

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5727038号  
(P5727038)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.	F 1		
H 01 L 51/50	(2006.01)	H 05 B 33/14	B
C 09 K 11/06	(2006.01)	C 09 K 11/06	6 9 0
C 07 D 487/04	(2006.01)	C 09 K 11/06	6 6 0
C 07 D 409/10	(2006.01)	C 07 D 487/04	1 3 7
H 01 L 51/05	(2006.01)	C 07 D 409/10	

請求項の数 9 (全 82 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-546287 (P2013-546287)	(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY
(86) (22) 出願日	平成23年12月19日(2011.12.19)		
(65) 公表番号	特表2014-509067 (P2014-509067A)		
(43) 公表日	平成26年4月10日(2014.4.10)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/065883		
(87) 國際公開番号	W02012/087955		
(87) 國際公開日	平成24年6月28日(2012.6.28)		
審査請求日	平成26年9月26日(2014.9.26)		
(31) 優先権主張番号	61/424,955	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(32) 優先日	平成22年12月20日(2010.12.20)	(72) 発明者	ジェラルド フェルドマン アメリカ合衆国 19802 デラウェア 州 ウィルミントン チャニング ロード 4403
(33) 優先権主張国	米国(US)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子技術応用のための組成物

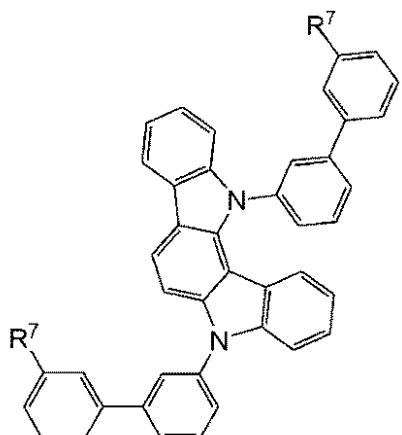
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 380 ~ 750 nmで発光極大を有するエレクトロルミネセンスが可能なドーパン  
トと、

(b) 下記の式 I V :

【化1】



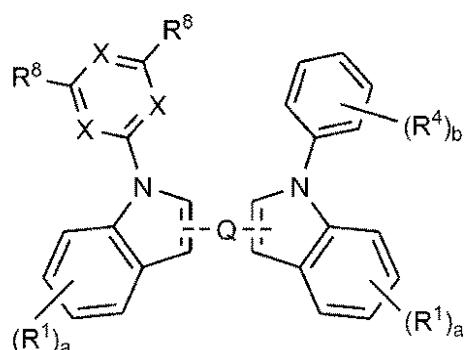
式IV

(式中、

$R^7$ は、H、D、フェニルまたは重水素化フェニルである)を有する第1のホスト化合物と、

(c)下記の式V:

【化2】

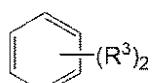


式V

(式中、

 $Q$ は、次式

【化3】



を有する縮合環結合であり、

$R^1$ は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニルまたはアリルであり、

$R^3$ は、それぞれ、同一であるか、または異なって、H、D、シアノ、アルキルまたはアリールであり、

$R^4$ は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニル、アリル、ジアルキルアミノ、ジアリールアミン、

50

カルバゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾピラ  
ンまたはそれらの重水素化物であり、

R<sup>8</sup>は、それぞれ、同一であるか、もしくは異なって、H、D、アルキルもしくはアリ  
ールであるか、またはR<sup>8</sup>は縮合5員環もしくは6員環を形成してもよく、

Xは、それぞれ、同一であるか、または異なって、C HまたはNであるが、ただし、少  
なくとも1個のXはNであり、

aは、それぞれ、同一であるか、または異なって、整数0～4であり、かつ

bは、それぞれ、同一であるか、または異なって、整数0～5である)を有する第2の  
ホスト化合物と、

を含む組成物であって、

10

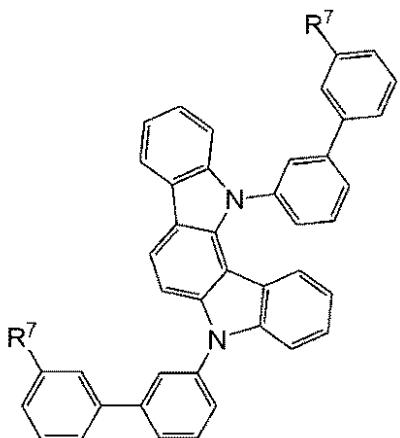
前記第1のホスト化合物が少なくとも10%重水素化されている、組成物。

**【請求項2】**

(a) 380～750nmで発光極大を有するエレクトロルミネセンスが可能なドーバン  
トと、

(b) 下記の式IV：

**【化4】**



20

式IV

30

(式中、

R<sup>7</sup>は、H、D、フェニルまたは重水素化フェニルである)を有する第1のホスト化合物  
と、

(c) インドロカルバゾール化合物である第2のホスト化合物と  
を含む組成物であって、

前記第1のホスト化合物が少なくとも10%重水素化されている、組成物。

**【請求項3】**

前記第2のホスト化合物が、N-複素環置換基を有するインドロカルバゾール化合物で  
ある、請求項2に記載の組成物。

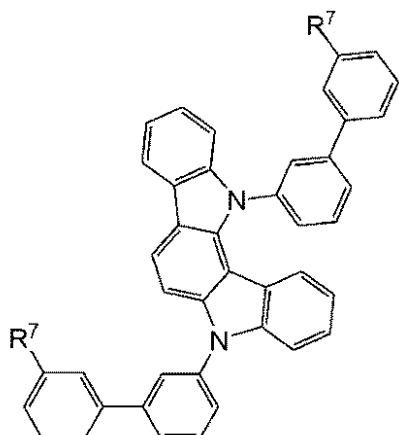
40

**【請求項4】**

(a) 380～750nmで発光極大を有するエレクトロルミネセンスが可能なドーバン  
トと、

(b) 下記の式IV：

## 【化5】



式IV

(式中、

$R^7$ は、H、D、フェニルまたは重水素化フェニルである)を有する第1のホスト化合物と、

(c) 重水素化されたインドロカルバゾール化合物である第2のホスト化合物とを含む組成物であって、

前記第1のホスト化合物が少なくとも10%重水素化されている、組成物。

## 【請求項5】

前記第2のホスト化合物が、重水素化されたN-複素環置換基を有するインドロカルバゾール化合物である、請求項4に記載の組成物。

## 【請求項6】

第1の電気接触層と、第2の電気接触層と、その間に光活性層とを含む有機電子デバイスであって、前記光活性層が、請求項1~5の何れか一項に記載の組成物を含む、デバイス。

## 【請求項7】

前記ドーパントがルミネセント有機金属錯体である、請求項6に記載のデバイス。

## 【請求項8】

前記有機金属錯体が、イリジウムまたは白金のシクロメタレート化錯体である、請求項7に記載のデバイス。

## 【請求項9】

基板と、

絶縁層と、

ゲート電極と、

ソース電極と、

ドレイン電極と、

請求項1~5の何れか一項に記載の組成物を含む有機半導体層とを含む有機薄膜トランジスタであって、

前記ゲート電極および前記半導体層が両方とも前記絶縁層と接触し、前記ソース電極および前記ドレイン電極が両方とも前記半導体層と接触し、かつ前記電極が互いに接触しない条件の任意の配列で、前記絶縁層、前記ゲート電極、前記半導体層、前記ソース電極および前記ドレイン電極を配置することができる有機薄膜トランジスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

20

30

40

50

## 関連出願

本出願は、米国特許法第119条( e )に基づき、その記載内容全体が参照により援用される2010年12月20日に出願された米国仮特許出願第61/424,955号明細書の優先権を主張する。

### 【0002】

本発明は、電子デバイスにおいて有用であるインドールカルバゾール誘導体化合物を含む組成物に関する。また、少なくとも1層がそのような化合物を含む電子デバイスにも関する。

### 【背景技術】

### 【0003】

10

ディスプレイを構成する発光ダイオードなどの光を発する有機電子デバイスは、多くの様々な種類の電子装置に存在する。そのようなデバイスの全てにおいて、有機電気活性層は2層の電気接触層の間に挟まれている。電気接触層の少なくとも1層は光透過性であるため、光は電気接触層を通過することができる。有機電気活性層は、電気接触層の間に電気が加えられると、光透過性電気接触層を通して光を発する。

### 【0004】

発光ダイオード中の電気活性成分として有機エレクトロルミネッセンス化合物が使用されることは周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体およびクマリン誘導体などの単純な有機分子がエレクトロルミネンスを示すことが知られている。半導性共役ポリマーもエレクトロルミネセント成分として使用されており、例えば、米国特許第5,247,190号明細書、同第5,408,109号明細書および欧州特許出願公開第443861号明細書に開示されている。多くの場合、エレクトロルミネセント化合物は、ホスト材料中にドーパントとして存在する。

20

### 【発明の概要】

### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0005】

電子デバイスのための新規材料が引き続き必要とされている。

### 【課題を解決するための手段】

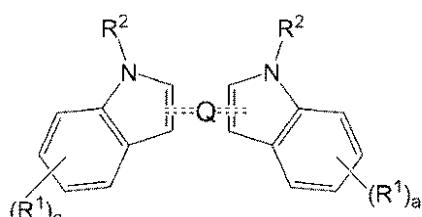
### 【0006】

( a ) 380 ~ 750 nmで発光極大を有するエレクトロルミネンスが可能なドーパントと、( b ) 少なくとも1単位の式I

30

### 【0007】

### 【化1】



40

式I

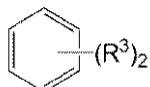
### 【0008】

(式中、

Qは、次式

### 【0009】

## 【化2】



## 【0010】

を有する縮合環結合であり、

R1は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、スチリル、ビニルまたはアリルであり、

10

R2は、それぞれ、同一であるか、もしくは異なって、H、D、アルキル、炭化水素アリールもしくはスチリルであるか、またはR2の両方がN-複素環であり、

R3は、それぞれ、同一であるか、または異なって、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、スチリル、ビニルまたはアリルであり、かつ

aは、それぞれ、同一であるか、または異なって、0~4の整数である)を有する第1のホスト化合物と、

(c) 第2のホスト化合物とを含んでなる組成物を提供する。

## 【0011】

上記組成物を含んでなる電気活性層を含んでなる電子デバイスも提供される。

## 【0012】

少なくとも1単位の式Iを有する化合物を含んでなる有機半導体層を含んでなる薄膜トランジスタも提供される。

20

## 【0013】

本明細書において提示される概念の理解を深めるために、添付の図面に実施形態を説明する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1A】図1Aは、底面接触モードのそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示す有機電界効果トランジスタ(OTFT)の概略図を含む。

【図1B】図1Bは、上面接触モードのそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示すOTFTの概略図を含む。

30

【図1C】図1Cは、ゲートが上面にある底面接触モードのそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示す有機電界効果トランジスタ(OTFT)の概略図を含む。

【図1D】図1Dは、ゲートが上面にある底面接触モードのそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示す有機電界効果トランジスタ(OTFT)の概略図を含む。

【図2】図2は、有機電子デバイスの別の例の概略図を含む。

【図3】図3は、有機電子デバイスの別の例の概略図を含む。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

当業者は、図面中の物体が、平易かつ明快にするために示されており、必ずしも縮尺通りに描かれているわけではないことを認識する。例えば、実施形態の理解を高めるために、図面中の一部の物体の寸法が他の物体よりも誇張されていてもよい。

40

## 【0016】

多くの態様および実施形態を以上に説明しているが、これらは例示的で非限定的なものである。本明細書を読めば、本発明の範囲から逸脱することなく他の態様および実施形態が可能であることは当業者に認識される。

## 【0017】

いざれか1つまたはそれ以上の実施形態のその他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。詳細な説明では、最初に用語の定義および説明を記載し、続いて組成物、電子デバイス、そして最後に実施例を記載する。

50

## 【0018】

## 1. 用語の定義および説明

以下に記載される実施形態の詳細を記載する前に、一部の用語について定義または説明を行う。

## 【0019】

本明細書に使用される場合、用語「脂肪族環」は、非局在化パイ電子を有さない環基を意味することが意図される。いくつかの実施形態において、脂肪族環は不飽和を有さない。いくつかの実施形態において、環は1つの二重結合または三重結合を有する。

## 【0020】

用語「アルコキシ」は、Rがアルキルである基RO-を指す。

10

## 【0021】

用語「アルキル」は、1つの結合点を有する脂肪族炭化水素から誘導される基を意味することが意図され、直鎖、分枝、または環式基を含む。この用語は、ヘテロアルキルを含むことが意図される。用語「炭化水素アルキル」は、ヘテロ原子を有さないアルキル基を指す。用語「重水素化アルキル」は、Dによって置き換えられる少なくとも1個の利用可能なHを有する炭化水素アルキルである。いくつかの実施形態において、アルキル基は1~20個の炭素原子を有する。

## 【0022】

用語「アリール」は、1つの結合点を有する芳香族炭化水素から誘導される基を意味することが意図される。用語「芳香族化合物」は、非局在化パイ電子を有する少なくとも1個の不飽和環基を含んでなる有機化合物を意味することが意図される。この用語は、ヘテロアリールを含むことが意図される。用語「炭化水素アリール」は、環にヘテロ原子を有さない芳香族化合物を意味することが意図される。用語アリールは、単環を有する基、および単結合で結合可能であるか、または一緒に縮合可能である複数の環を有する基を含む。用語「重水素化アリール」は、Dによって置き換えられた、アリールに直接結合した少なくとも1個の利用可能なHを有するアリール基を指す。用語「アリーレン」は、2つの結合点を有する芳香族炭化水素から誘導される基を意味することが意図される。いくつかの実施形態において、アリール基は3~60個の炭素原子を有する。

20

## 【0023】

用語「アリールオキシ」は、Rがアリールである基RO-を指す。

30

## 【0024】

用語「化合物」は、物理的手段で分離することができない原子からさらになる分子から構成される荷電していない物質を意味することが意図される。句「隣接する」は、デバイス中の層に関して使用される場合、ある層が別の層のすぐ次にあることを必ずしも意味するというわけではない。他方、句「隣接するR基」は、化学的式中で互いに隣にあるR基(すなわち結合している原子上にあるR基)を指すために使用される。

## 【0025】

用語「重水素化」は、少なくとも1個のHがDによって置き換えられたことを意味することが意図される。重水素は天然存在量の少なくとも100倍で存在する。化合物Xの「重水素化類似物」は、化合物Xと同じ構造を有するが、少なくとも1個のDが水素を置換している。

40

## 【0026】

用語「ドーパント」は、ホスト材料を含む層中で、そのような材料を含まない場合の層の放射線放出の電子的特徴または波長、受容、またはフィルタリングと比較して、層の放射線放出の電子的特徴または標的波長、受容、またはフィルタリングを変化させる材料を意味することが意図される。

## 【0027】

用語「電気活性」は、層または材料に関して言及される場合、電子または電気放射特性を示す層または材料を意味することが意図される。電子デバイスにおいて、電気活性材料は、デバイスの作動を電子的に促進する。電気活性材料の例には、限定されないが、電子

50

または正孔のいずれかであることができる電荷を伝達するか、注入するか、輸送するか、ブロックする材料、および放射線を放出するか、または放射線を受け取るときに電子正孔対の濃度の変化を示す材料が含まれる。不活性材料の例には、限定されないが、平坦化材料、絶縁材料および環境障壁材料が含まれる。

#### 【0028】

接頭辞「ヘテロ」は、1個またはそれ以上の炭素原子が異なる原子に置き換えられたことを示す。いくつかの実施形態において、異なる原子は、N、OまたはSである。

#### 【0029】

用語「ホスト材料」は、ドーパントが添加されていてもよい材料を意味することが意図される。ホスト材料は、電子的特性、もしくは放射線の放出、受容、またはフィルタリングする能力を有していてもよく、または有さなくてもよい。いくつかの実施形態において、ホスト材料はより高濃度で存在する。10

#### 【0030】

用語「層」は、用語「膜」と同義的に使用され、所望の領域を覆うコーティングを意味する。この用語は大きさによって限定されることはない。この領域は、デバイス全体の大きさであることが可能であり、実際の視覚的表示などの特殊機能領域の小ささ、または1つのサブピクセルの小ささであることも可能である。層および膜は、気相堆積、液相堆積（連続的技術および不連続的技術）などの従来の任意の堆積技術および熱転写によって形成することができる。連続堆積技術としては、スピンドルコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、これらに限定されるものではない。不連続堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。20

#### 【0031】

用語「ルミネセンス」は、発光体の温度のみに起因することが不可能であるが、化学反応、電子衝撃、電磁放射および電界などの原因から生じる発光を指す。用語「ルミネセント」は、ルミネセンスが可能な材料を指す。

#### 【0032】

用語「N - 複素環」は、芳香環に少なくとも1個の窒素を有する複素環式芳香族化合物または基を指す。30

#### 【0033】

用語「O - 複素環」は、芳香環に少なくとも1個の酸素を有する複素環式芳香族化合物または基を指す。

#### 【0034】

用語「N, O, S - 複素環」は、芳香環に少なくとも1個のN、OもしくはSであるヘテロ原子を有する複素環式芳香族化合物または基を指す。N, O, S - 複素環は、2種以上のヘテロ原子を有してもよい。

#### 【0035】

用語「有機電子デバイス」または単に「電子デバイス」は、1種またはそれ以上の有機半導体層または材料を含むデバイスを意味することが意図される。40

#### 【0036】

用語「有機金属」は、炭素 - 金属結合がある材料を指す。

#### 【0037】

用語「光活性」は、印加電圧によって活性化されるときに光を発する（発光ダイオードまたは化学電池など）か、または印加バイアス電圧の有無にかかわらず放射エネルギーに反応して信号を生じる（光検出器または光電池など）材料または層を意味することが意図される。

#### 【0038】

用語「S - 複素環」は、芳香環に少なくとも1個の硫黄を有する複素環式芳香族化合物または基を指す。50

## 【0039】

用語「シロキサン」は、RがH、D、C1～20アルキルまたはフルオロアルキルである基(RO)3Si-を指す。

## 【0040】

用語「シリル」は、RがH、D、C1～20アルキル、フルオロアルキルまたはアリールである基R3Si-を指す。いくつかの実施形態において、Rアルキル基中の1個またはそれ以上の炭素はSiに置き換えられる。

## 【0041】

特に明記しない限り、全ての基は未置換であることも、置換されていることも可能である。いくつかの実施形態において、置換基は、D、ハロゲン化物、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、シアノ、シリル、シロキサン、およびRがアルキルまたはアリールであるNR2からなる群から選択される。10

## 【0042】

特に定義しない限り、本明細書において使用される全ての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されている意味と同じ意味を有する。本明細書に記載されているものと類似または同等の方法および材料を、本発明の実施または試験において使用することができるが、好適な方法および材料については以下に説明する。本明細書において言及されるいづれの刊行物、特許出願、特許、およびその他の参考文献も、それらの記載内容全体が援用される。矛盾が生じる場合には、定義を含めて本明細書に従うものとする。さらに、材料、方法、および実施例は、単に説明的なものであって、限定を意図したものではない。20

## 【0043】

全体を通して、周期表の族が左から右へ1から18まで番号づけられるIUPAC番号方式が使用される(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000)。本明細書中、対象の実施形態が、特定の特徴または要素を含んでなるか、含むか、含有するか、有するか、それらから構成されるかのものとして明示または記載される使用の文脈によって、明白に明示されるか、または逆に示されない限り、明白に明示されるか、または記載されるものに加えて、1つまたはそれ以上の特徴または要素が実施形態に存在してもよい。開示された本明細書の対象の別の実施形態は、特定の特徴または要素から本質的になるものとして記載され、そのような実施形態においては、実施形態の作動原理または顕著な特徴を大いに変更する特徴または要素は存在しない。開示された本明細書の対象のさらに別の実施形態は、特定の特徴または要素からなるものとして記載され、そのような実施形態においては、またはそれのごくわずかな変形形態においては、具体的に記述または記載された特徴または要素のみが存在する。30

## 【0044】

さらに、反対の意味で明記されない限り、「または」は、包含的な「または」を意味するのであって、排他的な「または」を意味するのではない。例えば、条件AまたはBが満たされるのは、Aが真であり(または存在し)Bが偽である(または存在しない)、Aが偽であり(または存在せず)Bが真である(または存在する)、ならびにAおよびBの両方が真である(または存在する)のいずれか1つによってである。40

## 【0045】

また、本発明の要素および成分を説明するために「a」または「an」も使用されている。これは単に便宜的なものであり、本発明の一般的な意味を提供するために行われている。この記述は、1つまたは少なくとも1つを含むものと読むべきであり、明らかにそうではない場合を除けば、単数形は複数形も含んでいる。

## 【0046】

用語「少なくとも1単位の式Iを有する化合物」、「少なくとも1単位の式Iを有するホスト化合物」および「少なくとも1単位の式Iを有する電気活性化合物」は、本明細書で使用される場合、全て同じ材料を指す。50

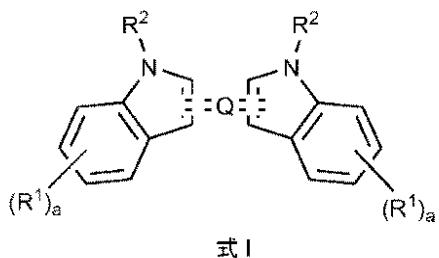
## 【0047】

## 2. 組成物

組成物は、(a) 380 ~ 750 nmで発光極大を有するエレクトロルミネセンスが可能なドーパントと、(b) 少なくとも1単位の式I

## 【0048】

## 【化3】



10

## 【0049】

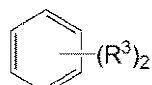
(式中、

Qは、次式

## 【0050】

## 【化4】

20



## 【0051】

を有する縮合環結合であり、

R<sub>1</sub>は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、スチリル、ビニルまたはアリルであり、

30

R<sub>2</sub>は、それぞれ、同一であるか、もしくは異なって、H、D、アルキル、炭化水素アリールもしくはスチリルであるか、またはR<sub>2</sub>の両方がN-複素環であり、

R<sub>3</sub>は、それぞれ、同一であるか、または異なって、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、スチリル、ビニルまたはアリルであり、

aは、それぞれ、同一であるか、または異なって、0~4の整数である)を有するホスト化合物と、

(c) 第2のホスト化合物とを含んでなる。

## 【0052】

「少なくとも1単位を有する」とは、ホストが、式Iを有する化合物、2単位以上の式Iを有するオリゴマーもしくはホモポリマー、または式Iの単位および1種もしくはそれ以上の追加のモノマーの単位を有するコポリマーであることができるることを意味する。オリゴマー、ホモポリマーおよびコポリマーの単位は、置換基を通して結合可能である。

40

## 【0053】

用語「縮合環結合」は、任意の配向において、Q基が両方の窒素含有環に縮合することを示すために使用される。

## 【0054】

少なくとも1単位の式Iを有する化合物は、任意の色の発光を有するドーパントのためのコホストとして使用することができる。いくつかの実施形態において、少なくとも1単位の式Iを有する化合物を、有機金属エレクトロルミネセント材料のためのコホストとして使用する。

50

## 【0055】

いくつかの実施形態において、組成物は、(a) 380 ~ 750 nmで発光極大を有するエレクトロルミネセンスが可能な光活性ドーパントと、(b) 少なくとも1単位の式Iを有するホスト化合物と、(c) 第2のホスト化合物とから本質的になる。

## 【0056】

組成物に存在するドーパントの量は、一般に、組成物の全重量に基づき、3~20重量%、いくつかの実施形態においては5~15重量%の範囲にある。少なくとも1単位の式Iを有する第1のホスト対第2のホストの比率は、一般に、1:20~20:1、いくつかの実施形態においては5:15~15:5の範囲である。いくつかの実施形態において、少なくとも1単位の式Iを有する第1のホスト材料は、全ホスト材料の少なくとも50重量%、いくつかの実施形態においては少なくとも70重量%である。10

## 【0057】

## (a) ドーパント

光活性層のドーパントとして使用可能なエレクトロルミネセント(「EL」)材料としては、限定されないが、小分子有機ルミネセント化合物、ルミネセント金属錯体、共役ポリマーおよびそれらの混合物が含まれる。小分子ルミネセント有機化合物の例としては、限定されないが、クリセン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、アントラセン、チアジアゾール、それらの誘導体およびそれらの混合物が含まれる。金属錯体の例としては、限定されないが、金属キレート化オキシノイド化合物、ならびにイリジウムおよび白金などの金属のシクロメタレート化された錯体が含まれる。共役ポリマーの例としては、限定されないが、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリ(スピロビフルオレン)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレン)、それらのコポリマー、およびそれらの混合物が含まれる。20

## 【0058】

赤色発光材料の例としては、限定されないが、フェニルキノリンまたはフェニルイソキノリン配位子を有するIrの錯体、ペリフランテン、フルオランテンおよびペリレンが含まれる。赤色発光材料は、例えば、米国特許第6,875,524号明細書および米国特許出願公開第2005-0158577号明細書に開示されている。

## 【0059】

緑色発光材料の例としては、限定されないが、フェニルピリジン配位子を有するIrの錯体、ビス(ジアリールアミノ)アントラセンおよびポリフェニレンビニレンポリマーが含まれる。緑色発光材料は、例えば、国際公開第2007/021117号パンフレットに開示されている。30

## 【0060】

青色発光材料の例としては、限定されないが、フェニルピリジンまたはフェニルイミダゾール配位子を有するIrの錯体、ジアリールアントラセン、ジアミノクリセン、ジアミノピレンおよびポリフルオレンポリマーが含まれる。青色発光材料は、例えば、米国特許第6,875,524号明細書、ならびに米国特許出願公開第2007-0292713号明細書および同第2007-0063638号明細書に開示されている。

## 【0061】

いくつかの実施形態において、ドーパントは有機金属錯体である。いくつかの実施形態において、有機金属錯体は、シクロメタレート化される。「シクロメタレート化される」とは、錯体が少なくとも2点で金属と結合する少なくとも1個の配位子を含有して、少なくとも1個の炭素-金属結合を有する少なくとも1個の5-または6員環を形成することを意味する。いくつかの実施形態において、金属はイリジウムまたは白金である。いくつかの実施形態において、有機金属錯体は電気的に中性であり、そして式IrL<sub>3</sub>を有するイリジウムのトリスシクロメタレート化錯体であるか、または式IrL<sub>2</sub>Yを有するイリジウムのビスシクロメタレート化錯体である。いくつかの実施形態において、Lは、炭素原子および窒素原子によって配位するモノアニオン二座シクロメタレート化配位子である。いくつかの実施形態において、Lは、アリールがフェニルまたはナフチルであり、そし4050

てN-複素環がピリジン、キノリン、イソキノリン、ジアジン、ピロール、ピラゾールまたはイミダゾールであるアリールN-複素環である。いくつかの実施形態において、Yはモノアニオン二座配位子である。いくつかの実施形態において、Lはフェニルピリジン、フェニルキノリンまたはフェニルイソキノリンである。いくつかの実施形態において、Yは、-ジエノレート、ジケチミン、ピコリネートまたはN-アルコキシピラゾールである。配位子は未置換であっても、またはF、D、アルキル、ペルフルオロアルキル、アルコキシル、アルキルアミノ、アリールアミノ、CN、シリル、フルオロアルコキシルもししくはアリール基で置換されてもよい。

#### 【0062】

いくつかの実施形態において、ドーパントは、イリジウムまたは白金のシクロメタレート化錯体である。そのような材料は、例えば、米国特許第6,670,645号明細書、国際公開第03/063555号パンフレット、同第2004/016710号パンフレットおよび同第03/040257号パンフレットに開示されている。10

#### 【0063】

いくつかの実施形態において、ドーパントは、式Ir(L<sub>1</sub>)a(L<sub>2</sub>)b(L<sub>3</sub>)c(式中、

L<sub>1</sub>は、炭素および窒素によって配位するシクロメタレート化されたモノアニオン二座配位子であり、

L<sub>2</sub>は、炭素によって配位しないモノアニオン二座配位子であり、

L<sub>3</sub>は、単座配位子であり、

aは1~3であり、

bおよびcは、独立して0~2であり、そして

a、bおよびcは、イリジウムが六配位であり、錯体が電気的に中性であるように選択される)を有する錯体である。20

#### 【0064】

式のいくつかの例には、限定されないが、Ir(L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>、Ir(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)およびIr(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(L<sub>3</sub>)(L<sub>3'</sub>)(式中、L<sub>3</sub>はアニオンであり、そしてL<sub>3'</sub>は非イオンである)が含まれる。

#### 【0065】

L<sub>1</sub>配位子の例には、限定されないが、フェニルピリジン、フェニルキノリン、フェニルピリミジン、フェニルピラゾール、チエニルピリジン、チエニルキノリンおよびチエニルピリミジンが含まれる。本明細書に使用される場合、用語「キノリン」は、特記しない限り、「イソキノリン」を含む。フッ素化誘導体は、1種またはそれ以上のフッ素置換基を有することができる。いくつかの実施形態において、1~3個のフッ素置換基が配位子の非窒素環上にある。30

#### 【0066】

モノアニオン二座配位子、L<sub>2</sub>は、金属配位化学において周知である。一般に、これらの配位子は、配位原子としてN、O、PまたはSを有し、イリジウムに配位する場合は5-または6員環を形成する。適切な配位基には、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、チオレートなどが含まれる。これらの配位子のための適切な親化合物の例は、-ジカルボニル(-エノレート配位子)ならびにそれらのNおよびS類似物、アミノカルボン酸(アミノカルボキシレート配位子)、ピリジンカルボン酸(イミノカルボキシレート配位子)、サリチル酸誘導体(サリチレート配位子)、ヒドロキシキノリン(ヒドロキシキノリネット配位子)およびそれらのS類似物、ならびにホスフィノアルカノール(ホスフィノアルコキシド配位子)が含まれる。40

#### 【0067】

单座配位子L<sub>3</sub>は、アニオンまたは非イオンであることができる。アニオン配位子には、限定されないが、H-(「水素化物」)および配位原子としてC、OまたはSを有する配位子が含まれる。配位基には、限定されないが、アルコキシド、カルボキシレート、チオカルボキシレート、ジチオカルボキシレート、スルホネート、チオレート、カルバメー

ト、ジチオカルバメート、チオカルバゾンアニオン、スルホンアミドアニオンなどが含まれる。いくつかの場合、-エノラートおよびホスフィノアルコキシドなどのL<sub>2</sub>として上記される配位子は、単座配位子として機能することができる。単座配位子は、ハロゲン化物、シアン化物、イソシアン化物、硝酸塩、硫酸塩、ヘキサハロアンチモネートなどの配位アニオンであることもできる。これらの配位子は、一般に商業的に入手可能である。

【0068】

単座L<sub>3</sub>配位子は、COまたは単座ホスフィン配位子などの非イオン配位子であることもできる。

【0069】

いくつかの実施形態において、配位子の1個またはそれ以上は、Fおよびフッ素化アルキルからなる群から選択される少なくとも1個の置換基を有する。 10

【0070】

イリジウム錯体ドーパントは、例えば、米国特許第6,670,645号明細書に記載されるような標準的な合成技術を使用して製造することができる。

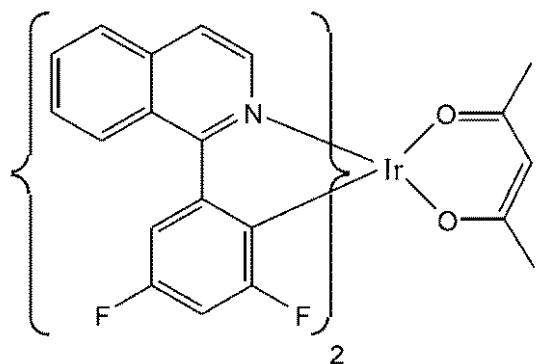
【0071】

赤色発光を有する有機金属イリジウム錯体の例としては、限定されないが、以下の化合物D1～D10が含まれる。

【0072】

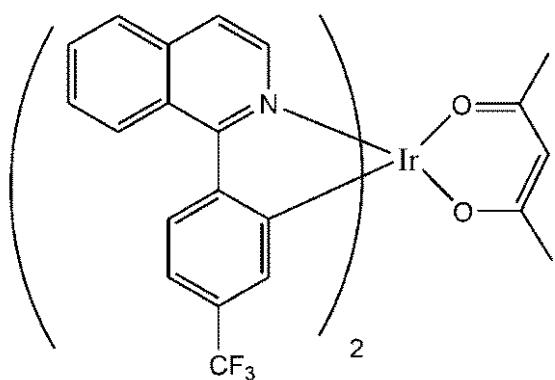
【化5】

D1:



D2:

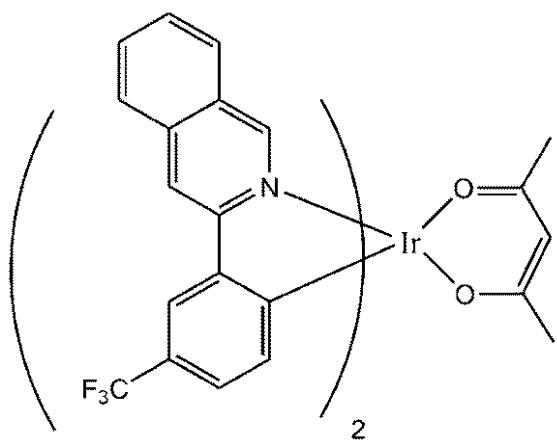
20



D3:

【0073】

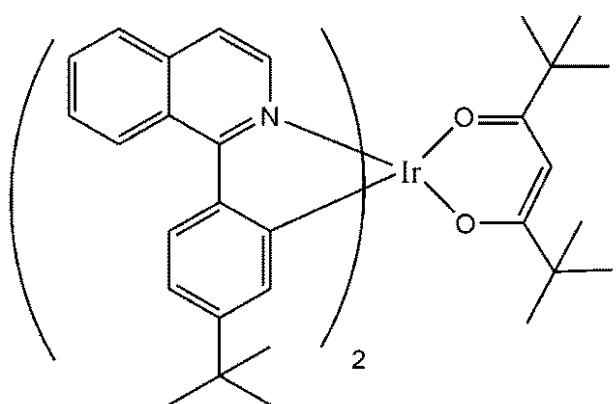
【化 6】



10

D4:

20

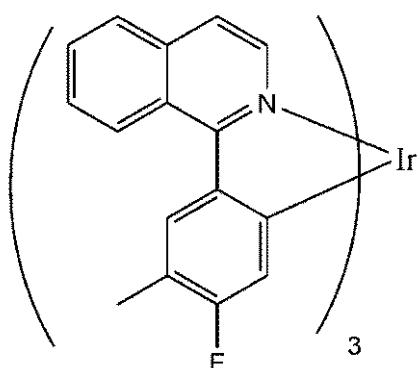


30

D5:

【0 0 7 4】

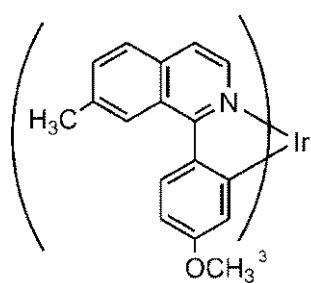
【化7】



D6

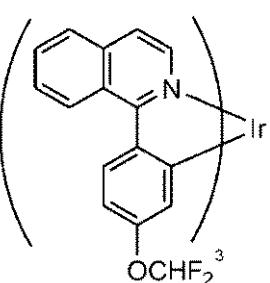
10

D7



D8

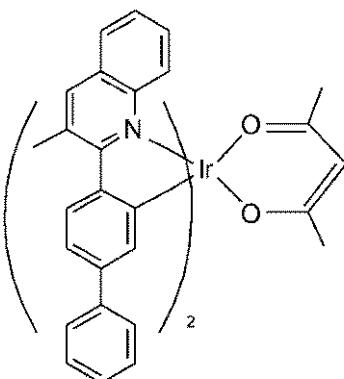
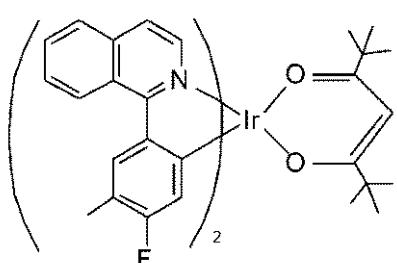
20



D9

D10

30



40

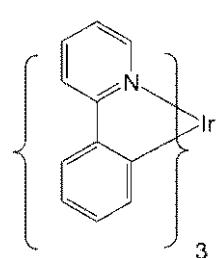
【0075】

緑色発光を有する有機金属Ir錯体の例としては、限定されないが、以下の化合物D11～D33が含まれる。

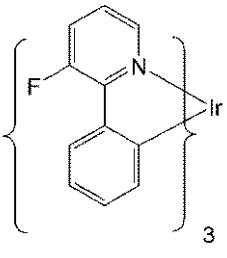
【0076】

【化8】

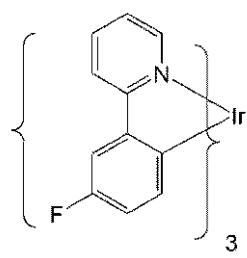
D11



D12

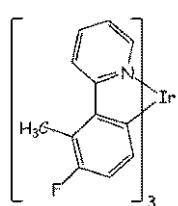


D13

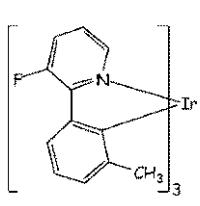


10

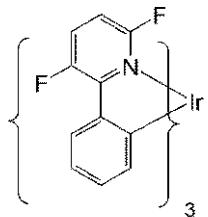
D14



D15

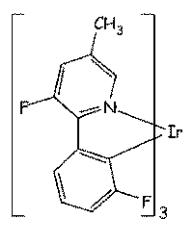


D16

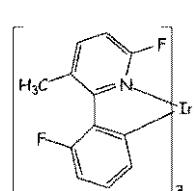


20

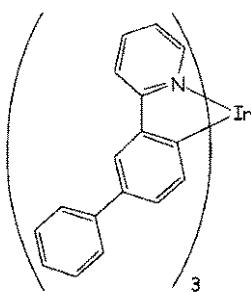
D17



D18



D19



30

D20

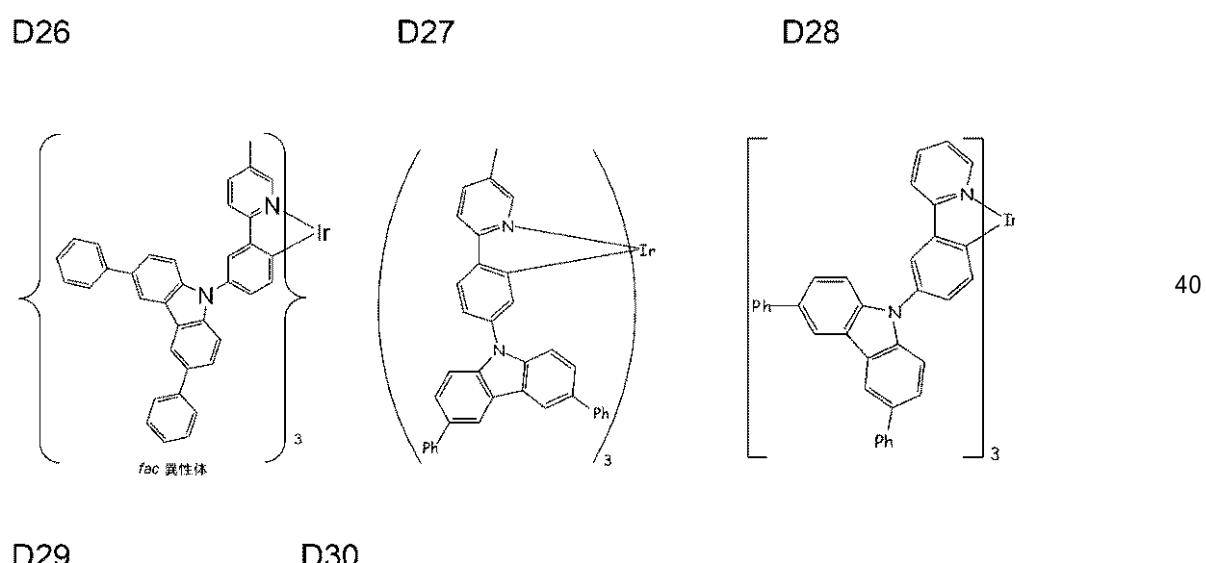
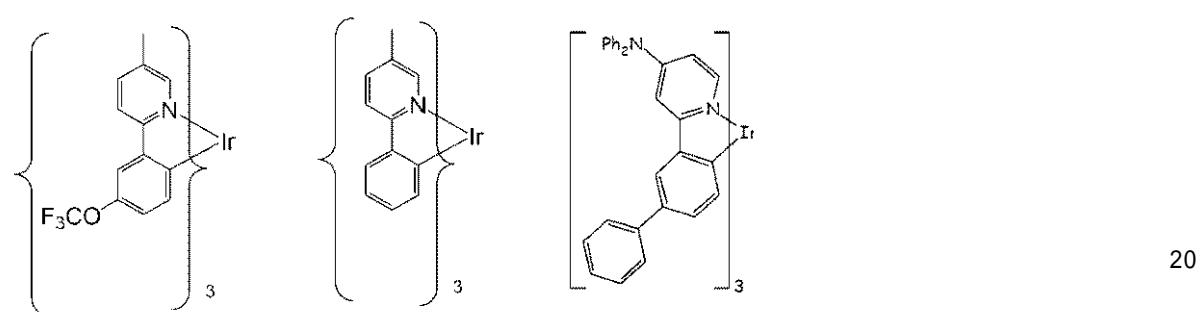
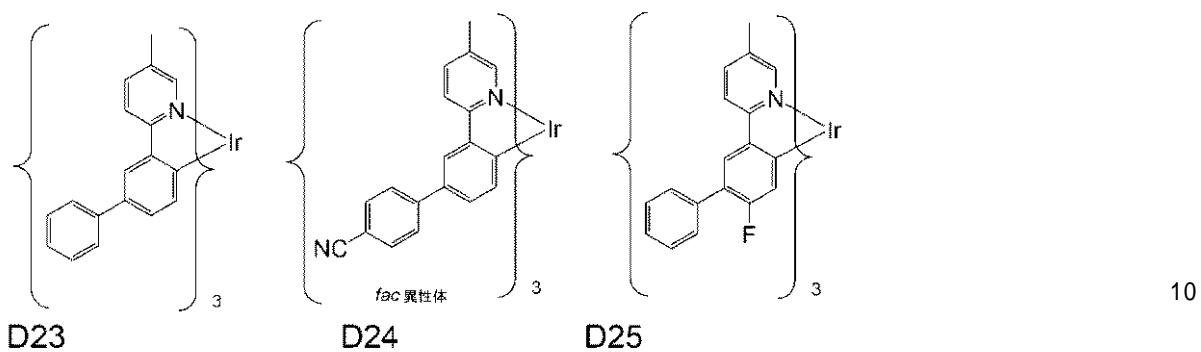
D21

D22

40

【0077】

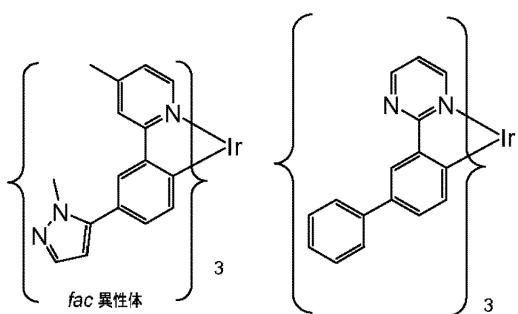
【化9】



【0078】

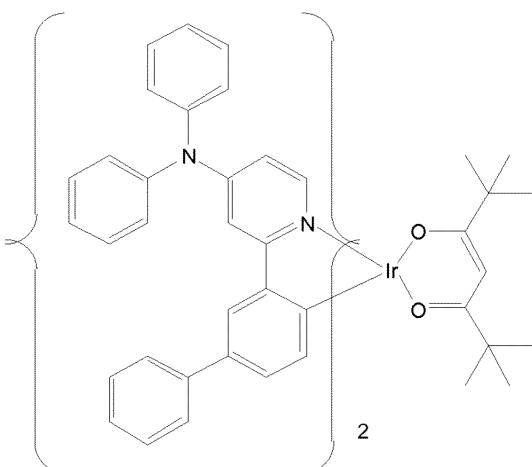
50

【化 1 0】



10

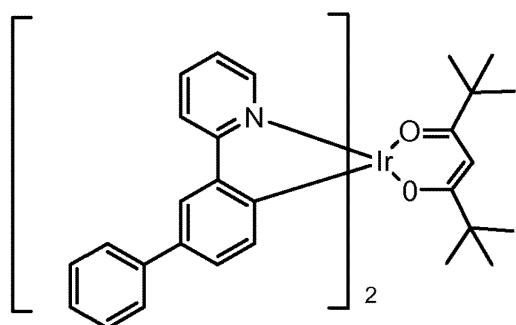
D31



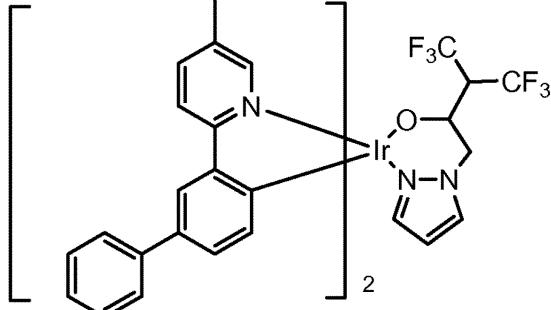
20

D32

D33



30



40

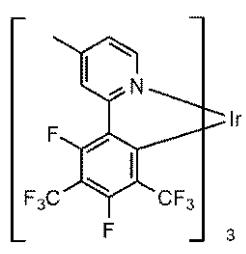
【0079】

青色発光を有する有機金属Ir錯体の例としては、限定されないが、以下の化合物D34～D51が含まれる。

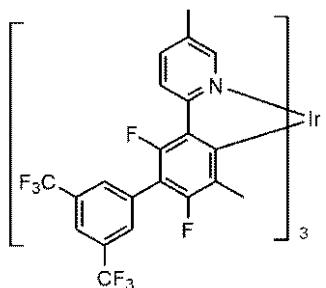
【0080】

【化11】

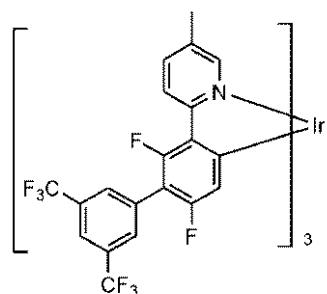
D34



D35

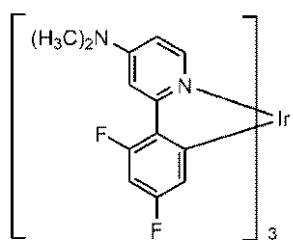


D36

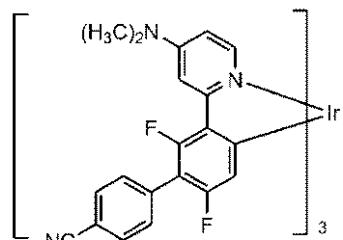


10

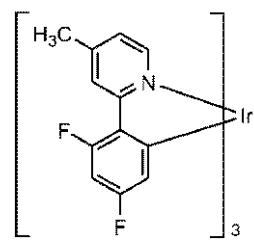
D37



D38



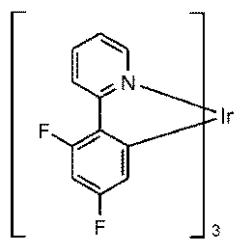
D39



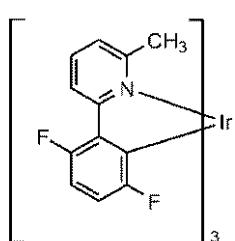
20

30

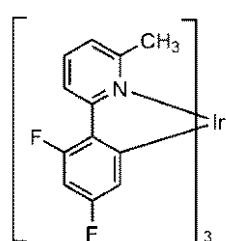
D40



D41



D42



40

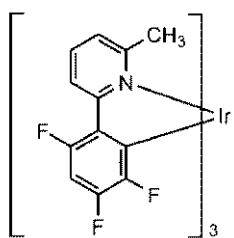
D43

D44

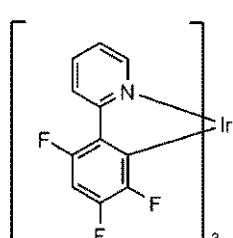
D45

【0081】

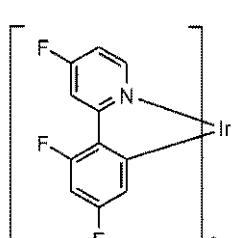
## 【化12】



D46

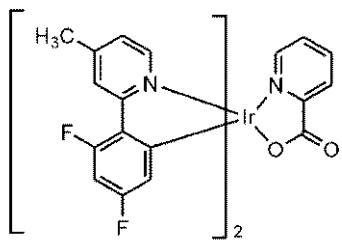


D47

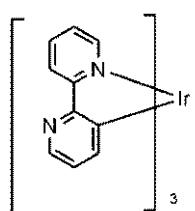


D48

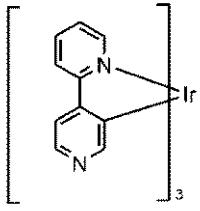
10



D49

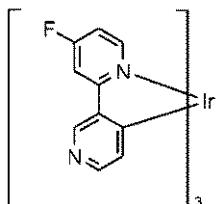
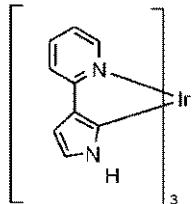
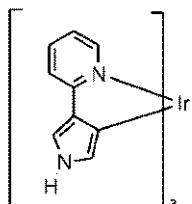


D50



D51

20



30

## 【0082】

いくつかの実施形態において、ドーパントは小有機ルミネセント化合物である。いくつかの実施形態において、ドーパントは、非ポリマースピロビフルオレン化合物およびフルオランテン化合物からなる群から選択される。

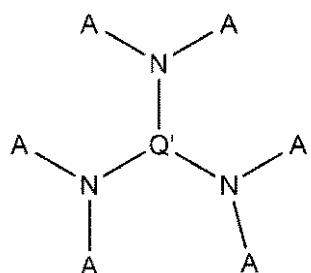
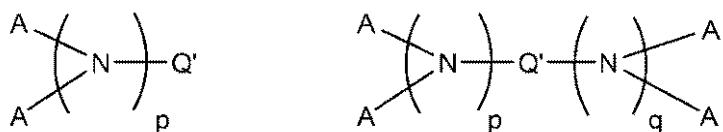
40

## 【0083】

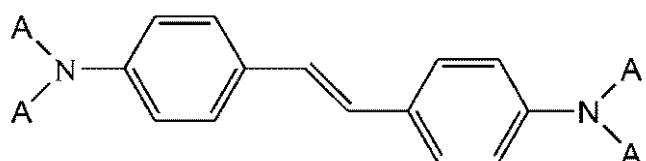
いくつかの実施形態において、ドーパントはアリールアミン基を有する化合物である。いくつかの実施形態において、ドーパントは、次式：

## 【0084】

## 【化13】



10



20

## 【0085】

(式中、

Aは、それぞれ、同一であるか、または異なって、3～60個の炭素原子を有する芳香族基であり、30

Q'は、単結合または3～60個の炭素原子を有する芳香族基であり、

pおよびqは、独立して、1～6の整数である)から選択される。

## 【0086】

上記式のいくつかの実施形態において、各式のAおよびQ'の少なくとも1個は、少なくとも3つの縮合環を有する。いくつかの実施形態において、pおよびqは1に等しい。

## 【0087】

いくつかの実施形態において、Q'はスチリルまたはスチリルフェニル基である。

## 【0088】

いくつかの実施形態において、Q'は、少なくとも2個の縮合環を有する芳香族基である。いくつかの実施形態において、Q'は、ナフタレン、アントラセン、クリセン、ピレン、テトラセン、キサンテン、ペリレン、クマリン、ローダミン、キナクリドンおよびブルブレンからなる群から選択される。40

## 【0089】

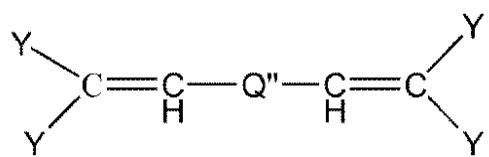
いくつかの実施形態において、Aは、フェニル、ビフェニル、トリル、ナフチル、ナフチルフェニルおよびアントラセニル基からなる群から選択される。

## 【0090】

いくつかの実施形態において、ドーパントは次式:

## 【0091】

【化14】



【0092】

(式中、

10

Yは、それぞれ、同一であるか、または異なって、3～60個の炭素原子を有する芳香族基であり、

Q'は、芳香族基、二価トリフェニルアミン残基または単結合である)を有する。

【0093】

いくつかの実施形態において、ドーパントはアリールアセンである。いくつかの実施形態において、ドーパントは非対称アリールアセンである。

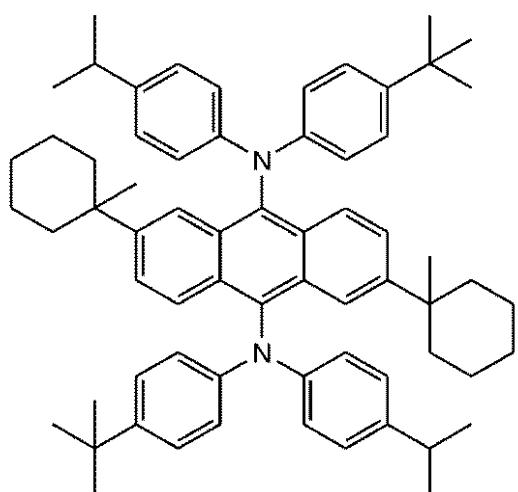
【0094】

小分子有機緑色ドーパントのいくつかの例としては、限定されないが、以下の化合物D52～D59が含まれる。

【0095】

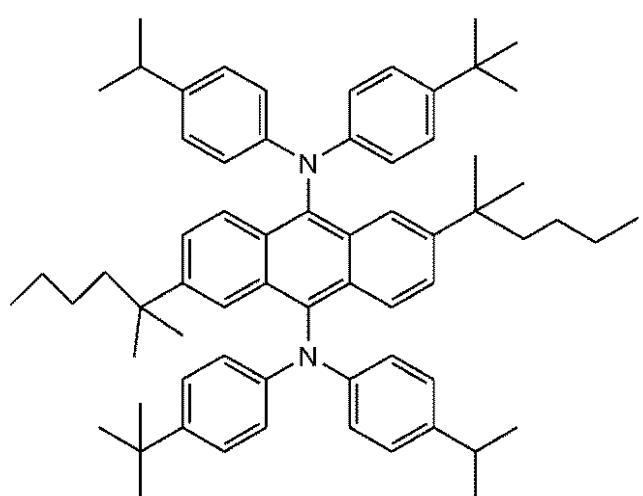
20

【化 15】



10

D53:



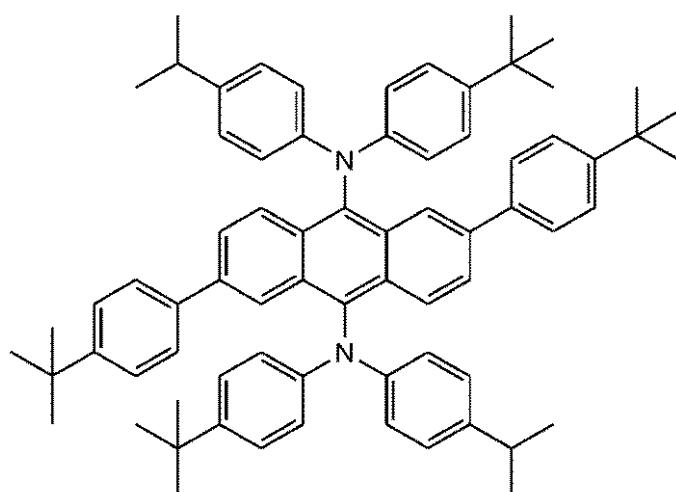
20

30

D54:

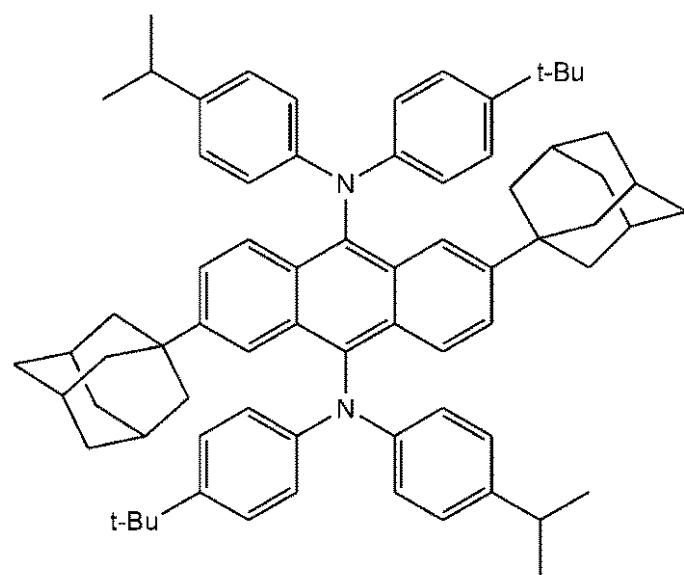
【 0 0 9 6 】

【化16】



10

D55:



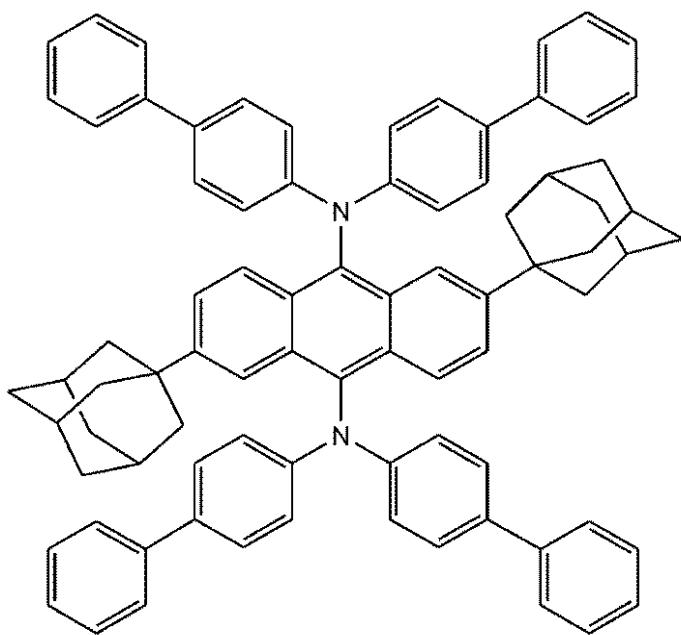
30

40

D56:

【0097】

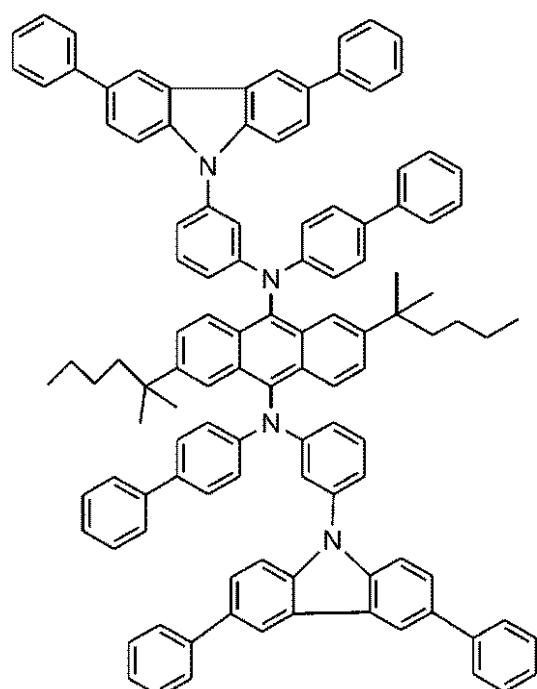
【化17】



10

20

D57:



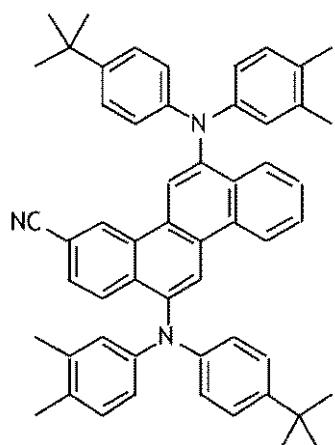
30

40

【0098】

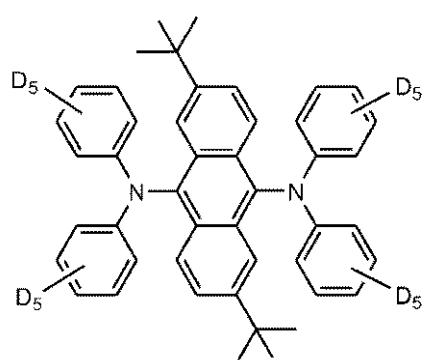
【化 1 8】

D58:



20

D69:

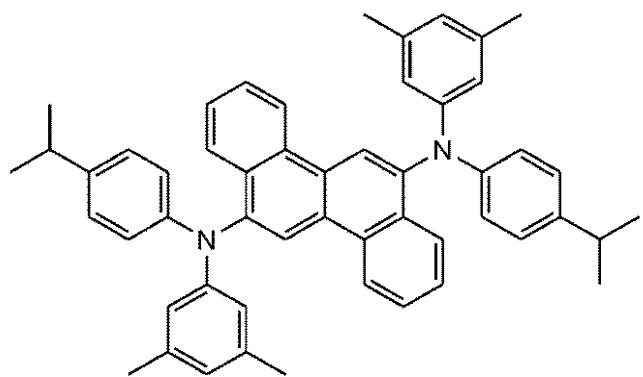


【 0 0 9 9 】

小分子有機青色ドーパントの例としては、限定されないが、以下の化合物 D 6 0 ~ D 6 7 が含まれる。

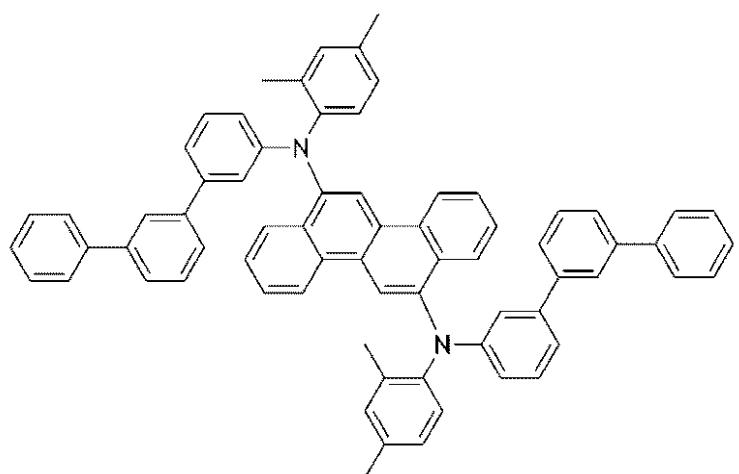
【 0 1 0 0 】

【化19】



10

D61:



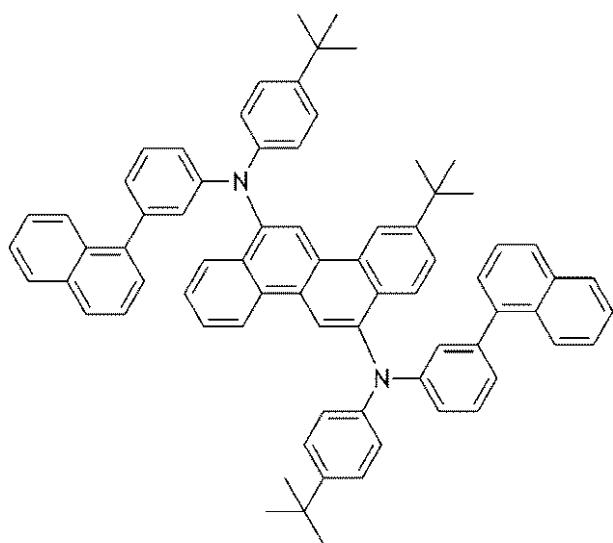
20

30

D62:

【0101】

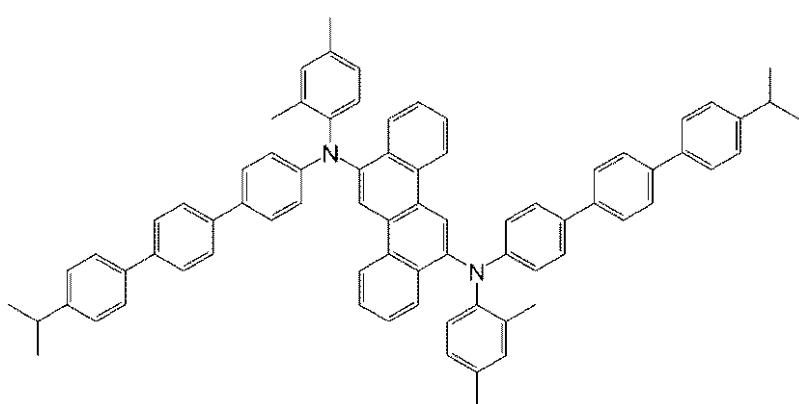
【化 2 0】



10

D63:

20



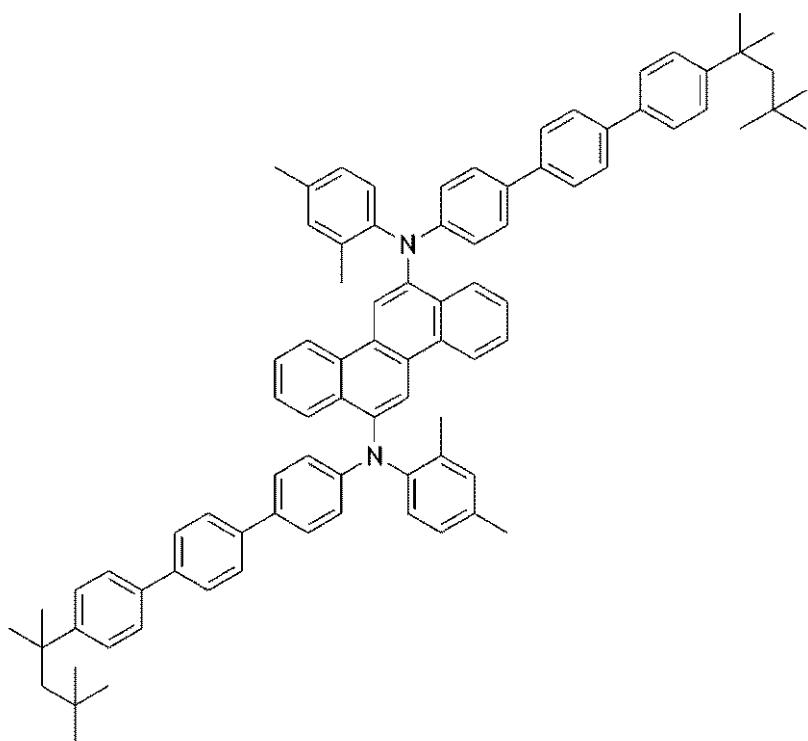
30

D64:

40

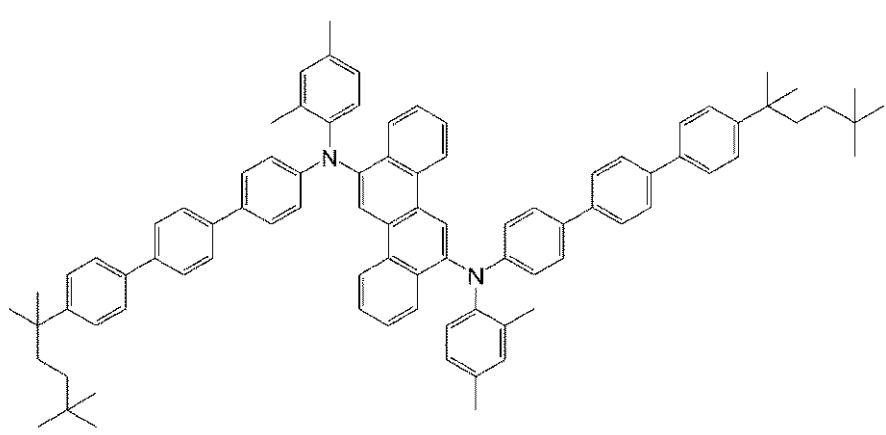
【 0 1 0 2 】

【化 21】



10

D65:

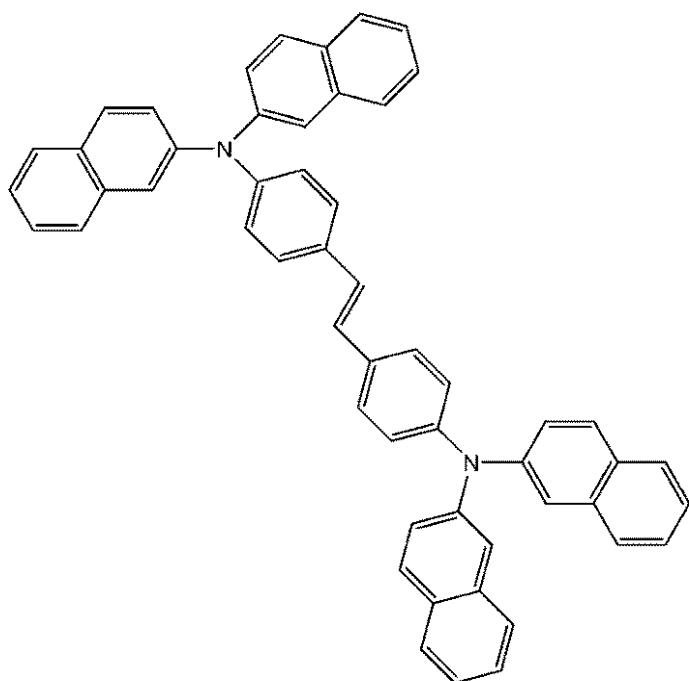


30

D66:

【 0 1 0 3 】

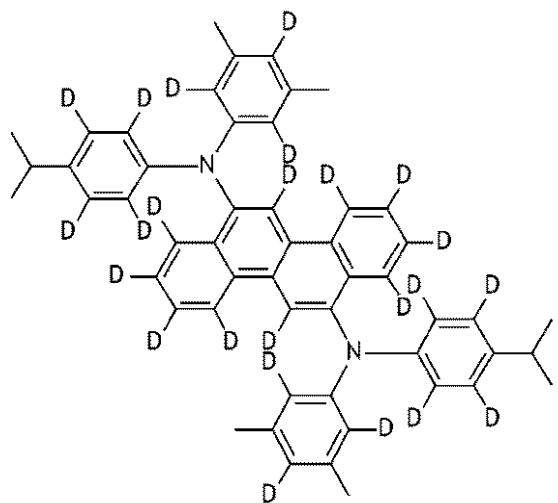
【化 2 2】



10

20

D67:



30

40

【0104】

いくつかの実施形態において、ドーパントは、アミノ置換クリセンおよびアミノ置換アントラセンからなる群から選択される。

【0105】

(b) 第1のホスト

第1のホストは、少なくとも1単位の上記式Iを有する。

【0106】

いくつかの実施形態において、化合物は少なくとも10%重水素化される。これは、少なくとも10%のHがDによって置き換えられることを意味する。いくつかの実施形態において化合物は少なくとも20%重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少

50

なくとも 30% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少なくとも 40% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少なくとも 50% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少なくとも 60% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少なくとも 70% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少なくとも 80% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は少なくとも 90% 重水素化され、いくつかの実施形態において化合物は 100% 重水素化される。

【 0107 】

いくつかの実施形態において、重水素はインドロカルバゾールコア、アリール環、アリール環上の置換基またはそれらの組み合わせにおいて存在する。

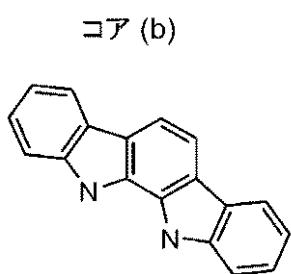
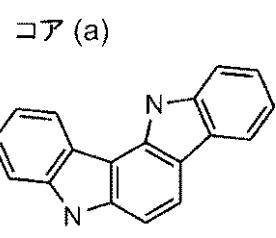
【 0108 】

少なくとも 1 単位の式 I を有する第 1 のホスト化合物は、置換基 R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> が示されない以下の 5 つのコア構造 (a) ~ (e) のいずれも有することができる。

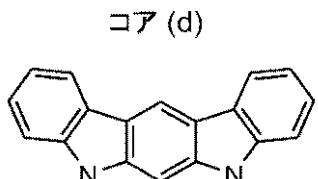
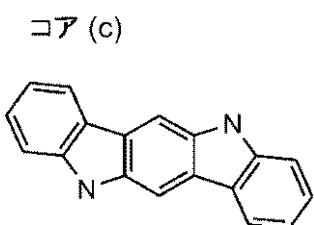
【 0109 】

10

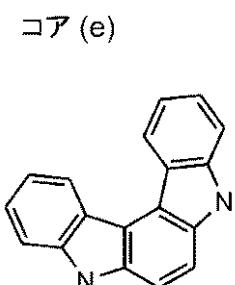
## 【化 2 3】



10



20



30

## 【0110】

式 I のいくつかの実施形態において、R<sub>2</sub> はアリールである。いくつかの実施形態において、R<sub>2</sub> は、フェニル、置換フェニル、ナフチル、置換ナフチルまたはそれらの重水素化類似物である。いくつかの実施形態において、置換基は、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニルまたはアリルである。いくつかの実施形態において、R<sub>2</sub> はスチリルである。

40

## 【0111】

式 I のいくつかの実施形態において、両 R<sub>2</sub> は N, O, S - 複素環である。いくつかの実施形態において、N, O, S - 複素環は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ジベンゾピラン、ジベンゾチオフェンまたはそれらの重水素化類似体である。いくつかの実施形態において、N, O, S - 複素環は、1つまたはそれ以上のアルキルまたは重水素化アルキル置換基を有する。

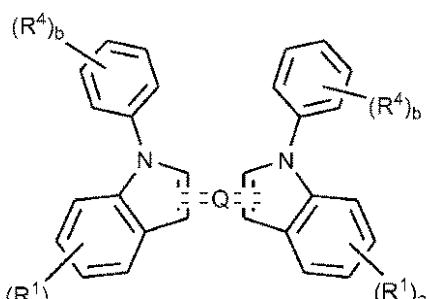
50

## 【0112】

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、少なくとも1単位の式II

## 【0113】

## 【化24】



10

式II

## 【0114】

(式中、

R1、Qおよびaは、式Iに関して定義されたものと同様であり、

20

R4は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニル、アリル、ジアルキルアミン、ジアリールアミン、カルバゾール、またはそれらの重水素化類似物であり、かつ

bは、それぞれ、同一であるか、または異なって、0~5の整数である)を有する。

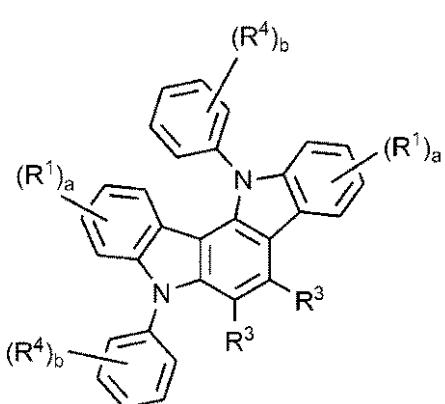
## 【0115】

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、少なくとも1単位の式II(a)

## 【0116】

## 【化25】

30



40

式II(a)

## 【0117】

(式中、R1、R3およびR4、aおよびbは上記で定義された通りである)を有する。

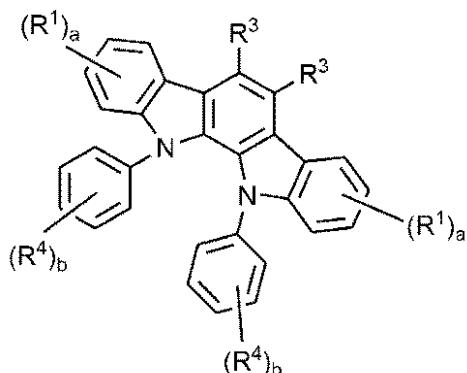
## 【0118】

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、少なくとも1単位の式II(b)

50

【0119】

【化26】



10

式II(b)

【0120】

(式中、R1、R3およびR4、aおよびbは上記で定義された通りである)を有する。

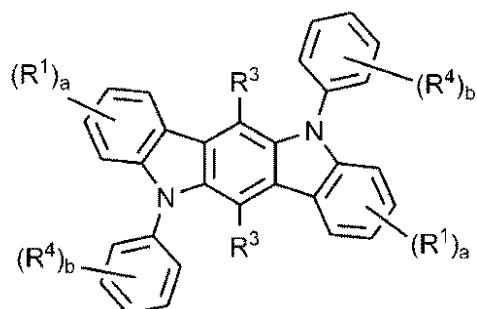
20

【0121】

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、少なくとも1単位の式II(c)

【0122】

【化27】



30

式II(c)

【0123】

(式中、R1、R3およびR4、aおよびbは上記で定義された通りである)を有する。

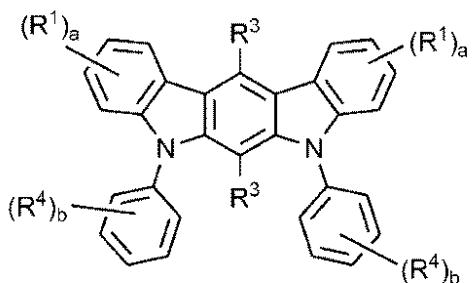
40

【0124】

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、少なくとも1単位の式II(d)

【0125】

【化28】



10

式II(d)

【0126】

(式中、R1、R3およびR4、aおよびbは上記で定義された通りである)を有する。

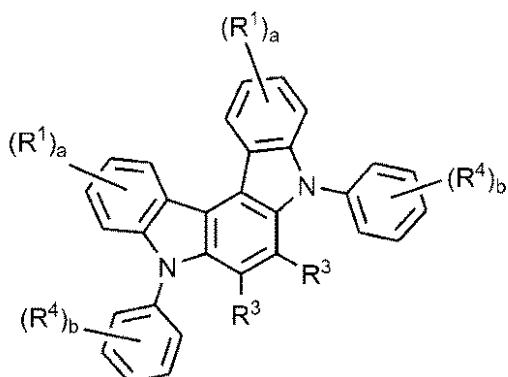
【0127】

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、少なくとも1単位の式II(e)を有する。

【0128】

【化29】

20



30

式II(e)

【0129】

(式中、R1、R3およびR4、aおよびbは上記で定義された通りである)を有する。

【0130】

いくつかの実施形態において、化合物は、少なくとも1単位の式II(a)、式II(b)または式II(c)を有する。

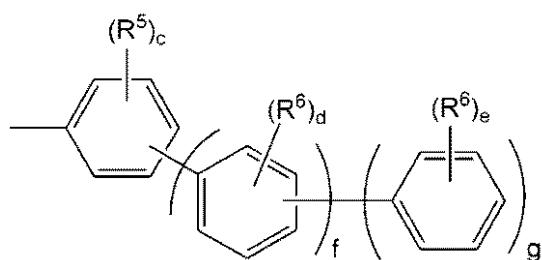
40

【0131】

式I、IIおよびII(a)~II(f)のいくつかの実施形態において、R1は、炭化水素アリール、N、O、S-複素環またはそれらの重水素化類似物である。いくつかの実施形態において、R1は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピロールまたはそれらの重水素化類似体であるN-複素環である。いくつかの実施形態において、R1は、ジベンゾピラン、ジベンゾフランまたはそれらの重水素化類似体であるO-複素環である。いくつかの実施形態において、R1は、ジベンゾチオフェンであるS-複素環である。いくつかの実施形態において、R1は、D、ナフチル、置換ナフチル、スチリル、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、それらの重水素化類似物、または式IIIの置換基

50

【0132】  
【化30】



10

式III

【0133】

(式中、

R 5 は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニル、アリル、ジアルキルアミン、ジアリールアミン、カルバゾールもしくはそれらの重水素化類似物であるか、または隣接する R 5 基は一緒に結合して、6員縮合環を形成することができ、

R 6 は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニル、アリル、ジアルキルアミン、ジアリールアミン、カルバゾールもしくはそれらの重水素化類似物であるか、または隣接する R 6 基は一緒に結合して、6員縮合環を形成することができ、

c は整数 0 ~ 5 であるが、ただし、c = 5 である場合、f = g = 0 であり、

d は整数 0 ~ 5 であるが、ただし、d = 5 である場合、g = 0 であり、

e は整数 0 ~ 5 であり、

f は整数 0 ~ 5 であり、

g は 0 または 1 である)である。

【0134】

式IIIのいくつかの実施形態において、f = 0 である。

30

【0135】

式I、IIおよびII(a)~II(f)のいくつかの実施形態において、a = 0 または 1 である。

【0136】

式I、IIおよびII(a)~II(f)のいくつかの実施形態において、R3はHまたはDである。

【0137】

式IIおよびII(a)~II(f)のいくつかの実施形態において、R4は、炭化水素アリール、N, O, S-複素環またはそれらの重水素化類似物である。いくつかの実施形態において、R4は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピロールまたはそれらの重水素化類似体であるN-複素環である。いくつかの実施形態において、R4は、ジベンゾピラン、ジベンゾフランまたはそれらの重水素化類似体であるO-複素環である。いくつかの実施形態において、R4は、ジベンゾチオフェンであるS-複素環である。いくつかの実施形態において、R4は、D、ナフチル、置換ナフチル、スチリル、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、または上記式IIの置換基である。

40

【0138】

式IIおよびII(a)~II(f)のいくつかの実施形態において、R4は、フェニル、ビフェニル、テルフェニルまたはそれらの重水素化類似物である。いくつかの実施形態において、R4は、ビニルもしくはアリル置換基を有するフェニル、ビニルもしくはアリル置換基を有するビフェニル、ビニルもしくはアリル置換基を有するテルフェニルまた

50

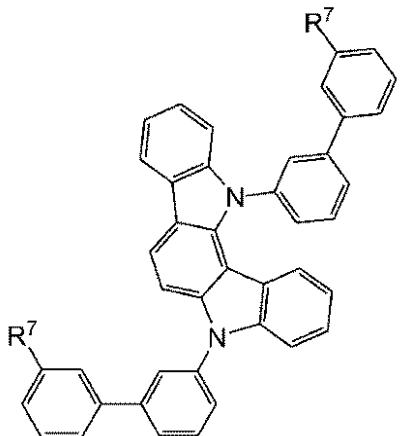
はそれらの重水素化類似物である。

**【0139】**

いくつかの実施形態において、第1のホスト化合物は、式IV

**【0140】**

**【化31】**



式IV

10

**【0141】**

(式中、R7は、H、D、フェニルまたは重水素化フェニルである)を有する。

**【0142】**

いくつかの実施形態において、第1のホストは、1単位の式Iを有する化合物である。

いくつかの実施形態において、第1のホストは、1単位の式IIを有する化合物である。

**【0143】**

いくつかの実施形態において、第1のホストは、2単位以上の式Iを有するオリゴマーまたはポリマーである。いくつかの実施形態において、オリゴマーまたはポリマーは、2単位以上の式IIを有する。

**【0144】**

30

いくつかの実施形態において、第1のホストは、式Iを有する1個の第1のモノマー単位と、少なくとも1個の第2のモノマー単位とを有するコポリマーである。いくつかの実施形態において、第2のモノマー単位も式Iを有するが、第1のモノマー単位とは異なる。

**【0145】**

いくつかの実施形態において、第1のホストは、式IIを有する1個の第1のモノマー単位と、少なくとも1個の第2のモノマー単位とを有するコポリマーである。いくつかの実施形態において、第2のモノマー単位も式IIを有するが、第1のモノマー単位とは異なる。

**【0146】**

40

いくつかの実施形態において、第2のモノマー単位はアリーレンである。第2のモノマー単位のいくつかの例には、限定されないが、フェニレン、ナフチレン、トリアリールアミン、フルオレン、N複素環、ジベンゾフラン、ジベンゾピラン、ジベンゾチオフェンとそれらの重水素化類似物が含まれる。

**【0147】**

式I、IIおよびII(a)~II(f)のいずれか1つの少なくとも1単位を有する化合物のいくつかの実施形態において、以下のいずれの組み合わせも存在することが可能である。

**【0148】**

(i) 重水素化、

50

( i i ) R<sub>2</sub> は、アリールまたは重水素化アリールである、  
 ( i i i ) R<sub>1</sub> は、炭化水素アリール、N, O, S - 複素環またはそれらの重水素化類似物である、

( i v ) a = 0 または 1 である、

( v ) R<sub>3</sub> は H または D である、

( v ) R<sub>4</sub> は、炭化水素アリール、N, O, S - 複素環またはそれらの重水素化類似物である。

**【 0 1 4 9 】**

( v i ) 化合物は、1 単位の式 I、II もしくは II ( a ) ~ II ( e ) を有するか、  
 または化合物は、2 単位以上の式 I、II または II ( a ) ~ II ( e ) を有するか、  
 または化合物は、2 単位以上の式 I、II もしくは II ( a ) ~ II ( e ) を有するコポリマーである。 10

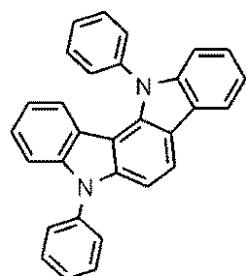
**【 0 1 5 0 】**

少なくとも 1 単位の式 I を有する化合物のいくつかの非限定的な例には、以下が含まれる。

化合物 H 1

**【 0 1 5 1 】**

**【 化 3 2 】**



20

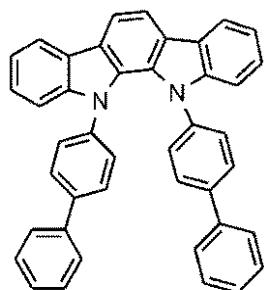
**【 0 1 5 2 】**

化合物 H 2

**【 0 1 5 3 】**

**【 化 3 3 】**

30



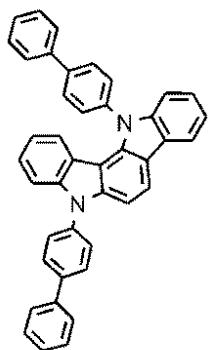
40

**【 0 1 5 4 】**

化合物 H 3

**【 0 1 5 5 】**

【化 3 4】



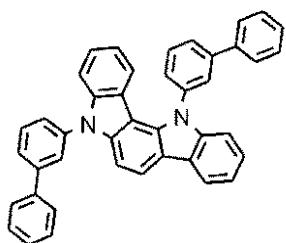
10

【0 1 5 6】

化合物 H 4

【0 1 5 7】

【化 3 5】



20

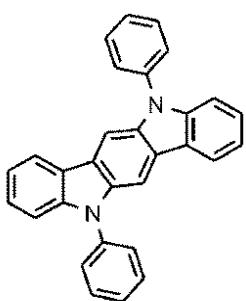
【0 1 5 8】

化合物 H 5

【0 1 5 9】

【化 3 6】

30



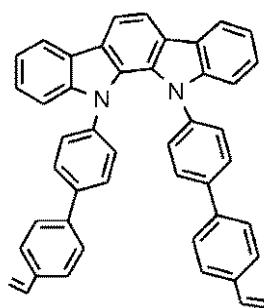
40

【0 1 6 0】

化合物 H 6

【0 1 6 1】

【化 3 7】



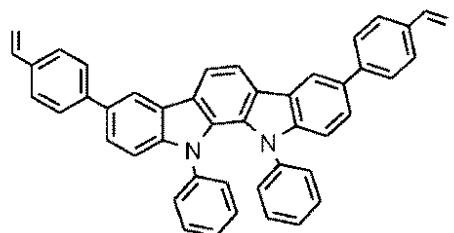
10

【0162】

化合物H7

【0163】

【化 3 8】



20

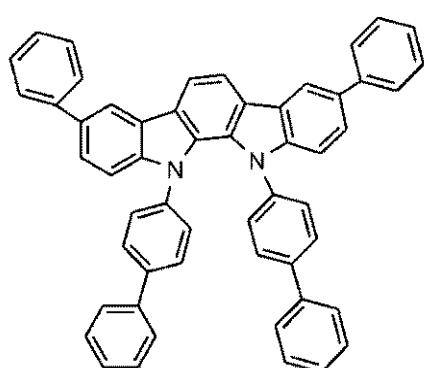
【0164】

化合物H8

【0165】

【化 3 9】

30



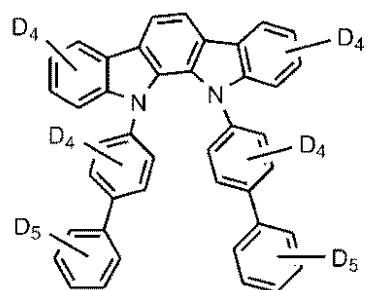
40

【0166】

化合物H9

【0167】

【化 4 0】



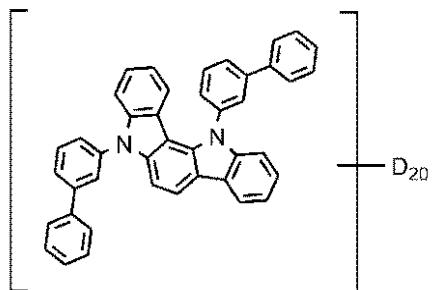
10

【0 1 6 8】

化合物 H 1 0

【0 1 6 9】

【化 4 1】



20

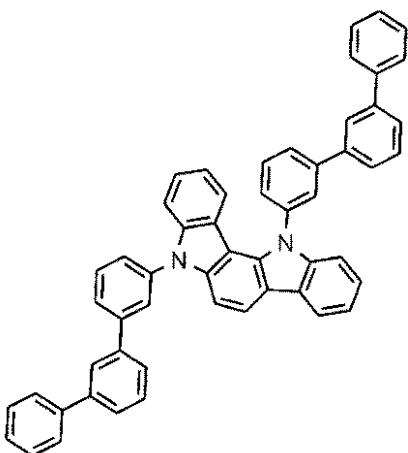
【0 1 7 0】

化合物 H 1 1

【0 1 7 1】

【化 4 2】

30



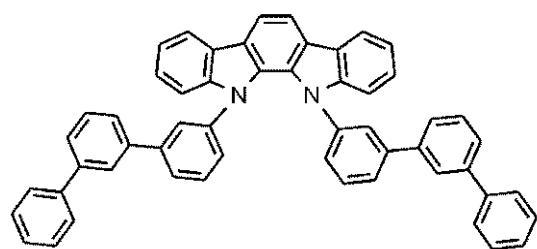
40

【0 1 7 2】

化合物 H 1 2

【0 1 7 3】

【化 4 3】



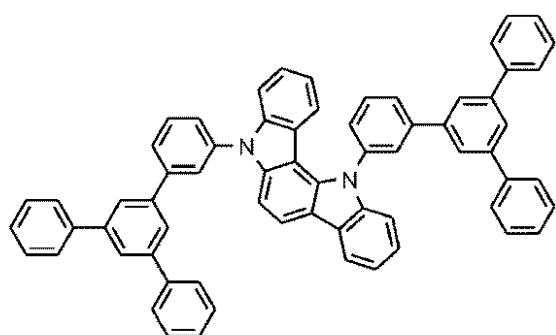
10

【0174】

化合物H13

【0175】

【化44】



20

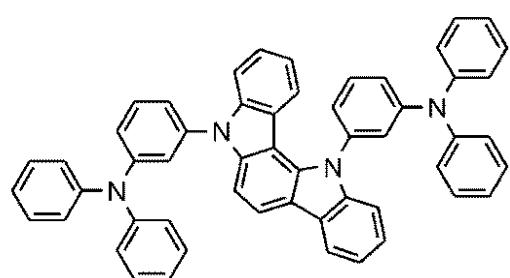
【0176】

化合物H14

【0177】

【化45】

30



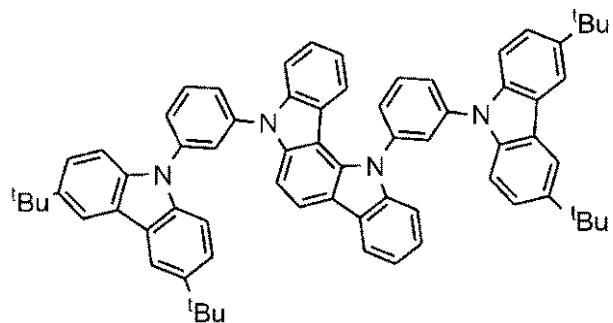
40

【0178】

化合物H15

【0179】

【化46】



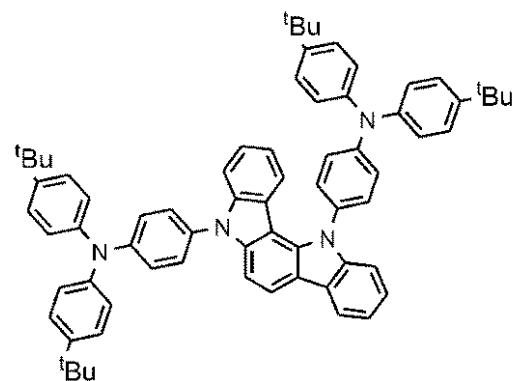
10

【0180】

化合物H16

【0181】

【化47】



20

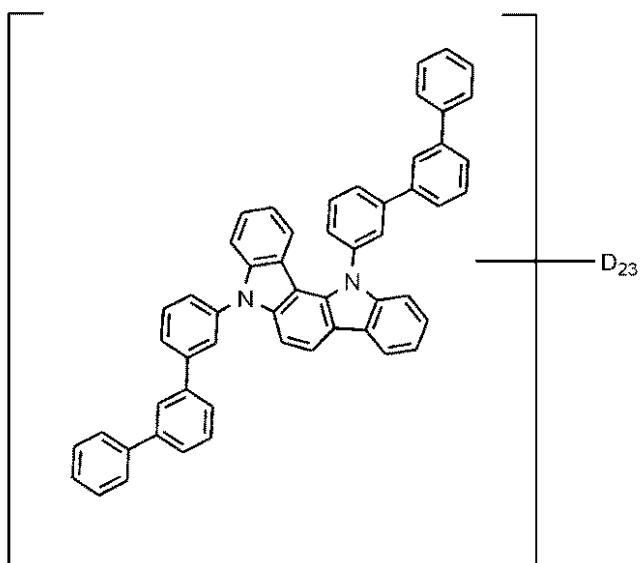
【0182】

化合物H17

【0183】

30

【化 4 8】

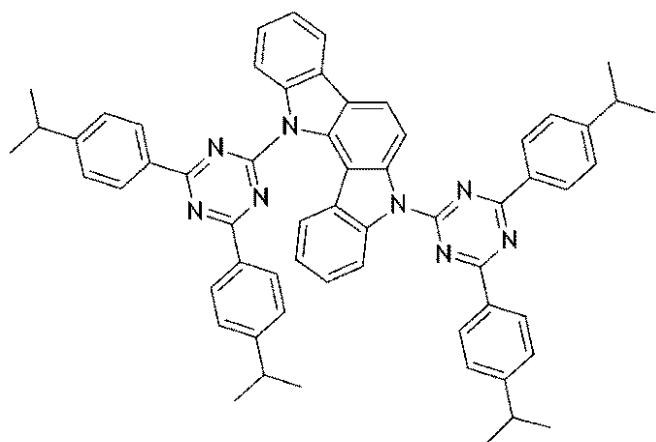


【0184】

化合物H18

【0185】

【化49】



【0186】

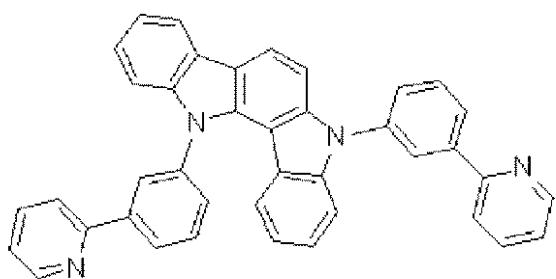
化合物H19

【0187】

30

40

【化 5 0】



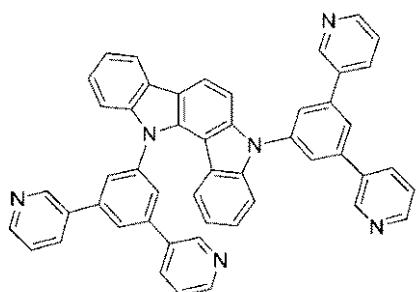
10

【0188】

化合物H20

【0189】

【化51】



20

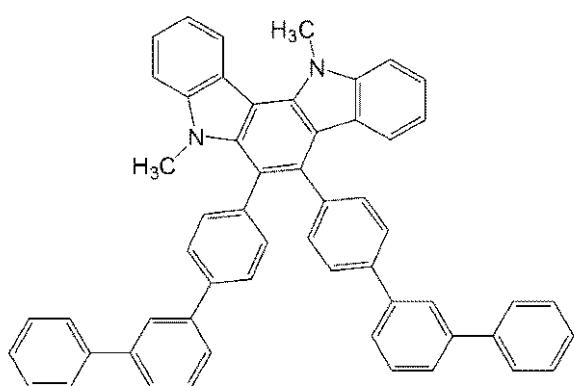
【0190】

化合物H21

【0191】

【化52】

30



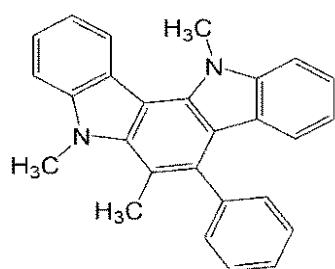
40

【0192】

化合物H22

【0193】

【化 5 3】



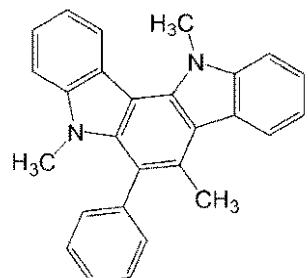
10

【0194】

化合物H23

【0195】

【化54】



20

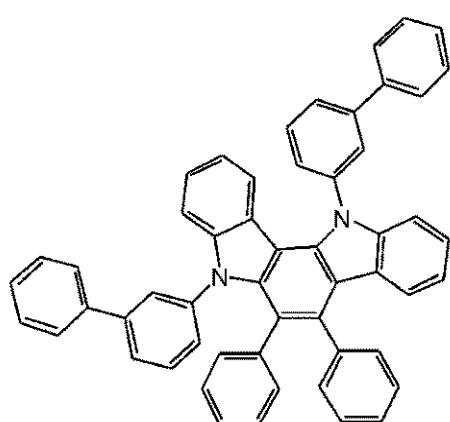
【0196】

化合物H24

【0197】

【化55】

30



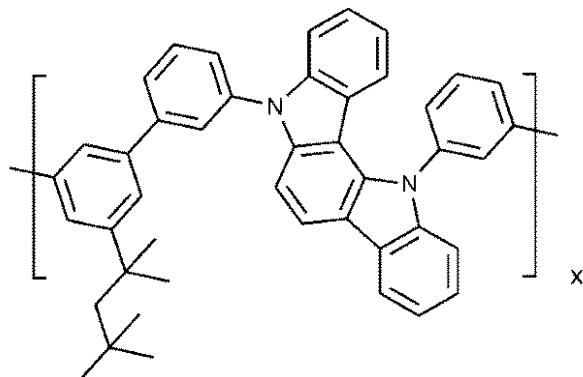
40

【0198】

化合物H25

【0199】

【化56】



10

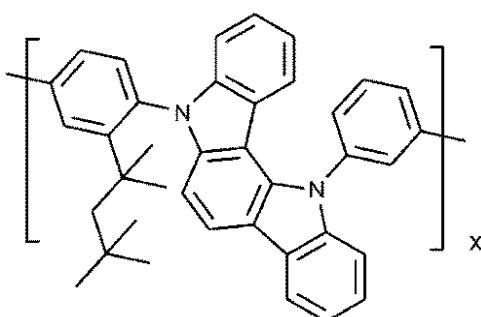
【0200】

(式中、 $x > 10$ である)

化合物H26

【0201】

【化57】



20

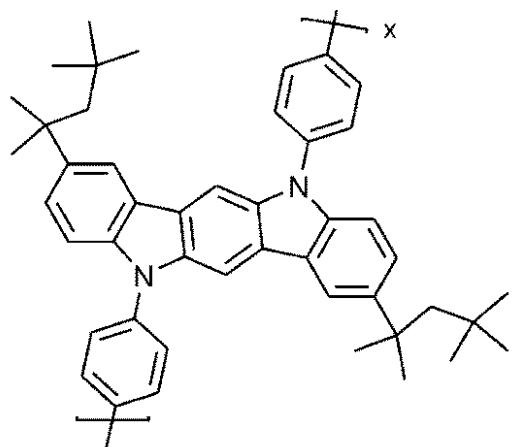
【0202】

(式中、 $x > 10$ である)

化合物H27

【0203】

【化58】



30

【0204】

(式中、 $x > 10$ である)

【0205】

40

50

上記化合物において、「t Bu」はt - プチル基を表す。

#### 【0206】

式Iを有する化合物は、既知のカップリングおよび置換反応によって調製することができる。そのような反応は周知であり、文献で広範囲に記載されている。典型的な参考文献としては、Hartwig, J., Synlett 2006, No. 9, pp. 1283 - 1294; Hartwig, J., Nature 455, No. 18, pp. 314 - 322; Buchwald, S. L.ら, Adv. Synth. Catal., 2006, 348, 23 - 39; Buchwald, S. L.ら, Acc. Chem. Res. (1998), 31, 805 - 818; およびBuchwald, S. L.ら, J. Organomet. Chem. 576 (1999), 125 - 146が挙げられる。 10

#### 【0207】

重水素化類似物化合物は、重水素化前駆体材料を使用して、同様の方法で調製することができ、または、一般に、三塩化アルミニウムもしくは塩化ホウ素アルミニウム、またはCF<sub>3</sub>COOD、DCIなどの酸などのルイス酸H / D交換触媒の存在下で、d6 - ベンゼンなどの重水素化溶媒で非重水素化化合物を処理することによって調製することができる。重水素化反応は、国際公開第2011 - 053334号パンフレットとして公開された同時係属出願にも記載されている。

#### 【0208】

本明細書に記載される化合物は、任意の既知の堆積技術を使用して、膜に形成することができる。いくつかの実施形態において、化合物は液相堆積技術を使用して膜に形成される。 20

#### 【0209】

##### (c) 第2のホスト

いくつかの実施形態において、第2のホストは重水素化される。いくつかの実施形態において、第2のホストは少なくとも10%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも20%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも30%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも40%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも50%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも60%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも70%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも80%重水素化され、いくつかの実施形態において少なくとも90%重水素化される。いくつかの実施形態においては100%重水素化される。 30

#### 【0210】

第2のホスト材料の例には、限定されないが、インドロカルバゾール、クリセン、フェナントレン、トリフェニレン、フェナントロリン、トリアジン、ナフタレン、アントラセン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フェニルピリジン、ベンゾジフラン、金属キノリネート錯体およびそれらの重水素化類似物が含まれる。

#### 【0211】

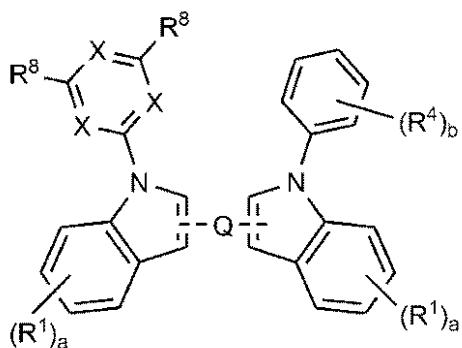
いくつかの実施形態において、第2のホストは、トリアジン、N - 複素環置換基を有するインドロカルバゾールまたはそれらの重水素化類似物である。そのようなホスト組成物は、例えば、米国特許出願公開第2010 / 0187977号明細書、国際公開第2008 / 025997号パンフレットおよび同時係属中の出願 [UC0982] にそれぞれ記載されている。 40

#### 【0212】

いくつかの実施形態において、第2のホストは、式V

#### 【0213】

## 【化59】



10

式V

## 【0214】

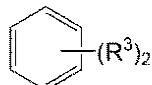
(式中、

Qは、次式

## 【0215】

## 【化60】

20



## 【0216】

を有する縮合環結合であり、

R1は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アルキル、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニルまたはアリルであり、

R3は、それぞれ、同一であるか、または異なって、H、D、シアノ、アルキルまたはアリールであり、

R4は、それぞれ、同一であるか、または異なって、D、アリール、シリル、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、ビニル、アリル、ジアルキルアミノ、ジアリールアミン、カルバゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾピラノンまたはそれらの重水素化類似物であり、

R8は、それぞれ、同一であるか、もしくは異なって、H、D、アルキルもしくはアリールであるか、またはR8は縮合5員環もしくは6員環を形成してもよく、

Xは、それぞれ、同一であるか、または異なって、CHまたはNであるが、ただし、少なくとも1個のXはNであり、

aは、それぞれ、同一であるか、または異なって、整数0~4であり、かつ

bは、それぞれ、同一であるか、または異なって、整数0~5である)を有する。

40

## 【0217】

式Vのいくつかの実施形態において、全てのX=Nである。いくつかの実施形態において、R1、R3およびR4はDまたはアリールである。いくつかの実施形態において、R8はHまたはDである。式Vのいくつかの実施形態において、以下のいずれの組み合わせも存在することができる。

## 【0218】

(i) 全てのX=Nである、

(ii) R1、R3およびR4はDまたはアリールである、

(iii) R8はHまたはDである。

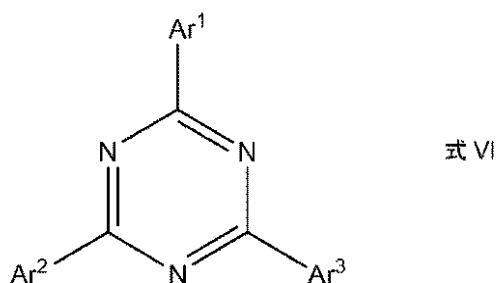
50

## 【0219】

いくつかの実施形態において、第2のホストは、式VI

## 【0220】

## 【化61】



10

## 【0221】

(式中、Ar¹、Ar²およびAr³は、同一であるか、または異なって、H、Dまたはアリール基であるが、ただし、Ar¹、Ar²およびAr³のうちの少なくとも2つはアリール基である)を有する。

## 【0222】

式VIのいくつかの実施形態において、アリール基は、フェニル、ナフチル、置換ナフチル、スチリル、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、それらの重水素化類似物、またはR⁵およびR⁶がD、アルキルもしくはアリールである式IIIの置換基である。式VIのいくつかの実施形態において、少なくとも1個のアリール基は、フェニル、ナフチル、カルバゾリル、ジフェニルカルバゾリル、トリフェニルシリル、ピリジルまたはそれらの重水素化類似物である置換基を有する。式VIのいくつかの実施形態において、以下のいずれの組み合わせも存在することができる。(i)アリール基は、フェニル、ナフチル、置換ナフチル、スチリル、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、それらの重水素化類似物、またはR⁵およびR⁶がD、アルキルまたはアリールである式IIIの置換基である、(ii)少なくとも1個のアリール基は、ジフェニルカルバゾリル、トリフェニルシリル、ピリジルまたはそれらの重水素化類似物である置換基を有する。

20

## 【0223】

## 3. 有機電子デバイス

本明細書に記載の重水素化材料を含んでなる1層またはそれ以上の層を有することから有益となり得る有機電子デバイスとしては、限定されないが、(1)電気エネルギーを放射線に変換するデバイス(例えば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、発光照明器具、またはダイオードレーザー)、(2)電子的プロセスを介して信号を検出するデバイス(例えば、光検出器、光導電セル、フォトトレジスタ、光スイッチ、光トランジスタ、光電管、IR検出器)、(3)放射線を電気エネルギーに変換するデバイス(例えば、光起電力デバイスまたは太陽電池)、ならびに(4)1つまたはそれ以上の有機半導体層を含む1つまたはそれ以上の電子部品を含むデバイス(例えば、薄膜トランジスタまたはダイオード)が挙げられる。発明の化合物は、バイオアッセイの酸素感応性インジケータおよびルミネセントインジケータなどの用途でしばしば有用となることが可能性である。

30

## 【0224】

一実施形態において、有機電子デバイスは、上記式Iを少なくとも1単位有する化合物を含んでなる少なくとも1層を含んでなる。

## 【0225】

## a. 第1の例示的なデバイス

トランジスタの特に有用な種類である薄膜トランジスタ(TFT)は、一般に、ゲート電極、ゲート電極上のゲート誘電体、ソース電極、ゲート誘電体に隣接したドレイン電極

40

50

、ならびにゲート誘電体に隣接し、そしてソースおよびドレイン電極に隣接する半導体層を含む（例えば、S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, page 492を参照のこと）。これらの成分は、様々な構造で組み立てができる。有機薄膜トランジスタ（O TFT）は、有機半導体層を有することを特徴とする。

#### 【0226】

一実施形態において、O TFTは、  
基板と、  
絶縁層と、  
ゲート電極と、  
ソース電極と、  
ドレイン電極と、

少なくとも1単位の式Iを有する電気活性化合物を含んでなる有機半導体層とを含んでなり、ゲート電極および半導体層が両方とも絶縁層と接触し、ソース電極およびドレイン電極が両方とも半導体層と接触し、そして電極は互いに接触しない条件の任意の配列において、絶縁層、ゲート電極、半導体層、ソース電極およびドレイン電極を配置することができる。いくつかの実施形態において、電気活性化合物は、少なくとも1単位の上記式II(a)、II(b)、II(d)またはII(e)を有する。いくつかの実施形態において、電気活性化合物は、少なくとも1単位の式II(a)または式II(b)を有する。

#### 【0227】

図1Aにおいて、有機電界効果トランジスタ（O TFT）は概略的に説明され、「底面接触モード」におけるそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示す。（O TFTの「底面接触モード」において、ソースおよびドレイン電極ならびに任意の残存する曝露されたゲート誘電層上へ電気活性有機半導体層を堆積させる前に、ドレインおよびソース電極はゲート誘電層上へ堆積される。）基板112は、ゲート電極102および絶縁層104と接触しており、その上にソース電極106およびドレイン電極108が堆積される。ソースおよびドレイン電極の上部および間は、少なくとも1単位の式Iを有する電気活性化合物を含んでなる有機半導体層110である。

#### 【0228】

図1Bは、上面接触モードにおけるそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示すO TFTの概略図である。（「上面接触モード」において、O TFTのドレインおよびソース電極は電気活性有機半導体層上面へ堆積される。）

#### 【0229】

図1Cは、ゲートが上面にある底面接触モードのそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示すO TFTの概略図である。

#### 【0230】

図1Dは、ゲートが上面にある上面接触モードのそのようなデバイスの電気活性層の相対的な位置を示すO TFTの概略図である。

#### 【0231】

基板は、無機ガラス、セラミック箔、ポリマー材料（例えば、アクリル、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ(オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)（ポリ(エーテルエーテルケトン)またはPEEKと呼ばれることがある）、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)（PEN）、ポリ(エチレンテレフタレート)（PET）、ポリ(フェニレンスルフィド)（PPS））、充填ポリマー材料（例えば、繊維強化プラスチック（FRP））、および/またはコーティングされた金属箔を含んでなることが可能である。基板の厚さは、約10マイクロメートル～10ミリメートル超であることが可能であり、例えば、可撓性プラスチック基板に関しては約50～約100マイクロメートル、そしてガラスまたはシリコンなどの剛性基板に関

10

20

30

40

50

しては約1～約10ミリメートルであることが可能である。典型的に、基板は、製造、試験および／または使用の間、OTFTを支持する。任意選択で、基板は、ソース、ドレインおよび電極へのバスライン接続、ならびにOTFTのための回路などの電気的機能を提供することができる。

#### 【0232】

ゲート電極は、金属薄膜、導電性ポリマー膜、導電性インクもしくはペーストから製造された導電性膜、または基板自体、例えば高濃度にドープされたシリコンであることができる。適切なゲート電極材料の例には、アルミニウム、金、クロム、インジウムスズ酸化物、ポリスチレンスルホネートがドープされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PSS-PEDOT)などの導電性ポリマー、カーボンブラック／グラファイトから構成される導電性インク／ペースト、または高分子バインダー中のコロイド状銀の分散系が含まれる。いくつかのOTFTにおいては、同一材料でゲート電極機能を提供することができ、また基板の支持体機能を提供することができる。例えば、ドープされたシリコンはゲート電極として機能することができ、OTFTを支持することができる。

#### 【0233】

ゲート電極を、真空蒸発、金属または導電性金属酸化物のスパッタリング、スピニング、キャスティング、または印刷による導電性ポリマー溶液または導電性インクのコーティングによって調製することができる。ゲート電極の厚さは、例えば、金属膜に関しては約10～約200ナノメートル、そしてポリマー導体に関しては約1～約10マイクロメートルであることが可能である。

#### 【0234】

ソースおよびドレイン電極は、半導体層とソースおよびドレイン電極との間の接触の抵抗が半導体層の抵抗より低いように、低い抵抗接点を半導体層にもたらす材料から製造することができる。チャネル抵抗は、半導体層の伝導性である。典型的に、抵抗はチャネル抵抗未満である。ソースおよびドレイン電極としての使用に適切な典型的な材料には、アルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタンおよびそれらの合金、カーボンナノチューブ、ポリアニリンおよびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)／ポリ-(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)などの導電性ポリマー、導電性ポリマー中のカーボンナノチューブの分散系、導電性ポリマー中の金属の分散系、ならびにそれらの多層フィルムが含まれる。当業者に既知であるように、これらの材料のいくつかはN型半導体材料の用途に適切であり、そして他はP型半導体材料の用途に適切である。ソースおよびドレイン電極の典型的な厚さはおおよそ、例えば、約40ナノメートル～約1マイクロメートルである。いくつかの実施形態において、厚さは約100～約400ナノメートルである。

#### 【0235】

絶縁層は、無機材料膜または有機ポリマー膜を含んでなる。絶縁層として適切な無機材料の実例としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、セレン化亜鉛および硫化亜鉛が含まれる。加えて、上記材料の合金、組み合わせおよび多層フィルムを絶縁層に使用することができる。絶縁層のための有機ポリマーの実例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ(ビニルフェノール)、ポリイミド、ポリスチレン、ポリ(メタクリレート)、ポリ(アクリレート)、エポキシ樹脂、ならびにそれらのブレンドおよび多層フィルムが含まれる。絶縁層の厚さは、使用される誘電体材料の誘電率に応じて、例えば約10ナノメートル～約500ナノメートルである。例えば、絶縁層の厚さは約100ナノメートル～約500ナノメートルであることができる。絶縁層は、例えば、約10～125/cm(S=ジーメンス=1/オーム)未満である伝導性を有することができる。

#### 【0236】

絶縁層、ゲート電極、半導体層、ソース電極およびドレイン電極は、ゲート電極および半導体層の両方が絶縁層と接触し、そしてソース電極およびドレイン電極の両方が半導体

10

20

30

40

50

層と接触する限り、任意の配列で形成される。「任意の配列で」という句は、連続および同時形成を含む。例えば、ソース電極およびドレイン電極は、同時に、または連続的に形成されることができる。ゲート電極、ソース電極およびドレイン電極は、物理気相堆積（例えば、熱蒸発もしくはスパッタリング）、またはインクジェット印刷などの既知の方法を使用して提供されることがある。電極のパターン化は、シャドーマスキング、アディティブフォトリソグラフィー、サブトラクティブフォトリソグラフィー、印刷、マイクロコンタクト印刷およびパターンコーティングなどの既知の方法によって達成することができる。

#### 【0237】

底面接触モードのOTFに関して（図1A）、フォトリソグラフ法を使用して、それぞれソースおよびドレインのためのチャネルを形成する電極106および108を二酸化ケイ素層上に形成することができる。次いで、半導体層110を、電極106および108ならびに層104の表面上に堆積する。10

#### 【0238】

一実施形態において、半導体層110は少なくとも1単位の式Iを有する1種またはそれ以上の化合物を含んでなる。半導体層110は、当該技術で既知の様々な技術によって堆積することができる。これらの技術には、熱蒸発、化学気相堆積、熱移動、インクジェット印刷およびスクリーン印刷が含まれる。堆積のための分散系薄膜コーティング技術には、スピンドルコーティング、ドクターブレードコーティング、ドロップキャスティングおよび他の既知の技術が含まれる。20

#### 【0239】

上面接触モードのOTFTに関して（図1B）、電極106および108の製造の前に、層110を層104上に堆積する。

#### 【0240】

##### b. 第2の例示的なデバイス

また本発明は、2層の電気接触層の間に配置される少なくとも1層の電気活性層を含んでなり、デバイスの少なくとも1層の電気活性層が、少なくとも1単位の式Iを有する電気活性化合物を含む電子デバイスに関する。

#### 【0241】

有機電子デバイス構造の別の例を図2に示す。デバイス200は、第1の電気接触層、アノード層210、第2の電気接触層、カソード層260、およびそれらの間の光活性層240を有する。アノードに隣接して、正孔注入層220が存在してもよい。正孔注入層に隣接して、正孔輸送材料を含んでなる正孔輸送層230が存在してもよい。カソードに隣接して、電子輸送材料を含んでなる電子輸送層250が存在してもよい。デバイスは、アノード210の隣に1つまたはそれ以上の追加の正孔注入層または正孔輸送層（図示せず）、および/またはカソード260の隣に1つまたはそれ以上の追加の電子注入または電子輸送層（図示せず）を使用することができる。30

#### 【0242】

層220～250は、個々に、そして集合的に、電気活性層と呼ばれる。

#### 【0243】

いくつかの実施形態において、光活性層240は図3で示すようにピクセル化される。層240は層上に繰り返されるピクセルまたはサブピクセルユニット241、242および243に分離される。各ピクセルまたはサブピクセルユニットは異なる色を表す。いくつかの実施形態において、サブピクセルユニットは、赤色、緑色、青色である。3つのサブピクセルユニットが図に示されるが、2つまたは4つ以上が使用されてもよい。

#### 【0244】

一実施形態において、種々の層は以下の厚さの範囲を有する。アノード210、500～5000、一実施形態において1000～2000、正孔注入層220、50～2000、一実施形態において200～1000、正孔輸送層230、50～2000、一実施形態において200～1000、電気活性層240、10～2000、一40

実施形態において 100 ~ 1000、層 250、50 ~ 2000、一実施形態において 100 ~ 1000、カソード 260、200 ~ 10000、一実施形態において 300 ~ 5000。デバイスの電子正孔再結合領域の位置、したがって、デバイスの発光スペクトルは、各層の相対的な厚さに影響を受けることができる。層の厚さの所望の比は、使用される材料の厳密な性質に依存する。いくつかの実施形態において、デバイスは、処理を補助するか、機能性を改善するための追加的な層を有する。

#### 【0245】

デバイス 200 の用途によって、光活性層 240 は、印加電圧によって活性化される発光層（発光ダイオードもしくは発光電気化学電池など）、または印加バイアス電圧の有無にかかわらず放射エネルギーに反応して信号を生じる材料の層（光検出器など）であることができる。光検出器の例には、光伝導電池、フォトトレジスタ、フォトスイッチ、フォトトランジスタおよび光電管、ならびに光電池が含まれる。これらの用語については、Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966) に説明されているとおりである。発光層を有するデバイスは、ディスプレイを形成するため、または白色光証明器具などの照明用途のために使用されてもよい。

10

#### 【0246】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載の新規組成物は、光活性層 240 として有用である。これらの化合物によって、OLED デバイスの改善された効率および寿命をもたらすことが可能であることが見出された。計算により、これらの化合物が、高いトリプレットエネルギー、ならびに電荷輸送に適切な HOMO および LUMO 準位を有し、有機金属発光体のための優れたホスト材料となることが発見された。インドロ [3, 2-a] カルバゾールに基づく構造は、（他のインドロカルバゾール異性体に対して）改善された溶解度特性を有し、このことから、特に溶液堆積に適切となる。これらの構造は、架橋を可能にする官能基によって任意に置換されてもよい。

20

#### 【0247】

##### 光活性層

いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）380 ~ 750 nm で発光極大を有するエレクトロルミネセンスが可能なドーパントと、（b）少なくとも 1 単位の式 I を有する化合物と、（c）第 2 のホストとを含んでなる。

30

#### 【0248】

いくつかの実施形態において、ドーパントは有機金属材料である。いくつかの実施形態において、有機金属材料は、Ir または Pt の錯体である。いくつかの実施形態において、有機金属材料は、Ir のシクロメタレート化された錯体である。

#### 【0249】

いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）ドーパントと、（b）少なくとも 1 単位の式 I を有する第 1 のホスト材料と、（c）第 2 のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）Ir または Pt の有機金属錯体と、（b）少なくとも 1 単位の式 I を有する第 1 のホスト材料と、（c）第 2 のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）Ir のシクロメタレート化錯体と、（b）少なくとも 1 単位の式 I を有する第 1 のホスト材料と、（c）第 2 のホスト材料とから本質的になる。

40

#### 【0250】

いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）ドーパントと、（b）少なくとも 1 単位の式 II を有する第 1 のホスト材料と、（c）第 2 のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）Ir または Pt の有機金属錯体と、（b）少なくとも 1 単位の式 II を有する第 1 のホスト材料と、（c）第 2 のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、（a）Ir のシクロメタレート化錯体と、（b）少なくとも 1 単位の式 II を有する第 1 のホスト材料と、（c）第 2 のホスト材料とから本質的になる。

50

## 【0251】

いくつかの実施形態において、光活性層は、(a)ドーパントと、(b)化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式Iを有する第1のホスト材料と、(c)第2のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、(a)IrまたはPtの有機金属錯体と、(b)化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式Iを有する第1のホスト材料と、(c)第2のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、(a)Irのシクロメタレート化錯体と、(b)化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式Iを有する第1のホスト材料と、(c)第2のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、少なくとも1単位の式Iを有する重水素化された化合物は、少なくとも10%重水素化され、いくつかの実施形態において、少なくとも50%重水素化される。いくつかの実施形態に、第2のホスト材料は重水素化される。いくつかの実施形態において、第2のホスト材料は、少なくとも10%重水素化され、いくつかの実施形態において、少なくとも50%重水素化される。10

## 【0252】

いくつかの実施形態において、光活性層は、(a)ドーパントと、(b)化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式IIを有する第1のホスト材料と、(c)第2のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、(a)IrまたはPtの有機金属錯体と、(b)化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式IIを有する第1のホスト材料と、(c)第2のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、光活性層は、(a)Irのシクロメタレート化錯体と、(b)化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式IIを有する第1のホスト材料と、(c)第2のホスト材料とから本質的になる。いくつかの実施形態において、少なくとも1単位の式IIを有する重水素化された化合物は、少なくとも10%重水素化され、いくつかの実施形態において、少なくとも50%重水素化される。いくつかの実施形態に、第2のホスト材料は重水素化される。いくつかの実施形態において、第2のホスト材料は、少なくとも10%重水素化され、いくつかの実施形態において、少なくとも50%重水素化される。20

## 【0253】

## 他のデバイス層

デバイスの他の層は、そのような層で有用であることが知られている任意の材料から製造することができる。30

## 【0254】

アノード210は、正電荷キャリアの注入に特に有効な電極である。これは、例えば、金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合金属酸化物を含有する材料から製造することができ、または導電性ポリマー、もしくはそれらの混合物でることもできる。適切な金属としては、11族金属、4~6族金属および8~10族遷移金属が挙げられる。アノードが光透過性となる場合には、インジウムスズ酸化物などの12族、13族、および14族金属の混合金属酸化物が一般に使用される。アノード210は、“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”, Nature vol. 357, pp 477-479 (1992年6月11日)に記載されるようなポリアニリンなどの有機材料を含んでなることができる。アノードおよびカソードの少なくとも1つは、発生した光を観察できるように、望ましくは少なくとも部分的に透明となる。40

## 【0255】

正孔注入層220は正孔注入材料を含んでなり、有機電子デバイスにおいて、限定されないが、下にある層の平坦化、電荷輸送および/または電荷注入特性、酸素または金属イオンなどの不純物の捕捉、ならびに有機電子デバイスの性能を促進または改善する他の特徴を含む1つまたはそれ以上の機能を有することができる。正孔注入材料は、ポリマー、オリゴマーまたは小分子でもよい。それらは気相堆積されるか、または溶液、分散系、懸濁液、エマルジョン、コロイド状混合物もしくは他の組成物の形態であってもよい液体か50

ら堆積されてもよい。

**【0256】**

正孔注入層は、プロトン酸がしばしばドープされるポリアニリン（PANI）またはポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）などのポリマー材料を使用して形成することができる。プロトン酸は、例えば、ポリ（スチレンスルホン酸）、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸）などであることができる。

**【0257】**

正孔注入層は、銅フタロシアニンおよびテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン系（TTF-TCNQ）などの電荷輸送化合物などを含むことができる。

**【0258】**

いくつかの実施形態において、正孔注入層は、少なくとも1種の導電性ポリマーと少なくとも1種のフッ素化酸ポリマーとを含んでなる。そのような材料は、例えば、米国特許出願公開第2004/0102577号明細書、同第2004/0127637号明細書、同第2005/0205860号明細書および国際公開第2009/018009号パンフレットに記載されている。

**【0259】**

いくつかの実施形態において、正孔輸送層230は、少なくとも1単位の式Iを有する化合物を含んでなる。いくつかの実施形態において、正孔輸送層230は、少なくとも1単位の式Iを有する化合物から本質的になる。いくつかの実施形態において、正孔輸送層230は、化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式Iを有する化合物を含んでなる。いくつかの実施形態において、化合物は少なくとも50%重水素化される。いくつかの実施形態において、正孔輸送層230は、化合物が重水素化されている少なくとも1単位の式Iを有する化合物から本質的になる。いくつかの実施形態において、化合物は少なくとも50%重水素化される。

**【0260】**

層230の他の正孔輸送材料の例は、例えば、Y. Wangにより、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996にまとめられている。正孔輸送分子およびポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子としては、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCB)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TTB)、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(-NPB)、および銅フタロシアニンなどのポルフィリン系化合物が挙げられる。一般に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、およびポリアニリンである。ポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中に上記などの正孔輸送分子をドープすることによって、正孔輸送ポリマーを得ることもできる。場合によっては、トリアリールアミンポリマー、特にトリアリールアミン-フルオレンコポリマーが使用される。場合によっては、これらのポリマーおよびコポリマーは架橋性である。いくつかの実施形態において、正孔輸送層は、p-ドーパント

10

20

30

40

50

をさらに含んでなる。いくつかの実施形態において、正孔輸送層は、p - ドーパントでドープされる。p - ドーパントの例には、限定されないが、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F 4 - T C N Q) およびペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸 - 3 , 4 , 9 , 10 - 二無水物 (P T C D A) が含まれる。

#### 【0261】

いくつかの実施形態において、電子輸送層 250 は、少なくとも 1 単位の式 I を有する化合物を含んでなる。層 250 で使用可能である他の電子輸送材料の例としては、限定されないが、トリス (8 - ヒドロキシキノラト) アルミニウム (A 1 Q) 、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) (p - フェニルフェノラト) アルミニウム (B A 1 q) 、テトラキス - (8 - ヒドロキシキノラト) ハフニウム (H f Q) 、およびテトラキス - (8 - ヒドロキシキノラト) ジルコニウム (Z r Q) などの金属キノレート誘導体などを含む金属キレート化オキシノイド化合物；ならびに 2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (P B D) 、3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール (T A Z) 、および 1 , 3 , 5 - トリ (フェニル - 2 - ベンズイミダゾール) ベンゼン (T P B I) などのアゾール化合物；2 , 3 - ビス (4 - フルオロフェニル) キノキサリンなどのキノキサリン誘導体；4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン (D P A) および 2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン (D D P A) などのフェナントロリン；ならびにこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態において、電子輸送層は、n - ドーパントをさらに含む。n - ドーパント材料は周知である。n - ドーパントとしては、限定されないが、1族および2族金属；1族および2族金属の塩、例えば L i F 、C s F 、および C s 2 C O 3 ；1族および2族金属の有機化合物、例えば L i キノレート；ならびに分子 n - ドーパント、例えばロイコ染料、W 2 (h p p ) 4 (式中、h p p = 1 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロ - 2 H - ピリミド - [1 , 2 - a] - ピリミジンである) などの金属錯体、ならびにコバルトセン、テトラチアナフタセン、ビス (エチレンジチオ) テトラチアフルバレン、複素環式ラジカルまたはジラジカル、ならびに複素環式ラジカルまたはジラジカルのダイマー、オリゴマー、ポリマー、ジスピロ化合物、および多環化合物が挙げられる。

#### 【0262】

層 250 は、電子輸送を促進することと、層界面での励起子の消滅を防止するための緩衝層または閉じ込め (c o n f i n e m e n t) 層として役立つことの両方の機能が可能である。好ましくは、この層は電子移動性を促進して、励起子消滅を低下させる。

#### 【0263】

カソード 260 は、電子または負電荷キャリアの注入に特に効率的な電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有するいずれの金属または非金属であってよい。カソードの材料は、1族のアルカリ金属 (例えば、L i 、C s ) 、2族 (アルカリ土類) 金属、12族金属、例えば希土類元素およびランタニド、ならびにアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム、およびマグネシウム、ならびにこれらの組み合わせなどの材料を使用することができる。作動電圧を下げるために、L i - または C s 含有有機金属化合物、L i F 、C s F 、および L i 2 O を有機層とカソード層との間に堆積することもできる。

#### 【0264】

有機電子デバイス中に別の層が存在することが知られている。例えば、注入される正電荷の量を制御するため、および / または層のバンドギャップを一致させるため、または保護層として機能させるために、アノード 210 と正孔注入層 220 との間に層 (図示せず) が存在することができる。銅フタロシアニン、ケイ素オキシ窒化物、フルオロカーボン、シラン、または P t などの金属の超薄層などの当技術分野において周知の層を使用することができる。あるいは、アノード層 210 、電気活性層 220 、230 、240 および 250 、またはカソード層 260 の一部または全てを、電荷キャリア輸送効率を増加させるために表面処理することができる。それぞれの構成層の材料の選択は、好ましくは、高

10

20

30

40

50

エレクトロルミネッセンス効率を有するデバイスを得るために発光層中の正電荷および負電荷のバランスがとられるように行われる。

【0265】

それぞれの機能層を2層以上の層で構成することは理解される。

【0266】

適切な基板上での個々の層の連続的気相堆積を含む様々な技術によって、デバイスを調製することができる。ガラス、プラスチックおよび金属などの基板を使用することができる。熱蒸発、化学気相堆積などの従来の気相堆積技術を使用することができる。あるいは、限定されないが、スピンドルコーティング、ディップコーティング、ロール-ツー-ロール技術、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷などを含む従来のコーティングまたは印刷技術を使用して、適切な溶媒中の溶液または分散系から有機層を塗布することができる。10

【0267】

効率の高いLEDを達成するため、正孔輸送材料のHOMO（最高被占分子軌道）は、望ましくはアノードの仕事関数と一致し、そして電子伝達材料のLUMO（最低空分子軌道）は、望ましくはカソードの仕事関数と一致する。材料の化学適合性および昇華温度も、電子および正孔輸送材料を選択する時に考慮すべきこととなり得る。

【0268】

本明細書に記載のインドロカルバゾール化合物によって製造されるデバイスの効率を、デバイスの他の層を最適化することによってさらに改善することは理解される。例えば、Ca、BaまたはLiFなどのより効率的なカソードを使用することができる。作動電圧の低下をもたらすか、または量子効率を増加させる成形基板および新規正孔輸送材料も適用可能である。様々な層のエネルギー準位を調整し、エレクトロルミネンスを促進するために、追加の層を加えることもできる。20

【実施例】

【0269】

以下の実施例に本発明の特定の特徴および利点を説明する。これらは、本発明の実例であるが、限定することを意図しない。特に明記しない限り、全てのパーセントは重量による。

【0270】

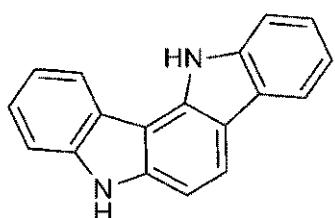
合成実施例1

コアインドロカルバゾール材料を以下に示す。

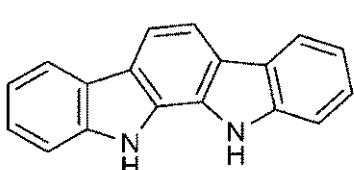
【0271】

30

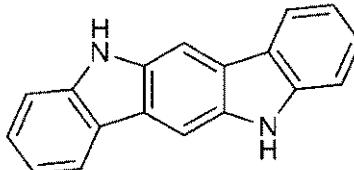
## 【化62】



[3,2-a]

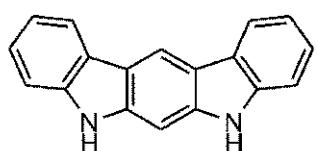


[2,3-a]

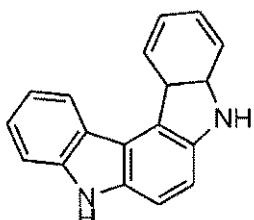


[3,2-b]

10



[2,3-b]



[2,3-c]

20

## 【0272】

インドロ[3,2-a]カルバゾールは、Janosik, T.; Bergman, J. Tetrahedron (1999), 55, 2371の文献手順に従って、2,3'-ビインドリルから合成した。2,3'-ビインドリルは、Robertson, N.; Parsons, S.; MacLean, E. J.; Coxall, R. A.; Mount, Andrew R. Journal of Materials Chemistry (2000), 10, 2043に記載の手順に従って合成した。

30

## 【0273】

インドロ[2,3-a]カルバゾールは、欧州特許出願公開第2080762A1号明細書(Nippon Steel Co., Ltd.; 08/11/2007出願)に見られる手順に従って合成した。

## 【0274】

インドロ[3,2-b]カルバゾールは、Pindur, U.; Mueller, J. Arch. Pharm. (1987), 320, 280に見られる手順に従って、商業的に入手可能な3,3'-メチレンジインドールから合成した。

## 【0275】

インドロ[2,3-b]カルバゾールは、Knolker, Hans-Joachim; Reddy, Kethiri R. Tetrahedron Letters (1998), 39(23), 4007-4008に見られる手順に従って合成可能である。

40

## 【0276】

インドロ[2,3-c]カルバゾールは、Desarbrey, Eric and Bergman, Jan; Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, (13), 2009-2016; 1998に見られる手順に従って合成可能である。

## 【0277】

合成実施例2

50

本実施例は、化合物 H 1 : 5 , 12 - ジフェニル - 5 , 12 - ジヒドロインドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールの調製を説明する。

【 0 2 7 8 】

インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール ( 0 . 6 8 g 、 2 . 7 mm o l ) を窒素下で 28 m l の o - キシレン中に懸濁させ、そしてヨードベンゼン ( 1 . 1 8 g 、 5 . 8 mm o l ) 、続いて、ナトリウム t - ブトキシド ( 0 . 8 0 g 、 8 . 3 mm o l ) 、トリ - t - ブチルホスフィン ( 0 . 0 9 g 、 0 . 4 4 mm o l ) およびパラジウムジベンジリデンアセトン ( 0 . 2 0 g 、 0 . 2 2 mm o l ) で処理した。得られた混合物を 117 ~ 119 まで加熱し、一晩攪拌した。次いで室温まで冷却し、シリカゲルのショートパッドを通して濾過し、そしてパッドを o - キシレンで完全に洗浄した。組み合わせた濾液を乾燥するまで濃縮し、暗色油状固体となった。この粗製物質を、溶離剤として 2 . 5 % エーテル / ヘキサンを使用して、シリカゲル上で従来のフラッシュクロマトグラフィによって精製し、1 . 0 4 g の淡褐色固体を得た。次いで、B i o t a g e ( 登録商標 ) 自動化フラッシュ精製システムを使用して、この物質をさらに精製し、99 . 99 % の純度で、白色固体として 0 . 5 7 g の N , N ' - ビス ( フェニル ) - インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールを得た。M P = 1 6 6 、T g = 8 0 . 5 。

【 0 2 7 9 】

合成実施例 3

本実施例は、化合物 H 3 : 5 , 12 - ジ ( [ 1 , 1 ' - ピフェニル ] - 4 - イル ) - 5 , 12 - ジヒドロインドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールの調製を説明する。

【 0 2 8 0 】

インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール ( 1 . 0 0 g 、 3 . 9 mm o l ) を窒素下で 39 m l の o - キシレン中に懸濁させ、そして 4 - ヨード - 1 , 1 ' - ピフェニル ( 2 . 2 9 g 、 8 . 1 8 mm o l ) 、続いて、ナトリウム t - ブトキシド ( 1 . 1 2 g 、 1 1 . 7 m m o l ) 、トリ - t - ブチルホスフィン ( 0 . 1 3 g 、 0 . 6 2 mm o l ) およびパラジウムジベンジリデンアセトン ( 0 . 2 9 g 、 0 . 3 1 mm o l ) で処理した。得られた混合物を 128 まで加熱し、30 分間攪拌した。次いで室温まで冷却し、シリカゲルのショートパッドを通して濾過した。シリカパッドをトルエンで洗浄し、組み合わせた抽出物を乾燥するまで濃縮し、褐色固体を得た。この粗製物質を、溶離剤として 25 % 塩化メチレン / ヘキサンを使用して、シリカゲル上で従来のフラッシュクロマトグラフィによって精製し、0 . 7 5 g の物質を得た。B i o t a g e ( 登録商標 ) 自動化フラッシュ精製システムを使用してさらに精製し、続いて熱トルエンから再結晶することによって、0 . 3 1 g の N , N ' - ビス ( [ 1 , 1 ' - ピフェニル ] - 4 - イル ) インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールを得た。M P = 3 1 4 . 6 、T g = 1 1 6 . 0 。

【 0 2 8 1 】

合成実施例 4

本実施例は、化合物 H 4 : 5 , 12 - ジ ( [ 1 , 1 ' - ピフェニル ] - 3 - イル ) - 5 , 12 - ジヒドロインドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールの調製を説明する。

【 0 2 8 2 】

インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール ( 7 . 0 0 g 、 2 7 . 3 mm o l ) を窒素下で 270 m l の o - キシレン中に懸濁させ、そして 3 - プロモビフェニル ( 1 3 . 4 g 、 5 7 . 5 mm o l ) 、続いて、ナトリウム t - ブトキシド ( 7 . 8 7 g 、 8 1 . 9 mm o l ) で処理した。混合物を攪拌し、次いで、トリ - t - ブチルホスフィン ( 0 . 8 9 g 、 4 . 4 mm o l ) 、続いて、パラジウムジベンジリデンアセトン ( 2 . 0 1 g 、 2 . 2 mm o l ) によって処理した。得られた暗赤色の懸濁液を 20 分間かけて 128 ~ 130 まで加温したところ、この間に混合物は暗褐色となった。加熱を 1 . 2 5 時間 128 ~ 130

で保持し、次いで反応混合物を室温まで冷却し、シリカゲルのショートパッドを通して濾過した。濾液を濃縮し、暗琥珀色ガラスを得た。この物質を、B i o t a g e ( 登録商標 ) 自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてクロロホルム / ヘキサンを使用してクロマトグラフィを行った。最も純度の高い留分を乾燥するまで濃縮し、1 0 . 4 g

の白色フォームを得た。このフォームを 35 mL のトルエンに溶解し、攪拌しながら滴下により 400 mL のエタノールに添加した。添加の間、白色固体が沈殿した。固体を濾去し、乾燥して、UPLC によって決定された 99.46% の純度で、7.35 g の N,N'-ビス(1,1'-ビフェニル)-3-イル) インドロ [3,2-a]カルバゾールを得た。真空昇華によるその後の精製によって、デバイスでの試験に関して 99.97% の純度の物質が得られた。Tg = 113.0。

#### 【0283】

##### 合成実施例 5

本実施例は、化合物 H5 : 5, 11-ジフェニル-5, 11-ジヒドロインドロ [3, 2-b]カルバゾールの調製を説明する。

10

#### 【0284】

インドロ [3, 2-b]カルバゾール (1.20 g, 4.68 mmol) を窒素下で 48 mL の o-キシレン中に懸濁させ、そしてヨードベンゼン (2.10 g, 10.3 mmol)、続いて、(1.35 g, 14.0 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン (0.15 g, 0.74 mmol) およびパラジウムジベンジリデンアセトン (0.34 g, 0.37 mmol) で処理した。得られた混合物を 120 ℃まで加熱し、そして 20 分間攪拌した。次いで室温まで冷却し、シリカゲルのショートパッドを通して濾過し、そしてパッドをトルエンで洗浄した。組み合わせた濾液を組み合わせ、乾燥するまで濃縮し、暗色固体を得た。Biotope (登録商標) 自動化フラッシュ精製システムを使用する精製によって、99.7% の純度で、0.640 g の N,N'-ビス(フェニル)-インドロ [3, 2-b]カルバゾールが得られた。MP = 306.5, Tg = 238.9。

20

#### 【0285】

##### 合成実施例 6

本実施例は、化合物 H11 : 5, 12-ジヒドロ-5, 12-ビス(3'-フェニルビフェニル-3-イル)-インドロ [3, 2-a]カルバゾールの調製を説明する。

#### 【0286】

500 mL 丸底フラスコに、インドロ [3, 2-a]カルバゾール (5.09 (99%), 19.7 mmol)、3-ブロモ-3'-フェニルビフェニル (13.1 (98%), 41.3 mmol)、ナトリウム t-ブトキシド (5.7 g, 59.1 mmol)、および 280 mL の o-キシレンを添加した。この系を 15 分間攪拌しながら窒素でバージし、次いで、酢酸パラジウム (0.35 g, 1.6 mmol)、続いて、トリ-t-ブチルホスフィン (0.64 g, 3.1 mmol) で処理した。得られた赤色懸濁液を 20 分間かけて 128 ~ 130 ℃まで加熱したところ、この間に混合物は暗茶色となった。加熱を 3 時間 128 ~ 130 ℃で続けて、次いで反応混合物を室温まで冷却し、トルエンで溶離させてショートクロマトグラフィカラムを通して濾過した。溶媒をロータリー蒸発によって除去し、そして得られた褐色フォームを 40 mL の塩化メチレンに溶解した。この溶液を攪拌しながら滴下により 500 mL のメタノールに添加した。沈殿物を濾過して、真空オーブンで乾燥し、褐色粉末物質を得た。この物質を、CombiFlash (登録商標) 自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてクロロホルム / ヘキサンを使用してクロマトグラフィを行った。最も純度の高い留分を乾燥するまで濃縮し、白色フォームを得た。このフォームを 30 mL のトルエンに溶解し、攪拌しながら滴下により 500 mL のメタノールに添加した。添加の間、白色固体が沈殿した。固体を濾去し、乾燥して、UPLC によって決定された 99.9% の純度で、9.8 g の 5, 12-ビス(3'-フェニルビフェニル-3-イル)-インドロ [3, 2-a]カルバゾールを得た。真空昇華によるその後の精製によって、デバイスでの試験に関して 99.99% の純度の物質が得られた。Tg = 116.3。

30

40

#### 【0287】

##### 合成実施例 7

本実施例は、化合物 H12 : 11, 12-ビス(3'-フェニルビフェニル-3-イル)-11, 12-ジヒドロカインドロ [2, 3-a]カルバゾールの調製を説明する。

50

## 【0288】

500mL丸底フラスコに、11,12-ジヒドロインドロ[2,3-a]カルバゾール(2.5(99%)、9.7mmol)、3-ヨード-3'-フェニルビフェニル(6.9(98%)、19.5mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(2.8g、29.2mmol)および140mLのo-キシレンを添加した。この系を15分間攪拌しながら窒素でバージし、次いで、酢酸パラジウム(0.17g、0.8mmol)、続いて、トリ-t-ブチルホスフィン(0.32g、1.6mmol)で処理した。得られた赤色懸濁液を20分間かけて128~130まで加熱したところ、この間に混合物は暗茶色となつた。加熱を3時間128~130で続けて、次いで反応混合物を室温まで冷却し、トルエンで溶離させてショートクロマトグラフィカラムを通して濾過した。溶媒をロータリー蒸発によって除去し、そして得られた褐色フォームを20mLの塩化メチレンに溶解した。この溶液を攪拌しながら滴下により250mLのメタノールに添加した。沈殿物を濾過して、真空オーブンで乾燥し、褐色粉末物質を得た。この物質を、CombiFlas h(登録商標)自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてクロロホルム/ヘキサンを使用してクロマトグラフィを行つた。最も純度の高い留分を乾燥するまで濃縮し、白色粉末物質を得た。この物質をトルエン/エタノールから結晶化し、HPLCによって決定された98.7%の純度で、0.82gの11,12-ビス(3'-フェニルビフェニル-3-イル)-11,12-ジヒドロカインドロ[2,3-a]カルバゾールを得た。真空昇華によるその後の精製によって、デバイスでの試験に関して99.0%の純度の物質が得られた。Tg = 115.5。

10

20

## 【0289】

## 合成実施例8

本実施例は、化合物H13:5,12-ジヒドロ-5,12-ビス(3',5'-ジフェニルビフェニル-3-イル)-インドロ[3,2-a]カルバゾールの調製を説明する。

## 【0290】

250mL丸底フラスコに、インドロ[3,2-a]カルバゾール(1.28g、99%、4.98mmol)、3'-ブロモ-3,5-ジフェニルビフェニル(4.02g、98%、10.22mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(1.44g、14.94mmol)および90mLのo-キシレンを添加した。この系を15分間攪拌しながら窒素でバージし、次いで、酢酸パラジウム(89mg、0.40mmol)、続いて、トリ-t-ブチルホスフィン(161mg、0.80mmol)で処理した。得られた赤色懸濁液を20分間かけて128~130まで加熱したところ、この間に混合物は暗茶色となつた。加熱を4時間128~130で続けて、次いで反応混合物を室温まで冷却し、トルエンで溶離させてショートクロマトグラフィカラムを通して濾過した。溶媒をロータリー蒸発によって除去し、そして得られた褐色フォームを15mLの塩化メチレンに溶解した。この溶液を攪拌しながら滴下により250mLのメタノールに添加した。沈殿物を濾過して、真空オーブンで乾燥し、褐色粉末物質を得た。この物質を、CombiFlas h(登録商標)自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてクロロホルム/ヘキサンを使用してクロマトグラフィを行つた。最も純度の高い留分を乾燥するまで濃縮し、白色フォームを得た。このフォームを15mLのトルエンに溶解し、攪拌しながら滴下により250mLのメタノールに添加した。添加の間、白色固体が沈殿した。固体を濾去し、乾燥して、HPLCによって決定された99.9%の純度で、3.1gの5,12-ジヒドロ-5,12-ビス(3',5'-ジフェニルビフェニル-3-イル)-インドロ[3,2-a]カルバゾールを得た。

30

40

## 【0291】

## 合成実施例9

本実施例は、化合物H14:3,3'-(インドロ[3,2-a]カルバゾール-5,12-ジイル)ビス(N,N-ジフェニルアニリン)の調製を説明する。

## 【0292】

50

インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール ( 1 . 4 0 g 、 5 . 4 6 mm o l ) を窒素下で 5 5 m l の o - キシレン中に懸濁させ、そして N , N - ジフェニル - 3 - プロモアニリン ( 3 . 7 2 g 、 1 1 . 4 7 mm o l ) 、続いて、ナトリウム t - ブトキシド ( 1 . 5 8 g 、 1 6 . 4 mm o l ) で処理した。混合物を攪拌し、次いで、トリ - t - ブチルホスフィン ( 0 . 1 8 g 、 0 . 8 8 mm o l ) 、続いて、パラジウムジベンジリデンアセトン ( 0 . 4 0 g 、 0 . 4 4 mm o l ) によって処理した。得られた暗赤色の懸濁液を 2 0 分間かけて 1 3 0 ~ 1 3 2 まで加温した。1 . 2 5 時間後、反応混合物を室温まで冷却し、シリカゲルのショートパッドを通して濾過した。パッドをトルエンで数回洗浄し、そして組み合わせた濾液を乾燥するまで濃縮して、黄褐色フォームを得た。この物質を、 Bi o t a g e ( 登録商標 ) 自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてクロロホルム / ヘキサンを使用してクロマトグラフィを行い、続いてクロロホルムから再結晶した。これによって、 9 9 . 8 % の純度で、白色固体として 1 . 1 6 5 グラムの 3 , 3 ' - ( インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール - 5 , 1 2 - ジイル ) ビス ( N , N - ジフェニルアニリン ) を得た。

#### 【 0 2 9 3 】

##### 合成実施例 1 0

本実施例は、化合物 H 1 5 : 5 , 1 2 - ビス [ 3 - ( 3 , 6 - ジ - t - ブチル - 9 H - カルバゾル - 9 - イル ) フェニル ] - 5 , 1 2 - ジヒドロインドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールの調製を説明する。

#### 【 0 2 9 4 】

インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール ( 1 . 0 0 g 、 3 . 9 0 mm o l ) を窒素下で 3 9 m l の o - キシレン中に懸濁させ、そして 4 , 7 - ジ - t - ブチル - N - ( 3 - プロモフェニル ) カルバゾール ( 3 . 5 1 g 、 8 . 0 8 mm o l ) 、続いて、ナトリウム t - ブトキシド ( 1 . 1 2 g 、 1 1 . 7 mm o l ) で処理した。混合物を攪拌し、次いで、トリ - t - ブチルホスフィン ( 0 . 1 3 g 、 0 . 6 2 mm o l ) 、続いて、パラジウムジベンジリデンアセトン ( 0 . 2 8 g 、 0 . 3 1 mm o l ) によって処理した。得られた混合物を攪拌し、1 時間還流下で加熱した。次いで混合物をシリカゲルのパッドを通して濾過した。パッドをトルエンで完全に洗浄し、抽出物を組み合わせて、次いで乾燥するまで濃縮し、暗褐色固体を得た。この物質を、 Bi o t a g e ( 登録商標 ) 自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてジクロロメタン / ヘキサンを使用してクロマトグラフィによって精製した。最も純度の高い留分を組み合わせて、乾燥するまで濃縮し、無色ガラスを得た。このガラスをヘキサンに溶解し、室温で数分静置したところ、ヘキサン溶液から白色固体が沈殿した。これを濾去し、次いで、ジクロロメタン / ヘキサンから再結晶し、約 1 0 0 % の純度で、白色固体として 1 . 1 3 g の 5 , 1 2 - ビス [ 3 - ( 3 , 6 - ジ - t - ブチル - 9 H - カルバゾル - 9 - イル ) フェニル ] - 5 , 1 2 - ジヒドロインドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールが得られた。

#### 【 0 2 9 5 】

##### 合成実施例 1 1

本実施例は、化合物 H 1 6 : 4 , 4 ' - ( インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール - 5 , 1 2 - ジイル ) ビス ( N , N - ビス ( 4 - ( t - ブチル ) フェニル ) アニリン ) の調製を説明する。

#### 【 0 2 9 6 】

この化合物を、以下の通り、2 工程で合成した。

#### 【 0 2 9 7 】

( a ) 窒素下で、還流冷却器および熱電対を備えた 2 リットルの 3 つ口丸底フラスコに、パラジウムジベンジリデンアセトン ( 1 . 1 0 g 、 1 . 2 mm o l ) および 3 0 0 m L の o - キシレンを入れた。次いで、ビス ( ジフェニルホスフィノ ) フェロセン ( 1 . 1 0 g 、 2 . 0 mm o l ) およびナトリウム t - ブトキシド ( 1 1 . 6 g 、 1 2 1 . 0 mm o l ) を添加した。得られた混合物を室温で 3 0 分間攪拌し、次いで、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) アミン ( 2 4 . 2 g 、 8 5 . 9 mm o l ) 、続いて、4 - ブロモヨードベン

10

20

30

40

50

ゼン (26.6 g、94.0 mmol) を添加した。赤紫色混合物を30分間かけて90まで加熱して、17時間攪拌したところ、黄褐色の懸濁液が得られた。反応混合物を室温まで冷却し、乾燥するまで濃縮した。粗製生成物を温塩化メチレンに懸濁し、溶離剤として塩化メチレンを使用してシリカゲルカラムを通した。さらなるUV活性材料がカラムを通過しないことが観察されたとき、フラクションを組み合わせて、濃縮して、暗色油を得た。これは最終的には結晶化し、暗赤色固体を生じた。固体を冷ヘキサンで洗浄し、21.4 g の淡黄褐色固体を得た。次いで、この物質を150 mL の温ヘキサンに溶解し、中程度フリット漏斗を通して濾過し、そして濾液を室温まで冷却した。ヘキサンから結晶化した固体を濾去し、冷ヘキサンで洗浄し、空気乾燥して、非常に淡い黄褐色固体として13.6 g のビス(4-t-ブチルフェニル)(4-プロモフェニル)アミンを得た。

10

## 【0298】

(b) 窒素下で、インドロ[3,2-a]カルバゾール(1.00 g、3.90 mmol)を39 mL のo-キシレンに懸濁した。これに、ビス(4-t-ブチルフェニル)(4-プロモフェニル)アミン(3.53 g、8.08 mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(1.12 g、11.7 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(0.13 g、0.62 mmol)およびパラジウムジベンジリデンアセトン(0.28 g、0.31 mmol)を添加した。得られた混合物を還流するまで加熱し、暗赤色懸濁液を得た。3時間後、反応混合物を室温まで冷却し、シリカゲルのパッドを通して濾過した。シリカゲルパッドをo-キシレンで数回洗浄した。濾液を組み合わせ、そして乾燥するまで濃縮し、琥珀色ガラスを得た。この物質を、Biotope(登録商標)自動化フラッシュ精製システムにおいて溶離剤としてジクロロメタン/ヘキサンを使用してクロマトグラフィによって精製した。最も純度の高い留分を組み合わせて、乾燥するまで濃縮し、約99.94%の純度で、白色固体として1.68 g の4,4'-(インドロ[3,2-a]カルバゾール-5,12-ジイル)ビス(N,N-ビス(4-(t-ブチル)フェニル)アニリン)が得られた。

20

## 【0299】

## 合成実施例12および13

これらの実施例は、重水素化物質H10およびH17の形成を説明する。

## 【0300】

化合物H10は、出発化合物H4から製造され、そして化合物H17は、出発化合物H11から製造された。同時係属の米国特許出願[U C 0 9 1 7]に記載されるように、d6-ベンゼン中でトリフリン酸で非重水素化出発化合物を処理した。

30

## 【0301】

化合物H10は、Dに置き換えられた20個のHを有することが分析された。

## 【0302】

化合物H17は、Dに置き換えられた23個のHを有することが分析された。

## 【0303】

## 合成実施例14

本実施例は、化合物H18の調製を説明する。

## 【0304】

100 mL のSchlenkフラスコに水素化ナトリウム(120 mg、5 mmol)を入れ、そして10 mL の乾燥DMFに懸濁した。別のフラスコでインドロ[3,2-a]カルバゾール(512 mg、2 mmol)を20 mL の乾燥DMFに溶解し、そして得られた溶液を、NaHを含むフラスコに添加した。気体の放出が観察され、そして反応混合物は暗色になった。これを1時間室温で攪拌した。20 mL の乾燥DMF中の2-クロロ-4,6-ビス(4-iイソプロピルフェニル)-1,3,5-トリアジン(1.51 g、4.04 mmol)の溶液をシリングで添加し、そして反応混合物を一晩室温で攪拌した。次の日、反応混合物を500 mL の水に注ぎ入れ、そして得られたスラリーを2時間攪拌した。形成した沈殿物を濾過し、空气中で乾燥した。粗製生成物をフラッシュクロマトグラフィによって精製し、0.7 g の白色粉末(39.4%)を得た。<sup>1</sup>H NMR

40

50

および質量分析は、所望の生成物の構造と一致していた。

**【0305】**

合成実施例15～17

これらの実施例は、第2のホスト化合物の調製を説明する。

**【0306】**

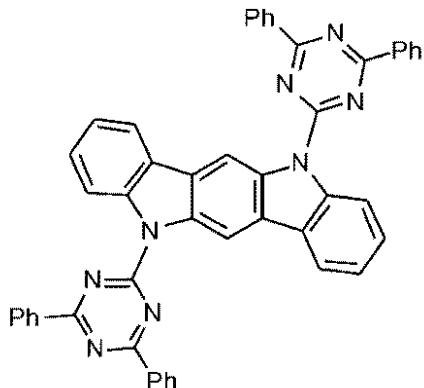
合成実施例15

本実施例は、第2のホスト、SH-1の調製を説明する。この構造および他の構造において、「Ph」はフェニル基を表す。

**【0307】**

**【化63】**

10



20

**SH-1**

**【0308】**

窒素下で、水素化ナトリウム(0.28 g、11.7 mmol)を8 mLの無水ジメチルホルアミド(dimethyl formamide) (DMF)に懸濁した。これに、10分間かけて10 mLのDMF中のインドロ[3,2-b]カルバゾール(1.20 g、4.68 mmol)の溶液を添加した。得られた混合物を1時間攪拌し、次いで、79% (w/w) の2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(3.15 g、9.30 mmol)の懸濁液を1時間かけて添加した。反応混合物を一晩攪拌し、次いで反応物に水(105 mL)を注意深く添加し、急冷した。沈殿した固体を濾過によって分離し、水、それに続いてメタノールによって洗浄した。これを乾燥させ、オフホワイト色固体(2.07 g)を得た。質量分析は、指定された構造(m/z = 718)と一致していた。

30

**【0309】**

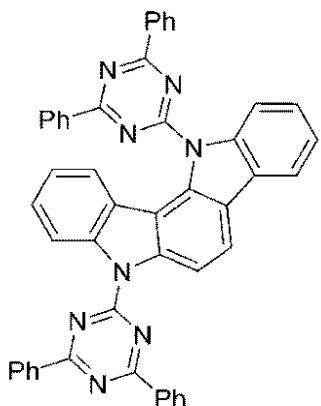
合成実施例16

本実施例は、第2のホスト、SH-2の調製を説明する。

**【0310】**

40

## 【化64】



10

**SH-2**

## 【0311】

窒素下で、水素化ナトリウム（0.16 g、6.8 mmol）を5 mLの無水ジメチルホルアミド（DMF）に懸濁した。これに、10分間かけて10 mLのDMF中のインドロ[3,2-a]カルバゾール（0.70 g、2.73 mmol）の溶液を添加した。得られた混合物を1時間攪拌し、次いで、93%（w/w）の2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン（1.59 g、5.52 mmol）の懸濁液を20分かけて添加した。反応混合物を一晩攪拌し、次いで反応物に水を注意深く添加し、急冷した。次いでこれを200 mLの水に添加した。固体は沈殿し、濾過によって分離し、水でさらに洗浄した。これを乾燥させ、オフホワイト色固体（2.1 g）を得た。<sup>1</sup>H NMR（DMSO-d<sub>6</sub> @ 120）および質量分析（m/z = 718）は、指定された構造と一致していた。

20

## 【0312】

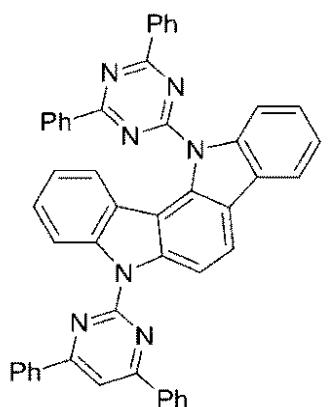
30

## 合成実施例17

本実施例は、第2のホスト、SH-3の調製を説明する。

## 【0313】

## 【化65】



40

**SH-3**

## 【0314】

この化合物を、以下の通り、2工程で合成した。

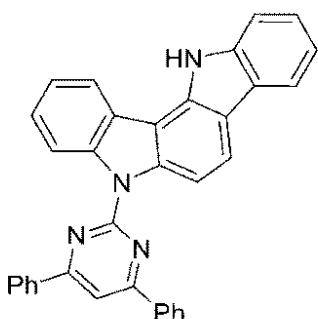
50

## 【0315】

工程1：窒素下で、磁気攪拌棒を備えた500mL丸底フラスコに水素化ナトリウム(0.49g、20.4mmol)および30mLのDMFを入れた。得られた攪拌された懸濁液に、10分かけて30mLのDMF中のインドロ[3,2-a]カルバゾール(2.49g、9.71mmol)を添加した。気体放出およびわずかな発熱が観察された。混合物を1時間攪拌し、次いで、20分かけて70mLのDMF中の2-クロロ-4,6-ジフェニルピリミジン(2.67g、10.0mmol)を添加した。4.5時間攪拌後、TLCは有意な反応が生じたことを示したが、いくつかの出発インドロカルバゾールが残存した。水素化ナトリウムの追加的な0.20当量を混合物に添加した。22時間後、残存するインドロカルバゾールは観察されなかった。反応混合物を、攪拌しながら、滴下によって66mLの水で処理した。混合物を攪拌すると、沈殿物がゆっくり形成した。沈殿物を濾去し、水で洗浄し、高真空下で一晩乾燥させ、3.20gの黄色固体を得た。  
1H NMRは、下記の構造と一致しており、これをさらにX線結晶学によって確認した。

## 【0316】

## 【化66】



10

20

## 【0317】

工程2：窒素充填グローブボックス中、水素化ナトリウムを30mLのDMFに懸濁した。これに、1分かけて、工程1の生成物(1.52g、3.12mmol)を少しづつ添加した。反応混合物を室温で1.5時間攪拌し、次いで、87%(w/w)の2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(1.00g、3.25mmol)を数分かけて添加した。得られた混合物を晩室温で攪拌した。次いで、注意深く水を添加することによって反応を急冷し、次いで、反応混合物に150mLの水を添加した。沈殿物を室温で1時間攪拌し、そして固体を濾去し、水で数回洗浄し、空気乾燥させ、淡黄色固体(2.20g)を得た。この固体を150mLの熱DMFに溶解した。黄オレンジ色溶液を静置させ、室温まで冷却したところ、固体が結晶化した。18時間後、固体を濾去し、DMFで洗浄し、水で2回洗浄し、そして乾燥させて1.69gの淡黄色固体が得られた。  
1H NMR(DMSO-d6@120)および質量分析(m/z=718)は、指定された構造と一致していた。

30

40

## 【0318】

## 合成実施例18

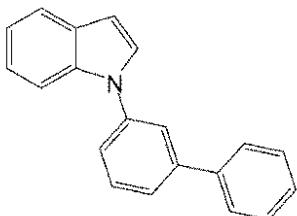
本実施例は、化合物H24、6,7-ジフェニル-5,12-ビス-(3'-ビフェニル)-インドロ[3,2-a]カルバゾールの調製を説明する。

## 【0319】

## パート1-中間体1-(3'-ビフェニル)インドール

## 【0320】

## 【化67】



## 【0321】

冷却器、窒素インレットおよび温度計を備えた25mLの3つ口丸底フラスコに、インドール(937mg、8.00mmol)、ヨウ化銅(I)(76mg、0.40mmol、5モル%)および新たに粉碎した第3リン酸カリウム(3.57g、16.80mmol、210モル%)を添加した。固体混合物を窒素フラッシュする一方、3-プロモビフェニル(2.24g、9.60mmol、120モル%)、トランス-N,N'-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジアミン(228mg、1.60mmol、20モル%)およびトルエン(8mL)の混合物をあらかじめ混合し、反応フラスコに添加された。青色反応混合物を還流するまで加熱した。還流下で17時間後、不均一な青色反応混合物を室温まで冷却し、EtOAc(15mL)で希釈し、そしてクロマトグラフィカラムに加え、EtOAc(150mL)で溶離した。得られた溶離液を濃縮したところ、オレンジ色油状物(3.25g)が得られ、これをヘキサン中0~100%酢酸エチルで溶離してシリカゲル上MPLCによってさらに精製し、ロータリー蒸発による濃度後、無色油状物(2.3g、quant.)としての所望の生成物が得られた。

10

## 【0322】

パート2-H24、6,7-ジフェニル-5,12-ビス-(3'-ビフェニル)-インドロ[3,2-a]カルバゾール

磁気攪拌棒、冷却器および窒素バブラーを備えた3つ口丸底フラスコ中で、トリフルオロメタンスルホン酸(90mg、0.60mmol、20モル%)を、o-キシレン(12mL)中の1-(3'-ビフェニル)インドール(2.02g、7.50mmol、250モル%)およびベンジル(631mg、3.00mmol)の溶液に添加した。深赤色混合物を4時間還流下で加熱し、次いで一晩室温で攪拌した。不均一の粗製反応混合物をシリカゲル(60g)のパッドに加え、熱トルエン(300mL)で溶離した。組み合わせた溶離液留分をロータリー蒸発によって約60mLの体積まで濃縮し、次いで、2倍体積の無水エタノールで希釈し、一晩静置した。得られた固体を濾過によって回収し、高真空下で乾燥させ、オレンジ色粉末として所望の生成物、6,7-ジフェニル-5,12-ビス-(3'-ビフェニル)-インドロ[3,2-a]カルバゾール(1.16g、収率54%)を得た。ヘキサン中10~70%ジクロロメタンによって溶離するシリカゲルの中圧液体クロマトグラフィ(MPLC)によるさらなる精製によって、白色固体(670mg)が得られた。トルエン/無水エタノールからのこの物質の再結晶によって、超高速液体クロマトグラフィに(UPLC)分析に基づき99.88%の純度で、所望の生成物(596mg)が得られた。

20

30

40

## 【0323】

## 合成実施例19

本実施例は、化合物H21、6,7-ビス-(1,1':3',1''-テルフェニル)-5,12-ジメチル-インドロ[3,2-a]カルバゾールの調製を説明する。冷却器、温度計、サイドアームストッパーおよび磁気攪拌棒を備えた250mLの3つ口丸底フラスコに、6,7-ビス(4-プロモフェニル)-5,12-ジメチル-インドロ[3,2-a]カルバゾール(2.38g、4.00mmol、Org.Biomol.Chem.2008,6,1738に従って調製した)、3-ビフェニルボロン酸(1.90g、9.60mmol、240モル%)および第四級アンモニウム塩(323mg、0.

50

8.0 mmol、20モル%）を加え、トルエン（50mL）に溶解した。H<sub>2</sub>O（25mL）中の炭酸ナトリウム（5.30g、50.0mmol、1,250モル%）の溶液を添加し、そして二相混合物に約30分間N<sub>2</sub>をバージした。テトラキス（トリフェニルホスフィン（231mg、0.20mmol、5モル%）を添加し、そして反応混合物を還流するまで加熱した（T<sub>i</sub>=86）。還流下で19時間後、反応混合物を室温まで冷却し、層を分離し、そして水性層をトルエン（3×30mL）で抽出した。組み合わせた有機層をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濾過して、濃縮し、薄茶色固体として粗製生成物（7.10g）を得た。これをトルエン（25mL）に再溶解し、そしてシリカゲル（50g）のパッドに加え、熱トルエンで溶離した。溶離液をほぼ乾燥するまで濃縮し、そして固体を75の浴温度で2時間、メタノールによって粉末状にし、次いで濾過によって回収し、そして室温のメタノール（50mL）で洗浄した。得られた白色粉末のUPLC分析では、94.5%の純度が示された。トルエン（45mL）および無水エタノール（100mL）からの再結晶によって、97%の純度で、1.80g（収率61%）の生成物が得られた。2回の連続した中圧液体クロマトグラフィ（それぞれ、ヘキサンおよびヘキサン/THF中の0~100%のCHCl<sub>3</sub>の移動相によるシリカゲル）と、それに続いて、CHCl<sub>3</sub>/無水エタノールからの最終再結晶によって、UPLC分析に基づき98.2%の純度で白色固体として所望の生成物（1.60g）が得られた。

## 【0324】

## 合成実施例20

本実施例は、化合物H22、5,6,12-トリメチル-7-フェニル-インドロ[3,2-a]カルバゾールおよび化合物H23、5,7,12-トリメチル-6-フェニル-インドロ[3,2-a]カルバゾールの調製を説明する。

## 【0325】

1-メチルインドール（2.46g、18.8mmol、250モル%）を、トルエン（30mL）中の1-フェニル-1,2-プロパンジオン（1.11g、7.50mmol）およびトリフルオロメタンスルホン酸（226mg、1.50mmol、20モル%）の暗褐色の溶液に添加した。反応物を一晩還流下で加熱した。還流下で19時間後、反応混合物を室温まで冷却し、シリカゲルのパッドに加え、熱トルエン（300mL）で溶離した。組み合わせた溶離液留分を濃縮し、黄色固体（4.40g）として粗製生成物が得られた。粗製生成物を、ヘキサン中0~100%ジクロロメタンの勾配で溶離して、シリカゲル上MPLCによって精製した。第1の溶離生成物ピークからの留分を組み合わせ、濃縮して、UPLC分析によって92%の純度を有する白色固体（499mg、収率18%）が得られた。第2の溶離生成物ピークからの留分を組み合わせ、濃縮して、UPLC分析によって79%の純度を有する白色固体（1.16g、収率41%）が得られた。両方の留分を、別々に、トルエン中に溶解して、シリカゲルパッド（それぞれ30g）に加え、熱トルエンで溶離することによって、さらに精製した。溶離液留分をほぼ飽和まで濃縮し、そして約2倍体積の無水エタノールをそれぞれ加えた。溶液を一晩室温で静置した。得られた固体をそれぞれ別々に濾過によって回収した。

## 【0326】

再結晶した主要生成物（754mg、上記MPLC精製の第2の溶離ピークから）は、UPLC分析によって99.57%の純度を有した。主要生成物の同一性は、X線結晶解析に基づき、化合物H22（5,6,12-トリメチル-7-フェニル-インドロ[3,2-a]カルバゾール）のものに指定された。

## 【0327】

再結晶した主要生成物（246mg、上記MPLC精製の第1の溶離ピークから）は、UPLC分析によって99.75%の純度を有した。主要生成物の同一性は、主要生成物のX線結晶解析に基づき、化合物H23（5,7,12-トリメチル-6-フェニル-インドロ[3,2-a]カルバゾール）のものに指定された。

## 【0328】

## 合成実施例21

10

20

30

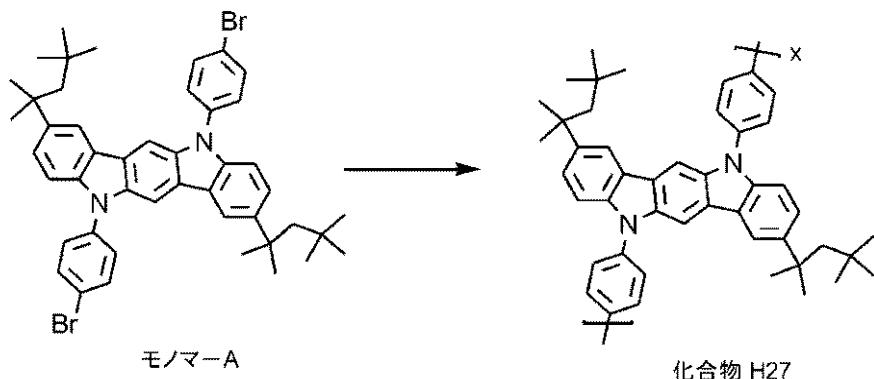
40

50

本実施例は、化合物 H 2 7 を調製することができる方法を説明する。

【0329】

【化 6 8】



10

【0330】

特に明記しない限り、全ての操作は、窒素バージされたグローブボックス中で実行される。モノマー A (0.50 mmol) をシンチレーションガラス瓶に加えて、20 mL トルエンに溶解する。清潔な乾燥 50 mL Schlenk 管にビス (1,5 - シクロオクタジエン) ニッケル (0) (1.01 mmol) を入れる。2,2'-ジピリジル (1.01 mmol) および 1,5 - シクロオクタジエン (1.01 mmol) をシンチレーションガラス瓶に計り入れ、そして 5 mL の N,N'-ジメチルホルムアミドに溶解する。この溶液を Schlenk 管に添加する。Schlenk 管をアルミニウムブロックに挿入し、そしてブロックをホットプレート / 攪拌器上で、60 の内部温度が得られる設定で加熱する。この触媒系を 30 分間 60 で保持する。トルエン中のモノマー溶液を Schlenk 管に添加し、そして管を封着する。重合混合物を 6 時間 60 で攪拌する。次いで、Schlenk 管をブロックから取り外し、次いで室温まで冷却する。管をグローブボックスから取り出し、そして内容物を濃 HCl / MeOH (1.5% v/v 濃 HCl) 溶液に注ぎ入れる。45 分間攪拌後、ポリマーを真空濾過によって回収し、高真空中で乾燥させる。ポリマーを、トルエンから HCl / MeOH (1% v/v 濃 HCl) 、MeOH、トルエン (CMOS 等級) 、および 3 - ペンタノンへの連続沈殿によって精製する。

20

【0331】

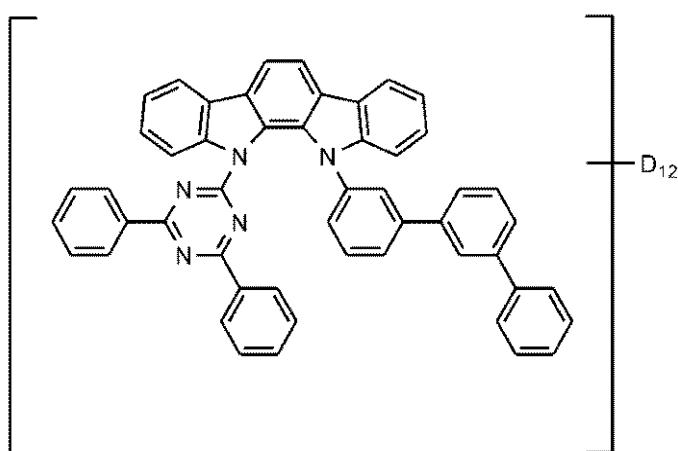
合成実施例 2 2

第 2 のホスト、SH - 4 は下記の式を有し、そして同時係属の米国特許出願 [ U C 0 9 82 ] の実施例 1 と類似の手順を使用して製造された。

【0332】

30

## 【化 6 9】



10

## 【0333】

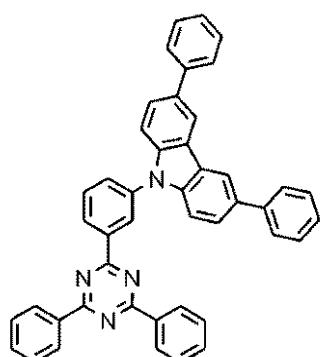
## 合成実施例 2 3

本実施例は、以下に示される第 2 のホスト SH - 5 の調製を説明する。

## 【0334】

## 【化 7 0】

20



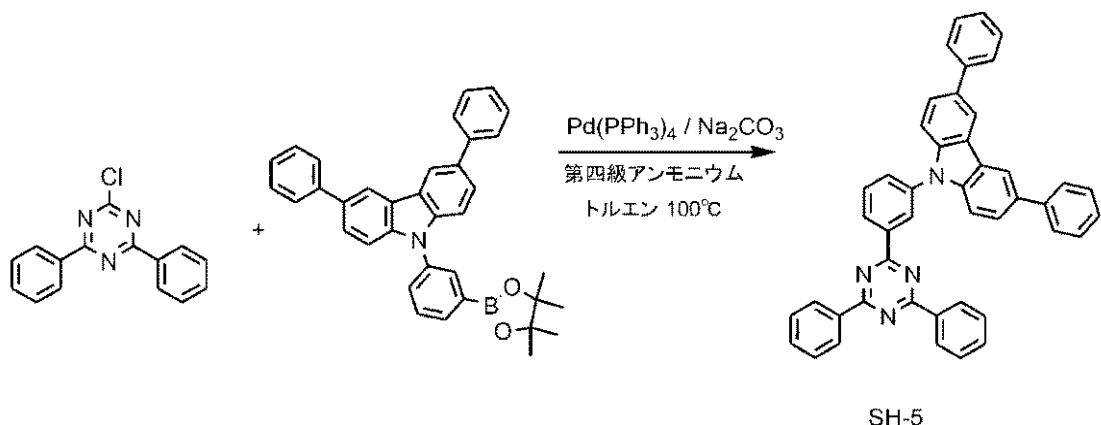
30

## 【0335】

この化合物は、以下のスキームに従って製造した。

## 【0336】

## 【化 7 1】



40

## 【0337】

50

2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン ( 5 . 5 g , 2 0 . 5 4 m  
m o l ) 、 3 , 6 - ジフェニル - 9 - ( 3 - ( 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 ,  
2 - ジオキサボロラン - 2 - イル ) フェニル ) - 9 H - カルバゾール ( 1 1 . 2 4 9 g ,  
2 1 . 5 7 m m o l ) 、 炭酸ナトリウム ( 1 0 . 8 8 8 g , 1 0 2 . 7 2 m m o l ) 、 第  
四級アンモニウム塩 ( 0 . 5 7 0 g ) 、トルエン ( 1 1 4 mL ) および水 ( 1 1 4 mL )  
を 5 0 0 mL 2 つ口フラスコに添加した。得られた溶液を 3 0 分間 N 2 でスパージした。  
スパージ後、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) P d ( 0 ) ( 1 . 1 8 7 g , 1 . 0  
3 m m o l ) を反応混合物へ固体として添加し、これをさらに 1 0 分間スパージした。次  
いで、この混合物を 1 6 時間 1 0 0 C まで加熱した。室温まで冷却後、反応混合物をジク  
ロロメタンで希釈し、そして 2 層を分離した。有機層を M g S O 4 上で乾燥した。シリカ  
およびジクロロメタン : ヘキサン ( 0 ~ 6 0 % の勾配 ) を使用して、生成物をカラムクロ  
マトグラフィによって精製した。化合物 S H - 5 をクロロホルム / アセトニトリルから再  
結晶した。最終物質は、収率 7 5 % ( 9 . 7 g ) および 9 9 . 9 % の純度で得られた。構  
造を 1 H N M R 分析によって確認した。  
10

## 【 0 3 3 8 】

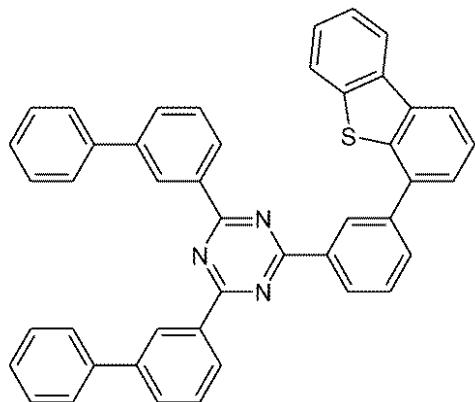
## 合成実施例 2 3

本実施例は、以下に示される第 2 のホスト S H - 6 の調製を説明する。

## 【 0 3 3 9 】

## 【 化 7 2 】

20



30

## 【 0 3 4 0 】

冷却器および窒素インレットを備えた 5 0 0 mL の 1 口丸底フラスコに、 5 . 5 5 g  
のリン酸カリウム ( 2 6 . 1 m m o l ) および 1 0 0 mL の D I 水を加えた。この溶液に  
、 6 . 7 4 g ( 1 7 . 4 4 m m o l ) の 2 - ( 3 - ( ジベンゾ [ b , d ] チオフェン - 4  
- イル ) フェニル ) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン、  
6 . 1 g ( 1 4 . 5 3 m m o l ) の 2 , 4 - ジ ( ピフェニル - 3 - イル ) - 6 - クロロ -  
1 , 3 , 5 - トリアジンおよび 1 6 0 mL の 1 , 4 - ジオキサンを添加した。反応混合物  
を 3 5 分間窒素でスパージした。ドライボックス中、 0 . 4 g ( 0 . 4 4 m m o l ) のト  
リス ( ジベンジリデンアセトン ) ジパラジウム ( 0 ) および 0 . 2 8 g ( 1 . 1 5 m m o  
l ) のトリシクロヘキシルホスフィンを 4 0 mL の 1 , 4 - ジオキサン中で一緒に混合し  
、ドライボックスから取り出し、反応混合物に添加した。反応混合物を 5 分間窒素スパー  
ジし、次いで、 1 8 時間還流した。反応物を室温まで冷却し、そして 1 , 4 - ジオキサン  
をロータリー蒸発器上で除去した。残渣を塩化メチレンおよび水で希釈し、次いで、塩水  
を混合物に添加し、これを 3 0 分間静置した。下の層を灰色固体と一緒に除去した。水層  
を二塩化メチレンでさらに 2 回抽出した。乾燥するまで、組み合わせた有機層を取り除いた。  
得られた灰色の固体を、粗いフリットガラス漏斗の底部で濾紙上に置き、そして 1 0  
0 mL の水、 8 0 0 mL の L C 等級メタノールおよび 5 0 0 mL のジエチルエーテルで洗  
浄した。固体を最小量の熱トルエンから再結晶した。 5 . 4 8 g ( 5 9 % ) の所望の生成  
40

50

物が得られた。質量分析および $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_{\text{D}}\text{C}\ 1\ 2\ \text{C}\ \text{C}\ 1\ 2\ \text{D}$ )データは、所望の生成物の構造と一致していた。

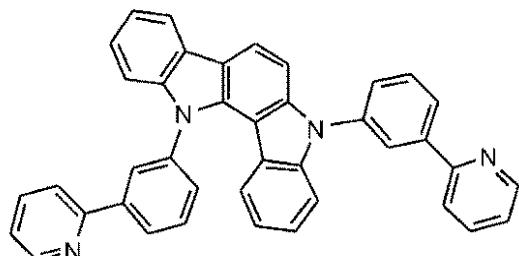
### 【0341】

#### 合成実施例24

本実施例は、化合物H 19 : 5 , 12 - ビス ( 3 - ( ピリジン - 2 - イル ) フェニル ) - 5 , 12 - ジヒドロインドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾールの合成を説明する。

### 【0342】

#### 【化73】



10

### 【0343】

化合物を、以下の通り、2工程で調製した。

### 【0344】

#### 工程1：[ 2 - ( 3 - ブロモフェニル ) ピリジンの合成 ]

2 - ヨードピリジン ( 7 . 60 g, 37 . 0 mmol ) を窒素下で 1 , 2 - ジメトキシエタン ( 90 ml ) に溶解し、そして 3 - ブロモフェニルボロン酸 ( 7 . 45 g, 37 . 0 mmol ) 、続いて、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム ( 1 . 28 g, 1 . 11 mmol ) で処理した。混合物を室温で攪拌し、次いで、37 ml の 2 . 0 M 水炭酸カリウムで処理した。混合物を 30 分間窒素流によって脱気して、次いで、18 時間、窒素下で還流しながら攪拌および加熱した。反応はこの時点で完了しなかったため、追加の 0 . 86 g ( 0 . 74 mmol ) のテトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウムを混合物に添加し、続いて、7 . 5 ml の水中の 1 . 5 g ( 7 . 4 mmol ) の 3 - ブロモフェニルボロン酸および 2 . 05 g ( 15 mmol ) の炭酸カリウムを添加した。窒素下での還流をさらに 18 時間続けた。反応混合物を室温まで冷却し、500 ml の水へ注ぎ入れ、ジエチルエーテルで 3 回抽出した。組み合わせたエーテル抽出物を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、濃縮して、11 . 78 g の琥珀色油状物が得られた。この物質を、溶離剤として酢酸エチル / ヘキサンを使用して、Biotaage ( 登録商標 ) 自動化フラッシュ精製システム上で精製した。これによって、無色透明の油状物として、7 . 03 g の 2 - ( 3 - ブロモフェニル ) ピリジンが得られたが、これには未反応の 2 - ヨードピリジン ( 一緒に溶離する ) が混入している。この油状物を kugelrohr 蒸留によってさらに精製した。未反応の 2 - ヨードピリジンは、0 . 06 mmで 85 ~ 89 で蒸留することが観察され、5 . 17 g の無色透明の油状物が残った。

$^1\text{H}$  NMR によって、これは、約 2 . 5 モル % の 2 - ヨードピリジンが混入した 2 - ( 3 - ブロモフェニル ) ピリジンであることが示された。3 . 25 g の試料のさらなる Kugelrohr 蒸留によって、3 . 00 g の 2 - ( 3 - ブロモフェニル ) ピリジンが単離されたが、これには約 1 . 7 モル % の残存する 2 - ヨードピリジンが混入していた。

### 【0345】

#### 工程2：

窒素充填グローブボックス中で、インドロ [ 3 , 2 - a ] カルバゾール ( 1 . 60 g, 6 . 24 mmol ) を 91 ml のキシレンに懸濁し、そして 2 - ( 3 - ブロモフェニル ) - ピリジン ( 2 . 98 g, 12 . 7 mmol ) 、続いて、ナトリウム t - プトキシド ( 1 . 80 g, 18 . 7 mmol ) で処理した。混合物を攪拌し、そしてトリ - t - プチルホスフィン ( 0 . 202 g, 1 . 00 mmol ) 、続いて、トリス ( ジベンジリデンアセト

20

30

40

50

ン)ジパラジウム(0)(0.458g、0.50mmol)で処理した。懸濁液を攪拌し、そして128~130まで20分かけて加温し、赤褐色懸濁液を得た。加熱を1時間後に止め、反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をシリカゲルのショートパッドを通して濾過した。パッドをトルエンおよび酢酸エチルで数回洗浄し、そして濾液を真空下で濃縮した。粗製生成物を、溶離剤として酢酸エチル/ヘキサンを使用して、Biotaage(登録商標)自動化フラッシュ精製システム上で精製した。最も純粋な留分を組み合わせて、濃縮し、2.33gの黄色ガラスが得られた。この物質をトルエン/エタノールから2回再沈殿によってさらに精製し、乾燥後、淡黄色固体として1.68gの化合物H19を得た。1H NMRおよび質量分析は、指定された構造と一致していた。

## 【0346】

10

## デバイス実施例

## (1) 材料

D68は、フェニル置換基を有するイリジウムのトリス-フェニルピリジン錯体である緑色ドーパントである。

## 【0347】

ET-1は、金属キノレート錯体である電子輸送材料である。

## 【0348】

20

HIJ-1は、導電性ポリマーおよびポリマーフッ素化スルホン酸の水性分散系から製造された正孔注入材料である。そのような材料は、例えば、米国特許出願公開第2004/0102577号明細書、同第2004/0127637号明細書および同第2005/0205860号明細書、ならびに国際公開第2009/018009号パンフレットに記載されている。

## 【0349】

HT-1、HT-2およびHT-3は、トリアリールアミンポリマーである正孔輸送材料である。そのような材料は、例えば、国際公開第2009/067419号パンフレットおよび同時係属出願[UC1001]に記載されている。

## 【0350】

## (2) デバイス製造

溶液処理および熱蒸発技術の組み合わせによってOLEDデバイスを製造した。Thin Film Devices, Incからのパターン化されたインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングガラス基板を使用した。これらのITO基板は、30オーム/スクエアのシート抵抗および80%の光透過率を有するITOでコーティングされたCorning 1737ガラスをベースとした。パターン化されたITO基板を洗浄水溶液中で超音波によって洗浄し、蒸留水ですすいだ。その後、パターン化されたITOをアセトン中で超音波によって洗浄し、イソプロパノールですすぎ、そして窒素流中で乾燥させた。

30

## 【0351】

デバイス製造直前に、洗浄してパターン化されたITO基板を10分間UVオゾンで処理した。冷却直後に、HIJ-1の水分散系をITO表面上にスピンドルコートィングし、加熱して溶媒を除去した。冷却後、次いで基板をHT-1のトルエン溶液でスピンドルコートィングし、次いで加熱して溶媒を除去した。冷却後、ホストおよびドーパントの基板を安息香酸メチル溶液でスピンドルコートィングし、加熱して溶媒を除去した。基板をマスクし、真空チャンバー中に置いた。ET-1の層を熱蒸発によって堆積し、続いて、CsFの層を堆積した。次いで、真空でマスクを変化させ、そしてA1の層を熱蒸発によって堆積した。チャンバーを排気し、そしてデバイスを、ガラスの蓋、防湿剤およびUV硬化性エポキシを使用して封入した。

40

## 【0352】

## (c) デバイス特徴決定

OLED試料は、それらの(1)電流-電圧(I-V)曲線、(2)電圧に対するエレクトロルミネセンス放射輝度、および(3)電圧に対するエレクトロルミネセンススペクトラルを測定することによって特徴決定した。3つの測定は全て同時に実行されて、コンピ

50

ユータで制御された。特定の電圧でのデバイスの電流効率は、L E Dのエレクトロルミネセンス放射輝度をデバイスを作動するために必要とされる電流密度で割ることによって決定する。単位は c d / A である。電力効率は、作動電圧で割った電流効率である。単位は l m / W である。色座標は、M i n o l t a C S - 1 0 0 メーターまたは P h o t o r e s e a r c h P R - 7 0 5 メーターを使用して決定した。

#### 【 0 3 5 3 】

実施例 1 ~ 4 および比較例 A

本実施例は、上記の新規組成物を含む光活性層を有するデバイスのデバイス性能を説明する。ドーパントは D 2 0 であって、緑色発光を有した。各実施例の第 1 のホスト化合物を以下に示す。第 2 のホスト化合物は S H - 4 であった。

10

#### 【 0 3 5 4 】

デバイス層は以下の厚さを有した。

#### 【 0 3 5 5 】

アノード = I T O = 5 0 n m

正孔注入層 = H I J - 1 = 5 0 n m

正孔輸送層 = H T - 1 = 2 0 n m

光活性層（以下に記載）= 6 0 n m

電子輸送層 = E T - 1 = 1 0 n m

電子注入層 / カソード = C s F / A l = 0 . 7 n m / 1 0 0 n m

#### 【 0 3 5 6 】

20

実施例 1 において、光活性層は、3 5 : 4 9 : 1 6 の重量比の化合物 H 4 : S H - 4 : D 2 0 であった。

#### 【 0 3 5 7 】

実施例 2 において、光活性層は、3 5 : 4 9 : 1 6 の重量比の化合物 H 1 7 : S H - 4 : D 2 0 であった。

#### 【 0 3 5 8 】

実施例 3 において、光活性層は、3 5 : 4 9 : 1 6 の重量比の化合物 H 1 0 : S H - 4 : D 2 0 であった。

#### 【 0 3 5 9 】

実施例 4 において、光活性層は、3 5 : 4 9 : 1 6 の重量比の化合物 H 1 1 : S H - 4 : D 2 0 であった。

30

#### 【 0 3 6 0 】

比較例 A において、単一のホストを使用し、そして式 I の単位を有するホストはなかった。光活性層は、8 4 : 1 6 の重量比の S H - 4 : D 2 0 であった。

#### 【 0 3 6 1 】

デバイス結果を下記の表 1 に示す。

#### 【 0 3 6 2 】

【表1】

表1. デバイス結果

実施例	CIE (x,y)	電圧 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	予測寿命 T50 @1000 ニト
比較例 A	0.319, 0.633	3.5	70.7	19.2	118,155
実施例 1	0.314, 0.637	3.8	66.4	18.0	191,889
実施例 2	0.318, 0.635	3.8	69.1	18.7	232,044
実施例 3	0.318, 0.635	3.7	66.0	17.9	200,148
実施例 4	0.315, 0.636	3.8	71.2	19.3	220,533

全データは 1000 ニトにおける。CE = 電流効率; CIEx および CIEy は、C.I.E. 色度(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)による x および y 色座標である。予測 T50 は、加速係数 1.8 を使用して算出されたデバイスが 1000 ニトにおいて初期輝度の半分に達するまでの時間(hr)である。

## 【0363】

表1 から、デバイスが本明細書に記載の組成物を有する場合、寿命が非常に増加することがわかる。

## 【0364】

実施例 5、比較例 B および比較例 D

本実施例は、上記の新規組成物を含む光活性層を有するデバイスのデバイス性能を説明する。ドーパントは、白色発光を生じるドーパントの組み合わせであった。

## 【0365】

実施例 5において、第1のホストは H 4 ( 60 重量 % ) であり、そして第2のホストは S H - 6 ( 23 重量 % ) であった。

## 【0366】

比較例 Bにおいて、第2のホスト、S H - 6 のみが存在した ( 83 重量 % )。

30

## 【0367】

比較例 Dにおいて、第1のホスト、H 4 のみが存在した ( 83 重量 % )。

## 【0368】

光活性層の組成を下記の表 2 a に示す。重量パーセントは光活性層の全重量に基づく。

## 【0369】

デバイス層は以下の厚さを有した。

## 【0370】

アノード = I T O = 1 2 0 n m

正孔注入層 = H I J - 1 = 5 0 n m

正孔輸送層 = H T - 2 = 2 0 n m

40

光活性層 ( 以下に記載 ) = 5 0 n m

電子輸送層 = E T - 1 = 1 0 n m

電子注入層 / カソード = C s F / A 1 = 0 . 7 n m / 1 0 0 n m

## 【0371】

デバイス結果を下記の表 2 b に示す。

## 【0372】

## 【表2】

表2a. 光活性層

実施例	ドーパント(重量%)			ホスト(重量%)	
	D39	D68	D9	H4	SH-6
比較例B	16.0	0.13	0.8	0	83.07
比較例D	16.0	0.16	0.7	83.14	0
実施例5	16.0	0.13	0.8	60	23

10

## 【0373】

## 【表3】

表2b. デバイス結果

実施例	CIE (x,y)	P.E. (lm/W)	E.Q.E. (%)
比較例B	0.51, 0.42	9.3	7.2
比較例D	0.52, 0.38	0.26	0.45
実施例5	0.51, 0.41	18	13.5

20

全データは1000ニトにおける。PE= 電力効率; CIEx および CIEy は、C.I.E. 色度 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)による x および y 色座標である。

## 【0374】

30

表2から、少なくとも1単位の式Iを有するホストが第2のホストとともに存在する場合、効率が非常に増加することがわかる。

## 【0375】

## 実施例6

本実施例は、を本明細書に記載される組成を有する別のOLEDデバイスを説明する。

## 【0376】

第1のホストが化合物H11であり、そして光活性層の厚さが64nmであったことを除き、デバイスは実施例5の場合と同様に製造された。

## 【0377】

結果は以下の通りである：

40

$$E.Q.E = 8.4\%$$

$$P.E = 131 \text{ lm/W}$$

$$CIE \quad x, y = 0.41, 0.444$$

なお、略語は実施例5の場合と同様の意味を有する。

## 【0378】

## 実施例7および比較例C

本実施例は、上記の新規組成物を含む光活性層を有するデバイスのデバイス性能を説明する。ドーパントは、D39(16重量%)、白色発光を生じるドーパントの組み合わせであった。光活性層は、16重量%のD39、0.13重量%のD68および0.8重量%のD9であった。

50

## 【0379】

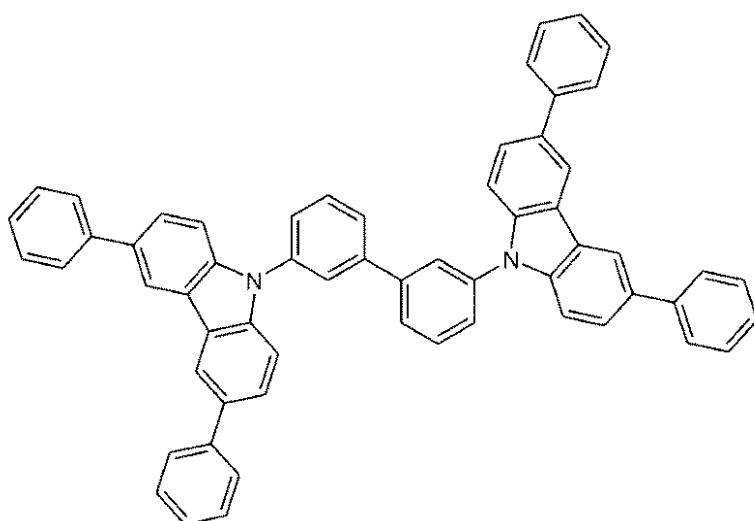
実施例7において、第1のホストはH4(60重量%)であり、そして第2のホストはSH-5(24重量%)であった。

## 【0380】

比較例Cにおいて、第2のホストSH-5(24重量%)を、以下に示される一般に使用されるカルバゾールホスト(60重量%)と組み合わせた。

## 【0381】

## 【化74】



10

20

## 【0382】

重量パーセントは、光活性層の全重量に基づく。

## 【0383】

デバイス結果を表3に示す。

## 【0384】

## 【表4】

30

表3. デバイス結果

実施例	CIE (x,y)	P.E. (lm/W)	E.Q.E. (%)
比較例C	0.158, 0.368	9.0	6.2
実施例7	0.148, 0.313	17.1	9.8

全データは1000ニトにおける。PE = 電力効率; CIE<sub>x</sub>およびCIE<sub>y</sub>は、C.I.E.色度(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)によるxおよびy色座標である。

40

## 【0385】

表3から、化合物H4が第1のホストとして存在する場合、カルバゾール化合物を第1のホストとして使用する場合よりもデバイス効率が高いことがわかる。

## 【0386】

一般的説明または実施例において前述した全ての行為が必要であるとは限らず、特定の行為の一部は不要である場合があり、記載の行為に加えて1つ以上のさらなる行為を行うことができるることを留意されたい。さらに、行為が記載される順序は、必ずしもそれらが行われる順序ではない。

50

## 【0387】

以上の明細書において、具体的な実施形態を参照しながら本発明の概念を説明してきた。しかし、当業者であれば、以下の特許請求の範囲に記載される本発明の範囲から逸脱せずに種々の修正および変更を行えることを認識する。したがって、本明細書および図面は、限定的な意味ではなく説明的なものであると見なすべきであり、すべてのこのような修正形態は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

## 【0388】

特定の実施形態に関して、利益、その他の利点、および問題に対する解決法を以上に記載してきた。しかし、これらの利益、利点、問題の解決法、ならびに、なんらかの利益、利点、または解決法を発生させたり、より顕著にしたりすることがある、いずれの特徴も、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての重要、必要、または本質的な特徴であるとして解釈すべきではない。10

## 【0389】

別々の実施形態の状況において、明確にするために本明細書に記載されている特定の複数の特徴は、1つの実施形態の中で組み合わせても提供できることを理解されたい。逆に、簡潔にするため1つの実施形態の状況において説明した種々の特徴も、別々に提供したり、任意の副次的な組み合わせで提供したりすることができる。さらに、ある範囲内にあると記載される値への言及は、その範囲内のありとあらゆる値を含んでいる。

【図1A】

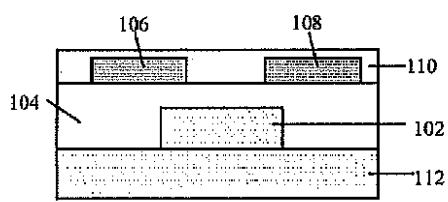


FIG. 1A

【図1C】

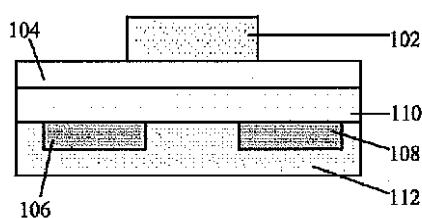


FIG. 1C

【図1B】

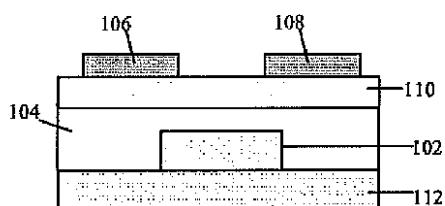


FIG. 1B

【図1D】

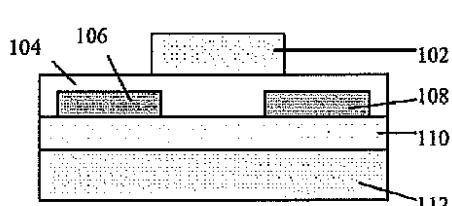
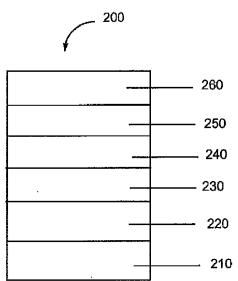


FIG. 1D

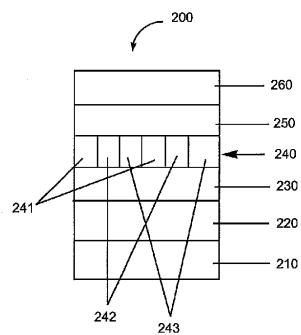
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 01 L	51/30	(2006.01)	H 01 L	29/28	1 0 0 A
H 01 L	29/786	(2006.01)	H 01 L	29/28	2 5 0 H
			H 01 L	29/28	2 5 0 G
			H 01 L	29/78	6 1 8 B

(72)発明者 ノーマン ヘロン  
アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク アップル ロード 408

(72)発明者 マイケル ヘンリー ハワード ジュニア  
アメリカ合衆国 19710 デラウェア州 モンチャイン モンチャイン ロード 908

(72)発明者 ノーラ サビナ ラドウ  
アメリカ合衆国 19350 ペンシルベニア州 ランデンバーグ ストーニー リッジ ロード 109

(72)発明者 フセボロド ロストフツェフ  
アメリカ合衆国 19081-1712 ペンシルベニア州 スワースモア ケニヨン アベニュー- 243

(72)発明者 カーウィン ディー.ドブス  
アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン ブラッドリー ドライブ 20

(72)発明者 アダム フエンニモア  
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン アビー ロード 704

(72)発明者 ガオ ウェイイン  
アメリカ合衆国 19350 ペンシルベニア州 ランデンバーグ チェインゲート サークル 223

(72)発明者 ウェイシ ウー<sup>1</sup>  
アメリカ合衆国 19350 ペンシルベニア州 ランデンバーグ トータスシェル レーン 1

(72)発明者 イン ワン  
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン グリーンマウント ロード 4010

(72)発明者 チャールズ ディー.マクラーレン  
アメリカ合衆国 19350 ペンシルベニア州 ランデンバーグ キンベロット レーン 25

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2010-0131939 (KR, A)  
国際公開第2010/098246 (WO, A1)  
国際公開第2009/136596 (WO, A1)  
特表2012-513688 (JP, A)  
国際公開第2010/075421 (WO, A2)  
特開2009-059751 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L	51/50 - 51/56
H 01 L	27/32
H 05 B	33/00 - 33/28
H 01 L	29/78
C a p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )	