画素タイプ（画素B）を含む少なくとも2つの異なる画素タイプを有する電子デバイスの有機素子を形成する方法であって、少なくとも画素Aの1つの層と画素Bの1つの層とを、インクを同時に塗布することによって堆積させ、同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクとは異なるものであり、その後、画素A用の層を製造するためのインクを堆積させることによって得られる層と、画素B用の層を製造するためのインクを堆積させることによって得られる層とを乾燥させ、ここで、同時に堆積させ、画素A用の層と画素B用の層を製造するための2種の異なるインクによって得られる両層との乾燥時間の相対的差  $(t_1 - t_2 / t_1)$  は0.5以下であり、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は、 $t_2$ 以上であることを特徴とする方法に関する。

【0005】

これに加え、本発明は、有機素子を形成する方法を遂行するためのインクのキットに関する。

【0006】

本発明はさらに、上記または下記のような方法によって得ることができるOEデバイスに関する。

【0007】

OEデバイスとしては、有機電界効果トランジスタ（OFET）、集積回路（IC）、薄膜トランジスタ（TFT）、無線自動識別（RFID）タグ、有機発光ダイオード（OLED）、有機発光電気化学セル（OLEC）、有機発光トランジスタ（OLET）、エレクトロルミネッセントディスプレイ、有機光起電（OPV）セル、有機ソーラーセル（OSC）、可撓性OPVおよびOSC、有機レーザーダイオード（Oレーザ）、有機集積回路（OIIC）、照明デバイス、センサデバイス、電極材料、光導電体、光検出器、電子写真記録デバイス、コンデンサ、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、導電性基板、導電パターン、光導電体、電子写真デバイス、有機メモリデバイス、バイオセンサ、ならびにバイオチップが挙げられるが、これらに限定されない。

【0008】

好ましい態様によると、本発明は、有機発光ダイオード（OLED）を提供する。OLEDデバイスは、たとえば照明用に、医療用照明目的に、信号装置として、標識装置として、およびディスプレイにおいて使用することができる。ディスプレイは、パッシブマトリックス駆動、トータルマトリックスアドレッシング（total matrix addressing）、またはアクティブマトリックス駆動を使用してアドレッシングすることができる。透明OLEDは、光学的に透明な電極を使用することにより製造可能である。可撓性OLEDは、可撓性基板の使用を通じて評価可能である。

発明の効果

本発明者らは、驚くべきことに、第1の画素タイプ（画素A）と第2の画素タイプ（画素B）を含む少なくとも2つの異なる画素タイプを有する電子デバイスの有機素子を形成する方法であって、少なくとも画素Aの1つの層と画素Bの1つの層とを、インクを同時に塗布することによって堆積させ、同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクとは異なるものであり、その後、画素A用の層を製造するためのインクを堆積させることによって得られる層と、画素B用の層を製造するためのインクを堆積させることによって得られる層とを乾燥させ、ここで、同時に堆積させ、画素A用の層と画素B用の層を製造するための2種の異なるインクによって得られる両層との乾燥時間の相対的差（ $t_1 - t_2 / t_1$ ）は0.5以下であり、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は、 $t_2$ 以上であることを特徴とする方法が、良好な層特性および非常に良好な性能を有する均一かつ明確に画定された有機層を形成するための効果的なインクの堆積を可能とすることを発見した。

10

【0009】

本発明の方法およびデバイスは、OEデバイスおよびその製造の効率の驚くべき向上を提供する。予想外なことに、これらのデバイスが本発明の方法により達成されると、OEデバイスの性能、寿命および効率を改善することができる。

【0010】

これに加え、方法は、低コストで容易な印刷法を可能とする。この印刷法は、高速度での高品質印刷を可能とする。

20

発明の詳細な説明

第1の画素タイプ（画素A）と第2の画素タイプ（画素B）を含む少なくとも2つの異なる画素タイプを有する電子デバイスの有機素子を形成する方法であって、少なくとも画素Aの1つの層と画素Bの1つの層とが、インクを同時に塗布することによって堆積させる。素子は、上記および下記のような特定の機能を有する、たとえば、光を発することができ、好ましくは光を発するために制御可能な画素を有する、電子デバイスの一部である。

【0011】

電子デバイスは、第1の画素タイプ（画素A）と第2の画素タイプ（画素B）を含む少なくとも2つの異なる画素タイプを含む。画素タイプは、同じ特性、たとえば同じ色を有する電子デバイスの一部である。好ましくは、少なくとも2つの画素タイプ（A）および（B）は、色が異なるものである。特定の態様において、電子デバイスは、好ましくは3つの異なる画素タイプを有する。これら3つの画素タイプは、好ましくは色が異なるものである。デバイスが3つの異なる画素タイプを含む場合、上記のような2つの画素についての乾燥時間の相対的差（ $t_1 - t_2 / t_1$ ）は、好ましくは同時に塗布される全てのインクについて当てはまる。

30

【0012】

「インクを同時に塗布する」という表現は、異なるインクが1工程においてインクが塗布される基板または層に供給されることを意味する。好ましくは、インクは、たとえば2つ以上の印刷ヘッドを用いたインクジェット技法を使用することにより並行して塗布される。とりわけ、インクが同時に塗布される場合、2種の異なるインクの塗布間に乾燥は遂行されない。

40

【0013】

同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクとは、同じものとするとも異なるものとするともできる。好ましくは、上記および下記のように、画素は、異なる層を含む。異なる画素の層の幾つかは、たとえば正孔注入層（HIL）を達成するために、同じインクを使用することによって得てもよい。

【0014】

画素A用の層を製造するためのインクを堆積させることによって得られる層と、画素B用の層を製造するためのインクを堆積させることによって得られる層とを、同時に塗布される異なるインクを塗布した後に乾燥させる。ここで、乾燥とは、溶媒をその体積が画素

50

中の初期インク体積の1%未満となるまで除去することを意味する。同時に堆積させ、画素A用の層と画素B用の層とを製造するための2種の異なるインクによって得られる両層の乾燥時間の相対的差  $(t_1 - t_2 / t_1)$  は0.5以下であり、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は $t_2$ 以上である。

【0015】

好ましくは、乾燥時間の相対的差  $(t_1 - t_2 / t_1)$  は0.2以下、より好ましくは0.1以下、さらにより好ましくは0.05以下、最も好ましくは0.02以下である。

【0016】

特定の態様において、乾燥時間の絶対差  $(t_1 - t_2)$  は、好ましくは120秒以下、より好ましくは60秒以下、さらにより好ましくは30秒以下、最も好ましくは5秒以下、さらに最も好ましくは1秒以下であり、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は $t_2$ 以上である。

10

【0017】

好ましくは、下記の関係：

【0018】

【化1】

$$1/3 (A_{\text{pixelB}} * T_{\text{pixelB}} / C_{\text{inkB}}) \leq (A_{\text{pixelA}} * T_{\text{pixelA}} / C_{\text{inkA}}) \leq 3 (A_{\text{pixelB}} * T_{\text{pixelB}} / C_{\text{inkB}})$$

【0019】

(式中、同時に乾燥させる層についてそれぞれ、 $A_{\text{pixelB}}$ は、画素Bの画素面積、 $T_{\text{pixelB}}$ は、画素Bにおける層厚、 $C_{\text{pixelB}}$ は、画素Bを得るためのインク濃度であり、 $A_{\text{pixelA}}$ は、画素Aの画素面積、 $T_{\text{pixelA}}$ は、画素Aにおける層厚、 $C_{\text{pixelA}}$ は、画素Aを得るためのインク濃度である)が満たされる。

20

【0020】

より好ましくは、下記の関係：

【0021】

【化2】

$$2/3 (A_{\text{pixelB}} * T_{\text{pixelB}} / C_{\text{inkB}}) \leq (A_{\text{pixelA}} * T_{\text{pixelA}} / C_{\text{inkA}}) \leq 3/2 (A_{\text{pixelB}} * T_{\text{pixelB}} / C_{\text{inkB}})$$

30

【0022】

(式中、符号は、上記の通りの意味を有する)が満たされる。

【0023】

好ましくは、絶対乾燥時間 $t_1$ は300秒以下、より好ましくは150秒以下、さらにより好ましくは100秒以下、最も好ましくは60秒以下である。

【0024】

特殊な態様において、絶対乾燥時間 $t_2$ は好ましくは300秒以下、より好ましくは150秒以下、さらにより好ましくは100秒以下、最も好ましくは以下60秒以下である。

40

【0025】

なお、好ましくは、電子デバイスを達成するために、予め構造化された基板を使用する。デバイスの必要性および要求に応じて特定の画素構造を有する予め構造化された基板。したがって、異なる画素は面積が異なってもよく、各画素の異なる層は、厚さが異なってもよい。たとえば、赤色画素HTLの厚さは、青色画素HTLと異なってもよく、青色画素の面積は、緑色画素の面積より大きくてもよい。

【0026】

同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクとは、同じものとするとも異なるものとするともでき、インクの違いは、好ましくはインクに含まれる機能材料に基づくものである。好ましくは、機能材料に好まし

50

くは基づくインクの違いは、機能材料の種類に関するものであり、たとえばEMLの色は、特定の色を達成するために使用されるインクの機能材料による。

【0027】

本発明のさらなる態様において、同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクとは、同じものとするとも異なるものとするともでき、インクの違いは、好ましくはインクに含まれる機能材料の濃度に基づくものである。

【0028】

さらに、画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクは、好ましくは同一の溶媒を含む。好ましい態様において、画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクとは、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも80重量%の1種以上の同一の溶媒を含む。

10

【0029】

本発明のさらなる態様において、同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクは、同じものとするとも異なるものとするともでき、インクの違いは、好ましくはインクに含まれる溶媒に基づくものである。

【0030】

好ましくは、同時に堆積させる画素A用の層を製造するためのインクと画素B用の層を製造するためのインクは異なるものであり、インクの違いは溶媒に基づくものであり、ここで、画素Aの層を製造するためのインクは溶媒Aを含み、画素Bの層を製造するためのインクは溶媒Bを含む。特定の態様において、画素Aの層を得るためのインクは、好ましくは少なくとも50重量%の溶媒Aを含む。好ましくは、画素Bの層を得るためのインクは少なくとも50重量%の溶媒Bを含む。溶媒Aは、溶媒Bとは異なるものである。

20

【0031】

さらなる好ましい態様において、溶媒Aの沸点と溶媒Bの沸点の差は、80℃未満、好ましくは60℃未満、最も好ましくは40℃未満である。

【0032】

好ましくは、画素A用の層を製造するためのインクの印刷体積( $V_A$ )対画素B用の層を製造するためのインクの印刷体積( $V_B$ )の比( $V_A/V_B$ )は、1:10~10:1の範囲、好ましくは1:5~5:1の範囲、より好ましくは1:2~2:1の範囲、最も好ましくは2:3~3:2の範囲である。

30

【0033】

溶媒の粘度は、溶媒が上記および下記のような通常の印刷技法によって処理できるような範囲内である。したがって、上記および下記のような印刷温度（たとえばそれぞれ10℃、15℃、25℃、40℃、60℃および80℃）で0.1~2000mPasの範囲の粘度を含む溶媒は、液体とみなされる。粘度の値は、特に断らない限り、平行プレート回転式レオメータ（AR-G2またはDiscoveryHR-3 TA Instruments）を用い、500s<sup>-1</sup>のせん断速度で測定される。

【0034】

層を製造するために堆積させるインクは、溶媒を含む。溶媒は、上記および下記のようにインクを塗布して層を形成した後に除去される化合物である。

40

【0035】

好ましい態様において、溶媒は、25.0℃で0.5~50mPas、より好ましくは1~20mPas、さらにより好ましくは2~15mPas、最も好ましくは3~10mPasの範囲の粘度を呈する。

【0036】

溶媒の粘度は、Discovery HR3形式（TA Instruments）の平行プレート回転式レオメータを用いて測定される。この装置により、温度とせん断速度の正確な制御が可能である。粘度の測定は、25.0℃（+/-0.2℃）の温度および500s<sup>-1</sup>のせん断速度で行われる。各サンプルは3回測定され、得られた測定値を平均

50

する。溶媒を測定する前に、認定標準粘度の油を測定する。

#### 【0037】

好ましい有機溶媒は、 $15.5 \sim 22.0 \text{ MPa} \cdot 0.5$ の範囲の $H_d$ 、 $0.0 \sim 12.5 \text{ MPa} \cdot 0.5$ の範囲の $H_p$ 、および $0.0 \sim 15.0 \text{ MPa} \cdot 0.5$ の範囲の $H_h$ というハンセン溶解度パラメータを呈することができる。より好ましい第1の有機溶媒は、 $16.5 \sim 21.0 \text{ MPa} \cdot 0.5$ の範囲の $H_d$ 、 $0.0 \sim 6.0 \text{ MPa} \cdot 0.5$ の範囲の $H_p$ 、および $0.0 \sim 6.0 \text{ MPa} \cdot 0.5$ の範囲の $H_h$ というハンセン溶解度パラメータを呈する。

#### 【0038】

ハンセン溶解度パラメータは、Hansen Solubility Parameters in Practice HSPiP 4th edition (Software version 4.0.7) に従い、HansonおよびAbbotらが提供するHansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, C. M. Hansen (2007)、Taylor and Francis Group, LLC) を参照して決定することができる。

#### 【0039】

好ましくは、有機溶媒は、 $400^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲、最も好ましくは $240^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲の沸点を有し、ここで、沸点は、 $760 \text{ mmHg}$ にて与えられる。

#### 【0040】

好適な有機溶媒は、好ましくは、とりわけアルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミド、たとえばジ- $C_1 \sim 2$ -アルキルホルムアミド、硫黄化合物、ニトロ化合物、炭化水素、ハロゲン化炭化水素（たとえば、塩素化炭化水素）、芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素、ハロゲン化芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素、好ましくは、ケトン、エーテルおよびエステルを含む溶媒である。

#### 【0041】

好ましくは、有機溶媒は、置換および無置換の芳香族または直鎖状エステル、たとえばエチルベンゾアート、ブチルベンゾアート；置換および無置換の芳香族または直鎖状エーテル、たとえば3-フェノキシトルエンまたはアニソール誘導体；置換または無置換のアレーン誘導体、たとえばキシレン；インダン誘導体、たとえばヘキサメチルインダン；置換および無置換の芳香族または直鎖状ケトン；置換および無置換のヘテロ環式化合物、たとえばピロリジノン、ピリジン；フッ素化または塩素化炭化水素；ならびに直鎖状または環状シロキサンからなる群から選択される。

#### 【0042】

特に好ましい有機溶媒は、たとえば1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2-ジヒドロナフタレン、1, 2-ジメチルナフタレン、1, 3-ベンゾジオキサラン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ジメチルナフタレン、1, 4-ベンゾジオキサン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジメチルナフタレン、1, 5-ジメチルテトラリン、1-ベンゾチオフェン、1-プロモナフタレン、1-クロロメチルナフタレン、1-エチルナフタレン、1-メトキシナフタレン、1-メチルナフタレン、1-メチルインドール、2, 3-ベンゾフラン、2, 3-ジヒドロベンゾフラン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、2, 5-ジメチルアニソール、2, 6-ジメチルアニソール、2, 6-ジメチルナフタレン、2-プロモ-3-プロモメチルナフタレン、2-プロモメチルナフタレン、2-プロモナフタレン、2-エトキシナフタレン、2-エチルナフタレン、2-イソプロピルアニソール、2-メチルアニソール、2-メチルインドール、3, 4-ジメチルアニソール、3, 5-ジメチルアニソール、3-プロモキノリン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、5-デカノリド、5-メトキシインダン、5-メトキシインドール、5-tert-ブチル-m-キシレン、6-メチルキノリン、8-メチルキノリ

10

20

30

40

50

ン、アセトフェノン、アニソール、ベンゾニトリル、ベンゾチアゾール、ベンジルアセター  
ート、プロモベンゼン、ブチルベンゾアート、ブチルフェニルエーテル、シクロヘキシル  
ベンゼン、デカヒドロナフトール、ジメトキシトルエン、3-フェノキシトルエン、ジフ  
ェニルエーテル、プロピオフェノン、エチルベンゼン、エチルベンゾアート、 $\gamma$ -テルピ  
ネン、ヘキシルベンゼン、インダン、ヘキサメチルインダン、インデン、イソクロマン、  
クメン、*m*-シメン、メシチレン、メチルベンゾアート、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、プ  
ロピルベンゾアート、プロピルベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ペンチルベンゼン、フ  
ェネトール、エトキシベンゼン、フェニルアセター、*p*-シメン、プロピオフェノン、  
*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、チオフェン、トルエン、ペラトロール、  
モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピロリ  
ジノン、モルホリン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、デカリンおよび／  
またはこれらの化合物の混合物である。

【0043】

これらの有機溶媒は、個別に、または有機溶媒を形成する2種、3種またはそれ以上の  
混合物として利用することができる。

【0044】

好ましくは、インクは、1～70 mN/mの範囲、好ましくは10～60 mN/mの範  
囲、より好ましくは20～50 mN/mの範囲、最も好ましくは30～45 mN/mの範  
囲の表面張力を有する。

【0045】

本発明のインクの表面張力は、光学的方法であるペンダントドロップ特徴決定法により  
測定される。この測定技術は、バルク気相中のニードルから液滴を分注する。液滴の形状  
は、表面張力と重力と密度差との関係に由来する。ペンダントドロップ法を用い、*drop shape analysis*  
を使用して表面張力をペンダントドロップの影画像から  
計算する。一般に使用され市販されている高精度液滴形状分析ツール、即ち*First Ten Angstrom*  
の*FTA1000*を使用して、全ての表面張力測定を遂行した  
。表面張力は、*DIN 55660-1* (2011-12バージョン) に従うソフトウェア  
により決定される。測定は全て、22℃乃至24℃、好ましくは23.4℃の範囲である  
室温で遂行した。標準的な操作手順は、新しい使い捨ての液滴分注システム（注射器およ  
びニードル）を用いた各インクの表面張力の決定を含む。各液滴が測定され、各インクに  
ついて、最低3つの液滴が測定される。最終的な値が、前記測定を平均化したものである  
。ツールは、表面張力が周知の様々な液体に照らして定期的にクロスチェックされる。

【0046】

好ましくは、インクは、25℃で0.5～50 mPa sの範囲、より好ましくは1～2  
0 mPa sの範囲、さらにより好ましくは2～15 mPa sの範囲、最も好ましくは3～  
10 mPa sの範囲の粘度を有する。

【0047】

本発明において有用なインクの粘度は、*Discovery HR3*形式 (*TA Instruments*) の平行プレート回転式レオメータを用いて測定される。この装置によ  
り、温度とせん断速度の正確な制御が可能である。粘度の測定は、*DIN 1342-2* (2003-11バージョン) に従い、25.0℃ (+/-0.2℃) の温度および500  
s<sup>-1</sup>のせん断速度で行われる。各サンプルは3回測定され、得られた測定値を平均する  
。溶媒を測定する前に、認定標準粘度の油を測定する。

【0048】

本発明の一態様において、層を製造するために堆積させるインクは、溶媒と有機機能材  
料を含み、ここで、有機機能材料は、有機溶媒における溶解度が25℃で少なくとも1 g  
/ l、好ましくは25℃で少なくとも5 g / lである。

【0049】

好ましくは、インクは、少なくとも0.01重量%、より好ましくは0.1重量%、最  
も好ましくは少なくとも0.2重量%の前記有機機能材料を含む。

## 【0050】

インク中の有機機能材料の含有量は、インクの全重量を基準として好ましくは0.01～25重量%の範囲、より好ましくは0.1～20重量%の範囲、最も好ましくは0.2～10重量%の範囲である。

## 【0051】

本発明に有用なインクは、電子デバイスの機能層の製造に利用できる少なくとも1種の有機機能材料を含む。有機機能材料は一般に、電子デバイスのアノードとカソードの間に導入される有機材料である。

## 【0052】

有機機能材料は、好ましくは、有機導電体、有機半導体、有機蛍光化合物、有機リン光化合物、有機光吸収化合物、有機感光性化合物、有機光増感剤、ならびに遷移金属、希土類、ランタニドおよびアクチニドの有機金属錯体から選択される他の有機光活性化化合物からなる群から選択される。

10

## 【0053】

より好ましくは、有機機能材料は、蛍光発光体、リン光発光体、ホスト材料、マトリックス材料、励起子阻止材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、nドーパント、pドーパント、ワイドバンドギャップ材料、電子阻止材料、および正孔阻止材料からなる群から選択される。さらにより好ましくは、有機機能材料は、正孔注入、正孔輸送、発光、電子輸送および電子注入材料からなる群から選択される有機半導体である。最も好ましくは、有機機能材料は、正孔注入、正孔輸送、発光および電子輸送材料からなる群から選択される有機半導体である。

20

## 【0054】

特定の態様において、1つの画素タイプの2つの層が、好ましくは2種のインクを堆積させることによって製造され、2つの層を製造するために堆積させるインクはそれぞれ有機機能材料を含み、第1のインクに含まれる有機機能材料と第2のインクに含まれる有機機能材料のエネルギー準位差は、0.5 eV以下、好ましくは0.3 eV以下である。

## 【0055】

好ましくは、1つの画素タイプの2つの層が、2種のインクを堆積させることによって製造され、2つの層を製造するために堆積させるインクはそれぞれ有機機能材料を含み、ここで、第1の層はHILであり、第2の層はHTLであり、第1のインクに含まれる正孔注入材料と第2のインクに含まれる正孔輸送材料のエネルギー準位差は、0.5 eV以下、好ましくは0.3 eV以下である。

30

## 【0056】

さらに、1つの画素タイプの2つの層が、好ましくは2種のインクを堆積させることによって製造され、2つの層を製造するために堆積させるインクはそれぞれ有機機能材料を含み、ここで、第2の層はHTLであり、第3の層はEMLであり、第2のインクに含まれる正孔輸送材料と第3のインクに含まれる発光材料のエネルギー準位差は、0.5 eV以下、好ましくは0.3 eV以下である。

## 【0057】

有機機能材料の好ましい態様は、参照により本願に組み込まれるWO 2011/076314 A1に詳細に開示されている。

40

## 【0058】

好ましい態様において、有機機能材料は、蛍光発光体およびリン光発光体からなる群から選択される。

## 【0059】

有機機能材料は、低分子量を有する化合物、ポリマー、オリゴマーまたは dendrimer とすることができ、ここで、有機機能材料は、混合物の形態であってもよい。好ましい態様において、本発明に有用なインクは、低分子量を有する2種の異なる有機機能材料、低分子量を有する1種の化合物と1種のポリマー、または2種のポリマー（ブレンド）を含んでもよい。さらなる好ましい態様において、本発明に有用なインクは、低分子量を有す

50

る化合物またはポリマーから選択される最大5種の異なる有機機能材料を含んでもよい。

#### 【0060】

好ましくは、有機機能材料は、低分子量を有する。低分子量は、 $5,000\text{ g/mol}$ 以下、好ましくは $3,000\text{ g/mol}$ 以下、より好ましくは $2,000\text{ g/mol}$ 以下、最も好ましくは $1,800\text{ g/mol}$ 以下の分子量である。

#### 【0061】

有機機能材料は多くの場合、そのフロンティア軌道の特性によって説明され、これを以下により詳細に記載する。分子軌道、特に最高被占分子軌道(HOMO)と最低空分子軌道(LUMO)、それらのエネルギー準位、および材料の最低三重項状態 $T_1$ または最低励起一重項状態 $S_1$ のエネルギーを、量子化学計算によって決定することができる。金属を含まない有機物質を計算するには、まず、「基底状態/半経験的/デフォルトスピン/AM1/電荷0/スピン一重項」法を用いて構造最適化が行われる。続いて、最適化された構造に基づきエネルギー計算が行われる。「6-31G(d)」基底集合(電荷0、スピン一重項)を伴う「TD-SCF/DFT/デフォルトスピン/B3PW91」法がここでは用いられる。金属含有化合物の場合、構造は「基底状態/ハートリーフォック/デフォルトスピン/LanL2MB/電荷0/スピン一重項」法により最適化される。エネルギー計算は上述の有機物質の場合の方法と同様に行われるが、金属原子の場合は「LanL2DZ」基底集合が用いられ、配位子の場合は「6-31G(d)」基底集合が用いられるという違いがある。エネルギー計算により、HOMOエネルギー準位 $H_{EH}$ またはLUMOエネルギー準位 $L_{EH}$ がハートリー単位で得られる。サイクリックボルタンメトリ測定を参照して較正される電子ボルト単位のHOMOおよびLUMOエネルギー準位は、それから下記のように決定される：

$$HOMO(eV) = ((H_{EH} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$LUMO(eV) = ((L_{EH} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

この出願の目的のため、これらの値をそれぞれ材料のHOMOおよびLUMOエネルギー準位とみなすこととする。

#### 【0062】

最低三重項状態 $T_1$ は、記載の量子化学計算から生じる最低エネルギーを有する三重項状態のエネルギーと定義される。

#### 【0063】

最低励起一重項状態 $S_1$ は、記載の量子化学計算から生じる最低エネルギーを有する励起一重項状態のエネルギーと定義される。

#### 【0064】

ここで記載される方法は、使用されるソフトウェアパッケージから独立しており、常に同じ結果を与える。この目的のために頻繁に使用されるプログラムの例は、「Gaussian09W」(Gaussian Inc.)とQ-Chem4.1(Q-Chem, Inc.)である。

#### 【0065】

ここで正孔注入材料とも呼ばれる正孔注入特性を有する材料は、正孔、即ち、正電荷のアノードから有機層への移動を単純化または促進する。正孔注入材料は、アノードFermi準位の領域以上にあるHOMO準位を有する。

#### 【0066】

ここで正孔輸送材料とも呼ばれる正孔輸送特性を有する化合物は、一般にはアノードまたは隣接層、たとえば正孔注入層から注入される正孔、即ち、正電荷を輸送することができる。正孔輸送材料は一般に、好ましくは少なくとも $-5.4\text{ eV}$ の高HOMO準位を有する。電子デバイスの構造によっては、正孔輸送材料を正孔注入材料として利用することも可能となり得る。

#### 【0067】

正孔注入および/または正孔輸送特性を有する好ましい化合物としては、たとえば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリールパラフェニレンジアミン、トリアリ

ールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾーパラジオキシン、フェノキサチン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体、ならびに高HOMO（HOMO＝最高被占分子軌道）を有するさらなるO、SまたはN含有ヘテロ環式化合物が挙げられる。ポリマー、たとえばPEDOT：PSSも、正孔注入および／または正孔輸送特性を有する化合物として使用することができる。

#### 【0068】

正孔注入および／または正孔輸送特性を有する化合物として、フェニレンジアミン誘導体（US3615404）、アリールアミン誘導体（US3567450）、アミノ置換カルコン誘導体（US3526501）、スチリルアントラセン誘導体（JP-A-56-46234）、多環式芳香族化合物（EP1009041）、ポリアリールアルカン誘導体（US3615402）、フルオレノン誘導体（JP-A-54-110837）、ヒドラゾン誘導体（US3717462）、アシルヒドラゾン、スチルベン誘導体（JP-A-61-210363）、シラザン誘導体（US4950950）、ポリシラン（JP-A-2-204996）、アニリンコポリマー（JP-A-2-282263）、チオフェンオリゴマー（特開平1（1989）-211399号）、ポリチオフェン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）、ポリピロール、ポリアニリン、および他の導電性高分子、ポルフィリン化合物（JP-A-63-2956965、US4720432）、芳香族ジメチリデン型化合物、カルバゾール化合物、たとえばCDBP、CBP、mCPなど、芳香族第3級アミンおよびスチリルアミン化合物（US4127412）、たとえば、ベンジジン型のトリフェニルアミン、スチリルアミン型のトリフェニルアミン、およびジアミン型のトリフェニルアミンなどに特に言及してもよい。アリールアミン dendrimer（特開平8（1996）-193191号）、単量体トリアリールアミン（US3180730）、1以上のビニルラジカルおよび／または活性水素を含有する少なくとも1つの官能基を含有するトリアリールアミン（US3567450およびUS3658520）、またはテトラアリールジアミン（2つの第3級アミン単位はアリール基を介して結合されている）を使用することも可能である。より多くのトリアリールアミノ基が分子中に存在していてもよい。フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ブタジエン誘導体、およびキノリン誘導体、たとえばジピラジノ〔2,3-f:2',3'-h〕キノキサリンヘキサカルボニトリルなども適切である。

#### 【0069】

少なくとも2つの第3級アミン単位を含有する芳香族第3級アミン（US2008/010231A1、US4720432およびUS5061569）、たとえばNPD（ $\alpha$ -NPD=4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル）（US5061569）、TPD232（=N,N'-ビス-（N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル）-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル）またはMTDATA（MTDATAまたはm-MTDATA=4,4',4''-トリス〔3-メチルフェニル〕フェニルアミノ）-トリフェニルアミン）（JP-A-4-308688）、TBDB（=N,N,N',N'-テトラ（4-ビフェニル）-ジアミノビフェニレン）、TAPC（=1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン）、TAPP（=1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）-3-フェニルプロパン）、BDTAPVB（=1,4-ビス〔2-〔4-〔N,N-ジ（p-トリル）アミノ〕フェニル〕ビニル〕ベンゼン）、TTB（=N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル）、TPD（=4,4'-ビス〔N-3-メチルフェニル〕-N-フェニルアミノ）-ビフェニル）、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4',4'',4'''-ジアミノ-1,1',4',1'',4'',1''',4''',1''''-クアテルフェニルなどが好しく、同様に、カルバゾール単位を含有する第3級アミン、たとえばTCTA（=4-（9H-カルバゾール-9-イル）-N,N-ビス〔4-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル〕ベンゼンアミン）などが好ましい。同様に、US2007/0092755A1によるヘキサアザトリフェニレン化合物、およびフタロシアニン誘導体（たとえばH

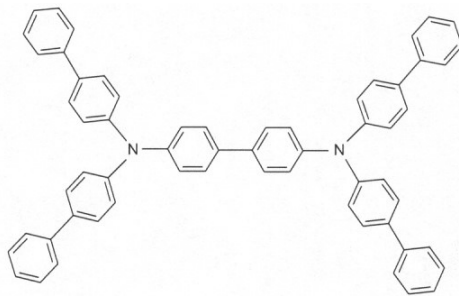
2Pc、CuPc (=銅フタロシアニン)、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc) が好ましい。

【0070】

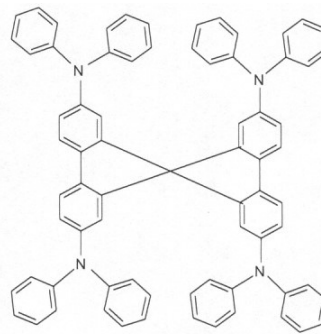
下記の式 (TA-1) ~ (TA-12) のトリアリールアミン化合物が特に好ましく、文献EP1162193B1、EP650955B1、Synth. Metals 1997、91 (1-3)、209、DE19646119A1、WO2006/122630A1、EP1860097A1、EP1834945A1、JP08053397A、US6251531B1、US2005/0221124、JP08292586A、US7399537B2、US2006/0061265A1、EP1661888、およびWO2009/041635に開示されている。式 (TA-1) ~ (TA-12) の前記化合物は、置換されていてもよい。

【0071】

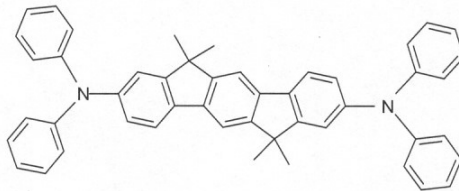
【化3-1】



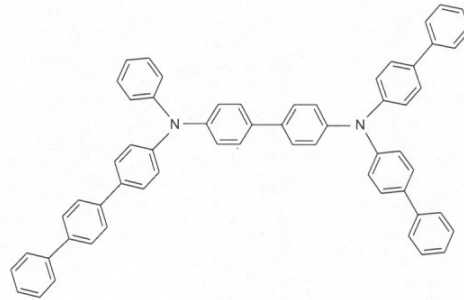
式 TA-1



式 TA-2



式 TA-3



式 TA-4

【0072】

10

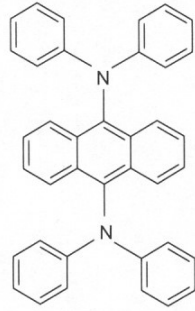
20

30

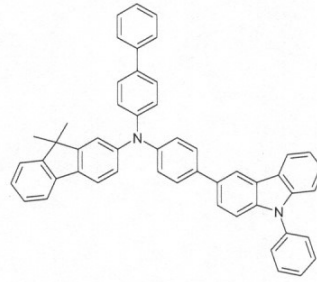
40

50

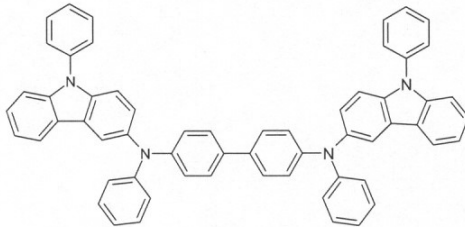
## 【化 3 - 2】



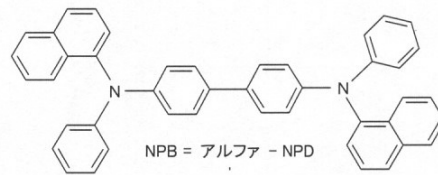
式 TA-5



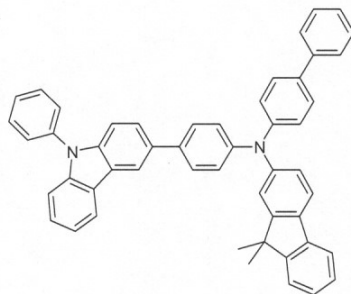
式 TA-6



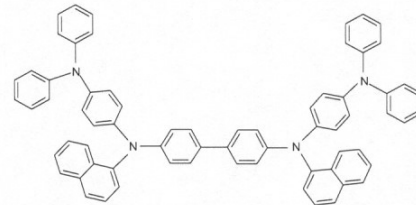
式 TA-7



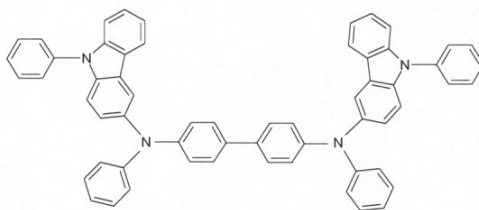
式 TA-8



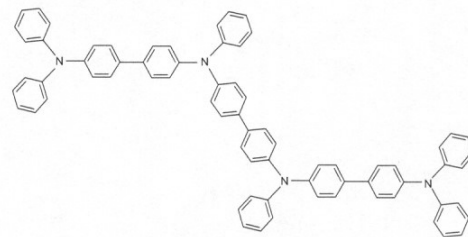
式 TA-9



式 TA-10



式 TA-11



式 TA-12

## 【0073】

正孔注入材料として利用できるさらなる化合物が、EP0891121A1およびEP1029909A1に記載され、注入層は一般に、US2004/0174116A1に記載されている。

## 【0074】

正孔注入および／または正孔輸送材料として一般的に利用されるこれらのアリールアミンおよびヘテロ環式化合物は、ポリマー中で、好ましくは $-5.8\text{ eV}$ （対真空準位）を超え、特に好ましくは $-5.5\text{ eV}$ を超えるHOMOを生じる。

## 【0075】

電子注入および／または電子輸送特性を有する化合物は、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、アントラセン、ベンゾアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンゾイミダゾール、トリアジン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびフェナジン誘導体、ならびにトリアリールボラン、および低

10

20

30

40

50

LUMO (LUMO=最低空分子軌道) を有するさらなるO、SまたはN含有ヘテロ環式化合物である。

【0076】

電子輸送および電子注入層に特に適する化合物は、8-ヒドロキシキノリンの金属キレート (たとえばLiQ、AlQ<sub>3</sub>、GaQ<sub>3</sub>、MgQ<sub>2</sub>、ZnQ<sub>2</sub>、InQ<sub>3</sub>、ZrQ<sub>4</sub>)、BALQ、Gaオキシノイド錯体、4-アザフェナントレン-5-オール-Be錯体 (US5529853A、式ET-1参照)、ブタジエン誘導体 (US4356429)、ヘテロ環式光学的光沢剤 (US4539507)、ベンゾイミダゾール誘導体 (US2007/0273272A1)、たとえばTPBI (US5766779、式ET-2参照) など、1,3,5-トリアジン、たとえばスピロビフルオレニルトリアジン誘導体 (たとえばDE102008064200による)、ピレン、アントラセン、テトラセン、フルオレン、スピロフルオレン、デンドリマー、テトラセン (たとえばルブレン誘導体)、1,10-フェナントロリン誘導体 (JP2003-115387、JP2004-311184、JP2001-267080、WO02/043449)、シラシクロペンタジエン誘導体 (EP1480280、EP1478032、EP1469533)、ボラン誘導体、たとえばSiを含有するトリアリールボラン誘導体 (US2007/0087219A1、式ET-3参照) など、ピリジン誘導体 (JP2004-200162)、フェナントロリン、とりわけ、1,10-フェナントロリン誘導体、たとえばBCPおよびBphenなど、さらにビフェニルまたは他の芳香族基を介して結合した幾つかのフェナントロリン (US2007-0252517A1) またはアントラセンに結合したフェナントロリン (US2007-0122656A1、式ET-4およびET-5参照) である。

【0077】

10

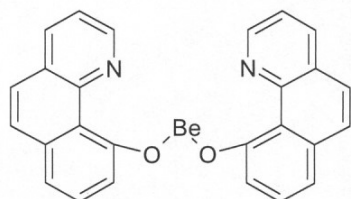
20

30

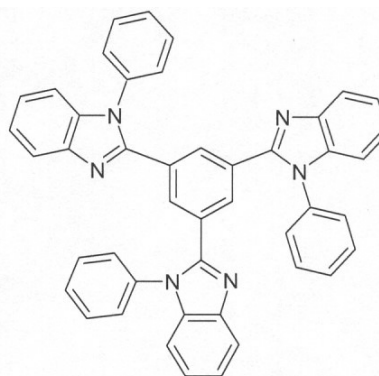
40

50

## 【化 4】



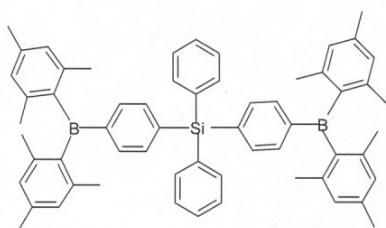
式 ET-1



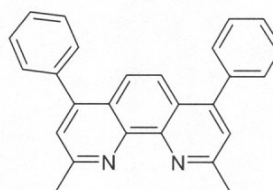
TPBI

2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリイル) トリス(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール)

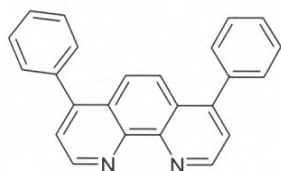
式 ET-2



式 ET-3



式 ET-4



式 ET-5

## 【0078】

同様に適するのは、ヘテロ環式有機化合物、たとえばチオピランジオキシド、オキサゾール、トリアゾール、イミダゾールまたはオキサジアゾールなどである。Nを含有する五員環、たとえばオキサゾールなど、好ましくは1, 3, 4-オキサジアゾール、たとえばとりわけUS2007/0273272A1に開示されている式ET-6、ET-7、ET-8およびET-9の化合物；チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾールの使用例は、とりわけUS2008/0102311A1、およびY. A. Levin, M. S. Skorobogatova, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2)、339-341を参照されたく、好ましくは式ET-10の化合物、シラシクロペンタジエン誘導体である。好ましい化合物は、下記の式(ET-6)～(ET-10)である：

## 【0079】

10

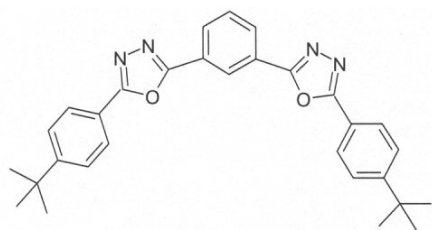
20

30

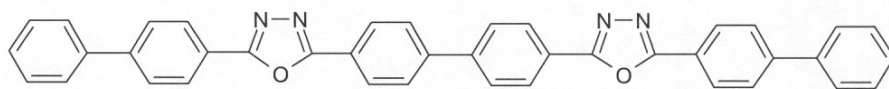
40

50

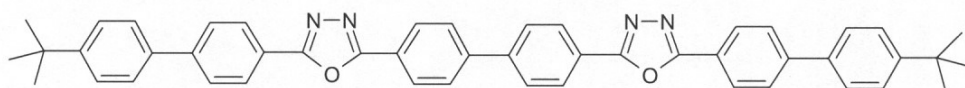
## 【化 5】



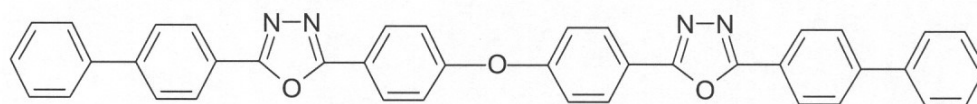
式 ET-6



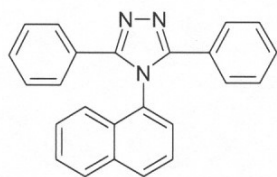
式 ET-7



式 ET-8



式 ET-9



式 ET-10

## 【0080】

有機化合物、たとえばフルオレノン、フルオレニリデンメタン、ペリレンテトラ炭酸、アントラキノンジメタン、ジフェノキノン、アントロン、およびアントラキノンジエチレンジアミンの誘導体を利用することも同様に可能である。

## 【0081】

2, 9, 10-置換アントラセン（1-もしくは2-ナフチル、および4-もしくは3-ビフェニルを有する）、または2つのアントラセン単位を含有する分子（US 2008 / 0193796 A1、式ET-11参照）が好ましい。また、非常に有利なのは、9, 10-置換アントラセン単位のベンゾイミダゾール誘導体への結合（US 2006 147747 AおよびEP 1551206 A1、式ET-12およびET-13参照）である。

## 【0082】

10

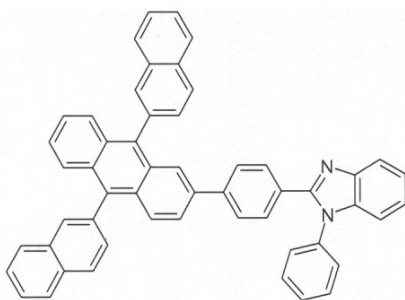
20

30

40

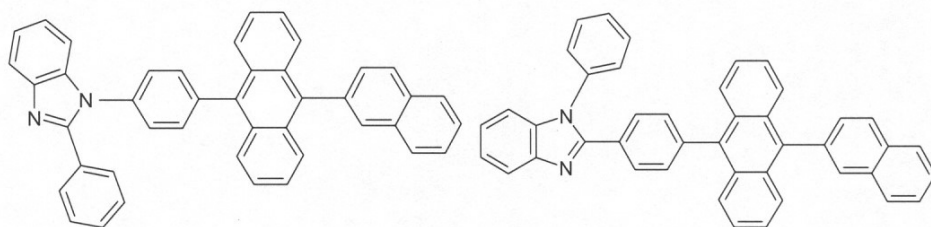
50

## 【化6】



式 ET-11

10



式 ET-12

式 ET-13

20

## 【0083】

電子注入および／または電子輸送特性を生成できる化合物は、好ましくは $-2.5\text{ eV}$ 未満（対真空準位）、特に好ましくは $-2.7\text{ eV}$ 未満のLUMOを生じる。

## 【0084】

ここでnドーパントは、還元剤、即ち、電子供与体を意味するものと解釈される。nドーパントの好ましい例は、WO2005/086251A2によるW(hpp)<sub>4</sub>および他の電子リッチ金属錯体、P=N化合物（たとえばWO2012/175535A1、WO2012/175219A1）、ナフチレンカルボジイミド（たとえばWO2012/168358A1）、フルオレン（たとえばWO2012/031735A1）、フリーラジカルおよびジラジカル（たとえばEP1837926A1、WO2007/107306A1）、ピリジン（たとえばEP2452946A1、EP2463927A1）、N-ヘテロ環式化合物（たとえばWO2009/000237A1）、ならびにアクリジンおよびフェナジン（たとえばUS2007/145355A1）である。

30

## 【0085】

本インクは、発光体を含んでもよい。発光体という用語は、任意のタイプのエネルギーの移動により生じ得る励起後に、発光を伴う基底状態への放射遷移を許容する材料を意味する。一般に、2つのクラスの発光体、即ち、蛍光およびリン光発光体が公知である。蛍光発光体という用語は、励起一重項状態から基底状態へ放射遷移が生じる材料または化合物を意味する。リン光発光体という用語は、好ましくは遷移金属を含有するルミネッセンス材料または化合物を意味する。

40

## 【0086】

ドーパントが系中で上記特性を引き起こす場合、発光体は、ドーパントと呼ばれることも多い。マトリックス材料とドーパントを含む系中のドーパントは、混合物の割合が低い方の成分を意味すると解釈される。これに対応して、マトリックス材料とドーパントを含む系中のマトリックス材料は、混合物の割合が高い方の成分を意味すると解釈される。したがって、リン光発光体という用語は、たとえばリン光ドーパントを意味すると解釈することもできる。

## 【0087】

発光が可能な化合物は、とりわけ、蛍光発光体およびリン光発光体を含む。これらは、

50

とりわけ、スチルベン、スチルベンアミン、スチリルアミン、クマリン、ルブレン、ローダミン、チアゾール、チアジアゾール、シアニン、チオフェン、パラフェニレン、ペリレン、フタロシアニン、ポルフィリン、ケトン、キノリン、イミン、アントラセンおよび／またはピレン構造を含有する化合物を含む。室温であっても高効率で三重項状態から発光できる、即ち、電気蛍光ではなく、多くの場合エネルギー効率の上昇をもたらす電気リン光を呈する化合物が特に好ましい。この目的に適するのは、まず、原子番号が36より大きい重い原子を含有する化合物である。上記の条件を満たすd-またはf-遷移金属を含有する化合物が好ましい。ここで、8～10族の元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)を含有する対応する化合物が特に好ましい。ここで、適する機能性化合物は、たとえばWO 02/068435 A1、WO 02/081488 A1、EP 1239526 A2およびWO 2004/026886 A2などに記載の様々な錯体である。

10

#### 【0088】

蛍光発光体として機能できる好ましい化合物を、以下の例により記載する。好ましい蛍光発光体は、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミン、スチリルホスフィン、スチリルエーテル、およびアリールアミンのクラスから選択される。

#### 【0089】

モノスチリルアミンは、1つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。ジスチリルアミンは、2つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。トリスチリルアミンは、3つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。テトラスチリルアミンは、4つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。スチリル基は、特に好ましくはスチルベンであり、さらに置換されていてもよい。対応するホスフィンとエーテルは、アミンと同様に定義される。本発明の意味でのアリールアミンまたは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3つの置換または無置換の芳香族またはヘテロ芳香族環系を含有する化合物を意味するものと解釈される。好ましくは、これらの芳香族またはヘテロ芳香族環系のうちの少なくとも1つは、好ましくは少なくとも14個の芳香族環原子を有する縮合環系である。これらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミン、または芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、1つのジアリールアミノ基が好ましくは9位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解釈される。芳香族アントラセンジアミンは、2つのジアリールアミノ基が好ましくは2, 6または9, 10位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解釈される。芳香族ピレンアミン、ピレンジアミン、クリセンアミン、およびクリセンジアミンはこれと同様に定義され、ここで、ジアリールアミノ基は好ましくはピレンに1位または1, 6位で結合している。

20

30

#### 【0090】

さらに好ましい蛍光発光体は、とりわけWO 2006/122630に記載のインデノフルオレンアミンまたはインデノフルオレンジアミン；とりわけWO 2008/006449に記載のベンゾインデノフルオレンアミンまたはベンゾインデノフルオレンジアミン；およびとりわけWO 2007/140847に記載のジベンゾインデノフルオレンアミンまたはジベンゾインデノフルオレンジアミンから選択される。

40

#### 【0091】

蛍光発光体として利用できるスチリルアミンのクラスからの化合物の例は、置換もしくは無置換トリスチルベンアミン、またはWO 2006/000388、WO 2006/058737、WO 2006/000389、WO 2007/065549およびWO 2007/115610に記載のドーパントである。ジスチリルベンゼンおよびジスチリルビフェニル誘導体は、US 5121029に記載されている。さらなるスチリルアミンを、

50

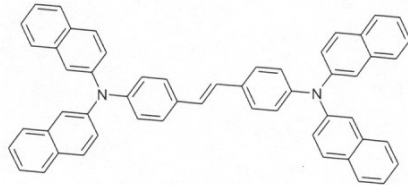
US 2007 / 0122656 A1に見出すことができる。

【0092】

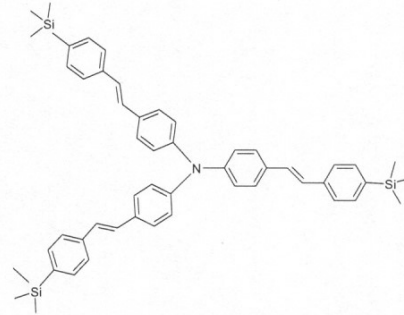
特に好ましいスチリルアミン化合物は、US 7250532 B2に記載の式EM-1の化合物、およびDE 102005058557 A1に記載の式EM-2の化合物である：

【0093】

【化7】



式 EM-1



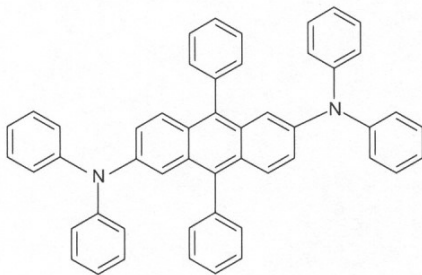
式 EM-2

【0094】

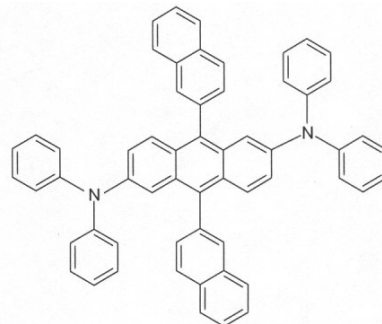
特に好ましいトリアリールアミン化合物は、CN 1583691 A、JP 08 / 053397 AおよびUS 6251531 B1、EP 1957606 A1、US 2008 / 0113101 A1、US 2006 / 210830 A、WO 2008 / 006449、ならびにDE 102008035413に開示されている式EM-3～EM-15の化合物とその誘導体である：

【0095】

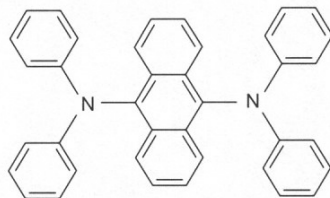
【化8-1】



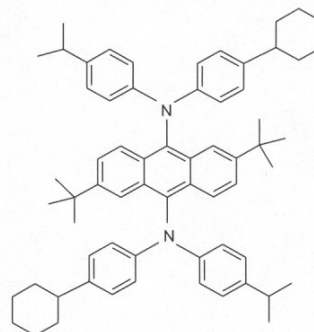
式 EM-3



式 EM-4



式 EM-5



式 EM-6

【0096】

10

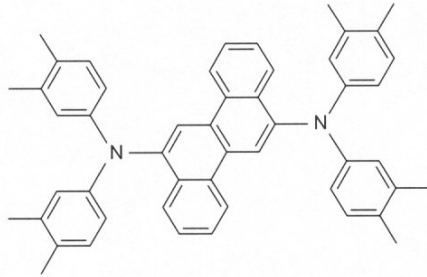
20

30

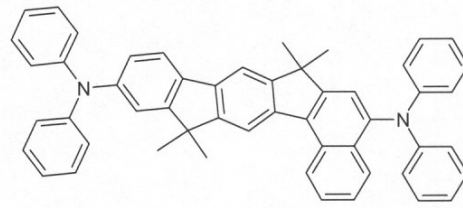
40

50

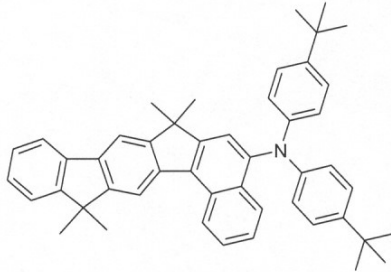
## 【化 8 - 2】



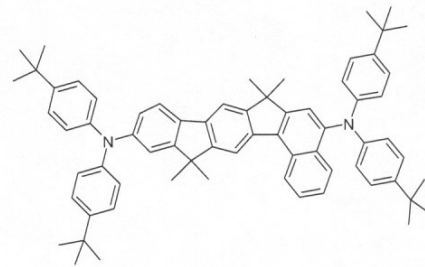
式 EM-7



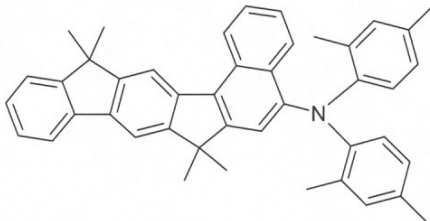
式 EM-8



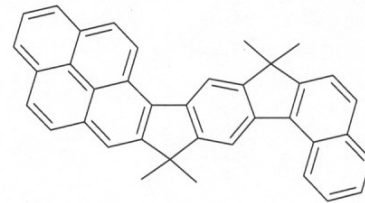
式 EM-9



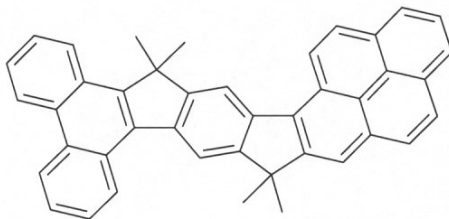
式 EM-10



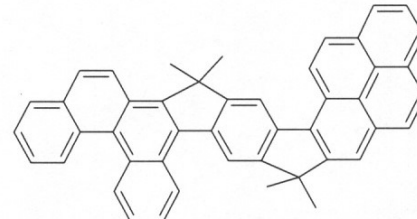
式 EM-11



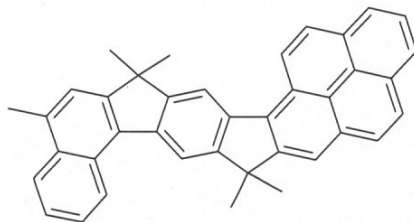
式 EM-12



式 EM-13



式 EM-14



式 EM-15

## 【0097】

蛍光発光体として利用できるさらなる好ましい化合物は、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン（DE102009005746）、フルオレン、フルオランテン、ペリフランテン、インデノペリレン、フェナントレン、ペリレン（US2007/0252517A1）、ピレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、ルブレン、クマリン（US4769292、US6020078、US2007/0252517A1）、ピラン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ピラジン、ケイ皮酸エステル、ジケトピロロピロール、アクリドン、およびキナクリドン（US2007/0252517A1）

) の誘導体から選択される。

【0098】

アントラセン化合物のうち、9, 10-置換アントラセン、たとえば9, 10-ジフェニルアントラセンおよび9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンなどが特に好ましい。1, 4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)-ベンゼンも好ましいドーパントである。

【0099】

同様に、ルブレン、クマリン、ローダミン、キナクリドンの誘導体、たとえばDMQA (=N, N'-ジメチルキナクリドン) など、ジシアノメチレンピラン、たとえばDCM (=4-(ジシアノエチレン)-6-(4-ジメチルアミノスチリル-2-メチル)-4H-ピラン) など、チオピラン、ポリメチン、ピリリウムおよびチアピリリウム塩、ペリフランテン、ならびにインデノペリレンが好ましい。

10

【0100】

青色蛍光発光体は、好ましくはポリ芳香族化合物、たとえば9, 10-ジ(2-ナフチルアントラセン) および他のアントラセン誘導体など、テトラセン、キサントゲン、ペリレンの誘導体、たとえば2, 5, 8, 11-テトラ-tert-ブチルペリレンなど、フェニレン、たとえば4, 4'-ビス(9-エチル-3-カルバゾピニレン)-1, 1'-ビフェニル、フルオレン、フルオランテン、アリールピレン(US 2006/0222886 A1)、アリーレンピニレン(US 5121029、US 5130603)、ビス(アジニル)イミン-ホウ素化合物(US 2007/0092753 A1)、ビス(アジニル)メテン化合物、およびカルボスチリル化合物などである。

20

【0101】

さらなる好ましい青色蛍光発光体は、C. H. Chenら: 「Recent developments in organic electroluminescent materials」Macro-mol. Symp. 125、(1997) 1-48および「Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices」Mat. Sci. and Eng. R、39(2002)、143-222に記載されている。

【0102】

さらなる好ましい青色蛍光発光体は、DE 102008035413に開示されている炭化水素である。

30

【0103】

リン光発光体として機能することができる好ましい化合物を、以下の例により記載する。

【0104】

リン光発光体の例が、WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、およびWO 2005/033244によって明らかにされている。一般に、先行技術に従いリン光OLEDに使用され、有機エレクトロルミネッセンスの分野で当業者に公知であるようなリン光錯体は全て適切であり、当業者は、進歩性を要することなくさらなるリン光錯体を使用することができる。

40

【0105】

リン光金属錯体は、好ましくはIr、Ru、Pd、Pt、OsまたはReを含有する。

【0106】

好ましい配位子は、2-フェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、1-フェニルイソキノリン誘導体、3-フェニルイソキノリン誘導体、または2-フェニルキノリン誘導体である。これらの化合物は全て、青色用に、たとえばフルオロ、シアノおよび/またはトリフルオロメチル置換基により置換されていてもよい。補助配位子は、好ましくはアセチルアセトナートまたはピコリン酸である。

【0107】

50

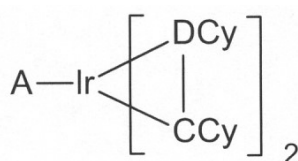
好ましくは、有機半導体化合物の少なくとも1種は、光を発し、加えて原子番号が38より大きい少なくとも1種の原子を含有する有機リン光化合物である。

【0108】

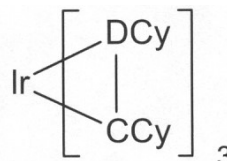
好ましくは、リン光化合物は、式(EM-16)～(EM-19)：

【0109】

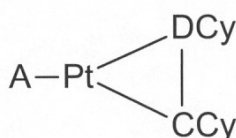
【化9】



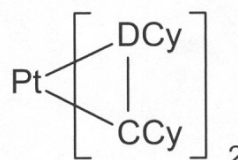
式(EM-16)



式(EM-17)



式(EM-18)



式(EM-19)

【0110】

(式中、

DCyは、出現する毎に同一であるかまたは異なり、少なくとも1個の供与体原子、好ましくは窒素、カルベンの形態の炭素、またはリンを含有する環状基であり、この環状基はこの供与体原子を介して金属に結合し、また、1つ以上の置換基R<sup>a</sup>を有していてもよく；基DCyとCCyは、共有結合を介して互いに結合しており；

CCyは、出現する毎に同一であるかまたは異なり、炭素原子を含有する環状基であり、この環状基はこの炭素原子を介して金属に結合しており、また、1つ以上の置換基R<sup>a</sup>を有していてもよく；

Aは、出現する毎に同一であるかまたは異なり、モノアニオン性二座キレート配位子、好ましくはジケトナート配位子であり；

R<sup>a</sup>は、それぞれの場合において同一であるかまたは異なり、F、Cl、Br、I、NO<sub>2</sub>、CN、1～20個の炭素原子を有する直鎖、分枝もしくは環状アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、1つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-、-S-、-NR<sup>b</sup>-、-CONR<sup>b</sup>-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-または-C≡C-によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、Fによって置きかえられていてもよい）、または4～14個の炭素原子を有し、1つ以上のR<sup>c</sup>ラジカルによって置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり、複数の置換基R<sup>a</sup>はまた、同じ環上または2つの異なる環上のいずれかで、一緒になって単環もしくは多環式の脂肪族もしくは芳香族環系を形成してもよく；

R<sup>b</sup>は、それぞれの場合において同一であるかまたは異なり、1～20個の炭素原子を有する直鎖、分枝もしくは環状アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、1つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-または-C≡C-によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、Fによって置きかえられていてもよい）、または4～14個の炭素原子を有し、1つ以上のR<sup>c</sup>ラジカルによって置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

R<sup>c</sup>は、それぞれの場合において同一であるかまたは異なり、1～20個の炭素原子を有する直鎖、分枝もしくは環状アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、1つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-、-S-、-CO-O-、-C=O-、-CH=CH-または-C≡C-、によって置きかえられていてもよく、1個以上の水素原子は、Fによ

10

20

30

40

50

て置きかえられていてもよい) である)  
の化合物である。

【0111】

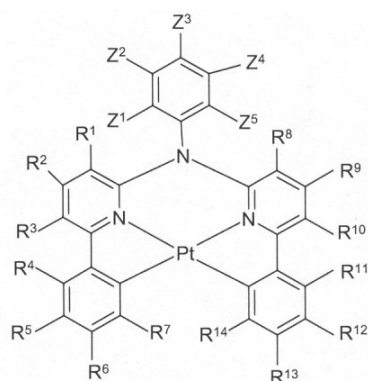
上述のような基は、当技術分野で公知である。追加の情報は、上記および下記のような明確な例によって提供される。さらに、基 C C y、D C y、A、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> および R<sup>c</sup> の具体例は、たとえば文献 WO 2015018480 A1 において提供されており、この文献は、リン光化合物に関するその開示について、参照することによりここに明示的に組み込まれる。

【0112】

特に、式 EM-20 の四座配位子を有する P t または P d の錯体が適している。

【0113】

【化10】



式 EM-20

【0114】

式 EM-20 の化合物は、US 2007/0087219 A1 により詳細に記載されており、ここで、上記式中の置換基と添え字の説明のため、開示を目的としてこの明細書を参照する。さらに、拡張環系を有する P t-ポルフィリン錯体 (US 2009/0061681 A1) および I r 錯体、たとえば 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H、23H-ポルフィリン-P t (I I)、テトラフェニル-P t (I I) テトラベンゾポルフィリン (US 2009/0061681 A1)、c i s-ビス (2-フェニルピリジナト-N, C 2') P t (I I)、c i s-ビス (2-(2'-チエニル)ピリジナト-N, C 3') P t (I I)、c i s-ビス (2-(2'-チエニル)-キノリナト-N, C 5') P t (I I)、(2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C 2') P t (I I) (アセチルアセトナート)、またはトリス (2-フェニルピリジナト-N, C 2') I r (I I I) (=I r (p p y)<sub>3</sub>、緑色)、ビス (2-フェニルピリジナト-N, C 2) I r (I I I) (アセチルアセトナート) (=I r (p p y)<sub>2</sub> アセチルアセトナート、緑色、US 2001/0053462 A1、B a l d o、T h o m p s o n ら、N a t u r e 403、(2000)、750-753)、ビス (1-フェニルイソキノリナト-N, C 2') (2-フェニルピリジナト-N, C 2') イリジウム (I I I)、ビス (2-フェニルピリジナト-N, C 2') (1-フェニルイソキノリナト-N, C 2') イリジウム (I I I)、ビス (2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C 3') イリジウム (I I I) (アセチルアセトナート)、ビス (2-(4', 6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C 2') イリジウム (I I I) (ピコリナート) (F i r p i c、青色)、ビス (2-(4', 6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C 2') I r (I I I) (テトラキス (1-ピラゾリル) ボラート)、トリス (2-(ビフェニル-3-イル)-4-tert-ブチルピリジン) イリジウム (I I I)、(p p z)<sub>2</sub> I r (5 p h d p y m) (US 2009/0061681 A1)、(45 o o p p z)<sub>2</sub> I r (5 p h d p y m) (US 2009/0061681 A1)、2-フェニルピリジン-I r 錯体の誘導体、たとえば P Q I r (=イリジウム (I I I) ビス (2-フェニルキ

10

20

30

40

50

ノリル-N, C<sup>2'</sup>) アセチルアセトナート) など、トリス (2-フェニルイソキノリナト-N, C) Ir (III) (赤色)、ビス (2- (2'-ベンゾ [4, 5-a] チエニル) ピリジナト-N, C<sup>3</sup>) Ir (アセチルアセトナート) ([Btp<sub>2</sub>Ir(acac)]、赤色、Adachiら、Appl. Phys. Lett. 78 (2001)、1622-1624) である。

【0115】

同様に適するのは、三価のランタニド、たとえば Tb<sup>3+</sup> および Eu<sup>3+</sup> などの錯体 (J. Kidoら、Appl. Phys. Lett. 65 (1994)、2124、Kidoら、Chem. Lett. 657、1990、US2007/0252517A1)、またはマレオニトリルジチオレートを含む Pt (II)、Ir (I)、Rh (I) のリン光錯体 (Johnsonら、JACS 105、1983、1795)、Re (I) トリカルボニル-ジイミン錯体 (とりわけ Wrighton、JACS 96、1974、998)、シアノ配位子とビピリジルまたはフェナントロリン配位子を有する Os (II) 錯体 (Maら、Synth. Metals 94、1998、245) である。

【0116】

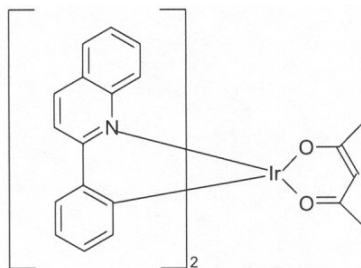
三座配位子を有するさらなるリン光発光体が、US6824895 および US10/729238 に記載されている。赤色発光リン光錯体は、US6835469 および US6830828 に見出される。

【0117】

リン光ドーパントとして使用される特に好ましい化合物は、とりわけ US2001/0053462A1 および Inorg. Chem. 2001、40 (7)、1704-1711、JACS 2001、123 (18)、4304-4312 に記載の式 EM-21 の化合物とその誘導体である。

【0118】

【化11】



式 EM-21

【0119】

誘導体は、US7378162B2、US6835469B2 および JP2003/253145A に記載されている。

【0120】

さらに、US7238437B2、US2009/008607A1 および EP1348711 に記載の式 EM-22 ~ EM-25 の化合物とその誘導体を、発光体として利用できる。

【0121】

10

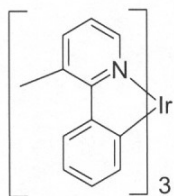
20

30

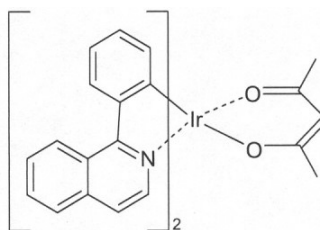
40

50

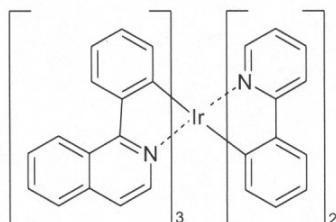
## 【化 1 2】



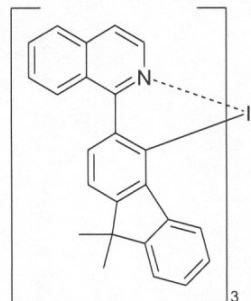
式 EM-22



式 EM-23



式 EM-24



式 EM-25

## 【0 1 2 2】

同様に、量子ドットを発光体として利用することができ、これらの材料は、WO 2 0 1 1 / 0 7 6 3 1 4 A 1 に詳細に開示されている。

## 【0 1 2 3】

特に、発光化合物と共にホスト材料として利用される化合物は、物質の様々なクラスからの材料を含む。

## 【0 1 2 4】

ホスト材料は一般に、利用される発光体材料よりもHOMOとLUMOの間に大きいバンドギャップを有する。加えて、好ましいホスト材料は、正孔または電子輸送材料いずれかの特性を示す。さらに、ホスト材料は、電子および正孔輸送特性の両方を有することができる。

## 【0 1 2 5】

ホスト材料は、場合により、特にホスト材料がOLEDにおいてリン光発光体と組み合わせて利用される場合、マトリックス材料とも呼ばれる。

## 【0 1 2 6】

特に蛍光ドーパントと共に利用される好ましいホスト材料またはコホスト材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 6 7 6 4 6 1 による2, 2', 7, 7'-テトラフェニルスピロピフルオレン、またはジナフチルアントラセン）、特に縮合芳香族基を含有するオリゴアリーレン、たとえばアントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン（DE 1 0 2 0 0 9 0 0 5 7 4 6、WO 2 0 0 9 / 0 6 9 5 6 6）、フェナントレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレン、スピロフルオレン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、デカシクレン、ルブレンなど、オリゴアリーレンビニレン（たとえばEP 6 7 6 4 6 1 によるDPVBi = 4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルエチニル)-1, 1'-ビフェニルもしくはスピロ-DPVBi）、ポリポダル金属錯体（たとえばWO 0 4 / 0 8 1 0 1 7 による）、特に8-ヒドロキシキノリンの金属錯体、たとえばALQ3（=アルミニウム(III)トリス(8-ヒドロキシキノリン)）もしくはビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-(フェニルフェノリノラト)アルミニウムの金属錯体であって、さらにイミダゾールキレートを含むもの（US 2 0 0 7 / 0 0 9 2 7 5 3 A 1）、およびキノリン金属錯体、アミノキノリン-金属錯体、ベンゾキノリン-金属錯体、正孔伝導化合物（たとえばWO 2 0 0 4 / 0 5 8 9 1 1 による）、電子伝導化合物、特にケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドなど（たとえばWO 2 0 0 5 / 0 8 4 0 8 1

およびWO2005/084082による)、アトロプ異性体(たとえばWO2006/048268による)、ボロン酸誘導体(たとえばWO2006/117052による)またはベンゾアントラセン(たとえばWO2008/145239による)のクラスから選択される。

【0127】

ホスト材料またはコホスト材料として機能できる特に好ましい化合物は、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび／もしくはピレンを含むオリゴアリーレン、またはこれらの化合物のアトロプ異性体のクラスから選択される。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも3つのアリールまたはアリーレン基が互いに結合している化合物を意味するものと理解されることが意図される。

10

【0128】

好ましいホスト材料は、特に式(H-1)の化合物から選択され、

【0129】

【化13】



【0130】

(式中、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>は、出現する毎に同一であるかまたは異なり、任意に置換されていてもよい5〜30個の芳香族環原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり、pは、1〜5の範囲の整数を表し；Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>5</sup>およびAr<sup>6</sup>の中のπ電子の合計は、p=1ならば少なくとも30、p=2ならば少なくとも36、p=3ならば少なくとも42である)。

20

【0131】

式(H-1)の化合物において、Ar<sup>5</sup>基は、特に好ましくはアントラセンを表し、Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>6</sup>基は、9および10位で結合しており、ここで、これらの基は、任意に置換されていてもよい。特に非常に好ましくは、Ar<sup>4</sup>および／またはAr<sup>6</sup>基の少なくとも一方が、1-もしくは2-ナフチル、2-、3-もしくは9-フェナントレニル、または2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-ベンゾアントラセニルから選択される縮合アリール基である。アントラセン系化合物は、US2007/0092753A1およびUS2007/0252517A1に記載されており、たとえば2-(4-メチルフェニル)-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン、9-(2-ナフチル)-10-(1,1'-ビフェニル)アントラセンおよび9,10-ビス[4-(2,2-ジフェニルエテニル)フェニル]アントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、ならびに1,4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼンである。2つのアントラセン単位を含有する化合物(US2008/0193796A1)、たとえば10,10'-ビス[1,1',4',1''-テルフェニル-2-イル-9,9'-ビスアントラセニル]も好ましい。

30

【0132】

さらなる好ましい化合物は、アリールアミン、スチリルアミン、フルオレセイン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、シクロペンタジエン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾオキサゾリン、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、イミン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール(US2007/0092753A1)の誘導体、たとえば2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール]、アルダジン、スチルベン、スチリルアリーレン誘導体、たとえば9,10-ビス[4-(2,2-ジフェニルエテニル)-フェニル]アントラセン、およびジスチリルアリーレン誘導体(US5121029)、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ジケトピロロピロール、ポリメチン、ケイ皮酸エステル、ならびに蛍光染料である。

40

【0133】

50

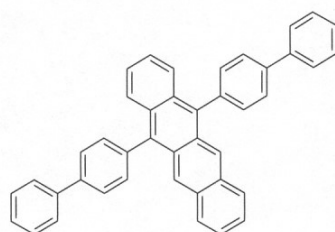
アリールアミンおよびスチリルアミンの誘導体、たとえばTNB (= 4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル) アミノ] ビフェニル) が特に好ましい。金属オキシノイド錯体、たとえばLiQまたはAlQ<sub>3</sub>をコホストとして使用することができる。

【0134】

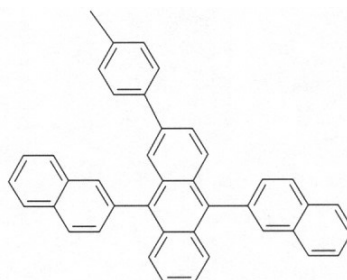
オリゴアリーレンをマトリックスとして含む好ましい化合物が、US 2003/0027016 A1、US 7326371 B2、US 2006/043858 A、WO 2007/114358、WO 2008/145239、JP 3148176 B2、EP 1009044、US 2004/018383、WO 2005/061656 A1、EP 0681019 B1、WO 2004/013073 A1、US 5077142、WO 2007/065678、およびDE 102009005746に開示されており、ここで、特に好ましい化合物を式H-2～H-8により記載する。

【0135】

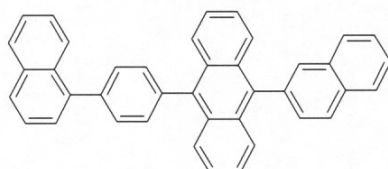
【化14】



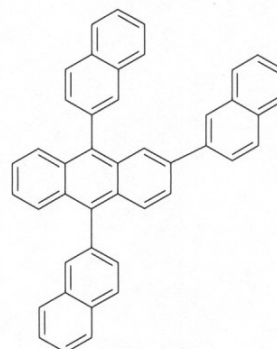
式 H-2



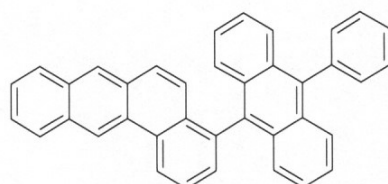
式 H-3



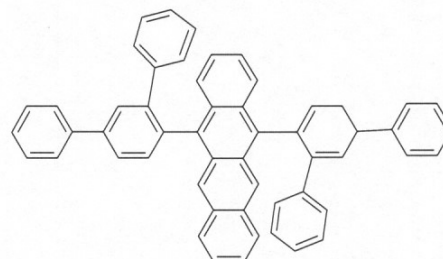
式 H-4



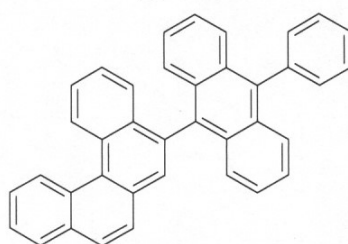
式 H-5



式 H-6



式 H-7



式 H-8

【0136】

さらに、ホストまたはマトリックスとして利用できる化合物として、リン光発光体と共に利用される材料が挙げられる。

#### 【0137】

これらの化合物は、ポリマー中の構造要素として利用することもでき、CBP（N，N－ビスカルバゾリルビフェニル）、カルバゾール誘導体（たとえばWO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527またはWO2008/086851による）、アザカルバゾール（たとえばEP1617710、EP1617711、EP1731584またはJP2005/347160による）、ケトン（たとえばWO2004/093207またはDE102008033943による）、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン（たとえばWO2005/003253による）、オリゴフェニレン、芳香族アミン（たとえばUS2005/0069729による）、双極性マトリックス材料（たとえばWO2007/137725による）、シラン（たとえばWO2005/111172による）、9，9－ジアリールフルオレン誘導体（たとえばDE102008017591による）、アザボロールまたはボロン酸エステル（たとえばWO2006/117052による）、トリアジン誘導体（たとえばDE102008036982による）、インドロカルバゾール誘導体（たとえばWO2007/063754またはWO2008/056746による）、インデノカルバゾール誘導体（たとえばDE102009023155およびDE102009031021による）、ジアザホスホール誘導体（たとえばDE102009022858による）、トリアゾール誘導体、オキサゾールおよびオキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フェニレンジアミン誘導体、第3級芳香族アミン、スチリルアミン、アミノ置換カルコン誘導体、インドール、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、カルボジイミド誘導体、トリアリールアミノフェノール配位子をさらに含有してもよい8－ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体、たとえばALQ3（US2007/0134514A1）、金属錯体／ポリシラン化合物、ならびにチオフエン、ベンゾチオフエンおよびジベンゾチオフエン誘導体が挙げられる。

#### 【0138】

好ましいカルバゾール誘導体の例は、mCP（＝1，3－N，N－ジ－カルバゾリルベンゼン（＝9，9’－（1，3－フェニレン）ビス－9H－カルバゾール））（式H－9）、CDBP（＝9，9’－（2，2’－ジメチル[1，1’－ビフェニル]－4，4’－ジイル）ビス－9H－カルバゾール）、1，3－ビス（N，N’－ジカルバゾリル）ベンゼン（＝1，3－ビス（カルバゾール－9－イル）ベンゼン）、PVK（ポリビニルカルバゾール）、3，5－ジ（9H－カルバゾール－9－イル）ビフェニル、およびCMTTP（式H－10）である。特に言及される化合物は、US2007/0128467A1およびUS2005/0249976A1に開示されている（式H－11およびH－13）。

#### 【0139】

10

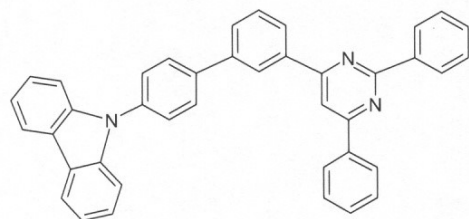
20

30

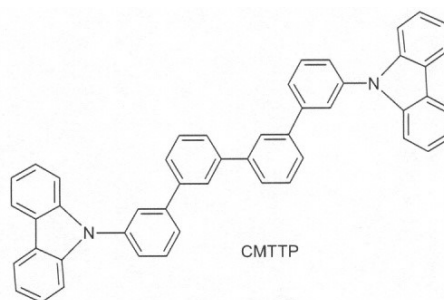
40

50

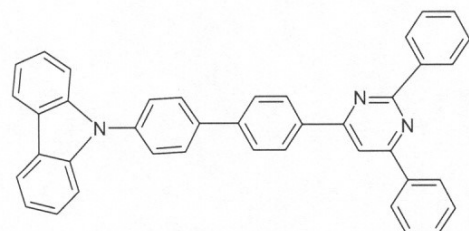
## 【化 15】



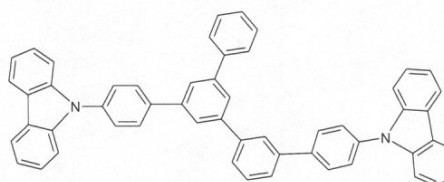
式 H-9



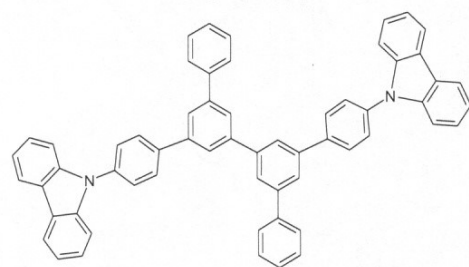
式 H-10



式 H-11



式 H-12



式 H-13

## 【0140】

好ましいテトラアリール-Si化合物が、たとえばUS2004/0209115、US2004/0209116、US2007/0087219A1、およびH. Gilman、E. A. Zuech、Chemistry & Industry (London, United Kingdom)、1960、120に開示されている。

## 【0141】

特に好ましいテトラアリール-Si化合物を、式H-14～H-20により記載する。

## 【0142】

10

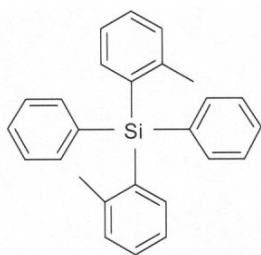
20

30

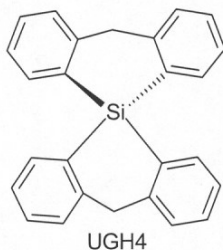
40

50

## 【化 16】

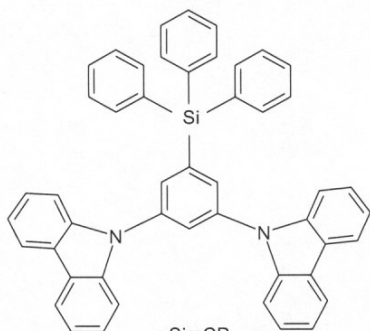


UGH1  
式 H-14

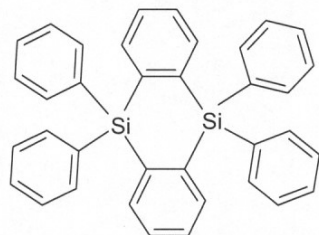


UGH4

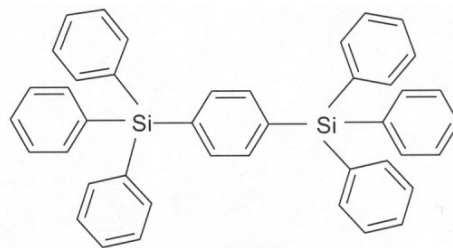
式 H-16



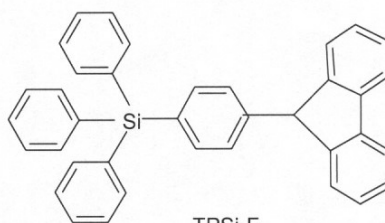
SimCP  
式 H-18



式 H-20



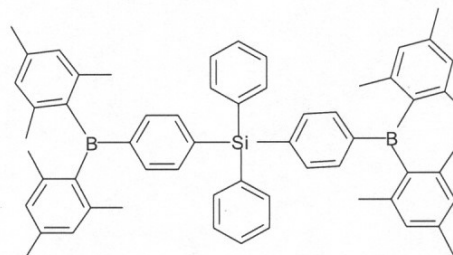
UGH2  
式 H-15



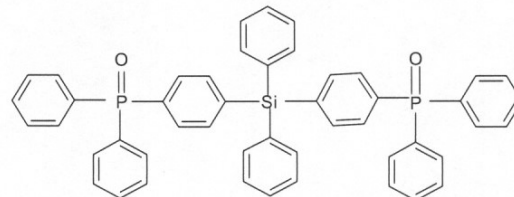
TPSi-F

トリフェニル-[4-(9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル)フェニル]シラン

式 H-17



式 H-19



式 H-21

## 【0143】

リン光ドーパント用のマトリックスの調製に特に好ましい群4からの化合物が、とりわけDE102009022858、DE102009023155、EP652273B1、WO2007/063754およびWO2008/056746に開示されており、ここで、特に好ましい化合物を式H-22～H-25により記載する。

## 【0144】

10

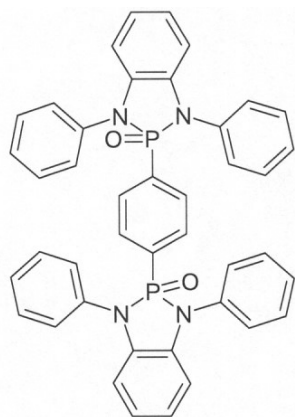
20

30

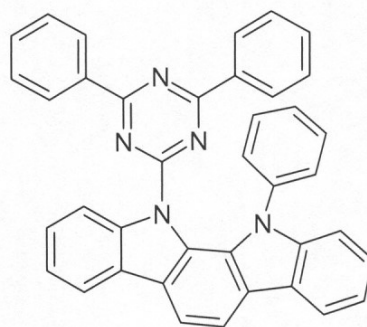
40

50

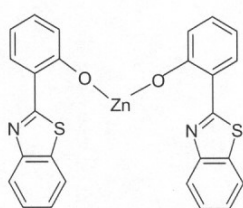
## 【化 17】



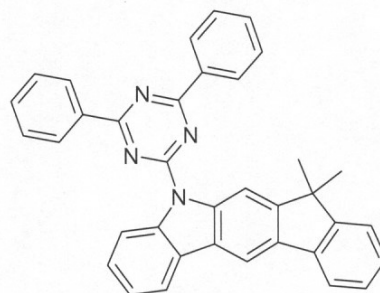
式 H-22



式 H-23



式 H-24



式 H-25

## 【0145】

本発明に従い利用でき、ホスト材料として機能できる機能性化合物に関し、少なくとも1個の窒素原子を含有する物質が特に好ましい。これらは、好ましくは芳香族アミン、トリアジン誘導体およびカルバゾール誘導体を含む。したがって、カルバゾール誘導体は、特に、驚くべき高効率を示す。トリアジン誘導体は、電子デバイスの予期しないほどの長寿命をもたらす。

## 【0146】

複数の異なるマトリックス材料、特に少なくとも1種の電子伝導マトリックス材料と少なくとも1種の正孔伝導マトリックス材料を混合物として利用することも好ましい場合がある。たとえばWO2010/108579に記載されているような、電荷輸送マトリックス材料と、電荷輸送には関与するとしても顕著な程度には関与しない電氣的に不活性なマトリックス材料との混合物の使用も同様に好ましい。

## 【0147】

一重項状態から三重項状態への移行を改善し、発光体特性を有する機能性化合物の支持に利用され、これらの化合物のリン光特性を改善する化合物を利用することがさらに可能である。この目的に適するのは特に、たとえばWO2004/070772A2およびWO2004/113468A1に記載されているような、カルバゾールおよび架橋カルバゾール二量体単位である。この目的に同じく適切なものは、たとえばWO2005/040302A1に記載されているような、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホン、シラン誘導体および類似の化合物である。

## 【0148】

さらに、インクは、ワイドバンドギャップ材料を機能材料として含んでもよい。ワイドバンドギャップ材料は、US7,294,849の開示内容の意味の材料を意味するものと解釈される。これらの系は、エレクトロルミネッセントデバイスにおいて特に有利な性能データを呈する。

## 【0149】

ワイドバンドギャップ材料として利用される化合物は、2.5 eV以上、より好ましく

10

20

30

40

50

は3.0 eV以上、最も好ましくは3.5 eV以上のバンドギャップを好ましくは有することができる。バンドギャップは、とりわけ最高被占分子軌道（HOMO）と最低空分子軌道（LUMO）のエネルギー準位によって計算できる。

【0150】

さらに、インクは、正孔阻止材料（HBM）を機能材料として含んでもよい。正孔阻止材料は、特にこの材料が発光層または正孔伝導層に隣接する層の形態で配置される場合、多層系において正孔（正電荷）の伝達を防止または最小化する材料を意味する。一般に、正孔阻止材料は、隣接層の中の正孔輸送材料よりも低いHOMO準位を有する。正孔阻止層は多くの場合、OLEDにおいて発光層と電子輸送層の間に配置される。

【0151】

原則として、任意公知の正孔阻止材料を利用することが可能である。本願の他の場所に記載される他の正孔阻止材料に加え、有利な正孔阻止材料は、金属錯体（US2003/0068528）、たとえばビス（2-メチル-8-キノリノラト）（4-フェニルフェノラト）アルミニウム（III）（BALQ）などである。Facトリス（1-フェニルピラゾラト-N, C2）-イリジウム（III）（Ir(ppz)<sub>3</sub>）がこの目的のために同様に利用されている（US2003/0175553A1）。フェナントロリン誘導体、たとえばBCPなど、またはフタルイミド、たとえばTMPPなども同様に利用できる。

【0152】

さらに、有利な正孔阻止材料が、WO00/70655A2、WO01/41512およびWO01/93642A1に記載されている。

【0153】

さらに、インクは、電子阻止材料（EBM）を機能材料として含んでもよい。電子阻止材料は、特にこの材料が発光層または電子伝導層に隣接する層の形態で配置される場合、多層系において電子の伝達を防止または最小化する材料を意味する。一般に、電子阻止材料は、隣接層の中の電子輸送材料よりも高いLUMO準位を有する。

【0154】

原則として、任意公知の電子阻止材料を利用することが可能である。本願の他の場所に記載される他の電子阻止材料に加え、有利な電子阻止材料は、遷移金属錯体、たとえばIr(ppz)<sub>3</sub>（US2003/0175553）などである。

【0155】

電子阻止材料は、好ましくはアミン、トリアリールアミン、およびその誘導体から選択することができる。

【0156】

さらに、インクに有機機能材料として利用できる機能性化合物は、低分子量化合物である場合、5,000 g/mol以下、好ましくは3,000 g/mol以下、より好ましくは2,000 g/mol以下、最も好ましくは1,800 g/mol以下の分子量を有する。

【0157】

特に興味深いのは、さらに、高いガラス転移温度により特徴付けられる機能性化合物である。これに関連し、インクに有機機能材料として利用できる特に好ましい機能性化合物は、DIN51005（2005-08バージョン）に従い判定されるガラス転移温度が70℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは125℃以上、最も好ましくは150℃以上のものである。

【0158】

インクは、ポリマーを有機機能材料としてさらに含んでもよい。有機機能材料として上に記載される化合物は、比較的分子量を有することが多く、ポリマーと混合することもできる。これらの化合物を共有結合的にポリマーに組み込むことが同様に可能である。これは、特に、反応性脱離基、たとえば臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸もしくはボロン酸エステル、または反応性重合可能基、たとえばオレフィンもしくはオキセタンによって置換

10

20

30

40

50

された化合物により可能である。これらは、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマー製造用のモノマーとして使用することができる。ここでのオリゴマー化または重合は、好ましくは、ハロゲン官能基もしくはボロン酸官能基により、または重合可能基により起きる。さらに、この種の基を介してポリマーを架橋させることが可能である。本発明に有用な化合物とポリマーを、架橋または非架橋層として利用することができる。

#### 【0159】

有機機能材料として利用できるポリマーは多くの場合、上記の化合物の文脈において記載した単位または構造要素、とりわけWO02/077060A1、WO2005/014689A2およびWO2011/076314A1において開示され広く記載されたものを含有する。これらは、参照することにより本願に組み込まれる。機能材料は、たとえば下記のクラスに由来するものとして利用することができる：

- 群1：正孔注入および／または正孔輸送特性を生成することができる構造要素；
- 群2：電子注入および／または電子輸送特性を生成することができる構造要素；
- 群3：群1および群2に関連して記載される特性を併せ持つ構造要素；
- 群4：発光特性、特にリン光基を有する構造要素；
- 群5：いわゆる一重項状態から三重項状態への移行を改善する構造要素；
- 群6：結果として得られるポリマーの形態または発光色に影響を与える構造要素；
- 群7：典型的には骨格として使用される構造要素。

#### 【0160】

ここでの構造要素は、さらに様々な機能を有していてもよく、明確な割り当てが有利である必要はない。たとえば、群1の構造要素が同様に骨格として機能してもよい。

#### 【0161】

群1からの構造要素を含有する有機機能材料として利用される正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーは、好ましくは上記の正孔輸送または正孔注入材料に対応する単位を含有してもよい。

#### 【0162】

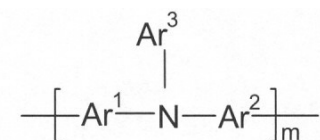
群1のさらなる好ましい構造要素は、たとえば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリールパラフェニレンジアミン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体、ならびに高HOMOを有するさらなるO、SまたはN含有ヘテロ環式化合物である。これらのアリールアミンおよびヘテロ環式化合物は、好ましくは−5.8 eV（対真空準位）を超え、より好ましくは−5.5 eVを超えるHOMOを有する。

#### 【0163】

とりわけ、下記の式HTP-1の反復単位の少なくとも1つを含有する正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーが好ましい：

#### 【0164】

#### 【化18】



HTP-1

#### 【0165】

（式中、符号は下記の意味を有する：

Ar<sup>1</sup>は、各場合において、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、単結合、または任意に置換されていてもよい単環式もしくは多環式アリール基であり；

Ar<sup>2</sup>は、各場合において、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、任意に置換されていてもよい単環式または多環式アリール基であり；

Ar<sup>3</sup>は、各場合において、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、任意

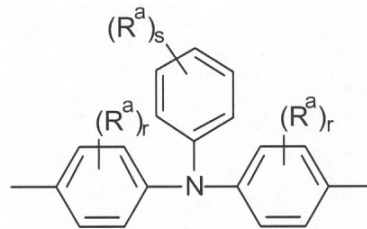
に置換されていてもよい単環式または多環式アリール基であり；  
 $m$ は、1、2または3である）。

【0166】

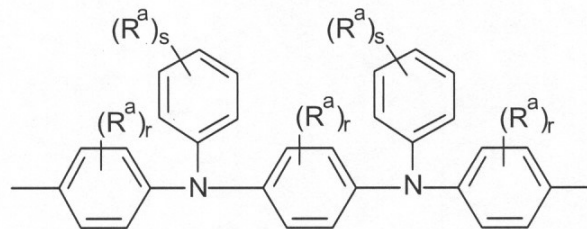
式HTP-1A～HTP-1Cの単位からなる群から選択されるHTP-1の反復単位が特に好ましい：

【0167】

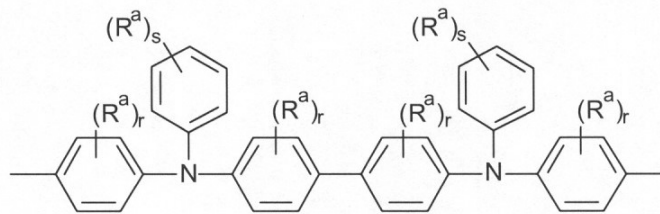
【化19】



HTP-1A



HTP-1B



HTP-1C

【0168】

（式中、符号は下記の意味を有する：

$R^a$ は、出現する毎に同一であるかまたは異なり、H、置換もしくは無置換芳香族もしくはヘテロ芳香族基、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アラルキル、アリールオキシ、アリールチオ、アルコキシカルボニル、シリルもしくはカルボキシシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、またはヒドロキシ基であり；

$r$ は、0、1、2、3または4であり、

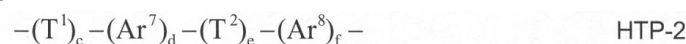
$s$ は、0、1、2、3、4または5である）。

【0169】

とりわけ、下記の式HTP-2の反復単位の少なくとも1つを含有する正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーが好ましい：

【0170】

【化20】



【0171】

（式中、符号は下記の意味を有する：

$T^1$ および $T^2$ は、チオフエン、セレノフェン、チエノ[2,3-b]チオフエン、チ

10

20

30

40

50

エノ〔3, 2-b〕チオフエン、ジチエノチオフエン、ピロールおよびアニリンから独立して選択され、ここで、これらの基は1つ以上のラジカル $R^b$ によって置換されていてもよく；

$R^b$ は、出現する毎にハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^0O$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0O$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、任意に置換されていてもよく任意に1個以上のヘテロ原子を含有していてもよい、1~40個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいシリル、カルビルまたはヒドロカルビル基から独立して選択され；

$R^0$ および $R^0O$ は、それぞれ独立してH、または任意に置換されていてもよく任意に1個以上のヘテロ原子を含有していてもよい、1~40個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいカルビルもしくはヒドロカルビル基であり；

$Ar^7$ および $Ar^8$ は、互いに独立して、任意に置換されていてもよく任意に隣接するチオフエンまたはセレンフェン基の一方または両方の2, 3位に結合していてもよい、単環式または多環式アリールまたはヘテロアリール基を表し；

$c$ および $e$ は、互いに独立して0, 1, 2, 3または4であり、ここで、 $1 < c + e \leq 6$ であり；

$d$ および $f$ は、互いに独立して0, 1, 2, 3または4である）。

【0172】

正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーの好ましい例が、とりわけWO2007/131582A1およびWO2008/009343A1に記載されている。

【0173】

群2からの構造要素を含有する有機機能材料として利用される電子注入および／または電子輸送特性を有するポリマーは、好ましくは上記の電子注入および／または電子輸送材料に対応する単位を含有してもよい。

【0174】

電子注入および／または電子輸送特性を有する群2のさらなる好ましい構造要素は、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリンおよびフェナジン基、ならびにトリアリールボラン基または低LUMO準位を有するさらなるO, SもしくはN含有ヘテロ環式化合物から誘導される。これらの群2の構造要素は、好ましくは-2.7 eV未満（対真空準位）、より好ましくは-2.8 eV未満のLUMOを有する。

【0175】

有機機能材料は、好ましくは群3からの構造要素を含有するポリマーとすることができ、ここで、正孔および電子移動性を改善する構造要素（即ち、群1および2からの構造要素）は、互いに直接結合している。これらの構造要素の一部は、発光体として機能でき、ここで、発光色は、たとえば緑色、赤色または黄色にシフトされてもよい。したがって、それらの使用は、たとえば、元来青色に発光するポリマーによる他の発光色または広帯域発光の生成にとって有利である。

【0176】

群4からの構造要素を含有する有機機能材料として利用される発光特性を有するポリマーは、好ましくは上記の発光体材料に対応する単位を含有していてもよい。ここで、リン光基、特に8~10族の元素（Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt）を含有する対応する単位を含有する上記の発光金属錯体を含有するポリマーが好ましい。

【0177】

いわゆる一重項状態から三重項状態への移行を改善する群5の単位を含有する有機機能材料として利用されるポリマーは、好ましくはリン光化合物の支持に利用することができ、好ましくは上記の群4の構造要素を含有するポリマーである。ここでは、高分子三重項マトリックスを使用することができる。

【0178】

この目的に適するのは、特に、たとえばDE10304819A1およびDE10328627A1に記載されているような、カルバゾールおよび連結カルバゾール二量体単位である。同じくこの目的に適するのは、たとえばDE10349033A1に記載されているようなケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホンおよびシラン誘導体、ならびに類似の化合物である。さらに、好ましい構造単位は、リン光化合物と共に利用されるマトリックス材料に関連して上に記載した化合物に由来するものとすることができる。

【0179】

さらなる有機機能材料は、好ましくはポリマーの形態または発光色に影響を与える群6の単位を含有するポリマーである。上に言及されたポリマーの他に、これらは、上記の基にカウントされない少なくとも1つのさらなる芳香族または別の共役構造を有するものである。したがって、これらの基は、電荷担体移動性、非有機金属錯体、または一重項―三重項移行に対して効果がほとんどないか、全くない。

10

【0180】

ポリマーは、架橋性基、たとえばスチレン、ベンゾシクロブテン、エポキシドおよびオキセタン部分をさらに含んでもよい。

【0181】

この種の構造単位は、結果として得られるポリマーの形態または発光色に影響を与えることができる。したがって、構造単位によっては、これらのポリマーは、発光体として使用することもできる。

【0182】

20

したがって、蛍光OLEDの場合、6～40個のC原子を有する芳香族構造要素、またはトラン、スチルベンもしくはビススチリルアリーレン誘導体単位が好ましく、そのそれぞれは、1つ以上のラジカルによって置換されていてもよい。ここでは、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-もしくは9,10-アントリレン、1,6-, 2,7-もしくは4,9-ピレニレン、3,9-もしくは3,10-ペリレニレン、4,4'-ビフェニレン、4,4'-テルフェニリレン、4,4'-ビー1,1'-ナフチリレン、4,4'-トラニレン、4,4'-スチルベニレン、または4,4'-ビススチリルアリーレン誘導体から誘導される基の使用が特に好ましい。

【0183】

有機機能材料として利用されるポリマーは、好ましくは群7の単位を含有し、好ましくは、多くの場合骨格として使用される6～40個のC原子を有する芳香族構造を含有する。

30

【0184】

これらは、とりわけ、たとえばUS5962631、WO2006/052457A2およびWO2006/118345A1に開示されている4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フルオレン誘導体、たとえばWO2003/020790A1に開示されている9,9-スピロビフルオレン誘導体、たとえばWO2005/104264A1に開示されている9,10-フェナントレン誘導体、たとえばWO2005/014689A2に開示されている9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、たとえばWO2004/041901A1およびWO2004/113412A2に開示されている5,7-ジヒドロジベンゾオキセピン誘導体と*cis*-および*trans*-インデノフルオレン誘導体、ならびにたとえばWO2006/063852A1に開示されているビナフチレン誘導体、ならびにたとえばWO2005/056633A1、EP1344788A1、WO2007/043495A1、WO2005/033174A1、WO2003/099901A1およびDE102006003710に開示されているさらなる単位を含む。

40

【0185】

たとえばUS5,962,631、WO2006/052457A2およびWO2006/118345A1に開示されているフルオレン誘導体、たとえばWO2003/020790A1に開示されているスピロビフルオレン誘導体、たとえばWO2005/056633A1、EP1344788A1およびWO2007/043495A1に開示さ

50

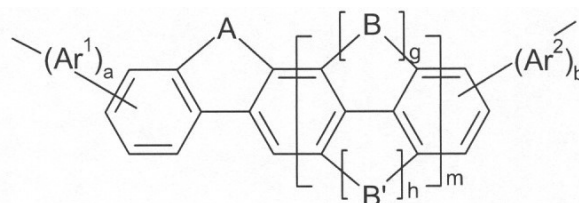
れているベンゾフルオレン、ジベンゾフルオレン、ベンゾチオフエンおよびジベンゾフルオレン基とその誘導体から選択される群 7 の構造単位が特に好ましい。

【0186】

特に好ましい群 7 の構造要素は、一般式 PB-1 で表される：

【0187】

【化 2 1】



式 PB-1

10

【0188】

(式中、符号と添え字は、下記の意味を有する：

A、BおよびB'はそれぞれ、また、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、好ましくは $-CR^cR^d-$ 、 $-NRC-$ 、 $-PRC-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-CSe-$ 、 $-P(=O)RC-$ 、 $-P(=S)RC-$ および $-SiR^cR^d-$ から選択される二価基であり；

$R^c$ および $R^d$ は、出現する毎にH、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^0$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、任意に置換されていてもよく任意に1個以上のヘテロ原子を含有していてもよい1~40個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいシリル、カルビルまたはヒドロカルビル基から独立して選択され、ここで、 $R^c$ および $R^d$ は、任意にそれらが結合しているフルオレンラジカルと共にスピロ基を形成してもよく；

Xは、ハロゲンであり；

$R^0$ および $R^0$ はそれぞれ独立して、H、または任意に置換されていてもよく任意に1個以上のヘテロ原子を含有していてもよい、1~40個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいカルビルもしくはヒドロカルビル基であり；

gは、各場合において、独立して0または1であり、hは、各場合において、独立して0または1であり、ここで、副単位中のgとhの合計は好ましくは1であり；

mは、1以上の整数であり；

$Ar^1$ および $Ar^2$ は、互いに独立して任意に置換されていてもよく任意にインデノフルオレンの7, 8位または8, 9位に結合されていてもよい単環式または多環式アリールまたはヘテロアリール基を表し；

aおよびbは、互いに独立して0または1である)。

【0189】

$R^c$ および $R^d$ 基がこれらの基が結合しているフルオレン群と共にスピロ基を形成する場合、この基は好ましくはスピロビフルオレンを表す。

【0190】

式PB-1A~PB-1Eの単位からなる群から選択される式PB-1の反復単位が特に好ましい：

【0191】

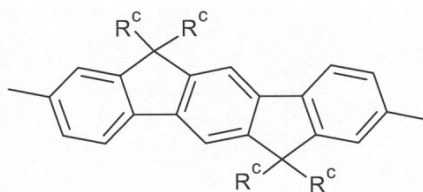
20

30

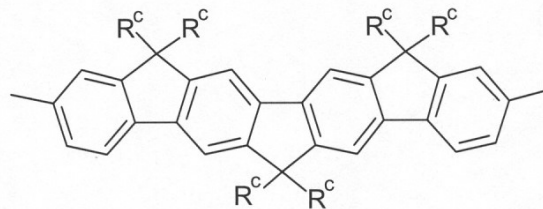
40

50

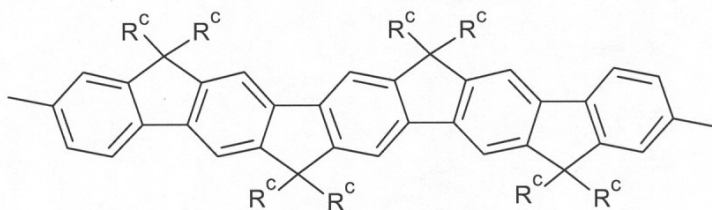
## 【化 2 2】



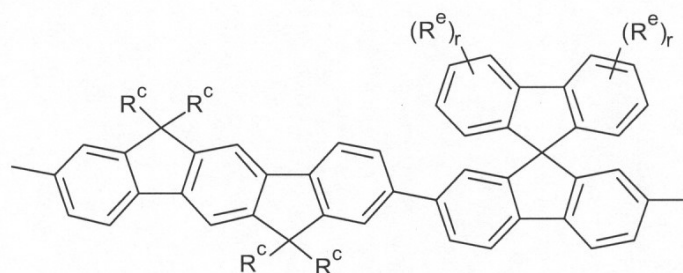
式 PB-1A



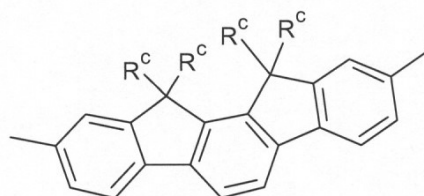
式 PB-1B



式 PB-1C



式 PB-1D



式 PB-1E

## 【0192】

(式中、 $R^C$ は、式PB-1について上に記載した意味を有し、 $r$ は、0、1、2、3または4であり、 $R^e$ は、ラジカル $R^C$ と同じ意味を有する)。

## 【0193】

$R^e$ は、好ましくは $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^0R^0$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NR^0R^0R^0$ 、4~40個、好ましくは6~20個のC原子を有する任意に置換されていてもよいシリル、アリアルもしくはヘテロアリアル基、または1~20個、好ましくは1~12個のC原子を有する直鎖、分枝もしくは環状アルキル、アルコキシ、アル

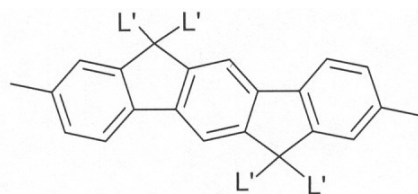
キルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシ基であり、ここで、1個以上の水素原子は任意にFまたはClによって置換されていてもよく、R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup>基およびXは、式PB-1について上に記載した意味を有する。

【0194】

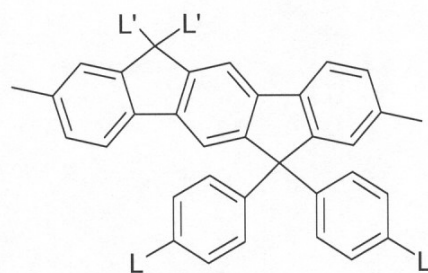
式PB-1F～PB-1Iの単位からなる群から選択される式PB-1の反復単位が特に好ましい：

【0195】

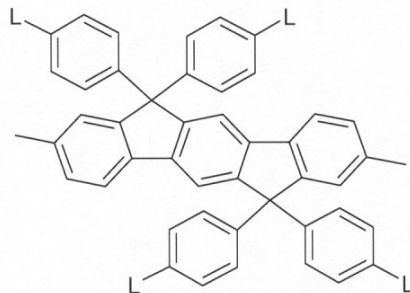
【化23】



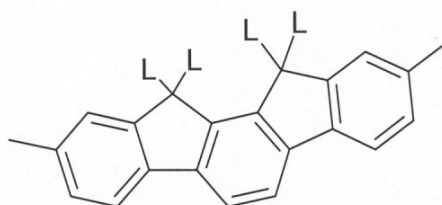
式 PB-1F



式 PB-1G



式 PB-1H



式 PB-1I

【0196】

(式中、符号は下記の意味を有する：

Lは、H、ハロゲン、または1～12個のC原子を有する任意にフッ素化されていてもよい直鎖状もしくは分枝アルキルもしくはアルコキシ基であり、好ましくはメチル、i-プロピル、t-ブチル、n-ペントキシまたはトリフルオロメチルを表し；

L'は、1～12個のC原子を有する任意にフッ素化されていてもよい直鎖状または分枝アルキルまたはアルコキシ基であり、好ましくはn-オクチルまたはn-オクチルオキシを表す)。

## 【0197】

本発明を実施するには、上記群1～7の構造要素の2種以上を含有するポリマーが好ましい。さらに、ポリマーは、好ましくは上記の1つの群からの構造要素の2種以上を含有する、即ち、1つの群から選択される構造要素の混合物を含むことが規定されてもよい。

## 【0198】

特に、発光特性、好ましくは少なくとも1種のリン光基を有する少なくとも1種の構造要素（群4）の他に、少なくとも1種のさらなる上記群1～3、5または6の構造要素を追加で含有するポリマーが特に好ましく、ここで、これらは好ましくは群1～3から選択される。

## 【0199】

様々なクラスの基の割合は、ポリマー中に存在する場合、広い範囲内とすることができ、ここで、これらは、当業者には公知である。各場合において、上記群1～7の構造要素から選択される、ポリマー中に存在する1つのクラスの割合が、好ましくは各場合において5mol%以上、より好ましくは各場合において10mol%以上である場合、驚くべき利点を達成することができる。

## 【0200】

白色発光コポリマーの調製が、とりわけDE10343606A1に詳細に記載されている。

## 【0201】

溶解度を向上させるため、ポリマーは、対応する基を含有してもよい。好ましくは、ポリマーが置換基を含有し、その結果反復単位1つ当たり平均で少なくとも2個の非芳香族炭素原子、特に好ましくは少なくとも4個、とりわけ好ましくは少なくとも8個の非芳香族炭素原子が存在し、ここで、平均は数平均に關することが規定されてもよい。ここで、個々の炭素原子は、たとえば、OまたはSによって置きかえられていてもよい。ただし、特定の割合の、任意に全ての反復単位が、非芳香族炭素原子を含有する置換基を含有しないことも可能である。ここでは、長鎖置換基は、有機機能材料を用いて得ることができる層に悪影響を及ぼす可能性があるため、短鎖置換基が好ましい。置換基は、好ましくは直鎖中に12個以下の炭素原子、好ましくは8個以下の炭素原子、特に好ましくは6個以下の炭素原子を含有する。

## 【0202】

発明に従い有機機能材料として利用されるポリマーは、ランダム、交互もしくはレジオ規則性コポリマー、ブロックコポリマー、またはこれらのコポリマー形態の組合せとすることができる。

## 【0203】

さらなる態様において、有機機能材料として利用されるポリマーは、側鎖を有する非共役ポリマーとすることができ、ここで、この態様は、ポリマーに基づくリン光OLEDの場合に特に重要である。一般に、リン光ポリマーは、ビニル化合物のフリーラジカル共重合によって得ることができ、ここで、これらのビニル化合物は、とりわけUS7250226B2に開示されているように、リン光発光体を有する少なくとも1つの単位および／または少なくとも1つの電荷輸送単位を含有する。さらなるリン光ポリマーが、とりわけJP2007/211243A2、JP2007/197574A2、US7250226B2およびJP2007/059939Aに記載されている。

## 【0204】

さらなる好ましい態様において、非共役のポリマーは、スペーサー単位により互いに連結された骨格単位を含有する。骨格単位に基づく非共役のポリマーに基づくこうした三重項発光体の例が、たとえばDE102009023154に開示されている。

## 【0205】

さらなる好ましい態様において、非共役ポリマーは、蛍光発光体として設計することができる。側鎖を有する非共役ポリマーに基づく好ましい蛍光発光体は、アントラセンもしくはベンゾアントラセン基、またはこれらの基の誘導体を側鎖に含有し、ここで、これら

10

20

30

40

50

のポリマーは、たとえば JP 2005/108556、JP 2005/285661 および JP 2003/338375 に開示されている。

【0206】

これらのポリマーは多くの場合、電子または正孔輸送材料として利用することができ、ここで、これらのポリマーは、好ましくは非共役ポリマーとして設計される。

【0207】

さらに、インクに有機機能材料として利用される機能性化合物は、高分子化合物の場合、 $10,000\text{ g/mol}$  以上、より好ましくは  $20,000\text{ g/mol}$  以上、最も好ましくは  $50,000\text{ g/mol}$  以上の分子量  $M_w$  を有する。

【0208】

ここで、ポリマーの分子量  $M_w$  は、好ましくは  $10,000\sim 2,000,000\text{ g/mol}$  の範囲、より好ましくは  $20,000\sim 1,000,000\text{ g/mol}$  の範囲、最も好ましくは  $50,000\sim 300,000\text{ g/mol}$  の範囲である。分子量  $M_w$  は、内部ポリスチレン標準に対して GPC (=ゲル浸透クロマトグラフィー) により決定される。

【0209】

機能性化合物の説明のための上記に引用した出版物は、開示を目的として参照することにより本願に組み込まれる。

【0210】

本発明に有用なインクは、電子デバイスのそれぞれの機能層の製造に必要な有機機能材料を全て含んでもよい。たとえば、正孔輸送、正孔注入、電子輸送または電子注入層が1種の機能性化合物から正確に構築される場合、インクは、この化合物を有機機能材料として正確に含む。たとえば、発光層が発光体をマトリックスまたはホスト材料と組み合わせて含む場合、本願において他の場所でより詳細に説明したように、インクは、有機機能材料として発光体とマトリックスまたはホスト材料の混合物を正確に含む。

【0211】

前記成分の他に、本発明に有用なインクは、さらなる添加剤および加工助剤を含んでもよい。これらは、とりわけ、表面活性物質（界面活性剤）、滑沢剤およびグリース、粘度を調整する添加剤、伝導性を増加させる添加剤、分散剤、疎水化剤、接着促進剤、流動性向上剤、消泡剤、脱気剤、反応性または非反応性であってもよい希釈剤、充填剤、補助剤、加工助剤、染料、顔料、安定剤、増感剤、ナノ粒子、ならびに阻害剤を含む。

【0212】

さらに、混合された低分子量のオリゴマー状、樹枝状、直鎖状または分枝および／または高分子有機および／または有機金属半導体を含む非導電性の電子的に不活性なポリマー（マトリックスポリマー；不活性高分子結合剤）の溶液も好ましい。好ましくは、インクは、インクの全重量を基準として  $0.1\sim 10$  重量%、より好ましくは  $0.25\sim 5$  重量%、最も好ましくは  $0.3\sim 3$  重量%の不活性高分子結合剤を含んでもよい。

【0213】

揮発性湿潤剤を用いて改良を達成することができる。上記および下記に使用されるような「揮発性」という用語は、これらの材料をOEデバイスの基板上に堆積させた後、これらの材料またはOEデバイスを著しく損傷しない条件（たとえば温度および／または減圧）下で、薬剤を有機半導体材料から蒸発により除去できることを意味する。好ましくは、これは、湿潤剤が、利用される圧力、非常に好ましくは大気圧（ $1013\text{ hPa}$ ）にて、 $350^\circ\text{C}$  未満、より好ましくは  $300^\circ\text{C}$  以下、最も好ましくは  $250^\circ\text{C}$  以下の沸点または昇華温度を有することを意味する。蒸発は、たとえば熱および／または減圧を適用することにより加速させることもできる。好ましくは、湿潤剤は、機能材料と化学的に反応することができない。特に、湿潤剤は、機能材料に対して恒久的なドーピング効果を及ぼす（たとえば、酸化させるか、そうでなければ機能材料と化学的に反応することにより）化合物から選択される。したがって、インクは好ましくは、たとえばイオン性生成物を形成することによって機能材料と反応する酸化剤またはプロトン酸もしくはルイス酸のような添加剤を含有すべきではない。

10

20

30

40

50

## 【0214】

プラスの効果は、同様の沸点を有する揮発性成分を含むインクによって達成することができる。好ましくは、湿潤剤と第1の有機溶媒の沸点の差は、 $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ の範囲、より好ましくは $-70^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ の範囲、最も好ましくは $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の範囲である。第1の有機溶媒の説明に関して上述した要件を満たす2種以上の第1の有機溶媒の混合物を使用する場合、沸点が最も低い第1の有機溶媒の沸点が決定的な影響力を持つ。

## 【0215】

好ましい湿潤剤は、芳香族とすることも非芳香族化合物とすることもできる。さらに好ましくは、湿潤剤は非イオン性化合物である。特に有用な湿潤剤は、 $35\text{ mN/m}$ 以下、好ましくは $30\text{ mN/m}$ 以下、より好ましくは $25\text{ mN/m}$ 以下の表面張力を含む。表面張力は、FTA (First Ten Angstrom) 1000接触角測角器を用いて $25^{\circ}\text{C}$ で測定できる。方法の詳細は、Roger P. Woodward, Ph.D., 「Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method」により発表されているように、First Ten Angstromから入手可能である。好ましくは、ペンダントドロップ法を用いて表面張力を判定することができる。

10

## 【0216】

本発明の特殊な側面によると、有機溶媒と湿潤剤の表面張力の差は、好ましくは少なくとも $1\text{ mN/m}$ 、より好ましくは少なくとも $5\text{ mN/m}$ 、最も好ましくは少なくとも $10\text{ mN/m}$ である。

20

## 【0217】

少なくとも $100\text{ g/mol}$ 、好ましくは少なくとも $150\text{ g/mol}$ 、より好ましくは少なくとも $180\text{ g/mol}$ 、最も好ましくは少なくとも $200\text{ g/mol}$ の分子量を含む湿潤剤によって改良を達成することができる。

## 【0218】

有機機能材料、好ましくは有機半導体材料を酸化せず、あるいはそれらとその他の形で化学的に反応しない好適で好ましい湿潤剤は、シロキサン、アルカン、アミン、アルケン、アルキン、アルコールおよび／またはこれらの化合物のハロゲン化誘導体からなる群から選択される。さらに、フルオロエーテル、フルオロエステルおよび／またはフルオロケトンを使用することができる。より好ましくは、これらの化合物は、6～20個の炭素原子、とりわけ8～16個の炭素原子を有する環状シロキサンおよびメチルシロキサン； $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ アルカン、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ アルケン、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ アルキン、7～14個の炭素原子を有するアルコール、7～14個の炭素原子を有するフルオロエーテル、7～14個の炭素原子を有するフルオロエステル、および7～14個の炭素原子を有するフルオロケトンから選択される。最も好ましい湿潤剤は、8～14個の炭素原子を有する環状シロキサンおよびメチルシロキサンである。

30

## 【0219】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいアルカンとしては、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、3-メチルヘプタン、4-エチルヘプタン、5-プロピルデカン、トリメチルシクロヘキサンおよびデカリンが挙げられる。

40

## 【0220】

7～14個の炭素原子を有するハロゲン化アルカンとしては、1-クロロヘプタン、1,2-ジクロロオクタン、テトラフルオロオクタン、デカフルオロドデカン、ペルフルオロノナン、1,1,1-トリフルオロメチルデカンおよびペルフルオロメチルデカリンが挙げられる。

## 【0221】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいアルケンとしては、ヘプテン、オクテン、ノネン、1-デセン、4-デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、3-メチルヘプテン、4-エチルヘプテン、5-プロピルデセン、およびトリメチルシ

50

クロヘキセンが挙げられる。

【0222】

7～14個の炭素原子有するハロゲン化アルケンとしては、1,2-ジクロロオクテン、テトラフルオロオクテン、デカフルオロドデセン、ペルフルオロノネン、および1,1,1-トリフルオロメチルデセンが挙げられる。

【0223】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいアルキンとしては、オクチン、ノニン、1-デシン、4-デシン、ドデシン、テトラデシン、3-メチルヘプチン、4-エチルヘプチン、5-プロピルデシンおよびトリメチルシクロヘキシンが挙げられる。

【0224】

7～14個の炭素原子を有するハロゲン化アルキンとしては、1,2-ジクロロオクチン、テトラフルオロオクチン、デカフルオロドデシン、ペルフルオロノニンおよび1,1,1-トリフルオロメチルデシンが挙げられる。

【0225】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいアルカノールとしては、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、3-メチルヘプタノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、4-エチルヘプタノール、5-プロピルデカノール、トリメチルシクロヘキサノールおよびヒドロキシルデカリンが挙げられる。

【0226】

7～14個の炭素原子を有するハロゲン化アルカノールとしては、1-クロロヘプタノール、1,2-ジクロロオクタノール、テトラフルオロオクタノール、デカフルオロドデカノール、ペルフルオロノナノール、1,1,1-トリフルオロメチルデカノールおよび2-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシデカリンが挙げられる。

【0227】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいフルオロエーテルとしては、3-エトキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ヘキサン、3-プロポキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ヘキサンおよび3-プロポキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ペンタンが挙げられる。

【0228】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいフルオロエステルとしては、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ヘキシル)エタノアートおよび3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ペンチル)プロパノアートが挙げられる。

【0229】

7～14個の炭素原子を有する有用で好ましいフルオロケトンとしては、3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ヘキシル)エチルケトンおよび3-(1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ペンチル)プロピルケトンが挙げられる。

【0230】

有用で好ましいシロキサンとしては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン(CAS:556-67-2)、デカメチルシクロペンタシロキサン(CAS:541-02-6)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(CAS:540-97-6)、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(CAS:107-50-6)、ヘキサエチルシクロトリシロキサン(CAS:2031-79-0)、オクタエチルシクロテトラシロキサン(CAS:1451-99-6)、2,4,6,8,10-ペンタエチル-2,4,6,8,10-ペンタメチル

10

20

30

40

50

シクロペンタシロキサン（CAS：17940-63-5）および2，4，6-トリエチル-2，4，6-トリメチルシクロトリシロキサン（CAS：15901-49-2）が挙げられる。

【0231】

好ましくは、インクは、5重量%以下、より好ましくは2重量%以下の湿潤添加剤を含んでもよい。好ましくは、インクは、インク全重量を基準として0.01～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%の湿潤剤を含む。

【0232】

本発明に有用なインクは、エマルション、分散液または溶液として設計することができる。好ましくは、本発明のインクは、相当量の第2の相を含まない溶液（均一な混合物）である。

【0233】

本発明の好ましい態様において、第1の工程においてHILが形成され、第2の工程においてHTLが形成され、第3の工程においてEMLが形成され、ここで、HILはHTLの前に形成され、HTLはEMLの前に形成される。

【0234】

機能層の調製に有用なインクは、たとえば、スロットダイコーティング、カーテンコーティング、フラッドコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピニングコーティング、スクリーン印刷、凸版印刷、グラビア印刷、輪転印刷、ローラーコーティング、フレキソ印刷、オフセット印刷またはノズル印刷、好ましくはインクジェット印刷により、基板または基板に施された層のうちの1つの層の上に塗布することができる。好ましくは、インクを堆積させることによって得られる少なくとも1つの層がインクジェット印刷され、より好ましくは、インクを堆積させることによって得られる少なくとも2つの層がインクジェット印刷される。インクジェット印刷が最も好ましい。好ましくは、インクジェット印刷される層は、発光材料および／または正孔輸送材料を含む。

【0235】

インクを基板またはすでに施された機能層の上に塗布した後、塗布された、好ましくはインクジェット印刷されたインクから溶媒を除去するために乾燥工程を実施することができる。好ましくは、アニーリング工程を遂行する前に、インクを乾燥させ、乾燥工程は、減圧下で遂行する。好ましくは、乾燥温度は150℃未満、より好ましくは100℃未満、さらにより好ましくは70℃未満、最も好ましくは40℃未満である。

【0236】

乾燥は好ましくは、気泡形成を回避し均一なコーティングを得るため、比較的低温、たとえば室温で、比較的長時間をかけて実施することができる。好ましくは、乾燥は、10<sup>-6</sup> mbar～1 barの範囲、特に好ましくは10<sup>-6</sup> mbar～100 mbarの範囲、とりわけ好ましくは10<sup>-6</sup> mbar～10 mbarの範囲の圧力で実施される。乾燥時間は、達成すべき乾燥の程度に依存し、ここで、焼結と組み合わせて少量の残存溶媒および／または他の揮発性成分を比較的高温で任意に除去することができ、好ましくはこれを実施すべきである。

【0237】

特殊な態様において、乾燥工程の後に好ましくはアニーリング工程が行われる。好ましくは層の少なくとも1つが乾燥工程後にアニーリングされ、好ましくは層の2つが乾燥工程後にアニーリングされる。

【0238】

好ましくは、アニーリング温度の少なくとも1つが少なくとも180℃、より好ましくは少なくとも190℃である。好ましくは、アニーリング温度は260℃以下、より好ましくは250℃以下である。好ましくは、アニーリング工程は、80～300℃、より好ましくは150～250℃、最も好ましくは160～230℃の範囲の高温で実施される。乾燥とアニーリングの工程を組み合わせる単一の工程として遂行することができる。

【0239】

好ましくは、正孔注入層（HIL）、正孔輸送層（HTL）および発光層（EML）を含む少なくとも3つの異なる層を含む少なくとも1つの画素タイプを有する有機電子デバイスが製造される。これらの層は先行技術において周知であり、上記および下記に記載される。

#### 【0240】

好ましくは、正孔注入層（HIL）、正孔輸送層（HTL）および発光層（EML）を有するデバイスであって、少なくとも1つの画素タイプのHIL、HTLおよびEMLが、インクを堆積させることによって得られ、層は、前記堆積工程後に第1、第2および第3のアニーリング工程においてアニーリングされ、第1および第2のアニーリング工程のアニーリング温度の差は、35℃未満、好ましくは30℃未満、より好ましくは25℃未満であり、第3のアニーリング工程のアニーリング温度は、第1および／または第2のアニーリング工程のアニーリング温度を5℃以上超えず、好ましくは、第3のアニーリング工程のアニーリング温度は、第1および第2のアニーリング工程のアニーリング温度以下であり、第1のアニーリング工程は、第2のアニーリング工程の前に遂行され、第2のアニーリング工程は、第3のアニーリング工程の前に遂行される、デバイス。

10

#### 【0241】

なお、第2の堆積工程は、第1のアニーリング工程の後であるが第2のアニーリング工程の前に行われ、第3の堆積工程は、第2のアニーリング工程の後に行われる。

#### 【0242】

上記のような35℃未満、好ましくは30℃未満、より好ましくは25℃未満である第1および第2のアニーリング工程のアニーリング温度の差は、絶対値に関するものである。したがって、第2のアニーリング工程のアニーリング温度が第1のアニーリング工程のアニーリング温度より高い場合、第2と第1のアニーリング工程のアニーリング温度の差は、35℃未満、好ましくは30℃未満、より好ましくは25℃未満である。

20

#### 【0243】

好ましくは、第1の画素タイプと第2の画素タイプを含む少なくとも2つの異なる画素タイプを有する有機電子デバイスが製造され、両画素タイプのHILおよびHTLと少なくとも1つの画素タイプのEMLがインクを堆積させることによって得られ、両画素タイプの少なくとも1つの層は、インクを同時に塗布することによって堆積させ、好ましくは、少なくとも3つの異なる画素タイプを有する有機電子デバイスが製造され、全ての画素タイプのHILおよびHTLと少なくとも1つの画素タイプのEMLがインクを堆積させることによって得られ、全ての画素タイプの少なくとも1つの層は、インクを同時に塗布することによって堆積させる。

30

#### 【0244】

「インクを同時に塗布する」という表現は、異なるインクが1工程においてインクが塗布される基板または層に供給されることを意味する。好ましくは、インクは、たとえば2つ以上の印刷ヘッドを用いたインクジェット技法を使用することにより並行して塗布される。とりわけ、インクが同時に塗布される場合、2種の異なるインクの塗布間に乾燥は遂行されない。好ましくは、少なくとも2つの画素タイプは、色が異なるものである。

#### 【0245】

特殊な態様において、画素タイプは、好ましくはHILを含み、HILを得るためのインクは有機溶媒を含み、好ましくは、HILを得るためのインクは、少なくとも50重量%の1種以上の有機溶媒を含む。

40

#### 【0246】

さらに、全ての画素タイプが好ましくはHILを含んでもよく、全ての画素タイプのHILは、同時にインクを堆積させ、乾燥し、アニーリングすることによって製造され、ここで、アニーリング工程は、アニーリング温度T1で遂行される。

#### 【0247】

好ましい態様において、OE素子は好ましくは、第1の画素タイプ、第2の画素タイプおよび第3の画素タイプを含む3つの異なる画素タイプを有し、第2の画素タイプと第3

50

の画素タイプのHTLは、同時にインクを堆積させ、乾燥し、アニーリングすることによって製造され、ここで、アニーリング工程は、アニーリング温度T2で遂行される。

【0248】

本発明の特定の態様において、好ましくは、第2の画素タイプのHTLが製造されている間、第1の画素タイプに関するインクは堆積させない。

【0249】

好ましくは、第1の画素タイプのHTLと第2の画素タイプのEMLは、同時にインクを堆積させ、乾燥し、アニーリングすることによって製造され、ここで、アニーリング工程は、アニーリング温度T3で遂行される。

【0250】

好ましくは、下記の等式が満たされる：

$T1 - T2 \leq 35^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $\leq 25^{\circ}\text{C}$ ；

$T2 - T1 \leq 35^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $\leq 25^{\circ}\text{C}$ ；

$T3 - T1 \leq 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $\leq -5^{\circ}\text{C}$ ；

$T3 - T2 \leq 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $\leq -5^{\circ}\text{C}$ 。

好ましい態様において、第1の堆積工程のアニーリング温度は好ましくは少なくとも180℃、より好ましくは少なくとも190℃、最も好ましくは少なくとも200℃である。

【0251】

好ましいさらなる態様において、第2の堆積工程のアニーリング温度は好ましくは少なくとも180℃、より好ましくは少なくとも190℃、最も好ましくは少なくとも200℃である。

【0252】

さらに、第3の堆積工程のアニーリング温度は好ましくは少なくとも120℃、より好ましくは少なくとも140℃、さらにより好ましくは少なくとも150℃、最も好ましくは少なくとも160℃である。

【0253】

第1の堆積工程のアニーリング温度は、好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下、最も好ましくは230℃以下である。

【0254】

具体的には、第2の堆積工程のアニーリング温度は、好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下、最も好ましくは230℃以下である。

【0255】

好ましい態様において、第3の堆積工程のアニーリング温度は、好ましくは200℃以下、より好ましくは190℃以下、最も好ましくは180℃以下である。

【0256】

好ましくは、アニーリング時間は1～60分の範囲、より好ましくは10～30分の範囲である。乾燥とアニーリングの工程を組み合わせることで単一の工程として遂行することができる。

【0257】

好ましくは、少なくとも1つの層が、堆積工程におけるアニーリング中に架橋され；より好ましくは、少なくとも2つの層が、堆積工程におけるアニーリング中に架橋される。

【0258】

さらに、印刷法によって先に達成された層に塗布されるインクは、機能材料が塗布される層の溶解を防止するために直交溶媒を使用してもよい。

【0259】

上述したように、本発明の方法において、少なくとも1つの画素タイプのHTLおよびEMLは、インクを堆積させることによって得られる。インクは、溶媒と、たとえば上述のようなHTLまたはEMLを得るために有用な少なくとも1種の機能性有機材料を含む組成物である。

【0260】

10

20

30

40

50

異なるまたは同一の機能層の形成と共に、プロセスが数回繰り返されることがさらに規定されてもよい。ここで、形成される機能層の架橋をたとえばE P 0 6 3 7 8 9 9 A 1に開示されているように行い、その分解を防止することができる。

【0261】

好ましい態様において、堆積させるインクは、好ましくは基板または層上に堆積させ、塗布温度、好ましくは25℃で液滴の輪郭と表面の基線との交点を測定することにより判定されるインクと対象表面との接触角は、45°以下、好ましくは20°以下、より好ましくは15°以下、最も好ましくは10°以下である。

【0262】

さらに、本発明は、有機素子を形成する方法を遂行するためのインクのキットに関する。パーツのキットは、2つの異なる画素の層を達成するように設計されている少なくとも2種の異なるインクを含み、各インクは、同時に堆積され、各画素用の層を製造するための2種の異なるインクによって得られる両層の乾燥時間の相対的差 $(t_1 - t_2 / t_1)$ が0.5以下となるような濃度の機能材料を含み、式中、 $t_1$ は、一方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_2$ は、他方の画素タイプの層の乾燥時間であり、 $t_1$ は、 $t_2$ 以上である。好ましくは、乾燥時間は、25℃の乾燥温度と500mbar未満、好ましくは約100mbarの減圧に基づくものである。

【0263】

本発明はまた、電子デバイスの製造方法によって得ることができる電子デバイスに関する。

【0264】

図1に、青色共通層(BCL)構造を有する好ましいデバイスの概略図を示す。デバイスは、基板と、電子注入層(EIL)を設けてもよいカソードを含み、さらにデバイスは、青色を有する1つの画素タイプ、緑色を有する1つの画素タイプ、および赤色を有する1つの画素タイプである3つの画素タイプを含む。全ての画素タイプがHIL、HTL、発光層および電子輸送層(ETL)を有する。図示するように、全ての画素タイプは分離されており、特定の層、たとえば赤色用正孔注入層(R-HIL)、緑色用正孔注入層(G-HIL)、青色用正孔注入層(B-HIL)、赤色用正孔輸送層(R-HTL)、緑色用正孔輸送層(G-HTL)、青色用正孔輸送層(B-HTL)、緑色発光層(G-EML)、および赤色発光層(R-EML)を有する。青色画素用の発光層は、緑色および赤色画素にも設けられている青色共通層(BCL)として形成されている。好ましくは、共通の青色層は、上記および下記で検討するように、真空蒸着法により堆積させる。

【0265】

図2は、並列構造を有するさらなる好ましいデバイスの概略図を示す。デバイスは、基板と、電子注入層(EIL)を設けてもよいカソードを含み、さらにデバイスは、青色を有する1つの画素タイプ、緑色を有する1つの画素タイプ、および赤色を有する1つの画素タイプである3つの画素タイプを含む。全ての画素タイプがHIL、HTL、発光層および電子輸送層(ETL)を有する。図示するように、全ての画素タイプは分離されており、特定の層、たとえば赤色用正孔注入層(R-HIL)、緑色用正孔注入層(G-HIL)、青色用正孔注入層(B-HIL)、赤色用正孔輸送層(R-HTL)、緑色用正孔輸送層(G-HTL)、青色用正孔輸送層(B-HTL)、緑色発光層(G-EML)、赤色発光層(R-EML)、および青色発光層(B-EML)を有する。

【0266】

本発明はさらに、上記の電子デバイスを製造する方法によって得ることができる少なくとも1種の有機機能材料を含む少なくとも1つの機能層を有する電子デバイスに関する。

【0267】

電子デバイスは、2つの電極、およびその間の少なくとも1つの機能層を含むデバイスを意味するものと解釈され、ここで、この機能層は、少なくとも1種の有機または有機金属化合物を含む。

【0268】

有機電子デバイスは、好ましくは有機エレクトロルミネッセンスデバイス（O L E D）、高分子エレクトロルミネッセンスデバイス（P L E D）、有機集積回路（O - I C）、有機電界効果トランジスタ（O - F E T）、有機薄膜トランジスタ（O - T F T）、有機発光トランジスタ（O - L E T）、有機ソーラーセル（O - S C）、有機光学検出器、有機光受容器、有機電場消光デバイス（O - F Q D）、有機電気センサ、発光電気化学セル（L E C）、または有機レーザーダイオード（O - レーザー）である。

【0269】

活性成分は一般に、アノードとカソードの間に導入される有機または無機の材料であり、ここで、これらの活性成分は、電子デバイスの特性、たとえばその性能および／またはその寿命を実現、維持および／または向上させるもので、たとえば電荷注入、電荷輸送または電荷阻止材料であるが、特に発光材料とマトリックス材料である。したがって、電子デバイスの機能層の製造に利用できる有機機能材料は、好ましくは電子デバイスの活性成分を含む。

【0270】

有機エレクトロルミネッセントデバイス（O L E D）は、本発明の好ましい態様である。O L E Dは、カソード、アノード、および少なくとも1つの発光層を含む。

【0271】

2種以上の三重項発光体の混合物をマトリックスと共に利用することがさらに好ましい。ここで、短波長発光スペクトルを有する三重項発光体は、より長波長の発光スペクトルを有する三重項発光体のためのコマトリックスとして機能する。

【0272】

この場合、発光層中のマトリックス材料の割合は、蛍光発光層の場合、好ましくは50乃至99.9体積%、より好ましくは80乃至99.5体積%、最も好ましくは92乃至99.5体積%であり、リン光発光層の場合、70乃至97体積%である。

【0273】

これに対応して、ドーパントの割合は、蛍光発光層の場合、好ましくは0.1乃至50体積%、より好ましくは0.5乃至20体積%、最も好ましくは0.5乃至8体積%であり、リン光発光層の場合、3乃至15体積%である。

【0274】

有機エレクトロルミネッセントデバイスの発光層は、複数のマトリックス材料を含む系（混合マトリックス系）および／または複数のドーパントをさらに包含してもよい。この場合も、ドーパントは一般に、系中での割合が低い方の材料であり、マトリックス材料は、系中での割合が高い方の材料である。ただし、個々の場合、系中での個々のマトリックス材料の割合は、個々のドーパントの割合より低くてもよい。

【0275】

混合マトリックス系は、好ましくは2または3種の異なるマトリックス材料、より好ましくは2種の異なるマトリックス材料を含む。ここで、好ましくは、2種の材料の一方は、正孔輸送特性を有する材料またはワイドバンドギャップ材料であり、他方の材料は、電子輸送特性を有する材料である。ただし、混合マトリックス成分の所望の電子輸送および正孔輸送特性は、単一の混合マトリックス成分が主として、あるいは完全に併せ持ってもよく、この場合、さらなる混合マトリックス成分（複数可）は、他の機能を果たす。ここで、2種の異なるマトリックス材料は、1:50~1:1、好ましくは1:20~1:1、より好ましくは1:10~1:1、最も好ましくは1:4~1:1の比で存在してもよい。混合マトリックス系は、好ましくはリン光有機エレクトロルミネッセントデバイスで利用される。混合マトリックス系に関するさらなる詳細は、たとえばWO2010/108579に見出すことができる。

【0276】

これらの層とは別に、有機エレクトロルミネッセントデバイスは、さらなる層、たとえば各場合において、1つ以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、励起子阻止層、電子阻止層、電荷生成層（I D M C 2003、T a i w a n ;

10

20

30

40

50

Session 21 OLED (5)、T. Matsumoto、T. Nakada、J. Endo、K. Mori、N. Kawamura、A. Yokoi、J. Kido、Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) および／または有機もしくは無機 p/n 接合をさらに含んでもよい。ここで、1つ以上の正孔輸送層をたとえば金属酸化物、たとえば  $\text{MoO}_3$  もしくは  $\text{WO}_3$  など、または(過)フッ素化電子不足芳香族化合物で p ドープすること、および／または1つ以上の電子輸送層を n ドープすることが可能である。たとえば励起子阻止機能を有する、および／またはエレクトロルミネッセントデバイスにおける電荷バランスを制御する中間層を2つの発光層の間に導入することが同様に可能である。ただし、指摘すべきことであるが、これらの層のそれぞれは、必ずしも存在する必要があるとは限らない。

10

【0277】

層、たとえば正孔輸送および／または正孔注入層の厚さは、好ましくは1～500 nm の範囲、より好ましくは2～200 nm の範囲とすることができる。

【0278】

本発明のさらなる態様において、デバイスは、複数の層を含む。ここで、本発明に有用なインクは、好ましくは正孔輸送、正孔注入、電子輸送、電子注入および／または発光層の製造に利用することができる。

【0279】

したがって、本発明はさらに、正孔注入、正孔輸送、発光、電子輸送、電子注入、電荷阻止および／または電荷生成層のうちの少なくとも3つの層を含み、好ましい態様においては前記層の全てを含むが、少なくとも1つの層が本発明に従い利用すべきインクにより得られたものである電子デバイスに関する。

20

【0280】

デバイスは、本発明によるインクの使用により施されたものではない、低分子量化合物またはポリマーから構築される層をさらに含んでもよい。これらは、高真空中での低分子量化合物の蒸発により製造することができる。

【0281】

加えて、利用すべき化合物を純粋な物質としてではなく、代わりに任意所望のタイプのさらなる高分子、オリゴマー、樹状または低分子量物質と共に混合物(ブレンド)として使用することも好ましい可能性がある。これらは、たとえば層の電子特性または発光特性を改善してもよい。

30

【0282】

本発明の好ましい態様において、有機エレクトロルミネッセントデバイスは、1つ以上の発光層を含んでもよい。複数の発光層が存在する場合、好ましくは、これらは380 nm乃至750 nmに複数の発光極大を有して全体として白色発光を生じる、即ち、蛍光またはリン光を発することができる様々な発光化合物が発光層に使用される。3層系が非常に特に好ましく、ここで、3層は、青色、緑色、およびオレンジ色または赤色発光を呈する(基本的構造については、たとえばWO2005/011013を参照されたい)。白色発光デバイスは、たとえばLCDディスプレイの背面照明として、または一般的な照明用途に適している。

40

【0283】

複数のOLEDを上下に配置し、実現すべき光収率に関してさらなる効率上昇を可能にすることもできる。

【0284】

光のアウトカップリング(out-coupling)を改善するため、OLEDにおける光出力側の最終有機層を、たとえば、ナノ発泡体の形態として全反射の割合の低下をもたらすこともできる。

【0285】

本発明の特定の態様において、共通層は、真空蒸着技法により堆積させる。共通層とは

50

、全ての異なる画素タイプに適用される層を意味する。好ましくは、真空蒸着技法により堆積させる共通層は、発光材料を含む。

【0286】

1つ以上の層が昇華プロセスにより施されるOLEDがさらに好ましく、ここで、材料は、真空昇華ユニットの中で $10^{-5}$  mbar未満、好ましくは $10^{-6}$  mbar未満、より好ましくは $10^{-7}$  mbar未満の圧力で蒸着により施される。

【0287】

さらに、本発明による電子デバイスの1つ以上の層が、OVPD（有機気相堆積）プロセスによって、またはキャリアガス昇華を活用して施されることが規定されてもよく、ここで、材料は、 $10^{-5}$  mbar乃至1 barの圧力で施される。

【0288】

さらに、本発明による電子デバイスの1つ以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングなどにより、または任意所望の印刷プロセス、たとえばスクリーン印刷、フレキソ印刷もしくはオフセット印刷などであるが、特に好ましくはLEIT（光誘起熱イメージング、熱転写印刷）もしくはインクジェット印刷により製造されることが規定されてもよい。

【0289】

ここでは、直交溶媒を好ましくは使用することができ、それは、塗布すべき層の機能材料を溶解するが、機能材料が塗布される層を溶解しないものである。

【0290】

デバイスは通常、カソードとアノード（電極）を含む。電極（カソード、アノード）は、本発明の目的のために、高度に効率的な電子または正孔注入を確保するため、それらのバンドエネルギーが隣接する有機層のバンドエネルギーに可能な限り近くなるように選択される。

【0291】

カソードは、好ましくは金属錯体、低い仕事関数を有する金属、金属合金または様々な金属、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属もしくはランタノイド（たとえばCa、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Smなど）などを含む多層構造を含む。多層構造の場合、比較的高い仕事関数を有するさらなる金属、たとえばAgを前記金属に加えて使用することもでき、この場合、金属の組合せ、たとえばCa/AgまたはBa/Agなどが一般に用いられる。高誘電率を有する材料の薄い中間層を金属製カソードと有機半導体の間に導入することも好ましい可能性がある。この目的に適するのは、たとえば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フッ化物、さらに対応する酸化物（たとえばLiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaFなど）である。この層の層厚は、好ましくは0.1乃至10 nm、より好ましくは0.2乃至8 nm、最も好ましくは0.5乃至5 nmである。

【0292】

アノードは、好ましくは高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは対真空で4.5 eVを超える電位を有する。この目的に適するのは、一方で高い酸化還元電位を有する金属、たとえばAg、PtまたはAuなどである。他方、金属/金属酸化物電極（たとえばAl/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>）も好ましい可能性がある。用途によっては、電極の少なくとも一方は、有機材料の照射（OSC）または光のカップリングアウト（OLED/PLED、O-lasers）のいずれかを促進するため、透明でなければならない。好ましい構造は、透明なアノードを使用する。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。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）が特に好ましい。伝導性のドーパされた有機材料、特に伝導性のドーパされたポリマー、たとえばポリ（エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）およびポリアニリン（PANI）など、またはこれらのポリマーの誘導体がさらに好ましい。pドーパされた正孔輸送材料を正孔注入層としてアノードに適用することがさらに好ましく、ここで、適切なpドーパントは、金属酸化物、たとえばMoO<sub>3</sub>もしくはWO

10

20

30

40

50

3、または（過）フッ素化電子不足芳香族化合物である。さらなる適切なpドーパントは、HAT-CN（ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン）またはNovaled製の化合物NPD9である。この種の層は、低いHOMOエネルギー、即ち、高い負の値のHOMOエネルギーを有する材料における正孔注入を単純化する。

【0293】

一般に、先行技術に従い層に使用される材料は全て、電子デバイスのさらなる層に使用できる。

【0294】

これに対応し、電子デバイスは、それ自体公知の方法で構築され、用途によっては、接点が設けられ、こうしたデバイスの寿命は水および／または空気の存在下では大幅に短くなるため、最終的に密閉される。

【0295】

本発明に有用なインクと、それから得ることができる電子デバイス、特に有機エレクトロルミネッセントデバイスは、下記の驚くべき利点の1つ以上によって先行技術とは区別される：

1. 本発明による方法を用いて得ることができる電子デバイスは、従来の方法を用いて得られる電子デバイスと比較して、非常に高い安定性と非常に長い寿命を呈する。
2. 本発明による方法を用いることにより得ることができる電子デバイスは、高効率、とりわけ高い輝度効率と高い外部量子効率を呈する。
3. 本発明に有用なインクは、従来の方法を用いて加工することができ、その結果、費用優位性を実現することができる。
4. 本発明による方法に利用される有機機能材料は、特定の制約を何ら受けることなく、本発明の方法を包括的に利用することを可能とする。
5. 本発明の方法を用いて得ることができる層は、特に層の均一性に関して優れた品質を呈する。
6. 本発明に有用なインクは、従来の方法を用いて非常に迅速かつ簡便な方法で製造することができ、そのため、コスト上の利点も達成することができる。

【0296】

これら上記の利点は、他の電子的特性の低下を伴わない。

【0297】

指摘すべきことであるが、本発明に記載の態様の変形は、本発明の範囲内に含まれる。本発明において開示されるそれぞれの特徴は、明確に排除されない限り、同一、同等または類似の目的を果たす代替的特徴によって置きかえることができる。したがって、本発明において開示されるそれぞれの特徴は、特に断らない限り、包括的シリーズの一例、または同等もしくは類似の特徴とみなすべきである。

【0298】

本発明の特徴は全て、特定の特徴および／または工程が相互に排他的でない限り、任意の方法で互いに組み合わせることができる。これは、特に、本発明の好ましい特徴に当てはまる。同様に、必須ではない組合せの特徴は、個別に（かつ組み合わせることなく）使用することができる。

【0299】

さらに指摘すべきことであるが、多くの特徴、特に本発明の好ましい態様の特徴は、それ自体進歩性があり、本発明の態様の一部分に過ぎないとみなすべきではない。これらの特徴について、本発明で請求されているそれぞれの発明に加えて、あるいはその代替として、独立した保護を求めることができる。

【0300】

本発明において開示される技術的行為についての教示を抽出し、他の例と組み合わせることができる。

【0301】

以下に例を参照して本発明をより詳細に説明するが、それにより限定するものではない。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

## 【0302】

【図1】図1は、BCL構造を有するデバイスを示す。

【図2】図2は、並列構造を有するデバイスを示す。

【図3】図3は、例1の結果を示す。

【図4】図4は、例1で用いた真空乾燥曲線を示す。

【図5】図5は、例2に記載するように一緒に印刷し乾燥させた異なるインク体積の概略図を示す。(a) 160 pLのB-HTLと60 pLのG-EML、および(b) B-HTLとG-EMLの両方について60 pL。

【図6】図6は、例2の膜プロファイルを示す。

【図7】図7は、例3に記載するように一緒に印刷し乾燥させた異なるインク体積の概略図を示す。(a) 160 pLのB-HTLと60 pLのR-EML、(b) 60 pLのB-HTLと60 pLのR-EML、(c) 260 pLのB-HTLと60 pLのR-EML。

【図8】図8は、R-EMLの膜プロファイルであり、ここで、赤色インクは異なるインク体積のB-HTLと一緒に乾燥を示す。

## 【実施例】

## 【0303】

## 例1

隣接画素（画素B）からの膜形成（画素Aにおける）に対する乾燥遅延効果を明らかにする。総乾燥時間は1.5分～6分の間で変化し、1秒～5分の乾燥遅延時間が実証されている。溶媒系も表に記載されている。真空乾燥曲線を図4に示す。画素Aにおけるフォトルミネッセンス（PL）の結果を表1に見ることができる：1秒および5秒の遅延乾燥時間は、非常に均一な膜形成に繋がる（条件1および条件2）。これは、乾燥遅延がほとんどないことを示している。他方、1分以上の大幅な乾燥遅延は、画素Aにおける膜形成不良の原因となる（条件4および条件5）。これは、乾燥遅延が長くなると画素Bからの溶媒蒸気が画素A中の膜を損傷する可能性があることを示している。

## 【0304】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1：インクは同様の時間で乾燥するはずであり、隣接画素の乾燥の遅延時間は好ましくは1分未満、より好ましくは30秒未満とすべきである。

|      | 総乾燥時間 | 画素Bにおける乾燥遅延時間 | 画素AのPL      | 溶媒A (体積)           | 溶媒B (体積)                                              |
|------|-------|---------------|-------------|--------------------|-------------------------------------------------------|
| 例1   | 1.5分  | 1秒            | 図3aに示す優良    | 3-フェノキシトルエン (60pL) | 3-フェノキシトルエン (60pL)                                    |
| 例2   | 1.5分  | 5秒            | 図3bに示す非常に良好 | 3-フェノキシトルエン (60pL) | 3-フェノキシトルエン (100pL)                                   |
| 例3   | 2分    | 30秒           | 図3cに示す良好    | 3-フェノキシトルエン (60pL) | 3-フェノキシトルエン (260pL)                                   |
| 例4   | 2.5分  | 1分            | 図3dに示すやや不良  | 3-フェノキシトルエン (60pL) | ジエチルセバカート (260pL)                                     |
| 比較例1 | 6分    | 5分            | 図3eに示す非常に不良 | 3-フェノキシトルエン (60pL) | 3-フェノキシトルエン / 1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン (50/50) (360pL) |

PL= フォトルミネッセンス

## 【0305】

## 例2

## 緑色 EML に対する検討

BCL 構造の場合、G-EML は B-HTL と共に印刷される。B-HTL インクは、3-フェノキシトルエン (8 g/L) 中に HIL-12 を含有し、G-EML インクは、3-フェノキシトルエン (16 g/L) 中に TH-123 : TH-105 : DG-T001 (20 : 50 : 30) を含有する。(a) 160 pL の B-HTL インクと 60 pL の G-EML を印刷、(b) B-HTL と G-EML の両方について 60 pL、および (c) 60 pL の G-EML のみ (G-EML の隣接画素は G-EML) という3種の異なる条件を実施した。実験 (c) は、隣接画素中の材料がプロファイルに影響するか否かを明確にするためのものである。各条件の概略図を図5に見ることができる。

## 【0306】

この例のインクに使用する材料は、Merck KGaA の市販品である。

## 【0307】

膜プロファイルを図6に示す。G-EML の膜プロファイルは、B-HTL / G-EML (破線) および G-EML / G-EML (点線) に関してインク体積が同じ場合、遙かに平坦となる。隣接画素が B-HTL でも G-EML でも、G-EML プロファイルに違いはみられない。これは、膜プロファイルがインク体積と隣接画素からの乾燥時間遅延にのみ強く影響されること示している。

## 【0308】

## 例3

## 赤色 EML に対する検討

さらに、R-EML インクを B-HTL と共に印刷し、一緒に乾燥させる。B-HTL

は、例 1 と同じ材料を含有し、R-EML は、3-フェノキシトルエン（16 g/L）中に TH-118：TH-102：DG-T001：DR-T058（30：44：20：6）を含有する。この例において、（a）160 pL の B-HTL インクと 60 pL の R-EML、（b）60 pL の B-HTL と 60 pL の R-EML、および（c）260 pL の B-HTL インクと 60 pL の R-EML という 3 種の条件を実施した。各条件の概略図を図 7 に見ることができる。

【0309】

この例のインクに使用する材料は、Merck KGaA の市販品である。

【0310】

R-EML の膜プロファイルの結果を図 8 に見ることができる。例 2 における G-EML と同様の傾向として、B-HTL と同じインク体積を印刷すると、R-EML は、遙かに平坦となる。B-HTL のインク体積の増加と共に R-EML プロファイルがきつい U 字形になることが明らかであり、これは、良好なデバイス性能および寿命にとって好ましくない。ここでも、膜プロファイルがインク体積と隣接画素からの乾燥時間遅延に強く影響されることが示されている。

【0311】

当業者は、この記載を使用して創作技術を利用することなく本発明によるさらなるインクおよび電子デバイスを製造することができ、したがって、請求された範囲全体を通じて本発明を実施することができる。

10

20

30

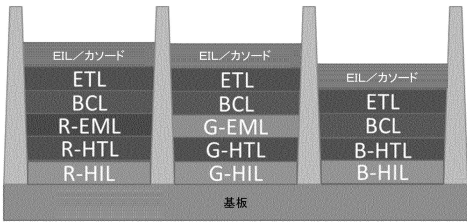
40

50

【図面】

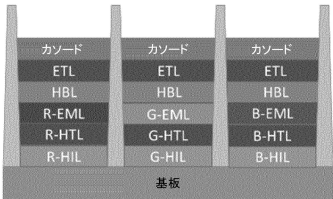
【図 1】

図1:  
BCL構造を有するデバイス



【図 2】

図2:  
並列構造を有するデバイス



10

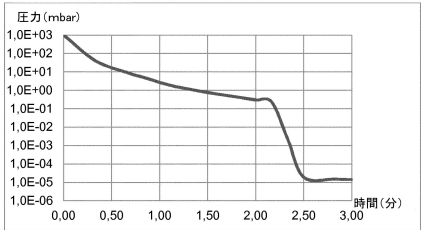
【図 3】

図3:  
例1の結果

| フォトルミネッセンス画像A |     |
|---------------|-----|
|               | 図3a |
|               | 図3b |
|               | 図3c |
|               | 図3d |
|               | 図3e |

【図 4】

図4:  
例1で用いた真空乾燥曲線



20

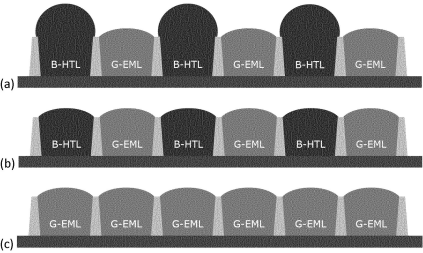
30

40

50

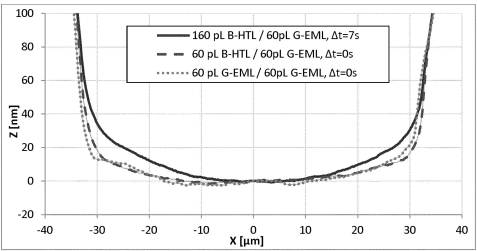
【図 5】

図5:  
例2に記載するように一緒に印刷し乾燥させた異なるインク体積の概略図。  
(a) 160pLのB-HTLと60pLのG-EML、および(b) B-HTLとG-EMLの両方について60pL。



【図 6】

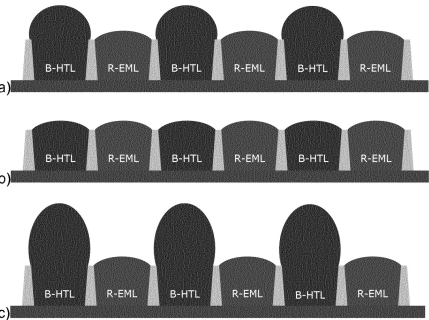
図6:  
例2の膜プロフィール



10

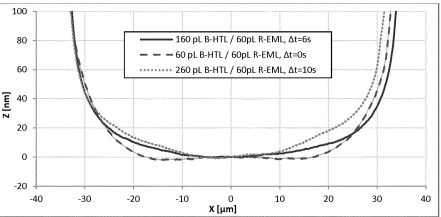
【図 7】

図7:  
例3に記載するように一緒に印刷し乾燥させた異なるインク体積の概略図。  
(a) 160pLのB-HTLと60pLのR-EML、(b) 60pLのB-HTLと60pLのR-EML、  
(c) 260pLのB-HTLと60pLのR-EML。



【図 8】

図8:  
R-EMLの膜プロフィールであり、ここで、赤色インクは異なるインク体積のB-HTLと一緒に乾燥。



20

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 100162570  
弁理士 金子 早苗
- (72)発明者 ツェン、シンーロン  
ドイツ連邦共和国、6 5 1 9 7 ビースバーデン、ハンプルガー・シュトラーセ 1 5
- (72)発明者 シェンク、トルステン  
ドイツ連邦共和国、6 1 4 7 9 グラスヒュッテン、ミュールベク 3
- (72)発明者 レバーモア、ペーター  
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 5 ダルムシュタット、ベッスンガー・シュトラーセ 8
- (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ  
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ハットシュタイナー・シュトラ  
ーセ 1 2
- 審査官 岩井 好子
- (56)参考文献 国際公開第2000/059267 (WO, A1)  
特開2008-243543 (JP, A)  
特開2006-012762 (JP, A)  
国際公開第2013/088744 (WO, A1)  
特開2011-054513 (JP, A)  
特開2009-277578 (JP, A)  
特開2008-108570 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H05B 33/10  
H01L 51/50  
B05D 7/24  
B05D 3/00  
B05D 1/34