

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6407877号
(P6407877)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日(2018.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	B
H01L 51/05 (2006.01)	H05B 33/22	D
H01L 51/30 (2006.01)	H05B 33/14	B
H01L 51/40 (2006.01)	H01L 29/28	100A
請求項の数 12 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-543333 (P2015-543333)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成25年10月30日(2013.10.30)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2016-501430 (P2016-501430A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成28年1月18日(2016.1.18)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/003269		O
(87) 国際公開番号	W02014/079532	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年5月30日(2014.5.30)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成28年10月28日(2016.10.28)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	12007813.4		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成24年11月20日(2012.11.20)	(74) 代理人	100153051
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 河野 直樹
前置審査		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鶴飼 健
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子素子の製造のための高純度溶媒における調合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程を含む調合物の製造方法：

(a) 少なくとも一つの溶媒が、低温での再結晶化、真空蒸発、蒸留および/または不活性ガスを使用する脱気によって精製される工程；

(b) 少なくとも一つのナノ結晶および/または正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔ブロック材料、電子ブロック材料、励起子ブロック材料、発光材料、ホスト材料、有機金属錯体、有機染料およびそれらの組み合わせより成る群から選ばれる機能性有機材料が、工程(a)の少なくとも一つの溶媒中に溶解され、調合物を得る工程；ならびに、

(c) 工程(b)で得られた調合物を少なくとも一つの不活性ガスを使用して脱気し、飽和されたまたは過飽和された調合物を得る工程。

【請求項2】

少なくとも一つのナノ結晶が、コロイド状量子ドットまたはコロイド状ナノロッドである、請求項1記載の調合物の製造方法。

【請求項3】

少なくとも一つの機能性有機材料は、正孔輸送材料、発光材料、ホスト材料、電子輸送材料またはそれらの組み合わせである、請求項1または2記載の調合物の製造方法。

【請求項4】

調合物は、溶液、エマルジョンまたは分散液である、請求項1～3何れか一項記載の調

合物の製造方法。

【請求項 5】

不活性ガスは、 N_2 、稀ガス、 CO_2 またはそれらの組み合わせである、請求項 1 ~ 4 何れか一項記載の調合物の製造方法。

【請求項 6】

溶媒中の無機、非金属不純物の含有量は、500 ppm 未満である、請求項 1 ~ 5 何れか一項記載の調合物の製造方法。

【請求項 7】

溶媒中の金属不純物の含有量は、500 ppm 未満である、請求項 1 ~ 6 何れか一項記載の調合物の製造方法。

10

【請求項 8】

溶媒中の O_2 と H_2O の含有量は、まとめると、500 ppm 未満である、請求項 1 ~ 7 何れか一項記載の調合物の製造方法。

【請求項 9】

溶媒の純度は、少なくとも 99.8 重量% である、請求項 1 ~ 8 何れか一項記載の調合物の製造方法。

【請求項 10】

少なくとも一つの溶媒は、随意に置換された芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素化合物、ジアルキルホルムアミド、脂肪族またはヘテロ脂肪族環式炭化水素およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求項 1 ~ 9 何れか一項記載の調合物の製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 何れか一項記載の製造方法から得られた調合物を使用する有機電子素子の製造方法。

【請求項 12】

有機電子素子は、有機もしくはポリマーエレクトロルミッセンス素子 (OLED、PLED)、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機集積回路 (O-IC)、有機薄膜トランジスタ (TFET)、有機発光トランジスタ (OLET)、有機太陽電池 (OSC)、有機光学検査素子、有機レーザーダイオード (O-laser)、有機電場消光素子 (OFQD)、有機発光電子化学電池 (OLEC)、有機プラズモン発光素子、染料増感性太陽電池 (DSSC)、有機光電池 (OPV) 要素もしくは素子および有機光受容体 (OPC) より成る群から選ばれる、請求項 11 記載の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子素子を、駆動電圧、効率と使用寿命に関して改善された特性で製造することができる調合物に関する。本発明は、同じく、本発明の調合物の製造方法と本発明の調合物を使用する電子素子の製造方法に関する。さらに、本発明は、また、本発明の方法により製造された電子素子に関する。

【0002】

有機光電池 (OPV)、有機発光素子 (OLED) および有機薄膜トランジスタ (TFET) 等の印刷により製造される電子部品は、インクジェット印刷、スクリーン印刷およびローラー印刷等の印刷技術により、安価で大量に製造することができることから、近年おおいに注意を引いてきた。ここで、OLED は、一般のおよび光治療での表示素子、光源に用いることができることから、特に、経済的関心を有する。

40

【0003】

過去においては、主として低分子が、有機エレクトロルミッセンス素子での有用な成分として、たとえば、燐光エミッターとして用いられた。有機エレクトロルミッセンス素子における低分子の使用 (SMOLED) は、良好な色座標、長い寿命および必要とする低い駆動電圧を可能とする。しかしながら、このようなシステムの不利益は、錯体製造である。このように、たとえば、低分子の層堆積は、たとえば、真空下の熱被覆プロセス等の

50

錯体プロセスを必要とし、限定された最大素子サイズをもたらす。他方で、可溶系、ポリマーと可溶性低分子の両者は、溶液から層に安価に適用することができるが、より短い寿命を有するという不利益がある。

【0004】

一般的に、電子素子製造用材料は、高純度を有さねばならない。それらの注目すべき例は、一方で、高純度シリコンの製造可能性に基づいてのみ存在する現代コンピューターであり、他方で、高純度ガラス繊維の製造可能性に基づいてのみ存在する現代通信システムである。

【0005】

したがって、高純度出発材料を得ることが、O L E Dの製造の主な関心でもある。US2005/0062012は、低硫酸塩イオン含量をもつ正孔輸送材料が、そこから得られるO L E Dのより優れた特性をもたらすことを開示している。EP1063869 A1は、たとえば、1000 ppm未満の濃度で不純物を含む有機化合物を含有するO L E Dを開示している。さらに、O L E D材料の純度とその性能、特に、寿命との間に相関が存在することが専門家に知られている。しかしながら、印刷により材料を適用することを可能とするために、有機機能性化合物もしくは有機半導体材料を含む適切な調合物または溶液を調製する必要がある。これらの調合物は、少なくとも一つの溶媒を含む。

【0006】

インクジェット印刷、スクリーン印刷またはローラー印刷等の印刷プロセスの間、調合物と引き続く印刷層は、短い時間窓間 (t_1) に周囲雰囲気中に晒される。この時間窓は印刷方法に依存し、数分で変動し得る。この時間窓内で、環境からの酸素および/またはオゾンが、調合物中または層中に拡散し得るが、有機機能性材料には有害であり、それゆえに電子素子にも有害である。したがって、調合物中または層中への酸素および/またはオゾン拡散を遅延させるか、または防止することが望ましい。

【0007】

しかしながら、これまでは、ほんの僅かな注意が、溶媒の純度に払われたただけであった。本発明の枠内で、溶媒の純度は、機能性材料自身の純度よりも実際には重要でなくはないことが示されるであろう。商業的に入手可能な溶媒は、約99.99%だけの最大純度を有する。したがって、たとえば、Sigma Aldrichから入手可能な最も純粋なトルエンは、99.99%の純度を有するだけである。過去において、さらにより高い純度をもつ溶媒の使用について、幾つかの実験が実施された。US2005/0238798 A1とEP01617708 A2は、たとえば、脱水と脱酸素にかけられ、酸素と水の含量がその結果20 ppm未満となった溶媒を使用して製造されたO L E Dを開示している。しかしながら、これらのプロセスは、非常に複雑な準備を必要とすることから、より優れた性能を有するO L E Dの製造のためのより簡単なプロセスへの必要性が、主たる関心事項である。

【0008】

したがって、層堆積技術を使用して改善された性能を有するO L E Dの製造のために使用することができる調合物を提供することが、本発明の目的である。

【0009】

本発明にしたがうと、以下の成分を含む調合物が、この目的のために提供される：

(a) 少なくとも一つのナノ結晶および/または正孔輸送材料 (H T M)、正孔注入材料 (H I M)、電子輸送材料 (E T M)、電子注入材料 (E I M)、正孔ブロック材料 (H B M)、電子ブロック材料 (E B M)、励起子ブロック材料 (E x B M)、発光材料、ホスト材料、有機金属錯体、有機染料およびそれらの組み合わせより成る群から選ばれる機能性有機材料：および

(b) 不活性ガスもしくは不活性ガスの混合物により飽和されたまたは飽和された少なくとも一つの溶媒。

【0010】

「ナノ」結晶は、本発明にしたがうと、そのサイズがナノメートルの領域である物質、すなわち、ほとんど結晶構造を有するナノ粒子の意味で使用される。ここで、ナノ結晶の

10

20

30

40

50

サイズは、好ましくは、1～300nmの範囲である。本発明にしたがうと、ナノ結晶は、好ましくは、半導体ナノ結晶である。ナノ結晶のための適切な半導体材料は、CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnO、ZnS、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe等のII-VI族元素および、たとえば、CdZnSe等のそれらの合金；InAs、InP、GaAs、GaP、InN、GaN、InSb、GaSb、AlP、AlAs、AlSb等のIII-V族およびInAsP、CdSeTe、ZnCdSe、InGaAs等のそれらの合金；PbSe、PbTeおよびPbS等のIV-VI族、InSe、InTe、InS、GaSe等のIII-VI族、InGaSe、InSeS等のそれらの合金、SiおよびそのGe合金等のIV族半導体およびそれらの組み合わせから選ばれる好ましい1態様では、ナノ結晶は、量子ドットである。

10

【0011】

「量子ドット」(QD)は、本発明では、たとえば、InGaAs、CdSe、ZnOまたは、GaInP/InP等の半導体材料を含むナノスコピックな構造の意味で使用される。量子ドットは、量子ドットでの電荷担体(電子、正孔)が全三次元空間でその移動性が制限され、その結果、それらのエネルギーが、もはや連続的な値をとり得ず、その代わりに不連続な値だけをとることを特徴とする。したがって、量子ドットは、原子と類似した挙動を示すが、原子中でそれらの形状、サイズまたは電子数に作用され得る。その本来の原子サイズのオーダーは、典型的には、約 10^4 原子である。QD、特に、コア/シェルQDの限定されたサイズに基づいて、それらは、対応するバルク材料と比べて、独自の光学特性を示す。発光スペクトルは、バンドエッジに対応する簡単なガウシアンピークにより定義される。発光ピークの位置は、量子制限効果の直接的結果としての粒子サイズにより決定される。さらなる電子および光学特性は、Al. L. Efros and M. Rosen in *Ann. Rev. Mater. Sci.* 2000. 30:475-521により論じられる。

20

【0012】

好ましい1態様では、本発明のQDは、X. Peng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* Vol119: 7019-7029 (1997)で報告されたとおりの「コア/シェル」構造を有する。

【0013】

特に、好ましい1態様では、量子ドット(QD)は、実質的に単分散サイズである。QDは、約300nm未満で約1nmより大きいサイズをもつ少なくとも一つの領域または特徴的大きさを有する。用語単分散は、サイズ分布が、規定値の $\pm 10\%$ 以内のサイズ分布を意味する。したがって、たとえば、直径100nmを有する単分散ナノ結晶の場合、直径は、90nmから110nmの範囲である。

30

【0014】

特に、好ましい1態様では、QDは、II-VI族半導体、それらの合金とコア/シェル構造から選ばれる半導体材料を含む。II-VI族半導体CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、ZnTe、それらの合金、それらの組み合わせとコア/シェル構造、それらのマルチシェル層構造は、さらなる態様である。

【0015】

「ナノロッド」は、本発明では、ナノメートルの領域でのサイズを有する細長い長さの粒子の意味で使用される。ここで、粒子の幅に対する長さの比は、好ましくは、2～20の範囲である。ナノロッドは、本発明の調合物中でコロイド状である。

40

【0016】

好ましい1態様では、ナノ結晶、特に、QDまたはマノロッドは、その表面上に共役、共同または会合した配位子を含む。この目的のために適する配位子は、当業者に周知である。それらの例は、たとえば、US10/656,910およびUS60/578,236に開示されている。このタイプの配位子の使用は、種々の溶媒およびマトリックス材料中でQDの溶解性または混和性を増加する。さらに好ましい配位子は、US2007/0034833 A1に開示されたとおりの「ヘッド-ボディ-テール」構造を有するものであり、ここで、さらに、「ボディ」は、好ましくは、US2005/0109989 A1に開示されたとおりの電子もしくは正孔輸送機能を有する。

50

【 0 0 1 7 】

本発明に有益であるQ Dもしくはナノロッドに関する他の関連する材料、技術、プロセス、用途もしくは情報は、たとえば、WO2011/147522、WO2012/013270、EP2494603、WO2012/064562、US2010/140551、US2010/155749、KR20100114757、US2008/128688、TW201213980、KR20120062773、WO2012/099653、CN102047098、WO2011/044391、WO2010/014198、WO2009/035657等の種々の刊行物に既に記載されてきた。ここで、これらは、参照として全体が組み込まれる。

【 0 0 1 8 】

H T MまたはH I Mは、正孔輸送または正孔注入特性を有する材料である。このような材料の例は、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラリール-パラ-フェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノイアジン、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と高H O M O (H O M O = 最高占有分子軌道) を有する更なるO、SもしくはN含有ヘテロ環である。これらのアリールアミンおよびヘテロ環は、ポリマー中で、好ましくは、5 . 8 e Vをえる(真空準位に対して)、特に、好ましくは、5 . 5 e VをえるH O M Oを生じる。

【 0 0 1 9 】

E T MまたはE I Mは、電子注入または電子輸送特性を有する材料である。このような材料の例は、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、ベンズアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンズイミダゾール、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のみならずトリアリールボランならびに低L U M O (L U M O = 最低空分子軌道) を有する更なるO、SもしくはN含有ヘテロ環である。ポリマー中でこれらの単位は、好ましくは、2 . 5 e V (真空準位に対して)未満、特に、好ましくは、2 . 7 e V未満のL U M Oを生じる。

【 0 0 2 0 】

H B Mは、正孔の形成をブロックし、それらの輸送を規制する材料である。H B Mは、多くは、燐光エミッターを含む素子中で発光層と電子輸送層との間に挿入される。

【 0 0 2 1 】

適切なH B Mは、B A 1 Q (=ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)-アルミニウム(III))等の金属錯体である。I r p p z (I r (p p z) ₃ = (ファク-トリス(1-フェニルピラゾラート-N,C²)イリジウム(III))も、この目的のために同様に使用される。たとえば、B C P (=2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、=バソクプロイン)等のフェナントロリン誘導体または、たとえば、T M P P (=2,3,5,6-テトラメチルフェニル-1,4-(ビスフタルイミド))等のフタルイミドも同様に使用される。適切なH B Mは、さらにWO00/70655 A2、WO01/41512およびWO01/93642 A1に記載されている。また、適切なものは、トリアジン誘導体、スピロオリゴフェニレンおよびケトンまたはホスフィンオキsidである。

【 0 0 2 2 】

E B Mは、電子を規制またはブロックする材料である。同じく、E x B Mは、励起子の輸送もしくは形成を規制またはブロックする材料である。有利に用いられるE B MまたはE B Mは、たとえば、I r (p p z) ₃ (US2003-0175553)およびA 1 Q ₃等の金属錯体である。同じく適切なものは、アリールアミン、特に、トリアリールアミン(たとえば、US2007/0134514 A1に記載されている)および置換トリアリールアミン(たとえば、M T D A T AまたはT D A T A (=4,4',4"-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン)等の置換トリアリールアミン、N-置換カルバゾール化合物(たとえば、T C T A)、ヘテロ環化合物(たとえば、B C P)またはテトラアザシラン誘導体である。

【 0 0 2 3 】

発光材料は、好ましくは、可視域で発光する材料である。発光材料は、好ましくは、380 nm ~ 750 nmの最大発光を有する。発光材料は、好ましくは、蛍光または燐光工

10

20

30

40

50

ミッター化合物である。本発明の意味での蛍光エミッター化合物は、室温で励起一重項状態からルミッセンスを呈する化合物である。本発明の目的のために、重原子、すなわち、36を超える原子数を有する原子を含まないすべてのルミッセンス化合物が、蛍光化合物と見なされるべきである。

【0024】

好ましい蛍光エミッター化合物は、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アルアミンのクラスから選択される。

【0025】

モノスチリルアミンは、1個の置換あるいは非置換スチリル基と、少なくとも1個の、好ましくは、芳香族アミンを含む化合物の意味で使用される。ジスチリルアミンは、2個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも1個の、好ましくは、芳香族アミンを含む化合物の意味で使用される。トリスチリルアミンは、3個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも1個の、好ましくは、芳香族アミンを含む化合物の意味で使用される。テトラスチリルアミンは、4個の置換あるいは非置換スチリル基と少なくとも1つの、好ましくは、芳香族アミンを含む化合物の意味で使用される。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、アリアルアミンもしくは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3個の置換あるいは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含む。これら芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の少なくとも1個は、好ましくは、縮合環構造、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構造である。そ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もしく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、一個のジアリアルアミノ基が、アントラセンに直接、好ましくは、9-位で結合する化合物の意味で使用される。芳香族アントラセンジアミンは、二個のジアリアルアミノ基が、アントラセンに直接、好ましくは、2,6-もしくは9,10-位で結合する化合物の意味で使用される。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、同様に定義され、ここで、ジアリアルアミノ基は、好ましくは、ピレンに、1位もしくは1,6-位で結合する。

【0026】

さらに好ましい蛍光エミッター化合物は、たとえば、インデノフルオレンアミンあるいはインデノフルオレンジアミン、ベンゾインデノフルオレンアミンあるいはベンゾインデノフルオレンジアミン、および、ジベンゾインデノフルオレンアミンあるい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。

【0027】

さらに好ましい蛍光エミッター化合物は、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンズアントラセン、ベンゾフェナントレン、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、ピレン、クリセン、デカクリセン、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、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、ベンズイミダゾール、ピラジン、桂皮酸エステル、ジケトピロロピロール、アクリドンおよびキナクリドンの誘導体から選択される。

【0028】

アントラセン化合物のうちで、特に好ましいのは、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)アントラセンなどの9,10-置換アントラセンである。1,4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼンもまた、好ましいドーパントである。同様に好ましいのは、ルブレン、クマリン、ローダミン、たとえば、DMQA(=N,N'-ジメチルキナクリドン)等のキナクリドン、たとえば、DCM(=4-(ジシアノエチレン)-6-(4-ジメチルアミノスチリル-2-メチル)-4H-ピラン)等のジシアノメチレンピラン、チオピラン、ポリメチン、ピリリウムおよびチオピリリウム塩、ペリフランテ

10

20

30

40

50

ンおよびインデノペリレンである。

【0029】

青色蛍光エミッターは、好ましくは、たとえば、9,10-ジ(2-ナフチルアントラセン)等のポリ芳香族化合物および他のアントラセン誘導体、テトラセン誘導体、キサントン、ペリレン、たとえば、2,5,8,11-テトラ-t-ブチルペリレン等のペリレン、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、アリーレンピニレン、ビス(アジニル)イミン-ボロン化合物、ビス(アジニル)メセン化合物およびカルボスチリル化合物等である。

【0030】

さらに好ましい青色蛍光エミッターは、C.H. Chen et al.: “有機エレクトロルミネッセンス材料の最近の開発” Macromol. ymp. 125, (1997)1 - 48 および “分子状有機エレクトロルミネッセンス材料および素子の最近の進展” Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143 - 222に記載されている。

10

【0031】

用いられる発光材料は、特に、好ましくは、燐光エミッター化合物である。燐光エミッター化合物は、一般的に、比較的高い比較的高いスピン多重度、すなわち >1 のスピン状態を有する励起状態から、たとえば、励起三重項状態(三重項エミッター)から、MLCT混合状態から、または五重項状態(五重項エミッター)からルミネッセンスを示す化合物の意味で使用される。適切な燐光エミッター化合物は、特に、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物であり、加えて、38より大で、84より小な、特に、好ましくは、56より大で、80より小な原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。好ましい燐光エミッターは、銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。上記エミッターの例は、出願WO 00/7065、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO 2005/033244により明らかにされる。一般的に、燐光OLEDのために先行技術で使用され、有機エレクトロルミネッセンス分野で当業者により知られるあらゆる燐光化合物が適切である。

20

【0032】

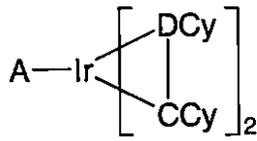
有機金属錯体は、配位子が有機化合物である金属配位子配位化合物の意味で使用される。本発明にしたがうと、金属錯体は、この分野の当業者により有機電子素子で用いることのできる全ての化合物を含む。

30

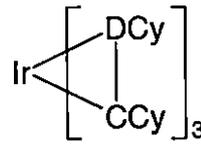
【0033】

特に、好ましい有機電子素子は、少なくとも一つの式(1)~(4)の金属錯体を燐光エミッター化合物として含む。

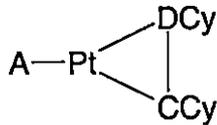
【化1】



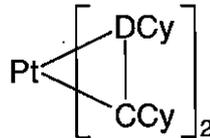
式 (1)



式 (2)



式 (3)



式 (4)

【0034】

式中

DCyは、出現毎に同一であるか異なり、それを介して環式の基が金属に結合する、少なくとも一つのドナー原子、好ましくは、窒素、カルベンの形態の炭素もしくは燐を含む環式の基であり、順に一以上の置換基R¹を有してよく、基DCyとCCyは、共有結合を介して互いに結合し、

CCyは、出現毎に同一であるか異なり、それを介して環式の基が金属に結合する炭素原子を含む環式の基であり、順に一以上の置換基R¹を有してよく、

Aは、出現毎に同一であるか異なり、モノアニオン性二座キレートリガンド、好ましくは、ジケトネートリガンドであり、および

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、1もしくはそれぞれ3~22個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基(1以上の隣接しないC原子は、N-R²、O、S、O-CO-O、CO-O、CR²=CR²-、-C-C-で置き換えられてよく、また、1以上のH原子は、F、ClもしくはCN置き換えられてよい。)、または、1以上の非芳香族基R¹により置換されてよい5~40個のC原子を有するアリーール、ヘテロアリーール、アリーールオキシもしくはヘテロアリーールオキシ基、またはこれらの構造の組み合わせであり；R²は、出現毎に同一であるか異なり、Hまたは1~20個のC原子を有する炭化水素基である。

【0035】

複数の基R¹の間の環構造の形成に基づいて、ブリッジが、DCyとCCy間に存在してよい。

【0036】

上記記載されたエミッターの例は、出願WO2000/70655、WO2001/41512、WO2002/02714、WO2002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO2005/033244、WO2005/019373、US2005/0258742、WO2009/146770、WO2010/015307、WO2010/031485、WO2010/054731、WO2010/054728、WO2010/086089、WO2010/099852およびWO2010/102709により明らかにされる。一般的に、燐光OLEDのために先行技術にしたがって使用され、有機エレクトロルミッセンス素子分野の当業者に知られた全ての燐光錯体が適しており、当業者は、発明性を必要とすることなく、さらなる燐光錯体を使用することができるであろう。

【0037】

適切な燐光化合物の例が、以下の表に示される。

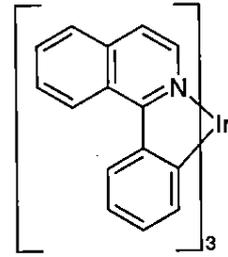
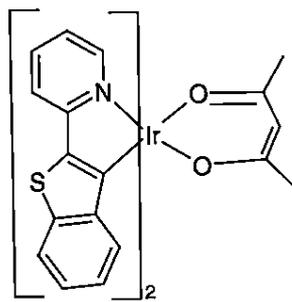
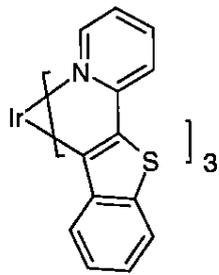
10

20

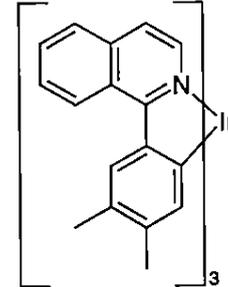
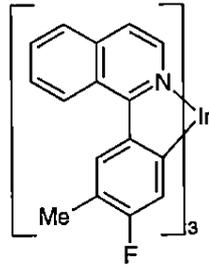
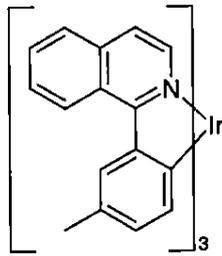
30

40

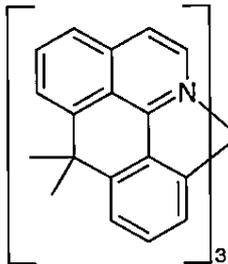
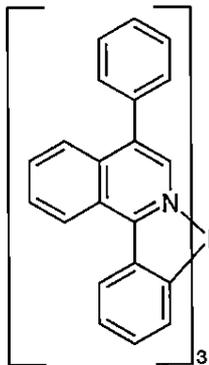
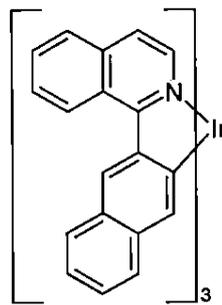
【化 2 - 1】



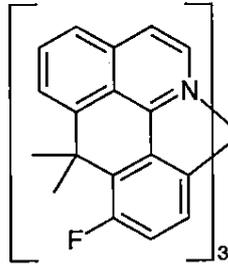
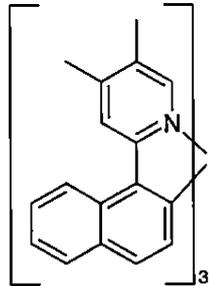
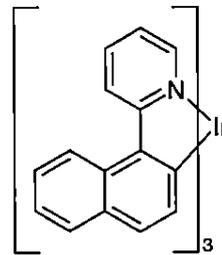
10



20

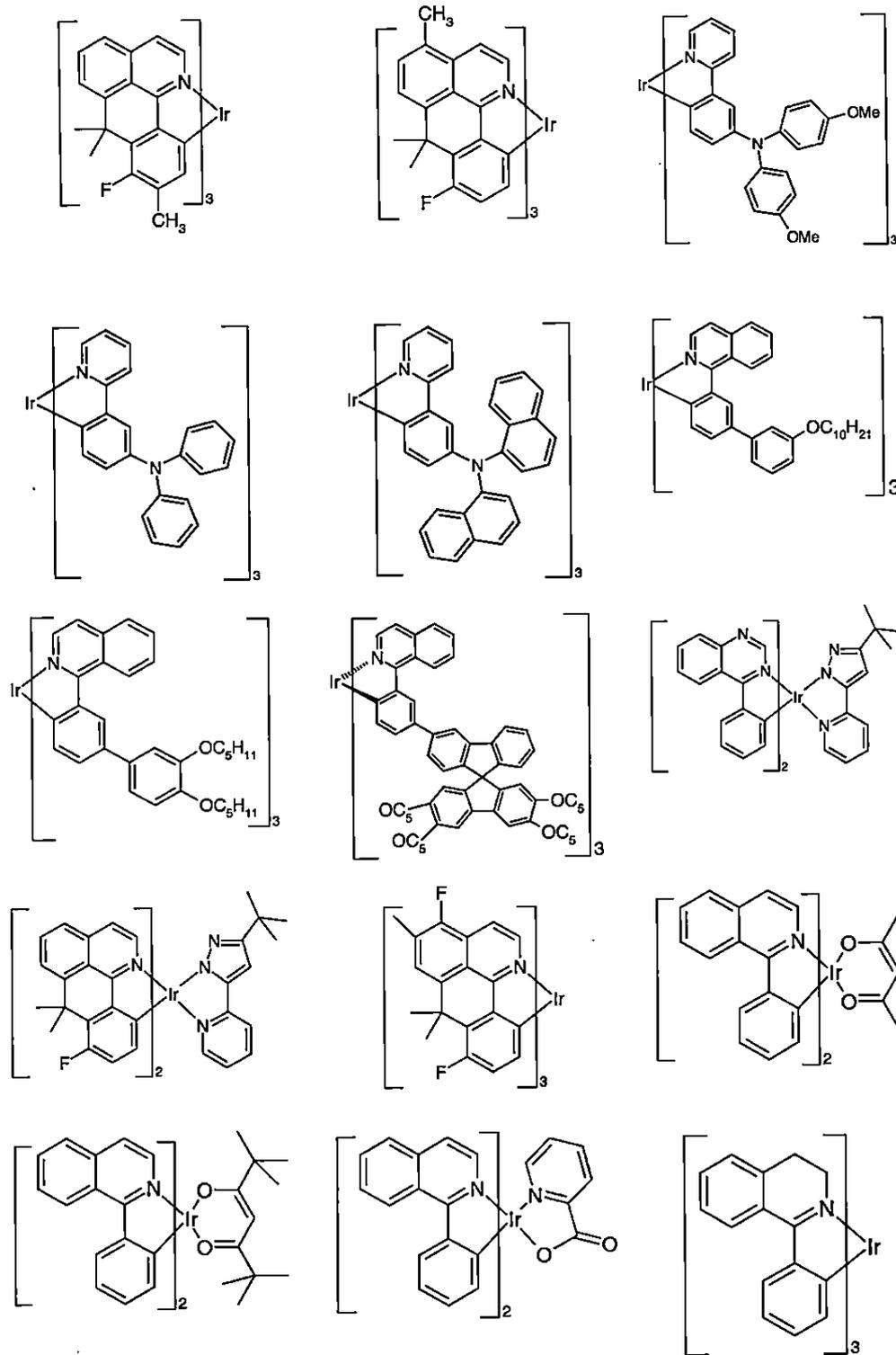


30



40

【化 2 - 2】



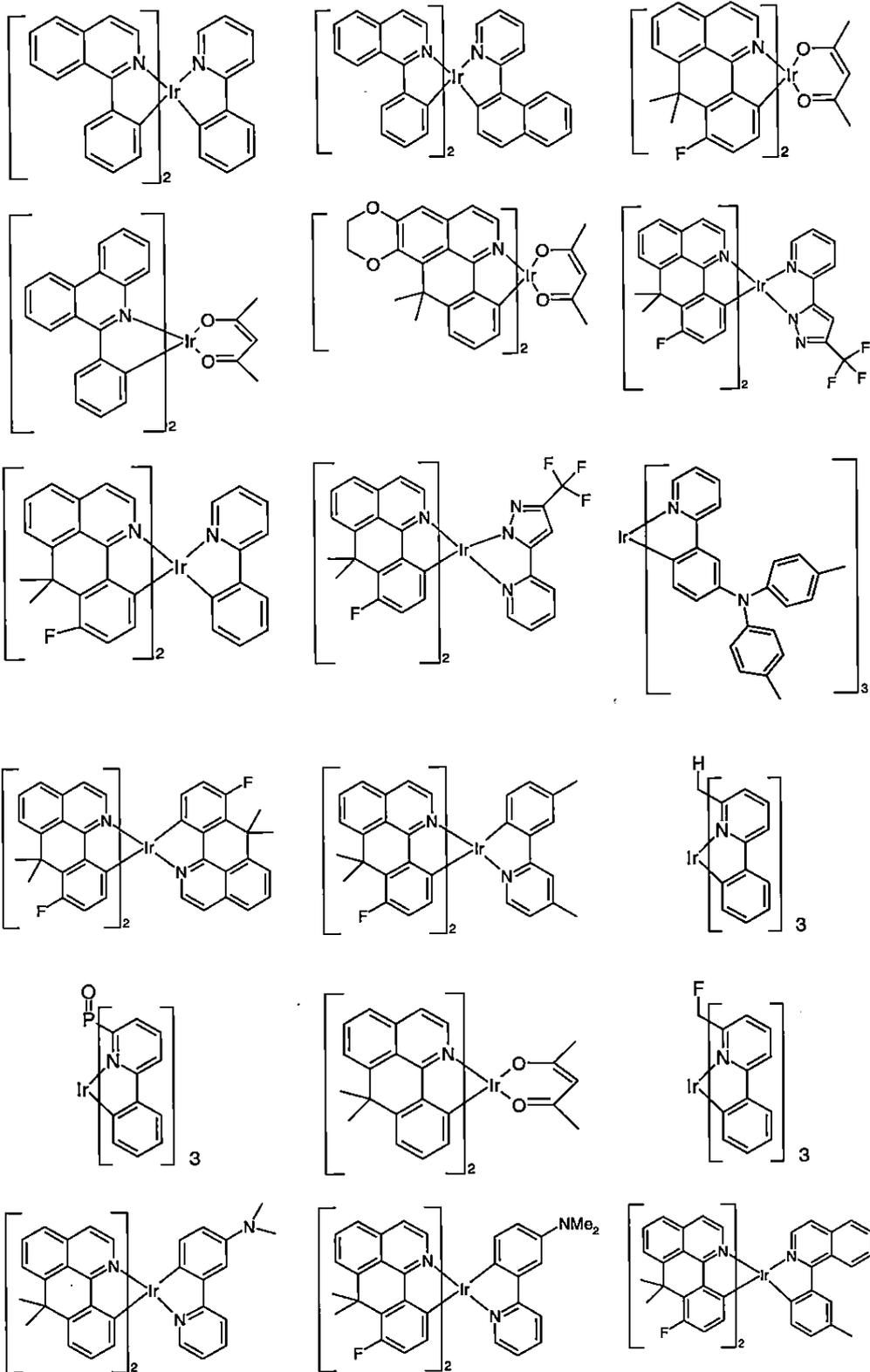
10

20

30

40

【化 2 - 3】



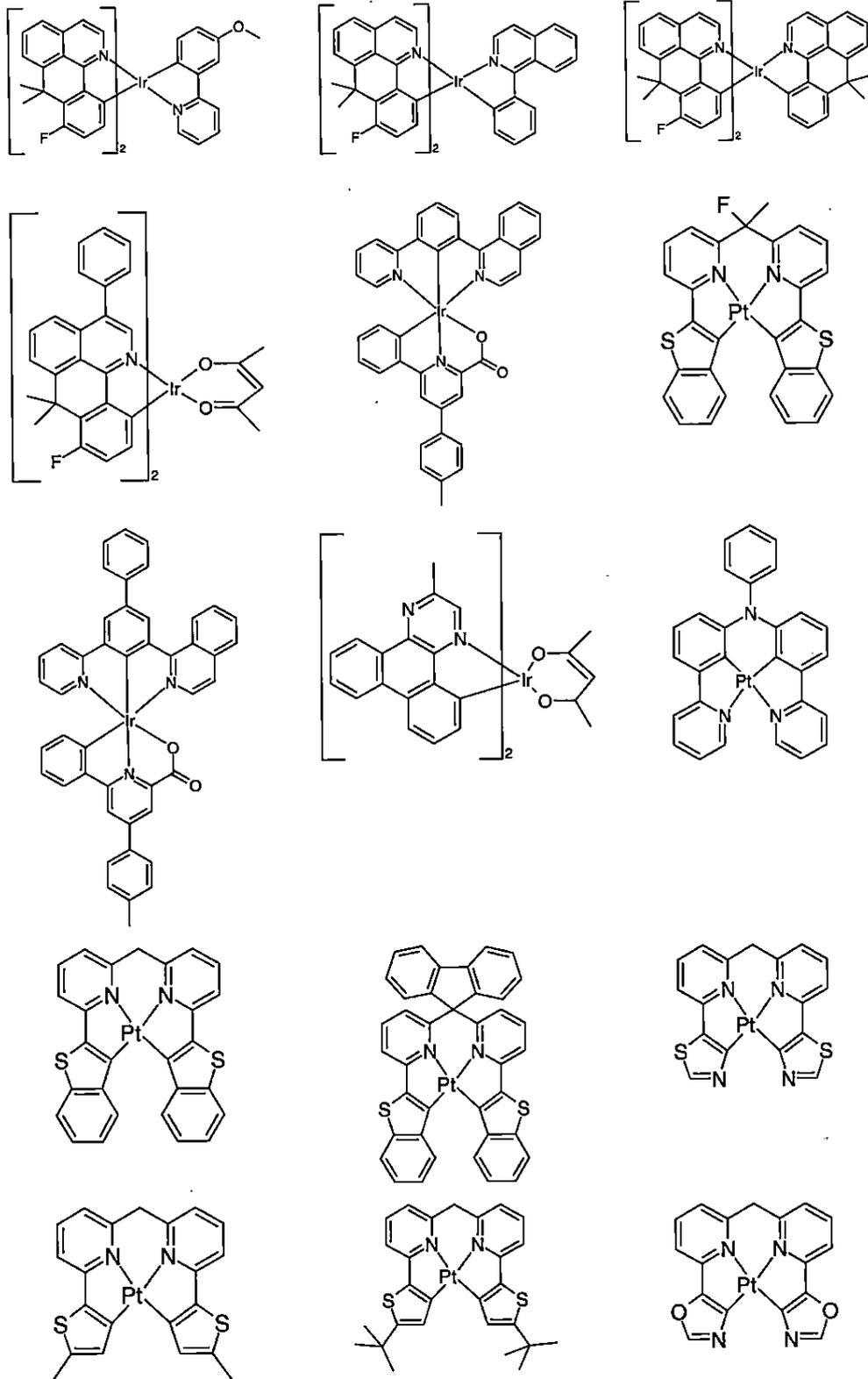
10

20

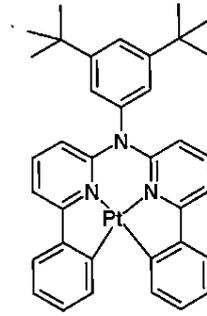
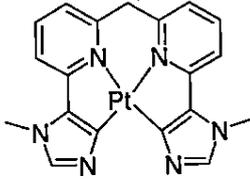
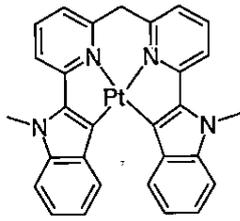
30

40

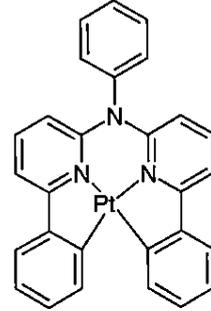
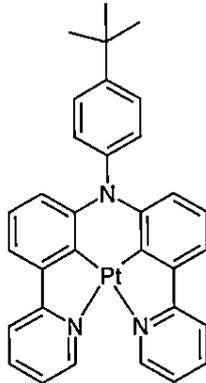
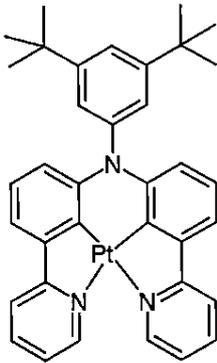
【化 2 - 4】



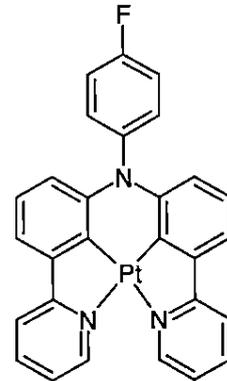
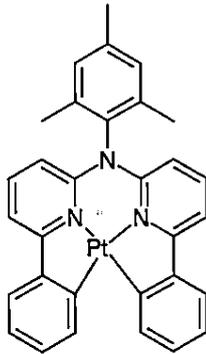
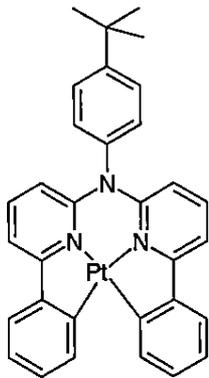
【化 2 - 5】



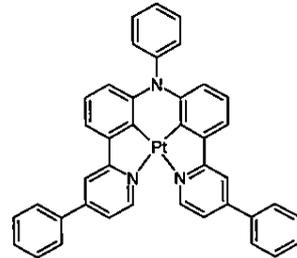
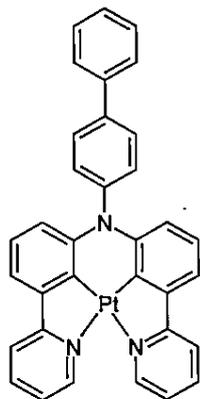
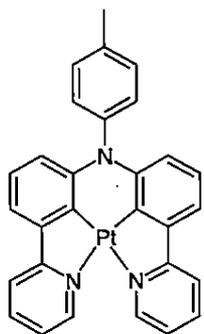
10



20

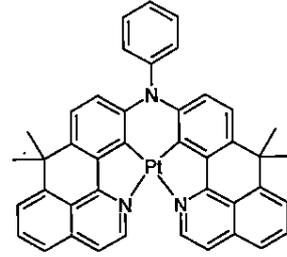
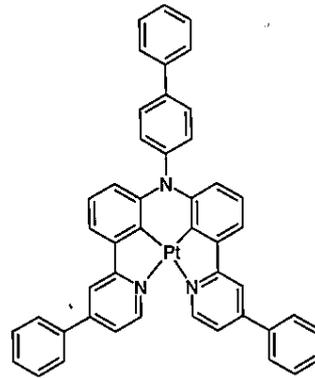
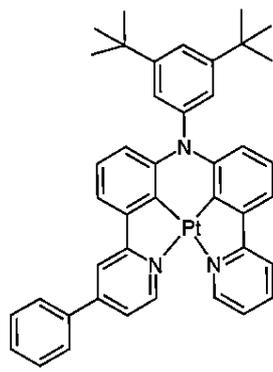


30

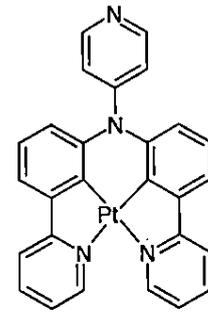
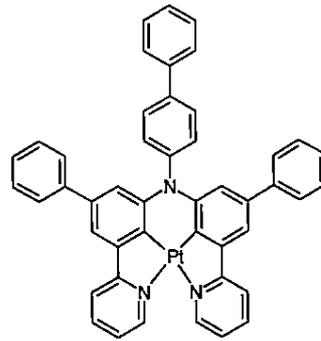
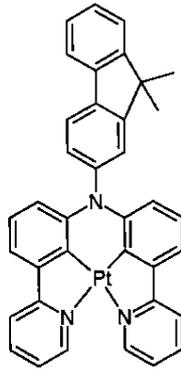


40

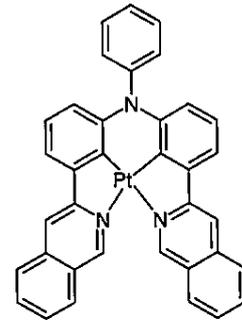
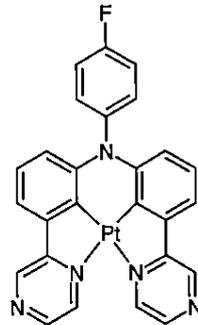
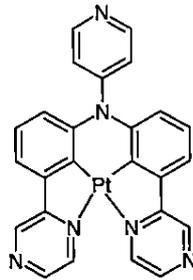
【化 2 - 6】



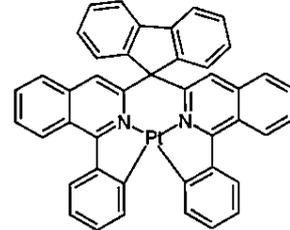
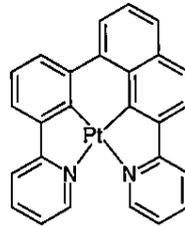
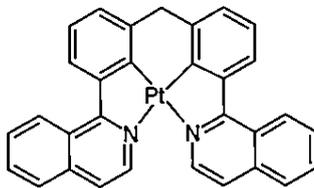
10



20

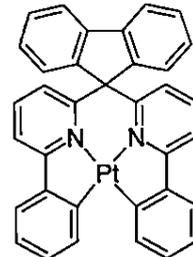
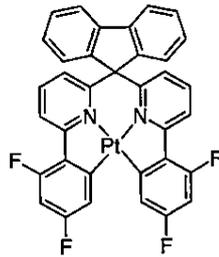
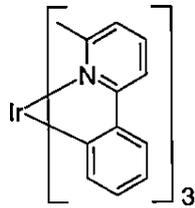
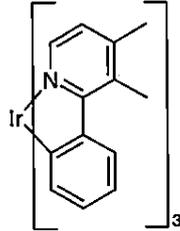
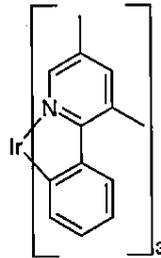
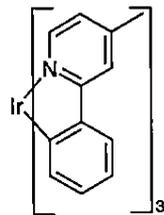
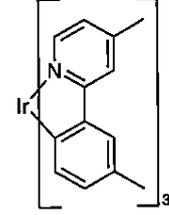
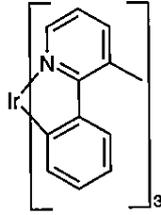
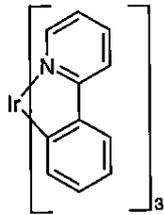
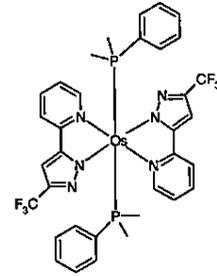
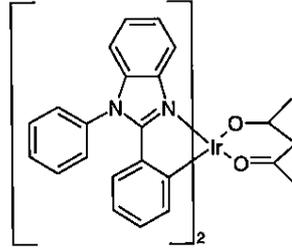
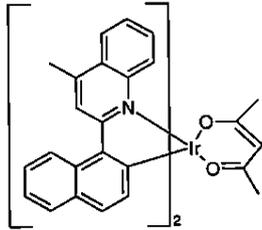
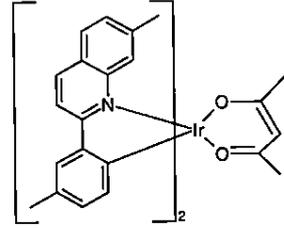
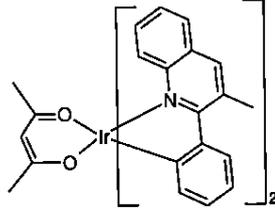
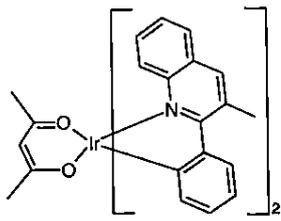


30



40

【化 2 - 7】



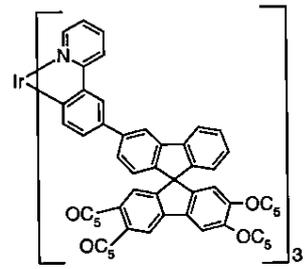
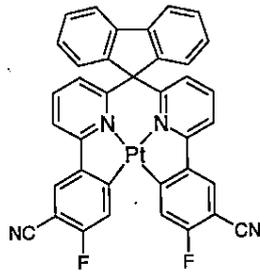
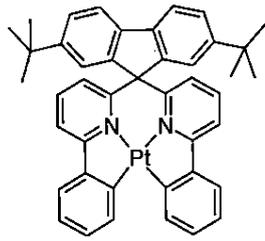
10

20

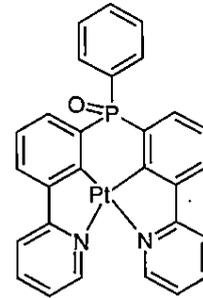
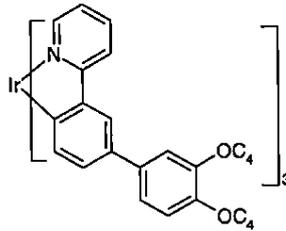
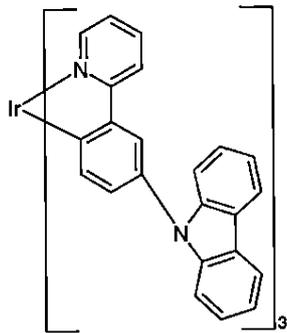
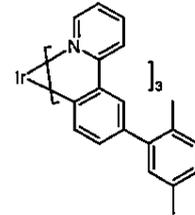
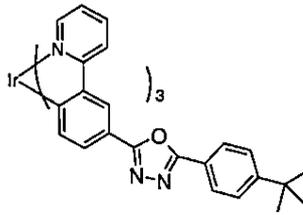
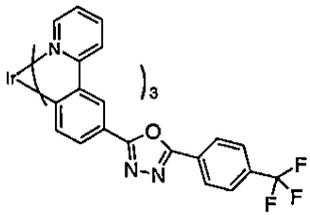
30

40

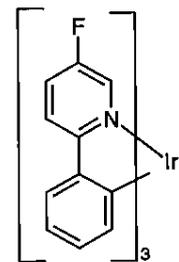
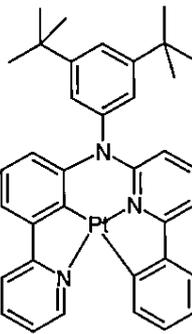
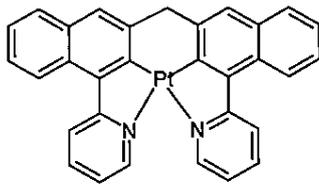
【化 2 - 8】



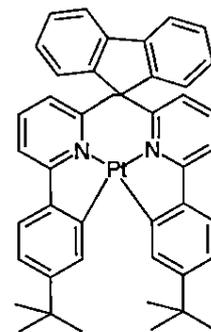
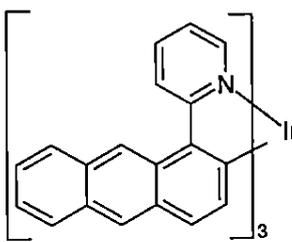
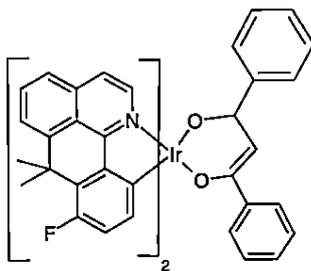
10



20

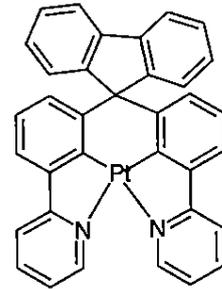
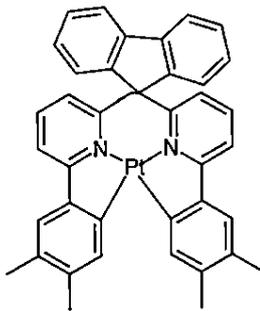
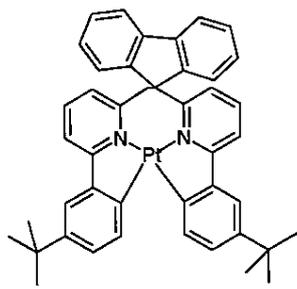


30

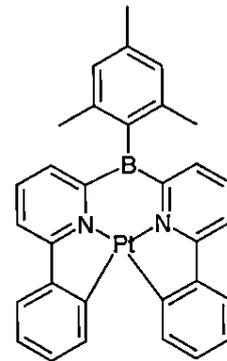
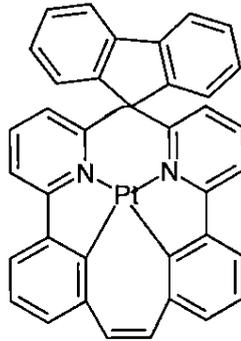
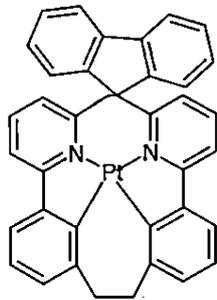


40

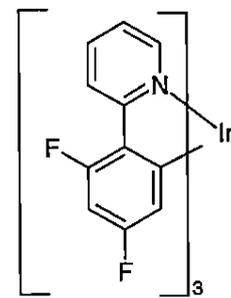
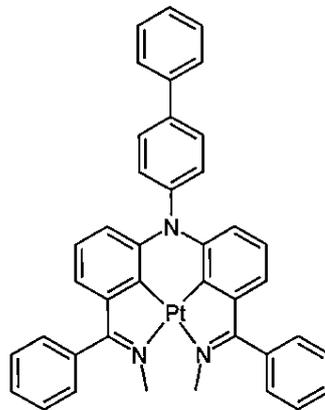
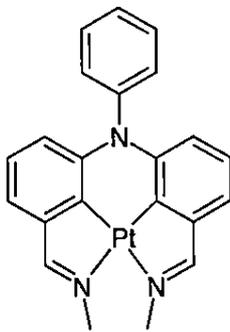
【化 2 - 9】



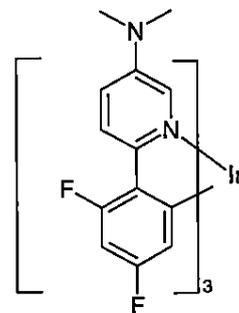
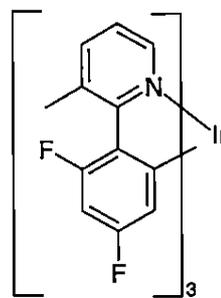
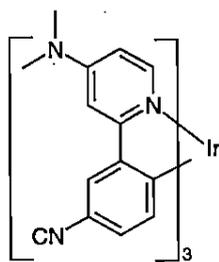
10



20

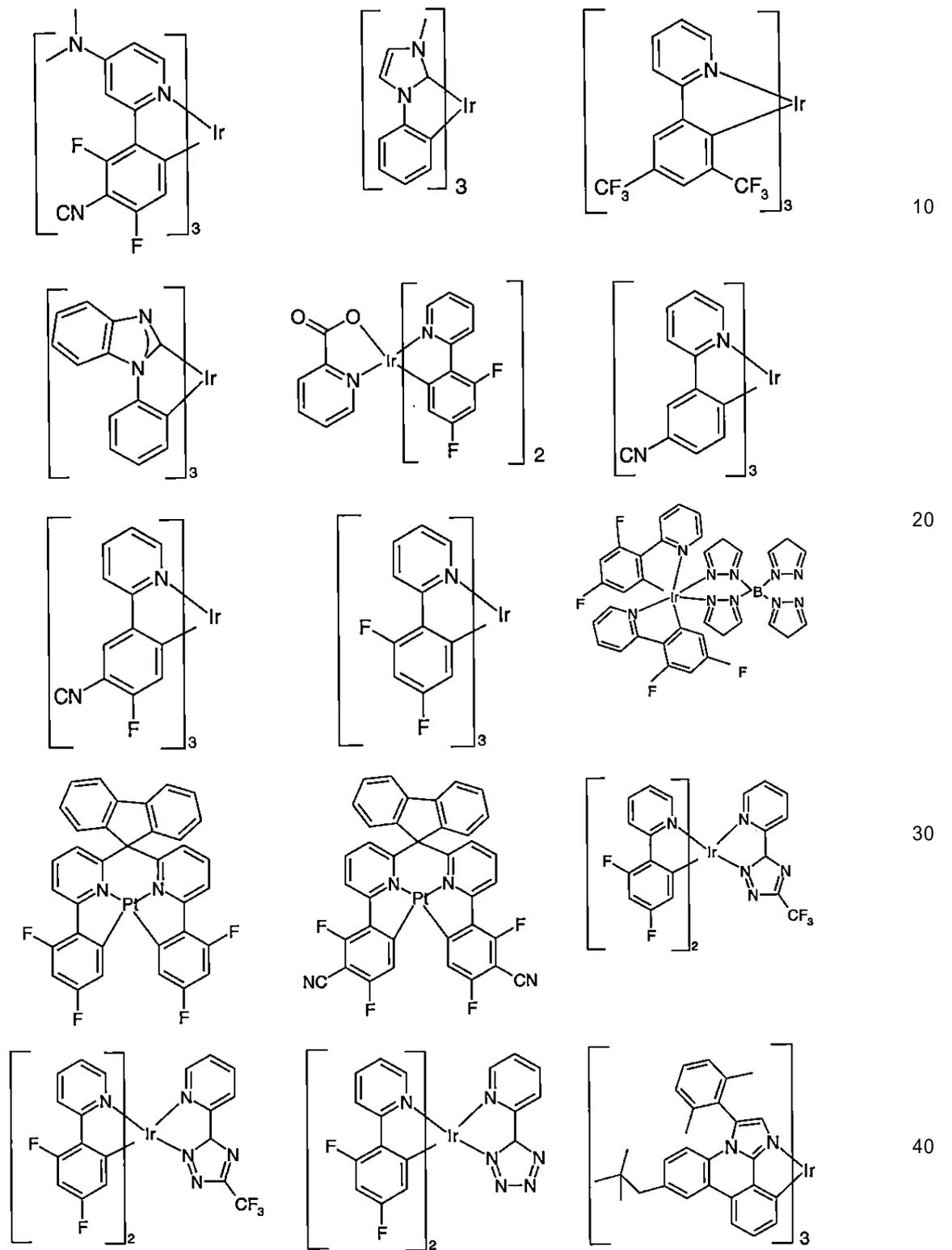


30

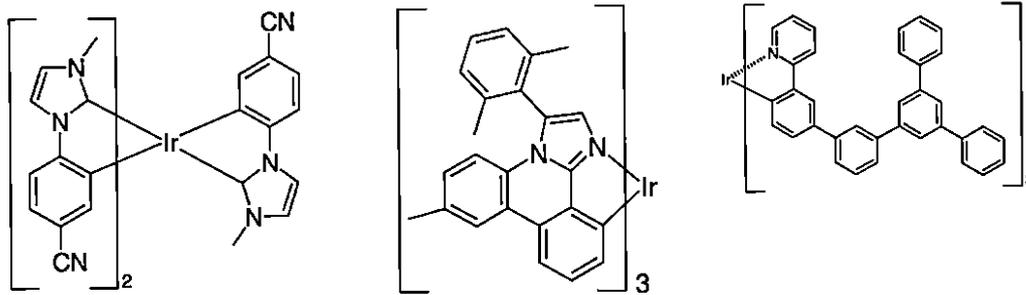


40

【化 2 - 1 0】



【化2-11】



10

【0038】

ホスト材料は、好ましくは、発光化合物のためのマトリックス材料である。蛍光エミッターのための、適切なホスト材料は、種々の物質のクラスからの材料である。好ましいホスト材料は、オリゴアリーレン（たとえば、2,2',7,7'-テトラフェニルスピロフルオレンもしくはジナフチルアントラセン）、特に、たとえば、アントラセン、ベンズアントラセン、ベンゾフェナントレン、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、ルブレン等の縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン（たとえば、DPVB_i=4,4'-ビス(2,2-ジフェニルエテニル)-1,1'-ビフェニルもしくはEP 676461にしたがうスピロ-DPVB_i）、ポリポダル金属錯体、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-キノリノラート)-4-(フェニルフェノリノラート)アルミニウム、イミダゾールキレートおよびキノリン-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、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等、アトロプ異性体、ボロン酸誘導体またはベンズアントラセンのクラスから選択される。

20

【0039】

特に、好ましいホスト材料は、アントラセン、ベンズアントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体のクラスから選ばれる。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合する化合物の意味で使用される。さらに好ましい化合物は、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、ベンズイミダゾール、たとえば、2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]、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-ジフェニルエテニル)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、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、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、桂皮酸エステルおよび蛍光染料である。

30

40

【0040】

蛍光エミッターのために特に、好ましいものは、アリールアミンおよびスチリルアミン誘導体、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）である。LiQまたはAlQ₃等の金属オキシノイド錯体を共存配位子として使用することができる。

【0041】

燐光エミッターのために用いることのできるホスト材料は、以下である：CBP（N,N-

50

ビスカルバゾリルピフェニル)、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン、オリゴフェニレン、芳香族アミン、パイポラーマトリックス材料、シラン、9,9-ジアリールフルオレン誘導体、アザポロールもしくはボロン酸エステル、トリアジン誘導体、インドロカルバゾール誘導体、インデノカルバゾール誘導体、ジアザホスホール誘導体、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、芳香族三級アミン、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、たとえば、A1Q₃等の8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体(8-ヒドロキシキノリン誘導体は、トリアリールアミノフェノールリガンドを含んでもよい)、金属錯体/ポリシラン化合物および、チオフエン、ベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン誘導体である。材料は、純粹材料として、または、ドーブ材料として、たとえば、CBP自体もしくはBczVbi(=4,4'-(ビス(9-エチル-3-カルバゾピニレン)-1,1'-ピフェニル)でドーブされたもの等を使用することができる。上記言及したマトリックス材料の2種以上の混合物、特に、電子輸送材料と正孔輸送材料の混合物を使用することが、さらに好ましい。好ましいカルバゾール誘導体の例は、mCP(=1,3-N,N-ジカルバゾールベンゼン(=9,9'-(1,3-フェニレン)ビス-9H-カルバゾール)、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'-ジカルバゾール)ベンゼン(=1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン)、PVK(ポリピニルカルバゾール)、3,5-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)ピフェニルである。

【0042】

本発明の調合物のためのマトリックス材料のさらなる例は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680にしたがうケトン、ホスフィンオキシドもしくはスルホキシドおよびスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP(N,N-ビスカルバゾリルピフェニル)、m-CBPまたは、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851もしくはUS 2009/0134784に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2010/136109もしくはWO 2011/0004556にしたがうインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/137725にしたがうパイポラーマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 2006/117052にしたがうアザポロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 2010/054729にしたがうジアザシロール誘導体、たとえば、WO 2010/054730にしたがうジアザホスホール誘導体、たとえば、WO 2010/015306、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 2009/148015にしたがうジベンゾフラン誘導体、または、たとえば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107もしくはWO 2011/088877にしたがう架橋カルバゾール誘導体である。

【0043】

混合物として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および少なくとも1種の正孔伝導マトリックス材料を用いることが好ましいかもしれない。好ましい組合せは、たとえば、芳香族ケトン、トリアジン誘導体またはホスフィンオキシド誘導体とトリアリールアミン誘導体またはカルバゾール誘導体またはフルオレン誘導体の本発明の金属錯体のための混合マトリックスとしての使用である。同様に、たとえばWO2010/108579に記載されているとおり、電荷輸送マトリックス材料と電荷輸送に参与していない、または本質的に参与していない電氣的に不活性なマトリックス材料の混合物を使用することが好ましい。

【0044】

10

20

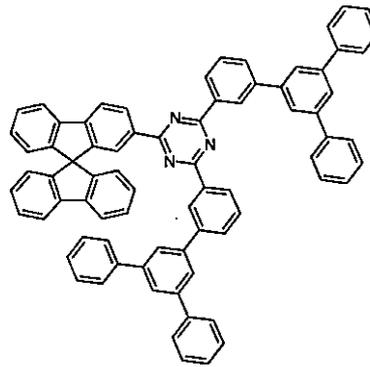
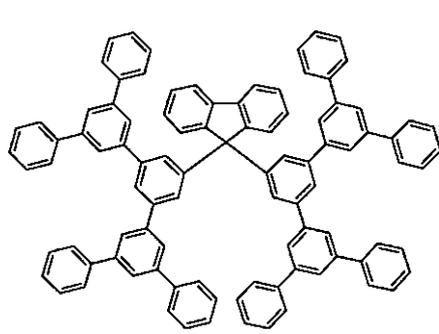
30

40

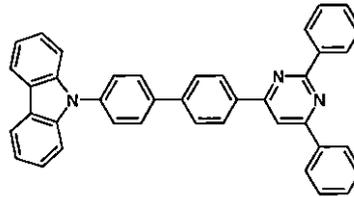
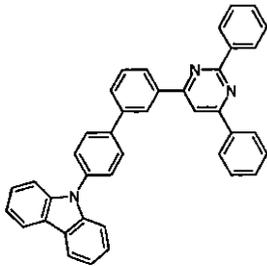
50

本発明にしたがうと、以下のホスト材料が、特に、好ましい。

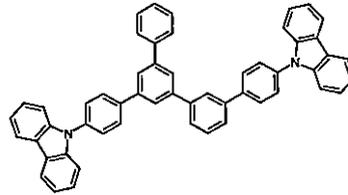
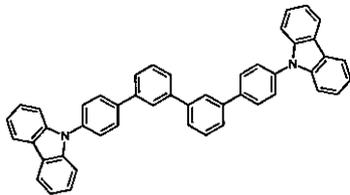
【化3】



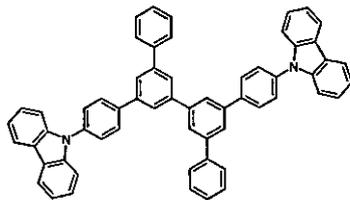
10



20



30



【0045】

「染料」は、可視白色光の一部を吸収する化合物の意味で使用される。染料における色吸収は、通常、多くの共役二重結合と芳香族骨格を基礎としている。吸収に関して、二重結合構造における共役電子は、より高いエネルギー状態に上げられ、染料分子は、異なる波長を有する放射によるか、遊離電子-正孔対を生じる解離によるか、または熱放出によるかの何れかによって、再度エネルギーを開放する。

40

【0046】

染料の例は、有機太陽電池のための吸収体材料または染料増感性太陽電池のための金属錯体染料である。好ましい金属錯体染料は、遷移金属、好ましくは、ルテニウム、オスミウムおよび銅のポリピリジル錯体から選ばれる。好ましい1態様では、金属錯体染料は、一般構造 $ML_2(X)_2$ を有し、ここで、Lは、好ましくは、2,2-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸であり、Mは、Ru、Os、Fe、VおよびCuから選ばれる遷移金属であり、Xは、ハロゲン化物、シアニド、チオシアネート、アセチルアセトナート、チオカルバメートまたは水置換基から選ばれる。このタイプの金属錯体染料は、たとえば、J. Phys. C

50

hem. C (2009), 113, 2966-2973、US2009/000658、WO2009/107100、WO2009/098643、US62 45988、WO2010/055471、JP2010084003、EP1622178、WO9850393、WO9529924、WO9404497、WO9214741およびWO9116719に開示されている。

【0047】

本発明の1態様では、本発明の調合物中の機能性有機材料は、正孔輸送材料、発光材料、ホスト材料、電子輸送材料またはそれらの組み合わせである。ここで、特に、好ましいものは、発光材料とホスト材料の組み合わせである。

【0048】

本発明の調合物は、溶液、エマルジョンまたは分散液である。エマルジョンは、目に見える分離物のない二種の通常の不混和性液体の細かく分割された混合物の意味で使用される。エマルジョンは、また、熱力学的に安定であるエマルジョンの意味で使用されるミニエマルジョンまたはナノエマルジョンであってよい。これらのエマルジョンは、随意に透明であり、他の場合にエマルジョンの調製に必要なエネルギーの大きな供給を必要とせずに生成する。ミニエマルジョンまたはナノエマルジョンの調製のために、助界面活性剤または助溶媒の使用が通常なされる。特に、溶解されるべき物質が、そこで、より良好な溶解性を有するならば、2つの溶媒を含むエマルジョンが用いられる。分散液は、互いに溶解しないか、殆ど溶解しないか、互いに化学的に結合した少なくとも2つの物質の異相混合物の意味で使用される。一般的に、これらは、コロイド状である。ここで、ナノ結晶または機能性有機材料(分散相)は、溶媒(分散媒体)中に非常に細かく配分されている。

【0049】

エマルジョンおよび分散液と有機電子素子でのそれらの使用についてのおおくは、たとえば、WO2011/076323、WO2011/076314、WO2011/076326等の種々の文献に既に記載されてきた。ここで、これらは、参照として全体を組み込まれる。

【0050】

本発明の調合物の溶媒の過飽和のために使用される不活性ガスは、好ましくは、 N_2 、稀ガス、 CO_2 またはそれらの組み合わせである。使用される希ガスは、好ましくは、ヘリウム、ネオンまたはアルゴンであり、ここで、アルゴンが、特に、好ましい。

【0051】

溶媒中の無機、非金属不純物の含有量は、500 ppm、より好ましくは、300 ppm、さらにより好ましくは、200 ppm、最も好ましくは、100 ppm未満であることが、さらに好ましい。無機、非金属不純物は、金属を含まない全ての無機化合物の意味で使用される。本発明にしたがうと、これは、特に、ハロゲンまたはハロゲン化物を意味する。

【0052】

さらに、溶媒中の金属不純物の含有量は、好ましくは、500 ppm、より好ましくは、300 ppm、さらにより好ましくは、200 ppm、最も好ましくは、100 ppm未満であることが、さらに好ましく、金属原子は粒子として計算されることを意図している。

【0053】

溶媒中の O_2 と H_2O の含有量は、合計で、好ましくは、500 ppm、より好ましくは、300 ppm、さらにより好ましくは、100 ppm、さらに好ましくは、50 ppm、最も好ましくは、12 ppm未満である。

【0054】

さらに、溶媒の純度は、好ましくは、少なくとも99.8重量%、より好ましくは、99.9重量%である

溶媒の純度は、HPLC-MS分析により測定することができる。

【0055】

本発明の調合物に用いられる少なくとも一つの溶媒は、好ましくは、随意に置換された芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素化合物、ジアルキルホルムアミド、脂肪族直鎖もしくは分岐またはヘテロ脂肪族環式炭化水素およびそれらの混合物より成る群から選ばれ

10

20

30

40

50

る

使用することができる有機溶媒は、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、メシチレン、モルホリン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、ジメチルアセトアミド、テトラリン、デカリン、インダン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、プロピレンカーボネート、ジクロロメタン(DCM)、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル、ギ酸、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、酢酸、エタノール、メタノールまたはそれらの混合物である

10

【0056】

随意に置換された芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素化合物は、好ましくは、トルエン、キシレン、アニソールおよび他のフェノールエーテル、ピリジン、ピラジン、*N,N*-ジ-C₁₋₂-アルキルアニリン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびそれらの誘導体である。

【0057】

ジアルキルホルムアミドは、アミド窒素原子上で2つのアルキル基により置換された化合物の意味で使用され、アルキル基としては、メチルとエチルが好ましい。例は、ジメチルホルムアミド(DMF)、*N*-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)とそれらの誘導体である。

20

【0058】

脂肪族直鎖、分岐もしくは環式炭化水素の中で、好ましいのは以下である：シクロヘキサノン、プロピレンカーボネート、ジクロロメタン(DCM)、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル、ギ酸、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、酢酸、エタノール、メタノール、ピロリドンおよびそれらの誘導体である。

【0059】

本発明の調合物に用いられる溶媒は、好ましくは、使用前に可能な限り不純物を除去させる。これは、低温での再結晶化、真空蒸発、蒸留または抽出により達成することができる。

30

【0060】

しかしながら、たとえば、酸素もしくは水等の溶解した気相分子からの溶媒の除去は、溶媒中に不活性ガスを通すことにより、好ましくは、実施される。こうして、溶液の不活性ガスによる飽和または過飽和が、また、生じる。上記言及した不活性ガスが、好ましくは、ここで使用される。本発明にしたがって、「過飽和」は、溶媒中で溶解したガスの少なくとも90%、より好ましくは、少なくとも95%、最も好ましくは、少なくとも99%が不活性ガスであり、溶媒中の不活性ガスのガス吸収容量が、少なくとも95%、より好ましくは、少なくとも99%の反応で消尽されることを意味する。

【0061】

1 態様では、飽和もしくは過飽和溶媒または調合物は、高圧、たとえば、圧縮を使用して不活性ガス雰囲気下生成することができる。

40

【0062】

溶媒中の希ガス溶解度は、ヘッドスペースガスクロマトグラフ(HS-GC)により測定することができる。

【0063】

ガスクロマトグラフ(GC)分析方法は、揮発性化合物またはガスの定性的および定量的測定のための分析分離法の意味で使用される。この方法においては、試料は、必要ならば、インジェクターを介して蒸発され、クロマトグラフ分離カラムに適用される。ガスクロマトグラフへの試料の直接導入のために、GCで支配的な温度での試料構成成分の揮発

50

しやすさと安定性を前提としなければならない。クロマトグラフカラムは、いわゆる静止相である。動作相に存在する分析物は、異なる範囲でそこで相互作用することができ、その結果異なる保持時間で再度分離してカラムを去る。動作相は、カラムを流れる不活性ガスにより提供される。検出される分析物に応じて、カラム出口が、物質を記録し、適切な標準により較正を介して試料中の分析物を定量化することができる適当な検出器に接続する。非揮発性または低揮発性マトリックスから揮発性構成成分を分離する方法は、いわゆるヘッドスペース技術である。これでは、試料は隔壁によりシールされた分析容器に位置する。分析物の性質と濃度に依存するガス空間と試料との間の揮発性構成成分の平衡が、実際に上昇した温度での試料上のヘッドスペースで確立されるようになる。ガスタイトシリンジの助けにより、試料上のヘッドスペースのアリコットが取られ、ガスクロマトグラフのインジェクターに直接インジェクトされる。これは、痕跡量のマトリックス分離を達成することを可能とし、その幾つかは系に有害である、非揮発性の試料構成成分へガスクロマトグラフを晒すことなく、感度のよい分析を可能とする。こうして、液体中に溶解したガスも分析することができる。一般的に、ここで、包装されたカラムが好ましく、溶融シリカカラムが、今日では使用されることが多い。ここで、希ガス測定における検出器は、特に、質量スペクトロメーターまたは熱伝導検出器であり得る。分析物の揮発性と環境による僅かな汚染を考慮しなければならない。液体中のガスの貧弱な溶解度が、感度の問題を生じ得ることが多い。較正標準が、測定すべきガスによる試料の飽和によりおよび制御された条件下での溶液の完全な脱気により調製することができる。所与の条件下での溶解度の知識が、このアプローチで入手されねばならない。分析すべき試料から得られた信号は、上記較正標準の信号と比較される。分析すべき液体中のガスの溶解度が高温でゼロに近づくことが仮定されるならば、別の可能性が生じる。この場合、試料は、高温（たとえば、80～120）で熱平衡にもたらされ、ガス空間が分析される。得られた信号は、既知のガス混合物の信号と比較することができる。理想的には、各場合に用いられる移動相中に試料で期待される濃度に対して、分析物ガスの混合物が、たとえば、Heが、ここで、使用される。

【0064】

したがって、本発明は、また、第1工程でナノ結晶または機能性有機材料が溶媒中に溶解され、第2工程で不活性ガスを使用して脱気する本発明の調合物の製造方法に関する。これらの工程の間、透明溶液、ミニエマルジョンまたはナノエマルジョンが得られるまで、攪拌が、好ましくは、実施される。この溶液を任意の溶解しない不純物から除去するために、脱気前後にフィルターによりろ過することができる。

【0065】

本発明は、また、本発明の調合物を使用する有機電子素子の製造方法に関する。ここで、本発明の調合物は、好ましくは、薄層を、たとえば、エリアコーティングプロセス（たとえば、スピンコーティング）により、または印刷プロセス（たとえば、インクジェット印刷）により製造するために使用される。本発明の調合物は、膜もしくはコーティングの製造、特に、たとえば、架橋結合可能基の熱もしくは光誘導架橋による構造化されたコーティングの製造のために特に、適している。

【0066】

本発明は、また、本発明のプロセスにより製造された有機電子素子に関する。

【0067】

有機電子素子は、有機もしくはポリマーエレクトロルミッセンス素子（OLED、PLED）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機集積回路（O-IC）、有機薄膜トランジスタ（TFET）、有機発光トランジスタ（OLET）、有機太陽電池（OSC）、有機光学検査素子、有機レーザーダイオード（O-laser）、有機電場消光素子（OFQD）、有機発光電子化学電池（OLEC）、有機プラズモン発光素子、染料増感性太陽電池（DSSC）、有機光電池（OPV）要素もしくは素子および有機光受容体（OPC）より成る群から選ばれる。

【0068】

10

20

30

40

50

本発明の調合物から成る層に加えて、電子素子は、さらなる層、たとえば、アノードと発光層との間の中間層を有してよい。

【0069】

本発明の調合物から製造された層に加えて、本発明の電子素子は、好ましくは、アノードとカソードを具備する。

【0070】

カソードは、先行技術で使用される種々の材料から構成されてよい。特に、適したカソード材料の例は、低い仕事関数を有する通常の金属でありアルミニウム層と、銀層が続く。それらの例は、カesium、バリウム、カルシウム、イッテルビウムおよびサマリウムであり、各場合に、アルミニウムまたは銀層が続く。また適しているのは、マグネシウムと銀の合金である。

10

【0071】

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5 eVより高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高い還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）も好ましいかもしれない。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（OSC）もしくは光のアウトカップリング（OLED/PLED、O-laser）の何れかを可能とするために、透明または部分的に透明でなければならない。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいものは、インジウム錫酸化物（ITO）もしくはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに好ましいものは、伝導性のドーパされた有機材料、特に、伝導性のドーパされたポリマーである。

20

【0072】

本明細書に開示され態様の变形は、本発明の範囲に入ることを指摘しなければならない。本発明に開示された各特長は、明らかに排除されなければ、同じ、等価、または同様の目的を果たす代替的特徴により置き換えられ得る。したがって、本発明に開示された各特徴は、他に断らなければ、一般的に一連の例または等価物もしくは同じ特徴とみなされる。

【0073】

本発明のすべての特徴は、ある特徴および/または工程が相互に排除しない限り、互いに組み合わせることができる。これは、本発明の好ましい特徴にあてはまる。

30

【0074】

同様に、非本質的な組み合わせの特徴が、（組み合わせではなく）別に使用されてよい。

【0075】

本発明の多くの特徴、特に、好ましい態様の特徴は、それ自身発明性があり、本発明の態様の部分としてみなされるだけではない。現在クレームされた発明に加えてまたその代替として、独立した保護が、これらの特徴のために追及されてよい。

【0076】

ここで、本発明で開示された技術的アクションに関する教示が、抽出され。他の例と組み合わせることができる。

40

【0077】

本発明は、以下の例により詳細に説明されるが、それにより限定するものではない。

【0078】

例：

使用する溶媒の純度をHPLC-MSにより測定した（Becker et al., SID 10 Digest 39 (2010)も参照）。

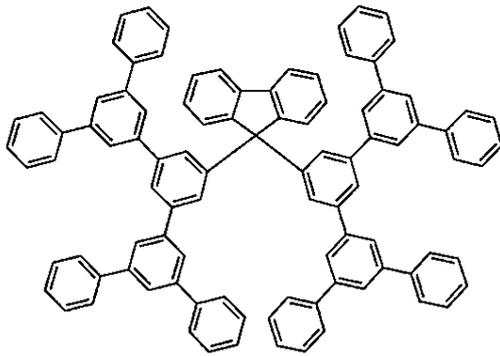
【0079】

例1

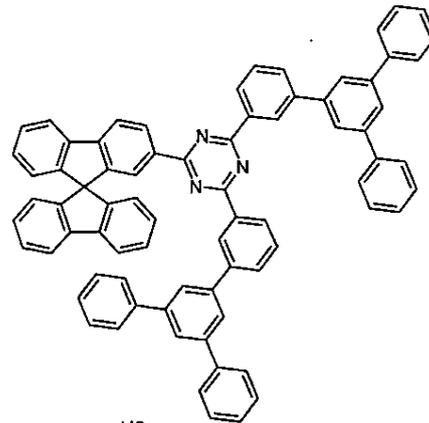
材料

50

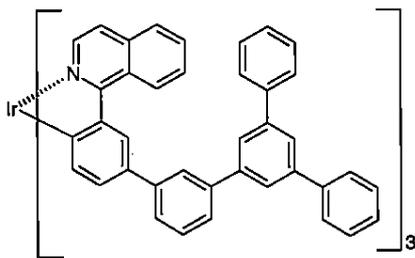
以下の材料をO L E Dで使用する：
【化4】



H1



H2



TR1

10

20

【0080】

H1およびH2はホスト材料であり、WO 2009/124627とDE 102008064200.2にしたがって合成された。TR1はDE 102009041414.2にしたがって合成された赤色燐光エミッターである。

30

【0081】

さらに、青色発光ポリマーSPB-02T (Merck KGaA) も使用する。

【0082】

例2

発光層 (EML) のための様々な調合物の調製

表1に要約されているように、EMLのための溶液を次のように調製する：最初に、示されている240mgの組成成分を10mlのトルエン（純度99.9%）中に溶解させ、この場合、溶液6について、純度が99.50%程度をもつトルエンを使用し、溶液が透明になるまで攪拌する。その溶液を、Millipore Millex LSの疎水性PTFE 5.0μmフィルタを使用して濾過する。次いで、溶液を種々の希ガスを使用して脱気する。

40

【表 1】

表1: 溶液の組成分

溶液	組成分	(重量に基づいた) 比	濃度	気体/時間
1	H1+H2+TR1	55:30:15	24mg/ml	-
2	H1+H2+TR1	55:30:15	24mg/ml	Ar/30分
3	H1+H2+TR1	55:30:15	24mg/ml	N ₂ /30分
4	H1+H2+TR1	55:30:15	24mg/ml	CO ₂ /30分
5	SPB-02T	100	10mg/ml	Ar/30分
6	SPB-02T	100	10mg/ml	Ar/30分

10

【0083】

例 3

OLED 1 ~ 7 の製造

先行技術による構造を有する OLED 1 ~ 5 と、緩衝層 / 中間層 / EML / カソードと、中間層のない OLED 6 および 7 とを、表 1 に要約されているように、対応する溶液 1 - 6 を用いて、以下の手順にしたがって製造する：

20

1) クリーンルーム中の大気中でスピコーティングによって、緩衝層として 80 nm の PEDOT (Clevios (登録商標) PVP Al 4083) を、ITO 被覆された (ITO: インジウム錫酸化物) ガラス基板に被覆し、この場合、ガラス基板を被覆前に 180 ° で 10 分間の加熱により乾燥しておく。

【0084】

2) グローブボックス中で、HIL - 012 (Merck KGaA、0.5 重量%濃度) のトルエン溶液のスピコーティングにより、20 nm の中間層を被覆する。

【0085】

3) グローブボックス中で、180 ° で 1 時間加熱することにより中間層を乾燥させる。

30

【0086】

4) クリーンルーム中の大気中 (OLED 1 - 4) で、または Ar 保護ガス下においてグローブボックス中 (OLED 5) で、表 1 にしたがって、溶液のスピコーティングにより 80 nm のエミッター層 (EML) を被覆する。大気中の OLED 1 - 4 の滞留時間は 5 分間である。

【0087】

5) グローブボックス中で、180 ° で 10 分間加熱することにより素子を乾燥させる。

【0088】

6) Ba / Al カソードを気相堆積させる (3 nm + 150 nm)。

40

【0089】

7) 素子を被包する。

【表 2】

表2: さまざまのプロセスを使用したOLED

OLED	溶液	スピコーティング雰囲気
1	1	クリーンルーム中の大気中
2	2	クリーンルーム中の大気中
3	3	クリーンルーム中の大気中
4	4	クリーンルーム中の大気中
5	2	グローブボックス中
6	5	クリーンルーム中の大気中
7	6	クリーンルーム中の大気中

【0090】

ここでは、OLED 6 および 7 は中間層を含まず、製造工程 2) および 3) を省略する。

【0091】

例 4

OLED との混合物と、結果の比較

このようにして得られた OLED を、標準方法により特性決定する。ここでは次の特性を測定する：UIL 特性、エレクトロルミネセンススペクトル、色座標、効率、駆動電圧、寿命。結果を表 3 に要約する。表 3 では、 $U(100)$ は 100 cd/m^2 における電圧を表す。

【表 3】

表3: OLED 1~7の測定結果

	最大効率 [cd/A]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	寿命 [時間]
OLED 1	2.6	11.3	0.68 / 0.32	528 @ 1knits
OLED 2	8.4	4.8	0.68 / 0.32	2700 @ 1knits
OLED 3	8.0	5.2	0.68 / 0.32	2500 @ 1knits
OLED 4	7.5	5.5	0.68 / 0.32	2300 @ 1knits
OLED 5	8.8	4.5	0.68 / 0.32	2900 @ 1knits
OLED 6	5.3	3.1	0.15 / 0.20	69 @ 800nits
OLED 7	5.0	3.8	0.15 / 0.20	47 @ 800nits

【0092】

表 3 から分かるように、本発明による調合物を含む、有機エレクトロルミネセンス素子は、駆動電圧、効率、寿命に関しては非常に改良された性能を示す。OLED 2 ~ 4 も、EML がグローブボックス中で適用された OLED 5 に対して、同程度の性能を示す。このことは、使用された調合物の溶媒中の希ガスが EML への酸素の拡散を防止するためであろう。

【 0 0 9 3 】

さらに、O L E D 6 と O L E D 7 は、より高い純度の溶媒を使用するならば、性能においてさらなる改良を実現することができることを示している。

【 0 0 9 4 】

本発明による本発明の技術的教示に基づけば、発明性を要することなく、様々な可能性によってさらなる最適化を実現することができる。よって、たとえば大気中での滞留時間の短縮、あるいは同じまたは別の濃度でコマトリックスまたは他のエミッターを使用することによって、さらなる最適化を実現することができる。

フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/42 (2006.01) H 0 1 L 29/28 2 5 0 H
 H 0 1 L 29/28 3 1 0 J
 H 0 1 L 31/04 1 0 0
- (74)代理人 100199565
 弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 ブフホルツ、ヘルビヒ
 ドイツ連邦共和国、6 0 5 9 9 フランクフルト・アム・マイン、ディールマンシュトラッセ 3
 3
- (72)発明者 エベルレ、トマス
 ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダオ、ピリー - プラント - シュトラッセ 6
- (72)発明者 パン、ジュンヨウ
 ドイツ連邦共和国、6 0 3 2 0 フランクフルト・アム・マイン、ハンザーレー 1 3 0

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2005 - 302516 (JP, A)
 特開2006 - 143919 (JP, A)
 特開2012 - 054227 (JP, A)
 特開2011 - 165661 (JP, A)
 特開2005 - 041982 (JP, A)
 特開2011 - 054931 (JP, A)
 米国特許出願公開第2005 / 0238798 (US, A1)
 欧州特許出願公開第02416392 (EP, A2)
 米国特許出願公開第2011 / 0204345 (US, A1)
 米国特許出願公開第2005 / 0012450 (US, A1)
 米国特許出願公開第2011 / 0031482 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 5 B 3 3 / 1 0
 H 0 1 L 5 1 / 0 5
 H 0 1 L 5 1 / 3 0
 H 0 1 L 5 1 / 4 0
 H 0 1 L 5 1 / 5 0