

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5687628号
(P5687628)

(45) 発行日 平成27年3月18日 (2015. 3. 18)

(24) 登録日 平成27年1月30日 (2015. 1. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 211/61 (2006. 01)

C O 7 C 211/61 C S P

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 2 O

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 14 (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2011-537619 (P2011-537619)
(86) (22) 出願日 平成21年11月19日 (2009. 11. 19)
(65) 公表番号 特表2012-509346 (P2012-509346A)
(43) 公表日 平成24年4月19日 (2012. 4. 19)
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/065163
(87) 国際公開番号 W02010/059837
(87) 国際公開日 平成22年5月27日 (2010. 5. 27)
審査請求日 平成24年11月14日 (2012. 11. 14)
(31) 優先権主張番号 61/115, 984
(32) 優先日 平成20年11月19日 (2008. 11. 19)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 110001243
特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(72) 発明者 ウェイシー ウー
アメリカ合衆国 19350 ペンシルベ
ニア州 ランデンバーグ トートイズシェ
ル レーン 1

最終頁に続く

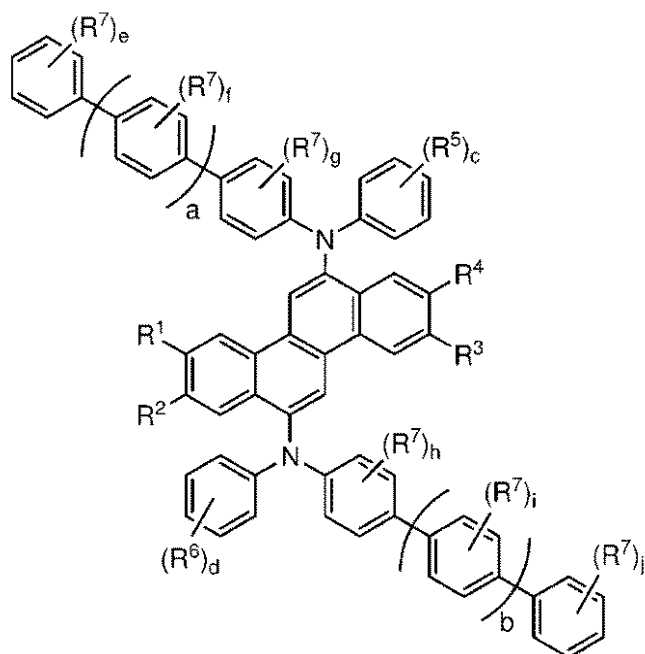
(54) 【発明の名称】 青色または緑色ルミネセンス用途のクリセン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

【化 1】



式 1

(式中 :

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同じまたは異なるものであって、H およびアルキルからなる群から選択され、 R^1 基および R^2 基、あるいは R^3 基および R^4 基は、互いに結合して 5 または 6 員の脂肪族環を形成することができ ;

R^5 および R^6 は、同じまたは異なるものであって、アルキル基、m - フェニル、o - フェニル、p - フェニル、m - カルバゾリル、および p - カルバゾリルからなる群から選択され ;

R^7 は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、アルキル基、フェニル、およびビフェニルからなる群から選択されるか、あるいは隣接する 2 つの R^7 基が互いに結合してナフチル基を形成することができ ;

a および b は、同じまたは異なるものであって、1 ~ 10 の整数であり ;

c および d は、同じまたは異なるものであって、1 ~ 3 の整数であり ;

f、g、h、および i は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 4 の整数であり ;

e および j は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 5 の整数である) を有する化合物。

【請求項 2】

R^1 が、イソプロピル、2 - ブチル、t - ブチル、および 2 - (2 - メチル) - ブチルからなる群から選択される分岐炭化水素アルキル基であり、 R^2 から R^4 が H である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R^1 および R^2 を合わせたものがシクロペンチルおよびシクロヘキシルからなる群から選択される脂肪族環を形成し、 R^3 および R^4 が H である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

R^1 から R^4 のそれぞれが H である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

R^5 および R^6 が、1 ~ 6 個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

c = d = 1 または 2 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

R⁵およびR⁶が、o - フェニル基、m - フェニル基、および m - カルバゾリル基からなる群から選択される芳香族基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8】

R⁷が、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 9】

a から j の少なくとも 1 つが 0 を超える、請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

e = f = g = h = i = j = 0 である、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 11】

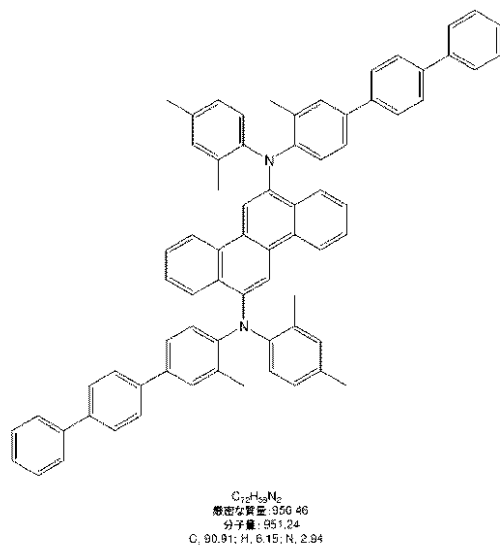
a = b = 2 ~ 5 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 12】

E 1 ~ E 17 から選択される化合物。

【化 2】

E1:

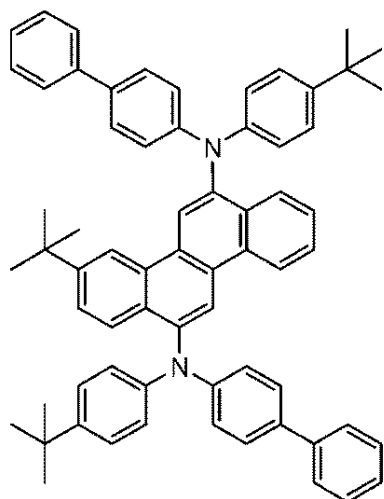


20

30

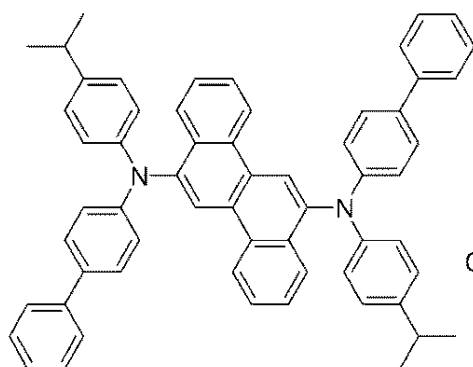
E2:

【化 3】



10

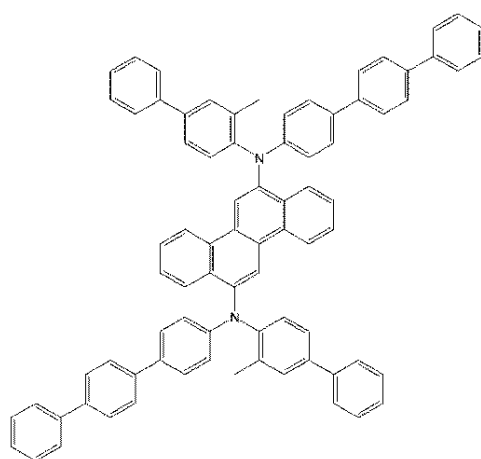
E3:



20

$C_{60}H_{50}N_2$
 厳密な質量: 798.40
 分子量: 799.05
 C, 90.19; H, 6.31; N, 3.51

E4:

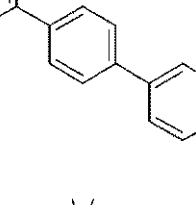


30

40

$C_{59}H_{50}N_2$
 厳密な質量: 1046.46
 分子量: 1047.83
 C, 91.74; H, 5.58; N, 2.67

E5 :



 10
 10

$C_{78}H_{70}N_2$
 厳密な質量: 1034.55
 分子量: 1035.40
 C, 90.48; H, 6.81; N, 2.71

10

Chemical structure of a bis-benzimidazole compound, showing a central benzimidazole core substituted with four phenyl rings. The structure is labeled with the molecular formula $C_{71}H_{56}N_2$, molecular weight 936.44, and elemental analysis: C, 90.99; H, 6.02; N, 2.99.

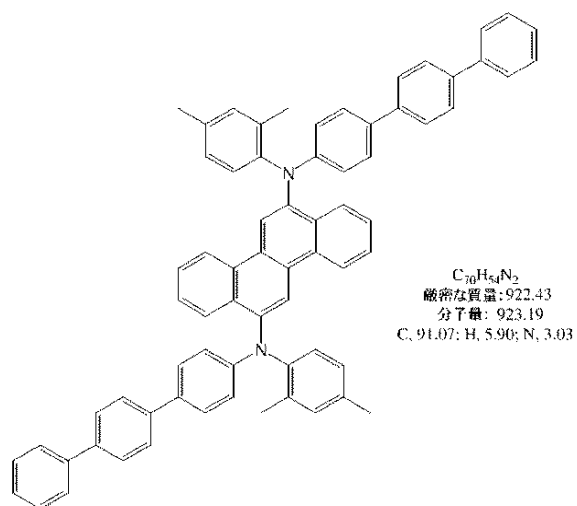
20

30

40

E7:

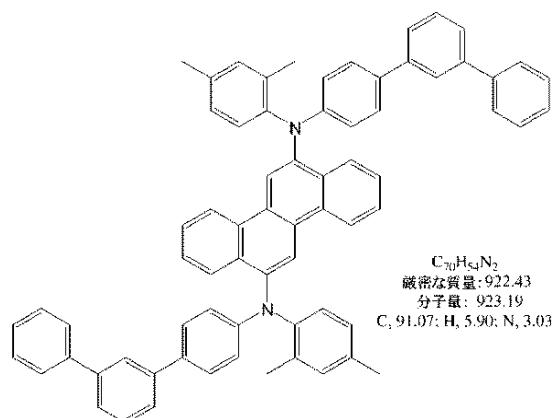
【化 5】



10

E8:

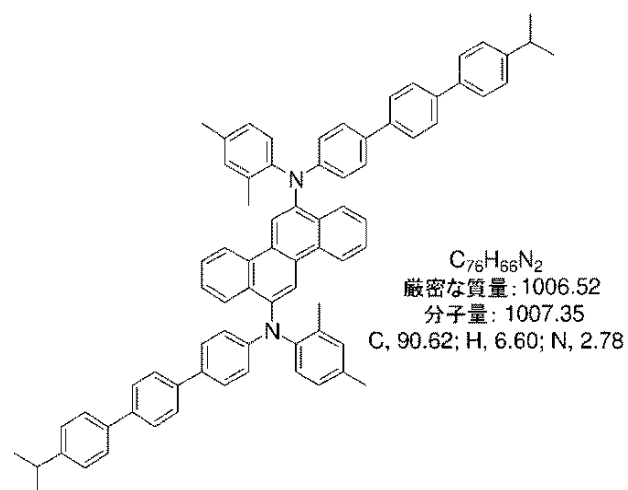
20



30

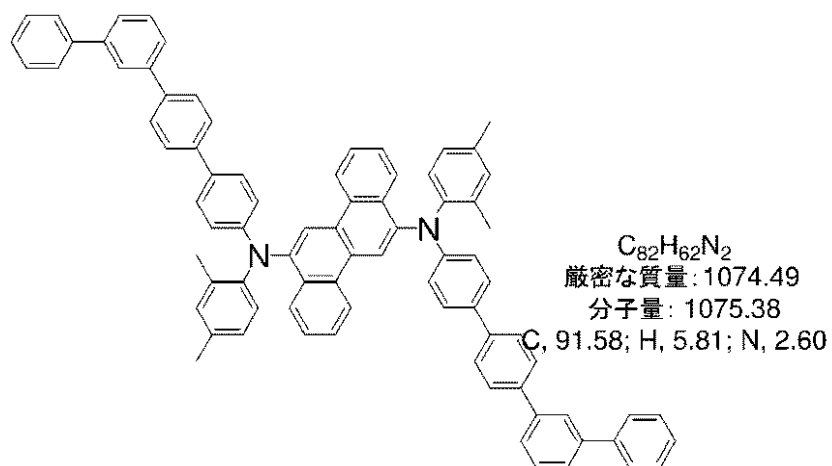
E9:

40



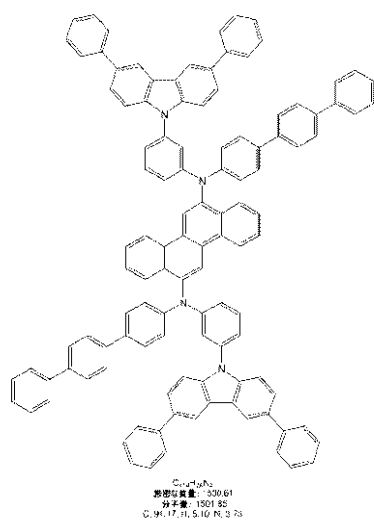
【化 6】

E10:



10

E11:

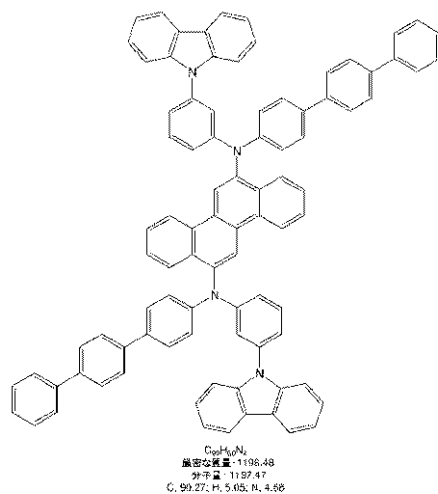


20

30

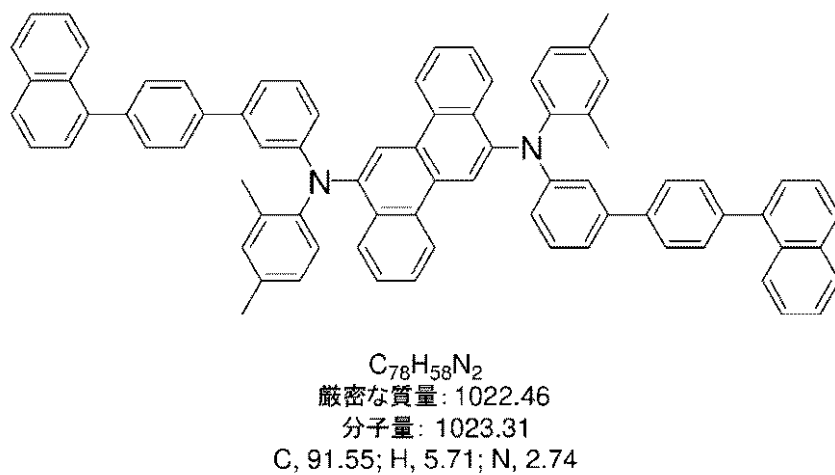
【化 7】

E12:



10

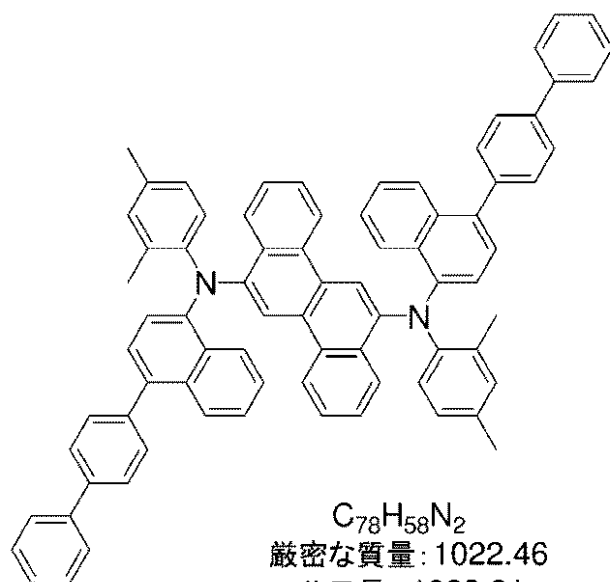
20



30

E13:

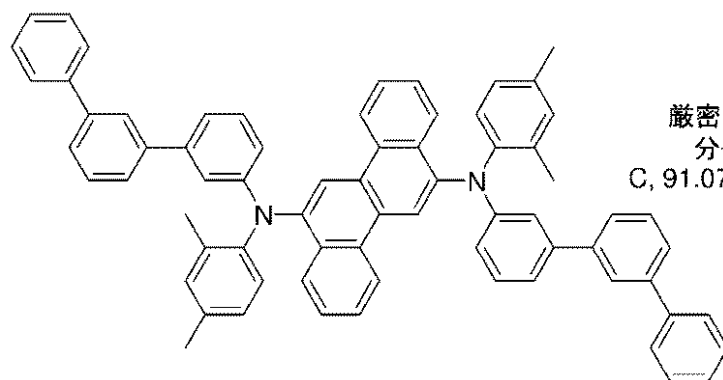
【化 8】



$C_{78}H_{58}N_2$
厳密な質量: 1022.46
分子量: 1023.31
C, 91.55; H, 5.71; N, 2.74

E14:

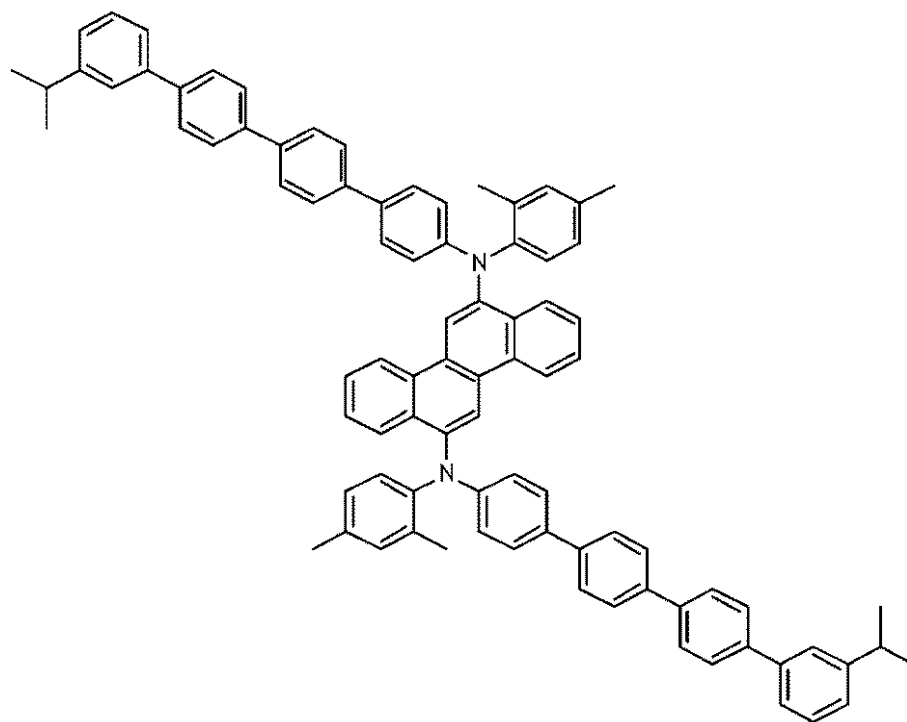
E15:



$C_{70}H_{54}N_2$
厳密な質量: 922.43
分子量: 923.19
C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

E16:

【化 9】



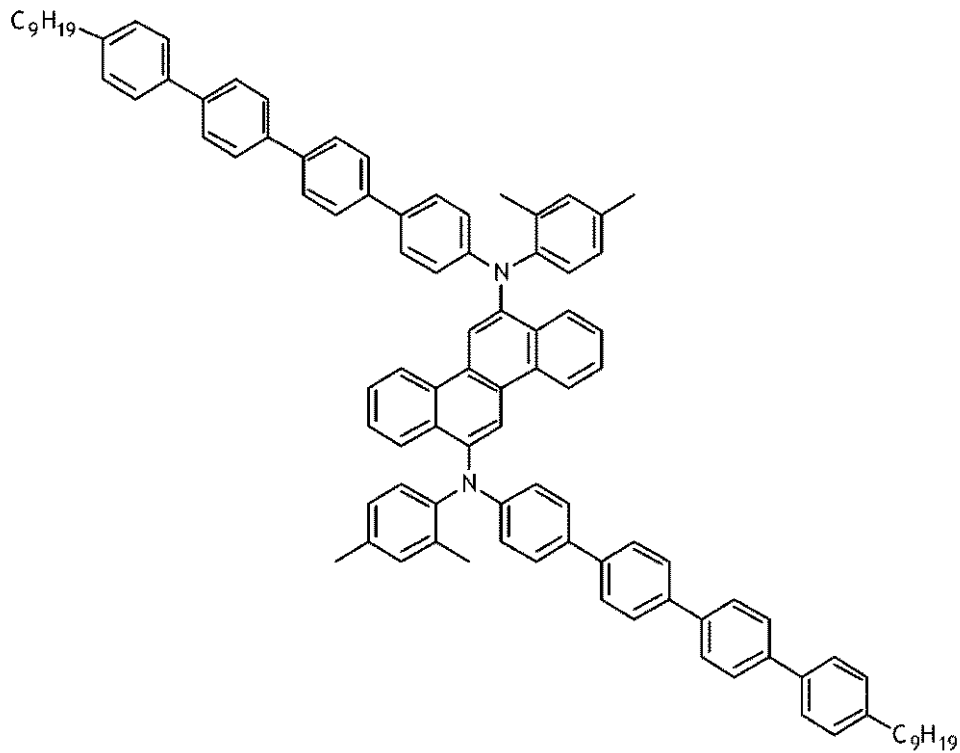
10

20

E17:

30

【化 1 0】



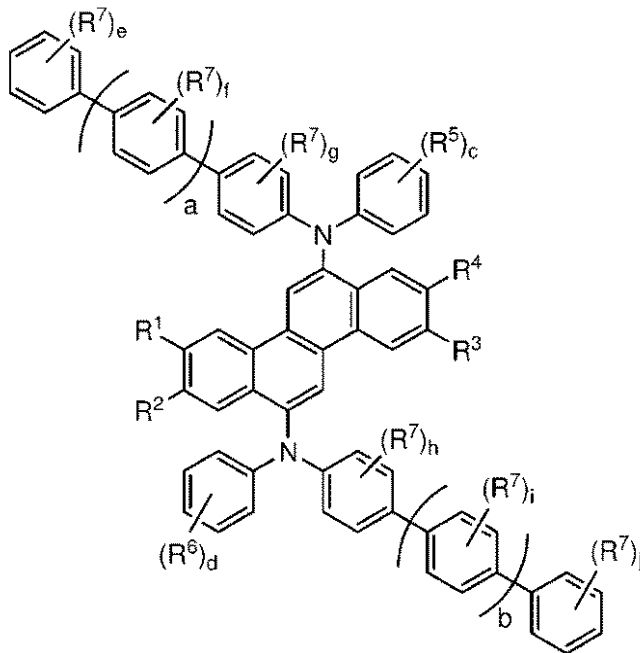
10

20

【請求項 1 3】

第 1 の電気接触層と、第 2 の電気接触層と、それらの間にある少なくとも 1 つ活性層とを含む有機電子デバイスであって、前記活性層が、式 I :

【化 1 1】



30

式 I

40

(式中 :

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同じまたは異なるものであって、H およびアルキルからなる群から選択され、 R^1 基および R^2 基、あるいは R^3 基および R^4 基は、互いに結合して 5 または 6 員の脂肪族環を形成することができ ;

50

R⁵およびR⁶は、同じまたは異なるものであって、アルキル基、m - フェニル、o - フェニル、p - フェニル、m - カルバゾリル、およびp - カルバゾリルからなる群から選択され；

R⁷は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、アルキル基、フェニル、およびビフェニルからなる群から選択されるか、あるいは隣接する2つのR⁷基が互いに結合してナフチル基を形成することができ；

aおよびbは、同じまたは異なるものであって、1 ~ 10の整数であり；

cおよびdは、同じまたは異なるものであって、1 ~ 3の整数であり；

f、g、h、およびiは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 4の整数であり；

eおよびjは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 5の整数である）を有する化合物を含む、有機電子デバイス。

【請求項14】

R¹が、イソプロピル、2 - ブチル、t - ブチル、および2 - (2 - メチル) - ブチルからなる群から選択される分岐炭化水素アルキル基であり、R²からR⁴がHである、請求項13に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、米国特許法第119(e)条に基づき、その記載内容全体が参照により援用される2008年11月19日に出願された米国仮特許出願第61/115,984号明細書の優先権を主張する。

【0002】

本発明は、青色または緑色発光するエレクトロルミネッセンスのクリセン化合物に関する。本発明は、活性層がこのようなクリセン化合物を含む電子デバイスにも関する。

【背景技術】

【0003】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなどの光を発する有機電子デバイスは、多くの異なる種類の電子装置中に存在する。すべてのこのようなデバイスにおいては、2つの電気接触層の間に有機活性層が挟まれている。少なくとも1つの電気接触層は、光が電気接触層を通過できるように光透過性である。電気接触層に電気を印加すると、有機光活性層は、光透過性電気接触層を透過する光を発する。

【0004】

発光ダイオード中の活性成分として有機エレクトロルミネッセンス化合物が使用されることが知られている。アントラセン、チアジアゾール誘導体、およびクマリン誘導体などの単純な有機分子はエレクトロルミネッセンスを示すことが知られている。半導体共役ポリマーもエレクトロルミネッセンス成分として使用されており、たとえば、米国特許第5,247,190号明細書、米国特許第5,408,109号明細書、および欧州特許出願公開第443,861号明細書に開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、エレクトロルミネッセンス化合物、特に青色発光の化合物が引き続き必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

以下の式1の化合物が提供される。

【0007】

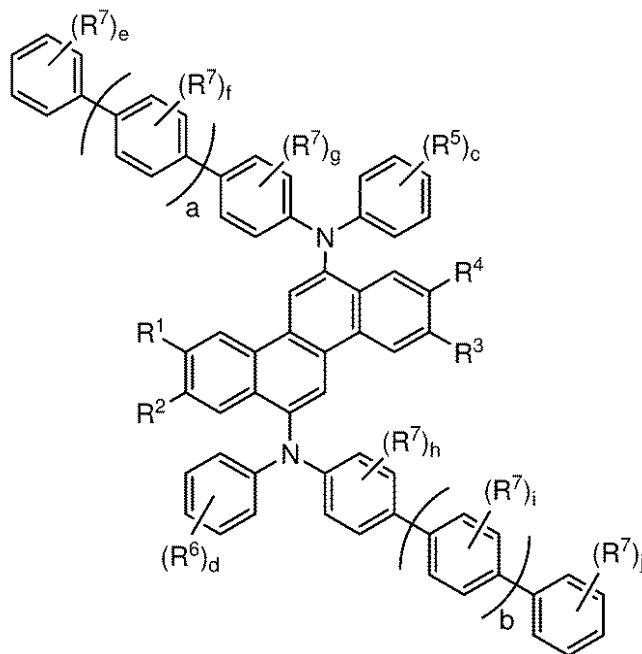
10

20

30

40

【化 1】



式 I

【 0 0 0 8 】

(式中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同じまたは異なるものであって、Hおよびアルキルからなる群から選択され、 R^1 基および R^2 基、あるいは R^3 基および R^4 基は、互いに結合して5または6員の脂肪族環を形成することができ；

R^5 および R^6 は、同じまたは異なるものであって、アルキル基、m - フェニル、o - フェニル、p - フェニル、m - カルバゾリル、およびp - カルバゾリルからなる群から選択され；

R^7 は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、アルキル基、フェニル、およびピフェニルからなる群から選択されるか、あるいは隣接する2つの R^7 基が互いに結合してナフチル基を形成することができ；

a および b は、同じまたは異なるものであって、0 ~ 10 の整数であり；

c および d は、同じまたは異なるものであって、1 ~ 3 の整数であり；

f、g、h、および i は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 4 の整数であり；および

e および j は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 5 の整数である）。

【 0 0 0 9 】

式 I の化合物を含む活性層を含む電子デバイスも提供される。

【 0 0 1 0 】

本明細書において提示される概念の理解をすすめるために、添付の図面において実施形態を説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】有機電子デバイスの一例の図である。

【図 2】相対的なデバイス寿命のグラフである。

【 0 0 1 2 】

当業者であれば理解しているように、図面中の物体は、平易かつ明快にするために示されており、必ずしも縮尺通りに描かれているわけではない。たとえば、実施形態を理解しやすいようにするために、図面中の一部の物体の寸法が他の物体よりも誇張されている場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0013】

多数の態様および実施形態が本明細書において開示されるが、これらは例示的で非限定的なものである。本明細書を読めば、当業者には、本発明の範囲から逸脱しない他の態様および実施形態が可能であることが理解されよう。

【0014】

任意の1つ以上の実施形態の他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。この詳細な説明では、最初に、用語の定義および説明を扱い、続いて、クリセン化合物、電子デバイス、そして最後に実施例を扱う。

【0015】

1. 用語の定義および説明

以下に説明する実施形態の詳細を扱う前に、一部の用語について定義または説明を行う。

【0016】

本明細書において使用される場合、用語「脂肪族環」は、非局在化 電子を有さない環状基を意味することを意図している。ある実施形態においては、脂肪族環は不飽和を有さない。ある実施形態においては、この環は1つの二重結合または三重結合を有する。

【0017】

用語「アルキル」は、1つの結合点を有する脂肪族炭化水素から誘導される基を意味することを意図しており、線状、分岐、または環状の基が含まれる。この用語は、ヘテロアルキル類を含むことを意図している。用語「炭化水素アルキル」は、ヘテロ原子を全く有さないアルキル基を意味する。ある実施形態においては、アルキル基は1～20個の炭素原子を有する。

【0018】

用語「アリール」は、1つの結合点を有する芳香族炭化水素から誘導される基を意味することを意図している。この用語は、1つの環を有する基、および1つの結合によって結合したり互いに縮合したりする場合がある複数の環を有する基を含んでいる。この用語は、ヘテロアリール類を含むことを意図している。用語「アリーレン」は、2つの結合点を有する芳香族炭化水素から誘導される基を意味することを意図している。ある実施形態においては、アリール基は3～60個の炭素原子を有する。

【0019】

用語「青色」は、約400～500nmの範囲内の波長で発光極大を有する放射線を意味する。

【0020】

用語「分岐アルキル」は、少なくとも1つの第2級または第3級炭素を有するアルキル基を意味する。用語「第2級アルキル」は、第2級炭素原子を有する分岐アルキル基を意味する。用語「第3級アルキル」は、第3級炭素原子を有する分岐アルキル基を意味する。ある実施形態においては、分岐アルキル基は、第2級または第3級炭素を介して結合する。

【0021】

用語「化合物」は、原子からなる分子から構成される非帯電物質であって、これらの原子が、物理的手段によって分離することができない物質を意味することを意図している。デバイス中の層に言及するために使用される場合、語句「隣接する」は、ある層が別の層のすぐ隣にあることを必ずしも意味するものではない。他方で、語句「隣接するR基」は、化学式中で互いに隣同士であるR基（すなわち、1つの結合によって連結した複数の原子上に存在する複数のR基）を意味するために使用される。用語「光活性」は、エレクトロルミネッセンスおよび/または感光性を示すあらゆる材料を意味する。

【0022】

用語「緑色」は、約500～600nmの範囲内の波長で発光極大を有する放射線を意味する。

10

20

30

40

50

【0023】

接頭語「ヘテロ」は、1つ以上の炭素原子が異なる原子で置換されていることを示している。ある実施形態においては、この異なる原子はN、O、またはSである。

【0024】

用語「層」は、用語「膜」と同義的に使用され、所望の領域を覆うコーティングを意味する。この用語は大きさによって限定されることはない。この領域は、デバイス全体の大きさであってもよいし、実際の視覚的表示などの特殊機能領域の小ささ、または1つのサブピクセルの小ささであってもよい。層および膜は、気相堆積、液相堆積（連続的技術および不連続な技術）、および熱転写などの従来のあらゆる堆積技術によって形成することができる。連続堆積技術としては、スピンコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、これらに限定されるものではない。不連続堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0025】

用語「有機電子デバイス」または場合により単に「電子デバイス」は、1つ以上の有機半導体層または有機半導体材料を含むデバイスを意味することを意図している。

【0026】

特に明記されない限り、全ての基は非置換である。ある実施形態においては、置換基は、ハライド、アルキル、アルコキシ、アリール、およびシアノからなる群から選択される。

20

【0027】

特に定義しない限り、本明細書において使用されるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されている意味と同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似または同等の方法および材料を使用して、本発明の実施形態の実施または試験を行うことができるが、好適な方法および材料について以下に説明する。本明細書において言及されるあらゆる刊行物、特許出願、特許、およびその他の参考文献は、それらの記載内容全体が参照として援用される。矛盾が生じる場合には、定義を含めて本明細書に従うものとする。さらに、材料、方法、および実施例は、単に説明的なものであって、限定を意図したものではない。

30

【0028】

さらに、全体的にIUPAC番号方式が使用され、周期表の族は、左から右に1~18の番号が付けられる(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000)。

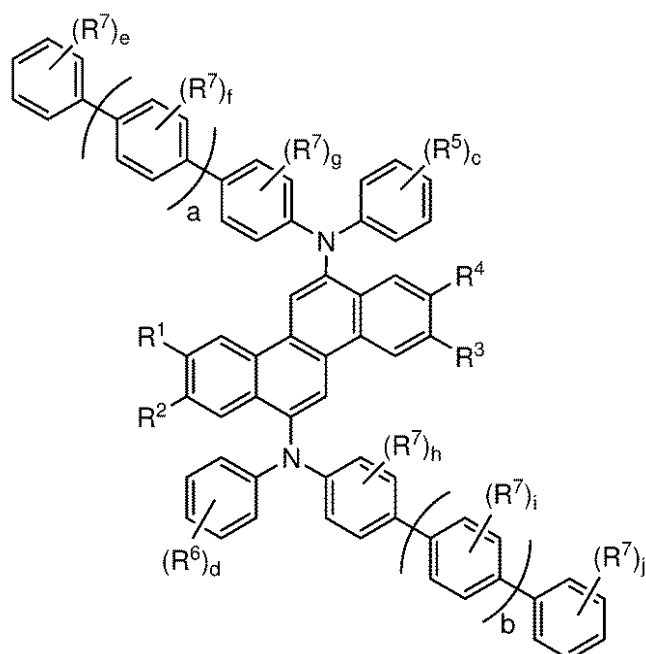
【0029】

2. クリセン化合物

本発明の一態様は式I:

【0030】

【化 2】



式 I

【 0 0 3 1 】

(式中 :

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同じまたは異なるものであって、H およびアルキルからなる群から選択され、 R^1 基および R^2 基、あるいは R^3 基および R^4 基は、互いに結合して 5 または 6 員の脂肪族環を形成することができ；

R^5 および R^6 は、同じまたは異なるものであって、アルキル基、m - フェニル、o - フェニル、p - フェニル、m - カルバゾリル、および p - カルバゾリルからなる群から選択され；

R^7 は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、アルキル基、フェニル、およびビフェニルからなる群から選択されるか、あるいは隣接する 2 つの R^7 基が互いに結合してナフチル基を形成することができ；

a および b は、同じまたは異なるものであって、0 ~ 10 の整数であり；

c および d は、同じまたは異なるものであって、1 ~ 3 の整数であり；

f、g、h、および i は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 4 の整数であり；および

e および j は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0 ~ 5 の整数である）。この化合物は、青色または緑色の発光が可能である。

【 0 0 3 2 】

ある実施形態においては、 R^1 から R^4 は炭化水素アルキル基である。ある実施形態においては、 R^1 は分岐炭化水素アルキル基であり、 R^2 から R^4 は H である。ある実施形態においては、分岐炭化水素アルキル基は 3 ~ 8 個の炭素原子を有する。ある実施形態においては、分岐炭化水素アルキル基は、イソプロピルおよび 2 - ブチルからなる群から選択される第 2 級アルキルである。ある実施形態においては、分岐炭化水素アルキル基は、t - ブチルおよび 2 - (2 - メチル) - ブチルからなる群から選択される第 3 級アルキルである。

【 0 0 3 3 】

ある実施形態においては、 R^1 と R^2 とを合わせたもの、および R^3 と R^4 とを合わせたものが 5 または 6 員の脂肪族環を形成する。ある実施形態においては、この脂肪族環はシクロヘキシルおよびシクロペンチルからなる群から選択される。ある実施形態においては、脂肪族環は 1 つ以上のアルキル置換基を有する。ある実施形態においては、 R^1 と R^2 とを

合わせたものが5または6員の脂肪族環を形成し、 R^3 および R^4 はHである。

【0034】

ある実施形態においては、 R^1 から R^4 のそれぞれがHである。

【0035】

ある実施形態においては、 R^5 および R^6 は、直鎖または分岐のアルキル基である。ある実施形態においては、 R^5 および R^6 は、直鎖または分岐の炭化水素アルキル基である。ある実施形態においては、 R^5 および R^6 は、1～6個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である。ある実施形態においては、 $c = d = 1$ であり、 R^5 および R^6 が4位に存在する。ある実施形態においては、 $c = d = 2$ であり、 R^5 および R^6 が2位および4位に存在する。

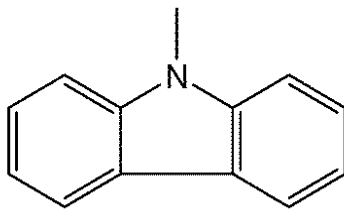
10

【0036】

ある実施形態においては、 R^5 および R^6 は、o-フェニル基、m-フェニル基、p-フェニル基、m-カルバゾリル基、およびp-カルバゾリル基からなる群から選択される芳香族基である。m-カルバゾリルは、対象分子のフェニル環の3位に結合する基

【0037】

【化3】



20

【0038】

を意味する。p-カルバゾリルは、対象分子のフェニル環の4位に結合する上記基を意味する。これらの芳香族基は、アルキル基またはフェニル基でさらに置換されていてもよい。

【0039】

ある実施形態においては、 R^7 は、1～10個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である。ある実施形態においては、eからjの少なくとも1つは0を超える。ある実施形態においては、 $e = f = g = h = i = j = 0$ である。

30

【0040】

ある実施形態においては、aおよびbは1～10である。ある実施形態においては、aおよびbは2～5である。

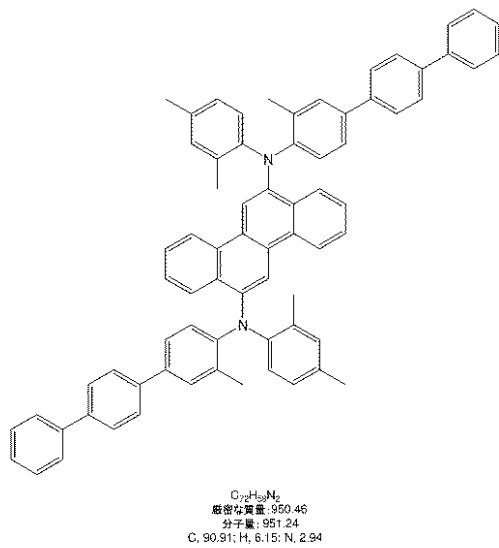
【0041】

ある実施形態においては、クリセン化合物は化合物E1からE17から選択される：

【0042】

【化 4】

E1:



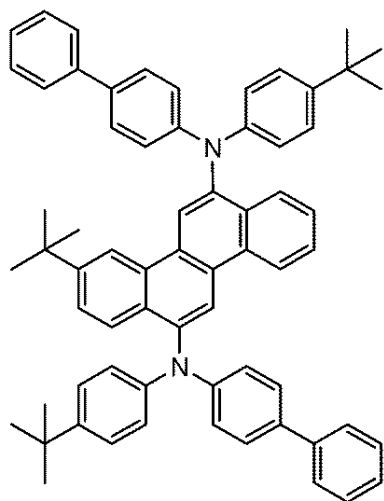
10

E2:

【 0 0 4 3 】

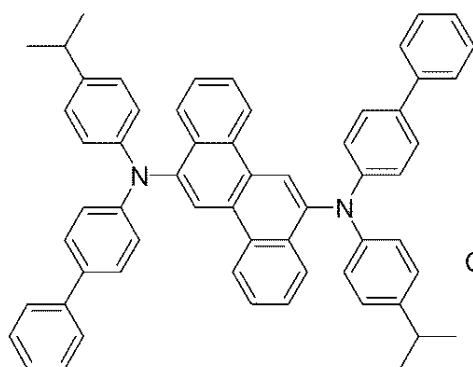
20

【化 5】



10

E3:

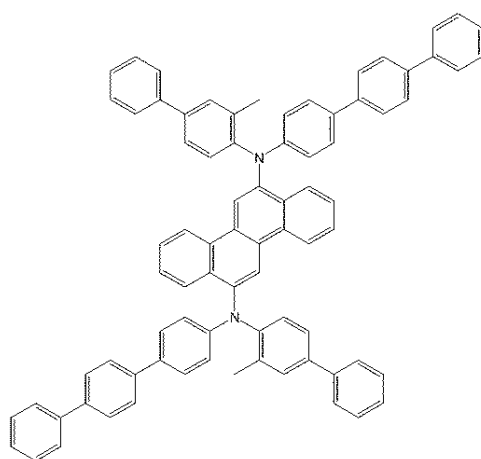


20

$C_{60}H_{50}N_2$
 厳密な質量: 798.40
 分子量: 799.05
 C, 90.19; H, 6.31; N, 3.51

30

E4:



40

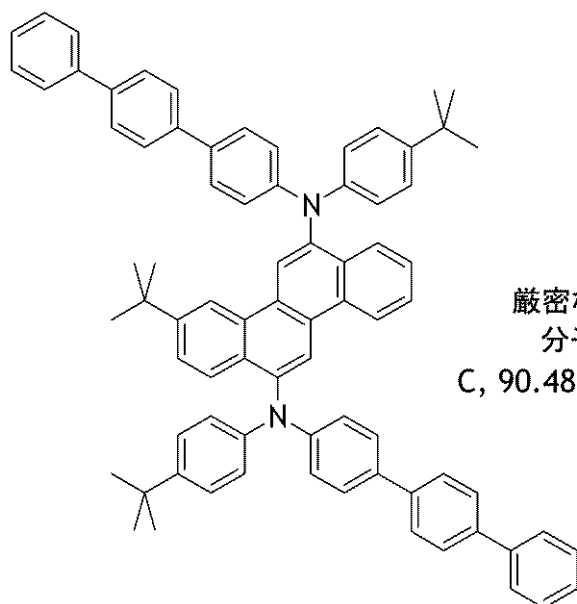
$C_{60}H_{50}N_2$
 厳密な質量: 1046.46
 分子量: 1047.33
 C, 91.74; H, 5.58; N, 2.67

E5:

【 0 0 4 4 】

50

【化 6】

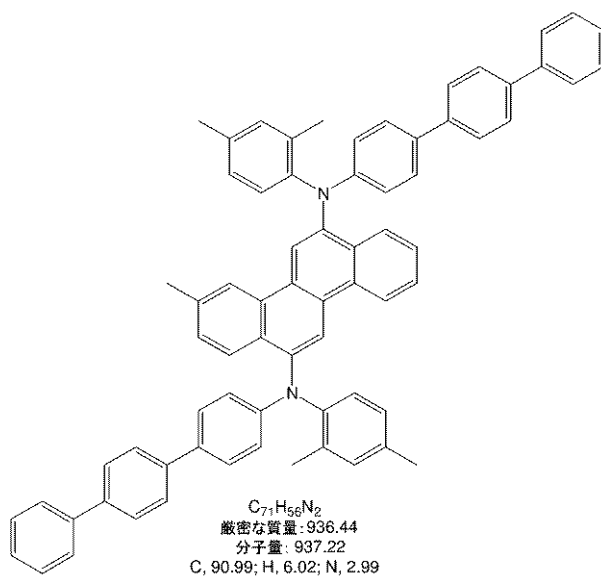


$C_{78}H_{70}N_2$
 厳密な質量: 1034.55
 分子量: 1035.40
 C, 90.48; H, 6.81; N, 2.71

10

E6:

20



$C_{71}H_{56}N_2$
 厳密な質量: 936.44
 分子量: 937.22
 C, 90.99; H, 6.02; N, 2.99

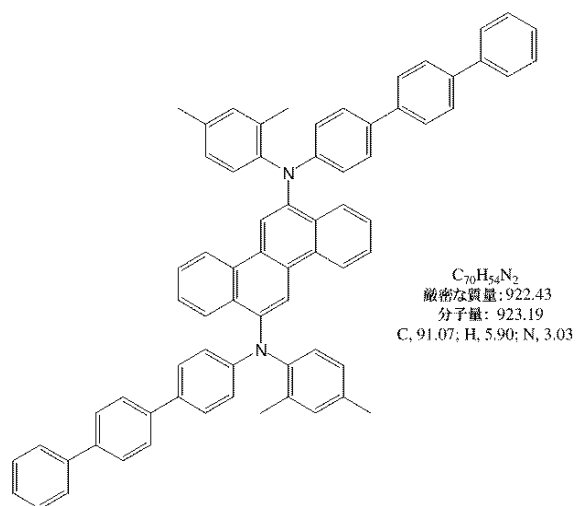
30

40

E7:

【 0 0 4 5 】

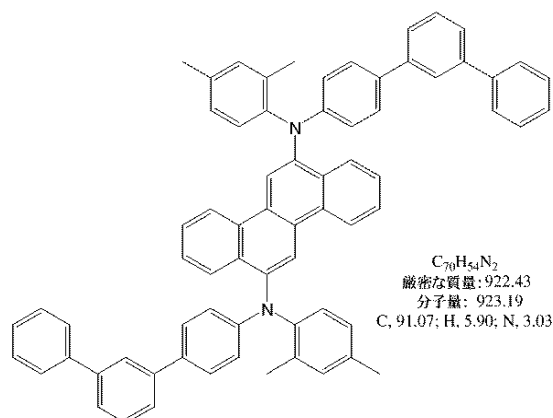
【化 7】



10

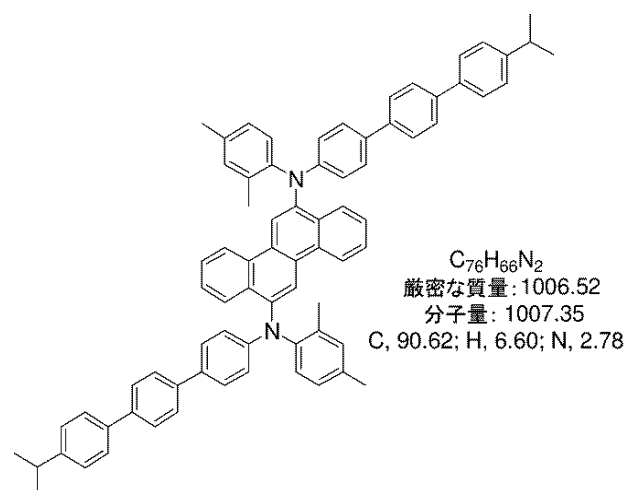
E8:

20



30

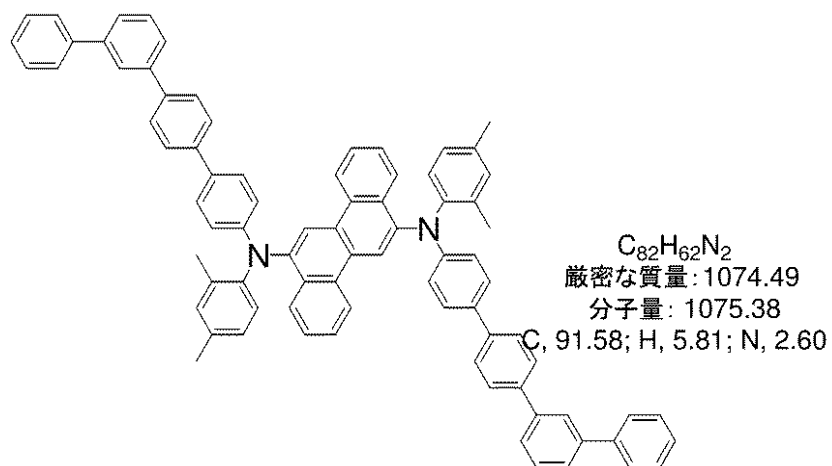
E9:



40

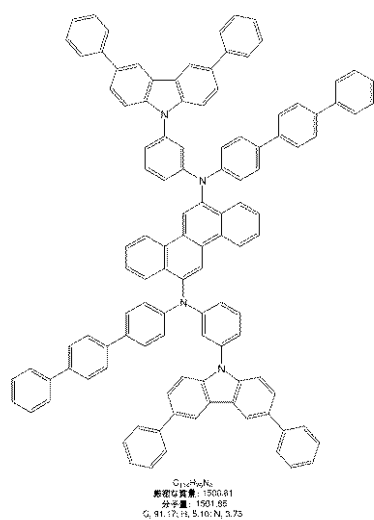
【化 8】

E10:



10

E11:



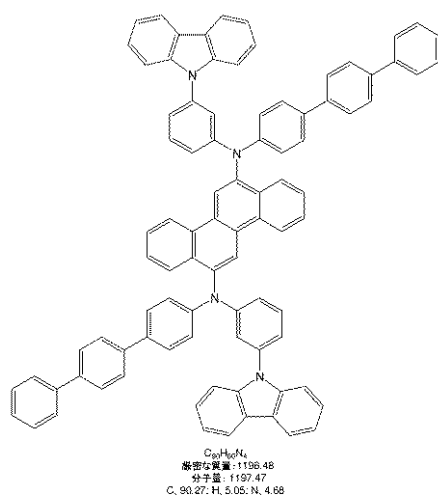
20

30

【 0 0 4 7 】

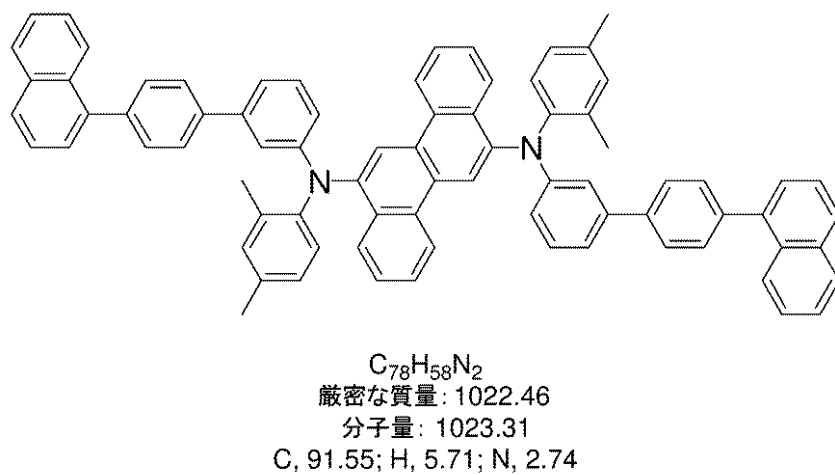
【化 9】

E12:



10

20

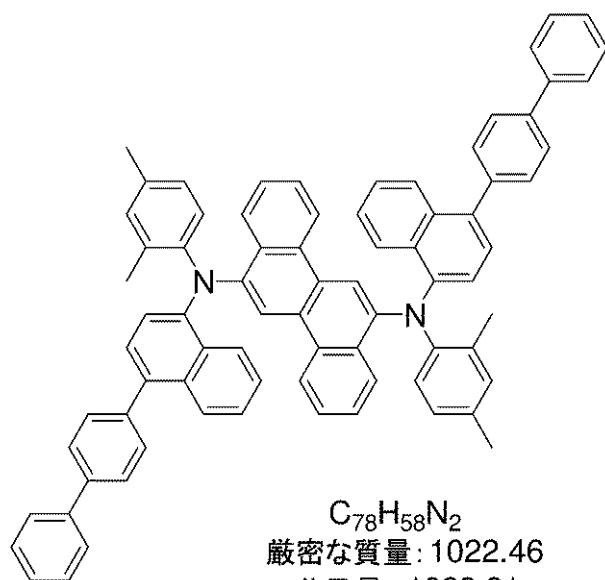


30

E13:

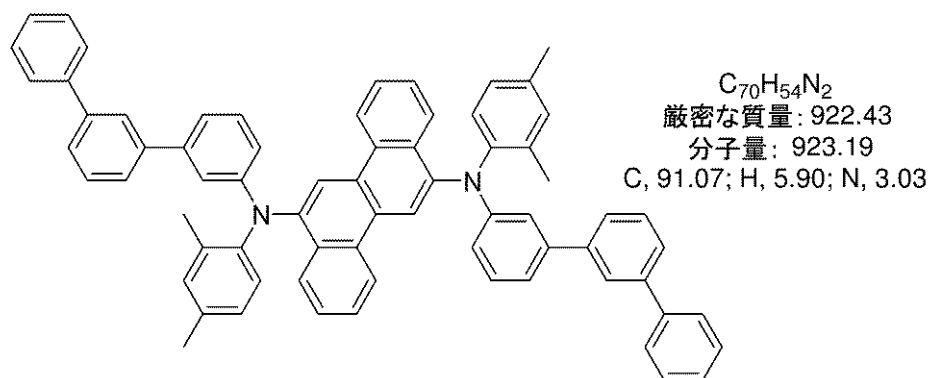
【 0 0 4 8 】

【化 1 0】



E14:

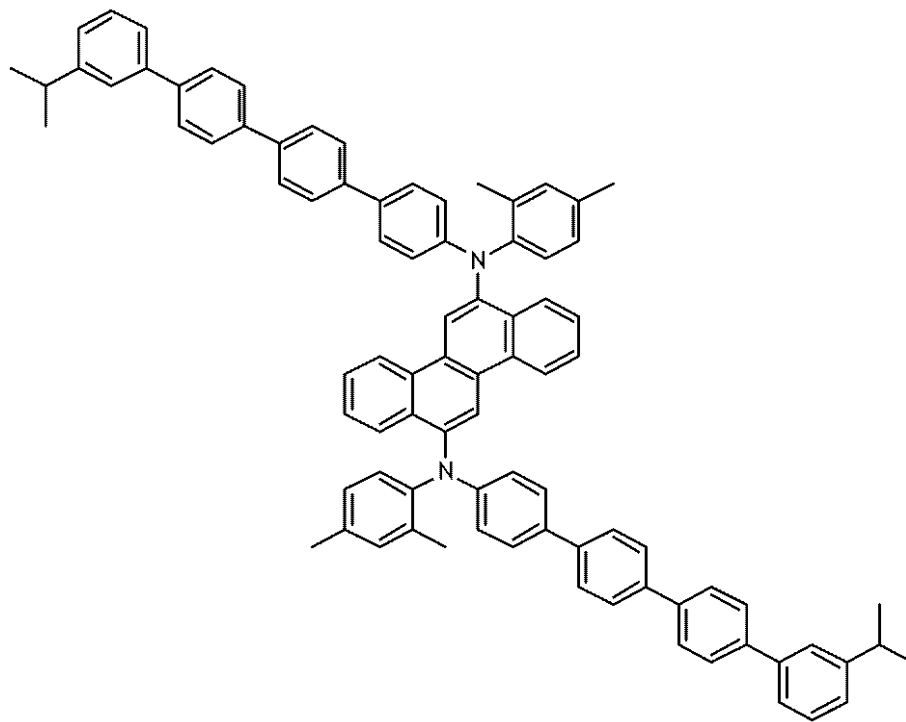
E15:



E16:

【 0 0 4 9】

【化 1 1】



10

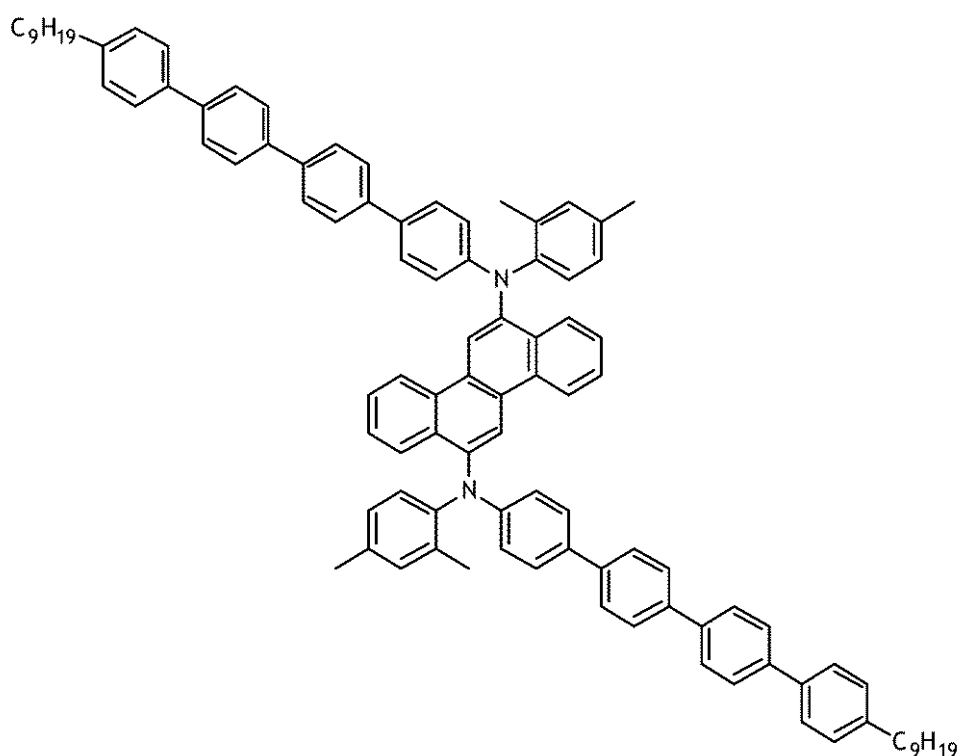
20

E17:

30

【 0 0 5 0 】

【化 1 2】



【0051】

本発明の新規クリセン類は、周知のカップリング反応および置換反応によって調製することができる。代表的な調製は実施例に示している。

【0052】

本発明に記載のクリセン化合物は、液相堆積技術を使用して膜を形成することができる。ホストマトリックス中に分散したこれらの材料の薄膜は、良好から優秀なフォトルミネッセンス特性および青色または緑色発光を示す。

【0053】

本発明に記載のクリセン化合物は、アミノ窒素上にマルチフェニル置換基を有する。マルチフェニル基は、ピフェニル、ターフェニル、クアテルフェニル、およびそれを超えるものであってよい。驚くべきことであり予期せぬことに、これらの化合物は、1つのみのフェニル置換基をアミノ窒素上に有するクリセン化合物と比較すると、大きく改善された性質を有する。本発明に記載のクリセン化合物を有する活性層を含む電子デバイスは、大きく改善された寿命を有する。窒素置換基上の繰り返し単位数が増加するとともに、寿命が延長することを発見した。さらに、寿命の延長は、高い量子効率および良好な色とともに実現される。

【0054】

3. 電子デバイス

本明細書に記載の青色発光材料を含む1つ以上の層を有することが有益となりうる有機電子デバイスとしては、(1)電気エネルギーを放射線に変換するデバイス(たとえば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、またはダイオードレーザー)、(2)電子的過程を介して信号を検出するデバイス(たとえば、光検出器、光導電セル、フォトレジスタ、光スイッチ、光トランジスタ、光電管、IR検出器)、(3)放射線を電気エネルギーに変換するデバイス(たとえば、光起電力デバイスまたは太陽電池)、ならびに(4)1つ以上の有機半導体層を含む1つ以上の電子部品(たとえば、トランジスタまたはダイオード)を含むデバイスが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

有機電子デバイス構造の一例を図1に示す。デバイス100は、第1の電気接触層のアノード層110、および第2の電気接触層のカソード層160、並びにそれらの間の光活性層140を有する。アノードに隣接して緩衝層120が存在する。緩衝層に隣接して、正孔輸送材料を含む正孔輸送層130が存在する。カソードに隣接して、電子輸送材料を含む電子輸送層150が存在することができる。選択肢の1つとして、デバイスは、アノード110の隣に1つ以上の追加の正孔注入層または正孔輸送層（図示せず）、および/またはカソード160の隣に1つ以上の追加の電子注入層または電子輸送層（図示せず）を使用することができる。

【0056】

層120から150は、個別および集合的に活性層と呼ばれる。

10

【0057】

一実施形態においては、種々の層は以下の範囲の厚さを有する：アノード110、500~5000、一実施形態においては1000~2000；緩衝層120、50~2000、一実施形態においては200~1000；正孔輸送層130、50~2000、一実施形態においては200~1000；光活性層140、10~2000、一実施形態においては100~1000；層150、50~2000、一実施形態においては100~1000；カソード160、200~10000、一実施形態においては300~5000。デバイス中の電子-正孔再結合領域の位置、したがってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対厚さによって影響されうる。層の厚さの望ましい比は、使用される材料の厳密な性質に依存する。

20

【0058】

デバイス100の用途に依存するが、光活性層140は、印加電圧によって励起する発光層（発光ダイオード中または発光電気化学セル中など）、放射エネルギーに応答し、バイアス電圧の印加を使用してまたは使用せずに信号を発生する材料層（光検出器中など）であってよい。光検出器の例としては、光導電セル、フォトレジスタ、光スイッチ、光トランジスタ、および光電管、ならびに光起電力セルが挙げられ、これらの用語は、Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470および476 (McGraw-Hill, Inc., 1966)に記載されている。

30

【0059】

a. 光活性層

式Iのクリセン化合物は、層140中の光活性材料として有用である。これらの化合物は単独で使用することもできるし、ホスト材料と組み合わせることもできる。

【0060】

ある実施形態においては、ホストは、ビス縮合環状芳香族化合物である。

【0061】

ある実施形態においては、ホストは、アントラセン誘導体化合物である。ある実施形態においてはこの化合物は以下の式：



（式中：

A_nはアントラセン部分であり；

Lは二価の連結基である）

で表される。

40

【0062】

この式のある実施形態においては、Lは、単結合、-O-、-S-、-N(R)-、または芳香族基である。ある実施形態においては、A_nは、モノ-またはジフェニルアントリル部分である。

【0063】

ある実施形態においては、ホストは式：



50

(式中：

A^n はアントラセン部分であり；

A は、出現ごとに同種または異種であり、芳香族基である)

で表される。

【0064】

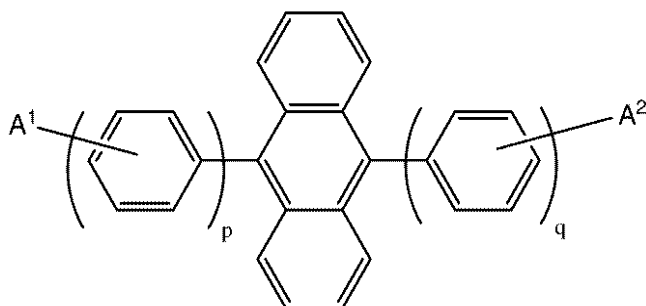
ある実施形態においては、A 基は、アントラセン部分の 9 位または 10 位に結合している。ある実施形態においては、A は、ナフチル、ナフチルフェニレン、およびナフチルナフチレンからなる群から選択される。ある実施形態においては、この化合物は対称であり、ある実施形態においては、この化合物は非対称である。

【0065】

ある実施形態においては、ホストは式：

【0066】

【化13】



【0067】

(式中：

A^1 および A^2 は、出現ごとに同種または異種であり、H、芳香族基、およびアルケニル基からなる群から選択されるか、または A が 1 つ以上の複合芳香環を表すことができ；

p および q は、同種または異種であり、1 ~ 3 の整数である)

で表される。ある実施形態においては、アントラセン誘導体は非対称である。ある実施形態においては、 $p = 2$ および $q = 1$ である。ある実施形態においては、 A^1 および A^2 の少なくとも 1 つがナフチル基である。

【0068】

ある実施形態においては、ホストは

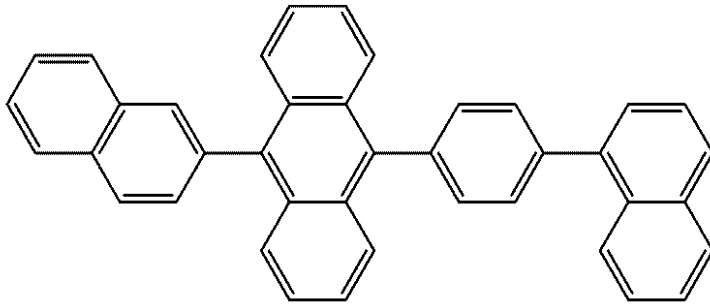
【0069】

10

20

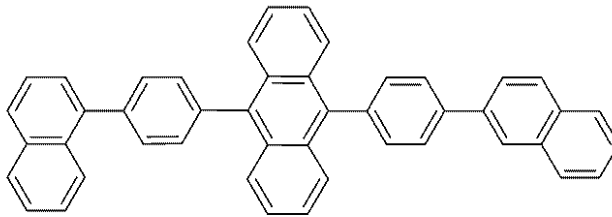
30

【化 1 4】



10

H2



20

【0070】

およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0071】

式 I のクリセン化合物は、光活性層中の発光ドーパントとして有用であることに加えて、光活性層 140 中の別の発光ドーパントの電荷キャリアホストとして機能することもできる。

【0072】

b. 他のデバイス層

デバイス中の他の層は、そのような層中に有用であることが知られているあらゆる材料でできていてよい。

30

【0073】

アノード 110 は、正電荷キャリアの注入に特に有効な電極である。アノードは、たとえば金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合金属酸化物を含有する材料でできていてもよいし、伝導性ポリマー、およびそれらの混合物であってもよい。好適な金属としては、11 族金属、4～6 族の金属、および 8～10 族の遷移金属が挙げられる。アノードが光透過性となるべき場合には、インジウムスズ酸化物などの 12 族、13 族、および 14 族の金属の混合金属酸化物が一般に使用される。アノード 110 は、「Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer」、Nature 第 357 巻、pp 477-479 (1992 年 6 月 11 日) に記載されるようなポリアニリンなどの有機材料を含むこともできる。アノードおよびカソードの少なくとも 1 つは、発生した光を観察できるように、少なくとも部分的に透明であることが望ましい。

40

【0074】

緩衝層 120 は緩衝材料を含み、限定するものではないが、下にある層の平坦化、電荷輸送および/または電荷注入特性、酸素または金属イオンなどの不純物の捕捉、ならびに有機電子デバイスの性能を促進または改善する他の特徴などの、1 つまたは複数の機能を有機電子デバイス中で有することができる。緩衝材料は、ポリマー、オリゴマー、または小分子であってもよい。これらは、溶液、分散体、懸濁液、エマルジョン、コロイド混合物、またはその他の組成物の形態であってもよい液体から気相堆積または堆積することができ

50

る。

【0075】

緩衝層は、プロトン酸がドーブされることが多いポリアニリン(PANI)またはポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)などのポリマー材料で形成され得る。プロトン酸は、たとえば、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)などであってよい。

【0076】

緩衝層は、銅フタロシアニンやテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン系(TTF-TCNQ)などの電荷輸送化合物などを含むことができる。

【0077】

ある実施形態においては、緩衝層は、少なくとも1種類の導電性ポリマーおよび少なくとも1種類のフッ素化酸ポリマーを含む。このような材料は、たとえば、米国特許出願公開第2004-0102577号明細書、米国特許出願公開第2004-0127637号明細書、および米国特許出願公開第2005/205860号明細書に記載されている。

【0078】

層130の正孔輸送材料の例は、たとえば、Y. Wangにより、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第4版、第18巻、p. 837-860、1996にまとめられている。正孔輸送分子および正孔輸送ポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子は：N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)、1, 1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス(3-メチルフェニル)-N, N, N', N'-2, 5-フェニレンジアミン(PDA)、a-フェニル4-N, N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4(N, N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)、1, 2-trans-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TTB)、N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(NPB)、および銅フタロシアニンなどのポルフィリン系化合物である。一般に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、およびポリアニリンである。ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中に、上述のものなどの正孔輸送分子をドーブすることによって、正孔輸送ポリマーを得ることもできる。場合により、トリアリールアミンポリマー、特にトリアリールアミン-フルオレンコポリマーが使用される。場合により、これらのポリマーおよびコポリマーは架橋性である。

【0079】

層150中に使用可能な他の電子輸送材料の例としては、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)などの金属キレート化オキシノイド化合物；ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニル-フェノラト)アルミニウム(III)(BAlQ)；ならびに2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)および3-(4-ビフェニリル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)、および1, 3, 5-トリ(フェニル-2-ベンズイミダゾール)ベンゼン(TPBI)などのアゾール化合物；2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリンなどのキノキサリン誘導体；9, 10-ジフェニルフェナントロリン(DPA)および2, 9-ジメチル-4, 7-

10

20

30

40

50

ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン (D D P A) などのフェナントロリン誘導体 ; ならびにそれらの混合物が挙げられる。層 1 5 0 は、電子輸送の促進と、層界面での励起子の消光を防止する緩衝層または閉じ込め層としての両方の機能を果たすことができる。好ましくは、この層は電子移動を促進し、励起子の消光を減少させる。

【 0 0 8 0 】

カソード 1 6 0 は、電子または負電荷キャリアの注入に特に有効な電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有するあらゆる金属または非金属であってよい。カソードの材料は、1 族のアルカリ金属 (たとえば、L i、C s)、2 族 (アルカリ土類) 金属、1 2 族金属、たとえば希土類元素およびランタニド、ならびにアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム、およびマグネシウム、ならびに組み合わせた材料を使用することができる。動作電圧を低下させるために、L i 含有有機金属化合物、L i F、および L i₂O を有機層とカソード層との間に堆積することもできる。

10

【 0 0 8 1 】

有機電子デバイス中に別の層を有することが知られている。たとえば、注入される正電荷量を制御するため、および / または層のバンドギャップの整合性を促進するため、あるいは保護層として機能させるために、アノード 1 1 0 と緩衝層 1 2 0 との間に層 (図示せず) が存在してもよい。銅フタロシアニン、ケイ素酸窒化物、フルオロカーボン類、シラン類、または P t などの金属の超薄層などの、当技術分野において周知の層を使用することができる。あるいは、アノード層 1 1 0、活性層 1 2 0、1 3 0、1 4 0、および 1 5 0、あるいはカソード層 1 6 0 の一部またはすべては、電荷キャリア輸送効率を増加させるために表面処理を行うことができる。各構成層の材料の選択は、好ましくは、高いエレクトロルミネッセンス効率を有するデバイスを得るために発光層中の正電荷および負電荷の釣り合いを取ることによって決定される。

20

【 0 0 8 2 】

各機能層は 2 つ以上の層で構成されてよいことを理解されたい。

【 0 0 8 3 】

本発明のデバイスは、好適な基体上に個別の層を順次気相堆積するなどの種々の技術によって作製することができる。ガラス、プラスチック、および金属などの基体を使用することができる。熱蒸着、化学蒸着などの従来の気相堆積技術を使用することができる。あるいは、有機層は、限定するものではないが、スピンコーティング、浸漬コーティング、ロール・トゥ・ロール技術、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷などの従来のコーティングまたは印刷技術を使用して、好適な溶媒中の溶液または分散体から適用することもできる。

30

【 0 0 8 4 】

本発明は、2 つの電気接触層の間に少なくとも 1 つの活性層を含む電子デバイスであって、デバイスの少なくとも 1 つの活性層が式 1 のクリセン化合物を含む電子デバイスにも関する。多くの場合デバイスは追加の正孔輸送および電子輸送層を有する。

【 0 0 8 5 】

高効率 L E D を実現するために、正孔輸送材料の H O M O (最高被占分子軌道) がアノードの仕事関数に合わせられることが望ましく、電子輸送材料の L U M O (最低空分子軌道) がカソードの仕事関数に合わせられることが望ましい。材料の化学的適合性および昇華温度も、電子輸送材料および正孔輸送材料の選択における重要な考慮事項である。

40

【 0 0 8 6 】

本明細書に記載のクリセン化合物を使用して作製されたデバイスの効率は、デバイス中の別の層を最適化することによってさらに改善できることを理解されたい。たとえば、C a、B a、または L i F などのより効率的なカソードを使用することができる。動作電圧を下げ量子効率を増加させる成形基体および新規な正孔輸送材料も利用可能である。種々の層のエネルギー準位を調整しエレクトロルミネッセンスを促進するために追加層を加えることもできる。

50

【 0 0 8 7 】

本発明のクリセン化合物は、多くの場合、蛍光性およびフォトルミネッセンスであり、酸素感受性インジケータおよびバイオアッセイにおける蛍光インジケータなど、O L E D以外の用途において有用となりうる。

【実施例】

【 0 0 8 8 】

以下の実施例により、本発明の特定の特徴および利点を説明する。これらは、本発明の説明を意図するものであり、限定を意図するものではない。特に明記しない限り、すべてのパーセント値は重量を基準としている。

【 0 0 8 9 】

10

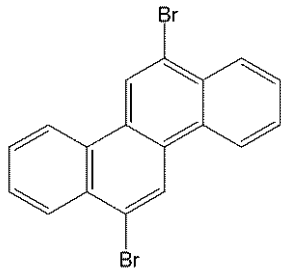
実施例 1

この実施例では、化合物 E 1 の調製を示す。0.39 g のジプロモクリセン (1 m M) をグローブボックス中に入れ、0.75 g (2.1 m M) の第 2 級アミンおよび 0.22 g の t - B u O N a (2.2 m M) を 10 m L のトルエンとともに加える。0.15 g の P d 2 D B A 3 (0.15 m M)、0.06 g の P (t - B u) 3 (0.30 m M) を加える。グローブボックス中のマントル中で、110 C において窒素下で 1 時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約 80 C に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。ほぼ R T で終夜加温する。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、b - アルミナ / シリカ / フロリジルプラグで濾過して、トルエンで溶出させる。生成物は淡黄色であり、完全に溶解性である。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、青色 P L を有する黄色固体が沈殿して約 0.5 g の収量となる。T L C によって、トルエン中の溶媒先端で移動した 1 つの青色スポットが示される。材料はトルエンに対して高い溶解性である。

20

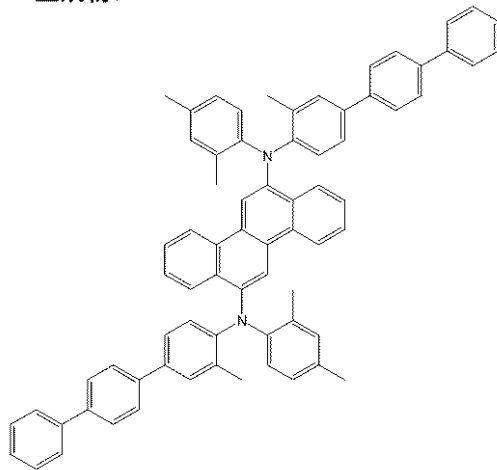
【 0 0 9 0 】

【化 1 5】

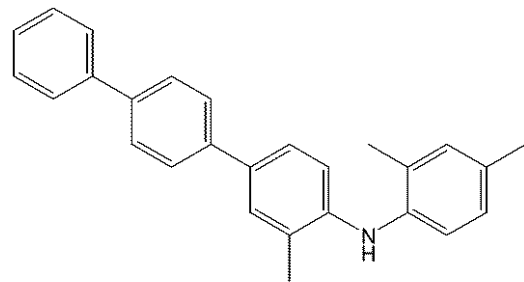


$C_{18}H_{16}Br_2$
 厳密な質量: 383.91
 分子量: 386.08
 C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39

生成物:



$C_{72}H_{58}N_2$
 厳密な質量: 950.46
 分子量: 951.24
 C, 90.91; H, 6.16; N, 2.94



$C_{27}H_{25}N$
 厳密な質量: 363.20
 分子量: 363.49
 C, 89.21; H, 6.93; N, 3.85

10

20

【0091】

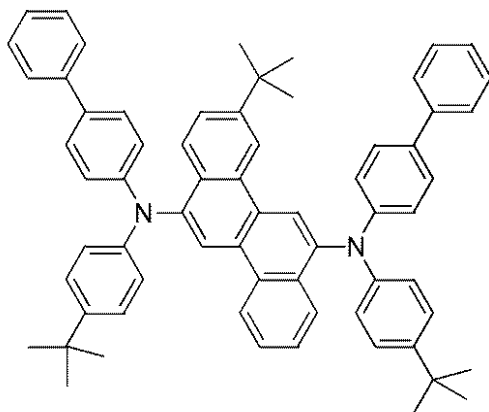
実施例 2

この実施例では、化合物 E 2 である N^6, N^{12} - ジ (ピフェニル - 4 - イル) - 3 - tert - ブチル - N^6, N^{12} - ビス (4 - tert - ブチルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミンの調製を示す。

30

【0092】

【化 1 6】



40

【0093】

ドライボックス中で、3 - tert - ブチル - 6, 12 - ジプロモクリセン (1.8 g、4.07 mmol) および N - (4 - tert - ブチルフェニル) ピフェニル - 4 - アミン (2.58 g、8.55 mmol) を厚肉ガラス管中で混合し、20 ml の乾燥トル

50

エン中に溶解させた。トリス (tert - ブチル) ホスフィン (0.0148 g、0.073 mmol) およびトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.0335 g、0.0366 mmol) を 10 ml の乾燥トルエン中に溶解させ、10 分間撹拌した。得られた触媒溶液を反応混合物に加え、10 分間撹拌した後、ナトリウム tert - ブトキシド (0.782 g、8.14 mmol) および 20 ml の乾燥トルエンを加えた。さらに 10 分後、反応フラスコをドライボックスから取り出し、窒素ラインに取り付け、80 で終夜撹拌した。翌日、反応混合物を室温まで冷却し、4 インチのシリカゲルのプラグおよび 1 インチのセライトのプラグで濾過し、1 リットルのクロロホルムおよび 300 ml のジクロロメタンで洗浄した。減圧下で揮発分を除去して黄色固体を得た。この粗生成物を、ヘキサン中ジクロロメタンのグラジエント (10% から 15%) を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーによってさらに精製した。揮発分を除去すると 3.25 g (90.5%) の生成物が黄色固体として得られた。¹H NMR (CD₂Cl₂): 1.22 (s, 9H)、1.23 (s, 9H)、1.31 (s, 9H)、7.04 ~ 7.56 (m, 29H)、8.00 (d, 1H, J = 8.8 Hz)、8.07 (dd, 1H, J = 1.1, 8.3 Hz)、8.44 (d, 1H, J = 1.8 Hz)、8.51 (s, 1H)、8.53 (s, 1H)、8.54 (d, 1H, J = 8.3 Hz)。

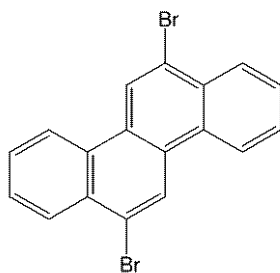
【0094】

実施例 3

この実施例は化合物 E 4 の調製を示す。0.39 g のジプロモクリセン (1 mM) をグローブボックス中に入れ、0.88 g (2.1 mM) の第 2 級アミン (100555 - 201) および 0.22 g の t - BuONa (2.2 mM) を 10 mL のトルエンとともに加える。キシレン中に溶解させた 0.15 g の Pd 2 DBA 3 (0.15 mM)、0.06 g の P (t - Bu) 3 (0.30 mM) を加える。グローブボックス中のマントル中で、110 C において窒素下で 1 時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約 80 C に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。約 80 C で終夜加温する。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、b - アルミナ / シリカ / フロリジルプラグで濾過して、トルエンで溶出させる。生成物は淡黄色であり、溶解性は低い。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、青色 PL を有する黄色固体が沈殿して約 0.3 g の収量となる材料はトルエンに対して中程度の溶解性である。

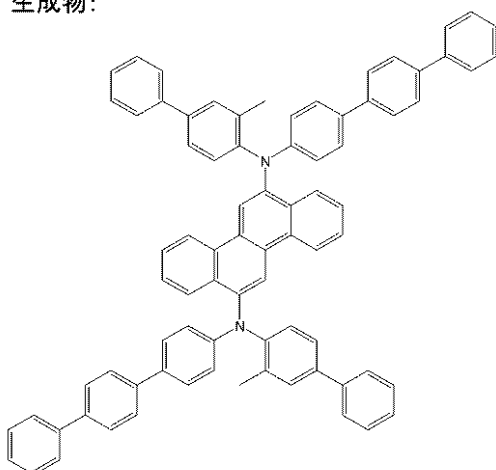
【0095】

【化 17】

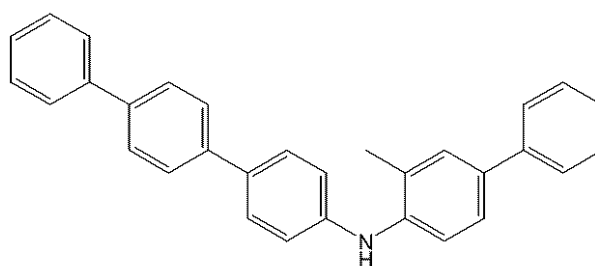


$C_{18}H_{10}Br_2$
 厳密な質量: 383.91
 分子量: 386.08
 C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39

生成物:



$C_{60}H_{50}N_2$
 厳密な質量: 1046.46
 分子量: 1047.33
 C, 91.74; H, 5.58; N, 2.67



$C_{31}H_{25}N$
 厳密な質量: 411.20
 分子量: 411.54
 C, 90.47; H, 6.12; N, 3.40

10

20

【0096】

実施例 4

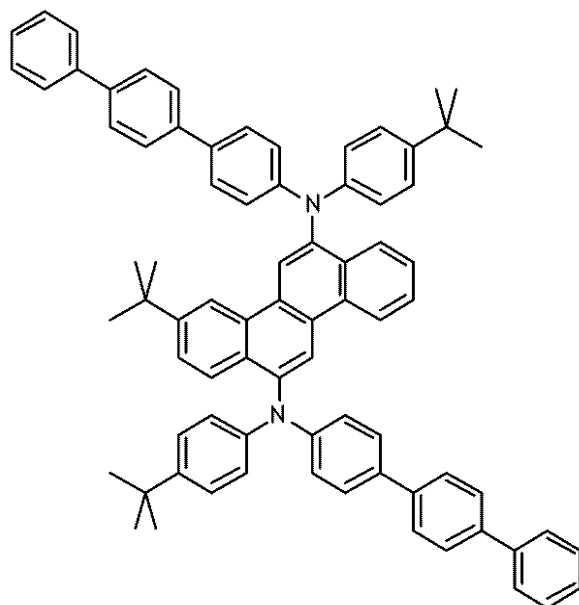
この実施例では、化合物 E 5 の調製を示す。ドライボックス中で、 $Pd_2(dba)_3$ () および $P(tert-Bu)_3$ () を、3 ml の乾燥トルエン中に溶解させ、5 分間維持した。6, 12 - ジブプロモクリセン () および N - (4 - tert - ブイルフェニル) - 4 , 4 ' - ターフェニルアミン () を反応フラスコ中で混合し、乾燥トルエン (25 ml) 中に溶解させた。次に、あらかじめ形成しておいた触媒溶液を加え、反応混合物を 3 分間攪拌し、続いてナトリウム tert - ブトキシド () を加えた。反応物を 100 において 16 時間攪拌した。反応混合物をシリカおよび Celite のプラグで濾過した。シリカ / Celite プラグを 300 ml の CH_2Cl_2 で洗浄した。濾液を 1 つにまとめ、ロータリーエバポレーターを使用して蒸発乾固させた。粗生成物を、カラムクロマトグラフィーによって 2 回精製した。1 回目は、アルミナカラム上で、ヘキサン中 20 % CH_2Cl_2 を使用して未反応ジアリールアミンを除去し、2 回目はシリカゲル (EMD のシリカゲル 60、230 ~ 400 メッシュ、ヘキサン中 15 % CH_2Cl_2 、同じ溶媒系で TLC によって監視、 R_f (生成物) = 0 . 09、 R_f (不純物) = 0 . 18) を使用した。収量 450 mg (38 %) の黄色固体。 1H NMR による分析から、生成物が化合物 E 5 であることが示された。

30

40

【0097】

【化 18】



10

【0098】

20

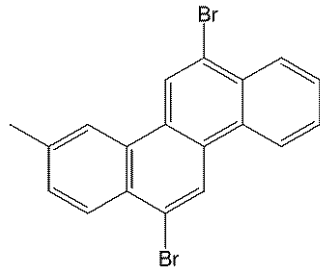
実施例 5

この実施例では、化合物 E 6 の調製を示す。0.39 g のジプロモ - メチルクリセン (1 mM) をグローブボックス中に入れ、0.75 g (2.1 mM) の第 2 級アミンおよび 0.22 g の $t\text{-BuONa}$ (2.2 mM) を 10 mL のトルエンとともに加える。トルエン中に溶解させた 0.15 g の $\text{Pd}2\text{DBA}3$ (0.15 mM)、0.06 g の $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (0.30 mM) を加える。グローブボックス中のマントル中で、窒素下で 80°C において 1 時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約 80°C に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、 $\text{b-アルミナ/シリカ/フロリジルブラグ}$ で濾過して、トルエンで溶出させる。生成物は淡黄色であり、十分な溶解性を示す。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、青色 PL を有する黄色固体が沈殿して約 0.5 g の収量となる。TLC によって、トルエン中の溶媒先端で移動した 1 つの青色スポットが示される。材料はトルエンに対して溶解性である

30

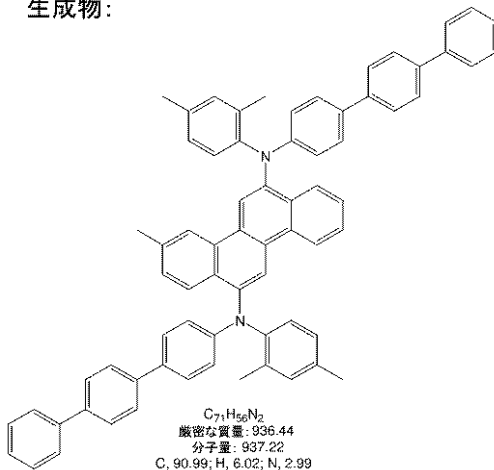
【0099】

【化 19】

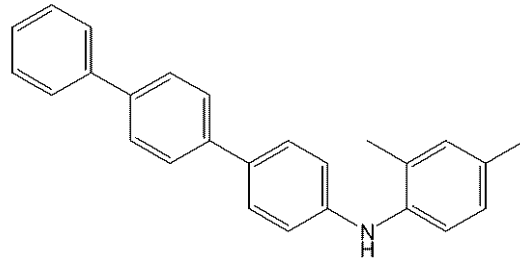


$C_{18}H_{12}Br_2$
 厳密な質量: 397.93
 分子量: 400.11
 C, 57.04; H, 3.02; Br, 39.94

生成物:



$C_{71}H_{56}N_2$
 厳密な質量: 936.44
 分子量: 937.22
 C, 90.99; H, 6.02; N, 2.99



$C_{26}H_{23}N$
 厳密な質量: 349.18
 分子量: 349.47
 C, 89.36; H, 6.63; N, 4.01

10

20

【0100】

実施例 6

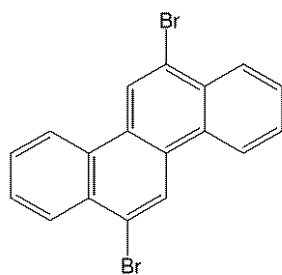
この実施例では、化合物 E 7 の調製を示す。0.39 g のジプロモクリセン (1 mM) をグローブボックス中に入れ、0.75 g (2.1 mM) の第 2 級アミンおよび 0.22 g の $t\text{-BuONa}$ (2.2 mM) を 10 mL のトルエンとともに加える。キシレン中に溶解させた 0.15 g の Pd_2DBA_3 (0.15 mM)、0.06 g の $P(t\text{-Bu})_3$ (0.30 mM) を加える。グローブボックス中のマントル中で、110°C において窒素下で 1 時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約 80°C に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。約 80°C で終夜加温する。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、 $b\text{-Alumina/Silica}$ /フロリジルプラグで濾過して、トルエンで溶出させる。生成物は淡黄色であり、低い溶解性を有する。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、青色 PL を有する黄色固体が沈殿して約 0.5 g の収量となる。TLC によって、トルエン中の溶媒先端で移動した 1 つの青色スポットが示される。材料はトルエンに対して中程度の溶解性である

30

40

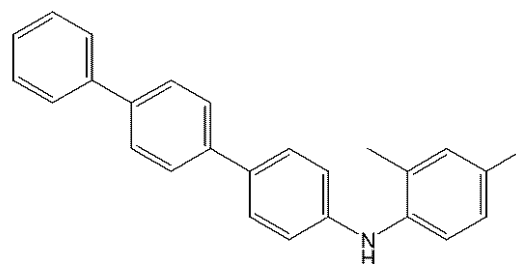
【0101】

【化 20】



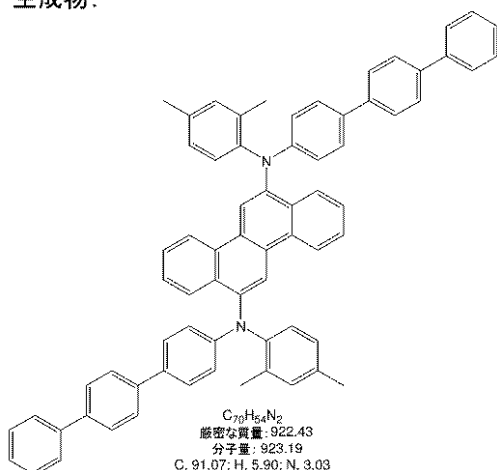
$C_{18}H_{10}Br_2$
 厳密な質量: 383.91
 分子量: 386.08
 C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39

生成物:



$C_{26}H_{23}N$
 厳密な質量: 349.18
 分子量: 349.47
 C, 89.36; H, 6.63; N, 4.01

10



$C_{70}H_{54}N_2$
 厳密な質量: 922.43
 分子量: 923.19
 C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

20

【0102】

実施例 7

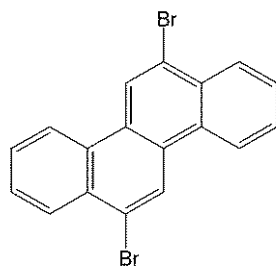
この実施例では、化合物 E 8 の調製を示す。0.39 g のジプロモクリセン (1 mM) をグローブボックス中に入れ、0.75 g (2.1 mM) の第 2 級アミンおよび 0.22 g の $t\text{-BuONa}$ (2.2 mM) を 10 mL のトルエンとともに加える。トルエン中に溶解させた 0.15 g の Pd_2DBA_3 (0.15 mM)、0.06 g の $P(t\text{-Bu})_3$ (0.30 mM) を加える。グローブボックス中のマントル中で、110°C において窒素下で 1 時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約 80°C に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。約 80°C で終夜加温する。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、b-アルミナ/フロリジルプラグで濾過して、トルエンで溶出させる。生成物は淡黄色であり、完全に溶解性である。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄緑色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、青色 PL を有する黄色固体が沈殿して約 0.5 g の収量となる。TLC によって、トルエン中の溶媒先端で移動した 1 つの青色スポットが示される。材料はトルエンに対して非常に高い溶解性である

30

40

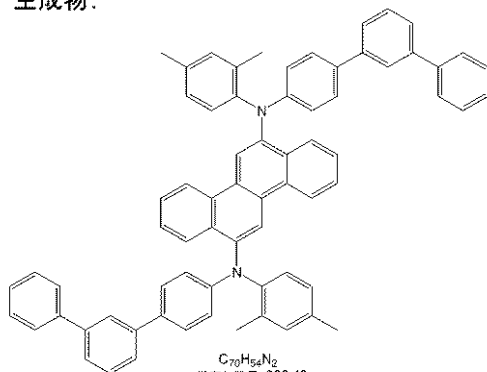
【0103】

【化 2 1】



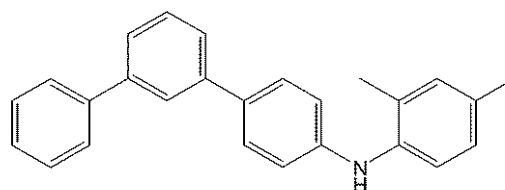
$C_{18}H_{10}Br_2$
 厳密な質量: 383.91
 分子量: 386.08
 C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39

生成物:



$C_{70}H_{54}N_2$
 厳密な質量: 922.43
 分子量: 923.19
 C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

10



$C_{26}H_{23}N$
 厳密な質量: 349.18
 分子量: 349.47
 C, 89.36; H, 6.63; N, 4.01

20

【 0 1 0 4 】

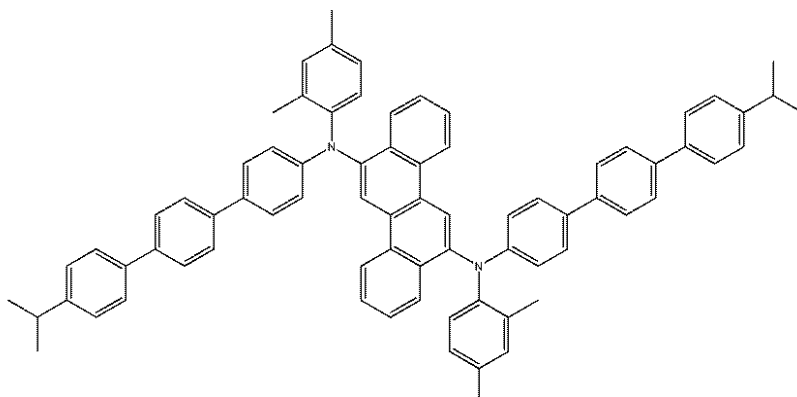
実施例 8

この実施例では、化合物 E 9 である N 6 , N 1 2 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - N 6 , N 1 2 - ビス (4 ' - イソプロピルターフェニル - 4 - イル) クリセン - 6 , 1 2 - ジアミンの調製を示す

【 0 1 0 5 】

【化 2 2】

30



40

【 0 1 0 6 】

ドライボックス中で、6 , 1 2 - ジプロモクリセン (0 . 5 4 g 、 1 . 3 8 m m o l) 、 N - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - N - (4 ' - イソプロピルターフェニル - 4 - イル) アミン (1 . 1 1 g 、 2 . 8 2 m m o l) 、 トリス (t e r t - ブチル) ホスフィン (0 . 0 2 8 g 、 0 . 1 4 m m o l) および トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0 . 0 6 3 g 、 0 . 0 6 9 m m o l) を丸底フラスコ中で混合し、20 ml の乾燥トルエン中に溶解させた。得られた溶液を1分間攪拌し、続いてナトリウム t e r t - ブトキシド (0 . 2 9 g 、 3 . 0 3 m m o l) および 1 0 m l の乾燥トルエンを加え

50

た。マントルヒーターを取り付け、反応物を 60℃で3日間加熱した。次に、反応混合物を室温まで冷却し、1インチのシリカゲルのプラグおよび1インチのセライトのプラグで濾過し、トルエン(500 mL)で洗浄した。減圧下で揮発分を除去して黄色固体を得た。粗生成物を、ヘキサン中クロロホルムのグラジエント(0%から40%)を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーによってさらに精製した。DCMおよびアセトニトリルから再結晶して、0.540 g(40%)の生成物を黄色固体として得た。¹H NMR(CDCl₃)は構造と一致している。

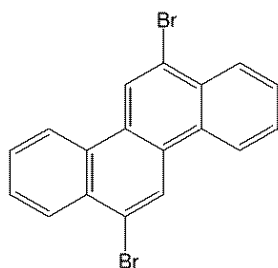
【0107】

実施例 9

この実施例では、化合物 E 11 の調製を示す。0.386 g のジブromokrisen(1.0 mM)をグローブボックス中に入れ、1.35 g(2.1 mM)の第2級アミンおよび0.22 g の t-BuONa(2.2 mM)を10 mL のキシレンとともに加える。キシレン中に溶解させた0.15 g の Pd2DBA3(0.15 mM)、0.06 g の P(t-Bu)₃(0.30 mM)を加える。グローブボックス中のマントル中で、110℃において窒素下で1時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約80℃に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。約80℃で1時間加温する。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、a-アルミナプラグで濾過し、DCMで溶出させる。生成物は淡黄色であり、トルエンに対する溶解性は低い。b-アルミナ/フロリジルカラム上でクロマトグラフィーを行い、トルエン/DCMで溶出させる。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、青色PLを有する黄色固体として沈殿し約0.5 g の収量となる。材料はトルエンに対する溶解性が低い

【0108】

【化23】



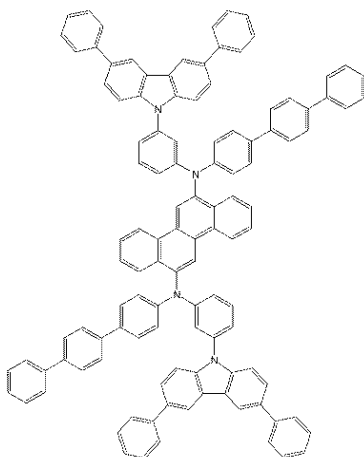
C₁₈H₁₀Br₂

厳密な質量: 383.91

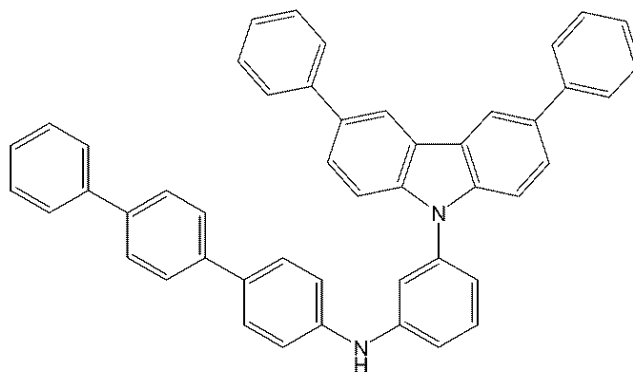
分子量: 386.08

C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39

生成物:



C₁₁₇H₇₀N₄
厳密な質量: 1500.61
分子量: 1501.65
C, 91.72; H, 5.10; N, 3.73



C₄₈H₃₄N₂

厳密な質量: 638.27

分子量: 638.80

C, 90.25; H, 5.36; N, 4.39

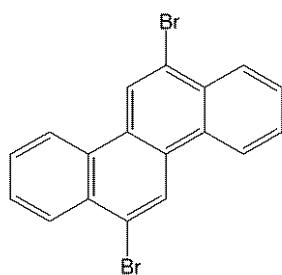
【0109】

実施例 10

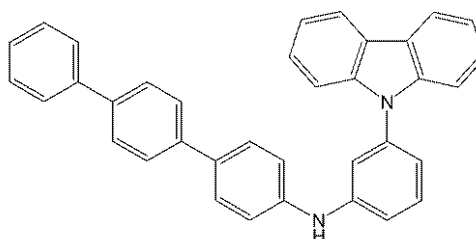
この実施例では、化合物 E 1 2 の調製を示す。0.39 g のジブromokリセン (1 mM) をグローブボックス中に入れ、1.00 g (2.1 mM) の第 2 級アミン (100555-202) および 0.22 g の t-BuONa (2.2 mM) を 10 mL のキシレンとともに加える。キシレン中に溶解させた 0.15 g の Pd2DBA3 (0.15 mM)、0.06 g の P(t-Bu)3 (0.30 mM) を加える。グローブボックス中のマントル中で、110°C において窒素下で 1 時間混合および加熱する。溶液は直ちに暗紫色になるが、約 80°C に到達すると、暗黄褐色になり顕著な青色ルミネッセンスを示す。グローブボックスから取り出すことによって冷却およびワークアップを行い、塩基性アルミナ/シリカ/フロリジルプラグで濾過し、DCM で溶出させる。生成物は淡黄色であり、非常に低い溶解性を有する。この青色ルミネッセンス材料はカラムから淡黄色溶液として溶出する。少量になるまで蒸発させ、メタノールを加えると、淡青色 PL を有する黄色固体として沈殿し約 0.3 g の収量となる。材料はトルエンに対する溶解性が低い

【0110】

【化24】

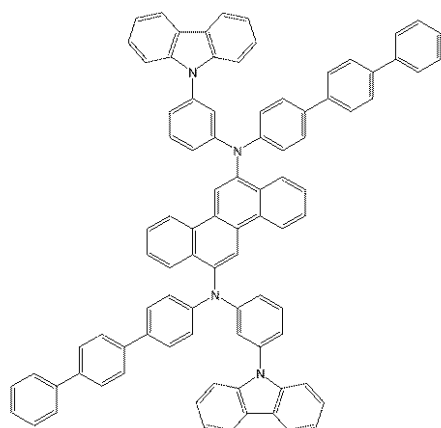


$C_{18}H_{10}Br_2$
 厳密な質量: 383.91
 分子量: 386.08
 C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39



$C_{36}H_{28}N_2$
 厳密な質量: 486.21
 分子量: 486.61
 C, 88.86; H, 5.39; N, 5.76

生成物:



$C_{36}H_{28}N_2$
 厳密な質量: 486.21
 分子量: 486.61
 C, 88.86; H, 5.39; N, 5.76

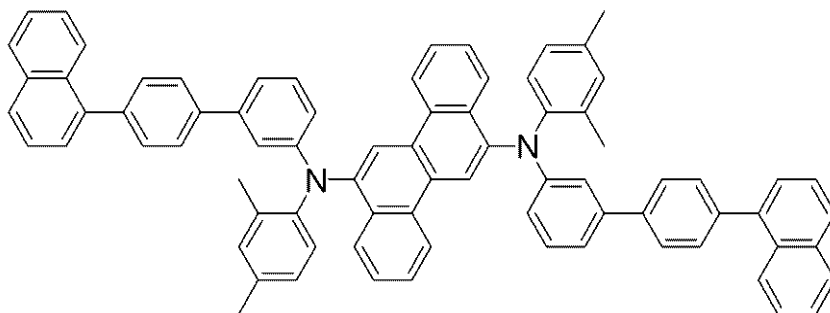
【0111】

実施例 11

この実施例では、化合物 E 1 3 である N 6, N 12 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - N 6, N 12 - ビス (4' - (ナフタレン - 1 - イル) ビフェニル - 4 - イル) クリセン - 6, 12 - ジアミンの調製を示す。

【0112】

【化 25】



$C_{78}H_{58}N_2$
 厳密な質量: 1022.46
 分子量: 1023.31
 C, 91.55; H, 5.71; N, 2.74

10

【0113】

ドライボックス中で、6,12-ジブロモクリセン(0.27g、0.69mmol)、N-(2,4-ジメチルフェニル)-N-(4'-(ナフタレン-1-イル)ビフェニル-4-イル)アミン(0.60g、1.41mmol)、トリス(tert-ブチル)ホスフィン(0.042g、0.21mmol)、およびトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.094g、0.103mmol)を丸底フラスコ中で混合し、20mlの乾燥トルエン中に溶解させた。得られた溶液を1分間攪拌した後、ナトリウムtert-ブトキシド(0.145g、1.51mmol)および10mlの乾燥トルエンを加えた。マントルヒーターを取り付け、反応物を60℃で18時間加熱した。次に反応混合物を室温まで冷却し、1インチのシリカゲルのプラグおよび1インチのセライトのプラグで濾過し、トルエン(500ml)で洗浄した。減圧下で揮発分を除去して黄色固体を得た。粗生成物を、ヘキサン中クロロホルムのグラジエント(0%から20%)を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーによってさらに精製した。DCMおよびアセトニトリルから再結晶して、0.400g(60%)の生成物を黄色固体として得た。 1H NMR($CDCl_3$)は構造と一致している。

20

30

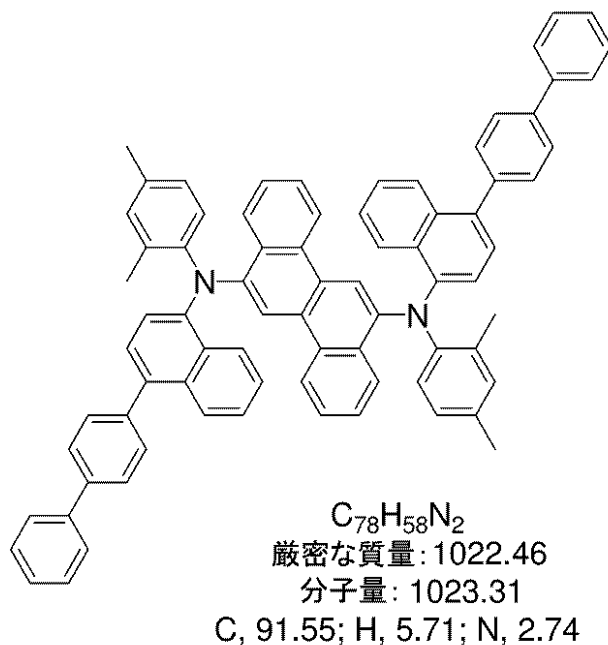
【0114】

実施例12

この実施例では、化合物E14であるN6,N12-ビス(4-(ビフェニル-4-イル)ナフタレン-1-イル)-N6,N12-ビス(2,4-ジメチルフェニル)クリセン-6,12-ジアミンの調製を示す。

【0115】

【化 26】



10

【0116】

20

ドライボックス中で、6, 12 - ジブロモクリセン (0.39 g、1.01 mmol)、N - (2, 4 - ジメチルフェニル) - N - (4 - (ビフェニル - 4 - イル) ナフタレン - 1 - イル) アミン (0.84 g、2.11 mmol)、トリス (tert - ブチル) ホスフィン (0.061 g、0.303 mmol)、およびトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.138 g、0.151 mmol) を丸底フラスコ中で混合し、25 ml の乾燥トルエン中に溶解させた。溶液を1分間攪拌した後、ナトリウム tert - ブトキシド (0.21 g、2.22 mmol) および10 ml の乾燥トルエンを加えた。マントルヒーターを取り付け、反応物を60℃で3日間加熱した。次に反応混合物を室温まで冷却し、1インチのシリカゲルのプラグおよび1インチのセライトのプラグで濾過し、トルエン (500 mL) で洗浄した。減圧下で揮発分を除去して黄色固体を得た。粗生成物を、ヘキサン中クロロホルムのグラジエント (0% から 50%) を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーによってさらに精製した。DCM およびアセトニトリルから再結晶して0.170 g (20%) の生成物を黄色固体として得た。 1H NMR (CDCl₃) は構造と一致している。

30

【0117】

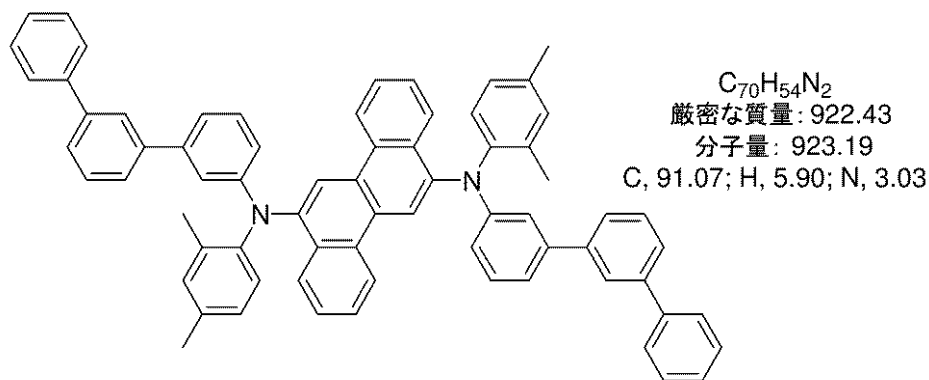
実施例 13

この実施例では、化合物 E 15 である N 6, N 12 - ビス (4 - (ビフェニル - 3 - イル) フェニル - 2 - イル) - N 6, N 12 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) クリセン - 6, 12 - ジアミンの調製を示す。

【0118】

40

【化 27】



10

【0119】

ドライボックス中で、6,12-ジプロモクリセン(0.68g、1.75mmol)、N-(2,4-ジメチルフェニル)-N-(4-(ピフェニル-3-イル)フェニル-2-イル)アミン(1.35g、3.67mmol)、トリス(tert-ブチル)ホスフィン(0.035g、0.175mmol)、およびトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.080g、0.087mmol)を丸底フラスコ中で混合し、15mlの乾燥トルエン中に溶解させた。得られた溶液を1分攪拌し、続いてナトリウムtert-ブトキシド(0.37g、3.84mmol)および5mlの乾燥トルエンを加えた。マントルヒーターを取り付け、反応物を60℃で3日間加熱した。次に反応混合物を室温まで冷却し、1インチのシリカゲルのプラグおよび1インチのセライトのプラグで濾過し、トルエン(500mL)で洗浄した。減圧下で揮発分を除去して黄色固体を得た。粗生成物を、ヘキサン中クロロホルムのグラジエント(0%から40%)を使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーによってさらに精製した。DCMおよびアセトニトリルから再結晶して0.900g(59%)の生成物を黄色固体として得た。¹H NMR(CDCl₃)は構造と一致している。

20

【0120】

実施例14

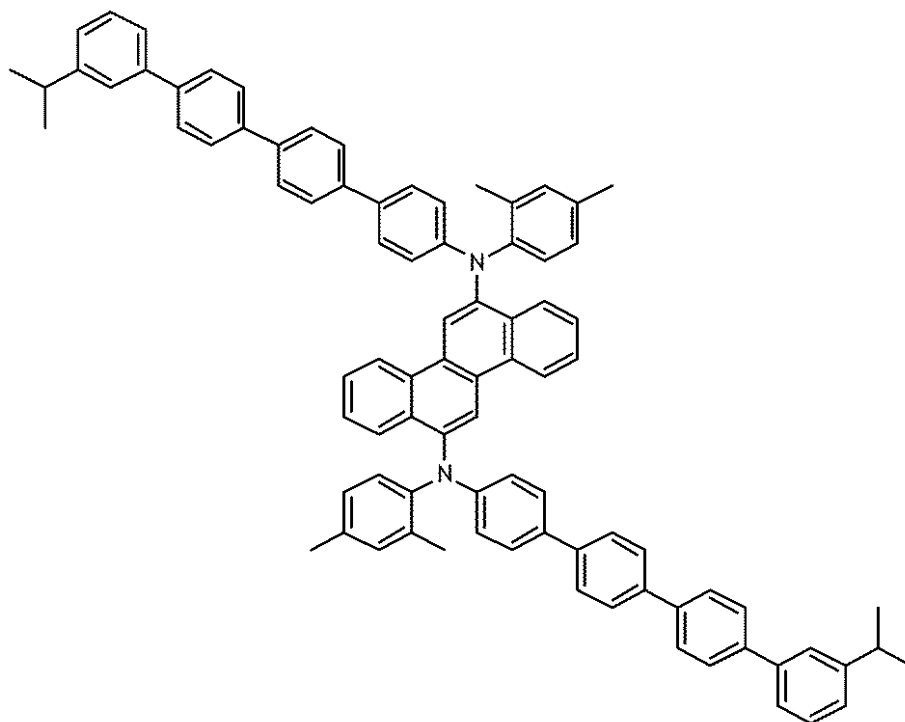
この実施例では、化合物E16の調製を示す。ドライボックス中で、丸底フラスコに、6,12-ジプロモクリセン(220mg、1.0eq)、N-(2,4-ジメチルフェニル)-3,3',3''-イソプロピル-4,4',4''-クアテルフェニルアミン(570mg、2.02eq)、Pd₂(dba)₃(11mg、0.02eq)、P(tert-Bu)₃(10mg、0.08eq)、ナトリウムtert-ブトキシド(174mg、3.0eq)、およびm-キシレン(15mL)を投入した。反応混合物を120℃で16時間加熱した。混合物の色は赤みを帯びた色から黄色がかった色に変わった。LCによってアミノ化の進行を監視し、全ての臭化物が消費された後で反応を停止した。回転蒸発によって溶液を濃縮し、フリット上で水で洗浄し、続いてジエチルエーテルで洗浄した。残留した固形分を高真空下で乾燥させた。粗生成物を、Combiflushシリカゲルカラム上で、CHCl₃/ヘキサングラジエント0~40%を使用するカラムクロマトグラフィーによって精製した。生成物の最も純度の高い分画を回収し、濃縮し、MeOHで沈殿させた後に、170mgの生成物を得た。LC純度は99.99%である。¹H NMRによる分析によって、生成物が化合物E16であることが示された。

30

40

【0121】

【化 28】



10

20

【0122】

実施例 15

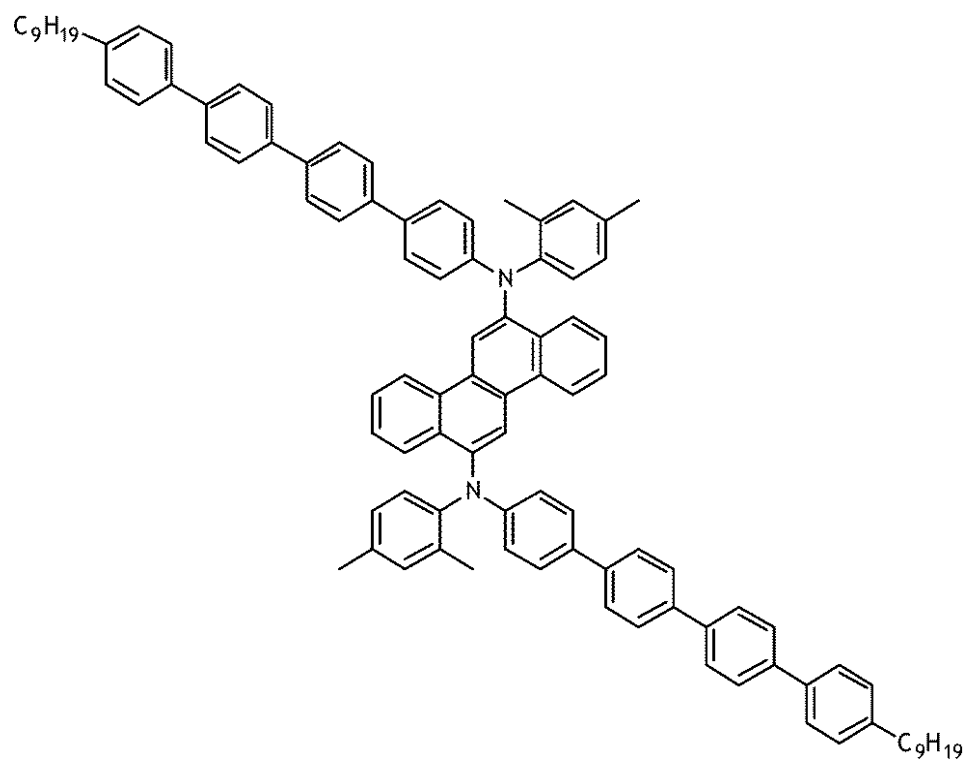
この実施例では、化合物 E 17 の調製を示す。ドライボックス中で、丸底フラスコに、6,12-ジプロモクリセン (215 mg、1.0 eq)、N-(2,4-ジメチルフェニル)-4',4'',4'''-n-ノニル-4,4',4''-クアテルフェニルアミン (651 mg、2.02 eq)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (11 mg、0.02 eq)、 $\text{P}(\text{tert-Bu})_3$ (9 mg、0.08 eq)、ナトリウム tert-ブトキシド (168 mg、3.0 eq)、および m-キシレン (10 mL) を投入した。反応混合物を 130 で 16 時間加熱した。混合物の色は赤みを帯びた色から緑色がかった色に変わった。LC によってアミノ化の進行を監視し、全ての臭化物が消費された後で反応を停止した。回転蒸発によって溶液を濃縮した。粗生成物を、Biotage シリカゲルカラム上で CH_2Cl_2 /ヘキサングラジエント 5 ~ 40 % を使用したカラムクロマトグラフィー、続いて別のカラムで CHCl_3 /ヘキサンのグラジエント 5 ~ 40 % を使用したカラムクロマトグラフィーによって精製した。最も純度の高い分画を、低温で CH_3CN を使用して CH_2Cl_2 から再沈させることによってさらに精製した。この結果得られた固形分を濾過して、240 mg の生成物を得た。 ^1H NMR による分析によって、生成物が化合物 E 17 であることが示された。

30

【0123】

40

【化 2 9】



10

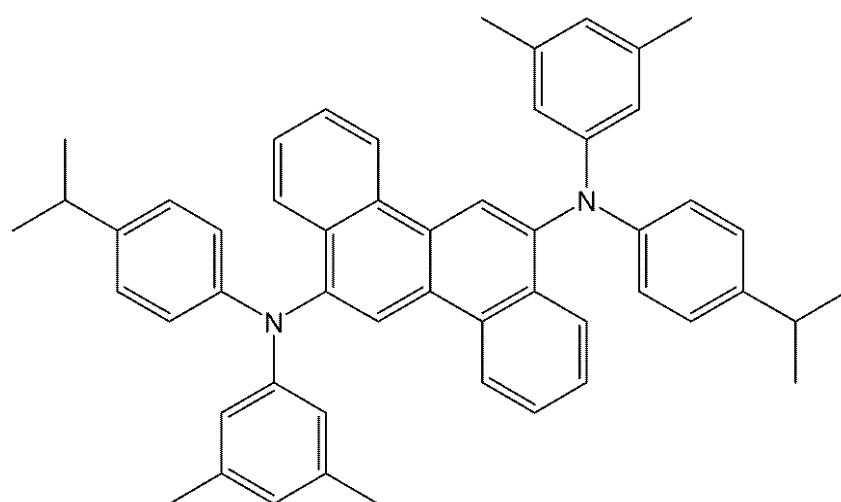
20

【 0 1 2 4】

化合物 E 3、E 1 0、および比較例の化合物 A

【 0 1 2 5】

【化 3 0】



30

40

化合物 A

【 0 1 2 6】

を前述のものと類似の合成技術を使用して作製した。

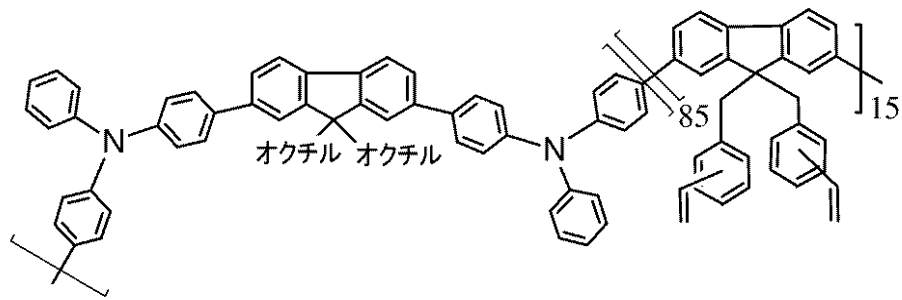
【 0 1 2 7】

さらなる材料：

【 0 1 2 8】

【化 3 1】

P1

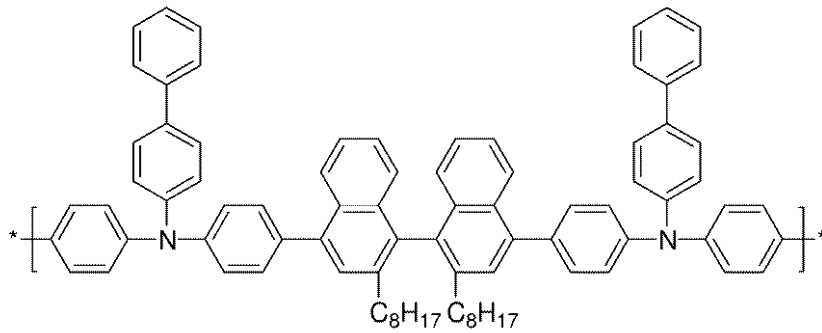


10

【 0 1 2 9 】

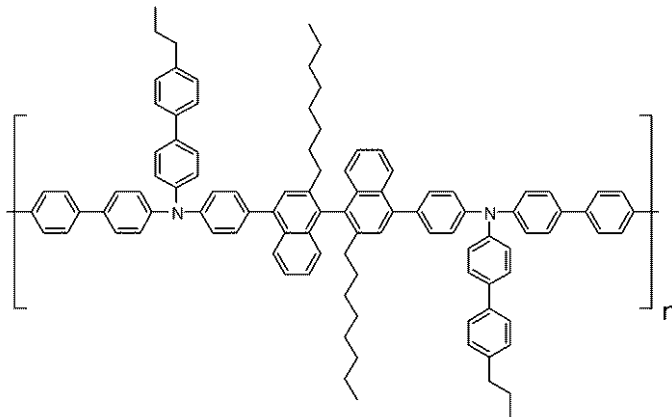
【化 3 2】

P2



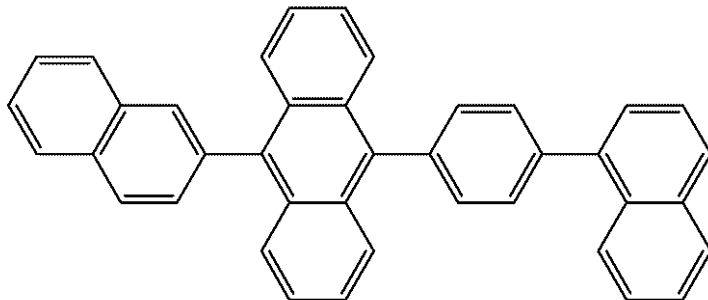
10

P3



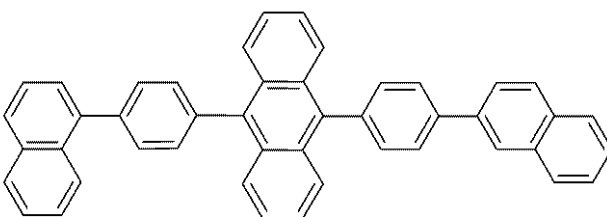
20

H1



30

H2



40

【 0 1 3 0】

実施例 1 6、1 7 および比較例 A

これらの実施例では、第 1 の構造を有するデバイスの製造および性能を示す。以下の材料を使用した：

50

インジウムスズ酸化物 (ITO) : 50 nm

緩衝層 = 緩衝液 1 (25 nm)、これは導電性ポリマーとポリマーフッ素化スルホン酸との水性分散体である。このような材料は、たとえば、米国特許出願公開第 2004/0102577 号明細書、米国特許出願公開第 2004/0127637 号明細書、および米国特許出願公開第 2005/0205860 号明細書に記載されている。

【0131】

正孔輸送層 = ポリマー P1 (20 nm)

光活性層 = 13 : 1 のホスト H2 : ドーパント (48 nm)

電子輸送層 = 金属キノレート誘導体 (20 nm)

カソード = LiF / Al (0.5 / 100 nm)

10

OLED デバイスは溶液処理と熱蒸着技術との組み合わせによって製造した。Thin Film Devices, Inc のパターン化されたインジウムスズ酸化物 (ITO) がコーティングされたガラス基体を使用した。これらの ITO 基体は、30 オーム/スクエアのシート抵抗および 80 % の光透過率を有する ITO がコーティングされた Corning 1737 ガラスを主とするものである。これらのパターン化された ITO 基体は、水性洗剤溶液中で超音波洗浄し、蒸留水ですすいだ。次に、このパターン化された ITO を、アセトン中で超音波洗浄し、イソプロパノールですすぎ、窒素気流中で乾燥させた。

【0132】

デバイス製造の直前に、このパターン化された ITO 基体を洗浄したものを UV オゾンで 10 分間処理した。冷却の直後に、緩衝液 1 の水性分散体を ITO 表面上にスピンコーティングし、加熱して溶媒を除去した。冷却後、次に基体に正孔輸送材料の溶液をスピンコーティングし、加熱して溶媒を除去した。冷却後、基体に発光層溶液をスピンコーティングし、加熱して溶媒を除去した。基体をマスクし、真空室に入れた。熱蒸着によって電子輸送層を堆積し、次に LiF 層を堆積した。次に真空中でマスクを交換し、Al 層を熱蒸着によって堆積した。真空室に通気し、ガラス蓋、デシカント (desiccant)、および UV 硬化性エポキシを使用してデバイスを封入した。種々の構造を表 1 にまとめている。

20

【0133】

OLED 試料の特性決定を、それらの (1) 電流 - 電圧 (I - V) 曲線、(2) エレクトロルミネッセンス放射輝度対電圧、および (3) エレクトロルミネッセンススペクトル対電圧を測定することによって行った。3 つすべての測定を同時に行い、コンピュータで制御を行った。LED のエレクトロルミネッセンス放射輝度を、デバイスを動作させるために必要な電流密度で割ることによって、ある電圧におけるデバイスの電流効率が求められる。この単位は cd / A である。出力効率は、電流効率を動作電圧で割った値である。この単位は lm / W である。デバイスデータを表 2 に示している。

30

【0134】

以下のドーパントを使用した：

実施例 16 : E2

実施例 17 : E3

比較例 A : 化合物 A

40

【0135】

実施例 18 ~ 20 および比較例 B

これらの実施例では、異なるホスト材料および異なるカソード材料を有する第 2 の構造で作製したデバイスの性能を示す。

【0136】

ホストが H1 であり、カソードが CsF / Al (0.7 / 100 nm) であることを除けば、実施例 13 の手順を使用してデバイスを作製した。

【0137】

以下のドーパントを使用した：

50

実施例 18 : E 5

実施例 19 : E 6

実施例 20 : E 7

比較例 B : 化合物 A

【 0 1 3 8 】

実施例 21 ~ 24 および比較例 C

これらの実施例では、異なる正孔輸送層を有する第3の構造で作製したデバイスの性能を示す。

【 0 1 3 9 】

正孔輸送層が P 2 であることを除けば、実施例 15 の手順を使用してデバイスを作製した。 10

【 0 1 4 0 】

以下のドーパントを使用した：

実施例 21 : E 6

実施例 22 : E 7

実施例 23 : E 8

実施例 24 : E 9

比較例 C : 化合物 A

【 0 1 4 1 】

実施例 25 ~ 26 および比較例 D 20

これらの実施例では、異なる層厚さおよび異なる正孔輸送層を有する第4の構造で作製したデバイスの性能を示す。

【 0 1 4 2 】

緩衝層 = 緩衝液 1 が 50 nm の厚さを有し、正孔輸送層が P 3 であり、光活性層が 40 nm の厚さを有し、電子輸送層が 10 nm の厚さを有することを除けば、実施例 18 の手順を使用してデバイスを作製した。

【 0 1 4 3 】

使用したドーパントは：

実施例 25 : E 9

実施例 26 : E 10

比較例 D : 化合物 A

であった。

【 0 1 4 4 】

30

【表 1】

表 1. デバイスの構造

構造	緩衝液	HTL	PL	ETL	カソード
第 1	25 nm	P1 20 nm	ホスト=H2 48 nm	20 nm	LiF/Al 0.5/100 nm
第 2	25 nm	P1 20 nm	ホスト=H1 48 nm	20 nm	CsF/Al 0.7/100 nm
第 3	25 nm	P2 20 nm	ホスト=H1 48 nm	20 nm	CsF/Al 0.7/100 nm
第 4	50 nm	P3 20 nm	ホスト=H1 40 nm	10 nm	CsF/Al 0.7/100 nm

緩衝層 = 全ての場合で緩衝液 1

HTL = 正孔輸送層

PL = 光活性層

ETL = 電子輸送層、全ての場合で同じ金属キノレート化合物である

【 0 1 4 5 】

【表 2】

表 2. デバイスの性能

例	構造	ドーパント	CE [cd/A]	電圧(V)	CIE [x]	CIE [y]	輝度 半減期[h]
16	第 1	E2	4.5	5.2	0.137	0.154	7560
17	第 1	E3	4.5	5.3	0.134	0.155	9200
比較例 A	第 1	化合物 A	4.9	5.2	0.136	0.143	4800
18	第 2	E5	5.4	4.6	0.135	0.162	6250
19	第 2	E6	5.3	4.6	0.136	0.148	6550
20	第 2	E7	5.3	4.6	0.136	0.154	4770
比較例 B	第 2	化合物 A	4.9	4.7	0.138	0.134	2700
21	第 3	E6	6.2	4.7	0.137	0.141	12450
22	第 3	E7	6.4	4.7	0.136	0.147	15640
23	第 3	E8	6.0	4.8	0.138	0.136	11680
24	第 3	E9	6.3	4.7	0.136	0.145	14100
比較例 C	第 3	化合物 A	6.1	4.8	0.139	0.134	6600
25	第 4	E9	6.0	4.4	0.134	0.128	13950
26	第 4	E10	5.6	4.4	0.134	0.125	12230
比較例 D	第 4	化合物 A	5.9	4.5	0.136	0.115	6000

* 全てのデータは 1000 ニトにおけるものであり、CE = 電流効率であり、CIE_x および CIE_y は、C.I.E.色度スケール (Commission Internationale de L'Eclairage,1931)に準拠した色座標の x および y である。輝度半減期は、デバイスが初期輝度の半分に到達する時間を単位とした時間として定義される。

【 0 1 4 6 】

図 2 から分かるように、式 I を有するクリセンドーパントを使用して作製したデバイスの相対寿命は、比較例化合物 A よりもはるかに良好である。a および b が増加するとともに、相対寿命が顕著に延長される。相対寿命は、(実施例 X の輝度半減期) / (比較例 Y の輝度半減期) として定義され、比較例 Y は、同じデバイス構造および材料 (ドーパント以外) を使用した比較例である。たとえば、実施例 13 の相対寿命は、(実施例 13 輝度半減期) / (比較例 A 輝度半減期) = 7 5 6 0 h / 4 8 0 0 h = 1 . 5 8 となる。実施例 23 の相対寿命は (実施例 23 の輝度半減期) を (比較例 D の輝度半減期) で割ったもの = 1 2 2 3 0 h / 6 0 0 0 h = 2 . 0 4 となる。予期せぬことに、窒素上に線状に結合するフェニル基の数がビフェニルから、ターフェニル、クアテルフェニル、およびそれを超えるまで増加すると、この効果が得られるであろう。

【 0 1 4 7 】

概要または実施例において前述したすべての行為が必要なわけではなく、特定の行為の一部は不要である場合があり、1 つ以上のさらに別の行為が、前述の行為に加えて実施される場合があることに留意されたい。さらに、行為が列挙されている順序は、必ずしもそれらが実施される順序ではない。

【 0 1 4 8 】

以上の明細書において、具体的な実施形態を参照しながら本発明の概念を説明してきた

。しかし、当業者であれば、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲から逸脱せずに種々の修正および変更を行えることが理解できよう。したがって、本明細書および図面は、限定的な意味ではなく説明的なものであると見なすべきであり、すべてのこのような修正は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

【0149】

特定の実施形態に関して、利益、その他の利点、および問題に対する解決法を以上に記載してきた。しかし、これらの利益、利点、問題の解決法、ならびに、なんらかの利益、利点、または解決法を発生させたり、より顕著にしたりすることがある、あらゆる特徴が、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての重要、必要、または本質的な特徴であるとして解釈すべきではない。

10

【0150】

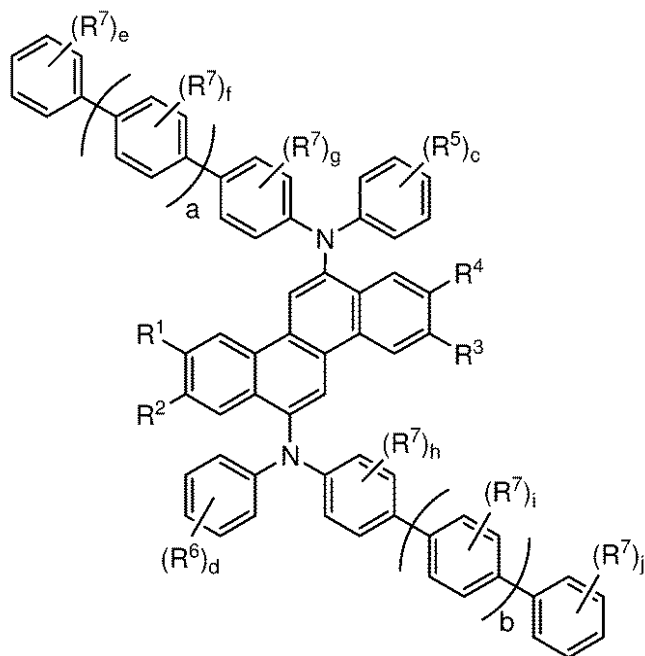
別々の実施形態の状況において、明確にするために本明細書に記載されている特定の複数の特徴は、1つの実施形態の中で組み合わせても提供できることを理解されたい。逆に、簡潔にするため1つの実施形態の状況において説明した種々の特徴も、別々に提供したり、あらゆる副次的な組み合わせで提供したりすることができる。さらに、範囲内で記載される値に関する言及は、その範囲内の個別のそれぞれの値を含んでいる。

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

1. 式I:

【化1】

20



式 I

30

(式中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同じまたは異なるものであって、Hおよびアルキルからなる群から選択され、 R^1 基および R^2 基、あるいは R^3 基および R^4 基は、互いに結合して5または6員の脂肪族環を形成することができ;

40

R^5 および R^6 は、同じまたは異なるものであって、アルキル基、m-フェニル、o-フェニル、p-フェニル、m-カルバゾリル、および p-カルバゾリルからなる群から選択され;

R^7 は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、アルキル基、フェニル、およびビフェニルからなる群から選択されるか、あるいは隣接する2つの R^7 基が互いに結合してナフチル基を形成することができ;

aおよび b は、同じまたは異なるものであって、0~10の整数であり;

cおよび d は、同じまたは異なるものであって、1~3の整数であり;

50

f、g、h、およびiは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0～4の整数であり；

eおよびjは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0～5の整数である）を有する化合物。

2．R¹が、イソプロピル、2-ブチル、t-ブチル、および2-(2-メチル)-ブチルからなる群から選択される分岐炭化水素アルキル基であり、R²からR⁴がHである、1に記載の化合物。

3．R¹およびR²を合わせたものがシクロペンチルおよびシクロヘキシルからなる群から選択される脂肪族環を形成し、R³およびR⁴がHである、1に記載の化合物。

4．R¹からR⁴のそれぞれがHである、1に記載の化合物。

5．R⁵およびR⁶が、1～6個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である、1に記載の化合物。

6．c = d = 1または2である、1に記載の化合物。

7．R⁵およびR⁶が、o-フェニル基、m-フェニル基、およびm-カルバゾリル基からなる群から選択される芳香族基である、1に記載の化合物。

8．R⁷が、1～10個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である、1に記載の化合物。

9．aからjの少なくとも1つが0を超える、1に記載の化合物。

10．e = f = g = h = i = j = 0である、1に記載の化合物。

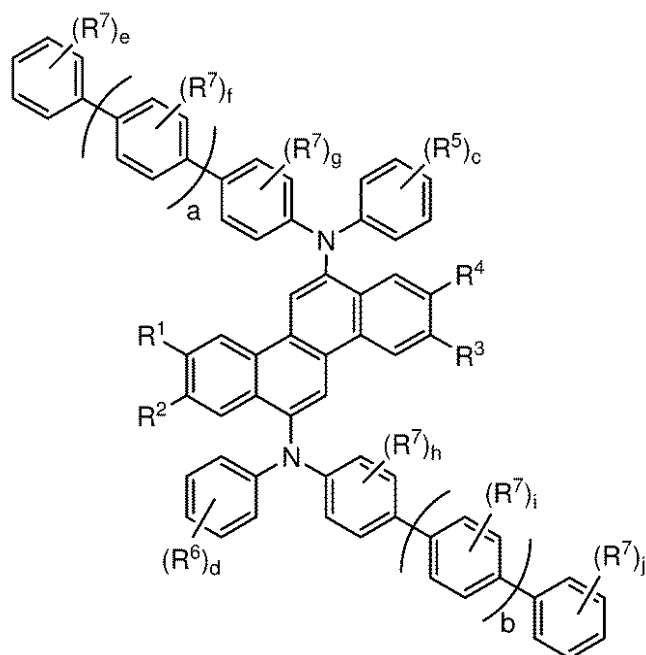
11．a = b = 1～10である、1に記載の化合物。

12．a = b = 2～5である、1に記載の化合物。

13．E1～E17から選択される化合物。

14．第1の電気接触層と、第2の電気接触層と、それらの間にある少なくとも1つ活性層とを含む有機電子デバイスであって、前記活性層が、式I：

【化2】



式I

(式中：

R¹、R²、R³、およびR⁴は、同じまたは異なるものであって、Hおよびアルキルからなる群から選択され、R¹基およびR²基、あるいはR³基およびR⁴基は、互いに結合して5または6員の脂肪族環を形成することができ；

R⁵およびR⁶は、同じまたは異なるものであって、アルキル基、m-フェニル、o-フェニル、p-フェニル、m-カルバゾリル、およびp-カルバゾリルからなる群から選択

され；

R^7 は、出現ごとに同じまたは異なるものであって、アルキル基、フェニル、およびビフェニルからなる群から選択されるか、あるいは隣接する2つの R^7 基が互いに結合してナフチル基を形成することができ；

aおよびbは、同じまたは異なるものであって、0～10の整数であり；

cおよびdは、同じまたは異なるものであって、1～3の整数であり；

f、g、h、およびiは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0～4の整数であり；

eおよびjは、出現ごとに同じまたは異なるものであって、0～5の整数である）
を有する化合物を含む、有機電子デバイス。

10

15． R^1 が、イソプロピル、2-ブチル、t-ブチル、および2-(2-メチル)-ブチルからなる群から選択される分岐炭化水素アルキル基であり、 R^2 から R^4 がHである、14に記載のデバイス。

16． R^1 および R^2 を合わせたものが、シクロペンチルおよびシクロヘキシルからなる群から選択される脂肪族環を形成する、14に記載のデバイス。

17． R^1 から R^4 がHである、14に記載のデバイス。

18． R^5 および R^6 が、1～6個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である、14に記載のデバイス。

19． R^5 および R^6 が、o-フェニル基、m-フェニル基、およびm-カルバゾリル基からなる群から選択される芳香族基である、14に記載のデバイス。

20

20． R^7 が、1～10個の炭素原子を有する炭化水素アルキル基である、14に記載のデバイス。

21．aからjの少なくとも1つが0を超える、14に記載のデバイス。

22．a = b = 1～10である、14に記載のデバイス。

23．a = b = 2～5である、14に記載のデバイス。

24．式Iの化合物がE1～E17から選択される、14に記載のデバイス。

25．前記活性層が、光活性層であり、ホスト材料をさらに含む、14に記載のデバイス。

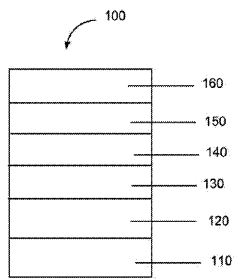
26．前記第1の電気接触層と前記活性層との間に緩衝層をさらに含む、25に記載のデバイス。

30

27．前記緩衝層が、少なくとも1種類の導電性ポリマーと少なくとも1種類のフッ素化酸ポリマーとを含む、26に記載のデバイス。

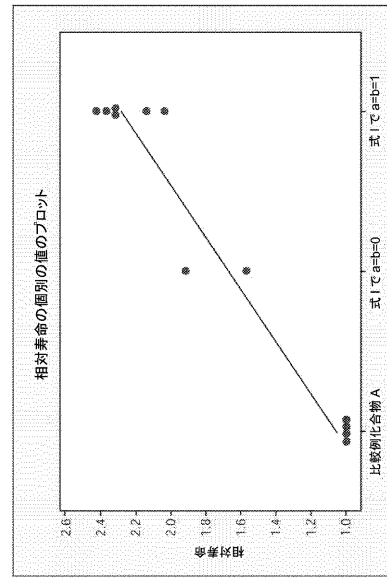
【図 1】

FIGURE 1



【図 2】

FIGURE 2



フロントページの続き

(72)発明者 ノーマン ヘロン

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク アップル ロード 408

(72)発明者 フセヴォロド ロストフツェフ

アメリカ合衆国 19081 ペンシルベニア州 スワースモア ケニオン アベニュー 243

(72)発明者 ジェフリー エー．メルロ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クレイトン ドライブ 6

(72)発明者 ガオ ウェイイン

アメリカ合衆国 19350 ペンシルベニア州 ランデンバーグ チェーンゲート サークル
223

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 国際公開第2006/025273(WO,A1)

特開2006-256979(JP,A)

特開2001-131541(JP,A)

国際公開第2006/082705(WO,A1)

国際公開第2007/063986(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C 211/61

C09K 11/06

H01L 51/50

CAplus/REGISTRY(STN)