

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6069708号
(P6069708)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	D
C08G 61/00	(2006.01)	H05B	33/14	A
C09K 11/06	(2006.01)	C08G	61/00	
C07C 211/61	(2006.01)	C09K	11/06	6 9 O
		C07C	211/61	

請求項の数 5 (全 86 頁)

(21) 出願番号 特願2013-518773 (P2013-518773)
 (86) (22) 出願日 平成23年7月1日 (2011.7.1)
 (65) 公表番号 特表2013-536570 (P2013-536570A)
 (43) 公表日 平成25年9月19日 (2013.9.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/042865
 (87) 國際公開番号 WO2012/003485
 (87) 國際公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)
 審査請求日 平成26年6月26日 (2014.6.26)
 (31) 優先権主張番号 61/448,579
 (32) 優先日 平成23年3月2日 (2011.3.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 61/361,147
 (32) 優先日 平成22年7月2日 (2010.7.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 000003986
 日産化学生産株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (74) 代理人 110001508
 特許業務法人 津国
 (72) 発明者 ブラウン クリストファー ティー.
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ピッ
 ツバーグ デニストン アベニュー 33
 1
 (72) 発明者 チョブラ ニートゥ
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ピッ
 ツバーグ ウィリアム ピット ウェイ
 2180 プレックスストロニクス インコ
 ーポレーティッド

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】正孔輸送組成物ならびに関連するデバイスおよび方法 (1)

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの第一の化合物、および該第一の化合物とは異なる少なくとも1つの第二の化合物

を含む組成物であつて、

少なくとも1つの該第一の化合物が、フルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基にさらに共有結合しており、かつ該可溶化基が溶媒抵抗性(intractability)基で置換されていてもよく；

少なくとも1つの該第二の化合物が、フルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、該第二の化合物が、少なくとも1つの溶媒抵抗性基をさらに含み、該溶媒抵抗性基が、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはその両方に結合していてもよく；

該第一の化合物および該第二の化合物が5,000g/molまたはそれ未満の分子量を有し、

前記第一の化合物について、前記可溶化基が前記溶媒抵抗性基で置換されており、かつ前記第二の化合物について、前記核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含み、または、

10

20

前記第一の化合物について、前記可溶化基が前記溶媒抵抗性基で置換されており、かつ前記第二の化合物について、前記核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基を含まない、

組成物。

【請求項2】

インクを形成するための溶媒系をさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

請求項1記載の第一の化合物および第二の化合物の反応生成物を含む、組成物。

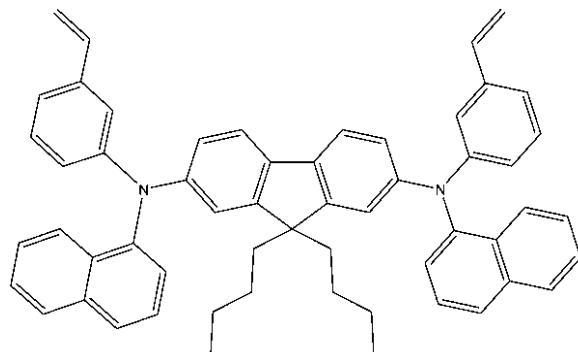
【請求項4】

前記第一の化合物および前記第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物をさらに含み、該第三の化合物が、該組成物のための重合反応を活性化する、請求項1記載の組成物。 10

【請求項5】

正孔輸送核を含む少なくとも1つの化合物
を含む組成物であって、

該核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該化合物が、少なくとも1つの溶媒抵抗性基に共有結合しており、該溶媒抵抗性基が、該正孔輸送核、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはそれらの組み合わせに共有結合しており、かつ該化合物が、正孔輸送核に共有結合した、置換されていてもよいC₄-C₃₀アルキルまたはヘテロアルキル基から選ばれる1つまたは複数の置換基を有し、かつ該化合物が、5,000g/molまたはそれ未満の分子量を有し、ただし、該化合物が下記 20



30

である場合を除く、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2010年7月2日に出願された米国特許仮出願第61/361,147号および2011年3月2日に出願された米国特許仮出願第61/448,579号に対する優先権を主張し、これらの開示はそれぞれその全体が参照により本明細書に組み入れられる。 40

【背景技術】

【0002】

背景

有機発光デバイス(OLED)において用いられるより良い材料を含む、より良い該デバイスを提供することが必要とされている。特に、正孔輸送材料(HTM)を含む、より良いOLEDのデバイスおよび材料が必要である。OLED操作は2種類の電荷担体、すなわち正孔および電子の注入、輸送および再結合に基づいている。OLEDデバイスにおいて、発光層が位置するEMLにおいて再結合が起こりうるように、これら2種類の担体の注入および輸送を制御することが重要である。これらの層が会って再結合する位置が、デバイスの効率および寿命を規定しうる。蒸気処理OLEDデバイスは、時に6~8層の複雑なデバイス構造を用いて、 50

性能を最適化するための必要に応じて、電荷担体の流れを有効に制御および改変する、多層ストラテジーを採用することができる。しかし、溶液処理デバイスでは、所与の層の溶媒は、以前に適用した層を再度溶解しうるため、多層構造を形成するのはより困難である。蒸気アプローチは、良好な性能を示し、工業においてある程度採用されているが、溶液処理は、著しくより高い処理量およびより低い費用を期待でき、そのため、商業的に大いに有望である。

【0003】

特に、材料を異なる応用に適合させうるように、ならびに発光層、光活性層、および電極などの異なる材料で機能するように、溶解性、熱安定性、ならびにHOMOおよびLUMOなどの電子エネルギーレベルなどの正孔注入層および輸送層の特性を制御するための、良好なプラットフォームシステムが必要とされている。特に、良好な溶解性および溶媒抵抗性(intractability)の特性が重要である。特定の応用のためのシステムを構築し、必要とされる特性のバランスを提供する能力も重要である。

【0004】

さらなる背景材料は、例えば、(a) Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices, Shirota, et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953 - 1010 (非特許文献1)、(b) Organic electroluminescent diodes, Tang, et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 57, 913 - 915 (非特許文献2)において見いだすことができる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices, Shirota, et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953 - 1010

【非特許文献2】Organic electroluminescent diodes, Tang, et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 57, 913 - 915

【発明の概要】

【0006】

概要

本明細書に記載の態様には、例えば、組成物、デバイス、組成物およびデバイスの作成法、組成物およびデバイスの使用法、ならびにキットが含まれる。組成物は反応性組成物、インク組成物、固体または液体の組成物、および、架橋段階、オリゴマー化段階または重合段階を含む反応段階後に生成される組成物である。

【0007】

1つの態様は、少なくとも1つの第一の化合物、および該第一の化合物とは異なる少なくとも1つの第二の化合物を含む組成物であって、少なくとも1つの該第一の化合物がフルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基にさらに共有結合しており、かつ該可溶化基が溶媒抵抗性基で置換されていてもよく；少なくとも1つの該第二の化合物がフルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、該第二の化合物が少なくとも1つの溶媒抵抗性基をさらに含み、該溶媒抵抗性基が、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはその両方に結合していてもよく；かつ該第一の化合物および該第二の化合物が約5,000g/molまたはそれ未満の分子量を有する、組成物を提供する。

【0008】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約99:1～約1:99である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約90:1～約10:90である。1つの態様において、第一の化合物お

10

20

30

40

50

および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約20:80~約40:60である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約99:1~約80:20である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約40:60~約60:40である。1つの態様において、第一の化合物の分子量は約2,000またはそれ未満であり、かつ第二の化合物の分子量は約2,000またはそれ未満である。1つの態様において、第一の化合物の分子量は約1,000またはそれ未満であり、かつ第二の化合物の分子量は約1,000またはそれ未満である。

【0009】

1つの態様において、第一の化合物はアリールアミン基を2つだけ有し、かつ第二の化合物はアリールアミン基を2つだけ有する。¹⁰ 1つの態様において、第一および第二の化合物の核フルオレン基は、フルオレン基の2位および7位のアリールアミンに結合しており、かつ核フルオレン基は9位の可溶化基に結合している。1つの態様において、第一の化合物について、2つの可溶化基はそれぞれ少なくとも8個の炭素原子を含む。1つの態様において、第二の化合物は、第一のアリールアミン基に結合している少なくとも1つの溶媒抵抗性基、および第二のアリールアミン基に結合している少なくとも1つの溶媒抵抗性基を含む。

【0010】

1つの態様において、第二の化合物の溶媒抵抗性基はビニルである。1つの態様において、第二の化合物の溶媒抵抗性基は、フェニル環に共有結合してスチレン単位を形成するビニルである。²⁰ 1つの態様において、第一および第二の化合物について、第一および第二のアリールアミン基は同じ基である。1つの態様において、フルオレン核に結合している2つの可溶化基は同じ基である。

【0011】

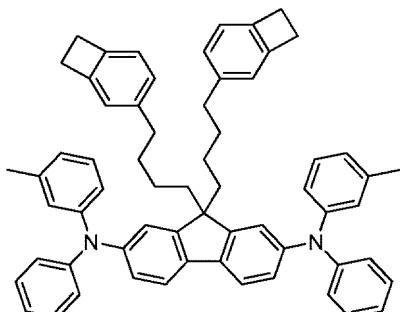
1つの態様において、アリールアミン基の少なくとも1つは、窒素に結合している置換されていてもよいナフチル基を含む。1つの態様において、アリールアミン基の少なくとも1つは、窒素に結合している置換されていてもよいナフチル基および窒素に結合している置換されていてもよいフェニル基の両方を含む。1つの態様において、第一および第二の化合物は、少なくとも5重量%の溶解性を有する。1つの態様において、溶媒抵抗性基は重合可能な基である。

【0012】

1つの態様において、第一の化合物について、可溶化基は溶媒抵抗性基で置換されており、かつ第二の化合物について、核は、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含む。³⁰ 1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約20:80~約40:60である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約25:75~約35:65である。1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基はベンゾシクロブタンである。1つの態様において、第二の化合物について、核は、少なくとも8個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含む。1つの態様において、第二の化合物について、可溶化基は溶媒抵抗性基を含まない。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物は、異なる溶媒抵抗性基を含む。

【0013】

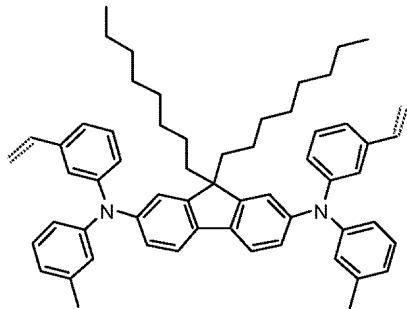
1つの態様において、第一の化合物は、⁴⁰



によって表される。

【0014】

1つの態様において、第二の化合物は、

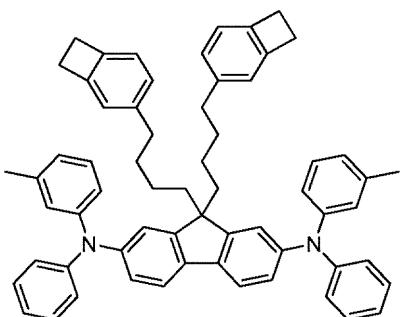


10

によって表される。

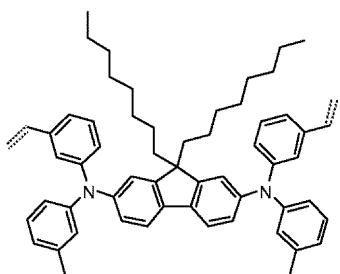
【0015】

1つの態様において、第一の化合物は、



20

によって表され、かつ第二の化合物は、



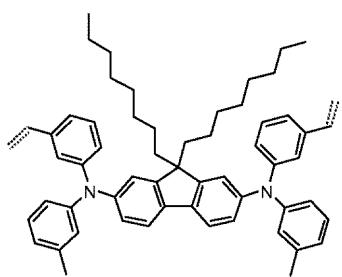
30

によって表される。

【0016】

1つの態様において、第一の化合物について、核の可溶化基は溶媒抵抗性基で置換されていない。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約99:1～約80:20である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約95:5～約85:15である。1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基は、アリールアミン基の少なくとも1つにあり、かつビニルである。1つの態様において、第二の化合物について、核は、フルオレンに結合している基をさらに含み、該基がC3基、C2基またはC1基である。1つの態様において、第二の化合物について、フェニルに結合してパラスチレンを形成するビニルである溶媒抵抗性基が、第一のアリールアミンおよび第二のアリールアミンに結合している。1つの態様において、第一の化合物は、核に結合している溶媒抵抗性基を含まない。1つの態様において、第一の化合物は、

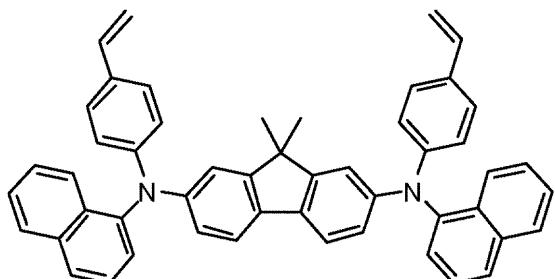
40



によって表される。

【0017】

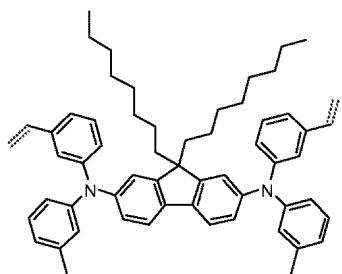
1つの態様において、第二の化合物は、



によって表される。

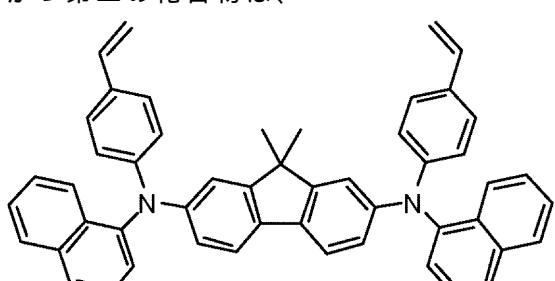
【0018】

1つの態様において、第一の化合物は、



によって表され、

かつ第二の化合物は、



によって表される。

【0019】

1つの態様において、第一の化合物について、可溶化基は溶媒抵抗性基で置換されており、かつ第二の化合物について、核は、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基を含まない。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約80：20～約20：80である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約60：40～約40：60である。1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基はビニルである。1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基は、フェニルに結合してスチレン単位を形成するビニルである。1つの態様において、第二の化合物について、核は、フルオレンに結合してい

10

20

30

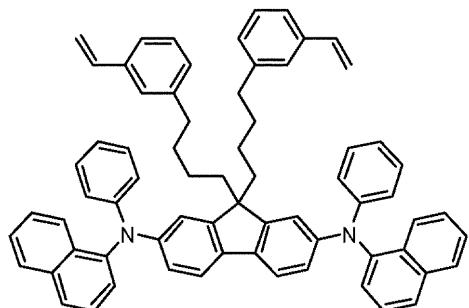
40

50

る基をさらに含み、該基がC3基、C2基またはC1基である。1つの態様において、第二の化合物について、フェニルに結合してパラスチレンを形成するビニルである溶媒抵抗性基が、第一のアリールアミンおよび第二のアリールアミンに結合している。

【0020】

1つの態様において、第一の化合物は、

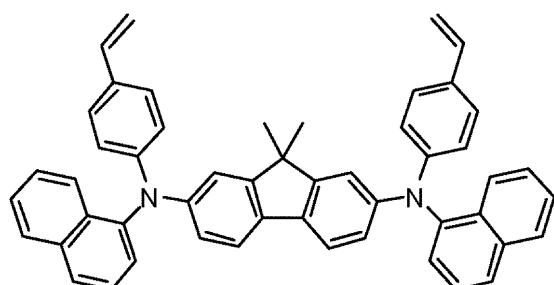


10

によって表される。

【0021】

1つの態様において、第二の化合物は、

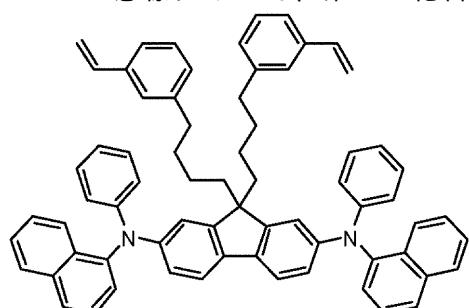


20

によって表される。

【0022】

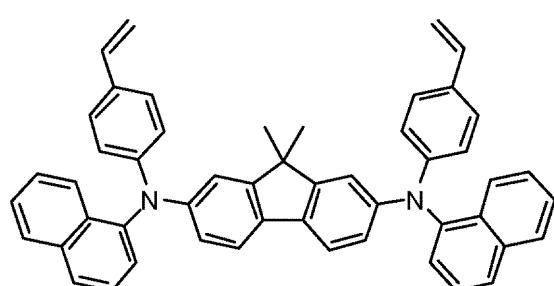
1つの態様において、第一の化合物は、



30

によって表され、

かつ第二の化合物は、



40

によって表される。

【0023】

1つの態様において、組成物は、インクを形成するための溶媒系をさらに含む。

【0024】

1つの態様において、組成物は、インクを形成するための溶媒系をさらに含み、インク

50

の固形分は約0.5～約5重量%全固形分である。1つの態様において、組成物は、インクを形成するための溶媒系をさらに含み、かつ溶媒系は、トルエン、o-キシレン、クロロベンゼン、またはその混合物を溶媒として含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基は重合可能な基であり、かつ重合可能な基は反応する。1つの態様において、本明細書に記載のとおり、組成物の第一の化合物および第二の化合物の反応によって、組成物は調製される。1つの態様において、組成物は、第一の化合物および第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物をさらに含み、該第三の化合物は該組成物のための重合反応を活性化する。1つの態様において、組成物は、第一の化合物および第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物をさらに含み、該第三の化合物はパラスチレン単位を含む。1つの態様において、組成物は、第一のアリールアミン化合物および第二のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物は、架橋基を1つだけ有する。1つの態様において、組成物は、第一のアリールアミン化合物および第二のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物は、3つまたはそれ以上の架橋基を有する。1つの態様において、組成物は、少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物は、第一の化合物および第二の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する。

【0025】

別の態様は、少なくとも1つの第一の化合物、および該第一の化合物とは異なる少なくとも1つの第二の化合物を含む組成物であって、少なくとも1つの該第一の化合物が、フルオレン核またはビフェニル核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基にさらに共有結合しており、かつ該可溶化基が溶媒抵抗性基で置換されていてもよく；少なくとも1つの該第二の化合物が、フルオレン核またはビフェニル核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、該第二の化合物が少なくとも1つの溶媒抵抗性基をさらに含み、該溶媒抵抗性基が、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはその両方に結合していてもよく；該第一の化合物および該第二の化合物が、約5,000g/モルまたはそれ未満の分子量を有する組成物を提供する。

【0026】

別の態様は、正孔輸送核を含む少なくとも1つの化合物を含む組成物であって、該核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該化合物が少なくとも1つの溶媒抵抗性基に共有結合しており、該溶媒抵抗性基が、該正孔輸送核、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはそれらの組み合わせに共有結合しており、かつ該化合物が約5,000g/モルまたはそれ未満の分子量を有する、組成物を提供する。

【0027】

1つの態様において、化合物は少なくとも3つの溶媒抵抗性基を含み、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基は正孔輸送核に共有結合しており、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基は第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基は第二のアリールアミン基に共有結合している。1つの態様において、溶媒抵抗性基は正孔輸送核に共有結合しているが、第一のアリールアミン基または第二のアリールアミン基には共有結合していない。1つの態様において、溶媒抵抗性基は、第一のアリールアミン基、第二のアリールアミン基、またはその両方に共有結合しているが、正孔輸送核には結合していない。

【0028】

1つの態様において、化合物は1つの溶媒抵抗性基を含む。1つの態様において、化合物は2つの溶媒抵抗性基を含む。1つの態様において、化合物は3つまたはそれ以上の溶媒抵抗性基を含む。1つの態様において、化合物の分子量は約2,000またはそれ未満である。

10

20

30

40

50

つの態様において、化合物の分子量は約400～約2,000である。1つの態様において、化合物の分子量は約2,000～約5,000である。

【0029】

1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのアリールまたはヘテロアリール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも3つのアリールまたはヘテロアリール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は炭素環のみを含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのスピロ部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのチオフェン部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのベンゾジチオフェン部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1個の窒素を含む少なくとも1つのヘテロアリール部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも2個の窒素を含む少なくとも1つのヘテロアリール部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は、正孔輸送核は少なくとも1つのピペラジン核を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのピロール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのシロール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのシロール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも3つの縮合環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されている。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも2つの可溶化基によって官能基化されている。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されており、該可溶化基が、少なくとも4個の炭素原子を有する。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されており、該可溶化基が、少なくとも4個の炭素原子を含むアルキレン基を有する。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基は、同じアリールアミン基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2は、置換されていてもよいアリール基またはヘテロアリール基であり、該アリール基または該ヘテロアリール基が、同じでもよいかまたは異なっていてもよい。

【0030】

1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは置換されていてもよいフェニル基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは置換されていてもよいビフェニル基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいカルバゾール基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、-N(R1)(R2)は、置換されていてもよいカルバゾール基を形成する。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいナフチル基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいチエノベンゼン基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいフルオレン基である。1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、少なくとも2つの縮合芳香環を含む置換されていてもよい基である。

【0031】

1つの態様において、溶媒抵抗性基は架橋基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基は非架橋基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基は少なくとも1つのエチレン不飽和

10

20

30

40

50

部分を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はビニル基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はベンゾシクロブタン基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はインデニル基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基は四級アンモニウム基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はテトラアリールホウ酸アニオンを含む四級アンモニウム基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はペンタフルオロフェニルホウ酸アニオンを含む四級アンモニウム基を含む。

【0032】

1つの態様において、化合物は約200 またはそれ未満のガラス転移温度を有する。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物は該組成物のための重合反応を活性化する。10

【0033】

1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物はパラスチレン単位を含む。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、架橋基を1つだけ有する。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、3つまたはそれ以上の架橋基を有する。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、該第一の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する。別の態様は、正孔注入層を含む基板を供給する段階、溶媒抵抗性基を含む少なくとも1つの正孔輸送材料を含む少なくとも1つのインクで該基板をコーティングして、コーティングされた基板を形成する段階、該コーティングされた基板を加熱する段階を含む方法を提供する。20

【0034】

1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを予備架橋に供する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを熱による予備架橋に供する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを熱による予備架橋に供してゲルを形成する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを少なくとも150 °C で熱による予備架橋に供してゲルを形成する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクをUV光による予備架橋に供する。1つの態様において、コーティングされた基板を加熱する前に、コーティングされた基板をUV光に曝して予備架橋を誘導する。1つの態様において、コーティングされた基板を少なくとも200 °C に加熱する。1つの態様において、コーティングされた基板を少なくとも250 °C に加熱する。30

【0035】

1つの態様において、加熱後に、コーティングされた基板は、光学顕微鏡において、正孔注入層でコーティングされた基板の上面にコーティングされた均質で欠陥のない連続フィルムを示す。1つの態様において、加熱後に、コーティングされた基板は、光学顕微鏡において、非水性正孔注入層でコーティングされた基板の上面にコーティングされた均質で欠陥のない連続フィルムを示す。1つの態様において、加熱後、コーティングされた基板は、トルエンを基板上に1分間スピinnさせてから100 °C で5分間乾燥させた後に、初期の厚さの少なくとも90%を保持するように、トルエン溶媒洗浄に対して安定である。1つの態様において、加熱後に、コーティングされた基板は、トルエンを基板上に1分間スピinnさせてから100 °C で5分間乾燥させた後に、初期の厚さの少なくとも95%を保持するように、トルエン溶媒洗浄に対して安定である。1つの態様において、架橋前のコーティングされた基板のコーティングは、200 °C またはそれ未満のTgを示す。1つの態様において、架橋前のコーティングされた基板のコーティングは、150 °C またはそれ未満のTgを示す。4050

【 0 0 3 6 】

1つの態様において、正孔注入層は水性正孔注入層である。1つの態様において、正孔注入層は非水性正孔注入層である。1つの態様において、正孔注入層はポリマーを含む。1つの態様において、正孔注入層は共役ポリマーを含む。1つの態様において、正孔注入層はポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層は少なくとも1つのアルコキシ置換基を含むポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層はスルホン化ポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層はポリマーアリールアミンを含む。1つの態様において、正孔注入層は位置規則性ポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層は水溶性である共役ポリマーを含む。1つの態様において、正孔注入層は、有機溶媒に可溶である共役ポリマーを含む。

10

【 0 0 3 7 】

1つの態様において、方法はコーティングされた基板上に発光層をコーティングする段階をさらに含む。

【 0 0 3 8 】

1つの態様において、インクは、溶媒抵抗性基を含む少なくとも2つの正孔輸送材料を含む。1つの態様において、インクは、少なくとも2つの正孔輸送材料を含み、該正孔輸送材料がそれぞれ、異なる溶媒抵抗性基を含む。

【 0 0 3 9 】

1つの態様において、インクは本明細書に記載の正孔輸送化合物のいずれかによる組成物を含む。1つの態様において、インクは本明細書に記載の少なくとも2つの正孔輸送化合物を含む組成物を含む。

20

【 0 0 4 0 】

1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物は該組成物のための重合反応を活性化する。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物はパラスチレン単位を含む。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、架橋基を1つだけ有する。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、3つまたはそれ以上の架橋基を有する。1つの態様において、化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、該第一の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する。

30

【 0 0 4 1 】

1つの態様において、溶媒抵抗性基は重合可能な基である。

【 0 0 4 2 】

少なくとも1つの態様の利点は、高品質のフィルムでコーティングするのが比較的難しいHIL層を含む、異なるHIL層上の高品質のHTLフィルムを提供することである。

40

【 0 0 4 3 】

少なくとも1つの態様の利点は、異なるHIL層上の安定なHTLフィルムを提供することである。

【 0 0 4 4 】

少なくとも1つの態様のさらなる利点は、良好な寿命および効率を有するOLEDデバイスを提供することである。

【 0 0 4 5 】

少なくとも1つの態様のさらなる利点は、正孔輸送層の上面にコーティングされた溶液EML層のためのより良好なフィルム形成を可能にすることである。

少なくとも1つの第一の化合物、および該第一の化合物とは異なる少なくとも1つの第二の化合物

を含む組成物であって、

少なくとも1つの該第一の化合物が、フルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基にさらに共有結合しており、かつ該可溶化基が溶媒抵抗性 (intractability) 基で置換されていてもよく；

少なくとも1つの該第二の化合物が、フルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、該第二の化合物が、少なくとも1つの溶媒抵抗性基をさらに含み、該溶媒抵抗性基が、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはその両方に結合していてもよく；

該第一の化合物および該第二の化合物が約5,000g/モルまたはそれ未満の分子量を有する、組成物。

[本発明1002]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約99：1～約1：99である、本発明1001の組成物。

[本発明1003]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約90：1～約10：90である、本発明1001の組成物。

[本発明1004]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約20：80～約40：60である、本発明1001の組成物。

[本発明1005]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約99：1～約80：20である、本発明1001の組成物。

[本発明1006]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約40：60～約60：40である、本発明1001の組成物。

[本発明1007]

前記第一の化合物の分子量が約2,000またはそれ未満であり、かつ前記第二の化合物の分子量が約2,000またはそれ未満である、本発明1001の組成物。

[本発明1008]

前記第一の化合物の分子量が約1,000またはそれ未満であり、かつ前記第二の化合物の分子量が約1,000またはそれ未満である、本発明1001の組成物。

[本発明1009]

前記第一の化合物がアリールアミン基を2つだけ有し、かつ前記第二の化合物がアリールアミン基を2つだけ有する、本発明1001の組成物。

[本発明1010]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の核フルオレン基が、該フルオレン基の2位および7位のアリールアミンに結合しており、かつ該核フルオレン基が9位の前記可溶化基に結合している、本発明1001の組成物。

[本発明1011]

前記第一の化合物について、2つの前記可溶化基がそれぞれ少なくとも8個の炭素原子を含む、本発明1001の組成物。

[本発明1012]

前記第二の化合物が、前記第一のアリールアミン基に結合している少なくとも1つの溶媒抵抗性基、および前記第二のアリールアミン基に結合している少なくとも1つの溶媒抵抗性基を含む、本発明1001の組成物。

10

20

30

40

50

[本発明1013]

前記第二の化合物の前記溶媒抵抗性基がビニルである、本発明1001の組成物。

[本発明1014]

前記第二の化合物の前記溶媒抵抗性基が、フェニル環に共有結合してスチレン単位を形成するビニルである、本発明1001の組成物。

[本発明1015]

前記第一の化合物および前記第二の化合物について、前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基が同じ基である、本発明1001の組成物。

[本発明1016]

前記フルオレン核に結合している2つの前記可溶化基が同じ基である、本発明1001の組成物。

10

[本発明1017]

前記アリールアミン基の少なくとも1つが、窒素に結合している置換されていてよいナフチル基を含む、本発明1001の組成物。

[本発明1018]

前記アリールアミン基の少なくとも1つが、窒素に結合している置換されていてよいナフチル基および窒素に結合している置換されていてよいフェニル基の両方を含む、本発明1001の組成物。

[本発明1019]

前記第一の化合物および前記第二の化合物が、少なくとも5重量%の溶解性を有する、本発明1001の組成物。

20

[本発明1020]

前記溶媒抵抗性基が重合可能な基である、本発明1001の組成物。

[本発明1021]

前記第一の化合物について、前記可溶化基が前記溶媒抵抗性基で置換されており、かつ前記第二の化合物について、前記核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含む、本発明1001の組成物。

[本発明1022]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約20:80~約40:60である、本発明1021の組成物。

30

[本発明1023]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約25:75~約35:65である、本発明1021の組成物。

[本発明1024]

前記第一の化合物について、前記溶媒抵抗性基がベンゾシクロブタンである、本発明1021の組成物。

[本発明1025]

前記第二の化合物について、前記核が、少なくとも8個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含む、本発明1021の組成物。

[本発明1026]

前記第二の化合物について、前記可溶化基が溶媒抵抗性基を含まない、本発明1021の組成物。

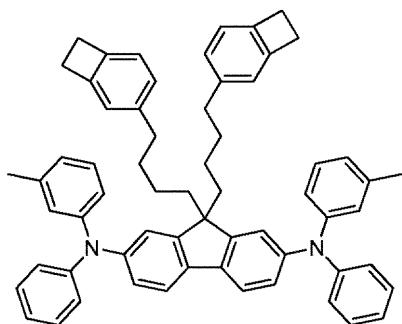
40

[本発明1027]

前記第一の化合物および前記第二の化合物が、異なる溶媒抵抗性基を含む、本発明1021の組成物。

[本発明1028]

前記第一の化合物が、

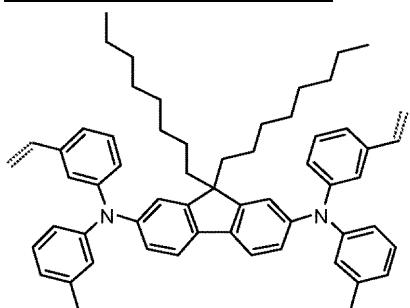


によって表される、本発明1021の組成物。

10

[本発明1029]

前記第二の化合物が、

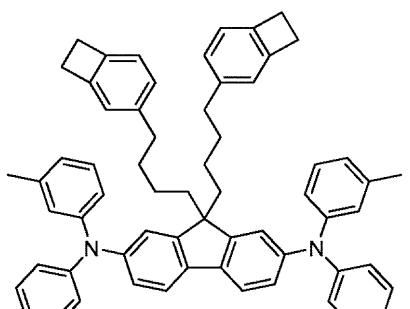


によって表される、本発明1021の組成物。

20

[本発明1030]

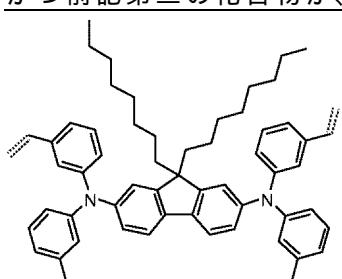
前記第一の化合物が、



30

によって表され、

かつ前記第二の化合物が、



40

によって表される、本発明1021の組成物。

[本発明1031]

前記第一の化合物について、前記核の可溶化基が溶媒抵抗性基で置換されていない、本発明1001の組成物。

[本発明1032]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約99:1～約80:20である、本発明1031の組成物。

[本発明1033]

50

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約95:5～約85:15である、本発明1031の組成物。

[本発明1034]

前記第一の化合物について、前記溶媒抵抗性基が、前記アリールアミン基の少なくとも1つにあり、かつビニルである、本発明1031の組成物。

[本発明1035]

前記第二の化合物について、前記核が、フルオレンに結合している基をさらに含み、該基がC3基、C2基またはC1基である、本発明1031の組成物。

[本発明1036]

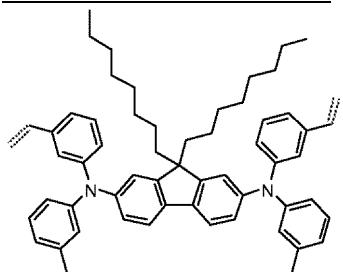
前記第二の化合物について、フェニルに結合してパラスチレンを形成するビニルである溶媒抵抗性基が、前記第一のアリールアミンおよび前記第二のアリールアミンに結合した、本発明1031の組成物。

[本発明1037]

前記第一の化合物が、前記核に結合している溶媒抵抗性基を含まない、本発明1031の組成物。

[本発明1038]

前記第一の化合物が、



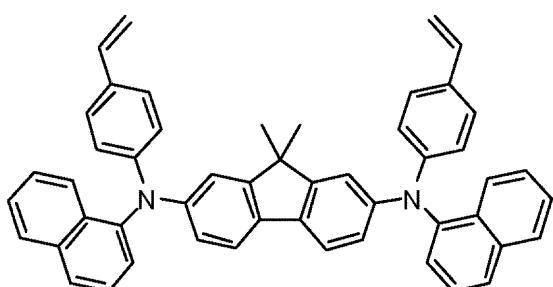
10

20

によって表される、本発明1031の組成物。

[本発明1039]

前記第二の化合物が、

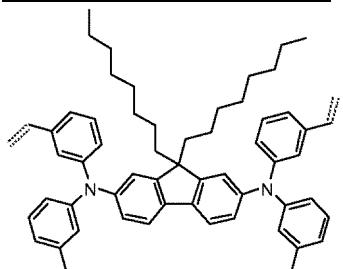


30

によって表される、本発明1031の組成物。

[本発明1040]

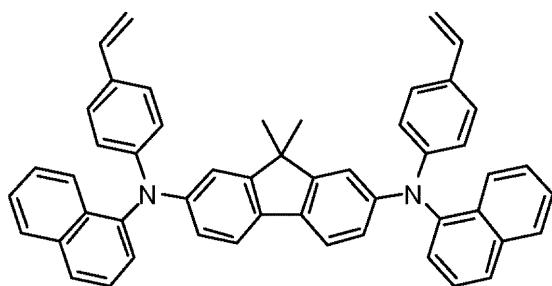
前記第一の化合物が、



40

によって表され、

かつ前記第二の化合物が、



によって表される、本発明1031の組成物。

[本発明1041]

10

前記第一の化合物について、前記可溶化基が前記溶媒抵抗性基で置換されており、かつ前記第二の化合物について、前記核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基を含まない、本発明1001の組成物。

[本発明1042]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約80：20～約20：80である、本発明1041の組成物。

[本発明1043]

前記第一の化合物および前記第二の化合物の相対量が、それぞれ重量比で約60：40～約40：60である、本発明1041の組成物。

[本発明1044]

20

前記第一の化合物について、前記溶媒抵抗性基がビニルである、本発明1041の組成物。

[本発明1045]

前記第一の化合物について、前記溶媒抵抗性基が、フェニルに結合してスチレン単位を形成するビニルである、本発明1041の組成物。

[本発明1046]

前記第二の化合物について、前記核が、フルオレンに結合している基をさらに含み、該基がC3基、C2基またはC1基である、本発明1041の組成物。

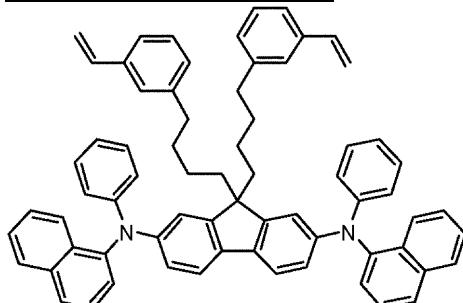
[本発明1047]

30

前記第二の化合物について、フェニルに結合してパラスチレンを形成するビニルである溶媒抵抗性基が、前記第一のアリールアミンおよび前記第二のアリールアミンに結合した、本発明1041の組成物。

[本発明1048]

前記第一の化合物が、

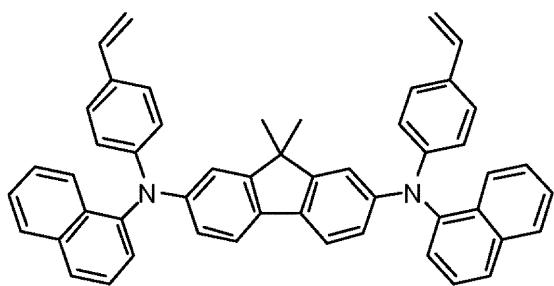


によって表される、本発明1041の組成物。

[本発明1049]

40

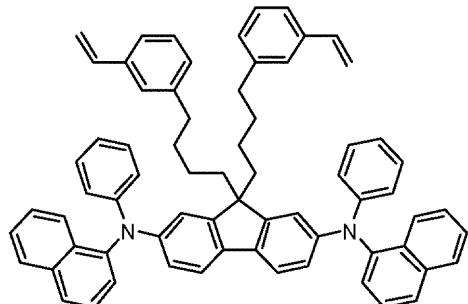
前記第二の化合物が、



によって表される、本発明1041の組成物。

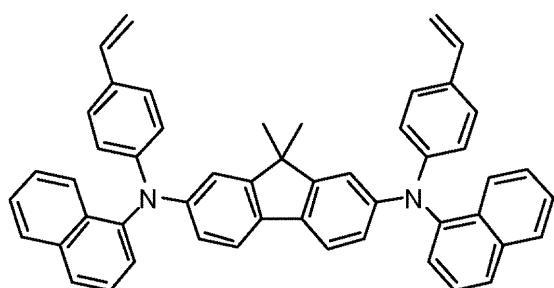
[本発明1050]

前記第一の化合物が、



によって表され、

かつ前記第二の化合物が、



によって表される、本発明1041の組成物。

[本発明1051]

インクを形成するための溶媒系をさらに含む、本発明1001の組成物。

[本発明1052]

インクを形成するための溶媒系をさらに含み、該インクの固形分が、約0.5～約5重量/重量%全固形分である、本発明1001の組成物。

[本発明1053]

インクを形成するための溶媒系をさらに含み、かつ該溶媒系が、トルエン、o-キシレン、クロロベンゼン、またはその混合物を溶媒として含む、本発明1001の組成物。

[本発明1054]

前記溶媒抵抗性基が重合可能な基であり、かつ該重合可能な基が反応する、本発明1001の組成物。

[本発明1055]

本発明1001の組成物の第一の化合物および第二の化合物の反応によって調製される、組成物。

[本発明1056]

前記第一の化合物および前記第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物をさらに含み、該第三の化合物が、該組成物のための重合反応を活性化する、本発明1001の組成物。

[本発明1057]

前記第一の化合物および前記第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物を

10

20

30

40

50

さらに含み、該第三の化合物がパラスチレン単位を含む、本発明1001の組成物。

[本発明1058]

前記第一のアリールアミン化合物および前記第二のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物が架橋基を1つだけ有する、本発明1001の組成物。

[本発明1059]

前記第一のアリールアミン化合物および前記第二のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物が、3つまたはそれ以上の架橋基を有する、本発明1001の組成物。

[本発明1060]

少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物が、前記第一の化合物および前記第二の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する、本発明1001の組成物。

10

[本発明1061]

正孔輸送核を含む少なくとも1つの化合物を含む組成物であって、

該核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該化合物が、少なくとも1つの溶媒抵抗性基に共有結合しており、該溶媒抵抗性基が、該正孔輸送核、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはそれらの組み合わせに共有結合しており、かつ該化合物が約5,000g/molまたはそれ未満の分子量を有する、組成物。

20

[本発明1062]

前記化合物が少なくとも3つの溶媒抵抗性基を含み、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基が前記正孔輸送核に共有結合しており、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基が前記第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基が前記第二のアリールアミン基に共有結合している、本発明1061の組成物。

[本発明1063]

前記溶媒抵抗性基が、前記正孔輸送核に共有結合しているが、前記第一のアリールアミン基または前記第二のアリールアミン基には共有結合していない、本発明1061の組成物。

30

[本発明1064]

前記溶媒抵抗性基が、前記第一のアリールアミン基、前記第二のアリールアミン基、またはその両方に共有結合しているが、前記正孔輸送核には結合していない、本発明1061の組成物。

[本発明1065]

前記化合物が1つの溶媒抵抗性基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1066]

前記化合物が2つの溶媒抵抗性基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1067]

前記化合物が3つまたはそれ以上の溶媒抵抗性基を含む、本発明1061の組成物。

40

[本発明1068]

前記化合物の分子量が約2,000またはそれ未満である、本発明1061の組成物。

[本発明1069]

前記化合物の分子量が約400～約2,000である、本発明1061の組成物。

[本発明1070]

前記化合物の分子量が約2,000～約5,000である、本発明1061の組成物。

[本発明1071]

前記正孔輸送核が、少なくとも2つのアリールまたはヘテロアリール環を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1072]

前記正孔輸送核が、少なくとも3つのアリールまたはヘテロアリール環を含む、本発明1

50

061の組成物。

[本発明1073]

前記正孔輸送核が炭素環のみを含む、本発明1061の組成物。

[本発明1074]

前記正孔輸送核が少なくとも1つのスピロ部分を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1075]

前記正孔輸送核が少なくとも1つのチオフェン部分を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1076]

前記正孔輸送核が少なくとも2つのチオフェン部分を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1077]

前記正孔輸送核が少なくとも1つのベンゾジチオフェン部分を含む、本発明1061の組成物。

10

[本発明1078]

前記正孔輸送核が、少なくとも1個の窒素を含む少なくとも1つのヘテロアリール部分を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1079]

前記正孔輸送核が、少なくとも2個の窒素を含む少なくとも1つのヘテロアリール部分を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1080]

前記正孔輸送核が少なくとも1つのピペラジン核を含む、本発明1061の組成物。

20

[本発明1081]

前記正孔輸送核が少なくとも1つのピロール環を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1082]

前記正孔輸送核が少なくとも2つのピロール環を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1083]

前記正孔輸送核が少なくとも1つのシロール環を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1084]

前記正孔輸送核が少なくとも2つのシロール環を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1085]

前記正孔輸送核が少なくとも3つの縮合環を含む、本発明1061の組成物。

30

[本発明1086]

前記正孔輸送核が少なくとも5つの縮合環を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1087]

前記正孔輸送核が、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されている、本発明1061の組成物。

[本発明1088]

前記正孔輸送核が、少なくとも2つの可溶化基によって官能基化されている、本発明1061の組成物。

[本発明1089]

前記正孔輸送核が、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されており、該可溶化基が、少なくとも4個の炭素原子を有する、本発明1061の組成物。

40

[本発明1090]

前記正孔輸送核が、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されており、該可溶化基が、少なくとも4個の炭素原子を含むアルキレン基を有する、本発明1061の組成物。

[本発明1091]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基が、同じアリールアミン基である、本発明1061の組成物。

[本発明1092]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2が、置換されていてもよいアリール基またはヘテロアリ-

50

ル基であり、該アリール基または該ヘテロアリール基が、同じでもよいかまたは異なっていてもよい、本発明1061の組成物。

[本発明1093]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、置換されていてもよいフェニル基である、本発明1061の組成物。

[本発明1094]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、置換されていてもよいビフェニル基である、本発明1061の組成物。

10

[本発明1095]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、置換されていてもよいカルバゾール基である、本発明1061の組成物。

[本発明1096]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、-N(R1)(R2)が、置換されていてもよいカルバゾール基を形成する、本発明1061の組成物。

20

[本発明1097]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、置換されていてもよいナフチル基である、本発明1061の組成物。

[本発明1098]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、置換されていてもよいチエノベンゼン基である、本発明1061の組成物。

[本発明1099]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、置換されていてもよいフルオレン基である、本発明1061の組成物。

30

[本発明1100]

前記第一のアリールアミン基および前記第二のアリールアミン基がそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つが、少なくとも2つの縮合芳香環を含む置換されていてもよい基である、本発明1061の組成物。

[本発明1101]

前記溶媒抵抗性基が架橋基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1102]

前記溶媒抵抗性基が非架橋基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1103]

前記溶媒抵抗性基が少なくとも1つのエチレン不飽和部分を含む、本発明1061の組成物

40

。

[本発明1104]

前記溶媒抵抗性基がビニル基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1105]

前記溶媒抵抗性基がベンゾシクロブタン基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1106]

前記溶媒抵抗性基がインデニル基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1107]

前記溶媒抵抗性基が四級アンモニウム基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1108]

50

前記溶媒抵抗性基が、テトラアリールホウ酸アニオンを含む四級アンモニウム基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1109]

前記溶媒抵抗性基が、ペンタフルオロフェニルホウ酸アニオンを含む四級アンモニウム基を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1110]

前記化合物が約200またはそれ未満のガラス転移温度を有する、本発明1061の組成物。

[本発明1111]

前記化合物が第一の化合物であり、かつ前記組成物が、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物が、該組成物のための重合反応を活性化する、本発明1061の組成物。

10

[本発明1112]

前記化合物が第一の化合物であり、かつ前記組成物が、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物がパラスチレン単位を含む、本発明1061の組成物。

[本発明1113]

前記化合物が第一の化合物であり、かつ前記組成物が、前記第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物が、架橋基を1つだけ有する、本発明1061の組成物。

20

[本発明1114]

前記化合物が第一の化合物であり、かつ前記組成物が、前記第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物が、3つまたはそれ以上の架橋基を有する、本発明1061の組成物。

[本発明1115]

前記化合物が第一の化合物であり、かつ前記組成物が、少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物が、該第一の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する、本発明1061の組成物。

[本発明1116]

30

少なくとも1つの第一の化合物、および該第一の化合物とは異なる少なくとも1つの第二の化合物

を含む組成物であって、

少なくとも1つの該第一の化合物が、フルオレン核またはビフェニル核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基にさらに共有結合しており、かつ該可溶化基が溶媒抵抗性基で置換されていてもよく；

少なくとも1つの該第二の化合物が、フルオレン核またはビフェニル核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、該第二の化合物が、少なくとも1つの溶媒抵抗性基をさらに含み、該溶媒抵抗性基が、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはその両方に結合していてもよく；

40

該第一の化合物および該第二の化合物が、約5,000g/molまたはそれ未満の分子量を有する、組成物。

[本発明1117]

前記正孔輸送核がビフェニル核である、本発明1116の組成物。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】倍率500×のPlexcore(登録商標) OC HIL(水性)上の画像の一態様を例示する。

50

【図2】非水性HILにおける初期フィルム形成の一態様を例示する(500×)。

【図3】200℃でフィルムアニーリングした、PLX-Dの架橋反応によるプレポリマーの一態様を例示する(500×)。

【図4】UV改変インクの一態様を例示する(500×)。

【図5】改変架橋工程のさらなる態様を例示する(500×)。

【図6】フィルムを200℃でアニールした、PLX-Cのさらなる態様を例示する(500×)。

【図7】フィルムを200℃でアニールした、PLX-Bのさらなる態様を例示する(500×)。

【図8】いくつかの態様のHTL混合比による相対的寿命を例示する。

【図9】いくつかのインク調合物のHTLによる相対的寿命を例示する。

【図10】合成ストラテジーの概略図を例示する。

【図11】OLEDデバイスのための一態様を例示する。

【発明を実施するための形態】

【0047】

詳細な説明

序論

本明細書において引用するすべての参考文献は、それらの全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0048】

本明細書と同じ日に出願されたのは、2011年7月1日に出願された「HOLE TRANSPORT COMPOSITIONS AND RELATED DEVICES AND METHODS (II)」と題された米国特許出願第_____号(譲受人:Plextronics)であり、これはその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0049】

OLEDを含む有機電子デバイス、ならびに正孔注入層および正孔輸送層を含む有機電子デバイスを作成するための材料が、例えば、以下のPlextronics, Inc.に譲渡された特許公報に記載されている：国際公開公報第2006/036,755号；国際公開公報第2006/086,480号；国際公開公報第2008/073,149号；国際公開公報第2009/126,918号；国際公開公報第2009/11675号；国際公開公報第2009/111339号；国際公開公報第2010/051,259号；国際公開公報第2010/059,240号；国際公開公報第2010/059,646号；および国際公開公報第2010/062,558号。OLEDデバイスは、例えば、PLED、SMOLED、PHOLED、WOLEDなどを含む、様々な下位範疇を含みうる。OLEDデバイス、材料、および方法は、例えば、(1) Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials (Ed. H. Yerrin), 2008, Wiley-VCH、(2) Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications (Eds. Mullen, Scherf), 2006、(3) Organic Light Emitting Methods and Devices, (Li and Meng), 2007, CRCにも記載されている。

【0050】

エレクトロルミネセンスデバイスは、例えば、Friend et al., ''Electroluminescence in Conjugated Polymers," Nature, 397, 121-128, January 14, 1999に記載されている。正孔注入および輸送は、例えば、Shen et al., ''How to Make Ohmic Contact to Organic Semiconductors," ChemPhysChem, 2004, 5, 16-25に記載されている。OLEDデバイスは、例えば、Forrest, ''The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic," Nature, 428, April 29, 2004, 911-918に記載されている。

【0051】

正孔輸送を提供する化合物および化合物内の単位は、当技術分野において公知である。例えば、米国特許第5,034,296号；同第5,055,366号；同第5,149,609号；同第5,589,320号；同第5,759,709号；同第5,895,692号；および同第7,125,633号、ならびに米国特許出願公開第2005/0184287号および同第2008/0286566号を参照されたい。正孔輸送材料、形態学、およびデバイス(アリールアミン化合物を含む)は''Charge Carrier Transporting Molecular Materials and their Applications in Devices," Shirota et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010にも詳細に記載されている。

10

20

30

40

50

【0052】

第1部

様々な核、アリールアミンおよび溶媒抵抗性基を有する、単一正孔輸送化合物の説明

個々の正孔輸送材料または化合物を記載する。加えて、2つまたはそれ以上の正孔輸送材料の混合物も記載する。

【0053】

正孔輸送材料および化合物は当技術分野において公知である。これらは典型的にはパイ電子系を含む。正孔輸送材料の主な例はアリールアミン化合物群である。

【0054】

1つの態様は、例えば、正孔輸送核を含む少なくとも1つの化合物を含む組成物であって、該核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該化合物が少なくとも1つの溶媒抵抗性基に共有結合しており、該溶媒抵抗性基が、該正孔輸送核、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはそれらの組み合わせに共有結合しており、かつ該化合物が約5,000g/molまたはそれ未満の分子量を有する、組成物を提供する。10

【0055】

正孔輸送核、アリールアミン、および溶媒抵抗性基を、以下にさらに記載する。

【0056】

正孔輸送核

正孔輸送核は、少なくとも第一および第二のアリールアミン基に連結している、二価、三価、またはより高い原子価の基でありうる。この化合物配置はA1-C-A2によって表すこともでき、ここでA1は第一のアリールアミン基を表し、かつA2は第二のアリールアミン基を表し、かつCは正孔輸送核を表す。1つまたは複数の溶媒抵抗性基はA1、C、および/またはA2の1つまたは複数に結合することができる。加えて、化合物は正孔輸送核または核外のアリールアミン基に連結している基のいずれかにおいて、さらなるアリールアミン基を含みうる。20

【0057】

様々なアリール基またはヘテロアリール基を正孔輸送核において用いることができる。置換されていてもよいアリール基およびヘテロアリール基の例は当技術分野において公知であり、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ペリレン、テトラセン、ピレン、ベンズピレン、クリセン、トリフェニレン、アセナフテン、フルオレン、およびそれから誘導されたものが含まれる。ヘテロアリールの例には、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、オキサゾール、チアゾール、テトラゾール、インドール、カバゾール(cabazole)、ピロロイミダゾール、ピロロピラゾール、ピロロピロール、チエノピロール、チエノチオフェン、フロピロール、フロフラン、チエノフラン、ベンゾイソキサゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾイミダゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キノキサリン、フェナントリジン、ベンゾイミダゾール、ペリミジン、キナゾリン、キナゾリノン、アズレン、およびそれから誘導されたものが含まれる。アリール基またはヘテロアリール基は縮合環系を含みうる。3040

【0058】

アリール基およびヘテロアリール基は様々な置換基および/または可溶化基で置換されていてもよい。例は(独立して)H、F、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、フルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロアルコキシ、フルオロアリールオキシならびに本明細書に記載の溶媒抵抗性基でありうる。隣接環上の置換基は一緒に縮合して環を形成することができる。

【0059】

1つの態様において、例えば、正孔輸送核は少なくとも2つのアリールまたはヘテロアリール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも3つのアリールまたはヘテロ50

アリール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は炭素環のみを含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのスピロ部分を含む。正孔輸送化合物内のスピロ部分は、例えば、米国特許出願公開第2004/0106004号(Li)に記載されている。

【0060】

正孔輸送核はすべて炭素および水素原子で構成されうる。または、正孔輸送核はO、S、N、P、Si、Se、Teなどのヘテロ原子を含みうる。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つのチオフェン部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのチオフェン部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのベンゾジチオフェン部分を含む。1つの態様において、以下にさらに記載するとおり、正孔輸送核はOヘテロ原子およびSヘテロ原子の両方を含む。10

【0061】

1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1個の窒素を含む少なくとも1つのヘテロアリール部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも2個の窒素を含む少なくとも1つのヘテロアリール部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのピペラジン部分を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのピロール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのピロール環を含む。

【0062】

1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも1つのシロール環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つのシロール環を含む。

【0063】

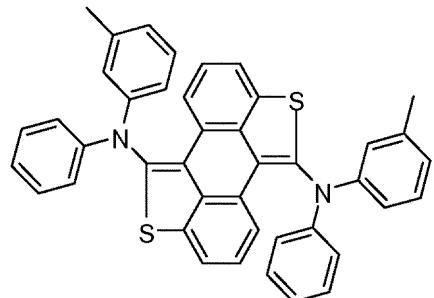
正孔輸送核は縮合環を含みうる。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも2つ、または少なくとも3つ、または少なくとも4つの縮合環を含む。1つの態様において、正孔輸送核は少なくとも5つの縮合環を含む。20

【0064】

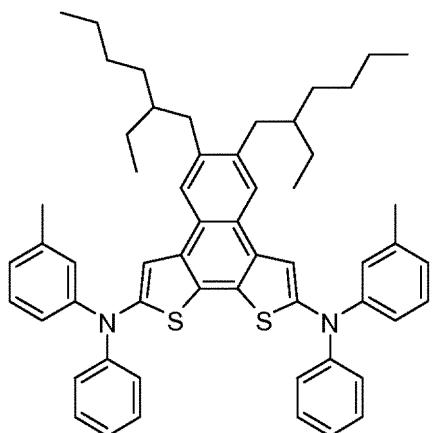
1つまたは複数の置換基を正孔輸送核に共有結合させて、溶解性を高めることができる。そのような可溶化基の一般的な例は、置換されていてもよいアルキル部分またはヘテロアルキル部分(アルキル基は、スペーサーとして二価の状況で用いる場合、アルキレンと呼ぶこともでき；例えば、プロピルはプロピレンスペーサーでありうる)である。例えば、C4～C30、またはC4～C20、またはC4～C12の可溶化基を用いることができる。ヘテロ原子には、例えば、酸素、窒素、および硫黄が含まれる。当業者であれば、溶解性に対する置換基の影響を調べることができる。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されている。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも2つの可溶化基によって官能基化されている。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されており、該可溶化基が、少なくとも4個の炭素原子を有する。1つの態様において、正孔輸送核は、少なくとも1つの可溶化基によって官能基化されており、該可溶化基が、少なくとも4個の炭素原子を含むアルキレン基を有する。他の可溶化基を本明細書中の構造において示す。30

【0065】

表1(以下)および作業実施例に示す下位構造の組み合わせに基づく化合物を含む、様々な正孔輸送核を本開示の全体を通して示す。硫黄を含む正孔輸送核基の特定の例(代表的なアリールアミン基と共に、しかし示した場合を除いて溶媒抵抗性基なし)を以下に示し、2つのアリールアミン基に共有結合している正孔輸送核を示す。40

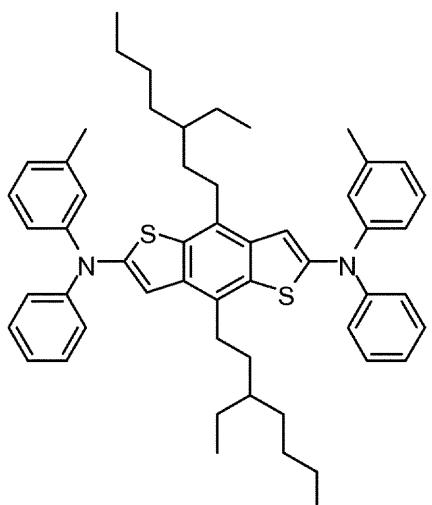


化合物/核A-1(溶媒抵抗性基は示していない)。



10

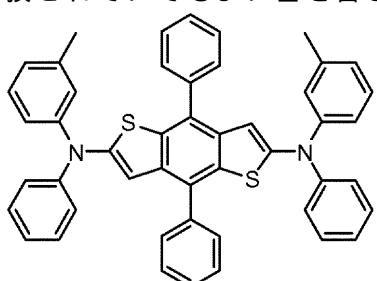
化合物/核B-1(溶媒抵抗性基は示していない)。例えば、アルキル基を含むC4～C20の置換されていてもよい基を含む、核上の分枝アルキル可溶化基は変動しうる。



20

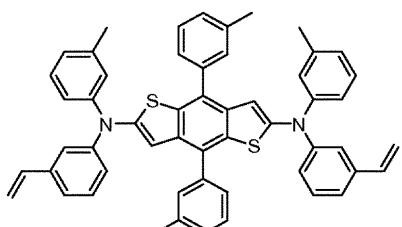
化合物/核C-1(溶媒抵抗性基は示していない)。例えば、アルキル基を含むC4～C20の置換されていてもよい基を含む、核上の分枝アルキル可溶化基は変動しうる。

30



化合物/核D-1(溶媒抵抗性基は示していない)。

40



化合物/核E-1、2つの溶媒抵抗性基を示している。

【0066】

第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基

アリールアミン基は一般に当技術分野において公知である。例えば、米国特許出願公開

50

第2011/0017988号、YasukawaらA1および本明細書において引用する他の参考文献を参照されたい。アリールアミン基は正孔輸送核に結合している窒素上に1つの原子価を有する。窒素上の他の2つの原子価はアリール基に結合している。これはN(R1)(R2)(R3)で表すことができ、R1～R3は互いに独立して、同じでもよいかまたは異なっていてもよいアリール基である。アリール基はヘテロ原子を含まない基であってもよいか、または少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロアリール基であってもよい。様々なアリールアミン基を、表1を含む本開示の全体を通して示す。

【 0 0 6 7 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基は、同じアリールアミン基である。1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基は異なるアリールアミン基である。

10

【 0 0 6 8 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2は、置換されていてもよいアリール基またはヘテロアリール基であり、該アリール基または該ヘテロアリール基が、同じでもよいかまたは異なっていてもよい。

【 0 0 6 9 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは置換されていてもよいフェニル基である（アリールアミンにおける残りの原子価は正孔輸送核に連結している）。

20

【 0 0 7 0 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは置換されていてもよいビフェニル基である。

【 0 0 7 1 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいカルバゾール基である。

【 0 0 7 2 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、-N(R1)(R2)は、置換されていてもよいカルバゾール基を形成する。

30

【 0 0 7 3 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいナフチル基である。

【 0 0 7 4 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいチエノベンゼン基である。

【 0 0 7 5 】

1つの態様において、第一および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、置換されていてもよいフルオレン基である。

40

【 0 0 7 6 】

1つの態様において、第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基はそれぞれ独立して-N(R1)(R2)で表され、R1およびR2の少なくとも1つは、少なくとも2つの縮合芳香環を含む置換されていてもよい基である。

【 0 0 7 7 】

溶媒抵抗性基、重合可能な基、および架橋基

正孔輸送材料の溶媒抵抗性は当技術分野において公知である。例えば、米国特許出願公開第2009/0256117号；同第2010/0273007号；および同第2010/0292399号を参照されたい。溶媒抵抗性基によって材料は十分に化学物質および溶媒に耐性となることができ、溶液処理が可能となる。

50

【 0 0 7 8 】

1つの態様において、溶媒抵抗性基は、重合可能な基または架橋基を含む。架橋基は分子間の共有結合および分子量の増大を可能にして、溶媒抵抗性、化学的抵抗性、および溶媒耐性の材料を提供する。1つの態様において、溶媒抵抗性基は非架橋基を含む。非架橋基は、カチオンおよびアニオンを含む塩基でありうる。ホウ酸塩を含む有機アニオンを用いることができる。アンモニウムカチオンを用いることができる。

【 0 0 7 9 】

1つの態様において、溶媒抵抗性基を分子の残部にスペーサーを介して連結することができる。スペーサーの例には、アルキレン基を含む、本明細書に記載の可溶化基が含まれる。1つの態様において、溶媒抵抗性基はビニル基であるが、非芳香族基に連結しているか、またはスチレン構造などで単一の芳香族基に連結しているだけのいずれかである。1つの態様において、溶媒抵抗性基は、縮合芳香環系などのより大きい非局在化構造から分離されている。これは、いくつかの場合には、安定性を改善することもある。1つの態様において、スチレン基を正孔輸送核に、アルキレン部分などの非共役スペーサーを介して連結することができる。

10

【 0 0 8 0 】

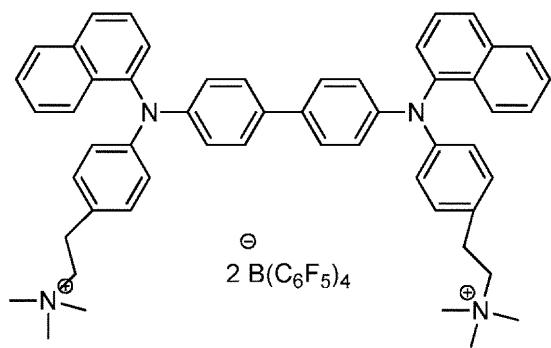
1つの態様において、溶媒抵抗性基は少なくとも1つのエチレン不飽和部分を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はビニル基を含む。1つの態様において、ビニル基は酸素原子に連結しており（ビニレンオキシ基）、またはもう1つの態様において、脂肪族もしくは芳香族基の一部である炭素原子に連結している（例えば、プロペニル；他の例にはアクリロイル、またはメタクリロイルが含まれる）。1つの態様において、溶媒抵抗性基はベンゾシクロブタン基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はインデン基（またはインデニル、例えば、表1の溶媒抵抗性基4）を含む。

20

【 0 0 8 1 】

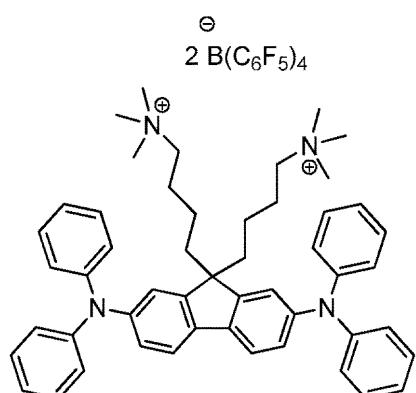
非架橋基のための1つの態様において、溶媒抵抗性基は四級アンモニウム基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はテトラアリールホウ酸アニオンを含む四級アンモニウム基を含む。1つの態様において、溶媒抵抗性基はペンタフルオロフェニルホウ酸アニオンを含む四級アンモニウム基を含む。スペーサー基を用いて、四級アンモニウム基とアリールアミン基との間の連結を提供することができる。重合可能な基ではない溶媒抵抗性基を含む化合物の、いくつかの特定の態様は、化合物PLX-IG1およびPLX-IG2を含む。

30



PLX-IG1

10



PLX-IG2

20

【0082】

溶媒抵抗性基の配置

核およびアリールアミン基に関して、分子内で溶媒抵抗性基を配置するためには少なくとも3つの配置が存在し、それぞれの代表的態様を本明細書に記載する。

30

【0083】

1つの第一の態様において、例えば、化合物は少なくとも3つの溶媒抵抗性基を含み、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基は正孔輸送核に共有結合しており、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基は第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつ少なくとも1つの溶媒抵抗性基は第二のアリールアミン基に共有結合している。

【0084】

1つの第二の態様において、例えば、1つまたは複数の溶媒抵抗性基は正孔輸送核に共有結合しているが、第一のアリールアミン基または第二のアリールアミン基には結合していない。

【0085】

1つの第三の態様において、例えば、1つまたは複数の溶媒抵抗性基は、第一のアリールアミン基、第二のアリールアミン基、またはその両方に共有結合しているが、正孔輸送核には結合していない。

40

【0086】

溶媒抵抗性基の数

1つの態様において、化合物は1つの溶媒抵抗性基を含む。1つの態様において、化合物は2つまたはそれ以上の溶媒抵抗性基を含む。他の態様において、化合物は3、4、5、もしくは6つまたはそれ以上の溶媒抵抗性基を含む。

【0087】

特定の上限はないが、溶媒抵抗性基の数は12個またはそれ未満、または10個またはそれ

50

未満、または8個またはそれ未満、または6個またはそれ未満でありうる。

【0088】

分子量

加えて、正孔輸送化合物の分子量 (g/mol) は適用のために適合させることができる。分子量は、例えば、約5,000g/molまたはそれ未満、または約4,000g/molまたはそれ未満、または約3,000g/molまたはそれ未満、または約2,000g/molまたはそれ未満、または約1,000g/molまたはそれ未満でありうる。1つの態様において、化合物の分子量は約400g/mol～約5,000g/mol、または約400g/mol～約2,000g/molである。1つの態様において、化合物の分子量は約2,000g/mol～約5,000g/molである。分子量は、例えば、約250g/mol超、または約400g/mol超でありうる。

10

【0089】

HTL核、アリールアミン、および溶媒抵抗性基の例に関する表

以下の表1は、正孔輸送核基、アリールアミン基（第一または第二のアリールアミン基のいずれでも）、および溶媒抵抗性基の具体例を提供する。これらを合成的に可能な任意の組み合わせで配置することができる。表1に示すHTL核基について、ダングリングボンドはアリールアミン基の窒素原子における結合部位である。表1に示すRまたはR'基は、互いに独立して、例えば、C1～C20基、またはC4～C20基を含む、本明細書に記載の置換基または可溶化基でありうる。RまたはR'基は飽和または不飽和、直鎖、環式、分枝でありえ、かつ任意に当技術分野において公知の官能基で置換されていてもよい。

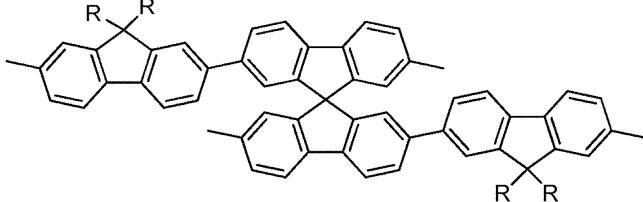
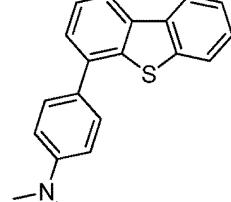
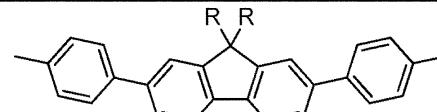
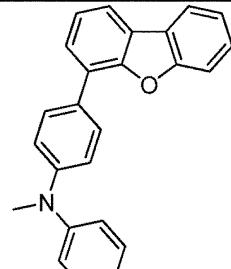
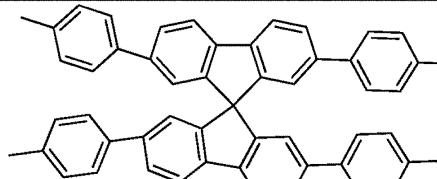
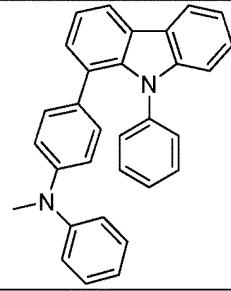
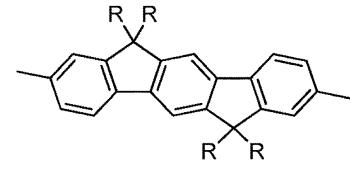
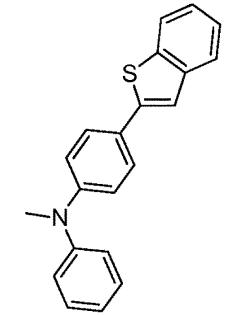
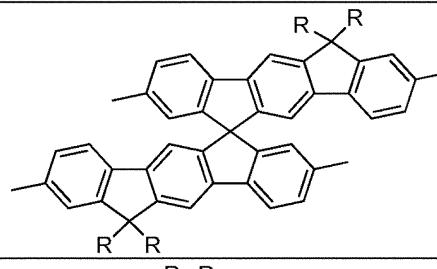
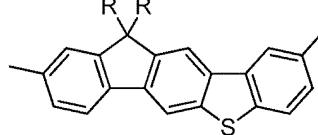
【0090】

20

【表 1】

	HTL核基	アリールアミン基	溶媒抵抗性基 (IG)
1			
2			
3			
4			
5			
6			

7			10
8			
9			20
10			
11			30

12			
13			10
14			20
15			30
16			
17			40

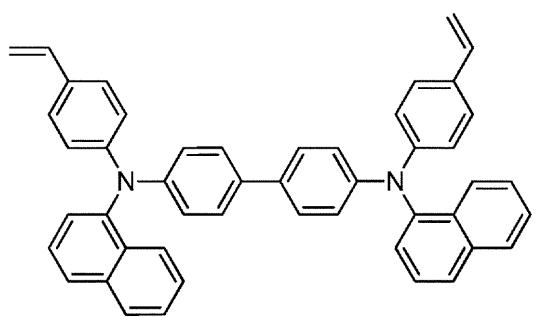
18			
19			
20			10
21			
22			20
23			
24			30
25			40

26			
27			10
28			
29			20
30			
31			30

【0091】

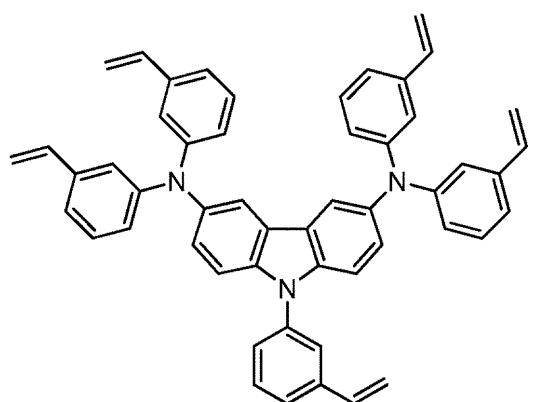
さらなる具体的な化合物

さらなる具体的な正孔輸送化合物を以下に示す（代表するのもとしてC₆H₁₃基を以下に示し；これらは、例えば、直鎖または分枝または環式を含むC4からC20アルキル基などの任意のR基でありうることに留意されたい）。



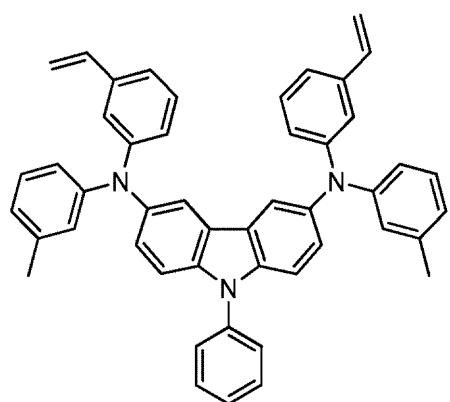
NPB

10



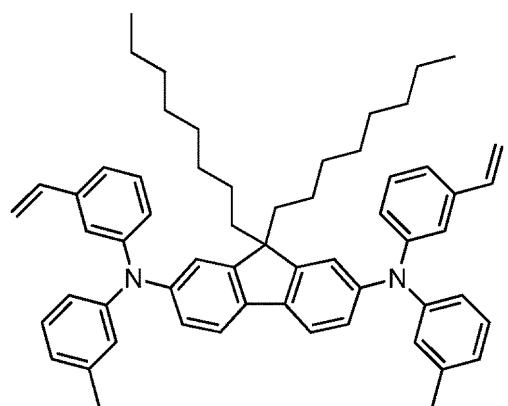
PLX-E

20



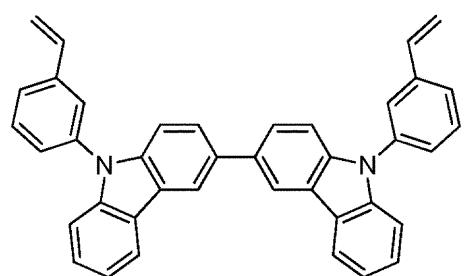
PLX-F

30



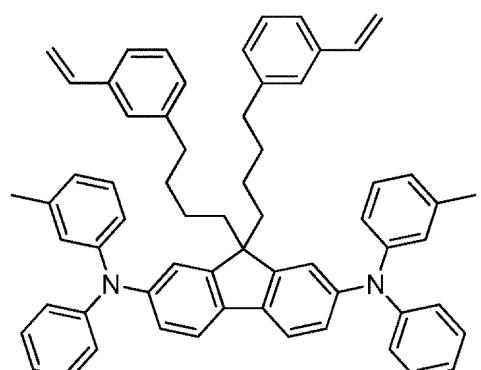
PLX-D

10



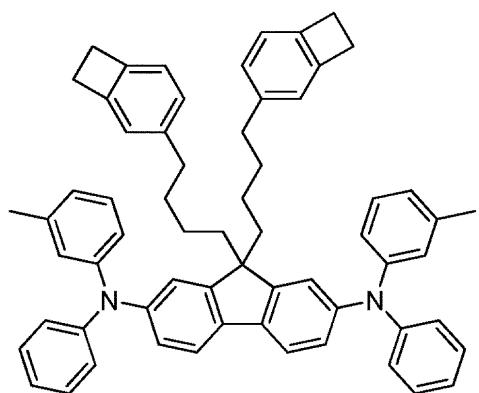
PLX-G

20



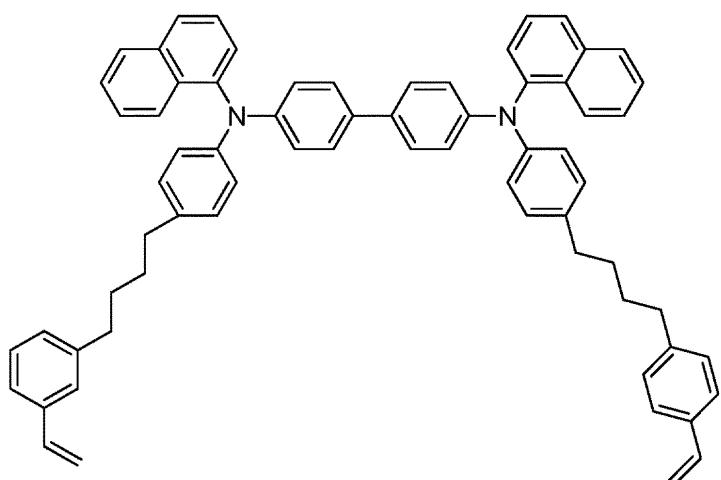
PLX-H

30



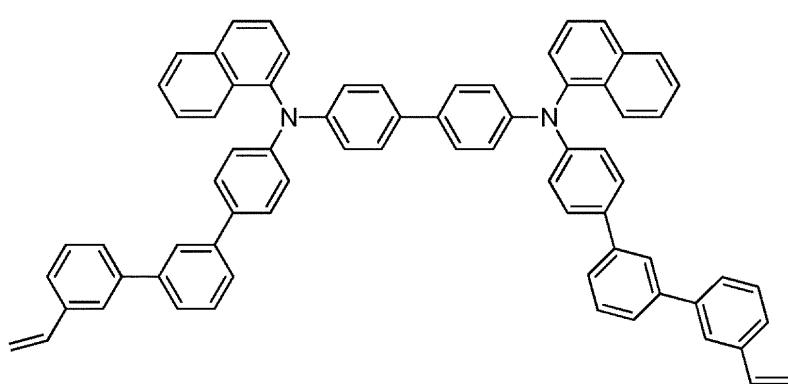
PLX-I

10



PLX-AA

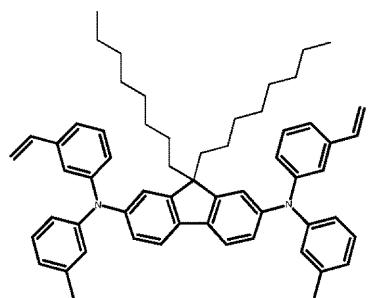
20



PLX-BB

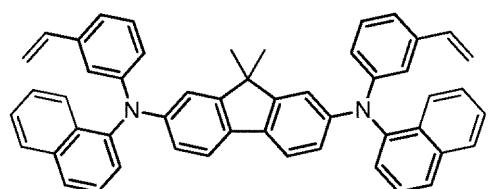
30

40



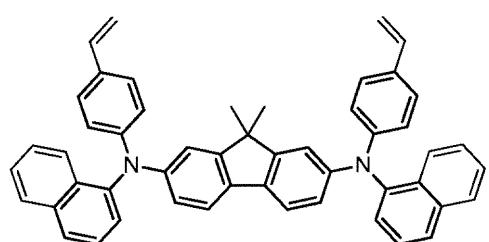
PLX-D

10



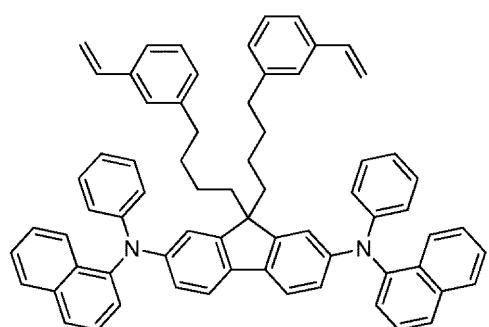
PLX-C

20

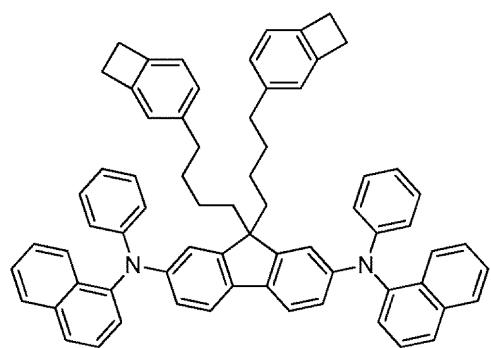


PLX-B

30

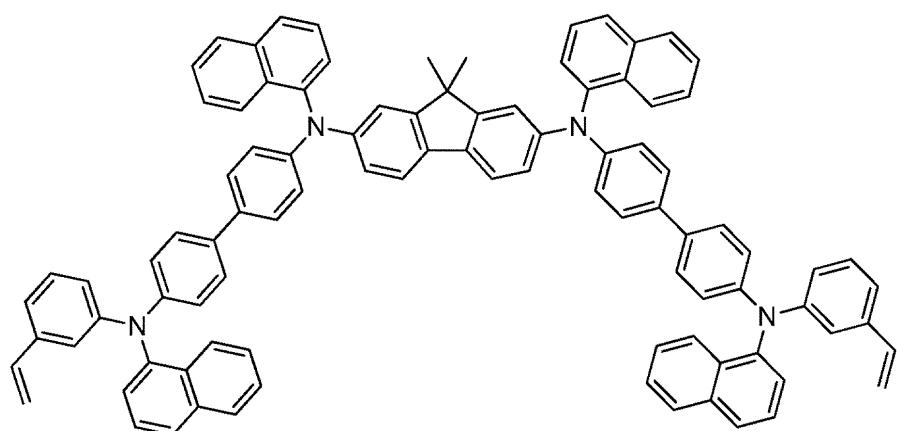


PLX-K



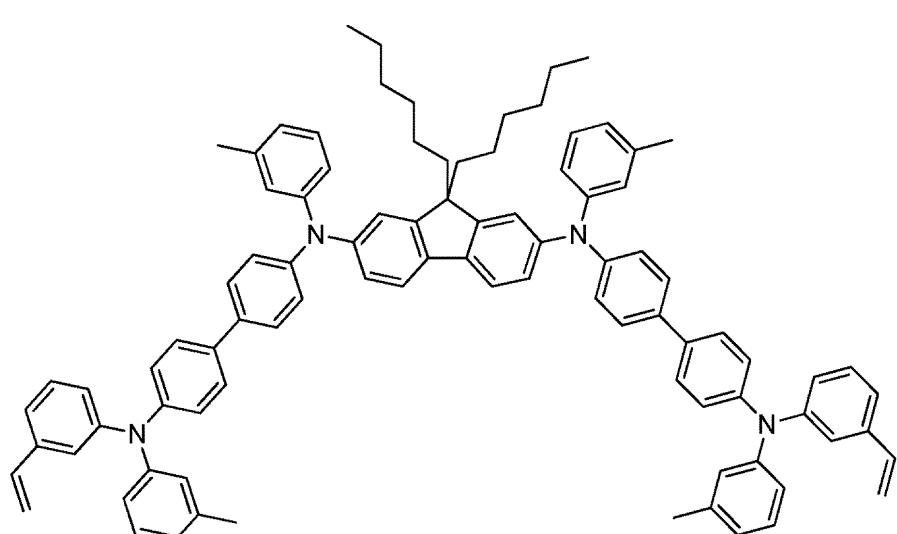
PLX-L

10



PLX-M

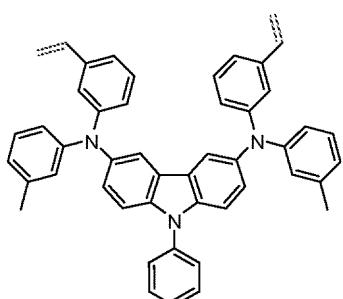
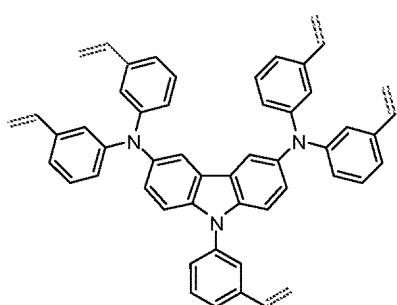
20



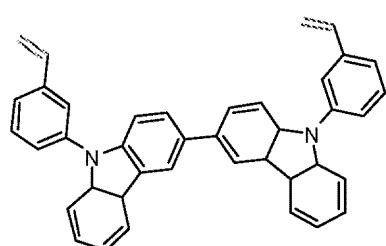
PLX-CC

30

40

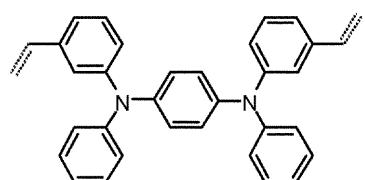


10

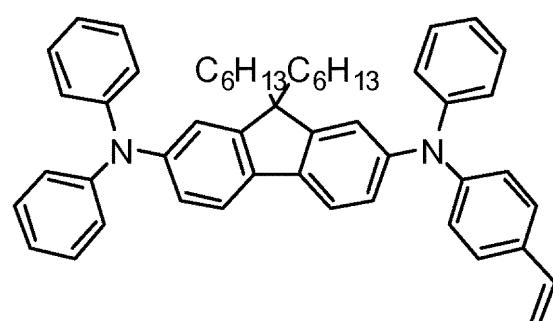


PLX-ZZ

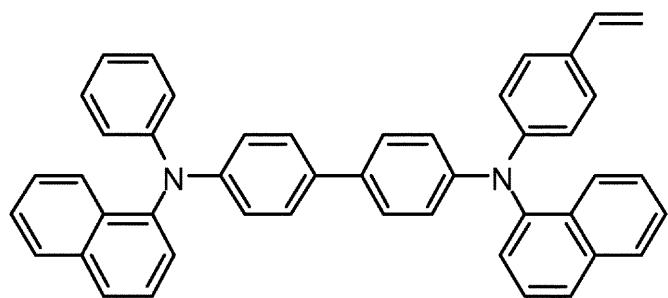
20



30

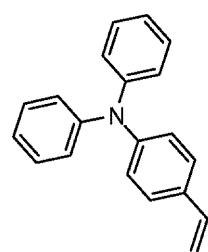


40



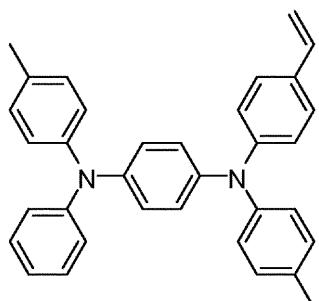
PLX-WW

10



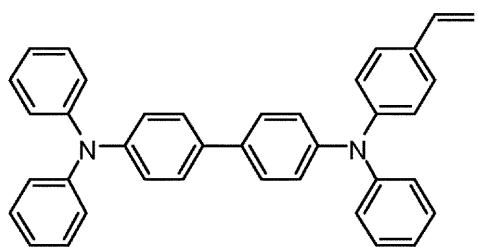
20

PLX-VV



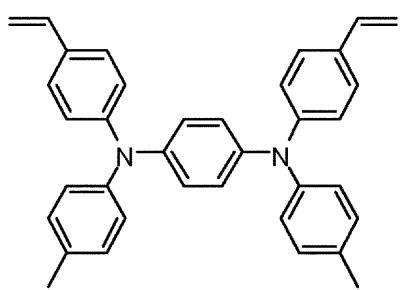
30

PLX-UU

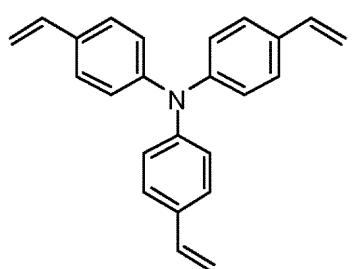


40

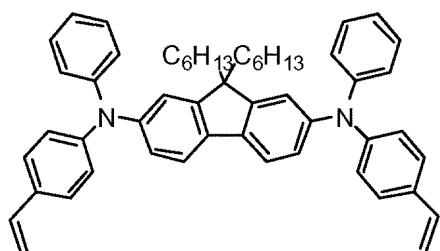
PLX-TT



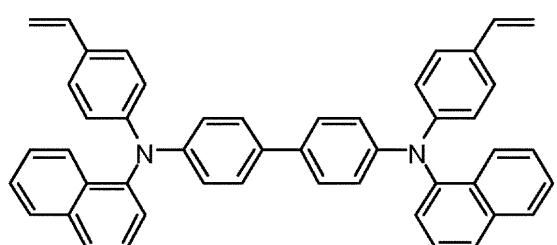
10



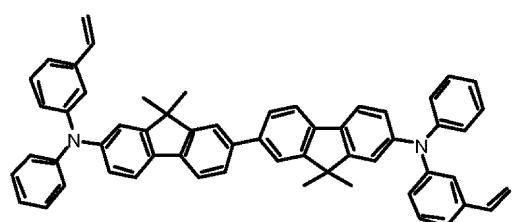
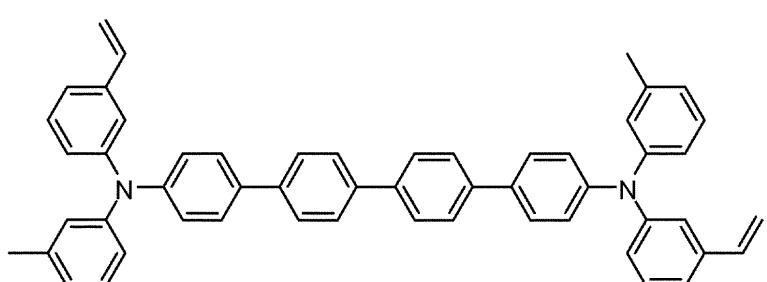
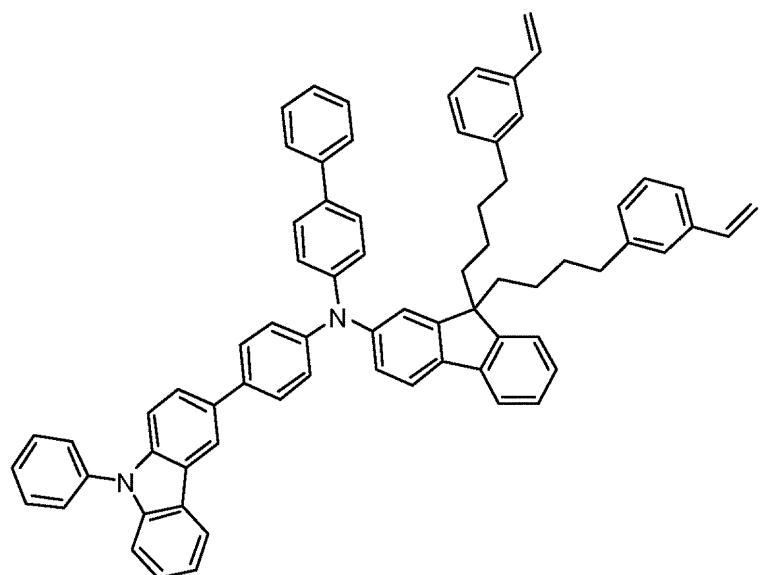
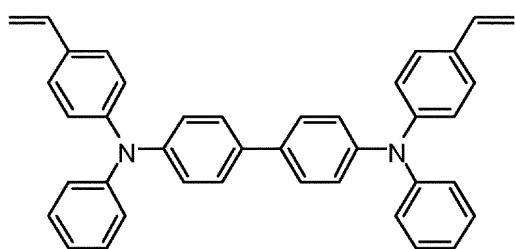
20



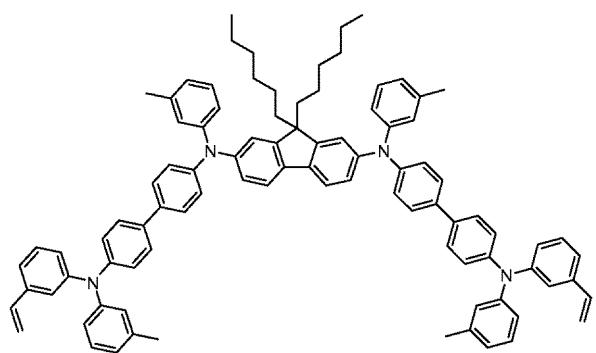
30



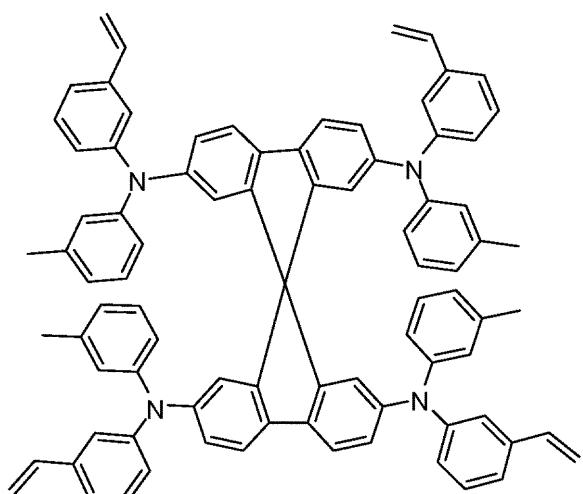
40



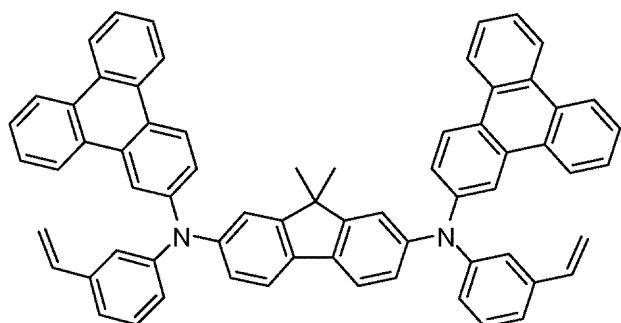
40



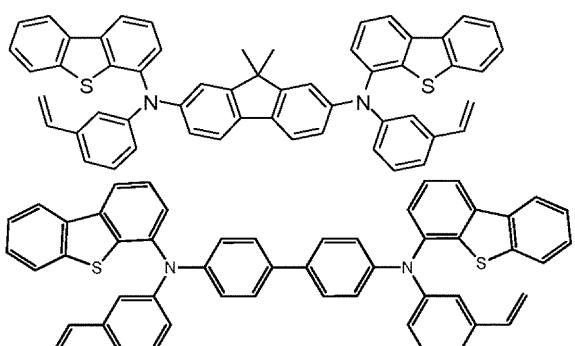
10



20



30



40

【 0 0 9 2 】

第II部

50

正孔輸送化合物の混合物

第II部において、2つまたはそれ以上の正孔輸送化合物を含む、組成物を調製する。第一部において前述した化合物を、二成分混合物を含む混合物において用いるために選択することができる。しかし、特に、これらの混合物中の化合物について、例えば、核は、例えば、フルオレン部分、フェニル部分、またはビフェニル部分を含むことができる。特に、フルオレン核は混合物にとって興味が持たれる。混合物を注意深く調合すれば、非水性HIL層を含むHIL層を良好にコーティングすることができる。

【0093】

例えば、1つの態様は、少なくとも1つの第一の化合物、および該第一の化合物とは異なる少なくとも1つの第二の化合物を含む組成物であって、少なくとも1つの該第一の化合物が、フルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が、第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、かつ該核が、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基にさらに共有結合しており、かつ該可溶化基が溶媒抵抗性基で置換されていてもよく；少なくとも1つの該第二の化合物が、フルオレン核である正孔輸送核を含み、該正孔輸送核が第一のアリールアミン基に共有結合しており、かつまた第二のアリールアミン基にも共有結合しており、該第二の化合物が少なくとも1つの溶媒抵抗性基をさらに含み、該溶媒抵抗性基が、該第一のアリールアミン基、該第二のアリールアミン基、またはその両方に結合していてもよく；かつ該第一の化合物および該第二の化合物が、約5,000g/モルまたはそれ未満の分子量を有する組成物を提供する。

10

【0094】

第一の化合物および第二の化合物の相対質量比

第一の化合物および第二の化合物の相対質量比は特定の適用のために適合させることができる。例えば、1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約99：1～約1：99である。もう1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約90：10～約10：90である。もう1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約80：20～約20：80である。もう1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約70：30～約30：70である。もう1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約60：40～約40：60である。

20

【0095】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約20：80～約40：60である。

【0096】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約99：1～約80：20である。

【0097】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約40：60～約60：40である。

【0098】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約80：20～約60：40である。

30

【0099】

第一のアリールアミン基および第二のアリールアミン基の対称性

1つの態様において、第一の化合物について、第一および第二のアリールアミン基は同じ基である。1つの態様において、第二の化合物について、第一および第二のアリールアミン基は同じ基である。1つの態様において、第一および第二の化合物について、第一および第二のアリールアミン基は異なる。

【0100】

分子量

40

50

混合物において用いる正孔輸送化合物の分子量 (g/mol) は特定の適用のために適合させることができ、各化合物に対して独立して選択することができる。例えば、1つの態様において、第一の化合物の分子量は約5,000またはそれ未満であり、かつ第二の化合物の分子量は約5,000またはそれ未満である。もう1つの態様において、第一の化合物の分子量は約3,000またはそれ未満であり、かつ第二の化合物の分子量は約3,000またはそれ未満である。1つの態様において、第一の化合物の分子量は約2,000またはそれ未満であり、かつ第二の化合物の分子量は約2,000またはそれ未満である。1つの態様において、第一の化合物の分子量は約1,000またはそれ未満であり、かつ第二の化合物の分子量は約1,000またはそれ未満である。第一および第二の化合物の分子量は、例えば、少なくとも約100、または少なくとも約200、または少なくとも約300、または少なくとも約400、または少なくとも約500でありうる。

【0101】

アリールアミン基の数

混合物において、正孔輸送化合物は第一および第二のアリールアミン基を含みうる。1つの態様において、第一の化合物はアリールアミン基を2つだけ有し、かつ第二の化合物はアリールアミン基を2つだけ有する。もう1つの態様において、第一または第二の化合物は3、4、5、または6つ以上のアリールアミン基を有する。第一および第二のアリールアミン基を連結する核は、第三、第四、第五、および第六またはそれ以上のアリールアミン基を含みうる。

【0102】

核フルオレンにおける結合部位

正孔輸送核は、フルオレン部分を基本とすることができます、フルオレン置換基の番号付けの概要は当技術分野において公知である。1つの態様において、第一および第二の化合物の核フルオレン基は、フルオレン基の2位および7位のアリールアミンに結合しており、かつ核フルオレン基は9位の置換基または可溶化基に結合している。

【0103】

1つの態様において、フルオレン核に結合している2つの置換基または可溶化基は同じ基である。1つの態様において、フルオレン核に結合している2つの置換基または可溶化基は異なる基である。2つまたはそれ以上の置換基または可溶化基は互いに独立して選択することができる。それらは、例えば、C4~C20基でありうる。

【0104】

置換基または可溶化基の長さ-第一の化合物

置換基または可溶化基の長さは特定の適用のために適合させることができる。例えば、第一の化合物について、2つの置換基または可溶化基は、少なくとも4個の炭素原子、少なくとも5個の炭素原子、または少なくとも6個の炭素原子、または少なくとも7個の炭素原子、または少なくとも8個の炭素原子を含みうる。置換基または可溶化基は、例えば、直鎖、分枝基、または環式基を含むC4~C20基でありうる。例には置換されていてもよいアルキル基が含まれる。二重結合または三重結合を含む不飽和基も存在しうる。

【0105】

アリールアミンにおける溶媒抵抗性基の分布-第二の化合物

1つの態様において、第二の化合物は、第一のアリールアミン基に結合している少なくとも1つの溶媒抵抗性基、および第二のアリールアミン基に結合している少なくとも1つの溶媒抵抗性基を含む。

【0106】

溶媒抵抗性基の種類

1つの態様において、溶媒抵抗性基は、架橋重合可能な基である。もう1つの態様において、溶媒抵抗性基はエチレン不飽和基である。これらは、パラ置換またはメタ置換のいずれでも、フェニルに結合してスチレン単位を作っているビニルを含むビニルでありうる。

【0107】

溶媒抵抗性基の種類-第二の化合物

10

20

30

40

50

1つの態様において、第二の化合物の溶媒抵抗性基はビニルである。1つの態様において、第二の化合物の溶媒抵抗性基は、フェニル環に共有結合してスチレン単位を形成するビニルである。

【0108】

アリールアミンに結合している基の種類

1つの態様において、アリールアミン基の少なくとも1つは、窒素に結合している置換されていてもよいナフチル基を含む。少なくとも1つの態様において、アリールアミン基の少なくとも1つは、窒素に結合している置換されていてもよいナフチル基および窒素に結合している置換されていてもよいフェニル基の両方を含む。

【0109】

第一の化合物および第二の化合物の溶解性

1つの態様において、第一の化合物の溶解性は、正孔輸送材料を25でトルエンまたは他の適切な溶媒に溶解することによって測定して、少なくとも0.1mg/mL、または少なくとも0.9mg/mL、または少なくともまたは少なくとも2mg/mLでありうる。

【0110】

1つの態様において、第一の化合物の溶解性は、正孔輸送材料を25でトルエンまたは他の適切な溶媒に溶解することによって測定して、少なくとも0.1mg/mL、または少なくとも0.9mg/mL、または少なくとも2mg/mLでありうる。

【0111】

PLX-Aを含む態様（作業実施例）

1つの態様において、第一の化合物について、可溶化基は溶媒抵抗性基で置換されており、第二の化合物について、核は、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含む。

【0112】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約20：80～約40：60である。

【0113】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約25：75～約35：65である。

【0114】

1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基はベンゾシクロブタンである。

【0115】

1つの態様において、第二の化合物について、核は、少なくとも8個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基をさらに含む。

【0116】

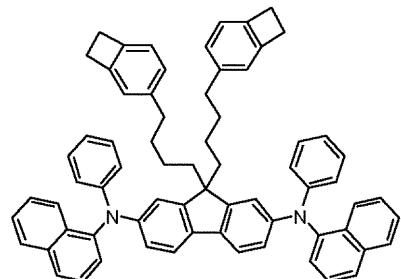
1つの態様において、第二の化合物について、可溶化基は溶媒抵抗性基を含まない。

【0117】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物は、異なる溶媒抵抗性基を含む。

【0118】

1つの態様において、第一の化合物は、



10

20

30

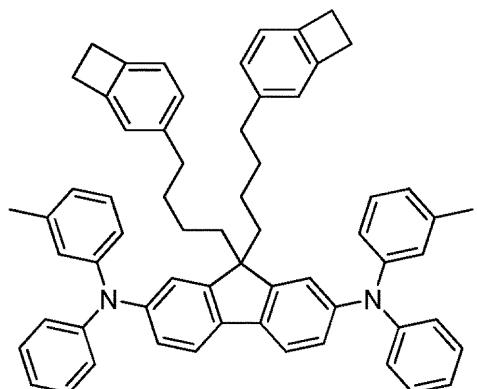
40

50

によって表される。

【0119】

1つの態様において、第一の化合物は、

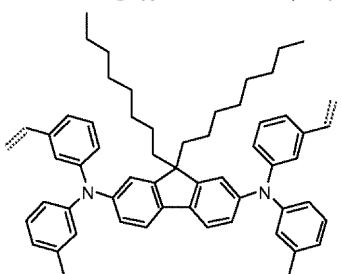


10

によって表される。

【0120】

1つの態様において、第二の化合物は、

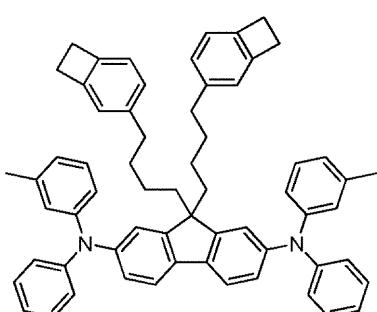


20

によって表される。

【0121】

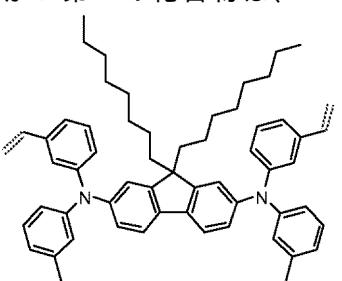
1つの態様において、第一の化合物は、



30

によって表され、

かつ第二の化合物は、



40

によって表される。

【0122】

インクBを含む態様（作業実施例）

1つの態様において、第一の化合物について、核の可溶化基は溶媒抵抗性基で置換され

50

ていない。

【0123】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約99:1～約80:20である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約95:5～約85:15である。

【0124】

1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基はアリールアミン基の少なくとも1つにあり、かつビニルである。

【0125】

1つの態様において、第二の化合物について、核は、フルオレンに結合している基をさらに含み、該基がC3基、C2基またはC1基である。

10

【0126】

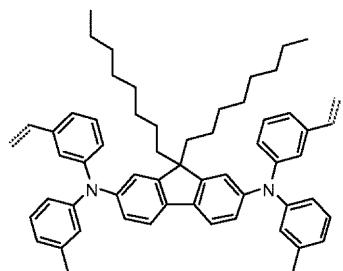
1つの態様において、第二の化合物について、フェニルに結合してパラスチレンを形成するビニルである溶媒抵抗性基が、第一のアリールアミンおよび第二のアリールアミンに結合している。

【0127】

1つの態様において、第一の化合物は、核に結合している溶媒抵抗性基を含まない。

【0128】

1つの態様において、第一の化合物は、



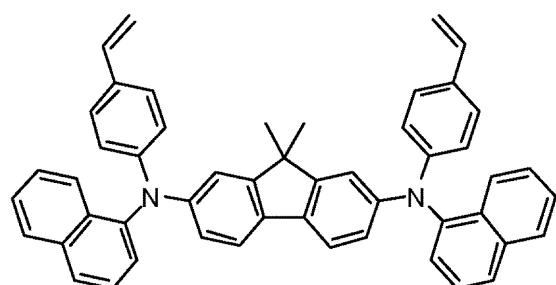
20

によって表される。

【0129】

1つの態様において、第二の化合物は、

30

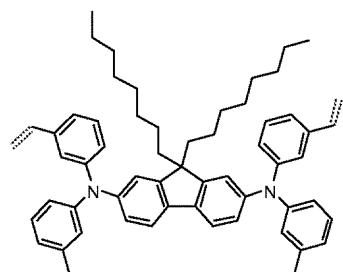


によって表される。

【0130】

1つの態様において、第一の化合物は、

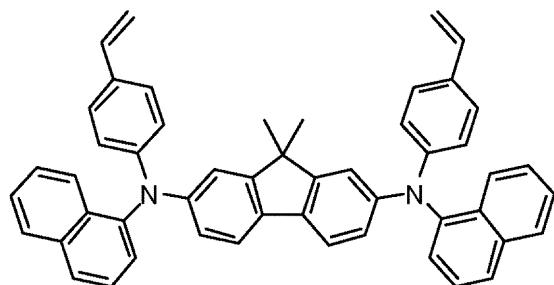
40



によって表され、

50

かつ第二の化合物は、



によって表される。

10

【0131】

インクCを含む態様（作業実施例）

1つの態様において、第一の化合物について、可溶化基は溶媒抵抗性基で置換されており、かつ第二の化合物について、核は、少なくとも4個の炭素原子を含む少なくとも2つの可溶化基を含まない。

【0132】

1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約80：20～約20：80である。1つの態様において、第一の化合物および第二の化合物の相対量は、それぞれ重量比で約60：40～約40：60である。

【0133】

20

1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基はビニルである。1つの態様において、第一の化合物について、溶媒抵抗性基は、フェニルに結合してスチレン単位を形成するビニルである。

【0134】

1つの態様において、第二の化合物について、核は、フルオレンに結合している基をさらに含み、該基がC3基、C2基またはC1基である。

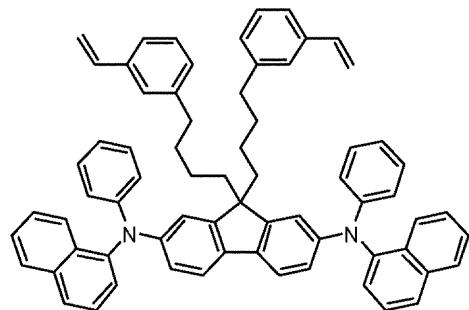
【0135】

1つの態様において、第二の化合物について、フェニルに結合してパラスチレンを形成するビニルである溶媒抵抗性基が、第一のアリールアミンおよび第二のアリールアミンに結合している。

30

【0136】

1つの態様において、第一の化合物は、

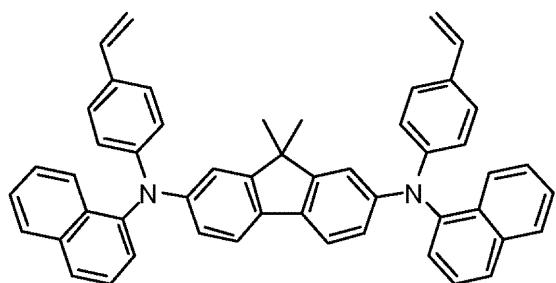


によって表される。

40

【0137】

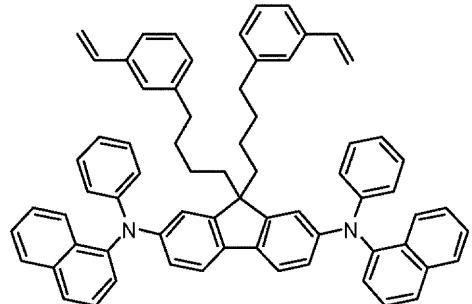
1つの態様において、第二の化合物は、



によって表される。

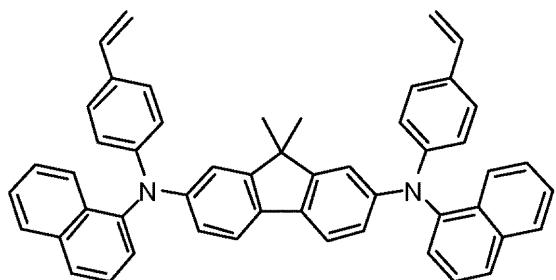
【0138】

1つの態様において、第一の化合物は、



によって表され、

かつ第二の化合物は、



によって表される。

【0139】

重合活性化物質

第I部および第II部の化合物を基本とする正孔輸送調合物は、重合活性化物質などのさらなる構成要素を用いて適合させることができる。

【0140】

1つの態様において、第I部の化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物は該組成物のための重合反応を活性化する。

【0141】

1つの態様において、第I部の化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、該第一の化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二の化合物をさらに含み、該第二の化合物はパラスチレン単位を含む。

【0142】

1つの態様において、第I部の化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つのさらなる第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、架橋基を1つだけ有する。

【0143】

1つの態様において、第I部の化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、第一のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、3つまたはそれ以上の架橋基を有する。

10

20

30

40

50

【0144】

1つの態様において、第I部の化合物は第一の化合物であり、かつ組成物は、少なくとも1つの第二のアリールアミン化合物をさらに含み、該第二のアリールアミン化合物は、該第一の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する。

【0145】

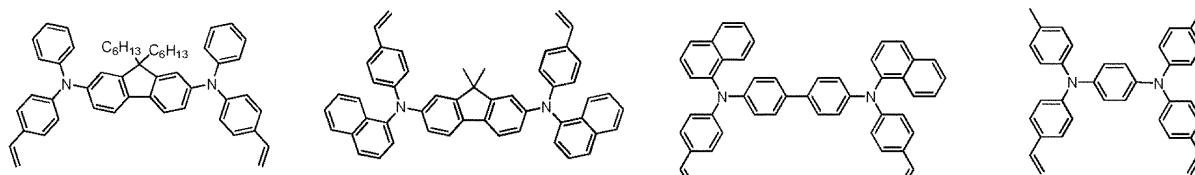
例えば、二成分混合物のための1つの態様において、組成物は、第一の化合物および第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物をさらに含み、該第三の化合物は該組成物のための重合反応を活性化する。

【0146】

二成分混合物のための1つの態様において、例えば、組成物は、第一の化合物および第二の化合物とは異なる少なくとも1つの第三の化合物をさらに含み、該第三の化合物はパラスチレン単位を含む。

【0147】

活性化物質、またはスチレン部分のパラ位にビニル基を有する化合物の例を、以下に示す。



10

20

【0148】

活性化物質は、例えば、正孔輸送化合物に対して20重量%またはそれ未満、または10重量%またはそれ未満、または5重量%またはそれ未満の量で用いることができる。

【0149】

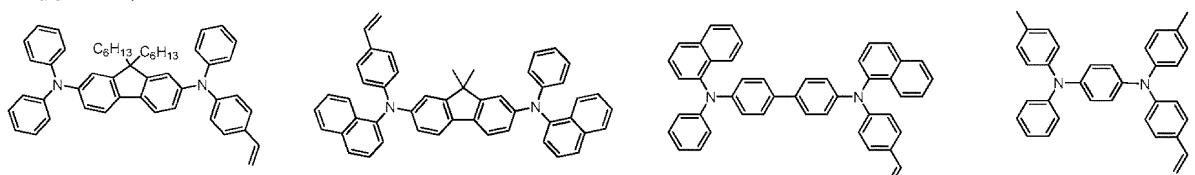
1つの架橋基

別の調合ストラテジーにおいて、第I部および第II部の化合物を基本とする調合物の架橋度を適合させて、フィルム収縮などのパラメーターの制御を助けることができる。例えば、1つの態様において、組成物は、第一のアリールアミン化合物および第二のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物は、架橋基を1つだけ有する。架橋部分はスチレンのパラ位のビニル基でありうる。

30

【0150】

例には、



(さらにここでも、ヘキシル基は代表であり；これらは、例えば、任意のRC4からC20基でありうる)が含まれる。

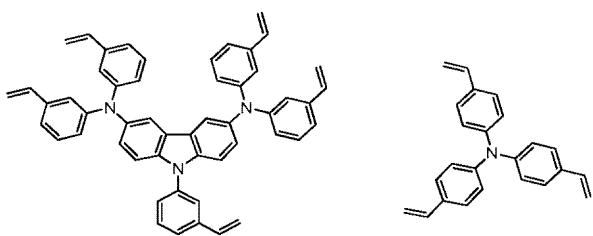
40

【0151】

3つまたはそれ以上の架橋基

さらに別の調合ストラテジーにおいて、第I部および第II部の化合物を基本とする調合物の架橋度を適合させて、溶媒耐性を増大させることを含む溶媒耐性を制御することもできる。例えば、1つの態様において、組成物は、第一のアリールアミン化合物および第二のアリールアミン化合物とは異なる少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物は、3つまたはそれ以上の架橋基、または4つまたはそれ以上の架橋基、または5つまたはそれ以上の架橋基を有する。架橋基は、例えば、スチレン単位のビニル基でありうる。例には、

50



が含まれる。

【0152】

分子単位あたりの架橋度を適合させて、所望の結果を得ることもできる。

【0153】

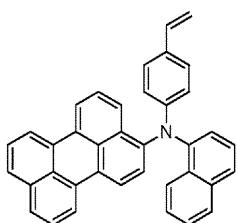
安定剤

10

1つの態様において、組成物は、少なくとも1つの第三のアリールアミン化合物をさらに含み、該第三のアリールアミン化合物は、第一の化合物および第二の化合物と比較して、より低いLUMO、およびより低いまたはほぼ同等のHOMOを有する。そのような部分を含むことで、発光層から正孔輸送層に漏出した任意の電子の消光を助け、したがって電子流による任意の分解からHTLを安定化することができる。

【0154】

安定剤の例は、



20

である。

【0155】

ポリマーの除外

30

組成物は、架橋前にポリマー材料を含まないか、または実質的に含まなくてもよい。例えば、組成物は、5,000g/molまたはそれ以上の分子量を有する材料を含まなくともよいもしくは実質的に含まなくてもよいか、または10,000g/molよりも大きい分子量を有する材料を含まなくともよい。組成物は、架橋前に、5,000g/mol未満、または2,000g/mol未満、または1,000g/mol未満などの低分子量を有する材料だけを含みうる。ポリマーの量は、例えば、1重量%未満、または0.1重量%未満、または0.01重量%未満でありうる。

【0156】

材料の純度

本明細書に記載の化合物および材料は一般に、良好なデバイス性能を有するために可能な限り精製すべきである。例えば、金属（例えば、Pd、Sn）またはハロゲン（例えば、Cl、Br）などの不純物を100ppm未満、または80ppm未満、または60ppm未満、または40ppm未満、または20ppm未満まで低減すべきである。

【0157】

40

正孔輸送化合物の合成

当業者であれば、核部分、アリールアミン部分、および1つまたは複数の溶媒抵抗性基と一緒に連結するために有機化学を用いることができる。合成は、例えば、March's Advanced Organic Chemistry, 6th Ed., Wiley, 2007、ならびに本明細書において引用する参考文献中に記載されている。例えば、正孔輸送化合物の合成のための概略図を図10に示す。HTL合成のための主要な反応の例には、アミノ化、脱ハロゲン化、脱保護、およびウイツティヒ反応が含まれる。さらなる合成法を作業実施例に示す。

【0158】

本明細書に記載の正孔輸送調合物、混合物、および化合物をインク、フィルム、およびデバイスへとさらに加工することができる。

50

【0159】

第III部

インク、フィルムおよびデバイスの作成法

インクおよび溶媒系

本明細書に記載の組成物は、固体で用いることができ、またはインクとして液体型に調合することもできる。したがって、1つの態様において、組成物は、インクを形成するための溶媒系をさらに含む。溶媒系は公知である。例えば、国際公開公報第2010/093592号(Cheon et al.)を参照されたい。

【0160】

インクの固形分は特定の適用のために適合させることができる。1つの態様において、組成物は、インクを形成するための溶媒系をさらに含み、インクの固形分は、溶媒の少なくとも0.1重量/重量%、または溶媒の少なくとも0.3重量/重量%、または溶媒の少なくとも1重量/重量%である。10

【0161】

溶媒系は1つの溶媒、2つの溶媒、または3つまたはそれ以上の溶媒を含むことができる(例えば、溶媒混合物を用いることができる)。有機溶媒を用いることができる。1つの態様において、溶媒系は溶媒としてトルエンを含む。

【0162】

溶媒は芳香族炭化水素を中性および酸化型で含みうる。中性および酸化型のテトラヒドロフラン、クロロホルム、または芳香族炭化水素などの溶媒を用いることができる。さらなる溶媒には、テトラヒドロフラン、クロロホルム、アルキル化ベンゼン、ハロゲン化ベンゼン、NMP、DMF、DMAc、DMSO、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン、THF、ジオキサン、酢酸エチル、安息香酸エチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、またはそれらの組み合わせが含まれる。20

【0163】

環境への適合のために、1つまたは複数の非ハロゲン化溶媒を選択してもよい。ハロゲン化溶媒は実質的または完全に除外しうる(例えば、全溶媒担体の10体積%未満、または5体積%未満、または1体積%未満、または0.1体積%未満で用いる)。そのような追加の因子を秤量する際に、例えば、Cheremisinoff, N.P., *Industrial Solvents Handbook*, 2nd Ed. (Marcel Dekker, New York, 2003); Ash, M, *Handbook of Solvents*, 2nd Ed. (Syapse Information Resources, 2003); Wypych, G., *Handbook of Solvents (Chemical)* (Noyes Publications, 2000); Hansen, C.M., Durkee, J. and Kontogeorgis, G, *Hanson Solubility Parameters: A User's Handbook* (Taylor and Francis, 2007)などの参考文献を調べることが役立つもあり、これらはすべて全体が参照により本明細書に組み入れられる。30

【0164】

考慮する溶媒には、アニソール、エトキシベンゼン、ジメトキシベンゼンおよび:1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエチレングリコールジエーテル;ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコールジエーテル;プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのプロピレングリコールジエーテル;ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジブロピレングリコールジブチルエーテルなどのジブロピレングリコールジエーテル;同様に、前述のエチレングリコールおよびプロピレングリコールエーテルの高級類縁体(トリ-およびテトラ-)などのグリコールエーテルなどのエーテル(C1~C10アルキル鎖で置換されていてもよい)が含まれうる。40

【0165】

エチレングリコールモノエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノエーテルアセテートなどのさらに他の溶媒を考慮することもでき、エーテルは、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキ50

シルから選択することができる。また、ジ-、トリ-およびテトラ-などの、前述のリストの高級グリコールエーテル類縁体からも選択することができる。例には、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテートが含まれるが、それらに限定されるわけではない。

【0166】

さらに他の可能な溶媒には、アセトニルアセトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブテニルケトン、2-ヘキサンノン、2-ペンタノン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、シクロヘキサンノン、シクロペンタノンなどの脂肪族および芳香族ケトンが含まれる。

【0167】

さらなる可能な溶媒には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどが含まれる。

【0168】

他の例には、例えば、テトラヒドロピラン(THP)などの環式エーテルが含まれる。溶媒は、溶媒の重合を避けうるように用いることができる。別の例はメトキシプロpriオニトリルである。

【0169】

1つまたは複数の溶媒を様々な比率で用いて、基板のぬれ性、溶媒除去の容易さ、粘性、表面張力、および噴射性などのインク特性を改善することができる。

【0170】

または、複数の溶媒、例えば、第一の溶媒および第二の溶媒を選択することが有用である。一例において、溶質は第二の溶媒中よりも第一の溶媒中で高い溶解性を有することがある。正孔輸送化合物も、第一の溶媒中よりも第二の溶媒中で高い溶解性を有することがある。溶媒は、乾燥段階において第一の溶媒を第二の溶媒よりも速い速度で除去しうるよう選択することができる。

【0171】

組成物の反応したおよび乾燥させた形態

反応性組成物が部分的に反応したかたは完全に反応した組成物も、本明細書において記載する。例えば、1つの態様において、溶媒抵抗性基は重合可能な基であり、かつ重合可能な基は反応する。1つの態様において、本明細書に記載の組成物の第一の化合物および第二の化合物の溶媒抵抗性基の反応によって、組成物は調製される。

【0172】

組成物を、当技術分野において公知の方法によってフィルムに変換することができる。したがって、1つの態様において、溶媒抵抗性基は重合可能な基であり、かつ重合可能な基は反応し、かつ組成物は薄膜の形態である。

【0173】

フィルムを形成する方法

コーティングされた基板を形成することができる。1つまたは複数の層のフィルムを既存のフィルムまたは基板に追加することができる。例えば、別の態様は、正孔注入層を含む基板を供給する段階、溶媒抵抗性基を含む少なくとも1つの正孔輸送材料を含む少なくとも1つのインクで基板をコーティングして、コーティングされた基板を形成する段階、コーティングされた基板を加熱する段階を含む方法を提供する。正孔輸送材料は、本明細書に記載される組成物のうちの1つまたは複数を含むことができる。

【0174】

1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを予備架橋に供する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを熱による予備架橋に供する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを熱による予備架橋に供してゲルを形成する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクを少なくとも150℃で熱による予備架橋に供してゲルを形成する。1つの態様において、基板上にインクをコーティングする前に、インクをUV光に

10

20

30

40

50

よる予備架橋に供する。

【0175】

1つの態様において、コーティングされた基板を加熱する前に、コーティングされた基板をUV光に曝して予備架橋を誘導する。

【0176】

1つの態様において、コーティングされた基板を少なくとも200 °Cに加熱する。1つの態様において、コーティングされた基板を少なくとも250 °Cに加熱する。

【0177】

フィルムの品質を光学顕微鏡により、フィルムの欠陥、凝集物およびビードの形成、フィルムの脱ぬれ、およびピンホールを探して検査することができる。

10

【0178】

1つの態様において、これは比較であるが、加熱後に、コーティングされた基板は、下層フィルムの領域と共に散在する上層上に形成されたビードを伴うフィルムを示し、上の正孔輸送層フィルムは脱ぬれしている（光学顕微鏡において）。

【0179】

1つの態様において、加熱後、コーティングされた基板は欠陥がなく、滑らかで連続的なフィルムを示し、下層の正孔注入層上のウェルを適合させ、ぬれさせる（光学顕微鏡において）。

【0180】

フィルムを低倍率および高倍率の両方で評価して、大規模および小規模の両方の欠陥の存在を分離し、全体に滑らかで連続的なコーティングを確実にすることができます。

20

【0181】

フィルム形成は、ドロップコーティング、スピンドルコーティング、インクジェット印刷、スロットダイコーティング、ノズル印刷、スクリーン印刷などを含む、当技術分野において公知の方法によって実施することができる。

【0182】

フィルムの特徴決定

1つの態様において、加熱後、コーティングされた基板は、トルエン溶媒洗浄に対して安定であり、したがって洗浄前の初期厚さの少なくとも90%を保持する。1つの態様において、加熱後、コーティングされた基板は、トルエン溶媒洗浄に対して安定であり、したがって洗浄前の初期厚さの少なくとも95%を保持する。

30

【0183】

1つの態様において、加熱後、コーティングされた基板は、トルエン中、5~10分間の浸漬に対して安定であり、したがって洗浄前の初期厚さの少なくとも90%を保持し、初期厚さの110%を超える厚さの増大を示すことはない。

【0184】

1つの態様において、加熱後、コーティングされた基板は、トルエン中、5~10分間の浸漬に対して安定であり、したがって洗浄前の初期厚さの少なくとも95%を保持し、初期厚さの105%を超える厚さの増大を示すことはない。

【0185】

40

フィルム品質（平滑さ）を原子間力顕微鏡検査により評価することができ、フィルムは5nmまたはそれ未満のrms粗さを示しうる。AFM顕微鏡写真は、ナノ規模で良好なフィルム品質を保証するのを助けることができ、フィルムの形態およびデバイス性能に対するその効果を理解する助けにもなる。

【0186】

基板上に蒸着したフィルム上で、他の測定を実施することもでき、例えば、AC2を用いてフィルムのHOMOエネルギーを測定することができる。吸収測定（UV-VIS）を行って正孔輸送材料のバンドギャップを算出することができる。LUMOはHOMOからバンドギャップを差し引くことによって推定することができる。正孔輸送フィルムに対して光ルミネセンス測定を行って、それらの発光特性を調べることもできる。

50

【0187】

1つの態様において、コーティングされた基板のコーティングは200 未満、または150 未満のTgを示す。

【0188】**基板および正孔注入層**

OLED作成のための溶液処理は当技術分野において公知である。直交溶解性原理を用いることができる。特に、正孔輸送化合物および調合物を正孔注入層(HIL)材料またはフィルムの上に適用することができる。正孔注入層は、水または有機溶媒に可溶である材料であり得る。溶液処理は、溶液、分散液、乳濁液、または他の形態を含む、液体媒質からの材料の蒸着を提供しうる。

10

【0189】

1つの態様において、正孔注入層は水性正孔注入層である。例えば、HIL層材料は水溶性でありうる。

【0190】

1つの態様において、正孔注入層は非水性正孔注入層である。例えば、HIL層材料は有機溶媒に可溶でありうる。

【0191】

1つの態様において、正孔注入層はポリマーを含む。1つの態様において、正孔注入層は共役ポリマーを含む。1つの態様において、正孔注入層はポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層は少なくとも1つのアルコキシ置換基を含むポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層はスルホン化ポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層はポリマーアリールアミンを含む。1つの態様において、正孔注入層は位置規則性ポリチオフェンを含む。1つの態様において、正孔注入層は水溶性である共役ポリマーを含む。1つの態様において、正孔注入層は、有機溶媒に可溶である共役ポリマーを含む。

20

【0192】

例えば、正孔注入層は、以下の米国特許公報(譲受人:Plextronics)に記載され、以下すべてはその全体が参照により本明細書に組み入れられる:2006/0078761;2008/0248313;2009/0256117;2009/0230361;2010/0108954;20100292399;2010/0072462;2010/0109000;2011/0147725。

30

【0193】

水性正孔注入層の例は2008/0248313(Seshadri et al.)に記載されている。

【0194】

非水性正孔注入層の例は2006/0078761および2009/0256117(Seshadri et al.)に記載されている。例えば、HILは、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフェン)を含む3,4-二置換ポリチオフェンに基づくことができる。

【0195】

発光層およびOLEDデバイスの技術分野において公知の他の層を有するOLEDデバイスも作成する。1つの態様において、方法はコーティングされた基板上に発光層をコーティングする段階をさらに含む。

40

【0196】

1つの態様において、インクは、溶媒抵抗性基を含む少なくとも2つの正孔輸送材料を含む。1つの態様において、インクは、少なくとも2つの正孔輸送材料を含み、該正孔輸送材料がそれぞれ、異なる溶媒抵抗性基を含む。2つの異なる溶媒抵抗性基は、フィルム形成中に共に機能するように適合させることができる。例えば、1つは低温で反応してもよく、1つは高温で反応してもよい。一般に、1つは反応するための溶媒抵抗性基をすべて、またはできるかぎり多く有するようとする。

【0197】**デバイスの製作および特徴決定**

デバイスは当技術分野において公知の方法によって製作することができ、当技術分野に

50

おいて公知の方法によって特徴決定することができる。

【0198】

図11に例示するとおり、有機発光ダイオードは、例えば、以下を含む一連の層を含みうる。

- ・ITO：典型的には、透明陽極
- ・HIL：電荷注入を促進するための正孔注入層
- ・HTL：電荷を運ぶ正孔輸送層
- ・EML：光が放出される発光層
- ・HBL：電荷漏出を防止する正孔阻止層
- ・ETL：電荷注入を促進するための電子輸送層
- ・陰極

10

【0199】

層は、柔軟な基板、または剛性基板、または有機基板、または無機基板を含む、基板によって支持されうる。

【0200】

層およびデバイス、ならびに関連する作成法、試験法、および使用法のさらなる例は、例えば、米国特許出願公開第2005/0184287号；同第2006/0032528号；同第2008/0286566号；同第2009/0159877号；同第2010/0187500号；同第2010/0187510号；同第2010/0207109号；同第2010/0213446号；同第2010/0244665号；国際公開公報第07076146号；国際公開公報第07079103号；国際公開公報第07120143号；国際公開公報第07145979号；国際公開公報第08024378号；国際公開公報第08024379号；国際公開公報第08024380号；国際公開公報第08106210号；国際公開公報第08150872号；国際公開公報第08150943号；国際公開公報第09018009号；国際公開公報第09052085号；国際公開公報第09055532号；国際公開公報第09067419号；国際公開公報第09097377号；国際公開公報第09140570号において見いだすことができる。

20

【0201】

適用

OLEDは、例えば、ディスプレーまたは照明適用において用いることができる。他の適用は、例えば、(1) Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials (Ed. H. Yerrin), 2008, Wiley-VCH、(2) Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications (Eds. Mullen, Scherf), 2006、(3) Organic Light Emitting Methods and Devices, (Li and Meng), 2007, CRCに記載されている。OLED、OPV、OFET、および他の適用については、Shirota et al., Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010も参照されたい。

30

【0202】

米国特許仮出願第61/361,147号からの態様

正孔輸送材料を含む、2010年7月2日に出願された優先権の基礎となる米国特許仮出願第61/361,147号により詳細に記載される態様も、本明細書のために提供し、この優先権の基礎となる仮出願はあらゆる目的のためにその全体が参考により本明細書に組み入れられる。

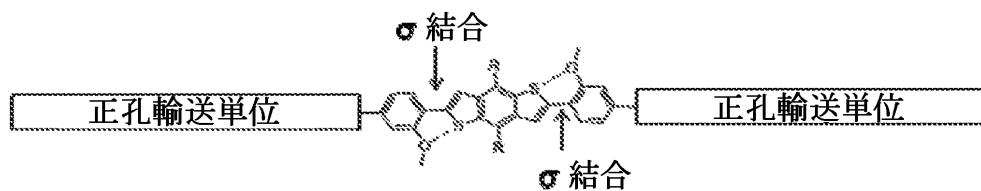
40

【0203】

例えば、1つの態様は、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物を含む組成物を提供し、該化合物が、少なくとも1つの硫黄原子および少なくとも1つの酸素原子を含み、該硫黄原子および酸素原子が該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置する。1つの態様において、化合物は、少なくとも1つ、または少なくとも2つ、または少なくとも4つの架橋基をさらに含む。1つの態様において、化合物は少なくとも1つの架橋基をさらに含み、化合物は架橋されている。1つの態様において、化合物は、ビニル基、過フルオロシクロブタン基、オキセタン基、シラン基、またはベンゾシクロブタン基である、少なくとも1つの架橋基をさらに含む。1つの態様において、化合物は、エチレン不飽和を含む、少なくとも1つの架橋基をさらに含む。1つの態様

50

において、化合物は、ビニルである、少なくとも1つの架橋基をさらに含む。1つの態様において、化合物は、任意にスペーサー基で化合物に連結されているエチレン不飽和を含む、少なくとも1つの架橋基をさらに含む。1つの態様において、化合物は、任意にスペーサー基で化合物に連結されているエチレン不飽和を含む、少なくとも1つの架橋基をさらに含み、スペーサー基は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、ここで n は0~6である。1つの態様において、化合物は、スペーサー基で化合物に連結されているエチレン不飽和を含む、少なくとも1つの架橋基をさらに含み、スペーサー基は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、ここで n は1~6である。1つの態様において、化合物は、少なくとも1つ、または少なくとも2つ、または少なくとも4つのアリールアミン基を含む。1つの態様において、化合物は少なくとも1つのアリールアミン基を含み、該アリールアミン基はカルバゾール基を含む。1つの態様において、化合物は少なくとも1つのアリールアミン基を含み、該アリールアミン基は三級アリールアミンである。1つの態様において、化合物は、少なくとも1つ、または少なくとも2つのチオフェン基を含む。1つの態様において、化合物は少なくとも1つのベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン基を含む。1つの態様において、化合物は少なくとも2つの硫黄原子、少なくとも2つの酸素原子、および少なくとも2つの硫黄-酸素相互作用を含む。1つの態様において、化合物は、置換されていてもよいアリール環により4位および8位で置換されている、少なくとも1つのベンゾジチオフェン基を含む。1つの態様において、化合物は、酸素含有置換基を含む置換されていてもよいアリール環により4位および8位で置換されている、少なくとも1つのベンゾジチオフェン基を含む。1つの態様において、化合物はB1-A-B2で表され、ここでB1およびB2は独立して同じでもよいか、または異なっていてもよい。1つの態様において、化合物はB1-A-B2で表され、ここでB1およびB2は独立して同じでもよいかまたは異なっていてもよく、かつAは少なくとも1つのベンゾジチオフェン基を含み、かつB1およびB2はそれぞれ少なくとも1つのアリールアミン基を含む。1つの態様において、化合物はB1-A-B2で表され、ここでB1およびB2は独立して同じでもよいかまたは異なっていてもよく、かつAは少なくとも1つのベンゾジチオフェン基を含み、かつB1およびB2はそれぞれ少なくとも2つのアリールアミン基を含む。1つの態様において、化合物はB1-A-B2で表され、ここでB1およびB2は独立して同じでもよいかまたは異なっていてもよく、かつAは少なくとも1つのベンゾジチオフェン基を含み、かつB1およびB2はそれぞれ少なくとも2つのアリールアミン基を含み、B1およびB2はベンゾジチオフェン基の2位および6位のベンゾジチオフェン基に連結している。1つの態様において、化合物は、10
20
30



によって表される。1つの態様において、硫黄および酸素は3個の炭素原子で連結されている。1つの態様において、硫黄および酸素は、少なくとも1つのシグマ結合を含む少なくとも3個の炭素原子を含む連結部分で連結されている。1つの態様において、化合物は少なくとも12個、または少なくとも15個のベンゼン環を含む。1つの態様において、化合物は少なくとも12個のベンゼン環、少なくとも2つのチオフェン環、および少なくとも2個の窒素原子を含む。1つの態様において、化合物は、少なくとも15個のベンゼン環、少なくとも2個のチオフェン環、および少なくとも4個の窒素原子を含む。1つの態様において、化合物はトルエンなどの有機溶媒に可溶である。1つの態様において、化合物は少なくとも $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、もしくは少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、もしくは少なくとも $7.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示すか、または化合物は有機溶媒に可溶であり、かつ化合物は少なくとも $7.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示す。1つの態様において、硫黄-酸素相互作用はX線回折によって検出することができる。1つの態様において、組成物は、少なくとも1つのさらなる異なる正孔輸送化合物をさらに含む。1つの態様において、化合物は約2,000またはそれ未満の分子量を有する40
50

。1つの態様において、化合物は約800～約2,000の分子量を有する。1つの態様において、化合物は約-5.2eV～約-5.7eVのイオン化電位を有する。1つの態様において、化合物は架橋されている少なくとも1つの架橋基を含み、組成物はトルエンに対して95%の溶媒洗浄耐性を示す。1つの態様において、化合物は、各単位が2つのアリールアミン基を含む正孔輸送単位に2位および6位で連結しているベンゾジチオフェン核を含み、各正孔輸送単位は、少なくとも1つの架橋基によってさらに官能基化されている。1つの態様において、化合物は、各単位が少なくとも1つのアリールアミン基を含む正孔輸送単位に2位および6位で連結しているベンゾジチオフェン核を含み、ベンゾジチオフェンは、4位および8位で少なくとも1つの架橋基によって、官能基化されている。1つの態様において、化合物は、架橋されている少なくとも1つの架橋基、少なくとも4つのアリールアミン基、少なくとも1つのベンゾジチオフェン基を含み、架橋前に約2,000またはそれ未満の分子量を有し、架橋前に有機溶媒に可溶であり、かつ架橋後に少なくとも $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度を有する。

【0204】

別の態様は、少なくとも1つの化合物を含む組成物であって、該化合物が、少なくとも1つの第一のチオフェン環部分を含み、かつまた少なくとも1つの第一のベンゼン環部分も含む、該第一のチオフェン環部分が、該チオフェン環の2位または5位の該第一のベンゼン環部分に共有結合して該第一のベンゼン環部分のチオフェン置換基を形成し、かつ該第一のベンゼン環部分が、該第一のベンゼン環部分のチオフェン環置換基に対してオルトの少なくとも1個の酸素原子を含み、かつさらに該第一のベンゼン環部分が少なくとも1つのアリールアミン基に連結している、組成物を提供する。

【0205】

別の態様は、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つのアリールアミン正孔輸送化合物を含む組成物であって、該化合物が、チオフェン環の一部である少なくとも1個の硫黄原子、および少なくとも1個の酸素原子を含み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置し、該化合物が少なくとも1つの架橋基をさらに含む、組成物を提供する。

【0206】

別の態様は、少なくとも1つのアリールアミン化合物を含む組成物であって、該アリールアミン化合物が、少なくとも1つの第一のチオフェン環部分を含み、かつまた少なくとも1つの第一のベンゼン環部分も含む、該第一のチオフェン環部分が、チオフェン環の2位または5位の該第一のベンゼン環部分に共有結合して該第一のベンゼン環部分のチオフェン置換基を形成し、かつ該第一のベンゼン環部分が、該第一のベンゼン環部分のチオフェン環置換基に対してオルトの少なくとも1個の酸素原子を含み、かつさらに該第一のベンゼン環部分が少なくとも1つのアリールアミン基に連結しており、かつ該化合物が少なくとも1つの架橋基を含む、組成物を提供する。

【0207】

別の態様は、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物を含む組成物を架橋することによって、調製された組成物であって、該化合物が、少なくとも1個の硫黄原子および少なくとも1個の酸素原子を含み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置し、該化合物が少なくとも1つの架橋基をさらに含む、組成物を提供する。

【0208】

別の態様は、正孔輸送層が、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物を含む組成物を架橋することによって、調製された組成物を含み、該化合物が、少なくとも1個の硫黄原子および少なくとも1個の酸素原子を含み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置し、該化合物が少なくとも1つの架橋基をさらに含む、少なくとも1つの陽極、少なくとも1つの陰極、少なくとも1つの発光層、少なくとも1つの正孔輸送層を含むデバイスを提供する。

【0209】

別の態様は、化合物が、少なくとも1個の硫黄原子および少なくとも1個の酸素原子を含

10

20

30

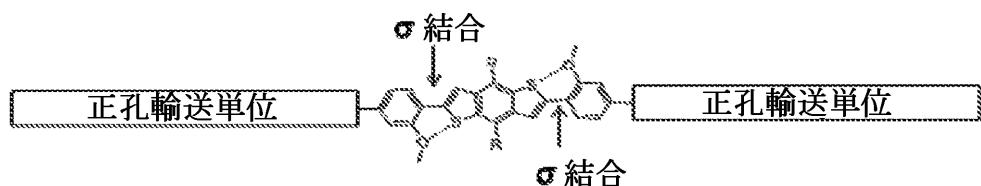
40

50

み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置し、該化合物が少なくとも1つの架橋基をさらに含む、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物を含む組成物を架橋することによって調製されたコーティング組成物を含むコーティングされた基板を提供する。別の態様は、少なくとも1つの溶媒、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物を含む少なくとも1つの組成物であって、該化合物が、少なくとも1個の硫黄原子および少なくとも1個の酸素原子を含み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置し、該化合物が、少なくとも1つの架橋基をさらに含む、組成物を提供する。別の態様は、少なくとも1つの溶媒と、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物とを含む少なくとも1つのインク組成物を提供する段階、該化合物が、少なくとも1個の硫黄原子および少なくとも1個の酸素原子を含み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置し、該化合物が、少なくとも1つの架橋基をさらに含む、段階、該組成物を基板上にコーティングする段階、少なくとも1つの溶媒を除去する段階、架橋してコーティングした基板を供給する段階を含む、方法を提供する。

【0210】

別の態様は、式(1)によって表される少なくとも1つの部分を含む、組成物を提供する。



10

20

(I)

式中、正孔輸送単位は少なくとも1つの架橋基をさらに含む。1つの態様において、式(1)によって表される部分の架橋型を含む組成物が提供される。

【0211】

別の態様は、約5,000またはそれ未満の分子量を有する少なくとも1つの正孔輸送化合物を含む組成物であって、該化合物が、少なくとも2つのベンゾジチオフェン部分、および該ベンゾジチオフェン部分に連結している少なくとも2つのフルオレン部分を含み、かつ該化合物が、少なくとも2個の硫黄原子および少なくとも2個の酸素原子を含み、該硫黄原子および該酸素原子が、該化合物内で硫黄-酸素分子内相互作用が存在するように位置する、組成物を提供する。

30

【0212】

これらの化合物の作成法も優先権の基礎となる仮出願に記載されている。

【実施例】

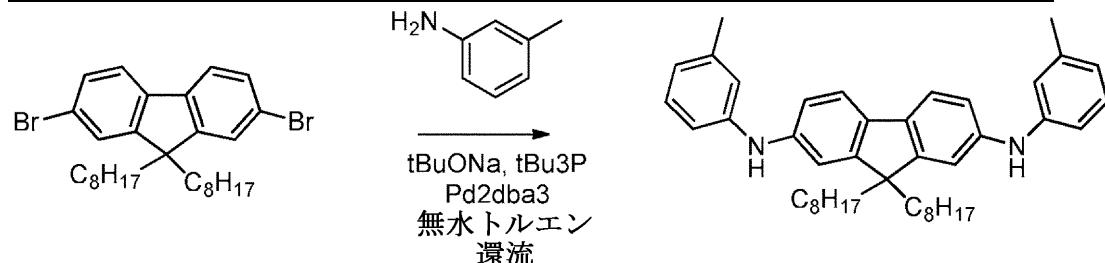
【0213】

作業実施例

さらなる態様を以下の作業実施例において提供する。

【0214】

40

作業実施例1：PLX-Dの合成9,9-ジオクチル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(1)の合成

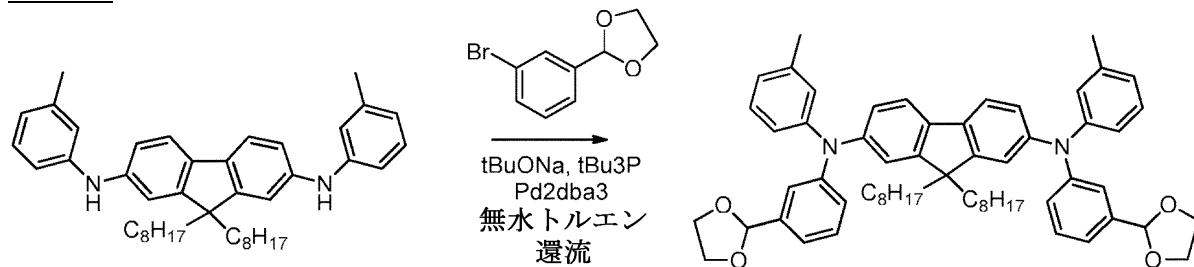
窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、溶媒ディスペンサーから得た無水トル

50

エン (600mL)、9,9-ジオクチル-2,7-ジブロモフルオレン (50.0g)、およびm-トルイジン (23.7mL) を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、無水トルエン (30mL) 中のナトリウムtert-ブトキシド (43.81g)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd_2dba_3) (3.34g)、およびトリ-tert-ブチルホスフィン (2.22g) を加えた。反応混合物を加熱還流した。3時間後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。生成物 (51.9g) をフラッシュクロマトグラフィにより、第一のカラムではヘキサン、ヘキサン中1%と、次いで3%酢酸エチルを用い、第二のカラムでも同じ溶離剤を用いて精製した。構造をNMRで確認した。

【0215】

10

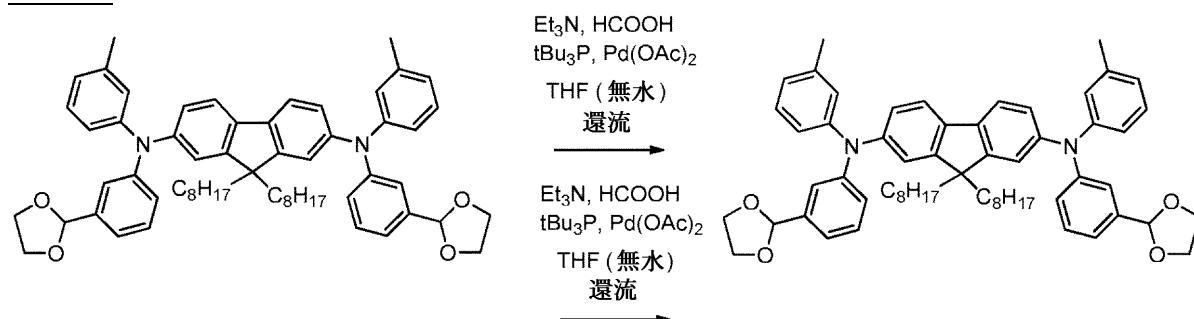
2の合成N2,N7-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジオクチル-N2,N7-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(2)の合成

20

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、溶媒ディスペンサーから得た無水トルエン (1000mL)、9,9-ジオクチル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン (51.0g)、および2-(3-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン (38.3mL) を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、無水トルエン (40mL) 中のナトリウムtert-ブトキシド (24.31g)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd_2dba_3) (3.09g)、およびトリ-tert-ブチルホスフィン (2.05g) を加えた。反応混合物を加熱還流した。2時間後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。生成物 (61.7g) をフラッシュクロマトグラフィにより、第一のカラムではヘキサンおよびヘキサン中5%酢酸エチルを用い、第二のカラムでも同じ溶離剤を用いて精製した。構造をNMRで確認した。

30

【0216】

3の合成N2,N7-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジオクチル-N2,N7-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの脱ハロゲン化

40

窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、N₂,N₇-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジオクチル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン (60.0g)、無水THF (1000mL)、トリエチルアミン (92.79mL)、およびギ酸 (25.12mL) を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン (30mL) 中の酢酸パラジウム(II) (1.49g) およびトリ-tert-ブチルホスフィン (2.02g) を加えた。反応混合物を4時間加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒を蒸発により除去した。粗生成物を減圧下で乾燥

50

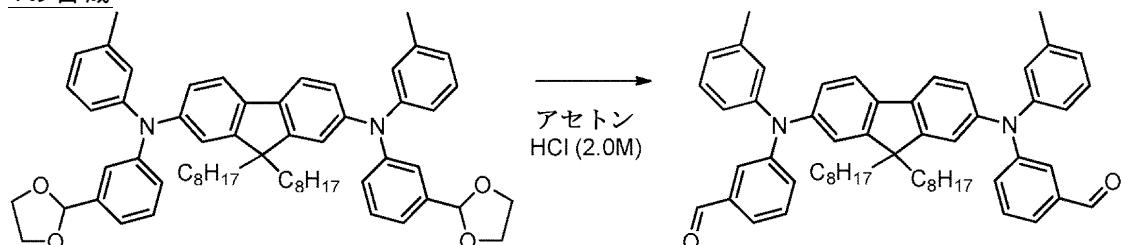
し、それ以上精製せずに二回目の脱ハロゲン化反応を行った。

【0217】

窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、N₂,N₇-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジオクチル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(60.0g)、無水THF(1000mL)、トリエチルアミン(92.79mL)、およびギ酸(25.12mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(30mL)中の酢酸パラジウム(II)(1.49g)およびトリ-tert-ブチルホスフィン(2.02g)を加えた。反応混合物を4時間加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。生成物(34.0g)をフラッシュクロマトグラフィにより、ヘキサン、ヘキサン中10%および15%酢酸エチルを用いて精製した。構造をNMRで確認した。

【0218】

4の合成



10

20

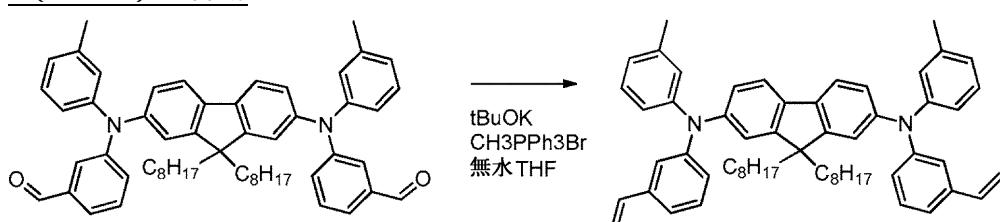
3,3'-(9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(m-トリルアザンジイル)ジベンズアルデヒドの合成

三頸丸底フラスコに、N₂,N₇-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジオクチル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(34.0g)およびアセトン(1000mL)を加えた。2M塩酸溶液(189.5mL)を反応混合物に添加漏斗からゆっくり加えた。反応をTLCでモニターした。TLCにより示した反応完了後、溶媒を蒸発により除去した。酢酸エチル(1000mL)を加え、反応混合物を脱イオン水(3×750mL)を用いて抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を蒸発により除去した。生成物(27.8g)を得、それ以上精製せずに次の反応に進めた。構造をNMRで確認した。

【0219】

30

5(PLX-D)の合成



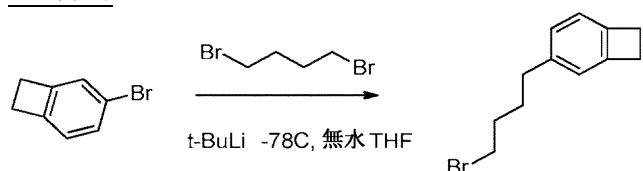
9,9-ジオクチル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-N₂,N₇-ビス(3-ビニルフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、無水THF(500mL)、カリウムtert-ブトキシド(11.95g)、および臭化メチルトリフェニルホスホニウム(36.82g)を加えた。混合物を30分間攪拌した。無水THF(500mL)中の3,3'-(9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(m-トリルアザンジイル)ジベンズアルデヒド(27.8g)を添加漏斗から反応混合物に30分かけて滴加した。反応混合物を2時間攪拌した後、反応溶液をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒を蒸発により除去した。生成物をまずフラッシュクロマトグラフィにより、100%ヘキサンと、次いでヘキサン中1%酢酸エチルを用いて精製した。構造をNMRで確認した。さらなる精製を、カラムの純粋な固体を最少量のHPLCアセトンに溶解し、次いでHPLCメタノール中で沈澱させることによって実施し、最終生成物(9.79g)を得た。構造をNMRで確認した。

【0220】

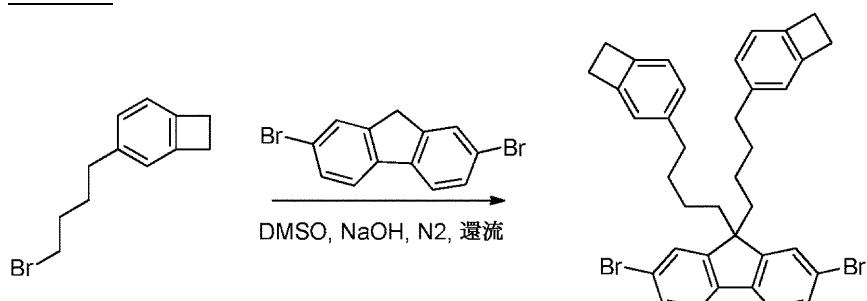
40

50

作業実施例2：PLX-Iの合成6の合成3-(4-ブロモブチル)ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した、添加漏斗および温度計を備えた三頸丸底フラスコに、無水THF(500mL)および4-ブロモベンゾシクロブタン(25.0g)を加えた。次いで、反応混合物をアセトン/ドライアイス浴中で-73まで冷却した。*tert*-ブチルリチウム(2M)(161mL)を、反応温度を-65よりも低く維持しながら、添加により反応混合物に滴加した。*tert*-ブチルリチウムの添加後、ドライアイス/アセトン浴を除去し、反応混合物を-20まで昇温させ、次いでドライアイス/アセトン浴中で-73まで冷却した。1,4-ジブロモブタン(65.7mL)を、反応温度が-65未満であるよう確認しながら、シリンジから滴加した。反応混合物を終夜かけて室温までゆっくり昇温させた。イソプロパノール(25mL)を加えて反応停止し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。酢酸エチル(500mL)を加え、次いで脱イオン水(1000mL×2)および食塩水(200mL×5)で抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発により除去した。過剰の出発原料、1,4-ジブロモブタンを90で減圧蒸留して除去した。セライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、NMRおよびGC-MSにより純粋な生成物(24.1g)を得た。

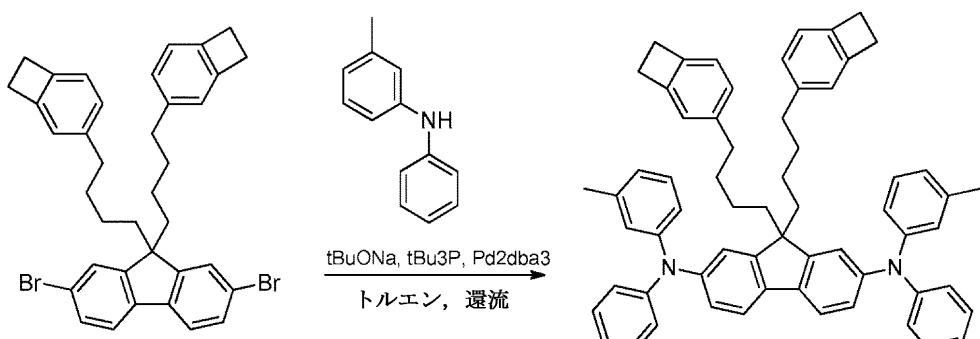
【0221】

7の合成9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン-3-イル)ブチル)-9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)ブチル)-2,7-ジブロモ-9H-フルオレンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、2,7-ジブロモフルオレン(25.97g)、水酸化ナトリウム(32.06g)、KI(1,33g)、および無水DMSO(300mL)を加えた。3-(4-ブロモブチル)ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン(46g)無水DMSO(300mL)をカニューレから加えた。反応混合物を80まで加熱した。4時間後、脱イオン水(10mL)を加えて反応を停止した。過剰の塩をろ過により除去した。酢酸エチル(500mL)を加え、脱イオン水(3×300mL)および食塩水(3×300mL)で抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過により除去し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。生成物(43g)をフラッシュクロマトグラフィによりヘキサンを用いて精製した。構造をNMRで確認した。

【0222】

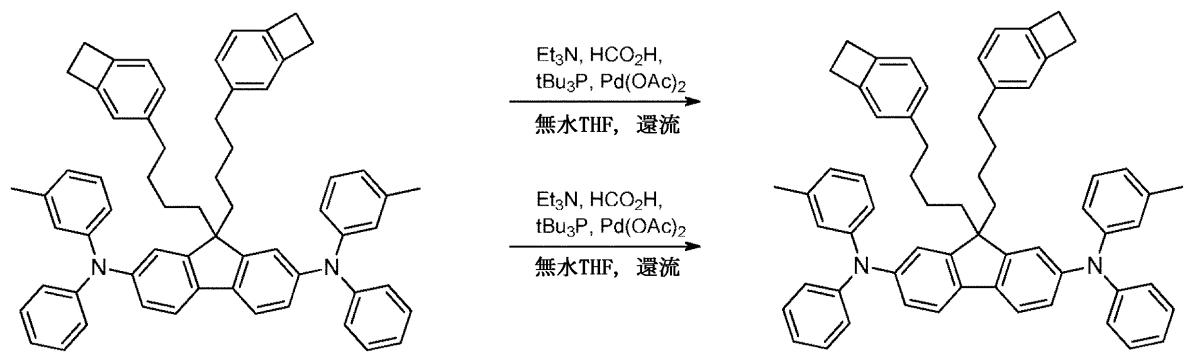
8(PLX-I)の合成



9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン-3-イル)ブチル)-9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)ブチル)-N₂,N₇-ジフェニル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、無水トルエン(600mL)、9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン-3-イル)ブチル)-9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)ブチル)-2,7-ジプロモ-9H-フルオレン(14.3g)、および3-メチルジフェニルアミン(9.2mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(15mL)中のナトリウムtert-ブトキシド(6.44g)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(Pd₂dba₃)(0.82g)、およびトリ-tert-ブチルホスフィン(0.54g)を加えた。反応混合物を加熱還流した。3時間後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。生成物(13.1g)をフラッシュクロマトグラフィにより、ヘキサン、ヘキサン中1%と、次いで5%酢酸エチル溶液を用いて精製した。構造をNMRで確認した。

【0223】



9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン-3-イル)ブチル)-9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)ブチル)-N₂,N₇-ジフェニル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの脱ハロゲン化

窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン-3-イル)ブチル)-9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)ブチル)-N₂,N₇-ジフェニル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(13.1g)、無水THF(500mL)、トリエチルアミン(21.6mL)、およびギ酸(5.8mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(15mL)中の酢酸パラジウム(II)(0.35g)およびトリ-tert-ブチルホスフィン(0.47g)を反応混合物に加えた。反応混合物を4時間加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をエバポレーターにより除去した。粗生成物をそれ以上精製せずに二回目の脱ハロゲン化に供した。

【0224】

窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエン-3-イル)ブチル)-9-(4-(ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)ブチル)-N₂,N₇-ジフェニル-N₂,N₇-ジ-m-トリル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(13.1g)、無水THF(500mL)、トリエチルアミン(21.6mL)、およびギ酸(5.8mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(15mL)中の酢酸パラジウム(II)(0.35g)

10

20

30

40

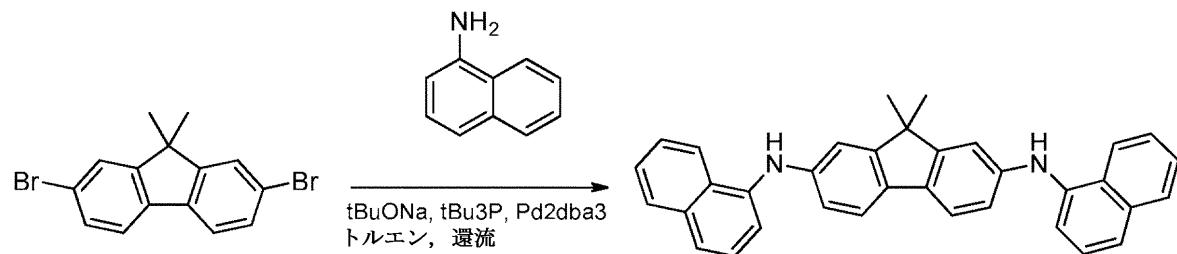
50

) およびトリ-tert-ブチルホスフィン (0.47g) を反応混合物に加えた。反応混合物を4時間加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をエバポレーターにより除去した。生成物をまずフラッシュクロマトグラフィにより、ヘキサンおよびヘキサン中1%酢酸エチルを用いて精製した。構造をNMRで確認した。さらなる精製を、カラムの純粋な固体を最少量のHPLCアセトンに溶解し、次いでHPLCメタノール中で沈澱させることによって実施し、最終生成物 (12.38g)を得た。構造をNMRで確認した。

【0225】

作業実施例3：PLX-Cの合成9の合成

10

9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

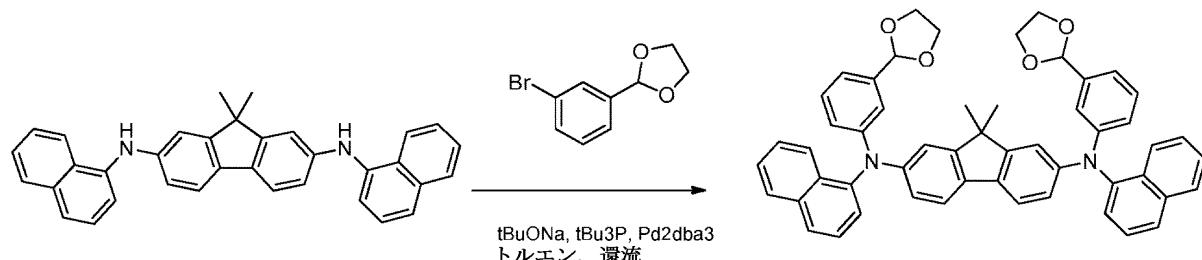
窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、溶媒ディスペンサーから得た無水トルエン (1000mL)、2,7-ジプロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン (50.05g)、ナフタレン-1-アミン (48.89g) を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン (15mL) 中のナトリウムtert-ブトキシド (41.02g)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd_2dba_3) (5.21g)、およびトリ-tert-ブチルホスフィン (3.52g) を加えた。反応混合物を加熱還流した。3時間後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。粗生成物をまずフラッシュクロマトグラフィにより、最初はヘキサン、およびヘキサン中2.5%と、次いで5%酢酸エチルを用いて精製した。最終の純粋な生成物を昇華により精製した。構造をNMRで確認した。

20

【0226】

10の合成

30

N₂,N₇-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

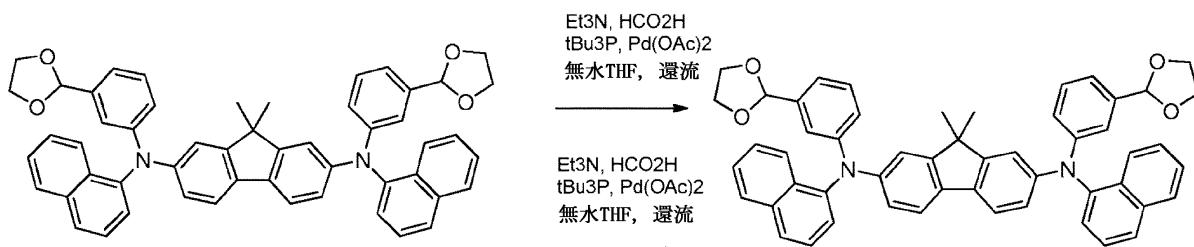
窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、無水ジオキサン (500mL)、9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン (5.8g)、2-(プロモフェニル)-1,3-ジオキサン (5.9mL) を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン (10mL) 中のナトリウムtert-ブトキシド (3.25g)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd_2dba_3) (0.45g)、およびトリ-tert-ブチルホスフィン (0.30g) を加えた。反応混合物を加熱還流した。4時間後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。生成物 (4.1g) をフラッシュクロマトグラフィにより、最初はヘキサン、およびヘキサン中10%と、次いで30%酢酸エチルを用いて精製した。

40

【0227】

11の合成

50



N2,N7-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの脱ハロゲン化

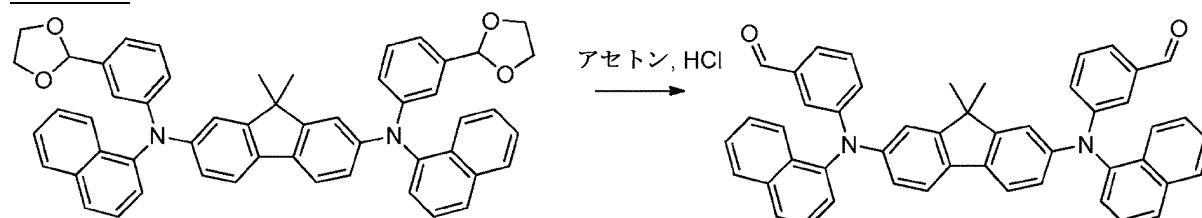
窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、N2,N7-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(8.0g)、無水THF(500mL)、トリエチルアミン(14.43mL)、およびギ酸(3.91mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(5mL)中の酢酸パラジウム(II)(0.232g)およびトリ-tert-ブチルホスフィン(0.314g)を加えた。反応混合物を終夜加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をエバポレーターにより除去した。粗生成物をそれ以上精製せずに二回目の脱ハロゲン化を行った。

【0228】

窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、N2,N7-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(8.0g)、無水THF(500mL)、トリエチルアミン(14.43mL)、およびギ酸(3.91mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(5mL)中の酢酸パラジウム(II)(0.232g)およびトリ-tert-ブチルホスフィン(0.314g)を加えた。反応混合物を終夜加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をエバポレーターにより除去した。粗生成物をそれ以上精製せずに二回目の脱ハロゲン化を行った。

【0229】

12の合成

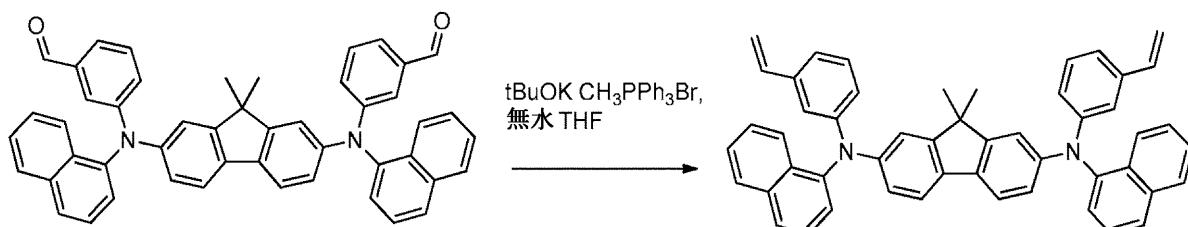


3,3'-((9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(ナフタレン-1-イルアザンジイル))ジベンズアルデヒドの合成

三頸丸底フラスコに、N2,N7-ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(8.0g)およびアセトン(100mL)を加えた。2M塩酸溶液(41.1mL)を反応混合物に添加漏斗からゆっくり加えた。TLCが反応完了を示した後、溶媒を蒸発により除去した。酢酸エチル(200mL)を加え、反応混合物を脱イオン水(4×200mL)を用いて抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を蒸発により除去した。減圧乾燥後に生成物(6.9g)を得、それ以上精製せずに次の段階に進めた。構造をNMRで確認した。

【0230】

13(PLX-C)の合成



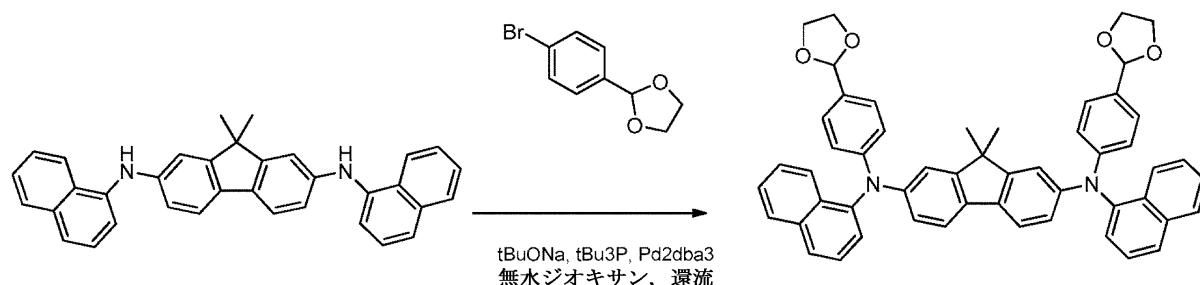
9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ビス(3-ビニルフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、無水THF (500mL)、カリウムtert-ブトキシド (3.51g)、および臭化メチルトリフェニルホスホニウム (10.80g) を加えた。混合物を10分間攪拌した。無水THF (250mL) 中の3,3'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(ナフタレン-1-イルアザンジイル)ジベンズアルデヒド (6.9g) を添加漏斗から反応混合物に30分かけて滴加した。反応溶液をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。生成物をまずフラッシュクロマトグラフィにより、ヘキサンおよびヘキサン中1%と、次いで2%酢酸エチルを用いて精製した。構造をNMRで確認した。さらなる精製を、カラムの純粋な固体を最少量のHPLCアセトンに溶解し、次いでHPLCメタノール中で沈澱させることによって実施し、最終生成物 (1.57g)を得た。構造をNMRで確認した。

【0231】

実施例4：PLX-Bの合成

14の合成



N₂,N₇-ビス(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、無水ジオキサン (700mL)、9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン (5.0g)、および2-(4-ブロモフェニル)1,3-ジオキサン (4.8mL) を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン (10mL) 中のナトリウムtert-ブトキシド (3.05g)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (Pd_2dba_3) (0.38g)、およびトリ-tert-ブチルホスフィン (0.26g) を加えた。反応混合物を加熱還流した。4時間後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。フラッシュクロマトグラフィにより、ヘキサン、およびヘキサン中5%と、次いで30%酢酸エチルを用いて精製し、TLCプレート上に3つのスポットを有する生成物 (3.0g)を得た。NMRによりこれらは生成物および脱保護されたアルデヒド副生成物であることが判明した。以下の再保護反応を行った。

【0232】

窒素下、乾燥器で乾燥した、ディーンスタークを備えた三頸丸底フラスコに、トルエン (250mL)、カラム精製した生成物 (3.0g)、エチレングリコール (4.6mL)、およびp-トルエンスルホン酸一水和物 (0.150g) を加えた。反応混合物を還流し、ディーンスタークトラップを日中はできるだけ排液したが、夜間はいっぱいのまま放置した。TLCプレート上で1スポットだけになった後、加熱を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物を脱イオン水 (4 × 200mL) で抽出し、合わせた水層をメチルtert-ブチルエーテル (2 × 200mL) で抽出した。合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを

10

20

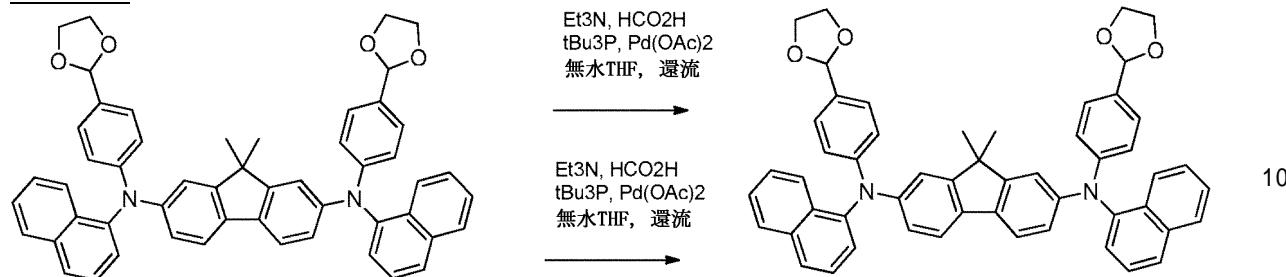
40

50

ろ過により除去し、溶媒を蒸発により除去した。粗生成物をアセトン(20mL)に溶解し、MeOH(500mL)中に沈澱させた。ろ過によって固体を得、減圧下で乾燥して、生成物(2.4g)を得た。構造をNMRで確認した。

【0233】

15の合成

9 N2,N7-ビス(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの脱ハロゲン化

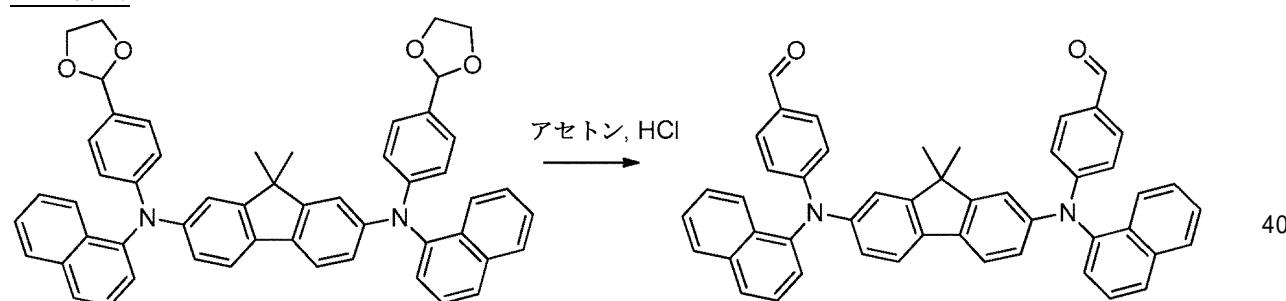
窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、N2,N7-ビス(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(2.4g)、無水THF(250mL)、トリエチルアミン(4.36mL)、およびギ酸(1.18mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(5mL)中の酢酸パラジウム(II)(0.07g)およびトリ-tert-ブチルホスフィン(0.095g)を加えた。反応混合物を終夜加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をエバポレーターにより除去した。粗生成物をそれ以上精製せずに二回目の脱ハロゲン化を行った。

【0234】

窒素下、清浄で乾燥した丸底フラスコに、N2,N7-ビス(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(2.4g)、無水THF(250mL)、トリエチルアミン(4.36mL)、およびギ酸(1.18mL)を加えた。反応混合物を強い窒素気流で30分間脱気した後、トルエン(5mL)中の酢酸パラジウム(II)(0.07g)およびトリ-tert-ブチルホスフィン(0.095g)を加えた。反応混合物を終夜加熱還流した後、熱を除去し、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をエバポレーターにより除去した。粗生成物をそれ以上精製せずに次の脱保護反応に進めた。

【0235】

16の合成

4,4'-((9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(ナフタレン-1-イルアザンジイル))ジベンズアルデヒドの合成

三頸丸底フラスコに、N2,N7-ビス(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-9,9-ジメチル-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(2.42g)およびアセトン(250mL)を加えた。2M塩酸溶液(20mL)を反応混合物に添加漏斗からゆっくり加えた。TLCが反応完了を示した後、溶媒を蒸発により除去した。酢酸エチル(400mL)を加え、反応混合物を脱イオン水(4×200mL)を用いて抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を蒸発により除去した。生成物(1.7g)をフラッシュクロマトグラフィ

10

20

30

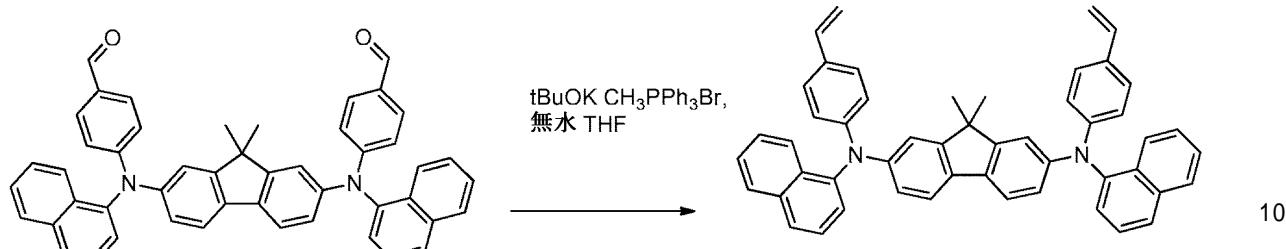
40

50

により、ヘキサン、およびヘキサン中5%と、次いで15%酢酸エチルを用いて精製した。構造をNMRで確認した。

【0236】

17 (PLX-B) の合成

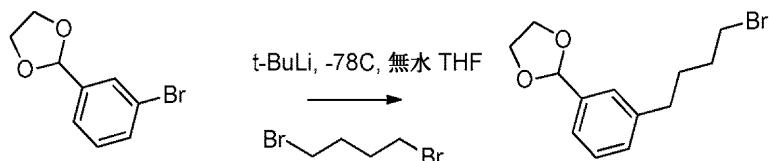


9,9-ジメチル-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ビス(4-ビニルフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

窒素下、乾燥器で乾燥した三頸丸底フラスコに、無水THF (175mL)、カリウムtert-ブトキシド (0.91g)、および臭化メチルトリフェニルホスホニウム (2.78g) を加えた。混合物を10分間攪拌した。無水THF (125mL) 中の4,4'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(ナフタレン-1-イルアザンジイル)ジベンズアルデヒド (1.7g) を添加漏斗から反応混合物に30分かけて滴加した。反応溶液をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。生成物 (0.95g) をフラッシュクロマトグラフィにより、100%ヘキサンと、次いでヘキサン中1%酢酸エチルを用いて精製した。構造をNMRで確認した。

【0237】

実施例5：



2-(3-(4-ブロモブチル)フェニル)-1,3-ジオキソランの合成

500ml添加漏斗、低温温度計および磁気攪拌子を備えた清浄で乾燥した2000ml丸底フラスコに、窒素下、無水テトラヒドロフラン (800.0ml) を加えた。2-(3-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン (33.0ml、0.2183mol) をこのフラスコにシリングで加えた。反応容器をドライアイス/アセトン浴中に温度が < -65° となるまで置いた。次いで、反応混合物を攪拌速度550rpmで45分間攪拌し、この温度での攪拌機の完全性を確認した。tert-ブチルリチウム溶液 (257.0ml、0.4690mol) を添加漏斗にカニューレにより加え、次いで反応混合物に温度が -65° よりも絶対に上がらないように滴加した。添加後、反応混合物を30分間攪拌した。次いで、容器をドライアイス/アセトン浴から取り出し、-20° の温度まで昇温させた。次いで、容器を再度ドライアイス/アセトン浴中に温度が < -65° となるまで置いた。1,4-ジブロモブタン (103.5ml、0.8740mol) を反応混合物に、現在の温度を維持しながらシリングから滴加した。添加後、反応混合物をこの温度で30分間攪拌した。反応混合物をその後12時間かけて室温までゆっくり昇温させた。昇温後、イソプロパノール (20.0ml) のシリングからの添加により反応を停止した。

【0238】

反応停止後、溶媒を最高温度70° を用いてロータリーエバボレーションにより除去した。メチルtert-ブチルエーテル (700.0ml) を加え、溶液を脱イオン水 (200.0ml × 8) で洗浄した。有機分画を集め、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。次いで、固体を、セライトのベッドを通した減圧ろ過により除去した。溶媒を、最高温度70° を用いてロータリーエバボレーションにより除去した。次いで、粗生成物を100° で4時間の減圧蒸留により精製し、1,4-ジブロモブタンの大部分を除去した。さらなる精製を、シリカゲルでの自動フラッシュクロマトグラフィにより、溶離剤として3%酢酸エチル/97%ヘキサンを用いて

10

20

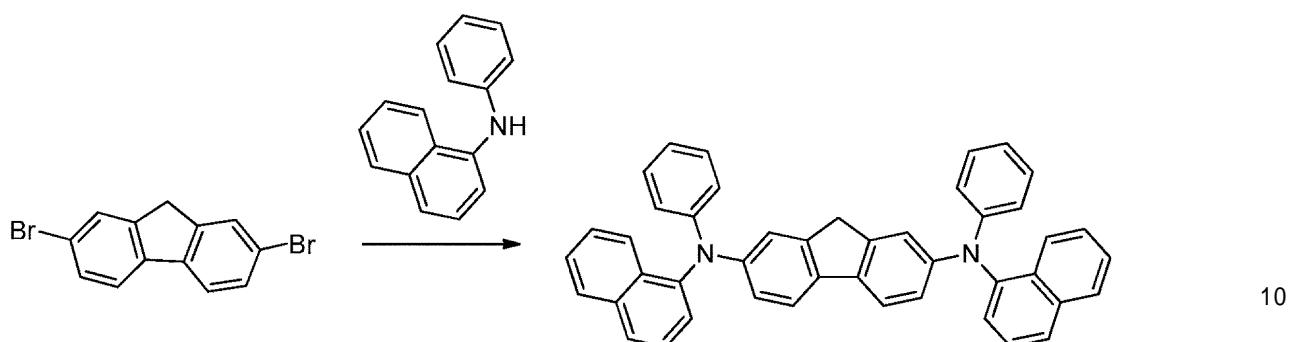
30

40

50

実施した。これによりNMRおよびGC-MSで確認した純粋な生成物を得た。

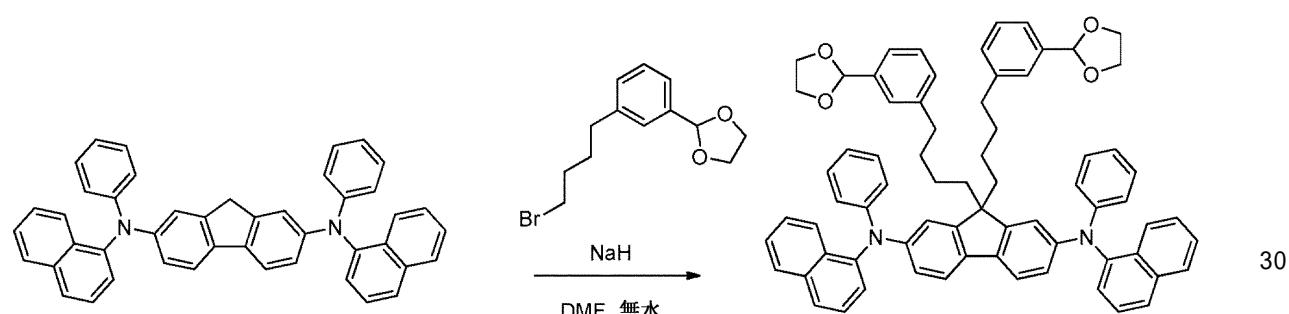
【0239】



N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-N2,N7-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

2リットル三頸丸底フラスコに無水トルエン(1000mL)をカニューレで加えた。2,7-ジプロモフルオレン(50.0g)をこのフラスコに加え、次いですべて溶解するまで攪拌した。次いで、N-フェニル-1-ナフチルアミン(81.14g)を加えた。反応容器を強い窒素気流で30分間バージし、続いてナトリウムtert-ブトキシド(44.5g)を漏斗で加えた。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(5.65g)を反応混合物に加えた。無水トルエン(20mL)中のトリ-tert-ブチルホスフィン(3.75g)をシリングから加えた。反応混合物を2時間加熱還流し、反応完了を薄層クロマトグラフィで確認した。容器を熱から取り除き、室温まで冷却した。反応溶液をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過し、次いで溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。粗製材料を、最初はフラッシュクロマトグラフィにより、続いて昇華により精製して、NMR的に純粋な生成物を得た。

【0240】



9,9'-ビス(4-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ブチル)-N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-N2,N7-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

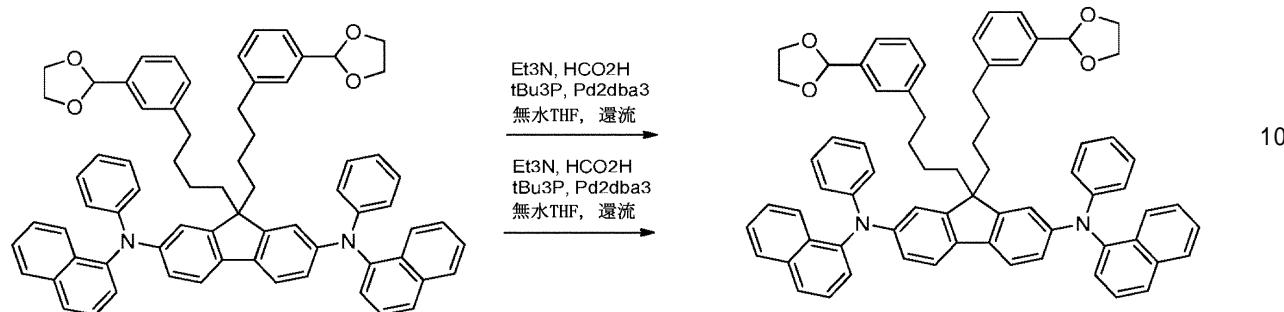
磁気攪拌子、高温温度計、および添加漏斗を備えた1リットル三頸丸底フラスコを、不活性雰囲気のグローブボックスに入れた。このフラスコに水素化ナトリウム(0.63g)を加え、ゴム栓で密封した。無水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(125mL)中のN2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-N2,N7-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(5.00g)の溶液を不活性雰囲気下で調製した。この時点で、すべての装置を不活性雰囲気のグローブボックスから取り出した。反応フラスコに鉛油バブラーを取り付けた。次いで、反応容器を冷水浴に入れた。次いで、N2,N7-ジ(ナフタレン-1-イル)-N2,N7-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン/無水DMF溶液を反応混合物にシリングからゆっくり滴加した。反応混合物を水浴中で30分間攪拌した。次いで、容器を水浴から取り出し、室温でさらに30分間攪拌した。次いで、無水DMF(15mL)中の2-(3-(4-ブロモブチル)フェニル)-1,3-ジオキソラン(5.71g)の溶液を調製し、反応混合物にシリングから滴加した。反応混合物を室温で1時間攪拌し、次いで80°Cの油浴にさらに1時間置いた。反応完了を薄層クロマトグラフィで確認し、熱から取り除いた。反応混合物をわずかに凍った脱イオン水(400mL)に激しく攪拌しながら分割してゆっくり加えることにより反応停止した。次いで、酢酸エチル(100mL)をこのフラスコに加え、15分間攪拌した。この混合物を2リットル分液漏斗に入れ、さらに酢酸エチル(100mL)を加えた。水相を酢酸エチル(350mL)で再度抽出し、すべての有機分画を合わせ、脱イオン水(3×350mL)で洗浄した。得られた有機分画を無水硫酸ナ

40

50

トリウムで乾燥し、固体を重力ろ過により除去した。シリカゲルを得られた無水溶液に加え、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去して、シリカに吸着した粗製材料を得た。フラッシュクロマトグラフィを溶媒系として酢酸エチル/ヘキサンを用いて実施した。最低量のアセトンから冷メタノール(2×950mL)への沈澱によりさらに精製して、NMR的に純粋な生成物を得た。

【0241】



9,9-ビス(4-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ブチル)-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの一回目の脱ハロゲン化

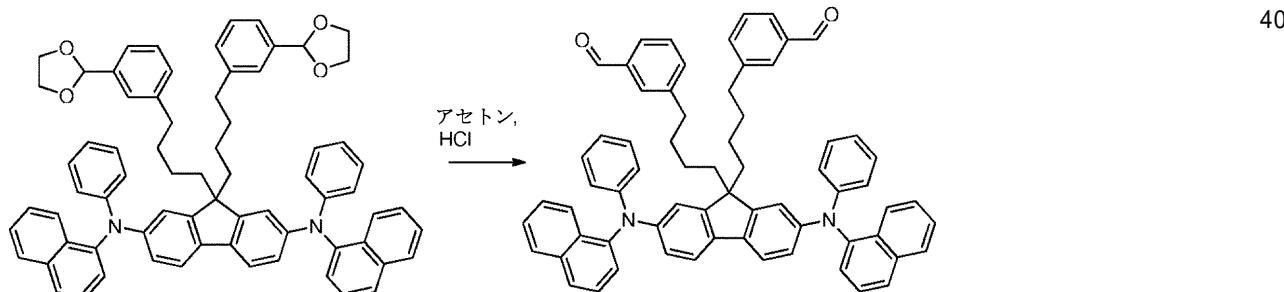
1リットル三頸丸底フラスコに9,9-ビス(4-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ブチル)-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(1 2.3g)を加えた。次いで、無水テトラヒドロフラン(THF)(500mL)をこのフラスコに加えた。次いで、トリエチルアミン(17.0mL)およびギ酸(4.6mL)を反応混合物にシリングジから加えた。反応容器を強い窒素気流で30分間バージした。酢酸パラジウム(II)(0.27g)を反応混合物に加えた。次いで、無水トルエン(10mL)中のトリ-tert-ブチルホスファイン(0.36g)をシリングジにより加え、反応混合物を加熱還流した。2時間後、反応混合物を熱から取り外し、室温まで冷却した。反応溶液をセライトおよびシリカゲルプラグを通してろ過した。溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。

【0242】

9,9-ビス(4-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ブチル)-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの二回目の脱ハロゲン化

1リットル三頸丸底フラスコに9,9-ビス(4-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ブチル)-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(1 2.3g)を加えた。次いで、無水テトラヒドロフラン(THF)(500mL)をこのフラスコに加えた。次いで、トリエチルアミン(17.0mL)およびギ酸(4.6mL)を反応混合物にシリングジから加えた。反応容器を強い窒素気流で30分間バージした。酢酸パラジウム(II)(0.27g)を反応混合物に加えた。次いで、無水トルエン(10mL)中のトリ-tert-ブチルホスファイン(0.36g)をシリングジにより加え、反応混合物を加熱還流した。2時間後、反応混合物を熱から取り外し、室温まで冷却した。反応溶液をセライトおよびシリカゲルプラグを通してろ過した。溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。

【0243】



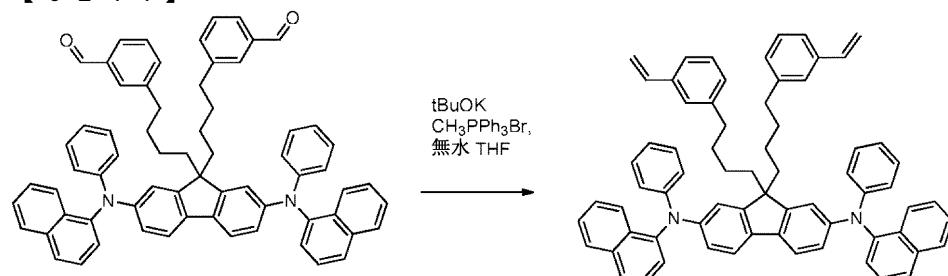
3,3'-((2,7-ビス(ナフタレン-1-イル(フェニル)アミノ)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(ブタン-4,1-ジイル))ジベンズアルデヒドの合成

磁気攪拌子および添加漏斗を備えた1リットル三頸丸底フラスコに、アセトン(500mL)

50

中の9,9-ビス(4-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ブチル)-N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ジフェニル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン(12.3g)の溶液を加えた。塩酸溶液(61.0mL、2.0M)をフラスコの一番上にある添加漏斗にシリンドにより移した。酸溶液を反応混合物に激しく攪拌しながら滴加した。反応混合物を酸の添加後さらに30分間攪拌した。反応完了を薄層クロマトグラフィで確認し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。酢酸エチル(750mL)を得られた混合物に加え、この溶液を脱イオン水(5×200mL)で洗浄した。有機分画を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を重力ろ過により除去した。シリカゲルを溶液に加え、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去して、シリカに吸着した粗製材料を得た。粗生成物をまずフラッシュクロマトグラフィにより溶離剤として酢酸エチル/ヘキサンを用いて精製した。得られた材料を最低量のアセトンに溶解し、冷メタノール(3×750mL)中に沈澱させた。減圧ろ過により回収した固体を乾燥し、NMRにより純粋な生成物であると判定した。

【0244】



10

20

N₂,N₇-ジ(ナフタレン-1-イル)-N₂,N₇-ジフェニル-9,9-ビス(4-(3-ビニルフェニル)ブチル)-9H-フルオレン-2,7-ジアミンの合成

窒素下、1リットル三頸丸底フラスコに、無水THF(400mL)、ナトリウムtert-ブトキシド(2.69g)、臭化メチルトリフェニルホスホニウム(8.28g)を加えた。反応混合物を10分間攪拌した。次いで、無水THF(15mL)中の3,3'-(2,7-ビス(ナフタレン-1-イル(フェニル)アミノ)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(ブタン-4,1-ジイル)ジベンズアルデヒド(7.12g)を添加漏斗から滴加した。30分後、反応混合物をセライト/シリカゲルプラグを通してろ過した。溶媒を蒸発により除去した。フラッシュクロマトグラフィ(ヘキサン中1~3%酢酸エチル)で精製して、NMR的に純粋な生成物(6.8g)を得た。生成物をHPLC等級のアセトンに溶解し、MeOH中で沈澱させて、最終生成物(6.32g)を得た。

30

【0245】

実施例6：インク調合

インクを、トルエン、クロロベンゼン、およびo-キシレンを含むラブセルデバイス(lab cell device)製作において用いる一連の有機溶媒により調合した。無水溶媒をアルゴンで終夜バージして、溶媒中に存在する任意の残留酸素を除去し；次いで、バージした溶媒をHTLインクの調合用に用いた。すべてのインクをグローブボックス内、窒素環境下で調合し、褐色バイアル中で保存し、いかなる種類の光分解および光酸化も防止するために光へのいかなる曝露も回避した。

【0246】

40

PLX-Aと呼ぶインクを調合するために、HTL材料PLX-DおよびPLX-Iを70:30の重量比で混合し、トルエン中に1重量/重量%全固形分で溶解した。両方の分子を秤量してバイアル中で混合し、その後バージした溶媒を加えた。インク中に材料を溶解するために加熱は必要なかった。

【0247】

インクB(下記)を調合するために、材料PLX-DおよびPLX-Bを90:10の重量比で混合し、トルエン中に1重量/重量%全固形分で溶解した。

【0248】

インクC(下記)を調合するために、材料PLX-LおよびPLX-Bを50:50の重量比で混合し、トルエン中に1重量/重量%全固形分で溶解した。

50

【0249】

実施例7：フィルム形成

PLX-Nと呼ぶインクを、PLX-Dから溶液中で熱重合することにより調製した。モノマーの濃縮溶液を無酸素のアルゴンパージしたトルエン中、30重量%全固形分で作成した。モノマー溶液および攪拌子を清浄な圧力反応器に加えた。反応混合物を、窒素グローブボックス内の150~155 °Cの砂浴中で加熱した。反応混合物を13時間加熱し、その時点でゲルが生成した。反応混合物を冷却し、1%全固形分まで希釈し、80 °Cに再加熱してすべての固体を溶解した。次いで、この溶液を1μmのガラスフィルターを通してろ過し、0.32%全固形分のインクを得た。

【0250】

10

PLX-Aなどの前述のインクのフィルム特性を試験するために、インクを0.45μmのPTFEフィルターを用いて予備ろ過し、次いで基板上に分配し、正孔注入層の上にスピンドルコーティングした。

【0251】

フィルム試験

PLX-AのHOMOは、-5.28eVで、トルエン洗浄後に約100%のフィルム保持を有する。

インクBのHOMOは、-5.36eVで、トルエン洗浄後に約100%のフィルム保持を有する。

インクCのHOMOは、-5.38eVで、トルエン洗浄後に約100%のフィルム保持を有する。

【0252】

HTL特徴決定（PLX-A）

20

パラメーター	単位	値/評価
HOMO (AC2から)	eV	5.28
LUMO (算出)	eV	2.04
バンドギャップ (吸収スペクトルから)	eV	3.24
フィルムのトルエンに対する溶媒耐性	厚さ変化%	ほぼゼロ (約100% フィルムを保持)
粘度	cP	25°Cにおいて0.67 cP

30

【0253】

実施例8：光学顕微鏡検査およびフィルム品質

PLX-Aについて、500×の光学顕微鏡画像は良好なフィルム品質を示し（図1）、AFMからの二乗平均平方根粗さは0.24nmであった。

【0254】

40

対照的に、NQ（NQは非水性である）を基本とするHILの上に小分子HTL材料PLX-Aをアノールすると、フィルムのビード化が観察された（図2）。

【0255】

理論によって縛られてはいないが、問題はTgおよび低い分子量に依存しうる。

【0256】

実施例9：予備重合

材料の分子量は、Tgを相殺し、凝集/ビード形成の速度を低減するための予備重合を実施することによって増大した。予備重合を3つの異なるアプローチによって実施した。

【0257】

(1) 热による予備架橋

HTL、PLX-Dを無酸素のアルゴンパージしたトルエンに高濃度（30重量/重量%）で溶解

50

し、次いでグローブボックス内に置いた砂浴中の圧力反応器内で150～155 ℃においてゲルが生成するまで加熱した。次いで、このゲルをトルエンに再度溶解して、標的濃度を得た。分子量の増大に伴い、ビード形成の問題は図3の顕微鏡写真に示すとおりうまく解決された。

【0258】

(2) インクに対する、UVによる予備架橋

HTL化合物W（上の構造）を無酸素トルエンに溶解してインクを調合した。HTLインクを調製した後、インクを部分的に架橋するためにUV光に曝露した。UV曝露後、インクは粘度が高くなり、標的インク濃度まで再度希釈して、必要とするフィルム厚を得た。次いで、インクをスピinnさせ、200 ℃でアニールした。500×の光学顕微鏡画像は良好なフィルム品質を示した（図4）。同じ実験を化合物WおよびPLX-Dの混合物でも試行し、同様の結果を得た。

10

【0259】

(3) フィルムに対する、UVによる予備架橋

HTL PLX-Dを無酸素トルエンに溶解してインクを調合した。HTLインクをHIL上にスピinnさせた後、フィルムをUV下と、次いで熱（200 ℃）アニーリング下でアニールした。500×の光学顕微鏡画像は良好なフィルム品質を示した（図5）。

【0260】

実施例10：メタ対パラ、PLX-B対PLX-C

20

架橋の速度と比べての反応速度、すなわち結晶化の速度（分子の凝集に対する親和性）、および形態に対する影響を調べるために、PLX-CおよびPLX-Bでフィルム試験を実施した。メタ置換とパラ置換の影響を調べた。PLX-C（パラ）はPLX-B（メタ）と同様には機能しなかった（それぞれ図6および7参照）。異なる置換によって非常に異なるフィルム形成が見られた。

【0261】

実施例11：寿命試験

PLX-DおよびPLX-Iの混合物を含む組成物を調製した。2つの構成要素の重量比を変動させて、寿命試験に対する影響を判定した（図8参照）。PHOLEDデバイスにおけるHTLインク調合物のスクリーニングに基づいて現在の調合物を選択し、異なる混合物の相対的寿命性能を表2および図9に示す。（加速LT80試験：デバイスがその輝度の値の80%まで分解するのに要する時間）。この尺度での基準HTLは0.7である。本試験において70:30の比がデバイスの最良の寿命を示した。

30

【0262】

【表2】

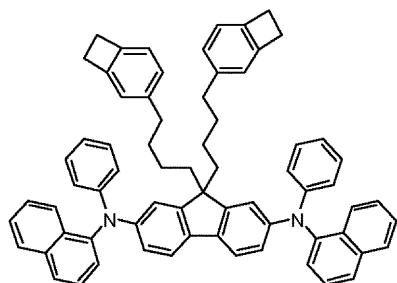
インク*	アニーリング温度 (°C)	フィルム形成
インクA	250	AQ
インクB	200	AQ/NQ
インクC	200	AQ/NQ

40

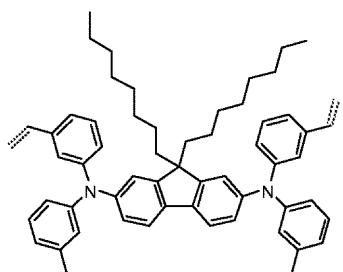
* 構造を以下に詳細に記載。

【0263】

表2において、インクAは、



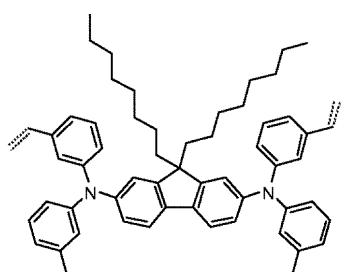
30 重量 %



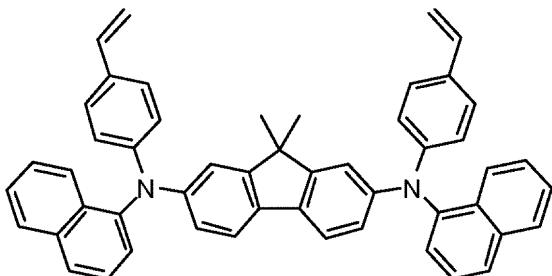
70 重量 %

10

を含む。インクBは、



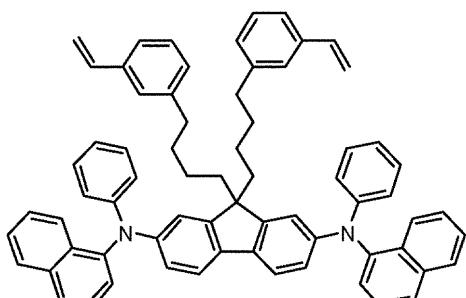
90 重量 %



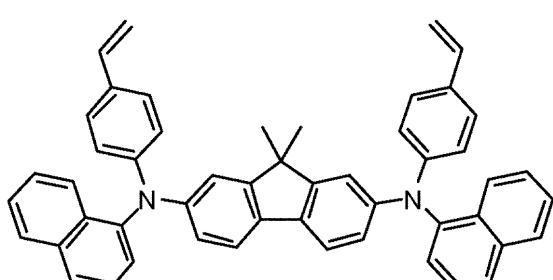
10 重量 %

20

を含む。インクCは、



50 重量 %



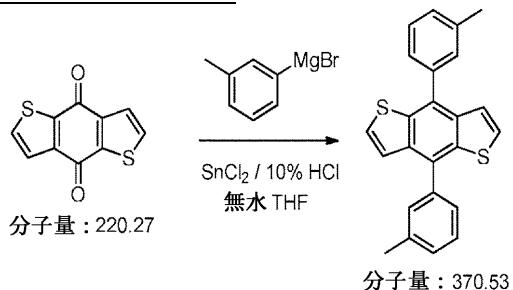
50 重量 %

30

を含む。

【0264】**実施例12：TLCにより測定した安定性試験**

化合物PLX-DおよびPLX-Iの相対的安定性を、TLC測定により評価した。固体試料をグローブボックス内の褐色バイアル中に6週間（化合物PLX-D）および7週間（PLX-I）保存した。TLCの単一スポットは、生成物は1つだけで、分解もないことを示していた。複数のスポットがあれば、それは分解があることを示していた。化合物PLX-Dは2つのスポットを示した（安定性が低い）。化合物PLX-Iは1つのスポットを示した（安定性が高い）。

【0265】**さらなる合成：****実施例13：核の合成**

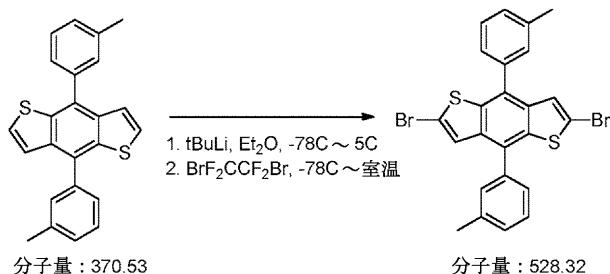
40

50

4,8-ジ-m-トリルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンの合成

還流冷却器、磁気攪拌子、およびアダプターフきの温度計を備えた、清浄で乾燥した200mL丸底フラスコを調製し、パージし、次いで4,8-ジヒドロベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-4,8-ジオン(7.34g、0.0333mol)を加えた。次いで、無水テトラヒドロフラン(900.0mL)をこのフラスコにカニューレで加え、攪拌を開始した。反応容器に熱を加えて、この材料を溶解した。反応容器を水浴に入れ、臭化m-トリルマグネシウム溶液(100mL、0.1000mol)をカニューレから加えた。添加後、容器を水浴から取り出し、1時間加熱還流した。次いで、反応混合物を熱から取り除き、室温まで冷却し、臭化m-トリルマグネシウム溶液(100mL、0.1000mol)をカニューレから加え、反応混合物を再度1時間加熱還流した。反応の進行をGC-MSでモニターし、出発原料は存在しなかった。続いて反応混合物を熱から取り除き、終夜室温まで冷却した。次いで、塩酸(160.0mL、10%)/塩化スズ(II)(30.05g、0.1333mol)溶液を調製し、反応混合物にシリングで加えた。反応容器を再度1時間加熱還流し、次いで熱から取り除き、室温まで冷却した。溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。酢酸エチル(500.0mL)を加え、粗製混合物はほとんど溶解した。これを脱イオン化H₂O(500mL)で1回洗浄し、固体を含む有機層を集めた。固体を減圧ろ過により除去し、回収し、熱メタノールで洗浄した。ろ液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。残りの粗製材料に、アセトン(25.0mL)およびメタノール(500.0mL)を加え、粉碎して1時間加熱還流した。得られた溶液中の固体を減圧ろ過して回収した。精製中に回収したすべての固体はNMR分光法によって純粋であることが判明した。

【0266】



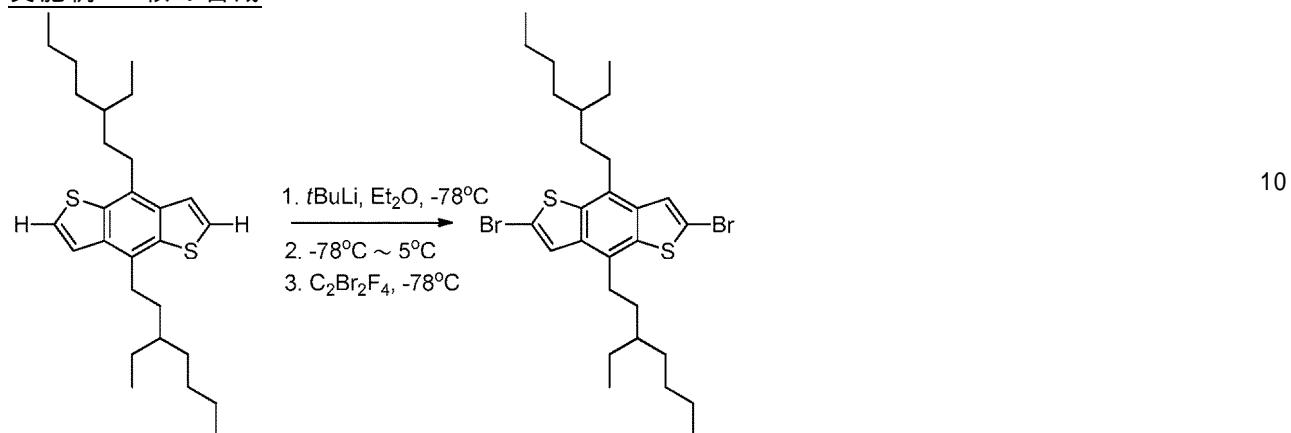
2,6-ジブロモ-4,8-ジ-m-トリルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンの合成

添加漏斗、磁気攪拌子、およびアダプターフきの低温温度計を備えた1000mL丸底フラスコに、4,8-ジ-m-トリルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(TH-1-180、4.50g、0.0121mol)を加えた。次いで、無水テトラヒドロフラン(300.0mL)をこのフラスコに攪拌しながらカニューレで加えた。この出発原料のテトラヒドロフラン中の溶解性は非常に低いことに留意することが重要である。反応容器をヒートガンで、激しく攪拌しながらすべての4,8-ジ-m-トリルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンが溶解するまで加熱した。反応混合物をドライアイス/アセトン浴に、-70℃よりも低い温度になるまで置いた。tert-ブチルリチウム溶液(19.5mL、0.0330mol)を添加漏斗にシリングで移し、反応混合物に滴加した。-68℃よりも高くならないように温度をモニターした。添加後、反応混合物をこの温度で30分間攪拌した。反応混合物をドライアイス/アセトン浴から取り出し、5℃よりも高い温度まで昇温させた。反応混合物を、-70℃の温度に達するまで、再度ドライアイス/アセトン浴中に置いた。ジブロモテトラフルオロエタン(12.6g、0.0486mol)を反応混合物にシリングで滴加し、30分間攪拌した。反応容器をドライアイス/アセトン浴から取り出し、週末の間に室温までゆっくり昇温させた。TLCを用いて反応完了を確認した。次いで、脱イオン化H₂O(20.0mL)をシリングで加えることにより、反応を停止した。溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。得られた粗製材料を熱クロロホルム(500.0mL)に溶解し、脱イオン化H₂O(1×300.0mL)で洗浄した。有機分画を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体をろ過により除去し、溶媒を蒸発により除去した。メタノール/脱イオン化H₂O 1:1の溶液(300.0mL)を粗生成物に加え、粉碎して45分間加熱還流した。フラスコを冷却し、固体を減圧ろ過した。メタノール(250.0mL)を粗製固体に加え、

再度粉碎して激しく攪拌しながら1時間加熱還流した。固体を熱エタノール溶液から減圧ろ過し、減圧下で乾燥した。これによりGC-MSおよびNMRにより確認した純粋な生成物を得た。

【0267】

実施例14-核の合成

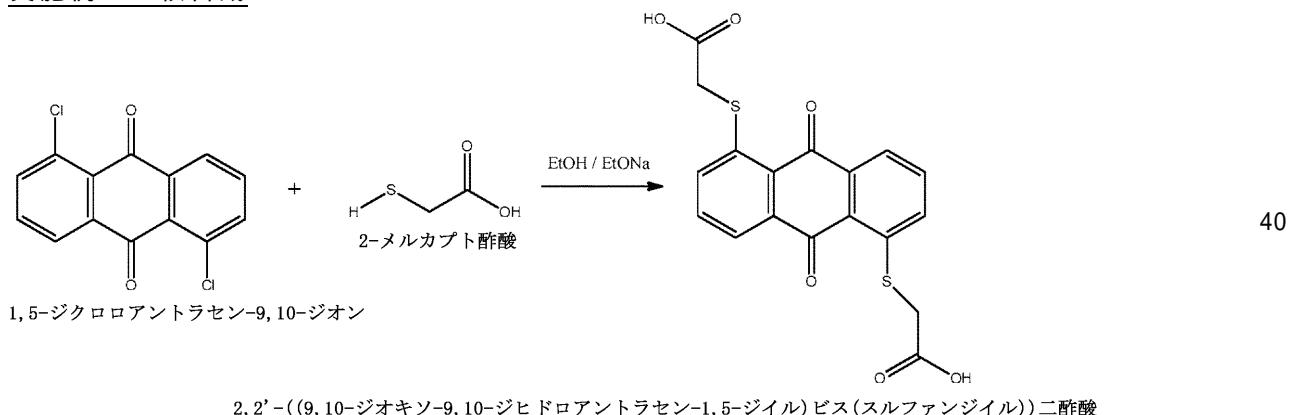


2,6-ジブロモ-4,8-ビス(3-エチルヘプチル)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンの合成

乾燥した三頸フラスコに窒素を流し、4,8-ビス(3-エチルヘプチル)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (30.7g、0.0693mol) およびジエチルエーテル (Et_2O) (700mL、0.1M) をカニューレで加えた。反応フラスコを-78まで冷却し、ヘキサン中tert-ブチルリチウムの1.3M溶液 (144mL、0.187mol) を脱酸素シリングで滴下した。-78で30分間攪拌した後、溶液を5まで昇温させ、攪拌を5分間続け、その時点で反応混合物を-78まで再度冷却した。ジブロモテトラフルオロエタン (33mL、0.277mol) を反応フラスコに滴加し、攪拌を-78で1時間続けた。冷却浴を取り除き、反応混合物を周囲温度まで昇温させた。反応が完了したら、冷脱イオン水 (20ml) を反応フラスコにゆっくり加えた。次いで、反応混合物を冷脱イオン水に加え、メチルtert-ブチルエーテルで3回抽出した。合わせた有機層を水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウム (MgSO_4) で乾燥した。生成物をろ過した後、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。粗生成物をテトラヒドロフランに溶解し、冷メタノール中で沈澱させた。沈澱をろ過により得、純粋な生成物を得た。生成物のさらなる量を、メタノール/テトラヒドロフランろ液を濃縮して回収することができる。

【0268】

実施例15：核合成



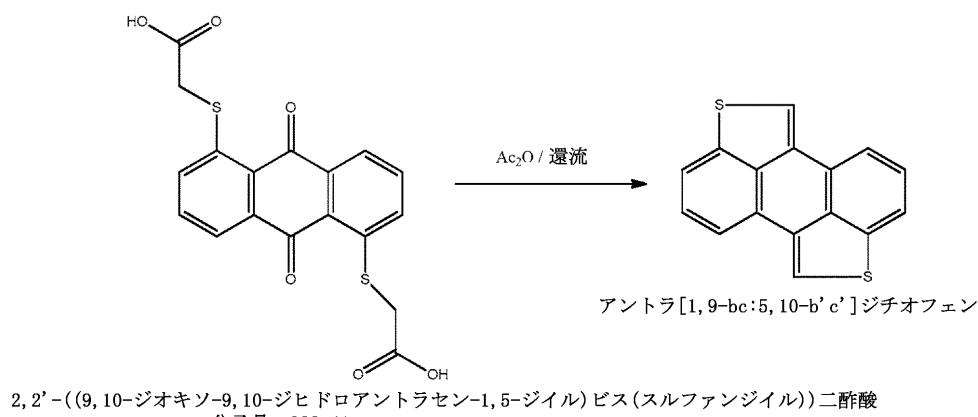
2,2'-((9,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロアントラセン-1,5-ジイル)ビス(スルファンジイル))二酢酸の合成

無水エタノール (2000.0ml) を、還流冷却器、攪拌機、およびアダプターフキの温度計を備えた5000ml三頸丸底フラスコに加えた。ナトリウム (24g、1.0439mol) を1.5から2時間かけて少量ずつゆっくり加えた。次いで、1,5-ジクロロアントラセン-9,10-ジオン (45

50

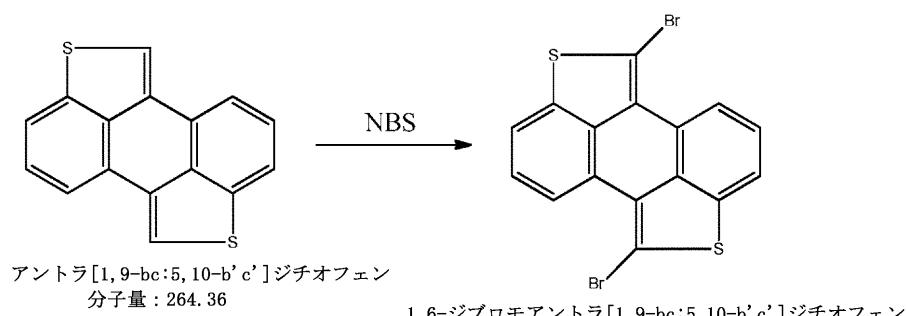
.6g、0.1646mol)、2-メルカプト酢酸(25.6ml、0.3668mol)、二酸化マンガン(8g、0.0920mol)、および15-クラウン-5(0.8g、0.0036mol)を反応混合物に加えた。混合物を窒素下、70°で10時間加熱した。室温まで冷却した後、脱イオン化H₂O(1500ml)を搅拌しながら懸濁液に加えた。得られた溶液をろ過し、2.0M HClをろ液に加えて、黄色沈澱を生じた。黄色固体を遠心沈降によって回収し、脱イオン化H₂Oで3回洗浄し、次いで乾燥器で乾燥して、54gの生成物(収率84%)を得た。

【0269】

アントラ[1,9-bc:5,10-b'c']ジチオフェンの合成

微細に粉碎した2,2'-(9,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロアントラセン-1,5-ジイル)ビス(スルファンジイル)二酢酸(120g、0.3090mol)を、還流冷却器を備えた3000ml三頸丸底フラスコ中の無水酢酸(1800ml)にゆっくり加えた。反応混合物を窒素下、ガスの細かい気流発生が完全に止まるまで4時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、黒色の粗生成物を得た。黒色の粗生成物を単離し、減圧下で昇華させて、純粋な生成物 57.7g(収率71%)を得た。

【0270】

1,6-ジブロモアントラ[1,9-bc:5,10-b'c']ジチオフェンの合成

アントラ[1,9-bc:5,10-b'c']ジチオフェン(18g、0.0681mol)を2000ml三頸丸底フラスコ中の無水DMF(1125ml)に加えた。懸濁液を窒素気流下、140°で、出発原料が完全に溶解するまで加熱した。溶液を約60°まで冷却した。無水DMF(191ml)中のN-ブロモスクシンイミド(30.3g、0.1702mol)を反応フラスコにゆっくり加えた。生成物がたちに沈澱した。混合物を激しく搅拌しながら約80°まで1時間加熱した。冷却後、沈澱をろ過し、アセトンで洗浄し、乾燥して、27.44gの生成物(収率95%)を得た。

【0271】

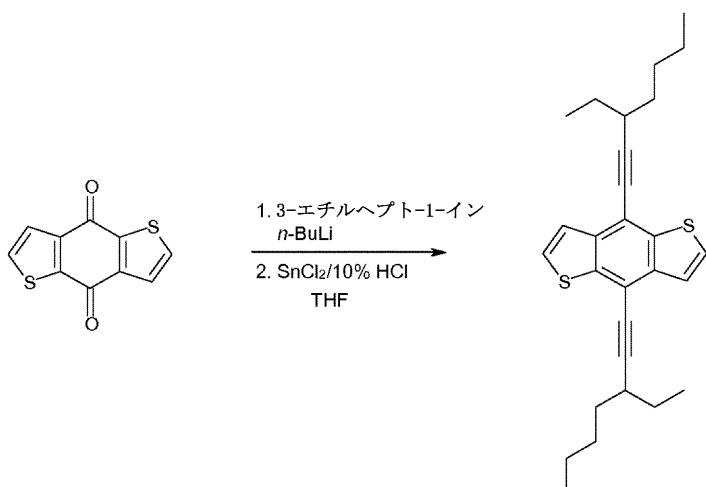
実施例16：核合成

10

20

30

40

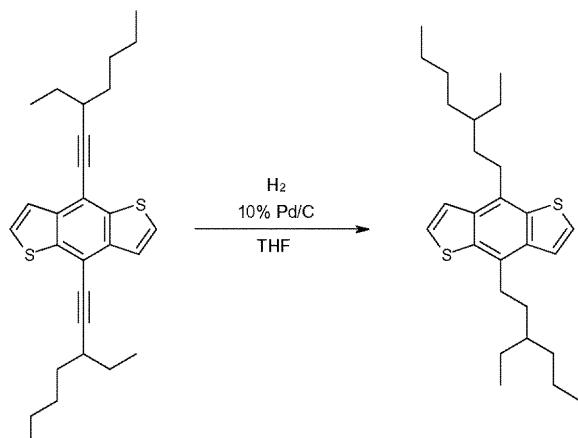


10

4,8-ビス(3-エチルヘプト-1-イニル)チエノ[2,3-f]ベンゾチオフェンの合成

還流冷却器を取り付けた、乾燥した500mL三頸フラスコにN₂を流し、3-エチルヘプト-1-イン（10.5g、0.084mol）およびTHF（200mL、0.4M）を脱酸素シリンジで加えた。反応フラスコを0℃まで冷却し、ヘキサン中n-ブチルリチウムの2.5M溶液（32.2mL、0.080mol）を脱酸素シリンジで滴加した。0℃で30分間攪拌した後、溶液を周囲温度まで昇温させ、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-4,8-ジオン（4.43g、0.02mol）を分割して加えた。反応混合物を周囲温度で3日間攪拌した。反応が完了すれば、冷脱イオン水（3ml）を反応フラスコにゆっくり加えた。10%HCl（10ml）に溶解したSnCl₂（3g）の溶液を反応混合物に加え、温度を還流するまで上げて1時間攪拌し、次いで反応混合物を周囲温度まで冷却した。反応混合物を、10%HCl（10mL）を含む冷水（200mL）に加え、ヘキサン（300ml）で3回抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウム（MgSO₄）で乾燥した。生成物をろ過した後、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。生成物を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーを用い、ヘキサン/クロロホルム（勾配）で精製して、無色油状物（3.0g、35%）を得た。

【0272】



30

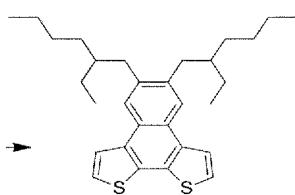
4,8-ビス(3-エチルヘプチル)チエノ[2,3-f]ベンゾチオフェンの合成

乾燥した250mL一頸フラスコにN₂を流し、4,8-ビス(3-エチルヘプト-1-イニル)チエノ[2,3-f]ベンゾチオフェン（3.04g、0.007mol）、Pd/C湿式支持体（0.82g、10%）およびTHF（15mL、0.5M）を加えた。フラスコを排気し、水素を充填した。フラスコを水素雰囲気下に維持し、TLCでモニターした。反応完了後、混合物をセライトを通してろ過し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。

【0273】

実施例17：核合成

40

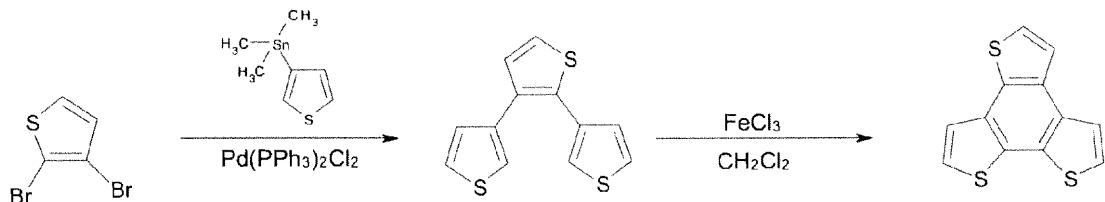


この化合物の合成は、米国特許出願公開第2011/0028644号（譲受人：Plextronics, Inc.）に記載されている。

【0274】

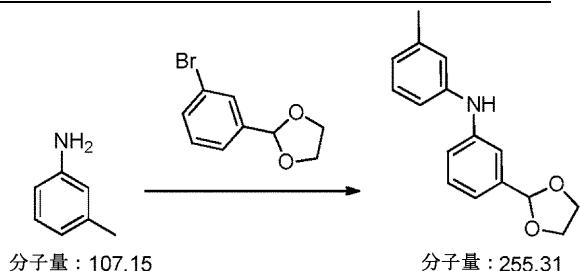
実施例18：核合成

中心フェニル環に縮合している3つのチオフェンを含む下記の部分を核として用いて、アリールアミン正孔輸送化合物を調製することができる。合成ストラテジーは米国特許出願公開第2011/0028644号に記載されている。



【0275】

実施例19：アリールアミン、安定化基の合成

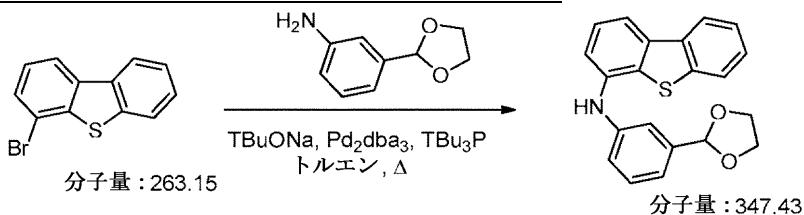


N-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)-3-メチルアニリンの合成

還流冷却器および磁気攪拌子を備えた、清浄で乾燥した500ml丸底フラスコに、窒素でバージし、無水トルエン（250.0ml）をカニューレで加え、m-トルイジン（5.1ml、0.0467mol）をフラスコにシリングで加えた。次に、2-(3-プロモフェニル)-1,3-ジオキソラン（7.8ml、0.0513mol）をシリングで加えた。反応溶液を強い窒素気流で30分間バージした。次いで、ナトリウムtert-ブトキシド（6.73g、0.0701mol）およびPd2dba3（0.85g、0.0009mol）を手で加え、続いてトルエン（約8ml）中のトリ-tert-ブチルホスフィン（0.57g、0.0028mol）をシリングで加えた。容器を約4時間加熱還流した。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、セライトおよびシリカゲルパッドを通してろ過した。溶媒をロータリー-エバボレーションにより除去した。粗製材料を10%酢酸エチル/ヘキサン溶液（20.0ml）に部分的に溶解し、フラッシュカラムクロマトグラフィで精製して、ほぼ純粋な生成物を得た。自動カラムクロマトグラフィ装置を用い、溶離剤として5%酢酸エチル/ヘキサンを用いて、さらなる精製を実施した。これによりNMRで確認して純粋な生成物を得た。

【0276】

実施例20：アリールアミン、安定化基の合成



N-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-アミンの合成

10

20

30

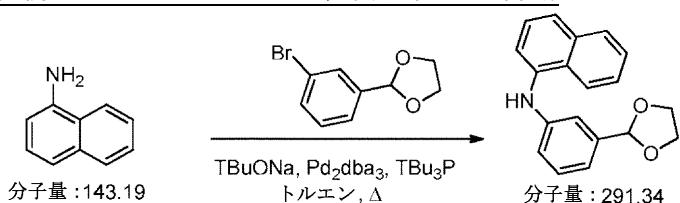
40

50

還流冷却器、磁気攪拌子、およびアダプターフキの温度計を備えた、清浄で乾燥した100ml丸底フラスコを調製し、窒素でバージした。次いで、無水トルエン(500.0ml)中の4-ブロモジベンゾ[b,d]チオフェン(RS-1-170、10.7g、0.0407mol)の溶液を調製し、反応フラスコにカニューレで移した。3-アミノベンズアルデヒドエチレンアセタール(8.1g、0.0488mol)をシリジンで加えた。反応溶液を強い窒素気流で20分間バージした。次いで、ナトリウムtert-ブトキシド(5.86g、0.0610mol)およびPd2dba3(1.10g、0.0012mol)を手で加え、続いてトルエン(約10ml)中のトリ-tert-ブチルホスフィン(0.65g、0.0032mol)をシリジンで加えた。容器を約2時間加熱還流した。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、セライトおよびシリカゲルパッドを通してろ過した。溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。粗製材料をヘキサン/酢酸エチル2:1溶液に溶解し、フラッシュカラムクロマトグラフィにより、酢酸エチル/ヘキサンの勾配溶出系を用いて精製した。これによりNMRで確認して純粋な生成物を得た。

【0277】

実施例21：アリールアミン、安定化基の合成



10

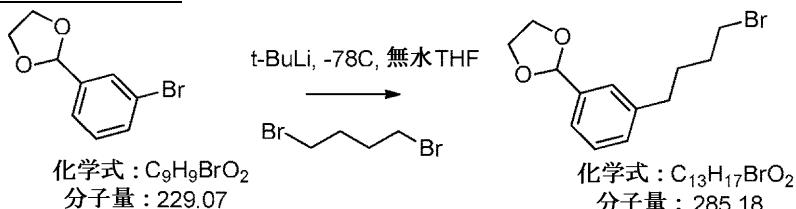
20

N-(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル)ナフタレン-1-アミンの合成

還流冷却器、磁気攪拌子、およびアダプターフキの温度計を備えた、清浄で乾燥した500ml丸底フラスコを調製し、窒素でバージした。無水トルエン(250.0ml)をこのフラスコにカニューレで移した。2-(3-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン(6.0ml、0.0397mol)をシリジンで加え、続いて1-ナフチルアミン(5.08g、0.0355mol)を手で加えた。反応溶液を強い窒素気流で30分間バージした。次いで、ナトリウムtert-ブトキシド(5.60g、0.0583mol)およびPd2dba3(0.65g、0.0007mol)を手で加え、続いてトルエン(約10ml)中のトリ-tert-ブチルホスフィン(1.30g、0.0064mol)をシリジンで加えた。容器を約5時間加熱還流した。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、セライトおよびシリカゲルパッドを通してろ過し、アセトンおよびクロロホルムで十分に洗浄した。溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。粗製材料をフラッシュカラムクロマトグラフィにより、溶離剤として酢酸エチル/ヘキサンを用いて精製した。これによりNMR分光法で確認して純粋な生成物を得た。

【0278】

実施例22：中間体



30

40

2-(3-(4-ブロモブチル)フェニル)-1,3-ジオキソランの合成

500ml添加漏斗、低温温度計および磁気攪拌子を備えた清浄で乾燥した2000ml丸底フラスコに、窒素下、無水テトラヒドロフラン(800.0ml)を加えた。2-(3-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソラン(33.0ml、0.2183mol)をこのフラスコにシリジンで加えた。反応容器をドライアイス/アセトン浴中に温度が<-65°となるまで置いた。次いで、反応混合物を攪拌速度550rpmで45分間攪拌し、この温度での攪拌機の完全性を確認した。tert-ブチルリチウム溶液(257.0ml、0.4690mol)を添加漏斗にカニューレにより加え、次いで反応混合物に温度が-65よりも絶対に上がらないように滴加した。添加後、反応混合物を30分間攪拌した。次いで、容器をドライアイス/アセトン浴から取り出し、-20の温度まで昇

50

温させた。次いで、容器を再度ドライアイス/アセトン浴中に温度が $< -65^{\circ}$ となるまで置いた。1,4-ジブロモブタン(103.5ml, 0.8740mol)を反応混合物に、現在の温度を維持しながらシリンジから滴加した。添加後、反応混合物をこの温度で30分間攪拌した。反応混合物をその後12時間かけて室温までゆっくり昇温させた。昇温後、イソプロパノール(20.0ml)のシリンジからの添加により反応を停止した。

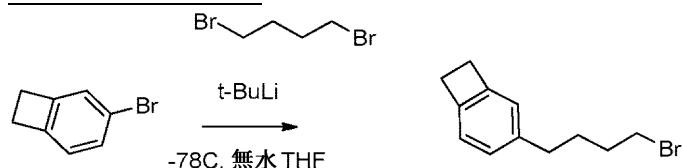
【0279】

反応停止後、溶媒を最高温度70 $^{\circ}$ を用いてロータリーエバボレーションにより除去した。メチルtert-ブチルエーテル(700.0ml)を加え、溶液を脱イオン水(200.0ml $\times 8$)で洗浄した。有機分画を集め、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。次いで、固体をセライトのベッドを通した減圧ろ過により除去した。最高温度70 $^{\circ}$ を用いてロータリーエバボレーションにより溶媒を除去した。次いで、粗生成物を100 $^{\circ}$ で4時間の減圧蒸留により精製し、1,4-ジブロモブタンの大部分を除去した。さらなる精製を、シリカゲルでの自動フラッシュカラムクロマトグラフィにより、溶離剤として3%酢酸エチル/97%ヘキサンを用いて実施した。これによりNMRおよびGC-MSで確認した純粋な生成物を得た。

10

【0280】

実施例23：中間体2



20

3-(4-ブロモブチル)ビシクロ[4.2.0]オクタ-1(6),2,4-トリエンの合成

250ml添加漏斗、低温温度計および磁気攪拌子を備えた清潔で乾燥した1000ml丸底フラスコに、窒素下、無水テトラヒドロフラン(500.0ml)を加えた。4-ブロモベンゾシクロブタン(25.0g, 0.1370mol)をこのフラスコにシリンジで加えた。反応容器をドライアイス/アセトン浴中に温度が $< -70^{\circ}$ となるまで置いた。次いで、反応混合物を攪拌速度550rpmで45分間攪拌し、この温度での攪拌機の完全性を確認した。tert-ブチルリチウム溶液(161ml, 0.2730mol)を添加漏斗にカニューレにより加え、次いで反応混合物に温度が-65よりも絶対に上がらないように滴加した。添加後、反応混合物を30分間攪拌した。次いで、容器をドライアイス/アセトン浴から取り出し、-20 $^{\circ}$ の温度まで昇温させた。次いで、容器を再度ドライアイス/アセトン浴中に温度が $< -70^{\circ}$ となるまで置いた。1,4-ジブロモブタン(64.7ml, 0.5460mol)を反応混合物に、現在の温度を維持しながらシリンジから滴加した。添加後、反応混合物をこの温度で30分間攪拌した。反応混合物をその後12時間かけて室温までゆっくり昇温させた。反応完了をGC-MSで確認した。昇温後、イソブロパノール(25.0ml)のシリンジからの添加により反応を停止した。

30

【0281】

反応停止後、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。酢酸エチル(500ml)を加え、溶液を脱イオン水/食塩水(1000ml $\times 2$, 200ml $\times 5$)で洗浄した。有機分画を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いで、固体を重力ろ過により除去し、溶媒をロータリーエバボレーションにより除去した。次いで、粗生成物を90 $^{\circ}$ の温度で4時間の減圧蒸留により精製し、過剰の1,4-ジブロモブタンを除去した。これによりNMRおよびGC-MSで確認した純粋な生成物を得た。

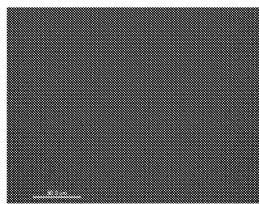
40

【0282】

比較実施例A

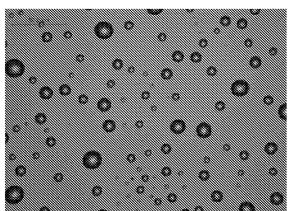
HTL中のビード様構造の形成を防止する試みにおいて、全体の分子量を高めるために、またその後小分子間のスペーサーとしても作用するよう、類似の架橋官能基を有するポリマーをHTL調合物中のブレンダーとして用いた。しかし、これらのフィルムはトルエン洗浄により5~20%の間のフィルム損失を示した。

【図1】



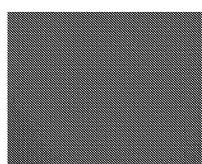
倍率500×のPLexcore(登録商標) OC HILの上面の画像

【図2】



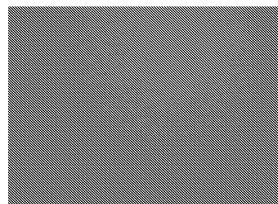
NAQ HILにおける初期フィルム形成(500×)

【図3】



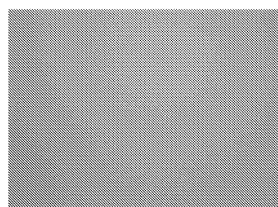
PLX-Dの架橋反応によるプレポリマー(500×)、フィルムアニーリング 200°C

【図4】



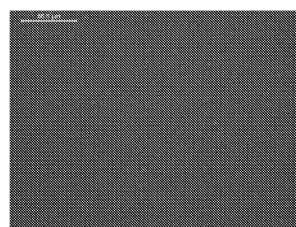
UV改変インク(500×)

【図5】



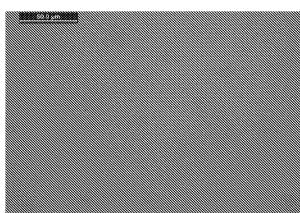
改変工程(500×)

【図6】



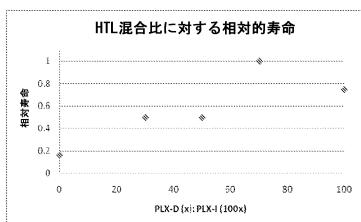
PLX-C(500×)、フィルムアニーリング 200°C (図6に比べてスポットが見える)

【図7】



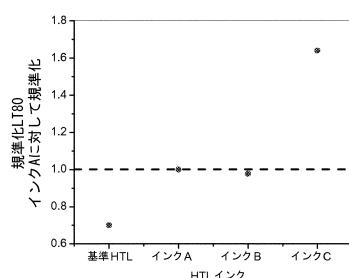
PLX-B(500×)、フィルムアニーリング 200°C (図6に比べてスポットが見えない)

【図8】



【図9】

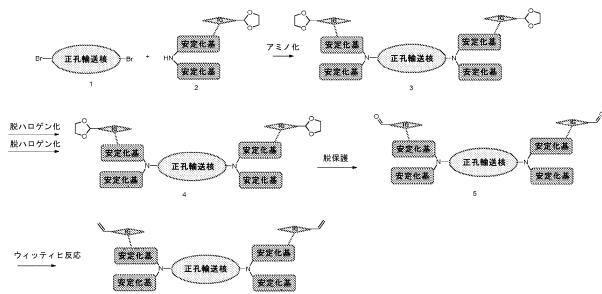
表2に関する図(実施例11)



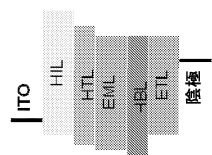
寿命試験

【図10】

合成ストラテジーの概略図



【図11】



- ITO: 典型的には、透明陽極
- HIL: 電荷注入を促進するための正孔注入層
- HTL: 電荷を運ぶ正孔輸送層
- EML: 光が放出される発光層
- HBL: 電荷漏出を防止する正孔阻止層
- ETL: 電荷注入を促進するための電子輸送層
- 電極

フロントページの続き

(72)発明者 ニッテル クリストファー アール
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ピッツバーグ ノース ホーム アベニュー 420
(72)発明者 マタイ マシュー
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 モンロー・ヴィル イーグル リッジ ドライブ 2016
(72)発明者 セシャドリ ベンカタラマナン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 モンロー・ヴィル ドーヴィル コート 817
(72)発明者 ワン ジン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ギブソニア タイバーン ウッズ ドライブ 208
(72)発明者 ウッドワース ブライアン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 チェスウィック ジェーン ストリート 1912

審査官 大竹 秀紀

(56)参考文献 特開2010-037312(JP,A)
特開2009-176963(JP,A)
特開2008-248241(JP,A)
特表2006-522860(JP,A)
特開2005-183404(JP,A)
特開2005-206817(JP,A)
国際公開第2009/041254(WO,A1)
国際公開第2009/133753(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
Caplus / REGISTRY (STN)