

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6657146号  
(P6657146)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月7日(2020.2.7)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO8G</b>	<b>61/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G	61/12	
<b>HO1L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/14	A
			HO5B	33/22	D

請求項の数 13 外国語出願 (全 71 頁)

(21) 出願番号	特願2017-139148 (P2017-139148)	(73) 特許権者	597035528
(22) 出願日	平成29年7月18日 (2017.7.18)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(62) 分割の表示	特願2015-506113 (P2015-506113) の分割		ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット フランクフルター ストラッセ 25 O
原出願日	平成25年4月15日 (2013.4.15)	(74) 代理人	100108855
(65) 公開番号	特開2018-39984 (P2018-39984A)		弁理士 蔵田 昌俊
(43) 公開日	平成30年3月15日 (2018.3.15)	(74) 代理人	100103034
審査請求日	平成29年8月16日 (2017.8.16)		弁理士 野河 信久
(31) 優先権主張番号	12002655.4	(74) 代理人	100153051
(32) 優先日	平成24年4月17日 (2012.4.17)		弁理士 河野 直樹
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鶴飼 健

最終頁に続く

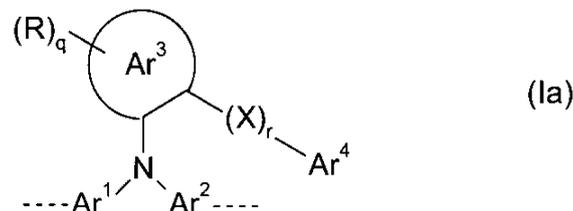
(54) 【発明の名称】 置換トリアリールアミン単位を含むポリマーおよびこれらのポリマーを含むエレクトロルミネセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つの以下の式 (I a) の繰り返し単位を含むポリマー:

【化1】



式中

$Ar^1 \sim Ar^3$  は、出現毎に、各場合に同一であるか異なり、1以上の基 R により置換されていてよい、5~60個の芳香族環原子を有するモノもしくはポリ環状の芳香族または複素環式芳香族環構造であり、

R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N( $R^1$ )<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、Si( $R^1$ )<sub>3</sub>、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>1</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、1~40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3~40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基(夫々1以上の基 R<sup>1</sup> により置換されてよく、1以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>、C=C、Si( $R^1$ )<sub>2</sub>、

C=O、C=S、C=NR<sup>1</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>1</sup>、O、SもしくはCONR<sup>1</sup>で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、IもしくはCNで置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基R<sup>1</sup>により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または1以上の基R<sup>1</sup>により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリアルオキシもしくはヘテロアリアルオキシ基、または1以上の基R<sup>1</sup>により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基、または1以上の基R<sup>1</sup>により置換されてよい10~40個の芳香族環原子を有するジアリアルアミノ基、ジヘテロアリアルアミノ基もしくはアリアルヘテロアミノ基であり；ここで、2個以上の基Rは、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族および/またはベンゾ縮合環構造を互いに形成してよく；

10

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5~20個のC原子を有する芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、さらに、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基R<sup>1</sup>は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してよく；

破線はポリマー中の隣接する繰返し単位への結合であり；

Ar<sup>3</sup>は、二個のオルト位のうちの少なくとも一つで、Ar<sup>4</sup>により置換され、ここで、Ar<sup>4</sup>は、1以上の基Rにより置換されていてよい、5~60個の芳香族環原子を有するモノもしくはポリ環状の芳香族または複素環式芳香族環構造であり、

20

q = 0、1、2、3、4、5または6であり、

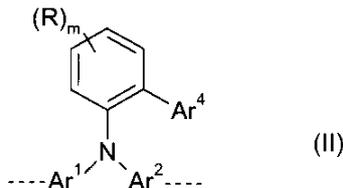
X = CR<sub>2</sub>、SiR<sub>2</sub>、O、S、C=OまたはP=Oであり、および

r = 0または1である。

【請求項2】

少なくとも一つの式(Ia)の繰返し単位が、以下の式(II)の繰返し単位から選ばれることを特徴とする、請求項1記載のポリマー；

【化2】



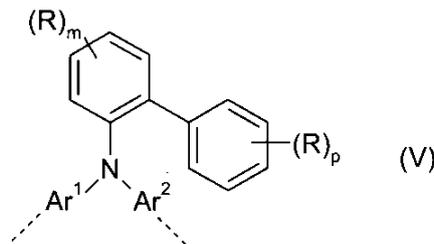
30

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>4</sup>、R、mおよびXは、上記、請求項1で示される意味をとることができる。

【請求項3】

少なくとも一つの式(II)の繰返し単位が、以下の式(V)の繰返し単位から選ばれることを特徴とする、請求項2記載のポリマー；

【化3】



40

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Rおよびmは、請求項1と2で示される意味をとることができ

p = 0、1、2、3、4または5である。

【請求項4】

Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>3</sup>は、出現毎に、各場合に同一であるか異なり、1以上の基Rにより置換

50

されていてよい、フェニル基であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載のポリマー。

【請求項 5】

ポリマー中の式 ( I a ) の繰返し単位の割合は、ポリマー中の繰返し単位として存在する全共重合可能なモノマーの 100% を基礎として、50 ~ 95 モル% の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載のポリマー。

【請求項 6】

ポリマーが、式 ( I a ) の繰返し単位に加えて、また、( I a ) の繰返し単位とは異なるさらなる繰返し単位を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載のポリマー。

10

【請求項 7】

スズキ重合、ヤマト重合、スチル重合またはハートウィッグ-ブーフバルト重合によって製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載のポリマーの製造方法。

【請求項 8】

少なくとも一つの以下の式 ( I a ) の繰返し単位を含む請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の 1 以上のポリマーと、一以上の異なるポリマー状、オリゴマー状、樹状および/または低分子量物質を含むポリマーブレンド。

【請求項 9】

1 以上の溶媒中に、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の 1 以上のポリマーまたは請求項 8 記載のポリマーブレンドを含む溶液または調合物。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の 1 以上のポリマーの電子素子または光電子素子における使用。

【請求項 11】

一以上の活性層を有し、少なくとも一つのこれらの活性層が、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の 1 以上のポリマーを含む電子素子または光電子素子。

【請求項 12】

有機エレクトロルミッセンス素子 ( O L E D )、有機発光電子化学電池 ( O L E C )、有機電界効果トランジスタ ( O - F E T )、有機集積回路 ( O - I C )、有機薄膜トランジスタ ( O - T F T )、有機太陽電池 ( O - S C )、有機レーザーダイオード ( O - l a s e r )、有機光電池 ( O P V ) 素子もしくは有機光受容器 ( O P C ) から選ばれる請求項 1 記載の電子素子または光電子素子。

30

【請求項 13】

有機エレクトロルミッセンス素子 ( O L E D ) から選ばれる請求項 12 記載の電子素子または光電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、置換されたトリアリールアミン繰返し単位を含むポリマー、その製造方法、その電子素子、特に、有機エレクトロルミッセンス素子、いわゆる O L E D ( O L E D = 有機発光ダイオード) での使用に関する。さらに、本発明は、また、これらのポリマーを含む有機エレクトロルミッセンス素子に関する。

40

【0002】

電子素子または光電子素子、特に、有機エレクトロルミッセンス素子 ( O L E D ) においては、種々の機能性成分が必要とされる。O L E D においては、異なる機能性成分が、異なる層に通常存在する。この場合に、用語多層 O L E D 構造が使用される。これらの多層 O L E D 構造は、特に、たとえば、電子および正孔注入層等の電荷注入層、たとえば、電子および正孔伝導層等の電荷輸送層、発光成分を含む層を有する。これらの多層 O L E D 構造は、連続層適用により一般的には製造される。

【0003】

50

複数の層が、溶液から適用されるならば、すでに適用された層が、乾燥された後、次の層の製造のための溶液の引き続く適用により破壊されないことが保証されねばならない。これは、層を、たとえば、架橋結合により不溶性にすることにより達成することができる。このようなプロセスは、たとえば、EP0 637 899およびWO 96/20253に記載されている。

【0004】

しかしながら、さらに、材料側からは、互いの個々の層の機能を、たとえば、寿命、効率等に関する可能な最良の結果が達成されるように適合させる必要もある。このように、特に、発光層に直接隣接する層、特に、正孔-輸送層（HTL = 正孔輸送層）は、隣接する発光層の特性に顕著な影響を有する。

【0005】

したがって、本発明の一つの目的は、一方で溶液から加工することができ、他方で、電子素子または光電子素子、特に、OLEDにおいて、ここで、特に、その正孔輸送層において、素子、すなわち、OLEDの特性に改善をもたらす化合物を提供することであった。

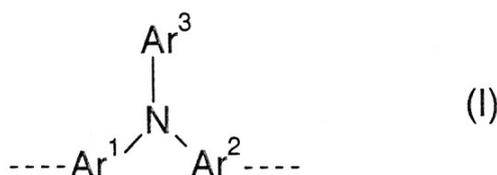
【0006】

驚くべきことに、少なくとも一つのアリール基がオルト位で置換されたトリアリールアミン繰り返し単位を含むポリマーが、特に、OLEDの正孔輸送層での使用に関して、これらOLEDの寿命に顕著な増加をもたらすことが見出された。

【0007】

したがって、本発明は、少なくとも一つの以下の式(I)の構造単位を含むポリマーに関する。

【化1】



【0008】

式中

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$  は、出現毎に、各場合に同一であるか異なり、1以上の基Rにより置換されていてもよい、5～60個の芳香族環原子を有するモノもしくはポリ環状の芳香族または複素環式芳香族環構造であり、

Rは、出現毎に同一であるか異なり、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、CN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$ 、 $\text{OSO}_2\text{R}^1$ 、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々1以上の基 $\text{R}^1$ により置換されてよく、1以上の隣接しない $\text{CH}_2$ 基は、 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NR}^1$ 、O、Sもしくは $\text{CONR}^1$ で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、IもしくはCNで置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基 $\text{R}^1$ により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または1以上の基 $\text{R}^1$ により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または1以上の基 $\text{R}^1$ により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアラールキルもしくはヘテロアラールキル基、または1以上の基 $\text{R}^1$ により置換されてよい10～40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアミノ基または架橋結合可能基Qであり；ここで、2個以上の基Rは、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族および/またはベンゾ縮合環構造を互いに形成してよく；

10

20

30

40

50

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～20個のC原子を有する芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、さらに、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基 $R^1$ は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してよく；および、破線はポリマー中の隣接する構造単位への結合であり；

$Ar^3$  は、二個のオルト位のうちの少なくとも一つで、好ましくは、一つで $Ar^4$ により置換され、ここで、 $Ar^4$ は、1以上の基Rにより置換されていてもよい、5～60個の芳香族環原子を有するモノもしくはポリ環状の芳香族または複素環式芳香族環構造であることを特徴とする。

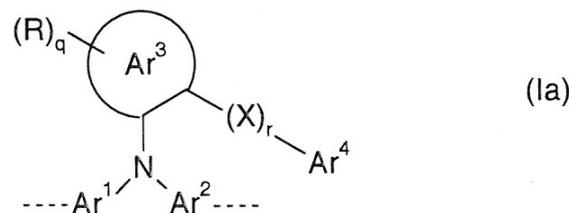
【0009】

ここで、 $Ar^4$ は、直接、すなわち、単結合を介してか、または代替として連結基Xを介しかかの何れかで結合してよい。

【0010】

したがって、式(I)の構造単位は、好ましくは、以下の式(Ia)の構造を有する：

【化2】



【0011】

式中： $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ およびRは、上記で示される意味をとることができ、

$q = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ または6、好ましくは、0、1、2、3または4であり、 $X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ または $P=O$ 、好ましくは、 $CR_2, NR, O$ またはSであり、および

$r = 0$ または1、好ましくは、0である。

【0012】

本出願において、用語ポリマーは、ポリマー状化合物およびオリゴマー状化合物ならびに dendrimer の双方の意味で使用される。本発明によるポリマー状化合物は、好ましくは、10～10,000、特に、好ましくは、10～5000、非常に、特に、好ましくは、10～2000の構造単位（繰り返し単位）を有する。本発明によるオリゴマー状化合物は、好ましくは、3～9の繰り返し単位を有する。ここで、ポリマーの分岐ファクターは、0（直鎖ポリマー、分岐点なし）と1（完全に分岐した dendrimer）との間である。

【0013】

本発明によるポリマーは、好ましくは、1000～2,000,000 g/mol の範囲の分子量  $M_w$ 、特に、好ましくは、10,000～1,500,000 g/mol の範囲の分子量  $M_w$ 、非常に、特に、好ましくは、50,000～1,000,000 g/mol の範囲の分子量  $M_w$  を有する。分子量  $M_w$  は、内部ポリスチレン標準に対するGPC（=ゲル透過クロマトグラフィー）により測定される。

【0014】

本発明のポリマーは、共約、部分共役または非共約ポリマーの何れかである。共約または部分共役ポリマーが好ましい。

【0015】

式(I)の構造単位は、本発明にしたがって、ポリマーの主鎖中か側鎖中に組み込まれる。しかしながら、式(I)の構造単位は、好ましくは、ポリマーの主鎖中に組み込まれる。ポリマーの側鎖中に組み込まれるときには、式(I)の構造単位は、一価であるか二価である化合物の何れかであることができ、すなわち、それらは、ポリマー中で一つまた

10

20

30

40

50

は二個の隣接する単位への結合を有する。

【0016】

本出願の意味で、「共役ポリマー」は、主として  $sp^2$  混成（もしくは随意に  $sp$  混成も）の炭素原子を主鎖中に含むポリマーであり、炭素原子は対応する混成ヘテロ原子により置き代えられてもよい。最も単純な場合には、これは、主鎖中の二重および単結合の交互の存在を意味するが、たとえば、メタ連結フェニレンのような単位を含むポリマーも、本出願の意味での共役ポリマーとみなされることをも意図している。「主として」は、共役の中断を生じる自然に（自発的に）生起する欠陥が、用語「共役ポリマー」を無効にはしないことを意味する。用語共役ポリマーは、同様に、共役主鎖と共役側鎖を有するポリマーに適用される。さらに、たとえば、アリールアミン単位、アリールホスフィン単位、ある種のヘテロ環（即ち、N、OもしくはS原子を介する共役）および/または有機金属錯体（即ち、金属原子を介する共役）が主鎖中に存在するならば、用語共役は、本出願と同様に使用される。類似の状況が共役デンドリマーにもあてはまる。反対に、たとえば、単純なアルキルブリッジ、（チオ）エーテル、エステル、アミドもしくはイミド結合のような単位は、明らかに非共役部分と定義される。

10

【0017】

本出願の意味で、部分共役ポリマーは、非共役部分、特別な共役中断（たとえば、スパーサー基）もしくは分岐により互いに分離される共役領域を含むポリマー、たとえば、主鎖中の相対的に長い共役部分が、非共役部分により中断されるものまたは主鎖中で非共役であるポリマーの側鎖中に相対的に長い共役部分を含むものの意味で使用されると解される。共役および部分共役ポリマーは、共役、部分共役もしくは非共役デンドリマーを含んでもよい。

20

【0018】

本出願での用語「デンドリマー」は、分岐モノマーが規則的な構造で結合され、樹様構造を与える多官能性中心（コア）から築き上げられた高度に分岐した化合物を意味で使用されることを意図している。ここで、コアとモノマーの双方共に、純粹に有機的な単位および有機金属化合物をもあるいは配位化合物の両方から成る任意の所望の分岐構造をここで採用し得る。ここで、「デンドリマー」は、たとえばM.Fischer and F.Voegtle(Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885)により記載されるとおり理解されることを一般的に意図されている。

30

【0019】

本出願での用語「構造単位」は、少なくとも二個の、好ましくは、二個の反応性基を含むモノマーから出発して、結合形成反応によりその部分としてポリマー主鎖中に組み込まれ、そのため、結合繰り返し単位として調製されたポリマー中に存在する単位の意味で使用される。

【0020】

本出願での用語「モノあるいはポリ環状芳香族環構造」は、6～60個、好ましくは、6～30個、特に、好ましくは、6～24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であって、必ずしも芳香族のみを含む構造ではなく、その代わりに、加えて、複数の芳香族単位は、たとえば、 $sp^3$  混成のC原子またはNもしくはO原子、CO基等のような非芳香族単位（H以外の原子は、10%より少なく、好ましくは、H以外の原子は、5%より少ない）により中断されてもよい構造の意味で使用される。したがって、たとえば、9,9'-スピロピフルオレン、9,9'-ジアリールフルオレンおよび9,9'-ジアルキルフルオレントのような構造も、芳香族環構造の意味で使用される。

40

【0021】

芳香族環構造は、モノあるいはポリ環状であってよく、換言すれば、1個の環（たとえば、フェニル）または複数の環を含んでもよく、縮合しても（たとえば、ナフチル）あるいは共有結合してもよく（たとえば、ビフェニル）または縮合環と連結環との組み合わせを含んでもよい。

【0022】

50

好ましい芳香族環構造は、たとえば、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、[1,1':3',1'']-テルフェニル-2'-イル、クアテルフェニル、ナフチル、アントラセン、ピナフチル、フェナントレン、ジヒドロフェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、インデン、インデノフルオレンおよびスピロピフルオレンである。

【0023】

本出願での用語「モノあるいはポリ環状複素環式芳香族環構造」は、5～60個、好ましくは、5～30個、特に、好ましくは、5～24個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造であって、これら原子の一以上は、ヘテロ原子である意味で使用される。「モノあるいはポリ環状複素環式芳香族環構造」は、必ずしも芳香族のみを含む構造ではなく、その代わりに、加えて、複数の芳香族単位は、たとえば、 $sp^3$ 混成のC原子またはNもしくはO原子、CO基等のような非芳香族単位（H以外の原子は、10%より少なく、好ましくは、H以外の原子は、5%より少ない）により中断されていてもよい。

10

【0024】

複素環式芳香族環構造は、モノあるいはポリ環状であってよく、換言すれば、1個の環または複数の環を含んでもよく、縮合してあるいは共有結合してもよく（たとえば、ピリジルフェニル）または縮合環と連結環との組み合わせを含んでもよい。好ましくは、完全に共役したヘテロアリアル基である。

【0025】

好ましい複素環式芳香族環構造は、たとえば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレノフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールのような5員環、または、たとえば、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジンのような6員環、または、たとえば、カルバゾール、インデノカルバゾール、インドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトイミダゾール、フェナントリイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、プテリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、ベンゾイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリジン、フェナントロリン、チエノ[2,3b]チオフェン、チエノ[3,2b]チオフェン、ジチエノチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチアジアゾチオフェンのような複数の環を有する基またはこれら基の組み合わせである。

20

30

【0026】

モノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、非置換でも置換されていてもよい。本出願での置換は、一以上の置換基Rを含むモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を意味する。

40

【0027】

Rは、出現毎に、好ましくは、同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N( $R^1$ )<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、Si( $R^1$ )<sub>3</sub>、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、P(=O)( $R^1$ )<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>1</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々1以上の基R<sup>1</sup>により置換されてよく、1以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>、C=C、S

50

$i(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^1$ 、 $O$ 、 $S$ もしくは $CONR^1$ で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ もしくは $CN$ で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリアルキシもしくはヘテロアリアルキシ基、または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい10~40個の芳香族環原子を有するジアリアルアミノ基、ジヘテロアリアルアミノ基もしくはアリアルヘテロアミノ基または架橋結合可能基 $Q$ であり；ここで、2個以上の基 $R$ は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族および/またはベンゾ縮合環構造を互いに形成してよい。

10

## 【0028】

$R$ は、出現毎に、特に、好ましくは、同一であるか異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $N(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、2~20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基(夫々1以上の基 $R^1$ により置換されてよく、1以上の隣接しない $CH_2$ 基は、 $R^1C=CR^1$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $NR^1$ 、 $O$ もしくは $CONR^1$ で置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ もしくは $I$ で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアリアルキシもしくはヘテロアリアルキシ基、または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい10~20個の芳香族環原子を有するジアリアルアミノ基、ジヘテロアリアルアミノ基もしくはアリアルヘテロアミノ基または架橋結合可能基 $Q$ であり；ここで、2個以上の基 $R$ は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族および/またはベンゾ縮合環構造を互いに形成してよい。

20

## 【0029】

$R$ は、出現毎に、非常に、特に、好ましくは、同一であるか異なり、 $H$ 、1~10個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、2~10個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基、3~10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基(夫々1以上の基 $R^1$ により置換されてよく、1以上の隣接しない $CH_2$ 基は、 $R^1C=CR^1$ 、 $C-C$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $NR^1$ 、 $O$ もしくは $CONR^1$ で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有するアリアルキシもしくはヘテロアリアルキシ基、または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有するアラルキルもしくはヘテロアラルキル基または1以上の基 $R^1$ により置換されてよい10~20個の芳香族環原子を有するジアリアルアミノ基、ジヘテロアリアルアミノ基もしくはアリアルヘテロアミノ基または架橋結合可能基 $Q$ であり；ここで、2個以上の基 $R$ は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族および/またはベンゾ縮合環構造を互いに形成してよい。

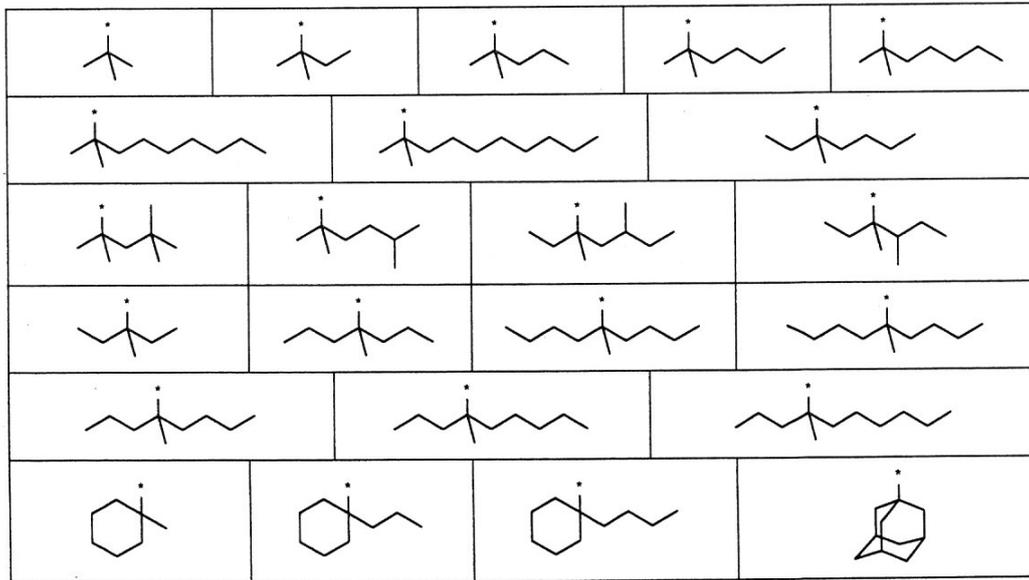
30

40

## 【0030】

1~10個のC原子を有する好ましいアルキル基は、以下の表に示される。

## 【化3】



10

## 【0031】

R<sup>1</sup>は、出現毎に、好ましくは、同一であるか異なり、H、D、F、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～20個のC原子を有する芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、さらに、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基R<sup>1</sup>は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してよい。

20

## 【0032】

R<sup>1</sup>は、出現毎に、特に、好ましくは、同一であるか異なり、H、D、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～20個のC原子を有する芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であり；ここで、2個以上の置換基R<sup>1</sup>は、モノあるいはポリ環状の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してよい。

## 【0033】

R<sup>1</sup>は、出現毎に、非常に、特に、好ましくは、同一であるか異なり、H、1～10個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、5～10個のC原子を有する芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基である。

30

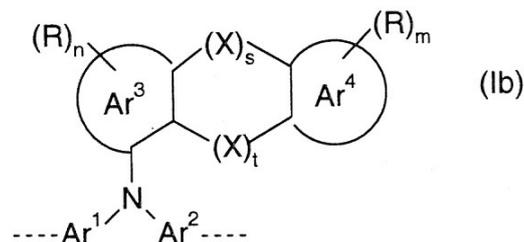
## 【0034】

本発明の第2の態様では、本発明のポリマーの少なくとも一つの式(I)の構造単位は、Ar<sup>3</sup>が、二個のオルト位の一つでAr<sup>4</sup>により置換され、Ar<sup>3</sup>は、置換されたオルト位に隣接するメタ位でAr<sup>4</sup>に、追加的に結合することを特徴とする。

## 【0035】

したがって、式(I)の構造単位は、好ましくは、以下の式(Ib)の構造単位を有し：

## 【化4】



40

## 【0036】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>およびRは、上記で示される意味をとることができる、

50

$m = 0, 1, 2, 3$  または  $4$  であり、

$n = 0, 1, 2$  または  $3$  であり、

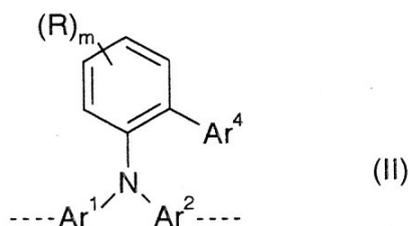
$X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$  または  $P=O$ 、好ましくは、 $CR_2, NR, O$  または  $S$  であり、および

$s$  および  $t$  は、それぞれ  $0$  または  $1$  であり、ここで、合計  $(s + t) = 1$  または  $2$ 、好ましくは、 $1$  である。

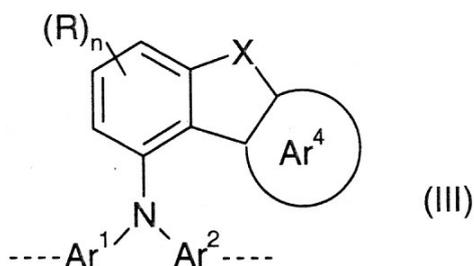
【0037】

好ましい態様では、少なくとも一つの式 (I) の構造単位は、以下の式 (II)、(III) および (IV) の構造単位から選ばれ：

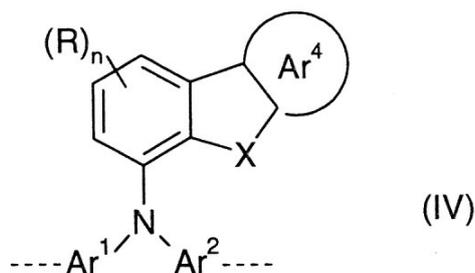
【化5】



10



20



30

【0038】

式中： $Ar^1, Ar^2, Ar^4$  および  $R$  は、上記で示される意味をとることができ、 $m = 0, 1, 2, 3$  または  $4$  であり、

$n = 0, 1, 2$  または  $3$  であり、および

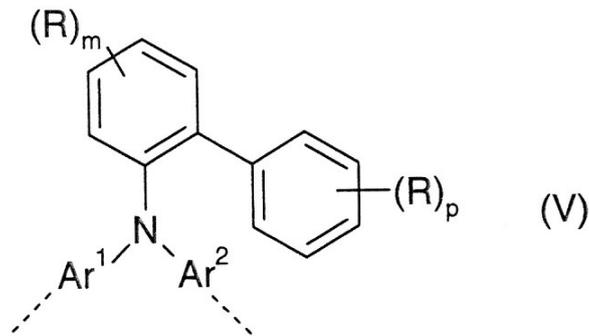
$X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$  または  $P=O$ 、好ましくは、 $CR_2, NR, O$  または  $S$  である。

40

【0039】

特に、好ましい態様では、少なくとも一つの式 (II) の構造単位が、以下の式 (V) の構造単位から選ばれ；

## 【化6】



10

## 【0040】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Rおよびmは、上記で示される意味をとることができ、p = 0、1、2、3、4または5である。

## 【0041】

好ましい式(V)の構造単位の例は、以下の表に示され：

## 【化7】

(Va)	(Vb)	(Vc)
(Vd)	(Ve)	(Vf)
(Vg)	(Vh)	

20

30

40

## 【0042】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができ、および

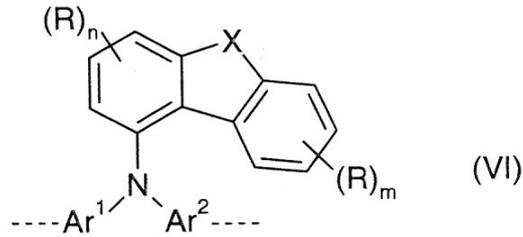
k = 0、1または2である。

## 【0043】

さらに、特に、好ましい態様では、少なくとも一つの式(III)の構造単位が、以下の式(VI)の構造単位から選ばれ；

50

## 【化8】



## 【0044】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

10

## 【0045】

好ましい式(VI)の構造単位の例は、以下の表に示される：

## 【化9】

(VIa)	(VIb)	(VIc)
(VI d)	(VI e)	(VI f)

20

30

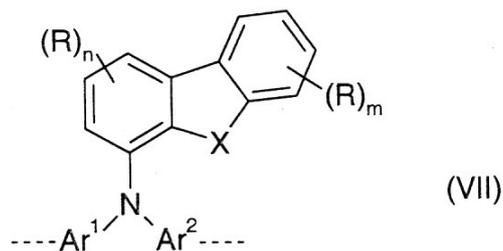
## 【0046】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができる。

## 【0047】

なお、さらに、特に、好ましい態様では、少なくとも一つの式(IV)の構造単位が、以下の式(VII)の構造単位から選ばれ；

## 【化10】



40

## 【0048】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

## 【0049】

50

好ましい式 (V I I) の構造単位の例は、以下の表に示され：

【化 1 1】

(VIIa)	(VIIb)	(VIIc)
(VIId)	(VIIe)	(VIIf)

10

【0050】

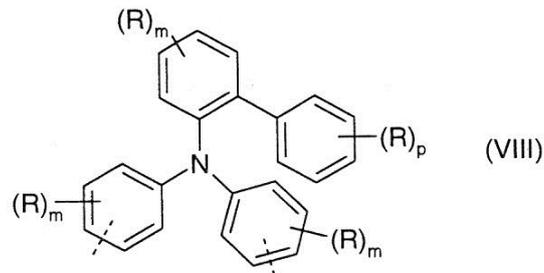
式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができる

20

【0051】

非常に、特に、好ましい態様では、少なくとも一つの式 (V) の構造単位が、以下の式 (V I I I) の構造単位から選ばれ；

【化 1 2】



30

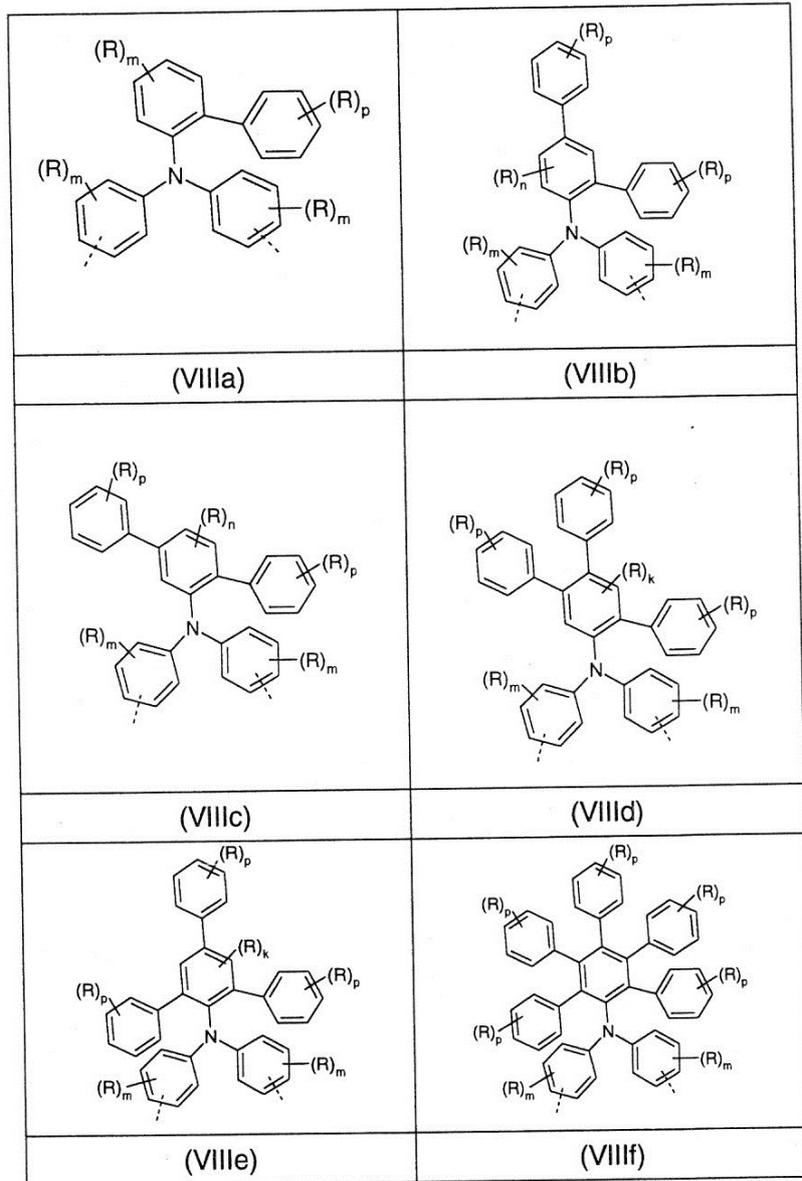
【0052】

式中：R、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

【0053】

好ましい式 (V I I I) の構造単位の例は、以下の表に示され：

【化13-1】

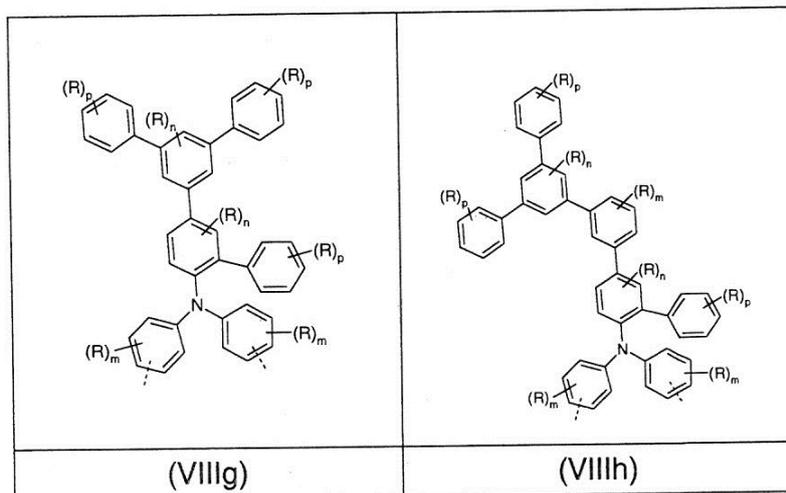


10

20

30

【化13-2】



40

【0054】

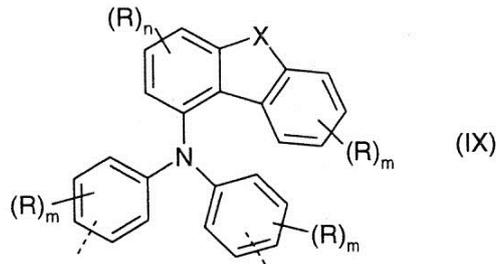
式中：R、k、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができる。

50

【0055】

さらに、非常に、特に、好ましい態様では、少なくとも一つの式(VI)の構造単位が、以下の式(IX)の構造単位から選ばれ；

【化14】



10

【0056】

式中：R、X、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

【0057】

好ましい式(IX)の構造単位の例は、以下の表に示される：

【化15】

(IXa)	(IXb)	
(IXc)	(IXd)	
(IXe)	(IXf)	(IXg)

20

30

40

【0058】

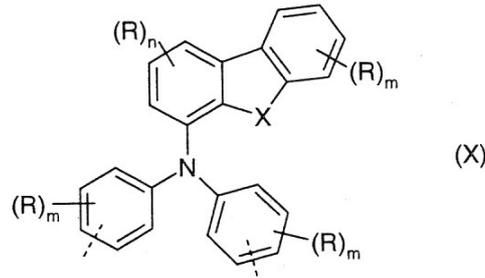
式中：R、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができ、およびv = 1~20、好ましくは、1~10である。

【0059】

50

なお、さらに、非常に、特に、好ましい態様では、少なくとも一つの式(VII)の構造単位が、以下の式(X)の構造単位から選ばれ；

【化16】



10

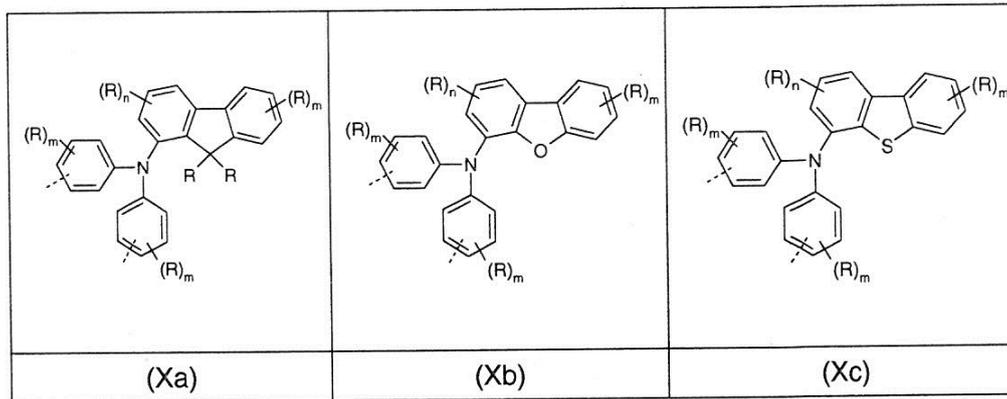
【0060】

式中：R、X、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

【0061】

好ましい式(X)の構造単位の例は、以下の表に示され：

【化17】



20

【0062】

式中：R、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができる。

30

【0063】

式(VII)、(IX)および(X)と式(VIIa)~(VIIh)、(IXa)~(IXg)および(Xa)~(Xc)の好ましい態様において、破線は、ポリマー中の隣接する構造単位への結合を表す。ここで、それらは、互いに独立して、同一か異なり、オルト-、メタ-またはパラ-位に、好ましくは、同一で、オルト-、メタ-またはパラ-位に、特に、好ましくは、メタ-またはパラ-位に、非常に、特に、好ましくは、パラ-位に位置することができる。

【0064】

ポリマー中の式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)または(X)の構造単位の割合は、1~100モル%の範囲である。

40

【0065】

第1の好ましい態様では、本発明のポリマーは、ポリマー中の式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)または(X)の一つの構造単位のみを含む、すなわち、ポリマー中のその割合は100%である。この場合に、本発明のポリマーは、ホモポリマーである。

【0066】

第2の好ましい態様では、ポリマー中の式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)または(X)の構造単位の割合は、ポリマー中の構造単位として存在する全共重合可能なモノマー100%を基礎として

50

、50～95モル%の範囲、特に、好ましくは、60～95モル%の範囲であり、換言すれば、本発明のポリマーは、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および/または(X)の構造単位に加えて、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および(X)の構造単位とは異なるさらなる構造単位をも含む。

【0067】

第3の好ましい態様では、ポリマー中の式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)または(X)の構造単位の割合は、ポリマー中の構造単位として存在する全共重合可能なモノマー100%を基礎として、5～50モル%の範囲、特に、好ましくは、25～50モル%の範囲であり、換言すれば、本発明のポリマーは、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および/または(X)の構造単位に加えて、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および(X)の構造単位とは異なるさらなる構造単位を含む。

10

【0068】

式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および(X)の構造単位とは異なる構造単位は、特に、WO 02/077060 A1およびWO 2005/014689 A2に広範に開示され、挙げられるものである。これらは、参照として、本願に組み込まれる。更なる構造単位は、たとえば以下のクラスから生じることができる：

20

群1：ポリマーの正孔注入および/または正孔輸送特性に作用する単位。

【0069】

群2：ポリマーの電子注入および/または電子輸送特性に作用する単位。

【0070】

群3：群1および群2からの個々の単位の組み合わせを有する単位。

【0071】

群4：電子燐光発光が電子蛍光発光の代わりに得ることができる程度に、発光特性を変更する単位。

【0072】

群5：いわゆる1重項状態から3重項状態への遷移を向上する単位。

30

【0073】

群6：得られるポリマーの発光色に作用する単位。

【0074】

群7：典型的にはポリマー骨格として使用される単位。

【0075】

群8：得られるポリマーの膜形態学特性および/またはレオロジー特性に作用する単位。

【0076】

本発明の好ましいポリマーは、少なくとも1つの構造要素が電荷輸送特性を有するもの、しなわち群1および/または2からの単位を含むものである。

40

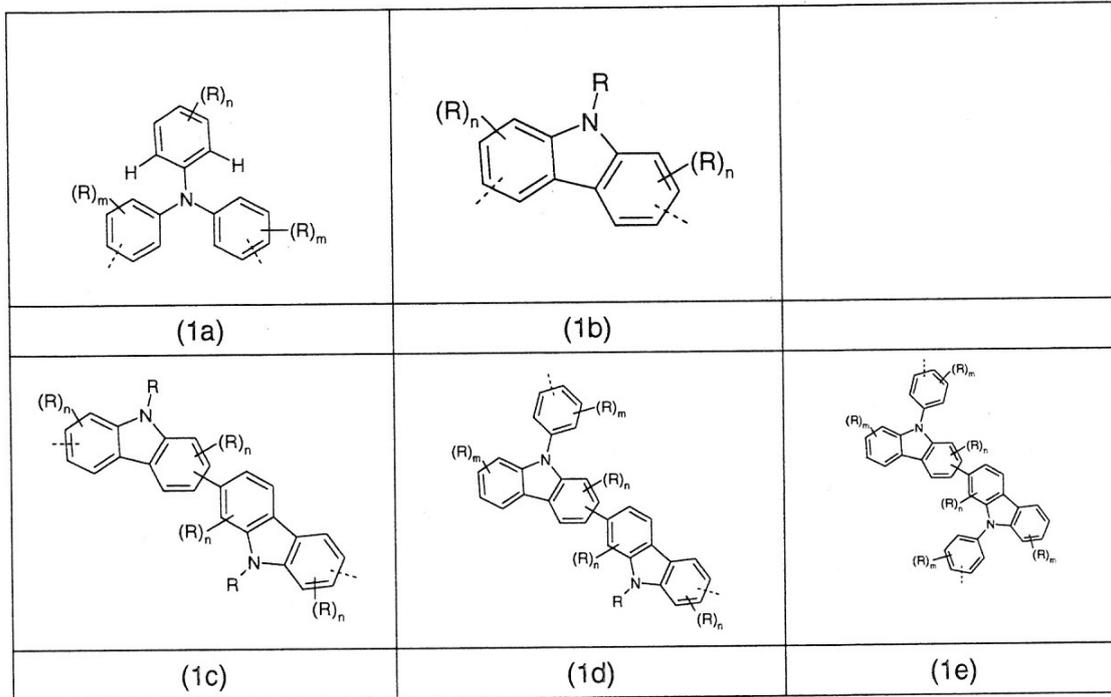
【0077】

正孔注入および/または正孔輸送特性を有する群1からの構造単位は、たとえば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリール-バラ-フェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾ-バラ-ジオキシン、フェノキサチン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロールおよびフラン誘導体と、更なるO-、S-もしくはN-含有ヘテロ環である。

【0078】

群1からの好ましい構造単位は、以下の式(1a)～(1q)の構造単位であり；

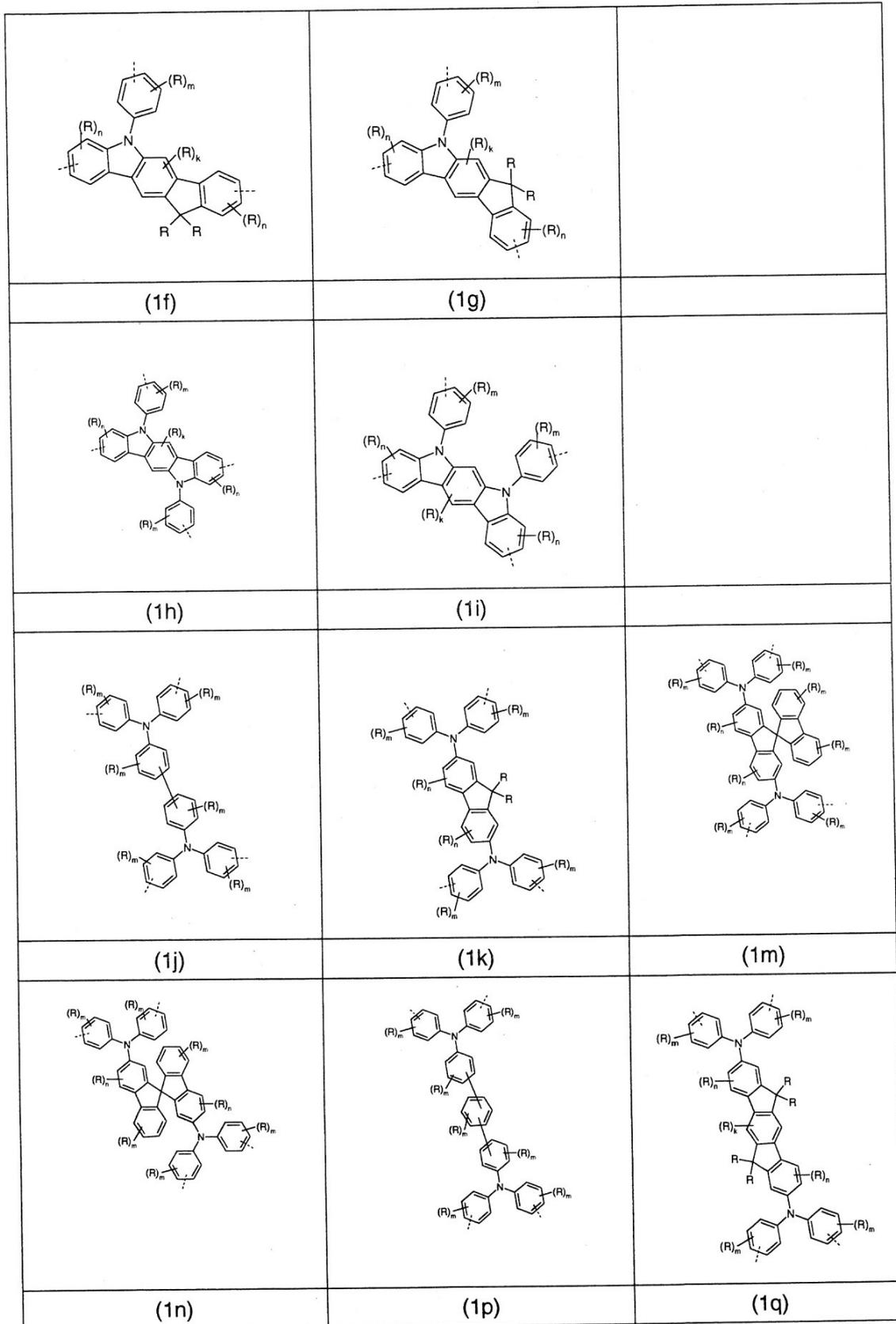
## 【化 18 - 1】



10

20

## 【化 1 8 - 2】



10

20

30

40

## 【 0 0 7 9 】

式中：R、k、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

## 【 0 0 8 0 】

式(1a)~(1q)において、破線は、ポリマー中の隣接する構造単位への可能な結合を表す。二つの破線が式中に存在するならば、構造単位は、一または二個、好ましくは、二

50

個の隣接する構造単位への結合を有する。三個の破線が式中に存在するならば、構造単位は、一、二または三個、好ましくは、二個の隣接する構造単位への結合を有する。ここで、それらは、互いに独立して、同一か異なり、オルト-、メタ-またはパラ-位に位置することができる。

#### 【0081】

電子注入および/または電子輸送特性を有する群2からの構造単位は、たとえば、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、アントラセン、ベンズアントラセン、ピレン、ペリレン、ベンズイミダゾール、トリアジン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびフェナジン誘導体のみならずトリアリールポランならびさらなるO-、S-もしくはN-含有ヘテロ環である。

10

#### 【0082】

本発明のポリマーは、正孔移動性に作用する構造と、電子移動性を増加する構造(すなわち、群1および2からの単位)が互いに直接結合している構造または正孔移動性と電子移動性の双方を増加する構造を含む群3からの単位を含むことが好ましいかもしれない。これら単位の幾つかは、エミッターとして役立ち、発光色を緑色、黄色あるいは赤色にシフトすることができる。それゆえ、それらの使用は、たとえば、元来が青色発光のポリマーから他の発光色の生成のために適している。

#### 【0083】

群4の構造単位は、室温でさえも、高効率で3重項状態から発光することができる、すなわち、電子蛍光発光の代わりに電子燐光発光を呈し、頻繁にエネルギー効率の増加を引き起こすことができる。この目的に適するのは、まず、36より大な原子番号を有する重い原子を含む化合物である。好ましい化合物は、上記条件を満足するdあるいはf遷移金属を含む化合物である。ここで、特に好ましいものは、8乃至10属からの元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)を含む対応する構造単位である。ここで、本発明のポリマーのために適する構造単位は、たとえば、種々の錯体であり、たとえば、WO 02/068435 A1、WO 02/081488 A1、EP 1239526 A2およびWO 2004/026886 A2に記載されている。対応するモノマーは、WO 02/068435 A1およびWO 2005/042548 A1に記載されている。

20

#### 【0084】

群5の構造単位は、1重項状態から3重項状態への遷移を改善するものであり、群4の構造要素のサポートに使用され、これら構造要素の燐光特性を改善する。この目的のために適するものは、特に、カルバゾールおよび架橋カルバゾール2量体単位であり、たとえば、WO 2004/070772 A2およびWO 2004/113468 A1に記載されている。また、この目的のために適するものは、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド、スルホン、シラン誘導体および類似化合物であり、WO 2005/040302 A1に記載されている。

30

#### 【0085】

上記言及されたものに加えて群6の構造単位は、上記群の範囲に入らない少なくとも1つの更なる芳香族もしくは別の共役構造を有するものであり、すなわち、電荷担持移動性に関する作用が少ししかなく、有機金属錯体でなく、1重項-3重項遷移に作用しないものである。この型の構造要素は、得られるポリマーの発光色にも作用することができる。それゆえ、単位に応じて、それらはエミッターとしても使用されることもできる。ここで好ましいのは、6~40個のC原子を有する芳香族構造またはラン、スチルベンあるいはビスチリルアリーレン誘導体であり、夫々は1以上の基Rにより置換されていてもよい。ここで特に好ましいものは、1,4-あるいは9,10-アントリレン、1,6-、2,7-あるいは4,9-ピレニレン、3,9-あるいは3,10-ペリレニレン、4,4'-トラニレン、4,4'-スチルベニレン、ベンゾチアジアゾールおよび対応する酸素誘導体、キノキサリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、ビス(チオフェニル)アリーレン、オリゴ(チオフェニレン)、フェナジン、ルブレン、ペンタセンまたはペリレン誘導体の組み込みであり、好ましくは、置換され、または、好ましくは、共役プッシュ-プル系(ドナーおよびアクセプター置換基により置換された系)、または、置換されたスクアリンもしくはキナクリドンのような系である。

40

50

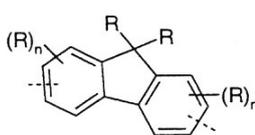
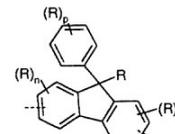
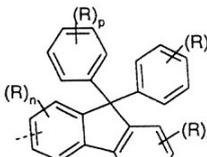
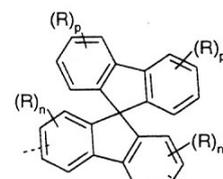
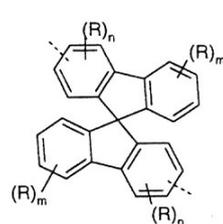
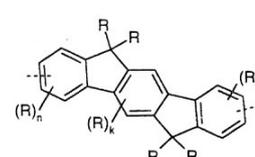
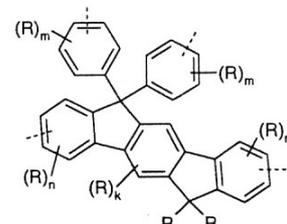
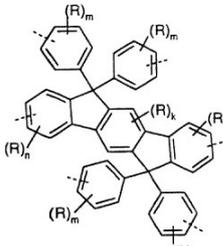
## 【 0 0 8 6 】

群7の構造単位は、ポリマー骨格として典型的に使用される6～40個のC原子を有する芳香族構造を有する単位である。これらは、たとえば、4,5-ジヒドロピレン誘導体、4,5,9,10-テトラヒドロピレン誘導体、フルオレン誘導体、9,9'-スピロピフルオレン誘導体、フェナントレン誘導体、9,10-ジヒドロフェナントレン誘導体、5,7-ジヒドロジベンゾオキセピン誘導体、シス-およびトランス-インデノフルオレン誘導体のみならず、1,2-, 1,3-もしくは1,4-フェニレン、1,2-, 1,3-もしくは1,4-ナフチレン、2,2'-, 3,3'-もしくは4,4'-ビフェニレン、2,2'-, 3,3'-もしくは4,4'-テルフェニレン、2,2'-, 3,3'-もしくは4,4'-ビ-1,1'-ナフチレンもしくは2,2'-, 3,3'-もしくは4,4'-クアテルフェニレン誘導体である。

10

## 【 0 0 8 7 】

群7からの好ましい構造単位は、以下の式(7a)～(7o)の構造単位であり；  
【化19-1】

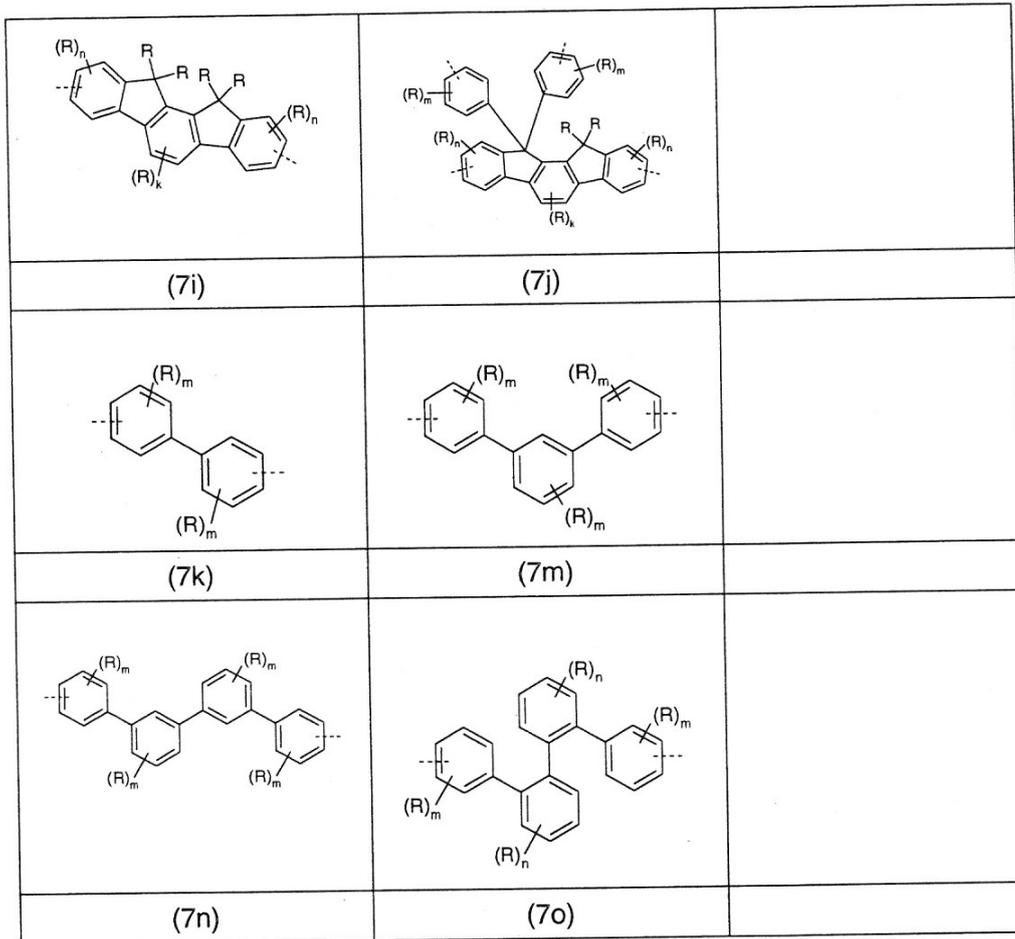
		
(7a)	(7b)	(7c)
		
(7d)	(7e)	
		
(7f)	(7g)	(7h)

20

30

40

## 【化19-2】



10

20

## 【0088】

式中：R、k、mおよびnは、上記で示される意味をとることができる。

## 【0089】

式(7a)～(7o)において、破線は、ポリマー中の隣接する構造単位への可能な結合を表す。二個の破線が式中に存在するならば、構造単位は、一または二個、好ましくは、二個の隣接する構造単位へテロの結合を有する。四個以上の破線が式(式(7g)、(7h)および(7j))中に存在するならば、構造単位は、一、二、三または四個、好ましくは、二個の隣接する構造単位への結合を有する。ここで、それらは、互いに独立して、同一か異なり、オルト-、メタ-またはパラ-位に位置することができる。

30

## 【0090】

群8の構造単位は、得られるポリマーの膜形態学特性および/またはレオロジー特性に作用する単位であり、たとえば、シロキサン、長鎖アルキルまたはフッ化物基のみならず、特に、剛直もしくは柔軟な単位、液晶生成単位または架橋結合可能基である。

## 【0091】

式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および/または(X)の構造単位に加えて、本発明の好ましいポリマーは、群1乃至8から選ばれる1以上の単位を同時に追加的に含んでもよい。1つの群からの1以上の構造単位が同時に存在することが同様に好ましい。

40

## 【0092】

ここで、本発明のポリマーは、好ましくは、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および/または(X)の少なくとも一つの構造単位に加えて、群7からの単位をも含む。

## 【0093】

同様に、本発明の好ましいポリマーは、電荷輸送または電荷注入を改善する単位、すな

50

わち、群 1 および/または 2 からの単位を含む。

【0094】

さらに、本発明の好ましいポリマーは、群 7 からの構造単位と群 1 および/または 2 からの単位を含む。

【0095】

本発明によるポリマーは、式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) または (X) の構造単位を含むホモポリマーかコポリマーのいずれかである。本発明のポリマーは、直鎖、分岐鎖、好ましくは、直鎖であってよい。本発明のコポリマーは、一以上の式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) および/または (X) の構造単位に加えて、場合によっては、好ましくは、たとえば上記群 1 乃至 8 からの 1 以上の更なる構造を有してもよい。

10

【0096】

本発明のコポリマーは、ランダム、交互あるいはブロック様構造を有してもよく、または複数のこれらの構造を交互配置で有する。本発明のコポリマーは、好ましくは、ランダムまたは交互構造を含む。コポリマーは、特に、好ましくは、ランダムまたは交互コポリマーである。ブロック様構造を有するコポリマーを得ることができる方法とどんなさらなる構造要素がこの目的のために特に好ましいかは、たとえば、WO 2005/014688 A2 に詳細に記載されている。これは、参照として本願の部分である。ポリマーは、樹状構造を有してもよいことが、同様に再度この時点で強調されねばならない。

20

【0097】

本発明のさらなる態様では、本発明のポリマーは、一以上の式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) および/または (X) の構造単位と随意に上記群 1 乃至 8 から選ばれるさらなる構造単位に加えて、また、少なくとも一つの、好ましくは、一つの架橋結合可能基 Q を含む構造単位を含む。

【0098】

本発明の意味での「架橋結合可能基 Q」は、化学反応を受け、その結果不溶性化合物を形成することができる官能基である。ここで、反応は、さらなる同一の基 Q、さらなる異なる基 Q またはその任意の所望の他の部分または別のポリマー鎖を生じることができる。したがって、架橋結合可能基は反応性基である。ここで、対応して、架橋化合物は、架橋結合可能基の反応の結果として得られる。化学反応は、層内でも実行することができ、不溶性層が形成される。架橋結合は、通常、熱によりまたは UV、マイクロ波、X 線もしくは電子照射により、随意に開始剤の存在によりサポートすることができる。本発明の意味での「不溶性」は、架橋結合反応後、すなわち、架橋結合可能基の反応後の本発明のポリマーが、同じ有機溶媒中での本発明の対応する非架橋結合ポリマーよりも、少なくとも 3 因子、好ましくは、少なくとも 10 因子低い室温での溶解度を有することを意味する。

30

【0099】

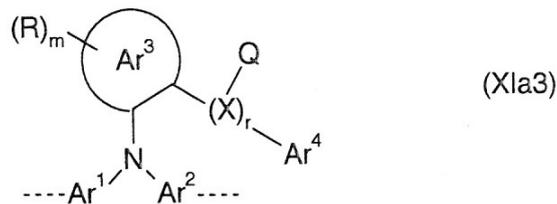
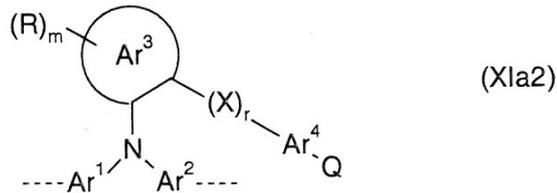
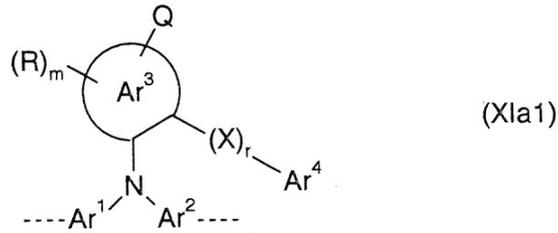
架橋結合可能基 Q を担持する構造単位は、第 1 の態様では、式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) および/または (X) の構造単位から選ばれることができる。

40

【0100】

架橋結合可能基 Q を担持する好ましい構造単位は、それぞれ、式 (Ia) の構造単位から由来する以下の式 (XIa1) ~ (XIa3) の構造単位であり；

【化20】



【0101】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、R、m、Xおよびrは、式(Ia)に関して上記で示される意味をとることができる。

【0102】

好ましい式(XIa)の構造単位の例は、以下の表に示され：

【化21】

(11a)	(11b)	(11c)
(11d)	(11e)	(11f)

【0103】

式中：R、k、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができる。

【0104】

式(11a)~(11f)において、破線は、ポリマー中の隣接する構造単位への可能

10

20

30

40

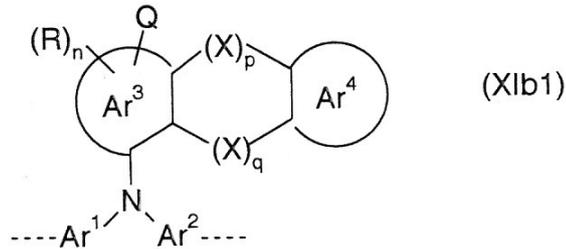
50

な結合を表す。二本の破線が式中に存在するならば、構造単位は、一または二、好ましくは、二個の隣接する構造単位への結合を有する。

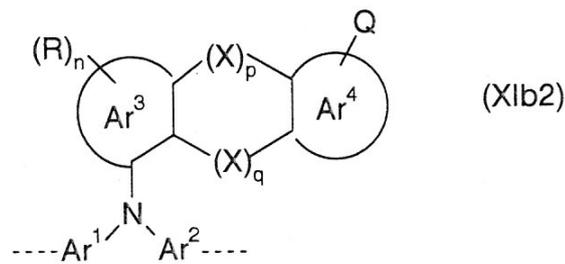
【0105】

架橋結合可能基Qを担持する、さらに、好ましい構造単位は、それぞれ、式(Ib)の構造単位から由来する以下の式(XIb1)~(XIb4)の構造単位であり：

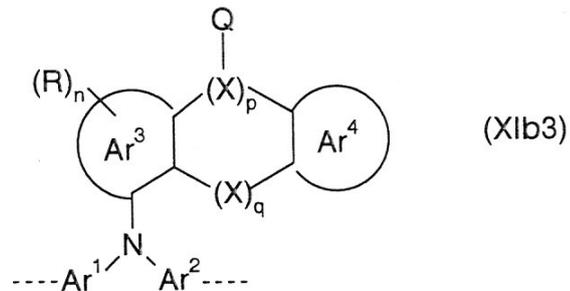
【化22】



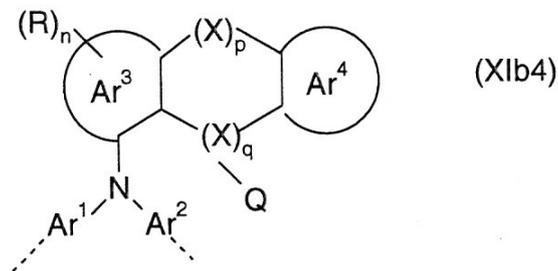
10



20



30



40

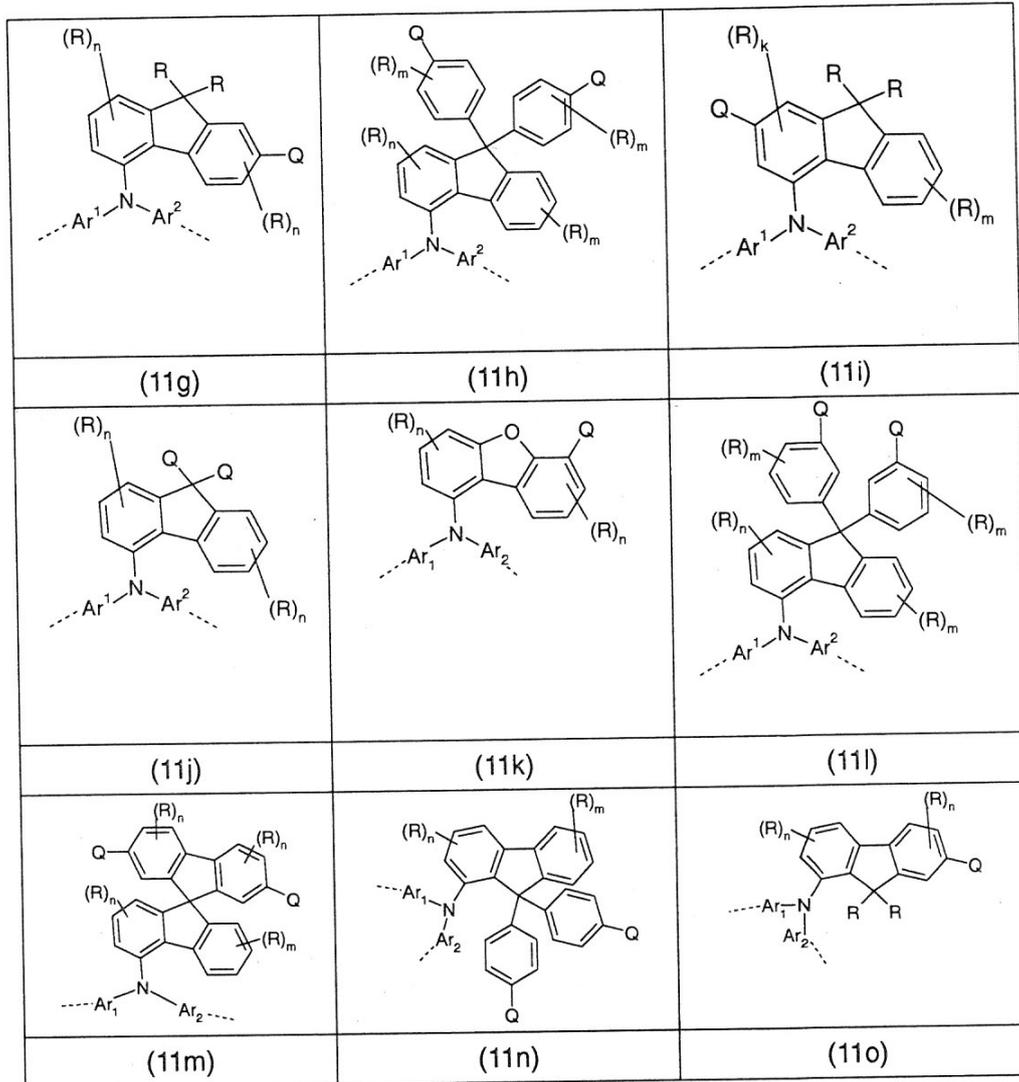
【0106】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、R、n、X、pおよびqは、式(Ib)に関して上記で示される意味をとることができる。

【0107】

好ましい式(XIb)の構造単位の例は、以下の表に示され：

## 【化23】



10

20

30

## 【0108】

式中：R、k、m、nおよびpは、上記で示される意味をとることができる。

## 【0109】

式(11g)～(11o)において、破線は、ポリマー中の隣接する構造単位への可能な結合を表す。二本の破線が式中に存在するならば、構造単位は、一または二、好ましくは、二個の隣接する構造単位への結合を有する。

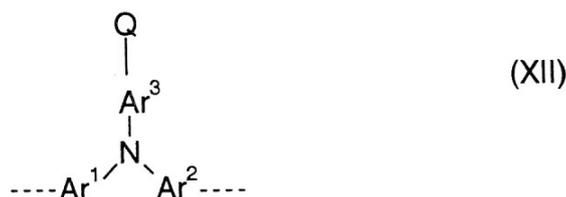
## 【0110】

さらに、架橋結合可能基Qを担持する構造単位は、第2の態様では、群1～8に開示された構造単位から選ばれることができる。

## 【0111】

架橋結合可能基Qを担持する好ましい構造単位は、群1のトリアリールアミン単位に由来する以下の式(XII)の構造単位であり：

## 【化24】



## 【0112】

40

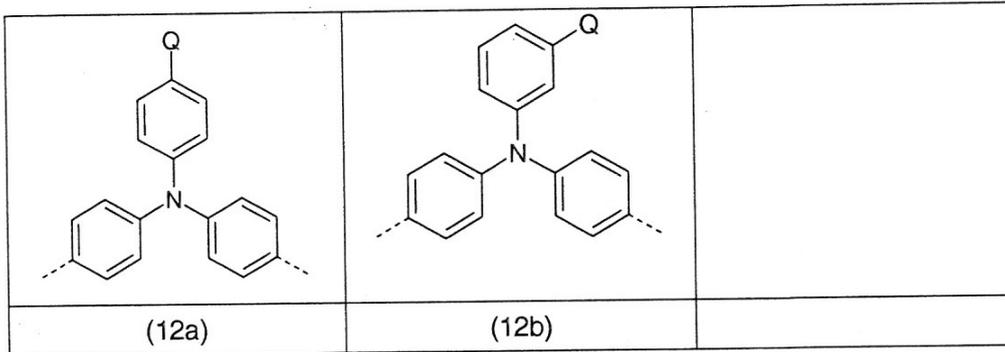
50

式中： $Ar^1$ 、 $Ar^2$  および  $Ar^3$  は、式 (I) に関して上記で示される意味をとることができる。

【0113】

好ましい式 (XII) の構造単位の例は、以下の表に示される。

【化25】



10

【0114】

架橋結合可能基 Q を担持するさらに好ましい構造単位は、群 7 から由来する以下の式 (XIII) の構造単位であり：

【化26】



20

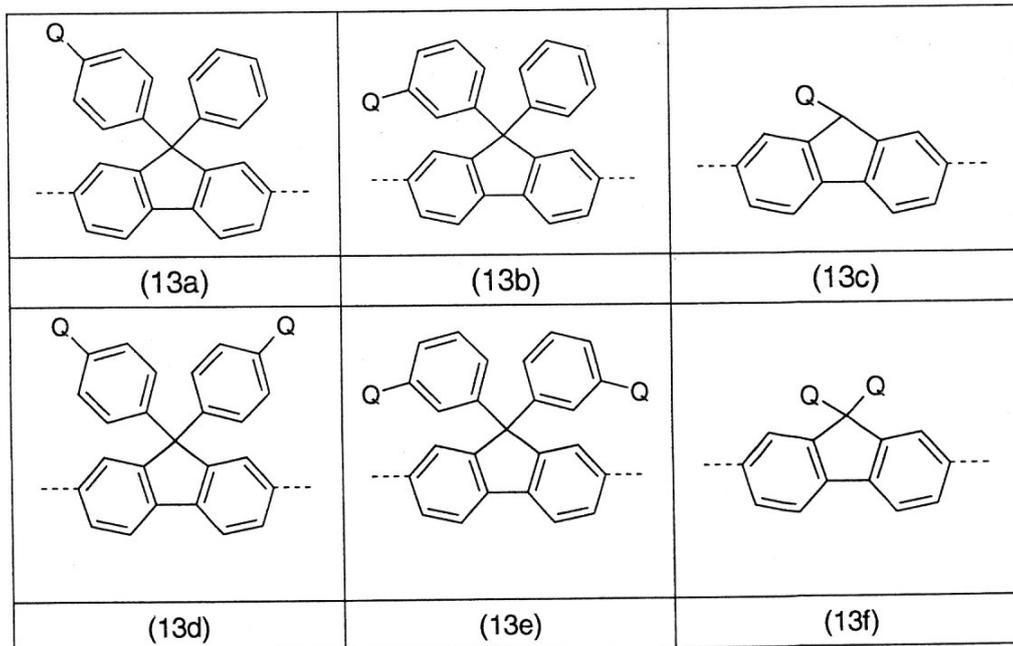
【0115】

式中： $Ar^1$  は、式 (I) の構造単位に関して上記で示される意味をとることができる。

【0116】

式 (XIII) の好ましい構造単位の例は、以下の表に示される。

【化27】



30

40

【0117】

上記記載のとおり、架橋結合可能基 Q は、化学反応を受け、その結果不溶性化合物を形成することができる官能基である。この目的のために当業者により知られる全ての基 Q を一般的に使用することができる。この基の作用は、特に、架橋結合反応によって、本発明のポリマー状化合物を互いに、随意にさらなる反応性ポリマー状化合物と結合することである。これは、架橋結合化合物を生じるか、または、反応が層中で実行されるならば、架

50

橋結合された層を生じる。本発明の意味での架橋結合された層は、本発明の架橋結合可能なポリマー性化合物の層から架橋結合反応を実行することによって得ることができる層の意味で使用される。架橋結合反応は、一般的に、熱により、および/またはUV、マイクロ波、X線もしくは電子照射によりおよび/または遊離ラジカル生成剤、アニオン、カチオン、酸および/または光酸の使用によって開始することができる、触媒の存在も、同様に役立つかまたは必要であり得る。架橋結合反応は、好ましくは、開始剤も触媒も添加する必要のない反応である

本発明にしたがって好ましい架橋結合可能基Qは、以下に言及される単位である。

【0118】

a) 末端もしくは環状アルケニルまたは末端ジエニル基およびアルキニル基適切な単位は、末端もしくは環状二重結合、末端ジエニル基または末端三重結合、特に、2~40個のC原子、好ましくは、2~10個のC原子を有し、個々のCH<sub>2</sub>基および/または個々のH原子は上記言及される基Rにより置き代わられてもよい末端もしくは環状アルケニル基または末端ジエニル基もしくは末端アルキニル基を含むものである。さらにまた適切なのは、前駆体と見なされ、二重あるいは三重結合をその場で形成することのできる基である。

10

【0119】

b) アルケニルオキシ、ジエニルオキシもしくはアルキニリオキシ基  
さらに、適切なのは、アルケニルオキシ、ジエニルオキシもしくはアルキニリオキシ基、好ましくは、アルケニルオキシ基である。

20

【0120】

c) アクリル酸基  
さらに、適切なのは、最も広義のアクリル酸単位、好ましくは、アクリレート、アクリルアミド、メタクリレートおよびメタクリルアミドである。C<sub>1-10</sub>-アルキルアクリレートおよびC<sub>1-10</sub>-アルキルメタクリレートが、特に、好ましい。

【0121】

上記言及したa)~c)の基の架橋結合反応は、フリーラジカル、カチオン性もしくはアニオン性機構のみならず、環付加により起こり得る。

【0122】

架橋結合反応のための対応する開始剤を添加することも助けになるかもしれない。フリーラジカル架橋結合用の適切な開始剤は、たとえば、過酸化ジベンゾイル、AIBNもしくはTEMPOである。カチオン性架橋結合用の適切な開始剤は、たとえば、AlCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、過塩素化トリフェニルメチル、八塩化アンチモン酸トロピリウム等である。アニオン性架橋結合用の適切な開始剤は、塩基、特に、ブチルリチウムである。

30

【0123】

しかしながら、本発明の好ましい態様では、架橋結合反応は、開始剤を添加せずに実行され、熱的にのみ開始される。この選好は、開始剤の不在が、素子特性の劣化を生じ得る層の汚染を防止するという事実に基づく。

【0124】

d) オキセタンおよびオキシラン  
架橋結合可能基Qのさらに適切なクラスは、開環によりカチオンの架橋結合するオキセタンおよびオキシランである。

40

【0125】

架橋結合反応のための対応する開始剤を添加することも助けになるかもしれない。適切な開始剤は、たとえば、AlCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、過塩素化トリフェニルメチル、八塩化アンチモン酸トロピリウム等である。同様に、開始剤として光酸を添加することもできる。

【0126】

e) シラン  
架橋結合可能基クラスとしてさらに適切なのは、シラン基SiR<sub>3</sub>であり、ここで、少なくとも2個の基R、好ましくは、全3個の基Rは、C<sub>1</sub>もしくは1~20個のC原子を有

50

するアルコキシ基である。この基は、水の存在下反応し、オリゴもしくはポリシロキサンを生じる。

【 0 1 2 7 】

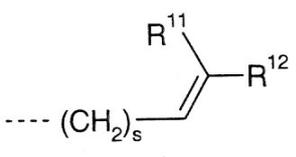
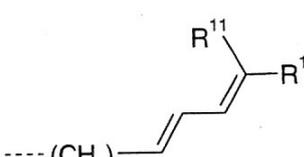
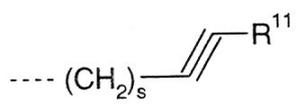
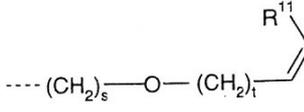
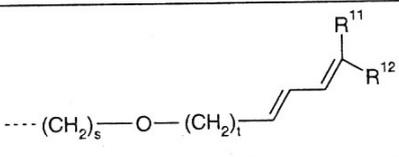
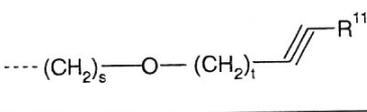
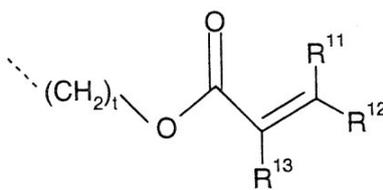
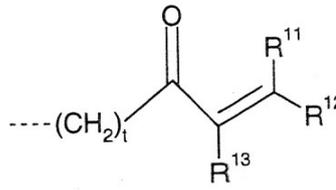
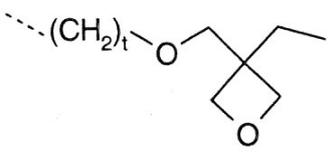
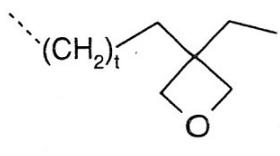
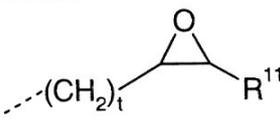
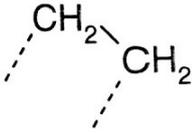
f) 閉環基

上記言及した架橋結合可能基 Q は、これらの基の反応に使用される適切な反応条件のように、当業者に、一般的に知られている。

【 0 1 2 8 】

好ましい架橋結合可能基 Q は、以下の式 Q 1 のアルケニル基、以下の式 Q 2 ジエニル基、以下の式 Q 3 のアルキニル基、以下の式 Q 4 のアルケニルオキシ基、以下の式 Q 5 のジエニルオキシ基、以下の式 Q 6 のアルキニルオキシ基、以下の式 Q 7 および Q 8 のアクリル酸基、以下の式 Q 9 および Q 10 のオキセタン基、以下の式 Q 11 のオキシラン基および以下の式 Q 12 のシクロブタン基を含む。

## 【化28】

	
Q1	Q2
	
Q3	Q4
	
Q5	Q6
	
Q7	Q8
	
Q9	Q10
	
Q11	Q12

## 【0129】

式Q1～Q8およびQ11中の基R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、1～6個のC原子、好ましくは、1～4個のC原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基である。基R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、特に、好ましくは、H、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、またはtert-ブチル、非常に、特に、好ましくは、H、メチルである。使用される添え字は、以下の意味を有す

10

20

30

40

50

る：  $s = 0 \sim 8$  ; および  $t = 1 \sim 8$ 。

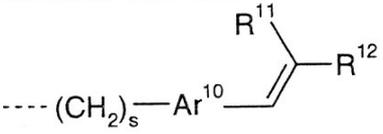
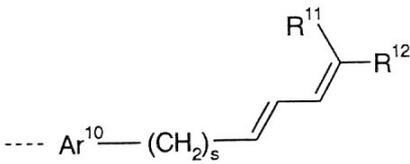
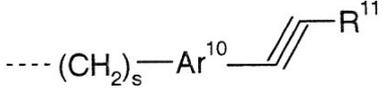
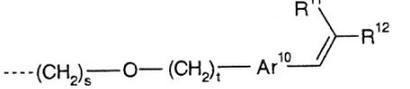
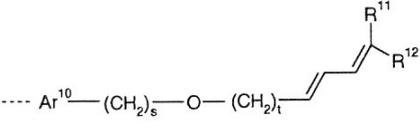
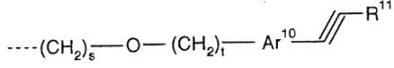
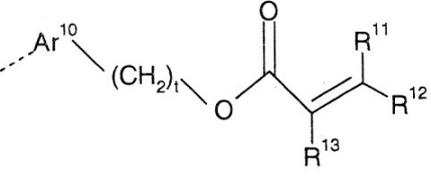
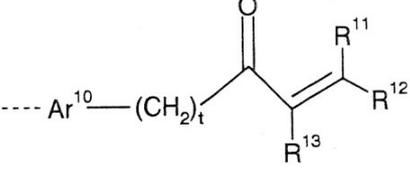
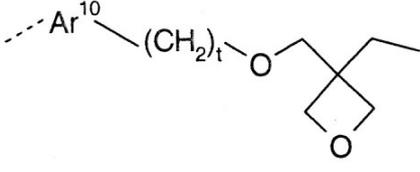
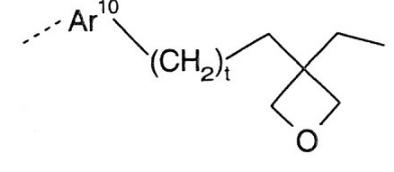
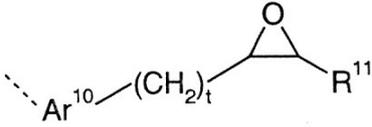
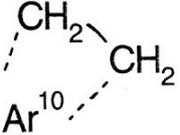
【 0 1 3 0 】

式 Q 1 ~ Q 1 1 中の破線と式 Q 1 2 中の破線は、構造単位への架橋結合可能基の結合を表す。

【 0 1 3 1 】

式 Q 1 ~ Q 1 2 中の架橋結合可能基は、以下の式 Q 1 3 ~ Q 2 4 に示されるとおりに、構造単位に直接結合してもよいかまたは間接的にまたはさらなるモノもしくはポリ環状の芳香族または複素環式芳香族環構造  $A r^{10}$  を介して結合してよく：

【化29】

	
Q13	Q14
	
Q15	Q16
	
Q17	Q18
	
Q19	Q20
	
Q21	Q22
	
Q23	Q24

【0132】

式Q13～Q24中のAr<sup>10</sup>は、Ar<sup>1</sup>と同じ意味をとることができる。

【0133】

特に、好ましい架橋結合可能基Qは、以下である。

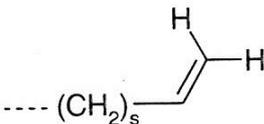
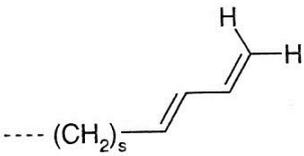
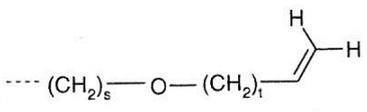
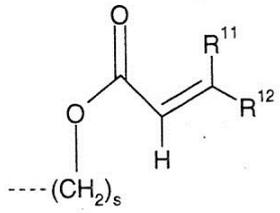
10

20

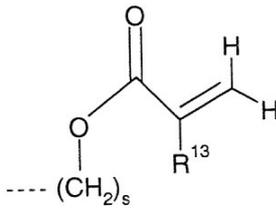
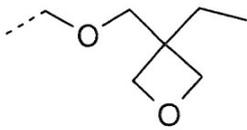
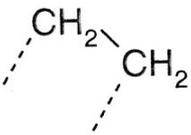
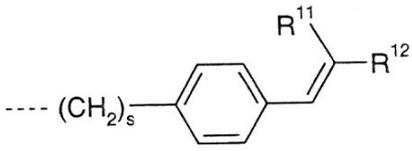
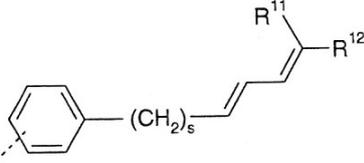
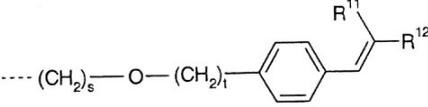
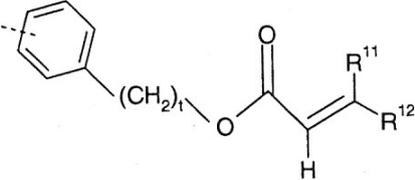
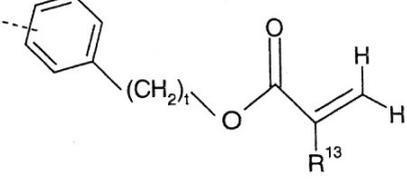
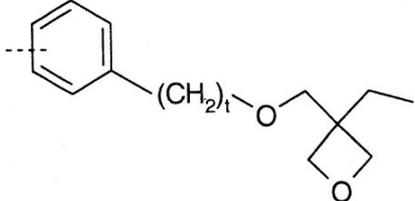
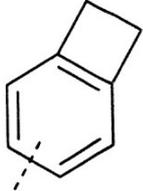
30

40

【化 3 0 - 1】

	
Q1a	Q2a
	
Q4a	Q7a

## 【化30-2】

	
Q7b	Q9a
	
Q12a	Q13a
	
Q14a	Q16a
	
Q19a	Q19b
	
Q21a	Q24a

## 【0134】

式Q7aおよびQ13a～Q19a中の基 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、出現毎に同一であるか異なり、H、1～6個のC原子、好ましくは、1～4個のC原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基である。基 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、特に、好ましくは、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、またはtert-ブチル、非常に、特に、好ましくは、メチルである。

## 【0135】

式Q7bおよびQ19b中の基 $R^{13}$ は、出現毎に同一であるか異なり、1～6個のC原子、好ましくは、1～4個のC原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基である。基 $R^{13}$ は、特に、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、se

10

20

30

40

50

c-ブチル、またはtert-ブチル、非常に、特に、好ましくは、メチルである。

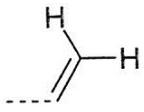
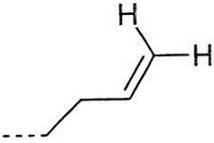
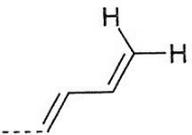
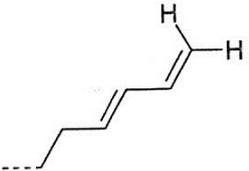
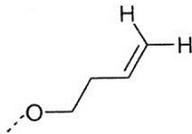
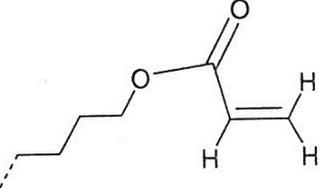
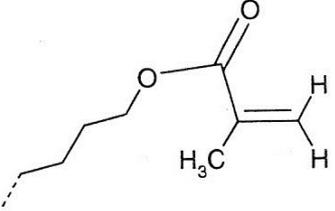
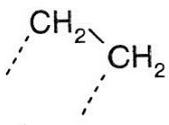
【0136】

使用される添え字は、次の意味を有する：s = 0 ~ 8 および t = 0 ~ 8。

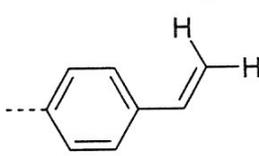
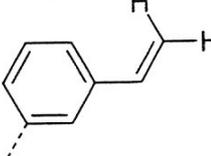
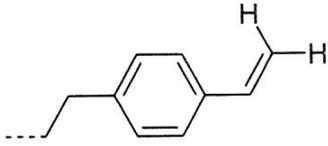
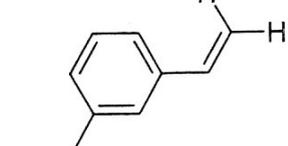
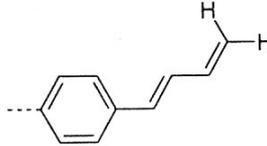
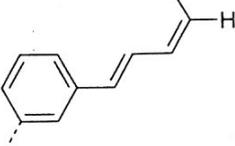
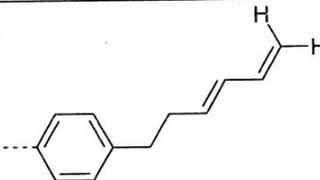
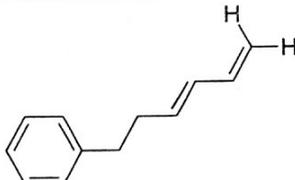
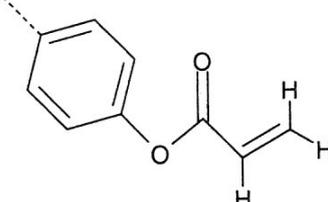
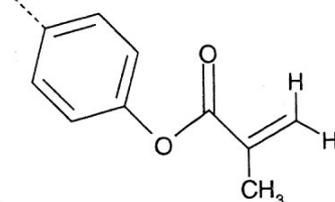
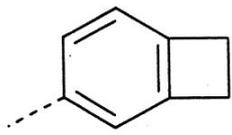
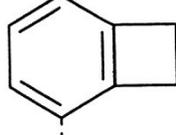
【0137】

非常に、特に、好ましい架橋結合可能基Qは、以下である。

【化31-1】

		10
Q1b	Q1c	
		20
Q2b	Q2c	
		30
Q4b	Q7c	
		
Q7d	Q12b	

## 【化 3 1 - 2】

	
Q13b	Q13c
	
Q13d	Q13e
	
Q14b	Q14c
	
Q14d	Q14e
	
Q19c	Q19d
	
Q24b	Q24c

## 【 0 1 3 8 】

好ましい基 Q 1 ~ Q 2 4 において、特に、好ましい基 Q 1 a ~ Q 2 4 a において、非常に、特に、好ましい基 Q 1 b ~ Q 2 4 b において、破線は構造単位への結合を表す。これに関連して、Q 1 2、Q 1 2 a、Q 1 2 b および Q 2 4 は、それぞれ、構造単位の二個の隣接する炭素原子への二個の結合を有することに注意する必要がある。全ての他の架橋結

10

20

30

40

50

合可能基は、構造単位への唯一の結合を有する。

【0139】

ポリマー中の構造単位の割合は、ポリマー中の構造単位として存在する共重合された全モノマー100モル%を基礎として、0.01~50モル%の範囲、好ましくは、0.01~30モル%の範囲、特に、好ましくは、0.5~25モル%の範囲、非常に、特に、好ましくは、1~20モル%の範囲である。

【0140】

式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)および/または(XI)の構造単位を含む本発明のポリマーは、一般的には、1以上のこの型のモノマーの重合により調製され、ポリマー中に少なくとも一つのもの(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)および/または(XI)の構造単位を生じる。適切な重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-CもしくはC-N結合を生じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下のものである。

【0141】

- (A) スズキ重合；
- (B) ヤマト重合；
- (C) スチル(STILLE)重合；
- (D) ヘック(HECK)重合；
- (E) ネギシ(NEGISHI)重合；
- (F) ソノガシラ(SONOGASHIRA)重合；
- (G) ヒヤマ(HIYAMA)重合；および
- (H) ハートウィッグ-ブーフバルト(HARTWIG-BUCHWALD)重合；

これらの方法により重合を行うことができる方法およびポリマーが反応媒体から分離し純化することのできる方法は、当業者に知られ、文献、たとえば、WO 03/048225 A2、WO 2004/037887 A2およびWO 2004/037887 A2に記載されている。

【0142】

C-C結合反応は、好ましくは、スズキカップリング、ヤマトカップリングおよびスチルカップリングより成る群から選ばれ、C-N結合反応は、好ましくは、ハートウィッグ-ブーフバルトカップリングである。

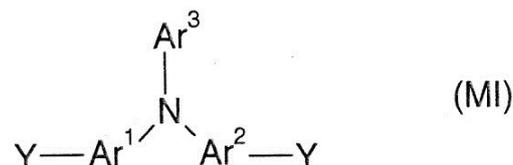
【0143】

したがって、本発明は、また、スズキ重合、ヤマト重合、スチル重合またはハートウィッグ-ブーフバルト重合によって調製されることを特徴とする、本発明によるポリマーの調製方法に関する。

【0144】

本発明によるポリマーの合成のために、対応する式(MI)のモノマーが必要とされ、

【化32】



【0145】

式中：Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>は、式(I)の構造単位に関して上記で示される意味をとることができる。

【0146】

本発明によるポリマー中で式(I)の構造単位を生じる式(MI)のモノマーは、対応して置換され、二個の位置で、このモノマーがポリマー中に組み込まれることを可能とする適切な官能基を有する。したがって、本発明は、同様に式(MI)のモノマーに関する

。基 Y は、出現毎に、同一であるか異なり、重合反応のために適切である脱離基であり、ポリマー化合物中へのモノマー単位の組み込みを容易にする。Y は、好ましくは、同一か異なり、ハロゲン、O-トシレート、O-トリフレート、O-スルホネート、ボロン酸エステル、部分的にフッ素化されたシリル基、ジアゾニウム基および有機化合物のクラスから選択される化学官能基を表す。

#### 【0147】

モノマー化合物の基本的構造は、標準的な方法、例えば、フリーデルクラフツアルキル化もしくはアシル化により、官能化することができる。更に、基本的構造は、有機化学の標準的な方法によりハロゲン化することができる。ハロゲン化化合物は、随意に、追加的官能化工程でさらに反応することができる。たとえば、ハロゲン化化合物は、直接か、ボロン酸誘導体もしくは有機錫誘導体への変換後、反応のための出発物質として使用され、ポリマー、オリゴマーもしくは dendrimer が得られる。

10

#### 【0148】

前記方法は、当業者に知られた反応からの単なる選択であり、本発明の化合物の合成のために当業者は、進歩性を要することなく、後者を使用することができる。

#### 【0149】

本発明によるポリマーを純粋物としてだけでなく、その代わりに任意の所望の型の異なるポリマー状、オリゴマー状、樹状もしくは低分子量物質と一緒に、混合物として使用することができる。本発明での低分子量物質は、100 ~ 3000 g / モル% の範囲、好ましくは、200 ~ 2000 g / モル% の範囲の分子量を有する化合物という意味で使用される。これらのさらなる物質は、たとえば、電子特性を改善するか、それ自体、発光し得る。前記のとおり、混合物は少なくとも一つのポリマー成分を含む混合物を意味する。こうして、式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) および/または (X) の構造単位を含む本発明の一以上のポリマーと随意に一以上のさらなるポリマーの混合物 (ブレンド) から成る一以上のポリマー層を、一以上の低分子量物質を使用して、調製することができる。

20

#### 【0150】

したがって、本発明は、さらに、本発明による1以上のポリマーと、1以上のさらなるポリマー状、オリゴマー状、樹状および/または低分子量物質を含むポリマーブレンドに関する。

30

#### 【0151】

本発明は、さらに、本発明による一以上のポリマーまたはブレンドを一以上の溶媒中に含む溶液および調合物に関する。この型のポリマー溶液を調製することができる方法は、当業者により知られ、たとえば、WO 02/072714 A1、WO 03/019694 A2 およびそこに引用された文献に記載されている。

#### 【0152】

これらの溶液は、たとえば、表面被覆法 (たとえば、スピンコーティング) により、あるいは印刷プロセス (たとえば、インクジェット印刷) により薄いポリマー層を製造するために、使用することができる。

#### 【0153】

架橋結合可能基 Q を含む構造単位を含むポリマーは、現場 UV 光重合もしくは光加工のような、熱もしくは光誘導現場重合および現場架橋によるフィルムまたは被覆の製造のために、特に、構造化された被覆の製造のために、特に、適切である。ここで、対応するポリマーを純粋物として使用するだけでなく、上記のとおりこれらのポリマーの調合物もしくは混合物を使用することも可能である。これらは、溶媒および/またはバインダーの添加を使用しないことが、または、使用することができる。上記の方法のための適切な材料、プロセスおよび装置は、たとえば、WO 2005/083812 A2 に記載されている。可能なバインダーは、たとえば、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルブチラールおよび同様に光電子的に中性のポリマーである。

40

50

## 【 0 1 5 4 】

適切で好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、o-、m-もしくはp-キシレン、メチルベンゾエート、メシチレン、テトラリン、ベラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコヌ、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジオン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、 $\alpha$ -テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンゾエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、エチルベンゾエート、インダン、メチルベンゾエート、NMP、p-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリ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モノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタンもしくはこれら溶媒の混合物である。

10

## 【 0 1 5 5 】

したがって、本発明は、さらに、架橋結合されたポリマーの調製のための架橋結合可能基Qを含む構造単位を含むポリマーの使用に関する。架橋結合可能基は、好ましくは、ビニル基またはアルケニル基であり、好ましくは、ウィティッヒ反応またはウィティッヒ類似反応により、ポリマー中に組み込まれる。架橋結合可能基が、ビニル基またはアルケニル基であるならば、架橋結合は、フリーラジカルもしくはイオン性重合により生じることができ、熱的もしくは放射により誘導することができる。好ましくは、熱誘導されるフリーラジカル重合であり、温度は250℃未満が好ましく、温度は200℃未満が、特に、好ましい。

20

## 【 0 1 5 6 】

より高度の架橋結合を達成するために、架橋結合プロセス中に、追加のスチレンモノマーが添加される。添加されるスチレンモノマーの割合は、ポリマー中の構造単位として存在する共重合された全モノマー100モル%を基礎として、好ましくは、0.01~50モル%の範囲、特に、好ましくは、0.1~30モル%の範囲である。

30

## 【 0 1 5 7 】

したがって、本発明は、また、以下の工程を含む架橋結合されたポリマーの調製方法に関する：

- (a) 一以上の、架橋結合可能基Qを含む構造単位を含むポリマーの提供；および
- (b) 熱的もしくは放射により、好ましくは、熱誘導することができるフリーラジカルもしくはイオン性架橋結合、好ましくは、フリーラジカル性架橋結合。

## 【 0 1 5 8 】

本発明によるプロセスにより調製された架橋結合されたポリマーは、全ての通常の溶媒に不溶性である。こうして、引き続く層の適用によってさえ、溶解しないか、部分的にも溶解しない規定された層厚を製造することが可能となる。

40

## 【 0 1 5 9 】

したがって、本発明は、また、上記プロセスにより得ることができる架橋結合されたポリマーに関する。架橋結合されたポリマーは、上記説明したとおり、好ましくは、架橋結合されたポリマー層の形で製造される。全溶媒中での架橋結合されたポリマーの不溶性に基づいて、さらなる層が、上記説明した技術を使用する楊梅から、この型の架橋結合されたポリマー層の表面に適用することができる。

## 【 0 1 6 0 】

本発明は、また、いわゆるハイブリッド素子を包含し、溶液から加工される一以上の層と低分子量物質の気相堆積により製造された層が生じ得る。

50

本発明による、ポリマーは、電子もしくは光電子素子またはその製造のために使用することができる。

【0161】

したがって、本発明は、さらに、本発明によるポリマーの電子素子または光電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミッセンス素子（OLED）、有機発光電子化学電池（OLEC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機集積回路（OIC）、有機薄膜トランジスタ（OTFT）、有機太陽電池（OSC）、有機レーザーダイオード（O-laser）、有機光電池（OPV）素子もしくは有機光受容器（OPC）、特に、好ましくは、有機エレクトロルミッセンス素子（OLED）における使用に関する。

【0162】

上記言及したハイブリッド素子の場合には、用語結合PLED/SMOLED（ポリマー発光ダイオード/小分子有機発光ダイオード）系が、有機エレクトロルミッセンス素子と結合して使用される。

【0163】

OLEDを製造することができる方法は、当業者に知られており、たとえば、一般的プロセスとして、WO 2004/070772 A2に詳細に記載されており、個々の場合に対応して適合されるべきである。

【0164】

上記のとおり、本発明のポリマーは、OLEDまたはこうして製造されるディスプレイでのエレクトロルミネセンス材料として、非常に特に適切である。

【0165】

本発明の意味で、エレクトロルミネセンス材料は、活性層として使用することのできる材料であるとみなされる。活性層は、層が、電界の適用で発光することができること（発光層）および/または、正および/または負電荷の注入および/または輸送を改善することができること（電荷注入もしくは電荷輸送層）を意味する。

【0166】

それゆえ、本発明は、また、本発明のポリマーのOLEDでの、特に、エレクトロルミネセンス材料としての使用にも関する。

【0167】

本発明は、さらに、一以上の活性層を有し、少なくとも一つのこれらの活性層が、本発明の1以上のポリマーを含む電子素子または光電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミッセンス素子（OLED）、有機発光電子化学電池（OLEC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機集積回路（OIC）、有機薄膜トランジスタ（OTFT）、有機太陽電池（OSC）、有機レーザーダイオード（O-laser）、有機光電池（OPV）素子もしくは有機光受容器（OPC）、特に、好ましくは、有機エレクトロルミッセンス素子に関する。活性層は、たとえば、発光層、電荷輸送層および/または電荷注入層であり得る。

【0168】

本出願のテキストおよび以下の例は、特に、OLEDと対応する表示装置に関する本発明のポリマーの使用に向けられている。説明の制限にもかかわらず、当業者には、更なる発明段階を要することなく、本発明のポリマーを他の電子素子中での上記される更なる使用のための半導体として使用することが可能である。

【0169】

以下の例は、本発明を説明する意図のものであるが、それにより限定するものではない。特に、関連する例に基いて定義された化合物のそこに記載された特徴、特性および利点は、詳細には説明されていない他の化合物にも適用することができ、他に断らない限り、本発明の保護範囲内のものである。

【0170】

例：

パートA：モノマーの合成

10

20

30

40

50

全ての合成を、特に断らなければ、アルゴン雰囲気下で、無水溶剤中で行う。

【0171】

A1 前駆体の調製

A1.1 3-クロロ-3,7-ジメチルオクタンの調製

【化33】



【0172】

100 ml (522ミリモル)の3,7-ジメチルオクタノール (CAS 78-69-3) を最初に導入し、0.2 ml (2ミリモル)のピリジンを添加し、その混合物を -5℃ まで冷却する。温度が5℃を超えない速度で撹拌しながら、45.6 ml (628ミリモル)の塩化チオニルを滴下する。生成されたHClとSO<sub>2</sub>ガスを、アルゴン流を使用して、装置から除去し、スクラブ塔を介して排出する。添加が完了すると、混合物を2時間撹拌し、次いで、冷却を止め、混合物をさらに12時間撹拌する。最初に、余分な塩化チオニルを室温で、および減圧下で、ピグリュウカラム (長さ約10 cm) により蒸留する。次いで、生成物は2ミリバールで、および60~65℃のヘッド温度で、分別蒸留にかけられ、88.9 g (理論値の96%)の生成物を無色のオイルとして得る。

10

【0173】

A1.2 アルキル化芳香族化合物 Alk1 ~ Alk4 の調製

20

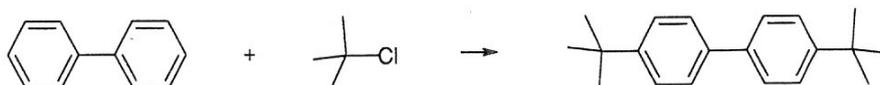
アルキル化芳香族化合物を、以下例示して説明するプロセスAおよびBにより、フリーデル・クラフツ反応によって調製する。

【0174】

プロセスA:

4,4'-ジ-t-ブチルビフェニル (Alk1) を得るための、塩化t-ブチルを使用するアルキル化

【化34】



30

【0175】

613 gのビフェニル (3.975モル) を2.5 lのジクロロメタン中で溶解し、24.5 g (0.15モル)の塩化鉄(III)を添加する。1227 mlの塩化t-ブチル (11.130モル) を3時間にわたって、室温で、激しく撹拌しながら滴下する。この添加期間中、生成されたHClガスを、アルゴン流を使用して、装置から除去し、スクラブ塔を介して排出する。添加が完了すると、混合物を4時間、還流下で加熱する。次いで、加熱を止め、混合物をさらに12時間撹拌する。混合物を約750 gのシリカゲルで濾過し、次いで、約500 mlのジクロロメタンで洗浄する。黄色の溶液は、ロータリーエバポレーター中で溶媒を完全に除かれ、残留するオレンジ色の固形物を60℃で、約2 lのエタノールと共に撹拌洗浄する。混合物を1時間、0℃で冷却し、次いで、固形物を吸引濾過し、その度毎に300 mlの冷温のエタノールで2度洗浄する。真空乾燥キャビネット中で乾燥後、827 g (理論値の78%)の淡黄色の結晶性固形物が残留する。

40

【0176】

プロセスB:

ジ(3,7-ジメチルオクタン-3-イル)ビフェニルを得るための、3-クロロ-3,7-ジメチルオクタンを使用するアルキル化 (Alk2)

## 【化35】



## 【0177】

24.7 g (160ミリモル)のビフェニルと26.0 g (160ミリモル)の塩化鉄(III)を溶媒なしで、最初に導入し、精密ガラス攪拌器を使用して混合する。85.0 g (480ミリモル)の6-クロロ-3,7-ジメチルオクタンを30分間にわたって、氷浴を使用して冷却しながら滴下し、この場合、混合物は益々攪拌しやすくなる。この添加期間中、生成されたHClガスを、アルゴン流を使用して、装置から除去し、スクラブ塔を介して排出する。添加が終わると、混合物をさらに4時間、攪拌し、次いで、約100 mlのヘプタンを添加する。懸濁液を約30 gのシリカゲルを通して濾過し、次いで、それを約500 mlのヘプタンで洗浄する。淡黄色の溶液は、ロータリーエバポレーター中で溶媒を完全に除かれ、黄色のオイルが残る。このオイルから、余分な3-クロロ-3,7-ジメチルオクタンと一置換ビフェニルとを、蒸留ブリッジにより、 $10^{-2}$  ミリバールおよび170 までのヘッド温度で、冷却せずに除く。少量の未反応のビフェニルは時折、ブリッジ中で結晶化することもある。54.9 g (異性体混合物として理論値の79%)の黄色オイルが蒸留器中に残留する。

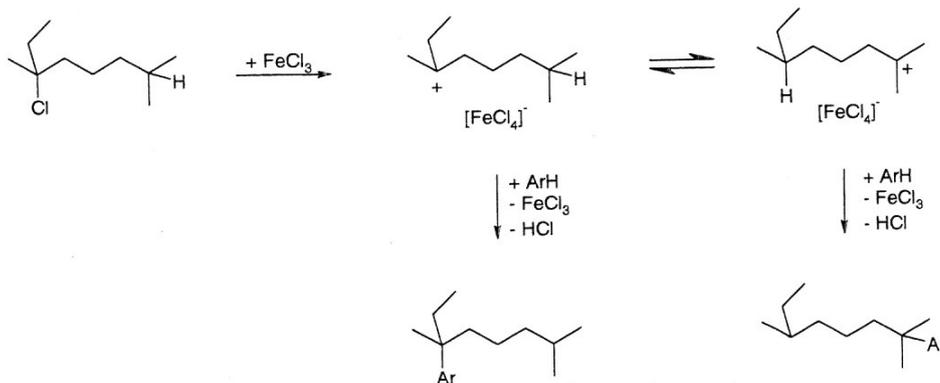
10

## 【0178】

Alk2のGC-MS分析は、生成物について予測される質量と共に、GCのピークの約60:35:5面積%の比により、3つの化合物を示す。NMR分光計と、アルキル化期間中に中間体として予想される3級カルボカチオンとにより、可能性のある以下の置換パターンが得られた(立体異性体を無視する)。

20

## 【化36】



30

## 【0179】

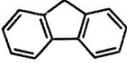
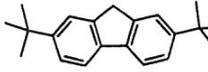
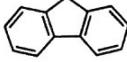
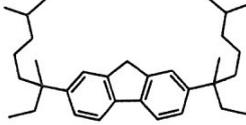
よって、示されている $C_{10}$ -アルキル置換基は、任意の所望の割合の組成分における、以下の可能性のある異性体および/またはその混合物の典型であることを意図されている。

## 【0180】

Alk3及びAlk4を得るため、フルオレンを同様にアルキル化することができる：

40

【表 1】

生成物名	出発材料	生成物	プロセス 収率
Alk3			A 82%
Alk4			B 79%

10

## 【0181】

A1.3 臭化物 Bro1 ~ Bro7 の調製

A1.3.1 化合物 Alk1 ~ Alk4 の臭素化

2-ブromo-4,4'-ジ-t-ブチルピフェニル (Bro1) の調製

## 【化37】



20

## 【0182】

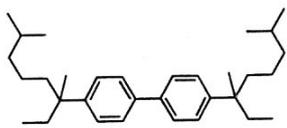
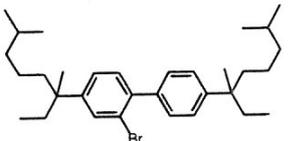
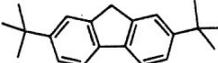
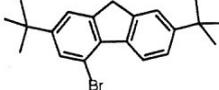
54.9 g (126ミリモル) の4,4'-ジ-t-ブチルピフェニルを120 ml で溶解する。40 ml のジクロロメタン中の12.9 ml (253ミリモル) の臭素を、15分間にわたって、室温で、攪拌しながら滴下し、その期間に混合物は沸騰し始める。混合物をさらに3時間、還流下で加熱する。次いで、混合物を0℃まで冷却し、50 ml の飽和含水チオ硫酸ナトリウム溶液を、激しく攪拌しながら添加し、その混合物をさらに15分間攪拌する。相が分離する。有機相を飽和含水チオ硫酸ナトリウム溶液で2度、飽和含水炭酸水素ナトリウム溶液で2度洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーター中で溶媒が完全に除去される。残留物を50 ml のヘプタンで取り、約50 g のシリカゲルで濾過し、次いで100 ml のヘプタンで洗浄する。溶媒をロータリーエバポレーター中で取り除く。残留する残留物を、 $10^{-3}$  ミリバール、および180℃まで段階的に増加するジャケット温度でのショートパス蒸留で精製する。60.6 g (理論値の81%) の黄色の固形物が残留する。

30

## 【0183】

臭化物 Bro2 と Bro3 を同様に調製することができる。

【表 2】

生成物名	出発材料	生成物	収率
Bro2			70%
Bro3			84%

40

## 【0184】

類似の方法で、2,2-ジブromo-4,4'-ジ-t-ブチルピフェニル (Bro4) も臭化物の2つの等価物を使用して、68%の収率で調製することができる。

## 【化38】



## 【0185】

## A1.3.2 Bro5の調製

4-プロモ-2,7-ジ-t-ブチルフルオレン (Bro3) を Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59, 97-103 にしたがって、脱アルキル化して、4-プロモフルオレン (Bro5) を得ることができる。

10

## 【化39】



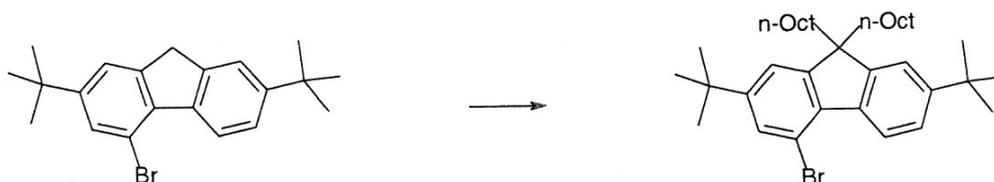
## 【0186】

## A1.3.3 Bro6の調製

1-ヨードオクタン (CAS 629-27-6) を使用して、Organometallics 2013, 32, 460-467 に類似して、4-プロモ-2,7-ジ-t-ブチルフルオレン (Bro3) をアルキル化して、4-プロモ-2,7-ジ-t-ブチルフルオレン (Bro6) を得ることができる。

20

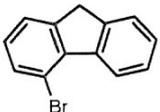
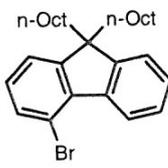
## 【化40】



## 【0187】

Bro7 を類似して調製することができる。

## 【表3】

生成物名	出発材料	生成物	収率
Bro7			87%

30

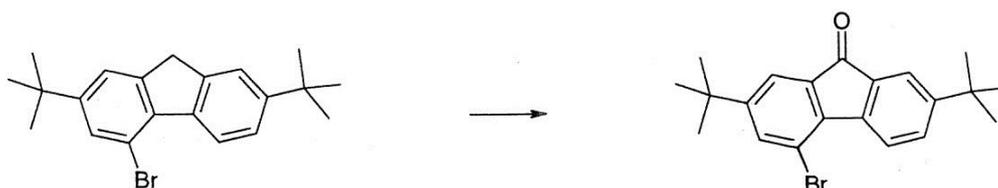
## 【0188】

## A1.4 フルオレン Flu1 ~ Flu3 の調製

マンガン酸カリウムを使用して、4-プロモ-2,7-ジ-t-ブチルフルオレンを Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 995-996 にしたがって、酸化させ、4-プロモ-2,7-ジ-t-ブチルフルオレン (Flu1) を得ることができる。

40

## 【化41】

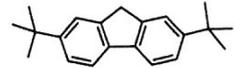
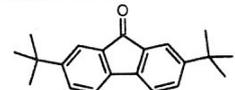
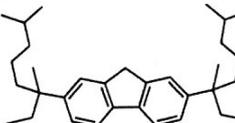
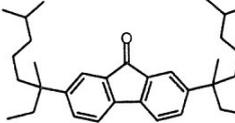


## 【0189】

50

化合物 F l u 2 および F l u 3 を類似して調製することができる：

【表 4】

生成物名	出発材料	生成物	収率
Flu2			84%
Flu3			71%

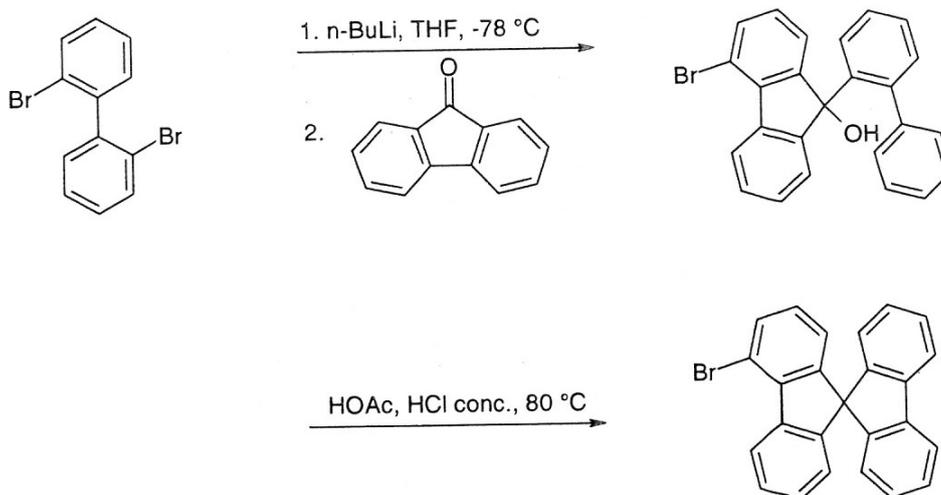
10

【0190】

A 1 . 5 スピロピフルオレン S p i 1 ~ S p i 7 の調製

4-ブromo-9,9-スピロピフルオレン ( S p i 1 ) を、以下のスキームにしたがい、Organic Letters 2009, 11, 2607-2610 に類似して調製することができ、2つの工程にわたって77%の収率である。

【化 4 2】



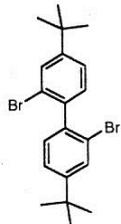
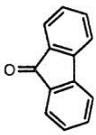
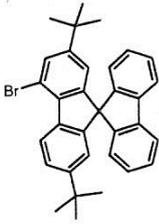
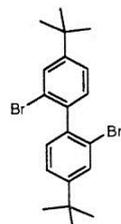
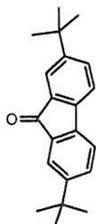
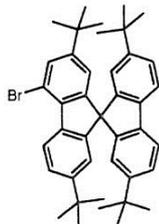
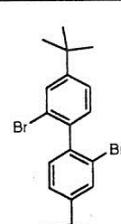
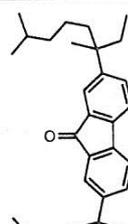
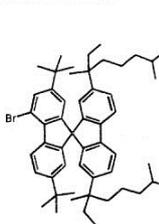
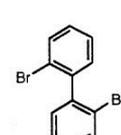
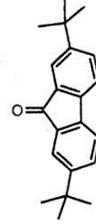
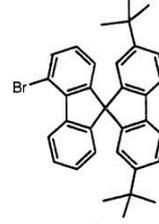
20

30

【0191】

化合物 S p i 2 ~ S p i 4 について例示で示されているように、2,7-ジアルキル-置換及び2,2',7,7'-テトラアルキル化-4-ブromo-9,9'-スピロピフルオレンを調製することができる：

【表5】

生成物名	臭化物 出発材料	フルオレン 出発材料	生成物	収率
Spi2				82%
Spi3				77%
Spi4				60%
Spi5	 CAS 13029-09-9			72%

10

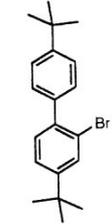
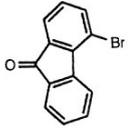
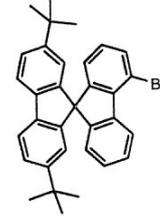
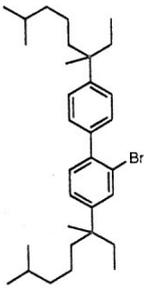
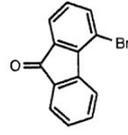
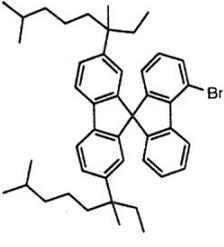
20

30

## 【0192】

類似のプロセスで、化合物 Spi 6 及び Spi 7 について例示で示されているように、2',7'-ジアルキル化4-プロモ-9,9'-スピロピフルオレンを4,4'-ジアルキル-置換2-プロモビフェニルと4-プロモフルオレンの反応により調製することができる：

【表 6】

生成物名	臭化物出発材料	フルオレン出発材料	生成物	収率
Spi6		 CAS 4269-17-4		85%
Spi7				68%

10

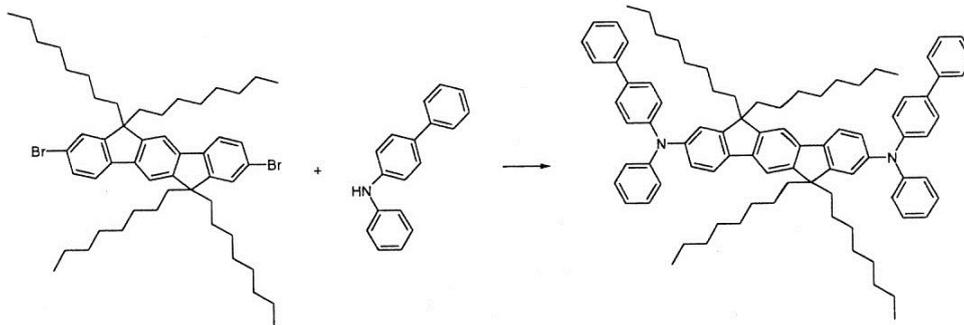
## 【0193】

A1.6 トリアリールアミンMo6. A、Mo12. A~Mo16. A、Mo19. A~Mo22. AおよびMo26. Aの調製

A1.6.1 Mo6. Aの調製

2,8-ジブromo-6,6,12,12-テトラオクチル-6,12-ジヒドロインデノ[1,2-b]フルオレンを、Macromolecules 2000, 33, 2016-2020にしたがって調製することができる。

## 【化43】



30

## 【0194】

21.7 g (25ミリモル)の2,8-ジブromo-6,6,12,12-テトラオクチル-6,12-ジヒドロインデノ[1,2-b]フルオレンを0.2 lの無水トルエン中で溶解し、13.0 g (52ミリモル)のピフェニル-4-イルフェニルアミン (CAS 32228-99-2)と、26.3 g (80ミリモル)の炭酸セシウムと、0.23 g (1ミリモル)の酢酸パラジウム (II)とを、固形物として連続して添加し、溶液を窒素で飽和させる。2.0 ml (2ミリモル)のトリ-t-ブチルホスフィン溶液 (トルエン中1 M)を添加し、反応混合物を還流下で24時間攪拌する。

40

## 【0195】

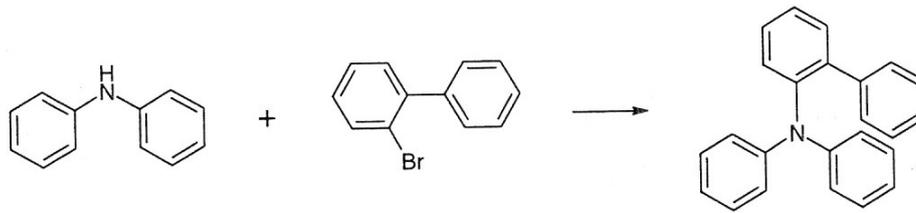
固形物を濾過し、トルエンで洗浄する。濾過物を蒸発させ、高温のエタノールと共に攪拌し、吸引濾過し、沈殿した固形物と共に真空乾燥キャビネット中で乾燥させ、26.8 g (理論値の90%)の黄色の固形物が残る。

## 【0196】

A1.6.2 Mo12. A~Mo16. A、Mo19. A~Mo22. Aの調製  
プロセスA:

50

ビフェニル-2-イルジフェニルアミン (Mo13.A) の調製  
【化44】



## 【0197】

120.0 g (515ミリモル) の2-ブロモビフェニル、87.1 g (515ミリモル) のジフェニルアミンと、74.2 g (772ミリモル) のナトリウム-t-ブトキシドとを2 lのトルエン中に懸濁させる。混合物をアルゴンで飽和させ、10 ml (10ミリモル) のトリ-t-ブチルホスフィン (トルエン中1 M) と、1.1 g (5ミリモル) の酢酸パラジウム (II) を添加し、混合物を6時間、還流下で加熱する。室温まで冷却後、固形の構成成分を濾過し、有機相をその度毎に500 mlの水で3度洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒をロータリーエバポレーター中で除く。残留する固形物を30分間、その度毎に300 mlのヘプタンで2度攪拌し、濾過し、真空乾燥キャビネット中で乾燥させ、126.0 g (理論値の76%) のベージュ色の固形物が残る。

10

## 【0198】

プロセス B :

20

最終工程で固形物として得られないか、または再結晶後に適切な純度で得られない化合物については、溶出剤としてヘプタン又はトルエンを用いて、シリカゲル (物質の単位グラム当たり約15 g) においてカラムクロマトグラフィーによる精製を行う。

## 【0199】

化合物 Mo12.A、Mo14.A ~ Mo16.A、Mo19.A ~ Mo22.Aを、説明したプロセスに類似して調製することができる :

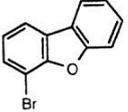
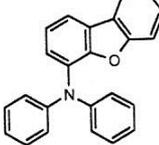
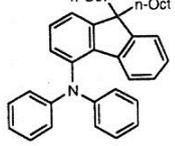
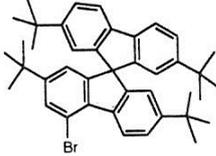
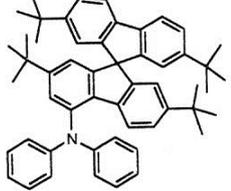
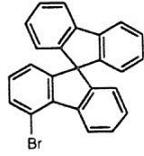
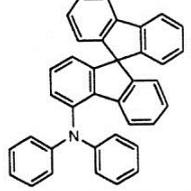
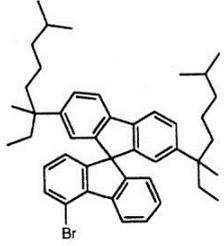
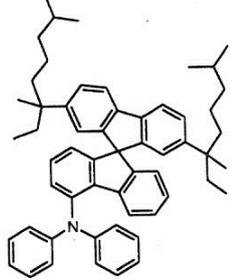
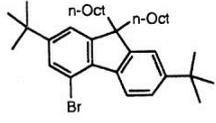
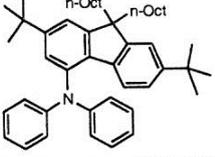
## 【表7-1】

生成物名	出発材料	生成物	プロセス(溶離剤) 収率
Mo12.A			A 81%
Mo14.A			B(トルエン) 58%

30

40

【表 7 - 2】

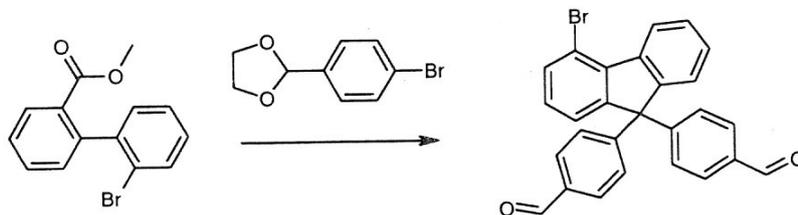
Mo15.A	 CAS 89827-45-2		A 84%	
Mo16.A			B (ヘプタン) 64%	10
Mo19.A			A 73%	
Mo20.A			A 80%	20
Mo21.A			B (トルエン) 68%	30
Mo22.A			B (ヘプタン) 69%	

## 【 0 2 0 0 】

A 1 . 6 . 3 [9,9-ビス-(4-ホルミルフェニル)フルオレン-4-イル]ジフェニルアミン  
(Mo 26 . A) の調製

## 【化 4 5】

## 工程1



## 【 0 2 0 1 】

第 1 のフラスコ中で、66.1 g (0.29 モル) の 2-(4-ブロモフェニル)-1,3-ジオキ

40

50

ソラン (CAS 10602-01-4) を 200 ml の無水 THF 中で溶解させる。混合物を -78 まで冷却し、ヘキサン (0.29 モル) 中の n-BuLi の 2.5 M 溶液 115 ml をゆっくりと、滴下する。混合物を 1 時間、-78 で攪拌し、次いで 2 時間にわたって 20 まで温める。

【0202】

第 2 のフラスコ中で、40.0 g (137 ミリモル) のメチル 2'-プロモビフェニル-2-カルボン酸塩 (CAS 1000071-27-1) を 150 ml の無水 THF 中で溶解させる。混合物を -78 まで冷却し、第 1 のフラスコ中のこの混合物をアルゴン流下で慎重に滴下する。反応混合物を 1 時間、-78 で攪拌し、次いで、ゆっくりと 20 まで温め、この温度で 16 時間攪拌する。

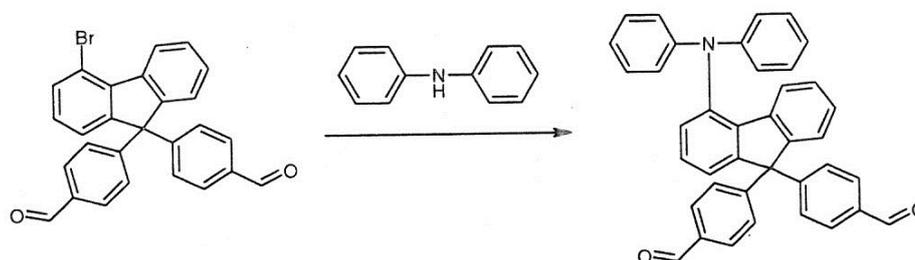
10

【0203】

反応混合物を 0 まで冷却させ、氷酢酸を使用して酸性にする。混合物を次いで、2 時間、還流下で沸騰させる。50 ml の 0.1 M の HCl 水溶液をその後、添加する。反応混合物を還流下でさらに 20 時間攪拌する。200 ml の水を添加し、相を分離させ、有機相を 200 ml の水で 3 度洗浄し、乾燥させ、酸化アルミニウム (塩基、活性度 1) を通して濾過し、蒸発させる。残留物を高温のヘプタンで攪拌し、吸引濾過し、真空乾燥キャビネット中で乾燥させ、27.4 g (理論値の 44%) の白色の固形物が残る。

【化 46】

工程 2



20

【0204】

26.5 g (58.5 ミリモル) の 4-プロモ-9,9-ビス-(4-ホルミルフェニル)フルオレンを 0.2 l の無水トルエン中で溶解させ、9.9 g (58.5 ミリモル) のジフェニルアミンと、38.1 g (0.12 モル) の炭酸セシウムと、0.26 g (1.1 ミリモル) の酢酸パラジウム (II) とを連続して添加し、混合物を窒素で飽和させる。2.3 ml (2.3 ミリモル) のトリ-t-ブチルホスフィン (トルエン中 1 M) を添加し、反応混合物を還流下で 24 時間攪拌する。

30

【0205】

固形物を濾過し、トルエンで洗浄する。濾過物を共に、酸化アルミニウム (塩基、活性度 1) とシリカゲルを通して濾過し、蒸発させ、高温のヘプタンと共に攪拌し、吸引濾過し、真空乾燥キャビネット中で乾燥させ、20.6 g (理論値の 65%) の白色の固形物が残る。

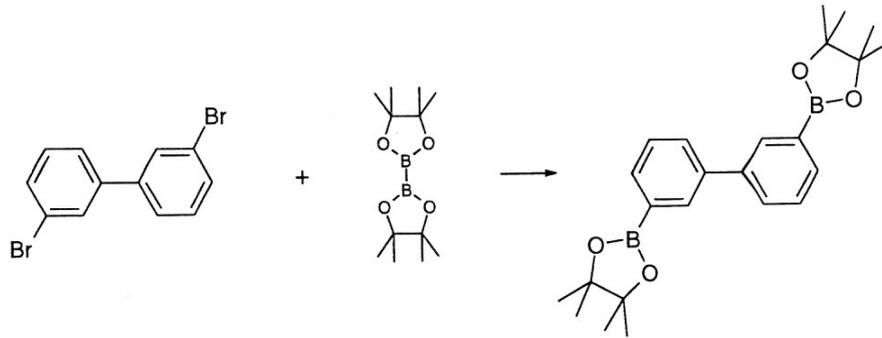
40

【0206】

A 2. モノマーの調製

A 2.1 3,3'-ビス(ピナコラートボラニル)ビフェニル (Mo 10) の調製

## 【化47】



10

## 【0207】

100.0 g (321ミリモル)の3,3'-ジプロモ-1,1'-ビフェニル (CAS 16400-51-4) と、244.2 gのビス(ピナコラート)ジボラン(963ミリモル)と、125.8 g (1.3モル)の硝酸カリウムと、5.24 g (6ミリモル)の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロリドとを激しく攪拌しながら、1 lのテトラヒドロフラン中で2日間、還流下で加熱する。反応混合物を室温でセライトを通して濾過する。溶媒を真空で取り除き、残留する固形物をアセトニトリルから再結晶化させる。生成した固形物を濾過し、真空中で乾燥させ、その後140 および10<sup>-5</sup> ミリパールの圧力で昇華させ、HPLCによると、純度99.7%をもつ55.7 g (理論値の43%)の生成物を無色の粉末として得る。

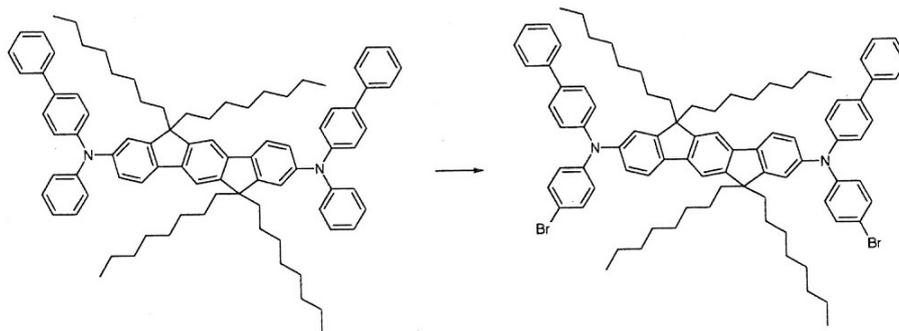
20

## 【0208】

A2.2 本発明による4-プロモフェニルラジカルを含むトリアリールアミン

A2.2.1 Mo6の調製

## 【化48】



30

## 【0209】

26.0 g (21ミリモル)のN,N'-ビス(ビフェニル-4-イル)-6,6,12,12-テトラオクチル-N,N'-ジフェニル-6H,12H-インデノ[1,2-b]フルオレン-2,8-ジアミンを600 mlの無水THF中で溶解させ、0 まで冷却する。7.8 g (43ミリモル)のN-プロモスクシンイミドを、固形物として小分けして添加し、溶液を14時間、室温で攪拌する。

## 【0210】

反応混合物を蒸発させる。残留物を高温のエタノール中で攪拌する。固形物を濾過し、酢酸エチル(約1000 ml)から3度再結晶化させ、その後、真空乾燥キャビネット中で乾燥させ、HPLCによると、純度97.7%をもつ23.0 g (理論値の78%)の生成物を黄色の粉末として得る。

40

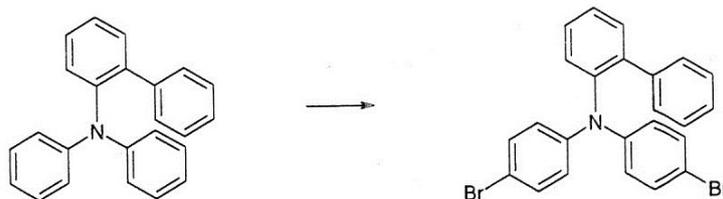
## 【0211】

A2.2.2 Mo12~Mo15、Mo16.Br、Mo19.Br~Mo22.Br、Mo26.Brの調製

プロセスA:

ビフェニル-2-イルビス-(4-プロモフェニル)アミン (Mo13)の調製

## 【化49】



## 【0212】

93.2 g (290ミリモル)のピフェニル-2-イルジフェニルアミン (Mo13.A) を最初に1800 mlのTHF中に導入し、0℃まで冷却する。次いで、103.2 g (580ミリモル)のN-ブロモスクシンイミドを、混合物の温度が5℃を超えない速度で激しく拡散しながら、固形物として小分けして添加する。冷却を止め、混合物をさらに12時間攪拌する。溶媒をロータリーエバポレーター中で完全に除去する。残留物を約500 mlのトルエン中で溶解し、酸化アルミニウム(塩基、活性度1)を通して濾過し、再度、ロータリーエバポレーター中で蒸発乾固させる。残留する固形物を約850 mlのヘプタンから3度、再結晶化させる。いまだ存在するスクシンイミドの残留物を、温エタノールと共に攪拌することによる固形物の洗浄を反復することによって取り除く。吸引濾過および真空乾燥キャビネットでの乾燥後、これは $10^{-5}$ ミリパールおよび260℃で、2度の分別昇華にかけられ、HPLCによると、純度99.8%をもつ101.7 g (理論値の71%)の無色のガラス様の固形物が残る。

10

20

## 【0213】

プロセスB:

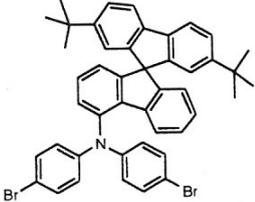
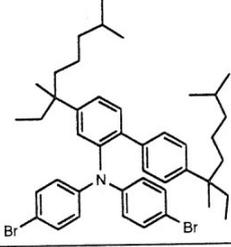
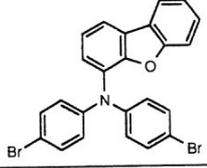
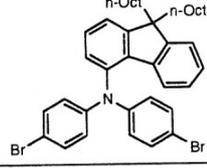
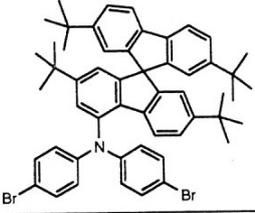
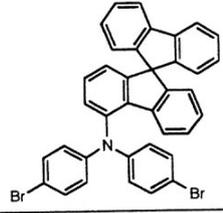
酸化アルミニウムを通しての濾過及び溶媒の除去後に固形物として得られないか、または再結晶後に適切な純度で得られない化合物については、溶出剤としてトルエンを用いて、シリカゲル(物質の単位グラム当たり約10 g)においてカラムクロマトグラフィーによる精製を行う。次いで、溶媒をロータリーエバポレーター中で可能な限り取り除き、最終的に $10^{-5}$ ミリパールおよび150℃で加熱し、溶媒の残留物と揮発性の不純物を取り除く。

## 【0214】

以下の化合物を説明したプロセスに類似して調製することができる:

30

【表 8 - 1】

例	出発材料	生成物	プロセス 収率 (HPLC純度)
Mo12	Mo12.A		A 62% (99.9%)
Mo14	Mo14.A		B 44% (99.7%)
Mo15	Mo15.A		B 31% (99.9%)
Mo16.Br	Mo16.A		B 57% (99.7)
Mo19.Br	Mo19.A		A 61% (99.8%)
Mo20.Br	Mo20.A		A 61% (99.9%)

10

20

30

【表 8 - 2】

Mo21.Br	Mo21.A		A 35% (99.5%)
Mo22.Br	Mo22.A		B 52% (99.8%)
Mo26.Br	Mo26.A		A 58% (99.7%)

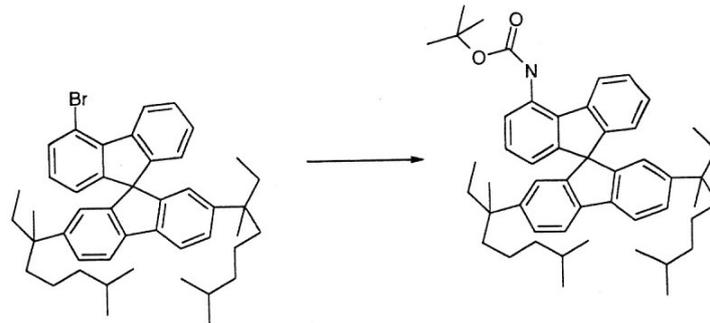
10

20

## 【 0 2 1 5 】

A 2 . 3 本発明による3-プロモフェニルラジカルを含むトリアリールアミン  
2',7'-ビス-(3,7-ジメチルオクタン-3-イル)-9,9'-スピロピフルオレン-4-イル  
ビス(3-プロモフェニル)アミン(Mo24)の調製  
【化50】

## 工程1:



30

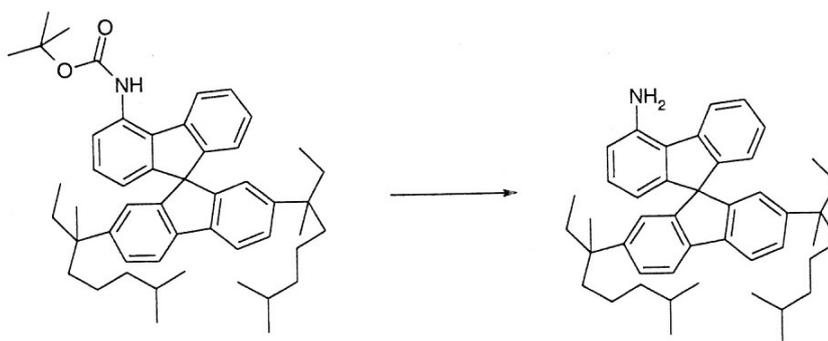
## 【 0 2 1 6 】

180.0g(266ミリモル)の4-プロモ-2',7'-ビス-(3,7-ジメチルオクタン-3-イル)-9,9'-スピロピフルオレン(Spi7)を2lの無水ジオキサン中で溶解し、56.2g(480ミリモル)のカルバミン酸t-ブチル(CAS 4248-19-5)と、182.5g(560ミリモル)の炭酸セシウムと、12.3g(21.3ミリモル)の4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9,9-ジメチルキサンテン(キサントホス)とを固形物として連続して添加し、次いで、溶液を窒素で飽和させる。3.6g(16ミリモル)の酢酸パラジウム(II)を添加し、反応混合物を還流下で2日間攪拌する。溶媒をロータリーエバポレーター中で可能な限り取り除き、暗色の残留物を高温のヘプタンで抽出する。溶媒をロータリーエバポレーター中で完全に除去し、残留する固形物をトルエン/ヘプタン混合物(1:1)中で再結晶化させる。固形物を吸引濾過し、真空乾燥キャビネット中で乾燥させ、119.5g(理論値の63%)の淡黄色の固形物が残る。

40

## 【化51】

## 工程2:



10

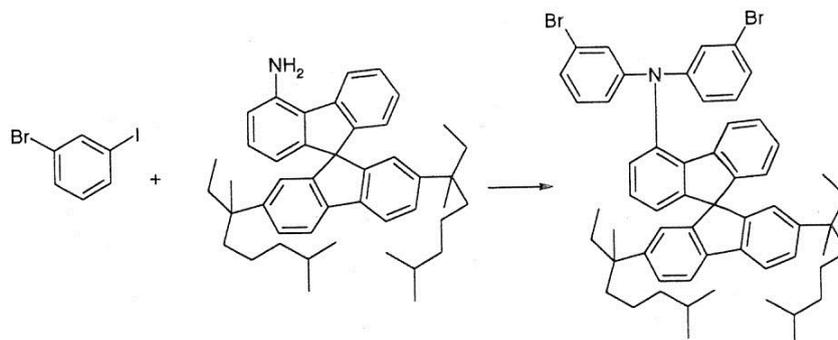
## 【0217】

119.0 g (167.2ミリモル)のt-ブチルN-[2',7'-ビス-(3,7-ジメチルオクタン-3-イル)-9,9'-スピロピフルオレン-4-イル]カルバミン酸塩を500mlの無水ジクロロメタン中で溶解し、51.5ml(670ミリモル)のトリフルオロ酢酸を慎重に滴下する。反応混合物を室温で2時間攪拌する。反応混合物を蒸発させ、残留物を300mlのトルエン中に溶解する。有機相をその度毎に300mlのNaOH(1M溶液)で2度、次いで400mlの水で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒をロータリーエバポレーター中で除き、96.2g(理論値の94%)の白色の固形物が残る。

20

## 【化52】

## 工程3:



30

## 【0218】

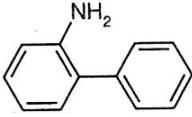
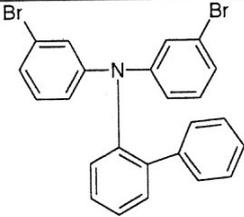
97.8g(346ミリモル)の1-ブromo-3-ヨードベンゼンと、96.1g(157ミリモル)の4-アミノ-2',7'-ビス-(3,7-ジメチルオクタン-3-イル)-9,9'-スピロピフルオレンと、2.4g(12.6ミリモル)のヨウ化銅(I)と、70.4g(1.26モル)の水酸化カリウムと、2.27g(12.6ミリモル)の1,10-フェナントリンとを、750mlのo-キシレン中で懸濁させる。反応混合物をアルゴンで飽和させ、還流下で終夜、攪拌する。混合物を室温まで冷却し、その後、トルエンと共に、シリカゲルおよび酸化アルミニウムを通して濾過し、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。薄茶色の固形物を吸引濾過する。次いで、固形物をカラムクロマトグラフィー(ヘプタン)により精製する。生成物をヘプタン/トルエン混合物(1:1)から再結晶化させ、HPLCによると、純度99.7%をもつ76.8g(理論値の53%)の無色の粉末として生成物を得る。

40

## 【0219】

Mo23を類似して調製することができる:

【表 9】

例	出発材料	生成物	収率 (HPLC 純度)
Mo23	 CAS 90-41-5		64% (99.9%)

10

【 0 2 2 0 】

A 2 . 4 本発明によるピナコラートボロン酸エステルラジカルを含むトリアリールアミン

A 2 . 4 . 1 モノマー Mo 1 1 の調製

【化 5 3】

工程1:



20

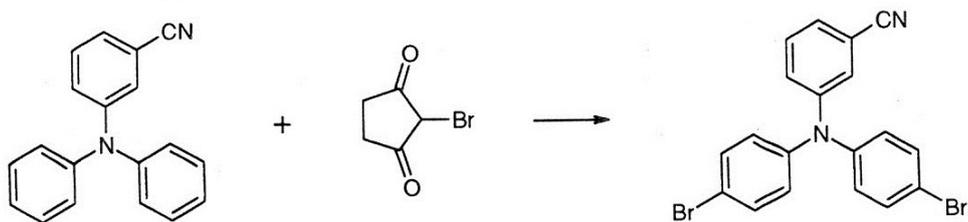
【 0 2 2 1 】

50.0 g (295ミリモル)のジフェニルアミンを最初に、1000 mlのトルエン中へ、64.5 g (355ミリモル)の3-プロモベンゾニトリルと、20 ml (20ミリモル)のトリ-t-ブチルホスフィン溶液(トルエン中1 M)と、2.65 g (11ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、85.2 g (886ミリモル)のナトリウムt-ブトキシドと共に導入し、15時間、撹拌しながら還流下で加熱する。冷却後、有機相をその度に1000 mlの水で3度洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、その後、真空で蒸発乾固させる。残留する固形物を、酸化アルミニウム(塩基、活性度1)のベッドを通して、連続高温抽出器中で約400 mlのヘプタンにより抽出する。冷却後、沈殿した固形物を濾過し、約200 mlのヘプタンで2度洗浄し、真空で乾燥させ、53.0 g (理論値の66%)の淡色の固形物が残る。

30

【化 5 4】

工程2:



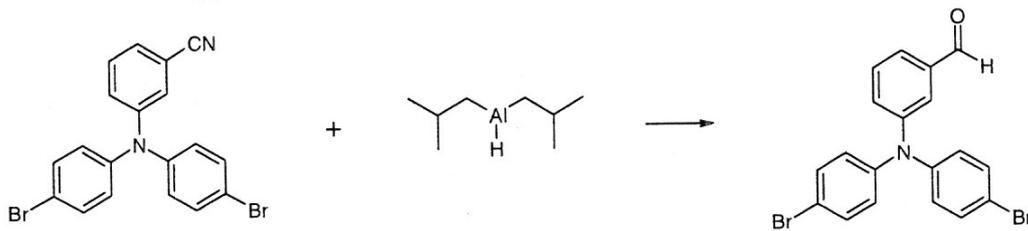
40

【 0 2 2 2 】

53.0 g (196ミリモル)の3-ジフェニルアミノベンゾニトリルを、500 mlの無水テトラヒドロフラン中で溶解し、0℃まで冷却する。氷冷却と、温度が5℃を超えない速度での激しい撹拌とをしながら、固形物として69.8 g (392ミリモル)のN-プロモ-スクシンイミドを、小分けして添加する。冷却を止め、混合物をさらに12時間撹拌する。溶媒を真空で取り除き、残留する固形物を、可能な限り少量の酢酸エチル中に溶解させる。溶液を、約500 mlの水酸化ナトリウム水溶液(5%)で3度、水で2度洗浄する。有機相を蒸発乾固させ、70.8 g (理論値の84%)の無色の固形物が残る。

【化55】

工程3:



【0223】

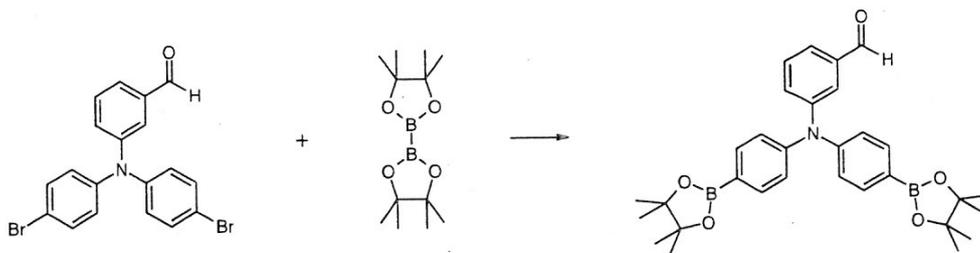
70.8 g (165ミリモル)の3-[ビス-(4-ブロモフェニル)]ベンゾニトリルを700 mlの無水ジクロロメタン中で溶解し、-78℃まで冷却する。トルエン中の174 ml (174ミリモル)の水素化ジイソブチルアルミニウムの1 M溶液を、温度が-50℃を超えない速度で、滴下する。冷却を止め、混合物を10℃まで温めさせておき、再度-10℃まで冷却する。175 mlのテトラヒドロフランの添加後、43 gの濃硫酸と175 mlの水の混合物を迅速に添加し、その混合物をさらに冷却せずに、12時間攪拌する。混合物を、水酸化ナトリウム水溶液を使用して中性にさせる。有機相を分離させ、約350 mlの水で2度、350 mlの飽和塩化ナトリウム溶液で1度洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させる。溶媒をロータリーエバポレーター中で取り除き、黄色のオイルが残り、これは24時間以内に結晶化する。固形物を酸化アルミニウム(塩基、活性度1)のベッドを通して、連続高温抽出器中で約300 mlのヘプタンにより抽出し、冷却後、濾過し、イソプロパノールから3度再結晶化させる。真空で乾燥させると、13.0 g (理論値の18%)の黄色の固形物が残る。

10

20

【化56】

工程4:



30

【0224】

13.0 g (30ミリモル)の3-[ビス-(4-ブロモフェニル)アミノ]ベンズアルデヒドと、33.7 g (137ミリモル)のビス(ピナコラート)ジボランと、14.8 g (151ミリモル)の酢酸カリウムと、0.27 g (1.2ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、0.69 g (1.2ミリモル)のビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンを、14時間激しく攪拌しながら、還流下で、500 mlのジオキサン中で加熱する。溶媒を真空で取り除き、残留した固形物を可能な限り少量の酢酸エチルで取り、酢酸エチルとヘプタンの混合物(1:1)と共に、シリカゲルを通して濾過する。溶媒を真空で取り除き、残留したオイルを約100 mlのヘプタンで2時間攪拌する。この期間に生成された固形物を濾過し、真空で乾燥させ、その後、200 mmHgおよび10<sup>-5</sup>ミリバールの圧力下で、分別昇華にかけ、HPLCによると、純度99.8%をもつ3.5 g (理論値の22%)の無色の粉末として生成物を得る。

40

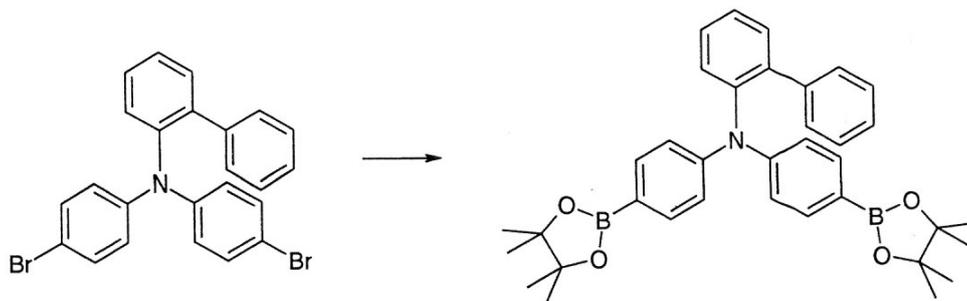
【0225】

A2.4.2 モノマーMo16~Mo22、Mo25、Mo26の調製

プロセスA:

ビスフェニル-2-イルビス(4-ピナコラートボラニルフェニル)アミン(Mo18)の調製

## 【化57】



## 【0226】

124.6 g (260ミリモル)のビスフェニル-2-イルビス(4-プロモフェニル)アミン (Mo13)と、140 g (551ミリモル)のビス(ピナコラート)ジボランと、128.8 g (1313ミリモル)の酢酸カリウムとを2.4 lのジオキサンに最初に導入する。混合物をアルゴンで飽和させ、6.00 g (11ミリモル)の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンと2.47 g (11ミリモル)の酢酸パラジウム(II)を添加し、混合物を還流下で14時間加熱する。室温まで冷却後、混合物を約150 gのセライトを通して濾過し、ロータリーエバポレーター中で溶媒を可能な限り取り除く。残留する暗褐色のオイルを約1000 mlのヘプタンで取り、3時間、激しく攪拌し、その期間には茶色の固形物が沈殿する。吸引濾過後、吸着剤なしで、連続高温抽出器中の相互に挿入された2つの円筒ろ紙から、約16時間、約1000 mlのヘプタンで固形物を抽出する。室温まで冷却後、固形物を吸引濾過し、母液をロータリーエバポレーター中で蒸発乾固させる。2つの固形物を合わせ、説明したように再度、高温抽出する。使用する円筒ろ紙は、第2の抽出後、依然として軽く色づいているだけである。母液を再度、蒸発乾固させ、析出した固形物と合わせる。混合物を約250 mlのヘプタンで取り、懸濁液を加熱して還流させ、完全に溶解するまでトルエンを滴下する(約140 ml)。室温まで冷却後、生成した固形物を吸引濾過し、説明したように再度、再結晶化させる。固形物を吸引濾過して真空乾燥キャビネット中で乾燥させた後、これを $10^{-5}$ ミリバールおよび250で2度、分別昇華させ、HPLCによると、純度99.9%をもつ47.7 g (理論値の32%)の無色のガラス様の固形物が残る。

## 【0227】

プロセスB:

昇華において分解を示す化合物を、再結晶化後に $10^{-5}$ ミリバールおよび180で加熱し、溶媒の残留物と揮発性の不純物を取り除く。

## 【0228】

プロセスC:

ヘプタンで(24時間まで)延長攪拌した後でさえも、固形物として得られないか、または再結晶後に適切な純度で得られない化合物については、溶出剤としてトルエンを用いて、シリカゲル(物質の単位グラム当たり約20 g)においてカラムクロマトグラフィーによる精製を行う。次いで、溶媒をロータリーエバポレーター中で可能な限り取り除き、最後に、 $10^{-5}$ ミリバールおよび180で加熱して溶媒の残留物と揮発性の不純物を取り除く。

## 【0229】

以下の化合物を説明したプロセスに類似して調製することができる:

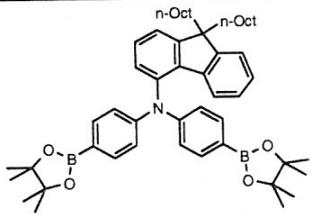
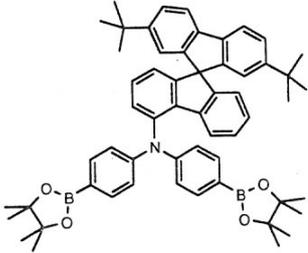
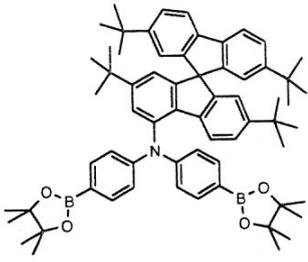
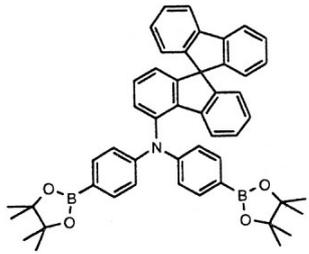
10

20

30

40

【表 10 - 1】

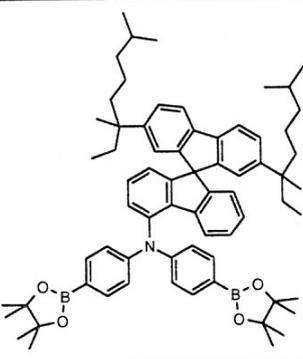
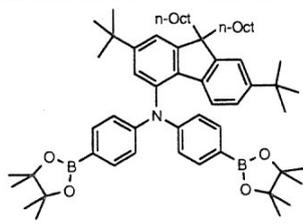
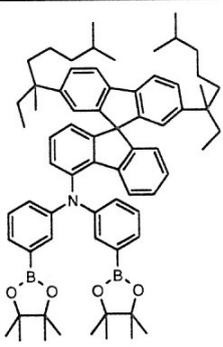
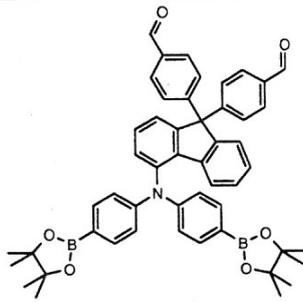
例	出発材料	生成物	プロセス 収率 (HPLC純度)
Mo16	Mo16.Br		C 47% (99.8%)
Mo17	Mo12		A 43% (99.8%)
Mo19	Mo19.Br		A 38% (99.7%)
Mo20	Mo20.Br		A 45% (99.9%)

10

20

30

【表 10 - 2】

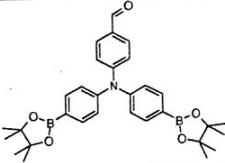
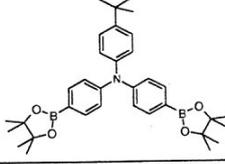
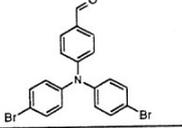
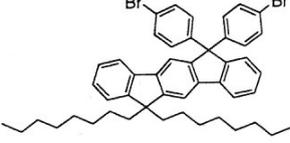
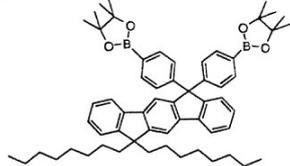
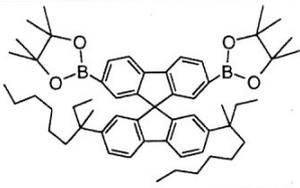
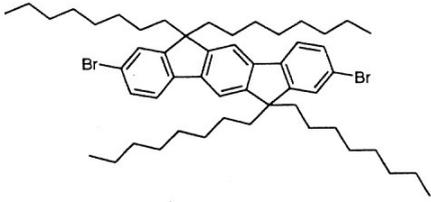
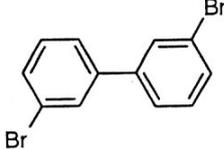
Mo21	Mo21.Br		B 52% (99.6%)	10
Mo22	Mo22.Br		C 31% (99.8%)	20
Mo25	Mo24		B 48% (99.7%)	30
Mo26	Mo26.Br		B 56% (99.7%)	

## 【0230】

## A 2 . 5 さらなるモノマー

本発明によるポリマーの調製用のさらなるモノマーについては先行技術で既に説明がなされており、市販され、あるいは文献の手順にしたがって調製され、以下の表に要約する：

【表 1 1】

モノマー	構造	以下にしたがった合成
Mo1		WO 2010/097155 A1
Mo2		WO 99/048160 A1
Mo3		WO 2010/097155 A1
Mo4		WO 2010/136111
Mo5		WO 2010/136111
Mo7		WO 03/020790
Mo8		Macromolecules 2000, 33, 2016-2020
Mo9		CAS 16400-51-4

## 【 0 2 3 1 】

パート B : ポリマーの合成

比較ポリマー V 1 と V 2 および本発明によるポリマー P o 1 ~ P o 2 2 の調製

比較ポリマー V 1 と V 2 および本発明によるポリマー P o 1 ~ P o 2 2 を、WO 2010/097155 に記載のプロセスにしたがい、スズキカップリングによってパート A に示したモノマーから調製する。

## 【 0 2 3 2 】

このようにして調製したポリマー V 1 と V 2 およびポリマー P o 1 ~ P o 2 2 は、脱離基の除去後、表 2 (パーセントデータ = モル%) に示されているパーセンテージの割合で構造単位を含む。アルデヒド基を含むモノマーから調製したポリマーの場合、WO 2010/097155 に記載のプロセスによれば、これらはウィットティヒ反応により、重合化後に架橋性ビ

10

20

30

40

50

ニル基へ変換される。表 2 に対応して示され、パート C で使用するポリマーは、よって、当初存在したアルデヒド基ではなく、架橋性ビニル基を含む。

【 0 2 3 3 】

ポリマーのパラジウムおよび臭素含有量は、I C P - M S により測定される。測定された値は 1 0 p p m 未満である。

【 0 2 3 4 】

分子量  $M_w$  と多分散性  $D$  は、ゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) 手段により測定される ( モデル : Agilent HPLC System Series 1100 ) ( カラム : Polymer Laboratories からの PL-RapidH ; 溶媒 : 0 . 1 2 容量 % の *o*-ジクロロベンゼンを含む T H F ; 検出 : U V と屈折率 ; 温度 : 4 0 ) 。較正をポリスチレン標準を使用して行う。

【 0 2 3 5 】

結果を表 2 に要約する。

【表 1 2】

表 2 ポリマー	オルト置換基を有するトリアリルアミン			さらなるモノマー			分子量 M <sub>w</sub> (g/モル)	多分散性 D
	置換基	含有率	モノマー	モノマー	含有率	モノマー		
V1			Mo2	50%	Mo8	50%	438 000	3.3
V2			Mo2	40%	Mo1	10%	417 000	3.1
Po1	Mo18	50%	Mo8	50%			339 000	3.1
Po2	Mo18	40%	Mo8	50%	Mo1	10%	328 000	2.9
Po3	Mo18	50%	Mo8	30%	Mo1	20%	176 000	3.8
Po4	Mo18	40%	Mo6	50%	Mo1	10%	123 000	3.3
Po5	Mo18	40%	Mo8	50%	Mo11	10%	300 000	2.7
Po6	Mo18	49%	Mo8	50%	Mo2	1%	266 000	2.8
Po7	Mo18	50%	Mo4	50%			102 000	4.8
Po8	Mo13	40%	Mo5	50%	Mo3	10%	20 000	2.0
Po9	Mo16	40%	Mo9	50%	Mo1	10%	85 000	3.8
Po10	Mo16	40%	Mo9	50%			123 000	3.3
Po11	Mo12	40%	Mo10	50%	Mo3	10%	143 000	2.9
Po12	Mo21	42%	Mo4	50%	Mo1	8%	154 000	3.1
Po13	Mo24	50%	Mo1	10%			155 000	2.6
Po14	Mo23	40%	Mo7	50%	Mo3	10%	120 000	3.7
Po15	Mo14	40%	Mo10	50%	Mo3	10%	288 000	2.9
Po16	Mo20	50%	Mo8	50%			403 000	2.2
Po17	Mo17	50%	Mo8	50%			387 000	2.5
Po18	Mo21	50%	Mo9	50%			120 000	3.4
Po19	Mo19	40%	Mo4	50%	Mo1	10%	198 000	3.3
Po20	Mo24	50%	Mo21	35%	Mo26	15%	131 000	3.1
Po21	Mo15	50%	Mo16	30%			151 000	3.0
Po22	Mo22	50%	Mo23	50%			190 000	3.9

10

20

30

40

【 0 2 3 6】

パート C : O L E D の製造

本発明によるポリマーを溶液から処理することができ、良品質でありながら、真空処理の O L E D よりも非常に容易に製造が可能な O L E D が得られる。

【 0 2 3 7】

本発明によるポリマーの架橋結合可能な変型が、架橋後、完全に不溶性の層を得るかについて、WO 2010/097155 に類似して試験した。

【 0 2 3 8】

50

表 C 3 は、W0 2010/097155に記載の洗浄操作後の当初の厚さ 20 nm の残留層について示している。層の厚さが減少していないならば、ポリマーは不溶性であり、よって、架橋は適切である。

【表 1 3】

表3:

当初20nmの厚さから洗浄試験後の残留層の厚さをチェック

ポリマー	洗浄試験後の残留層の厚さ[ nmで表示] 220°Cにおける架橋
V1	3.5
V2	20
Po02	20
Po04	20
Po05	20
Po10	20

10

【 0 2 3 9 】

20

表 3 で分かるように、架橋基をもたない比較ポリマー V 1 は、220 °C ではほとんど架橋結合しない。比較ポリマー V 2 と本発明によるポリマー P o 0 2、P o 0 4、P o 0 5、P o 1 0 は 220 °C で完全に架橋結合する。

【 0 2 4 0 】

このタイプの溶液ベースの O L E D の製造は、例えば W0 2004/037887 と W0 2010/097155 等、文献で既に多数回記載されている。プロセスは以下記載する状況に適合される(層厚の変化、材料)。

【 0 2 4 1 】

本発明によるポリマーを 2 つの異なる層のシーケンスで使用する :

構造 A は以下のとおりである :

30

- 基板、
- I T O ( 5 0 c m )、
- P E D O T ( 8 0 n m )、
- 正孔輸送層 ( H T L ) ( 2 0 n m )、
- 発光層 ( E M L ) ( 6 0 n m )、
- 正孔ブロック層 ( H B L ) ( 1 0 n m )、
- 電子輸送層 ( E T L ) ( 4 0 n m )、
- 陰極。

【 0 2 4 2 】

構造 B は以下のとおりである :

40

- 基板、
- I T O ( 5 0 c m )、
- P E D O T ( 2 0 n m )、
- 正孔輸送層 ( H T L ) ( 4 0 n m )、
- 発光層 ( E M L ) ( 3 0 n m )、
- 電子輸送層 ( E T L ) ( 2 0 n m )、
- 陰極。

【 0 2 4 3 】

厚さ 50 nm の構造化 I T O ( インジウムスズ酸化物 ) で被覆されたガラスプレートは基板としての役目をする。これらはより良好な処理のために P E D O T : P S S で被覆さ

50

れる。スピコーティングを空気中の水から行う。層を180 で10分間加熱することにより乾燥させる。PEDOT:PSSをHeraeus Precious Metals GmbH & Co. KG、ドイツから購入する。正孔輸送層と発光層をこれらのコーティングされたガラスプレートに適用する。

【0244】

いずれの場合でもトルエン中に溶解されている本発明による化合物と比較化合物とを、正孔輸送層として使用する。このような溶液の典型的な固形物含有量は約5 g/lであり、ここでのように、デバイスに典型的である20または40 nmの層厚がスピコーティング手段により実現される。層を、不活性ガス雰囲気、本場合はアルゴンで、スピコーティングにより適用し、180 または220 で60分間の加熱により乾燥させる。

10

【0245】

発光層は、常に、少なくとも1つのマトリックス材（ホスト材料）と発光ドーパント（エミッター）からなる。さらに、複数のマトリックス剤と共ドーパントとの混合物が生じ得る。H1（92%）：ドーパント（8%）のような表現はここでは、材料H1が92重量%の割合で発光層に存在し、ドーパントは8重量%の割合で発光層に存在することを意味している。発光層の混合物は構造Aについてはトルエン中に溶解されている。このような溶液の典型的な固形物含有量は約18 g/lであり、ここでのように、デバイスに典型的である60 nmの層厚は、スピコーティング手段によって実現される。層を不活性ガス雰囲気、本願の場合にはアルゴンで、スピコーティングにより適用し、180 で10分間の加熱により乾燥させる。構造Bでは、発光層は真空チャンバ中での熱蒸発により形成される。ここでの層は1より多数の材料からなることができ、これらの材料は共蒸発によって、ある重量の割合で相互に混合されている。H3：ドーパント（95%：5%）のような表現はここでは、材料H3とドーパントが95重量%：5重量%の割合で層に存在することを意味している。

20

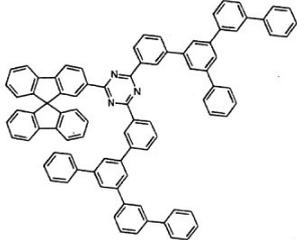
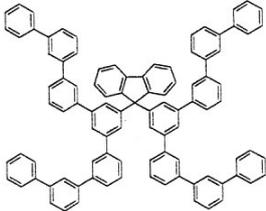
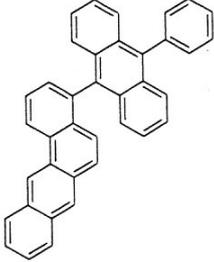
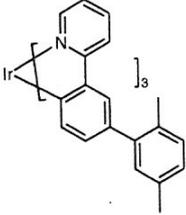
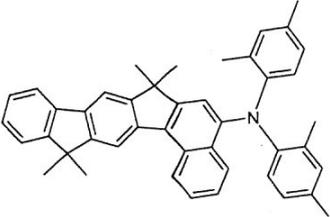
【0246】

本願の場合に使用する材料を表4に示す。

【化58】

表4:

エミッター層で使用する材料の構造式

	
H1	H2
	
H3	
	
TEG	SEB

10

20

30

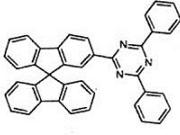
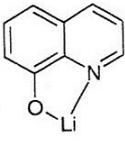
【0247】

正孔ブロック層および電子輸送層の材料を同様に、真空チャンバ中での熱気相堆積により適用し、表5に示す。正孔ブロック層はETM1からなる。電子輸送層は2つの材料ETM1とETM2からなり、これらは共蒸発によって、それぞれ50重量%の割合で相互に混合されている。

40

【化59】

表5:  
使用するHBL及びETL材料

	
ETM1	ETM2

10

【0248】

陰極を100nmの厚さを有するアルミニウム層の熱蒸発により形成する。

【0249】

OLEDの正確な構造を表6に示す。HTLの列は、使用するポリマーと、層が加熱により乾燥されて任意に架橋する温度とを示している。

【表14】

表6:OLEDの構造

例	HTL		構造	EML
	ポリマ	T [°C]		組成分
	—			
C01	V1	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C02	V2	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C03	Po01	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C04	Po02	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C05	Po03	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C06	Po04	220°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C07	Po05	220°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C08	Po06	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C09	Po07	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C10	Po08	220°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C11	Po09	220°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C12	Po10	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C13	Po14	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C14	Po18	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C15	Po19	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%

## 【0250】

OLEDは、標準的な方法により特性決定される。この目的で、エレクトロルミネッセンススペクトルと、ランバート発光特性を仮定する電流/電圧/輝度特性線（IUL特性線）と、（駆動）寿命とを決定する。IUL特性線を、駆動電圧（Vで表示）と、ある輝度における外部量子効率（%で表示）のような、固有値を決定することに使用する。10000 cd/m<sup>2</sup>におけるLT50は、OLEDが初期輝度10000 cd/m<sup>2</sup>から初期強度の50%、即ち5000 cd/m<sup>2</sup>へ低下する寿命である。対応して、10000 cd/m<sup>2</sup>におけるLT80は、OLEDが初期輝度10000 cd/m<sup>2</sup>から初期強度の80%

10

20

30

40

50

、即ち  $8000 \text{ cd/m}^2$  へ低下する寿命である。

【0251】

種々の OLED の特性を表 7 a と 7 b に要約する。例 C 0 1 と C 0 2 は比較例であり、全ての他の例は本発明による OLED の特性を示している。

【0252】

表 7 a - b : OLED の特性

【表 1 5】

表 7 a

例	1000 $\text{cd/m}^2$ における 効率	1000 $\text{cd/m}^2$ における電圧	10000 $\text{cd/m}^2$ におけるLT80
	% EQE	[V]	[h]
C02	17.0	4.2	110
C04	16.6	4.8	250
C05	15.3	4.9	140
C06	15.6	4.8	190
C07	16.5	4.7	200
C10	20.8	4.9	220
C11	20.2	4.8	210
C12	20.5	4.9	260
C13	17.5	4.5	220
C15	20.2	4.8	190

10

20

30

【表 1 6】

表 7 b

例	1000 $\text{cd/m}^2$ における 効率	1000 $\text{cd/m}^2$ における電圧	1000 $\text{cd/m}^2$ におけるLT50
	% EQE	[V]	[h]
C01	4.9	4.5	380
C03	5.2	4.0	2100
C08	5.9	4.4	3200
C09	9.5	4.3	1400
C14	7.8	4.4	1800

40

【0253】

表 7 a - b が示すように、本発明によるポリマーは、OLED で正孔輸送層として使用

50

する際、特に寿命と駆動電圧に関して先行技術よりも改良されている。本発明による材料を含んでいる緑色 - 青色発光 O L E D が製造される。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100199565  
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 ファブリース・エケ  
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 3 ダルムシュタット、パラスビーセンシュトラーセ 4 4
- (72)発明者 カトヤ・ステグマイヤー  
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 5 ダルムシュタット、オサンシュトラーセ 4
- (72)発明者 アンナ・ハイエル  
ドイツ連邦共和国、5 5 1 1 8 マインツ、ガルテンフェルトシュトラーセ 6
- (72)発明者 ホルガー・ハイル  
ドイツ連邦共和国、6 0 3 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ハルガルテンシュトラーセ 6  
1
- (72)発明者 ドミニク・ヨーステン  
ドイツ連邦共和国、6 0 3 8 9 フランクフルト・アム・マイン、アム・バインガルテン 7

審査官 工藤 友紀

- (56)参考文献 韓国公開特許第10 - 2011 - 0090263 (KR, A)  
国際公開第2005/056638 (WO, A1)  
特表2004 - 534872 (JP, A)  
特表2007 - 518842 (JP, A)  
特開2013 - 209300 (JP, A)  
特開2013 - 155294 (JP, A)  
Guey Sheng Liou et al., Synthesis and evaluation of photoluminescent and electrochemical properties of new aromatic polyamides and polyimides with a kink 1,2 phenylenediamine moiety, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006年, vol.44, 2587-2603, DOI:10.1002/pola.21358

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 61/12  
CAplus/REGISTRY (STN)