

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5280374号  
(P5280374)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 209/86 (2006.01)

C O 7 D 209/86 C S P

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 7 D 209/80 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 7 D 209/80

H O 5 B 33/14

B

請求項の数 18 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-545825 (P2009-545825)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月10日(2007.12.10)  
 (65) 公表番号 特表2010-516637 (P2010-516637A)  
 (43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/010742  
 (87) 国際公開番号 W02008/086851  
 (87) 国際公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)  
 審査請求日 平成22年12月9日(2010.12.9)  
 (31) 優先権主張番号 102007002714.3  
 (32) 優先日 平成19年1月18日(2007.1.18)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 597035528  
 メルク パテント ゲーエムベーハー  
 ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット  
 フランクフルター ストラッセ 25  
 O  
 (74) 代理人 100108855  
 弁理士 蔵田 昌俊  
 (74) 代理人 100091351  
 弁理士 河野 哲  
 (74) 代理人 100088683  
 弁理士 中村 誠  
 (74) 代理人 100109830  
 弁理士 福原 淑弘  
 (74) 代理人 100075672  
 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

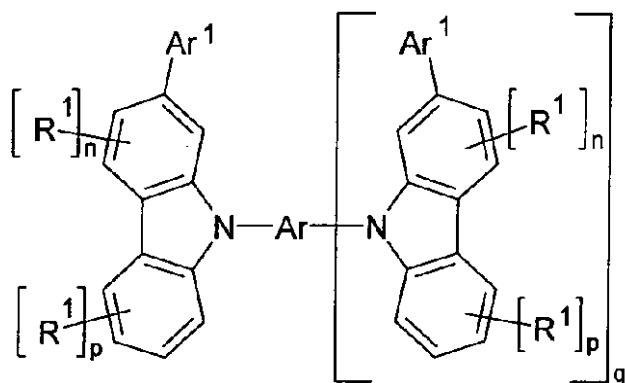
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子のための新規な材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)の化合物。

## 【化 1】



式(1)

10

(ここで、使用される記号と添字は、以下が適用される：

Ar は、出現毎に、1 以上の基  $R^1$  で置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造であり、

20

Ar<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R で置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造であり、

R は、出現毎に同一であるか異なり、Cl、Br、I、N(Ar<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)Ar<sup>2</sup>、P(=O)(Ar<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)Ar<sup>2</sup>、S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>2</sup>、-CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>(Ar<sup>2</sup>)、OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、又は 1 ~ 40 個の C 原子を有する直鎖アルキル、アルコキシ若しくはチオアルコキシ基、又は 3 ~ 40 個の C 原子を有する分岐或いは環状アルキル、アルコキシ若しくはチオアルコキシ基(夫々は、1 以上の基 R<sup>2</sup> により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH<sub>2</sub> 基は、R<sup>2</sup> C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=Se、C=NR<sup>2</sup>、P(=O)(R<sup>2</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>2</sup>、O、S 若しくは CONR<sup>2</sup> で置き換えられてよく、また、1 以上の H 原子は、F、Cl、Br、I、CN 若しくは NO<sub>2</sub> で置き換えられてよい。)、又は各場合に 1 以上の基 R<sup>2</sup> により置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造、又は 1 以上の基 R<sup>2</sup> により置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有するアリールオキシ若しくはヘテロアリールオキシ基、又はこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2 以上の置換基 R は、互いにモノ-或いはポリ環状、脂肪族若しくは芳香族環構造を形成してもよく；

30

R<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、R、基 Ar<sup>1</sup> 若しくは F であり、

Ar<sup>2</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の基 R<sup>2</sup> で置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造であり、

40

R<sup>2</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、H、又は 1 ~ 20 個の C 原子を有する脂肪族、芳香族及び/又は複素環式芳香族炭化水素基であって；ここで、2 以上の置換基 R<sup>2</sup> は、互いにモノ-或いはポリ環状、脂肪族若しくは芳香族環構造を形成してもよく；

n は、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2 若しくは 3 であり、

p は、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3 若しくは 4 であり、

q は、1、2、3、4 若しくは 5 である。)

## 【請求項 2】

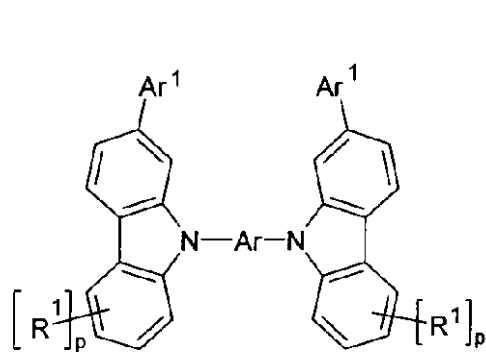
添字 n は、出現毎に同一であるか異なり、0 若しくは 1 であることを特徴とする、請求項 1 記載の化合物。

50

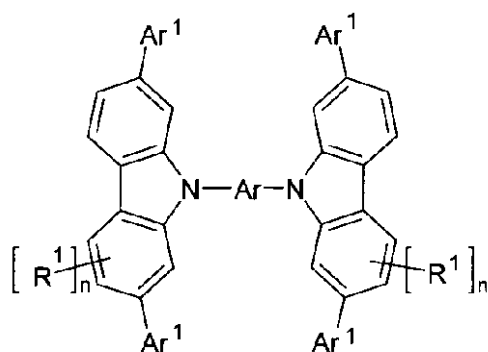
## 【請求項 3】

式(2)～(7)の構造から選択される、請求項1又は2記載の化合物。

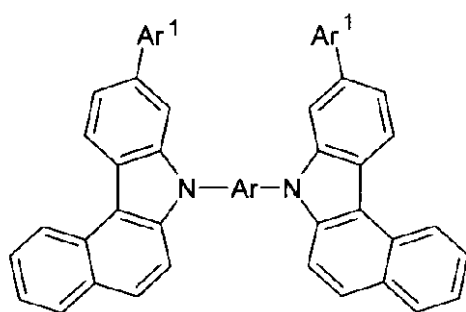
## 【化 2】



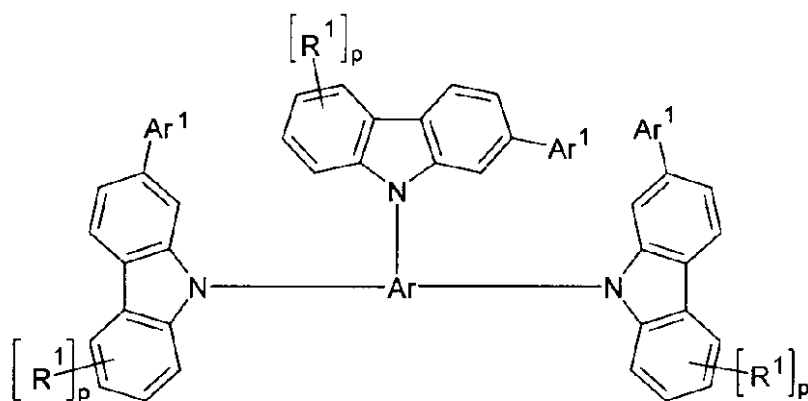
式(2)



式(3)



式(4)



式(5)

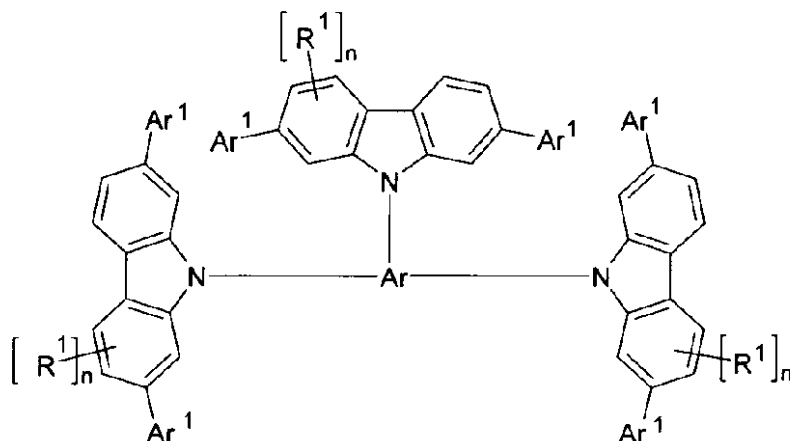
10

20

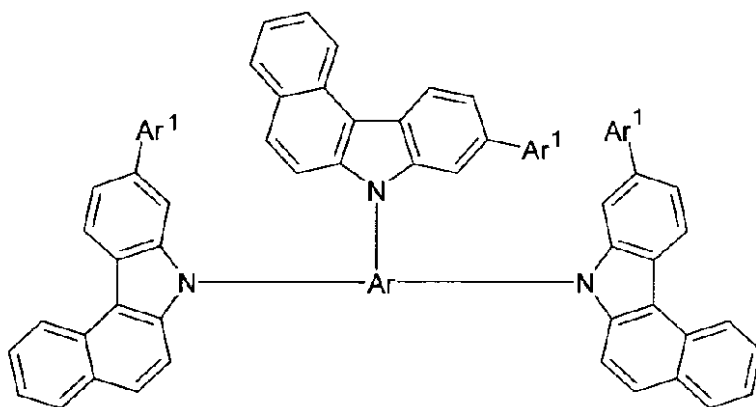
30

40

## 【化 3】



式(6)



式(7)

(ここで、記号と添字は、請求項 1 に示される意味を有する。)

## 【請求項 4】

添字 p は、出現毎に同一であるか異なり、0、1 若しくは 2 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 5】

添字 p = 1 ならば、置換基 R<sup>1</sup> は、カルバゾールの 5-位或いは 7-位に結合し、添字 p = 2 ならば、置換基 R<sup>1</sup> は、カルバゾールの 5-位及び 7-位に結合することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 6】

基 Ar と Ar<sup>1</sup> は、フェニル及び/又はナフチル基から構築される芳香族環構造または 2 個超の縮合芳香族若しくは複素環式芳香族環構造を有さない複素環式芳香族基またはカルバゾールであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 7】

基 Ar は、1 以上の基 R<sup>1</sup> により置換されてよい 1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,3,5-ベンゼン、3,3'-ビフェニル、4,4'-ビフェニル、1,3,5-トリフェニルベンゼン、トリフェニルアミン、2,7-フルオレニレン、1 以上の基 R<sup>1</sup> により置換されてよい 2,7-スピロピフルオレニレン、1 以上の基 R<sup>1</sup> により置換されてよいインデノフルオレニレン、1 以上の基 R<sup>1</sup> により置換されてよい 4,4'-(1,1':2',1'',2'',1'''-クアテルフェニル)、4,4'-(2,2'-ジメチルビフェニル)、4,4'-(1,1'-ビ

10

20

30

40

50

ナフチル)、4,4'-スチルベニル或いはジヒドロフェナントレニルであることを特徴とする、請求項1乃至6何れか1項記載の化合物。

【請求項8】

基  $Ar^1$  は、同一であるか異なり、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、トリフェニルアミン、2-カルバゾリル、3カルバゾリル、9-カルバゾリル、ナフチルジフェニルアミン或いはジナフチルフェニルアミンから選ばれ、夫々は、1以上の基Rにより置換されてよいことを特徴とする、請求項1～7何れか1項記載の化合物。

【請求項9】

記号Rは、出現毎に同一であるか異なり、 $H$ 、 $N(Ar^2)_2$ 、又は1～5個のC原子を有する直鎖アルキル基、又は3～5個のC原子を有する分岐アルキル基(各場合に、1以上の隣接しない $CH_2$ 基は、 $-R^2C=CR^2$ -若しくは $-O-$ で置き換えられてよく、また、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよい)、又は6～16個のC原子を有するアリール基、又は2～16個のC原子を有するヘテロアリール基、又はスピロビフルオレン基(夫々は、1以上の $R^2$ 基により置換されてよい。)、又は2個のこれらの構造の組み合わせを表わすことを特徴とする、請求項1～8何れか1項記載の化合物。

【請求項10】

全ての記号  $Ar^1$  が同一である、対称化合物である、請求項1乃至9何れか1項記載の化合物。

【請求項11】

対応するカルバゾールを生じるための、4-アリール-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル或いは4-ヘテロアリール-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル(ここで、アリール或いはヘテロアリール基は、1以上の基Rにより置換されてよく、ビフェニルは、1以上の基 $R^1$ により置換されていてよい)とトリアルキルホスフィット(アルキル基は、出現毎に同一であるか異なり、1～10個のC原子を有する。)との反応と、塩素、臭素、ヨウ素、トリフレート、トシレート或いは $OSO_2-R^2$ から選ばれる少なくとも2個の反応性基(ここで、 $R^2$ は、請求項1で示されのとおり意味を有する。)を有する芳香族化合物 $Ar$ への引き続くハートビッチ-ブッフバルト(Hartwig-Buchwald)カップリングによることを特徴とする、請求項1～10何れか1項記載の化合物の調製方法。

【請求項12】

有機電子素子での、請求項1～10何れか1項記載の化合物の使用。

【請求項13】

少なくとも一つの請求項1乃至10何れか1項記載の化合物を少なくとも一つの層に含む、有機エレクトロルミネセンス素子(OLEED、PLEED)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機発光トランジスタ(O-LET)、有機集積回路(O-IC)、有機太陽電池(O-SC)、有機電場消光素子(O-FQD)、発光電子化学電池(LEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)若しくは有機光受容器から選ばれる有機電子素子。

【請求項14】

陰極、陽極及び少なくとも1つの発光層と、随意に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔障壁層、電子輸送層、電子注入層及び/又は電荷生成層から各場合に選ばれる更なる層を含む、請求項13記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項15】

請求項1～10何れか1項記載の化合物が、燐光ドーパントのためのマトリックスとして使用されることを特徴とする、請求項14記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項16】

請求項1～10何れか1項記載の化合物が、燐光ドーパントのためのマトリックスとして、芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシド、芳香族スルホキシド或いは芳香族スルホンと一緒に使用されることを特徴とする、請求項15記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項17】

10

20

30

40

50

燐光ドーパントが、適切な励起で発光し、20超の原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む、少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする、請求項15又は16記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項18】

請求項1～10何れか1項記載の化合物が、正孔輸送材料として或いは正孔注入材料として使用されることを特徴とする、請求項14～17何れか1項記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

有機半導体は、最も広い意味での電子産業に帰することのできる多くの異なる用途のために開発されている。これら有機半導体が、機能性材料として使用される有機エレクトロルミネセンス素子(OLED)の構造は、例えば、US 4539507、US 5151629、EP 0676461及びWO 98/27136に記載されている。

【0002】

近年での発展は、蛍光ではなく燐光を呈する有機金属錯体の使用である(M.A.Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。量子力学理由のために、燐光エミッターとして有機金属化合物を使用すると、エネルギーとパワー効率において4倍に達する増加が可能である。この発展が成功するかどうかは、OLEDにおいてこれらの利点(三重項放出=単項放出=蛍光と比較しての燐光)を実行することもできる対応する素子の組成物が発見されるか否かにかかっている。

20

【0003】

一般的には、三重項放出を示すOLEDには未だなお考慮すべき問題が存在する。このように、動作寿命は、一般的にあまりにも短く、高品質で長寿命の素子での燐光OLEDの導入をこれまでは妨げてきた。燐光OLEDにおいて、使用されるマトリックス材料は、しばしば4,4'-ビス(N-カルバゾリル)ピフェニル(CBP)である。欠点はそれを用いて製造される素子の短い寿命と高い動作電圧であり、低いパワー効率を生じている。加えて、CBPは、不適切に高いガラス転移温度を有している。上記問題は代替マトリックス材料を使用してさえも満足に解決されないことから、CBPのあらゆる欠点にもかかわらず、三重項マトリックス材料として使用され続けている。

30

【0004】

したがって、本発明の目的は、上記問題を有さず、特に、より高いガラス転移温度を有し、そのため他の素子特性に悪影響を及ぼさないカルバゾール誘導体を提供することである。本発明の更なる目的は、OLEDでの三重項マトリックス材料としての使用に関して改善された効率と寿命を生じるカルバゾール誘導体を提供することである。

【0005】

驚くべきことに、芳香族若しくは複素環式芳香族基により2-位で置換されたCBP誘導体及び別のカルバゾール誘導体が、ここで、顕著な改善を示すことが見出された。特に、これは、顕著に増加したガラス転移温度を有する誘導体と、化合物のその他の電子特性に悪影響を及ぼさずに素子でのより長い寿命とより高い効率をもたらす。したがって、本発明は、これら材料と有機電子素子でのそれらの使用に関する。

40

【0006】

US 6562982は、有機エレクトロルミネッセンス素子のための電荷輸送化合物として、3,6-位でアリール基により置換されたCBP誘導体を開示している。これら化合物のガラス転移温度は示されていない。しかしながら、これら化合物中のアリール置換基は、カルバゾールの窒素と共役しており、それゆえに化合物の電子特性に多大な影響を有する。したがって、この方法では、CBPに匹敵する電子特性を有するCBP誘導体を得ることは可能ではない。

【0007】

JP 2004/2883816は、三重項マトリックス材料として、フッ素化芳香族化合物により置

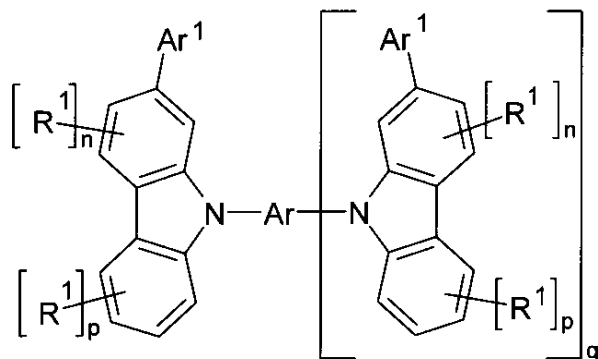
50

換されたカルバゾール誘導体を開示している。ここで、フッ素化されたアリール置換基は、2-または3-位でカルバゾールに結合している。しかしながら、フッ素の高い電気陰性度に基づいて、これら置換基は、分子の電子特性に強い影響を有する。

【0008】

本発明は、式(1)の化合物に関する。

【化1】



式(1)

【0009】

ここで、使用される記号と添字は、以下が適用される：

Arは、出現毎に、1以上の基R<sup>1</sup>で置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造であり、

Ar<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基Rで置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造であり、

Rは、出現毎に同一であるか異なり、Cl、Br、I、N(Ar<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)Ar<sup>2</sup>、P(=O)(Ar<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)Ar<sup>2</sup>、S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>2</sup>、-CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>(Ar<sup>2</sup>)、OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、又は1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシ若しくはチオアルコキシ基、又は3～40個のC原子を有する分岐或いは環状アルキル、アルコキシ若しくはチオアルコキシ基（夫々は、1以上の基R<sup>2</sup>により置換されてよく、1以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=Se、C=NR<sup>2</sup>、P(=O)(R<sup>2</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>2</sup>、O、S若しくはCONR<sup>2</sup>で置き代えられてよく、また、1以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CN若しくはNO<sub>2</sub>で置き代えられてよい）、又は各場合に1以上の基R<sup>2</sup>により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造、又は1以上のR<sup>2</sup>基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリールオキシ若しくはヘテロアリールオキシ基、又はこれらの構造の組み合わせであり；ここで、2以上の置換基Rは、互いにモノ-或いはポリ環状、脂肪族若しくは芳香族環構造を形成してもよく；

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、R、基Ar<sup>1</sup>若しくはFであり、

Ar<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R<sup>2</sup>で置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族若しくは複素環式芳香族環構造であり、

R<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、又は1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族及び/又は複素環式芳香族炭化水素基であって；ここで、2以上の置換基R<sup>2</sup>は、互いにモノ-或いはポリ環状、脂肪族若しくは芳香族環構造を形成してもよく；

nは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2若しくは3であり、

pは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3若しくは4であり、

qは、1、2、3、4若しくは5である。

## 【0010】

添字  $q$  が 1 であれば、これは、 $A_r$  が二価の基をあらわすことを意味する。添字  $q$  が 1 超であれば、これは、合計で三以上のカルバゾール基が芳香族環構造  $A_r$  に結合することを意味する。 $q = 2$  は、 $A_r$  が三価の基であり、対応して、 $q > 2$  は、多価基である。添字  $q$  は、好ましくは、1 若しくは 2、特に、好ましくは  $q = 1$  である。

## 【0011】

本発明による化合物は、好ましくは、120 より大きい、特に、好ましくは、140 より大きいガラス転移温度  $T_g$  を有する。

## 【0012】

本発明の目的のために、アリール基は、6 ~ 60 個の C 原子を含み、本発明の目的のために、ヘテロアリール基は、2 ~ 60 個の C 原子と少なくとも 1 個のヘテロ原子を含むが、但し、C 原子とヘテロ原子の合計数は少なくとも 5 個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、O 及び/又は S から選ばれる。ここで、アリール基若しくはヘテロアリール基は、単純な芳香族環すなわちベンゼン、又は、単純な複素環式芳香族環、例えば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、又は、縮合アリール若しくはヘテロアリール基、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン等を意味するものと解される。

## 【0013】

本発明の目的のために、芳香族環構造は、6 ~ 40 個の C 原子を環構造中に含む。本発明の目的のために、複素環式芳香族環構造は、2 ~ 40 個の C 原子と少なくとも 1 個のヘテロ原子を環構造中に含むが、但し、C 原子とヘテロ原子の合計数は少なくとも 5 である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、O 及び/又は S から選ばれる。本発明の目的のために、芳香族若しくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリール若しくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、加えて、複数のアリール若しくはヘテロアリール基は、例えば、 $sp^3$  混成の C、N 又は O 原子のような非芳香族単位 (H 以外の原子は、好ましくは、10% より少ない) により中断されていてもよい構造を意味するものと解される。このように、例えば 9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等のような構造も、同様に、2 個以上のアリール基が、例えば、直鎖或いは環状アルキル基により若しくはシリル基により中断されている構造も、本発明の目的のための芳香族環構造とみなされるべきである。芳香族環構造は、好ましくは、金属原子を含まない。

## 【0014】

本発明の目的のためには、 $C_1 \sim C_{40}$ -アルキル基は、ここで、加えて、個々の H 原子若しくは  $CH_2$  基は、上記した基により置換されていてよく、好ましくは、基メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、2-メチルブチル、 $n$ -ペンチル、 $s$ -ペンチル、シクロペンチル、 $n$ -ヘキシル、シクロヘキシル、 $n$ -ヘプチル、シクロヘプチル、 $n$ -オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル或いはオクチニルを意味するものと解される。 $C_1 \sim C_{40}$ -アルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、 $n$ -プロボキシ、 $i$ -プロボキシ、 $n$ -ブトキシ、 $i$ -ブトキシ、 $s$ -ブトキシ、 $t$ -ブトキシ、又は 2-メチルブトキシを意味するものと解される。5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族又は複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記した基 R により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して、芳香族又は複素環式芳香族環構造に連結していてもよく、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-若しくはトランス-イン

デノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントリイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、10  
ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジン、ベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

10

20

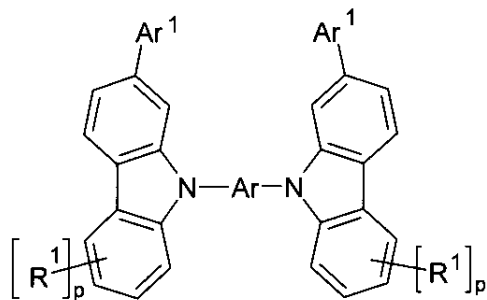
【 0 0 1 5 】

本発明の好ましい具体例では、式(1)の化合物の添字 n は、出現毎に同一であるか異なり、0 若しくは 1 である。添字 n は、特に、好ましくは、0 である。

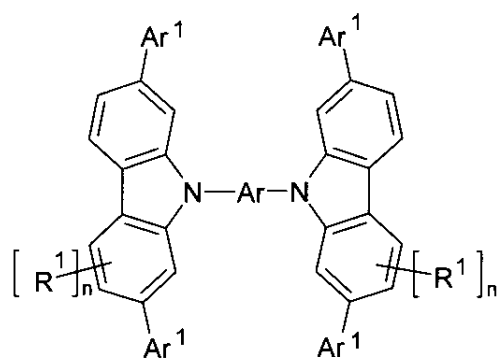
【 0 0 1 6 】

式(1)の好ましい構造は、式(2)～(7)の化合物である。

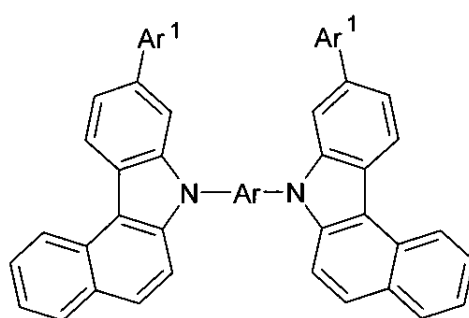
【化 2 - 1】



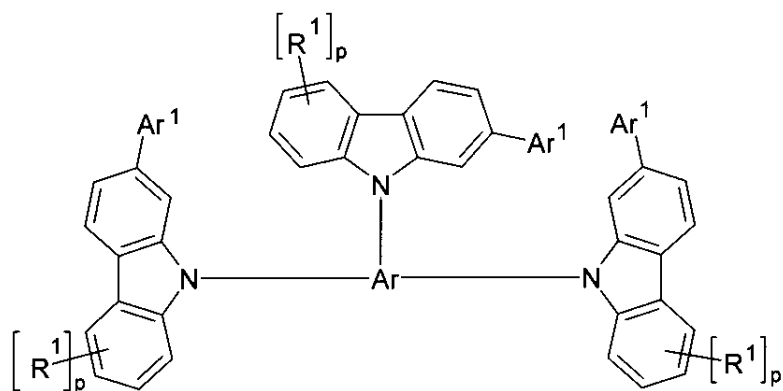
式(2)



式(3)



式(4)



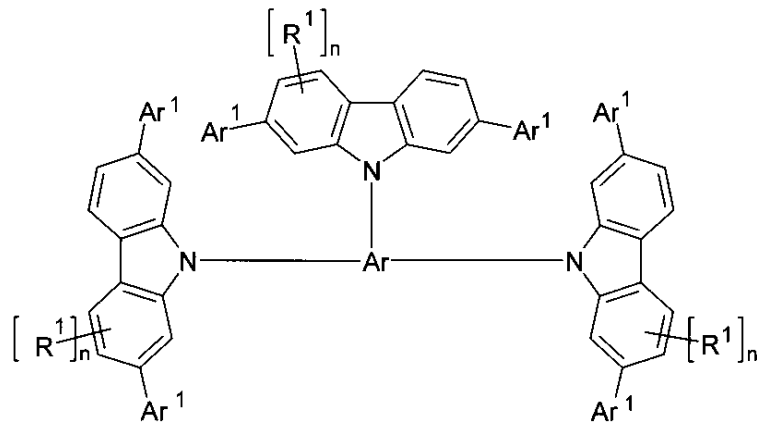
式(5)

10

20

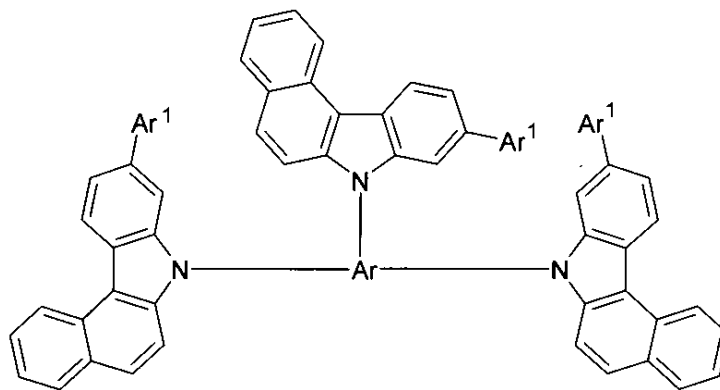
30

## 【化 2 - 2】



式(6)

10



式(7)

20

## 【 0 0 1 7】

ここで、記号と添字は、上記に示す意味を有する。

## 【 0 0 1 8】

式(1)若しくは式(2)若しくは式(5)の化合物の好ましい具体例では、添字 p は、出現毎に同一であるか異なり、0、1若しくは2であり、特に、好ましくは、0若しくは1である。添字 p が1ならば、置換基 R<sup>1</sup> は、好ましくは、カルバゾールの5-位或いは7-位に、特に、好ましくは、5-位に結合する。添字 p が2ならば、置換基 R<sup>1</sup> は、好ましくは、カルバゾールの5-位及び7-位に結合する。

## 【 0 0 1 9】

式(3)若しくは式(6)の化合物の好ましい具体例では、添字 n は、出現毎に同一であるか異なり、0若しくは1である。添字 n が1ならば、置換基 R<sup>1</sup> は、好ましくは、カルバゾールの5-位に結合する。

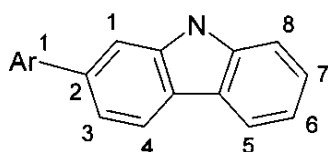
30

40

## 【 0 0 2 0】

明確さのために、カルバゾールの位置の番号付けが、以下の式で示される。

## 【化 3】



50

## 【 0 0 2 1 】

式 ( 1 ) 若しくは式 ( 2 ) ~ 式 ( 7 ) の化合物中の好ましい基  $A r$  と  $A r^1$  は、フェニル及び/又はナフチル基のみ、または2個超の縮合芳香族若しくは複素環式芳香族環構造を有さず、より大きい縮合芳香族構造を有さない複素環式芳香族基を含む。好ましい基  $A r$  と  $A r^1$  は、それゆえ、例えば、ビフェニル、フルオレン、スピロビフルオレン等のような、フェニル及び/又はナフチル基から構築される芳香族環構造或いはこの型の連結構造である。基  $A r$  若しくは  $A r^1$  は、更に好ましくは、カルバゾールである。

## 【 0 0 2 2 】

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

## 【 0 0 2 3 】

特に、好ましい基  $A r^1$  は、同一であるか異なり、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-カルバゾリル、3-カルバゾリル、9-カルバゾリル、トリフェニルアミン、ナフチルジフェニルアミン或いはジナフチルフェニルアミンから選ばれ、夫々は、1以上の基  $R$  により置換されてよい。ここで、二つの最後に言及した基は、ナフタレンを介して1-或いは2-位で、若しくはフェニル基を介して結合されてよい。ここで、2-或いは3-カルバゾリル基は、好ましくは、芳香族基  $R$  により、窒素上で置換される。

## 【 0 0 2 4 】

式 ( 1 ) の化合物若しくは式 ( 2 ) ~ 式 ( 7 ) の化合物の更に好ましいものは、記号  $R$ 、すなわち、基  $A r^1$  上の置換基は、出現毎に同一であるか異なり、 $H$ 、 $N(Ar^2)_2$ 、又は1~5個のC原子を有する直鎖アルキル基、又は3~5個のC原子を有する分岐アルキル基(各場合に、1以上の隣接しない $CH_2$ 基は、 $-R^2C=CR^2-$ 若しくは $-O-$ で置き換えられていてもよく、また、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよい)、又は6~16個のC原子を有するアリール基、又は2~16個のC原子を有するヘテロアリール基、又はスピロビフルオレン基(夫々は、1以上の $R^2$ 基により置換されてよい。)、又は2個のこれらの構造の組み合わせを表わす。特に好ましい基  $R$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $H$ 、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチルであり、各場合に、1以上のH原子は、Fで置き換えられてよく、又はフェニル、ナフチル若しくはスピロビフルオレニル基であり、夫々は、1以上の $R^2$ 基により置換されていてもよく、又は2個のこれらの構造の組み合わせである。溶液から加工される化合物においては、10個までのC原子を有する直鎖或いは分岐鎖アルキルも好ましい。置換基としての臭素、ボロン酸或いはボロン酸誘導体は、本発明による更なる化合物の調製のための中間化合物として、この化合物の使用のために特に好まれる。

## 【 0 0 2 5 】

式 ( 1 ) の化合物若しくは式 ( 2 ) ~ 式 ( 7 ) の化合物の更に好ましいものは、記号  $R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、好ましい置換基  $R$  にしたがって定義され、または  $A r^1$  若しくはFを表わす。

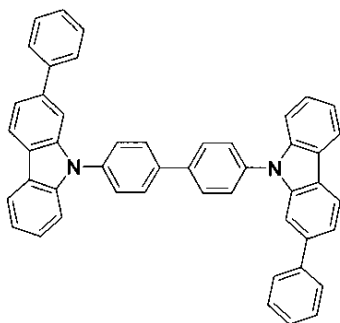
## 【 0 0 2 6 】

更に好ましいのは、対称な化合物、すなわち、すべての記号  $A r^1$  が同一で、同一に置換された化合物である。

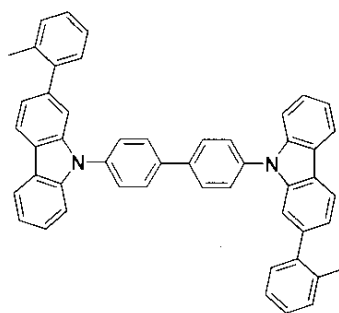
## 【 0 0 2 7 】

式 ( 1 ) の好ましい化合物の例は、以下に示す化合物 ( 1 ) ~ 式 ( 7 2 ) である。

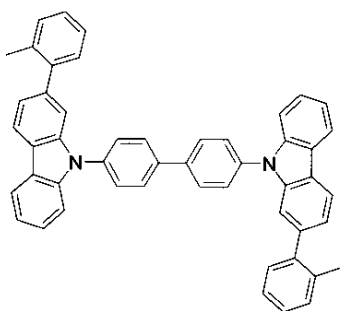
## 【化 4 - 1】



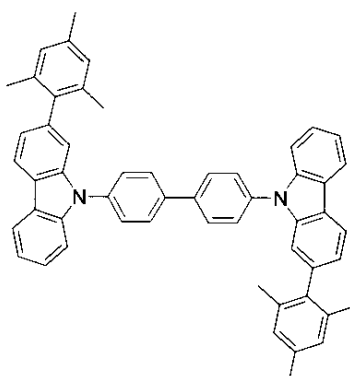
(1)



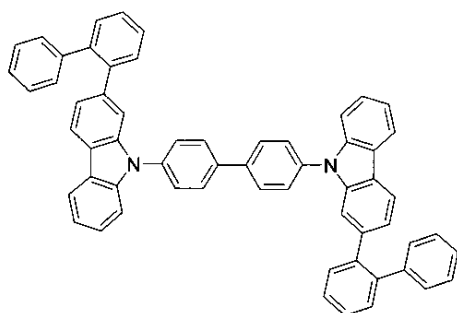
(2)



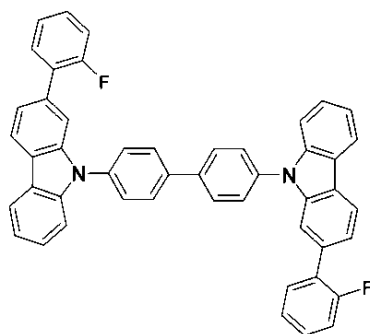
(3)



(4)



(5)



(6)

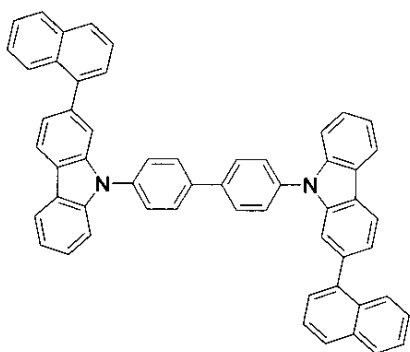
10

20

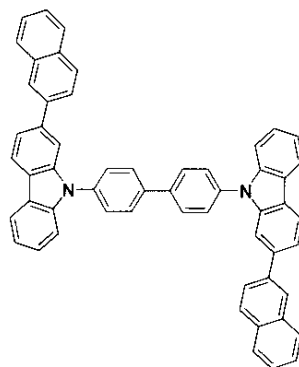
30

40

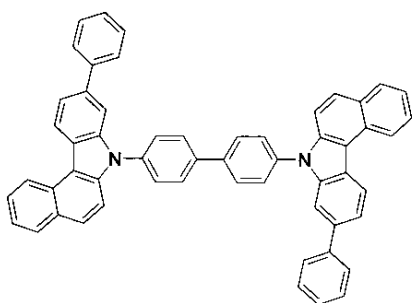
## 【化 4 - 2】



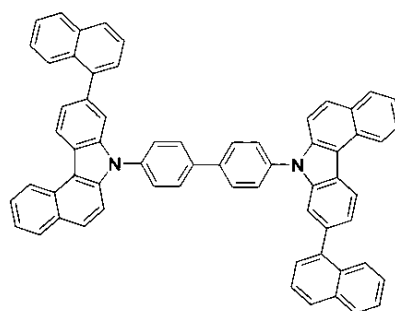
(7)



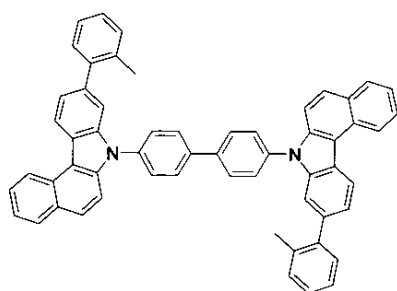
(8)



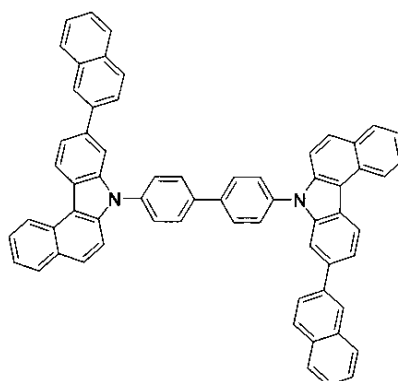
(9)



(10)



(11)



(12)

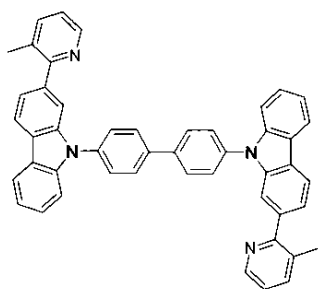
10

20

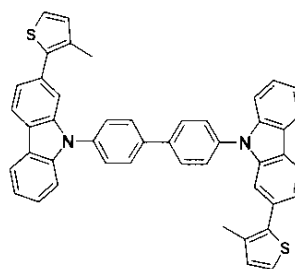
30

40

## 【化 4 - 3】

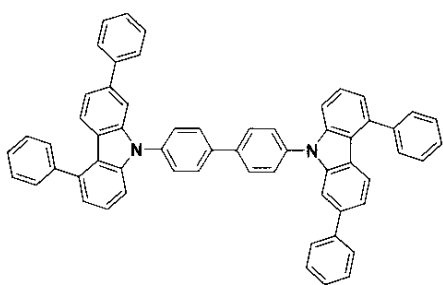


(13)

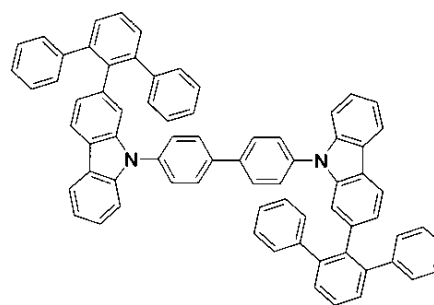


(14)

10

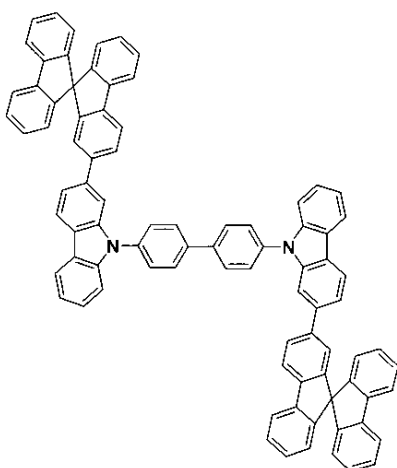


(15)

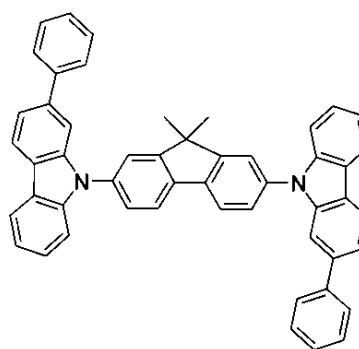


(16)

20



(17)

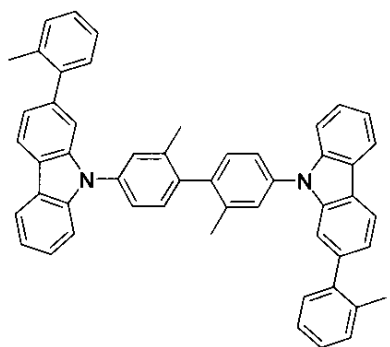


(18)

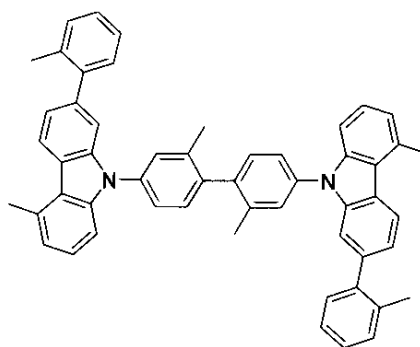
30

40

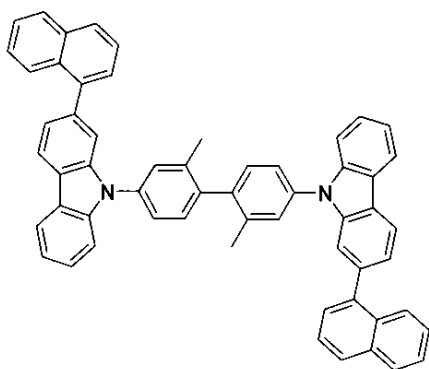
## 【化 4 - 4】



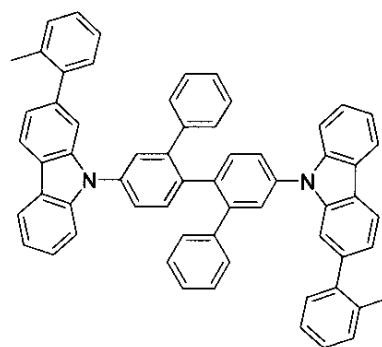
(19)



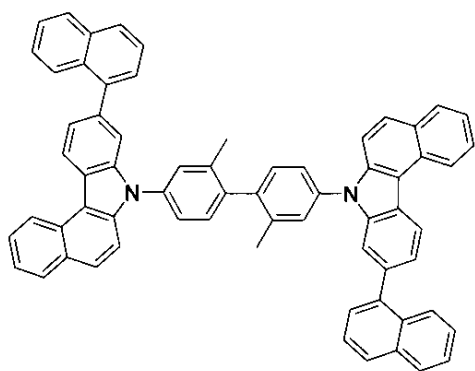
(20)



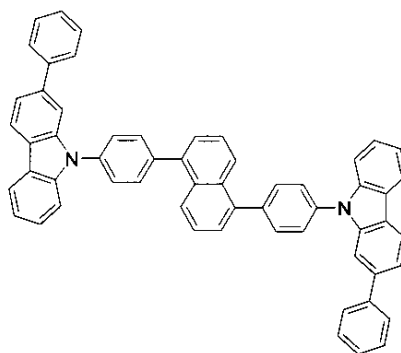
(21)



(22)



(23)



(24)

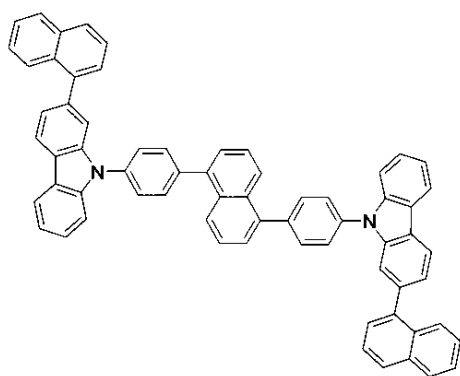
10

20

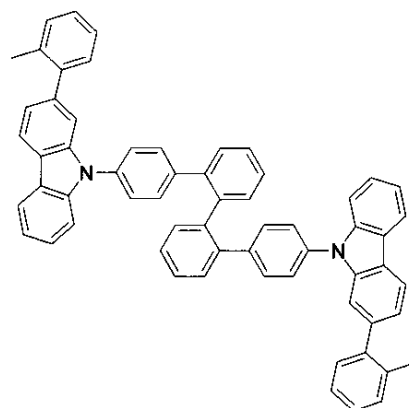
30

40

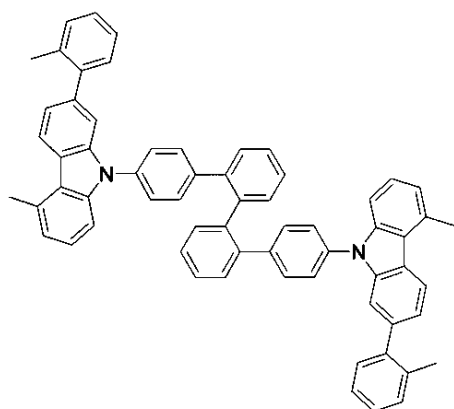
## 【化 4 - 5】



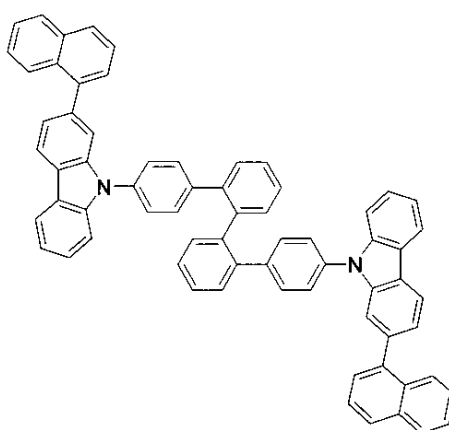
(25)



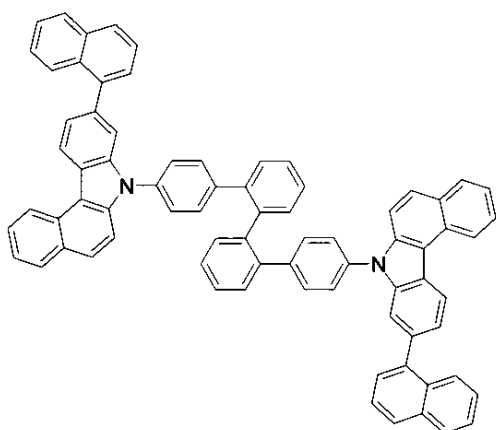
(26)



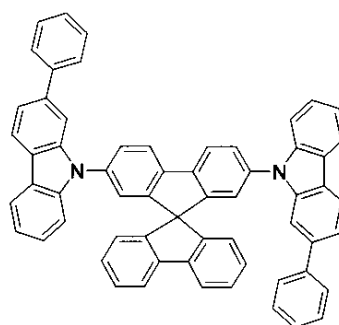
(27)



(28)



(29)



(30)

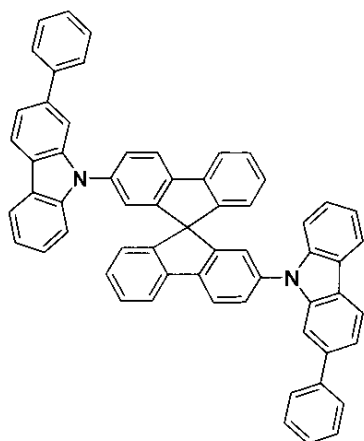
10

20

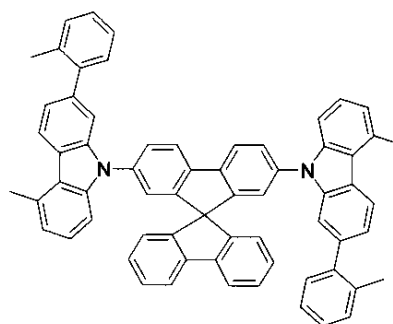
30

40

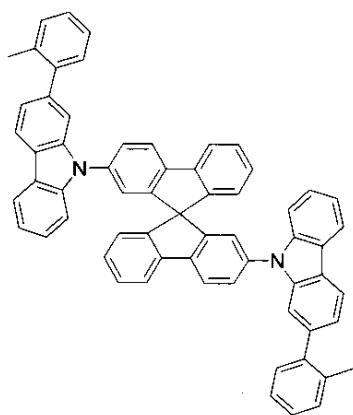
## 【化 4 - 6】



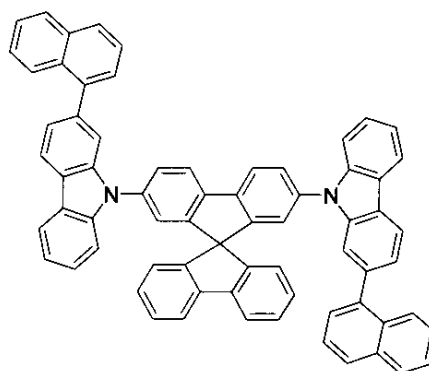
(31)



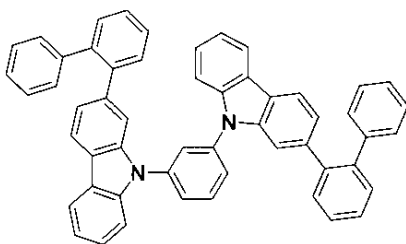
(32)



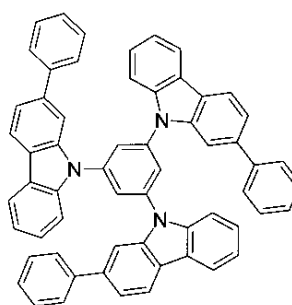
(33)



(34)



(35)



(36)

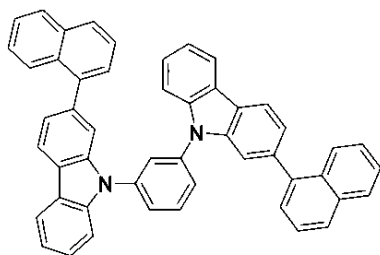
10

20

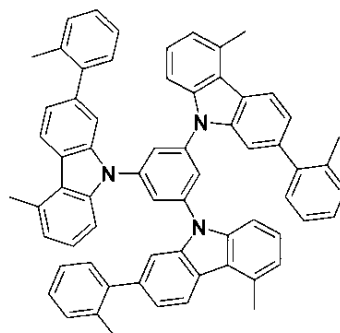
30

40

## 【化 4 - 7】

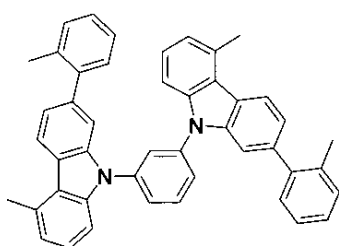


(37)

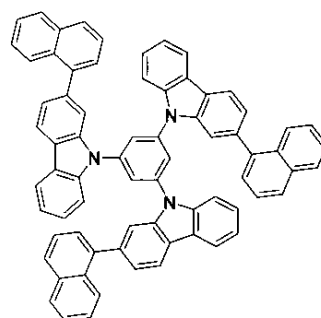


(38)

10

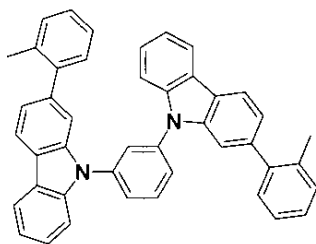


(39)

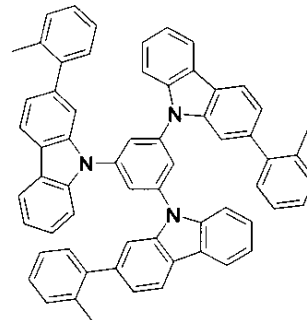


(40)

20



(41)

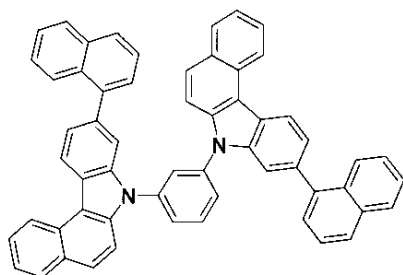


(42)

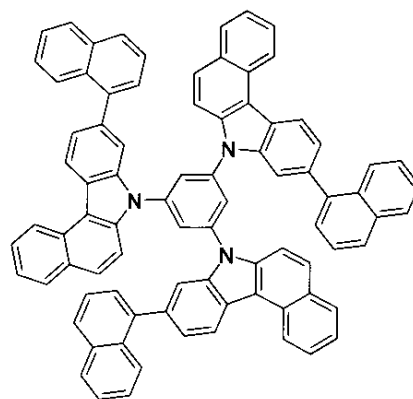
30

40

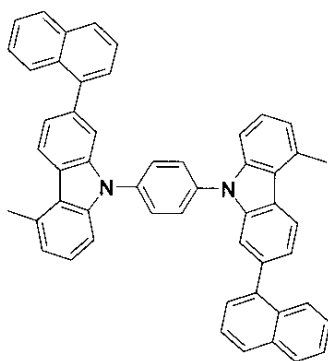
## 【化 4 - 8】



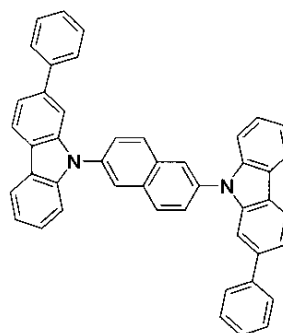
(43)



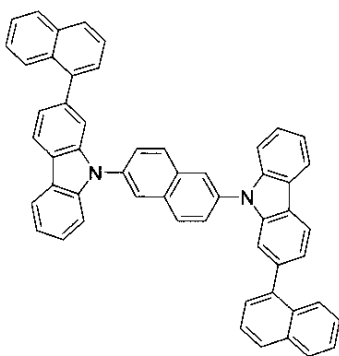
(44)



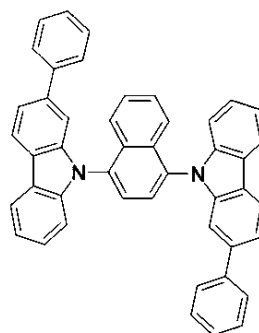
(45)



(46)



(47)



(48)

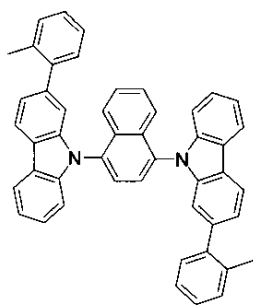
10

20

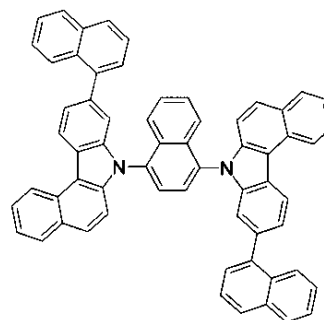
30

40

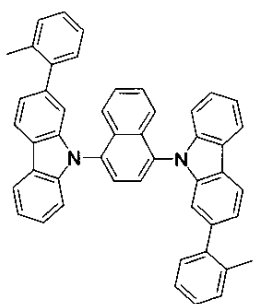
## 【化 4 - 9】



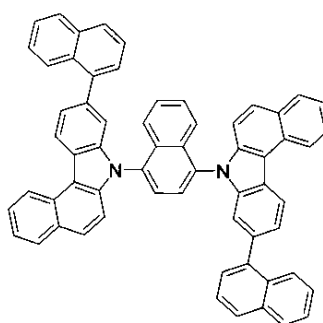
(49)



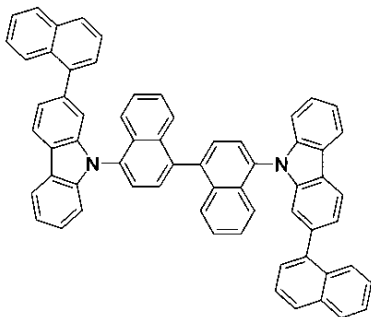
(50)



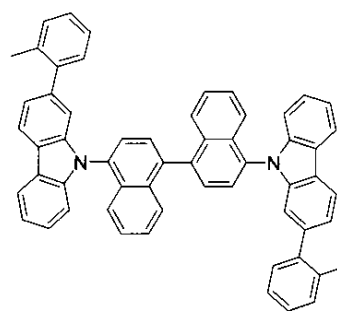
(51)



(52)



(53)



(54)

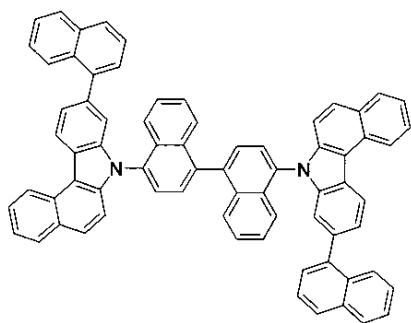
10

20

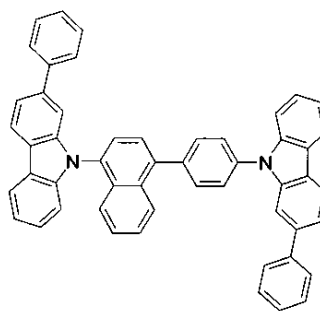
30

40

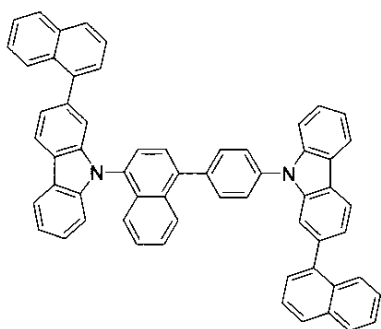
## 【化 4 - 1 0】



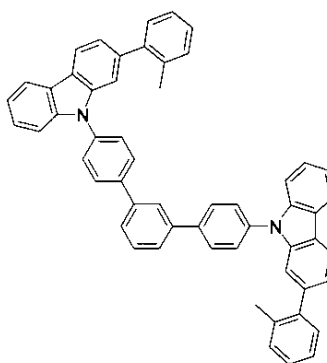
(55)



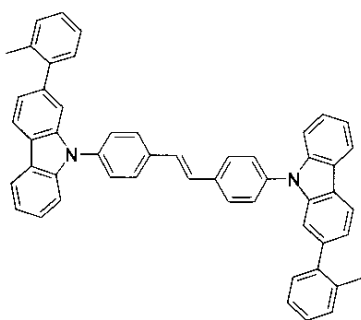
(56)



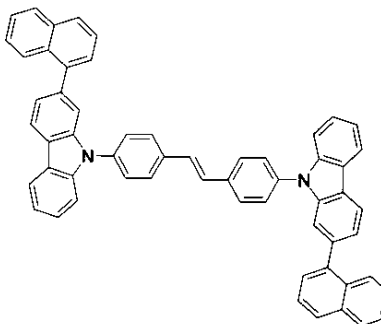
(57)



(58)



(59)



(60)

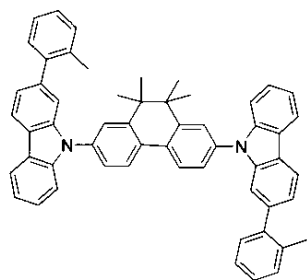
10

20

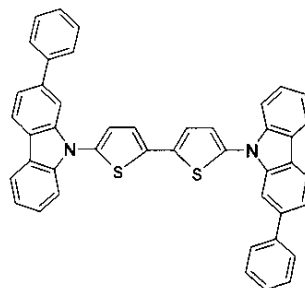
30

40

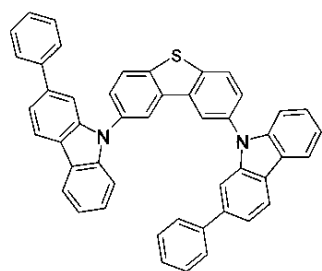
## 【化 4 - 1 1】



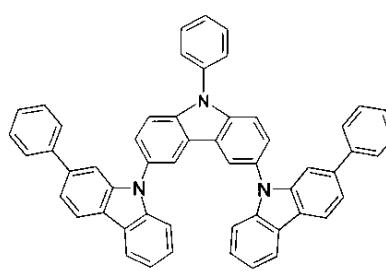
(61)



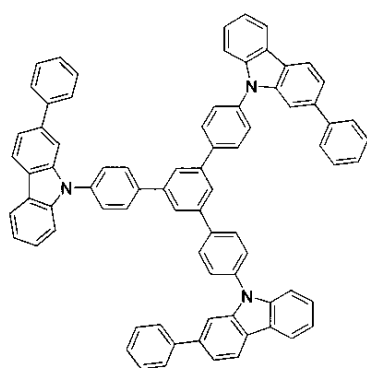
(62)



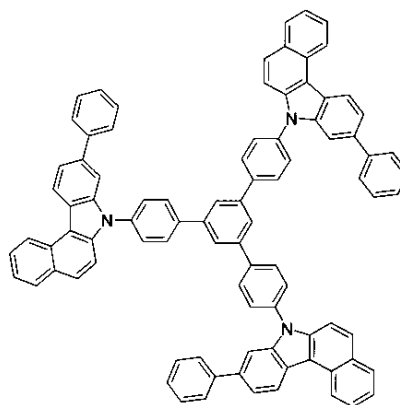
(63)



(64)



(65)



(66)

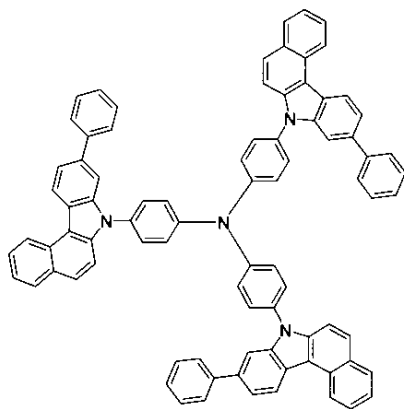
10

20

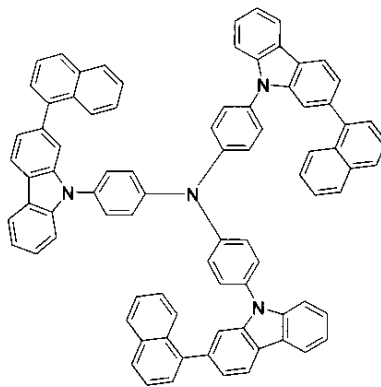
30

40

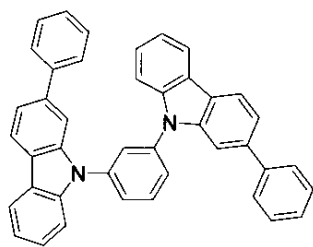
## 【化 4 - 1 2】



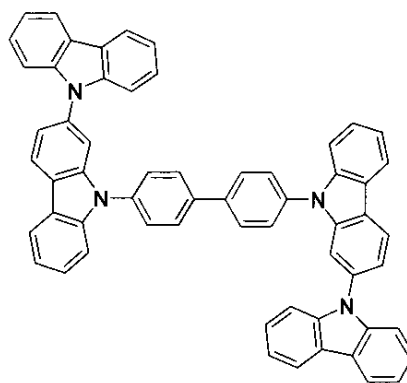
(67)



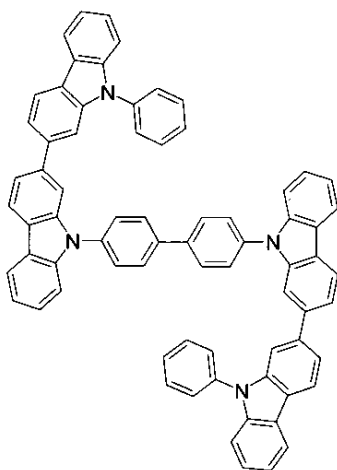
(68)



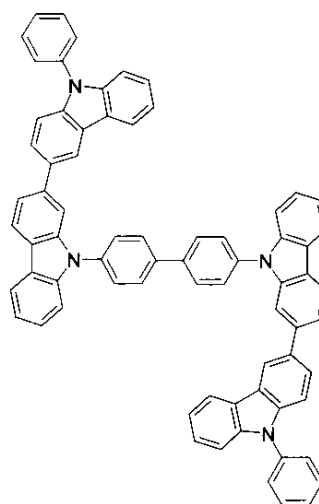
(69)



(70)



(71)



(72)

## 【 0 0 2 8】

本発明による化合物は、有機化学の標準的方法により合成することができる。したがって、2-ニトロピフェニル誘導体が、トリアルキルホスフィットと反応して対応するカルバ

10

20

30

40

50

ゾール誘導体を得ることができることが知られている (M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619-1624)。この反応は、まず、対応するアリール置換2-ニトロビフェニル誘導体を構築することにより2-アリール置換カルバゾール誘導体を構築し、引き続きトリアルキルホスフィットと反応するために使用することができる。2-アリール置換カルバゾール誘導体は、二臭素化芳香族化合物と標準条件下でハートビッチ-ブッフバルトカップリングでカップルし、式(1)の化合物を得ることができる。ハートビッチ-ブッフバルトカップリングを実行する種々の方法と種々の反応条件が、有機合成分野の当業者に知られている。二臭素化芳香族化合物に代えて、異なる脱離基、例えば、塩素、ヨウ素、トリフレート、トシレート或いは一般的にスルホネートを含む対応する化合物を使用することも可能である。三置換芳香族化合物或いは更に多くの脱離基を含む化合物の使用は、添字 q が 2 以上を表す式(1)の化合物の対応する合成を可能とする。

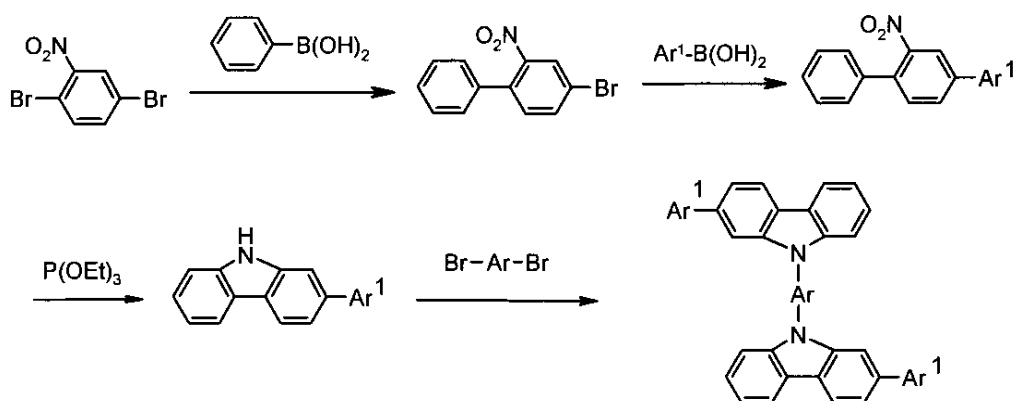
10

【0029】

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

【化5】

スキーム 1



20

30

【0030】

したがって、本発明は、更に、4-アリール-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル或いは4-ヘテロアリール-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル(ここで、アリール基或いはヘテロアリール基は、1以上の基 R により置換されていてもよく、ビフェニルは、1以上の基  $R^1$  により置換されていてもよい。)とトリアルキルホスフィット(アルキル基は、出現毎に同一であるか異なり、1~10個のC原子を有する。)と反応して、対応するカルバゾールを生じ、少なくとも2個の反応性基を有する芳香族化合物へのハートビッチ-ブッフバルトカップリングに引き続く。ハートビッチ-ブッフバルトカップリングのための反応性基は、好ましくは、塩素、臭素、ヨウ素、トリフレート、トシレート或いは  $OSO_2-R^2$  から選ばれ、 $R^2$  は上記に示されるのと同じ意味を有する。

40

【0031】

本発明による化合物は、有機エレクトロルミネセンス素子(OLED、PLED)での、特に、燐光OLEDでの三重項マトリックス材料のみならず正孔輸送材料としての使用のために適する。

【0032】

それゆえ、本発明は、更に、有機電子素子、特に、有機エレクトロルミネセンス素子における、式(1)の化合物の使用に関する。

【0033】

50

本発明は、なお更に、少なくとも一つの式(1)の化合物を含む有機電子素子、特に、陽極、陰極及び少なくとも一つの発光層を含む有機エレクトロルミネセンス素子に関し、少なくとも一つの層は、少なくとも一つの式(1)の化合物を含むことを特徴とする。

#### 【0034】

有機エレクトロルミネセンス素子は、陰極、陽極及び発光層に加えて、更なる層、例えば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔障壁層、電子輸送層、電子注入層及び/又は電荷生成層を含んでもよい(IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, 電荷生成層を有する多光子有機EL素子)。同様に、例えば、励起遮断機能を有する中間層が、2個の発光層の間に導入されてもよい。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はないことが指摘されねばならない。

10

#### 【0035】

本発明の更なる具体例では、有機エレクトロルミネセンス素子は、複数の発光層を含み、ここで、少なくとも一つの層は、少なくとも一つの本発明による化合物を含む。発光層は、特に好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光若しくは燐光を発することができる種々の発光化合物が、発光層中で使用される。特に好ましいものは、3層構造であり、これら層の少なくとも一つの層は、少なくとも一つの本発明による化合物を含み、その3層は、青色、緑色及びオレンジ色若しくは赤色発光を示す(基本構造については、例えば、WO 05/011013参照。)。広帯域発光帯域を有しそれゆえ白色発光を示すエミッターは、同様に、白色発光のために適する。

20

#### 【0036】

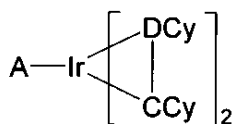
本発明の好ましい具体例では、本発明による化合物は、燐光ドーパントのためのマトリックスとして使用される。本発明の目的のために、燐光は、ここで、相対的に高いスピン多重度の励起状態からのルミネセンス、特に、励起三重項状態からのルミネセンスを意味するものと解される。燐光ドーパントは、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する少なくとも一つの化合物を含み、加えて、20より大で、好ましくは、38より大で、84より小な、特に好ましくは、56より大で、80より小な原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。燐光エミッターは、好ましくは、銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金若しくはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム若しくは白金を含む化合物である。この型のエミッターは、エレクトロルミネセンス分野の当業者に知られている。

30

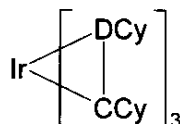
#### 【0037】

特に好ましい有機エレクトロルミネセンス素子は、燐光エミッターとして、少なくとも一つの式(8)~式(11)の化合物を含む。

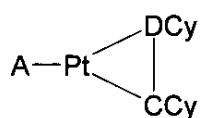
#### 【化6】



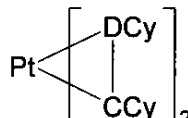
式(8)



式(9)



式(10)



式(11)

40

50

## 【 0 0 3 8 】

ここで、使用される記号は以下が適用される：

D C y は、出現毎に同一であるか異なり、少なくとも一つのドナー原子、好ましくは、窒素若しくは燐を含み、それを介して環状基が金属に結合する環状基であり、順に 1 以上の置換基  $R^1$  を担持してよく、基 D C y と C C y は、共有結合を介して互いに結合しており、

C C y は、出現毎に同一であるか異なり、それを介して環状基が金属に結合する炭素原子を含む環状基であり、順に 1 以上の置換基  $R^1$  を担持してもよく、

A は、出現毎に同一であるか異なり、単アニオン性二座キレート配位子、好ましくは、ジケトン配位子であり、

$R^1$  は、上記記載と同じ意味を有する。

## 【 0 0 3 9 】

ここで、複数の基  $R^1$  の間の環構造の形成に基づいて基 D C y と C C y との間にブリッジが存在してもよい。

## 【 0 0 4 0 】

上記記載のエミッターの例は、出願 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614 及び WO 05/033244 により、明らかになる。

## 【 0 0 4 1 】

一般的には、燐光 O L E D のための先行技術にしたがい使用され、当業者に一般的に知られる燐光錯体が、適切である。

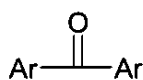
## 【 0 0 4 2 】

本発明による混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物に基づいて、1 ~ 99 重量%、好ましくは、2 ~ 90 重量%、特に、好ましくは 3 ~ 40 重量%、特に、5 ~ 15 重量%の、燐光エミッターを含む。対応して、本発明による混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物に基づいて、99 ~ 1 重量%、好ましくは、98 ~ 10 重量%、特に、好ましくは 97 ~ 60 重量%、特に、95 ~ 85 重量%のマトリックス材料を含む。

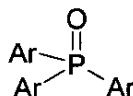
## 【 0 0 4 3 】

式 (1) の化合物は、エミッター層中の唯一のマトリックス材料であり得る。しかしながら、エミッター層中に複数のマトリックス材料の混合物を使用することも可能である。これらは、複数の異なる式 (1) のマトリックス材料であり得る。式 (1) のマトリックス材料を、発光層中の更なるマトリックス材料と燐光ドーパントとして、芳香族ケトン或いは芳香族ホスフィンオキシド、芳香族スルホキシドと一緒に使用することが好ましいことが判明した。好ましい芳香族ケトンは、2 個の芳香族若しくは複素環式芳香族環構造がケト基に結合するものである。好ましい芳香族ホスフィンオキシドは、3 個の芳香族若しくは複素環式芳香族環構造がホスフィンオキシド基に結合するものである。特に好ましいケトンとホスフィンオキシドは、次の式 (12) と (13) である。

## 【 化 7 】



式(12)



式(13)

## 【 0 0 4 4 】

ここで、Ar は、上記記載と同じ意味を有する。

## 【 0 0 4 5 】

特に、適切なケトンは、WO 04/093207 に開示される。特に適切なホスフィンオキシド、

スルホキシド及びスルホン、出願WO 05/003253に開示される。これら化合物は、好ましくは、燐光エミッターのためのマトリックス材料として式(1)の化合物と一緒に良好に使用することができる。

式(1)の化合物が、マトリックス材料としてケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド或いはスルホンと一緒に使用されるならば、式(1)の化合物のケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド或いはスルホンに対する比は、好ましくは、10:1~1:10の範囲、特に、好ましくは、5:1~1:5の範囲、非常に、特に、好ましくは、3:1~1:3の範囲である。

【0046】

本発明の更に好ましい具体例では、式(1)の化合物は、正孔輸送材料或いは正孔注入材料として使用される。次いで、化合物は、好ましくは、蛍光或いは燐光OLED中で正孔輸送層或いは正孔注入層中で使用される。本発明の目的のために、正孔注入層は、陽極に直接的に隣接する層である。本発明の目的のために、正孔輸送層は、正孔注入層と発光層との間にある層である。式(1)の化合物が、正孔輸送或いは正孔注入材料として使用されるならば、それらは、電子受容体化合物、例えば、F<sub>4</sub>-TCNQ若しくはEP 1476881或いはEP 1596445に記載されるとおりの化合物でドーピングされるのが好ましいかもしれない。

10

【0047】

更に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、昇華法により被覆され、材料は、10<sup>-5</sup> mbar未満の、好ましくは、10<sup>-6</sup> mbar未満の、特に好ましくは、10<sup>-7</sup> mbar未満の圧力で真空昇華ユニットにおいて気相堆積されることを特徴とする。

20

【0048】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、OVPD(有機気相堆積)法若しくはキャリヤガス昇華により被覆されることを特徴とする。ここで、材料は、10<sup>-5</sup> mbar~1 barの圧力で、適用される。

【0049】

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

30

【0050】

本発明による化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関して、先行技術を超える以下の驚くべき効果を有する。

【0051】

1. 化合物は、先行技術に従い三重項マトリックス材料として使用されるCBPよりも顕著に高いガラス転移温度を有する。

【0052】

2. 素子の寿命も、また、三重項マトリックス材料としての本発明による化合物の使用に関して改善されている。

40

【0053】

3. 素子の効率は、三重項マトリックス材料としての本発明による化合物の使用に関して、更に、改善されている。

【0054】

これら上記言及した利点は、他の電子特性の低下を伴わない。特に、本発明による素子は、先行技術に従う素子と同じ発光色を示す。

【0055】

本出願のテキストは、本発明による化合物のOLED及びPLEDと、対応する表示装置に関する使用に向けられている。説明の制限にもかかわらず、当業者には更なる発明性

50

を要することなく、本発明による化合物を、他の電子素子、例えば、有機電界効果トランジスタ（O-FET）、有機薄膜トランジスタ（O-TFT）、有機発光トランジスタ（O-LET）、有機集積回路（O-IC）、有機太陽電池（O-SC）、有機電場消光素子（O-FQD）、発光電子化学電池（LEC）、有機レーザーダイオード（O-laser）若しくは有機光受容器での更なる使用のために使うことが可能である。

【0056】

本発明は、同様に、本発明による化合物の対応する素子中での使用とこれら素子自身に関する。

【0057】

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

【0058】

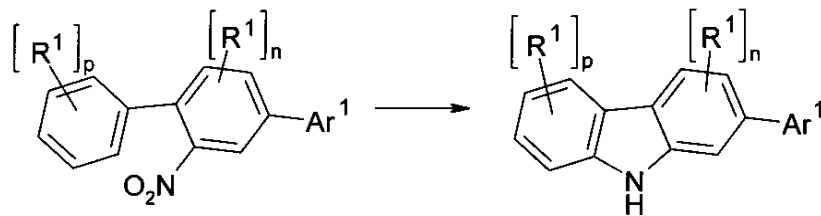
例

以下の合成は、他に断らない限り、無水溶媒中で、保護ガス雰囲気下で行われる。出発物質は、アルドリッチ (ALDRICH) から得ることができる。4-プロモ-2-ニトロビフェニルと2'-ニトロ-p-テルフェニルは、文献 (M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619-1624) 方法により調製される。

【0059】

例1：カルバゾール合成のための一般的合成手順

【化8】



【0060】

238ミリモルの対応するニトロ芳香族化合物と290.3ml (1669ミリモル) のトリエチルホスフィットの混合物が、還流下12時間加熱される。残りのトリエチルホスフィットは、引き続き蒸留される (72~76 / 9 mmHg)。水/メタノール (1:1) が残留物に添加され、固形物は、ろ過され、再結晶化される。

【0061】

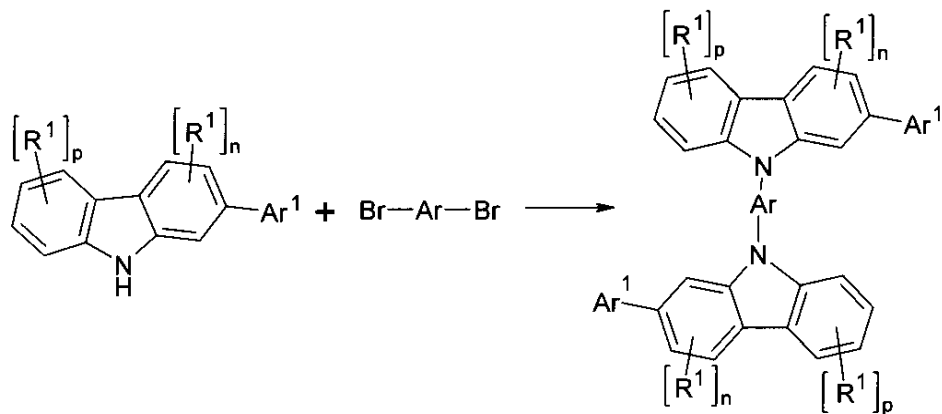
例2：ハートビッチ-ブッフバルトカップリングのための一般的合成手順

10

20

30

## 【化 9】



10

## 【 0 0 6 2 】

250 ml のキシレン中の 176 ミリモルのカルバゾール誘導体と 64.2 ミリモルのジブロモ芳香族化合物の脱ガス溶液が、1 時間  $N_2$  で飽和される。まず、3 ml (12.2 ミリモル) の  $P(t-Bu)_3$ 、次いで 0.5 g (2.45 ミリモル) の酢酸パラジウムがその後溶液に添加され、固体状態の 81.9 g (956 ミリモル) の  $K_3PO_4$  が引き続き添加される。反応混合物は、還流下 18 時間加熱される。室温まで冷却後、1000 ml の水が、注意深く添加される。有機相が、 $4 \times 50$  ml の  $H_2O$  で洗浄され、 $MgSO_4$  で乾燥され、溶媒は真空中で除去される。純粋な生成物が、再結晶化により得られる。

20

## 【 0 0 6 3 】

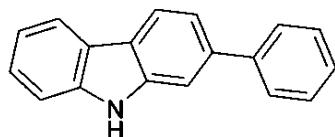
例 3：ビス[2-フェニルカルバゾリル]ビフェニル(C1)の合成

a) 2-フェニル-9H-カルバゾールの合成

この化合物の合成は、文献(M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619-1624)に記載されている。

30

## 【化 10】

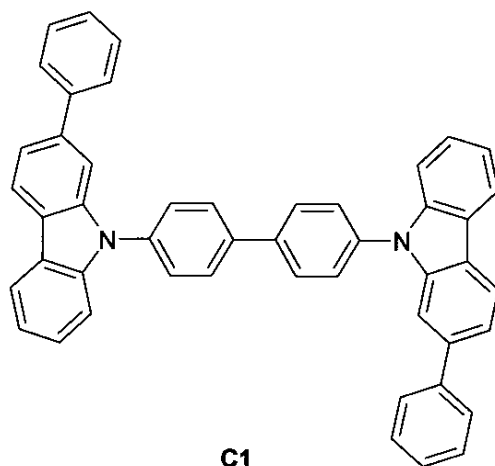


## 【 0 0 6 4 】

b) ビス[2-フェニルカルバゾリル]ビフェニルを得るための 4,4'-ジブロモビフェニルとの反応

40

## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 6 5】

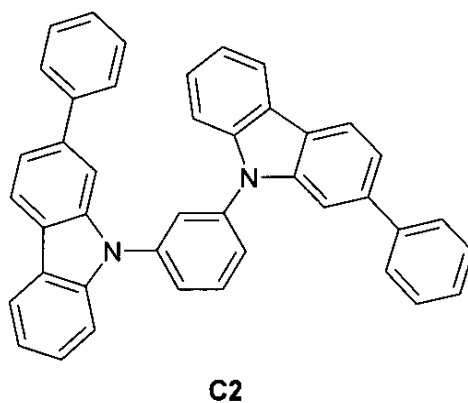
合成は、4,4'-ジブロモビフェニルを使用して、例 2 による一般的合成手順により実行される。得られた固形物は、熱ジオキサン、次いで MeOH、引き続き酢酸エチルにより攪拌洗浄される。収率；39 g、理論値の 96%、純度；HPLC による 99.9%。

20

## 【 0 0 6 6】

例 4：2-フェニル-9H-カルバゾールと1,3-ジブロモベンゼンとの反応による1,3-ビス[2-フェニルカルバゾリル]ベンゼン (C2) の合成

## 【化 1 2】



30

## 【 0 0 6 7】

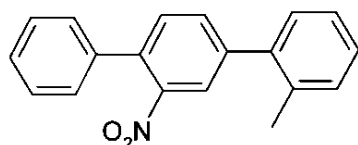
合成は、1,3-ジブロモベンゼンを使用して、例 2 による一般的合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量の MeOH で洗浄され、真空乾燥される。収率；29.5 g、理論値の 91%、純度；HPLC による 99.9%。

40

## 【 0 0 6 8】

例 5：ビス[2-o-トリルカルバゾリル]ビフェニル (C3) の合成  
a) 2-メチル-2'-ニトロ-p-テルフェニルの合成

## 【化 13】



10

## 【0069】

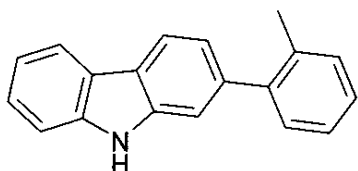
1.7 g (1.49ミリモル)のPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>が、250 mlの水と250 mlのTHFとの混合物中の25 g (183.8ミリモル)のo-トリルボロン酸と、51.1 g (183.8ミリモル)の4-ブromo-2-ニトロビフェニルと66.5 g (212.7ミリモル)の炭酸カリウムの、よく攪拌された脱気懸濁液に添加され、混合物は、還流下17時間加熱される。冷却後、有機相が分離され、200 mlの水で3度、200 mlの飽和塩化ナトリウム水溶液で1度洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥され、回転蒸発機で蒸発乾固される。灰色の残留物は、ヘキサンから再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量のMeOHで洗浄され、真空乾燥される；収率；50.5 g、理論値の95%；HPLCによる99.5%の純度。

20

## 【0070】

b) 2-o-トリル-9H-カルバゾールの合成

## 【化 14】



30

## 【0071】

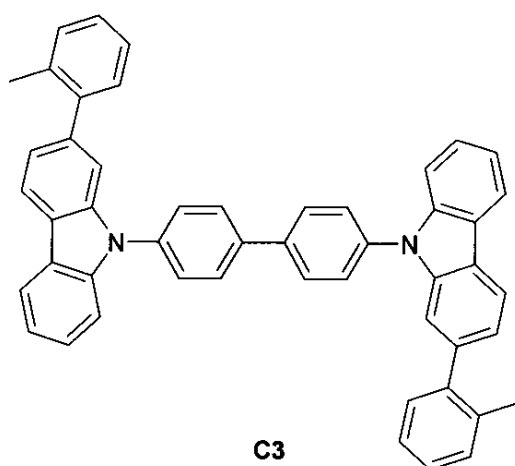
合成は、例5a)からのテルフェニル誘導体を使用して、例1による一般的なカルバゾール合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサンから再結晶化される。析出した結晶は吸引ろ過され、少量のMeOHで洗浄され、真空乾燥される。収率；85 g、理論値の80%、純度；HPLCによる98.0%。

## 【0072】

c) ビス[2-o-トリルカルバゾリル]ビフェニルを得るための4,4'-ジブromoビフェニルとの反応

40

## 【化 15】



10

## 【0073】

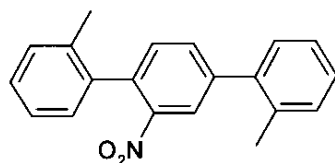
合成は、4,4'-ジブロモビフェニルを使用して、例2による一般的な合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1) から再結晶化される。析出した結晶は吸引ろ過され、少量の  $\text{MeOH}$  で洗浄され、真空乾燥される。収率; 44 g、理論値の94%、純度; HPLCによる99.9%。

20

## 【0074】

例6:ビス[5-メチル-2-o-トリルカルバゾリル]ビフェニル(C4)の合成  
a) 2,2''-ジメチル-2'-ニトロ-p-テルフェニルの合成

## 【化 16】



30

## 【0075】

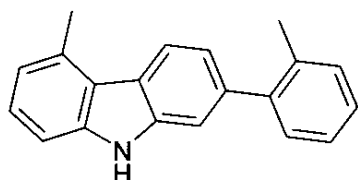
5.46 g (4.7ミリモル)の  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  が、250 mlの水と250 mlのTHFとの混合物中の155 g (1140ミリモル)のo-トリルボロン酸と、133.4 g (474.9ミリモル)の2,5-ジブロモニトロベンゼンと305.3 g (1435ミリモル)の炭酸カリウムの、よく攪拌された脱気懸濁液に添加され、混合物は、還流下20時間加熱される。冷却後、有機相が分離され、200 mlの水で3度、200 mlの飽和塩化ナトリウム水溶液で1度洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥され、回転蒸発機で蒸発乾固される。灰色の残留物は、ヘキサンから再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量の  $\text{MeOH}$  で洗浄され、真空乾燥される; 収率; 50.5 g、理論値の97%; HPLCによる99.2%の純度。

40

## 【0076】

b) 5-メチル-2-o-トリル-9H-カルバゾールの合成

## 【化 17】



10

## 【0077】

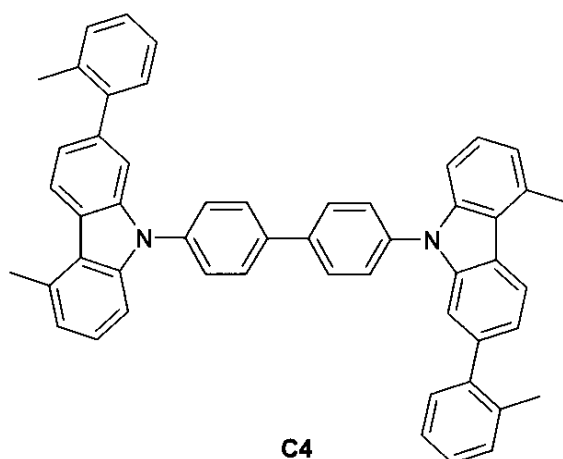
合成は、例 6 a) からのテルフェニル誘導体を使用して、例 1 による一般的なカルバゾール合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 : 1) から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量の  $\text{MeOH}$  で洗浄され、真空乾燥される。収率 ; 76 g、理論値の 70 %、純度 ; HPLC による 97.0 %。

## 【0078】

c) ビス [5-メチル-2-o-トリルカルバゾリル] ビフェニルを得るための 4,4'-ジブromoビフェニルとの反応

## 【化 18】

20



30

## 【0079】

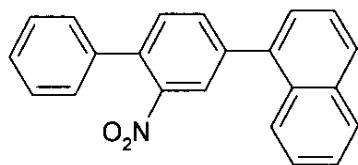
合成は、4,4'-ジブromoビフェニルを使用して、例 2 による一般的な合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 : 1) から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量の  $\text{MeOH}$  で洗浄され、真空乾燥される。収率 ; 44 g、理論値の 90 %、純度 ; HPLC による 99.9 %。

## 【0080】

例 7 : ビス [2-ナフト-1-イルカルバゾリル] ビフェニル (C5) の合成  
a) 4-ナフト-1-イル-2-ニトロビフェニルの合成

40

## 【化 19】



10

## 【0081】

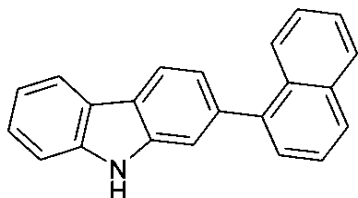
1.62 g (1.40ミリモル)のPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>が、700 mlの水と700 mlのTHFとの混合物中の46 g (268ミリモル)の1-ナフチル硼酸と、71 g (255.3ミリモル)の4-ブロモ-2-ニトロビフェニルと93 g (433.9ミリモル)の炭酸カリウムの、よく攪拌された脱気懸濁液に添加され、混合物は、還流下17時間加熱される。冷却後、有機相が分離され、400 mlの水で3度、400 mlの飽和塩化ナトリウム水溶液で1度洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥され、回転蒸発機で蒸発乾固される。灰色の残留物は、ヘキサンから再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量のMeOHで洗浄され、真空乾燥される；収率；83.1 g、理論値の97.9%；HPLCによる99.0%の純度。

20

## 【0082】

b) 2-ナフト-1-イル-9H-カルバゾールの合成

## 【化 20】



30

## 【0083】

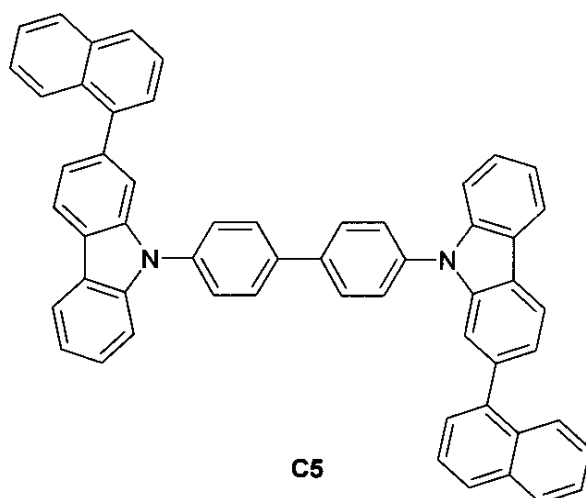
合成は、例7a)からの化合物を使用して、例1による一般的なカルバゾール合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5:1)から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量のMeOHで洗浄され、真空乾燥される。収率；55 g、理論値の75%、純度；HPLCによる97.0%。

## 【0084】

c) ビス[2-ナフト-1-イル-カルバゾリル]ビフェニルを得るための4,4'-ジプロモビフェニルとの反応

40

## 【化 2 1】



10

## 【0085】

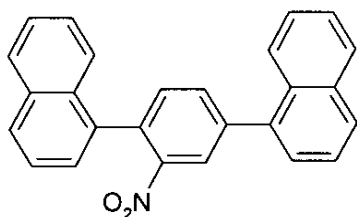
合成は、4,4'-ジブロモビフェニルを使用して、例2による一般的な合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1) から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量のMeOHで洗浄され、真空乾燥される。収率; 4

20

## 【0086】

例8:ビス[9-ナフト-1-イルベンゾ[c]カルバゾリル]ビフェニル(C6)の合成  
a) 1-ニトロ-2,5-ジナフト-1-イルベンゼンの合成

## 【化 2 2】



30

## 【0087】

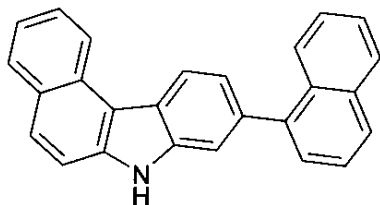
2.4 g (2.1ミリモル)の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ が、250 mlの水と250 mlのTHFとの混合物中の67.8 g (190ミリモル)の1-ナフチルボロン酸と、53.3 g (190ミリモル)の2,5-ジブロモニトロベンゼンと137.9 g (648.5ミリモル)の炭酸カリウムの、よく攪拌された脱気懸濁液に添加され、混合物は、還流下20時間加熱される。冷却後、有機相が分離され、200 mlの水で3度、200 mlの飽和塩化ナトリウム水溶液で1度洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥され、回転蒸発機で蒸発乾固される。灰色の残留物は、ヘキサンから再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量のMeOHで洗浄され、引き続き、真空乾燥される; 収率; 86.1 g、理論値の71%; HPLCによる98.4%の純度。

40

## 【0088】

b) 9-ナフト-1-イル-7H-ベンゾ[c]カルバゾールの合成

## 【化 2 3】



10

## 【0089】

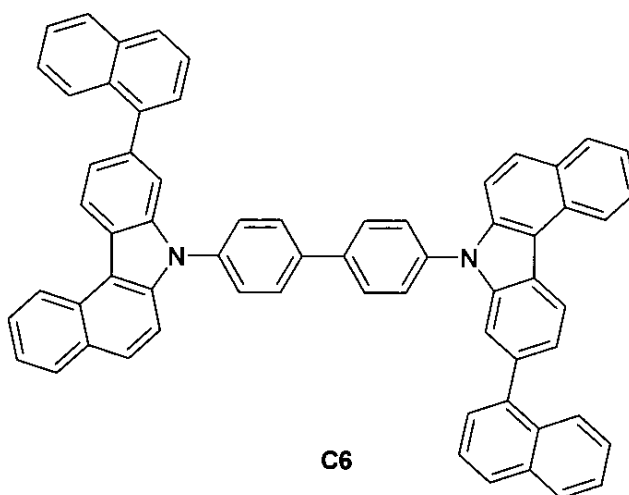
合成は、例 8 a ) からの化合物を使用して、例 1 による一般的なカルバゾール合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 : 1) から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量の  $\text{MeOH}$  で洗浄され、引き続き、真空乾燥される。収率 ; 49 g、理論値の 60 %、純度 ; HPLC による 97.9 %。

## 【0090】

c) ビス [9-ナフチルベンゾ [c] カルバゾリル] ビフェニル (C6) を得るための 4,4'-ジブromoビフェニルとの反応

## 【化 2 4】

20



30

## 【0091】

40

合成は、4,4'-ジブromoビフェニルを使用して、例 2 による一般的な合成手順により実行される。得られた固形物は、ヘキサン/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 : 1) から再結晶化される。析出した結晶は、吸引ろ過され、少量の  $\text{MeOH}$  で洗浄され、真空乾燥される。収率 ; 49.5 g、理論値の 84 %、純度 ; HPLC による 99.9 %。

## 【0092】

例 5 : ガラス転移温度の測定

化合物 C1 ~ C6 と、比較化合物としての C B P (4,4'-ビス (N-カルバゾリル) ビフェニル) と 1,3-ビス (カルバゾリル) ベンゼンのガラス転移温度が測定される。ガラス転移温度  $T_g$  は、Netsch, DSC 204/1/G Phoenix からの DSC 器具を使用して測定される。各場合に、5 ~ 10 mg の試料が測定される。ガラス転移温度  $T_g$  の測定のために、試料

50

は溶融後 D S C から取り出され、最大冷却速度を達成するために、すぐに液体窒素に導入される。 $T_g$  は、急速加熱 (20 K/min 或いはこの速度で結果が得られなければ 100 K/min) で測定することができる。結果は、表 1 と表 2 に要約される。見て取れるように、本発明による化合物のガラス転移温度は、カルバゾール基がアリール基により置換されていない対応する比較化合物のそれより著しく高い。

【0093】

表 1 : ガラス転移温度

【表 1】

| 化合物             | °Cでの $T_g$ |
|-----------------|------------|
| <b>CBP (比較)</b> | 112-116    |
| <b>C1</b>       | 141        |
| <b>C3</b>       | 132        |
| <b>C4</b>       |            |
| <b>C5</b>       | 162        |
| <b>C6</b>       | 198        |

10

【0094】

表 2 : ガラス転移温度

【表 2】

| 化合物                         | °Cでの $T_g$ |
|-----------------------------|------------|
| <b>1,3-ジカルバゾリルベンゼン (比較)</b> | 66         |
| <b>C2</b>                   | 110        |

20

【0095】

例 10 : 本発明による化合物を含む有機エレクトロルミネセンス素子の製造と特性決定  
 本発明によるエレクトロルミネセンス素子は、例えば、WO 05/003253に記載されるとおりに製造することができる。種々の O L E D の結果が、ここで比較される。その基本構造、使用される材料、ドーピングの程度及びその層厚は、よりよい比較のために同一である。発光層におけるホストだけが変えられる。第 1 の例は、発光層がホスト材料 C B P とゲスト材料 (ドーパント)  $Ir(piq)_3$  から成る先行技術にしたがう比較標準を記載している。更に、ホスト材料 C 1、C 2、C 4 或いは C 5 とゲスト材料 (ドーパント)  $Ir(piq)_3$  から成る発光層を有する O L E D が記載される。次の構造を有する O L E D が、上に言及される一般的プロセスと同様に製造される。

30

【0096】

正孔注入層 (H I L 1) : 10 nm の 2,2',7,7'-テトラキス (ジ-パラ-トリルアミノ) -スピロ-9,9'-ビフルオレン

正孔輸送層 (H T L) : 30 nm の N P B (N-ナフチル-N-フェニル-4,4'-ジアミノビフェニル)、

発光層 (E M L) : ホスト: 比較としての C P B (気相堆積; ALDRICH から、更に 2 度昇華により純化。4,4'-ビス (N-カルバゾリル) ビフェニル) 若しくは C 1、C 2、C 4 或いは C 5。ドーパント:  $Ir(piq)_3$  (10% ドーピング、気相堆積、WO 03/0068526 に従って合成。) 表 3 参照。

40

【0097】

50

正孔障壁層 (HBL) : 10 nm の BA1q (ERay から購入、ビス (2-メチル-8-キノリナート) (パラ-フェニルフェノラート) アルミニウム (III) )

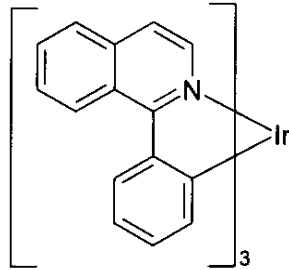
電子伝導体 (ETL) : 20 nm の AlQ<sub>3</sub> (ERay から購入、トリス (キノリナート) アルミニウム (III) )

陰極 : 150 nm の Al 上の 1 nm の LiF。

【0098】

Ir (piq)<sub>3</sub> の構造は、明確さのために以下に示される。

【化25】



10

【0099】

これらの未だ最適化されていない OLED は、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、電流-電圧-輝度特性線 (IUL 特性線) から計算した、輝度の関数としての効率 (cd/A で測定) 及び寿命が測定される。

20

【0100】

標準のホスト CBP を使用して製造された OLED は、典型的には、 $x = 0.68$ 、 $y = 0.32$  の CIE 色座標で、上記の条件下で、約  $7.9 \text{ cd/A}$  の最大効率を与える。 $1000 \text{ cd/m}^2$  の参照輝度密度に対して、 $6.0 \text{ V}$  の電圧が必要とされる。寿命は、初期輝度密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で約  $5000$  時間である (表3 参照)。対照的に、本発明によるホスト材料 C1、C2、C4 及び C5 を使用して製造された OLED は、他は同一の構造で、 $x = 0.68$ 、 $y = 0.32$  の CIE 色座標で、約  $8.3 \text{ cd/A}$  の最大効率を示し、 $1000 \text{ cd/m}^2$  の参照輝度密度に対して必要な電圧は、 $5.0 \text{ V}$  までである。初期輝度密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で約  $11,000$  時間までの寿命は、参照材料 CBP より長い (表3 参照)。

30

【0101】

表3 : ドーパントとして Ir (piq)<sub>3</sub> を有する本発明のホスト材料による素子結果

【表 3】

| 実験           | EML                                        | 最大効率<br>[cd/A] | 100 cd/m <sup>2</sup><br>での<br>電圧[V] | CIE<br>(x, y) | 初期輝度<br>1000 [cd/m <sup>2</sup> ]<br>での寿命 [h] |
|--------------|--------------------------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|
| 例 11<br>(比較) | CBP:10% of<br>Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm) | 7.9            | 6.0                                  | 0.68 / 0.32   | 5000                                          |
| 例 12         | C1:10% of<br>Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)  | 8.3            | 5.9                                  | 0.68 / 0.32   | 11000                                         |
| 例 13         | C2:10% of<br>Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)  | 7.5            | 5.6                                  | 0.68 / 0.32   | 7000                                          |
| 例 14         | C4:10% of<br>Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)  | 8.2            | 5.2                                  | 0.68 / 0.32   | 5000                                          |
| 例 15         | C5:10% of<br>Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)  | 8.1            | 5.0                                  | 0.68 / 0.32   | 9000                                          |

10

## 【0102】

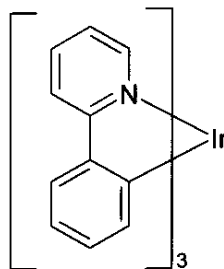
上記言及した素子と同じ素子構造を有するが、Ir(ppy)<sub>3</sub> (WO 04/085449にした  
がい合成されたトリス-(フェニルピリジン)イリジウム)が、放出材料(ドーパント)  
として使用される、更なる有機エレクトロルミネッセンス素子が、上に示された例11~  
15と同様にして製造された。

20

## 【0103】

Ir(ppy)<sub>3</sub>の構造は、明確さのために以下に示される。

## 【化26】



30

## 【0104】

標準のホストCBPを使用して製造されたOLEDは、典型的には、 $x = 0.30$ 、 $y = 0.60$ のCIE色座標で、上記の条件下で、約25 cd/Aの最大効率を与える。1000 cd/m<sup>2</sup>の参照輝度密度に対して、5.3 Vの電圧が必要とされる。寿命は、初期輝度密度1000 cd/m<sup>2</sup>で約2400時間である(表4参照)。対照的に、本発明  
によるホスト材料C1を使用して製造されたOLEDは、 $x = 0.30$ 、 $y = 0.60$ の  
CIE色座標で、約27 cd/Aの最大効率を示し、1000 cd/m<sup>2</sup>の参照輝度密度  
に対して必要な電圧は、4.7 Vである(表4参照)。初期輝度密度1000 cd/m<sup>2</sup>  
で3000時間での寿命は、参照材料CBPより長い(表4参照)。

40

## 【0105】

表4：ドーパントとしてIr(piq)<sub>3</sub>を有する本発明のホスト材料による素子結果

【表 4】

| 実験           | EML                                              | 最大効率<br>[cd/A] | 100 cd/m <sup>2</sup><br>での電圧<br>[V] | CIE (x, y)  | 初期輝度[h]<br>1000 [cd/m <sup>2</sup> ]<br>での寿命 [h] |
|--------------|--------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|
| 例 16<br>(比較) | CBP:5% of<br>Ir(ppy) <sub>3</sub> (30 nm)        | 25             | 5.3                                  | 0.30 / 0.60 | 2400                                             |
| 例 17         | <b>C1</b> :5% of<br>Ir(ppy) <sub>3</sub> (30 nm) | 27             | 4.7                                  | 0.30 / 0.60 | 3000                                             |

10

## 【0106】

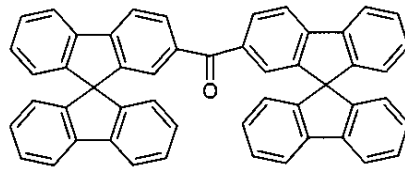
上記言及した素子と同じ素子構造を有し、同じ放出材料  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  を有するが、本発明による化合物 C 1 と (WO 04/093207 にしたがって、合成された) ビス (9,9'-スピロピフルオレン-2-イル) ケトンの混合物が、マトリックス材料 (ホスト材料) として使用される、更なる有機エレクトロルミネッセンス素子が、上に示された例 17 と同様に製造された。

## 【0107】

ビス (9,9'-スピロピフルオレン-2-イル) ケトンの構造は、明確さのために以下に示される。

20

## 【化 27】



30

## 【0108】

本発明によるホスト C 1 とビス (9,9'-スピロピフルオレン-2-イル) ケトンの混合物を使用して製造された OLED の使用は、 $x = 0.34$ 、 $y = 0.60$  の CIE 色座標で、約  $37 \text{ cd/A}$  の最大効率を与える。  $1000 \text{ cd/m}^2$  の参照輝度密度に対して必要とされる電圧は、 $3.2 \text{ V}$  だけである (表 5 参照)。初期輝度密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  での寿命は、約  $14,000$  時間である (表 5 参照)。したがって、なおいっそうの効率と寿命の増加が、ホスト材料の混合物を使用して可能である。

## 【0109】

表 5 : ドーパントとして  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  を有する本発明のホスト材料による素子結果

40

【表 5】

| 実験   | EML                                                                       | 最大効果<br>[cd/A] | 100 cd/m <sup>2</sup><br>での電圧 [V] | CIE (x, y)  | 初期輝度<br>1000 [cd/m <sup>2</sup> ]<br>での寿命 [h] |
|------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|
| 例 18 | 47.5% of C1,<br>47.5%の<br>スピロケトン<br>5% of Ir(ppy) <sub>3</sub><br>(30 nm) | 37             | 3.2                               | 0.34 / 0.60 | 14000                                         |

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 5 B 33/22

D

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(74)代理人 100101812

弁理士 勝村 紘

(74)代理人 100070437

弁理士 河井 将次

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(74)代理人 100127144

弁理士 市原 卓三

(74)代理人 100141933

弁理士 山下 元

(72)発明者 パルハム、アミル・ホサイン

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、フランツ・ヘンレ・シュトラッセ 4

(72)発明者 クレーバー、ヨナス・ファレンティン

ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 1 フランクフルト、ファールガッセ 4

(72)発明者 ブエシング、アルネ

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、リーダーバッハーシュトラッセ  
5

(72)発明者 フェストバーバー、ホルスト

ドイツ連邦共和国、3 4 6 3 0 ギレルスベルグ - ピンターシャイト、デンクマルシュトラッセ  
6

審査官 小川 由美

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 8 8 3 8 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 1 7 8 8 8 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 D

C 0 9 K 1 1 / 0 6

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )