

(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2014-532034

(P2014-532034A)

(43) 公表日 平成26年12月4日(2014.12.4)

(51) Int.Cl.

C07F 19/00 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C07F 9/6512 (2006.01)

F 1

C07F 19/00
H05B 33/10
H01L 51/50
C09K 11/06
C07F 9/6512

テーマコード(参考)

3K107
4H048
4H050
660

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-523336 (P2014-523336)
(86) (22) 出願日 平成24年8月2日 (2012.8.2)
(85) 翻訳文提出日 平成26年3月28日 (2014.3.28)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2012/065203
(87) 國際公開番号 WO2013/017675
(87) 國際公開日 平成25年2月7日 (2013.2.7)
(31) 優先権主張番号 102011080240.1
(32) 優先日 平成23年8月2日 (2011.8.2)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号 12162191.6
(32) 優先日 平成24年3月29日 (2012.3.29)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(71) 出願人 513284771
サイノーラ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ
ュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、76646 ブルッフ
ザール、ヴェルナー・フォン-ジーメンス
-ストラーセ、2-6
(74) 代理人 100069556
弁理士 江崎 光史
(74) 代理人 100111486
弁理士 鍛治澤 實
(74) 代理人 100139527
弁理士 上西 克礼
(74) 代理人 100164781
弁理士 虎山 一郎

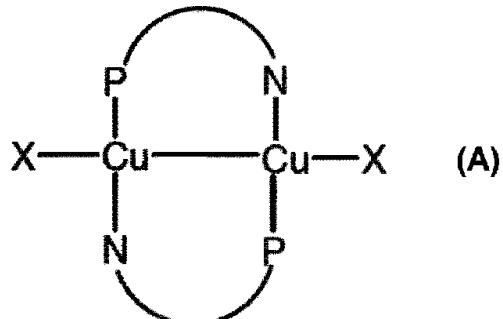
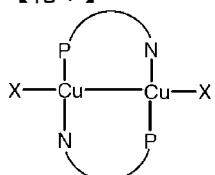
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電子デバイスのためのデュアルコア銅(I)錯体による一重項吸収

(57) 【要約】

本発明は、特に、有機発光ダイオード(OLED)のような光電子デバイスにおける、次式Aで表される二量体銅(I)錯体、及びその他の構成要素に関する。

【化1】



式A

(式中、

Cu : Cu(I) ;

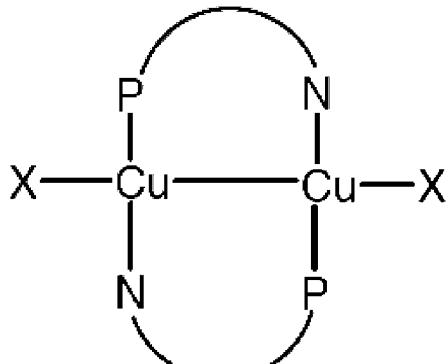
X : Cl, Br, I, SCN, CN及び/又はア
ルキニル; 及びP N : N-複素環で置換されたホスフィン配位子で
ある。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 A、

【化 1】



式 A

10

(式中、

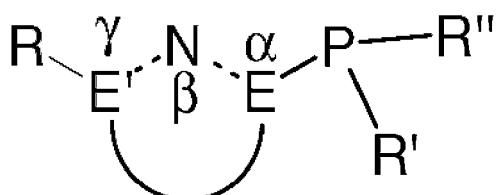
Cu : Cu (I) ;

X : Cl、Br、I、SCN、CN 及び / 又はアルキニル (R^{*}-o) (式中、R^{*}は、Rと同様に定義される。) ;

20

P-N : 次式 B で表される構造を有する N-複素環で置換されたホスフィン配位子、

【化 2】



式 B

30

(式中、

E : 炭素原子又は窒素原子；

E' : 水素原子で置換されていない炭素原子又は窒素原子；

破線の結合 : 単結合又は二重結合；

R : 任意に、分岐されているか、又はハロゲン (F、Cl、Br、I) で置換されている、アルキル残基 [CH₃-(CH₂)_n-] (n = 0 ~ 20)、あるいは、任意に、アルキル基、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、シラン - (-SiR^{*}₃) (R^{*}は、後述の R₁ と同様に定義される。)、又はエーテル基 - OR^{**} (R^{**}は、後述の R₁ と同様に定義される。) で置換されるアリール残基 (特に、フェニル)、あるいは、任意に、アルキル基、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、シラン - (-SiR^{***}₃)、又はエーテル基 - OR^{**} (R^{**}は、後述の R₁ と同様に定義される。) で置換されるアルケニル基もしくはアルキニル基のような不飽和基、

であって、その際、R は水素ではない；

R'、R'': 分岐状もしくは環状であることができるアルキル基 [CH₃-(CH₂)_n-] (n = 0 ~ 20、好ましくは、n > 6)、あるいは、アルキル基、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、シラン - (-SiR^{*}₃)、又はエーテル基 - OR^{*} (R^{*}は、後述の R₁ と同様に定義される。) で置換されるアリール基及びヘテロアリール基であって、

その際、R' 及び R'' のそれぞれは、上記のホスフィン配位子のリン原子に直接結合している、

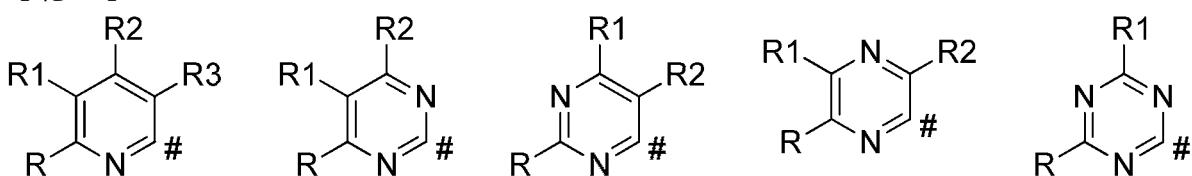
40

50

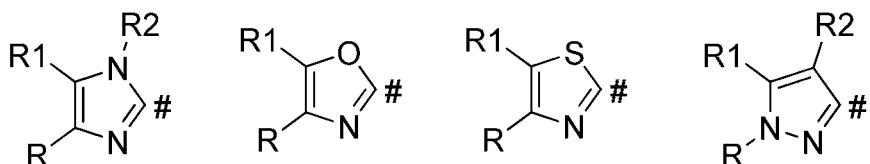
を意味する。)

その際、上記の N - 複素環は、6員又は5員の芳香族環であり、次から選択され、

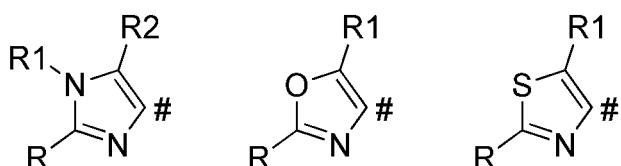
【化 3】



【化 4】

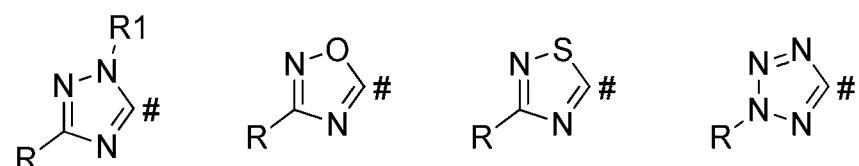


10

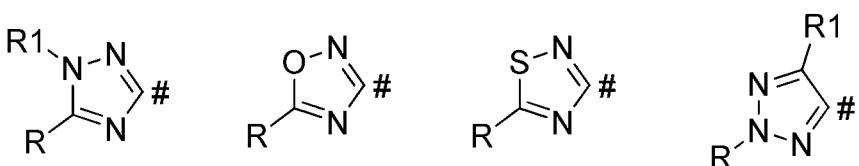


20

【化 5】



30



(式中、

R 1、R 2、R 3 : R と同様に定義され、その際、R 1、R 2、R 3 は、任意に、水素原子であり、そして、

その際、

R、R 1、R 2、R 3 は、任意に、環化された環系を形成し、そしてその際、

上記の N - 複素環は、“#”で示された位置において、リン原子と結合する、
を意味する。)

の構造を有する、発光のための銅 (I) 錯体。

【請求項 2】

前記 R、R 1、R 2、R 3、R' 及び / 又は R' ' が、有機溶媒中への銅 (I) 錯体の溶解度を高める、請求項 1 に記載の銅 (I) 錯体。

【請求項 3】

- 2,500 cm⁻¹ 未満の最低三重項状態と、その上のー重項状態との間の E (S₁ - T₁) 値；

- 20 % 超の発光量子収率；又は

- 20 μ秒までの発光寿命時間、

を有する、請求項 1 又は 2 に記載の銅 (I) 錯体。

【請求項 4】

特に、光電子デバイスのエミッタ層における発光のための、請求項 1 ~ 3 のいずれか一

40

50

つに記載の銅 (I) 錫体の使用。

【請求項 5】

光電子デバイスの製造方法であって、

その際、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の銅 (I) 錫体が使用され、

特に、その際、該銅 (I) 錫体は、コロイド懸濁液又は昇華を用いて、湿式化学的に固体支持体上に堆積される、上記の方法。

【請求項 6】

前記製造が湿式化学的に行われ、かつ、該方法が次の工程、

- 第一の溶媒中に溶解された第一の銅 (I) 錫体を支持体上に堆積する工程；及び、
- 第二の溶媒中に溶解された第二の銅 (I) 錫体を該支持体上に堆積する工程；

を含み、

その際、

- 該第一の銅 (I) 錫体は、該第二の溶媒中に溶解されなく、かつ、

- 該第二の銅 (I) 錫体は、該第一の溶媒中に溶解されなく、

そしてその際、

前記第一の銅 (I) 錫体及び / 又は第二の銅 (I) 錫体が、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の銅 (I) 錫体である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

次の、

- 前記第一の溶媒中に、又は第三の溶媒中に溶解させた第三の銅 (I) 錫体を支持体上に堆積する工程、

を有し、

その際、該第三の銅 (I) 錫体は、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の銅 (I) 錫体である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記光電子デバイスが白色光 O L E D であり、

その際、

- 前記第一の銅 (I) 錫体が赤色光エミッタであり、

- 前記第二の銅 (I) 錫体が緑色光エミッタであり、かつ、

- 前記第三の銅 (I) 錫体が青色光エミッタである、

請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

50 cm⁻¹ ~ 2, 500 cm⁻¹ の、最低三重項状態と、その上の一重項状態との間の E 値を有する銅 (I) 錫体を有する、光電子デバイス。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の銅 (I) 錫体を有する、請求項 9 に記載の光電子デバイス。

【請求項 11】

エミッタ層中の銅 (I) 錫体の割合が、エミッタ層の全重量に基づいて、2 ~ 100 重量 % である、請求項 9 又は 10 に記載の光電子デバイス。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の銅 (I) 錫体を有するエミッタ層を特徴とし、有機発光ダイオード (O L E D) の形態にあり、その際、前記エミッタ層中の銅 (I) 錫体の割合が、エミッタ層の全重量に基づいて、2 ~ 100 重量 % である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一つに記載の光電子デバイス。

【請求項 13】

前記光電子デバイスが、有機発光ダイオード (O L E D)、発光電気化学セル (L E E C もしくは L E C)、O L E D センサー、特に、外部から密閉されないガスセンサー及び蒸気センサー、有機温度センサー、有機太陽セル (O S C)、有機電界効果トランジスタ、有機レーザー、有機ダイオード、有機光ダイオード及び、“ダウンコンバージョン”シ

10

20

30

40

50

ステムからなる群から選択される、請求項 4 に記載の使用、請求項 5 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法、請求項 9 ~ 12 のいずれか一つに記載の光電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な二量体銅 (I) 錫体及びその使用、特に、有機発光ダイオード (OLED) などのような光電子デバイスにおけるエミッタとしての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、画像表示技術及び照明技術の分野における新規な方法が台頭してきている。0.5 mm を下回る厚さを有するフラットディスプレイ又は照明面 (Leuchtfläche) を完成させることができることが可能となっている。これらは、注目すべき非常に魅力的な特徴である。例えば、非常に低いエネルギー消費量の壁紙の形態で照明面を達成することができる。また、特に興味深いのは、これまで達成できなかった色堅牢度、明るさ及び視野角の独立性を備えた、軽量で、かつ、非常に低い電力消費量カラー画像表示ユニットが、製造可能となることである。そのような画像表示ユニットは、透過型ディスプレイ又は反射型ディスプレイとして、マイクロディスプレイ又は数メートル四方の面積の大型画像表示ユニットとして、剛性な形態、又は可撓性に構成することが可能である。さらに、スクリーン印刷又はインクジェット印刷のような、簡単で低コストの製造方法を用いることができる。それにより、従来のフラットパネル表示装置と比較して非常に安価な製造が可能となる。この新しい技術は、OLED、"有機発光ダイオード" の原理に基づくものである。さらに、特定の金属有機材料 (分子) の使用によって、多くに新規な光電子光学用途、例えば、有機太陽セル、有機電界効果トランジスタ、有機発光ダイオード等が見出される。

【0003】

特に OLED 分野に関して、そのようなアッセンブリは、既に経済的に重要となっている。というのも、OLED ハンディディスプレイの大量生産が、既に取り入れられているからである。そのような OLED は、主として有機層から構成され、それら層は、可撓性にかつ低コストで製造される。OLED デバイスが、照明本体として大面積に構成できるだけでなく、ディスプレイのピクセルとして小さく構成することもできることに価値がある。

【0004】

液晶ディスプレイ (LCD)、プラズマディスプレイ又は陰極線管 (CRT) のような従来技術と比較して、OLED は、数ボルトという低い稼働電圧、数百 nm という薄い構造、高効率の自己発光型ピクセル、高いコントラスト及び良好な解像度並びに全カラーを出力する可能正、のような多数の利点を有する。さらに、OLED では、単に変調されるのではなく、電圧の印加時に直接光が発生する。

【0005】

OLED の機能の概要は、例えば、H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1 (非特許文献 1) 及び H. Yersin, "Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials"; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008 (非特許文献 2) に見ることができる。

【0006】

OLED に関する最初の報告 (例えば、Tang 等の Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913 (非特許文献 3) 参照) 以来、これらのデバイスは、とりわけ使用するエミッタ材料に関してさらに開発されることとなり、その際、特に、近年、いわゆる、三重項エミッタ又はその他の蛍光性エミッタが注目を集めている。

【0007】

OLED は、一般に、層構造で実施される。より良好に理解するために、図 1 に、OLED

EDの原理構造を示す。透過性スズ酸化物アノード(ITO)及び薄膜金属カソードに対する外部電圧の印加によって、アノードが正孔を、そしてカソードが負の電子を注入する。これらの異なる電位を荷電された輸送支持体は、ここで示さないが、正孔又は電子ブロック層からなることもできる中間層を介して、発光層中へ輸送される。逆に帶電させた輸送支持体は、ドープされたエミッタ分子、又はその近くで、互いに再結合される。エミッタ分子は、一般に、マトリックス分子又はポリマーマトリックス中へ(例えば、2~10重量%で)導入され、その際、該マトリックス材料は、正孔輸送も電子輸送可能であるように選択される。再結合により励起(=励起状態)が起こり、これは、それらの余剰エネルギーを電界発光化合物にそれぞれ変換する。これらの電界発光化合物は、その後、所定の電子励起状態に変換されて、その後、できる限り完全に、かつ、実質的に無放射失活プロセスが、発光を介して対応する基底状態へ変換される。

10

【0008】

適切な前駆励起子のエネルギー転換によってもまた形成することができる、電子励起状態は、いくつかの例外を除いて、一重項状態又は三重項状態のいずれかである三つのサブ状態からなる。スピン統計に基づいて、一般に、1:3の比で二つの状態が占有しているため、蛍光と呼ばれる一重項状態からの発光時には、発生した励起子の最大25%でしかなく、再度発光をもたらす。対照的に、リン光と呼ばれる三重項発光の場合、全ての励起子が活用され、変換され、かつ、光として発光される(三重項ハーベスト)ため、この場合、エネルギー的に励起した三重項状態を介して存在する一重項状態により完全に三重項状態へ緩和し(系間交換、ISC)、かつ、無放射競合プロセスが無意味に留まる限り、内部量子収率は100%の値に到達し得る。それゆえ、前述の従来技術の三重項エミッタは、より効率的な電子発光団であり、有機発光ダイオードにおいて高い光収率を得るにより適している。

20

【0009】

三重項ハーベストに適した三重項エミッタには、一般に、遷移金属錯体化合物が使用され、遷移金属錯体においては、遷移金属の第三周期の金属が選択される。この場合、主に、非常に高価な貴金属、例えば、イリジウム、白金又は金が挙げられる(H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1(非特許文献4)及びM. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phys. Rev. B 1999, 60, 14422(非特許文献5)も参照のこと)。中心の貴金属イオンの高いスピン-軌道カップリング(SBK)(SBK-定数Ir(III): ~4,000 cm⁻¹; Pt(II): ~4,500 cm⁻¹; Au(I): ~5,100 cm⁻¹、が主な理由である(S. L. Murov, J. Carmichael, G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York 1993, S. 338 ff(非特許文献6)参照)。この量子メカニズム特性により、SBKなしでは光学遷移が厳密に禁制される三重項-一重項遷移が可能となるため、OLED用途に必要な数μ秒の短い発光寿命が達成される。

30

【0010】

この高価な貴金属をより安価な金属に置き換えることができれば、それは経済的に大きな利点となり得る。さらに、これまでに知られているOLEDエミッタ材料の多くは環境的に無害ではないため、より少ない毒性材料の使用が望ましい。このために、例えば、銅(I)錯体が考慮されている。ただし、これは、上述の中心のイオンよりもはるかに低いSBKを有する(Cu(I)のSBK係数:

40

【0011】

【数1】

~850 cm⁻¹

(S. L. Murov, J. Carmichael, G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York 1993, S. 338 ff(非特許文献6)参照))

50

。そのため、非常に重要な、Cu (I) 錯体の三重項遷移は比較的強く抑制され、そして、発光寿命は100μ秒～1ミリ秒、とOLED用途には長すぎる。そのように長い発光減衰時間の場合、電流密度の増加を伴い、それゆえ結果として大部分の専有か又はエミッタ部分の著しい飽和効果を招く。この場合、さらなる帶電支持体・電流は、励起され、発光状態の占有へ、もはや完全に誘導することはできない。その結果、望ましくない抵抗損が生じる。これは、勾配を有する電流密度を伴うOLEDデバイスの著しい効率減少(いわゆる“ロールオフ”挙動)を招く。同じように、三重項消滅効果及び自己消光効果も望ましくない(例えば、B. H. Yersin, “Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials”, Wiley - VCH, Weinheim 2008(非特許文献7)及びS. R. Forrest et al., Phys. Rev. B 2008, 77, 235215(非特許文献8)を参照)。そのように特に欠点を示すエミッタをOLED照明にエミッタ使用する際の欠点は、例えば、数1,000cd/m²というその高い輝度が必要とされることである(J. Kido等のJap. J. Appl. Phys. 2007, 46, L10(非特許文献9)参照)。さらに、電子励起状態の分子は、一般に、基底状態の分子よりも化学的に反応性であるため、発光寿命が長くなるにつれて、望ましくない化学反応が生じる可能性も高くなる。そのような望ましくない化学反応により、デバイス寿命も低減する。

10

【0012】

さらに、一般に、Cu (I) 錯体では、(電子・正孔再結合による、又は光学的励起による)励起プロセス後、顕著な幾何学的变化が起こり、それによって、発光量子収率が著しく低下する。さらには、このプロセスにより、発光色が望ましくない方法で赤色にシフトする。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1

30

【非特許文献2】H. Yersin, “Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials”; Wiley - VCH, Weinheim, Germany, 2008

【非特許文献3】Tang等のAppl. Phys. Lett. 1987, 51, 913

【非特許文献4】H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1

【非特許文献5】M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phys. Rev. B 1999, 60, 14422

【非特許文献6】S. L. Murov, J. Carmichael, G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York 1993, S. 338 ff

【非特許文献7】B. H. Yersin, “Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials”, Wiley - VCH, Weinheim 2008

40

【非特許文献8】S. R. Forrest et al., Phys. Rev. B 2008, 77, 235215

【非特許文献9】J. Kido等のJap. J. Appl. Phys. 2007, 46, L10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、上述の欠点を有さない新規な材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

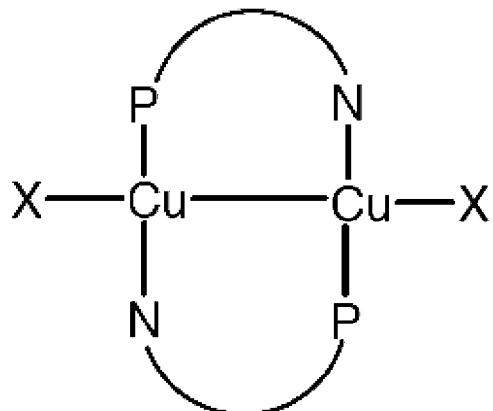
50

【0015】

驚くことに、本発明の目的は、発光能を有し、かつ、次式Aで示される構造を有する銅(I)錯体(Cu(I)錯体)によって達成される。

【0016】

【化1】



式A

10

【0017】

式A中、

20

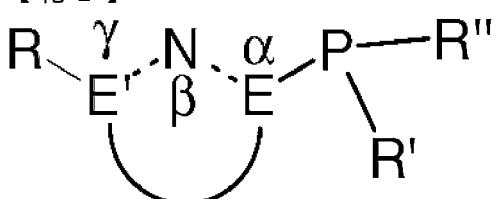
Cu : Cu(I) ;

X : Cl、Br、I、SCN、CN及び/又はアルキニル($R^* - o$) (式中、 R^* は、Rと同様に定義される。) ;

P N : 特に、次式Bで表される構造を有する、N-複素環で置換されたホスフィン配位子、

【0018】

【化2】



式B

30

【0019】

式中、

40

E : 炭素原子又は窒素原子；

E' : 水素原子で置換されていない炭素原子又は窒素原子；

破線の結合 : 単結合又は二重結合；

R : 任意に、分岐されているか、又はハロゲン(F、Cl、Br、I)で置換されている、アルキル残基[$CH_3 - (CH_2)_n -$] ($n = 0 \sim 20$)、あるいは、任意に、アルキル基、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、シラン-(-SiR *3) (R^* は、後述のR1と同様に定義される。)、又はエーテル基-O R ** (R^{**} は、後述のR1と同様に定義される。)で置換されるアリール残基(特に、フェニル)、あるいは、任意に、アルキル基、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、シラン-(-SiR *3)、又はエーテル基-O R ** (R^{**} は、後述のR1と同様に定義される。)で置換されるアルケニル基もしくはアルキニル基のような不飽和基、

であって、その際、Rは水素ではない；

R'、R'' : 分岐状もしくは環状であることもできる、アルキル基[$CH_3 - (CH_2)_n -$

50

$_{2})_{n-1}$ ($n = 0 \sim 20$ 、好ましくは、 $n > 6$) 、あるいは、アルキル基、ハロゲン (F 、 Cl 、 Br 、 I) 、シラン - (- SiR^{*}₃) 、又はエーテル基 - OR^{*} (R^{*} は、後述の R₁ と同様に定義される。) で置換されるアリール基及びヘテロアリール基であって、

その際、 R' 及び R'' のそれぞれは、上記のホスフィン配位子のリン原子に直接結合している、

R₁ : R と同様に定義され、その際、 R₁ は任意に水素原子であって、

その際、 R 、 R₁ は、任意に、環化された環系を形成することができる、を意味する。

【 0020 】

本発明の好ましい実施形態において、 R 、 R₁ 、 R' 及び / 又は R'' (並びに、以下でさらに定義される残基 R₂ 及び / 又は R₃) は、有機溶媒中への銅 (I) 錯体の溶解度を高める。これらの置換基はまた、錯体の正孔電導性もしくは電子電導性を高めることもできる。適当な正孔伝導体及び電子伝導体は当分野で公知である。

【 0021 】

さらに、本発明は、最低三重項状態と、その上の一重項状態との間の E 値 (E (S₁ - T₁) 値) 、 $50 \text{ cm}^{-1} \sim 2,000 \text{ cm}^{-1}$ 未満、好ましくは $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 未満まで、より好ましくは、 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 未満まで、特に好ましくは、 500 cm^{-1} 未満までを有する、銅 (I) 錯体に関する。そのような銅 (I) 錯体は式 A の構造を有するが、この構造に限定されない。

【 0022 】

好ましくは、銅 (I) 錯体は、 20 % 超、好ましくは、 40 % 超、特に好ましくは、 60 % 超、就中、 80 % 超の発光量子収率を有する。好ましくは、銅 (I) 錯体は、最高で $10 \mu\text{s}$ 、好ましくは、 $6 \mu\text{s}$ 未満、特に好ましくは、 $3 \mu\text{s}$ 未満の発光寿命時間有する。好ましくは、銅 (I) 錯体は、少なくとも 1 g / l の有機溶媒中への溶解度を有する。

【 0023 】

さらなる見地において、本発明は、ここで開示の銅 (I) 錯体の、発光、特に、光電子デバイスにおける発光のための使用に関する。

【 0024 】

さらなる見地において、本発明は、光電子デバイスの製造方法に關し、その際、ここで開示の銅 (I) 錯体が使用される。

【 0025 】

好ましくは、該製造方法は、湿式化学的工程を有し、特に、固体支持体上に、第一の溶媒中に溶解した第一の銅 (I) 錯体を堆積し、そして、第二の溶媒中に溶解した第二の銅 (I) 錯体を該支持体上に堆積する。その際、第一の銅 (I) 錯体は、第二の溶媒中には溶解せず、かつ、第二の銅 (I) 錯体は、第一の溶媒中には溶解しない。該第一の銅 (I) 錯体及び / 又は第二のどう (I) 錯体は、式 A の銅 (I) 錯体であることが好ましい。

【 0026 】

銅 (I) 錯体が、十分な溶解度を有さない場合、該錯体を分散によって処理することもできる。

【 0027 】

任意に、該方法は、第一の溶媒中又は第三の溶媒中に溶解した第三の銅 (I) 錯体を固体支持体上に堆積する工程をさらに有し、その際、第三の銅 (I) 錯体は、式 A の銅 (I) 錯体である。好ましい実施形態において、光電子デバイスは、白色光 - O L E D であり、その際、第一の銅 (I) 錯体は赤色光エミッタであり、第二の銅 (I) 錯体は緑色光エミッタであり、そして第三の銅 (I) 錯体は青色光エミッタである。

【 0028 】

さらなる見地において、本発明は、 $50 \text{ cm}^{-1} \sim 2,500 \text{ cm}^{-1}$ 、好ましくは、 $0 \text{ cm}^{-1} \sim 2,000 \text{ cm}^{-1}$ 、特に好ましくは $50 \text{ cm}^{-1} \sim 1,000 \text{ cm}^{-1}$ ま

10

20

30

40

50

で、就中、 $50\text{ cm}^{-1} \sim 500\text{ cm}^{-1}$ である、最低三重項状態と、その上の一重項状態との間の E 値を有する、二核銅 (I) 錫体を有する、光電子デバイスに関する。そのような光電子デバイスは、特に、式 A の銅 (I) 錫体を有する。

【0029】

そのような光電子デバイスは、デバイスのエミッタ層中における銅 (I) 錫体の割合が、該エミッタ層の前重量に基づいて、2 ~ 100 重量%、好ましくは 5 ~ 90 重量% であるか、又は 5 ~ 100 重量% である。光電子デバイスが、有機発光ダイオード (OLED) の形態で存在する限り、エミッタ層は、該エミッタ層中に式 A の銅 (I) 錫体を有するのが好ましく、その際、該エミッタ層中の銅 (I) 錫体の割合は、エミッタ層の全重量に基づいて、2 ~ 100 重量%、好ましくは、5 ~ 90 重量% である。

10

【0030】

“光電子デバイス”という語は、主として、有機発光ダイオード (OLED)、発光電気化学セル (LEEC もしくは LEC)、OLED センサー、特に、外部から密閉されないガスセンサー及び蒸気センサー、有機温度センサー、有機太陽セル (OSC)、有機電界効果トランジスタ、有機レーザー、有機ダイオード、有機光ダイオード及び、“ダウンコンバージョン”システムを意味する。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】図 1 は、OLED の原理を示す概略図である。図面は縮小率で描かれてはいない。

20

【図 2 a】図 2 a は、スピン軌道カップリングが小さいか、又は効果が小さい遷移金属錫体のエレクトロルミネッセンス挙動を示す図である。 (T_1) に与えられた値は例である。

【図 2 b】図 2 b は、本発明の二核 Cu (I) 錫体のエレクトロルミネッセンスの挙動を示す図である。

【図 3】図 3 は、二量体銅錫体 $(6\text{-Me-pyPPh}_2)_2\text{Cu}_2X_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) の分子構造を示す図である。これらの構造は、結晶構造分析の結果である。

【図 4】図 4 は、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2((6\text{-Me-py})\text{PPh}_2)_2$ の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。点で描かれた曲線は、 $S_0 - S_1$ 励起のおおよその軌跡を表している。このグラフでは、さらに、 $T = 300\text{ K}$ の発光量子収率の値及び測定した発光減衰時間が与えられている。

30

【図 5】図 5 は、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2((6\text{-Me-py})\text{PPh}_2)_2$ の発光寿命減衰時間の温度挙動を示している。所与のパラメータは、実験データにおいて式 4 に従い、適合する結果から得られる。

【図 6】図 6 は、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2((6\text{-Me-py})\text{PPh}_2)_2$ の最低エネルギーレベルのエネルギーレベル図を示す。 T_1 状態に与えられた測定減衰時間は $(T_1) = 42\text{ }\mu\text{秒}$ は、 $T = 77\text{ K}$ に適用され、一方で、 $0.2\text{ }\mu\text{秒}$ の値は、 S_1 状態からの発光の本質的な減衰時間の代表例である。

【図 7】図 7 は、 $\text{Cu}_2\text{Br}_2((6\text{-Me-py})\text{PPh}_2)_2$ の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。点で描かれた曲線は、 $S_0 - S_1$ 励起のおおよその軌跡を表している。このグラフでは、さらに、 $T = 300\text{ K}$ の発光量子収率の値及び測定した発光減衰時間が与えられている。

40

【図 8】図 8 は、 $\text{Cu}_2\text{I}_2((6\text{-Me-py})\text{PPh}_2)_2$ の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。点で描かれた曲線は、 $S_0 - S_1$ 励起のおおよその軌跡を表している。このグラフでは、さらに、 $T = 300\text{ K}$ の発光量子収率の値及び測定した発光減衰時間が与えられている。

【図 9】図 9 は、 $T = 298\text{ K}$ 及び $T = 77\text{ K}$ (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 4 a の発光スペクトルを示す図である。

【図 10】図 10 は、 $T = 298\text{ K}$ 及び $T = 77\text{ K}$ (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 4 b の発光スペクトルを示す図である。

50

【図11】図11は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 6 a の発光スペクトルを示す図である。

【図12】図12は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 6 b の発光スペクトルを示す図である。

【図13】図13は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 8 a の発光スペクトルを示す図である。

【図14】図14は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 10 a の発光スペクトルを示す図である。

【図15】図15は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 12 b の発光スペクトルを示す図である。 10

【図16】図16は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 12 c の発光スペクトルを示す図である。

【図17】図17は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 14 a の発光スペクトルを示す図である。

【図18】図18は、T = 298 K 及び T = 77 K (それぞれ 350 nm で励起) における粉末形態試料 16 a の発光スペクトルを示す図である。

【図19】図19は、純粋なフィルムかつ、PMMAマトリックス中における、T = 298 K (350 nm で励起) での粉末形態試料としての 2 c の発光スペクトル及び発光量子収率を示す図である。 20

【発明を実施するための形態】

【0032】

驚くことに、本発明の上述の目的は、ここで開示の銅 (I) 錫体 (Cu (I) 錫体) によって達成される。すなわち、本発明は、Cu (I) 化合物の創出及び提供及び使用に関し、特に、該化合物は以下の特徴を具える。

- 数 μ秒の比較的短い発光寿命、
- 40 % 超、好ましくは 60 % 超の高い発光量子収率、
- 望ましくない幾何学的变化の広範囲にわたる抑制、及び
- 一重項ハーベスト

一重項ハーベスト

できる限り短い寿命を有するが、高い発光量子収率を有するエミッタモジュールを形成するには、三重項状態 T₁ から一重項状態 S₀ への強い遷移の禁制を失うことが特に重要である。 30

【0033】

驚くべきことに、上述の問題は、所定の電子構造あるいは比較的小さい一重項 - 三重項エネルギーギャップを有し、かつ、式 A の二核 Cu (I) 錫体について、本発明に従ってここに開示される一重項ハーベスト効果を示す、式 A によるエミッタモジュールを使用する本発明によって解決することができる。図2では、小さいか又は小さい効果しか有さないスピントラップリングを有する遷移金属錫体のエネルギーレベルのグラフが示されている。このグラフは、これら分子の光物理的エレクトロルミネッセンス特性を参照するものである。例えば、光電子デバイスにおいて生じるような孔 - 電子再結合は、静的平衡において、一重項状態 (1 - 重項パス) を占有するのに 25 % に、そして、E₁ (S₁ - T₁) においてより下方に存在する三重項状態 (3 三重項パス) を占有するのに 75 % にもたらす。S₁ 状態への励起は、一般に、遷移金属有機錫体の場合の 10⁻¹ - 10⁻² 秒より速い項間交差 (ISC) プロセスに起因して、T₁ 状態へ緩和する。一般に、遷移金属の第一周期のこの金属錫体の三重項状態の放射発光寿命は、非常に長い (例えば、100 μ秒 ~ 1,000 μ秒もしくはそれ以上)。そのように長い発光減衰時間を有するエミッタは、OLED の使用にほとんど適していない。 40

【0034】

本発明によれば、最低励起一重項 (S₁) と、その上の三重項 (T₁) 状態との間の E₂ (S₁ - T₁) 値が、2,500 cm⁻¹ 未満である Cu (I) 錫体を選択すること

によって上述の従来技術の欠点を回避することができる。図2bに示したCu(I)錯体に関するエネルギーレベルのグラフによって示されている。このエネルギー差は、ボルツマン分布に従って、あるいは熱エネルギー $k_B T$ に従って、 T_1 状態からの S_1 状態の熱的再結合を可能にする十分小さい。それゆえ、 S_1 状態から熱的活性発光を生じさせることができる。このプロセスは、等式(1)に従って進行する。

【0035】

【数2】

$$\text{Int}(S_1 \rightarrow S_0) / \text{Int}(T_1 \rightarrow S_0) = k(S_1) / k(T_1) \exp(-\Delta E(S_1 - T_1) / k_B T) \quad (1)$$

【0036】

この式において、 $\text{Int}(S_1(R)S_0) / \text{Int}(T_1(R)S_0)$ は、 S_1 状態及び T_1 状態からの発光の強度比を示し、 k_B は、ボルツマン係数であり、そして T は、絶対温度である。 $k(S_1) / k(T_1)$ は、電子基底状態 S_0 への相当遷移プロセスの速度比である。Cu(I)錯体について、該比は、 $10^2 \sim 10^4$ の間である。本発明によれば、 $10^3 \sim 10^4$ の速度比を有する分子が特に好ましい。 $E(S_1 - T_1)$ は、図2bによるエネルギー差 $E_2(S_1 - T_1)$ を示す。

【0037】

前述の熱的再結合のプロセスによって、占有三重項から一重項状態 S_1 を介した発光チャンネルが開通する。 S_1 状態から S_0 状態への遷移が強いため、三重項状態における励起エネルギーが、一重項状態を介して、発光として実際に完全に放射される。この効果が著しいほど、エネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ は小さくなる。したがって、最低励起一重項状態と、その上の三重項状態との間の $E(S_1 - T_1)$ 値が、 $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 未満、好ましくは、 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 未満、そして特に好ましくは、 500 cm^{-1} 未満であるCu(I)錯体が好ましい。

【0038】

この効果は、数値例によって示される。典型的なエネルギー差の $E(S_1 - T_1) = 800 \text{ cm}^{-1}$ の場合、室温 ($T = 300 \text{ K}$) 用途には $k_B T = 210 \text{ cm}^{-1}$ 及び 10^3 の速度比、約20の等式(1)による強度比が与えられる。つまり、一重項発光プロセスは、これら例の値を有する分子に大幅に占有される。

【0039】

この例の分子の発光寿命も明らかに変化する。熱的再結合によって、平均寿命 τ_{av} がもたらされる。これは等式(2)により説明することができる。より詳細な数学的記述上、後述するGL(4)に基づいて縮められる。

【0040】

【数3】

$$\tau_{av} \approx \tau(S_1) \cdot \exp(\Delta E(S_1 - T_1) / k_B T) \quad (2)$$

【0041】

ここで、 (S_1) は再結合のない蛍光寿命であり、そして τ_{av} は、二つの状態 T_1 及び S_1 によって再結合チャンネルの開放時に測定される発光寿命である(図2b参照)。他のパラメータは上記で定義した。

【0042】

等式(2)は、数値例によって再度説明される。 $E(S_1 - T_1) = 800 \text{ cm}^{-1}$ という仮定のエネルギー差及び 50 n 秒という蛍光 S_1 状態の減衰時間は、

【0043】

【数4】

$$\tau_{av} \approx 2 \mu\text{s}$$

である発光減衰時間(二つの状態)を与える。この減衰時間は、最も非常に良好なIr(III)三重項エミッタ又はPt(II)三重項エミッタのそれよりも短い。

【0044】

要約すると、二核Cu(I)錯体について冒頭で説明した一重項ハーベスト挙動を使用して、理想的に、全部の、つまり、最大 100% の励起子を捕獲し、そして一重項発光を

10

20

30

40

50

介してそれらを光に変換することができる。さらに、一般に、数百μ秒から1ミリ秒であるCu(I)錯体の純粋な三重項発光の値を下回って発光減衰時間を短縮することができる。それゆえ、本発明の対応する錯体の使用は、光電子デバイスに特に適している。

【0045】

本発明の、上述の特徴、すなわち、小さい一重項・三重項エネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ を有する二核Cu(I)錯体は、以下に与えられる一般式Aで好ましく説明される。このCu(I)錯体の光学的挙動に影響を及ぼす電子遷移は、顕著な金属・配位子電荷遷移特徴を有する。この遷移タイプは、当業者に公知の量子力学的積分の比較的小さい値に関連する。それゆえ、所望される小さいエネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ が得られる。

【0046】

本発明は、さらなる見地において、最低基底一重項状態 (S_1) と、その上の三重項状態 (T_1) との間の $E(S_1 - T_1)$ 値が、 $2,500 \text{ cm}^{-1}$ 未満、好ましくは、 $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 未満、特に好ましくは、 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 未満、就中、 500 cm^{-1} 未満であるCu(I)錯体を選択する方法に関する。

【0047】

$E(S_1 - T_1)$ 値の測定は、従来公知のコンピュータプログラム（例えば、TDDFT計算を実行し、かつ、CC2計算を参照するTurbo-moleプログラムを用いて）を用いる量子力学的な計算によってか、又は、以下で説明するように実験によって行うことができる。

【0048】

特に、式Aで説明される錯体のエネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ は、2を乗ずるいわゆる交換積分によって、ほぼ量子力学的に説明することができる。その値は、金属d軌道及び配位子*軌道の関与下での前述のいわゆる電荷・移動特徴に直接依存している。つまり、異なる軌道間の電子移動は、金属から配位子への電荷移動(CT)・遷移を意味する。上述の分子軌道の重なりが小さい程、電子の電荷・遷移特徴はより顕著になる。これは、次いで、交換積分の低減をもたらし、そしてそれゆえ、エネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ の低減をもたらす。この光物理的(量子メカニズム的)特徴によって、本発明のエネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ 、 $2,500 \text{ cm}^{-1}$ 未満又は $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 未満、又は $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 未満、又は就中、 500 cm^{-1} 未満を達成することができる。

【0049】

$E(S_1 - T_1)$ 値の測定は、以下のように、実験によって得ることができる。

【0050】

所与のCu(I)錯体について、上記で与えられた等式(1)を用いて、エネルギー差 $E(S_1 - T_1)$ を簡単に測定することができる。変形を与える。

【0051】

【数5】

$$\ln \{ \text{Int}(S_1 \rightarrow S_0) / \text{Int}(T_1 \rightarrow S_0) \} = \ln \{ k(S) / k(T) \} - (\Delta E(S_1 - T_1) / k_B) (1/T) \quad (3)$$

【0052】

強度、 $\text{Int}(S_1, S_0)$ 及び $\text{Int}(T_1, S_0)$ は、市場から入手可能な分光計のいずれかを用いて測定することができる。（対数化した）強度比 $\text{Int}(S_1, S_0) / \text{Int}(T_1, S_0)$ の、絶対温度Tの逆数に対するグラフのプロットは、一般に、直線となる。測定は、室温(300 K)~ 77 K もしくは室温~ 4.2 K の温度範囲において行われ、その際、温度は、低温保持装置を用いて調節される。強度は、（補正された）スペクトルから測定され、その際、 $\text{Int}(S_1, S_0)$ あるいは $\text{Int}(T_1, S_0)$ は、積分された蛍光バンド強度あるいはリン光バンド強度を示し、それらは、分光光度計を利用した関連プログラムを用いて測定することができる。三重項バンドが、一重項バンドよりも低エネルギーにあり、かつ、低下した温度で強度が得られることから、いずれの遷移（バンド強度）も容易に識別できる。その際、測定は、酸素希薄溶液（約、 $10^{-2} \text{ モル L}^{-1}$ ）中か、又は、対応する分子由来の薄膜において、あるいは、対応する分子で

10

20

30

40

50

ドープしたフィルムにおいて遂行される。試料として溶液が使用される場合、低温でガラスを形成する溶媒あるいは溶媒混合物、例えば、2-メチルテトラヒドロフラン、ブチロニトリル、トルエン、エタノールもしくは脂肪族炭化水素を用いることを勧める。試料としてフィルムが使用される場合、Cu(I)錯体(エミッタ分子)よりもはるかに大きい一重項エネルギー並びに三重項エネルギーを有するマトリックス、例えば、PMMA(ポリメチルメタクリレート)を使用するのが適している。このフィルムは、溶液から塗布形成することができる。

【0053】

直線の勾配は、 $-E(S_1 - T_1) / k_B$ である。 $k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を用いてエネルギーギャップを測定することができる。

10

【0054】

$E(S_1 - T_1)$ 値の簡単な、おおよその推定値は、低温(例えば、低温保持装置を用いた77K又は4.2K)における蛍光スペクトル及びリン光スペクトルを記録することによっても得ることができる。 $E(S_1 - T_1)$ 値は、蛍光バンドあるいはリン光バンドの項エネルギー傾斜フランク(Anstieg sfank)間のエネルギー差の近似に相当する。

【0055】

$E(S_1 - T_1)$ 値の別の測定方法は、市場から入手可能な測定装置による発光減衰時間を測定することによって与えられる。この場合、発光減衰寿命 τ_{av} は、低温保持装置を用いて、4.2K又は例えば、77K~300Kの範囲についての温度の関数として測定される。式(4)、かつ、低温で測定された三重項状態の発光寿命 (T_1) を用いることにより、式(4)による測定値のフィットを遂行でき、そして、 $E(S_1 - T_1)$ 値を得ることができる。 (T_1) 値は、測定値のプロット時に与えられるプラトーによってしばしば決定される。そのようなプラトーが見られる場合、一般に、4.2Kまでの冷却はもはや必要ない。対応する例は図5に示す。)

20

【0056】

【数4】

$$\tau_{av} = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)}{\frac{3}{\tau(T_1)} + \frac{1}{\tau(S_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_1 - T_1)}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

30

【0057】

有機分子のCT特徴が顕著な程、溶媒非極性の関数としの電子遷移エネルギーの変化がより強くなる。それゆえ、顕著な発光エネルギーの極性依存性は、小さい $E(S_1 - T_1)$ 値の指標である。

【0058】

分子構造の安定化

40

多重配位Cu(I)錯体は、電子基底状態において、金属原子のほぼ四面体配位を有する。顕著な金属-配位子電荷移動特性及びそれに伴う部分的な(さらなる)金属原子の酸化を有する電子励起状態の場合、“平坦化”への錯体の著しい幾何学的变化が生じ得る。このプロセスは、発光の消失(消光)に非常に効果的なメカニズムであるため、分子構造の安定化によって、少なくとも大きく抑制されるべきである。

【0059】

本発明の二核銅(I)錯体において、この消失メカニズムは、非常に強固な分子構造によって著しく制限されるか又はほぼ完全に防止される。

【0060】

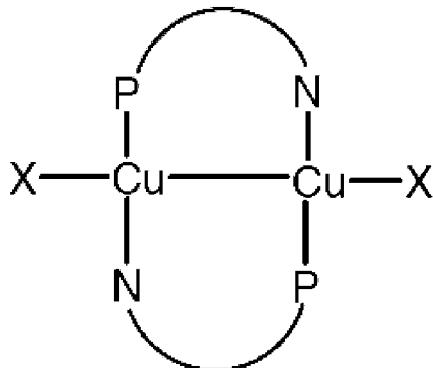
化学的中心構造(Leitsstruktur)

50

本発明の式 A のエミッタは次の特徴を有する：

【0061】

【化3】



式 A

【0062】

式中、P N は、N - 複素環で置換されたホスフィン配位子である。

X = Cl、Br、I、SCN、CN、アルキニル (R^{*}-o) (R^{*} は、後述の R と同様に定義される)。

【0063】

P N - ホスフィン配位子は、CuX (X = Cl、Br、I) と共に、化学量論量 : Cu = 3 : 2 の二核錯体を形成する。驚くことに、ピリジン単位を 6 位でメチル基で置換することにより、比に依存せずに CuX を形成する、1 : 1 の化学量論量となる。好ましくは、ジクロロメタン中、好ましくは、室温での P N 配位子の Cu(I)X (X = Cl、Br、I) との反応により、二核の、2 : 2 錯体 Cu₂X₂ (P N)₂ が生成し、ここで、二つの Cu 原子は、二つの P N 配位子を介して橋かけ結合される。これは、配位子周囲の立体的過負荷に起因しており、別の配位子の配位を有效地に阻害する。転位によって式 A の錯体へ移行する 3 : 2 種の形態を立証するものはない。同様に、オルト位での N 原子に対する置換を伴わない公知の 3 : 2 - 錯体の 2 : 2 構造への変換も、オルト位における N 原子に対する置換基の存在時にだけ、短い Cu - Cu 距離を有する二核錯体の形成が可能である (その際、X = Cl : 3.078 ; X = Br : 2.666 ; X = I : 2.666)。この構造タイプは、比較的合成な構造の代表例であり、そして、それゆえ、電子励起状態における望ましくない幾何学的变化が抑制される。

【0064】

式 A の錯体の化学式は、公知の銅(I)錯体 Cu₂X₂ (PR^{*}R₂)₂ (式中、X = Cl、Br、I 及び R = アルキル、アルケニル、アリール等であり、そして R^{*} = アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール等である。) に類似している一方で、P N 配位子が二座配位子として作用し、かつ、P 及び N を介して Cu で配位しているため、その立体構造は明らかに異なる。さらに、Cu₂X₂ (PRR₃)₂ 錯体の場合、三座配位の中心の Cu が存在し、これは、平面三角形構造に起因して、溶媒分子又は自由配位子のような配位性外部分子の影響を受けやすく、それにより、量子収率が著しく低下し得る。さらに、Cu₂X₂ (PRR₃)₂ 中の P だけを介した錯化によって、錯体構造がある程度柔軟になり、そして、一座 P 配位子の分離が起こりえるため、それにより、錯体の安定性及び対応する量子収率が著しく低減する。この構造の柔軟性は、Cu₂X₂ (PRR₃)₂ (式中、R = 4 - ジフェニルホスフィン - 1, 5 - ジフェニル - 1H - 1, 2, 3 - トリアゾール) の例で見られ、結果として、荷電した錯体 Cu₃I₂PR₃ から、酢酸エチルのようなある種の溶媒の作用によってのみ最初に生成し、これは、反応相手、PR₃ 配位子及び CuI の 3 : 2 化学量論量から再び得られる。それゆえ、最終的に、3 : 2 反応混合物から、いくつかの構造的に、かつ組成において異なる錯体が得られ、これは、所定の溶媒の作用によってそれぞれ互いにもたらすことができ、このことは、錯体の安定

10

20

30

40

50

性が単に低いことを示している。

【0065】

それとは対照的に、式Aの錯体は、二座配位子としてP-N配位子の作用によって、四座配位した中心のCuをもたらし、それにより、中心の金属は外部分子に対して良好に遮断され、そして、位の置換基によって強化される。これにより、非常に剛性で強固な分子構造がもたらされ、この場合、幾何学的变化により消光プロセスは大きく抑制され、このことは、大抵、高い量子収率に反映される。さらに、電子励起状態における望ましくない幾何学的变化が明らかに抑制された式Aの錯体の剛性構造により、異なる錯体環境(固体、溶液中、マトリックス中)における、発光のカラーシフトがより小さく、そして発光量子収率の低下がより少ない結果がもたらされる。

10

【0066】

構造的に類似した錯体Cu₂(P-N)₂は、中性のP-N配位子に起因した、錯体は中性ではなく、確実に二重荷電を有するという欠点を有し、その際、電荷平衡化には非配位の負に帯電した対イオンが必要とされる。これは、慣用的な光電子デバイスの製造及び操作においていくつかの問題を招く。例えば、イオン化合物として錯体を存在させることにより、OLEO製造に適した、例えば、トルエン、メシチレン、クロロベンゼン等の溶媒中への該錯体の溶解が妨げられ、そして、慣用的なOLEOの操作において、帯電したエミッタ及び/又はそれに相当する対イオンにより、高い電場強度に起因して望ましくないイオン移動が起こり得る。それとは対照的に、Cu原子に直接配位するX分子によって平衡化が保証されるため、式Aの錯体は電気的に中性のCu錯体として存在し、そしてそれゆえ、OLEOの電場で中性の錯体は移動しない。

20

【0067】

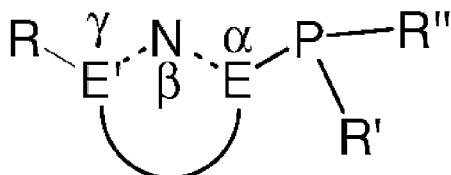
ホスフィン配位子P-N

P-N配位子は、N-複素環で官能化されたホスフィン配位子であって、その際、-リン原子を考慮した際-窒素原子は位にあり、そして、原子E'は、水素で置換されていない、位にある。E及びE'は、炭素原子又は窒素原子である。銅原子に対する結合は、位置の窒素原子を介し、そして、リン原子を介して形成される。破線の結合は、N-複素環に依存して、単結合又は二重結合である。式Bは次のとおりである。

30

【0068】

【化4】



式B

【0069】

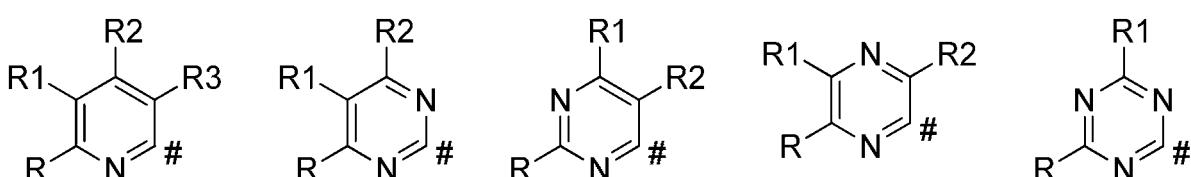
N-複素環の定義：

N-複素環は、6位においてRで置換されたピリジン残基であり、そしてさらなるN-複素環の6員環及びそれらの環化類似物：

40

【0070】

【化5】



【0071】

"#"で示される位置において、N-複素環はリン原子で結合される。

50

【0072】

置換基 R は、分岐状であるか、又は、ハロゲン (F、C1、Br、I) で置換されることができるアルキル残基 [CH₃ - (CH₂)_n -] (n = 0 ~ 20) であることができるか、又はアルキル基、ハロゲン (F、C1、Br、I)、シラン基 (-SiR^{*}₃) 又はエーテル基-O R^{**} (R^{**} は、R1 と同様に定義される) で置換されることができるアリール残基であることができる。同様に、R は、飽和されていない、アルケニル基及びアルキニル基のような基であることができ、これらの基は、アルキル基、ハロゲン (F、C1、Br、I)、シラン基 (-SiR^{***}₃) 又はエーテル基-O R^{***} (R^{***} は、R1 と同様に定義される) で置換されることができるが、水素原子で置換されることはない。

10

【0073】

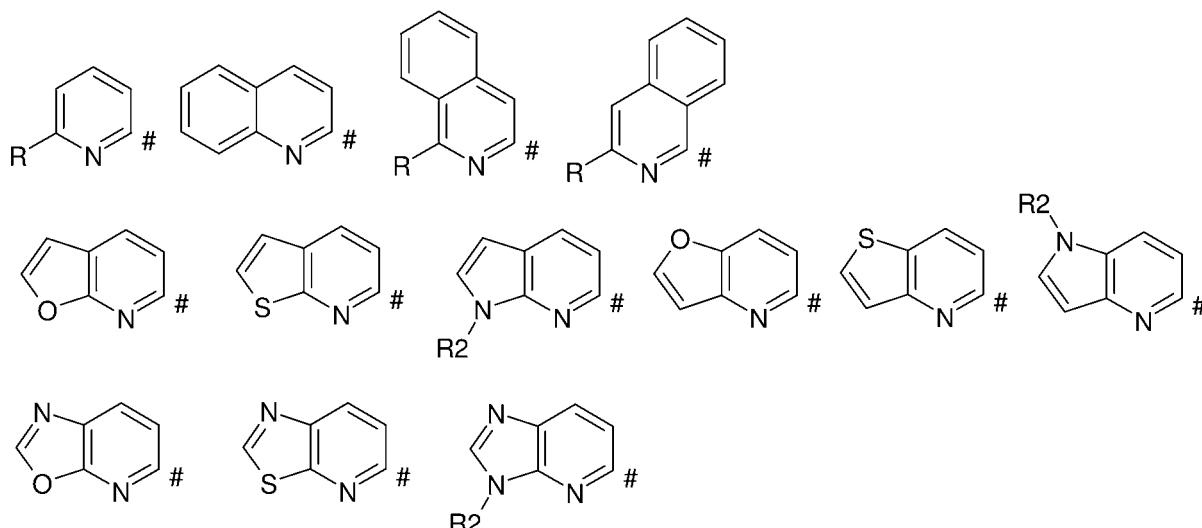
置換基 R1 ~ R3 は、R と同様に定義されるが、これらの基は、水素原子であることもできる。置換基 R、R1 ~ R3 は、環化された環系に至ることができる。

【0074】

可能な N - 複素環の適した例は、次の一般式で示されるべきである。

【0075】

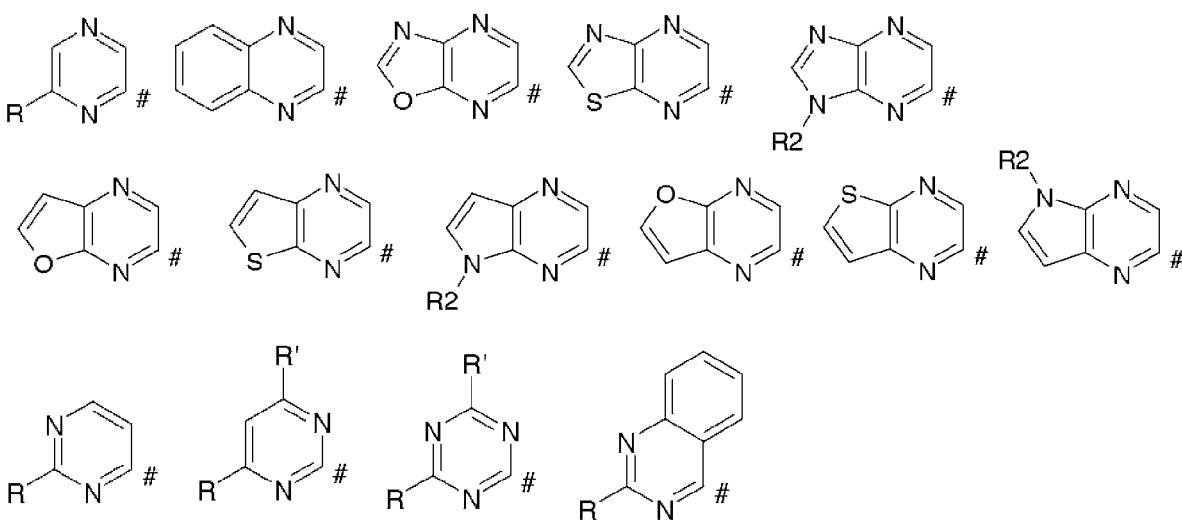
【化6】



20

【0076】

【化7】



30

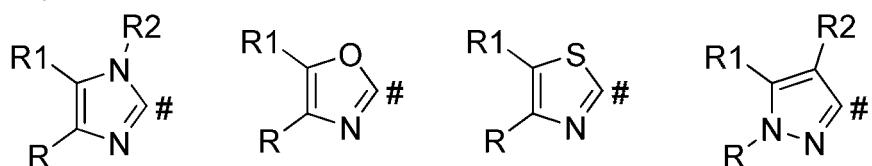
【0077】

N - 複素環は、5員環であることもできる：

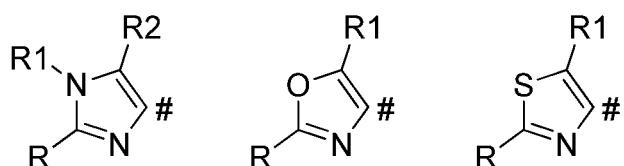
【0078】

50

【化 8】

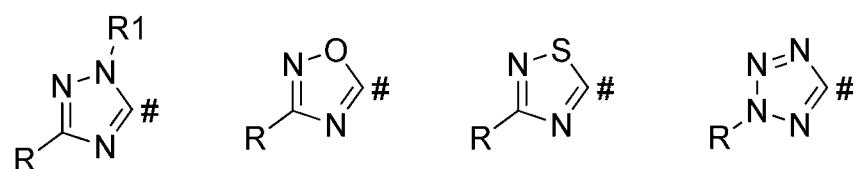


10

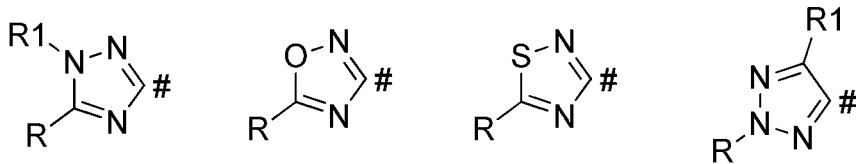


【0 0 7 9】

【化 9】



20



【0 0 8 0】

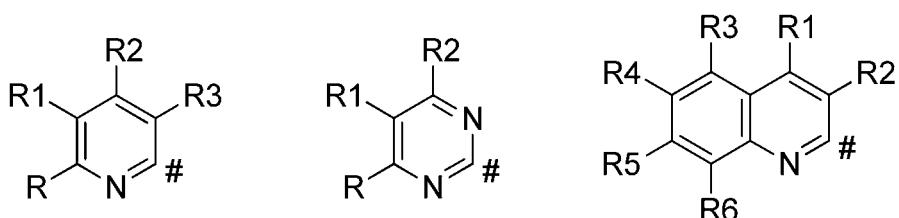
残基 R、R 1 及び R 2 は、上記で定義したとおりである。

【0 0 8 1】

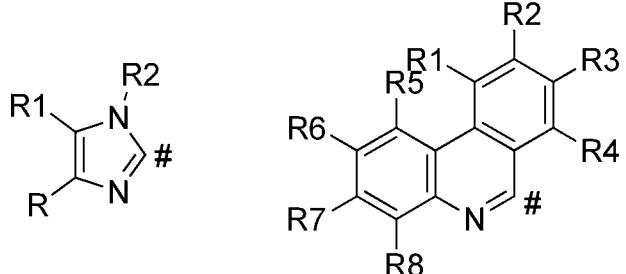
好ましくは、以下の配位子である：

【0 0 8 2】

【化 1 0】



30



40

【0 0 8 3】

残基 R、R 1 ~ R 8 は、上記で定義したとおりである。

【0 0 8 4】

残基 R' 及び R'' の定義：

ホスフィン配位子のリン原子に直接結合する残基 R' 及び R'' は、分岐状もしくは環

50

状であることができるアルキル基 [C H ₃ - (C H ₂) _n -] (n = 0 ~ 20 、好ましくは、 n > 6) 、あるいは、

アルキル基、ハロゲン (F 、 C l 、 B r 、 I) 、シラン - (- S i R * ₃) 、又はエーテル基 - O R * (R * は、後述の R 1 と同様に定義される。) で置換できるアリール基及びヘテロアリール基である。特に好ましくはフェニル基である。

【 0085 】

溶解度

湿式化学プロセスを用いて光電子デバイスを製造する際、目的に応じて溶解度を調節するのが有利である。それにより、すでに堆積させた層の完全なあるいは部分的な溶解を回避することができる。特定の基材を導入することによって、溶解特性に大きな影響を及ぼすことができる。それにより、実際の処理工程の基材だけを溶解するが、その下に存在する層は溶解しない、直交溶媒を使用することが可能である。この目的のために、置換基 R 、 R 1 ~ R 3 、 R ' 及び R '' は、溶解度が調節されるように選択される。適した基材を選択するために以下の可能性が与えられる。

10

【 0086 】

非極性媒体中における溶解度

非極性置換基 R 、 R 1 ~ R 3 、 R ' 及び R '' は、非極性溶媒における溶解度を高め、かつ、極性溶媒における溶解度を低下させる。非極性基は、例えば、アルキル基 [C H ₃ - (C H ₂) _n -] (n = 0 ~ 20 、好ましくは、 n > 6) 、分岐された、例えば、ハロゲンで置換されたアルキル基である。この場合、特に好ましくは、部分的フッ化又は過フッ化アルキル基、並びに過フッ化オリゴエーテル及びかフッ化ポリエーテル、例えば、 - (C F ₂) ₂ - O] _n - 及び (- C F ₂ - O) _n - (n = 2 ~ 500) である。さらに、非極性基は：エーテル - O R * 、チオエーテル - S R * 、様々に置換されたシラン R * ₃ S i - (R * = アルキルもしくはアリール) 、シロキサン R * ₃ S i - O - 、オリゴシロキサン R * * (- R ₂ S i - O) _n - (R * * = R * 、 n = 2 ~ 20) 、ポリシロキサン R * * (- R * ₂ S i - O) _n - (n > 20) 、オリゴ / ポリホスファゼン R * * (- R * ₂ P = N -) _n - (n = 1 ~ 200) である。

20

【 0087 】

極性媒体における溶解度

極性置換基 R 、 R 1 ~ R 3 、 R ' 及び R '' は、極性溶媒における溶解度を高める。これらは：

30

- ・アルコール基： - O H
- ・カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基並びにそれらの塩及びエステル (R * = H 、アルキル、アリール、ハロゲン、カチオン、アルカリ金属、アンモニウム塩) :
- ・ - C O O H 、 - P (O) (O H) ₂ 、 - P (S) (O H) ₂ 、 - S (O) (O H) ₂ 、 - C O O R * 、 - P (O) (O R *) ₂ 、 - P (S) (O R *) ₂ 、 - S (O) (O R *) ₂ 、 - C O N H R * 、 - P (O) (N R * ₂) ₂ 、 - P (S) (N R * ₂) ₂ 、 - S (O) (N R * ₂) ₂
- ・スルホキシド： - S (O) R * 、 - S (O) ₂ R *
- ・カルボニル基： - C (O) R *
- ・アミン： - N H ₂ 、 - N R * ₂ 、 - N (C H ₂ C H ₂ O H) ₂ 、
- ・ヒドロキシルアミン = N O R *
- ・オリゴエーテル、 - O (C H ₂ O -) _n 、 - O (C H ₂ C H ₂ O -) _n (n = 2 ~ 200)
- ・正に帯電した置換基：例えば、アンモニウム塩 - N ⁺ R * ₃ X ⁻ 、ホスホニウム塩 - P ⁺ R * ₃ X ⁻ 、
- ・負に帯電した置換基、例えば、ホウ酸塩 - (B R * ₃) ⁻ 、アルミニン酸塩 - (A l R * ₃) ⁻ (アニオンとしては、アルカリ金属又はアンモニウムである。)

40

【 0088 】

自由に移動する電子を防止するために、正及び負に帯電させた置換基を置換基 R 、 R 1

50

～R₃、R'及びR''中へ導入することができる。

【実施例】

【0089】

一般的な合成工程

式Aの二核Cu(I)錯体を説明する。

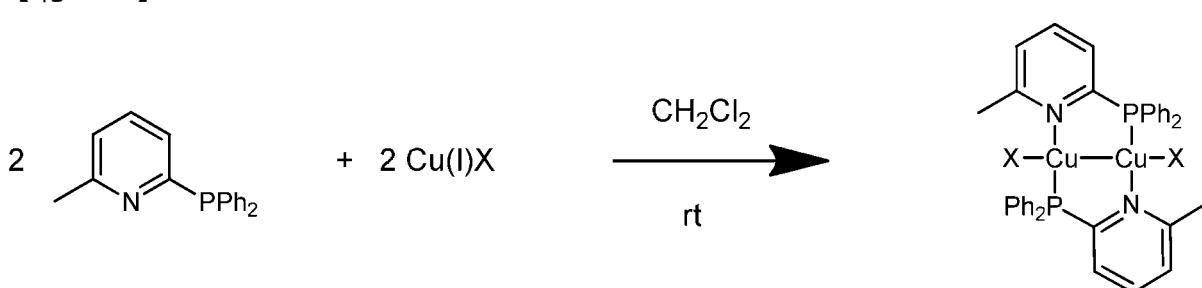
対応する銅ハロゲン化物をジクロロメタンに提供し、そして一等量のホスフィン配位子を添加する。反応混合物を、室温で一晩攪拌する。ろ過後、Et₂Oの添加により、美結晶の黄色い析出物として錯体が得られる。X線構造分析に適した結晶は、反応溶液中へEt₂Oを、時間をかけて気相拡散させることによって得られる。

【0090】

I. P N^{*} = 6-MePyridin-2-yl-*p*-Ph₂P_h₂, 1 : Cu₂X₂ (6-MePyridin-2-yl-*p*-Ph₂P_h₂)₂, 2a-c

【0091】

【化11】



1

2a: X = Cl

2b: X = Br

2c: X = I

【0092】

【表1】

表1：元素分析

30

	C		H		N	
	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.
2a	57.45	57.44	4.29	4.30	3.72	3.63
2b	57.97	57.97	4.32	4.52	3.76	3.64
2c	46.22	45.93	3.45	3.44	2.99	3.48

(b e r. = 算出、g e f. = 有り (g e f u n d e n))

【0093】

光物理的特徴

図3において、結晶構造分析から得られる第三の合成された二核Cu(I)錯体の分子構造を示す。

【0094】

40

40

図4においては、T = 300 K及び77 KについてのCu₂Cl₂(Ph₂PMepy)₂(2a)発光スペクトル、及びT = 300 Kについての励起スペクトルを示している。図5は、T = 77 K～300 Kの範囲における測定した減衰時間の温度応答を示している。これらの結果を使用することにより、一重項ハーベスト効果の発生を出現させることができる。T = 77 Kにおいては、4.2 μ秒の減衰時間（この場合、比較的短い）を有するエネルギーの低い三重項状態T₁しか放出されない（図5、表3）。温度の上昇に伴い、エネルギー的に高い一重項(S₁)状態の熱的再結合が増大する。室温では、減衰時間は8.2 μ秒である（表2）。測定した減衰挙動は、G1. (4)によって説明できる。対応する当てはめ法から、三重項T₁と、一重項S₁との間のエネルギー差、830 cm⁻¹が与えられる。S₁状態の本質的な減衰時間は、(S₁) = 0.2 μ秒とな

る。これらの結果は、図6中に集約される。これらの長寿命リザーバを示すT₁状態から短寿命のS₁への再占有プロセスに基づいて、(測定した)二つの状態項減衰時間、(300K)=8.2μ秒が得られる(表2)。さらに、エネルギー的に高いS₁状態の熱的に誘導された占有により、発光の青色シフトが生じる(より高いエネルギーへのシフト)(表4)。この結果もまた、本発明の二核Cu(I)錯体、Cu₂Cl₂(Ph₂PMepy)₂の場合の一重項ハーベストも示される。PL(300K)=92%を有するこの化合物測定された発光量子収率が、非常に高いものであることを特に強調すべきである。さらに、式Aの錯体の、電子的に励起された状態における望ましくない幾何学的变化の強調された抑制での厳密な構造は、周囲の別の錯体(固体、フィルムとしての、マトリックスにおける)における発光のカラーシフトを低減し、かつ、発光量子収率を低減する(図19、例2cに示される)。

10

【0095】

図7及び図8並びに表2及び表3においては、錯体Cu₂Br₂(Ph₂PMepy)₂(2b)及びCu₂I₂(Ph₂PMepy)₂(2c)の対応するスペクトル及びデータを集約して示している。これらの実験によって得られた結果から、この二つの二核錯体についての強調された一重項ハーベスト効果も現れる。

【0096】

【表2】

表2: 300Kにおける光物理的データ(粉末データ)

	λ _{max} (300K) [nm]	φ _{PL} (300K) ^b	τ(300K) ^a [μ秒]	k ^r (300K) [s ⁻¹]	k ^{nr} (300K) [s ⁻¹]
2a	485	0.92	8.2	1.1×10 ⁵	1.0×10 ⁴
2b	501	0.52	12.6	4.1×10 ⁴	3.8×10 ⁴
2c	484	0.76	7.3 ^c	1.0×10 ⁵	3.3×10 ⁴

20

【0097】

【表3】

表3: 77Kにおける光物理的データ(粉末データ)

	λ _{max} (77K) [nm]	φ _{PL} (77K) ^b	τ(77K) ^a [μ秒]	k ^r (77K) [s ⁻¹]	k ^{nr} (77K) [s ⁻¹]
2a	510	0.97	42	2.2×10 ⁴	6.6×10 ³
2b	526		88		
2c	511	0.84	51 ^c (≈160 ^d)	1.6×10 ⁴ (5.3×10 ³)	3.6×10 ³ (1.0×10 ³)

30

【0098】

^a 励起波長_{e x c}=372nm

^b 励起波長_{e x c}=400nm

^c 減衰曲線は、指数関数的挙動から逸脱している。減衰時間は、双指数関数的平衡挙動曲線によって決定された。

40

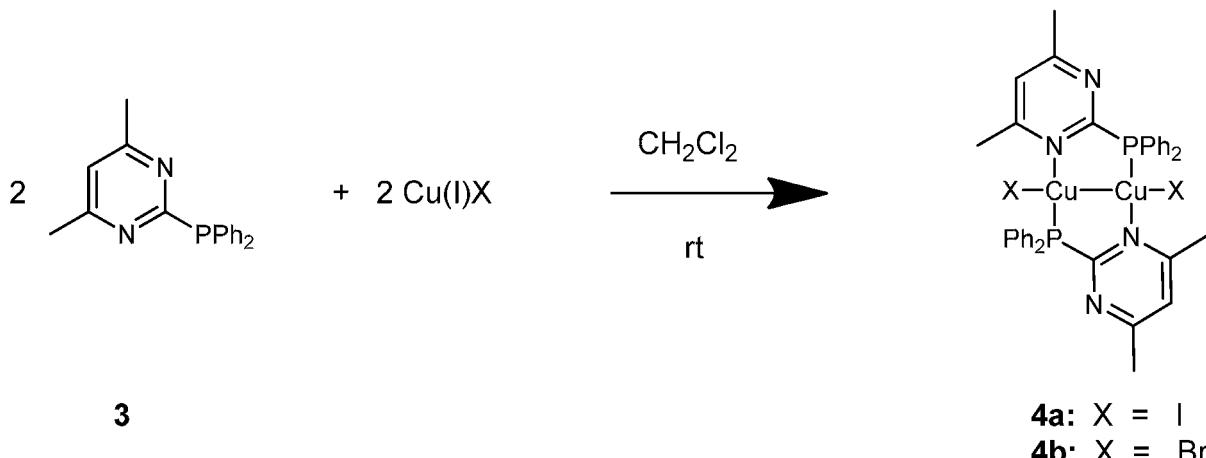
^d 長い成分

【0099】

II. PCN*=4,6-DiMePyrimPPh₂, 3: Cu₂X₂(4,6-DiMePyrimPPh₂)₂, 4a, b

【0100】

【化12】



【0101】

【表4】

表3：元素分析

	C		H		N	
	b c r.	g c f.	b c r.	g c f.	b c r.	g c f.
4 a	44.78	44.94	3.55	3.50	5.80	5.75
4 b	49.61	49.49	3.93	3.90	6.43	6.26

(b c r. = 算出、 g c f. = 有り (g c f u n d e n))

【0102】

光物理的特徴

298 K における 4 a の発光スペクトルを図 9 に示す。

77 K における 4 a の発光スペクトルを図 9 に示す。

298 K における 4 a の発光量子収率は 26 % である (Hamamatsu C9920-02G で測定)。

4 a の発光寿命は 3 μ秒 である (TCSPEC を備えた Horiba Fluoroma x 4)。

4 a の $E(S_1 - T_1)$ 値は、 290 cm^{-1} である (298 K, 77 K のそれぞれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

【0103】

298 K における 4 b の発光スペクトルを図 10 に示す。

77 K における 4 b の発光スペクトルを図 10 に示す。

298 K における 4 b の発光量子収率は 21 % である (Hamamatsu C9920-02G で測定)。

4 b の発光寿命は 5 μ秒 である (TCSPEC を備えた Horiba Fluoroma x 4)。

4 b の $E(S_1 - T_1)$ 値は、 660 cm^{-1} である (298 K, 77 K のそれぞれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

【0104】

$\text{III} \cdot \text{P} \text{ N}^* = 4\text{-iBu-6-MePyrimPPh}_2, 5 : \text{Cu}_2\text{X}_2 (4, 6\text{-DiMePyrimPPh}_2)_2, 6\text{a, b}$

【0105】

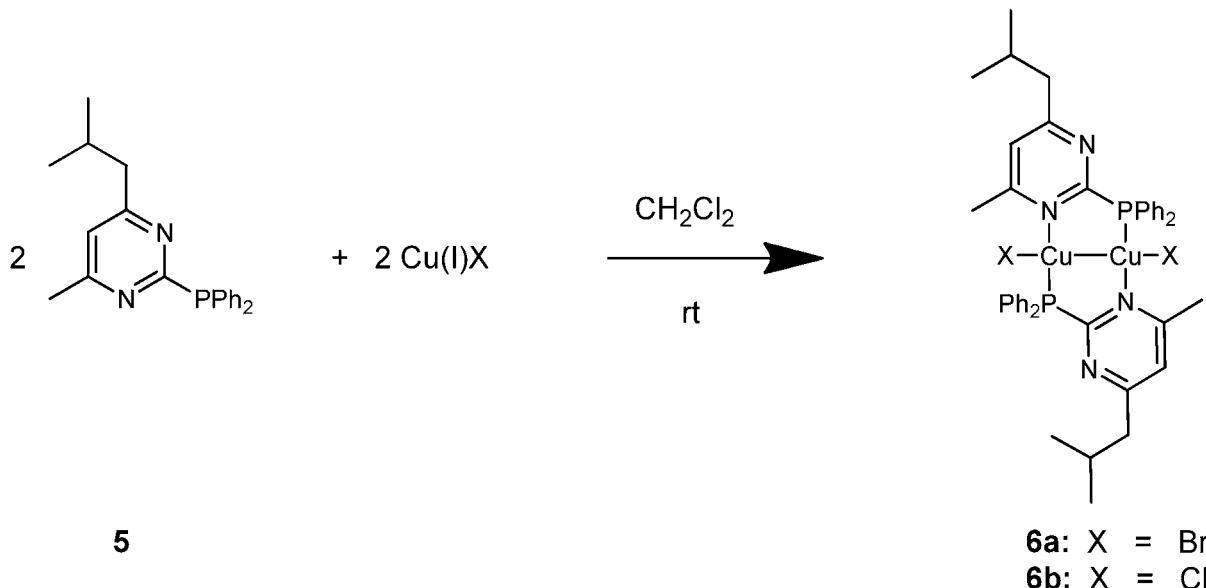
10

20

30

40

【化13】



【0106】

光物理的特徴

298 Kにおける6aの発光スペクトルを図11に示す。

20

77 Kにおける6aの発光スペクトルを図11に示す。

298 Kにおける6aの発光量子収率は24%である(Hamamatsu C9920-02Gで測定)。

6aの発光寿命は15μ秒である(TCSPCを備えたHoriba Fluoromax4)。

6aの $E(S_1 - T_1)$ 値は、 450 cm^{-1} である(298 K、77 Kのそれぞれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

【0107】

298 Kにおける6bの発光スペクトルを図12に示す。

30

77 Kにおける6bの発光スペクトルを図12に示す。

298 Kにおける6bの発光量子収率は22%である(Hamamatsu C9920-02Gで測定)。

6bの発光寿命は11μ秒である(TCSPCを備えたHoriba Fluoromax4)。

6bの $E(S_1 - T_1)$ 値は、 220 cm^{-1} である(298 K、77 Kのそれぞれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

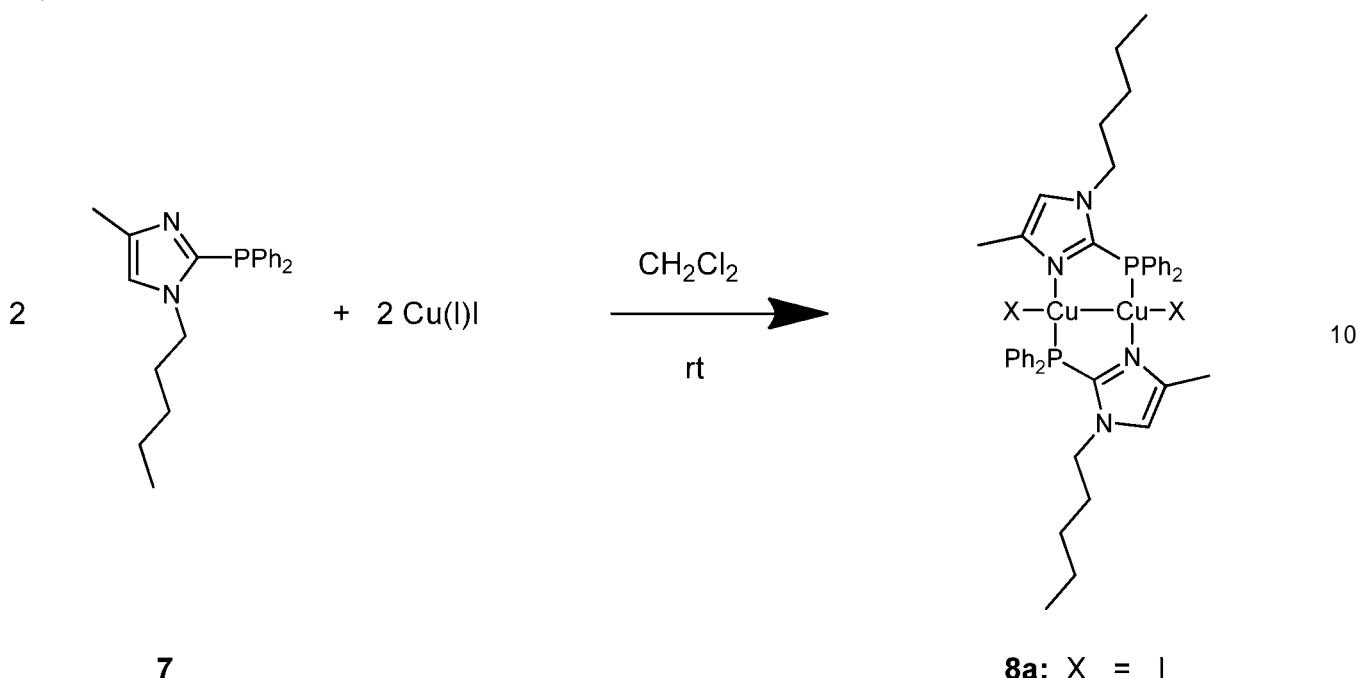
【0108】

IV. $\text{P}_\text{N}^* = 4\text{-Me-1-Pentimidazolylph}_2$, 7: Cu_2I_2 (4-Me-1-ペントイミダゾールph₂)₂, 8a

【0109】

40

【化 1 4】



[0 1 1 0]

【表5】

表 4 : 元素分析

	C		H		N	
	b e r .	g e f .	b e r .	g e f .	b e r .	g e f .
8 a	4 7 . 8 7	4 7 . 8 3	4 . 7 8	4 . 6 8	5 . 3 2	5 . 2 9

(b e r . = 算出、 g e f . = 有り (g e f u n d e n))

(0 1 1 1)

光物理的特徵

298 K における 8 a の発光スペクトルを図 13 に示す。

77 K における 8 a の発光スペクトルを図 13 に示す。

298 K における 8 a の発光量子収率は 27 % である (Hamamatsu C9920 - 02 G で測定)。

8 a の発光寿命は 4 μ 秒である (T C S P C を備えた H o r i b a F l u o r o m a x 4) 。

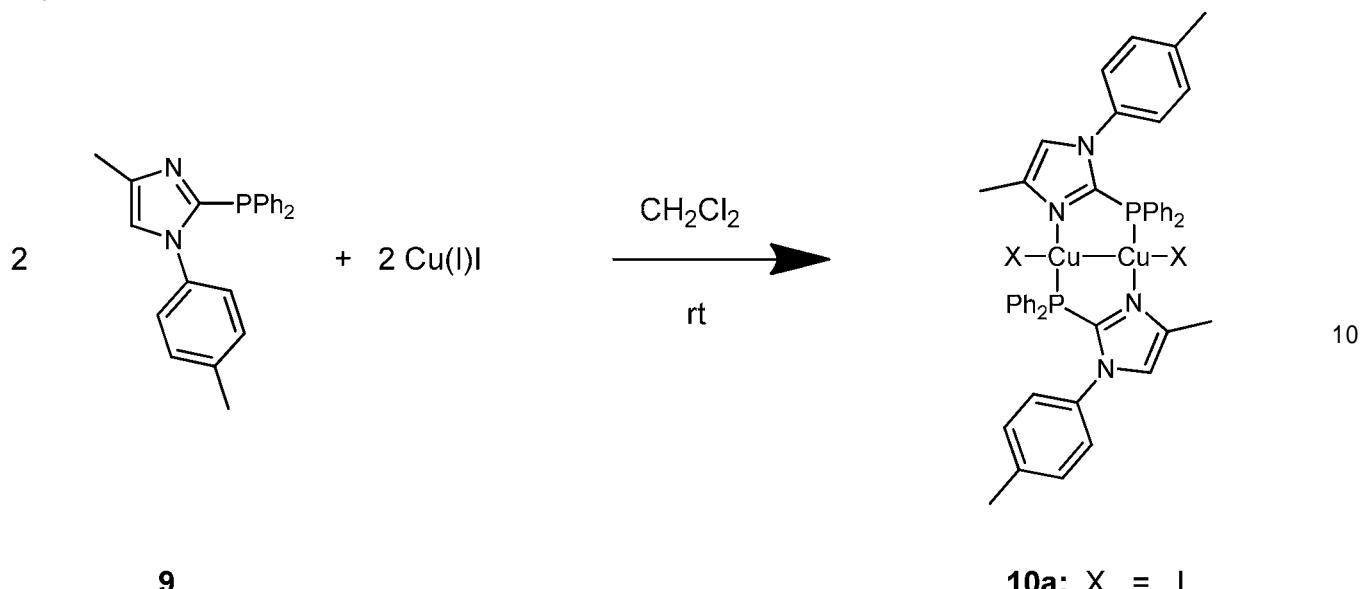
8a の $E(S_1 - T_1)$ 値は、 $1,730 \text{ cm}^{-1}$ である (298 K, 77 K のそれぞれにおいて、蛍光螢及びリン光螢のエネルギー差によって測定)。

(0 1 1 2)

V . PCN * = 4 - Me - 1 - Tolyl Imidazol PPb₂ , 9 : Cu₂
I₂ (4 - Me - 1 - トリルイミダゾール PPb₂)₂ , 10 a

[0 1 1 3]

【化15】



9

10a: X = I

【0114】

【表6】

表5：元素分析

	C		H		N	
	b e r. ^a	g e f.	b e r. ^a	g e f.	b e r. ^a	g e f.
10a	47.89	47.73	3.76	3.62	4.75	4.55

^a Cu₂I₂ (4-Me-1-トリルイミダゾールPPh₂)₂ × 1分子CH₂Cl₂
(b e r. = 算出、g e f. = 有り (gefunden))

【0115】

光物理的特徴

298Kにおける10a発光スペクトルを図14に示す。

77Kにおける10aの発光スペクトルを図14に示す。

298Kにおける10aの発光量子収率は40%である(Hamamatsu C9920-02Gで測定)。

10aの発光寿命は9μ秒である(TCSPCを備えたHoriba Fluoromax4)。

10aのE(S₁-T₁)値は、930cm⁻¹である(298K、77Kのそれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

【0116】

VI. PCN* = キノリンPPh₂, 11: Cu₂I₂ (キノリンPPh₂)₂, 12a-c

【0117】

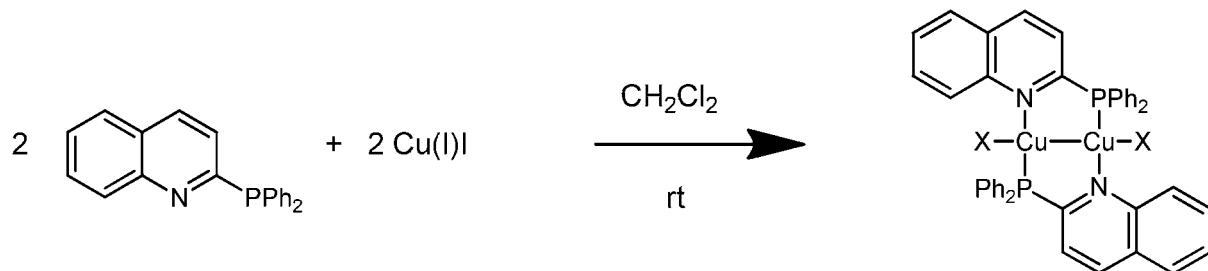
10

20

30

40

【化16】



11

12a: $X = I$
12b: $X = Br$
12c: $X = Cl$

10

20

【0118】

【表7】

表6：元素分析

	C		H		N	
	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.
12a	50.07	49.92	3.20	3.21	2.78	2.64
12b^a	54.28	54.39	3.50	3.44	3.00	2.78
12c^b	59.99	59.96	3.87	3.78	3.31	3.21

^a Cu₂Br₂ (キノリンPPh₂)₂ × 1/4分子CH₂Cl₂

^b Cu₂Cl₂ (キノリンPPh₂)₂ × 1/4分子CH₂Cl₂

【0119】

光物理的特徴

298 Kにおける12bの発光スペクトルを図15に示す。

77 Kにおける12bの発光スペクトルを図15に示す。

12bの発光寿命は11 μ秒である(TCSPCを備えたHoriba Fluoromax 4)。

12bのE(S₁ - T₁)値は、380 cm⁻¹である(298 K、77 Kのそれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

298 Kにおける12cの発光スペクトルを図16に示す。

77 Kにおける12cの発光スペクトルを図16に示す。

298 Kにおける12cの発光量子収率は24 %である(Hamamatsu C9920-02Gで測定)。

12cの発光寿命は16 μ秒である(TCSPCを備えたHoriba Fluoromax 4)。

12cのE(S₁ - T₁)値は、330 cm⁻¹である(298 K、77 Kのそれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

【0120】

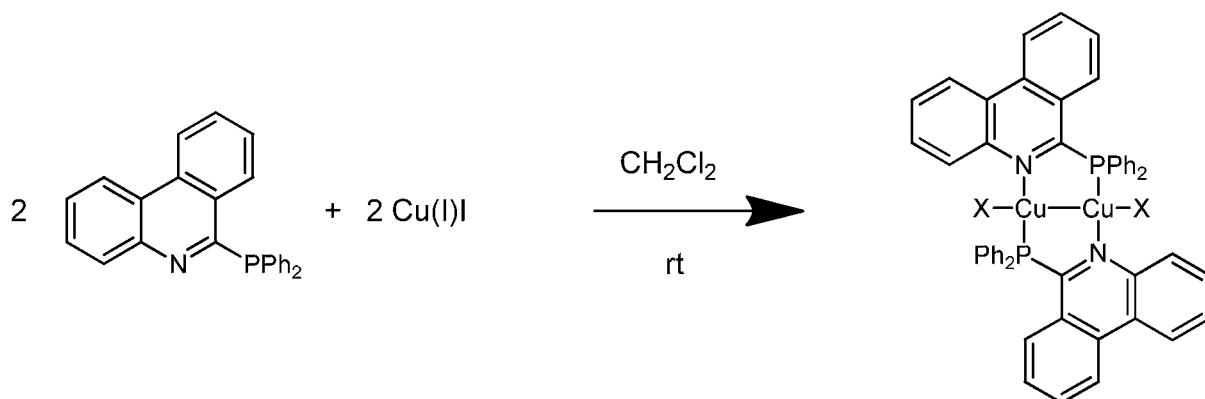
VIII. P N^{*} = フェナントリジンPPh₂, 13 : Cu₂I₂ (フェナントリジンPPh₂)₂, 14a

【0121】

30

40

【化17】

**13**

【0122】

【表8】

表7：元素分析

	C		H		N	
	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.
14a	54.22	54.36	3.28	3.75	2.53	4.18

【0123】

光物理的特徴

298Kにおける14a発光スペクトルを図17に示す。

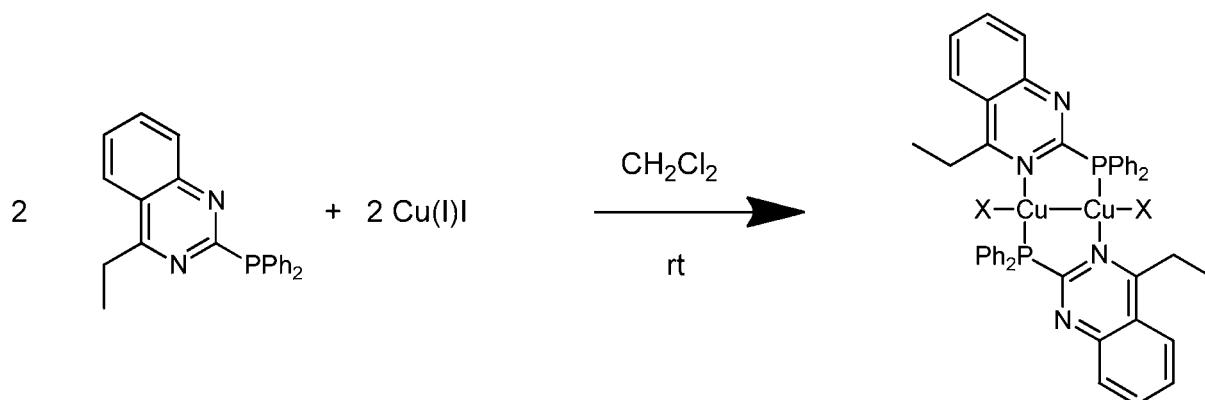
【0124】

14aの発光寿命は8μ秒である(TCSPECを備えたHoriba Fluoromax4)。

VIII. PCN* = 4-Et-キナゾリンPPh₂, 15: Cu₂I₂ (4-Et-キナゾリンPPh₂)₂, 16a

【0125】

【化18】

**15**

【0126】

【表9】

表8：元素分析

	C		H		N	
	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.	b e r.	g e f.
16a	49.59	49.59	3.59	3.82	5.26	5.08

(b e r. = 算出、g e f. = 有り (g e f u n d e n))

10

20

30

40

50

【0127】

光物理的特徴

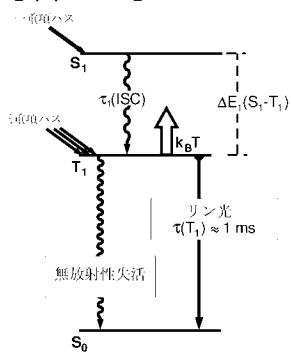
298 Kにおける16 a発光スペクトルを図18に示す。

77 Kにおける16 aの発光スペクトルを図18に示す。

16 aの発光寿命は9 μ 秒である(TCSPCを備えたHoriba Fluoromax 4)。

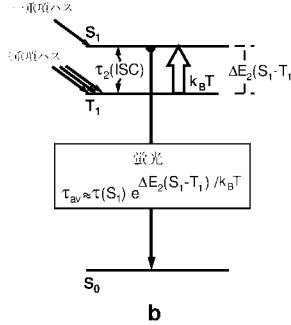
16 aの $E(S_1 - T_1)$ 値は、 200 cm^{-1} である(298 K、77 Kのそれぞれにおいて、蛍光帯及びリン光帯のエネルギー差によって測定)。

【図2 a】



a

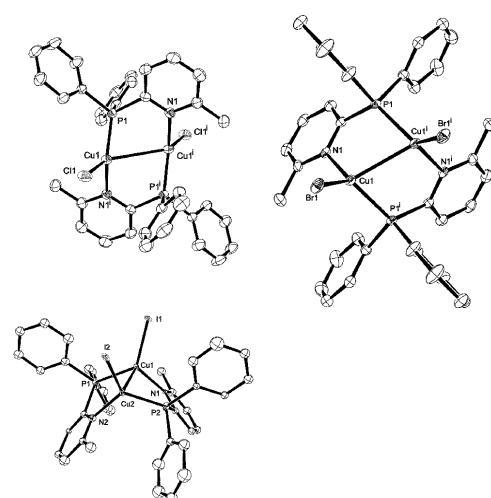
【図2 b】



b

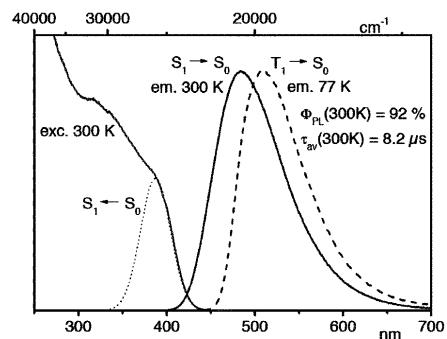
【図3】

Figure 3



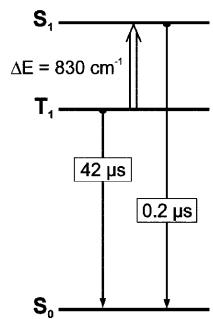
【図4】

Figure 4



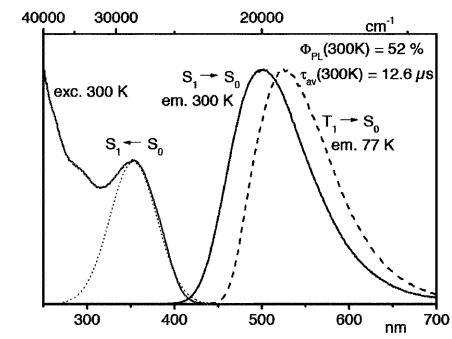
【図6】

Figure 6



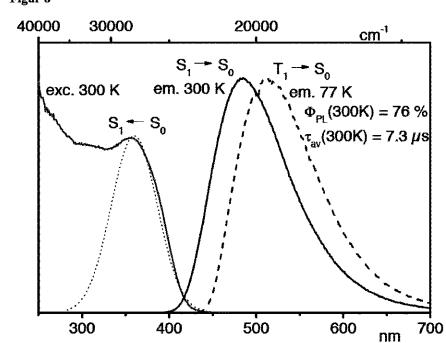
【図7】

Figure 7

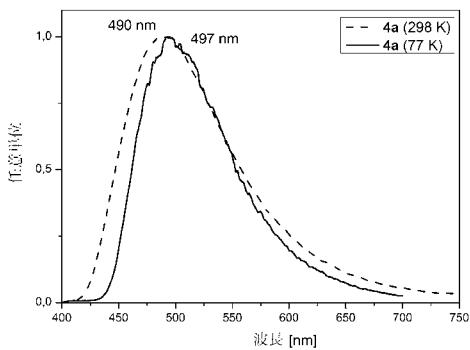


【図8】

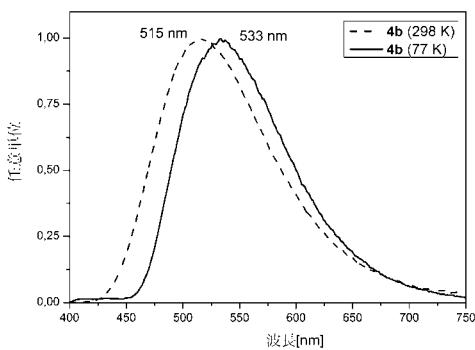
Figure 8



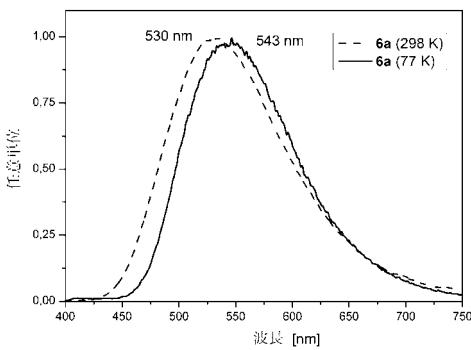
【図9】



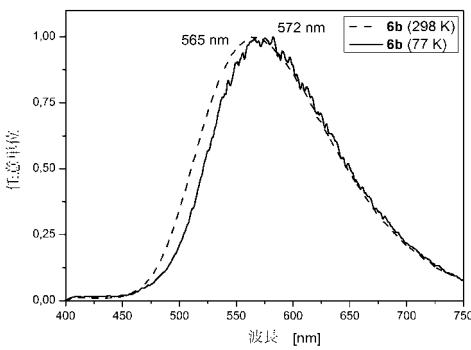
【図10】



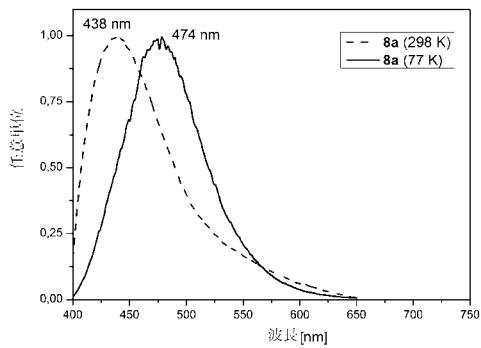
【図11】



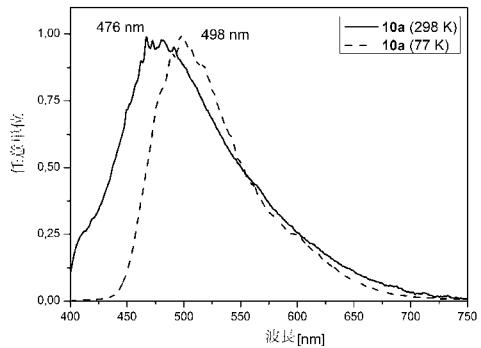
【図12】



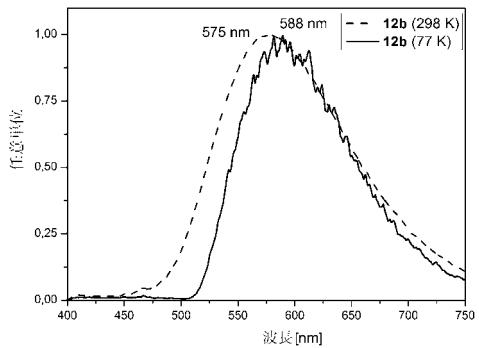
【図13】



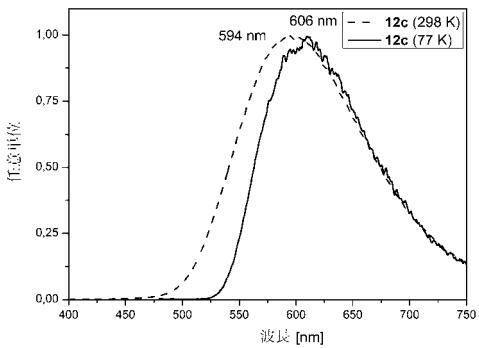
【図14】



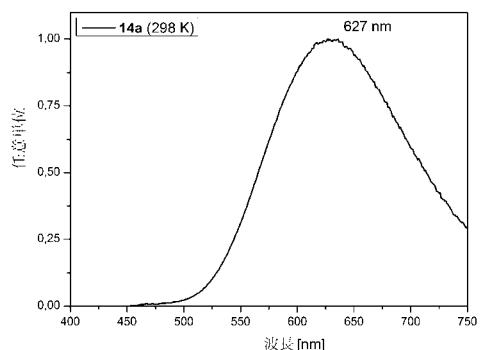
【図15】



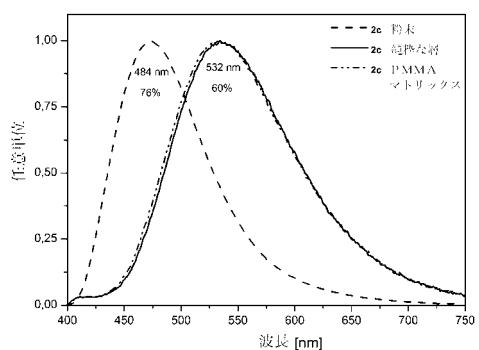
【図16】



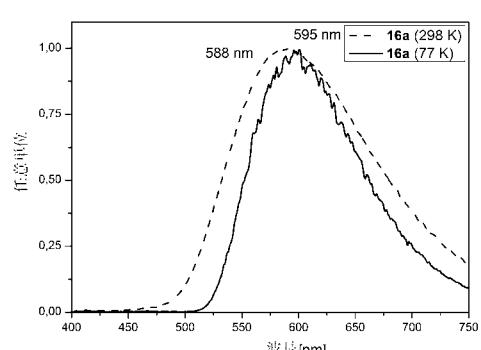
【図17】



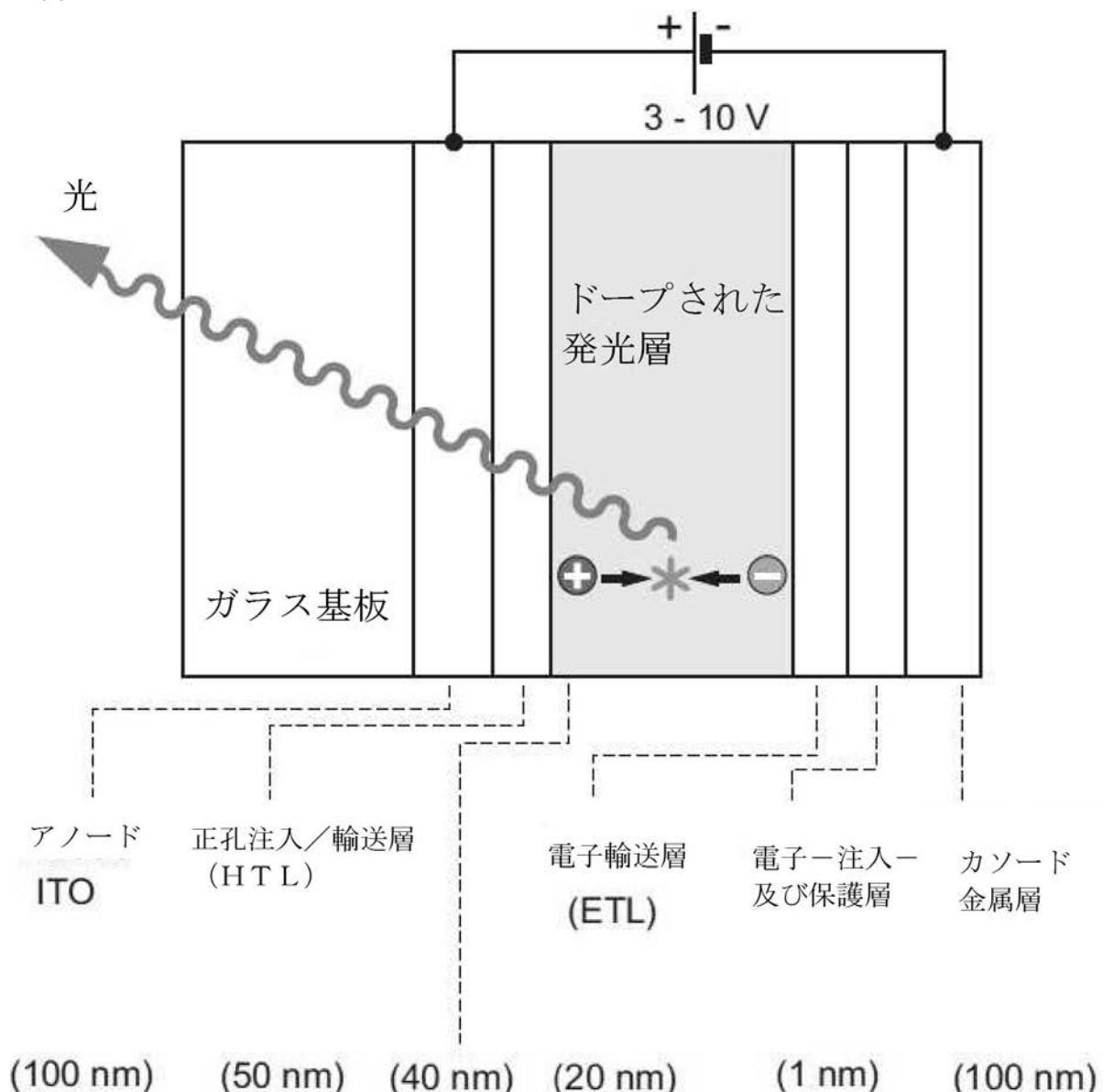
【図19】



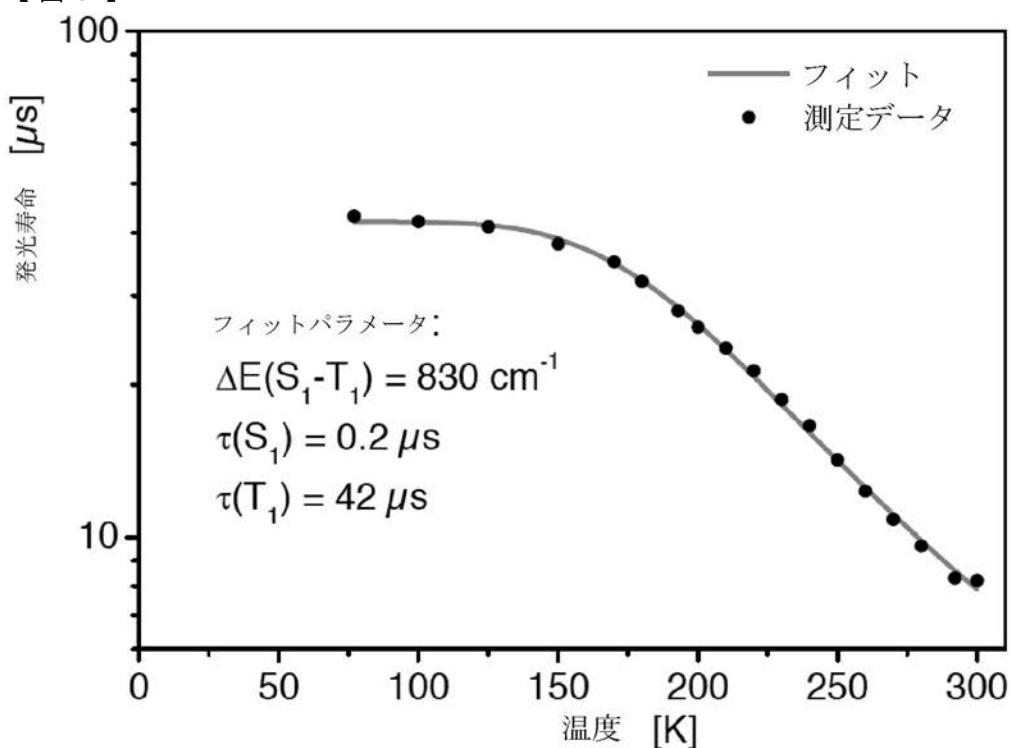
【図18】



【図1】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/EP2012/065203
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H01L51/50 C01G3/00 C07F1/08 H01L51/00 H05B33/14 C07F9/58				
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 H01L C01G C07F H05B				
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JOSEPH C. DEATON ET AL: "E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu 2 ([μ]-NAr 2) 2 Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs !!", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 132, no. 27, 17 June 2010 (2010-06-17), pages 9499-9508, XP055031756, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja1004575 scheme 1 ----- -/-/	1-13		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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				
Date of the actual completion of the international search 7 November 2012		Date of mailing of the international search report 14/11/2012		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ziegler, Jan		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/065203

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SETH B. HARKINS ET AL: "Probing the Electronic Structures of $[Cu_2([\mu]-XR_2)]_n$ + Diamond Cores as a Function of the Bridging X Atom (X = N or P) and Charge (n = 0, 1, 2)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 130, no. 11, 26 February 2008 (2008-02-26), pages 3478-3485, XP055031757, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja076537v scheme 1 -----	1-13
X	DANIEL M. ZINK ET AL: "Experimental and Theoretical Study of Novel Luminescent Di-, Tri-, and Tetranuclear Copper Triazole Complexes", ORGANOMETALLICS, vol. 30, no. 12, 20 May 2011 (2011-05-20), pages 3275-3283, XP055031742, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om1011648 complex 3a tables 1,2 Schemata 1, 2 the whole document -----	1-13
X	DE 10 2009 030475 A1 (YERSIN HARTMUT [DE]) 5 January 2011 (2011-01-05) compounds 4a, 4b, 4c paragraphs [0035], [0036] -----	1-13
X	WO 2005/054404 A1 (CANON KK [JP]; TSUBOYAMA AKIRA [JP]; KAMATANI JUN [JP]; FURUGORI MANAB) 16 June 2005 (2005-06-16) page 47; compound 1176 claim 1 the whole document -----	1-13
A	KEVIN R. KYLE ET AL: "Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper(I) clusters Cu4I4L4 (L = pyridine or substituted pyridine)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 113, no. 8, 1 April 1991 (1991-04-01), pages 2954-2965, XP055031750, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja00008a026 compound A compound Cu4I4(py)4 -----	1-13
A	US 2007/111026 A1 (DEATON JOSEPH C [US] ET AL) 17 May 2007 (2007-05-17) claim 6 paragraph [0029] the whole document -----	1-13
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/065203

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 2011/063083 A1 (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; THOMPSON MARK [US]; DJUROVICH PETER [US]) 26 May 2011 (2011-05-26) claim 16 the whole document -----	1-13
A	US 2008/064893 A1 (PETERS JONAS C [US] ET AL) 13 March 2008 (2008-03-13) examples 2,3 the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2012/065203

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. **9-13 (in part)** 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:

see supplemental sheet PCT/ISA/210

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:

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/EP2012/065203

Continuation of Box II.2**Claims no. : 9-13 (in part)****Lack of disclosure**

The present claim 9 concerns a device which contains all possible copper (I) complexes. However, disclosure is found only for a small number of the claimed compounds, namely for those listed in claim 1. Thus in the present case, the claims lack disclosure. The application therefore lacks sufficient technical information which is essential for implementing the invention. In particular, information concerning the copper I complex is lacking. Thus it is impossible for a person skilled in the art to see how the invention can be implemented. This represents unreasonable effort on the part of the person skilled in the art and, if necessary, might even require inventive input in order to be able to implement the invention in the entire scope claimed. This contravenes PCT Article 5 and PCT Guidelines, Chapters 4.02, 4.12, 4.13, 5.43-5.51 and 5.58 (particularly 5.45). In addition, the present claim 9 concerns compounds which are defined only by a desired function and it thus likewise contravenes the clarity requirement of PCT Article 6. Defining the claimed subject matter by a result to be achieved does not enable the scope of protection of the claim to be determined. The fact that each individual substance could be subjected to a screening process cannot overcome this objection because the person skilled in the art would not know in advance whether the substance would fall within the claimed scope of protection, if it is not among those disclosed in the description (see table 2). Unreasonable experimental effort would be necessary in order to subject randomly selected substances to a screening process. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration for the purposes of determining the extent of the search in respect of claim 9. For the above reasons, the search in respect of claim 9 was therefore restricted to the scope of claim 10.

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, 8.2) if the defects 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/EP2012/065203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 102009030475 A1	05-01-2011	CN	102459289 A	16-05-2012
		DE	102009030475 A1	05-01-2011
		EP	2408787 A1	25-01-2012
		EP	2502927 A1	26-09-2012
		US	2012184738 A1	19-07-2012
		WO	2010149748 A1	29-12-2010
WO 2005054404 A1	16-06-2005	JP	4328702 B2	09-09-2009
		JP	2005190987 A	14-07-2005
		US	2007072001 A1	29-03-2007
		WO	2005054404 A1	16-06-2005
US 2007111026 A1	17-05-2007	EP	1948756 A1	30-07-2008
		JP	2009516390 A	16-04-2009
		US	2007111026 A1	17-05-2007
		WO	2007059024 A1	24-05-2007
WO 2011063083 A1	26-05-2011	CN	102695711 A	26-09-2012
		EP	2501707 A1	26-09-2012
		KR	20120085917 A	01-08-2012
		TW	201134918 A	16-10-2011
		US	2012056529 A1	08-03-2012
		WO	2011063083 A1	26-05-2011
US 2008064893 A1	13-03-2008	US	2008064893 A1	13-03-2008
		US	2010217023 A1	26-08-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/065203

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H01L51/50 C01G3/00 C07F1/08 H01L51/00 H05B33/14 C07F9/58				
ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H01L C01G C07F H05B				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff 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				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
A	JOSEPH C. DEATON ET AL: "E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu 2 ([μ]-NAr 2) 2 Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 132, Nr. 27, 17. Juni 2010 (2010-06-17), Seiten 9499-9508, XP055031756, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja1004575 scheme 1 ----- -/-/			1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum 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 erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abendeatum des internationalen Recherchenberichts		
7. November 2012		14/11/2012		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Ziegler, Jan		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/065203

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SETH B. HARKINS ET AL: "Probing the Electronic Structures of $[Cu_2([mu]-X_2)]_n$ + Diamond Cores as a Function of the Bridging X Atom (X = N or P) and Charge (n = 0, 1, 2)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 130, Nr. 11, 26. Februar 2008 (2008-02-26), Seiten 3478-3485, XP055031757, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja076537v scheme 1 -----	1-13
X	DANIEL M. ZINK ET AL: "Experimental and Theoretical Study of Novel Luminescent Di-, Tri-, and Tetrานuclear Copper Triazole Complexes", ORGANOMETALLICS, Bd. 30, Nr. 12, 20. Mai 2011 (2011-05-20), Seiten 3275-3283, XP055031742, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om1011648 complex 3a Tabellen 1,2 Schemata 1, 2 das ganze Dokument -----	1-13
X	DE 10 2009 030475 A1 (YERSIN HARTMUT [DE]) 5. Januar 2011 (2011-01-05) Verbindungen 4a, 4b, 4c Absätze [0035], [0036] -----	1-13
X	WO 2005/054404 A1 (CANON KK [JP]; TSUBOYAMA AKIRA [JP]; KAMATANI JUN [JP]; FURUGORI MANAB) 16. Juni 2005 (2005-06-16) Seite 47; Verbindung 1176 Anspruch 1 das ganze Dokument -----	1-13
A	KEVIN R. KYLE ET AL: "Photophysical studies in solution of the tetrานuclear copper(I) clusters Cu4I4L4 (L = pyridine or substituted pyridine)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 113, Nr. 8, 1. April 1991 (1991-04-01), Seiten 2954-2965, XP055031750, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja00008a026 Verbindung A Verbindung Cu4I4(py)4 -----	1-13
A	US 2007/111026 A1 (DEATON JOSEPH C [US] ET AL) 17. Mai 2007 (2007-05-17) Anspruch 6 Absatz [0029] das ganze Dokument -----	1-13
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/065203

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/063083 A1 (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; THOMPSON MARK [US]; DJUROVICH PETER [US]) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Anspruch 16 das ganze Dokument ----- A US 2008/064893 A1 (PETERS JONAS C [US] ET AL) 13. März 2008 (2008-03-13) Beispiele 2,3 das ganze Dokument -----	1-13
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/065203

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. 9-13 (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 Recherchengebühren 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 Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren 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 Recherchengebühren 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 Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2012/ 065203

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
<p>Fortsetzung von Feld II.2 Ansprüche Nr.: 9-13 (teilweise)</p> <p>Mangelnde Offenbarung Der gegenwärtige Anspruch 9 bezieht sich auf eine Vorrichtung, die alle möglichen Kupfer(I)-Komplexe enthält. Offenbarung findet sich jedoch nur für einen kleinen Anteil der beanspruchten Verbindungen, nämlich für die im Anspruch 1 aufgeführten Verbindungen. Im vorliegenden Fall fehlt den Ansprüchen somit Offenbarung. In der Anmeldung liegen somit nicht ausreichende technische Informationen vor die für die Ausführung der Erfindung wesentlich sind. Insbesondere fehlen Informationen bezüglich des Kupfer I Komplexes. Somit ist es für den Fachmann nicht ersichtlich, wie die Erfindung ausgeführt werden kann. Dies stellt einen unzumutbaren Aufwand für den Fachmann dar und bedarf gegebenenfalls sogar erforderliches Zutun um die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen zu können. Dies stellt eine Verletzung von Artikel 5 PCT und der PCT-Richtlinien Kapitel 4.02, 4.12, 4.13, 5.43-5.51 und 5.58 (besonders 5.45) dar. Zudem bezieht sich der vorliegende Anspruch 9 auf Verbindungen, die nur durch eine gewünschte Funktion definiert sind, und verstößt somit auch gegen das Erfordernis der Klarheit nach Artikel 6 PCT. Die Definition des beanspruchten Gegenstands durch ein zu erreichendes Ergebnis erlaubt es nicht, den Schutzbereich des Anspruchs zu bestimmen. Die Tatsache, dass jede einzelne Substanz einem Screening-Verfahren unterzogen werden könnte, kann diesen Einwand nicht ausräumen, da der Fachmann im Voraus nicht wüsste, ob die Substanz unter den beanspruchten Schutzbereich fällt, sofern sie nicht zu den in der Beschreibung offenbarten gehört (siehe Tabelle 2). Es wäre ein unzumutbarer experimenteller Aufwand erforderlich, um willkürlich ausgewählte Substanzen einem Screening-Verfahren zu unterziehen. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für den Anspruch 9 berücksichtigt wurde. Die Recherche für den Anspruch 9 wurde aus obigen Gründen auf den Umfang des Anspruchs 10 beschränkt.</p> <p>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.</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009030475 A1	05-01-2011	CN 102459289 A DE 102009030475 A1 EP 2408787 A1 EP 2502927 A1 US 2012184738 A1 WO 2010149748 A1	16-05-2012 05-01-2011 25-01-2012 26-09-2012 19-07-2012 29-12-2010
WO 2005054404 A1	16-06-2005	JP 4328702 B2 JP 2005190987 A US 2007072001 A1 WO 2005054404 A1	09-09-2009 14-07-2005 29-03-2007 16-06-2005
US 2007111026 A1	17-05-2007	EP 1948756 A1 JP 2009516390 A US 2007111026 A1 WO 2007059024 A1	30-07-2008 16-04-2009 17-05-2007 24-05-2007
WO 2011063083 A1	26-05-2011	CN 102695711 A EP 2501707 A1 KR 20120085917 A TW 201134918 A US 2012056529 A1 WO 2011063083 A1	26-09-2012 26-09-2012 01-08-2012 16-10-2011 08-03-2012 26-05-2011
US 2008064893 A1	13-03-2008	US 2008064893 A1 US 2010217023 A1	13-03-2008 26-08-2010

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 F 1/08 (2006.01) C 0 7 F 1/08 A

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,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,BN,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,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,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72) 発明者 イエルジン・ハルトムート
ドイツ連邦共和国、9 3 1 6 1 ジンツィング、バイエルヴァルトストラーセ、3

(72) 発明者 モンコヴィウス・ウーヴェ
オーストリア共和国、4 0 2 0 リンツ、ベートレヘムストラーセ、1 アー

(72) 発明者 ホフベック・トーマス
ドイツ連邦共和国、9 2 3 4 2 フライシュタット、トゥーンドルフ、9 2
F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC35 CC42 CC45 DD53 DD59 DD64
DD67 DD69 FF14 FF20
4H048 AA01 VA56 VB10
4H050 AA01 AB92