

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-506617

(P2011-506617A)

(43) 公表日 平成23年3月3日(2011.3.3)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**CO9K 11/06 (2006.01)** CO9K 11/06 690 3K107  
**HO1L 51/50 (2006.01)** HO5B 33/14 B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2010-510477 (P2010-510477)  
 (86) (22) 出願日 平成20年5月29日 (2008.5.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年2月1日 (2010.2.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/065022  
 (87) 国際公開番号 W02008/150828  
 (87) 国際公開日 平成20年12月11日 (2008.12.11)  
 (31) 優先権主張番号 60/941, 380  
 (32) 優先日 平成19年6月1日 (2007.6.1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

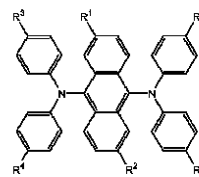
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 緑色発光材料

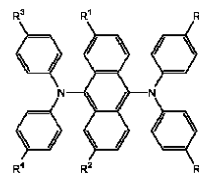
(57) 【要約】

式 I または式 II で表される緑色発光材料が提供され

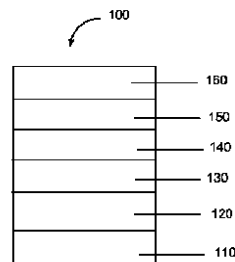
【化 1】



Formula I



Formula II

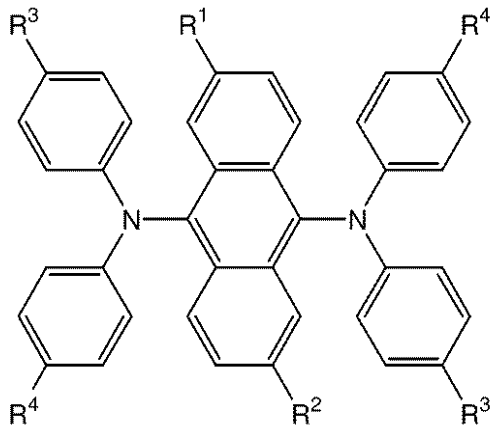


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

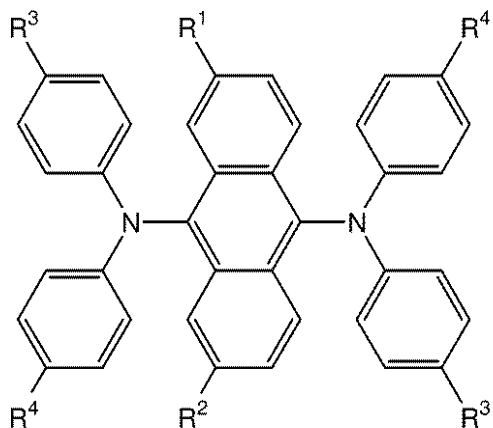
式 I または式 II

## 【化 1】



式 I

10



式 II

20

30

(式中：

$R^1$ および $R^2$ が、同じかまたは異なっており、水素、アルコキシ、第三級アルキル、およびシクロアルキルからなる群から選択され、

$R^3$ および $R^4$ が、同じかまたは異なっており、フッ素、アリーール、およびアルキルからなる群から選択される)

を有する緑色発光材料。

## 【請求項 2】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が水素でない請求項 1 に記載の発光材料。

40

## 【請求項 3】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が、メトキシおよびエトキシからなる群から選択されるアルコキシ基である請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 4】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が、*t*-ブチルおよびネオペンチルからなる群から選択される第三級アルキル基である請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 5】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、および1-アダマンチルからなる群から選択されるシクロアルキルである請求項 1 に記載の発

50

光材料。

【請求項 6】

化合物 G 1 ~ G 1 2 からなる群から選択される請求項 1 に記載の発光材料。

【表 1】

化合物	式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
G1	I	H	H	i-プロピル	t-ブチル
G2	I	t-ブチル	H	i-プロピル	t-ブチル
G3	I	t-ブチル	t-ブチル	i-プロピル	t-ブチル
G4	I	1-メチルシクロヘキシル	1-メチルシクロヘキシル	i-プロピル	t-ブチル
G5	II	1-メチルシクロヘキシル	1-メチルシクロヘキシル	i-プロピル	t-ブチル
G6	I	メキシ	メキシ	i-プロピル	t-ブチル
G7	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	i-プロピル	t-ブチル
G8	II	1-アダマンチル	1-アダマンチル	i-プロピル	t-ブチル
G9	I	t-ブチル	t-ブチル	F	F
G10	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	フェニル
G11	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	t-ブチル	3-ビフェニル
G12	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	t-ブチル	フェニル

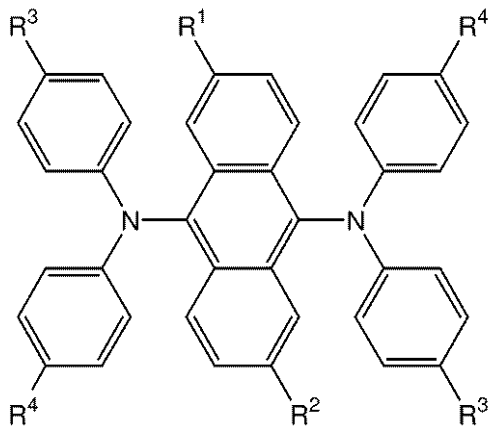
10

20

【請求項 7】

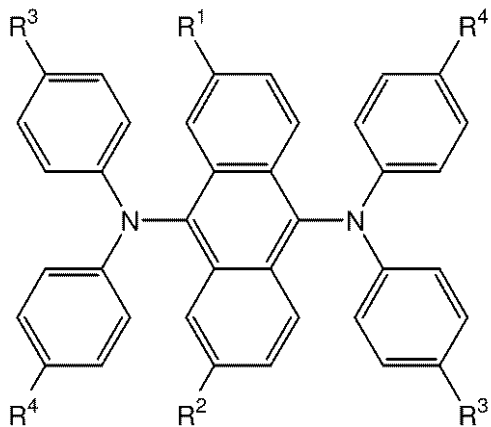
第 1 の電気接点と、第 2 の電気接点と、それらの間の光活性層とを含む有機電子デバイスであって、前記光活性層が、式 I または式 I I

## 【化 2】



式 I

10



式 II

20

30

( 式中 :

$R^1$ および $R^2$ が、同じかまたは異なっており、水素、アルコキシ、第三級アルキル、およびシクロアルキルからなる群から選択され、

$R^3$ および $R^4$ が、同じかまたは異なっており、フッ素、アリール、およびアルキルからなる群から選択される )

を有する緑色発光材料を含む有機電子デバイス。

## 【請求項 8】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が水素でない請求項 7 に記載のデバイス。

## 【請求項 9】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が、メトキシおよびエトキシからなる群から選択されるアルコキシ基である請求項 7 に記載のデバイス。

40

## 【請求項 10】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が、*t*-ブチルおよびネオペンチルからなる群から選択される第三級アルキル基である請求項 7 に記載のデバイス。

## 【請求項 11】

$R^1$ および $R^2$ の少なくとも一方が、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、および1-アダマンチルからなる群から選択されるシクロアルキルである請求項 7 に記載のデバイス。

## 【請求項 12】

前記発光材料が、化合物 G 1 ~ G 1 2 からなる群から選択される請求項 7 に記載のデバ

50

イス。

【表 2】

化合物	式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
G1	I	H	H	i-プロピル	t-ブチル
G2	I	t-ブチル	H	i-プロピル	t-ブチル
G3	I	t-ブチル	t-ブチル	i-プロピル	t-ブチル
G4	I	1-メチルシクロヘキシル	1-メチルシクロヘキシル	i-プロピル	t-ブチル
G5	II	1-メチルシクロヘキシル	1-メチルシクロヘキシル	i-プロピル	t-ブチル
G6	I	メキシ	メキシ	i-プロピル	t-ブチル
G7	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	i-プロピル	t-ブチル
G8	II	1-アダマンチル	1-アダマンチル	i-プロピル	t-ブチル
G9	I	t-ブチル	t-ブチル	F	F
G10	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	フェニル
G11	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	t-ブチル	3-ピフェニル
G12	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	t-ブチル	フェニル

10

20

30

40

【請求項 1 3】

前記光活性層が、ホスト材料をさらに含む請求項 7 に記載のデバイス。

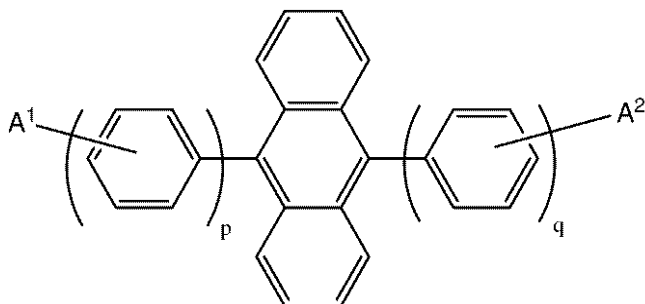
【請求項 1 4】

前記ホスト材料が、少なくとも 1 つのジアリアルアントラセンを含む請求項 1 3 に記載のデバイス。

【請求項 1 5】

前記ジアリアルアントラセンが、下式：

【化 3】



(式中：

A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>が、出現するごとに同じかまたは異なっており、H、芳香族基、およびアルケニル基からなる群から選択され、またはAが、1つまたは複数の縮合芳香環であってもよく；

pおよびqが、同じかまたは異なっており、1～3の整数である)

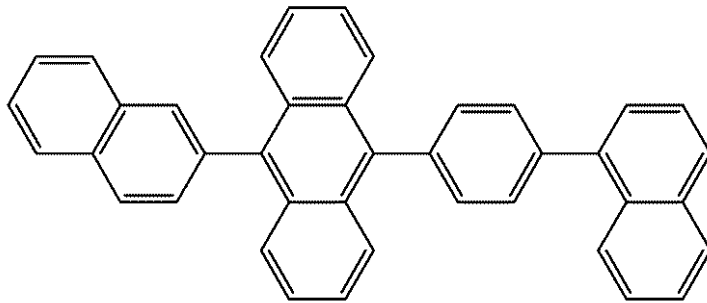
を有する請求項 1 4 に記載のデバイス。

【請求項 1 6】

A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>の少なくとも一方がナフチル基を含む請求項 1 5 に記載のデバイス。

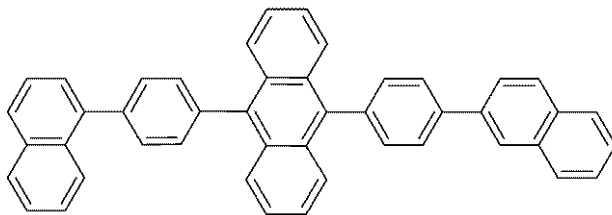
50

【請求項 17】  
前記ホストが、  
【化 4】



H1

10



H2

20

およびそれらの組み合わせ  
からなる群から選択される請求項 16 に記載のデバイス。

【請求項 18】  
請求項 1 の緑色発光材料を含む光活性層。

【請求項 19】  
少なくとも 1 つのジアリールアントラセンを含むホスト材料をさらに含む請求項 18 に  
記載の光活性層。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に、緑色発光材料およびそれらの合成に関する。

【背景技術】

【0002】

関連出願データ

本出願は、米国特許法第 119 条 (e) の下、2007 年 6 月 1 日に出願の米国仮特許  
出願第 60/941,380 号の優先権を主張するものであり、この仮特許出願は、全体  
が参照により本明細書に援用される。

40

【0003】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなどの、発光する有機電子デバイスが、多くの  
様々な種類の電子装置において存在する。すべてのかかるデバイスにおいて、有機活性層  
が 2 つの電気接触層の間に挟まっている。電気接触層の少なくとも 1 つは、光が電気接触  
層を通過できるように光透過性である。有機活性層は、電気接触層にわたって電気を印加  
すると、光透過性電気接触層を通る光を発する。

【0004】

発光ダイオード中の活性成分として有機エレクトロルミネッセンス化合物を使用するこ  
とが周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体、およびクマリン誘導体などの単  
純な有機分子が、電界発光を示すことが知られている。場合によっては、これらの小分子

50

材料は、処理および/または電子特性を向上させるために、ホスト材料におけるドーパントとして存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特に緑色発光する発光化合物用の新規な電子放出材料が引き続き必要とされている。

【課題を解決するための手段】

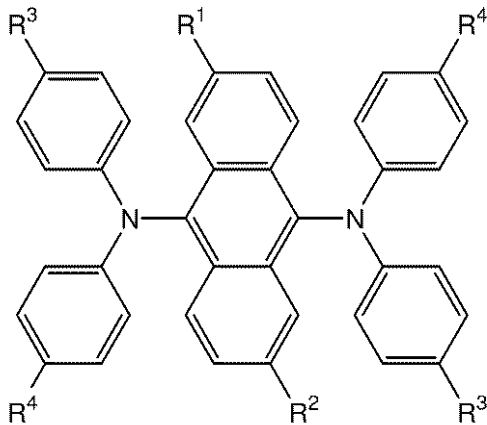
【0006】

式 I または式 II で表される緑色発光材料が提供され、

【0007】

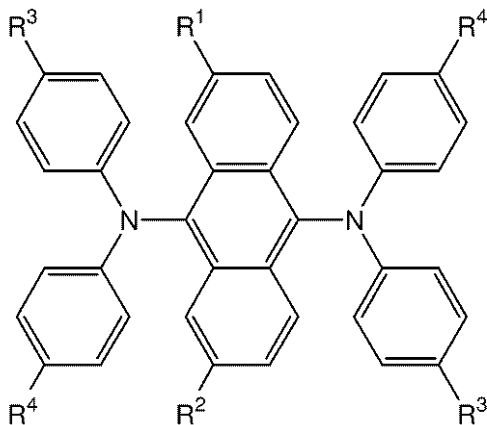
【化 1】

10



式 I

20



式 II

30

【0008】

式中：

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、同じかまたは異なっており、水素、アルコキシ、第三級アルキル、およびシクロアルキルからなる群から選択され；

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、同じかまたは異なっており、フッ素、アリールおよびアルキルからなる群から選択される。

【0009】

ある実施形態においては、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一方が水素でない。

【0010】

第1の電気接点と、第2の電気接点と、それらの間の光活性層とを含み、光活性層が上記緑色発光材料を含む有機電子デバイスも提供される。

【0011】

40

50

以上の概要および以下の詳細な説明は、単に例示的および説明的なものであり、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明を限定するものではない。

【0012】

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

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】有機発光ダイオードの一例の図を含む。

【0014】

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

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

多くの態様および実施形態が本明細書に記載されるが、これらはいくまで例示であり限定されるものではない。当業者は、本明細書を読めば、他の態様および実施形態が本発明の範囲から逸脱せずに可能であることが分かる。

【0016】

実施形態のいずれか1つまたは複数の他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかになるであろう。詳細な説明はまず、用語の定義および説明に触れ、その後、緑色発光材料、合成、デバイス、および最後に実施例と続いている。

20

【0017】

1. 用語の定義および説明

下記の実施形態の詳細に触れる前に、いくつかの用語を定義または説明する。

【0018】

用語「アルコキシ」は、酸素を介して結合される、式 - OR（式中、Rがアルキルである）で表される基を意味することを意図している。

【0019】

用語「アルキル」は、脂肪族炭化水素から誘導される基を意味することを意図しており、直鎖基、分岐鎖基、または環式基を含む。ある実施形態においては、アルキルが、1 ~ 20個の炭素原子を有する。

30

【0020】

用語「シクロアルキル」は、1つまたは複数の環構造を有するアルキル基を意味することを意図している。ある実施形態においては、シクロアルキルは、4 ~ 20個の炭素原子を有する。

【0021】

用語「第二級アルキル」は、第二級炭素を含むアルキル基を意味することを意図している。ある実施形態においては、第二級アルキルは、3 ~ 20個の炭素原子を有する。用語「第二級炭素」は、2つの他の炭素に連結された炭素を意味することを意図している。

40

【0022】

用語「第三級アルキル」は、第三級炭素を含むアルキル基を意味することを意図している。ある実施形態においては、第三級アルキルは、4 ~ 20個の炭素原子を有する。用語「第三級炭素」は、3つの他の炭素に連結された炭素を意味することを意図している。

【0023】

用語「アリール」は、芳香族炭化水素から誘導される基を意味することを意図している。この基は、1つまたは複数の芳香環を含み得る。

【0024】

用語「発光材料」および「エミッタ」は、（発光ダイオードまたは発光電気化学セルなどにおいて）電圧を印加することによって励起されたときに発光する材料を意味すること

50

を意図している。

【0025】

用語「緑色発光材料」は、約500～600nmの範囲の波長において発光極大を有する放射線を発することができる材料を意味することを意図している。

【0026】

用語「層」は、用語「膜」と同義的に使用され、所望の領域を覆うコーティングを意味する。この用語は大きさによって限定されることはない。この領域は、デバイス全体の大きさであってもよく、あるいは実際の視覚的表示などの特殊機能領域の小ささ、または1つのサブピクセルの小ささであってもよい。層およびフィルムは、蒸着、液相堆積（連続および不連続技術）、および熱転写を含む任意の従来の堆積技術によって形成され得る。連続堆積技術としては、スピンドコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、これらに限定されるものではない。不連続堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0027】

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

【0028】

本明細書において使用される場合、用語「含んでなる」、「含んでなること」、「含む」、「含むこと」、「有する」、「有すること」、またはそれらの他のあらゆる変形は、非排他的な包含を扱うことを意図している。たとえば、ある一連の要素を含むプロセス、方法、物品、または装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されるわけではなく、そのようなプロセス、方法、物品、または装置に関して明示されず固有のものでもない他の要素を含むことができる。さらに、相反する明示的な記載がない限り、「または」は、包含的な「または」を意味するのであって、排他的な「または」を意味するのではない。たとえば、条件AまたはBが満たされるのは：Aが真であり（または存在する）Bが偽である（または存在しない）、Aが偽であり（または存在しない）Bが真である（または存在する）、ならびにAおよびBの両方が真である（または存在する）のいずれか1つによってである。

20

30

【0029】

また、本発明に記載の要素および成分を説明するために単数形（「a」または「an」）も使用されている。これは単に便宜的なものであり、本発明の範囲の一般的な意味を提供するために行われている。この記述は、1つまたは少なくとも1つを含むものと読むべきであり、明らかに他の意味となる場合を除けば、単数形は複数形も含んでいる。

【0030】

元素周期表の縦列に対応する族番号は、「CRC Handbook of Chemistry and Physics」、第81版（2000～2001年）に見られるような「新表記法（New Notation）」規約を使用する。

【0031】

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

40

【0032】

本明細書に記載されない程度に、特定の材料、処理行為、および回路に関する多くの詳

50

細が、従来のものであり、有機発光ダイオードディスプレイ技術、光検出器技術、光起電力技術、および半導体部材技術の範囲内のテキストブックおよび他の出典に見出されるであろう。

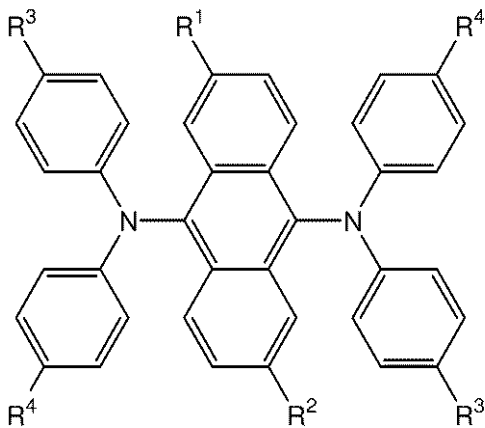
【0033】

2. 緑色発光材料

本明細書に記載される新規な緑色発光材料は、式 I または式 II

【0034】

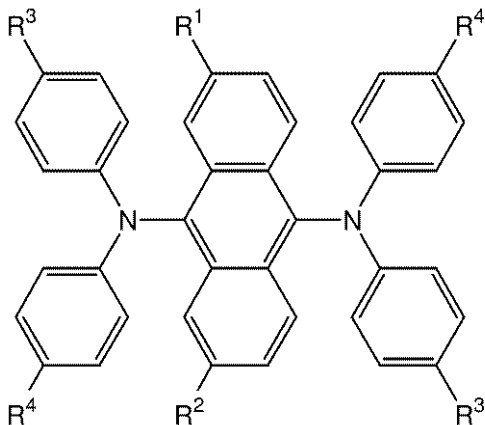
【化2】



式 I

10

20



式 II

30

【0035】

(式中：

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、同じかまたは異なっており、水素、アルコキシ、第三級アルキル、およびシクロアルキルからなる群から選択され、

R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、同じかまたは異なっており、フッ素、アリーールおよびアルキルからなる群から選択される)

で表される。

【0036】

ある実施形態においては、アルコキシ基が、1～10個の炭素原子を有し；ある実施形態においては、1～5個の炭素を有する。好適なアルコキシ基の例としては、メトキシおよびエトキシ基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

ある実施形態においては、第三級アルキル基が、4～12個の炭素原子を有し；ある実施形態においては、4～6個の炭素を有する。好適な第三級アルキル基の例としては、第三級ブチルおよびネオペンチル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

## 【 0 0 3 8 】

ある実施形態においては、シクロアルキル基が、6～20個の炭素原子を有し；ある実施形態においては、6～12個を有する。好適なシクロアルキル基の例としては、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、および1-アダマンチル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 9 】

ある実施形態においては、 $R^1$ および $R^2$ が同じである。

## 【 0 0 4 0 】

ある実施形態においては、 $R^3$ および $R^4$ の少なくとも一方が第二級アルキルまたは第三級アルキルである。ある実施形態においては、 $R^3$ および $R^4$ の少なくとも一方がアリール基である。ある実施形態においては、アリール基が、フェニル、ナフチル、ピフェニル、およびテルフェニル基から選択される。ある実施形態においては、 $R^3$ および $R^4$ が同じである。

10

## 【 0 0 4 1 】

式 I または式 II で表される緑色発光材料の例としては、以下の表 1 の化合物 G 1 ~ G 1 2 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 4 2 】

## 【 表 1 】

表 1. 緑色発光化合物

20

化合物	式	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$
G1	I	H	H	i-プロピル	t-ブチル
G2	I	t-ブチル	H	i-プロピル	t-ブチル
G3	I	t-ブチル	t-ブチル	i-プロピル	t-ブチル
G4	I	1-メチルシクロヘキシル	1-メチルシクロヘキシル	i-プロピル	t-ブチル
G5	II	1-メチルシクロヘキシル	1-メチルシクロヘキシル	i-プロピル	t-ブチル
G6	I	メキシ	メキシ	i-プロピル	t-ブチル
G7	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	i-プロピル	t-ブチル
G8	II	1-アダマンチル	1-アダマンチル	i-プロピル	t-ブチル
G9	I	t-ブチル	t-ブチル	F	F
G10	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	フェニル
G11	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	t-ブチル	3-ピフェニル
G12	I	1-アダマンチル	1-アダマンチル	t-ブチル	フェニル

30

40

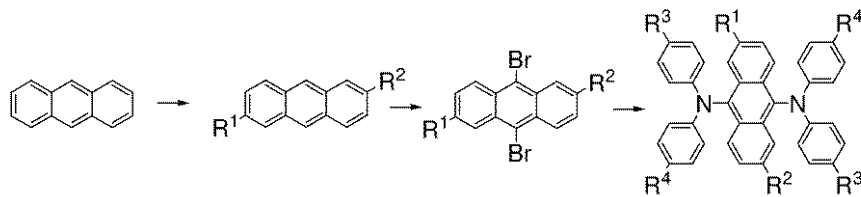
## 【 0 0 4 3 】

## 3. 合成

本明細書に記載の緑色発光材料は、一般に、以下のスキームにしたがって調製される。

## 【 0 0 4 4 】

## 【化 3】



## 【 0 0 4 5 】

10

$R^1 = R^2$  のとき、第 1 の工程は、たとえば、*t*-ブタノール、1-アダマンタノールまたは 1-メチルシクロヘキサノールなどの適切なアルコールを用いたフリーデル・クラフツ化学を用いたアントラセンのアルキル化を含んだ。これは、純トリフルオロ酢酸などの溶媒中で、一般に、加熱した後、単離およびクロマトグラフィー精製することによって行われ得る。化合物のいくつかについては、2-*t*-ブチルアントラセンなどの置換アントラセンが市販されている。

## 【 0 0 4 6 】

置換アントラセンは、次に、 $CCl_4$  中の  $Br_2$  を用いることなどによって臭素化され得る。 $R^1 = R^2 = H$  である化合物については、二臭化物が市販されている。

## 【 0 0 4 7 】

20

臭素化された生成物は、次に、Pd 触媒を用いて、適切な第二級アミンと反応される。また、第二級アミンは、Pd 触媒アミノ化によって調製され得る。

## 【 0 0 4 8 】

置換基がアルコキシ基である場合、置換アントラセン中間体は、ジヒドロキシアントラキノンにエーテル化し、その後、ヒドリド還元することによって調製され得る。

## 【 0 0 4 9 】

多くの場合、式 I および式 II で表される化合物の混合物が形成される。この化合物は、物理的特性に応じて、分離されるかまたは混合物として用いることができる。

## 【 0 0 5 0 】

## 4. デバイス

30

本明細書に記載の緑色発光材料を含む 1 つまたは複数の層を有することから利益を得られる有機電子デバイスとしては、(1) 電気エネルギーを放射線に変換するデバイス（たとえば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、またはダイオードレーザー）、(2) 電子的過程を介して信号を検出するデバイス（たとえば、光検出器、光導電セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトランジスタ、光電管、赤外 (IR) 検出器）、(3) 放射線を電気エネルギーに変換するデバイス（たとえば、光起電性デバイスまたは太陽電池）、および (4) 1 つまたは複数の有機半導体層（たとえば、ランジスタまたはダイオード）を含む 1 つまたは複数の電子部品を含むデバイスが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 5 1 】

40

有機電子デバイスの構造の一例が、図 1 に示される。デバイス 100 は、第 1 の電気接点層、アノード層 110 および第 2 の電気接点層、カソード層 160 およびそれらの間の光活性層 140 を有する。アノードに隣接するのはバッファ層 120 である。バッファ層に隣接するのは、正孔輸送材料を含む正孔輸送層 130 である。カソードに隣接するのは、電子輸送材料を含む電子輸送層 150 であってもよい。任意選択として、デバイスは、アノード 110 に隣接する 1 つまたは複数の追加の正孔注入層または正孔輸送層（図示せず）、および/または、カソード 160 に隣接する 1 つまたは複数の追加の電子注入層または電子輸送層（図示せず）を使用してもよい。

## 【 0 0 5 2 】

一実施形態において、種々の層は、以下の範囲の厚さを有する：アノード 110 は、5

50

00~5000、一実施形態においては1000~2000；バッファ層120は、50~2000、一実施形態においては200~1000；正孔輸送層120は、50~2000、一実施形態においては200~1000；光活性層130は、10~2000、一実施形態においては100~1000；層140は、50~2000、一実施形態においては100~1000；カソード150は、200~10000、一実施形態においては300~5000。デバイス中の電子-正孔再結合領域の位置、したがってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対厚さの影響を受けることがある。層の厚さの望ましい比は、使用される材料の厳密な性質に依存する。

【0053】

a. 光活性層

本明細書に記載の緑色発光材料は、光活性層140の光活性材料として特に適している。それらは、単独でか、他の発光材料と組み合わせてか、またはホスト材料において用いることができる。

【0054】

ある実施形態においては、ホストは、ビス縮合環状芳香族化合物である。

【0055】

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



(式中：

$A_n$ がアントラセン部分であり；

$L$ が二価の連結基である)

で表される。

【0056】

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

【0057】

ある実施形態においては、ホストは、下式：



(式中：

$A_n$ がアントラセン部分であり；

$A$ が芳香族基である)

で表される。

【0058】

ある実施形態においては、ホストはジアリールアントラセンである。ある実施形態においてはこの化合物は対称であり、ある実施形態においてはこの化合物は非対称である。

【0059】

ある実施形態においては、ホストは、下式：

【0060】

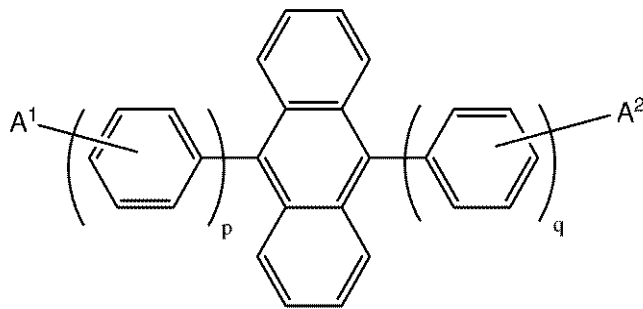
10

20

30

40

## 【化4】



10

## 【0061】

(式中:

A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>が、出現するごとに同じかまたは異なっており、H、芳香族基、およびアルケニル基からなる群から選択され、またはAが、1つまたは複数の縮合芳香環であってもよく;

pおよびqが、同じかまたは異なっており、1~3の整数である)で表される。

## 【0062】

ある実施形態においては、アントラセン誘導体は非対称である。ある実施形態においては、p = 2かつq = 1である。ある実施形態においては、A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>のうち少なくとも一方はナフチル基である。

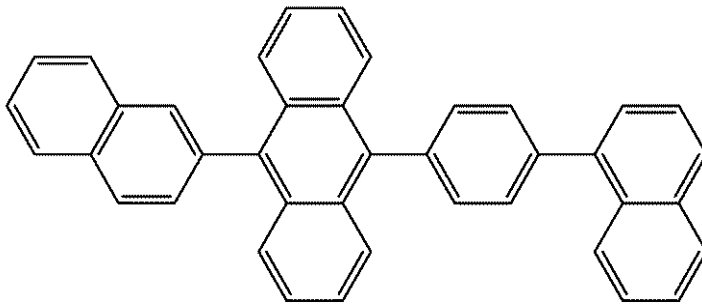
20

## 【0063】

ある実施形態においては、ホストは、

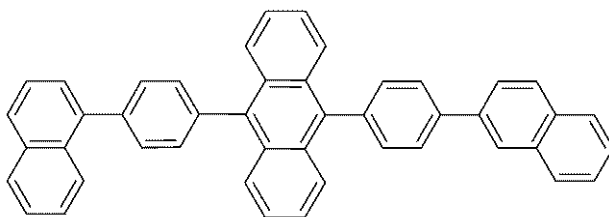
## 【0064】

## 【化5】



H1

30



H2

40

## 【0065】

およびそれらの組み合わせ

50

からなる群から選択される。

【0066】

b. 他のデバイスの層

デバイス中の他の層は、そのような層に有用であることが知られている任意の材料でできていてよい。

【0067】

アノード110は、正電荷キャリアを注入するのに特に効果的な電極である。アノード110は、たとえば、金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合金属酸化物を含有する材料でできていてよく、あるいは導電性ポリマー、およびその混合物であり得る。好適な金属としては、第11族金属、第4族、第5族、および第6族の金属、ならびに第8~10族の遷移金属が挙げられる。アノードが光透過性であるべき場合、インジウムスズ酸化物などの第12族、第13族、および第14族の金属の混合金属酸化物が一般に使用される。アノードは、「Flexible light-emitting diode made from soluble conducting polymer」、Nature 第357巻、477~479頁(1992年6月11日)に記載されるようなポリアニリンなどの有機材料を含むこともできる。アノードおよびカソードの少なくとも一方は、発生した光を観察できるようにするため、少なくとも部分的に透明であるべきである。

10

【0068】

バッファ層120は、バッファ材料を含み、下位層の平坦化、電荷輸送特性および/または電荷注入特性、酸素または金属イオンなどの不純物の捕捉(scavenging)、および有機電子デバイスの性能を促進または改良するための他の態様を含むがこれらに限定されるものではない、有機電子デバイスの1つまたは複数の機能を有していてもよい。バッファ層は、ポリアニリン(PANI)またはポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)などのポリマー材料(これらはプロトン酸でドーブされることが多い)で形成することができる。プロトン酸は、たとえば、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)などであり得る。

20

【0069】

バッファ層は、銅フタロシアニンおよびテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン系(TTF-TCNQ)などの電荷輸送化合物などを含み得る。

30

【0070】

ある実施形態においては、バッファ層は、少なくとも1つの導電性ポリマーおよび少なくとも1つのフッ素化酸ポリマーを含む。

【0071】

ある実施形態においては、導電性ポリマーは、少なくとも $10^{-7} S/cm$ の導電性を有するフィルムを形成するであろう。導電性ポリマーを形成するモノマーは、「前駆体モノマー」と呼ばれる。コポリマーは、2つ以上の前駆体モノマーを有するであろう。ある実施形態においては、導電性ポリマーは、チオフェン、セレノフェン、テルロフェン、ピロール、アニリン、および多環芳香族から選択される少なくとも1つの前駆体モノマーから作製される。これらのモノマーから作製されるポリマーは、それぞれ、ポリチオフェン、ポリ(セレノフェン)、ポリ(テルロフェン)、ポリピロール、ポリアニリン、および多環芳香族ポリマーと呼ばれる。用語「多環芳香族」は、2つ以上の芳香環を有する化合物を意味する。これらの芳香環は、1つまたは複数の結合によって接合されていてもよく、またはともに縮合されていてもよい。用語「芳香環」は、複素芳香環を含むことを意図している。「多環複素芳香族」化合物は、少なくとも1つの複素芳香環を有する。ある実施形態においては、多環芳香族ポリマーは、ポリ(チエノチオフェン)である。

40

【0072】

フッ素化酸ポリマーは、フッ素化された任意のポリマーであり得、酸性プロトンを含む酸性基を有する。この用語は、部分的におよび完全にフッ素化された材料を含む。ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは高度にフッ素化されている。用語「高度にフ

50

ッ素化された」は、炭素に結合された利用可能な水素の少なくとも50%が、フッ素で置換されていることを意味する。酸性基は、イオン性プロトンを提供する。ある実施形態においては、酸性プロトンは、3未満のpKaを有する。ある実施形態においては、酸性プロトンは、0未満のpKaを有する。ある実施形態においては、酸性プロトンは、-5未満のpKaを有する。酸性基は、ポリマー主鎖に直接結合され得るか、またはポリマー主鎖上の側鎖に結合され得る。酸性基の例としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド(sulfonimide)基、リン酸基、ホスホン酸基、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。酸性基は、すべて同じであることができ、またはポリマーは、2種以上の酸性基を有していてもよい。

【0073】

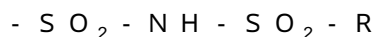
ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは水溶性である。ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは水に分散する。ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは、有機溶媒に可溶(wettable)である。

【0074】

ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化されたポリマー主鎖を有する。ポリマー主鎖の例としては、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、およびそれらのコポリマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ある実施形態においては、ポリマー主鎖は高度にフッ素化されている。ある実施形態においては、ポリマー主鎖は完全にフッ素化されている。

【0075】

ある実施形態においては、酸性基は、スルホン酸基またはスルホンイミド基である。スルホンイミド基は、下式：



(式中、Rがアルキル基である)

で表される。

【0076】

ある実施形態においては、酸性基は、フッ素化側鎖上にある。ある実施形態においては、フッ素化側鎖は、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、エーテル基、およびそれらの組み合わせから選択される。

【0077】

ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは、側鎖フッ素化エーテルスルホネート、フッ素化エステルスルホネート、またはフッ素化エーテルスルホンイミド基を有するフッ素化オレフィン主鎖を有する。ある実施形態においては、ポリマーは、1,1-ジフルオロエチレンと、2-(1,1-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)アリルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とのコポリマーである。ある実施形態においては、ポリマーは、エチレンと、2-(2-(1,2,2-トリフルオロビニルオキシ)-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とのコポリマーである。これらのコポリマーは、対応するフッ化スルホニルポリマーとして作製され、次にスルホン酸形態に変換され得る。

【0078】

ある実施形態においては、フッ素化酸ポリマーは、フッ素化および部分的にスルホン化されたポリ(アリーレンエーテルスルホン)のホモポリマーまたはコポリマーである。コポリマーはブロックコポリマーであり得る。モノマーの例としては、ブタジエン、ブチレン、イソブチレン、スチレン、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

ある実施形態においては、バッファ層は、導電性ポリマーおよびコロイド形成性ポリマー酸の水性分散体から作製される。このような材料は、たとえば、米国特許出願公開第2004-0102577号明細書、同第2004-0127637号明細書、および同第

10

20

30

40

50

2005-0205860号明細書に記載されている。

【0080】

正孔輸送層130は、比較的効率的かつ少ない電荷損失で、層の厚さを通した正電荷の移動を促進する層である。正孔輸送層の正孔輸送材料の例は、たとえば、Y. Wang による「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」、第4版、第18巻、837～860頁(1996年)にまとめられている。正孔輸送小分子とポリマーとの両方を使用することができる。一般的に使用される正孔輸送分子としては：4, 4', 4"-トリス(N, N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(TDATA)；4, 4', 4"-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(MTDATA)；N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ピフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)；4, 4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)；1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(mCP)；1, 1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)；N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ピフェニル]-4, 4'-ジアミン(ETPD)；テトラキス-(3-メチルフェニル)-N, N, N', N'-2, 5-フェニレンジアミン(PDA)；-フェニル-4-N, N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)；p-(ジエチルアミノ)-ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)；トリフェニルアミン(TPA)；ビス[4-(N, N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)；1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)；1, 2-trans-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)；N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ピフェニル)-4, 4'-ジアミン(TTB)；N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(-NPB)；および銅フタロシアニンなどのポルフィリン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一般的に使用される正孔輸送ポリマーとしては、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(ジオキシチオフェン)、ポリアニリン、およびポリピロールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前述のもののような正孔輸送分子を、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中にドーブすることによって正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

【0081】

ある実施形態においては、正孔輸送層は、正孔輸送ポリマーを含む。ある実施形態においては、正孔輸送ポリマーは、ジスチリルアリアル化合物である。ある実施形態においては、アリアル基は、2つ以上の縮合芳香環を有する。ある実施形態においては、アリアル基はアセンである。本明細書において使用される場合、用語「アセン」は、直鎖構成中に2つ以上のオルト縮合ベンゼン環を含有する炭化水素親成分を意味する。

【0082】

ある実施形態においては、正孔輸送ポリマーは、アリアルアミンポリマーである。ある実施形態においては、正孔輸送ポリマーは、フルオレンモノマーとアリアルアミンモノマーとのコポリマーである。

【0083】

ある実施形態においては、ポリマーは、架橋性基を有する。ある実施形態においては、架橋は、熱処理および/または紫外線もしくは可視光線への曝露によって行うことができる。架橋性基の例としては、ビニル、アクリレート、パーフルオロビニルエーテル、1-ベンゾ-3, 4-シクロブタン、シロキサン、およびメチルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性ポリマーは、溶液処理されたOLEDの製造の際に利点を有し得る。可溶性ポリマー材料を塗布して、蒸着の後に不溶性フィルムに変えられ得る層を形成することにより、層が溶解するという問題のない多層の溶液処理されたOLEDデバイスの製造が可能になる。

## 【 0 0 8 4 】

架橋性ポリマーの例は、たとえば、米国特許出願公開第 2 0 0 5 - 0 1 8 4 2 8 7 号明細書および P C T 出願公開の国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 0 2 7 号パンフレットに見られる。

## 【 0 0 8 5 】

ある実施形態においては、正孔輸送層は、9, 9 - ジアルキルフルオレンとトリフェニルアミンとのコポリマーであるポリマーを含む。ある実施形態においては、ポリマーは、9, 9 - ジアルキルフルオレンと 4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)ビフェニルとのコポリマーである。ある実施形態においては、ポリマーは、9, 9 - ジアルキルフルオレンと TPB とのコポリマーである。ある実施形態においては、ポリマーは、9, 9 - ジアルキルフルオレンと NPB とのコポリマーである。ある実施形態においては、コポリマーは、(ビニルフェニル)ジフェニルアミンおよび 9, 9 - ジスチリルフルオレンまたは 9, 9 - ジ(ビニルベンジル)フルオレンから選択される第 3 のモノマーから作製される。ある実施形態においては、正孔輸送材料は、電子受容材料または電子供与材料と混合され得る。

10

## 【 0 0 8 6 】

電子輸送層 1 5 0 は、比較的効率的かつ少ない電荷損失で、層の厚さを通した負電荷の移動を促進する層である。任意選択の電子輸送層 1 4 0 に用いられ得る電子輸送材料の例としては、トリス(8 - ヒドロキシキノラト)アルミニウム(A l Q)、ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラト)(p - フェニルフェノラト)アルミニウム(B A l q)、テトラキス - (8 - ヒドロキシキノラト)ハフニウム(H f Q)、およびテトラキス - (8 - ヒドロキシキノラト)ジルコニウム(Z r Q)などの金属キレート化オキシノイド化合物；ならびに 2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(P B D)、3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール(T A Z)、および 1, 3, 5 - トリ(フェニル - 2 - ベンズイミダゾール)ベンゼン(T P B I)などのアゾール化合物；2, 3 - ビス(4 - フルオロフェニル)キノキサリンなどのキノキサリン誘導体；4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(D P A)または D P A のさらなる置換された変種および 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(D D P A)などのフェナントロリン；ならびにそれらの混合物が挙げられる。ある実施形態においては、電子輸送材料は、電子受容材料または電子供与材料と混合され得る。

20

30

## 【 0 0 8 7 】

カソード 1 6 0 は、電子または負電荷キャリアを注入するのに特に効果的な電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であってよい。カソード用の材料は、第 1 族のアルカリ金属(たとえば、L i、C s)、第 2 族(アルカリ土類)金属、希土類元素およびランタニド、ならびにアクチニドを含む第 1 2 族金属から選択され得る。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウム、ならびにそれらの組み合わせなどの材料を使用することができる。動作電圧を下げるために、L i F、L i<sub>2</sub>O および C s F といった L i - および C s - 含有有機金属化合物を、有機層 1 5 0 とカソード層 1 6 0 との間に堆積することもできる。この層(図示せず)は、電子注入層と呼ばれることもある。

40

## 【 0 0 8 8 】

## c . デバイスの作製

デバイス層は、蒸着、液相堆積、および熱転写を含む任意の堆積技術またはそれらの技術の組み合わせによって形成され得る。

## 【 0 0 8 9 】

ある実施形態においては、本発明のデバイスは、バッファ層、正孔輸送層、および光活性層の液相堆積と、アノード、電子輸送層、電子注入層、およびカソードの気相堆積とによって製造される。

## 【 0 0 9 0 】

50

本発明のバッファ層は、それを溶解または分散してそれから膜を形成するあらゆる液体媒体から堆積することができる。一実施形態においては、液体媒体は、1つまたは複数の有機溶媒から実質的になる。一実施形態においては、液体媒体は、水、あるいは水および有機溶媒から実質的になる。一実施形態においては、有機溶媒は、アルコール、ケトン、環状エーテル、およびポリオールからなる群から選択される。一実施形態においては、有機液体は、ジメチルアセトアミド(「DMAc」)、N-メチルピロリドン(「NMP」)、ジメチルホルムアミド(「DMF」)、エチレングリコール(「EG」)、脂肪族アルコール、およびそれらの混合物から選択される。緩衝材料は、0.5~10重量パーセントの量で液体媒体中に存在することができる。液体媒体に依存するが、他の重量パーセント値の緩衝材料を使用することもできる。バッファ層は、あらゆる連続または不連続の液相堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、バッファ層はスピンコーティングによって適用される。一実施形態においては、バッファ層はインクジェット印刷によって適用される。液相堆積後、液体媒体は、室温または加熱しながら、空气中、不活性雰囲気中、または減圧によって除去することができる。一実施形態においては、この層は275未満の温度に加熱される。一実施形態においては、加熱温度は100~275の間である。一実施形態においては、加熱温度は100~120の間である。一実施形態においては、加熱温度は120~140の間である。一実施形態においては、加熱温度は140~160の間である。一実施形態においては、加熱温度は160~180の間である。一実施形態においては、加熱温度は180~200の間である。一実施形態においては、加熱温度は200~220の間である。一実施形態においては、加熱温度は190~220の間である。一実施形態においては、加熱温度は220~240の間である。一実施形態においては、加熱温度は240~260の間である。一実施形態においては、加熱温度は260~275の間である。加熱時間は温度に依存し、一般に5~60分の間である。一実施形態においては、最終層厚さは5~200nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは5~40nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは40~80nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは80~120nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは120~160nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは160~200nmの間である。

10

20

30

#### 【0091】

正孔輸送層は、それを溶解または分散してそれからフィルムを形成するあらゆる液体媒体から堆積することができる。一実施形態においては、液体媒体は、1つまたは複数の有機溶媒から実質的になる。一実施形態においては、液体媒体は、水、あるいは水および有機溶媒から実質的になる。一実施形態においては、有機溶媒は芳香族溶媒である。一実施形態においては、有機液体は、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、キシレン、メシチレン、アニソール、およびそれらの混合物から選択される。正孔輸送材料は、0.2~2重量パーセントの濃度で液体媒体中に存在することができる。液体媒体に依存するが、他の重量パーセント値の正孔輸送材料を使用することができる。正孔輸送層は、あらゆる連続または不連続の液相堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、正孔輸送層はスピンコーティングによって適用される。一実施形態においては、正孔輸送層はインクジェット印刷によって適用される。液相堆積後、液体媒体は、室温または加熱しながら、空气中、不活性雰囲気中、または減圧によって除去することができる。一実施形態においては、この層は300以下の温度に加熱される。一実施形態においては、加熱温度は170~275の間である。一実施形態においては、加熱温度は170~200の間である。一実施形態においては、加熱温度は190~220の間である。一実施形態においては、加熱温度は210~240の間である。一実施形態においては、加熱温度は230~270の間である。一実施形態においては、加熱温度は270~300の間である。加熱時間は温度に依存し、一般に5~60分の間である。一実施形態においては、最終層厚さは5~50nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは5~15nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは15~

40

50

25 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは25 ~ 35 nmの間である。  
一実施形態においては、最終層厚さは35 ~ 50 nmの間である。

#### 【0092】

本発明の光活性層は、それを溶解または分散してそれからフィルムを形成するあらゆる液体媒体から堆積することができる。一実施形態においては、液体媒体は1つまたは複数の有機溶媒から実質的になる。一実施形態においては、液体媒体は水、あるいは水および有機溶媒から実質的になる。一実施形態においては、有機溶媒は芳香族溶媒である。一実施形態においては、有機溶媒はクロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、アニソール、2-ブタノン、3-ペンタノン、酢酸ブチル、アセトン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリフルオロトルエンおよびそれらの混合物から選択される。光活性材料は0.2 ~ 2重量パーセントの濃度で液体媒体中に存在することができる。液体媒体によっては他の重量パーセント値の光活性材料を使用することもできる。光活性層は連続または不連続のあらゆる液相堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、光活性層はスピンコーティングによって適用される。一実施形態においては、光活性層はインクジェット印刷によって適用される。液相堆積後、液体媒体は、室温または加熱を使用して、空气中、不活性雰囲気中、または減圧によって除去することができる。最適なベーク条件は、除去されている液体の蒸気圧特性および液体とのそれらの分子間相互作用に依存する。一実施形態においては、堆積された層は、最高T<sub>g</sub>を有する材料のT<sub>g</sub>より高い温度に加熱される。一実施形態においては、堆積された層は、最低T<sub>g</sub>を有する材料のT<sub>g</sub>未満の温度に加熱される。一実施形態においては、加熱温度は最低T<sub>g</sub>よりも少なくとも10 低い。一実施形態においては、加熱温度は最低T<sub>g</sub>よりも少なくとも20 低い。一実施形態においては、加熱温度は最低T<sub>g</sub>よりも少なくとも30 低い。一実施形態においては、加熱温度は50 ~ 150 の間である。一実施形態においては、加熱温度は50 ~ 75 の間である。一実施形態においては、加熱温度は75 ~ 100 の間である。一実施形態においては、加熱温度は100 ~ 125 の間である。一実施形態においては、加熱温度は125 ~ 150 の間である。加熱時間は温度に依存し、一般に5 ~ 60分の間である。一実施形態においては、最終層厚さは25 ~ 100 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは25 ~ 40 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは40 ~ 65 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは65 ~ 80 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは80 ~ 100 nmの間である。

10

20

30

#### 【0093】

本発明の電子輸送層は、あらゆる気相堆積法によって堆積することができる。一実施形態においては、減圧下での熱蒸着によって堆積される。一実施形態においては、最終層厚さは1 ~ 100 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは1 ~ 15 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは15 ~ 30 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは30 ~ 45 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは45 ~ 60 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは60 ~ 75 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは75 ~ 90 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは90 ~ 100 nmの間である。

40

#### 【0094】

電子注入層は、あらゆる気相堆積法によって堆積することができる。一実施形態においては、減圧下での熱蒸着によって堆積される。一実施形態においては、減圧は $10^{-6}$  torr未満である。一実施形態においては、減圧は $10^{-7}$  torr未満である。一実施形態においては、減圧は $10^{-8}$  torr未満である。一実施形態においては、材料は100 ~ 400 ; 好ましくは150 ~ 350 の範囲内の温度に加熱される。本明細書中提示される気相堆積の速度の単位は、オングストローム毎秒である。一実施形態においては、材料は0.5 ~ 10 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は0.5 ~ 1 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は1 ~ 2 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は2 ~ 3 /秒の速度で堆積される。一実施形態

50

においては、材料は3～4 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は4～5 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は5～6 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は6～7 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は7～8 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は8～9 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は9～10 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、最終層厚さは0.1～3 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは0.1～1 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは1～2 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは2～3 nmの間である。

#### 【0095】

カソードは、あらゆる気相堆積法によって堆積することができる。一実施形態においては、減圧下での熱蒸着によって堆積される。一実施形態においては、減圧は $10^{-6}$  torr未満である。一実施形態においては、減圧は $10^{-7}$  torr未満である。一実施形態においては、減圧は $10^{-8}$  torr未満である。一実施形態においては、材料は100～400 ; 好ましくは150～350 の範囲内の温度に加熱される。一実施形態においては、材料は0.5～10 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は0.5～1 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は1～2 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は2～3 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は3～4 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は4～5 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は5～6 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は6～7 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は7～8 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は8～9 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、材料は9～10 /秒の速度で堆積される。一実施形態においては、最終層厚さは10～10000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは10～1000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは10～50 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは50～100 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは100～200 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは200～300 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは300～400 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは400～500 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは500～600 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは600～700 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは700～800 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは800～900 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは900～1000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは1000～2000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは2000～3000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは3000～4000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは4000～5000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは5000～6000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは6000～7000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは7000～8000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは8000～9000 nmの間である。一実施形態においては、最終層厚さは9000～10000 nmの間である。

#### 【実施例】

#### 【0096】

以下の実施例で、本明細書に記載される概念をさらに説明するが、これらの実施例は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0097】

#### 実施例1～10

これらの実施例は、化合物G1～G12の調製を示す。これらの化合物の溶液の光ルミネッセンスデータを表2に示す。

10

20

30

40

50

【0098】

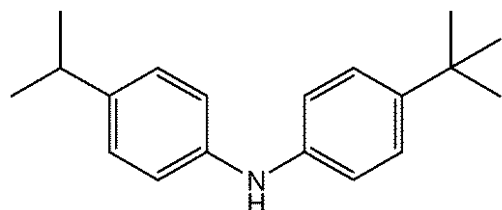
実施例 1

この実施例は、中間体である第二級アミン化合物の調製を示す。

(a) アミン 1 :

【0099】

【化6】



アミン 1

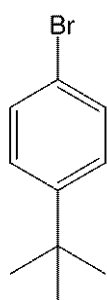
10

【0100】

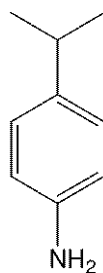
21.2 g の 4 - プロモ - t - ブチルベンゼン ( 100 mM ) および 13.5 g ( 100 mM ) の 4 - i - プロピルアニリンを、窒素雰囲気グローブボックス中の 500 mL フラスコ中で混合した。

【0101】

【化7】



$C_{10}H_{13}Br$   
 精密質量: 212.02  
 分子量: 213.11  
 C, 56.36; H, 6.15; Br, 37.49



$C_9H_{13}N$   
 精密質量: 135.10  
 分子量: 135.21  
 C, 79.95; H, 9.69; N, 10.36

20

30

【0102】

1.0 g の  $Pd_2DBA_3$  ( 1.08 mM )、0.44 g の  $P(t-Bu)_3$  ( 2.16 mM ) および 10.6 g の  $t-BuONa$  ( 110 mM ) を加え、すべてを 250 mL の乾燥トルエン中に溶解させた。Pd 触媒材料を加えるとすぐに急激な発熱がある。マントル中のグローブボックスにおいて、80 で 3 時間、その後、室温で窒素下で一晩加熱した。生成物を冷却し、シリカクロマトグラフィー (ヘキサン:トルエンが 1:1) によって精製して (work up)、第二級アミンを生成した。

【0103】

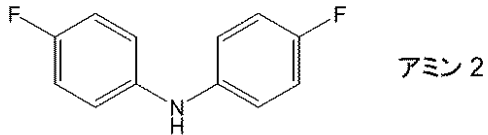
生成物を、エタノール/水からオフホワイトの結晶性固体 (約 21 g) として回収した。その構造を  $^1H$  nmr 分析によって確認した。

(b) アミン 2 を、4 - フルオロアニリンおよび 4 - フルオロ - プロモベンゼンを用いて同様の方法で調製した。

【0104】

40

## 【化 8】



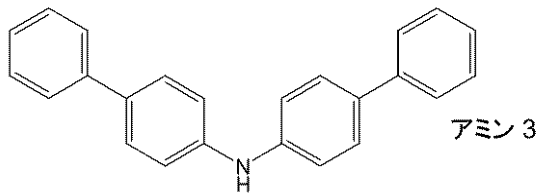
## 【0105】

(c) アミン 3 を、4 - アミノビフェニルおよび 4 - プロモビフェニルを用いて同様の方法で調製した。

## 【0106】

10

## 【化 9】



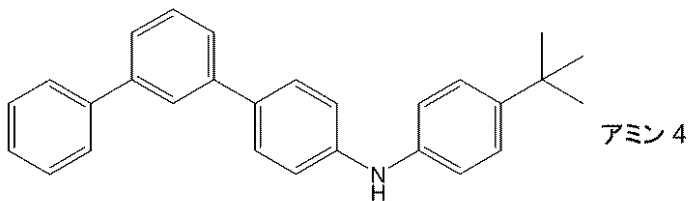
## 【0107】

(d) アミン 4 を、4 - t - ブチルアニリンおよび 4 - (3 - ビフェニル) - プロモベンゼンを用いて同様の方法で調製した。

20

## 【0108】

## 【化 10】



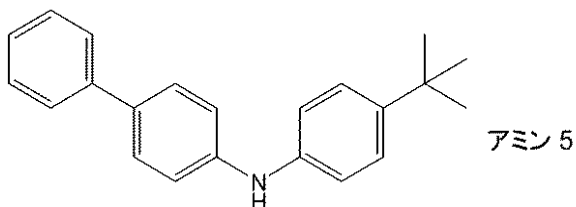
## 【0109】

30

(e) アミン 5 を、4 - t - ブチルアニリンおよび 4 - プロモビフェニルを用いて同様の方法で調製した。

## 【0110】

## 【化 11】



40

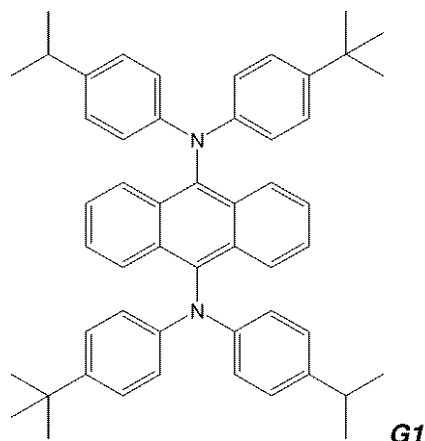
## 【0111】

## 実施例 2

この実施例は、化合物 G 1 および G 2 の調製を示す。

## 【0112】

## 【化 1 2】



10

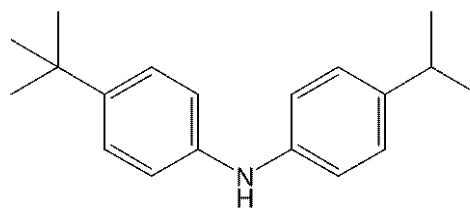
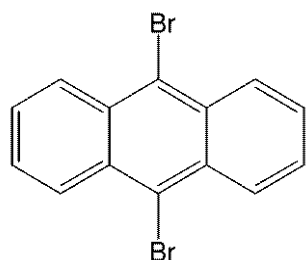
## 【 0 1 1 3】

窒素で満たしたグローブボックスにおいて、3.34 g のジプロモアントラセン (10 mM、Aldrich) および 5.4 g (21 mM) の 4 - i - プロピル , 4 - t - ブチルアニリン (アミン 1) を混合して 50 mL の乾燥トルエンに入れた。

## 【 0 1 1 4】

## 【化 1 3】

20



## 【 0 1 1 5】

1.0 g の  $\text{Pd}_2\text{DBA}_3$  (1.0 mM)、0.41 g の  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  (2.0 mM) および 2.4 g の  $t\text{-BuONa}$  (24 mM) をすべて 50 mL のトルエン中に溶解させ、反応フラスコに加えた。得られたスラリーを攪拌し、マントル中のグローブボックスにおいて、80 で窒素下で一晩加熱した。直後の溶液は濃い紫色であるが、約 80 に達すると、暗黄色 - 緑色であり、著しい緑色光ルミネッセンスを伴う。得られた溶液を冷却し、グローブボックスから取り出し、塩化メチレンで溶出させて、アルミナプラグを通してろ過した。

30

## 【 0 1 1 6】

アルミナパッドを通してろ過し、塩化メチレンですすいだ後、暗緑色の溶液を蒸発させて低容量にした。黄色の微結晶が形成され始めたら、メタノールを加えて、黄色の粉末状物質を沈殿させた。ろ過して、メタノールで洗浄すると、6.5 g の黄色の微結晶が得られる。CDCl<sub>3</sub> 中での <sup>1</sup>H NMR による分析により、所望の生成物を確認した。デバイスを評価する前に、この物質を高真空下で昇華させた。

40

## 【 0 1 1 7】

9, 10 - ジプロモアントラセンの代わりに 9, 10 - ジプロモ - 2 - t - ブチルアントラセンを出発物質として、化合物 G 2 を同様の方法で作製した。

## 【 0 1 1 8】

## 実施例 3

この実施例は、化合物 G 3 の調製を示す。

## 【 0 1 1 9】

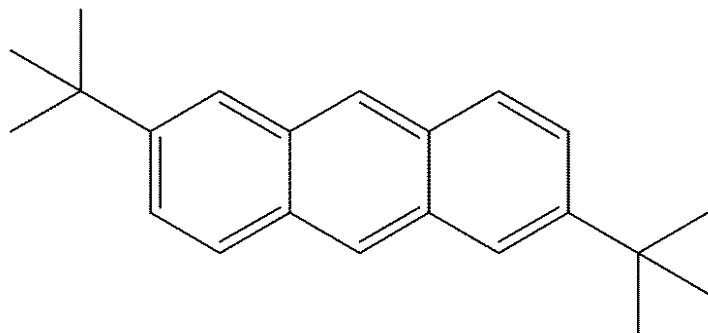
工程 1 : アントラセンの t - ブチル化 :

50

7.13 g (40 mM) のアントラセンおよび 10.8 g の t-ブタノール (120 mM) を 40 mL のトリフルオロ酢酸中で混合し、激しく攪拌しながら 15 時間還流させた。次に、冷却した溶液を 300 mL の氷水に注ぎ入れ、得られた ppt をろ過によって回収した。オフホワイトの固体を減圧下で乾燥させ、次に高温のトルエン/メタノールから再結晶させて、約 8 g の無色の結晶 (収率約 70%) を得て、2,6-ジ-t-ブチルアントラセンとしてのその属性を nmr によって確認した。

【0120】

【化14】



10

【0121】

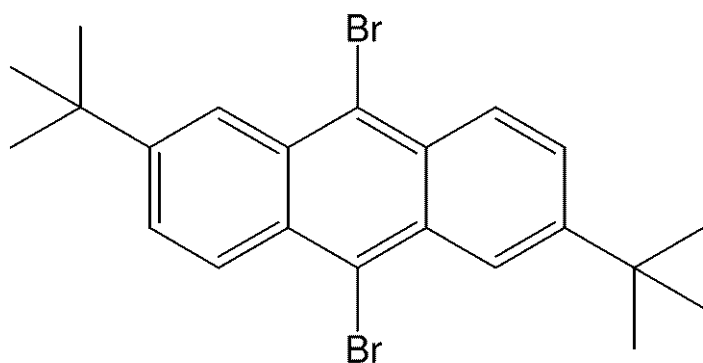
工程 2 : 2,6-ジ-t-ブチルアントラセンの臭素化

4.94 g (17 mM) の 2,6-ジ-t-ブチルアントラセンを 100 mL の四塩化炭素中に溶解させ、1.76 mL の臭素 (34 mM) を室温で攪拌しながら滴下添加し、得られた混合物を室温で 4 時間攪拌した。薄いオレンジ色の溶液を水に注ぎ入れ、過剰な亜硫酸ナトリウムを加えて、残っている臭素を全て消費させた。有機相を回収し、水性層を抽出するために用いられる塩化メチレンと組み合わせた。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、次に蒸発させた。回収した固体を高温のエタノールから再結晶させた。回収した黄色の固体を塩化メチレン/メタノールからさらに再結晶させて、約 4.9 g の淡黄色の結晶を得て、その属性を 1-H nmr によって確認した。

20

【0122】

【化15】



30

40

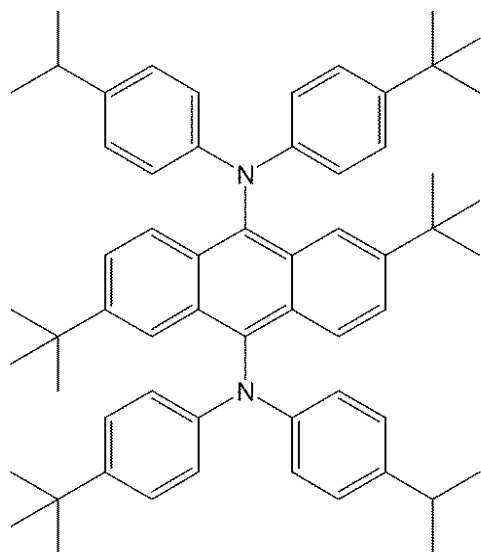
【0123】

工程 3 : ジブromoアントラセンのアミノ化

9,10-ジブromoアントラセンの代わりに工程 2 からの 9,10-ジブromo-2,6-ジ-t-ブチルアントラセンを用いて、上の実施例 2 に記載された化合物 G 1 に用いられる手順にしたがった。

【0124】

## 【化 1 6】



10

## 【 0 1 2 5】

この物質は、トルエンおよび塩化メチレンに難溶性のようであったため、塩化メチレンを用いてソックスレー抽出した。暗緑色の溶液を蒸発させると、強く緑色発光する鮮黄色の微結晶が生じた。物質のソックスレー抽出により、約 5 . 7 g の黄色の微結晶を得た。デバイスの評価の前に昇華によってさらに精製された物質の属性を、 $CD_2Cl_2$  中での  $^1H$  nmr によって確認した。

20

## 【 0 1 2 6】

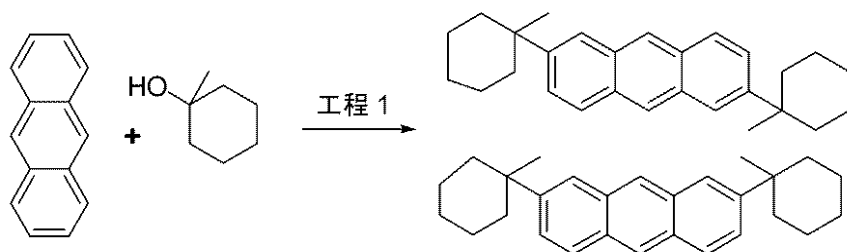
## 実施例 4

この実施例は、工程 1 の t - ブタノールの代わりに 1 - メチルシクロヘキサノールを出発物質として、化合物 G 3 と同様の方法で作製された化合物 G 4 および G 5 の調製および分離を示す。

## 【 0 1 2 7】

## 【化 1 7】

30



## 【 0 1 2 8】

アントラセン ( 1 0 g 、 5 6 m m o l ) およびトリフルオロ酢酸 ( T F A ) ( 5 6 m L ) を、攪拌子、還流冷却器およびメチルシクロヘキサノール ( 1 9 . 2 5 g 、 1 6 8 m m o l ) を含有する滴下漏斗を装備した三口丸底フラスコの中に入れた。得られたスラリーを、窒素および約 5 m l のバッチでそれに加えられたメチルシクロヘキサノール下で 6 時間の期間にわたって還流させた。反応混合物が、最初の添加の後、紫がかった褐色 ( p u r p l e - b r o w n ) に変わってから、反応温度 ( 油浴 ) を 1 1 0 °C まで上げた。反応物を一晩激しく攪拌し、さらに当量のメチルシクロヘキサノール ( 6 . 4 1 g 、 5 6 m m o l ) を 3 0 分間の期間にわたって加え、反応物をさらに 2 4 時間還流させた。GC - MS により完全な反応が示され、アントラセンまたはモノアルキル化生成物は示されず、したがって反応混合物を冷却し、ろ過して T F A を除去した。褐色がかった固体残渣を、透明のろ液が流れる ( 約 2 5 0 m L ) までエーテルで洗浄した。得られた淡黄色の生成物

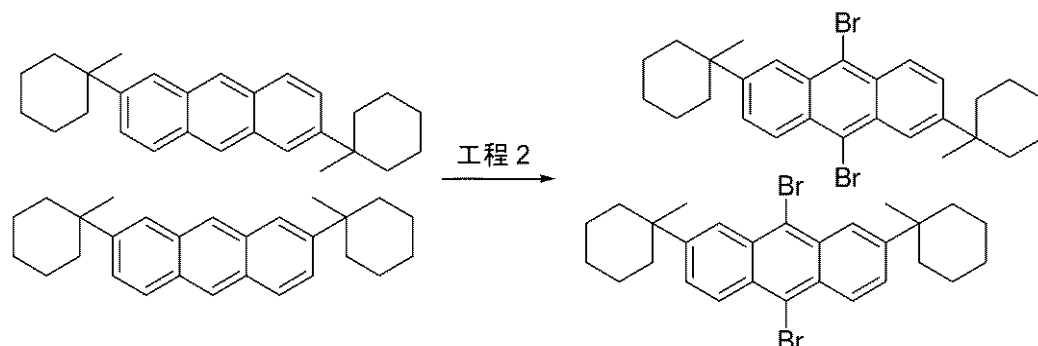
40

50

(15.8 g、76%)を回収し、GC-MSおよび<sup>1</sup>H-NMRによって、さらに使用するのに十分純粋であるとみなした。<sup>1</sup>H-NMRにより、2,6-アルキル化異性体および2,7-アルキル化異性体(後者は少量の生成物である)の両方の存在が明らかに示された。

【0129】

【化18】



10

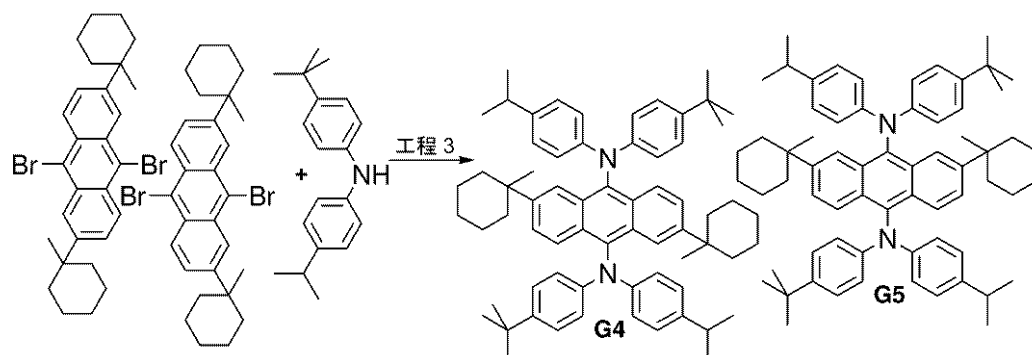
【0130】

前の工程からのメチルシクロヘキシルアントラセン(14 g、37.8 mmol)および四塩化炭素(190 ml)を、窒素下で、攪拌子および臭素(12 g、75.6 mmol)を含有する滴下漏斗を装備した丸底フラスコの中に入れた。溶液が透明になり、かつGC-MSがこれ以上発物質を示さなくなるまで、臭素を攪拌されたスラリーに3時間の期間にわたって滴下添加した。反応物をさらに1時間攪拌させ、過剰な臭素をNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶液で中和した。2つの層に分離されたら、水性層を2×50 mlのCCl<sub>4</sub>で抽出した。組み合わせられた有機層を乾燥させ(無水MgSO<sub>4</sub>)、濃縮して、黄色の固体を得て、それを還流EtOH中で30分間攪拌し、得られたスラリーを一晩放置して冷やした。得られた淡黄色の固体をろ過によって回収し、減圧下で乾燥させて、2,6-アルキル化生成物および2,7-アルキル化生成物の混合物として18.5 g(92.6%)の所望の臭素化化合物を得た。

20

【0131】

【化19】



30

40

【0132】

9-10-ジブromo-ジメチルシクロヘキシルアントラセン(18 g、34 mmol)および4-tert-ブチル-N-(4-イソプロピルフェニル)ベンゼンアミン(19.1 g、71.5 mmol)を、窒素下の1 Lの丸底フラスコの中に入れ、200 mlの脱気した乾燥トルエンをフラスコに加えて黄色のスラリーを得た。40 mlのバイアルに、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.3 g、0.3 mmol)、P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>(0.14 g、0.7 mmol)および15 mlの乾燥トルエンを入れ、グローブボックス中で攪拌させた。10分後、その内容物を反応フラスコに加えた。さらに10分間攪拌した後、ナトリウムtert-ブトキシド(7.9 g、81.8 mmol)を、窒素下で、反応フラスコに何

50

度かに分けて加え、反応物を 80 ℃ の砂浴中で一晩温めた。CI-LCMSにより、反応が完了していないことが示されたため、反応物を冷却し、それに  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (1.25 g、1.4 mmol) および  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.55 g、2.7 mmol) のバッチをさらに加え、一晩攪拌し続けた。反応混合物を、シリカ+セライトの 2 + 2 インチプラグを通してろ過し、通過流が透明になるまでトルエンおよび DCM で洗浄した。ろ液を減圧下で濃縮すると、暗黄色の油が得られ、それを静置しておくとう黄色の粉末が生じた。この粉末をろ過によって回収し、エーテルで洗浄して、10.82 g (35%) という第 1 の収量の G 4 を得た。nmr により、濃縮されたろ液が G 4 および G 5 の両方を含んでいたことが示された。第 2 の沈殿物は、11.22 g (36.5%) のほぼ等しい量の G 4 および G 5 生成物ならびに主に G 5 および他の不純物を含む非常の汚い褐色の物質であった。この最後に挙げたものを、溶離剤として 1 : 15 の DCM : ヘキサンを用いたシリカゲルクロマトグラフィーによって精製して、3.8 g (12.4%) の主には G 5 (73%) を得た。

10

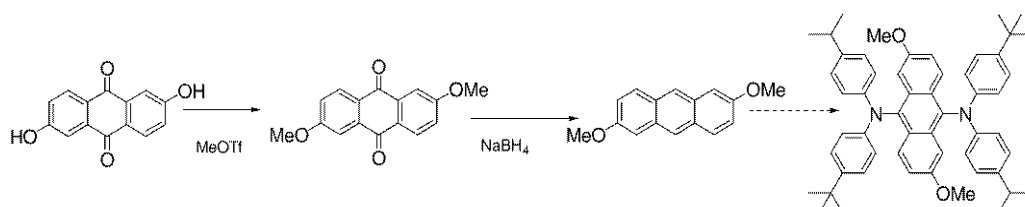
【0133】

## 実施例 5

この実施例は、化合物 G 6 の調製を示す。

【0134】

【化20】



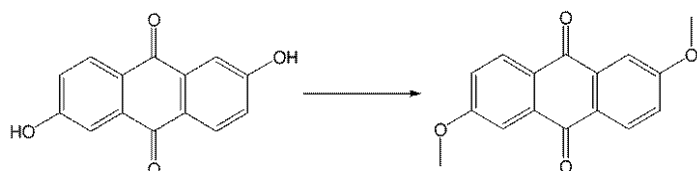
20

【0135】

## 工程 1

【0136】

【化21】



30

【0137】

2,6-ジヒドロキシアントラキノン (50 g、0.2082 mol)、炭酸ナトリウム (35.0 g、0.3302 mol)、および *o*-ジクロロベンゼン (800 mL) を、マグネチックスターラー、水で冷却された凝縮器を備え、かつ  $\text{N}_2$  封入した 2 L フラスコ中で組み合わせた。メチル-*p*-トルエンスルホネート (110.0 g、0.5907 mol) を約 20 分間にわたって加え、混合物を一晩で 178 ℃ まで加熱した。このスラリーを 70 ℃ まで冷却し、1 L の水に加えた。この混合物をろ過し、ろ過ケーキを水およびメタノールで洗浄し、乾燥させて、43.8 g の淡褐色の固体を 78% の収率で得た。

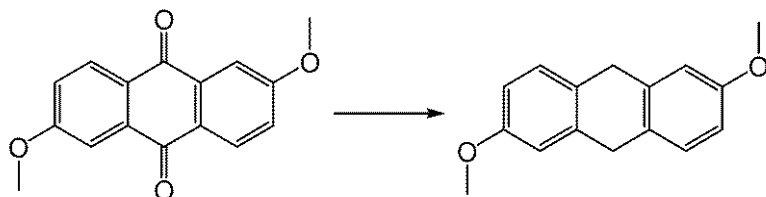
40

【0138】

## 工程 2

【0139】

## 【化 2 2】



## 【0140】

上記の工程 1 からの 2, 6 - ジメトキシアントラキノン (16.7 g、0.0623 mol) を、1250 mL のイソプロピルアルコールと組み合わせ、窒素で 30 分間脱気した。NaBH<sub>4</sub> (49 g、1.295 mol) を加え、一晚還流させた。冷却し、溶媒を蒸発させ、500 mL の氷水を加えた後、135 g の濃 HCl を何度かに分けて pH が 2 未満になるまで加えた。水性混合物をジクロロメタンで抽出し、濃縮して 13.31 g の黒色の固体にし、それを 61 g のシリカに予め吸収させ (preabsorb)、シリカカラムクロマトグラフィーによって、ヘキサンおよびジクロロメタンで溶出させて精製してから、クロロホルムから再結晶させて、1.58 g の生成物を得た。母液材料をシリカカラムクロマトグラフィーによって再び精製して、別の 1.28 g の生成物を 19% の全収率で得た。

10

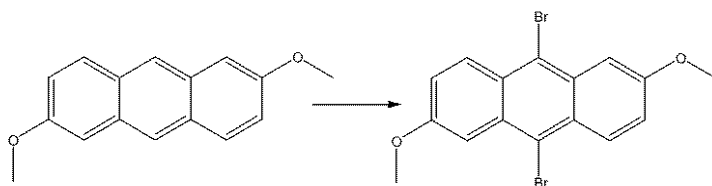
## 【0141】

20

## 工程 3

## 【0142】

## 【化 2 3】



30

## 【0143】

2, 6 - ジメトキシアントラセン (2.49 g、0.0105 mol)、および 114 mL の四塩化炭素を組み合わせ、臭素 (3.78 g、0.0237 mol) を、nmr によって変化が検出されなくなるまで何度かに分けて加えた。混合物を 700 mL のジクロロメタンで希釈し、200 mL の水および Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (11 g、0.0696 mol) で洗浄した。有機物を分離し、濃縮し、カラムクロマトグラフィーによって精製した。十分に精製された物質は、7% の収率で合計 0.3 g となったが、さらなる精製が必要な不純物質は、45% の粗収率で合計 2.18 g となった。

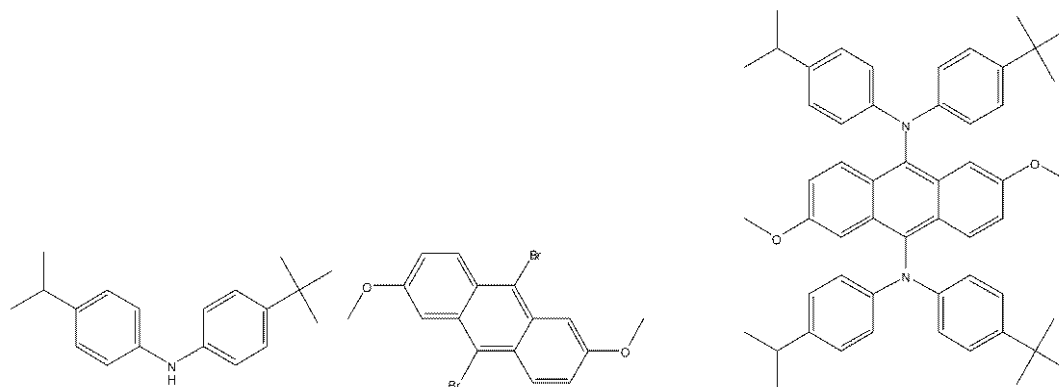
## 【0144】

40

## 工程 4

## 【0145】

## 【化 2 4】



10

## 【0146】

4 - t - ブチル - 4' - イソプロピルジフェニルアミン (0.421 g、0.0016 mol)、2, 6 - ジメトキシ - 9, 10 - ジブromoアントラセン (0.2495 g、0.00063 mol)、Pd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub> (0.0419 g、0.0457 mmol)、トリ - t - ブチルホスフィン (0.0185 g、0.0914 mmol)、ナトリウム t - ブトキシド (0.1211 g、1.26 mmol)、および 8 mL のトルエンを組み合わせた。95 °C で 50 時間にわたって実施した。塩基性アルミナ上でのカラムクロマトグラフィーによって精製し、次に、アセトニトリルを用いてジクロロメタンから沈殿させることにより、100 mg の純物質を 20 % の収率で得た。

20

## 【0147】

## 実施例 6

この実施例は、化合物 G 7 および G 8 の調製を示す。

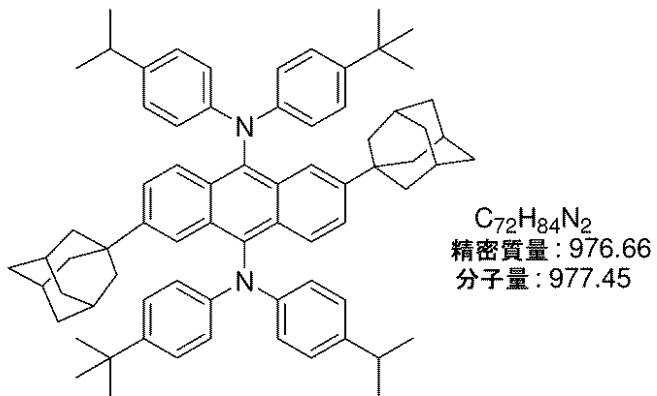
## 【0148】

1 - メチルシクロヘキサノールの代わりに 1 - アダマンタノールを用いて、上記の G 4 および G 5 のものと同様の方法でビス - 1 - アダマンチルアントラセンの 2 つの異性体を調製した。G 8 異性体から G 7 の分離は、臭素化工程の前に、アルキル化の初期生成物を分離することによって最良に行われる。2, 7 - ビス - 1 - アダマンチルアントラセン (G 8 をもたらず異性体) はより可溶性の高い物質であるため、この段階においてトルエンで抽出すると、2, 6 異性体が残し、2, 7 異性体の溶液が得られる。その後、単離された固体を塩化メチレンから再結晶させると、それぞれの個別の異性体がさらに精製される。最終的な G 7 および G 8 物質は両方とも、トルエンにかなり可溶性であり、デバイスの評価の前に昇華によってさらに精製された。1 - H<sup>1</sup> nmr 分光法により、個々の物質を同定し、それらの異性体分布 (isomeric assignments) を確認した。

30

## 【0149】

## 【化 2 5】



10

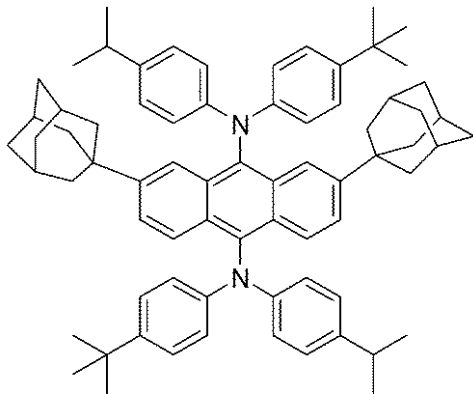
## 【 0 1 5 0】

2, 6 異性体：

( G 7 )

## 【 0 1 5 1】

## 【化 2 6】



20

30

## 【 0 1 5 2】

2, 7 異性体

( G 8 )

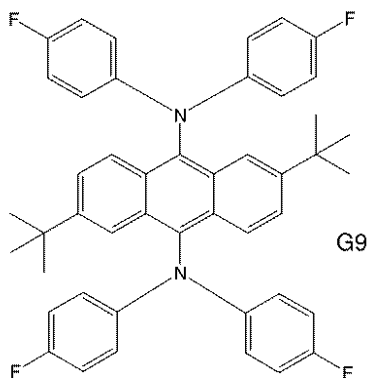
## 【 0 1 5 3】

## 実施例 7

この実施例は、化合物 G 9 の調製を示す。

## 【 0 1 5 4】

## 【化 2 7】



40

50

## 【0155】

2.25 gの9,10-ジプロモ-2,6-ジ-t-ブチル-アントラセン(5 mM)および2.25 g(11 mM)のアミン2を、窒素グローブボックスにおいて25 mLのトルエン中で混合した。0.5 gのPd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub>(0.5 mM)、0.20 gのトリ-t-ブチルホスフィン(1 mM)および1.0 gのt-BuONa(20 mM)を混合し、10 mLのトルエン中に溶解させた。次に、2つの溶液を混合し、グローブボックスにおいて80 で1時間加熱してから、一晚、窒素下で穏やかに(約50 )温めた。混合した溶液は、直後には濃い紫色であるが、80 に達すると、暗黄色-褐色になる。溶液を冷却し、グローブボックスから取り出し、塩化メチレンで溶出させて、アルミナプラグを通してろ過した。淡黄色のろ液をTLCにかけると、鮮緑色の光輝性のスポットが示される。塩化メチレンを用いて溶出させて、Florisil上でさらに精製して、鮮黄色の溶液(ルームランプで目に見える緑色の光ルミネッセンスを伴う)を回収し、メタノールを加えて、静置することによりそれを結晶化させた。メタノールの添加による、トルエンからの最終的な再結晶化により、約2.5 gの鮮黄色の結晶を得た。この鮮黄色の固体を、<sup>1</sup>H NMRによって(少量のトルエンで湿らせた)所望の化合物として同定し、次に、デバイスの評価の前に連続昇華(train sublimation)によってさらに精製した。

10

## 【0156】

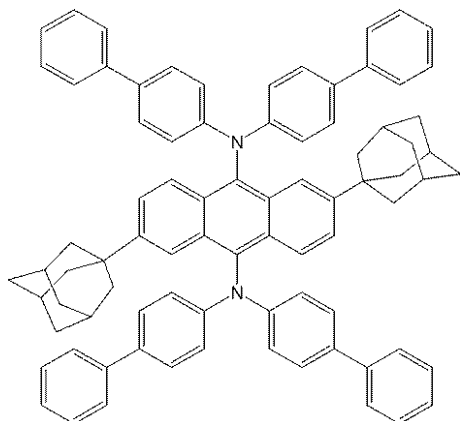
## 実施例 8

この実施例は、化合物G10の調製を示す。

20

## 【0157】

## 【化28】



30

## 【0158】

0.94 gの9,10-ジプロモ-2,6-ジ-(1-アダマンチル)-アントラセン(1.5 mM)(上記の実施例6を参照)および1.0 g(3.1 mM)のアミン3を、窒素グローブボックスにおいて10 mLのトルエン中で混合した。0.15 gのPd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub>(0.15 mM)、0.06 gのトリ-t-ブチルホスフィン(0.3 mM)および0.32 gのt-BuONa(3.3 mM)を混合し、10 mLのトルエン中に溶解させた。次に、2つの溶液を混合し、グローブボックスにおいて80 で1時間加熱してから、一晚、窒素下で穏やかに(約50 )温めた。混合した溶液は、直後には濃い紫色であるが、80 に達すると、暗黄色-褐色になる。溶液を冷却し、グローブボックスから取り出し、塩化メチレンで溶出させて、アルミナプラグを通してろ過した。淡黄色のろ液をTLCにかけると、鮮緑色の光輝性のスポットが示される。塩化メチレンを用いて溶出させて、FLORISIL上でさらに精製して、鮮黄色の溶液(ルームランプで目に見える緑色の光ルミネッセンスを伴う)を回収し、メタノールを加えて、それを結晶化させた。トルエンからの最終的な再結晶化により、約1.1 gの鮮黄色の結晶を得た。この鮮黄色の固体を、<sup>1</sup>H NMRによって(少量のトルエンで湿らせた)所望の化合物として同

40

50

定し、次に、デバイスの評価の前に連続昇華によってさらに精製した。

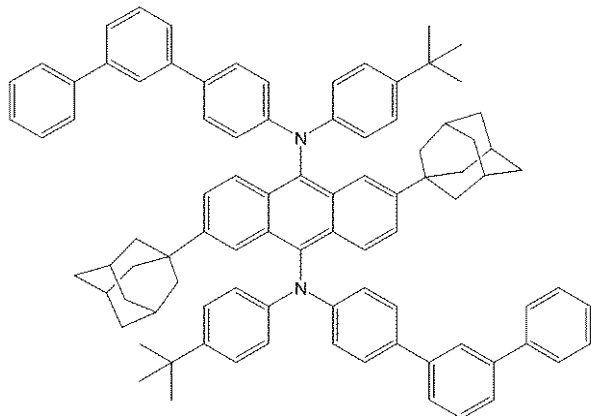
【0159】

実施例 9

この実施例は、化合物 G 1 1 の調製を示す。

【0160】

【化 2 9】



10

【0161】

3.02 g の 9, 10 - ジブプロモ - 2, 6 - ジ - ( 1 - アダマンチル ) - アントラセン ( 5 mM ) ( 上記の実施例 6 を参照 ) および 3.85 g ( 11 mM ) のアミン 4 を、窒素グローブボックスにおいて 25 mL のトルエン中で混合した。0.5 g の  $Pd_2DBA_3$  ( 0.5 mM )、0.20 g のトリ - t - ブチルホスフィン ( 1 mM ) および 1.0 g の t - BuONa ( 20 mM ) を混合し、10 mL のトルエン中に溶解させた。次に、2つの溶液を混合し、グローブボックスにおいて 80 °C で 1 時間加熱してから、一晚、窒素下で穏やかに ( 約 50 °C ) 温めた。混合した溶液は、直後には濃い紫色であるが、80 °C に達すると、暗黄色 - 褐色になる。溶液を冷却し、グローブボックスから取り出し、塩化メチレンで溶出させて、アルミナプラグを通してろ過した。濃いオレンジ色のろ液を TLC にかけて、鮮緑色の光輝性のスポットが示される。塩化メチレンを用いて溶出させて、FLORISIL 上で、次に中性アルミナ上でさらに精製して、鮮黄色の溶液 ( ルームランプで目に見える緑色の光ルミネッセンスを伴う ) を回収し、メタノールを加えて、静置することによりそれを結晶化させた。メタノールの添加による、トルエンからの最終的な再結晶化により、約 2.2 g の鮮黄色の結晶を得た。この鮮黄色の固体を、 $^1H$  NMR によって ( 少量のトルエンおよびメタノールで湿らせた ) 所望の化合物として同定し、次に、デバイスの評価の前に連続昇華によってさらに精製した。

20

30

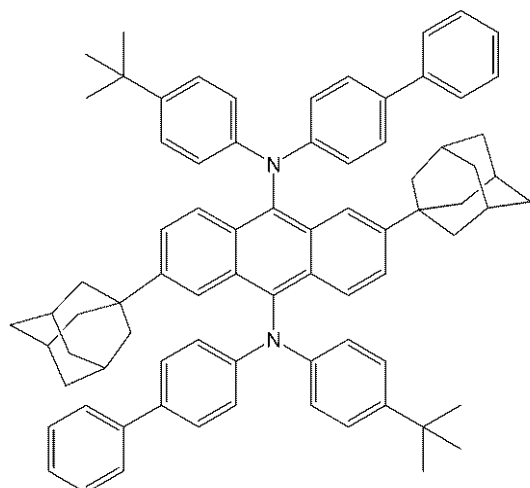
【0162】

実施例 10

この実施例は、化合物 G 1 2 の調製を示す。

【0163】

## 【化 3 0】



10

## 【 0 1 6 4】

0.25 g の 9, 10 - ジブromo - 2, 6 - ジ - ( 1 - アダマンチル ) - アントラセン ( 0.42 mM ) ( 上記の実施例 6 を参照 ) および 0.3 g ( 1 mM ) のアミン 5 を、窒素グローブボックスにおいて 10 mL のトルエン中で混合した。0.04 g の Pd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub> ( 0.04 mM )、0.017 g のトリ - t - ブチルホスフィン ( 0.08 mM ) および 0.1 g の t - BuONa ( 1 mM ) を混合し、10 mL のトルエン中に溶解させた。次に、2 つの溶液を混合し、グローブボックスにおいて 80 °C で 1 時間加熱してから、一晩、窒素下で穏やかに ( 約 50 °C ) 温めた。混合した溶液は、直後には濃い紫色であるが、80 °C に達すると、暗黄色 - 褐色になる。溶液を冷却し、グローブボックスから取り出し、塩化メチレンで溶出させて、アルミナプラグを通してろ過した。濃い黄色のろ液を TLC にかけて、鮮緑色の光輝性のスポットが示される。塩化メチレンを用いて溶出させて、FLORISIL 上で、次に中性アルミナ上でさらに精製して、鮮黄色の溶液 ( ルームランプで目に見える緑色の光ルミネッセンスを伴う ) を回収し、メタノールを加えて、静置することによりそれを結晶化させた。メタノールの添加による、トルエンからの最終的な再結晶化により、約 0.24 g の鮮黄色の結晶を得た。この鮮黄色の固体を、<sup>1</sup>H NMR によって、( 少量のトルエンおよびメタノールで湿らせた ) 所望の化合物として同定し、次に、デバイスの評価の前に連続昇華によってさらに精製した。

20

30

## 【 0 1 6 5】

## 【表 2】

表 2. 溶液の光ルミネッセンスおよび色

化合物	溶液 PL	溶液 CIE x	溶液 CIE y
対照	528.5	0.306	0.662
G1	532	0.327	0.650
G2	528.5	0.305	0.664
G3	524.5	0.289	0.667
G4	524	0.278	0.673
G5	518.5	0.247	0.657
G6	522.5	0.280	0.659
G7	526	0.290	0.669
G8	521.5	0.265	0.658
G9	508	0.212	0.657
G10	520	0.25	0.659
G11	519	0.244	0.649
G12	518	0.247	0.657

対照 = 2-t-ブチル-N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-アントラセン-9,10-ジアミン

PL = 光ルミネッセンスの極大値(nm)

CIE x および y は、C.I.E.表色系(国際照明委員会(Commision Internationale de L'Eclairage)1931年)に準拠する色座標を示す

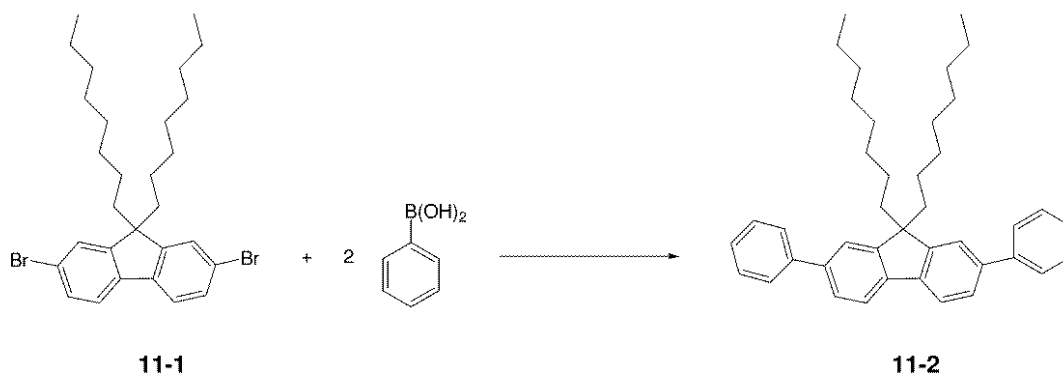
## 【 0 1 6 6 】

## 実施例 1 1

この実施例は、正孔輸送材料 H T 1 の調製を示す。

## 【 0 1 6 7 】

## 【化 3 1】



10

20

30

40

50

## 【0168】

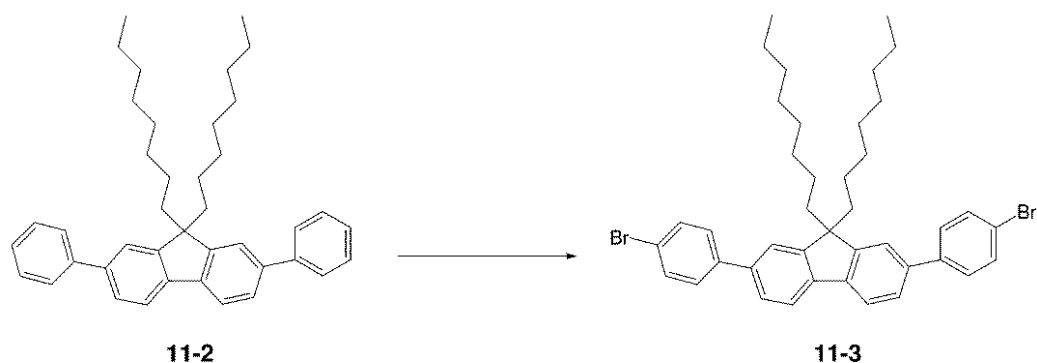
## (a) 化合物 11-2 の合成

窒素の雰囲気下で、250 mL の丸底フラスコに、9,9-ジオクチル-2,7-ジブ  
ロモフルオレン (25.0 g、45.58 mmol)、フェニルボロン酸 (12.23 g  
、100.28 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.42 g、0.46 mmol)、 $\text{P}^t$   
 $\text{Bu}_3$  (0.22 g、1.09 mmol) および 100 mL トルエンを入れた。反応混合  
物を 5 分間攪拌し、その後、KF (8.74 g、150.43 mmol) を 2 度に分けて  
加え、得られた溶液を室温で一晩攪拌した。この混合物を 500 mL の THF で希釈し、  
シリカおよびセライトのプラグを通してろ過し、減圧下でろ液から揮発分を除去した。黄色油を、  
ヘキサンを溶離剤として用いた、シリカゲル上でのフラッシュカラムクロマトグ  
ラフィーによって精製した。生成物を、80.0% (19.8 g) の収率で白色固体とし  
て得た。その構造を  $^1\text{-H}$  nmr 分析によって確認した。

10

## 【0169】

## 【化32】



20

## 【0170】

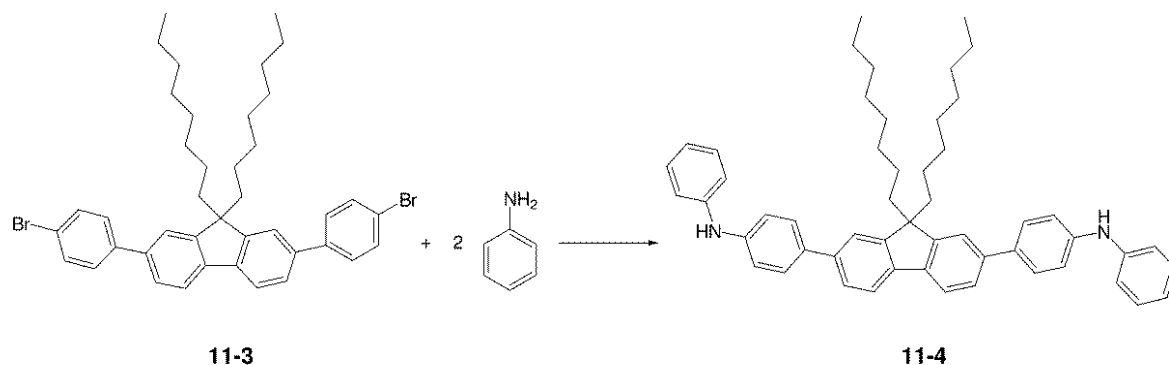
## (b) 化合物 11-3 の合成

凝縮器および滴下漏斗を装備した 250 mL の 3 つ口丸底フラスコを、30 分間  $\text{N}_2$  で  
フラッシュした。9,9-ジオクチル-2,7-ジフェニルフルオレン (19.8 g、3  
6.48 mmol) (上記の化合物 11-2) を加え、100 mL のジクロロメタンに溶  
解させた。透明な溶液を  $-10^\circ\text{C}$  に冷却し、20 mL のジクロロメタン中の臭素 (12.  
24 g、76.60 mmol) の溶液を滴下添加した。この混合物を  $0^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌し  
、次に室温に温め、一晩攪拌した。100 mL の 10% の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液を加え、反  
応混合物を 1 時間攪拌した。有機層を抽出し、水層を 100 mL のジクロロメタンで 3 回  
洗浄した。組み合わされた有機層を、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥させ、ろ過し、濃縮乾固させた。  
得られた油にアセトンを加えると、白色の沈殿物が得られた。ろ過し乾燥させると、白色  
粉末が得られた (13.3 g、52.2%)。その構造を  $^1\text{-H}$  nmr 分析によって確  
認した。

30

## 【0171】

## 【化 3 3】



10

## 【 0 1 7 2】

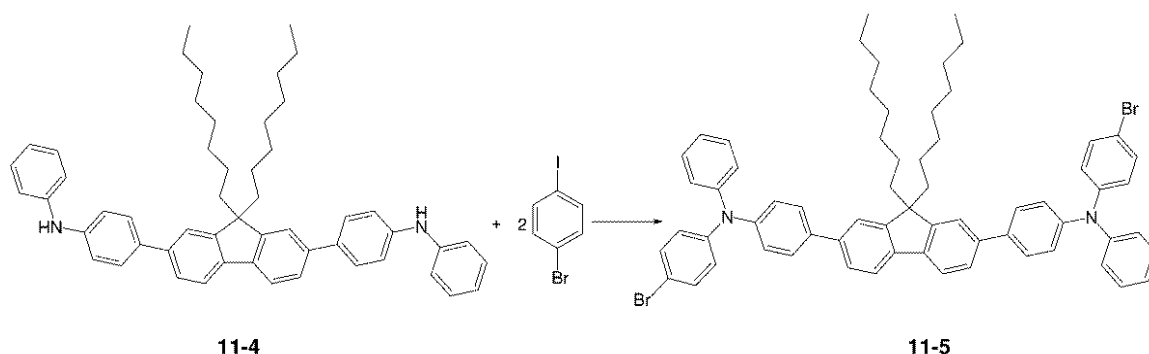
## (c) 化合物 11-4 の合成

窒素の雰囲気下で、250 mL の丸底フラスコに、化合物 11-3 (13.1 g、18.70 mmol)、アニリン (3.66 g、39.27 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.34 g、0.37 mmol)、P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (0.15 g、0.75 mmol) および 100 mL のトルエンを入れた。この反応混合物を 10 分間攪拌し、その後、NaO<sup>t</sup>Bu (3.68 g、38.33 mmol) を加え、反応混合物を室温で 1 日攪拌した。得られた反応混合物を、3 L のトルエンで希釈し、シリカおよびセライトのプラグを通してろ過した。揮発分を蒸発させると、得られた暗褐色の油を、溶離剤として酢酸エチル：ヘキサンの 1：10 の混合物を用いた、シリカゲル上でのフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。生成物を、50.2% (6.8 g) の収率で淡黄色の粉末として得た。その構造を <sup>1</sup>-H nmr 分析によって確認した。

20

## 【 0 1 7 3】

## 【化 3 4】



30

## 【 0 1 7 4】

## (d) 化合物 11-5 の合成

凝縮器を装備した 250 mL の 3 つ口丸底フラスコにおいて、化合物 11-4 (4.00 g、5.52 mmol)、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン (4.68 g、16.55 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.30 g、0.33 mmol) および DPPF (0.37 g、0.66 mmol) を 80 mL のトルエンと組み合わせた。得られた混合物を 10 分間攪拌した。NaO<sup>t</sup>Bu (1.17 g、12.14 mmol) を加え、混合物を 4 日間 80 °C に加熱した。得られた反応混合物を、1 L のトルエンおよび 1 L の THF で希釈し、シリカおよびセライトのプラグを通してろ過して、不溶性の塩を除去した。揮発分を蒸発させると、得られた褐色の油を、溶離剤としてジクロロメタン：ヘキサンの 1：10 の混合物を用いた、シリカゲル上でのフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。乾燥後、黄色の粉末を得た (4.8 g、84.8%)。その構造を <sup>1</sup>-H nmr 分析によって確認した。

40

50



らの沈殿によってさらに精製した。得られた物質を減圧下で乾燥させた後、淡黄色のポリマーが、80%の収率(0.64g)で単離された。GPC(THF、室温):  $M_n = 80,147$ ;  $M_w = 262,659$ ;  $M_w/M_n = 2.98$ 。

【0179】

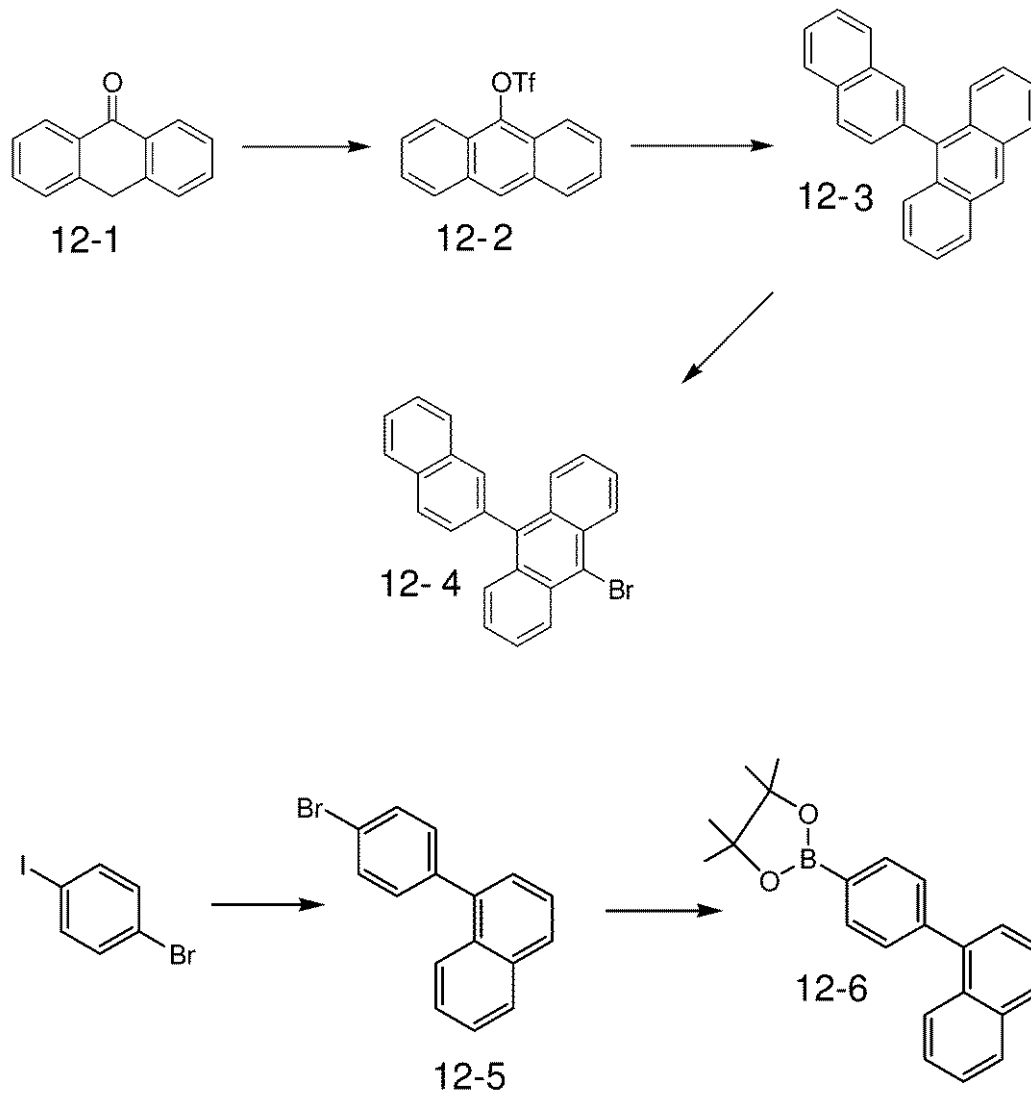
実施例12

この実施例は、ホスト材料H1の調製を示す。

H1を以下のスキームにしたがって調製した。

【0180】

【化36】



10

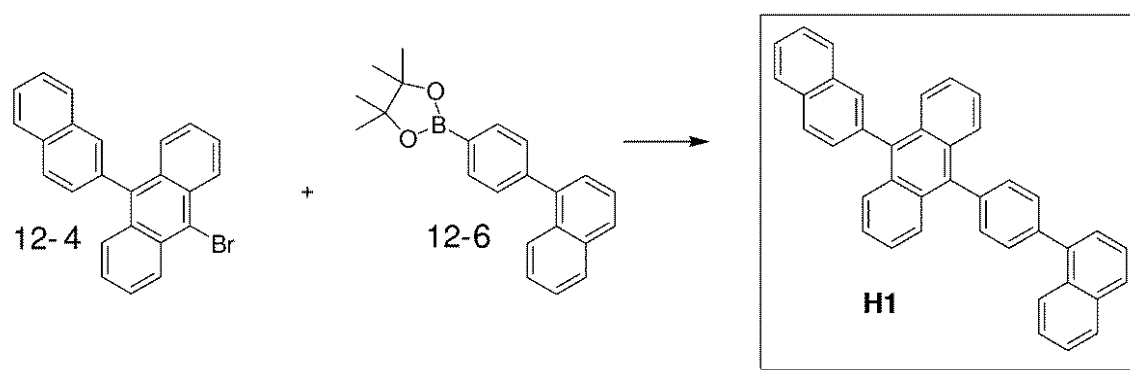
20

30

40

【0181】

## 【化37】



10

## 【0182】

(a) 化合物12-2の合成

化合物12-22を、米国特許出願公開第2005/0245752号明細書の手順にしたがって合成した。

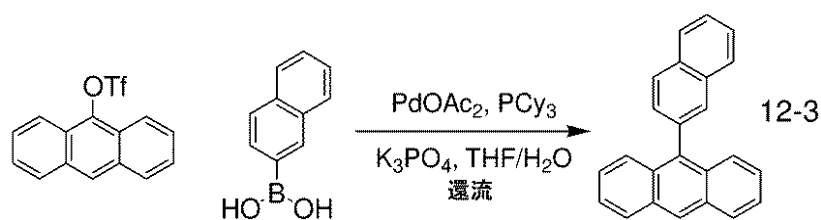
## 【0183】

(b) 化合物12-3の合成

## 【0184】

20

## 【化38】



## 【0185】

30

## 【表3】

化合物	量 (g)	量 (mol)	分子量 (g/mol)	相対当量
アントラセン-9-イル トリフルオロメタンスルホネート	10.0	0.0306	326.29	1.00
ナフタレン-2-イル-ボロン酸	6.33	0.0368	171.99	1.20
リン酸三カリウム	29.2	0.137	212.27	4.5
酢酸パラジウム(II)	0.687	0.00306	224.51	0.10
トリシクロヘキシルホスフィン	0.858	0.00306	280.43	0.10
テトラヒドロフラン	75 mL			
水	45 mL		18.02	
9-(ナフタレン-2-イル)アントラセン (理論量)	9.31	0.0306	304.38	1.00

40

## 【0186】

すべての固体試薬およびTHFを、窒素で満たしたグローブボックスにおいて、攪拌子を備えた200mLのケルダール反応フラスコ中で組み合わせた。ドライボックスから取

50

り出した後、反応混合物を窒素でパージし、脱気水をシリンジによって加えた。次に、凝縮器を追加し、反応物を24時間還流させた。TLCを行うと、アントラセン-9-イルトリフルオロメタンスルホネート出発材料が含まれないことが示された。冷却した後、有機層を分離させ、水性層をDCMで抽出した。有機画分を組み合わせ、溶媒を減圧下で除去した。得られた粗個体を、Aldrichの中性アルミナおよびヘキサン中の5%DCMを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。溶媒極性を、50%DCMまで徐々に高めた。溶媒を除去して、4.08gの白色固体を得た(収率43.8%)。生成物を $^1\text{H-NMR}$ 分析によって確認した。

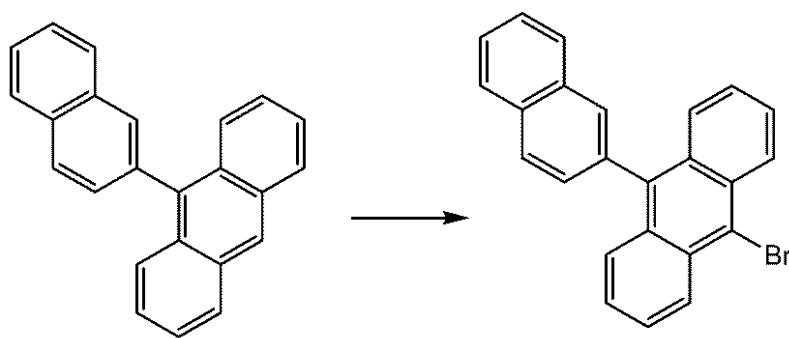
【0187】

(c) 化合物12-4の合成

10

【0188】

【化39】



12-3

12-4

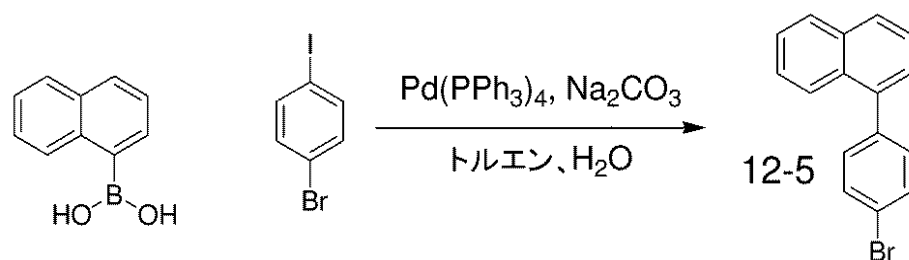
20

【0189】

(d) 化合物12-5の合成

【0190】

【化40】



12-5

30

【0191】

【表 4】

化合物	量 (g)	量 (mol)	MW (g/mol)	相対当量
ナフタレン-1-イル-1-ボロン酸	14.20	0.0826	171.99	1.00
1-ブロモ-4-ヨードベンゼン	25.8	0.0912	282.9	1.10
テトラキス(トリフェニルホスフィン) パラジウム(0)	1.2	0.00138	1155.56	0.0126
炭酸ナトリウム	25.4	0.24	105.99	2.90
トルエン	200 mL			
水	120 mL			
1-(4-ブロモフェニル)ナフタレン	23.4 (理論量)	0.0826	283.16	1.00

10

## 【0192】

すべての試薬およびトルエンを、窒素で満たしたグローブボックスにおいて、攪拌子を備えた500 mLの丸底フラスコ中で組み合わせた。ドライボックスから取り出した後、反応混合物を窒素でパージし、脱気水をシリンジによって加えた。凝縮器を装備し、反応物を15時間還流させた。TLCを行うと、反応が完了したことが示された。反応混合物を室温に冷却した。有機層を分離させ、水性層をDCMで抽出した。有機画分を組み合わせ、溶媒を減圧下で除去して粘性油を得た。粗材料を、シリカゲルおよび10%DCM/ヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。溶媒を除去して、20グラム(収率85%)の透明な粘性油を得た。生成物を $^1\text{H-NMR}$ 分析によって確認した。

20

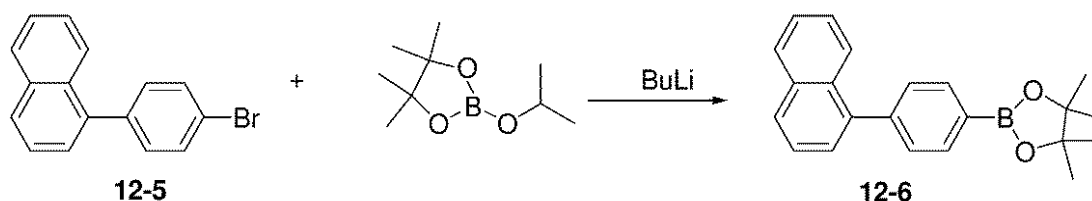
## 【0193】

(e) 化合物12-6の合成

## 【0194】

## 【化41】

30



## 【0195】

1-(4-ブロモフェニル)ナフタレン(40g)を無水THF(800mL)に溶解させた溶液に、 $-78^\circ\text{C}$ (ドライアイス/アセトン)で $n\text{BuLi}$ (ヘキサン中1.6M、130mL)をゆっくりと加えた。反応混合物が褐色に変わったら、それを10分間 $-78^\circ\text{C}$ で攪拌してから温め、さらに10分間攪拌してからまた $-78^\circ\text{C}$ に冷却した。これにジオキサボロラン(42.8mL)を加え、反応物をこの温度で0.5時間攪拌してから、室温に温め、1時間攪拌した。次に、水を反応混合物に加え、それを $\text{Et}_2\text{O}$ で完全に抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過した。溶媒を減圧下に除去し、水をこの濃縮された溶液に加え、白色の固体を形成させ、それをろ過した。粗生成物をトルエン中で再結晶させ、減圧下で乾燥させて、25gの12-6を白色固体として得た。

40

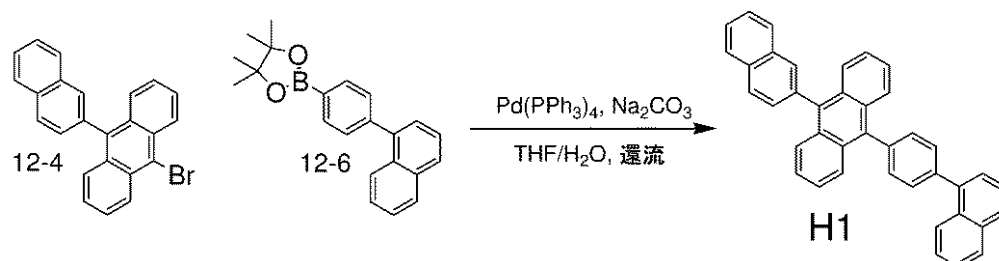
## 【0196】

(f) H1の合成

50

【 0 1 9 7 】

【 化 4 2 】



10

【 0 1 9 8 】

【 表 5 】

化合物	量 (g)	量 (mol)	MW (g/mol)	相対当量
10-ブromo-9-(ナフタレン-7-イル) アントラセン	1.00	0.00261	383.28	1.00
4,4,5,5-テトラメチル-2- (4-(ナフタレン-4-イル)フェニル)- 1,3,2-ジオキサボロラン	0.95	0.0029	330.23	1.10
テトラキストリフェニルホスフィン パラジウム(0)	0.15	0.00013	1155.56	0.05
炭酸ナトリウム	5.3	0.050	105.99	
THF	25 mL			
水	25 mL			
10-(4-(ナフタレン-1-イル)フェニル)- 9-(ナフタレン-7-イル) アントラセン	1.32 (理論量)		506.63	

20

30

【 0 1 9 9 】

すべての試薬およびTHFを、窒素で満たしたグローブボックスにおいて、攪拌子を備えた100mLの丸底フラスコ中で組み合わせた。ドライボックスから取り出した後、反応混合物を窒素でパージし、脱気水をシリンジによって加えた。凝縮器を装備し、反応物を72時間還流させた。LC-MSを行うと、反応が完了したことが示された。反応混合物を室温に冷却した。有機層を分離させ、水性層をDCMで抽出した。有機画分を組み合わせ、溶媒を減圧下で除去して、灰色の固体を得た。粗材料を、シリカゲルおよびDCM/ヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。溶媒を除去して、1グラム(収率76%)を白色固体として得た。ホストH1を、溶液および気相昇華技術の両方を用いて精製した。

40

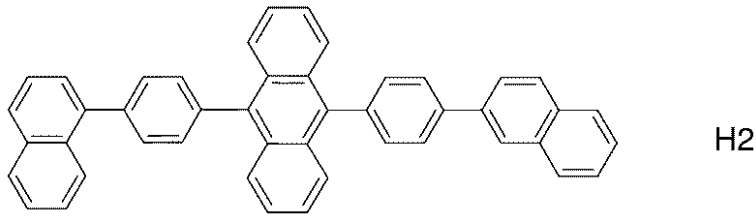
【 0 2 0 0 】

実施例 13

この実施例は、ホストH2の調製を示す。

【 0 2 0 1 】

【化 4 3】



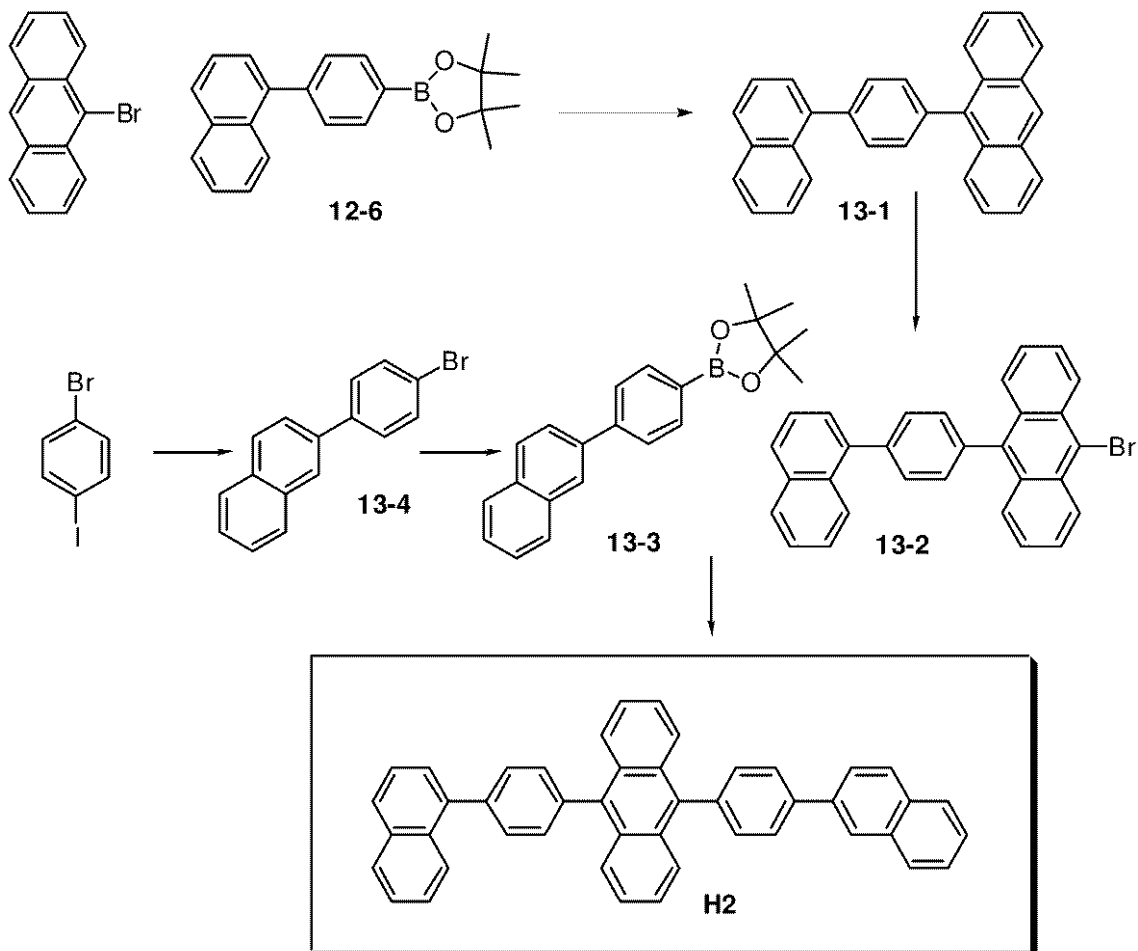
【 0 2 0 2】

10

ホスト材料 H 2 を、以下のスキームにしたがって、H 1 と同様の方法で合成した。

【 0 2 0 3】

【化 4 4】



20

30

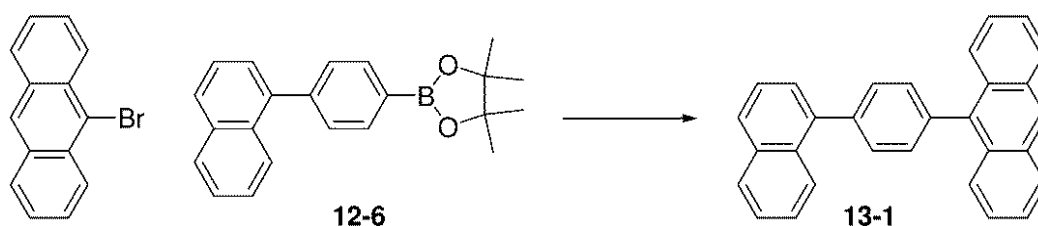
40

【 0 2 0 4】

( a ) 化合物 1 3 - 1 の合成

【 0 2 0 5】

## 【化45】



## 【0206】

10

トルエン(300ml)中の4,4,5,5-テトラメチル-2-(4-ナフタレン-1-イル-フェニル[1,3,2]ジオキサボロラン(20.7g)と9-プロモ-アントラセン(14.6g)との混合物に、2Mの炭酸ナトリウム(57mlの水に溶解されて12.1g)を加えた後、相間移動剤のAliquat 336(2.4g)を加えた。この混合物を窒素で15分間バブリングしてから、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(Pd[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>、(0.69g)を加え、反応物を、窒素雰囲気下で1日、90(油浴)で加熱した。次に、反応混合物を室温に冷却し、エチルエーテルで抽出した。有機溶媒を減圧下で除去し、粗生成物をヘキサンで洗浄し、溶離剤としてヘキサン:THF(1:1.5)を用いて、FLORISILのショートカラムによって精製して、17gの所望の化合物を白色固体として得た。

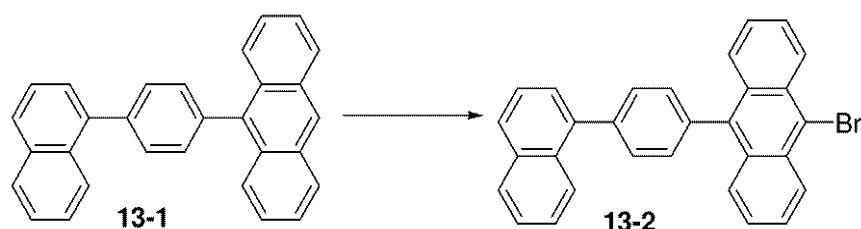
20

## 【0207】

(b) 化合物13-2の合成

## 【0208】

## 【化46】



30

## 【0209】

3つ口丸底フラスコにおいて、9-(4-ナフタレン-1-イル-フェニル)-アントラセン(15g、40mmol)を塩化メチレン(500ml)中に溶解させ、臭素(7g、d 3.12g/ml、FW 159.81、44mmol)を、滴下漏斗を通して、1時間の期間にわたってゆっくりと加えた。次に、反応混合物に窒素をスパージして、HBrを除去し、反応物を室温で一晩攪拌した。次に、反応混合物を水で抽出し、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、FLORISIL上でろ過した。溶媒を減圧下で除去し、黄色の固体を回収し、それをヘキサンで洗浄してから乾燥させて、所望の化合物として16gの黄色の固体を得た。

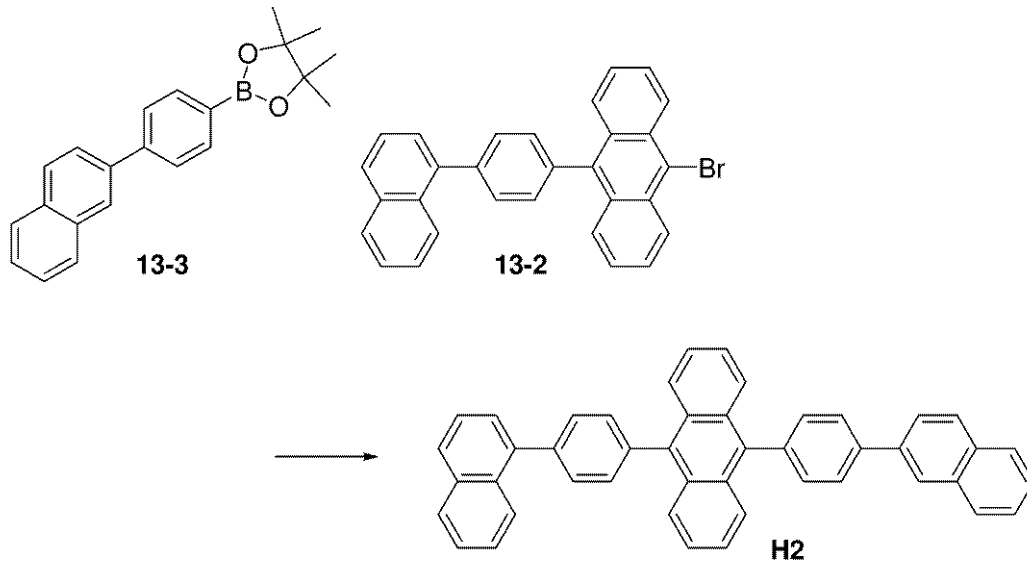
40

## 【0210】

(c) 化合物H2の合成

## 【0211】

## 【化 4 7】



10

## 【 0 2 1 2 】

トルエン (300 ml) 中の 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (4 - ナフタレン - 2 - イル - フェニル) - [1, 3, 2] ジオキサボロラン (12.6 g) と 9 - プロモ - 10 - (4 - ナフタレン - 1 - イル - フェニル) - アントラセン (16 g) との混合物に、2 M 炭酸ナトリウム (35 ml の水に溶解させて 7.4 g) を加えた後、相間移動剤の Aliquat 336 (1.4 g) を加えた。この混合物を窒素で 15 分間バブリングしてから、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (Pd [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>, (0.40 g) を加え、反応物を、窒素雰囲気下で 1 日、90 (油浴) で加熱した。次に、反応混合物を室温に冷却し、エチルエーテルで抽出し、MgSO<sub>4</sub> 上で乾燥させ、ろ過し、メタノール中に加え、ろ過し、このように回収した黄色の固体を減圧下で乾燥させた。黄色の固体を THF 中に溶解させ、THF / ヘキサン (1 : 1) を用いて FLOROSIL カラムに通し、減圧下で濃縮して、10 g の淡黄色の固体を得て、それを 70 時間にわたって、3 つのゾーン (250、210、170) の昇華によって精製した。5.6 g の淡黄色の固体を回収した。

20

30

## 【 0 2 1 3 】

## 実施例 14 ~ 27

これらの実施例は、緑色発光を有する有機電子デバイスの製造および性能を示す。

## 【 0 2 1 4 】

## デバイスの製造および試験

デバイスを以下のように構成した。

インジウムスズ酸化物 (ITO) : 100 nm

バッファ層 = バッファ 1 (25 nm) (これはポリピロールおよびポリマーフッ素化スルホン酸の水性分散体である)。この材料を、米国特許出願公開第 2005 / 0205860 号明細書の実施例 1 に記載の手順と同様の手順を用いて調製した。

40

正孔輸送層 = ポリマー HT 1 (20 nm)

光活性層 = 13 : 1 のホスト : ドーパント (48 nm)

電子輸送 (ET) 層 = (20 nm)

カソード = LiF / Al (0.5 / 100 nm)

## 【 0 2 1 5 】

OLED デバイスを、溶液処理と熱蒸着技術との組み合わせによって作製した。Thin Film Devices, Inc 製のバターニングされたインジウムスズ酸化物 (ITO) で被覆されたガラス基板を用いた。これらの ITO 基板は、30 オーム / スクエアのシート抵抗および 80 % の光透過率を有する ITO で被覆された Corning 1

50

737ガラスをベースにしていた。パターンニングされたITO基板を、水性洗浄溶液中で超音波洗浄し、蒸留水ですすいだ。次に、パターンニングされたITOを、アセトン中で超音波洗浄し、イソプロパノールですすぎ、窒素流で乾燥させた。

【0216】

デバイスの作製の直前に、洗浄された、パターンニングされたITO基板を、UVオゾンで10分間処理した。冷却した直後に、バッファ1の水性分散体をITOの表面上にスピコートリングし、加熱して溶媒を除去した。冷却した後、基板を次に正孔輸送材料の溶液でスピコートリングし、次に加熱して溶媒を除去した。冷却した後、基板を発光層溶液でスピコートリングし、加熱して溶媒を除去した。基板をマスクして真空チャンバに入れた。電子輸送層を熱蒸着によって堆積させた後、LiFの層を堆積させた。次に、マスクを真空内で変えて、Alの層を熱蒸着によって堆積させた。チャンバを通気し、ガラスの蓋、乾燥剤、およびUV硬化性エポキシを用いてデバイスを封入した。

10

【0217】

OLED試料を、それらの(1)電流-電圧(I-V)曲線、(2)エレクトロルミネッセンス放射輝度対電圧、および(3)エレクトロルミネッセンススペクトル対電圧を測定することによって特性決定した。すべてのこれらの測定を、同時に行い、コンピュータによって制御した。ある電圧におけるデバイスの電流効率は、LEDのエレクトロルミネッセンス放射輝度を、デバイスを運転するのに必要な電流密度で除算することによって求められる。その単位はcd/Aである。出力効率は、電流効率を動作電圧で除算した値である。その単位はlm/Wである。

20

【0218】

用いられる材料(ホスト、ドーパント、およびET材料)を表3に示す。デバイスの結果を表4に示す。比較のために、対照のドーパントを用いた。

対照のドーパント=2-t-ブチル-N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-アントラセン-9,10-ジアミン

AlQ=トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム

ZrQ=テトラキス(8-ヒドロキシキノラト)ジルコニウム

【0219】

## 【表 6】

表 3. デバイス材料

実施例	ドーパント	ホスト	ET
対照	対照のドーパント	H1	AlQ
14	G1	H1	AlQ
15	G2	H1	ZrQ
16	G3	H1	ZrQ
17	G4	H1	ZrQ
18	G4	H2	ZrQ
19	G4:G5 (1:1)	H2	ZrQ
20	G6	H2	ZrQ
21	G7	H2	ZrQ
22	G7:G8 (1:1)	H2	ZrQ
23	G8	H2	ZrQ
24	G9	H2	ZrQ
25	G10	H2	ZrQ
26	G11	H2	ZrQ
27	G12	H2	ZrQ

10

20

30

【 0 2 2 0 】

## 【表 7】

表 4. デバイスの結果

実施例	CE [cd/A]	電圧 (V)	発光半減期 [h]	EL ピーク	EL CIE x	EL CIE y
対照	15.2	4.3	135,000	530	0.310	0.644
14	13.5	4.3	143,000	532	0.314	0.640
15	20.8	4.3	132,000	528	0.294	0.651
16	22.8	4.3	140,000	525.5	0.288	0.648
17	23.2	4.3	126,000	524	0.275	0.652
18	22.5	4.2	171,000	524	0.280	0.653
19	21.4	4.6	120,000	524	0.291	0.647
20	20.7	4.3	36,500	524.5	0.290	0.635
21	19.9	4.2	106,000	526	0.287	0.651
22	23.8	4.2	223,000	527	0.291	0.651
23	21.5	4.5	165,000	527.7	0.293	0.648
24	12.3	4.6	10,700	515	0.252	0.621
25	19.3	4.3	250,000	526	0.299	0.646
26	17.7	4.3	14,000	528	0.291	0.645
27	17.2	4.3	205,000	528	0.295	0.645

\* すべてのデータは 1000nit におけるものであり、CE = 電流効率であり、発光半減期 = 初期輝度の 1/2 に達するまでの時間(h)であり、CIE x および y は、C.I.E.表色系(国際照明委員会(Commission Internationale de L'Eclairage)、1931 年)に準拠する色座標を示す

## 【0 2 2 1】

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

## 【0 2 2 2】

以上の明細書において、具体的な実施形態を参照しながら本発明の概念を説明した。しかし、当業者であれば、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲から逸脱せずに種々の変更および変形を行えることが理解できるであろう。したがって、本明細書および図面は、限定的な意味ではなく説明的なものであるとみなすべきであり、すべてのこのような変更は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

## 【0 2 2 3】

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

## 【0 2 2 4】

本明細書において指定される種々の範囲内の数値が使用される場合、記載の範囲内の最小値および最大値の両方の前に単語「約」が付けられているかのように近似値として記載されている。この方法では、記載の範囲よりもわずかに上およびわずかに下のばらつきを

10

20

30

40

50

使用して、その範囲内の値と実質的に同じ結果を得ることができる。または、これらの範囲の開示は、ある値の一部の成分を異なる値の一部の成分と混合した場合に生じうる分数値を含めて、最小平均値と最大平均値との間のすべての値を含む連続した範囲であることを意図している。さらに、より広い範囲およびより狭い範囲が開示される場合、ある範囲の最小値を別の範囲の最大値と一致させること、およびその逆のことが本発明の意図の範囲内である。

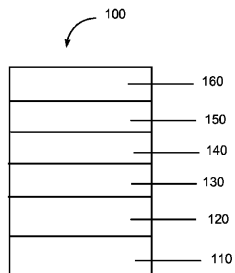
【 0 2 2 5 】

別々の実施形態の文脈において、明確にするために本明細書に記載されている特定の複数の特徴は、1つの実施形態の中で組み合わせても提供できることを理解されたい。逆に、簡潔にするため1つの実施形態の文脈において説明した種々の特徴も、別々に提供したり、あらゆる副次的な組み合わせで提供したりすることができる。


10

【 図 1 】

FIGURE 1



## 【 国際調査報告 】

61000600015 		<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No PCT/US2008/065022	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09K11/06 H01L51/54 ADD.					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K H01L					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	EP 1 612 202 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 4 January 2006 (2006-01-04)				1-14, 18, 19
Y	pages 8-12, paragraphs 34, 65, 71; example 1; compounds 6, 8, 11				15-17
X	EP 1 541 657 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 15 June 2005 (2005-06-15)				1-14, 18, 19
Y	examples 28-30; compounds EM144, EM176, EM183				15-17
X	EP 0 765 106 A2 (TOYO INK MFG CO [JP]) 26 March 1997 (1997-03-26)				1, 7, 18
Y	example 1; compounds 3, 8				
	US 2006/217572 A1 (KAWAMURA MASAHIRO [JP] ET AL) 28 September 2006 (2006-09-28)				15-17
	examples 17, 28				
-/-					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.			<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :					
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance			*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*E* earlier document but published on or after the international filing date			*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)			*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			*&* document member of the same patent family		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
15 April 2010			23/04/2010		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  Delaporte, P 01.12.2010		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/065022

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006/158102 A1 (KAWAMURA HISAYUKI [JP] ET AL) 20 July 2006 (2006-07-20) page 27; compounds H1, H4	15-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2008/065022

31

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1612202	A1	04-01-2006	CN 1768029 A	03-05-2006
			WO 2004092111 A1	28-10-2004
			JP 4188369 B2	26-11-2008
			KR 20060006803 A	19-01-2006
			US 2006202190 A1	14-09-2006
EP 1541657	A1	15-06-2005	CN 1668719 A	14-09-2005
			CN 1842234 A	04-10-2006
			CN 101068041 A	07-11-2007
			WO 2004018588 A1	04-03-2004
			JP 4260744 B2	30-04-2009
			JP 2008205491 A	04-09-2008
			JP 4221050 B2	12-02-2009
			JP 2008291263 A	04-12-2008
			TW 278248 B	01-04-2007
			US 2006033421 A1	16-02-2006
			US 2005064233 A1	24-03-2005
EP 0765106	A2	26-03-1997	DE 69625018 D1	09-01-2003
			DE 69625018 T2	10-04-2003
			EP 1146034 A1	17-10-2001
			KR 970015712 A	28-04-1997
			US 5759444 A	02-06-1998
US 2006217572	A1	28-09-2006	WO 2006103848 A1	05-10-2006
			US 2008176101 A1	24-07-2008
US 2006158102	A1	20-07-2006	CN 101069299 A	07-11-2007
			JP 2006156888 A	15-06-2006
			WO 2006059512 A1	08-06-2006
			KR 20070091280 A	10-09-2007

## フロントページの続き

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

(72) 発明者 ノーマン ヘロン

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

(72) 発明者 マーク エー . ギドリー

アメリカ合衆国 19720 デラウェア州 ニュー キャスル サマーズ アベニュー 131

(72) 発明者 フショーヴォロド ロストフセフ

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

(72) 発明者 ビクトリア ジェイ . ノース

アメリカ合衆国 19702 デラウェア州 ニューアーク ウェリントン ドライブ 79

(72) 発明者 ジェフリー エー . メルロ

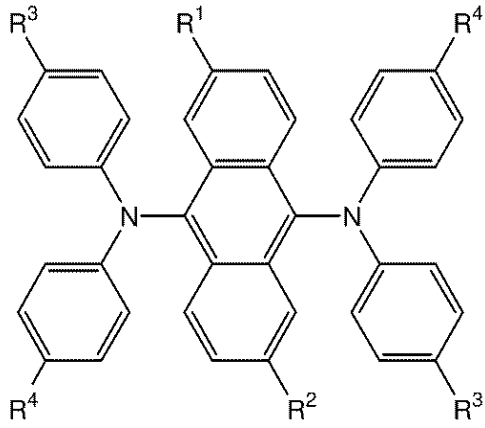
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クレイトン ドライブ 6

(72) 発明者 カリンディ ドグラ

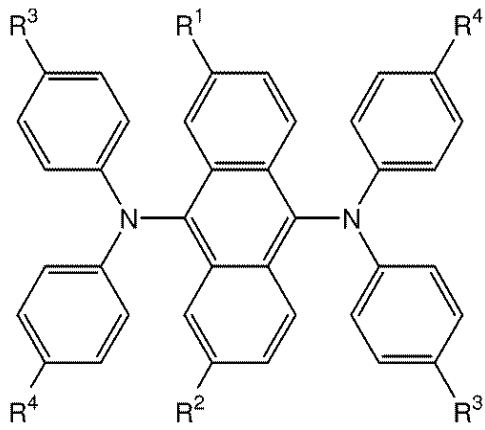
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン チャンピオンズ ドライブ 3250

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC03 CC07 DD53 DD59 DD68 DD69

【要約の続き】



式 I



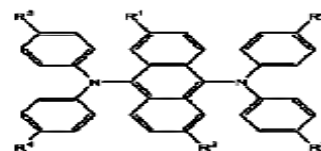
式 II

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、同じかまたは異なっていてもよく、水素、アルコキシ、第三級アルキル、またはシクロアルキルであり得る。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、同じかまたは異なっており、フッ素、アリール、またはアルキルであり得る。緑色発光材料を含有する有機電子デバイスも提供される。

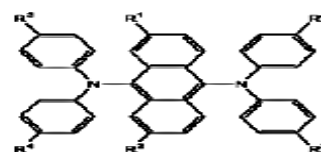
专利名称(译)	绿色发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">JP2011506617A</a>	公开(公告)日	2011-03-03
申请号	JP2010510477	申请日	2008-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
[标]发明人	ノーマンヘロン マークエーギドリー フショーヴォロドロストフセフ ビクトリアジェイノース ジェフリーエーメルロ カリンディドグラ		
发明人	ノーマン ヘロン マーク エー.ギドリー フショーヴォロド ロストフセフ ビクトリア ジェイ.ノース ジェフリー エー.メルロ カリンディ ドグラ		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/5012 H01L2251/308		
FI分类号	C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC03 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	60/941380 2007-06-01 US		
其他公开文献	JP2011506617A5 JP5466150B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供具有式I或式II的绿色发光材料，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同，可以是氢，烷氧基，叔烷基或环烷基。R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>相同或不同，可以是氟，芳基或烷基。还提供了包含绿色发光材料的有机电子器件。



Formula I



Formula II

