

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6884159号
(P6884159)

(45) 発行日 令和3年6月9日 (2021. 6. 9)

(24) 登録日 令和3年5月13日 (2021. 5. 13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/26 (2006. 01)

H O 5 B 33/26 Z

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

C O 7 F 9/53 (2006. 01)

C O 7 F 9/53 C S P

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 15 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2018-553376 (P2018-553376)
 (86) (22) 出願日 平成29年4月7日 (2017. 4. 7)
 (65) 公表番号 特表2019-516243 (P2019-516243A)
 (43) 公表日 令和1年6月13日 (2019. 6. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2017/058467
 (87) 国際公開番号 W02017/178392
 (87) 国際公開日 平成29年10月19日 (2017. 10. 19)
 審査請求日 令和2年1月16日 (2020. 1. 16)
 (31) 優先権主張番号 16164871.2
 (32) 優先日 平成28年4月12日 (2016. 4. 12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503180100
 ノヴァレッド ゲーエムベーク
 ドイツ連邦共和国, 01099 ドレスデ
 ン, エリーザ ベトーペルーシュトラッ
 9
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WOR
 LD PATENT & TRADEMA
 RK
 (72) 発明者 カルディーナリ, フランソア
 ドイツ連邦共和国, 01099 ドレスデ
 ン, カメンツァー シュトラッ 42ベ
 ー

最終頁に続く

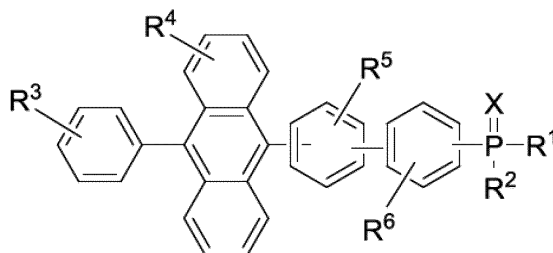
(54) 【発明の名称】 有機半導体層を備える有機発光ダイオード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノード電極、カソード電極、少なくとも一つの発光層および有機半導体層を備えている有機発光ダイオードであって、上記有機半導体層は、上記アノード電極と上記カソード電極との間に配置されており、上記有機半導体層は、アルカリ有機複合体および式1の化合物を含む、

【化1】



式 1

式中、

Xは、O、S、またはSeから選択され、

R¹ および R² は、それぞれ独立して、C₆ から C₁₈ のアリール基、および C₅ から C₁₈ のヘテロアリール基からなる群から選択され、ここで、R¹ および R² は、それぞれ独立して、置換されていないか、若しくは、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ か

ら C_{12} のアルコキシ基の少なくとも一つで置換されていてもよく、
 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、 H 、 C_1 から C_{12} のアルキル基、
 または C_1 から C_{12} のアルコキシ基からなる群から選択される、
 有機発光ダイオード。

【請求項 2】

上記式 1 の化合物のビフェニレン基は、メタ位において、隣接するリンを含む基、およ
 び／または、隣接するアントラセニレン基と結合している、請求項 1 に記載の有機発光ダ
 イオード。

【請求項 3】

上記有機半導体層は、発光層とカソード電極との間に配置されている、請求項 1 または 10
 2 に記載の有機発光ダイオード。

【請求項 4】

上記有機発光ダイオードは、上記発光層と上記有機半導体層との間に配置された電子輸
 送層をさらに含む、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の有機発光ダイオード。

【請求項 5】

上記カソード電極は、少なくとも一つの実質的に金属のカソード層を含み、当該カソ
 ド層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、第三族遷移金属、およびその混
 合物からなる群から選択される第一ゼロ価金属を含む、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載
 の有機発光ダイオード。

【請求項 6】

上記実質的に金属のカソード層は、第二ゼロ価金属をさらに含み、当該第二ゼロ価金属
 は、主族金属または遷移金属から選択され、当該第二ゼロ価金属は、上記第一ゼロ価金属
 とは異なる、請求項 5 に記載の有機発光ダイオード。

【請求項 7】

上記第二ゼロ価金属は、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、
 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Au 、 Al 、 Ga 、 In
 Sn 、 Te 、 Pb 、およびその混合物からなる群から選択される、請求項 6 に記
 載の有機発光ダイオード。

【請求項 8】

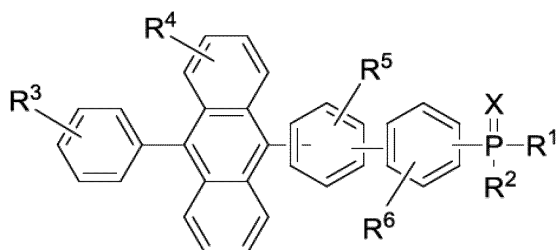
上記アルカリ有機複合体は、リチウム有機複合体であり、好ましくは、リチウム 8-ヒ
 ドロキシキノレートおよびリチウムホウ酸塩からなる群から選択される、請求項 1 ～ 7 の
 何れか一項に記載の有機発光ダイオード。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載の有機発光ダイオードを製造するための方法であって
 、当該方法は、以下のステップを含む；

少なくとも一つのアルカリ有機複合体、および、請求項 1 で定義した少なくとも一つの
 式 1 の化合物

【化 2】



式 1

を、上記アノード電極に、上記カソード電極に、若しくは、一つまたは複数の層を当該ア
 ノード電極若しくは当該カソード電極に、共積層する工程。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、以下のステップを含む方法；

10

20

30

40

50

基質にアノード電極を積層する工程、
 上記アノード電極に発光層を積層する工程、
 上記発光層に上記有機半導体層を積層する工程、および、
 上記有機半導体層に上記カソード電極を積層する工程。

【請求項 11】

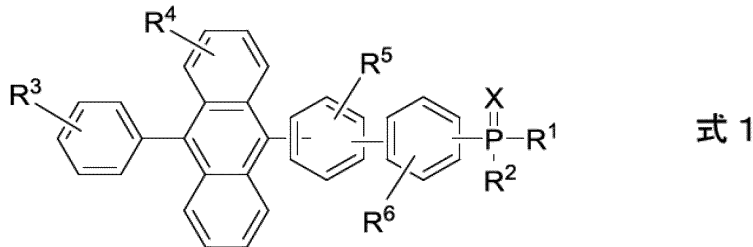
上記有機半導体層を積層する工程は、真空熱蒸着を含む、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

式 1 の化合物

【化 3】

10



式中、

X は、O、S、または Se から選択され、

20

R¹ および R² は、それぞれ独立して、C₆ から C₁₈ のアリール基、および C₅ から C₁₈ のヘテロアリール基からなる群から選択され、ここで、R¹ および R² は、それぞれ独立して、置換されていないか、若しくは、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ から C₁₂ のアルコキシ基の少なくとも一つで置換されていてもよく、

R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は、それぞれ独立して、H、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ から C₁₂ のアルコキシ基からなる群から選択される。

【請求項 13】

R¹ および R² は、それぞれ独立して、C₆ から C₁₈ のアリール基から選択される、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 14】

30

X として O が選択される、請求項 12 または 13 に記載の化合物。

【請求項 15】

上記式 1 の化合物のビフェニレン基は、メタ位において、隣接するリンを含む基、および／または、隣接するアントラセニレン基と結合している、請求項 12 から 14 の何れかに記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[技術分野]

本発明は、有機半導体層、式 1 の化合物を含む有機発光ダイオード (OLED) と関連しており、さらに、当該有機半導体層を備える当該有機発光ダイオード (OLED) の製造方法と関連している。

40

【0002】

[背景技術]

自発光型デバイスである有機発光ダイオード (organic light emitting diode: OLED) は、視野角が広く、コントラストが良好で、応答が速く、高輝度であり、駆動電圧特性に優れ、色再現性がある。通常、OLED は、アノード電極、正孔注入層 (HIL)、正孔輸送層 (hole transport layer: HTL)、発光層 (emission layer: EML)、電子輸送層 (electron transport layer: ETL) およびカソード電極を備えており、これらが基板上に順番に積層されている。この点に関して、HIL、HTL、EML および E

50

T Lは、有機化合物から形成される薄膜である。

【0003】

アノード電極およびカソード電極に電圧を印加すると、アノード電極から注入された正孔は、H I LおよびH T Lを経由して、E M Lに移動する。また、カソード電極から注入された電子は、E T Lを経由して、E M Lに移動する。正孔と電子とは、E M L中で再結合して、励起子を生成させる。

【0004】

従って、本発明の目的は、従来技術の欠点を克服する有機発光ダイオード、および当該有機発光ダイオード中に使用される化合物を提供することである。有機発光ダイオードの技術は、高い動作電圧および／または低効率で悩み、そして有機発光ダイオードの製造において使用される有機半導体金属は、低ガラス転移温度および／または低揮発性で悩んでいる。

10

【0005】

先行技術のライトにおいて、O L E Dおよび有機半導体金属の性能を向上させることが依然として求められている。特に、動作電圧を改善すること、高い効率性を向上させること、かつ、高いガラス転移温度、および当該有機半導体金属に含まれる化合物の揮発性を向上させることである。

【0006】

[要約]

従って、本発明の目的は、動作電圧および効率を向上させた有機発光ダイオードを提供すること、さらに、ガラス転移温度および揮発性を向上させた当該有機発光ダイオード中の化合物を提供することである。

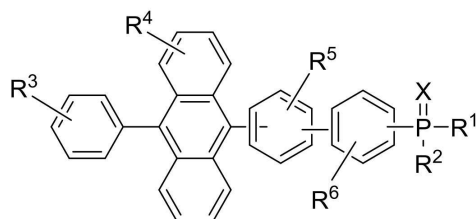
20

【0007】

上記目的は、アノード電極、カソード電極、少なくとも発光層および有機半導体層を備える有機発光ダイオードにより達成される。ここで、上記有機半導体層は、上記アノード電極と上記カソード電極との間に配置されており、上記有機半導体層は、アルカリ有機複合体および式1の化合物を含む、

【0008】

【化1】



式1

30

【0009】

式中、

Xは、O、S、またはSeから選択され、

R¹およびR²は、それぞれ独立して、C₆からC₁₈のアリール基、およびC₅からC₁₈のヘテロアリール基からなる群から選択され、ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立して、置換されていないか、若しくは、C₁からC₁₂のアルキル基、またはC₁からC₁₂のアルコキシ基、好ましくは、C₁からC₄のアルキル基、またはC₁からC₄のアルコキシ基の少なくとも一つで置換されていてもよく、

40

R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、H、C₁からC₁₂のアルキル基、またはC₁からC₁₂のアルコキシ基、好ましくは、H、C₁からC₄のアルキル基、またはC₁からC₄のアルコキシ基からなる群から選択される。

【0010】

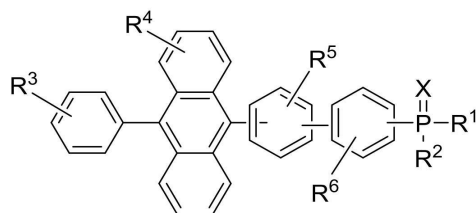
他の形態によると、上記有機発光ダイオードは、上記アノード電極、カソード電極、少なくとも発光層および有機半導体層を備えており、上記有機半導体層は、上記アノード電極と上記カソード電極との間に配置されており、上記有機半導体層は、アルカリ有機複合

50

体および式 1 の化合物を含む、

【0011】

【化 2】



式 1

【0012】

式中、

X は、O、S、または Se から選択され、

R¹ および R² は、それぞれ独立して、C₆ から C₁₈ のアリール基、および C₅ から C₁₈ のヘテロアリール基からなる群から選択され、ここで、R¹ および R² は、それぞれ独立して、置換されていないか、若しくは、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ から C₁₂ のアルコキシ基、好ましくは、C₁ から C₄ のアルキル基、または C₁ から C₄ のアルコキシ基の少なくとも一つで置換されていてもよく、

R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は、それぞれ独立して、H、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ から C₁₂ のアルコキシ基、好ましくは、H、C₁ から C₄ のアルキル基、または C₁ から C₄ のアルコキシ基からなる群から選択される。

【0013】

好ましくは、本発明の有機半導体層は、非発光層である。さらに、上記有機半導体層に含まれる式 1 の化合物は、電磁スペクトラムの可視領域における非発光領域であり、当該非発光領域は、略 ≧ 380 nm から略 ≦ 780 nm までの波長である。

【0014】

本発明において、上記式 1 の化合物は、以下の構造を有している。上記式 1 の化合物は、一つまたは複数の R³ 基が結合し得るフェニル部位を含む。フェニル基には、一つまたは複数の R⁴ 基が結合し得るアントラセニレン基が隣接している。上記アントラセニレン基は、さらにビフェニレン基と結合している。上記ビフェニレン基は、二つのフェニレン環を含み、当該フェニレン環の内の一つは、一つまたは複数の R⁵ 基で置換されており、そして、もう一方のフェニレン環は、一つまたは複数の R⁶ 基で置換されている。上記ビフェニレン基の二つ目の環（アントラセニレン基が結合していない環）は、上記リンを含む基（P(X)R¹R²）と結合している。

【0015】

上記式 1 の化合物もまた、極性化合物として表現され得る。当該式 1 の化合物は、好ましくは、双極子モーメント > 2.5 および ≦ 10 デバイを有する。

【0016】

ここで使用される「アルキル」は、当然、直鎖状だけではなく、分岐状および環状アルキルを含む。例えば、C₃-アルキルは、n-プロピルおよび i-プロピルから選択され得る。さらに、C₄-アルキルは、n-ブチル、sec-ブチル、および t-ブチルを含み、C₆-アルキルは、n-ヘキシルおよびシクロヘキシルを含む。

【0017】

C_n における数字 n は、それぞれアルキル、アリール、ヘテロアリール、またはアルコキシ基の炭素原子の合計数を示している。

【0018】

ここで使用される「アリール」は、当然、フェニル（C₆-アリール）、芳香族化合物（例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントラセン、テトラセン等）を含む。さらに、ビフェニル、およびオリゴ-またはポリフェニル（例えば、テルフェニル等）も含む。さらに、当然、他のさらなる芳香族炭化水素置換基（例えば、フルオレニル等）も含む

10

20

30

40

50

。アリーレンは、二つのさらなる部位に結合する基を示している。

【0019】

ここで使用される「ヘテロアリール」は、アリール基に属し、当該アリール基は、少なくとも一つの炭素原子がヘテロ原子によって置換されており、好ましくはN、O、S、BまたはSiから選択されるヘテロ原子によって置換されている。ヘテロアリーレンは、二つのさらなる部位に結合する基を示している。

【0020】

C_n -ヘテロアリールにおける数字nは、単に、ヘテロ原子の数を除いた炭素原子の数を示している。本願発明において、 C_5 -ヘテロアリーレン基は、5つの炭素原子を含む芳香族化合物（例えばピリジル）であることは明確である。

10

【0021】

R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の最も好ましい実施形態は、Hである。このように、上記化合物の特に単純な合成法を提供する。

【0022】

さらに、XはOを選択することが好ましい。この場合、X=SまたはSeであるそれぞれの化合物以上に向上した性能が認められる。

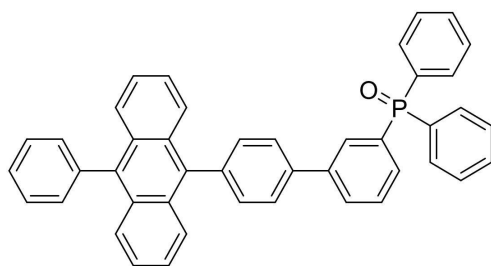
【0023】

好ましくは、式1の化合物において、上記ビフェニレン基は、メタ位において、隣接するリンを含む基、および／または、隣接するアントラセニレン基と結合している。少なくとも一つのメタ位に結合したフェニレン基を含むビフェニレン基は、性能面で特に有益な効果を示す。典型的で好ましい「メタ位置換した」化合物は、以下に記載したMX2、MX3、およびMX4である：

20

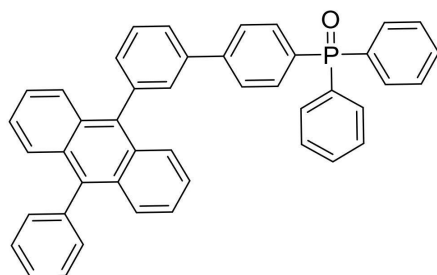
【0024】

【化3】



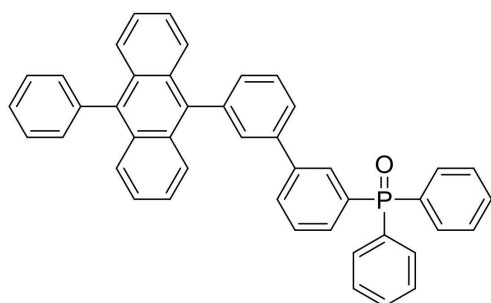
MX 2

30



MX 3

40



MX 4

【0025】

さらに好ましくは、上記有機半導体層は、発光層とカソード電極との間に配置されてお

50

り、好ましくは、上記有機半導体層は、当該カソード電極と直接接触している。当該配置の利点は、当該カソード電極から本発明の有機半導体層の中に効果的な電子注入をするために、注入層が必要では無いことである。従って、O L E Dの製造過程で当該注入層を積層する必要が無い。当該構造は、タクトタイムおよび材料コストを省くことにおいて重要である。

【0026】

好ましくは、有機半導体層は、エミッタドーパント、および／または、金属ドーパントを含まない。好ましくは、有機半導体層は、一つのアルカリ有機複合体を含む。

【0027】

その上、上記有機発光ダイオードは正孔遮断層をさらに含むことが好ましく、上記有機半導体層は、当該正孔遮断層とカソード電極との間に設置されることが好ましい。

10

【0028】

さらに、上記有機発光ダイオードは電荷発生層をさらに含むことが好ましい。当該電荷発生層は、好ましくは、n型電荷発生層およびp型電荷発生層を含み、有機半導体層は、好ましくは、n型電荷発生層に直接接触している。

【0029】

好ましい実施形態において、上記O L E Dは、n型電荷発生層と直接接触している、アルカリ有機複合体および式1の化合物を含む第一の有機半導体層と、アノード電極から一番遠くに位置するカソード電極と発光層との間に設置されている、アルカリ有機複合体および式1の化合物を含む第二有機半導体層とを含む。

20

【0030】

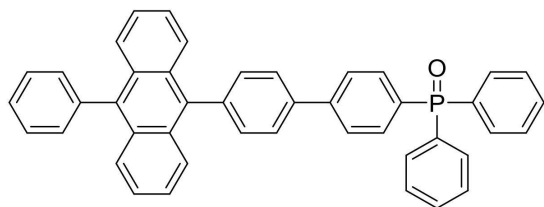
本発明のO L E Dの様々な実施形態によると、上記有機半導体層の厚さは、略 ≥ 20 nmおよび略 ≤ 100 nmの範囲であり得、好ましくは略 ≥ 30 nmおよび略 ≤ 80 nmの範囲、さらに好ましくは略 ≥ 35 nmおよび ≤ 60 nmの範囲、より好ましくは略 ≥ 25 nmおよび略 ≤ 40 nmの範囲である。

【0031】

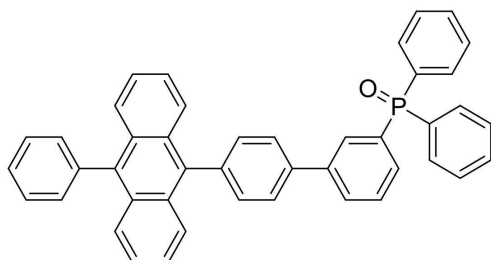
式1に係る最も好ましい化合物を以下に示す。

【0032】

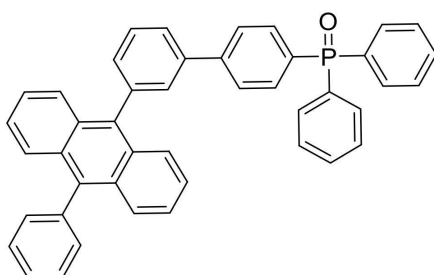
【化 4】



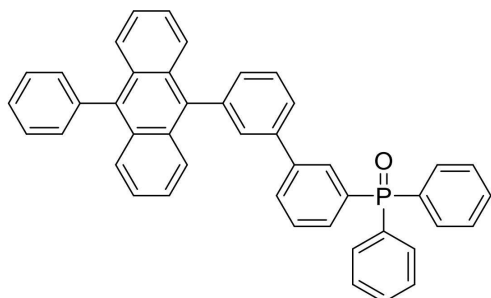
MX 1



MX 2



MX 3



MX 4

【0033】

これら式 1 に係る化合物を含む OLED は、最高の性能を有する。

【0034】

〔アルカリ有機複合体〕

本発明の発光ダイオードに含まれている上記アルカリ有機複合体の観点から、上記アルカリ有機複合体はリチウム有機複合体であることが好ましく、リチウム 8 - ヒドロキシキノレートおよびリチウムホウ酸塩から選択されることが好ましく、リチウムテトラ（1H - ピラゾール - 1 - イル）ホウ酸塩、またはその混合物から選択されることが好ましい。

【0035】

電子輸送層に用いることができる、有機リチウム複合体を形成するために好適な有機リガンドは、例えば、US 2014/0048792 および [Kathirgamanathan, Poopathy; Arkley, Vincent; Surendrakumar, Sivagnanasundram; Chan, Yun F.; Ravichandran, Seenivasagam; Ganeshmurugan, Subramaniam; Kumaravel, Muttulingam; Antipan-Lara, Juan; Paramaswara, Gnanamolly; Reddy, Vanga R., Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium (2010), 41(Bk.1), 465-468] に開示されている。

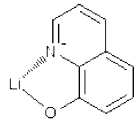
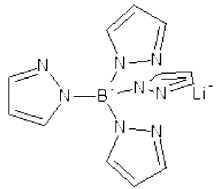
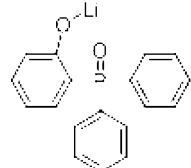
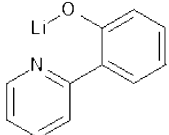
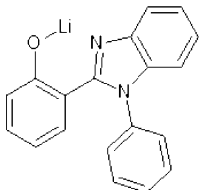
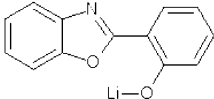
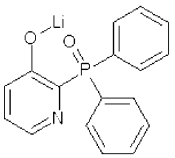
【0036】

特に好ましいリチウム有機複合体を、表 1 に示す。

【0037】

【表1】

表1：有機半導体電層に好適に用いられ得る有機リチウム複合体

化合物	名称	構造	出典
Li-Q	リチウム8 - ヒドロキシキノレート		WO 2013079217 A1
Li-1	リチウムテトラ（1H - ピラゾール - 1 - イル）ホウ酸塩		WO 2013079676 A1
Li-2	リチウム2 - （ジフェニル - フォスフォリル）フェノレート		WO 2013079678A1
Li-3	リチウム2 - （ピリジン - 2 - イル）フェノレート		JP 2008195623
Li-4	リチウム2 - （1 - フェニル - 1H - ベンゾ[d]イミダゾール - 2 - イル）フェノレート		JP 2001291593
Li-5	リチウム2 - （ベンゾ[d]オキサゾール - 2 - イル）フェノレート		US 20030165711
Li-6	リチウム2 - （ジフェニル - フォスフォリル）ピリジン - 3 - オレート		EP 2724388

【0038】

上記有機半導体電層のリチウム有機複合体の有機リガンドは、キノレート、ホウ酸塩、フェノレート、ピリジノレートまたはシッフ塩基リガンドからなる群から選択されるか、若しくは表1から選択されてもよい。

【0039】

好ましくは、リチウムキノレート複合体は、式（I）、式（II）、または式（III）を有する：

【0040】

10

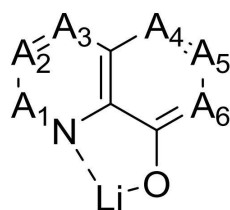
20

30

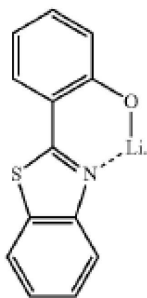
40

50

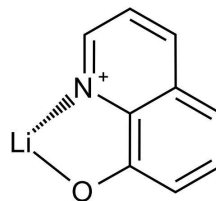
【化 5】



式 (I)



式 (II)



式 (III)

10

【0041】

式中、

A₁ から A₆ は、同じかまたは C H、C R、N、O から独立して選択され、
R は、同じかまたは水素、ハロゲン、アルキルまたはアリール、若しくは、炭素原子 1 から 20 のヘテロアリールから独立して選択され、さらに好ましくは、A₁ から A₆ は C H であり、

好ましくは、有機リガンドに基づく上記ホウ酸塩は、テトラ (1 H - ピラゾール - 1 - イル) ホウ酸塩であり、

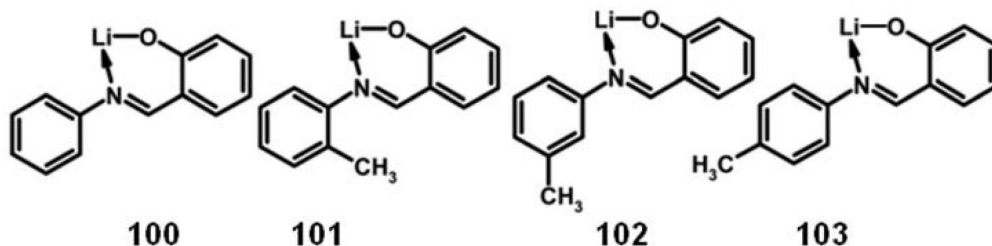
好ましくは、上記フェノレートは 2 - (ピリジン - 2 - イル) フェノレート、または 2 - (ジフェニルフォス - フォリール) フェノレートであり、

20

好ましくは、上記リチウムシッフ塩基は 100、101、102、または 103 の構造を有し、

【0042】

【化 6】



30

【0043】

より好ましくは、上記リチウム有機複合体は、表 1 の化合物から選択される。

【0044】

好ましくは、上記アルカリ有機複合体は、実質的に、電磁スペクトラムの可視領域における非発光領域であり、当該非発光領域は、略 ≥ 380 nm から略 ≤ 780 nm までの波長である。

【0045】

本発明において、「実質的に非発光 (essentially non-emissive)」とは、上記デバイスから上記発光スペクトラムに対する非発光ドーパントの寄与であり、上記発光スペクトラムに関して 10 % 未満、好ましくは、5 % 未満である。

40

【0046】

上記アルカリ有機複合体は、上記電磁スペクトラムの紫外線領域において発光し得る。

【0047】

本発明において、以下に定義された用語は、特許請求の範囲または本明細書中の他の箇所において異なる定義が与えられていない限り、これらの定義が適用される。

【0048】

本明細書において、マトリクス材料に関連して用いられる用語「異なっている (different)」または「異なる (differs)」とは、当該マトリクス材料がそれら構造式において異な

50

ることを意味する。

【0049】

本明細書において、リチウム化合物に関連して用いられる用語「異なっている(different)」または「異なる(differs)」とは、当該リチウム化合物がそれら構造式において異なることを意味する。

【0050】

用語「～を含まない("free of", "does not contain", "does not comprise")」は、積層された化合物に存在し得る不純物を除外するものではない。本発明によって達成される目的に関して、不純物は何らの技術的影響を与えない。

【0051】

真空熱蒸着(VTEとも称する)は、減圧下でVTE源(材料)内の化合物を加熱する工程であり、さらに、VTE源から当該化合物を揮発させる工程である。

【0052】

レート開始温度は「℃」で測定し、VTE源の温度は、測定可能な化合物の蒸着時に、 10^{-5} mbar未満の圧力で測定を開始する。

【0053】

ガラス転移温度(Tgとも称する)は、「℃」で測定し、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry: DSC)により測定する。

【0054】

外部量子効率(EQEとも称する)は、パーセント(%)で測定する。

【0055】

寿命(LTとも称する)は、光度が初期値の97%に減少するまでの時間(h)で測定する。

【0056】

動作電圧(Vとも称する)は、ボルト(V)で測定し、ボトムエミッション型デバイスでは平方センチメートル当たり10ミリアンペア(10 mA/cm^2)、および、トップエミッション型デバイスでは 15 mA/cm^2 で測定する。

【0057】

色空間は、CIE-xおよびCIE-yの座標によって記述する(国際照明委員会1931)。青色光に関しては、CIE-yが特に重要である。CIE-yが小さいほど、青色が濃くなる。

【0058】

最高被占分子軌道(HOMOとも称する)、および最低空分子軌道(LUMOとも称する)は、電子ボルト(eV)で測定する。

【0059】

用語「OLED」、「有機ELデバイス」、および「有機発光ダイオード」は併用され、同じ意味を有する。

【0060】

本明細書中で用いられるとき、「重量パーセント("weight percent", "wt.-%", "percent by weight", "% by weight")」およびそれらの変化形は、組成、成分、物質または薬品に関して、各電子輸送層における当該成分、物質または薬品の重量を、当該各電子輸送層自体の総重量で割り、100を乗じた数を表す。各有機半導体層の全ての成分、物質および薬品の重量パーセントの値の合計は、100重量%を超過しないように選択されることが分かる。

【0061】

本明細書中で用いられるとき、「体積パーセント("volume percent", "vol.-%", "percent by volume", "% by volume")」およびそれらの変化形は、組成、成分、物質または薬品に関して、各電子輸送層における当該成分、物質または薬品の体積を、当該各電子輸送層自体の総体積で割り、100を乗じた数を表す。カソード層における、全ての成分、物質および薬品の体積パーセントの値の合計は、100体積%を超過しないように選択され

10

20

30

40

50

ることが分かる。

【0062】

本明細書において、全ての数値は、明示的であるか否かにかかわらず、用語「略」によって修飾されていると見做される。本明細書中で用いられるとき、用語「略」は、数量に生じ得る変化を表す。用語「略」による修飾の有無にかかわらず、特許請求の範囲には量的な均等物が包含される。

【0063】

本明細書および添付の特許請求の範囲においては、明白にそうではない場合を除いて、単数形("a"、"an"、"the")には複数の対象も包含されることに注意されたい。

【0064】

ここで、第一の要素は第二の要素の「上に」形成または設けられていると表現されている場合、第一の要素が第二の要素の上に直接設けられていてもよいし、その間に一つ以上の他の要素が設けられていてもよい。第一の要素は第二の要素の「上に直接」形成または設けられていると表現されている場合、その間に他の要素が設けられていることはない。

【0065】

用語「接触して挟まれている (contacting sandwiched)」とは、三つの層の配置で、中間層が直接二つの隣接する層と接していることである。

【0066】

アノード電極およびカソード電極は、アノード電極／カソード電極、または、アノード電極層／カソード電極層、と記載してもよい。

【0067】

本発明の有機発光ダイオードは、以下の構成を含み得る。当該構成は以下であり得る。

【0068】

〔基板〕

基板は、有機発光ダイオードの製造において通常使用される任意の基板であってもよい。光が基板を通して放射される場合、当該基板は、機械強度に優れ、温度安定性を有し、透明であり、表面が滑らかであり、取り扱いが容易であり、耐水性がある透明材料（例えば、ガラス基板または透明プラスチック基板）であってもよい。光がトップ側の表面から放射される場合、当該基板は透明材料であってもよいし、不透明材料であってもよい（例えば、ガラス基板、プラスチック基板、金属基板またはシリコン基板）。

【0069】

〔アノード電極〕

アノード電極は、当該アノード電極の形成に使用する化合物を、成膜するか、あるいはスパッタリングすることによって形成してもよい。アノード電極の形成に使用する化合物は、仕事関数の大きい化合物であってもよい。これによって、正孔の注入が促進される。また、アノードの材料は、仕事関数の小さい物質（すなわち、アルミニウム）から選択してもよい。アノード電極は、透明電極であっても反射電極であってもよい。透明導電性化合物（酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、二酸化スズ (SnO₂) および酸化亜鉛 (ZnO) など）を用いて、アノード電極 120 を形成してもよい。アノード電極 120 は、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、アルミニウム-リチウム (Al-Li)、カルシウム (Ca)、マグネシウム-インジウム (Mg-In)、マグネシウム-銀 (Mg-Ag)、銀 (Ag)、金 (Au) などを用いて形成してもよい。

【0070】

〔カソード電極〕

さらに好ましい実施形態において、カソード電極は、少なくとも一つの実質的に金属のカソード層を含み、当該カソード層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、第三族遷移金属、およびその混合物からなる群から選択される第一ゼロ価金属を含む。

【0071】

用語「実質的に金属の (substantially metallic)」は、少なくとも一部が実質的に元

10

20

30

40

50

素形態になっている金属を包含することが理解される。用語「実質的に元素 (substantially elemental)」は、電子状態およびエネルギーの観点、かつ、化学結合の観点から、金属元素の形態に近い金属原子、または自由金属原子、若しくは、金属原子クラスターの形態、そして、金属塩の形態、有機金属の金属化合物、または金属と非金属との間の共有結合を含む他の化合物の形態、若しくは、金属配位化合物の形態を含むことが理解される。

【0072】

金属合金は、純粋な金属元素に加えて、原子の状態の金属、金属分子、および金属クラスターであり、これらは金属の実質的な元素形態の任意の他の例である。実質的に金属の形態のそれら代表例は、好ましくは、実質的に金属カソード層の構成であることが理解される。

10

【0073】

特に第一ゼロ価金属を上記群から選択するとき、低動作電圧および高い製造利益が達成され得る。

【0074】

他の形態によると、実質的に金属カソード層が金属ハロゲン化合物を含まない、および/または、金属有機複合体を含まない、有機発光ダイオードを提供する。

【0075】

好ましい実施形態によると、実質的に金属カソード電極層は、第一ゼロ価金属を含む、または第一ゼロ価金属からなる。特に、好ましい実施形態において、実質的に金属カソード層は、第二ゼロ価金属をさらに含む。ここで、当該第二ゼロ価金属は、主族金属または遷移金属から選択され、さらに、当該第二ゼロ価金属は、上記第一ゼロ価金属とは異なる。

20

【0076】

この点について、特に好ましくは、当該第二ゼロ価金属は、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Au、Al、Ga、In、Sn、Te、Bi、Pb、およびその混合物からなる群から選択され、好ましくは、当該第二ゼロ価金属は、Ag、Au、Zn、Te、Yb、Ga、Bi、Ba、Ca、Al、およびその混合物からなる群から選択され、さらに最も好ましくは、当該第二ゼロ価金属は、Ag、Zn、Te、Yb、Ga、Bi、およびその混合物からなる群から選択される。

30

【0077】

当該第二ゼロ価金属は、積層工程の信頼性および積層した層の機械的安定性を向上し得る。その結果、上記リストから選択された場合、製造利益を向上することができ、当該第二ゼロ価金属は、上記第一カソード電極層の反射性を向上し得る。

【0078】

好ましい実施形態によると、実質的に金属カソード層は、第一ゼロ価金属の少なくとも略 ≥ 15 体積%から略 ≤ 99 体積%まで、および第二ゼロ価金属の略 ≥ 85 体積%より少なく略 ≤ 1 体積%まで、好ましくは、第一ゼロ価金属の ≥ 15 体積%から略 ≤ 95 体積%まで、および第二ゼロ価金属の略 ≥ 85 体積%より少なく略 ≤ 5 体積%まで、より好ましくは、第一ゼロ価金属の ≥ 20 体積%から略 ≤ 90 体積%まで、および第二ゼロ価金属の略 ≥ 80 体積%より少なく略 ≤ 10 体積%まで、また、好ましくは、第一ゼロ価金属の ≥ 15 体積%から略 ≤ 80 体積%まで、および第二ゼロ価金属の ≥ 85 体積%より少なく、 ≤ 20 体積%までを含んでいてもよい。

40

【0079】

特に好ましくは、上記実質的に金属カソード層は、第一ゼロ価金属の少なくとも略 ≥ 20 体積%から略 ≤ 85 体積%までで、Mgから選択され、さらに第二ゼロ価金属の略 ≥ 80 体積%より小さく略 ≤ 15 体積%までで、Agから選択される。

【0080】

上記第一ゼロ価金属は、上記カソードから効率的に電子注入が可能であり得る。上記第

50

二ゼロ価金属は、当該カソード層を安定し得る、および／または、当該カソード積層工程の効率を増加し得る、および／または、当該カソードの透明性または反射性を増加し得る。

【0081】

さらに好ましい実施形態において、カソード電極に含まれる上記実質的に金属カソード層は、第一カソード層および当該カソード電極であり、第二カソード層をさらに含み、ここで、当該第一カソード層は上記有機半導体層の近くに設置され、当該第二カソード層は当該有機半導体層から遠く離れて設置される。当該第二カソード層は、少なくとも一つはゼロ価金属、合金、酸化物、またはその混合物の形態である第三の金属を含む。当該第三の金属は、主族金属、遷移金属、希土類金属、およびその混合物から選択され、好ましくは、当該第三の金属は、ゼロ価のAg、Al、Cu、Au、MgAg合金、酸化インジウムスズ、酸化インジウム亜鉛、酸化イッテルビウム、酸化インジウムガリウム亜鉛、より好ましくは、当該第三の金属は、Ag、Al、またはMgAg合金であり、最も好ましくは、当該第三の金属は、ゼロ価のAgまたはAlである。

10

【0082】

上記第二カソード電極層は、上記第一カソード電極層を周囲の環境から保護し得る。付け加えると、当該カソード電極を通して発光するとき、デバイスにおける発光のアウトカップリングを向上させる。

【0083】

上記第一カソード電極層の厚さは、略0.2nm～200nmの範囲であってもよく、好ましくは1～50nmである。第二カソード電極層が存在しない場合、第一カソード電極層の厚さは、1～25nmの範囲であってもよい。第二カソード電極層が存在する場合、第一カソード電極層の厚さは、0.2～5nmであってもよい。

20

【0084】

上記第二カソード電極層の厚さは、0.5～500nmの範囲であってもよく、好ましくは10～200nm、さらにより好ましくは50～150nmである。

【0085】

上記カソード電極の厚さが5nm～50nmの範囲である場合には、金属または金属合金が使用されていたとしても、カソード電極は透明であり得る。

【0086】

〔正孔注入層〕

真空蒸着、スピンコーティング、印刷、キャストリング、スロットダイコーティング、Langmuir-Blodgett (LB) 堆積などによって、正孔注入層 (HIL) 130をアノード電極120上に形成してもよい。HIL130を真空蒸着によって形成する場合、蒸着条件は、HIL130の形成に用いる化合物、並びにHIL130の所望の構造および熱特性によって異なり得る。しかし、一般的には、真空蒸着の条件としては、例えば、堆積温度：100℃～500℃、圧力： 10^{-8} ～ 10^{-3} Torr (1 Torrは133.322 Paに相当)、堆積速度：0.1～10nm/秒であり得る。

30

【0087】

HIL130をスピンコーティング、印刷によって形成する場合、塗工条件は、HIL130の形成に用いる化合物、並びにHIL130の所望の構造および熱特性によって異なり得る。塗工条件としては、例えば、塗工速度：略2000rpm～略5000rpm、熱処理温度：略80℃～略200℃であり得る。塗工後の熱処理によって、溶媒が除去される。

40

【0088】

HIL130は、HILの形成において通常使用される任意の化合物によって形成することができる。HIL130の形成に用いられ得る化合物の例としては、以下が挙げられる：フタロシアニン化合物 (銅フタロシアニン (CuPc) など)、4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA)、TDATA、2T-NATA、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸 (Pani/

50

DBSA)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホナート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(Pani/CSA)、およびポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホナート)(PANI/PSS)。

【0089】

HIL130は、純粋なp型ドーパントの層であってもよいし、p型ドーパントでドーピングされている正孔輸送マトリクス化合物から選択されてもよい。公知の酸化還元ドーピングされている正孔輸送材料の典型例としては、以下が挙げられる：テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン(F4TCNQ; LUMO準位：略-5.2 eV)でドーピングされている、銅フタロシアニン(CuPc; HOMO準位：略-5.2 eV)；F4TCNQでドーピングされている、亜鉛フタロシアニン(ZnPc; HOMO=-5.2 eV)；F4TCNQでドーピングされている、 α -NPD(N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス(フェニル)-ベンジジン)；2, 2'-(ペルフルオロナフタレン-2, 6-ジイリデン)ジマロノニトリル(PD1)でドーピングされている、 α -NPD；2, 2', 2''-(シクロプロパン-1, 2, 3-トリイリデン)トリス(2-(p-シアノテトラフルオロフェニル)アセトニトリル)(PD2)でドーピングされている、 α -NPD。ドーパント濃度は、1重量%~20重量%から選択でき、より好ましくは3重量%~10重量%である。

10

【0090】

HIL130の厚さは、略1 nm~略100 nmの範囲であってもよい(例えば、略1 nm~略25 nmであってもよい)。HIL130の厚さが上記範囲内にある場合、HIL130は、駆動電圧を実質的に増加させることなく、優れた正孔注入特性を発揮し得る。

20

【0091】

〔正孔輸送層〕

真空蒸着、スピンコーティング、スロットダイコーティング、印刷、キャストニング、Langmuir-Blodgett(LB)堆積などによって、正孔輸送層(HTL)140をHIL130の上に形成してもよい。HTL140を真空蒸着またはスピンコーティングによって形成する場合、蒸着条件および塗工条件は、HIL130を形成するための条件と類似していてもよい。しかし、真空蒸着または溶液堆積の条件は、HTL140の形成に用いる化合物によって異なり得る。

30

【0092】

HTL140は、HTLの形成に通常使用される任意の化合物から形成され得る。好適に用いられる化合物は、例えば、Yasuhiko Shirota and Hiroshi Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010に開示されている(参照により援用される)。HTL140の形成に用いることのできる化合物の例としては、以下が挙げられる：カルバゾール誘導体(N-フェニルカルバゾールまたはポリビニルカルバゾールなど)；芳香縮合環を有するアミン誘導体(N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)、またはN, N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニルベンジジン(α -NPD)など)；および、トリフェニルアミン系化合物(4, 4', 4''-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)など)。これらの化合物の中でもTCTAは、正孔を輸送することができ、さらに励起子のEML中への拡散を防止することができる。

40

【0093】

HTL140の厚さは、略5 nm~略250 nmの範囲であってよく、好ましくは略10 nm~略200 nmの範囲であり、さらに好ましくは略20 nm~略190 nmの範囲であり、さらに好ましくは略40 nm~略180 nmの範囲であり、さらに好ましくは略60 nm~略170 nmの範囲であり、さらに好ましくは略80 nm~略160 nmの範囲であり、さらに好ましくは略100 nm~略160 nmの範囲であり、さらに好ましくは略120 nm~略140 nmの範囲である。HTL140の好適な厚さは、170 nm

50

～200nmであり得る。

【0094】

HTL140の厚さが上記範囲内であれば、当該HTL140は、駆動電圧を実質的に増加させることなく、優れた正孔輸送特性を発揮し得る。

【0095】

〔電子遮断層〕

電子遮断層（EBL）150の機能は、電子が発光層から正孔輸送層へと移動することを阻止し、それにより、電子を発光層内に閉じ込めることにある。これにより、効率、動作電圧、および／または、寿命が向上する。一般的に、電子遮断層はトリアリールアミン化合物を含む。トリアリールアミン化合物のLUMO準位は、正孔輸送層のLUMO準位と比較して、真空レベルにより近くてもよい。電子遮断層のHOMO準位は、正孔輸送層のHOMO準位と比較して、真空レベルからよりかけ離れていてもよい。電子遮断層の厚さは、2nm～20nmの間から選択される。

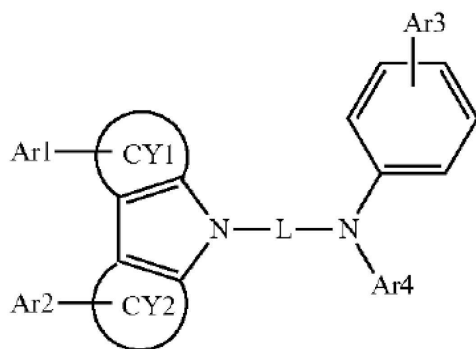
10

【0096】

電子遮断層は、下記式Zの化合物を含む：

【0097】

【化7】



式（Z）

20

【0098】

式Zにおいて、

CY1およびCY2は、互いに同一かまたは異なっており、それぞれ個別にベンゼン環またはナフタレン環を示し、

30

Ar1～Ar3は、互いに同一かまたは異なっており、水素；6個～30個の炭素原子を有する置換または無置換のアリール基；および5個～30個の炭素原子を有する置換または無置換のヘテロアリール基からなる群からそれぞれ個別に選択され、

Ar4は、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のビフェニル基、置換または無置換のテルフェニル基、置換または無置換のトリフェニレン基、および5個～30個の炭素原子を有する置換または無置換のヘテロアリール基からなる群から選択され、

Lは、6個～30個の炭素原子を有する置換または無置換のアリーレン基である。

【0099】

電子遮断層が高三重項準位を有する場合、当該層は、三重項制御層と称されることもある。

40

【0100】

三重項制御層の機能は、リン光性緑色または青色発光層が使用された場合に、三重項の消失を低減することにある。これにより、リン光性発光層からの発光効率が向上する。三重項制御層は、隣接する発光層におけるリン光性発光体の三重項準位を上回る三重項準位を有するトリアリールアミン化合物から選択される。好適な三重項制御層、特に、トリアリールアミン化合物については、EP 2 722 908 A1に記載されている。

【0101】

〔発光層（EML）〕

EML150は、真空蒸着、スピコートリング、スロットダイコートリング、印刷、

50

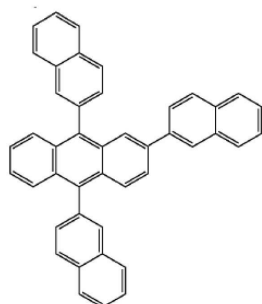
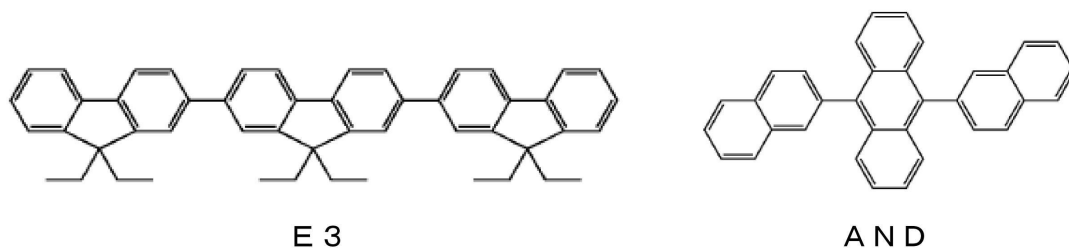
キャストイング、LBなどによって、HTLの上に形成されてもよい。EMLを真空蒸着またはスピンコーティングによって形成する場合、蒸着条件および塗工条件は、HILを形成するための条件と類似していてもよい。しかし、蒸着条件または塗工条件は、EMLの形成に用いる化合物によって異なり得る。

【0102】

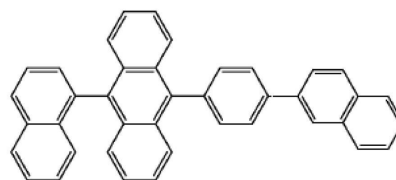
発光層(EML)は、ホストとドーパントとの組み合わせによって形成されていてもよい。ホストの例としては、以下が挙げられる：Alq₃、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)、ポリ(n-ビニルカルバゾール)(PVK)、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン(ADN)、4,4',4''-トリス(カルバゾール-9-イル)-トリフェニルアミン(TCTA)、1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBI)、3-tert-ブチル-9,10-ジ-2-ナフチルアントラセン(TBADN)、ジスチルアアリーレン(DSA)、ビス(2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラート)亜鉛(Zn(BTZ)₂)、下記E3、AND、下記化合物1および下記化合物2。

【0103】

【化8】



化合物1



化合物2

【0104】

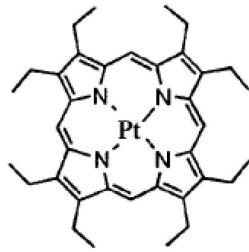
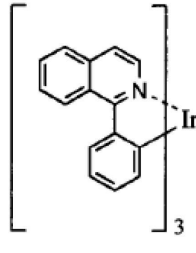
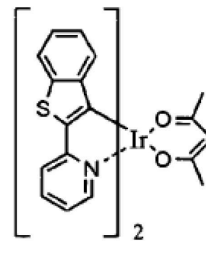
ドーパントは、リン光性発光体であっても蛍光性発光体であってもよい。リン光性発光体および熱活性遅延蛍光(TADF)メカニズムによって発光するエミッタは、効率が高いため好ましい。エミッタは、低分子であっても高分子であってもよい。

【0105】

赤色ドーパントの例としては、PtOEP、Ir(piq)₃およびBtp₂Ir(acac)が挙げられるが、これらに限定されない。これらの化合物はリン光性発光体であるが、蛍光性赤色ドーパントを用いることもできる。

【0106】

【化 9】

**PtOEP****Ir(piq)₃****Btp₂Ir(acac)**

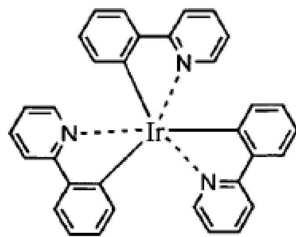
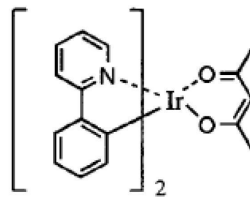
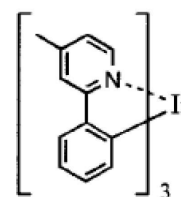
10

【0107】

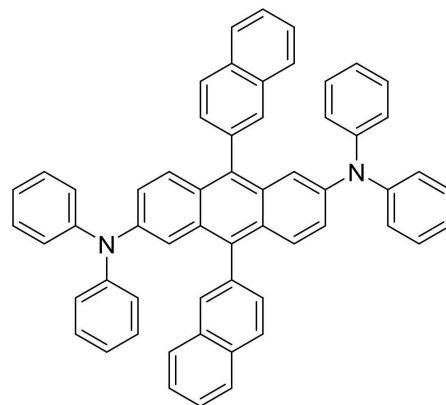
リン光性の緑色ドーパントの例は、以下に示す、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy = フェニルピリジン)、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{mpyp})_3$ である。化合物 3 は、蛍光性の緑色エミッタの例であり、その構造を以下に示す。

【0108】

【化 10】

**Ir(ppy)₃****Ir(ppy)₂(acac)****Ir(mpyp)₃**

20

**化合物 3**

30

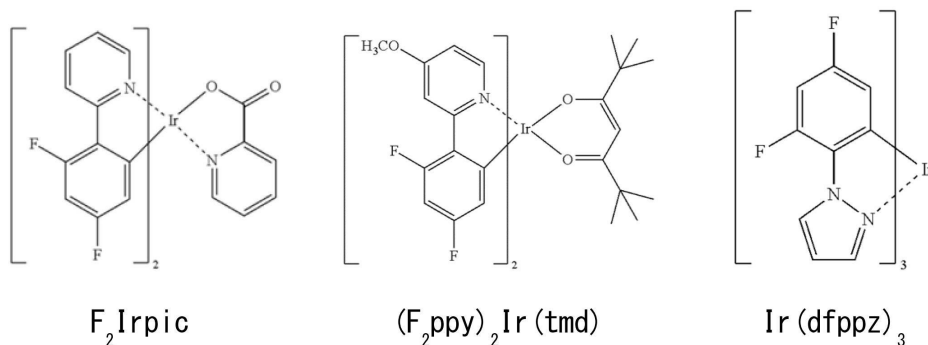
【0109】

リン光性の青色ドーパントの例は、 F_2Irpic 、 $(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{tmd})$ 、および $\text{Ir}(\text{dfppz})_3$ 、 ter -フルオレンであり、その構造を以下に示す。4, 4'-ビス(4-ジフェニル-アミノスチリル)ビフェニル (DPAVB i)、2, 5, 8, 11-テトラ- tert -ブチルペリレン (TBP e)、および以下に示す化合物 4 は、蛍光性の青色ドーパントの例である。

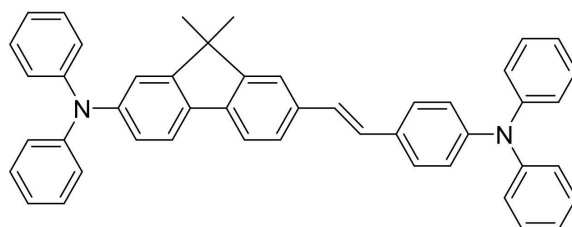
【0110】

40

【化 1 1】



10



化合物 4

【0 1 1 1】

ドーパントの量は、ホストを 100 重量部として、略 0.01～略 50 重量部の範囲でよい。あるいは、発光層は、発光ポリマーからなってもよい。EML は、略 10 nm～略 100 nm の範囲の厚さを有することができ、例えば、略 20 nm～60 nm の範囲の厚さであり得る。EML の厚さがこの範囲内であるとき、上記 EML は、駆動電圧が実質的に上昇することなく、優れた発光を有し得る。

20

【0 1 1 2】

〔正孔遮断層 (HBL)〕

EML がリン光性ドーパントを含んでいる場合、真空蒸着、スピンコーティング、スロットダイコーティング、印刷、キャストリング、LB 堆積などによって、正孔遮断層 (HBL) を EML の上に形成してもよい。この層によって、三重項励起子または正孔が ETL 内へと拡散することを防止することができる。

30

【0 1 1 3】

HBL を真空蒸着またはスピンコーティングによって形成する場合、蒸着条件および塗工条件は、HIL を形成するための条件と類似していてもよい。しかし、蒸着または塗工の条件は、HBL の形成に用いる化合物によって異なり得る。HBL の形成に通常使用される、任意の化合物を用いてよい。HBL の形成に用いられる化合物の例としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体およびフェナントロリン誘導体が挙げられる。

【0 1 1 4】

HBL の厚さは、略 5 nm～略 100 nm である (例えば、略 10 nm～略 30 nm)。HBL の厚さが上記範囲内であれば、当該 HBL は、駆動電圧を実質的に増加させることなく、優れた正孔遮断特性を発揮し得る。

40

【0 1 1 5】

〔電子輸送層〕

本発明に係る OLED は、任意に電子輸送層 (ETL) を含んでもよい。

【0 1 1 6】

様々な実施形態によれば、OLED は、電子輸送層、または少なくとも第一電子輸送層および少なくとも第二電子輸送層を含む電子輸送層積層体を備える。

【0 1 1 7】

本発明の OLED の様々な実施形態によれば、電子輸送層は少なくとも一つのマトリクス化合物を含んでもよい。好ましくは、マトリクス化合物は有機化合物である。より好ましくは、マトリクス化合物は共有結合型有機マトリクス化合物である。言い換えれば

50

、マトリクス化合物は共有結合を含む。「実質的に共有結合型である ("substantially covalent") 」とは、化合物が、主に共有結合によって互いに結合した元素を含んでいることを意味すると解される。

【0118】

他の形態によると、発光層と本発明の有機半導体層との間に設置された電子輸送層を有する有機発光ダイオードを提供する。好ましくは、当該電子輸送層は、直接、発光層と接触しており、有機半導体層は電子輸送層とカソード電極との間に挟まれて接触している。

【0119】

好ましくは、電子輸送層は、エミッタドーパント、および／または、アルカリ有機複合体を有さない。

10

【0120】

他の形態によると、電子輸送層は第一の有機マトリクス化合物を含む。

【0121】

より好ましい形態によると、第一の有機マトリクス化合物は下記群から選択される；ベンゾ [k] フルオランセン、ピレン、アントラセン、フルオレン、スピロ（ビフルオレン）、フェナントレン、ペリレン、トリプチセン、スピロ [フルオレン - 9, 9' - キサンセン]、コロネン、トリフェニレン、キサンセン、ベンゾフラン、ジベンゾフルラン、ジナフトフラン、アクリジン、ベンゾ [c] アクリジン、ジベンゾ [c, h] アクリジン、ジベンゾ [a, j] アクリジン、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、カルバゾール、フェニルトリアゾール、ベンズイミダゾール、フェナントロリン、オキサジアゾール、ベンゾオキサゾール、オキサゾール、キナゾリン、ベンゾ [h] キナゾリン、ピリド [3, 2 - h] キナゾリン、ピリミド [4, 5 - f] キナゾリン、キノリン、ベンゾキノリン、ピロール [2, 1 - a] イソキノリン、ベンゾフロ [2, 3 - d] ピリダジン、チエノピリミジン、ジチエノチオフェン、ベンゾチエノピリミジン、ベンゾチエノピリミジン、ホスフィンオキシド、ホスフォール、トリアリールボラン、2 - (ベンゾ [d] オキサゾール - 2 - イル) フェノキシ金属錯体、2 - (ベンゾ [d] チアゾール - 2 - イル) フェノキシ金属錯体、またはその混合物。

20

【0122】

上記電子輸送層は、好ましくは、略 ≥ 0 デバイ〜略 ≤ 2.5 デバイ（好ましくは ≥ 0 デバイ〜 < 2.3 デバイ、より好ましくは、 ≥ 0 デバイ〜 < 2 デバイ）の双極子モーメントを有する第一有機マトリクス化合物を含んでいてもよい。第一有機マトリクス化合物は、非極性有機マトリクス化合物としても表現され得る。

30

【0123】

N個の原子を含む分子の双極子モーメント

【0124】

【数1】

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

【0125】

は、以下の式によって与えられる：

40

【0126】

【数 2】

$$\vec{\mu} = \sum_i^N q_i \vec{r}_i$$

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

10

【0 1 2 7】

式中、

【0 1 2 8】

【数 3】

 q_i および $\vec{r}_i$

【0 1 2 9】

は、分子中の原子 i の部分電荷および位置である。双極子モーメントは、半経験的分子軌道法によって決定される。表 5 に記載の値は、以下に説明する方法を用いて算出されている。部分電荷および原子の位置は、下記いずれかの方法をプログラム・パッケージ TURBOMOLE V6.5 で実行することによって得る；(i) Becke-Perdew (B P) の D F T 関数を def-SV(P) basis で実行する。あるいは、(ii) B 3 L Y P 混成関数を def2-TZVP basis で実行する。一つ以上の配座が実行可能である場合は、双極子モーメントを決定するために、総エネルギーが最も低い配座を選択する。

20

【0 1 3 0】

例えば、上記第一有機マトリックス化合物は、略 ≥ 0 デバイ〜略 ≤ 2.5 デバイの双極子モーメントを有していてもよく、当該第一有機マトリックス化合物は、反転中心 I 、水平鏡面、一つ以上の C_n 軸 ($n > 1$)、および／または、 C_n に垂直な $n C_2$ を有していてもよい。

30

【0 1 3 1】

上記第一有機マトリックス化合物が略 ≥ 0 デバイ〜略 ≤ 2.5 デバイの双極子モーメントを有している場合、当該第一有機マトリックス化合物は、アントラセン基、ピレン基、ペリレン基、コロネン基、ベンゾ [k] フルオランテン基、フルオレン基、キサンテン基、ジベンゾ [c, h] アクリジン基、ジベンゾ [a, j] アクリジン基、ベンゾ [c] アクリジン基、トリアリールボラン基、ジチエノチオフェン基、トリアジン基あるいはベンゾチエノピリミジン基を含んでいてもよい。

【0 1 3 2】

上記第一有機マトリックス化合物が略 ≥ 0 デバイ〜略 ≤ 2.5 デバイの双極子モーメントを有している場合、当該第一有機マトリックス化合物は、イミダゾール基、フェナントロリン基、ホスフィンオキシド基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリミジン基、キナゾリン基、ベンゾ [h] キナゾリン基あるいはピリド [3, 2-h] キナゾリン基を含まなくてもよい。

40

【0 1 3 3】

好ましい実施形態では、上記第一有機マトリックス化合物は、以下の化合物またはそれらの誘導体から選択される。当該化合物は、アントラセン、ピレン、コロネン、トリフェニレン、フルオレン、スピロフルオレン、キサンテン、カルバゾール、ジベンゾ [c, h] アクリジン、ジベンゾ [a, j] アクリジン、ベンゾ [c] アクリジン、トリアリールボラン化合物、2 - (ベンゾ [d] オキサゾール - 2 - イル) フェノキシ金属錯体、2 - (ベンゾ [d] チアゾール - 2 - イル) フェノキシ金属錯体、トリアジン、ベンゾチエノ

50

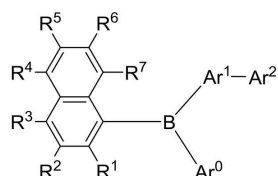
ピリミジン、ジチエノチオフェン、ベンゾ [k] フルオランテン、ペリレン、またはそれらの混合物である。

【0134】

さらに好ましくは、上記第一有機マトリックス化合物は、下記式 (1) のトリアリールボラン化合物を含んでいてもよい。

【0135】

【化12】



式 (1)

10

【0136】

式中、 R^1 、 R^3 および R^7 は、独立に、H、D、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキルおよび $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシからなる群より選択され、

R^2 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、独立に、H、D、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシおよび $C_6 \sim C_{20}$ アリールからなる群から選択され、

Ar^0 は、置換または無置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリールから選択され (Ar^0 が置換されている場合、置換基は、独立に、D、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシおよび $C_6 \sim C_{20}$ アリールからなる群より選択される)、

Ar^1 は、置換または無置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリーレンから選択され (Ar^1 が置換されている場合、置換基は、独立に、D、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシおよび $C_6 \sim C_{20}$ アリールからなる群より選択される)、

Ar^2 は、H、D、置換または無置換の $C_6 \sim C_{40}$ アリールおよび $C_5 \sim C_{40}$ ヘテロアリールからなる群より選択される。

【0137】

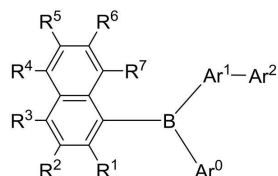
好ましくは、 Ar^0 は、置換または無置換のフェニルまたはナフチルから選択される。 Ar^0 が置換されている場合、置換基は、独立に、D、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ アルコキシおよび $C_6 \sim C_{20}$ アリールからなる群より選択される。

【0138】

式 (1) のトリアリールボラン化合物は、WO 2015/049030 A2およびEP 15187135.7に開示されている。

【0139】

【化13】



式 (1)

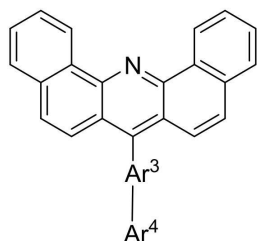
40

【0140】

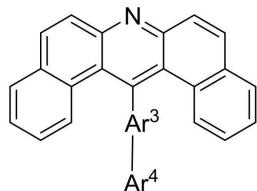
さらに好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、下記式 (2) のジベンゾ [c, h] アクリジン化合物、および／または、下記式 (3) のジベンゾ [a, j] アクリジン化合物、および／または、下記式 (4) のベンゾ [c] アクリジン化合物を含む：

【0141】

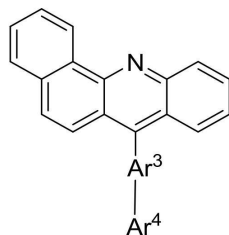
【化 1 4】



式 (2)



式 (3)



式 (4)

【0 1 4 2】

式中、

Ar^3 は、独立に、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン（好ましくは、フェニレン、ビフェニレンまたはフルオレニレン）から選択され、

Ar^4 は、独立に、無置換または置換の $C_6 \sim C_{40}$ アリール（好ましくは、フェニル、ナフチル、アントラニル、ピレニルまたはフェナントリル）から選択され、

Ar^4 が置換されている場合、一つ以上の置換基は、独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル（好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル）からなる群より選択されてもよい。

【0 1 4 3】

好適なジベンゾ [c, h] アクリジン化合物は、EP 2 395 571に開示されている。好適なジベンゾ [a, j] アクリジンは、EP 2 312 663に開示されている。好適なベンゾ [c] アクリジン化合物は、WO 2015/083948に開示されている。

【0 1 4 4】

さらなる実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール基、 $C_5 \sim C_{40}$ ヘテロアリール基、および／または、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基で置換されている、ジベンゾ [c, h] アクリジン化合物を含むことが好ましい。好ましくは、上記ジベンゾ [c, h] アクリジン化合物は、7 - (ナフタレン - 2 - イル) ジベンゾ [c, h] アクリジン、7 - (3 - (ピレン - 1 - イル) フェニル) ジベンゾ [c, h] アクリジン、7 - (3 - (ピリジン - 4 - イル) フェニル) ジベンゾ [c, h] アクリジンである。

【0 1 4 5】

さらなる実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール基、 $C_5 \sim C_{40}$ ヘテロアリール基、および／または、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基で置換されている、ジベンゾ [a, j] アクリジン化合物を含むことが好ましい。好ましくは、上記ジベンゾ [a, j] アクリジン化合物は、14 - (3 - (ピレン - 1 - イル) フェニル) ジベンゾ [a, j] アクリジンである。

【0 1 4 6】

さらなる実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール基、 $C_5 \sim C_{40}$ ヘテロアリール基、および／または、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基で置換

10

20

30

40

50

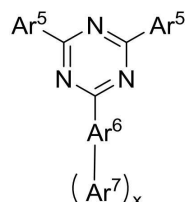
されている、ベンゾ [c] アクリジン化合物を含むことが好ましい。好ましくは、上記ベンゾ [c] アクリジン化合物は、7 - (3 - (ピレン - 1 - イル) フェニル) ベンゾ [c] アクリジンである。

【0147】

上記第一有機マトリックス化合物は、下記式 (5) のトリアジン化合物を含むことがさらに好ましい：

【0148】

【化15】



式 (5)

10

【0149】

式中、 Ar^5 は、独立に、無置換または置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $Ar^{5 \cdot 1} \sim Ar^{5 \cdot 2}$ から選択され、

$Ar^{5 \cdot 1}$ は、無置換または置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリーレンから選択され、

$Ar^{5 \cdot 2}$ は、無置換もしくは置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリール、または、無置換および置換の $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロアリールから選択され、

20

Ar^6 は、無置換または置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン（好ましくは、フェニレン、ビフェニレン、テルフェニレンまたはフルオレニレン）から選択され、

Ar^7 は、独立に、置換または無置換のアリール、置換または無置換のヘテロアリール（当該アリールおよび当該ヘテロアリのルの環を構成する原子は6～40個であり、当該アリールおよび当該ヘテロアリールは、好ましくは、フェニル、ナフチル、フェナントリル、フルオレニル、テルフェニル、ピリジル、キノリル、ピリミジル、トリアジニル、ベンゾ [h] キノリニル、またはベンゾ [4, 5] チエノ [3, 2 - d] ピリミジンである）からなる群より選択され、

x は、1 または 2 から選択され、

Ar^5 が置換されている場合、一つ以上の置換基は、独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル（好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル）からなる群より選択されてもよく、

30

Ar^7 が置換されている場合、一つ以上の置換基は、独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルおよび $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル（好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル）、並びに $C_6 \sim C_{20}$ アリールからなる群より選択されてもよい。

【0150】

好適なトリアジン化合物は、US 2011/284832、WO 2014/171541、WO 2015/008866、WO 2015/105313、JP 2015-074649 AおよびJP 2015-126140、さらにKR 2015/0088712に開示されている。

【0151】

40

また、上記第一有機マトリックス化合物は、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール基、 $C_5 \sim C_{40}$ ヘテロアリール基、および／または、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基で置換されている、トリアジン化合物を含むことが好ましい。好ましくは、上記トリアジン化合物は、3 - [4 - (4, 6 - ジ - 2 - ナフタレニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル] キノロン、2 - [3 - (6' - メチル [2, 2' - ビピリジン] - 5 - イル) - 5 - (9 - フェナントレニル) フェニル] - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3 - (フェナントレン - 9 - イル) - 5 - (ピリジン - 2 - イル) フェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (5''' - フェニル - [1, 1' : 3', 1'' : 3'', 1''' : 3''', 1'''' - キンクフェニル] - 3 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ([1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) - 4 - (3' - (4

50

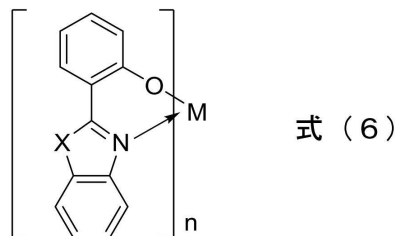
、6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、および/または、2-(3'-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-4-フェニルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-d]ピリミジンである。

【0152】

さらに好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、下記式(6)の2-(ベンゾ[d]オキサゾール-2-イル)フェノキシ金属錯体、または、2-(ベンゾ[d]チアゾール-2-イル)フェノキシ金属錯体を含む：

【0153】

【化16】



【0154】

式中、Mは、Al、ZrまたはScから選択される金属であり、Xは、OまたはSから選択され、nは、3または4から選択される。

【0155】

好適な2-(ベンゾ[d]オキサゾール-2-イル)フェノキシ金属錯体または2-(ベンゾ[d]チアゾール-2-イル)フェノキシ金属錯体は、WO 2010/020352に開示されている。

【0156】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、C₆～C₄₀アリール基、C₅～C₄₀ヘテロアリール基、および/または、C₁～C₁₂アルキル基で置換されている、ベンゾチエノピリミジン化合物を含む。好ましくは、上記ベンゾチエノピリミジン化合物は、2-フェニル-4-(4',5',6'-トリフェニル-[1,1':2',1'':3'',1''':クォーターフェニル]-3'''-イル)ベンゾ[4,5]チエノ[3,2-d]ピリミジンである。好適なベンゾチエノピリミジン化合物は、WO 2015/0105316に開示されている。

【0157】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、C₆～C₄₀アリール基、C₅～C₄₀ヘテロアリール基、および/または、C₁～C₁₂アルキル基で置換されている、ベンゾ[k]フルオランテン化合物を含む。好ましくは、上記ベンゾ[k]フルオランテン化合物は、7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテンである。好適なベンゾ[k]フルオランテン化合物は、JP 10-189247 A2に開示されている。

【0158】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、C₆～C₄₀アリール基、C₅～C₄₀ヘテロアリール基、および/または、C₁～C₁₂アルキル基で置換されている、ペリレン化合物を含む。好ましくは、上記ペリレン化合物は、3,9-ビス([1,1'-ビフェニル]-2-イル)ペリレン、3,9-ジ(ナフタレン-2-イル)ペリレン、または3,10-ジ(ナフタレン-2-イル)ペリレンである。好適なペリレン化合物は、US 2007/202354に開示されている。

【0159】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、ピレン化合物を含む。好適なピレン化合物は、US 2005/0025993に開示されている。

【0160】

10

20

30

40

50

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、スピロ - フルオレン化合物を含む。好適なスピロ - フルオレン化合物は、JP 2005-032686に開示されている。

【0161】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、キサンテン化合物を含む。好適なキサンテン化合物は、US 2003/168970 AおよびWO 2013/149958に開示されている。

【0162】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、コロネン化合物を含む。好適なコロネン化合物は、Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S., Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters (1988), 27(2), L269-L271に開示されている。

【0163】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、トリフェニレン化合物を含む。好適なトリフェニレン化合物は、US 2005/0025993に開示されている。

【0164】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、カルバゾール化合物から選択される。好適なカルバゾール化合物は、US 2015/207079に開示されている。

【0165】

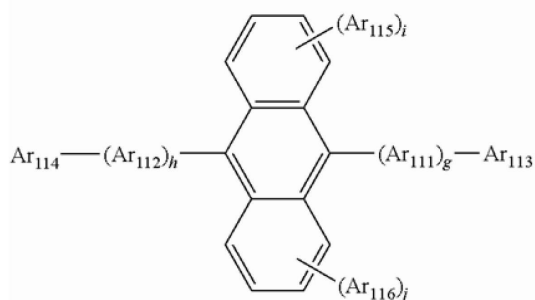
好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、ジチエノチオフェン化合物から選択される。好適なジチエノチオフェン化合物は、KR 2011/085784に開示されている。

【0166】

好ましい実施形態において、上記第一有機マトリックス化合物は、アントラセン化合物を含む。特に好ましくは、以下の式400で示されるアントラセン化合物である：

【0167】

【化17】



式400

【0168】

式400において、 Ar_{111} および Ar_{112} は、それぞれ独立して、置換または非置換の $C_6 \sim C_{60}$ アリーレン基であり得、 $Ar_{113} \sim Ar_{116}$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または置換または非置換の $C_6 \sim C_{60}$ アリール基であり得、 g, h, i および j は、それぞれ独立して、0～4の整数であり得る。

【0169】

いくつかの実施形態において、式400における Ar_{111} および Ar_{112} は、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレニレン基、もしくはピレニレン基；または、フェニル基、ナフチル基、もしくはアントリル基のうちの少なくとも一つでそれぞれ置換された、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレニレン基、フルオレニル基、もしくはピレニレン基の一つであり得る。

【0170】

式400において、 g, h, i および j は、それぞれ独立して、0、1、または2の整数であり得る。

【0171】

式400において、 $Ar_{113} \sim Ar_{116}$ は、それぞれ独立して、以下のうちの一つでもよい：

フェニル基、ナフチル基、またはアントリル基のうちの少なくとも一つで置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基；

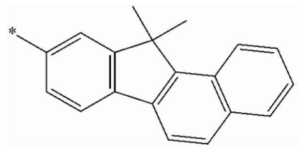
フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、またはフルオレニル基；

重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩、リン酸基もしくはその塩、 $C_1 \sim C_{60}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{60}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{60}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{60}$ アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、またはフルオレニル基のうち少なくとも一つでそれぞれ置換された、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、またはフルオレニル基；

あるいは、

【0172】

【化18】



【0173】

の一つであり得るが、本発明の実施形態はこれらに限定されない。

【0174】

さらに好ましい態様によれば、第一有機マトリクス化合物は、下記表2の化合物から選択できる。

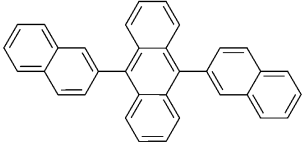
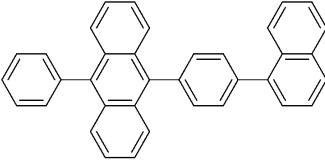
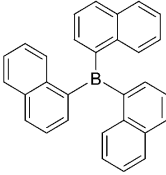
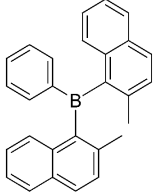
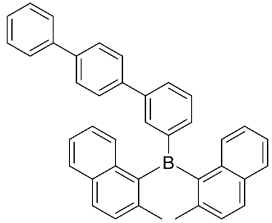
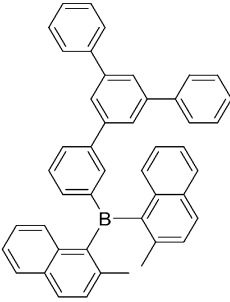
【0175】

10

20

【表 2】

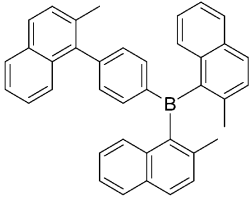
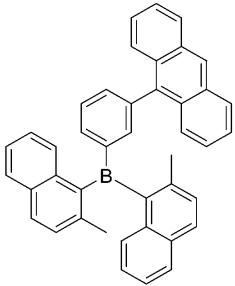
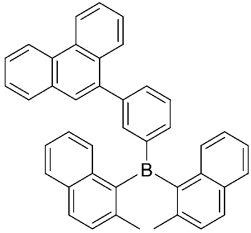
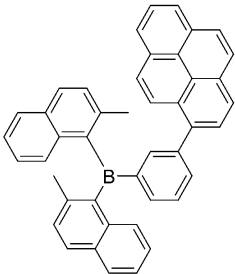
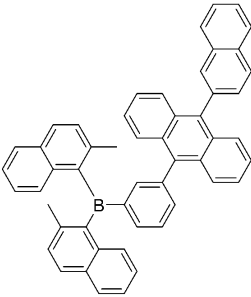
表 2：好適に用いられる、双極子モーメント 0 デバイ以上、
2.5 デバイ以下の第一有機マトリクス化合物

参照番号	構造
ADN	
ETM-1	
ETM-2	
ETM-3	
ETM-4	
ETM-5	

10

20

30

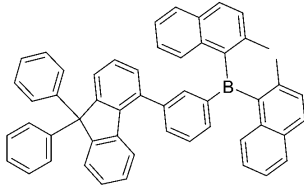
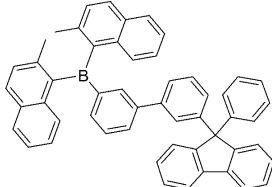
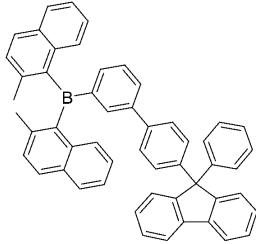
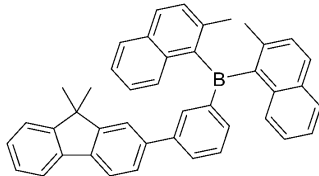
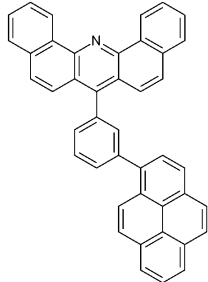
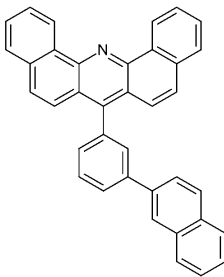
参照番号	構造
ETM-6	
ETM-7	
ETM-8	
ETM-9	
ETM-10	

10

20

30

40

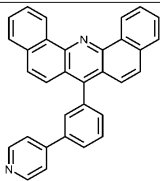
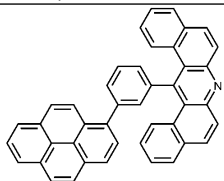
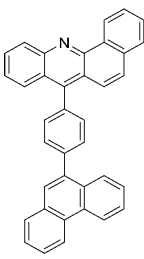
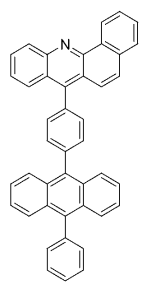
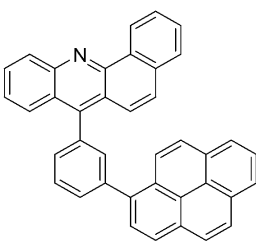
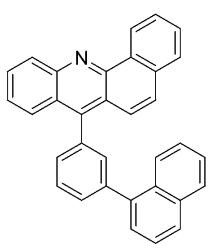
参照番号	構造
ETM-11	
ETM-12	
ETM-13	
ETM-14	
ETM-15	
ETM-16	

10

20

30

40

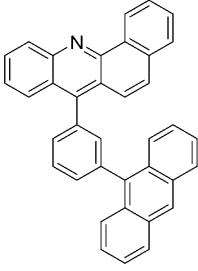
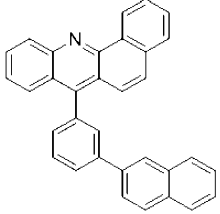
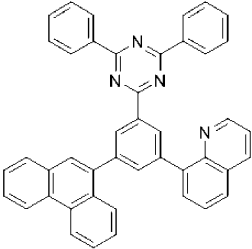
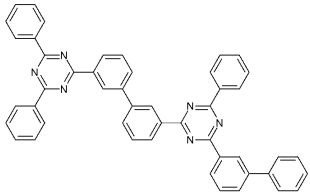
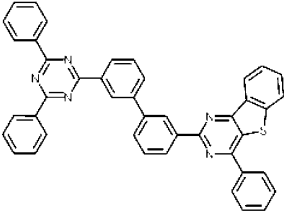
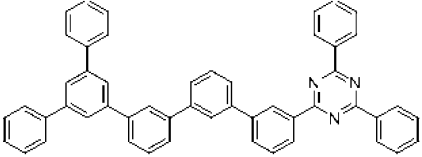
参照番号	構造
ETM-17	
ETM-18	
ETM-19	
ETM-20	
ETM-21	
ETM-22	

10

20

30

40

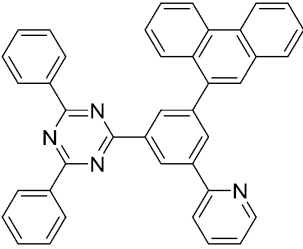
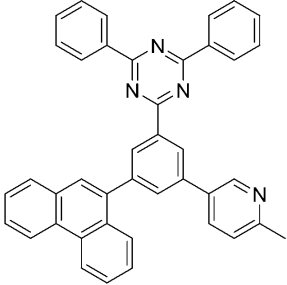
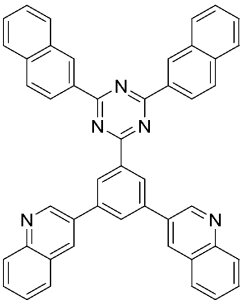
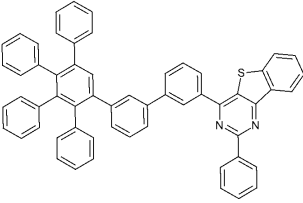
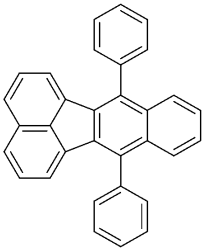
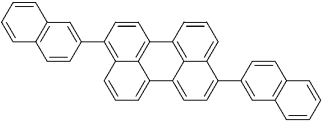
参照番号	構造
E T M - 2 3	
E T M - 2 4	
E T M - 2 5	
E T M - 2 6	
E T M - 2 7	
E T M - 2 8	

10

20

30

40

参照番号	構造
ETM-29	
ETM-30	
ETM-31	
ETM-32	
ETM-33	
ETM-34	

10

20

30

40

参照番号	構造
ETM-35	
ETM-36	
ETM-37	
ETM-38	

10

20

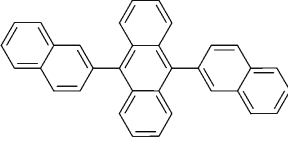
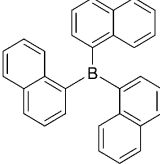
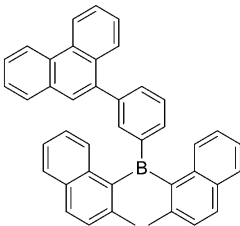
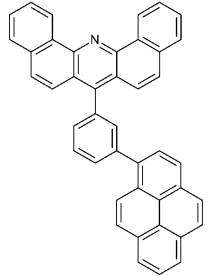
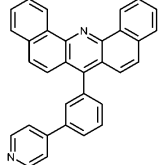
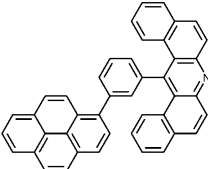
【0176】

以下の表3は、略 ≥ 0 デバイ $\sim$ 略 ≤ 2.5 デバイの双極子モーメントを有している第一有機マトリックス化合物の、代表的な例の双極子モーメントを示す。

【0177】

【表 3】

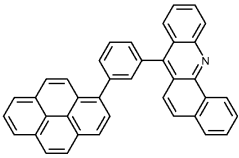
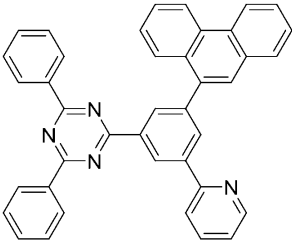
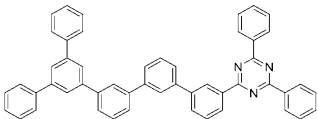
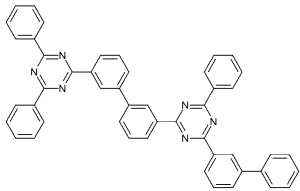
表 3：双極子モーメント 0 デバイ以上、2.5 デバイ以下の第一有機マトリクス化合物の代表例

参照番号	名称	構造	双極子モーメント／デバイ
ADN	9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン		0.01
ETM-2	トリ(ナフタレン-1-イル)ボラン		0.14
ETM-8	ビス(2-メチルナフタレン-1-イル)(3-(フェナントレン-9-イル)フェニル)ボラン		0.18
ETM-15	7-(3-(ピレン-1-イル)フェニル)ジベンゾ[c,h]アクリジン		1.80
ETM-17	7-(3-(ピリジン-4-イル)フェニル)ジベンゾ[c,h]アクリジン		2.26
ETM-18	14-(3-(ピレン-1-イル)フェニル)ジベンゾ[a,j]アクリジン		2.50

10

20

30

参照番号	名称	構造	双極子モーメント／デバイ
ETM-21	7-(3-(ピレン-1-イル)フェニル)ベンゾ[c]アクリジン		2.13
ETM-29	2-(3-(フェナントレン-9-イル)-5-(ピリジン-2-イル)フェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン		1.76
ETM-28	2,4-ジフェニル-6-(5'''-フェニル-[1,1':3',1'':3'',1'''':3''',1''''-キンクフェニル]-3-イル)-1,3,5-トリアジン		0.23
ETM-26	2-([1,1'-ビフェニル]-3-イル)-4-(3'-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン		0.13

10

20

参照番号	名称	構造	双極子モーメント／デバイ
ETM-27	2-(3'-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-3-イル)-4-フェニルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-d]ピリミジン		2.0
ETM-32	2-フェニル-4-(4',5',6'-トリフェニル-[1,1':2',1'':3'',1''':クアテルフェニル]-3'''-イル)ベンゾ[4,5]チエノ[3,2-d]ピリミジン		1.6
ETM-33	7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン(CAS 16391-62-1)		0.13
ETM-34	3,9-ジ(ナフタレン-2-イル)ペリレン(CAS 959611-30-4)		0.12

【0178】

本発明のOLEDの様々な実施形態によれば、電子輸送層の厚さは、略0.5nm以上、略95nm以下の範囲であればよく、好ましくは略3nm以上、略80nm以下の範囲であればよく、さらに好ましくは略5nm以上、略60nm以下の範囲であればよい。また、電子輸送層の厚さは、略6nm以上、略40nm以下の範囲であっても好ましく、さらに好ましくは略8nm以上、略20nm以下の範囲であり、より好ましくは、略3nm以上、略18nm以下の範囲であってもよい。

【0179】

〔電荷発生層〕

本発明のOLEDに好適に用いることができる電荷発生層(CGL)は、US 2012/098012 Aに開示されている。

【0180】

電荷発生層は、一般的に二重層からなる。電荷発生層は、n型電荷発生層とp型電荷発生層とを合わせたpn接合電荷発生層であり得る。pn接合電荷発生層は、電荷を発生させ、または電荷を正孔および電子に分離し、かつ上記電荷を個々の発光層に注入する。つまり、n型電荷発生層は、アノード電極に隣接する第一発光層に電子を供給し、一方、p型電荷発生層は、カソード電極に隣接する第二発光層に正孔を供給する。それによって、複数の発光層を備える有機発光デバイスの発光効率をさらに向上させることができ、同時に駆動電圧を低くすることができる。

【0181】

p型電荷発生層は、p型ドーパントでドーパされた金属または有機材料からなり得る。ここで、上記金属は、Al、Cu、Fe、Pb、Zn、Au、Pt、W、In、Mo、Ni、およびTiからなる群から選択される一つの金属、または二つ以上の金属からなる合

10

20

30

40

50

金であり得る。また、上記 p 型でドーピングされた有機材料に用いる p 型ドーパントおよびホストは、従来の材料を用いることができる。例えば、上記 p 型ドーパントは、テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F4 - TCNQ)、テトラシアノキノジメタン誘導体、ラジアレノ誘導体、ヨウ素、FeCl₃、FeF₃、および SbCl₅ からなる群から選択し得る。また、上記ホストは、N, N' - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - N, N - ジフェニルベンジジン (NPB)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - 1, 1 - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン (TPD)、および N, N, N', N' - テトラナフチル - ベンジジン (TNB) からなる群から選択し得る。

【0182】

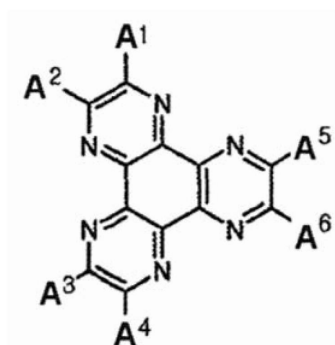
n 型電荷発生層は、n 型でドーピングされた金属または有機材料からなり得る。上記金属は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy、および Yb からなる群から選択され得る。また、n 型でドーピングされた有機材料に用いる n 型ドーパントおよびホストは、従来の材料を用いることができる。例えば、上記 n 型ドーパントは、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、またはアルカリ土類金属化合物であり得る。より具体的には、n 型ドーパントは、Cs、K、Rb、Mg、Na、Ca、Sr、Eu および Yb からなる群から選択され得る。上記ホスト材料は、トリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム、トリアジン、ヒドロキシキノリン誘導体、ベンザゾール誘導体、およびシロール誘導体からなる群から選択され得る。

【0183】

他の好ましい実施形態において、n 型電荷発生層は、電子輸送層に隣接して配置される。一実施形態に係る n 型電荷発生層は、下記化学式 16 の化合物を含んでもよい。

【0184】

【化 19】



化学式 16

【0185】

式中、A¹ ~ A⁶ は、それぞれ、水素、ハロゲン原子、ニトリル (-CN)、ニトロ (-NO₂)、スルホニル (-SO₂R)、スルホキシド (-SOR)、スルホンアミド (-SO₂NR)、スルホネート (-SO₃R)、トリフルオロメチル (-CF₃)、エステル (-COOR)、アミド (-CONHR または -CONRR')、置換または非置換の、直鎖または分岐鎖の C₁ ~ C₁₂ アルコキシ、置換または非置換の、直鎖または分岐鎖の C₁ ~ C₁₂ アルキル、置換または非置換の、直鎖または分岐鎖の C₂ ~ C₁₂ アルケニル、置換または非置換の、芳香族または非芳香族ヘテロ環、置換または非置換のアリール、置換または非置換の、モノ - またはジ - アリールアミン、置換または非置換のアラルキルアミンなどであり得る。

【0186】

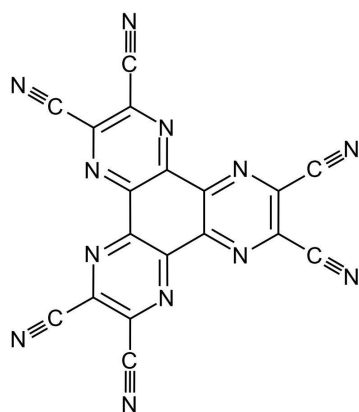
ここで、上記 R および R' は、それぞれ、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₆₀ アルキル、置換もしくは非置換のアリール、または置換もしくは非置換の 5 ~ 7 員ヘテロ環などであり得る。

【0187】

特に好ましいのは、式 17 の化合物を含む n 型電荷発生層である。

【0188】

【化20】



式17

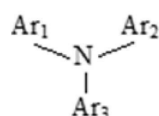
10

【0189】

p型電荷発生層は、上記n型電荷発生層の上に配置される。上記p型電荷発生層の材料として、アリールアミン系化合物が用いられ得る。上記アリールアミン系化合物の一実施形態は、下記化学式18の化合物を含む。

【0190】

【化21】



化学式18

20

【0191】

式中、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は、それぞれ独立して、水素または炭化水素基である。ここで、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 の少なくとも一つは、芳香族炭化水素置換基を含み得、かつ、それぞれの置換基は同一であってもよく、または、異なる置換基であってもよい。 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 が芳香族炭化水素ではないとき、それらは水素；直鎖、分岐鎖もしくは環式の脂肪族炭化水素；またはN、O、SまたはSeを含む複素環式基であり得る。

30

【0192】

本発明の他の態様において、有機発光ダイオード(100)は、n型CGL(185)と、p型CGL(135)と、n型CGLに直接接触した有機半導体層と、をさらに備えている。好ましい実施形態では、n型CGLは、第一ゼロ価金属を含むか、または第一ゼロ価金属からなる。

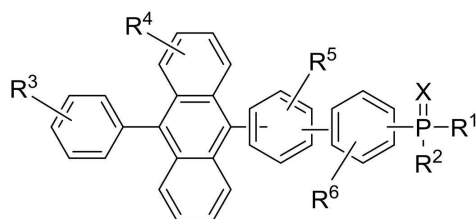
【0193】

本発明の目的は、上記先行する請求項の何れかに係る有機発光ダイオードを製造するための方法によって、さらに達成される。当該有機発光ダイオードを製造するための方法は、少なくとも一つのアルカリ有機複合体、および、請求項1で定義した少なくとも一つの式1の化合物を共積層する工程を含む。

40

【0194】

【化22】



式1

【0195】

この点において、「共積層」という用語は、特に、第一蒸着源由来のアルカリ有機複合

50

体と、第二蒸着源由来の化学式 1 の化合物とを積層することに関する。

【0196】

この点において、方法は、以下のステップを含むことが好ましい：

基板にアノード電極を積層する工程、

アノード電極に発光層を積層する工程、

上記発光層に上記有機半導体層を積層する工程、および、

上記有機半導体層に上記カソード電極を積層する工程。

【0197】

この点において、好ましくは、上記方法は、発光層に電子輸送層を積層するステップをさらに含み得る。この場合、発光層の代わりに、電子輸送層に有機半導体層を積層することは、明らかである。

10

【0198】

他の好ましい一実施例において、上記方法は、以下のステップを含むことが好ましい：

基板にカソード電極を積層する工程、

上記カソード電極に上記有機半導体層を積層する工程、

上記有機半導体層に発光層を積層する工程、および、

上記発光層に上記アノード電極を積層する工程。

【0199】

本発明に関して、積層する工程は、真空熱蒸着による積層または溶解処理による積層によって達成され得る。好ましくは、上記積層する工程は、スピンドコーティング、プリンティング、キャストリング、および／または、スロットダイコーティングから選択される。

20

【0200】

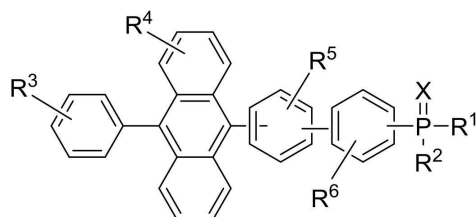
好ましくは、有機半導体層を積層する工程は、真空熱蒸着を含む。

【0201】

そして、式 1 の化合物によって、目的が達成される。

【0202】

【化 23】



式 1

30

【0203】

式中、

X は、O、S、または Se から選択され、

R¹ および R² は、それぞれ独立して、C₆ から C₁₈ のアリール基、および C₅ から C₁₈ のヘテロアリール基からなる群から選択され、ここで、R¹ および R² は、それぞれ独立して、置換されていないか、若しくは、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ から C₁₂ のアルコキシ基、好ましくは、C₁ から C₄ のアルキル基、または C₁ から C₄ のアルコキシ基の少なくとも一つで置換されていてもよく、

40

R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は、それぞれ独立して、H、C₁ から C₁₂ のアルキル基、または C₁ から C₁₂ のアルコキシ基、好ましくは、H、C₁ から C₄ のアルキル基、または C₁ から C₄ のアルコキシ基からなる群から選択される。

【0204】

有機半導体層中の式 1 の化合物に関して示した定義および説明は、本発明の化合物および本願発明全体に関しても同じである。

【0205】

本発明の化合物の合成を簡素化するために、R¹ および R² は同じものを選択すること

50

が好ましい。つまり、 R^1 および R^2 は、同じ基であることが好ましい。

【0206】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 C_6 から C_{18} のアリール基から選択され、好ましくは C_6 から C_{12} のアリール基から選択され、さらに好ましくはフェニル基であることが、さらに好ましい。基 R^1 および R^2 において、炭素原子の数を適切に選択することによって、本発明の化合物の化学特性および物理特性（溶解度等）を容易に調整することができる。

【0207】

さらに好ましくは、XとしてOが選択され得る。

【0208】

さらに好ましくは、ビフェニレン基は、メタ位において、隣接するリンを含む基、および／または、隣接するアントラセニレン基と結合している。

【0209】

本発明の実施例および従来技術である比較例を以下に示すことにより、驚くべきことに、発明者らは、ガラス転移温度および安定性の改善と同様に、効率を向上させ、動作電圧を改善することで、本発明の化合物が、上述した従来技術の問題点を解決することを見出した。

【0210】

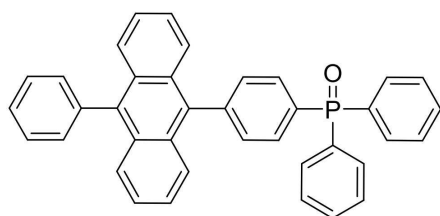
具体的には、従来技術と本発明の化合物とを比較することで、以下の所見が得られた。

【0211】

通常、従来技術のOLEDに使用される、ホスフィン化合物Aには、いくつかの欠点がある。

【0212】

【化24】



化合物A

【0213】

ガラス転移温度は、 112°C と低い。加えて、OLEDの動作電圧が高く、効率が低い。それにより、モバイルデバイスのバッテリー寿命が制限される（実施例を参照）。

【0214】

ガラス転移温度の上昇を試みた結果として、アントラセン基の10位に、より嵩高い置換基（例えば、化合物Bおよび化合物Cにおけるナフチル置換基）を有する化合物が得られる。

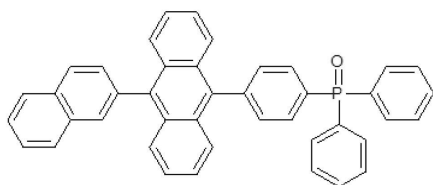
【0215】

10

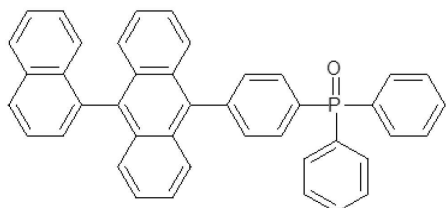
20

30

【化 2 5】



化合物 B



化合物 C

10

【0 2 1 6】

ガラス転移温度は、それぞれ 1 3 4 °C および 1 3 9 °C に上昇する。しかし、化合物 A を含むデバイスと比較して、動作電圧は改善されず、寿命は著しく短い（実施例を参照）。加えて、化合物 B の揮発性はかなり低いため、真空熱蒸着（VTE）を用いた OLED の製造には適さない。化合物を供給源から基板へ運ぶ方法として、蒸着して積層させる場合、揮発性が低いため、OLED の製造過程で、VTE 源中の化合物が一部分解され得る。

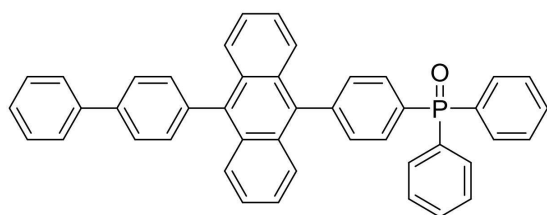
20

【0 2 1 7】

化合物 D において、アントラセン基の 1 0 位にビフェニル置換基を結合させることで、ガラス転移温度が上昇する。

【0 2 1 8】

【化 2 6】



化合物 D

30

【0 2 1 9】

ガラス転移温度は 1 3 0 °C と高いが、動作電圧は依然として高く、効率は低い（実施例を参照）。

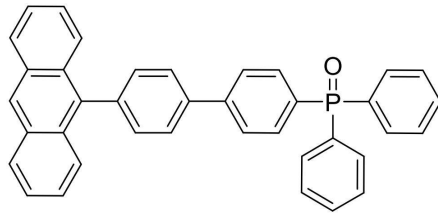
【0 2 2 0】

驚くべきことに、ビフェニレンリンカーが、隣接するリンを含む基、および／または、隣接するアントラセニレン基に結合することで、動作電圧および効率が著しく改善する一方、ガラス転移温度は高いままであることを見出した。製造に適した範囲内の揮発性を確保するために、アントラセニレン基の 1 0 位にフェニル置換基を必要とすることを見出した。より大きな置換基では、かなり低い揮発性となり、アントラセニレン基の 1 0 位に水素原子が結合すると、非常に低いガラス転移温度となる。例えば、化合物 G の T g は 1 0 9 °C である。

40

【0 2 2 1】

【化 27】



化合物G

【0222】

ビフェニレン基が、メタ位において、隣接するリンを含む基、および／または、隣接するアントラセニレン基と結合している場合、性能において、特に有益な効果が観察される。

10

【0223】

異なるアルカリ有機複合体の範囲で、デバイスの性能において、有益な効果が観察される。特に、上記アルカリ有機複合体として、 LiQ および $Li-1$ が好ましい（表1を参照）。

【0224】

〔発光ダイオード（OLED）〕

本発明の他の態様によると、基板と、アノード電極と、正孔注入層と、正孔輸送層と、任意の電子遮断層と、発光層と、任意の正孔遮断層と、任意の電子輸送層と、本発明の有機半導体層と、任意の電子注入層と、カソード電極層と、を含み、上記各層はこの順番で配置される、有機発光ダイオード（OLED）が提供される。

20

【0225】

本発明の他の態様によると、基板と、アノード電極と、第一正孔注入層と、第一正孔輸送層と、任意の第一電子遮断層と、第一発光層と、任意の第一正孔遮断層と、任意の第一電子輸送層と、任意の本発明の有機半導体層と、 n 型電荷発生層と、 p 型電荷発生層と、第二正孔輸送層と、任意の第二電子遮断層と、第二発光層と、任意の第二正孔遮断層と、任意の第二電子輸送層と、有機半導体層と、任意の電子注入層と、カソード電極層と、を含み、上記各層はこの順番で配置される、有機発光ダイオード（OLED）が提供される。

【0226】

本発明のOLEDの様々な実施形態によると、上記OLEDは電子輸送層を含んでいなくてもよい。

30

【0227】

本発明のOLEDの様々な実施形態によると、上記OLEDは電子遮断層を含んでいなくてもよい。

【0228】

本発明のOLEDの様々な実施形態によると、上記OLEDは正孔遮断層を含んでいなくてもよい。

【0229】

本発明のOLEDの様々な実施形態によると、上記OLEDは電荷発生層を含んでいなくてもよい。

40

【0230】

本発明のOLEDの様々な実施形態によると、上記OLEDは第二発光層を含んでいなくてもよい。

【0231】

〔製造方法〕

本発明の様々な実施形態によると、上記方法は、基板の上に、アノード電極、正孔注入層、正孔輸送層、任意の電子遮断層、発光層、任意の正孔遮断層、任意の電子輸送層、有機半導体層、任意の電子注入層、およびカソード電極層を形成する工程をさらに含んでいてもよい。上記各層はこの順番で配置され、あるいは上記各層はカソード電極層を先頭に

50

逆の順番で積層されてもよい。より好ましくは、有機半導体層を、上記カソード電極層を積層する前に積層する。

【0232】

特に低い動作電圧および／または高い外部量子効率EQEは、上記有機半導体層が上記第一カソード電極層の前に積層されるとき、達成され得る。

【0233】

本発明の様々な実施形態によると、上記方法は、基板の上に、アノード電極、第一正孔注入層、第一正孔輸送層、任意の第一電子遮断層、第一発光層、任意の第一正孔遮断層、任意の第一電子輸送層、任意の本発明の有機半導体層、n型電荷発生層、p型電荷発生層、第二正孔輸送層、任意の第二電子遮断層、第二発光層、任意の第二正孔遮断層、任意の第二電子輸送層、有機半導体層、任意の電子注入層、およびカソード電極層を形成する工程をさらに含んでいてもよい。上記各層はこの順番で配置され、あるいは上記各層はカソード電極層を先頭に逆の順番で積層されてもよい。より好ましくは、上記有機半導体層を、上記カソード電極層を積層する前に積層する。

10

【0234】

しかしながら、一態様によると、上記各層は、上記カソード電極を先頭に逆の順番で積層され、上記各層は上記カソード電極と上記アノード電極との間に挟まれる。

【0235】

例えば、上記第一カソード電極層を先頭に、任意の電子注入層、有機半導体層、任意の電子輸送層、任意の正孔遮断層、発光層、任意の電子遮断層、正孔輸送層、正孔注入層、アノード電極の順番である。

20

【0236】

アノード電極および／またはカソード電極は、基板上に積層され得る。好ましくは、上記アノードが基板上に積層される。

【0237】

本発明の他の態様によると、有機発光ダイオード(OLED)の製造方法が提供され、上記方法は、少なくとも一つの蒸着源、好ましくは二つの蒸着源、より好ましくは少なくとも三つの蒸着源、および／または、真空熱蒸着(VTE)による積層、および／または、溶解処理による積層であって、上記処理は、好ましくはスピンコーティング、プリンティング、キャストリング、および／または、スロットダイコーティングから選択される積層を用いる。

30

【0238】

〔電子デバイス〕

他の態様は、少なくとも一つの有機発光ダイオード(OLED)を備える電子デバイスに関する。有機発光ダイオード(OLED)を備えるデバイスは、例えば、ディスプレイまたは照明パネルである。

【0239】

本発明のさらなる態様および／または利点は、その一部は以下の説明で述べられ、また一部は以下の説明から自明であり、あるいは本発明を実施することにより分かるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0240】

以下の例示的实施形態の記載および添付の図面により、本発明の上述の態様および／または他の態様、並びに本発明の利点が明白となり、また容易に理解されるであろう。

【図1】本発明の例示的实施形態に係る、有機発光ダイオード(OLED)の概略の断面図である。

【図2】本発明の他の例示的实施形態に係る、OLEDの概略の断面図である。

【図3】本発明の他の例示的实施形態に係る、OLEDの概略の断面図である。

50

【図４】本発明の例示的实施形態に係る、電荷発生層を含むタンデムOLEDの概略の断面図である。

【０２４１】

〔発明を実施するための形態〕

これから、本発明の例示的实施形態（その実施例は、添付の図面に図示）について詳細に言及する。同図面中、類似した参照番号は類似した要素を表している。本発明の諸態様を説明するために、図を参照しながら、以下に例示的实施形態を記載する。

【０２４２】

ここで、「第一の要素は第二の要素の『上に』形成または積層されている」と表現されている場合、第一の要素が第二の要素の上に直接積層されていてもよいし、その間に一つ以上の他の要素が積層されていてもよい。「第一の要素は第二の要素の『上に直接』形成または積層されている」と表現されている場合、その間に他の要素が積層されていることはない。

10

【０２４３】

図１は、本発明の例示的实施形態に係る、有機発光ダイオード（OLED）１００の概略の断面図である。OLED１００は、基板１１０、アノード電極１２０、正孔注入層（HIL）１３０、正孔輸送層（HTL）１４０、発光層（EML）１５０を含む。有機半導体層１７０は、発光層（EML）１５０上に積層される。有機半導体層１７０は、アルカリ有機複合体および式１の化合物を含んでいるか、またはアルカリ有機複合体および化学式１の化合物からなり、EML１５０上に直接形成される。カソード電極層１９０は、有機半導体層１７０上に直接積層される。

20

【０２４４】

図２は、本発明の他の例示的实施形態に係る、OLED１００の概略の断面図である。図２のOLED１００が電子輸送層１６０を含む点で、図２は図１と異なる。

【０２４５】

図２を参照すると、OLED１００は、基板１１０、アノード電極１２０、正孔注入層（HIL）１３０、正孔輸送層（HTL）１４０、発光層（EML）１５０を含む。電子輸送層（ETL）１６０は、発光層（EML）１５０上に積層される。有機半導体層１７０は、電子輸送層（ETL）１６０上に積層される。有機半導体層１７０は、アルカリ有機複合体および式１の化合物を含んでいるか、またはアルカリ有機複合体および式１の化合物からなり、ETL１６０上に直接形成される。カソード電極層１９０は、有機半導体層１７０上に直接積層される。

30

【０２４６】

図３は、本発明の他の例示的实施形態に係る、OLED１００の概略の断面図である。図３のOLED１００が電子遮断層（EBL）１４５、並びに第一カソード層１９１および第二カソード層１９２を含んでいるカソード電極１９０を含む点で、図３は図２と異なる。

【０２４７】

図３を参照すると、OLED１００は、基板１１０、アノード電極１２０、正孔注入層（HIL）１３０、正孔輸送層（HTL）１４０、電子遮断層（EBL）１４５、および発光層（EML）１５０を含む。電子輸送層（ETL）１６０は、発光層（EML）１５０上に積層される。有機半導体層１７０は、電子輸送層（ETL）１６０上に積層される。有機半導体層１７０は、アルカリ有機複合体および式１の化合物を含んでいるか、またはアルカリ有機複合体および式１の化合物からなり、ETL１６０上に直接形成される。カソード電極層１９０は、第一カソード層１９１および第二カソード層１９２を含む。第一カソード層１９１は、実質的に金属の層であり、有機半導体層１７０上に直接積層される。第二カソード層１９２は、第一カソード層１９１上に直接積層される。

40

【０２４８】

図４は、本発明の他の例示的实施形態に係るタンデム型OLED１００の概略の断面図である。図４のOLED１００がさらに電荷発生層および第二発光層を含む点で、図４は

50

図 2 と異なる。

【0249】

図 4 を参照すると、OLED100 は、基板 110、アノード電極 120、第一正孔注入層 (HIL) 130、第一正孔輸送層 (HTL) 140、第一電子遮断層 (EBL) 145、第一発光層 (EML) 150、第一正孔遮断層 (HBL) 155、第一電子輸送層 (ETL) 160、n 型電荷発生層 (n 型 CGL) 185、p 型電荷発生層 (p 型 CGL) 135、第二正孔輸送層 (HTL) 141、第二電子遮断層 (EBL) 146、第二発光層 (EML) 151、第二正孔遮断層 (EBL) 156、第二電子輸送層 (ETL) 161、有機半導体層 170、第一カソード電極層 191、および第二カソード電極層 192 を含む。有機半導体層 170 は、アルカリ有機複合体および式 1 の化合物を含んでいるか、またはアルカリ有機複合体および式 1 の化合物からなり、第二電子輸送層 161 上に直接積層される。また、第一カソード電極層 191 は、有機半導体層 170 上に直接積層される。第二カソード電極層 192 は、第一カソード電極層 191 上に直接積層される。

10

【0250】

上記説明において、本発明の OLED100 の製造方法は、基板 110 上へのアノード電極 120 の形成で始まり、当該アノード電極 120 上に、第一正孔注入層 130、第一正孔輸送層 140、任意の第一電子遮断層 145、第一発光層 150、任意の第一正孔遮断層 155、任意の ETL 160、n 型 CGL 185、p 型 CGL 135、第二正孔輸送層 141、任意の第二電子遮断層 146、第二発光層 151、任意の第二正孔遮断層 156、任意の少なくとも一つの第二電子輸送層 161、有機半導体層 170、第一カソード電極層 191、および任意の第二カソード電極層 192 が、この順番で、または逆の順番で形成される。

20

【0251】

図 1、図 2、図 3、および図 4 に図示されていないが、OLED100 を封止するために、カソード電極 190 の上に封止層をさらに形成してもよい。さらに、種々の他の変更を適用してもよい。

【実施例】

【0252】

〔一般的手順〕

〔式 1 の化合物の合成〕

式 1 の化合物は、二つの異なる経路によって合成することができる (反応式 1 を参照)

30

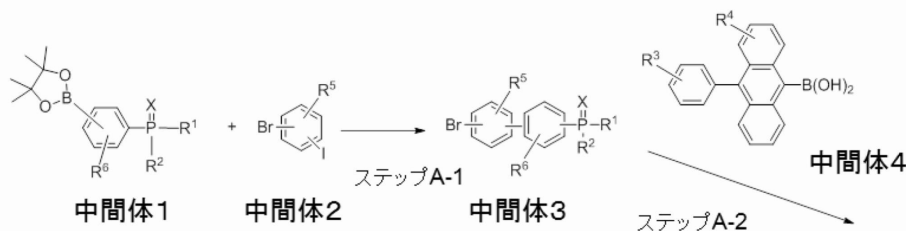
。

【0253】

【化 28】

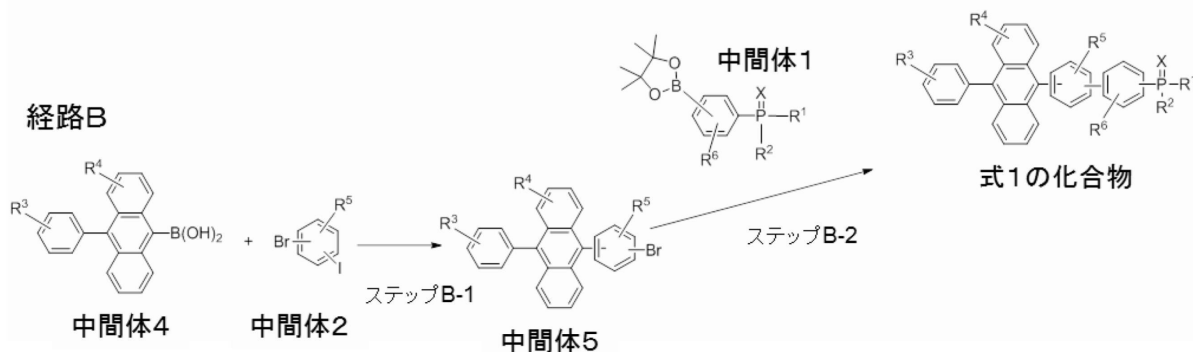
[反応式 1]

経路A



10

経路B



20

【0254】

経路Aにおいて、中間体1を、スズキ条件下で中間体2と反応させ、中間体3を生成する。中間体3を、スズキ条件下で中間体4と反応させ、式1の化合物を生成する。

【0255】

経路Bにおいて、中間体4を、スズキ条件下で中間体2と反応させ、中間体5を生成する。中間体5を、中間体1と反応させ、式1の化合物を生成する。

【0256】

< (3'-ブromo-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ジフェニルホスフィン酸化物>

30

1 Lシュレンクフラスコに窒素を流し、ジフェニル(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ホスフィン酸化物(50.8 g、126 mmol)、1-ブromo-3-ヨードベンゼン(71.1 g、252 mmol)、およびPd(PPh₃)₄(4.4 g、3.78 mmol)を入れた。脱気グライム(500 mL)および2 M K₂CO₃水溶液(水190 mL中に52 g、378 mmol K₂CO₃)を加え、得られた混合物を、窒素雰囲気下、95℃で攪拌した。18時間後、反応混合物を室温に冷却し、グライムを減圧下で蒸発させた。ジクロロメタンを加え、混合物を水で洗浄した。有機相をMgSO₄で乾燥させた後、濾過して濃縮した。得られた油脂をシリカゲルパッド上に注ぎ、ジクロロメタンで濯いだ。不純物を溶出した後、エチルアセテートで生成物を溶出した。エチルアセテート分画(fraction)を最少量まで濃縮した後、MTBEを加えることで、沈殿を誘発した。生じた沈殿を吸引濾過によって集め、さらにMTBEを加えて洗浄した。乾燥後、45.6 g(84%)のベージュ色の固体を得た。HPLC: 99.34%、GC/MS 98.8%、m/z = 433 ([M]⁺)。

40

【0257】

< (3'-ブromo-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)ジフェニルホスフィン酸化物>

上述した(3'-ブromo-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ジフェニルホスフィン酸化物の製造方法に従って、ジフェニル(3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ホスフィン酸化物(25.0 g、62

50

mmol)、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン(26.2g、93mmol)、Pd(PPh₃)₄(2.2g、1.9mmol)、グライム(250mL)および2M K₂CO₃水溶液(水95mL中に26g、186mmol K₂CO₃)を用いて、24.4g(90%)の黄がかった固体を得た。HPLC/ESI-MS: 98.20%、m/z = 434 ([M+H]⁺)。

【0258】

<MX3>

1Lシュレンクフラスコに窒素を流し、(3'-ブロモ-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ジフェニルホスフィン酸化物(45.4g、105mmol)、(10-フェニルアントラセン-9-イル)ボロン酸(34.4g、116mmol)、およびPd(PPh₃)₄(2.4g、2.1mmol)を入れた。脱気グライム(350mL)および2M K₂CO₃水溶液(水105mL中に29g、210mmol K₂CO₃)を加え、得られた混合物を、窒素雰囲気下、95℃で攪拌した。18時間後、反応混合物を室温に冷却した。沈殿を吸引濾過によって集め、n-ヘキサンで洗浄した。得られた固体を、ジクロロメタン中に溶解し、フロリシル(登録商標)パッドを介して濾過した。濾液を減圧下で最少量まで濃縮した後、n-ヘキサンを加えた。得られた固体を吸引濾過によって集め、n-ヘキサンで洗浄した。乾燥後、50.0g(82.4mmol、78%)の明るい黄色の固体を得た。HPLC/ESI-MS: 99.93%、m/z = 607 ([M+H]⁺)。さらに、昇華を行うことによって精製した(HPLC: 100%)。

【0259】

<MX2>

上述したMX3の製造方法に従って、9-(4-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセン(5.7g、13.8mmol)、ジフェニル(3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ホスフィン酸化物(6.2g、15.2mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.32g、0.28mmol)、グライム(50mL)、および2M K₂CO₃水溶液(水21mL中に5.7g、41.3mmol K₂CO₃)を用いて、4.83g(8.0mmol、58%)のオフホワイト色の固体を得た。HPLC/ESI-MS: 100.00%、m/z = 629 ([M+Na]⁺)。

【0260】

<MX4>

上述したMX3の製造方法に従って、(3'-ブロモ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)ジフェニルホスフィン酸化物(24.0g、55.4mmol)、(10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル)ボロン酸(18.2g、61.0mmol)、Pd(PPh₃)₄(1.28g、1.11mmol)、グライム(200mL)、および2M K₂CO₃水溶液(水56mL中に15.3g、111mmol K₂CO₃)を用いて、26.8g(44.2mmol、80%)の明るい黄色の固体を得た。HPLC/ESI-MS: 98.82%、m/z = 629 ([M+Na]⁺)。さらに、昇華を行うことによって精製した(HPLC: 99.94%)。

【0261】

<MX1>

上述したMX3の製造方法に従って、9-(4-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセン(8.0g、19.5mmol)、ジフェニル(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ホスフィン酸化物(8.3g、20.5mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.45g、0.39mmol)、グライム(70mL)、および2M K₂CO₃水溶液(水30mL中に8.1g、58.6mmol K₂CO₃)を用いて、7.23g(14.0mmol、61%)の黄がかった固体を得た。HPLC/ESI-MS: 99.60%、m/z = 607 ([M+H]⁺)。さらに、昇華を行うことによって精製した(HPLC: 99.84%)。

【0262】

〔ガラス転移温度〕

ガラス転移温度は、DIN EN ISO 11357（2010年3月公開）に記載されているように、示差走査熱量測定装置「DSC 822e」（メトラートレド製）を用いて、窒素雰囲気下で、毎分10Kの割合で加熱して測定した。

【0263】

〔レート開始（rate onset）温度〕

レート開始温度は、100mgの化合物をVTE源へ入れることで測定した。VTE源を、 10^{-5} mbar未満の圧力下、15K／分の一定の割合で加熱し、サーモカップルを用いてVTE源の内部温度を測定した。化合物の蒸着を、QCM検出器を用いて検出した。上記検出器は、検出器の石英結晶上に積層された化合物を検出する。石英結晶上への積層速度は、1秒当たりのオングストロームで測定される。レート開始温度を測定するために、VTE源の温度に対する積層速度をプロットした。レート開始温度は、QCM検出器が検出できる積層が開始したときの温度である。正確な結果を得るために、VTE源を3回加熱冷却し、2回目および3回目のみの実施から得られた結果で、レート開始温度を測定した。

10

【0264】

有機化合物の蒸着割合をうまく制御するには、レート開始温度は200℃～255℃の範囲がよい。レート開始温度が200℃以下の場合、蒸着が速過ぎるために、制御することが困難となり得る。レート開始温度が255℃以上の場合、蒸着割合があまりにも遅くなり、その結果、低いタクトタイムとなり、高温に露出する時間が長くなるために、VTE源中の有機化合物の分解が起こり得る。

20

【0265】

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

【0266】

〔蒸着した発光層を有するボトムエミッション型デバイス〕

実施例1～4および比較例1～6のボトムエミッション型デバイスのために、100nmのITOを有する $15\Omega/\text{cm}^2$ のガラス基板（コーニング社より入手可能）を50mm×50mm×0.7mmの大きさに切断し、イソプロピルアルコールを用いて5分間、さらに純水を用いて5分間、超音波洗浄した。その後、UVオゾンを用いて30分間、再度洗浄し、第一電極を作製した。

30

【0267】

それから、92重量%のN4，N4''-ジ（ナフタレン-1-イル）-N4，N4''-ジフェニル-[1，1'：4'，1''-テルフェニル]-4，4''-ジアミン、および8重量%の2，2'，2''-（シクロプロパン-1，2，3-トリイリデン）トリス（2-（p-シアノテトラフルオロフェニル）アセトニトリル）を、上記ITO電極上に真空蒸着して、厚さ10nmのHILを形成した。それから、N4，N4''-ジ（ナフタレン-1-イル）-N4，N4''-ジフェニル-[1，1'：4'，1''-テルフェニル]-4，4''-ジアミンを、HIL上に真空蒸着して、厚さ130nmのHTLを形成した。ホストとして97重量%のABH113（Sun Fine Chemicals）、およびドーパントとして3重量%のNUBD370（Sun Fine Chemicals）を、HTL上に積層して、厚さ20nmの青色発光EMLを形成した。

40

【0268】

それから、実施例1～4および比較例1～7に係るマトリクス化合物およびLiQを積層することによって有機半導体層を形成した。当該マトリクス化合物を第一蒸着源から、および当該LiQを第二蒸着源から、EML上に直接積層することによって有機半導体層を形成した。上記有機半導体層は、50重量%のマトリクス化合物および50重量%のLiQを含む。実施例1～4において、マトリクス化合物は、化学式1の化合物である。有機半導体層の厚さは、36nmであった。

【0269】

50

それから、 10^{-7} mbar の超高真空中でアルミニウムを蒸着し、有機半導体層上に直接アルミニウム層を積層することによって、カソード電極層を形成した。一つ以上の金属を、 $0.1 \sim 10$ nm/s ($0.01 \sim 1$ Å/s) の速度で熱単一共蒸着 (thermal single CO-evaporation) させ、 $5 \sim 1000$ nm の厚さの均質なカソード電極を生成した。カソード電極層の厚さは、 100 nm であった。

【0270】

OLED 積層体は、デバイスをガラススライドで密閉することによって環境条件から保護される。これにより、さらに保護するためのゲッター材料を含む空洞が形成される。

【0271】

〔溶解処理した発光層を有するボトムエミッション型デバイス〕

ボトムエミッション型デバイスのために、 100 nm の ITO を有する $15 \Omega/\text{cm}^2$ のガラス基板 (コーニング社より入手可能) を $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$ の大きさに切断し、イソプロピルアルコールを用いて 5 分間、さらに純水を用いて 5 分間、超音波洗浄した。その後、UV オゾンを用いて 30 分間、再度洗浄し、第一電極を作製した。

【0272】

それから、PEDOT:PSS (Clevious PVP AI 4083) を、上記第一電極の表面に直接スピンコートして、厚さ 55 nm の HIL を形成した。上記 HIL を、ホットプレート上で、 150°C で 5 分間、焼いた。それから、発光ポリマー、例えば MEH-PPV を、上記 HIL の表面に直接スピンコートして、厚さ 40 nm の EML を形成した。上記 EML を、ホットプレート上で、 80°C で 10 分間、焼いた。デバイスを蒸着チャンバーに運び、以下に示す層を高真空中で積層した。

【0273】

式 1 の化合物およびアルカリ有機複合体を、EML の表面に直接積層し (deposited)、厚さ 4 nm の有機半導体層を形成した。上記有機半導体層の表面に、厚さ 100 nm のアルミニウム層を直接積層する (depositing) ことで、カソード電極層を形成した。

【0274】

〔トップエミッション型デバイス〕

実施例 5～8 のトップエミッション型デバイスのために、ガラス上に、 100 nm の銀からアノード電極を形成した。上記ガラスは、ボトムエミッション型デバイスのために上述したのと同じ方法によって作製した。

【0275】

それから、92 重量% のビフェニル-4-イル (9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イル) - [4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル] - アミン (CAS 1242056-42-3)、および 8 重量% の 2,2',2''-(シクロプロパン-1,2,3-トリイリデン) トリス (2-(p-シアノテトラフルオロフェニル) アセトニトリル) を、上記 ITO 電極上に真空蒸着して、厚さ 10 nm の HIL を形成した。それから、ビフェニル-4-イル (9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イル) - [4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル] - アミン (CAS 1242056-42-3) を、上記 HIL 上に真空蒸着して、厚さ 117 nm の HTL を形成する。それから、N,N-ビス (4-(ジベンゾ [b,d] フラン-4-イル) フェニル) - [1,1':4',1''-テルフェニル] - 4-アミンを、上記 HTL の表面に直接積層して、厚さ 5 nm の EBL を形成した。

【0276】

ホストとして 97 重量% の 2-(10-フェニル-9-アントラセニル)-ベンゾ [b] ナフト [2,3-d] フラン、および WO 2015/174682 に記載される 3 重量% の青色発光ドーパントを、EBL 上に積層し、厚さ 20 nm の青色発光 EML を形成した。

【0277】

そして、第一蒸着源由来の、実施例 5 および 6 に係る式 1 の化合物、および第二蒸着源由来の Li-1 を、EML 上に直接積層することにより、有機半導体層を形成した。有機半導体層は、70 重量% の式 1 の化合物と、30 重量% の Li-1 とを含む。さらに、有

機半導体層の厚さ d (nm) を、表 5 に示す。

【0278】

実施例 7 および 8 では、5 nm の第一マトリクス化合物 E T M - 39 を、E M L 上に直接積層することで、電子輸送層 (E T L) を形成した。E T M - 39 は、2, 4 - ジフェニル - 6 - (4', 5', 6' - トリフェニル - [1, 1' : 2', 1'' : 3'', 1''' : 3''', 1'''' - キンクフェニル] - 3'''' - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンである。そして、第一蒸着源由来の、実施例 5 および 6 に係る 70 重量% の式 1 の化合物、および第二蒸着源由来の 30 重量% の L i - 1 を、E T L 上に直接積層することにより、有機半導体層を形成した。さらに、有機半導体層の厚さ d (nm) を、表 5 に示す。

【0279】

第一カソード電極層を、 10^{-7} m b a r の超高真空において蒸着した。すると、一種以上の金属の熱単一共蒸着が $0.1 \sim 10$ nm / s ($0.01 \sim 1$ Å / s) の速度で起こり、厚さ $5 \sim 1000$ nm の均質なカソード電極を形成した。そして、同じ条件下で、第二カソード電極層を、第一カソード電極層の表面に直接積層した。2 nm の Y b を有機半導体層上に直接積層することによって、第一カソード層を形成した。その後、11 nm の A g を第一カソード層上に直接積層することによって、第二カソード層を形成した。

【0280】

60 nm のビフェニル - 4 - イル (9, 9 - ジフェニル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - [4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] - アミン (CAS 1242056-42-3) を、第二カソード電極層の表面に直接積層した。

【0281】

O L E D 積層体は、デバイスをガラススライドで密閉することによって環境条件から保護される。これにより、さらに保護するためのゲッター材料を含む空洞が形成される。

【0282】

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、環境条件下 (20°C) にて電流効率を測定した。電流電圧の測定には K e i t h l e y 2400 ソースメータを用い、単位 V で記録した。ボトムエミッション型デバイスでは $10\text{ mA} / \text{cm}^2$ 、トップエミッション型デバイスでは $10\text{ mA} / \text{cm}^2$ で、校正済の分光計 C A S 140 (Instrument Systems 製) を用いて、C I E 座標および光度 (単位カンデラ) を測定した。ボトムエミッション型デバイスの寿命 L T は、環境条件 (20°C)、 $10\text{ mA} / \text{cm}^2$ にて、K e i t h l e y 2400 ソースメータを用いて測定し、単位：時間で記録した。トップエミッション型デバイスの寿命 L T は、環境条件 (20°C)、 $8\text{ mA} / \text{cm}^2$ にて測定した。デバイスの光度は、校正済のフォトダイオードを用いて測定した。寿命 L T は、「デバイスの光度が初期値の 97% に減少するまでの時間」と定義する。

【0283】

ボトムエミッション型デバイスにおいて、発光は優位にランバーシアンであり、外部量子効率 (E Q E) の百分率で定量する。上記効率 E Q E を % で決定するために、 $10\text{ mA} / \text{cm}^2$ で校正されたフォトダイオードを用いて、上記デバイスの光出力を測定した。

【0284】

トップエミッション型デバイスにおいて、発光は前方を向き、ランバーシアンでなく、また微小空洞に大きく依存する。それゆえ、上記効率 E Q E は、ボトムエミッション型デバイスと比較してより高くなる。上記効率 E Q E を % で決定するために、 $10\text{ mA} / \text{cm}^2$ で校正されたフォトダイオードを用いて、上記デバイスの光出力を測定した。

【0285】

[発明の技術効果]

表 4 に、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 7 のボトムエミッション型デバイスにおけるガラス転移温度、レート開始温度およびデバイス性能を示す。有機半導体層は、50 重量% のマトリクス化合物および 50 重量% のアルカリ有機複合体 L i Q を含む。有機半導体層は、発光層およびカソード電極層に接触して挟まれている。実施例 1 ~ 4 において、マトリクス化合物は、式 1 の化合物から選択される。

【0286】

比較例1では、化合物Aをマトリクス化合物として用いた。化合物Aは、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているフェニレン基を含む。動作電圧は4.9Vであり、外部量子効率 η_{EQE} は4.9%である。

【0287】

比較例2では、化合物Bをマトリクス化合物として用いた。化合物Bは、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているフェニレン基を含み、さらにアントラセニレン基の10位に2-ナフチル置換基を含む。T_gは134℃であるが、レート開始温度はOLEDを製造するには高すぎる。動作電圧は比較例1と類似しているが、効率は5.4% η_{EQE} と、わずかに改善されている。

10

【0288】

比較例3では、化合物Cをマトリクス化合物として用いた。化合物Cは、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているフェニレン基を含み、さらにアントラセニレン基の10位に1-ナフチル置換基を含む。T_gは139℃とかなり高く、レート開始温度はOLEDを製造することに適した範囲である。動作電圧および外部量子効率は、比較例2と類似した範囲である。

【0289】

比較例4では、化合物Dをマトリクス化合物として用いた。化合物Dは、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているフェニレン基を含み、さらにアントラセニレン基の10位にビフェニル置換基を含む。T_gは比較例2および3よりもわずかに低いが、レート開始温度も低下している。動作電圧および外部量子効率は、比較例2および3と類似した範囲である。

20

【0290】

実施例1～4では、マトリクス化合物は式1の化合物である。マトリクス化合物は、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているビフェニレン基を含み、さらにアントラセニレン基の10位にフェニル置換基を含む。T_gおよびレート開始温度は、OLEDを製造することに適した範囲である。動作電圧は、比較例1～4と比較すると、4.2～4.4Vと著しく低い。外部量子効率は、6.7～7.4% η_{EQE} と著しく高い。メタ位において隣接するリンを含む基、および／または、隣接するアントラセニレン基と結合しているビフェニレン基を有する式1の化合物において、特に高い外部量子効率が観察される。マトリクス化合物MX2において、最も高い効率が得られる。

30

【0291】

比較例5では、化合物Eをマトリクス化合物として用いた。化合物Eは、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているビフェニレン基を含み、さらにアントラセニレン基の10位に2-ナフチル置換基を含む。レート開始温度は、293℃と非常に高い。それゆえ、製造過程においてVTE源中で熱劣化が起るため、この化合物Eは、OLEDの製造には適していない。加えて、外部量子効率は、実施例1～4と比較して、著しく低い。

【0292】

比較例6では、化合物Fをマトリクス化合物として用いた。化合物Fは、隣接するリンを含む基および隣接するアントラセニレン基と結合しているビフェニレン基を含み、さらにアントラセニレン基の10位にビフェニル置換基を含む。レート開始温度は310℃とかなり高い。化合物の揮発性が著しく低いため、デバイスを作製することができない。

40

【0293】

結論として、式1の化合物は、T_g、レート開始温度およびOLEDの性能の点において、独自の効果を奏する。アルカリ有機複合体および式1の化合物を含む半導体層を備える有機発光デバイスの動作電圧はより低く、効率はより高くなり、そのため、消費電力はより低くなり得る。

【0294】

表5に、70重量%の式1の化合物および30重量%のLi-1を含む有機半導体層を

50

備えるトップエミッション型デバイスの性能を示す。Li - 1 は、アルカリ有機複合体である（表 1 を参照）。

【0295】

実施例 5 および 6 では、有機半導体層は、発光層およびカソード電極に接触して挟まれている。非常に低い動作電圧および外部量子効率が得られた。

【0296】

実施例 7 および 8 では、有機半導体層は、電子輸送層およびカソード電極に接触して挟まれている。ETM - 39 は、双極子モーメントが ≥ 0 デバイ $\sim \leq 2.5$ デバイの化合物である。実施例 5 および 6 と比較すると、動作電圧は類似しているが、外部量子効率は、14% $\sim$ 17% EQE と著しく改善されている。

10

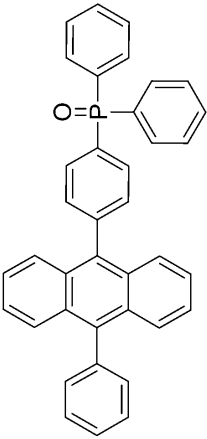
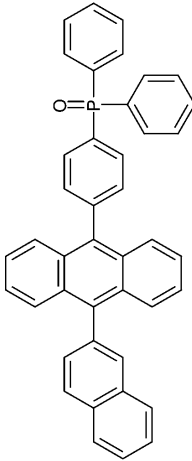
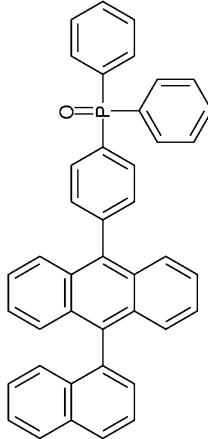
【0297】

つまり、式 1 の化合物およびアルカリ有機複合体を含む有機半導体層を使用する場合に、性能が驚くほど改善されている。電子輸送層が、発光層および有機半導体層の間に配置されるとき、外部量子効率が大幅に上昇している。

【0298】

【表 4】

表 4 : 化合物、並びに50重量%のマトリクス化合物および50重量%のLiQを含む有機半導体層を有するボトムエミッション型デバイスのパフォーマンスデータ

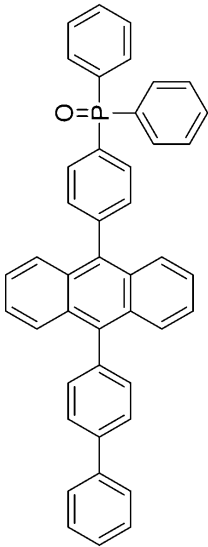
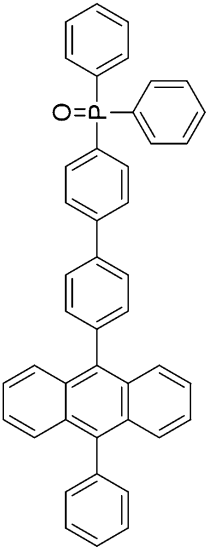
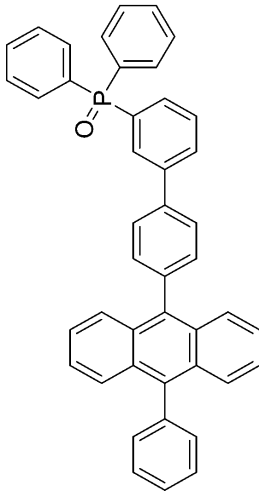
	マトリクス化合物	マトリクス化合物の構造	T _g [°C]	評価開始温度 [°C]	10mA/cm ² における 動作電圧(U)[V]	10mA/cm ² における 外部量子効率 (EQE) [%]
比較例 1	化合物 A		112	227	4.92	4.9
比較例 2	化合物 B		134	270	4.91	5.4
比較例 3	化合物 C		139	247	4.81	5.6

10

20

30

40

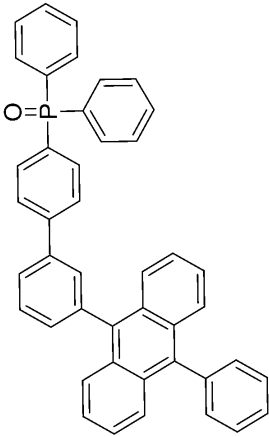
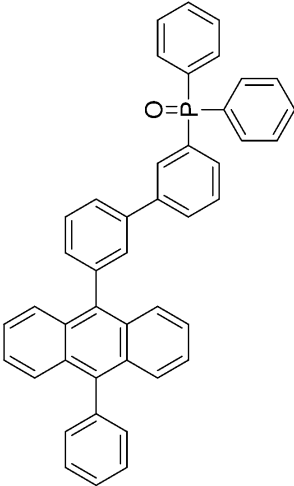
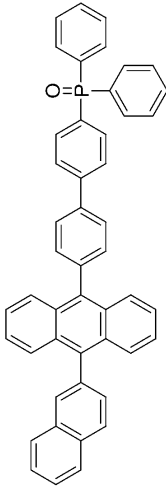
	マトリクス化合物	マトリクス化合物の構造	T _g [°C]	評価開始温度 [°C]	10mA/cm ² における 動作電圧(U)[V]	10mA/cm ² における 外部量子効率 (EQE) [%]
比較例 4	化合物 D		130	231	4.71	5.5
実施例 1	MX 1		134	252	4.26	6.7
実施例 2	MX 2		121	236	4.20	7.4

10

20

30

40

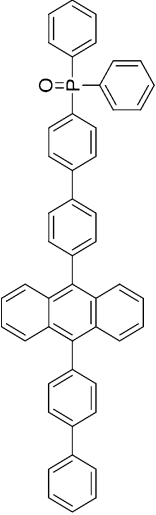
	マトリクス化合物	マトリクス化合物の構造	T _g [°C]	評価開始温度 [°C]	10mA/cm ² における 動作電圧(U) [V]	10mA/cm ² における 外部量子効率 (EQE) [%]
実施例 3	MX 3		121	232	4.38	6.9
実施例 4	MX 4		113	224	4.43	6.8
比較例 5	化合物 E		152	293	4.45	5.8

10

20

30

40

	マトリクス化合物	マトリクス化合物の構造	T _g [°C]	評価開始温度 [°C]	10mA/cm ² における 動作電圧(U)[V]	10mA/cm ² における 外部量子効率 (EQE) [%]
比較例 6	化合物 F		145	310	—	—

【表 5】

表 5：70重量%の式1の化合物および30重量%のLi-1を含む有機半導体層と、電子輸送層（ETL）と、第一カソード層および第二カソード層を有するカソード電極層とを有するトップエミッション型デバイスの実施例の性能値。ETLは、第一マトリクス化合物を含む。

	第一マトリクス 化合物	ETLの厚さ [nm]	式1の化合物	有機半導体層の厚さ [nm]	10mA/cm ² における 動作電圧（U） [V]	10mA/cm ² における 外部量子効率 （EQE） [%]
実施例 5	—	0	MX3	37	3.6	14
実施例 6	—	0	MX2	36	3.5	14
実施例 7	ETM-39	5	MX3	30	3.6	17
実施例 8	ETM-39	5	MX2	30	3.5	17

【0300】

上述の詳細な説明、クレームおよび実施例から、本発明の精神および範囲から逸脱する

10

20

30

40

50

ことなしに、本発明の組成および方法に対して変更および変形を加えることができることは明らかである。従って、本発明の精神および範囲を逸脱することなしに本発明に対して加えられる全ての変更は、添付の請求の範囲に含まれることを意図している。

【図 1】

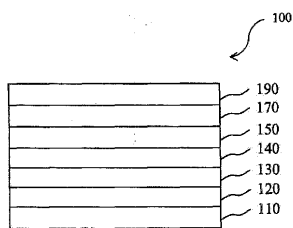


Fig.1

【図 2】

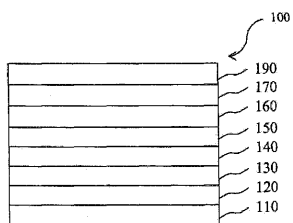


Fig.2

【図 3】

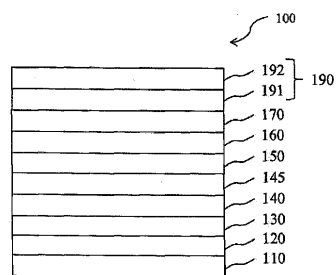


Fig.3

【図 4】

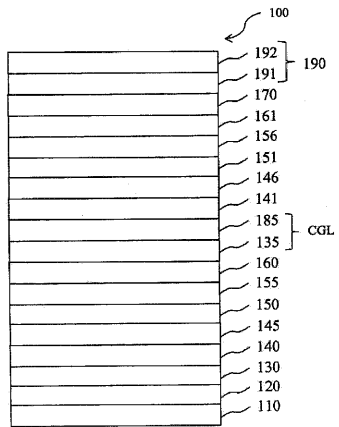


Fig.4

フロントページの続き

- (72)発明者 パヴィチッチ, ドマゴイ
ドイツ連邦共和国, 01279 ドレスデン, ザルツブルガー シュトラーセ 11
- (72)発明者 ルシュティネッツ, レギーナ
ドイツ連邦共和国, 01219 ドレスデン, ドーナエル シュトラーセ 22
- (72)発明者 フライ, ユリエン
ドイツ連邦共和国, 01159 ドレスデン, ターランター シュトラーセ 10アー

審査官 小久保 州洋

- (56)参考文献 特表2014-519189 (JP, A)
韓国公開特許第10-2015-0037605 (KR, A)
特表2014-523875 (JP, A)
特開2009-203203 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | |
|-----|-----------------------|---------------|
| IPC | H05B | 33/22 |
| | H05B | 33/26 |
| | H05B | 33/10 |
| | H01L | 51/50 - 51/56 |
| | C07F | 9/53 |
| | C07B | 61/00 |
| DB名 | CAplus/REGISTRY (STN) | |