

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-520455

(P2019-520455A)

(43) 公表日 令和1年7月18日(2019.7.18)

(51) Int.Cl.

C08L 101/06 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C08K 5/55 (2006.01)
C08F 12/14 (2006.01)

F 1

C08L 101/06
H05B 33/10
H01L 51/50
H05B 33/14
H05B 33/22
C08K 5/55

テーマコード(参考)

3 K 1 O 7
4 F O 7 1
4 J 0 O 2
4 J 1 O O

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2018-564264 (P2018-564264)

(86) (22) 出願日

平成28年6月28日 (2016.6.28)

(85) 翻訳文提出日

平成30年12月7日 (2018.12.7)

(86) 国際出願番号

PCT/CN2016/087409

(87) 国際公開番号

W02018/000176

(87) 国際公開日

平成30年1月4日 (2018.1.4)

(71) 出願人 502141050

ダウ グローバル テクノロジーズ エル
エルシー
アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
, ミッドランド, ダウ センター 204
O

(71) 出願人 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 01
752、マールボロ、フォレスト・ストリ
ート 455

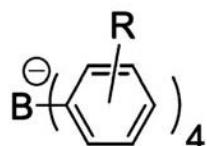
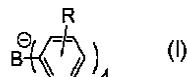
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機電荷輸送フィルムを作製するためのプロセス

(57) 【要約】

有機電荷輸送フィルムを生成するために有用な単一の液相配合物。本配合物は、(a)少なくとも3,000のM_wを有し、アリールメトキシ結合を有するポリマー樹脂と、(b)4のpKaを有する有機ブレンステッド酸；正芳香族イオン、ならびに(i)式(I)を有し、式中、Rが、D、F、およびCF₃から選択される0~5つの非水素置換基を表す、テトラアリールボレート、(ii)BF₄⁻、(iii)PF₆⁻、(iv)SbF₆⁻、(v)AsF₆⁻、もしくは(vi)ClO₄⁻である、アニオンを含むルイス酸；または熱酸発生剤である、酸触媒とを含有する。

【化1】

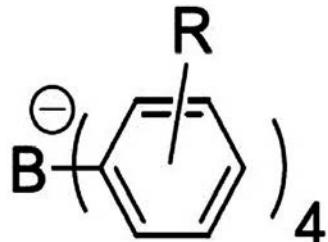


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機電荷輸送フィルムを生成するために有用な单一の液相配合物であって、(a)少なくとも3,000のM_wを有し、アリールメトキシ結合を含む、ポリマー樹脂と、(b)4以下のpKaを有する有機ブレンステッド酸；正芳香族イオン、ならびに(i)式、

【化1】



10

を有し、式中、Rが、D、F、およびCF₃から選択される0～5つの非水素置換基を表す、テトラアリールボレート、(i i)BF₄⁻、(i i i)PF₆⁻、(i v)SbF₆⁻、(v)AsF₆⁻、または(v i)ClO₄⁻である、アニオンを含むルイス酸；あるいは4以下のpKaを有する有機ブレンステッド酸のアンモニウムもしくはピリジニウム塩、または有機スルホン酸のエステルである熱酸発生剤である、酸触媒と、(c)溶媒と、を含む、配合物。

【請求項 2】

前記ポリマー樹脂が、5,000～100,000のM_wを有する、請求項1に記載の配合物。

20

【請求項 3】

0.5～10重量%のポリマー樹脂と、0.01～1重量%の酸触媒と、90～99.5重量%の溶媒と、を含む、請求項2に記載の配合物。

【請求項 4】

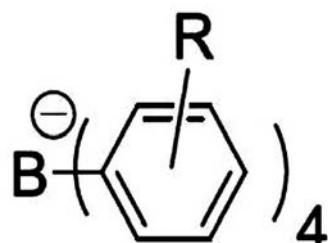
前記溶媒が、前記ポリマー樹脂に対する1未満のハンセンRED値を有する、請求項3に記載の配合物。

【請求項 5】

有機電荷輸送フィルムを作製する方法であって、(a)(i)少なくとも5,000のM_wを有し、アリールメトキシ結合を含む、ポリマー樹脂と、(i i)4のpKaを有する有機ブレンステッド酸；正芳香族イオン、ならびに(i)式、

30

【化2】



40

を有し、式中、Rが、D、F、およびCF₃から選択される0～5つの非水素置換基を表す、テトラアリールボレート、(i i)BF₄⁻、(i i i)PF₆⁻、(i v)SbF₆⁻、(v)AsF₆⁻、または(v i)ClO₄⁻である、アニオンを含むルイス酸；あるいは2のpKaを有する有機ブレンステッド酸のアンモニウムもしくはピリジニウム塩、または有機スルホン酸のエステルである熱酸発生剤である、酸触媒と、(i i i)溶媒と、を含む配合物を表面上にコーティングするステップと、(b)前記コーティングされた表面を120～280の温度に加熱するステップと、を含む、方法。

【請求項 6】

前記ポリマー樹脂が、5,000～100,000のM_wを有する、請求項5に記載の方法。

50

【請求項 7】

前記配合物が、0.5～10重量%のポリマー樹脂と、0.01～1重量%の酸触媒と、90～99.5重量%の溶媒と、を含む、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記溶媒が、前記ポリマー樹脂に対する1未満のハンセンR E D値を有する、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記コーティングされた表面が、140～230の温度に加熱される、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

請求項5に記載の方法によって作製される1つ以上の有機電荷輸送フィルムを含む、電子デバイス。

10

【請求項 11】

請求項5に記載の方法によって作製される1つ以上の有機電荷輸送フィルムを含む、発光デバイス。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機電荷輸送フィルムを調製するためのプロセスに関する。

20

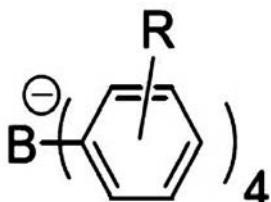
【背景技術】**【0002】**

フラットパネル有機発光ダイオード(OLED)ディスプレイにおける使用のための有機電荷輸送フィルムを製造するための、効率的なプロセスに対する必要性が存在する。溶液処理は、OLED溶液を基板上に堆積させて薄フィルムを形成し、その後架橋および重合することによる、大型フラットパネルOLEDディスプレイを製造するための主要な技術のうちの1つである。現在、溶液処理可能なポリマー材料は、架橋可能な有機電荷輸送化合物である。例えば、US7,037,994は、アセトキシメチルアセナフチレンまたはヒドロキシメチルアセナフチレン反復単位と、熱または光酸発生剤(TAG、PAG)とを溶媒中に含有する少なくとも1つのポリマーを含む、反射防止フィルム形成配合物を開示している。しかしながら、この参考文献は、本明細書に記載される配合物を開示していない。

30

【発明の概要】**【0003】**

本発明は、有機電荷輸送フィルムを生成するために有用な单一の液相配合物を提供し、該配合物は、(a)少なくとも3,000のM_wを有し、アリールメトキシ結合を含む、ポリマー樹脂と、(b)4のpKaを有する有機ブレンステッド酸；正芳香族イオン、ならびに(i)式、

【0004】**【化1】**

40

【0005】

を有し、式中、Rが、D、F、およびCF₃から選択される0～5つの非水素置換基を表す、テトラアリールボレート、(ii)BF₄⁻、(iii)PF₆⁻、(iv)SbF₆⁻、(v)AsF₆⁻、または(vi)ClO₄⁻である、アニオンを含むルイス酸；あるいは2のpKaを有する有機ブレンステッド酸のアンモニウムもしくはピリジニ

50

ウム塩、または有機スルホン酸のエステルである熱酸発生剤（T A G）である、酸触媒と、（c）溶媒とを含む。

【発明を実施するための形態】

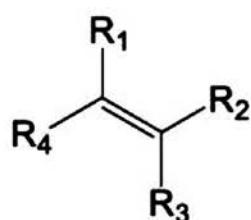
【0006】

特に指定しない限り、パーセンテージは、重量パーセンテージ（重量%）であり、温度は、である。特に指定しない限り、操作は、室温（20～25）で実行された。沸点は、大気圧（約101kPa）で測定する。分子量は、ダルトンであり、ポリマーの分子量は、ポリスチレン標準を使用するサイズ排除クロマトグラフィーによって決定される。

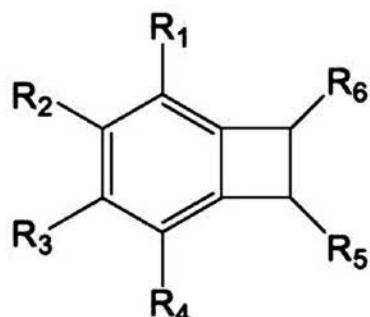
「ポリマー樹脂」は、硬化して、架橋したフィルムを形成することができるモノマー、オリゴマー、またはポリマーである。好ましくは、ポリマー樹脂は、付加重合によって重合可能な1分子当たり少なくとも2つの基を有する。重合可能な基の例としては、（好ましくは芳香環に結合した）エテニル基、ベンゾシクロブテン、アクリレ-ト基またはメタクリレ-ト基、トリフルオロビニルエーテル、シンナメ-ト/カルコン、ジエン、エトキシエチン、および3-エトキシ-4-メチルシクロブタ-2-エノンが挙げられる。好ましい樹脂は、以下の構造、

【0007】

【化2】

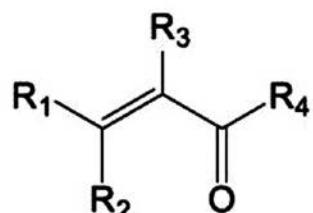


エテニル (好ましくは芳香環に結合した R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4
のうちの少なくとも1つ)

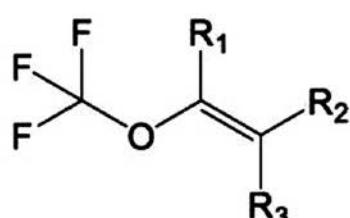


10

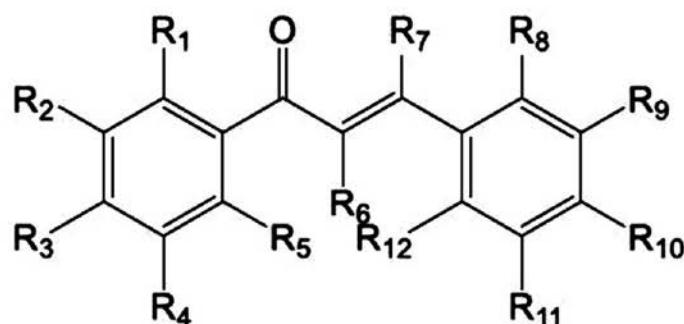
ベンゾシクロブテン

アクリレート ($\text{R}_3=\text{H}$) およびメタクリレート ($\text{R}_3=\text{CH}_3$)

20

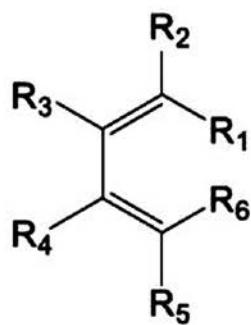


トリフルオロビニルエーテル

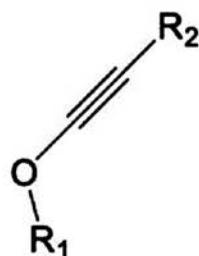


30

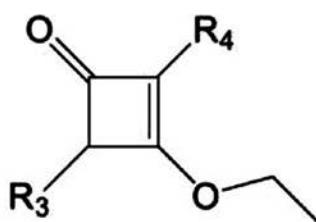
シンナメート／カルコン



ブタジエン



エトキシエチレン



40

3-エトキシシクロブタ-2-エノン

【0008】

のうちの少なくとも1つを含有し、式中、「R」基は独立して、水素、重水素、ヘテロ原子置換 C_1 - C_{30} アルキル、 C_1 - C_{30} アリール、ヘテロ原子置換 C_1 - C_{30} アリールであるか、または樹脂構造の別の部分を表し、好ましくは水素、重水素、 C_1 - C_{20} アルキル、ヘテロ原子置換 C_1 - C_{20} アルキル、 C_1 - C_{20} アリール、ヘテロ原子置換 C_1 - C_{20} アリールであるか、または樹脂構造の別の部分を表し、好ましくは水

50

素、重水素、C₁ - C₁₀アルキル、ヘテロ原子置換C₁ - C₁₀アルキル、C₁ - C₁₀アリール、ヘテロ原子置換C₁ - C₁₀アリールであるか、または樹脂構造の別の部分を表し、好ましくは、水素、重水素、C₁ - C₄アルキル、ヘテロ原子置換C₁ - C₄アルキルであるか、または樹脂構造の別の部分を表す。本発明の好ましい一実施形態において、「R」基は、縮合環構造を形成するように接続されていてもよい。

【0009】

アリールメトキシ結合は、酸素原子に結合した少なくとも1つのベンジル炭素原子を有する結合である。好ましくは、アリールメトキシ結合は、エーテル、エステル、またはベンジルアルコールである。好ましくは、アリールメトキシ結合は、酸素原子に結合した2つのベンジル炭素原子を有する。ベンジル炭素原子は、芳香環の一部ではなく、5~30(好ましくは5~20)個の炭素原子を有する芳香環、好ましくはベンゼン環の環炭素に結合した炭素原子である。

10

【0010】

「有機電荷輸送化合物」は、電荷を受け取り、電荷輸送層を通してそれを輸送することができる材料である。電荷輸送化合物の例としては、電子を受け取り、電荷輸送層を介してそれを輸送することができる電荷輸送化合物である「電子輸送化合物」、および電荷輸送層を通して正電荷を輸送することができる電荷輸送化合物である「正孔輸送化合物」が挙げられる。好ましくは、有機電荷輸送化合物である。好ましくは、有機電荷輸送化合物は、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%の芳香環(全芳香環の分子量を全分子量で割ったものとして測定され、芳香環に縮合した非芳香環は芳香環の分子量に含まれる)を有する。好ましくは、樹脂は、有機電荷輸送化合物である。

20

【0011】

本発明の好ましい一実施形態において、溶媒および樹脂を含む、使用される一部または全部の材料は、その天然の同位体存在量を超えて重水素に富む。本明細書に現れる全ての化合物名および構造は、全ての部分的または完全に重水素化された類似体を含むことが意図される。

【0012】

好ましくは、ポリマー樹脂は、少なくとも5,000、好ましくは少なくとも10,000、好ましくは少なくとも20,000、好ましくは10,000,000以下、好ましくは1,000,000以下、好ましくは500,000以下、好ましくは400,000以下、好ましくは300,000以下、好ましくは200,000以下、好ましくは100,000以下のM_wを有する。好ましくは、ポリマー樹脂は、少なくとも5つ、好ましくは少なくとも6つ、好ましくは20以下、好ましくは15以下の芳香環を含有する、少なくとも50%(好ましくは少なくとも60%、好ましくは少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%)の重合モノマーを含み、この特徴を有さない他のモノマーもまた存在してもよい。2つ以上の縮合環を含有する環状部分は、単一の芳香環であると見なされるが、但し、環状部分中の全ての環原子は、芳香族系の一部であることを条件とする。例えば、ナフチル、カルバゾリル、およびインドリルは単一の芳香環であると見なされるが、フルオレンの9位の炭素原子は芳香族系の一部ではないため、フルオレニルは2つの芳香環を含有すると見なされる。好ましくは、樹脂は、トリアリールアミン、カルバゾール、インドール、およびフルオレン環系のうちの少なくとも1つを含有する少なくとも50%(好ましくは少なくとも70%)の重合モノマーを含む。

30

【0013】

好ましくは、樹脂は、式NAr¹Ar²Ar³の第1のモノマーを含み、式中、Ar¹、Ar²、およびAr³は独立して、C₆-C₅₀芳香族置換基であり、Ar¹、Ar²、およびAr³のうちの少なくとも1つは、芳香環に結合したビニル基を含有する。好ましくは、樹脂は、少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%、好ましくは少なくと

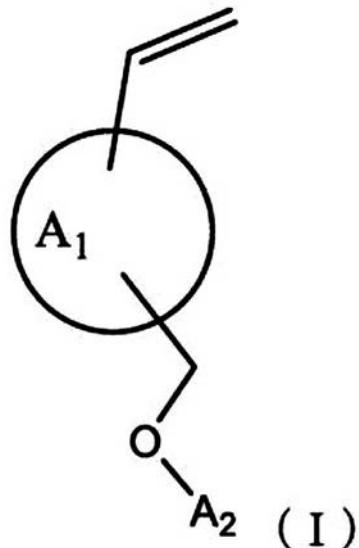
40

50

も 70%、好ましくは少なくとも 80%、好ましくは少なくとも 90% の第 1 のモノマーを含む。好ましくは、樹脂は、第 1 のモノマーと式 (I) の第 2 のモノマーとのコポリマーであり、

【0014】

【化 3】



10

20

30

【0015】

式中、A₁ は、5 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香環系であり、ビニル基および -CH₂OAr₂ 基は、芳香環炭素に結合し、A₂ は、水素またはC₁ ~ C₂₀ 有機置換基である。好ましくは、A₁ は 5 または 6 個の炭素原子を有し、好ましくは、それはベンゼン環である。好ましくは、A₂ は、好ましくは炭素、水素、酸素、および窒素以外の原子を含有しない、水素またはC₁ ~ C₁₅ 有機置換基である。式NAr¹Ar²Ar³ のモノマーは、好ましくは、ベンジルオキシ結合を含む。好ましい一実施形態において、ポリマーは、式 (I) を有するモノマーを含み、式中、A₂ は、好ましくは芳香環炭素またはベンジル炭素を介して酸素に結合した、上記に定義される式NAr¹Ar²Ar³ の置換基である。好ましくは、式NAr¹Ar²Ar³ の化合物は、合計 4 ~ 20、好ましくは少なくとも 5 つ、好ましくは少なくとも 6 つ、好ましくは 18 以下、好ましくは 15 以下、好ましくは 13 以下の芳香環を含有する。

【0016】

本発明の好ましい一実施形態において、本配合物は、5,000 未満、好ましくは 3,000 未満、好ましくは 2,000 未満、好ましくは 1,000 未満のM_w を有するモノマーまたはオリゴマーと、少なくとも 3 つの重合可能なビニル基を有する架橋剤とを更に含む。

【0017】

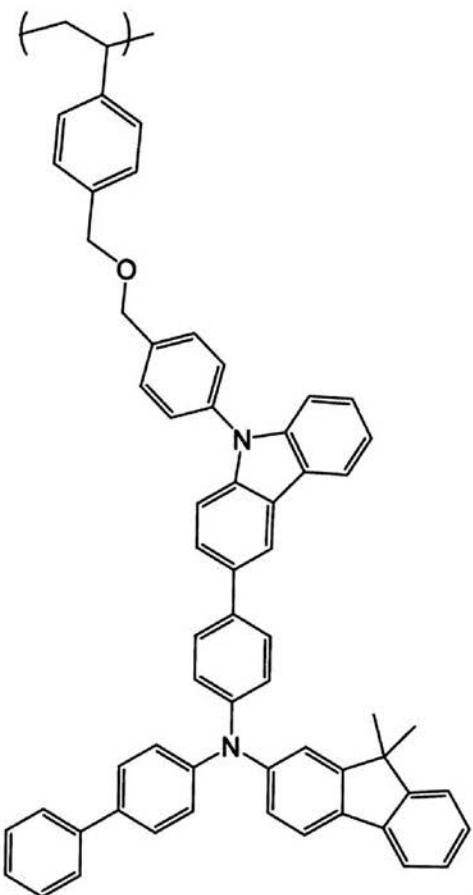
好ましくは、ポリマー樹脂は、固体ベースで液体クロマトグラフィー / 質量分析 (LC / MS) によって測定される、少なくとも 99%、好ましくは少なくとも 99.5%、好ましくは少なくとも 99.7% の純度である。好ましくは、本発明の配合物は、10 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下の金属を含有する。

【0018】

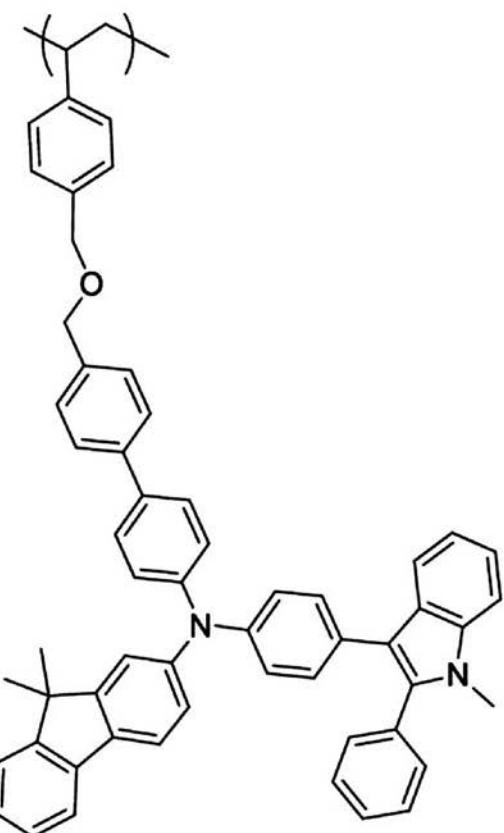
本発明において有用な好ましいポリマー樹脂は、例えば、以下の構造、ならびに実施例に記載されるモノマー A、B、および C を含むポリマーを含む。

【0019】

【化4-1】



B 1) 、



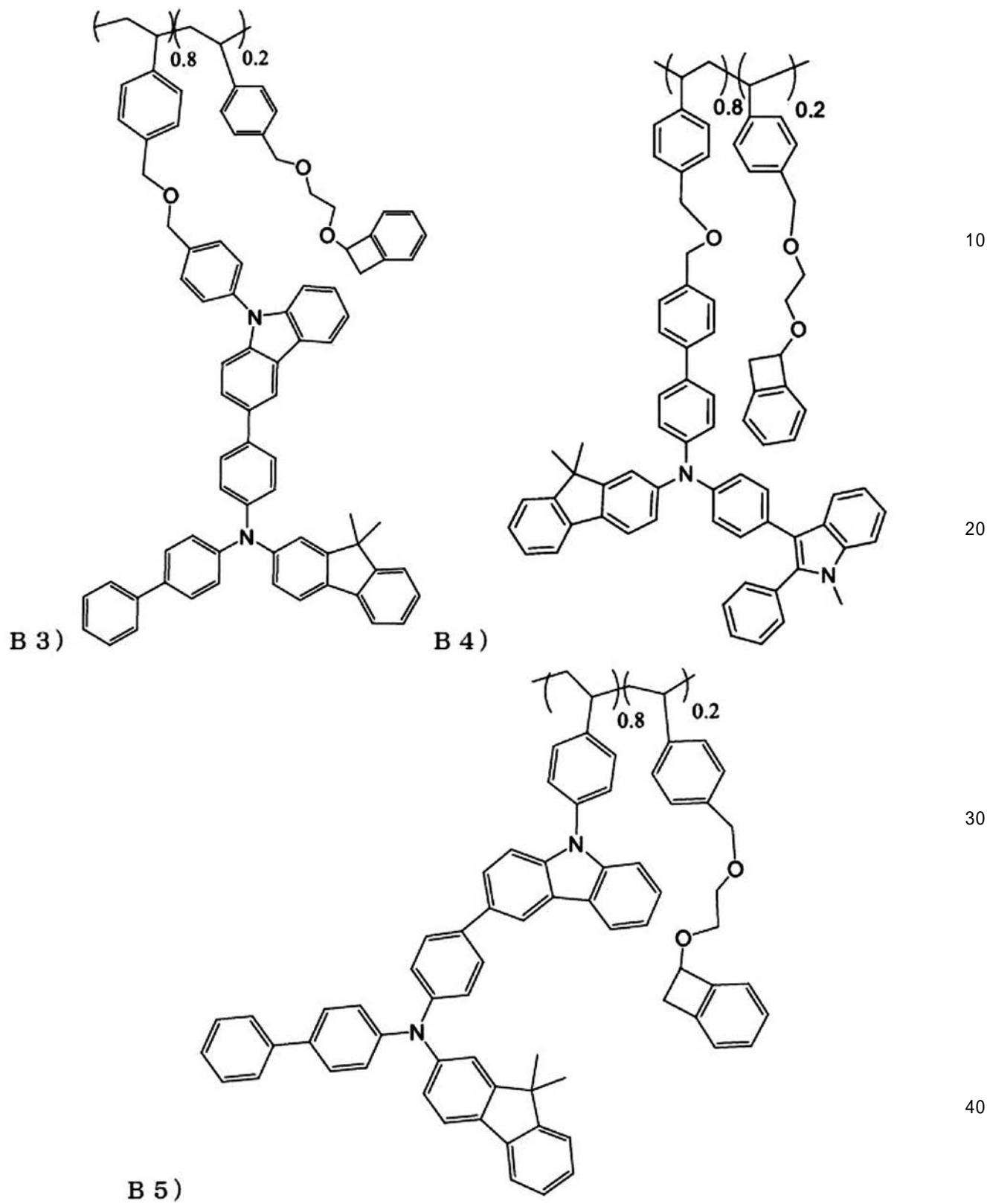
B 2) 、

【0020】

10

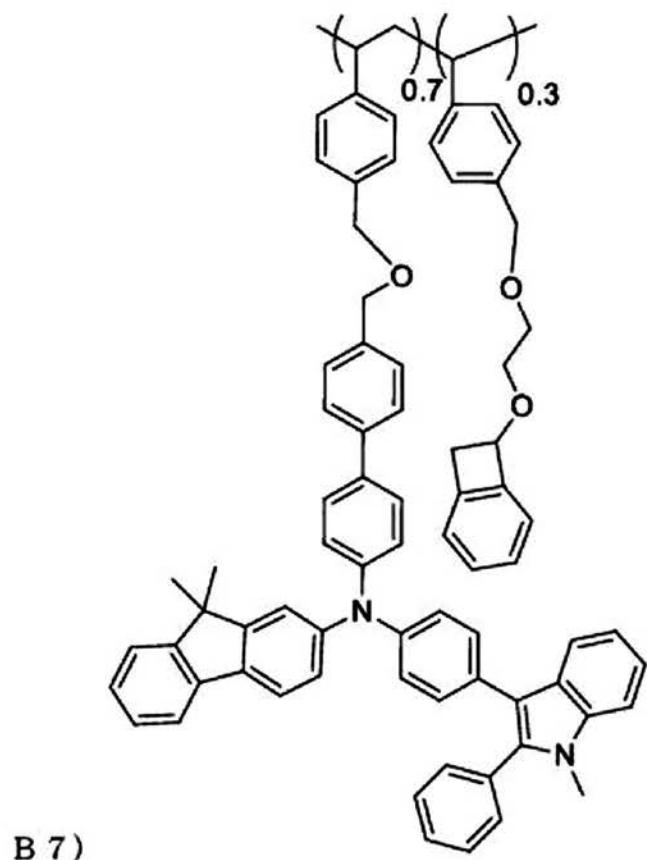
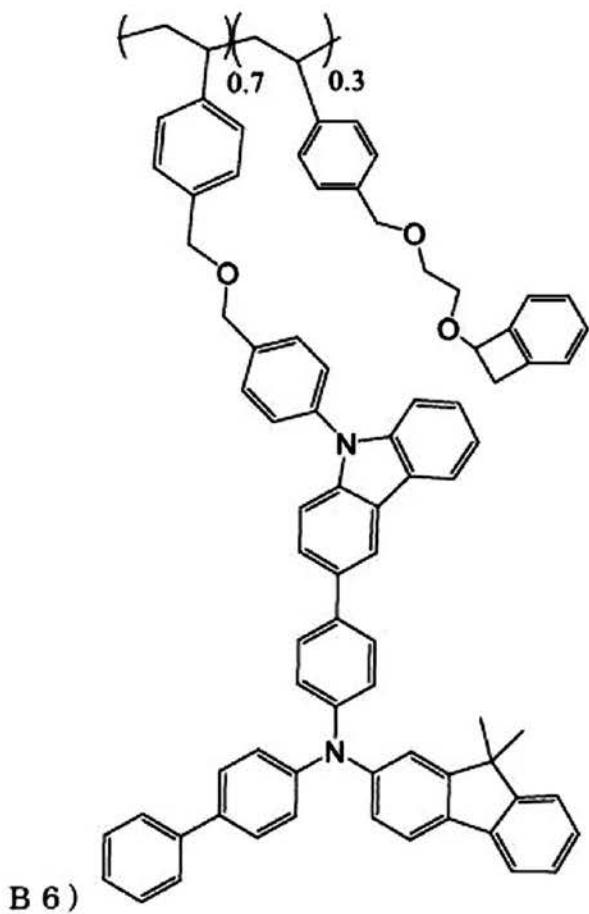
20

【化4-2】



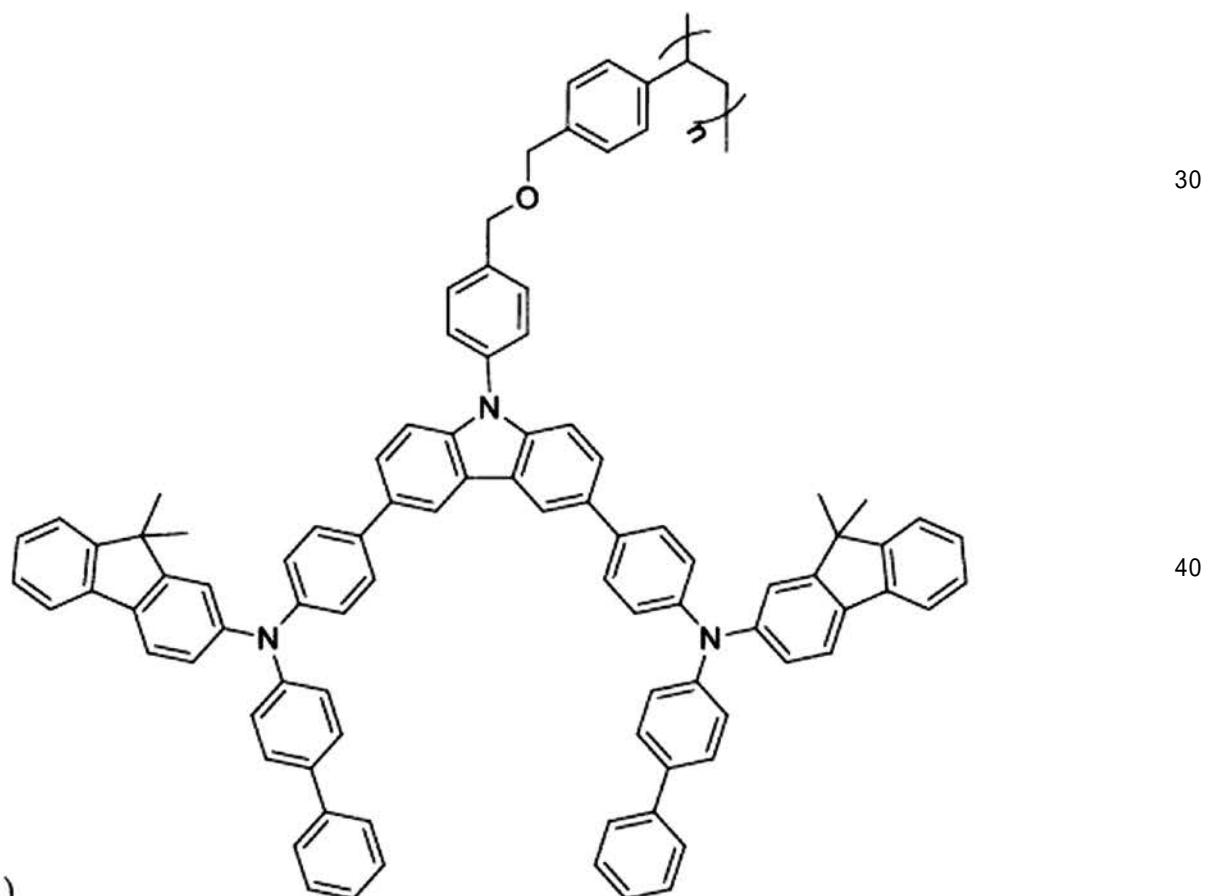
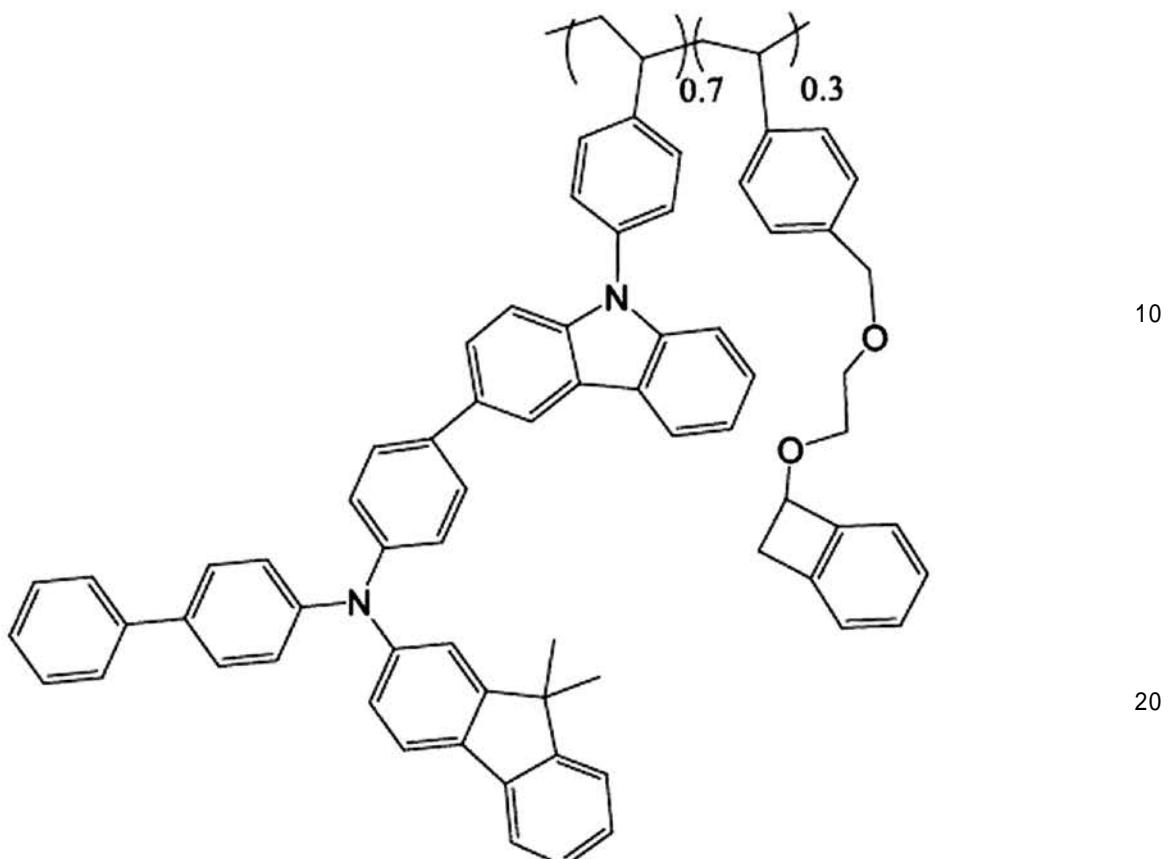
【0021】

【化4-3】



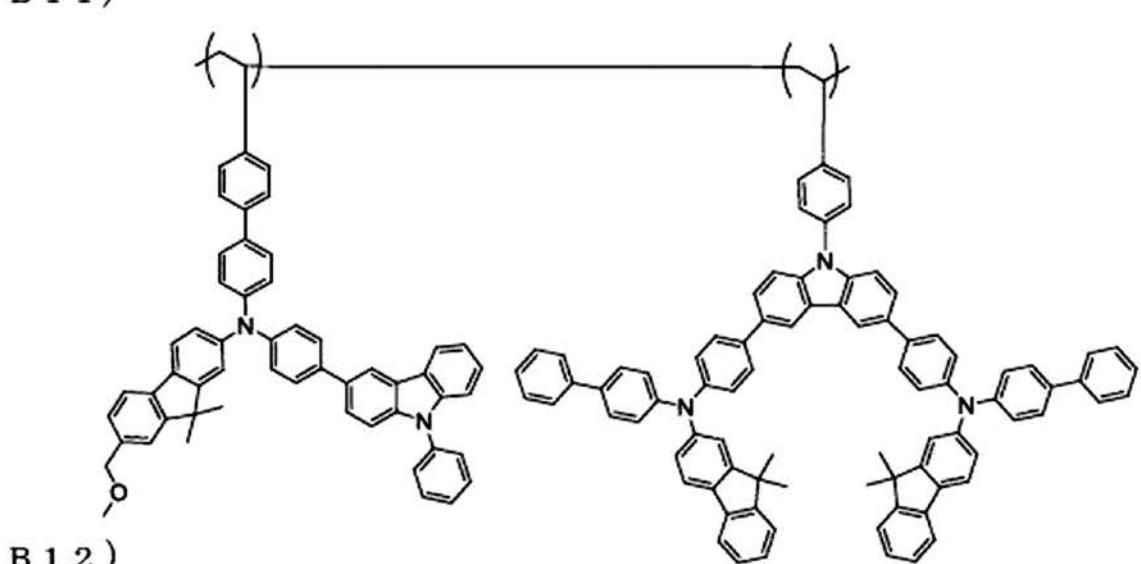
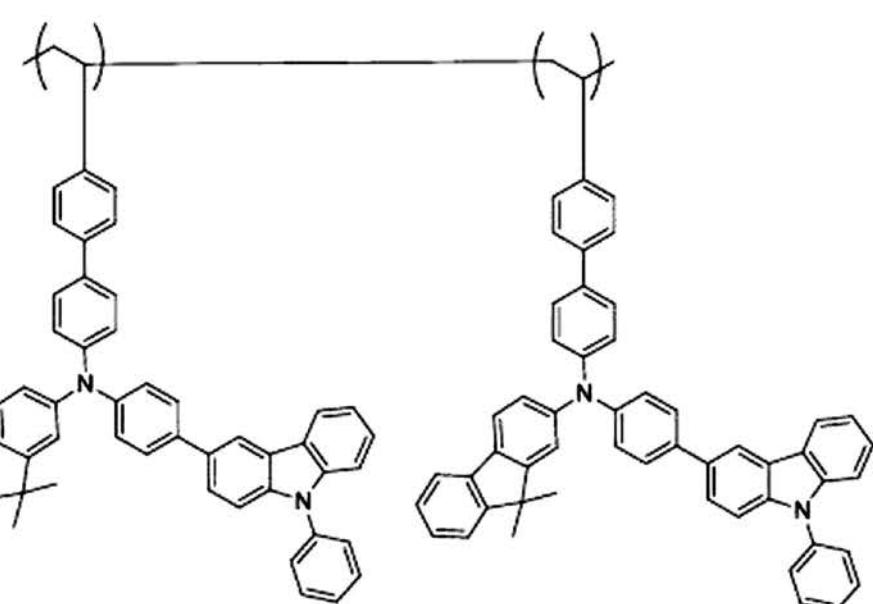
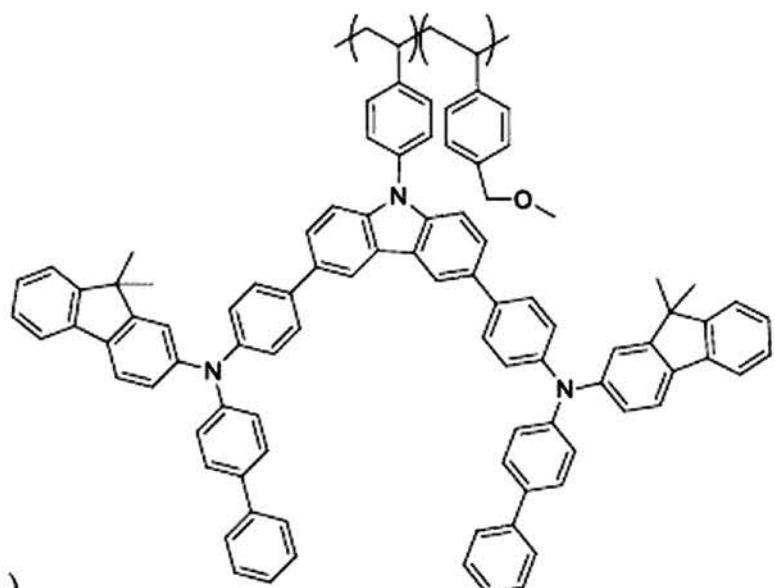
【0022】

【化4-4】



【0023】

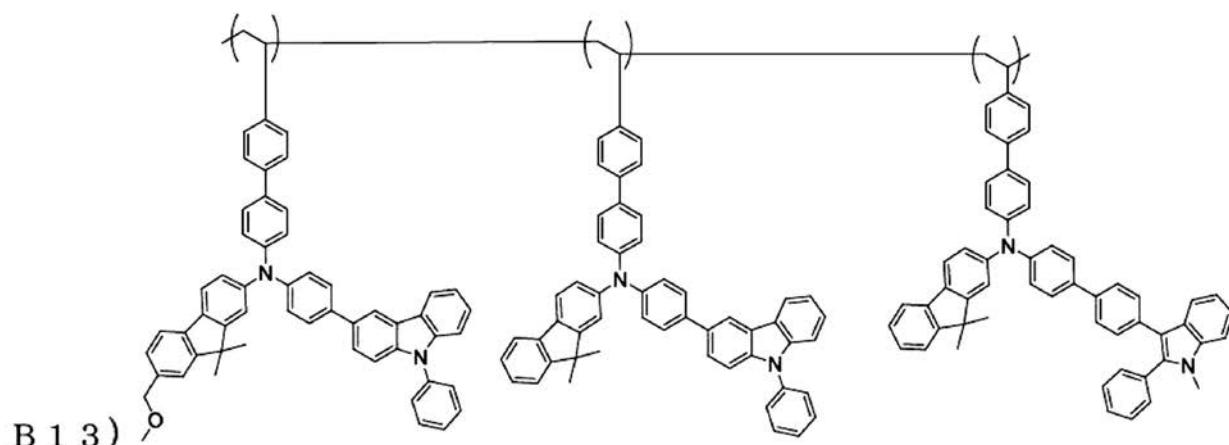
【化 4 - 5】



【 0 0 2 4 】

50

【化4-6】

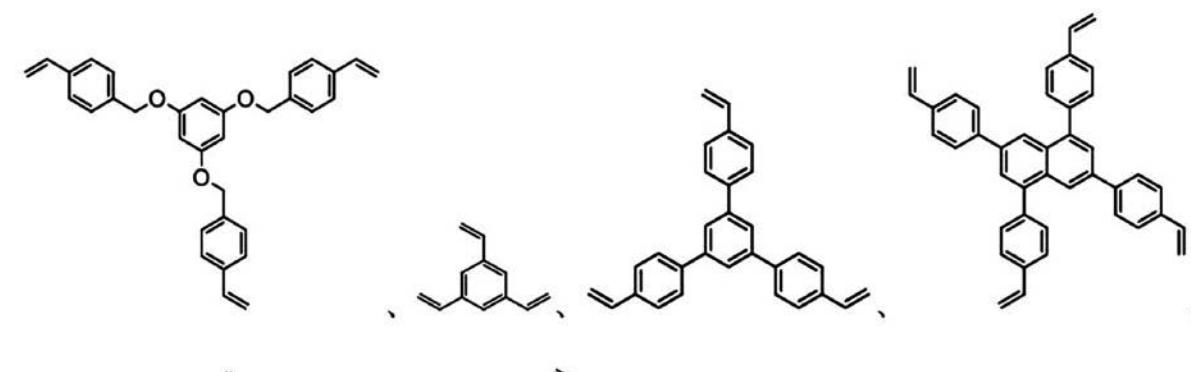


【0025】

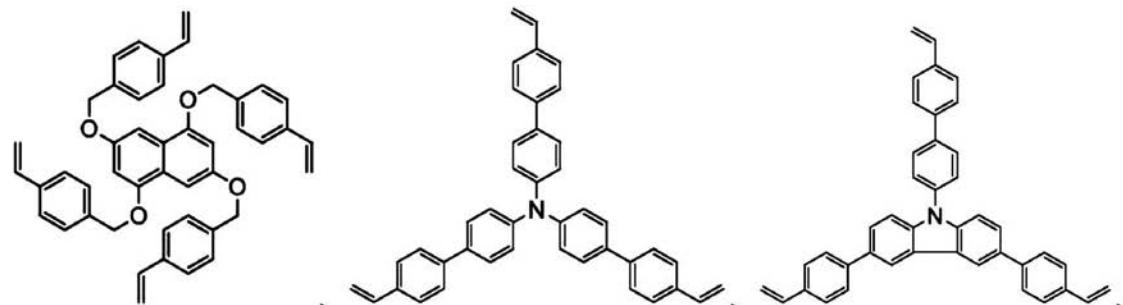
本配合物中には、必ずしも電荷輸送化合物ではない架橋剤もまた含まれてもよい。好ましくは、これらの架橋剤は、少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも75重量%の（前に定義された）芳香環を有する。好ましくは、架橋剤は、3～5つ、好ましくは3または4つの重合可能な基を有する。好ましくは、重合可能な基は、芳香環に結合したエテニル基である。好ましい架橋剤を以下に示す。

【0026】

【化5-1】



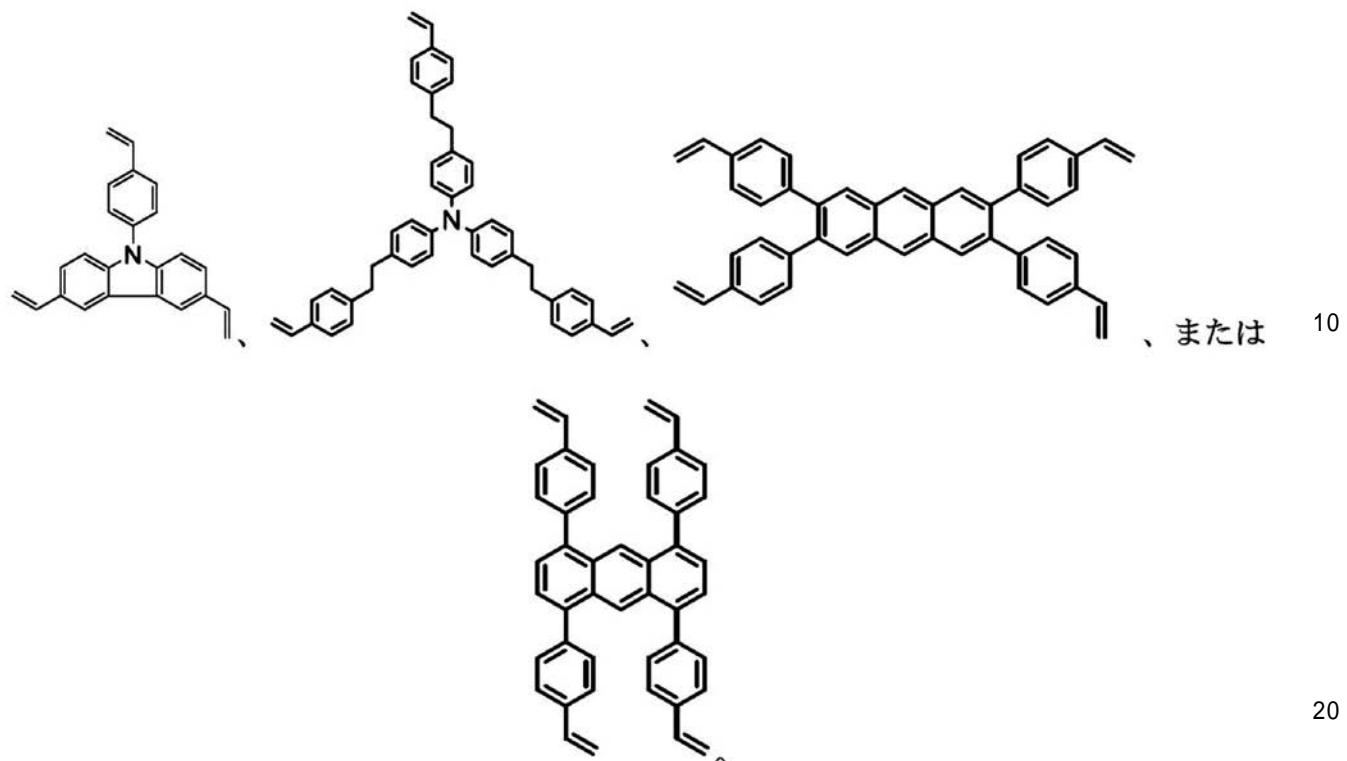
30



【0027】

40

【化5-2】

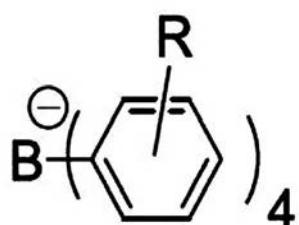


【0028】

好ましくは、アニオンは、式、

【0029】

【化6】



30

【0030】

を有するテトラアリールボレートであり、式中、Rは、FおよびCF₃から選択される0～5つの非水素置換基を表す。好ましくは、Rは、4つの環の各々上の5つの置換基、好ましくは5つのフルオロ置換基を表す。

【0031】

好ましくは、正芳香族イオンは、7～50個、好ましくは7～40個の炭素原子を有する。好ましい一実施形態において、正芳香族イオンは、トリピリウムイオン、または式、

40

【0032】

【化7】



【0033】

を有するイオンであり、式中、Aは、芳香環の1つ以上の置換基であり、H、D、CN、CF₃、または(Ph)₃C+(Phを介して結合)であり、Xは、C、Si、Ge、

50

または S_n である。好ましくは、X は、C である。好ましくは、A は、3つ全ての環で同じである。

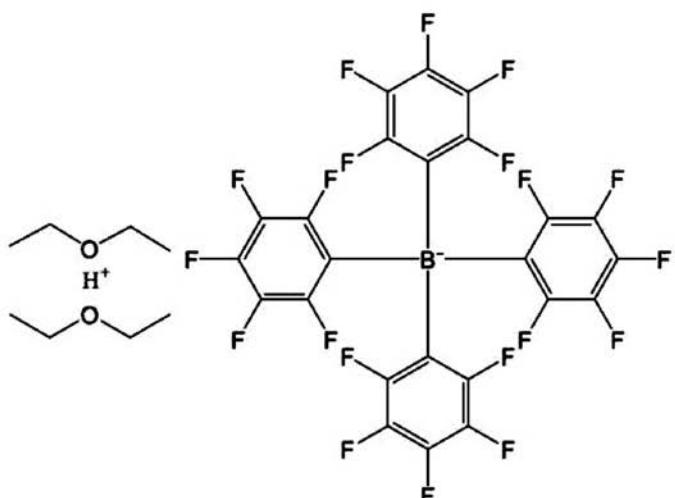
【0034】

好ましくは、有機ブレンステッド酸は、2の、好ましくは0の pK_a を有する。好ましくは、有機ブレンステッド酸は、芳香族、アルキル、もしくはペルフルオロアルキルスルホン酸；カルボン酸；プロトン化エーテル；または式 $A r^4 SO_3 CH_2 Ar^5$ の化合物であり、式中、 Ar^4 は、フェニル、アルキルフェニル、またはトリフルオロメチルフェニルであり、 Ar^5 は、ニトロフェニルである。好ましくは、TAG は、280の分解温度を有する。本発明における使用に特に好ましい酸触媒としては、例えば、以下のブレンステッド酸、ルイス酸、および TAG が挙げられる。

10

【0035】

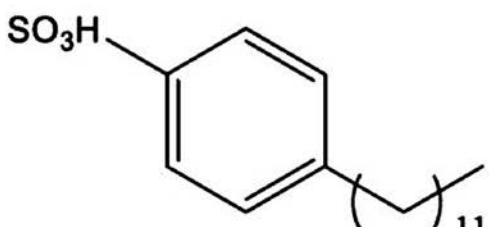
【化8-1】



C 1)

(ブルックハート酸またはHB)

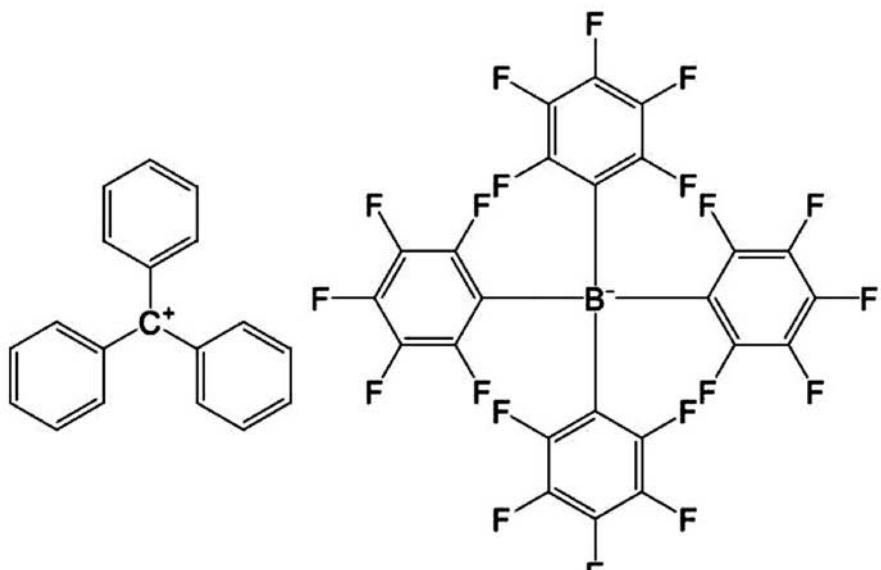
20



C 2)

(DDSA)

30



C 3)

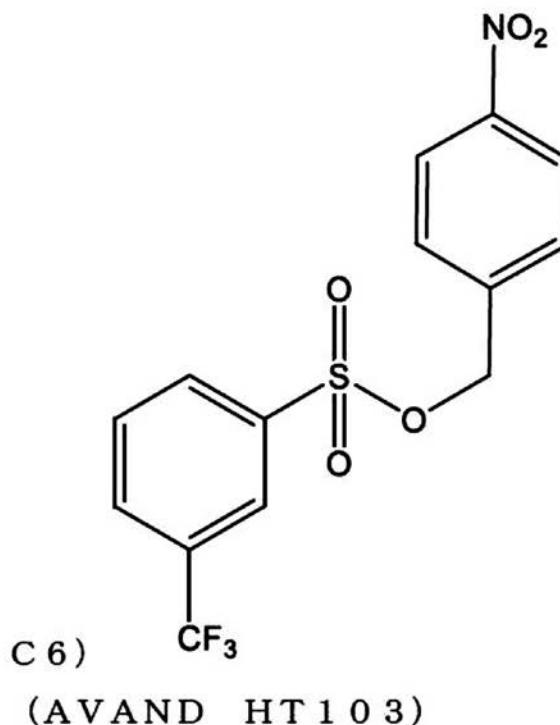
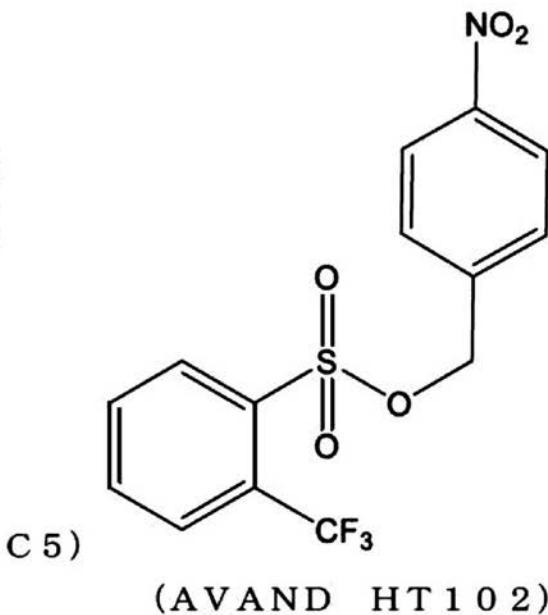
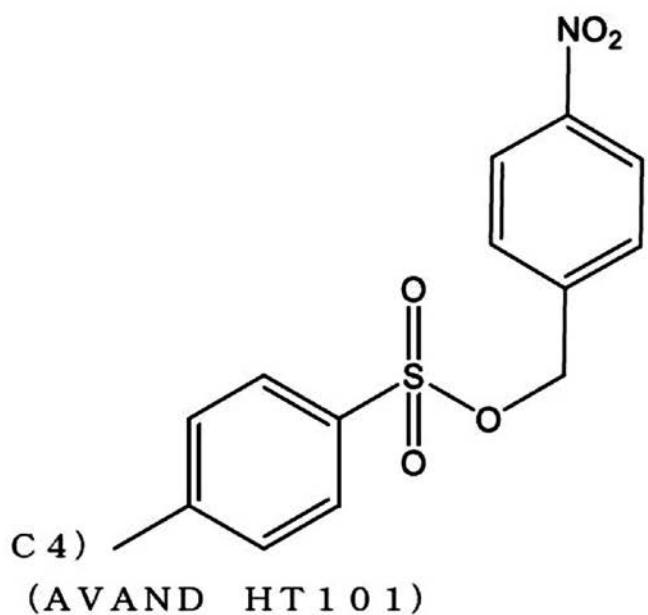
(TB)

40

【0036】

50

【化 8 - 2】

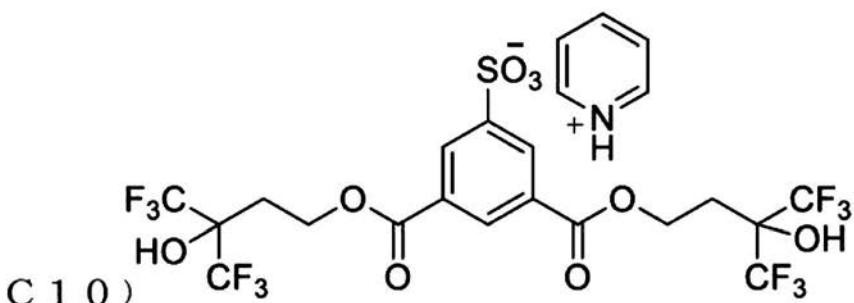
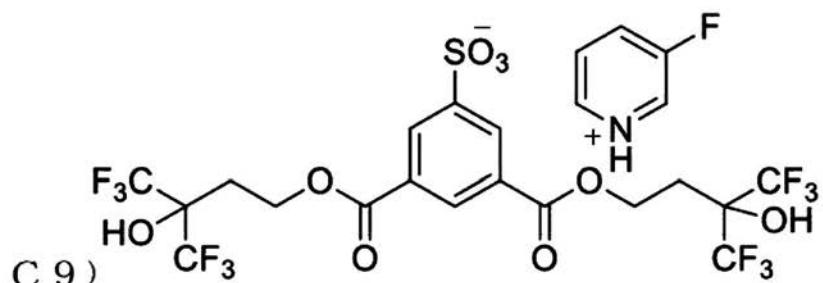
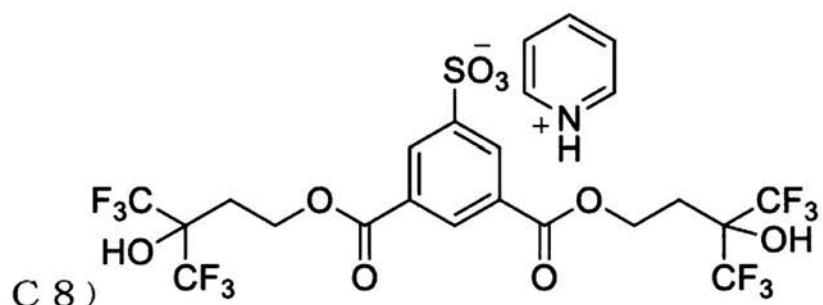
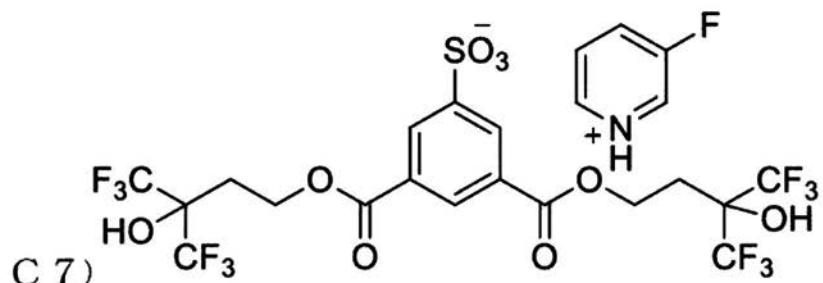


【0037】

特に好ましいTAGは、有機アンモニウム塩である。好ましいピリジニウム塩としては、例えば、

【0038】

【化9】



【0039】

が挙げられる。

【0040】

好ましくは、酸の量は、ポリマーの重量の0.5~10重量%、好ましくは5重量%未満、好ましくは2重量%未満である。

【0041】

好ましくは、配合物中に使用される溶媒は、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)によって測定される、少なくとも99.8%、好ましくは少なくとも99.9%の純度を有する。好ましくは、溶媒は、1.2未満、好ましくは1.0未満のRED値(CHEMCOMP v2.8.50223.1を使用してハンセン溶解度パラメータから計算される、(対ポリマー)相対エネルギー差)を有する。好ましい溶媒としては、芳香族炭化水素および芳香族-脂肪族エーテル、好ましくは6~20個の炭素原子を有するものが挙げられる。アニソール、キシレン、およびトルエンが、特に好ましい溶媒である。

【0042】

好ましくは、配合物の固体パーセント、すなわち配合物の総重量に対するモノマーおよ

びポリマーのパーセンテージは、0.5～20重量%、好ましくは少なくとも0.8重量%、好ましくは少なくとも1重量%、好ましくは少なくとも1.5重量%、好ましくは1.5重量%以下、好ましくは10重量%以下、好ましくは7重量%以下、好ましくは4重量%以下である。好ましくは、溶媒(複数可)の量は、80～99.5重量%、好ましくは少なくとも85重量%、好ましくは少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも93重量%、好ましくは少なくとも94重量%、好ましくは99.2重量%以下、好ましくは99重量%以下、好ましくは98.5重量%以下である。

【0043】

本発明は、有機電荷輸送フィルム、ならびに表面、好ましくは別の有機電荷輸送フィルム、およびインジウム-錫酸化物(ITO)ガラスまたはシリコンウェハ上に配合物をコーティングすることによって有機電荷輸送フィルムを生成するプロセスを更に対象とする。フィルムは、表面上に配合物をコーティングし、50～150(好ましくは80～120)の温度で好ましくは5分未満焼成し、その後、120～280、好ましくは少なくとも140、好ましくは少なくとも160、好ましくは少なくとも170、好ましくは230以下、好ましくは215以下の温度で熱架橋することによって形成される。

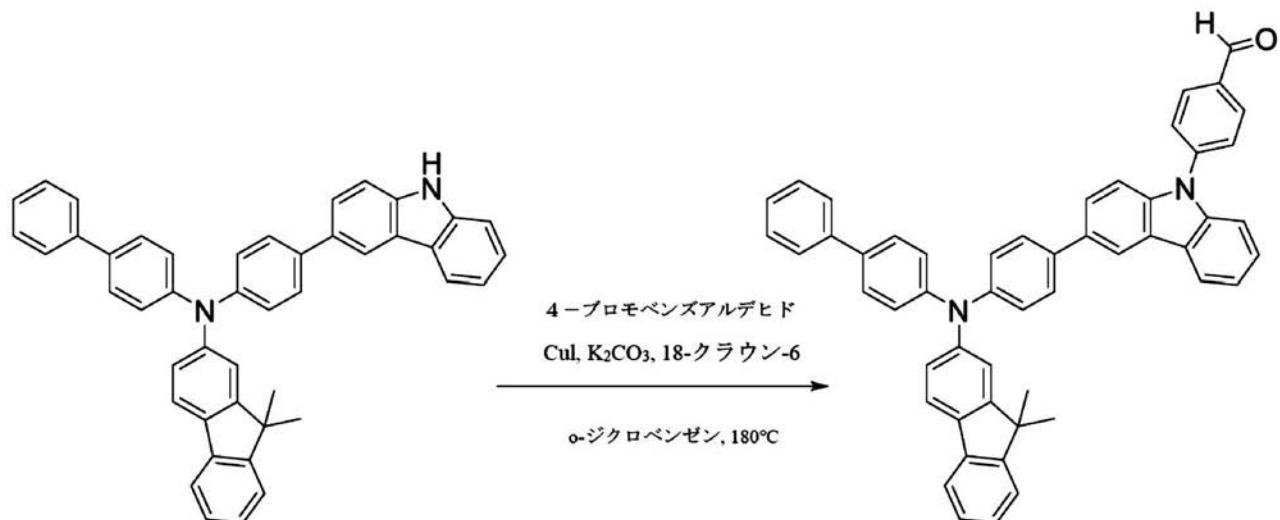
【0044】

好ましくは、本発明に従って生成されるポリマーフィルムの厚さは、1nm～100ミクロン、好ましくは少なくとも10nm、好ましくは少なくとも30nm、好ましくは10ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下、好ましくは300nm以下である。スピントーニングされたフィルムの厚さは、主に溶液中の固体含有量およびスピント速度によって決定される。例えば、2000rpmのスピント速度で、2、5、8、および10重量%のポリマー樹脂配合溶液はそれぞれ、30、90、160、および220nmのフィルム厚さをもたらす。湿潤フィルムは、焼成および架橋後に5%以下だけ収縮する。

【実施例】

【0045】

【化10】



【0046】

4-(3-(4-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ)フェニル)-9H-カルバゾ-ル-9-イル)ベンズアルデヒドの合成：丸底フラスコに、N-(4-(9H-カルバゾ-ル-3-イル)フェニル)-N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(2.00g、3.318mmol、1.0当量)、4-ブロモベンズアルデヒド(0.737g、3.982mmol、1.2当量)、CuI(0.126g、0.664mmol、0.2当量)、炭酸カリウム(1.376g、9.954mmol、3.0当量)、および18-クラウン-6(86mg、10モル%)を充填した。フ

10

20

30

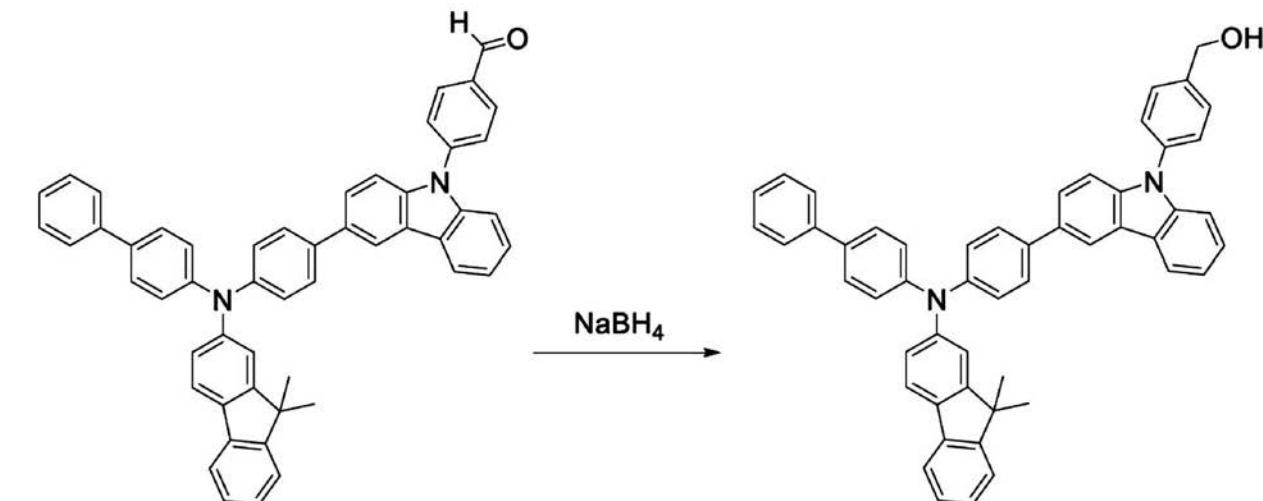
40

50

ラスコに窒素を流し、還流冷却器に接続した。10.0 mLの乾燥した脱気1,2-ジクロロベンゼンを添加し、混合物を48時間還流した。冷却した溶液を飽和NH₄C1水溶液で反応停止させ、ジクロロメタンで抽出した。合わせた有機画分を乾燥させ、溶媒を蒸留によって除去した。粗残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム勾配)によって精製し、明るい黄色の固体生成物(2.04g)を得た。この生成物は、以下の特徴を有した：¹H-NMR(500MHz, CDCl₃)：10.13(s, 1H), 8.37(d, J=2.0Hz, 1H), 8.20(dd, J=7.7, 1.0Hz, 1H), 8.16(d, J=8.2Hz, 2H), 7.83(d, J=8.1Hz, 2H), 7.73-7.59(m, 7H), 7.59-7.50(m, 4H), 7.50-7.39(m, 4H), 7.39-7.24(m, 10H), 7.19-7.12(m, 1H), 1.47(s, 6H)。¹³C-NMR(126MHz, CDCl₃)：190.95, 155.17, 153.57, 147.21, 146.98, 146.69, 143.38, 140.60, 140.48, 139.28, 138.93, 135.90, 135.18, 134.64, 134.46, 133.88, 131.43, 128.76, 127.97, 127.81, 126.99, 126.84, 126.73, 126.65, 126.54, 126.47, 125.44, 124.56, 124.44, 124.12, 123.98, 123.63, 122.49, 120.96, 120.57, 119.47, 118.92, 118.48, 110.05, 109.92, 46.90, 27.13。

【0047】

【化11】



【0048】

(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)-9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)メタノールの合成：窒素のプランケット下、丸底フラスコに式1(4.36g、6.17mmol、1.00当量)を充填した。この材料を40mLの1:1のTHF:EtOH中に溶解させた。水素化ホウ素(0.280g、7.41mmol、1.20当量)を少量に分けて添加し、材料を3時間攪拌した。反応混合物を1MのHClで慎重に反応停止させ、生成物を少量のジクロロメタンで抽出した。合わせた有機画分を飽和重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、MgSO₄で乾燥させ、濃縮して粗残渣を得た。この材料をクロマトグラフィー(ヘキサン/ジクロロメタン勾配)によって精製し、白色の固体生成物(3.79g)を得た。この生成物は、以下の特徴を有した：¹H-NMR(500MHz, CDCl₃)：8.35(s, 1H), 8.19(dt, J=7.8, 1.1Hz, 1H), 7.73-7.56(m, 11H), 7.57-7.48(m, 2H), 7.48-7.37(m, 6H), 7.36-7.23(m, 9H), 7.14(s, 1H), 4.84(s, 2H), 1.45(s, 6H)。¹³C-NMR(126MHz, CDCl₃)：

10

20

30

40

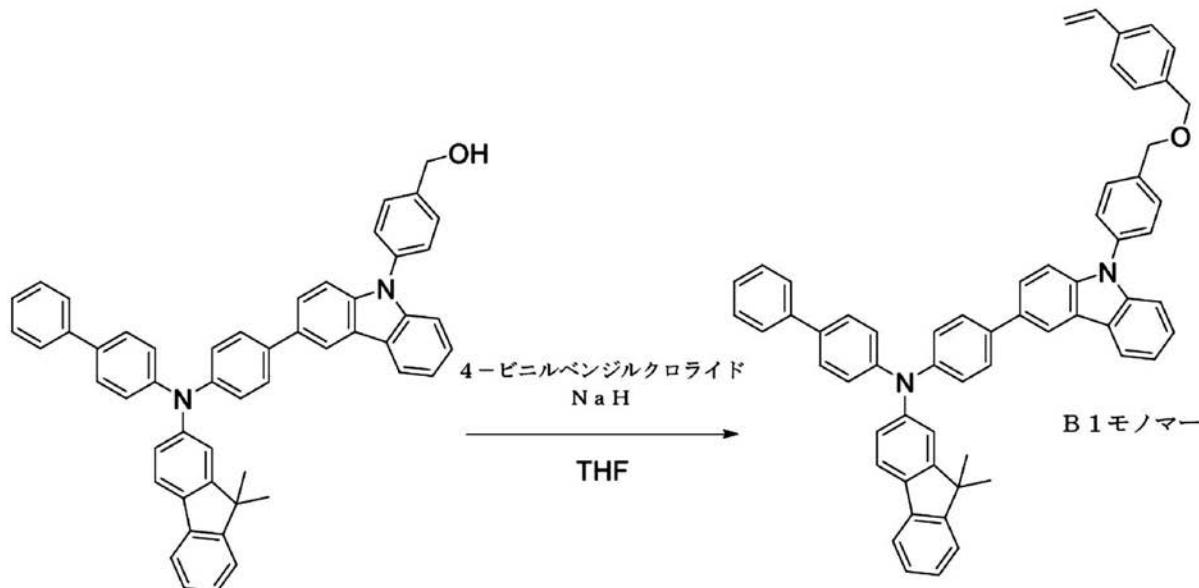
50

C₁₃) : 155.13, 153.56, 147.24, 147.02, 146.44, 141.27, 140.60, 140.11, 140.07, 138.94, 136.99, 136.33, 135.06, 134.35, 132.96, 128.73, 128.44, 127.96, 127.76, 127.09, 126.96, 126.79, 126.62, 126.48, 126.10, 125.15, 124.52, 123.90, 123.54, 123.49, 122.46, 120.66, 120.36, 120.06, 119.43, 118.82, 118.33, 109.95, 109.85, 64.86, 46.87, 27.11。

【0049】

【化12】

10



20

【0050】

N - ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - N - (4 - (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 (B1モノマー) の合成 : 窒素充填グロ - ブボックス内で、100mLの丸底フラスコに、式2(4.40g、6.21mmol、1.00当量)および35mLのTHFを充填した。水素化ナトリウム(0.224g、9.32mmol、1.50当量)を少量に分けて添加し、混合物を30分間攪拌した。還流冷却器を取り付け、ユニットを密封し、グロ - ブボックスから取り出した。

30

塩化4 - ビニルベンジル(1.05mL、7.45mmol、1.20当量)を注入し、混合物を出発材料が消費されるまで還流した。反応混合物を冷却し(氷浴)、イソプロパノ - ルで慎重に反応停止させた。飽和NH₄C₁水溶液を添加し、生成物を酢酸エチルで抽出した。合わせた有機画分をブラインで洗浄し、MgSO₄で乾燥させ、濾過し、濃縮し、シリカクロマトグラフィーによって精製した。生成物は、以下の特徴を有した：

40

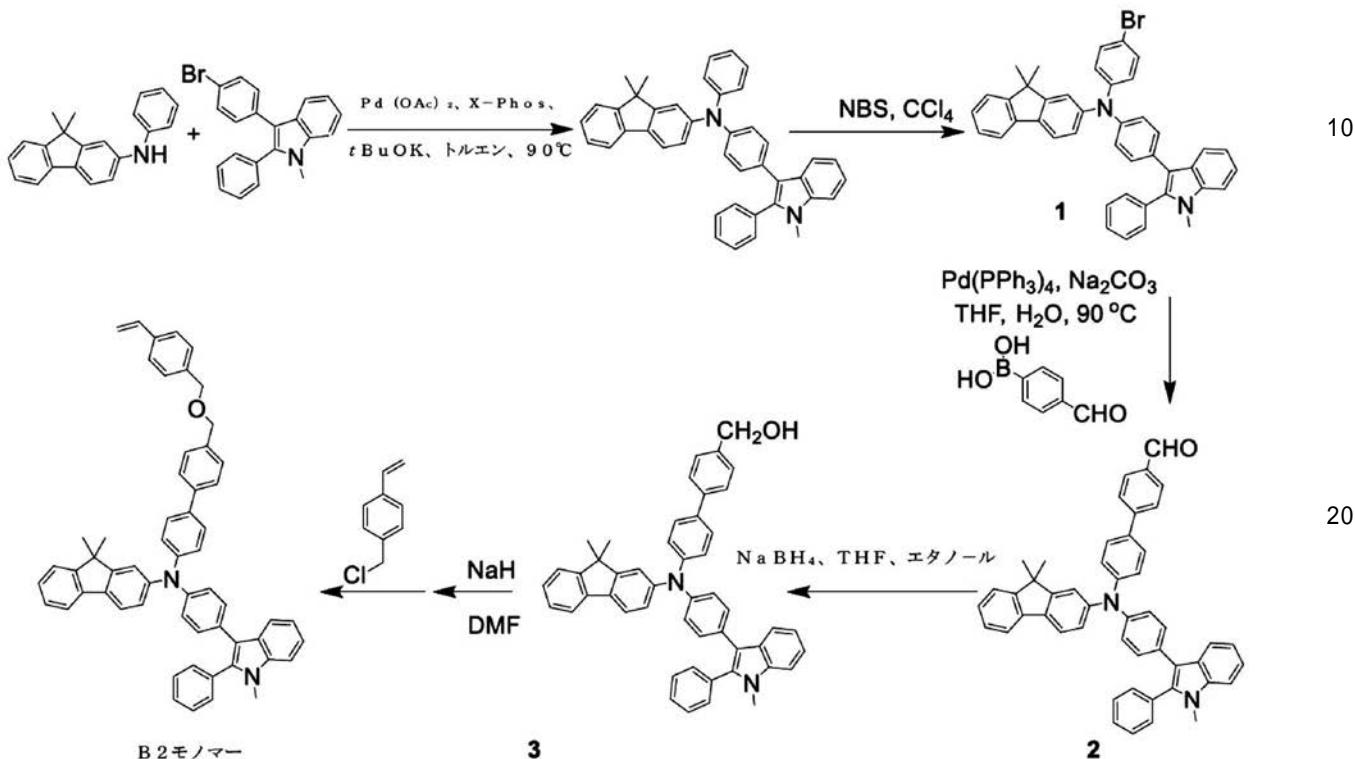
¹H - NMR (400MHz, CDCl₃) : 8.35(s, 1H), 8.18(dt, J = 7.8, 1.0Hz, 1H), 7.74 - 7.47(m, 14H), 7.47 - 7.35(m, 11H), 7.35 - 7.23(m, 9H), 7.14(s, 1H), 6.73(dd, J = 17.6, 10.9Hz, 1H), 5.76(dd, J = 17.6, 0.9Hz, 1H), 4.65(s, 4H), 1.45(s, 6H)。¹³C - NMR (101MHz, CDCl₃) : 155.13, 153.56, 147.25, 147.03, 146.43, 141.28, 140.61, 140.13, 138.94, 137.64, 137.63, 137.16, 137.00, 136.48, 136.37, 135.06, 134.35, 132.94, 129.21, 128.73, 128.05, 127.96, 127.76, 126.96, 126.79, 126.62, 126.48, 126.33,

50

1 2 6 . 0 9 , 1 2 5 . 1 4 , 1 2 4 . 5 4 , 1 2 3 . 8 9 , 1 2 3 . 5 4 , 1 2 3 . 4
8 , 1 2 2 . 4 6 , 1 2 0 . 6 6 , 1 2 0 . 3 4 , 1 2 0 . 0 4 , 1 1 9 . 4 4 , 1 1 8
. 8 2 , 1 1 8 . 3 1 , 1 1 3 . 9 2 , 1 1 0 . 0 1 , 1 0 9 . 9 0 , 7 2 . 3 3 , 7 1
. 6 1 , 4 6 . 8 7 , 2 7 . 1 1 .

〔 0 0 5 1 〕

【化 1 3】



【 0 0 5 2 】

4' - ((9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 -イル) (4 - (1 - メチル - 2 - フェニル - 1 H - インドール - 3 -イル) フェニル) アミノ) - [1 , 1 - ピフェニル] - 4 - カルバルデヒド (2) の合成 : N - (4 - プロモフェニル) - 9 , 9 - ジメチル - N - (4 - (1 - メチル - 2 - フェニル - 1 H - インドール - 3 -イル) フェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (1) (12.9 g, 20 mmol) 、 (4 - ホルミルフェニル) ボロン酸 (1.07 g, 30 mmol) 、 Pd (PPh₃)₄ (693 mg, 1.155.3 %) 、 2 M の K₂CO₃ (4.14 g, 30 mmol, 15 mL の H₂O) 、および 45 mL の THF の混合物を、窒素雰囲気下、 80 で 12 時間加熱した。室温まで冷却した後、溶媒を真空下で除去し、残渣をジクロロメタンで抽出した。室温まで冷却した後、溶媒を真空下で除去し、その後、水を添加した。混合物を CH₂Cl₂ で抽出した。有機層を回収し、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、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを通して残渣を精製して、淡黄色の固体を得た (収率 75 %) 。 MS (ESI) : 671.80 [M + H]₊。 1H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS, ppm) : 10.03 (s, 1 H), 7.94 (d, 2 H), 7.75 (d, 2 H), 7.64 (m, 2 H), 7.55 (d, 2 H), 7.41 (m, 9 H), 7.23 (m, 8 H), 7.09 (m, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 1.43 (s, 6 H) 。

[0 0 5 3]

(4'-((9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)(4-(1-メチル-2-フェニル-1H-インドール-3-イル)フェニル)アミノ)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)メタノール(3)の合成：40 の50mLのTHFおよび50mLのエタノール中、(2)の溶液(10g、15mmol)に、NaBH₄(2.26g、

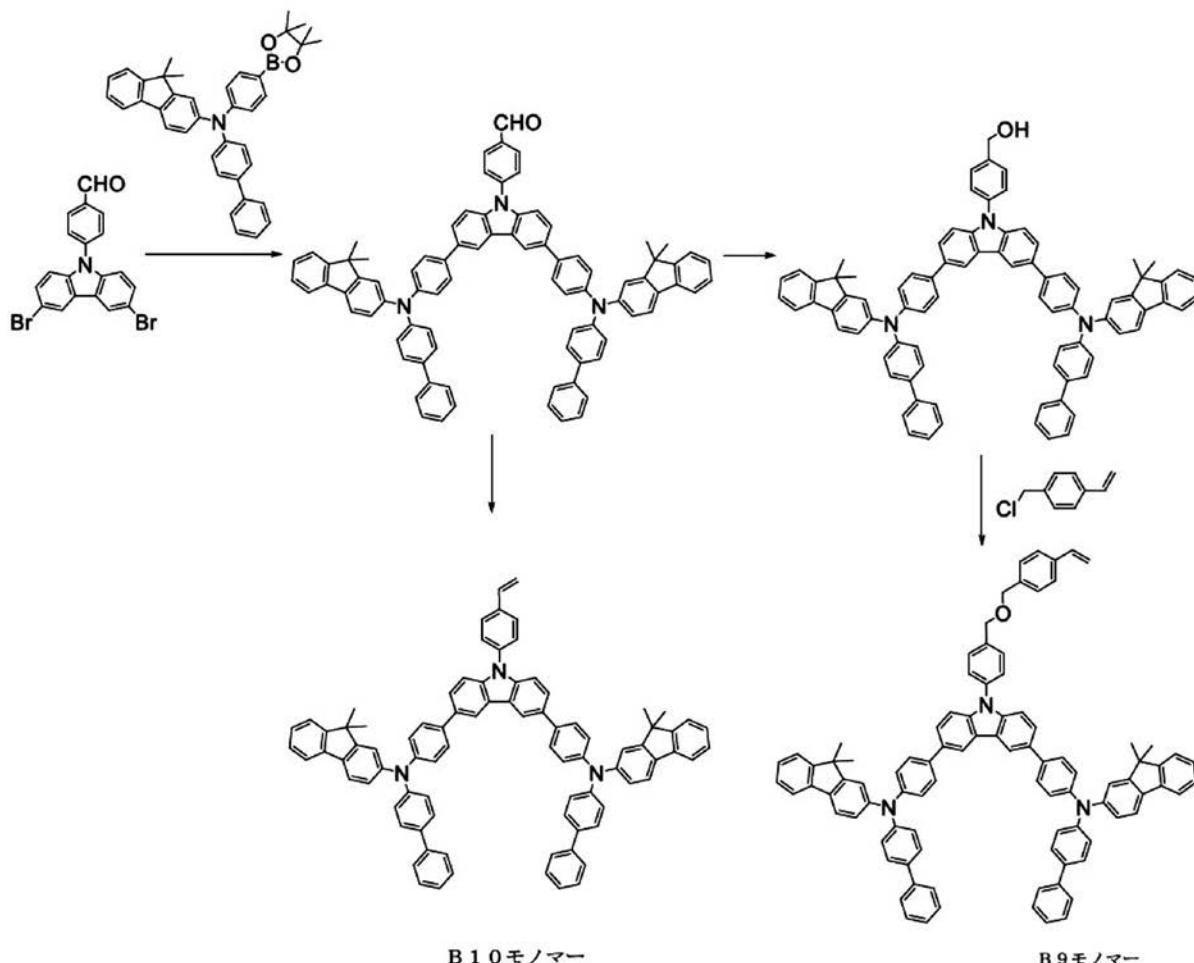
60 mmol) を窒素雰囲気下で添加した。溶液を室温で2時間攪拌した。その後、塩酸水溶液をpHが5になるまで添加し、添加を更に30分間維持した。溶媒を真空下で除去し、残渣をジクロロメタンで抽出した。その後、溶媒の除去によって生成物を得、更に精製することなく次のステップに使用した(収率: 95%)。MS(ESI): 673.31 [M + H]⁺。

【0054】

9,9-ジメチル-N-(4-(1-メチル-2-フェニル-1H-インドール-3-イル)フェニル)-N-(4'-(4-ビニルベンジル)オキシ)メチル-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9H-フルオレン-2-アミン(B2モノマー)の合成: 50 mLの乾燥DMF中、(3)の溶液(9.0 g, 13.4 mmol)に、NaH(482 mg, 20.1 mmol)を添加し、その後、混合物を室温で1時間攪拌した。塩化4-ビニルベンジル(3.05 g, 20.1 mmol)を、シリングを介して上記の溶液に加えた。混合物を50まで24時間加熱した。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。残渣を濾過し、得られた固体をジクロロメタンで溶解させ、その後、これを水で洗浄した。溶媒を真空下で除去し、残渣をジクロロメタンで抽出した。その後、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって得た(収率90%)。MS(ESI): 789.38 [M + H]⁺。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz, TMS, ppm): 7.59(d, 4H), 7.48(m, 2H), 7.40(m, 18H), 7.22(m, 8H), 6.71(dd, 1H), 5.77(d, 1H), 5.25(d, 1H), 4.58(s, 4H), 3.67(s, 3H), 1.42(s, 6H)。

【0055】

【化14】



【0056】

4 - (3 , 6 - ビス (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 H - カルバゾ - ル - 9 - イル - ベンズアルデヒドの合成 : 4 - (3 , 6 - ジブロモ - 9 H - カルバゾ - ル - 9 - イル) ベンズアルデヒド (6 . 0 0 g , 1 7 . 7 4 m m o l) 、 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 (1 5 . 7 0 g , 3 5 . 4 9 m m o l) 、 P d (P P h 3) 3 (0 . 9 6 g) 、 7 . 7 2 g の K₂CO₃ 、 1 0 0 mL の THF 、および 3 0 mL の H₂O の混合物を、窒素下、 8 0 で一晩加熱した。室温まで冷却した後、溶媒を真空下で除去し、残渣をジクロロメタンで抽出した。その後、生成物を溶出剤として石油エーテルおよびジクロロメタンを用いるシリカゲルでのカラムクロマトグラフィーによって得て、所望の生成物 (1 4 . 8 g 、収率 9 2 %) を得た。¹H NMR (CDCl₃ , ppm) : 1 0 . 1 4 (s , 1 H) , 8 . 4 1 (d , 2 H) , 8 . 1 8 (d , 2 H) , 7 . 8 6 (d , 2 H) , 7 . 7 1 (dd , 2 H) , 7 . 5 6 - 7 . 6 8 (m , 1 4 H) , 7 . 5 3 (m , 4 H) , 7 . 4 2 (m , 4 H) , 7 . 2 6 - 7 3 5 (m , 1 8 H) , 7 . 1 3 - 7 . 1 7 (d , 2 H) , 1 . 4 6 (s 1 2 H) 。

10

【 0 0 5 7 】

(4 - (3 , 6 - ビス (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 H - カルバゾ - ル - 9 - イル) フェニル) メタノ - ルの合成 : 4 - (3 , 6 - ビス (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 H - カルバゾ - ル - 9 - イル) ベンズアルデヒド (1 0 . 0 g , 8 . 7 5 m m o l) を、 8 0 mL の THF および 3 0 mL のエタノ - ル中に溶解させた。 NaBH₄ (1 . 3 2 g 、 3 5 . 0 1 m m o l) を、窒素雰囲気下、 2 時間かけて添加した。その後、塩酸水溶液を pH が 5 になるまで添加し、混合物を 3 0 分間攪拌し続けた。溶媒を真空下で除去し、残渣をジクロロメタンで抽出した。その後、生成物を真空下で乾燥させ、更に精製することなく次のステップに使用した。

20

【 0 0 5 8 】

B - 9 モノマーの合成 : 0 . 4 5 g の 6 0 % の NaH を、 1 0 . 0 0 g の (4 - (3 , 6 - ビス (4 - ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル (9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) アミノ) フェニル) - 9 H - カルバゾ - ル - 9 - イル) フェニル) メタノ - ルの 1 0 0 mL の乾燥 DMF 溶液に添加した。室温で 1 時間攪拌した後、 2 . 0 0 g の 1 - (クロロメチル) - 4 - ビニルベンゼンを、シリングによって添加した。溶液を、 N₂ 下、 6 0 で攪拌し、 TLC によって追跡した。出発材料の消費後、溶液を冷却し、氷水に注いだ。濾過、ならびにそれぞれ水、エタノ - ル、および石油エーテルでの洗浄後、粗生成物を得、 5 0 の真空オ - ブン内で一晩乾燥させ、その後、ジクロロメタンおよび石油エーテル (1 : 3 ~ 1 : 1) の溶出剤の徐々の放出を用いるフラッシュシリカラムクロマトグラフィーによって精製した。粗生成物を、酢酸エチルからの再結晶化および 9 9 . 8 % の純度を可能にするカラムクロマトグラフィーによって更に精製した。 E S I - M S (m / z 、イオン) : 1 2 6 0 . 5 8 1 1 , (M + H)⁺ 。 ¹H NMR (CDCl₃ , ppm) : 8 . 4 1 (s , 2 H) , 7 . 5 8 - 7 . 7 2 (m , 1 8 H) , 7 . 5 3 (d , 4 H) , 7 . 3 8 - 7 . 5 0 (m , 1 2 H) , 7 . 2 5 - 7 . 3 5 (m , 1 6 H) , 7 . 1 4 (d , 2 H) , 6 . 7 5 (q , 1 H) , 5 . 7 8 (d , 1 H) , 5 . 2 6 (d , 1 H) , 4 . 6 8 (s , 4 H) , 1 . 4 5 (s , 1 2 H) 。

30

【 0 0 5 9 】

B - 1 0 モノマーの合成 : N₂ 雰囲気下、攪拌機を備えた三口丸底フラスコに PPh₃ CM e Br (1 . 4 5 g , 4 . 0 m m o l) を充填し、これに 1 8 0 mL の無水 THF を添加した。懸濁液を氷浴中に置いた。その後、溶液に t - BuOK (0 . 7 0 g , 6 . 2 m m o l) を緩徐に添加し、反応混合物は明るい黄色に変化した。反応物を更に 3 時間反応させた。その後、 4 - (3 , 6 - ビス (4 - ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル (

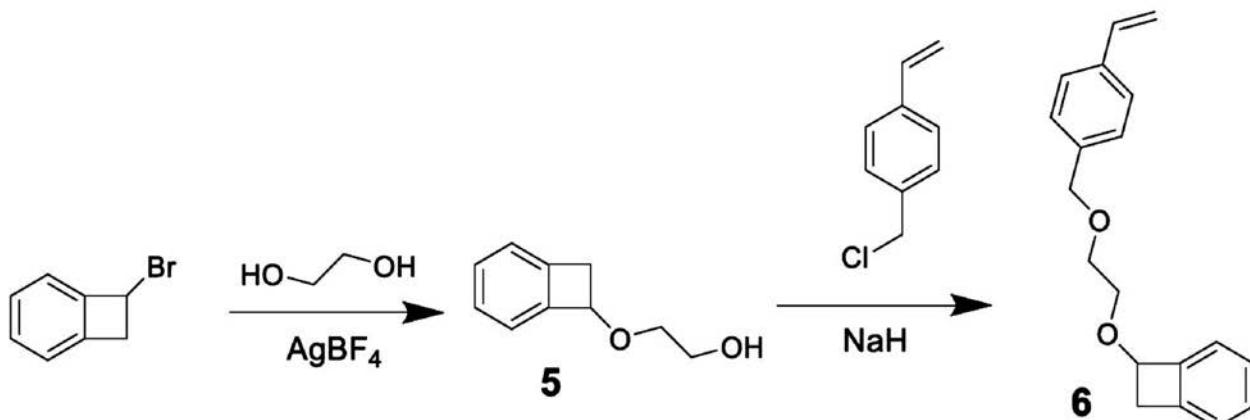
40

50

9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) アミノ) フェニル) - 9 H - カルバゾ - ル - 9 - イル) ベンズアルデヒド (2 . 0 g 、 1 . 7 5 m m o l) をフラスコに充填し、室温で一晩攪拌した。混合物を 2 N の H C l で反応停止させ、ジクロロメタンで抽出し、有機層を脱イオン水で 3 回洗浄し、無水 N a 2 S O 4 で乾燥させた。濾液を濃縮し、溶出剤としてジクロロメタンおよび石油エーテル (1 : 3) を使用するシリカゲルカラムで精製した。粗生成物を、 9 9 . 8 % の純度で、ジクロロメタンおよび酢酸エチルから更に再結晶化した。 E S I - M S (m / z , イオン) : 1 1 4 0 . 5 2 3 , (M + H) + 。 ¹ H - N M R (C D C l 3 , p p m) : 8 . 4 1 (s , 2 H) , 7 . 5 6 - 7 . 7 2 (m , 1 8 H) , 7 . 4 7 - 7 . 5 6 (m , 6 H) , 7 . 3 7 - 7 . 4 6 (m , 6 H) , 7 . 2 3 - 7 . 3 6 (m , 1 8 H) , 6 . 8 5 (q , 1 H) , 5 . 8 8 (d , 1 H) , 5 . 3 8 (d , 1 H) , 1 . 4 6 (s , 1 2 H) 。 ¹⁰

【 0 0 6 0 】

【 化 1 5 】



【 0 0 6 1 】

2 - (ビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 , 3 , 5 - トリエン - 7 - イルオキシ) エタン - 1 - オ - ル (5) の合成 : 2 5 0 m L の丸底フラスコに、 7 - プロモビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 , 3 , 5 - トリエン (1 0 . 0 g 、 5 4 . 6 m m o l) および 1 0 0 m L のエチレングリコ - ルを添加した。二相混合物を 0 まで冷却し、その後、固体銀 (I) テトラフルオロボレ - ト (1 1 . 7 g 、 6 0 . 1 m m o l) を緩徐に添加して、約 3 0 の温度を維持した。添加後、反応混合物を 5 0 で 3 時間攪拌した。室温まで冷却した後、 2 0 0 m l の水および 4 0 0 m l のエーテルを添加した。得られた混合物を、セライトを通して濾過した。有機層を 3 0 0 m l の水で 3 回洗浄し、その後、 N a 2 S O 4 で乾燥させた。濾過後、濾液を濃縮し、得られた油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、過剰なエチレングリコ - ルを除去した (収率 7 0 %) 。 M S (E S I) : 1 6 5 . 1 4 [M + H] + 。 ¹ H - N M R (C D C l 3 , 4 0 0 M H z , T M S , p p m) : 7 . 2 8 (m , 3 H) , 7 . 1 4 (d , 1 H) , 5 . 0 8 (t , 1 H) , 3 . 7 6 (t , 2 H) , 3 . 7 2 (m , 2 H) , 3 . 4 4 (d , 1 H) , 3 . 1 1 (d , 1 H) 。 ³⁰

【 0 0 6 2 】

7 - (2 - ((4 - ビニルベンジル) オキシ) エトキシ) ビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 , 3 , 5 - トリエン (6) の合成 : 5 0 m L の乾燥 D M F 中、 (5) (3 . 0 g 、 1 8 . 3 m m o l) の溶液に、 N a H (6 5 8 m g 、 2 7 . 4 m m o l) を添加し、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 (4 . 1 8 g 、 2 7 . 4 m m o l) を、上記の溶液にシリンドリを介して添加した。混合物を 6 0 まで一晩加熱した。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。残渣を濾過し、得られた固体をジクロロメタンで溶解させ、その後、水で洗浄した。溶媒を真空中で除去し、残渣をジクロロメタンで抽出した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって生成物を得た (収率 8 2 %) 。 M S (E S I) : 2 8 1 . 3 7 [M + H] + 。 ¹ H - N

40

50

M R (C D C l ₃ , 4 0 0 M H z , T M S , p p m) : 7 . 3 8 (d , 2 H) , 7 . 3 0 (m , 3 H) , 7 . 2 3 (m , 2 H) , 7 . 1 4 (d , 1 H) , 6 . 7 4 (d d , 1 H) , 5 . 7 5 (d , 1 H) , 5 . 2 4 (d , 1 H) , 5 . 1 1 (t , 1 H) , 4 . 5 7 (s , 2 H) , 3 . 8 5 (t , 2 H) , 3 . 7 6 (t , 2 H) , 3 . 4 4 (d , 1 H) , 3 . 1 4 (d , 1 H) 。

【 0 0 6 3 】

電荷輸送 B モノマーのラジカル重合のための一般的なプロトコル :

グロ - ブボックス内、B モノマー (1 . 0 0 当量) をアニソール (電子グレ - ド、 0 . 2 5 M) に溶解させた。混合物を 7 0 まで加熱し、A I B N 溶液 (トルエン中 0 . 2 0 M 、 5 モル %) を注入した。混合物をモノマーが完全に消費されるまで少なくとも 2 4 時間攪拌した (変換を完了するために、 2 . 5 モル % の少量の A I B N 溶液が添加され得る) 。ポリマーをメタノ - ル (アニソールの 1 0 倍の体積) で沈殿させ、濾過によって単離した。濾過した固体を追加の少量のメタノ - ルで濯いだ。濾過した固体をアニソールに再溶解させ、一連の沈殿 / 濾過を更に 2 回反復した。単離した固体を 5 0 の真空オ - ブン内に一晩置き、残渣溶媒を除去した。

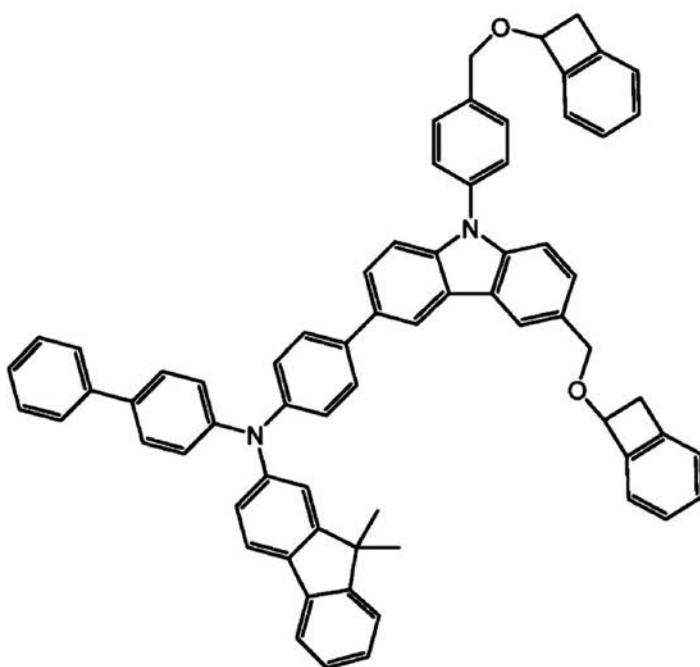
10

【 0 0 6 4 】

モノマー A は、以下の構造を有する

【 0 0 6 5 】

【 化 1 6 】



20

30

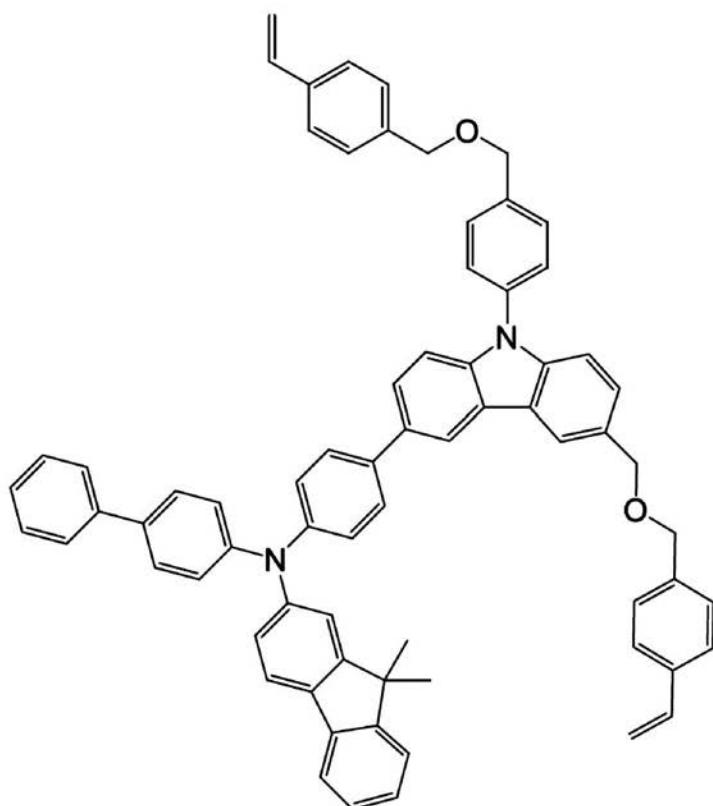
【 0 0 6 6 】

モノマー B は、以下の構造を有する :

【 0 0 6 7 】

40

【化17】

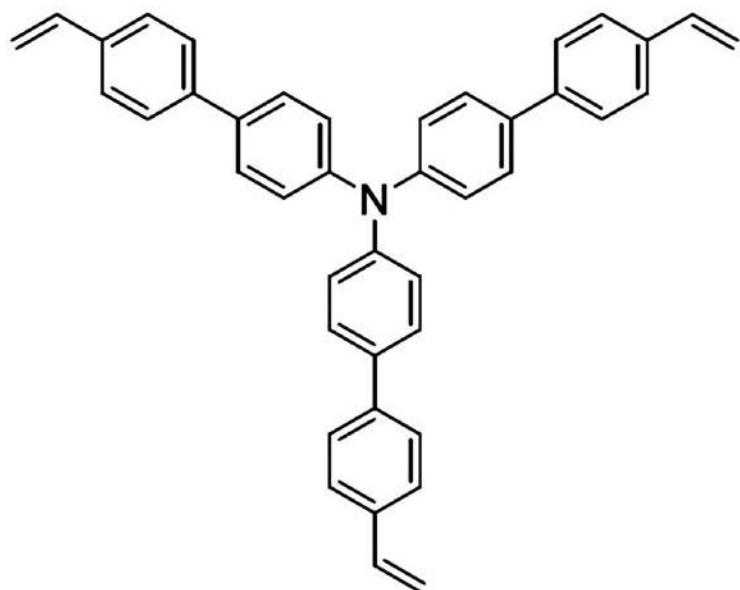


【0068】

モノマーCは、以下の構造を有する

【0069】

【化18】



【0070】

これらの実施例で使用したアニソールおよびテトラリンの純度およびハロゲン化物の分析は、以下の通りであった：

【0071】

[表]

10

20

30

40

	純度	ハライド	金属
アニソール	100%	0.44 ppm	9.85 ppb
テトラリン	100%	<5 ppm*	<20 ppb*

*仕様限界

【0072】

ポリマーの分子量は、以下の通りであった。

【0073】

[表]

ポリマー	M _n	M _w	M _z	M _{z+1}	P D I
B 1	21, 50	45, 16	73, 18	102, 9	2. 10
B 2、低M	4, 606	8, 233	13, 25	22, 78	1. 79
B 2、高M	27, 17	59, 26	104, 7	157, 8	2. 18
B 3	20, 30	47, 88	91, 34	143, 3	2. 36
B 4	8, 996	20, 06	34, 34	50, 80	2. 23
B 5	7, 088	13, 32	23, 56	37, 93	1. 88
B 6	19, 94	56, 00	126, 1	218, 4	2. 81
B 7	9, 182	27, 76	57, 69	98, 38	3. 02
B 8	9, 006	20, 09	39, 68	67, 69	2. 23
B 9	21, 48	67, 05	132, 3	226, 4	3. 12
B 10	11, 95	48, 47	140, 5	248, 9	4. 06

10

20

30

【0074】

B段階電荷輸送ポリマーは、モノマーA、B、およびC中のB C Bとスチレン(S t y)との間の[4+2]ディールス・アルダー反応を介した段階成長重合によって形成される。得られたポリマーは、以下の通りであった。

【0075】

[表]

105C/5時間 B段階A&B (A : B=0.5 : 0.5のモル比) ・M _n =2, 845Da ・M _w =6, 534Da ・M _z =41, 010Da ・M _{z+1} =422, 515Da ・PDI=2.30	105C/40時間 B段階A&B (A : B=0.5 : 0.5のモル比) ・M _n =4, 369Da ・M _w =16, 618Da ・M _z =41, 445Da ・M _{z+1} =65, 079Da ・PDI=3.80	105C/5時間 B段階 A&B&C (A : B : C=0.525 : 0.375 : 0.100のモル比) ・M _n =2, 727Da ・M _w =7, 509Da ・M _z =33, 321Da ・M _{z+1} =159, 174Da ・PDI=2.75	105C/40時間 B段階A&B&C (A : B : C=0.525 : 0.375 : 0.100のモル比) ・M _n =5, 672Da ・M _w =25, 656Da ・M _z =65, 112Da ・M _{z+1} =100, 317Da ・PDI=4.52

40

50

【0076】

正孔輸送層(H T L)熱架橋およびストリップ試験のための一般的な実験手順

1) H T L配合物溶液の調製：電荷輸送Bポリマー固体粉末をアニソールに直接溶解させて、2重量%のストック溶液を作製した。H T Lホモポリマーの場合、完全な溶解のために、溶液をN₂中80℃で5~10分間攪拌した。有機酸をアニソールに直接溶解させて2重量%の原液を作製した。D D S Aの場合、完全な溶解のために、アニソール溶媒を2-ヘプタノンに置き換えた。2重量%の酸原液のアリコートを2重量%のH T L原液に添加して、所望のH T L対酸重量比(H T L : 酸 = 100 : 0.5、100 : 1、100 : 2、100 : 5、および100 : 10の重量 : 重量)を有するH T L配合物を作製した。S i ウエハ上に堆積させる前に、得られた配合物溶液を0.2μmのP T F Eシリングフィルターを通して濾過した。貯蔵安定性試験の場合、得られたH T L配合物を、H T LホモポリマーにトルエンおよびB段階H T Lコポリマーにアニソールを使用して調製し、N₂中で密封し、冷蔵庫内で4週間保持してから、その後の熱架橋およびストリップ試験に進んだ。アニソールではなくトルエンを使用することで、配合物の老化プロセスが加速

すると予想される。

【0077】

2) 熱架橋したHTLポリマーフィルムの調製：使用前に、SiウエハをUVオゾンによって2~8分間事前処理した。事前処理したSiウエハ上に、上記の濾過した配合物溶液を数滴堆積させた。500 rpmで5秒間およびその後2000 rpmで30秒間スピンドルコーティングすることによって、薄フィルムを得た。その後、得られたフィルムをN₂バージボックス内に移した。「湿潤」フィルムを100で1分間予備焼成して、残渣アニソールの大部分を除去した。その後、フィルムを17で15~60分間、または190で10~60分間、または205で5~60分間、または220で10~20分間熱架橋した。10

【0078】

3) 熱架橋したHTLポリマーフィルムのストリップ試験：M-2000D橜円偏光計（J.A.Woolam Co., Inc.）を使用して、熱架橋したHTLフィルムの「初期」厚さを測定した。その後、数滴のアニソールをフィルム上に添加して、パドルを形成した。90秒後、アニソール溶媒を3500 rpmで30秒間スピンドルを回す。橜円偏光計を使用して、フィルムの「ストリップ」厚さを直ちに測定した。その後、フィルムをN₂バージボックス内に移し、その後、100で1分間後焼成して、フィルム内のいかなる膨張したアニソールも除去した。橜円偏光計を使用して、「最終」厚さを測定した。コーチー・モデルを使用してフィルム厚さを決定し、1cm×1cmの領域内で9=3×3点にわたって平均した。Gen-Oscモデルを使用して、架橋したHTLフィルムの光学特性（反射および吸光指数）を分析し、1cm×1cmの領域内で9=3×3点にわたって平均した。20

「-ストリップ」 = 「ストリップ」 - 「初期」：溶媒ストリップによる初期フィルム損失

「-PSB」 = 「最終」 - 「ストリップ」：膨張する溶媒の更なるフィルム損失

「-合計」 = 「-ストリップ」 + 「-PSB」 = 「最終」 - 「初期」：溶媒ストリップおよび膨張による合計フィルム損失

【0079】

有機酸の存在下、HTLポリマーの熱架橋を研究するために、ストリップ試験を適用した。良好な耐溶媒性を有する完全に架橋したHTLフィルムについて、アニソールストリッピング後の合計フィルム損失は1nm未満、好ましくは0.5nm未満であるべきである。30

【0080】

実施例1 B1ホモポリマーおよびHB酸触媒の配合物

B1ホモポリマーは、205/10分間の熱処理後にほぼ100%のフィルム損失をもたらし、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

B1ホモポリマーは、HB酸の添加時に有意な架橋をもたらす。合計フィルム損失は、HBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに減少する。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したB1ホモポリマーフィルムは、5重量%のHBおよび190/10分間、2重量%のHBおよび205/5分間、1重量%のHBおよび205/10分間で達成することができる。40

【0081】

【表1】

表1 架橋したB1+HBフィルムのストリップ試験

架橋	HB レベル、重量%	初期(nm)	ストリップ(nm)	-ストリップ(nm)	最終(nm)	-PSB(nm)	-合計(nm)
170C/15分間	10	35.82±0.03	33.23±0.24	-2.60	32.49±0.24	-0.74	-3.34
190C/10分間	2	37.08±0.04	35.02±0.21	-2.05	34.37±0.30	-0.66	-2.71
190C/10分間	5	36.68±0.29	36.23±0.18	-0.45	35.81±0.34	-0.43	-0.87
190C/20分間	5	37.03±0.04	37.27±0.08	0.25	36.93±0.05	-0.34	-0.10
205/5分間	2	36.69±0.04	37.04±0.11	0.35	36.65±0.03	-0.39	-0.03
205/10分間	0	38.22±0.39	1.87±0.19	-36.35	1.82±0.17	-0.05	-36.40
205/10分間	0.5	40.42±0.22	36.63±0.29	-3.80	35.92±0.21	-0.71	-4.51
205/10分間	1	36.59±0.15	36.44±0.22	-0.15	35.68±0.19	-0.77	-0.92
205/10分間	2重量%	36.83±0.14	37.06±0.14	0.23	36.73±0.11	-0.33	-0.10
205/10分間	10重量%	38.56±0.39	38.86±0.27	0.30	38.26±0.27	-0.60	-0.30

【0082】

実施例2 B1ホモポリマーおよびTB酸触媒の配合物

B1ホモポリマーは、205/10分間の熱処理後にほぼ100%のフィルム損失をもたらし、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

B1ホモポリマーは、TB酸の添加時に有意な架橋をもたらす。合計フィルム損失は、TBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに減少する。

良好な耐溶媒性を有するB1ホモポリマーフィルムは、5重量%のTBおよび190/5分間、2重量%のTBおよび205/5分間で達成することができる。

B1ホモポリマー+TBは、B1ホモポリマー+HBの性能に類似した性能をもたらす。

【0083】

10

20

30

【表2】

表2 架橋した高MWのB1+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
170C/15分間	5	36.52±0.10	33.70±0.17	-2.82	32.70±0.17	-1.01	-3.82
170C/15分間	10	35.93±0.10	33.09±0.74	-2.84	32.46±0.69	-0.63	-3.47
190C/5分間	5	37.63±0.22	37.44±0.33	-0.19	37.00±0.41	-0.44	-0.64
190C/10分間	2	34.78±0.05	30.99±0.19	-3.78	30.16±0.28	-0.83	-4.62
190C/10分間	5	36.17±0.08	36.22±0.10	0.06	35.89±0.08	-0.33	-0.28
205C/5分間	2	37.33±0.13	37.44±0.17	0.11	37.08±0.23	-0.36	-0.25
205C/5分間	5	37.58±0.18	37.62±0.23	0.04	37.31±0.15	-0.30	-0.26
205C/10分間	0	38.22±0.39	1.87±0.19	-36.35	1.82±0.17	-0.05	-36.40
205C/10分間	1	36.65±0.20	34.41±0.36	-2.24	33.28±0.21	-1.13	-3.37
205C/10分間	2	36.59±0.13	36.85±0.10	0.27	36.53±0.09	-0.32	-0.05
205C/10分間	5	36.37±0.10	36.50±0.09	0.13	36.20±0.10	-0.30	-0.17
205C/10分間	10	35.54±0.12	35.71±0.07	0.17	35.45±0.11	-0.26	-0.09

【0084】

実施例3 B1ホモポリマーおよびTB配合物の貯蔵安定性

29日後、老化したB1ホモポリマーおよびTB酸の配合物は、205で10分間の熱処理後、依然として良好な耐溶媒性を有する完全に架橋したフィルムをもたらし、これは、新鮮な配合物を使用して調製したフィルムの性能に類似している。

老化した配合物を使用して調製し、205で10分間架橋したB1ホモポリマー+TBフィルムは、新鮮な配合物を使用して調製したフィルムと同一の光学特性をもたらす。

高度に反応性のTB酸の存在下でのB1ホモポリマーの良好な貯蔵安定性は、スチレン、アクリルなどの典型的な反応性架橋可能基の不在に起因し得る。

【0085】

【表3-1】

表3-1 新鮮な配合物および老化した配合物から調製した、架橋したB1ホモポリマー+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
0日目							
205C/10分間	10	35.54±0.12	35.71±0.07	0.17	35.45±0.11	-0.26	-0.09
29日目							
205C/10分間	10	36.11±0.07	35.94±0.13	-0.17	35.43±0.07	-0.51	-0.68

【0086】

【表3-2】

表3-2 新鮮な配合物および老化した配合物から調製した、架橋したB1ホモポリマー
+TBフィルムの光学特性

波長 (nm)	0日目		29日目	
	屈折率	吸光係数	屈折率	吸光係数
227	1. 8427	0. 4156	1. 8501	0. 4114
260	1. 7863	0. 2784	1. 7888	0. 2729
293	1. 7606	0. 2312	1. 7616	0. 2259
351	1. 8040	0. 3713	1. 8004	0. 3809
632	1. 7013	0	1. 7077	0

【0087】

実施例4 低および高MWのB2ホモポリマーならびにHB酸触媒の配合物

低および高MWのB2ホモポリマーは、205 / 10分間の熱処理後にはほぼ100%のフィルム損失をもたらし、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

低および高MWのB2ホモポリマーは、HB酸の添加により有意な架橋をもたらす。全フィルム損失は、HBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに減少する。

良好な耐溶媒性を有する低および高MWのB2ホモポリマーフィルムは、低MWポリマーでは、5重量%のHBおよび205 / 5分間、2重量%のHBおよび205 / 10分間、高MWポリマーでは、2重量%のHBおよび190 / 10分間、1重量%のHBおよび205 / 10分間で達成することができる。

高MWのB2 + HBは、低MWのB2 + HBよりも良好な性能を示す。

【0088】

10

20

【表4】

表4 架橋した低および高MWのB2ホモポリマー+HBフィルムのストリップ試験

架橋	HB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
低 MW の B2 ホモポリマー+HB							
190C/10 分間	5	34. 56±0. 11	31. 15±0. 12	-3. 42	30. 42±0. 17	-0. 73	-4. 15
190C/10 分間	10	33. 79±0. 07	31. 17±0. 13	-2. 62	30. 68±0. 27	-0. 49	-3. 11
205C/5 分間	5	33. 99±0. 06	33. 41±0. 09	-0. 58	33. 19±0. 13	-0. 22	-0. 80
205C/10 分間	0	37. 46±0. 10	1. 88±0. 99	-35. 58	1. 35±0. 32	-0. 54	-36. 11
205C/10 分間	1	32. 67±0. 09	31. 27±0. 23	-1. 40	30. 44±0. 13	-0. 84	-2. 23
205C/10 分間	2	33. 10±0. 15	32. 81±0. 26	-0. 29	32. 55±0. 13	-0. 26	-0. 55
205C/10 分間	5	34. 36±0. 04	34. 20±0. 08	-0. 16	33. 97±0. 21	-0. 23	-0. 39
205C/10 分間	10	35. 02±0. 08	34. 45±0. 12	-0. 57	34. 23±0. 04	-0. 22	-0. 79
高 MW の B2 ホモポリマー+HB							
190C/10 分間	2	38. 57±0. 07	38. 70±0. 15	0. 13	38. 10±0. 34	-0. 60	-0. 47
190C/10 分間	5	38. 83±0. 44	38. 68±0. 25	-0. 15	38. 36±0. 10	-0. 32	-0. 47
205C/10 分間	0	40. 71±0. 10	該当なし	該当なし	5. 97±0. 78	該当なし	-34. 74
205C/10 分間	1	39. 33±0. 05	39. 26±0. 26	-0. 07	38. 76±0. 10	-0. 50	-0. 57
205C/10 分間	2	38. 53±0. 05	38. 76±0. 11	0. 24	38. 43±0. 07	-0. 33	-0. 09

【0089】

10

20

30

実施例5 低および高MWのB2ホモポリマーならびにTB酸触媒の配合物

B2ホモポリマーは、205 / 10分間の熱処理後にほぼ100%のフィルム損失をもたらし、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

B2ホモポリマーは、TB酸の添加時に有意な架橋をもたらす。合計フィルム損失は、TBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに減少する。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したB2ホモポリマーフィルムは、低MWのポリマーでは5重量%のTBおよび205 / 5分間、高MWのポリマーでは2重量%のTBおよび190 / 10分間で達成することができる。

高MWのB2ホモポリマー+TBは、低MWのHTL-SP-28(1:0)+TBよりも良好な性能を示す。

B2ホモポリマー+TBは、B2ホモポリマー+HBの性能に類似した性能を示す。

【0090】

40

【表5】

表5 架橋した低および高MWのB2ホモポリマー+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
低 MW の B2 ホモポリマー + TB							
170C/15 分間	10	33. 89±0. 14	28. 72±0. 19	-4. 67	28. 01±0. 13	-0. 71	-5. 38
190C/10 分間	5	33. 14±0. 05	31. 89±0. 23	-1. 25	31. 20±0. 26	-0. 69	-1. 93
190C/10 分間	10	32. 73±0. 15	31. 89±0. 16	-0. 84	31. 44±0. 11	-0. 45	-1. 29
205C/5 分間	5	34. 12±0. 06	33. 88±0. 14	-0. 24	33. 60±0. 10	-0. 27	-0. 51
205C/5 分間	10	33. 52±0. 04	33. 17±0. 06	-0. 36	32. 99±0. 06	-0. 18	-0. 53
205C/10 分間	0	37. 46±0. 10	1. 88±0. 99	-35. 58	1. 35±0. 32	-0. 54	-36. 11
205C/10 分間	2	33. 55±0. 06	31. 44±0. 38	-2. 11	31. 01±0. 48	-0. 44	-2. 55
205C/10 分間	5	35. 34±0. 04	35. 31±0. 08	-0. 03	35. 11±0. 05	-0. 20	-0. 23
205C/10 分間	10	34. 64±0. 09	34. 60±0. 10	-0. 04	34. 41±0. 10	-0. 19	-0. 23
高 MW の B2 ホモポリマー + TB							
190C/10 分間	2	41. 11±0. 04	40. 43±0. 19	-0. 68	40. 51±0. 12	0. 08	-0. 60
190C/10 分間	5	40. 41±0. 04	40. 43±0. 19	0. 02	40. 07±0. 07	-0. 36	-0. 34
205C/10 分間	0	40. 71±0. 10	該当なし	該当なし	5. 98±0. 78	該当なし	-34. 74
205C/10 分間	2	40. 14±0. 03	40. 34±0. 12	0. 20	40. 01±0. 09	-0. 34	-0. 13
205C/10 分間	5 重量%	39. 47±0. 05	39. 75±0. 14	0. 28	39. 50±0. 06	-0. 24	0. 03

【0091】

実施例6 低MWのB2ホモポリマーおよびTB配合物の貯蔵安定性

29日後、老化した低MWのB2ホモポリマーおよびTB酸の配合物は、205で10分間の熱処理後、依然として良好な耐溶媒性を有するほぼ完全に架橋したフィルムをもたらし、これは、新鮮な配合物を使用して調製したフィルムの性能に類似している。

老化した配合物を使用して調製し、205で10分間架橋した低MWのB2ホモポリマー+TBフィルムは、新鮮な配合物を使用して調製したフィルムと同一の光学特性をもたらす。

高度に反応性のTB酸の存在下での低MWのB2ホモポリマーの良好な貯蔵安定性は、スチレン、アクリルなどの典型的な反応性架橋可能基の不在に起因し得る。

【0092】

10

20

30

40

【表6-1】

表6-1 新鮮な配合物および老化した配合物から調製した、架橋した低MWのB2ホモポリマー+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
0日目							
205C/10分間	10	34. 64±0. 09	34. 60±0. 10	-0. 04	34. 41±0. 10	-0. 19	-0. 23
29日目							
205C/10分間	10	30. 98±0. 13	30. 14±0. 15	-0. 84	29. 83±0. 10	-0. 31	-1. 15

【0093】

【表6-2】

表6-2 新鮮な配合物および老化した配合物から調製した、架橋したB2ホモポリマー+TBフィルムの光学特性

波長 (nm)	0日目		29日目	
	屈折率	吸光係数	屈折率	吸光係数
227	1. 8780	0. 3997	1. 8888	0. 3982
351	1. 7696	0. 3072	1. 7810	0. 3161
383	1. 9351	0. 1513	1. 9617	0. 1531
632	1. 6823	0	1. 6999	0

【0094】

実施例7 高MWのB2ホモポリマーおよびDDSA酸触媒の配合物

高MWのB2ホモポリマーでは、205 / 10分間の熱処理後にほぼ100%のフィルム損失があり、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

高MWのB2ホモポリマーは、205 / 10分間で、10重量%のDDSA酸の添加時に有意な架橋をもたらし、2nm未満の合計フィルム損失をもたらす。

高MWのB2ホモポリマー+DDSAは、高MWのB2ホモポリマー+HBまたはTBの性能ほど良好な性能を示さないが、これはおそらくHTLポリマーとDDSAとの間の不適合性によるものである。

【0095】

【表7】

表7 架橋した高MWのB2ホモポリマー+DDSAフィルムのストリップ試験

架橋	DDSA レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
高MWのHTL-B2ホモポリマー+DDSA							
205C/10分間	0	40. 71±0. 10	該当なし	該当なし	5. 99±0. 78	該当なし	-34. 74
205C/10分間	10	35. 68±0. 15	34. 70±0. 31	-0. 98	33. 94±0. 12	-0. 76	-1. 74

【0096】

実施例8 高MWのHTL-B2ホモポリマーおよびTGA触媒の配合物

高MWのB2ホモポリマーは、205 / 10分で、10重量%のAVANDTGAの存在下で85%超のフィルム損失をもたらし、この温度は、TGAの分解温度よりも有意に低い。

高MWのB2ホモポリマーは、250 / 20分で、10重量%のAVANDTGAの存在下で6 ~ 7nmのフィルム損失で有意な架橋をもたらし、この温度は、TGAの分解

10

20

30

40

50

温度に近い。

高MWのB2ホモポリマー+AVANDTGAの性能は、高MWのB2ホモポリマー+HBまたはTBの性能ほど良好な性能を示さないが、これはおそらくTGAの高い分解温度によるものである。

【0097】

【表8】

表8 架橋した高MWのB2ホモポリマー+AVANDTGAフィルムのストリップ試験

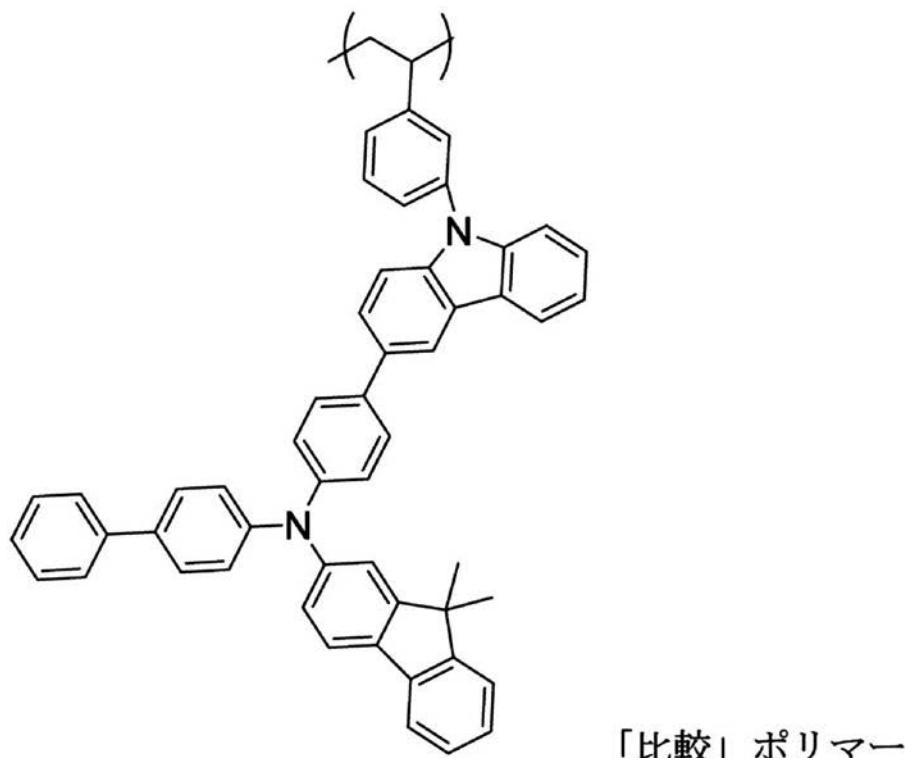
架橋	TGA レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
高MWのB2ホモポリマー+AVAND HT101							
205C/10分間	10	37. 16±0. 09	5. 53±0. 14	-31. 63	5. 47±0. 10	-0. 06	-31. 69
250C/20分間	10	37. 84±0. 14	32. 42±0. 75	-5. 42	31. 69±0. 74	-0. 73	-6. 15
高MWのB2ホモポリマー+AVAND HT102							
205C/10分間	10	37. 21±0. 06	6. 19±0. 11	-31. 02	6. 13±0. 05	-0. 06	-31. 08
250C/20分間	10	37. 64±0. 05	31. 69±0. 45	-5. 96	31. 11±0. 49	-0. 57	-6. 53
高MWのB2ホモポリマー+AVAND HT103							
205C/10分間	10	37. 07±0. 06	6. 17±0. 12	-30. 90	6. 04±0. 09	-0. 13	-31. 03
250C/20分間	10	37. 38±0. 11	30. 88±0. 41	-6. 50	30. 26±0. 37	-0. 62	-7. 12

【0098】

実施例9(比較例) 高MWの比較ホモポリマーおよびHB/TB酸触媒の配合物

【0099】

【化19】



【0100】

高MWの比較ホモポリマーは、205 / 10分間で、10重量%のHBおよびTBの存在下で60%超のフィルムの損失をもたらす。

10

20

30

40

50

比較ホモポリマー中にはベンジルエーテルが不在であるため、高MWの比較ホモポリマー+HB/HBは、同じ条件下のB1、B2よりも有意に劣る性能をもたらす。

ベンジルオキシ官能基が、酸触媒熱架橋を達成するために重要である。

【0101】

【表9】

表9 架橋した高MWの比較ホモポリマー+HB/TBフィルムのストリップ試験

架橋	HB/TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	一ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
高 MW の比較ホモポリマー+HB							
205C/10分間	10	40. 21±0. 06	16. 04±0. 11	-24. 17	15. 60±0. 19	-0. 44	-24. 61
高 MW の比較ホモポリマー+TB							
205C/10分間	10	40. 52±0. 05	14. 25±0. 25	-26. 27	14. 05±0. 48	-0. 21	-26. 47

【0102】

実施例10 高MWのB3およびB6コポリマーならびにTB酸触媒の配合物

高MWのB3ポリマーおよびB6ポリマーは、酸触媒の不在下でのBCBの自己反応のため、205 / 10分間の熱処理後に有意な架橋をもたらす。B6は既に完全に架橋されており、1nmに近い合計フィルム損失を有する。

高MWのB3ポリマーおよびB6ポリマーは、TB酸の添加時に更に強化された架橋をもたらす。合計フィルム損失は、TBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに更に減少する。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したB3またはB6フィルムは、B3では、10重量%のTBおよび170 / 15分間、2重量%のTBおよび190 / 10分間、B6では、5重量%のTBおよび170 / 15分間、2重量%のTBおよび190 / 10分間で達成することができる。

高MWのB3ポリマーおよびB6ポリマー+TBは、追加の酸触媒ベンジルオキシ架橋のために、B1ホモポリマーの性能よりも良好な性能を示す。

【0103】

10

20

30

【表10】

表10 架橋した高MWのB3およびB6コポリマー+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
高 MW の B3 ポリマー+TB							
170C/15 分間	2	37. 40±0. 09	36. 20±0. 19	-1. 20	35. 57±0. 08	-0. 63	-1. 83
170C/15 分間	5	36. 89±0. 11	36. 20±0. 35	-0. 69	35. 73±0. 13	-0. 47	-1. 16
170C/15 分間	10	36. 07±0. 06	35. 96±0. 09	-0. 11	35. 65±0. 06	-0. 31	-0. 42
190C/10 分間	2	36. 60±0. 07	36. 34±0. 22	-0. 26	36. 17±0. 07	-0. 17	-0. 43
190C/10 分間	10	35. 51±0. 03	35. 73±0. 12	0. 22	35. 47±0. 05	-0. 26	-0. 04
205C/10 分間	0	37. 93±0. 05	37. 12±0. 18	-0. 81	36. 42±0. 19	-0. 70	-1. 51
205C/10 分間	2	36. 36±0. 08	35. 76±0. 25	-0. 60	35. 43±0. 21	-0. 33	-0. 93
205C/10 分間	10	35. 53±0. 12	35. 77±0. 08	0. 24	35. 50±0. 08	-0. 27	-0. 03
高 MW の HTL-B6 ポリマー+TB							
170C/15 分間	2	35. 01±0. 32	34. 13±0. 22	-0. 88	33. 68±0. 35	-0. 45	-1. 33
170C/15 分間	5	37. 07±0. 06	36. 93±0. 13	-0. 14	36. 60±0. 15	-0. 33	-0. 47
170C/15 分間	10	33. 63±0. 22	33. 71±0. 35	0. 08	33. 46±0. 20	-0. 25	-0. 17
190C/10 分間	2	34. 31±0. 04	34. 08±0. 07	-0. 23	33. 81±0. 09	-0. 27	-0. 50
205C/10 分間	0	33. 32±0. 07	32. 96±0. 12	-0. 36	32. 42±0. 10	-0. 54	-0. 90
205C/10 分間	2	34. 12±0. 04	33. 66±0. 15	-0. 46	33. 29±0. 11	-0. 37	-0. 83
205C/10 分間	10	31. 46±0. 06	31. 64±0. 10	0. 18	31. 34±0. 10	-0. 30	-0. 12

【0104】

実施例11 中MWのB4およびB7コポリマーならびにTB酸触媒の配合物

中MWのB4およびB7は、酸触媒の不在下でのBCBの自己反応のために、205/5~20分間および220/10~20分間の熱処理後に架橋をもたらす。しかしながら、この架橋は、完全に架橋したフィルムをもたらすのに十分ではなく、B4およびB7についてそれぞれ10nm超および4nm超のフィルム損失をもたらす。

中MWのB4およびB7は、10重量%のTB酸の添加時に有意に改善された架橋をもたらす。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したフィルムは、B4およびB7の両方について、10重量%のTBおよび205/5分間で達成することができる。

中MWのB4およびB7+TBは、追加の酸触媒ベンジルエーテル架橋のために、B2コポリマーのみの性能よりも良好な性能を示す。

【0105】

10

20

30

40

【表11】

表11 架橋した中MWのB4およびB7+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
中 MW の B4+TB							
205C/5 分間	0	40. 84±0. 22	30. 30±0. 16	-10. 54	29. 74±0. 10	-0. 56	-11. 10
205C/10 分間	0	40. 78±0. 20	30. 55±0. 13	-10. 23	30. 02±0. 13	-0. 53	-10. 76
205C/20 分間	0	40. 82±0. 05	29. 03±0. 23	-11. 79	28. 67±0. 18	-0. 36	-12. 15
205C/5 分間	10	38. 55±0. 07	38. 48±0. 11	-0. 07	38. 23±0. 08	-0. 25	-0. 32
205C/10 分間	10	38. 17±0. 02	38. 23±0. 10	0. 06	38. 00±0. 04	-0. 23	-0. 17
中 MW の B7+TB							
205C/5 分間	0	39. 50±0. 24	36. 38±0. 19	-3. 12	35. 68±0. 27	-0. 70	-3. 82
205C/10 分間	0	39. 84±0. 08	36. 67±0. 16	-3. 17	35. 98±0. 14	-0. 69	-3. 86
205C/20 分間	0	39. 58±0. 17	35. 94±0. 26	-3. 64	35. 18±0. 17	-0. 76	-4. 40
220C/10 分間	0	39. 11±0. 10	34. 85±0. 12	-4. 26	34. 15±0. 14	-0. 70	-4. 96
220C/20 分間	0	38. 77±0. 10	33. 74±0. 25	-5. 03	33. 16±0. 16	-0. 58	-5. 61
205C/5 分間	10	36. 58±0. 12	36. 61±0. 08	0. 03	36. 38±0. 12	-0. 23	-0. 20
205C/10 分間	10	36. 38±0. 08	36. 39±0. 13	0. 01	36. 08±0. 11	-0. 31	-0. 30

【0106】

実施例12 中MWのB5およびB8コポリマーならびにTB酸触媒の配合物

中MWのB8は、酸触媒の不在下でのBCBの自己反応のために、205C/5~20分間の熱処理後に架橋をもたらす。しかしながら、この架橋は、完全に架橋したフィルムをもたらすのに十分ではなく、5nm超のフィルム損失をもたらす。同じ条件下では、中MWのB5は架橋をもたらさず、ほぼ100%のフィルム損失をもたらす。

中MWのB8およびB5は、10重量%のTB酸の添加時に有意に改善された架橋をもたらす。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したフィルムは、B8では10重量%のTBおよび190C/15分間、B5では10重量%のTBおよび205C/20分間で達成することができる。

中MWのB8およびB5+TBは、追加の酸触媒ベンジルエーテル架橋のために、B1ポリマーのみの性能よりも良好な性能を示す。

【0107】

10

20

30

40

【表12】

表12 架橋した中MWのB5およびB8+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
中 MW の B5+TB							
205C/10分間	0	37. 74±0. 23	3. 54±0. 05	-34. 20	3. 51±0. 07	-0. 03	-34. 23
205C/20分間	0	38. 01±0. 39	3. 63±0. 06	-34. 38	3. 60±0. 06	-0. 03	-34. 41
205C/40分間	0	37. 84±0. 22	3. 61±0. 06	-34. 23	3. 59±0. 05	-0. 02	-34. 25
205C/10分間	10	34. 14±0. 05	32. 67±0. 13	-1. 47	32. 37±0. 12	-0. 30	-1. 77
205C/20分間	10	34. 54±0. 05	33. 73±0. 16	-0. 81	33. 51±0. 16	-0. 22	-1. 03
205C/40分間	10	34. 19±0. 10	33. 61±0. 08	-0. 58	33. 44±0. 11	-0. 17	-0. 75
中 MW の B8+TB							
205C/10分間	0	37. 66±0. 15	29. 91±0. 22	-7. 75	29. 41±0. 31	-0. 50	-8. 25
205C/20分間	0	38. 33±0. 66	32. 83±0. 69	-5. 50	32. 12±0. 84	-0. 71	-6. 21
205C/40分間	0	37. 31±0. 11	33. 00±0. 25	-4. 31	32. 28±0. 16	-0. 72	-5. 03
170C/15分間	10重量%	33. 42±0. 11	30. 14±0. 13	-3. 28	29. 57±0. 13	-0. 57	-3. 85
170C/30分間	10重量%	34. 52±0. 14	31. 37±0. 16	-3. 15	30. 80±0. 29	-0. 57	-3. 72
170C/60分間	10重量%	33. 34±0. 08	31. 16±0. 16	-2. 18	30. 57±0. 12	-0. 59	-2. 77
190C/15分間	10重量%	32. 04±0. 19	31. 42±0. 19	-0. 62	31. 12±0. 34	-0. 30	-0. 92
190C/30分間	10重量%	31. 55±0. 03	31. 24±0. 06	-0. 31	30. 93±0. 05	-0. 31	-0. 62
190C/60分間	10重量%	31. 55±0. 23	31. 40±0. 20	-0. 15	31. 16±0. 16	-0. 24	-0. 39
205C/10分間	10重量%	34. 00±0. 06	34. 04±0. 10	0. 04	33. 71±0. 15	-0. 33	-0. 29
205C/20分間	10重量%	35. 01±0. 19	35. 18±0. 16	0. 17	34. 95±0. 14	-0. 23	-0. 06
205C/40分間	10重量%	34. 66±0. 15	34. 94±0. 11	0. 28	34. 71±0. 26	-0. 23	0. 05

【0108】

実施例13 高MWのB9ホモポリマーおよびHB酸触媒の配合物

B9ホモポリマーは、190～220/10分間の熱処理後にほぼ100%のフィルム損失をもたらし、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

B9ホモポリマーは、HB酸の添加時に有意な架橋をもたらす。合計フィルム損失は、HBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに減少する。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したB1ホモポリマーフィルムは、5重量%のHBおよび205/10分間、2重量%のHBおよび220/10分間で達成することができる。

【0109】

10

20

30

40

【表13】

表13 架橋した高MWのB9+HBフィルムのストリップ試験

架橋	HB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
190C/10分間	0	40. 78±0. 10	2. 16±0. 79	-38. 62	該当なし	該当なし	-38. 62
190C/10分間	2	45. 18±0. 21	18. 64±0. 97	-26. 55	18. 42±0. 66	-0. 21	-26. 76
190C/10分間	5	40. 13±0. 06	36. 75±0. 25	-3. 38	35. 91±0. 05	-0. 84	-4. 22
190C/10分間	10	39. 35±0. 17	35. 81±0. 23	-3. 54	35. 08±0. 27	-0. 74	-4. 28
205C/10分間	0	40. 99±0. 05	2. 16±0. 20	-38. 83	該当なし	該当なし	-38. 83
205C/10分間	2	40. 59±0. 14	35. 48±0. 26	-5. 11	34. 58±0. 34	-0. 90	-6. 01
205C/10分間	5	38. 87±0. 38	38. 38±0. 29	-0. 48	38. 14±0. 05	-0. 24	-0. 73
205C/10分間	10	38. 21±0. 09	37. 45±0. 26	-0. 75	37. 18±0. 05	-0. 27	-1. 03
220C/10分間	0	42. 01±0. 48	3. 31±0. 19	-38. 70	該当なし	該当なし	-38. 70
220C/10分間	2	41. 84±0. 04	41. 39±0. 15	-0. 45	40. 90±0. 13	-0. 49	-0. 94
220C/10分間	5	40. 71±0. 11	40. 62±0. 30	-0. 10	40. 32±0. 32	-0. 30	-0. 39
220C/10分間	10	39. 14±0. 19	38. 92±0. 22	-0. 21	38. 61±0. 17	-0. 31	-0. 52

【0110】

実施例14 中MWのB10コポリマーおよびHB酸触媒の配合物

B10コポリマーは、190 ~ 220 / 10分間の熱処理後にほぼ100%のフィルム損失をもたらし、これは、ベンジルエーテルが酸触媒の不在下で非反応性であり、架橋が起こらないことを示す。

B10コポリマーは、HB酸の添加時に有意な架橋をもたらす。合計フィルム損失は、HBレベルならびに架橋温度および時間の増加とともに減少する。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したB10コポリマーフィルムは、5重量%のHBおよび190 / 10分間、2重量%のHBおよび205 / 10分間、1重量%のHBおよび220 / 10分間で達成することができる。

【0111】

10

20

30

【表14】

表14 架橋した高MWのB9+HBフィルムのストリップ試験

架橋	HB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
190C/10分間	0	41. 70±0. 19	2. 85±0. 14	-38. 85	該当なし	該当なし	-38. 85
190C/10分間	2	43. 34±0. 06	40. 95±0. 31	-2. 40	39. 88±0. 12	-1. 07	-3. 46
190C/10分間	5	42. 33±0. 27	42. 92±0. 31	+0. 59	42. 37±0. 07	-0. 55	+0. 04
190C/10分間	0	42. 81±0. 09	2. 99±0. 10	-39. 82	該当なし	該当なし	-39. 82
205C/10分間	0. 5	44. 02±0. 09	24. 73±3. 39	-19. 29	25. 31±0. 55	+0. 57	-18. 71
205C/10分間	1						
205C/10分間	2	42. 90±0. 14	43. 36±0. 13	+0. 46	4312±0. 31	-0. 24	+0. 22
205C/10分間	5	41. 72±0. 07	42. 19±0. 11	+0. 47	41. 88±0. 13	-0. 31	+0. 16
220C/10分間	0	43. 92±0. 08	3. 51±0. 23	-40. 41	該当なし	該当なし	-40. 41
220C/10分間	0. 5	43. 30±0. 22	25. 70±2. 47	-17. 60	26. 59±3. 24	+0. 90	-16. 70
220C/10分間	1	43. 13±0. 12	43. 29±0. 26	+0. 16	42. 74±0. 23	-0. 55	-0. 39
220C/10分間	2	42. 60±0. 26	42. 87±0. 18	+0. 27	42. 55±0. 36	-0. 32	-0. 05

【0112】

実施例15 B段階モノマーA、B、およびCならびにTB酸触媒の配合物

B段階A、B、およびCは、酸触媒の不在下でのBCBおよびスチレンの複合反応のために、205 / 5 ~ 20分間の熱処理の後に架橋をもたらす。しかしながら、この架橋は、完全に架橋したフィルムをもたらすのに十分ではなく、105で5時間でB段階のものでは4~7nm、および105で40時間でB段階のものでは10nm超のフィルム損失をもたらす。

B段階A、B、およびCは、5または10重量%のTB酸の添加時に有意に改善された架橋をもたらす。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋したB段階A、B、およびCフィルムは、105 / 5時間のB段階ポリマーについて、10重量%のTBおよび205 / 10分間でのみ達成することができる。105 / 40時間のB段階ポリマーについて、フィルム損失は、5重量%のTBおよび205 / 20分間で1nmをわずかに超え、これは、ほぼ完全に架橋したフィルムを示す。

B段階A、B、およびC + TBは、追加の酸触媒ベンジルエーテル架橋のために、B段階コポリマーのみの性能よりも良好な性能を示す。

【0113】

10

20

30

40

【表15】

表15 架橋したB段階モノマーA、B、およびC+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
105C5 時間 B段階 A および B+TB							
205C/5 分間	0	30. 57±0. 08	25. 04±0. 10	-5. 53	24. 53±0. 13	-0. 51	-6. 04
205C/10 分間	0	29. 94±0. 16	24. 48±0. 12	-5. 46	24. 11±0. 15	-0. 37	-5. 83
205C/20 分間	0	30. 40±0. 25	24. 04±0. 26	-6. 36	23. 63±0. 30	-0. 41	-6. 77
205C/5 分間	10	28. 64±0. 16	27. 80±0. 15	-0. 84	27. 30±0. 12	-0. 50	-1. 34
205C/10 分間	10	28. 28±0. 04	27. 88±0. 11	-0. 40	27. 57±0. 08	-0. 31	-0. 71
205C/20 分間	10	28. 02±0. 07	27. 84±0. 08	-0. 18	27. 35±0. 08	-0. 49	-0. 67
105C5 時間 B段階 A、B、および C+TB							
205C/5 分間	0	29. 76±0. 13	26. 26±0. 18	-3. 50	25. 78±0. 14	-0. 48	-3. 98
205C/10 分間	0	29. 81±0. 18	26. 33±0. 14	-3. 48	25. 86±0. 16	-0. 47	-3. 95
205C/20 分間	0	29. 79±0. 07	26. 46±0. 20	-3. 33	25. 92±0. 19	-0. 54	-3. 87
205C/5 分間	10	28. 69±0. 05	27. 82±0. 13	-0. 87	27. 47±0. 05	-0. 35	-1. 22
205C/10 分間	10	28. 19±0. 09	27. 73±0. 07	-0. 46	27. 41±0. 08	-0. 32	-0. 78
205C/20 分間	10	27. 96±0. 08	27. 73±0. 09	-0. 23	27. 34±0. 08	-0. 39	-0. 62
105C40 時間 B段階 A および B+TB							
205C/5 分間	0	25. 12±0. 32	12. 79±0. 22	-12. 33	12. 55±0. 46	-0. 24	-12. 57
205C/10 分間	0	24. 92±0. 08	13. 37±0. 43	-11. 55	12. 80±0. 44	-0. 57	-12. 12
205C/20 分間	0	24. 73±0. 06	13. 22±0. 47	-11. 51	12. 90±0. 31	-0. 32	-11. 83
205C/5 分間	5	25. 79±0. 19	23. 69±0. 11	-2. 10	23. 47±0. 20	-0. 22	-2. 32
205C/10 分間	5	25. 21±0. 11	23. 80±0. 08	-1. 41	23. 65±0. 14	-0. 15	-1. 56
205C/20 分間	5	25. 20±0. 18	24. 18±0. 19	-1. 02	23. 92±0. 11	-0. 26	-1. 28
105C40 時間 B段階 A、B、および C+TB							
205C/5 分間	0	27. 37±0. 13	16. 94±0. 26	-10. 43	16. 77±0. 26	-0. 17	-10. 60
205C/10 分間	0	26. 87±0. 09	16. 77±0. 18	-10. 10	16. 49±0. 37	-0. 28	-10. 38
205C/20 分間	0	26. 98±0. 09	16. 62±0. 23	-10. 36	16. 49±0. 27	-0. 13	-10. 49
205C/5 分間	5	27. 15±0. 39	23. 84±0. 48	-3. 31	23. 61±0. 52	-0. 23	-3. 54
205C/10 分間	5	26. 80±0. 12	24. 77±0. 23	-2. 03	24. 48±0. 19	-0. 29	-2. 32
205C/20 分間	5	26. 84±0. 05	25. 40±0. 19	-1. 44	25. 20±0. 09	-0. 20	-1. 64

【0114】

50

実施例 1 6 B 段階モノマー A、B、および C ならびに HB 酸触媒の配合物

B 段階 A、B、および C は、酸触媒の不在下での BCB およびスチレンの複合反応のために、205℃で5～20分間の熱処理後に架橋をもたらす。しかしながら、この架橋は、完全に架橋したフィルムをもたらすのに十分ではなく、約4nmの損失をもたらす。

B 段階 A、B、および C は、205℃で20分間超、8.2重量%の HB 酸の添加時に有意に改善された架橋をもたらす。

良好な耐溶媒性を有する、完全に架橋した B 段階 A、B、および C フィルムは、8.2重量%の HB および 205℃/40 分間、8.2重量%の HB および 220℃/10 分間でのみ達成することができる。

B 段階 A、B、および C + HB は、追加の酸触媒ベンジルエーテル架橋のために、B 段階コポリマーのみの性能よりも良好な性能を示す。

【0115】

【表 16】

表 16 架橋した B 段階 A、B、および C + HB フィルムのストリップ試験

架橋	HB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
205C/5 分間	0	29.76±0.13	26.26±0.18	-3.50	25.78±0.14	-0.48	-3.98
205C/10 分間	0	29.81±0.18	26.33±0.14	-3.48	25.86±0.16	-0.47	-3.95
205C/20 分間	0	29.79±0.07	26.46±0.20	-3.33	25.92±0.19	-0.54	-3.87
205C/10 分間	8.2	38.12±0.18	32.38±0.35	-5.73	31.76±0.26	-0.62	-6.35
205C/20 分間	8.2	35.89±0.03	34.41±0.18	-1.48	33.90±0.04	-0.50	-1.98
205C/40 分間	8.2	37.39±0.03	37.30±0.12	-0.09	36.69±0.02	-0.61	-0.70
205C/60 分間	8.2	36.68±0.06	36.61±0.14	-0.06	36.15±0.05	-0.47	-0.53
220C/10 分間	8.2	37.35±0.03	37.46±0.13	-0.12	37.05±0.04	-0.41	-0.29
220C/20 分間	8.2	36.13±0.04	36.29±0.11	0.16	35.87±0.04	-0.43	-0.26

【0116】

実施例 1 7 B 段階 A、B、および C ならびに TB 配合物の貯蔵安定性

31日後、老化した B 段階 A、B、および C ならびに TB 酸の配合物は、205℃、10分間の熱処理後にはほぼ 100% のフィルム損失をもたらし、これは、新鮮な配合物を使用して調製したフィルムの性能に有意に劣るものである。

高度に反応性の TB 酸の存在下での B 段階 A、B、および C の不良な貯蔵安定性は、モノマー B および C 反復単位からの残渣反応性スチレン基に起因し得る。

B3、B4、B6、および B7 ホモポリマーは、ベンジルエーテルの高い安定性および反応性架橋可能基の不在のために、貯蔵安定性により有利である。

【0117】

10

20

30

40

【表17】

表17 新鮮な配合物および老化した配合物から調製した、架橋したB段階A、B、およびC+TBフィルムのストリップ試験

架橋	TB レベル、重量%	初期 (nm)	ストリップ (nm)	-ストリップ (nm)	最終 (nm)	-PSB (nm)	-合計 (nm)
105C5 時間 B 段階 A、B、および C+TB 0 日目							
205C/10 分間	10	28. 28±0. 04	27. 88±0. 11	-0. 40	27. 57±0. 08	-0. 31	-0. 71
105C5 時間 B 段階 A および B+TB 31 日目							
205C/10 分間	10	24. 92±0. 26	0. 71±0. 61	-24. 21	0. 47±0. 27	-0. 24	-24. 45
105C5 時間 B 段階 A、B、および C+TB 0 日目							
205C/10 分間	10	28. 19±0. 09	27. 73±0. 07	-0. 46	27. 41±0. 08	-0. 32	-0. 78
105C5 時間 B 段階 A、B、および C+TB 31 日目							
205C/10 分間	10	27. 10±0. 16	3. 16±1. 37	-23. 94	3. 05±1. 21	-0. 11	-24. 05

【0118】

OLEDデバイスの製造および試験のための一般的な実験手順

酸p型ドーパントの存在下でのHTL層のエレクトロルミネセンス(EL)性能を評価するために、酸p型ドーピング効果を調査するための以下のタイプのOLEDデバイスを製作した：

- ・タイプA：ITO/AQ1200/HTL分子(蒸発性、400)/EML/ETL/A1
- ・タイプB：ITO/AQ1200/HTLポリマー(可溶性、400)/EML/ETL/A1
- ・タイプC：ITO/AQ1200/HTLポリマー+酸p型ドーパント(可溶性400)/EML/ETL/A1

【0119】

正孔注入層(HIL)、発光材料層(EML)、電子輸送層(ETL)、および陰極A1の厚さはそれぞれ、470、400、350、および800である。タイプAのデバイスは、蒸発性対照として蒸発したHTL(HTLポリマーと同じHTLコア)を用いて製造した。タイプBのデバイスは、可溶性対照として溶液処理したHTLポリマーを用いて製造した。タイプCのデバイスは、溶液処理したHTLポリマーに加えて、2~10重量%の酸p型ドーパントを用いて製造した。タイプA~Cのデバイスの電流密度-電圧(J-V)特徴、ルミネセンス効率対輝度曲線、およびルミネセンス減衰曲線を測定して、重要なデバイスの性能、具体的には(1000nitでの)駆動電圧、(1000nitでの)電流効率、および寿命(15000nit、10時間後)を評価した。EMLおよびETL層を有さないタイプA~Cの正孔のみデバイス(HOD)もまた調製し、酸p型ドープHTLの正孔移動度を評価するために試験した。

【0120】

実施例18 OLED、HOD装置における、HTLとしてのB段階A、B、およびCならびにTBの配合物

架橋したB段階A、B、およびC(デバイス5、6)は、より高い駆動電圧に関して、非架橋B段階A、B、およびC(デバイス4)よりも低減した正孔移動度をもたらす。

TBドープし、架橋したB段階A、B、およびC(デバイス7)は、より低い駆動電圧に関して、架橋したB段階A、B、およびC(デバイス5、6)よりも高い正孔移動度をもたらす。結果として、TBドープし、架橋したB段階A、B、およびC(デバイス7)は、架橋したB段階A、B、およびC(デバイス5、6)よりも長い寿命をもたらし、これは、蒸発性対照(デバイス2)とほぼ一致する。

10

20

30

40

50

【0121】

【表18-1】

表18-1 OLEDデバイスにおける、HTLとしてのB段階A、B、およびC+TBについての要約表

番号	OLED デバイス構造		電圧 [V、1000nit / 50mA/ cm ²]	効率 [Cd/A]	CIE	寿命 [%、10 時間] 15000nit	EL [nm]
1	蒸発性参照 T068 (80nm) / L101 (3nm) / HTL-70 (40nm)		3. 0 / 6. 0	60. 3	284 670	97. 2%	518
2	Plexcore AQ1200 (47nm)	蒸発性 HTL-70 (40nm)		3. 0 / 5. 0	46. 9	293 657	97. 2%
4		B段階A、B、およびC (40nm)	150C / 10 分間	3. 6, 6. 4	50. 8	292 656	60. 2%
5		B段階A、B、およびC (39nm)	205C / 5 分間	3. 8 / 6. 6	50. 6	292 656	79. 2%
6		B段階A、B、およびC (30nm)	205C / 10 分間	4. 2 / 7. 3	49. 1	293 655	72. 0%
7		B段階A、B、およびC+TB (29nm) B段階A、B、およびC : TB = 10 : 1 の重量 : 重量	205C / 5 分間	3. 6 / 6. 4	49. 5	295 653	95. 8%

【0122】

TBドープし、架橋したB段階A、B、およびC（デバイス5）は、より低い駆動電圧に関して、架橋したB段階A、B、およびC自体（デバイス2）よりも高い正孔移動度をもたらす。

TBドープし、架橋したB段階A、B、およびC（デバイス5）の正孔移動度は、低い駆動電圧に関して、蒸発性対照（デバイス1）よりも高い正孔移動度をもたらす。

【0123】

【表18-2】

表18-2 HODデバイスにおける、HTLとしてのB段階A、B、およびC+TBについての要約表

番号	HOD デバイス構造		電圧 [10 / 100mA/ cm ²]
1	Plexcore AQ1200	蒸発性 HTL-70 (40nm)	1. 4 / 2. 1
2		架橋したB段階A、B、およびC	1. 9 / 3. 0
5		架橋したB段階A、B、およびC+TB B段階A、B、およびC : TB = 10 : 1 の重量 : 重量	1. 1 / 2. 1

【0124】

実施例19 OLED、HOD装置における、HTLとしての高MWのB6コポリマーおよびTBの配合物

TBドープした、架橋した高MWのB6コポリマー（デバイス8）は、より低い駆動電圧に関して、架橋した高MWのB6コポリマー自体（デバイス5）よりも高い正孔移動度をもたらす。結果として、TBドープした、架橋した高MWのB6コポリマー（デバイス8）は、架橋した高MWのB6コポリマー（デバイス5）よりも長い寿命をもたらし、これは、蒸発性対照（デバイス2）とほぼ一致する。

TBドープした、架橋した高MWのB6コポリマー（デバイス8）は、ターンオン電圧、効率、および寿命に関して、蒸発性対照（デバイス1、2）に類似した性能をもたらす

10

20

30

40

50

。
【0125】
【表19-1】

表19-1 OLEDデバイスにおける、HTLとしての高MWのB6+TBについての要約表

番号	OLED デバイス構造		電圧 [V, 1000nit]	効率 [cd/A]	CIE	寿命 [%、10 時間] 15000nit	EL [nm]
1	蒸発性 Ref T068 (80nm) / L101 (5nm) / HTL-70 (40nm)		3.0	65.5	312 637	—	520
2	Plexcore AQ1200	蒸発性 HTL-70 (40nm)		2.9	53.8	319 628	98.4%
5		高 MW の B6	205C/10 分間	4.2	62.1	315 629	71.1%
8		高 MW+TB 高 MW の B6 : TB=10 : 1 の重量 : 重量	205C/10 分間	2.9	62.8	316 628	95.8%

【0126】

TBドープした、架橋した高MWのB6(デバイス7)は、より低い駆動電圧に関して、架橋した高MWのB6自体(デバイス4)よりも高い正孔移動度をもたらす。

TBドープした、架橋した高MWのB6(デバイス7)の正孔移動度は、より低い駆動電圧に関して、蒸発性対照(デバイス1)よりも高い正孔移動度をもたらす。

【0127】

【表19-2】

表19-2 HODデバイスにおける、HTLとしての高MWのB6+TBについての要約表

番号	HOD デバイス構造		電圧 [10/100mA/ cm ²]
1	Plexcore AQ1200	蒸発性 HTL-70 (40nm)	1.4/2.1
4		架橋した高 MW の B6	2.4/3.5
7		架橋した高 MW の B6+TB 架橋した高 MW の B6 : TB=10 : 1 の重量 : 重量	0.6/1.3

【0128】

実施例20 OLED、HOD装置における、HTLとしての低MWのB2、中MWのB4、B7、およびTBの配合物

TBドープした、架橋した低MWのB2ホモポリマー(デバイス9)および中MWのB4、B7コポリマー(デバイス10、11)は、より低い駆動電圧に関して、架橋した低MWのB2(デバイス6)および中MWのB4、B7(デバイス7、8)よりも高い正孔移動度をもたらす。結果として、TBドープした、架橋した低MWのB2(表5-2のデバイス9)および中MWのB4、B7(デバイス10、11)は、架橋した低MWのB2(デバイス6)および中MWのB4、B7(デバイス7、8)よりも長い寿命をもたらし、これは、蒸発性対照(デバイス2)とほぼ一致する。

TBドープした、架橋した低MWのB2、中MWのB4、B7は、ターンオン電圧、効率、および寿命に関して、蒸発性対照(デバイス1、2)に類似した性能を示す。

【0129】

10

20

30

40

【表20-1】

表20-1 OLEDデバイスにおける、HTLとしての低MWのB2、中MWのB4、B7+TBについての要約表

番号	OLED デバイス構造		電圧 [V、 1000nit]	効率 [Cd/A]	CIE	寿命 [%、10 時間] 15000nit	EL [nm]
1	蒸発性参照 T068 (80nm) / L101 (5nm) / HTL-70 (40nm)		2. 9	75. 6	305 641	98. 1%	520
2	Plexcore AQ1200	蒸発性 HTL-70 (40nm)	3. 0	65. 0	316 629	97. 9%	516
3		低 MW の B2	150C/10 分間	4. 3	64. 6	309 635	44. 1%
4		中 MW の B4	150C/10 分間	4. 5	63. 8	310 634	40. 9%
5		中 MW の B7	150C/10 分間	4. 9	63. 8	311 634	35. 2%
6		低 MW の B2	205C/10 分間	—	—	—	—
7		中 MW の B4	205C/10 分間	4. 4	59. 4	315 629	50. 5%
8		中 MW の B7	205C/10 分間	4. 7	59. 3	308 634	43. 3%
9		低 MW の B2+TB 低 MW の B2 : TB = 10 : 1 の重量 : 重量	205C/10 分間	3. 0	56. 2	314 629	97. 1%
10		中 MW の B4 中 MW の B4 : TB = 10 : 1 の重量 : 重量	205C/10 分間	3. 1	62. 9	311 632	95. 5%
11		中 MW の B4 中 MW の B4 : TB = 10 : 1 の重量 : 重量	205C/10 分間	3. 2	65. 7	308 634	94. 5%

【0130】

TBドープした、架橋した低MWのB2ホモポリマー（デバイス8）および中MWのB4、B7コポリマー（デバイス9、10）は、より低い駆動電圧に関して、架橋した低MWのB2（デバイス5）および中MWのB4、B7（デバイス6、7）、ならびに非架橋低MWのB2（デバイス2）および中MWのB4、B7（デバイス3、4）よりも高い正孔移動度をもたらす。

TBドープした架橋した低MWのB、中MWのB4、B7（デバイス8、9、10）は、蒸発性対照（デバイス1）に類似するか、またはそれよりも高い正孔移動度をもたらす。

【0131】

10

20

30

【表20-2】

表20-2 HODデバイスにおける、HTLとしての低MWのB2、中MWのB4、B7+TBについての要約表

番号	HOD デバイス構造			電圧 [10/100mA/cm ²]
1	Plexcore AQ1200	蒸発性 HTL-70 (40nm)	150C/10 分間	1. 8/4. 8
2		低 MW の B2	150C/10 分間	3. 2/5. 9
3		中 MW の B4	150C/10 分間	3. 3/7. 1
4		中 MW の B7	205C/10 分間	3. 6/7. 2
5		低 MW の B2	205C/10 分間	2. 8/5. 8
6		中 MW の B4	205C/10 分間	3. 3/6. 9
7		中 MW の B7	205C/10 分間	3. 6/7. 1
8		低 MW の B2+TB 低 MW の B2 : TB=10:1 の重量 : 重量	205C/10 分間	1. 2/3. 8
9		中 MW の B4 中 MW の B4 : TB=10:1 の重量 : 重量	205C/10 分間	—
10		中 MW の B7 中 MW の B7 : TB=10:1 の重量 : 重量	150C/10 分間	1. 8/4. 8

【0132】

実施例21 OLEDデバイスにおける、HTLとしての高MWのB1およびTB/HBの配合物

TB/HBでドープした、架橋した高MWのB1ホモポリマー（デバイス5、6）は、より低い駆動電圧に関して、架橋した高MWのB1自体（デバイス4）よりも高い正孔移動度をもたらす。

TB/HBでドープした、架橋した高MWのB1（デバイス5、6）は、駆動電圧および寿命に関して、蒸発性対照（デバイス2）に類似した性能をもたらす。効率は、TB/HBでドープした、架橋した高MWのB1についてより高い（デバイス5、6、対2）。

【0133】

【表21】

表21 OLEDデバイスにおける、HTLとしての高MWのB1+TB/HBについての要約表

番号	OLED デバイス構造			電圧 [V, 1000nit]	効率 [Cd/A]	CIE	寿命 [%、10時間] 15000nit	EL [nm]
1	蒸発性参照 T068 (80nm) / L101 (5nm) / HTL-70 (40nm)			3. 0	58. 8	307 637	98. 2%	516
2	Plexcore AQ1200	蒸発性 HTL-70 (40nm)		3. 0	54. 2	318 629	97. 5%	516
4		高 MW の B1	205C/10 分間	3. 2	67. 2	314 630	94. 3%	516
5		高 MW の B1+TB 高 MW の B1 : TB=100:2 の重量 : 重量	205C/10 分間	3. 0	64. 4	311 631	95. 3%	516
6		高 MW の B1+HB 高 MW の B1 : HB=100:2 の重量 : 重量	205C/10 分間	3. 0	63. 3	315 628	94. 8%	516

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2016/087409												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 51/50(2006.01)i; C09K 19/58(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L; C09K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USTXT;CNTXT;CNABS;SIPOABS;DWPI:single liquid phase,charge,electron,hole,transport+,arylmethoxy,catalyst,Bronsted,Lewis,acid,benzyllic carbon,thermal acid generator,TCG														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CN 104977804 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 14 October 2015 (2015-10-14) description, paragraphs [0075]-[0167]</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 2004034155 A1 (SUGITA ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) the whole document</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>WO 2007002682 A2 (E.I.DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 January 2007 (2007-01-04) the whole document</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	CN 104977804 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 14 October 2015 (2015-10-14) description, paragraphs [0075]-[0167]	1-11	A	US 2004034155 A1 (SUGITA ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) the whole document	1-11	A	WO 2007002682 A2 (E.I.DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 January 2007 (2007-01-04) the whole document	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	CN 104977804 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 14 October 2015 (2015-10-14) description, paragraphs [0075]-[0167]	1-11												
A	US 2004034155 A1 (SUGITA ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) the whole document	1-11												
A	WO 2007002682 A2 (E.I.DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 January 2007 (2007-01-04) the whole document	1-11												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 28 March 2017		Date of mailing of the international search report 01 April 2017												
Name and mailing address of the ISA/CN STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.CHINA 6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer SUN,Zhongqing												
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No. (86-10)62412093												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members					International application No. PCT/CN2016/087409		
Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	104977804	A	14 October 2015	KR	20150117567	A	20 October 2015
				TW	201539135	A	16 October 2015
				US	2015291842	A1	15 October 2015
				TW	I548945	B	11 September 2016
US	2004034155	A1	19 February 2004	TW	200403272	A	01 March 2004
				EP	1386904	A1	04 February 2004
				KR	20040012537	A	11 February 2004
				DE	60323577	D1	30 October 2008
				KR	100961373	B1	07 June 2010
				EP	1386904	B1	17 September 2008
				TW	I317365	B	21 November 2009
				US	7037994	B2	02 May 2006
				JP	4292910	B2	08 July 2009
				JP	2004168748	A	17 June 2004
WO	2007002682	A2	04 January 2007	EP	1899985	A2	19 March 2008
				KR	20080021820	A	07 March 2008
				JP	2008546899	A	25 December 2008
				WO	2007002682	A3	08 March 2007
				US	8568616	B2	29 October 2013
				US	2011031441	A1	10 February 2011
				US	2007069185	A1	29 March 2007
				JP	5323478	B2	23 October 2013
				US	7837901	B2	23 November 2010
				KR	1294892	B1	09 August 2013

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 F 12/14	
	C 0 8 J 5/18	C E T

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(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 チュン・リュー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド 1 7 7 6 ビルディング

(72)発明者 ロバート・ディヴィッド・グリッグ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド 1 7 7 6 ビルディング

(72)発明者 スクリット・ムコッパッダー工
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド 1 7 7 6 ビルディング

(72)発明者 マシュー・エス・レミー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 1 7 1 0
ビルディング

(72)発明者 リアム・ピー・スペンサー
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラゾスポート・ブルバード 2 3 0 1

(72)発明者 ミンロン・ヅウ
中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 ジャンジアン・ハイ - テック・パーク ジャンヘン
・ロード ナンバー 9 3 6

(72)発明者 ヤン・リー
中華人民共和国 シャンハイ 2 0 0 2 3 1 シューフィ・ディストリクト チンツォウ・ロード
レーン 4 2 8 ナンバー 7 ビルディング ルーム 2 0 1

(72)発明者 シャオグアン・フェン
中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 ジャンジアン・ハイ - テック・パーク ジャンヘン
・ロード ナンバー 9 3 6

(72)発明者 ケネス・エル・キーアンズ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド ダウ・センター 1 8 9 7 ビルディング

(72)発明者 ブルース・エム・ベル
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 2 7 ヒギンズ・レイク サギノー 4 0 1

(72)発明者 アンソニー・ピー・ギース
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラゾスポート・ブルバード 2 3 0 1

(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 0 1 7 5 2 マールボロ フォレスト・ストリート 4 5
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 デイビッド・ディー・ドボア
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド ワシントン・ストリート 1 7 7 6

ビルディング

(72)発明者 イマッド・アカッド

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 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 アシュリー・インマン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド ダウ・センター 1712 ビルディ
ング

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC21 DD73 DD79 DD87 FF00 FF14
FF17 FF18 GG26
4F071 AA22 AA81 AC06 AC09 AC14 AC17 AE15 AE19 AE22 AF29
AF31 AG05 AH12 AH16 AH19 BA02 BB02 BC01
4J002 BC121 EF027 EV237 EY016 FD116 FD207 GQ00
4J100 AB07P AB07Q BA02P BA02Q BA27P BA27Q BC43P BC43Q BC65P BC65Q
JA43