

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071885号
(P6071885)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14	B
CO 7 F 15/00 (2006.01)	CO 7 F 15/00	E
CO 7 C 13/567 (2006.01)	CO 7 C 13/567	
CO 7 C 15/14 (2006.01)	CO 7 C 15/14	
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06	6 9 0
請求項の数 8 (全 87 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-533103 (P2013-533103)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成23年9月15日 (2011.9.15)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2014-506392 (P2014-506392A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成26年3月13日 (2014.3.13)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/004644		O
(87) 国際公開番号	W02012/048778	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成26年9月12日 (2014.9.12)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	102010048498.9		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成22年10月14日 (2010.10.14)	(74) 代理人	100153051
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 河野 直樹
前置審査		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鵜飼 健
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 少なくとも一つの L = X 構造単位を含むポリマー、
 式中、使用される記号と添字は、以下が適用され：
 L は、出現毎に同一であるか異なり、C (R¹)₂、P R¹、A s R¹、S b R¹、B i R¹、P (R¹)₃、A s (R¹)₃、S b (R¹)₃、B i (R¹)₃、S (R¹)₂、S e (R¹)₂、T e (R¹)₂、(R¹)₂ S (=O)、(R¹)₂ S e (=O) または (R¹)₂ T e (=O) であり；
 X は、出現毎に同一であるか異なり、O、S、S e または N R² であり、
 R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C N、N (R²)₂、1 ~ 40 個の C 原子を有する直鎖、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 (1 以上の基 R³ により置換されてよいが、非置換でもよく、1 以上の隣接しない C H₂ 基は、-R⁴ C=C R⁴ -、-C=C-、S i (R⁴)₂、G e (R⁴)₂、S n (R⁴)₂、C=O、C=S、C=S e、C=N R⁴、-O-、-S-、-N R⁴ もしくは -C O N R⁴ - で置き換えられてよく、また、1 以上の H 原子は、F、C l、B r、I、C N もしくは N O₂ で置き換えられてよい。) または 1 以上の基 R³ により置換されてよい 1 ~ 60 個の C 原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2 以上の置換基 R¹ は、それらが結合する原子と一緒に、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してもよく；少なくとも一つの基 R¹ は、ポリマーのさらなる構造単位への結合を有し；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1 ~ 22 個の C 原子を有する直鎖、分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（さらに、1 以上の隣接しない C 原子は、 $-R^4 C = CR^4 -$ 、 $-C - C -$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $-NR^4$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ で置き換えられてよく、さらに、1 以上の H 原子は、フッ素で置き換えられてよい。）または 1 以上の基 R^3 により置換されてもよい 1 ~ 40 個の C 原子を有するアリール、ヘテロアリールもしくはアリールオキシ基、または OH または $N(R^3)_2$ であり；

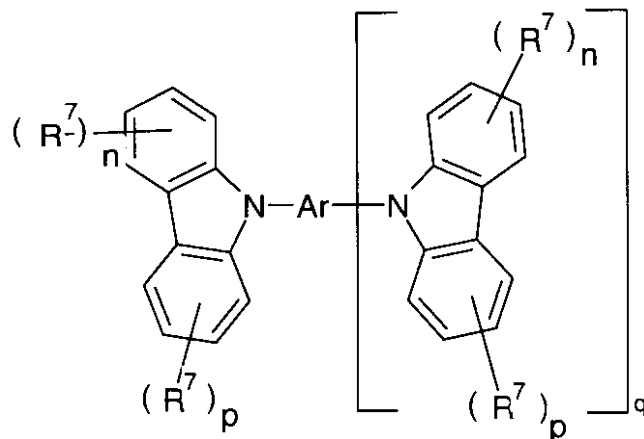
R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、 R^4 または CN 、 $B(R^4)_2$ もしくは $Si(R^4)_2$ であり、

R^4 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D または 1 ~ 20 個の C 原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭化水素基であり；

10

b) 三重項エミッター化合物、

c) 式 (2) の化合物である、カルバゾール化合物、
【化 1】



(2)

20

30

式中、使用される記号と添え字は、以下が適用され：

Ar は、出現毎に、1 以上の基 R^7 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であり；

R^7 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(Ar^2)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 $Si(R^8)_3$ 、 $B(OR^8)_2$ 、 $C(=O)Ar^2$ 、 $P(=O)(Ar^2)_2$ 、 $S(=O)Ar^2$ 、 $S(=O)_2Ar^2$ 、 $-CR^8=CR^8(Ar^2)$ 、 OSO_2R^8 、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または 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（夫々は、1 以上の基 R^8 により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^8 C = CR^8$ 、 $C - C$ 、 $Si(R^8)_2$ 、 $Ge(R^8)_2$ 、 $Sn(R^8)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^8$ 、 $P(=O)(R^8)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^8 、 O 、 S もしくは $CONR^8$ で置き換えられてよく、また、1 以上の H 原子は、F、Cl、Br、I、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。）または各場合に 1 以上の基 R^8 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^8 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、またはこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2 以上の置換基 R^7 は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してもよく；

40

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R^8 により置換されてよい 5 ~ 6

50

0 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であり；

R^8 は、出現毎に同一であるか異なり、H、Dまたは1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基、または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であり；2以上の置換基 R^8 は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族、芳香族環もしくは複素環式芳香族環構造を互いに形成してもよく、

nは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3または4であり；

pは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3または4であり；および

qは、1、2、3、4または5であり、

および

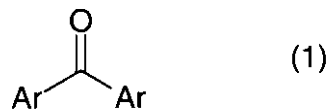
d) ー以上の溶媒

を含む混合物。

【請求項2】

ポリマーの構造単位 $L = X$ が式(1)の構造単位であることを特徴とする、請求項1記載の混合物：

【化2】



式中、使用される記号は、以下が適用される：

Ar は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に1以上の基 R^5 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であり；

R^5 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、C(=O) Ar^1 、P(=O)(Ar^1)₂、S(=O) Ar^1 、S(=O)₂ Ar^1 、 $CR^6=C$ R^6 Ar^1 、CN、NO₂、Si(R^6)₃、B(OR⁶)₂、B(R^6)₂、B(N(R^6)₂)₂、OSO₂ R^6 、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、または2～40個のC原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基または3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々は、1以上の基 R^6 により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、 $R^6C=CR^6$ 、C—C、Si(R^6)₂、Ge(R^6)₂、Sn(R^6)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁶、P(=O)(R^6)、SO、SO₂、NR⁶、O、SもしくはCONR⁶で置き換えられてよく、また、1以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。、または各場合に1以上の基 R^6 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^6 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ロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、またはこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2以上の隣接する置換基 R^5 は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族、芳香族環構造を互いに形成してもよく；

Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^5 により置換されてよい5～40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であり；

R^6 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、CNまたは1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素基であり、加えて、H原子は、Fで置き換えられてよく；2以上の隣接する置換基 R^6 は、ここで、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してもよく、

ここで、少なくとも一つの基 R^5 は、ポリマーのさらなる構造単位への共有結合である。

【請求項3】

ポリマーは、置換あるいは非置換シスもしくはトランスインデノフルオレン構造単位ま

10

20

30

40

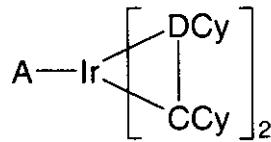
50

たは直鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキル基を介して互いに結合する二個の芳香族基を含む構造単位から選ばれる、構造単位 $L = X$ とは異なる少なくとも一つのさらなる構造単位を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の混合物。

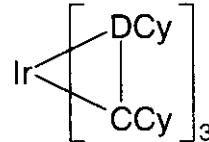
【請求項 4】

三重項エミッター化合物が、式 (21) ~ (24) の化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の混合物：

【化 3】

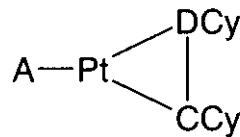


式 (21)

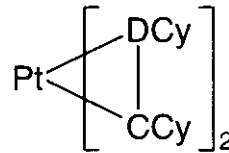


式 (22)

10



式 (23)



式 (24)

20

式中、使用される記号は、以下が適用される：

DCy は、出現毎に同一であるか異なり、少なくとも一つのドナー原子、好ましくは、窒素、カルベン型の炭素または燐を含む環状基であり、環状基はドナー原子を介して金属に結合し、環状基は 1 以上の置換基 R^1 を順に担持してもよく、； DCy と CCy は、互いに共有結合を介して結合し、

CCy は、出現毎に同一であるか異なり、炭素原子を含む環状基であり、環状基は炭素原子を介して金属に結合し、環状基は 1 以上の置換基 R^1 を順に担持してもよく、

A は、出現毎に同一であるか異なり、モノアニオン性 2 座キレートリガンド、好ましくは、ジケトンリガンドであり、および

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、請求項 1 による基 R^1 の意味を有する。

【請求項 5】

混合物中の三重項エミッター化合物の割合が、0.1 ~ 40 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載の混合物：

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の混合物の、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用。

【請求項 7】

エレクトロルミネッセンス層が、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の混合物を含むことを特徴とする、カソード、アノードおよび少なくとも一つのエレクトロルミネッセンス層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 8】

エレクトロルミネッセンス層が、溶液から適用されることを特徴とする、請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

a) 少なくとも一つの $L = X$ 構造単位を含むポリマー、

50

b) 三重項エミッター化合物、および

c) カルバゾール化合物または可溶性中性分子を含む混合物に関する。

【0002】

本発明は、さらに、本発明の混合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0003】

有機半導体が、機能性材料として使用される有機エレクトロルミネッセンス素子(OLE D)の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP 0676461およびWO 98/27136に記載されている。有機エレクトロルミネッセンス素子分野での発展は燐光OLE Dである。これらは、蛍光OLE Dと比べて、より高い達成可能な効率により、優位性を有する。

10

【0004】

しかしながら、燐光OLE Dの場合には、改善の必要性がいまだ存在する。これは、特に、素子の効率と寿命にあてはまる。

【0005】

先行技術にしたがうと、電子伝導性材料、特に、ケトン(たとえば、WO 04/093207にしたがう)またはトリアゾール誘導体(たとえば、DE 102008036982にしたがう)が、燐光発光エミッターのためのマトリックス材料として、使用されている。低い駆動電圧と長い寿命が、特に、ケトンについて、達成されており、この種の化合物を非常に興味深いマトリックス材料としている。しかしながら、これらマトリックス材料の使用の場合に、特に、素子の効率と寿命に関して改善の必要性がいまだ存在する。

20

【0006】

先行技術は、さらに、二個のマトリックス材料の混合物中にドーブされた燐光エミッターを含む有機エレクトロルミネッセンス素子を開示している。

【0007】

US 2007/0252516は、正孔伝導マトリックス材料と電子伝導マトリックス材料の混合物を含む燐光有機エレクトロルミネッセンス素子を開示する。改善された効率が、これらのOLE Dに対して開示されている。寿命への影響は、明らかではない。

【0008】

US 2007/0099026は、緑色または赤色発光層が、燐光エミッターと正孔伝導マトリックス材料と電子伝導マトリックス材料を含む白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を開示している。正孔伝導材料は、特に、トリアリールアミンとカルバゾール誘導体である。電子伝導材料は、特に、アルミニウムおよび亜鉛化合物、オキサジアゾール化合物とトリアジンもしくはトリアゾール化合物である。さらなる改善が、これらのOLE Dに対して、なお望まれる。

30

【0009】

WO 2008/086851 A1は、カルバゾール化合物とそれの有機エレクトロルミネッセンス素子での、特に、燐光素子でのマトリックス材料としての使用を開示し、そこには、ケトン化合物も同様に存在してもよい。

【0010】

WO 2005/040302 A1は、ポリマー、L=X構造単位を含む化合物および三重項エミッター化合物を含む有機半導体を開示する。そこで言及された化合物は、良好な溶解性を有し、簡単に合成により入手可能である。

40

【0011】

しかしながら、溶液加工可能な系に関しておよび寿命と効率に関して、引き続き改善の必要性がある。

【0012】

したがって、本発明の目的は、有機エレクトロルミネッセンス素子において、溶液から容易に加工することができ、非常に長い寿命と良好な効率をもたらす混合物の提供であった。

【0013】

50

その目的は、以下を含む混合物により、本発明にしたがって、達成される：

- a) 少なくとも一つの L = X 構造単位を含むポリマー、
 b) 三重項エミッター化合物、および
 c) カルbazール化合物または可溶性中性分子、
 式中、使用される記号と添字は、以下が適用される：

L は、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 PR^1 、 AsR^1 、 SbR^1 、 BiR^1 、 $P(R^1)_3$ 、 $As(R^1)_3$ 、 $Sb(R^1)_3$ 、 $Bi(R^1)_3$ 、 $S(R^1)_2$ 、 $Se(R^1)_2$ 、 $Te(R^1)_2$ 、 $(R^1)S(=O)$ 、 $(R^1)Se(=O)$ または $(R^1)Te(=O)$ であり；

X は、出現毎に同一であるか異なり、O、S、Se または NR^2 であり、

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $N(R^2)_2$ 、1 ~ 40 個の C 原子を有する直鎖、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、(1 以上の基 R^3 により置換されてよいか、非置換でもよく、1 以上の隣接しない CH_2 基は、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $-C=NR^4$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ もしくは $-CONR^4-$ で置き換えられてよく、また、1 以上の H 原子は、F、Cl、Br、I、CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。) または 1 以上の基 R^3 により置換されてよい 1 ~ 60 個の C 原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2 以上の隣接する置換基 R^1 は、それらが結合する原子と一緒に、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してもよく；少なくとも一つの基 R^1 は、ポリマーのさらなる構造単位への結合を有し；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、1 ~ 22 個の C 原子を有する直鎖、分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、(さらに、1 以上の隣接しない C 原子は、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $-NR^4$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ で置き換えられてよく、さらに、1 以上の H 原子は、フッ素で置き換えられてよい。) または 1 以上の基 R^3 により置換されてもよい 1 ~ 40 個の C 原子を有するアリアル、ヘテロアリアルもしくはアリアルオキシ基、または OH または $N(R^3)_2$ であり；

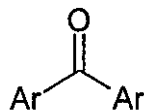
R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、 R^4 または CN、 $B(R^4)_2$ もしくは $Si(R^4)_2$ であり、

R^4 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D または 1 ~ 20 個の C 原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭化水素基である。

【0014】

本発明の混合物の態様では、ポリマーの構造単位 L = X は、好ましくは、式(1)の構造単位である：

【化1】



(1)

【0015】

式中、使用される記号は、以下が適用される：

Ar は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に 1 以上の基 R^5 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であり；

R^5 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^6=CR^6Ar^1$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^6)_3$ 、 $B(OR^6)_2$ 、 $B(R^6)_2$ 、 $B(N(R^6)_2)_2$ 、 OSO_2R^6 、1 ~ 40 個の C 原子を有する直鎖アルキル、アルコキシも

10

20

30

40

50

しくはチオアルコキシ基、または2～40個のC原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基または3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々は、1以上の基 R^6 により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^6C=CR^6$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^6$ 、 $P(=O)(R^6)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^6 、 O 、 S もしくは $CONR^6$ で置き換えられてよく、また、1以上のH原子は、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。）、または各場合に1以上の基 R^6 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^6 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ロキシもしくはヘテロアリーロキシ基、またはこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2以上の隣接する置換基 R^6 は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族、芳香族環構造を互いに形成してもよく；

Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^5 により置換されてよい5～40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であり；

R^6 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 CN または1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素基であり、加えて、H原子は、 F で置き換えられてよく；2以上の隣接する置換基 R^6 は、ここで、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族、芳香族環構造を互いに形成してもよく、

ここで、少なくとも一つの基 R^5 は、ポリマーのさらなる構造単位への共有結合である。

【0016】

本発明において、用語「ポリマー」は、ポリマー化合物、オリゴマー化合物および dendrimer の双方を意味するものと解される。本発明によるポリマー化合物は、好ましくは、10～100000、特に、好ましくは、20～50000、特に、50～20000の反復単位（構造単位）を有する。本発明によるオリゴマー化合物は、2～9個の構造単位を有する。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。ここで、「dendrimer」は、たとえば M. Fischer and F. Voegtli (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) により記載されたように理解されることを一般的に意図されている。

【0017】

本発明によるポリマーの分子量 M_w は、好ましくは、10000～20000000 g/mol の範囲、特に、好ましくは、20000～10000000 g/mol の範囲、特に、50000～5000000 g/mol の範囲である。分子量 M_w は、内部標準としてポリスチレンによるゲル透過クロマトグラフィーにより測定される。

【0018】

本発明の意味での、アリール基は、6～60個のC原子を含み；本発明の意味での、ヘテロアリール基は、2～60個のC原子を含み少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、ただし、C原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、 N 、 O および/または S から選ばれる。ここで、アリール基もしくはヘテロアリール基は、単純な芳香族環すなわちベンゼン、または、単純な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または、縮合アリールもしくはヘテロアリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン等の何れかを意味するものと解される。

【0019】

本発明の意味での、芳香族環構造は、環構造中に6～60個のC原子を含む。本発明の意味での、複素環式芳香族環構造は、環構造中に2～60個C原子と少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、ただし、C原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、 N 、 O および/または S から選ばれる。本発明の意味での、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、代わりに、複数のアリールもしくはヘテロアリール基は、たとえば、s

10

20

30

40

50

p³混成のC、NあるいはO原子のような短い非芳香族単位（H以外の原子は、好ましくは、10%より少ない）により中断されていてもよい構造を意味するものと解される。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、トリアリールアミン、ジアリールエーテルおよびスチルベン等のような構造も、二個以上のアリール基が、たとえば、直鎖あるいは分岐鎖アルキル基もしくはシリル基による中断される系であることから、本発明の意味での芳香族環構造を意味するものと解されることを意図されてもいる。芳香族環構造は、好ましくは、金属原子を含まない。

【0020】

5~60個の環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、各場合に、任意の所望の基Rにより置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して、芳香族もしくは複素環式芳香族系に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、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、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、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、オキサゾール、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、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10テトラアザピレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、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、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、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、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

【0021】

本発明の目的のために、C₁~C₄₀-アルキル基は、ここで、加えて、個々のH原子もしくはCH₂基は、上記した基により置換されていてもよく、好ましくは、基メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロベニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルおよびオクチニルを意味するものと解される。。C₁~C₄₀-アルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロボキシ、i-プロボキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシまたは2-メチルブトキシを意味するものと解される。

【0022】

式(1)の適切な構造単位は、WO 04/093207 およびDE 102008033943.1に開示された化

10

20

30

40

50

合物である。これらは、参照として本願に組み込まれる。

【0023】

これは、必ずしも一つのカルボニル基のみを含む必要はなく、代わりに、複数のこれらの基をも含んでもよいことは式(1)の構造単位の定義から明らかである。

【0024】

式(1)の構造単位中の基Arは、好ましくは、6~40個の芳香族環原子を有する芳香族環構造、または2~40個のC原子と少なくとも1個のヘテロ原子を環構造中に含む複素環式芳香族環構造であるが、ただし、C原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。上記に定義されたように、芳香族環構造は、必ずしも芳香族基のみを含む必要はなく、代わりに、二個のアリール基が非芳香族基により、たとえば、さらなるカルボニル基により中断されてもよい。

10

【0025】

本発明のさらなる好ましい態様では、式(1)の構造単位中の基Arは、2個を超える縮合環を含まない。したがって、それは、フェニルおよび/またはナフチル基からのみ構築され、特に、好ましくは、フェニル基からのみ構築されるが、たとえば、アントラセンのようなより大きい縮合環芳香族構造は含まない

式(1)の構造単位のカルボニル基に結合する好ましい基Arは、フェニル、2-、3-もしくは4-トリル、3-もしくは4-o-キシリル、2-もしくは4-m-キシリル、2-p-キシリル、o-,m-もしくはp-tert-ブチルフェニル、o-,m-もしくはp-フルオロフェニル、ベンゾフェノン、1-,2-もしくは3-フェニルメタノン、2-,3-もしくは4-ビフェニル、2-,3-もしくは4-o-テルフェニル、2-,3-もしくは4-m-テルフェニル、2-,3-もしくは4-p-テルフェニル、2'-p-テルフェニル、2'-,4'-もしくは5'-m-テルフェニル、3'-もしくは4'-o-テルフェニル、p,m-,o,p-,m,m-,o,m-もしくはo,o-クアテルフェニル、キンケフェニル、セキシフェニル、1-,2-,3-もしくは4-フルオレニル、2-,3-もしくは4-スピロ-9,9'-ビフルオレニル、1-,2-,3-もしくは4-(9,10-ジヒドロ)フェナントレニル、1-もしくは2-ナフチル、2-,3-,4-,5-,6-,7-もしくは8-キノリニル、1-,3-,4-,5-,6-,7-もしくは8-イソキノリニル、1-もしくは2-(4-メチルナフチル)、1-もしくは2-(4-フェニルナフチル)、1-もしくは2-(4-ナフチル-ナフチル)、1-,2-もしくは3-(4-ナフチルフェニル)、2-3-もしくは4-ピリジル、2-,4-もしくは5-ピリミジニル、2-しくは3-ピラジニル、3-もしくは4-ピリダジニル、2-(1,3,5-トリアジニル)、2-,3-もしくは4-(フェニルピリジル)、3-,4-,5-もしくは6-(2,2'-ビピリジル)、2-,4-,5-もしくは6-(3,3'-ビピリジル)、2-もしくは3-(4,4'-ビピリジル)および1以上のこれらの基の組み合わせである。

20

30

【0026】

上記定義のとおり基Arは、1以上の基R⁵により置換されてもよい。式(1)の構造単位のこれらの基R⁵は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C(=O)Ar¹、P(=O)(Ar¹)₂、S(=O)Ar¹、S(=O)₂Ar¹、1~4個のC原子を有する直鎖アルキル基、または3~5個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(夫々は、1以上の基R⁶により置換されてよく、また、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよい。)、または1以上の基R⁶により置換されてよい6~24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造、またはこれらの構造の組み合わせから選ばれ;ここで、2以上の隣接する置換基R⁵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もよい。

40

【0027】

特に、溶液からの層の製造のためには、10個までのC原子を有する直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が、置換基R⁵としても好ましい。基R⁵は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、C(=O)Ar¹、または1以上の基R⁶により置換されてよいが、好ましくは、置換されない6~24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造より成る基から選ばれる。

【0028】

本発明のさらに好ましい態様では、式(1)の構造単位の基Arは、出現毎に同一であ

50

るか異なり、1以上の基 R^5 により置換されてよい6~24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。 Ar^1 は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、6~12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。

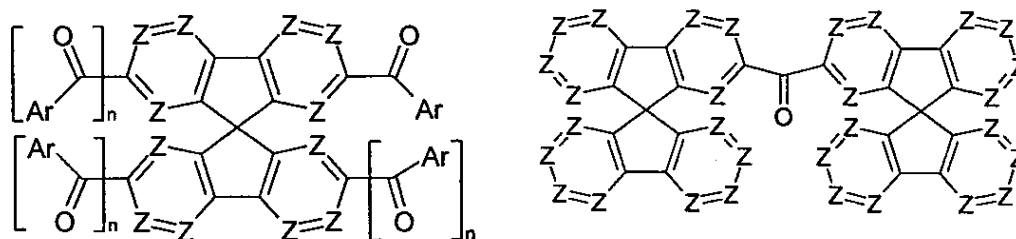
【0029】

特に、好ましいものは、各場合に、3,5,3',5'-位で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により置換され、上記定義にしたがって、順に1以上の基 R^5 により置換されてよいベンゾフェノン誘導体である。好ましいものは、さらに、少なくとも一つのスピロビフルオレン基および/またはフルオレン基により置換されたケトンである。

【0030】

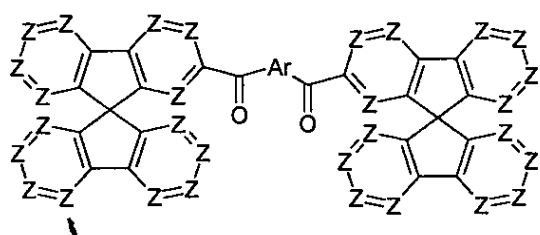
したがって、好ましい式(1)の芳香族ケトン構造単位は、式(2)~(5)の化合物から選択される：

【化2】

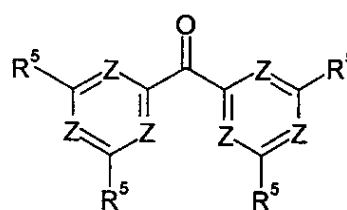


(2)

(3)



(4)



(5)

【0031】

式中、 Ar と R^5 は、式(1)の構造単位に関する上記記載と同じ意味を有し、さらに、 Z は、出現毎に同一であるか異なり、 CR^5 または N であり、および n は、出現毎に同一であるか異なり、0または1である。

【0032】

上記言及した式(2)および(4)中の Ar は、好ましくは、1以上の基 R^5 により置換されてよい1~30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である。特に、好ましいものは、上記言及された基 Ar である。

【0033】

式(1)の適切な構造単位の例は、以下に示す構造(1-1)~(1-63)であり、ここで、少なくとも一つの H 原子は、好ましくは、二つの H 原子は、さらなる同一か異なる構造単位への結合である。

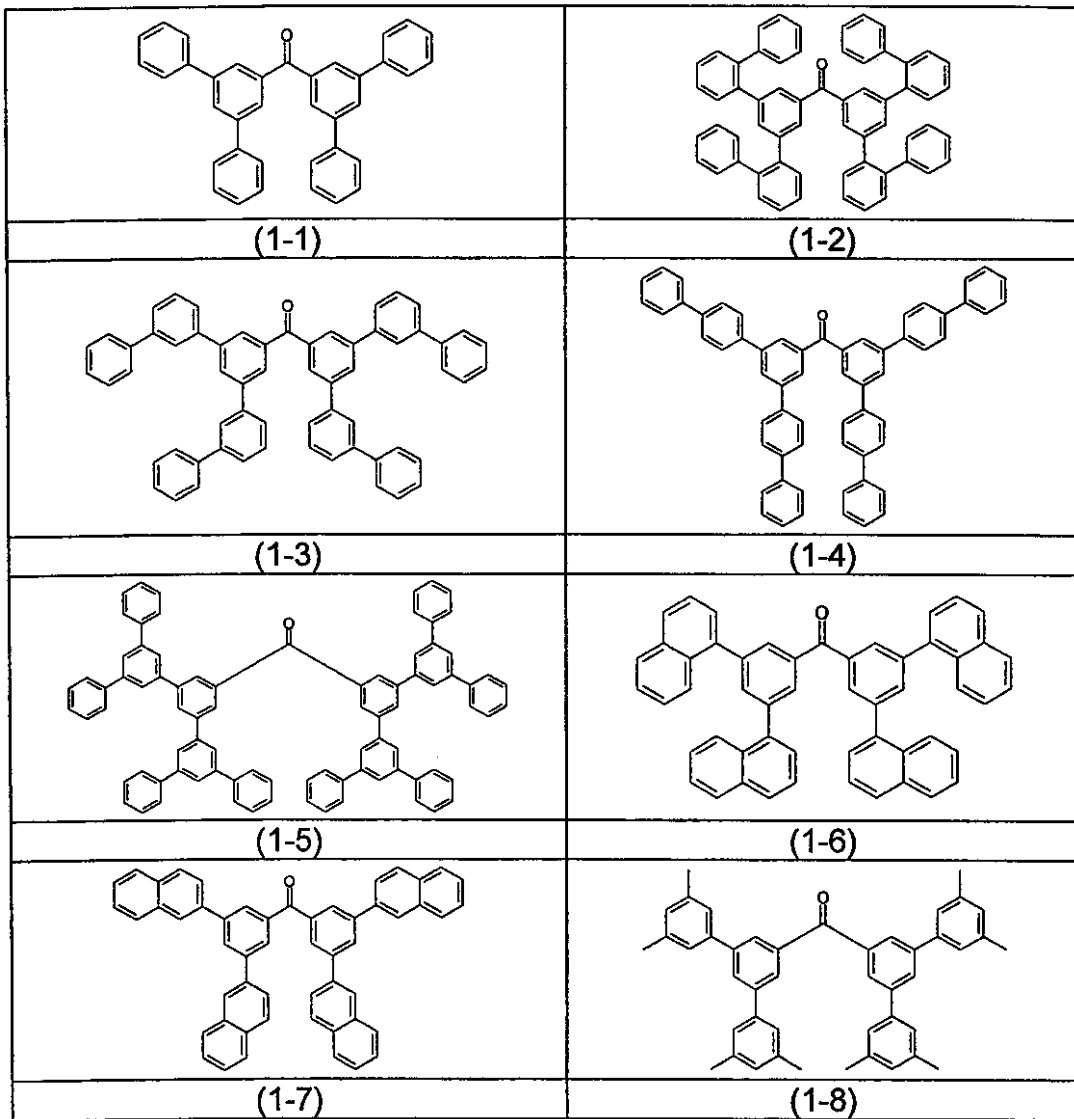
10

20

30

40

【化 3 - 1】

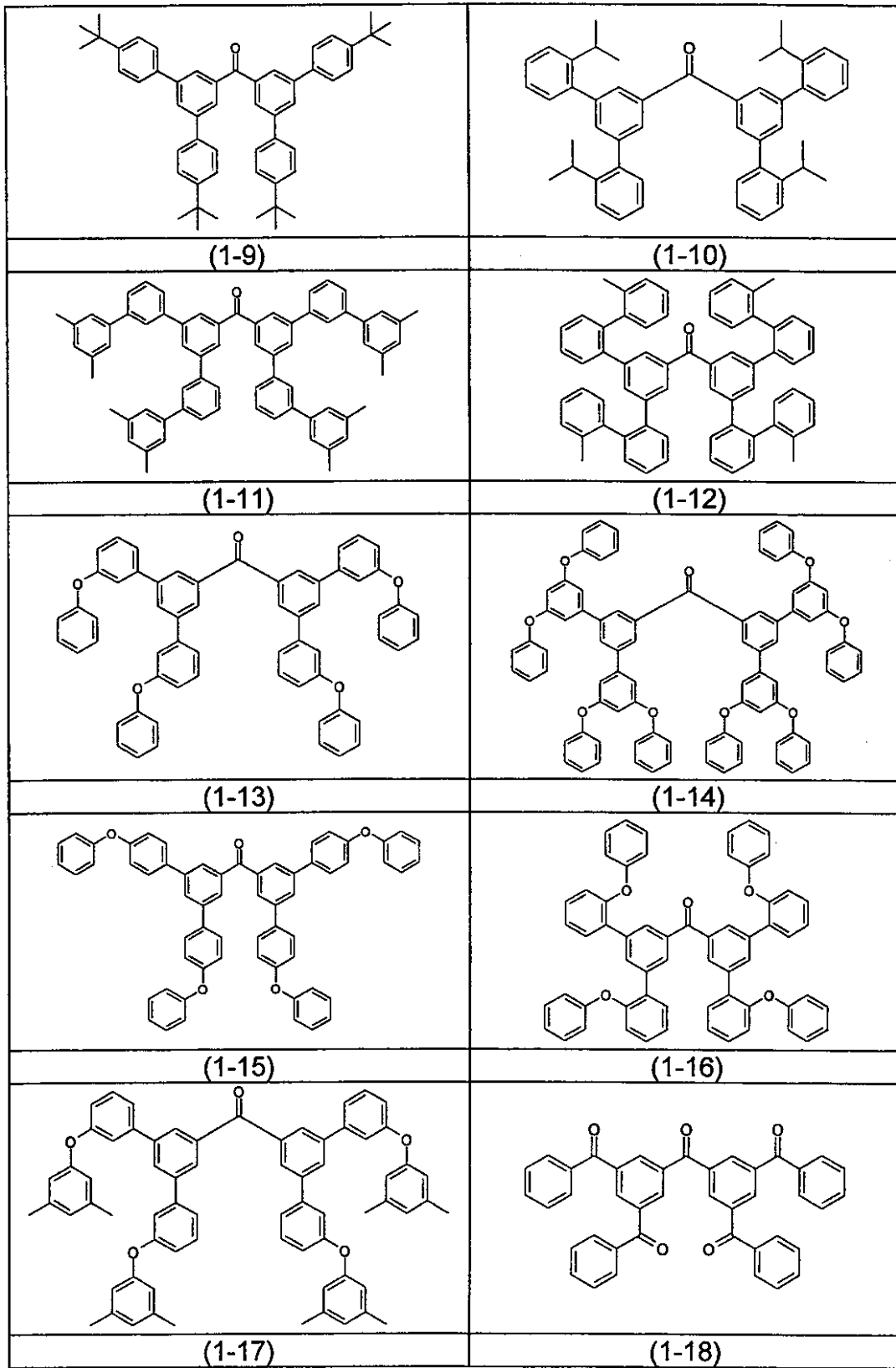


10

20

30

【化 3 - 2】



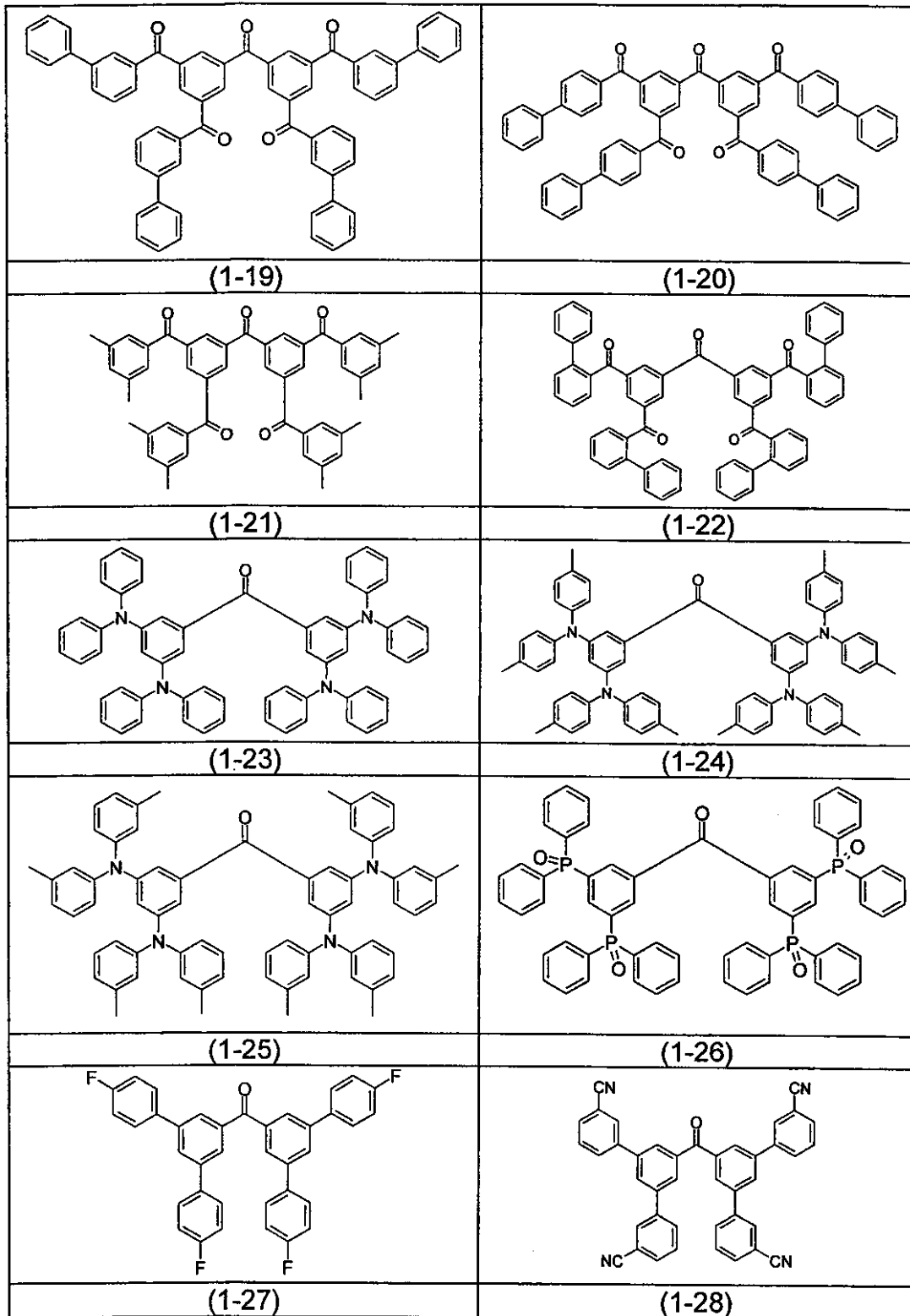
10

20

30

40

【化 3 - 3】



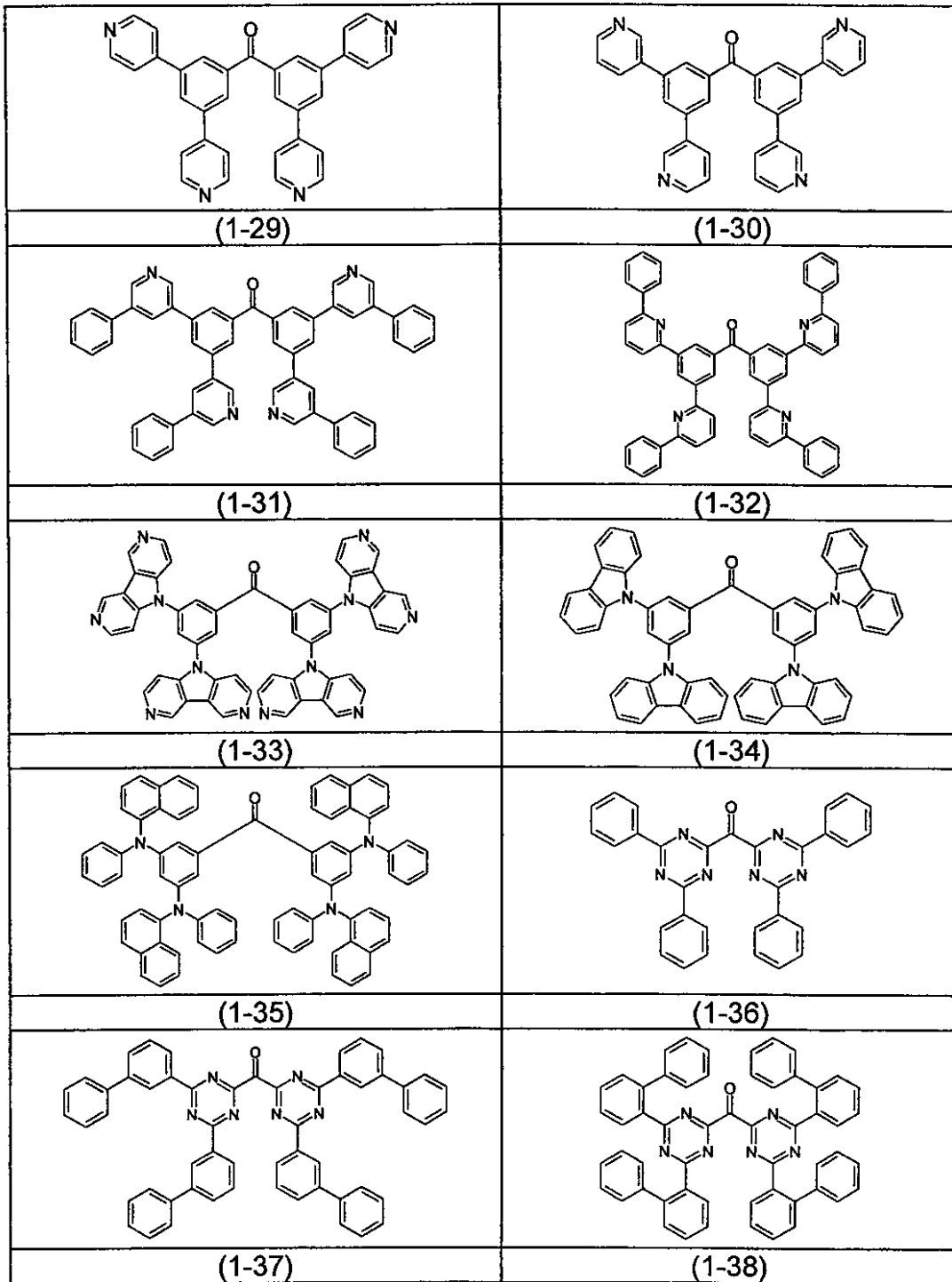
10

20

30

40

【化 3 - 4】



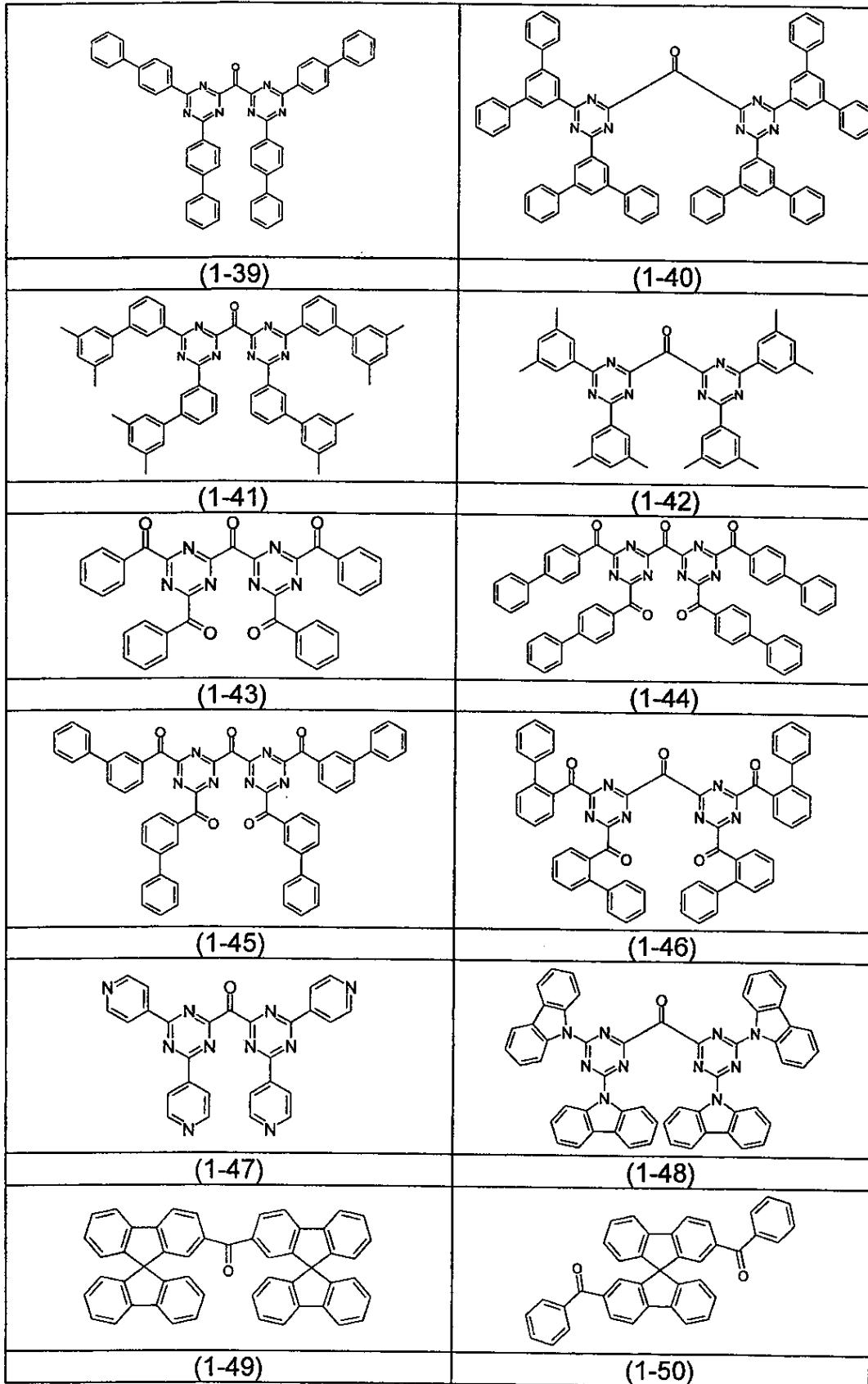
10

20

30

40

【化 3 - 5】



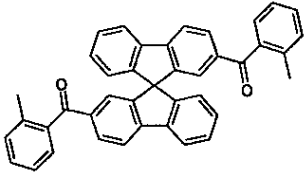
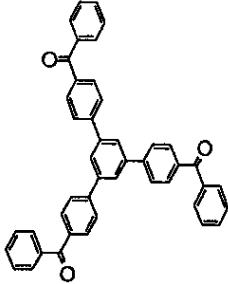
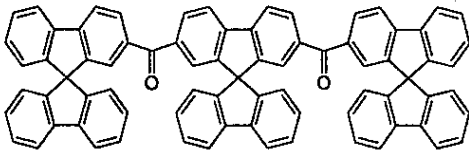
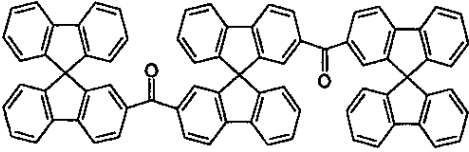
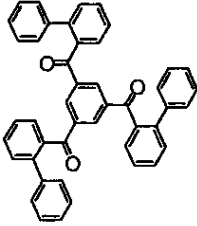
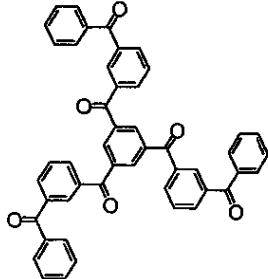
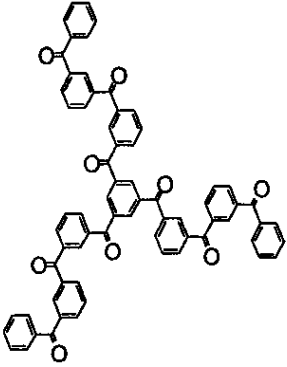
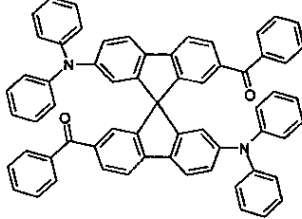
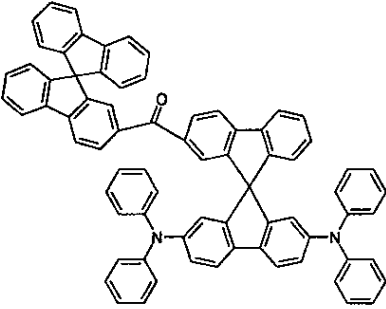
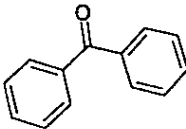
10

20

30

40

【化 3 - 6】

	
(1-51)	(1-52)
	
(1-53)	(1-54)
	
(1-55)	(1-56)
	
(1-57)	(1-58)
	
(1-59)	(1-60)

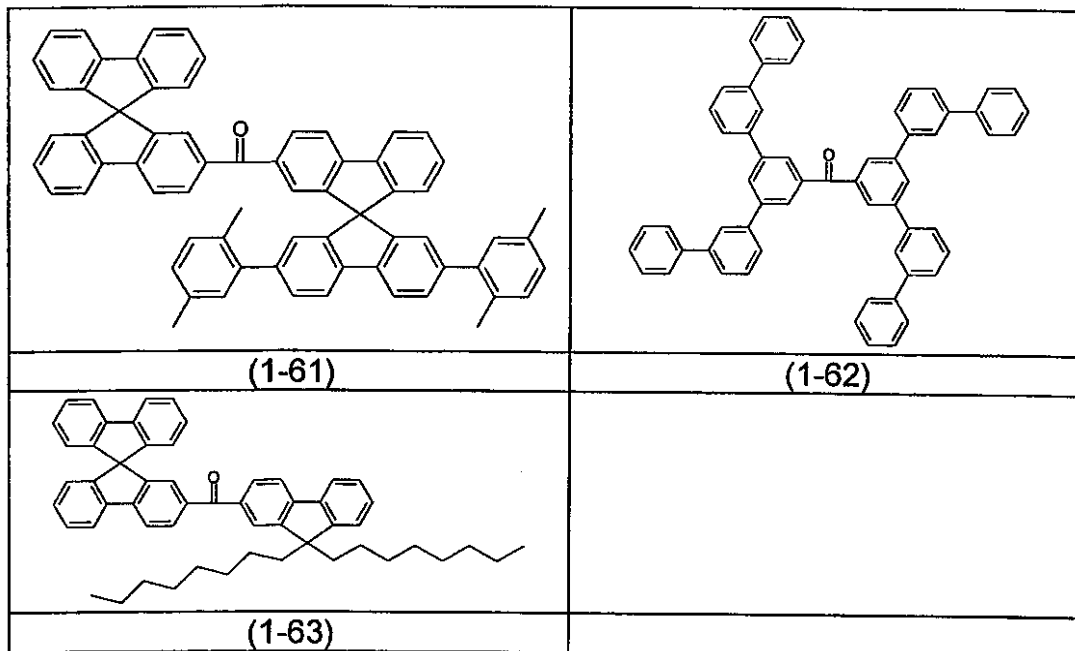
10

20

30

40

【化3 - 7】



10

20

【0034】

上記言及した例示構造の各々において、ポリマーのさらなる構造単位への少なくとも一つの結合が、好ましくは、二つの結合が、存在し、すなわち、少なくとも一つのH原子は、好ましくは、二つのH原子は、さらなる構造単位への結合である。

【0035】

本発明のさらなる態様では、ポリマー中の式(1)の単位の割合は、100モル%まで、好ましくは、95モル%まで、特に、好ましくは、80モル%まで、特に、50モル%までである。同様に、好ましい態様では、ポリマー中の式(1)の単位の割合は、少なくとも0.01モル%、好ましくは、少なくとも1モル%、特に、好ましくは、少なくとも5モル%、特に、少なくとも10モル%である

30

本発明のさらなる態様では、ポリマーは、式(I)の構造単位とは異なる更なる構成単位を含んでもよい。これらは、ポリマーの主鎖(骨格)中か、側鎖中の何れかに位置することができる。さらなる構造単位は、たとえば以下のクラスから生じることができる：

- 群1：ポリマーの正孔注入および/または正孔輸送特性に影響する単位；
- 群2：ポリマーの電子注入および/または電子輸送特性に影響する単位；
- 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；
- 群4：電子燐光発光を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；
- 群5：いわゆる一重項状態から三重項状態への遷移を改善する単位；
- 群6：得られるポリマーの発光色に影響する単位；
- 群7：典型的には骨格として使用される単位；
- 群8：膜形態学特性および/または得られるポリマーのレオロジー特性に影響する単位。

40

【0036】

好ましいポリマーは、少なくとも一つの構造単位が電荷輸送特性を有するもの、即ち群1および/または群2からの単位を含むものである。

【0037】

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

50

アリールアミン、ベンジジン、テトラアリール-パラ-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-パラ-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高HOMO (HOMO = 最高占有分子軌道) を有する更なるO⁻、S⁻、Se⁻もしくはN-含有ヘテロ環である。これらのアリールアミンおよびヘテロ環は、ポリマー中で、好ましくは、 -5.8 eV (真空レベルに対して) より大な、特に好ましくは、 -5.5 eV より大なHOMOを生じる。

【0038】

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ボランならびに低LUMO (LUMO = 最低空分子軌道) を有する更なるO⁻、S⁻もしくはN-含有ヘテロ環である。これらの単位は、ポリマー中で、好ましくは、 -1.9 eV (真空レベルに対して) 未満の、特に、好ましくは、 -2.5 eV 未満のLUMOを生じる。

【0039】

ポリマーは、好ましくは、正孔移動性に影響する、好ましくは、増加する構造と好ましくは、電子移動性に影響する、好ましくは、増加する構造 (即ち、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の他の発光色の生成のために適している。

【0040】

群4からの構造単位は、室温でさえも、高効率で三重項状態から発光することができるものであり、即ち、電子蛍光発光の代わりに電子燐光発光を呈し、エネルギー効率の増加を引き起こすことが多い。この目的のために適するのは、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遷移金属を含むものである。ここで、特に好ましいものは、8乃至10属 (Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt) からの元素を含む対応する構造単位である。本発明のポリマーのために適する構造単位は、ここで、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。

【0041】

群5からの構造単位は、一重項状態から三重項状態への遷移を改善するものであり、群4から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、たとえば、WO 2005/040302 A1に記載されている。

【0042】

上記言及されたものに加えて群6からの構造単位は、上記群の範囲に入らない少なくとも1つの更なる芳香族構造もしくは別の共役構造を有するものであり、即ち、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、一重項-三重項遷移に影響しないものである。この型の構造要素は、得られるポリマーの発光色にも影響することができる。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およびまたトラン、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-フェニレン、1,4-ナフチレン、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

10

20

30

40

50

ン、4,4'-ビフェニリレン、4,4''-テルフェニリレン、4,4'-ビ-1,1'-ナフチリレン、4,4'-トラニレン、4,4'-スチルベニレン、4,4''-ビススチリルアリーレン、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、好ましくは、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。

【0043】

群7からの構造単位は、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含む単位である。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'-スピロビフルオレン誘導体、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である。

10

【0044】

群8からの構造単位は、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影響する単位であり、たとえば、シロキサ、長鎖アルキルまたはフッ化物基のみならず、特に、たとえば、液晶生成単位もしくは架橋可能基のような剛直あるいは柔軟な単位である。

【0045】

式(1)の構造単位に加えて、本発明の好ましいポリマーは、本発明の式(1)の構造単位(反復単位)とは異なる群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む。1つの群からの1以上の反復単位が同時に存在することが同様に好ましいかもしれない。

20

【0046】

ここで、少なくとも一つの式(1)の構造単位に加えて、本発明の好ましいポリマーは、ポリマー中の構造単位の合計数を基礎として、群7からの単位を、特に、好ましくは、少なくとも50モル%含む。

【0047】

同様に、好ましいポリマーは、電荷輸送および/または電荷注入を改善する単位、すなわち、群1および/または2からの単位を含み、これら単位の0.5~30モル%の割合が、特に、好ましく、これら単位の1~10モル%の割合が、特別に、好ましい。

30

【0048】

さらに、特に、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からの単位を含み、特に、少なくとも50モル%の群7からの単位と0.5~30モル%の群1および/または2からの単位を含む。

【0049】

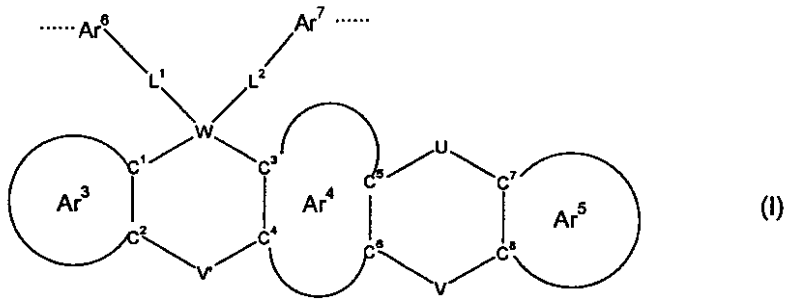
本発明のポリマー中の、特に、好ましい構造単位は、さらに、式(1)の構造単位とは別に、置換あるいは非置換シスもしくはトランス-インデノフルオレンおよび置換あるいはインデノカルバゾール等の置換あるいは非置換インデノフルオレン誘導体またはC₁₋₁₀アルキレン基、C₂₋₁₀アルケニレン基、C₂₋₁₀アルキニレン基およびSi₁₋₁₀シリレン基を介して互いに結合し、1以上のCH₂単位は、NR、OまたはSにより置き代えられてよく、1以上のSiH₂単位は、Oにより置き代えられてよい二つの芳香族単位を含む構造単位である。これらの構造単位の割合は、ポリマー中の構造単位の合計数を基礎として、好ましくは、20~70モル%の範囲、特に、好ましくは、40~60モル%の範囲、特に、50モル%である。

40

【0050】

ここで、インデノフルオレン構造単位は、好ましくは、以下の式(I)である：

【化4】



10

【0051】

式中：使用される記号と添え字は以下の意味を有する：

破線は、互いに独立して、ポリマーのさらなる構造単位への結合を表し、

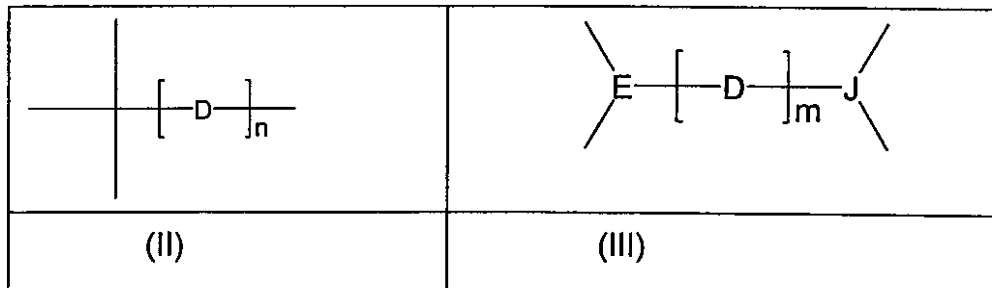
L^1 および L^2 は、互いに独立して、単共有結合または C_{1-10} アルキレン基、 C_{2-10} アルケニレン基、 C_{2-10} アルキニレン基および Si_{1-10} シリレン基より成る基から選択される基であって、1以上の CH_2 単位は、 NR 、 O または S により置き代えられてよく、1以上の SiH_2 単位は、 O により置き代えられてよい。

20

【0052】

W は、 C 、 Si 、 Ge 並びに以下の式 (II) および (III) の構造要素より成る群から選択される四価の単位を表し；

【化5】



30

【0053】

式中： D は、出現毎に同一であるか異なり、 CR_2 、 O 、 S および NR より成る基から選択される単位であり、

40

E および J は、夫々、互いに独立して、 CR および N より成る基から選択される単位であり、

n は、1、2 または 3 であり、および

m は、0、1 または 2 であり、ここで、

R は、 H 、 D 、 F および C_{1-6} アルキルより成る基から選択される基であり、

ただし、 E 、 D および J からの唯一の代表は、 CR^1 または CR^2_2 ではなく、

ここで、 W が、式 (II) または (III) の四価の単位である場合には、 C^1 および C^3 は、単位 W の異なる原子と結合し、

U 、 V および V' は、互いに独立して、単共有結合または CR^1R^2 、 $C=O$ 、 NR^1 、 O 、 SiR^1R^2 、 $P=O$ 、 S および GeR^1R^2 より成る基から選択される二価単位

50

であり；

ここで、式 (I) 中の R^1 および R^2 は、互いに独立して、H、D、F、 C_{1-40} アルキル基、 C_{2-40} アルケニル基、 C_{2-40} アルキニル基、随意に置換された C_{6-40} アリール基および随意に置換された 5 ~ 25 員環ヘテロアリール基から成る基より選択され、

$C^1 \sim C^8$ は、夫々、C 原子を表し、

Ar^6 および Ar^7 は、夫々、互いに独立して、5 ~ 25 員環の随意に置換された芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を表し、

Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は、互いに独立して、随意に置換された C_{6-40} アリール基または随意に置換された 5 ~ 25 員環ヘテロアリール基を表し、ここで、C 原子 C^1 および C^2 は、 Ar^3 の部分であり、C 原子 $C^3 \sim C^6$ は、 Ar^4 の部分であり、C 原子 C^7 および C^8 は、 Ar^5 の部分である。

【0054】

本発明のさらなる態様では、 L^1 および L^2 は、単共有結合であることが、好ましい。

【0055】

本発明のなおさらなる態様では、W は、C、Si および Ge より成る基から選択され、W は、特に、好ましくは、炭素原子である。

【0056】

本発明のなおさらなる態様では、式 (I) の化合物中の U および V からの一つの代表は、単共有結合であり、その他の代表が上記のとおり単位 CR^1R^2 であることが、好ましい。

【0057】

本発明のなおさらなる態様では、 Ar^6 および Ar^7 は、6 ~ 14 員環の随意に置換された芳香族環構造である。本発明にしたがうと、用語「6 ~ 14 員環の随意に置換された芳香族環構造」とは、用語「5 ~ 25 員環の随意に置換された芳香族環構造」のとおり定義される原子数サブセットに入るすべての化合物を包含することを意図されている。これらの環構造は、好ましくは、フェニル、ナフチル、アントラシルおよびフェナントリルであり、特に、好ましくは、フェニルおよびナフチルであり、特に、フェニルである。

【0058】

本発明のなおさらなる態様では、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 からの 1、2 またはすべての 3 個の代表は、互いに独立して、随意に置換された C_{6-14} アリール基である。本発明にしたがうと、用語「 C_{6-14} アリール基」とは、用語「 C_{6-40} アリール基」として定義されるとおりの原子数サブセットに入るすべての化合物を包含することを意図されている。これらの環構造は、好ましくは、フェニル、ナフチル、アントラシルおよびフェナントリルであり、特に、好ましくは、フェニルおよびナフチルであり、特に、フェニルである。

【0059】

上記言及したすべての好ましくないおよび好ましい態様は、本発明にしたがって、所望のとおり、互いに組み合わせることができる。これらの組み合わせは、同様に本発明の部分である。

【0060】

本発明にしたがうさらに好ましい態様は、少なくとも一つの以下の式 (I V a)、(I V b) および/または (I V c) の構造単位を含むポリマーである。

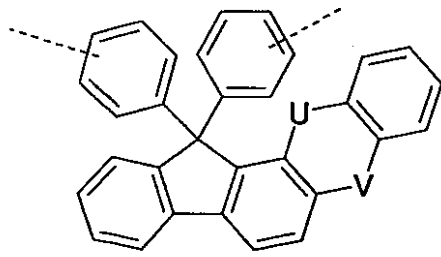
10

20

30

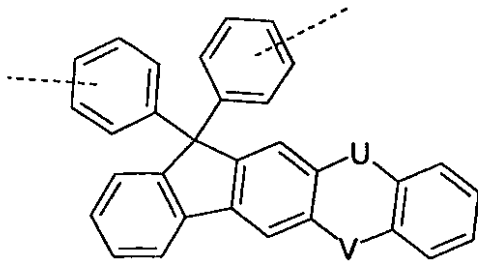
40

【化6】

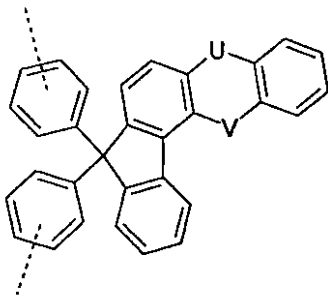


(IVa)

10



(IVb)



(IVc)

20

【0061】

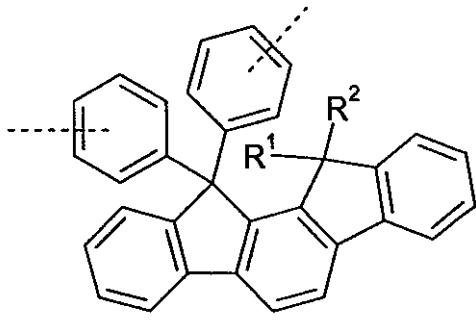
式中、破線、UおよびVは、式(I)に対する上記言及した態様および好ましい態様で定義されるのと同じ意味を有する。破線で示される結合は、対応するフェニル環上のオルト-、メタ-またはパラ-位での結合である。メタ-およびパラ-位が好ましい。UおよびVの一つの代表が単共有結合であり、他方が CR^1R^2 であることも好ましい。

30

【0062】

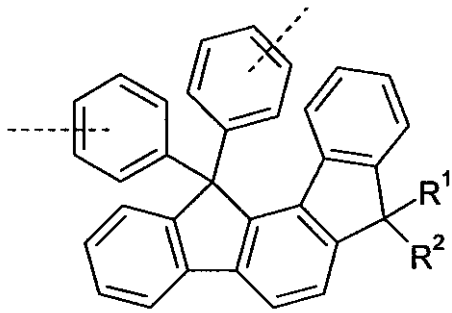
したがって、本発明のさらに、特に、好ましい態様は、少なくとも一つの以下の式(Va)および/または(Vb)の構造単位を含むポリマーである。

【化7-1】



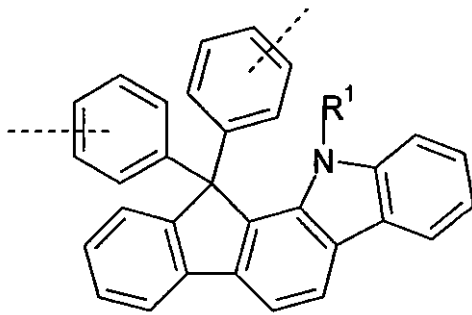
(Va1)

10



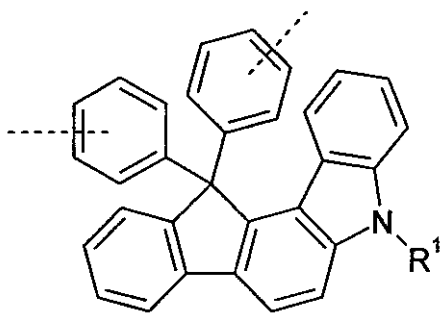
(Va2)

20

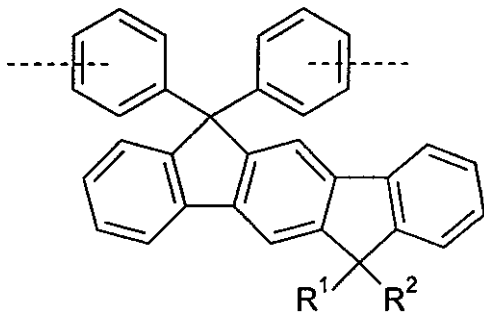


(Va3)

30



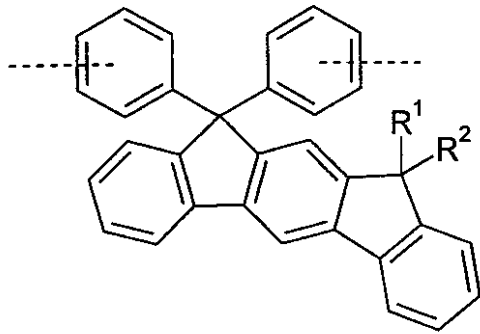
(Va4)



(Vb1)

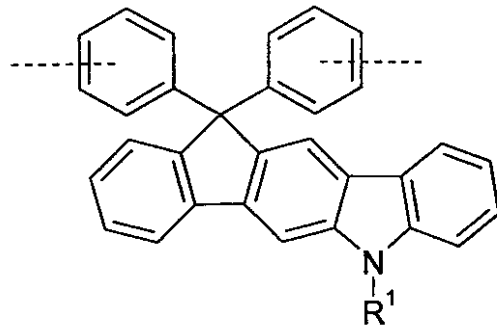
40

【化7-2】



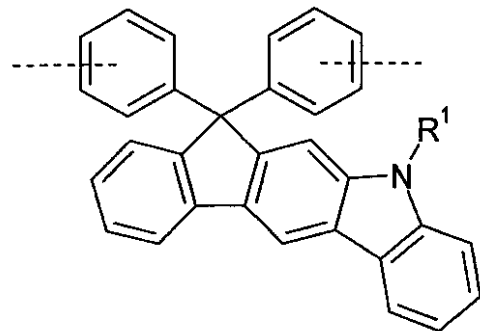
(Vb2)

10



(Vb3)

20



(Vb4)

30

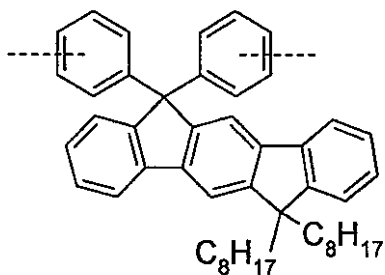
【0063】

式中、破線は、上記態様と同じ意味を有し、 R^1 および R^2 は、式(I)に関連して R^1 および R^2 と同じ意味を有する。

【0064】

特に、好ましいモノマー構造単位は、以下のインデノフルオレン構造単位である：

【化8】



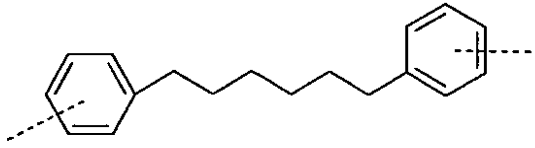
40

【0065】

50

直鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキレン基を介して互いに結合する二個の芳香族基を含む構造単位の中で、以下の構造単位が、特に、好ましい：

【化 9】

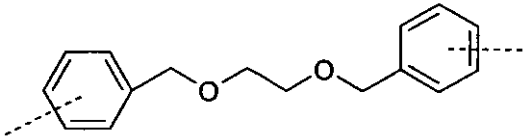


10

【0066】

直鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキレン基を介して互いに結合する二個の芳香族基を含み、一以上の CH^2 が、O により置き換えられた構造単位の中で、以下の構造単位が、特に、好ましい：

【化 10】

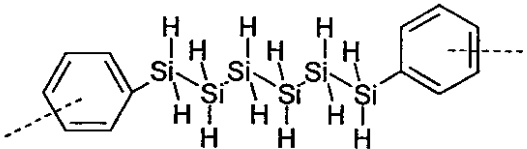


20

【0067】

直鎖 $Si_1 - Si_{10}$ シリレン基を介して互いに結合する二個の芳香族基を含む構造単位の中で、以下の構造単位が、特に、好ましい：

【化 11】



30

【0068】

本発明のポリマーは、一般的には、1 以上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式 (1) 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 連結を生じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下のものである：

- (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；

40

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を反応媒体から分離し、精製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。

50

【0069】

C-C連結反応のための方法は、好ましくは、スズキカップリング、ヤマモトカップリングおよびスチルカップリングを含む群から選ばれる。C-N連結反応のための方法は、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。

【0070】

したがって、本発明は、また、スズキ重合、ヤマモト重合、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も関する。

【0071】

本発明の dendrimer は、当業者に知られたプロセスまたはそれと類似して調製することができる。適切なプロセスは、たとえば、Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., 「高分岐ポリフェニレンおよび高分岐ポリエステル：可溶性および三次元反応性新ポリマー」, *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., 「樹状分子の合成と特性決定」, *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., 「 dendrimer 分子」, *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6、WO02/067343 A1 および WO2005/026144 A1 等の文献に記載されている。

10

【0072】

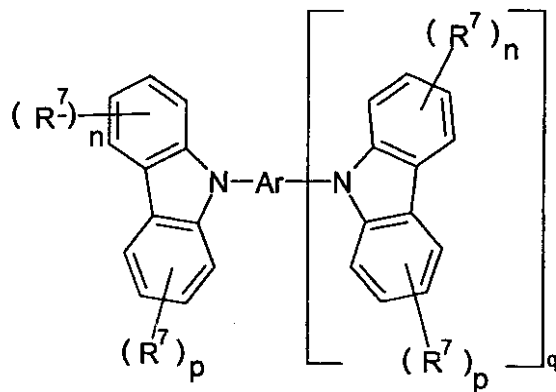
上記説明された群 1 ~ 8 からの単位とさらなる発光単位の合成は、当業者に知られ、文献、たとえば、WO 2005/014689 A2、WO 2005/030827 A1 および WO 2005/030828 A1 に記載されている。これらの文書とそこに引用された文献は、参照として、本願に組み込まれる。

20

【0073】

本発明の混合物の態様では、カルバゾール化合物は、好ましくは、式(6)の化合物である：

【化12】



(6)

30

【0074】

式中、使用される記号と添え字は、以下が適用される：

Ar は、出現毎に、1以上の基 R⁷ 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であり；

R⁷ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(Ar²)₂、CN、NO₂、Si(R⁸)₃、B(OR⁸)₂、C(=O)Ar²、P(=O)(Ar²)₂、S(=O)Ar²、S(=O)₂(Ar²)、-CR⁸=CR⁸(Ar²)、OSO₂R⁸、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または 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

40

50

オアルコキシ基（夫々は、1以上の基 R^8 により置換されてよく、1以上の隣接しない $C H_2$ 基は、 $R^8 C=C R^8$ 、 $C-C$ 、 $S i(R^8)_2$ 、 $G e(R^8)_2$ 、 $S n(R^8)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=S e$ 、 $C=N R^8$ 、 $P(=O)(R^8)$ 、 $S O$ 、 $S O_2$ 、 $N R^8$ 、 O 、 S もしくは $C O N R^8$ で置き換えられてよく、また、1以上のH原子は、 F 、 $C l$ 、 $B r$ 、 I 、 $C N$ もしくは $N O_2$ で置き換えられてよい。）または各場合に1以上の基 R^8 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^8 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、またはこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2以上の隣接する置換基 R は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してもよく；

10

R^7 は、出現毎に同一であるか異なり、 R 、基 $A r^2$ または F であり；

$A r^2$ は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R^8 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であり；

R^8 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D または1～20個の C 原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基、または1以上の基 R 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であり；ここで、2以上の置換基 R^8 は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式環構造を互いに形成してもよく、

n は、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3または4であり；

p は、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3または4であり；および

20

q は、1、2、3、4または5である。

【0075】

添え字 q が1であるならば、これは、式(6)の化合物の化合物中の $A r$ が、二価の基であることを意味する。添え字 q が1超であるならば、これは、合計で3個以上のカルバゾール基が式(6)の化合物中の芳香族環構造に結合することを意味する。式(6)の化合物中、 $A r$ は、 $q=2$ に対して三価の基であり、対応して $q>2$ に対して、多価基である。添え字 q は、好ましくは、1または2、特に、好ましくは、 $q=1$ である。

【0076】

本発明にしたがって使用される式(6)のカルバゾール化合物は、好ましくは、120より高い、特に、好ましくは、140より高いガラス転移温度 T_g を有する。

30

【0077】

本発明の目的のために式(6)のカルバゾール化合物は、主として、マトリックス材料および/または正孔輸送材料として機能する。本発明の意味での、正孔輸送材料は、好ましくは、 $-5.4 e V$ 超の $H O M O$ により特徴づけられる。本発明の意味での、電子輸送材料は、好ましくは、 $-2.4 e V$ 未満の $L U M O$ により特徴づけられる。 $H O M O$ および $L U M O$ 位置とエネルギーギャップは、好ましくは、サイクリックヴォルタンメトリーにより測定される。

【0078】

本発明の好ましい態様では、式(6)の化合物中の添え字 n は、出現毎に同一であるか異なり、0または1である。添え字 n は、特に、好ましくは、1である。

40

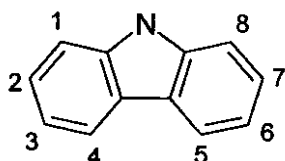
【0079】

ある態様では、式(6)の化合物中の添え字 p は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2であり、特に、好ましくは、0または1である。添え字 p が1であるならば、置換基 R^7 は、好ましくは、カルバゾールの5位または7位に結合し、特に、好ましくは、5位に結合する。添え字 p が2であるならば、置換基 R^7 は、好ましくは、カルバゾールの5位または7位に結合する。

【0080】

明確さのために、カルバゾールの位置の番号付けが、以下の式で示される。

【化 13】



【0081】

10

式(6)中の好ましい基 A_r と R^8 は、フェニルおよび/またはナフチル基のみ、または2個超の縮合芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を有さず、より大きい縮合芳香族構造を有さない複素環式芳香族基を含む。好ましい基 A_r と R^8 は、それゆえ、たとえば、ビフェニル、フルオレン、スピロビフルオレン等のような、フェニルおよび/またはナフチル基から構築される芳香族環構造またはこの型の連結構造である。

【0082】

特に、好ましい基 A_r は、1以上の基 R^7 により置換されてよい1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,3,5-ベンゼン、3,3'-ビフェニル、4,4'-ビフェニル、1,3,5-トリフェニルベンゼン、トリフェニルアミン、2,7-フルオレニレン、1以上の基 R^7 により置換されていてよい2,7-スピロビフルオレニレン、1以上の基 R^7 により置換されていてよいインデノフルオレニレン、1以上の基 R^7 により置換されていてよい(1,1':2',1'',2'',1'''-クアテルフェニル)、4,4'-(2,2'-ジメチルビフェニル)、4,4'-(1,1'-ビナフチル)、4,4'-スチルベニルあるいはジヒドロフェナントレニルである。

20

【0083】

カルバゾール化合物の、特に、好ましい基 R^8 は、同一であるか異なり、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-カルバゾリル、3-カルバゾリル、9-カルバゾリル、トリフェニルアミン、ナフチルジフェニルアミンおよびジナフチルフェニルアミンより成る群から選ばれ、夫々は、1以上の基 R により置換されてよい。ここで、最後に言及した二つの基は、ナフタレンを介して1-あるいは2-位で、またはフェニル基を介して結合されてよい。ここで、2-あるいは3-カルバゾリル基は、好ましくは、芳香族基 A_r により、窒素上で置換される。

30

【0084】

式(6)の化合物のさらに好ましいものは、記号 R は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 $N(A_r^2)_2$ 、または1~5個のC原子を有する直鎖アルキル基、または3~5個のC原子を有する分岐アルキル基(各場合に、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $-R^8C=CR^8$ -もしくは $-O-$ で置き代えられていてもよく、また、1以上のH原子は、 F で置き代えられてよい)、または6~16個のC原子を有するアリール基、または2~16個のC原子を有するヘテロアリール基、またはスピロビフルオレン基(夫々は、1以上の R^8 基により置換されてよい。)、または2個のこれらの構造の組み合わせを表わす。特に好ましい基 R は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチルであり、各場合に、1以上のH原子は、 F で置き代えられてよく、またはフェニル、ナフチルもしくはスピロビフルオレニル基であり、各場合に、1以上の R 基により置換されていてよく、または2個のこれらの構造の組み合わせである。溶液から加工される化合物の場合には、10個までのC原子を有する直鎖あるいは分岐鎖アルキルも好ましい。置換基としての臭素、ボロン酸あるいはボロン酸誘導体は、本発明による更なる化合物の調製のための中間化合物として、たとえば、ポリマー、オリゴマーまたは dendrimer のための、この化合物の使用のために特に好まれる。

40

【0085】

式(6)の化合物の更に好ましいものは、記号 R^7 は、出現毎に同一であるか異なり、

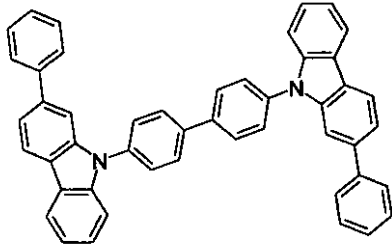
50

好ましい置換基 R に対応して定義され、または Ar² もしくは F を表わす。

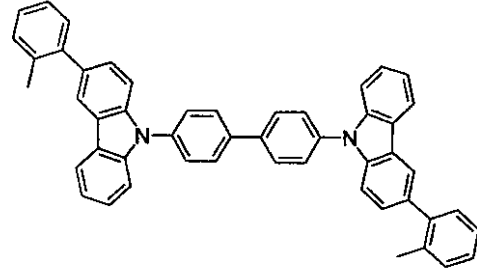
【 0 0 8 6 】

式 (6) の好ましい化合物の例は、以下に示す化合物 (6 - 1) ~ 式 (6 - 9 1) である。

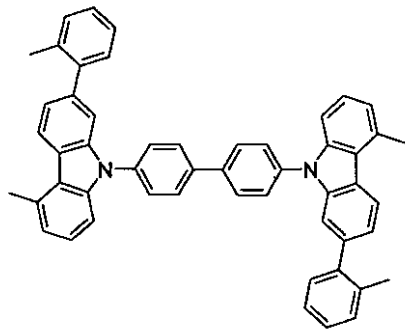
【 化 1 4 - 1 】



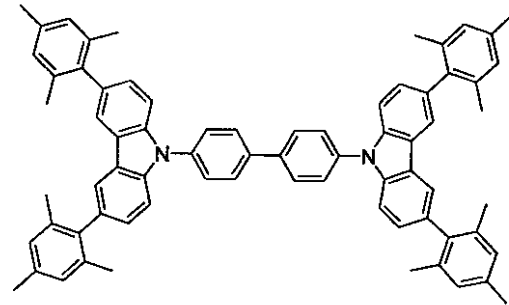
(6-1)



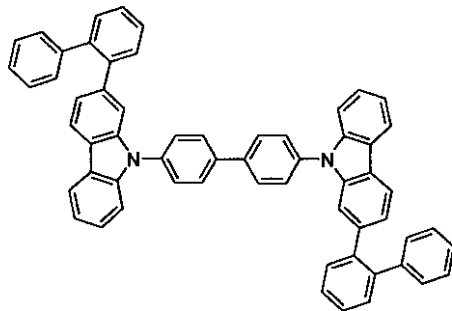
(6-2)



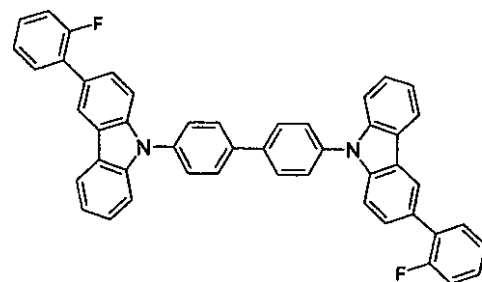
(6-3)



(6-4)



(6-5)



(6-6)

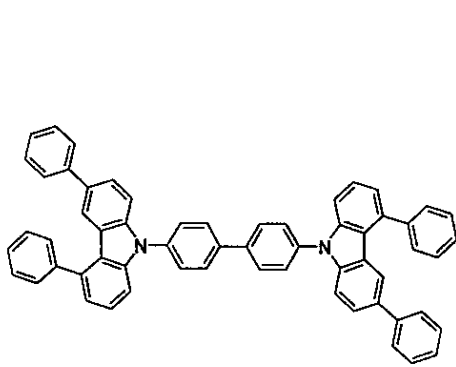
10

20

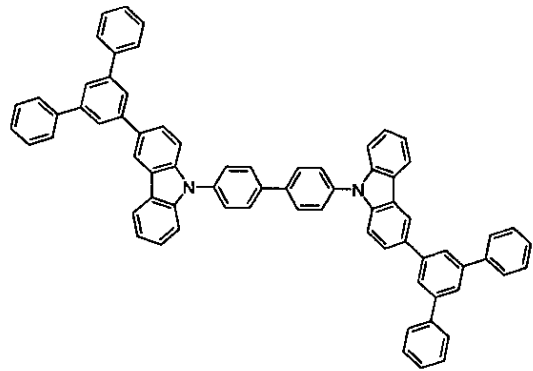
30

40

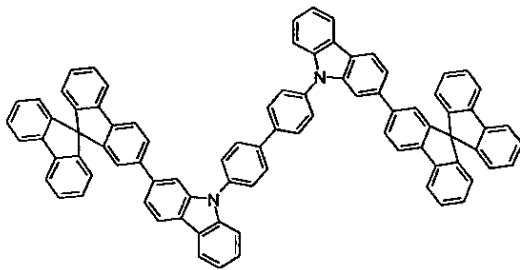
【化 1 4 - 3】



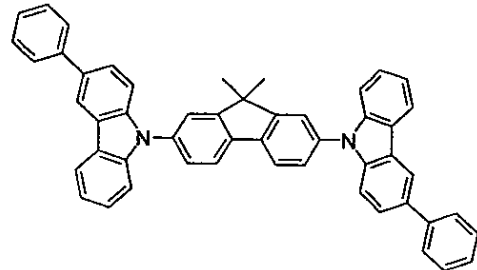
(6-15)



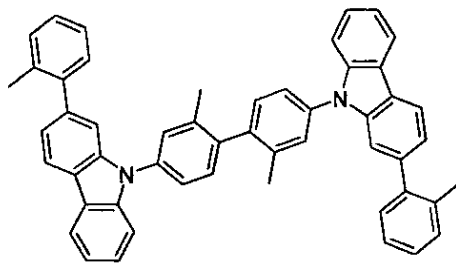
(6-16)



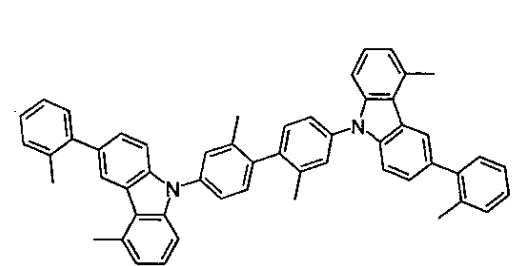
(6-17)



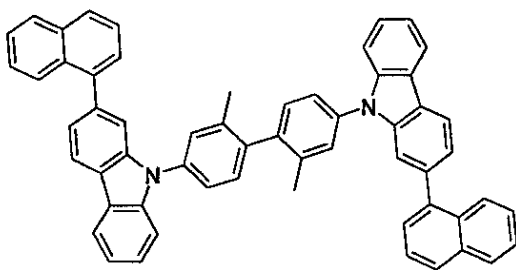
(6-18)



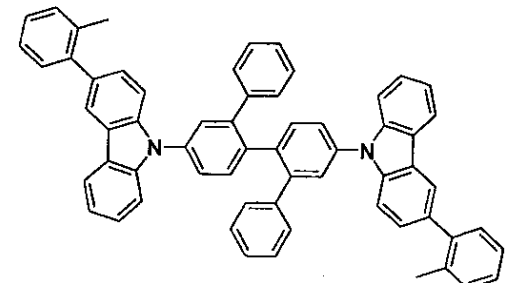
(6-19)



(6-20)



(6-21)



(6-22)

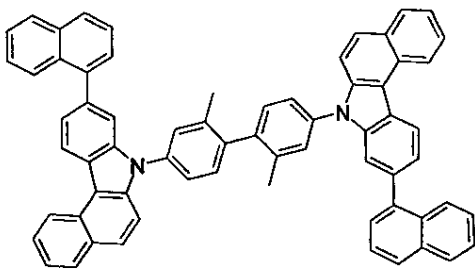
10

20

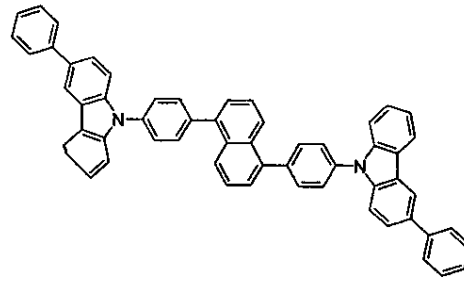
30

40

【化 1 4 - 4】

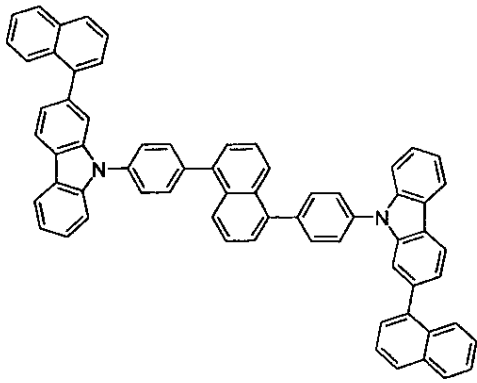


(6-23)

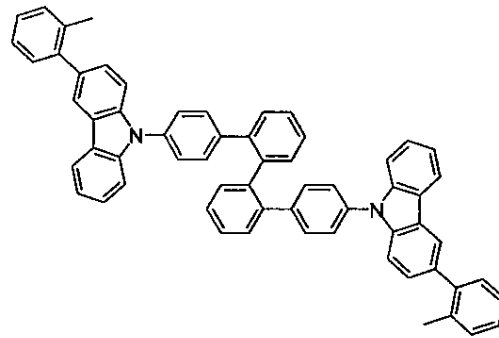


(6-24)

10

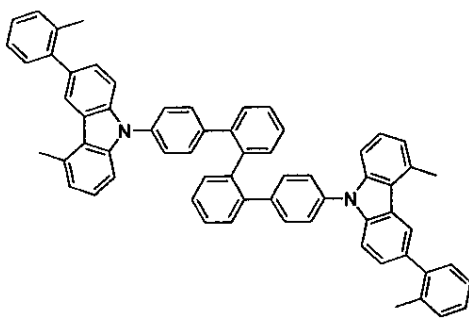


(6-25)

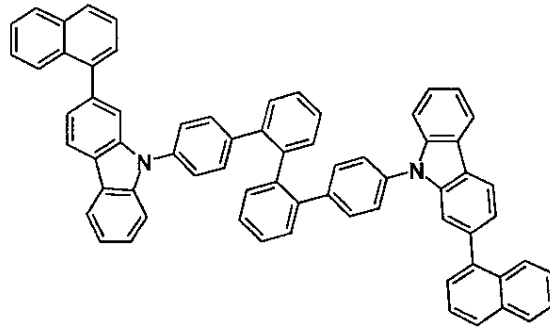


(6-26)

20



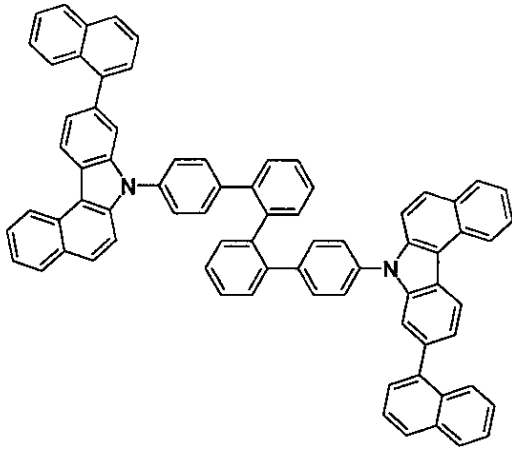
(6-27)



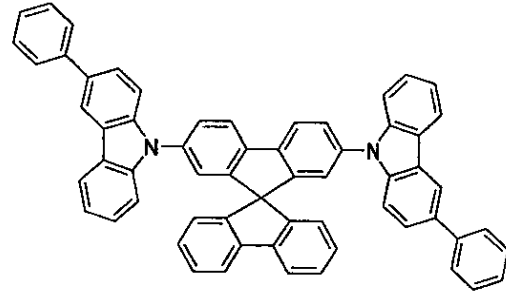
(6-28)

30

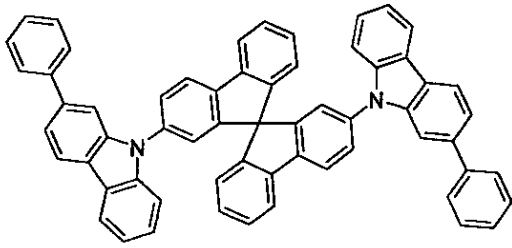
【化 1 4 - 5】



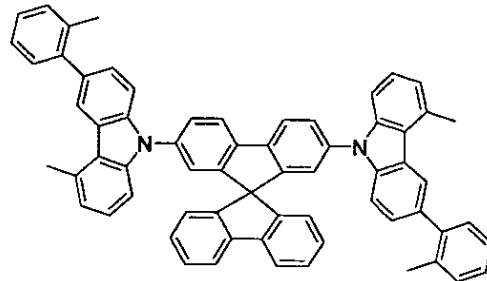
(6-29)



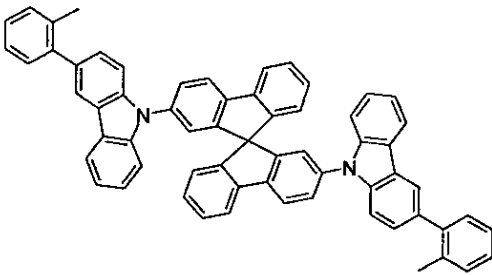
(6-30)



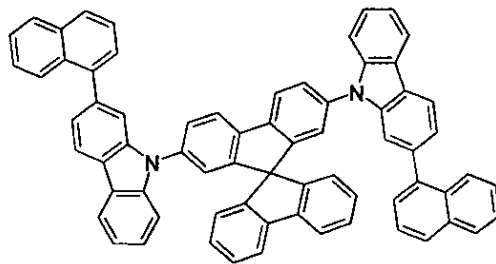
(6-31)



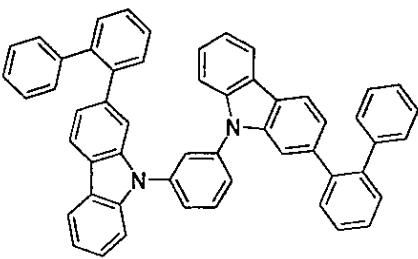
(6-32)



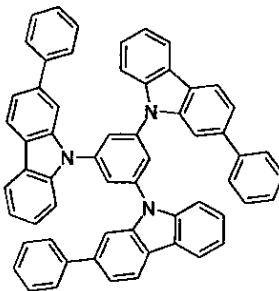
(6-33)



(6-34)



(6-35)



(6-36)

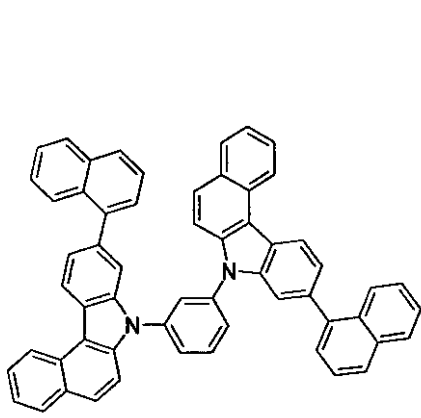
10

20

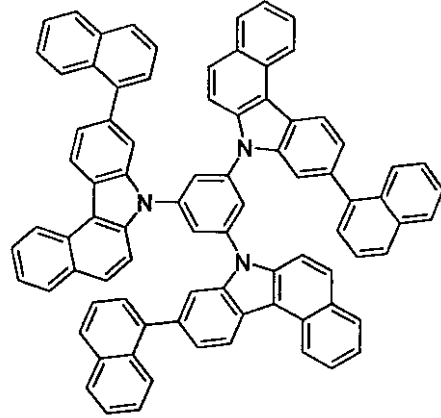
30

40

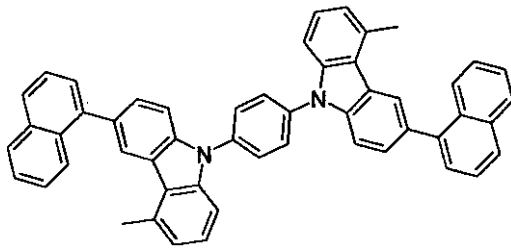
【化 1 4 - 7】



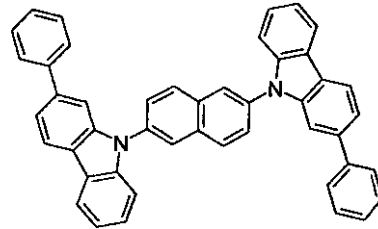
(6-43)



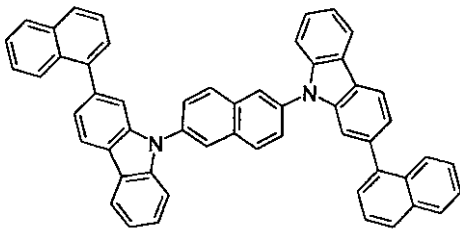
(6-44)



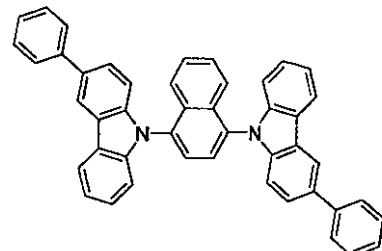
(6-45)



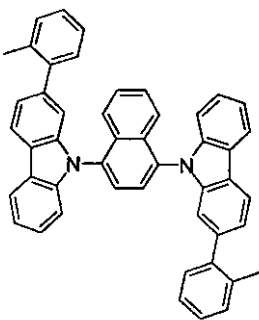
(6-46)



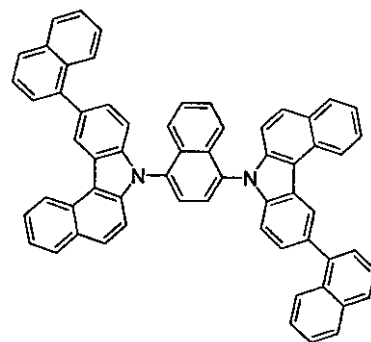
(6-47)



(6-48)



(6-49)



(6-50)

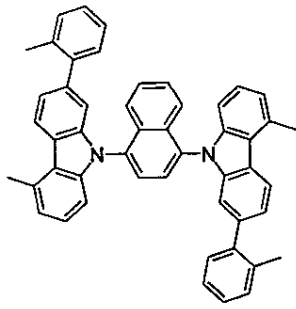
10

20

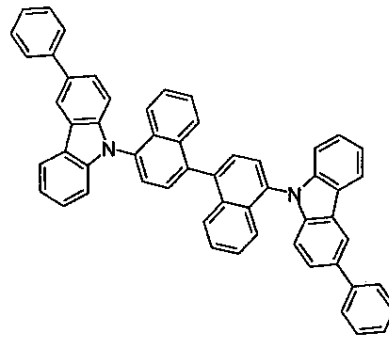
30

40

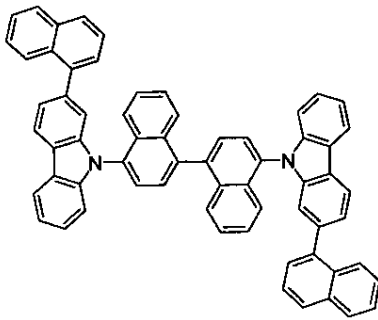
【化 1 4 - 8】



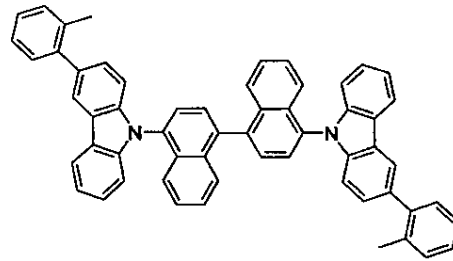
(6-51)



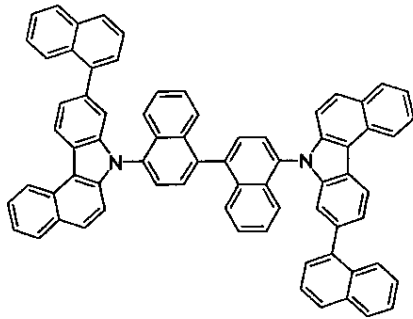
(6-52)



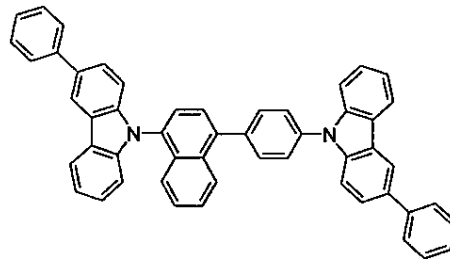
(6-53)



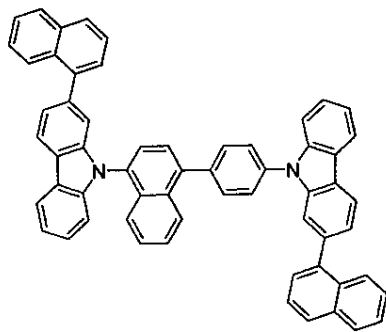
(6-54)



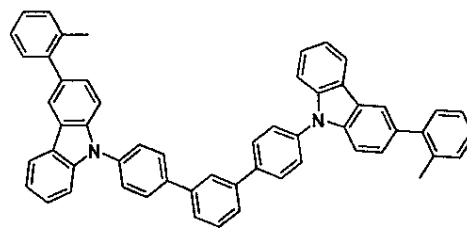
(6-55)



(6-56)



(6-57)



(6-58)

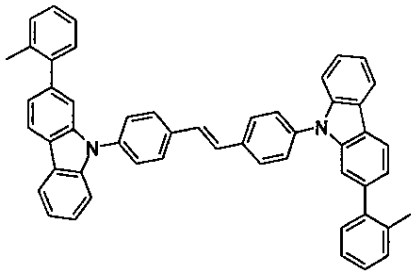
10

20

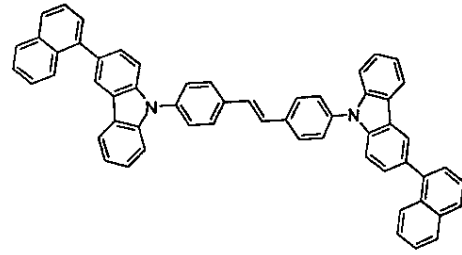
30

40

【化 1 4 - 9】

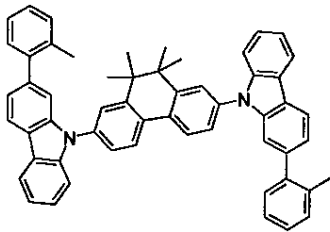


(6-59)

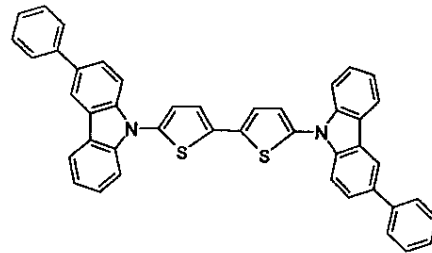


(6-60)

10

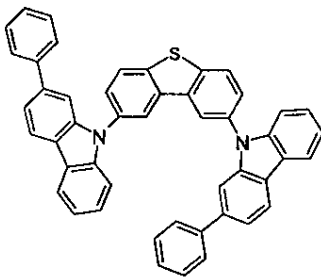


(6-61)

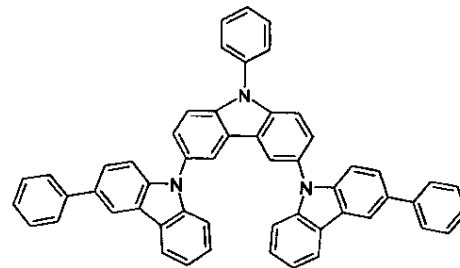


(6-62)

20

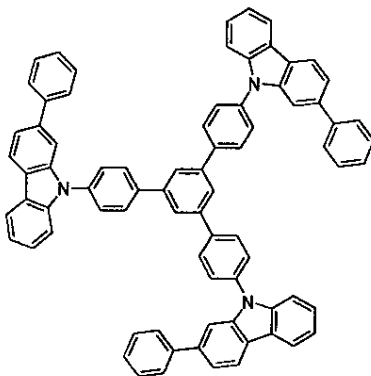


(6-63)

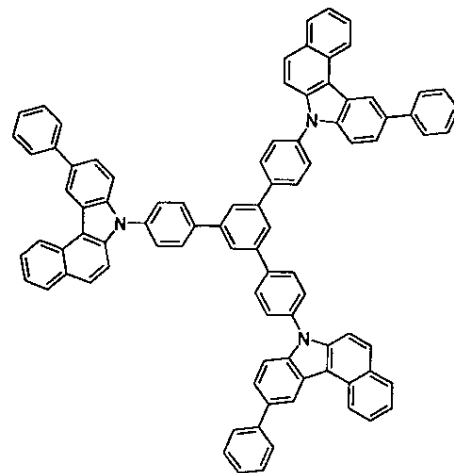


(6-64)

30



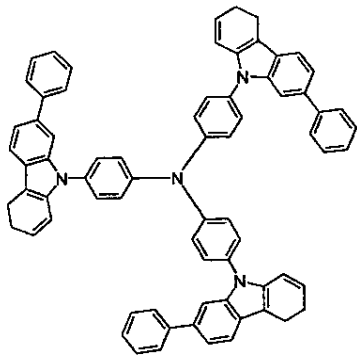
(6-65)



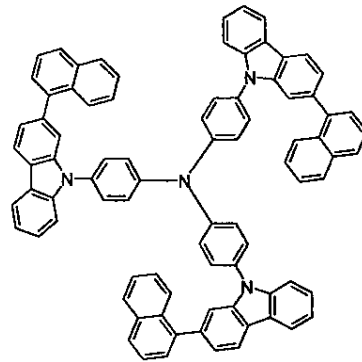
(6-66)

40

【化 1 4 - 1 0】

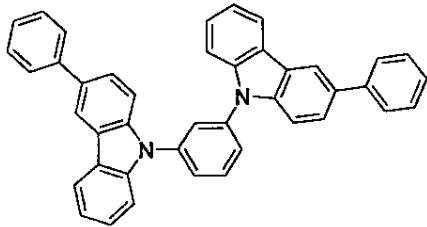


(6-67)

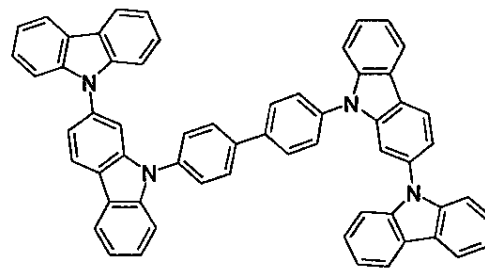


(6-68)

10

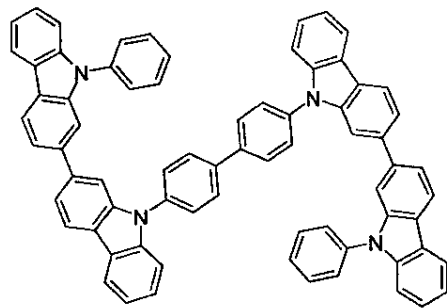


(6-69)

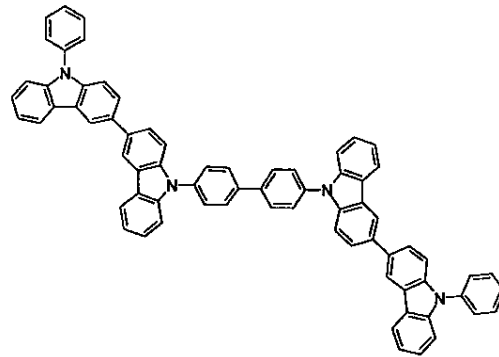


(6-70)

20

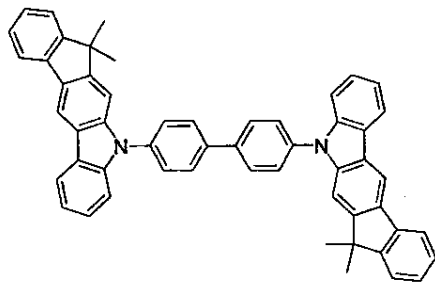


(6-71)

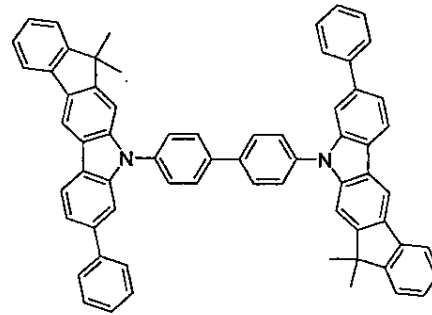


(6-72)

30



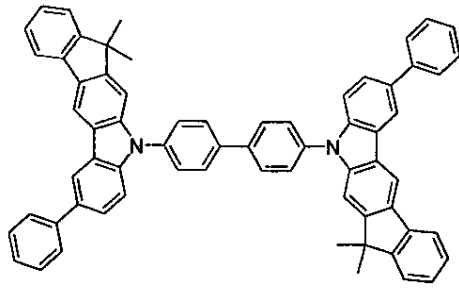
(6-73)



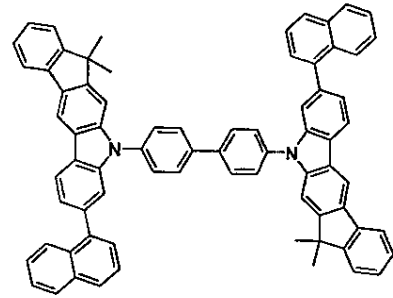
(6-74)

40

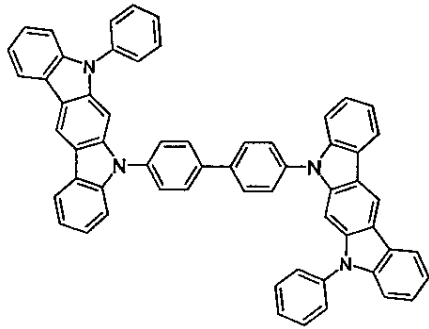
【化 1 4 - 1 1】



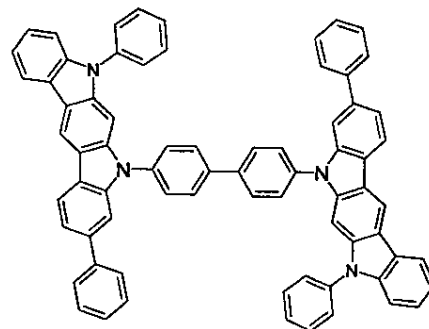
(6-75)



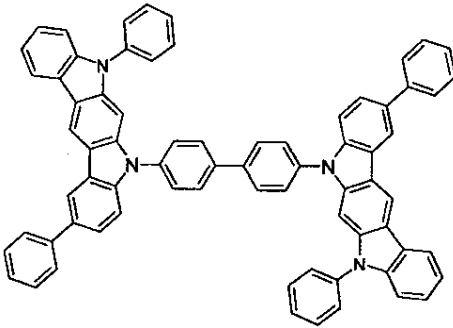
(6-76)



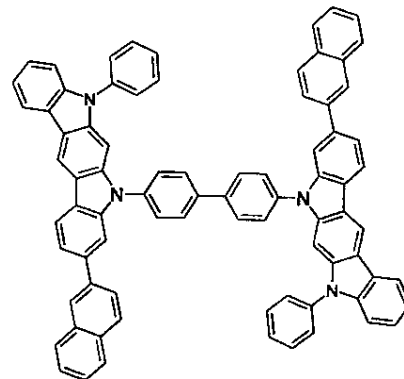
(6-77)



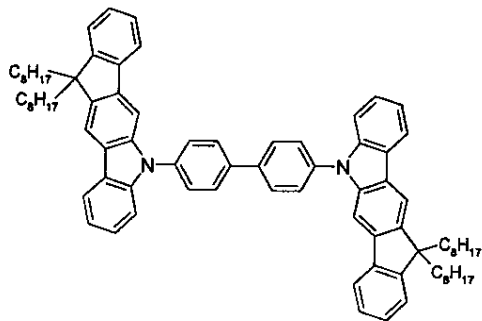
(6-78)



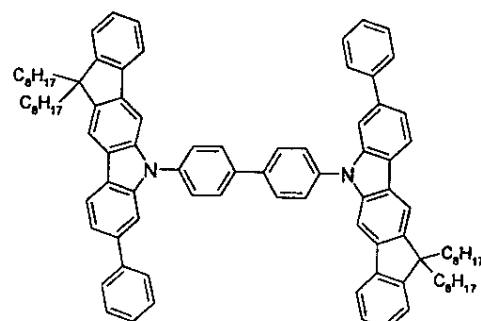
(6-79)



(6-80)



(6-81)



(6-82)

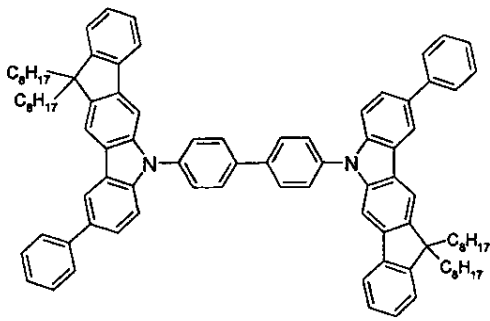
10

20

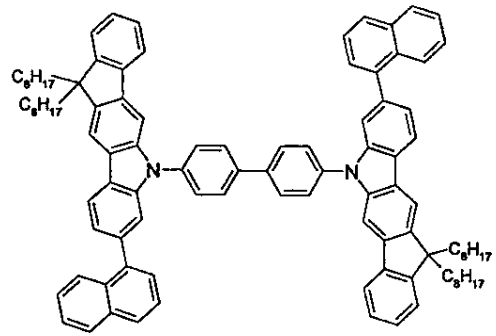
30

40

【化 1 4 - 1 2】

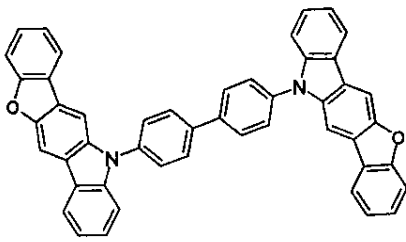


(6-83)

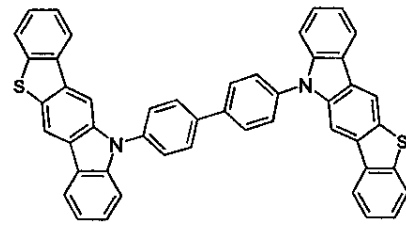


(6-84)

10

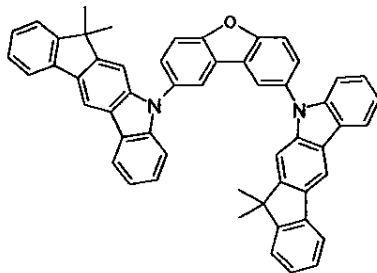


(6-85)

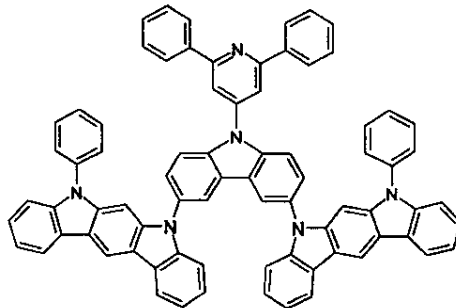


(6-86)

20

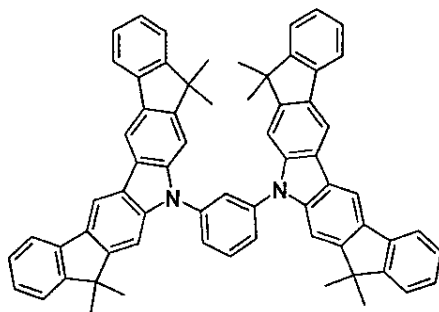


(6-87)

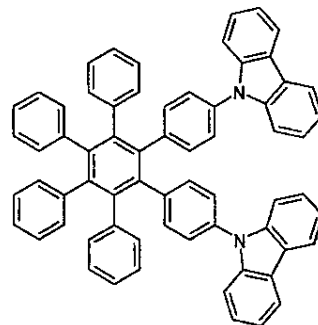


(6-88)

30



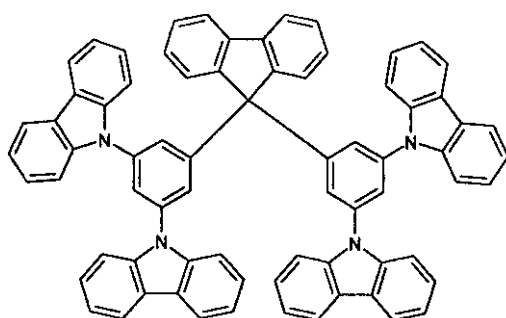
(6-89)



(6-90)

40

【化14-13】



(6-91)

10

【0087】

本発明にしたがう式(6)のカルバゾール化合物は、たとえば、WO 2008/086851に記載されるとおりに、有機化学の標準的方法により合成することができる。この明細書は、参照として本願に組み込まれる。

【0088】

かくして、2-ニトロピフェニル誘導体が、トリアルキルホスフィットと反応して、対応するカルバゾール誘導体を得ることができている(M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619-1624)。この反応は、まず、対応するアリール置換2-ニトロピフェニル誘導体を構築することにより2-アリール置換カルバゾール誘導体を構築するために使用することができ、引き続きトリアルキルホスフィットと反応する。2-アリール置換カルバゾール誘導体は、二臭素化芳香族化合物と標準条件下でハートビッチ-ブッフバルトカップリングでカップルし、式(6)の化合物を得ることができる。ハートビッチ-ブッフバルトカップリングを実行する種々の方法と種々の反応条件が、有機合成分野の当業者に知られている。二臭素化芳香族化合物に代えて、異なる脱離基、たとえば、塩素、ヨウ素、トリフレート、トシレートあるいは一般的にスルホネートを含む対応する化合物を使用することも可能である。三置換芳香族化合物あるいは更により多くの脱離基を含む化合物の使用は、添字qが2以上を表わす式(6)の化合物の対応する合成を可能とする。

20

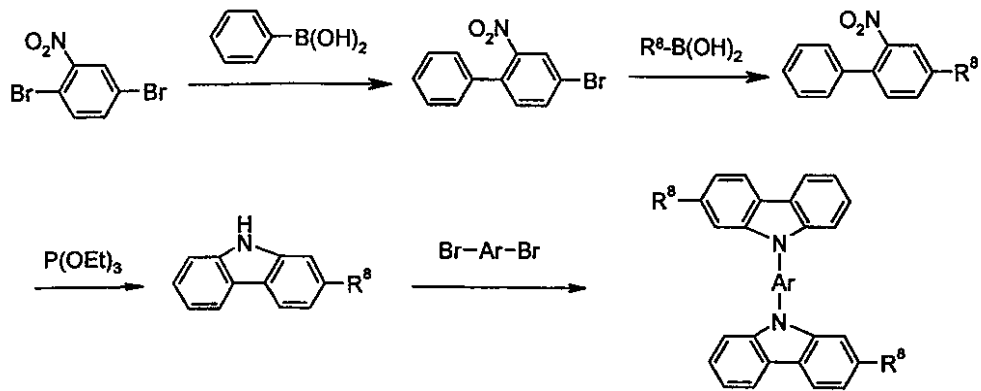
30

【0089】

式(6)の化合物の合成は、以下のスキーム1で示されるが、明確化のために、qは1であるように選択され、置換基RまたはR⁷は示されない：

スキーム1：

【化15】



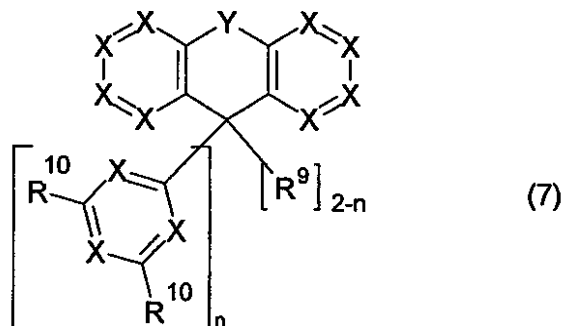
【0090】

本発明の意味での中性化合物は、好ましくは、純粋炭化水素化合物、特に、芳香族炭化水素化合物である。

【0091】

本発明の好ましい態様によれば、中性化合物は、式(7)の化合物である：

【化16-1】

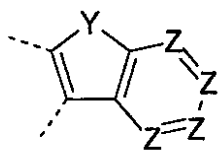


【0092】

式中、使用される記号と添え字は、以下が適用される：

Xは、出現毎に同一であるか異なり、C R⁹であり、または二個の直接隣接する基Xは、以下の式(8)の単位であり；

【化16-2】



式(8)

【0093】

式中、破線の結合は、隣接するC原子への単位の結合であり；

50

Yは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^9)_2$ 、 $C(=C(R^9)_2)$ 、 $Si(R^9)_2$ 、 $C(R^9)_2-C(R^9)_2$ または $CR^9=CR^9$ から選ばれる基であり；

Zは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^9 であり；

R^9 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基または3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基（夫々は、1以上の基 R^{11} により置換されてよい。）、または各場合に1以上の基 R^{10} 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、またはこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2以上の隣接する置換基 R^9 は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族もしくは芳香族環構造を互いに形成してもよく；

R^{10} は、出現毎に同一であるか異なり、H、Dまたは1以上の基 R^9 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であり；

R^{11} は、出現毎に同一であるか異なり、H、DまたはH原子がフッ素により置き代えられてよい1～20個のC原子を有する脂肪族、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以上の隣接する置換基 R^{11} は、モノ-あるいはポリ環式の脂肪族、芳香族もしくは複素環式環構造を互いに形成してもよく、

nは、1または2である。

【0094】

中性化合物およびそれゆえ式(7)のカルバゾール化合物も、好ましくは、70より高い、特に、好ましくは、100より高い、非常に、特に、好ましくは、110より高いガラス転移温度 T_g を有する。

【0095】

式(7)から明らかたとおり $n=2$ は、3,5-位で置換された二個のアリール基は、フルオレンまたは対応する誘導体の9,9'-位で化合物中で結合することを意味し、 $n=1$ は、一個のこのようなアリール基とさらなる基 R^9 が存在することを意味する。

【0096】

本発明の態様では、記号Xは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^9 である。

【0097】

式(7)の単位中のZは、好ましくは、 CR^9 である。

【0098】

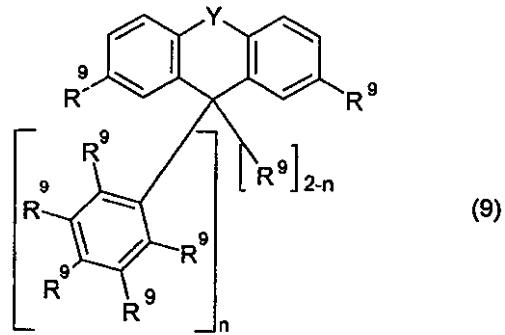
式(7)の化合物の好ましい態様は、式(9)、(10)および(11)の化合物である。

10

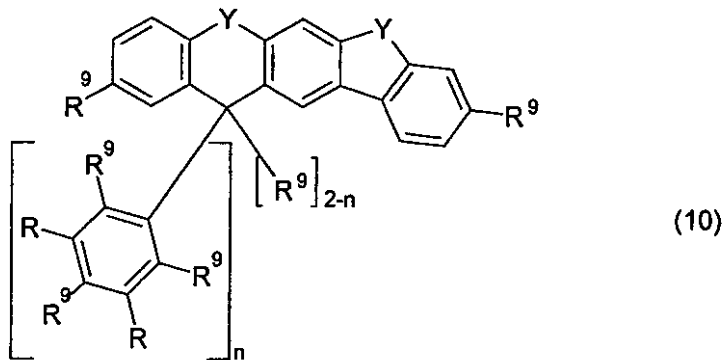
20

30

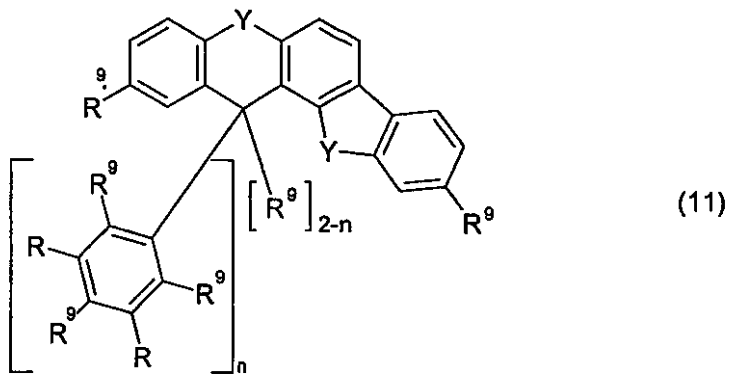
【化17】



10



20



30

【0099】

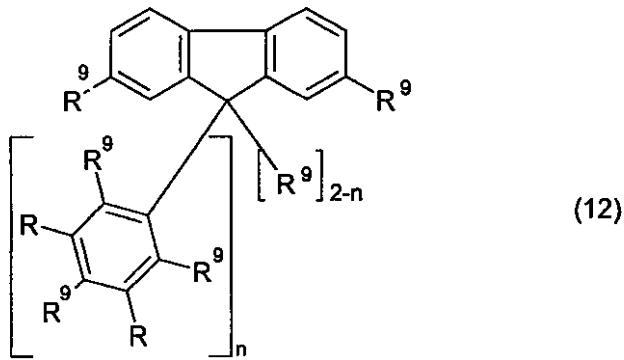
式中、使用される記号と添え字は、上記に示される意味を有する。

【0100】

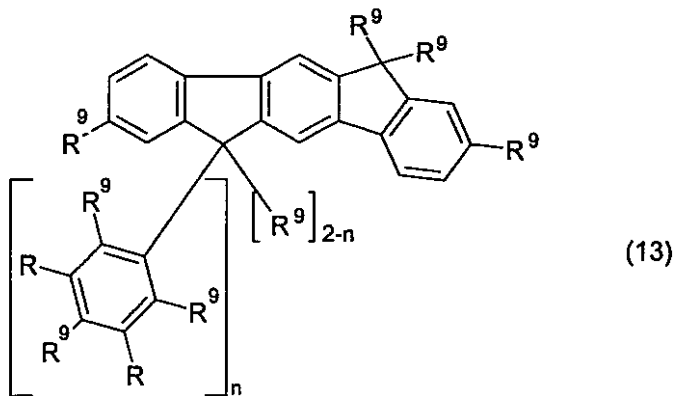
式(12)、(13)および(14)の化合物が、さらに、好ましい。

40

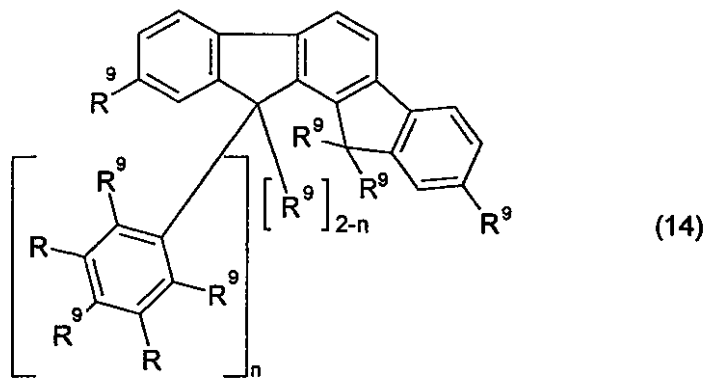
【化18】



10



20



30

【0101】

式中、使用される記号と添え字は、上記に示される意味を有する。

40

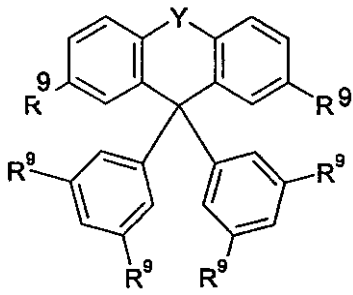
【0102】

本発明の好ましい態様では、 $n = 2$ である。

【0103】

式(7)の化合物のさらに好ましい態様は、式(15)の化合物である。

【化 19】



(15)

10

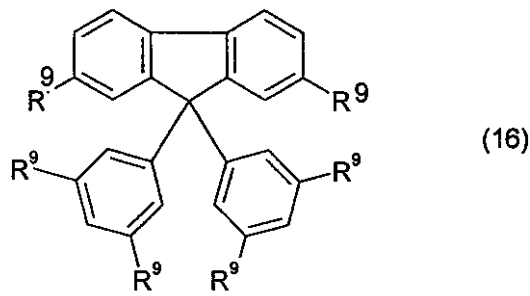
【0104】

式中、使用される記号と添え字は、上記に示される意味を有する。

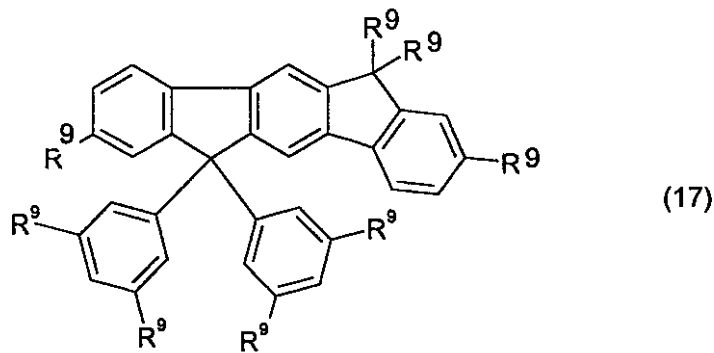
【0105】

本発明の特に、好ましい態様は、以下の式(16)、(17)および(18)の化合物である。

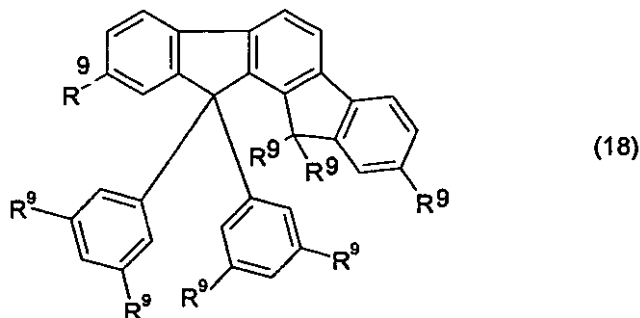
【化20】



10



20



30

【0106】

式中、使用される記号と添え字は、上記に示される意味を有する。

【0107】

本発明のさらなる態様では、上記言及した式(7)~(18)の化合物中の R^9 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族基 R^9 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である。さらに好ましい置換基 R^9 は、これらが、本発明のさらなる化合物の合成における価値ある中間体であること

40

【0108】

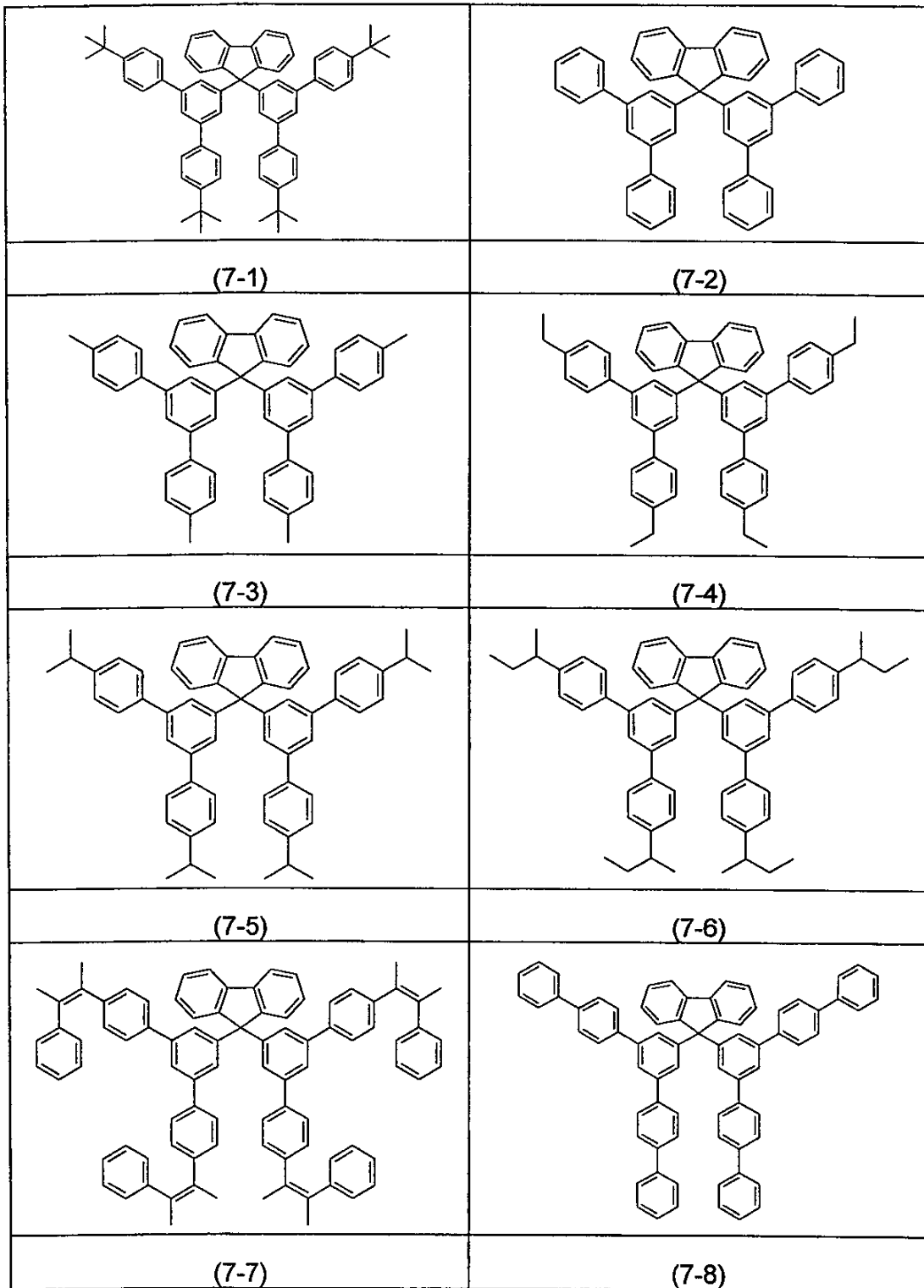
本発明のさらに好ましい態様では、上記言及した式(7)~(18)の化合物中のすべての記号 R^9 は、同一に選ばれる。この選好は、化合物のより簡単な合成入手可能性により説明することができる。

【0109】

式(7)~(18)の化合物の好ましい例は、以下に示す式(7-1)~(7-32)の化合物である。

50

【化 2 1 - 1】



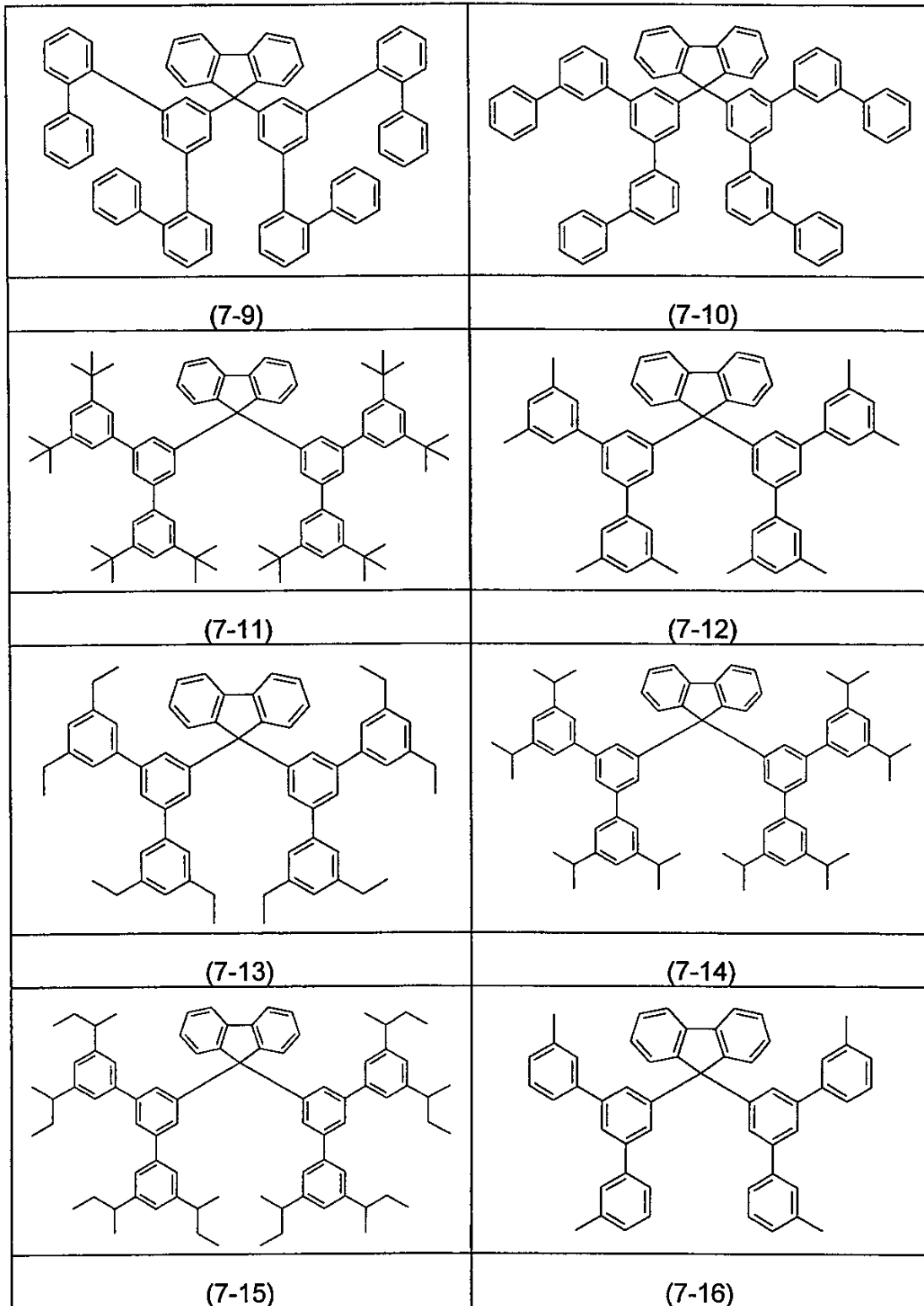
10

20

30

40

【化 2 1 - 2】



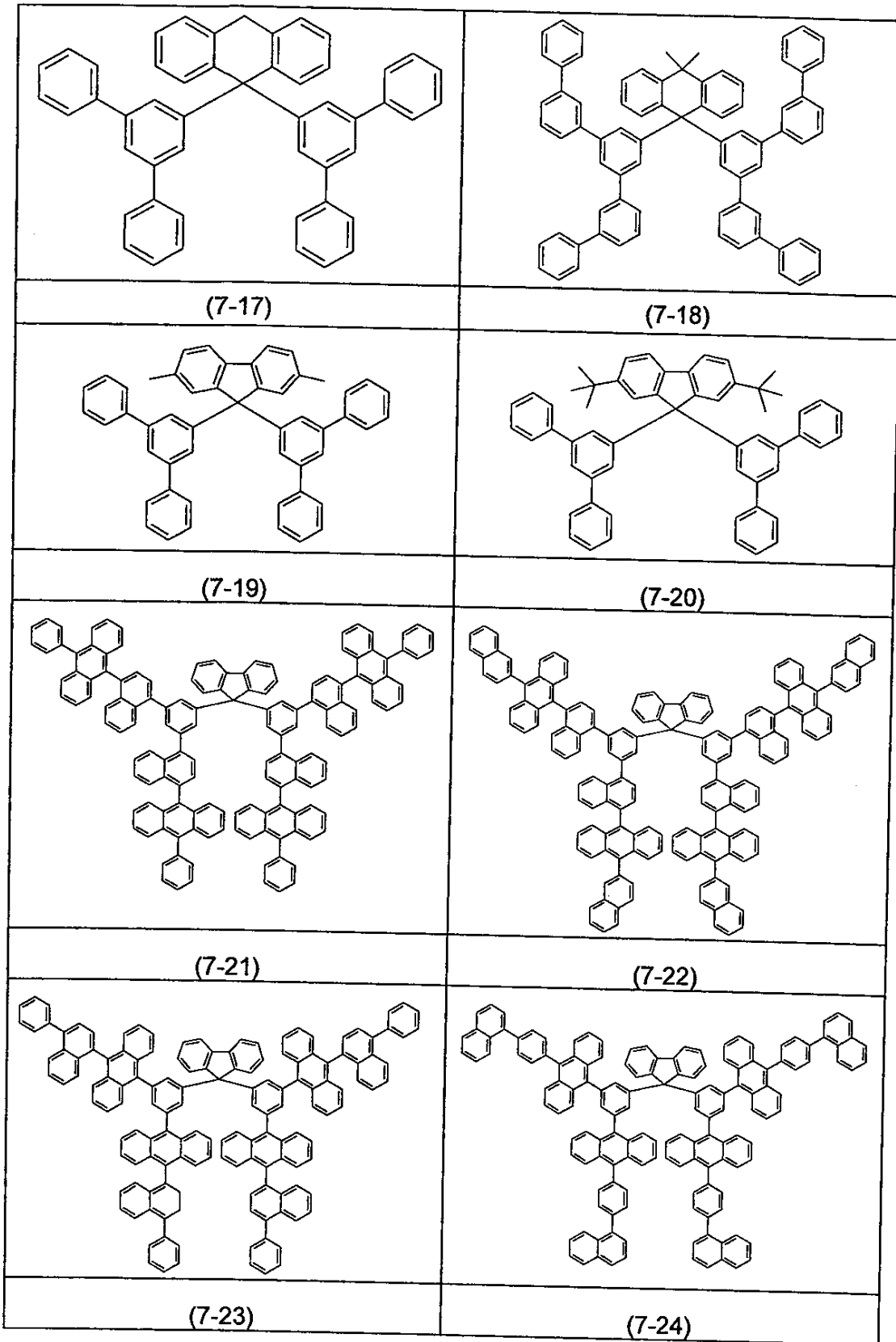
10

20

30

40

【化 2 1 - 3】



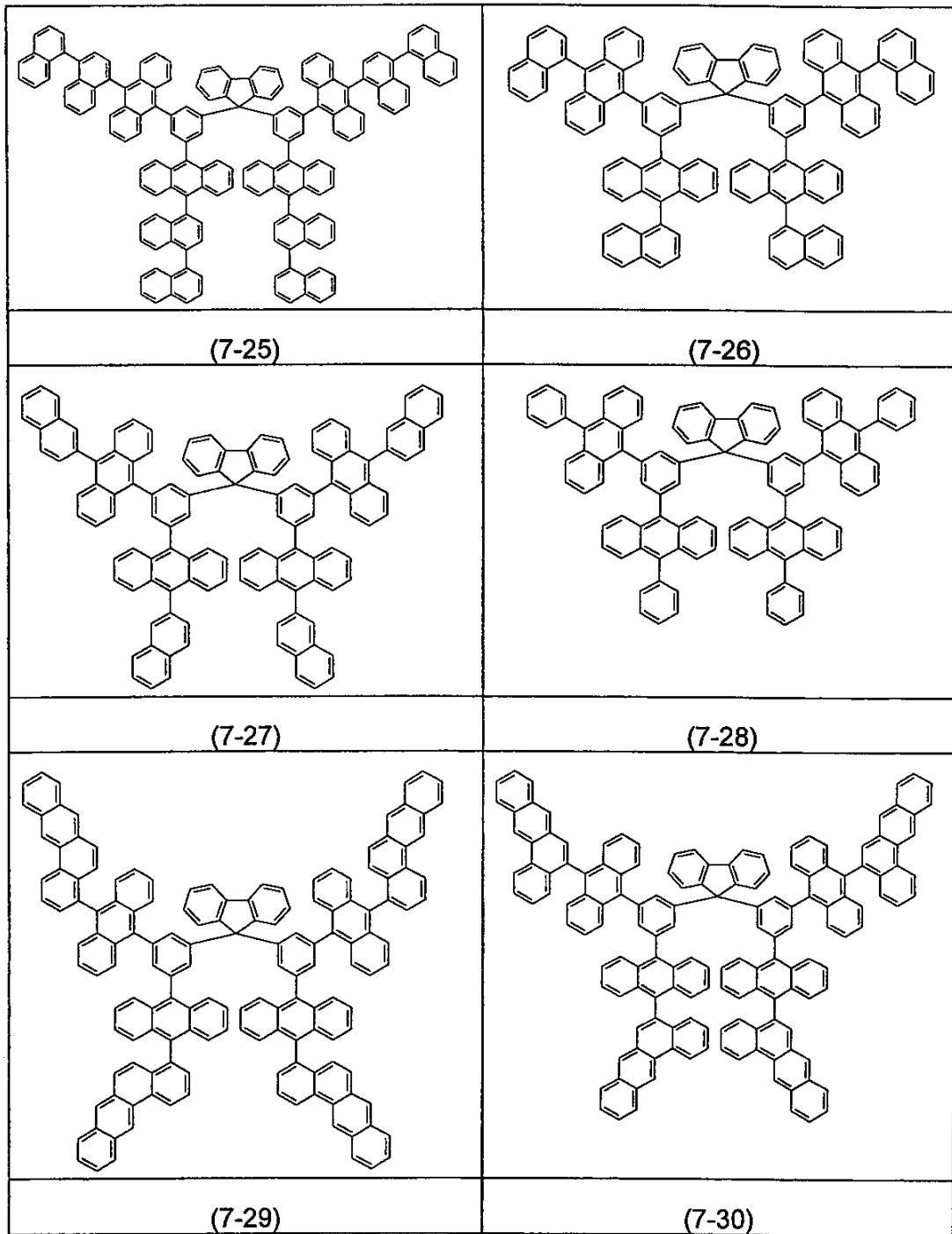
10

20

30

40

【化 2 1 - 4】



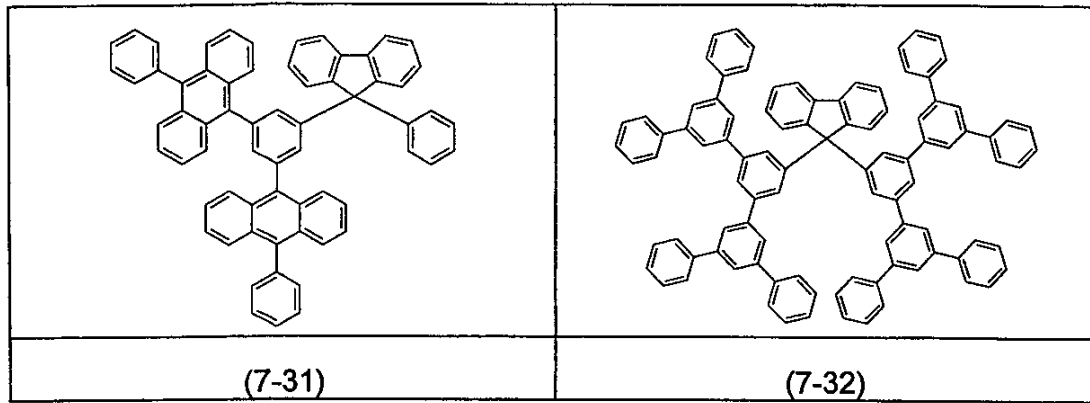
10

20

30

40

【化 2 1 - 5】

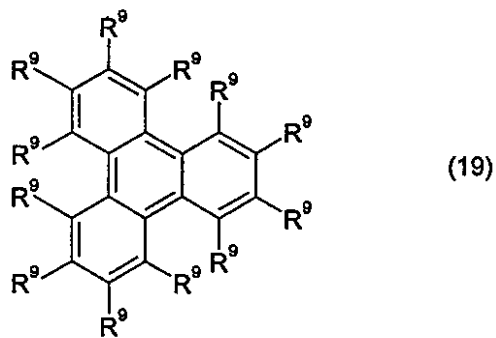


10

【 0 1 1 0】

本発明のさらなる態様によれば、中性化合物は、式(19)の化合物である。

【化 2 2】



20

30

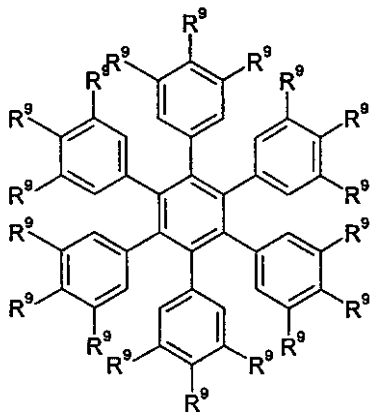
【 0 1 1 1】

式中、 R^9 は、式(7)に関連して示される意味を採用することができる。

【 0 1 1 2】

本発明のなおさらなる態様によれば、中性化合物は、式(20)の化合物である。

【化23】



(20)

10

【0113】

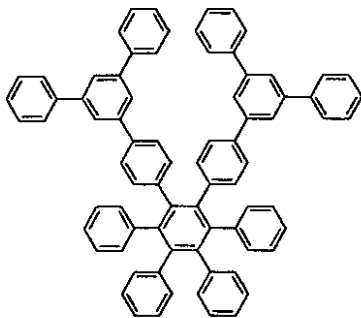
式中、 R^9 は、式(7)に関連して示される意味を採用することができる。

【0114】

式(20)の特に、好ましい中性化合物は、以下の構造である：

20

【化24】



30

【0115】

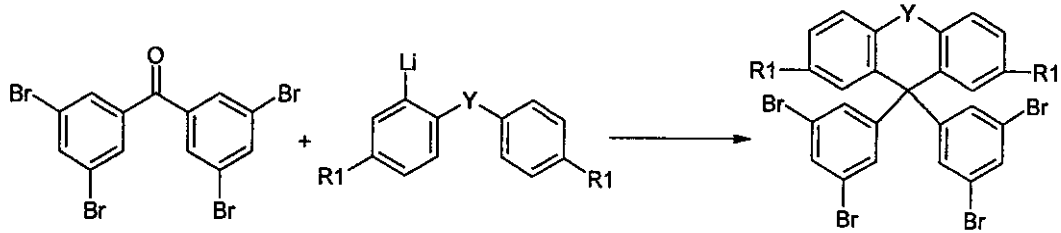
本発明による式(7)の化合物は、当業者に一般的に知られる合成方法により調製することができる。本発明の対称置換された化合物に使用される出発化合物は、たとえば、3,3',5,5'-テトラプロモベンゾフェノン (Eur. J. Org. Chem. 2006, 2523-2529) であり得る。これが、たとえば、スキーム2にしたがって、置換あるいは非置換2-リチオビフェニル、2-リチオジフェニルエーテル、2-リチオジフェニルチオエーテル、2-(2-リチオフェニル)-2-フェニル-1,3-ジオキサンもしくは2-リチオフェニルジフェニルアミンと反応して、対応するトリアリールメタノールを得、ついで、酸性条件下、たとえば、酢酸と臭化水素等の鉱酸の存在下、環化される。この反応に必要とされる有機金属化合物は、n-ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物を使用する対応するアリール臭化物(2-プロモビフェニル、2-プロモジフェニルエーテル、2-プロモジフェニルチオエーテル、2-(2-プロモフェニル)-2-フェニル-1,3-ジオキサン、2-プロモフェニルジフェニルアミン等)の金属転移により調製することができる。同様に、対応するグリニャール化合物を使用することも勿論可能である。

40

【0116】

スキーム2

【化25】



【0117】

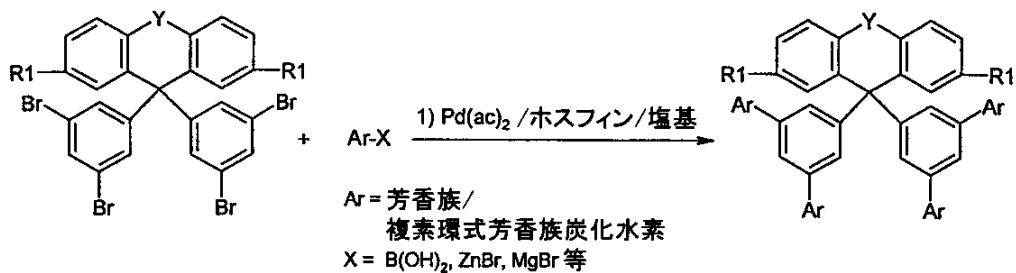
10

こうして製造された四臭化物は、当業者に知られる方法によりさらに変換することができる。ボロン酸とのパラジウム触媒反応（スズキカップリング）または有機錫化合物とのパラジウム触媒反応（ネグシカップリング）は、本発明による芳香族もしくは複素環式芳香族化合物を生じる（スキーム3）。

【0118】

スキーム3

【化26】



20

【0119】

30

臭素官能基は、有機リチウム化合物もしくはグリニャール試薬を使用する金属化により求電子基に変換することができ、次いで、たとえば、アリール-ボロンハロゲン化物、アルデヒド、ケトン、ニトリル、エステル、ハロゲン化エステル、一酸化炭素、アリールホスフィンハロゲン化物、ハロゲンスルホン酸、ハロアリールスルホン酸等の種々の求電子試薬にカップルし、ここで得られた化合物は、本発明の最終生成物であるか、さらに反応することができる代替の中間体であり得る。

【0120】

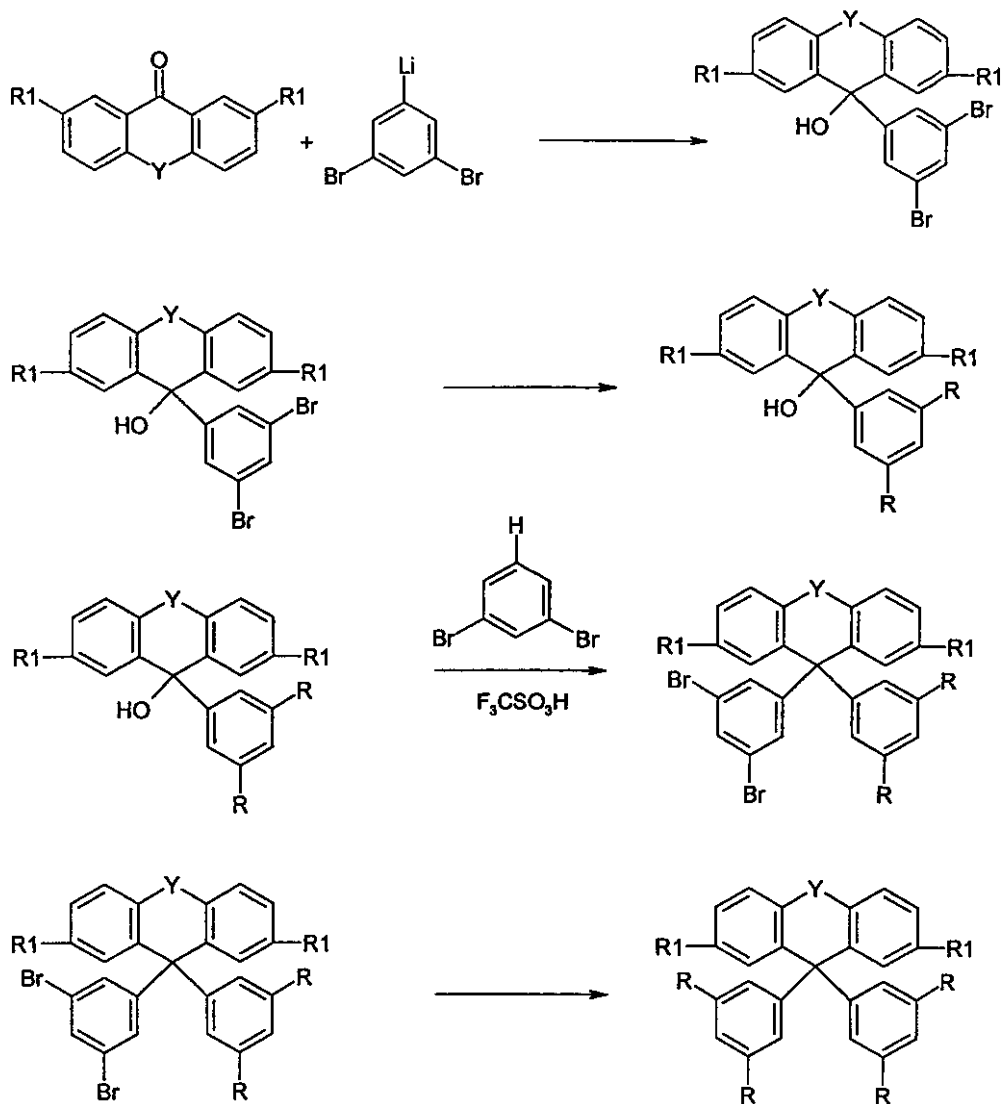
本発明の非対称的に置換された化合物は、フルオレンおよび類似するアリールケトンから出発して、カルボニル基上への、アリール金属化合物たとえば、1-リチオ-3,5-ジプロモベンゼンの付加、一つの官能基の付着による上記言及された方法の一つによる臭素化芳香族化合物の変換および引き続き1,3-ジプロモベンゼン上の酸触媒フリーデル-クラフトアリール化を介するその他の官能基の導入および上記言及された方法の一つによる臭素化芳香族化合物の変換によるスキーム4によって得ることができる（Org. Lett. 2001, 3(15), 2285参照。）。

40

【0121】

スキーム4

【化27】



10

20

30

【0122】

対応するインデノフルオレン誘導体およびインデノカルバゾール誘導体とさらなる式(7)の化合物の誘導体は、対応して合成することができる。

【0123】

上記記載されたおよび本発明にしたがって使用される化合物、特に、臭素、沃素、トリフレート、トシレート、ボロン酸、ボロン酸エステル等の反応性脱離基で置換された化合物は、対応するダイマー、トリマー、テトラマー、ペンタマー、オリゴマー、ポリマーの調製のためのモノマーとしてまたは dendrimer のコアとして使用することができる。ここで、オリゴマー化またはポリマー化は、好ましくは、ハロゲン官能基またはボロン酸官能基を介して実行される。

40

【0124】

既述したとおり、本発明の化合物は、三重項エミッター化合物をも含む。本発明の意味での三重項エミッター化合物(燐光発光化合物)は、比較的高いスピン多重度、すなわち、スピン状態 > 1 の励起状態から、特に、励起三重項状態から室温でルミネッセンスを呈する化合物である。本発明の目的のために、第2および第3遷移金属列からの遷移金属を含むすべてのルミネッセンス化合物、特に、すべてのルミネッセンスイリジウム、白金および銅化合物が、燐光化合物とみなされるべきである。

50

【 0 1 2 5 】

本発明の好ましい態様では、三重項エミッター化合物は、赤色燐光発光化合物または緑色燐光発光化合物である。

【 0 1 2 6 】

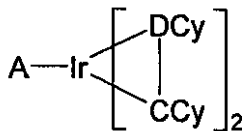
三重項エミッター化合物（燐光発光化合物）として適切なものは、特に、好ましくは、可視域で適切な励起により発光し、加えて、20より大きい原子番号、好ましくは、38～84の原子番号、特に、好ましくは、56～80の原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物が、好ましくは、三重項エミッター化合物として使用される。

10

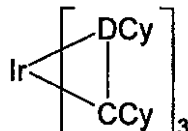
【 0 1 2 7 】

三重項エミッター化合物としての、本発明の、特に、好ましい混合物は、式(21)～(24)の化合物を含む。

【化28】

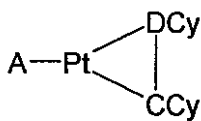


式(21)

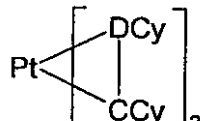


式(22)

20



式(23)



式(24)

30

【 0 1 2 8 】

式中、使用される記号には、以下が適用される：

DCyは、出現毎に同一であるか異なり、少なくとも一つのドナー原子、好ましくは、窒素、カルベン型の炭素または燐を含む環状基であり、環状基はドナー原子を介して金属に結合し、環状基は1以上の(上記定義されるとおりの)置換基R¹を順に担持してもよく、；DCyとCCyは、共有結合を介して互いに結合し、

CCyは、出現毎に同一であるか異なり、炭素原子を含む環状基であり、環状基は炭素原子を介して金属に結合し、環状基は1以上の基R³を順に担持してもよく、

Aは、出現毎に同一であるか異なり、モノアニオン性2座キレートリガンド、好ましくは、ジケトンリガンドであり、および

40

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、上記定義されるとおりの請求項1による基R¹の意味を有する。

【 0 1 2 9 】

複数の基R¹との間の環構造の形成は、基DCyとCCyとの間に存在するブリッジを可能とする。さらにまた、複数の基R¹との間の環構造の形成は、2あるいは3個のリガンドCCy-DCyとの間または1あるいは2個のリガンドCCy-DCyとリガンドAとの間に存在するブリッジを可能とし、多座あるいはポリポダルリガンド系を生じる。

【 0 1 3 0 】

前記のエミッターの例は、WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 04/081017、WO 05/033244、WO 05/042550、WO 0

50

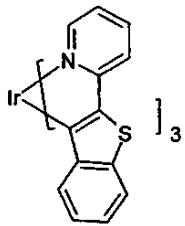
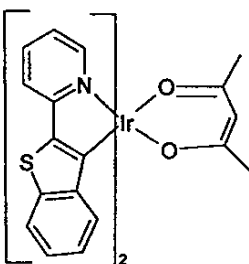
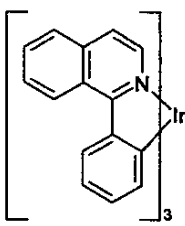
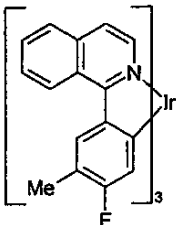
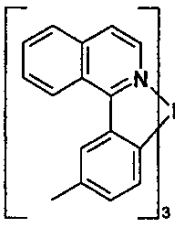
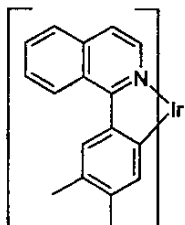
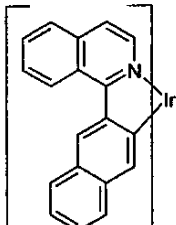
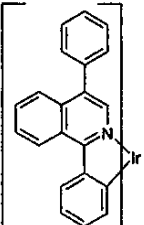
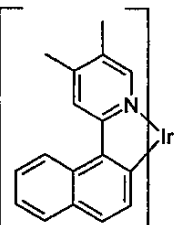
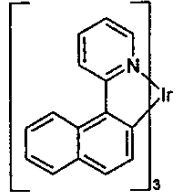
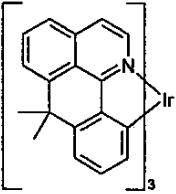
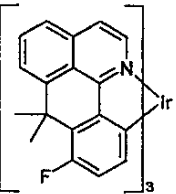
5/113563、WO 06/008069、WO 06/061182、WO 06/081973、DE 102008027005.9、DE102008027005およびDE 102009007038により明らかにされている。一般的には、燐光発光OLEDまたはPLEDのための先行技術にしたがって使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に知られるようなすべての燐光発光錯体が適切であり、当業者は進歩性を必要とせず、更なる燐光発光化合物を使用することができよう。特に、当業者は、どの発光色でどの燐光発光錯体が発光するかを承知している。

【0131】

適切な燐光発光化合物の例は、以下の表に示される構造(T-1)~(T-140)である。

【化29-1】

10

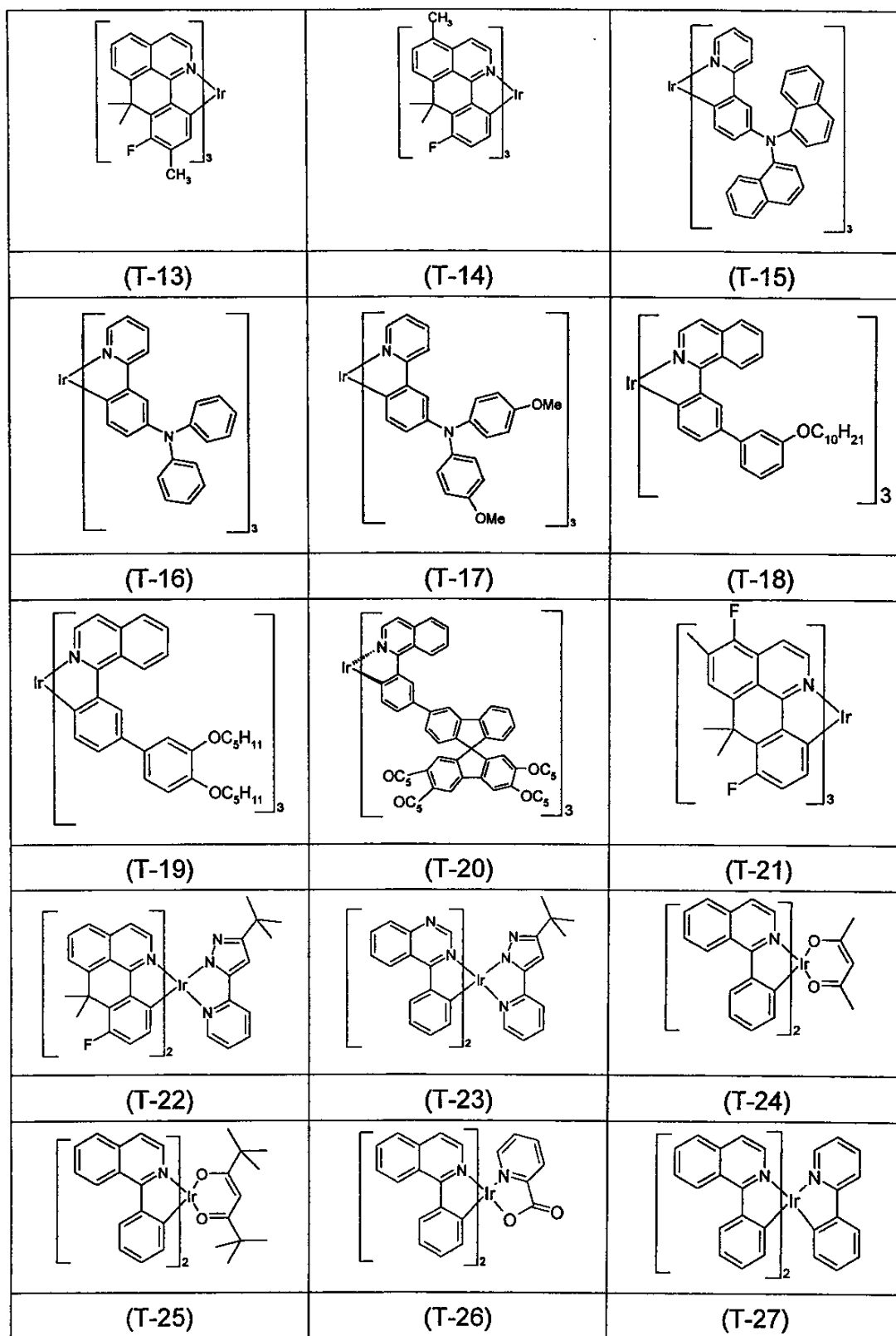
		
(T-1)	(T-2)	(T-3)
		
(T-4)	(T-5)	(T-6)
		
(T-7)	(T-8)	(T-9)
		
(T-10)	(T-11)	(T-12)

20

30

40

【化 2 9 - 2】



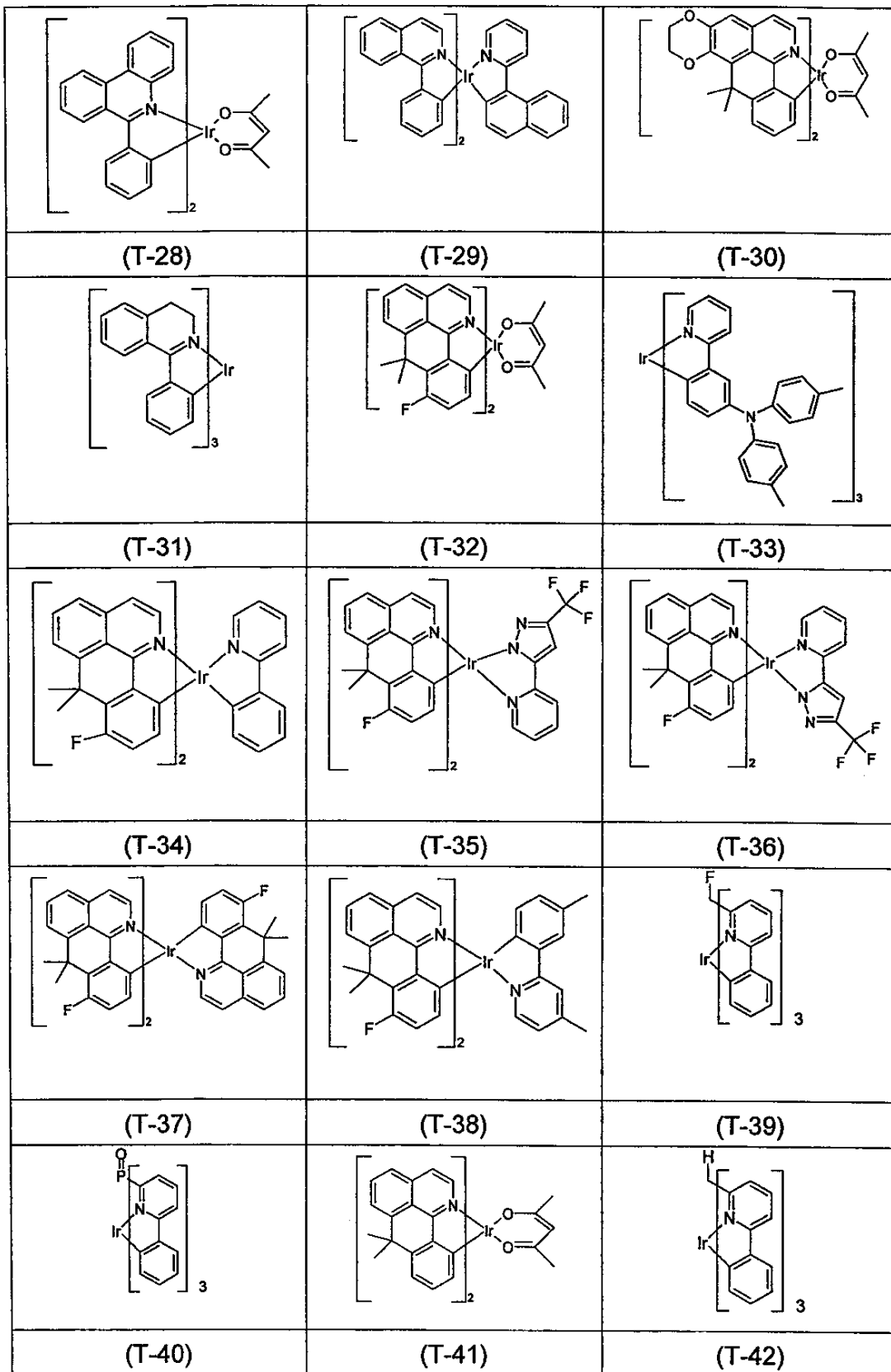
10

20

30

40

【化 2 9 - 3】



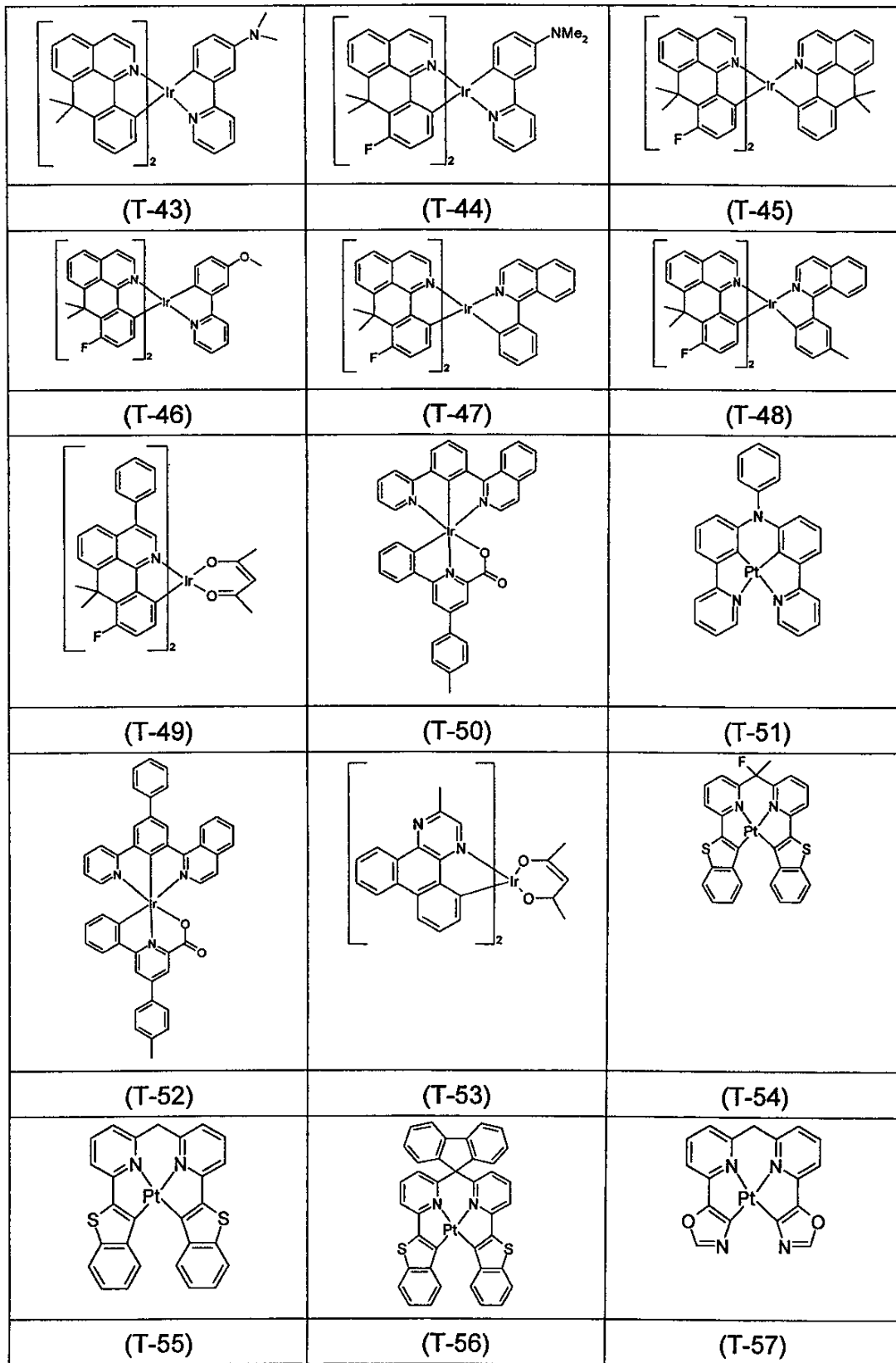
10

20

30

40

【化 2 9 - 4】



10

20

30

40

【化 29 - 5】

(T-58)	(T-59)	(T-60)
(T-61)	(T-62)	(T-63)
(T-64)	(T-65)	(T-66)
(T-67)	(T-68)	(T-69)
(T-70)	(T-71)	(T-72)

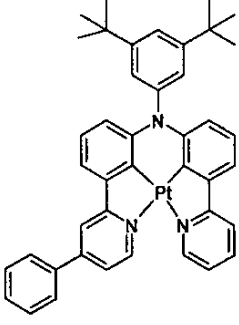
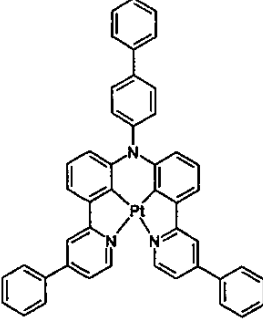
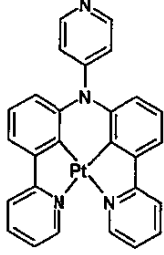
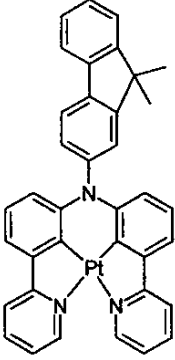
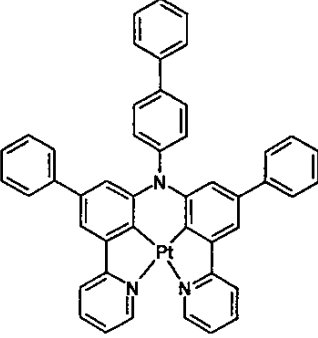
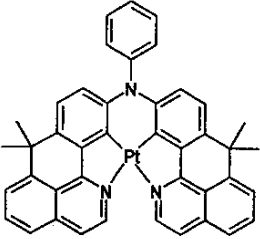
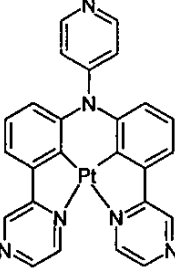
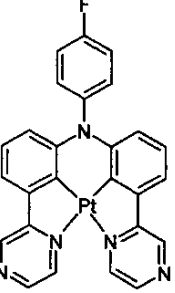
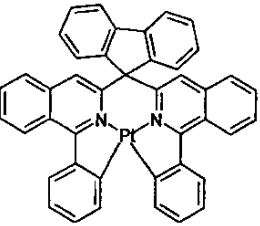
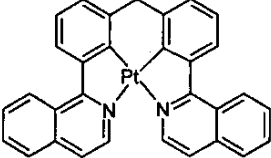
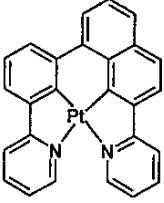
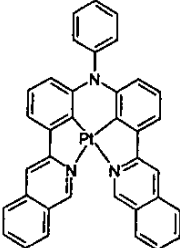
10

20

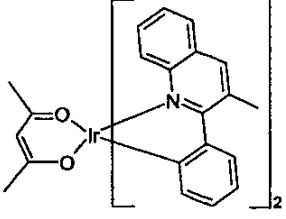
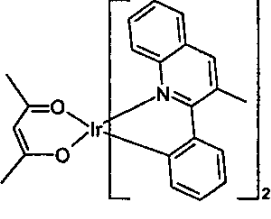
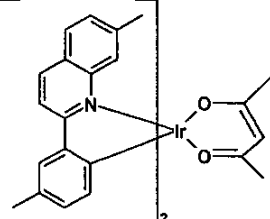
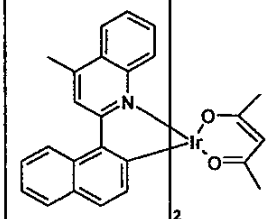
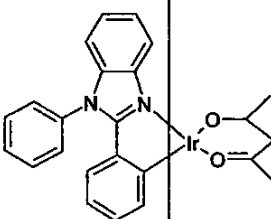
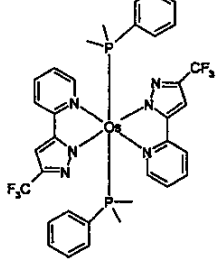
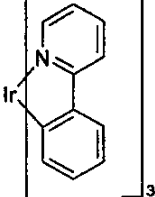
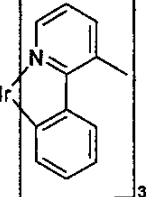
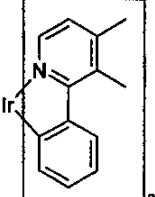
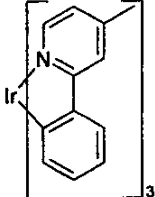
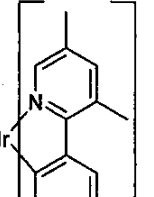
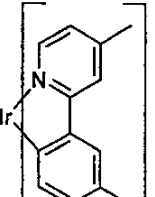
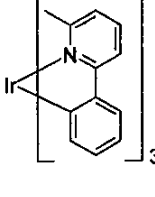
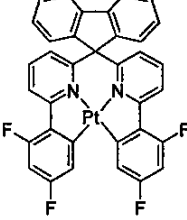
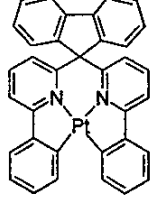
30

40

【化 2 9 - 6】

			10
(T-73)	(T-74)	(T-75)	
			20
(T-76)	(T-77)	(T-78)	
			30
(T-79)	(T-80)	(T-81)	
			40
(T-82)	(T-83)	(T-84)	

【化 2 9 - 7】

		
(T-85)	(T-86)	(T-87)
		
(T-88)	(T-89)	(T-90)
		
(T-91)	(T-92)	(T-93)
		
(T-94)	(T-95)	(T-96)
		
(T-97)	(T-98)	(T-99)

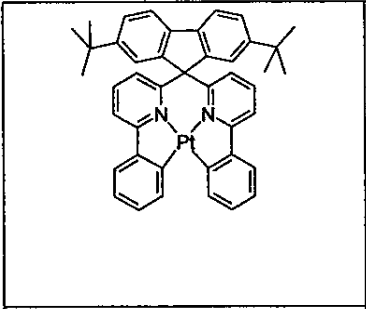
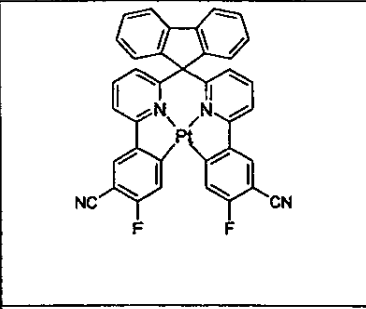
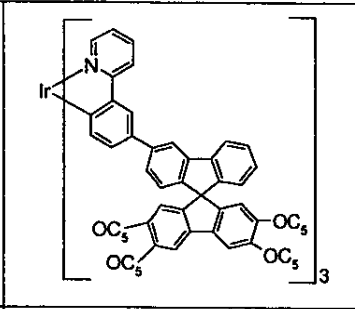
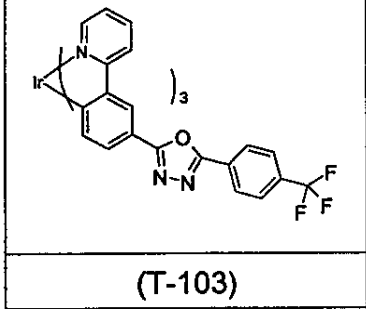
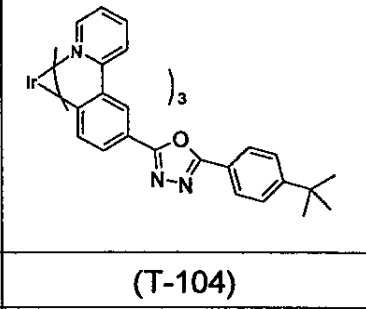
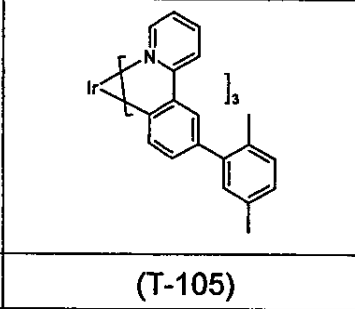
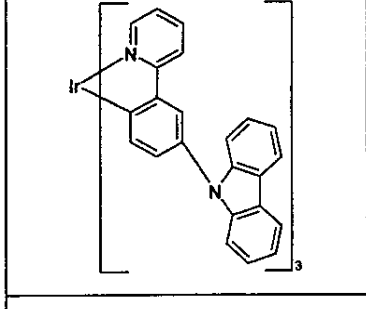
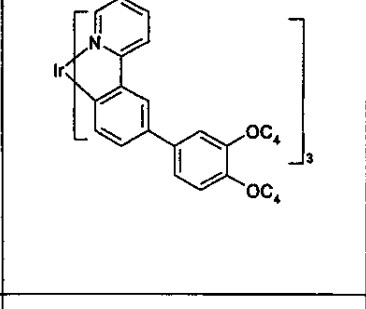
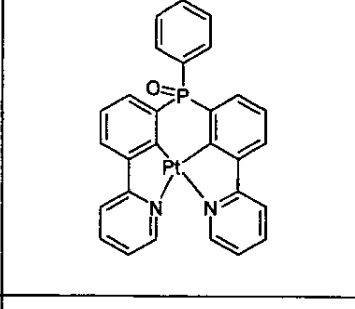
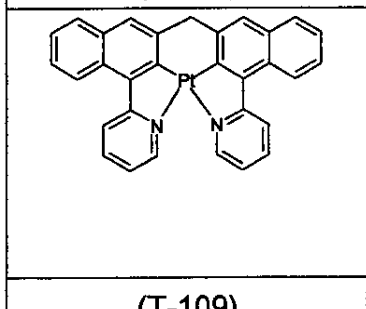
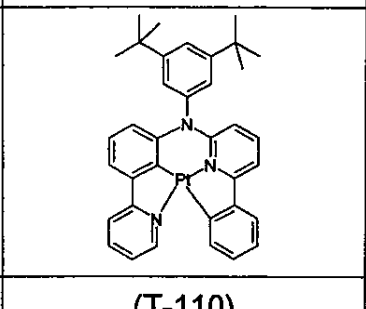
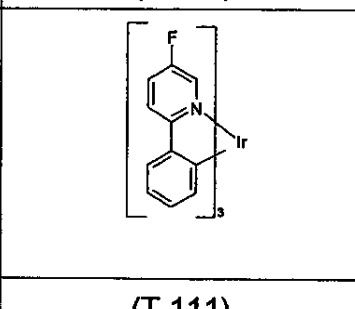
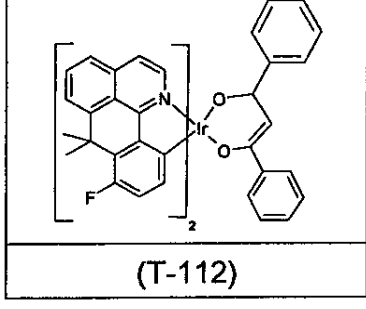
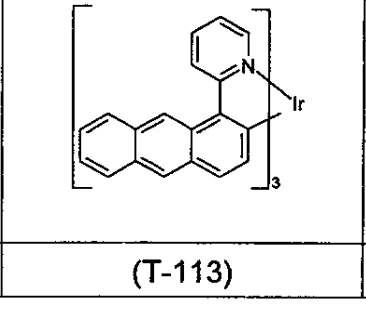
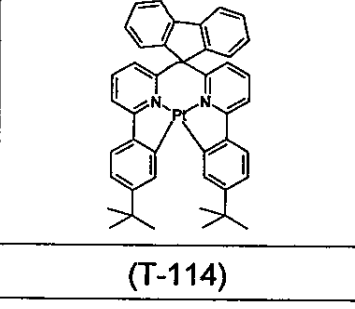
10

20

30

40

【化 2 9 - 8】

		
(T-100)	(T-101)	(T-102)
		
(T-103)	(T-104)	(T-105)
		
(T-106)	(T-107)	(T-108)
		
(T-109)	(T-110)	(T-111)
		
(T-112)	(T-113)	(T-114)

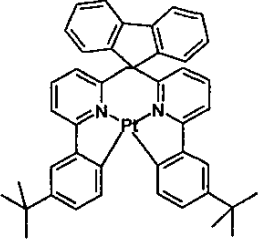
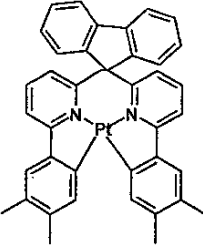
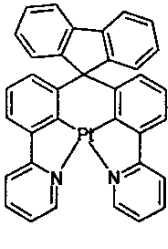
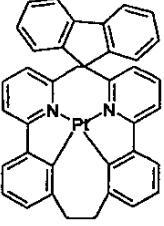
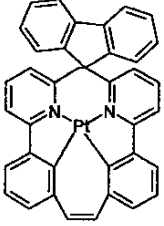
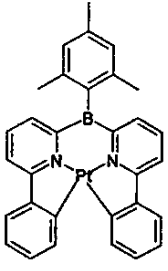
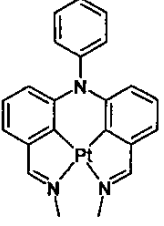
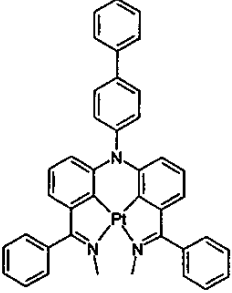
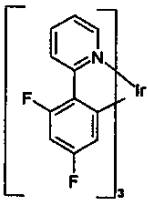
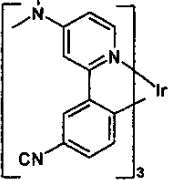
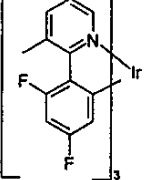
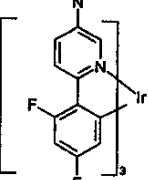
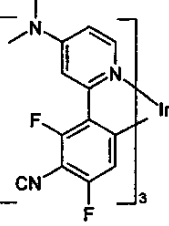
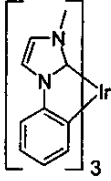
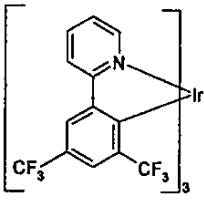
10

20

30

40

【化 2 9 - 9】

		
(T-115)	(T-116)	(T-117)
		
(T-118)	(T-119)	(T-120)
		
(T-121)	(T-122)	(T-123)
		
(T-124)	(T-125)	(T-126)
		
(T-127)	(T-128)	(T-129)

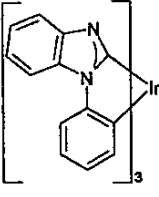
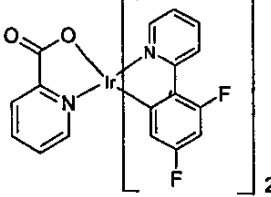
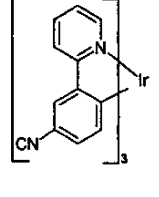
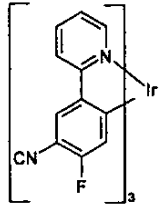
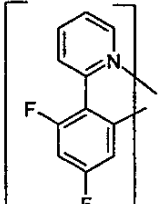
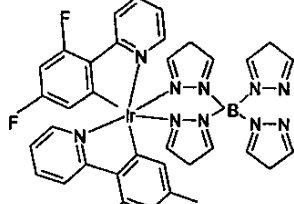
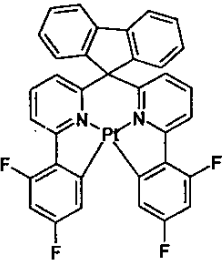
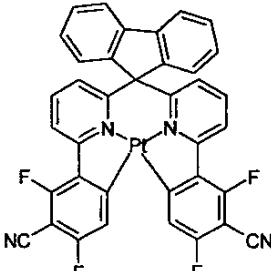
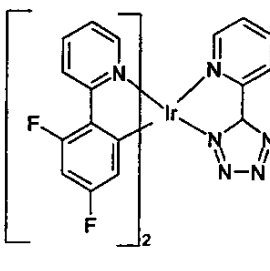
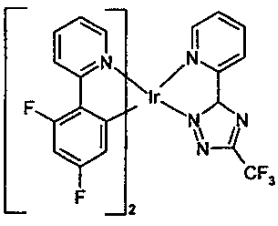
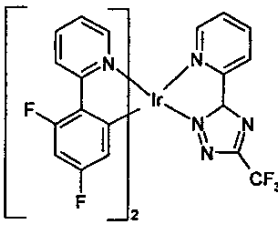
10

20

30

40

【化 2 9 - 1 0】

		
(T-130)	(T-131)	(T-132)
		
(T-133)	(T-134)	(T-135)
		
(T-136)	(T-137)	(T-138)
		
(T-139)	(T-140)	

10

20

30

【 0 1 3 2】

本発明による混合物は、好ましくは、以下を含む；

- 1 ~ 70 重量%、特に、好ましくは、5 ~ 60 重量%および非常に、特に、好ましくは10 ~ 50 重量%の少なくとも一つの L = X 構造単位を含むポリマー、
- 0.1 ~ 40 重量%の、特に、好ましくは、0.5 ~ 30 重量%および非常に、特に、好ましくは1 ~ 25 重量%の三重項エミッター、
- 1 ~ 70 重量%の、特に、好ましくは、5 ~ 60 重量%および非常に、特に、好ましくは10 ~ 50 重量%のカルバゾール化合物またはか中性可溶性化合物。

【 0 1 3 3】

本発明のさらなる態様では、混合物は、さらに、一以上の溶媒を含む。したがって、混合物は、調合物の形態である。調合物は、溶液からの製造のために著しく適している。

40

50

【0134】

適切で好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、キシレン、メチルベンゾエート、ジメチルアニソール、トリメチルベンゼン、テトラリン、ペラトール、テトラヒドロフラン、クロロベンゼンおよびジクロロベンゼンならびにそれらの混合物である。

【0135】

本発明による混合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)中で、特に、そのような素子のルミネッセンス層中での使用に適している。

【0136】

したがって、本発明は、さらに、本発明による混合物の、有機電子素子での使用に関する。

10

【0137】

ここで、電子素子は、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機発光トランジスタ(O-LET)有機集積回路(O-IC)、有機太陽電池(O-SC)、有機電場消光素子(O-FQD)、発光電子電池(LEC)、有機光受容器、有機レーザーダイオード(O-laser)または随意にポンピング有機レーザーより成る群から選ばれる。

【0138】

ここで、特に、好ましいのは、本発明の混合物の有機エレクトロルミネッセンス素子での使用である。

【0139】

本発明は、なお更に、本発明の混合物を含む有機電子素子、特に、アノード、カソードおよび少なくとも一つの発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、少なくとも一つの層は、本発明の混合物を含むことを特徴とする。

20

【0140】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードおよび少なくとも一つの発光層に加えて、更なる層を含む。これらは、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔障壁層、電子輸送層、電子注入層、電子障壁層、励起子障壁層、電荷生成層および/または有機もしくは無機p/n接合を含んでもよい。加えて、たとえば、素子中の電荷バランスを制御する中間層が存在してもよい。特に、このような中間層は、二個の発光層の間の中間層として、特に、蛍光層と燐光層との間の中間層として、適切であるかもしれない。さらに、層、特に、電荷輸送層は、ドーブされてもよい。層のドーブは、電荷輸送の改善に有利であり得る。しかしながら、言及された層の夫々は、必ずしも存在しなくてはならない必要はないこと、および層の選択は常に使用される化合物に依存することが指摘されねばならない。この型の層の使用は、当業者に知られており、当業者は、進歩性を必要とせず、この目的のためのこの型の層のために知られる先行技術にしたがって、すべての材料を使用することができるだろう。

30

【0141】

さらに、異なる発光色を有する一以上の発光層、たとえば、二または三個の発光層を使用することも可能である。本発明の特に、好ましい態様は、白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。これは、0.28/0.29~0.45/0.41の範囲のCIE色座標を有する色を発光することにより特徴付けられる。この型の白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子の一般的構造は、たとえば、W0 05/011013に開示されている。

40

【0142】

本発明のエレクトロルミネッセンス素子のカソードは、好ましくは、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属あるいはランタノイド金属(たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、YbおよびSm)のような種々の金属を含む金属錯体、低い仕事関数を有する金属、金属合金もしくは多層構造を含む。多層構造の場合、たとえばAgのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を、前記金属に加えて使用することもでき、その場合、たとえば、Ca/AgもしくはBa/Agのような金属の組み合わせが、一般的に使用される。好ましいのは、同様に、金属合金、特に、アルカリ金属もしくは

50

アルカリ土類金属および銀、特に、好ましくは、MgおよびAg合金を含む合金である。高い誘電定数を有する物質の薄い中間層を金属カソードと有機半導体との間に導入することも好ましいかもしれない。この目的のために適切なのは、たとえば、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭化物である（たとえば、LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgOおよびNaF）。この層の層厚は、好ましくは、0.5～5nmである。

【0143】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のアノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5eV超の電位を有する。この目的に適切なのは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）も好ましいかもしれない。ここで、少なくとも一つの電極は、光のアウトカップリングを可能とするために、透明でなければならない。好ましい構成は、透明アノードを使用する。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいのは、インジウム錫酸化物（ITO）もしくはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに好ましいのは、伝導性のドーパされた有機材料、特に、伝導性のドーパされたポリマーである。

【0144】

素子は、（用途に応じて）対応して構造化され、接点を供給され、このような素子の寿命が水および/または空気存在で徹底的に短くなることから、最後に密封される。

【0145】

一般的に有機エレクトロルミネッセンス素子で先行技術にしたがって使用されるとおりのすべてのさらなる材料を、発光層中で本発明の混合物と組み合わせて使用することができる。

【0146】

非常に、特に、好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、たとえばスクリーン印刷、フレキソ印刷あるいはオフセット印刷、特に、好ましくはLEITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）あるいはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。本発明の混合物により提供される可溶性の系が、この目的のために必要である。

【0147】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が溶液から適用され、1以上のさらなる層が気相堆積により適用されるハイブリッド構造として製造することができる。

【0148】

更に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、昇華プロセスにより被覆され、材料は、10⁻⁵mbar未満の、好ましくは、10⁻⁶mbar未満の圧力で真空昇華ユニットにおいて気相堆積されることを特徴とする。しかしながら、初期圧力が、たとえば、10⁻⁷mbar未満よりさらに低くてもよいことに留意しなければならない。

【0149】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、OVPD（有機気相堆積）プロセスもしくはキャリアガス昇華により適用され、材料は、10⁻⁵mbar～1barの圧力で適用される。このプロセスの特別な場合は、OVJP（有機気相ジェット印刷）プロセスであり、材料はノズルにより直接適用され、そのように構造化される（たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

【0150】

これらのプロセスは、当業者に一般的に知られており、当業者は、進歩性を必要とせずに本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を適用することができる。

【0151】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、先行技術を超える以下の驚くべき

10

20

30

40

50

優位性を有する。

【0152】

1. 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、非常に高い効率を有する。

【0153】

2. 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、同時に改善された寿命を有する。

【0154】

本発明は、以下の例により、より詳細に説明されるが、それにより限定されることを望むものではない。当業者は、進歩性を必要とせずにさらなる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができるであろう。

【図面の簡単な説明】

10

【0155】

【図1】図1は典型的なPLED素子の構造を示す。

【図2】図2は基板のレイアウトを示す。

【図3】図3は典型的な測定設備を示す。

【例1】

【0156】

例1～7：モノマーの調製

以下の合成は、他に断らない限り、無水溶媒中で、保護ガス雰囲気下で行われる。出発物質モノマーM6は、商業的に購入することができる（たとえば、メルクから）。化合物1は、WO 2004/041091と同様に調製することができる。モノマーM4は、Org. Lett., 10, 23, 5429-5432, 2008にしたがって、調製することができ、モノマーM5は、Org. Lett., 7, 24, 5361-5364, 2005にしたがって、調製することができる。

20

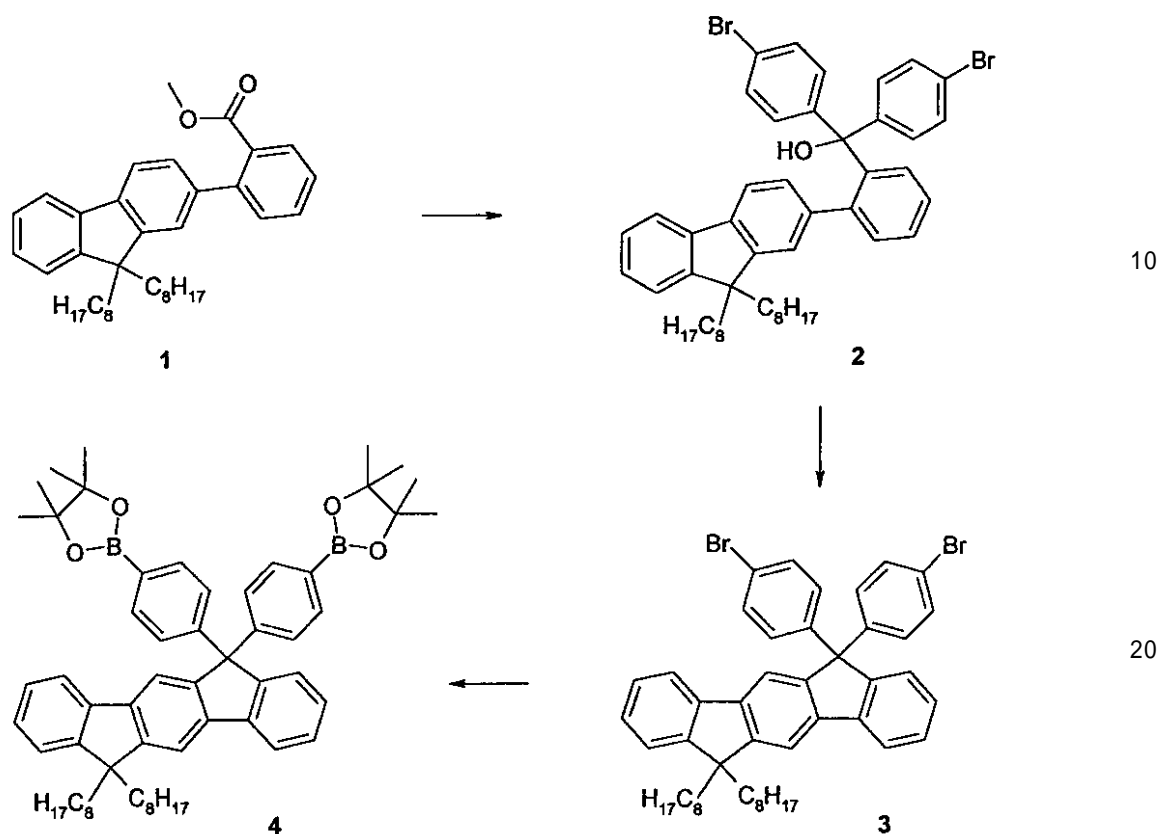
【0157】

例1

化合物4（M1）の調製

化合物4は、以下のとおり、調製される：

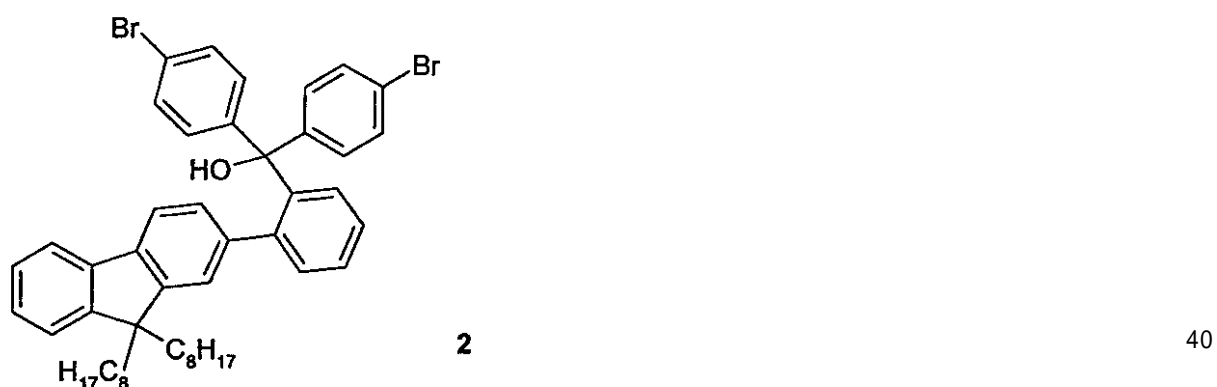
【化30】



【0158】

1 . 1 化合物 2

【化31】



【0159】

104.3 g (2モル当量、0.442モル)の1,4-ジブロモベンゼンが、まず、300 mlのTHF中に導入され、アセトン/ドライアイス浴中で-75℃まで、冷却される。117 ml (2モル当量、0.442モル)のn-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5 M)は、内部温度が-69℃を超えないような速度で滴下され、混合物は、引き続き、-72℃で1時間攪拌される。116 g (1モル当量、0.221モル)の化合物1が、次いで220 mlのTHF中に溶解され、内部温度が-69℃を超えないように、-72℃で

50

ゆっくりと滴下される。反応溶液は、 -70 でさらに1時間および室温で一晩攪拌される。

【0160】

120 ml の酢酸 (50%) が、バッチに添加される。相が分離される。水性相は、ヘプタンで抽出される。結合した有機相は、水で抽出され、 Na_2SO_4 で乾燥され、濾過され、減圧下蒸発される。

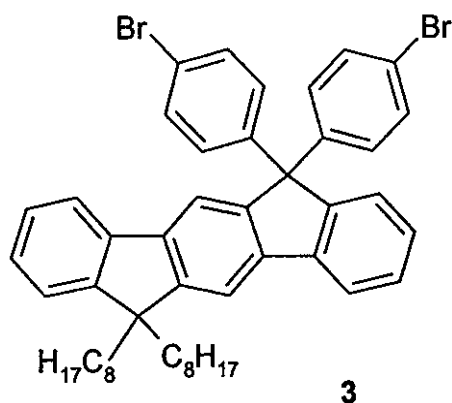
【0161】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , (ppm), J (Hz)): 0.51 (s broad, 4H), 0.81 (t, 6H, J = 7.25), 0.94 - 1.25 (m, 20H), 1.55 - 1.85 (m, 4H), 6.73 (d, 1H, J = 8.0), 6.87 - 6.90 (m, 2H), 6.95 - 7.05 (m broad, 4H), 7.21 (d, 1H, J = 7.55), 7.24 (d, 1H, J = 7.75), 7.28 - 7.36 (m, 4H), 7.42 (d, 4H, J = 8.6), 7.56 (d, 1H, 7.75), 7.66 - 7.68 (m, 1H)

10

1.2 化合物 3

【化32】



20

【0162】

177.4 g (1モル当量、0.22モル) の化合物 2 が、353.2 ml (2.8モル当量、6.1モル) の酢酸中に溶解され、還流まで温められる。19.6 ml (1.1モル当量、0.24モル) の濃塩酸が、還流下添加され、混合物は、還流下1.5時間加熱される。TLCチェック後(ヘプタン/酢酸エチル)、 2×2 ml の濃塩酸が、反応時間3時間で添加される。反応が終わると、25 ml の水が注意深く添加される。さらなる50 ml の水が、引き続き、相分離のために添加される。混合物は、ジクロロメタン(DCM)で抽出され、結合した有機相は、次いで、水と NaHCO_3 で抽出され、硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過され、減圧下蒸発される。

30

【0163】

精製は、再結晶化(アセトニトリル/トルエン)により実行され、白色固形物(99%)を得る。

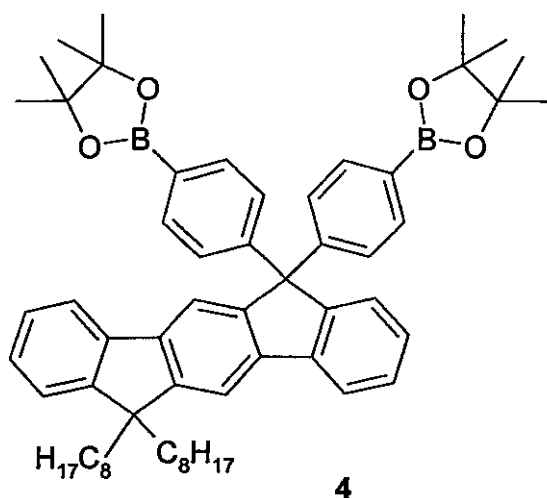
40

【0164】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.79 (t, 6H, J = 7.25), 0.99 - 1.25 (m, 20H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.10 (d, 4H, J = 8.75), 7.26 - 7.29 (m, 3H), 7.33 - 7.41 (m, 7H), 7.57 (s, 1H), 7.60 - 7.62 (m, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.55)

1.3 化合物 4

【化 3 3】



10

【 0 1 6 5 】

250 ml のジオキサン、19.33 g (2モル当量、0.076ミリモル) のビス(ピナコラート)ジボランと10.83 g (2.9モル当量、0.11ミリモル) の酢酸カリウムが30 g (1モル当量、0.038ミリモル) の化合物3に添加される。1.11 g (1.4ミリモル) の1,1-ビス(ジフェニルホスフィン)フェロセンパラジウム(II)クロライド(ジクロロメタンとの錯体(1:1)、Pd:13%)が、引き続き、添加される。バッチは、110℃まで温められる。TLCチェック後、バッチは、室温まで冷却され、200 ml の水が添加される。さらなる50 ml の水が、引き続き、相分離のために添加される。混合物は、酢酸エチルで抽出され、結合した有機相は、次いで、硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過され、減圧下蒸発される。

20

【 0 1 6 6 】

精製は、カラム(ヘプタン/酢酸エチル)を介しておよび再結晶化(ヘプタン)により実行され、白色固形物(100%)を得る。

30

【 0 1 6 7 】

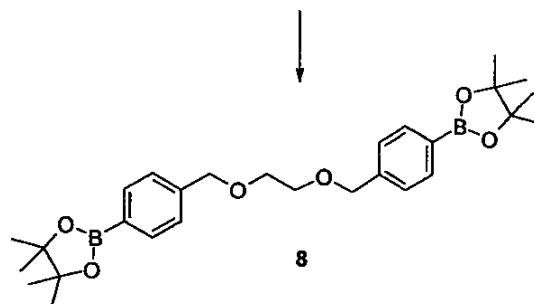
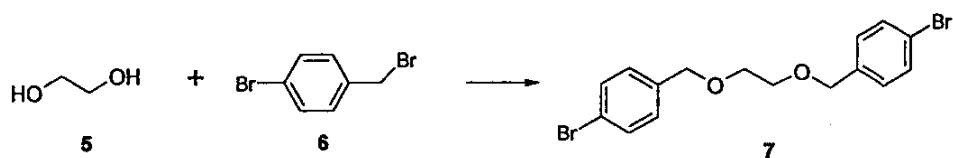
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.80 (t, 6H, J = 7.25), 0.99 - 1.23 (m, 20H), 1.28 (s, 24H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.23 (d, 4H, J = 8.2), 7.26 - 7.28 (m, 3H), 7.32 - 7.34 (m, 1H), 7.37 - 7.40 (m, 2H), 7.57 - 7.59 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.68 (d, 4H, J = 8.25), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.40)

例 2

化合物 8 (M2) の調製

化合物 8 は、以下のとおり、調製される：

【化34】



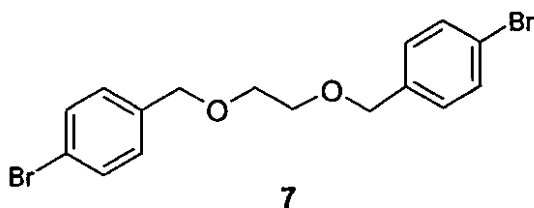
10

【0168】

1.1 化合物7

20

【化35】



30

【0169】

80.2 g (1.0モル当量、2.0モル)のNaHが、まず、600 mlのTHF中に導入され、200 mlのTHF中の11.3 ml (1モル当量、0.2モル)のエチレングリコールが、保護ガス下約0℃で添加され、0℃で1時間攪拌後、300 mlのTHF中の100 gの4-プロモベンジルブロミド(2モル当量、0.4ミリモル)が、0℃でゆっくりと滴下される。バッチは、還流下36時間、攪拌され、引き続き、0℃で冷却され、200 mlの水が0℃でゆっくりと滴下される。水性相は、DCMで三度揺動抽出される。結合した有機相は、Na₂SO₄で乾燥され、濾過され、回転蒸発器中で蒸発される。エタノールからの再結晶化により、生成物7(30.6 g、38%)を得る。

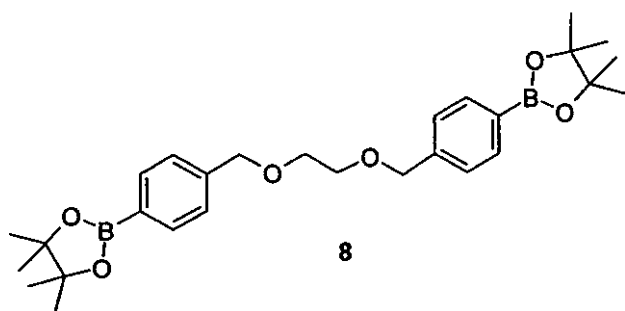
【0170】

¹H NMR (CDCl₂, (ppm), J (Hz)): 3.64 (s, 4H), 4.52 (s, 4H), 7.21 (d, 4H, J=8.4), 7.46 (d, 4H, J = 8.4)

2.2 化合物8

40

【化36】



10

【0171】

200 ml の THF、100 ml の THF 中の 52.53 g (2.2 モル当量、206.9 ミリモル) のビス(ピナコラート)ジボラン、200 ml の THF 中の 60.78 g (6.6 モル当量、619.3 ミリモル) の酢酸カリウムと 2.71 g (0.04 モル当量、3.7 ミリモル) の 1,1-ビス(ジフェニルホスフィン)フェロセンパラジウム(II)クロライド(ジクロロメタンとの錯体(1:1)、Pd:13%)が、37.29 g (1 モル当量、93.2 ミリモル) の化合物 7 に添加される。バッチは、80 で 5 時間攪拌され、200 ml の氷水が、ゆっくりと滴下される。水性相は、DCM で三度揺動抽出される。結合した有機相は、Na₂SO₄ で乾燥され、濾過され、回転蒸発器中で蒸発される。ヘプタンからの再結晶化により、生成物 8 (9.1 g、20%) を得る。

20

【0172】

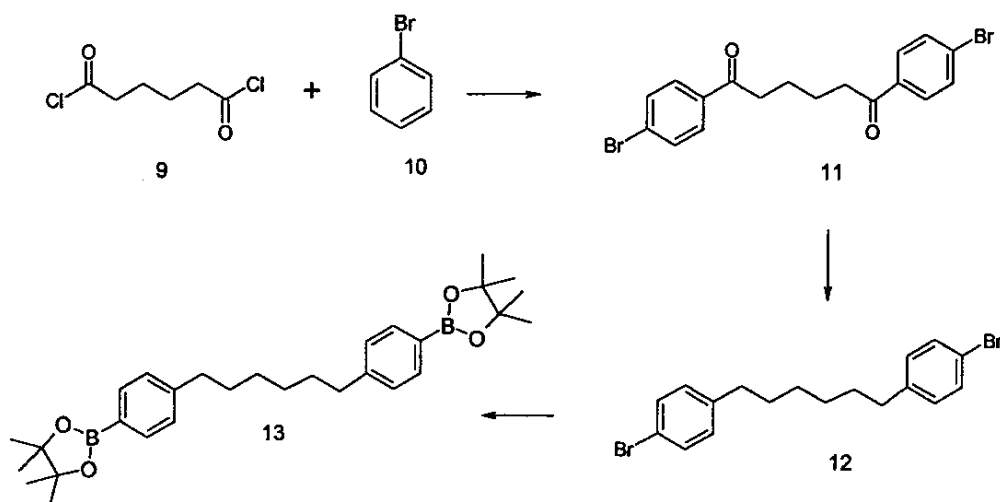
¹H NMR (CDCl₂, (ppm), J (Hz)): 1.32 (s, 24H), 3.65 (s, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.35 (d, 4H, J = 7.9), 7.79 (d, 4H, J = 7.9)

例 3

化合物 13 (M3) の調製

化合物 13 は、以下のとおり、調製される：

【化37】



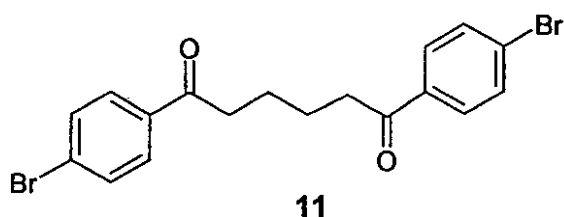
30

40

【0173】

3.1 化合物 11

【化38】



10

【0174】

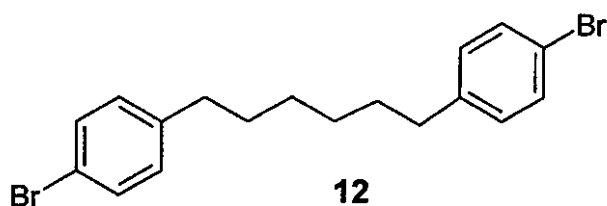
218.55 gの塩化アルミニウム(2.4モル当量、1.64モル)が、まず、288 ml(4.0モル当量、2.73モル)のプロモベンゼン中に導入される。100 mlの塩化アジポイル(1モル当量、0.68モル)が、保護ガス下室温で添加される。バッチは、50 で1時間、撹拌され、200 mlの水が、0 で滴下される。水性相は、DCMで三度揺動抽出される。結合した有機相は、 Na_2SO_4 で乾燥され、濾過され、回転蒸発器中で蒸発される。エタノールからの再結晶化により、生成物11(74.0 g、26%)を得る。

【0175】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , (ppm), J (Hz)): 1.81 - 1.85 (m, 4H), 2.97 - 3.02 (m, 4H), 7.60 (d, 4H, J = 8.6), 7.81 (d, 4H, J = 8.6) 20

3.2 化合物12

【化39】



30

【0176】

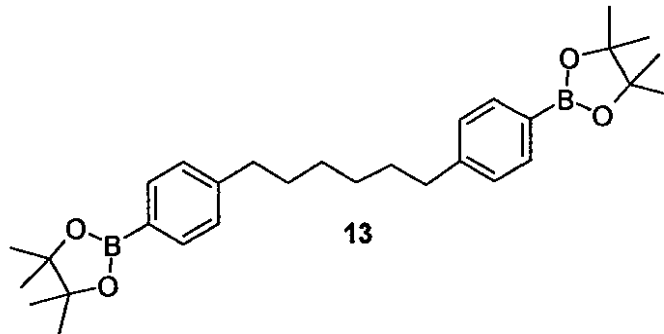
68.20 g(1モル当量、0.16モル)の化合物11と72.38 g(8モル当量、1.29モル)のKOHが、まず、1 lのトリエチレングリコール中に導入される。39.57 gのヒドラジン水和物(47.5モル当量、1.21モル)が、保護ガス下室温で添加される。バッチは、160 で28時間、撹拌され、400 mlの水が、ゆっくりと0 で滴下される。水性相は、DCMで三度揺動抽出される。結合した有機相は、 Na_2SO_4 で乾燥され、濾過され、回転蒸発器中で蒸発される。シリカゲル上の濾過により、生成物12(10.3 g、16%)を得る。 40

【0177】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , (ppm), J (Hz)): 1.29 - 1.35 (m, 4H), 1.56 - 1.60 (m, 4H), 2.52 - 2.55 (m, 4H), 7.02 (d, 4H, J = 8.4), 7.38 (d, 4H, J = 8.4)

化合物13

【化40】



10

【0178】

55 ml の THF、30 ml の THF 中の 14.22 g (2.2 モル当量、56 ミリモル) のビス(ピナコラート)ジボラン、50 ml の THF 中の 16.19 g (6.6 モル当量、165 ミリモル) の酢酸カリウムと 0.73 g (0.04 モル当量、1 ミリモル) の 1,1'-bis(ジフェニルホスフィン)フェロセンパラジウム(II)クロライド(ジクロロメタンとの錯体(1:1)、Pd:13%)が、10.10 g (1 モル当量、25 ミリモル) の化合物 12 に添加される。バッチは、80 で 3 時間攪拌され、200 ml の氷水が、ゆっくりと滴下される。水性相は、DCM で三度揺動抽出される。結合した有機相は、Na₂SO₄ で乾燥され、濾過され、回転蒸発器中で蒸発される。ヘプタンからの再結晶化により、生成物 13 (5.10 g、19%) を得る。

20

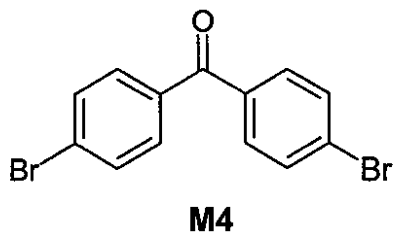
【0179】

¹H NMR (CDCl₂, (ppm), J (Hz)): 1.33 (s, 24H), 1.57 - 1.61 (m, 4H), 2.58 - 2.61 (m, 4H), 7.17 (d, 4H, J = 7.9), 7.72 (d, 4H, J = 7.9)

例 4

【化41】

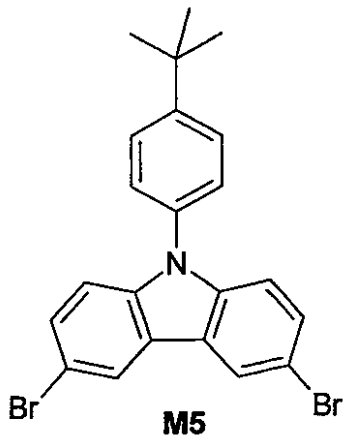
30



【0180】

例 5

【化 4 2 - 1】

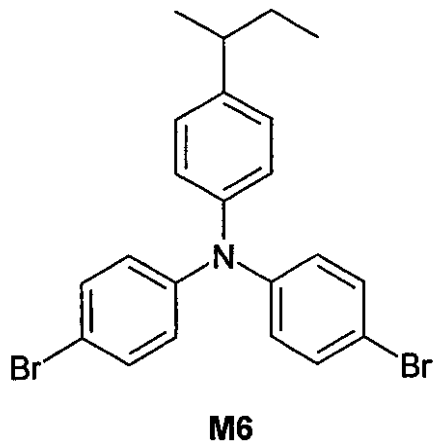


10

【 0 1 8 1】

例 6

【化 4 2 - 2】



20

30

【 0 1 8 2】

例 7 ~ 1 3 : ポリマーの調製

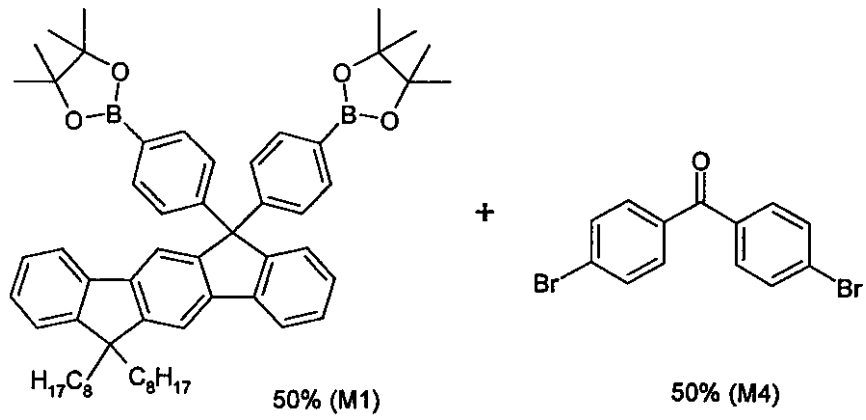
本発明のポリマー P 1 ~ P 7 と比較例のポリマー V 1 と V 2 が、以下のモノマー（パーセントデータ = モル%）を使用する W003/048225 A2 にしたがうスズキカップリングにより合成される。

40

【 0 1 8 3】

例 7 (ポリマー P 1)

【化43】

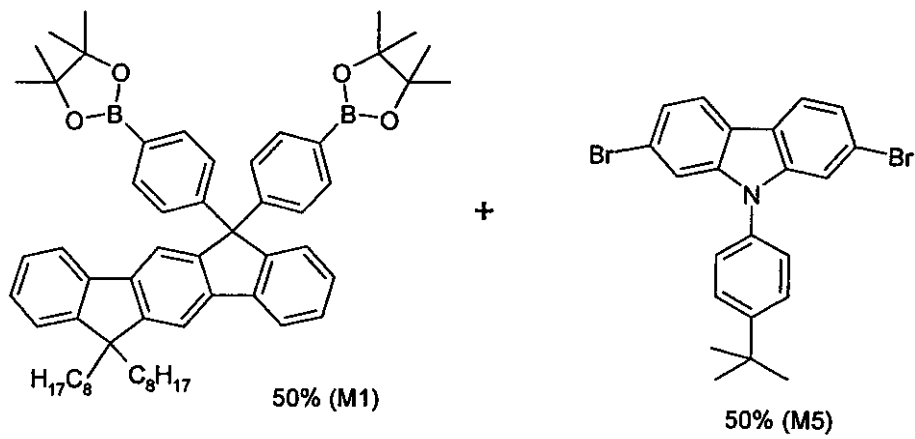


10

【0184】

例8 (ポリマーP2)

【化44】



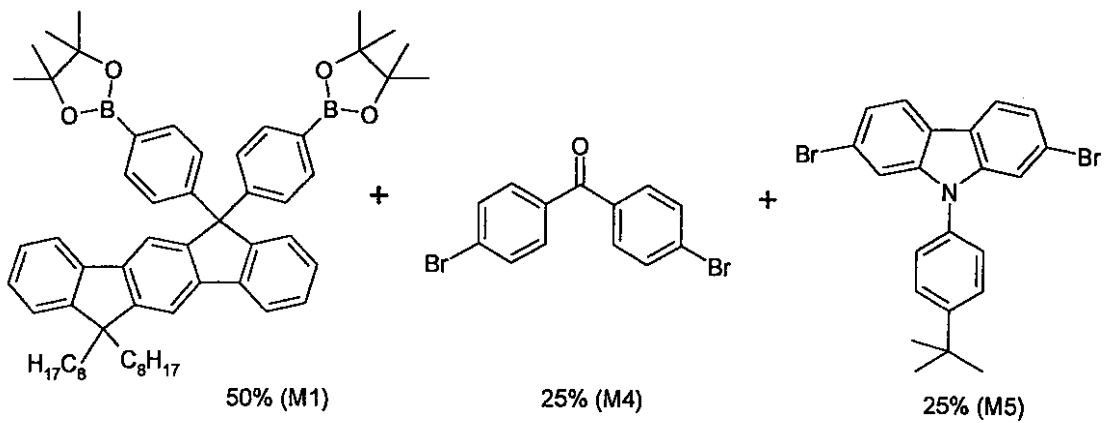
20

30

【0185】

例9 (ポリマーP3)

【化45】

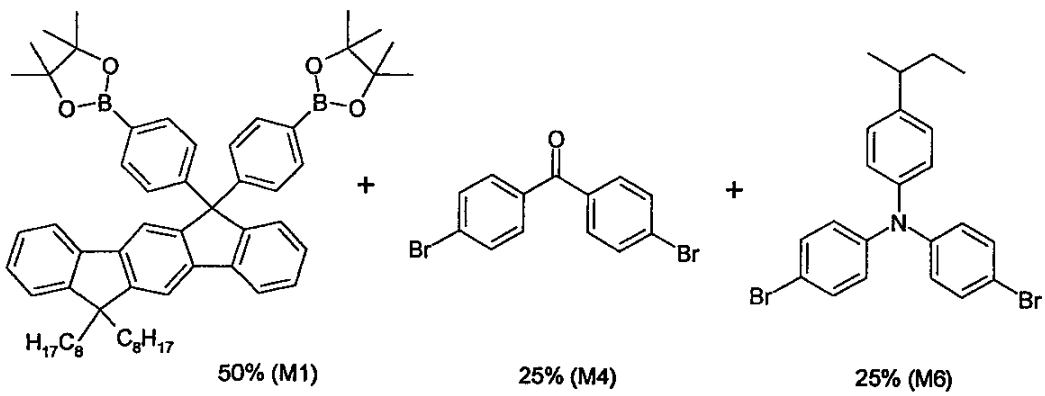


10

【0186】

例10 (ポリマーP4)

【化46】



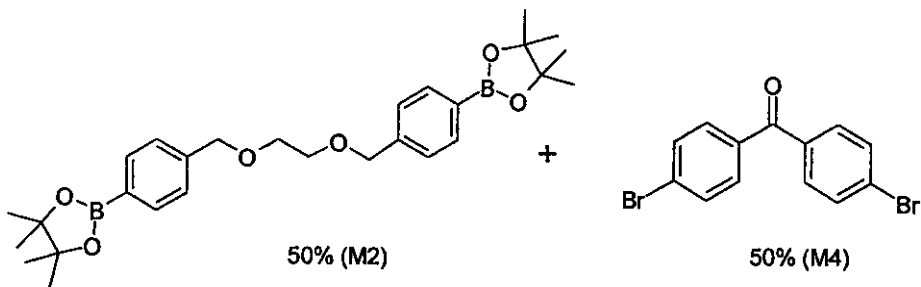
20

30

【0187】

例11 (ポリマーP5)

【化47】

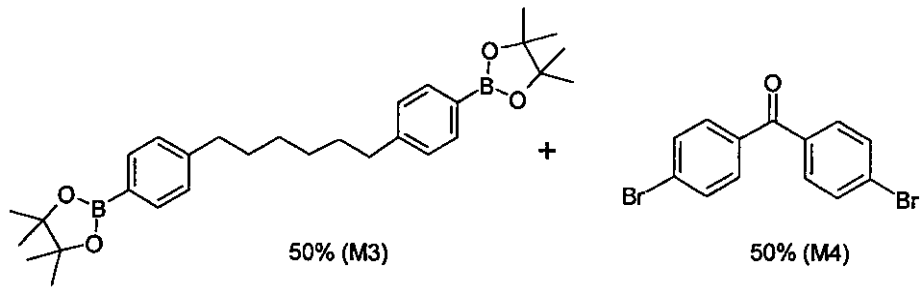


40

【0188】

例12 (ポリマーP6)

【化48】

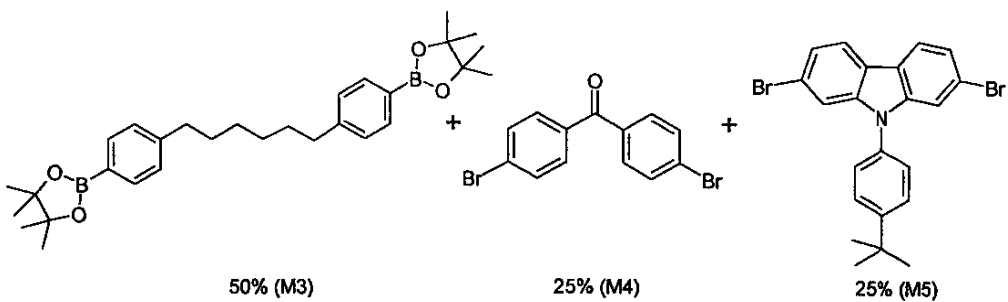


10

【0189】

例13 (ポリマーP7)

【化49】



20

【0190】

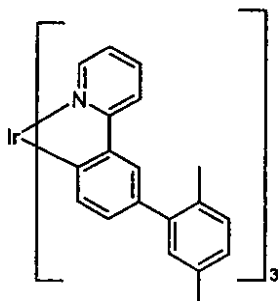
例14～45: PLEDの製造

エミッターT1、本発明のカルバゾールC-1～C-6と本発明の中性化合物N-1～N-3の構造が、明確さのために、以下に示される。 30

【0191】

エミッターT1の構造

【化50】

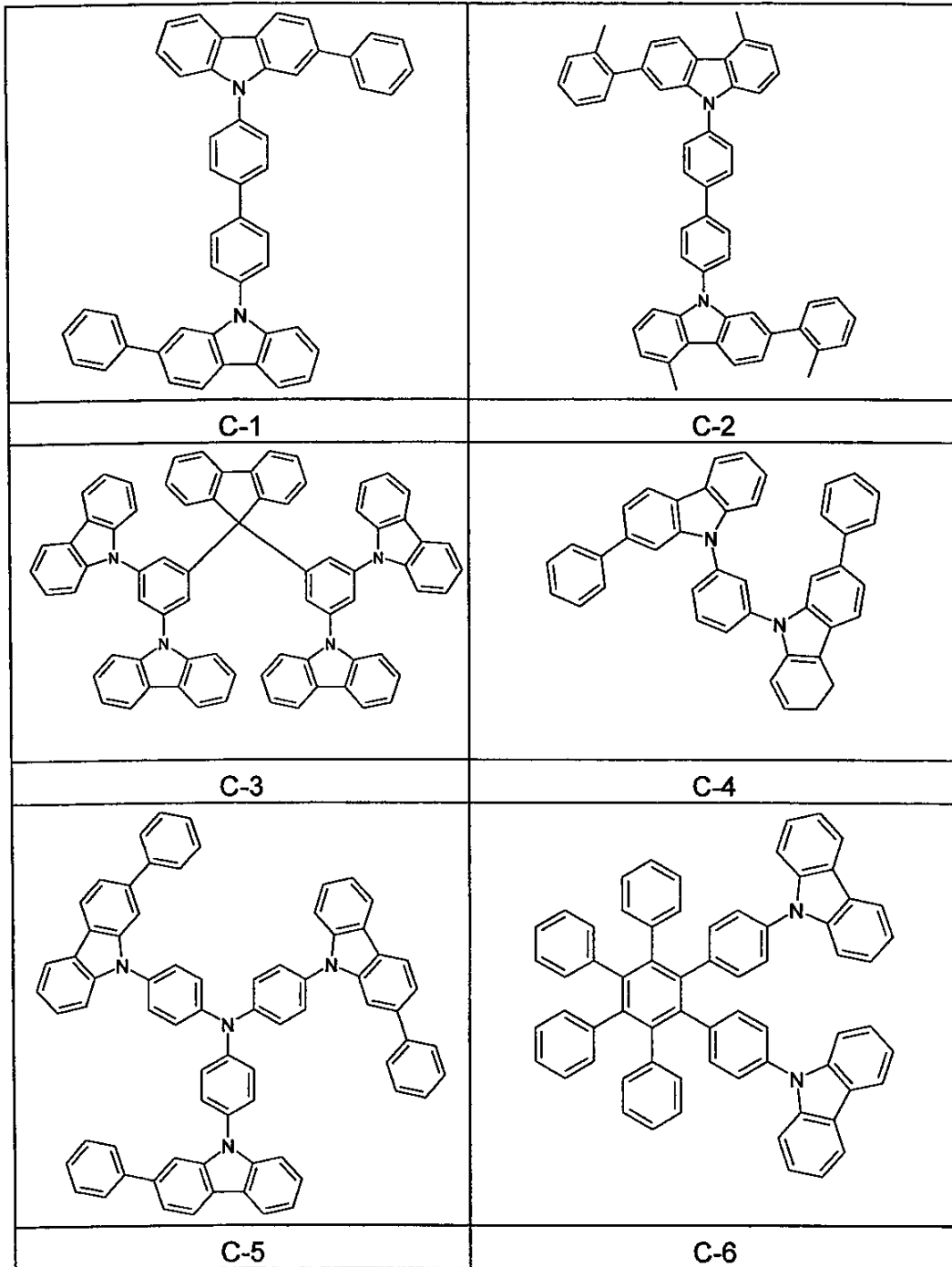


40

【0192】

カルバゾール化合物の構造

【化51-1】



10

20

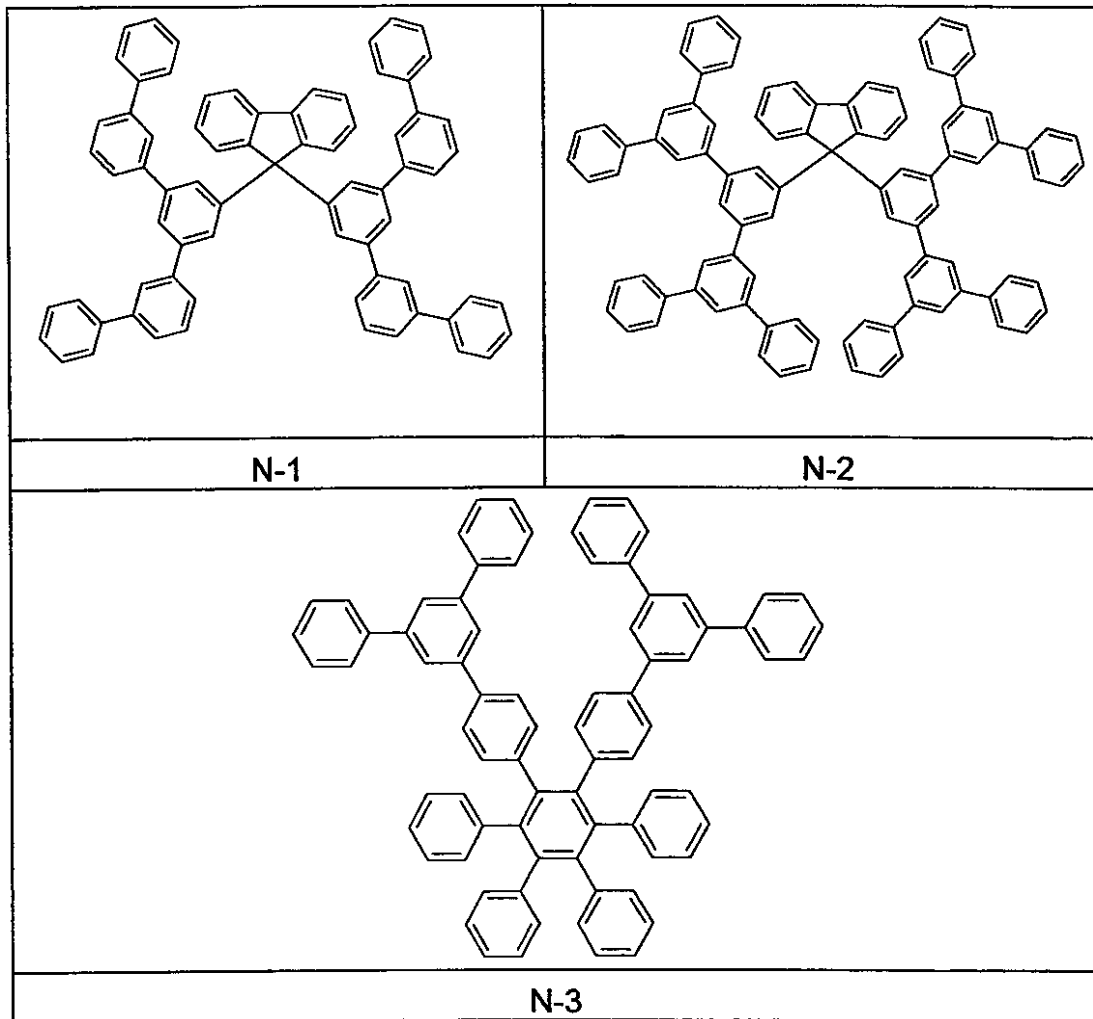
30

40

【0193】

中性化合物の構造

【化 5 1 - 2】



10

20

30

【0194】

本発明の材料は、溶液から使用され、良好な性質を有するものの、顕著により単純な素子をもたらす。本発明の場合には、本発明の化合物は、トルエンまたはクロロベンゼン中に溶解される。ここで所与の例で使用される濃度は、20重量%のエミッター、40重量%のポリマーP1～P7および40重量%の化合物C-1～C-6またはN-1～N-3である。このような溶液の典型的な固体含有量は、素子に典型的である層厚80nmが、スピコーティングにより適用されるならば、16および25g/lである。

【0195】

図1は、この型の素子の典型的な構造を示す。EMLは、結合溶解マトリックス材料および無定形層形態のエミッターを含む。

40

【0196】

ポリマー有機発光ダイオード(PLED)の製造は、多くの文献に既に記載されてきた(たとえば、WO 2004/037887 A2)。例示により本発明を説明するために、ポリマーP1～P3と比較ポリマーV1をもつPLEDが、スピコーティングにより製造される。典型的な素子は、図1に示される構造である。

【0197】

このために、テクノプリント社からの特注基板が、この目的のために特別に設計されたレイアウト(図2、左側の図：ガラス支持板に適用されたITO構造、右側の図：ITO

50

、気相堆積カソードおよび随意的導線の金属化をもつ完全な電子的構造)で使用される。ITO構造(インジウム錫酸化物、透明導電性アノード)は、2×2mm大きさの4画素が製造工程の最後で気相堆積により適用されたカソードとともに製造されるようなパターンで、スパッタリングによりソーダライムガラスに適用される。

【0198】

基板は、クリーンルーム内で脱イオン水と洗剤(デコネックス15PF)で洗浄され、ついで、UV/オゾンプラズマ処理により活性化される。PEDOT(PEDOTは、ポリチオフェン誘導体(バイトロンPVAI4083sp)H.C.Stack,Goslar製、水性分散液として供される。)の80nmの層が、その後、同様に、クリーンルーム内で、スピンコーティングにより適用される。必要なスピン速度(典型的には80nm:4500rpm)は、希釈度と特定のスピンコーターの形状に依存する。層から残留水を除去するために、基板は、ホットプレート上で180℃で10分間加熱により乾燥される。この後、不活性ガス(本場合では:アルゴン)雰囲気下、まず、20nmの中間層(典型的には、正孔支配ポリマー、ここでは、メルク製HIL-012)と、ついで80nmのエミッター層が、トルエンまたはクロロベンゼン溶液(中間層濃度は、5g/l、エミッター層に対しては、各場合に16~25g/l)から適用される。両層は180℃で少なくとも10分間、加熱により乾燥される。次いで、Ba/Alカソードが、気相堆積マスク(アルドリッチ製高純度金属、特に、99.99%バリウム(注文番号474711);レスカー社等製気相堆積ユニット、典型的真空レベルは 5×10^{-6} mbar)により指示されるパターンで気相堆積される。最後に、素子は、特に、空気と周囲湿度からカソードを保護するために密封される。

【0199】

EMLとカソードの間に、さらなる層(たとえば、HBLおよびETL)を気相堆積により適用することができ、中間層が、溶液からのEML堆積の引き続く加工工程により再度剥がれることがないという条件を単に満足しなければならない。以上の層によって、置き換えられてもよい。

【0200】

溶液加工素子は、標準方法により特性決定されるが、言及されたOLEDの例は最適化されてない。

【0201】

このために、素子は基板サイズに合わせて特別に製造されたホルダーに把持され、ばね接触で供される。アイレスポンスフィルターを有するフォトダイオードは、外部光からの影響を排除するために、測定ホルダー上に直接置くことができる。典型的な測定設備は、図3に示される。

【0202】

電圧は、0から最大20Vまで、0.2V刻みで増加され、再度減少される。各測定点で素子の電流と得られた光電流がフォトダイオードにより測定される。こうして、試験素子のIVLデータが得られる。重要なパラメータは、測定された最大効率(c d/Aでの“max.eff.”)と100cd/m²に対して必要とされる電圧である。

【0203】

さらに、試験素子の色と正確なエレクトロルミネセンススペクトルを知るために、100cd/m²に対して必要とされる電圧が、最初の測定後に再度適用され、光ダイオードが、スペクトル測定ヘッドにより置き換えられる。これは、光学繊維により分光計(オセアン オプティック製)に結合している。色座標(CIE:国際照明委員会、1931年からの標準オブザーバー)は、測定スペクトルから導き出すことができる。

【0204】

材料の使用性のために特に重要なものは、素子の寿命である。これは、初期輝度(たとえば、1000cd/m²)を確立することによる最初の評価に非常に類似する測定設定において測定される。この輝度に必要とされる電流は、一定に保たれ、他方、典型的には電圧は増加し、輝度は減少する。寿命は、初期輝度が初期値の50%まで低下したときに

10

20

30

40

50

到達される。

【 0 2 0 5 】

表 1 に本発明の化合物 C - 1 ~ C - 6 または N - 1 ~ N - 3 を含まない素子の結果が、本発明の材料を含む混合層により得られた素子の結果と比較される。

【 0 2 0 6 】

表 1

図 1 の素子構成での結果

【表 1】

例	EML 80 nm	Max. eff. [cd/A]	100cd/m ² での電圧[V]	CIE (x, y)	寿命[h], 初期輝度 100cd/m ²
14 (比較)	P1 : T1	28.4	5.30	0.35/0.61	970
15	P1 : C-1 : T1	33.6	4.22	0.34/0.62	5000
16	P1 : C-2 : T1	31.3	4.25	0.34/0.62	3200
17	P1 : C-3 : T1	32.8	4.37	0.35/0.61	3370
18	P1 : C-4 : T1	31.9	4.23	0.34/0.62	6140
19	P1 : C-5 : T1	28.0	4.31	0.35/0.61	2410
20	P1 : N-1 : T1	32.7	4.31	0.34/0.62	4870
21	P1 : N-3 : T1	31.2	4.31	0.34/0.62	3270
22 (比較)	P1 : P2 : T1	36.1	4.84	0.34/0.62	890
23	P1 : P2 : C-1 : T1	37.4	4.24	0.34/0.62	3100
24 (比較)	P3 : T1	31.2	5.84	0.34/0.62	3290
25	P3 : C-1 : T1	34.2	5.47	0.33/0.62	5470
26	P3 : N-3 : T1	26.7	5.37	0.34/0.62	6870
27 (比較)	P4 : T1	25.8	5.60	0.33 /0.62	486
28	P4 : C-6 : T1	29.2	4.47	0.33/0.62	2470
29	P4 : N-3 : T1	33.7	4.51	0.34/0.62	3530
30 (比較)	P5 : T1	17.4	5.70	0.34 /0.62	360
31	P5 : C-1 : T1	25.4	4.22	0.33/0.62	2710
32	P5 : N-3 : T1	26.6	4.31	0.34/0.62	1870
33 (比較)	P6 : T1	22.8	5.58	0.34/0.61	835
34	P6 : C-1 : T1	27.6	4.66	0.34/0.62	3780
35	P6 : C-2 : T1	29.9	4.62	0.34/0.62	3200
36	P6 : C-3 : T1	30.0	4.67	0.34/0.62	3460
37	P6 : C-6 : T1	31.5	4.65	0.34/0.62	2710
38	P6 : N-2 : T1	30.3	4.63	0.34/0.62	3590
39	P6 : N-3 : T1	31.5	4.66	0.34/0.62	3020
40 (比較)	P7 : T1	27.4	5.20	0.33 /0.62	890
41	P7 : C-2 : T1	29.7	4.52	0.34/0.62	5080
42	P7 : C-3 : T1	30.1	4.57	0.34/0.62	3030
43	P7 : C-4 : T1	33.7	4.45	0.34/0.62	4070
44	P7 : N-1 : T1	32.2	4.53	0.34/0.62	2050
45	P7 : N-3 : T1	32.4	4.56	0.34/0.62	3150

10

20

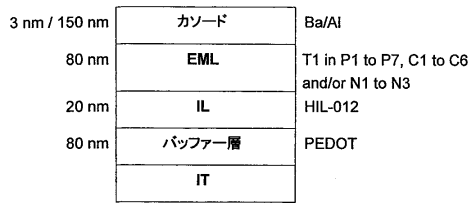
30

40

【 図 1 】

図 1

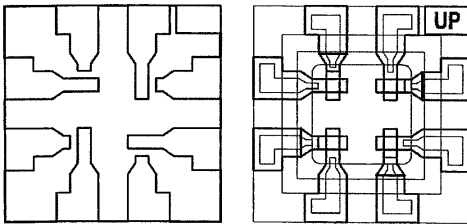
Figure 1



【 図 2 】

図 2

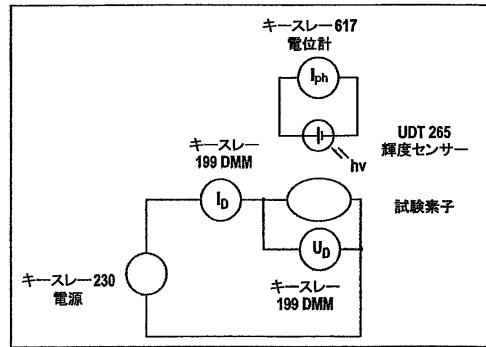
Figure 2



【 図 3 】

図 3

Figure 3



フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
- | | |
|--------------------------|----------------|
| C 0 8 L 65/00 (2006.01) | C 0 8 L 65/00 |
| C 0 8 K 5/56 (2006.01) | C 0 8 K 5/56 |
| C 0 8 K 5/3437 (2006.01) | C 0 8 K 5/3437 |
| C 0 8 G 61/10 (2006.01) | C 0 8 G 61/10 |
| C 0 8 G 61/12 (2006.01) | C 0 8 G 61/12 |
- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 ルデマン、オーレリー
ドイツ連邦共和国、6 0 3 2 2 フランクフルト・アム・マイン、メレムシュトラッセ 1 2
- (72)発明者 アネミアン、レミ・マノウク
大韓民国、ソウル 6 5 7 - 1 6 9、ヨンサン - グ、ハンナム - ドン、6 5 7 - 1 6 9、コピウス
2 - 1 0 1、ファーストフロアー
- (72)発明者 ホイン、スザンネ
ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 パート・ソーデン、アン・デア・ビルヘルムショーヘ 5
- (72)発明者 ラップ、アルムト
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 9 ダルムシュタット、タウヌスシュトラッセ 3 6

審査官 大竹 秀紀

- (56)参考文献 特開2008 - 255344 (JP, A)
国際公開第2009 / 124627 (WO, A1)
特表2010 - 516637 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	JP6071885B2	公开(公告)日	2017-02-01
申请号	JP2013533103	申请日	2011-09-15
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	ルデマンオーレリー アネミアンレミマノウク ホインズザンネ ラップアルムト		
发明人	ルデマン、オーレリー アネミアン、レミ・マノウク ホイン、スザンネ ラップ、アルムト		
IPC分类号	H01L51/50 C07F15/00 C07C13/567 C07C15/14 C09K11/06 C08L65/00 C08K5/56 C08K5/3437 C08G61/10 C08G61/12		
CPC分类号	H01L51/0043 C08G2261/126 C08G2261/3241 C08G2261/342 C08G2261/3424 C08G2261/344 C08G2261/411 C08G2261/5242 C08G2261/95 C08K5/0091 C08K5/3417 C09K11/06 C09K2211/1408 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/5016 H01L51/5024 H01L2251/5376 H05B33/10 Y02E10/549		
FI分类号	H05B33/14.B C07F15/00.E C07C13/567 C07C15/14 C09K11/06.690 C08L65/00 C08K5/56 C08K5 /3437 C08G61/10 C08G61/12		
代理人(译)	河野直树 井上 正 肯·鹤飼 飯野滋		
优先权	102010048498 2010-10-14 DE		
其他公开文献	JP2014506392A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种混合物，包括：a) 至少一种聚合物或共聚物或含有主链和侧链的多种聚合物和/或共聚物的混合物，其中至少一个侧链含有下式(1)的结构单元，符号这里使用的指数如下定义；b) 至少一种具有电子或空穴传输功能的主体分子，和c) 至少一种发光体分子。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6071885号 (P6071885)
(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)	(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)	
(51) Int. Cl.	F I	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	B
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00	E
C07C 13/567 (2006.01)	C07C 13/567	
C07C 15/14 (2006.01)	C07C 15/14	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	690
請求項の数 8 (全 87 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特願2013-533103 (P2013-533103)	(73) 特許権者 597035528	
(86) (22) 出願日 平成23年9月15日(2011.9.15)	メルク パテント ゲーエムベーハー	
(65) 公表番号 特表2014-506392 (P2014-506392A)	ドイツ国、D-64293 ダルムシュタット	
(43) 公表日 平成26年3月13日(2014.3.13)	フランクフルター ストラッセ 25	
(86) 国際出願番号 PCT/EP2011/004644	O	
(87) 国際公開番号 W02012/048778	(74) 代理人 100108855	
(87) 国際公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)	弁理士 藏田 昌俊	
審査請求日 平成26年9月12日(2014.9.12)	(74) 代理人 100103034	
(31) 優先権主張番号 102010048498.9	弁理士 野河 信久	
(32) 優先日 平成22年10月14日(2010.10.14)	(74) 代理人 100153051	
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	弁理士 河野 直樹	
前置審査	(74) 代理人 100178062	
	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】有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料		