

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-508580

(P2020-508580A)

(43) 公表日 令和2年3月19日 (2020.3.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/14 A	4H048
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/12 B	4H050
C07F 1/02 (2006.01)	H05B 33/22 B	
C07F 3/06 (2006.01)	H05B 33/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2019-545350 (P2019-545350)	(71) 出願人	503180100 ノヴァレッド ゲーエムベーハー
(86) (22) 出願日	平成30年2月20日 (2018.2.20)		ドイツ連邦共和国, O1099 ドレスデン, エリーザ ベトーペルシュトラッセ 9
(85) 翻訳文提出日	令和1年10月17日 (2019.10.17)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/054160		
(87) 国際公開番号	W02018/150050	(72) 発明者	ヘッゲマン, ウルリヒ
(87) 国際公開日	平成30年8月23日 (2018.8.23)		ドイツ連邦共和国, O1099 ドレスデン, エリーザベトーペルシュトラッセ 9, ツェーノール ノヴァレッド ゲーエムベーハー
(31) 優先権主張番号	17156902.3		
(32) 優先日	平成29年2月20日 (2017.2.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	17156904.9		
(32) 優先日	平成29年2月20日 (2017.2.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 アクティブOLEDディスプレイ、アクティブOLEDディスプレイの製造方法および化合物

(57) 【要約】

本発明は

少なくとも2つのOLED画素を含む複数のOLED画素であって、前記OLED画素は、陽極、陰極、および有機層の積層体を含み、前記有機層の積層体は、前記陰極と前記陽極との間に、前記陰極と前記陽極とに接するように配置され、前記有機層の積層体は、第1の電子輸送層、第1の正孔輸送層、および当該第1の正孔輸送層と当該第1の電子輸送層との間に設けられた第1の発光層を含む、OLED画素、ならびに

前記複数のOLED画素の画素を別々に駆動するように構成された駆動回路

を含むディスプレイデバイスであって、

ここで、前記複数のOLED画素において、前記第1の正孔輸送層は、前記複数のOLED画素によって共有される共通の正孔輸送層として、前記有機層の積層体に設けられ、

前記第1の正孔輸送層は

(i) 共有結合原子からなる、少なくとも1つの第1の正孔輸送マトリックス化合物、

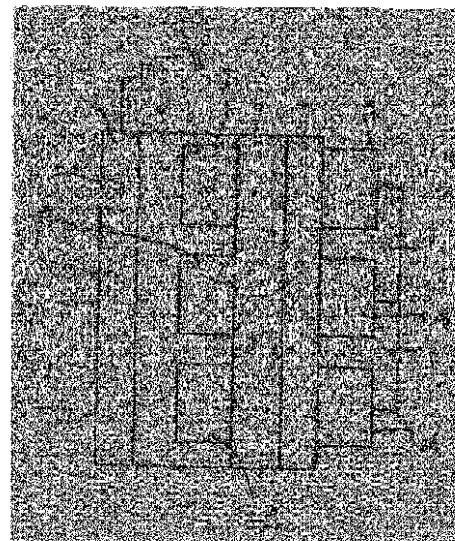


Fig.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 2 つの O L E D 画素を含む複数の O L E D 画素であって、前記 O L E D 画素は、陽極、陰極、および有機層の積層体を含み、前記有機層の積層体は、前記陰極と前記陽極との間に、前記陰極と前記陽極とに接するように配置され、前記有機層の積層体は、第 1 の電子輸送層、第 1 の正孔輸送層、および当該第 1 の正孔輸送層と当該第 1 の電子輸送層との間に設けられた第 1 の発光層を含む、O L E D 画素、ならびに

前記複数の O L E D 画素の画素を別々に駆動するように構成された駆動回路を含むディスプレイデバイスであって、

ここで、前記複数の O L E D 画素において、前記第 1 の正孔輸送層は、前記複数の O L E D 画素によって共有される共通の正孔輸送層として、前記有機層の積層体に設けられ、前記第 1 の正孔輸送層は

(i) 共有結合原子からなる、少なくとも 1 つの第 1 の正孔輸送マトリックス化合物、
(i i) 金属塩、および金属カチオンならびに少なくとも 1 つのアニオンおよび／または少なくとも 4 つの共有結合原子からなる少なくとも 1 つのアニオン性配位子を含む電氣的に中性の金属錯体から選択される少なくとも 1 つの電氣的 p -ドープメント、
を含み、

前記電氣的 p -ドープメントの前記金属カチオンは、
アルカリ金属；

アルカリ土類金属である、P b、M n、F e、C o、N i、Z n、C d；

酸化状態 (I I) または酸化状態 (I I I) である希土類金属；

A l、G a、I n；および

酸化状態 (I V) 以下の S n、T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M o ならびに W から選択される、ディスプレイデバイス。

【請求項 2】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、少なくとも 5 個、好ましくは少なくとも 6 個、より好ましくは少なくとも 7 個、さらにより好ましくは少なくとも 8 個、最も好ましくは少なくとも 9 個の共有結合原子からなる、請求項 1 に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 3】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、B、C、N から選択される少なくとも 1 つの原子を含む、請求項 1 または 2 に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 4】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、共有結合によって互いに結合している、B、C および N から選択される少なくとも 2 つの原子を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 5】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、H、N、O、F、C l、B r および I から選択される少なくとも 1 つの末端原子を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 6】

前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子が、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化 (ヘテロ) アリール、ハロゲン化 (ヘテロ) アリールアルキル、ハロゲン化アルキルスルホニル、ハロゲン化 (ヘテロ) アリールスルホニル、ハロゲン化 (ヘテロ) アリールアルキルスルホニル、シアノから選択される少なくとも 1 つの電子求引基を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 7】

前記電子求引基が過ハロゲン化基である請求項 6 に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 8】

前記過ハロゲン化電子求引基が過フッ素化基である請求項 7 に記載のディスプレイデバ

10

20

30

40

50

イス。

【請求項 9】

前記 p-ドーパントの前記金属カチオンが、Li (I)、Na (I)、K (I)、Rb (I)、Cs (I)；Mg (II)、Ca (II)、Sr (II)、Ba (II)、Sn (II)、Pb (II)、Mn (II)、Fe (II)、Co (II)、Ni (II)、Zn (II)、Cd (II)、Al (III)；酸化状態 (III) の希土類金属、V (III)、Nb (III)、Ta (III)、Cr (III)、Mo (III)、W (III)、Ga (III)、In (III) および Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV)、Sn (IV) から選択される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

10

【請求項 10】

前記 p-ドーパント分子において、前記金属カチオンに最も近い前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の原子が、C 原子または N 原子である、請求項 3～9 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 11】

1, 2-ジクロロエタン中の 1 つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度が、HCl の酸性度よりも高く、好ましくは HBr の酸性度よりも高く、より好ましくは HI の酸性度よりも高く、さらにより好ましくはフルオロ硫酸の酸性度よりも高く、最も好ましくは過塩素酸の酸性度よりも高く、1, 2-ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 の開示に従って行われる請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

20

【請求項 12】

前記電氣的 p-ドーパントが、標準量子化学法によって計算された最低空軌道のエネルギー準位を有し、標準量子化学法によって計算された共有結合正孔輸送化合物の最高被占軌道のエネルギー準位を超え、絶対真空尺度で少なくとも 0.5 eV、好ましくは少なくとも 0.6 eV、より好ましくは少なくとも 0.8 eV、さらにより好ましくは少なくとも 1.0 eV、最も好ましくは少なくとも 1.2 eV を示し、前記標準量子化学法は、基底系 def2-TZVP を有する DF-T 機能 B3LYP を使用するソフトウェアパッケージ TURBOMOLE を使用する、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

30

【請求項 13】

前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物が有機化合物であり、好ましくは少なくとも 6 個、好ましくは少なくとも 10 個の非局在化電子の共役系を含む有機化合物であり、また好ましくは、前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物が少なくとも 1 個のトリアールアミン構造部分を含み、より好ましくは前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物が少なくとも 2 個のトリアールアミン構造部分を含む、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイス。

【請求項 14】

前記方法が、前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物および前記電氣的 p-ドーパントが 50℃ を超える温度で曝露され、相接する少なくとも 1 つの工程を含む、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のディスプレイデバイスの製造方法。

40

【請求項 15】

(i) 前記 p-ドーパントおよび前記第 1 の正孔輸送マトリックス化合物を、溶媒中に分散させ、

(ii) 当該分散液を、固体支持体上に堆積させ、かつ

(iii) 前記溶媒を、高温で蒸発させる、

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

減圧下、好ましくは 1×10^{-2} Pa 未満の圧力および 50℃ を超える温度、より好ま

50

しくは 5×10^{-2} Pa 未満の圧力および 80°C を超える温度、さらにより好ましくは 1×10^{-3} Pa 未満の圧力および 120°C を超える温度、最も好ましくは 5×10^{-4} Pa 未満の圧力および 150°C を超える温度で、前記 p ードーパントを蒸発させる工程をさらに含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記 p ードーパントが、固体水和物の形態で使用される、請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載の方法。

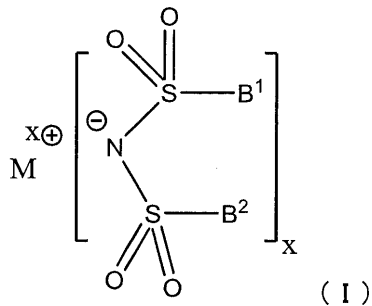
【請求項 18】

前記 p ードーパントが、0.10 重量% 未満の水、好ましくは 0.05 重量% 未満の水を含む無水固体として使用される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

式 (I) を有する化合物；

【化 1】



式中、

【数 1】

M^{x+}

は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属および Al、Ga、In、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn および Cd から選択される金属の x 価のカチオンであり、

x が 1 の場合、M はアルカリ金属から選択され、x が 2 の場合、M はアルカリ土類金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn および Cd から選択され、x が 2 または 3 の場合、M は希土類金属から選択され、x が 3 の場合、Al、Ga、In、x が 2、3 または 4 の場合、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、および x が 2 または 4 の場合、Sn であり、

B^1 および B^2 は、過ハロゲン化 $C_3 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたは $C_3 \sim C_{20}$ アリールアルキルから独立して選択され、

ただし、式 (I) を有する化合物において

a) M がアルカリ金属、Mg、Ca および Zn から選択され、かつ B^1 および B^2 が過フッ素化直鎖第一級アルキルから独立して選択されること、または

b) M が Li であり、かつ B^1 および B^2 が過フッ素化イソプロピルであること、は、除外される。

【請求項 20】

M が、Mg (II)、Mn (II) および Zn (II) から選択される、請求項 18 に記載の化合物。

【請求項 21】

固体形態、好ましくは 0.10 重量% 未満の水を含む固体形態、より好ましくは 0.05 重量% 未満の水を含む固体形態、最も好ましくは 0.05 重量% 未満の水を含む結晶性固体形態の、請求項 18 または 19 に記載の化合物。

【請求項 22】

結晶性固体水和物の形態、好ましくは水分含有量が、

(i) 30.33~36.33モル%、好ましくは31.00~35.66モル%、より好ましくは31.00~35.66モル%、さらにより好ましくは31.66~35.00モル%、さらにより好ましくは32.33~34.33モル%、最も好ましくは33.00~33.66モル%、または

(ii) 18.20~21.80モル%、好ましくは18.60~21.40モル%、より好ましくは19.00~21.00モル%、さらにより好ましくは19.40~20.60モル%、最も好ましくは19.80~20.20モル%

である結晶性固体水和物の形態である、請求項18または19に記載の化合物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、複数のOLED画素を有し、少なくとも2つの画素によって共有される正孔注入層および／または正孔輸送層中に非酸化性p-ドーパントを含むアクティブOLEDディスプレイ、アクティブOLEDディスプレイの製造方法、および当該ディスプレイに特に好適な化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

共通の正孔輸送層を共有する複数のOLED画素を含むアクティブOLEDディスプレイに関して、陽極と発光層との間に配置され、複数の画素によって共有される層に使用される半導体材料には、困難な要件が課せられる。一方では、前記材料は可能な限り低い作動電圧で、個々の画素の個々の駆動を可能にしなければならない。もう一方では、隣接する画素間のいわゆる電氣的クロストークは回避されるべきである。参照により本明細書に援用されるWO2016/050834は、これらの矛盾する要件が、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ および $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、最も好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ および $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ の間の導電率を有するp-ドーパされた層によって満たされ得ることを教示する。このような低導電率のp-ドーパされた正孔輸送層は、深いHOMO準位の観点から十分にドーパされないマトリックスにおいて、強い電子受容性ラジアル化合物のような通常の最新技術のレドックスドーパントを使用することで達成可能である。しかしながら、これらの基準を満たしつつ、例えば加工性および装置安定性の観点からの他のパラメータが改善されたp-ドーパントが、依然として求められている。

20

30

【発明の概要】

【0003】

本発明の目的は、これらの改善を可能にする、改善されたアクティブOLEDディスプレイ、および改善された材料を提供することである。一態様では、アクティブOLEDディスプレイの隣接画素間の電氣的クロストークが低減される。別の態様では、例えば、表示部又はその特定の層の高温での処理を含む任意のプロセス工程中における改善されたデバイス安定性に関して、堅牢なデバイスの製造を可能にし得る。

40

【0004】

前記目的は、

少なくとも2つのOLED画素を含む複数のOLED画素であって、前記OLED画素は、陽極、陰極、および有機層の積層体を含み、前記有機層の積層体は、前記陰極と前記陽極との間に、前記陰極と前記陽極とに接するように配置され、前記有機層の積層体は、第1の電子輸送層、第1の正孔輸送層、および当該第1の正孔輸送層と当該第1の電子輸送層との間に設けられた第1の発光層を含む、OLED画素、ならびに

前記複数のOLED画素の画素を別々に駆動するように構成された駆動回路を含むディスプレイデバイスであって、

ここで、前記複数のOLED画素において、前記第1の正孔輸送層は、前記複数のOLED

50

E D画素によって共有される共通の正孔輸送層として、前記有機層の積層体に設けられ、前記第1の正孔輸送層は

(i) 共有結合原子からなる、少なくとも1つの第1の正孔輸送マトリックス化合物、

(ii) 金属塩、および金属カチオンならびに少なくとも1つのアニオンおよび／または少なくとも4つの共有結合原子からなる少なくとも1つのアニオン性配位子を含む電氣的に中性の金属錯体から選択される少なくとも1つの電氣的 p-ドーパント、を含み、

前記電氣的 p-ドーパントの前記金属カチオンは、

アルカリ金属；

アルカリ土類金属である、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd；

酸化状態 (II) または酸化状態 (III) である希土類金属；

Al、Ga、In；および

酸化状態 (IV) 以下のSn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoならびにWから選択される、ディスプレイデバイスによって、達成される。

【0005】

一実施形態では、アニオンおよび／またはアニオンリガンドが酸素原子を介して、好ましくは2つの酸素原子を介して、p型ドーパントの金属カチオンに結合される。

【0006】

用語「結合した」とは、金属カチオンと酸素原子との間の距離が、金属カチオンとアニオンおよび／またはアニオン性配位子の任意の他の原子との間の距離よりも短い、p-ドーパントの構造を含むことを理解されたい。

【0007】

例えば、2価および／または3価の金属のいくつかのビス(スルホニル)イミド錯体の固体構造研究は、ビス(スルホニル)イミドリガンドが、イミド窒素原子によってではなく、スルホニル基の酸素原子によって中心金属原子に接合され得ることを明らかにした。ここで、実際には、前記酸素原子に比べて前記イミド窒素原子は、中心金属原子からより離れて配置され得る。

【0008】

一実施形態では、前記金属塩中および／または前記金属カチオンに結合した前記金属錯体中にある前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の酸素原子は、ジクロロエタン中で、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の少なくとも1つの非酸素原子よりも弱い塩基性を有する。

【0009】

同様に、別の一実施形態では、前記金属塩中および／または前記金属カチオンに結合した前記金属錯体中にある前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の酸素原子の各々は、ジクロロエタン中で、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の少なくとも1つの非酸素原子よりも弱い塩基性を有する。

【0010】

ある環境中、例えば1, 2-ジクロロエタン中のアニオンおよび／またはアニオン性配位子中の原子の塩基性は、同じ環境中で1つ以上のプロトンを添加することによって形成される電氣的に中性の共役酸の対応する互変異性体の酸性度に反比例することを理解されたい。種々の酸を比較するための多用途ツールとしての1, 2-ジクロロエタン中の酸性度の測定が、Journal of Organic Chemistry (2011), 76(2), 391-395 に記載されている。アニオンおよび／またはアニオン性配位子中の特定の原子の塩基性を評価しなければならない場合、電氣的に中性の共役酸の「対応する互変異性体」は、前記特定の原子へプロトンを付加することで形成される酸であると理解される。

【0011】

一実施形態では、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子が少なくとも5個、好ましくは少なくとも6個、より好ましくは少なくとも7個、さらにより好ましくは少なくとも8個、最も好ましくは少なくとも9個の共有結合原子からなる。

【0012】

一実施形態では、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子が、B、C、Nから選択される少なくとも1つの原子を含む。

【0013】

一実施形態では、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子が、共有結合によって互いに結合しているB、CおよびNから選択される少なくとも2つの原子を含む。

【0014】

一実施形態では、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子が、H、N、O、F、Cl、BrおよびIから選択される少なくとも1つの末端原子を含む。「末端原子」とは、アニオンおよび／またはアニオン性配位子の1つの原子のみに共有結合する原子だと理解されたい。反対に、アニオンおよび／またはアニオン性配位子の少なくとも2つの他の原子に共有結合した原子は、内部原子として割り当てられる。

10

【0015】

共有結合とは、2つの評価された原子間の電子密度共有を伴う任意の結合相互作用だと理解されたい。ここで、前記結合は、ファンデルワールス分散相互作用よりも強く、便宜上、結合エネルギー10 kJ/molを任意の下限とみなすことができる。この意味では、前記用語「結合」は、配位結合または水素結合も含む。しかし、水素結合を含むアニオンおよび／またはアニオン性配位子は、特に好ましくない。

【0016】

一実施形態では、前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子がハロゲン化アルキル、ハロゲン化（ヘテロ）アリール、ハロゲン化（ヘテロ）アリールアルキル、ハロゲン化アルキルスルホニル、ハロゲン化（ヘテロ）アリールスルホニル、ハロゲン化（ヘテロ）アリールアルキルスルホニル、シアノから選択される少なくとも1つの電子求引基を含む。簡潔にするために、ハロゲン化（ヘテロ）アリールは「ハロゲン化アリールまたはハロゲン化ヘテロアリール」を意味し、ハロゲン化（ヘテロ）アリールアルキルは「ハロゲン化ヘテロアリールアルキルまたはハロゲン化アリールアルキル」を意味し、ハロゲン化（ヘテロ）アリールスルホニルは「ハロゲン化ヘテロアリールスルホニルまたはハロゲン化アリールスルホニル」を意味し、およびハロゲン化（ヘテロ）アリールアルキルスルホニル「ハロゲン化ヘテロアリールアルキルスルホニルまたはハロゲン化アリールアルキルスルホニル」を意味することを理解されたい。

20

30

【0017】

一実施形態では、前記電子求引基が過ハロゲン化基である。用語「ハロゲン化された」とは末端水素原子または内部水素原子を含む基の少なくとも1つの水素原子がF、Cl、BrおよびIから選択される原子で置き換えられていることを意味すると理解されたい。さらに、過ハロゲン化基において、置換されていない基に含まれる全ての水素原子がF、Cl、BrおよびIから独立して選択される原子で置き換えられていることと理解されたい。したがって、過フッ素化基のもとでは、水素原子を置き換える全てのハロゲン原子が、フッ素原子だと理解されたい。

【0018】

一実施形態では、前記p-ドープアントの前記金属カチオンがLi(I)、Na(I)、K(I)、Rb(I)、Cs(I)；Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Zn(II)、Cd(II)、Al(III)；酸化状態(III)の希土類金属、V(III)、Nb(III)、Ta(III)、Cr(III)、Mo(III)、W(III)、Ga(III)、In(III)およびTi(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)、Sn(IV)から選択される。

40

【0019】

一実施形態では、前記p-ドープアント分子において、前記金属カチオンに最も近い前記アニオンおよび／または前記アニオン性配位子の原子が、C原子またはN原子である。

【0020】

50

一実施形態では、1, 2-ジクロロエタン中の1つ以上のプロトンの添加によって前記アニオンおよび／またはアニオン性配位子から形成される電氣的に中性の共役酸の酸性度がHClの酸性度よりも高く、好ましくはHBrの酸性度よりも高く、より好ましくはHIの酸性度よりも高く、さらにより好ましくはフルオロ硫酸の酸性度よりも高く、最も好ましくは過塩素酸の酸性度よりも高い。

【0021】

一実施形態では、前記電氣的p-ドープアントが、標準量子化学法によって計算された最低空軌道のエネルギー準位を有し、標準量子化学法によって計算された共有結合正孔輸送化合物の最高被占軌道のエネルギー準位を超え、絶対真空尺度で少なくとも、0.5 eV、好ましくは少なくとも0.6 eV、より好ましくは少なくとも0.8 eV、さらにより好ましくは少なくとも1.0 eV、最も好ましくは少なくとも1.2 eVを示す。

10

【0022】

前記標準量子化学法は、基底系def2-TZVPを有するDFT機能B3LYPを使用するソフトウェアパッケージTURBOMOLEであってもよい。

【0023】

一実施形態では、前記第1の正孔輸送マトリックス化合物が有機化合物であり、好ましくは少なくとも6個、より好ましくは少なくとも10個の非局在化電子の共役系を含む有機化合物であり、また好ましくは前記第1の正孔輸送マトリックス化合物が少なくとも1個のトリアリールアミン構造部分を含み、より好ましくは第1の正孔輸送マトリックス化合物が少なくとも2個のトリアリールアミン構造部分を含む。

20

【0024】

前記目的はさらに、前述の実施形態のいずれかに記載のディスプレイデバイスを製造するための方法によって達成される。前記方法は、前記第1の正孔輸送マトリックス化合物および前記電氣的p-ドープアントが50℃を超える温度に曝露され、相接する少なくとも1つの工程を含む。

【0025】

「相接」は、1つの凝縮相中に両方の成分が存在すること、または共通の相界面を共有する2つの凝縮相中にそれらの成分が存在することを意味すると理解されたい。

【0026】

前記方法は、減圧下、好ましくは 1×10^{-2} Pa未満の圧力および50℃を超える温度、より好ましくは 5×10^{-2} Pa未満の圧力および80℃を超える温度、さらにより好ましくは 1×10^{-3} Pa未満の圧力および120℃を超える温度、最も好ましくは 5×10^{-4} Pa未満の圧力および150℃を超える温度で、前記p-ドープアントを蒸発させる少なくとも1つの工程をさらに含んでもよい。

30

【0027】

一実施形態では、前記方法は以下の工程を含み得る；

(i) 前記p-ドープアントおよび前記第1の正孔輸送マトリックス化合物を溶媒中に分散させる工程、

(ii) 該分散液を固体支持体上に堆積させる工程、および

(iii) 前記溶媒を高温で蒸発させる工程。

40

【0028】

一実施形態では、前記p-ドープアントが固体水和物の形態で使用されてもよい。

【0029】

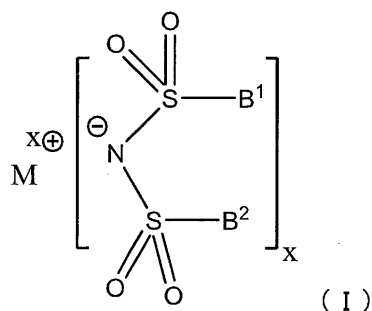
別の一実施形態では、前記p-ドープアントが、0.10重量%未満の水、好ましくは0.05重量%未満の水を含む無水固体として使用されてもよい。

【0030】

前記目的は、式(I)を有する化合物によってさらに達成される；

【0031】

【化 1】



10

【0032】

式中、

【0033】

【数 1】

 M^{x+}

は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属および Al、Ga、In、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn および Cd から選択される金属の x 価のカチオンであり、

x が 1 の場合、M はアルカリ金属から選択され、x が 2 の場合、M はアルカリ土類金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn および Cd から選択され、x が 2 または 3 の場合、M は希土類金属から選択され、x が 3 の場合、Al、Ga、In、x が 2、3 または 4 の場合、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、および x が 2 または 4 の場合、Sn であり、

B¹ および B² は、過ハロゲン化 C₃～C₂₀ アルキル、C₃～C₂₀ シクロアルキル または C₃～C₂₀ アリールアルキルから独立して選択され、

ただし、式 (I) を有する化合物において

a) M がアルカリ金属、Mg、Ca および Zn から選択され、かつ B¹ および B² が過フッ素化直鎖第一級アルキルから独立して選択されること、または

b) M が Li であり、かつ B¹ および B² が過フッ素化イソプロピルであること、
は、除外される。

【0034】

一実施形態では、M が、Mg (II)、Mn (II) および Zn (II) から選択される。

【0035】

一実施形態では、式 (I) に係る化合物が、固体形態で、好ましくは 0.10 重量% 未満の水を含む固体形態で、より好ましくは 0.05 重量% 未満の水を含む固体形態で、最も好ましくは 0.05 重量% 未満の水を含む結晶性固体形態で提供される。

【0036】

別の実施形態では、式 (I) による化合物が、結晶性固体水和物の形態、好ましくは水分含有量が、

(i) 30.33～36.33 モル%、好ましくは 31.00～35.66 モル%、より好ましくは 31.00～35.66 モル%、さらにより好ましくは 31.66～35.00 モル%、さらにより好ましくは 32.33～34.33 モル%、最も好ましくは 33.00～33.66 モル%、または

(ii) 18.20～21.80 モル%、好ましくは 18.60～21.40 モル%、より好ましくは 19.00～21.00 モル%、さらにより好ましくは 19.40～20.60 モル%、最も好ましくは 19.80～20.20 モル%

である結晶性固体水和物の形態で提供される。

【発明の効果】

50

【0037】

有機半導体デバイスに含まれる材料の重要な特性は、それらの導電率である。WO 2016/050834に記載されているように、構造化された陽極、および少なくとも1つの正孔輸送層および／または正孔注入層を共有する少なくとも2つの画素を有するディスプレイデバイスでは、共有される層の制限された導電率が、ディスプレイにおいて望ましくない電氣的クロストークを低準位とするために有利に働く場合がある。一方、共有される層の導電率が非常に低いと、ディスプレイの動作電圧が増加する可能性がある。WO 2016/050834では、これらの矛盾する要件の間における折り合いを表す導電率範囲を教示している。

【0038】

しかしながら、本願の著者らは驚くべきことに、特定の金属塩および金属錯体を基にした電氣的p-ドーパントが、特定の条件下で、純粋なマトリックスで観察される伝導率に対応する準位を超えて自由電荷キャリアの濃度を実質的に増加させることなく、最新技術の陽極から最新技術の正孔輸送マトリックスへの安定した正孔注入を提供するp-ドーパされた材料および／またはp-ドーパされた層を製造することを可能に見出した。

【0039】

この驚くべき発見は、WO 2016/050834に開示される $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ～ $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ の間の最適範囲未満の導電率を有するとしても、十分に匹敵する電圧で動作するWO 2016/050834のディスプレイを構築する機会を提供した。本願のドーパントは、利用可能な測定手段での検出限界付近か、またはそれ未満である多数の画素によって共有されるp-ドーパされた層における電気導電率の準位で、WO 2016/050834のディスプレイデバイスの効率的な動作を可能にする。したがって、本願のドーパントは、OLEDディスプレイの電氣的クロストークをさらに抑制することを可能にし、また電氣的クロストークが非常に低い準位を示す効率的なOLEDディスプレイを設計するための新しい機会を提供する。著者らによってなされたこれらの観察を、さらにより詳細に記載する。

【0040】

本出願人により出願され、ここで参照により本明細書に援用される現在EP 3133663として公開されている先の出願EP 15181385において、著者らの数人は、有機電気デバイスにおける正孔注入材料として、以下に示すような幾つかの金属イミドの使用の成功を記載している。

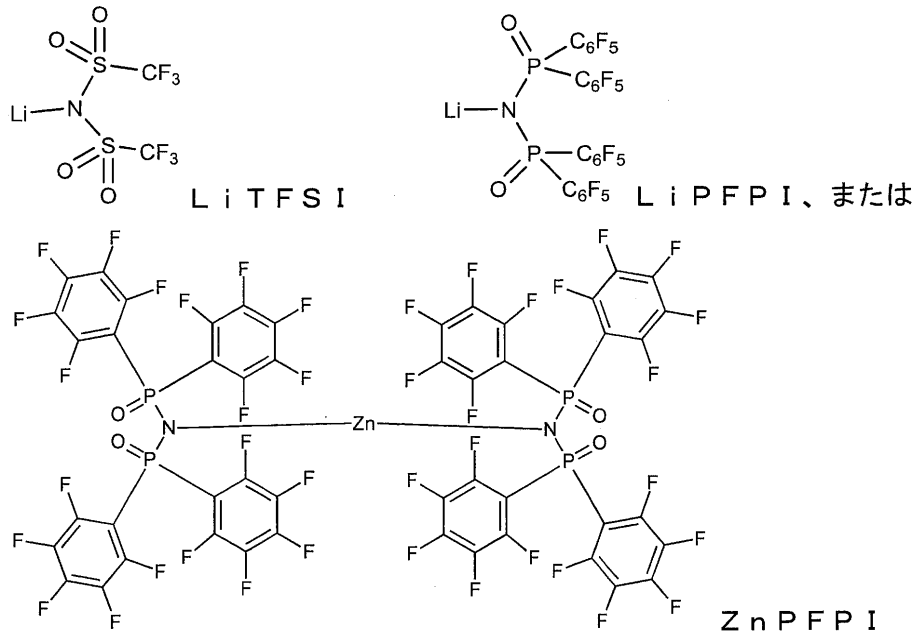
【0041】

10

20

30

【化 2】



10

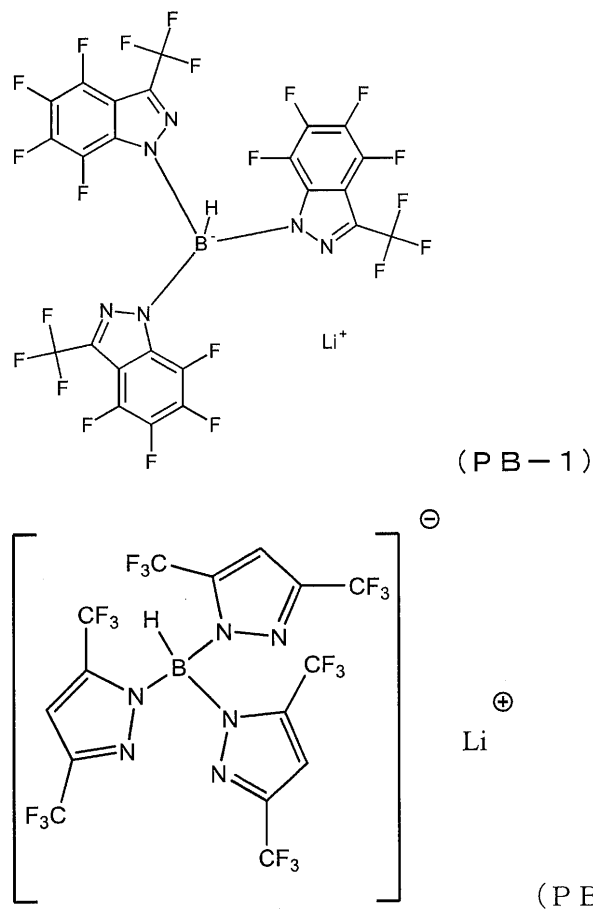
【0042】

類似の金属イミド化合物のさらなる調査と並行して、著者らは驚くべきことに、いくつかの構造的に全く異なる化合物、すなわち、以下のような金属ホウ酸塩錯体を類似の方法で使用可能であることも見出した。

20

【0043】

【化 3】



30

40

【0044】

著者らの数人は、さらなる出願であるEP 1 720 902 3において、亜鉛スルホンア

50

ミド錯体の昇華によって製造され、 $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ の組成を有し、単位格子寸法 $a = 14.1358(5) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90^\circ$ ； $b = 16.0291(6) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 113.2920(10)$ ； $c = 15.9888(6) \text{ \AA}$ ； $\gamma = 90^\circ$ および単位格子体積 $3327.6(2) \text{ \AA}^3$ を有する、空間群 $P1211$ に属する単斜晶格子中で結晶化する化合物 E3 を開示した。この化合物は、図5に示す逆配位錯体構造を有する。具体的には、錯体の分子が、四面体に配置された4つの亜鉛ジカチオンからなる第一配位圏、および6つのスルホニルアミド性配位子からなる第二配位圏で囲まれた中心酸素ジアニオンを含み、 Zn_4 クラスターの6つの端の全てを三原子 $-N-S-O$ ブリッジで架橋する。

【0045】

最も驚くべきことに、著者らはこれらの構造的に異なる化合物の全てが、ドーブされた材料および／または層の製造中のプロセス条件に依存して、それらの p-ドーブ作用において2つの異なる様式を同様に示すことを見出した。

【0046】

第1の様式では、これらの化合物でドーブされた半導体材料および／または層（金属塩および／またはアニオン性配位子を有する電氣的に中性の金属錯体として一般化することができる）は、典型的なレドックス(redox) p-ドーパントでドーブされた材料および／または層と比較してわずかに低い、十分に測定可能な電気伝導率を示す。この様式は、微量であっても、ドーブされた材料および／または層が酸素に曝露される場合に起こるようである。

【0047】

第2の様式では、開示された金属塩および／またはアニオン性配位子を含む電氣的に中性の金属錯体でドーブされた半導体材料および／または層は、測定可能な電気伝導率をほとんど示さない。この様式は、ドーブされた材料および／または層への酸素の接触がそのプロセス全体を通して厳密に回避される場合に生じる。著者らは、第2の様式でドーブされた材料および／または層の極めて低い導電率にもかかわらず、特に正孔輸送層または正孔注入層としてそのような材料および／または層を含むデバイスが、優れた正孔注入に対応する電氣的挙動を依然として示すことを見出した。

【0048】

p-ドーブ作用の前記2つの様式の存在は、本開示の p-ドーパントに対して、有機電子デバイス、特に共通の正孔輸送層を共有する多数の画素に構造化された陽極を含むディスプレイ中の使用において、固有の汎用性を提供する。共通の p-ドーブされた層の導電率は、第1のドーピング様式を利用することによって $WO2016/050834$ で教示されている制限に設定するか、または第2のドーピング様式を利用してこれらの制限未満に設定することができる。

【0049】

さらに、著者らによってなされた最近の研究は、提示された金属塩および／または金属錯体でドーブされた材料および／または層が特に p-ドーピング作用の上記の第2の様式に従って提供された材料において、好ましい熱安定性を示し得るという示唆を提供した。これらの特性はこのようなディスプレイを別個の画素に構造化する必要性がしばしば、p-ドーブ層の熱治療を必要とするか、または前に堆積された p-ドーブ層の不可避な加熱をもたらす可能性がある別の治療を使用することを必要とするので、AMOLEDディスプレイにおける開示された p-ドーパントの使用に再び特に適している可能性がある。

【0050】

本発明の特定の実施形態において、著者らは、EP15181385において試験された化合物と比較して、より嵩高いフッ素化側鎖を含む新規のアミド化合物を提供した。この変化により、新規化合物は、実質的に非吸湿性であり、高い空気湿度でも固体のままであるという好ましい貯蔵時の特性を得たが、LiTFSI および類似の TFSI 塩は潮解する傾向を有する。

【発明の詳細な説明】

【0051】

10

20

30

40

50

薄層試料の導電率は、例えば、いわゆる2点法によって測定することができる。このとき、薄層に電圧を適用し、前記層を流れる電流を測定する。抵抗、導電率はそれぞれ、接触の幾何学的形状と、試料の層の厚さとを考慮することによって得られる。本出願の著者らによって使用された導電率測定のための実験的設定は、特に酸素を含む空気との堆積層の接触に関して、制御された条件下で、p-ドーピングされた層の堆積ならびに導電率測定を可能にする。この点に関して、一連の堆積～測定の全ては、制御された空気を含むグローブボックス内もしくはチャンバ内で溶液処理技術を使用して実行されるか、または、完全に真空のチャンバ内で第2の様式でドーピングされた材料および／または層に対して適切な方法として選択される真空熱蒸着（VTE）を使用して実行され得る。

【0052】

第1の正孔輸送層の導電率は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 未満、好ましくは $1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 未満、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 未満であってもよい。また、使用する導電率測定法の検出限界が $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 未満であれば、第1の正孔輸送層の導電率が検出限界未満であることが好ましい。

【0053】

第1正孔輸送層（HTL）は、OLEDディスプレイ内の複数のOLED画素のために形成されてもよい。一実施形態では、第1のHTLが、OLEDディスプレイ内の複数の画素のうち、すべての画素にわたって延在することができる。同様に、陰極は、複数の画素のための共通の陰極として形成されてもよい。共通の陰極は、OLEDディスプレイ内の複数の画素の全ての画素にわたって延在することができる。全ての個々の画素は、他の個々の画素の陽極に接触しないことがある、それ自体の陽極を有することができる。

【0054】

任意選択で、複数のOLED画素のうちの1つ以上について、以下の有機層、すなわち正孔阻止層、電子注入層、および／または電子阻止層を設けることができる。

【0055】

さらに、アクティブOLEDディスプレイは、複数の画素の個々の画素を別々に駆動するように構成された駆動回路を有する。一実施形態では、別々に駆動する工程が個々の画素に適用される駆動電流の別々の制御を含むことができる。

【0056】

第1のHTLは、p-ドーパントで電氣的にドーピングされた正孔輸送マトリックス（HTM）材料から作製される。正孔輸送マトリックス材料は、2つ以上のp-ドーパントで電氣的にドーピングされてもよい。HTM材料は1つ以上のHTM化合物からなってもよいが、正孔輸送材料という用語は、本出願全体を通して、少なくとも1つの正孔輸送マトリックス化合物を含む全ての半導体材料に対して使用されるより広い用語であることを理解されたい。正孔輸送マトリックス材料は、特に限定されない。一般に、正孔輸送マトリックス材料は、p-ドーパントを埋め込むことができる共有結合原子からなる任意の材料である。この点で、シリコンまたはゲルマニウムのような主に共有結合を有する無機無限結晶、またはシリケートガラスのような極めて架橋された無機ガラスは、正孔輸送マトリックス材料の定義の範囲内に入らない。好ましくは、正孔輸送マトリックス材料が1つ以上の有機化合物からなり得る。

【0057】

第1の正孔輸送層の厚さは、150nm未満、100nm未満、50nm未満、40nm未満、30nm未満、20nm未満、または15nm未満であり得る。

【0058】

第1の正孔輸送層の厚さは、3nm超、5nm超、8nm超、または10nm超であり得る。

【0059】

第1の正孔輸送層の一実施形態では、p-ドーパントは均一かつ等方的に分布され得る。別の一実施形態では、p-ドーパントはマトリックスと均一に混合されてもよいが、p-ドーパントの濃度は、第1の正孔輸送層中で勾配を示してもよい。一実施形態では、第

10

20

30

40

50

1の正孔輸送層が副層を含み得、ここで、前記p-ドーパントの量は、重量および／または体積において、層に追加で含まれ得る他の成分の総量を超えてもよい。

【0060】

一実施形態では、副層の総重量に基づくp-ドーパントの重量濃度は、副層の総重量に対して50%を超えてもよく、あるいは副層の総重量に対して、p-ドーパントは少なくとも75重量%、あるいは少なくとも90重量%、あるいは少なくとも95重量%、あるいは少なくとも98重量%、あるいは少なくとも99重量%、あるいは少なくとも99.5重量%、あるいは少なくとも99.9重量%で形成されてもよい。便宜上、p-ドーパントのみを堆積することによって製造される第1の輸送層の任意の副層は、純水な（正孔注入）p-ドーパント副層として割り当てることができる。

10

【0061】

第1の正孔輸送層と同様に、金属塩および／または金属錯体と接触する類似の正孔輸送マトリックスの組み合わせを含み得るディスプレイデバイス中の任意の他の層にも、同じことが当てはまり得る。

【0062】

例えば、ディスプレイデバイスに含まれる画素は、一実施形態ではp-ドーパントで一にドーピングされた正孔輸送マトリックスからなる正孔生成層を含んでもよい。別の一実施形態では、正孔生成層は、p-ドーパントの量が重量および／または体積において、他の成分の総量を超える副層を含んでもよい。

【0063】

陽極は、インジウムスズ酸化物（ITO）またはアルミニウム亜鉛酸化物（AZO）のような透明導電性酸化物（TCO）から作製されてもよい。あるいは、陽極は、半透明の陽極となる1つ以上の薄い金属層から作製されてもよい。別の一実施形態では、陽極が可視光に対して透明でない厚い金属層から作製されてもよい。

20

【0064】

OLED画素は、第1の正孔輸送層と発光層との間に設けられた電子阻止層（EBL）を含んでもよい。EBLは、第1のHTLおよびEMLと直接接触していてもよい。電子阻止層は、有機正孔輸送マトリックス材料から作製される電氣的にドーピングされていない層（言い換えれば、電子素子層が電氣的ドーパントを含まない）であってもよい。第1の正孔輸送層の有機正孔輸送マトリックス材料の組成は、電子阻止層の有機正孔輸送マトリックス材料の組成と同じであってもよい。本発明の別の一実施形態では、両方の正孔輸送マトリックス材料の組成は異なってもよい。

30

【0065】

EBLの層厚は、30nm超、50nm超、70nm超、100nm超、または110nm超であり得る。

【0066】

EBLの厚さは、200nm未満、170nm未満、140nm未満、または130nm未満であり得る。EBLと比較して、共通HTLは、約1段階薄くてもよい。

【0067】

電子阻止層を形成する各化合物は、共通の正孔輸送層の正孔輸送マトリックス材料を形成する任意の化合物の最高被占軌道（HOMO）準位よりも高い、HOMOエネルギー準位を有し得る。前記HOMOエネルギー準位は、真空エネルギー準位がゼロの場合と比較した絶対尺度で表される。

40

【0068】

電子阻止層の有機マトリックス材料は、正孔輸送層のマトリックス材料の正孔移動度以上の正孔移動度を有し得る。

【0069】

共通のHTLおよび／またはEBLの正孔輸送マトリックス（HTM）材料は、非局在化電子の共役系を含む化合物から選択することができ、前記共役系は、少なくとも2つの第3級アミン窒素原子の孤立電子対を含む。

50

【0070】

ドーピングされた正孔輸送層および／または共通正孔輸送層の正孔輸送マトリックス材料に好適な化合物は、公知の正孔輸送マトリックス（HTM）、例えばトリアリールアミン化合物から選択することができる。ドーピングされた正孔輸送材料のためのHTMは、非局在化電子の共役系を含む化合物であってもよく、前記共役系は少なくとも2つの第3級アミン窒素原子の孤立電子対を含む。例えば、N4，N4'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N4，N4'-ジフェニル-[1，1'-ビフェニル]-4，4'-ジアミン（HT1）、およびN4，N4，N4"，N4"-テトラ（[1，1'-ビフェニル]-4-イル）-[1，1':4'，1"-テルフェニル]-4，4"-ジアミン（HT4）である。テルフェニルジアミンHTMの合成は、例えば、WO2011/134458A1、US2012/223296A1またはWO2013/135237A1に記載されており；1，3-フェニレンジアミンマトリックスは例えば、WO2014/060526A1に記載されている。これらの文書は、本明細書に参考として援用される。多くのトリアリールアミンHTMは市販されている。

【0071】

OLEDディスプレイの発光層は、前記副領域の各々は複数の画素のうちの1つに割り当てられる。ディスプレイの発光層の副領域に対応する個々の画素の発光層は、隣接する画素の発光層に接触しないことが好ましい。ディスプレイ製造プロセスでは、個々の画素のEMLを含む有機層が、例えば、上面発光、底面発光、または底面発光マイクロキャビティのいずれかにおいて、ファインメタルマスク（FMM）、レーザ励起熱転写法（LITI）、および／またはインクジェット印刷（IJP）などの公知の方法によってパターン化され得る（例えば、Chung et al. (2006), 70.1: Invited Paper: Large-Sized Full Color AMOLED TV: Advancements and Issues. SID Symposium Digest of Technical Papers, 37: 1958-1963. doi: 10.1889/1.2451418; Lee et al. (2009), 53.4: Development of 31-Inch Full-HD AMOLED TV Using LTPS-TFT and RGB FMM. SID Symposium Digest of Technical Papers, 40: 802-804. doi: 10.1889/1.3256911を参照のこと）。RGB位置決めが設けられてもよい。

【0072】

複数のOLED画素について、共通の電子輸送層は、複数のOLED画素の有機層の積層体中に設けられた電子輸送層によって形成されてもよい。

【0073】

共通電子輸送層は、有機電子輸送マトリックス（ETM）材料を含むことができる。さらに、共通電子輸送層は、1つ以上のn-ドーパントを含んでもよい。ETMに好適な化合物は、例えば文献EP1970371A1またはWO2013/079217A1に開示されているように、芳香族またはヘテロ芳香族の構造部分を含む。

【0074】

陰極は、低い仕事関数を有する金属または金属合金から作製することができる。TCOから作製された透明な陰極も、当該技術分野で周知である。

【0075】

有機層の積層体は、2000g/mol未満の分子量を有する有機化合物から作製することができる。また別の一実施形態では、有機化合物が1000g/mol未満の分子量を有し得る。

【図面の簡単な説明】

【0076】

以下には、さらなる実施形態を、図面を参照した実施例によって、さらに詳細に説明する。図面では以下のものが示されている。

【図1】ディスプレイが複数のOLED画素を有する、アクティブOLEDディスプレイの概略の図である。

【図2】本発明の例示的な実施形態に係る有機発光ダイオード（OLED）の概略の断面図である。

10

20

30

40

50

【図 3】本発明の例示的な実施形態に係る O L E D の概略の断面図である。

【図 4】本発明の例示的な実施形態に係る、電荷発生層を含むタンデム O L E D の概略の断面図である。

【図 5】略式 $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ を有する逆配位錯体 E 3 の結晶構造を示す。

【発明を実施するための形態】

【0077】

図 1 は、O L E D ディスプレイ 1 に設けられた複数の O L E D 画素 2、3、4 を有するアクティブ O L E D ディスプレイ 1 の概略の図を示す。

【0078】

10

O L E D ディスプレイ 1 において、各画素 2、3、4 には、駆動回路（図示せず）に接続される陽極 2 a、3 a、4 a が設けられている。アクティブマトリックスディスプレイのための駆動回路として機能することができる種々の装置が、当技術分野で知られている。一実施形態では、陽極 2 a、3 a、4 a は T C O、例えば I T O から作製される。

【0079】

陰極 6 は、電氣的にドープされた正孔輸送層（H T L）7、電子阻止層（E B L）5、画素 2、3、4 に割り当てられ、電子輸送層（E T L）9 内に別々に設けられた副領域 2 b、3 b、4 b を有する発光層（E M L）を含む有機積層体の上に設けられる。例えば、副領域 2 b、3 b、4 b は、カラーディスプレイのための R G B の組み合わせ（R－赤、G－緑、B－青）を提供することができる。別の一実施形態では、個々の色の画素が、カラーフィルタの適切な組み合わせが設けられた類似の白色 O L E D を含むことができる。陽極 2 a、3 a、4 a および陰極 6 を介して画素 2、3、4 に個別の駆動電流を加えることにより、表示画素 2、3、4 は独立して操作される。

20

【0080】

図 2 は、本発明の例示的な実施形態に係るディスプレイデバイス中の O L E D 画素を代表し得る、有機発光ダイオード（O L E D）100 の概略の断面図である。O L E D 100 は、基板 110、陽極 120、正孔注入層（H I L）130、正孔輸送層（H T L）140、発光層（E M L）150、電子輸送層（E T L）160 を含む。電子輸送層（E T L）160 は、E M L 150 上に直接形成される。電子輸送層（E T L）160 上には、電子注入層（E I L）180 が配置されている。陰極 190 は、電子注入層（E I L）180 上に直接配置される。

30

【0081】

単一の電子輸送層 160 の代わりに、任意選択で電子輸送層積層体（E T L）を使用してもよい。

【0082】

図 3 は、本発明の別の例示的な実施形態に係るディスプレイデバイス中の O L E D 画素を代表し得る、O L E D 100 の概略の断面図である。図 3 は、図 3 の O L E D 100 が電子阻止層（E B L）145 および正孔阻止層（H B L）155 を含む点で、図 2 と異なる。

【0083】

40

図 3 を参照すると、O L E D 100 は、基板 110、陽極 120、正孔注入層（H I L）130、正孔輸送層（H T L）140、電子阻止層（E B L）145、発光層（E M L）150、正孔阻止層（H B L）155、電子輸送層（E T L）160、電子注入層（E I L）180 および陰電極 190 を含む。

【0084】

図 4 は、本発明の別の例示的な実施形態に係るディスプレイデバイス中の O L E D 画素を代表し得る、タンデム O L E D 200 の概略の断面図である。図 4 は、図 3 の O L E D 100 が電荷発生層および第 2 の発光層をさらに含む点で図 3 と異なる。

【0085】

図 4 を参照すると、O L E D 200 は、基板 110、陽極 120、第 1 の正孔注入層（

50

H I L) 1 3 0、第 1 の正孔輸送層 (H T L) 1 4 0、第 1 の電子阻止層 (E B L) 1 4 5、第 1 の発光層 (E M L) 1 5 0、第 1 の正孔阻止層 (H B L) 1 5 5、第 1 の電子輸送層 (E T L) 1 6 0、n 型電荷発生層 (n 型 C G L) 1 8 5、正孔発生層 (p 型電荷発生層; p 型 G C L) 1 3 5、第 2 の正孔輸送層 (H T L) 1 4 1、第 2 の電子阻止層 (E B L) 1 4 6、第 2 の発光層 (E M L) 1 5 1、第 2 の正孔阻止層 (E B L) 1 5 6、第 2 の電子輸送層 (E T L) 1 6 1、第 2 の電子注入層 (E I L) 1 8 1 および陰極 1 9 0 を含む。

【0086】

図 2、図 3 および図 4 には示されていないが、O L E D 1 0 0、2 0 0 を封止するために、陰電極 1 9 0 上に封止層をさらに形成することができる。また、他にも種々の変形が可能である。

10

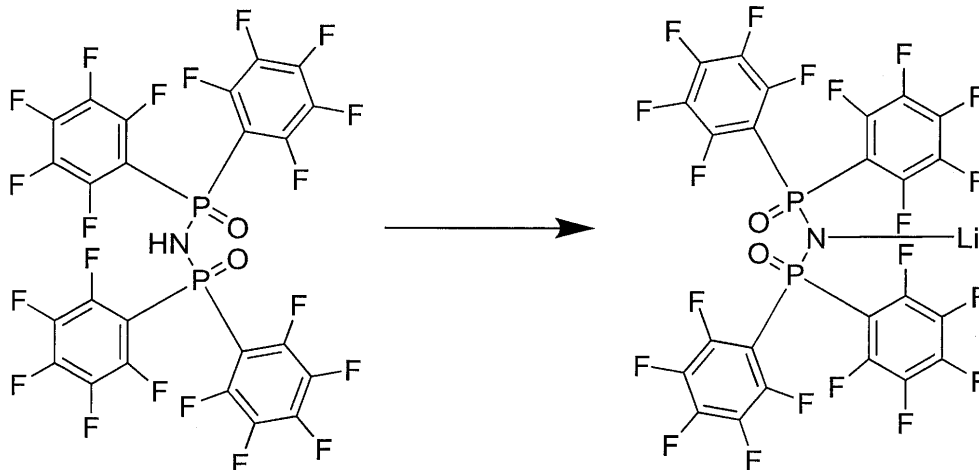
【0087】

〔合成実施例〕

< L i P F P I >

【0088】

【化 4】



20

化学式: $C_{24}H F_{20}N O_2 P_2$
分子量: 777.19

化学式: $C_{24}F_{20}L i N O_2 P_2$
分子量: 783.12

30

【0089】

1.0 g (1.29 mmol) の N-(ビス(パーフルオロフェニル)ホスホリル)-P, P-ビス(パーフルオロフェニル)ホスフィンアミドを、20 mL の乾燥トルエンに溶解し、0 °C に冷却し、10 mg (12.9 mmol、1.0 当量) の水素化リチウムを添加する。混合物を、2 時間加熱還流する。室温に冷却した後、生成物を 20 mL の n-ヘキサンで沈殿させ、濾過し、n-ヘキサン (2 × 10 mL) で洗浄する。高真空中で乾燥させた後、0.62 g (61%) の生成物を白色固体として得た。

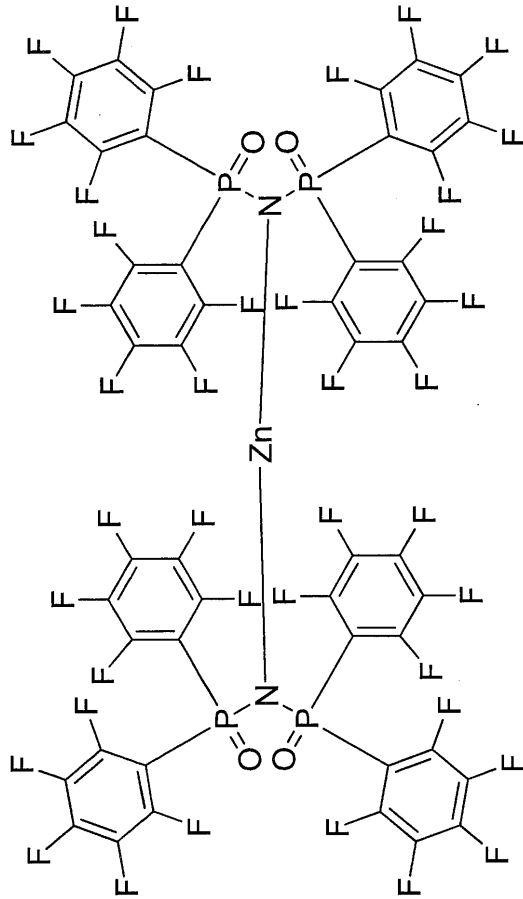
【0090】

< Z n P F P I >

【0091】

40

【化 5】

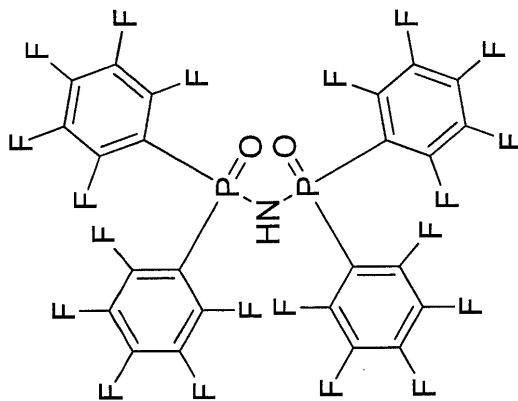


化学式: $C_{48}F_{40}N_2O_4P_4Zn$
 分子量: 1617.75

10

20

30



化学式: $C_{24}HF_{20}NO_2P_2$
 分子量: 777.19

40

【0092】

2.0 g (2.57 mmol) の N-(ビス(パーフルオロフェニル)ホスホリル)-P, P-ビス(パーフルオロフェニル)ホスフィンアミドを、50 mL の乾燥トルエンに溶解し、0℃に冷却する。1.6 mL (1.40 mmol、0.55 当量) の 0.9 M ジエチル亜鉛・ヘキサン溶液を添加する。混合物を、2 時間加熱還流する。室温に冷却した後、生成物を 50 mL の n-ヘキサンで沈殿させ、濾過し、n-ヘキサン (2 × 10 mL

50

）で洗浄する。高真空中で乾燥させた後、1.05 g（51％）の生成物を白色固体として得た。

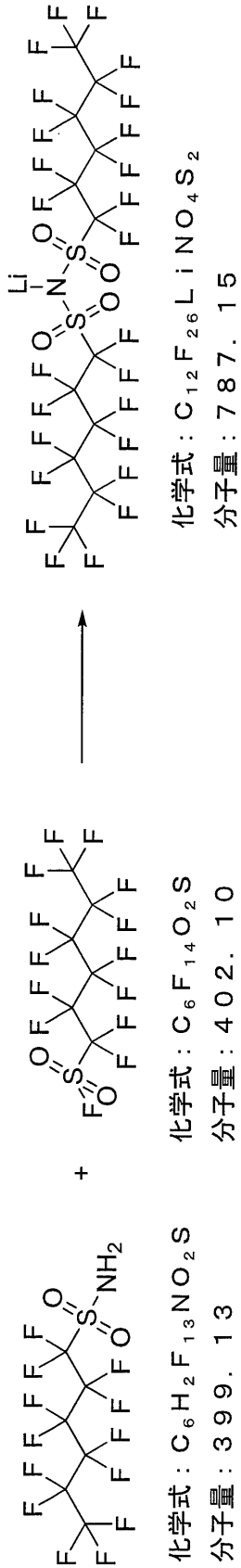
【0093】

＜リチウムビス（（パーフルオロヘキシル）スルホニル）アミド＞

〔工程1：リチウムビス（（パーフルオロヘキシル）スルホニル）アミド〕

【0094】

【化 6】



10

20

30

40

【0095】

乾燥シュレンクフラスコ中、10.25 g (25.7 mmol) のパーフルオロヘキシルスルホニルアミドを、100 mL の乾燥 THF に溶解する。Ar 向流下で、0.51 g (64.2 mmol、2.5 当量) の水素化リチウムを、氷冷した当該溶液に添加する。

50

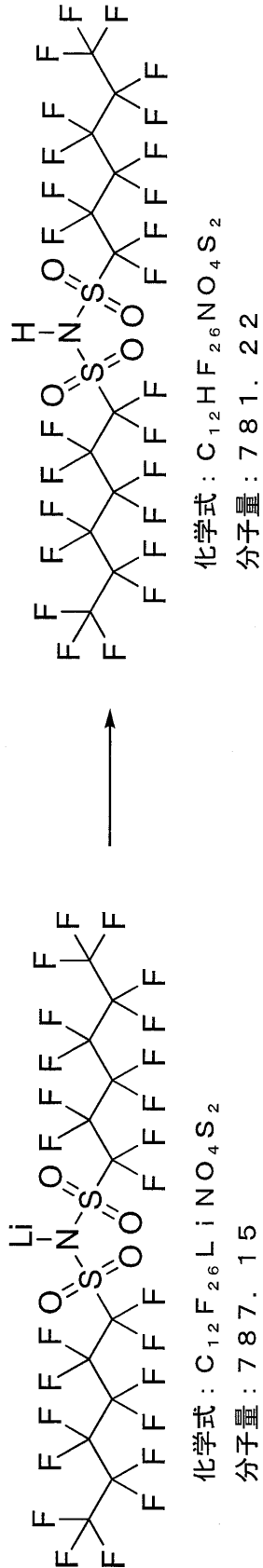
得られた懸濁液に、10.33 g (25.7 mmol、1.0 当量) のパーフルオロヘキシルスルホニルフルオリドを滴下する。混合物を60℃で約18時間加熱する。混合物を室温に冷却し、濾過し、溶媒を減圧下で除去する。残渣を50 mL のトルエンで処理し、再び濃縮する。懸濁液である粗生成物を、50 mL のヘキサンで洗浄し、固体を濾過し、真空中で乾燥させる。13.49 g (67%) の生成物を淡黄色粉末として得た。

【0096】

[工程2：リチウムビス（（ペルフルオロヘキシル）スルホニル）アミン]

【0097】

【化 7】



【0098】

5.0 g (6.35 mmol) のビス ((パーフルオロヘキシル) スルホニル) アミドを、100 mL のジエチルエーテルに溶解し、40 mL の 25 % 硫酸水溶液を氷冷下で慎重に添加する。混合物を 15 分間激しく攪拌する。有機相を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、5 mL のトルエンを発泡しないように加え、溶媒を減圧下で蒸発させる。残

10

20

30

40

50

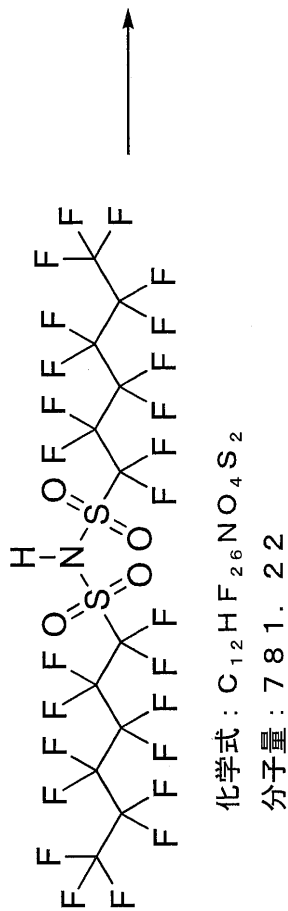
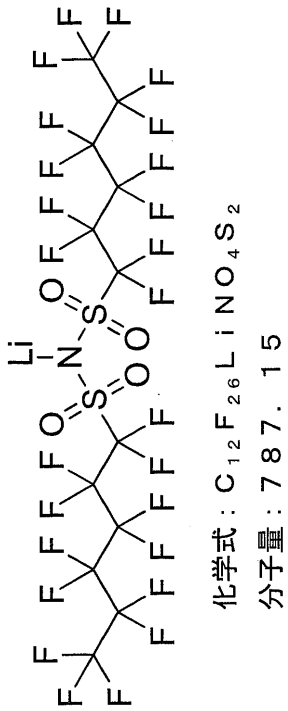
渣を、約 140℃の温度および約 4 Pa の圧力で、バルブトゥバルブ(bulb to bulb)蒸留装置を用いて精製する。3.70 g (75%) の生成物を、黄色がかった蠟状固体として得た。

【0099】

[工程 3：リチウムビス（（パーフルオロヘキシル）スルホニル）アミド]

【0100】

【化 8】



【0101】

1.0 g (1.28 mmol) のビス ((パーフルオロヘキシル) スルホニル) アミンを 5 mL の乾燥メチル-tert-ブチルエーテル (MTBE) に溶解する。Ar 向流下で、12 mg (1.24 mmol、1.0 当量) の LiH を添加する。反応混合物を一晩攪拌し、次いで、溶媒を減圧下で除去する。淡いピンク色の固体残渣を真空中、60 °C で

10

20

30

40

50

乾燥させる。0.89 g (88%) の生成物を黄色がかった白色固体として得た。

【0102】

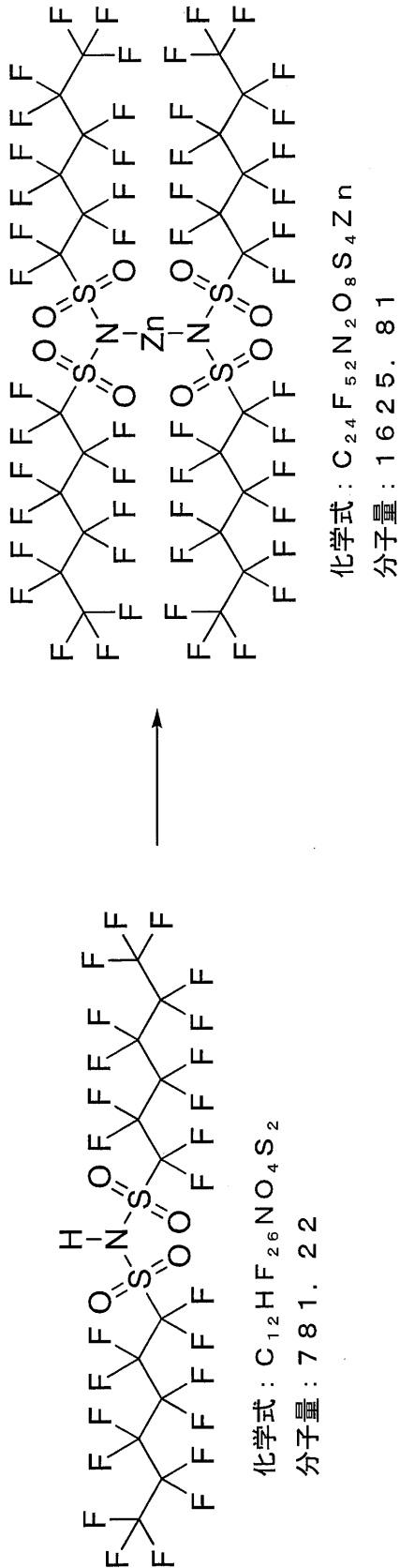
エレクトロスプレーイオン化法を用いたマスマスペクトル (MS-ESI) において、中間体であるビス ((パーフルオロヘキシル) スルホニル) アミン中ならびに Li 塩中の m/z が、780 (アニオン $C_{12}F_{26}NO_4S_2$) と主要な存在であることから、予想されていた合成結果が確認された。

【0103】

< 亜鉛ビス ((パーフルオロヘキシル) スルホニル) アミド >

【0104】

【化 9】



【0105】

1.0 g (1.28 mmol) のビス ((パーフルオロヘキシル) スルホニル) アミンを 6 mL の乾燥 MTBE に溶解する。0.71 mL (0.64 mmol、0.5 当量) のジエチル亜鉛・ヘキサン溶液を滴下する。反応混合物を一晩攪拌し、溶媒を減圧下で除去する。真空中 60 °C で乾燥させた後、0.794 g (78%) の淡いピンク色の固体を得

た。

【0106】

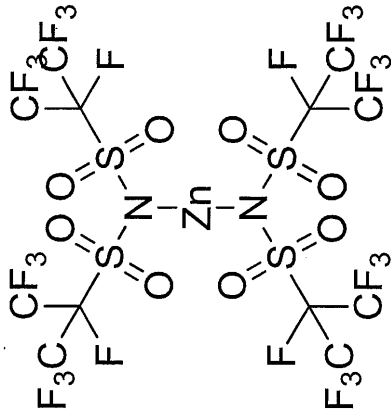
同様に、垂鉛ビス（パーフルオロプロピル）スルホニルアミド（CAS 1040352-84-8、ZnHFSI）を製造した。

【0107】

<垂鉛ビス（（パーフルオロプロパン-2-イル）スルホニル）アミド>

【0108】

【化10】

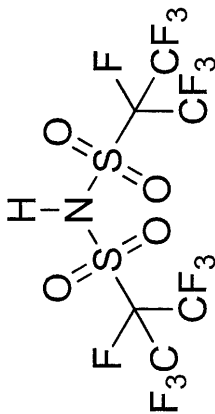


化学式： $C_{12}F_{28}N_2O_8S_4Zn$
分子量：1025.71

10

20

30



化学式： $C_6HF_{14}NO_4S_2$
分子量：481.17

40

【0109】

50

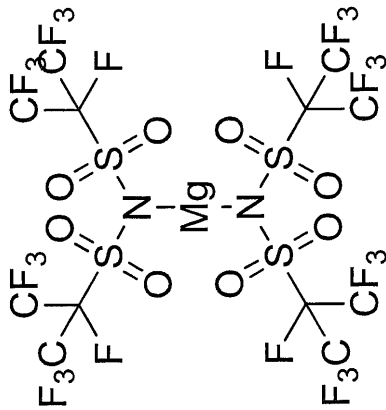
0.5 g (1.04 mmol) のビス（（パーフルオロプロパン-2-イル）スルホニル）アミンを、10 mL の乾燥 MTBE に溶解し、0.47 mL (0.52 mmol、0.5 当量) のジエチル亜鉛・ヘキサン溶液を滴下する。混合物を室温で一晩攪拌する。10 mL のヘキサンを添加し、得られた沈殿固体を濾過し、高真空中で乾燥させる。0.34 g (33%) の生成物を白色粉末として得た。

【0110】

<マグネシウムビス（（パーフルオロプロパン-2-イル）スルホニル）アミド>

【0111】

【化11】

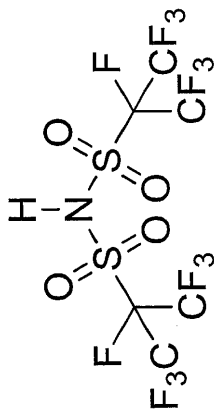


化学式: $C_{12}F_{28}MgN_2O_8S_4$
分子量: 984.64

10

20

30



化学式: $C_6H_6F_{14}NO_4S_2$
分子量: 481.17

40

【0112】

50

0.5 g (1.04 mmol) のビス(パーフルオロプロパン-2-イル)スルホンアミンを、10 mL の乾燥 MTBE に溶解し、0.52 mL (0.52 mmol、0.5 当量) のジブチルマグネシウム・ヘプタン溶液を滴下し、混合物を室温で一晩攪拌する。溶媒を減圧下で除去し、残渣を高真空下で乾燥させる。0.38 g (74%) の生成物を白色粉末として得た。

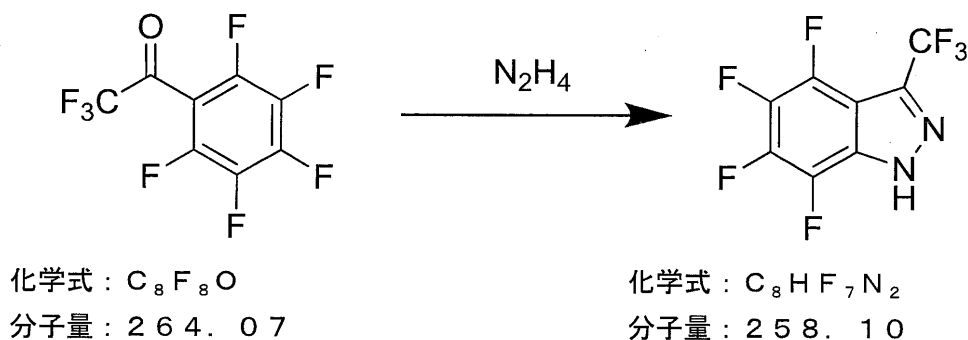
【0113】

<トリス(4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム(PB-1)>

[工程1: 4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾール]

【0114】

【化12】



10

20

【0115】

11.09 g (45.1 mmol) のパーフルオロアセトフェノンを100 mL のトルエンに溶解する。溶液を氷浴で冷却し、2.3 mL (2.37 g、47.3 mmol、1.05 当量) のヒドラジン水和物を滴下して添加する。混合物を3日間、加熱還流する。室温まで冷却した後、前記混合物を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100 mL で2回、および水100 mL で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去する。黄色の油状残渣を約140℃の温度および約12 Paの圧力でバルブトゥバルブ蒸留する。粗生成物を熱ヘキサンに溶解し、溶液を-18℃で保存する。沈殿固体を濾別し、懸濁液を10 mL のヘキサンで2回洗浄する。5.0 g (43%) の生成物をわずかに黄色の固体として得た。

30

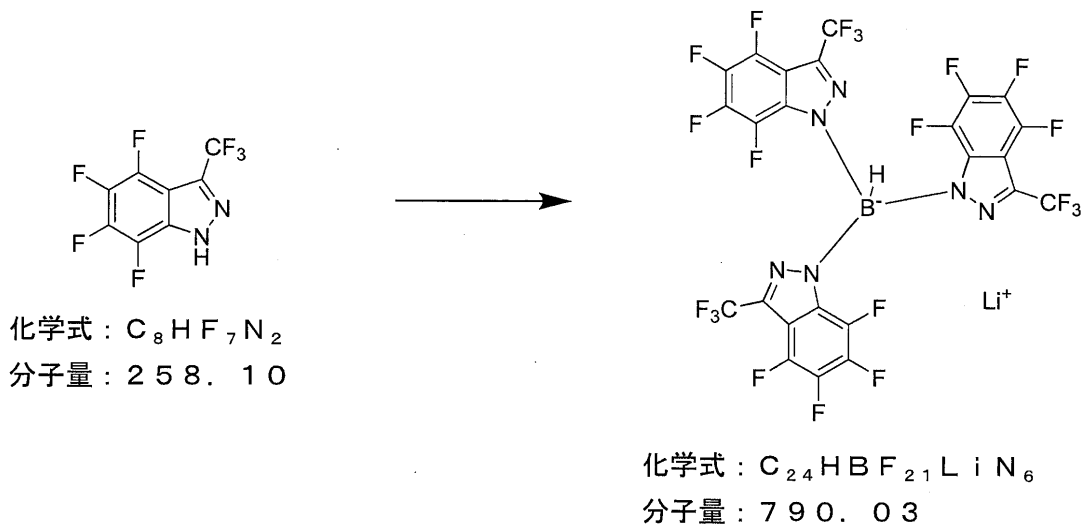
GCMS: 予想されるM/z (質量/電荷) 比258を確認した。

【0116】

[工程2: トリス(4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム]

【0117】

【化 1 3】



10

【0118】

Ar向流下で、5.1g (19.8mmol) の4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(トリフルオロメチル)-1H-インダゾールを、焼き出した(out-baked) シュレンクフラスコに添加し、3mLのトルエンで処理する。新たに粉碎した水素化ホウ素リチウムを出発材料に添加する。混合物を、水素形成が停止するまで(約4時間)、100℃に加

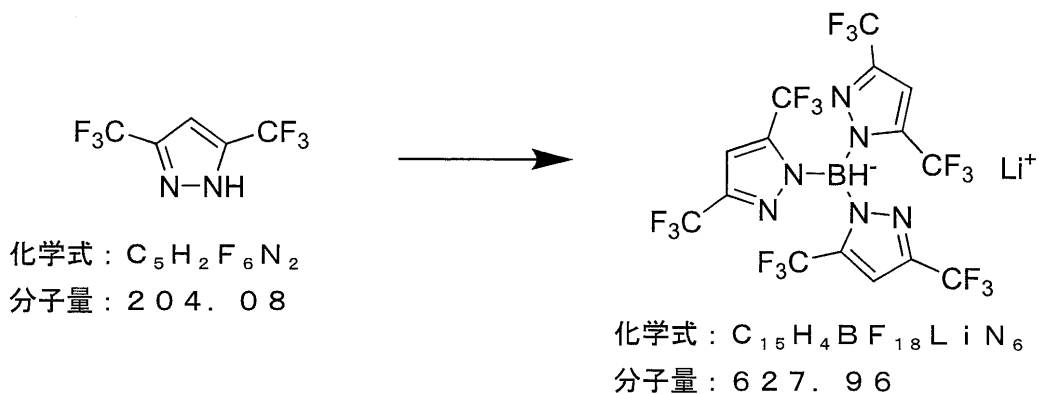
20

【0119】

＜トリス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム(PB-2)＞

【0120】

【化 1 4】



30

【0121】

焼き出したシュレンクフラスコ中、2.0g (9.8mmol、5当量) の3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ピラゾールを5mLの乾燥トルエンに溶解する。Ar向流下で、43mg (1.96mmol、1当量) の新たに粉碎した水素化ホウ素リチウムを添加し、混合物を3日間、加熱還流する。溶媒および過剰の出発材料を減圧下での蒸留によって除去し、残渣をn-クロロヘキサンから結晶化させる。0.25g (20%) の生成物を白色固体として得た。

40

【0122】

＜トリス(4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム(PB-3)＞

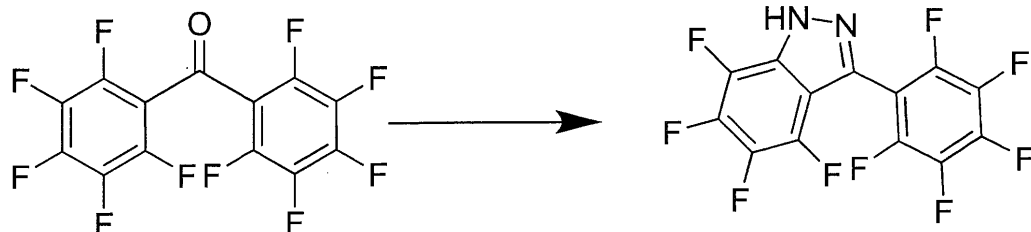
[工程1：4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-

50

インダゾール]

【0123】

【化15】

化学式: $C_{13}F_{10}O$

分子量: 362.13

化学式: $C_{13}HF_9N_2$

分子量: 356.15

10

【0124】

20.0 g (54.8 mmol) のパーフルオロベンゾフェノンに200 mLのトルエンに溶解する。4.0 mL (4.11 g、82.1 mmol、約1.5当量) のヒドラジン水和物を、氷冷した溶液に滴下して添加する。40 gの硫酸ナトリウムを添加し、混合物を2日間、加熱還流する。冷却後、10 mLのアセトンを反応混合物に添加し、得られた懸濁液を室温で1時間攪拌する。固体を濾別し、4×50 mLのトルエンで十分に洗浄し、有機画分を合わせ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄する。溶媒を減圧下で除去し、残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製した。7.92 g (41%) の生成物を淡黄色固体として得た。

20

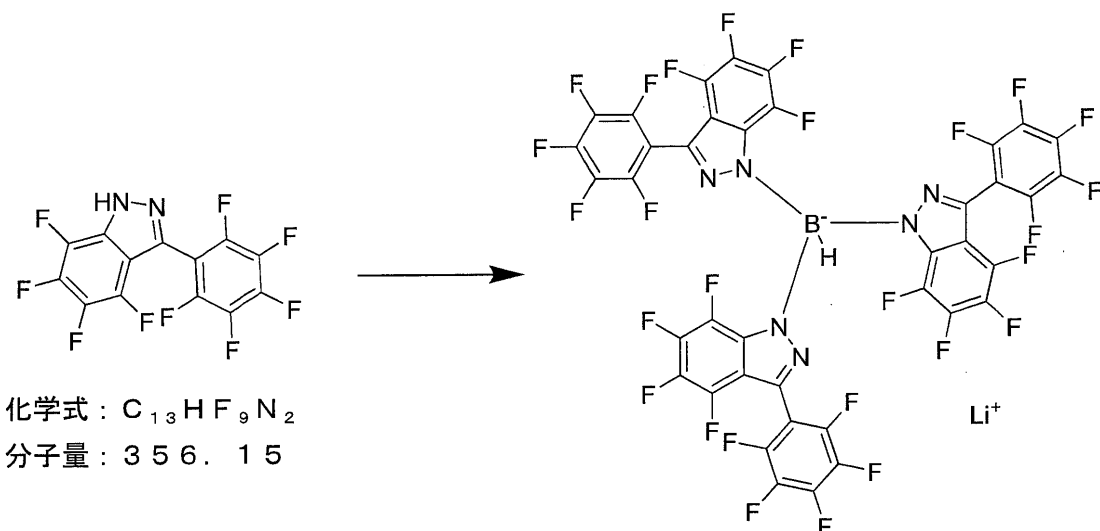
GC-MS: 予想されるM/z (質量/電荷) 比356を確認した。

【0125】

[工程2: トリス(4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-インダゾール-1-イル) ヒドロホウ酸リチウム]

【0126】

【化16】

化学式: $C_{13}HF_9N_2$

分子量: 356.15

化学式: $C_{39}HBF_{27}LiN_6$

分子量: 1084.19

30

40

【0127】

焼き出したシュレンクフラスコ中、1.02 g (2.86 mmol、3.0当量) の4, 5, 6, 7-テトラフルオロ-3-(パーフルオロフェニル)-1H-インダゾールを、5 mLのクロロベンゼンに溶解させる。Ar向流下で、新たに粉碎した水素化ホウ素リチウム(21 mg、0.95 mmol、1.0当量)を添加する。混合物を150℃で2日間加熱し、室温に冷却する。溶媒を減圧下で除去し、残渣を高真空下で乾燥させる。粗

50

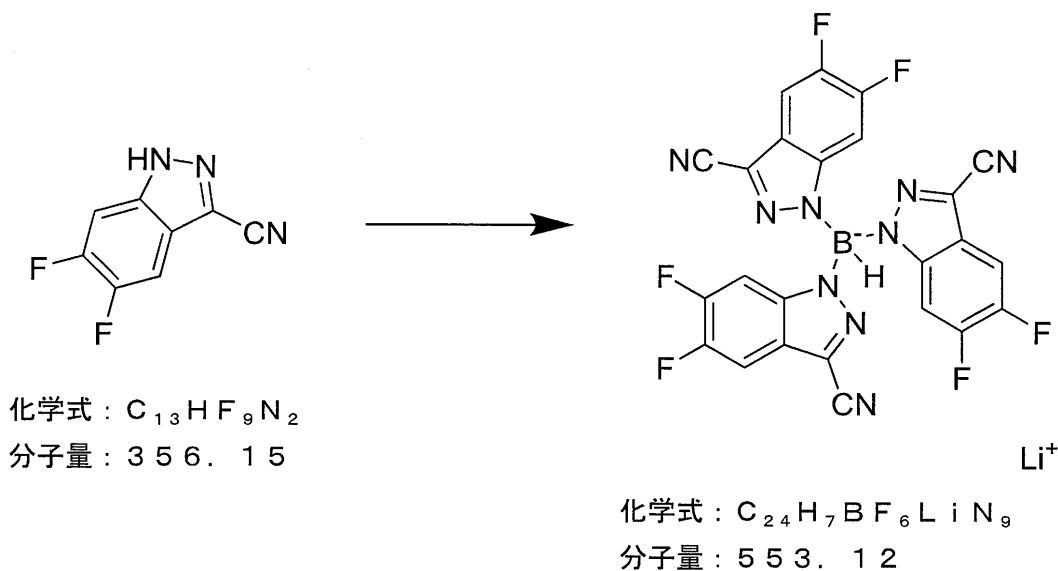
生成物をさらに、約 150℃の温度および約 12 Pa の圧力下、バルブトゥバルブ蒸留装置中で乾燥させることで精製する。0.57 g (70%) の生成物を、黄色がかった白色の固体として得た。

【0128】

<トリス(3-シアノ-5,6-ジフルオロ-1H-インダゾール-1-イル)ヒドロホウ酸リチウム(PB-4)>

【0129】

【化17】



10

20

【0130】

新たに粉砕した水素化ホウ素リチウム(15 mg、0.7 mmol、1.0 当量)を焼き出した圧力管に入れ、Ar 向流下で、0.5 g (2.79 mmol、4.0 当量)の5,6-ジフルオロ-1H-インダゾール-3-カルボニトリルを添加し、1 mL のトルエンで洗浄する。圧力管を閉じ、約 160℃の温度に約 21 時間加熱する。室温に冷却した後、超音波浴中で約 30 分間、混合物を 5 mL のヘキサンで処理する。沈殿固体を濾別し、ヘキサン(合計 20 mL)で洗浄する。乾燥後、0.48 g の黄色がかった固体を得た。

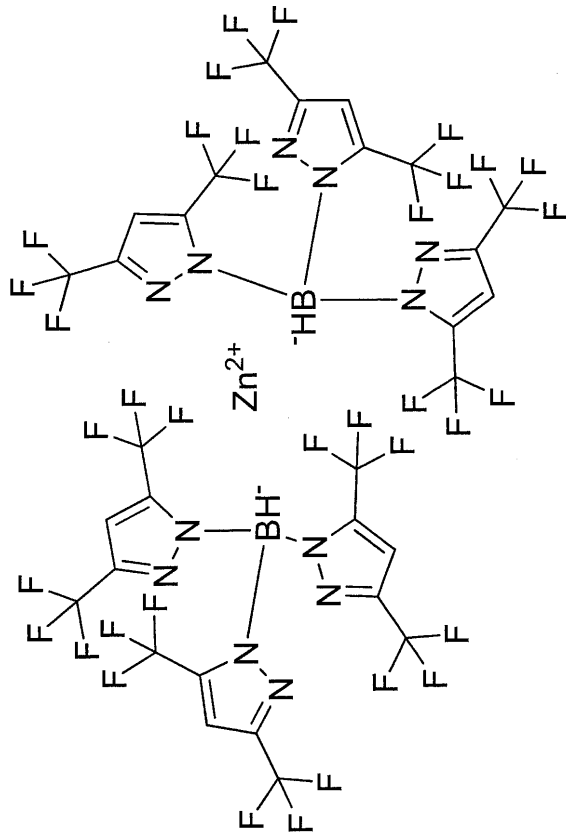
30

【0131】

<トリス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)ヒドロホウ酸亜鉛(II)(PB-5)>

【0132】

【化 18】

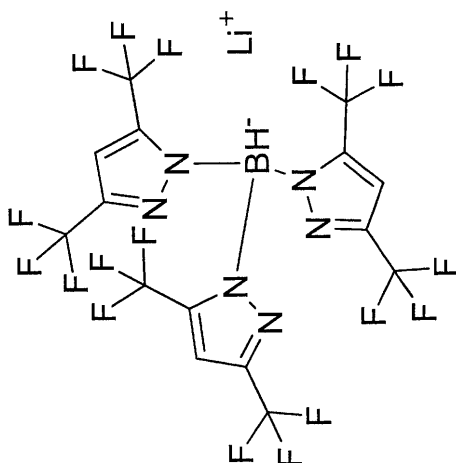


化学式: $C_{30}H_8B_2F_{36}N_{12}Zn$
 分子量: 1307.42

10

20

30



化学式: $C_{15}H_4BF_{18}LiN_6$
 分子量: 627.96

40

【0133】

0.57 g (0.91 mmol) のトリス (3, 5-ビス (トリフルオロメチル) -1 H-ピラゾール-1-イル) ヒドロホウ酸リチウムを 6 mL の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解する。水 1 mL 中に二塩化亜鉛 62 mg を含む水溶液を滴下して添加する。20 mL の水をさらに添加し、混合物を超音波浴中で 2 時間処理する。沈殿物を濾別し、高真空中で乾燥させる。0.485 g (82%) の生成物を、黄色がかった白色固体として

50

得た。

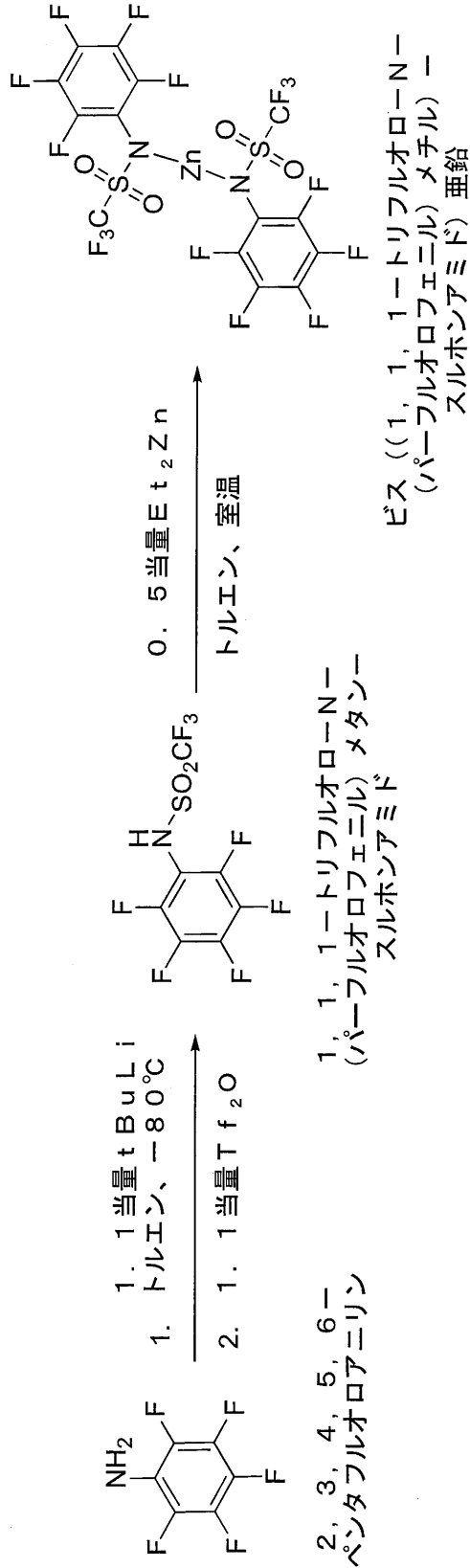
【0134】

<例示的な化合物 E 3>

前駆体化合物 E 2 をスキーム 1 に従って製造した。

【0135】

【化 19】



スキーム 1 : ビス ((1, 1, 1-トリフルオロ-N- (パーフルオロフェニル) メチル) -スルホンアミド) 亜鉛

【0136】

10

20

30

40

50

[工程1: 1, 1, 1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メタンスルホンアミドの合成]

250 mLのシュレンクフラスコを真空中で加熱し、冷却後、窒素でパージする。パーフルオロアニリンを100 mLのトルエンに溶解し、溶液を-80℃まで冷却する。1.7 Mのt-ブチルリチウム・ヘキサン溶液を、シリンジを介して、10分間かけて滴下して添加する。反応溶液は透明から濁った状態に変化し、前記反応溶液を-80℃で1時間攪拌する。その後、溶液を-60℃に温め、1.1当量のトリフルオロメタンスルホン酸無水物を前記溶液に滴下して添加する。次いで、冷却浴を除去し、反応混合物を周囲温度までゆっくりと温め、一晚攪拌すると、色が明るい橙色に変化する。さらに、白色固体が形成される。沈殿した副生成物であるトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを、焼結ガラスフィルター上での吸引濾過によって濾別し、2×30 mLのトルエンおよび30 mLのn-ヘキサンで洗浄する。橙色の濾液を蒸発させ、高真空中で乾燥させて、結晶を形成する。粗生成物をバルブトゥバルブ蒸留(135℃、1.2×10⁻¹ mbar)によって精製し、結晶性の無色固体(主成分)を得た。

10

【0137】

¹H NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ: 13.09 (s, 1H, N-H)。

【0138】

¹³C {¹H} NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ: 116.75 (m, C_i-C₆F₅)、120.74 (q, ¹J_{C-F} = 325 Hz, CF₃)、136.39、138.35 (2m, ²J_{C-F} = 247 Hz, m-C₆F₅)、137.08、139.06 (2m, ²J_{C-F} = 247 Hz, p-C₆F₅)、142.98、144.93 (2m, ²J_{C-F} = 247 Hz, o-C₆F₅)。

20

【0139】

¹⁹F NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ: -77.45 (m, CF₃)、-148.12 (m, C₆F₅)、-160.79 (m, p-C₆F₅)、-164.51 (m, C₆F₅)。

【0140】

ESI-MS: m/z - neg = 314 (M-H)。

EI-MS: m/z = 315 (M)、182 (M-SO₂CF₃)、69 (CF₃)。

【0141】

[工程2: ビス((1, 1, 1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メチル)-スルホンアミド)亜鉛の合成]

100 mLのシュレンクフラスコを真空中で加熱し、冷却後、窒素でパージする。1, 1, 1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メタンスルホンアミドを10 mLのトルエンに溶解し、周囲温度で、ヘキサン中で0.5当量のジエチル亜鉛を、シリンジを介して溶液に滴下して添加する。添加中、フラスコ中に霧が形成され、反応溶液はゼリー状になり、濁った状態になる。水溶液をこの温度でさらに30分間攪拌する。その後、30 mLのn-ヘキサンを添加し、白色沈殿を形成する。次いでこれを不活性雰囲気下で焼結ガラスフィルター(細孔4)上で濾過する。濾過ケーキを15 mLのn-ヘキサンで2回洗浄し、高真空中、100℃で2時間乾燥させた。

40

【0142】

収量: 660 mg (0.95 mmol、1, 1, 1-トリフルオロ-N-(パーフルオロフェニル)メタンスルホンアミドに対して60%)を、白色固体として得た。

¹³C {¹H} NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ: 121.68 (q, ¹J_{C-F} = 328 Hz, CF₃)、123.56 (m, C_i-C₆F₅)、133.98、135.91 (2m, ²J_{C-F} = 243 Hz, p-C₆F₅)、136.15、138.13 (2m, ²J_{C-F} = 249 Hz, m-C₆F₅)、142.33、144.24 (2m, ²J_{C-F} = 240 Hz, o-C₆F₅)。

¹⁹F NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ: -77.52 (m, CF₃)、-150.43 (m, C₆F₅)、-166.77 (m, C₆F₅)、-168.23 (m, p-C

50

C_6F_5)

ESI-MS: m/z -negative = 314 (M-Zn-L)。

ESI-MS: m/z = 692 (M)、559 (M-SO₂CF₃)、315 (C₆F₅NHSO₂CF₃)、182 (C₆F₅NH)、69 (CF₃)。

【0143】

[例示的な化合物 E 3]

9. 1 g の E 2 を 240 °C および 10⁻³ Pa の圧力で昇華させる。

【0144】

収量 5.9 g (65%)。

【0145】

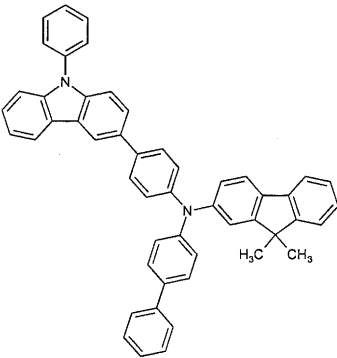
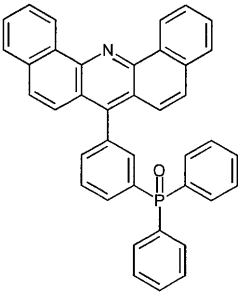
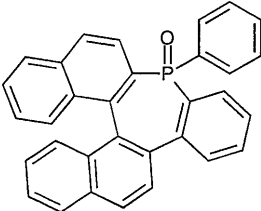
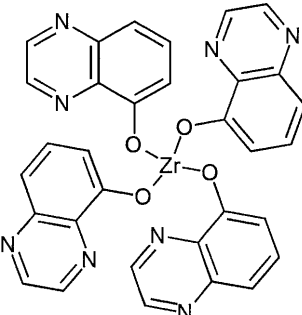
昇華した材料は無色の結晶を形成する。適切な形および大きさ (0.094 × 0.052 × 0.043 mm³) の 1 つの結晶を、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリー中に封入し、モリブデン陰極 (λ = 71.073 pm) を備えた光源からの単色 X 線放射を用いて Kappa Apex II 回折計 (Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany) で分析した。シータ範囲 1.881 ~ 28.306 ° 内で、全 37362 回の反射を収集した。

【0146】

前記化合物の構造は、直接法 (Shelxs-97, Sheldrick, 2008) によって分解され、完全行列最小二乗法 (SHELXL-2014/7, Olex2 (Dolomanov, 2017)) によって精密化された。

【0147】

【表 1】

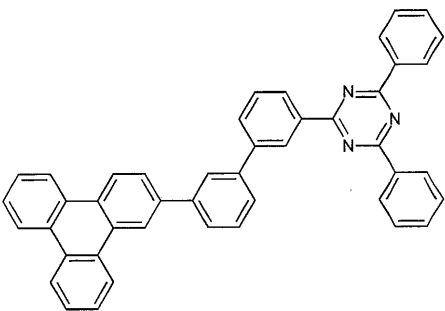
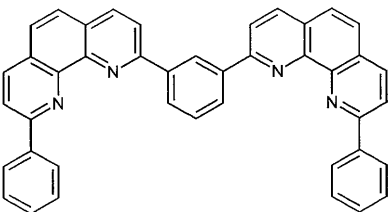
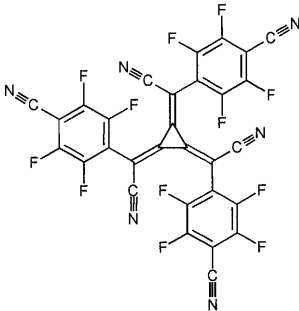
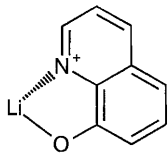
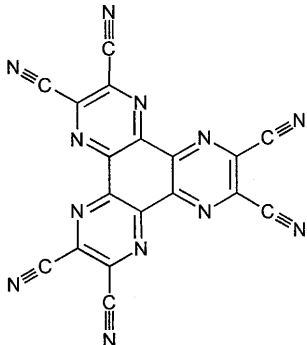
化合物	構造
F 1 (CAS 1242056-42-3)	
F 2 (CAS 1440545-225-1)	
F 3 (CAS 597578-38-6)	
F 4 (CAS 1207671-22-4)	

10

20

30

40

化合物	構造
F 5 CAS 1638271-85-8	
F 6 CAS 721969-94-4	
PD 2 2, 2', 2'' - (シクロプロパン-1, 2, 3-トリイリデン) - トリス [2- (4-シアノパーフルオロフェニル) - アセトニトリル] (CAS 1224447-88-4)	
LiQ 8-ヒドロキシキノラートリチウム (CAS 850918-68-2)	
CN-HAT (CAS 105598-27-4)	

10

20

30

40

【0148】

ABH-113は発光宿主であり、NUBD-370およびDB-200は青色蛍光発光ドーパントであり、全て韓国のSFCから商業的に入手可能である。

【0149】

真空蒸着プロセスに使用する前に、MgTFSI (Alfa Aesar、CAS 133385-16-1)、MnTFSI (Alfa Aesar、CAS 207861-55-0)、ScTFSI (Alfa Aesar、CAS 176726-07-1)、Fe(III)(TFSI) (Alfa Aesar、CAS 207861-59-4)、LiNTFSI (American Custom Ch

50

emicals Corporation、C A S 1 1 9 2 2 9 - 9 9 - 1) のような市販のスルホニルイミド塩を含む、補助材料および試験化合物を、分取真空昇華によって精製した。

【0150】

〔装置例〕

＜装置例1＞（純粋な正孔生成副層中に濃縮されたpドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む底面発光白色OLED画素）

厚さ90nmのITO陽極を備えたガラス基板上に、8重量%のPD-2でドーブされたF1から作製される10nmの正孔注入層と、純粋なF1からなる厚さ140nmの非ドーブ正孔輸送層と、3重量%のBD200でドーブされたABH113（両方とも韓国、SFC社によって提供される）から形成される厚さ20nmの第1の発光層と、純粋なF2から作製される厚さ25nmの第1の電子輸送層と、5重量%のYbでドーブされたF3から作製される厚さ10nmの電荷発生層の電子発生部（n-CGL）と、F4から作製される厚さ2nmの中間層と、PB-1から作製される厚さ30nmの電荷発生層の正孔発生部（p-CGL）と、純粋なF1から作製される厚さ10nmの第2の正孔輸送層と、第1の発光層と同じ厚さおよび組成の20nmの第2の発光層と、純粋なF2から作製される厚さ25nmの第1の電子輸送層と、5重量%のYbでドーブされたF3から作製される厚さ10nmの電子注入層（EIL）と、100nmのAl陰極と、を順に堆積させた。

10

【0151】

全ての層を、真空熱蒸着（VTE）によって堆積させた。

20

【0152】

電流密度10mA/cm²における、デバイスの動作電圧8Vおよび観測されたルミナンスは、PB-1の代わりに市販の最新技術のpドーパントを含む同じデバイスに十分に匹敵した。この実験では、照度／効率比較に必要な測定装置の精密な較正は行わなかった。

【0153】

＜装置例2＞（純粋な正孔注入副層に濃縮されたpドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む底面発光青色OLED画素）

次に、装置例1と同じITO陽極を備えたガラス基板上に、以下の層をVTEによって順に堆積させた：化合物PB-1から作製される10nmの正孔注入層；純粋なF1から作製される厚さ120nmのHTL；3重量%のNUBD370でドーブされたABH113（両方とも韓国、SFC社によって供給される）から作製される20nmのEML；50重量%のLiQでドーブされたF2から作製される36nmのEIL／ETL；100nmのAl陰極。

30

【0154】

比較デバイスは、PB-1の代わりに化合物CN-HAT（C A S 1 0 5 5 9 8 - 2 7 - 4）から作製されるHILを含んでいた。

【0155】

本発明のデバイスは動作電圧5.2Vで電流密度15mA/cm²および外部量子効率（EQE）5.4%を達成したが、比較デバイスは有意に高い電圧5.4Vおよび有意に低いEQE4.9%で同じ電流密度を示した。

40

【0156】

＜装置例3＞（金属錯体または金属塩で均一にドーブされた正孔輸送マトリックスからなる正孔注入副層を含む底面発光青色OLED画素）

次に、装置例2と同じITO陽極を備えたガラス基板上に、以下の層をVTEによって順に堆積させた：8重量%のPB-1でドーブされたマトリックス化合物F2から作製される10nmの正孔注入層；純粋なF1から作製される120nmの厚さのHTL；3重量%のNUBD370でドーブされたABH113（両方とも韓国、SFC社によって供給される）から作製される20nmのEML；50重量%のLiQでドーブされたF2から作製される36nmのEIL／ETL；100nmのAl陰極。

50

【0157】

本発明のデバイスは、電圧5.6Vで電流密度 15 mA/cm^2 およびEQE5.6%を達成した。LT97（電流密度 15 mA/cm^2 において、照度が最初の値の97%に低下するのに要する動作時間）は、135時間であった。

【0158】

<装置例4>（金属錯体または金属塩で均一にドーパされた正孔輸送マトリックスからなる正孔発生副層を含む白色ディスプレイ画素）

装置例1と同様に製造したデバイスにおいて、純粋なPB-1層を、35重量%のPB-1でドーパされたF2からなる同じ厚さの層で置き換えた。

【0159】

<装置例5>（純粋な正孔生成副層中に濃縮されたp-ドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む青色ディスプレイ画素）

表2aは、モデルデバイスを概略的に示す。

【0160】

【表2】

表2a

材料	c [wt %]	d [nm]
ITO	100	90
p-ドーパント	100	3*
F1	100	120
ABH113:NUBD370	97:3	20
F2:LiQ	50:50	36
Al	100	100

*E3は、薄さ1nmの層としても試験されている。

【0161】

2種類の例示的なp-ドーパントについての結果を表2bに示す。

【0162】

10

20

30

【表 3】

表 2 b

* j = 15 mA / cm ² ** j = 30 mA / cm ²		U *	EQE *	CIE - y *	U (50 h) - U (1 h) **
		[V]	[%]		[V]
3 nm	LiTFSI	5.28	6.6	0.090	0.275
3 nm	MgTFSI	5.05	5.4	0.094	0.041
3 nm	ZnHFSI	5.13	5.2	0.095	0.143
3 nm	MnTFSI	5.05	5.1	0.096	0.139
3 nm	LiNFSI	5.08	5.4	0.096	0.049
3 nm	Sc (TFSI)	5.03	5.1	0.096	0.128
3 nm	E3	5.38	5.7	0.094	0.246
1 nm	E3	5.11	5.4	0.096	0.040

10

20

【0163】

<装置例 6> (金属錯体または金属塩で均一にドーブされた正孔輸送マトリックスからなる正孔注入副層を含む青色ディスプレイ画素)

表 3 a は、モデルデバイスを概略的に示す。

【0164】

【表 4】

表 3 a

30

材料	c [wt %]	d [nm]
ITO	100	90
F1 : p-ドーパント	92 : 8 (mol % #)	10
F1	100	120
ABH113 : NUBD370	3	20
F2 : LiQ	50	36
Al	100	100

40

: 金属原子のモル量に基づく。

【0165】

2 種類の例示的な p-ドーパントについての結果を表 3 b に示す。

【0166】

【表 5】

表 3 b

* $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ ** $j = 30 \text{ mA/cm}^2$	U^* [V]	EQE^* [%]	$CIE-y^*$	$U(50h) - U(1h)^{**}$ [V]
LiTFSI	8.06	7.1	0.095	0.639
MgTFSI	5.07	5.6	0.093	0.001
ZnHFSI	5.08	5.4	0.094	0.135
MnTFSI	5.05	5.4	0.095	0.023
LiNFSI	5.81	5.6	0.095	-0.092
Fe(III)(TFSI)	5.16	5.7	0.094	0.006
Sc(TFSI)	5.41	5.5	0.094	0.144
E3	5.15	5.7	0.094	-0.015

10

20

【0167】

<装置例 7> (純粋な正孔生成副層中に濃縮された p-ドーパントとして、金属錯体または金属塩を含む青色ディスプレイ画素)

表 4 a は、モデルデバイスを概略的に示す。

【0168】

【表 6】

表 4 a

材料	c [w t %]	d [nm]
I T O	1 0 0	9 0
F 1 : P D - 2	9 2 : 8	1 0
F 1	1 0 0	1 4 5
A B H 1 1 3 : B D 2 0 0	9 7 : 3	2 0
F 5	1 0 0	2 5
F 6 : L i	9 9 : 1	1 0
Z n P c	1 0 0	2
p - ドーパント	1 0 0	1
F 1	1 0 0	3 0
A B H 1 1 3 : B D 2 0 0	9 7 : 3	2 0
F 5	1 0 0	2 6
F 6 : L i	9 9 : 1	1 0
A l	1 0 0	1 0 0

10

20

【0 1 6 9】

2 種類 of 例示的な p - ドーパントについての結果を表 4 b に示す。

30

【0 1 7 0】

【表 7】

表 4 b

* j = 1 0 m A / c m ² ** j = 3 0 m A / c m ²	U * [V]	E Q E * [%]	C I E - y *
L i T F S I	1 0 . 6 5	6 . 3	0 . 0 6 6
Z n H F S I	7 . 7 7	1 2 . 9	0 . 0 8 5
M n T F S I	8 . 0 3	1 4 . 1	0 . 0 8 3
L i N F S I	8 . 0 3	1 2 . 0	0 . 0 8 1
E 3	7 . 5 2	1 3 . 5	0 . 0 8 3

40

【0 1 7 1】

50

<装置例 8> (金属錯体または金属塩で均一にドーピングされた正孔輸送マトリックスからなる正孔生成副層を含む青色ディスプレイ画素)

表 5 a は、モデルデバイスを概略的に示す。

【0172】

【表 8】

表 5 a

材料	c [wt %]	d [nm]
ITO	100	90
F1 : PD-2	92 : 8	10
F1	100	145
ABH113 : BD200	97 : 3	20
F5	100	25
F6 : Li	99 : 1	10
ZnPc	100	2
F1 : p-ドーパント	84 : 16 (mol %) #	10
F1	100	30
ABH113 : BD200	97 : 3	20
F5	100	26
F6 : Li	99 : 1	10
Al	100	100

: 金属原子のモル量に基づく。

【0173】

2 種類の例示的な p-ドーパントについての結果を表 5 b に示す。

【0174】

10

20

30

【表 9】

表 5 b

$j = 10 \text{ mA/cm}^2$	U^*	EQE^*	$CIE-y^*$	$U(50h) - U(1h)^{**}$
$j = 30 \text{ mA/cm}^2$	[V]	[%]		[V]
LiTFSl	8.98	13.4	0.082	
ZnHFSI	8.25	14.1	0.085	-0.072
MnTFSl	8.39	15.1	0.088	0.277
LiNFSI	8.02	14.0	0.086	-0.154
E3	7.75	14.2	0.087	0.094

10

【0175】

前述の説明および従属請求項に開示される特徴は、別々に、およびその任意の組み合わせの両方で、独立請求項においてなされた開示の態様をその多様な形態で実現するための材料であり得る。

20

【0176】

本明細書を通して使用される主要な記号および略語：

CV	サイクリックボルタンメトリー
DSC	示差走査熱量測定
EBL	電子阻止層
EIL	電子注入層
EmL	発光層
eq.	当量
ETL	電子輸送層
ETM	電子輸送マトリックス
Fc	フェロセン
Fc ⁺	フェリセニウム
HBL	正孔阻止層
HIL	正孔注入層
HOMO	最高被占軌道
HPLC	高速液体クロマトグラフィー
HTL	正孔輸送層
p-HTL	p-ドープされた正孔輸送層
HTM	正孔輸送マトリックス
ITO	インジウムスズ酸化物
LUMO	最低空軌道
mol%	モルパーセント
NMR	核磁気共鳴
OLED	有機発光ダイオード
OPV	有機光起電力
QE	量子効率
R _f	TL C 遅延因子
RGB	赤-緑-青
TCO	透明導電性酸化物

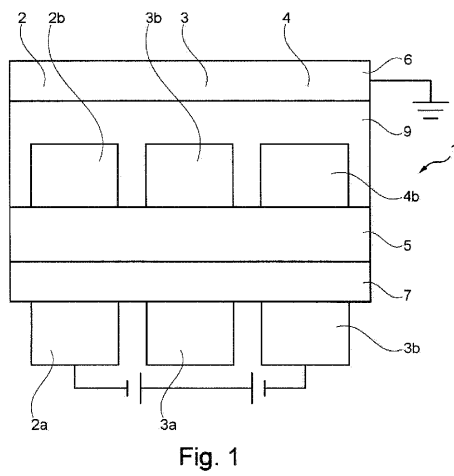
30

40

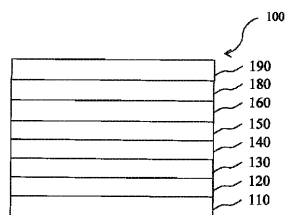
50

T F T 薄膜トランジスタ
 T_g ガラス遷移温度
 T L C 薄層クロマトグラフィー
 w t % 重量パーセント

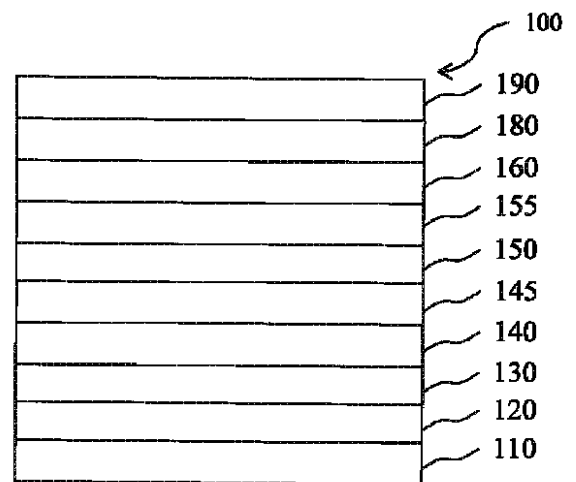
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【 図 4 】

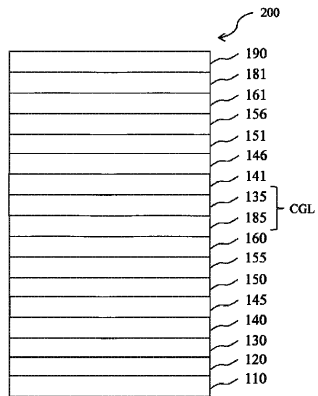


Fig.4

【 図 5 】

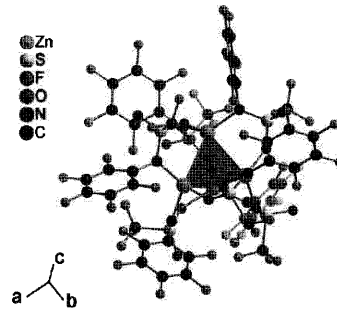


Fig.5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/054160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/54 H01L27/32
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014/264295 A1 (SIM JOONG-WON [KR] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) paragraph [0058]; figures 4-6	1-18
Y	W0 2017/014946 A1 (SOLVAY USA INC [US]) 26 January 2017 (2017-01-26) page 2, line 21 - page 3, lines 16,18-21 page 17, lines 12-13 page 18, lines 6-7 page 54, lines 27-28; figures 1-6	1-18
Y	US 2013/330632 A1 (BURSCHKA JULIAN [CH] ET AL) 12 December 2013 (2013-12-12) paragraphs [0003], [0193] - [0195], [0237]; figures 1,2; compound complex 2	1-18
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2018

Date of mailing of the international search report

29/05/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fratiloiu, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/054160

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 3 002 797 A1 (NOVALED GMBH [DE]) 6 April 2016 (2016-04-06) example working example 1 -----	1-18
X	SLAWOMIR PITULA ET AL: "Synthesis, Structure, and Physico-optical Properties of Manganate(II)-Based Ionic Liquids", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, vol. 16, no. 11, 15 March 2010 (2010-03-15), pages 3355-3365, XP055358644, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.200802660 page 3356, column 1, line 49; compound Mn(Tf2N2)2 -----	19-22
X	EP 1 209 708 A1 (SONY INT EUROPE GMBH [DE]) 29 May 2002 (2002-05-29) paragraph [0030] -----	19-22
X,P	EP 3 133 663 A1 (NOVALED GMBH [DE]) 22 February 2017 (2017-02-22) page 26 - page 27; compounds D10-D24 -----	19,20
X,P	EP 3 133 664 A1 (NOVALED GMBH [DE]) 22 February 2017 (2017-02-22) page 33 - page 34; compounds D10-D24 -----	19,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/054160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014264295 A1	18-09-2014	KR 20140111839 A US 2014264295 A1	22-09-2014 18-09-2014
WO 2017014946 A1	26-01-2017	CN 107849377 A EP 3325563 A1 KR 20180021208 A TW 201714984 A TW 201714985 A TW 201718784 A WO 2017014946 A1	27-03-2018 30-05-2018 28-02-2018 01-05-2017 01-05-2017 01-06-2017 26-01-2017
US 2013330632 A1	12-12-2013	CN 103492401 A EP 2678346 A1 JP 2014517807 A JP 2017168450 A KR 20140015398 A US 2013330632 A1 WO 2012114316 A1	01-01-2014 01-01-2014 24-07-2014 21-09-2017 06-02-2014 12-12-2013 30-08-2012
EP 3002797 A1	06-04-2016	CN 107148674 A EP 3002797 A1 EP 3201961 A1 JP 2017538282 A KR 20170062522 A US 2017222170 A1 WO 2016050834 A1	08-09-2017 06-04-2016 09-08-2017 21-12-2017 07-06-2017 03-08-2017 07-04-2016
EP 1209708 A1	29-05-2002	DE 60033038 T2 EP 1209708 A1 US 2002117201 A1 US 2004168718 A1 US 2008053525 A1	23-08-2007 29-05-2002 29-08-2002 02-09-2004 06-03-2008
EP 3133663 A1	22-02-2017	CN 107925014 A EP 3133663 A1 KR 20180041164 A WO 2017029370 A1	17-04-2018 22-02-2017 23-04-2018 23-02-2017
EP 3133664 A1	22-02-2017	CN 107925013 A EP 3133664 A1 KR 20180041695 A WO 2017029366 A1	17-04-2018 22-02-2017 24-04-2018 23-02-2017

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 F	3/02	(2006.01)	C 0 7 F	1/02
C 0 7 F	13/00	(2006.01)	C 0 7 F	3/06
			C 0 7 F	3/02
			C 0 7 F	13/00
				A

(31)優先権主張番号 17156906.4

(32)優先日 平成29年2月20日(2017.2.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

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

(72)発明者 フンメルト, マルクス

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

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC12 CC33 CC45 DD72 DD73 DD78 DD80 DD84
DD86 EE03 FF04 FF14 FF15 FF19 GG06 GG28
4H048 AA03 AB92 VA50 VA60 VA66 VB10
4H050 AA03 AB92

【要約の続き】

(i i) 金属塩、および金属カチオンならびに少なくとも1つのアニオンおよび／または少なくとも4つの共有結合原子からなる少なくとも1つのアニオン性配位子を含む電気的に中性の金属錯体から選択される少なくとも1つの電気的p-ドープメント、
を含み、

前記電気的p-ドープメントの前記金属カチオンは、

アルカリ金属；

アルカリ土類金属である、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd；

酸化状態(II)または酸化状態(III)である希土類金属；

Al、Ga、In；および

酸化状態(IV)以下のSn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoならびにWから選択される。
から選択される、ディスプレイデバイス、ディスプレイデバイスの製造方法および当該方法に用いる化合物。

专利名称(译)	有源OLED显示器，有源OLED显示器的制造方法和化合物		
公开(公告)号	JP2020508580A	公开(公告)日	2020-03-19
申请号	JP2019545350	申请日	2018-02-20
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦红有限公司		
[标]发明人	ヘッゲマンウルリヒ フンメルトマルクス		
发明人	ヘッゲマン,ウルリヒ フンメルト,マルクス		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 H05B33/10 C07F1/02 C07F3/06 C07F3/02 C07F13/00		
CPC分类号	H01L27/3211 H01L51/002 H01L51/008 H01L51/009 H01L51/0092 H01L51/506 H01L2251/308 Y02E10/549 C07F3/02 C07F3/06 C07F5/022 C09K11/06 C09K2211/1018 H01L51/001 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/0084 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A H05B33/12.B H05B33/22.B H05B33/10 C07F1/02 C07F3/06 C07F3/02 C07F13/00.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC12 3K107/CC33 3K107/CC45 3K107/DD72 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 3K107/DD86 3K107/EE03 3K107/FF04 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/FF19 3K107/GG06 3K107/GG28 4H048/AA03 4H048/AB92 4H048/VA50 4H048/VA60 4H048/VA66 4H048/VB10 4H050/AA03 4H050/AB92		
优先权	2017156902 2017-02-20 EP 2017156904 2017-02-20 EP 2017156906 2017-02-20 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

显示装置技术领域本发明涉及一种显示装置，该显示装置包括-布置在之间的有机发光二极管，所述有机发光二极管包括至少两个有机发光二极管像素，所述有机发光二极管像素包括阳极，阴极和有机层堆叠，其中所述有机层堆叠。与阴极和阳极接触，并且-包括第一电子传输层，第一空穴传输层和设置在第一空穴传输层和第一电子传输层之间的第一发光层，以及-驱动电路，分别驱动多个OLED像素的像素，其中，对于多个OLED像素，在有机层的堆叠中提供第一空穴传输层作为由多个OLED像素共享的公共空穴传输层，并且第一空穴传输层包括 (i) 至少一种由共价键合的原子组成的第一空穴传输基质化合物，和 (ii) 至少一种选自金属的p型掺杂剂 盐和来自包含金属阳离子和至少一种由至少4个共价键合的原子组成的阴离子和/或至少一种阴离子配体的电中性金属络合物，其中电p型掺杂剂的金属阳离子选自碱金属；碱土金属，铅，锰，铁，钴，镍，锌，镉 处于氧化态 (II) 或 (III) 的稀土金属；Al，Ga，In；并由氧化态 (IV) 以下的Sn，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Cr，Mo和W制成显示装置的方法和用于其中的化合物。

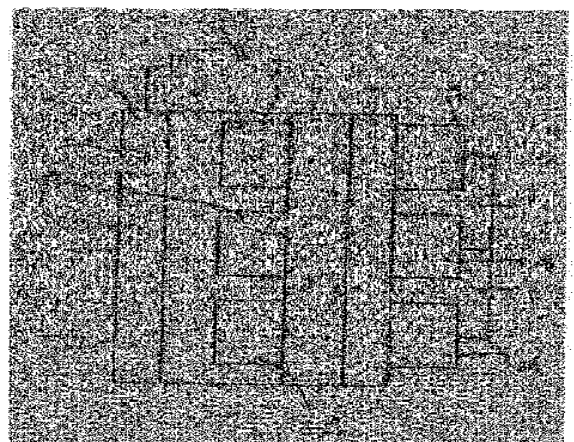


Fig.1