

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6613298号
(P6613298)

(45) 発行日 令和1年11月27日 (2019. 11. 27)

(24) 登録日 令和1年11月8日 (2019. 11. 8)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 51/50 (2006. 01)

CO 8 G 61/12 (2006. 01)

CO 7 D 209/86 (2006. 01)

HO 5 B 33/22 D

HO 5 B 33/14 A

CO 8 G 61/12

CO 7 D 209/86

請求項の数 15 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2017-508642 (P2017-508642)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成27年1月8日 (2015. 1. 8)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2017-533575 (P2017-533575A)		エルシー
(43) 公表日	平成29年11月9日 (2017. 11. 9)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/CN2015/070355		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02016/026266		O
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)	(73) 特許権者	509266480
審査請求日	平成29年12月18日 (2017. 12. 18)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク
(31) 優先権主張番号	PCT/CN2014/084915		・マテリアルズ・コリア・リミテッド
(32) 優先日	平成26年8月21日 (2014. 8. 21)		大韓民国 3 3 1 - 9 8 0 チュンチョン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		ナムード チョナンーシ ソブクーク 3
(31) 優先権主張番号	PCT/CN2014/084918		コンダン 1 - ロ 5 6
(32) 優先日	平成26年8月21日 (2014. 8. 21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		

最終頁に続く

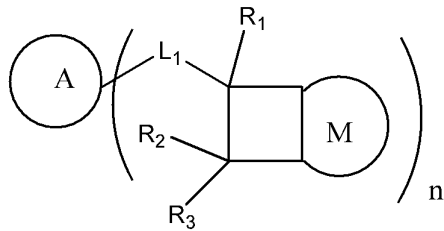
(54) 【発明の名称】 ポリマー電荷移送層及びそれを含む有機電子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー電荷移送層であって、前記組成物の総重量に基づいて、1重量%～20重量%のp-ドーパント成分と、重合単位として、モノマーA及びモノマーC架橋剤を含むポリマーと、を含む組成物から形成され、モノマーAが、構造Aを有し、

【化 1】



(構造A)、

式中、A及びMがそれぞれ、置換若しくは非置換芳香族部分または置換若しくは非置換ヘテロ芳香族部分であり、

nが、2～10であり、

R₁～R₃がそれぞれ独立して、以下：水素；重水素；ヒドロカルビル、さらにC₁-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₃-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₁₀-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₂₀-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₃₀-C₁₀₀ヒドロカルビル；置換ヒドロカルビル、さらにC₁-C₁₀₀置換ヒドロカルビル、さらに

$C_3 - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル；ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_1 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_3 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_{10} - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_{20} - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_{30} - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル；置換ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_1 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_3 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビル；置換ヘテロヒドロカルビル；置換アリール、さらに $C_5 - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_6 - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換アリール；置換アリール、さらに $C_5 - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_6 - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換アリール；置換ヘテロアリール、さらに $C_5 - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_6 - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール；置換ヘテロアリール、さらに $C_5 - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_6 - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換ヘテロアリールから選択され、

10

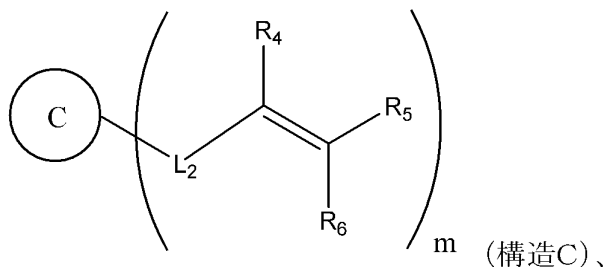
L_1 が、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{100}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、及び $C_1 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

20

$R_1 \sim R_3$ のうちの 2 つ以上が、1 つ以上の環構造を任意に形成し得、

モノマー C 架橋剤が、構造 C を有し、

【化 2】



30

式中、C が、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{50}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ ヘテロヒドロカルビル、または $C_1 - C_{50}$ 置換ヘテロヒドロカルビルであり、

$R_4 \sim R_6$ がそれぞれ独立して、以下：水素、重水素、 $C_1 - C_{50}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ ヘテロヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、ハロゲン、シアノ、 $C_5 - C_{50}$ アリール、 $C_5 - C_{50}$ 置換アリール、 $C_5 - C_{50}$ ヘテロアリール、 $C_5 - C_{50}$ 置換ヘテロアリールから選択され、

40

L_2 が、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{100}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、または $C_1 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

m が、2 ～ 25 であり、

L_2 の各化学基が、C に独立して結合され、

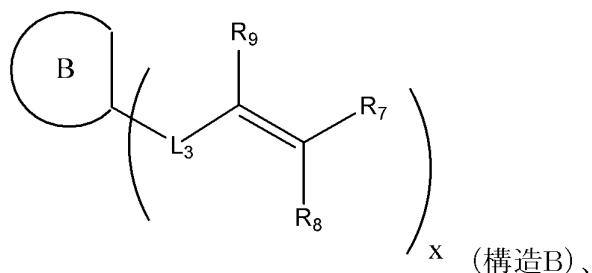
$R_4 \sim R_6$ のうちの 2 つ以上が、1 つ以上の環構造を任意に形成し得、

前記 p - ドーパントが、トロピリウム塩、イミダゾリウム塩、及びトリチル塩から選択される、ポリマー電荷移送層。

【請求項 2】

50

前記ポリマーが、構造 B を有するモノマー B をさらに含み、
【化 3】



10

式中、B が、置換若しくは非置換芳香族部分または置換若しくは非置換ヘテロ芳香族部分であり、

x が、2 ~ 10 であり、

L₃ が、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、C₁ - C₁₀₀ ヒドロカルビル、C₁ - C₁₀₀ 置換ヒドロカルビル、C₁ - C₁₀₀ ヘテロヒドロカルビル、及び C₁ - C₁₀₀ 置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

R₇ ~ R₉ がそれぞれ独立して、以下：水素、重水素、C₁ - C₅₀ ヒドロカルビル、C₁ - C₅₀ 置換ヒドロカルビル、C₁ - C₅₀ ヘテロヒドロカルビル、C₁ - C₅₀ 置換ヘテロヒドロカルビル、ハロゲン、シアノ、C₅ - C₅₀ アリール、C₅ - C₅₀ 置換アリール、C₅ - C₅₀ ヘテロアリール、及び C₅ - C₅₀ 置換ヘテロアリールから選択され、

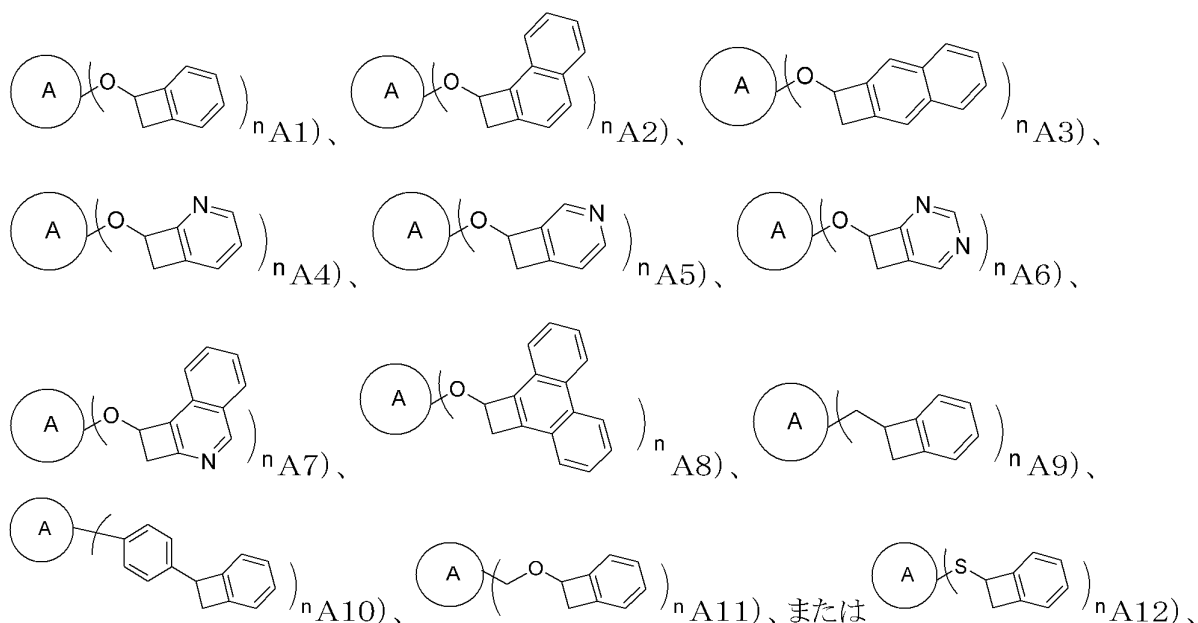
20

R₇ ~ R₉ のうちの 2 つ以上が、1 つ以上の環構造を任意に形成し得る、請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 3】

モノマー A が、以下の A₁ ~ A₁₂ から選択される、

【化 4】



30

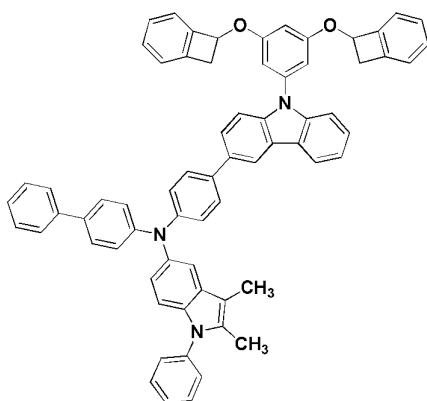
40

請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

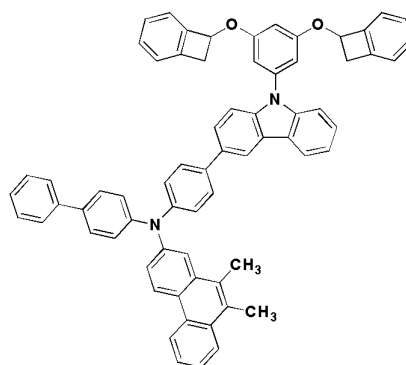
【請求項 4】

モノマー A が、以下の A₁₃ ~ A₂₈ から選択される、

【化 5 - 1】

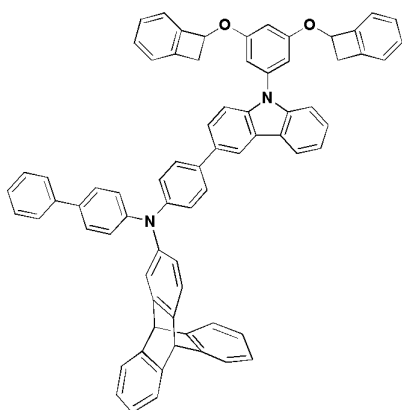


A13)、

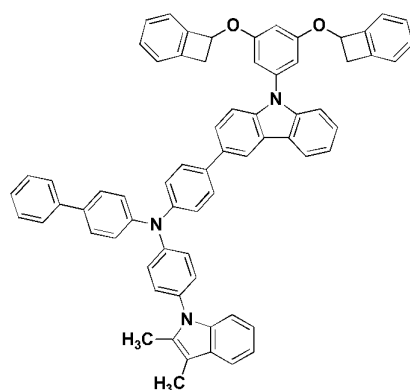


A14)、

10

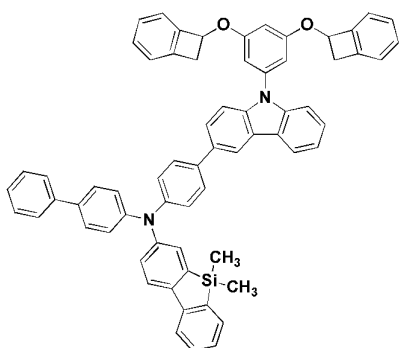


A15)、

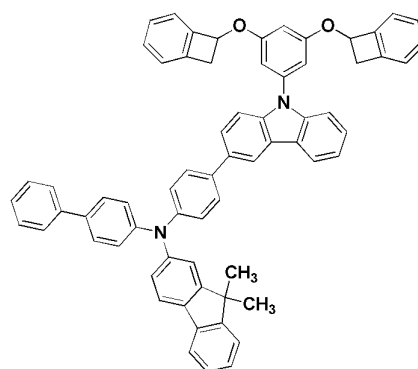


A16)、

20

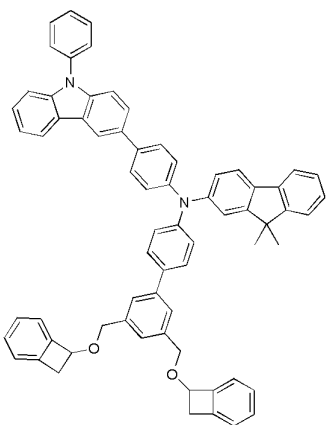


A17)、

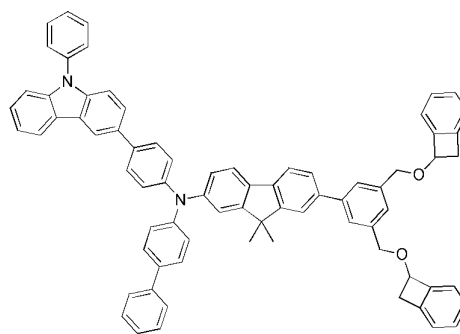


A18)、

30



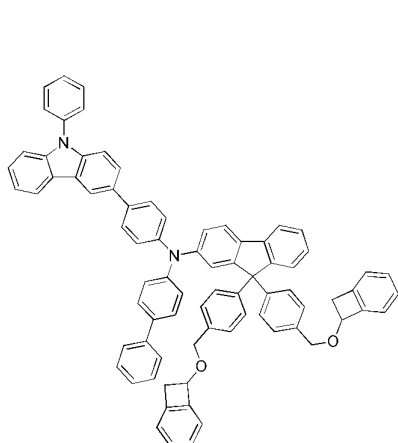
A19)、



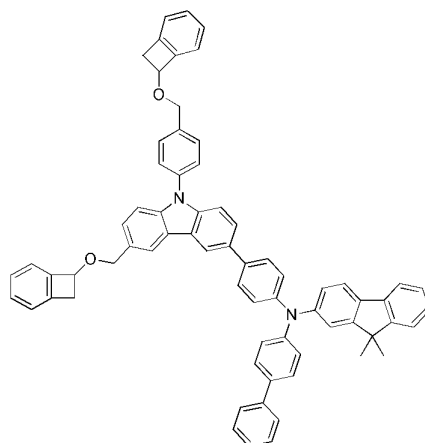
A20)、

40

【化 5 - 2】

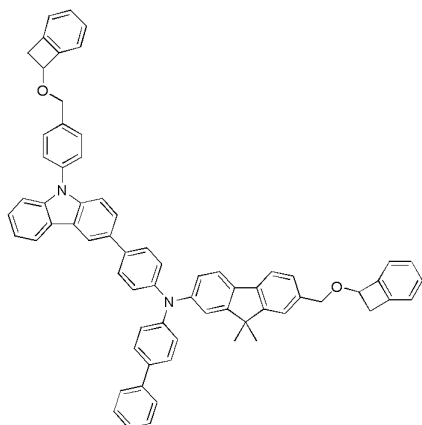


A21)、

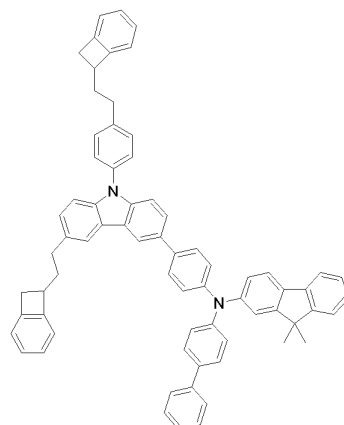


A22)、

10

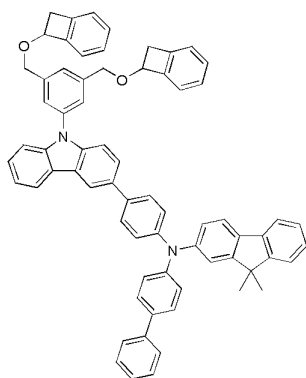


A23)、

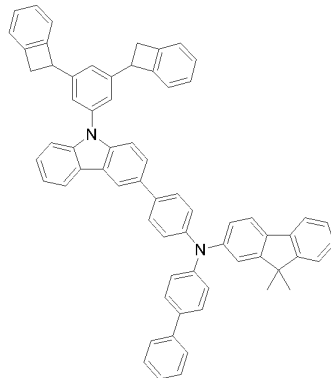


A24)、

20

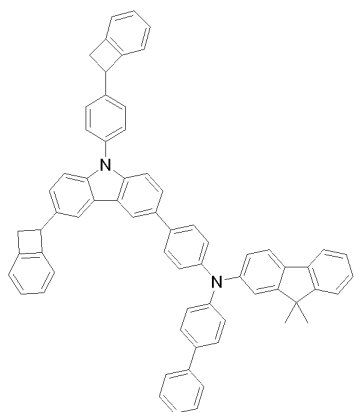


A25)、

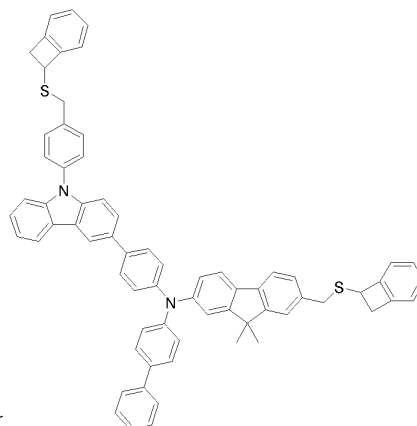


A26)、

30



A27)、または



A28)、

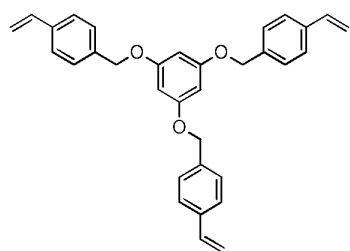
40

請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 5】

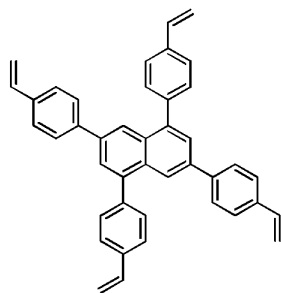
50

モノマー C 架橋剤が、以下の C 1 - C 1 1 から選択される、
【化 6】

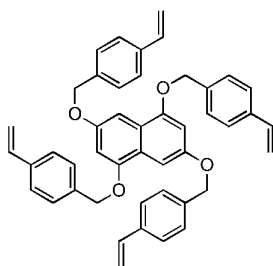


C1)、 C2)、 C3)、

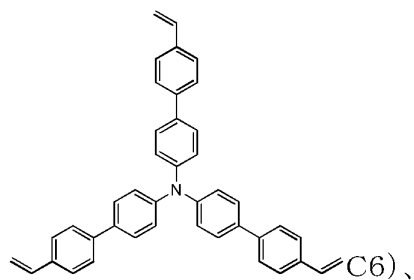
10



C4)、

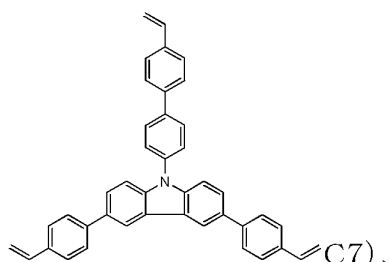


C5)、

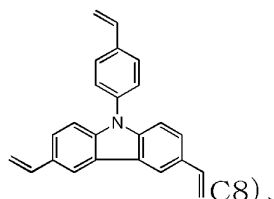


C6)、

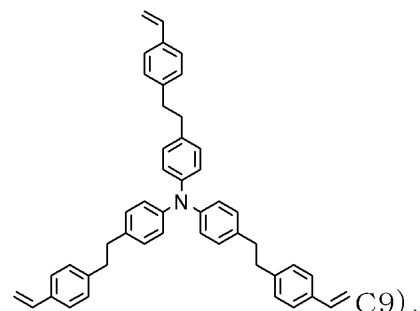
20



C7)、

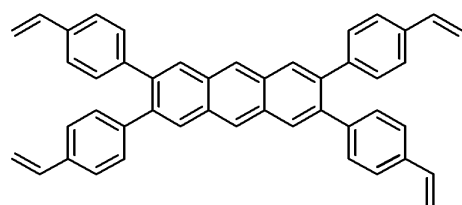


C8)、

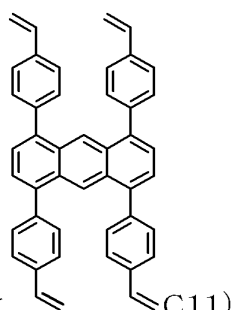


C9)、

30



C10)、または



C11)、

請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 6】

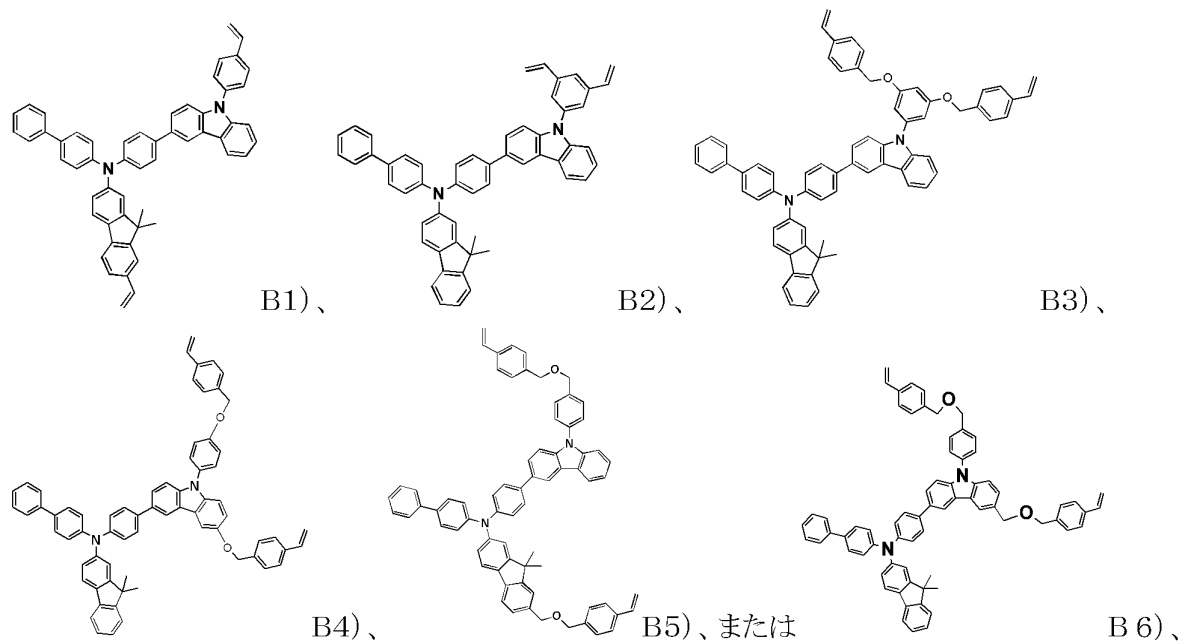
モノマー C 架橋剤が、モノマー A の総モルに基づいて、0.1 ~ 50 モル%である、請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

40

【請求項 7】

モノマー B が、以下の B 1 ~ B 6 から選択される、

【化 7】



10

20

請求項 2 に記載のポリマー電荷移送層。

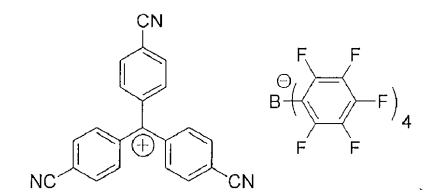
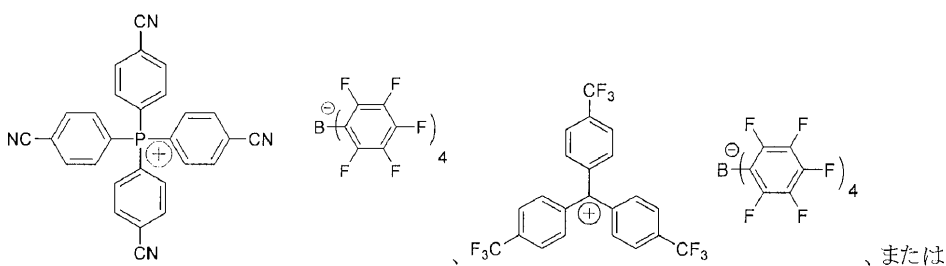
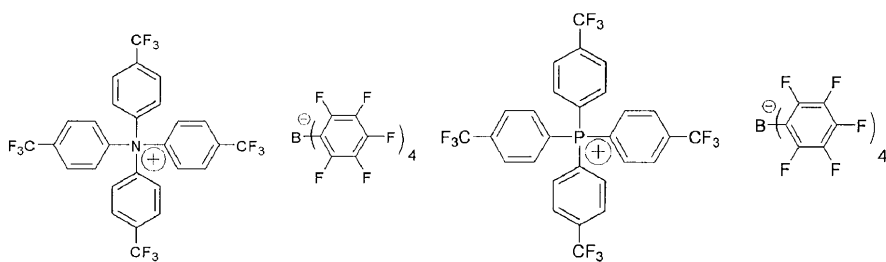
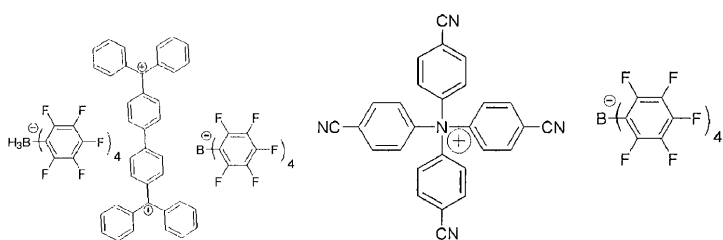
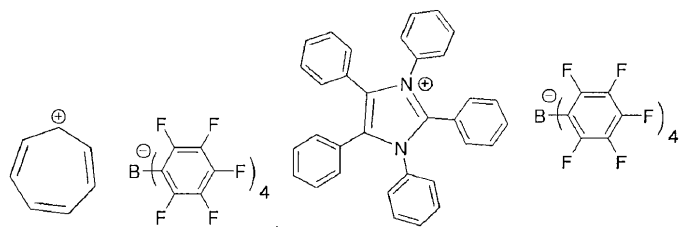
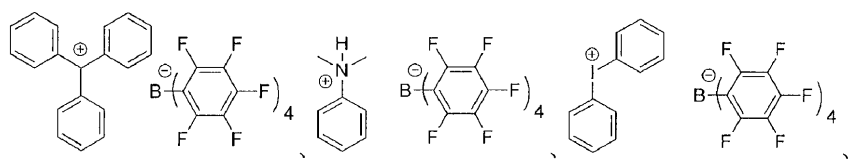
【請求項 8】

モノマー A 対モノマー B のモル比が、0.8 ~ 1.2 である、請求項 2 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 9】

前記 p - ドーパントが、以下のうちの 1 つから選択される構造を有する、

【化 8】



請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 10】

前記 p - ドーパントが、構造：

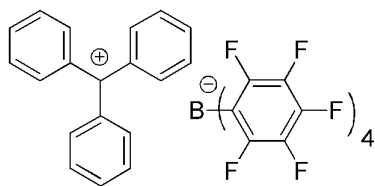
10

20

30

40

【化 9】



を有する、請求項 9 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 1 1】

10

モノマー A、モノマー B、及びモノマー C のうちのいずれかが、500 g / モル ~ 28000 g / モルの分子量を有する、請求項 2 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 1 2】

モノマー A 及びモノマー C のうちのいずれかが、99 % 以上の純度を有する、請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 1 3】

モノマー A、モノマー B、及びモノマー C のうちのいずれかが、99 % 以上の純度を有する、請求項 2 に記載のポリマー電荷移送層。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層を備える、有機発光装置。

20

【請求項 1 5】

請求項 1 に記載のポリマー電荷移送層を備える、有機電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーと、p - ドーパントとを含むポリマー電荷移送層に関する。ポリマーは、重合単位、モノマー A、モノマー B、及びモノマー C 架橋剤を含む。本発明はさらに、有機電子装置、特にポリマー電荷移送層を含む有機発光装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機電子装置は、少なくとも 1 つの有機材料を使用して電気操作を行う装置である。それらには、従来の無機電子装置に勝る、柔軟性、低電力消費、及び比較的低い価格等の利点が賦与されている。有機電子装置は通常、有機発光装置、太陽電池、有機メモリ装置、有機センサ、有機薄フィルムトランジスタ、ならびに有機電池、燃料電池、及び有機スーパーキャパシタ等の電力生成及び貯蔵装置を含む。そのような有機電子装置は、正孔注入若しくは輸送材料、電子注入若しくは輸送材料、または発光材料から作製される。

【0003】

典型的な有機発光装置は、多層構造を有する有機発光ダイオード (OLED) であり、典型的にはアノード及び金属カソードを含む。正孔注入層 (HIL)、正孔移送層 (HTL)、放出層 (EL)、電子移送層 (ETL)、及び電子注入層 (EIL) 等のいくつかの有機層が、アノードと金属カソードとの間に挟まれる。OLED における ETL 及び HTL に対する新たな材料発見は、装置性能及び寿命を改善することを標的としている。典型的なポリマー電荷移送層としての HTL 層の場合、層を堆積させるプロセスは、その最終用途に対して極めて重要である。小型ディスプレイ用途において、HTL 層を堆積するための方法は、その堆積を導くための微細な金属マスクを用いる小さい有機化合物の蒸発を含む。大型ディスプレイの場合、この手法は、材料使用及び高スループットの観点から実用的ではない。これらの発見を考慮して、これらの課題を克服し、大型ディスプレイ用途に直接適用することができる、HTL を堆積する新たなプロセスが必要とされている。

40

50

【 0 0 0 4 】

有望と思われる1つの手法は、架橋または重合部分によって付着した小分子H T L材料の堆積を含む溶液プロセスである。溶液プロセスに基づく方法には、当該技術分野において周知であるスピンコーティング、インクジェット印刷、及びスクリーン印刷が挙げられる。これらの線に沿って、この領域で広範囲に及び取り組みが行われているが、しかしながら、これらの手法は、それら独自の欠点を有する。具体的には、架橋または重合化学の結果として、H T Lにおける電荷の移動度が低減する。この低減された正孔移動度は、乏しい装置寿命につながる。

【 0 0 0 5 】

したがって、有機電子装置のための、特に有機発光装置、有機太陽電池、または有機メモリ装置のための、改善された装置寿命を有する新たなポリマー電荷移送層組成物を提供することが依然として所望される。

【発明の概要】

【 0 0 0 6 】

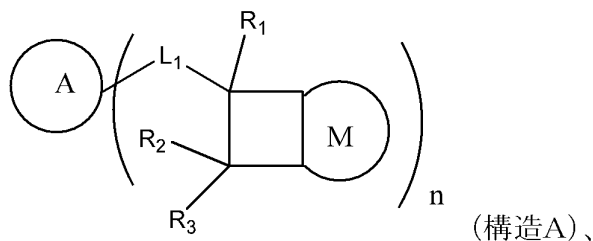
本発明は、ポリマー電荷移送層、及び有機電子装置、特にポリマー電荷移送層を備える発光装置を提供する。本ポリマー電荷移送層は、組成物の総重量に基づいて、1重量%～20重量%のp-ドーパント成分と、重合単位として、モノマーA及びモノマーC架橋剤を含むポリマーとを含む組成物から形成される。

【 0 0 0 7 】

モノマーAは、構造Aを有し、

【 0 0 0 8 】

【化1】



【 0 0 0 9 】

式中、A及びMはそれぞれ、置換若しくは非置換芳香族部分または置換若しくは非置換ヘテロ芳香族部分であり、

nは、2～10であり、

R₁～R₃はそれぞれ独立して、以下：水素；重水素；ヒドロカルビル、さらにC₁-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₃-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₁₀-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₂₀-C₁₀₀ヒドロカルビル、さらにC₃₀-C₁₀₀ヒドロカルビル；置換ヒドロカルビル、さらにC₁-C₁₀₀置換ヒドロカルビル、さらにC₃-C₁₀₀置換ヒドロカルビル、さらにC₁₀-C₁₀₀置換ヒドロカルビル、さらにC₂₀-C₁₀₀置換ヒドロカルビル、さらにC₃₀-C₁₀₀置換ヒドロカルビル；ヘテロヒドロカルビル、さらにC₁-C₁₀₀ヘテロヒドロカルビル、さらにC₃-C₁₀₀ヘテロヒドロカルビル、さらにC₁₀-C₁₀₀ヘテロヒドロカルビル、さらにC₂₀-C₁₀₀ヘテロヒドロカルビル、さらにC₃₀-C₁₀₀ヘテロヒドロカルビル；置換ヘテロヒドロカルビル、さらにC₁-C₁₀₀置換ヘテロヒドロカルビル、さらにC₃-C₁₀₀置換ヘテロヒドロカルビル、さらにC₁₀-C₁₀₀置換ヘテロヒドロカルビル、さらにC₂₀-C₁₀₀置換ヘテロヒドロカルビル、さらにC₃₀-C₁₀₀置換ヘテロヒドロカルビル；ハロゲン；シアノ；アリール、さらにC₅-C₁₀₀アリール、さらにC₆-C₁₀₀アリール、さらにC₁₀-C₁₀₀アリール、さらにC₂₀-C₁₀₀アリール、さらにC₃₀-C₁₀₀アリール；置換アリール、さらにC₅-C₁₀₀置換アリール、さらにC₆-C₁₀₀置換アリール、さらにC₁₀-C₁₀₀置換アリール

、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換アリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換アリール；ヘテロアリール、さらに $C_5 - C_{100}$ ヘテロアリール、さらに $C_6 - C_{10}$ ヘテロアリール、さらに $C_{10} - C_{100}$ ヘテロアリール、さらに $C_{20} - C_{100}$ ヘテロアリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ ヘテロアリール；置換ヘテロアリール、さらに $C_5 - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_6 - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{10} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{20} - C_{100}$ 置換ヘテロアリール、さらに $C_{30} - C_{100}$ 置換ヘテロアリールから選択され、

L_1 は、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{100}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、及び $C_1 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

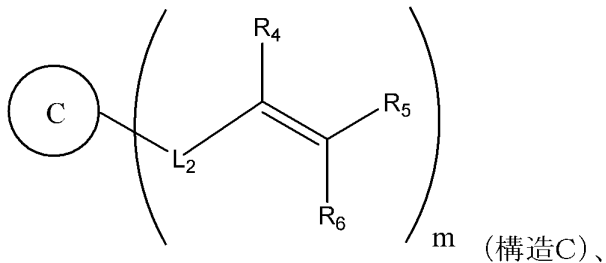
$R_1 \sim R_3$ のうちの2つ以上は、1つ以上の環構造を任意に形成し得る。

【0010】

モノマーC架橋剤は、構造Cを有し、

【0011】

【化2】



【0012】

式中、Cは、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{50}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ ヘテロヒドロカルビル、または $C_1 - C_{50}$ 置換ヘテロヒドロカルビルであり、

$R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立して、以下：水素、重水素、 $C_1 - C_{50}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ ヘテロヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、ハロゲン、シアノ、 $C_5 - C_{50}$ アリール、 $C_5 - C_{50}$ 置換アリール、 $C_5 - C_{50}$ ヘテロアリール、 $C_5 - C_{50}$ 置換ヘテロアリールから選択され、

L_2 が、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{100}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、または $C_1 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

mは、2～25であり、

L_2 の各化学基は、Cに独立して結合され、

$R_4 \sim R_6$ のうちの2つ以上は、1つ以上の環構造を任意に形成し得る。

【0013】

p-ドーパントは、トロピリウム塩、イミダゾリウム塩、及びトリチル塩から選択される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】OLED装置A～Dの発光減衰曲線を示し、OLED装置A及びDは、OLED装置B及びCのものと比較して、より緩徐な減衰速度を示し、OLED装置A～Dのうちのいずれも、オーバーシュート現象は示さなかった。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のポリマー電荷移送層組成物は、組成物の総重量に基づいて、1重量%～20重量%、好ましくは3重量%～15重量%、及びより好ましくは5重量%～12重量%のp

10

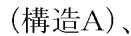
20

30

40

50

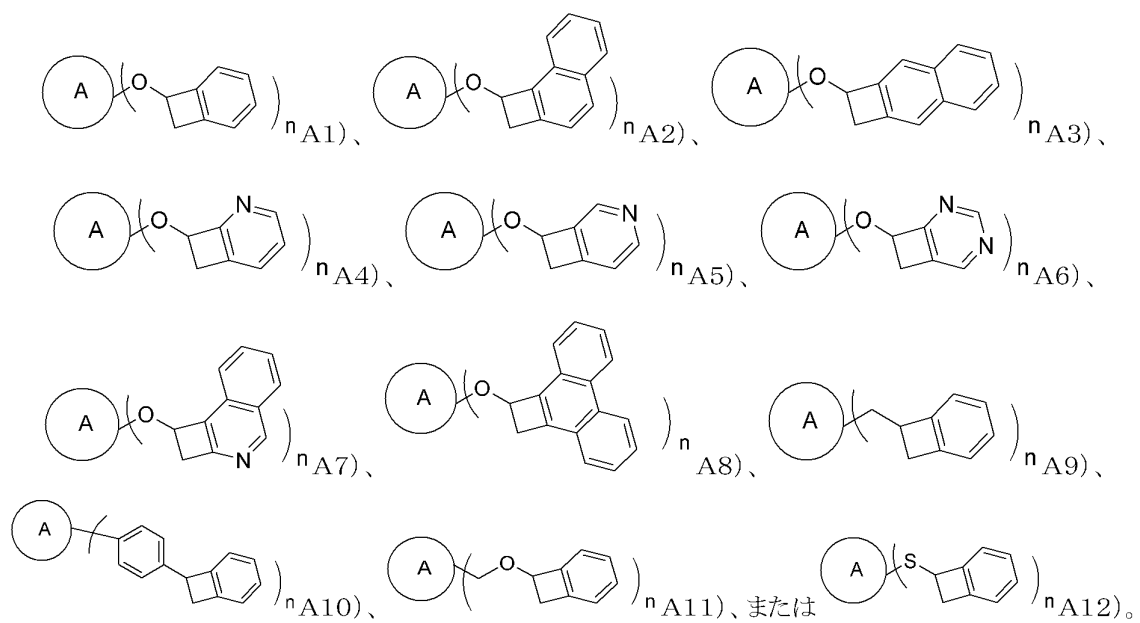
【化 3】



【 0 0 2 0 】

40

【化 4】



10

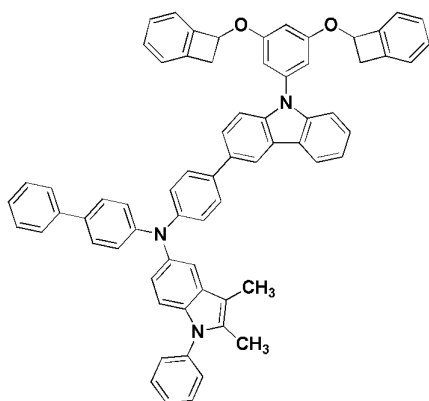
【 0 0 2 1 】

—実施形態では、構造 A は、以下の A 1 3 ~ A 2 8 から選択される、

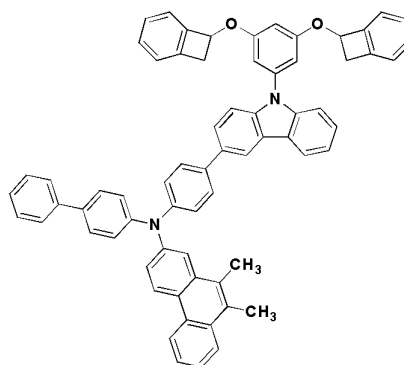
【 0 0 2 2 】

20

【化 5 - 1】

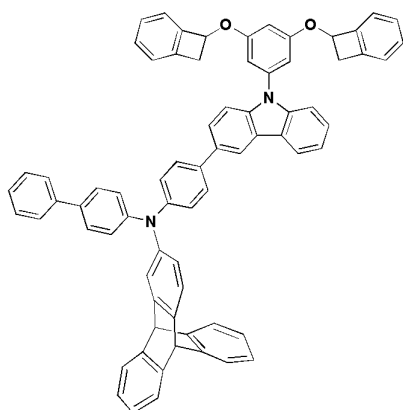


A13)、

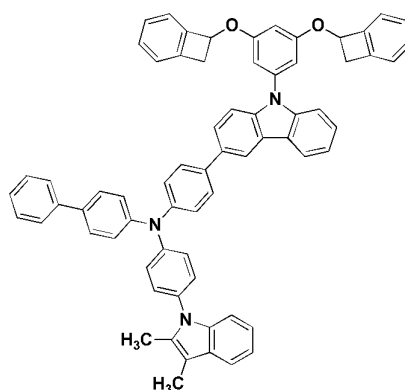


A14)、

10

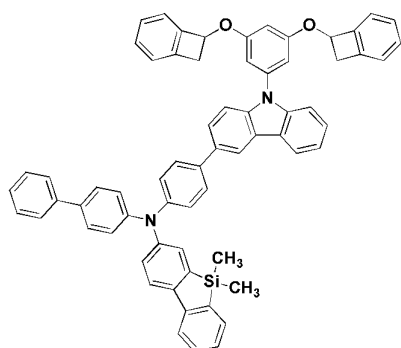


A15)、

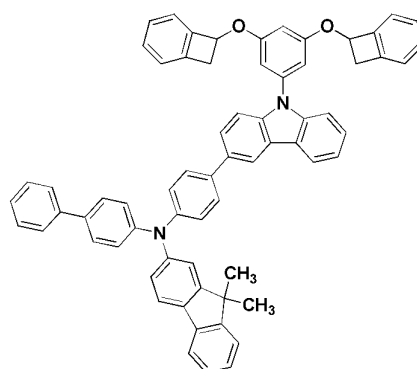


A16)、

20

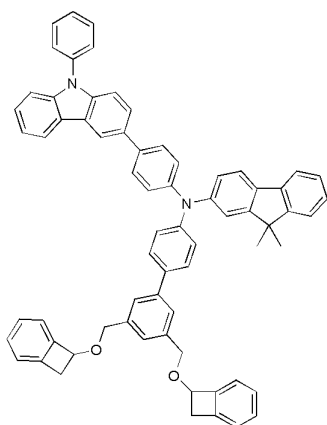


A17)、

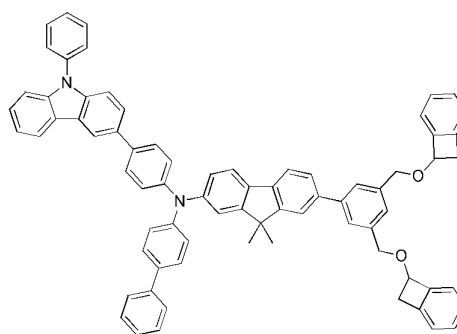


A18)、

30



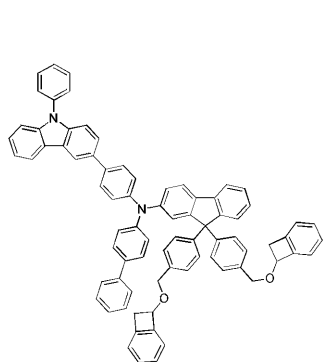
A19)、



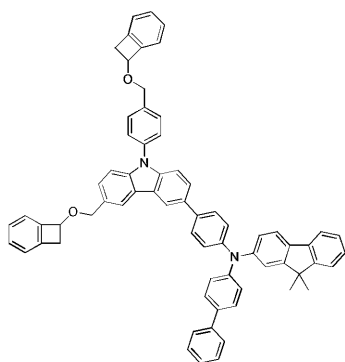
A20)、

40

【化 5 - 2】

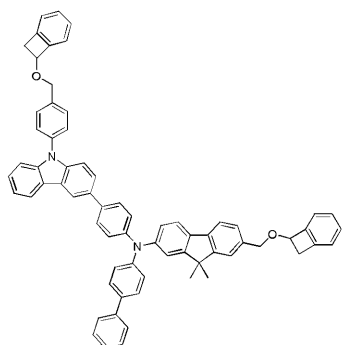


A21)、

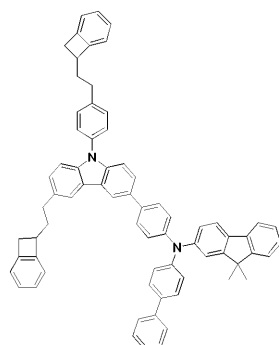


A22)、

10

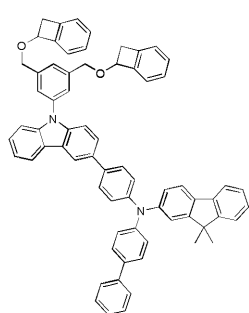


A23)、

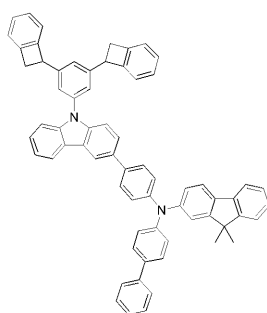


A24)、

20

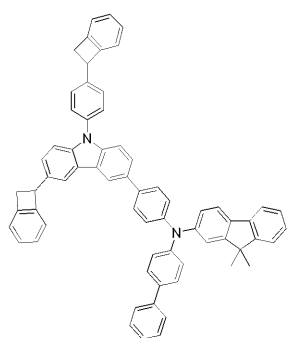


A25)、

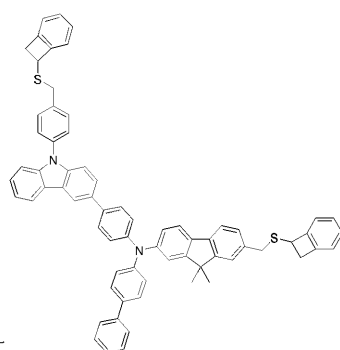


A26)、

30



A27)、または



A28)。

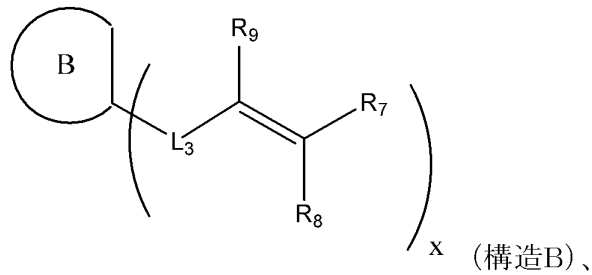
【 0 0 2 4】

任意で、ポリマーは、少なくとも 2 つのジエノフィル部分を含むモノマー B をさらに含み、構造 B を有し、

【 0 0 2 5】

40

【化6】



10

【0026】

式中、Bは、置換若しくは非置換芳香族部分または置換若しくは非置換ヘテロ芳香族部分であり、

L₃は、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、C₁-C₁₀₀ヒドロカルビル、C₁-C₁₀₀置換ヒドロカルビル、C₁-C₁₀₀ヘテロヒドロカルビル、及びC₁-C₁₀₀置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

xは、2～10であり、

R₇～R₉はそれぞれ独立して、以下：水素、重水素、C₁-C₅₀ヒドロカルビル、C₁-C₅₀置換ヒドロカルビル、C₁-C₅₀ヘテロヒドロカルビル、C₁-C₅₀置換ヘテロヒドロカルビル、ハロゲン、シアノ、C₅-C₅₀アリール、C₅-C₅₀置換アリール、C₅-C₅₀ヘテロアリール、及びC₅-C₅₀置換ヘテロアリールから選択され、

20

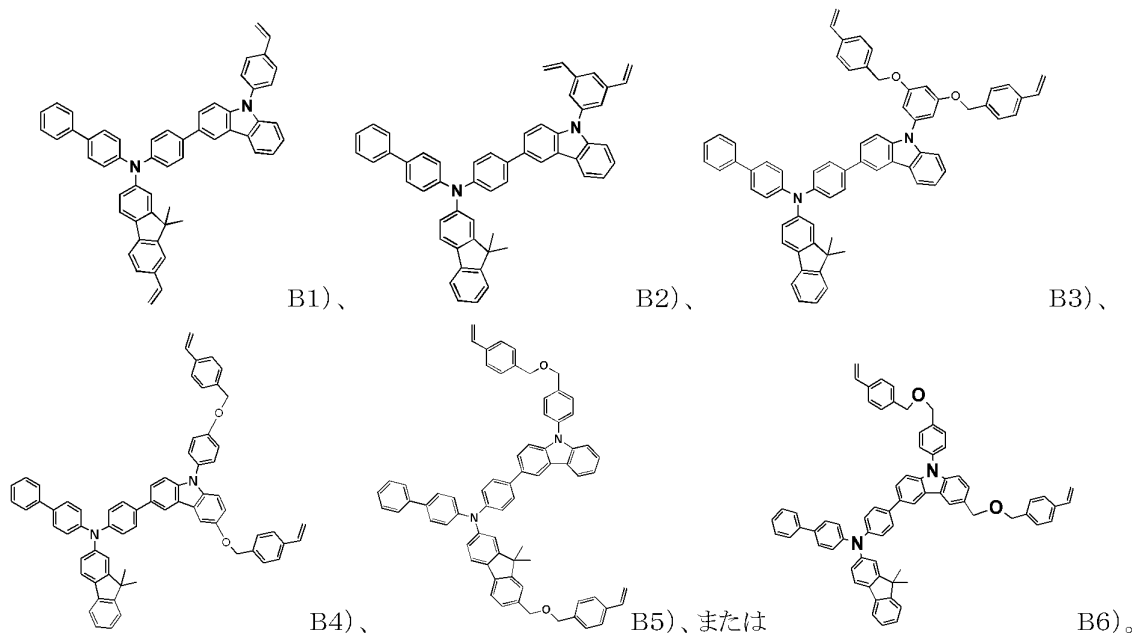
R₇～R₉のうちの2つ以上は、1つ以上の環構造を任意に形成し得る。

【0027】

一実施形態では、モノマーBは、以下のB1～B6から選択される、

【0028】

【化7】



30

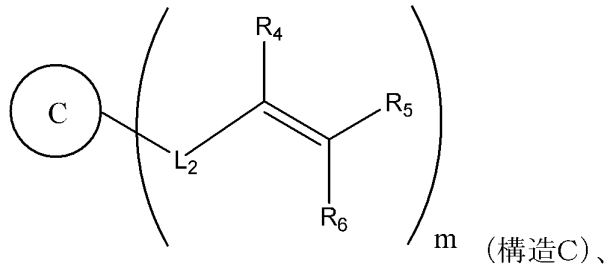
40

【0029】

ポリマーは、構造Cを有するモノマーC架橋剤をさらに含み、

【0030】

【化 8】



【0031】

10

式中、Cは、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{50}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ ヘテロヒドロカルビル、または $C_1 - C_{50}$ 置換ヘテロヒドロカルビルであり、

$R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立して、以下：水素、重水素、 $C_1 - C_{50}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ ヘテロヒドロカルビル、 $C_1 - C_{50}$ 置換ヘテロヒドロカルビル、ハロゲン、シアノ、 $C_5 - C_{50}$ アリール、 $C_5 - C_{50}$ 置換アリール、 $C_5 - C_{50}$ ヘテロアリール、 $C_5 - C_{50}$ 置換ヘテロアリールから選択され、

L_2 は、ヘテロ原子、芳香族部分、ヘテロ芳香族部分、 $C_1 - C_{100}$ ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ 置換ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{100}$ ヘテロヒドロカルビル、または $C_1 - C_{100}$ 置換ヘテロヒドロカルビルから選択され、

20

mは、2～25であり、

L_2 の各化学基は、Cに独立して結合され、

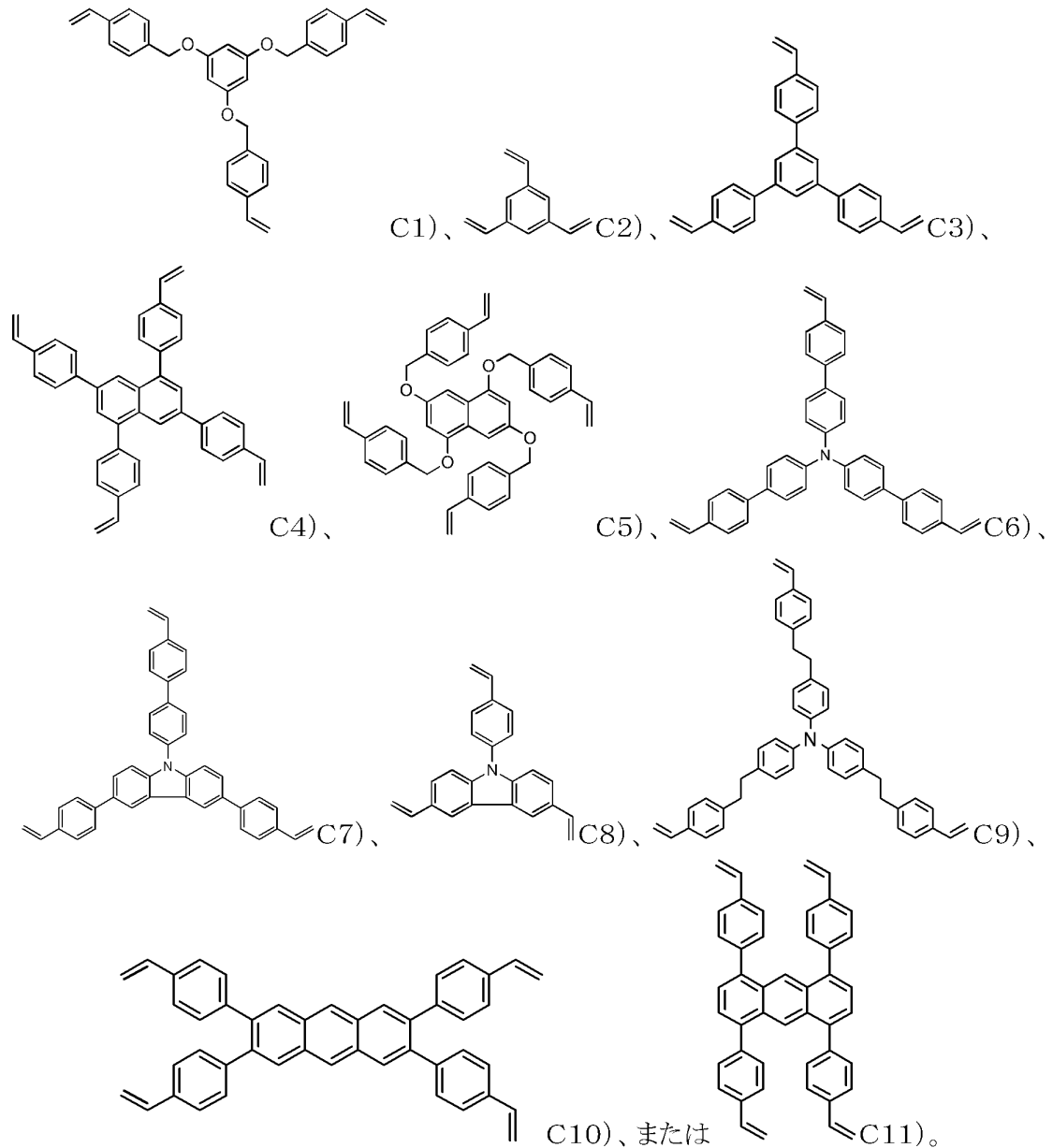
$R_4 \sim R_6$ のうちの2つ以上は、1つ以上の環構造を任意に形成し得る。

【0032】

一実施形態では、架橋剤は、以下の $C_1 - C_{11}$ から選択される、

【0033】

【化 9】



【 0 0 3 4 】

一実施形態では、モノマー C 架橋剤は、モノマー A（構造 A）の総モルに基づいて、0.1 ~ 50 モル%、好ましくは 0.5 ~ 15 モル%、及びより好ましくは 5 ~ 12 モル%の量で存在する。

【 0 0 3 5 】

一実施形態では、モノマー A 対モノマー B のモル比は、0.8 ~ 1.2、及び好ましくは 0.9 ~ 1.1 である。

【 0 0 3 6 】

一実施形態では、モノマー A、モノマー B、及びモノマー C のうちのいずれかの分子量は、500 g / モル ~ 28000 g / モル、好ましくは 700 g / モル ~ 14000 g / モル、及びより好ましくは 1000 g / モル ~ 4000 g / モルである。

【 0 0 3 7 】

一実施形態では、モノマー A、モノマー B、及びモノマー C のうちのいずれかの純度は、99% 以上、好ましくは 99.4% 以上、及びより好ましくは 99.5% 以上である。該精製は、当該技術分野において周知である、不純物を除去するための方法によって達成

10

20

30

40

50

され、分画、昇華、クロマトグラフィー、結晶化、及び沈殿方法が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

－実施形態では、モノマー A、モノマー B、及びモノマー C のうちのいずれかは、イオン交換ビーズを通してさらに精製されて、金属イオン、硫酸イオン、ギ酸イオン、シュウ酸イオン、及び酢酸イオン等のカチオン性不純物及びアニオン性不純物が除去される。

【 0 0 3 9 】

P - ドーパント

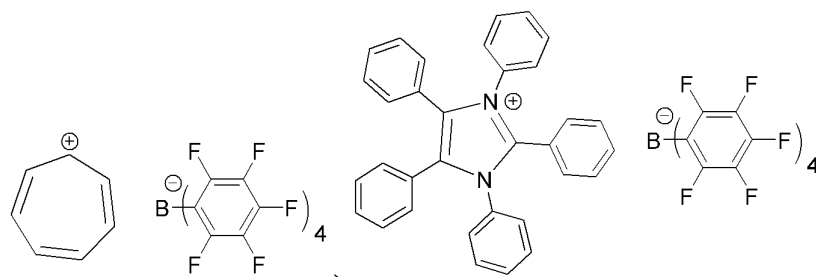
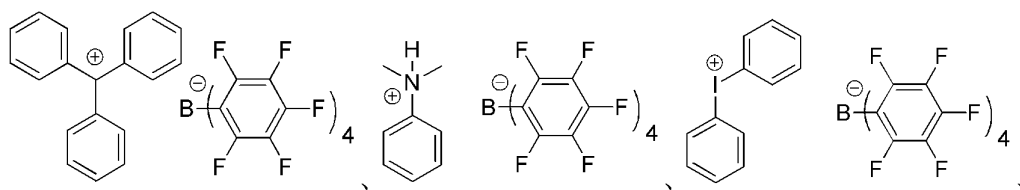
－実施形態では、p - ドーパントは、ロピリウム塩、イミダゾリウム塩、及びトリチル塩から選択される。

【 0 0 4 0 】

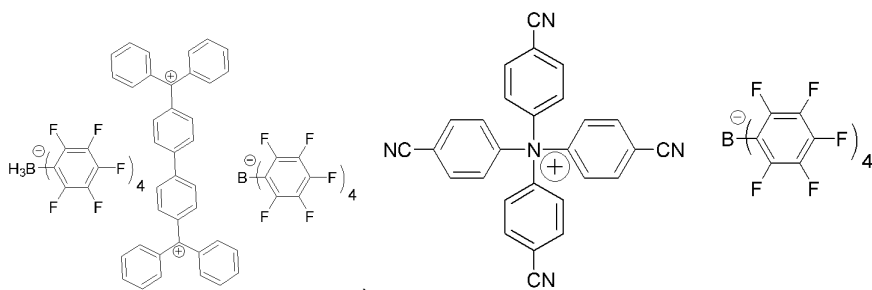
さらに別の実施形態では、p - ドーパントは、以下のうちの 1 つから選択される構造を有する、

【 0 0 4 1 】

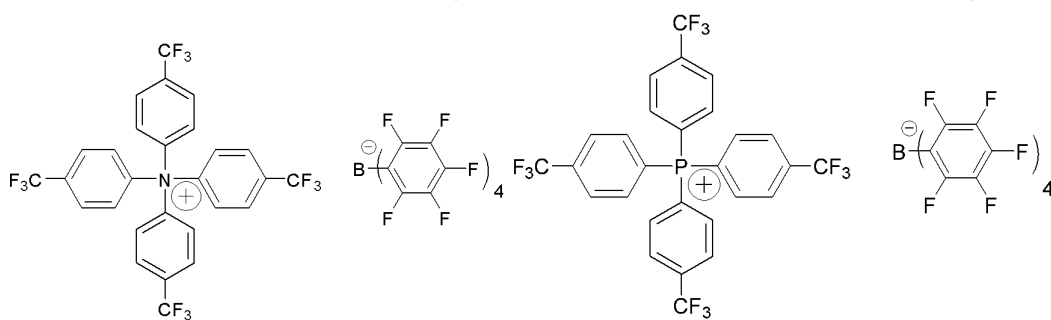
【化 10】



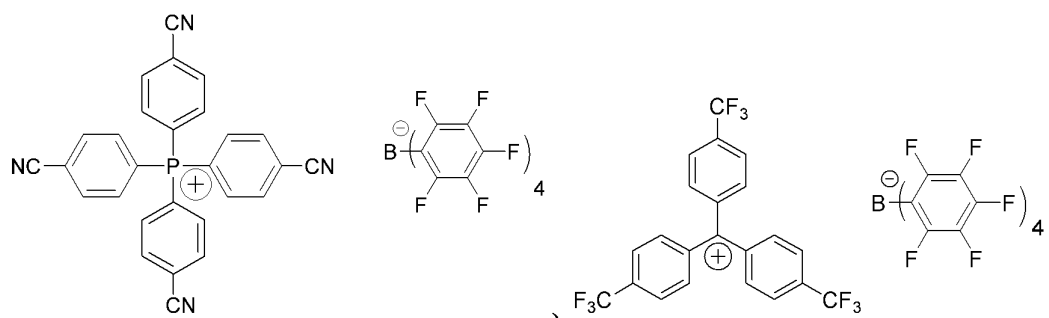
10



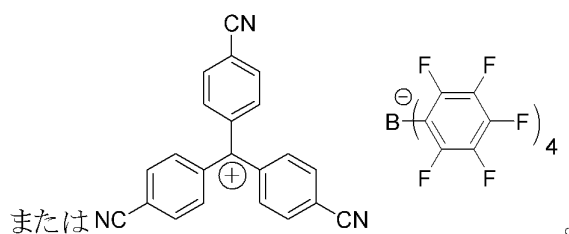
20



30



40



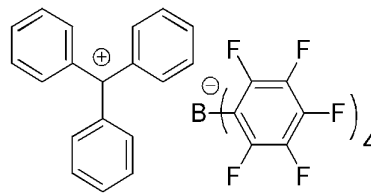
【0042】

好ましくは、p - ドープントは、構造：

50

【 0 0 4 3 】

【 化 1 1 】



【 0 0 4 4 】

を有する。

10

【 0 0 4 5 】

有機電子装置

本発明は、有機電子装置を作製する方法を提供する。本方法は、ポリマー電荷移送層溶液を提供することと、溶液プロセスによる有機電子装置の製造において使用されることが既知であるか、または提案されている有機溶媒のいずれかに、ポリマー電荷移送層溶液を溶解または分散させることと、を含む。そのような有機溶媒には、テトラヒドロフラン（THF）、シクロヘキサノン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、アセトニトリル、酢酸エチル、テトラリン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、テトラロン、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。ポリマー電荷移送層溶液を膜またはフィルターを通して濾過して、50nmよりも大きい粒子を除去した。

20

【 0 0 4 6 】

その後、ポリマー電荷移送層溶液を、アノードであってもカソードであってもよい第1の電極上に堆積する。堆積は、発光装置の製造に使用されることが既知であるか、または提案されている様々な種類の溶液処理技術のうちのいずれかによって実施され得る。例えば、ポリマー電荷移送層溶液は、インクジェット印刷、ノズル印刷、オフセット印刷、転写印刷、若しくはスクリーン印刷等の印刷プロセスを使用して、または例えば、スプレーコーティング、スピンコーティング、若しくはディップコーティング等のコーティングプロセスを使用して、堆積され得る。溶液の堆積後、溶媒が除去され、これは、真空乾燥または加熱等の従来の方法を使用することによって実施され得る。

30

【 0 0 4 7 】

ポリマー電荷移送層溶液をさらに架橋させて、層を形成する。架橋は、層溶液を、熱及び/または光放射線（UV光、ガンマ線、またはX線を含む）に曝露することによって実施され得る。架橋は、熱または放射線照射下で分解して、架橋反応を開始させるフリーラジカルまたはイオンを生成する開始剤の存在下で行われ得る。架橋は、装置の製造中にインサイチュで実施され得る。架橋後、それによって作製されたポリマー電荷移送層は、好ましくは、反応性であるか、または光、正電荷、負電荷、若しくは励起子への曝露によって分解可能である残余部分を含まない。

【 0 0 4 8 】

溶液堆積及び架橋のプロセスは、複層を作製するために繰り返されてもよい。

40

【 0 0 4 9 】

本発明の有機発光装置は、第1の伝導層と、電子輸送層（ETL）と、正孔輸送層（HTL）と、第2の伝導層とを備える。典型的なポリマー電荷移送層としての正孔輸送層は、上述のプロセスに従って作製される。第1の伝導層はアノードとして使用され、一般に透明導電性酸化物、例えば、フッ素ドーパ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、アルミニウムドーパ酸化亜鉛、酸化インジウムスズ、金属窒化物、金属セレン化物、及び金属硫化物である。第2の伝導層はカソードであり、伝導材料を含む。材料が、第2の伝導層と正孔輸送層との間の十分な接触を確保して、低電位下での電子注入を促進し、より良好な安定性を提供するための良好な薄フィルム形成特性を有することが好ましい。例えば、カソードの材料は、アルミニウム及びカルシウム等の金属、マグネシウム/銀及

50

びアルミニウム／リチウム等の金属合金、ならびにこれらの任意の組み合わせであってもよい。さらに、フッ化リチウムの極薄フィルムが、カソードと放出層との間に任意で置かれてもよい。フッ化リチウムは、カソードから放出層へと電子を注入するエネルギー障壁を効果的に低減することができる。さらに、放出層は、発光装置の全体的構造において非常に重要な役割を果たす。装置の色の決定に加えて、放出層はまた、全体的な輝度効率に対して重要な影響を有する。一般的なルミネセント材料は、発光機序によって蛍光及び燐光として分類され得る。

【 0 0 5 0 】

定義

「ジエノフィル」という用語は、 2π - 電子を持ち、ディールス・アルダー付加環化反応に関与し得る分子を指す。この例には、アルケン、アルキン、ニトリル、エノールエーテル、及びエナミンが挙げられる。

10

【 0 0 5 1 】

「有機電子装置」という用語は、有機材料の存在下で電気操作を行う装置を指す。具体的な例には、有機発光装置、太陽電池、有機メモリ装置、有機センサ、有機薄フィルムトランジスタ、ならびに有機電池、燃料電池、及び有機スーパーキャパシタ等の電力生成及び貯蔵装置が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

「有機発光装置」という用語は、2つの電極にわたって電流が適用されると発光する装置を指す。具体的な例には、発光ダイオードが挙げられる。

20

【 0 0 5 3 】

「ポリマー電荷移送層」という用語は、正孔または電子のいずれかの、電荷担持部分を輸送することができるポリマー材料を指す。具体的な例には、正孔輸送層が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

「芳香族部分」という用語は、そこから少なくとも1つの水素原子を取り除くことによって芳香族炭化水素から生じる有機部分を指す。芳香族部分は、単環式及び／または縮合環系であってもよく、その各環は、好適に4～7個、好ましくは5～6個の原子を含有する。2つ以上の芳香族部分が単結合（複数可）を介して組み合わせられた構造も含まれる。具体的な例には、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、及びフルオランテニル等が挙げられる。ナフチルは、1 - ナフチルまたは2 - ナフチルであり得、アントリルは、1 - アントリル、2 - アントリル、または9 - アントリルであり得、フルオレニルは、1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオレニル、4 - フルオレニル、及び9 - フルオレニルのうちのいずれか1つであり得る。

30

【 0 0 5 5 】

「ヘテロ芳香族部分」という用語は、少なくとも1つの炭素原子またはCH基若しくはCH₂基がヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換された芳香族部分を指す。ヘテロ芳香族部分は、1つ以上のベンゼン環（複数可）で縮合される5若しくは6員単環式ヘテロアリアルまたは多環式ヘテロアリアルであってもよく、部分的に飽和されてもよい。単結合を介して結合される1つ以上のヘテロ芳香族部分を有する構造も含まれる。具体的な例には、フリル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、フラザニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル等の単環式ヘテロアリアル基、ベンゾフラニル、フルオレノ[4, 3 - b]ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、フルオレノ[4, 3 - b]ベンゾチオフェニル、イソベンゾフラニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチア - ジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フ

40

50

エナントリジニル、及びベンゾジオキソリル等の多環式ヘテロアリール基が挙げられる。

【0056】

「ヒドロカルビル」という用語は、水素及び炭素原子のみを含有する化学基を指す。

【0057】

「置換ヒドロカルビル」という用語は、少なくとも1つの水素原子がヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換されたヒドロカルビルを指す。

【0058】

「ヘテロヒドロカルビル」という用語は、水素及び炭素原子を含有する化学基を指し、少なくとも1つの炭素原子またはC H基若しくはC H₂基は、ヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換される。

10

【0059】

「置換ヘテロヒドロカルビル」という用語は、少なくとも1つの水素原子がヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換されたヘテロヒドロカルビルを指す。

【0060】

「アリール」という用語は、そこから1つの水素原子を取り除くことによって芳香族炭化水素から生じる有機ラジカルを指す。アリール基は、単環式及び/または縮合環系であってもよく、その各環は、好適に4～7個、好ましくは5～6個の原子を含有する。2つ以上のアリール基が単結合（複数可）を介して組み合わせられた構造も含まれる。具体的な例には、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、及びフルオランテニル等が挙げられる。ナフチルは、1 - ナフチルまたは2 - ナフチルであり得、アントリルは、1 - アントリル、2 - アントリル、または9 - アントリルであり得、フルオレニルは、1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオレニル、4 - フルオレニル、及び9 - フルオレニルのうちのいずれか1つであり得る。

20

【0061】

「置換アリール」という用語は、少なくとも1つの水素原子がヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換されたアリールを指す。

【0062】

「ヘテロアリール」という用語は、少なくとも1つの炭素原子またはC H基若しくはC H₂基がヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換されたアリール基を指す。ヘテロアリールは、1つ以上のベンゼン環（複数可）で縮合される5若しくは6員単環式ヘテロアリールまたは多環式ヘテロアリールであってもよく、部分的に飽和されてもよい。単結合を介して結合される1つ以上のヘテロアリール基（複数可）を有する構造も含まれる。ヘテロアリール基は、そのヘテロ原子が酸化または四級化され、N - オキシド、四級塩等を形成する二価アリール基を含み得る。具体的な例には、フリル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、フラザニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル等の単環式ヘテロアリール基、ベンゾフラニル、フルオレノ[4, 3 - b]ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、フルオレノ[4, 3 - b]ベンゾチオフェニル、イソベンゾフラニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチア - ジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェナントリジニル、及びベンゾジオキソリル等の多環式ヘテロアリール基、ならびに対応するN - オキシド（例えば、ピリジルN - オキシド、キノリルN - オキシド）、及びそれらの四級塩が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0063】

50

「置換ヘテロアリアル」という用語は、少なくとも1つの水素原子がヘテロ原子または少なくとも1つのヘテロ原子を含有する化学基で置換されたヘテロアリアルを指す。

【0064】

ヘテロ原子には、O、N、P、P(=O)、Si、B、及びSが挙げられる。

【0065】

「ポリマー」という用語は、同じまたは異なる種類であるかを問わず、モノマーを重合することによって調製される高分子化合物を指す。このため、ポリマーという総称は、ホモポリマーという用語（微量の不純物があるポリマー構造中及び/または構造内に組み込まれ得るということを理解して、一種類のモノマーのみから調製されるポリマーを指すために用いられる）、及び以下で定義されるようなインターポリマーという用語を含む。

10

【0066】

「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。このため、インターポリマーという総称は、コポリマー（2つの異なる種類のモノマーから調製されるポリマーを指すために用いられる）、及び3つ以上の異なる種類のモノマーから調製されるポリマーを含む。

【実施例】

【0067】

I. 試薬及び試験方法

全ての溶媒及び試薬を商業用供給元、例えば、Sigma-Aldrich, TCI及びAlfa Aesarから得て、可能な限りの最高純度で使用するか、及び/または必要に応じて使用前に再結晶化させた。室内精製/分配システムから乾燥溶媒を得た（ヘキサン、トルエン、及びテトラヒドロフラン）、またはSigma-Aldrichから購入した。「水に敏感な化合物」に関わる全ての実験は、「炉乾燥」ガラス器内で、窒素雰囲気下で、またはグローブボックス内で行われた。

20

【0068】

¹H-NMR-スペクトル（500 MHzまたは400 MHz）を、別段明記しない限り、Varian VNMR S-500またはVNMR S-400スペクトロメーター上、30 °Cで得た。化学シフトは、CDCl₃中のテトラメチルシラン（TMS、δ = 0.00）を基準とした。

【0069】

30

ルーチン液体クロマトグラフィー/質量分析法（LC/MS）研究を、以下のように行った。「テトラヒドロフラン（THF）中1 mg/mL溶液」としての1マイクロリットルのアリコートの試料を、Agilent 6520四重極飛行時間型（Q-TOF）MSシステムに結合されたAgilent 1200 SLの2成分液体クロマトグラフィー（LC）上に、PIモードで動作する二重エレクトロスプレーインターフェース（ESI）を介して注入した。以下の分析条件を使用した。カラム：Agilent Eclipse XDB-C18、4.6 × 50 mm、1.7 µm；カラムオープン温度：30 °C；溶媒A：THF；溶媒B：水/アセトニトリル（v/v、95/5）中0.1%のギ酸；勾配：0～6分で40～80%溶媒A、9分間保持；流速：0.3 mL/分；UV検出器detector：ダイオードアレイ、254 nm；MS条件：キャピラリー電圧：3900 kV（負）、3500 kV（正）；モード：負及び正；スキャン：100～2000 amu；速度：1秒/スキャン；脱溶媒和温度：300 °C。

40

【0070】

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）研究を、以下のように行った。2 mgのB段階HTLポリマーを、1 mLのTHF中に溶解させた。溶液を0.20 µmポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シリンジフィルターを通して濾過し、50 µLの濾液をGPCシステムに注入した。以下の分析条件を使用した。ポンプ：1.0 mL/minの名目上流量のWaters（商標）e2695 Separations Modules；溶離液：Fisher Scientific HPLC等級THF（安定化されていない）；注入器：Waters e2695 Separations Modules；カ

50

ラム：Polymer Laboratories Inc.からの2つの5 μ m混合Cカラム、40 で保持；検出器：Shodex RI-201 Differential Refractive Index (DRI) Detector；校正：Polymer Laboratories Inc.からの17個のポリスチレン標準材料、3, 742 kg / モル ~ 0.58 kg / モルの範囲にわたって3次多項式曲線に適合。

【0071】

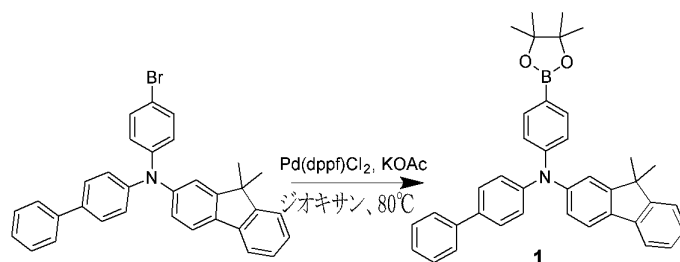
II. 実施例

1. N - ([1 , 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - N - (4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (式 1) の合成

10

【0072】

【化12】



20

【0073】

N - ([1 , 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - N - (4 - ブロモフェニル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (15.48 g、30 mmol)、4, 4, 4', 4', 5, 5, 5', 5' - オクタメチル - 2, 2' - ビ (1, 3, 2 - ジオキサボロラン) (9.14 g、36 mmol)、Pd (dppf) ₂ Cl ₂ (571 mg、0.75 mmol)、CH ₃ COOK (4.41 g、45 mmol)、及び 60 mL の乾燥ジオキサンの混合物を、窒素雰囲気下で 12 時間かけて 85 で加熱した。室温への冷却後、溶媒を真空中で除去し、次いで水を添加した。混合物を CH ₂ Cl ₂ で抽出した。有機相を収集し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。濾過後、濾液を蒸発させて溶媒を除去し、残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーを通して精製し、白色固体を得た (84 % の収率)。この生成物は、以下の特徴を有した。MS (ESI) : 564.30 [M + H] ⁺。 ¹ H - NMR (CDCl ₃ , 400 MHz , TMS , ppm) : δ 7.65 (d , 2 H)、7.59 (d , 2 H)、7.50 (d , 2 H)、7.40 (m , 8 H)、7.17 (m , 3 H)、7.05 (m , 3 H)、1.42 (s , 6 H)、1.38 (s , 12 H)。

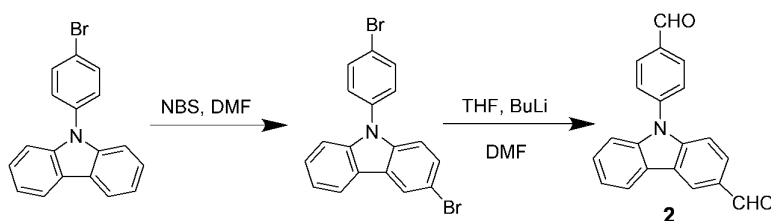
30

【0074】

2. 9 - (4 - ホルミルフェニル) - 9 H - カルバゾール - 3 - カルバルデヒド (式 2) の合成

【0075】

【化13】



40

【0076】

150 mL のジメチルホルムアミド (DMF) 中 9 - (4 - ブロモフェニル) - 9 H - カルバゾール (32.2 g、100 mmol) の溶液に、100 mL の DMF 中 N - ブロ

50

モサクシニミド (NBS) (17.8 g、100 mmol) を 30 分かけて滴加した。添加後、混合物を室温で 12 時間攪拌し、次いで水に注いで沈殿させた。固体を濾過し、ジクロロメタン及びエタノールから再結晶化させて、白色固体を得 (92% の収率)、次のステップに使用した。この生成物は、以下の特徴を有した。MS (ESI): 402.09 [M + H]⁺。

【0077】

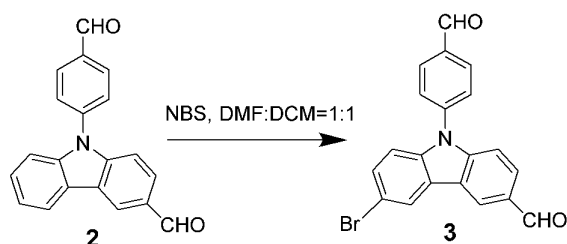
THF (500 mL) 中 3 - ブロモ - 9 - (4 - ブロモフェニル) - 9 H カルバゾール (8.02 g、20 mmol) の溶液に、n - BuLi (ヘキサン中 24 mL の 2.5 M 溶液、60 mmol) を、-78 の内部温度を維持する速度で添加した。混合物を -78 で 1 時間かけて攪拌し、10 mL の DMF に 10 mL の THF を滴加した。添加後、
10
反応混合物を -45 で 30 分間、0 でさらに 30 分間攪拌した。NH₄Cl 飽和水溶液 (400 mL) を添加し、有機溶媒を蒸発させた。残留物を CH₂Cl₂ (2 × 100 mL) で抽出し、組み合わせた有機相を無水 MgSO₄ で乾燥させた。溶媒の除去後、カラムクロマトグラフィーを通して粗生成物を精製して、粗生成物を得た (65% の収率)。この生成物は、以下の特徴を有した。MS (ESI): 300.09 [M + H]⁺。¹H - NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS, ppm): δ 10.15 (s, 1H)、10.13 (s, 1H)、8.67 (s, 1H)、8.23 (d, 1H)、8.17 (d, 2H)、7.99 (d, 1H)、7.80 (d, 2H)、7.54 (m, 3H)、7.40 (m, 1H)。

【0078】

3 - 6 - ブロモ - 9 - (4 - ホルミルフェニル) - 9 H - カルバゾール - 3 - カルバル
デヒド (式 3) の合成

【0079】

【化 14】



【0080】

CH₂Cl₂ (20 mL) 及び DMF (20 mL) 中、式 2 の化学物質の溶液 (0.898 g、3 mmol) に、NBS (0.587 mg、3.3 mmol) を少量に分けて添加した。4 時間の攪拌後、形成された沈殿物を濾過し、DMF 及び CH₂Cl₂ で数回洗浄して粗生成物を得た (84% の収率)。この生成物は、以下の特徴を有した。MS (ESI): 378.01 [M + H]⁺。(低い可溶性のため、¹H - NMR データを得ることができない)。

【0081】

4 - 6 - (4 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル (9, 9 - ジメチル - 9 H - フ
ルオレン - 2 - イル) アミノ) フェニル) - 9 - (4 - ホルミルフェニル) - 9 H - カル
バゾール - 3 - カルバルデヒド (式 4) の合成

【0082】

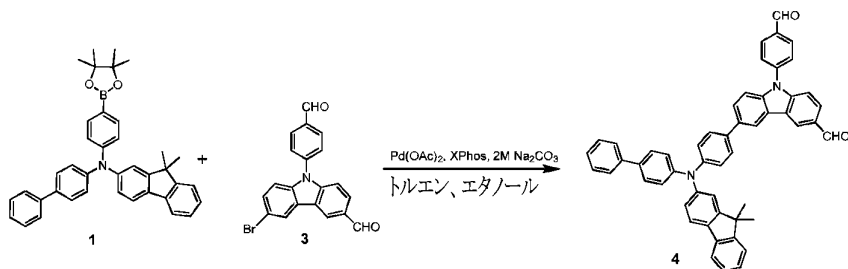
10

20

30

40

【化 15】



【0083】

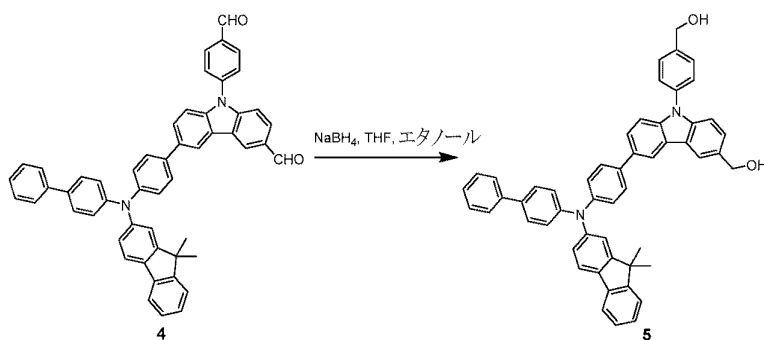
式3の化学物質(0.756 g、2 mmol)、式1の化学物質(1.24 g、2.2 mmol)、Pd(OAc)₂(12.8 mg、0.06 mmol)、及びX-Phos(28.6 mg、0.06 mmol)の混合物に、2.0 MのNa₂CO₃:エタノール:トルエンの1:1:2混合物の比率で、20 mLの混合溶媒を窒素流動下で添加した。反応混合物を90 °Cの窒素雰囲気下で一晩撹拌した。トルエン及びエタノールの蒸発後、水を添加し、混合物をCH₂Cl₂(2×30 mL)で抽出し、組み合わせた有機相を無水MgSO₄で乾燥させた。減圧下で溶媒を除去し、残留物をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーを通して精製し、黄色固体を得た(64%の収率)。この生成物は、以下の特徴を有した。MS(ESI): 735.29 [M+H]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz, TMS, ppm): δ 10.12 (s, 1H)、10.09 (s, 1H)、8.36 (s, 1H)、8.20 (d, 1H)、7.64 (m, 12H)、7.53 (m, 2H)、7.42 (m, 6H)、7.32 (m, 7H)、7.15 (d, 1H)、4.88 (s, 2H)、4.85 (s, 2H)、1.45 (s, 6H)。

【0084】

5. (4-(3-(4-([1,1'-ビフェニル]-4-イル(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)フェニル)-6-(ヒドロキシメチル)-9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)メタノール(式5)の合成

【0085】

【化 16】



【0086】

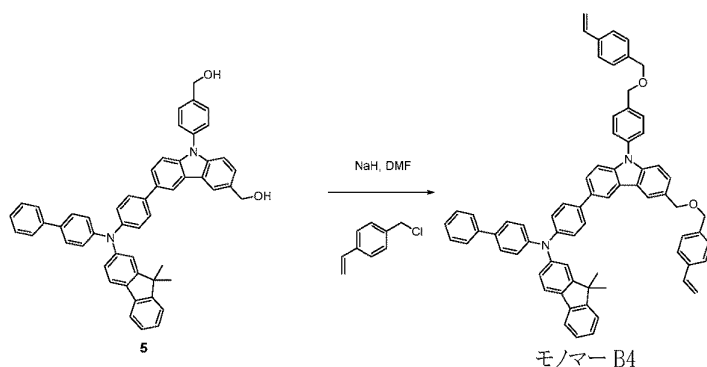
40 °Cの10 mLのTHF及び10 mLのエタノール中、式4の化学物質(734 mg、1 mmol)の溶液に、NaBH₄(302 mg、8 mmol)を窒素雰囲気下で添加した。溶液を室温で2時間かけて撹拌させた。次いで、塩酸水溶液をpH 5まで添加し、混合物を30分間撹拌し続けた。溶媒を真空下で除去し、残留物をジクロロメタンで抽出した。次いで生成物を真空下で乾燥させ、さらに精製することなく次のステップに使用した(95%の収率)。この生成物は、以下の特徴を有した。MS(ESI): 739.32 [M+H]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz, TMS, ppm): δ 8.36 (s, 1H)、8.20 (d, 1H)、7.64 (m, 12H)、7.53 (m, 2H)、7.42 (m, 6H)、7.32 (m, 7H)、7.15 (d, 1H)、4.88 (s, 2H)、4.85 (s, 2H)、3.74 (m, 2H)、1.45 (s, 6H)。

【 0 0 8 7 】

6. モノマー B 化学物質、N - ([1 , 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - N - (4 - (6 - ((4 - ビニルベンジル) オキシ) メチル) - 9 - (4 - ((4 - ビニルベンジル) オキシ) メチル) フェニル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (99 . 6 % 純度) の合成

【 0 0 8 8 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 8 9 】

50 mL の乾燥 DMF 中、式 5 の化学物質 (3 . 69 g、5 mmol) の溶液に、NaH (432 mg、18 mmol) を添加し、次いで混合物を室温で 1 時間攪拌した。1 - (クロロメチル) - 4 - ビニルベンゼン (2 . 75 g、15 mmol) を、注射器を介して上述の溶液に添加した。混合物を一晩かけて 60 ° に加熱した。水で反応停止させた後、混合物を水に注いで DMF を除去した。残留物を濾過し、結果として生じる固体をジクロロメタンで溶解し、それを次いで水で洗浄した。溶媒を真空下で除去し、残留物をジクロロメタンで抽出した。次いで、シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによって、生成物を得た (55 % の収率)。この生成物は、以下の特徴を有した。MS (ESI) : 943 . 42 [M + H]⁺。 ¹H - NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS, ppm) : δ 8 . 35 (s, 1 H)、8 . 17 (d, 1 H)、7 . 62 (m, 12 H)、7 . 42 (m, 14 H)、7 . 29 (m, 10 H)、6 . 72 (dd, 2 H)、5 . 77 (d, 2 H)、5 . 24 (d, 2 H)、4 . 74 (s, 2 H)、4 . 67 (s, 4 H)、4 . 60 (s, 2 H)、1 . 45 (s, 6 H)。

20

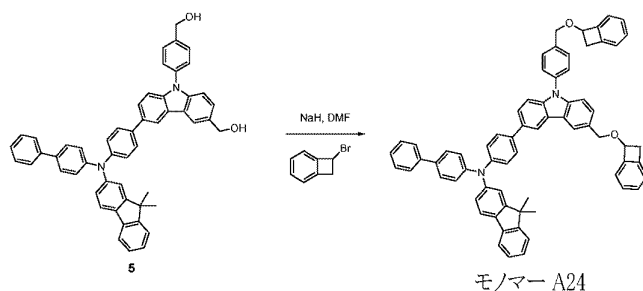
30

【 0 0 9 0 】

7. モノマー A 化学物質、N - ([1 , 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - N - (4 - (6 - ((ビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 (6) , 2 , 4 - トリエン - 7 - イルオキシ) メチル) - 9 - (4 - ((ビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 (6) , 2 , 4 - トリエン - 7 - イルオキシ) メチル) フェニル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (99 . 6 % 純度) の合成

【 0 0 9 1 】

【 化 1 8 】



40

【 0 0 9 2 】

50 mL の乾燥 DMF 中、式 5 の化学物質 (3 . 69 g、5 mmol) の溶液に、Na

50

H (4 3 2 m g 、 1 8 m m o l) を添加し、次いで混合物を室温で 1 時間攪拌した。7 - プロモビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 , 3 , 5 - トリエン (Br - B C B) (2 . 7 5 g 、 1 5 m m o l) を、注射器を介して上述の溶液に添加した。混合物を 6 0 に加熱し、一晚攪拌した。水で反応停止させた後、混合物を水に注いで D M F を除去した。残留物を濾過し、結果として生じる固体をジクロロメタンで溶解し、それを次いで水で洗浄した。溶媒を真空下で除去し、残留物をジクロロメタンで抽出した。次いで、シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによって、生成物を得た (6 5 % の収率) 。この生成物は、以下の特徴を有した。MS (E S I) : 9 4 3 . 4 2 [M + H] ⁺。 ¹ H - N M R (C D C l ₃ , 4 0 0 M H z , T M S , p p m) : δ 8 . 3 5 (s , 1 H) 、 8 . 2 2 (d , 1 H) 、 7 . 6 5 (m , 1 2 H) 、 7 . 4 7 (d , 2 H) 、 7 . 4 3 (m , 6 H) 、 7 . 2 9 (m , 1 0 H) 、 7 . 1 5 (m , 6 H) 、 5 . 2 7 (d , 2 H) 、 4 . 8 9 (s , 2 H) 、 4 . 8 2 (s , 2 H) 、 3 . 5 5 (d , 2 H) 、 3 . 2 2 (d , 2 H) 、 1 . 4 5 (s , 6 H) 。

【 0 0 9 3 】

8 . B 段階 H T L ポリマー調製

モノマー A の化学物質 (モノマー A 2 4 、 6 5 7 . 1 m g 、 0 . 6 9 7 m m o l) 、モノマー B の化学物質 (モノマー B 4 、 4 7 9 . 7 m g 、 0 . 4 9 4 m m o l) 、及びトリス (4 ' - ビニル - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) アミン (モノマー C 6) (7 2 . 7 m g 、 0 . 1 3 2 m m o l 、 9 9 . 6 % 純度) の混合物を、 1 . 2 m L の電子アニソールに溶解させて、 1 0 重量 % の溶液を作製した。上述の溶液の B 段階化を、室素雰囲気下、 1 0 5 で 5 時間かけて行った。室温への冷却後、B 段階 H T L 溶液を電子溶媒で 4 重量 % に希釈した。次いで、等量の電子メタノールを B 段階 H T L 溶液に添加して、H T L ポリマーを溶液から沈殿させた。次いで、B 段階 H T L ポリマーを濾過によって収集し、 4 0 の真空炉内で一晚乾燥させた。結果として生じる B 段階 H T L ポリマーを、電子アニソール中に再溶解させて、 4 重量 % の溶液を作製し、上述の沈殿をもう一度繰り返して、残余 H T L モノマーを完全に除去した。最後に、 0 . 7 1 g (5 9 % の収率) の B 段階 H T L ポリマー生成物を、黄色結晶様固体の形態で収集した。表 1 は、沈殿前後の B 段階 H T L ポリマー分子量及び分布を示した。B 段階 H T L ポリマーの分子量分布は、 2×10^3 g / モル (二量体) ~ 1×10^6 g / モルの範囲で、非常に広範であったことに留意する価値がある。

【 0 0 9 4 】

【 表 1 】

表 1. B 段階 H T L ポリマーの分子量

説明 (g / モル)	M _n	M _w	M _z	M _{z+1}	M _w / M _n
初期 B 段階ポリマー	2, 315	6, 973	18, 812	31, 263	3. 012
第 1 の沈殿	3, 513	9, 774	39, 049	154, 783	2. 782
第 2 の沈殿	4, 243	16, 001	155, 113	437, 472	3. 771

【 0 0 9 5 】

9 . 発光装置製造

酸化インジウムスズ (I T O) ガラス基板 (2 * 2 c m) を溶媒エタノール、溶媒アセトン、及び溶媒イソプロパノールで連続して洗浄し、次いで U V オゾン洗浄剤で 1 5 分間処理した。P l e x t r o n i c s C o m p a n y からの正孔注入層 (H I L) 材料 P l e x c o r e (商標) O C A Q - 1 2 0 0 は、グローブボックス内で水溶液から I T O 基板にスピンコーティングし、 1 5 0 で 2 0 分間焼鈍した。その後、比較蒸発性 H T L 、 N - ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - N - (4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - アミンについては、基板を、H T L 、放出材料層 (E M L) 、電子移送層 (E T L) 、及びカソードの堆積のために熱蒸発器に移し、溶液プロセスのための本発明の H T L については

、アニソール溶液からHTL材料（B段階HTLポリマー）を堆積させ、150 で10分間焼鈍して、有機溶媒を除去した。その後、B段階材料の架橋を、205 で5分間、グローブボックス内のホットプレート上で行った。次いで、後続する燐光緑色（Ph-Green）EML、ETL、及びカソードを連続して堆積させた。最後に、装置を試験前に密封した。

【0096】

正孔輸送層材料としての、B段階ポリマーのエレクトロルミネセント（EL）性能を評価するために、以下の構造を有するOLED装置を製造した。

装置A：ITO/AQ-1200/比較HTL（蒸発、800）/EML/ETL/Al、

10

装置B：ITO/AQ-1200/B段階HTL（架橋せず、400）/EML/ETL/Al、

装置C：ITO/AQ-1200/B段階HTL（架橋、390）/EML/ETL/Al、

装置D：ITO/AQ-1200/10%のp-ドーパントを有するB段階HTL（架橋、290）/EML/ETL/Al。

【0097】

HIL（AQ-1200）、EML、ETL、及びカソードAlの厚さはそれぞれ、470、400、350、及び800 である。

【0098】

20

III．結果

OLED装置の電流-電位-輝度（J-V-L）特性、つまり、駆動電位（V）、輝度効率（Cd/A）、及び1000ニトかつ50mA/cm²の輝度での国際照明委員会（CIE）データ、ならびに15000ニトでの10時間の寿命を、Konica Minolta CompanyからのKeithly（商標）238 High Current Source-Measurement Unit及びCS-100A Color and Luminance Meterで実施し、表2に列挙した。OLED装置のエレクトロルミネセンス（EL）スペクトルを、校正CCD分光器によって収集し、4つ全てのOLED装置実施例について516nmで固定した。

【0099】

30

装置Aは、蒸発性比較HTLで製造した一方で、装置Dは、溶液プロセスを通して、p-ドーパント成分（Acros Companyからのトリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート）を含む本発明のB段階HTLポリマーを堆積させた。装置BまたはCはそれぞれ、p-ドーパント成分を含まない、非架橋B段階HTLポリマーまたは架橋B段階HTLポリマーを堆積させた。装置B及びCと比較して、装置Dは、より長い寿命（60.2%及び79.2%～95.8%）を有し、これは、HTLポリマーにおいてp-ドーパント成分が果たす極めて重要な役割を実証した。装置Bと比較して、装置Cもまた、より長い寿命（79.2%～95.8%）を有し、これは、モノマーC架橋剤が果たす極めて重要な役割を実証した。

【0100】

40

p-ドーパント成分及び本発明の架橋剤をその添加することによって、溶液プロセスによって堆積されたOLED装置性能、詳細には装置寿命が著しく改善され、蒸発性装置（装置A）のそれに非常に近かったことに留意されたい。

【0101】

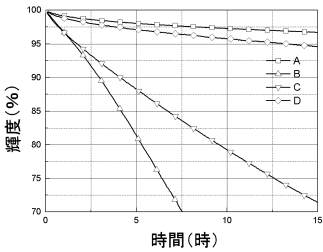
【表 2】

表2

装置	OLED J-V-L特徴					
	V		Cd/A	CIE	寿命	EL
	1000ニト	50mA/cm ²				
A	3.0/5.0		46.9	293, 657	97.2%	516nm
B	3.6/6.4		50.8	292, 656	60.2%	516nm
C	3.8/6.6		50.6	292, 656	79.2%	516nm
D	3.6/6.4		49.5	295, 653	95.8%	516nm

10

【図 1】



フロントページの続き

(73)特許権者 591016862

ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー
 Rohm and Haas Electronic Materials LLC
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455

(74)代理人 110000589

特許業務法人センダ国際特許事務所

(72)発明者 リアム・スペンサー

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブールバード 2301

(72)発明者 ホン・ヨブ・ナ

大韓民国 キョンギ・ド 445-170 ファソン・シ ソク・ドン 1-5

(72)発明者 ヨ・ジン・ドウ

大韓民国 キョンギ・ド 445-170 ファソン・シ ソク・ドン 1-5

(72)発明者 チュン・リウ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48667 ミッドランド 1712 ビルディング エムアイオーピーエス ディヴィジョン

(72)発明者 ミンロン・チュ

中華人民共和国 シャンハイ 201203 ジャンジャン・ハイ・テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー936

(72)発明者 ジチャン・フェン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 ジャンジャン・ハイ・テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー936

(72)発明者 ジェンミン・タン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 ジャンジャン・ハイ・テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー936

(72)発明者 シャオガン・フェン

中華人民共和国 シャンハイ 201203 ジャンジャン・ハイ・テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー936

(72)発明者 ケニス・ケアンズ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48667 ミッドランド 1897 ビルディング ダウ・ケミカル

(72)発明者 ティモシー・デヴリース

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド 1776 ビルディング ミシガン・オーピーエス

(72)発明者 スクリット・ムコパディヤイー

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド 1776 ビルディング エムアイオーピーエス

(72)発明者 ジョン・クラマー

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド 1776 ビルディング ミシガン・オーピーエス

(72)発明者 ピーター・トレフォナス・サード

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 455 ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド内

(72)発明者 デイヴィット・ディー・デボア

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド 1776 ビルディング ミシガン・オーピーエス

(72)発明者 ウィリアム・ウッドワード

アメリカ合衆国 ミシガン州 48667 ミッドランド 1897 ビルディング ダウ・ケミ

カル

審査官 横川 美穂

(56)参考文献 特表2014-518311(JP,A)
特開2014-112689(JP,A)
特開2003-186193(JP,A)
国際公開第2013/005026(WO,A2)
米国特許第05387725(US,A)
特表2017-531047(JP,A)
国際公開第2016/005749(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50-56
C07D 209/86
C08G 61/12
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	聚合物电荷传输层和包括该聚合物电荷传输层的有机电子器件		
公开(公告)号	JP6613298B2	公开(公告)日	2019-11-27
申请号	JP2017508642	申请日	2015-01-08
[标]申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司 罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司 罗门哈斯电子材料有限公司韩国 罗门哈斯电子材料LLC		
当前申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司 罗门哈斯电子材料有限公司韩国 罗门哈斯电子材料LLC		
[标]发明人	リアムスペンサー ホンヨブナ ヨジンドウ チュンリウ ミンロンチュ ジチャンフェン ジェンミンタン シャオガンフェン ケニスケアンズ テイモシーデヴリース スクリットムコパディヤーイ ジョンクラマー ピータートレフォナスサード デイヴィットディーデボア ウィリアムウッドワード		
发明人	リアム・スペンサー ホン・ヨブ・ナ ヨ・ジン・ドウ チュン・リウ ミンロン・チュ ジチャン・フェン ジェンミン・タン シャオガン・フェン ケニス・ケアンズ テイモシー・デヴリース スクリット・ムコパディヤーイ ジョン・クラマー ピーター・トレフォナス・サード デイヴィット・ディー・デボア ウィリアム・ウッドワード		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C07D209/86		
CPC分类号	C07D209/86 H01L51/0003 H01L51/0034 H01L51/0043 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/0059 H01L51/0072 C08G61/124 C08G2261/124 C08G2261/1424 C08G2261/1434 C08G2261/148 C08G2261/18 C08G2261/228 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/3162 C08G2261/3241 C08G2261/512 C08G2261/95 H01L51/004 H01L51/005 H01L51/506		

FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C08G61/12 C07D209/86
優先权	PCT/CN2014/084915 2014-08-21 WO PCT/CN2014/084918 2014-08-21 WO
其他公开文献	JP2017533575A
外部链接	Espacenet

摘要(译)

本发明涉及一种包含聚合物和p型掺杂剂的聚合物电荷转移层。该聚合物包含单体A，单体B和单体C交联剂作为聚合单元。本发明还涉及一种有机电子器件，特别是一种包含聚合物电荷转移层的有机发光器件。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特 許 公 報(B2)	(11) 特許番号 特許第6613298号 (P6613298)
(45) 発行日 令和1年11月27日 (2019.11.27)	(24) 登録日 令和1年11月8日 (2019.11.8)	
(51) Int. Cl. H 0 1 L 51/30 (2006.01) C 0 8 G 61/12 (2006.01) C 0 7 D 209/86 (2006.01)	F I H 0 5 B 33/22 D H 0 5 B 33/14 A C 0 8 G 61/12 C 0 7 D 209/86	
請求項の数 15 (全 33 頁)		
(21) 出願番号 特願2017-508642 (P2017-508642)	(73) 特許権者 502141050	
(86) (22) 出願日 平成27年1月8日 (2015.1.8)	ダウ グローバル テクノロジーズ エル	
(65) 公表番号 特表2017-533575 (P2017-533575A)	エルシー	
(43) 公表日 平成29年11月9日 (2017.11.9)	アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4	
(86) 国際出願番号 PCT/CN2015/070355	、ミッドランド、ダウ センター 2 0 4	
(87) 国際公開番号 WO2016/026266	O	
(87) 国際公開日 平成28年2月25日 (2016.2.25)	(73) 特許権者 509266480	
審査請求日 平成29年12月18日 (2017.12.18)	ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ	
(31) 優先権主張番号 PCT/CN2014/084915	ク・マテリアルズ・コリア・リミテッド	
(32) 優先日 平成26年8月21日 (2014.8.21)	大韓民国 3 3 1 - 9 8 0 チュンチョン	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 中国 (CN)	ナムード チョナンシー ソブクーク 3	
(31) 優先権主張番号 PCT/CN2014/084918	コンダン 1 - ロ 5 6	
(32) 優先日 平成26年8月21日 (2014.8.21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関 中国 (CN)		
最終頁に続く		
(54) 【発明の名称】 ポリマー電荷移送層及びそれを含む有機電子装置		