

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-540381

(P2016-540381A)

(43) 公表日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14	B 3 K 1 O 7
CO 9 K 11/06 (2006.01)	HO 5 B 33/22	B
	HO 5 B 33/22	D
	CO 9 K 11/06	6 9 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2016-531703 (P2016-531703)	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム) ベルギー・B-1120・ブリュッセル・ リュ・ドゥ・ランスパーク・310
(86) (22) 出願日	平成26年11月17日 (2014.11.17)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(85) 翻訳文提出日	平成28年7月19日 (2016.7.19)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/074812	(72) 発明者	オリヴィエ・ゴードン ベルギー・B-1040・ブリュッセル・ リュ・コマンダン・ポンティエ・102
(87) 国際公開番号	W02015/071473	(72) 発明者	ヨナタン・モヌーリ ベルギー・B-1030・ブリュッセル・ リュ・ポール・ドゥヴィーニュ・72/2 7
(87) 国際公開日	平成27年5月21日 (2015.5.21)		
(31) 優先権主張番号	13193224.6		
(32) 優先日	平成25年11月17日 (2013.11.17)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 隣接層にSBFマトリックス材料を有する多層構造体

(57) 【要約】

有機電子デバイスの部品を形成するために好適な多層構造体であって、少なくとも2つの隣接層L1およびL2を含み、両層L1およびL2が少なくとも50重量%のスピロピフルオレン誘導体またはオープンスピロピフルオレン誘導体を含む、多層構造体。

Fig. 1

Al (100 nm)
Cpd. A/Cs2Co3 (40 nm)
Cpd. A (5 nm)
Cpd. A with 15 % Cpd. B (30 nm)
NPB (30 nm)
Plexcore® OC AQ (30 nm)
ITO

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

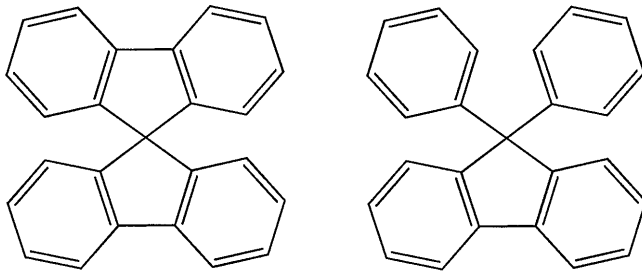
有機電子デバイスの部品を形成するために好適な多層構造体であって、互いに隣接する層 L 1 および L 2 の少なくとも 1 つの対を含み、

a . 前記多層構造体の前記層 L 1 は、放出層であり、および L 1 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、式 S B F の化合物からなる群から選択される化合物 C 1 を含み、

b . 前記多層構造体の前記層 L 2 は、L 2 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、式 S B F の化合物からなる群から選択される、C 1 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C 2 を含み、

各 S B F は、式 (1) の置換もしくは非置換スピロピフルオレンまたは式 (2) の置換もしくは非置換オーブンスピロピフルオレンを表し、

【化 1】



化1

化2

化合物 C 1 および化合物 C 2 は、S B F から選択される同じ総数の単位を含み、

溶液でのサイクリックボルタンメトリーによって測定される、前記化合物 C 1 の H O M O および L U M O レベルは、それぞれ、前記有機化合物 C 2 の H O M O および L U M O レベルと同じであるか、またはそれとは最大でも 0 . 2 e V だけ異なる、多層構造体。

【請求項 2】

有機電子デバイスの部品を形成するために好適な多層構造体であって、互いに隣接する層 L 1 および L 2 の少なくとも 1 つの対を含み、

a . 前記多層構造体の前記層 L 1 は、L 1 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、式 S B F ' - L n k - S B F ' または S B F ' - L n k - (- S B F ' ' - L n k ' -) n - S B F ' の化合物からなる群から選択される化合物 C 1 を含み、

b . 前記多層構造体の前記層 L 2 は、L 2 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、式 S B F ' - L n k - S B F ' または S B F ' - L n k - (- S B F ' ' - L n k ' -) n - S B F ' の化合物からなる群から選択される、C 1 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C 2 を含み、

式中、

n は、1 ~ 9 の整数であり、

出現ごとに同じまたは異なるものであってもよい各 S B F ' は、式 (1 ') の置換もしくは非置換スピロピフルオレニルまたは式 (2 ') の置換もしくは非置換オーブンスピロピフルオレニルを表し、式中、実線は、前記リンカー L n k への結合を表し、かつ前記リンカー L n k は、芳香環のいずれかの任意の位置に結合することができ、

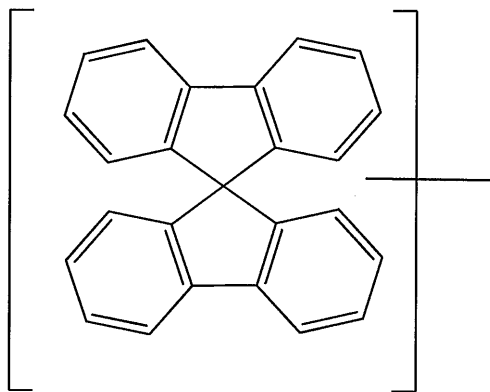
10

20

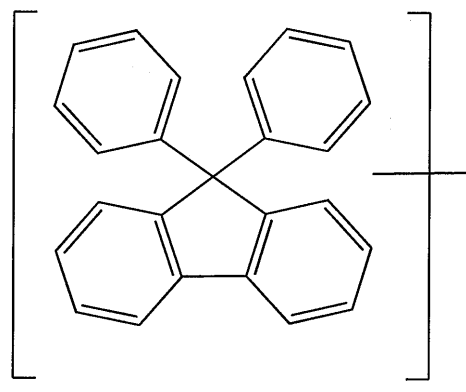
30

40

【化2】



化1'



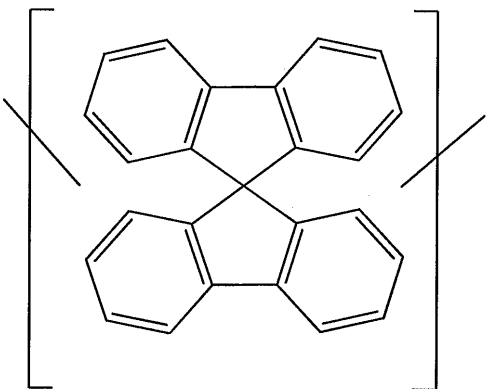
化2'

10

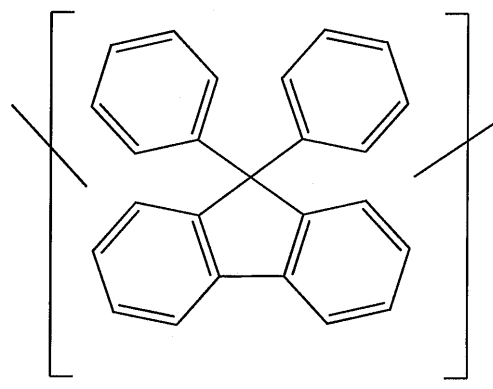
出現ごとに同じまたは異なるものであってもよい各SBF'は、式(1')の置換もしくは非置換スピロビフルオレニレンまたは式(2')の置換もしくは非置換オープンスピロビフルオレニレンを表し、

【化3】

20



化1''



化2''

30

式中、実線は、前記リンカーLnkまたはLnk'への結合を表し、かつLnkおよびLnk'は、芳香環のいずれかの任意の位置に結合してもよく、化合物C1および化合物C2は、SBF'およびSBF''単位から選択される同じ総数の単位を含み、

溶液でのサイクリックボルタンメトリーによって測定される、前記化合物C1のHOMOおよびLUMOレベルは、それぞれ、前記有機化合物C2のHOMOおよびLUMOレベルと同じであるか、またはそれとは最大でも0.2eVだけ異なる、多層構造体。

40

【請求項3】

化合物C1およびC2中の前記SBF'およびSBF''単位の少なくとも1つが、水素以外の少なくとも1つの置換基を有する、請求項2に記載の多層構造体。

【請求項4】

化合物C1およびC2が同一である、請求項1～3のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項5】

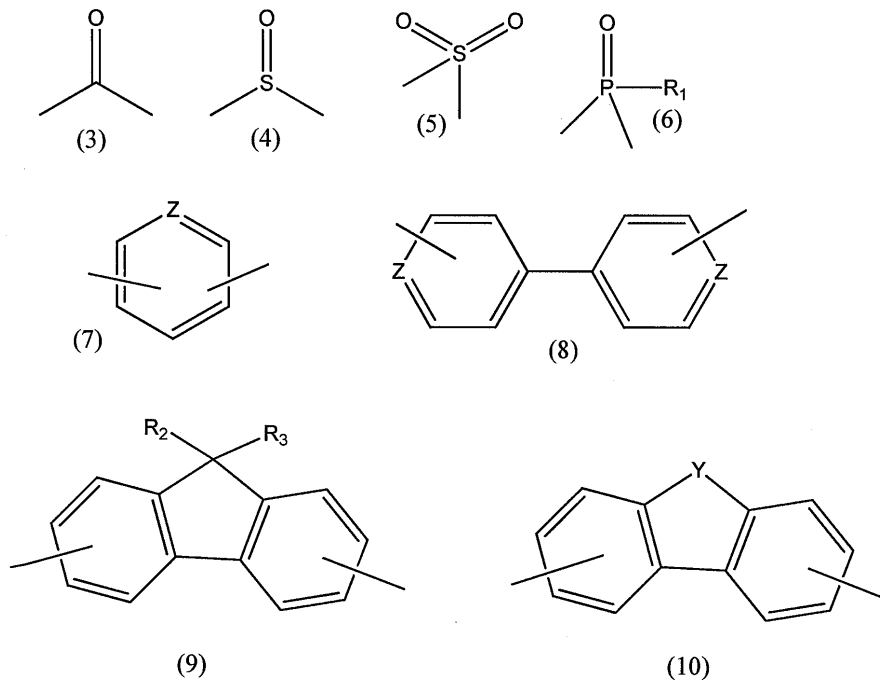
出現ごとに同じまたは異なるものであってもよいLnkおよびLnk'が、単結合、C₁～C₃₀ヒドロカルビレンまたはC₁～C₃₀ヘテロヒドロカルビレンである、請求項2または3に記載の多層構造体。

50

【請求項6】

出現ごとに同じまたは異なるものであってもよいLnkおよびLnk'が、ビフェニルもしくはトリフェニルの二価残基または次式(3)~(10)

【化4】



10

20

(式中、Zは、C、N、OまたはSから選択され、Yは、N-R₄、O、SまたはSiR₅R₆であり、式中、R₁は、C₁~C₂₀ヒドロカルビルまたはC₁~C₂₀ヘテロヒドロカルビルから選択され、R₂およびR₃は独立して、水素またはC₁~C₂₀アルキルから選択され、かつR₄、R₅およびR₆は独立して、C₁~C₂₀ヒドロカルビルまたはC₁~C₂₀ヘテロヒドロカルビルから、好ましくはC₁~C₂₀アルキルまたはC₁~C₂₀アリールから選択される)

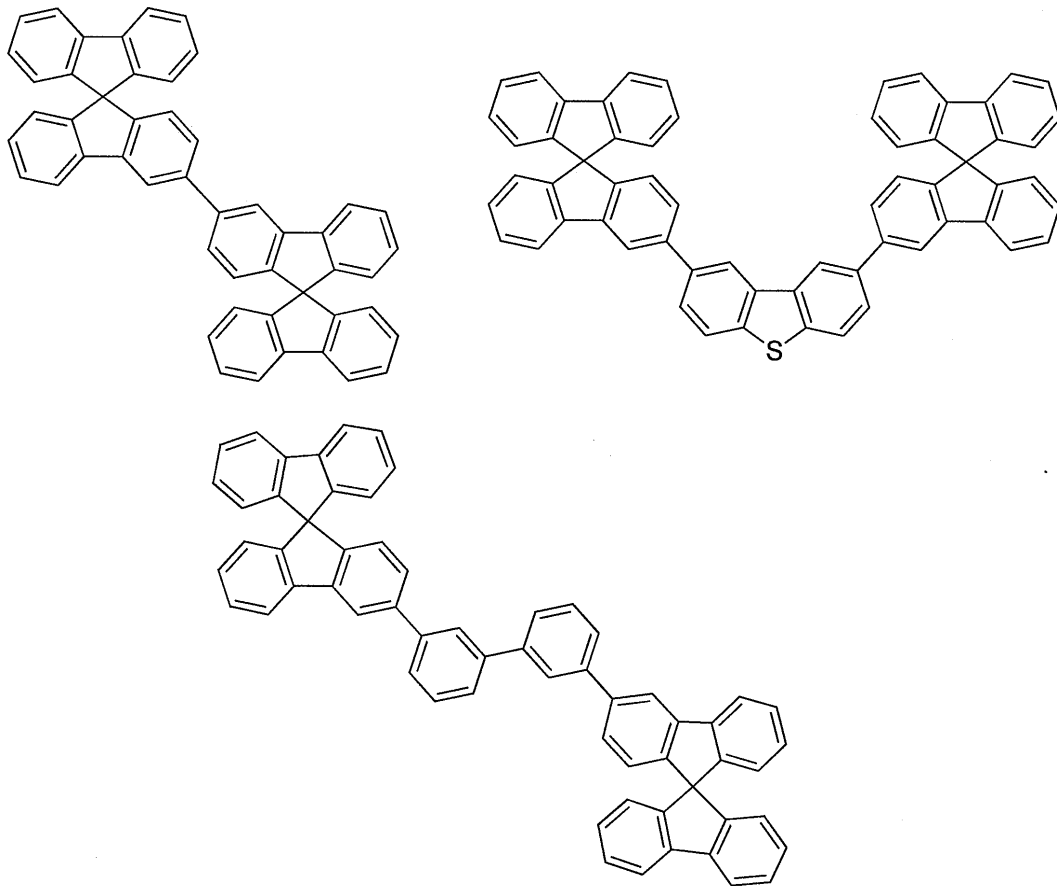
30

の二価残基から選択される、請求項5に記載の多層構造体。

【請求項7】

化合物C1およびC2が独立して、

【化5】



10

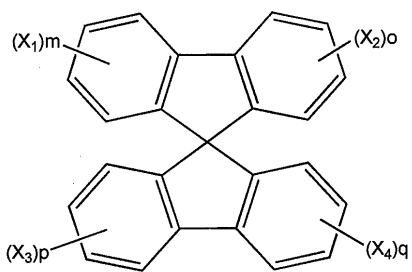
20

から選択される、請求項2に記載の多層構造体。

【請求項8】

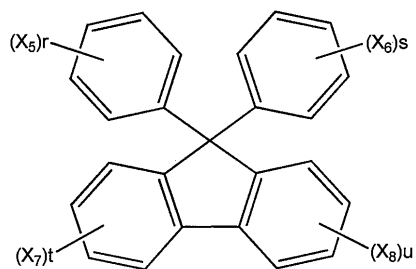
前記SBFまたはオープンSBFが、式

【化6】



30

40



(式中、 $X_1 \sim X_8$ は独立して、水素以外の置換基から選択され、かつ m 、 o 、 p 、 q 、

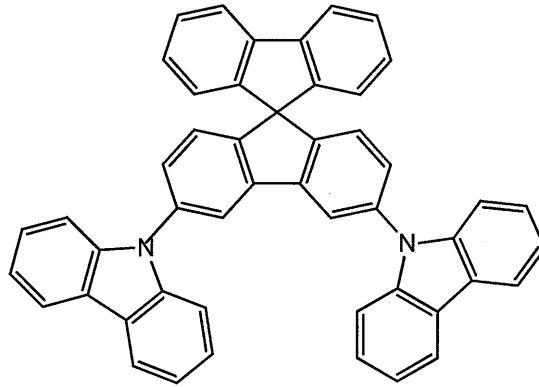
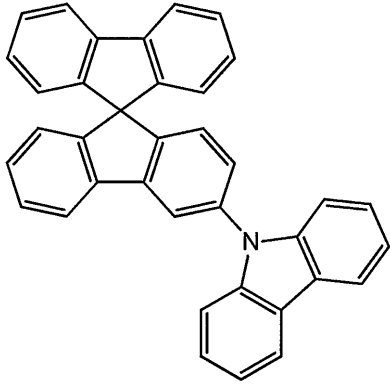
50

r、s、tおよびuは、互いに独立して、0～4の整数を表す)
 の化合物から選択される、請求項1または4に記載の多層構造体。

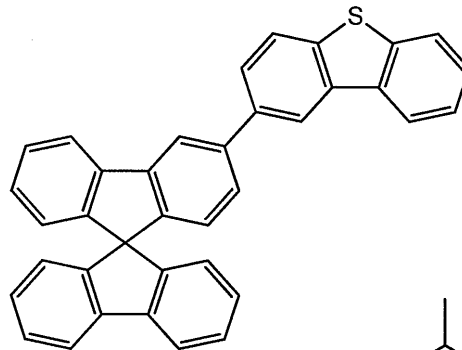
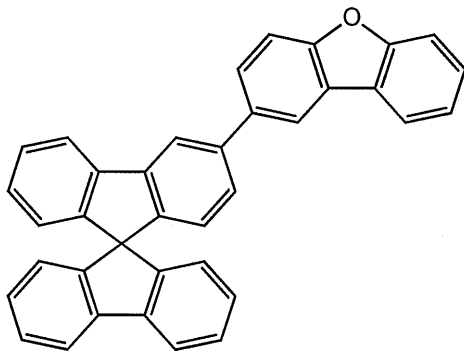
【請求項9】

C1およびC2が独立して、

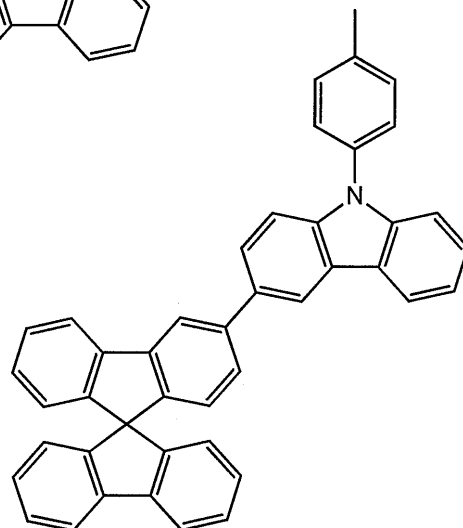
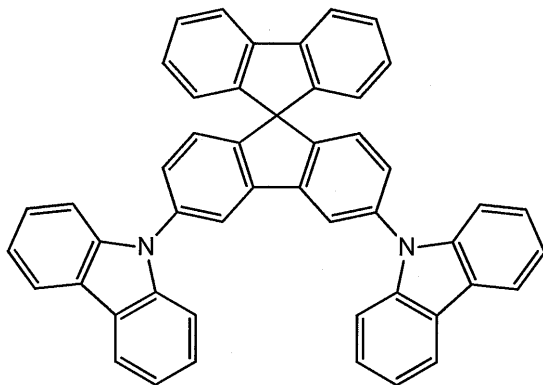
【化7A】



10



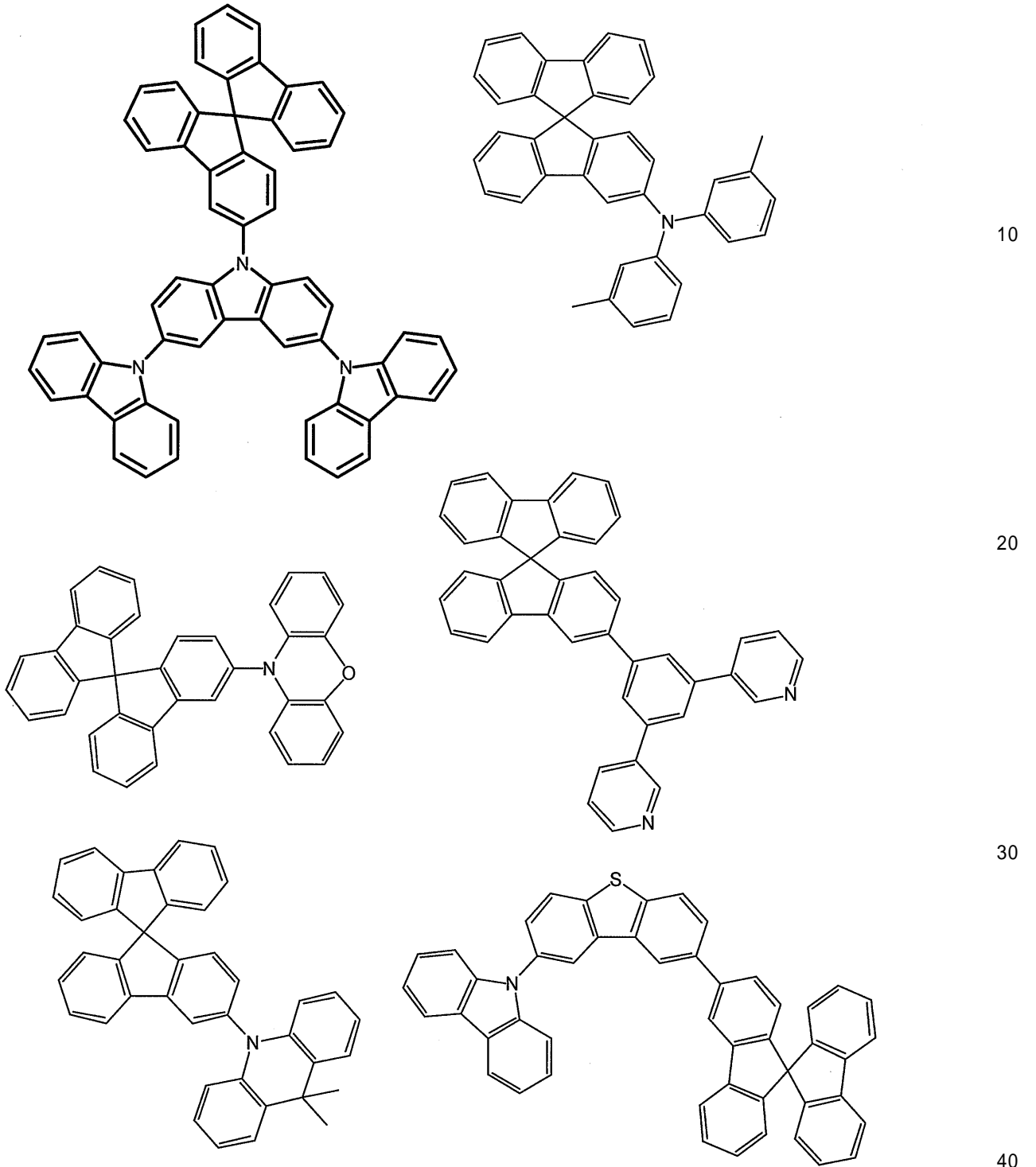
20



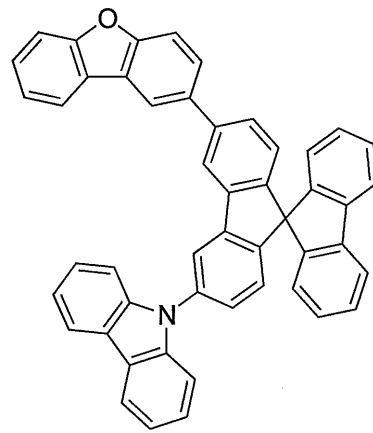
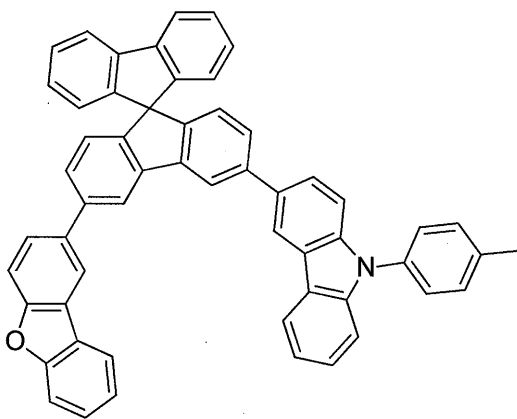
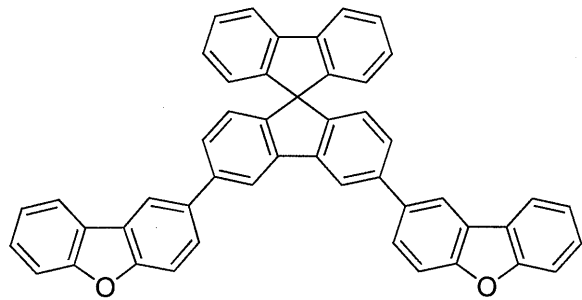
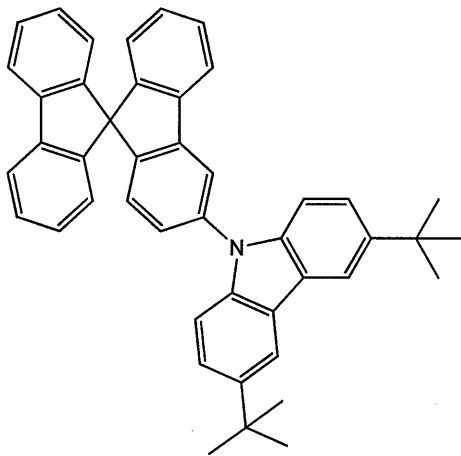
30

40

【化 7 B】



【化 7 C】



10

20

から選択される、請求項 1、4 または 8 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 10】

層 L1、L2 および L3 の少なくとも 1 つの三つ組を含み、層 L1 および L2 が、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の通りであり、層 L2 および L3 が互いに隣接しており、前記層 L3 が、L3 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、式 $SBF - Lnk - SBF'$ または $SBF' - Lnk - (-SBF'' - Lnk' -)_n - SBF'$ (式中、n は、1 ~ 9 の整数である) の化合物からなる群から選択される、C1 および C2 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C3 を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の多層構造体。

30

【請求項 11】

層 L1、L2、L3 および L4 の少なくとも 1 つの四つ組を含み、層 L3 および L4 が互いに隣接しており、前記層 L4 が、L4 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、前記式 $SBF - Lnk - SBF'$ または $SBF' - Lnk - (-SBF'' - Lnk' -)_n - SBF'$ (式中、n は、1 ~ 9 の整数である) の化合物からなる群から選択される、C1、C2 または C3 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C4 を含む、請求項 10 に記載の多層構造体。

40

【請求項 12】

層 L1、L2、L3、L4 および L5 の少なくとも 1 つの五つ組を含み、層 L4 および L5 が互いに隣接しており、前記層 L5 が、L5 の総重量を基準として、少なくとも 50 重量%の、前記式 $SBF - Lnk - SBF'$ または $SBF' - Lnk - (-SBF'' - Lnk' -)_n - SBF'$ (式中、n は、1 ~ 9 の整数である) の化合物からなる群から選択される、C1、C2、C3 または C4 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C5 を含む、請求項 11 に記載の多層構造体。

50

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の多層構造体を含む有機電子デバイス。

【請求項 14】

有機発光ダイオードである、請求項 13 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 15】

電子輸送層および放出層を含む、請求項 13 に記載の有機電子デバイスであって、層 L1 が前記放出層であり、および層 L2 が前記電子輸送層である、有機電子デバイス。

【請求項 16】

請求項 10 に記載の多層構造体を含む有機発光ダイオードである有機電子デバイスであって、前記有機発光ダイオードが電子注入層、電子輸送層および放出層を含み、層 L1 が前記電子注入層であり、層 L2 が前記電子輸送層であり、および層 L3 が前記放出層である、有機電子デバイス。

10

【請求項 17】

請求項 11 に記載の多層構造体を含む有機発光ダイオードである有機電子デバイスであって、前記有機発光ダイオードが、電子注入層、電子輸送層、放出層および正孔輸送層を含み、層 L1 が前記電子注入層であり、層 L2 が前記電子輸送層であり、層 L3 が前記放出層であり、および層 L4 が前記正孔輸送層である、有機電子デバイス。

【請求項 18】

請求項 12 に記載の多層構造体を含む有機発光ダイオードである有機電子デバイスであって、前記有機発光ダイオードが、電子注入層、電子輸送層、放出層、正孔輸送層および正孔注入層を含み、層 L1 が前記電子注入層であり、層 L2 が前記電子輸送層であり、層 L3 が前記放出層であり、層 L4 が前記正孔輸送層であり、および層 L5 が前記正孔注入層である、有機電子デバイス。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、隣接層の少なくとも 1 つの対を有する有機電子デバイスの部品を形成するために好適な多層構造体であって、前記層のそれぞれが、置換もしくは非置換スピロピフルオレン、置換もしくは非置換オープンスピロピフルオレン、置換もしくは非置換スピロピフルオレニル、置換もしくは非置換オープンスピロピフルオレニル、置換もしくは非置換スピロピフルオレニレンまたは置換もしくは非置換オープンスピロピフルオレニレンから誘導される有機化合物を含む、多層構造体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

今日、様々な有機電子デバイス、特に有機材料からのエレクトロルミネセンス (EL) に基づく光電子デバイスの研究および開発が活発に行われている。

【0003】

フォトルミネセンス、すなわち、光吸収および励起状態の放射性崩壊による緩和の結果としての活性材料からの発光とは対照的に、エレクトロルミネセンス (EL) は、基材への電界の適用から生じる光の非熱的発生である。この後者の場合、励起は、外部回路の存在下での有機半導体へ注入された反対符号の電荷キャリア (電子および正孔) の再結合によって達成される。

40

【0004】

有機発光ダイオード (OLED) のシンプルな原型、すなわち、単層 OLED は典型的には、2 つの電極であって、その 1 つが有機層からの発光を観察するために十分な程度の透明性を有する必要がある、2 つの電極間に挟まれている活性有機材料の薄膜からなる。

【0005】

外部電圧が 2 つの電極に加えられる場合、電荷キャリア、すなわち、アノードでの正孔およびカソードでの電子は、適用される有機材料に依存する特有の閾値電圧を超えて有機層に注入される。電界の存在下で、電荷キャリアは、活性層を通過して移動し、それらが逆

50

帯電した電極に達したときに非放射放電する。しかし、正孔および電子が、有機層中を漂っている間に互いに遭遇する場合、励起一重項（反対称）および三重項（対称）状態、いわゆる励起子が形成される。OLEDでの電氣的励起によって形成される3つの三重項励起子ごとに対して、1つの一重項励起子が生じる。光は、したがって、スピン対称性が保存される蛍光か、一重項および三重項励起子の両方からの発光を得ることができる場合のリン光かのいずれかとして知られる放射再結合プロセスによる分子の励起状態（すなわち、励起子）の崩壊から有機材料中で発生する。

【0006】

小分子をベースとする高効率OLEDは通常、各層が全体デバイスの最適効率の達成に向けて最適化されている、多様な異なる層を含む。

10

【0007】

典型的にはそのようなOLEDは、異なる目的に役立つ多層を含む多層構造体を含む。一般にp-i-n OLEDと言われるデバイスは典型的には、少なくとも5つの層：正孔注入層またはHILとも言われるp-ドープ正孔輸送層、通常非ドープの電子ブロッキング層（EBL）（正孔輸送層（HTL）とも言われる）、少なくとも1つの放出層（EML）、電子輸送層（ETL）とも言われる通常非ドープの正孔ブロッキング層（HBL）、および電子注入層（EIL）とも言われるn-ドープ電子輸送層を含む。

【0008】

最適効率を達成するために、スタックのそれぞれの個々の層用の各材料の物理的特性（たとえばキャリア輸送特性、HOMOおよびLUMOレベル、三重項レベルのような）は、層の機能性に応じて適切に選択されなければならない。

20

【0009】

真空技術（気相からの堆積）によって製造されたOLEDについては、いわゆるホモ接合型OLEDが文献に記載されている。そのようなデバイスは、異なる層のために使用される異なるマトリクス材料の数が層の数よりも少ない、すなわち、層の少なくとも2つが同じマトリクス材料を有するという事実によって特徴づけられる。理想的なホモ接合デバイスでは、マトリクス材料はすべて、同一であるかまたは分子特性および分子構造の点で少なくとも非常に類似している。

【0010】

9,9'-スピロピフルオレン単位のマトリクス材料を含む2つの隣接層を有する有機電子デバイスは、文献に記載されている。

30

【0011】

（特許文献1）は、表1において、両層がマトリクス材料としてSBF化合物を含む、正孔輸送層および隣接放出層を有する有機電子デバイスを記載している。隣接層の材料中のスピロピフルオレン単位の数は異なり、それはある種の不利な点を有する。

【0012】

類似のデバイスが、（特許文献2）および（特許文献3）に記載されており、すべての場合に、隣接層のマトリクス材料中のスピロピフルオレン単位の数は異なり、それは、上に述べられたようにある種の不利な点を有する。

【0013】

（特許文献4）は、6ページの表1に少なくとも2つの隣接層用のマトリクス材料としてSBF誘導体を使った多層デバイスを開示している。多数の実施例における隣接層中の化合物におけるSBF単位の数は同一であるが、マトリクス材料は、HOMOおよびLUMOレベルで顕著に異なり、それは、デバイスの全体性能にとって有害である。

40

【0014】

（特許文献5）（（特許文献6）に対応する）は、エレクトロルミネセントデバイス用の材料に関する。これらの材料中に、本明細書で以下に定義されるような式（1）の1つのSBF単位を含む様々な化合物が記載されている。開示されている化合物はすべて、1つのSBF単位を含み、すなわち、リンカーによって連結されている2つ以上のSBF単位を有する化合物は開示されていない。93ページに始まる実施例Eにおいて、OLED

50

の製造が、この文献に記載されるS B F化合物を様々な層に使用して開示されている。デバイスの配置は、この文献の94ページに始まる表1に示されており、製造されたデバイス中において、1つのS B F単位を有するS B F化合物が、2つ以上の層に、ある場合には2つの隣接層に含有されるいくつかの例がある。表1に示されるデバイスのいくつかは、放出層および隣接層にS B F化合物または放出層に2つのS B F化合物を、ならびに隣接層に1つのS B F化合物を含む。後者の場合には、2つの化合物のH O M OおよびL U M Oレベルは、0.2 e V超だけ異なる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/0331506号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2007/0051944号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2009/0118453号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2007/0134510号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2013/0207046号明細書

【特許文献6】独国特許第10 2010 045405号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

少なくとも2つの隣接層中にマトリクス材料としてS B F誘導体を含む先行技術に記載されるデバイスは、効率および寿命の観点から十分に満足できるものではなく、したがってS B F化合物（有機電子デバイスにおいてマトリクス材料として使用される場合にある種の利点を有する）に基づく改善されたデバイスを提供することが望ましく、それが本発明の目的であった。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この目的は、請求項1および2に記載の多層構造体を使用して本発明に従って達成された。

【0018】

本発明の好ましい実施形態は、本明細書で以下の従属請求項および詳細な説明に示される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1および比較例1に従ったデバイスのデバイス構造を示す。

【図2】実施例2および比較例2に従ったデバイスのデバイス構造を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の第1実施形態に従って、本発明に従った多層構造体は、互いに隣接する層L1およびL2の少なくとも1つの対を含み、

a) 多層構造体の前記層L1は、放出層であり、およびL1の総重量を基準として、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも92重量%、少なくとも94重量%、少なくとも96重量%または少なくとも98重量%の、式S B Fの化合物からなる群から選択される化合物C1を含み、

b) 多層構造体の前記層L2は、L2の総重量を基準として、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも92重量%、少なくとも94重量%、少なくとも96重量%または少なくとも98重量%の、式S B Fの化合物からなる群から選択される、C1と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物C2を含み、化合物C1およびC2のH O M OおよびL U M Oレベルは、それぞれ、有機化合物C2のH O M OおよびL U M O

10

20

30

40

50

レベルと同じであるか、またはそれとは最大でも 0.2 eV だけ異なる。

【0021】

第2実施形態に従って、本発明に従った多層構造体は、互いに隣接する層 L1 および L2 の少なくとも1つの対を含み、

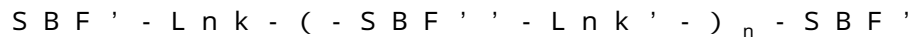
a) 多層構造体の前記層 L1 は、L1 の総重量を基準として、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも92重量%、少なくとも94重量%、少なくとも96重量%または少なくとも98重量%の、式 $SBF' - Ln k - SBF'$ または $SBF' - Ln k - (-SBF'' - Ln k' -)_n - SBF'$ の化合物からなる群から選択される化合物 C1 を含み、

b) 多層構造体の前記層 L2 は、L2 の総重量を基準として、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも92重量%、少なくとも94重量%、少なくとも96重量%または少なくとも98重量%の、式 $SBF' - Ln k - SBF'$ または $SBF' - Ln k - (-SBF'' - Ln k' -)_n - SBF'$ の化合物からなる群から選択される、C1 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C2 を含み、

式 $SBF' - Ln k - (-SBF'' - Ln k' -)_n - SBF'$ における n は、1~9 の、好ましくは1~6 の、特に好ましくは1~4 の整数であり、化合物 C1 および C2 の HOMO および LUMO レベルは、それぞれ、有機化合物 C2 の HOMO および LUMO レベルと同じであるか、またはそれとは最大でも 0.2 eV だけ異なる。

【0022】

式



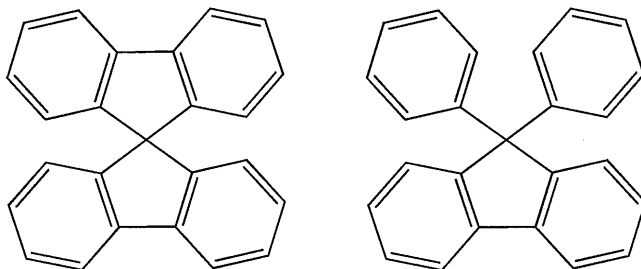
の化合物でのとりわけ好ましい n は、1 である。

【0023】

本発明に従った、出現ごとに同じまたは異なるものであってもよい SBF は、式(1)の置換もしくは非置換スピロピフルオレンまたは式(2)の置換もしくは非置換オープンスピロピフルオレンを表す。

【0024】

【化1】



化1

化2

【0025】

本発明に従った、出現ごとに同じまたは異なるものであってもよい SBF' は、式(1')の置換もしくは非置換スピロピフルオレニルまたは式(2')の置換もしくは非置換オープンスピロピフルオレニルを表す。

【0026】

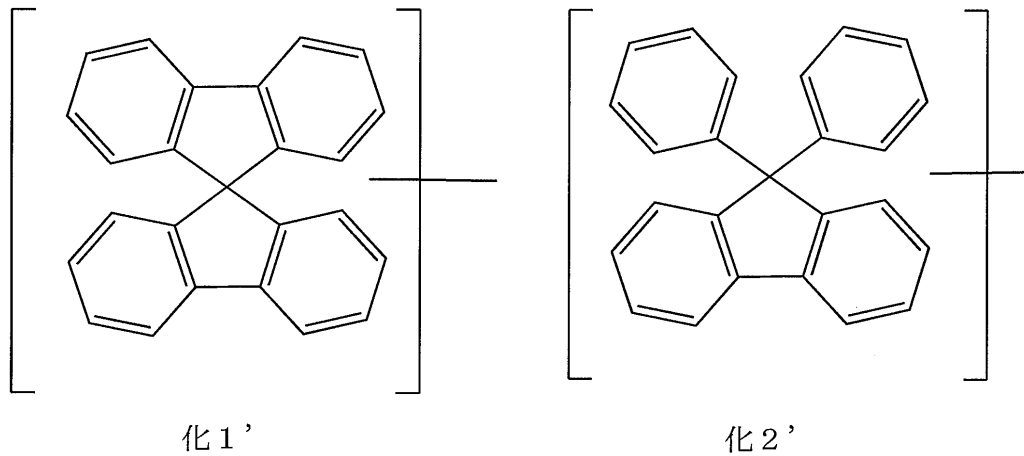
10

20

30

40

【化2】



10

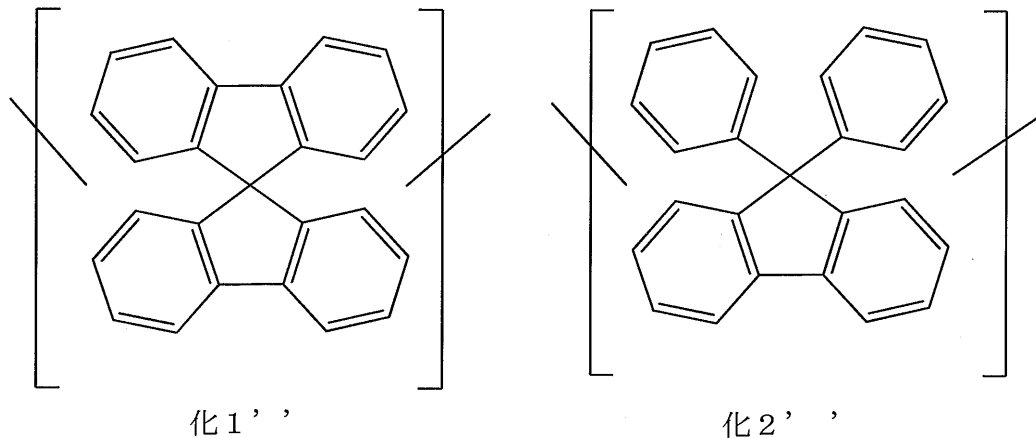
【0027】

出現ごとに同じまたは異なるものであってもよいSBF'は、式(1')の置換もしくは非置換スピロビフルオレニレンまたは式(2')の置換もしくは非置換オープンスピロビフルオレニレンを表し、

20

【0028】

【化3】



30

式中、実線は、それぞれリンカーLnkおよびLnk'への結合を表し、かつLnkおよびLnk'は、芳香環のいずれかの任意の位置に結合してもよい。

【0029】

本発明に従って、化合物C1および化合物C2は、SBF、SBF'およびSBF''単位から選択される同じ総数の単位を含み、化合物C1およびC2のHOMOおよびLUMOレベルは、それぞれ、有機化合物C2のHOMOおよびLUMOレベルと同じであるか、またはそれとは最大でも0.2eVだけ異なる。

40

【0030】

本発明の方法に使用される有機分子のHOMOおよびLUMOレベルは、次の通り溶液中でのサイクリックボルタンメトリー測定から求められる：

測定は、従来の3電極配置で不活性雰囲気下において室温で行われ、溶液は、5~10分間アルゴンの流れで使用前にガス抜きされる。3電極セルは、たとえば、作用電極としてのガラス状炭素ディスク、対電極としてのPt線またはPt棒、および擬参照電極としてのPt線または炭素棒からなってもよい。フェロセンが内部基準として使用される。他

50

のセル配置がまた用いられてもよい。HOMOおよびLUMOレベルの測定のために使用される溶媒はそれぞれ、無水ジクロロメタンおよび無水テトラヒドロフランであり、支持電解質は0.1Mテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートであり、宿主濃度は2~0.5ミリモルであり、スキャン速度は100mV/秒に固定される。

【0031】

本発明の方法に使用される有機分子のHOMOレベル(E_{HOMO})は、次式：

$$E_{HOMO} - (-4.8) = - [E_{1\text{ox}1/2} - E_{\text{ox}1/2}(Fc/Fc^+)]$$

(式中、フェロセンHOMOレベル値は、Pommerehne and al. Adv. Mater. 7 (6), 551-554 (1995)による真空レベルよりも-4.8 eV低い値に等しいと見なされており、式中、 $E_{\text{ox}1/2}(Fc/Fc^+)$ は、フェロセン酸化波の測定半波電位に対応する)

を用いて、それらの第1酸化波の測定半波電位($E_{1\text{ox}1/2}$)から計算される。不可逆系については、第1酸化波の E_{pa1} ピーク電位値が、半波電位 $E_{1\text{ox}1/2}$ の代わりに用いられる。

【0032】

本発明の方法に使用される有機分子のLUMOレベル(E_{LUMO})は、次式：

$$E_{LUMO} - (-4.8) = - [E_{1\text{red}1/2} - E_{\text{ox}1/2}(Fc/Fc^+)]$$

(式中、フェロセンHOMOレベル値は、Pommerehne et al. Adv. Mater. 7 (6), 551-554 (1995)による真空レベルよりも-4.8 eV低い値に等しいと見なされており、式中、 $E_{\text{ox}1/2}(Fc/Fc^+)$ は、フェロセン酸化波の測定半波電位に対応する)

を用いて、それらの第1還元波の測定半波電位($E_{1\text{red}1/2}$)から計算される。不可逆系については、第1還元波の E_{pc1} ピーク電位値が、半波電位 $E_{1\text{red}1/2}$ の代わりに用いられる。

【0033】

置換された式SBF、SBF'またはSBF''における置換基は好ましくは、ハロゲン、アミノまたは $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{30}$ ヘテロヒドロカルビル基から選択されてもよい。 $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{30}$ ヘテロヒドロカルビル基についての例は、アルキル、アルコキシ、置換アミノ、シアノ、アルケニル、アルキニル、アリーラルキル、アリールおよびヘテロアリール基である。1~20個の炭素原子を有する、特に1~8個の炭素原子を有するそれぞれの基が好ましい。2つの置換基はまた、シクロアルキル、アリールおよびヘテロアリール環から選択される他の環とアニールした環系を形成してもよい。

【0034】

好ましいアリール基は、5~30個の炭素原子、より好ましくは6~14個の炭素原子を含む。

【0035】

例示的なヘテロアリール環は好ましくは、2H-ピロール、3H-ピロール、1H-イミダゾール、2H-イミダゾール、4H-イミダゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、2H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、1H-ピラゾール、1H-1,2,3,4-テトラゾール、イミダゾール-2-イリデン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾールおよび1,2,5-チアダゾール環からなるヘテロアレーン基に由来する。

【0036】

本発明の第1の好ましい実施形態に従って、化合物C1およびC2は、上に定義されたような式SBFの化合物から選択される。これらの化合物は、上に概説されたように置換されていても非置換であってもよい。

10

20

30

40

50

【0037】

本発明の別の好ましい実施形態に従って、化合物C1およびC2は、SBF'およびSBF''の少なくとも1つが、上に定義されたような水素以外の少なくとも1つの置換基を有する状態で式SBF'-Lnk-SBF'またはSBF'-Lnk-(-SBF''-Lnk'-)n-SBF'の化合物から選択される。

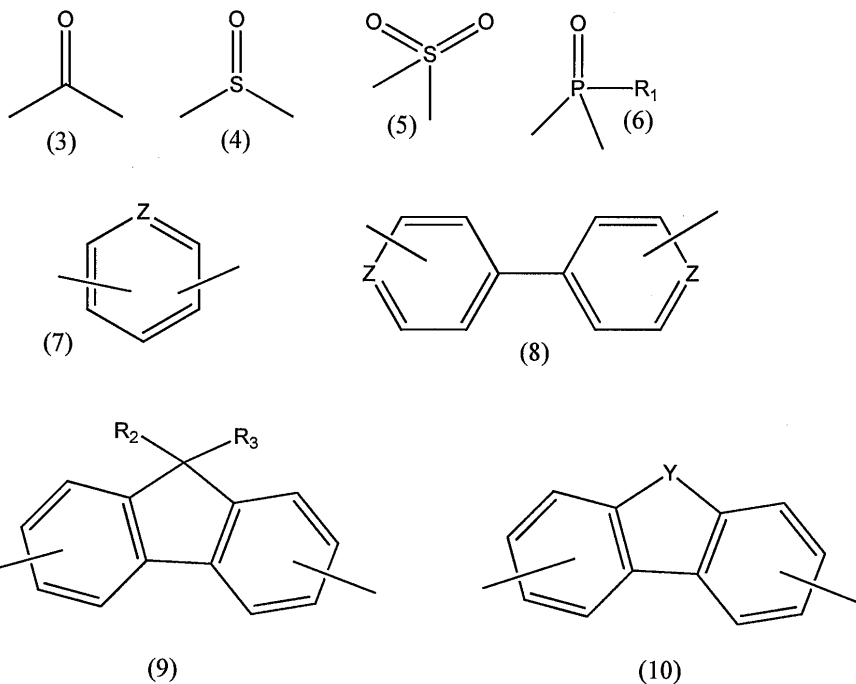
【0038】

出現ごとに同じまたは異なるものであってもよい、LnkおよびLnk'は好ましくは、単結合、C₁~C₃₀ヒドロカルビルンまたはC₁~C₃₀ヘテロヒドロカルビルン基である。

【0039】

LnkおよびLnk'について特に好ましい例は、ビフェニルもしくはトリフェニルの二価残基または次式(3)~(10)

【化4】



(式中、Zは、C、N、OまたはSから選択され、Yは、N-R₄、O、SまたはSi-R₅R₆であり、R₁は、C₁~C₂₀ヒドロカルビルまたはC₁~C₂₀ヘテロヒドロカルビルから選択され、R₂およびR₃は独立して、水素またはC₁~C₂₀アルキルから選択され、かつR₄、R₅およびR₆は独立して、C₁~C₂₀ヒドロカルビルまたはC₁~C₂₀ヘテロヒドロカルビルから、好ましくはC₁~C₂₀アルキルまたはC₁~C₂₀アリールから選択される)

の二価残基から選択される。

【0040】

本発明のさらに別の好ましい実施形態に従って、多層構造体は、同一の化合物C1およびC2を含む。

【0041】

本発明のさらに別の好ましい実施形態に従って、SBFは、式

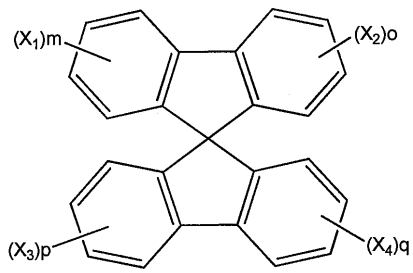
10

20

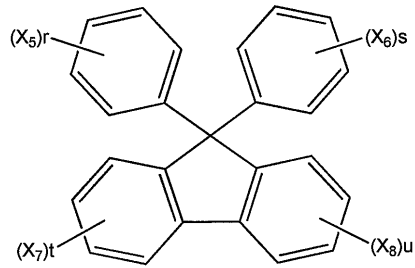
30

40

【化5】



10



20

(式中、 $X_1 \sim X_8$ は独立して、水素以外の置換基から選択され、かつ m 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t および u は、互いに独立して、 $0 \sim 4$ の整数を表す) の化合物から選択される。

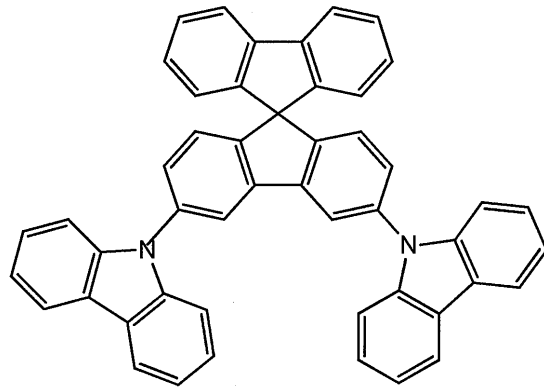
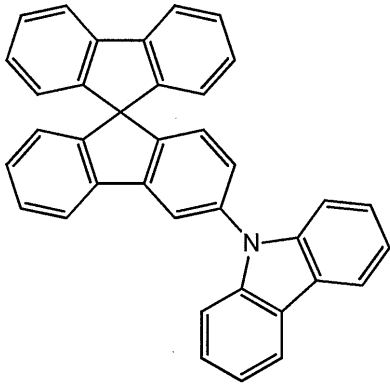
【0042】

好ましい置換基 $X_1 \sim X_8$ は、上に定義されたような $C_1 \sim C_{30}$ ヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{30}$ ヘテロヒドロカルビル基である。

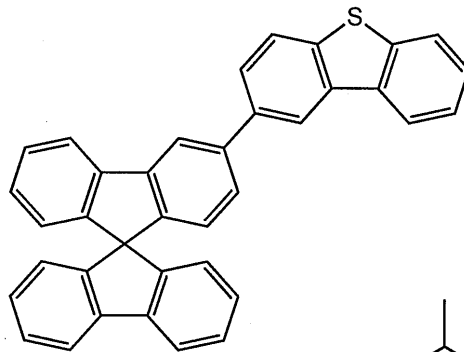
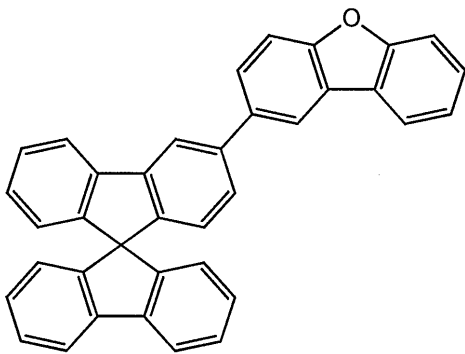
【0043】

化合物 C 1 および C 2 が、次式：

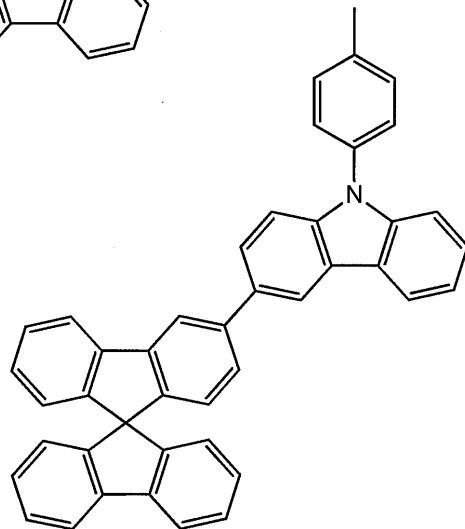
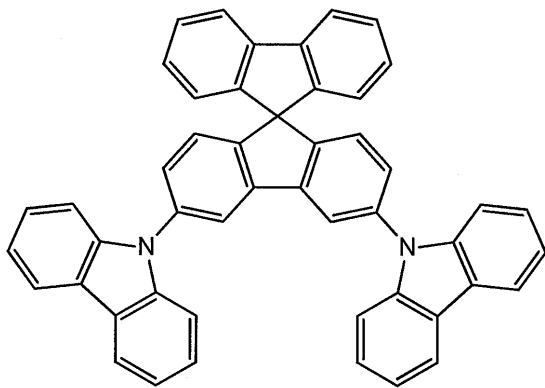
【化 6 A】



10

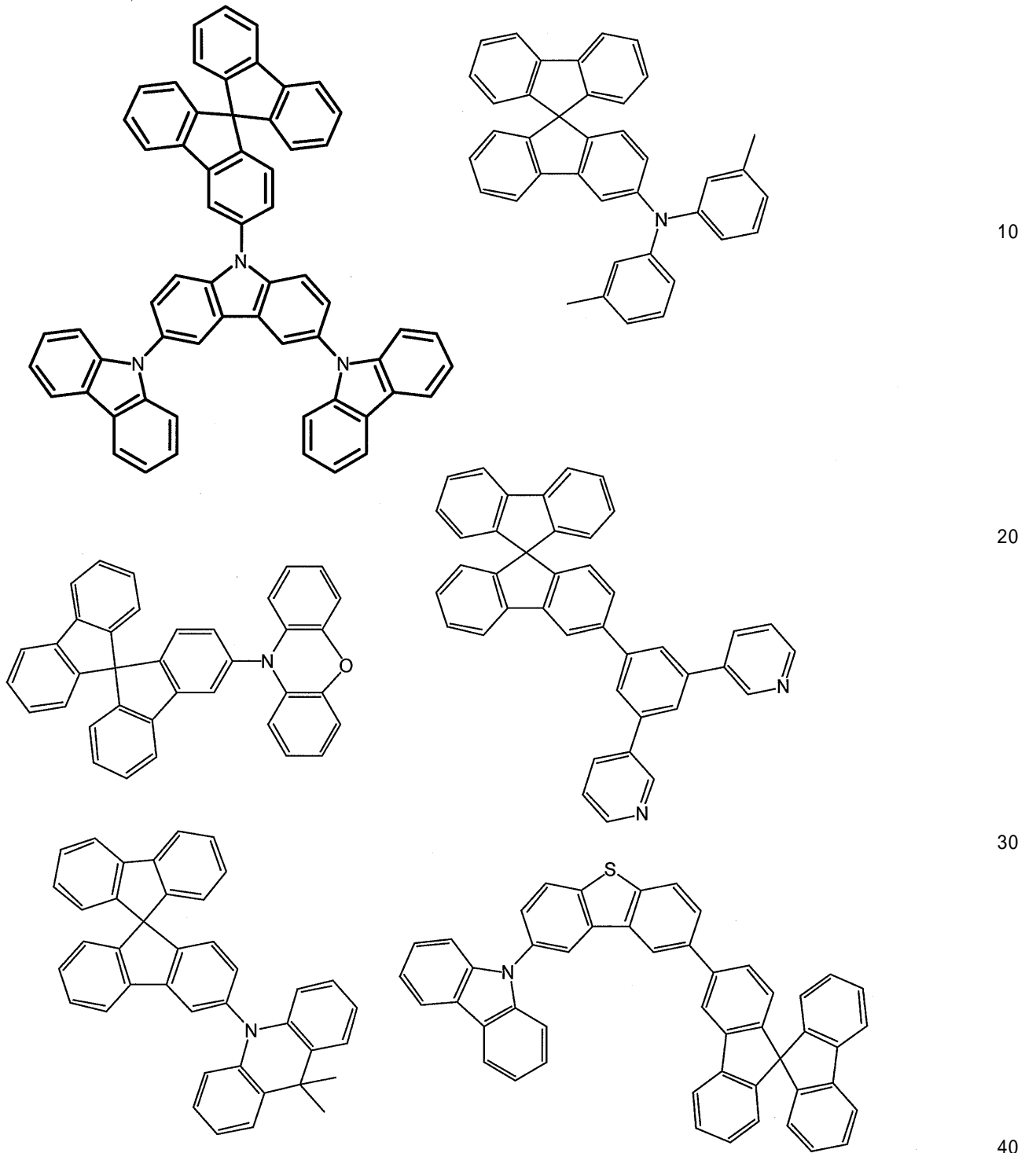


20

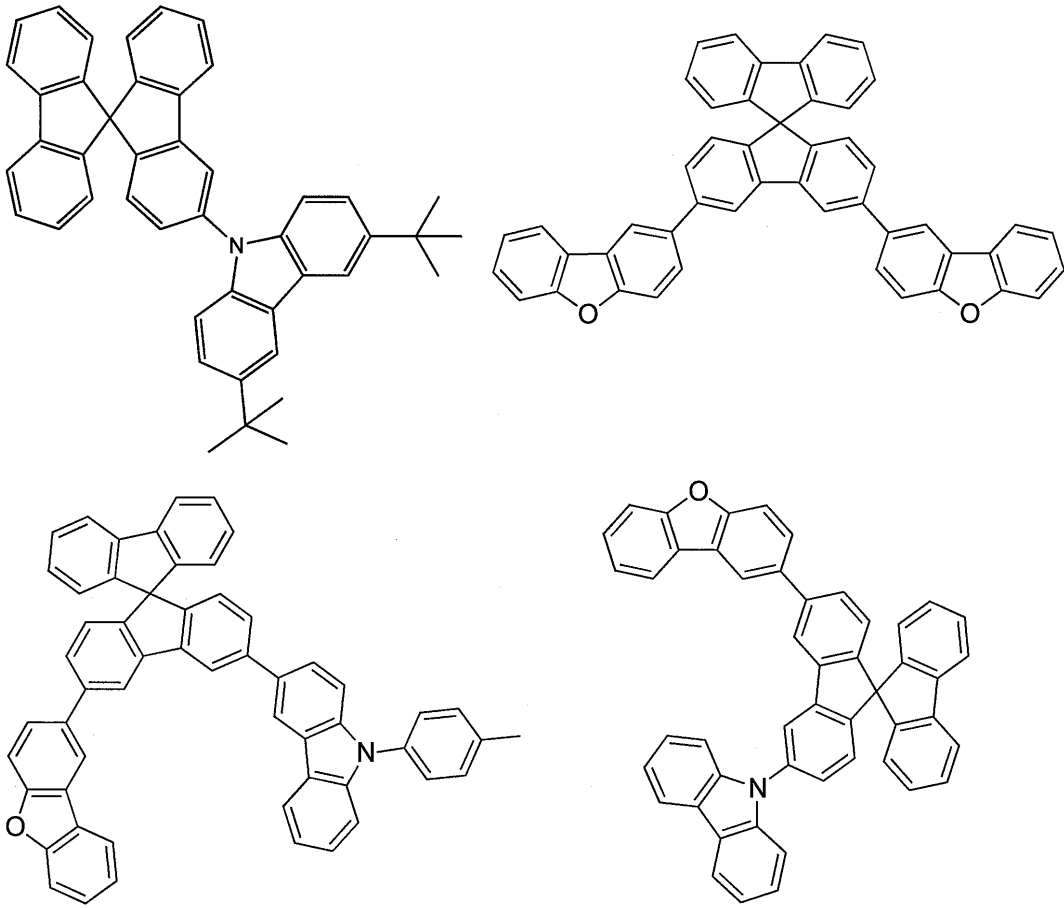


30

【化 6 B】



【化 6 C】



10

20

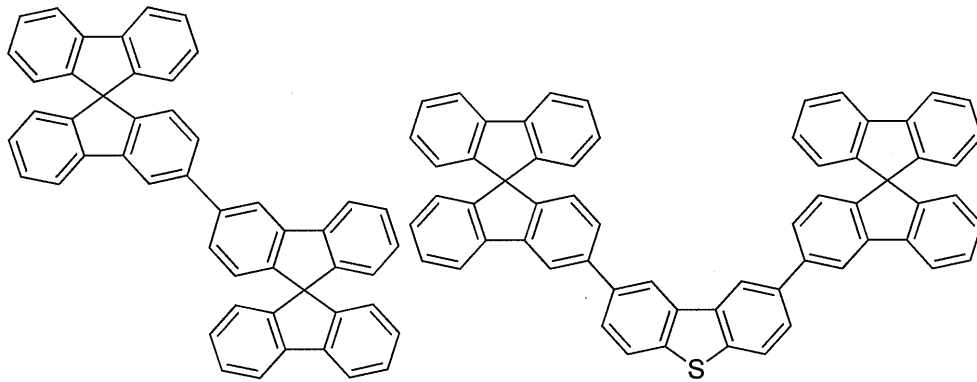
から選択される多層構造体が、特に好ましい。

【 0 0 4 4 】

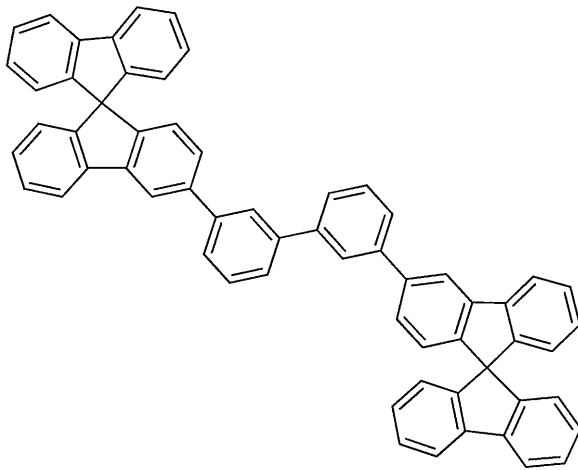
さらに別の好ましい実施形態では、化合物 C 1 および C 2 は独立して、

30

【化7】



10



20

から選択される。

【0045】

本発明の別の好ましい実施形態は、層L1、L2およびL3の少なくとも1つの三つ組を含む多層構造体であって、層L1およびL2が、上に明記された通りであり、層L2およびL3が互いに隣接しており、前記層L3が、L3の総重量を基準として、少なくとも50重量%の、式SBF、SBF'-Lnk-SBF'またはSBF'-Lnk-(SBF''-Lnk')_n-SBF(式中、nは、1~9の整数である)の化合物からなる群から選択される、C1およびC2と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物C3を含む、多層構造体に関する。

30

【0046】

化合物C3の好ましい例は、本明細書で前に記載されたようなC1およびC2についての好ましい例から選択される。

【0047】

とりわけ好ましくは、この実施形態ではC1、C2およびC3の少なくとも2つ、さらにより好ましくはC1、C2およびC3は、同一である。

40

【0048】

本発明の別の好ましい実施形態は、前に記載されたような多層構造体であって、層L1、L2、L3およびL4の少なくとも1つの四つ組を含み、層L3およびL4が互いに隣接しており、前記層L4が、L4の総重量を基準として、少なくとも50重量%の、式SBF、SBF'-Lnk-SBF'またはSBF'-Lnk-(SBF''-Lnk')_n-SBF(式中、nは、1~9の整数である)の化合物からなる群から選択される、C1、C2またはC3と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物C4を含む、多層構造体に関する。

【0049】

50

化合物 C 4 の好ましい例は、上に記載されたような C 1、C 2 および C 3 についての好ましい例から選択される。

【0050】

とりわけ好ましくは、この実施形態では C 1、C 2、C 3 および C 4 は、同一である。

【0051】

本発明のさらに別の好ましい実施形態は、上に記載されたような多層構造体であって、層 L 1、L 2、L 3、L 4 および L 5 の少なくとも1つの五つ組を含み、層 L 4 および L 5 が互いに隣接しており、前記層 L 5 が、L 5 の総重量を基準として、少なくとも50重量%の、式 SBF 、 $SBF' - Ln k - SBF'$ または $SBF' - Ln k - (-SBF' - Ln k' -)_n - SBF$ (式中、 n は、1~9の整数である)の化合物からなる群から選択される、C 1、C 2、C 3 または C 4 と同じまたはそれと異なるものであってもよい化合物 C 5 を含む、多層構造体に関する。

10

【0052】

化合物 C 5 の好ましい例は、上に記載されたような C 1、C 2、C 3 および C 4 についての好ましい例から選択される。

【0053】

とりわけ好ましくは、この実施形態では C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 の2つが、さらにより好ましくは C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 の3つが、さらにより好ましくは C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 の4つが、同一であり、最も好ましくはこの実施形態での C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 のすべてが、同一である。

20

【0054】

3つ以上の隣接層がスピロピフルオレン化合物を含む状態で、すなわち、化合物 C 1、C 2 および C 3 または化合物 C 1、C 2、C 3 および C 4 または化合物 C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 が存在する場合に、本明細書で上に記載された実施形態では、すべてのこれらの化合物は好ましくは、溶液でのサイクリックボルタンメトリーによって測定される、同一の HOMO もしくは LUMO レベルを有するか、または化合物の HOMO もしくは LUMO レベルは、最大でも 0.2 eV だけ異なる。

【0055】

さらに、本発明の好ましい実施形態に従って、化合物 C 1 および C 2、ならびに存在する場合、化合物 C 3、C 4 および C 5 は、それらが存在するそれぞれの層の全体重量の少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%、さらにより好ましくは少なくとも80重量%、最も好ましくは90重量%超を構成する。とりわけ好ましくは、化合物 C 1 および C 2、ならびに存在する場合、化合物 C 3、C 4 および C 5 は、それらが存在するそれぞれの層の全体重量の少なくとも92重量%、少なくとも94重量%、少なくとも96重量%、最も好ましくは少なくとも98重量%を構成する。

30

【0056】

本発明に従った多層構造体の好ましい製造方法は、

a. 多層構造体の第1層 L 1 を、その溶剤系 S 1 が少なくとも1つの有機化合物 C 1 を含有する溶剤系 S 1 を含む液体組成物 LC 1 から基材上へ堆積させる工程であって、基材が、多層構造体の前に堆積された層 L 0 であるか、または有機電子デバイスのカソードもしくはアノードを形成するために好適な要素である、工程と、

40

b. その後、第1層 L 1 を化学変性して、変性前の溶剤系 S 2 への第1層 L 1 の溶解度を基準として、室温 (23) および大気圧 (101.325 kPa) で測定される場合に少なくとも50%だけ、溶剤系 S 1 と同一または異なる溶剤系 S 2 でのその溶解度を低下させる工程と、

c. その後、多層構造体の第2層 L 2 を、少なくとも1つの有機化合物 C 2 を含む溶剤系 S 2 を含む液体組成物 LC 2 から第1層 L 1 上へ堆積させる工程とを含み、

有機化合物 C 1 の HOMO および LUMO レベルは、それぞれ、有機化合物 C 2 の HOMO および LUMO レベルと同じであるか、またはそれとは最大でも 0.2 eV だけ異なる

50

る。

【0057】

溶剤系 S 1 および S 2 (それらは、同じまたは異なるものであってもよい) 中の有機化合物 C 1 および C 2 の濃度は、特に決定的に重要であるわけではない。多くの場合に、化合物 C 1 および C 2 は、溶剤系と有機化合物との総合重量を基準として、0.05 ~ 20 重量%、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%、さらにより好ましくは 0.2 ~ 5 重量% の範囲の濃度で存在するであろう。溶剤系中の有機化合物の最高濃度は多くの場合、溶剤系への有機化合物の溶解度によって画定され、溶剤系中の固体粒子が溶媒ベースの加工技術による加工性に悪影響を及ぼし得るため、有機化合物の一部を溶剤系中に固体粒子として有することを回避するために、それぞれの溶剤系への溶解度を超えない濃度で有機化合物 C 1 および C 2 を使用することが一般に好ましい。

10

【0058】

溶剤組成物は、均一な薄層を形成するために有利であるため、それぞれの溶剤系への有機化合物 C 1 および C 2 の十分な溶解度を達成するために選択される 1 つまたは複数の溶剤を含む。

【0059】

したがって、溶剤組成物中の溶剤は、具体的な計画のために選択される有機化合物 C 1 および C 2 の化学構造および特性に応じて選択されるであろう。

【0060】

一般に、有機溶剤が溶剤組成物に使用されるであろう。フッ素化炭化水素のようなハロゲン化溶剤は、本発明の方法において原則として好適であるが、安全性および環境上の理由でハロゲン原子を本質的に含まないまたは完全に含まない溶剤を使用することが好ましい。単に例として、液体アルカン、シクロアルカン、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテルまたは芳香族溶剤が挙げられてもよい。ある種の堆積方法では、溶剤系の特性を調節して堆積プロセスにおいて均一な薄層を達成するために溶剤混合物の使用が好ましいことがあり得る。この関連で、ある種の場合には、一方では平滑な層を提供し、および他方では堆積中に、多層構造体の効率にとって有害であり得る溶剤組成物の時期尚早の乾燥を回避する蒸発挙動を有する異なる沸騰温度を有する溶剤を含む、溶剤混合物を使用することが有利であることが示されている。単に例として、最大 130 の室温での沸点を有する溶剤と、その限界よりも上の沸点を有する、好ましくは、少なくとも 150 の、特に好ましくは少なくとも 180 の沸点を有する溶剤とを含む溶剤の組み合わせを使用することがここでは挙げられてもよい。すべての沸点は、大気圧での沸点を意味する。

20

30

【0061】

溶剤組成物は、1 つまたは複数の溶剤および有機分子に加えて、溶液ベースのプロセスにおいてそのような組成物に一般に使用されるさらなる添加剤および加工助剤をまた含有してもよい。これらは、商業的に入手可能であり、文献に記載されており、したがってさらなる詳細は、ここでは必要でない。

【0062】

本発明に従った多層構造体はまた、その後の層の蒸着法によっても得られてもよい。

【0063】

当業者はまた、化合物 C 1、C 2 および C 3 の合成のための好適な方法を知っており、その専門的経験および個々のターゲット化合物に基づいて適切な方法を選択するであろう。ある程度は、これらの化合物はまた、商業的に入手可能である。したがって、この関連で詳細な情報は、ここでは必要でない。

40

【0064】

本発明に従った多層構造体は、有機電子デバイスの部品を形成するために、特に有機発光ダイオード (OLED) の部品を形成するために好適である。

【0065】

OLED は一般に：

基材、たとえばガラス、プラスチック、金属 (しかしそれらに限定されない) ；

50

アノード、一般に透明なアノード；
 正孔注入層（HIL）；
 正孔輸送層（HTL）；
 放出層（EML）；
 電子輸送層（ETL）；
 電子注入層（EIL）および
 カソード、一般に金属カソード

を含む。

【0066】

有機発光ダイオードの主な構造要素は、文献に記載されており、当業者に公知であり、当業者は、専門的経験を用いて具体的な事例における個々のニーズに基づいて製造の適切な方法を選択するであろう。

10

【0067】

好ましい有機電子デバイスは、電子注入層および電子輸送層を含み、本発明に従った多層状構造体の層L1は電子注入層であり、および層L2は電子輸送層である。

【0068】

好ましい有機電子デバイスの別の群は、電子輸送層および放出層を含み、層L1は放出層であり、および層L2は電子輸送層である。

【0069】

好ましい有機電子デバイス、特に有機発光ダイオードのさらに別の群は、上に定義されたような層の三つ組を含み、層L1は電子注入層であり、層L2は電子輸送層であり、および層L3は放出層である。

20

【0070】

有機電子デバイス、特に有機発光ダイオードのさらに好ましい群は、電子注入層、電子輸送層、放出層および正孔輸送層を含む層の四つ組を含み、層L1は電子注入層であり、層L2は電子輸送層であり、層L3は放出層であり、および層L4は正孔輸送層である。

【0071】

有機電子デバイス、特に有機発光ダイオードのさらになお一層好ましい群は、電子注入層、電子輸送層、放出層、正孔輸送層および正孔注入層を含む層の五つ組を含み、層L1は電子注入層であり、層L2は電子輸送層であり、層L3は放出層であり、層L4は正孔輸送層であり、および層L5は、正孔注入層である。

30

【実施例】

【0072】

すべてのデバイス例は、スピン・コーティング技術によって堆積された正孔注入層、および同様にスピン・コーティング技術によって堆積された実施例2の正孔輸送層を除いて、高真空熱蒸発によって製造した。アノード電極は、120nmのインジウムスズ酸化物（ITO）であった。すべてのデバイスは、製造後直ちに窒素グローブボックス（1ppm未満のH₂OおよびO₂）においてエポキシ樹脂で密封されたガラス蓋で封入し、水分ゲッターをパッケージ内部に組み入れた。デバイスを、浜松ホトニクス株式会社製のC9920-12外部量子効率測定システムで光学的および電氣的に特性評価した。EQEは、%単位で表される外部量子効率を意味し、一方、運転安定性試験は、室温にて直流でデバイスを動作させることによって行った。LT₅₀は、寿命の尺度であり、デバイスが一定電流で動作される場合に、光出力が初期値の50%だけ低下する時間に対応する。

40

【0073】

実施例1

OLEDスタックは、順々に、ITO表面からスピン・コーティングによって堆積され、および20分間にわたり180℃で不活性雰囲気下においてホットプレート上で乾燥された30nmのPlexcore（登録商標）OC-AQ（Plextronics Inc.によって供給される、自己ドーピングポリマーポリ（チオフェン-3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2,5-ジイル]）からなった。HILのトップ上に

50

、30 nmのNPBを、正孔輸送層（HTL）として真空熱蒸発によって堆積させた。

【0074】

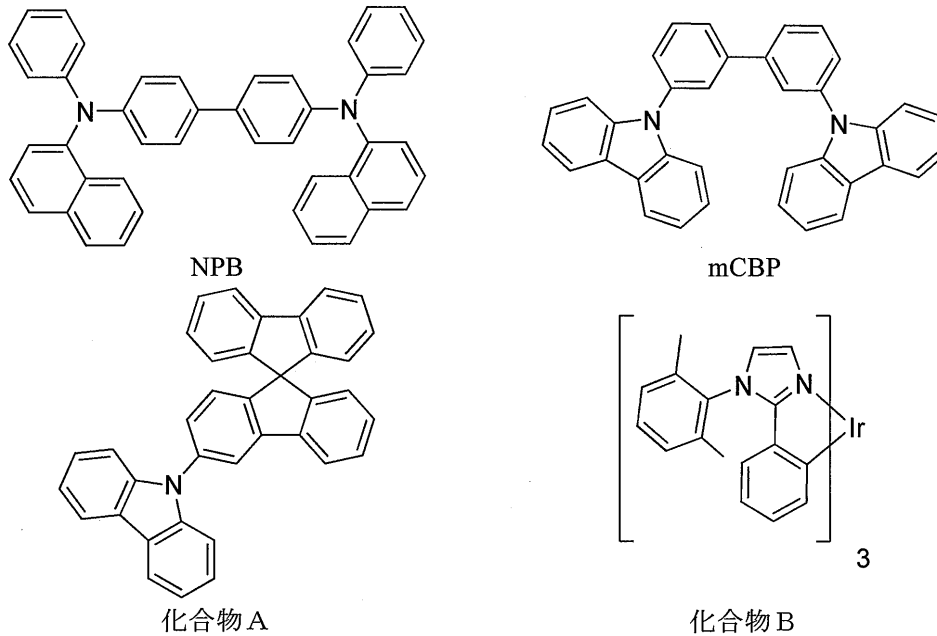
次に、mCBP（比較例）または15%の化合物Bでドーブされた化合物Aの30 nm層を、放出層（EML）として真空熱蒸発によって堆積させた。次に、mCBP（比較例）または化合物Aの5 nm層を、電子輸送層（ETL）とも言われる正孔ブロッキング層（HBL）として真空熱蒸発によって堆積させた。次に、mCBP（比較例）または化合物Aの40 nm層を、電子注入層（EIL）として真空熱蒸発によってCs₂CO₃と共堆積させた。カソードは、100 nmのアルミニウムからなった。

【0075】

NPB、mCBP、化合物Aおよび化合物Bは、次の構造：

10

【化8】



20

30

を有する。

【0076】

デバイス構造を図1にまとめ、一方、表1は、製造されたデバイスについて1000 cd/m²で測定された結果を示す。

【0077】

【表1】

表1

例	層材料	V	EQE	lm/W	X	Y	Von
比較例 1	mCBP	4.9	7.7	12.9	0.23	0.45	2.8
実施例 1	化合物 A	3.9	7.5	16.1	0.23	0.46	2.7

40

【0078】

デバイス実施例1から理解できるように、化合物Aを使ったデバイスは、比較例1のmCBPと比べて同等の外部量子効率（EQE）ならびにCIE色座標XおよびYを有し、一方、動作電圧（V）は実質的に低下し、電力効率は、12.9 lm/Wから16.1 lm/Wへ増加した。

【0079】

50

実施例 2

OLEDスタックは、図2に示されるように、順々に、ITO表面からスピン・コーティングによって堆積され、および20分間にわたり180℃でホットプレート上で乾燥された20nmのPlexcore（登録商標）OC-AQ（Plextronics Inc.によって供給される、自己ドーピングポリマーポリ（チオフェン-3-[2[(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2,5-ジイル]）からなった。HILのトップ上に、15nmのPlexcore（登録商標）OCHTを、正孔輸送層（HTL）としてスピン・コーティングによって堆積させ、30分間にわたり180℃で不活性雰囲気下においてホットプレート上でベーキングした。

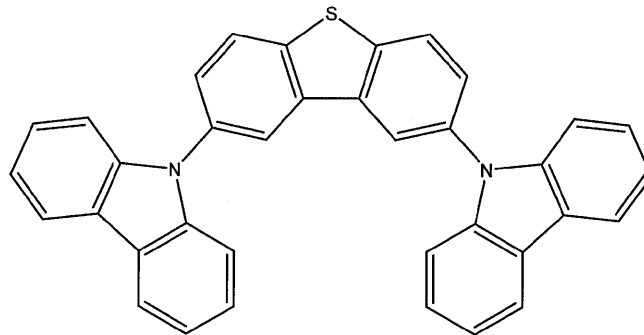
【0080】

次に、化合物CおよびDでドーパされた化合物Aの30nm層を、放出層（EML）として真空熱蒸発によって堆積させた。次に、DCzT（比較例）または化合物Aの10nm層を、電子輸送層（ETL）とも言われる正孔ブロッキング層（HBL）として真空熱蒸発によって堆積させた。次に、DCzT（比較例）または化合物Aの40nm層を、電子注入層（EIL）として真空熱蒸発によってCs₂CO₃と共堆積させた。カソードは、50nmのアルミニウムからなった。

【0081】

化合物Aは、実施例1で与えられる構造を有し、DCzTは、次の構造：

【化9】



DCzT：2,8-ジ（9H-カルバゾール-9-イル）ジベンゾ [b, d] チオフェン

を有する。

【0082】

化合物CおよびDはそれぞれ、青色および赤色のIr系のリン光発光体であり、それらは、表2に示される例から選ぶことができるが、それらに限定されない。さらに、表2に示される例から選択されるが、しかしそれらに限定されない、赤色、緑色および青色リン光発光体の任意の組み合わせまたはそれらの1つを、それ自体好適なEMLドーパントとして使用することもできるであろう。

【0083】

性能データは、表3に示され、本発明に従ったデバイスの性能が比較デバイスよりも優れていることを示す。外部量子効率（EQE）は、11%から12.1%へ、電力効率は23.8lm/Wから25.9lm/Wへ増加する。

【0084】

1000cd/m²から測定される半初期輝度での相対寿命（LT50rel）は、54時間から100時間へ、すなわち、ほぼ2倍に増加する。

【0085】

表3においてJおよびVは、1000cd/m²の輝度での電流密度および電圧である。LT50relは、半初期輝度での相対寿命を提供し、本発明に従ったデバイスの寿

10

20

30

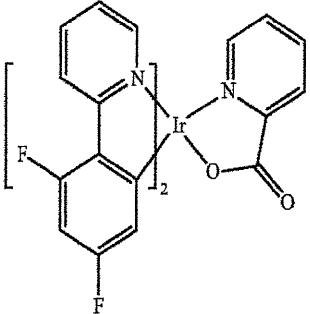
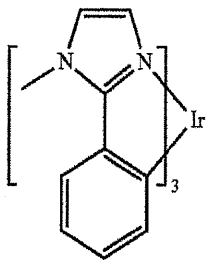
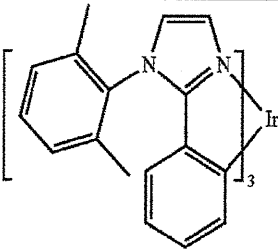
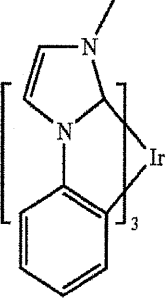
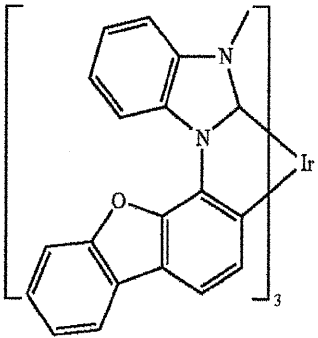
40

50

命が100に設定される。

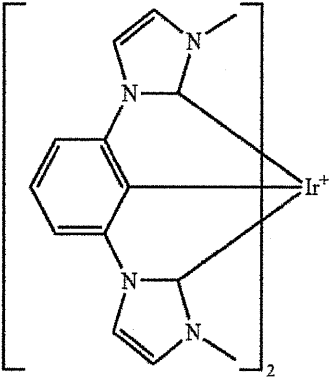
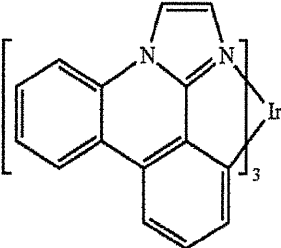
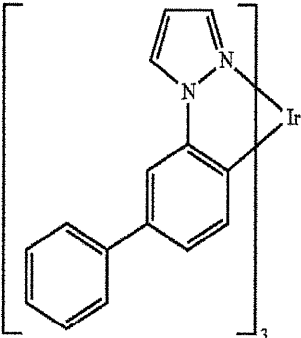
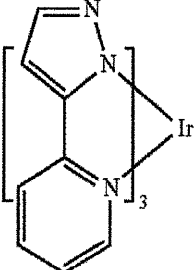
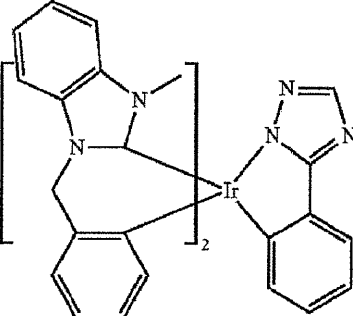
【0086】

【表2】

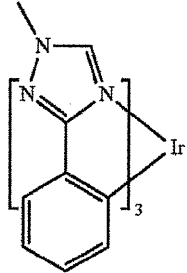
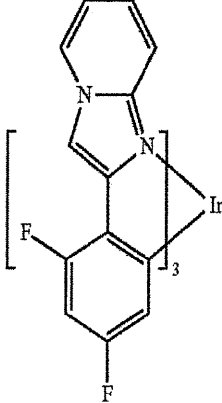
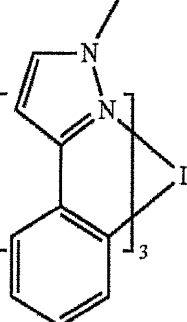
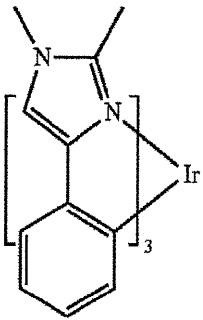
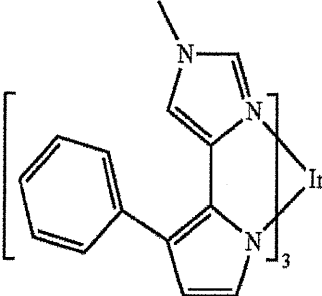
表2		
		青色ドーパント
1		10
2		20
3		30
4		40
5		

【0087】

【表 3】

6		10
7		20
8		30
9		30
10		40

【表 4】

11	
12	
13	
14	
15	

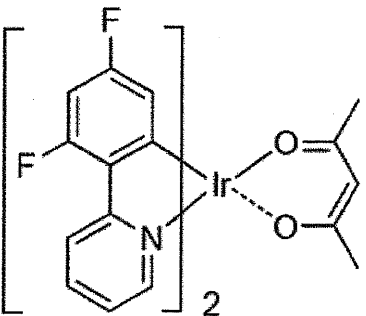
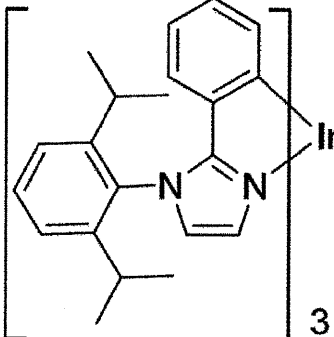
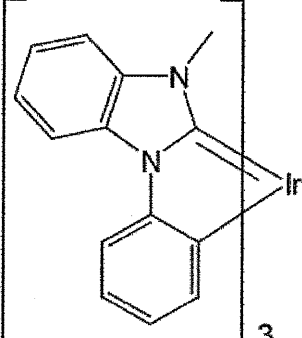
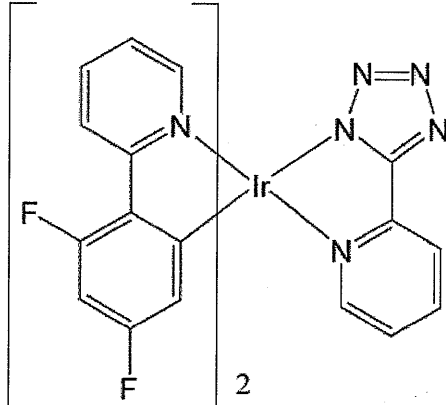
10

20

30

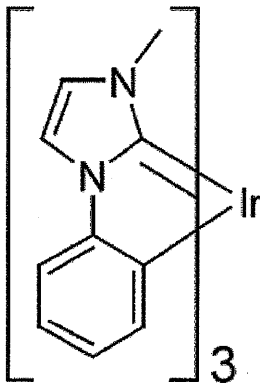
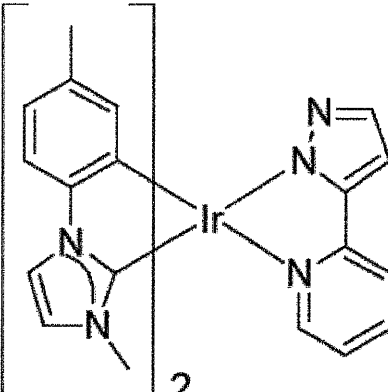
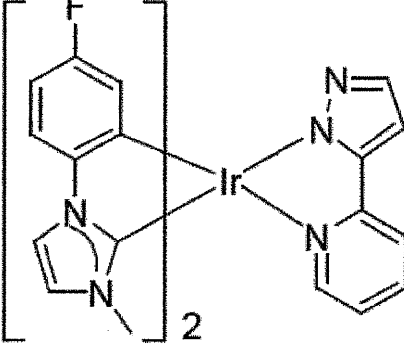
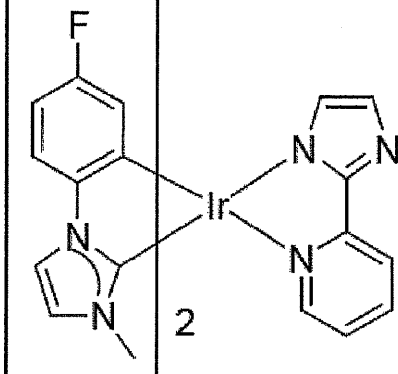
40

【表 5】

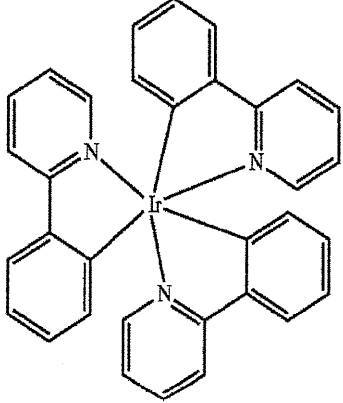
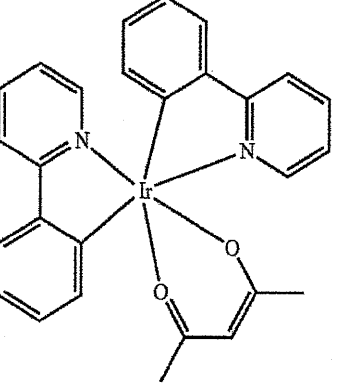
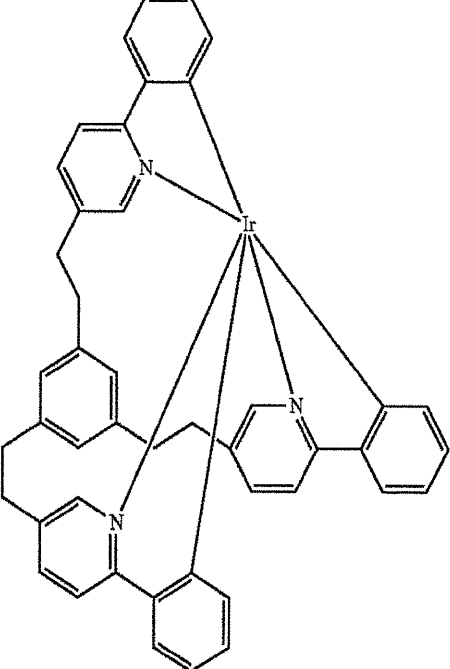
16		10
17		20
18		30
19		40

【 0 0 9 0 】

【表 6】

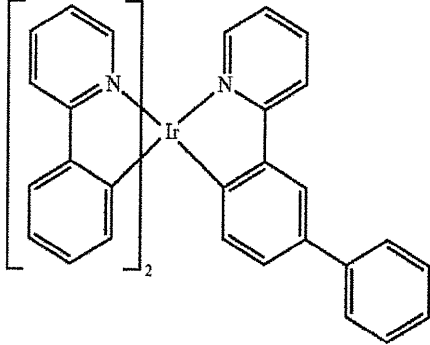
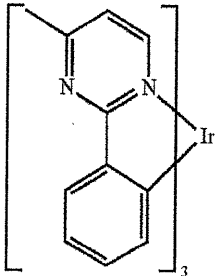
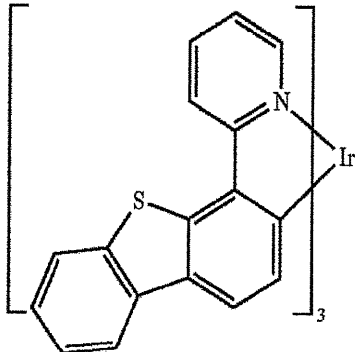
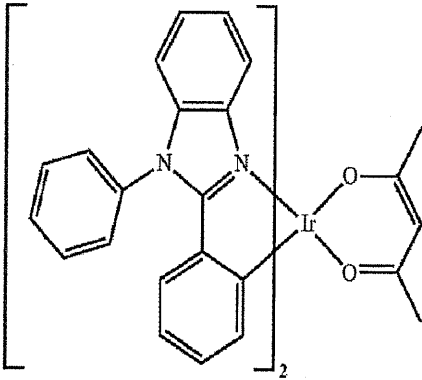
20		10
21		20
22		30
23		40
緑色ドーパント		

【表 7】

24	 <p>Chemical structure of an Ir(III) complex coordinated to three bipyridine ligands. The central Ir atom is coordinated to three bipyridine ligands in a meridional fashion, forming a six-coordinate complex.</p>	10
25	 <p>Chemical structure of an Ir(III) complex coordinated to two bipyridine ligands and one pyridone ligand. The central Ir atom is coordinated to two bipyridine ligands and one pyridone ligand in a meridional fashion, forming a six-coordinate complex.</p>	20
26	 <p>Chemical structure of an Ir(III) complex coordinated to three bipyridine ligands. The central Ir atom is coordinated to three bipyridine ligands in a meridional fashion, forming a six-coordinate complex. One of the bipyridine ligands is a long-chain derivative with a hexyl group attached to one of the rings.</p>	30 40

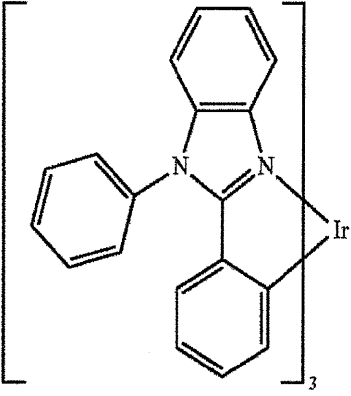
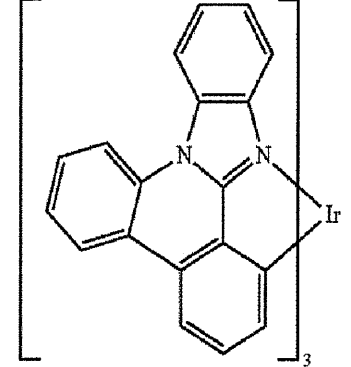
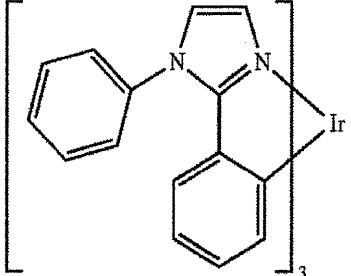
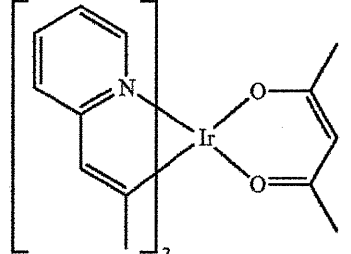
【 0 0 9 2 】

【表 8】

27		10
28		20
29		30
30		40

【 0 0 9 3 】

【表 9】

31	
32	
33	
34	

10

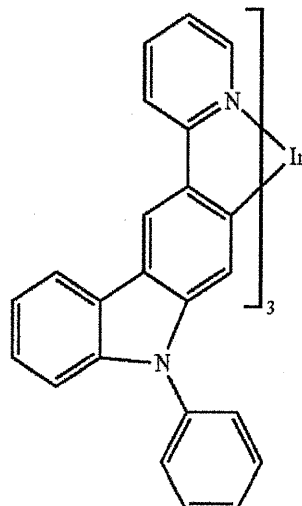
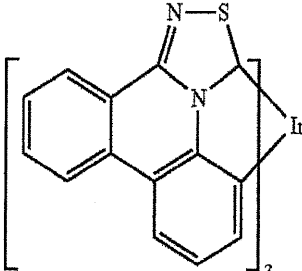
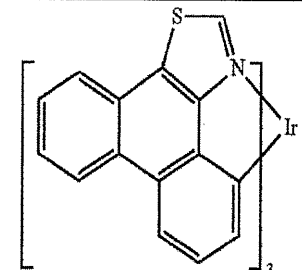
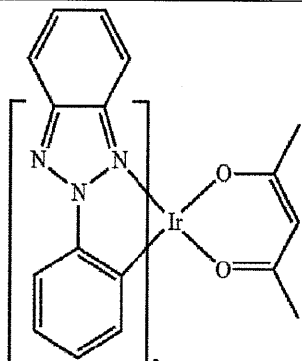
20

30

40

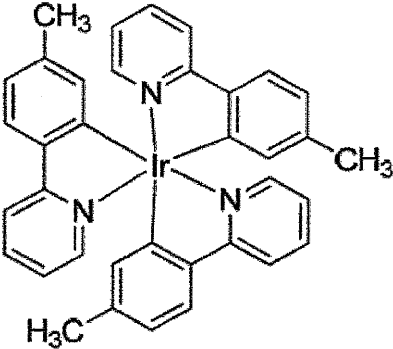
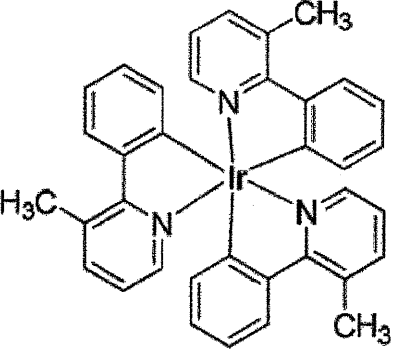
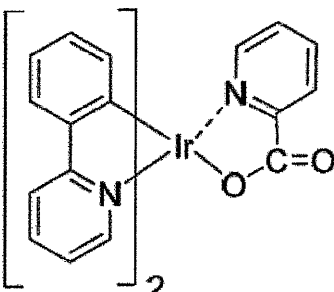
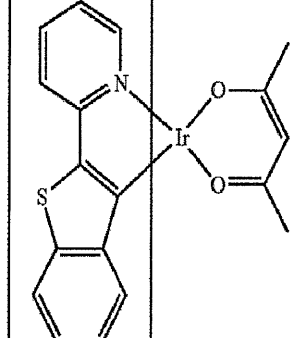
【 0 0 9 4 】

【表 10】

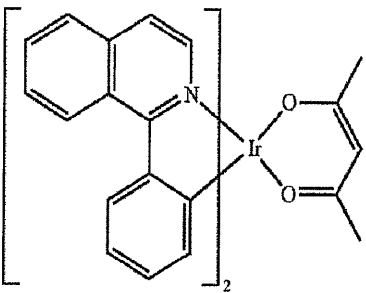
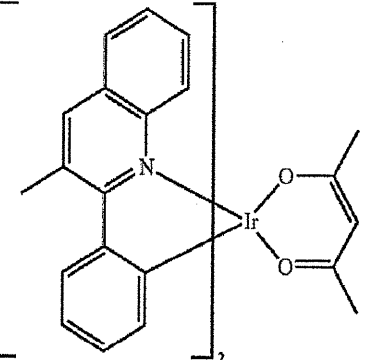
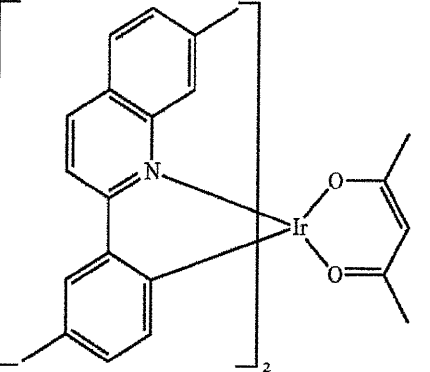
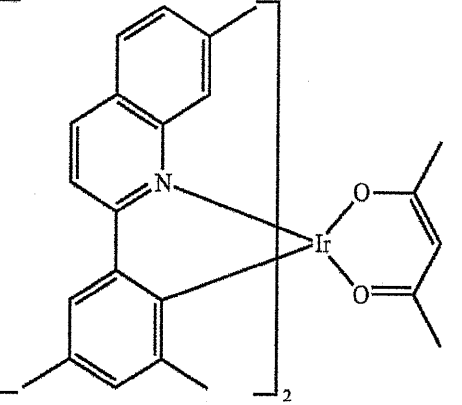
35		10
36		20
37		30
38		40

【0095】

【表 1 1】

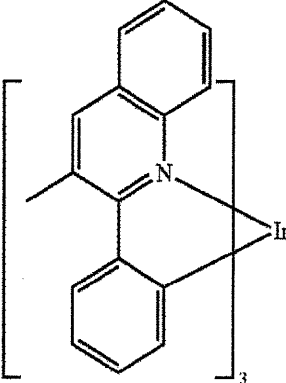
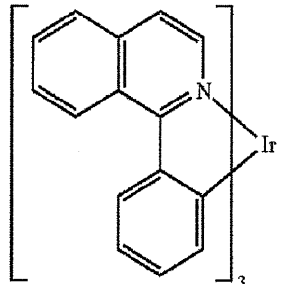
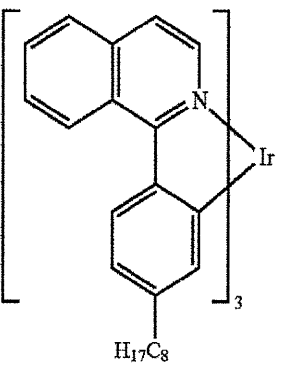
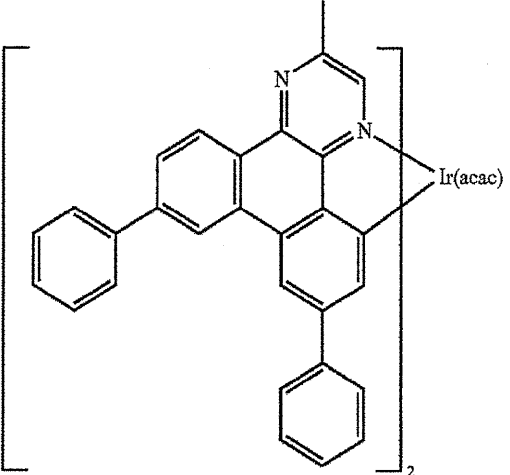
39		10
40		20
41		30
赤色ドーパント		
42		40

【表 1 2】

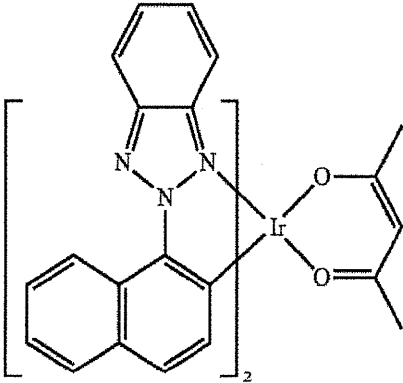
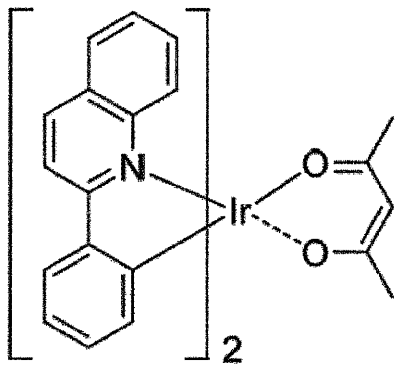
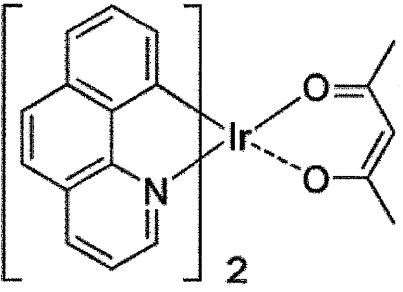
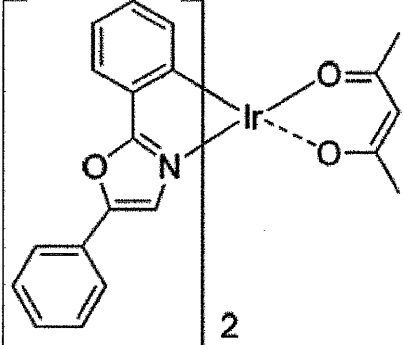
43		10
44		20
45		30
46		40

【 0 0 9 7 】

【表 13】

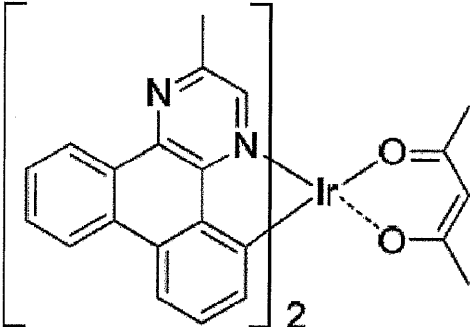
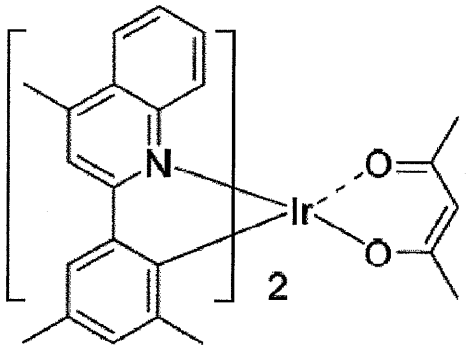
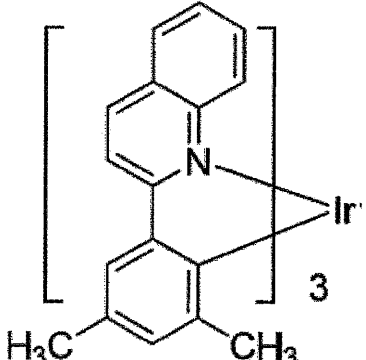
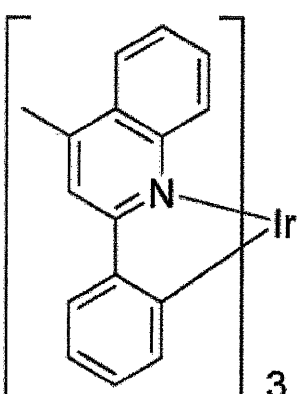
47		10
48		20
49		30
50		40

【表 1 4】

51		10
52		20
53		30
54		40

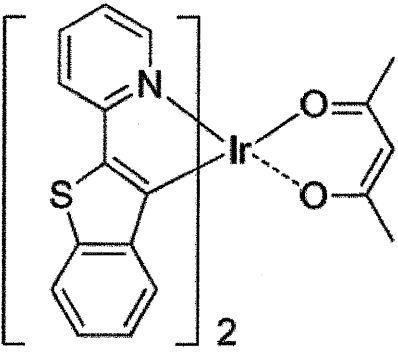
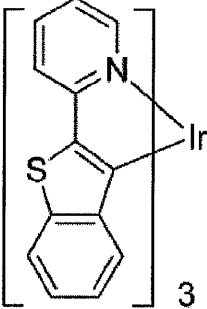
【 0 0 9 9 】

【表 15】

55		10
56		20
57		30
58		40

【0100】

【表 1 6】

59		10
60		20

【 0 1 0 1 】

【表 17】

実施例	1000 cd/m ²							1000 cd/m ² から LT50 rel.
	V	J	EQE	(lm/W)	cd/A	X	Y	
2 化合物 A	3.9	3.1	12.1	25.9	32.1	0.45	0.46	2.6
比較例 2 DCzT	3.9	3.4	11.0	23.8	29.2	0.44	0.46	2.6
								54

表 3

10

20

30

【 図 1 】

図 1

Al (100 nm)
化合物A/Cs ₂ Co ₃ (40 nm)
化合物 A (5 nm)
15%化合物Bとの化合物A(30nm)
NPB (30 nm)
Plexcore® OC AQ (30 nm)
ITO

【 図 2 】

図 2

Al (50 nm)
DCzTまたは化合物A/Cs ₂ Co ₃ (40 nm)
DCzTまたは化合物A(10 nm)
化合物CおよびDとの化合物A(30nm)
Plexcore® OC HT (15 nm)
Plexcore® OC AQ (20 nm)
ITO

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/074812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/54 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L C07C C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2010 045405 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 15 March 2012 (2012-03-15)	1,4,8,
Y	page 35; example V7; table 1	10-18
Y	page 37; example V7; table 2 -----	9
Y	WO 2013/045410 A1 (SOLVAY [BE]; BASCOUR DOMINIQUE [BE]; MAUNOURY JONATHAN [BE]; ORSELLI E) 4 April 2013 (2013-04-04)	9
A	page 22, paragraph 122; compound B ----- WO 2011/136156 A1 (CANON KK [JP]; HORIUCHI TAKAYUKI [JP]; KAMATANI JUN [JP]; YAMADA NAOKI) 3 November 2011 (2011-11-03)	1,4,8-18
	the whole document -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
19 January 2015	21/04/2015	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Parashkov, Radoslav	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2014/074812**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(e).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
- 1, 8, 9(completely); 4, 10-18(partially)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ EP2014/ 074812

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 8, 9(completely); 4, 10-18(partially)

a multilayer structure suitable for forming part of an organic electronic device, said structure comprising at least one couple of layers L1 and L2 which are adjacent to each other, wherein said layer L1 of the multilayer structure comprises compound C1 of the formulae SBF; said layer L2 of the multilayer structure comprises a compound C2, which may be the same or different from C1 of the formulae SBF; wherein each SBF represents a substituted or unsubstituted spirobifluorene or a substituted or unsubstituted open spirobifluorene; and the organic electronic device comprising said structure;

2. claims: 7(completely); 2-6, 10-18(partially)

a multilayer structure suitable for forming part of an organic electronic device, said structure comprising at least one couple of layers L1 and L2 which are adjacent to each other, wherein said layer L1 of the multilayer structure comprises compound C1 of the formulae SBF'-Lnk-SBF'; said layer L2 of the multilayer structure comprises a compound C2, which may be the same or different from C1 of the formulae SBF'-Lnk-SBF'; wherein each SBF or SBF' represents a substituted or unsubstituted spirobifluorene or a substituted or unsubstituted open spirobifluorene; and the organic electronic device comprising said structure;

3. claims: 2, 3, 5, 6, 10-18(all partially)

a multilayer structure suitable for forming part of an organic electronic device, said structure comprising at least one couple of layers L1 and L2 which are adjacent to each other, wherein said layer L1 of the multilayer structure comprises compound C1 of the formulae SBF'-Lnk-SBF'; said layer L2 of the multilayer structure comprises a compound C2, which may be the same or different from C1 of the formulae SBF'-Lnk-(-SBF"-Lnk'-)n-SBF'; wherein each SBF or SBF' or SBF'' represents a substituted or unsubstituted spirobifluorene or a substituted or unsubstituted open spirobifluorene; and the organic electronic device comprising said structure;

4. claims: 2, 3, 5, 6, 10-18(all partially)

a multilayer structure suitable for forming part of an organic electronic device, said structure comprising at least one couple of layers L1 and L2 which are adjacent to

International Application No. PCT/ EP2014/ 074812

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

each other, wherein said layer L1 of the multilayer structure comprises compound C1 of the formulae $\text{SBF}'\text{-Lnk-(-SBF}''\text{-Lnk}'\text{-)n-SBF}'$; said layer L2 of the multilayer structure comprises a compound C2, which may be the same or different from C1 of the formulae $\text{SBF}'\text{-Lnk-SBF}'$; wherein each SBF or SBF' or SBF'' represents a substituted or unsubstituted spirobifluorene or a substituted or unsubstituted open spirobifluorene; and the organic electronic device comprising said structure;

5. claims: 2-6, 10-18(all partially)

a multilayer structure suitable for forming part of an organic electronic device, said structure comprising at least one couple of layers L1 and L2 which are adjacent to each other, wherein said layer L1 of the multilayer structure comprises compound C1 of the formulae $\text{SBF}'\text{-Lnk-(-SBF}''\text{-Lnk}'\text{-)n-SBF}'$; said layer L2 of the multilayer structure comprises a compound C2, which may be the same or different from C1 of the formulae $\text{SBF}'\text{-Lnk-(-SBF}''\text{-Lnk}'\text{-)n-SBF}'$; wherein each SBF or SBF' or SBF'' represents a substituted or unsubstituted spirobifluorene or a substituted or unsubstituted open spirobifluorene; and the organic electronic device comprising said structure;

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/074812

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102010045405 A1	15-03-2012	CN 103108859 A	15-05-2013
		DE 102010045405 A1	15-03-2012
		EP 2616428 A1	24-07-2013
		JP 2013544757 A	19-12-2013
		KR 20130099098 A	05-09-2013
		TW 201229007 A	16-07-2012
		US 2013207046 A1	15-08-2013
		WO 2012034627 A1	22-03-2012

WO 2013045410 A1	04-04-2013	CN 103958485 A	30-07-2014
		CN 103958486 A	30-07-2014
		EP 2760846 A1	06-08-2014
		EP 2760847 A1	06-08-2014
		JP 2014534950 A	25-12-2014
		JP 2015500793 A	08-01-2015
		KR 20140069236 A	09-06-2014
		KR 20140069237 A	09-06-2014
		TW 201323410 A	16-06-2013
		TW 201333157 A	16-08-2013
		US 2014231713 A1	21-08-2014
		US 2014326979 A1	06-11-2014
		WO 2013045410 A1	04-04-2013
		WO 2013045411 A1	04-04-2013

WO 2011136156 A1	03-11-2011	CN 102870248 A	09-01-2013
		EP 2564441 A1	06-03-2013
		JP 5618753 B2	05-11-2014
		JP 2011249754 A	08-12-2011
		KR 20130010015 A	24-01-2013
		US 2013037791 A1	14-02-2013
		WO 2011136156 A1	03-11-2011

フロントページの続き

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

(72)発明者 エンリコ・オルセリ

ドイツ・50677・ケルン・エルザスシュトラッセ・38

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC12 CC14 CC21 DD53 DD59 DD68 DD72 DD73
DD75 DD76 DD78 FF14 FF19