

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6282614号
(P6282614)

(45) 発行日 平成30年2月21日(2018.2.21)

(24) 登録日 平成30年2月2日(2018.2.2)

(51) Int.Cl.		F I			
H05B 33/10	(2006.01)	H05B 33/10			
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14		A	
		H05B 33/22		D	

請求項の数 7 外国語出願 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2015-124525 (P2015-124525)	(73) 特許権者	503055897
(22) 出願日	平成27年6月22日 (2015.6.22)		ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ ション
(62) 分割の表示	特願2013-501226 (P2013-501226) の分割		アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー イング、 フィリップス ブールバード 375
原出願日	平成22年3月25日 (2010.3.25)	(74) 代理人	100108453
(65) 公開番号	特開2015-213077 (P2015-213077A)		弁理士 村山 靖彦
(43) 公開日	平成27年11月26日 (2015.11.26)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成27年7月22日 (2015.7.22)		弁理士 志賀 正武
前置審査		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液加工可能な、ドーブされたトリアリールアミン正孔注入材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

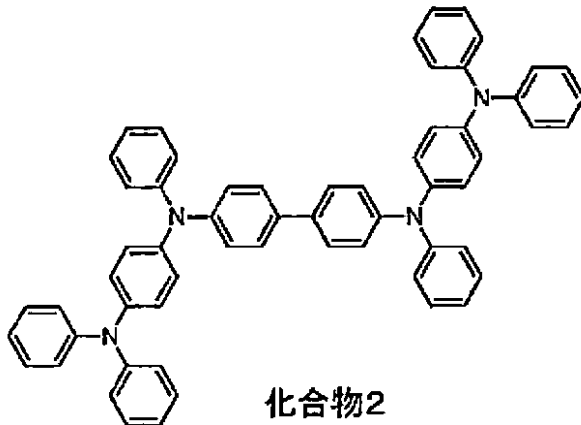
有機発光デバイスの製造方法であって、

電極を準備する工程；

非架橋性有機化合物の混合物を溶液法によって前記電極に接触させて堆積させることによつて第一の有機層を形成する工程

〔ここで、前記の非架橋性有機化合物の混合物が、下記式：

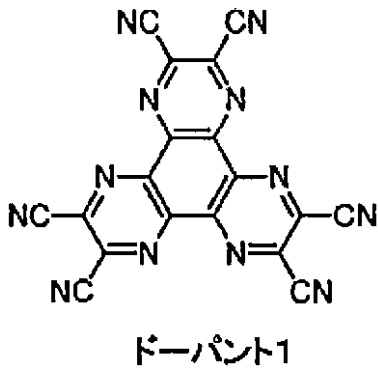
【化 1】



10

で表される化合物 2 と、下記式：

【化 2】



20

30

で表されるドーパント 1 を、化合物 2 : ドーパント 1 = 2 : 1 のモル比で含む。〕；及び
前記第一の有機層を加熱して、非極性溶媒に不溶性である層を形成させる工程
を含む、製造方法。

【請求項 2】

前記非極性溶媒が、ベンゼン、四塩化炭素、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、
ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ヘプタン、ヘキサン、メチル-*t*-ブチルエーテル
、ペンタン、ジイソプロピルエーテル、トルエン、及びキシレンからなる群から選択され
る、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 3】

前記非極性溶媒がトルエンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

非極性溶媒を含む第二の有機層が前記第一の有機層の上に堆積され、且つ前記第一の有機
層が前記第二の有機層中の前記非極性溶媒に不溶である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第一の有機層が正孔注入層である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

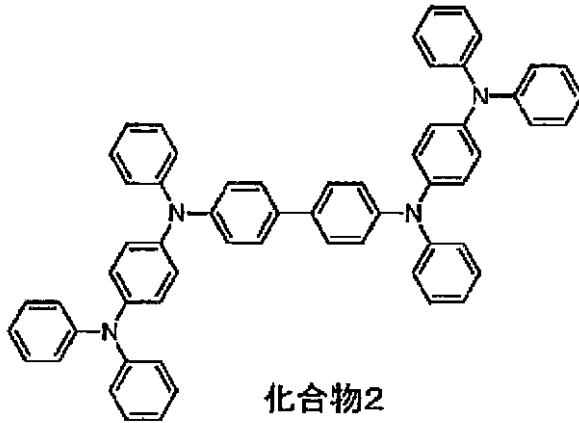
前記第二の有機層が、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、又は発光層で
ある、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項7】

有機発光デバイスを含む第一のデバイスであって、さらに、
 アノード；
 カソード；及び
 前記アノードとカソードの間に配置された第一の有機層を含み、
 前記第一の有機層が、下記式：

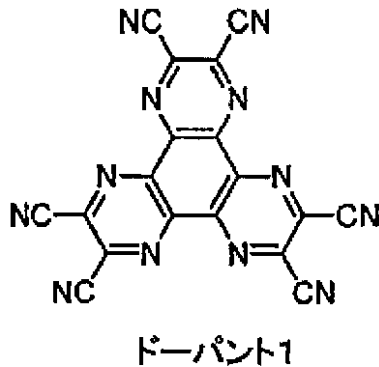
【化3】



10

で表される化合物2と、下記式：

【化4】



20

30

で表されるドーパント1を、化合物2：ドーパント1 = 2：1のモル比で含み；且つ、
 前記化合物2と前記ドーパント1からなる組成物を加熱した場合に、非極性溶媒に不溶性の有機層を形成している、第一のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

特許請求の範囲に記載した発明は、共同の大学・企業研究契約に関わる1つ以上の以下の団体：ミシガン大学評議員会、プリンストン大学、サザン・カリフォルニア大学、及びユニバーサル・ディスプレイ・コーポレーションにより、1つ以上の団体によって、1つ以上の団体のために、及び/又は1つ以上の団体と関係して行われた。上記契約は、特許請求の範囲に記載された発明がなされた日及びそれ以前に発効しており、特許請求の範囲に記載された発明は、前記契約の範囲内で行われた活動の結果としてなされた。

【0002】

本発明は有機発光デバイス(OLED)に関する。より具体的には、本発明は、非極性溶媒に不溶性層を形成している有機電子供与体及び有機電子受容体を含む有機層を有する

40

50

デバイスを作製する方法、及びその有機層を含むデバイスに関する。

【背景技術】

【0003】

有機物質を用いるオプトエレクトロニクスデバイスは、多くの理由によりますます望ましいものとなってきている。そのようなデバイスを作るために用いられる多くの物質はかなり安価であり、そのため有機オプトエレクトロニクスデバイスは、無機デバイスに対してコスト上の優位性について潜在力をもっている。加えて、有機物質固有の特性、例えばそれらの柔軟性は、それらを柔軟な基材上への製作などの特定用途に非常に適したものにしうる。有機オプトエレクトロニクスデバイスの例には、有機発光デバイス(OLED)、有機光トランジスタ、有機光電池、及び有機光検出器が含まれる。OLEDについては、有機物質は、従来の物質に対して性能上優位性をもちうる。例えば、有機発光層が発光する波長は、一般に、適切なドーパントで容易に調節することができる。

10

【0004】

OLEDは、そのデバイスを横切って電圧を印加した場合に光を発する薄い有機膜(有機フィルム)を用いる。OLEDは、フラットパネルディスプレイ、照明、及びバックライトなどの用途で用いるためのますます興味ある技術となってきている。いくつかのOLEDの物質と構成が、米国特許第5,844,363号明細書、同6,303,238号明細書、及び同5,707,745号明細書に記載されており、これらの明細書はその全体を参照により本明細書に援用する。

20

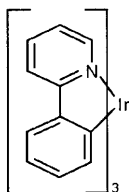
【0005】

燐光発光分子の一つの用途はフルカラーディスプレイである。そのようなディスプレイのための工業規格は、「飽和」色といわれる特定の色を発光するように適合された画素(ピクセル)を要求している。特に、これらの規格は、飽和の赤、緑、及び青の画素を必要としている。色はCIE座標を用いて測定でき、CIE座標は当分野で周知である。

【0006】

緑色発光分子の一例は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と表されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムであり、これは以下の式Iの構造を有する。

【化1】



30

【0007】

この式及び本明細書の後の図で、窒素から金属(ここではIr)への供与結合は直線で表す。

【0008】

本明細書で用いるように、「有機」の用語は、有機オプトエレクトロニクスデバイスを製作するために用いることができるポリマー物質並びに小分子有機物質を包含する。「小分子(small molecule)」とは、ポリマーではない任意の有機物質をいい、「小分子」は、実際は非常に大きくてもよい。小分子はいくつかの状況では繰り返し単位を含んでもよい。例えば、置換基として長鎖アルキル基を用いることは、分子を「小分子」の群から排除しない。小分子は、例えばポリマー主鎖上のペンダント基として、あるいは主鎖の一部として、ポリマー中に組み込まれてもよい。小分子は、コア残基上に作り上げられた一連の化学的殻からなる dendritic コア残基として働くこともできる。Dendritic コア残基は、蛍光性又は燐光性小分子発光体であることができる。Dendritic コア残基は「小分子」であることができ、OLEDの分野で現在用いられている全ての dendritic コア残基は小分子であると考えられる。

40

50

【0009】

本明細書で用いるように「トップ」は、基材から最も遠くを意味する一方で、「ボトム」は基材に最も近いことを意味する。第一の層が第二の層の「上に配置される」と記載した場合は、第一の層は基材から、より遠くに配置される。第一の層が第二の層と「接触している」と特定されていない限り、第一の層と第二の層との間に別な層があってもよい。例えば、カソードとアノードとの間に様々な有機層があったとしても、カソードはアノードの「上に配置される」と記載できる。

【0010】

本明細書で用いるように、「溶液処理（加工）可能」とは、溶液もしくは懸濁液の形態で、液体媒体中に溶解され、分散され、又は液体媒体中で輸送され、及び/又は液体媒体から堆積されうることを意味する。

10

【0011】

配位子が発光物質の光活性特性に直接寄与していると考えられる場合は、その配位子は「光活性」ということができる。配位子が発光物質の光活性特性に寄与していないと考えられる場合は、配位子は「補助」ということができるが、補助配位子は光活性配位子の特性を変えうる。

【0012】

本明細書で用いるように、かつ当業者によって一般に理解されているように、第一の「最高被占分子軌道」（HOMO）又は「最低空分子軌道」（LUMO）のエネルギー準位は、その第一のエネルギー準位が真空のエネルギー準位により近い場合には、第二のHOMO又はLUMOよりも「大きい」あるいは「高い」。イオン化ポテンシャル（IP）は真空準位に対して負のエネルギーとして測定されるので、より高いHOMOエネルギー準位は、より小さな絶対値をもつIPに対応する（より小さな負のIP）。同様に、より高いLUMOエネルギー準位は、より小さな絶対値をもつ電子親和力（EA）に対応する（より小さな負のEA）。上（トップ）に真空準位をもつ従来のエネルギー準位図の上では、物質のLUMOエネルギー準位はその同じ物質のHOMOエネルギー準位よりも高い。「より高い」HOMO又はLUMOエネルギー準位は、「より低い」HOMO又はLUMOエネルギー準位よりも、そのような図のトップのより近くに現れる。

20

【0013】

本明細書で用いるように、また当業者によって一般に理解されるように、第一の仕事関数は、その第一の仕事関数がより高い絶対値を有する場合には、第二の仕事関数よりも「大きい」あるいは「高い」。仕事関数は通常、真空準位に対して負の値として測定されるので、このことは「より高い」仕事関数は、より負であることを意味する。上（トップ）に真空準位をもつ従来のエネルギー準位図の上では、「より高い」仕事関数は真空準位から下向きの方へさらに離れて図示される。したがって、HOMO及びLUMOエネルギー準位の定義は、仕事関数とは異なる慣例に従う。

30

【0014】

OLEDについてのさらなる詳細及び上述した定義は、米国特許第7,279,704号明細書に見ることができ、その全体を参照により本明細書に援用する。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】米国特許第5,844,363号明細書

【特許文献2】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献3】米国特許第5,707,745号明細書

【特許文献4】米国特許第7,279,704号明細書

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】Baldoら, "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices", Nature, vol. 395, 151-154, 1998

50

【非特許文献2】Baldoら, “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”, Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 4-6 (1999)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0017】

[本発明のまとめ]

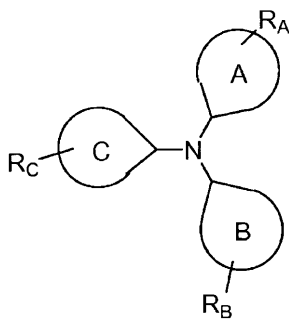
有機発光デバイスを作製する方法を提供する。この方法は、電極を準備する工程、溶液法によってその電極と接触する第一の有機層を堆積させる工程、及びその第一の有機層を加熱して、非極性溶媒に不溶性である層を形成させる工程を含む。好ましくは、その電極はアノードであり、第一の有機層はそのアノードと接触して堆積される。

10

【0018】

上記第一の有機層は、有機電子受容体と、下記式を有する有機電子供与体とを含む。

【化2】



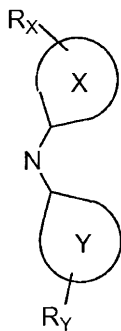
20

【0019】

A、B、及びCは、5又は6員の環又はヘテロ環である。R_A、R_B、及びR_Cは独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択される。R_A、R_B、及びR_Cは任意選択で、A、B、及びCと縮合していてもよい。R_A、R_B、及びR_Cのうち少なくとも2つは下記構造：

30

【化3】



40

を含む。

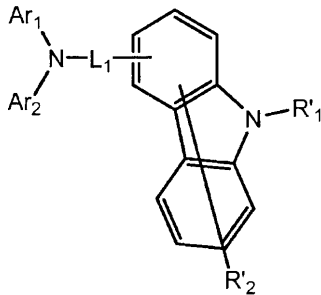
【0020】

X及びYは独立に5又は6員の環又はヘテロ環である。R_X及びR_Yは独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択される。R_X及びR_Yは任意選択によりX及びYと縮合していてもよい。R_X及びR_Yは任意選択によりA及びBと結合していてもよい。

【0021】

一つの側面では、有機電子供与体は下記式：

【化4】



10

を有する。

【0022】

L₁は、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、置換もしくは非置換のフルオレニレン基、又は環を形成している5～60の原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリーレン基を表し；Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立に、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、又は環を形成している5～60の原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表し；R₁は、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基を表し；R₂は、水素原子、その芳香環を形成して

20

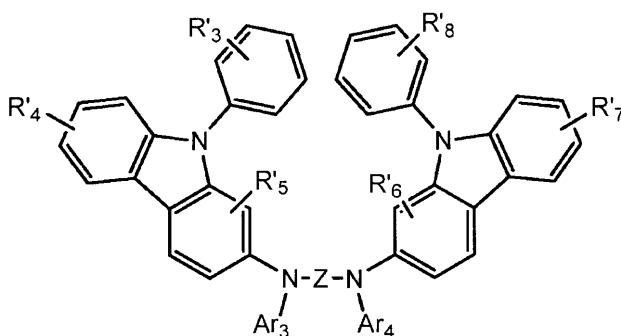
いる6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、1～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、環を形成している6～50の原子を有する置換もしくは非置換のアリールオキシ基、環を形成している5～50の原子を有する置換もしくは非置換のアリールチオ基、2～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、その芳香環を形成している6～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基を表し；但し、Ar₁とAr₂のいずれもフルオレン構造を含まず、且つ上記式によって表される芳香族アミン誘導体中のカルバゾール構造の数が1又は2であることを条件とする。

30

【0023】

別の側面では、上記の有機電子供与体は下記式：

【化5】



40

を有する。

【0024】

Zは、置換もしくは非置換C₁～C₃₀アルキレン基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀アルケニレン基、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀アリーレン基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀ヘテロアリーレン基、及び置換もしくは非置換のC₂～C₃₀ヘテロ環基からなる群から選択され；R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈の

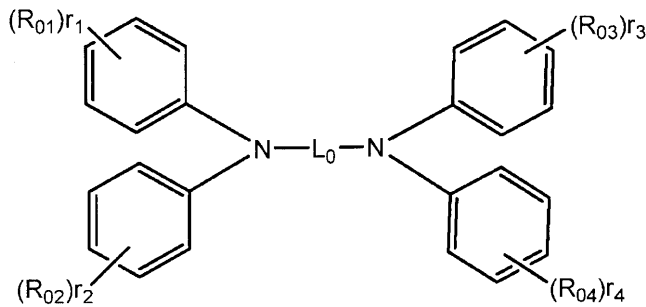
50

それぞれは独立に、水素原子、置換もしくは非置換のC₁～C₃₀アルキル基、置換もしくは非置換のC₁～C₃₀アルコキシ基、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀アリール基、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC₂～C₃₀ヘテロ環基、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀縮合多環式基、ヒドロキシ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアミノ基からなる群から選択され、且つ、あるいは、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈のなかの2つ以上の隣接する基が互いに結合して飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していることもでき；且つ、Ar₃及びAr₄のそれぞれは独立に、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀アリール基、又は置換もしくは非置換のC₂～C₃₀ヘテロアリール基である。

【0025】

なお別の側面では、有機電子供与体は下記式：

【化6】

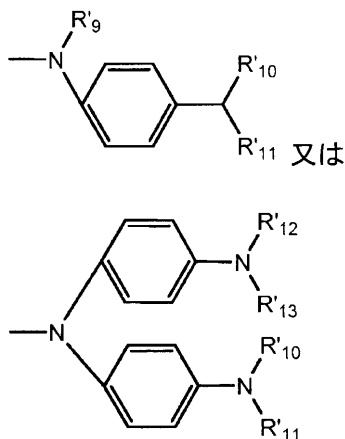


を有する。

【0026】

L₀は、2つ、3つ、又は4つの環を有し、且つ置換基を有するo-、p-、及びm-フェニレン基のいずれか一つであり、但し、L₀が4つの環を有するフェニレン基である場合には、そのフェニレン基はそのどこかに非置換もしくは置換アミノフェニル基を有していてもよいことを条件とし、且つ、R₀₁、R₀₂、R₀₃、及びR₀₄は以下の基のうちいずれか一つであることを条件とする。

【化7】



【0027】

R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、及びR₁₃はそれぞれ、置換もしくは非置換のアリール基であり、且つr₁、r₂、r₃、及びr₄はそれぞれ0～5の整数であり、但し、r₁ + r₂ + r₃ + r₄ = 1であることを条件とする。

【0028】

一つの側面では、有機電子受容体は、以下のものからなる群から選択される。

【0029】

10

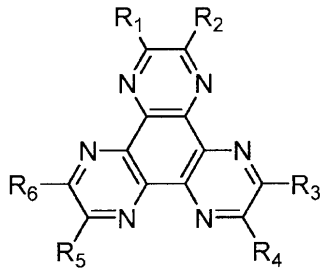
20

30

40

50

【化 8】



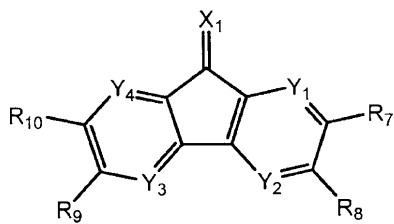
10

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は独立に、水素、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、スルホニル、スルホキシド、スルホンアミド、スルホネート、トリフルオロメチル、エステル、アミド、長鎖又は分岐C₁～C₁₂アルコキシ、直鎖又は分岐C₁～C₁₂アルキル、芳香族又は非芳香族の（置換もしくは非置換の）ヘテロ環、置換もしくは非置換のアリール、モノ-又はジ-（置換もしくは非置換の）アリールアミン、及び（置換もしくは非置換の）アルキル-（置換もしくは非置換の）アリールアミンからなる群から選択され；あるいは、R₁及びR₂、R₃及びR₄、並びにR₅及びR₆は一緒に結合して、芳香族環、ヘテロ芳香族環、又は非芳香族環を含めた環構造を形成し、且つ各環は非置換もしくは置換されている。

【0030】

20

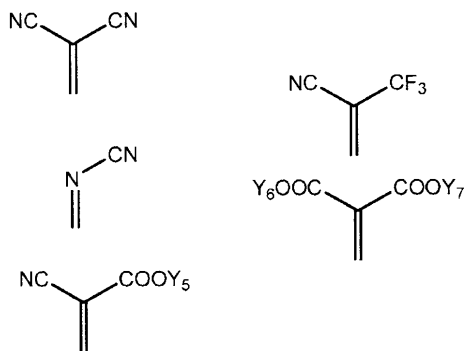
【化 9】



Y₁～Y₄は独立に炭素原子又は窒素原子である。R₇～R₁₀は独立に、水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロ環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基、又はシアノ基である。R₇及びR₈、並びにR₉及びR₁₀は独立に結合して置換もしくは非置換の芳香族環又は置換もしくは非置換のヘテロ環を形成している。X₁は以下のもの：

30

【化 10】



40

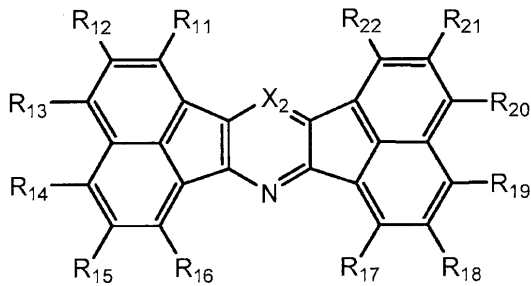
からなる群から選択され、

Y₅～Y₇は独立に水素原子、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であり；且つ、Y₆及びY₇は環を形成していてもよい。

【0031】

50

【化 1 1】



10

X₂ は、
【化 1 2】

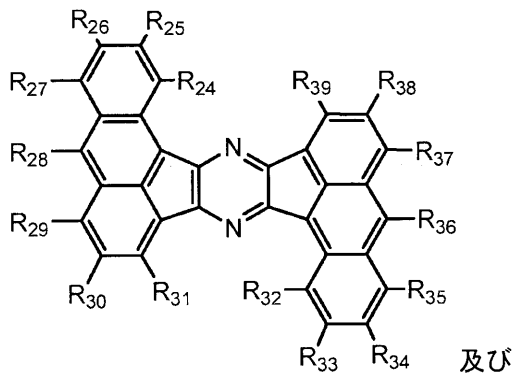


、すなわち C (R₂₃) 又は N であり、R₁₁ ~ R₂₃ はそれぞれ独立に、水素原子、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6 ~ 40 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が 1 ~ 20 の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が 6 ~ 40 の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、R₁₁ ~ R₂₃ のうち少なくとも 2 つはそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つ R₁₁ ~ R₂₃ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする。

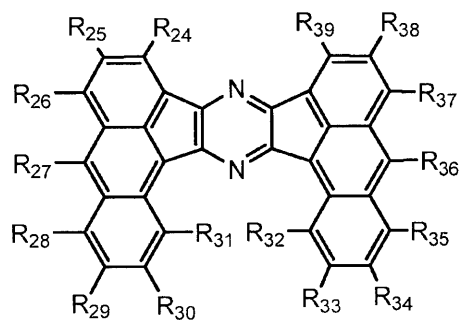
20

【0032】

【化 1 3】



30



40

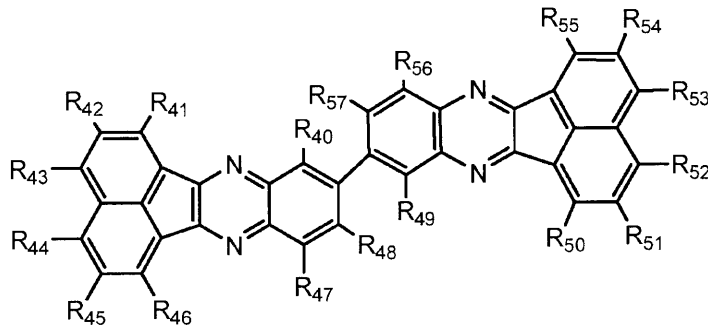
R₂₄ ~ R₃₉ はそれぞれ独立に、水素原子、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基

50

、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、 $R_{24} \sim R_{39}$ のうち少なくとも2つがそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つ $R_{24} \sim R_{39}$ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする。

【0033】

【化14】



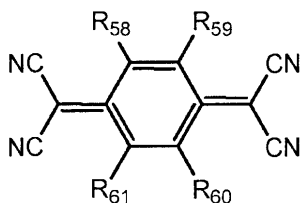
10

$R_{40} \sim R_{57}$ は互いに独立して、水素原子、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、 $R_{40} \sim R_{57}$ のうち少なくとも2つはそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つ $R_{40} \sim R_{57}$ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする。

20

【0034】

【化15】



30

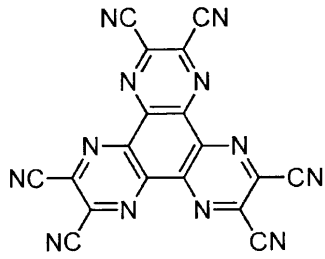
$R_{58} \sim R_{61}$ は独立に、水素、フッ素、あるいは、ニトリル(-CN)、ニトロ(-NO₂)、スルホニル(-SO₂R)、スルホキシド(-SOR)、トリフルオロメチル(-CF₃)、エステル(-CO-OR)、アミド(-CONHR又は-CO-NRR)、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のヘテロアリール、又は置換もしくは非置換のアルキルを表し、ここで、R及びRには置換又は非置換アルキル又はアリールが含まれ；あるいは、 R_{58} 及び R_{59} 、又は R_{60} 及び R_{61} は一緒に結合されて、芳香族環、ヘテロ芳香族環、又は非芳香族環を含めた環構造を形成し、且つ各環は置換されているか非置換である。

40

【0035】

好ましくは、有機電子受容体は、

【化16】



ドーパント1

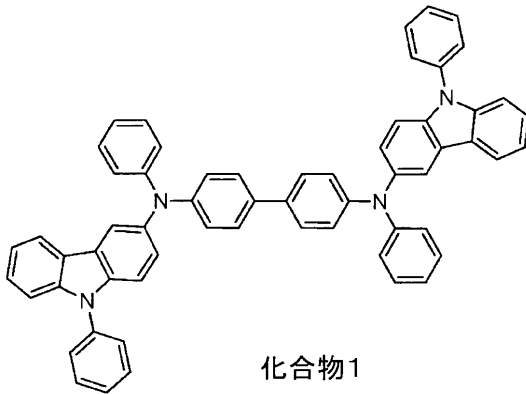
10

である。

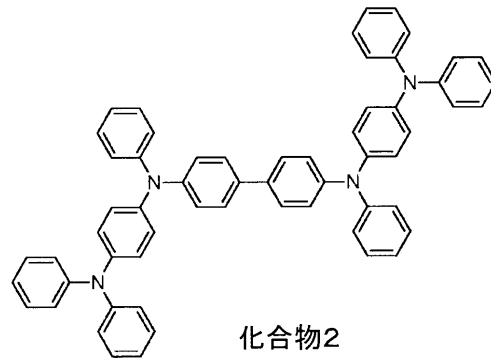
【0036】

好ましくは、有機電子供与体は、以下のもの：

【化17】

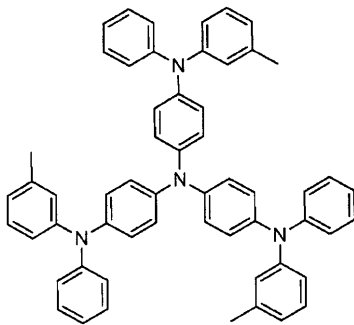


化合物1



化合物2

20



化合物3

30

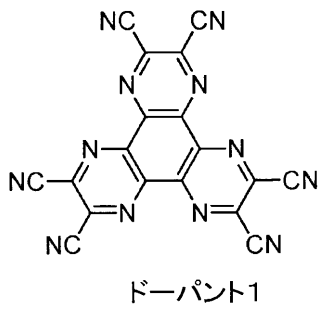
からなる群から選択される。

【0037】

さらに好ましくは、有機電子受容体が、

40

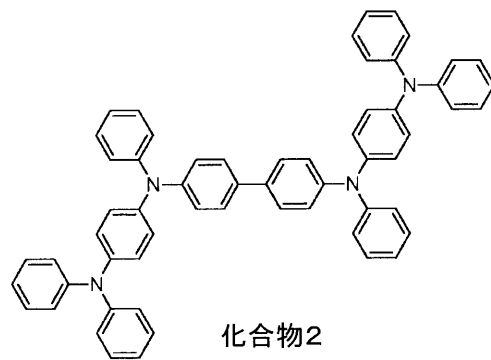
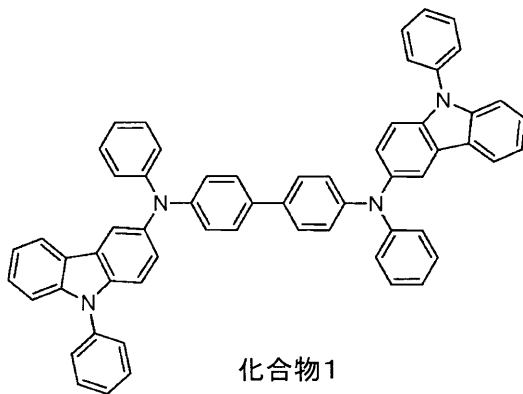
【化18】



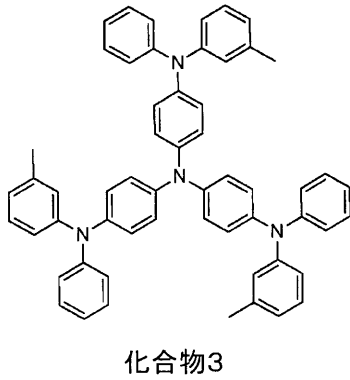
10

であり、且つ、有機電子供与体が、以下のもの：

【化19】



20



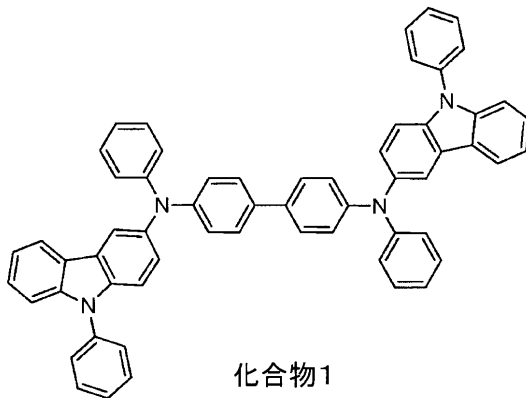
30

からなる群から選択される。

【0038】

最も好ましくは、有機電子受容体がドーパント1であり、有機電子供与体が、

【化 2 0】



10

である。

【0039】

一つの側面では、非極性溶媒を含む第二の有機層が第一の有機層の上に堆積され、その第一の有機層はその第二の有機層中の非極性溶媒に不溶である。好ましくは、第一の有機層は正孔注入層である。好ましくは、第二の有機層は、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、又は発光層である。

20

【0040】

本明細書で用いる場合、非極性溶媒は、3.5以下の極性指数 (polarity index) を有する。一つの側面では、非極性溶媒は、ベンゼン、四塩化炭素、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ヘプタン、ヘキサン、メチル-t-ブチルエーテル、ペンタン、ジイソプロピルエーテル、トルエン、及びキシレンからなる群から選択される。好ましくは、非極性溶媒はトルエンである。

【0041】

一つの側面では、溶液法 (溶液加工) は、スピンコーティング又はインクジェット印刷である。

【0042】

別の側面では、有機電子受容体及び有機電子供与体は、1:1又は2:1のモル比で混合される。

30

【0043】

なお別の側面では、組成物が約100以上且つ約250以下の温度で加熱された場合に、不溶性有機層が形成される。

【0044】

さらに、第一のデバイスを提供し、そのデバイスは有機発光デバイスを含み、これはさらに、アノード、カソード、そのアノードとカソードの間に配置された第一の有機層を含み、その有機層は電子受容体及び電子供与体を含む。本方法にとって好ましいと記載した、置換基、溶媒、有機電子受容体及び有機電子供与体のモル比、及び温度の選択は、電子受容体及び電子供与体を含む有機層を有するデバイスに用いるためにも好ましい。これらの選択には、少なくとも、A、B、C、R_A、R_B、R_C、X、Y、R_X、R_Y、R₁~R₆₁、Y₁~Y₇、X₁、X₂、R₁~R₁₃、Ar₁~Ar₄、L₀、L₁、Z、r₁~r₄、及びR₀₁~R₀₄について記載したものが含まれる。

40

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】図1は有機発光デバイスを示す。

【図2】図2は、別個の電子輸送層をもたない倒置型有機発光デバイスを示す。

【図3】図3は、デバイス寿命のグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 4 6 】

[詳細な説明]

一般に、O L E Dは、アノードとカソードとの間に配置され且つそれらと電氣的に接続された少なくとも1つの有機層を含む。電流が流された場合、有機層(1又は複数)にアノードは正孔を注入し、カソードは電子を注入する。注入された正孔と電子はそれぞれ反対に帯電した電極に向かって移動する。電子と正孔が同じ分子上に局在する場合、励起エネルギー状態を有する局在化された電子-正孔対である「励起子」が形成される。励起子が発光機構によって緩和するときに光が発せられる。いくつかの場合には、励起子はエキシマー又はエキシプレックス上に局在化されうる。非放射機構、例えば、熱緩和も起こりうるが、通常は好ましくないと考えられる。

10

【 0 0 4 7 】

初期のO L E Dは、一重項状態から光を発する(「蛍光」)発光性分子を用いており、例えば、米国特許第4,769,292号明細書(この全体を参照により援用する)に記載されているとおりである。蛍光発光は、一般に、10ナノ秒よりも短いタイムフレームで起こる。

【 0 0 4 8 】

より最近、三重項状態から光を発する(「燐光」)発光物質を有するO L E Dが実証されている。Baldoら, "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices", Nature, vol. 395, 151-154, 1998 ("Baldo-I"); 及び、Baldoら, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) ("Baldo-II"), これらを参照により全体を援用する。燐光は、米国特許第7,279,704号明細書の第5~6欄に、より詳細に記載されており、これを参照により援用する。

20

【 0 0 4 9 】

図1は有機発光デバイス100を示している。この図は、必ずしも一定の縮尺で描かれていない。デバイス100は、基板110、アノード115、正孔注入層120、正孔輸送層125、電子阻止層130、発光層135、正孔阻止層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155、およびカソード160を含み得る。カソード160は、第一導電層162および第二導電層164を有する複合カソードである。デバイス100は、記載した層を順次、堆積させることによって作製できる。これらの様々な層の特性及び機能、並びに例示物質は、米国特許第7,279,704号明細書の第6~10欄により詳細に記載されており、これを参照により援用する。

30

【 0 0 5 0 】

これらの層のそれぞれについてのより多くの例が得られる。例えば、可撓性且つ透明な基材-アノードの組み合わせが米国特許第5,844,363号明細書に開示されており、参照により全体を援用する。p型ドーブ正孔輸送層の例は、50:1のモル比で、F₄-TCNQでドーブしたm-MTDAであり、これは米国特許出願公開第2003/0230980号公報に開示されているとおりであり、その全体を参照により援用する。発光物質及びホスト物質の例は、Thompsonらの米国特許第6,303,238号明細書に開示されており、その全体を参照により援用する。n型ドーブ電子輸送層の例は、1:1のモル比でLiでドーブされたBPhenであり、これは米国特許出願公開第2003/0230980号公報に開示されているとおりであり、その全体を参照により援用する。米国特許第5,703,436号明細書及び同5,707,745号明細書(これらはその全体を参照により援用する)は、上に重ねられた透明な電気導電性のスパッタリングによって堆積されたITO層を有するMg:Agなどの金属の薄層を有する複合カソードを含めたカソードの例を開示している。阻止層の理論と使用は、米国特許第6,097,147号明細書及び米国特許出願公開第2003/0230980号公報に、より詳細に記載されており、その全体を参照により援用する。注入層の例は、米国特許出願公開第2004/0174116号公報に提供されており、その全体を参照により援用する。保護層の記載は米国特許出願公開第2004/0174116号公報にみられ、その全体を参照

40

50

により援用する。

【 0 0 5 1 】

図 2 は倒置型 (inverted) O L E D 200 を示している。このデバイスは、基板 210、カソード 215、発光層 220、正孔輸送層 225、およびアノード 230 を含む。デバイス 200 は記載した層を順に堆積させることによって製造できる。最も一般的な O L E D の構成はアノードの上方に配置されたカソードを有し、デバイス 200 はアノード 230 の下方に配置されたカソード 215 を有するので、デバイス 200 を「倒置型」O L E D とよぶことができる。デバイス 100 に関して記載したものと同様の物質を、デバイス 200 の対応する層に使用できる。図 2 は、デバイス 100 の構造からどのようにいくつかの層を省けるかの 1 つの例を提供している。

10

【 0 0 5 2 】

図 1 および 2 に例示されている簡単な層状構造は非限定的な例として与えられており、本発明の実施形態は多様なその他の構造と関連して使用できることが理解される。記載されている具体的な物質および構造は事実上例示であり、その他の物質および構造も使用できる。設計、性能、およびコスト要因に基づいて、実用的な O L E D は様々なやり方で上記の記載された様々な層を組み合わせることによって実現でき、あるいは、いくつかの層は完全に省くことができる。具体的に記載されていない他の層を含むこともできる。具体的に記載したものの以外の物質を用いてもよい。本明細書に記載されている例の多くは単一の物質を含むものとして様々な層を記載しているが、物質の組合せ（例えばホストおよびドーパントの混合物、または、より一般的には混合物）を用いてもよいことが理解される。また、層は様々な副層 (sublayer) を有してもよい。本明細書において様々な層に与えられている名称は、厳格に限定することを意図するものではない。例えば、デバイス 200 において、正孔輸送層 225 は正孔を輸送し且つ発光層 220 に正孔を注入するので、正孔輸送層として、あるいは正孔注入層として説明されうる。一実施形態において、O L E D は、カソードとアノードとの間に配置された「有機層」を有するものとして説明できる。この有機層は単一の層を含むか、または、例えば図 1 および 2 に関連して記載したように様々な有機物質の複数の層をさらに含むことができる。

20

【 0 0 5 3 】

具体的には説明していない構造および物質、例えば Friendらの米国特許第 5, 247, 190 号 (これはその全体を参照により援用する) に開示されているようなポリマー物質で構成される O L E D (P L E D)、も使用することができる。さらなる例として、単一の有機層を有する O L E D を使用できる。O L E D は、例えば、Forrestらの米国特許第 5, 707, 745 号 (これはその全体を参照により援用する) に記載されているように積み重ねられてもよい。O L E D の構造は、図 1 および 2 に示されている簡単な層状構造から逸脱していてもよい。例えば、基板は、光取出し (out-coupling) を向上させるために、Forrestらの米国特許第 6, 091, 195 号 (これはその全体を参照により援用する) に記載されているメサ構造、および/または Bulovicらの米国特許第 5, 834, 893 号 (これはその全体を参照により援用する) に記載されているピット構造などの、角度の付いた反射表面を含みうる。

30

【 0 0 5 4 】

特に断らないかぎり、様々な実施形態の層のいずれも、何らかの適切な方法によって堆積されうる。有機層については、好ましい方法には、熱蒸着 (thermal evaporation)、インクジェット (例えば、米国特許第 6, 013, 982 号および米国特許第 6, 087, 196 号 (これらはその全体を参照により援用する) に記載されている)、有機気相成長 (organic vapor phase deposition、O V P D) (例えば、Forrestらの米国特許第 6, 337, 102 号 (その全体を参照により援用する) に記載されている)、ならびに有機気相ジェットプリンティング (organic vapor jet printing、O V J P) による堆積 (例えば、米国特許出願第 10/233, 470 号 (これはその全体を参照により援用する) に記載されている) が含まれる。他の適切な堆積方法には、スピンコーティングおよびその他の溶液に基づく方法が含まれる。溶液に基づく方法は、好ましくは、窒素または不

40

50

活性雰囲気中で実施される。その他の層については、好ましい方法には熱蒸着が含まれる。好ましいパターンニング方法には、マスクを通しての蒸着、圧接 (cold welding) (例えば、米国特許第 6, 294, 398 号および米国特許第 6, 468, 819 号 (これらはその全体を参照により援用する) に記載されている)、ならびにインクジェットおよび OVD などの堆積方法のいくつかに関連するパターンニングが含まれる。その他の方法も用いることができる。堆積される物質は、それらを特定の堆積方法に適合させるために改変されてもよい。例えば、分枝した又は分枝していない、好ましくは少なくとも 3 個の炭素を含むアルキルおよびアリール基などの置換基が、溶液加工性を高めるために、小分子に用いることができる。20 個又はそれより多い炭素を有する置換基を用いてもよく、3 ~ 20 炭素が好ましい範囲である。非対称構造を有する物質は対称構造を有するものよりも良好な溶液加工性を有しうるが、これは、非対称物質はより小さな再結晶化傾向を有しうるからである。 dendritic 置換基は、小分子が溶液加工を受ける能力を高めるために用いることができる。

10

【0055】

本発明の実施形態により製造されたデバイスは多様な消費者製品に組み込むことができ、これらの製品には、フラットパネルディスプレイ、コンピュータのモニタ、テレビ、広告板、室内もしくは屋外の照明灯および/または信号灯、ヘッドアップディスプレイ、完全に透明な (fully transparent) ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザープリンタ、電話機、携帯電話、携帯情報端末 (personal digital assistant, PDA)、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダ、ビューファインダー、マイクロディスプレイ、乗り物、大面積壁面 (large area wall)、映画館またはスタジアムのスクリーン、あるいは標識が含まれる。パッシブマトリクスおよびアクティブマトリクスを含めて、様々な制御機構を用いて、本発明にしたがって製造されたデバイスを制御できる。デバイスの多くは、18 から 30、より好ましくは室温 (20 ~ 25) などの、人にとって快適な温度範囲において使用することが意図されている。

20

【0056】

本明細書に記載した物質及び構造は、OLED 以外のデバイスにおける用途を有しうる。例えば、その他のオプトエレクトロニクスデバイス、例えば、有機太陽電池及び有機光検出器は、これらの物質及び構造を用いることができる。より一般には、有機デバイス、例えば、有機トランジスタは、これらの物質及び構造を用いることができる。

30

【0057】

ハロ、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、ヘテロ環基、アリール、芳香族基、及びヘテロアリールの用語は、当分野で公知であり、米国特許第 7, 279, 704 号明細書の第 31 ~ 32 欄で定義されており、これを参照により援用する。

【0058】

[発明の説明]

有機電子供与体及び有機電子受容体を含む有機層を溶液堆積させることによる有機発光デバイスの作製方法であって、この方法によって非極性溶媒に対して不溶性の層が形成される方法を提供する。好ましくは、この有機層はデバイス中の正孔注入層 (HIL) を形成する。HIL は OLED 中で特に重要な有機層であり、なぜなら、それは発光層中の発光物質に正孔を提供することを助けるからである。

40

【0059】

溶液加工された OLED にとって、有機層は、次の有機層に用いられる溶媒に対して耐性でなければならない。これまで、次の層に対して耐性の有機層をもたらすために利用できるわずか 2 つの方法しかなかった。第一には、直交溶媒 (orthogonal solvent) を用いることができ、例えば、水溶液中の PEDOT / PSS である。第二には、架橋性ポリマーを用いることができる。この第二の場合、層を処置してポリマーを架橋させた後に膜が不溶性になる (国際公開第 2008 / 073440 号公報を参照されたい)。

【0060】

50

本発明では、非架橋性有機化合物の混合物が、次の有機層に用いられる非極性溶媒に不溶な層を形成する。本明細書で用いる場合、「非極性溶媒」は3.5以下の極性指数 (polarity index) を有する。この極性指数は、フェノメネックス (Phenomenex) 社のカタログの付録中の溶媒混和性表 (Solvent Miscibility Table) において定義されている (<http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm>も参照されたい)。この不溶性有機層には、有機電子供与体、例えば、トリアリールアミン誘導体、及び有機電子受容体、例えば、アザトリフェニレンが含まれる。特に好ましい有機電子供与体は、 $0.6\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ 未満の酸化電位を有する。有機電子受容体は、 $-1.0\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ よりも高い第一還元電位を有する。理論に縛られないが、この有機電子供与体と有機電子受容体は、イオン性電荷移動錯体を形成し、それによって非極性溶媒に対して不溶性の層を作りだすと考えられる。

10

【0061】

トリアリールアミン誘導体を含む真空熱蒸着OLEDは文献に報告されている (例えば、米国特許出願公開第2008/107919号公報、同第2008/124572号公報、及び米国特許第6344283号公報を参照されたい)。特に、真空蒸着OLEDのためのHIL材料としてp-ドープされたトリアリールアミン誘導体を用いることが報告されている (Walzerら, Chemical Review, 2007, 107, 1233を参照されたい)。無機電子供与体と組み合わせたトリアリールアミンの不溶性層を含む溶液加工されたOLED (この場合、その層は金属酸化物に埋め込まれている) もまた報告されている (Suzukiら, SID Digest, 2007, 1840-1843を参照されたい)。しかし、有機電子受容体と組み合わせて非架橋性トリアリールアミン誘導体を含む有機層はまだ報告されていない。これらの化合物を用いる良好な有機層膜の形成は、いくつかの理由から予測できなかった。それらの化合物の特性は、それらが溶液加工された多層デバイスのためには劣る膜しか作らないであろうことを示唆している。特に、トリアリールアミン誘導体及びアザトリフェニレンの結晶性は、芳しくない膜形成を示唆している。さらに、これらの化合物は、層がVTE加工法、すなわち溶液加工とは非常に異なる方法を用いて堆積されたOLEDに伝統的に用いられてきている。

20

【0062】

さらに、トリアリールアミン誘導体と導電性ドーパントの組成物を加熱して、不溶性の層が形成されることは驚くべきことだった。その膜は非常に劣る耐溶剤性を有し、したがって、溶液加工された多層デバイスの用いるためには適していないことが予測される。別個に加熱した場合には、これらの化合物は不溶性にはならないだろう。本発明では、有機電子供与体、すなわち、トリアリールアミン誘導体と、有機電子受容体、すなわち、アザトリフェニレンを含む有機層を加熱することで、予期せぬことに、非極性溶媒に対して不溶性の層の形成をもたらした。架橋する必要がない小分子化合物を含む不溶性の有機層はこれまでに報告がない。したがって、これらの小分子物質が加熱したときに不溶性になるという予測は存在しなかった。本明細書に記載した不溶性層は、溶液加工されたOLEDの作製にとって特に有利である。

30

【0063】

さらに、有機電子供与体、すなわちトリアリールアミン誘導体と、有機電子受容体、すなわちアザトリフェニレンを含む有機層を有するデバイスは、向上した特性を有することができ、それには、より長い寿命、良好な再現性、発光効率を維持すると同時により低い作動電圧、及び向上した精製を有することができ、図3に示したとおりである。

40

【0064】

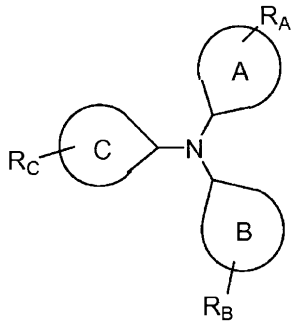
有機発光デバイスの作製方法を提供する。この方法は、電極を準備する工程、溶液法によってその電極と接触した第一の有機層を堆積させる工程、及び、その第一の有機層を加熱して非極性溶媒に不溶性である層を形成させる工程を含む。好ましくは、その電極はアノードであり、且つ、第一の有機層はそのアノードと接触させて堆積される。

【0065】

第一の有機層は、有機電子受容体と、下記式：

50

【化21】



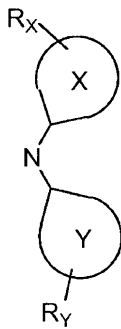
10

を有する有機電子供与体を含む。

【0066】

上記式中、A、B、及びCは、5又は6員の環又はヘテロ環である。R_A、R_B、及びR_Cは独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択される。R_A、R_B、及びR_Cは任意選択で、A、B、及びCと縮合していてもよい。R_A、R_B、及びR_Cのうち少なくとも2つは下記構造：

【化22】



20

を含む。

30

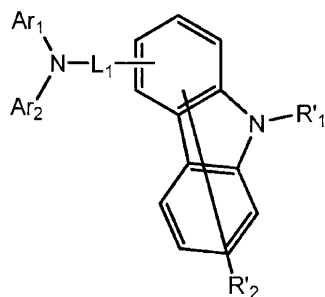
【0067】

式中、X及びYは独立に5又は6員の環又はヘテロ環である。R_X及びR_Yは独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択される。R_X及びR_Yは任意選択によりX及びYと縮合していてもよい。R_X及びR_Yは任意選択によりA及びBと結合していてもよい。

【0068】

一つの側面では、有機電子供与体は下記式：

【化23】



40

を有する。

【0069】

式中、L₁は、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非

50

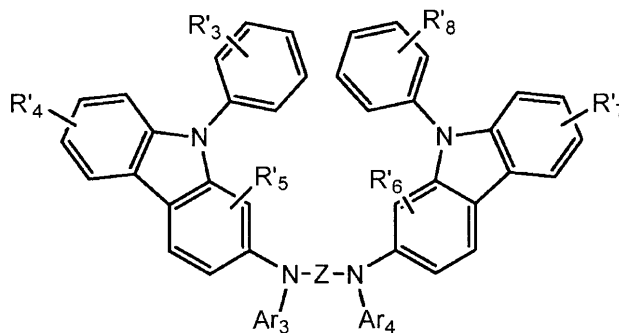
置換のアリーレン基、置換もしくは非置換のフルオレニレン基、又は環を形成している5～60の原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリーレン基を表し； Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立に、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、又は環を形成している5～60の原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表し； R_1 は、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基を表し； R_2 は、水素原子、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、1～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、環を形成している6～50の原子を有する置換もしくは非置換のアリールオキシ基、環を形成している5～50の原子を有する置換もしくは非置換のアリールチオ基、2～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、その芳香環を形成している6～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基を表し；但し、 Ar_1 と Ar_2 のいずれもフルオレン構造を含まず、且つ上記式によって表される芳香族アミン誘導体中のカルバゾール構造の数が1又は2であることを条件とする。

10

【0070】

別の側面では、上記の有機電子供与体は下記式：

【化24】



20

を有する。

30

【0071】

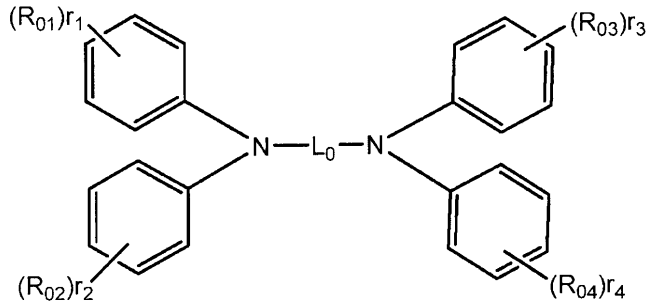
Zは、置換もしくは非置換C1～C30アルキレン基、置換もしくは非置換のC2～C30アルケニレン基、置換もしくは非置換のC6～C30アリーレン基、置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロアリーレン基、及び置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロ環基からなる群から選択され； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 のそれぞれは独立に、水素原子、置換もしくは非置換のC1～C30アルキル基、置換もしくは非置換のC1～C30アルコキシ基、置換もしくは非置換のC6～C30アリール基、置換もしくは非置換のC6～C30アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロ環基、置換もしくは非置換のC6～C30縮合多環式基、ヒドロキシ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアミノ基からなる群から選択され、且つ、あるいは、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 のなかの2つ以上の隣接する基が互いに結合して飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していることもでき；且つ、 Ar_3 及び Ar_4 のそれぞれは独立に、置換もしくは非置換のC6～C30アリール基、又は置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロアリール基である。

40

【0072】

なお別の側面では、有機電子供与体は下記式：

【化25】



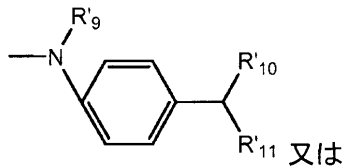
10

を有する。

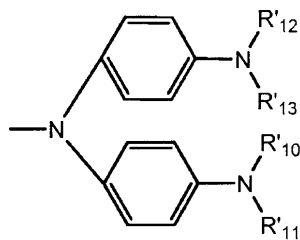
【0073】

L_0 は、2つ、3つ、又は4つの環を有し且つ置換基を有する *o*-、*p*-、及び *m*-フェニレン基のいずれか一つであり、但し、 L_0 が4つの環を有するフェニレン基である場合には、そのフェニレン基はそのどこかに非置換もしくは置換アミノフェニル基を有することができることを条件とし、且つ、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、及び R_{04} は以下の基：

【化26】



20



30

のうちのいずれか一つであることを条件とする。

【0074】

R_{9} 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} はそれぞれ、置換もしくは非置換のアリール基であり、且つ r_1 、 r_2 、 r_3 、及び r_4 はそれぞれ0~5の整数であり、但し、 $r_1 + r_2 + r_3 + r_4 = 1$ であることを条件とする。

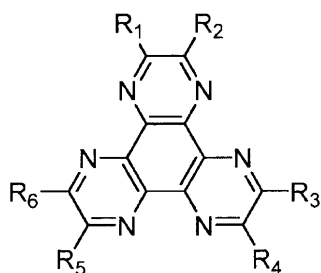
【0075】

一つの側面では、有機電子受容体は、以下のものからなる群から選択される。

【0076】

【化27】

40



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は独立に、水素、ハロゲン、ニトリル、ニト

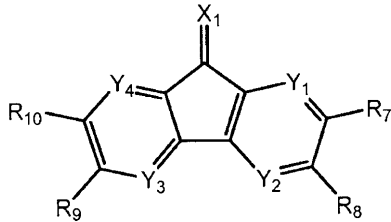
50

ロ、スルホニル、スルホキシド、スルホンアミド、スルホネート、トリフルオロメチル、エステル、アミド、長鎖又は分岐 C 1 ~ C 12 アルコキシ、直鎖又は分岐 C 1 ~ C 12 アルキル、芳香族又は非芳香族の（置換もしくは非置換の）ヘテロ環、置換もしくは非置換のアリール、モノ - 又はジ - （置換もしくは非置換の）アリールアミン、及び（置換もしくは非置換の）アルキル - （置換もしくは非置換の）アリールアミンからなる群から選択され；あるいは、R₁ 及び R₂、R₃ 及び R₄、並びに R₅ 及び R₆ は一緒に結合して、芳香族環、ヘテロ芳香族環、又は非芳香族環を含めた環構造を形成し、且つ各環は置換されているかもしくは非置換である；

【 0 0 7 7 】

【 化 2 8 】

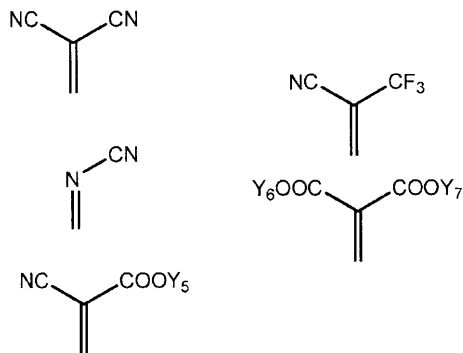
10



Y₁ ~ Y₄ は独立に炭素原子又は窒素原子である。R₇ ~ R₁₀ は独立に、水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロ環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基、又はシアノ基である。R₇ 及び R₈、並びに R₉ 及び R₁₀ は独立に結合して置換もしくは非置換の芳香族環又は置換もしくは非置換のヘテロ環を形成している。X₁ は以下のもの：

20

【 化 2 9 】



30

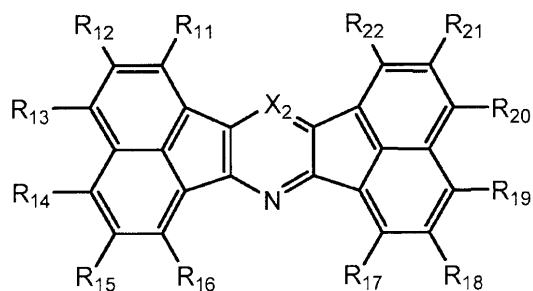
からなる群から選択され、

Y₅ ~ Y₇ は独立に、水素原子、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であり；且つ、Y₆ 及び Y₇ は環を形成していてもよい；

【 0 0 7 8 】

【 化 3 0 】

40



X₂ は、

50

【化31】

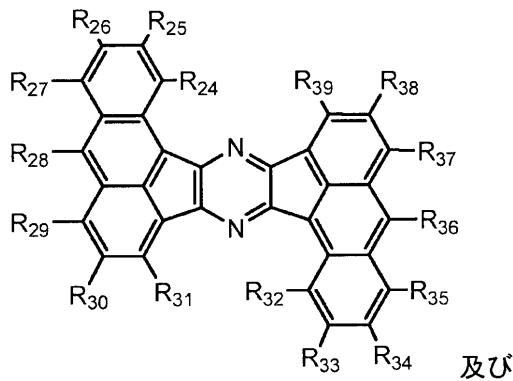


、すなわちC(R₂₃)、又はNであり、R₁₁～R₂₃はそれぞれ独立に、水素原子、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、R₁₁～R₂₃のうち少なくとも2つがそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つR₁₁～R₂₃の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする；

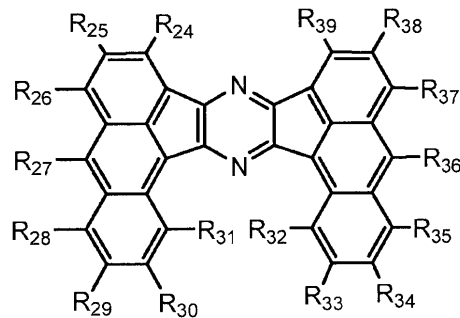
10

【0079】

【化32】



20



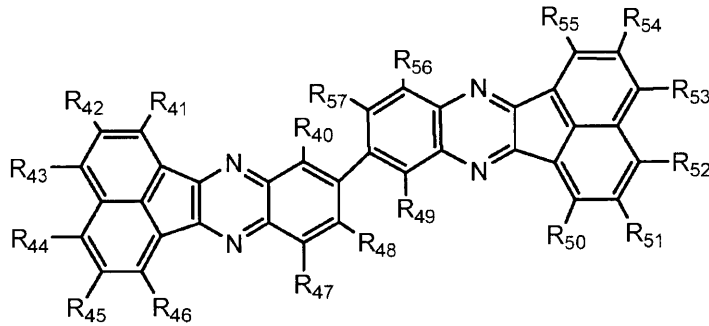
30

R₂₄～R₃₉はそれぞれ独立に、水素原子、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、R₂₄～R₃₉のうち少なくとも2つがそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つR₂₄～R₃₉の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする；

40

【0080】

【化33】



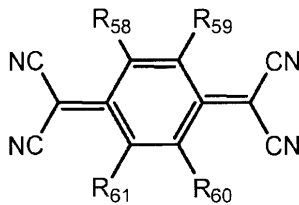
10

R₄₀ ~ R₅₇ は互いに独立して、水素原子、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6 ~ 40 の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1 ~ 20 の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が6 ~ 40 の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、R₄₀ ~ R₅₇ のうち少なくとも2つがそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つR₄₀ ~ R₅₇ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする；並びに

【0081】

20

【化34】



R₅₈ ~ R₆₁ は独立に、水素、フッ素、あるいは、ニトリル(-CN)、ニトロ(-NO₂)、スルホニル(-SO₂R)、スルホキッド(-SOR)、トリフルオロメチル(-CF₃)、エステル(-CO-OR)、アミド(-CONHR又は-CO-NRR)、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のヘテロアリール、又は置換もしくは非置換のアルキルから独立に選択される基を表し、ここで、R及びRには置換又は非置換のアルキル又はアリールが含まれ；あるいは、R₅₈及びR₅₉、又はR₆₀及びR₆₁は一緒に結合されて、芳香族環、ヘテロ芳香族環、又は非芳香族環を含めた環構造を形成し、且つ各環は置換されているか又は非置換である。

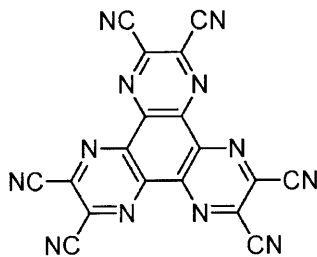
30

【0082】

好ましくは、有機電子受容体は、

【化35】

40



ドーパント1

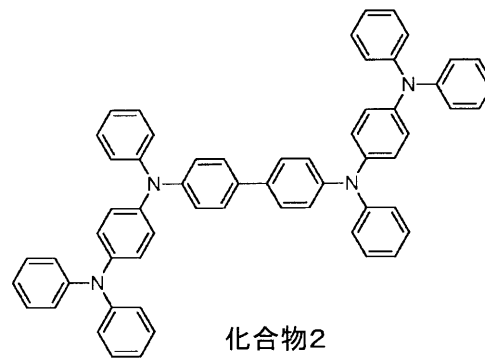
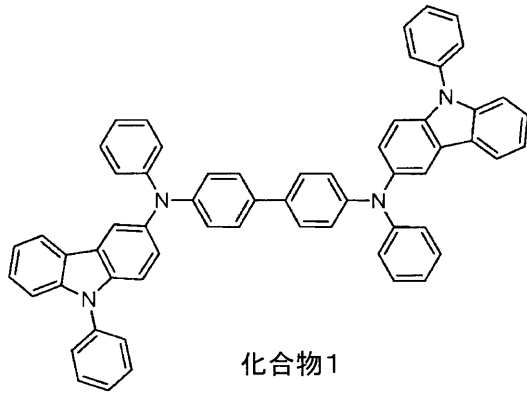
である。

50

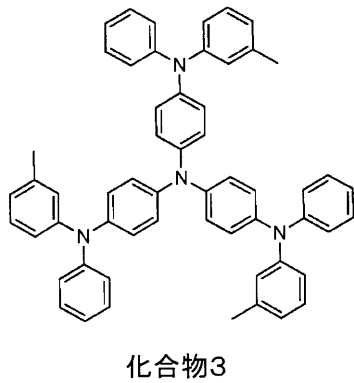
【 0 0 8 3 】

好ましくは、有機電子供与体は、以下のもの：

【化 3 6 】



10



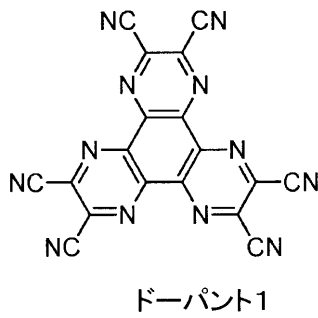
20

からなる群から選択される。

【 0 0 8 4 】

さらに好ましくは、有機電子受容体が、

【化 3 7 】

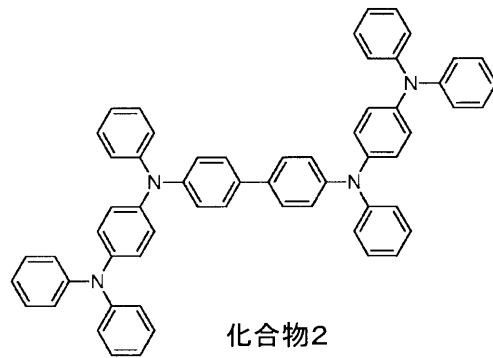
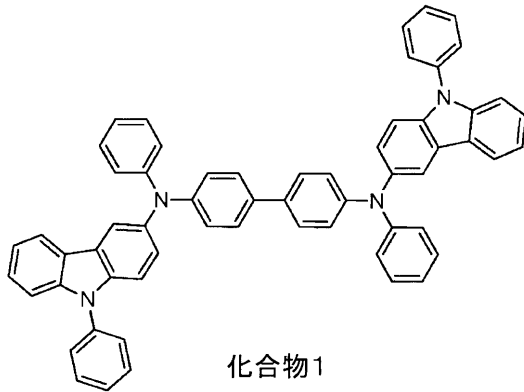


30

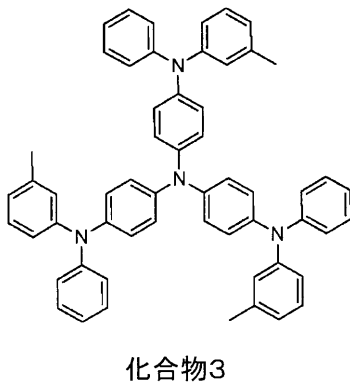
であり、且つ、有機電子供与体が、以下のもの：

40

【化38】



10



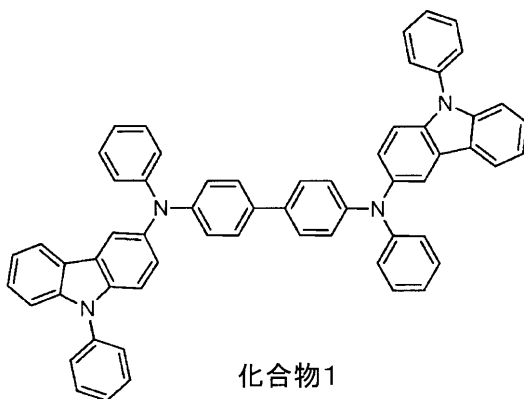
20

からなる群から選択される。

【0085】

最も好ましくは、有機電子受容体がドーパント1であり、有機電子供与体が、

【化39】



30

である。

【0086】

一つの側面では、非極性溶媒を含む第二の有機層が第一の有機層の上に堆積され、その第一の有機層はその第二の有機層中の非極性溶媒に不溶性である。好ましくは、第一の有機層は正孔注入層である。好ましくは、第二の有機層は、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、又は発光層である。

【0087】

本明細書で用いる場合、非極性溶媒は、3.5以下の極性指数 (polarity index) を有する。非極性溶媒の例には、ベンゼン、四塩化炭素、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ヘプタン、ヘキサン、メチル-t-ブチル

40

50

エーテル、ペンタン、ジイソプロピルエーテル、トルエン、及びキシレンが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、非極性溶媒はトルエンである。

【0088】

一つの側面では、溶液法（溶液加工）は、スピンコーティング又はインクジェット印刷である。

【0089】

別の側面では、有機電子受容体及び有機電子供与体は、1 : 1 又は 2 : 1 のモル比で混合される。理論に縛られないが、有機電子受容体の高いモル比は、その有機電子受容体と有機電子供与体との間のイオン錯体の良好な形成をもたらすと考えられる。ドープされた V T E H I L においては、わずか数パーセントの電子受容体、通常は 5 % 未満が、アノードからの効率的な電子注入と高い導電性を達成するために必要とされる。しかし、低い電子受容体パーセント割合では、不溶性の層を形成するためには充分ではないかもしれない。例えば、供与体（ドナー）と受容体（アクセプター）のモル比が 1 : 20 である場合は、電子供与体の多くは電子受容体と反応しない。したがって、ずっと高い電子受容体濃度（モル比）が必要とされうる。

10

【0090】

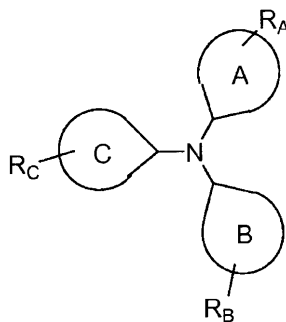
なお別の側面では、その組成物が約 100 以上且つ約 250 以下の温度で加熱された場合に、不溶性有機層が形成される。この温度の範囲内では、有機電子受容体と有機電子供与体間で形成されるイオン性錯体がより効率的に形成され、溶媒はより良好に蒸発され、且つ材料が分解しないと考えられる。

20

【0091】

さらに、第一のデバイスを提供し、そのデバイスは有機発光デバイスを含み、これはさらに、アノード；カソード；及び、そのアノードとカソードの間に配置された第一の有機層を含む。その第一の有機層は、有機電子受容体と、下記式を有する有機電子供与体を含む。

【化40】



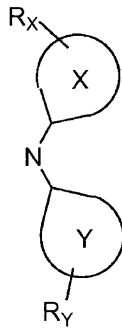
30

【0092】

A、B、及びCは、5又は6員の環又はヘテロ環である。R_A、R_B、及びR_Cは独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択される。R_A、R_B、及びR_Cは任意選択により、A、B、及びCと縮合していてもよい。R_A、R_B、及びR_Cのうちの少なくとも2つは下記の構造を含む。

40

【化41】



10

【0093】

X及びYは独立に、5又は6員の環又はヘテロ環である。R_X及びR_Yは独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択される。R_X及びR_Yは任意選択により、X及びYと縮合していてもよい。R_X及びR_Yは任意選択によりA及びBと縮合していてもよい。有機電子受容体及び有機電子供与体が加熱された場合、それらは非極性溶媒に不溶性である層を形成する。

【0094】

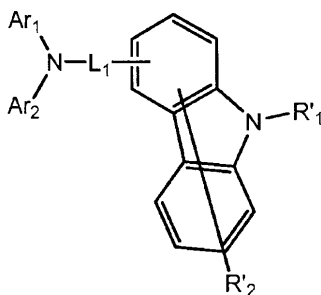
一つの側面では、第一の有機層はアノードと接して堆積される。

20

【0095】

一つの側面では、有機電子供与体は下記式：

【化42】



30

を有する。

【0096】

上記式中、L₁は、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリーレン基、置換もしくは非置換のフルオレニレン基、又は環を形成している5～60の原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリーレン基を表し；Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立に、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、又は環を形成している5～60の原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表し；R₁は、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基を表し；R₂は、水素原子、その芳香環を形成している6～60の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、1～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、環を形成している6～50の原子を有する置換もしくは非置換のアリールオキシ基、環を形成している5～50の原子を有する置換もしくは非置換のアリールチオ基、2～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、その芳香環を形成している6～50の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基を表し；但し、Ar₁とAr₂のいずれもフルオレン構造を含まず

40

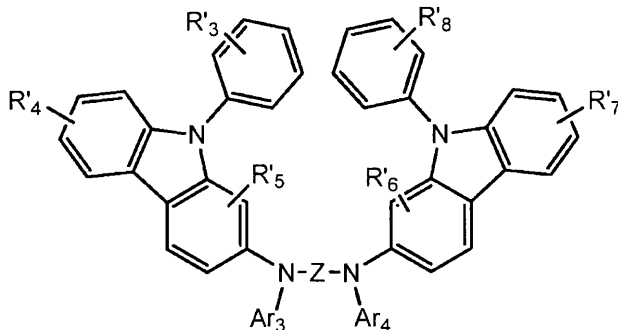
50

、且つ上記式によって表される芳香族アミン誘導体中のカルバゾール構造の数が1又は2であることを条件とする。

【0097】

別の側面では、上記の有機電子供与体は下記式：

【化43】



10

を有する。

【0098】

Zは、置換もしくは非置換のC1～C30アルキレン基、置換もしくは非置換のC2～C30アルケニレン基、置換もしくは非置換のC6～C30アリーレン基、置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロアリーレン基、及び置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロ環基からなる群から選択され；R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈のそれぞれは独立に、水素原子、置換もしくは非置換のC1～C30アルキル基、置換もしくは非置換のC1～C30アルコキシ基、置換もしくは非置換のC6～C30アリール基、置換もしくは非置換のC6～C30アリールオキシ基、置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロ環基、置換もしくは非置換のC6～C30縮合多環式基、ヒドロキシ基、シアノ基、及び置換もしくは非置換のアミノ基からなる群から選択され、且つ、あるいは、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈のなかの2つ以上の隣接する基が互いに結合して飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していることもでき；且つ、Ar₃及びAr₄のそれぞれは独立に、置換もしくは非置換のC6～C30アリール基、又は置換もしくは非置換のC2～C30ヘテロアリール基である。

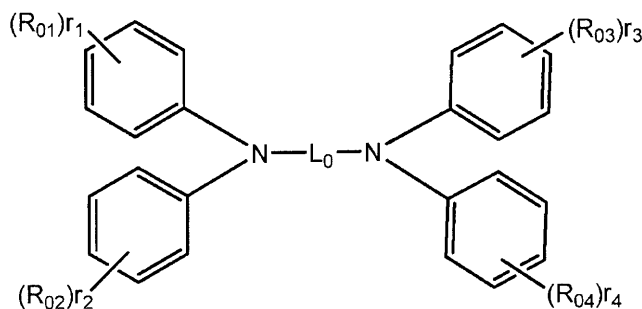
20

30

【0099】

なお別の側面では、有機電子供与体は下記式：

【化44】



40

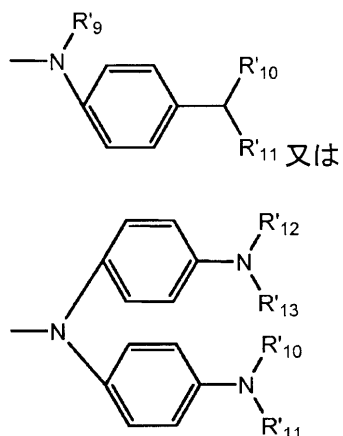
を有する。

【0100】

L₀は、2つ、3つ、又は4つの環を有し、且つ置換基を有するo-、p-、及びm-フェニレン基のいずれか一つであり、但し、L₀が4つの環を有するフェニレン基である場合には、そのフェニレン基はそのなかのどこかに非置換もしくは置換アミノフェニル基を有することができることを条件とし、且つ、R₀₁、R₀₂、R₀₃、及びR₀₄は以下の基：

50

【化45】



10

のうちのいずれか一つであることを条件とする。

【0101】

R_{9} 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} はそれぞれ、置換もしくは非置換のアリール基であり、且つ r_1 、 r_2 、 r_3 、及び r_4 はそれぞれ0～5の整数であり、但し、 $r_1 + r_2 + r_3 + r_4 = 1$ であることを条件とする。

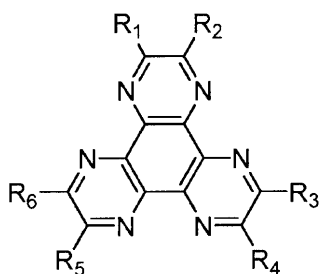
【0102】

一つの側面では、有機電子受容体は、以下のものからなる群から選択される。

20

【0103】

【化46】



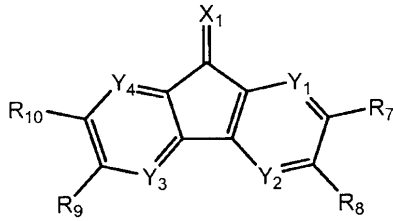
30

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は独立に、水素、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、スルホニル、スルホキシド、スルホンアミド、スルホネート、トリフルオロメチル、エステル、アミド、鎖状又は分岐C1～C12アルコキシ、直鎖又は分岐C1～C12アルキル、芳香族又は非芳香族の（置換もしくは非置換の）ヘテロ環、置換もしくは非置換のアリール、モノ-又はジ-（置換もしくは非置換の）アリールアミン、及び（置換もしくは非置換の）アルキル-（置換もしくは非置換の）アリールアミンからなる群から選択され；あるいは、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、並びに R_5 及び R_6 は一緒に結合して、芳香族環、ヘテロ芳香族環、又は非芳香族環を含めた環構造を形成し、且つ各環は置換されているかしくは非置換である；

40

【0104】

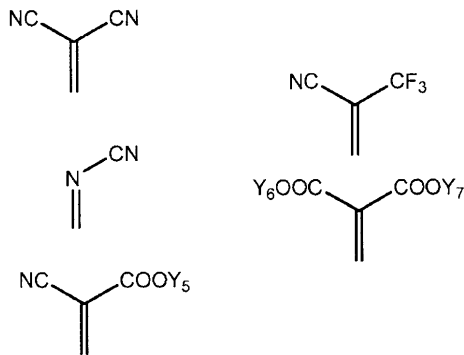
【化47】



$Y_1 \sim Y_4$ は独立に炭素原子又は窒素原子である。 $R_7 \sim R_{10}$ は独立に、水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロ環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基、又はシアノ基である。 R_7 及び R_8 、並びに R_9 及び R_{10} は独立に結合して置換もしくは非置換の芳香族環又は置換もしくは非置換のヘテロ環を形成している。 X_1 は以下のもの：

10

【化48】



20

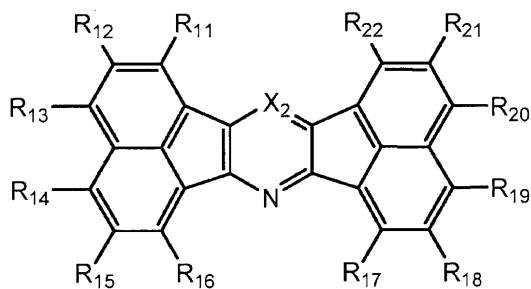
からなる群から選択され、

$Y_5 \sim Y_7$ は独立に、水素原子、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であり；且つ、 Y_6 及び Y_7 は環を形成していてもよい；

【0105】

30

【化49】



40

X_2 は、

【化50】



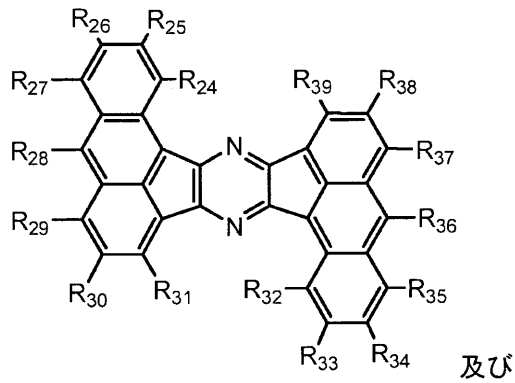
、すなわち $C(R_{23})$ 、又は N であり、 $R_{11} \sim R_{22}$ はそれぞれ独立に、水素原子、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよい

50

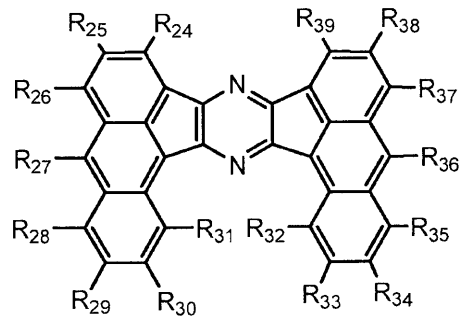
トリアルキシルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、 $R_{11} \sim R_{23}$ のうち少なくとも2つはそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つ $R_{11} \sim R_{23}$ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする；

【0106】

【化51】



10



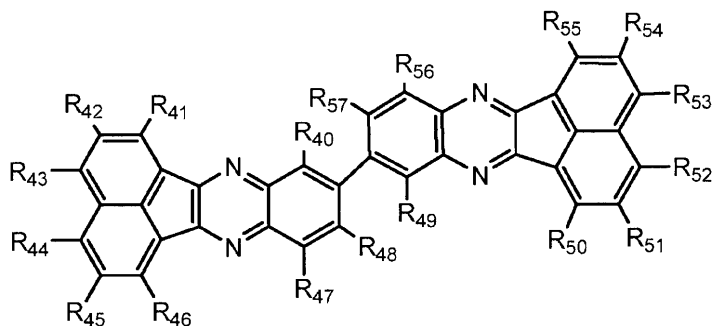
20

$R_{24} \sim R_{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキシルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、 $R_{24} \sim R_{39}$ のうち少なくとも2つはそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つ $R_{24} \sim R_{39}$ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする；

30

【0107】

【化52】



40

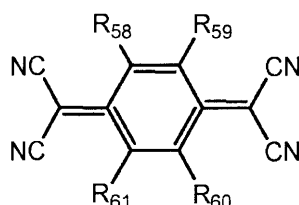
$R_{40} \sim R_{57}$ はそれぞれ独立して、水素原子、1～30の炭素原子を有する置換もし

50

くは非置換のアルキル基、1～30の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ基、6～40の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、アルキル基が1～20の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基、アリール基が6～40の炭素原子を有し且つ置換基を有していてもよいアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、但し、 $R_{40} \sim R_{57}$ のうち少なくとも2つはそれぞれ、シアノ基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子を表し、且つ $R_{40} \sim R_{57}$ の互いに隣接するものが一緒に結合されて環構造を形成していてもよいことを条件とする；並びに

【0108】

【化53】



10

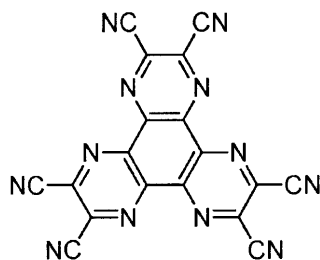
$R_{58} \sim R_{61}$ は独立に、水素、フッ素、あるいは、ニトリル(-CN)、ニトロ(-NO₂)、スルホニル(-SO₂R)、スルホキシド(-SOR)、トリフルオロメチル(-CF₃)、エステル(-CO-OR)、アミド(-CONHR又は-CO-NRR)、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のヘテロアリール、又は置換もしくは非置換のアルキルから独立に選択される基を表し、ここで、R及びRには置換又は非置換のアルキル又はアリールが含まれ；あるいは、 R_{58} 及び R_{59} 、又は R_{60} 及び R_{61} と一緒に結合されて、芳香族環、ヘテロ芳香族環、又は非芳香族環を含めた環構造を形成し、且つ各環は置換されているか又は非置換である。

20

【0109】

好ましくは、有機電子受容体は、下記式を有する。

【化54】



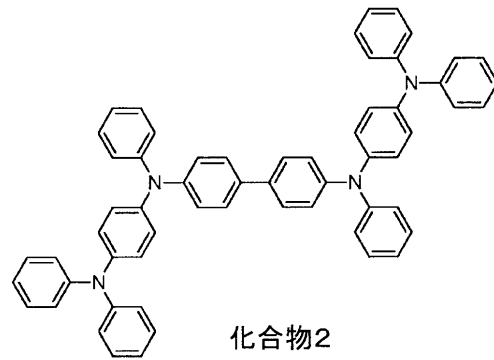
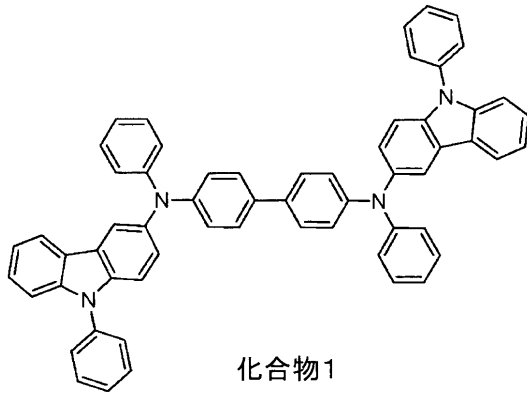
30

ドーパント1

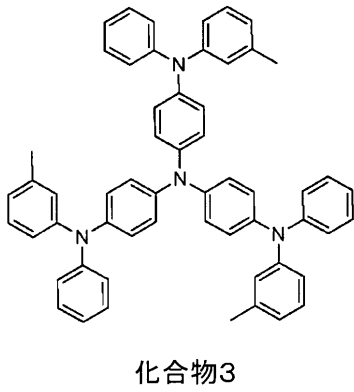
【0110】

好ましくは、有機電子供与体は、以下のものからなる群から選択される。

【化55】



10

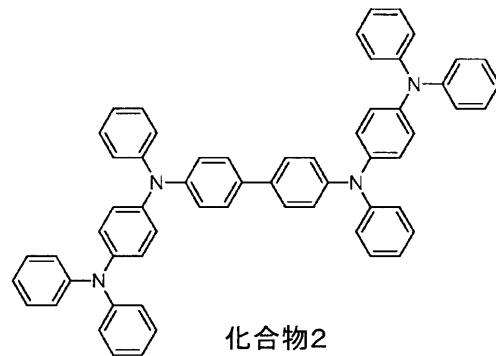
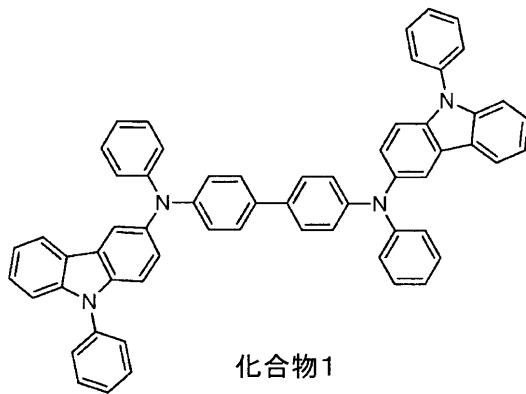


20

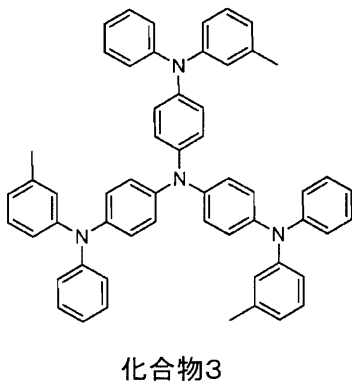
【0111】

より好ましくは、有機電子受容体がドーパント1であり、且つ、有機電子供与体が以下のもの：

【化56】



10



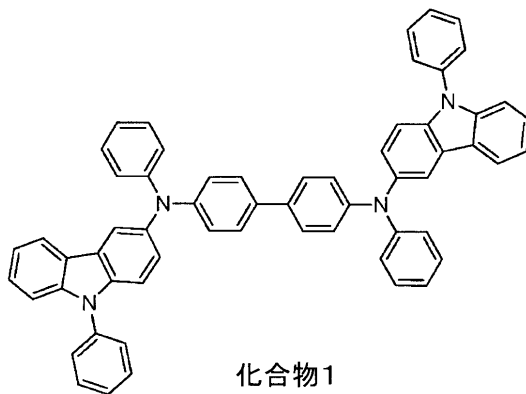
20

から選択される。

【0112】

最も好ましくは、有機電子受容体は下記式を有する。

【化57】



30

40

【0113】

一つの側面では、有機電子受容体と有機電子供与体は、3.5以下の極性指数 (polarity index) を有する非極性溶媒に不溶性である層を形成する。非極性溶媒の例には、ベンゼン、四塩化炭素、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ヘプタン、ヘキサン、メチル-t-ブチルエーテル、ペンタン、ジイソプロピルエーテル、トルエン、及びキシレンが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、非極性溶媒はトルエンである。

【0114】

一つの側面では、第一のデバイスは消費者製品である。別の側面では、第一のデバイスは有機発光デバイスである。

50

【 0 1 1 5 】

別の側面では、有機電子受容体と有機電子供与体が約 1 0 0 以上且つ約 2 5 0 以下で加熱された場合に、非極性溶媒中で不溶性である層が生成する。上で論じた理由により、有機電子受容体と有機電子供与体との間のイオン錯体は、この温度範囲内でより効率的に生成すると考えられる。

【 0 1 1 6 】

一つの側面では、有機電子授与体と有機電子供与体は、1 : 1 又は 2 : 1 のモル比で混合される。

【 0 1 1 7 】

別の側面では、非極性溶媒を含む第二の有機層がその第一の有機層の上に堆積され、且つその第一の有機層は、その第二の有機層中に含まれる非極性溶媒に不溶性である。好ましくは、第一の有機層は正孔注入層である。なおさらなる側面では、第二の有機層は、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、又は発光層である。

10

【 0 1 1 8 】

有機発光デバイス中の具体的な層に有用として本明細書に記載した物質は、そのデバイス中に存在するその他の広範囲にわたる物質と組み合わせて用いることができる。例えば、本明細書に開示した発光ドーパントは、存在してもよい広い範囲のホスト、輸送層、阻止層、注入層、電極、及びその他の層と組み合わせて用いることができる。以下に記載乃至言及した物質は、本明細書に記載した化合物と組み合わせて有用でありうる物質の非制限的な例であり、当業者は組み合わせて有用でありうるその他の物質を特定するために文献を容易に参考にすることができる。

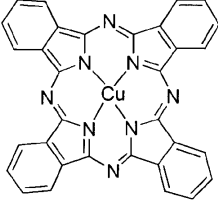
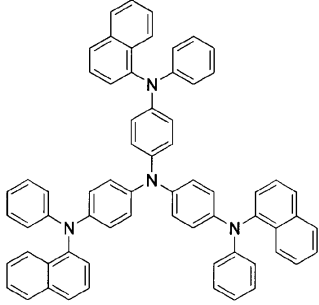
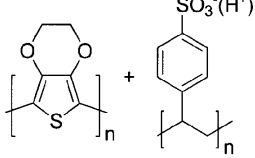
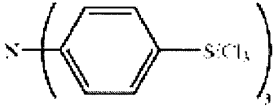
20

【 0 1 1 9 】

本明細書に開示した物質に加えて、及び / 又はそれと組み合わせて、多くの正孔注入物質、正孔輸送物質、ホスト物質、ドーパント物質、励起子 / 正孔阻止層物質、電子輸送及び電子注入物質を O L E D に用いてもよい。本明細書に開示した物質と組み合わせて O L E D に用いてもよい物質の非限定的な例を、以下の表 1 に列挙している。表 1 は、非限定的な物質群、各群についての錯体の非限定的な例、及びその物質を開示している参考文献を列挙している。

【 0 1 2 0 】

【表 1】

材料	材料例	刊行物
正孔注入材料 フタロシアニンおよびポルフィリン化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
スターバースト・トリアリールアミン		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x フルオロハイドロカーボンポリマー	$\left[\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
導電性ポリマー（例えば PEDOT:PSS、ポリアニリン、ポリチオフェン）		Synth. Met. 87, 171 (1997) 国際公開第 2007002683 号パンフレット
ホスホン酸及びシラン SAM 類		米国特許出願公開第 20030162053 号明細書

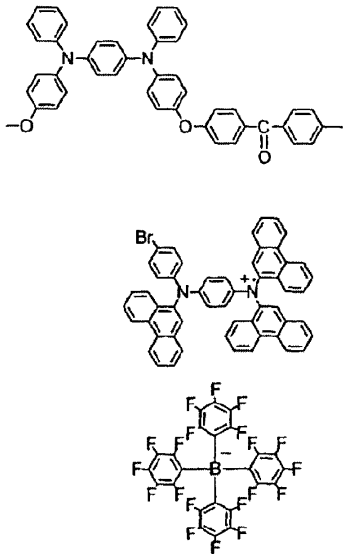
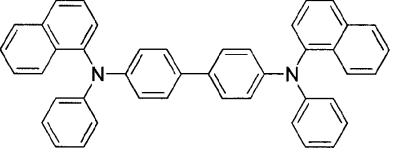
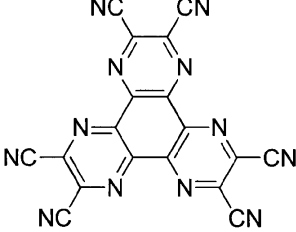
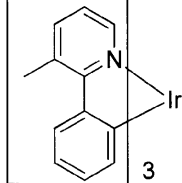
10

20

30

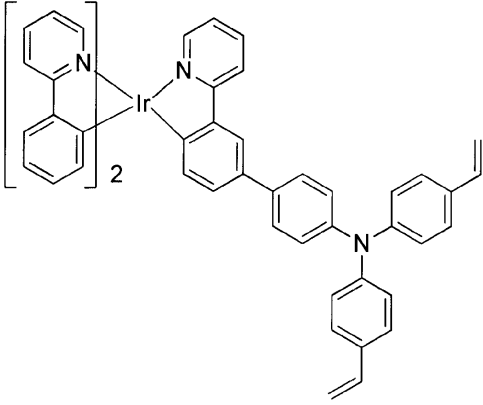
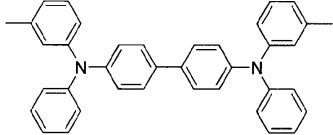
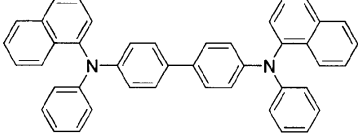
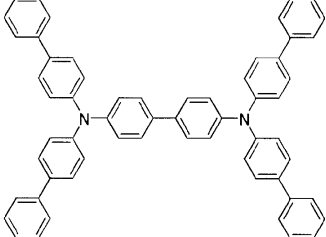
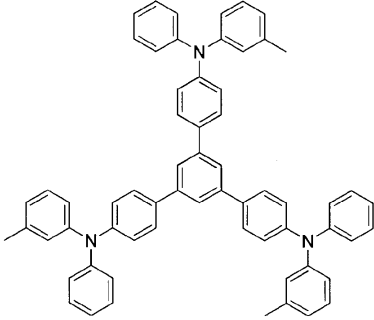
【 0 1 2 1 】

【表 2】

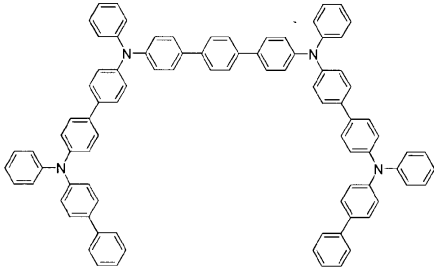
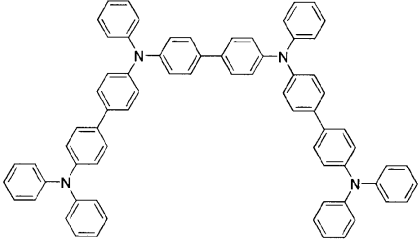

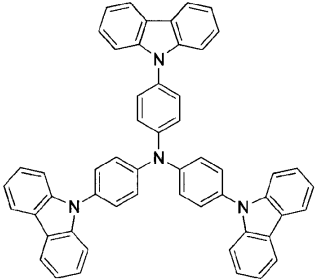
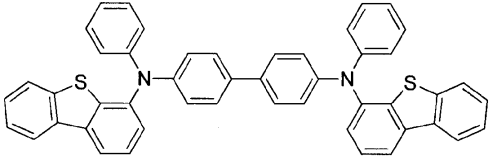
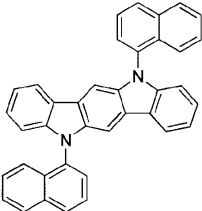
<p>導電性ドーパントを伴うトリアリールアミンまたはポリチオフェンポリマー類</p>	 <p>および</p>	<p>欧州特許出願公開 第 1725079A1 号明 細書</p>	10
<p>酸化モリブデン及び酸化タングステンなどの金属酸化物と錯体化されたアリールアミン</p>	 <p>+ MoO_x</p>	<p>SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) 国際公開第 2009018009 号パン フレット</p>	20
<p>p-型半導体性有機錯体</p>		<p>米国特許出願公開 第 20020158242 号 明細書</p>	30
<p>金属有機金属錯体</p>		<p>米国特許出願公開 第 20060240279 号 明細書</p>	

【 0 1 2 2 】

【表 3】

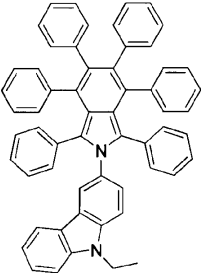
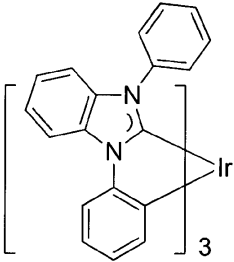
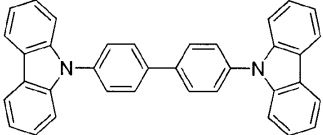
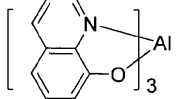
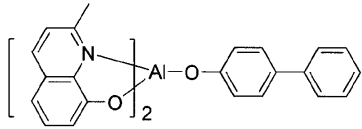
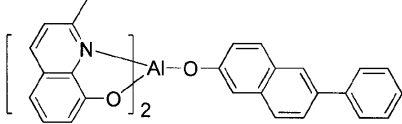
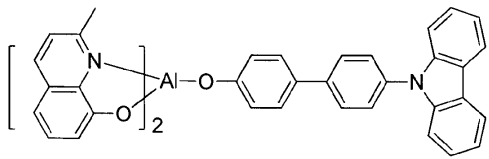
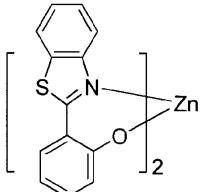
架橋性化合物		米国特許出願公開 第 20080220265 号 明細書	10
正孔輸送材料			
トリアリールアミン類 (例えば TPD、 α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)	20
		米国特許第 5061569 号明細書	20
		欧州特許第 650955 号明細書	30
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)	30

【表4】

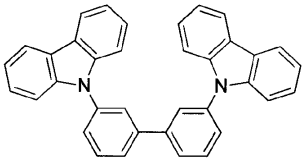
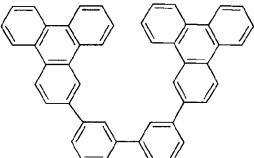
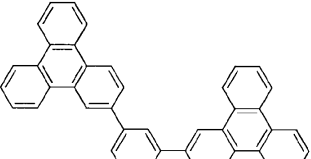
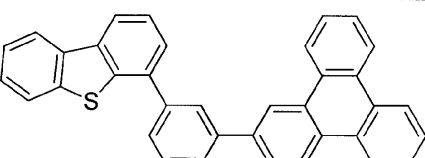
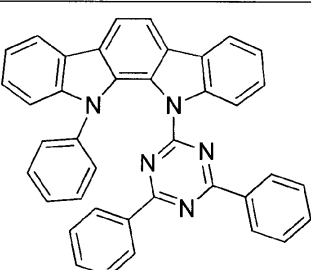
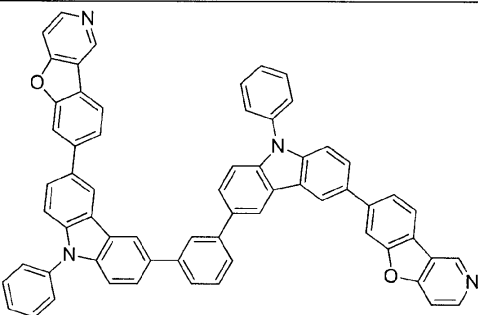
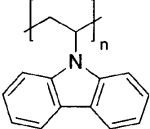
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)	
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)	10
スピロフルオレンコア上の トリアリールアミン		Synth. Met. 91, 209 (1997)	20
アリールアミンカルバゾール 化合物		Adv. Mater, 6, 677 (1994) 米国特許出願公開 第 20080124572 号 明細書	
(ジ)ベンゾチオフェン/ (ジ)ベンゾフランを伴う トリアリールアミン		米国特許出願公開 第 20070278938 号 明細書 米国特許出願公開 第 20080106190 号 明細書	30
インドロカルバゾール類		Synth. Met. 111, 421 (2000)	40

【0124】

【表 5】

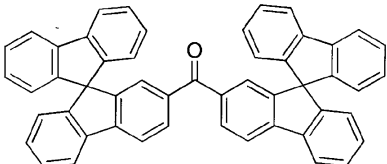
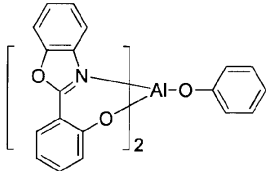
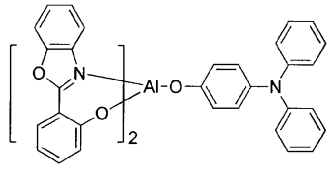
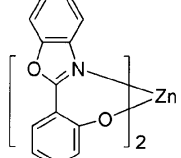
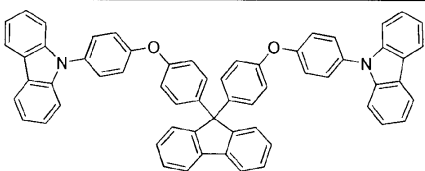
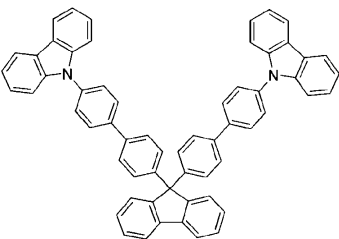
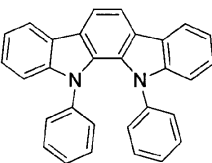
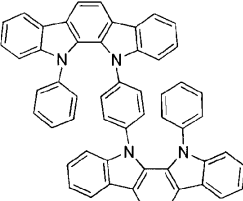
イソインドール化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)	10
金属カルベン錯体		米国特許出願公開第 20080018221 号明細書	20
蛍光性 OLED ホスト材料			
赤色ホスト			
アリールカルバゾール類		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)	30
金属 8-ヒドロキシキノレート類 (例えば、Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)	30
		米国特許出願公開第 20060202194 号明細書	30
		国際公開第 2005014551 号パンフレット	30
		国際公開第 2006072002 号パンフレット	40
金属フェノキシベンゾチアゾール化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)	40

【表 7】

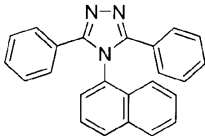
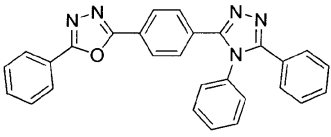
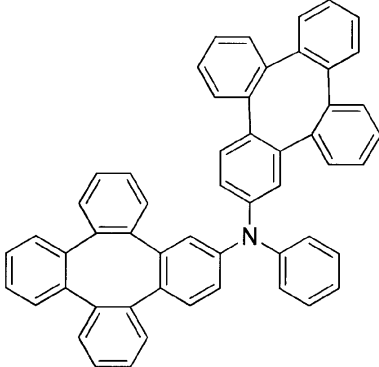
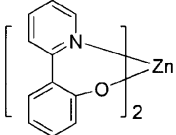
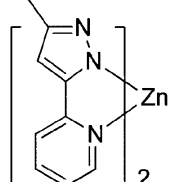
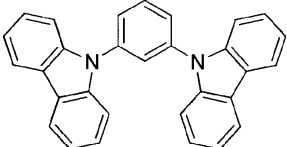
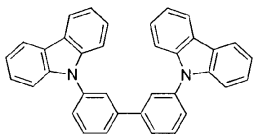
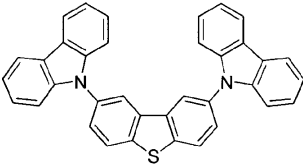
		国際公開第 2001039234 号パン フレット	
アリートリフェニレン化 合物		米国特許出願公開 第 20060280965 号 明細書	10
		米国特許出願公開 第 20060280965 号 明細書	
		国際公開第 2009021126 号パン フレット	20
ドナーアクセプター型分子		国際公開第 2008056746 号パン フレット	
アザ-カルバゾール /DBT/DBF		特開 2008-074939 号公報	30
ポリマー (例えば、PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)	40

【 0 1 2 7 】

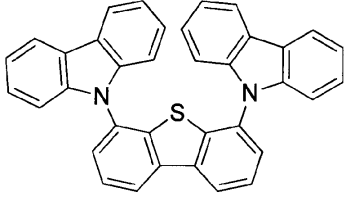
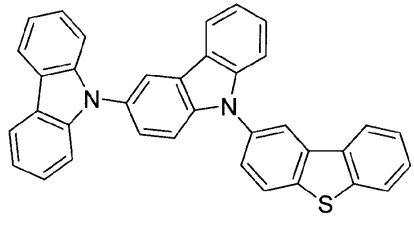
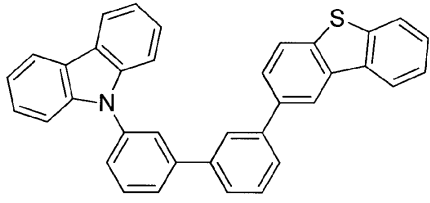
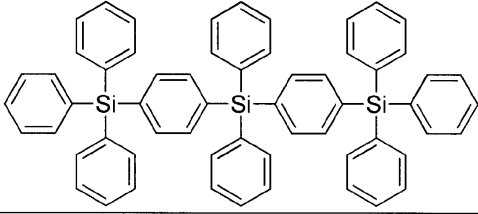
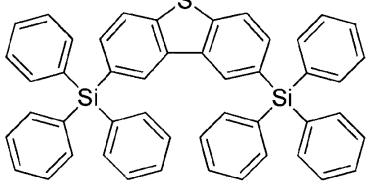
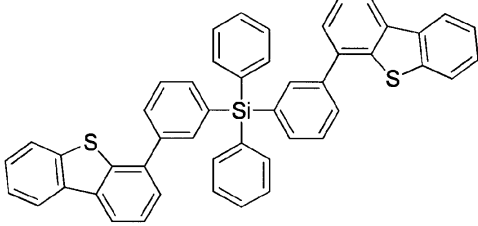
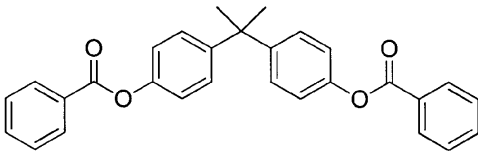
【表 8】

スピロフルオレン化合物		国際公開第 2004093207号パン フレット	
金属フェノキシベンゾキサゾール化合物		国際公開第 2005089025号パン フレット	10
		国際公開第 2006132173号パン フレット	
		特開 2005-11610 号 公報	20
スピロフルオレンーカルバゾール化合物		特開 2007-254297 号公報	
		特開 2007-254297 号公報	30
インドールカルバゾール類		国際公開第 2007063796号パン フレット	
		国際公開第 2007063754号パン フレット	40

【表 9】

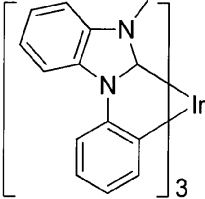
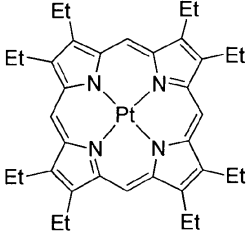
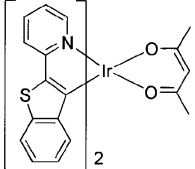
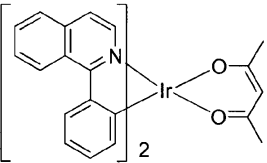
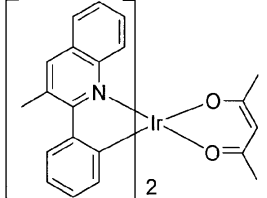
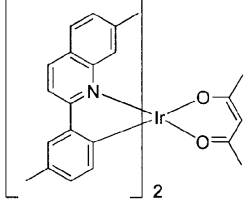
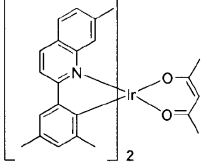
5員環電子欠損複素環 (例えば、トリアゾール、 オキサジアゾール)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)	10
		国際公開第 2004107822 号パン フレット	
テトラフェニレン化合物		米国特許出願公開 第 20050112407 号 明細書	20
金属フェノキシピリジン化 合物		国際公開第 2005030900 号パン フレット	30
金属配位錯体 (例えば、N ^N 配位子を伴う Zn、Al)		米国特許出願公開 第 20040137268 号 明細書、 米国特許出願公開 第 20040137267 号 明細書	
青色ホスト			
アリールカルバゾール類		Appl. Phys. Lett. 82, 2422 (2003)	40
		米国特許出願公開 第 20070190359 号 明細書	
ジベンゾチオフェン/ジベン ゾフラン-カルバゾール 化合物		国際公開第 2006114966 号パン フレット、 米国特許出願公開 第 20090167162 号	

【表 10】

		米国特許出願公開 第 20090167162 号 明細書	
		国際公開第 2009086028 号パン フレット	10
		米国特許出願公開 第 20090030202 号 明細書、 米国特許出願公開 第 20090017330 号 明細書	20
ケイ素アリール化合物		米国特許出願公開 第 20050238919 号 明細書	
		国際公開第 2009003898 号パン フレット	30
ケイ素/ゲルマニウム アリール化合物		欧州特許出願公開 第 2034538 A 号明 細書	
アリールベンゾイルエス テル		国際公開第 2006100298 号パン フレット	40

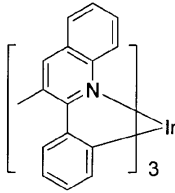
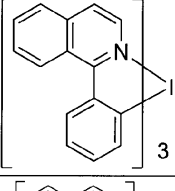
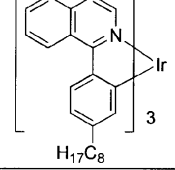
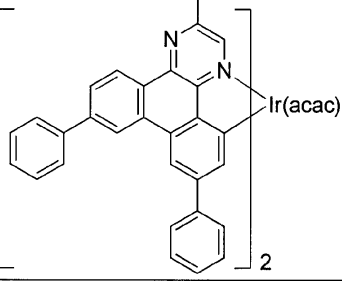
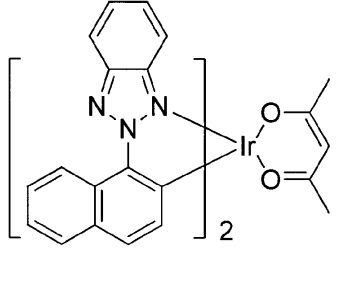
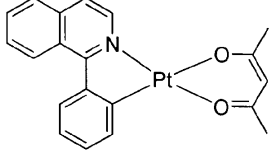
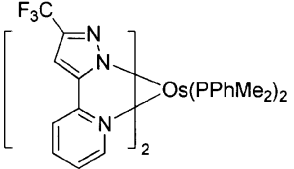
【 0 1 3 0 】

【表 1 1】

高三重項金属有機金属錯体		米国特許第 7154114 号明細書	10
<p>燐光性ドーパント</p> <p>赤色ドーパント</p>			
重金属ポルフィリン類 (例 えば PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)	10
イリジウム(III)有機金属 錯体		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)	20
		米国特許出願公開 第 2006835469 号明 細書	20
		米国特許出願公開 第 2006835469 号明 細書	30
		米国特許出願公開 第 20060202194 号 明細書	30
		米国特許出願公開 第 20060202194 号 明細書	40

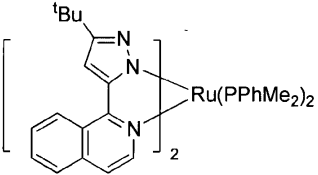
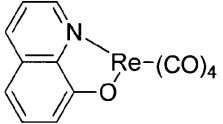
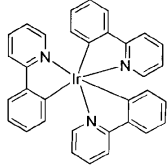
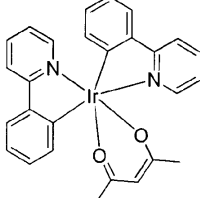
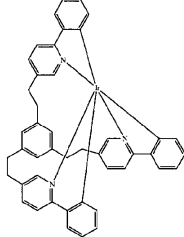
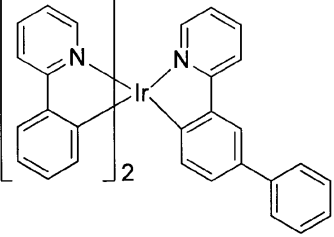
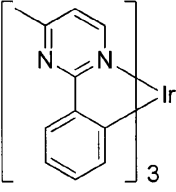
【 0 1 3 1 】

【表 1 2】

		米国特許出願公開 第 20070087321 号 明細書	
		米国特許出願公開 第 20070087321 号 明細書	10
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)	
		国際公開第 2009100991 号パン フレット	20
		国際公開第 2008101842 号パン フレット	30
プラチナ(II)有機金属錯体		国際公開第 2003040257 号パン フレット	
オスmium(III)錯体		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)	40

【 0 1 3 2 】

【表 1 3】

<p>ルテニウム(II) 錯体</p>		<p>Adv. Mater. 17, 1059 (2005)</p>
<p>レニウム (I)、(II) 及び (III) 錯体</p>		<p>米国特許出願公開第 20050244673 号明細書</p>
<p>緑色ドーパント</p>		
<p>イリジウム(III)有機金属錯体</p>	 <p>及びその誘導体</p>	<p>Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)</p>
		<p>米国特許出願公開第 20020034656 号明細書</p>
		<p>米国特許第 7332232 号明細書</p>
		<p>米国特許出願公開第 20090108737 号明細書</p>
		<p>米国特許出願公開第 20090039776 号明細書</p>

10

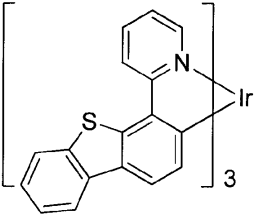
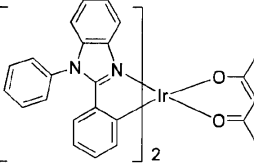
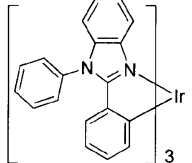
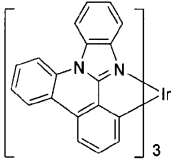
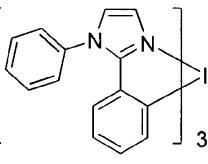
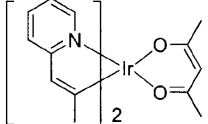
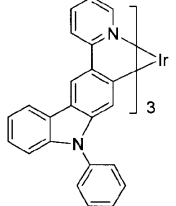
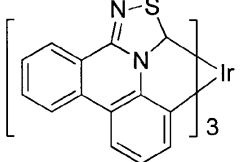
20

30

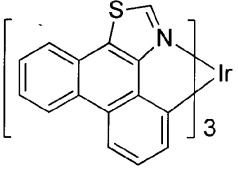
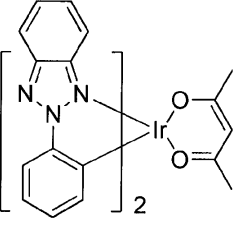
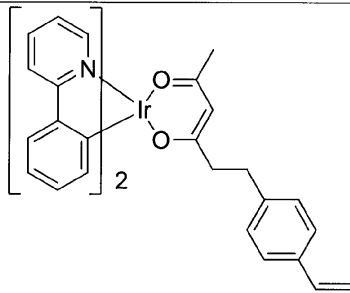
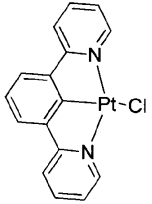
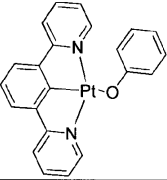
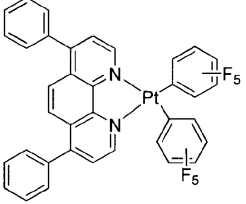
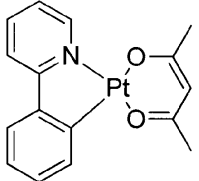
40

【 0 1 3 3】

【表 1 4】

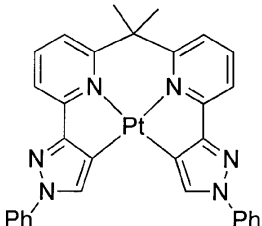
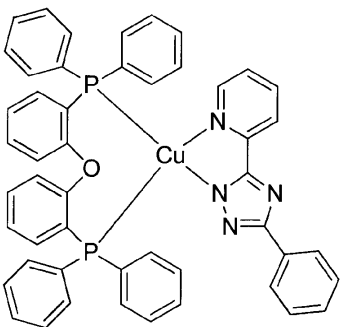
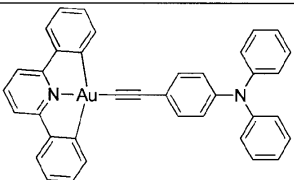
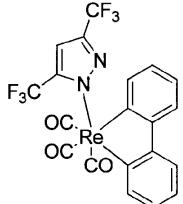
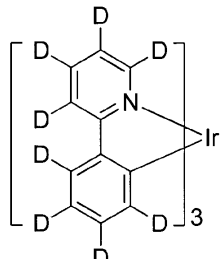
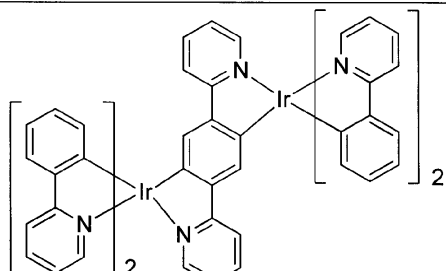
		米国特許第 6921915 号明細書	
		米国特許出願公開 第 6687266 号明細書	10
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)	
		米国特許出願公開 第 20070190359 号 明細書	20
		米国特許出願公開 第 20060008670 号 明細書, 特開 2007-123392 号公報	
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)	30
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800	
		国際公開第 2009050290 号パン フレット	40

【表 15】

		米国特許出願公開 第 20090165846 号 明細書	
		米国特許出願公開 第 20080015355 号 明細書	10
高分子金属有機金属錯体の ためのモノマー		米国特許出願公開 第 7250226 号明細 書、 米国特許出願公開 第 7396598 号明細 書	20
多座配位子を含む Pt(II) 有機金属錯体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)	
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)	30
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)	
		国際公開第 2002015645 号パン フレット	40

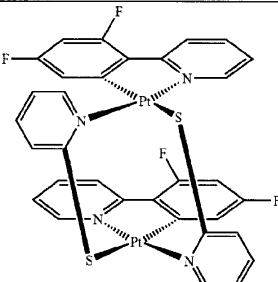
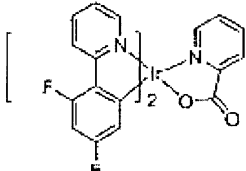
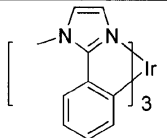
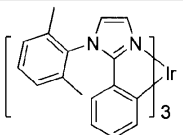
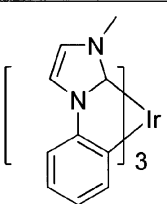
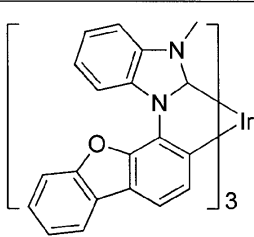
【 0 1 3 5 】

【表 16】

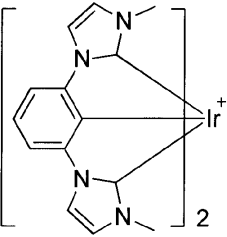
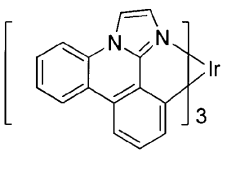
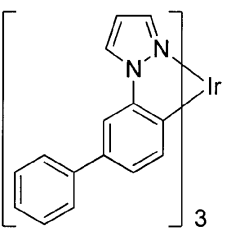
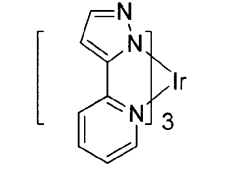
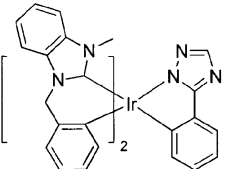
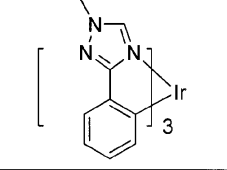
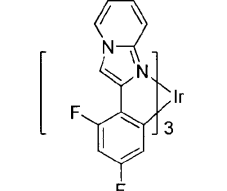
		米国特許出願公開 第 20060263635 号 明細書	
Cu 錯体		国際公開第 2009000673 号パン フレット	10
金錯体		Chem. Commun. 2906 (2005)	20
レニウム(III)錯体		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)	
重水素化有機金属錯体		米国特許出願公開 第 20030138657 号 明細書	30
2 個以上の金属中心を有する有機金属錯体		米国特許出願公開 第 20030152802 号 明細書	40

【0136】

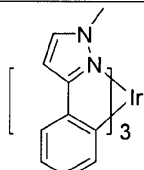
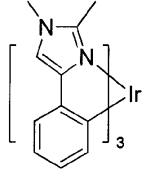
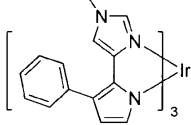
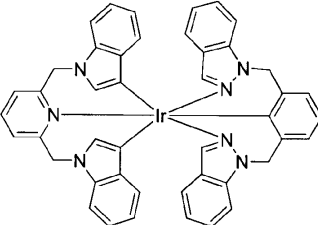
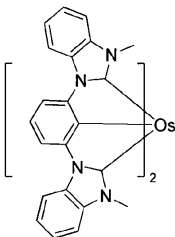
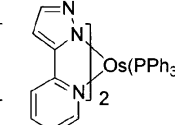
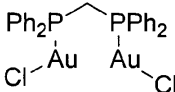
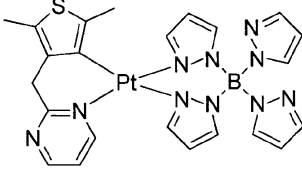
【表 17】

		<p>米国特許出願公開 第 7090928 号明細書</p>	10
<p>青色ドーパント</p>			
<p>イリジウム(III)有機金属 錯体</p>		<p>国際公開第 2002002714 号パン フレット</p>	20
		<p>国際公開第 2006009024 号パン フレット</p>	
		<p>米国特許出願公開 第 20060251923 号 明細書</p>	
		<p>米国特許出願公開 第 7393599 号明細 書、 国際公開第 2006056418 号パン フレット、 米国特許出願公開 第 20050260441 号 明細書、 国際公開第 2005019373 号パン フレット</p>	30
		<p>米国特許第 7534505 号明細書</p>	40

【表 18】

		米国特許第 7445855 号明細書	
		米国特許出願公開 第 20070190359 号 明細書、 米国特許出願公開 第 20080297033 号 明細書	10
		米国特許第 7338722 号明細書	20
		米国特許出願公開 第 20020134984 号 明細書	
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)	30
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)	
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)	40

【表 19】

		国際公開第 2005123873 号パン フレット	
		国際公開第 2005123873 号パン フレット	10
		国際公開第 2007004380 号パン フレット	
		国際公開第 2006082742 号パン フレット	20
オスmium(II)錯体		米国特許第 7279704 号明細書	
		Organometallics 23, 3745 (2004)	30
金錯体		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)	
白金(II)錯体		国際公開第 2006098120 号パン フレット、 国際公開第 2006103874 号パン フレット	40

【表 20】

励起子／正孔阻止層材料		
バクプリン化合物 (例えば、BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
金属 8-ヒドロキシキノレート類 (例えば、BAIq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5員環電子欠損複素環、例えばトリアゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
トリフェニレン化合物		米国特許出願公開第 20050025993 号 明細書
フッ素化芳香族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
フェノチアジン-S-オキシド		国際公開第 2008132085 号パンフレット

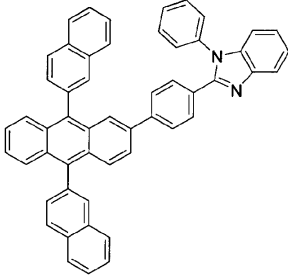
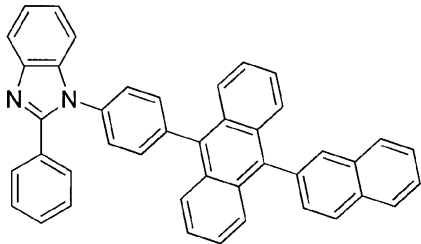
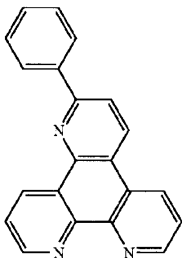
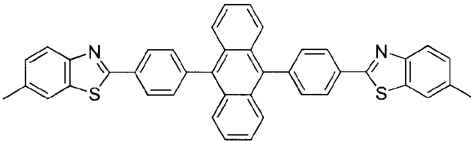
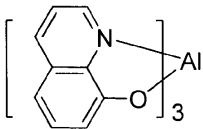
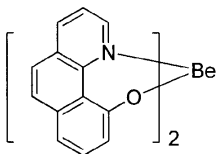
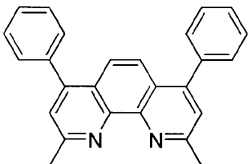
10

20

30

40

【表 2 1】

電子輸送材料		
アントラセン-ベンゾイミダゾール化合物		国際公開第 2003060956 号パン フレット
		米国特許出願公開 第 20090179554 号 明細書
アザトリフェニレン誘導体		米国特許出願公開 第 20090115316 号 明細書
アントラセン-ベンゾチアゾール化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
金属 8-ヒドロキシキノレート類 (例えば Alq ₃ 、Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) 米国特許第 7230107 号明細書
金属ヒドロキシベンゾキノレート類		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
バクプリン化合物、例えば BCP、BPhen など		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)

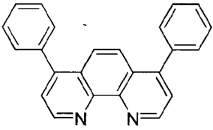
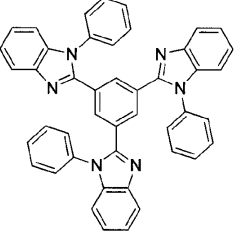
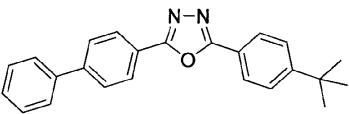
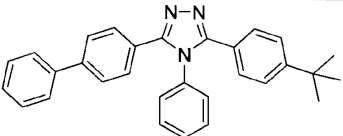
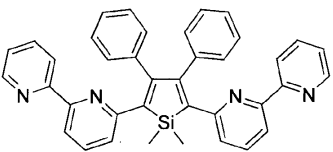
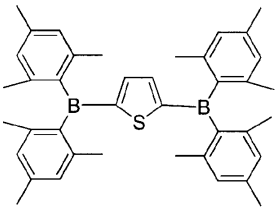
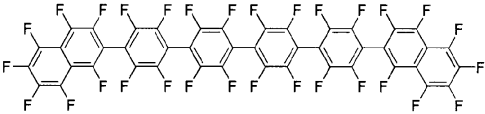
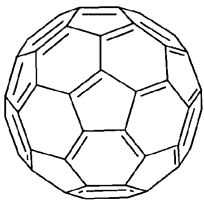
10

20

30

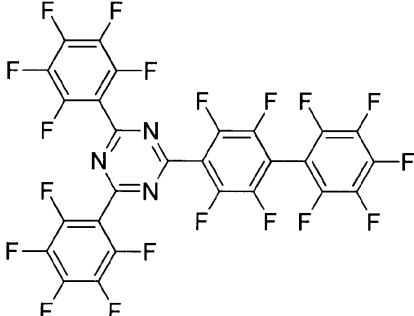
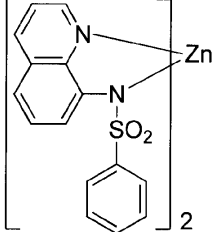
40

【表 2 2】

		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)	
5員環電子欠損複素環（例えばトリアゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール）		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)	10
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)	
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)	20
シロール化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)	
アリールボラン化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)	30
フッ素化芳香族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)	
フラレン（例えば C60）		米国特許出願公開 第 20090101870 号 明細書	40

【 0 1 4 2 】

【表 2 3】

トリアジン化合物		米国特許出願公開第 20040036077 号明細書
Zn(N [^] N)錯体		米国特許第 6528187 号明細書

10

【実施例】

20

【0143】

いくつかのデバイスを以下のように作製した。

【0144】

有機溶媒中で、トリアリールアミン誘導体及び導電性ドーパント（モル比 1 : 1 又は 2 : 1）を混合することによって、正孔注入層（HIL）の溶液を調製した。表 2 は、その HIL 溶液の組成を示している。HIL 膜は、様々な速度でその HIL 溶液をスピニングすることによって形成させた。その膜を次に 250 °C でベーキングした。

【0145】

【表 2 4】

30

表 2

	有機電子供与体	有機電子受容体	モル比	溶媒	合計濃度 (mg/mL)
HIL1	化合物1	ドーパント1	1 : 1	シクロヘキサノン	15
HIL2	化合物2	ドーパント1	1 : 1	シクロヘキサノン	15
HIL3	化合物2	ドーパント1	2 : 1	シクロヘキサノン	13

【0146】

緑色発光 OLED は、正孔注入層のために、HIL1、HIL2、及び HIL3 を用いて作った。HIL を形成させるために、パターン形成したインジウム錫オキシド（ITO）電極上に、上記溶液を 2500 rpm で 60 秒間スピニングした。得られた膜を 30 分間、250 °C でベーキングした。

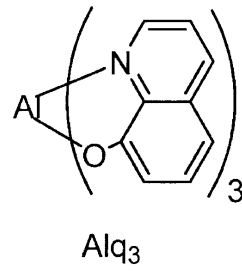
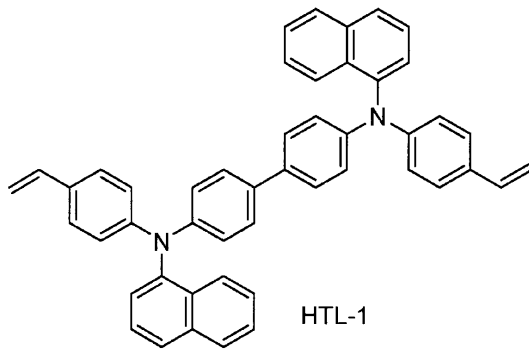
40

【0147】

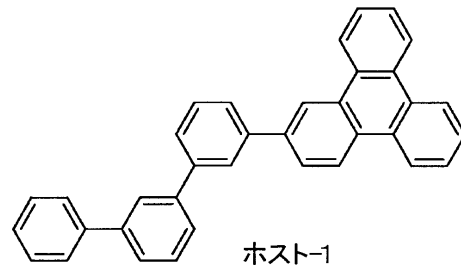
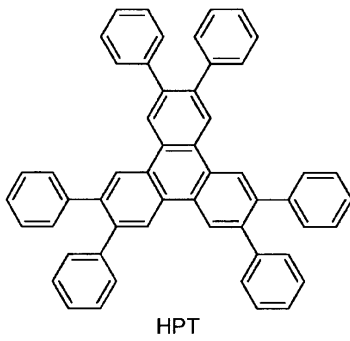
本明細書で用いるとおり、以下の化合物は以下の構造を有する。

【0148】

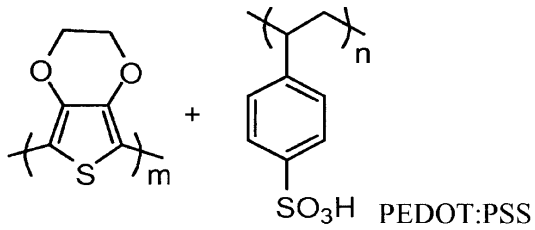
【化58】



10



20



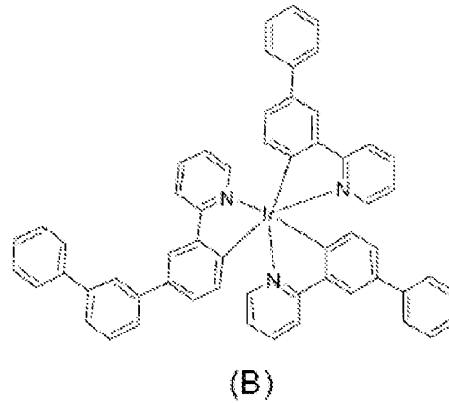
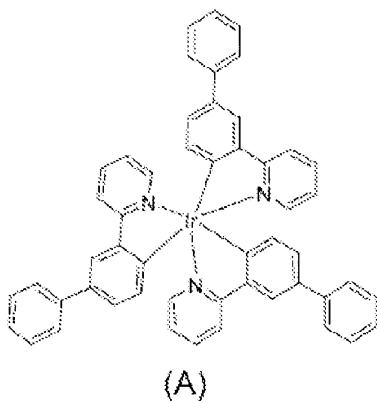
30

【0149】

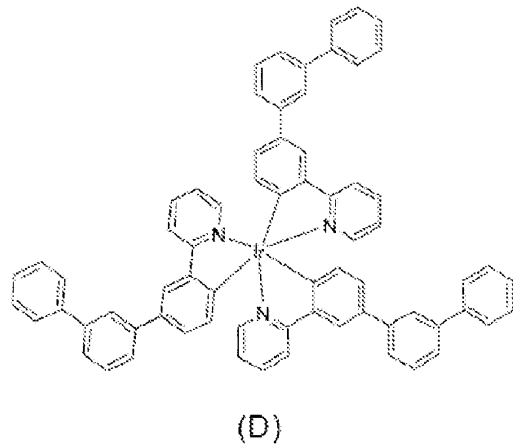
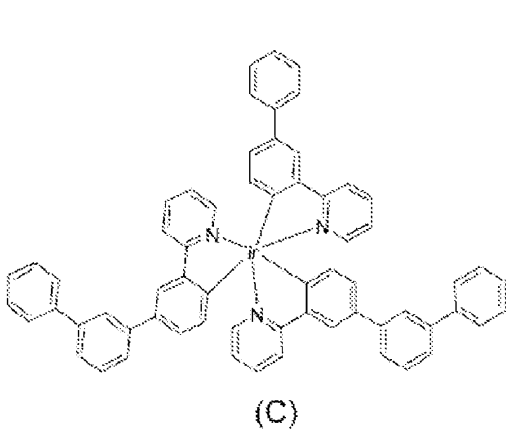
本明細書で用いるとおり、ドーパント1は、1.9 : 18.0 : 46.7 : 32.8の比のA、B、C、及びDの混合物であり、A、B、C、及びDは以下の構造を有する。

【0150】

【化59】



10



20

【0151】

不溶性を調べるために、HIL1溶液をSiウェハ-の上にスピコートし、そのスピ及びベ-キ-グ条件はITO上と同じだった。ベ-キ-グした後、HIL1の膜を測定した。次に、添加物なしのトルエン溶媒を、そのHILの膜を洗い落とすようにHIL1の膜の上にスピ塗布したが、これはデバイス作製において用いた正孔輸送層(HTL)のスピコート工程と同じだった。HIL1膜の厚さは、洗-浄前に133と測定され、トルエン洗-浄後で86だった。膜厚の約60%が、トルエン洗-浄後に残っていた。

30

【0152】

比較の緑色発光デバイスを、HIL材料としてPEDOT:PSS(Bayton, CH8000)を用いて作製した。水性分散液中のPEDOT:PSSを、パターン形成したインジウム錫オキシド(ITO)電極上に4000rpmで60秒間スピコートさせた。得られた膜を5分間、200でベ-キ-グした。

40

【0153】

HILの上に、正孔輸送層(HTL)及び次に発光層(EML)もスピコートによって形成した。HTLは、トルエン中の正孔輸送物質HTL-1の0.5質量%溶液をスピコートすることによって作成した。そのHTL膜を200で20分間ベ-キ-グした。ベ-キ-グ後、HTLは不溶性膜になった。

【0154】

ホスト物質としてホスト-1を、発光物質として緑色発光リン光ドーパント-1を用いてEMLを作成した。EMLを形成するために、ホスト-1及びドーパント-1(合計0.75質量%)を88:12のホスト-1:ドーパント-1の質量比で含むトルエン溶液

50

を、その不溶性HTLの上に1000rpmにて60秒間スピコーティングし、次に1000で30分間ベーキングした。

【0155】

正孔阻止層（化合物HPTを含む）、電子輸送層（Alq₃を含む）、電子注入層（LiFを含む）、及びアルミニウム電極を順次、真空蒸着させた。

【0156】

性能試験のために、これらの緑色発光デバイスを一定の直流（DC）電流下で作動させた。図3は、上記デバイスについての発光強度対時間のグラフを示している。寿命LT₈₀（初期レベルの80%まで輝度が低下するために経過した時間として測定して）は、比較例、HIL1、HIL2、及びHIL3のデバイスについて、それぞれ9時間、143時間、87時間、及び131時間だった。新規なHIL物質を用いたデバイスは、比較のPEDOT:PSSデバイスよりもずっと長い寿命をもっている。

10

【0157】

表3には緑色発光デバイスの性能をまとめている。表3に見られるとおり、4000cd/m²において比較デバイス（42cd/A、8.1V）と比較して、HIL1デバイスは発光効率（39cd/A）及びより低い駆動電圧（7.8V）において類似した性能をもっていた。しかし、HIL2及びHIL3は、比較デバイスよりも低い効率と高い電圧をもっていた。

【0158】

【表25】

20

表3

	比較 デバイス	HIL1 デバイス	HIL2 デバイス	HIL3 デバイス
駆動電圧 (V) 4000 cd/m ² にて	8.1	7.8	8.2	8.6
発光効率 (cd/A) 4000 cd/m ² にて	42	39	20	20
寿命 LT ₈₀ (時間) 4000 cd/m ² から	9	143	87	131
色座標 CIE 1931 (x, y)	(0.36, 0.60)	(0.33, 0.62)	(0.33, 0.63)	(0.32, 0.63)

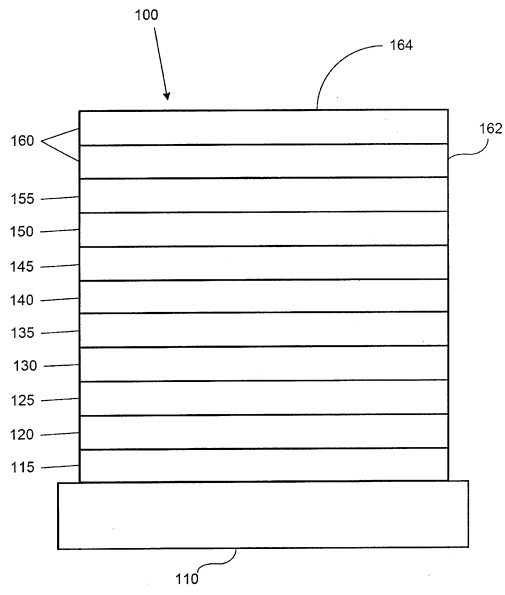
30

【0159】

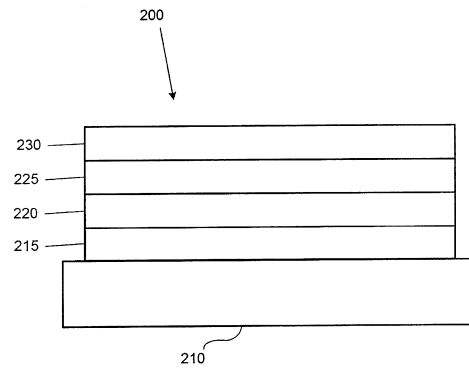
本明細書に記載した様々な態様は例示の目的であり、本発明の範囲を限定することを意図していないことが理解される。例えば、本明細書に記載した多くの物質及び構造は、本発明の精神から離れることなく、その他の物質及び構造で置き換えることができる。特許請求の範囲に記載した本発明は、したがって、本明細書に記載した具体的な例及び好ましい態様からの変形を含むことができ、それは当業者には明らかである。本発明が何故機能するのかについての様々な理論は限定することを意図していないことが理解される。

40

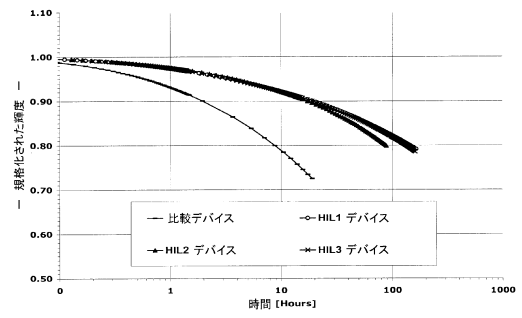
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 チュアンジュン・シャ
アメリカ合衆国・ニュージャージー・08648・ローレンスヴィル・クリヴデン・コート・16
- (72)発明者 クワン・オク・チョン
アメリカ合衆国・ペンシルヴァニア・18966・ホランド・ブラムリー・ウェイ・101

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2008-198365(JP,A)
特開2004-362930(JP,A)
特表2009-530809(JP,A)
特開2007-230974(JP,A)
特開2009-200498(JP,A)
国際公開第2008/072586(WO,A1)
特開2008-252084(JP,A)
特表2011-503055(JP,A)
特表2011-503056(JP,A)
特開2009-252407(JP,A)
特開2009-266814(JP,A)
国際公開第2009/061145(WO,A1)
国際公開第2009/061156(WO,A1)
特開2009-123696(JP,A)
特開2006-151979(JP,A)
国際公開第2007/148660(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/10
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	可溶液加工的掺杂三芳基胺空穴注入材料		
公开(公告)号	JP6282614B2	公开(公告)日	2018-02-21
申请号	JP2015124525	申请日	2015-06-22
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
[标]发明人	チュアンジュンシャ クワンオクチョン		
发明人	チュアンジュン・シャ クワン・オク・チョン		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/BB08 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/FF14 3K107/FF17 3K107/GG06 3K107/GG08 3K107/GG26 3K107/GG28		
代理人(译)	村山彦		
审查员(译)	岩井良子		
其他公开文献	JP2015213077A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供通过溶液法（溶液处理法）制造OLED的方法。解决方案：方法包括以下步骤：沉积包括有机电子受体和有机电子供体的混合物的有机层以形成有机层。不溶于非极性溶剂的层。包含有机层的器件可以表现出更长的使用寿命，并在保持良好发光效率的同时具有较低的工作电压。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6282614号 (P6282614)
(45) 発行日 平成30年2月21日(2018.2.21)	(24) 登録日 平成30年2月2日(2018.2.2)	
(51) Int. Cl. H05B 33/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)	F I H05B 33/10 H05B 33/14 H05B 33/22	A D
請求項の数 7 外国語出願 (全 64 頁)		
(21) 出願番号 特願2015-124525 (P2015-124525)	(73) 特許権者 503055897	ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション
(22) 出願日 平成27年6月22日(2015.6.22)		アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユースタング、フィリッパース プールバード 375
(62) 分割の表示 特願2013-501226 (P2013-501226) の分割	(74) 代理人 100108453	弁理士 村山 靖彦
原出願日 平成22年3月25日(2010.3.25)	(74) 代理人 100064908	弁理士 志賀 正武
(65) 公開番号 特願2015-213077 (P2015-213077A)	(74) 代理人 100110364	弁理士 実広 信哉
(43) 公開日 平成27年11月26日(2015.11.26)		
審査請求日 平成27年7月22日(2015.7.22)		
前置審査		
最終頁に続く		
(54) 【発明の名称】 溶液加工可能な、ドーパされたトリアールアミン正孔注入材料		