

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6339071号
(P6339071)

(45) 発行日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日(2018.5.18)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 D 403/10	(2006.01)	C O 7 D 403/10	C S P
C O 7 D 403/14	(2006.01)	C O 7 D 403/14	
C O 7 D 405/14	(2006.01)	C O 7 D 405/14	
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	B

請求項の数 15 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2015-523432 (P2015-523432)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成25年6月25日 (2013. 6. 25)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2015-530363 (P2015-530363A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成27年10月15日 (2015.10.15)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/001861		O
(87) 国際公開番号	W02014/015931	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年1月30日 (2014. 1. 30)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成28年6月24日 (2016. 6. 24)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	12005368.1		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成24年7月23日 (2012. 7. 23)	(74) 代理人	100153051
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		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 鶴飼 健

最終頁に続く

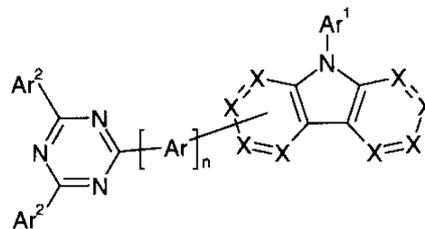
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物:

【化1】



式(1)

式中、以下が、使用される記号と添え字に適用される;

Xは、出現毎に同一であるか異なり、CR¹もしくはNであるか; または基Arがこの位置に結合するならば、Xは、Cであり、Arは、1以上の基R¹により置換されてよいスピロピフルオレニレン基であり;Ar¹は、10個を超える芳香族環原子を有する縮合アリール基を含まず、かつ1以上の基R¹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かまたはそれぞれ1以上の基R¹により置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基であり;Ar²は、出現毎に同一であるか異なり、アリール基、ビアリール基、トリアリール基

もしくはクアテルアリール基であり、上記言及した基中のそれぞれ個々のアリール基は、6～10個の芳香族環原子を有し、かつ1以上の基 R^1 により置換されてよく、またはそれぞれ1以上の基 R^1 により置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基であり；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、1～20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ 、C—C、もしくはOで置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。）または、1以上の基 R^2 により置換されてよい6～10個のC原子を有するアリール基、それぞれ1以上の基 R^2 で置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基、炭素原子を介して結合し、かつ1以上の基 R^2 により置換されてもよいカルバゾール基、1以上の基 R^2 により置換されてよい6～10個の芳香族環原子を有するアラルキル基であり；ここで、2個の隣接する置換基 R^1 は、それらが結合する原子と一緒にあって、モノあるいはポリ環状の脂肪族環構造を互いに形成してもよく；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基または6～10個の環原子を有するアリール基であり；

nは、1、2、3または4である。

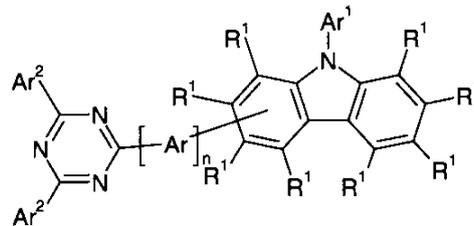
【請求項2】

環毎の最大一個の基XがNであり、残りの基Xが、出現毎に同一であるか異なり、C R^1 であることを特徴とする、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

式(2)の、請求項1記載の化合物：

【化2】



式(2)

式中、使用される記号と添え字は、請求項1で与えられる意味を有し、 R^1 基は、Arがこの位置に結合するならば、存在しない。

【請求項4】

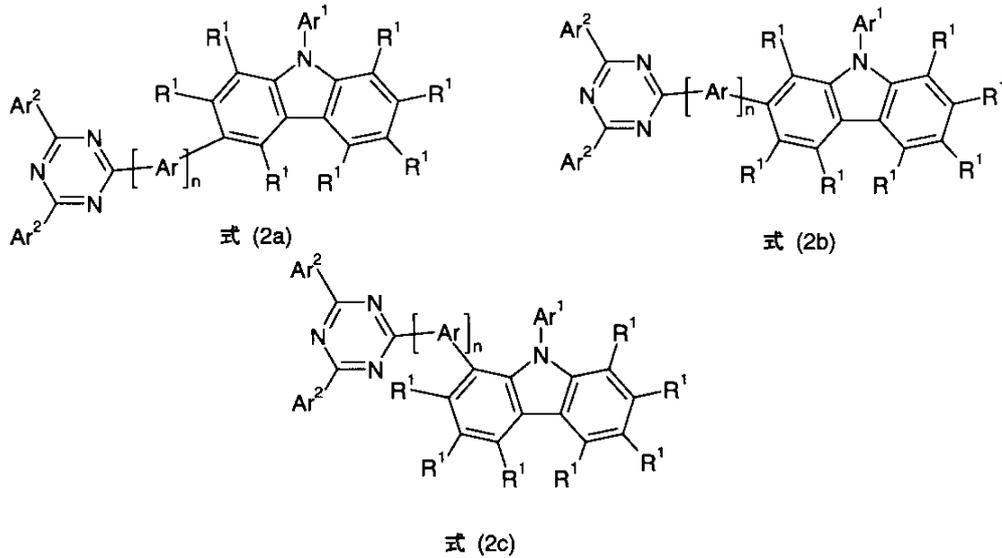
式(2a)、(2b)および(2c)の化合物から選ばれる、請求項1～3何れか1項記載の化合物：

10

20

30

【化3】



10

式中、使用される記号と添え字は、請求項1で与えられる意味を有する。

【請求項5】

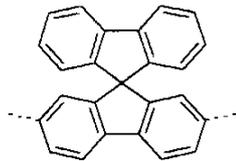
$n = 1$ であり、 Ar は、1以上の基 R^1 により置換されてよいスピロピフルオレニレン基であることを特徴とする、請求項1～4何れか1項記載の化合物。

20

【請求項6】

基- $(Ar)_n$ -が、式(20)から選ばれることを特徴とする、請求項1～5何れか1項記載の化合物：

【化4】



式 (20)

30

式中、破線の結合は、各場合に、この基の結合を示し、この基は1以上の基 R^1 により置換されてよく、かつ R^1 は、請求項1で与えられる意味を有する。

【請求項7】

Ar^1 は、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよいことを特徴とする、請求項1～6何れか1項記載の化合物。

【請求項8】

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよいことを特徴とする、請求項1～7何れか1項記載の化合物。

40

【請求項9】

記号と添え字に以下が適用されることを特徴とする、請求項1～9何れか1項記載の化合物：

Ar は、 $n = 1$ である、1以上の基 R^1 により置換されてよいスピロピフルオレニレン基であり；

Ar^1 は、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよく；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよく；

50

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ で置き換えられてよく、ここで、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 R^2 により置換されてよい6～10個のC原子を有するアール基、それぞれ1以上の基 R^2 で置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基または炭素原子を介して結合し、1以上の基 R^2 により置換されてもよいカルバゾール基から選ばれる。

【請求項10】

単位 $(Ar^2)_2$ トリアジン- $(Ar)_n$ が、スズキカップリングにより導入されることを特徴とする、請求項1～9何れか1項記載の化合物の製造方法。

10

【請求項11】

請求項1～9何れか1項記載の少なくとも一つの化合物と少なくとも一つのさらなる化合物を含む、混合物。

【請求項12】

請求項1～9何れか1項記載の少なくとも一つの化合物または請求項11記載の混合物と一以上の溶媒を含む、調合物。

【請求項13】

請求項1～9何れか1項記載の化合物または請求項11記載の混合物の、電子素子での使用。

【請求項14】

20

請求項1～9何れか1項記載の少なくとも一つの化合物または請求項11記載の少なくとも一つの混合物を含む電子素子であって、有機エレクトロルミネセンス素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽電池、染料増感性有機太陽電池、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学電池、有機レーザーダイオードおよび「有機プラスモン発光素子」より成る群から選ばれる、電子素子。

【請求項15】

有機エレクトロルミネセンス素子であり、請求項1～9何れか1項記載の化合物が、発光層中で燐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ることを特徴とする、請求項14記載の電子素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、有機エレクトロルミネセンス素子での三重項マトリックス材料としての使用のためのカルバゾール誘導体に関する。本発明は、さらに、本発明の化合物の製造方法とこれらの化合物を含む電子素子に関する。

【0002】

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センス素子(OLED)の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP0676461およびW098/27136に記載されている。使用される発光材料は、蛍光発光ではなく燐光発光を示す有機金属錯体とますますなっている。量子力学的理由により、4倍までのエネルギーとパワー効率が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。一般的に、OLEDの場合、特に、三重項発光(燐光)を示すOLEDの場合において、たとえば、効率、駆動電圧および寿命に関して、改善に対する必要性が未だ存在する。

40

【0003】

燐光OLEDの特性は、使用される三重項エミッターによってのみ決定されるのではない。ここで、特に、使用されるその他の材料、たとえば、マトリックス材料は、また、特に重要である。そこで、これら材料における改善は、また、OLED特性に顕著な改善をもたらし得る。

【0004】

50

先行技術にしたがうと、燐光エミッターのために使用されるマトリックス材料は、とりわけ、インドロカルバゾール誘導体（たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがう）、インデノカルバゾール誘導体（たとえば、WO 2010/136109もしくはWO2011/000455にしたがう）、特に、トリアジン等の電子不足複素環式芳香族化合物で置換されたものである。燐光エミッターのために使用されるマトリックス材料は、さらに、ビスジベンゾフラン誘導体（たとえば、EP 2301926にしたがう）である。しかしながら、特に、素子の効率、寿命と駆動電圧に関して、これらのマトリックス材料の使用に関し改善の必要性が未だに存在する。

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、蛍光もしくは、特に、燐光O L E Dでの、特に、たとえば、マトリックス材料としての使用に適する化合物を提供することである。特に、本発明の目的は、緑色および可能ならば青色燐光O L E Dのためにも適しており、良好な効率、長い寿命と低い駆動電圧をもたらしマトリックス材料を提供することである。マトリックス材料の特性は、特に、有機エレクトロルミッセンス素子の寿命と効率に多大な影響をもつ。

10

【 0 0 0 6 】

WO 2011/057706は、二個のトリフェニルトリアジン基で置換されたカルバゾール誘導体を開示する。ここで、特に、三重項準位と昇華安定性に関して、さらなる改善が、未だ望まれている。

【 0 0 0 7 】

WO 2011/055914は、トリフェニルトリアジン基で置換され、フェニル基の一つがジメチルポラニル基で置換されたカルバゾール誘導体を開示する。この化合物の特徴的性質は、ジアリアルポラニル基の存在である。これら置換基を欠く化合物は、開示されていない。

20

【 0 0 0 8 】

WO 2011/149240は、カルバゾール基とジフェニルトリアジン基で置換されたトリフェニレン誘導体を開示する。この化合物の特徴的性質は、トリフェニレン基の存在である。トリフェニレンを含まない化合物は、開示されていない。

【 0 0 0 9 】

WO 2011/046182は、トリアジン上でフルオレニル基で置換されたカルバゾール-アリーレン-トリアジン誘導体を開示する。これらの化合物の特徴的性質は、フルオレニル基の存在である。フルオレニル基を含まない化合物は、開示されていない。

30

【 0 0 1 0 】

一般的に、さらなる改善が、これらすべての化合物の場合に未だ望まれている。

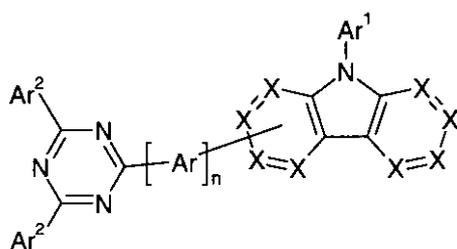
【 0 0 1 1 】

驚くべきことに、以下の式(1)の化合物を含むエレクトロルミッセンス素子が、特に、燐光ドーパントのためのマトリックス材料としての使用に関して先行技術を超える改善を有することが見出された。

【 0 0 1 2 】

したがって、本発明は、以下の式(1)の化合物に関する。

【化1】



式(1)

10

【0013】

式中、以下が、使用される記号と添え字に適用される；

Xは、出現毎に同一であるか異なり、C R¹もしくはNであるか；または基Arがこの位置に結合するならば、Xは、Cであり、

Arは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基Rにより置換されてよいフェニレン基または1以上の基R¹により置換されてよいフルオレニレンもしくはスピロピフルオレニレン基であり；

Ar¹は、10個を超える芳香族環原子を有する縮合アリール基を含まず、かつ1以上の基R¹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か、またはそれぞれ1以上の基R¹により置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基であり；

20

Ar²は、出現毎に同一であるか異なり、アリール基、ビアリール基、トリアリール基もしくはクアテルアリール基であり、上記言及した基中のそれぞれ個々のアリール基は、6～10個の芳香族環原子を有し、かつ1以上の基R¹により置換されてよく、または1以上の基R¹により置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基であり；

Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、アリール基、ビアリール基、トリアリール基もしくはクアテルアリール基であり、上記言及した基中のそれぞれ個々のアリール基は、6～10個の芳香族環原子を有し、かつ1以上の基R¹により置換されてよく、または炭素原子を介して結合し、1以上の基R¹により置換されてもよいカルバゾール基であり；

30

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、1～20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（1以上の隣接しないCH₂基は、R²C=C R²、C C、もしくはOで置き換えられてよく、ここで、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。）または、1以上の基R²により置換されてよい6～10個のC原子を有するアリール基、それぞれ1以上の基R²で置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基、炭素原子を介して結合し、かつ1以上の基R²により置換されてもよいカルバゾール基、1以上の基R²により置換されてよい6～10個の芳香族原子を有するアラルキル基であり；ここで、2個以上の隣接する置換基R¹は、それらが結合する原子と一緒にあって、モノあるいはポリ環状の脂肪族環構造を互いに形成してもよく；

40

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基または6～10個の環原子を有するアリール基であり；

nは、1、2、3または4、好ましくは、1、2または3である。

【0014】

本発明の意味で隣接する置換基は、互いに直接結合する炭素原子に結合する置換基である。これに対して、異なるアリール基に結合する置換基は、本発明の意味での隣接する置換基ではない。

50

【0015】

Ar^2 、Rおよび R^1 に対して定義されるとおりの6～10個の芳香族環原子を含むアリール基は、ベンゼンまたはナフタレン、好ましくは、ベンゼンである。 Ar^1 に対して定義されるとおりの芳香族環構造は、さらに、好ましくは、縮合アリール基を絶対に含まない。

【0016】

本発明の意味でのビアリール基は、二個のアリール基が直接互いに結合するアリール基、たとえば、ビフェニルの意味で使用される。本発明の意味でのトリアリール基は、三個のアリール基が直接互いに結合するアリール基、たとえば、テルフェニルの意味で使用される。本発明の意味でのクアテルアリール基は、四個のアリール基が直接互いに結合するアリール基、たとえば、クアテルフェニルの意味で使用される。これらの四個のアリール基は、直鎖状または分岐状で互いに結合してよい。

10

【0017】

本発明の意味での縮合アリール基は、たとえば、ナフタレン等の、2個以上の芳香族基が、共通の縁を介して互いに結合する基である。これに対して、たとえば、フルオレンは、フルオレン中の二個の芳香族基が共通の縁を持たないことから、本発明の意味での縮合アリール基ではない。

【0018】

本発明の意味での芳香族環構造は、6～24個のC原子を環構造中に含む。本発明の意味での芳香族環構造は、必ずしもアリール基もしくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、その代わりに、加えて、複数のアリール基もしくはヘテロアリール基が、たとえば、C原子のような非芳香族単位（好ましくは、水素以外の原子は10%未満）により連結されていてもよい構造という意味で使われる。したがって、たとえば、フルオレン、9,9'-スピロピフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン等のような構造も、二個以上のアリール基が、たとえば、短いアルキル基により連結される構造であることから、本発明の意味での芳香族環構造という意味で使われることを意図している。さらに、たとえば、ビフェニル、テルフェニルまたはクアテルフェニル等の単結合により互いに結合した芳香族環は、本出願の意味での芳香族環構造を指す。

20

【0019】

本発明の目的のために、脂肪族炭化水素基またはアルキル基またはアルケニル基は、1～20個のC原子を含んでもよく、ここで、加えて、個々のH原子もしくは CH_2 基は、上記言及した基により置換されていてよく、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、プロペニル、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、プロビニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルおよびオクチニルという意味で使われる。1～40個のC原子を有するアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*s*-ペントキシ、2-メチルブトキシ、*n*-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、*n*-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシまたは2,2,2-トリフルオロエトキシという意味で使われる。一般的に、本発明にしたがうアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシまたはチオアルキル基は、直鎖、分岐あるいは環状であってよく、一以上の隣接しない CH_2 基は、上記した言及した基により置き換えられてよく、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。

30

40

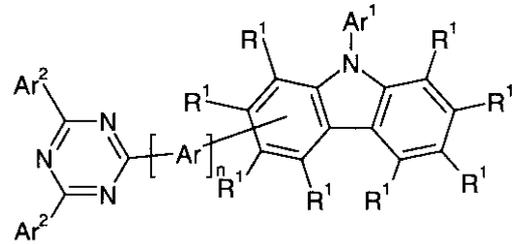
【0020】

本発明の好ましい態様では、環毎の最大一個の基XがNであり、残りの基Xは、出現毎

50

に同一であるか異なり、 CR^1 である。Xは、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 である。したがって、式(1)の好ましい化合物は、以下の式(2)の化合物であり、

【化2】



式(2)

10

【0021】

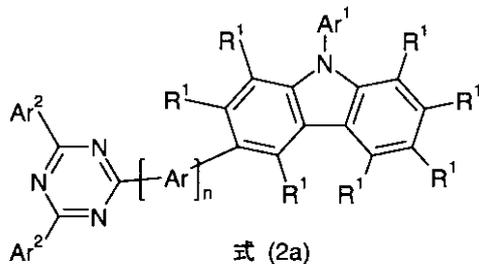
式中、使用される記号と添え字は、上記意味を有し、基 R^1 は、Arがこの位置に結合するならば、存在しない。

【0022】

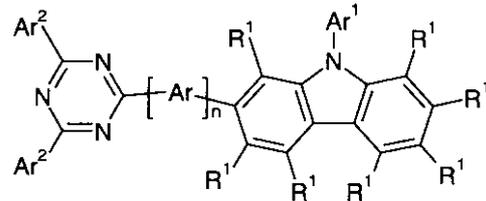
基Arは、カルバゾールの1-、2-、3-もしくは4-位で結合してよい。本発明の好ましい態様では、基Arは、カルバゾールの1-、2-もしくは3-位で結合する。したがって、以下の式(2a)、(2b)および(2c)の化合物が好ましく、

20

【化3】

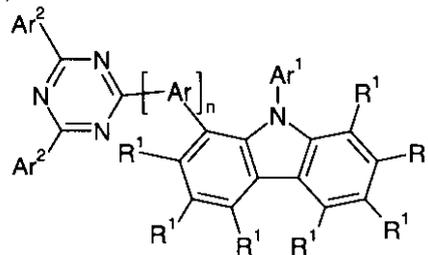


式(2a)



式(2b)

30



式(2c)

40

【0023】

式中、使用される記号と添え字は、上記意味を有する。

【0024】

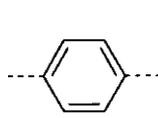
上記言及した式(2a)と(2b)の化合物が、特に、好ましい。

【0025】

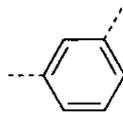
本発明の好ましい態様では、 $n = 1, 2$ または3であり、Arは、一以上の基Rで置換されてよいフェニレン基である。ここで、Arは、出現毎に同一であるか異なり、以下の式(3)、(4)または(5)から選ばれる基であり、

50

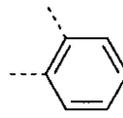
【化4】



式 (3)



式 (4)



式 (5)

【0026】

10

式中、破線の結合は、各場合に、これらの基の結合を示し、これらの基のそれぞれは一以上の基 R により置換されてよい。

【0027】

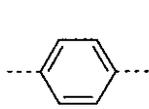
本発明のさらに好ましい態様では、 $n = 1$ であり、Ar は、一以上の基 R^1 で置換されてよいフルオレニレンまたはスピロピフルオレニレン基である。

【0028】

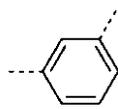
基-(Ar)_n-は、特に、好ましくは、式(6)~(20)から選ばれる基であり、

【化5】

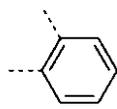
20



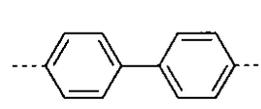
式 (6)



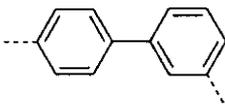
式 (7)



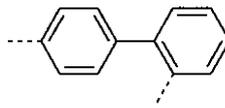
式 (8)



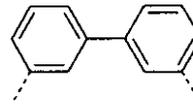
式 (9)



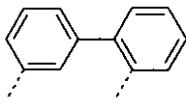
式 (10)



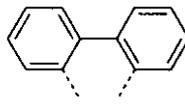
式 (11)



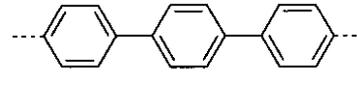
式 (12)



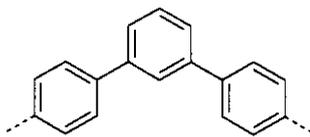
式 (13)



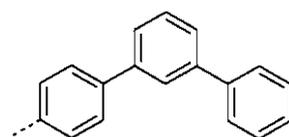
式 (14)



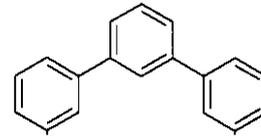
式 (15)



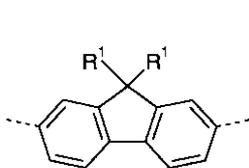
式 (16)



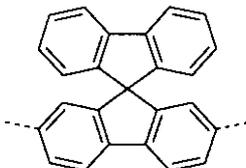
式 (17)



式 (18)



式 (19)



式 (20)

30

40

【0029】

式中、破線の結合は、各場合に、これらの基の結合を示し、これらの基のそれぞれは一以

50

上の基 R により置換されてよく、かつ R と R¹ は、上記意味を有する。

【0030】

A_r または上記記載の A_r の好ましい態様に結合する基 R は、ここで、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、フェニル、ビフェニルもしくはテルフェニルから選ばれる、上記言及した基中のアリール基のそれぞれは、1 以上の基 R¹ により置換されてよく、かつ、R¹ は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H もしくは 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキル基または炭素原子を介して結合し、1 以上の基 R¹ により置換されてもよいカルバゾール基である。R は、特に、好ましくは、H、フェニル、ビフェニルもしくはテルフェニルもしくは炭素原子を介して結合する N-フェニルカルバゾール基より成る基から選ばれる。

10

【0031】

本発明のさらに好ましい態様では、A_r¹ は、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1 以上の基 R¹ により置換されてよい。

【0032】

本発明のなおさらに好ましい態様では、A_r² は、出現毎に同一であるか異なり、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1 以上の基 R¹ により置換されてよい。

【0033】

本発明のなおさらに好ましい態様では、R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、F、1 ~ 10 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 10 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基 (1 以上の隣接しない CH₂ 基は、R² C=C R² で置き換えられてよく、ここで、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 R² により置換されてよい 6 ~ 10 個の C 原子を有するアリール基、1 以上の基 R² で置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフエン基または炭素原子を介して結合し、1 以上の基 R¹ により置換されてもよいカルバゾール基より成る基から選ばれる。

20

【0034】

R¹ は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、1 ~ 5 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 5 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、または、1 以上の基 R² により置換されてよい 6 ~ 10 個の C 原子を有するアリール基より成る基から選ばれる。

30

【0035】

本発明の上記言及した態様は、互いに所望のとおり組み合わせることができる。上記好ましいとして言及された態様は、特に、好ましくは、互いに組み合わせられる。

【0036】

したがって、本発明の好ましい態様では、式 (1)、(2)、(2a)、(2b) および (2c) の化合物のために使用される記号と添え字には、以下が適用される：

A_r は、出現毎に同一であるか異なり、上記言及した n = 1、2 または 3 である式 (3)、(4) または (5) の基；または n = 1 である 1 以上の基 R¹ により置換されてよいフルオレニレンもしくはスピロピフルオレニレン基であり；

40

R は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、フェニル、ビフェニルもしくはテルフェニルより成る基から選ばれ、アリール基のそれぞれは、1 以上の基 R¹ により置換されてよく、かつ、R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H もしくは 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキル基、または炭素原子を介して結合し、1 以上の基 R¹ により置換されてもよいカルバゾール基であり；

A_r¹ は、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1 以上の基 R¹ により置換されてよく；

A_r² は、出現毎に同一であるか異なり、フェニル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1 以上の基 R¹ により置換されてよく；

50

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～10個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～10個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ で置き換えられてよく、ここで、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 R^2 により置換されてよい6～10個のC原子を有するアリール基、1以上の基 R^2 で置換されてよいジベンゾフランもしくはジベンゾチオフェン基または炭素原子を介して結合し、1以上の基 R^1 により置換されてもよいカルバゾール基より成る基から選ばれる。

【0037】

本発明の特に好ましい態様では、式(1)、(2)、(2a)、(2b)および(2c)の化合物のために使用される記号と添え字には、以下が適用される：

$-(Ar)_n-$ は、上記示される式(6)～(20)の一つの基であり；

R は、出現毎に同一であるか異なり、H、フェニル、ピフェニル、テルフェニルまたは炭素原子を介して結合するN-フェニルカルバゾール基より成る基から選ばれ；

Ar^1 は、フェニル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよく；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、フェニル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニルより成る基から選ばれ、それぞれは、1以上の基 R^1 により置換されてよく；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、1～5個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～5個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、または、1以上の基 R^2 により置換されてよい6～10個のC原子を有するアリール基より成る基から選ばれる。

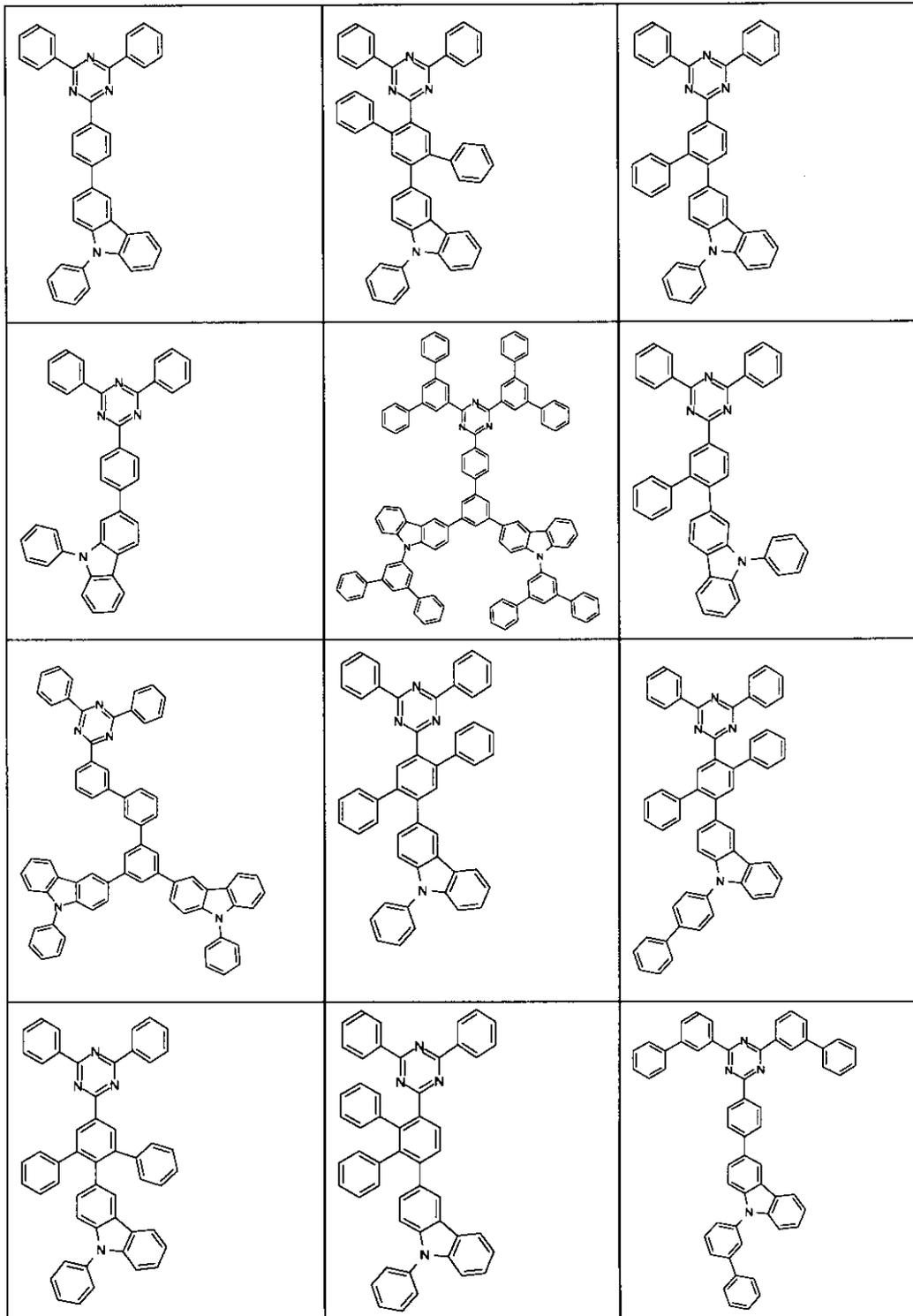
【0038】

本発明の化合物の例は、以下に示す構造である。

10

20

【化 6 - 1】



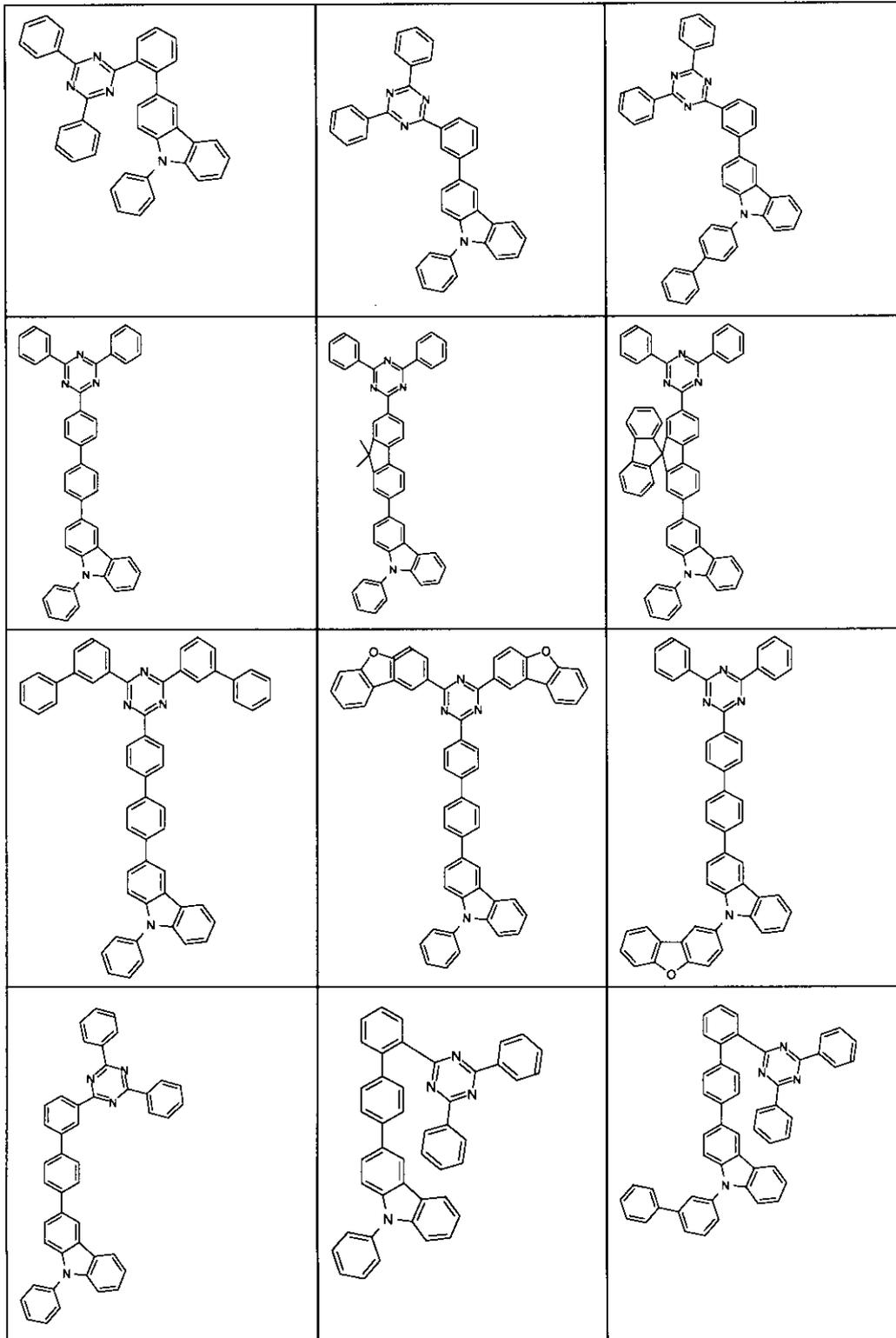
10

20

30

40

【化 6 - 2】



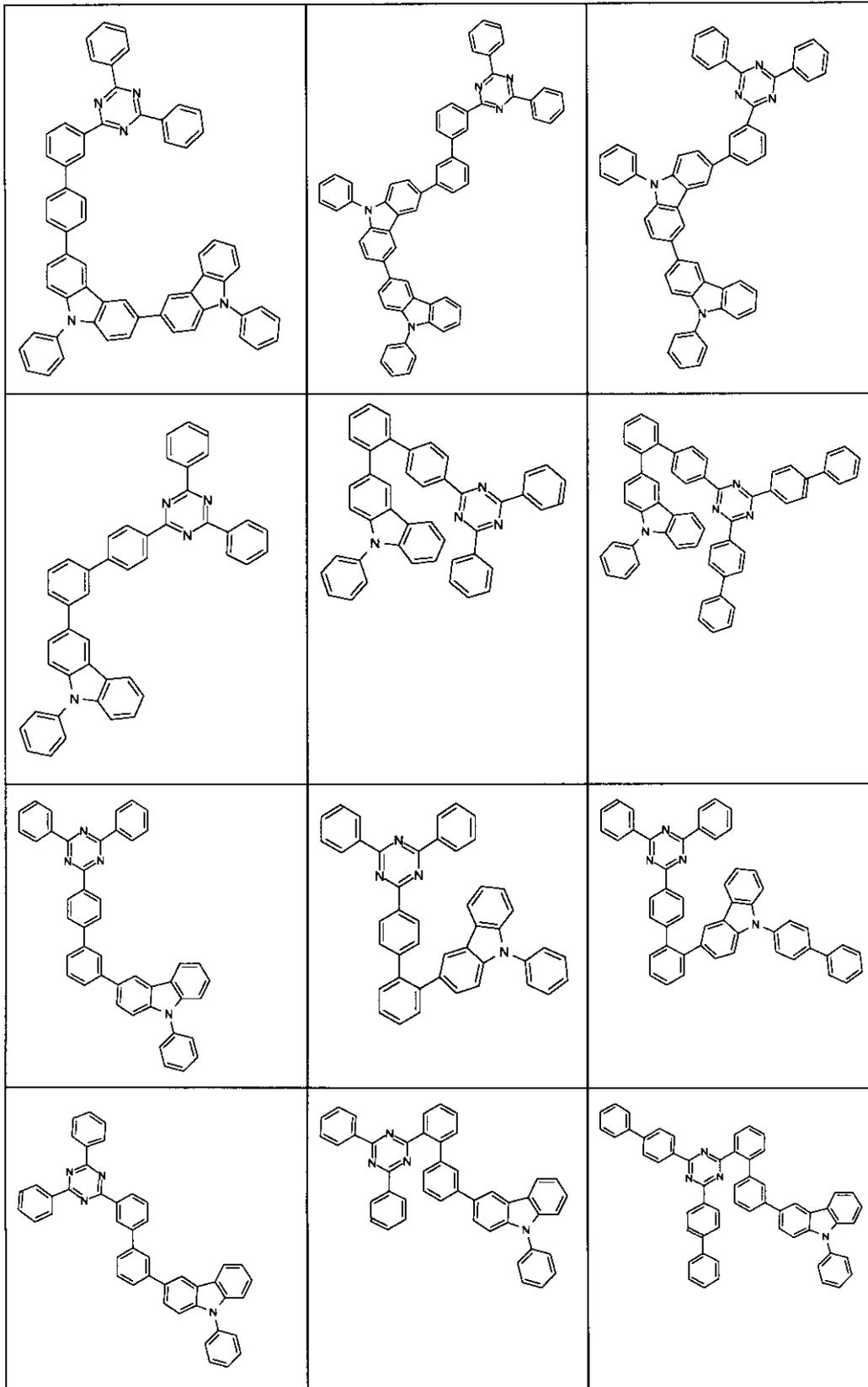
10

20

30

40

【化 6 - 3】



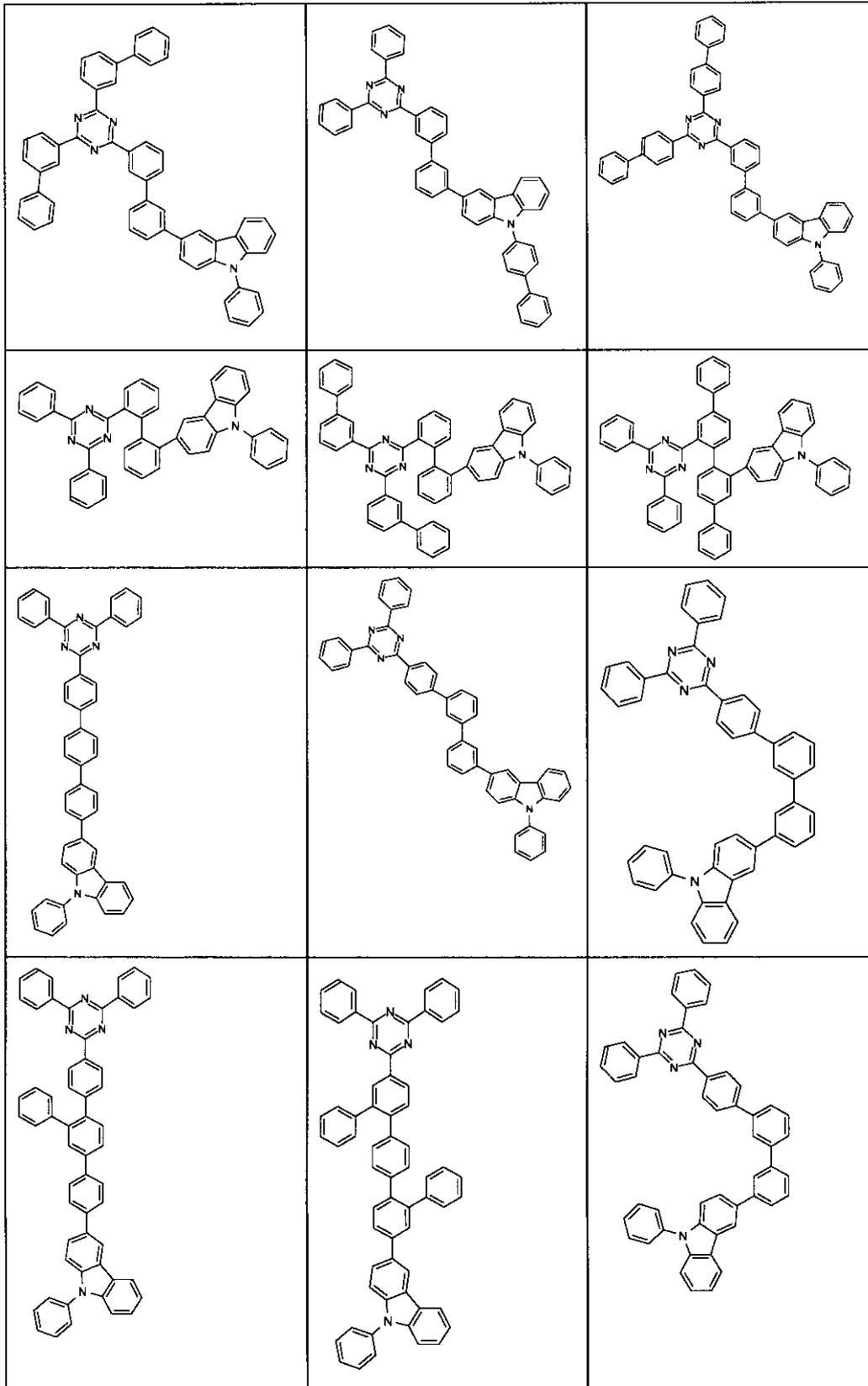
10

20

30

40

【化 6 - 4】



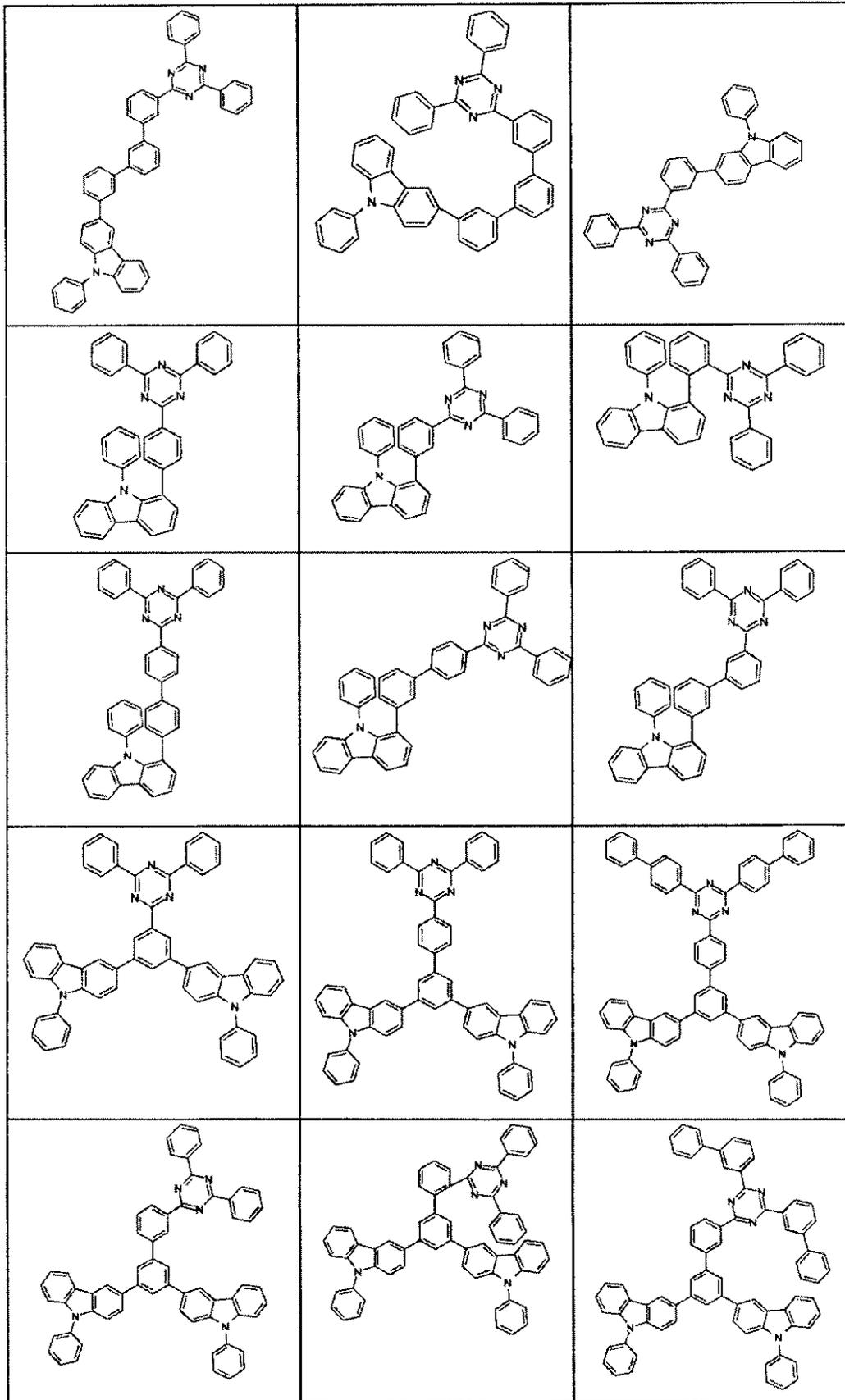
10

20

30

40

【化 6 - 5】



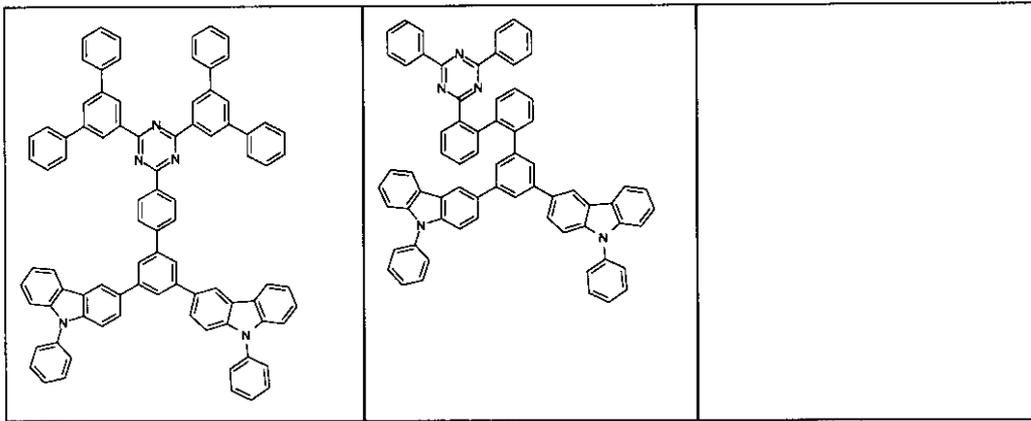
10

20

30

40

【化6-6】



10

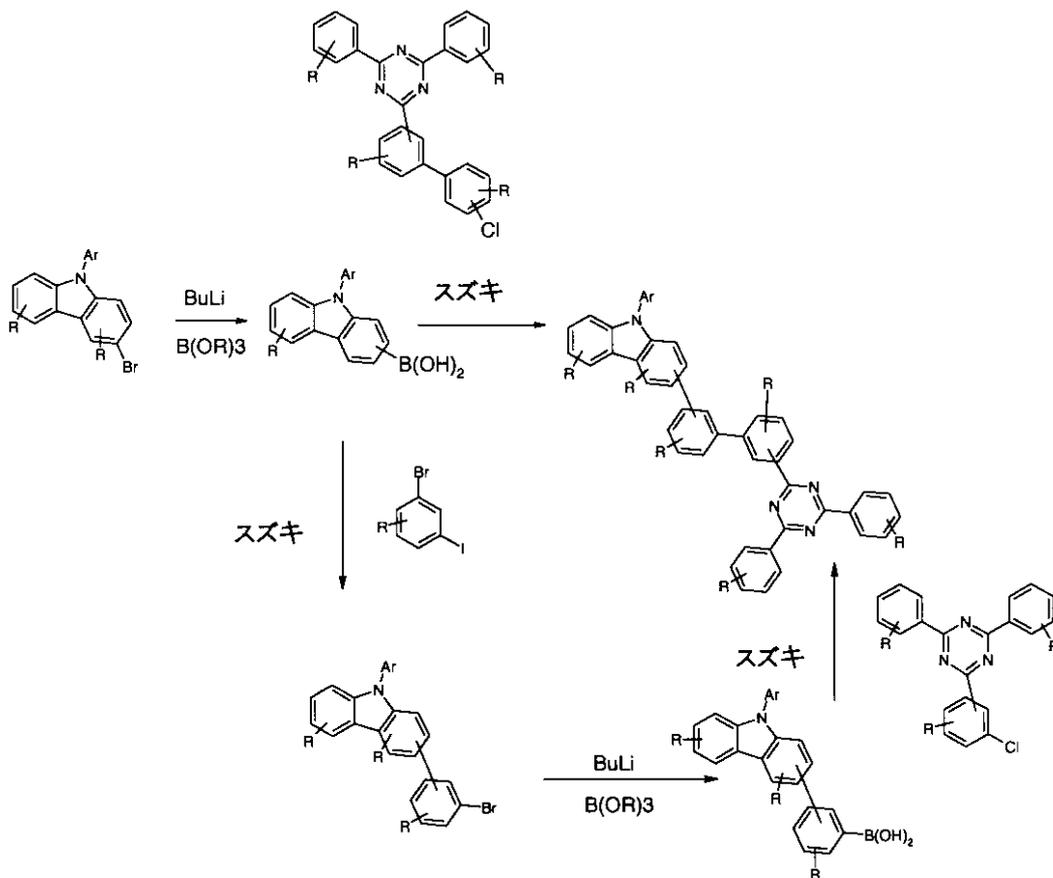
【0039】

本発明の化合物は、たとえば、臭素化、スズキカップリング、ウルマンカップリングまたはハートウィッグ-ブッフバルトカップリング等の当業者に知られ合成工程により製造することができる。適切な合成工程は、以下のスキーム1で概説的に示される。

【化7】

20

スキーム 1



30

40

【0040】

50

したがって、本発明は、さらに、単位 $(Ar^2)_2$ トリアジン- $(Ar)_n$ が、スズキカップリングにより導入されることを特徴とする本発明の化合物の製造方法に関する。

【0041】

本発明は、さらに、少なくとも一つの本発明の化合物と少なくとも一つのさらなる化合物を含む混合物に関する。さらなる化合物は、本発明の化合物がマトリクス材料として、特に、燐光ドーパントとして使用されるならば、たとえば、蛍光もしくは燐光ドーパントであり得る。適切なドーパントは、有機エレクトロルミッセンス素子と関連して以下に示され、また、本発明の混合物のために好ましい。

【0042】

溶液からまたは液相からの、たとえば、スピンコーティングによるまたは印刷プロセスによる加工のためには、本発明の化合物または混合物の溶液もしくは調合物が必要である。二以上の溶媒の混合物を使用することが好ましいかもしれない。適切で、好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、*o*-、*m*-もしくは*p*-キシレン、メチルベンゾエート、ジメチルアニソール、メシチレン、テトラリン、ペラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサンまたはこれら溶媒の混合物である。

【0043】

したがって、本発明は、さらに、少なくとも一つの本発明の化合物または混合物と少なくとも一つの溶媒、特に、有機溶媒を含む調合物、特に、溶液、懸濁液もしくはミニエマルジョンに関する。この型の溶液を調製することができる方法は、当業者に知られており、たとえば、WO 2002/072714、WO 2003/019694とそこに引用された文献に記載されている。

【0044】

本発明の化合物と混合物は、電子素子での使用のために適している。ここで、電子素子は、少なくとも一つの有機化合物を含む少なくとも一つの層を含む素子の意味で使用される。しかしながら、ここで、素子は、また、無機材料または無機材料から全体的に構成される層を含んでもよい。

【0045】

したがって、本発明は、さらに、本発明の化合物または混合物の電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関する。

【0046】

本発明は、再度さらに、上記言及した少なくとも一つの本発明の化合物または混合物を含む電子素子に関する。化合物に対して述べた上記選好は、また、電子素子にあてはまる。

【0047】

電子素子は、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)有機集積回路(O-IC)、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)、有機太陽電池(O-SC)、有機染料感受性太陽電池、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(O-FQD)、発光電子化学電池(LEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)および「有機プラズモン発光素子」(D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4)より成る群から選ばれるが、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)、特に、燐光OLEDから選ばれる。

【0048】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードと少なくとも一つの発光層を含む。これらの層とは別に、さらなる層、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、電子ブロック層および/または電荷生成層を含んでもよい。たとえば、励起子ブロック機能を有する中間層を、二つの発光層の間に導入することも同様に可能である。しかしながら、これらの層の夫々は、必ずしも存在する必要がないことに留意する必要がある。ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層または複数の発光層を含んでもよい。複数の発

10

20

30

40

50

光層が存在するならば、これらは、好ましくは、380nm～750nm間に全体で複数の最大発光を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光若しくは燐光を発することができる種々の発光化合物が、発光層に使用される。特に、好ましいのは、3個の発光層を有する構造であり、ここで、その3層は、青色、緑色及びオレンジ色もしくは赤色発光を呈する（基本構造については、例えば、WO 2005/011013参照。）。これらは、蛍光もしくは燐光発光層またはハイブリッド構造であり得、蛍光および燐光発光層が互いに結合される。

【0049】

上記示された態様にしたがう本発明の化合物は、その正確な構造に応じて、種々の層に使用することができる。好ましいものは、式(1)の化合物または上記好ましい態様を、その正確な置換に応じて、蛍光もしくは燐光エミッター、特に、燐光エミッターのためのマトリックス材料としておよび/または電子輸送層中においておよび/または電子ブロックもしくは励起子ブロック層中においておよび/または正孔輸送層中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。上記示される好ましい態様は、また、有機電子素子での材料の使用にあてはまる。

10

【0050】

本発明の好ましい態様では、式(1)の化合物または上記好ましい態様は、発光層中で、蛍光もしくは燐光化合物のための、特に、燐光化合物のためのマトリックス材料として使用される。ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層もしくは複数の発光層を含み、ここで、少なくとも一つの発光層は、少なくとも一つの本発明の化合物をマトリックス材料として含む。

20

【0051】

式(1)の化合物または上記好ましい態様が、発光層中で、発光化合物のためのマトリックス材料として使用されるならば、好ましくは、一以上の燐光材料(三重項エミッター)と組み合わせて使用される。本発明の意味での燐光発光は、スピン多重度>1の励起状態から、特に、励起三重項状態からのルミネッセンスの意味で使用される。本発明の目的のために、すべてのルミネッセンス遷移金属錯体とルミネッセンスランタノイド錯体、特に、すべてのイリジウム、白金および銅錯体が、燐光化合物とみなされるべきである。

【0052】

式(1)の化合物または上記好ましい態様と発光化合物を含む混合物は、エミッターとマトリックス材料を含む全混合物を基礎として、式(1)の化合物または上記好ましい態様を、99～1vol%、好ましくは、98～10vol%、特に、好ましくは、97～60vol%、特に、95～80vol%含む。対応して、混合物は、エミッターとマトリックス材料を含む全混合物を基礎として、エミッターを1～99vol%、好ましくは、2～90vol%、特に、好ましくは、3～40vol%、特に、5～20vol%含む。

30

【0053】

本発明のさらに好ましい態様は、式(1)の化合物または上記好ましい態様の、さらなるマトリックス材料と組み合わせた燐光エミッターのためのマトリックス材料としての使用である。式(1)の化合物または上記好ましい態様と組み合わせることのできる、特に、適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680にしたがう芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドまたは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP(N,N-ビスカルバゾリルピフェニル)または、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 2008/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、WO2010/136109およびWO2011/000455にしたがうインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/137725にしたがうバイポーラマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 2006/117052にしたがうアザカ

40

50

ルバゾールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 2010/015306、WO 2007/063754、WO 2008/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 2010/054729にしたがうジアザシロールもしくはテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO 2010/054730にしたがうジアザホスホール誘導体、たとえば、US2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、2011/088877もしくは未公開出願EP11003232.3にしたがう架橋カルバゾール誘導体、たとえば、WO 2012/48781にしたがうトリフェニレン誘導体、または、たとえば、WO 2011/116865もしくはWO 2011/137951にしたがうラクタムである。通常のエミッターより、より短い波長で発光するさらなる燐光エミッターが、同様に、コホストとして混合物中に存在してもよい。

【 0 0 5 4 】

10

適切な燐光発光化合物（三重項エミッター）、特に、好ましくは、可視域で適切な励起により発光する化合物は、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、特に、この原子番号を有する金属を含む。使用される燐光発光エミッターは、好ましくは、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、金またはコウロピウムを含む化合物、特に、イリジウムまたは白金を含む化合物である。本発明の目的のために、上記金属を含むすべてのルミネセント化合物が、燐光発光化合物とみなされる。

【 0 0 5 5 】

上記説明したエミッターの例は、出願WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO2010/086089、WO2010/099852、WO 2010/102709、WO2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339もしくはWO 2012/007086により明らかにされている。一般的には、燐光発光LEDのために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することなく、さらなる燐光発光化合物を使用することができよう。

20

【 0 0 5 6 】

本発明のさらなる態様では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、別々の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔ブロック層および/または電子輸送層を含まず、たとえば、WO 2005/053501に記載されるとおり、発光層は、正孔注入層もしくはアノードに直接隣接し、および/または発光層は、電子輸送層もしくは電子注入層もしくはカソードに直接隣接する。さらに、たとえば、WO 2009/030981に記載されるとおり、発光層中の金属錯体と同一または類似する金属錯体を、発光層に直接隣接して、正孔輸送もしくは正孔注入材料として使用することも可能である。

30

【 0 0 5 7 】

本発明の化合物を、さらに、正孔輸送層中で、または正孔注入層中または励起子-もしくは電子ブロック層中で使用することが可能である。

【 0 0 5 8 】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる層では、先行技術にしたがって通常使用されるすべての材料を使用することができる。したがって、当業者は、発明性を要することなく、式(1)の化合物または上記好ましい態様と組み合わせて、有機エレクトロルミネッセンス素子のために知られたすべての材料を使用することができる。

40

【 0 0 5 9 】

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適用され、材料は、 10^{-5} mbar未満、好ましくは、 10^{-6} mbar未満の初期圧力で、真空昇華ユニット中で真空気相堆積されることを特徴とする。しかしながら、初期圧力は、さらにより低くても、たとえば、 10^{-7} mbar未満でも可能である。

【 0 0 6 0 】

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

50

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^{-5} mbar ~ 1 barの圧力で適用される。このプロセスの特別な場合は、O V J P (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、それにより構造化される(たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

【0061】

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、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、インクジェット印刷、L I T I (光誘起熱画像化、熱転写印刷)、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷もしくはノズル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。たとえば、適切な置換により得られた可溶性の化合物が、この目的のために必要である。

10

【0062】

たとえば、一以上の層が溶液から適用され、一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プロセスも可能である。このように、たとえば、溶液から発光層を適用し、気相堆積により電子輸送層を適用することも可能である

これらのプロセスは、当業者に一般的に知られており、本発明の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を、発明性を要することなく適用することができる。

【0063】

有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関して、本発明は、先行技術を凌駕する一以上の以下の驚くべき優位性により特徴付けられる。

【0064】

1. 対応する素子のパワー効率は、先行技術にしたがう系と比べて増加している。

20

【0065】

2. 対応する素子の安定性は、先行技術にしたがう系と比べて増加しており、特に、長い寿命から明らかである。

【0066】

3. 本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、低下した駆動電圧を有する。

【0067】

4. 本発明による化合物は、たやすく高収率で合成的に入手可能である。

【0068】

5. 本発明による化合物は、非常に良好な熱安定性を有し、そのため高い昇華安定性を有する。

30

【0069】

さて、本発明は、次の例により詳細に説明されるが、それにより限定することを望むものではない。

【0070】

例

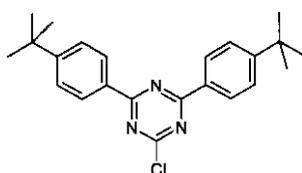
以下の合成を、別段の指定がない限り、無水溶媒中で保護ガス雰囲気下で実施する。溶媒及び試薬をたとえばSigma-ALDRICHまたはABCRから購入することができる。また、対応するCAS番号は、文献から公知の化合物にそれぞれ示される。

【0071】

例1: 2,4-ビス-(4-tert-ブチルフェニル)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン

40

【化8】



50

【0072】

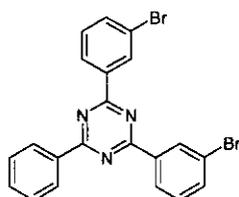
5.7 gのマグネシウム(234.6ミリモル)を最初に、500 mlの四ツ口フラスコに入れ、200 mlのTHFの50 gのプロモ-4-tert-ブチルフェニル(234.6ミリモル)の溶液をゆっくりと滴下する。反応混合物を1.5時間、沸騰させて加熱し、その後、室温まで冷却する。200 mlのTHF中のシアノゲンクロリド(18.8 g、102ミリモル)を最初に第2のフラスコに入れ、0℃まで冷却する。冷却したグリニャール試薬をこの温度で滴下し、混合物を室温で12時間攪拌する。この時間の後、150 mlのHClを反応混合物に添加し、水相をジクロロメタンで3度抽出する。結合した有機相を水で洗浄し、 Na_2SO_4 により乾燥させ、蒸発させる。残留物をエタノールから再結晶化させる。収率は31 g(81.6ミリモル、80%)である。

10

【0073】

例2：2,4-ビス(3-ブロモフェニル)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン

【化9】



20

【0074】

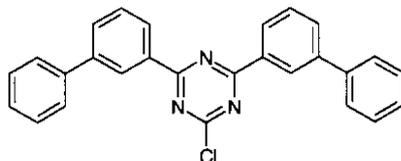
49 ml(392ミリモル)の塩化ベンゾイルと、52.3 g(392ミリモル)の AlCl_3 と、8.5 mlの塩化チオニルとを最初に保護ガス雰囲気下で、500 mlの1,2-ジクロロ-ベンゼンに入れる。300 mlの1,2-ジクロロベンゼン中に溶解させた150 g(824ミリモル)の3-プロモ-ベンゾニトリルを、滴下漏斗を介して室温でこの溶液に滴下し、混合物をその後、100℃で1時間攪拌し、次いで、40℃で18時間攪拌する。この時間の後、1.5 lのメタノールを反応混合物に添加し、残留物を分離させる。残留物を高温のメタノールで攪拌することにより洗浄し、59 g(126ミリモル)(32%)の生成物を与える。

30

【0075】

例3：2,4-ビスピフェニル-3-イル-6-クロロ-1,3,5-トリアジン

【化10】



40

【0076】

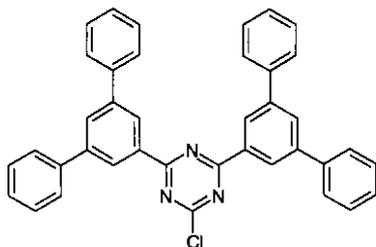
5.2 gのマグネシウム(0.215モル)を最初に、500 mlの四ツ口フラスコに入れ、200 mlのTHF中50 gのプロモピフェニル(214ミリモル)の溶液をゆっくりと滴下する。反応混合物を1.5時間、沸騰させて加熱し、その後、室温まで冷却する。150 mlのTHF中のシアノゲンクロリド(17.2 g、93ミリモル)を最初に第2のフラスコに入れ、0℃まで冷却する。次いで、冷却したグリニャール試薬をこの温度で滴下し、混合物を室温で12時間攪拌する。この時間の後、150 mlのHClを反応混合物に添加し、水相をジクロロメタンで3度抽出する。結合した有機相を水で洗浄し、N

50

Na_2SO_4 により乾燥させ、蒸発させる。残留物をEtOHから再結晶化させる。収率は32.8g(78ミリモル、84%)である。

【0077】

例4：2-クロロ-4,6-ビス[1,1';3',1'']テルフェニル-5'-イル-1,3,5-トリアジン
【化11】



10

【0078】

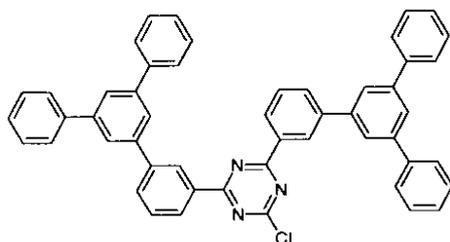
3.93gのマグネシウム(162ミリモル)を最初に、500mlの四ツ口フラスコに入れ、150mlのTHF中50gの5'-プロモ[1,1';3',1'']テルフェニル(162ミリモル)の溶液をゆっくりと滴下する。反応混合物を1.5時間、沸騰させて加熱し、その後、室温まで冷却する。150mlのTHF中のシアノゲンクロリド(13g、70ミリモル)を最初に第2のフラスコに入れ、0℃まで冷却する。冷却したグリニャール試薬をこの温度で滴下し、混合物を室温で12時間攪拌する。この時間の後、150mlのHClを反応混合物に添加し、水相をジクロロメタンで3度抽出する。結合した有機相を水で洗浄し、 Na_2SO_4 により乾燥させ、蒸発させる。残留物をEtOHから再結晶化させる。収率は27.8g(49モル、70%)である。

20

【0079】

例5：2-クロロ-4,6-ビス(3-([3,1';5,1''])テルフェン-1-イル)フェン-1-イル)-1,3,5-トリアジン

【化12】



30

【0080】

2.0gのマグネシウム(81ミリモル)を最初に、500mlの四ツ口フラスコに入れ、100mlのTHF中31.2gの5'-(3-プロモフェニル)[1,1';3',1'']テルフェニル(81ミリモル)の溶液をゆっくりと滴下する。反応混合物を1.5時間、沸騰させて加熱し、その後、室温まで冷却する。50mlのTHF中のシアノゲンクロリド(6.4g、35ミリモル)を最初に第2のフラスコに入れ、0℃まで冷却する。冷却したグリニャール試薬をこの温度で滴下し、混合物を室温で12時間攪拌する。この時間の後、150mlのHClを反応混合物に添加し、水相をジクロロメタンで3度抽出する。結合した有機相を水で洗浄し、 Na_2SO_4 により乾燥させ、蒸発させる。残留物をトルエンから再結晶化させる。収率は6.8g(9.4ミリモル、28%)である。

40

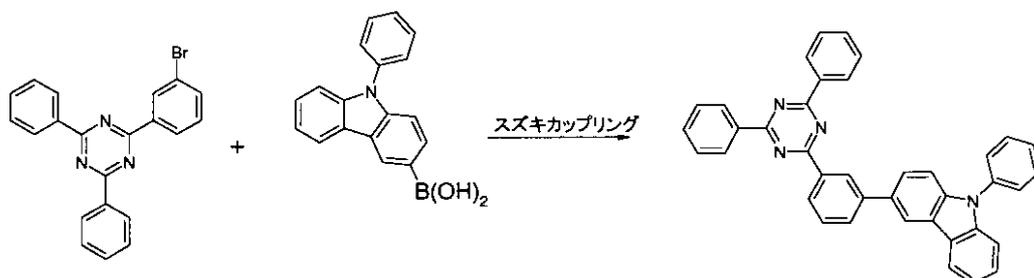
【0081】

例6：3-[3-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)フェニル]-9-フェニル-9H-カ

50

ルバゾール

【化13】



10

【0082】

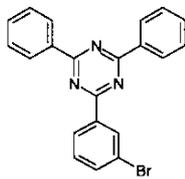
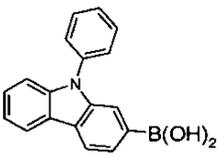
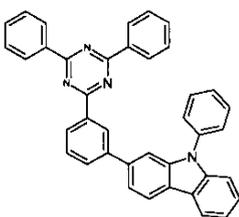
28.2 g (110.0ミリモル)の(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ボロン酸と、42.6 g (110.0ミリモル)の2-(3-プロモフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンと、44.6 g (210.0ミリモル)のリン酸三カリウムとを、500 mlのトルエンと、500 mlのジオキサンと、500 mlの水の中に懸濁させる。913 mg (3.0ミリモル)のトリ-*o*-トリルホスフィンと、次いで112 mg (0.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)とをこの懸濁液に添加し、反応混合物を還流下で16時間加熱する。冷却後、有機相を分離させ、シリカゲルを通して濾過し、200 mlの水で3度洗浄し、その後、蒸発乾固させる。残留物をトルエンと、ジクロロメタン/イソプロパノールとから再結晶化させ、最後に、高真空 ($p = 5 \times 10^{-7}$ ミリバール) で昇華させる。純度は99.9% (HPLC) である。収率は52 g (94ミリモル) であり、理論値の86%に対応する。

20

【0083】

以下の化合物を同じように調製する：

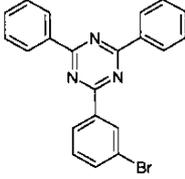
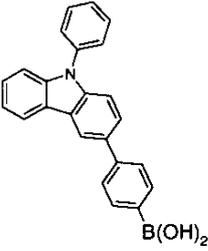
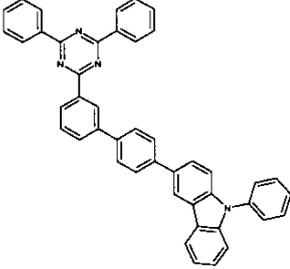
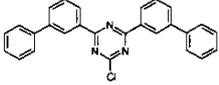
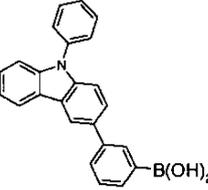
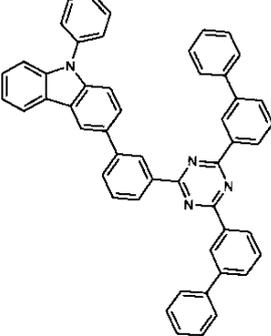
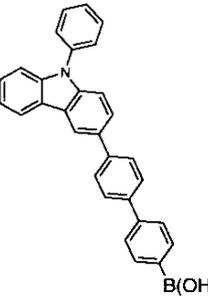
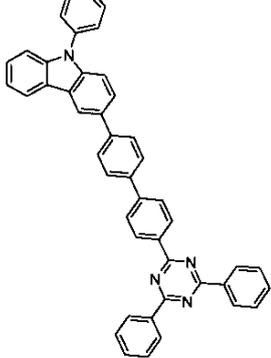
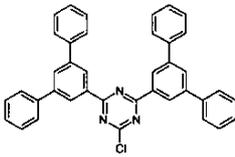
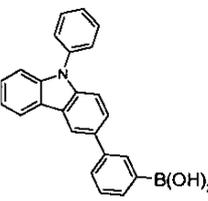
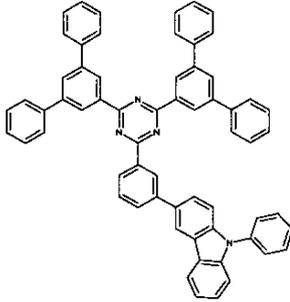
【化14-1】

	出発材料 1	出発材料 2	生成物	収率
6a	 864377-31-1	 1001911-63-2		79%

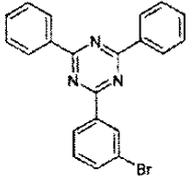
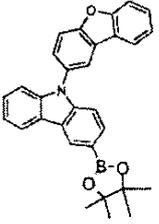
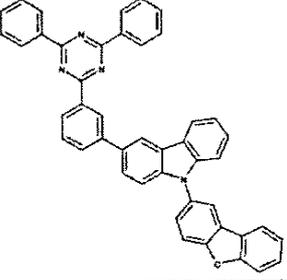
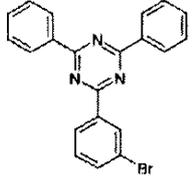
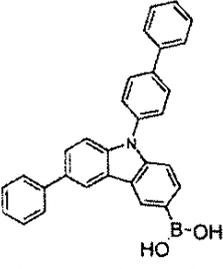
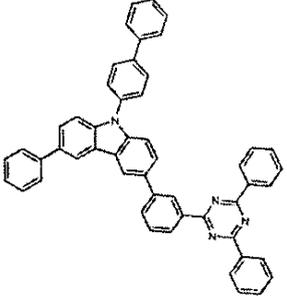
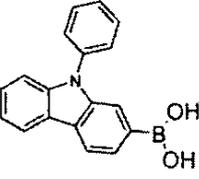
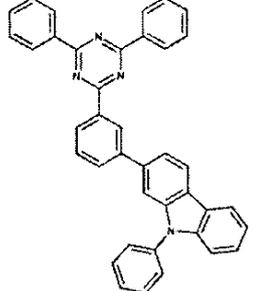
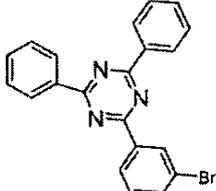
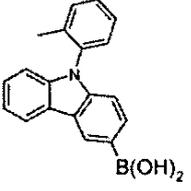
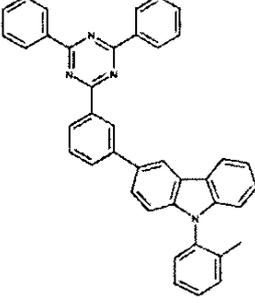
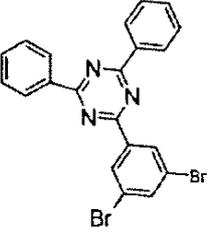
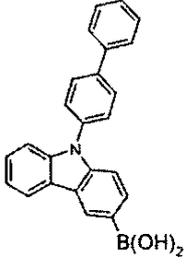
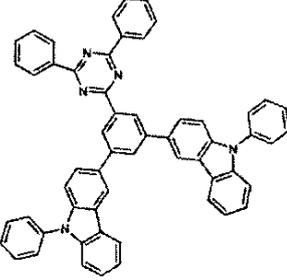
30

40

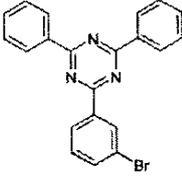
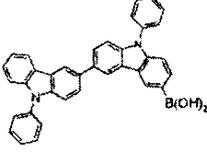
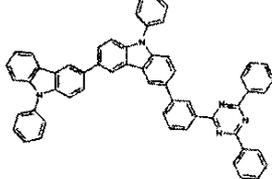
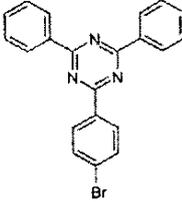
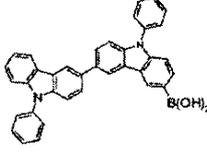
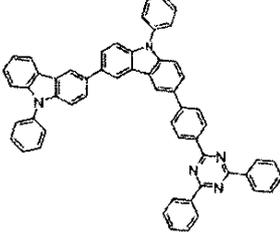
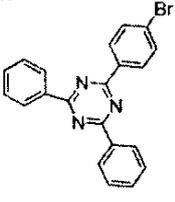
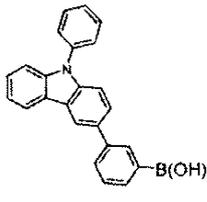
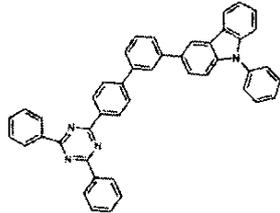
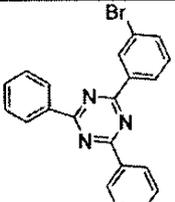
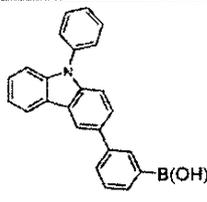
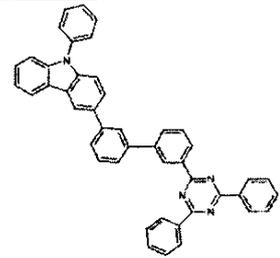
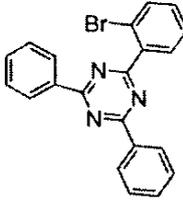
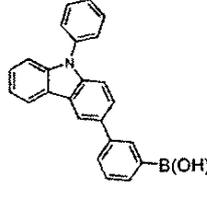
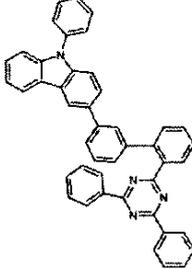
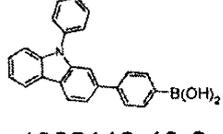
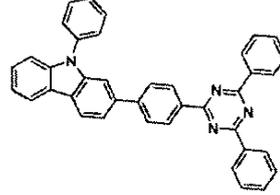
【化 1 4 - 2】

6b	 <p>864377-31-1</p>	 <p>40963-55-6</p>		81%	10
6c	 <p>854952-60-6</p>	 <p>854952-60-6</p>		83%	20
6d	 <p>80984-72-8</p>	 <p>1267247-78-8</p>		77%	30
6e	 <p>854952-60-6</p>	 <p>854952-60-6</p>		88%	40

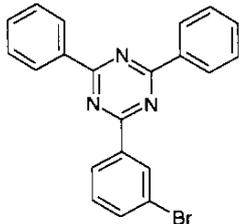
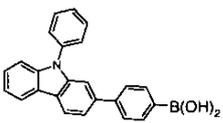
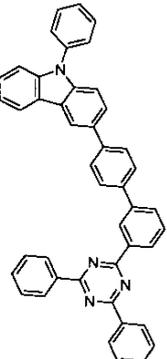
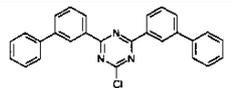
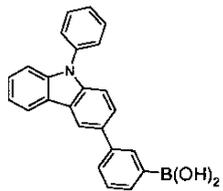
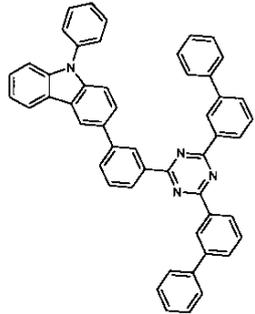
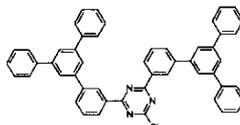
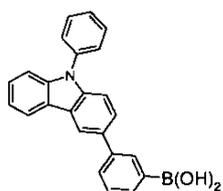
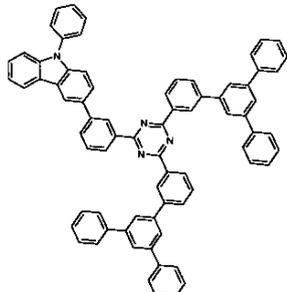
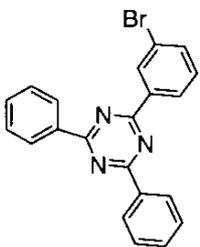
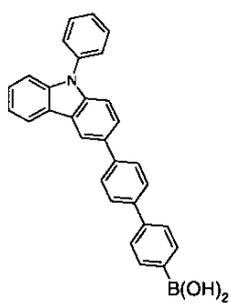
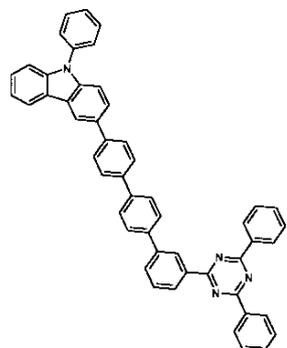
【化 1 4 - 3】

6f	 <p>864377-31-1</p>	 <p>1338488-91-7</p>		76%	10
6g	 <p>864377-31-1</p>	 <p>1316311-18-8</p>		73%	20
6h	 <p>864377-31-1</p>	 <p>1001911-63-2</p>	 <p>864377-31-1</p>	88%	30
6i	 <p>864377-31-1</p>	 <p>1133057-95-0</p>		76%	40
6j	 <p>1073062-59-5</p>	 <p>1028648-22-7</p>		72%	

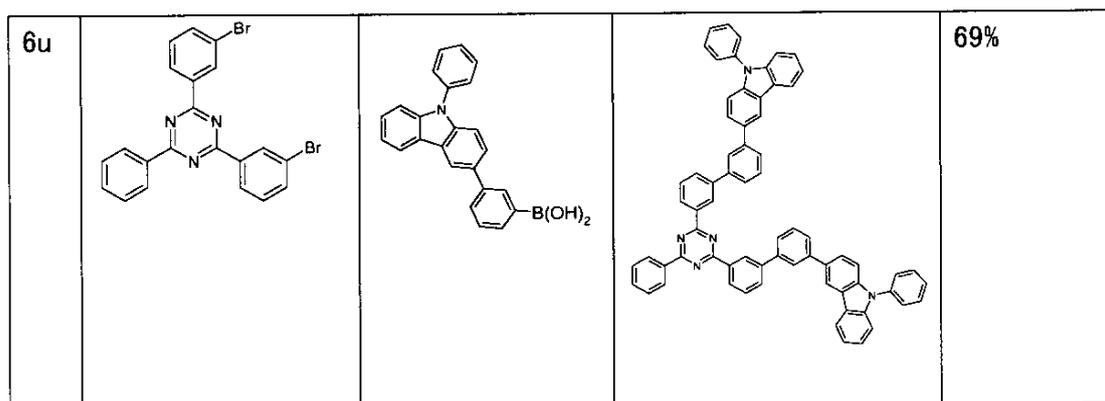
【化 1 4 - 4】

6k	 864377-31-1	 918137-86-7		89%	
6l	 23449-08-3	 918137-86-7		77%	10
6m	 23449-08-3	 854952-60-6		85%	20
6n	 64377-31-1	 854952-60-6		76%	
6o	 77989-15-2	 854952-60-6		68%	30
6p	 80984-79-8	 1365118-40-6		78%	40

【化 1 4 - 5】

6q	 <p>64377-31-1</p>	 <p>1365118-40-6</p>		69%	10
6r				84%	20
6s				80%	30
6t	 <p>64377-31-1</p>	 <p>1267247-78-8</p>		79%	40

【化14-6】



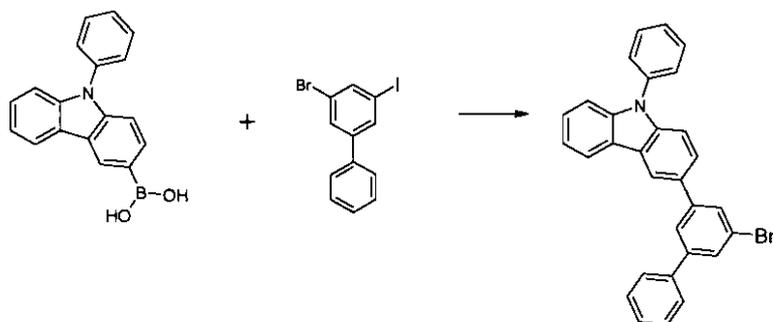
10

【0084】

例7：3-(5-ブロモビフェニル-3-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール

【化15】

20



30

【0085】

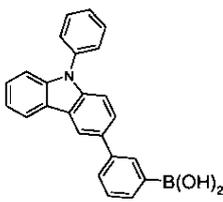
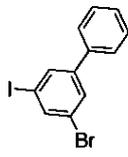
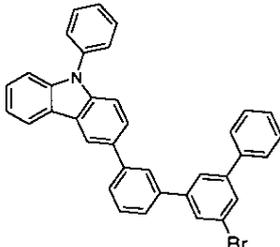
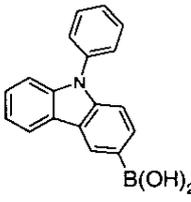
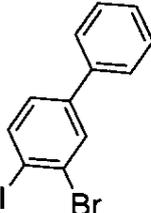
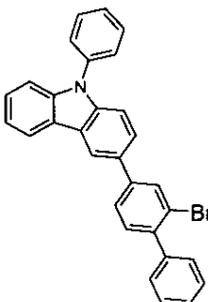
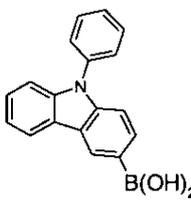
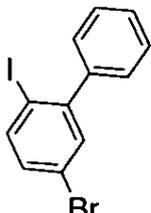
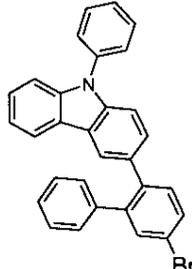
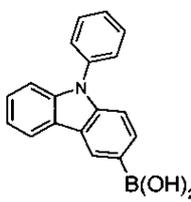
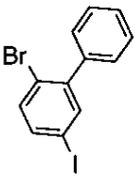
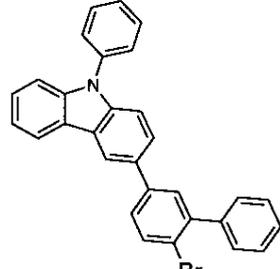
15.5 g (43.3ミリモル)の3-ブロモ-5-ヨードビフェニルと、13.7 g (48ミリモル)の(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ボロン酸とを80mlのトルエン中に溶解させ、脱気する。281mlの脱気した2M K_2CO_3 溶液と、2.5 g (2.2ミリモル)の $Pd(OAc)_2$ とを添加する。その後、反応混合物を保護ガス雰囲気下で、80 で48時間、撹拌する。冷却した溶液をトルエンで希釈し、水で複数回、洗浄し、乾燥させ、蒸発させる。生成物をシリカゲル上で、トルエン/ヘプタン(1:2)を用いてカラムクロマトグラフィによって精製する。純度は98%である。収率：17.6 g (37ミリモル、理論値の78%)。

40

【0086】

以下の化合物は同じように得られる：

【化 1 6】

	出発材料 1	出発材料 2	生成物	収率
7a	 854952-60-6	 136649-44-0		70%
7b	 854952-58-2	 900806-53-3		69%
7c	 854952-58-2	 4510-78-5		68%
7d	 854952-58-2	 1226452-23- 8		83%

10

20

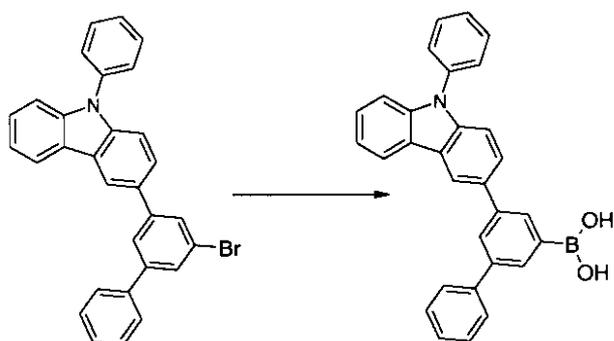
30

40

【 0 0 8 7】

例 8 : 3-(5-ホウ素化ピフェニル-3-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール

【化17】



10

【0088】

110 ml (276ミリモル)のn-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M)を、1500 mlのジエチルエーテル中の128 g (270ミリモル)の3-(5-プロモ-ビフェニル-3-イル)-9-フェニル-9-H-カルバゾールの-78℃まで冷却した溶液に滴下する。反応混合物を-78℃で30分間攪拌する。混合物を室温まで冷ましておき、再度-78℃まで再冷却し、50 mlのジエチルエーテル中40 ml (351ミリモル)のホウ酸トリメチルの混合物を次いで、迅速に添加する。-10℃まで温めた後、混合物を135 mlの2N塩酸を使用して加水分解する。有機相を分離させ、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、蒸発乾固させる。残留物を300 mlのn-ヘプタンで取込み、無色の固体を吸引濾過し、n-ヘプタンで洗浄し、真空で乾燥させる。収率112 g (256ミリモル)、理論値の95%。

20

【0089】

以下の化合物は同じように得られる：

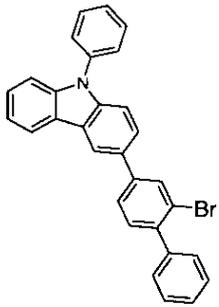
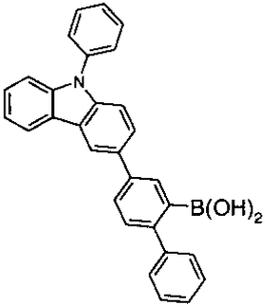
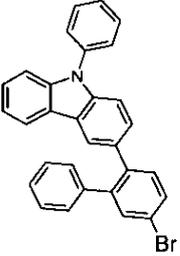
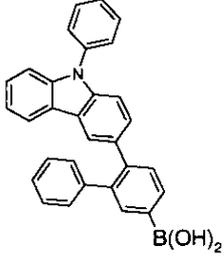
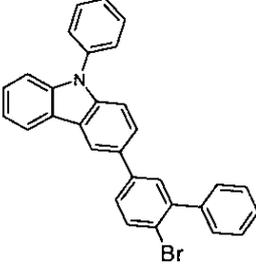
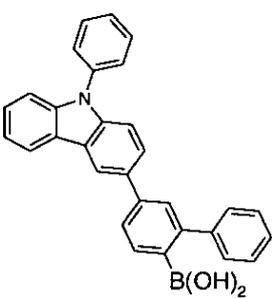
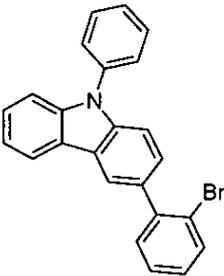
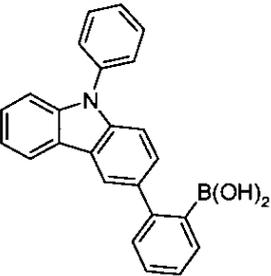
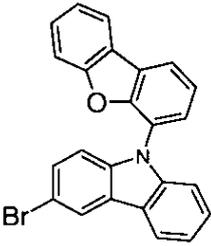
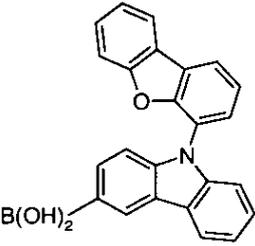
【化18-1】

30

	出発材料1	生成物	収率
8a			64%

40

【化 1 8 - 2】

8b	 A 2-phenyl-1H-indole ring system with a bromine atom at the 5-position of the indole ring and a 4-phenylphenyl group at the 3-position.	 The same indole derivative as in 8b, but with a boronic acid group (-B(OH) ₂) at the 5-position instead of a bromine atom.	60%
8c	 A 2-phenyl-1H-indole ring system with a bromine atom at the 6-position of the indole ring and a 4-phenylphenyl group at the 3-position.	 The same indole derivative as in 8c, but with a boronic acid group (-B(OH) ₂) at the 6-position instead of a bromine atom.	63%
8d	 A 2-phenyl-1H-indole ring system with a bromine atom at the 5-position of the indole ring and a 2-phenylphenyl group at the 3-position.	 The same indole derivative as in 8d, but with a boronic acid group (-B(OH) ₂) at the 5-position instead of a bromine atom.	69%
8e	 A 2-phenyl-1H-indole ring system with a bromine atom at the 4-position of the indole ring and a 2-phenylphenyl group at the 3-position.	 The same indole derivative as in 8e, but with a boronic acid group (-B(OH) ₂) at the 4-position instead of a bromine atom.	59%
8f	 A 2-(2-benzofuranyl)-1H-indole ring system with a bromine atom at the 5-position of the indole ring.	 The same indole derivative as in 8f, but with a boronic acid group (-B(OH) ₂) at the 5-position instead of a bromine atom.	83%

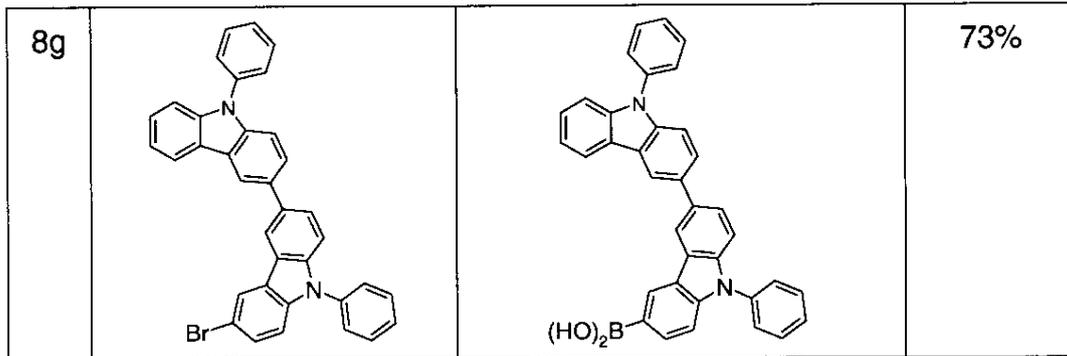
10

20

30

40

【化18-3】

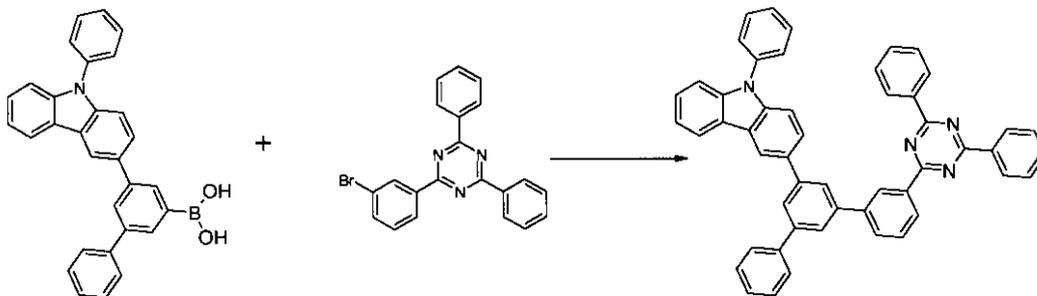


10

【0090】

例9：3-[3''-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)[1,1';3',1'']テルフェニル-5'-イル]-9-フェニル-9H-カルバゾール

【化19】



20

30

【0091】

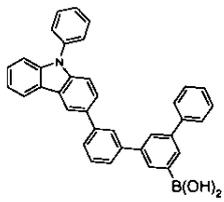
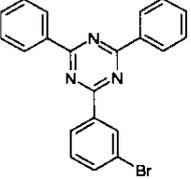
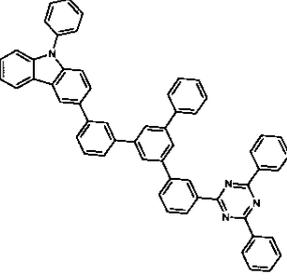
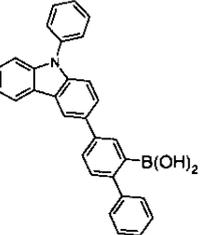
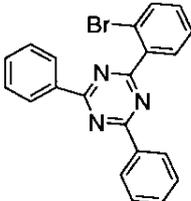
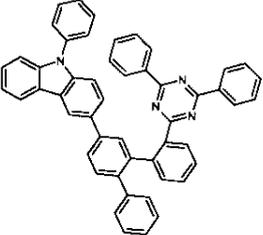
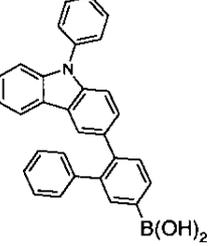
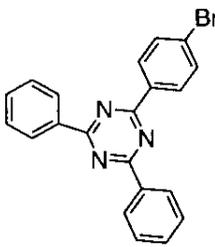
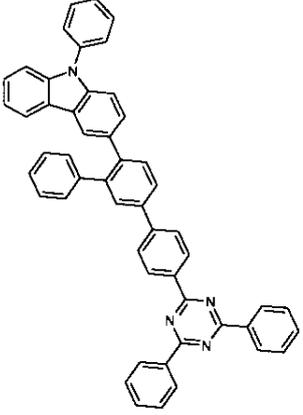
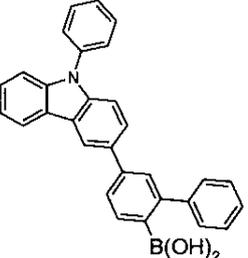
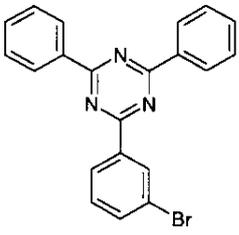
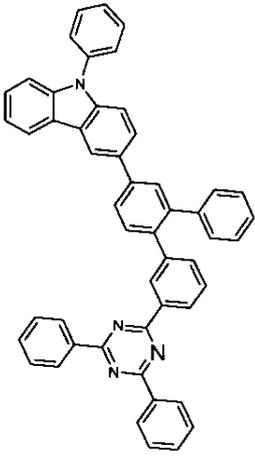
2.47g (8.1ミリモル)のテトラキストリフェニルホスフィノパラジウム(0)を、15.5g (40ミリモル)の2-(3-プロモフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンと、17.5g (40ミリモル)の3-(5-ホウ素化ピフェニル-3-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾールと、63.9g (127ミリモル)の Na_2CO_3 とを500mlのDMF中で激しく攪拌した懸濁液に添加し、その後、混合物を還流下で16時間加熱する。冷却後、沈殿した固形物を吸引濾過し、50mlのトルエンで3度、50mlのエタノール：水(1:1, v:v)で3度、100mlのエタノールで3度洗浄し、DMF(約15ml/g)から3度再結晶化させ、最後に、高真空($p = 5 \times 10^{-7}$ ミリバール)で昇華させる。収率2.7g (38ミリモル)、理論値の85.0%；純度99.9%(HPLC)。

40

【0092】

以下の化合物は同じように得られる：

【化 20 - 1】

	出発材料 1	出発材料 2	生成物	収率
9a		 864377-31-1		86%
9b		 77989-15-2		67%
9c		 23449-08-3		69%
9d		 864377-31-1		76%

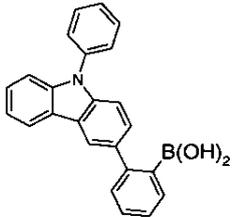
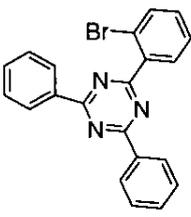
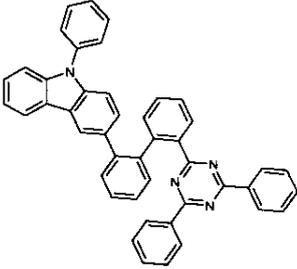
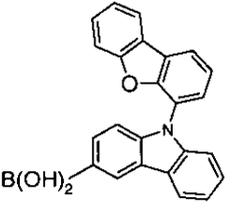
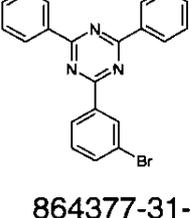
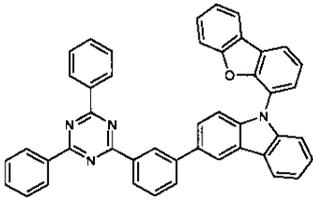
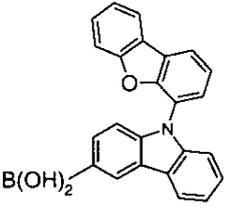
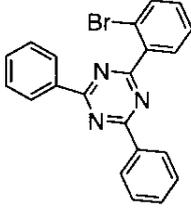
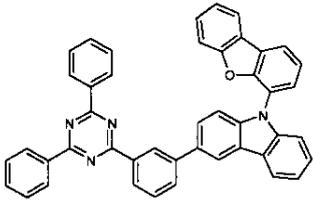
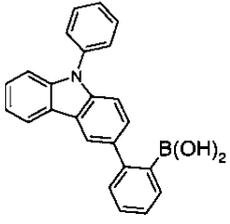
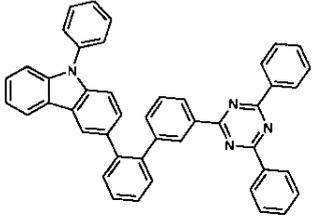
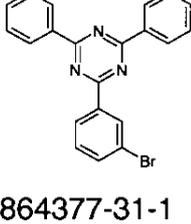
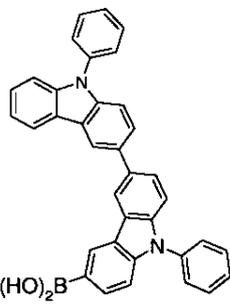
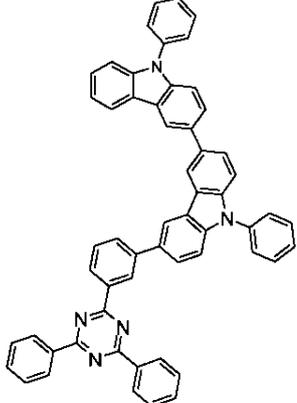
10

20

30

40

【化 2 0 - 2】

9e		 77989-15-2		82%	10
9f		 864377-31-1		80%	20
9g		 77989-15-2		64%	30
9h	 864377-31-1			73%	40
9i	 864377-31-1			71%	

【 0 0 9 3】

例：OLEDの製造

本発明によるOLEDと先行技術にしたがうOLEDが、WO 04/058911にしたがう一般的プロセスにより製造されるが、ここに記載される状況（層の厚さの変化、材料）に適合さ

れる。

【0094】

種々のOLEDのデータが、以下の例V1～E17で示されている(表1と2参照)。厚さ50nmの構造化されたITO(インジウム錫酸化物)で被覆されたガラス板が、改善された加工のために、20nmのPEDOT:PSS((ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスホネート)で水性溶液からのスピコートにより適用、Heraeus Precious Metals GmbH 独からCLEVIOS(登録商標)PVPAl 4083として購入)で被覆される。これらの被覆されたガラス板はOLEDが適用される基板を形成する。OLEDは、基本的に、次の層構造を有する:基板/正孔輸送層(HTL)/中間層(IL)/電子ブロック層(EBL)/発光層(EML)/随意に、正孔ブロック層(HBL)/電子輸送層(ETL)/随意に、電子注入層(EIL)および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウムカソードにより形成される。OLEDの正確な構造は、表1に示されている。OLEDの製造のために必要とされる材料は、表3に示されている。さらに、“6a”などの参照符号はここでは前述の例6aに述べた材料に関する。このことを本発明による全ての他の混合物に対しても同じようにあてはまる。

10

【0095】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は、常に、少なくとも一つのマトリクス材料(ホスト材料)と、共蒸発により一定の体積割合でマトリクス材料または材料と予備混合される発光ドーパント(エミッター)とから成る。ここで、H1:VCbz1:TEG1(55%:35%:10%)等の表現は、材料H1が55体積%の割合で層中に存在し、VCbz1が35体積%の割合で層中に存在し、TEG1が10体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層も、二種の材料の混合物から成ってもよい。

20

【0096】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト発光特性を仮定して、電流/電圧/輝度特性線(IUL特性線)から計算した、輝度の関数としての電流効率(cd/A で測定)、パワー効率(lm/W で測定)、外部量子効率(EQE、パーセントで測定)ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度 $1000cd/m^2$ で測定され、CIE 1931xおよびy色座標はそこから計算される。表2での表現U1000は、輝度 $1000cd/m^2$ に対して必要とされる電圧を示す。CE1000とPE1000は、 $1000cd/m^2$ で達成される電流とパワー効率を示す。最後に、EQE1000は、駆動輝度 $1000cd/m^2$ での外部量子効率を示す。寿命LTは、一定の電流で動作する輝度が、初期輝度L0からある比率L1に落ちるまでの時間を規定している。表X2中のL0= $10000cd/m^2$ およびL1=80%という表現は、初期輝度が $10000cd/m^2$ から $8000cd/m^2$ に落ちるまでの時間に対応するカラムLTに示される寿命を意味する。

30

【0097】

種々のOLEDのデータが、表2に要約されている。例V1-V6は先行技術による材料を含むOLEDである。例E1-E17は、本発明による材料を含むOLEDのデータを示している。

40

【0098】

本発明による化合物の優位性を証明するために、いくつかの例を、以下に詳細に説明する。しかしながら、これは、表2に示されるデータの選択を単に示すだけであることを指摘しておかなければならない。表によりわかるように、先行技術に比べて顕著な改善が、いくつかの場合には、全てのパラメータにおいて、より詳細には言及していない本発明の化合物の使用に関して実現されるが、いくつかの場合には、効率または電圧または寿命の改善だけが、観察される。しかしながら、種々の用途が、異なるパラメータに関する最適化を必要とすることから、前記パラメータの一つの改善でさえも、顕著な進歩を表す。

【0099】

50

燐光OLEDでのマトリックス材料としての、本発明による化合物の使用
緑色発光ドーパントTEG1と組み合わせると、本発明による材料は、先行技術と比較して、顕著な改善を示す。15%まで改善されたパワー効率(例V1とE3)と、40%良好な寿命(例V2とE3)が得られる。

【0100】

2つの材料をドーパントTEG1との混合物としてEMLで使用するならば、H2をVCbz1と共に使用した場合と比較して、VCbz1と組み合わせた本発明による材料6nでは、約30%改善した寿命と、約20%高いパワー効率とが得られる(例V4とE10)。

【0101】

同様に良好な改善が、赤色発光ドーパントTER1の使用でも得られる(例V6とE17)。

【0102】

したがって、本発明による材料は、燐光OLED中のマトリックス材料として使用する
とき、先行技術と比較して顕著な改善をもたらす。

【0103】

電子輸送材料としての本発明による化合物の使用
電子輸送材料として、本発明による化合物6nを使用すると、先行技術による物質H3よりも非常に低い電圧と良好な効率を得られる(例V5とE16)。

【表 1】

表 1: OLED の構造

例	HTL 厚さ	IL 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ	EIL 厚さ
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H2:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H2:VCbz1:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3 40nm	LiQ 3nm
V6	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	H1:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6a:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6b:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6c:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6f:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6h:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6j:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6k:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6n:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6n:VCbz1:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6o:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6p:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9f:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9h:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E16	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	6n 40nm	LiQ 3nm
E17	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	6n:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

10

20

30

【表 2】

表 2: OLED のデータ

例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² における CIE x/y	L0	L1 %	LT (h)
V1	4.0	55	43	15.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	65
V2	4.1	44	34	12.3%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	80	110
V3	4.9	56	36	15.6%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	105
V4	4.0	50	39	13.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	240
V5	4.4	53	38	14.7%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	90
V6	4.6	9.3	6.4	9.8%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	290
E1	4.2	56	42	15.5%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	80	85
E2	4.2	55	41	15.3%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	80	115
E3	3.7	59	50	16.5%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	80	155
E4	4.4	54	39	15.0%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	130
E5	4.1	58	44	16.1%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	120
E6	4.3	51	38	14.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	110
E7	4.0	57	45	15.9%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	135
E8	4.8	53	35	14.8%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	80	90
E9	4.0	60	47	16.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	140
E10	3.8	57	47	15.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	305
E11	4.2	59	44	16.4%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	140
E12	4.1	57	44	15.9%	0.32/0.63	10000 cd/m ²	80	110
E13	4.1	59	45	16.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	130
E14	3.7	55	46	15.2%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	105
E15	4.2	60	45	16.6%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	135
E16	3.2	59	58	16.5%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	110
E17	4.5	10.8	7.6	11.7%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	360

10

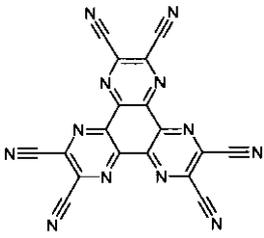
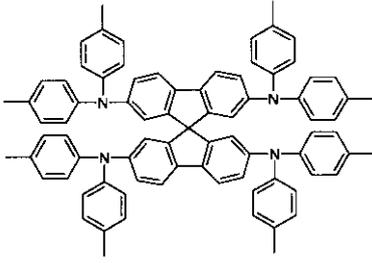
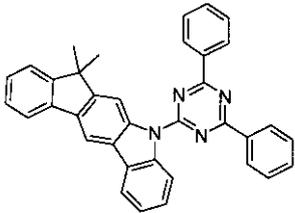
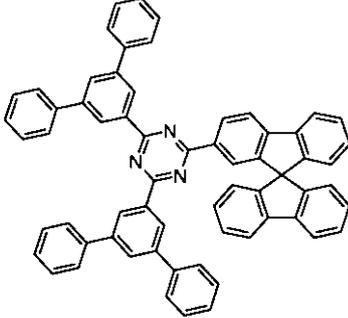
20

30

40

【表 3 - 1】

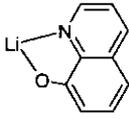
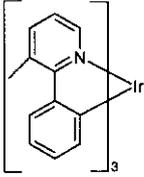
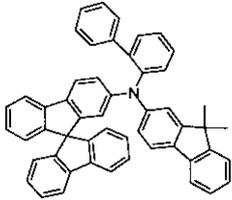
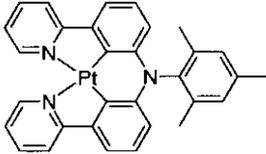
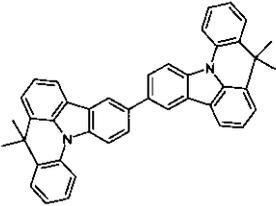
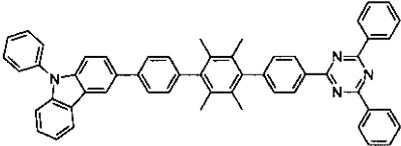
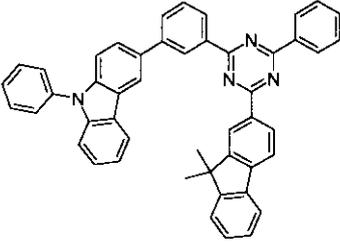
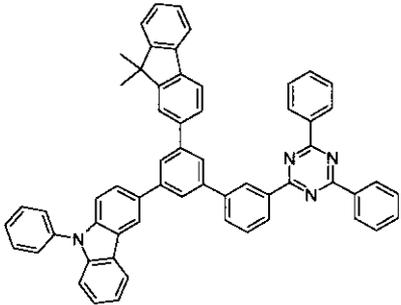
表 3: OLEDの材料の構造式

	
<p>HATCN</p>	<p>SpA1</p>
	
<p>IC1</p>	<p>ST1</p>

10

20

【表 3 - 2】

	
LiQ	TEG1
	
SpMA1	TER1
	
VCbz1	H1 (先行技術)
	
H2 (先行技術)	H3 (先行技術)

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 パルハム、アミア・ホサイン
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・メイン、フランツ・ヘンレ・シュトラ
セ 4
- (72)発明者 エベルレ、トマス
ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダオ、ピリー・ブランド・シュトラセ 6
- (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 6 フランクフルト・アム・メイン、フォルタシュトラセ 6 9 エ
ー
- (72)発明者 プフルム、クリストフ
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ビルンガルテンベーク 1 3 1
- (72)発明者 クロエベル、ヨナス・バレンティン
ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 1 フランクフルト・アム・メイン、ファールガッセ 4

審査官 安藤 倫世

- (56)参考文献 国際公開第2011/108901(WO, A1)
韓国公開特許第10-2011-0016047(KR, A)
韓国公開特許第10-2011-0058250(KR, A)
韓国公開特許第10-2011-0066766(KR, A)
韓国公開特許第10-2012-0029751(KR, A)
韓国公開特許第10-2011-0130904(KR, A)
国際公開第2011/055914(WO, A1)
国際公開第2012/074210(WO, A1)
欧州特許出願公開第02431445(EP, A1)
国際公開第2011/057706(WO, A1)
国際公開第2012/087960(WO, A1)
国際公開第2012/137958(WO, A1)
国際公開第2013/077362(WO, A1)
特開2015-006995(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D
C09K
H01L
CAplus/REGISTRY(STN)