

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7123967号
(P7123967)

(45)発行日 令和4年8月23日(2022.8.23)

(24)登録日 令和4年8月15日(2022.8.15)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 5 B 33/10 (2006.01)	H 0 5 B 33/10		
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	A	
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 1 B	
B 0 5 D 3/00 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 3 E	
B 0 5 D 1/26 (2006.01)	B 0 5 D 3/00	D	
請求項の数 10 (全49頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2019-553870(P2019-553870)	(73)特許権者	597035528
(86)(22)出願日	平成30年3月28日(2018.3.28)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65)公表番号	特表2020-516034(P2020-516034 A)		ドイツ国, D - 6 4 2 9 3 ダルムスタット フランクフルター ストラッセ 2 5 0
(43)公表日	令和2年5月28日(2020.5.28)	(74)代理人	100108855
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/057883		弁理士 蔵田 昌俊
(87)国際公開番号	WO2018/178136	(74)代理人	100103034
(87)国際公開日	平成30年10月4日(2018.10.4)		弁理士 野河 信久
審査請求日	令和3年3月25日(2021.3.25)	(74)代理人	100179062
(31)優先権主張番号	17164154.1		弁理士 井上 正
(32)優先日	平成29年3月31日(2017.3.31)	(74)代理人	100199565
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		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】 有機発光ダイオード(OLED)のための印刷方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の有機半導体材料を含有するOLEDの1つ以上の層を製造する方法であって、

- 前記OLEDを印刷するための圧電印刷デバイス用の印刷ヘッドを選択する工程；
- 前記圧電印刷デバイスを用いて、溶液を基板上に印刷する工程であって、前記溶液は、少なくとも1種の有機溶媒と少なくとも1種の有機半導体材料とを含有する、工程、及び
- 印刷した溶液を乾燥させる工程

を含み、

前記溶液が5cP未満の粘度を有し、

前記圧電印刷デバイスを作動させるための電気インパルスは、最大直径を有する液粒と最小直径を有する液粒の直径差が20%以下である少なくとも2個の液粒が形成されるように、サイズが30p1以下の液滴を生成する、使用される前記印刷ヘッドに対応して制御されることを特徴とする、方法。

【請求項2】

前記溶液が、少なくとも1.0%の濃度の小分子有機半導体材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記溶液が、2.5%以下の濃度の高分子有機半導体材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶液が、結果として得られる粘度が 5 c P 未満となる少なくとも 2 種の有機溶媒を含む、請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記少なくとも 2 種の有機溶媒の沸点が、少なくとも 10 の最小差を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記溶液が、150乃至300の範囲の沸点を有する2種の有機溶媒を有する、請求項 1 ないし 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記溶液を乾燥させる前記工程が、前記 O L E D を印刷した後の真空乾燥プロセスを含む、請求項 1 ないし 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記真空乾燥プロセスにおける硬化させる工程が 20 以上の温度で実施される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記圧電印刷デバイスを作動させるための前記電気インパルスを制御することが、前記電気インパルスの最大電圧、上昇、降下および/または長さの制御を含む、請求項 1 ないし 8 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記印刷が、サイズが 30 p l 以下の印刷ヘッドを用いて実施される、請求項 1 ないし 9 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【発明の分野】****【0001】**

本発明は、有機発光ダイオード (O L E D) を印刷する方法、この方法により印刷された O L E D 、およびこの方法を実施するために調整された印刷デバイスに関する。

【技術水準】**【0002】**

O L E D は、発光エレクトロルミネッセント層が電流に応答して光を発する有機化合物の膜である発光ダイオードである。この有機半導体の層は、2つの電極の間に位置している。典型的な O L E D は、いずれも基板上に配置された2つの電極であるアノードとカソードの間に位置する有機材料の層を含む。有機分子は、電氣的に半導体の性質を持つ。最も基本的な高分子 O L E D は単一の有機層を含むが、今日では多層 O L E D が一般的である。これらの層は通常、適切なインクを充填した適切な印刷デバイスにより印刷される。

【0003】

O L E D デバイスを調製する場合、通常は印刷技法を使用して活性層が適用される。適する好ましい堆積方法としては、液体コーティングおよび印刷技法が挙げられる。好ましい堆積方法としては、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、エアロゾル噴射、インクジェット印刷、ノズル印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、リバースローラー印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、スクリーン印刷、ステンシル印刷、スプレーコーティング、ディップコーティング、カーテンコーティング、キスクコーティング、マイヤーバーコーティング、2ロールニップ供給式コーティング (2 roll nip fed coating) 、アニロックスコーター、ナイフコーティング、またはスロットダイコーティングが挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、O S C 層は、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、リバースローラー印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、アニロックスコーター、またはインクジェット印刷を用いて、より好ましくはインクジェット印刷を用いて適用される。グラビアおよびフレキソ印刷、ならびにこれらの印刷法の変形が好ましい。それには、マイクログラビア、リバースグラビア、オフセットグラビア、リバースロールなどが含まれるが、これに限

10

20

30

40

50

定されない。巻取給紙式（ロールツーロール）と枚葉給紙式の両方を、平台型とより従来の「オンザラウンド（on the round）」型構成の両方において使用することができる。

【0004】

発光材料および/または電荷輸送材料として有用な現在の有機化合物のほとんどの低溶解度に基づき、これらの技法は、大量の溶媒の使用を必要とする。

【0005】

たとえば、WO2011/076325A1は、発光材料および/または電荷輸送材料と、高分子結合剤とを含む組成物、ならびにそれらのOLEDデバイスを調製するためのインクとしての使用を開示する。

【0006】

EP1883124A1は、保護用多孔質マトリックス材料に収容された有機発光材料、結合剤、および溶媒を含む、印刷技法によるディスプレイおよびランプの形成に特に適した発光材料の調合物を記載する。ただし、OLED材料は、高分子材料も包含する。

【0007】

US2007/0103059は、OLED材料と、非常に特殊な反復単位を有するポリマーとを含む組成物を開示する。特殊な反復単位を有するポリマーは、OLEDの発光効率を向上させるために添加される。高分子OLED材料も利用することができる。

【0008】

US5,952,778は、不動態化金属の第1の層、無機誘電材料の第2の層、およびポリマーの第3の層を含む、改善型保護カバーを有するカプセル化された有機発光デバイスに関する。有機発光材料は、高分子量にも低分子量にもすることができる。

【0009】

したがって、OLEDの印刷およびそれぞれに使用されるインクは、当技術分野において公知である。OLEDを基板上に印刷するには、一般的なインクジェットプリンタが使用され、上記の適切なインクが供給される。

【0010】

それにも関わらず、インクはいずれも、印刷されるOLEDの形状、画像および外観に影響を与える可能性のある一定の特性を有しているため、使用するインクを考慮してプリンタを調整することが重要である。どのインクも、隣接ピクセル中に誤って配置されると、色が混ざってしまい、電気的特性に有害となるため、そうならないことが非常に重要である。

【0011】

したがって、複数の液粒（根本的にサイズが異なり、一般にサテライトと呼ばれる）が形成されることは、これらのより小さな液粒は、プリンタ内の気流に補足され、望ましくない位置に付着する可能性があるため、一般的に望ましくない。吐出プロセス中、インクのフィラメントが生成され、フィラメントの前縁の速度が低下し、そのため「テール」が追いついて1個の液滴が形成される。多くの場合、調合物および/または波形が不良であると、最初の液粒の背後に形成されるかなり低速の非常に小さな液粒（サテライト）を伴う1個の液滴が形成される。特に、分離した液粒は通常サイズが異なり、典型的には直径が3 μm未満であるため、基板上で位置がずれ、そのため印刷画像を悪化させる。たとえば、OLEDの印刷に使用される圧電プリンタは、作動波形と、印刷ヘッドにより吐出される1個の液粒のサイズおよび使用するインクの特性との組合せにより、複数の液粒の形成を防止するように調整される。図2には、20で0.975cPの粘度を有するインクに使用されるFujiFilm Dimatix SQプリントヘッドの10plの液粒の場合のこうした波形を示している。

【0012】

分離した液粒の発生を回避するための別の可能性が、US2006/0028497A1に記載されている。この文献は、紫外線によって硬化する比較的高粘性のインクを使用するインクジェット記録方法に関する。特に、この方法は、高精細画像を出力し、インクミストの発生を抑制する、即ち、気流によって位置がずれる可能性のあるサテライトまた

10

20

30

40

50

は分離した液粒の発生を抑制することが可能である。US 2006/0028497 A1によると、サテライトの発生が全くないことが好ましい。このために、粘度が5乃至20 cPのインクを使用すること、および噴射された液粒がノズルから1 mmの距離で5 m/sの速度を有することが提案されている。こうして、サテライトは、メインの液粒から500 μmより近くに留まり、誤って配置されないようになる。

【発明の概要】

【0013】

OLEDの業界において、より高い解像度での印刷、即ち、一定領域により多くの液粒(1インチあたりのピクセル数(ppi))を印刷することに対する絶えず増大する需要が存在する。しかし、吐出される液粒のサイズまたは体積は、液粒を吐出するために使用される印刷ヘッドによって決まる。したがって、液粒のサイズまたは体積を低下させるには、より小さな液粒を吐出できる印刷ヘッドの構築が必要である。現在利用できる最小の液粒の1つは、1ピコリットル(pl)のプリントヘッドと高いインク濃度により生成される。ピクセル内の膜の膜厚を薄くして隣接ピクセルへの溢出を回避するには、高濃度が望ましい。これは、レオロジーと溶解度の両方の考慮事項のため、小分子OLEDにより理想的に適している。加えて、ピクセル内に印刷する場合、インク液粒の液滴サイズがピクセルの寸法を超えないことが重要である。

10

【0014】

したがって、本発明の目的は、一般に公知のプリンタを使用することによりOLEDを印刷するが、結果として得られる解像度を向上させる方法を提供することである。この目的は、請求項1の特徴を含む方法、および請求項12による圧電印刷デバイスによって解決される。さらなる好ましい態様は、従属請求項に記載されている。

20

【0015】

驚くべきことに、粘度が5 cP未満のインクを使用すると、本質的に同じサイズの2個のより小さな液粒が形成されることが発見されている。このためには、圧電プリンタの作動波形をそれに応じて調整する必要がある。

【0016】

したがって、本発明による方法は、少なくとも1種の有機半導体材料を含有するOLEDの1つ以上の層を製造することからなり、圧電印刷デバイスを用いて、溶液を基板上に印刷する工程であって、前記溶液は、少なくとも1種の有機溶媒と少なくとも1種の有機半導体材料とを含有する、工程、および印刷した溶液を乾燥させる工程を含み、溶液が5 cP未満、好ましくは4 cP未満、より好ましくは2 cP未満、最も好ましくは1 cP未満の粘度を有し、圧電印刷デバイスを作動させるための電気インパルスが、使用する印刷ヘッドに対応して適切に制御され、特に、少なくとも2個のより小さいが本質的に同じサイズの液粒が形成されるように制御される方法である。好ましくは、2、3、4、5、6、7、8、9または10個の液粒、より好ましくは2、3、4、5、6または7個の液粒が形成される。

30

【0017】

「本質的に同じサイズの液粒」という表現は、本願において使用される場合、最大直径を有する液粒と最小直径を有する液粒の直径差が20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下であることを意味する。

40

【0018】

この方法を使用することにより、印刷されるOLEDの解像度が大幅に向上するという驚くべき効果が生じている。これは、本質的に同じサイズの少なくとも2個の液粒が形成されるためである。特に、結果として得られる2個の液粒の直径が、1個の吐出される液粒と比較して小さくなる。例えば、吐出される液粒が通常直径約26.7 μm(マイクロメートル)である10 plの体積(印刷ヘッドに依存する)を有する場合、直径およそ21 μmの2個の液粒に縮小する。同様に、約12.4 μmの直径を有する1 plの液粒の場合、約9.8 μmの2個の液粒が形成される。同様に、より多くの液滴が形成される場合、液滴のサイズは、益々小さくなる。したがって、一般的なプリンタを使用し、印刷デ

50

パイスの波形とインクの粘度を調整するだけで、解像度を向上させて印刷できる印刷方法が実現できる。改善された印刷方法の結果として、プリントヘッドが通常生成するよりも小さな液滴直径を有する、より良好な解像度を有するOLEDも製造することができる。これらのOLEDは、その液粒の直径が本発明の方法でのみ達成できるため、通常印刷されたOLEDとは区別することができる。

【0019】

印刷は、好ましくは、30 p l以下のサイズ、より好ましくは10 p l以下のサイズ、最も好ましくは3 p l以下のサイズの液粒を生成する印刷ヘッドを用いて実施される。こうした印刷ヘッドを使用すると、一般的な解像度が向上する。本発明の方法と組み合わせることで、この効果を高めることができる。

10

【0020】

一態様において、溶液は、少なくとも1.0%、好ましくは、少なくとも2.5%、より好ましくは少なくとも5%の濃度の小分子有機半導体材料(小分子OLED(SMOLED))を含む。これは、正孔注入層、正孔輸送層、発光層および電子輸送層を含むことができる。SMOLEDを使用することにより、更に高い解像度を得ることができる。

【0021】

別の態様において、溶液は、2.5%以下、好ましくは1.5%以下、より好ましくは0.5%以下の濃度の高分子有機半導体材料(高分子OLED(POLED))を含む。ここでも、これは、正孔注入層、正孔輸送層、発光層および電子輸送層を含むことができる。添加されるポリマーは、デバイス性能に影響しないが、膜形成能を高めるため、有利である。加えて、膜形成を助長するためにバインダーを添加することもできる。

20

【0022】

好ましくは、溶液は、結果として得られる粘度が5 c P未満、好ましくは4 c P未満、より好ましくは2 c P未満、最も好ましくは1 c P未満となる少なくとも2種の有機溶媒を含む。少なくとも2種の有機溶媒を使用することにより、溶液の乾燥と流体特性をより良好に制御することができる。特に、溶液に使用される第2以降の溶媒は、発光層に良好な溶解度をもたらすものと予想される。これらの溶媒はまた、好ましくは、10、好ましくは少なくとも30、より好ましくは少なくとも50の最小範囲内で異なる沸点を有するものと予想される。少なくとも2種の溶媒の沸点にこうした最小差があれば、結果として得られる溶液/インクの好ましい特性を調整することが容易となる。さらに、少なくとも2種の溶媒の沸点は、好ましくは150 ~ 300の範囲、より好ましくは200 ~ 300の範囲、最も好ましくは250 ~ 290の範囲と予想される。この範囲で、本発明にとって最も好ましい溶媒が見いだされる。

30

【0023】

一般に、異なる溶媒の類似の特性は、良好な溶解度をもたらす。したがって、特性が類似している2種の溶媒を使用すると、均質な膜の形成が促進され、様々な有機半導体材料の結晶化が回避される。

【0024】

溶液を乾燥させる工程は、OLEDを印刷した後の真空乾燥プロセスを含むことができる。乾燥プロセスは、OLEDデバイスのそれぞれの層の印刷後に実施される。当然ながら、真空乾燥プロセスは、様々な層のそれぞれの乾燥プロセスに適用することができる。ただし、特定の層に対してのみ真空乾燥プロセスを実施することも可能である。真空乾燥プロセスは、好ましくは20以上の温度で実施される。真空乾燥プロセス時の圧力は非常に低いため、溶媒は急速に蒸発し、乾燥を向上させる。

40

【0025】

本発明の別の側面は、本発明による方法を用いて製造されるOLEDである。結果として得られる分離した液粒の直径は、通常の印刷される液粒とはサイズによって区別可能であるため、特定の解像度は、印刷ヘッドのみでは達成することができず、本発明の方法を使用することによってのみ達成できる。

【0026】

50

本発明のさらなる側面は、30 p l以下の印刷ヘッドを有する圧電印刷デバイスに関し、ここで、圧電印刷デバイスには、少なくとも1種の有機溶媒と少なくとも1種の有機半導体材料とを含有する印刷溶液が供給される。こうしたプリンタは、本発明による方法を実施するのに理想的に適している。生成される液粒の列がより小さなサイズを有するため、一般的なプリントヘッドの構造でより良好な解像度を達成するのに十分であるが、さらにプリントヘッドの角度を調整することが好ましい。これにより、ノズル間のピッチを減少させることが可能となる。こうして、液粒列間の小さな空隙を回避することができる。ただし、当業者に提案すれば、こうしたノズルの調節は容易に実施される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、チャンネルにおける複数の液滴使用（1個の液滴、2個の液滴および多数の液滴）の概念を示す。

【図2】図2は、低粘度を有するインクで印刷するために先行技術において使用される波形と、対応する印刷結果を示す。

【図3】図3は、低粘度を有するインクで印刷するために先行技術において使用される波形と、対応する印刷結果を示す。

【図4】図4は、2個の液滴アプローチでの本発明による波形と、対応する印刷結果を示す。

【図5】図5は、2個の液滴アプローチでの本発明による波形と、対応する印刷結果を示す。

【図6】図6は、多数滴アプローチでの本発明による波形と、対応する印刷結果を示す。

【図7】図7は、多数滴アプローチでの本発明による波形と、対応する印刷結果を示す。

【好ましい態様の詳細な説明】

【0028】

下記において、「溶液」および「溶媒」という用語が使用される。「溶液」は、下記において、OLED用の基板上に印刷する準備ができたインクを意味するのに対し、「溶媒」は、薬剤または液体であることを意味する。したがって、数種の溶媒を混合して、組み合わせることで溶液とすることができ、即ち、溶液は、1種以上の溶媒を含むことができる。溶液は、様々な添加剤をさらに含むことができる。

【0029】

さらに、粘度は通常、25の温度で測定され、一般的な方法および装置、たとえば回転式粘度計、振動型粘度計または毛細管型粘度計により測定することができる。

【0030】

本発明は、後述する必要な特性を満たす一般的なインクを用いて実施することができ、対応して調整した一般的なプリンタを用いて印刷することができる。基本的に、使用できる溶液は、序文に挙げた先行技術文献に開示されている。ただし、一般に、本発明に使用する溶液が持つべき幾つかの特性がある。最も重要なのは、溶液が、5 c P未満、好ましくは4 c P未満、より好ましくは2 c P未満、最も好ましくは1 c P未満の粘度を有することである。他の特性は、溶液の表面張力と密度に関係するが、一般に使用されるインク/溶液では、これらの特性の一般的範囲は、粘度が本発明の範囲内である限りさほど重要ではない。

【0031】

溶液の粘度に加えて、圧電印刷デバイス用の印刷ヘッドおよび圧電印刷デバイスを作動させるための波形が重要である。印刷ヘッドに対応して作動信号の波形を調整し、それを上記のような適切な溶液と組み合わせることにより、本発明の基本的特徴として機能する3つのパラメータが定義される。作動波形は、吐出プロセスが少なくとも2個の液粒を形成し、異なる液粒の異なる飛行特性を回避するためにこれらの液粒が本質的に同じサイズを有するように調整されると予想される。加えて、同じサイズを有することにより、オフセットが原因で液粒がピクセルの寸法を超えることがないようにすることができる。

【0032】

10

20

30

40

50

波形は、使用する印刷ヘッドに応じて上昇、降下、最大電圧および/または最大電圧の維持時間を調整することにより制御され、加えて、一部のプリンタでは、波形内に複数の段階(4以上)を創出することができる。これは、特定の印刷ヘッドを用いて一定の溶液に対して行う様々な波形の単純な試験により行うことができる。

【0033】

プリンタとしては、一般的なプリンタが使用できる。一例として、10 p lの液滴体積を有するFujiFilm Dimatix SQのプリントヘッドを備えるPixdro LP-50プリンタが使用される。このプリンタは、それぞれの波形に対応して調整した電気信号によって作動する圧電印刷デバイスである。Pixdro LP-50は、波形発生が非常に限定されており、単一の上昇時間、特定の電圧でのピーク保持、および1つの降下時間(このプリンタでは、これら3つのセグメントのみが達成可能である)でのみ使用することができる。他のプリンタでは、より多くのセグメントを追加することができ、そのため、波形の制御により高い柔軟性を提供する。そのため、異なるパラメータを使用することにより同じ効果を実現することができる。図2は、本発明による、本願の序文で言及したPixdro LP50プリンタに搭載した10 p lのFujiFilm Dimatix SQプリントヘッドの場合の波形を示す。圧電印刷デバイスを作動させるためのこのインパルスの波形の場合、52 Vの電圧が選択されている。最大電圧までの上昇には、7 μ s (マイクロ秒)を要する。作動波形の最大電圧は、10 μ s間維持される。インパルスの降下時間は17 μ sである。この波形の下、例1に記載のインクは、1個の液粒を生成する。

【0034】

本例では、図4において、波形は、上記のFujiFilm Dimatix SQの10 p l印刷ヘッド用に最適化されており、ただ1個の液粒ではなく、2個の液粒が印刷される。40 Vの最大電圧が9 μ s間維持され、上昇および降下は、2 μ s以内に実施される。これにより、本質的に同じサイズの2個のより小さな液粒が確実に生成される。

【0035】

図6については、35 Vの最大電圧が2.5 μ s間維持され、上昇および降下は、2 μ sかかる。結果として、7個の個別の液粒が形成され、1個の液粒のサイズはさらに小さくなり、解像度が向上している。

【0036】

これは、溶液の粘度を5 c P以下とし、特定の液粒サイズを用いてある特定の印刷ヘッドを使用し、印刷ヘッドに応じて圧電印刷ヘッドの作動波形を調整することで、本質的に同じサイズの2個以上の液粒を形成することができることを意味する。サイズが異なる液粒は、印刷されたOLED層上に結果として得られる画像を悪化させる可能性があるため、液粒サイズの多少の許容誤差は常に発生するものの、分離した液粒が本質的に同じサイズを有することが重要である。図1は、一般的波形および/または5 c Pを超える粘度を有するインクを用いて印刷した1個の液粒(図1A)と、本発明による2個の液粒との単純比較を示す。図示するように、図1Bにおける2個の液滴は、より小さなサイズを有し、したがって、数は多いがより小さな液滴となっており、結果として得られる解像度は向上する。図1における印刷された液粒は、直径が約27 μ mの1個の液粒を吐出する10 p lの印刷ヘッドに対応し、分離すると約20 μ mに減少する。

【0037】

印刷デバイスにおいて、通常は複数の印刷ノズルが単一または複数の列に互いに隣接して配置されている。ピクセル化された基板に印刷する場合、ノズル(または液滴)の中心をピクセルパターンに沿って並べることが重要である。これは、ノズルのピッチ(ノズル間の間隔)がピクセル化された基板の本来の解像度と異なる場合、プリントヘッドを傾けることにより達成できる。

【0038】

こうしてOLEDの層を印刷した後、印刷した層を、特に乾燥時に熱を伴っても伴わなくてもよい真空乾燥プロセスで乾燥させる。ただし、これに代えて、またはこれに加えて

10

20

30

40

50

、放射による乾燥も実施することができる。次いで、O L E Dを製造して完成するまで、別の層を印刷することができる。

【0039】

インクについては、溶液は、少なくとも1種の有機溶媒と少なくとも1種の有機半導体材料とを含有する。少なくとも1種の有機半導体材料は、小分子有機半導体材料または高分子有機半導体材料のいずれかとすることができる。

【0040】

有機半導体材料は、蛍光発光体、リン光発光体、ホスト材料、マトリックス材料、励起子阻止材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、nドーパント、pドーパント、ワイドバンドギャップ材料、電子阻止材料、および正孔阻止材料からなる群から選択される。

10

【0041】

有機半導体材料の好ましい態様は、W O 2 0 1 1 / 0 7 6 3 1 4 A 1 に詳細に開示されており、ここで、この文献は、参照により本願に組み込まれる。

【0042】

好ましい態様において、有機半導体材料は、正孔注入、正孔輸送、発光、電子輸送および電子注入材料からなる群から選択される有機半導体である。

【0043】

より好ましくは、有機半導体材料は、正孔注入および正孔輸送材料からなる群から選択される有機半導体である。

20

【0044】

有機半導体材料は、低分子量を有する化合物、ポリマー、オリゴマーまたは dendrimer とすることができ、ここで、有機機能材料はさらに、混合物の形態であってもよい。したがって、本発明による調合物は、低分子量を有する2種の異なる化合物、低分子量を有する1種の化合物と1種のポリマー、または2種のポリマー（ブレンド）を含んでもよい。

【0045】

有機半導体材料は多くの場合、フロンティア軌道の特性によって説明され、これを以下により詳細に記載する。分子軌道、特に最高被占分子軌道 (HOMO) と最低空分子軌道 (LUMO)、それらのエネルギー準位、および材料の最低三重項状態 T_1 または最低励起一重項状態 S_1 のエネルギーを、量子化学計算によって決定することができる。金属を含まない有機物質を計算するには、まず、「基底状態/半経験的/デフォルトスピン/A M 1 / 電荷 0 / スピン一重項」法を用いて構造最適化が行われる。続いて、最適化された構造に基づきエネルギー計算が行われる。「6 - 3 1 G (d)」基底集合 (電荷 0、スピン一重項) を伴う「T D - S C F / D F T / デフォルトスピン / B 3 P W 9 1」法がここでは用いられる。金属含有化合物の場合、構造は「基底状態/ハートリーフォック/デフォルトスピン / L a n L 2 M B / 電荷 0 / スピン一重項」法により最適化される。エネルギー計算は上述の有機物質の場合の方法と同様に行われるが、金属原子の場合は「L a n L 2 D Z」基底集合が用いられ、配位子の場合は「6 - 3 1 G (d)」基底集合が用いられるという違いがある。エネルギー計算により、HOMOエネルギー準位 $H E h$ または L U M O エネルギー準位 $L E h$ がハートリー単位で得られる。サイクリックボルタンメトリ測定を参照して較正される電子ボルト単位のHOMOおよびLUMOエネルギー準位は、それから下記のように決定される：

30

$$H O M O (e V) = ((H E h * 2 7 . 2 1 2) - 0 . 9 8 9 9) / 1 . 1 2 0 6$$

$$L U M O (e V) = ((L E h * 2 7 . 2 1 2) - 2 . 0 0 4 1) / 1 . 3 8 5$$

40

本願の目的のため、これらの値をそれぞれ材料のHOMOおよびLUMOエネルギー準位とみなすこととする。

【0046】

最低三重項状態 T_1 は、記載の量子化学計算から生じる最低エネルギーを有する三重項状態のエネルギーと定義される。

【0047】

50

最低励起一重項状態 S_1 は、記載の量子化学計算から生じる最低エネルギーを有する励起一重項状態のエネルギーと定義される。

【0048】

ここで記載される方法は、使用されるソフトウェアパッケージから独立しており、常に同じ結果を与える。この目的のために頻繁に使用されるプログラムの例は、「Gaussian 09W」(Gaussian Inc.)とQ-Chem4.1(Q-Chem, Inc.)である。

【0049】

ここで正孔注入材料とも呼ばれる正孔注入特性を有する化合物は、正孔、即ち、正電荷のアノードから有機層への移動を単純化または促進する。正孔注入材料は、アノード準位の領域以上にあるHOMO準位を有し、即ち、一般には少なくとも -5.3 eV である。

【0050】

ここで正孔輸送材料とも呼ばれる正孔輸送特性を有する化合物は、一般にはアノードまたは隣接層、たとえば正孔注入層から注入される正孔、即ち、正電荷を輸送することができる。正孔輸送材料は一般に、好ましくは少なくとも -5.4 eV の高HOMO準位を有する。電子デバイスの構造によっては、正孔輸送材料を正孔注入材料として利用することも可能となり得る。

【0051】

正孔注入および/または正孔輸送特性を有する好ましい化合物としては、たとえば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリール-パラ-フェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾ-パラ-ジオキシン、フェノキサチン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体、ならびに高HOMO(HOMO = 最高被占分子軌道)を有するさらなるO、SまたはN含有ヘテロ環式化合物が挙げられる。

【0052】

正孔注入および/または正孔輸送特性を有する化合物として、フェニレンジアミン誘導体(US 3615404)、アリールアミン誘導体(US 3567450)、アミノ置換カルコン誘導体(US 3526501)、スチリルアントラセン誘導体(JP-A-56-46234)、多環式芳香族化合物(EP 1009041)、ポリアリールアルカン誘導体(US 3615402)、フルオレノン誘導体(JP-A-54-110837)、ヒドラゾン誘導体(US 3717462)、アシルヒドラゾン、スチルベン誘導体(JP-A-61-210363)、シラザン誘導体(US 4950950)、ポリシラン(JP-A-2-204996)、アニリンコポリマー(JP-A-2-282263)、チオフェンオリゴマー(特開平1(1989)-211399号)、ポリチオフェン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、ポリピロール、ポリアニリン、および他の導電性高分子、ポルフィリン化合物(JP-A-63-2956965、US 4720432)、芳香族ジメチリデン型化合物、カルバゾール化合物、たとえばCDBP、CBP、mCPなど、芳香族第3級アミンおよびスチリルアミン化合物(US 4127412)、たとえば、ベンジジン型のトリフェニルアミン、スチリルアミン型のトリフェニルアミン、およびジアミン型のトリフェニルアミンなどに特に言及してもよい。アリールアミンドリマー(特開平8(1996)-193191号)、単量体トリアリールアミン(US 3180730)、1以上のビニルラジカルおよび/または活性水素を含有する少なくとも1つの官能基を含有するトリアリールアミン(US 3567450およびUS 3658520)、またはテトラアリールジアミン(2つの第3級アミン単位はアリール基を介して結合されている)を使用することも可能である。より多くのトリアリールアミノ基が分子中に存在していてもよい。フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ブタジエン誘導体、およびキノリン誘導体、たとえばジピラジノ[2,3-f:2',3'-h]キノキサリンヘキサカルボニトリルなども適切である。

【0053】

少なくとも2つの第3級アミン単位を含有する芳香族第3級アミン(US 2008/0

10

20

30

40

50

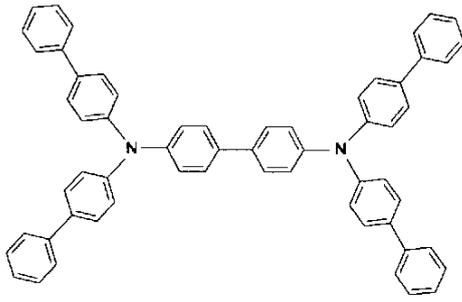
102311A1、US4720432およびUS5061569)、たとえばNPD(- NPD = 4, 4' - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ]ピフェニル) (US5061569)、TPD232 (= N, N' - ビス - (N, N' - ジフェニル - 4 - アミノフェニル) - N, N - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノ - 1, 1' - ビフェニル) またはMTDATA (MTDATAまたはm - MTDATA = 4, 4', 4'' - トリス[3 - メチルフェニル]フェニルアミノ] - トリフェニルアミン) (JP - A - 4 - 308688)、TBDB (= N, N, N', N' - テトラ(4 - ビフェニル) - ジアミノピフェニレン)、TAPC (= 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロ - ヘキサン)、TAPP (= 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 3 - フェニルプロパン)、BDTAPVB (= 1, 4 - ビス[2 - [4 - [N, N - ジ(p - トリル)アミノ]フェニル]ビニル]ベンゼン)、TTB (= N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノピフェニル)、TPD (= 4, 4' - ビス[N - 3 - メチルフェニル] - N - フェニルアミノ) - ビフェニル)、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4', 4'' - ジアミノ - 1, 1', 4', 1'', 4'', 1''' - クアテルフェニルなどが好 10
しく、同様に、カルバゾール単位を含有する第3級アミン、たとえばTCTA (= 4 - (9H - カルバゾール - 9 - イル) - N, N - ビス[4 - (9H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル]ベンゼンアミン)などが好ましい。同様に、US2007/0092755 A1によるヘキサアザトリフェニレン化合物、およびフタロシアニン誘導体(たとえばH 2 Pc、CuPc (= 銅フタロシアニン)、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl 20
2SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc)が好ましい。

【0054】

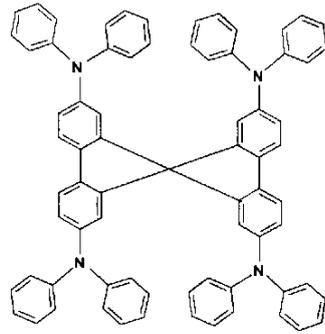
下記の式(TA - 1) ~ (TA - 12)のトリアリールアミン化合物が特に好ましく、EP1162193B1、EP650955B1、Synth. Metals 1997、91(1 - 3)、209、DE19646119A1、WO2006/122630A1、EP1860097A1、EP1834945A1、JP08053397A、US6251531B1、US2005/0221124、JP08292586A、US7399537B2、US2006/0061265A1、EP1661888、およびWO2009/041635に開示されている。式(TA - 1) ~ (TA - 12)の前記化 30
合物は、置換されていてよい。

【0055】

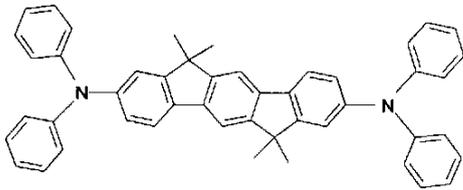
【化 1 - 1】



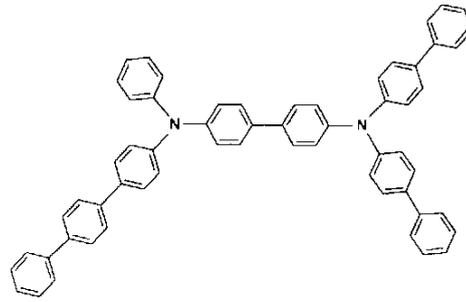
式 TA-1



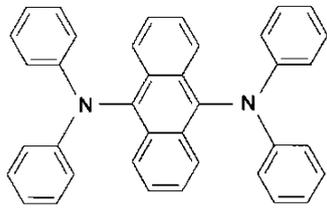
式 TA-2



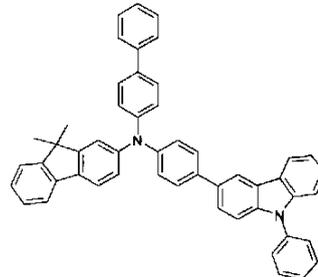
式 TA-3



式 TA-4



式 TA-5



式 TA-6

【 0 0 5 6 】

10

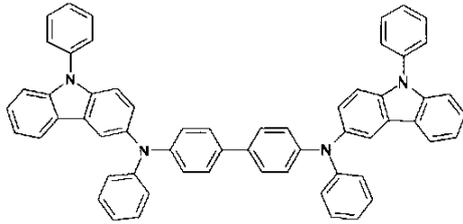
20

30

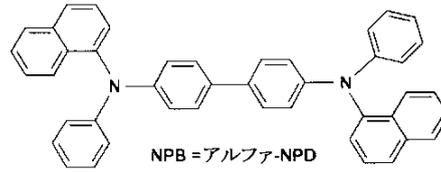
40

50

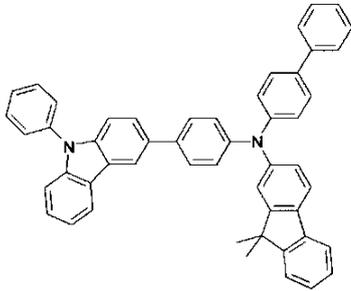
【化 1 - 2】



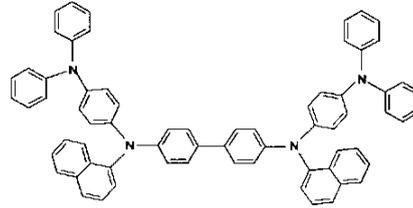
式 TA-7



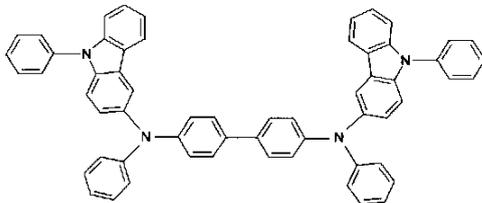
式 TA-8



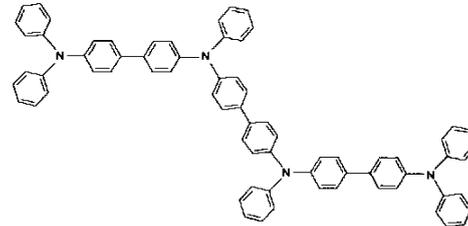
式 TA-9



式 TA-10



式 TA-11



式 TA-12

【 0 0 5 7 】

正孔注入材料として利用できるさらなる化合物が、EP0891121A1およびEP1029909A1に記載され、注入層は一般に、US2004/0174116A1に記載されている。

【 0 0 5 8 】

正孔注入および/または正孔輸送材料として一般的に利用されるこれらのアールアミンおよびヘテロ環式化合物は、ポリマー中で、好ましくは - 5 . 8 e V (対真空準位) を超え、特に好ましくは - 5 . 5 e V を超える HOMO を生じる。

【 0 0 5 9 】

電子注入および/または電子輸送特性を有する化合物は、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、アントラセン、ベンゾアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンゾイミダゾール、トリアジン、ケトン、ホスフィンオキsidおよびフェナジン誘導体、それに加えて、トリアリールボラン、および低 LUMO (LUMO = 最低空分子軌道) を有するさらなる O、S または N 含有ヘテロ環式化合物である。

【 0 0 6 0 】

電子輸送および電子注入層に特に適する化合物は、8 - ヒドロキシキノリンの金属キレート (たとえば LiQ、AlQ₃、GaQ₃、MgQ₂、ZnQ₂、InQ₃、ZrQ₄)、BALQ、Gaオキシノイド錯体、4 - アザフェナントレン - 5 - オール - Be錯体 (US5529853A、式ET-1参照)、ブタジエン誘導体 (US4356429)、ヘテロ環式光学的光沢剤 (US4539507)、ベンゾイミダゾール誘導体 (US2007/0273272A1)、たとえば TPBI (US5766779、式ET-2参照) など、1, 3, 5 - トリアジン、たとえばスピロピフルオレニルトリアジン誘導体 (たとえば DE102008064200 による)、ピレン、アントラセン、テトラセン、

10

20

30

40

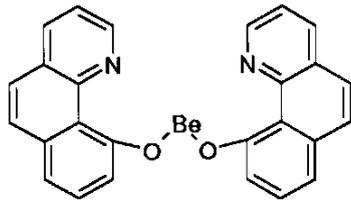
50

フルオレン、スピロフルオレン、デンドリマー、テトラセン（たとえばルブレン誘導体）、1,10-フェナントリン誘導体（JP2003-115387、JP2004-311184、JP2001-267080、WO02/043449）、シラシクロペンタジエン誘導体（EP1480280、EP1478032、EP1469533）、ボラン誘導体、たとえばSiを含有するトリアリールボラン誘導体（US2007/0087219A1、式ET-3参照）など、ピリジン誘導体（JP2004-200162）、フェナントリン、とりわけ、1,10-フェナントリン誘導体、たとえばBCPおよびBphenなど、さらにビフェニルまたは他の芳香族基を介して結合した幾つかのフェナントリン（US2007-0252517A1）またはアントラセンに結合したフェナントリン（US2007-0122656A1、式ET-4およびET-5参照）である。

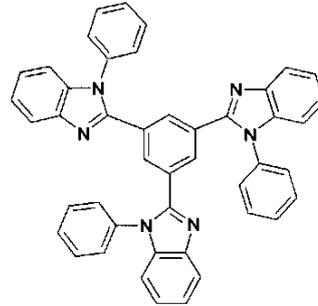
10

【0061】

【化2】



式 ET-1

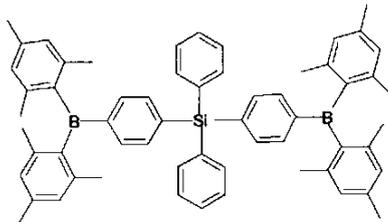


TPBI

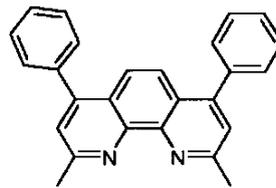
2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリイル)
トリス(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール)

式 ET-2

20

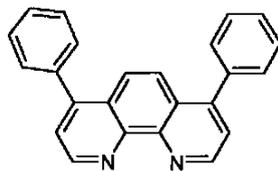


式 ET-3



式 ET-4

30



式 ET-5

【0062】

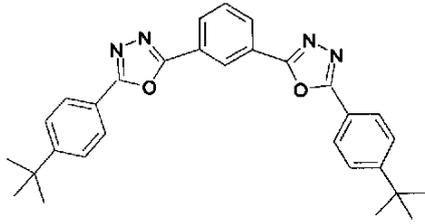
同様に適するのは、ヘテロ環式有機化合物、たとえばチオピランジオキシド、オキサゾール、トリアゾール、イミダゾールまたはオキサジアゾールなどである。Nを含有する五員環、たとえばオキサゾールなど、好ましくは1,3,4-オキサジアゾール、たとえばとりわけUS2007/0273272A1に開示されている式ET-6、ET-7、ET-8およびET-9の化合物；チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾールの使用例は、とりわけUS2008/0102311A1、およびY. A. Levin, M. S. Skorobogatova, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967(2)、339-341を参照されたく、好ましくは式ET-10の化合物、シラシクロペンタジエン誘導体である。好ましい化合物は、下記の式(ET-6)~(ET-10)である：

40

50

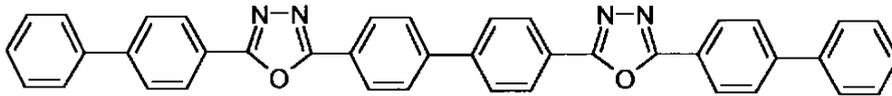
【 0 0 6 3 】

【 化 3 】

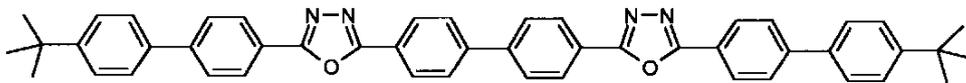


式 ET-6

10

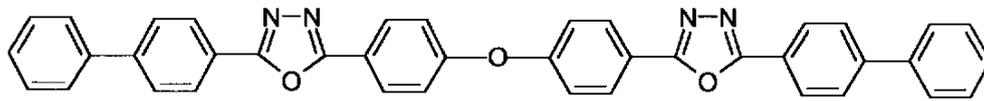


式 ET-7

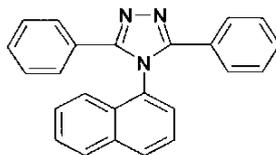


式 ET-8

20



式 ET-9



式 ET-10

30

【 0 0 6 4 】

有機化合物、たとえばフルオレノン、フルオレニリデンメタン、ペリレンテトラ炭酸、アントラキノンジメタン、ジフェノキノン、アントロンおよびアントラキノンジエチレンジアミンの誘導体を利用することも同様に可能である。

【 0 0 6 5 】

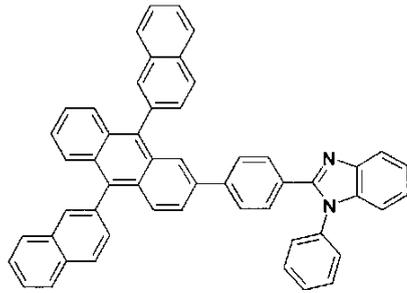
2, 9, 10 - 置換アントラセン (1 - もしくは 2 - ナフチル、および 4 - もしくは 3 - ビフェニルを有する)、または 2 つのアントラセン単位を含有する分子 (US 2008 / 0193796 A1、式 ET - 11 参照) が好ましい。また、非常に有利なのは、9, 10 - 置換アントラセン単位のベンゾイミダゾール誘導体への結合 (US 2006 / 147747 A および EP 1551206 A1、式 ET - 12 および ET - 13 参照) である。

40

【 0 0 6 6 】

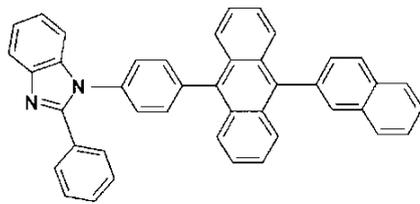
50

【化4】

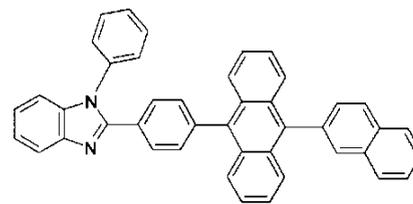


式 ET-11

10



式 ET-12



式 ET-13

【0067】

電子注入および/または電子輸送特性を生成できる化合物は、好ましくは -2.5 eV 未満（対真空準位）、特に好ましくは -2.7 eV 未満の LUMO を生じる。

20

【0068】

本発明の調合物は、発光体を含んでもよい。発光体という用語は、任意のタイプのエネルギーの移動により生じ得る励起後に、発光を伴う基底状態への放射遷移を許容する材料を意味する。一般に、2つのクラスの発光体、即ち、蛍光およびリン光発光体が公知である。蛍光発光体という用語は、励起一重項状態から基底状態へ放射遷移が生じる材料または化合物を意味する。リン光発光体という用語は、好ましくは遷移金属を含有するルミネッセンス材料または化合物を意味する。

【0069】

ドーパントが系中で上記特性を引き起こす場合、発光体は、ドーパントと呼ばれることも多い。マトリックス材料とドーパントを含む系中のドーパントは、混合物の割合が低い方の成分を意味すると解釈される。これに対応して、マトリックス材料とドーパントを含む系中のマトリックス材料は、混合物の割合が高い方の成分を意味すると解釈される。したがって、リン光発光体という用語は、たとえばリン光ドーパントを意味すると解釈することもできる。

30

【0070】

発光が可能な化合物は、とりわけ、蛍光発光体およびリン光発光体を含む。これらは、とりわけ、スチルベン、スチルベンアミン、スチリルアミン、クマリン、ルブレン、ローダミン、チアゾール、チアジアゾール、シアニン、チオフェン、パラフェニレン、ペリレン、フタロシアニン、ポルフィリン、ケトン、キノリン、イミン、アントラセンおよび/またはピレン構造を含有する化合物を含む。室温であっても高効率で三重項状態から発光できる、即ち、電気蛍光ではなく、多くの場合エネルギー効率の上昇をもたらす電気リン光を呈する化合物が特に好ましい。この目的に適するのは、まず、原子番号が36より大きい重い原子を含有する化合物である。上記の条件を満たす d - または f - 遷移金属を含有する化合物が好ましい。ここで、8 ~ 10 族の元素 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) を含有する対応する化合物が特に好ましい。ここで、適する機能性化合物は、たとえば WO02/068435A1、WO02/081488A1、EP1239526A2 および WO2004/026886A2 などに記載の様々な錯体である。

40

【0071】

50

蛍光発光体として機能できる好ましい化合物を、以下の例により記載する。好ましい蛍光発光体は、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミン、スチリルホスフィン、スチリルエーテル、およびアリールアミンのクラスから選択される。

【0072】

モノスチリルアミンは、1つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。ジスチリルアミンは、2つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。トリスチリルアミンは、3つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。テトラスチリルアミンは、4つの置換または無置換スチリル基と、少なくとも1つの、好ましくは芳香族アミンを含有する化合物を意味するものと解釈される。スチリル基は、特に好ましくはスチルベンであり、さらに置換されていてもよい。対応するホスフィンとエーテルは、アミンと同様に定義される。本発明の意味でのアリールアミンまたは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3つの置換または無置換の芳香族またはヘテロ芳香族環系を含有する化合物を意味するものと解釈される。好ましくは、これらの芳香族またはヘテロ芳香族環系のうちの少なくとも1つは、好ましくは少なくとも14個の芳香族環原子を有する縮合環系である。これらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミン、または芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、1つのジアリールアミノ基が好ましくは9位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解釈される。芳香族アントラセンジアミンは、2つのジアリールアミノ基が好ましくは2, 6または9, 10位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解釈される。芳香族ピレンアミン、ピレンジアミン、クリセンアミン、およびクリセンジアミンはこれと同様に定義され、ここで、ジアリールアミノ基は好ましくはピレンに1位または1, 6位で結合している。

10

20

【0073】

さらに好ましい蛍光発光体は、とりわけWO 2006/122630に記載のインデノフルオレンアミンまたはインデノフルオレンジアミン；とりわけWO 2008/006449に記載のベンゾインデノフルオレンアミンまたはベンゾインデノフルオレンジアミン；およびとりわけWO 2007/140847に記載のジベンゾインデノフルオレンアミンまたはジベンゾインデノフルオレンジアミンから選択される。

30

【0074】

蛍光発光体として利用できるスチリルアミンのクラスからの化合物の例は、置換もしくは無置換トリスチルベンアミン、またはWO 2006/000388、WO 2006/058737、WO 2006/000389、WO 2007/065549およびWO 2007/115610に記載のドーパントである。ジスチリルベンゼンおよびジスチリルピフェニル誘導体は、US 5121029に記載されている。さらなるスチリルアミンを、US 2007/0122656 A1に見出すことができる。

【0075】

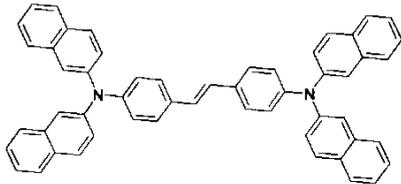
特に好ましいスチリルアミン化合物は、US 7250532 B2に記載の式EM - 1の化合物、およびDE 102005058557 A1に記載の式EM - 2の化合物である：

40

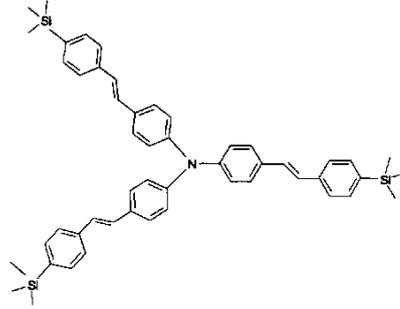
【0076】

50

【化5】



式 EM-1



式 EM-2

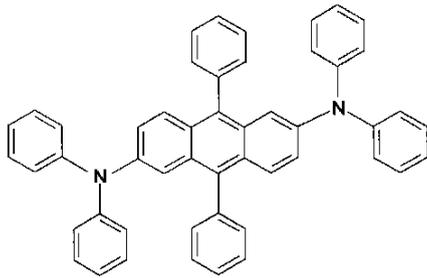
10

【0077】

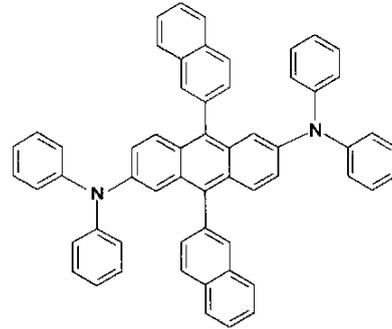
特に好ましいトリアリールアミン化合物は、CN1583691A、JP08/053397AおよびUS6251531B1、EP1957606A1、US2008/0113101A1、US2006/210830A、WO2008/006449、ならびにDE102008035413に開示されている式EM-3～EM-15の化合物とその誘導体である：

【0078】

【化6-1】

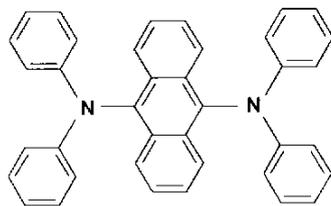


式 EM-3

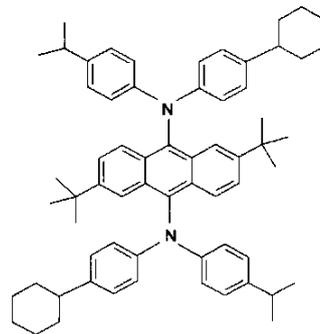


式 EM-4

20



式 EM-5



式 EM-6

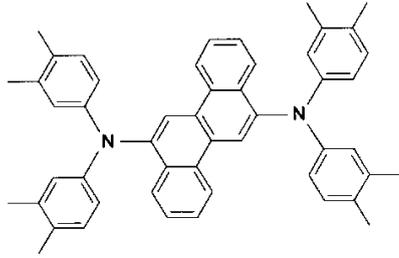
30

40

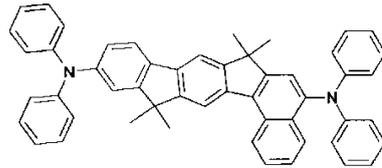
【0079】

50

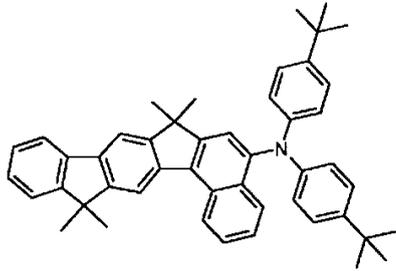
【化 6 - 2】



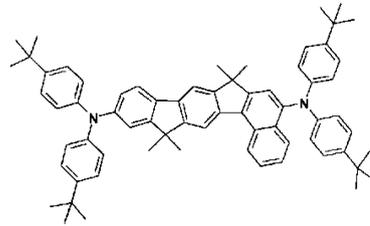
式 EM-7



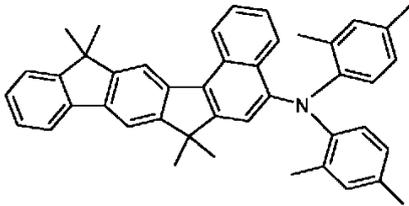
式 EM-8



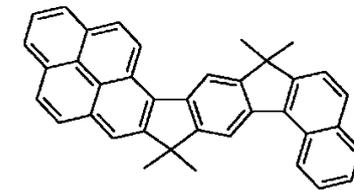
式 EM-9



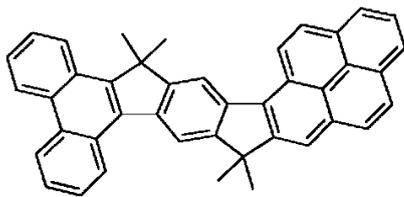
式 EM-10



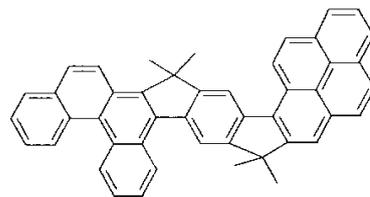
式 EM-11



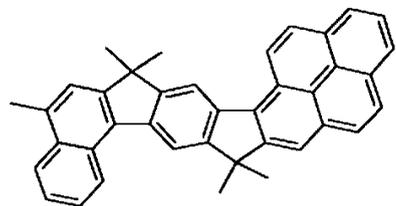
式 EM-12



式 EM-13



式 EM-14



式 EM-15

【 0 0 8 0 】

蛍光発光体として利用できるさらなる好ましい化合物は、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン (DE 10 200 900 574 6)、フルオレン、フルオランテン、ペリフランテン、インデノペリレン、フェナントレン、ペリレン (US 2007/0252517 A1)、ピレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、ルブレン、クマリン (US 4769292、US 6020078、US 2007/0252517 A1)、ピラン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ピラジン、ケイ皮酸エステル、ジケト

10

20

30

40

50

ピロロピロール、アクリドン、およびキナクリドン (US 2007/0252517A1) の誘導体から選択される。

【0081】

アントラセン化合物のうち、9, 10 - 置換アントラセン、たとえば9, 10 - ジフェニルアントラセンおよび9, 10 - ビス(フェニルエチニル)アントラセンなどが特に好ましい。1, 4 - ビス(9' - エチニルアントラセニル) - ベンゼンも好ましいドーパントである。

【0082】

同様に、ルブレン、クマリン、ローダミン、キナクリドンの誘導体、たとえばDMQA (= N, N' - ジメチルキナクリドン) など、ジシアノメチレンピラン、たとえばDCM (= 4 - (ジシアノエチレン) - 6 - (4 - ジメチルアミノステリル - 2 - メチル) - 4H - ピラン) など、チオピラン、ポリメチン、ピリリウムおよびチアピリリウム塩、ペリフランテン、ならびにインデノペリレンが好ましい。

【0083】

青色蛍光発光体は、好ましくはポリ芳香族化合物、たとえば9, 10 - ジ(2 - ナフチルアントラセン)および他のアントラセン誘導体など、テトラセン、キサントレン、ペリレンの誘導体、たとえば2, 5, 8, 11 - テトラ - t - ブチルペリレンなど、フェニレン、たとえば4, 4' - ビス(9 - エチル - 3 - カルバゾピニレン) - 1, 1' - ビフェニル、フルオレン、フルオランテン、アリールピレン (US 2006/0222886A1)、アリーレンピニレン (US 5121029、US 5130603)、ビス(アジニル)イミン - ホウ素化合物 (US 2007/0092753A1)、ビス(アジニル)メテン化合物、およびカルボステリル化合物などである。

【0084】

さらなる好ましい青色蛍光発光体は、C. H. Chenら: 「Recent developments in organic electroluminescent materials」Macro-mol. Symp. 125、(1997) 1 - 48および「Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices」Mat. Sci. and Eng. R、39 (2002)、143 - 222に記載されている。

【0085】

さらなる好ましい青色蛍光発光体は、DE 102008035413に開示されている炭化水素である。

【0086】

リン光発光体として機能することができる好ましい化合物を、以下の例により記載する。

【0087】

リン光発光体の例が、WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、およびWO 2005/033244によって明らかにされている。一般に、先行技術に従いリン光OLEDに使用され、有機エレクトロルミネッセンスの分野で当業者に公知であるようなリン光錯体は全て適切であり、当業者は、進歩性を要することなくさらなるリン光錯体を使用することができる。

【0088】

リン光金属錯体は、好ましくはIr、Ru、Pd、Pt、OsまたはRe、より好ましくはIrを含有する。

【0089】

好ましい配位子は、2 - フェニルピリジン誘導体、7, 8 - ベンゾキノリン誘導体、2 - (2 - チエニル)ピリジン誘導体、2 - (1 - ナフチル)ピリジン誘導体、1 - フェニルイソキノリン誘導体、3 - フェニルイソキノリン誘導体、または2 - フェニルキノリン誘導体である。これらの化合物は全て、青色用に、たとえばフルオロ、シアノおよび/またはトリフルオロメチル置換基により置換されていてもよい。補助配位子は、好ましくは

10

20

30

40

50

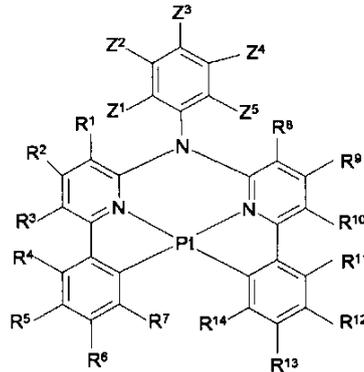
アセチルアセトナートまたはピコリン酸である。

【 0 0 9 0 】

特に、式 E M - 1 6 の四座配位子を有する P t または P d の錯体が適している。

【 0 0 9 1 】

【 化 7 】



式 EM-16

10

【 0 0 9 2 】

式 E M - 1 6 の化合物は、U S 2 0 0 7 / 0 0 8 7 2 1 9 A 1 により詳細に記載されており、ここで、上記式中の置換基と添え字の説明のため、開示を目的としてこの明細書を参照する。さらに、拡張環系を有する P t - ポルフィリン錯体 (U S 2 0 0 9 / 0 0 6 1 6 8 1 A 1) および I r 錯体、たとえば 2 , 3 , 7 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 7 , 1 8 - オクタエチル - 2 1 H , 2 3 H - ポルフィリン - P t (I I) 、テトラフェニル - P t (I I) テトラベンゾポルフィリン (U S 2 0 0 9 / 0 0 6 1 6 8 1 A 1) 、 c i s - ビス (2 - フェニルピリジナト - N , C 2 ') P t (I I) 、 c i s - ビス (2 - (2 ' - チエニル) ピリジナト - N , C 3 ') P t (I I) 、 c i s - ビス (2 - (2 ' - チエニル) - キノリナト - N , C 5 ') P t (I I) 、 (2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C 2 ') P t (I I) (アセチルアセトナート) 、またはトリス (2 - フェニルピリジナト - N , C 2 ') I r (I I I) (= I r (p p y) 3 、緑色) 、ビス (2 - フェニルピリジナト - N , C 2 ') I r (I I I) (アセチルアセトナート) (= I r (p p y) 2 アセチルアセトナート、緑色、U S 2 0 0 1 / 0 0 5 3 4 6 2 A 1 、B a l d o 、T h o m p s o n ら、N a t u r e 4 0 3 、(2 0 0 0) 、7 5 0 - 7 5 3) 、ビス (1 - フェニルイソキノリナト - N , C 2 ') (2 - フェニルピリジナト - N , C 2 ') イリジウム (I I I) 、ビス (2 - フェニルピリジナト - N , C 2 ') (1 - フェニルイソキノリナト - N , C 2 ') イリジウム (I I I) 、ビス (2 - (2 ' - ベンゾチエニル) ピリジナト - N , C 3 ') イリジウム (I I I) (アセチルアセトナート) 、ビス (2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C 2 ') イリジウム (I I I) (ピコリナート) (F i r p i c 、青色) 、ビス (2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C 2 ') I r (I I I) (テトラキス (1 - ピラゾリル) ボラート) 、トリス (2 - (ビフェニル - 3 - イル) - 4 - t e r t - プチルピリジン) イリジウム (I I I) 、(p p z) 2 I r (5 p h d p y m) (U S 2 0 0 9 / 0 0 6 1 6 8 1 A 1) 、(4 5 o o p p z) 2 I r (5 p h d p y m) (U S 2 0 0 9 / 0 0 6 1 6 8 1 A 1) 、2 - フェニルピリジン - I r 錯体の誘導体、たとえば P Q I r (= イリジウム (I I I) ビス (2 - フェニルキノリル - N , C 2 ') アセチルアセトナート) など、トリス (2 - フェニルイソキノリナト - N , C) I r (I I I) (赤色) 、ビス (2 - (2 ' - ベンゾ [4 , 5 - a] チエニル) ピリジナト - N , C 3) I r (アセチルアセトナート) ([B t p 2 I r (a c a c)] 、赤色、A d a c h i ら、A p p l . P h y s . L e t t . 7 8 (2 0 0 1) 、1 6 2 2 - 1 6 2 4) である。

20

30

40

【 0 0 9 3 】

同様に適するのは、三価のランタニド、たとえば T b 3 + および E u 3 + などの錯体 (

50

J. Kidoら、Appl. Phys. Lett. 65 (1994)、2124、Kidoら、Chem. Lett. 657、1990、US 2007/0252517A1)、またはマレオニトリルジチオレートを含むPt(II)、Ir(I)、Rh(I)のリン光錯体(Johnsonら、JACS 105、1983、1795)、Re(I)トリカルボニル-ジイミン錯体(とりわけWrighton、JACS 96、1974、998)、シアノ配位子とピピリジルまたはフェナントロリン配位子を有するOs(II)錯体(Maら、Synth. Metals 94、1998、245)である。

【0094】

三座配位子を有するさらなるリン光発光体が、US 6824895およびUS 10/729238に記載されている。赤色発光リン光錯体は、US 6835469およびUS 6830828に見出される。

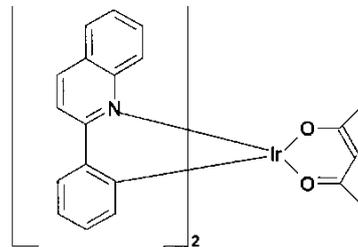
10

【0095】

リン光ドーパントとして使用される特に好ましい化合物は、とりわけUS 2001/0053462A1およびInorg. Chem. 2001、40(7)、1704-1711、JACS 2001、123(18)、4304-4312に記載の式EM-17の化合物とその誘導体である。

【0096】

【化8】



式 EM-17

20

【0097】

誘導体は、US 7378162B2、US 6835469B2およびJP 2003/253145Aに記載されている。

30

【0098】

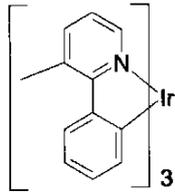
さらに、US 7238437B2、US 2009/008607A1およびEP 1348711に記載の式EM-18~EM-21の化合物とその誘導体を、発光体として利用できる。

【0099】

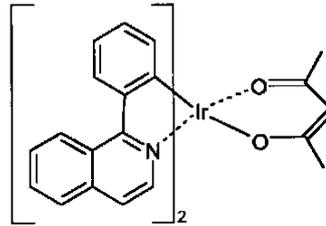
40

50

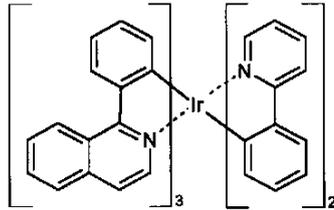
【化9】



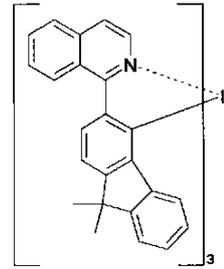
式 EM-18



式 EM-19



式 EM-20



式 EM-21

【0100】

同様に、量子ドットを発光体として利用することができ、これらの材料は、WO 2011/076314A1に詳細に開示されている。

【0101】

特に、発光化合物と共にホスト材料として利用される化合物は、物質の様々なクラスからの材料を含む。

【0102】

ホスト材料は一般に、利用される発光体材料よりもHOMOとLUMOの間に大きいバンドギャップを有する。加えて、好ましいホスト材料は、正孔または電子輸送材料いずれかの特性を示す。さらに、ホスト材料は、電子および正孔輸送特性の両方を有することができる。

【0103】

ホスト材料は、場合により、特にホスト材料がOLEDにおいてリン光発光体と組み合わせられて利用される場合、マトリックス材料とも呼ばれる。

【0104】

特に蛍光ドーパントと共に利用される好ましいホスト材料またはコホスト材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 676461による2, 2', 7, 7'-テトラフェニルスピロフルオレン、またはジナフチルアントラセン）、特に縮合芳香族基を含有するオリゴアリーレン、たとえばアントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン（DE 102009005746、WO 2009/069566）、フェナントレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレン、スピロフルオレン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、デカシクレン、ルブレンなど、オリゴアリーレンビニレン（たとえばEP 676461によるDPVBi = 4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルエチル)-1, 1'-ビフェニルもしくはスピロ-DPVBi）、ポリポダル金属錯体（たとえばWO 04/081017による）、特に8-ヒドロキシキノリンの金属錯体、たとえばAlQ₃（=アルミニウム(III)トリス(8-ヒドロキシキノリン)）もしくはビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-(フェニルフェリノラト)アルミニウムの金属錯体であって、さらにイミダゾールキレートを含むもの（US 2007/0092753A1）、およびキノリン金属錯体、アミノキノリン-金属錯体、ベンゾキノリン-金属錯体、正孔伝導化合物（たとえばWO 2004/058911による）、電子伝導化合物、特に

10

20

30

40

50

ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドなど（たとえばWO 2005/084081 およびWO 2005/084082による）、アトロプ異性体（たとえばWO 2006/048268による）、ボロン酸誘導体（たとえばWO 2006/117052による）またはベンゾアントラセン（たとえばWO 2008/145239による）のクラスから選択される。

【0105】

ホスト材料またはコホスト材料として機能できる特に好ましい化合物は、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/もしくはピレンを含むオリゴアリーレン、またはこれらの化合物のアトロプ異性体のクラスから選択される。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも3つのアリールまたはアリーレン基が互いに結合している化合物を意味するものと理解されることが意図される。

10

【0106】

好ましいホスト材料は、特に式(H-1)の化合物から選択される

【0107】

【化10】



(H-1)

【0108】

(式中、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶は、出現する毎に同一であるかまたは異なり、任意に置換されていてもよい5~30個の芳香族環原子を有するアリールまたはヘテロアリール基であり、pは、1~5の範囲の整数を表し；Ar⁴、Ar⁵およびAr⁶の中の電子の合計は、p=1ならば少なくとも30、p=2ならば少なくとも36、p=3ならば少なくとも42である)。

20

【0109】

式(H-1)の化合物において、Ar⁵基は、特に好ましくはアントラセンを表し、Ar⁴およびAr⁶基は、9および10位で結合しており、ここで、これらの基は、任意に置換されていてもよい。特に非常に好ましくは、Ar⁴および/またはAr⁶基の少なくとも一方が、1-もしくは2-ナフチル、2-、3-もしくは9-フェナントレニル、または2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-ベンゾアントラセニルから選択される縮合アリール基である。アントラセン系化合物は、US 2007/0092753 A1およびUS 2007/0252517 A1に記載されており、たとえば2-(4-メチルフェニル)-9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン、9-(2-ナフチル)-10-(1,1'-ビフェニル)アントラセンおよび9,10-ビス[4-(2,2-ジフェニルエチニル)フェニル]アントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、ならびに1,4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼンである。2つのアントラセン単位を含有する化合物(US 2008/0193796 A1)、たとえば10,10'-ビス[1,1',4',1''-テルフェニル-2-イル-9,9'-ビスアントラセニル]も好ましい。

30

【0110】

さらなる好ましい化合物は、アリールアミン、スチリルアミン、フルオレセイン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、シクロペンタジエン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾオキサゾリン、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、イミン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール(US 2007/0092753 A1)の誘導体、たとえば2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール]、アルダジン、スチルベン、スチリルアリーレン誘導体、たとえば9,10-ビス[4-(2,2-ジフェニルエチニル)-フェニル]アントラセン、およびジスチリルアリーレン誘導体(US 5121029)、ジフェニルエチレン、ピニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ジケトピロロピロール、ポリメチン、ケイ皮酸エステル、ならびに蛍光染料である。

40

50

【 0 1 1 1 】

アリールアミンおよびスチリルアミンの誘導体、たとえばTNB (= 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - (2 - ナフチル) アミノ] ビフェニル) が特に好ましい。金属オキシノイド錯体、たとえばLiQまたはAlQ₃をコホストとして使用することができる。

【 0 1 1 2 】

オリゴアリーレンをマトリックスとして含む好ましい化合物が、US 2003/0027016 A1、US 7326371 B2、US 2006/043858 A、WO 2007/114358、WO 2008/145239、JP 3148176 B2、EP 1009044、US 2004/018383、WO 2005/061656 A1、EP 0681019 B1、WO 2004/013073 A1、US 5077142、WO 2007/065678、およびDE 102009005746に開示されており、ここで、特に好ましい化合物を式H - 2 ~ H - 8により記載する。

【 0 1 1 3 】

10

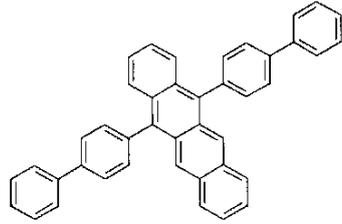
20

30

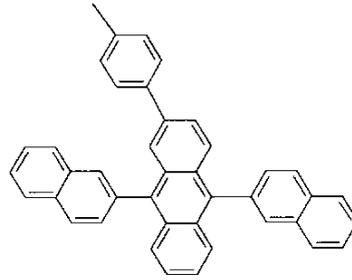
40

50

【化 1 1】

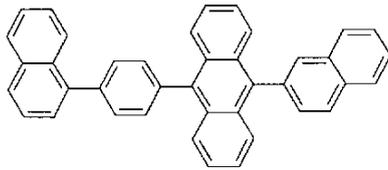


式 H-2

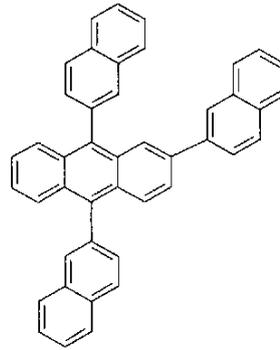


式 H-3

10

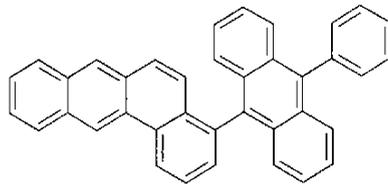


式 H-4

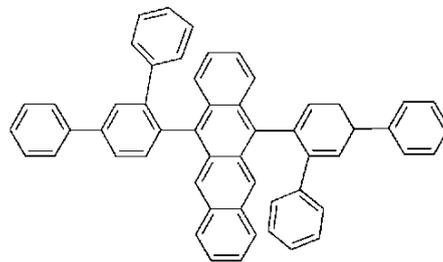


式 H-5

20

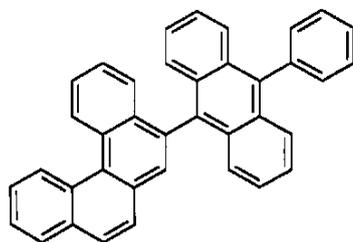


式 H-6



式 H-7

30



式 H-8

40

【0 1 1 4】

さらに、ホストまたはマトリックスとして利用できる化合物として、リン光発光体と共に利用される材料が挙げられる。

【0 1 1 5】

これらの化合物は、ポリマー中の構造要素として利用することもでき、CBP (N, N - ビスカルバゾリルピフェニル)、カルバゾール誘導体 (たとえば WO 2 0 0 5 / 0 3 9 2 4 6、US 2 0 0 5 / 0 0 6 9 7 2 9、JP 2 0 0 4 / 2 8 8 3 8 1、EP 1 2 0 5 5 2 7 または WO 2 0 0 8 / 0 8 6 8 5 1 による)、アザカルバゾール (たとえば EP 1 6 1 7 7 1 0、EP 1 6 1 7 7 1 1、EP 1 7 3 1 5 8 4 または JP 2 0 0 5 / 3 4 7 1 6

50

0による)、ケトン(たとえばWO2004/093207またはDE102008033943による)、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン(たとえばWO2005/003253による)、オリゴフェニレン、芳香族アミン(たとえばUS2005/0069729による)、双極性マトリックス材料(たとえばWO2007/137725による)、シラン(たとえばWO2005/111172による)、9,9-ジアリールフルオレン誘導体(たとえばDE102008017591による)、アザポロールまたはポロン酸エステル(たとえばWO2006/117052による)、トリアジン誘導体(たとえばDE102008036982による)、インドロカルバゾール誘導体(たとえばWO2007/063754またはWO2008/056746による)、インデノカルバゾール誘導体(たとえばDE102009023155およびDE102009031021による)、ジアザホスホール誘導体(たとえばDE102009022858による)、トリアゾール誘導体、オキサゾールおよびオキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フェニレンジアミン誘導体、第3級芳香族アミン、スチリルアミン、アミノ置換カルコン誘導体、インドール、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、カルボジイミド誘導体、トリアリールアミノフェノール配位子をさらに含有してもよい8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体、たとえばAlQ₃(US2007/0134514A1)、金属錯体/ポリシラン化合物、ならびにチオフエン、ベンゾチオフエンおよびジベンゾチオフエン誘導体が挙げられる。

10

20

【0116】

好ましいカルバゾール誘導体の例は、mCP(=1,3-N,N-ジ-カルバゾリルベンゼン(=9,9'-(1,3-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール))(式H-9)、CDBP(=9,9'-(2,2'-ジメチル[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジイル)ビス-9H-カルバゾール)、1,3-ビス(N,N'-ジカルバゾリル)ベンゼン(=1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン)、PVK(ポリビニルカルバゾール)、3,5-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)ピフェニル、およびCMTTP(式H-10)である。特に言及される化合物は、US2007/0128467A1およびUS2005/0249976A1に開示されている(式H-11およびH-13)。

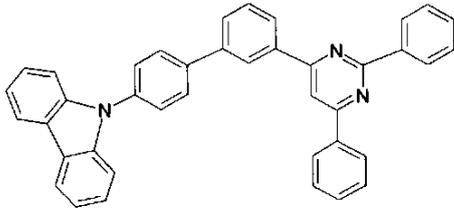
【0117】

30

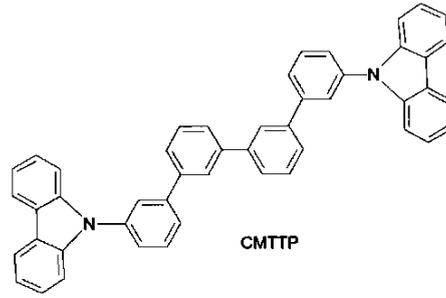
40

50

【化 1 2】

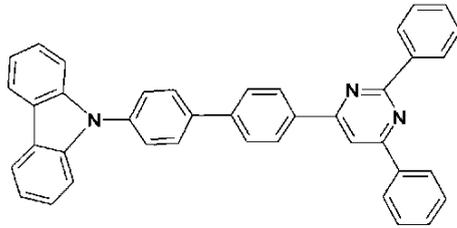


式 H-9

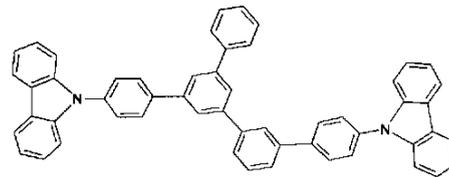


式 H-10

10

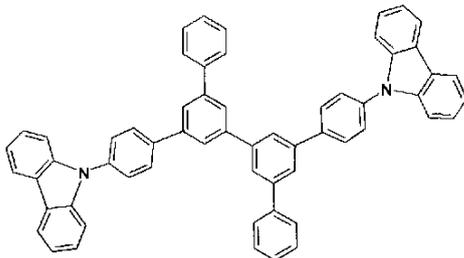


式 H-11



式 H-12

20



式 H-13

【0118】

好ましいテトラアール - Si 化合物が、たとえば US 2004/0209115、US 2004/0209116、US 2007/0087219A1、および H. Gilman、E. A. Zuech、Chemistry & Industry (London, United Kingdom)、1960、120 に開示されている。

【0119】

特に好ましいテトラアール - Si 化合物を、式 H - 14 ~ H - 21 により記載する。

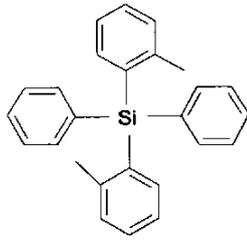
【0120】

30

40

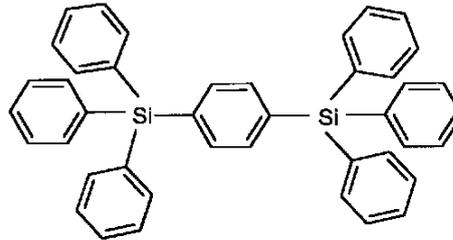
50

【化13】



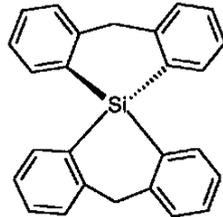
UGH1

式 H-14



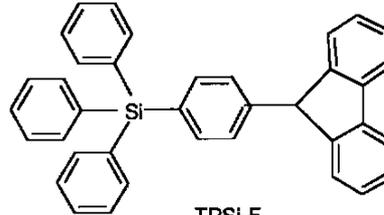
UGH2

式 H-15



UGH4

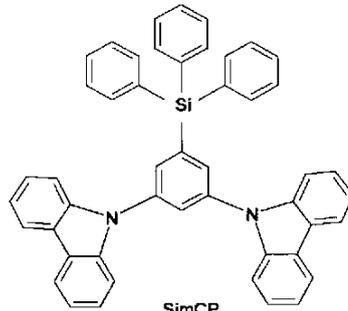
式 H-16



TPSi-F

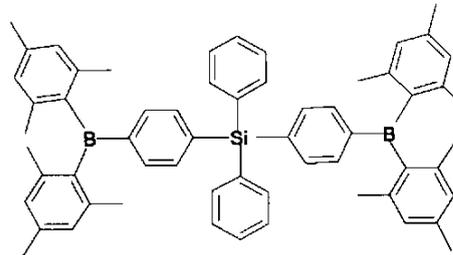
トリフェニル-[4-(9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル)フェニル]シラン

式 H-17

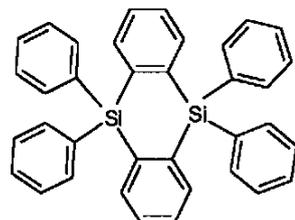


SimCP

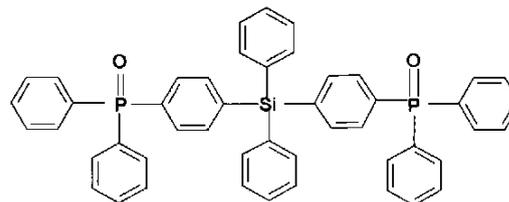
式 H-18



式 H-19



式 H-20



式 H-21

【0121】

リン光ドーパント用のマトリックスの調製に特に好ましい群4からの化合物が、とりわけDE102009022858、DE102009023155、EP652273B1、WO2007/063754およびWO2008/056746に開示されており、ここで、特に好ましい化合物を式H-22~H-25により記載する。

【0122】

10

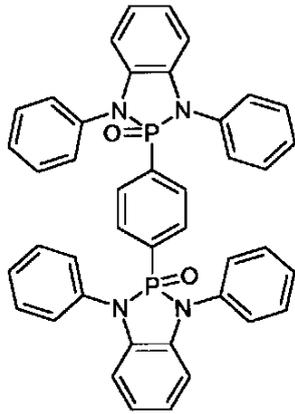
20

30

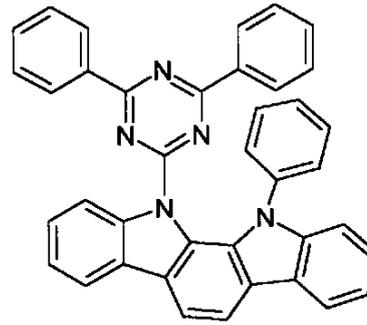
40

50

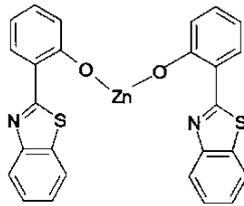
【化 1 4】



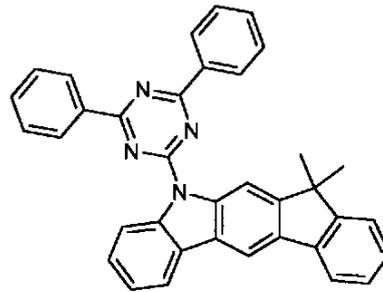
式 H-22



式 H-23



式 H-24



式 H-25

【 0 1 2 3】

本発明に従い利用でき、ホスト材料として機能できる半導体化合物に関し、少なくとも1個の窒素原子を含有する物質が特に好ましい。これらは、好ましくは芳香族アミン、トリアジン誘導体およびカルバゾール誘導体を含む。したがって、カルバゾール誘導体は、特に、驚くべき高効率を示す。トリアジン誘導体は、電子デバイスの予期しないほどの長寿命をもたらす。

【 0 1 2 4】

複数の異なるマトリックス材料、特に少なくとも1種の電子伝導マトリックス材料と少なくとも1種の正孔伝導マトリックス材料を混合物として利用することも好ましい場合がある。たとえばWO 2010/108579に記載されているような、電荷輸送マトリックス材料と、電荷輸送には関与するとしても顕著な程度には関与しない電気的に不活性なマトリックス材料との混合物の使用も同様に好ましい。

【 0 1 2 5】

一重項状態から三重項状態への移行を改善し、発光体特性を有する機能性化合物の支持に利用され、これらの化合物のリン光特性を改善する化合物を利用することがさらに可能である。この目的に適するのは特に、たとえばWO 2004/070772 A2およびWO 2004/113468 A1に記載されているような、カルバゾールおよび架橋カルバゾール二量体単位である。この目的に同じく適切なものは、たとえばWO 2005/040302 A1に記載されているような、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホン、シラン誘導体および類似の化合物である。

【 0 1 2 6】

ここでnドーパントは、還元剤、即ち、電子供与体を意味するものと解釈される。nドーパントの好ましい例は、WO 2005/086251 A2によるW(hpp)₄および他の電子リッチ金属錯体、P=N化合物(たとえばWO 2012/175535 A1、WO 2012/175219 A1)、ナフチレンカルボジイミド(たとえばWO 2012/168358 A1)、フルオレン(たとえばWO 2012/031735 A1)、フリー

10

20

30

40

50

ラジカルおよびジラジカル（たとえばEP1837926A1、WO2007/107306A1）、ピリジン（たとえばEP2452946A1、EP2463927A1）、N-ヘテロ環式化合物（たとえばWO2009/000237A1）、ならびにアクリジンおよびフェナジン（たとえばUS2007/145355A1）である。

【0127】

さらに、調合物は、ワイドバンドギャップ材料を機能材料として含んでもよい。ワイドバンドギャップ材料は、US7,294,849の開示内容の意味の材料を意味するものと解釈される。これらの系は、エレクトロルミネッセントデバイスにおいて特に有利な性能データを呈する。

【0128】

ワイドバンドギャップ材料として利用される化合物は、2.5 eV以上、好ましくは3.0 eV以上、特に好ましくは3.5 eV以上のバンドギャップを好ましくは有することができる。バンドギャップは、とりわけ最高被占分子軌道(HOMO)と最低空分子軌道(LUMO)のエネルギー準位によって計算できる。

【0129】

さらに、調合物は、正孔阻止材料(HBM)を機能材料として含んでもよい。正孔阻止材料は、特にこの材料が発光層または正孔伝導層に隣接する層の形態で配置される場合、多層系において正孔(正電荷)の伝達を防止または最小化する材料を意味する。一般に、正孔阻止材料は、隣接層の中の正孔輸送材料よりも低いHOMO準位を有する。正孔阻止層は多くの場合、OLEDにおいて発光層と電子輸送層の間に配置される。

【0130】

原則として、任意公知の正孔阻止材料を利用することが可能である。本願の他の場所に記載される他の正孔阻止材料に加え、有利な正孔阻止材料は、金属錯体(US2003/0068528)、たとえばビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(BALQ)などである。Fac-トリス(1-フェニルピラゾラト-N,C2)-イリジウム(III)(Ir(ppz)₃)がこの目的のために同様に利用されている(US2003/0175553A1)。フェナントロリン誘導体、たとえばBCPなど、またはフタルイミド、たとえばTMPPなども同様に利用できる。

【0131】

さらに、有利な正孔阻止材料が、WO00/70655A2、WO01/41512およびWO01/93642A1に記載されている。

【0132】

さらに、調合物は、電子阻止材料(EBM)を機能材料として含んでもよい。電子阻止材料は、特にこの材料が発光層または電子伝導層に隣接する層の形態で配置される場合、多層系において電子の伝達を防止または最小化する材料を意味する。一般に、電子阻止材料は、隣接層の中の電子輸送材料よりも高いLUMO準位を有する。

【0133】

原則として、任意公知の電子阻止材料を利用することが可能である。本願の他の場所に記載される他の電子阻止材料に加え、有利な電子阻止材料は、遷移金属錯体、たとえばIr(ppz)₃(US2003/0175553)などである。

【0134】

電子阻止材料は、好ましくはアミン、トリアリールアミン、およびその誘導体から選択することができる。

【0135】

さらに、調合物における有機半導体材料は、低分子量化合物(即ち、「小分子」)である場合、好ましくは3,000 g/mol以下、より好ましくは2,000 g/mol以下、最も好ましくは1,000 g/mol以下の分子量を有する。

【0136】

特に興味深いのは、さらに、高いガラス転移温度により特徴付けられる半導体化合物で

10

20

30

40

50

ある。これに関連し、調合物に有機半導体材料として利用できる特に好ましい機能性化合物は、D I N 5 1 0 0 5 に従い判定されるガラス転移温度が70 以上、好ましくは100 以上、より好ましくは125 以上、最も好ましくは150 以上のものである。

【0137】

調合物は、ポリマーを有機半導体材料としてさらに含んでもよい。有機半導体材料として上に記載される化合物は、比較的分子量を有することが多く、ポリマーと混合することもできる。これらの化合物を共有結合的にポリマーに組み込むことが同様に可能である。これは、特に、反応性脱離基、たとえば臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸もしくはボロン酸エステル、または反応性重合可能基、たとえばオレフィンもしくはオキセタンによって置換された化合物により可能である。これらは、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマー製造用のモノマーとして使用することができる。ここでのオリゴマー化または重合は、好ましくは、ハロゲン官能基もしくはボロン酸官能基により、または重合可能基により起きる。さらに、この種の基を介してポリマーを架橋させることが可能である。本発明による化合物とポリマーを、架橋または非架橋層として利用することができる。

10

【0138】

有機半導体材料として利用できるポリマーは多くの場合、上記の化合物の文脈において記載した単位または構造要素、とりわけW O 0 2 / 0 7 7 0 6 0 A 1、W O 2 0 0 5 / 0 1 4 6 8 9 A 2 およびW O 2 0 1 1 / 0 7 6 3 1 4 A 1 において開示され広く記載されたものを含有する。これらは、参照することにより本願に組み込まれる。機能材料は、たとえば下記のクラスに由来するものとして行うことができる：

20

群1：正孔注入および/または正孔輸送特性を生成することができる構造要素；群2：電子注入および/または電子輸送特性を生成することができる構造要素；群3：群1および群2に関連して記載される特性を併せ持つ構造要素；

群4：発光特性、特にリン光基を有する構造要素；

群5：いわゆる一重項状態から三重項状態への移行を改善する構造要素；

群6：結果として得られるポリマーの形態または発光色に影響を与える構造要素；群7：典型的には骨格として使用される構造要素。

【0139】

ここでの構造要素は、さらに様々な機能を有していてもよく、明確な割り当てが有利である必要はない。たとえば、群1の構造要素が同様に骨格として機能してもよい。

30

【0140】

群1からの構造要素を含有する有機半導体材料として利用される正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーは、好ましくは上記の正孔輸送または正孔注入材料に対応する単位を含有してもよい。

【0141】

群1のさらに好ましい構造要素は、たとえば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリール-パラ-フェニレンジアミン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体、ならびに高HOMOを有するさらなるO、SまたはN含有ヘテロ環式化合物である。これらのアリールアミンおよびヘテロ環式化合物は、好ましくは-5.8 eV (対真空準位) を超え、特に好ましくは-5.5 eV を超えるHOMOを有する。

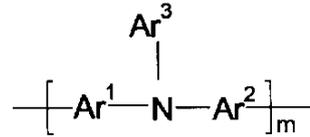
40

【0142】

とりわけ、下記の式HTP-1の反復単位の少なくとも1つを含有する正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーが好ましい：

【0143】

【化 1 5】



HTP-1

【0 1 4 4】

(式中、符号は下記の意味を有する：

Ar¹は、各場合において、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、単結合、または任意に置換されていてもよい単環式もしくは多環式アリール基であり；

Ar²は、各場合において、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、任意に置換されていてもよい単環式または多環式アリール基であり；

Ar³は、各場合において、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、任意に置換されていてもよい単環式または多環式アリール基であり；

mは、1、2または3である)。

【0 1 4 5】

式HTP-1A～HTP-1Cの単位からなる群から選択されるHTP-1の反復単位が特に好ましい：

【0 1 4 6】

10

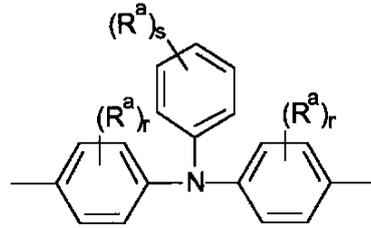
20

30

40

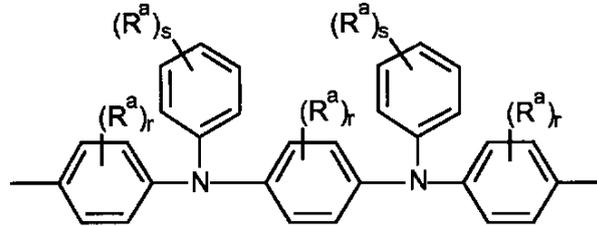
50

【化16】



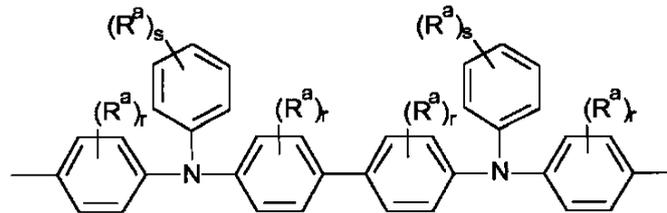
HTP-1A

10



HTP-1B

20



HTP-1C

30

【0147】

(式中、符号は下記の意味を有する：

R^a は、出現する毎に同一であるかまたは異なり、H、置換もしくは無置換芳香族もしくはヘテロ芳香族基、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アラルキル、アリーロキシ、アリールチオ、アルコキシカルボニル、シリルもしくはカルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、またはヒドロキシ基であり；

r は、0、1、2、3または4であり、

s は、0、1、2、3、4または5である)。

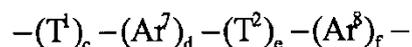
【0148】

とりわけ、下記の式HTP-2の反復単位の少なくとも1つを含有する正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーが好ましい：

40

【0149】

【化17】



HTP-2

【0150】

(式中、符号は下記の意味を有する：

T^1 および T^2 は、チオフェン、セレノフェン、チエノ[2,3-b]チオフェン、チエノ[3,2-b]チオフェン、ジチエノチオフェン、ピロールおよびアニリンから独立して選択され、ここで、これらの基は1つ以上のラジカル R^b によって置換されていても

50

よく；

R^bは、出現する毎にハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、任意に置換されていてもよく任意に1個以上のヘテロ原子を含有していてもよい、1~40個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいシリル、カルビルまたはヒドロカルビル基から独立して選択され；

R⁰およびR⁰⁰は、それぞれ独立してH、または任意に置換されていてもよく任意に1個以上のヘテロ原子を含有していてもよい、1~40個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいカルビルもしくはヒドロカルビル基であり；

Ar⁷およびAr⁸は、互いに独立して、任意に置換されていてもよく任意に隣接するチオフェンまたはセレノフェン基の一方または両方の2,3位に結合していてもよい、単環式または多環式アリーールまたはヘテロアリーール基を表し；

cおよびeは、互いに独立して0,1,2,3または4であり、ここで、1 < c + e < 6であり；

dおよびfは、互いに独立して0,1,2,3または4である)。

【0151】

正孔輸送または正孔注入特性を有するポリマーの好ましい例が、とりわけWO2007/131582A1およびWO2008/009343A1に記載されている。

【0152】

群2からの構造要素を含有する有機半導体材料として利用される電子注入および/または電子輸送特性を有するポリマーは、好ましくは上記の電子注入および/または電子輸送材料に対応する単位を含有してもよい。

【0153】

電子注入および/または電子輸送特性を有する群2のさらに好ましい構造要素は、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリンおよびフェナジン基から、それに加えて、トリアリーールボラン基、または低LUMO準位を有するさらなるO、SもしくはN含有ヘテロ環式化合物からも誘導される。これらの群2の構造要素は、好ましくは-2.7eV未満(対真空準位)、特に好ましくは-2.8eV未満のLUMOを有する。

【0154】

有機半導体材料は、好ましくは群3からの構造要素を含有するポリマーとすることができ、ここで、正孔および電子移動性を改善する構造要素(即ち、群1および2からの構造要素)は、互いに直接結合している。これらの構造要素の一部は、発光体として機能でき、ここで、発光色は、たとえば緑色、赤色または黄色にシフトされてもよい。したがって、それらの使用は、たとえば、元来青色に発光するポリマーによる他の発光色または広帯域発光の生成にとって有利である。

【0155】

群4からの構造要素を含有する有機半導体材料として利用される発光特性を有するポリマーは、好ましくは上記の発光体材料に対応する単位を含有していてもよい。ここで、リン光基、特に8~10族の元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)を含有する対応する単位を含有する上記の発光金属錯体を含有するポリマーが好ましい。

【0156】

いわゆる一重項状態から三重項状態への移行を改善する群5の単位を含有する有機半導体材料として利用されるポリマーは、好ましくはリン光化合物の支持に利用することができ、好ましくは上記の群4の構造要素を含有するポリマーである。ここでは、高分子三重項マトリックスを使用することができる。

【0157】

この目的に適するのは、特に、たとえばDE10304819A1およびDE10328627A1に記載されているような、カルバゾールおよび連結カルバゾール二量体単位

10

20

30

40

50

である。同じくこの目的に適するのは、たとえばDE 1 0 3 4 9 0 3 3 A 1に記載されているようなケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホンおよびシラン誘導体、ならびに類似の化合物である。さらに、好ましい構造単位は、リン光化合物と共に利用されるマトリックス材料に関連して上に記載した化合物に由来するものとする事ができる。

【0158】

さらなる有機半導体材料は、好ましくはポリマーの形態または発光色に影響を与える群6の単位を含有するポリマーである。上に言及されたポリマーの他に、これらは、上記の基にカウントされない少なくとも1つのさらなる芳香族または別の共役構造を有するものである。したがって、これらの基は、電荷担体移動性、非有機金属錯体、または一重項 - 三重項移行に対して効果がほとんどないか、全くない。

10

【0159】

この種の構造単位は、結果として得られるポリマーの形態または発光色に影響を与えることができる。したがって、構造単位によっては、これらのポリマーは、発光体として使用することもできる。

【0160】

したがって、蛍光OLEDの場合、6 ~ 40個のC原子を有する芳香族構造要素、またはトラン、スチルベンもしくはビススチリルアリーレン誘導体単位が好ましく、そのそれぞれは、1つ以上のラジカルによって置換されていてもよい。ここでは、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-もしくは9,10-アントリレン、1,6-、2,7-もしくは4,9-ピレニレン、3,9-もしくは3,10-ペリレニレン、4,4'-ビフェニレン、4,4'-テルフェニリレン、4,4'-ビ-1,1'-ナフチリレン、4,4'-トラニレン、4,4'-スチルベニレン、または4,4'-ビススチリルアリーレン誘導体から誘導される基の使用が特に好ましい。

20

【0161】

有機半導体材料として利用されるポリマーは、好ましくは群7の単位を含有し、好ましくは、多くの場合骨格として使用される6 ~ 40個のC原子を有する芳香族構造を含有する。

【0162】

これらは、とりわけ、たとえばUS 5 9 6 2 6 3 1、WO 2 0 0 6 / 0 5 2 4 5 7 A 2およびWO 2 0 0 6 / 1 1 8 3 4 5 A 1に開示されている4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラ-ヒドロピレン誘導体、フルオレン誘導体、たとえばWO 2 0 0 3 / 0 2 0 7 9 0 A 1に開示されている9,9-スピロビフルオレン誘導体、たとえばWO 2 0 0 5 / 1 0 4 2 6 4 A 1に開示されている9,10-フェナントレン誘導体、たとえばWO 2 0 0 5 / 0 1 4 6 8 9 A 2に開示されている9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、たとえばWO 2 0 0 4 / 0 4 1 9 0 1 A 1およびWO 2 0 0 4 / 1 1 3 4 1 2 A 2に開示されている5,7-ジヒドロジベンゾオキセピン誘導体とcis-およびtrans-インデノフルオレン誘導体、ならびにたとえばWO 2 0 0 6 / 0 6 3 8 5 2 A 1に開示されているピナフチレン誘導体、ならびにたとえばWO 2 0 0 5 / 0 5 6 6 3 3 A 1、EP 1 3 4 4 7 8 8 A 1、WO 2 0 0 7 / 0 4 3 4 9 5 A 1、WO 2 0 0 5 / 0 3 3 1 7 4 A 1、WO 2 0 0 3 / 0 9 9 9 0 1 A 1およびDE 1 0 2 0 0 6 0 0 3 7 1 0に開示されているさらなる単位を含む。

30

40

【0163】

たとえばUS 5,962,631、WO 2 0 0 6 / 0 5 2 4 5 7 A 2およびWO 2 0 0 6 / 1 1 8 3 4 5 A 1に開示されているフルオレン誘導体、たとえばWO 2 0 0 3 / 0 2 0 7 9 0 A 1に開示されているスピロビフルオレン誘導体、たとえばWO 2 0 0 5 / 0 5 6 6 3 3 A 1、EP 1 3 4 4 7 8 8 A 1およびWO 2 0 0 7 / 0 4 3 4 9 5 A 1に開示されているベンゾフルオレン、ジベンゾフルオレン、ベンゾチオフェンおよびジベンゾフルオレン基とその誘導体から選択される群7の構造単位が特に好ましい。

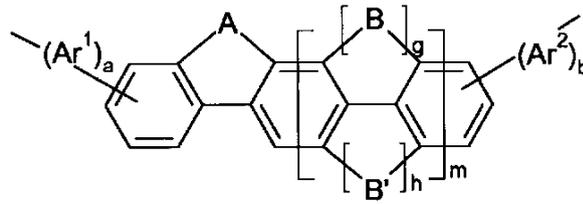
【0164】

特に好ましい群7の構造要素は、一般式PB-1で表される：

50

【 0 1 6 5 】

【 化 1 8 】



式 PB-1

10

【 0 1 6 6 】

(式中、符号と添え字は、下記の意味を有する：

A、BおよびB'はそれぞれ、また、異なる反復単位に対して同一であるかまたは異なり、好ましくは $-CR^cR^d-$ 、 $-NRC-$ 、 $-PRC-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-CSe-$ 、 $-P(=O)RC-$ 、 $-P(=S)RC-$ および $-SiR^cR^d-$ から選択される二価基であり；

R^c および R^d は、出現する毎に H、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^0$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、任意に置換されていてもよく任意に 1 個以上のヘテロ原子を含有していてもよい 1 ~ 40 個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいシリル、カルビルまたはヒドロカルビル基から独立して選択され、ここで、 R^c および R^d は、任意にそれらが結合しているフルオレンラジカルと共にスピロ基を形成してもよく；

20

X は、ハロゲンであり；

R^0 および R^0 はそれぞれ独立して、H、または任意に置換されていてもよく任意に 1 個以上のヘテロ原子を含有していてもよい、1 ~ 40 個の炭素原子を有する任意に置換されていてもよいカルビルもしくはヒドロカルビル基であり；

g は、各場合において、独立して 0 または 1 であり、h は、各場合において、独立して 0 または 1 であり、ここで、副単位中の g と h の合計は好ましくは 1 であり；

m は、1 以上の整数であり；

30

Ar^1 および Ar^2 は、互いに独立して任意に置換されていてもよく任意にインデノフルオレンの 7, 8 位または 8, 9 位に結合されていてもよい単環式または多環式アリールまたはヘテロアリール基を表し；

a および b は、互いに独立して 0 または 1 である)。

【 0 1 6 7 】

R^c および R^d 基がこれらの基が結合しているフルオレン群と共にスピロ基を形成する場合、この基は好ましくはスピロピフルオレンを表す。

【 0 1 6 8 】

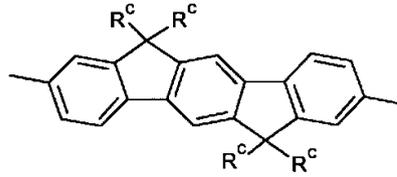
式 PB-1 A ~ PB-1 E の単位からなる群から選択される式 PB-1 の反復単位が特に好ましい；

40

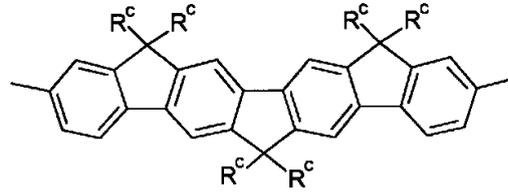
【 0 1 6 9 】

50

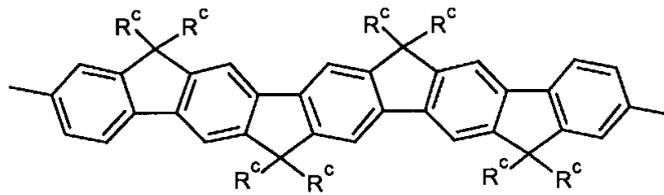
【化19】



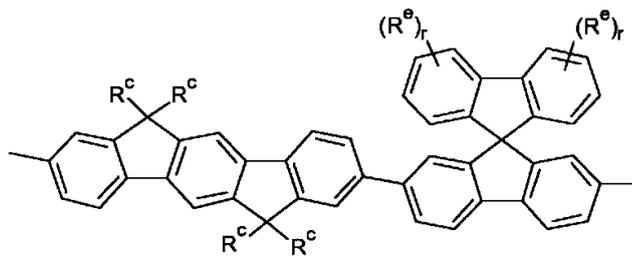
式 PB-1A



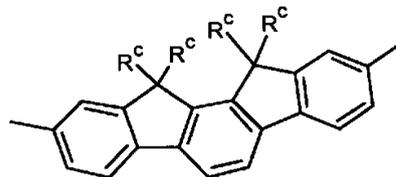
式 PB-1B



式 PB-1C



式 PB-1D



式 PB-1E

【0170】

(式中、 R^c は、式PB-1について上に記載した意味を有し、 r は、0、1、2、3または4であり、 R^e は、ラジカル R^c と同じ意味を有する)。

【0171】

R^e は、好ましくは -F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰、-C(=O)X、-C(=O)R⁰、-NR⁰R⁰、4~40個、好ましくは6~20個のC原子を有する任意に置換されていてもよいシリル、アリールもしくはヘテロアリール基、または1~20個、好ましくは1~12個のC原子を有する直鎖、分枝もしくは環状アルキル、アルコキシ、アル

10

20

30

40

50

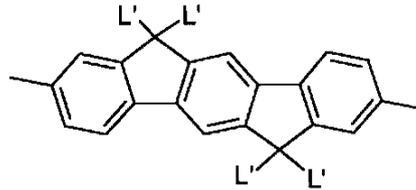
キルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシ基であり、ここで、1個以上の水素原子は任意にFまたはClによって置換されていてもよく、R⁰、R⁰⁰基およびXは、式PB-1について上に記載した意味を有する。

【0172】

式PB-1F～PB-1Iの単位からなる群から選択される式PB-1の反復単位が特に好ましい：

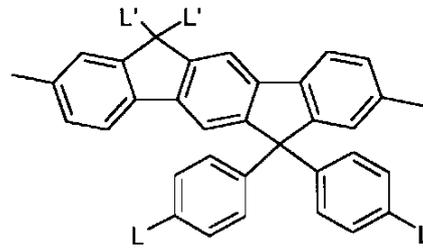
【0173】

【化20】



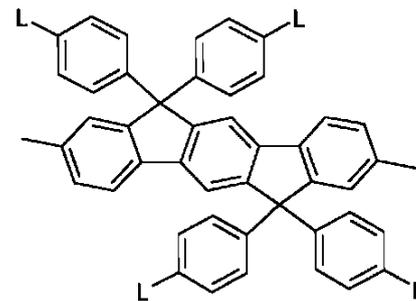
式 PB-1F

10



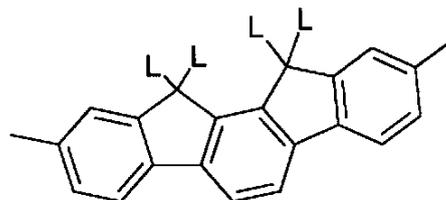
式 PB-1G

20



式 PB-1H

30



式 PB-1I

40

【0174】

(式中、符号は下記の意味を有する：

Lは、H、ハロゲン、または1～12個のC原子を有する任意にフッ素化されていてもよい直鎖状もしくは分枝アルキルもしくはアルコキシ基であり、好ましくはメチル、i-

50

プロピル、*t*-ブチル、*n*-ペンチキシまたはトリフルオロメチルを表し；

L'は、1～12個のC原子を有する任意にフッ素化されていてもよい直鎖状または分枝アルキルまたはアルコキシ基であり、好ましくは*n*-オクチルまたは*n*-オクチルオキシを表す)。

【0175】

本発明を実施するには、上記群1～7の構造要素の2種以上を含有するポリマーが好ましい。さらに、ポリマーは、好ましくは上記の1つの群からの構造要素の2種以上を含有する、即ち、1つの群から選択される構造要素の混合物を含むことが規定されてもよい。

【0176】

特に、発光特性、好ましくは少なくとも1種のリン光基を有する少なくとも1種の構造要素(群4)の他に、少なくとも1種のさらなる上記群1～3、5または6の構造要素を追加で含有するポリマーが特に好ましく、ここで、これらは好ましくは群1～3から選択される。

10

【0177】

様々なクラスの基の割合は、ポリマー中に存在する場合、広い範囲内とすることができ、ここで、これらは、当業者には公知である。各場合において、上記群1～7の構造要素から選択される、ポリマー中に存在する1つのクラスの割合が、好ましくは各場合において5mol%以上、特に好ましくは各場合において10mol%以上である場合、驚くべき利点を達成することができる。

【0178】

白色発光コポリマーの調製が、とりわけDE10343606A1に詳細に記載されている。

20

【0179】

溶解度を向上させるため、ポリマーは、対応する基を含有してもよい。好ましくは、ポリマーが置換基を含有し、その結果反復単位1つ当たり平均で少なくとも2個の非芳香族炭素原子、特に好ましくは少なくとも4個、とりわけ好ましくは少なくとも8個の非芳香族炭素原子が存在し、ここで、平均は数平均に関することが規定されてもよい。ここで、個々の炭素原子は、たとえば、OまたはSによって置きかえられていてもよい。ただし、特定の割合の、任意に全ての反復単位が、非芳香族炭素原子を含有する置換基を含有しないことも可能である。ここでは、長鎖置換基は、有機機能材料を用いて得ることができる層に悪影響を及ぼす可能性があるため、短鎖置換基が好ましい。置換基は、好ましくは直鎖中に12個以下の炭素原子、好ましくは8個以下の炭素原子、特に好ましくは6個以下の炭素原子を含有する。

30

【0180】

発明に従い有機半導体材料として利用されるポリマーは、ランダム、交互もしくはレジオ規則性コポリマー、ブロックコポリマー、またはこれらのコポリマー形態の組合せとすることができる。

【0181】

さらなる態様において、有機半導体材料として利用されるポリマーは、側鎖を有する非共役ポリマーとすることができ、ここで、この態様は、ポリマーに基づくリン光OLEDの場合に特に重要である。一般に、リン光ポリマーは、ビニル化合物のフリーラジカル共重合によって得ることができ、ここで、これらのビニル化合物は、とりわけUS7250226B2に開示されているように、リン光発光体を有する少なくとも1つの単位および/または少なくとも1つの電荷輸送単位を含有する。さらなるリン光ポリマーが、とりわけJP2007/211243A2、JP2007/197574A2、US7250226B2およびJP2007/059939Aに記載されている。

40

【0182】

さらなる好ましい態様において、非共役のポリマーは、スペーサー単位により互いに連結された骨格単位を含有する。骨格単位に基づく非共役のポリマーに基づくこうした三重項発光体の例が、たとえばDE102009023154に開示されている。

50

【0183】

さらなる好ましい態様において、非共役ポリマーは、蛍光発光体として設計することができる。側鎖を有する非共役ポリマーに基づく好ましい蛍光発光体は、アントラセンもしくはベンゾアントラセン基、またはこれらの基の誘導体を側鎖に含有し、ここで、これらのポリマーは、たとえばJP2005/108556、JP2005/285661およびJP2003/338375に開示されている。

【0184】

これらのポリマーは多くの場合、電子または正孔輸送材料として利用することができ、ここで、これらのポリマーは、好ましくは非共役ポリマーとして設計される。

【0185】

さらに、調合物における有機半導体材料は、高分子有機半導体材料の場合、好ましくは10,000g/mol以上、特に好ましくは20,000g/mol以上、とりわけ好ましくは50,000g/mol以上の分子量 M_w を有する。

【0186】

ここで、ポリマーの分子量 M_w は、好ましくは10,000~2,000,000g/molの範囲、特に好ましくは20,000~1,000,000g/molの範囲、非常に特に好ましくは50,000~300,000g/molの範囲である。分子量 M_w は、内部ポリスチレン標準に対してGPC(=ゲル浸透クロマトグラフィー)により決定される。

【0187】

半導体化合物の説明のための上記に引用した出版物は、開示を目的として参照することにより本願に組み込まれる。

【0188】

本発明による調合物は、電子デバイスのそれぞれの機能層の製造に必要な有機半導体材料を全て含んでもよい。たとえば、正孔輸送、正孔注入、電子輸送または電子注入層が1種の機能性化合物から正確に構築される場合、調合物は、この化合物を有機半導体材料として正確に含む。たとえば、発光層が発光体をマトリックスまたはホスト材料と組み合わせて含む場合、本願において他の場所でより詳細に説明したように、調合物は、有機半導体材料として発光体とマトリックスまたはホスト材料の混合物を正確に含む。

【0189】

前記成分の他に、本発明による調合物は、さらなる添加剤および加工助剤を含んでもよい。これらは、とりわけ、表面活性物質(界面活性剤)、滑沢剤およびグリース、粘度を調整する添加剤、伝導性を増加させる添加剤、分散剤、疎水化剤、接着促進剤、流動性向上剤、消泡剤、脱気剤、反応性または非反応性であってもよい希釈剤、充填剤、補助剤、加工助剤、染料、顔料、安定剤、増感剤、ナノ粒子、ならびに阻害剤を含む。

【0190】

溶液の乾燥および流体特性を制御するため、溶液が、少なくとも2種以上の溶媒を含有することがさらに好ましい。使用される第2以降の溶媒は、印刷される層の材料に良好な溶解度をもたらすもの、または類似の沸点を有する溶媒のブレンドであると予想される。溶解度が良好ではない場合、膜は、均質な膜を形成せず、結晶化しやすくなる。

【0191】

デバイス性能に影響を与えることなく膜形成を促進するために、少量のポリマーをさらに含むことも可能である。デバイス性能を損なわないレベルで界面活性剤または揮発性界面活性剤をインクに添加することも可能である。さらに、膜形成剤を溶液に添加することができる。

【0192】

溶液は、ホットメルトタイプ、即ち、印刷温度では液体であり、溶媒の融点より10高い温度では粘度が5cP未満であるが、室温では固体であってもよい。溶媒は、本質的に溶媒残留物を残さないようにするため、大気圧または減圧(10⁻⁷torrまで)で、必要に応じて200 までの熱で蒸発または昇華させることができるものでなければな

10

20

30

40

50

らない。

【 0 1 9 3 】

下記において、本発明の溶液に使用可能な幾つかの例示的な溶媒を列挙する。ただし、WO 2 0 1 1 / 0 7 6 3 2 5 A 1 および他の先行技術文献も、溶液が結果として得られる5 c P以下の粘度を有する限りにおいて、溶液に使用可能な考えられる溶媒を列挙している。

【 0 1 9 4 】

【表 1 - 1】

溶媒	Bp [°C]	25°CでのVP	RER
メチルベンゾアート	200	0.353	2.036
o-エチルフェノール	200	0.196	1.132
1-メチル-2-イソブチルベンゼン	201	0.833	6.682
ペンチルベンゼン	204	0.297	2.362
1-エチル-3-プロピルベンゼン	204	0.307	2.433
1, 2-ジメチル-3-プロピルベンゼン	204	0.316	2.492

10

【 0 1 9 5 】

20

30

40

50

【表 1 - 2】

イソピノカンホン	206	0.25	1.822	
p-n-ブチルトルエン	207	0.289	2.298	
1, 2, 3-トリメチル-4-エチルベンゼン	208	0.334	2.591	
1, 2, 4-トリメチル-3-エチルベンゼン	208	0.334	2.591	
ブチルフェニルエーテル	209	0.202	1.519	
シクロヘキシルエチルアルコール	211	0.044	0.282	
エチルベンゾアート	213	0.168	1.117	10
ペンタメチルベンゼン	213	0.176	1.344	
テルピネオール	214	0.051	0.39	
α -テルピネオール	217	0.018	0.133	
1, 2, 3-トリエチルベンゼン	220	0.119	1.025	
2, 3-ジメキシルトルエン	223	0.083	0.563	
ヘキシルベンゼン	224	0.093	0.811	
ペンチルフェニルエーテル	227	0.065	0.535	
ベンジルアセトン	234	0.035	0.243	20
2-デカリノール	234	0.009	0.069	
イソブチルベンゾアート	236	0.04	0.33	
ビスシクロヘキシル	239	0.068	0.592	
シクロヘキシルベンゼン	240	0.066	0.516	
2, 3-ジエチルフェノール	241	0.011	0.08	
メチルシンナマート	241	0.015	0.106	
メチル(E)-シンナマート	241	0.015	0.106	
ヘプチルベンゼン	241	0.031	0.29	30
バレロフェノン	243	0.029	0.223	
N-N-ブチルピロリドン	244	0.007	0.048	
エチルヒドロシンナマート	244	0.012	0.099	
パラ-イソプロピルアセトフェノン	245	0.026	0.2	
3-フェニルプロピルアセタート	247	0.009	0.07	
1-フェニル-2-ペンタノール	250	0.002	0.016	
ブチルベンゾアート	250	0.006	0.3	
イソフェニルベンゾアート	252	0.011	0.098	40

【 0 1 9 6 】

【表 1 - 3】

3-フェニル-4-ペンテナール	252	0.014	0.102
1-エチルナフタレン	253	0.019	0.136
ベンジルバレラート	254	0.006	0.056
2-メチルプチルベンゾアート	254	0.011	0.095
1, 2, 3, 4-テトラエチルベンゼン	256	0.017	0.174
1, 2, 3, 5-テトラエチルベンゼン	256	0.017	0.174
1, 2, 4, 5-テトラエチルベンゼン	256	0.017	0.174
1, 1, 3, 3, 5-ペンタメチルインダン	257	0.03	0.281
アミルベンゾアート	259	0.008	0.075
イソアミルフェニルアセタート	262	0.002	0.022
1, 2-ジメチルナフタレン	263	0.012	0.087
ジシクロヘキシルメタン	264	0.017	0.162
イソプロピルシンナマート	265	0.003	0.022
オクチルベンゼン	265	0.009	0.094
1-ブチル-[1, 2, 3, 4- テトラヒドロナフタレン]	267	0.01	0.094
2-イソプロピルナフタレン	268	0.009	0.073
ベンジルヘキサノアート	269	0.002	0.018
エチルシンナマート	271	0.002	0.019
2-シクロヘキシルシクロヘキサノン	272	0.007	0.063
1-プロピルナフタレン	273	0.006	0.049
3-フェノキシトルエン	273	0.001	0.01
2, 2, 5, 7-テトラメチルテトラリン	274	0.012	0.112
ヘキシルベンゾアート	276	0.002	0.021
シクロドデカノン	277	0.007	0.066
ノニルベンゼン	280	0.003	0.032
3-ベンジル-4-ヘプタノン	282	0.001	0.01
ベンジルヘプタノアート	284	0.001	0.006
1-Sec-ブチルナフタレン	287	0.003	0.023
ヘプチルベンゾアート	291	0.001	0.006
イソプロピルキノリン	292	0.002	0.014

【 0 1 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 4】

1-ブチルナフタレン	292	0.002	0.02
ペンタエチルベンゼン	293	0.001	0.009
デシルベンゼン	294	0.001	0.011
ベンジルオクタノアート	299	0.001	0.002
2,6-ジエチルナフタレン	299	0.004	0.037

Bp=沸点;VP=蒸気圧;RER=相対蒸発速度

10

【0198】

ここで、下記の例を参照することにより本発明をより詳細に説明するが、これらは例示に過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【0199】

[実施例]

例 1

印刷用インクを、下記の手順により調製した。

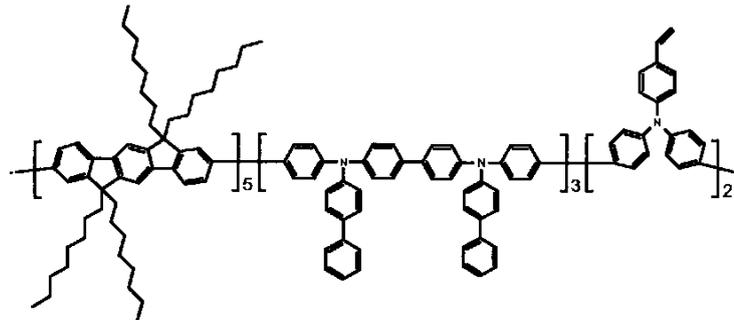
【0200】

0.10gの正孔輸送ポリマーHTM-001をガラスバイアルに量り入れた。これに、20mlのメシチレンを添加した。小型のマグネチックスターラーバーを追加し、ガラスバイアルを密封した。これを35~40℃に加熱し、2時間攪拌して、固体材料の完全な溶解を確実にした。溶解後、蓋を外し、脱気するためにヘリウムを20分間バブリングして通し、この後、容器を真空デシケータに入れ、一晩放置してヘリウムを除去した。

20

【0201】

【化21】



30

正孔輸送ポリマーHTM-001の構造

【0202】

0.45μmフィルター(直径25mm、Millipore製)を使用して5mlのインクをろ過してPixdro LP50に搭載されたインク容器に入れ、次いで、Fujifilm SQプリントヘッドを通してパーズした。

40

【0203】

さらに10mlのインクをろ過し、インク容器に入れた。インクの印刷性能を評価するため、完全なインクジェット試験を遂行し、インクジェット挙動を観察し、記述した。インクジェット波形を最適化し、電圧/周波数およびパルス幅を変化させることが液粒速度に与える影響も評価した。標準的な波形を使用すると、1または2個の液粒を容易に得ることができ、さらに操作することで、多数の液粒を得ることも可能であった。

プリントヘッド: Fujifilm Dimatix SQ

液滴体積: 10plの液滴体積

液滴直径: 約27μ

温度: 25

50

調合物：メシチレン中 0.5% HTM - 001

粘度：20 で 0.975 cp

ピクセル幅：23 μ

バンク幅：5 μ

粘度は、T A I n s t r u m e n t s 製造の A R - G 2 レオメータで 25 の温度で測定することにより決定する。この測定は、40 mm の平行プレート構造を使用して $10 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ のせん断範囲に亘り行うことができる。

1 個の液滴の印刷

図 2 は、1 個の液滴を印刷する場合の最適化した波形と、結果として得られた液滴を示す。この画像上での遅延は 200 μs であったため、液滴速度は 2 m s^{-1} 前後である。

【0204】

最初の位置合わせを遂行した後、1 個の液滴での印刷を図 3 に示す。この場合、位置合わせは良好であり、液滴はチャンネルの中心に配置されている。溢出は、いずれの場合も明らかである。

【0205】

10 pl の 1 個の液滴を使用すると、単一のチャンネルを印刷することは不可能であり、溢出が常に存在することが結論づけられた。

【0206】

例 2

2 個の液滴の印刷

例 1 に記載した方法と同様の方法でインクを調製した。使用した印刷パラメータは極めて標準的なものであり、初期上昇および降下が同じ時間であった。図示するように、概ね均一なサイズの 2 個の液滴が形成される。

【0207】

図 4 は、2 個の液滴を印刷する場合の最適化された波形と、結果として得られた液滴形成を示す。ストロブ遅延は 200 μs であり、そのため、速度が速い液滴の速度は、 3 m s^{-1} 前後であった。

【0208】

図 5 は、2 個の液滴を使用した印刷の結果を示す。ここでも、単一チャンネルの印刷を達成することは不可能であることがわかる。

【0209】

これらは、4 ~ 6 pl の液滴体積を有し、結果としておよそ 20 ~ 23 ミクロンの直径となり、これは、印刷されるチャンネルのサイズに極めて近いものである。したがって、これらの液滴が 1 ピクセルの幅の範囲内に着弾しなかったことは、驚くべきことではなく、加えて、プリンタの精度は ± 5 ミクロンであり、そのため、中心線に沿った印刷からのわずかなずれは、インクの位置が隣接チャンネル内にあるということになり得る。

【0210】

例 3

多数滴の印刷

最終試験は、多数滴を印刷することである。印刷パラメータが液滴形成に与える影響を調べると、一定の条件下で、同様のサイズの比較的安定した一連の液滴が形成されることが観察された。印刷パラメータはできる限り多くの小さな液滴を最も分離した状態で与えるように最適化されている。

【0211】

図 6 は、多数滴を得るための波形と、結果として得られる液粒の形成を示す。

【0212】

図 6 は、およそ等しいサイズの一連の液滴が実現できることを示している。この場合、7 個の個別の液滴が存在する。これらの液滴の体積は 1.45 pl 前後、直径は 14 μm 前後となるような体積であると予想される。これは、ここではチャンネルよりも大幅に小さくなっている。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 3 】

例 7 は、複数の液滴、この場合は 7 個の液滴を使用して印刷を達成することが可能であることを示す。

【 0 2 1 4 】

これは、波形を変更することにより、複数の液滴を得ることが可能であり、したがって印刷が成功することを明確に示している。

以下に、出願当初の特許請求の範囲に記載の事項を、そのまま、付記しておく。

[1] 少なくとも 1 種の有機半導体材料を含有する O L E D の 1 つ以上の層を製造する方法であって、

- 前記 O L E D を印刷するための圧電印刷デバイス用の印刷ヘッドを選択する工程；
- 前記圧電印刷デバイスを用いて、溶液を基板上に印刷する工程であって、前記溶液は、少なくとも 1 種の有機溶媒と少なくとも 1 種の有機半導体材料とを含有する、工程、及び
- 印刷した溶液を乾燥させる工程

を含み、

前記溶液が 5 c P 未満の粘度を有し、

前記圧電印刷デバイスを作動させるための電気インパルスが、本質的に等しいサイズの少なくとも 2 個の液粒が形成されるように、使用される前記印刷ヘッドに対応して制御されることを特徴とする、方法。

[2] 前記溶液が、少なくとも 1 . 0 % の濃度の小分子有機半導体材料を含む、 [1] に記載の方法。

[3] 前記溶液が、 2 . 5 % 以下の濃度の高分子有機半導体材料を含む、 [1] に記載の方法。

[4] 前記溶液が、結果として得られる粘度が 5 c P 未満となる少なくとも 2 種の有機溶媒を含む、 [1] ないし [3] の何れか 1 項に記載の方法。

[5] 前記少なくとも 2 種の溶媒の沸点が、少なくとも 1 0 の最小差を有する、 [4] に記載の方法。

[6] 前記溶液が、 1 5 0 乃至 3 0 0 の範囲の沸点を有する 2 種の溶媒を有する、 [1] ないし [5] の何れか 1 項に記載の方法。

[7] 前記溶液を乾燥させる前記工程が、前記 O L E D を印刷した後の真空乾燥プロセスを含む、 [1] ないし [6] の何れか 1 項に記載の方法。

[8] 前記真空乾燥プロセスにおける硬化させる工程が 2 0 以上の温度で実施される、 [7] に記載の方法。

[9] 前記圧電印刷デバイスを作動させるための前記電気インパルスを制御することが、前記電気インパルスの最大電圧、上昇、降下および / または長さの制御を含む、 [1] ないし [8] の何れか 1 項に記載の方法。

[1 0] 前記印刷が、サイズが 3 0 p l 以下の印刷ヘッドを用いて実施される、 [1] ないし [9] の何れか 1 項に記載の方法。

[1 1] [1] ないし [1 0] の何れか 1 項に記載の方法を用いて製造される O L E D 。

[1 2] 印刷ヘッドを有する圧電印刷デバイスであって、前記圧電印刷デバイスに少なくとも 1 種の有機溶媒と少なくとも 1 種の有機半導体材料とを含有する印刷溶液が供給され、前記印刷ヘッドが、本質的に等しいサイズの少なくとも 2 個の液粒が形成されるように、前記印刷ヘッドに対応して制御されている電気インパルスによって作動することを特徴とする、圧電印刷デバイス。

[1 3] 前記印刷ヘッドが、 3 0 p l 以下のサイズである、 [1 2] に記載の圧電印刷デバイス。

[1 4] 前記印刷溶液が、少なくとも 1 . 0 % の濃度の小分子 O L E D を含む、 [1 2] または [1 3] に記載の圧電印刷デバイス。

[1 5] 前記印刷溶液が、 2 . 5 % 以下の濃度の高分子 O L E D (P O L E D) を含む、 [1 2] または [1 3] に記載の圧電印刷デバイス。

[1 6] 前記印刷溶液が、結果として得られる粘度が 5 c P 未満となる少なくとも 2 種

10

20

30

40

50

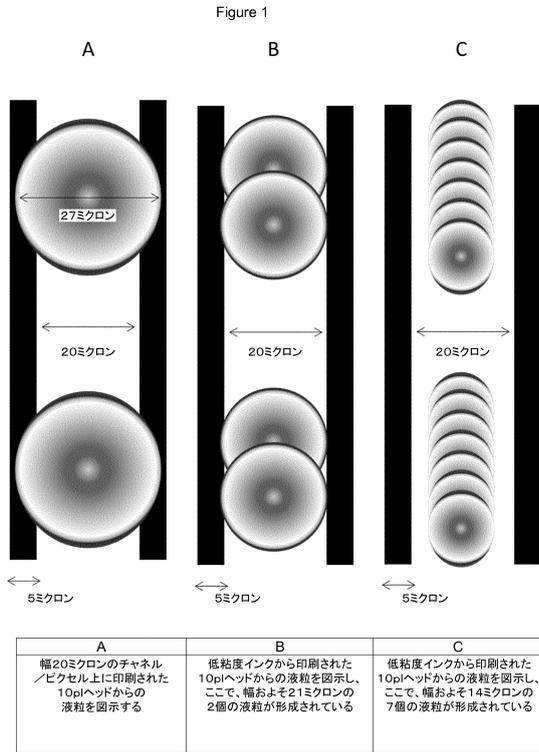
の有機溶媒を含む、[1 2] ~ [1 5] の何れか 1 項に記載の圧電印刷デバイス。

[1 7] 前記少なくとも 2 種の印刷溶媒の沸点が、少なくとも 1 0 の最小差を有する、[1 2] ~ [1 6] の何れか 1 項に記載の圧電印刷デバイス。

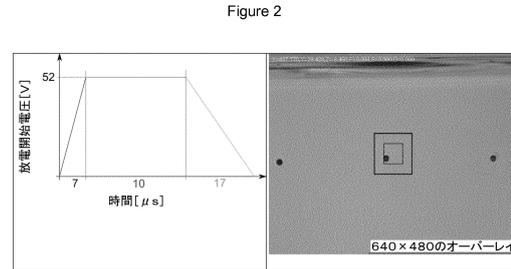
[1 8] 前記印刷溶液が、1 5 0 乃至 3 0 0 の範囲の沸点を有する 2 種の溶媒を有する、[1 2] ~ [1 7] の何れか 1 項に記載の圧電印刷デバイス。

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】

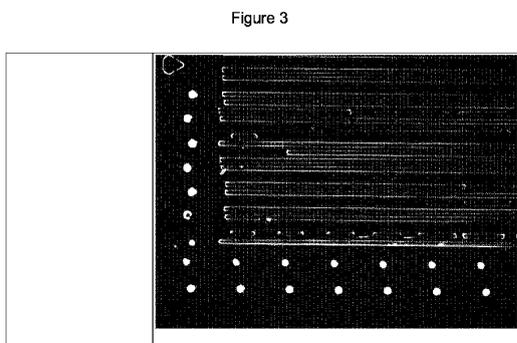


10

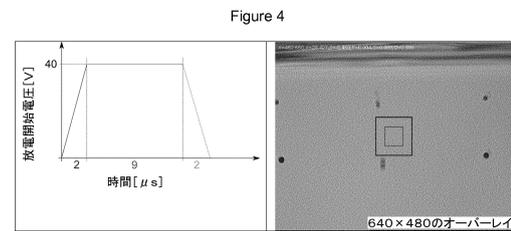
20

30

【 図 3 】



【 図 4 】

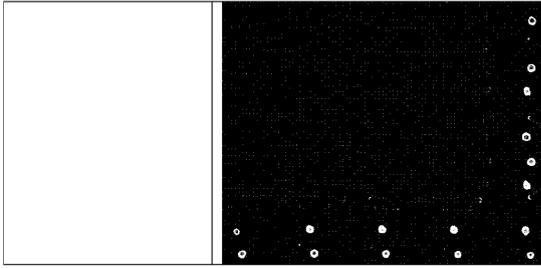


40

50

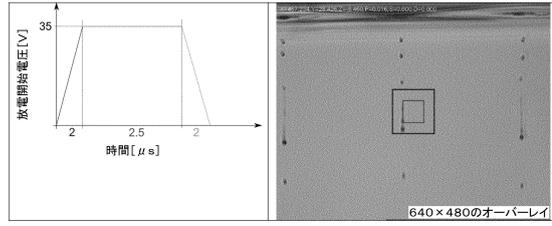
【 図 5 】

Figure 5



【 図 6 】

Figure 6



10

20

【 図 7 】

Figure 7



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
B 0 5 D 1/26 Z

(74)代理人 100162570

弁理士 金子 早苗

(72)発明者 メイ、フィリップ

イギリス国、シドカップ ディーイー 15・9 エーエス、カンタベリー・アベニュー 58

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開 2012 - 049172 (JP, A)

特開 2000 - 323276 (JP, A)

特開平 07 - 285222 (JP, A)

特開 2015 - 185640 (JP, A)

特開 2013 - 045821 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 5 B 33 / 10

H 0 1 L 51 / 50

B 0 5 D 7 / 24

B 0 5 D 3 / 00

B 0 5 D 1 / 26