

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5536054号
(P5536054)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22 D

C O 7 F 15/00 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 7 F 15/00 E

C O 7 D 333/76 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 7 D 519/00 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

請求項の数 5 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-516799 (P2011-516799)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月30日 (2009.6.30)
 (65) 公表番号 特表2011-527122 (P2011-527122A)
 (43) 公表日 平成23年10月20日 (2011.10.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/049186
 (87) 国際公開番号 W02010/002848
 (87) 国際公開日 平成22年1月7日 (2010.1.7)
 審査請求日 平成24年6月19日 (2012.6.19)
 (31) 優先権主張番号 61/077,073
 (32) 優先日 平成20年6月30日 (2008.6.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 511001105
 ユニバーサル・ディスプレイ・コーポレー
 ション
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O
 8 6 1 8、ユーイング、フィリップス・ブ
 ルーバード 3 7 5
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

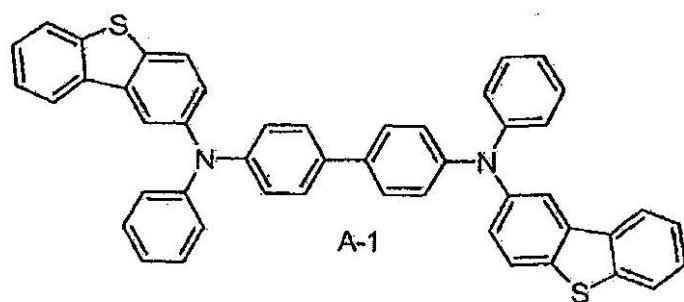
(54) 【発明の名称】 硫黄含有基を有するホール輸送材料

(57) 【特許請求の範囲】

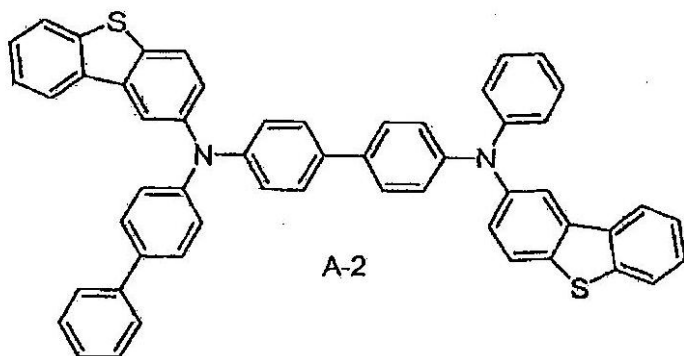
【請求項 1】

以下からなる群から選択される構造を有する 物質 の組成物：

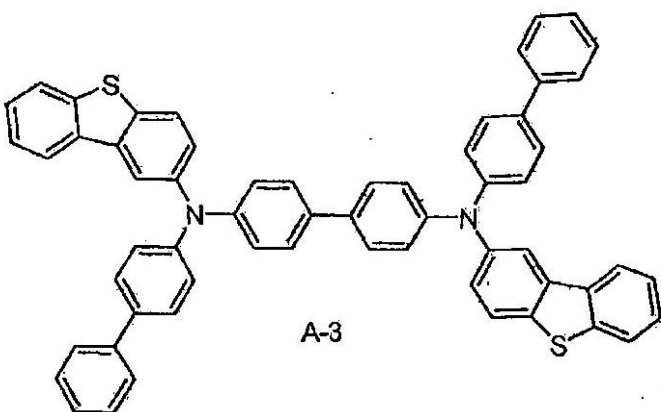
【化 1】



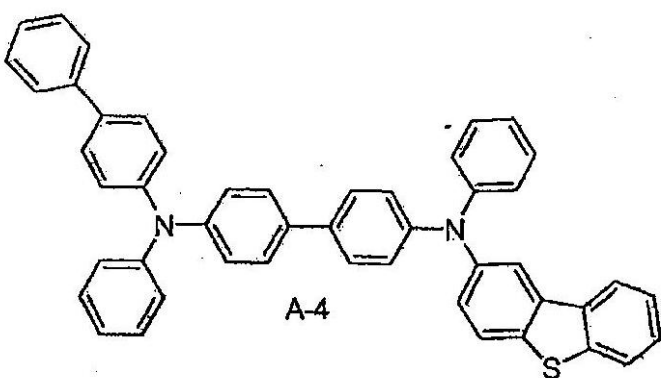
10



20

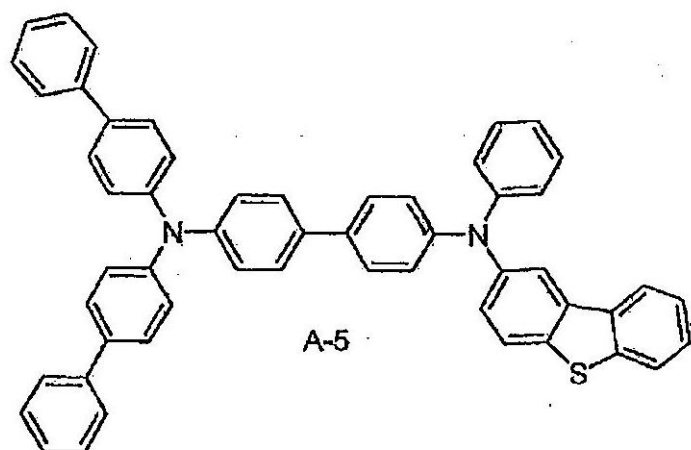


30

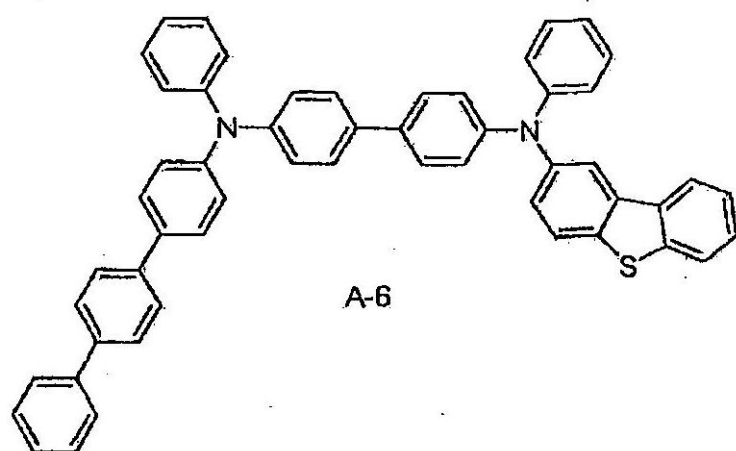


40

【化 2】



10



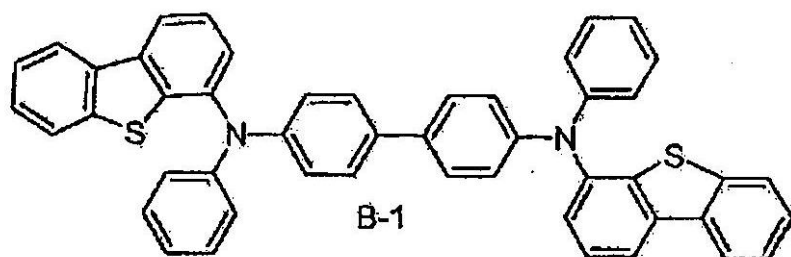
20

【請求項 2】

以下からなる群から選択される構造を有する物質の組成物：

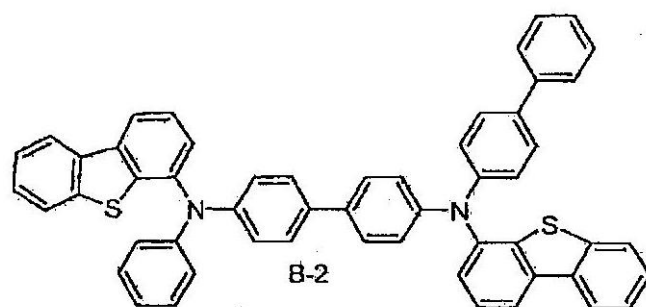
30

【化 3】

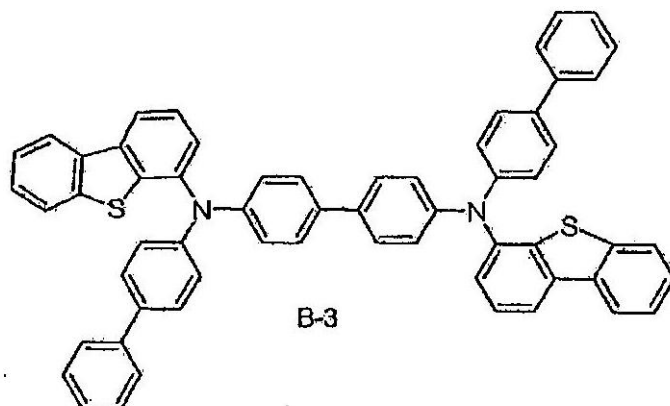


40

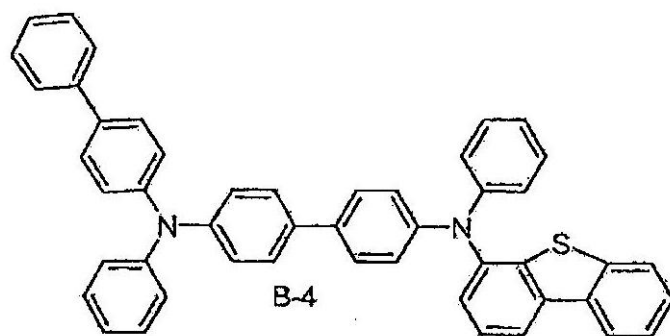
【化 4】



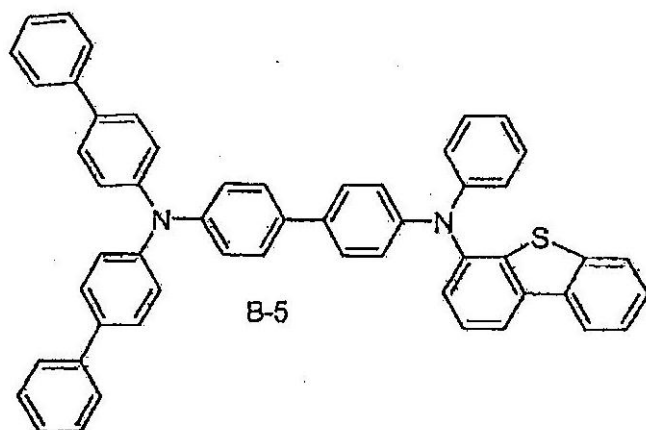
10



20

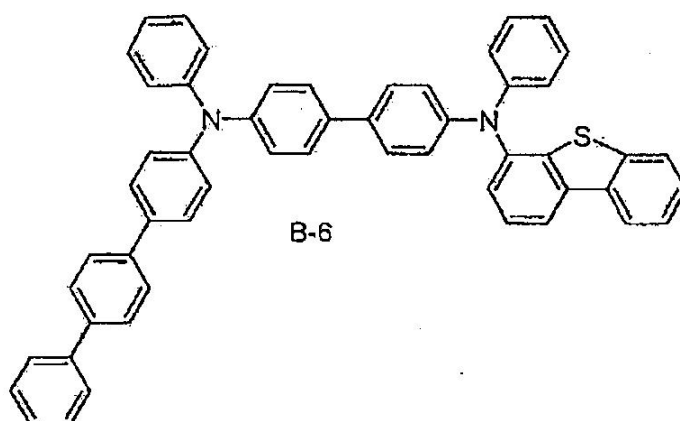


30



40

【化 5】



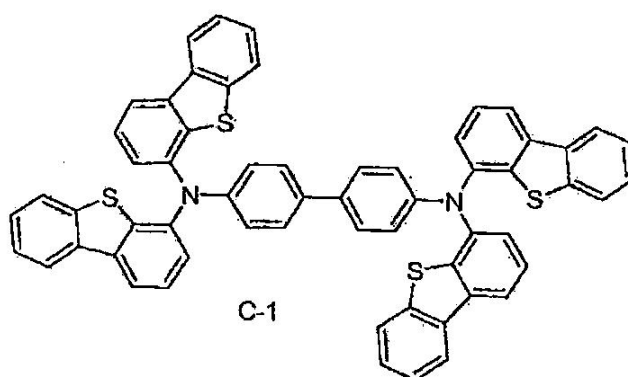
10

【請求項 3】

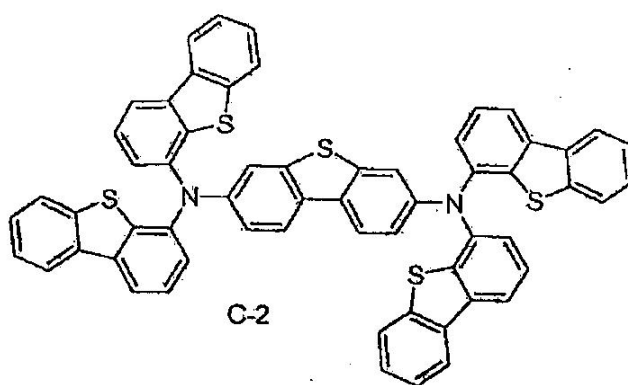
以下からなる群から選択される構造を有する物質の組成物：

【化 6】

20

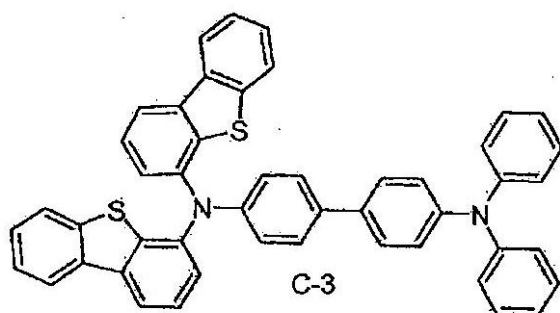


30

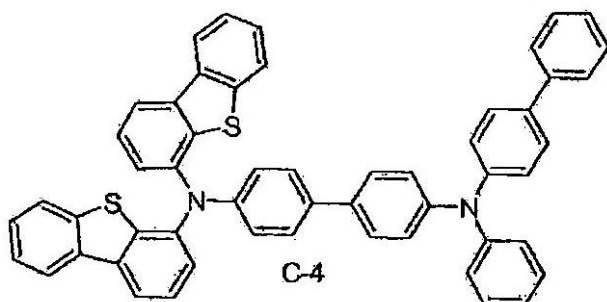


40

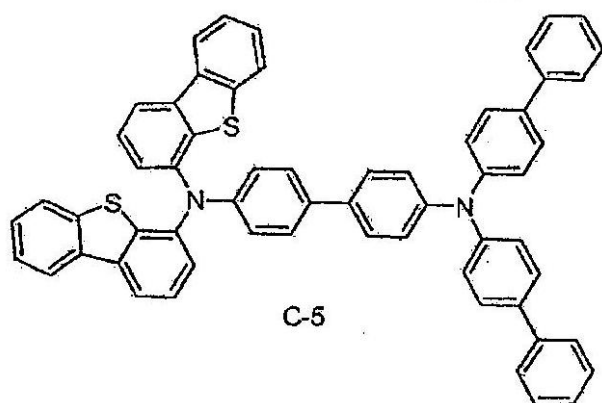
【化 7】



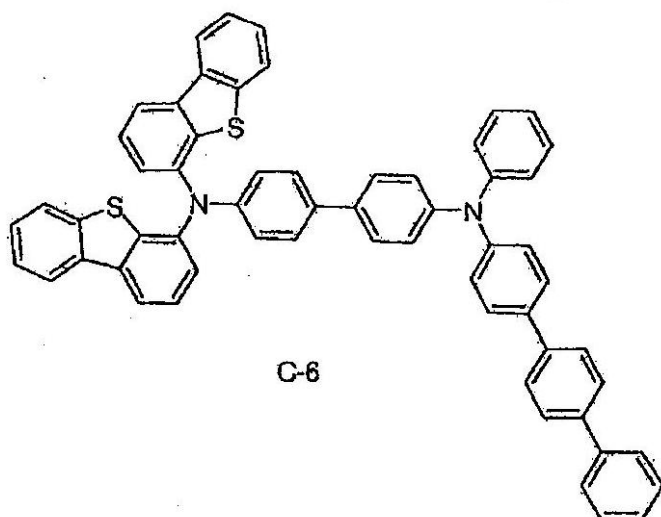
10



20



30

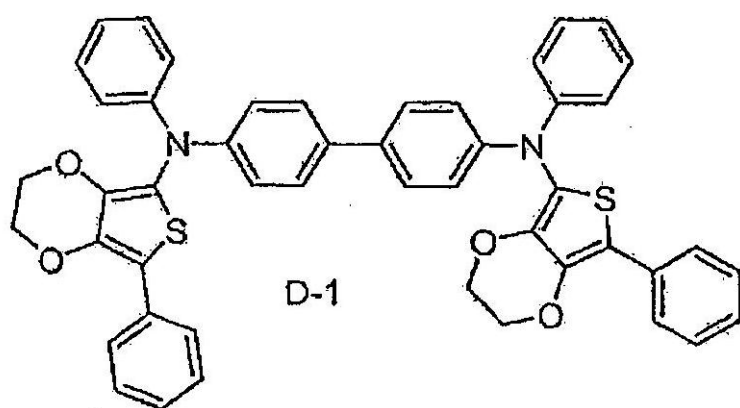


40

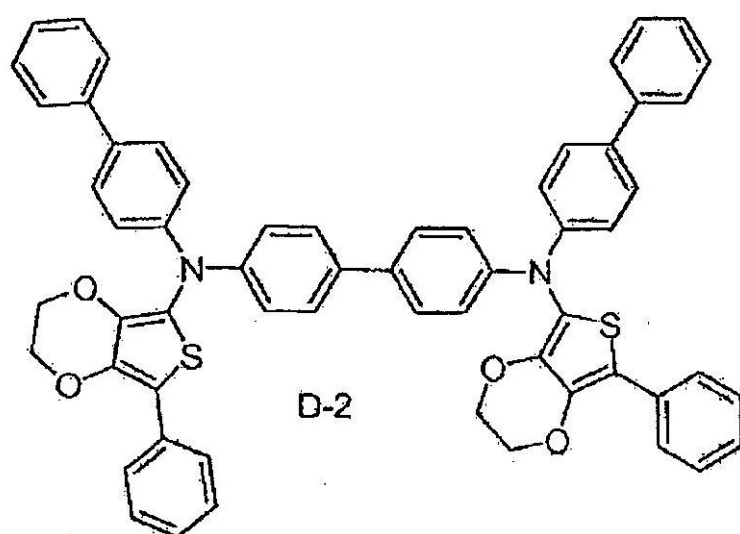
【請求項 4】

以下からなる群から選択される構造を有する物質の組成物：

【化 8】



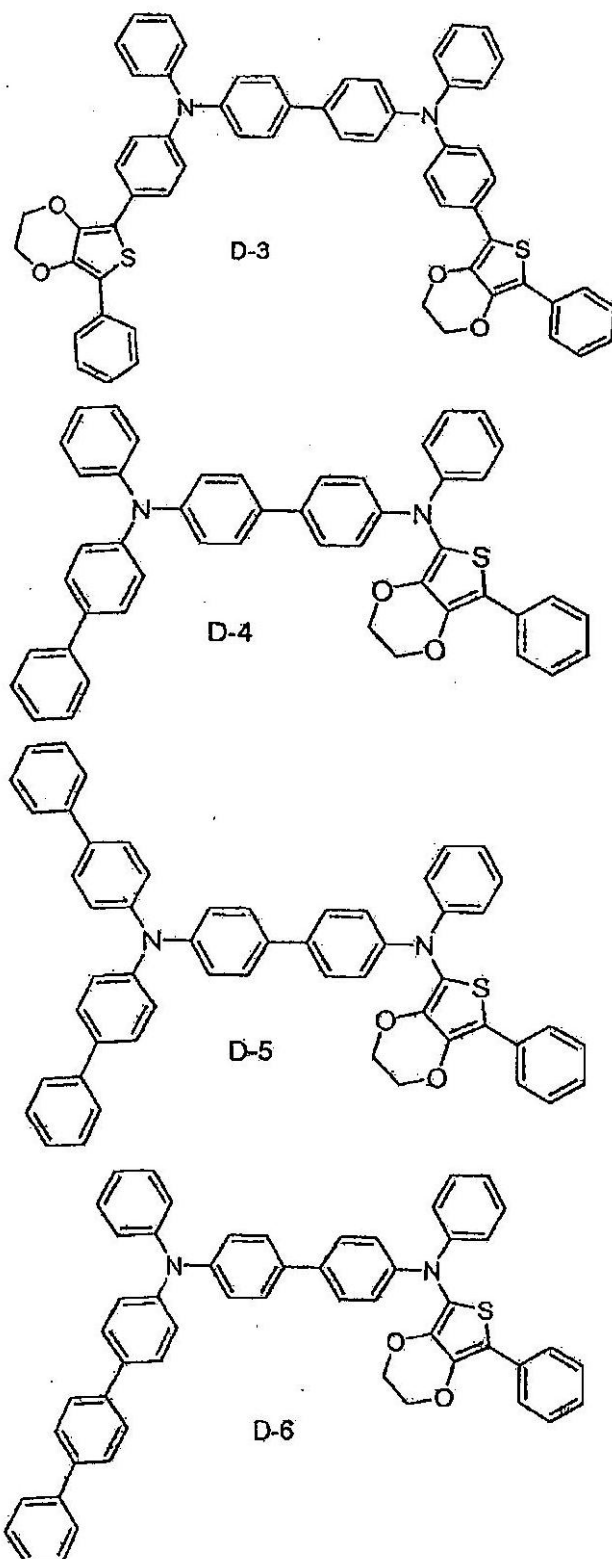
10



20

30

【化 9】



【請求項 5】

以下を備える有機発光デバイス：

陽極；

陰極；

前記陽極と前記陰極との間に配置された有機発光層であって、前記有機発光層はホストおよびリン光を発するドーパントをさらに含む；

前記有機発光層と前記陽極との間に配置され、前記有機発光層と直接接触するホール輸送材料を含む有機ホール輸送層；

ここで前記ホール輸送材料は請求項 1 ～ 4 何れか一項記載の物質の組成物である；

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

10

本出願は 2008 年 6 月 30 日に提出された米国仮出願番号第 61/077,073 に対する優先権および 35 U. S. C. 119 (e) の下での利益を主張し、その開示を全体として明確に本明細書中に組み込む。

【0002】

特許請求の範囲に記載した発明は、共同の大学・企業研究契約の以下の当事者により、当事者の代理として、および／または 1 人以上の以下の当事者と一緒に行なわれた：ミシガン大学、プリンストン大学、サザン・カリフォルニア大学およびユニバーサルディスプレイコーポレーションの評議員。上記契約は、特許請求の範囲に記載の発明がなされた日およびそれ以前に発効しており、特許請求の範囲に記載された発明は上記契約の範囲内でなされる活動の結果として行なわれた。

20

【0003】

発明の分野

本発明は新規材料に関する。より具体的には、本発明は有機発光デバイス (OLED) において有用な新規材料に関する。

【0004】

背景

有機材料を使用する光電子デバイスは多くの理由のためますます望ましくなっている。このようなデバイスを作製するのに用いられる材料の多くは比較的安価であり、従って有機光電子デバイスは無機デバイスに対する費用優位の可能性を有する。加えて、有機材料の特有の性質、例えばその柔軟性、はこれらをフレキシブル基板の製造のような特定の用途によく適させるであろう。有機光電子デバイスの例は有機発光デバイス (OLED)、有機フォトランジスタ、有機光電池および有機光検出器を含む。OLED について、有機材料は従来材料を上回る性能優位性を有するであろう。例えば、有機発光層が発光する波長は一般的に適切なドーパントにより容易に調整されうるであろう。

30

【0005】

OLED は電圧をデバイスにわたって加えた際に発光する薄い有機膜を用いる。OLED は、フラットパネルディスプレイ、照明およびバックライティングのような用途における使用についてますます興味深い技術になっている。いくつかの OLED 材料および相対的配置が米国特許第 5,844,363 号、第 6,303,238 号および第 5,707,745 号明細書に記載されており、これらを全体として本明細書中に組み込む。

40

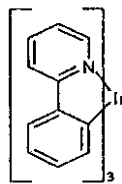
【0006】

リン光を発する発光分子の 1 つの用途はフルカラーディスプレイである。このようなディスプレイの業界標準は特定の色、「純」色と呼ばれる、を放出するのに適するピクセルを必要とする。特に、これらの標準は純赤色、純緑色および純青色のピクセルを必要とする。色を当該技術によく知られる CIE 座標を用いて測定することができる。

【0007】

緑色発光分子の 1 つの例は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と示されるトリス (2-フェニルピリジン) イリジウムであり、以下の構造を有する：

【化 1】



【0008】

ここで、および本明細書中の後の図式において、窒素から金属（ここでは Ir）への配位結合を直線で示す。

10

【0009】

本明細書中で用いられる「有機」という語はポリマー材料および有機光電子デバイスを製作するのに用いられるであろう小分子有機材料を含む。「小分子」とはポリマーではないあらゆる有機材料を指し、および「小分子」は実際にはかなり大きくてもよい。小分子はある状況下では繰り返し単位を含んでいてもよい。例えば、置換基として長鎖アルキル基を用いることは「小分子」クラスから分子を排除しない。小分子は、例えばポリマー骨格上のペンダント基または骨格の一部としてポリマー中に取り込まれていてもよい。小分子は、コア部分上に築かれた一連の化学シェルを構成する dendritic コア部分としての役割をしてもよい。Dendritic コア部分は蛍光を発するまたはリン光を発する小分子発光体であってもよい。Dendritic コア部分は「小分子」であってよく、OLED の分野において現在用いられるすべての dendritic コア部分であると考えられる。

20

【0010】

本明細書中で用いられる「トップ」とは基板から最も遠く離れていることを意味し、一方で「ボトム」とは基板に最も近いことを意味する。第1層が第2層の「上に配置される」と記載する場合は、第1層は基板からさらに離れて配置されている。第1層が第2層と「接触する」と明記されない限り、第1層と第2層との間に他の層があってもよい。例えば、間に種々の有機層があるとしても、陰極が陽極の「上に配置される」と記載しても差し支えない。

【0011】

本明細書中で用いられる「溶液処理可能」とは溶液または懸濁液形態で、液状媒質中に溶解、分散または輸送されおよび／または液状媒質中から堆積される能力があることを意味する。

30

【0012】

配位子が発光材料の光活性特性の一因となると考えられる場合には配位子を「光反応性な」と称する。

【0013】

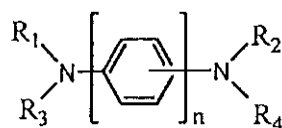
OLED に関するさらなる詳細、および上記した定義を米国特許第 7, 279, 704 号明細書において知ることができ、これを全体として本明細書中に組み込む。

【0014】

発明の概要

新規材料を提供し、以下の化学構造を有する：

【化 2】



(式 I)

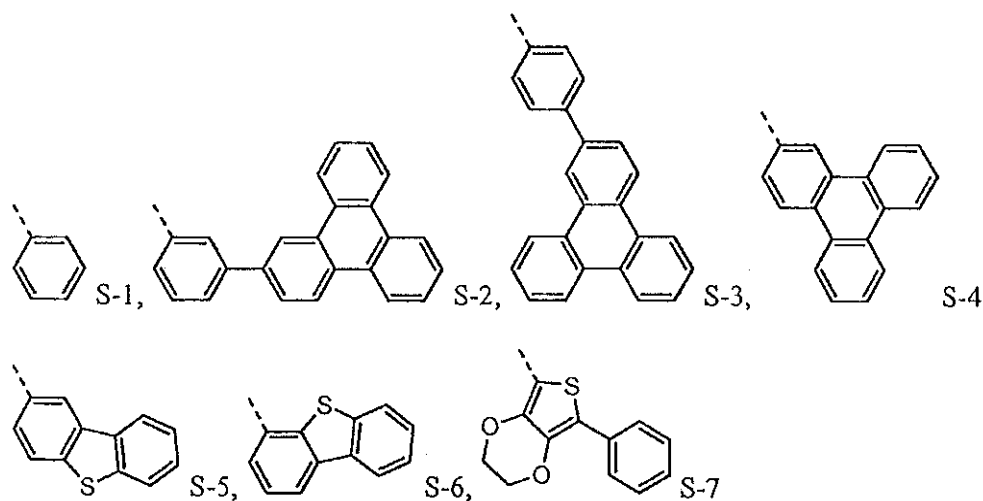
【0015】

n は 1、2 または 3 であり、窒素原子間のフェニル環は互いにおよび窒素原子に、各結

50

合について独立して選択されるパラまたはメタ配置で結合していてよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれは以下からなる群から独立して選択されてよい：

【化 3】



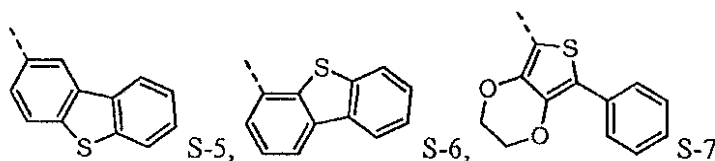
10

【0016】

ここで破線は式 I の N 原子への結合点を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つは以下である：

20

【化 4】



【0017】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれは R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 と縮合しない置換基でさらに置換されていてもよい。好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つは S-5 である。好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つは S-6 である。好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つは S-7 である。好ましくは、 R_1 および R_2 の両方が S-6 である。

30

【0018】

1 つの態様において、化学構造式 I の構造を有する提供される材料はより具体的には構造式 II を有する。

【0019】

他の態様において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれは S-1 および S-5 から S-7 からなる群から選択される。

40

【0020】

さらに他の態様において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つは S-8 または S-9 である。さらなる態様において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれは S-1 および S-5 から S-9 からなる群から独立して選択される。

【0021】

A-1 から A-6 からなる群から選択される材料を含む、式 I を有する組成物の具体例を提供する。好ましくは、組成物は A-1 である。また、B-1 から B-6 からなる群から選択される材料を含む、式 I を有する組成物の具体例を提供する。好ましくは、組成物は B-1 である。さらに、C-1 から C-6 からなる群から選択される材料を含む、式 I を有する組成物の具体例を提供する。好ましくは、組成物は構造 C-1 である。さらに、

50

D-1 から D-6 からなる群から選択される材料を含む、式 I を有する組成物の具体例を提供する。好ましくは、組成物は D-1 である。

【0022】

有機発光デバイスおよびこのようなデバイスを含む消費者製品も提供し、ここで新規材料をデバイスにおけるホール輸送材料として用いる。式 I を有する材料における使用に好ましいと記載した式 I を有する組成物の選択は式 I を有する材料を含むデバイスまたは消費者製品における使用についても好ましい。これらの選択は置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、式 I I、ならびに構造 A-1 から A-6、B-1 から B-6、C-1 から C-6 および D-1 から D-6 について記載したものを含む。

【0023】

ホール輸送材料と具体的なホスト材料との組み合わせも提供する。1つの態様において、ホストはトリフェニレン含有ベンゾ縮合チオフェンを含む化合物である。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】有機発光デバイスを示す。

【図2】別個の電子輸送層を有さない反転型 (inverted) 有機発光デバイスを示す。

【図3】新規化合物の化学式を示す。

【0025】

詳細な説明

一般的に、OLEDは陽極と陰極との間に配置され電子的に接続されている少なくとも1つの有機層を有する。電流を流すと、陽極はホールをおよび陰極は電子を有機層に注入する。注入されたホールおよび電子は逆に帯電した電極に向かってそれぞれ移動する。電子とホールとが同じ分子に局在する場合には、励起エネルギー状態を有する局在した電子-ホールペアである「エキシトン」を生じる。エキシトンが光電子放出メカニズムにより緩和すると発光する。ある場合には、エキシトンはエキシマーまたはエキシプレックスに局在していてもよい。熱緩和のような非放射性メカニズムも起こりうるが、一般的には望ましくないと考えられる。

【0026】

初期のOLEDは、例えば、米国特許第4,769,292号明細書に開示されるその一重項状態から発光（「蛍光」）する発光分子を用い、これを全体として本明細書中に組み込む。蛍光発光は10ナノ秒未満の時間帯で一般的に起こる。

【0027】

より最近では、三重項状態から発光（「リン光」）する発光材料を有するOLEDが示された。Baldo等「High Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Device」Nature, vol.395, 151-154, 1998; (Baldo-I) および Baldo等「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence」Apply. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4-6 (1999) (Baldo-II)、これらを全体として本明細書中に組み込む。リン光は米国特許第7,279,704号明細書カラム5～6により詳細に記載されており、これらを本明細書中に組み込む。

【0028】

図1は有機発光デバイス100を示す。この図は必ずしも一定の縮尺率で描かれていない。デバイス100は基板110、陽極115、ホール注入層120、ホール輸送層125、電子障壁層130、発光層135、ホール障壁層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155および陰極160を有していてもよい。陰極160は第1導電層162と第2導電層164とを有する複合陰極である。デバイス100に記載した層を順番に堆積させることにより製作することができる。これら種々の層の性質および機能、ならびに材料例はUS 7,279,704のカラム6～10により詳細に記載されており、これらを本明細書中に組み込む。

【0029】

これらの層のそれぞれについてのさらなる例を得ることができる。例えば、フレキシブ

10

20

30

40

50

ルで透明な基板－陽極の組み合わせが米国特許第5, 844, 363号明細書に開示されており、これを全体として本明細書中に組み込む。p－ドープホール輸送層の例はm－MTDATAをF. sub. 4－TCNQにより50：1のモル比でドープしたもので、米国特許出願公開第2003/0230980に開示されており、これを全体として本明細書中に組み込む。発光材料およびホスト材料の例はThompson等への米国特許第6, 303, 238号明細書に開示されており、これを全体として本明細書中に組み込む。n－ドープ電子輸送層の例はBPhenをLiによりモル比1：1でドープしたものであり、米国特許出願公開第2003/0230980号明細書に開示されており、これを全体として本明細書中に組み込む。米国特許第5, 703, 436および5, 707, 745号明細書は、これらを全体として本明細書中に組み込む、Mg：Agのような金属の薄層と非常に透明で導電性のスパッタ堆積したITO層とを有する複合陰極を含む陰極の例を開示している。障壁層の理論および使用は米国特許第6, 097, 147号明細書および米国特許出願公開第2003/0230980号明細書により詳細に記載されており、これらを全体として本明細書中に組み込む。注入層の例は米国特許出願公開第2004/0174116に与えられ、これを全体として本明細書中に組み込む。保護層の記載は米国特許出願公開第2004/0174116号明細書に見ることができ、これを全体として本明細書中に組み込む。

10

【0030】

図2は反転型OLED200を示す。このデバイスは基板210、陰極215、発光層220、ホール輸送層225および陽極230を含む。デバイス200に記載した層を順番に堆積することにより製作することができる。最も一般的なOLED相対的配置は陽極の上に配置された陰極を有し、およびデバイス200は陽極230の下に配置された陰極215を有するため、デバイス200は「反転型」OLEDと呼ばれることがある。デバイス100について記載したものと同様の材料をデバイス200の対応する層において用いることができよう。図2はいくつかの層がデバイス100の構造から除かれてもよい1つの例を提供する。

20

【0031】

図1および2に示す単純な層状構造を限定されない例として提供し、本発明の実施形態を幅広い種類の他の構造に関連して用いてもよいことが理解される。記載した具体的な材料および構造は本来典型的なものであり、他の材料および構造を用いてもよい。機能的OLEDは、デザイン、性能およびコスト要因に基づいて、記載した種々の層を異なる方法で組み合わせることにより得ることができ、または層を全く除いてもよい。具体的に記載していない他の層も含まれていてもよい。具体的に記載したもの以外の材料を用いてもよい。本明細書に与えられる例の多くは単一材料を含む種々の層を記載するが、ホストとドープエントの混合物のような材料の組み合わせ、またはより一般的に混合物を用いてもよいことが理解される。また、層は種々の副層(sublayer)を有していてもよい。本明細書中で種々の層に与えられる名前は正確に限定することを意図しない。例えば、デバイス200において、ホール輸送層225はホールを輸送しおよびホールを発光層220に注入するので、ホール輸送層またはホール注入層と記載してもよい。1つの実施形態において、OLEDは陰極と陽極との間に配置される「有機層」を有すると記載されうる。この有機層は単層を有していてもよいし、または例えば図1および2に関して記載したように異なる有機材料の複数層をさらに有していてもよい。

30

40

【0032】

具体的に記載されない構造および材料を用いてもよく、例えばFriend等への米国特許第5, 247, 190号明細書に開示されるようなポリマー材料から構成されるOLED(PLED)であり、これを全体として本明細書中に組み込む。さらなる例として、単一有機層を有するOLEDを用いてもよい。OLEDは積み重ねられてもよく、例えばForrest等への米国特許第5, 707, 745号明細書に記載されており、これを全体として本明細書中に組み込む。OLED構造は図1および2に示す単純な層状構造から外れてもよい。例えば、基板はアウトカップリングを改善するために傾斜反射面を含んでいても

50

よく、例えば Forrest 等への米国特許出願第 6, 091, 195 号明細書に記載されるメサ構造、および／または Bulovic 等への米国特許第 5, 834, 893 号明細書に記載されるピット構造であり、これらを全体として本明細書中に組み込む。

【0033】

別に明記しない限り、種々の実施形態のいずれもの層をあらゆる適切な方法により堆積させることができる。有機層について、好ましい方法は熱蒸着、インクジェット、例えば米国特許第 6, 013, 982 および 6, 087, 196 号明細書に記載されており、これらを全体として本明細書中に組み込む、有機気相成長 (OVPD)、例えば Forrest 等への米国特許第 6, 337, 102 号明細書に記載され、これを全体として本明細書中に組み込む、および有機気相ジェットプリンティング (OVJP) による堆積、例えば米国特許出願番号第 10/233, 470 に記載され、これを全体として本明細書中に組み込む、を含む。他の適切な堆積方法はスピナーコートリングおよび他の溶液ベースのプロセスを含む。溶液ベースのプロセスは好ましくは窒素雰囲気下または不活性雰囲気下で行なわれる。他の層について、好ましい方法は熱蒸着を含む。好ましいパターンニング法はマスクを通しての堆積、低温圧接 (cold welding)、米国特許第 6, 294, 398 および第 6, 468, 819 号明細書に記載されているもの、これらを全体として本明細書中に組み込む、ならびにインクジェットおよび OVJD のような堆積法のいくつかに関連するパターンニングを含む。他の方法を用いてもよい。堆積させる材料は特定の堆積法に適合するように修飾されていてもよい。例えば、アルキルおよびアリール基のような、分岐または非分岐、および好ましくは少なくとも 3 個の炭素を有する置換基を小分子で用いてよく、溶液処理に耐えるその能力を高める。20 個以上の炭素を有する置換基を用いてもよく、3~20 個の炭素が好ましい範囲である。非対称構造を有する材料は対称構造を有するものよりも優れた溶液処理性を有するであろう。というのは、非対称材料はより低い結晶化傾向を有するであろうためである。デントリマー置換基は溶液処理に耐える小分子の能力を高めるために用いられるであろう。

【0034】

本発明の実施形態に従って作製されるデバイスは、フラットパネルディスプレイ、コンピュータのモニタ、テレビ、広告板、室内もしくは屋外用照明灯および／または信号灯、ヘッドアップディスプレイ、完全に透明な (fully transparent) ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザプリンタ、電話、携帯電話、携帯情報端末 (PDA)、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダ、ファインダ、マイクロディスプレイ、乗り物、大面積壁面 (large area wall)、映画館もしくはスタジアムのスクリーンまたは標識を含む幅広い種類の消費者製品に取り込まれるであろう。パッシブマトリックスおよびアクティブマトリックスを含む、種々の制御機構が本発明に従って作製されたデバイスを制御するのに用いられるであろう。多くのデバイスはヒトに快適な温度範囲、例えば 18℃~30℃、およびより好ましくは室温 (20~25℃) での使用を意図されている。

【0035】

本明細書に記載される材料および構造は OLED 以外のデバイスにおける用途も有するであろう。例えば、有機太陽電池および有機光検出器のような他の光電子デバイスはこの材料および構造を用いることがある。より一般的に、有機トランジスタのような有機デバイスはこの材料および構造を用いることがある。

【0036】

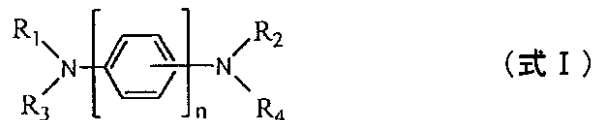
ハロ、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールキル (arylkyl)、複素環基、アリール、芳香族基およびヘテロアリールという語は当該技術分野において知られており、US 7, 279, 704 号のカラム 31~32 に定義されており、これらを本明細書中に組み込む。

【0037】

新規組成物を提供する。新規組成物はナフチルフェニルピフェニルジアミン (α -NP D) のものと同様の「コア」を含む。本明細書中で用いられる α -NP D のコアは 2 つの

フェニル環により互いに接続される2つの窒素原子を有し、すべてパラ位で接続される。1、2または3個のフェニル環により接続される2つの窒素原子であって、各接続は独立してパラまたはメタであってもよいものを含む、コアについてのより将来性を有する新規組成物を提供する。コアの窒素原子に結合する少なくとも1つの基は硫黄含有基を含む。従って、以下の構造を有する新規組成物を提供する：

【化5】

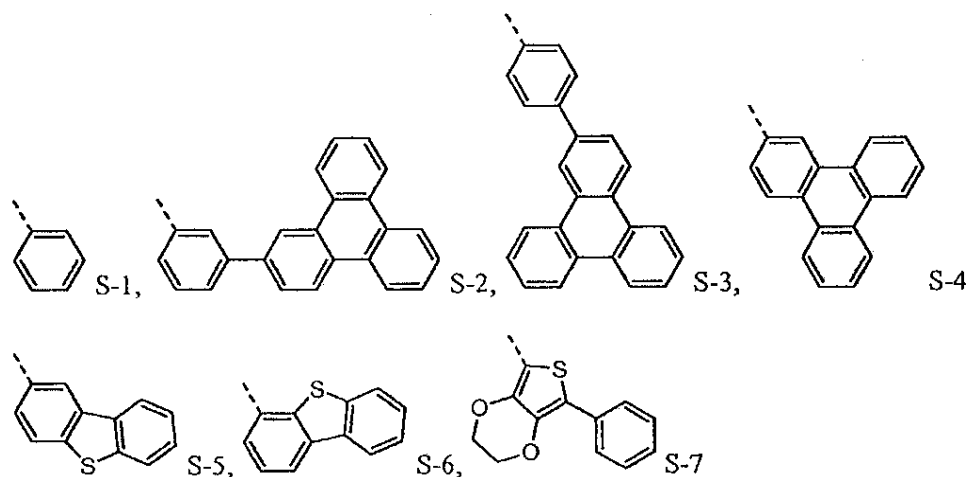


10

【0038】

ここで、 n は1、2または3であり、窒素原子間のフェニル環は互いにおよび窒素原子に、各結合について独立して選択されるパラまたはメタ配置で結合してよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれは以下からなる群から独立して選択される：

【化6】

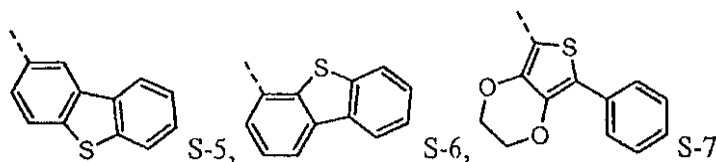


20

【0039】

ここで破線は式IのN原子への結合点を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つは以下である：

【化7】



30

【0040】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれは R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 と縮合しない置換基でさらに置換されていてもよい。

【0041】

新規材料がなぜ望ましいかに関してはいかなる理論にも限定されないが、本明細書に記載される変化物と共に、ベンジジン（4，4'-ジアミノビフェニル）コアが特に望ましいことが考えられる。1つのフェニルと1つの1-ナフチルが窒素のそれぞれと結合したベンジジンが α -NPДであり、OLEDにおいて幅広く用いられるホール輸送層である。しかしながら、 α -NPДはあるデバイス、より高い三重項エネルギーおよび電荷キャリアを有する特に青色および緑色デバイスにおいては十分に働かない。高エネルギーの電

40

50

荷キャリアおよび三重項に関連して、 α -NPDのナフチル基がこの不安性の原因であろうこと、および本明細書にグループA～Dにおいて開示される硫黄含有基、好ましくはジベンゾチオフェン（DBT）はこの状況下で優れた安定性を有することが考えられる。

【0042】

ジベンゾチオフェン基を含むホール輸送材料は他の基、例えばビフェニル、ナフチレンを含むデバイスより優れた効率および／またはより長い寿命を有するであろう。以下の2つのポイントがリン光を発するデバイス安定性におけるHTLについての重要な因子であることが考えられる：1）HTLはホールを輸送する一方で良好なホール（酸化）安定性を有すべきだけでなく、良好な電子（還元）安定性をも有すべきである；2）HTLは隣接する発光層におけるドーパントよりも高い三重項エネルギーを有してエキシトン移動により引き起こされる消光からこれを防ぐべきである。ジベンゾチオフェンは可逆的な還元を伴う（溶液電気化学による）共役化合物であり、安定な電子キャリアであろうことを示す。加えて、ジベンゾチオフェン自体が他の有機分子、例えばビフェニル、ナフタレンよりかなり高い三重項エネルギー（414 nm）を有する。高められた安定性およびジベンゾチオフェン含有HTLの効率は上記効果の組み合わせに帰するであろう。このことは本明細書に記載されるHTL材料を用いるデバイスは α -NPDのような従来のHTLを用いるデバイスと比較してより高い安定性および効率を有することをもたらすであろう。

10

【0043】

3，4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）基を含むホール輸送材料もより高いホール導電性故の低いデバイス電圧のために望ましいであろう。ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）は非常に重要な導電性ポリマーである。ポリ（スチレンスルホン酸）とのその錯体はポリマーOLEDの帯電防止コーティングおよびホール注入層について幅広く用いられている。モノマーの3，4位にまたがるオキシエタン架橋はチオフェンを非常に電子豊富にし、従って十分なHOMO上昇をもたらすおよびポリマー化を空いている2，5位を通じて起こさせて直鎖の高共役ポリマーを得る。ポリマーの酸化形態は周囲条件下非常に安定である。膜の酸化還元性質は長時間に渡って変化しない。EDOT構築ブロックをトリアリールアミンHTL（例えばベンジジン）骨格に取り込んでホール注入／輸送材料の酸化還元性質を改善することが望まれる。窒素へのEDOTの直接結合は分子のHOMOを上昇させて従ってこれをITO界面とより良く結合させる（make it better aligned with the ITO interface）であろう。

20

30

【0044】

グループA～Dの硫黄含有基はコアの窒素に直接的に結合することが好ましい。このような直接結合は分子のより高い三重項エネルギーを維持することが考えられ、これは多くの状況において望ましい。

【0045】

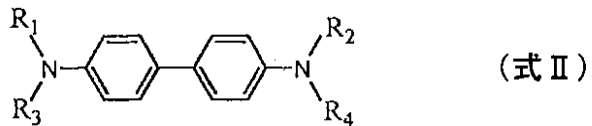
好ましくは、 R_1 および R_3 の少なくとも1つ、ならびに R_2 および R_4 の少なくとも1つはグループA～Dの1つからの硫黄含有基を含む基である。コアの1つ窒素のみに結合した硫黄含有基を有する分子が使用に適する一方で、コアのそれぞれの窒素に結合した少なくとも1つの硫黄含有基を有する分子はより安定な分子をもたらすことが考えられる。各窒素に結合した少なくとも1つが存在する上でさらなる硫黄含有基を加えることはよりさらなる改善をもたらさないであろうことも考えられる。分子中でただ1つの種類の硫黄含有基を用いることが一般的により容易であるが、可能な限り何度も、異なる硫黄含有基を同じ分子中で用いてもよい。

40

【0046】

α -NPDのコアが好ましく、ここで式Iにより示される組成物の部分はより具体的に以下である：

【化 8】

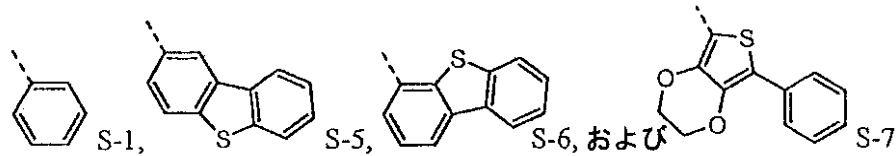


【0047】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれが以下からなる群から独立して選択される分子が好ましいであろう：

10

【化 9】

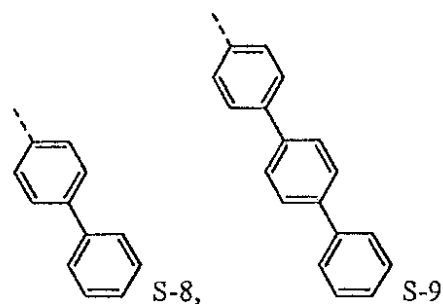


【0048】

このような分子はグループ A～D のうちの 1 つに従う少なくとも 1 つの硫黄含有基を含み、およびこのような基でないいずれもの置換基はフェニルであり、これは硫黄含有基により分子に与えられる電子性質に強く影響を及ぼすべきでない。以下の置換基をフェニルと同様の理由のために用いてもよい：

20

【化 10】



30

【0049】

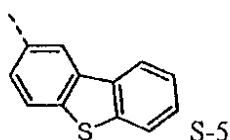
本明細書に開示されるグループ A～D のそれぞれの硫黄含有基を含む分子が状況に応じて好ましいであろう。

【0050】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つが以下である組成物が好ましいであろう。

【化 11】

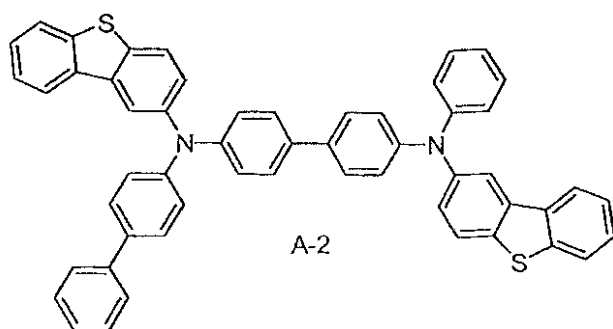
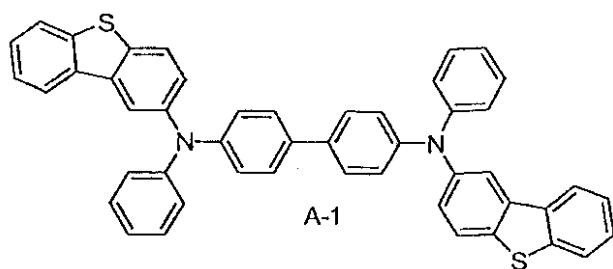
40



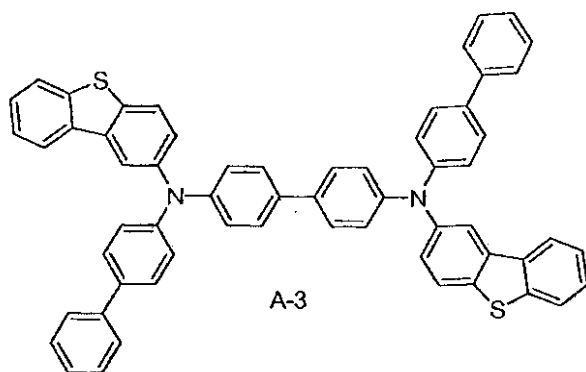
【0051】

これらの化合物を化合物の A グループにあると称することができる。この置換基を有する具体的な好ましい分子の限定されない例は以下を含む：

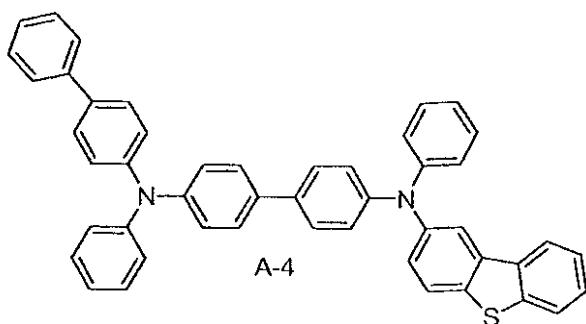
【化 1 2】



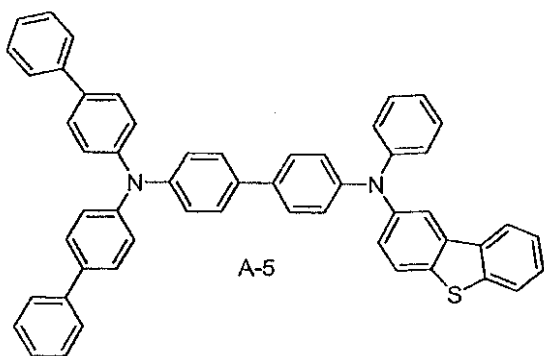
【化 1 3】



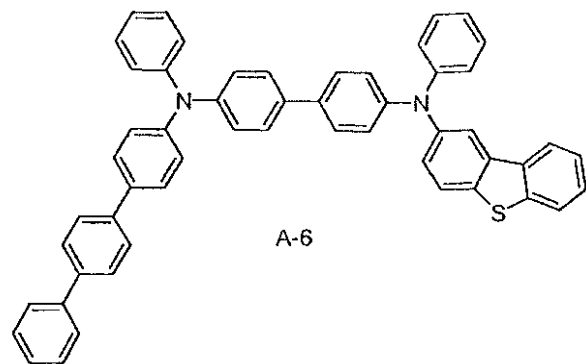
10



20



30

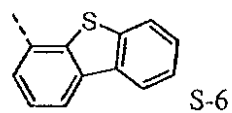


40

【0 0 5 2】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つが以下である組成物が好ましいであろう。

【化 1 4】

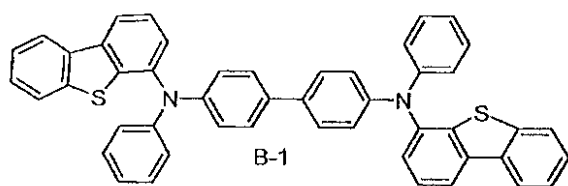


50

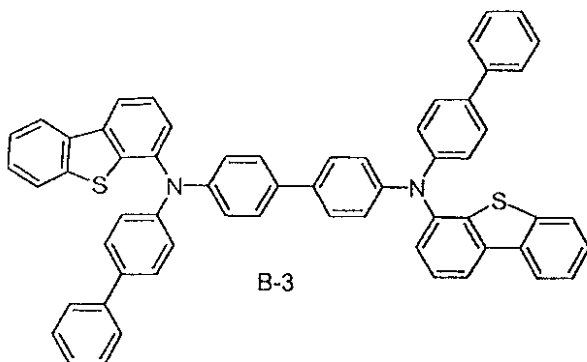
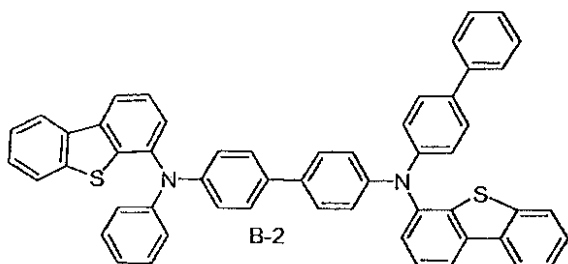
【0053】

これらの化合物は化合物のBグループにあると称することができる。この置換基を有する具体的な好ましい分子の限定されない例は以下を含む：

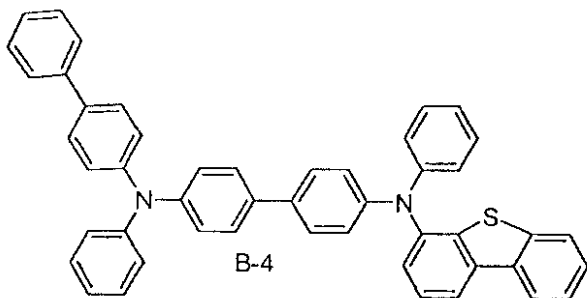
【化15】



10

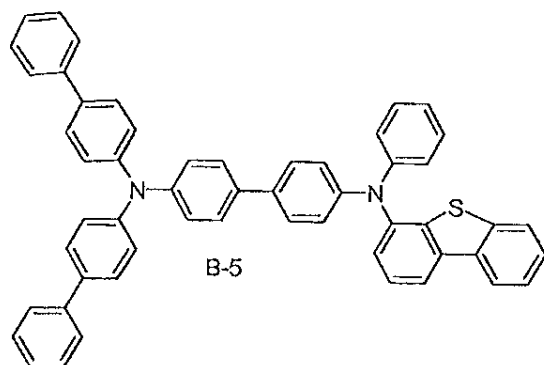


20

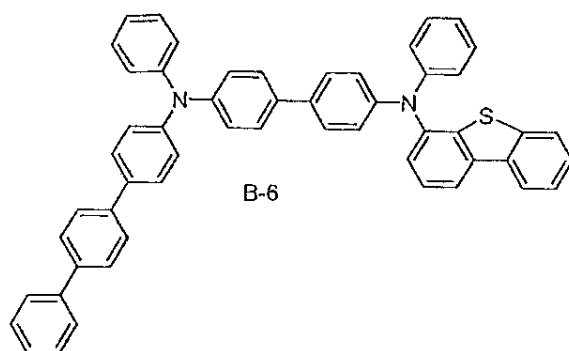


30

【化 1 6】



10

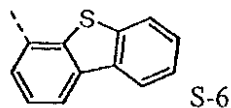


20

【0054】

R_1 および R_2 の両方が以下である組成物が好ましいであろう。

【化 1 7】

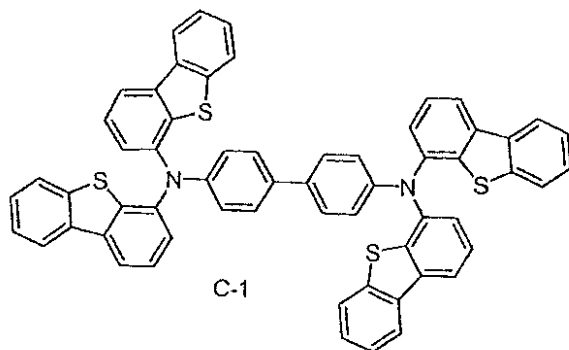


30

【0055】

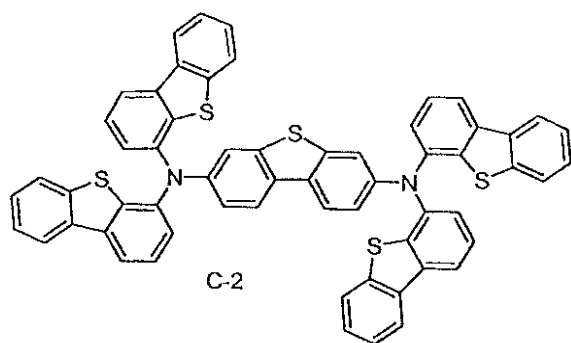
これらの化合物を化合物の C グループにあると称することができる。C グループの化合物は B グループの化合物の一部である。この置換基を有する具体的な好ましい分子の限定されない例は以下を含む：

【化 1 8】

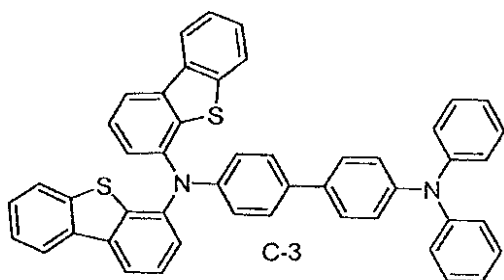


40

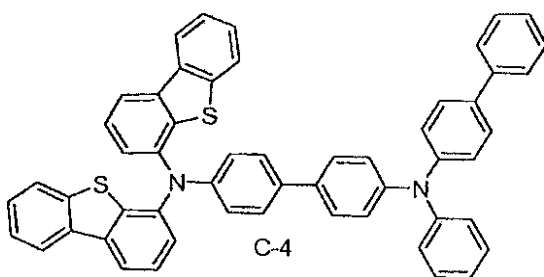
【化 1 9】



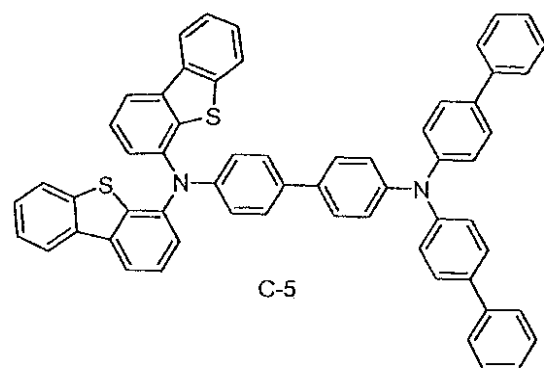
10



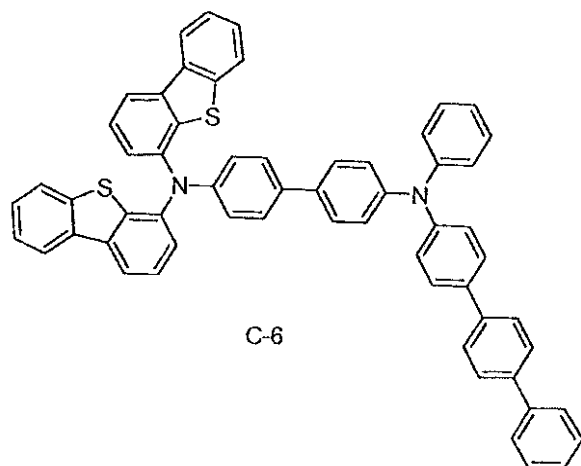
20



30



【化 2 0】

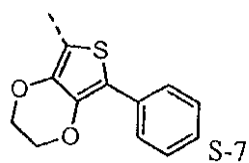


10

【0056】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つが以下である組成物が好ましいであろう。

【化 2 1】

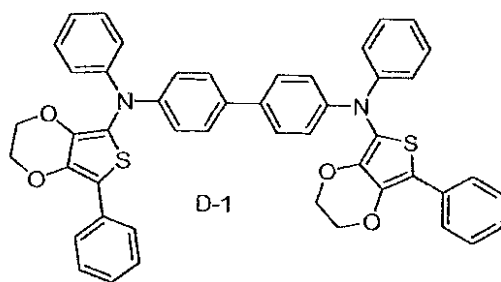


20

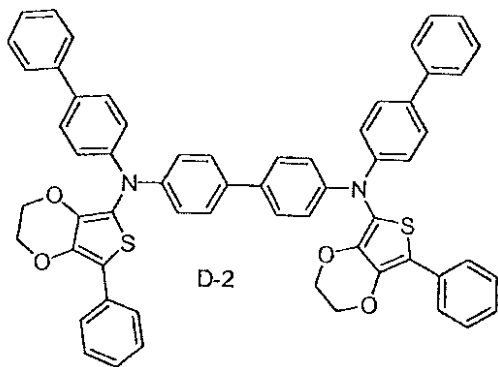
【0057】

これらの化合物を化合物の D グループにあると称することができる。この置換基を有する具体的な好ましい分子の限定されない例は以下を含む：

【化 2 2】

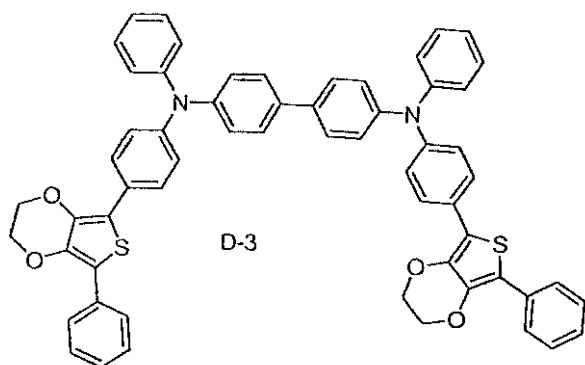


30

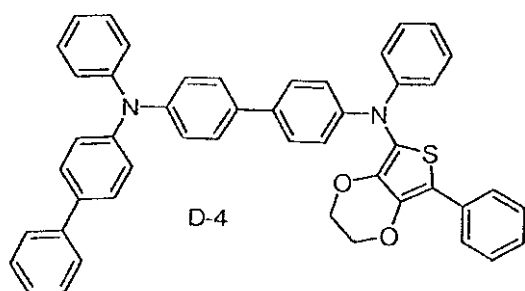


40

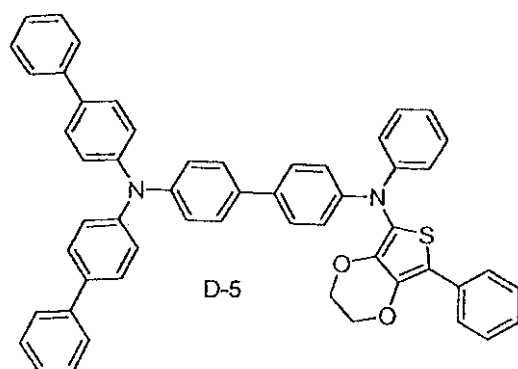
【化 2 3】



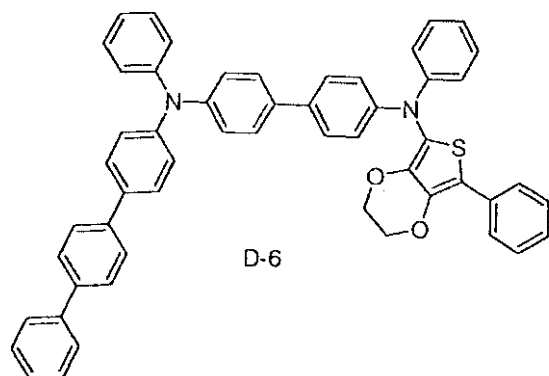
10



20



30

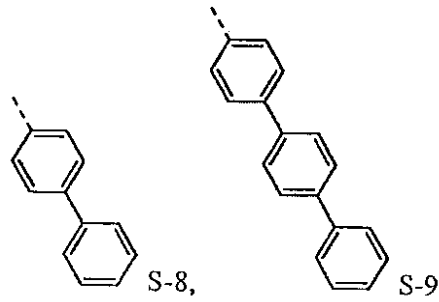


40

【0058】

グループA～Dの1つからの硫黄含有基を含まないR基について、以下の構造が好ましい：

【化 2 4】

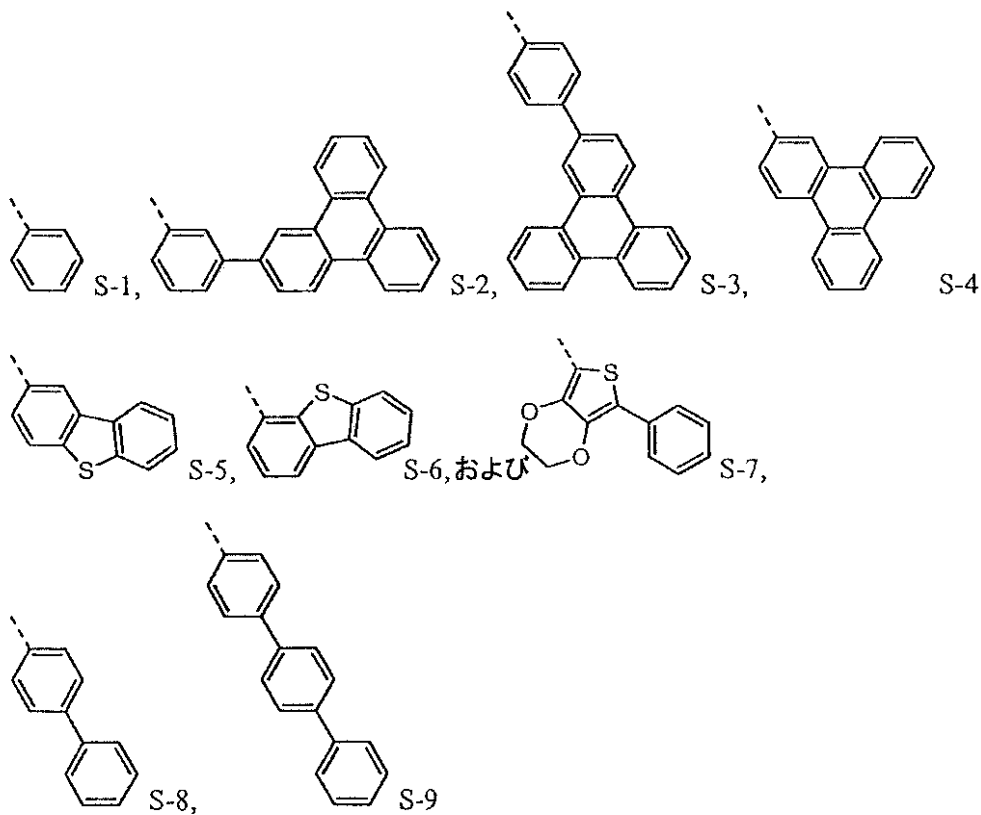


10

【0059】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれが以下からなる群から独立して選択され：

【化 2 5】



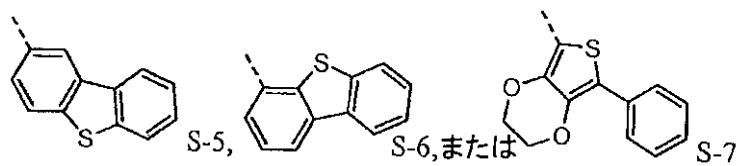
20

30

【0060】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つが以下からなる群から選択され：

【化 2 6】



40

【0061】

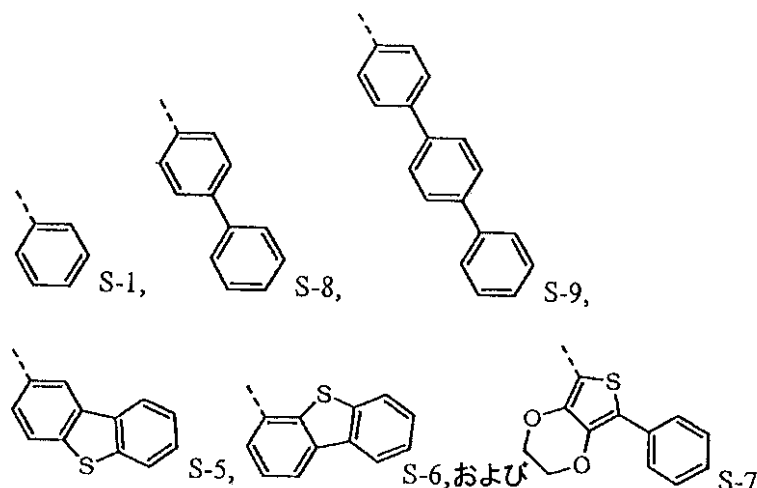
および R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 にさらなる置換基がない式 I の組成物が好ましい。

【0062】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のそれぞれが以下からなる群から独立して選択され：

50

【化 2 7】

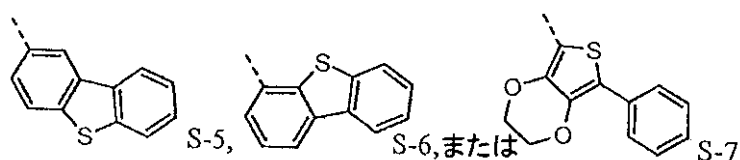


10

【0063】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つが以下からなる群から選択され

【化 2 8】



20

【0064】

および R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 にさらなる置換基がない式 I の組成物が好ましい。

【0065】

分子 A-1、B-1、C-1 および D-1 を合成し、合成の記述を与える。A、B、C および D グループの分子における他の分子、および明細書に記載されるこれらの分子の変

30

化物を同様の化学合成を用いて容易に作ることができる。

【0066】

有機発光デバイスも提供する。デバイスは陽極、陰極および陽極と陰極との間に配置された有機発光層を含みうる。有機発光層はホストおよびリン光を発するドーパントを含んでいてもよい。デバイスは有機発光層と陽極との間に配置され、および有機発光層と直接接触する、ホール輸送材料を含む有機ホール輸送層も含んでいてもよい。ホール輸送層は本明細書に開示される新規組成物の構造、すなわち式 I に一致するコアを有する新規材料の構造を有しうる。リン光を発するドーパントは好ましくは有機金属イリジウム材料である。

【0067】

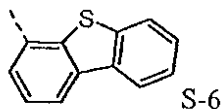
加えて、記載した通り、消費者製品が式 I の構造を有する組成物を含む有機発光デバイスを含むところの消費者製品を提供する。構造式 I を有する組成物に好ましいと記載した置換基および構造についての選択は式 I の構造を有する組成物を含んでいるデバイスを含むデバイスおよび消費者製品にも好ましい。これらの選択は置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、式 I I、ならびに A-1 から A-6、B-1 から B-6、C-1 から C-6 および D-1 から D-6 について記載したものを含む。

40

【0068】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも 1 つが以下であるものを有する有機発光デバイスを作製した：

【化 2 9】



【0069】

具体的には、分子 B-1 を用いてデバイスを作製し、同じ硫黄含有基を有する本明細書に開示する他の分子も同様の性能を有するであろうことが考えられる。デバイスは特に良好な性能を有した。

10

【0070】

ホスト輸送層として用いられる際に、本明細書に開示される硫黄含有基を有する化合物は、ホストがトリフェニレン含有ベンゾ縮合チオフェンを含む化合物であるデバイス中で特に良好に働くことが考えられる。このようなホストは発明者 Ma, Bin 2007 年 12 月 28 日に提出された米国特許出願第 61/013,391 号に開示されており、これを全体として、特に請求された対象について本明細書中に組み込む。化合物 2 はこのようなホストの例である。B グループの材料はこの組み合わせに好ましいホール輸送材料である。

【0071】

本明細書に記載した硫黄含有ホール輸送材料はリン光を発する OLED に加えて蛍光を発する OLED における使用についても望ましいことが考えられる。

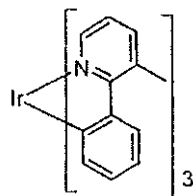
20

【0072】

本明細書で用いる通り、以下の化合物は以下の構造を有する：

化合物 1 JP 2000-299497 に開示：

【化 3 0】



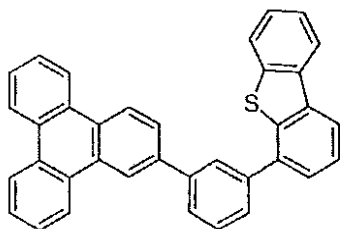
化合物1

30

【0073】

化合物 2 発明者 Ma, Bin 2007 年 12 月 28 日に提出された米国特許出願第 61/013,391 号に開示：

【化 3 1】



化合物2

40

【0074】

ビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(BAlq)およびトリス-(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)はよく知られる材料である。LG-101およびLG-201はLG Chem, Inc. of Korea から購入可能である専売材料である。

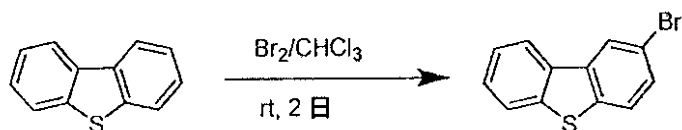
【0075】

50

実験例

A-1 の合成

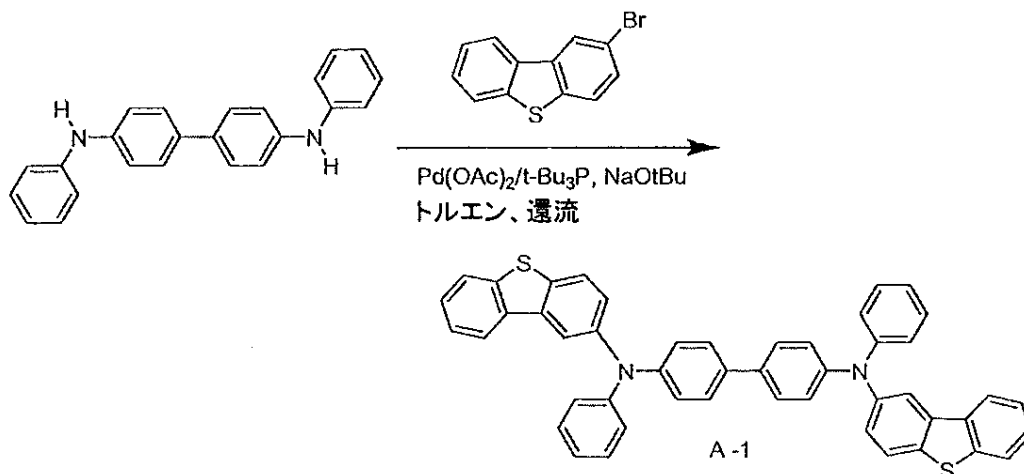
【化 3 2】



【0076】

2-ブロモジベンゾチオフェンの合成：ジベンゾチオフェン（15 g，79.9 mmol）を1.5 Lのクロロホルムに溶解させた。この溶液に、臭素（12.76 g，79.9 mmol）を滴下して加えた。反応混合物を2日間室温で激しく攪拌した後、亜硫酸ナトリウム水溶液で処理した。有機相を蒸発させると白色固体を与え、これはGC-MSおよびHPLCの結果に基づいて48%の未反応ジベンゾチオフェン、50%の2-ブロモジベンゾチオフェンおよび～2%未満の2,8-ジブロモジベンゾチオフェンを有していた。混合物を酢酸エチルにより繰り返し再結晶させると純粋な2-ブロモジベンゾチオフェンを与えた。

【化 3 3】



【0077】

A-1 の合成：2-ブロモジベンゾチオフェン（9.19 mmol）、ジアミン（1.45 g，4.18 mmol）、Pd(OAc)₂（30 mg，0.125 mmol）、トルエン中1Mのt-ブチルホスフィン（0.25 mL，0.25 mmol）、t-BuONa（1.3 g，12.8 mmol）および150 mLのトルエンを250 mLの丸底フラスコ中に入れた。反応混合物を加熱し終夜窒素下で還流させた。反応混合物を冷やしてシリカゲルカラムにより分けると～2.6 g（89%）の生成物を与えてこれをプロトンNMRにより確認した。

【0078】

B-1 の合成

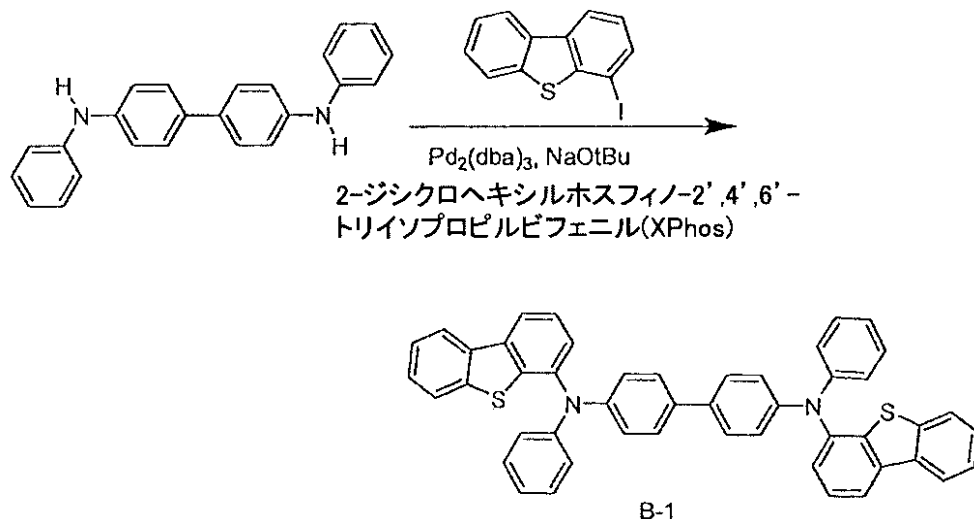
10

20

30

40

【化 3 4】



10

【0079】

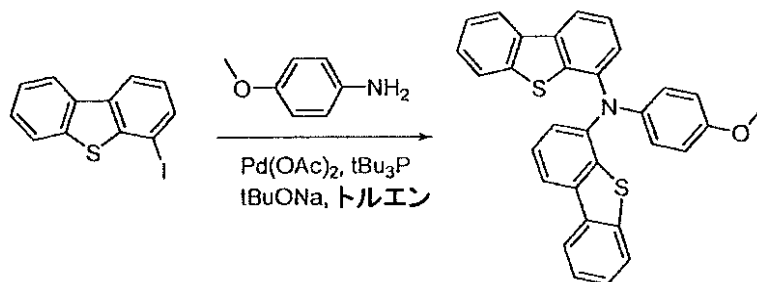
500 mL の丸底フラスコに N, N'-ジフェニルベンジジン (2.4 g, 7 mmol)、4-ヨードジベンゾチオフエン (5.6 g, 18 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.2 g, 0.2 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル (XPhos, 0.4 g, 0.8 mmol)、ナトリウムターブトキシド (2.9 g, 30 mmol) および 150 mL のトルエンを加えた。反応混合物を加熱して還流させおよび窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した。冷やした後、混合物をシリカゲルカラムにより精製した。収量は 2 g だった。

20

【0080】

C-1 の合成

【化 3 5】



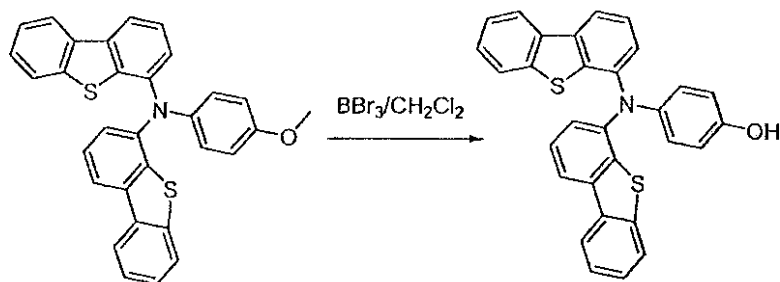
30

【0081】

N-(ジベンゾ[b,d]チオフエン-4-イル)-N-(4-メトキシフェニル)ジベンゾ[b,d]チオフエン-4-アミンの合成：酢酸パラジウム (0.07 g, 0.33 mmol) およびトルエン中 1.0 M のトリ(ターブチル)ホスフィン溶液 (0.67 mL, 0.67 mmol) を 3 つ首フラスコに窒素下で加えた。続いて 150 mL のトルエンを加えた。溶液を窒素下で色が消えるまで攪拌した。この溶液に 4-ヨードジベンゾチオフエン (7.4 g, 24 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシド (3.3 g, 33 mmol) および 4-メトキシアニリン (1.4 g, 11 mmol) を順番に加えた。その後混合物を加熱し 4 時間還流させた。室温まで冷やした後、混合物をシリカゲルプラグを通してろ過した。生成物を溶離剤としてヘキサン中 30% のジクロロメタンを用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。4.6 g の所望生成物を精製後に得た (85% 収率)。

40

【化 3 6】



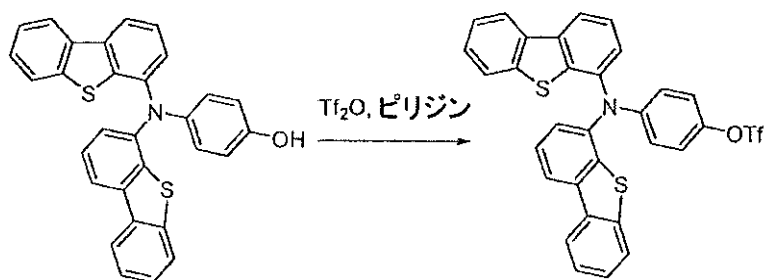
10

【0082】

4-（ビス（ジベンゾ〔b,d〕チオフェン-4-イル）アミノ）フェノールの合成：N-（ジベンゾ〔b,d〕チオフェン-4-イル）-N-（4-メトキシフェニル）ジベンゾ〔b,d〕チオフェン-4-アミン（4.6 g, 9.4 mmol）を100 mLの無水ジクロロメタンに溶解させた。溶液をドライアイス／イソプロパノール浴を用いて冷やした。この溶液にヘキサン中の三臭化ホウ素溶液（1.0 M溶液, 16 mL）を加えた。反応物を放置すると室温へと6時間で温かくなった。反応を水でクエンチした。生成物を溶離剤としてジクロロメタンを用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。4 gの所望生成物を得た（90%収率）。

【化 3 7】

20



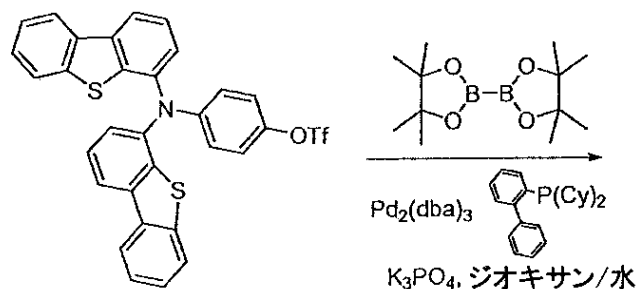
30

【0083】

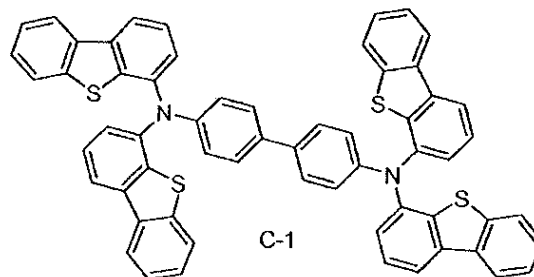
4-（ビス（ジベンゾ〔b,d〕チオフェン-4-イル）アミノ）フェニルトリフルオロメタンスルホナートの合成：4-（ビス（ジベンゾ〔b,d〕チオフェン-4-イル）アミノ）フェノール（4.0 g, 8.4 mmol）を60 mLの無水ジクロロメタンに溶解させた。溶液を氷水浴により冷やした。この溶液にピリジン（1.7 mL, 21 mmol）を続いてトリフルオロメタンスルホン酸無水物（1.7 mL, 10.1 mmol）を加えた。反応物を20分間攪拌した後に水でクエンチした。有機相を分離した。溶媒を減圧下で蒸発させた。残渣を溶離剤として1：3のジクロロメタンとヘキサンとを用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。4.15 gの所望生成物を得た（82%収率）。

40

【化 3 8】



10



【0084】

20

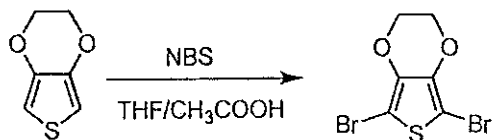
C-1の合成, N^4 , N^4 , $\text{N}^{4'}$, $\text{N}^{4'}$ -テトラキス(ジベンゾ[b, d]チオフェン-4-イル)ピフェニル-4, 4'-ジアミン: 4-(ビス(ジベンゾ[b, d]チオフェン-4-イル)アミノ)フェニルトリフルオロメタンスルホナート(4.0 g, 6.6 mmol)、ビスピナコラトジボロン(0.84 g, 3.3 mmol)、ピフェニル-2-イルジシクロヘキシルホスフィン(0.09 g, 0.26 mmol)、リン酸カリウム(3.5 g, 16.5 mmol)を3つ首フラスコに加えた。続いて100 mLのジオキサンおよび5 mLの水を加えた。混合物を窒素を用いて30分間パージした。 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.06 g, 0.07 mmol)を加えた。反応混合物を60℃に4時間で加熱した。反応混合物を硫酸マグネシウム床を通してろ過した。その後溶媒を蒸発させた。残渣をジクロロメタンに溶解させた後にイソプロパノールから沈殿させた。固体をろ過により集めた。生成物を溶離剤として1:2~1:1のジクロロメタンとヘキサンとを用いるカラムによりさらに精製した。2 gの所望生成物を得た。

30

【0085】

D-1の合成

【化 3 9】

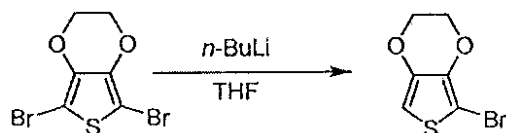


40

【0086】

2, 5-ジブromo-3, 4-エチレンジオキシチオフェンの合成: 3, 4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)(5 g, 35 mmol)を70 mLのTHFと70 mLの酢酸の混合物に溶解させた。NBS(13.2 g, 74 mmol)を溶液中にゆっくりと加えた。反応を室温で2時間攪拌した後に350 mLの水を加えた。沈殿をろ過により集めて水で洗浄した。集めた銀白色固体をデシケーター内で真空にして終夜乾燥させて10.3 gの2, 5-ジブromo-3, 4-エチレンジオキシチオフェン(33 mmol, 収率94.6%)を与えた。

【化 4 0】

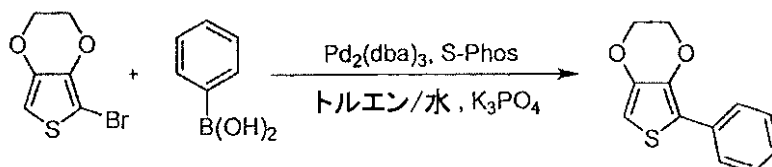


【0087】

2-ブロモ-3,4-エチレンジオキシチオフエンの合成：2,5-ジブロモ-EDOT (10.3 g, 33 mmol) を 200 mL の無水 THF に溶解させてアセトン／ドライアイス浴により -78°C まで冷やした。続いて 22.1 mL の $n\text{-BuLi}$ (ヘキサン中 1.6 M) を溶液に滴下して加えた。室温まで温めた後に、反応を 170 mL の HCl (1 M) によりクエンチしおよび塩化メチレンにより抽出した (200 mL $\times$ 2)。集めた有機相を MgSO_4 にて乾燥させ、回転エバポレータにより濃縮すると 10.5 グラムの褐色液体を与え、これをさらに精製することなくまた一定質量まで乾燥させることなく続く工程のために直接用いた。

10

【化 4 1】



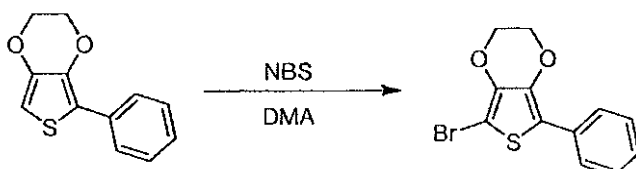
20

【0088】

2-フェニル-3,4-エチレンジオキシチオフエンの合成：2-ブロモ-EDOT (10.5 g, 47 mmol)、フェニルボロン酸 (8.1 g, 66 mmol)、リン酸三カリウム (potassium phosphate tribasic) (30 g, 142.5 mmol)、300 mL のトルエンおよび 30 mL の水の混合物を調製した。窒素をこの混合物中に 15 分間直接吹き込んだ。続いてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (435 mg, 0.48 mmol) および S-Phos (788 mg, 1.92 mmol) を加えた。窒素をこの混合物にさらに 15 分間吹き込んだ。反応混合物を終夜窒素下で還流させた。次の日反応混合物を室温まで冷やした。有機相を分離して水相をジクロロメタンにより抽出した。集めた有機相を硫酸マグネシウムにて乾燥させ、ろ過しおよび減圧下で濃縮した。生じた黒色オイルをクーゲルロールにより 160°C で蒸留すると黒色が消えた。続くクーゲルロールによる 100°C でのさらなる蒸留は不純物を首尾よく除去した。元のフラスコに残った 6 グラム (27.5 mmol, 最後の 2 工程の総収率：83%) の淡黄色オイルをさらに精製することなく次の工程に用いた。

30

【化 4 2】



40

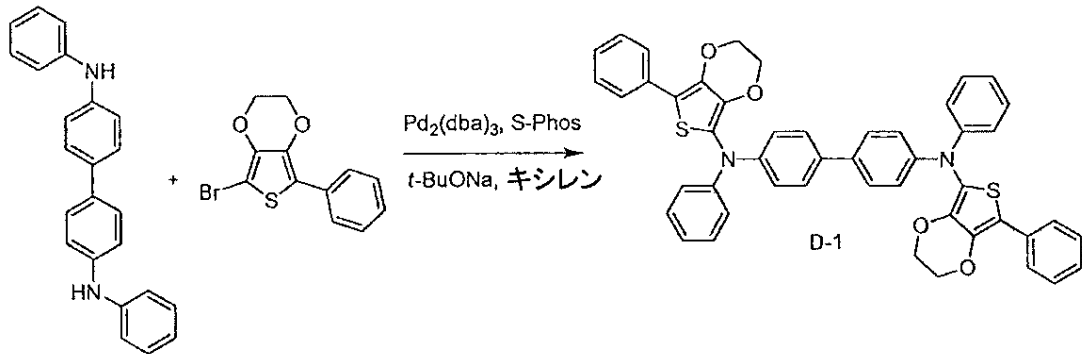
【0089】

2-ブロモ-5-フェニル-3,4-エチレンジオキシチオフエンの合成：2-フェニル-EDOT (6 g, 28 mmol) を DMA に溶解させ氷浴により 0°C に冷やし窒素を吹き込んだ。NBS (5.4 g, 30.2 mmol) を 35 mL の DMA に溶解させて 2-フェニル-EDOT 溶液中に窒素下で滴下して加えた。すべての NBS を加えた後、反応物を室温にまで温めおよび 20 分間攪拌した。その後混合物を氷水中に注ぎ、ジクロロ

50

メタンにより抽出した。集めた有機相を硫酸マグネシウムにて乾燥させ、ろ過しならびに回転エバポレータおよびクーゲルロールにより濃縮した。赤色固体を熱メタノールから再結晶して5.7グラムの灰色固体(19mmol, 70%収率)を与えた。

【化43】



10

【0090】

D-1の合成：2-ブromo-5-フェニル-EDOT(2g, 6.7mmol)、ジフェニルベンジジン(0.57g, 1.68mmol)、t-BuONa(0.48g, 5.04mmol)およびキシレン(80mL)の混合物を調製した。窒素を混合物に15分間直接吹き込んだ。次にトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(23mg, 1.5%当量)およびS-Phos(41mg, 6%当量)を加えた後に窒素をこの混合物にさらに20分間吹き込んだ。反応混合物を終夜窒素下で還流させた。翌日反応混合物を室温にまで冷やし、続いてセライトプラグを通してろ過してジクロロメタンを用いて洗浄した。ろ過物を濃縮してカラム(まずヘキサン中15%のEtOAc、続いてヘキサン中30%のEtOAcおよび10%のジクロロメタンの溶媒により洗浄)により精製した。生じた黄色固体を熱ジクロロメタンとメタノールから再結晶させると0.7g(0.5mmol, 収率30%)の黄色固体を与えた。

20

【0091】

デバイス

デバイスを標準的な技術を用いて作製した。デバイスは図1に示すものと同様の構造を有するが、表に記載する具体的な層と材料とを含む。

30

【0092】

表1. 新規HTL材料および新規ホスト/HTL組み合わせを有する緑色PHOLED対比較例の構成

【表1】

例	HIL	HTL	ホスト	化合物1 %	BL	ETL
1	LG-101 300Å	α -NPD 100Å	化合物2	10%	化合物2 100Å	LG-201 300Å
2	LG-101 300Å	B-1 100Å	化合物2	10%	化合物2 100Å	LG-201 300Å
3	LG-101 300Å	α -NPD 100Å	化合物2	10%	化合物2 100Å	Alq 400Å
4	LG-101 300Å	B-1 100Å	化合物2	10%	化合物2 100Å	Alq 400Å

40

【0093】

表2. 新規HTL材料および新規ホスト/HTL組み合わせを有する緑色PHOLED対比較例の性能

50

【表 2】

CIE			1000ニトにおける					40mA/cm ² LT _{80%} [h]における		
例	x	y	電圧 [V]	LE [cd/A]	EQE [%]	PE [lm/W]	LT _{50%} [h]	Lo [ニト]	RT	70°C
1	0.351	0.608	5.6	49.1	13.5	27.5	204,995	14,624	349	65
2	0.347	0.612	5.6	57.7	15.9	23.4		18,163	340	
3	0.351	0.612	5.8	53.5	14.7	29.0	213,955	16,084	372	
4	0.350	0.613	5.7	62.1	17.1	34.2		19,540	265	

10

【0094】

2つのグループの実験を表1および2に示す。新規HTL材料B-1を有する緑色PHOLEDの優れた性能をNPД HTLを有するデバイスと比較して示す。B-1と同様のHTL材料と化合物2と同様のホストとを組み合わせることの望ましさも示す。

【0095】

グループ1：例1および2

例1（比較）と例2との間の違いは例1は α -NPД HTLを有し、一方で例2は化合物B-1のHTLを有することである。HTL B-1とホストとしての化合物2との組み合わせは α -NPД HTLを用いる同様のデバイスよりも優れた結果を与える。例2は効率および寿命における優れた性能を示す。さらに、例2の結果は一般に緑色発光デバイスについて特に良好であり、B-1と同様の化合物を有するHTLと化合物2と同様のホストとを組み合わせることの望ましさを示している。

20

【0096】

グループ2：例3および4

LG-201の代わりにAlqのETLを用いることを除いて、比較2でも比較1でしたものと同様の比較をする。グループ1からと同じ結果をグループ2からも引き出すことができる。

【0097】

有機発光デバイスにおける特有の層に有用である本明細書に記載した材料をデバイスに存在する幅広い種類の他の材料と組み合わせて用いてもよい。例えば、本明細書に開示される発光ドーパントを幅広い種類のホスト、輸送層、障壁層、注入層、電極および存在する他の層と併せて用いてもよい。記載したまたは以下に参照する材料は本明細書に開示する化合物との組み合わせにおいて有用であろう材料の限定されない例であり、当業者は組み合わせに有用であろう他の材料を特定するために文献を容易に調べることができる。

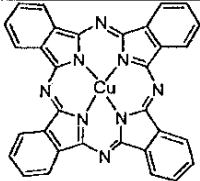
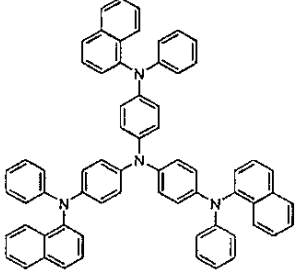
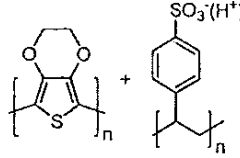
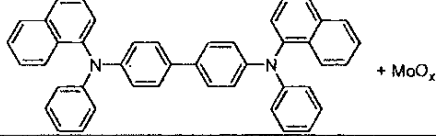
30

【0098】

本明細書に開示される材料に加えておよび／または組み合わせて、多くのホール注入材料、ホール輸送材料、ホスト材料、ドーパント材料、エキシトン／ホール障壁層材料、電子輸送および電子注入材料をOLEDにおいて用いてもよい。本明細書に開示される材料と組み合わせてOLEDにおいて用いられうる材料の限定されない例を以下の表3に記載する。表3は限定されない種類の材料、それぞれの種類についての化合物の限定されない例、および材料を開示する文献を記載する。

40

【表 3】

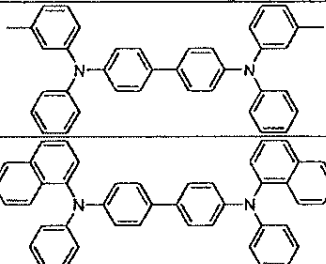
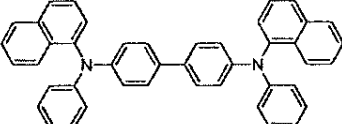
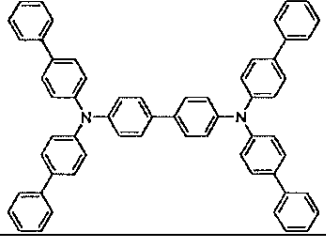
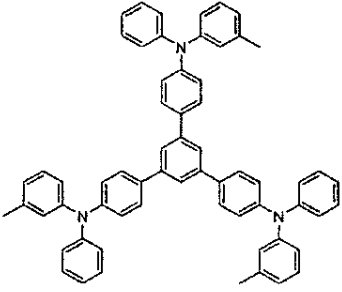
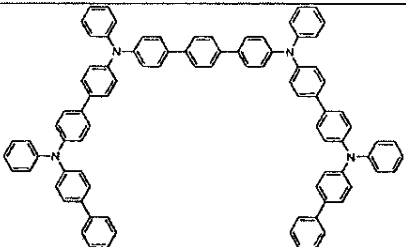
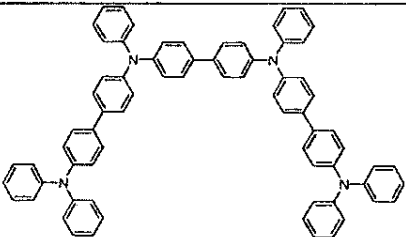
材料	材料の例	刊行物
ホール注入材料		
フタロシアニンおよび ポルフィリン化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
スターバースト型 トリアリールアミン		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x フッ化炭化水素 ポリマー	$\left[\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
導電性ポリマー (例えばPEDOT, PSS, ポリアニリン, ポリチオフェン)		Synth. Met. 87, 171 (1997)
酸化モリブデンおよび 酸化タングステン等の 金属酸化物と複合した アリールアミン	 + MoO _x	SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)
ホール輸送材料		

10

20

30

【表 4】

材料	材料の例	刊行物
トリアリールアミン (例えばTPD, α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

10

20

30

40

【表 5】

材料	材料の例	刊行物
スピロフルオレンコア における トリアリールアミン		Synth. Met. 91, 209 (1997)
アリールアミン カルバゾール化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994)
インドロカルバゾール		Synth. Met. 111, 421 (2000)
イソインドール化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
リン光OLEDホスト材料		
赤色ホスト		
アリールカルバゾール		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
金属8-ヒドロキシ キノラート (例えばAlq3, BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551

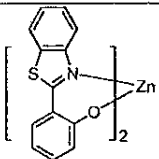
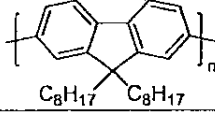
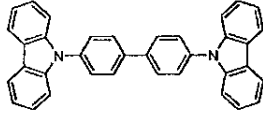
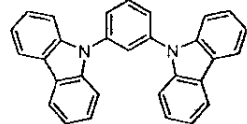
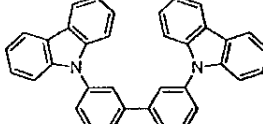
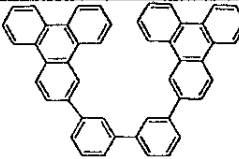
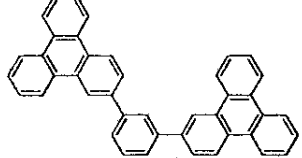
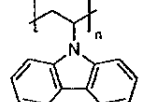
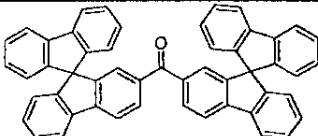
10

20

30

40

【表 6】

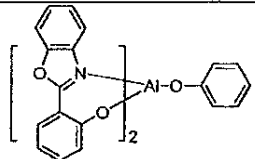
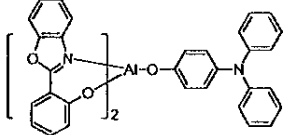
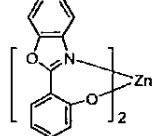
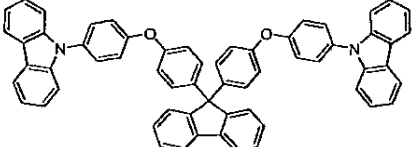
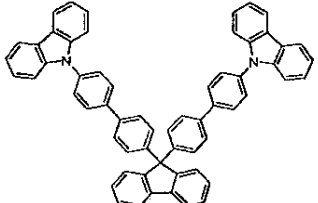
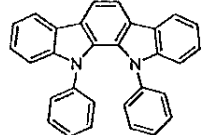
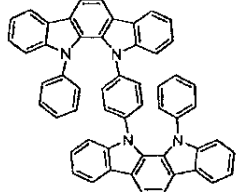
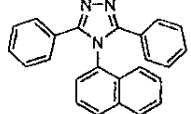
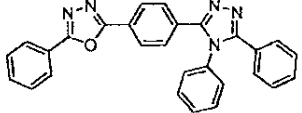
材料	材料の例	刊行物
金属フェノキシベンゾチアゾール化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共役オリゴマーおよびポリマー(例えばポリフルオレン)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
緑色ホスト		
アリールカルバゾール		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
アリールトリフェニレン化合物		US20060280965
		US20060280965
ポリマー(例えばPVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
スピロフルオレン化合物		WO2004093207

10

20

30

【表 7】

材料	材料の例	刊行物
金属 フェノキシベンゾオキ サゾール化合物		WO05089025
		WO06132173
		JP200511610
スピロフルオレンー カルバゾール化合物		JP2007254297
		JP2007254297
インドロカルバゾール		WO07063796
		WO07063754
5員環電子欠損 複素環 (例えばトリアゾール, オキサジアゾール)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO04107822

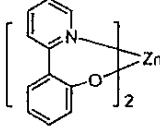
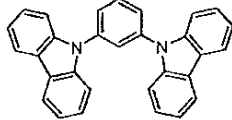
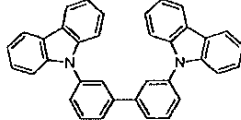
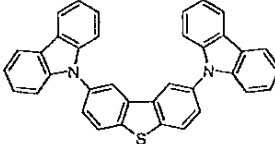
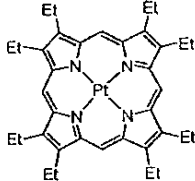
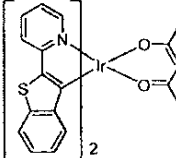
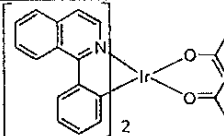
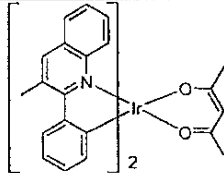
10

20

30

40

【表 8】

材料	材料の例	刊行物
金属 フェノキシピリジン 化合物		WO05030900
青色ホスト		
アリールカルバゾール		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
ジベンゾチオフェン- カルバゾール化合物		WO2006114966
リン光ドーパント		
赤色ドーパント		
重金属ポルフィリン (例えばPtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
イリジウム(III) 有機金属錯体		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US06835469
		US06835469

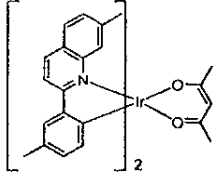
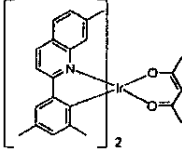
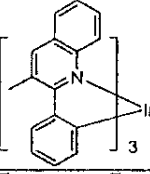
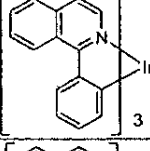
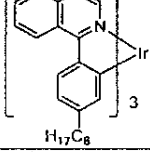
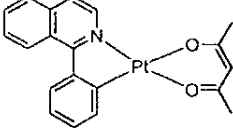
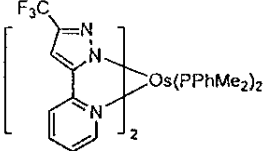
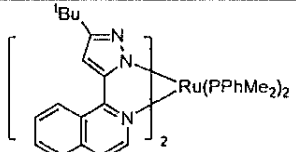
10

20

30

40

【表 9】

材料	材料の例	刊行物
		US20060202194
		US20060202194
		US07087321
		US07087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
白金(II) 有機金属錯体		WO2003040257
オスミウム(III)錯体		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
ルテニウム(II)錯体		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
緑色ドーパント		

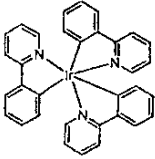
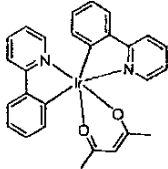
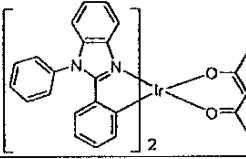
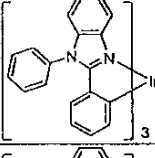
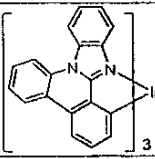
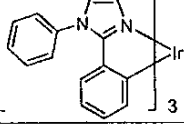
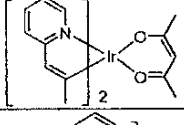
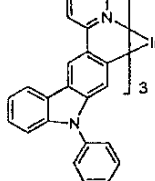
10

20

30

40

【表 10】

材料	材料の例	刊行物
イリジウム(III) 有機金属錯体	 およびその誘導体	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US2007190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800

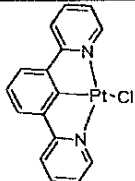
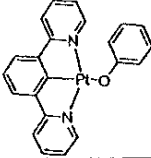
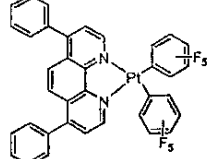
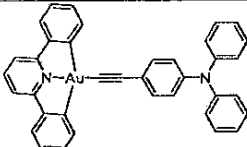
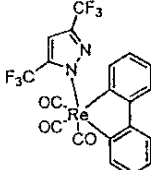
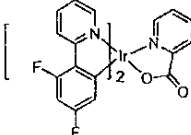
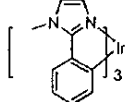
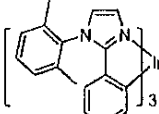
10

20

30

40

【表 1 1】

材料	材料の例	刊行物
Pt(II)有機金属錯体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
金錯体		Chem. Commun. 2906 (2005)
レニウム錯体		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
青色ドーパント		
イリジウム(III) 有機金属錯体		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923

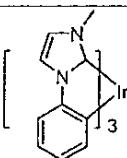
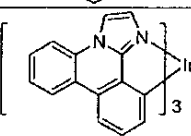
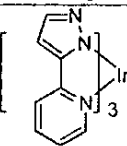
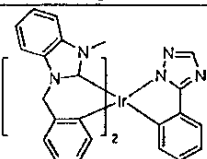
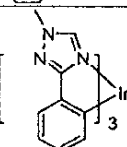
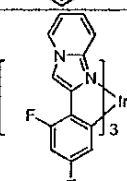
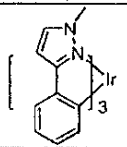
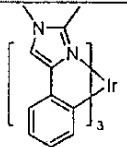
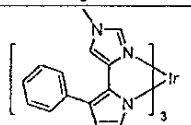
10

20

30

40

【表 1 2】

材料	材料の例	刊行物
		WO2006056418, US2005260441
		US2007190359
		US2002134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO05123873
		WO05123873
		WO07004380

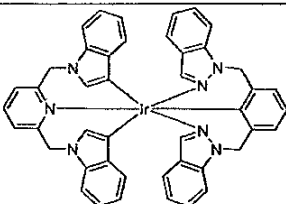
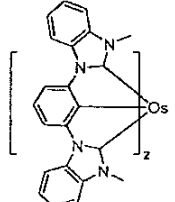
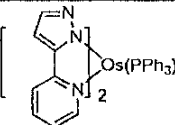
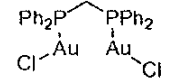
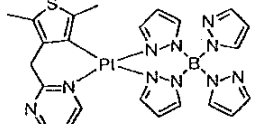
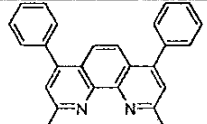
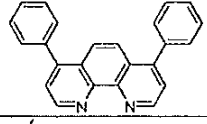
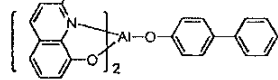
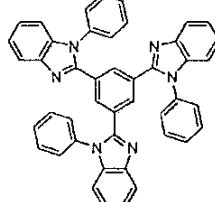
10

20

30

40

【表 1 3】

材料	材料の例	刊行物
		WO06082742
オスミウム(II)錯体		US2005260449
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金錯体		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
白金(II)錯体		WO06098120, WO06103874
エキシトン／ホール障壁層材料		
バトクプロイン化合物 (例えばBCP, BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
金属 8-ヒドロキシキノラート (例えばBAIq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5員環電子欠損複素環 例えばトリアゾール, オキサジアゾール, イミダゾール, ベンゾイミダゾール		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

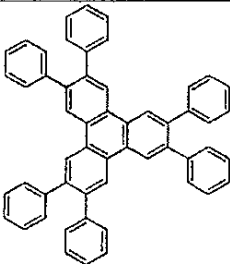
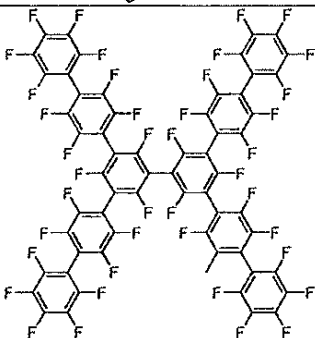
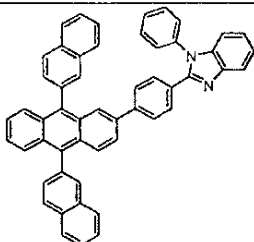
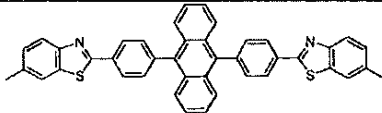
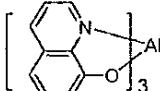
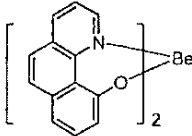
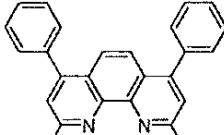
10

20

30

40

【表 1 4】

材料	材料の例	刊行物
トリフェニレン化合物		US20050025993
フッ化芳香族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
電子輸送材料		
アントラセン-ベンゾイミダゾール化合物		WO03060956
アントラセン-ベンゾチアゾール化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
金属 8-ヒドロキシキノラート (例えばAlq ₃)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
金属 ヒドロキシベンゾキノラート		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
バトクプロイン化合物 例えば BCP, BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)

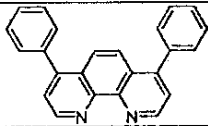
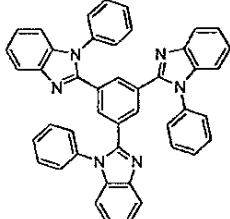
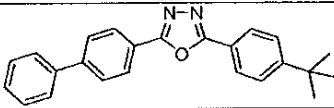
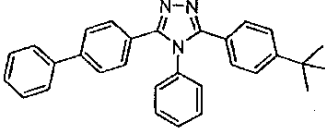
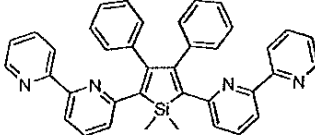
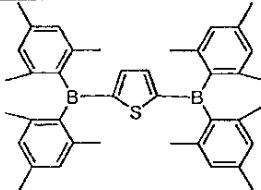
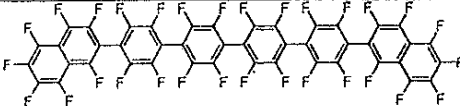
10

20

30

40

【表 15】

材料	材料の例	刊行物
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
5員環電子欠損複素環 (例えば トリアゾール、 オキサジアゾール、 イミダゾール、 ベンゾイミダゾール)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
シロール化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
アリールボラン化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
フッ化芳香族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)

【0099】

本明細書に記載される種々の実施形態は例としてのみであること、および本発明の範囲を限定することを意図しないことが理解される。例えば、本明細書に記載する多くの材料および構造を他の材料および構造により本発明の意図から逸脱することなく置き換えることができよう。従って特許請求の範囲に記載する本発明は本明細書に記載した特定の例および好ましい実施形態からの変化物を含んでよく、当業者には明らかであろう。どのように本発明が働くかに関する種々の理論に限定されることを意図しないことが理解される。

10

20

30

40

【図 1】

図 1

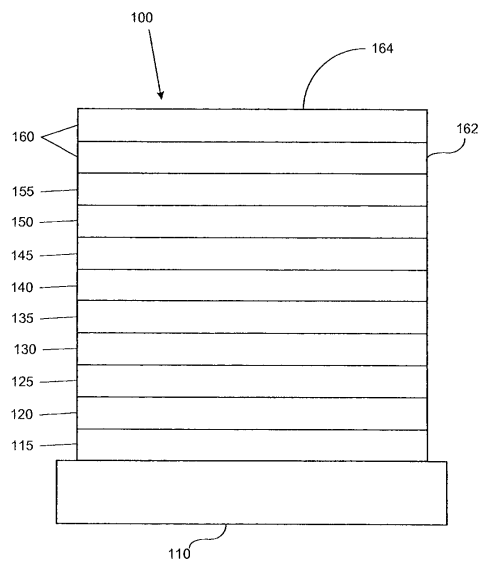


FIGURE 1

【図 2】

図 2

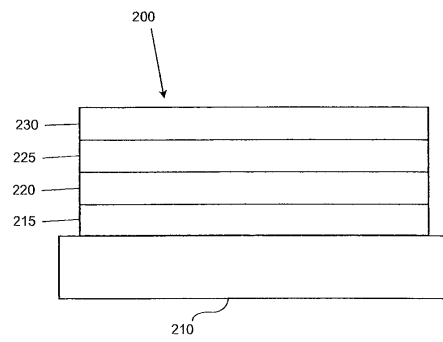


FIGURE 2

【図 3】

図 3

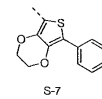
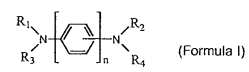


FIGURE 3

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C O 7 D 495/04 (2006.01) C O 7 D 333/76
C O 7 D 519/00
C O 7 D 495/04 1 0 1
- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (72)発明者 リン、チュン
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州 1 9 0 4 7、ラングホーン、ハーパース・クロシング 1 2
1 0
- (72)発明者 マ、ビン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 5 5 0、ウェスト・ウィンザー、テイラー・コート
9 2 3 2
- (72)発明者 シャ、チュアンジュン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 6 4 8、ローレンスビル、クライブデン・コート 1
6
- (72)発明者 ウ、ヨンガン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 6 1 8、ユーイング、フィリップス・ブルーバード
3 7 5、ユニバーサル・ディスプレイ・コーポレーション内
- (72)発明者 クウォン、レイモンド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 5 3 6、ブレインズボロ、バー・コート 1

審査官 大竹 秀紀

- (56)参考文献 特開2008-133213 (JP, A)
特開2007-058052 (JP, A)
特開2007-065164 (JP, A)
特開2006-023562 (JP, A)
特開2005-208111 (JP, A)
特開2005-241975 (JP, A)
特表2005-516059 (JP, A)
国際公開第2007/125714 (WO, A1)
米国特許出願公開第2007/0088167 (US, A1)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	具有含硫基团的空穴传输材料		
公开(公告)号	JP5536054B2	公开(公告)日	2014-07-02
申请号	JP2011516799	申请日	2009-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
[标]发明人	リンチュン マビン シャチュアンジュン ウヨンガン クウォンレイモンド		
发明人	リン、チュン マ、ビン シャ、チュアンジュン ウ、ヨンガン クウォン、レイモンド		
IPC分类号	H01L51/50 C07F15/00 C09K11/06 C07D333/76 C07D519/00 C07D495/04		
CPC分类号	C09K11/06 C07D333/76 C07D495/04 C07D519/00 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1018 C09K2211/1092 H01L51/0037 H01L51/004 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0074 H01L51/0078 H01L51/0085 H01L51/0086 H01L51/0087 H01L51/0088 H01L51/5048		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C07F15/00.E C09K11/06.660 C09K11/06.690 C07D333/76 C07D519/00 C07D495/04.101		
代理人(译)	河野 哲 中村诚		
优先权	61/077073 2008-06-30 US		
其他公开文献	JP2011527122A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

其具有单个苯基或苯基链，其中单个苯基或苯基链在各个末端具有氮原子。氮原子可以进一步被特定的噻吩，苯并噻吩和三亚苯基取代。还提供了一种有机发光器件，其中所述新型材料用作所述器件中的空穴传输材料。还提供了空穴传输材料和特定主体材料的组合。【选择图】无

