

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-5747

(P2015-5747A)

(43) 公開日 平成27年1月8日(2015.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	B
C07D 251/24 (2006.01)	H05B 33/14	A
	H05B 33/22	D
	C07D 251/24	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-123587 (P2014-123587)	(71) 出願人	502141050
(22) 出願日	平成26年6月16日 (2014.6.16)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(31) 優先権主張番号	61/838,035		エルシー
(32) 優先日	平成25年6月21日 (2013.6.21)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(33) 優先権主張国	米国 (US)		, ミッドランド, ダウ センター 204
			0
		(74) 代理人	100092783
			弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアジンから得られる化合物を含有する薄膜およびそこから形成される電子デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い発光効率、長寿命、低駆動電圧を実現する、有機 E L 素子用薄膜を提供する。

【解決手段】 2つの層、層 A および層 B を含む薄膜であって、層 (A) は、少なくとも 1 種の有機金属化合物、および以下の A から C から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む組成物 A から形成され、A) 特定のトリアジン化合物 1、B) 特定のトリアジン化合物 2、C) A および B の組み合わせ、層 B は少なくとも 1 種の「HTL 化合物」を含む組成物 B から形成され、層 A は層 B に隣接しない、薄膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

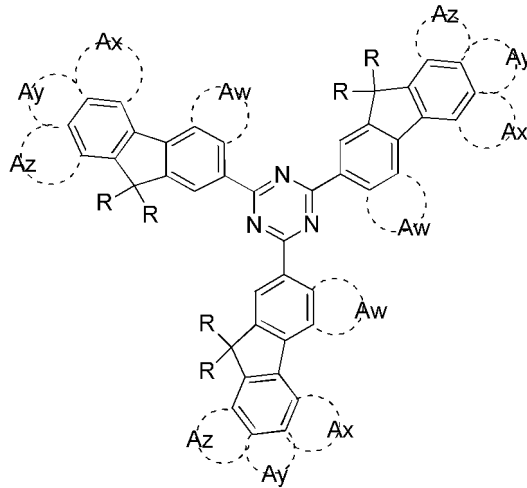
【請求項 1】

少なくとも 2 つの層、層 A および層 B を含む薄膜であって、

層 (A) は、少なくとも 1 種の有機金属化合物、および以下の A ~ C から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む組成物 A から形成され：

【化 1】

A)



10

20

(化学構造 1)

(式中、A は (CH) であり、x、y、w、z はそれぞれ独立に 0 または 4 であり；

x = 4、かつ y = 0、z = 0 もしくは 4、かつ w = 0 もしくは 4、または

y = 4、かつ x = 0、z = 0、かつ w = 0 もしくは 4、または

z = 4、かつ x = 0 もしくは 4、y = 0、かつ w = 0 もしくは 4、または

w = 4、かつ x = 0、y = 0、z = 0 であり；

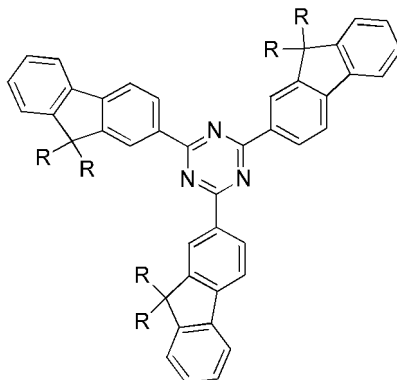
それぞれの R は独立に C 1 ~ C 20 のアルキルまたは C 6 ~ C 30 のアリールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；場合によっては 1 つまたは複数の「同じ炭素から懸垂する 2 つの R 基」の組がそれぞれ 1 つまたは複数の環状構造を形成していてもよく；

30

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)

【化 2】

B)



40

(化学構造 2),

(式中、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 20 のアルキルまたは C 6 ~ C 30 のアリールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；場合によっては 1 つまたは複数の「同じ炭素から懸垂する 2 つの R 基」の組がそれぞれ 1 つまたは複数の環状構造を形成していてもよく；

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい) あるいは、

50

C) A および B の組み合わせ；

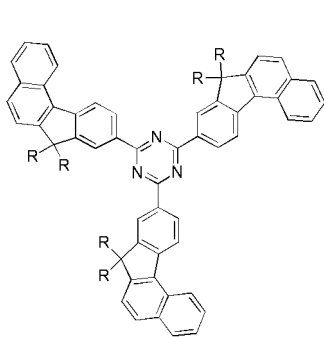
層 B は少なくとも 1 種の「HTL 化合物」を含む組成物 B から形成され；

層 A は層 B に隣接しない、前記薄膜。

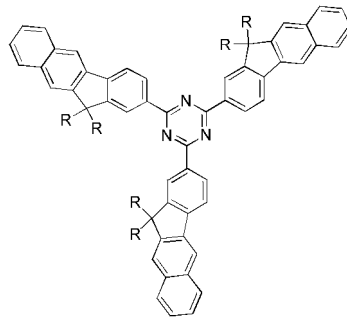
【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の化合物は、以下から選択される、請求項 1 に記載の薄膜：

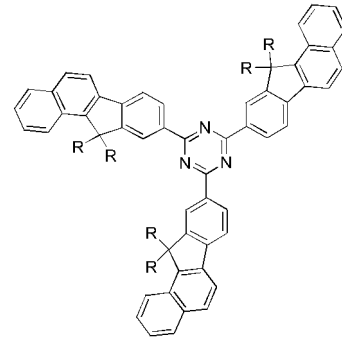
【化 3】



(a),

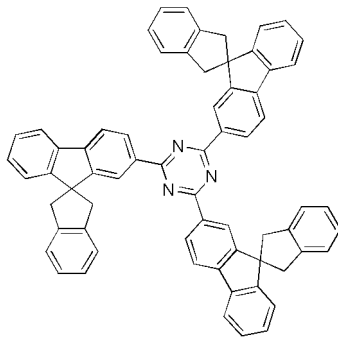


(b),

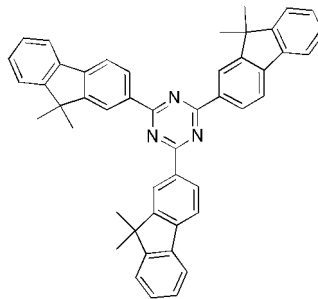


(c),

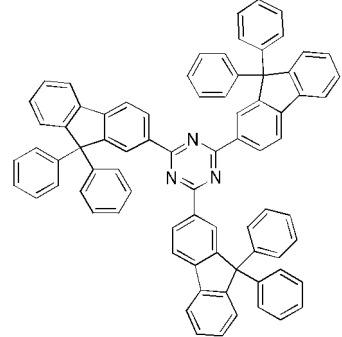
10



(d),

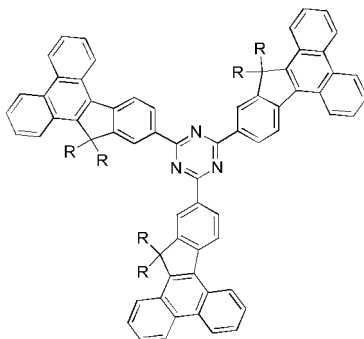


(e),

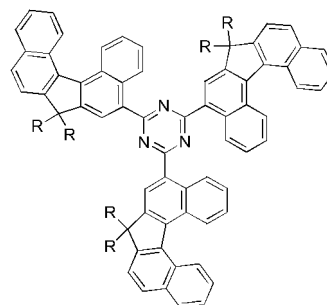


(f),

20



(g), または



(h);

30

(式中、それぞれの R は独立に C1 ~ C20 のアルキルまたは C6 ~ C30 のアリールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)。

【請求項 3】

前記化合物は、B (化学構造 2) から選択される、請求項 1 または 2 に記載の薄膜。

40

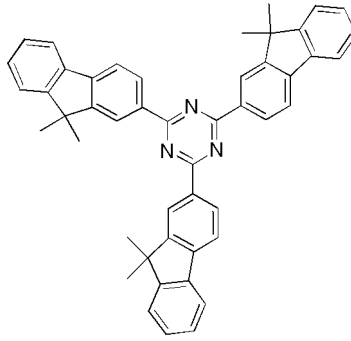
【請求項 4】

R は、C1 ~ C20 のアルキルである、請求項 3 に記載の薄膜。

【請求項 5】

前記化合物は以下のものである、請求項 3 または 4 に記載の薄膜。

【化 4】



10

【請求項 6】

組成物 A の前記有機金属化合物は、金属キノラートである、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の薄膜。

【請求項 7】

前記薄膜は、少なくとも 1 種の「HIL 化合物」を含む組成物 C から形成される第 3 の層、層 C をさらに含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の薄膜。

【請求項 8】

前記 HIL 化合物は、芳香族アミンを含む、請求項 7 に記載の薄膜。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の薄膜から形成される少なくとも 1 種の構成要素を含む、物品。

20

【請求項 10】

前記物品は、エレクトロルミネセントデバイスである、請求項 7 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の参照

本出願は、2013年6月21日に出願された米国特許仮出願第 61 / 838 , 035 号の利益を主張する。

30

【背景技術】

【0002】

エレクトロルミネセンス (EL) デバイスは、有機芳香族化合物を含有する薄膜の積重ねをエレクトロルミネセント層として用いる表示デバイスである。例えば、米国特許出願公開第 2011 / 0095282 号、第 2010 / 0039026 号；国際公開第 2005 / 105950 号；Zongら⁵の、New Optoelectronic Materials Based on Bitriazines: Synthesis and Properties、Organic Letter、vol. 10、709 ~ 712；Zongら⁶の、New Conjugated Triazine Based Molecular Materials for Application in Optoelectronic Devices: Design, Synthesis, and Properties、J. of Phys. Chem.、115、2423 ~ 2427；Chenら⁷の、1,3,5-Triazine Derivatives as New Electron Transport-Type Host Materials for Highly Efficient Green Phosphorescent OLEDs、J. of Materials Chemistry、2009、19、8112 ~ 8118 を参照されたい。こうした芳香族化合物は、一般にはエレクトロルミネセント材料および電荷輸送材料に分類される。こうしたエレクトロルミネセント化合物および電荷輸送化合物に必要ないくつかの特性には、固体状態において高い蛍光量子収率、電子および正孔の高い移動性、真空における気相蒸着時の化学安定性

40

50

、および安定な薄膜を形成する能力が含まれる。これらの望ましい特徴は、ELデバイスの寿命を増加する。改善されたエレクトロルミネセント化合物およびそれらを含む薄膜の継続的な必要性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許出願公開第2011/0095282号

【特許文献2】米国特許出願公開第2010/0039026号

【特許文献3】国際公開第2005/105950号

【発明の概要】

10

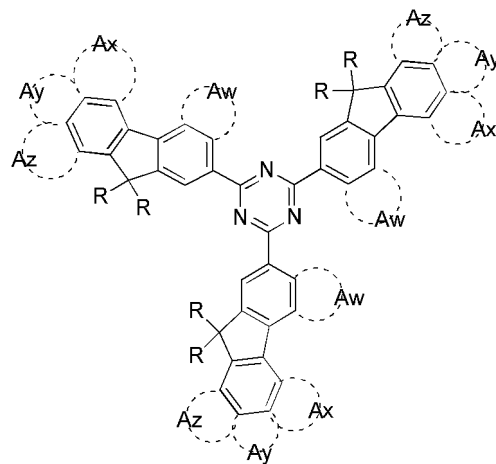
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、層(A)は、少なくとも1種の有機金属化合物、および下記のA~Cから選択される少なくとも1種の化合物を含む組成物Aから形成され：

【化1】

A)



20

(化学構造1)

30

(式中、Aは(CH)であり、x、y、w、zはそれぞれ独立に0または4であり；

x = 4、かつ y = 0、z = 0もしくは4、かつ w = 0もしくは4、または

y = 4、かつ x = 0、z = 0、かつ w = 0もしくは4、または

z = 4、かつ x = 0もしくは4、y = 0、かつ w = 0もしくは4、または

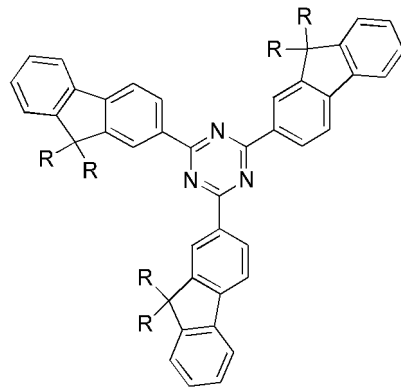
w = 4、かつ x = 0、y = 0、z = 0であり；

それぞれのRは独立にC1~C20のアルキルまたはC6~C30のアリールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；場合によっては1つまたは複数の「同じ炭素から懸垂する2つのR基」の組がそれぞれ1つまたは複数の環状構造を形成していてもよく；

1つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)

【化 2】

B)



(化学構造 2),

10

(式中、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキルまたは C 6 ~ C 3 0 のアリールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；場合によっては 1 つまたは複数の「同じ炭素から懸垂する 2 つの R 基」の組がそれぞれ 1 つまたは複数の環状構造を形成していてもよく；

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい) あるいは、
C) A および B の組み合わせ；

20

層 B は少なくとも 1 種の「HTL 化合物」を含む組成物 B から形成され；

層 A は層 B に隣接しない、

少なくとも 2 つの層、層 A および層 B を含む薄膜を提供する。

【発明を実施するための形態】

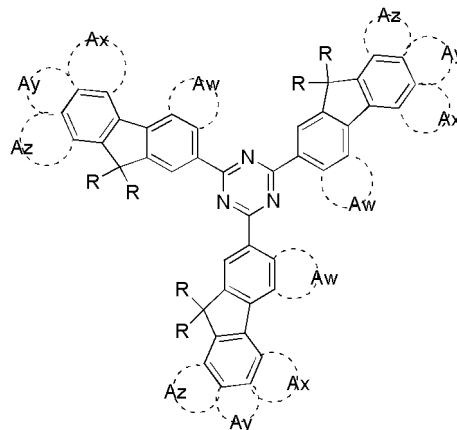
【0005】

上述のように、本発明は、層(A)が、少なくとも 1 種の有機金属化合物、および下記の A ~ C から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む組成物 A から形成され；

【化 3】

A)

30



(化学構造 1)

40

(式中、A は (CH) であり、x、y、w、z はそれぞれ独立に 0 または 4 であり；

x = 4、かつ y = 0、z = 0 もしくは 4、かつ w = 0 もしくは 4、または

y = 4、かつ x = 0、z = 0、かつ w = 0 もしくは 4、または

z = 4、かつ x = 0 もしくは 4、y = 0、かつ w = 0 もしくは 4、または

w = 4、かつ x = 0、y = 0、z = 0 であり；

それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 1 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキル；または C 6 ~ C 3 0 のアリール、さらには C 6 ~ C 2 0 のアリール、さらには C 6 ~ C 1 0 のアリールであり；それぞれ置換基を有しまたは有さず

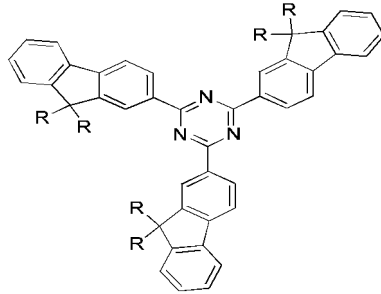
50

; 場合によっては1つまたは複数の「同じ炭素から懸垂する2つのR基」の組がそれぞれ1つまたは複数の環状構造を形成していてもよく;

1つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)

【化4】

B)



(化学構造2),

10

(式中、それぞれのRは独立にC1~C20のアルキル、さらにはC1~C10のアルキル、さらにはC1~C5のアルキル; またはC6~C30のアリール、さらにはC6~C20のアリール、さらにはC6~C10のアリールであり; それぞれ置換基を有しまたは有さず; 場合によっては1つまたは複数の「同じ炭素から懸垂する2つのR基」の組がそれぞれ1つまたは複数の環状構造を形成していてもよく;

20

1つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)あるいは、C) AおよびBの組み合わせ;

層Bは少なくとも1種の「HTL化合物」を含む組成物Bから形成され; 層Aは層Bに隣接しない、

少なくとも2つの層、層Aおよび層Bを含む薄膜を提供する。

【0006】

発明の薄膜は、本明細書に述べるような2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

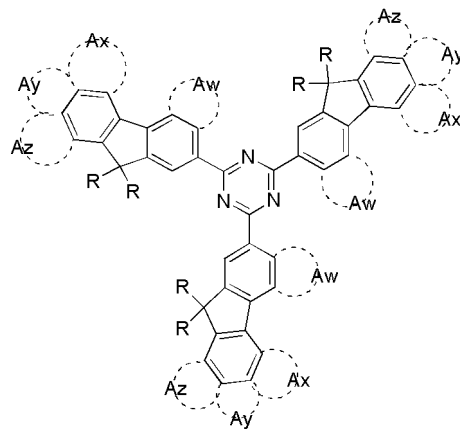
【0007】

一実施形態において、薄膜は、層(A)が、少なくとも1種の有機金属化合物、および下記のAからCから選択される少なくとも1種の化合物を含む組成物Aから形成され;

30

【化5】

A)



(化学構造1)

40

(式中、Aは(CH)であり、x、y、w、zはそれぞれ独立に0または4であり;

x=4、かつy=0、z=0もしくは4、かつw=0もしくは4、または

y=4、かつx=0、z=0、かつw=0もしくは4、または

z=4、かつx=0もしくは4、y=0、かつw=0もしくは4、または

50

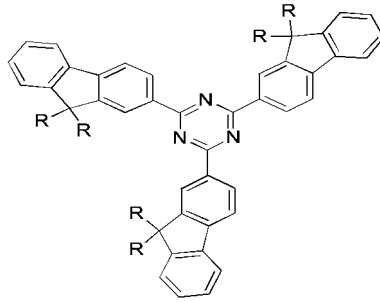
$w = 4$ 、かつ $x = 0$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$ であり；

それぞれの R は独立に C 1 ~ C 20 のアルキル、さらには C 1 ~ C 10 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキル；または C 6 ~ C 30 のアリール、さらには C 6 ~ C 20 のアリール、さらには C 6 ~ C 10 のアリールであり；それぞれ置換基を有しまたは有さず

、
1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)

【化 6】

B)



10

(化学構造 2),

(式中、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 20 のアルキル、さらには C 1 ~ C 10 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキル；または C 6 ~ C 30 のアリール、さらには C 6 ~ C 20 のアリール、さらには C 6 ~ C 10 のアリールであり；それぞれ置換基を有しまたは有さず；

20

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい) あるいは、

C) A および B の組み合わせ；

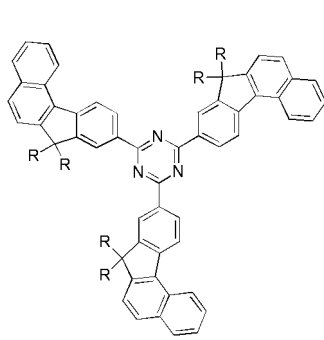
層 B は少なくとも 1 種の「HTL 化合物」を含む組成物 B から形成され；層 A は層 B に隣接しない、

少なくとも 2 つの層、層 A および層 B を含む。

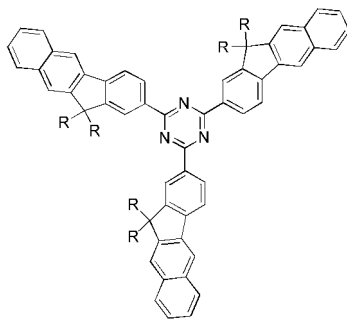
【0008】

一実施形態において、少なくとも 1 種の化合物は、以下から選択される：

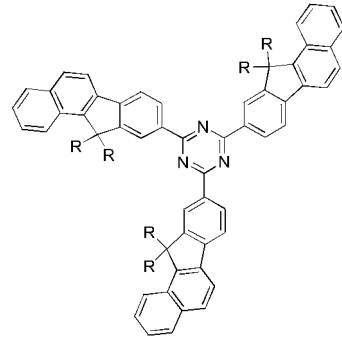
【化 7】



(a),

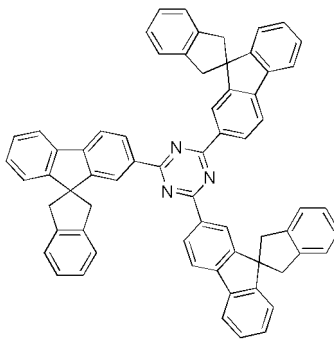


(b),

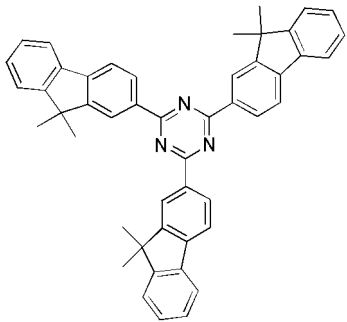


(c),

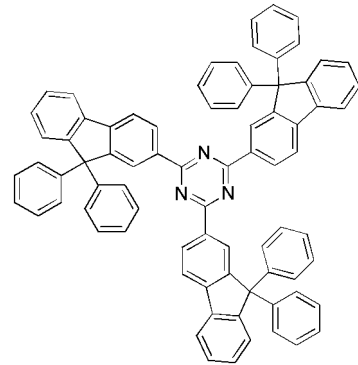
10



(d),

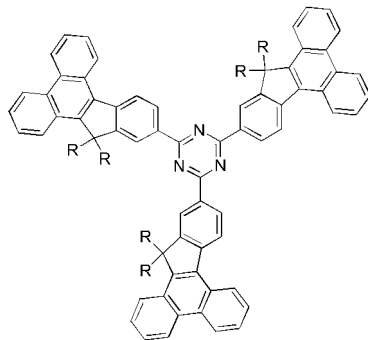


(e),

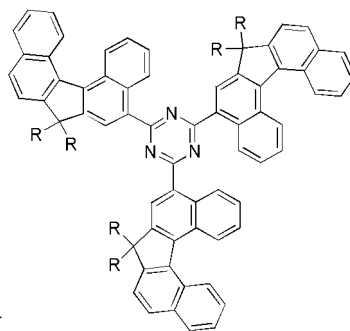


(f),

20



(g), または



(h)

30

(式中、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキルまたは C 6 ~ C 3 0 のアリーールであり；それぞれ置換基を有しまたは有さず；

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい)。さらに別の実施形態において、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 1 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキルである。

【0009】

一実施形態において、少なくとも 1 種の化合物は、上に示す化学構造 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(g) または (h) から選択され；それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキルまたは C 6 ~ C 3 0 のアリーールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；

40

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい。さらに別の実施形態において、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 1 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキルである。

【0010】

一実施形態において、少なくとも 1 種の化合物は、上に示す化学構造 (a)、(b)、(c)、(e)、(g) または (h) から選択され、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキルまたは C 6 ~ C 3 0 のアリーールであり、それぞれ置換基を有しまたは有さず；

1 つまたは複数の水素は、場合によっては重水素で置換されていてもよい。さらに別の実施形態において、それぞれの R は独立に C 1 ~ C 2 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 1

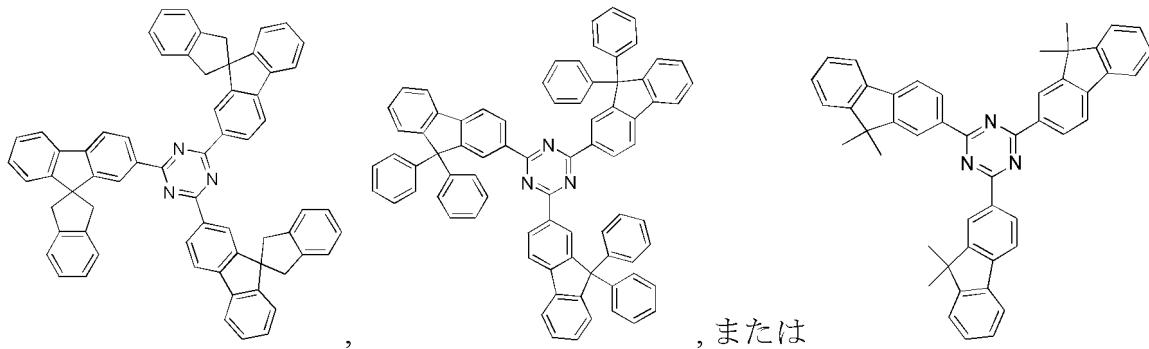
50

0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキルである。

【 0 0 1 1 】

一実施形態において、化合物は、以下から選択される：

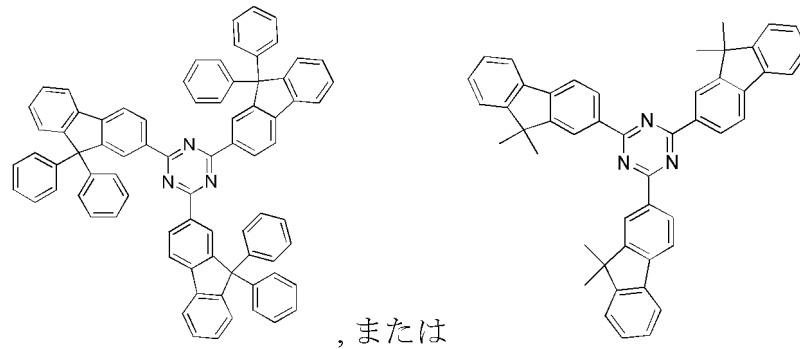
【 化 8 】



【 0 0 1 2 】

一実施形態において、化合物は、以下から選択される：

【 化 9 】



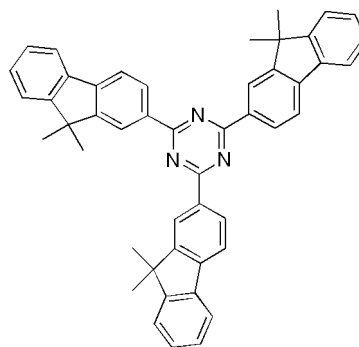
【 0 0 1 3 】

一実施形態において、化合物は、B (化学構造 2) から選択される。さらに別の実施形態において、それぞれの R は C 1 ~ C 2 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 1 0 のアルキル、さらには C 1 ~ C 5 のアルキルである。

【 0 0 1 4 】

一実施形態において、化合物は、以下のものである：

【 化 1 0 】



【 0 0 1 5 】

一実施形態において、化合物は分子量が 4 5 0 g / モル以上である。

【 0 0 1 6 】

一実施形態において、化合物は分子量が 1 2 0 0 g / モル以下である。

50

【0017】

一実施形態において、化合物は分子量が450から1200 g / モル、さらには450から1000 g / モル、およびさらには450から800 g / モルである。

【0018】

一実施形態において、化合物は少なくとも1つの重水素原子を含む。

【0019】

一実施形態において、化合物は純度が99パーセントより高い。

【0020】

一実施形態において、組成物Aは、化学構造1、化学構造2、またはそれらの組み合わせから選択される少なくとも2種の化合物を含む。

10

【0021】

一実施形態において、組成物Aは、化学構造2から選択される1種の化合物を含む。

【0022】

一実施形態において、組成物Aは、組成物の重量に基づいて10から90重量パーセントの化学構造1、2、またはそれらの組み合わせの少なくとも1種の化合物を含む。さらに別の実施形態において、組成物Aは、組成物の重量に基づいて50から90重量パーセントの化学構造1、2、またはそれらの組み合わせの少なくとも1種の化合物を含む。

【0023】

一実施形態において、組成物Aの有機金属化合物は、金属キノラートである。さらに別の実施形態において、金属キノラートは、置換基を有するまたは有さないリチウムキノラートである。有機金属化合物は、金属および有機基を含む。

20

【0024】

一実施形態において、組成物Aの有機金属化合物は、リチウムを含む。さらに別の実施形態において、有機金属は、置換基を有するまたは有さないリチウムキノラートである。

【0025】

一実施形態において、有機金属化合物に対する少なくとも1種の化合物の重量比は、90から1、さらには80から20、さらには60から40である。

【0026】

一実施形態において、組成物Aは、組成物の重量に基づいて10から90重量パーセントの金属キノラートを含む。さらに別の実施形態において、組成物は、組成物の重量に基づいて10から50重量パーセントの金属キノラートを含む。さらに別の実施形態において、組成物は、組成物の重量に基づいて20から50重量パーセントの金属キノラートを含む。

30

【0027】

一実施形態において、組成物Aは、組成物の重量に基づいて10から90重量パーセントの、置換基を有するまたは有さないリチウムキノラートを含む。さらに別の実施形態において、組成物Aは、組成物の重量に基づいて10から50重量パーセントのリチウムキノラートを含む。さらに別の実施形態において、組成物Aは、組成物の重量に基づいて20から50重量パーセントのリチウムキノラートを含む。

【0028】

一実施形態において、薄膜は、少なくとも1種の「HIL化合物」を含む、組成物Cから形成される第3の層、層Cをさらに含む。さらに別の実施形態において、HIL（正孔注入層）化合物は、芳香族アミンを含む。さらに別の実施形態において、HIL化合物は、芳香族ジアミンである。

40

【0029】

HIL化合物の例には、これに限定されないが、4,4',4''-トリス(N,N-(2-ナフチル)-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA); N1,N1'-([1,1'-ピフェニル] - 4,4'-ジイル)ビス(N1-(ナフタレン-1-イル)-N4,N4'-ジフェニルベンゼン-1,4'-ジアミン); 4,4',4''-トリス[フェニル(m-トリル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTATA); お

50

よび N 4 , N 4 ' - ビス [4 - [ビス (3 - メチルフェニル) アミノ] フェニル] - N 4 , N 4 ' - ジフェニル - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 , 4 ' - ジアミン (D N T P D) が含まれる。

【 0 0 3 0 】

一実施形態において、組成物 C は、少なくとも 2 種の H I L 化合物を含む。さらに別の実施形態において、それぞれの H I L 化合物は独立に、芳香族アミンを含む化合物である。さらに別の実施形態において、それぞれの H I L 化合物は独立に、芳香族ジアミンである。

【 0 0 3 1 】

一実施形態において、組成物 C は、シアノ化合物 (少なくとも 1 つのシアノ基を含む化合物) を含有しない。

10

【 0 0 3 2 】

一実施形態において、発明の薄膜は、少なくとも 2 種の芳香族アミン、およびさらには少なくとも 2 種の芳香族ジアミンを含む。

【 0 0 3 3 】

一実施形態において、発明の薄膜は、シアノ化合物 (少なくとも 1 つのシアノ基を含む化合物) を含有しない。

【 0 0 3 4 】

一実施形態において、発明の薄膜は、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシ - 2 , 5 - チオフェン) / ポリ (スチレン - 4 - スルホン酸) の水性分散液から作られる層を含有しない。こうした酸性の混合物は、本化合物がすぐに吸水して I T O (インジウムスズ酸化物) ガラス基板を食刻し、インジウムが薄膜中に放出される原因となり得るので、好ましくない。

20

【 0 0 3 5 】

一実施形態において、それぞれの薄膜層は、真空、熱蒸着プロセスによって形成される。

【 0 0 3 6 】

本発明は、発明の薄膜から形成される少なくとも 1 種の構成要素を含む物品も提供する。さらに別の実施形態において、物品は、エレクトロルミネセントデバイスである。

【 0 0 3 7 】

発明の化合物は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

30

【 0 0 3 8 】

発明の組成物は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 3 9 】

組成物 A は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 4 0 】

組成物 B は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 4 1 】

組成物 C は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

40

【 0 0 4 2 】

層 A は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 4 3 】

層 B は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 4 4 】

層 C は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 4 5 】

発明の薄膜は、本明細書に述べる 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

50

【0046】

発明の物品は、本明細書に述べる2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【0047】

発明の化合物は、OLEDデバイスなどの電子デバイスにおける電荷輸送層および他の層として用いてよい。例えば、発明の化合物は、電荷ブロッキング層および電荷発生層として用いてよい。

【0048】

組成物B

組成物Bは、少なくとも1種の「HTL化合物」を含む。HTL（正孔輸送層）化合物は、正孔を輸送する材料である。典型的にはHTLは、高い正孔移動度を有し、かつそれぞれがデバイスにおける動作電圧低下に繋がる、陽極または正孔注入層からの正孔注入、および発光層への正孔注入のための低いエネルギー障壁を提供するのに適したイオン化ポテンシャルを有する。HTLは、発光層によって輸送される電子の移動のブロックを助けるのにも用いられる。小さい電子親和力は、典型的には電子をブロックするのに必要である。HTLは、隣接する発光層からの励起子移動をブロックするために望ましくはより大きい三重項を有するべきである。HTL化合物の例には、これに限定されないが、ジ(p-トリル)アミノフェニル]-シクロヘキサン(TPAC)、N,N-ジフェニル-N,N-ビス(3-メチルフェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン(TPD)、およびN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)が含まれる。

10

20

【0049】

一実施形態において、HTL化合物は、ジ(p-トリル)アミノ-フェニル]シクロヘキサン(TPAC)、N,N-ジフェニル-N,N-ビス(3-メチルフェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン(TPD)、またはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)から選択される。さらに別の実施形態において、HTL化合物は、N,N-ジフェニル-N,N-ビス(3-メチルフェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン(TPD)、またはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)から選択される。さらに別の実施形態において、HTL化合物は、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)である。

30

【0050】

好ましくは組成物Bは、組成物Bの重量に基づいて100重量パーセントのHTL化合物を含む。

【0051】

組成物Bは、本明細書に述べる2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

【0052】

組成物Bから形成される層Bは、本明細書に述べる2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでいてもよい。

40

【0053】

定義

本明細書に述べる「アルキル」という語は、脂肪族炭化水素から1つの水素原子を取り除くことにより得られる有機ラジカルを意味し、直鎖および/または分岐であり得るアルキルである。

【0054】

本明細書に述べる「アリール」という語は、芳香族炭化水素から1つの水素原子を取り除くことにより得られる有機ラジカルを意味する。アリール基は、単環および/または縮合環系であってよく、その中のそれぞれの環は、4から7個、好ましくは5から6個の原子を適切に含有する。2つ以上のアリール基が単結合(1つまたは複数)によって結合し

50

ている化学構造も含まれる。特定の例には、限定されないが、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、およびフルオランテニルなどが含まれるが、これらに限定されない。ナフチルは、1 - ナフチルまたは2 - ナフチルであってよく、アントリルは、1 - アントリル、2 - アントリルまたは9 - アントリルであってよく、フルオレニルは、1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオレニル、4 - フルオレニルおよび9 - フルオレニルのうちのいずれかであってよい。

【0055】

本明細書に述べる「ヘテロアリアル」という語は、芳香族環式主鎖原子について、少なくとも1つのヘテロ原子、例えば、B、N、O、S、P (=O)、SiおよびP、および残りの芳香族環式主鎖原子について炭素原子(1つまたは複数)を含有するアリアル基を指す。ヘテロアリアルは、1つまたは複数のベンゼン環と結合し、部分的に飽和していてもよい、5員または6員の単環式のヘテロアリアルまたは多環式のヘテロアリアルであってよい。単結合によって結合した1つまたは複数のヘテロアリアル基を有する化学構造も含まれる。ヘテロアリアル基は、その中でヘテロ原子が酸化または四級化されてN - 酸化物または第四級塩などを形成する、二価のアリアル基を含んでいてもよい。特定の例には、これに限定されないが、単環式のヘテロアリアル基、例えばフリル、チオフエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、フラザニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル；多環式のヘテロアリアル基、例えばベンゾフラニル、フルオレノ[4,3-b]ベンゾフラニル、ベンゾチオフエニル、フルオレノ[4,3-b]ベンゾチオフエニル、イソベンゾフラニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチア - ジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェナントリジニルおよびベンゾジオキサリル；ならびに対応するそれらのN - 酸化物(例えば、ピリジルN - 酸化物、キノリルN - 酸化物)および第四級塩が含まれる。

【0056】

置換基には、これに限定されないが、重水素、ハロゲン、ハロゲン置換基(1つまたは複数)を有するまたは有さない(C1 ~ C30)アルキル、(C6 ~ C30)アリアル、(C6 ~ C30)アリアル置換基(1つまたは複数)を有するまたは有さない(C3 ~ C30)ヘテロアリアル、1つまたは複数の例えば、B、N、O、S、P (=O)、SiおよびPから選択されるヘテロ原子(1つまたは複数)を含有する5員から7員のヘテロシクロアルキル、1つまたは複数の芳香環と結合した5員から7員のヘテロシクロアルキル、(C3 ~ C30)シクロアルキル、1つまたは複数の芳香環と結合した(C5 ~ C30)シクロアルキル、トリ(C1 ~ C30)アルキルシリル、ジ(C1 ~ C30)アルキル(C6 ~ C30)アリアルシリル、トリ(C6 ~ C30)アリアルシリル、アダマンチル、(C7 ~ C30)ビスシクロアルキル、(C2 ~ C30)アルケニル、(C2 ~ C30)アルキニル、シアノ、カルバゾリル、 $NR_{21}R_{22}$ 、 $BR_{23}R_{24}$ 、 $PR_{25}R_{26}$ 、 $P(=O)R_{27}R_{28}$ [R_{2i}からR₂₈は、独立に(C1 ~ C30)アルキル、(C6 ~ C30)アリアルまたは(C3 ~ C30)ヘテロアリアルを表す]、(C6 ~ C30)ar(C1 ~ C30)アルキル、(C1 ~ C30)アルキル(C6 ~ C30)アリアル、(C1 ~ C30)アルキルオキシ、(C1 ~ C30)アルキルチオ、(C6 ~ C30)アリアルオキシ、(C6 ~ C30)アリアルチオ、(C1 ~ C30)アルコキシカルボニル、(C1 ~ C30)アルキルカルボニル、(C6 ~ C30)アリアルカルボニル、(C6 ~ C30)アリアルオキシカルボニル、(C1 ~ C30)アルコキシカルボニルオキシ、(C1 ~ C30)アルキルカルボニルオキシ、(C6 ~ C30)アリアルカルボニルオキシ、(C6 ~ C30)アリアルオキシカルボニルオキシ、カルボキシル、ニトロおよ

10

20

30

40

50

びヒドロキシル；あるいは隣接する置換基が共に結合して環を形成するものが含まれる。例えば、置換基は、前記置換基を含む主鎖分子上の1つまたは複数の原子と環状構造を形成していてもよい。

【実施例】

【0057】

実験

試薬および試験法

全ての溶媒および試薬は、Sigma-Aldrich、TCI、およびAlfa Aesarを含めた民間販売業者から得て、入手可能な最高純度において用いるか、および/または必要な場合は、使用前に再結晶化した。乾燥溶媒は、組織内の精製/分注システムから得るか（ヘキサン、トルエン、およびテトラヒドロフラン）、またはSigma-Aldrichから購入した。「感水化合物」を使う全ての実験は、「オープン乾燥した」ガラス製品内で、窒素雰囲気下で、またはグローブボックス内で行った。反応は、プレコートアルミニウム板（VWR 60 F254）上で分析用薄層クロマトグラフィー（TLC）により観察し、UV光および/または過マンガン酸カリウム染色により可視化した。フラッシュクロマトグラフィーは、GRACERESOLVカートリッジを備えたISCO COMBIFLASHシステムで実行した。GC-質量分析法（GC-MS）は、「12m x 0.2mm x 0.55 μm」のDB-MSカラム（コイル状）を備えたHP 6890シリーズGCシステムで実行した。

10

【0058】

20

特に記載のない限り、¹H-NMR-スペクトル（500MHzまたは400MHz）は、Varian VNMR5-500またはVNMR5-400分光計で30℃で得た。化学シフトは、CDCl₃中のTMS（δ = 0.00）を基準とした。

【0059】

¹³C-NMRスペクトル（125MHzまたは100MHz）は、Varian VNMR5-500またはVNMR5-400分光計上で、CDCl₃中のTMS（δ = 0.00）を基準として得た。

【0060】

ルーチンLC/MS調査は、以下のように実行した。5マイクロリットルの試料のアリコート（3mg/mLのTHF溶液）として、デュアルスプレーエレクトロスプレー（ESI）インターフェースを介して、PIモードで運転している四重極-飛行時間型MSシステムのAGILENT 6520 QTに連結された、AGILENT 1200SLバイナリグラジエント液体クロマトグラフィーに注入した。以下の分析条件を用いた：カラム：150 x 4.6mm ID、3.5 μm ZORBAX SB-C8；カラム温度：40℃；移動相：40分で75/25 A/Bから15/85 A/B；溶媒A = 水中0.1v%のギ酸；溶媒B = THF；流速1.0mL/分；UV検出：ダイオードアレイ210から600nm（抽出した波長250、280nm）；ESI条件：気体温度365℃；気体流8mL/分；キャピラリー - 3.5kV；ネブライザー - 40PSI；フラグメンター - 145V。

30

【0061】

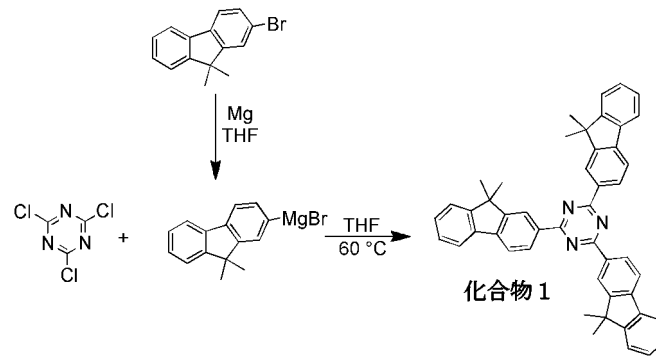
40

発明の化合物の多くは、塩化シアヌルおよびアリアルグリニャール試薬を用いて合成され得る。発明の化合物は、OLEDデバイスにおける電荷輸送層および他の層、例えば、電荷ブロッキング層および電荷発生層として用いられ得る。

【0062】

個別の反応

【化 1 1】



10

化合物 1 の調製

窒素をパージしたグローブボックス内で、2-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン (20.00 g、73.20 ミリモル)、無水テトラヒドロフラン (THF、120 mL)、および T E F L O N (登録商標) でコートされた攪拌子をガラスビンに投入した。Mg チップ (2.08 g) を瓶に加え、反応を 60 に 90 分間加熱した。90 分後、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) 分析によってグリニャール試薬の生成物を確認した。第 2 の瓶に塩化シアヌル (4.50 g 24.40 ミリモル)、THF (30 mL) および T E F L O N (登録商標) でコートされた攪拌子を充填した。この瓶を、攪拌しながら 60 に加熱した。新たに調製したグリニャール溶液 (115 mL) を、高温の、攪拌している塩化シアヌル溶液に滴下して加えた。暗色溶液を、60 で一晩加熱した。18 時間後、液体クロマトグラフ-質量分析 (LC/MS) および薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析でビスおよびトリス置換された化合物の両方の生成物を確認した。混合物に、150 mL の水および 50 mL のクロロホルムを加え、有機層を回収し、水洗後に $MgSO_4$ 上で乾燥した。溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させた。乾燥した粗製生成物を、カラムクロマトグラフィーを用い、溶離液としてヘキサン中 40% クロロホルムを用いて精製した。精製後、5.50 g のビス置換化合物および 2.70 g の化合物 1 が得られた (ビス置換化合物の収量 45.08% および化合物 1 の収量 16.82% であった)。

20

化合物 1 の NMR データ: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 8.82 - 8.88 (m, 4H)、7.93 - 7.98 (dd, 2H)、7.83 - 7.88 (m, 2H)、7.50 - 7.56 (m, 2H)、7.36 - 7.44 (m, 4H)、1.66 (s, 12H)。

30

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) 171.76、154.76、153.93、143.60、138.47、128.54、128.23、127.18、123.09、122.81、122.27、120.80、120.10、47.09、27.21。

【0063】

OLED デバイス 製作 および 試験

全ての有機材料を、堆積の前に昇華によって精製した。OLED は、陽極として働く ITO コートしたガラス基板上に製作し、アルミニウム陰極で上部を覆った。全ての有機層を、真空チャンバー内で、底面圧 $< 10^{-7}$ トールで、化学気相堆積により熱的に堆積させた。有機層の堆積速度は、0.1 ~ 0.05 nm/s に維持した。アルミニウム陰極は、0.5 nm/s で堆積させた。OLED デバイスの活性領域は、陰極堆積のためのシャドウマスクによって画定されるような「3 mm x 3 mm」であった。ガラス基板 (20 mm x 20 mm) は、Samsung Corning から入手可能な ITO 層厚さが 1500 オングストロームの物であった。下記形態の 5 層の薄膜が形成された: HIL (600 Å) / NPB (200 Å) / 「2% のドーパントでドーブした ADN」(350 Å) / 「ETL: Liq」(300 Å) / Liq (10 Å)。表 1 を参照。

40

【0064】

50

H I L、H T L、E M Lホスト、E M Lドーパント、E T L、またはE I Lを含む、それぞれのセルを、 10^{-6} トールに達するまで真空チャンバー内に置いた。それぞれの材料を蒸着させるため、材料を含むセルに制御された電流を流し、セルの温度を上昇させた。蒸着プロセスの間ずっと一定の材料の蒸着速度を維持するために適切な温度を適用した。H I L層については、N 1, N 1' - ([1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジイル)ビス(N 1 - (ナフタレン - 1 - イル) - N 4, N 4 - ジフェニルベンゼン - 1, 4 - ジアミン)を、一定の速度 1 A/s で、層の厚さが 600 \AA に達するまで蒸着させた。同時に、N 4, N 4' - ジ(ナフタレン - 1 - イル) - N 4, N 4' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン(N P B)層を、一定の速度 1 A/s で、層の厚さが 200 \AA に達するまで蒸着させた。E M L層については、9, 10 - ジ(ナフタレン - 2 - イル)アントラセン(A D N、ホスト)および(E) - 4, 4' - (エテン - 1, 2 - ジイル)ビス(N, N - ジフェニルアニリン)(D P A V B、ドーパント)を、厚さが 350 \AA に達するまで同時蒸着させた。ホスト材料の堆積速度は 0.98 A/s 、ドーパント材料の堆積は 0.02 A/s であり、その結果ホスト材料の2%のドーピングが得られた。E T L層については、厚さが 300 \AA に達するまで、E T L化合物をリチウムキノラート(L i q)と同時蒸着した。E T L化合物およびL i qについて蒸着速度は 0.5 A/s であった。発明の化合物と比較するために基準材料としてA l q 3(トリス(8 - ヒドロキシキノリナト)アルミニウム)を用いた。A l q 3を単独で速度 1 A/s で 300 \AA まで蒸着させた。最後に、「 20 \AA 」の薄い電子注入層(L i q)を、速度 0.2 A/s で蒸着させた。

10

20

【0065】

ソース測定ユニット(K E I T H L Y 238)および輝度計(M I N O L T A C S - 100A)でO L E Dデバイスの電流 - 電圧 - 輝度(J - V - L)特性評価を行った。目盛補正したC C D分光器でO L E DデバイスのE Lスペクトルを採取した。結果を下表2に示す。化合物1を含有するE T L(電子輸送層)薄膜層を含有する発明の薄膜は、標準よりも低い動作電圧および高い効率を示した。化合物1をL i Qと混合することによりさらに、動作電圧はより低下し、効率は増加する。

【表 1】

表 1

	名称	取引名
正孔注入材料	N1, N1' - ([1, 1' -ビフェニル] - 4, 4' -ジイル) ビス (N1 - (ナフタレン-1-イル) - N4, N4 - ジフェニルベンゼン-1, 4-ジアミン)	
正孔輸送材料	N4, N4' - ジ (ナフタレン-1-イル) - N4, N4' - ジフェニル - [1, 1' -ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン	NPB
F1青色ホスト	9, 10-ジ (ナフタレン-2-イル) アントラセン	ADN
F1青色ドーパント	(E) - 4, 4' - (エテン-1, 2-ジイル) ビス (N, N-ジフェニルアニリン)	DPAVB
参考ETL	トリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム	Alq3
電子注入材料	リチウムキノラート	Liq

10

20

【表 2】

表 2

	電圧 @1000nit [V]	電流密度 @1000nit [mA/cm ²]	発光効率 @1000nit [Cd/A]	CIE (X,Y)
Alq3 (参考)	6.6	22.4	4	149,150
化合物 1	5.6	14.2	5.8	149,150
化合物 1 : Liq (50 : 50 wt %)	4.8	13.8	6	149,149

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ディーン・エム・ウェルシュ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ランターン・レーン 5 6 0 5
- (72)発明者 キョウン・ムー・コー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ロンドンベリー・コート 6 1 1 6
- (72)発明者 ロバート・ディージェイ・フローズ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ウェスト・オルソン・ロード 2 0 0
- Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC21 DD71 DD72 DD76 DD78 DD80

【外国語明細書】

2015005747000001.pdf

专利名称(译)	含有由三嗪得到的化合物的薄膜和由其形成的电子器件		
公开(公告)号	JP2015005747A	公开(公告)日	2015-01-08
申请号	JP2014123587	申请日	2014-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
[标]发明人	ディーンエムウエルシュ キョウンムーコー ロバートディージェイフロース		
发明人	ディーン・エム・ウエルシュ キョウン・ムーコー ロバート・ディー・ジェイ・フロース		
IPC分类号	H01L51/50 C07D251/24		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A H05B33/22.D C07D251/24		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80		
代理人(译)	小林 浩 鈴木康仁		
优先权	61/838035 2013-06-21 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供用于有机EL器件的薄膜，该薄膜实现高发光效率，长寿命和低驱动电压。一种薄膜，包括两层，即层A和层B，其中层（A）包含至少一种有机金属化合物和至少一种选自以下A至C的化合物。由包含A）特定三嗪化合物1，B）特定三嗪化合物2，C）A和B的组合物的组合物A形成，层B由包含至少一种“HTL化合物”的组合物B形成。并且层A不与层B（薄膜）相邻。[选择图]无

