

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6567498号
(P6567498)

(45) 発行日 令和1年8月28日 (2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日 (2019.8.9)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10

請求項の数 15 (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2016-506799 (P2016-506799)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成26年3月18日 (2014.3.18)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2016-521455 (P2016-521455A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/000739		O
(87) 国際公開番号	W02014/166584	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年10月16日 (2014.10.16)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成29年3月17日 (2017.3.17)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	13001797.3		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成25年4月8日 (2013.4.8)	(74) 代理人	100179062
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 井上 正
前置審査		(74) 代理人	100199565
			弁理士 飯野 茂
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱活性化遅延蛍光材料をもつ有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソード、アノード、発光層と、発光層に次の化合物を含む有機エレクトロルミネッセント素子：

a) トリアジン、ピリミジン、ラクタム、金属錯体、芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシド、アザホスホール、アザボロール（これらは、少なくとも一つの電子伝導置換基で置換される）およびキノキサリンから選ばれる2.5 eV以下のLUMOを有する電子輸送化合物、および

b) ドナーおよびアクセプター置換基の両者を有する芳香族化合物であり、ドナー置換基は、ジアリアルおよびジヘテロアリアルアミノ基とカルバゾール基もしくはカルバゾール誘導体から選ばれ、これらの基は、さらに置換されてもよく、アクセプター置換基は、シアノ基もしくは電子不足ヘテロアリアル基であり、さらに置換されてもよい0.15 eV以下の、最低三重項状態 T_1 と第1励起一重項状態 S_1 との間の離隔を有するルミネッセント有機化合物 (TADF)、

ここで、材料のLUMOのエネルギー準位は、「ガウシアン09W」ソフトウェアパッケージを使用する量子化学計算によって決定され、

金属を含まない有機物質を計算するために、最初に、「基底状態／準実験的／デフォルトスピン／AM1／電荷0／一重項スピン」法を使用して、幾何学的な最適化を実施され、続いて幾何学的な最適化を基準にしてエネルギー計算を実施され、
「6-31G(d)」ベースセット（電荷0、一重項スピン）を用いる「TD-SCF／DFT／デフォルト

10

20

トスピン／B3PW91」法が使用され；

金属含有化合物に対しては、ジオメトリーは、「基底状態／ハートリー-フォック／デフォルトスピン／LanL2MB／電荷0／一重項スピン」法を介して最適化され、エネルギー計算は、「LanL2DZ」基本セットが金属原子のために使用され、「6-31G(d)」基本セットがリガンドのために使用されるという相違の他は、上記記載のと通りの有機物質と同じように実行され；

エネルギー計算は、ハートリー単位でLUMOエネルギー準位LEhを与え、サイクリックボルタンメトリ測定を参照して較正されたLUMOのエネルギー準位は、そこから電子ボルトで、以下のように決定される。

$$\text{LUMO (eV)} = ((\text{LEh} \times 27.212) - 2.0041) / 1.385.$$

10

【請求項2】

電子輸送化合物との混合物中の層中のTADF化合物が、少なくとも40%のルミネッセンス量子効率を有することを特徴とする、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】

TADF化合物の S_1 と T_1 の間の離隔が、0.10 eV以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】

TADF化合物が、ドナーおよびアクセプター置換基双方を有する芳香族化合物であることを特徴とする、請求項1～3何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

20

【請求項5】

以下が、TADF化合物のLUMO：LUMO(TADF)および電子輸送化合物のHOMO：HOMO(マトリックス)に適用されることを特徴とする、請求項1～4何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子；

$\text{LUMO(TADF)} - \text{HOMO(マトリックス)} > S_1(\text{TADF}) - 0.4 \text{ eV}$
 式中、 $S_1(\text{TADF})$ は、TADF化合物の第1励起一重項状態 S_1 である。

【請求項6】

電子輸送化合物が、-2.60 eV以下のLUMOを有することを特徴とする、請求項1～5何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項7】

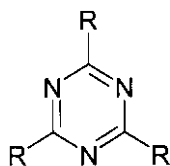
30

電子輸送化合物の最低三重項エネルギーが、TADF化合物の三重項エネルギーよりも、最大で-1 eV低いことを特徴とする、請求項1～6何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

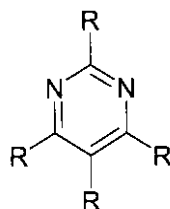
【請求項8】

電子輸送化合物が、以下の式(1)および(2)の化合物から選ばれることを特徴とする、請求項1～7何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子；

【化1】



式 (1)



式 (2)

40

式中、以下が、使用される記号と添え字に適用される；

Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R¹)₂、C(=O)Ar、C(=O)R¹、P(=O)(Ar)₂、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2

50

～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、（夫々、1以上の基 R^1 により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S もしくは $CONR^1$ で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。）また各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基より成る基から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基 R は、1以上の基 R^1 により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を形成してよく；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar)_2$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（夫々、1以上の基 R^2 により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S もしくは $CONR^2$ で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。）また各場合に、1以上の基 R^2 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基 R^2 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基より成る基から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基 R^1 は、1以上の基 R^2 により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を形成してよく；

Ar は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族基 R^2 により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、同じN原子もしくはP原子に結合する2個の基 Ar は、単結合または、 $N(R^2)$ 、 $C(R^2)$ もしくはOから選ばれるブリッジにより互いにブリッジされてよく、

R^2 は、 H 、 D 、 F 、 CN 、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造（ここで、1以上のH原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I もしくは CN で置き換えられてよい。）より成る基から選ばれ、ここで、2個以上の隣接する置換基 R^2 は、単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を互いに形成してもよい。

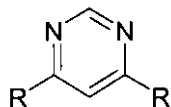
【請求項9】

電子輸送化合物が、以下の式(1a)および(2a)～(2d)の化合物から選ばれることを特徴とし、

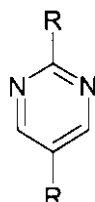
【化2】



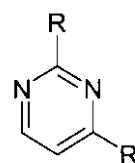
式 (1a)



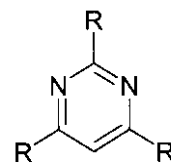
式 (2a)



式 (2b)



式 (2c)



式 (2d)

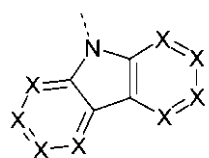
式中、 R は、同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、 R^1 は、請

求項8と同じ意味を有することを特徴とする、請求項8記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

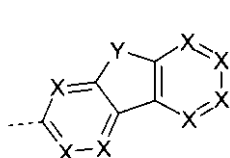
【請求項10】

少なくとも一つの基Rは、出現毎に同一であるか異なり、ベンゼン、オルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐テルフェニル、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐クアテルフェニル、1-,2-, 3-もしくは4-フルオレニル、1-,2-, 3-もしくは4-スピロビフルオレニル、1-もしくは2-ナフチル、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、1-,2-もしくは3-カルバゾール、1-,2-もしくは3-ジベンゾフラン、1-,2-もしくは3-ジベンゾチオフェン、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、2-, 3-もしくは4-ピリジン、2-, 4-もしくは5-ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、ベンズアントラセンまたは2もしくは3個のこれらの組み合わせより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基R¹により置換されてよいものか、または次の式(3)～(44)の構造からから選ばれることを特徴とする、請求項9記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

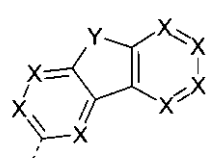
【化 3 - 1】



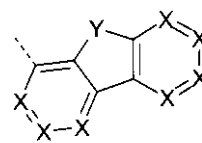
式 (3)



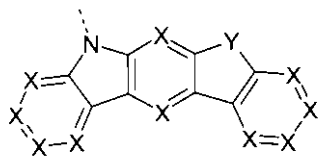
式 (4)



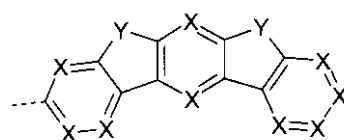
式 (5)



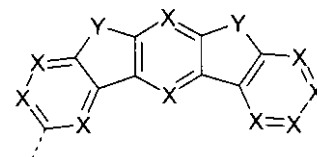
式 (6)



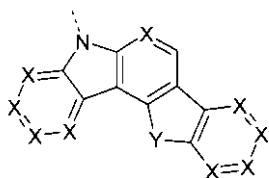
式 (7)



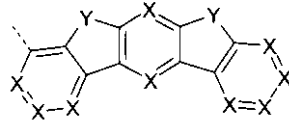
式 (8)



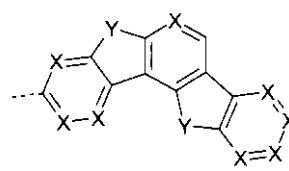
式 (9)



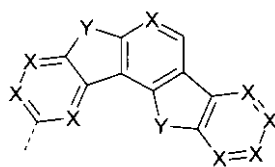
式 (10)



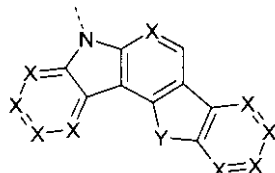
式 (11)



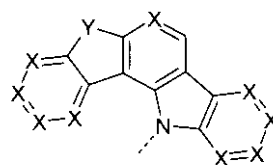
式 (12)



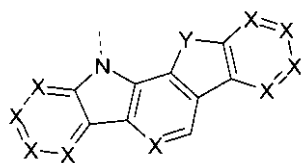
式 (13)



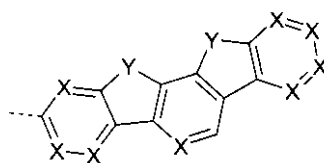
式 (14)



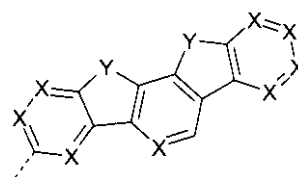
式 (15)



式 (16)



式 (17)



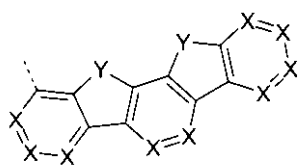
式 (18)

10

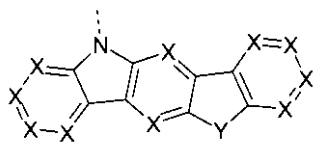
20

30

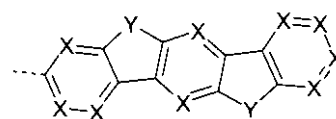
【化 3 - 2】



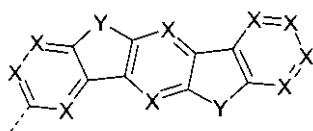
式 (19)



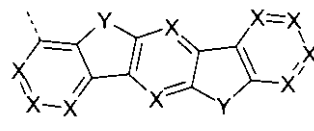
式 (20)



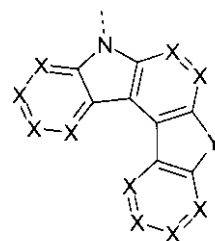
式 (21)



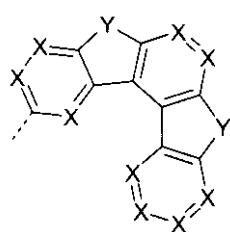
式 (22)



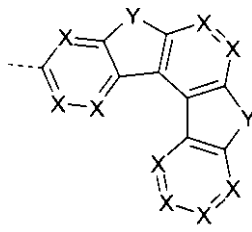
式 (23)



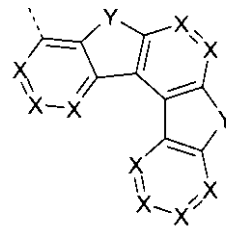
式 (24)



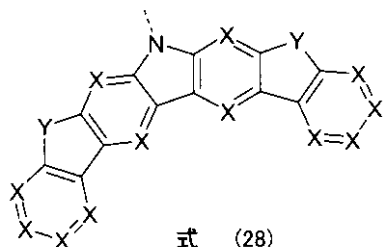
式 (25)



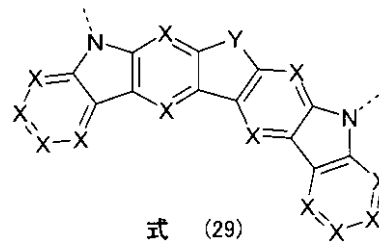
式 (26)



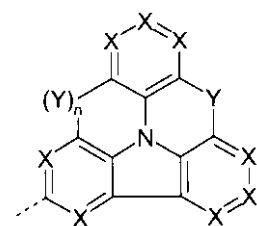
式 (27)



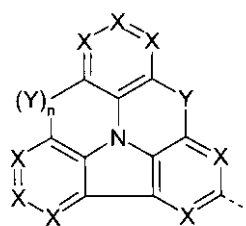
式 (28)



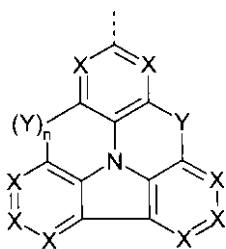
式 (29)



式 (30)



式 (31)



式 (32)

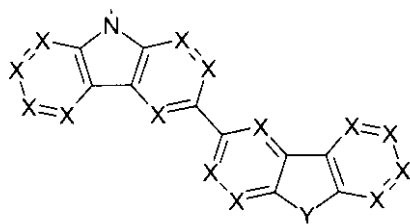
10

20

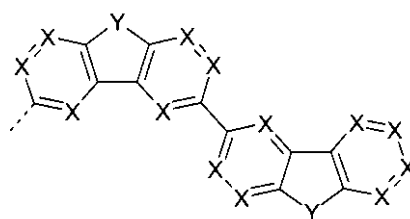
30

40

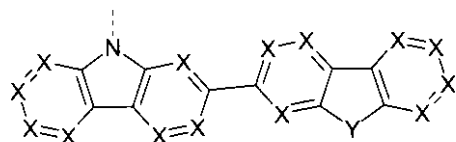
【化 3 - 3】



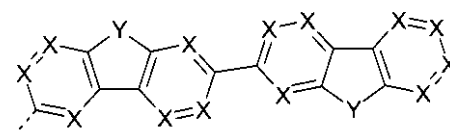
式 (33)



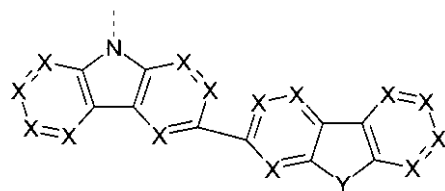
式 (34)



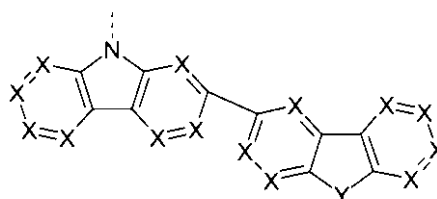
式 (35)



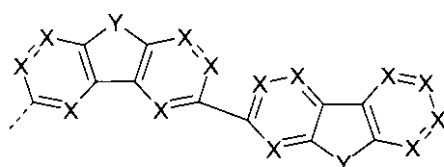
式 (36)



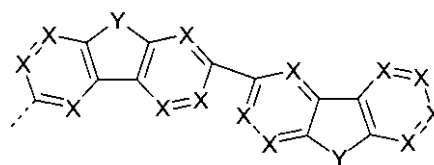
式 (37)



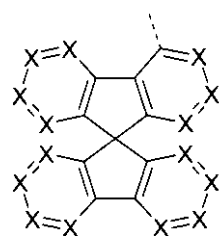
式 (38)



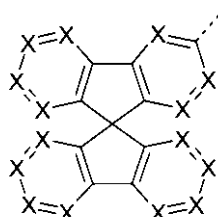
式 (39)



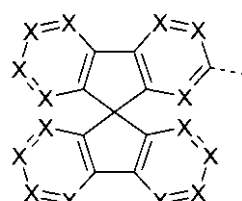
式 (40)



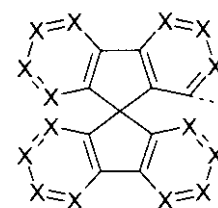
式 (41)



式 (42)



式 (43)



式 (44)

(式中、 R^1 と R^2 は、請求項8の意味を有し、破線の結合は、式(1)または(2)の基への結合であり、さらに、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであり、ここで、環毎の最大2個の記号Xは、Nであり；

Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、OまたはSであり、

nは、0または1であり、 $n=0$ は、基Yがこの位置で結合せず、その代わり、基 R^1 が対応する炭素原子に結合することを意味する。)

【請求項11】

電子輸送化合物が、式(45)および(46)の化合物から選ばれることを特徴とし、

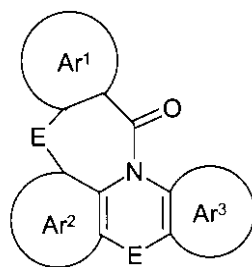
10

20

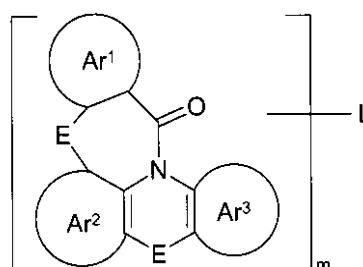
30

40

【化 4】



式 (45)



式 (46)

10

式中、R、R¹、R²およびArは、請求項8で与えられる意味を有し、以下が、使用するその他の記号と添え字に適用されることを特徴とする、請求項1～7何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子：

Eは、出現毎に同一であるか異なり、単結合、NR、CR₂、OまたはSであり；

Ar¹は、明確に示された炭素原子と一緒に、1以上の基Rにより置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Ar²、Ar³は、出現毎に同一であるか異なり、明確に示された炭素原子と一緒に、1以上の基Rにより置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

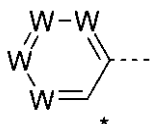
Lは、m=2に対しては、単結合もしくは2価基であり、またはm=3に対しては、3価基であり、またはm=4に対しては、4価基であり、各場合に、Ar¹、Ar²もしくはAr³に、任意の所望の位置で結合するか、または基Rの場所でEに結合する。

20

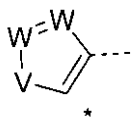
【請求項12】

Ar¹が、以下の式(47)、(48)、(49)または(50)の基であることを特徴とする、請求項11記載の有機エレクトロルミネッセント素子；

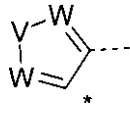
【化 5】



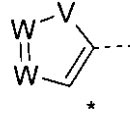
式 (47)



式 (48)



式 (49)



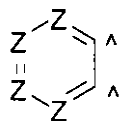
式 (50)

30

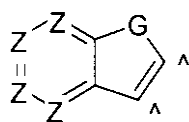
式中、破線の結合はカルボニル基への結合を示し、*は、Eへの結合位置を示し、さらに、

Wは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹またはNであるか；または、二個の隣接する基Wは、式(51)または(52)の基であり、

【化 6】



式 (51)



式 (52)

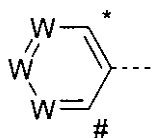
40

式中、Gは、CR₂、NR、OまたはSであり、Zは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹またはNであり；^は、式(47)～(50)における対応する隣接基を示し；

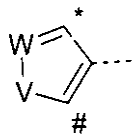
Vは、NR、OまたはSであり；

および/または基Ar²は、式(53)、(54)および(55)の一つの基であり、

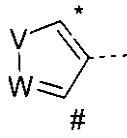
【化 7】



式 (53)



式 (54)

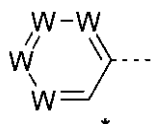


式 (55)

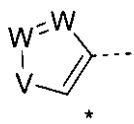
式中、破線の結合はNへの結合を示し、#は、 Ar^3 への結合位置を示し、*は、Eへの結合を示し、WとVは、上記言及した意味を有し、
 および/または基 Ar^3 は、式 (56)、(57)、(58) および (59) の一つの基
 であり、

10

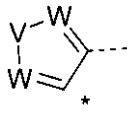
【化 8】



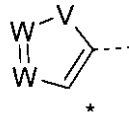
式 (56)



式 (57)



式 (58)



式 (59)

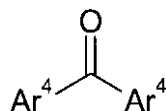
式中、破線の結合はNへの結合を示し、*は、 Ar^2 への結合を示し、WとVは、上記言及した意味を有する。

【請求項 13】

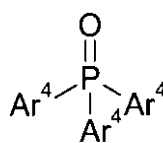
20

電子輸送化合物が、式 (70) および (71) の化合物から選ばれることを特徴とし、

【化 9】



式 (70)



式 (71)

式中、R、 R^1 、 R^2 および Ar は、請求項 8 で示される意味を有し、以下が、使用するその他の記号に適用されることを特徴とする、請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセント素子：

30

Ar^4 は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1 以上の基 R により置換されてよい 5～80 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

【請求項 14】

Ar^4 は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R により置換されてよいフェニル、2-、3-もしくは4-トリル、3-もしくは4-o-キシリル、2-もしくは4-m-キシリル、2-p-キシリル、o-,m-もしくはp-tert-ブチルフェニル、o-,m-もしくはp-フルオロフェニル、ベンゾフェノン、1-,2-もしくは3-フェニルメタノン、2-,3-もしくは4-ビフェニル、2-,3-もしくは4-o-テルフェニル、2-,3-もしくは4-m-テルフェニル、2-,3-もしくは4-p-テルフェニル、2'-p-テルフェニル、2'-,4'-もしくは5'-m-テルフェニル、3'-もしくは4'-o-テルフェニル、p-,m, p-,o,p-,m,m-,o,m-もしくはo,o-クアテルフェニル、キンケフェニル、セキシフェニル、1-,2-,3-もしくは4-フルオレニル、2-,3-もしくは4-スピロ-9,9'-ビフルオレニル、1-,2-,3-もしくは4-(9,10-ジヒドロ)フェナントレニル、1-もしくは2-ナフチル、2-,3-,4-,5-,6-,7-もしくは8-キノリニル、1-,3-,4-,5-,6-,7-もしくは8-イソキノリニル、1-もしくは2-(4-メチルナフチル)、1-もしくは2-(4-フェニルナフチル)、1-もしくは2-(4-ナフチルナフチル)、1-,2-もしくは3-(4-ナフチルフェニル)、2-3-もしくは4-ピリジル、2-,4-もしくは5-ピリミジニル、2-もしくは3-ピラジニル、3-もしくは4-ピリダジニル、2-(1,3,5-トリアジニル)-、2-,3-もしくは4-(フェニルピリジル)、3-,4-,5-もしくは6-(2,2'-ビピリジル)、2-,4-,5-もしくは6-(3,3'-ビピリジル)、2-もしくは3-(4,4'-ビピリジル)および1以上のこれらの基の組み合わせから選ばれることを特徴とする、請求項 13 記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

40

50

【請求項 15】

少なくとも一つの層が昇華法により適用されることおよび/または少なくとも一つの層がOVPD法（有機気相堆積）またはキャリアーガス昇華法により適用されることおよび/または少なくとも一つの層が溶液から、スピンコーティングによりまたは印刷法により適用されることを特徴とする、請求項1～14何れか1項記載の有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、小一重項-三重項離隔を有するルミネッセンス材料と電子伝導材料との混合物とを含む有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

10

【0002】

有機半導体が機能性材料として用いられる有機エレクトロルミネッセント素子（OLED）の構造は、たとえばUS4539507、US5151629、EP0676461およびW098/27136に記載されている。ここで用いられる発光材料は、次第に、蛍光ではなく燐光を呈する有機金属イリジウムおよび白金錯体に代わってきている（M.A.Baldoら、Appl.Phys.Lett.1999、75、4-6）。量子力学的理由により、4倍までのエネルギーおよびパワー効率の増加が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。

【0003】

しかしながら、有機金属イリジウムおよび白金錯体により達成される良好な結果にもかかわらず、これらは多くの欠点を有している。イリジウムと白金は、稀少であり高価な金属である。したがって、資源保存のために、これらの稀少金属の使用を回避できることが望ましい。さらに、このタイプの金属錯体は、幾つかの場合で、昇華中に純粋有機化合物よりも低い熱安定性を有し、その結果、純粋有機化合物の使用は、比較的良好な効率をもたらす限り、この理由で有利でもある。さらに、高い効率と長い寿命を有する青色-、特に、深青色燐光イリジウムおよび白金エミッターを、技術的困難性を伴って達成することができるだけであり、その結果、ここでも、改善の必要性が存在する。さらに、OLEDが幾つかの用途で必要とされる高温電子駆動される場合に、IrおよびPtエミッターを含む燐光OLEDの寿命での改善の必要性が存在する。

20

【0004】

代替的開発は、熱活性化遅延蛍光（TADF）を示すエミッターの使用である（たとえば、H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234）。これらは、最低三重項状態 T_1 と第1励起一重項状態 S_1 との間のエネルギー離隔が小さく、このエネルギー離隔がより小さいか、熱エネルギーの領域内である有機材料である。量子統計的理由で、励起状態は、OLEDの電子励起において、三重項状態で75%の範囲まで、一重項状態で25%の範囲までで起こる。純粋有機分子は、通常三重項状態から発光することができず、励起状態の75%を発光のために利用することはできず、原則として、励起エネルギーの25%だけを光に変換することができる。しかしながら、最低三重項状態と最低励起一重項状態との間のエネルギー離隔が存在しないか、または kT により記載される熱エネルギーより著しく大きくないならば、分子の第1励起一重項状態は、熱励起を通じて三重項状態からアクセズ可能であり、熱的に占有することができる。この一重項状態は、そこから蛍光発光が可能である発光状態であるから、この状態を、光の生成のために使用することができる。したがって、100%までの電気エネルギーの光への変換が、原則として、エミッターとしての純粋有機化合物の使用について可能である。したがって、19%を超える外部量子効率が、先行技術において記載されるが、燐光OLEDと同程度である。したがって、この型の純粋有機材料を使用して、非常に良好な効率を達成することができると同時にイリジウムまたは白金等の稀少金属の使用を回避することができる。さらに、これらの材料を使用して極めて効率的な青色発光OLEDを達成することもできる。

30

40

【0005】

先行技術は、熱活性化遅延蛍光を示すエミッター（いわゆる後述のTADF化合物）と

50

組み合わせた種々のマトリックス材料、たとえば、カルバゾール誘導体（(H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234; Endo et al., Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 083302; Nakagawa et al. Chem. Commun. 2012, 48, 9580; Lee et al. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1)、ホスフィンオキシドジベンゾチオフェン誘導体（H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234）もしくはシラン誘導体（Mehes et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 11311; Lee et al., Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 093306/1）の使用を記載している。これらのマトリックス材料に共通する特性は、それらが、正孔伝導性であるか、または少なくとも易電子伝導性材料ではないことである。

【0006】

一般的に、TADFメカニズムにより発光を示す有機エレクトロルミネッセント素子において、特に、効率、電圧、寿命および/またはロールオフ挙動に関してさらなる改善の必要性が未だ存在する。したがって、本発明が基礎とする技術的目的は、その発光がTADFに基づき、特に、一以上の上記特性に関して、改善された特性を有するOLEDの提供を基礎としている。

【0007】

驚くべきことに、発光層中に、有機TADF分子と電子伝導マトリックス材料とを有する有機エレクトロルミネッセント素子が、この目的を達成し、有機エレクトロルミネッセント素子における改善をもたらすことが見出された。したがって、本発明は、このタイプの有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

【0008】

したがって、本発明は、カソード、アノード、発光層と次の化合物を含む有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

【0009】

- a) -2.5 eV 以下のLUMOを有する電子輸送化合物、および
- b) 0.15 eV 以下の、最低三重項状態 T_1 と第1励起一重項状態 S_1 との間の離隔を有するルミネッセント有機化合物。

【0010】

用語「電子輸送」および「電子伝導」は、以下の説明において、同じ意味で使用される。

【0011】

0.15 eV 以下の、最低三重項状態 T_1 と第1励起一重項状態 S_1 との間の離隔を有するルミネッセント有機化合物は、以下に詳細に説明される。これは、TADF（熱活性化遅延蛍光）を呈する化合物である。この化合物は、以下の説明において「TADF化合物」と略される。

【0012】

本発明の意味での有機化合物は、金属を含まない炭素含有化合物である。特に、有機化合物は、C、H、D、B、Si、N、P、O、S、F、Cl、BrおよびIの元素から構築される。

【0013】

本発明の意味でのルミネッセント有機化合物は、有機エレクトロルミネッセント素子中に存在するままの環境下で光学的励起により室温で発光することができる化合物の意味で使用される。化合物は、好ましくは、少なくとも40%の、特に、好ましくは、少なくとも59%の、非常に、特に、好ましくは、少なくとも60%の、特別に、好ましくは、少なくとも70%のルミネッセント量子効率を有する。ここで、ルミネッセント量子効率は、有機エレクトロルミネッセント素子中で利用されるままの、マトリックス材料との混合物において層中で決定される。本発明の目的のために、ルミネッセンス量子収率の決定が実行される方法は、例部分において一般的用語で詳細に説明される。

【0014】

TADF化合物は短い減衰時間を有することが、さらに好ましい。減衰時間は、好ましくは、 $50\text{ }\mu\text{s}$ 以下である。本発明の目的のために減衰時間を決定する方法は、例部分に

において一般的用語で詳細に説明される。

【0015】

最低励起一重項状態 (S_1) と最低三重項状態 (T_1) のエネルギーは、量子化学計算により決定される。本発明の目的のためにこの決定を実行する方法は、例部分において一般的用語で詳細に説明される。

【0016】

上記記載のとおり、化合物が本発明の意味での TADF 化合物であるためには、 S_1 と T_1 の間の離隔が、最大で 0.15 eV であり得る。 S_1 と T_1 の間の離隔は、好ましくは、0.10 eV 以下、特に、好ましくは、0.08 eV 以下、非常に、特に、好ましくは、0.05 eV 以下である。

10

【0017】

TADF 化合物は、好ましくは、ドナーおよびアクセプター置換基の両者を有する芳香族化合物であり、ここで、化合物の LUMO と HOMO は、弱く空間的に重複するだけである。ドナーまたはアクセプター置換基により意味されるものは、原則として当業者に知られている。適切なドナー置換基は、特に、ジアリールおよびジヘテロアリール基とカルバゾール基もしくはカルバゾール誘導体であり、それぞれは、好ましくは、N を介して芳香族化合物に結合する。これらの基は、さらに置換されてもよい。適切なアクセプター置換基は、特に、シアノ基であるが、たとえば、電子不足ヘテロアリール基であり、さらに置換されてもよい。

【0018】

20

発光層でのエキシプレックス形成を防止するために、以下が、LUMO (TADF)、すなわち、TADF 化合物の LUMO および HOMO (マトリックス)、すなわち、電子輸送マトリックスの HOMO に適用されることが好ましい：

$LUMO(TADF) - HOMO(マトリックス) > S_1(TADF) - 0.4 \text{ eV}$;

特に、好ましくは：

$LUMO(TADF) - HOMO(マトリックス) > S_1(TADF) - 0.3 \text{ eV}$;

および、非常に、特に、好ましくは：

$LUMO(TADF) - HOMO(マトリックス) > S_1(TADF) - 0.2 \text{ eV}$ 。

【0019】

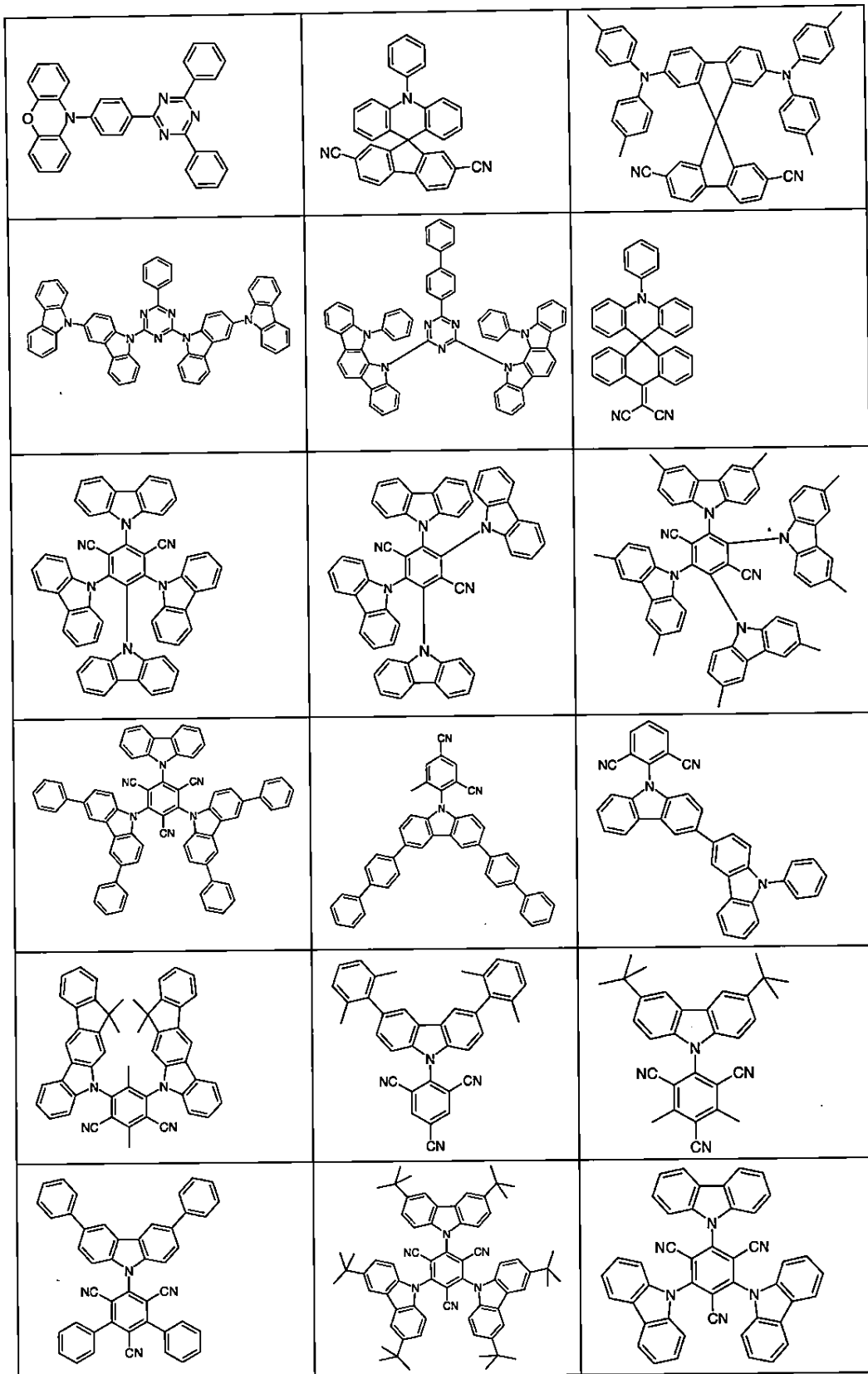
ここで、 $S_1(TADF)$ は、TADF 化合物の第 1 励起一重項状態 S_1 である。

30

【0020】

TADF を示す適切な分子の例は、以下の表に示される構造である。

【化 1】



10

20

30

40

【0021】

本発明の意味での電子輸送化合物は、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子中の発光層中に存在するままで、 -2.50 eV 以下のLUMOを有する化合物である。LU

50

MOは、好ましくは、 -2.60 eV 以下、特に、好ましくは、 -2.65 eV 以下、非常に、特に、好ましくは、 -2.70 eV 以下のLUMOを有する。ここで、LUMOは、最低非占有分子軌道である。化合物のLUMO値は、例部分において一般的用語で詳細に説明されるとおり、量子化学計算により決定される。

【0022】

本発明の好ましい1態様では、混合物中の電子伝導化合物は、マトリックス材料であり、混合物の発光に貢献しないか、著しくは貢献せず、また、TADF化合物は、発光化合物であり、すなわち、発光層からの発光が認められる化合物である。

【0023】

本発明の好ましい1態様では、発光層は、電子伝導化合物とTADF化合物のみから成る。

10

【0024】

TADF化合物が発光層の混合物中で発光化合物であるために、電子輸送化合物の最低三重項エネルギーが、TADF化合物の三重項エネルギーよりも、最大で -0.1 eV より低いことが好ましい。特に、好ましくは $T_1(\text{マトリックス}) \geq T_1(\text{TADF})$ である。

【0025】

以下が、特に、好ましくは、適用され：

$T_1(\text{マトリックス}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.1\text{ eV}$ ：

非常に、特に、好ましくは、 $T_1(\text{マトリックス}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.2\text{ eV}$ である。

20

【0026】

ここで、 $T_1(\text{マトリックス})$ は、電子輸送化合物の最低三重項エネルギーであり、 $T_1(\text{TADF})$ は、TADF化合物の最低三重項エネルギーである。ここで、マトリックス $T_1(\text{マトリックス})$ の三重項エネルギーは、例部分において一般的用語で詳細に説明されるとおり、量子化学計算により決定される。

【0027】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子で電子伝導化合物として好ましくは、適切である化合物のクラスは、以下で説明される。

【0028】

30

適切な電子輸送化合物は、トリアジン、ピリミジン、ラクタム、金属錯体、特に、Be、ZnおよびAl錯体、芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシド、アザホスホール、アザボロール（少なくとも一つの電子伝導置換基で置換される）およびキノキサリンの物質クラスから選ばれる。これらの化合物が、 -2.50 eV 以下のLUMOを有することが本発明には重要である。上記言及した物質の多くの誘導体は、このようなLUMOを有し、これらの物質クラスは、たとえ、これらの物質クラスからの個々の化合物が、 $LUMO > -2.50\text{ eV}$ である可能性があるとしても、一般的に適切であると見なすことができる。しかしながら、 -2.50 eV 以下のLUMOを有するそれら電子伝導材料だけが、本発明にしたがって用いられる。当業者は、発明性を要することなく、多くの材料が既知である、これらの物質クラスからの材料から、このLUMO条件を満足する化合物を選ぶことができるであろう。

40

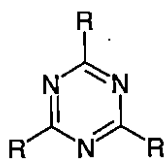
【0029】

本発明の好ましい1態様では、電子伝導化合物は、純粋な有機化合物、すなわち、金属を含まない化合物である。

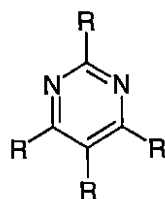
【0030】

電子伝導化合物が、トリアジンもしくはピリミジン化合物であるならば、そこで、この化合物は、好ましくは、以下の式（1）および（2）の化合物から選ばれる。

【化 2】



式 (1)



式 (2)

10

【0031】

式中、以下が、使用される記号に適用される；

R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R¹)₂、C(=O)Ar、C(=O)R¹、P(=O)(Ar)₂、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、(夫々、1以上の基R¹により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=NR¹、P(=O)(R¹)、SO、SO₂、NR¹、O、SもしくはCONR¹で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。)、または各場合に、1以上の基R¹により置換されてよい5～80個の、好ましくは、5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基R¹により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の基R¹により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基より成る基から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基Rは、1以上の基R¹により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してよく；

20

R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R²)₂、C(=O)Ar、C(=O)R²、P(=O)(Ar)₂、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々、1以上の基R²により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、SもしくはCONR²で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。)、または各場合に、1以上の基R²により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基R²により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の基R¹により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基より成る基から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基R¹は、1以上の基R²により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してよく；

30

40

Ar は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族基R²により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、同じN原子もしくはP原子に結合する2個の基Arは、単結合または、N(R²)、C(R²)もしくはOから選ばれるブリッジにより互いにブリッジされてよく、

R² は、H、D、F、CN、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～30

50

個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造（ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、IもしくはCNで置き換えられてよい。）より成る基から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基R²は、単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を互いに形成してもよい。

【0032】

本出願の意味での隣接する置換基は、同じ炭素原子に結合するか、または、互いに直接結合する炭素原子に結合するかの何れかである置換基である。

【0033】

アリール基は、本発明の意味では、6～60個のC原子を含有し、ヘテロアリール基は、本発明の意味では、2～60個のC原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、ただしC原子およびヘテロ原子の合計は、少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび／またはSから選択される。ここで、アリール基またはヘテロアリール基は、簡単な芳香族環、すなわち、ベンゼン、または簡単な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または縮合（縮合環化）アリールもしくはヘテロアリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン等のいずれかの意味で使用される。たとえば、ビフェニル等の単結合により互いに結合した芳香族環は、逆に、アリールもしくはヘテロアリール基ではなく、芳香族環構造と称される。

【0034】

芳香族環構造は、本発明の意味では、環構造中に6～80個のC原子を含有する。複素環式芳香族環構造は、本発明の意味では、環構造中に2～60個のC原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、ただしC原子およびヘテロ原子の合計は、少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび／またはSから選択される。芳香族または複素環式芳香族環構造は、本発明の意味では、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基だけを含有するとは限らない構造であって、複数のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位、たとえばC、NもしくはO原子などによって連結されていてもよい構造の意味で使用されることを意図する。したがって、たとえば9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等の構造は、2つ以上のアリール基が、たとえば短いアルキル基によって中断されている構造と同様に、本発明の意味ではやはり芳香族環構造の意味で使用されることを意図する。

【0035】

本発明の目的では、1～40個のC原子を含んでよく、さらに個々のH原子またはCH₂基が、前述の基により置換されていてもよいアルキル基もしくはアルケニル基もしくはアルキニル基は、好ましくは、基メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、ネオヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロベニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルまたはオクチニルの意味で使用される。1～40個のC原子を有するアルコキシ基は、特に、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、2-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシの意味で使用される。1～40個のC原子を有するチオアルキル基は、特に、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、

2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロベニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオの意味で使用される。一般に、本発明のアルキル、アルコキシまたはチオアルキル基は直鎖状、分枝または環状であってよく、1以上の隣接していない CH_2 基は上記基によって置きかえられていてもよく、さらに、1以上のH原子もD、F、Cl、Br、I、CNまたは NO_2 、好ましくはF、ClまたはCN、さらに好ましくはFまたはCN、特に好ましくはCNによって置きかえられていてもよい。

10

【0036】

各場合において、前述の基R、 R^1 または R^2 により置換されていてもよい、5～30もしくは5～60個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、トリフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、cis-またはtrans-インデノフルオレン、cis-またはtrans-インデノカルバゾール、cis-またはtrans-インドロカルバゾール、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジニイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ヘキサアザトリフェニレン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールまたはこれら構造の組み合わせから得られる基の意味で使用される。

20

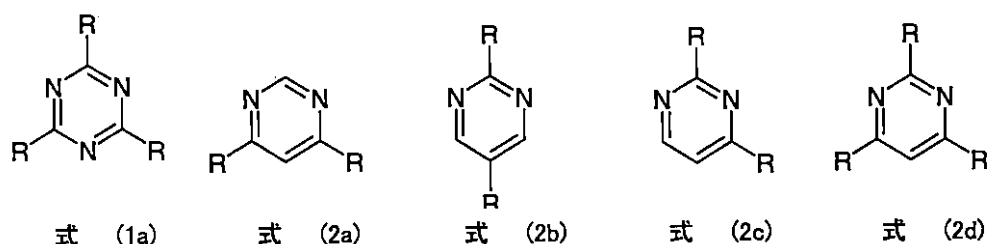
30

【0037】

式(1)または式(2)の化合物の好ましい1態様では、少なくとも一つの置換基Rは、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。式(1)において、すべてのこれらの置換基Rは、1以上の基 R^1 により置換されてよい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であることが、特に、好ましい。式(2)において、1、2または3個の置換基Rは、1以上の基 R^1 により置換されてよい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、その他の置換基RはHであることが、特に、好ましい。したがって、特に、好ましい態様は、以下の式(1a)および(2a)～(2d)の化合物であり、

40

【化 3】



10

【0038】

式中、Rは、同一であるか異なり、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、 R^1 は、上記言及した意味を有する。

【0039】

ここで、ピリミジン化合物の場合には、好ましいのは、式(2a)および(2d)の化合物、特に、式(2d)の化合物である。

【0040】

好ましい芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、5～30個の芳香族環原子、特に、6～24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、1以上の基 R^1 により置換されてよい。ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、好ましくは、2個を超える芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない。それらは、特に、好ましくは、芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を絶対的に含まない。この選好は、このタイプの置換基のより高い三重項エネルギーに基づく。したがって、Rは、たとえば、ナフチル基もしくはより高い縮合アリール基と同様キノリン基、アクリジン基等も有さないことが好ましい。反対に、Rは、6員環芳香族もしくは複素環式芳香族環構造がこれらの構造中で互いに直接縮合しないことから、たとえば、カルバゾール基、ジベンゾフラン基等を含むことも可能である。

20

【0041】

好ましい置換基Rは、出現毎に同一であるか異なり、ベンゼン、オルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐テルフェニル、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐クアテルフェニル、1-,2-,3-もしくは4-フルオレニル、1-,2-,3-もしくは4-スピロビフルオレニル、1-もしくは2-ナフチル、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、1-,2-もしくは3-カルバゾール、1-,2-もしくは3-ジベンゾフラン、1-,2-もしくは3-ジベンゾチオフェン、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、2-,3-もしくは4-ピリジン、2-,4-もしくは5-ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、ベンズアントラセンまたは2もしくは3個のこれらの組み合わせより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよい。

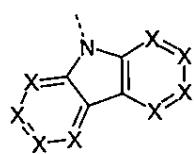
30

【0042】

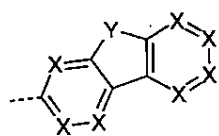
少なくとも一つの基Rは、次の式(3)～(44)の構造からから選ばれることが、特に、好ましく、

40

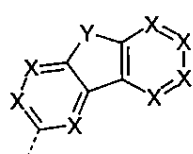
【化 4 - 1】



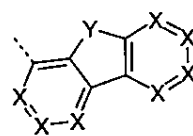
式 (3)



式 (4)

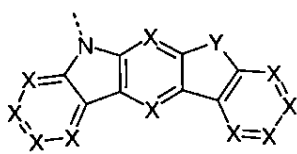


式 (5)

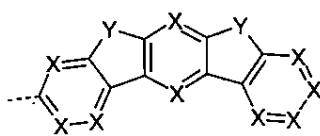


式 (6)

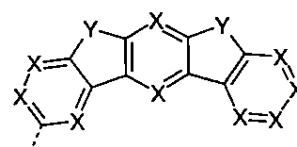
10



式 (7)

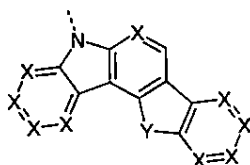


式 (8)

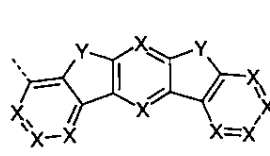


式 (9)

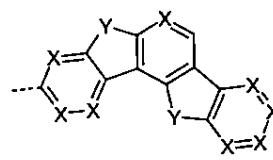
20



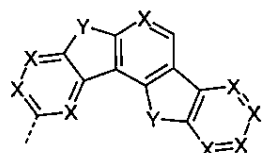
式 (10)



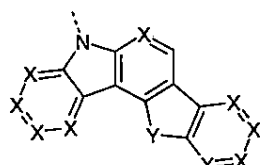
式 (11)



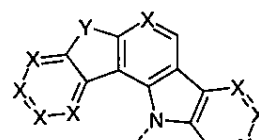
式 (12)



式 (13)

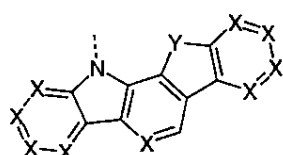


式 (14)

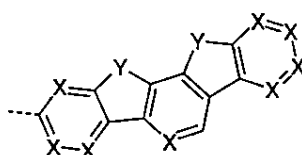


式 (15)

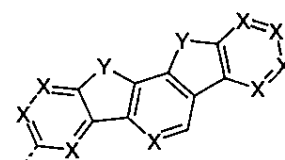
30



式 (16)



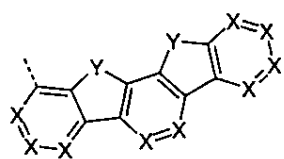
式 (17)



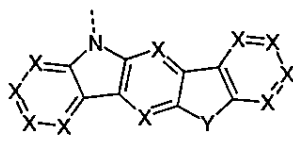
式 (18)

40

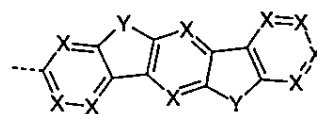
【化 4 - 2】



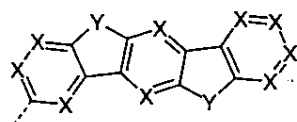
式 (19)



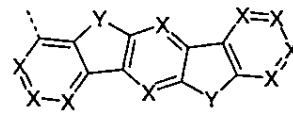
式 (20)



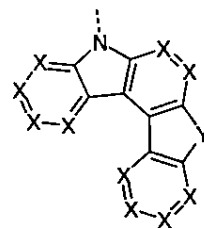
式 (21)



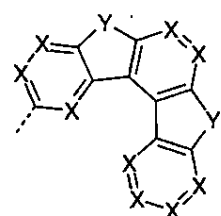
式 (22)



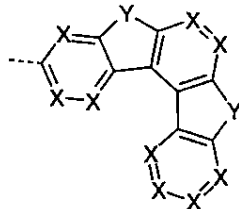
式 (23)



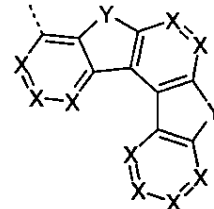
式 (24)



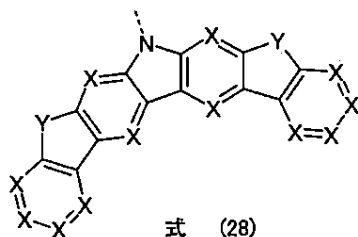
式 (25)



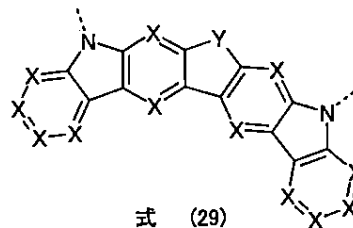
式 (26)



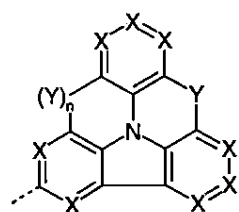
式 (27)



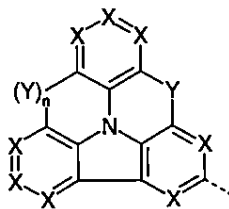
式 (28)



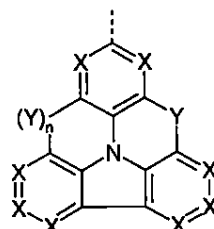
式 (29)



式 (30)



式 (31)



式 (32)

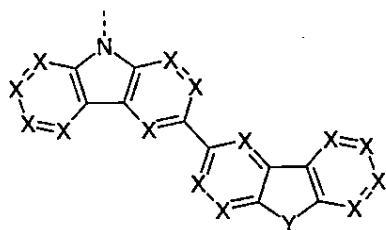
10

20

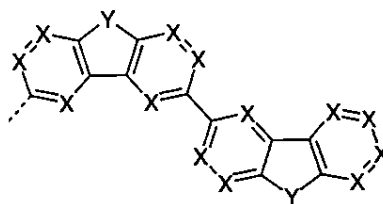
30

40

【化 4 - 3】

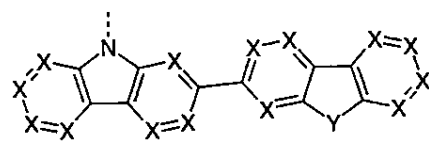


式 (33)

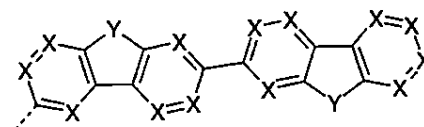


式 (34)

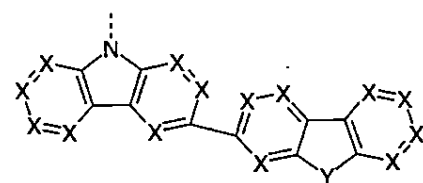
10



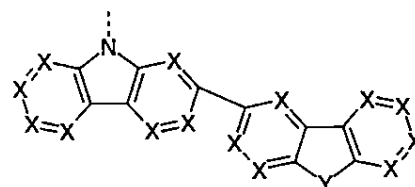
式 (35)



式 (36)

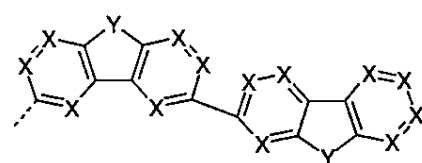


式 (37)

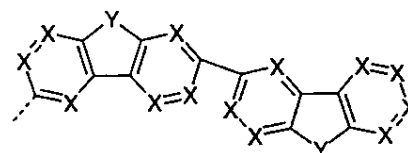


式 (38)

20

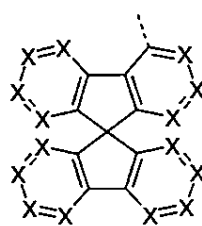


式 (39)

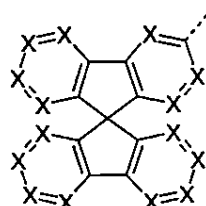


式 (40)

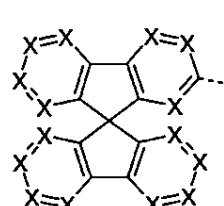
30



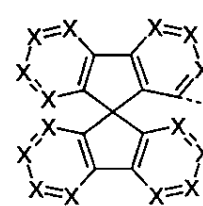
式 (41)



式 (42)



式 (43)



式 (44)

40

【0043】

式中、 R^1 と R^2 は、上記言及した意味を有し、破線の結合は、式(1)または(2)の基への結合であり、さらに、

50

Xは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであり、ここで、好ましくは、環毎の最大2個の記号Xは、Nであり；

Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、OまたはSであり、

nは、0または1であり、 $n=0$ は、基Yがこの位置で結合せず、その代わり、基 R^1 が対応する炭素原子に結合することを意味する。

【0044】

用語「環」は、Xと以下の定義で使用されるとおり、構造内の、それぞれ個々の5もしくは6員環に関する。

【0045】

上記言及した式(3)～(44)の好ましい基において、環毎の最大1個の記号Xは、Nである。記号Xは、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 、特に、CHである。

【0046】

式(3)～(44)の基が複数の基Yを有する場合には、Yの定義からの全ての組み合わせが、この目的のために可能である。好ましいのは、一つの基Yが NR^1 であり、その他の基Yが $C(R^1)_2$ である式(3)～(44)の基か、両方の基Yが NR^1 である式(3)～(44)の基か、両方の基YがOである式(3)～(44)の基である。

【0047】

本発明のさらに好ましい態様では、式(3)～(44)中の少なくとも一つの基Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $(R^1)_2$ または NR^1 である。

【0048】

さらに、好ましくは、これらの基において窒素原子に直接結合する置換基 R^1 は、5～24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、1以上の基 R^2 により置換されてもよい。特に、好ましい1態様では、この置換基 R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、5～24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、2個を超える芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まず、各場合に1以上の基 R^2 により置換されてもよい。

【0049】

Yが $C(R^1)_2$ である場合には、 R^1 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル基、または1以上の基 R^2 により置換されてもよい5～24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。 R^1 は、非常に、特に、好ましくは、メチル基またはフェニル基であり、ここで、スピロ構造が、2個のフェニル基の環形成により形成されてもよい。

【0050】

さらに、上記言及した式(3)～(44)の基が、式(1)のトリアジンまたは式(2)のピリミジンに直接結合せず、架橋基を介して結合することが好ましい。そこで、この架橋基は、好ましくは、5～24個の芳香族環原子を有する、特に、6～12個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれ、各場合に、1以上の基 R^1 により置換されてよい。ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、2個を超える芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない。

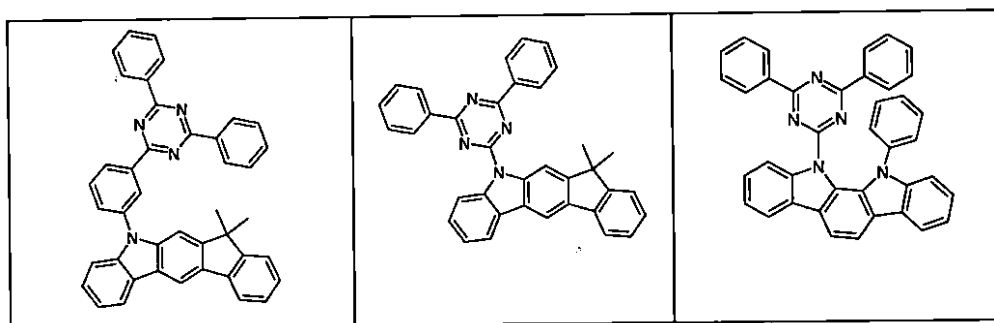
【0051】

芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、特に、好ましくは、芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない。

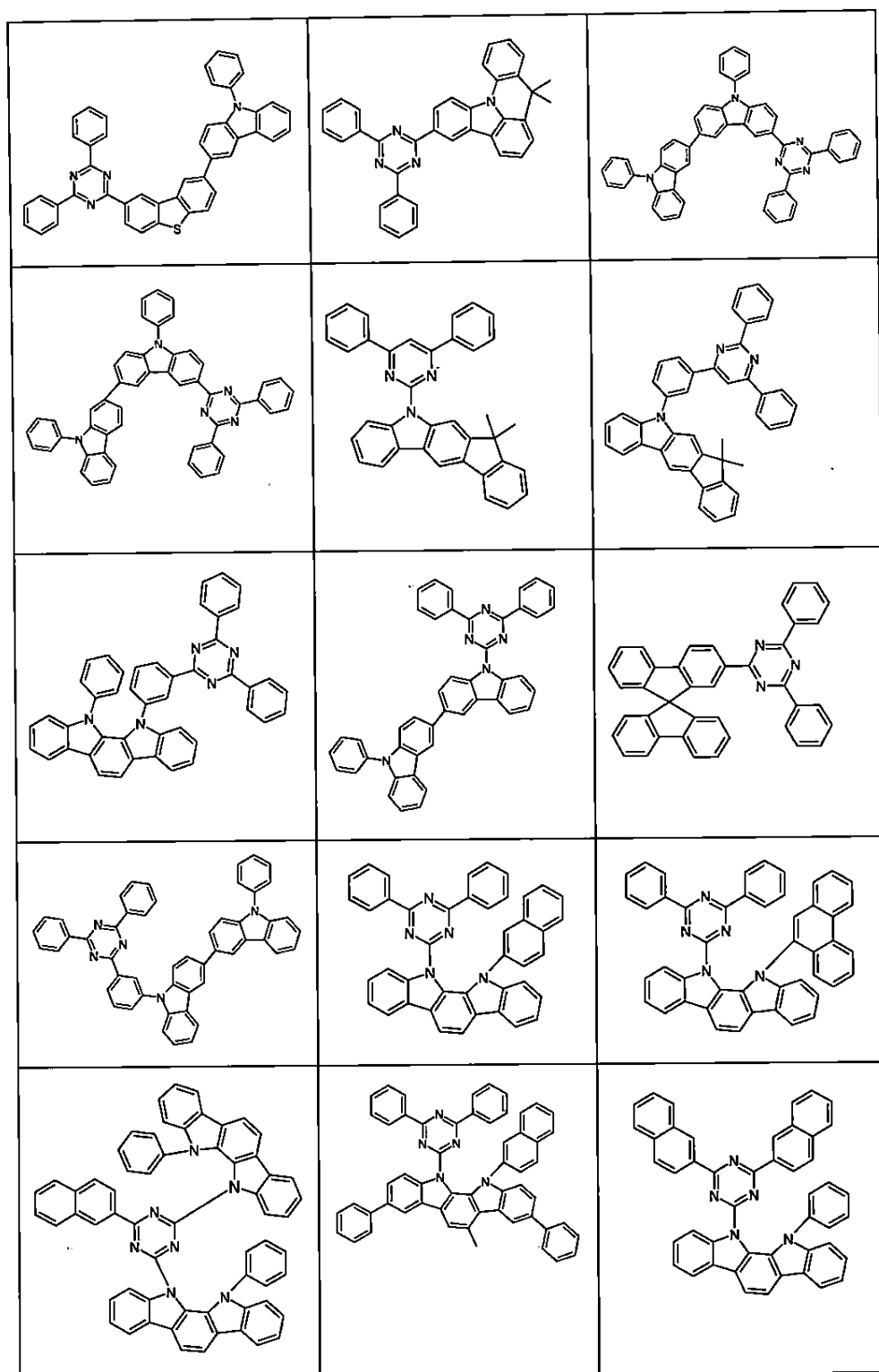
【0052】

式(1)または式(2)の好ましい化合物の例は、以下の表に示される化合物である。

【化 5－1】



【化 5 - 2】



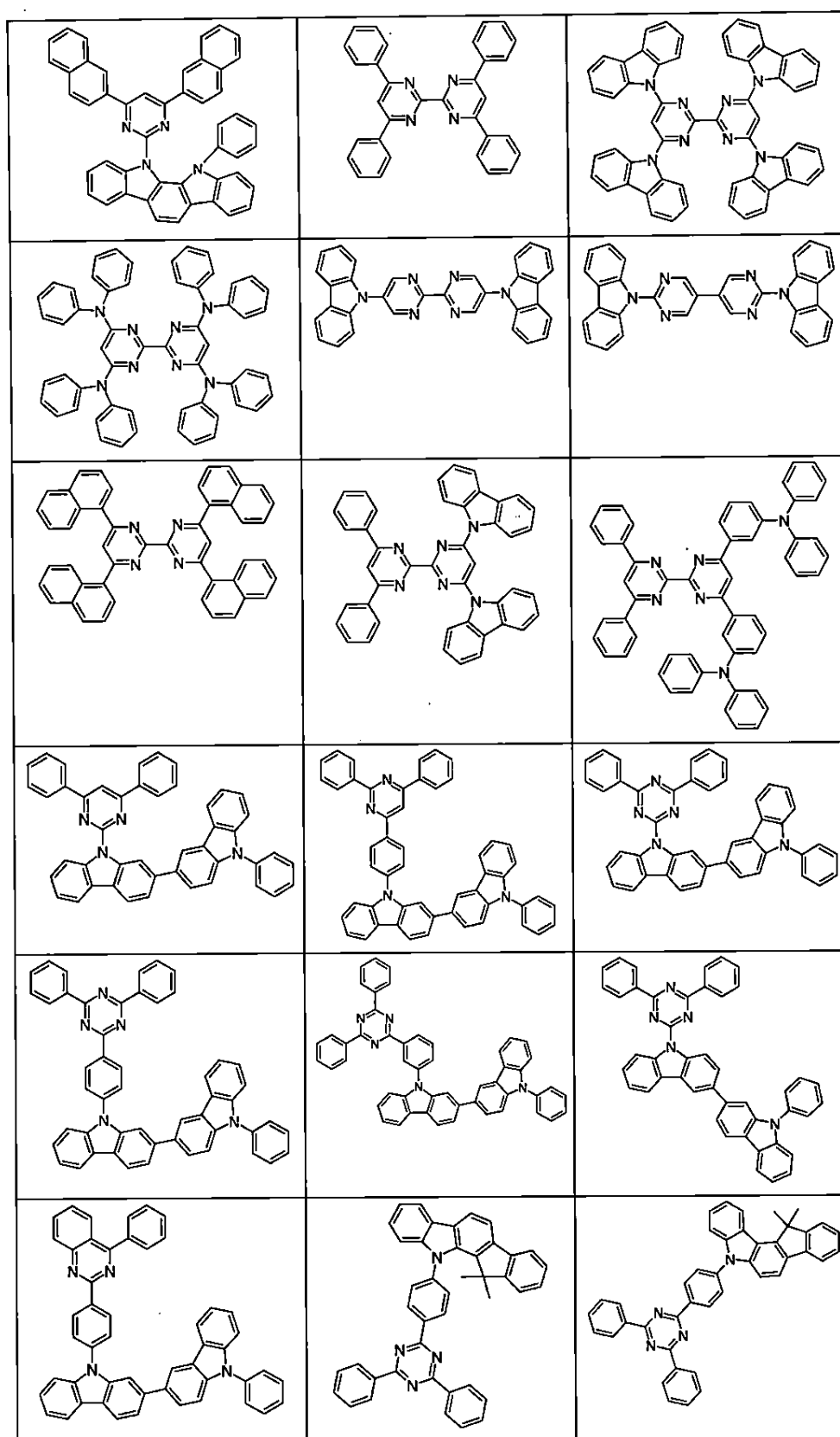
10

20

30

40

【化 5 - 3】



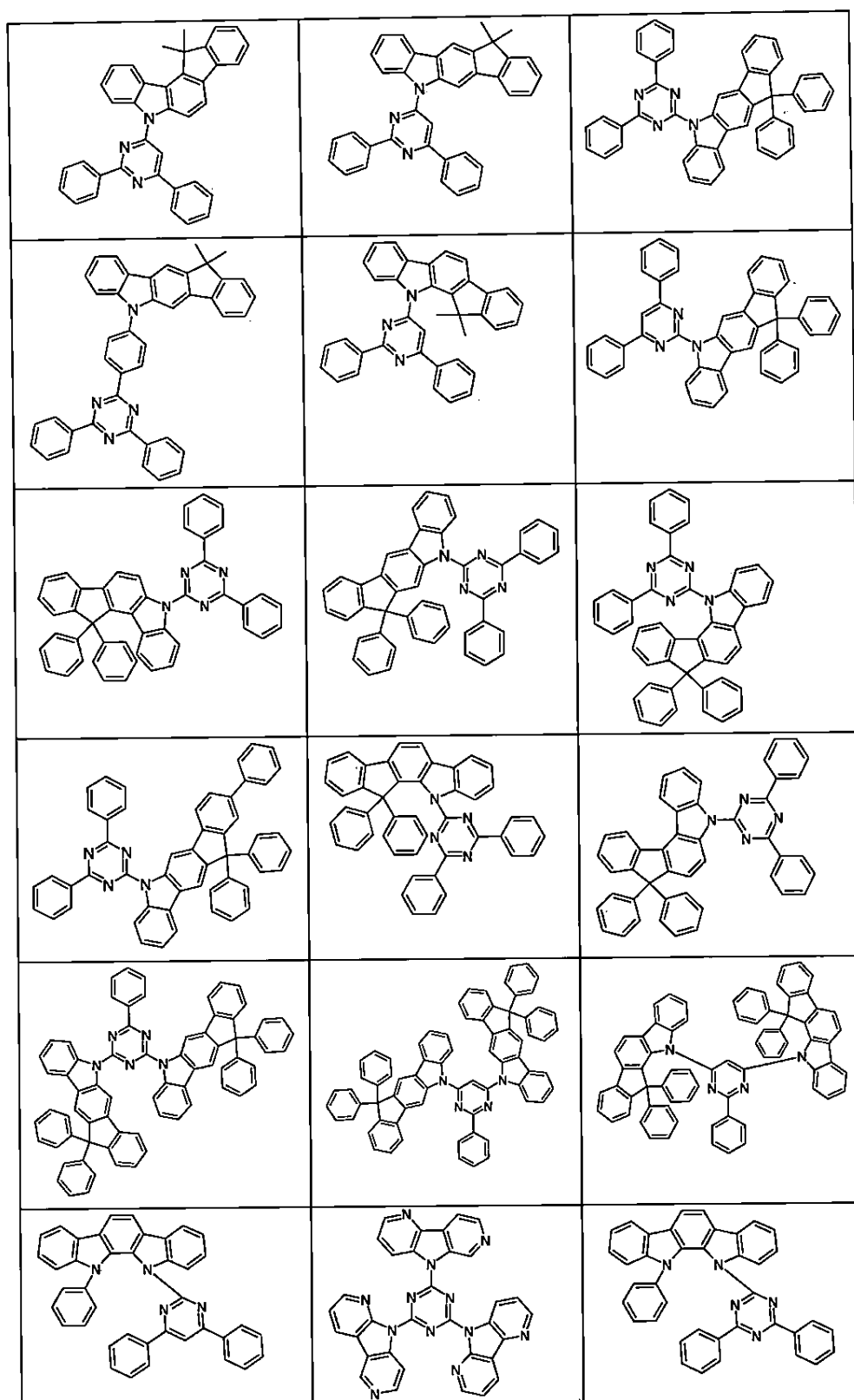
10

20

30

40

【化 5 - 4】



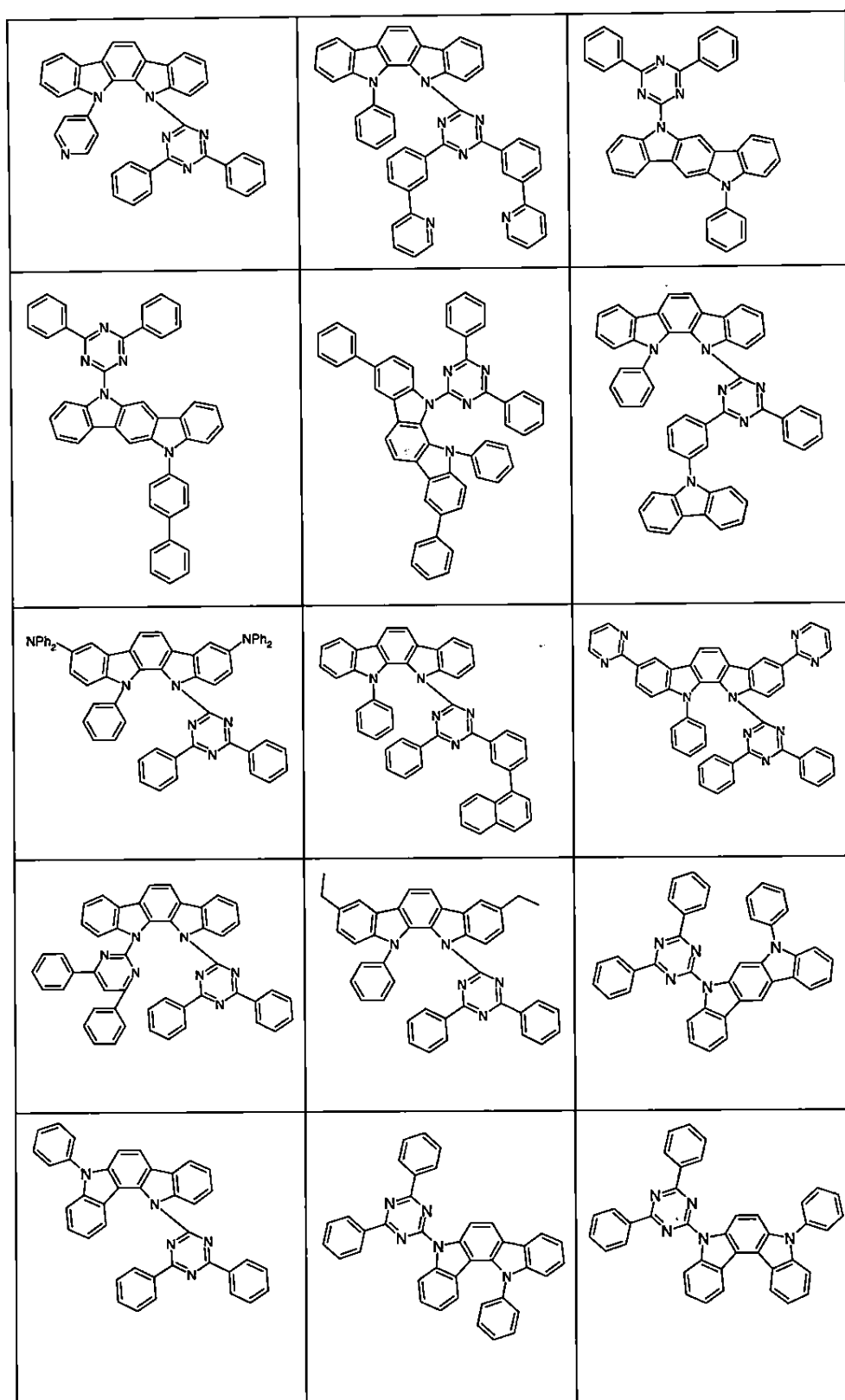
10

20

30

40

【化 5 - 5】



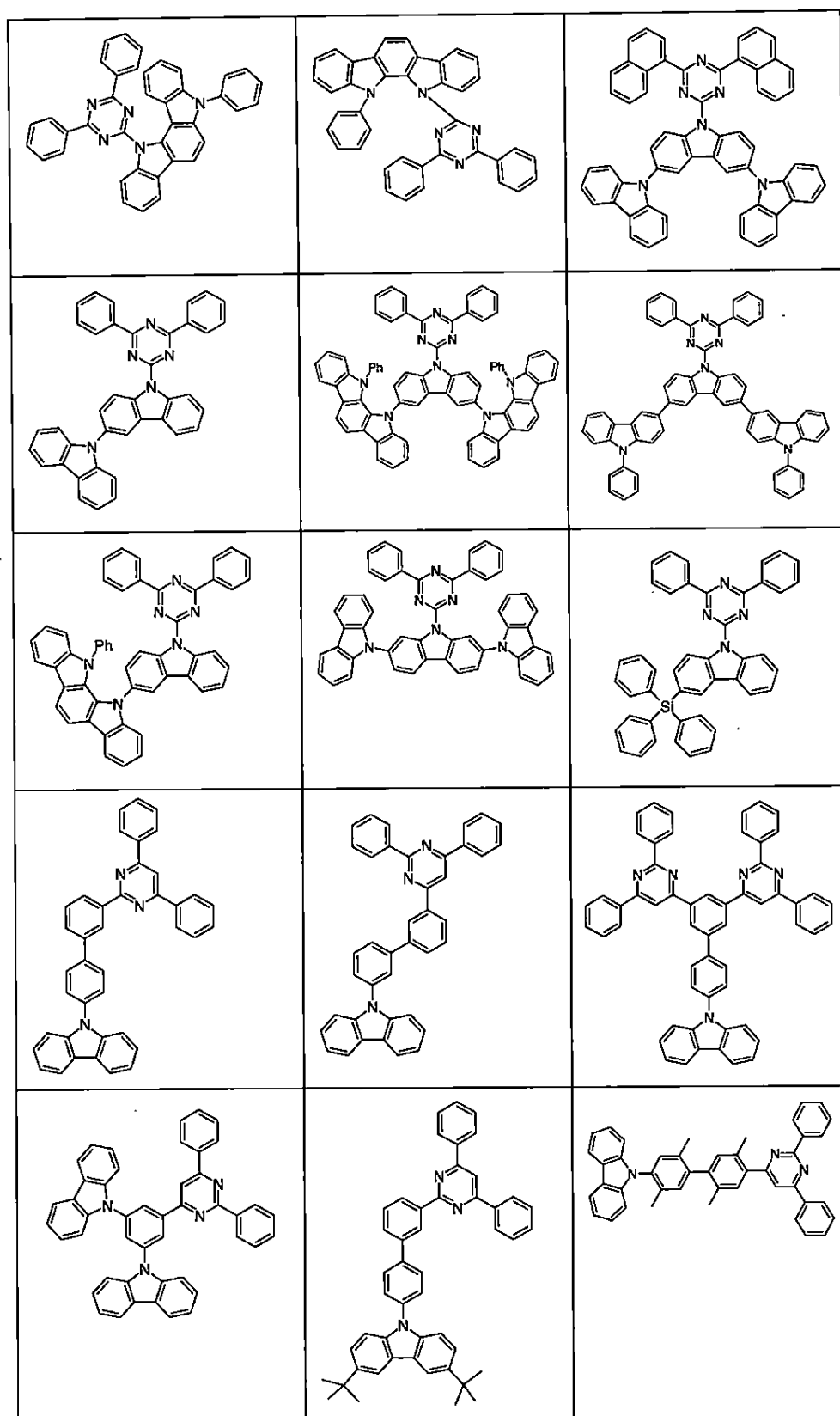
10

20

30

40

【化 5 - 6】



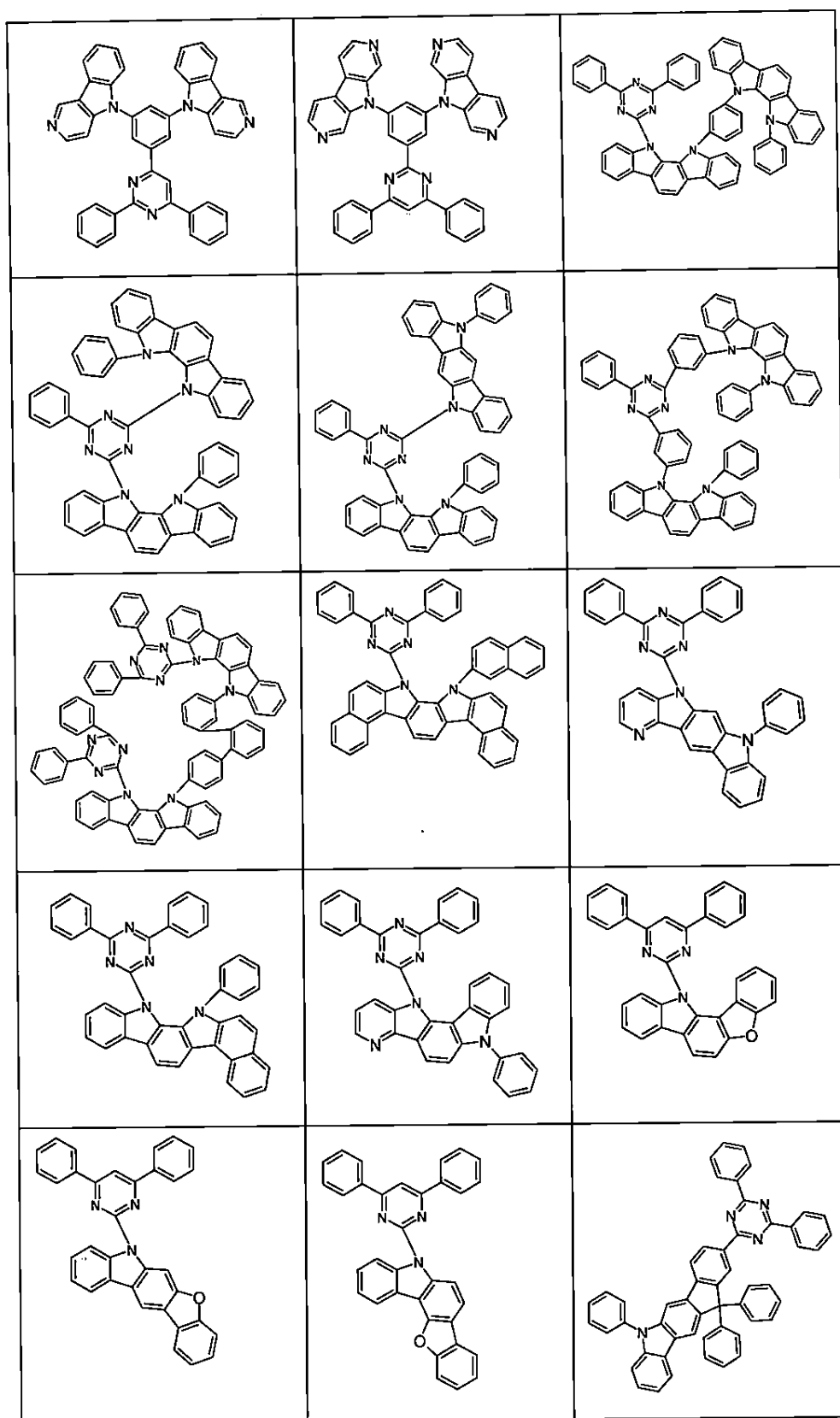
10

20

30

40

【化 5 - 7】



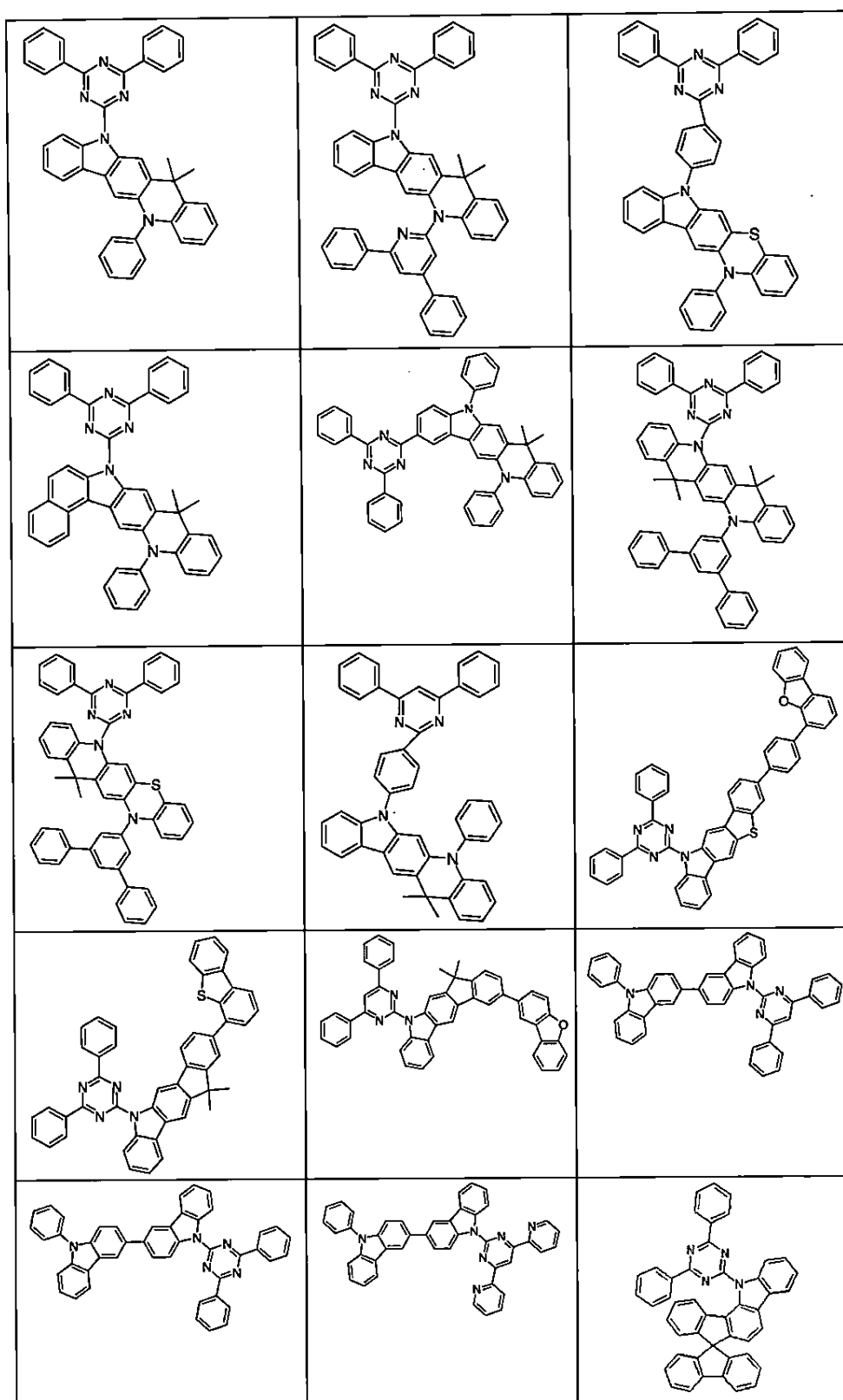
10

20

30

40

【化 5 - 8】



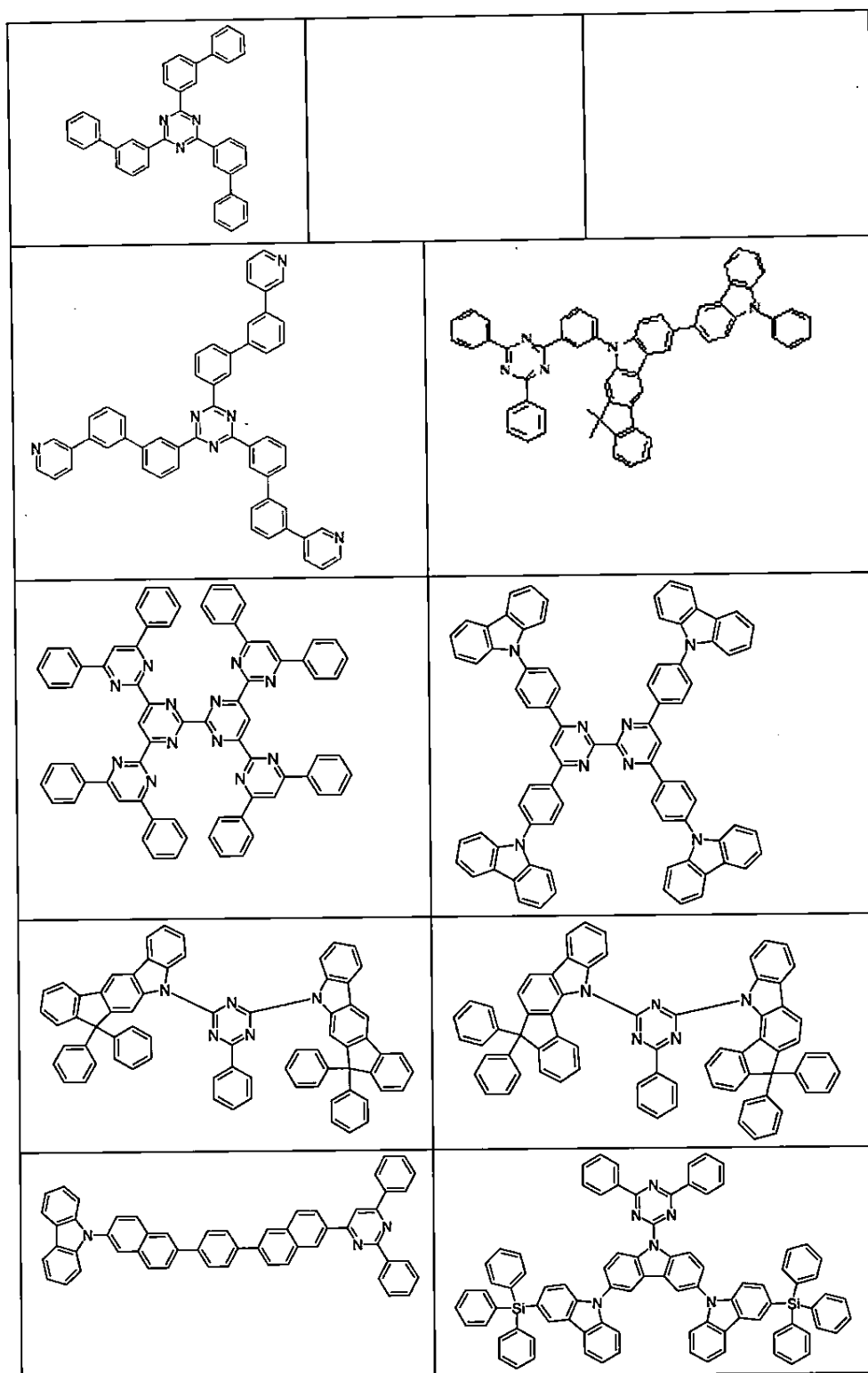
10

20

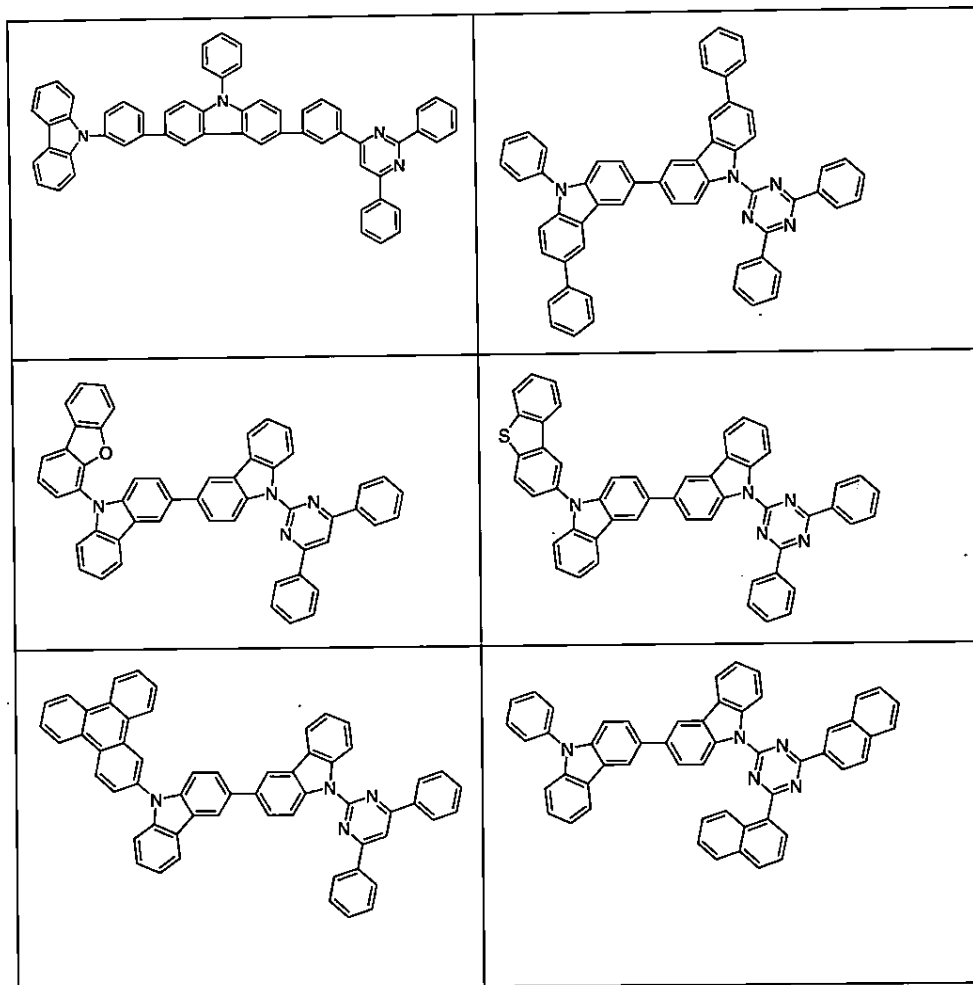
30

40

【化 5 - 9】



【化 5 - 1 0】



10

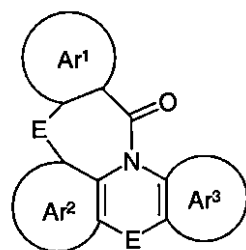
20

30

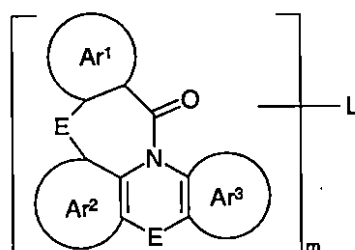
【0053】

電子伝導化合物が、ラクタムであるならば、この化合物は、そこで、好ましくは、以下の式(45)および(46)の化合物から選ばれ、

【化 6】



式 (45)



式 (46)

40

【0054】

式中、R、R¹、R²およびArは、上記言及した意味を有し、以下が、使用する記号と添え字に適用される：

Eは、出現毎に同一であるか異なり、単結合、NR、CR₂、OまたはSであり；

50

Ar^1 は、明確に示された炭素原子と一緒にあって、1以上の基Rにより置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

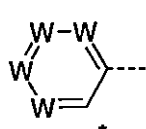
Ar^2 、 Ar^3 は、出現毎に同一であるか異なり、明確に示された炭素原子と一緒にあって、1以上の基Rにより置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

Lは、 $m=2$ に対しては、単結合もしくは2価基であり、または $m=3$ に対しては、3価基であり、または $m=4$ に対しては、4価基であり、各場合に、 Ar^1 、 Ar^2 もしくは Ar^3 に、任意の所望の位置で結合するか、または基Rの場所でEに結合する。

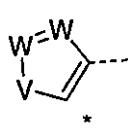
【0055】

式(45)および(46)の化合物の好ましい1態様では、基 Ar^1 が、以下の式(47)、(48)、(49)または(50)の基であり、

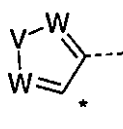
【化7】



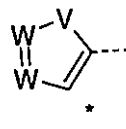
式 (47)



式 (48)



式 (49)



式 (50)

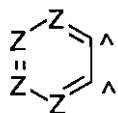
20

【0056】

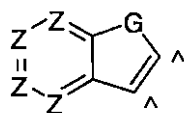
式中、破線の結合はカルボニル基への結合を示し、*は、Eへの結合位置を示し、さらに、

Wは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであるか；または、二個の隣接する基Wは、以下の式(51)または(52)の基であり、

【化8】



式 (51)



式 (52)

30

【0057】

式中、Gは、 CR_2 、NR、OまたはSであり、Zは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであり；^は、式(47)～(50)における対応する隣接基を示し；

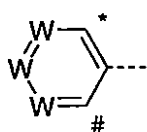
Vは、NR、OまたはSである。

【0058】

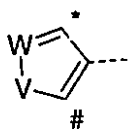
本発明のさらに好ましい1態様では、基 Ar^2 は、以下の式(53)、(54)および(55)の一つの基であり、

40

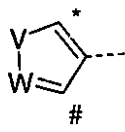
【化 9】



式 (53)



式 (54)



式 (55)

10

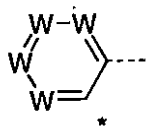
【0059】

式中、破線の結合はNへの結合を示し、#は、 Ar^3 への結合位置を示し、*は、Eへの結合を示し、WとVは、上記言及した意味を有する。

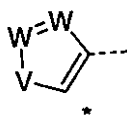
【0060】

本発明のさらに好ましい1態様では、基 Ar^3 は、式(56)、(57)、(58)および(59)の一つの基であり、

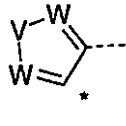
【化10】



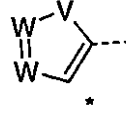
式 (56)



式 (57)



式 (58)



式 (59)

20

【0061】

式中、破線の結合はNへの結合を示し、*は、Eへの結合を示し、WとVは、上記言及した意味を有する。

30

【0062】

ここで、上記好ましい基 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、所望のとおり互いに組み合わせることができる。

【0063】

本発明のさらに好ましい1態様では、少なくとも一つの基Eは単結合である。

【0064】

本発明の好ましい1態様では、上記言及した選好は、同時に生じる。したがって、特に、好ましくは、式(45)または(46)の化合物であり、

Ar^1 は、上記言及した式(47)、(48)、(49)および(50)の基から選ばれ、

40

Ar^2 は、上記言及した(53)、(54)および(55)の基から選ばれ、

Ar^3 は、上記言及した式(56)、(57)、(58)および(59)の基から選ばれる。

【0065】

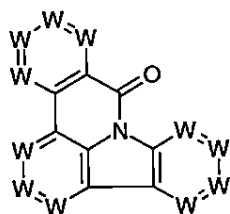
特に、好ましくは、基 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の少なくとも二つは、6員アリール環基または6員ヘテロアリール環基である。特に、好ましくは、 Ar^1 が、式(47)の基であり、同時に Ar^2 が、式(53)の基であるか、または Ar^1 が、式(47)の基であり、同時に Ar^2 が、式(56)の基であるか、または Ar^2 が、式(53)の基であり、同時に Ar^3 が、式(59)の基である。

【0066】

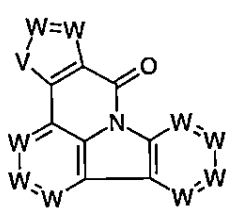
50

したがって、式(45)の、特に、好ましい態様は、次の式(60)～(69)の化合物であり、

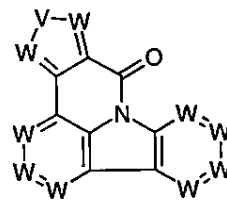
【化11】



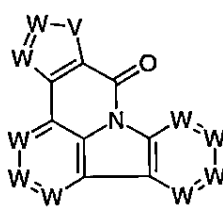
式 (60)



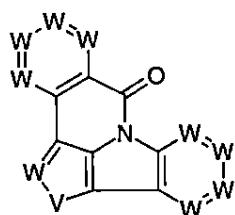
式 (61)



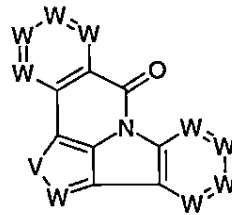
式 (62)



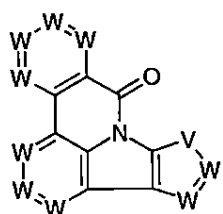
式 (63)



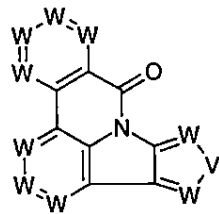
式 (64)



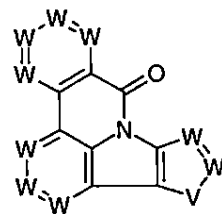
式 (65)



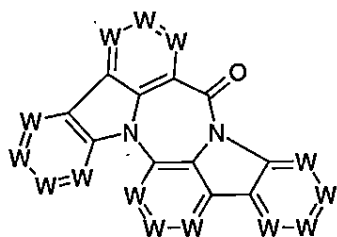
式 (66)



式 (67)



式 (68)



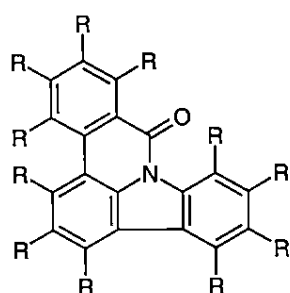
式 (69)

式中、使用される記号は、上記言及した意味を有する。

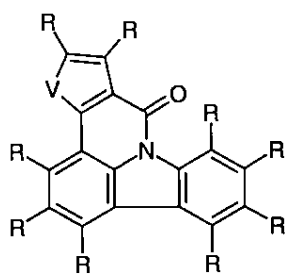
【0068】

さらに、好ましくは、Wは、CRまたはNであり、式(51)または(52)の基ではない。式(60)～(69)の化合物の好ましい1態様では、環毎の合計で最大1個の記号Wは、Nであり、残る記号Wは、CRである。本発明の、特に、好ましい態様では、全ての記号Wは、CRである。したがって、特に、好ましいのは、次の式(60a)～(69a)の化合物であり、

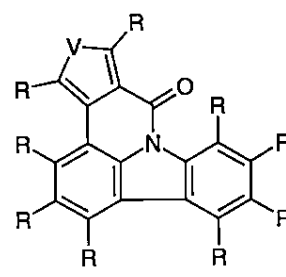
【化 1 2】



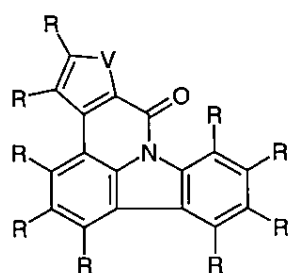
式 (60a)



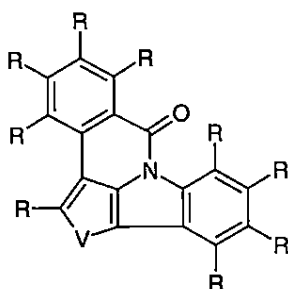
式 (61a)



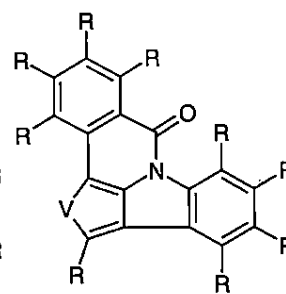
式 (62a)



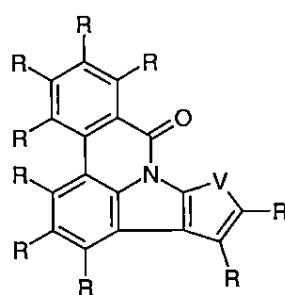
式 (63a)



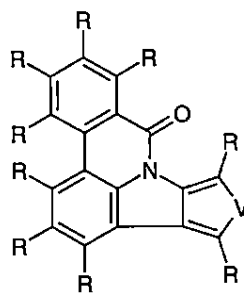
式 (64a)



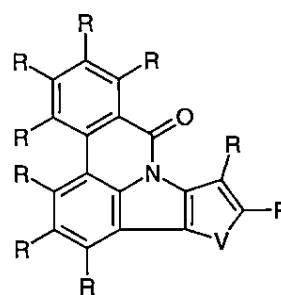
式 (65a)



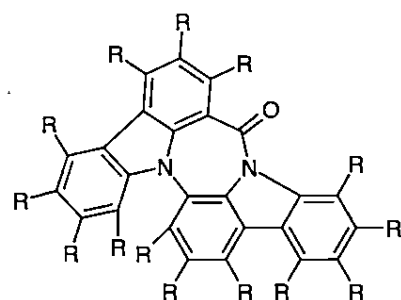
式 (66a)



式 (67a)



式 (68a)



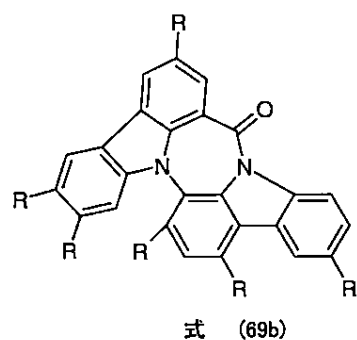
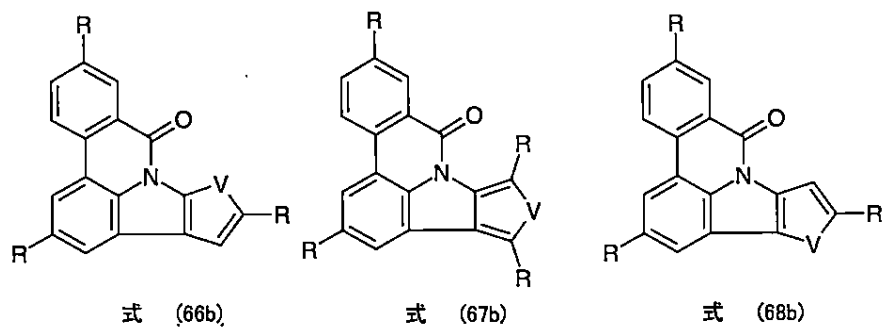
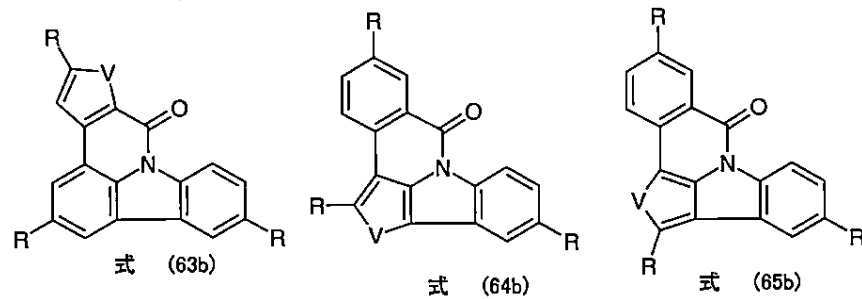
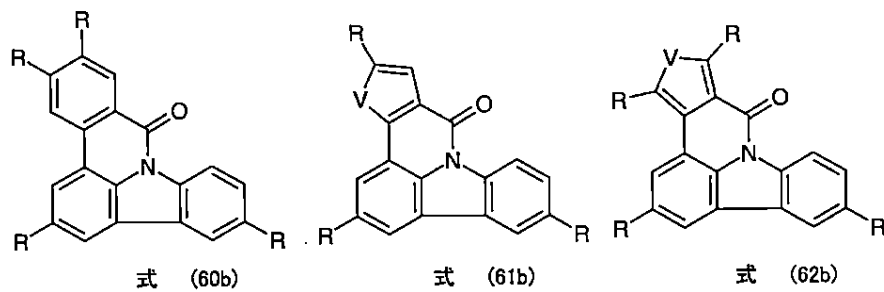
式 (69a)

【0069】

式中、使用される記号は、上記言及した意味を有する。

【0070】

非常に、特に、好ましいのは、次の式(60b)～(69b)の構造であり、
【化13】



【0071】

式中、使用される記号は、上記言及した意味を有する。

【0072】

非常に、特に、好ましいのは、式(60)および(60a)および(60b)の化合物である。

【0073】

式(46a)の化合物中の架橋基Lは、好ましくは、単結合または一以上のRにより置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、好ましくは、2個を超える芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない。特に、好ましくは、それらは、芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を絶対的に含まない。

10

【0074】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(46)の化合物中の添え字mは、2または3、特に、2である。非常に、特に、好ましくは、式(45)の化合物の使用である。

【0075】

本発明の好ましい1態様では、上記言及された式中のRは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、1～10個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキルもしくはアルコキシ基、2～10個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々、1以上の基R¹により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、Oで置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。)、各場合に、1以上の基R¹により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の基R¹により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または、これらの構造の組み合わせより成る基から選ばれる。

20

【0076】

本発明の、特に、好ましい1態様では、上記言及された式中のRは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、CN、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル基(夫々、1以上の基R¹により置換されてよく、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。)、各場合に、1以上の基R¹により置換されてよい5～18個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、これらの構造の組み合わせより成る基から選ばれる。

30

【0077】

基Rは、これらが、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含むならば、好ましくは、2個を超える芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない。特に、好ましくは、それらは、芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を絶対的に含まない。ここで、特別に、好ましいのは、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、カルバゾール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、トリアジンもしくはピリミジンであり、それぞれ、1以上の基R¹により置換されてよい。

40

【0078】

ここで、真空蒸発により加工される化合物に対しては、アルキル基は、5個を超えるC原子、特に、好ましくは、4個を超えるC原子、非常に、特に、好ましくは、1個を超えるC原子を有さない。

【0079】

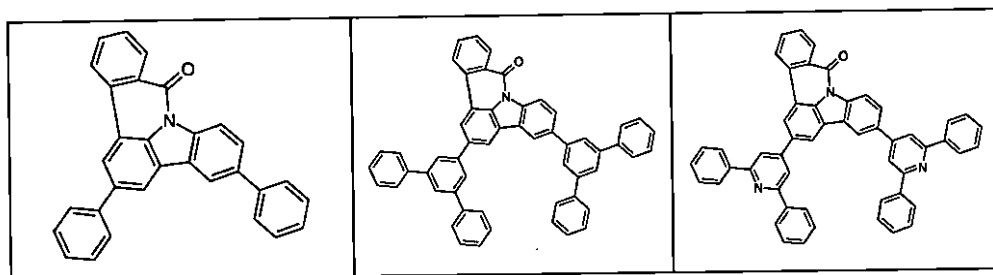
式(45)または(46)の化合物は、原則的に知られている。これらの化合物の合成は、WO 2011/116865もしくはWO 2011/137951に記載された方法により実施することができる。

【0080】

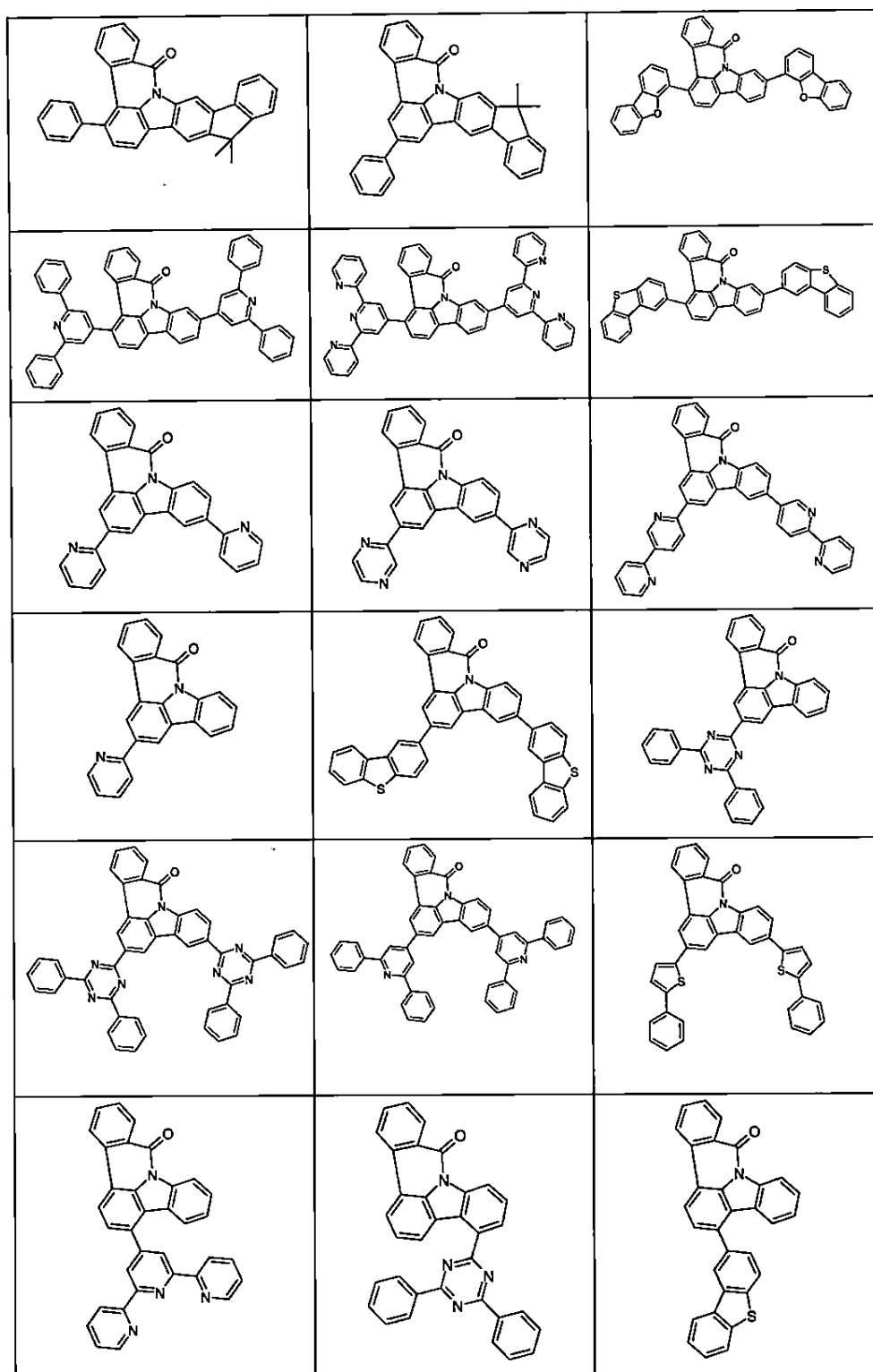
上記言及した態様にしたがう好ましい化合物の例は、以下の表に示される化合物である

50

°
【化 1 4 - 1】



【化 1 4 - 2】



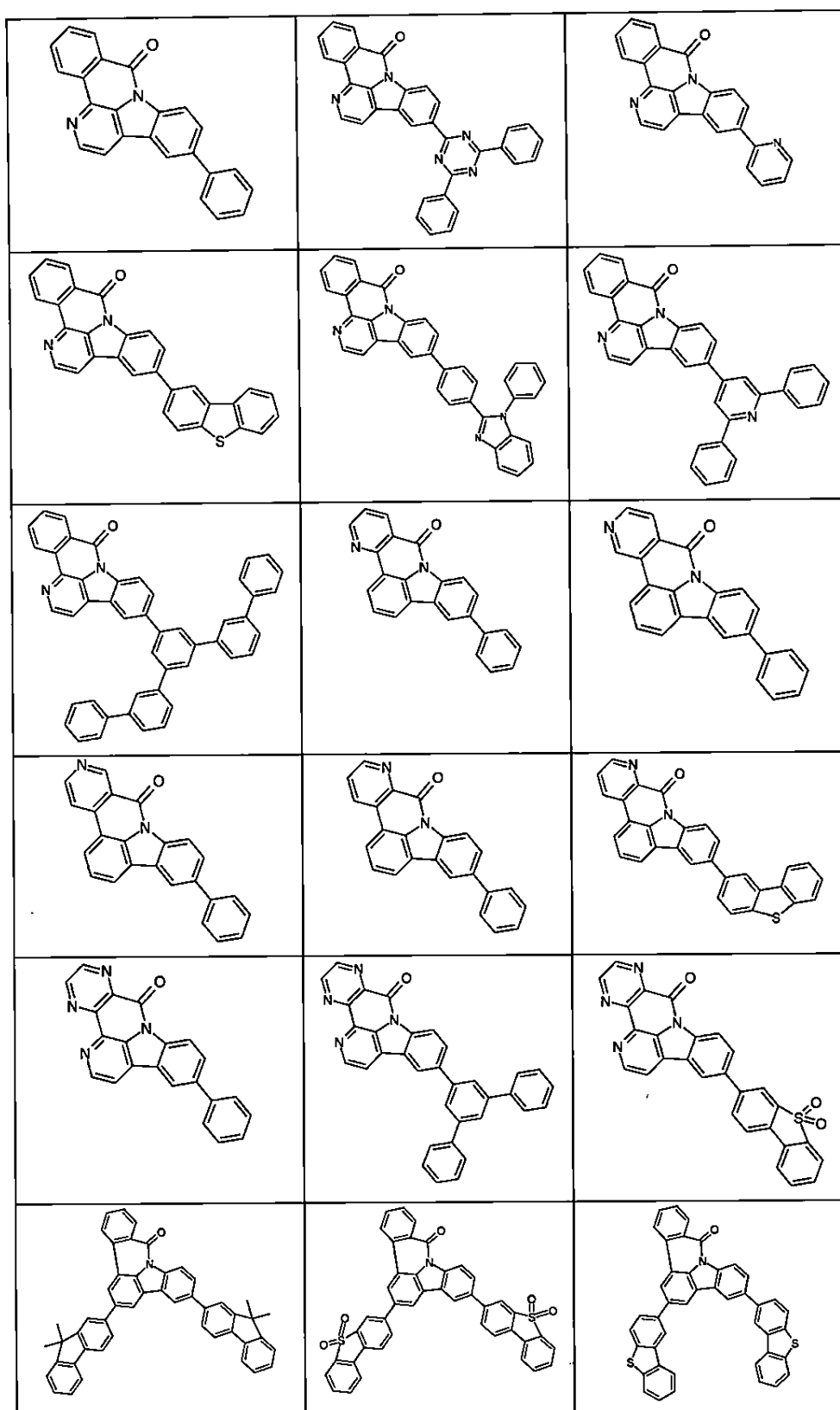
10

20

30

40

【化 1 4 - 3】



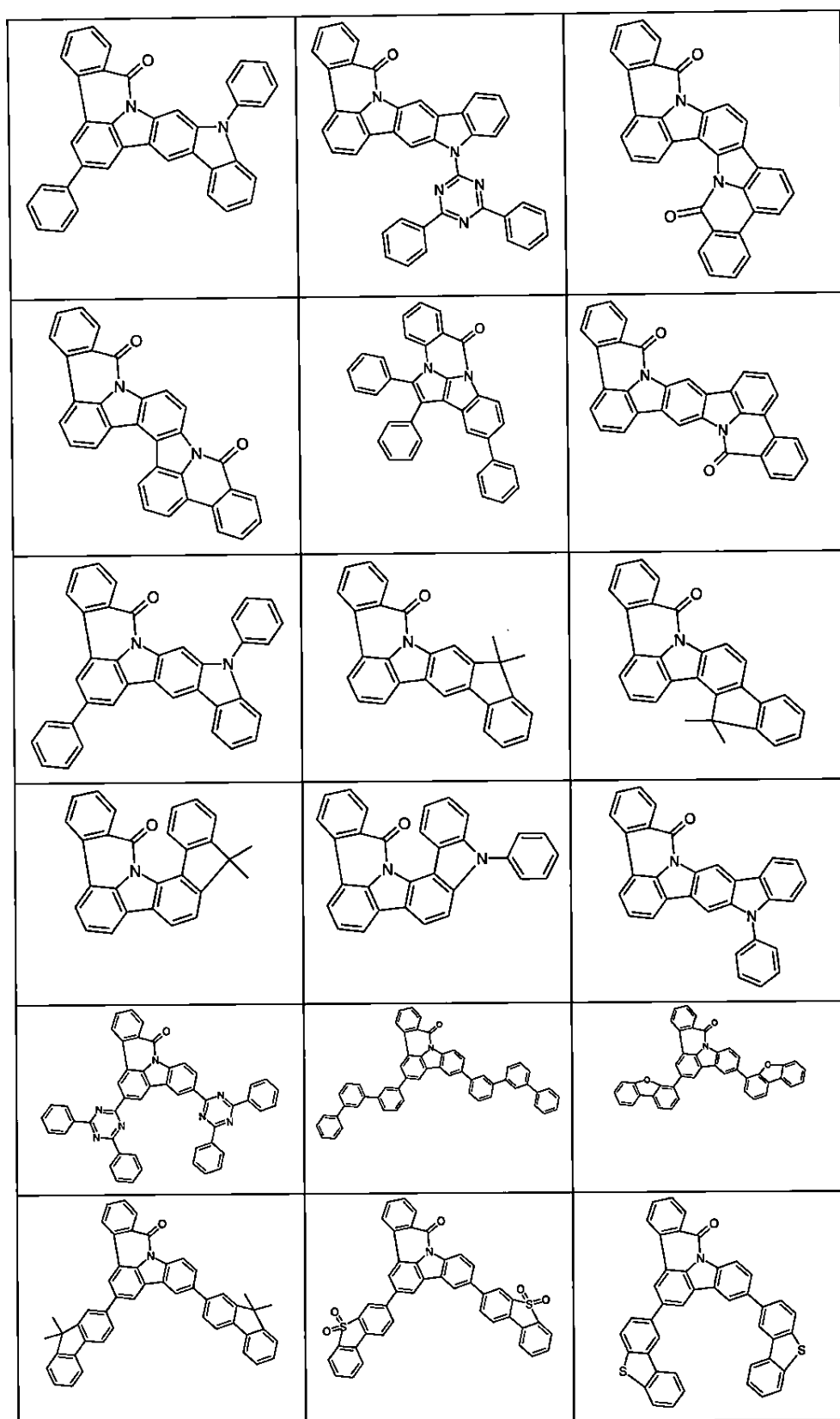
10

20

30

40

【化 1 4 - 4】



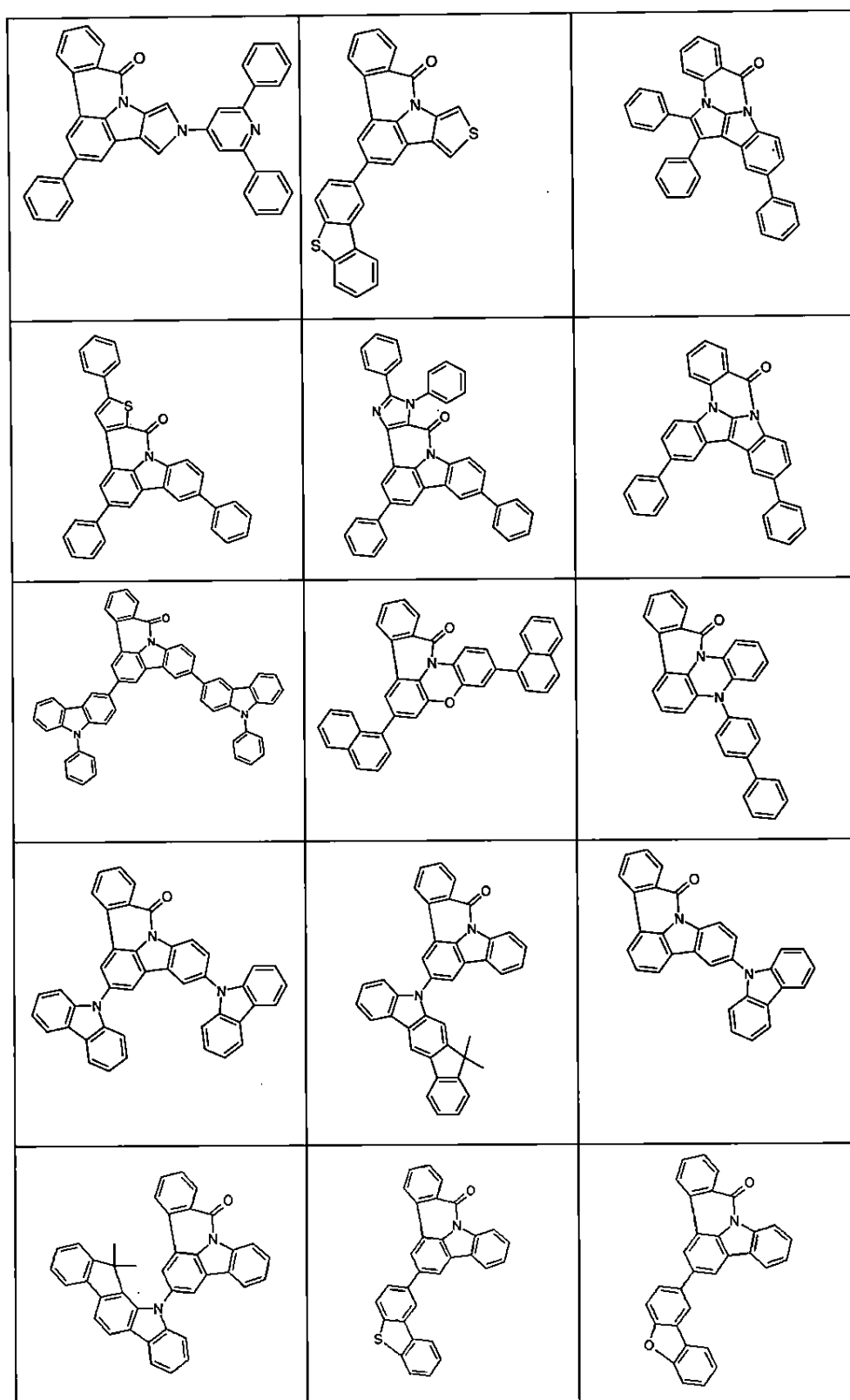
10

20

30

40

【化 1 4 - 5】



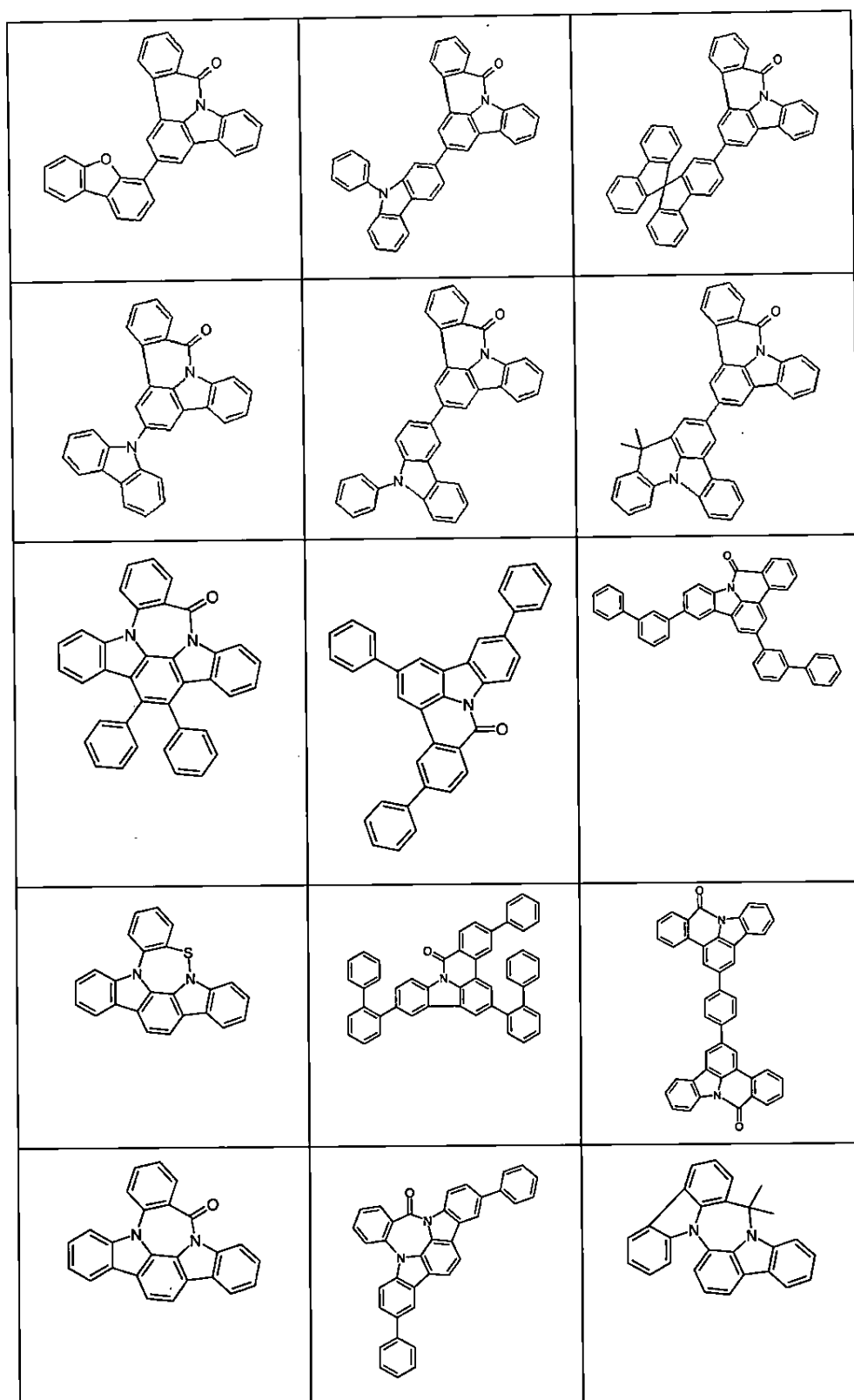
10

20

30

40

【化 1 4 - 6】



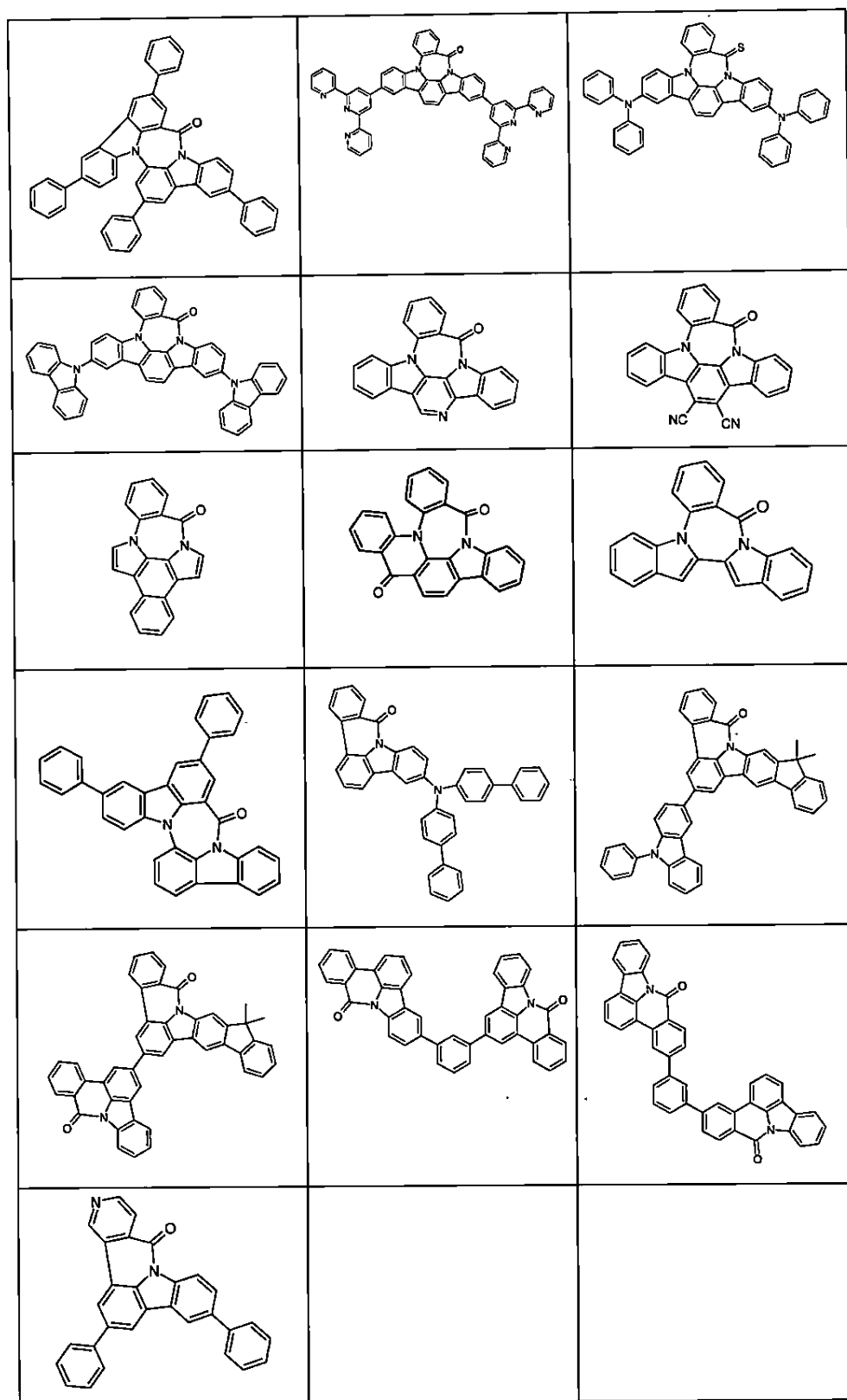
10

20

30

40

【化 1 4 - 7】



【 0 0 8 1】

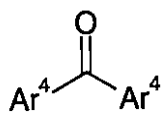
さらに、芳香族ケトンまたは芳香族ホスフィンオキシドは、これらの化合物の LUMO が -2.5 eV 以下である限り、電子伝導化合物として適している。本出願の意味での芳

香族ケトンとは、2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環基または芳香族もしくは複素環式芳香族環構造が直接結合するカルボニル基の意味で使用される。本出願の意味での芳香族ホスフィンオキシドは、3個の芳香族もしくは複素環式芳香族環基または芳香族もしくは複素環式芳香族環構造が直接結合するP=O基の意味で使用される。

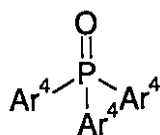
【0082】

電子伝導化合物が、芳香族ケトンまたは芳香族ホスフィンオキシドである場合には、好ましくは、以下の式(70)および(71)の化合物から選ばれ、

【化15】



式 (70)



式 (71)

【0083】

式中、R、R¹、R²およびArは、上記言及した意味を有し、以下が、使用する記号と添え字に適用され：

Ar⁴は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上の基Rにより置換されてよい5～80個の芳香族環原子、好ましくは、60個までの芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。

【0084】

式(70)および(71)の適切な化合物は、特に、W02004/093207およびW02010/006680に開示されたケトンとW02005/003253に開示されたホスフィンオキシドである。これらは、参照として、本発明に組込まれる。

【0085】

式(70)および(71)の化合物の定義から、それらが、丁度1つのカルボニル基もしくはホスフィンオキシド基を必ずしも含むのではなく、複数のこれらの基を含んでよいことが明らかである。

【0086】

式(70)および(71)の化合物中の基Ar⁴は、好ましくは、6～40個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であり、すなわち、いかなるヘテロアリール基をも含まない。上記定義されるとおり、芳香族環構造は、必ずしも芳香族基だけを含むのではなく、その代わりに、2個のアリール基は、非芳香族基により、たとえば、さらなるカルボニル基もしくはホスフィンオキシド基により中断されてもよい。

【0087】

本発明のさらに好ましい1態様では、基Ar⁴は、2個を超える縮合環を含まない。したがって、それは、フェニルおよび/またはナフチル基からのみ、特に、好ましくは、フェニルからのみ構築され、たとえば、アントラセン等の任意のより大きな縮合芳香族基を含まない。

【0088】

カルボニル基に結合する好ましい基Ar⁴は、出現毎に同一であるか異なり、フェニル、2-、3-もしくは4-トリル、3-もしくは4-o-キシリル、2-もしくは4-m-キシリル、2-p-キシリル、o-,m-もしくはp-tert-ブチルフェニル、o-,m-もしくはp-フルオロフェニル、ベンゾフェノン、1-,2-もしくは3-フェニルメタノン、2-,3-もしくは4-ビフェニル、2-,3-もしくは4-o-テルフェニル、2-,3-もしくは4-m-テルフェニル、2-,3-もしくは4-p-テルフェニル、2'-p-テルフェニル、2'-,4'-もしくは5'-m-テルフェニル、3'-もしくは4'-o-テルフェニル、p,m-,o,p-,m,m-,o,m-もしくはo,o-クアテルフェニル、キンケフェ

10

20

30

40

50

ニル、セキシフェニル、1-,2-,3-もしくは4-フルオレニル、2-,3-もしくは4-スピロ-9,9'-ビフルオレニル、1-,2-,3-もしくは4-(9,10-ジヒドロ)フェナントレニル、1-もしくは2-ナフチル、2-,3-,4-,5-,6-,7-もしくは8-キノリニル、1-,3-,4-,5-,6-,7-もしくは8-イソキノリニル、1-もしくは2-(4-メチルナフチル)、1-もしくは2-(4-フェニルナフチル)、1-もしくは2-(4-ナフチルナフチル)、1-,2-もしくは3-(4-ナフチルフェニル)、2-3-もしくは4-ピリジル、2-,4-もしくは5-ピリミジニル、2-もしくは3-ピラジニル、3-もしくは4-ピリダジニル、2-(1,3,5-トリアジニル)、2-,3-もしくは4-(フェニルピリジル)、3-,4-,5-もしくは6-(2,2'-ビピリジル)、2-,4-,5-もしくは6-(3,3'-ビピリジル)、2-もしくは3-(4,4'-ビピリジル)および1以上のこれらの基の組み合わせである。

【0089】

10

基 $A r^4$ は、1以上の基 R により置換されてよい。これらの基 R は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)(Ar)₂、1～4個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～5個のC原子を有する分岐あるいは環式アルキル基（夫々、1以上の基 R¹ により置換されてよく、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよい。）、または、1以上の基 R¹ により置換されてよい6～24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、またはこれらの構造の組み合わせより成る基から選ばれ；ここで、2個以上の隣接する置換基 R は、単環式あるいは多環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してよい。有機エレクトロルミネッセント素子が、液相から適用される場合には、1～10個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環式アルキル基も、置換基 R として好ましい。基 R は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、C(=O)Ar、または6～24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であり、1以上の基 R¹ により置換されてよいが、好ましくは、非置換である。

20

【0090】

本発明のさらに好ましい1態様では、基 Ar は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R¹ により置換されてよい6～24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。Ar は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、6～12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。

【0091】

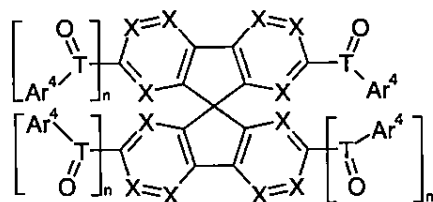
特に、好ましいのは、5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造により置換された3,5,3',5'位のそれぞれで置換されたベンゾフェノン誘導体である。さらに好ましくは、少なくとも一つのスピロビフルオレン基で置換されたケトンである。

30

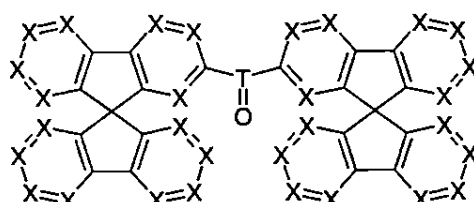
【0092】

したがって、好ましい芳香族ケトンまたは芳香族ホスフィンオキシドは、以下の式(72)～(75)の化合物であり、

【化 1 6】

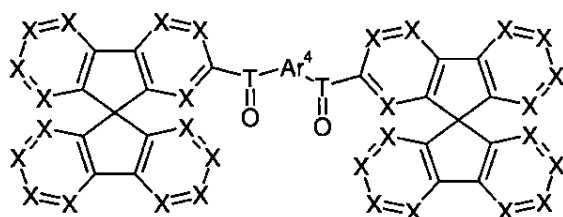


式 (72)

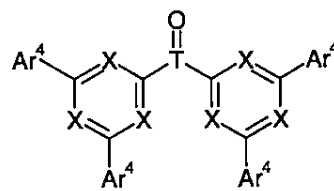


式 (73)

10



式 (74)



式 (75)

20

30

【0093】

式中、X、Ar⁴、R、R¹およびR²は、上記言及した意味を有し、さらに、

Tは、出現毎に同一であるか異なり、CまたはP(Ar⁴)であり；

nは、出現毎に同一であるか異なり、0または1である。

【0094】

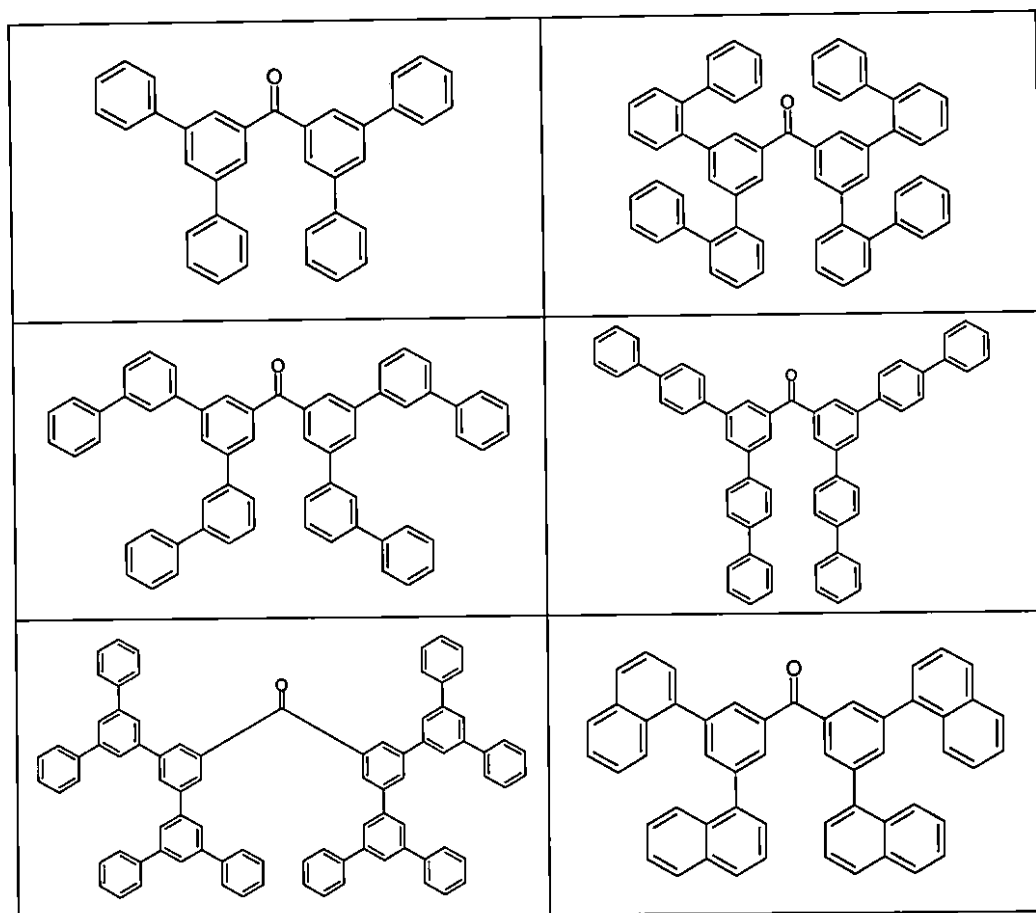
上記言及した式(72)～(75)中のAr⁴は、1以上の基Rにより置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。特に、

40

【0095】

式(70)および(71)の適切な化合物の例は、以下の表に示される化合物である。

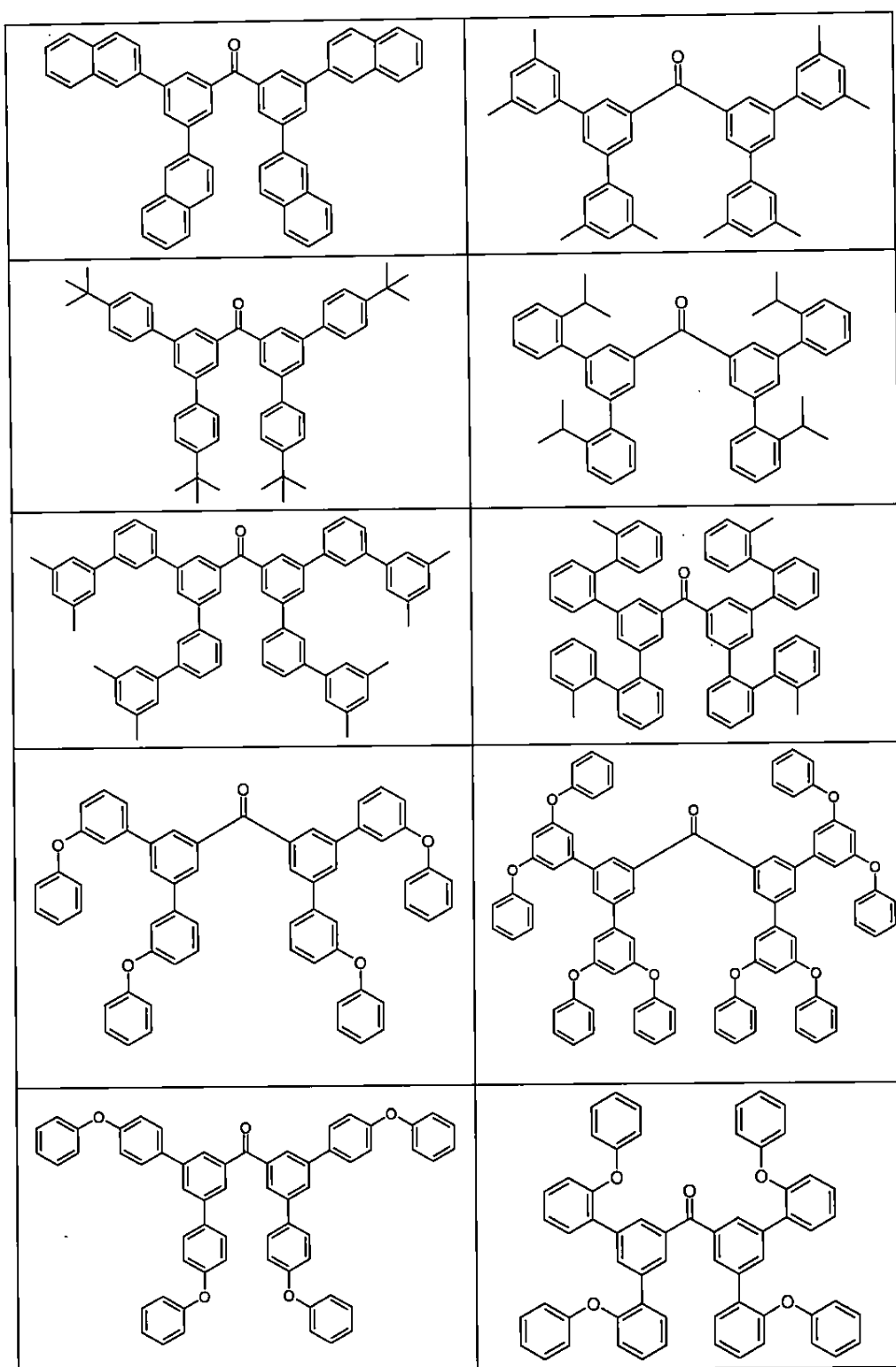
【化 1 7 - 1】



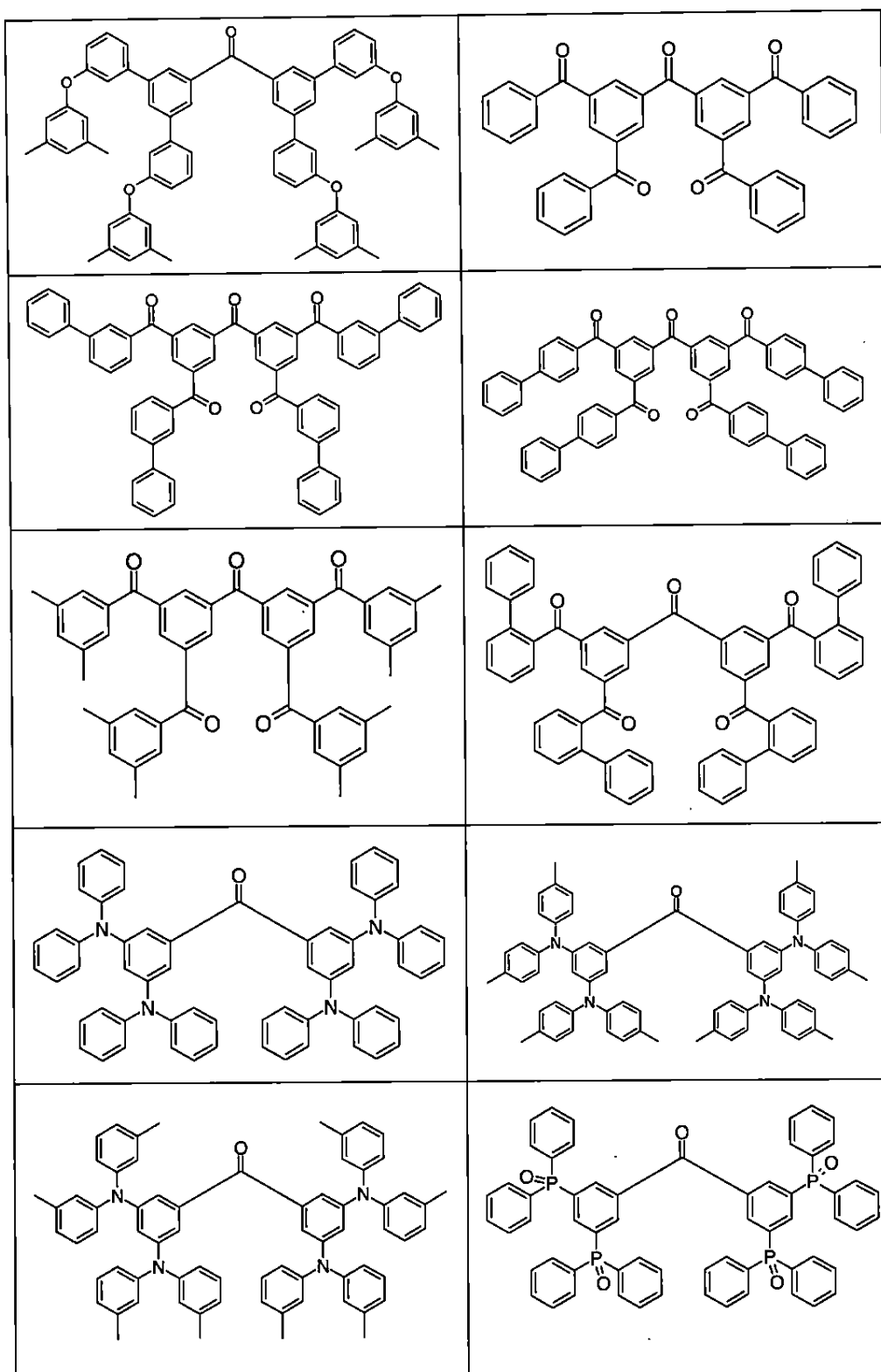
10

20

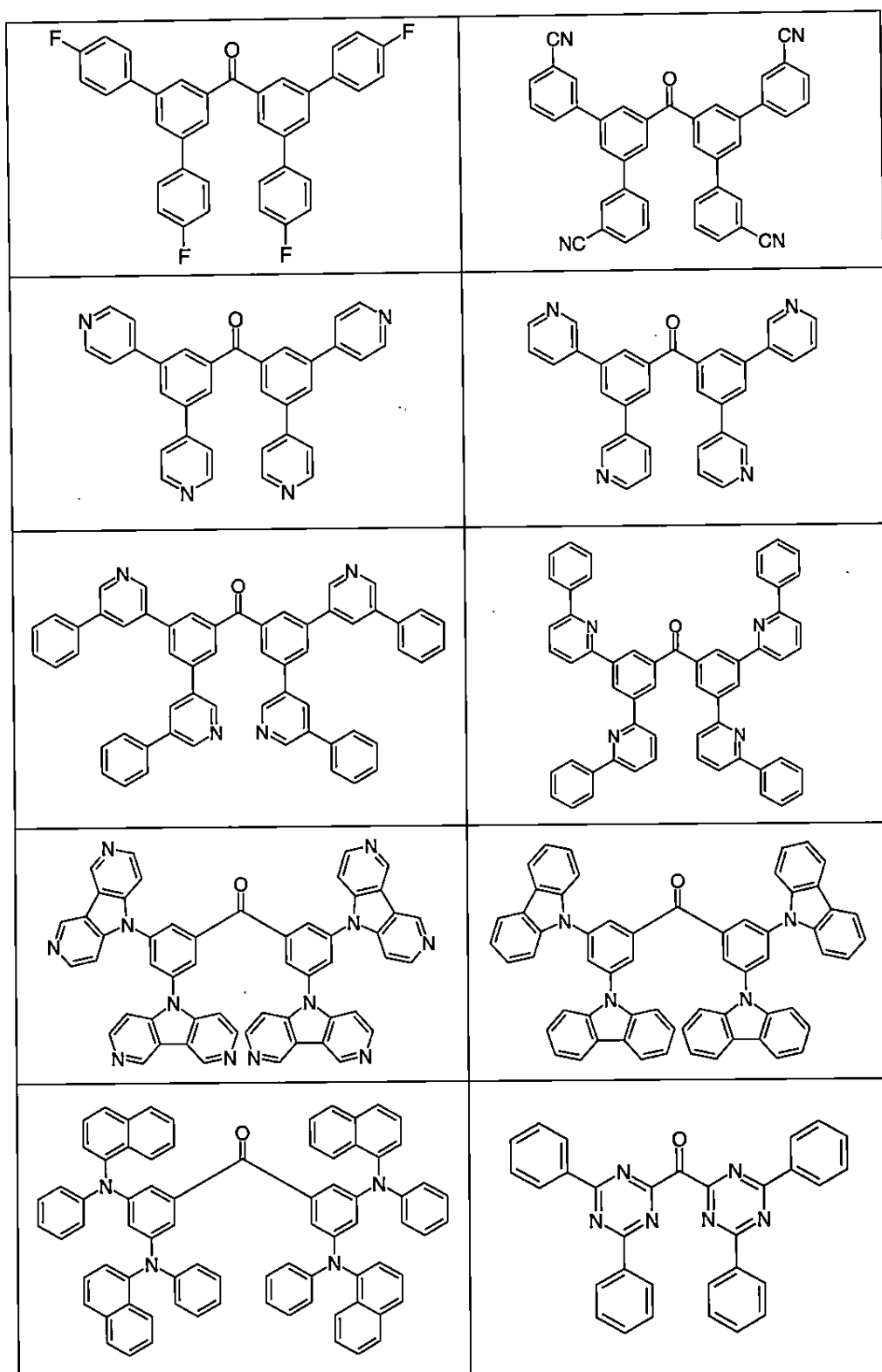
【化 1 7 - 2】



【化 1 7 - 3】



【化 1 7 - 4】



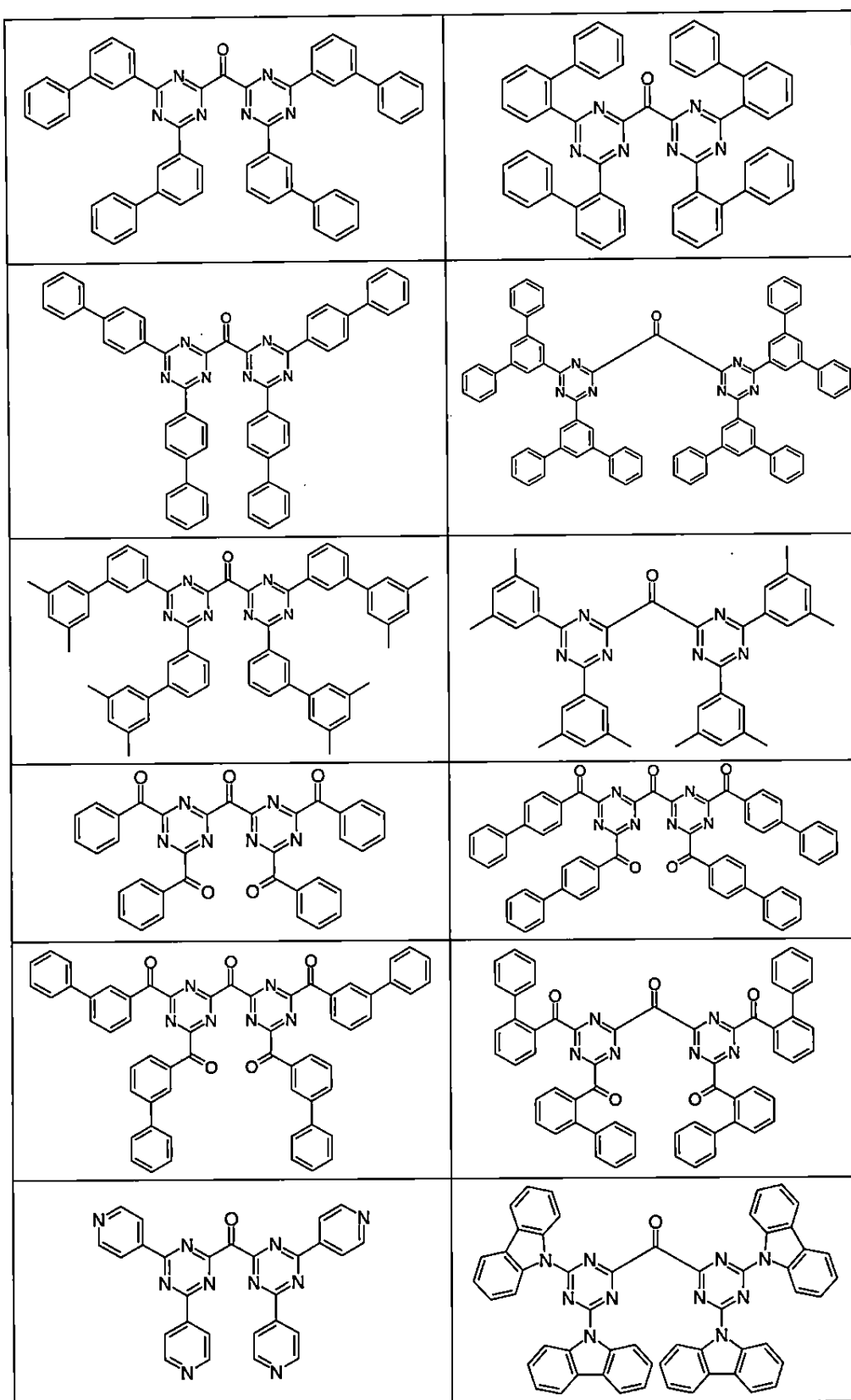
10

20

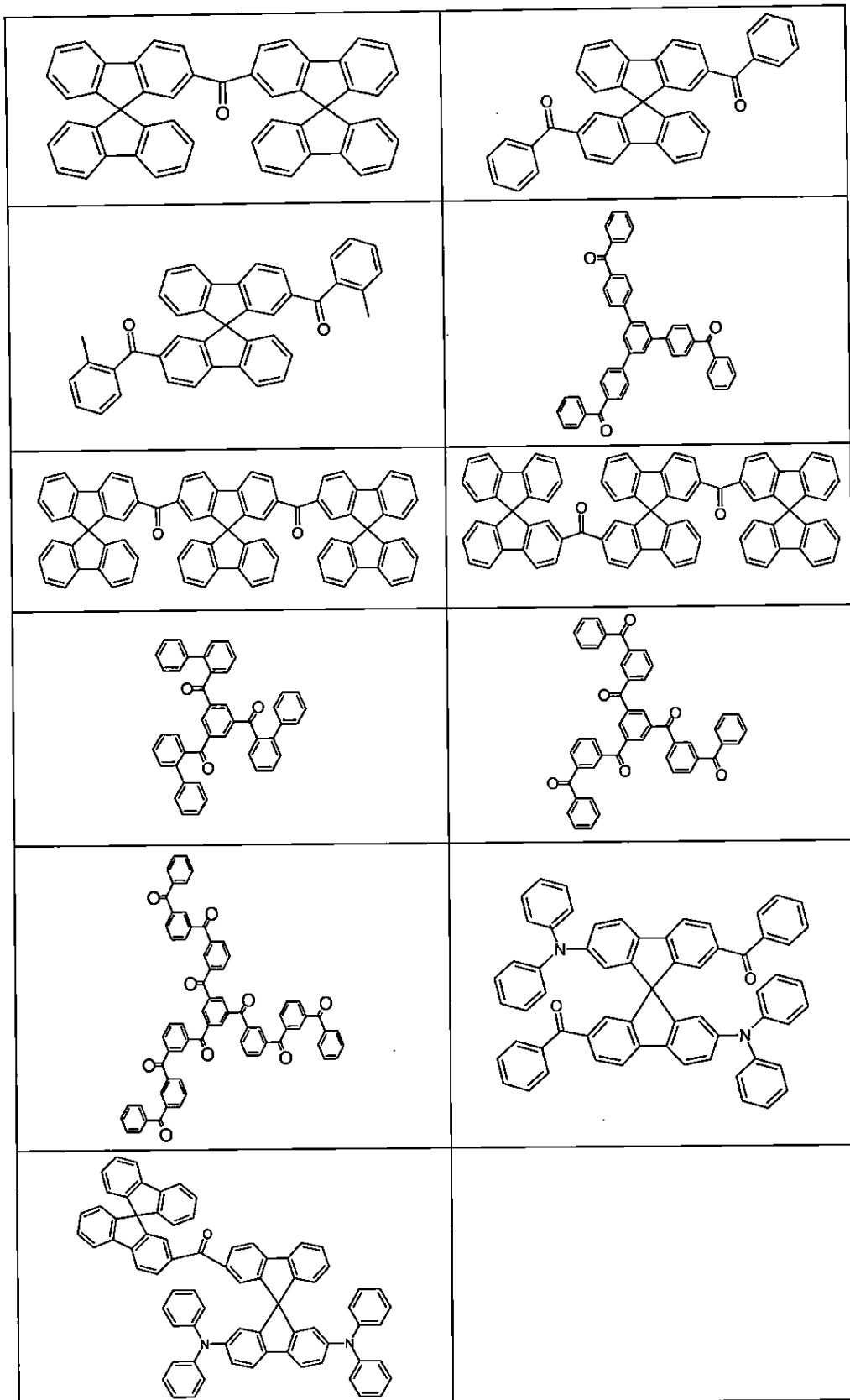
30

40

【化 1 7 - 5】



【化 17-6】



【0096】

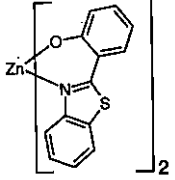
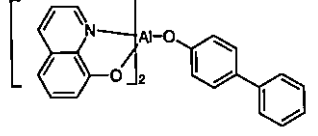
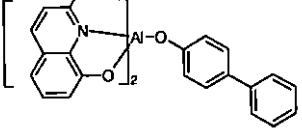
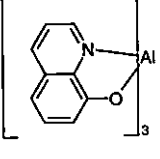
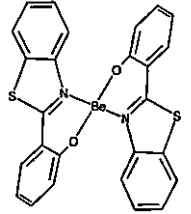
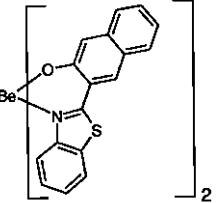
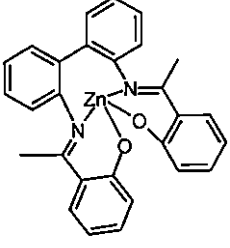
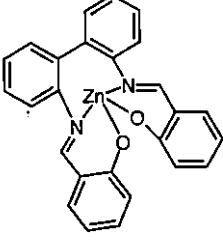
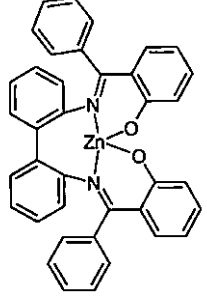
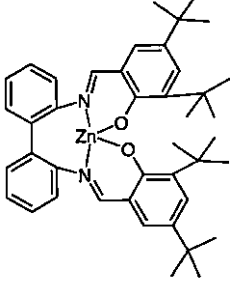
本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の電子伝導マトリックス材料として用いることができる適切な金属錯体は、これらの化合物LUMOが -2.5 eV 以下であり限り

、Be、ZnもしくはAl錯体である。たとえば、W02009/062578に開示されたZn錯体が適している。

【0097】

適切な金属錯体の例は、以下の表に示される錯体である。

【化18】

10

20

30

【0098】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の電子伝導マトリックス材料として用いることができる適切なアザホスホールは、W02010/054730に開示された化合物である。この適用は参照として本発明に組み込まれる。

40

【0099】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の電子伝導マトリックス材料として用いることができる適切なアザボロールは、これらの化合物LUMOが -2.5 eV 以下であり限り、少なくとも一つの電子伝導置換基により置換されたアザボロール誘導体である。このタイプの化合物は、未公開出願EP11010103.7に開示されている。この適用は参照として本発明に組み込まれる。

【0100】

有機エレクトロルミネッセント素子は、以下に詳細に説明される。

50

【0101】

有機エレクトロルミネッセント素子は、カソード、アノードと発光層を含む。これらの層とは別に、さらなる層、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、電子ブロック層および/または電荷生成層を含んでもよい。たとえば、励起子ブロック機能を有する中間層を、二個の発光層の間に同様に導入し得る。しかしながら、これらの層の夫々は、必ずしも存在する必要がないことに留意する必要がある。

【0102】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子のその他の層には、特に、正孔注入および輸送層と電子注入および輸送層では、先行技術により通常用いられるような全ての材料を使用することができる。ここで、正孔輸送層は、p-ドーピングされてもよく、電子輸送層は、n-ドーピングされてもよい。ここで、p-ドーピング層は、遊離正孔が生成され、その伝導性がそこで増加した層の意味で使用される。OLEDでドーピングされる輸送層の総括的検討は、Chem. Rev. 2007, 107, 1233に見出すことができる。p-ドーパントは、特に、好ましくは、正孔輸送層で正孔輸送材料を酸化することができる、すなわち、十分に高い還元電位、特に、正孔輸送材料より高い還元電位を有する。適切なドーパントは、原則として電子受容性化合物であり、ホストの酸化により有機層の伝導性を増加することができる全ての化合物である。当業者は、その専門的知識に基づいて、多大の努力を要せずに適切な化合物を同定することができるだろう。特に、適切なドーパントは、WO 2011/073149、EP1968131、EP2276085、EP2213662、EP1722602、EP2045848、DE102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO2010/094378、WO2011/120709およびUS 2010/0096600に開示された化合物である。

【0103】

したがって、当業者は、発明性を要することなく、本発明の発光層と組み合わせて有機エレクトロルミネッセント素子に対して公知の全ての材料を使用することができるであろう。

【0104】

カソードは、好ましくは、低仕事関数を有する金属、金属合金または、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属もしくはランタノイド（たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）のような種々の金属を含む多層構造である。さらに、適切なのは、アルカリ金属、アルカリ土類金属および銀を含む合金、たとえば、マグネシウムと銀を含む合金である。多層構造の場合、比較的高い仕事関数を有するさらなる金属、たとえば、Agを前記金属に加えて使用することができ、その場合、たとえば、Ca/AgもしくはBa/Agのような金属の組み合わせが、一般的に使用される。金属カソードと有機半導体との間に高誘電定数を有する材料の薄い中間層を導入することも好ましいかもしれない。この目的に適するものは、たとえば、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土金属フッ化物だけでなく、また対応する酸化物もしくは炭酸塩（たとえば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等）である。この層の層厚は、好ましくは、0.5および5 nmである。

【0105】

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する金属を含む。アノードは、好ましくは、4.5 eV対真空超の仕事関数を有する。この目的に適するものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）が、また、好まれてもよい。幾つかの用途のために、少なくとも一つの電極は、光のカップリング-アウトを容易にするために透明もしくは一部透明である必要がある。好ましい構造は透明アノードを使用する。好ましいアノード材料は、ここで、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいのは、イリジウム錫酸化物（ITO）もしくはイリジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに、好ましいのは、伝導性でドーピングされた有機材料、特に、伝導性ドーピングポリマーである。

【0106】

素子は、（用途に応じて）対応して構造化され、接点を供され、本発明の素子の寿命が水および/または空気存在で極めて短くなることから、製造中に封止される。

【0107】

好ましいのは、さらに、有機エレクトロルミネッセント素子であって、1以上の層が、OVPD（有機気相堆積）プロセスもしくはキャリアガス昇華により被覆されることを特徴とし、材料は、 10^{-5} mbar～1 barの圧力で適用される。初期圧力をさらにより低く、たとえば 10^{-7} ミリバール未満にすることも可能である。

【0108】

同様に、1つ以上の層が、OVPD（有機気相堆積）法を用いることによって、またはキャリアガス昇華を利用してコーティングされることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子も好ましい。この場合には、その材料は、 10^{-5} ミリバール～1 バールの圧力で適用される。この方法の特別な場合は、OVJP（有機気相ジェット印刷）法であり、その材料は、ノズルを介して直接適用され、したがって構造化される（たとえばM.S. Arnoldら、Appl.Phys.Lett.2008、92、053301）。

10

【0109】

好ましいのは、さらに、有機エレクトロルミネッセント素子であって、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、たとえば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷もしくはオフセット印刷、特に、好ましくは、LITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）もしくはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。この目的のために可溶性の化合物が必要であり、たとえば、適切な置換により得られる。これらのプロセスは、特に、オリゴマー、 dendrimer および polymer に適しもする。

20

【0110】

これらのプロセスは、当業者に知られ、当業者は、発明性を要することなく、本発明の化合物を含む有機エレクトロルミネッセント素子に適用することができるであろう。

【0111】

したがって、本発明は、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法に関し、少なくとも一つの層が昇華プロセスにより適用されることおよび/または少なくとも一つの層が、OVPD（有機気相堆積）プロセスより適用されることおよび/または少なくとも一つの層が、キャリアガス昇華により適用されることおよび/または少なくとも一つの層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、印刷プロセスにより適用されることを特徴とする。

30

【0112】

本発明による有機エレクトロルミネッセント素子は、一以上の以下の驚くべき利点によって従来技術とは区別される。

【0113】

1. 本発明による有機エレクトロルミネッセント素子は、TADFを同様に示す先行技術にしたがう素子と比べて、良好で改善された効率を有する。

【0114】

2. 本発明による有機エレクトロルミネッセント素子は、極めて低い駆動電圧を有する。

40

【0115】

3. 本発明による有機エレクトロルミネッセント素子は、TADFを同様に示す先行技術にしたがう素子と比べて、改善された寿命を有する。

【0116】

4. 本発明による有機エレクトロルミネッセント素子は、改善されたロールオフ挙動、すなわち、高輝度密度での効率のより小さいドロップオフを有する。

【0117】

5. 発光化合物としてイリジウムもしくは白金錯体を含む先行技術にしたがう有機エレクトロルミネッセント素子と比べて、本発明のルミネッセント素子は、高温で改善された寿

50

命を有する。

【0118】

これらの上記言及した利点には、他の電子的特性の障害が伴わない。

【0119】

本発明を、以下の例によってより詳細に説明するが、それにより本発明が制限されるものではない。本明細書に基づいて、当業者は、特許請求の範囲の全般にわたって本発明を実施することができ、発明性を要せずに本発明のさらなる化合物を製造し、それらを電子素子に使用し、本発明のプロセスを使用することができよう。

【0120】

例：

HOMO、LUMO、一重項および三重項順位の決定

材料のHOMOおよびLUMOのエネルギー順位と、最低の三重項状態 T_1 のエネルギー、または最低の励起一重項状態 S_1 のエネルギーを、量子化学計算によって決定する。この目的のために、「ガウシアン09W」ソフトウェアパッケージ（Gaussian Inc.）を使用する。金属を含まない有機物質を計算するために（表4では“org”法と示されている）、最初に、「基底状態／準実験的／デフォルトスピン／AM1／電荷0／一重項スピン」法を使用して、幾何学的な最適化を実施する。続いて幾何学的な最適化を基準にしてエネルギー計算を実施する。ここでは、「6-31G(d)」ベースセット（電荷0、一重項スピン）を用いる「TD-SCF／DFT／デフォルトスピン／B3PW91」法を使用する。金属含有化合物（表4では“organom”法と示されている）に対しては、ジオメトリーは、「基底状態／ハートリー-フォック／デフォルトスピン／LanL2MB／電荷0／一重項スピン」法を介して最適化される）。エネルギー計算は、「LanL2DZ」基本セットが金属原子のために使用され、「6-31G(d)」基本セットがリガンドのために使用されるという相違の他は、上記記載のと通りの有機物質と同じように実行される。エネルギー計算は、ハートリー単位でHOMOエネルギー順位HEhまたはLUMOエネルギー順位LEhを与える。サイクリックボルタンメトリ測定を参照して較正されたHOMOおよびLUMOのエネルギー準位は、そこから電子ボルトで、以下のように決定される。

【0121】

$$\text{HOMO (eV)} = ((\text{HEh}^* 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO (eV)} = ((\text{LEh}^* 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

これらの値は、本出願の意味においては、材料のHOMOおよびLUMOのエネルギー準位とみなされる。

【0122】

最低の三重項状態 T_1 は、前述の量子化学計算から生じる最低のエネルギーを有する三重項状態のエネルギーとして定義される。

【0123】

最低の励起一重項状態 S_1 は、前述の量子化学計算から生じる最低のエネルギーを有する励起一重項状態のエネルギーとして定義される。

【0124】

以下の表4は、種々の材料のHOMOおよびLUMOエネルギー準位と、 S_1 および T_1 を示している。

【0125】

PL量子効率（PLQE）の決定

種々のOLEDで用いられる発光層の50nm厚の膜が、適切な透明基板、好ましくは石英に適用され、即ち、層はOLEDと同じ濃度で同じ材料を含む。ここでは、OLEDの発光層の製造と同じ製造条件を用いる。この膜の吸収スペクトルを350-500nmの範囲の波長において測定する。この目的のために、試料の反射スペクトル $R(\lambda)$ と透過スペクトル $T(\lambda)$ とが入射角 6° で測定される（即ち、実質的に垂直の入射）。本願の意味では吸収スペクトルを、 $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ と定義する。

【0126】

350–500 nmの範囲で $A(\lambda) \leq 0.3$ であるならば、350–500 nmの範囲の吸収スペクトルの最大に属す波長を、 λ_{exc} と定義する。任意の波長に対して $A(\lambda) > 0.3$ であるならば、 $A(\lambda)$ が0.3未満の値から0.3を超える値へ変化する最大波長、あるいは0.3を超える値から0.3未満の値へ変化する最大波長を λ_{exc} として定義する。

【0127】

PLQEは、Hamamatsu C9920-02測定システムを使用して、測定される。その原理は、規定された波長の光による試料の励起と、吸収および発光された放射の測定とに基づいている。試料は、測定中、ウルブリヒト球（「積分球」）に位置される。励起光のスペクトルは、おおよそ、半値幅<10 nmと、先に定義したようなピーク波長 λ_{exc} とを有するガウシアンである。PLQEは、前記測定システムでは一般的である評価法により測定される。重要なことは、いかなるときでも、確実に、試料が酸素と接触をしないことであり、その理由は、 S_1 と T_1 との間のエネルギー離隔が小さいPLQEが、酸素によって非常に大幅に減少されるためである(H. Uoyama et al., Nature 2012, Vol. 492, 234)。

10

【0128】

表2は、先に定義したようなOLEDの発光層についてのPLQEを、使用する励起波長と共に示している。

【0129】

20

減衰時間の測定

減衰時間を、「PL量子効率(PLQE)の決定」で前述したように、製造された試料を用いて測定する。試料をレーザーパルス(波長266 nm、パルス期間1.5 ns、パルスエネルギー200 μ J、光線直径4 mm)により、温度295 Kで励起する。ここでは、試料を真空(<10⁻⁵ ミリバール)に位置させる。励起後($t=0$ として定義)、時間にわたる、発光されたフォトルミネッセンスの強度の変化を測定する。フォトルミネッセンスは、TADF化合物の即発蛍光が原因で、初めは急落を示す。時間の継続につれて、ゆっくりとした落下、即ち遅延蛍光が観察される(たとえば、H. Uoyama et al., Nature, vol. 492, no. 7428, 234-238, 2012 と、K. Masui et al., Organic Electronics, vol. 14, no. 11, pp. 2721-2726, 2013を参照)。本願の意味では、減衰時間 t_a は、遅延蛍光の減衰時間であり、次のように決定される：時間 t_d が選択され、その時間では、即発蛍光は遅延蛍光の強度を非常に下回るように減衰し(<1%)、よってそれに続く減衰時間の決定は影響を受けない。この選択は当業者により行われることができ、一般的な専門知識に属す。時間 t_d からの測定データについて、減衰時間 $t_a = t_e - t_d$ が決定される。ここで t_e は $t = t_d$ 後の時間であり、その時間では、強度は初めは、 $t = t_d$ におけるその値の $1/e$ まで低下する。

30

【0130】

表2は、本発明によるOLEDの発光層について決定される t_a と t_d の値を示している。

【0131】

40

例：OLEDの製造

種々のOLEDのデータを、以下の例V1～E10で提示する(表1と2参照)。

【0132】

厚さ50 nmの構造化されたITO(インジウムスズ酸化物)で被覆されたガラス板が、OLEDの基板を形成する。基板は、湿式洗浄され(皿洗い機、Merck Extran洗浄剤)、引き続き250℃で15分間の加熱により乾燥され、被覆前に酸素プラズマで130秒、処理される。これらのプラズマ処理されたガラス板は、OLEDが適用される基板を形成する。被覆前には基板は真空に維持される。被覆は、遅くともプラズマ処理後10分間で開始する。

【0133】

50

OLEDは、基本的に、次の層構造を有する：基板／随意に、正孔注入層（HIL）／正孔輸送層（HTL）／随意に、中間層（IL）／電子ブロック層（EBL）／発光層（EML）／随意に、正孔ブロック層（HBL）／電子輸送層（ETL）／随意に、電子注入層（EIL）／および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な構造を、表2に示す。OLEDの製造に必要とされる材料を、表3に示す。

【0134】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は、常に、マトリックス材料（ホスト材料）と、発光TADF化合物、即ち S_1 と T_1 との間に小さいエネルギー差を示す材料からなる。これは共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料と予備混合される。ここで、IC1：D1（95%：5%）等の表現は、材料IC1が95体積%の割合で層中に存在し、D1が5体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層もまた、二種の材料の混合物からなる。

10

【0135】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト発光特性を仮定して、電流/電圧/輝度特性線（IUL特性線）から計算した、輝度の関数としての電流効率（cd/Aで測定）、パワー効率（lm/Wで測定）、外部量子効率（EQE、パーセントで測定）、ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000cd/m²で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表2中の用語「U1000」は、1000cd/m²での輝度に必要とされる電圧を示す。CE1000とPE1000は、1000cd/m²で実現される電流とパワー効率とをそれぞれ示している。最後に、EQE1000は、駆動輝度1000cd/m²における外部量子効率を示す。

20

【0136】

ロールオフは、5000cd/m²でのEQEを、500cd/m²でのEQEで除算したものと定義され、即ち、高い値は、高輝度での効率における小さい低下に対応し、これは好都合である。

【0137】

寿命LTは、一定の電流で動作する輝度が、初期輝度から、ある比率L1に落ちるまでの時間として定義される。表2中の $j_0 = 10\text{ mA/cm}^2$ 、 $L1 = 80\%$ という表現は、輝度が、 10 mA/cm^2 での動作における時間LT後に、その初期輝度の80%に落ちることを意味する。

30

【0138】

発光層で使用する発光ドーパントは、 S_1 と T_1 との間のエネルギー離隔が0.09eVを有する化合物D1、または S_1 と T_1 との間の差が0.06eVである化合物D2である。

【0139】

種々のOLEDのデータが表2に要約されている。例V1-V10は先行技術による比較例であり、例E1-E19は本発明によるOLEDのデータを示している。

【0140】

本発明による化合物の利点を示すため、幾つかの例を以下で、より詳細に説明する。しかし、この説明は表2に示されているデータの選択肢を表しているに過ぎないことに注意すべきである。

40

【0141】

表から分かるように、本発明による発光層で、電圧と効率に関する著しい改善が得られ、パワー効率の著しい改善を生じる。たとえば、CBPと比べて、0.6Vのより低い動作電圧と、約45%より良好な量子効率と、約70%より良好なパワー効率とが、電子伝導化合物IC1で得られ、同時に、ロールオフは0.60から0.72へ著しく改善する（例V2、E2）。

【0142】

50

さらに、OLEDの著しく良好な寿命が、本発明による発光層で得られる。マトリックス材料としてのCBPと比べて、寿命は、IC1（例V2、E2）の使用では約80%まで、同じ構造でのIC5の使用ではさらに140%まで増加する（例V2、E4）。

【表1-1】

表 1: OLED の構造

例	HIL 厚さ	HTL 厚さ	IL 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ	EIL 厚さ
V1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
V2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V7	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V8	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
V9	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
V10	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm

10

20

【表 1 - 2】

E1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E7	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E8	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E9	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC3:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E11	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E12	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E13	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E14	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E15	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E16	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E17	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E18	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E19	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm

10

20

30

【表 2】

表 2: OLED のデータ

例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² における CIE x/y	ロー ル オフ	L0j0	L1 %	LT (h)	PLQE %	λ_{exc} nm	t_1 μs	t_2 μs
V1	5.3	8.2	4.9	2.6%	0.27/0.58	0.43	10mA/cm ²	90	107	100	350	7	4.5
V2	4.2	44	33	14.1%	0.25/0.58	0.60	10mA/cm ²	80	23	100	350	7	4.5
V3	6.7	4.9	2.3	1.6%	0.26/0.56	0.65	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V4	7.8	4.2	1.7	1.4%	0.27/0.55	0.63	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V5	6.8	4.3	2.0	1.4%	0.27/0.54	0.53	10mA/cm ²	80	1	59	350	6	5.9
V6	5.1	44	27	13.6%	0.27/0.58	0.73	10mA/cm ²	80	21	100	350	7	4.5
V7	4.1	49	38	15.4%	0.27/0.58	0.63	10mA/cm ²	80	34	100	350	7	4.5
V8	8.1	20	7.6	6.7%	0.49/0.49	0.64	10mA/cm ²	80	14	43	350	6	5.1
V9	9.2	12.5	4.3	4.7%	0.49/0.47	0.72	10mA/cm ²	80	5	43	350	6	5.1
V10	8.1	14.6	5.7	6.3%	0.54/0.45	0.71	10mA/cm ²	80	25	35	350	5	4.9
E1	4.3	18.7	13.7	5.9%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm ²	90	131	92	350	7	5.4
E2	3.6	65	56	20.8%	0.25/0.58	0.72	10mA/cm ²	80	44	92	350	7	5.4
E3	4.3	12.1	8.9	3.8%	0.33/0.58	0.67	10mA/cm ²	90	178	57	350	4	4.0
E4	3.5	43	39	13.3%	0.32/0.58	0.66	10mA/cm ²	80	63	57	350	4	4.0
E5	3.3	67	64	21.0%	0.26/0.58	0.79	10mA/cm ²	80	28	92	350	7	5.4
E6	4.1	17.2	13.2	5.4%	0.26/0.58	0.69	10mA/cm ²	80	12	92	350	7	5.4
E7	3.2	56	56	17.6%	0.27/0.58	0.75	10mA/cm ²	80	22	92	350	7	5.4
E8	3.9	65	53	20.1%	0.27/0.59	0.79	10mA/cm ²	80	30	92	350	7	5.4
E9	3.6	68	59	21.5%	0.26/0.58	0.73	10mA/cm ²	80	52	92	350	7	5.4
E10	3.2	52	52	15.7%	0.31/0.60	0.71	10mA/cm ²	80	88	77	350	7	7.0
E11	5.3	27	16	9.6%	0.51/0.48	0.80	10mA/cm ²	80	69	41	350	7	4.6
E12	7.0	15.0	6.7	5.6%	0.50/0.48	0.84	10mA/cm ²	80	15	41	350	7	4.6
E13	5.9	16.2	8.6	7.3%	0.55/0.44	0.80	10mA/cm ²	80	95	33	350	6	6.2
E14	8.1	14.4	5.6	5.8%	0.52/0.46	0.77	10mA/cm ²	80	68	37	350	6	5.3
E15	9.2	10.5	3.6	4.3%	0.51/0.46	0.81	10mA/cm ²	80	26	37	350	6	5.3
E16	8.0	12.7	5.0	5.7%	0.54/0.44	0.80	10mA/cm ²	80	76	29	350	6	5.0
E17	5.8	20	10.8	7.8%	0.52/0.47	0.76	10mA/cm ²	80	165	46	368	7	4.3
E18	7.1	15.5	6.9	6.1%	0.51/0.47	0.79	10mA/cm ²	80	31	46	368	7	4.3
E19	6.4	14.5	7.2	6.5%	0.55/0.44	0.78	10mA/cm ²	80	210	37	370	7	4.6

10

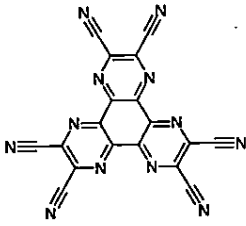
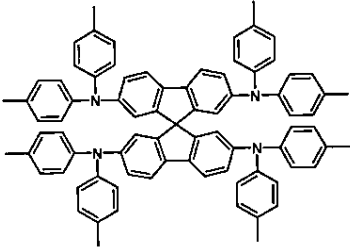
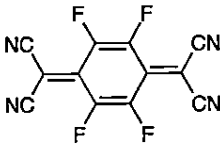
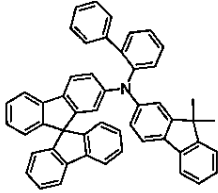
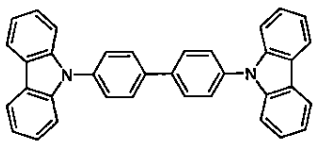
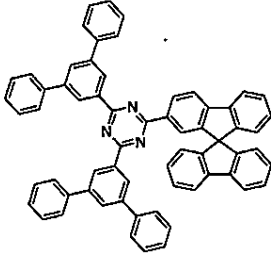
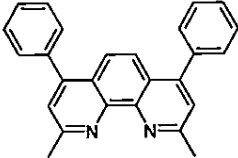
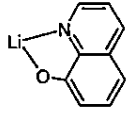
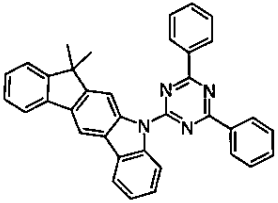
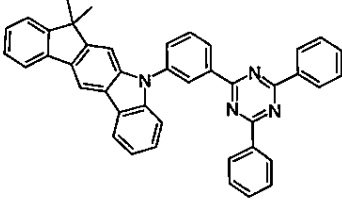
20

30

40

【表 3 - 1】

表 3: OLED の材料の構造式

	
HAT	SpA1
	
F4T	SpMA1
	
CBP	ST2
	
BCP	LiQ
	
IC1	IC5

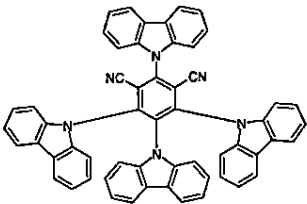
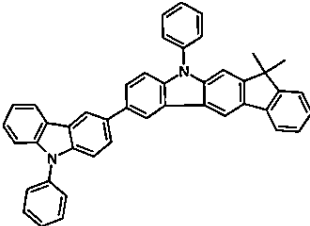
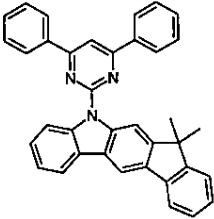
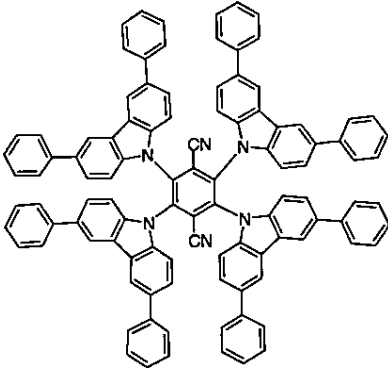
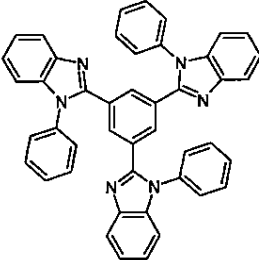
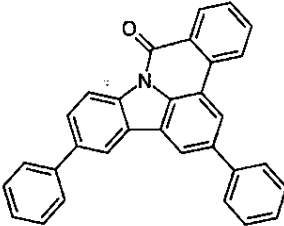
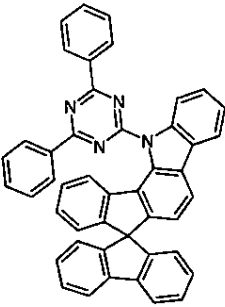
10

20

30

40

【表 3 - 2】

	
D1	IC2
	
IC3	D2
	
TPBI	L1
	
IC6	

10

20

30

40

【表 4】

表 4: 関連材料の HOMO, LUMO, T_1 , S_1

材料	方法	HOMO (eV)	LUMO (eV)	S_1 (eV)	T_1 (eV)
D1	org.	-6.11	-3.40	2.50	2.41
D2	org.	-5.92	-3.61	2.09	2.03
CBP	org.	-5.67	-2.38	3.59	3.11
BCP	org.	-6.15	-2.44	3.61	2.70
IC1	org.	-5.79	-2.83	3.09	2.69
IC5	org.	-5.56	-2.87	2.87	2.72
IC3	org.	-5.62	-2.75	3.02	2.75
SpA1	org.	-4.87	-2.14	2.94	2.34
SpMA1	org.	-5.25	-2.18	3.34	2.58
IC2	org.	-5.40	-2.11	3.24	2.80
HAT	org.	-8.86	-4.93		
F4T	org.	-7.91	-5.21		
ST2	org.	-6.03	-2.82	3.32	2.68
LiQ	organom.	-5.17	-2.39	2.85	2.13
TPBI	org.	-6.26	-2.48	3.47	3.04
L1	org.	-6.09	-2.80	2.70	3.46
IC6	org.	-5.87	-2.85	2.72	3.14

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100162570
弁理士 金子 早苗
- (72)発明者 ストエッセル、フィリップ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーンシュトラッセ 3 0
- (72)発明者 パルハム、アミア・ホサイン
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 6 フランクフルト・アム・マイン、ロエミッシャー・リング 2 6
- (72)発明者 プフルム、クリストフ
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ビルンガルテンベーク 1 3 1
- (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ヨセフ・マイーシュトラッセ 2
- (72)発明者 カイザー、ヨアヒム
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 9 ダルムシュタット、エリザベス・ゼルベルト・シュトラッセ 1 3

審査官 大竹 秀紀

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 1 / 0 7 0 9 6 3 (WO, A1)
特表2 0 1 2 - 5 2 3 6 5 3 (JP, A)
特表2 0 1 2 - 5 2 8 0 8 8 (JP, A)
国際公開第2 0 1 1 / 1 3 7 9 5 1 (WO, A1)
国際公開第2 0 1 3 / 0 1 1 9 5 5 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 1 0
CAp l u s / R E G I S T R Y (STN)

专利名称(译)	具有热活化延迟荧光材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6567498B2	公开(公告)日	2019-08-28
申请号	JP2016506799	申请日	2014-03-18
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	ストエッセルフィリップ パルハムアミアホサイン プフルムクリストフ ヤトシュアンヤ カイザーヨアヒム		
发明人	ストエッセル、フィリップ パルハム、アミア・ホサイン プフルム、クリストフ ヤトシュ、アンヤ カイザー、ヨアヒム		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L2251/552 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/005 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/5004 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5096 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/10		
代理人(译)	井上 正 飯野滋 河野直樹 金子早苗		
优先权	2013001797 2013-04-08 EP		
其他公开文献	JP2016521455A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，其包含至少一种电子传导材料和具有小的单线态 - 三线态分离的发光材料的混合物。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6567498号 (P6567498)
(45) 発行日 令和1年8月28日 (2019. 8. 28)	(24) 登録日 令和1年8月9日 (2019. 8. 9)	
(51) Int. Cl. H 0 1 L 51/50 H 0 5 B 33/10	F 1 H 0 5 B 33/14 H 0 5 B 33/10	B
請求項の数 15 (全 68 頁)		
(21) 出願番号 特願2016-506799 (P2016-506799)	(73) 特許権者 597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー	
(86) (22) 出願日 平成26年3月18日 (2014. 3. 18)	ドイツ国、D-64293 ダルムシュタット	
(65) 公表番号 特表2016-521455 (P2016-521455A)	ド フランクフルター ストラッセ 25 O	
(43) 公表日 平成28年7月21日 (2016. 7. 21)	(74) 代理人 100108855 弁理士 蔵田 昌俊	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2014/000739	(74) 代理人 100103034 弁理士 野河 信久	
(87) 国際公開番号 W02014/166584	(74) 代理人 100179062 弁理士 井上 正	
(87) 国際公開日 平成26年10月16日 (2014. 10. 16)	(74) 代理人 100195665 弁理士 飯野 茂	
審査請求日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)	(74) 代理人 100153051 弁理士 河野 直樹	
(31) 優先権主張番号 13001797.3		
(32) 優先日 平成25年4月8日 (2013. 4. 8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)		
前置審査		最終頁に続く
(54) 【発明の名称】 熱活性化遅延蛍光材料をもつ有機エレクトロルミネッセント素子		