

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-532902

(P2012-532902A)

(43) 公表日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 43/20 (2006.01)	C 0 7 C 43/20 C S P D	3 K 1 0 7
C 0 7 C 13/72 (2006.01)	C 0 7 C 13/72	4 H 0 0 6
C 0 7 C 217/94 (2006.01)	C 0 7 C 217/94	
C 0 7 C 211/57 (2006.01)	C 0 7 C 211/57	
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	C 0 9 K 11/06 6 2 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-519905 (P2012-519905)	(71) 出願人	597035528
(86) (22) 出願日	平成22年6月18日 (2010.6.18)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成24年3月9日 (2012.3.9)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/003697		ド フランクフルター ストラッセ 25
(87) 国際公開番号	W02011/006574		O
(87) 国際公開日	平成23年1月20日 (2011.1.20)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	102009032922.6		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成21年7月14日 (2009.7.14)	(74) 代理人	100159651
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 高倉 成男
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子のための材料

(57) 【要約】

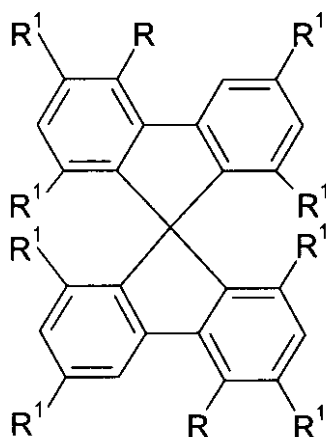
本発明は、4,4'-置換スピロビフルオレンに関し、優秀な特性のゆえに有機エレクトロルミネッセンス素子のための機能性材料として適切である。さらに、本発明は、4,4'-置換スピロビフルオレンの製造方法とこれら化合物の有機エレクトロルミネッセンス素子での使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の化合物。

【化 1】



式 I

(式中：使用される記号は、以下の意味を有する：

R は、出現毎に同一であるか異なり、F、CN、NO₂、ArNAr₂、NAr₂、C(=O)Ar、C(=O)R²、P(=O)Ar₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR²=C(R₂)₂、または 1 以上の非芳香族基 R¹ により置換されてよい 5～60 個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る基から選ばれ；ここで、同一の窒素もしくは燐原子に結合する二個の基 Ar は、単結合もしくは B(R²)、C(R²)₂、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、C=C(R²)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R²)、P(R²) および P(=O)R² から選ばれるブリッジにより、互いに連結してもよく；

R¹ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、OH、CN、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オアルコキシ基、または 2～40 個の C 原子を有するアルケニル基（夫々は、1 以上の基 R² により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH₂ 基は、R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O もしくは S で置き換えられてよく、また、1 以上の H 原子は、D、F、Cl、Br、I、CN もしくは NO₂ で置き換えられてよい。）より成る基から選ばれ；ここで、加えて、基 R の近隣の位置にある各 R¹ は、R が芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である場合には、基 R に連結する二価基であることができ；

Ar は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R¹ で置換されてよい 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り；

R² は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN および 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（加えて、1 以上の H 原子は、F、CN で置き換えられてよい）、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オアルコキシ基より成る基から選ばれ；ここで、二個以上の隣接する置換基 R² は、互いに共有結合により連結されてよく、また、R² が芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素基に包含される場合には、一以上の二価の脂肪族炭化水素単位により連結されてよい。）

【請求項2】

R は、 NAr_2 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$ 、 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}_2$ および 1 以上の非芳香族基 R^1 により置換されてよい 5～40 個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る基から選ばれ；ここで、加えて、同一の窒素原子に結合する二個の基 Ar は、単結合もしくは $\text{C}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 O 、 S および $\text{N}(\text{R}^2)$ から選ばれるブリッジにより、連結してよい、請求項 1 記載の化合物。

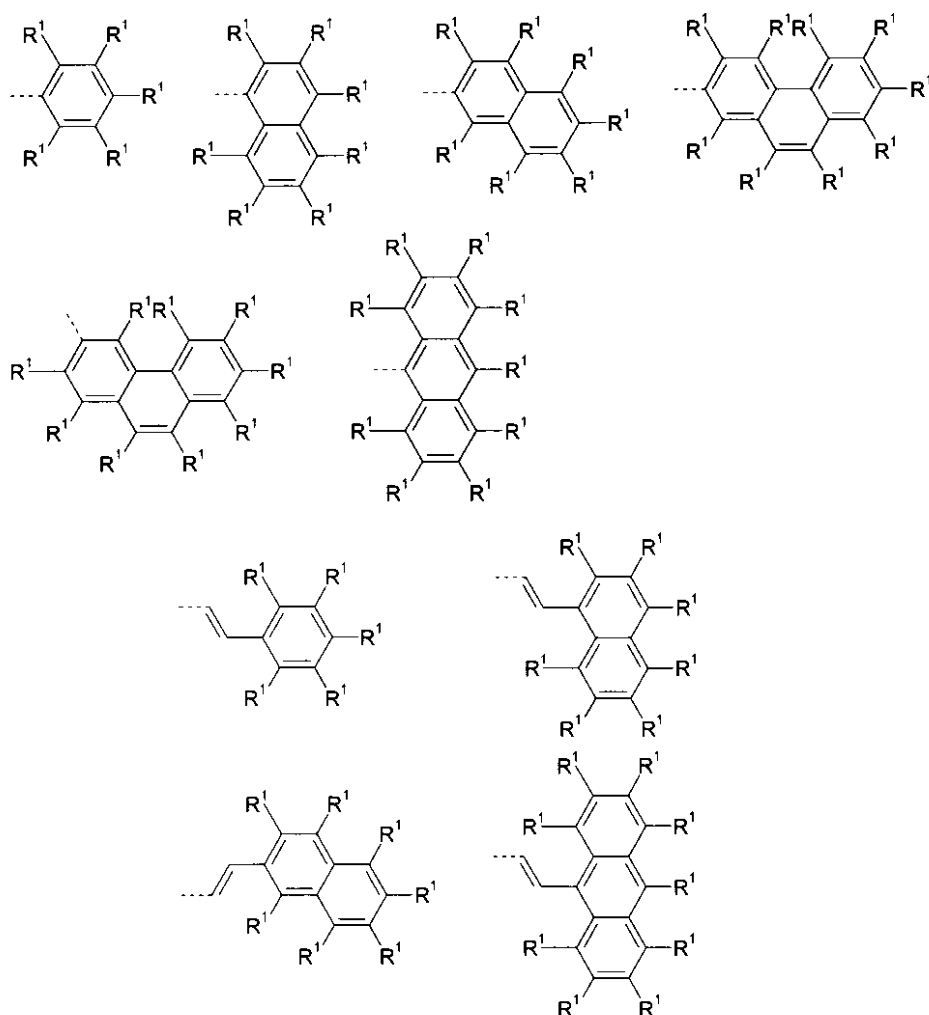
【請求項 3】

R は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、N A r₂ または 5 ～ 20 個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、複素環式芳香族環構造中の一以上のヘテロ原子は、好ましくは、窒素原子である、請求項 1 または 2 記載の化合物。

【請求項4】

Rは、同一であるか異なり、以下の基より成る群から選ばれる、請求項1～3 何れか1項記載の化合物。

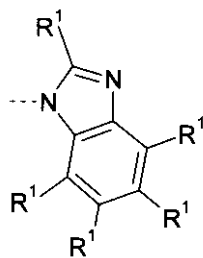
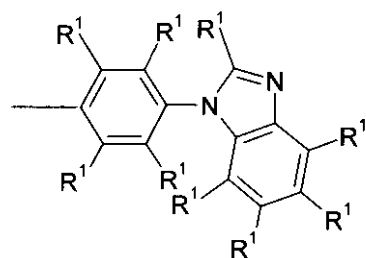
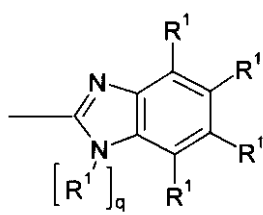
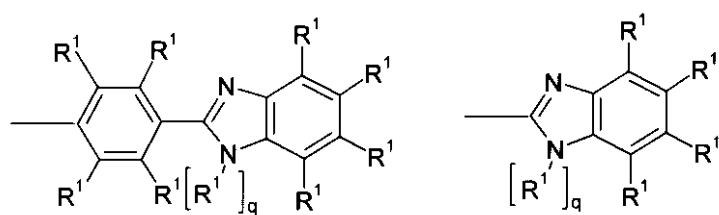
【化 2 - 1】



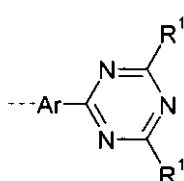
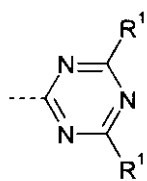
30

40

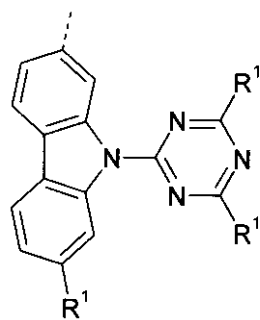
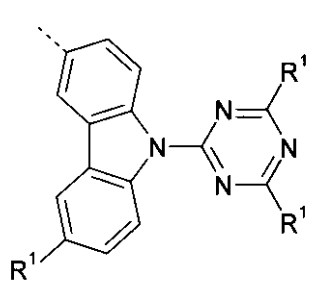
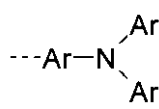
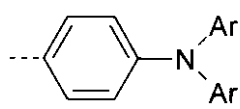
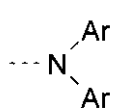
【化 2 - 2】



10

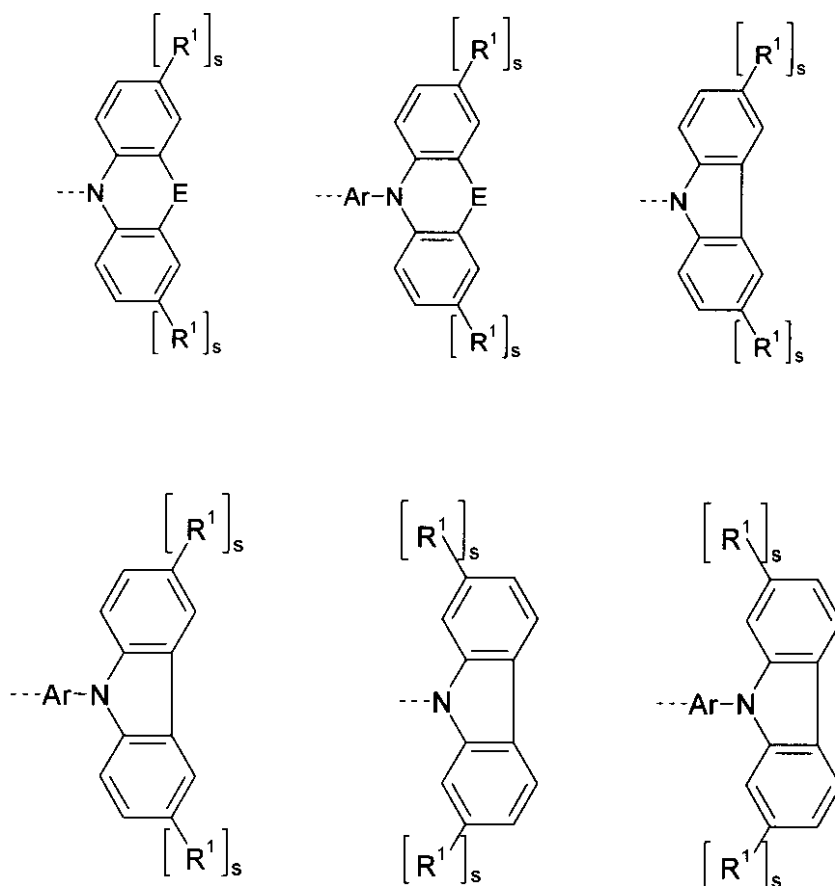


20



30

【化 2 - 3】



10

20

(式中：基中の破線は、基がこの位置で結合することを示すことを意図し、基 Ar、R、R¹ および R² は、先行する請求項と同じ意味を有することを意図し、s と q は、夫々、互いに独立して、0 または 1 であり、ここで、s = 0 もしくは q = 0 に対しては、その R¹ は H で置き換えられ、E は、C(R¹)₂、NR¹、O、C=O、S、S=O および S(O)₂ より成る基から選ばれる。)

30

【請求項 5】

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、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、または 3～20 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より成る基から選ばれ；ここで、加えて、基 R の近隣の位置にある各 R¹ は、基 R の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造に連結してもよい二価基であることができる、請求項 1～4 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 6】

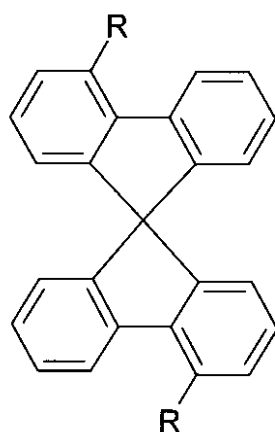
Ar は、5～14 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である、請求項 1 乃至 5 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 7】

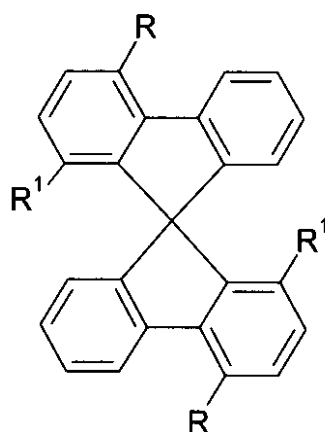
以下の式 I I または I I I により特徴付けられる、請求項 1 乃至 6 何れか 1 項記載の化合物。

40

【化 3】



式II



式III

10

(式中：記号 R および R^1 は、先行する請求項と同じ意味を有する。)

【請求項 8】

20

反応性脱離基、特に、塩素、臭素、沃素、トリフレート、トシレート、ボロン酸もしくはボロン酸エステルによって4,4'-位で置換された、スピロビフルオレンもしくはスピロビフルオレン誘導体が、特に、パラジウム触媒によるスズキカップリングまたはパラジウム触媒によるハートウィッグ-ブーフバルトカップリングによって、官能化芳香族化合物もしくは一あるいは二置換アミンにカップリングすることを特徴とする、請求項 1～7 何れか 1 項記載の化合物の調製方法。

【請求項 9】

請求項 1～7 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 10】

30

請求項 1～7 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 9 記載の混合物と少なくとも一つの溶媒を含む処方または溶液。

【請求項 11】

電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子における請求項 1～7 何れか 1 項記載の化合物または請求項 9 記載の混合物または請求項 10 記載の処方もしくは溶液の使用。

【請求項 12】

請求項 1～7 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 9 記載の少なくとも一つの混合物を含む有機電子素子であって、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)、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機薄膜トランジスタ (OTFT)、有機発光トランジスタ (OLET)、有機集積回路 (OIC)、有機太陽電池 (OSC)、有機電場消光素子 (OFQD)、発光電子化学電池 (LEC)、有機レーザーダイオード (Organic Laser) もしくは有機光受容素子より成る群から選ばれる、有機電子素子。

40

【請求項 13】

請求項 1～7 何れか 1 項記載の化合物が、蛍光もしくは燐光ドーパントのための、特に、燐光ドーパントのためのホスト材料として使用されることを特徴とする、請求項 12 記載の、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】

請求項 1～7 何れか 1 項記載の化合物が、発光材料 (ドーパント) として、正孔輸送材

50

料として、正孔注入材料としておよび／または電子輸送材料として使用されることを特徴とする、請求項 1 2 または 1 3 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、優秀な特性のゆえに、有機エレクトロルミネッセンス素子における機能性材料として適切である 4,4'-置換スピロビフルオレンに関する。さらに、本発明は、4,4'-置換スピロビフルオレンの製造方法とこれら化合物の有機エレクトロルミネッセンス素子での使用にも関する。

【0002】

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、US 4539507、US 5151629、EP 0676461 および WO 98/27136 に記載されている。しかしながら、これらの素子では更なる改善がなお必要とされる。

【0003】

1. 駆動寿命は、特に、青色もしくは緑色発光の場合に、未だ短く、その結果、これまでは単純な商業用途を達成することができるだけであった。

【0004】

2. 使用される化合物は、ある場合には、共通の有機溶媒にかろうじて可溶性なだけであるが、それは、合成中のそれらの精製をより困難とするのみならず、溶液からの材料の加工と電子素子製造設備の清掃をより困難とする。

【0005】

3. 使用される材料、特に、先行技術によるスピロビフルオレン材料は、低い三重項エネルギーを有することが多い。これは、三重項状態から発光する材料との組み合わせで発光の消光を生じ、ひいては、効率の低下を生じる。

【0006】

JP 2006/256982 および WO 2002/051850 は、スピロビフルオレン単位の 2,2'-位置を介して結合する部分共役スピロビフルオレン化合物を記載している。

【0007】

DE 19804310 および EP 676461 は、スピロビフルオレン単位の 2,2',7,7',4,4'-位置を介して結合する部分共役スピロビフルオレン化合物を記載している。

【0008】

特に、優秀な加工可能性が、これら材料の優位性として言及される。しかしながら、電子特性に関しては、エレクトロルミネッセンスは適当な高い電圧の適用により観察されると報告されているだけであり、電圧、効率および寿命については、コメントはない。

【0009】

有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料は、入手可能であるが、熱的に安定で、有機電子素子における良好な効率と長い寿命を生じ、素子の製造と駆動において再現可能な結果が得られ、合成により容易に入手可能な改善された材料への需要が、引き続き存在する。さらに、改善は、正孔および電子輸送材料においても必要である。

【0010】

スピロビフルオレン材料は、その非常に良好なフィルム形成性と高いガラス転移温度に基づいて、気相堆積 OLED における使用だけでなく、スピロビフルオレンポリマーにおける溶液からの使用または可溶性スピロビフルオレン分子としての使用のための主な優位性を有する。しかしながら、通常の結合 (2,2'-位置、2,7-位置) に基づいて、それらは、パラ結合したビフェニルブリッジを常に取り込み、それゆえの最小の共役を含み、バンドギャップの調整可能性を減じる。これは、特に、トリアリールアミンダイマーの場合に明らかであり、ここで、各場合に、一のトリアリールアミン上の二個のアリール単位は、第 2 のトリアリールアミン単位とスピロ結合し、その結果、非架橋トリアリールアミンよりも小さいバンドギャップを有することとなる。

【0011】

10

20

30

40

50

非対称スピロ化合物は、公知であり、調製することができるが、困難さを伴って、良好な収率と純度で合成により入手することができるだけである。

【0012】

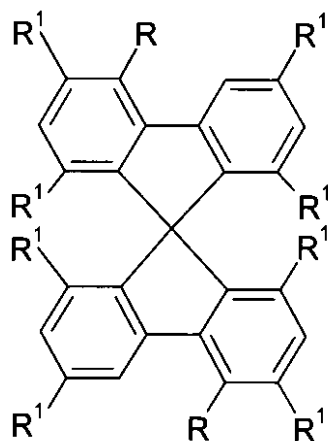
4,4'-置換 スピロビフルオレンは、正孔および電子伝導体のみならず発光エミッターも、パラ結合したビフェニルブリッジを形成することなく、それゆえ上記不都合を生ぜずにスピロ結合することを可能とする。たとえば、これは、緑色もしくは青色三重項発光を消光しない正孔輸送スピロ材料を可能とするが、非常に小さなトリフェニルアミンもしくはトリトリルアミンとは逆に、良好なフィルム形成性とより高いガラス転移温度を有する。同じ作用は、電子伝導体のために使用することができるが、その三重項エネルギーに関するビフェニルブリッジの同様な不都合が観察されてきた。深青色エミッターと三重項エミッターのためのマトリックス材料が同様に可能である。

10

【0013】

本発明は、以下の式 I の化合物に関する。

【化1】



式 I

20

30

【0014】

式中：使用される記号は、以下の意味を有する：

Rは、出現毎に同一であるか異なり、F、CN、NO₂、ArNAr₂、NAr₂、C(=O)Ar、ArC(=O)Ar、C(=O)R²、P(=O)Ar₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR²=CR₂²、または1以上の非芳香族基R¹により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る基から選ばれ；ここで、同一の窒素もしくはリン原子に結合する二個の基Arは、単結合もしくはB(R²)₂、C(R²)₂、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、C=C(R²)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R²)、P(R²)およびP(=O)R²から選ばれるブリッジにより、互いに連結してもよく；

40

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、OH、CN、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オアルコキシ基、または2～40個のC原子を有するアルケニル基（夫々は、1以上のR²により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、OもしくはSで置き換えられてよく、また、1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）より成る基から選ばれ；ここで、加えて、基Rの近隣の位置にある各R¹は、Rが芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である場合には、基Rに連結する二価基であることができ；

50

A r は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R¹ で置換されてよい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り；

R² は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CNおよび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（加えて、1以上のH原子は、D、F、CNで置き換えられてよい）、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オアルコキシ基より成る基から選ばれ；ここで、二個以上の隣接する置換基 R² は、互いに共有結合により連結されてもよく、R² が芳香族もしくは複素環式芳香族基に包含される場合には、一以上の二価の脂肪族炭化水素単位により連結されてもよい。

10

【0015】

モノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族単位は、好ましくは、5～60個、特に、好ましくは、5～40個、より好ましくは、5～30個、さらにより好ましくは、5～20個、さらにより好ましくは、6～14個、最も好ましくは、6～12個の芳香族環原子を含む。本発明の意味での芳香族環構造は、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、1～60個のC原子と少なくとも一つのヘテロ原子を環構造中に含むが、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、加えて、複数のアリールもしくはヘテロアリール基は、たとえば、C、NまたはO原子のような短い非芳香族単位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。このように、たとえば、9,9'-スピロビフルオレン、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、スチルベン、ベンゾフェノン等のような構造も、本発明の目的のための芳香族環構造を意味するものと解される。同様に、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、複数のアリールもしくはヘテロアリール基が互いに単結合により連結した構造、たとえば、ビフェニル、ターフェニルもしくはビピリジンを意味するものと解される。

20

【0016】

本発明による芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の例は、各場合に、上記基 R¹、好ましくは、基 R¹ の非芳香族代表基により置換されてよく、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造上で所望の任意の位置を介して連結してもよく、以下を含む：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、ベンズアントラセン、ベンゾフェナントレン、ジベンゾアントラセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、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、シス-もしくはトランス-インドロカルバゾール、シス-もしくはトランス-インデノカルバゾール、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、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、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、フェナントロイミダゾール、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、ベンズオキサゾール、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-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン、ナフチリジン、アザカ

30

40

50

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。

【0017】

本発明の目的のために、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基は、好ましくは、1～40個のC原子を、より好ましくは、1～20個のC原子をまたは3～40個のC原子を、より好ましくは、3～20個のC原子を夫々有するアルキル、アルケニルまたはアルキニル基を夫々意味するものと解される。環状アルキル基は、モノ-、ビ-あるいはポリ-環状アルキル基であり得る。個々の-CH-または-CH₂-基は、N、NH、OもしくはSで置き換えられてよい。好ましいものは、基メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル(1-メチルプロピル)、tert-ブチル、イソ-ペンチル、n-ペンチル、tert-ペンチル(1,1-ジメチルプロピル)、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル(ネオペンチル)、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、1,2-ジメチルブチル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、1-メチルブチル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘブチル、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、ヘブテニル、シクロヘブテニル、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である。

【0018】

直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基もしくはチオアルコキシ基は、OまたはS原子を介して化合物の残部に結合する上記定義のとおりアルキル基を意味するものと解される。

【0019】

好ましいアルコキシ基は、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-ブトキシまたは2-メチルブトキシである。

【0020】

1～20個または3～20個の炭素原子を有する本発明の脂肪族炭化水素は、好ましくは、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基であり、一以上の炭素原子は、O、NもしくはSで置き換えられてよい。さらに、一以上の水素原子は、フッ素で置き換えられてよい。1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の例は、上記基である。

【0021】

芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素は、好ましくは、5～20個、より、好ましくは、5～10個、最も好ましくは、5～6個の芳香族環原子を含む。単位が芳香族単位であるならば、環原子として、好ましくは、6～20個、より好ましくは、6～10個、最も好ましくは、6個の炭素原子を含む。単位が複素環式芳香族単位であるならば、好ましくは、5～20個、より好ましくは、5～10個、最も好ましくは、5個の芳香族環原子を含み、その中の少なくとも一つはヘテロ原子である。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、芳香族もしくは複素環式芳香族単位は、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、ベンゾチオフェン、ベンゾフランおよびインドール等を意味するものと解される。

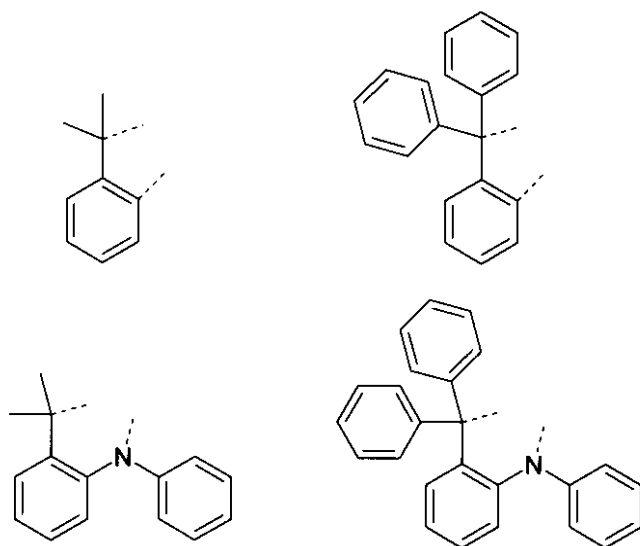
【0022】

したがって、芳香族もしくは複素環式芳香族単位の本発明の例は、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造のためのすでに上記言及した基である。

【0023】

基Rの近隣位置にある各 R^1 が、基Rに連結する二価単位であるならば、二価単位は、好ましくは、 $-C(R^3)_2$ -単位であり、ここで、 R^3 は、1～20個、好ましくは、1～10個、より好ましくは、1～6個、最も好ましくは、1～3個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、または、5～20個、より好ましくは、5～10個、最も好ましくは、5もしくは6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炭化水素基である。 R^3 は、各場合に、特に、好ましくは、同一であるか異なり、好ましくは、出現ごとに同一であり、メチルもしくはフェニルである。この場合、基 R^1 とRは一緒になって、好ましくは、以下から選ばれる二価基を形成する：

【化2】



【0024】

式中、破線は、対応する R^1 とRが入る位置でのスピロビフルオレンへの結合を表し、フェニル基上の破線または窒素原子上の破線は、置換基としてRが入る原子への結合を表すことを意図している。

【0025】

本発明の更なる具体例では、式Iの化合物のRは、好ましくは、各場合に、同一か異なり、 NAr_2 、 $C(=O)R^2$ 、 $R^2C=CR^2$ 、または1以上の非芳香族基 R^1 により置換されてよい5～40個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る基から選ばれ；ここで、加えて、同一の窒素原子上に結合する二個の基Arは、単結合もしくは $C(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S および $N(R^2)$ から選ばれるブリッジにより、連結してよい。

【0026】

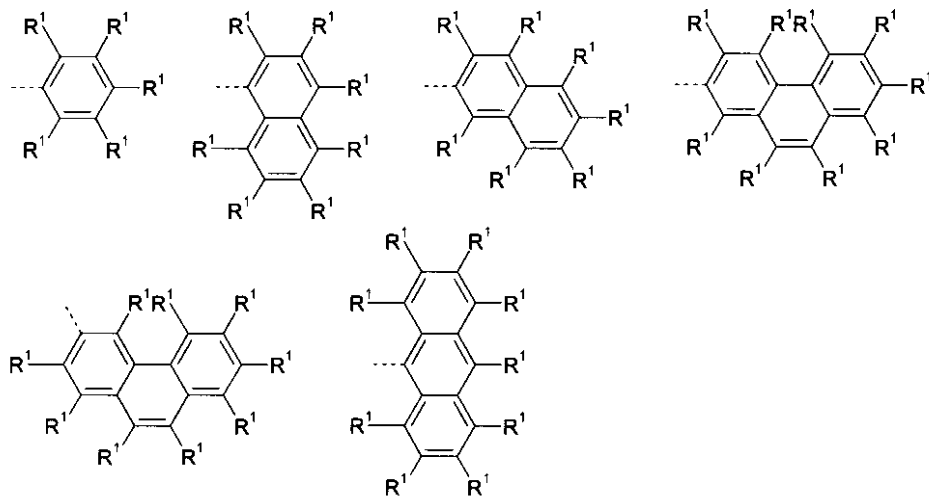
本発明のなお更なる具体例では、式Iの化合物のRは、好ましくは、互いに同一であり、 NAr_2 または5～20個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である。より好ましいRは、 NAr_2 、または5～20個の、より好ましくは、6～12個の芳香族環原子を有するモノあるいはポリ環状複素環式芳香族環構造であり；ここで、一以上の環原子は、窒素原子である。換言すれば、Rは、電子欠

損複素環式芳香族基である。したがって、よりさらに好ましいものは、その少なくとも一つがN原子である6個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族基であるか、その少なくとも二つがヘテロ原子、好ましくは、その一つがN原子である5個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族基である。それらの好ましい例は、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、キノリン、イソキノリン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾールである。Rは、最も好ましくは、置換あるいは非置換1,3,5-トリアジンまたはベンズイミダゾールである。

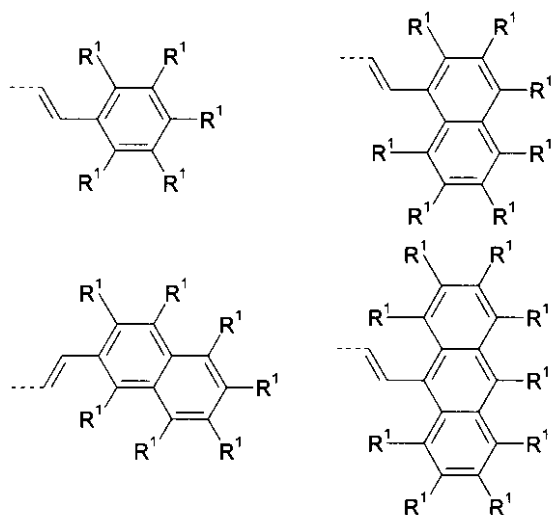
【0027】

本発明のなお更なる具体例では、式Iの化合物のRは、好ましくは、以下の基より成る群から選ばれる。 10

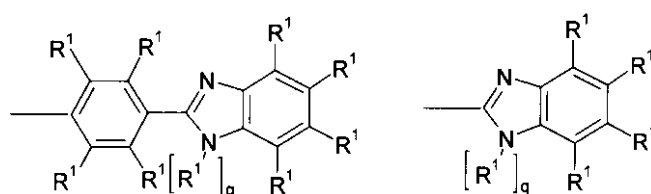
【化3-1】



20



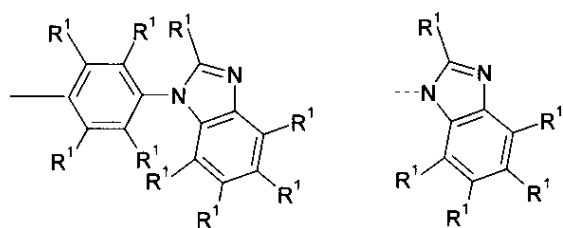
30



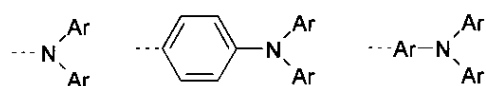
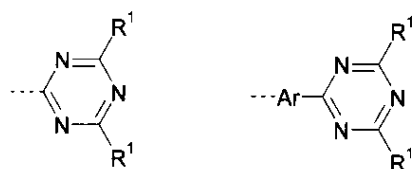
40

50

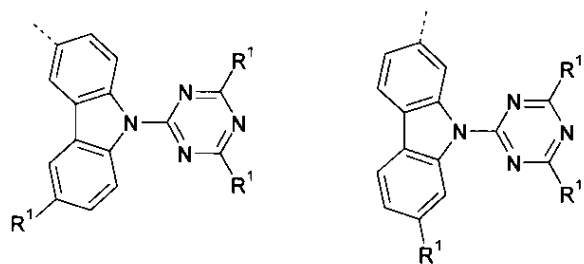
【化 3 - 2】



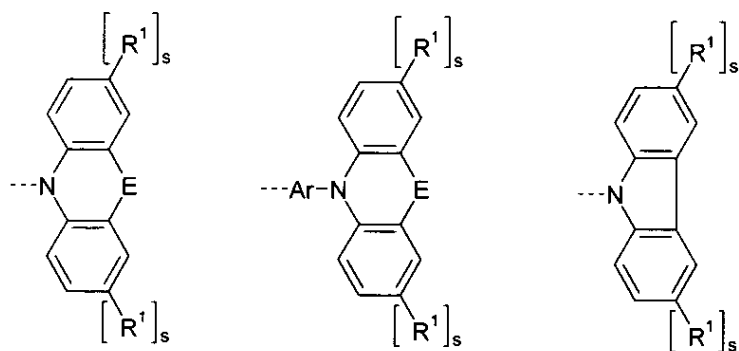
10



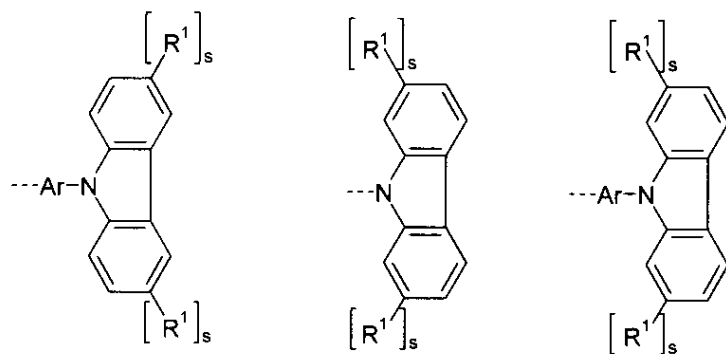
20



30



40



【 0 0 2 8】

50

式中：基中の破線は、基がこの位置で結合することを示すことを意図し、基 A_r と R^1 は、上記と同じ意味を有することを意図し、ここで、 s と q は、夫々、互いに独立して、0 または 1 であり、ここで、 $s = 0$ もしくは $q = 0$ に対しては、その R^1 は H で置き換えられる。E は、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、 $C=O$ 、S、 $S=O$ および $S(O)_2$ より成る基から選ばれる。

【0029】

本発明のなお更なる具体例では、 R^1 は、好ましくは、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、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、または 3～20 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より成る基から選ばれ；ここで、加えて、基 R の近隣の位置にある各 R^1 は、基 R の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造に連結してもよい二価基であることができる。

10

【0030】

二価の脂肪族炭化水素単位は、好ましくは、二個の芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素基に互いに結合し、好ましくは、 $-CH_2-(CH_2)_h-CH_2-$ 基であり、ここで、 h は、0、1、2 または 3 であり、多価である場合には、好ましくは、三価もしくは四価単位であり、4～10 個の C 原子を有する脂肪族基である。これら単位の一以上、好ましくは、一個の CH_2 基は、NH、O もしくは S で置き換えられてよく、一以上、好ましくは、一個の CH 基は、N で置き換えられてよい。

20

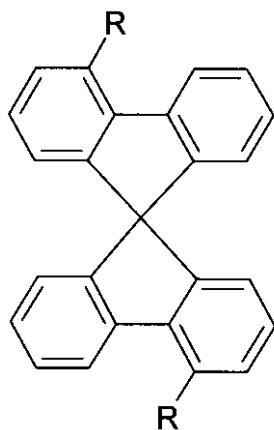
【0031】

本発明のなお更なる具体例では、 A_r は、好ましくは、5～14 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。

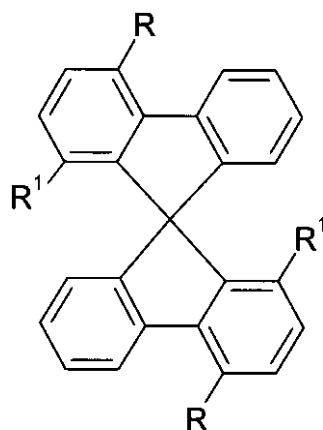
【0032】

本発明のなお更なる具体例では、式 I の化合物は、以下の式 II または III により特徴付けられる。

【化 4】



式 II



式 III

30

40

【0033】

式中：記号 R および R^1 は、上記具体例と同じ意味を有する。上記言及した好ましい具体例は、式 II および III の化合物にもあてはまる。

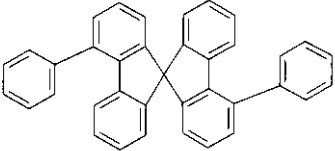
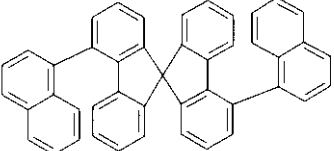
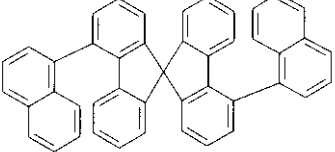
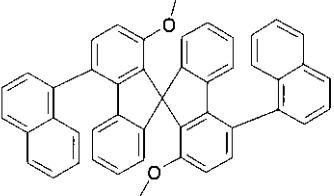
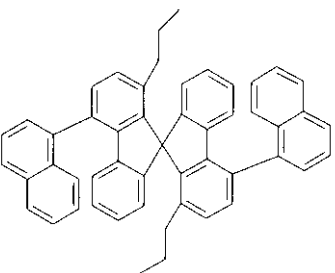
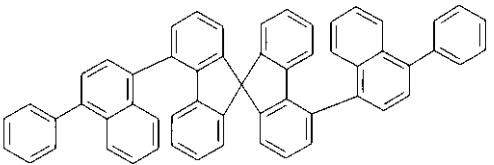
【0034】

前記本発明の具体例または好ましい範囲または定義は、所望により互いに組み合わせることができる。

【0035】

50

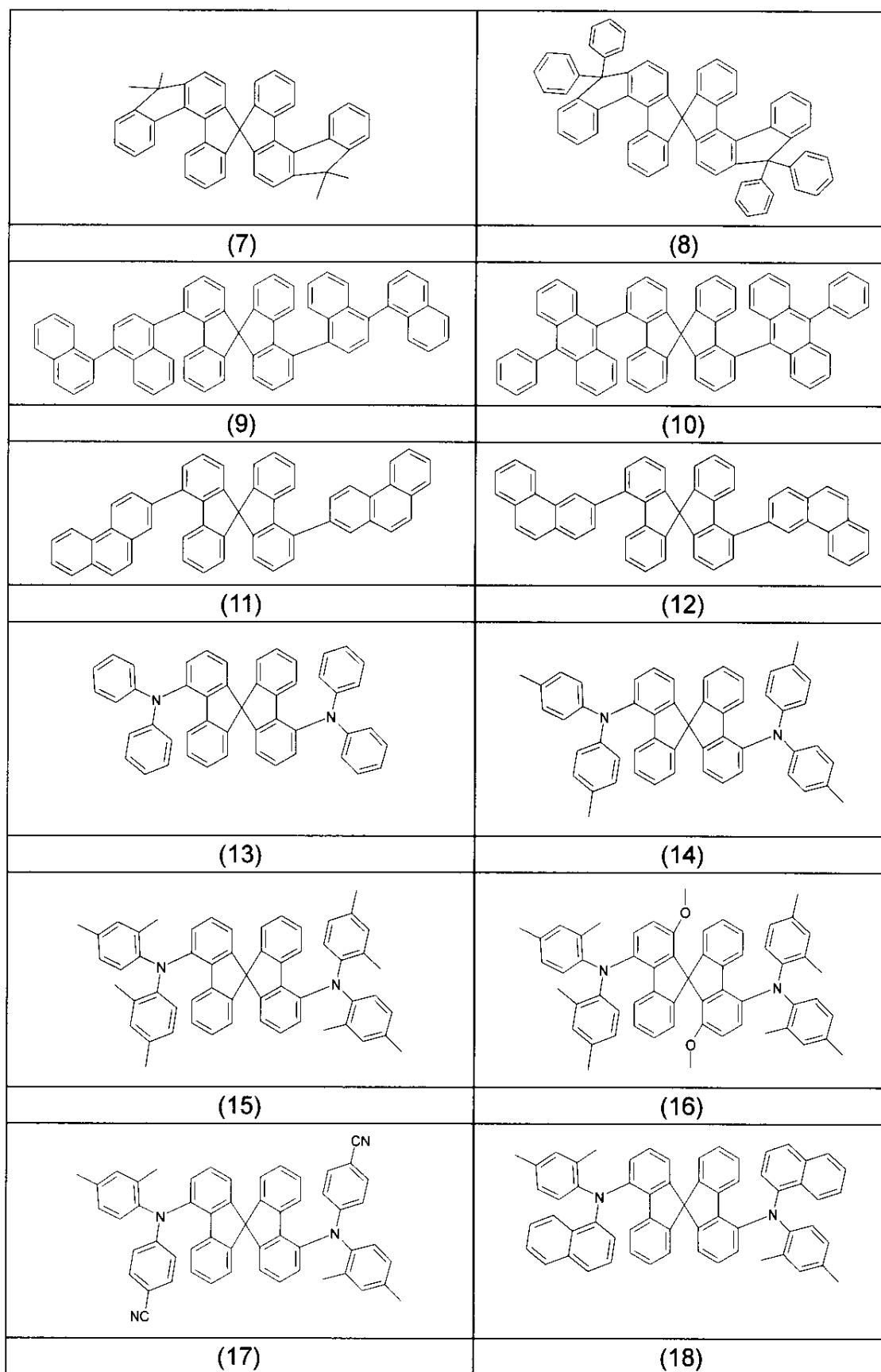
一般式 I のさらに好ましい化合物は、以下の構造式にしたがう。
【化 5 - 1】

	
(1)	(2)
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)

10

20

【化 5 - 2】



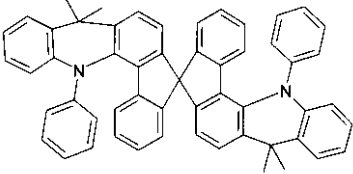
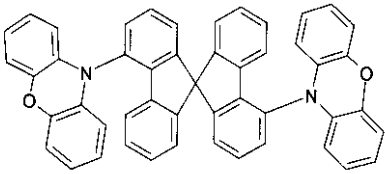
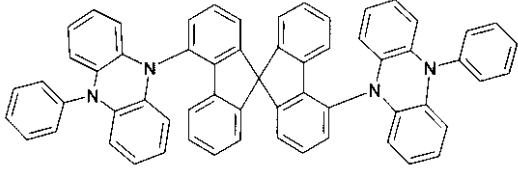
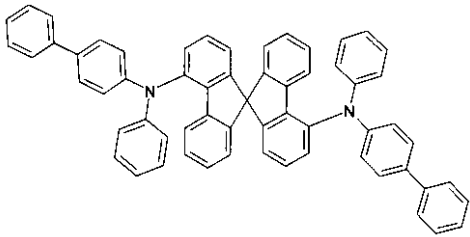
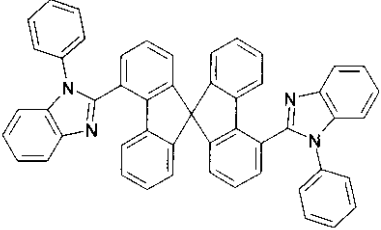
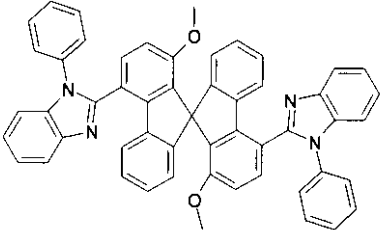
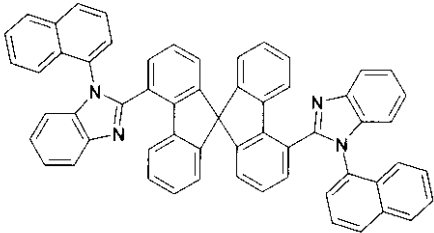
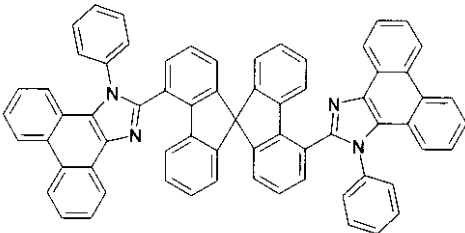
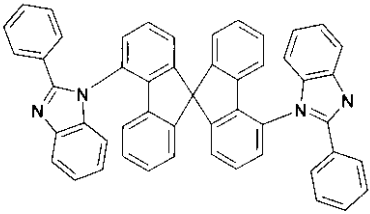
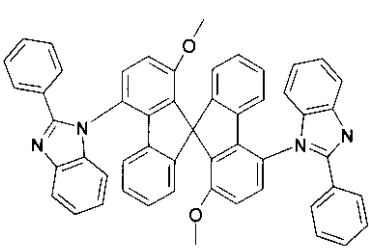
10

20

30

40

【化 5 - 3】

	
(19)	(20)
	
(21)	(22)
	
(23)	(24)
	
(25)	(26)
	
(27)	(28)

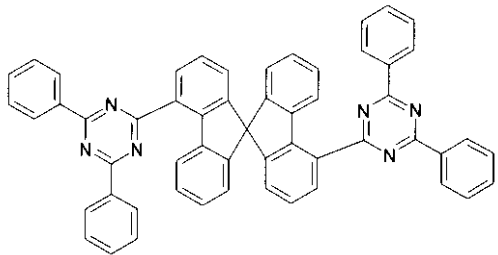
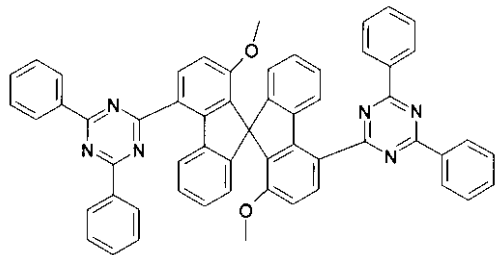
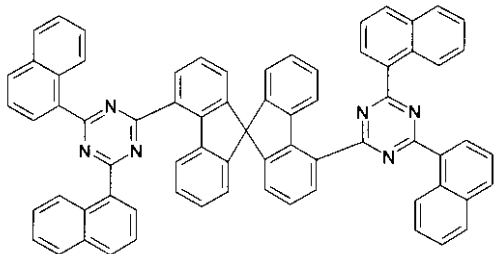
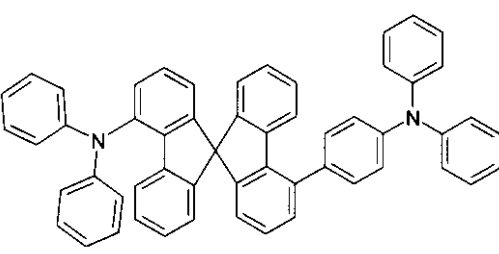
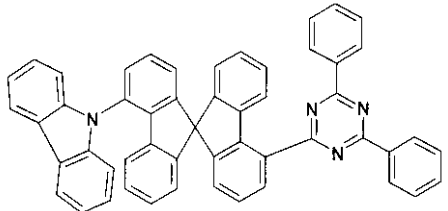
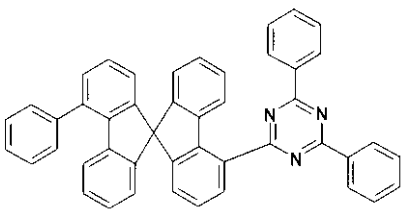
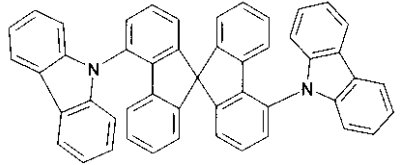
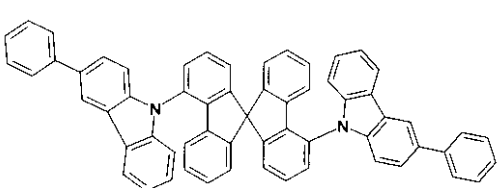
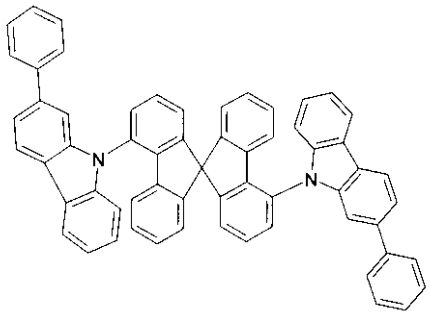
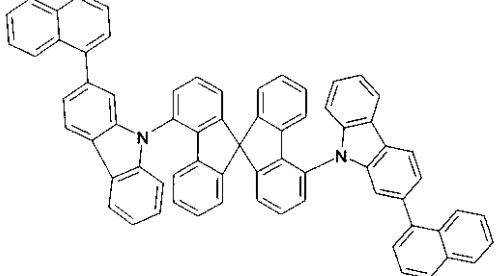
10

20

30

40

【化 5 - 4】

	
(29)	(30)
	
(31)	(32)
	
(33)	(34)
	
(35)	(36)
	
(37)	(38)

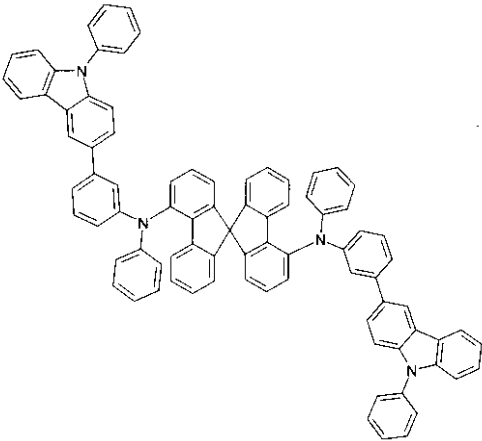
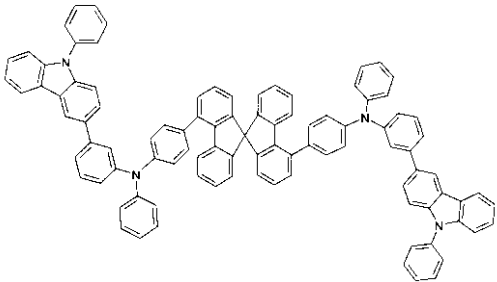
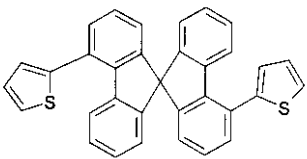
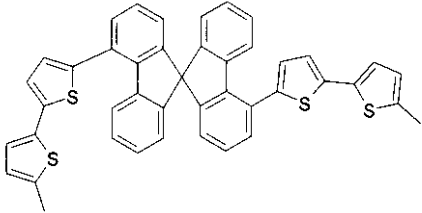
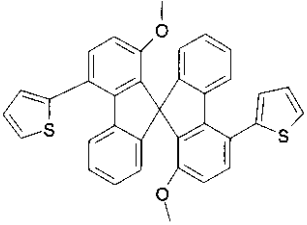
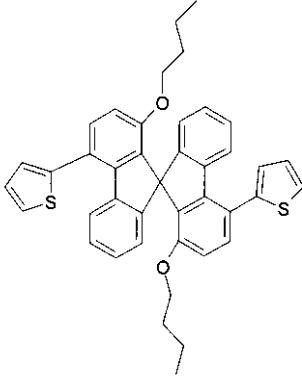
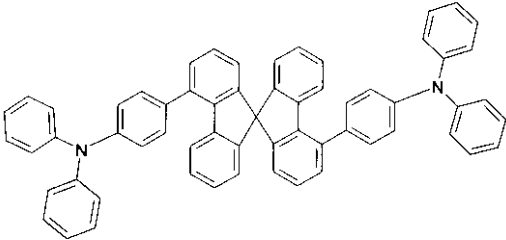
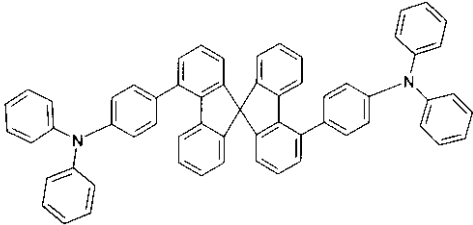
10

20

30

40

【化 5 - 5】

	
(39)	(40)
	
(41)	(42)
	
(43)	(44)
	
(45)	(46)

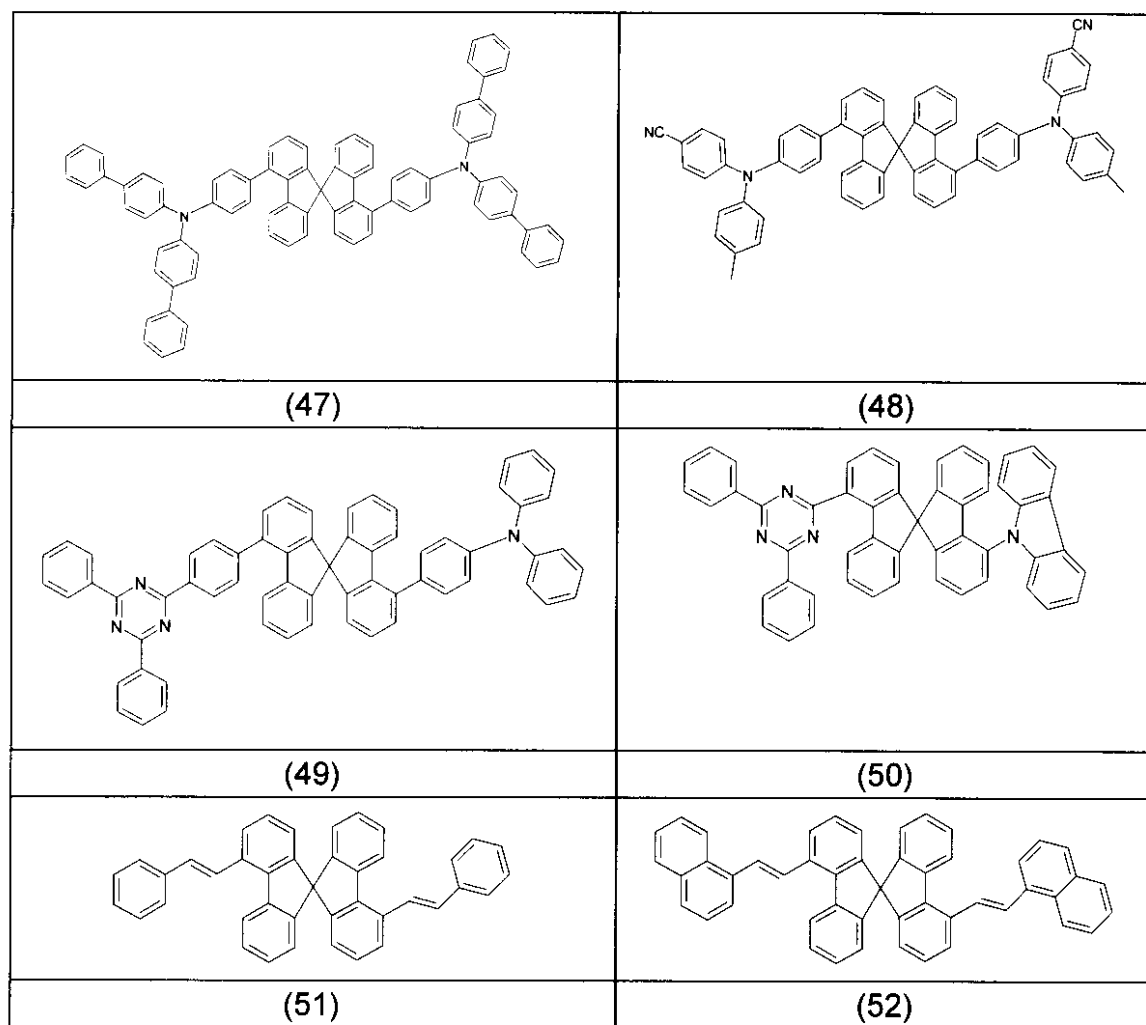
10

20

30

40

【化 5 - 6】



10

20

30

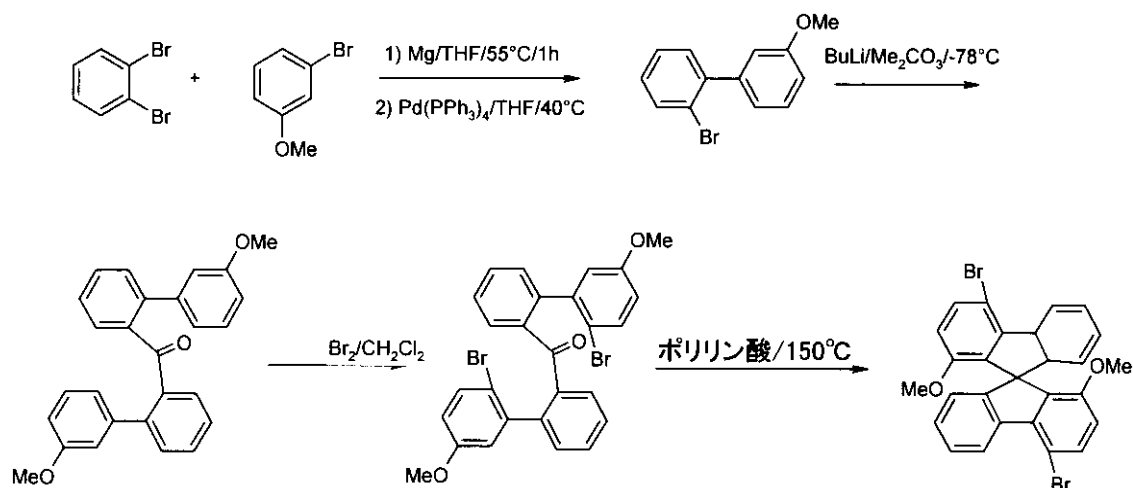
【0036】

本発明の化合物は、当業者に公知の合成工程により調製することができる。使用される、出発物質は、好ましくは、4,4'-ジブromo-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンであり、スキーム 1 に示されるプロセスにより調製することができる。

【0037】

スキーム 1

【化 6】



10

【0038】

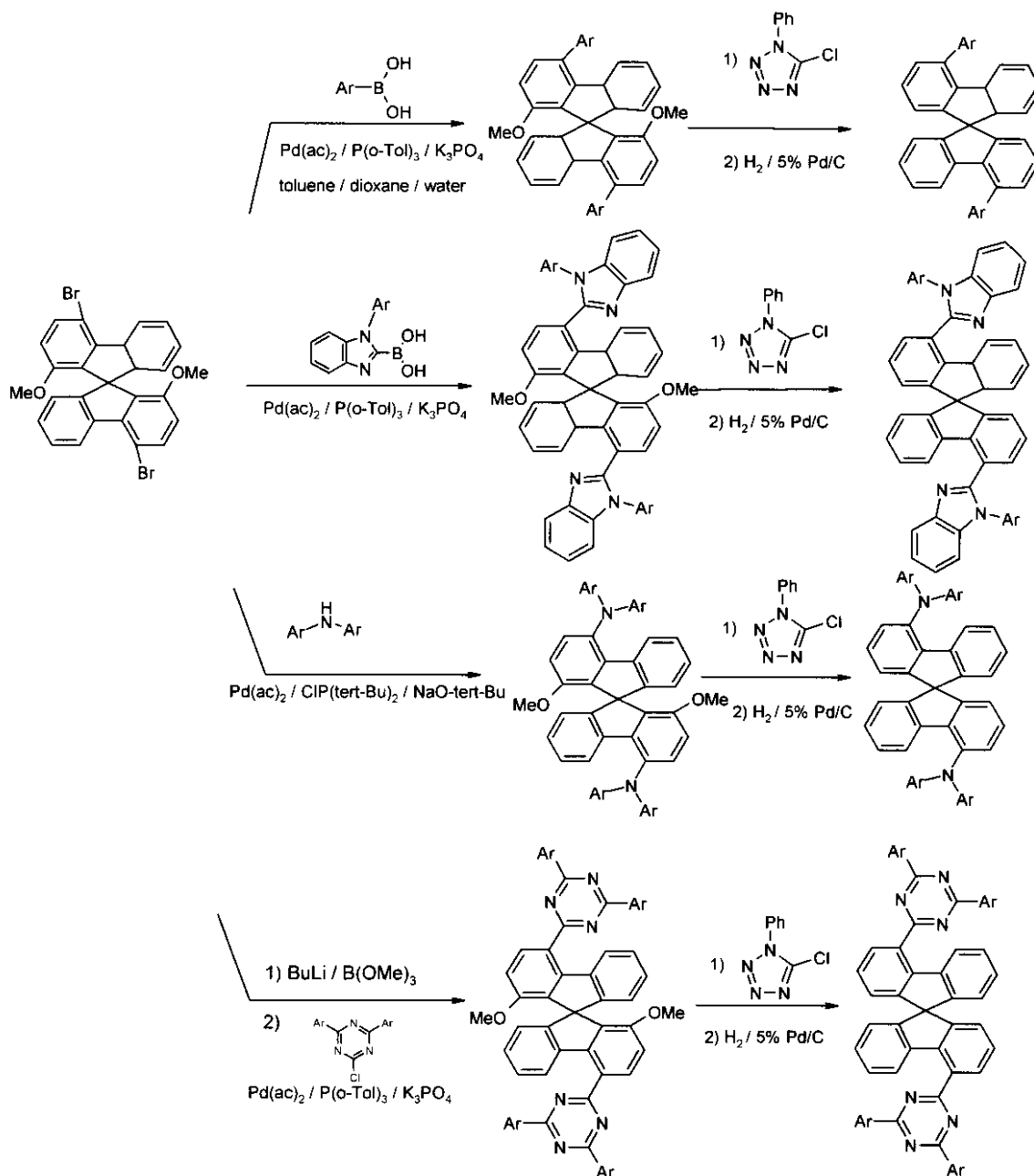
このために、1,2-ジブロモベンゼンと1-メトキシ-3-ジブロモベンゼンが、第一工程でグリニャール反応で互いにカップルし、2-ブロモ-5'-メトキシビフェニルを得る。これらの二個の分子は、引き続き臭素原子の脱離により、ブチルリチウムの存在中でC O基を介して互いにカップルする。夫々2'-位での引き続き臭素化の後、環化が酸の存在下実行され、4,4'-ジブロモ-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンを得る。

20

【0039】

スキーム 2

【化 7】



【0040】

スキーム 2 は、4,4'-ジブromo-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンからの本発明の化合物の調製のための四つの異なる可能性を示す。最初の二つの場合は、出発物質が対応するボロン酸と反応するスズキカップリングを含む。第三の反応は、ハートウィッグ-ブーフバルト反応である。最後の場合は、再び、スピロビフルオレンのボロン酸誘導体が複素環式芳香族塩化物と反応するスズキカップリングを含む。両方の反応型は当業者に知られ、文献に数多く記載されてきた。全スキームの共通の特徴は、たとえば、N-フェニル-5-クロロテトラゾールと H_2 との反応による、メトキシ基の還元的除去である。

【0041】

本発明は、さらに、反応性脱離基、特に、塩素、臭素、沃素、トリフレート、トシレート、ボロン酸もしくはボロン酸エステルによって4,4'-位で置換された、スピロビフルオレンもしくはスピロビフルオレン誘導体が、特に、パラジウム触媒によるスズキカップリ

ングまたはパラジウム触媒によるハートウィッグ-ブフバルトカップリングによって、官能化芳香族化合物もしくは一あるいは二置換アミンにカップリングすることを特徴とする一般式 I ~ I I I の化合物の調製方法に関する。

【0042】

本発明は、さらに、少なくとも一つの式 I、I I もしくは I I I 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。ここで、さらなる化合物は、たとえば、発光化合物、たとえば、燐光エミッターおよび/またはホスト材料であり得る。

【0043】

溶液から本発明の化合物を加工するためには、化合物の溶液と処方が必要である。したがって、本発明は、さらに、少なくとも一つの式 I、I I もしくは I I I の化合物と少なくとも一つの溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む処方または溶液に関する。

10

【0044】

本発明は、さらに、電子素子における上記に定義される本発明の化合物の使用に関する。

【0045】

本発明は、さらに、少なくとも一つの上記に定義される本発明の化合物を含む電子素子に関する。

【0046】

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 (O L E D)、有機電界効果トランジスタ (O - F E T)、有機薄膜トランジスタ (O - T F T)、有機発光トランジスタ (O - L E T)、有機集積回路 (O - I C)、有機太陽電池 (O - S C)、有機電場消光素子 (O - F Q D)、発光電子化学電池 (L E C)、有機光受容器若しくは有機レーザーダイオード (O - l a s e r) より成る群から選ばれる。

20

【0047】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、陰極および少なくとも一つの発光層を含み、少なくとも一つの層は、少なくとも一つの式 I ~ I I I の化合物を含む正孔輸送もしくは注入層、発光層、電子輸送層もしくは他の層であり得る。

【0048】

さらに好ましいのは、複数の発光化合物が同一の層または異なる層中で使用されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。これらの化合物は、特に、好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発することができる少なくとも一つのさらなる発光化合物が、発光層中で式 I ~ I I I の化合物に加えて使用される。特に好ましいものは、3層構造であって、少なくとも一つの層は式 I ~ I I I の化合物を含み、層は青色、緑色およ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、たとえば、WO 05/011013参照。）。広帯域エミッターが、同様に白色発光 O L E D のために使用することができる。

30

【0049】

陰極、陽極および発光層とは別に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、更なる層を含んでもよい。これらは、たとえば、正孔注入層、正孔輸送層、電子障壁層、励起子障壁層、正孔障壁層、電子輸送層、電子注入層、有機もしくは無機 P / N 接合および/または電荷生成層である (T. Matsumoto et al., Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5))。しかしながら、これらの層の夫々は、必ずしも存在しなくてもよいことが指摘されねばならない。代替として、ホスト材料は、電子輸送層中で電子輸送材料として同時に機能してもよい。同様に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、別の正孔輸送層を含まず、発光層が正孔注入層もしくは陽極に直接隣接しないことが好ましいかもしれない。さらに、式 I ~ I I I の化合物が、発光層におけるホストとして、また、置換基に応じて、正孔輸送層および/または正孔注入層における正孔伝導化合物（純粋物質もしくは混合物として）または電子輸送層における電子伝導化合物（純粋物質もしくは混合物として）として使用することが好まし

40

50

いかかもしれない。

【0050】

本発明の好ましい具体例では、式 I ~ I I の化合物は、正孔輸送材料および/または正孔注入材料として使用される。ここで、発光層は、蛍光もしくは燐光層であり得る。これは、特に、R が $-NAr_2$ もしくは $-Ar-NAr_2$ ならば、あてはまる。化合物は、次いで、好ましくは、正孔輸送層および/または正孔注入層中で使用される。本発明の意味での正孔注入層は、陽極に直接に隣接する層である。本発明の意味での正孔輸送層は、正孔注入層と発光層との間にある層である。式 I ~ I I I の化合物が、正孔輸送あるいは正孔注入材料として使用されるならば、それらは、電子受容体化合物、たとえば、 F_4-TCNQ (テトラフルオロテトラシアノキノジメタン) または EP 1476881 もしくは EP 1596445 に記載されるような化合物でドーピングされることが好まれてよい。

10

【0051】

式 I ~ I I I の化合物が、正孔輸送層中の正孔輸送材料として使用されるならば、100%割合、すなわち純粋物質としてのこの化合物に使用が好ましいかもしれない。

【0052】

本発明の具体例では、式 I ~ I I I の化合物は、正孔輸送もしくは注入層中で、ヘキサアザトリフェニレン誘導体、特に、ヘキサシアノキサアザトリフェニレン (たとえば、EP 1175470 にしたがう) を含む層と組み合わせて使用される。したがって、好ましいものは、たとえば、以下に見られる組み合わせである：陽極-ヘキサアザトリフェニレン誘導体-正孔輸送層であって、正孔輸送層は、一以上の式 I ~ I I I の化合物を含むもの。この構造では、同様に、複数の連続する正孔輸送層を使用することもでき、少なくとも一つの正孔輸送層は、少なくとも一つの式 I ~ I I I の化合物を含む。さらに、好ましい組み合わせは、以下に見られる：陽極-正孔輸送層-ヘキサアザトリフェニレン誘導体-正孔輸送層であって、二個の正孔輸送層の少なくとも一つは、一以上の式 I ~ I I I の化合物を含む。この構造では、同様に、一つの正孔輸送層に代えて複数の連続する正孔輸送層を使用することもでき、少なくとも一つの正孔輸送層は、少なくとも一つの式 I ~ I I I の化合物を含む。

20

【0053】

式 I ~ I I I の化合物が、蛍光および燐光 OLED のための電子輸送材料および/または正孔障壁材料として使用されるのが、さらに好ましい。これは、特に、R が電子欠損複素環式芳香族基、たとえば、トリアジンもしくはベンズイミダゾールを表すかまたは含み、またはカルボニル置換基を含むならば、この場合である。

30

【0054】

本発明の好ましい具体例では、式 I ~ I I I の化合物が発光層中で蛍光および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、一つの発光層または複数の発光層を含んでもよく、少なくとも一つの発光層は、マトリックス材料として、少なくとも一つの本発明の化合物を含む。

【0055】

式 I ~ I I I の化合物が、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、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するのが好ましい。本発明による化合物の構造は、高い三重項水準を有し、それゆえ燐光エレクトロルミネッセンス素子における使用のために非常に高度に適している。本発明の意味での燐光は、相対的に高いスピン多重度、すなわちスピン多重度 > 1 を有する状態、特に、励起三重項状態からのルミネッセンスを意味するものと解される。本発明の目的のために、第二、第三遷移金属群からの金属を含むルミネッセンス錯体、特に、すべてのイリジウムおよび白金錯体とすべてのルミネッセンス銅錯体は、燐光化合物とみなされるべきである。ここで、燐光化合物は、可視スペクトル全域で、特に、赤色、オレンジ色、黄色、緑色もしくは青色で発光する化合物であり得る。

40

【0056】

式 I ~ I I I の化合物もしくは好ましい具体例と発光化合物の混合物は、エミッターと

50

マトリックス材料の全混合物を基礎として、式 I ~ I I I の化合物を、99 ~ 1 重量%、好ましくは、98 ~ 10 重量%、特に好ましくは、97 ~ 60 重量%、特に95 ~ 80 重量%含む。対応して、混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物を基礎として、エミッターを、1 ~ 99 重量%、好ましくは、2 ~ 90 重量%、特に、好ましくは、3 ~ 40 重量%、特に、5 ~ 20 重量%含む。

【0057】

さらに好ましい本発明の具体例は、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式 I ~ I I I の化合物の使用である。式 I ~ I I I の化合物と組み合わせて使用す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 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627もしくはWO 2010/006680による芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドあるいは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、トリアールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP (N,N-ビスカルバゾリルビフェニル) または、WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 もしくは WO 08/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/063754 または WO 08/056746によるインドロカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160によるアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/137725によるバイポーラマトリックス材料、たとえば、WO 05/111172によるシラン、たとえば、WO 06/117052によるアザカ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 07/063754もしくはWO 08/056746によるトリアジン誘導体、または、たとえば、EP 652273 もしくは WO 09/062578による亜鉛錯体、たとえば、未公開出願DE 102008056688.8によるジアザシロールあるいはテトラアザシロール誘導体または未公開出願DE 102009022858.6, によるジアザホスホール誘導体または未公開出願DE 102009023155.2. およびDE 102009031021.5. によるインデノカルバゾール誘導体である。

【0058】

適切な燐光化合物 (三重項エミッター) は、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物を含み、加えて、20 より大で、好ましくは、38 より大で、84 より小な、特に好ましくは、56 より大で、80 より小な原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。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、銀および金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウムもしくは白金を含む化合物である

上記エミッターの例は、出願WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO 05/033244、WO 05/019373およびUS2005/0258742により明らかにされる。また、適切なものは、たとえば、未公開出願EP 10006208.2 および DE 102010027317にしたがう錯体である。一般的に燐光OLEDのために先行技術で使用され、有機エレクトロルミネッセンス分野で当業者により知られるあらゆる燐光化合物が適切であり、当業者は進歩性を必要とすることなく、さらなる燐光錯体を使用することができる。

【0059】

本発明の具体例では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、別の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔障壁層および/または電子輸送層を含まず、換言すれば、たとえば、WO 05/053051に記載されているとおり、発光層は、正孔注入層もしくは陽極に直接隣接し、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陰極に直接隣接する。さらに、たとえば、WO 09/030981に記載されているとおり、発光層中の金属錯体と同一または類似する金属錯体を、発光層に直接隣接する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。

【0060】

本発明のさらなる具体例では、式 I ~ I I I の化合物は、発光層中に、特に、少なくとも一つのさらなる化合物との混合物中に使用される。混合物中での式 I ~ I I I の化合物は、発光化合物 (ドーパント) であることが好ましい。好ましいホスト材料は、その発光

が式 I ~ I I I の化合物よりも短い波長範囲であるか、発光しない有機化合物である。

【0061】

発光層の混合物中の式 I ~ I I I の化合物の割合は、0.1.0 ~ 99.0 重量%、好ましくは、0.5 ~ 50.0 重量%、特に好ましくは、1.0 ~ 20.0 重量%、特に、1.0 ~ 10.0 重量%である。対応して、層中のホスト材料の割合は、1.0 ~ 99.9 重量%、好ましくは、50.0 ~ 99.5 重量%、特に好ましくは、80 ~ 99.9 重量%、特に90.0 ~ 99.0 重量%である。

【0062】

適切なホスト材料は、種々なクラスの物質である。好ましいホスト材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 676461にしたがう2,2',7,7'-テトラフェニルスピロビフルオレンもしくはジナフチルアントラセン）、特に、縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン（たとえば、DPVB i もしくはEP 676461にしたがうスピロ-DPVB i）、ポリポダル金属錯体（たとえば、WO 04/081017にしたがう）、正孔伝導化合物（たとえば、WO 04/058911にしたがう）、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（たとえば、WO 05/084081もしくはWO 05/084082にしたがう）、アトロプ異性体（たとえば、EP1655359にしたがう）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 06/177052にしたがう）またはベンズアントラセン誘導体（たとえば、WO 08/145239にしたがう）またはベンズフェナントレン誘導体（たとえばWO 09/069566に従い、未公開出願DE 102009005746.3にしたがう）のクラスから選択される。特に、好ましいホスト材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。非常に、特に、好ましいホスト材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、ベンズフェナントレンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体のクラスから選択される。

【0063】

陰極は、好ましくは、低い仕事関数を有する金属、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、Sm等）のような種々の金属を含む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金属を前記金属に加えて使用することもでき、たとえば、Mg/Ag、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。好ましいものは、同様に金属合金であり、特に、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属および銀を含む合金であり、特に、好ましくは、MgとAgの合金である。高い誘電定数を有する物質の薄い中間層を金属陰極と有機半導体との間に挿入することも好ましい。この目的のために適切なものは、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酸塩であり（たとえば、LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgO、NaF等）、また、たとえば、リチウムキノリナート（Li q）等のこれら金属の有機錯体である。この層の厚さは、好ましくは、0.5 ~ 5 nmである。

【0064】

陽極は、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。陽極は、好ましくは、真空に対して4.5 eV超の高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、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。いくつかの用途では、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（OSC）もしくは光のアウトカップリング（OLED/PLED、O-laser）の何れかを可能とするために、透明であるか、部分的に透明でなければならない。ここで、好ましい陽極材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいものは、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。さらに好ましいものは、伝導性のドーピングされた有機材料、特に、伝導性のドーピングされたポリマーである。

【0065】

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、このタイプの素子の寿命は水および/または空気存在で劇的に短くなることから、最後に、気密に封入される。

【0066】

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未満であってもよいことが留意されねばならない。

10

【0067】

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^{-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、OVJP（有機気相ジェット印刷）プロセスであって、材料は、直接ノズルにより適用され、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）。

【0068】

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、LITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）、インクジェット印刷あるい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。可溶性の式I～IIIの化合物がこの目的のために必要とされる。高い溶解度は、適切な化合物の置換により得ることができる。

20

【0069】

本発明による化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子における使用に関して、先行技術を凌駕する以下の驚くべき優位性を有する。

【0070】

1. 対応する素子の量子効率、同等の置換基がスピロビフルオレンの2,2'-位に結合する先行技術にしたがうシステムと比べてより高い。この理由は、ことによると、消光効果が、パラ結合ビフェニルブリッジとフィルム中のより大きな幾何学的無秩序の不在に基づき減少するからである。

30

【0071】

2. 対応する素子の安定性は、先行技術にしたがうシステムと比べてより高く、これは、特に厚い膜の使用時の、特に、顕著により長い寿命から明らかである。

【0072】

3. 本発明の化合物の正孔輸送および/または正孔注入層中の正孔輸送材料としての使用に関して、電圧は、対応する正孔輸送または正孔注入層の層厚により依存しないことが明らかである。逆に、先行技術にしたがう材料では、相対的に厚い層厚の正孔輸送および/または正孔注入層の場合に、電圧のより大きな増加が得られ、このため、今度は、OLEDにおけるより低いパワー効率を生じる。

40

【0073】

4. しかしながら、特に、本発明の化合物の結晶性が、改善される。先行技術にしたがう化合物は、いくつかの場合で、工業的大量生産で起こるように、気相堆積中の気相堆積源上で結晶化し、そのために、拡張気相堆積源の閉塞を生じるが、この現象は、本発明の化合物の場合には、まったく観察されないか、最小限だけである。したがって、本発明の化合物は、先行技術にしたがう化合物よりも大量生産での使用のためにより適切である。

【0074】

5. 高い三重項水準は、本発明の化合物の青色および緑色燐光エレクトロルミネッセンス素子での使用のためにも適切にするが、対応する2,2'-置換スピロビフルオレン誘導体は、この目的のためにより適切ではない。

50

【0075】

本出願のテキストと以下の例は、OLEDと対応する表示素子に関して、本発明の化合物の使用に向けられる。説明の制限にもかかわらず、当業者は、さらなる発明性を要することなく、本発明の化合物を他の電子素子でのさらなる使用のために用いることができる。

【0076】

本発明は、以下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。当業者は説明に基づいて開示された範囲のすべての発明を実施することができ、発明性を要することなく、本発明のさらなる化合物を合成し、それを電子素子に使用し、本発明のプロセスを使用することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】図1は典型的なPLE素子の構造を示す。

【図2】図2はレイアウトを示す。

【図3】図3は典型的な測定設備を示す。

【0078】

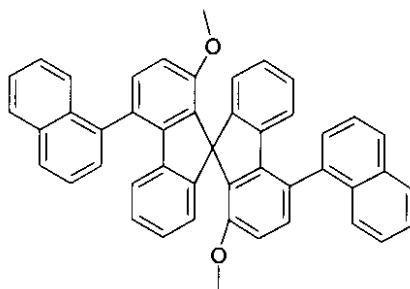
例

次の合成は、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。出発物質として使用される4,4'-ジブromo-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンは、X. Cheng et al., Organic Letters 2004, 6(14), 2381-2383.に従って合成することができる。

20

例1：4,4'-ビス（ナフチル-1-イル）-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンの合成：

【化8】



30

【0079】

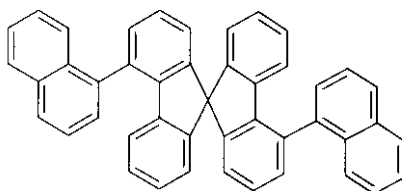
300mlのトルエン、100mlのジオキサンと400mlの水の混合物中の25.5g（120ミリモル）のリン酸三カリウム、913mg（3ミリモル）のトリ-o-トリルホスフィンと、次いで、112mg（0.5ミリモル）の酢酸パラジウム（II）が、26.7g（50ミリモル）の4,4'-ジブromo-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンと22.4g（130ミリモル）の1-ナフチルボロン酸の十分に攪拌された懸濁液に添加され、混合物は、引き続き、還流下、16時間加熱される。冷却後、沈殿した固形物は吸引ろ過され、50mlのトルエンで三度、50mlのエタノール：水（1：1、v：v）で三度、100mlのエタノールで三度洗浄され、引き続きDMF（約10ml/g）から三度再結晶化される。収率：20g（31ミリモル）で65%。純度99.9%（HPLC）。

40

【0080】

例2：4,4'-ビス（ナフチル-1-イル）-9,9'-スピロビフルオレンの合成：

【化 9】



【0081】

10

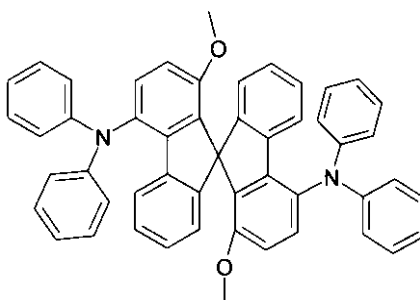
31. 5 g (50ミリモル)の4,4'-ビス(ナフチル-1-イル)-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン、18.1 g (100ミリモル)の1-フェニル-5-クロロテトラゾールと27.6 g (200ミリモル)の K_2CO_3 の十分に攪拌された懸濁液が、還流下250 mlのアセトン中で、18時間加熱される。冷却後、沈殿した固形物は吸引ろ過され、乾燥される。固形物は、200 mlのトルエン中に溶解され、6 gの5% Pd/Cが添加され、混合物は、水素雰囲気下で、40℃で8時間攪拌される。溶媒除去後、残留物は、50 mlのエタノール：水(1:1、v:v)で三度、100 mlのエタノールで三度洗浄され、引き続きDMF(約10 ml/g)から三度再結晶化される。収率：18.7 g (33ミリモル)で69%。純度99.9%(HPLC)。

【0082】

20

例3：4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンの合成：

【化10】



30

【0083】

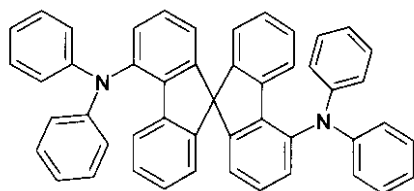
190 μ l (1ミリモル)のジ-tert-ブチルホスフィンクロリドと、次いで、112 mg (0.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)が、500 mlのトルエン中の19.7 g (37ミリモル)の4,4'-ジブromo-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン、10.2 g (60ミリモル)のジフェニルアミンと7.7 g (80ミリモル)のソジウムtert-ブトキシドの懸濁液に添加され、混合物は、引き続き、還流下、5時間加熱される。60℃まで冷却後、500 mlの水が添加され、有機相が分離され、シリカゲルでろ過され、真空中80℃で実質的に蒸発乾燥され、300 mlのエタノールが、次いで、添加される。冷却後、固形物は吸引ろ過される。ジオキサン(約8 ml/g)から五度の再結晶化。収率：18.8 g (26.5ミリモル)で72%。純度87%(HPLC)。

40

【0084】

例4：4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレンの合成：

【化 1 1】



【0085】

10

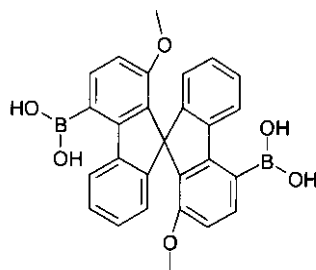
35. 5 g (50ミリモル)の4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン、18.1 g (100ミリモル)の1-フェニル-5-クロロテトラゾールと27.6 g (200ミリモル)の K_2CO_3 の十分に攪拌された懸濁液が、還流下250 mlのアセトン中で、18時間加熱される。冷却後、沈殿した固形物は吸引ろ過され、乾燥される。固形物は、200 mlのトルエン中に溶解され、6 gの5% Pd/Cが添加され、混合物は、水素雰囲気下で、40℃で8時間攪拌される。溶媒除去後、残留物は、50 mlのエタノール：水(1:1、v:v)で三度、100 mlのエタノールで三度洗浄され、引き続きDMF(約10 ml/g)から三度再結晶化される。収率：21.1 g (32.43ミリモル)で65.0%。純度99.9%(HPLC)。

【0086】

20

例4：1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン4,4'-ボロン酸の合成：

【化 1 2】



30

【0087】

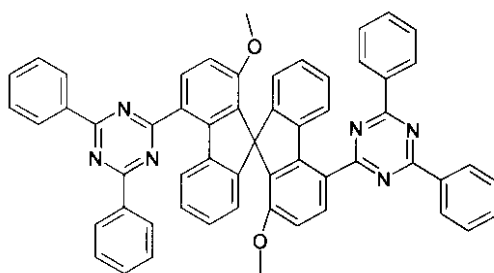
73. 7 ml (184ミリモル)のn-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M)が、-78℃まで冷却された950 mlのジエチルエーテル中の48 g (90ミリモル)の4,4'-ジブロモ-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン溶液に滴下される。反応混合物は-78℃で30分間攪拌される。反応混合物は室温にされ、-78℃に再冷却され、50 mlのジエチルエーテル中の26.4 ml (234ミリモル)のトリメチルボレートが、次いで、迅速に添加される。-10℃まで暖めた後、混合物は、90 mlの2N塩酸を使用して加水分解される。有機相は分離され、水で洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥され、蒸発乾固される。残留物は、200 mlのn-ヘプタンに入れられ、無色の固形物は吸引ろ過され、n-ヘプタンで洗浄され、真空乾燥される。収率240.5 g (870ミリモル)、理論値の97%； 1H -NMRによる純度87%。

40

【0088】

例6：4,4'-ビス-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレンの合成

【化 1 3】



10

【0089】

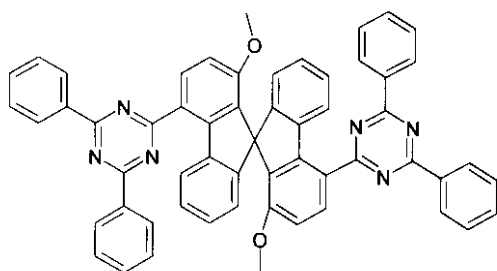
23. 2 g (50ミリモル)の1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン-4,4'-ボロン酸、29.5 g (110ミリモル)の2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンと44.6 g (210ミリモル)の磷酸三カリウムが、500 mlのトルエン、500 mlのジオキサンと500 mlの水中に懸濁される。913 mg (3ミリモル)のトリ-*o*-トリルホスフィンと、次いで、112 mg (0.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)が、この懸濁液に添加され、反応混合物は還流下16時間加熱される。冷却後、有機相が分離され、シリカゲルでろ過され、200 mlの水で三度洗浄され、引き続き、蒸発・乾燥される。残留物は、トルエンとジクロロメタン/イソプロパノールから再結晶化され、最後に高真空中($p = 10^{-5}$ mbar、 $T = 385^{\circ}\text{C}$)で昇華される。収率は36.4 g (43ミリモル)で理論値の87.5%に対応する。 $^1\text{H-NMR}$ による純度98%。

20

【0090】

例7: 4,4'-ビス(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレンの合成:

【化 1 4】



30

【0091】

41.9 g (50ミリモル)の4,4'-ビス-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1,1'-ジメトキシ-9,9'-スピロビフルオレン、18.1 g (100ミリモル)の1-フェニル-5-クロロテトラゾールと27.6 g (200ミリモル)の K_2CO_3 の十分に攪拌された懸濁液が、還流下250 mlのアセトン中で、18時間加熱される。冷却後、沈殿した固形物は、吸引ろ過され、乾燥される。固形物は、200 mlのトルエン中に溶解され、6 gの5% Pd/Cが添加され、混合物は、水素雰囲気下で、 40°C で8時間攪拌される。溶媒除去後、残留物は、50 mlのエタノール:水(1:1、v:v)で三度、100 mlのエタノールで三度洗浄され、引き続きDMF(約10 ml/g)から三度再結晶化される。収率: 25.6 g (32.96ミリモル)で66.0%。純度99.9%(HPLC)。

40

【0092】

使用例

50

例 8 ～ 12 および比較例 1 ～ 5 :

4,4'-置換スピロビフルオレン材料の効果を証明するために、OLED 素子は、本発明のために溶液から製造される。ここで、第一に、材料を混合することは比較的簡単であり、第二に、発光層 (EML) の厚さは、輸送材料が EML 中にも存在せねばならない他の製造プロセスの場合よりも、一般的には、非常に大きい (溶液からの EML は、典型的には 60 ～ 80 nm、気相堆積は 20 ～ 40 nm)。しかしながら、これら輸送材料の濃度は、一般的には、～ 20 重量%の範囲で変化し、発光の完全な消光は期待することはできない。しかしながら、4,4'-置換スピロビフルオレンと 2,2'-置換スピロビフルオレンとの比較は、効率の体系的改善を 4,4'-結合材料の場合において実証することが可能となる。

10

【0093】

溶液加工 OLED の製造は、また、低分子のためのポリマー発光ダイオード (PLED) に基づいている。これは、すでに文献に何度も記載されている (たとえば、WO 04/037887)。典型的な素子は、図 1 に示される構造を有し、中央層 3 は任意であることに注意すべきである。図 1 の数は、以下の意味を有する：

- 1 : ITO (インジウム錫酸化物)
- 2 : PEDOT 障壁層、約 80 nm
- 3 : 中間層、約 20 nm
- 4 : EML、約 80 nm
- 5 : Ba / Al 陰極、3 nm / 150 nm

20

溶液加工 OLED の製造のために、以下の手順が続く：

テクノプリント社で特に製造された基板が、試験素子の構成のために特に設計されたレイアウトで使用される (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、気相堆積陰極および随意的導線の金属化を有する完全な電子的構造)。ITO 構造 (インジウム錫酸化物、透明導電性陽極) は、2 × 2 mm 大きさの 4 画素が、製造工程の最後で気相堆積陰極により得ら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。

【0094】

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 15 PF) 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 (UVP 社製 15 分 UV オゾン光検査機)。80 nm の PEDOT 層 (PEDOT は、ポリチオフェン誘導体 (バイترون PVAI 4083 sp) H.C.Stack, Goslar 製、水性分散液として供される。) が、次いで、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。必要とされるスピン速度は、希釈度と特定のスピンコーターの形状 (典型的には 80 nm で 4500 rpm) 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 10 分間 180 °C で加熱により乾燥される。ついで、必要ならば、不活性ガス (窒素またはアルゴン) 雰囲気下、まず、20 nm 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 80 nm のポリマー層が、トルエン溶液 (中間層濃度は、5 g/l、低分子の固体濃度は 12 ～ 30 mg/ml) から適用される。二枚の層は少なくとも 10 分間 180 °C で加熱により乾燥される。Ba / Al 陰極が、ついで、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陰極を保護するために密封され、その後、特性決定される。

30

40

【0095】

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、ばね接点で供される。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。図 3 の数は、以下の意味を有する：

- 6 : 電位計 (キースレー 617)

50

- 7：光強度測定のための測定設備（UDT265輝度センサー）
 8：矢は、測定されるべき光強度を示す（h v）
 9：光強度が測定される素子
 10：電圧計（キースレー199DMM）
 11：電流計（キースレー199DMM）
 12：電圧源（キースレー230）

電圧は、典型的には、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IULデータが得られる。ここで、最も重要なパラメータは、測定された最大効率（cd/Aでの“max. eff.”）である。

10

【0096】

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に対して要求される電圧が、最初の測定後に再度適用され、フォト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、測定されたスペクトルから導出することができる。

【0097】

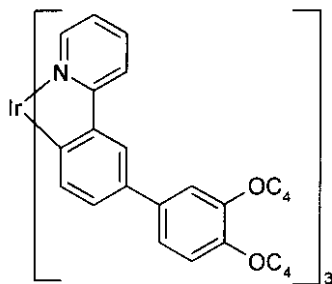
材料の利用可能性のために、特に、重要なのは、素子の寿命である。これは、初期輝度が設定されるように（たとえば、1000cd/m²）、最初の評価に非常に類似する測定セットアップで測定される。この輝度に必要とされる電流は、一定に保たれ、電圧は典型的には増加し、輝度は減少する。寿命は輝度が初期輝度の半分に低下したときに到達される。

20

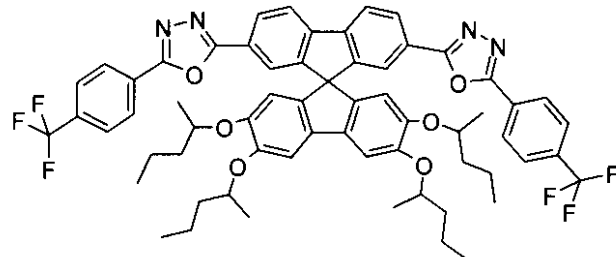
【0098】

使用される材料の構造が、明確さのために以下に示される。

【化15】

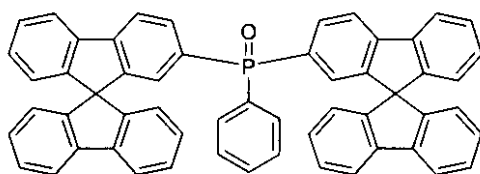


TEG

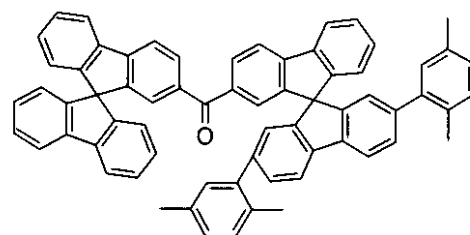


EL1

30



EL2



TMM

40

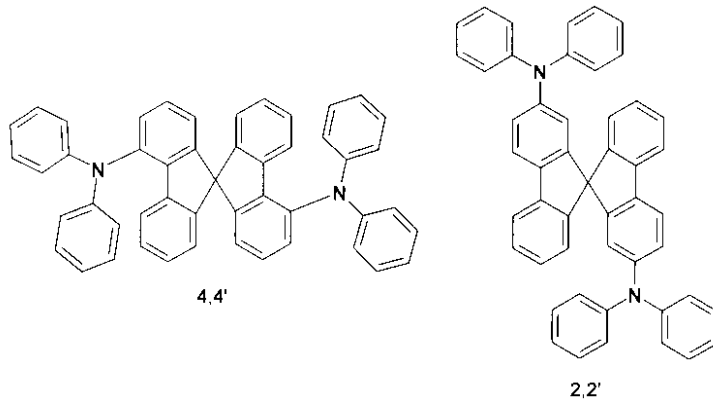
【0099】

本発明を説明するために、まず、中間層のない緑色三重項エミッターが、例8と9および比較例1と2で製造される。層の組成は、各場合に、バインダーとして30%ポリスチ

50

レン（アルファ エーサー社製 GPC 標準、200,000 g/mol）から成るマトリックス中の 8% の三重項エミッター（TEG、メルク社製）、20% の電子伝導体（EL1 と EL2、いずれもメルク社製）、30% の広バンドギャップ三重項マトリックス（TMM-004、メルク社製）および 20% の正孔伝導体である。使用される正孔伝導体は、一方は 4,4'-結合化合物（例 4 にしたがう）と他方に対応する 2,2'-結合化合物である。結果は、表 1 に示される。使用された正孔伝導体（先行技術にしたがう 2,2'-結合化合物と本発明の 4,4'-結合化合物）は、明確さのために以下に示される。

【化 16】



【表 1】

表 1

	電子伝導体	正孔伝導体	最大効率. [cd/A]
比較例 1	EL1	2,2'	27.4 cd/A
例 8	EL1	4,4'	29.4 cd/A
比較例 2	EL2	2,2'	12.7 cd/A
例 9	EL2	4,4'	20.7 cd/A

【0100】

第 2 の一連の実験（例 10 と 11 および比較例 3 と 4）では、層中のエミッター濃度は、20 重量% 増加している。他の点では、素子構造は、例 8 と 9 および比較例 1 と 2 と同一である。より高いエミッター濃度に基づいて、エミッターが消光分子に直接近接して位置する可能性が増加する。予期したとおり、4,4'-構成ブロックにより達成することができる効率に関する影響は、結果的に同様に増加している。この増加したエミッター濃度の結果は、表 2 に示される。

【表 2】

表 2

	電子伝導体	正孔伝導体	最大効率. [cd/A]
比較例 3	EL1	2,2'	15.4 cd/A
例 10	EL1	4,4'	23.5 cd/A
比較例 4	EL2	2,2'	18.7 cd/A
例 11	EL2	4,4'	24.5 cd/A

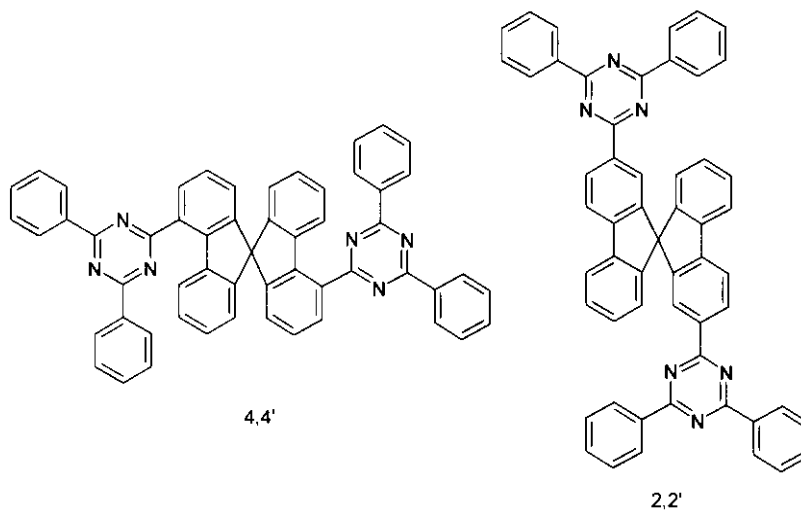
10

【0101】

第3の一連の実験（例12および比較例5）では、正孔伝導体に代えて、4,4'-構造中の電子伝導体（例7にしたがう）が、2,2'-構造中の電子伝導体と比較される。正孔伝導体はこの場合使用されないことから、中間層（HIL-012、メルク社製）が使用される。三重項エミッター（先行例のと通りのTEG、20重量%、）とは別に、EMLは、再度、広バンドギャップマトリックス（TMM-004、メルク社製）とバインダーとしてポリスチレンを含む。この場合は、三重項層は、PEDOTと直接接触していないことから、寿命は、また、ここで測定される。他の点では、素子構造は、前記例と同一である。4,4'-結合材料は、また、この重要なパラメーターに関しても有利な効果を有することはここで明らかである。この一連の実験の結果は表3に示される。使用された電子伝導体（先行技術にしたがう2,2'-結合化合物と本発明の4,4'-結合化合物）は、明確さのために以下に示される。

20

【化17】



30

40

【表 3】

表 3

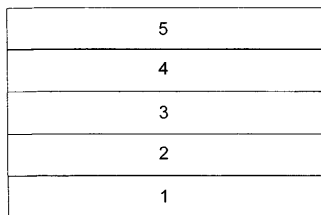
	電子伝導体	最大効率 [cd/A]	Lifetime @ 1000 cd/m ²
比較例 5	2,2'	20.5 cd/A	3200 h
例 12	4,4'	22.7 cd/A	4500 h

10

【図 1】

図 1

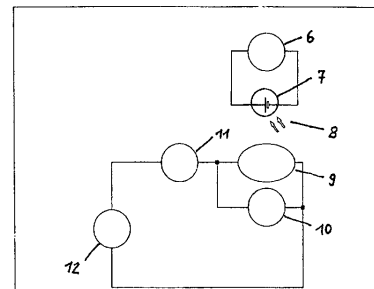
Figure 1



【図 3】

図 3

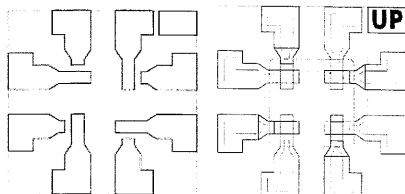
Figure 3



【図 2】

図 2

Figure 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06 H05B33/14 C07C13/72 H01L51/50 H01L51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K H05B C07C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 840 217 A (LUPO DONALD [DE] ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) * abstract column 14, line 63 - column 24, line 58 tables 2-4 claims 4-12	1-14
A	DE 198 04 310 A1 (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 5 August 1999 (1999-08-05) * abstract the whole document	1-14
A	US 2005/127826 A1 (QIU YONG [CN] ET AL) 16 June 2005 (2005-06-16) the whole document compound 34	1-14
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2010

Date of mailing of the international search report

19/08/2010

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heer, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003697

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/058911 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; GERHARD ANJA) 15 July 2004 (2004-07-15) the whole document	1-14
A	DE 10 2004 008304 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]) 8 September 2005 (2005-09-08) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/003697

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-3, 5-14 (Complete)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See continuation sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/003697

PCT/EP2010/003697

PCT/ISA/210

Continuation of Box II.2

Claims 1-3, 5-14 (all in part)

The current claims 1-7 relate to an extremely large number of possible compounds. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can only be found for a very small proportion of the claimed compounds, see the specifically disclosed compounds in formulae 1-51 (pages 13-18) and the examples of synthesis 1-7. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection of claims 1-7 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). The search in respect of independent claim 1 was restricted to the claimed compounds which appear to be supported by the description and to a generalization of their structural formulae. The exact scope of the restriction was defined as follows: Independent claim 1 with the additional features of claim 4 (definitions for group R). Dependent claims 2-3 and 5-7 were restricted in an analogue manner. Claims 8-14 refer back to at least the restricted claim 1 and are thus similarly restricted.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/003697

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5840217	A	24-11-1998	CN 1112951 A EP 0676461 A2 JP 3670707 B2 JP 7278537 A	06-12-1995 11-10-1995 13-07-2005 24-10-1995
DE 19804310	A1	05-08-1999	CN 1289317 A WO 9940051 A1 EP 1053216 A1 JP 2002502889 T	28-03-2001 12-08-1999 22-11-2000 29-01-2002
US 2005127826	A1	16-06-2005	CN 1490312 A JP 2005104971 A	21-04-2004 21-04-2005
WO 2004058911	A2	15-07-2004	CN 1756824 A EP 1578885 A2 JP 2006511939 T KR 20050085239 A US 2006063027 A1	05-04-2006 28-09-2005 06-04-2006 29-08-2005 23-03-2006
DE 102004008304	A1	08-09-2005	CN 1922929 A CN 1922930 A EP 1716724 A1 EP 1716725 A1 WO 2005084081 A1 WO 2005084082 A1 JP 2007526634 T JP 2007527116 T KR 20060127138 A KR 20060133584 A US 2007164273 A1 US 2007170419 A1	28-02-2007 28-02-2007 02-11-2006 02-11-2006 09-09-2005 09-09-2005 13-09-2007 20-09-2007 11-12-2006 26-12-2006 19-07-2007 26-07-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C09K11/06	H05B33/14	C07C13/72 H01L51/50 H01L51/00
ADD.		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C09K H05B C07C H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 840 217 A (LUPO DONALD [DE] ET AL) 24. November 1998 (1998-11-24) * Zusammenfassung Spalte 14, Zeile 63 - Spalte 24, Zeile 58 Tabellen 2-4 Ansprüche 4-12	1-14
A	DE 198 04 310 A1 (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 5. August 1999 (1999-08-05) * Zusammenfassung das ganze Dokument	1-14
A	US 2005/127826 A1 (QIU YONG [CN] ET AL) 16. Juni 2005 (2005-06-16) das ganze Dokument Verbindung 34	1-14
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. August 2010		19/08/2010
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentleaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Heer, Stephan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003697

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/058911 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; GERHARD ANJA) 15. Juli 2004 (2004-07-15) das ganze Dokument	1-14
A	DE 10 2004 008304 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]) 8. September 2005 (2005-09-08) das ganze Dokument	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003697**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☒ Ansprüche Nr. 1-3, 5-14(alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010 /003697

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-3, 5-14(alle teilweise)

Die vorliegenden Ansprüche 1-7 beziehen sich auf eine extrem große Zahl möglicher Verbindungen. Stützung und Offenbarung im Sinne der Artikel 6 und 5 PCT lassen sich jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verbindungen finden, siehe die spezifisch offenbarten Verbindungen in den Formeln 1-51 (Seiten 13-18) und die Synthesebeispiele 1-7. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für die Ansprüche 1-7 berücksichtigt wurde (PCT-Richtlinien 9.19 und 9.23). Die Recherche des unabhängigen Anspruchs 1 wurde auf die beanspruchten Verbindungen beschränkt, die anscheinend durch die Beschreibung gestützt sind, sowie auf eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln. Der genaue Umfang der Einschränkung wurde wie folgt definiert: Unabhängiger Anspruch 1 mit den zusätzlichen Merkmalen des Anspruchs 4 (Definitionen für die Gruppe R). Die abhängigen Ansprüche 2-3 und 5-7 wurden analog eingeschränkt. Die Ansprüche 8-14 sind zumindest auf den eingeschränkten Anspruch 1 rückbezogen und sind somit analog eingeschränkt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5840217 A	24-11-1998	CN 1112951 A EP 0676461 A2 JP 3670707 B2 JP 7278537 A	06-12-1995 11-10-1995 13-07-2005 24-10-1995
DE 19804310 A1	05-08-1999	CN 1289317 A WO 9940051 A1 EP 1053216 A1 JP 2002502889 T	28-03-2001 12-08-1999 22-11-2000 29-01-2002
US 2005127826 A1	16-06-2005	CN 1490312 A JP 2005104971 A	21-04-2004 21-04-2005
WO 2004058911 A2	15-07-2004	CN 1756824 A EP 1578885 A2 JP 2006511939 T KR 20050085239 A US 2006063027 A1	05-04-2006 28-09-2005 06-04-2006 29-08-2005 23-03-2006
DE 102004008304 A1	08-09-2005	CN 1922929 A CN 1922930 A EP 1716724 A1 EP 1716725 A1 WO 2005084081 A1 WO 2005084082 A1 JP 2007526634 T JP 2007527116 T KR 20060127138 A KR 20060133584 A US 2007164273 A1 US 2007170419 A1	28-02-2007 28-02-2007 02-11-2006 02-11-2006 09-09-2005 09-09-2005 13-09-2007 20-09-2007 11-12-2006 26-12-2006 19-07-2007 26-07-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 251/16	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 1 0
		C 0 7 D 251/16	C
		H 0 5 B 33/14	B
		H 0 5 B 33/22	D
		H 0 5 B 33/22	B

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

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100158805

弁理士 井関 守三

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(72)発明者 バルハム、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・マイン、フランツ・ヘンレーシュトラッセ 4

(72)発明者 ホイン、スザンネ

ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 バート・ソデン、アム・カルルスバウム 2 3

(72)発明者 プロイニング、エスター

ドイツ連邦共和国、6 4 3 7 2 オーバーラムシュタット、ポツダム・シュトラッセ 6 4

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC12 CC21 CC45 DD53 DD59 DD68 DD71 DD74

DD78

4H006 AA01 AB92 BJ50 BP30 BU48 GP03