

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-538436

(P2013-538436A)

(43) 公表日 平成25年10月10日 (2013. 10. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C055
H01L 51/05 (2006.01)	C09K 11/06 660	
H01L 51/30 (2006.01)	C09K 11/06 690	
C07D 213/53 (2006.01)	H01L 29/28 100A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁) 最終頁に続く

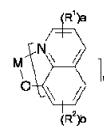
(21) 出願番号	特願2013-514714 (P2013-514714)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年6月16日 (2011. 6. 16)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成25年2月18日 (2013. 2. 18)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/059990		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02011/157779		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成23年12月22日 (2011. 12. 22)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	10166509.9	(74) 代理人	100114890
(32) 優先日	平成22年6月18日 (2010. 6. 18)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

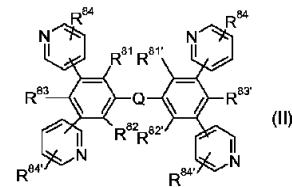
(54) 【発明の名称】 ピリジン化合物と8-ヒドロキシキノリノラトアルカリ土類金属又はアルカリ金属錯体の層を含む有機電子デバイス

(57) 【要約】

本発明は、第1電極、第2電極及び第1電極と第2電極の間に置かれた有機層を含む有機電子デバイスを提供し、ここで有機層は、式(I)の有機金属錯体及び式(II)の化合物を含む。優れた寿命、電力効率、量子効率及び/又は低い動作電力を有する有機発光デバイス(OLED)は、式I及びIIの化合物を含む有機層がOLEDの電子輸送層を構成するときに得られる。



(I)



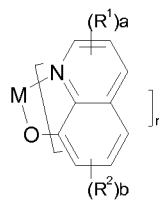
(II)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極、第 2 電極及び第 1 電極と第 2 電極の間に置かれた有機層を含む有機電子デバイスであって、有機層が、下記式：

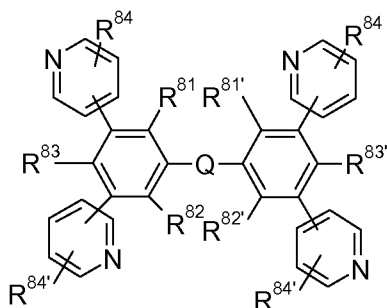
【化 1】



10

(I) の有機金属錯体及び下記式：

【化 2】



20

(II) の化合物を含み、式中、

R^1 及び R^2 が、互いに独立して、F、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は 1 つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリールであるか、或いは、

2 つの置換基 R^1 及び / 又は R^2 が組み合わせられて、1 つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい縮合ベンゼン環基を形成し、

a 及び b が、互いに独立して、0 又は 1 ~ 3 の整数であり、

R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 及び $R^{84'}$ が、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール又は G で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、

30

Q が、アリーレン又はヘテロアリーレン基であり、それぞれ G で場合により置換されていてもよく、

D が、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；又は $-C-C-$ であり；そして、

E が、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；又は F であり、G が、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ又は E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで、

40

R^{23} 及び R^{24} が、互いに独立して、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R^{25} 及び R^{25} が、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか；或いは

R^{25} 及び R^{26} が、一緒になって 5 員又は 6 員環を形成し、 R^{27} 及び R^{28} が、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$

50

アルキルであり、

R^{29} が、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は - O - で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{30} 及び R^{31} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

R^{32} が、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

Mが、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子であり、

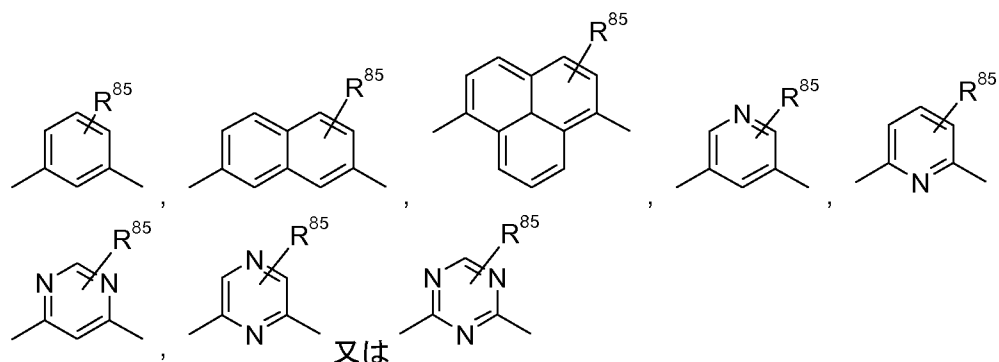
nが、Mがアルカリ金属原子である場合は1であり、Mがアルカリ土類金属原子である場合は2である
有機電子デバイス。

10

【請求項2】

Qが、下記式：

【化3】



20

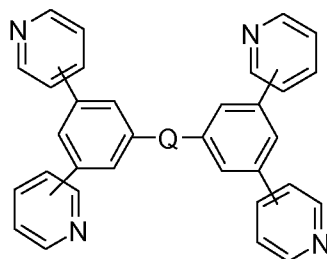
〔式中、 R^{85} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されている及び/若しくはDで中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール又はGで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、そしてD、E及びGは、請求項1に定義されたとおりである〕の基である、請求項1記載の有機電子デバイス。

30

【請求項3】

式IIの化合物が、下記式：

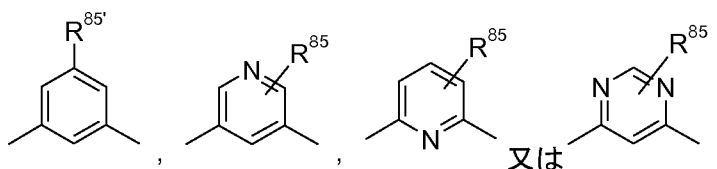
【化4】



40

(IIb)〔式中、Qは、下記：

【化5】



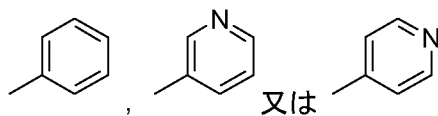
50

であり、

R^{85} は、H 又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、そして

$R^{85'}$ は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は下記：

【化 6】



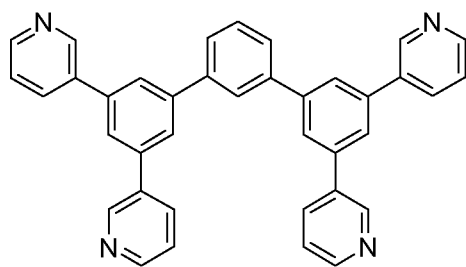
である) の化合物である、請求項 2 記載の有機電子デバイス。

【請求項 4】

10

式 I I b の化合物が、下記式：

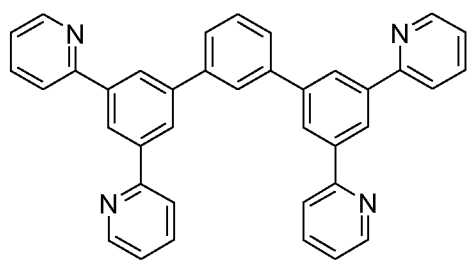
【化 7】



(A-1),

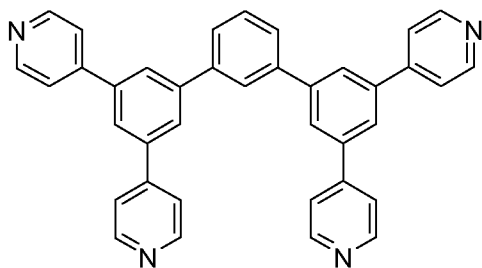
20

【化 8】

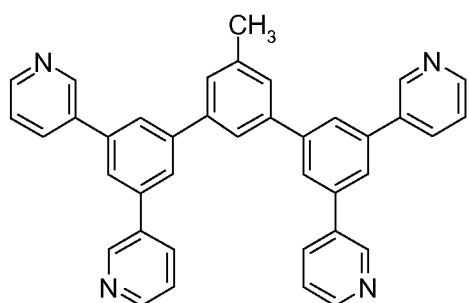


(A-2),

10

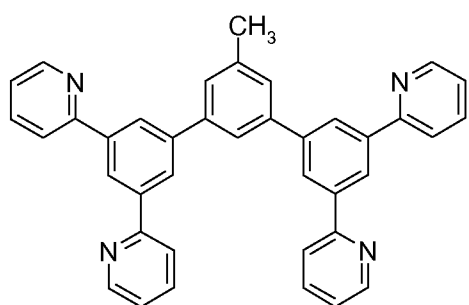


(A-3),



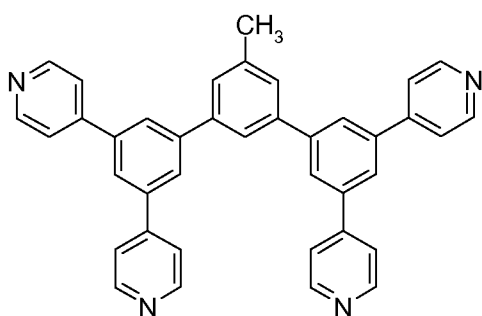
(A-4),

20



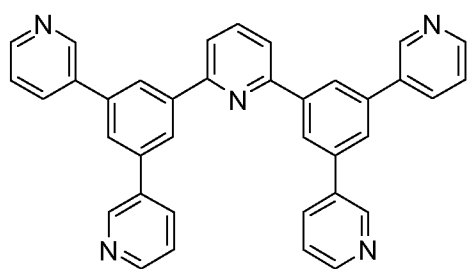
(A-5),

30



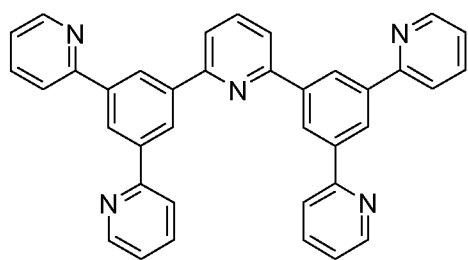
(A-6),

40

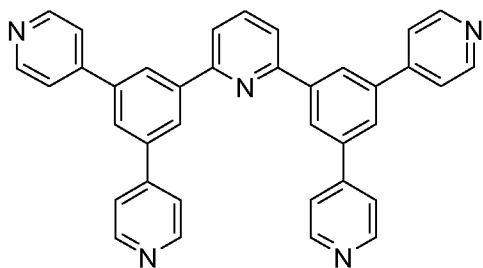


(A-7),

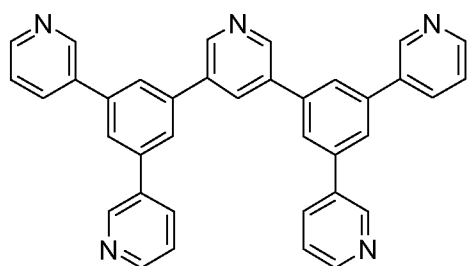
【化 9】



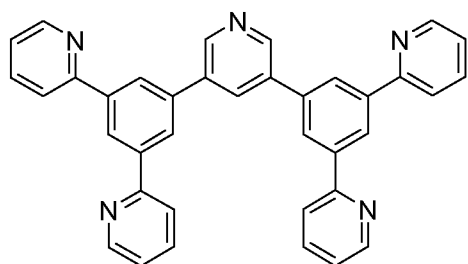
(A-8),



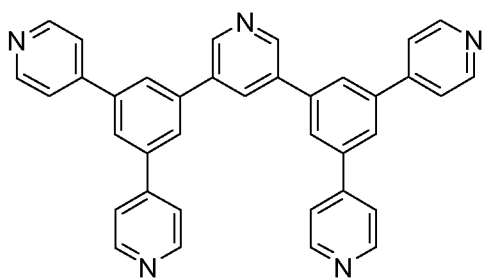
(A-9),



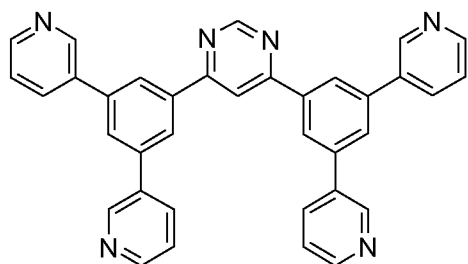
(A-10),



(A-11),



(A-12),



(A-13),

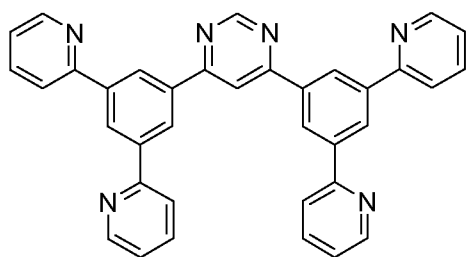
10

20

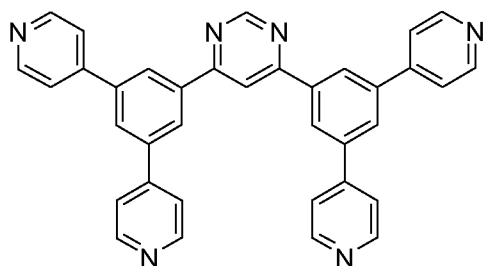
30

40

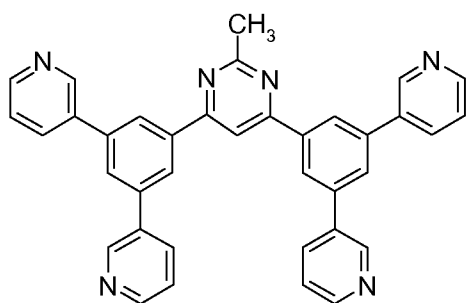
【化 1 0】



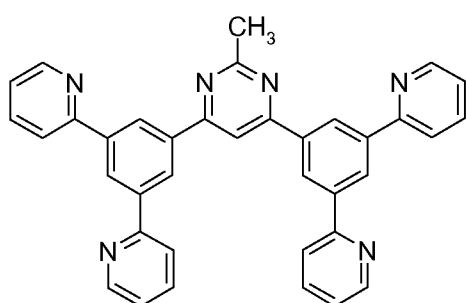
(A-14),



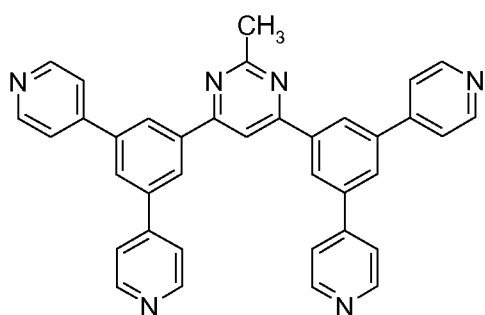
(A-15),



(A-16),



(A-17),



(A-18),

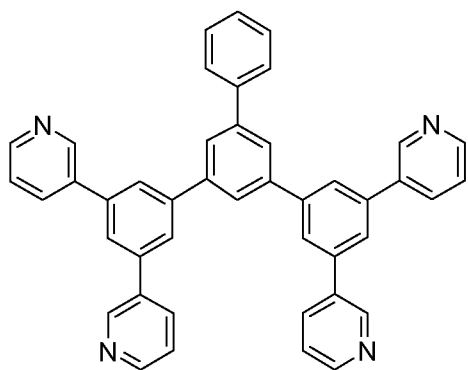
10

20

30

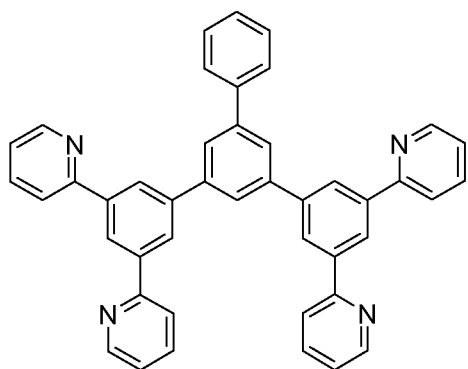
40

【化 1 1】



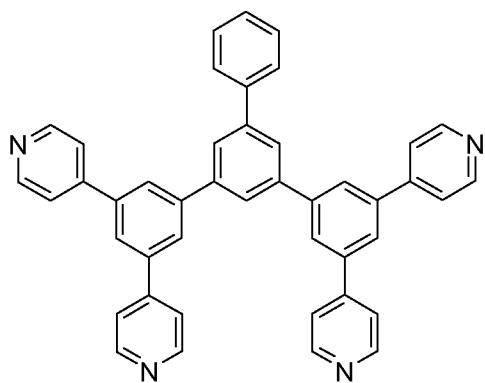
(A-19),

10



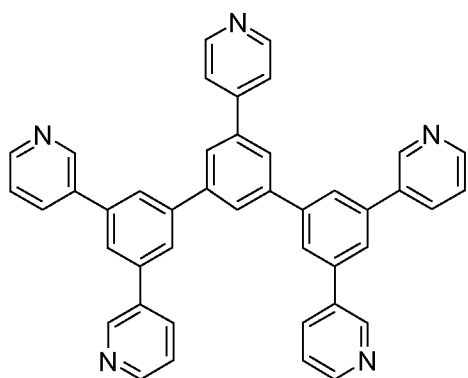
(A-20),

20



(A-21),

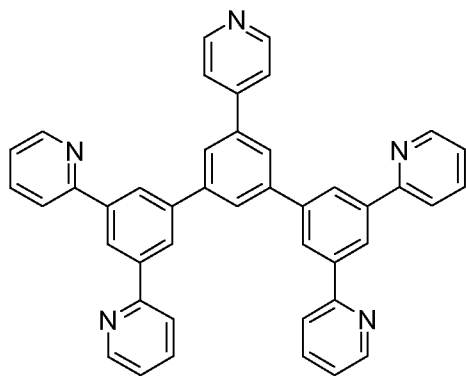
30



(A-22),

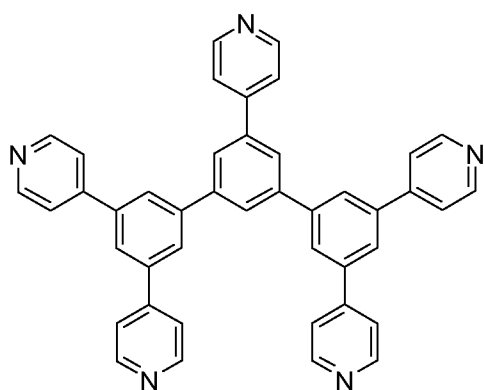
40

【化 1 2】



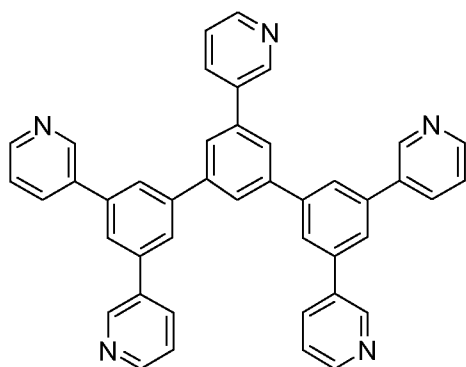
(A-23),

10



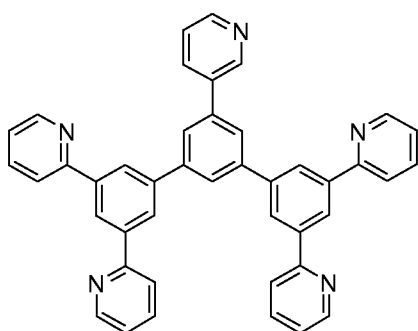
(A-24),

20



(A-25),

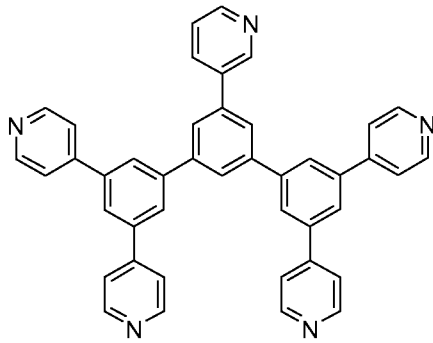
30



(A-26), 又は

40

【化 1 3】



10

の化合物である、請求項 3 記載の有機電子デバイス。

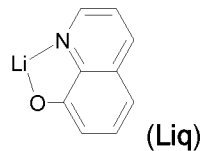
【請求項 5】

M が Li、Na 又は K であり、そして n が 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の有機電子デバイス。

【請求項 6】

式 I の化合物が、下記式：

【化 1 4】



20

の化合物である、請求項 5 記載の有機電子デバイス。

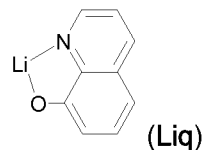
【請求項 7】

陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔及び励起子障壁層、電子輸送層、電子注入層及び陰極を含む有機発光デバイスであり、式 I 及び II の化合物を含む有機層が電子輸送層を構成する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の有機電子デバイス。

【請求項 8】

電子輸送層が、下記式：

【化 1 5】



30

の化合物と式 (A - 1) の化合物との混合物を含む、請求項 7 記載の有機電子デバイス。

【請求項 9】

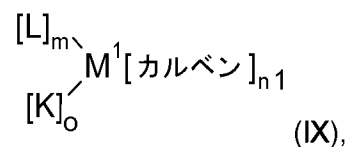
電子注入層が、フッ化カリウムを含む又はフッ化カリウムからなる、請求項 7 又は 8 記載の有機電子デバイス。

40

【請求項 10】

発光層が、下記式：

【化 1 6】



の化合物を含み、符号が以下の意味：

50

M^1 は、それぞれの金属原子に可能な任意の酸化状態のCo、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag及びAuからなる群より選択される金属原子であり；

カルベンは、非荷電又はモノアニオン性の単座、二座又は三座でありうるカルベン配位子であり、カルベン配位子は、ビスカルベン又はトリスカルベン配位子でもあり得；

Lは、モノアニオン性又はジアニオン性配位子であり、これは単座又は二座であってよく；

Kは、ホスフィン；ホスホナート及びその誘導体、アルセナート及びその誘導体；ホスフィット；CO；ピリジン；ニトリル及び M^1 と錯体を形成する共役ジエンからなる群より選択される非荷電単座又は二座配位子であり；

n_1 は、カルベン配位子の数であり、ここで n_1 は少なくとも1であり、 $n_1 > 1$ の場合、式Iの錯体におけるカルベン配位子は、同一又は異なっていてよく；

mは、配位子Lの数であり、ここでmは0又は1であってよく、 $m > 1$ である場合、配位子Lは、同一又は異なっていてよく；

oは、配位子Kの数であり、ここでoは0又は1であってよく、 $o > 1$ である場合、配位子Kは、同一又は異なっていてよく；

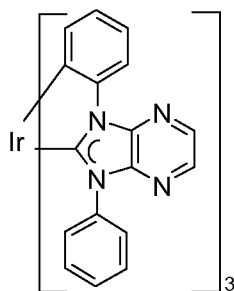
$n_1 + m + o$ の合計は、金属原子の酸化状態及び配位数に応じて、配位子のカルベン、L及びKのデンティシティに応じて、また配位子のカルベン及びLの電荷に応じて決まるが、但し、 n_1 は少なくとも1である

を有する、請求項7～9のいずれか1項記載の有機電子デバイス。

【請求項11】

式IXの化合物が、下記式：

【化17】

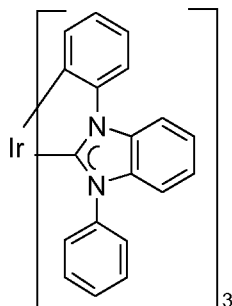


の化合物である、請求項10記載の有機電子デバイス。

【請求項12】

正孔輸送層が、酸化モリブデン(MoO_x)、特に MoO_3 又は酸化レニウム(ReO_x)、特に ReO_3 でドーブされた、下記式：

【化18】



の化合物を含む、請求項7～11のいずれか1項記載の有機電子デバイス。

【請求項13】

請求項1で定義された式Iの有機金属錯体及び請求項1で定義された式IIの化合物を含む有機層、特に電子輸送層。

【請求項 14】

有機電子デバイスにおける請求項 13 記載の有機層の使用。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の有機電子デバイス又は請求項 13 記載の有機層を含む機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第 1 電極、第 2 電極及び第 1 電極と第 2 電極の間に置かれた有機層を含む有機電子デバイスを提供し、ここで有機層は、式 I の有機金属錯体及び式 II の化合物を含む。

10

【0002】

WO 10072300 は、電子輸送材料として有機アルカリ金属化合物と場合により組み合わされたトリアジン誘導体を含む有機エレクトロルミネセンスデバイスに関する。有機アルカリ金属化合物の例として、リチウムキノレートが記述されている。

【0003】

M. Thelakkat et al., Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019 は、リチウムキノレート錯体、8 - ヒドロキシキノリノラトリチウム (Li q) 及び 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリノラトリチウム (Li Me q) の合成、並びに正孔輸送材料 (HTL) として N, N'' - ビス (p - メトキシフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン (DMeOTPD) と組み合わせた従来の 2 層有機発光ダイオードにおけるこれらのエミッター及び電子注入 / 輸送材料としての使用を記載する。リチウム錯体は、エミッター材料として 8 - ヒドロキシキノリノラト - Al (III) (Al q₃) と組み合わせた界面材料としても試験された。リチウム錯体は、Al q₃ とアルミニウムの間の薄界面層として使用されるとき、最適化されたインジウム - スズ - 酸化物 (ITO) / DMeOTPD / Al q₃ / Al デバイスの効率を顕著に上げる。リチウムキノレートによるデバイス特性の改善は、Li F 塩により得られるものと類似している。

20

【0004】

Z. L. Zhang et al., Synthetic Metals 158 (2008) 810-814 は、8 - ヒドロキシ - キノリノラトリチウムでドーブした 4', 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンを電子輸送層 (ETL) として、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を正孔輸送層 (HTL) として有する有機発光ダイオードを記載する。参照デバイス (ドーブなし) と比較すると、p - i - n デバイスの電流効率はおよそ 51%、電力効率はおよそ 89% 向上している。この改善は、輸送層の改善された導電率及び発光領域における効率的な電荷平衡に帰する。

30

【0005】

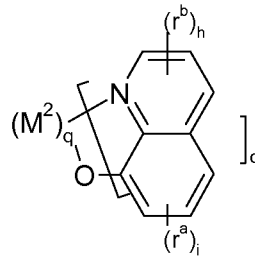
US 2007252521 A1 は、陰極、陽極を含み、その間に発光層 (LEL) を有するエレクトロルミネセンスデバイスを記載し、デバイスは、LEL の陰極側に電子輸送層 (ETL) 及び陰極側の ETL に隣接して有機電子注入層 (EIL) を更に含み、ここで ETL は、2、9 及び 10 位に芳香族基を有するモノアントラセン化合物を含有する。

40

【0006】

下記式：

【化 1】



(6b)により表される材料を電子注入層に含めることができる。M²は、アルカリ又はアルカリ土類金属を表す。r^a及びr^bは、独立して選択される置換基を表すが、但し、2つの置換基は組み合わせられて縮合環基を形成することができる。そのような置換基の例には、メチル基、フェニル基、フルオロ置換基及び2つの置換基の組み合わせにより形成される縮合ベンゼン環基が含まれる。h及びiは、独立して1～3であり、qは、1～6の整数である。

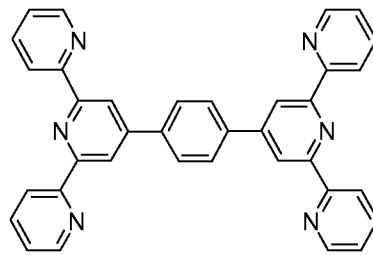
【0007】

式(6b)の材料の例として、リチウムキノレートが挙げられる。一実施態様において、8-ヒドロキシキノレート基のリチウム錯体が電子注入層に含まれる。

【0008】

例えば、下記：

【化 2】



のような2,2'-ビピリジル材料を電子注入層に含めることができる。

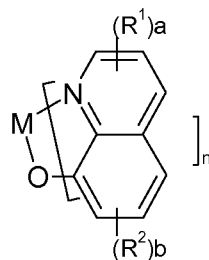
【0009】

良好な効率、良好な動作寿命、熱ストレスに対する高い安定性及び低い動作電圧を示す有機電子デバイス、特に有機発光デバイスを提供することが、本発明の目的であった。

【0010】

前記目的は、第1電極、第2電極及び第1電極と第2電極の間に置かれた有機層を含む有機電子デバイスにより解決され、ここで有機層は、下記式：

【化 3】



(I)の有機金属錯体及び下記式：

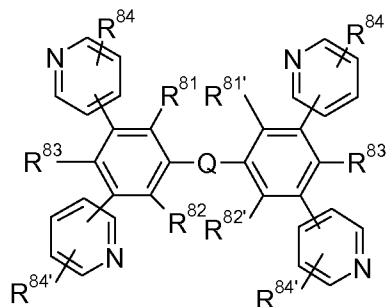
10

20

30

40

【化 4】



10

(I I) の化合物を含み、式中、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、F、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は 1 つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリールであるか、或いは、

2 つの置換基 R^1 及び / 又は R^2 は組み合わせられて、1 つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい縮合ベンゼン環基を形成し、

a 及び b は、互いに独立して、0 又は 1 ~ 3 の整数であり、

R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 及び $R^{84'}$ は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール又は G で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、

20

Q は、アリーレン又はヘテロアリーレン基であり、それぞれ G で場合により置換されていてもよく、

D は、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；又は $-C-C-$ であり；そして、

E は、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；又は F であり、G は、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ又は E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで、

R^{23} 及び R^{24} は、互いに独立して、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

30

R^{25} 及び R^{25} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか；或いは

R^{25} 及び R^{26} は、一緒になって 5 員又は 6 員環を形成し、 R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

40

R^{29} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{30} 及び R^{31} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

M は、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子であり、

n は、M がアルカリ金属原子である場合は 1 であり、M がアルカリ土類金属原子である場合は 2 である。

【 0 0 1 1 】

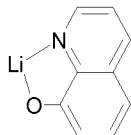
50

優れた寿命、電力効率、量子効率及び／又は低い動作電力を有するOLEDは、式I及びIIの化合物を含む有機層がOLEDの電子輸送層を構成するときに得られる。

【0012】

Mの例として、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr又はBaが挙げられる。Li、Na及びKが好ましく、Liが最も好ましい。式Iの金属錯体の例として、8-ヒドロキシキノリノラトリチウム(Liq)及び2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラトリチウム(LiMeq)が挙げられる。最も好ましい金属錯体は、下記：

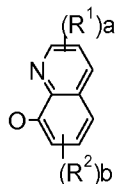
【化5】



10

(Liq)であり、これは単一種として又はLi_gQ_gのような他の形態で存在することができ、ここでgは整数であり、例えばLi₆Q₆である。Qは、8-ヒドロキシキノレート配位子又は8-ヒドロキシキノレートの誘導体(

【化6】



20

)を表す。

【0013】

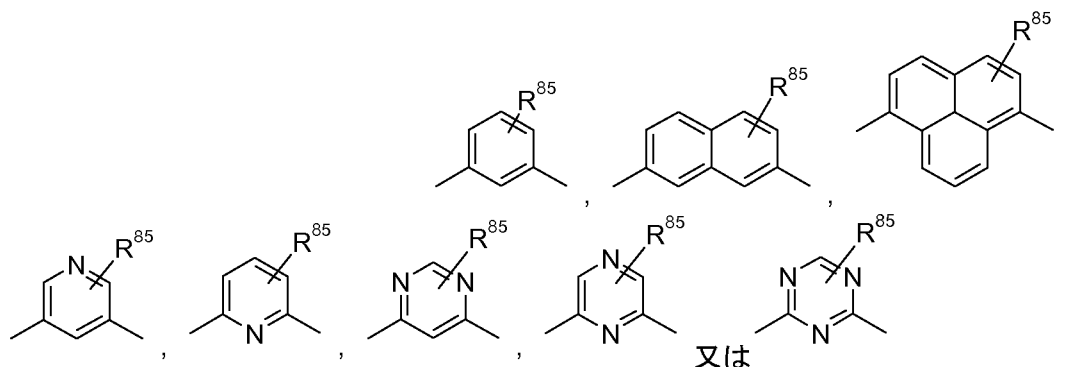
R⁸¹、R⁸²、R⁸³及びR⁸⁴は、好ましくは互いに独立して、H又はC₁~C₁₈アルキル、より好ましくはHである。R^{81'}、R^{82'}、R^{83'}及びR^{84'}は、好ましくは互いに独立して、H又はC₁~C₁₈アルキル、より好ましくはHである。

【0014】

Qは、好ましくは、下記式：

30

【化7】



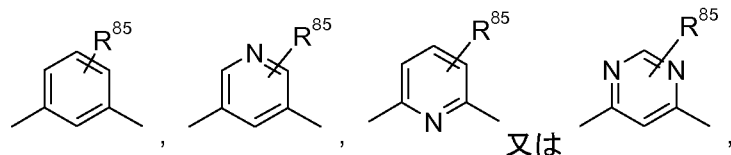
40

〔式中、R⁸⁵は、H、C₁~C₁₈アルキル、Eで置換されている及び／若しくはDで中断されているC₁~C₁₈アルキル、C₆~C₂₄アリール、Gで置換されているC₆~C₂₄アリール、C₂~C₂₀ヘテロアリール又はGで置換されているC₂~C₂₀ヘテロアリールであり、そしてD、E及びGは、上記に定義されたとおりである〕の基である。

【0015】

式IIの化合物がさらにより好ましく、ここでQは、下記式：

【化 8】



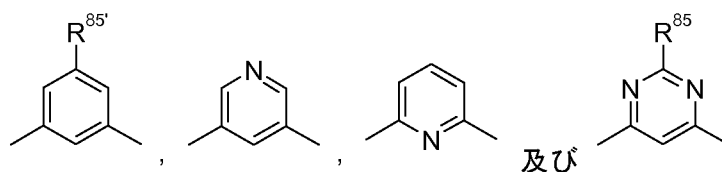
の基であり、 R^{85} は、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 E で置換されている及び／若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 G で置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール又は G で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、 D 、 E 及び G は、上記に定義されたとおりである。

10

【0016】

下記式：

【化 9】



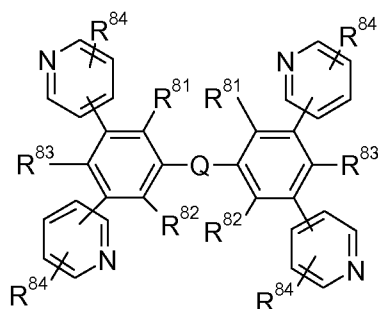
の基が最も好ましい。

20

【0017】

下記式：

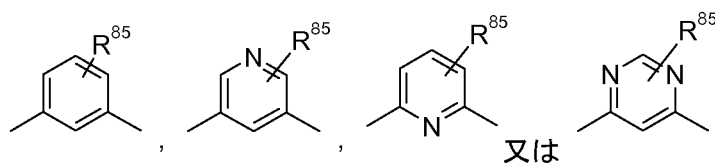
【化 10】



30

(II a) の化合物が好ましく、ここで Q は、下記式：

【化 11】



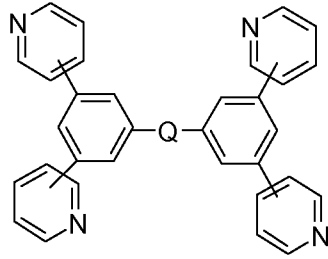
40

の基であり、 R^{85} は、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 E で置換されている及び／若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 G で置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール又は G で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、 D 、 E 及び G は、上記に定義されたとおりである。前記実施態様において、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 及び R^{84} は、好ましくは互いに独立して、 H 又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである。

【0018】

下記式：

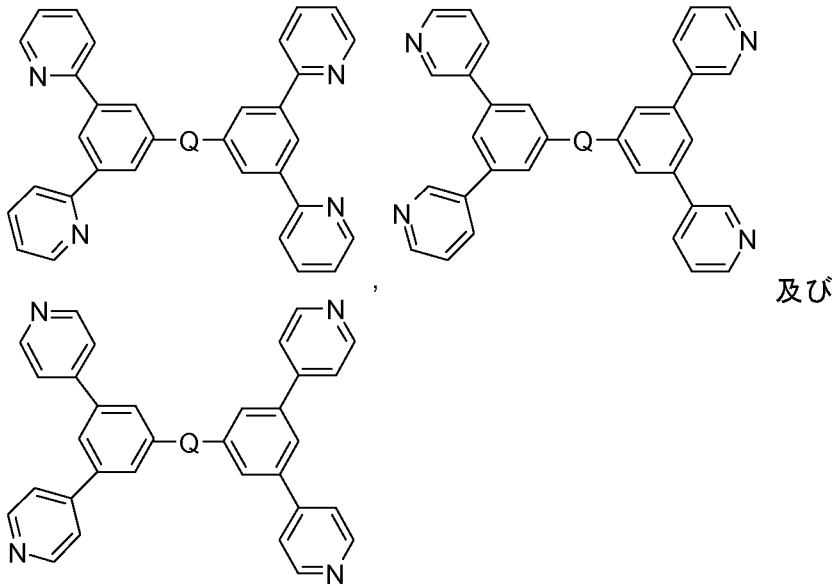
【化 1 2】



(I I b) の化合物、例えば、

10

【化 1 3】



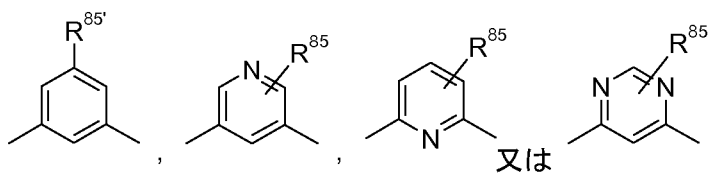
20

の化合物が、さらにより好ましく、ここで

Q は、下記：

30

【化 1 4】

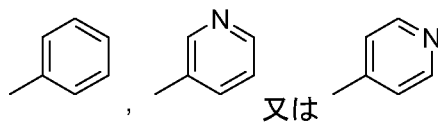


であり、

 R^{85} は、H 又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、そして $R^{85'}$ は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は下記：

40

【化 1 5】



である。

【0019】

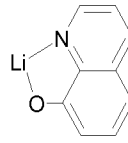
式 I I の特に好ましい化合物は、化合物 A - 1 ~ A - 27 である。請求項 4 で参照される。化合物 A - 1 が、現在のところ最も好ましい。

【0020】

50

特に好ましい実施態様において、有機層、特に電子輸送層は、下記式：

【化 1 6】



(Li q) の化合物と化合物 A - 1 の混合物を含む。

【 0 0 2 1 】

本発明の有機電子デバイスは、好ましくは、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔及び励起子障壁層、電子輸送層、電子注入層及び陰極を含む有機発光デバイス (O L E D) であり、式 I 及び I I の化合物を含む有機層が電子輸送層を構成する。励起子障壁層を正孔輸送層と発光層の間に配置することができる。

10

【 0 0 2 2 】

したがって、本発明は、式 I の有機金属錯体及び式 I I の化合物を含む電子輸送層も対象とする。

【 0 0 2 3 】

式 I の有機金属錯体は、O L E D の有機層、特に電子輸送層に、式 I 及び I I の化合物の量に基づいて 9 9 ~ 1 質量 %、好ましくは 7 5 ~ 2 5 質量 %、より好ましくは約 5 0 質量 % の量で含有される。

20

【 0 0 2 4 】

式 I I の化合物の合成は、J . K i d o e t a l . , C h e m . C o m m u n . (2 0 0 8) 5 8 2 1 5 8 2 3、J . K i d o e t a l . , C h e m . M a t e r . 2 0 (2 0 0 8) 5 9 5 1 5 9 5 3 及び J P 2 0 0 8 - 1 2 7 3 2 6 に記載されている又はそれらに記載された方法と同様に実施することができる。

【 0 0 2 5 】

式 I の化合物の合成は、例えば、C h r i s t o p h S c h m i t z e t a l . C h e m . M a t e r . 1 2 (2 0 0 0) 3 0 1 2 3 0 1 9 及び W O 0 0 / 3 2 7 1 7 に記載されている又はそれらに記載された方法と同様に実施することができる。

【 0 0 2 6 】

C₁ ~ C₁₈ アルキルは、可能な場合、典型的には直鎖又は分岐鎖である。例として、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、n - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル、n - ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘプチル、3 - メチルヘプチル、n - オクチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル及び 2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル又はオクタデシルが挙げられる。C₁ ~ C₈ アルキルは、典型的には、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、2, 2 - ジメチル - プロピル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル及び 2 - エチルヘキシルである。C₁ ~ C₄ アルキルは、典型的には、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチルである。

30

40

【 0 0 2 7 】

C₁ ~ C₁₈ アルコキシ基は、直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ又は tert - アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデ

50

シルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ及びオクタデシルオキシである。 $C_1 \sim C_8$ アルコキシの例として、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 sec -ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、 n -ペンチルオキシ、2-ペンチルオキシ、3-ペンチルオキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、 n -ヘキシルオキシ、 n -ヘプチルオキシ、 n -オクチルオキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ及び2-エチルヘキシルオキシが挙げられ、典型的には、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 sec -ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ -ブトキシのような $C_1 \sim C_4$ アルコキシが好ましい。

【0028】

$C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、特に $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルは、例えば - CF_3 、- CF_2CF_3 、- $CF_2CF_2CF_3$ 、- $CF(CF_3)_2$ 、- $(CF_2)_3CF_3$ 及び- $C(CF_3)_3$ のような、分岐鎖又は非分岐鎖のラジカルである。

【0029】

場合により置換されうる $C_6 \sim C_{24}$ アリール($C_6 \sim C_{18}$ アリール)は、典型的には、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、特に1-ナフチル若しくは2-ナフチル、ピフェニル、テルフェニル、ピレニル、2-若しくは9-フルオレニル、フェナントリル又はアントリルであり、これらは非置換であっても置換されていてもよい。

【0030】

$C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールは、窒素、酸素又は硫黄が考えられるヘテロ原子である、5~7個の環原子を持つ環又は縮合環系を表し、典型的には、少なくとも6個の共役電子を有する5~30個の原子を持つ複素環基であり、例えば、チエニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ビピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニルであり、これらは非置換であっても置換されていてもよい。

【0031】

$C_6 \sim C_{24}$ アリール($C_6 \sim C_{18}$ アリール)及び $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール基は、好ましくは1つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で置換されている。

【0032】

アリーレンラジカルの例として、フェニレン、ナフチレン、フェナレニレン、アントラシレン及びフェナントリレンが挙げられ、これらは1つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい。好ましいアリーレンラジカルは1,3-フェニレンであり、これは1つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい。

【0033】

ヘテロアリーレンラジカルの例として、1,3,4-チアジアゾール-2,5-イレン、1,3-チアゾール-2,4-イレン、1,3-チアゾール-2,5-イレン、2,4-チオフェニレン、2,5-チオフェニレン、1,3-オキサゾール-2,4-イレン、1,3-オキサゾール-2,5-イレン及び1,3,4-オキサジアゾール-2,5-イレン、2,5-インデニレン、2,6-インデニレン、特にピラジニレン、ピリジニレン、ピリミジニレン及びトリアゾリレンが挙げられ、これらは1つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい。好ましいヘテロアリーレンラジカルは、2,6-ピラジニレン、3,5-ピリジニレン、2,6-ピリジニレン、4,6-ピリミジニレン

10

20

30

40

50

及び 2, 6 - トリアゾリレンであり、これらは 1 つ以上の $C_1 \sim C_8$ アルキル基で場合により置換されていてもよい。

【0034】

D は、好ましくは、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{25}-$ であり、ここで R^{25} は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル若しくは sec -ブチルのような $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又はフェニル、トリル、ナフチル若しくはビフェニルのような $C_6 \sim C_{18}$ アリールである。

【0035】

E は、好ましくは、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{25}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{25}$ ；又は $-CN$ であり；ここで R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、互いに独立して、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、ヘキシル、オクチル若しくは 2-エチル-ヘキシルのような $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又はフェニル、トリル、ナフチル若しくはビフェニルのような $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、これは場合により置換されていてもよい。

10

【0036】

G は、E と同じ選択肢を有する又はメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、ヘキシル、オクチル若しくは 2-エチル-ヘキシルのような $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は例えば $-CF_3$ のような $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキルである。

20

【0037】

本出願の有機電子デバイスは、例えば、有機太陽電池（有機光起電装置）、有機トランジスターのようなスイッチング素子、例えば有機 FET 及び有機 TFT、有機発光電界効果トランジスター（OLEFET）又は有機発光ダイオード（OLED）であり、好ましくは OLED である。

【0038】

本出願は、有機電子デバイスにおける有機層、特に電子輸送層としての、式 II の化合物と組み合わせた式 I の有機金属錯体の使用に関する。

【0039】

したがって、本出願は、式 I の有機金属錯体及び式 II の化合物を含む有機層、特に電子輸送層を対象とする。

30

【0040】

有機電子デバイスの適切な構想は、当業者に既知であり、下記に特定される。

【0041】

有機トランジスターは、一般に、正孔輸送能力及び/又は電子輸送能力を有する有機層から形成される半導体層；導電層から形成されるゲート電極；並びに半導体層と導電層の間に導入された絶縁層を含む。ソース電極及びドレイン電極がこの配置に装填され、トランジスター素子を作る。加えて、当業者に既知の更なる層が有機トランジスターに存在し得る。

【0042】

有機太陽電池（光電変換素子）は、一般に、平行に配置された 2 つの板型電極の間に存在する有機層を含む。有機層を櫛型電極の上に形成することができる。有機層の位置に関して特に制限はなく、電極の材料に関して特に制限はない。しかし、平行に配置された板型電極が使用される場合、少なくとも 1 つの電極は、好ましくは透明電極、例えば ITO 電極又はフッ素ドープ酸化スズ電極から形成される。有機層は、2 つの副層、すなわち、 p 型半導体特性又は正孔輸送能力を有する層及び n 型半導体特性又は電子輸送能力を有するよう形成された層から形成される。加えて、当業者に既知の更なる層が有機太陽電池に存在し得る。電子輸送能力を有する層は、式 I の有機金属錯体及び式 II の化合物を含み得る。

40

【0043】

本発明は、更に、陽極 An 及び陰極 Ka、陽極 An と陰極 Ka の間に配置された発光層

50

E、陰極 K a と発光層 E の間に配置された電子輸送層、並びに適切であれば、正孔 / 励起子のための少なくとも 1 つの障壁層、電子 / 励起子のための少なくとも 1 つの障壁層、少なくとも 1 つの正孔注入層、少なくとも 1 つの正孔輸送層及び少なくとも 1 つの電子注入層からなる群より選択される少なくとも 1 つの更なる層を含む有機発光ダイオードに関し、ここで電子輸送層は、式 I の有機金属錯体及び式 I I の化合物を含む。

【 0 0 4 4 】

本発明の O L E D の構造

したがって、本発明の有機発光ダイオード (O L E D) は、一般に、以下の構造を有する：

陽極 (A n) 及び陰極 (K a)、陽極 (A n) と陰極 (K a) の間に配置された発光層 E、並びに陰極 K a と発光層 E の間に配置された電子輸送層。

10

【 0 0 4 5 】

本発明の O L E D を、例えば、好ましい実施態様において、以下の層：

- 1 . 陽極
- 2 . 正孔輸送層
- 3 . 発光層
- 4 . 正孔 / 励起子のための障壁層
- 5 . 電子輸送層
- 6 . 陰極

から形成することができる。

20

【 0 0 4 6 】

上述の構造と異なる層の順序も可能であり、当業者に既知である。例えば、O L E D は、記述された全ての層を有さないことが可能であり、例えば (1)、(3)、(4)、(5) 及び (6) の層を有する O L E D も同様に適している。加えて、O L E D は、正孔輸送層 (2) と発光層 (3) の間に電子 / 励起子のための障壁層を有することができる。

【 0 0 4 7 】

複数の前述の機能 (電子 / 励起子阻止、正孔 / 励起子阻止、正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送) を 1 つの層に組み合わせ、例えばこの層に存在する単一材料として想定することが、更に可能である。例えば、正孔輸送層に使用される材料は、一実施態様において、励起子及び / 又は電子を同時に阻止することができる。

30

【 0 0 4 8 】

更に、上記に特定されたもののうち O L E D の個別の層を、今度は 2 つ以上の層から形成することができる。例えば、正孔輸送層を、正孔が電極から注入される層と、正孔を正孔注入層から発光層に輸送する層から形成することができる。電子輸送層も同様に複数の層から、例えば電子が電極から注入される層及び電子注入層から電子を受け取り、それらを発光層に輸送する層から構成することができる。これら記載の層は、エネルギーレベル、熱抵抗及び電荷担体移動度、また有機層又は金属電極により特定された層間のエネルギー差のような要因に従ってそれぞれ選択される。当業者は、本発明のエミッター物質として使用される有機化合物に最適に適合されるよう、O L E D の構造を選択することができる。

40

【 0 0 4 9 】

特に効率的な O L E D を得るために、前述の層が本発明の O L E D に存在する限り、例えば、正孔輸送層の H O M O (最高被占分子軌道) は、陽極の仕事関数に適合するべきであり、電子輸送層の L U M O (最低空分子軌道) は、陰極の仕事関数と適合するべきである。

【 0 0 5 0 】

陽極 (1) は、陽電荷担体を提供する電極である。これを、例えば、金属、多様な金属の混合物、金属合金、金属酸化物又は多様な金属酸化物の混合物を含む材料から形成することができる。あるいは、陽極は導電性ポリマーでありうる。適切な金属には、主族金属、遷移金属及びランタノイドの金属及び金属の合金、特に元素周期表の I b、I V a、V

50

a 及び V I a 族の金属、並びに V I I I a 族の遷移金属が含まれる。陽極が透明である場合、一般に元素周期表 (I U P A C 版) の I I b、I I I b 及び I V b 族の混合金属酸化物、例えば、インジウムスズ酸化物 (I T O) が使用される。同様に、陽極 (1) が有機材料、例えば Nature, Vol. 357, pages 477-479 (June 11, 1992) に記載されているようなポリアニリンを含み得る。陽極又は陰極の少なくともいずれかが、形成された光を放射することができるように、少なくとも部分的に透明であるべきである。陽極 (1) に使用される材料は、好ましくは I T O である。

【 0 0 5 1 】

本発明の O L E D の層 (2) に適した正孔輸送材料は、例えば、Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 18, pages 837-860, 1996 に開示されている。正孔輸送分子及びポリマーは、両方とも正孔輸送材料として使用することができる。典型的に使用される正孔輸送分子は、トリス [N - (1 - ナフチル) - N - (フェニルアミノ)] トリフェニルアミン (1 - ナフ D A T A)、4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (- N P D)、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 (T P D)、1, 1 - ビス [(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン (T A P C)、N, N' - ビス (4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) - [1, 1' - (3, 3' - ジメチル) ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (E T P D)、テトラキス (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン (P D A)、- フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン (T P S)、p - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン (D E H)、トリフェニルアミン (T P A)、ビス [4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル] (4 - メチルフェニル) メタン (M P M P)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ) スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ) フェニル] ピラゾリン (P P R 又は D E A S P)、1, 2 - トランス - ビス (9 H - カルバゾール - 9 - イル) シクロブタン (D C Z B)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (T T B)、4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン (T D T A)、4, 4', 4'' - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (T C T A)、N, N' - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (- N P B)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロビフルオレン (スピロ - T P D)、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロビフルオレン (スピロ - N P B)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン (D M F L - T P D)、ジ [4 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 2, 2 - ジメチルベンジジン、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、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F 4 - T C N Q)、4, 4', 4'' - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン、4, 4', 4'' - トリス (N - (2 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ) トリフェニルアミン、ピラジノ [2, 3 - f] [1, 10] フェナントロリン - 2, 3 - ジカルボニトリル (P P D N)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) ベンジジン (M e O - T P D)、2, 7 - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン (M e O - スピロ - T P D)、2, 2' - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン (2, 2' - M e O - スピロ - T P D)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ [4 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] ベンジジン (N T N P B)、N, N' - ジフェニル - N, N'

10

20

30

40

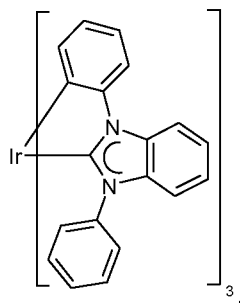
50

- ジ [4 - (N , N - ジフェニルアミノ) フェニル] ベンジジン (N P N P B) 、 N , N ' - ジ (ナフタレン - 2 - イル) - N , N ' - ジフェニルベンゼン - 1 , 4 - ジアミン (- N P P) 、 N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - N , N ' - ビス (フェニル) - 9 , 9 - ジフェニルフルオレン (D P F L - T P D) 、 N , N ' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N , N ' - ビス (フェニル) - 9 , 9 - ジフェニルフルオレン (D P F L - N P B) 、 2 , 2 ' , 7 , 7 ' - テトラキス (N , N - ジフェニルアミノ) - 9 , 9 ' - スピロビフルオレン (スピロ - T A D) 、 9 , 9 - ビス [4 - (N , N - ビス (ビフェニル - 4 - イル) アミノ) フェニル] - 9 H - フルオレン (B P A P F) 、 9 , 9 - ビス [4 - (N , N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) アミノ) フェニル] - 9 H - フルオレン (N P A P F) 、 9 , 9 - ビス [4 - (N , N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N , N ' - ビスフェニルアミノ) フェニル] - 9 H - フルオレン (N P A P F) 、 2 , 2 ' , 7 , 7 ' - テトラキス [N - ナフタレニル (フェニル) アミノ] - 9 , 9 ' - スピロビフルオレン (スピロ - 2 N P B) 、 N , N ' - ビス (フェナントレン - 9 - イル) - N , N ' - ビス (フェニル) ベンジジン (P A P B) 、 2 , 7 - ビス [N , N - ビス (9 , 9 - スピロビフルオレン - 2 - イル) アミノ] - 9 , 9 - スピロビフルオレン (スピロ - 5) 、 2 , 2 ' - ビス [N , N - ビス (ビフェニル - 4 - イル) アミノ] - 9 , 9 - スピロビフルオレン (2 , 2 ' - スピロ - D B P) 、 2 , 2 ' - ビス (N , N - ジフェニルアミノ) - 9 , 9 - スピロビフルオレン (スピロ - B P A) 、 2 , 2 ' , 7 , 7 ' - テトラ (N , N - ジトリル) アミノスピロビフルオレン (スピロ - T T B) 、 N , N , N ' , N ' - テトラナフタレン - 2 - イルベンジジン (T N B) 、 ボルフィリン化合物、並びに銅フタロシアニン及び酸化チタンフタロシアニンのようなフタロシアニンからなる群より選択される。典型的に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル) ポリシラン及びポリアニリンからなる群より選択される。正孔輸送分子をポリスチレン及びポリカーボネートのようなポリマーにドーブして正孔輸送ポリマーを得ることも、同様に可能である。適切な正孔輸送分子は、上述の分子である。

【 0 0 5 2 】

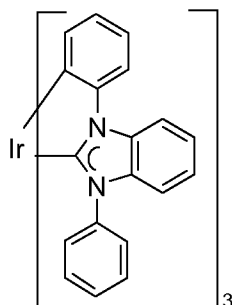
加えて、一実施態様では、カルベン錯体を正孔輸送材料として使用することができ、少なくとも 1 つの正孔輸送材料のバンドギャップは、使用されるエミッター材料のバンドギャップよりも一般に大きい。本出願の文脈において、「バンドギャップ」は、三重項エネルギーを意味すると理解される。適切なカルベン錯体は、例えば、WO 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 A 2 、 WO 2 0 0 6 / 0 5 6 4 1 8 A 2 、 WO 2 0 0 5 / 1 1 3 7 0 4 、 WO 2 0 0 7 / 1 1 5 9 7 0 、 WO 2 0 0 7 / 1 1 5 9 8 1 及び WO 2 0 0 8 / 0 0 0 7 2 7 に記載されているカルベン錯体である。適切なカルベン錯体の一例は、下記式：

【 化 1 7 】



の f a c - イリジウム - トリス (1 , 3 - ジフェニルベンズイミダゾリン - 2 - イリデン - C , C ² ') (I r (d p b i c) ₃) であり、これは、例えば WO 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 に開示されている。好ましくは、正孔輸送層は、酸化モリブデン (M o O _x) 、特に M o O ₃ 又は酸化レニウム (R e O _x) 、特に R e O ₃ でドーブされた、下記式：

【化 18】



10

の化合物を含む。ドーパントは、ドーパント及びカルベン錯体の量に基づいて 0.1 質量 % から、好ましくは 1 ~ 8 質量 %、より好ましくは 3 ~ 5 質量 % の量で含有される。

【0053】

発光層 (3) は、少なくとも 1 つのエミッター材料を含む。原則的に、蛍光又はリン光エミッターであってよく、適切なエミッター材料は当業者に既知である。少なくとも 1 つのエミッター材料は、好ましくはリン光エミッターである。好ましく使用されるリン光エミッター化合物は金属錯体に基づいており、特に金属 Ru、Rh、Ir、Pd 及び Pt の錯体、とりわけ Ir の錯体が有意である。

【0054】

本発明の OLED における使用に適した金属錯体は、例えば、文献 WO 02 / 60910 A1、US 2001 / 0015432 A1、US 2001 / 0019782 A1、US 2002 / 0055014 A1、US 2002 / 0024293 A1、US 2002 / 0048689 A1、EP 1191612 A2、EP 1191613 A2、EP 1211257 A2、US 2002 / 0094453 A1、WO 02 / 02714 A2、WO 00 / 70655 A2、WO 01 / 41512 A1、WO 02 / 15645 A1、WO 2005 / 019373 A2、WO 2005 / 113704 A2、WO 2006 / 115301 A1、WO 2006 / 067074 A1、WO 2006 / 056418、WO 2006121811 A1、WO 2007095118 A2、WO 2007 / 115970、WO 2007 / 115981 及び WO 2008 / 000727、WO 2010129323、WO 2010056669、並びに WO 10086089 に記載されている。

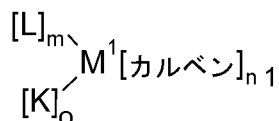
20

30

【0055】

発光層は、好ましくは下記式：

【化 19】



(IX) の化合物を含み、これは WO 2005 / 019373 A2 に記載されており、ここで符号は以下の意味を有する：

M¹ は、それぞれの金属原子に可能な任意の酸化状態の Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag 及び Au からなる群より選択される金属原子であり；

40

カルベンは、非荷電又はモノアニオン性の単座、二座又は三座でありうるカルベン配位子であり、カルベン配位子は、ビスカルベン又はトリスカルベン配位子でもあり得；

L は、モノアニオン性又はジアニオン性配位子であり、これは単座又は二座であってよく；

K は、ホスフィン；ホスホナート及びその誘導体、アルセナート及びその誘導体；ホスフィット；CO；ピリジン；ニトリル及び M¹ と錯体を形成する共役ジエンからなる群より選択される非荷電単座又は二座配位子であり；

N 1 は、カルベン配位子の数であり、ここで n 1 は少なくとも 1 であり、n 1 > 1 の場

50

合、式 I の錯体におけるカルベン配位子は、同一又は異なっていてよく；

m は、配位子 L の数であり、ここで m は 0 又は 1 であってよく、 $m > 1$ である場合、配位子 L は、同一又は異なっていてよく；

o は、配位子 K の数であり、ここで o は 0 又は 1 であってよく、 $o > 1$ である場合、配位子 K は、同一又は異なっていてよく；

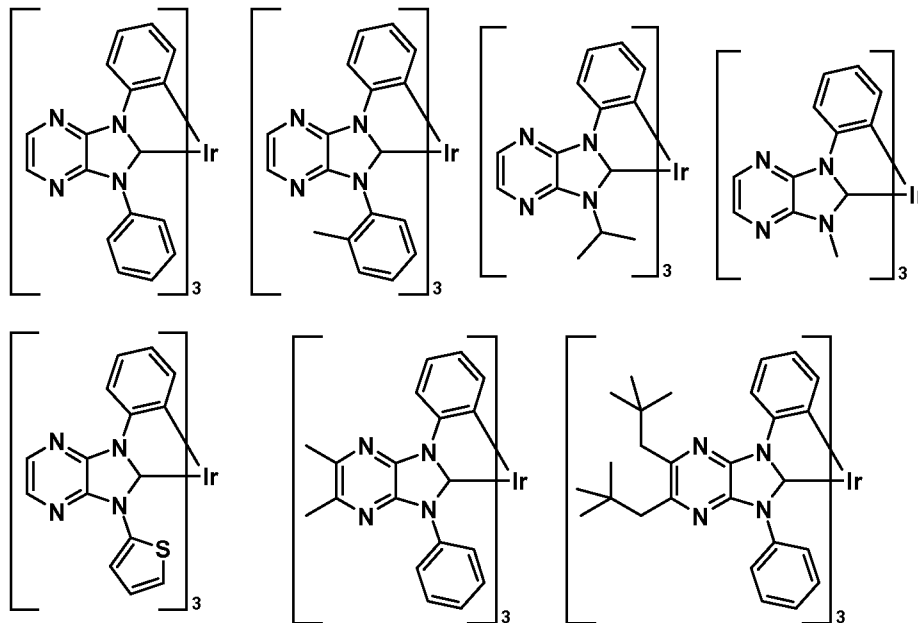
$n + 1 + m + o$ の合計は、金属原子の酸化状態及び配位数に応じて、配位子のカルベン、L 及び K の密度 (denticity) に応じて、また配位子のカルベン及び L の電荷に応じて決まるが、但し、 $n + 1$ は少なくとも 1 である。

【 0 0 5 6 】

式 I X の化合物は、好ましくは下記式の化合物である：

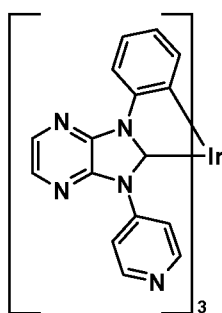
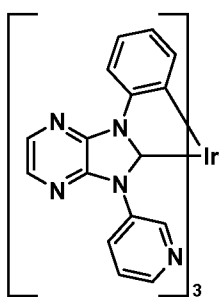
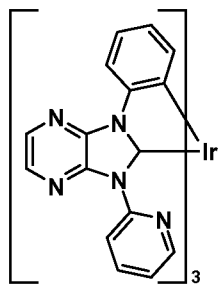
10

【 化 2 0 】

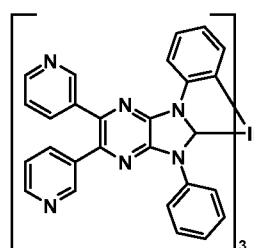
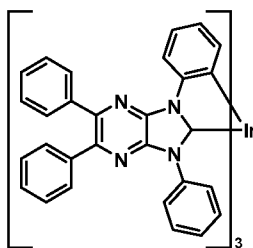
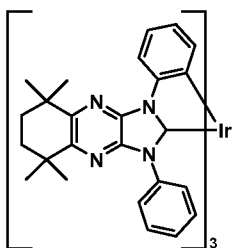
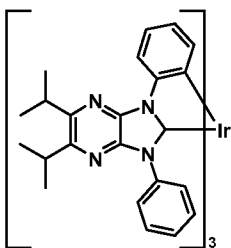


20

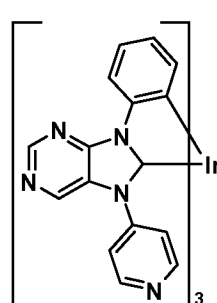
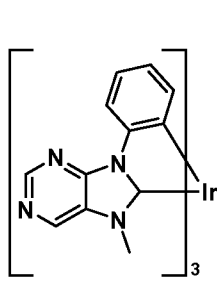
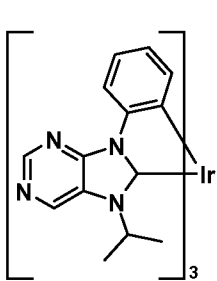
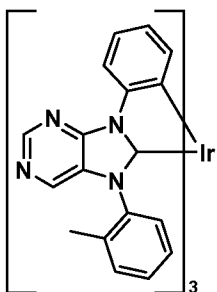
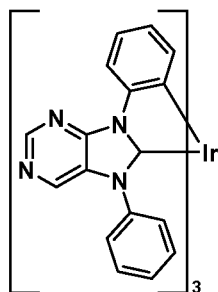
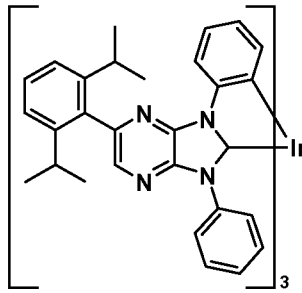
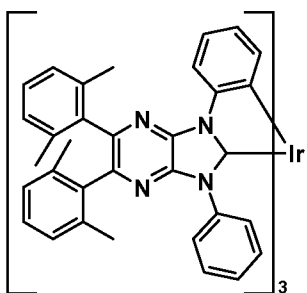
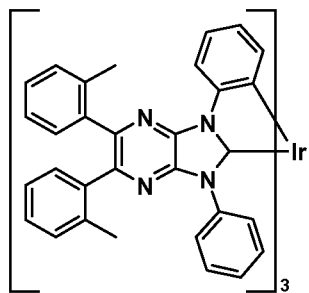
【化 2 1】



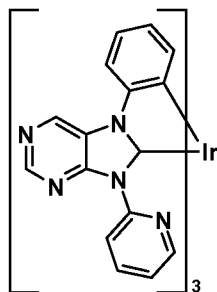
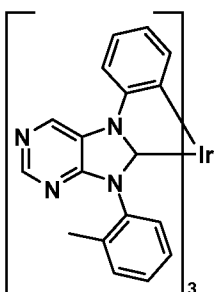
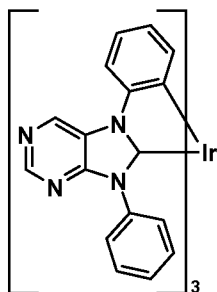
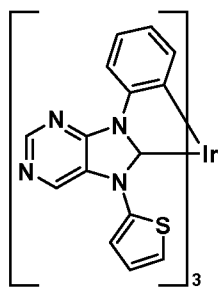
10



20

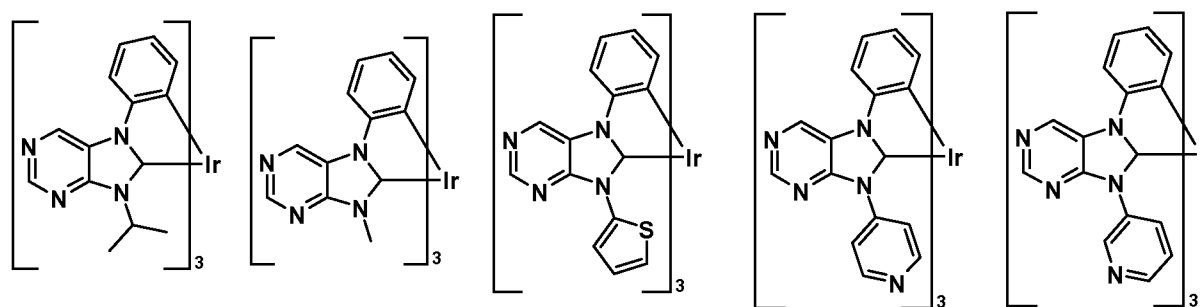


30

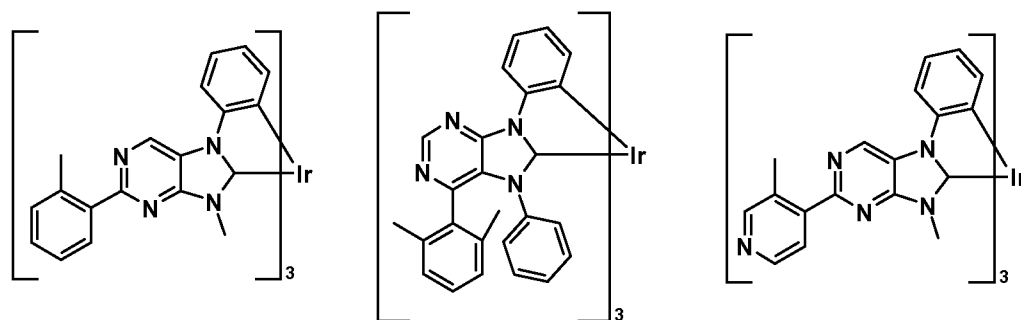
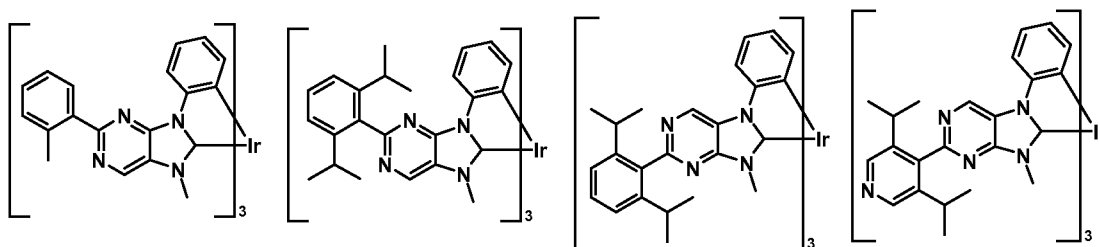


40

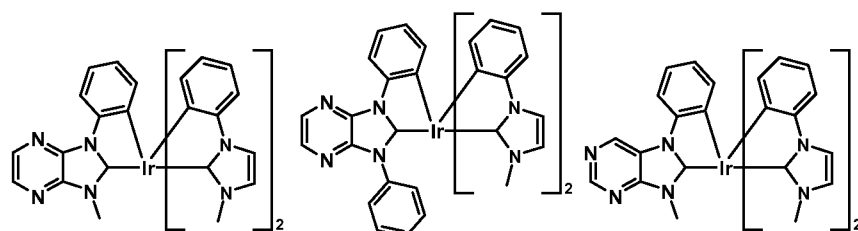
【化 2 2】



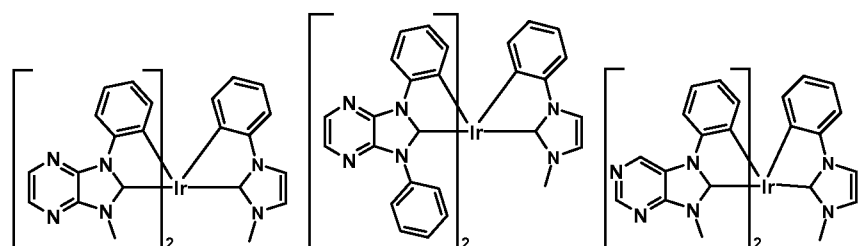
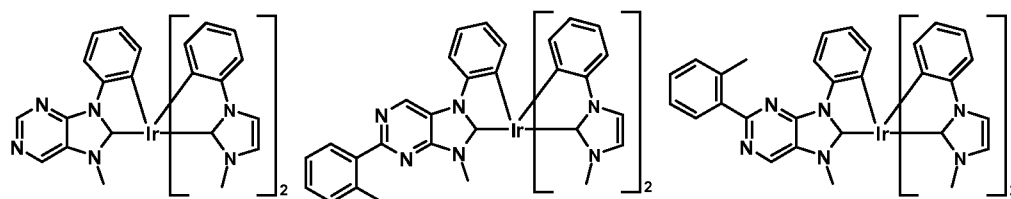
10



20

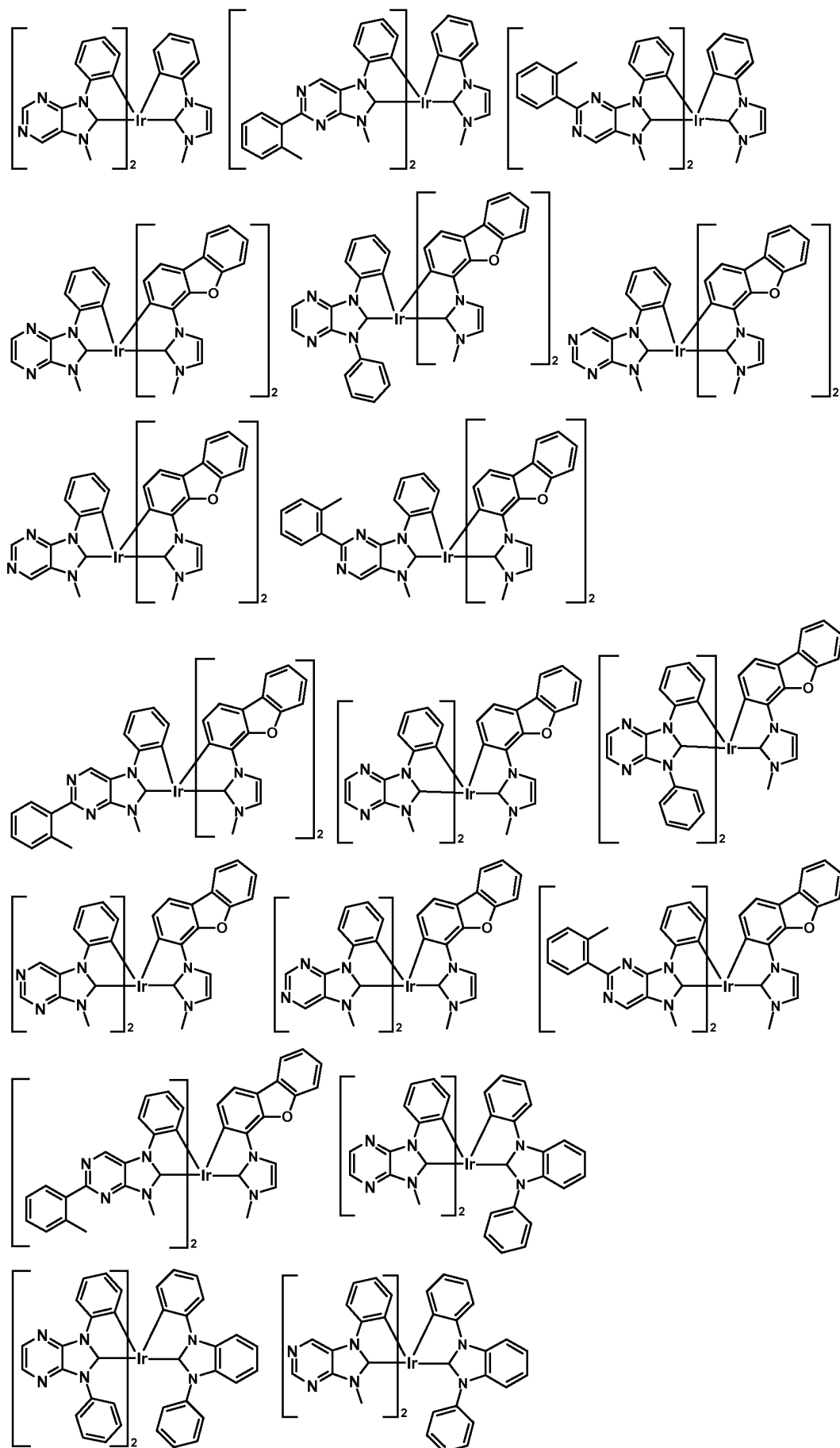


30

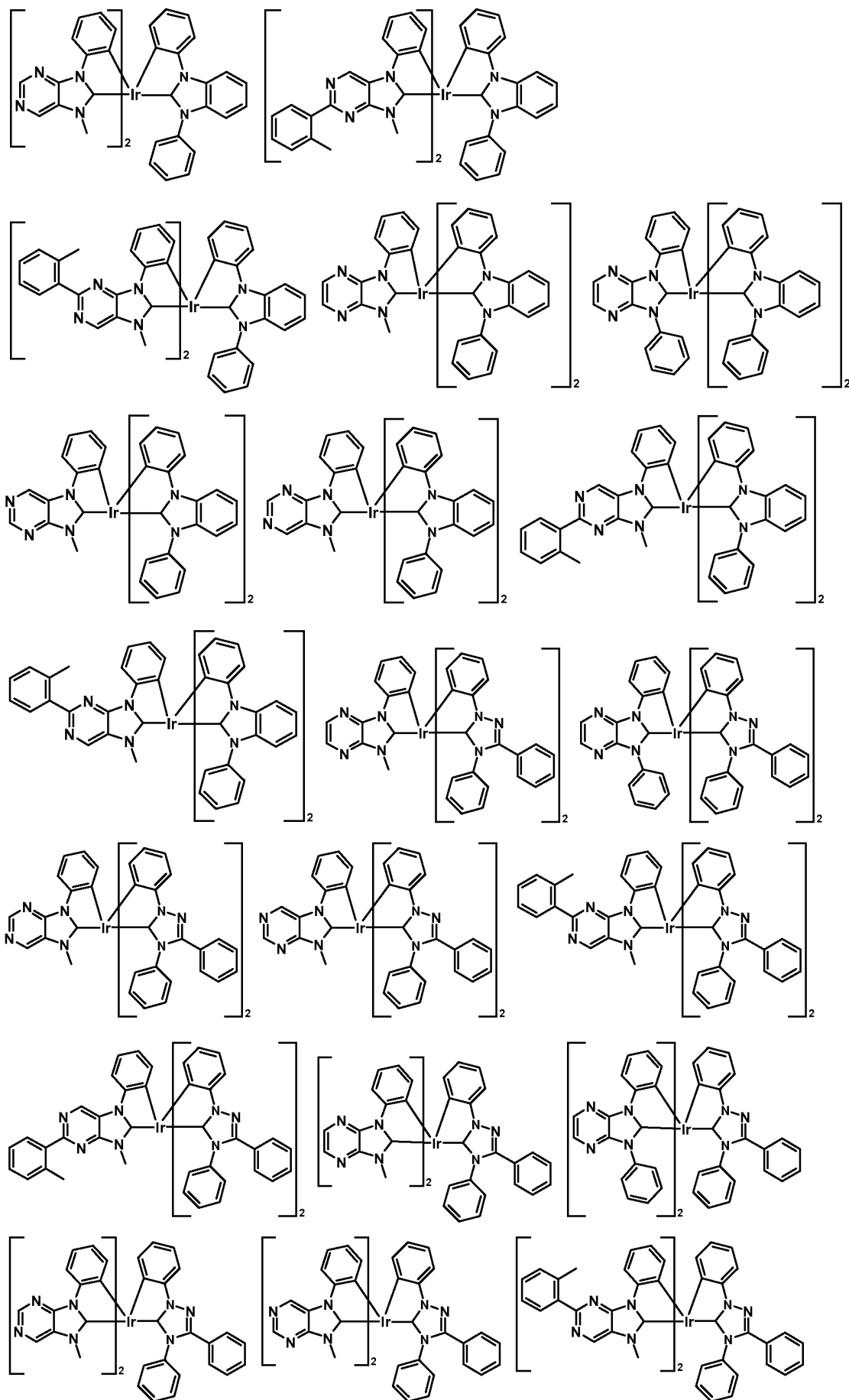


40

【化 2 3】



【化 2 4】



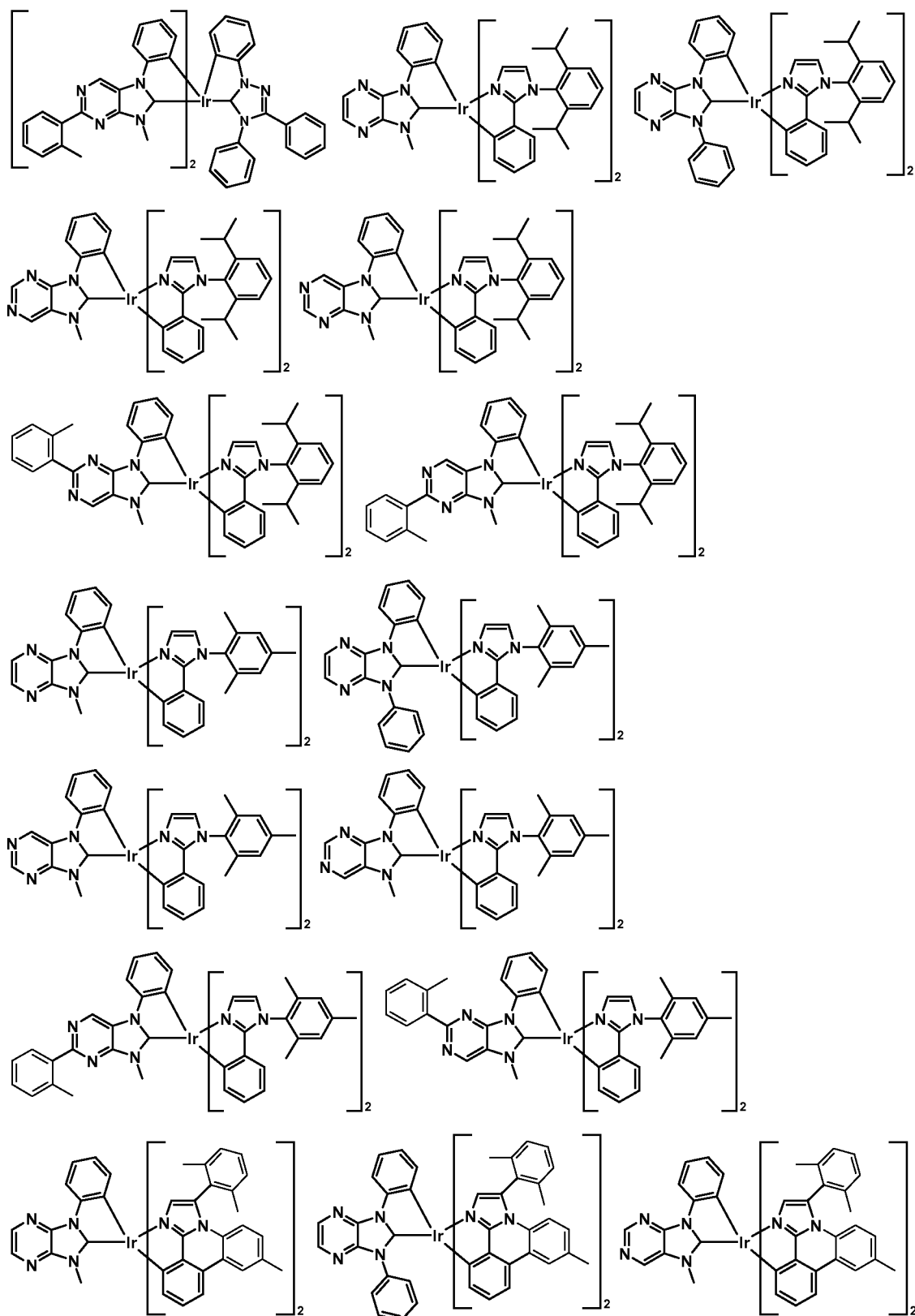
10

20

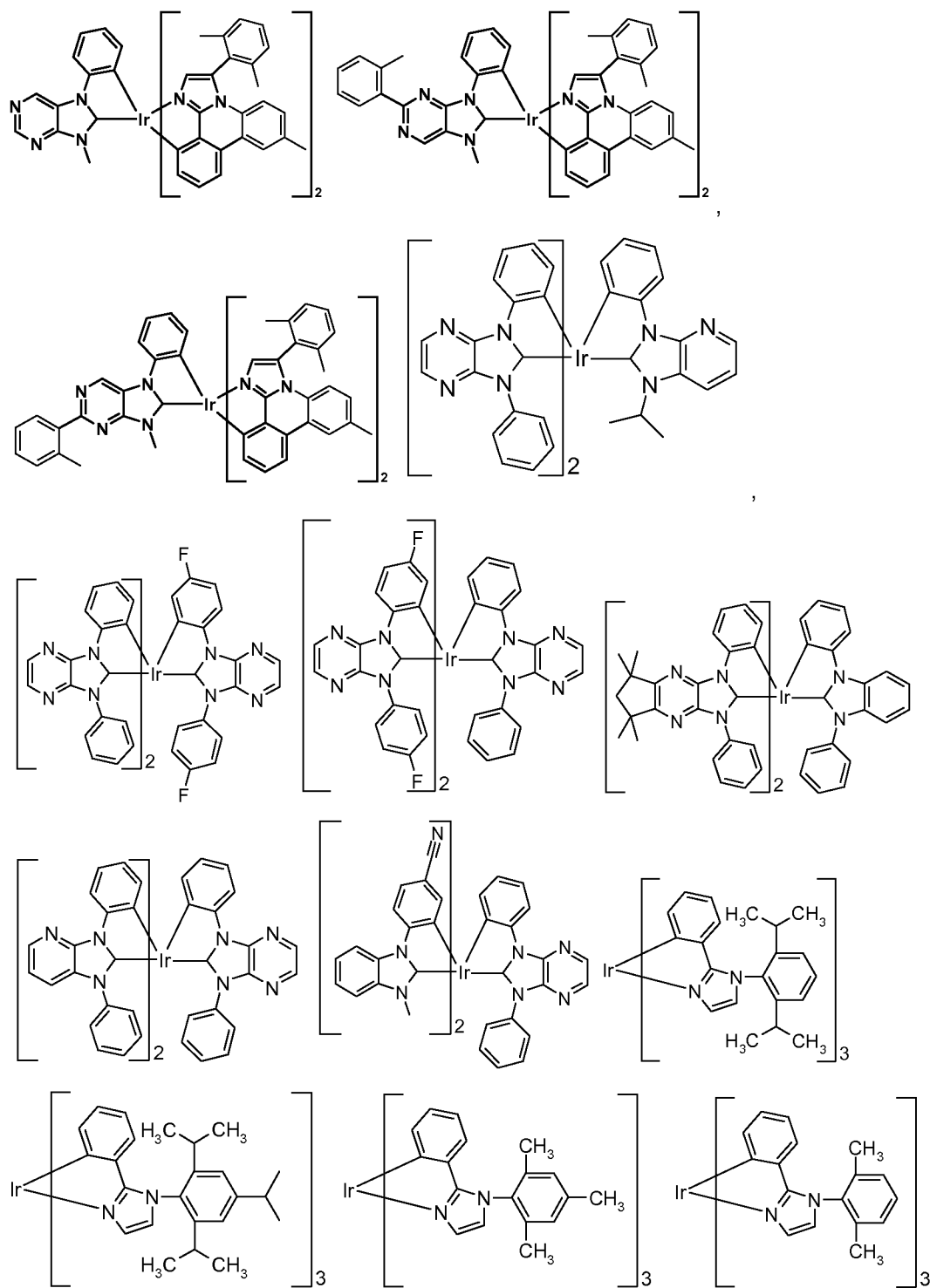
30

40

【化 2 5】



【化 2 6】



【0057】

ホモレプチック金属カルベン錯体は、面又は子午線異性体の形態で存在することができ、面異性体が好ましい。

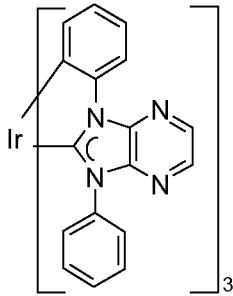
【0058】

ヘテロレプティック金属カルベン錯体の場合、4つの異なる異性体が存在し得、偽面異性体が好ましい。

【0059】

式IXの化合物は、より好ましくは下記式：

【化 2 7】



10

の化合物である。

【0060】

更に適切な金属錯体は、市販の金属錯体のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)、イリジウム(III)トリス(2-(4-トリル)ピリジナト-N, C^{2'})、ビス(2-フェニルピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、イリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)、イリジウム(III)ビス(2, 2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C^{3'}(アセチルアセトネート)、トリス(2-フェニルキノリン)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'})ピコリネート、イリジウム(III)ビス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトネート)、ビス(2-フェニルキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(ジ-ベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)、イリジウム(III)ビス(2-メチルジ-ベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)及びトリス(3-メチル-1-フェニル-4-トリメチルアセチル-5-ピラゾリノ)テルビウム(III)、ビス[1-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン](アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルベンゾチアゾラト)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-(9, 9-ジヘキシルフルオレニル)-1-ピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イル-ピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)である。

20

30

【0061】

加えて、以下の市販の材料が適している：トリス(ジベンゾイルアセトナト)モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)-モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)モノ(5-アミノフェナントロリン)-ユウロピウム(III)、トリス(ジ-2-ナフトイルメタン)モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(4-プロモベンゾイルメタン)モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジ(ピフェニル)メタン)-モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)モノ(4, 7-ジフェニル-フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)モノ(4, 7-ジ-メチル-フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)モノ(4, 7-ジメチルフェナントロリン)ジスルホン酸)ユウロピウム(III)二ナトリウム塩、トリス[ジ(4-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)-ベンゾイルメタン)]モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)及びトリス[ジ[4-(2-(2-エトキシ-エトキシ)エトキシ)ベンゾイルメタン)]モノ(5-アミノフェナントロリン)ユウロピウム(III)、オスミウム(III)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(4-tert-ブチルピリジル)-1, 2, 4-トリアゾラト)ジフェニルメチルホスフィン、オスミウム(III)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(2-ピリジル)-1, 2, 4-トリアゾール)ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム(III)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(4-tert-ブチルピリジル)-1, 2, 4-トリアゾラト)ジメチルフェニルホスフィ

40

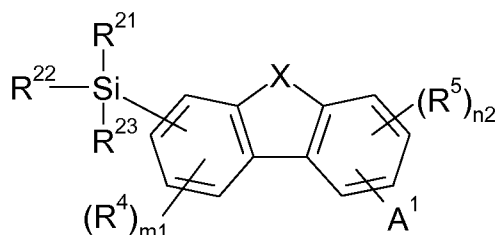
50

ン、オスミウム(II)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(2-ピリジル)-ピラゾラト)ジメチルフェニルホスフィン、トリス[4,4'-ジ-tert-ブチル(2,2')-ビピリジン]ルテニウム(III)、オスミウム(II)ビス(2-(9,9-ジブチルフルオレニル)-1-イソキノリン(アセチルアセトネート))。

【0062】

適切な三重項エミッターは、例えば、カルベン錯体である。本発明の一実施態様において、式Xの化合物は、三重項エミッターとしてのカルベン錯体と一緒に、マトリックス材料としての発光層に使用される。

【化28】



10

(X)、式中、

Xは、NR、S、O又はPRであり；

Rは、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル又はヘテロシクロアルキルであり；

20

A¹は、-NR⁶R⁷、-P(O)R⁸R⁹、-PR¹⁰R¹¹、-S(O)₂R¹²、-S(O)R¹³、-SR¹⁴又は-OR¹⁵であり；

R²¹、R²²及びR²³は、互いに独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル又はヘテロシクロアルキルであり、ここで少なくとも1つの基R¹、R²又はR³は、アリール又はヘテロアリールであり；

R⁴及びR⁵は、互いに独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、基A¹又は供与体若しくは受容体特性を有する基であり；

n₂及びm₁は、互いに独立して、0、1、2又は3であり；

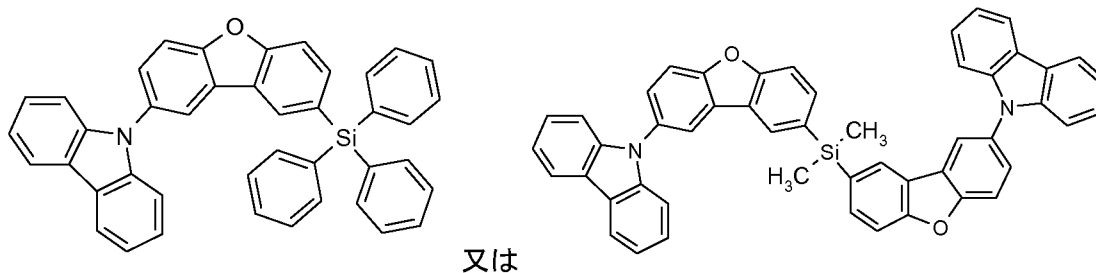
R⁶、R⁷は、窒素原子と一緒に、3～10個の環原子を有する環状残基を形成し、これは、非置換であり得る又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及び供与体若しくは受容体特性を有する基から選択される1つ以上の置換基で置換され得る及び/又は3～10個の環原子を有する1つ以上のさらなる環状残基と環を形成することができ、ここで環形成残基は、非置換であり得る又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及び供与体若しくは受容体特性を有する基から選択される1つ以上の置換基で置換され得；

30

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、互いに独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル又はヘテロシクロアルキルである。例えば、下記：

【化29】

40



のような式Xの化合物は、WO2010079051(PCT/EP2009/067120；特に19～26ページ、並びに27～34ページ、35～37ページ及び42～4

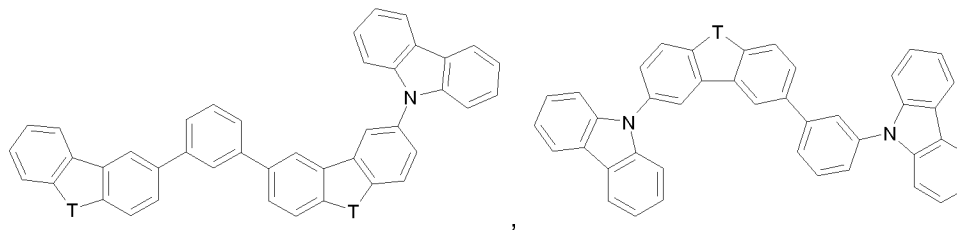
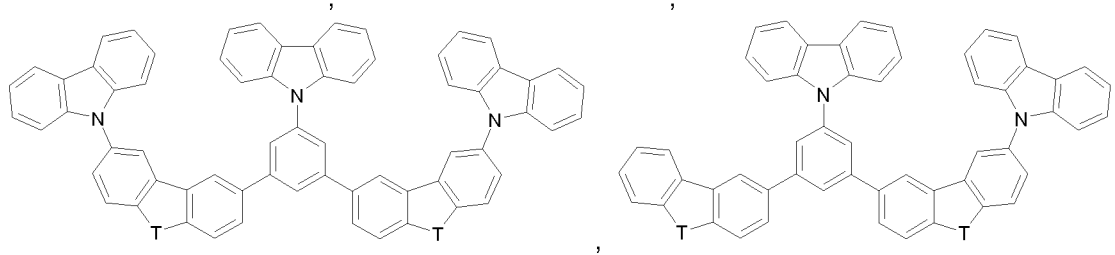
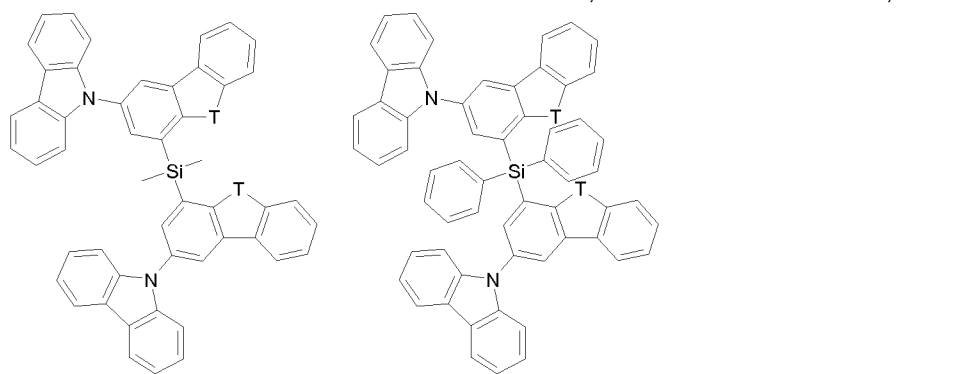
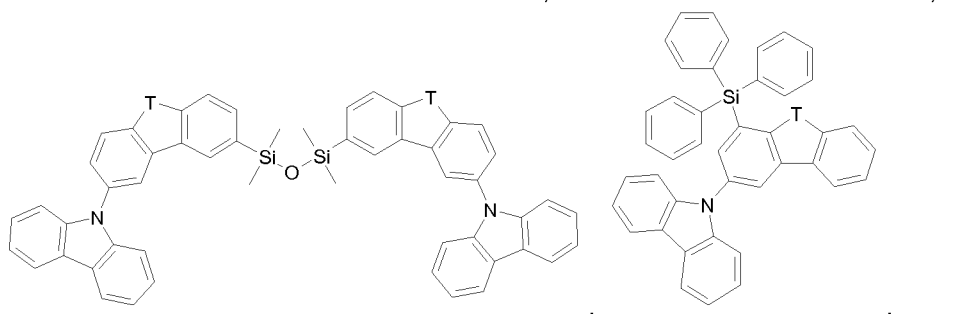
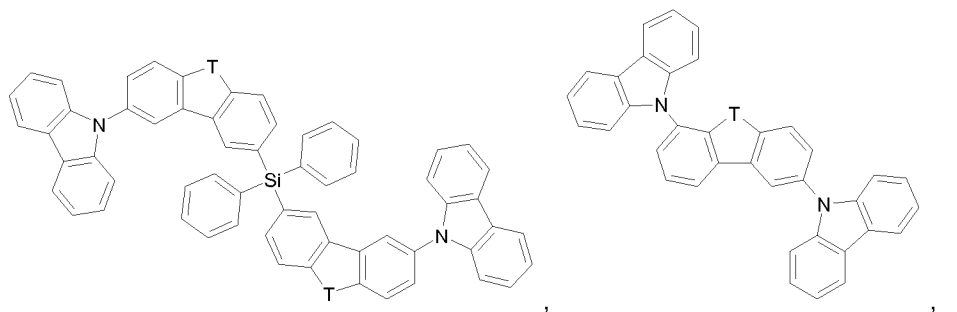
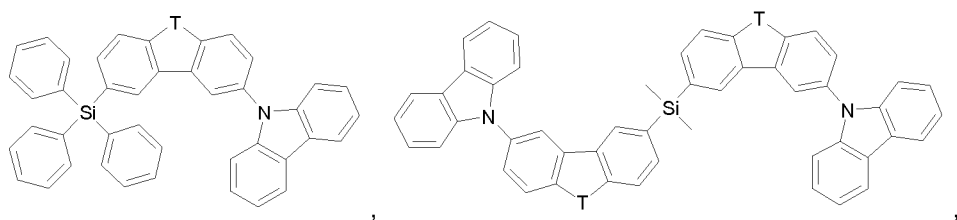
50

3 ページの表) に記載されている。

【 0 0 6 3 】

ジベンゾフランに基づいた追加のマトリックス材料は、例えば、US 2 0 0 9 0 6 6 2 2 6、EP 1 8 8 5 8 1 8 B 1、EP 1 9 7 0 9 7 6、EP 1 9 9 8 3 8 8 及び EP 2 0 3 4 5 3 8 に記載されている。特に好ましいマトリックス材料の例が、下記に示されている：

【化 30】



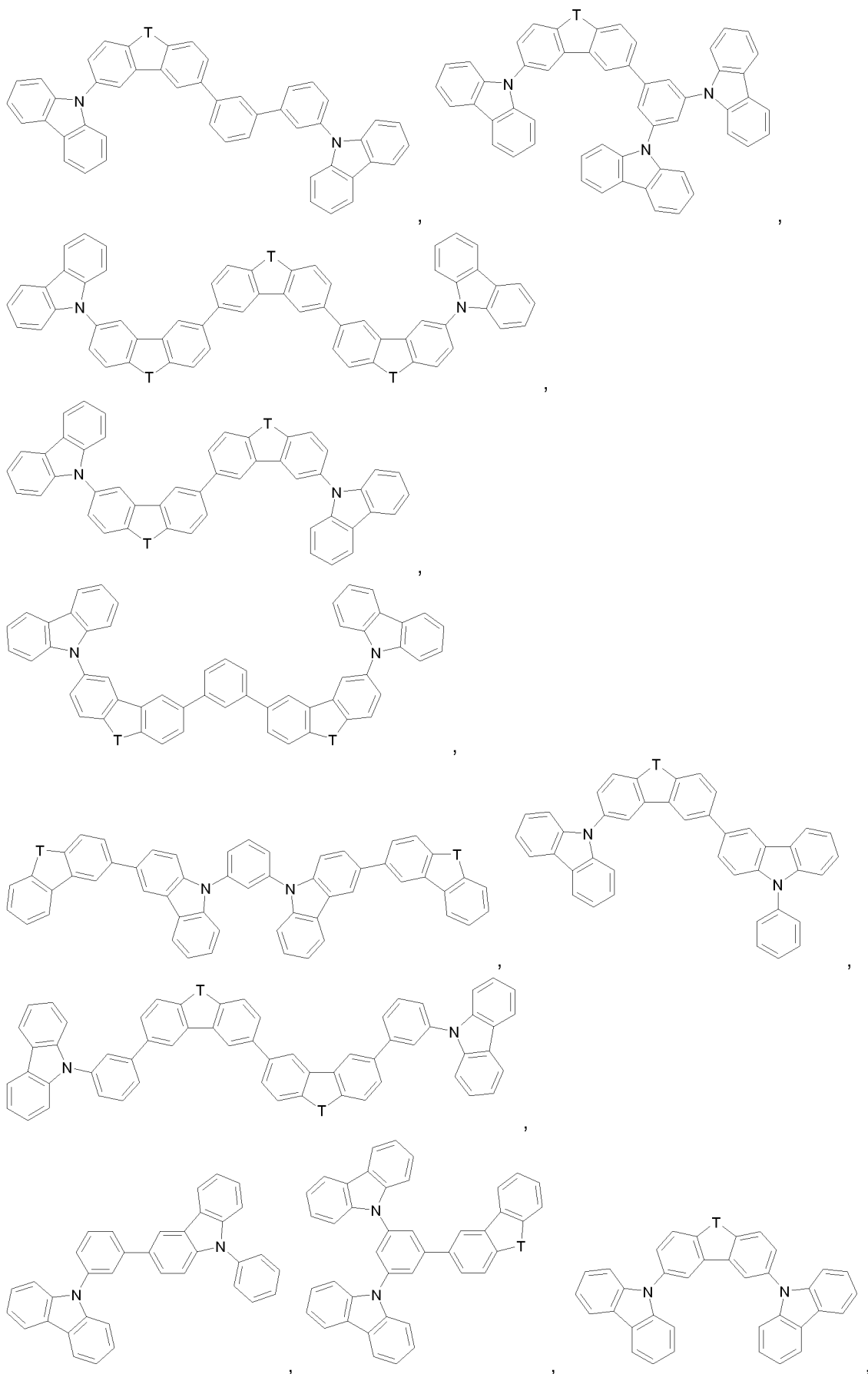
10

20

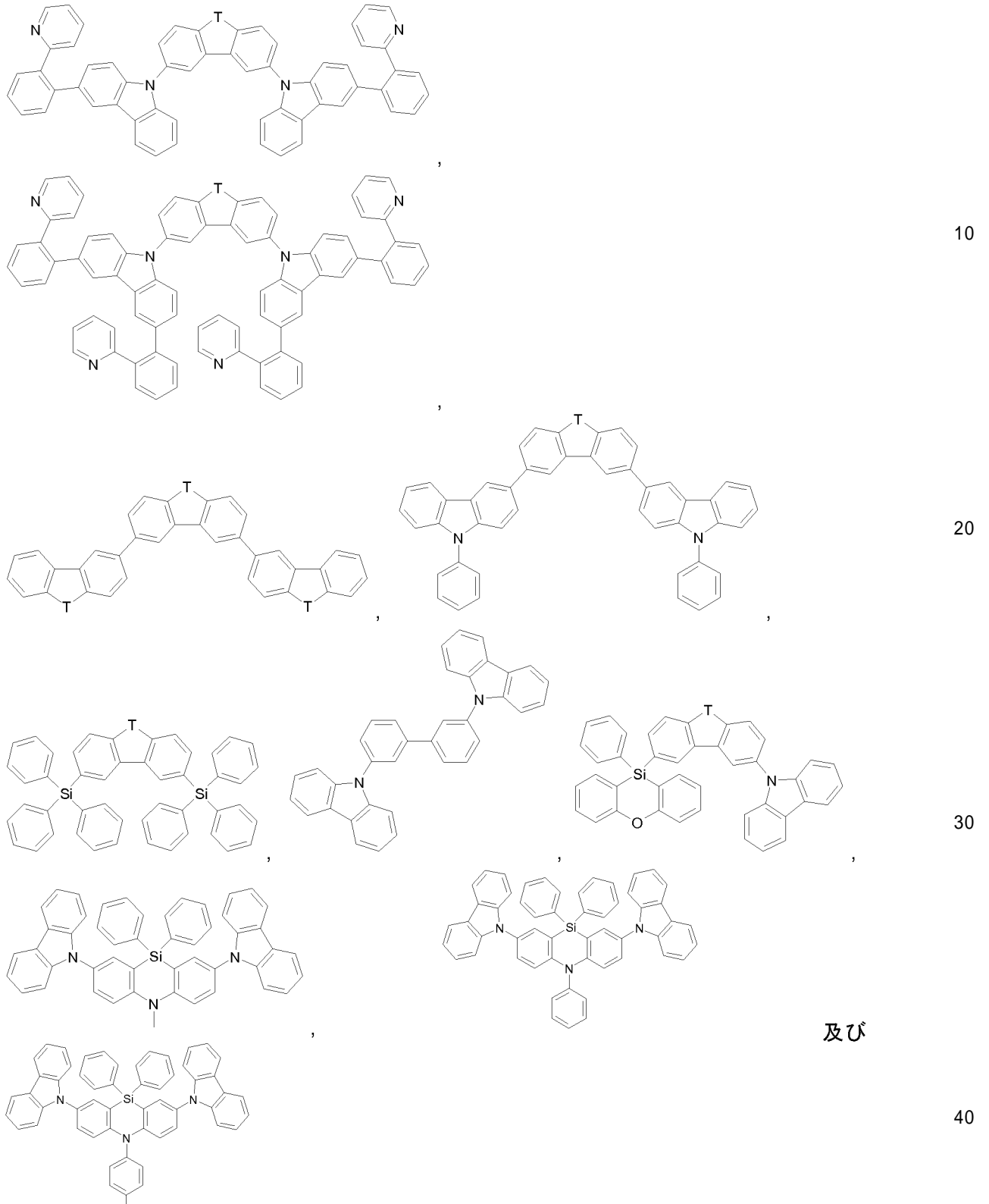
30

40

【化 3 1】



【化 3 2】



【0064】

上述の化合物において、Tは、O又はS、好ましくはOである。Tが分子において2回以上生じる場合、全ての基Tは、同じ意味を有する。

【0065】

適切なカルベン錯体は当業者に既知であり、例えば、WO2005/019373A2、WO2006/056418A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981及びWO2008/000727に記載されてい

る。

【 0 0 6 6 】

発光層は、エミッター材料に加えて、更なる成分を含むことができる。例えば、蛍光染料が、エミッター材料の発光色を変えるために発光層に存在することができる。加えて、好ましい実施態様において、マトリックス材料を使用することができる。このマトリックス材料は、ポリマー、例えばポリ（N - ビニルカルバゾール）又はポリシランでありうる。しかしマトリックス材料は、小型分子、例えば4, 4' - N - N' - ジカルバゾールビフェニル（CDP = CDP）又は第三級芳香族アミン、例えばTC TAでありうる。本発明の好ましい実施態様において、少なくとも1つの、ジベンゾフランに基づいた上述のマトリックス材料、特に、少なくとも1つの式Xの化合物が、マトリックス材料として使用される。

10

【 0 0 6 7 】

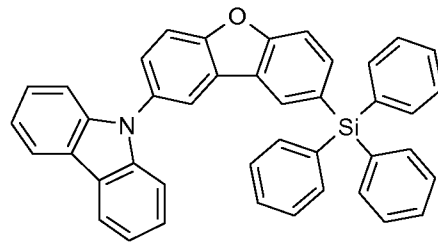
好ましい実施態様において、式Xの少なくとも1つの化合物の一実施態様では、発光層は、2 ~ 20質量%、好ましくは5 ~ 17質量%の少なくとも1つの上述のエミッター材料及び80 ~ 98質量%、好ましくは83 ~ 95質量%の少なくとも1つの上述のマトリックス材料から形成され、ここでエミッター材料とマトリックス材料の合計は100質量%になる。

【 0 0 6 8 】

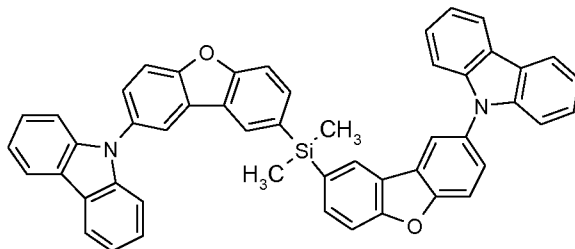
好ましい実施態様において、発光層は、例えば下記：

【 化 3 3 】

20



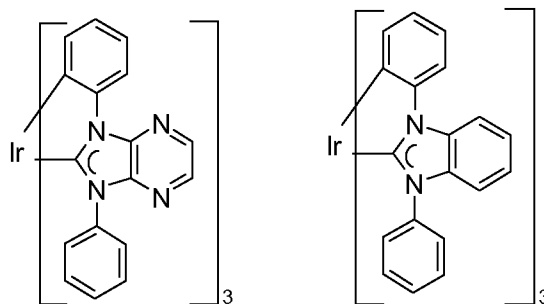
又は



30

のような式Xの化合物と、好ましくは下記式：

【 化 3 4 】

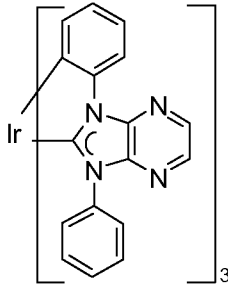


40

及び

の2つのカルベン錯体とを含む。前記実施態様において、発光層は、2 ~ 40質量%、好ましくは5 ~ 35質量%の下記：

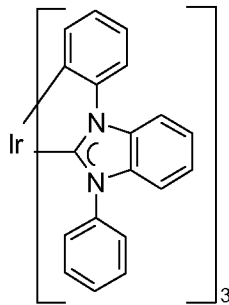
【化 3 5】



10

及び 60 ~ 98 質量%、好ましくは 65 ~ 95 質量%の式 X の化合物及び：

【化 3 6】



20

から形成され、ここでカルベン錯体と式 X の化合物の合計は 100 質量%になる。

【0069】

更なる実施態様において、ジベンゾフランに基づいた上述のマトリックス材料、特に式 X の化合物は、好ましくは三重項エミッターとしてのカルベン錯体と一緒に、電子/励起子阻止材料として使用される。ジベンゾフランに基づいた上述のマトリックス材料、特に式 X の化合物を、三重項エミッターとしてのカルベン錯体と一緒に、マトリックス材料として又は、マトリックス材料と電子/励起子阻止材料の両方として使用することができる。

【0070】

したがって、OLEDにおいてマトリックス材料及び/又は電子/励起子阻止材料として、ジベンゾフランに基づいた上述のマトリックス材料、特に式 X の化合物と一緒に使用するのに適した金属錯体も、例えば、WO2005/019373A2、WO2006/056418A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981及びWO2008/000727に記載されているカルベン錯体である。引用されたWO出願の開示に対して明確な参照が本明細書においてなされており、これらの開示内容は、本出願での援用が考慮される。

【0071】

OLEDに典型的に使用される正孔阻止材料は、ジベンゾフランに基づいた上述のマトリックス材料、特に式 X の化合物、2,6-ビス(N-カルバゾリル)ピリジン(mCPy)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バソクブロイン、(BCP))、ビス(2-メチル-8-キノリナト)-4-フェニルフェニラトアルミニウム(III)(BA1q)、フェノチアジンS、S-ジオキシド誘導体及び1,3,5-トリス(N-フェニル-2-ベンジルイミダゾリル)ベンゼン(TPBI)であり、TPBIは、電子伝導性材料としても適している。更に適切な正孔阻止及び/又は電子輸送材料は、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス(1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール)、2-(4-ピフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、8-ヒドロキシキノリノラトリウム、4-(ナフタレン-1-イル)-3,5-ジフェニル-4H-1,2,4-トリアゾール、1,3-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オ

30

40

50

キサジアゾ - 5 - イル]ベンゼン、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - tert - ブチルフェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール、6, 6' - ビス[5 - (ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 2 - イル] - 2, 2' - ビピリジル、2 - フェニル - 9, 10 - ジ(ナフタレン - 2 - イル)アントラセン、2, 7 - ビス[2 - (2, 2' - ビピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 5 - イル] - 9, 9 - ジメチルフルオレン、1, 3 - ビス[2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 5 - イル]ベンゼン、2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、トリス - (2, 4, 6 - トリメチル - 3 - (ピリジン - 3 - イル)フェニル)ボラン、2, 9 - ビス(ナフタレン - 2 - イル) - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、1 - メチル - 2 - (4 - (ナフタレン - 2 - イル)フェニル) - 1H - イミダゾ[4, 5 - f][1, 10] - フェナントロリンである。更なる実施態様において、WO 2006/100298に開示されているカルボニル基を含む基を介して結合している芳香族環又は芳香族複素環を含む化合物、例えばWO 2009003919 (PCT/EP 2008/058207) 及びWO 2009003898 (PCT/EP 2008/058106) に特定されている、ジシリルカルバゾール、ジシリルベンゾフラン、ジシリルベンゾチオフエン、ジシリルベンゾホスホール、ジシリルベンゾチオフエンS - オキシド及びジシリルベンゾチオフエンS, S - ジオキシドからなる群より選択されるジシリル化合物、並びにWO 2008/034758に開示されているジシリル化合物を、正孔/励起子のための障壁層(4)として又は発光層(3)におけるマトリックス材料として使用することもできる。

10

20

【0072】

好ましい実施態様において、本発明は、(1)陽極、(2)正孔輸送層、(3)発光層、(4)正孔/励起子のための障壁層、(5)電子輸送層及び(6)陰極の層、並びに適切であれば更なる層を含む本発明のOLEDに関し、ここで電子輸送層は、式Iの有機金属錯体及び式IIの化合物を含む。

【0073】

本発明のOLEDの電子輸送層(5)は、式Iの有機金属錯体及び式IIの化合物を含む。層(5)は、好ましくは電子の移動度を改善する。

【0074】

正孔輸送材料及び電子輸送材料として上記に記述された材料のうち、一部は幾つかの機能を満たすことができる。例えば、一部の電子輸送材料は、低いHOMOを有する場合、同時に正孔障壁材料である。これらを、例えば電子/励起子のための障壁層(4)として使用することができる。

30

【0075】

電子輸送層を、第1に層厚をより大きくするため(ピンホール/ショート回避)及び第2にデバイスの動作電圧を最小限にするため、電子的にドーピングして、使用される材料の輸送特性を改善することもできる。例えば、正孔輸送材料を電子受容体でドーピングすることができ、例えばTPD又はTDTAのようなフタロシアニン又はアリールアミンを、テトラフルオロテトラシアニキノジメタン(F4-TCNQ)により又は酸化モリブデン(MoO_x)、特に MoO_3 により又は酸化ルテニウム(ReO_x)、特に ReO_3 若しくは WO_3 によりドーピングすることができる。電子的ドーピングは当業者に既知であり、例えば、W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-doped organic layers); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 及び Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 103に開示されている。例えば、カルベン錯体、例えば $\text{Ir}(\text{dpbi})_3$ に加えて、正孔輸送層を、酸化モリブデン(MoO_x)、特に MoO_3 により又は酸化ルテニウム(ReO_x)、特に ReO_3 若しくは WO_3 によりドーピングすることが

40

50

できる。

【0076】

陰極(6)は、電子又は負電荷担体を導入する電極である。陰極に適した材料は、I a族のアルカリ金属、例えばLi、Cs、II a族のアルカリ土類金属、例えばカリウム、バリウム又はマグネシウム、ランタニド及びアクチニドを含む(旧IUPAC版)元素周期表のII b族の金属、例えばサマリウムからなる群より選択される。加えて、アルミニウム又はインジウムのような金属及び記述された全ての金属の組み合わせを使用することもできる。加えて、リチウム含有有機金属化合物又はフッ化カリウム(KF)を、動作電圧を低減するために有機層と陰極の間に適用することができる。

【0077】

本発明のOLEDは、当業者に既知の更なる層を追加的に含むことができる。例えば、正電荷の輸送を促進する及び/又は層のバンドギャップを互いに適合させる層を、層(2)と発光層(3)の間に適用することができる。あるいは、この更なる層は、保護層としての役割を果たすことができる。同様の方法により、負電荷の輸送を促進する及び/又は層のバンドギャップを互いに適合させるため、追加の層が発光層(3)と層(4)の間に存在することができる。あるいは、この層は保護層としての役割を果たすことができる。

【0078】

好ましい実施態様において、本発明のOLEDは、層(1)~(6)に加えて、下記に記述されている以下の層の少なくとも1つを含む：

- 陽極(1)と正孔輸送層(2)の間の正孔注入層；
- 正孔輸送層(2)と発光層(3)の間の障壁層；
- 電子輸送層(5)と陰極(6)の間の電子注入層。

【0079】

正孔注入層の材料は、銅フタロシアニン、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2T-NATA)、4,4',4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(1T-NATA)、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(NATA)、チタンオキシドフタロシアニン、2,3,5,6-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)、ピラジノ[2,3-f][1,10]フェナントロリン-2,3-ジカルボニトリル(PPDN)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)ベンジジン(MeO-TPD)、2,7-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロピフルオレン(MeO-スピロ-TPD)、2,2'-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロピフルオレン(2,2'-MeO-スピロ-TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ-[4-(N,N-ジトリルアミノ)フェニル]ベンジジン(NTNPB)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ-[4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル]ベンジジン(NPNPB)、N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルベンゼン-1,4-ジアミン(-NPP)から選択することができる。原則的に、正孔注入層は、少なくとも1つの上述のジベンゾフランに基づいたマトリックス材料、特に式Xの少なくとも1つの化合物を正孔注入材料として含み得る。

【0080】

電子注入層の材料として、例えばKF又はLiqを選択することができる。KFは、Liqよりも好ましい。

【0081】

当業者は、どのように適切な材料を選択しなければならないかを(例えば電気化学的研究に基づいて)認識している。個別の層に適した材料は当業者に既知であり、例えばWO 00/70655に開示されている。

【0082】

10

20

30

40

50

加えて、本発明のOLEDに使用される層の幾つかは、電荷担体輸送の効率を上げるために表面処理され得る。記述されたそれぞれの層の材料の選択は、好ましくは、高い効率及び寿命を持つOLEDを得るために決定される。

【0083】

本発明のOLEDは、当業者に既知の方法により作製することができる。一般に、本発明のOLEDは、適切な基板への個別の層の連続的な蒸着により作製される。適切な基板は、例えば、ガラス、無機半輸送体、典型的にはITO若しくはIZO又はポリマー膜である。蒸着には、熱蒸発、化学蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)等のような慣用の技術を用いることができる。代替的な方法では、OLEDの有機層を、当業者に既知の塗布技術を用いて、適切な溶媒中の溶液又は分散体から適用することができる。

10

【0084】

一般に、異なる層は以下の厚さを有する：陽極(1)50~500nm、好ましくは100~200nm、正孔伝導層(2)5~100nm、好ましくは20~80nm、発光層(3)1~100nm、好ましくは10~80nm、電子/励起子のための障壁層(4)2~100nm、好ましくは5~50nm、電子伝導層(5)5~100nm、好ましくは20~80nm、陰極(6)20~1000nm、好ましくは30~500nm。本発明のOLEDにおける正孔及び電子の再結合領域の、陰極に対する相対的な位置、したがってOLEDの発光スペクトルは、いくつかある要因の中でもとりわけ、それぞれの層の相対的な厚さにより影響を受ける可能性がある。このことは、電子輸送層の厚さが、再結合領域の位置がダイオードの光共振器特性、したがってエミッターの発光波長に適合するように好ましく選択されるべきであることを意味する。OLEDの個別の層の層厚の比は、使用される材料に応じて決まる。使用される任意の追加の層の層厚は当業者に既知である。電子伝導層及び/又は正孔伝導層は、これらが電氣的にドーピングされたときに特定された層厚よりも大きな厚さを有し得る。

20

【0085】

本出願の電子輸送層の使用により、高い効率及び低い動作電圧を持つOLEDが得られる。多くの場合、本出願の電子輸送層の使用により得られるOLEDは、追加的に長い寿命を有する。OLEDの効率は、OLEDの他の層を最適化することにより追加的に改善することができる。動作電圧に低減をもたらす、量子効率に上昇をもたらす造形基板及び新規正孔輸送材料も同様に、本発明のOLEDに使用することができる。更に、追加の層が、異なる層のエネルギーレベルを調整する及びエレクトロルミネセンスを促進するため、OLEDに存在することができる。

30

【0086】

OLEDは、少なくとも1つの第2発光層を更に含むことができる。OLEDの全体的な発光は、少なくとも2つの発光層の発光から構成され得、白色光も含み得る。

【0087】

OLEDを、エレクトロルミネセンスが有用である全ての機器に使用することができる。適切なデバイスは、好ましくは、固定式及び移動式視覚表示装置及び照明装置から選択される。固定式視覚表示装置は、例えば、コンピューターの視覚表示装置、テレビ受像機、プリンター、台所用器具及び広告用パネルの視覚表示装置、照明及び情報用パネルである。移動式視覚表示装置は、例えば、携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、乗物における視覚表示装置、並びにバス及び列車の目的地表示である。本発明のOLEDを使用可能なる更なるデバイスは、例えば、キーボード；衣料品；家具；壁紙である。

40

【0088】

加えて、本出願の電子輸送層を、逆構造のOLEDに使用することができる。逆OLEDの構造及びそれに典型的に使用される材料は当業者に既知である。

【0089】

加えて、本発明は、本発明の有機電子デバイス又は本発明の有機層、特に電子輸送層を含む、コンピューターの視覚表示装置、テレビ受像機、プリンター、台所用器具及び広告

50

用パネルの視覚表示装置、照明、情報用パネルのような固定式視覚表示装置、並びに携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、乗物における視覚表示装置並びにバス及び列車の目的地表示のような移動式視覚表示装置；照明装置；キーボード；衣料品；家具；壁紙からなる群より選択される機器に関する。

【0090】

下記の実施例は、例示の目的のみのために含まれ、請求項の範囲を制限しない。特に記述のない限り、全ての部及び百分率は質量に基づく。

【0091】

実施例

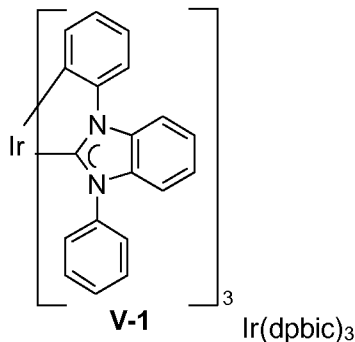
比較応用例 1

陽極として使用されるITO基板を、LCD作製用の市販の洗剤（Deconex（登録商標）20NS及び25ORGAN-ACID（登録商標）中和剤）で最初に清浄し、次に超音波洗浄機のアセトン/イソプロパノール混合物で清浄する。考えられるあらゆる有機残留物を排除するため、基板を、オゾンオープンの連続オゾン流に更に25分間曝露する。この処理は、ITOの正孔注入特性をも改善する。次に、AJ20-1000（Plexcoreから市販されている）をスピン塗布し、乾燥させ、正孔注入層（約40nm）を形成する。

【0092】

その後、下記に特定されている有機材料を、清浄基板に、速度およそ0.5~5nm/分、約 10^{-8} mbaで蒸着により適用する。正孔輸送及び励起子阻止材として、Ir(dpbic)₃（V1）を厚さ45nmで基板に適用し、ここで最初の35nmは、導電性を改善するためにMoO_x（約50%）でドーピングする。

【化37】

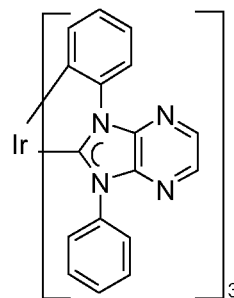


（調製は、出願WO2005/019373におけるIr錯体（7）を参照すること）。

【0093】

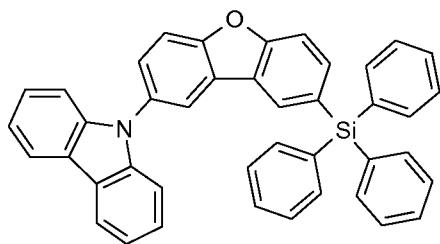
続いて、30質量%の下記化合物：

【化38】



（V2）、35質量%の化合物（V1）及び35質量%の下記化合物：

【化 3 9】

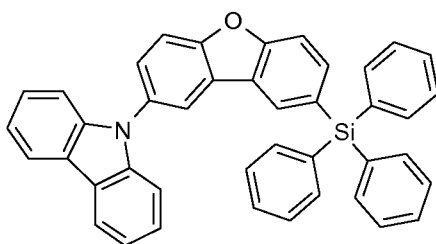


(V3、PCT/EP2009/067120に記載)の混合物を、蒸着により厚さ20 nmで適用する。

【0094】

続いて、下記材料：

【化 4 0】



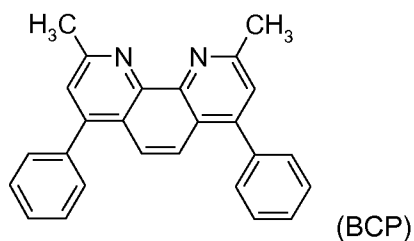
20

(V3)を、励起子及び正孔阻止材として厚さ5 nmで蒸着により適用する。

【0095】

次に、50質量%の下記：

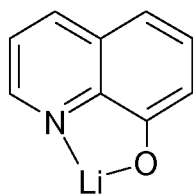
【化 4 1】



30

及び50質量%の下記：

【化 4 2】



40

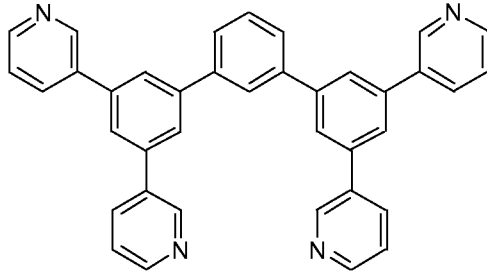
(8-ヒドロキシキノリノラト-リチウム(Liq))の混合物を、電子輸送層として蒸着により厚さ40 nmで適用し、同様に、2 nm厚のフッ化カリウム層(電子注入層)及び最後に100 nm厚のAl電極とする。

【0096】

比較応用例2

BCPとLiqの混合物の代わりに、下記化合物：

【化 4 3】



(A - 1) を単独で使用する以外は、比較応用例 1 と同様の O L E D の作製及び構造である。

10

【0097】

比較応用例 3

B C P と L i q の混合物の代わりに L i q を単独で使用する以外は、比較応用例 1 と同様の O L E D の作製及び構造である。

【0098】

応用例 1

B C P と L i q の混合物の代わりに 7 5 質量 % の化合物 A - 1 及び 2 5 質量 % の L i q の混合物を使用する以外は、比較応用例 1 と同様の O L E D の作製及び構造である。

【0099】

応用例 2

B C P と L i q の混合物の代わりに 5 0 質量 % の化合物 A - 1 及び 5 0 質量 % の L i q の混合物を使用する以外は、比較応用例 1 と同様の O L E D の作製及び構造である。

20

【0100】

応用例 3

B C P と L i q の混合物の代わりに 2 5 質量 % の化合物 A - 1 及び 7 5 質量 % の L i q の混合物を使用する以外は、比較応用例 1 と同様の O L E D の作製及び構造である。

【0101】

O L E D を特徴付けるため、エレクトロルミネセンススペクトルを多様な電流及び電圧で記録する。加えて、電流電圧特性を光出力と組み合わせて測定する。光出力を、光度計を用いた較正により測光パラメーターに変換することができる。寿命を決定するため、O L E D を一定の電流密度で動作させ、光出力の減少を記録する。寿命を、輝度が初期輝度の半分に減少するまでかかる時間として定義する。

30

【0102】

応用例及び比較応用例のデバイスで測定された $300 \text{ cd} / \text{m}^2$ での V 、 $300 \text{ cd} / \text{m}^2$ での I_m / W 、 $300 \text{ cd} / \text{m}^2$ での $E Q E (\%)$ 及び $300 \text{ cd} / \text{m}^2$ での寿命 (時間) を下記の表 1 - 1 及び 1 - 2 に示し、ここで比較応用例 1 (表 1 - 1) 及び 3 (表 1 - 2) それぞれの測定データは、100 に設定され、応用例のデータは、比較応用例 1 及び 3 それぞれのデータに対して特定されている。

【0103】

40

表 1 - 1

【表 1】

デバイス	ET 層	V 300 cd/m ² で	lm/W 300 cd/m ² で	EQE ⁴⁾ (%) 300 cd/m ² で	寿命 (h) 300 cd/m ² で	色
応用例 2	Liq ¹⁾ Cpd. A-1 ¹⁾	86	177	144	567	X=0.174 Y=0.310
比較 応用例 1	Liq ¹⁾ BCP ¹⁾	100	100	100	100	X=0.167 Y=0.282

10

表 1 - 2

【表 2】

デバイス	ET 層	V 300 cd/m ² で	lm/W 300 cd/m ² で	EQE ⁴⁾ (%) 300 cd/m ² で	寿命 (h) 300 cd/m ² で	色
応用例 1	Liq ²⁾ Cpd. A-1 ³⁾	43	297	124	206	X=0.174 Y=0.312
応用例 2	Liq ¹⁾ Cpd. A-1 ¹⁾	44	271	116	272	X=0.174 Y=0.310
応用例 3	Liq ³⁾ Cpd. A-1 ²⁾	51	230	114	392	X=0.173 Y=0.309
比較 応用例 2	Cpd. A-1	44	264	112	132	X=0.175 Y=0.314
比較 応用例 3	Liq	100	100	100	100	X=0.171 Y=0.300

20

30

1) 5 0 質量 %

2) 2 5 質量 %

3) 7 5 質量 %

4) 外部量子効率 (EQE) は、物質又はデバイスから流出した発生光量子の数 / 中を流れる電子の数である。

ET 層 = 電子輸送層

EI 層 = 電子注入層

【0 1 0 4】

応用例のデバイスの 300 cd/m²での寿命、電力効率、量子効率及び / 又は電圧は、比較応用例のデバイスと比較して優れている。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/059990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 C07D213/00 C07D401/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K H05B C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008 127326 A (CHEMIPRO KASEI KAISHA LTD) 5 June 2008 (2008-06-05) paragraphs [0015], [0018], [0024], [0066], [0072] - paragraph [0107]; claims examples	1-15
X	----- XU W ET AL: "High-efficiency p-i-n organic light-emitting diodes with a novel n-doping electron transport layer", CURRENT APPLIED PHYSICS, NORTH-HOLLAND, vol. 9, no. 4, 1 July 2009 (2009-07-01), pages 732-736, XP025980719, ISSN: 1567-1739, DOI: 10.1016/J.CAP.2008.06.015 [retrieved on 2008-07-03] page 732 - page 735; figures; examples ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 September 2011		22/09/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Doslik, Natasa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/059990

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KWON J H ET AL: "High efficiency and long lifetime in organic light-emitting diodes using bilayer electron injection structure", SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 159, no. 13, 1 July 2009 (2009-07-01) , pages 1292-1294, XP026218412, ISSN: 0379-6779, DOI: 10.1016/J.SYNTHMET.2009.02.030 [retrieved on 2009-03-25] page 1292 - page 1294; figures; examples -----</p>	1-15
X	<p>SHI-JIAN SU ET AL: "Highly Efficient Organic Blue-and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off", ADVANCED MATERIALS, 6 October 2008 (2008-10-06), pages NA-NA, XP55006713, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/adma.200801375 page 4189 - page 4193; figures; examples -----</p>	1-15

Information on patent family members

PCT/EP2011/059990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2008127326 A	05-06-2008	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)

H 0 1 L 29/28 2 5 0 F
 H 0 1 L 29/28 2 5 0 H
 H 0 1 L 29/28 2 2 0 A
 C 0 7 D 213/53

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 渡部 惣一

ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェアダーシュトラッセ 17

(72)発明者 クリスティアン シルトクネヒト

アメリカ合衆国 カリフォルニア フリーモント ローウェル プレイス 451

(72)発明者 ゲアハート ヴァーゲンブラスト

ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ユーデンアッカー 8

(72)発明者 クリスティアン レナルツ

ドイツ連邦共和国 シファールシュタット ハンス - ブルマン - シュトラッセ 24

(72)発明者 ハインツ ヴォレーブ

スイス国 フェーレン シュタイネンビュールシュトラッセ 173

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB04 BB08 CC03 CC04 CC21 DD73 DD76

DD78 DD80 DD84

4C055 AA01 BA01 CA02 CA30 DA01 EA03 GA10

专利名称(译)	有机电子器件，包括吡啶化合物和8-羟基喹啉醇基碱土金属或碱金属络合物层		
公开(公告)号	JP2013538436A	公开(公告)日	2013-10-10
申请号	JP2013514714	申请日	2011-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
申请(专利权)人(译)	巴斯夫Soshietasu-Yoropia		
[标]发明人	渡部 惣一 クリスティアンシルトクネヒト ゲアハートヴァーゲンブラスト クリスティアンレナルツ ハインツヴォレープ		
发明人	渡部 惣一 クリスティアン シルトクネヒト ゲアハート ヴァーゲンブラスト クリスティアン レナルツ ハインツ ヴォレープ		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/05 H01L51/30 C07D213/53		
CPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 C07D487/04 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/181 H01L51/0067 H01L51/0077 H01L51/5072 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B C09K11/06.660 C09K11/06.690 H01L29/28.100.A H01L29/28.250.F H01L29/28.250.H H01L29/28.220.A C07D213/53		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB04 3K107/BB08 3K107/CC03 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD73 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 4C055/AA01 4C055/BA01 4C055/CA02 4C055/CA30 4C055/DA01 4C055/EA03 4C055/GA10		
优先权	2010166509 2010-06-18 EP		
其他公开文献	JP5990514B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机电子器件，包括第一电极，第二电极和插入在第一电极和第二电极之间的有机层，其中有有机层包含式(I)的有机金属配合物和式(II)化合物。当包含式I和II的化合物的有机层构成OLED的电子传输层时，获得具有优异的使用寿命，功率效率，量子效率和/或低操作功率的有机发光装置(OLED)。

