

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-517079

(P2007-517079A)

(43) 公表日 平成19年6月28日(2007.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO9K 11/06 (2006.01)</b>	CO9K 11/06 660	3K107
<b>CO8L 101/00 (2006.01)</b>	CO9K 11/06 680	4J002
<b>CO8K 5/56 (2006.01)</b>	CO8L 101/00	4J032
<b>CO8G 61/00 (2006.01)</b>	CO8K 5/56	5F051
<b>HO1L 51/50 (2006.01)</b>	CO8G 61/00	5F172
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-536042 (P2006-536042)	(71) 出願人	597035528
(86) (22) 出願日	平成16年10月21日 (2004.10.21)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成18年6月23日 (2006.6.23)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/011888		ド フランクフルター ストラッセ 25
(87) 国際公開番号	W02005/040302		O
(87) 国際公開日	平成17年5月6日 (2005.5.6)	(74) 代理人	100058479
(31) 優先権主張番号	10349033.7		弁理士 鈴江 武彦
(32) 優先日	平成15年10月22日 (2003.10.22)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 河野 哲
(31) 優先権主張番号	102004003008.1	(74) 代理人	100088683
(32) 優先日	平成16年1月20日 (2004.1.20)		弁理士 中村 誠
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスのための新規材料、およびそれらの使用

## (57) 【要約】

本発明は、構造単位 L = X、および三重項状態から光を放射する構造単位を含む有機半導体に関する。本発明の材料は、有機発光ダイオードにおける使用に関して、従来技術による同様の材料と比較して、より優れた溶解性を有し、且つより容易に合成的に入手できる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) 少なくとも1種のポリマー、

(B) 少なくとも1つの構造単位  $L = X$ 、

(式中、用いられる記号には、以下が適用される。すなわち、

$L$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $(R^1)(R^2)C$ 、 $(R^1)P$ 、 $(R^1)As$ 、 $(R^1)Sb$ 、 $(R^1)Bi$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)P$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)As$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$ 、 $(R^1)(R^2)S$ 、 $(R^1)(R^2)Se$ 、 $(R^1)(R^2)Te$ 、 $(R^1)(R^2)S(=O)$ 、 $(R^1)(R^2)Se(=O)$  または  $(R^1)(R^2)Te(=O)$  であり、

10

$X$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  または  $N-R^4$  であって、但し、 $L$  が、 $S$ 、 $Se$  または  $Te$  を表わす場合には、 $X$  は、 $S$  または  $Se$  でなく、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $H$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $1 \sim 40$  の  $C$  原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基若しくはチオアルコキシ基（これは、 $R^5$  により置換されていてもよく、または置換されない）（ここで、1以上の非隣接の  $CH_2$  基は、 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-CC-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^6$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^6-$  または  $-CONR^6-$  により置き換えられてもよく、および1以上の  $H$  原子は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$  または  $NO_2$  により置き換えられてもよい）、または  $1 \sim 40$  の  $C$  原子を有する芳香族環構造若しくはヘテロ芳香族環構造（これは、1

20

以上の置換基  $R^5$  により置換されていてもよい）であり、ここで、2以上の置換基  $R^1$ 、 $R^2$  および/または  $R^3$  は、互いに単環若しくは多環の脂肪族環構造または芳香族環構造を形成していてもよく、1つの構造単位上の全ての置換基  $R^1 \sim R^3$  が、 $H$  または  $F$  であってはならず、 $R^1 \sim R^3$  基は、さらに任意に、ポリマーへの結合を有してもよく、 $R^4$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $1 \sim 22$  の  $C$  原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル鎖若しくはアルコキシ鎖（ここで、さらに、1以上の非隣接の  $C$  原子は、 $-R^6C=C^6-$ 、 $-CC-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$  により置き換えられてもよく、また、1以上の  $H$  原子は、フッ素により置き換えられてもよい）、 $1 \sim 40$  の  $C$  原子を有するアリール基、ヘテロアリール基若しくはアリールオキシ基（これは、1以上

30

の  $R^6$  基により置換されていてもよい）、または  $OH$ 、または  $N(R^5)_2$  であり、 $R^5$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $R^4$  または  $CN$ 、 $B(R^6)_2$  または  $Si(R^6)_3$  であり、

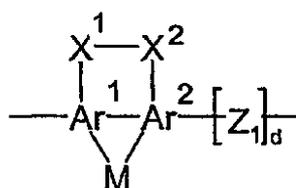
$R^6$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $H$ 、または  $1 \sim 20$  の  $C$  原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である）、

(C) 少なくとも1つの三重項エミッタ

を含む有機半導体（但し、第1のポリマーが、共有結合された三重項エミッタを含み、他方が、TPD単位、およびジフェニルスルホンエーテル単位またはジフェニルケトンエーテル単位を含むコポリマーである2つのポリマーの混合物を除き、さらに、一方においては、共有結合された三重項エミッタを含み、他方では、式(a)の単位を含むポリマーを、本発明から除く）。

40

## 【化1】



式(a)

(式中、

$Ar^1$  および  $Ar^2$  はそれぞれ独立に、四価の芳香族炭化水素基または四価の複素環基を示し、

単位  $X^1$  および  $X^2$  の一方は、 $C(=O)$  または  $C(R^1)(R^2)$  を示し、他方は、 $O$ 、 $S$ 、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 $SO_2$ 、 $Si(R^3)(R^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $B(R^6)$ 、 $P(R^7)$  または  $P(=O)(R^8)$  を示し、ここで、式 (a) における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を示し、

10

$M$  は、式 (b)、式 (c) または式 (d) により示される基を示し、

式 (b) は  $-Y^1 - Y^2 -$  であり、式中、 $Y^1$  および  $Y^2$  は、それぞれ独立に、 $O$ 、 $S$ 、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 $SO_2$ 、 $C(R^9)(R^{10})$ 、 $Si(R^{11})(R^{12})$ 、 $N(R^{13})$ 、 $B(R^{14})$ 、 $P(R^{15})$  または  $P(=O)(R^{16})$  を示し、ここで、式 (b) における  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリー

20

ルアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を示し、ここで、 $Y^1$  が、 $C(R^9)(R^{10})$  でなく、または  $Si(R^{11})(R^{12})$  でない場合には、 $Y^1$  および  $Y^2$  は同一ではなく、

30

式 (c) は  $-Y^3 = Y^4 -$  であり、式中、 $Y^3$  および  $Y^4$  は、それぞれ独立に、 $N$ 、 $B$ 、 $P$ 、 $C(R^{17})$  または  $Si(R^{18})$  を示し、式 (c) における  $R^{17}$  および  $R^{18}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリー

40

ルアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、またはシアノ基を示し、

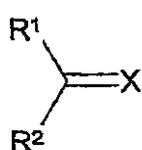
$Z_1$  は、 $-CR^{36} = CR^{37} -$  または  $-C \quad C -$  を示し、 $R^{36}$  および  $R^{37}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、一価の複素環基またはシアノ基を示し、 $d$  は、0 または 1 を示す)

#### 【請求項 2】

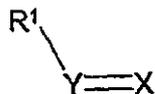
前記構造単位  $L = X$  が、式 (1) ~ (5) から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体。

50

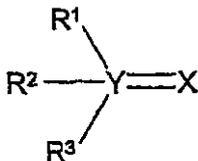
## 【化 2】



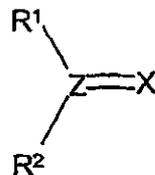
式(1)



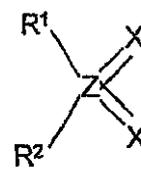
式(2)



式(3)



式(4)



式(5)

(式中、用いられる記号は、以下の意味を有する。すなわち、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、O、S、SeまたはN-R<sup>4</sup>であり、但し、Xは 10

式(4)および(5)については、SまたはSeであってはならず、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、P、As、SbまたはBiであり、

Zは、出現毎に同一であるか異なり、S、SeまたはTeであり、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>は、請求項1において記載したものと同一の意味を有する)

## 【請求項3】

少なくとも0.5重量%の少なくとも1つの前記ポリマー、少なくとも1重量%の少なくとも1つの前記構造単位L=Xまたは前記式(1)~(5)の構造単位、および少なくとも0.1重量%の少なくとも1つの前記三重項エミッタを含むことを特徴とする請求項1および/または請求項2に記載の有機半導体。

## 【請求項4】

(A) 少なくとも1つの前記構造単位L=Xまたは前記式(1)~(5)の少なくとも1つの構造単位を含む1~100モル%の1以上の繰り返し単位(MONO1)を含む、5~99重量%の少なくとも1つのポリマー(POLY1)、および

(B) 0.1~95重量%の1以上の三重項エミッタ(TRIP1)

を含む請求項1~3の一項以上に記載の混合物(BLEND1)。

## 【請求項5】

(A) 0.5~99.5モル%の1以上の共有結合された三重項エミッタ(TRIP2)を含む、0.5~99重量%の少なくとも1つのポリマー(POLY2)、および

(B) 少なくとも1つの前記構造単位L=Xまたは前記式(1)~(5)の少なくとも1つの構造単位を含み、且つ室温でガラス様の層を形成することができる、1~99.5 30

重量%の少なくとも1つの化合物(COMP1)

を含む請求項1~3の一項以上に記載の混合物(BLEND2)。

## 【請求項6】

(A) 0.5~98.9重量%のいずれかの所望のポリマー(POLY3)、および

(B) 少なくとも1つの前記構造単位L=Xまたは前記式(1)~(5)の少なくとも1つの構造単位を含み、且つ室温でガラス様の層を形成することができる1~99重量%の少なくとも1つの化合物(COMP1)、および

(C) 0.1~95重量%の1以上の三重項エミッタ(TRIP1)

を含む請求項1~3の一項以上に記載の混合物(BLEND3)。

## 【請求項7】

(A) 0.5~99重量%のいずれかの所望の種類の少なくとも1つのポリマー(POLY3)、および

(B) 1以上の三重項エミッタに共有結合した、少なくとも1つの前記構造単位L=Xまたは前記式(1)~(5)の少なくとも1つの構造単位を含む1~99.5重量%の化合物(TRIP3)(ここで、前記三重項エミッタと前記構造単位L=X間の結合は、2つの単位のいずれかの所望の位置で行われてよく、但し、(TRIP3)における少なくとも1つのX基は、遊離形態で存在せねばならず、金属原子には配位していない)を含む請求項1~3の一項以上に記載の混合物(BLEND4)。

## 【請求項8】

(A) 少なくとも1つの構造単位L=X(ここで、記号L、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R 50

<sup>4</sup>、 $R^5$  および  $R^6$  は、請求項 1 において記載したものと同一意味を有する) を含有する、1 ~ 99.9 モル% の 1 以上の繰り返し単位 MONO 1、

(B) 0.1 ~ 95 モル% の 1 以上の三重項エミッタ TRIP 2 を含むポリマー POLY 4。

【請求項 9】

前記ポリマー (POLY 1 ~ POLY 4) が、共役している、部分的に共役している、交差共役している、または共役していないことを特徴とする請求項 1 ~ 8 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 10】

前記ポリマー POLY 1 ~ POLY 4 が、さらなる構造要素を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 の一項以上に記載の有機半導体。 10

【請求項 11】

前記式 (1) ~ (5) の記号について、以下、すなわち、  
 X は、O、S または N -  $R^4$  を表わし、  
 Y は、P または As を表わし、  
 Z は、S または Se を表わし、  
 $R^1$  ~  $R^6$  は、請求項 1 および 2 により定義され、ここで、前記式 (1) ~ (5) の各構造単位上の置換基  $R^1$  ~  $R^3$  の少なくとも 1 つは、1 ~ 40 の C 原子を有する芳香族環構造またはヘテロ芳香族環構造を示し、これは、1 以上の置換基  $R^4$  により置換されていてもよく、または置換されない  
 が適用されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の一項以上に記載の有機半導体。 20

【請求項 12】

前記式 (1) ~ (5) の記号について、以下、すなわち、  
 X は、O または N -  $R^4$  を表わし、  
 Y は、P を表わし、  
 Z は、S を表わし、  
 $R^1$  ~  $R^6$  は、請求項 1 および 2 により定義され、ここで、前記式 (1) ~ (5) の各構造単位上の置換基  $R^1$  ~  $R^3$  の全ては、1 ~ 40 の C 原子を有する環構造またはヘテロ環構造を示し、これは、1 以上の置換基  $R^4$  により置換されていてもよく、または置換されない  
 が適用されることを特徴とする請求項 11 に記載の有機半導体。 30

【請求項 13】

少なくとも 1 つの前記  $R^1$  ~  $R^3$  基が、9,9'-スピロピフルオレンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 12 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 14】

前記構造要素 L = X または前記式 (1) ~ (5) の構造要素を含む前記繰り返し単位 (MONO 1) が、式 (6) ~ (148) (これらは置換されていてもよく、または置換されない) から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 13 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 15】

前記ポリマーが、芳香族ポリケトン、芳香族ポリホスフィンオキシドまたは芳香族ポリスルホン (それぞれは、より優れた溶解性のために、置換されていてもよい)、ポリカルボン酸誘導体、主鎖ポリエステル、側鎖ポリエステル、ポリ(グリコール酸)、ポリ(乳酸)、ポリ(-カプロラクトン)、ポリアクリレート、ポリ(ヒドロキシ安息香酸)、ポリ(アルキレンテレフタレート)、ポリカルボン酸無水物、ポリアミド、ポリ(-カプロラクタム)、ポリペプチド、ポリアラミド、ポリベンズアミド、ポリイミド、ポリ(アミド-イミド)、ポリ(エステル-イミド)、ポリ(エーテル-イミド)、ポリカーボネート、ポリ(エステル-コ-カーボネート (ester-co-carbonate))、ポリ(イソシアヌレート)、ポリウレタン、ポリエステル-ポリウレタン、ポリ(テレフタレート)、ポリ(アクリレート)、ポリ(フェニルアクリレート)、ポリ(シアノアクリレート)、ポ 40 50

リ（ビニルエステル）、ポリ（ビニルアセテート）、側鎖ポリホスフィンオキシド、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド、ポリスルホンイミド、ポリ（ビニルケトン）、芳香族ポリビニルケトン、置換若しくは無置換ポリ（ビニルベンゾフェノン）、ポリスチレン類似ケトン（polystyrene-analogous ketone）、ポリカルバゼン（polycarbazene）、ポリニトリル、ポリイソニトリル、ポリスチレン、PVK（ポリビニルカルバゾール）、またはこれらの誘導体のクラスから選択されることを特徴とする請求項 1～14 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 16】

前記構造要素 L = X または前記式（1）～（5）の構造要素を含む前記化合物（COMP1）が、式（6）～（148）（これらは、置換されていてもよく、または置換されない）から選択されることを特徴とする請求項 1～13 の一項以上に記載の有機半導体。

10

【請求項 17】

前記化合物（TRIP3）が、式（6）～式（148）（これらは、置換されていてもよく、または置換されない）から選択される構造要素を含むことを特徴とする請求項 1～13 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 18】

前記三重項エミッタが、36 を超える原子番号を有する元素周期表からの原子を含有することを特徴とする請求項 1～17 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 19】

前記三重項エミッタが、d 遷移金属または f 遷移金属を含有することを特徴とする請求項 18 に記載の有機半導体。

20

【請求項 20】

前記三重項エミッタが、8～10 族の金属を含有することを特徴とする請求項 19 に記載の有機半導体。

【請求項 21】

低分子量、オリゴマー、樹枝状またはポリマーであるさらなる分子を、前記有機半導体に混合することを特徴とする請求項 1～20 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 22】

前記構造単位 L = X または前記式（1）～（5）の構造単位を含む化合物を、前記混合物にさらに混合することを特徴とする請求項 21 に記載の有機半導体。

30

【請求項 23】

前記式（1）～（5）の構造単位の全割合が、10～50 モル%であることを特徴とする請求項 1～22 の一項以上に記載の有機半導体。

【請求項 24】

前記式（1）～（5）の構造単位の 1 以上、および 9, 9'-スピロピフルオレン単位を含むポリマー。

【請求項 25】

有機発光ダイオード（PLED）、有機太陽電池（OSC）、有機レーザーダイオード（O-laser）における、または非線形光学素子における請求項 1～23 の一項以上に記載の有機半導体の使用。

40

【請求項 26】

1 以上の活性層を含み、ここで、これらの活性層の少なくとも 1 つが、請求項 1～23 の一項以上に記載の有機半導体の 1 以上を含む電子部品。

【請求項 27】

有機発光ダイオード、有機太陽電池、または有機レーザーダイオードであることを特徴とする請求項 26 に記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明は、有機電子部品において使用する新規材料および材料混合物、およびそれらに

50

基づくディスプレイにおけるその使用を記載する。

【0002】

約12年間、幅広い基礎研究が、ポリマー（有機）発光ダイオード（PLED）に基づくディスプレイおよび照明要素の商業化に関して進行している。この開発は、WO 90/13148に開示された基礎開発により始まった。（フィリップ、N.V.社製の髭剃り器における）比較的小さいディスプレイの形態の最初の製品を、近頃では市場で入手することができる。しかしながら、これらのディスプレイを、現在市場を支配する液晶ディスプレイ（LCD）の真の競合物とするか、またはこれらをしのぐためには、かなりの改善が未だに必要である。

【0003】

とりわけ、「小分子」ディスプレイの分野において、数年前に浮上した開発は、三重項状態から光を放射することができる、つまり、蛍光ではなく、リン光を示す材料の使用である（M.A.バルドー（Baldo）等、Appl. Phys. Lett. 1999. 75, 4-6）。理論考察は、エネルギーおよびパワー効率における最大で4倍までの上昇が、このタイプの三重項エミッタを用いると可能であることを示す。しかしながら、この開発が成功するかどうかは、OLEDにこれらの利点を導入することができる、対応するデバイス構成物を発見することができるかということに強く依存する。ここでも述べられる実際的な適用のための必須条件は、特に、三重項状態への効率的なエネルギー遷移（その結果として、効率的な発光）、長い駆動寿命、並びに低い使用電圧および駆動電圧である。これらを達成するために、三重項エミッタの性質に加えて、マトリックス材の性質も、非常に重要である。とりわけカルバゾール化合物が、長く、この目的のために検討され、初期の良好な結果を示したが、デバイスの効率および寿命の双方に関する優れた結果が、近年、ケト化合物およびイミン化合物に基づく新規マトリックス材料（未公開特許出願 DE 10317556.3）、またはホスフィンオキシド、スルホンおよびスルホオキシドに基づく新規マトリックス材料（未公開特許出願 DE 10330761.3）により達成されている。

【0004】

蒸着できる三重項エミッタの上記の利点を、ポリマーアプリケーションにも利用する試みが、近年、ますますなされている。つまり、小分子OLEDの利点と、ポリマーOLED（=PLED）の利点とを組み合わせ、いわゆる複合デバイス構造が考えられ、これは、三重項エミッタを、ポリマー中に混合することにより形成される。他方、三重項エミッタを、ポリマーに共有結合させることもできる。双方の方法とも、化合物を溶液から処理することができ、および低分子量化合物に基づくデバイスについて必要である高価で複雑な蒸着プロセスを必要としないという利点を有する。（例えば、高解像度印刷プロセスを用いての）溶液からの適用は、長期的には、今日では一般的な真空蒸着プロセスに対して、とりわけ、拡張性、構造化能力（structurability）、コーティング効率および経済に関して、かなりの利点を有し得る。ここでもまた、適切なマトリックス材料が必要であり、これは、三重項エミッタへの効率的なエネルギー遷移を可能にし、それと共に、長寿命と低い駆動電圧を有するものである。

【0005】

WO 04/070772は、三重項エミッタと、ある種のカルバゾール含有共役ポリマーの配合物およびコポリマーを記載し、これは、効率的な発光と低減された駆動電圧をもたらす。さらなる改善が、未公開特許出願 DE 10328627.6に記載される、ある種の架橋されたカルバゾール単位を導入することにより達成されている。

【0006】

しかしながら、上記した刊行物および特許出願に挙げられる進歩にもかかわらず、溶液から処理することができる三重項エミッタの領域において、対応する材料の改善についてかなりの可能性がなお存在する。改善についての重要な要求は、さらに、とりわけ以下の分野におけるものであると考えられる。

【0007】

（1）エレクトロルミネセンス要素の効率を、蒸着により得られるデバイスのレベルに

10

20

30

40

50

至らせるために、従来技術と比較してより有意により一層上昇させる必要がある。

(2) エレクトロルミネセンス要素の寿命は、従来技術と比較して有意に延長されるべきである。

(3) 直近の従来技術である、上記の架橋されたカルバゾール単位を含むポリマーおよび配合物の溶解性は、なお不満足である。例えば、そこに記載される高い割合の架橋されたカルバゾール単位は、これらが不溶性ポリマーを生じるために、共重合させることができない。しかしながら、適用するには、溶解性のポリマーが必要である。

(4) 上記したカルバゾール単位は、アプリケーションにおける非常に良好な結果を既に示しているが、しかしながら、制限された溶解性の他に、これらの単位のさらなる不都合は、いくつかの場合において、これらの化合物への非常に複雑な化学的なアクセスである。そのデバイス性質が、これらの化合物に匹敵するかより優れ、且つ合成がより容易である化合物およびモノマーを得ることが、ここでは望まれている。

(5) 従来技術によるポリマーおよび混合物は、高い酸素感受性を示す。つまり、これらは、注意深く酸素を除きながらでないとは処理することができない。感受性の低い物質が、ここでは明らかに有利であろう。

【0008】

従って、この分野における改善に対する大きな要求が存在し続けることは明らかである。

【0009】

驚くべきことに、三重項エミッタと組み合わせた、ある種の構造単位を含むポリマーおよび混合物は、従来技術による混合物またはポリマーと比較して、有意な改善を与えることが見出された。これらのポリマーおよび混合物は、標準的な反応によって、化学的に容易に得ることができるか、またはいくつかの場合においては、市販すらされており、そして一般的に、容易に溶解するポリマーをもたらす。加えて、これらは、比較的低い酸素感受性を示し、これは、その調製および処理を大いに簡素化する。従って、これらは、本特許出願の主題である。

【0010】

WO 03/099901 は、それ自体が本発明に従うコポリマーの偶然の開示を含み、このコポリマーは、エステル基（あるいは、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基またはホスフィンオキシド基）を含有するポリマー骨格、および共重合されたイリジウム錯体および白金錯体を含む。従って、このタイプのポリマー骨格と三重項エミッタの組み合わせを、本発明から除外する。

【0011】

US 03/022908 および US 03/224208 は、それ自体が本発明に従う配合物、共有結合された三重項エミッタを含むポリマー、および電荷輸送ポリマーの偶然の開示を含み、ここで、述べられる2つの（トリアリールアミンを基とする）電荷輸送ポリマーは、さらに、ケト基またはスルホン基を有する。この組み合わせの詳細な利点は、述べられていない。これらの配合物を、本発明から除外する。

【0012】

本発明は、有機半導体に関し、これは、

(A) 少なくとも1種のポリマー、

(B) 少なくとも1つの構造単位  $L = X$

(式中、以下が、用いられる記号にあてはまる。すなわち、

$L$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $(R^1)(R^2)C$ 、 $(R^1)P$ 、 $(R^1)As$ 、 $(R^1)Sb$ 、 $(R^1)Bi$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)P$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)As$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$ 、 $(R^1)(R^2)S$ 、 $(R^1)(R^2)Se$ 、 $(R^1)(R^2)Te$ 、 $(R^1)(R^2)S(=O)$ 、 $(R^1)(R^2)Se(=O)$  または  $(R^1)(R^2)Te(=O)$  であり、

$X$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  または  $N-R^4$  であって、但し、 $L$  が、 $S$ 、 $Se$  または  $Te$  を表わす場合には、 $X$  は、 $S$  または  $Se$  でなく、

10

20

30

40

50

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、F、CN、 $N(R^4)_2$ 、1~40のC原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基若しくはチオアルコキシ基（これは、 $R^5$ により置換されていてもよく、または置換されない）（ここで、1以上の非隣接の $CH_2$ 基は、 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^6$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^6-$ または $-CONR^6-$ により置き換えられてもよく、および1以上の水素原子は、F、Cl、Br、I、CNまたは $NO_2$ により置き換えられてもよい）、または1~40のC原子を有する芳香族環構造若しくはヘテロ芳香族環構造（これは、1以上の置換基 $R^5$ により置換されていてもよい）であり、ここで、2以上の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ および/または $R^3$ 基は、互いに単環若しくは多環の脂肪族環構造または芳香族環構造を形成していてもよく、1つの構造単位上の全ての置換基 $R^1 \sim R^3$ が、HまたはFであってはならず、 $R^1 \sim R^3$ 基は、さらに任意に、ポリマーへの結合を有してもよく、

10

$R^4$  は、出現毎に同一であるか異なり、1~22のC原子を有する直鎖の、分枝の若しくは環状のアルキル鎖若しくはアルコキシ鎖（ここで、さらに、1以上の非隣接のC原子は、 $-R^6C=C^6-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ により置き換えられてもよく、また、1以上のH原子は、フッ素により置き換えられてもよい）、1~40のC原子を有するアリール基、ヘテロアリール基若しくはアリールオキシ基（これは、1以上の $R^6$ 基により置換されていてもよい）、またはOH、または $N(R^5)_2$ であり、

20

$R^5$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $R^4$ またはCN、 $B(R^6)_2$ または $Si(R^6)_3$ であり、

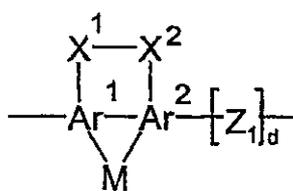
$R^6$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、または1~20のC原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である）、

(C) 少なくとも1つの三重項エミッタ

を含む（但し、第1のポリマーが、共有結合された三重項エミッタを含み、他方が、TPD単位、およびジフェニルスルホンエーテル単位またはジフェニルケトンエーテル単位を含むコポリマーである2つのポリマーの混合物を除き、さらに、一方において、共有結合された三重項エミッタを含み、他方では、式(a)の単位を含むポリマーを本発明から除く）有機半導体に関する

30

【化3】



式(a)

【0013】

(式中、

$Ar^1$  および  $Ar^2$  はそれぞれ独立に、四価の芳香族炭化水素基または四価の複素環基を示し、

40

単位  $X^1$  および  $X^2$  の一方は、 $C(=O)$  または  $C(R^1)(R^2)$  を示し、他方は、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 $SO_2$ 、 $Si(R^3)(R^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $B(R^6)$ 、 $P(R^7)$  または  $P(=O)(R^8)$  を示し、ここで、式(a)における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基また

50

はシアノ基を示し、

Mは、式(b)、式(c)または式(d)により示される基を示し、

式(b)は  $-Y^1 - Y^2 -$  であり、式中、 $Y^1$  および  $Y^2$  は、それぞれ独立に、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 $SO_2$ 、 $C(R^9)(R^{10})$ 、 $Si(R^{11})(R^{12})$ 、 $N(R^{13})$ 、 $B(R^{14})$ 、 $P(R^{15})$  または  $P(=O)(R^{16})$  を示し、ここで、式(b)における  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を示し、 $Y^1$  が、 $C(R^9)(R^{10})$  でなく、または  $Si(R^{11})(R^{12})$  でない場合には、 $Y^1$  および  $Y^2$  は同一ではなく、

10

式(c)は  $-Y^3 = Y^4 -$  であり、式中、 $Y^3$  および  $Y^4$  は、それぞれ独立に、N、B、P、 $C(R^{17})$  または  $Si(R^{18})$  を示し、式(c)における  $R^{17}$  および  $R^{18}$  基は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基またはシアノ基を示し、

20

式(d)は、 $-Y^5 -$  であり、式中、 $Y^5$  は、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、 $SO_2$ 、 $C(R^{19})(R^{20})$ 、 $Si(R^{21})(R^{22})$ 、 $N(R^{23})$ 、 $B(R^{24})$ 、 $P(R^{25})$  または  $P(=O)(R^{26})$  であり、ここで、式(d)における  $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  および  $R^{26}$  基は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミン基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、一価の複素環基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、またはシアノ基を示し、

30

$Z_1$  は、 $-CR^{36} = CR^{37} -$  または  $-C \equiv C -$  を示し、 $R^{36}$  および  $R^{37}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、一価の複素環基またはシアノ基を示し、dは、0または1を示す)。

【0014】

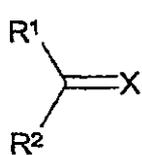
本明細書中で用いられる記号「=」は、ルイス表記法による二重結合を表わす。

【0015】

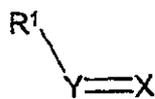
上記した好ましい構造単位  $L = X$  は、式(1) ~ (5)から選択される。

【化4】

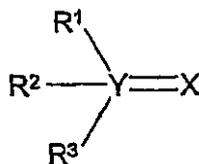
40



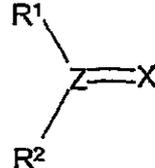
式(1)



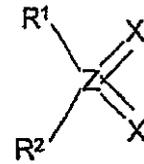
式(2)



式(3)



式(4)



式(5)

【0016】

(式中、用いられる記号は、以下の意味を有する。すなわち、

50

Xは、出現毎に同一であるか異なり、O、S、SeまたはN-R<sup>4</sup>であり、但し、Xは、式(4)および(5)については、SまたはSeであってはならず、  
 Yは、出現毎に同一であるか異なり、P、As、SbまたはBiであり、  
 Zは、出現毎に同一であるか異なり、S、SeまたはTeであり、  
 R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>は、上記したものと同一の意味を有する)。

## 【0017】

本発明による有機半導体は、好ましくは、アモルファス化合物またはアモルファス混合物の形態である。

## 【0018】

本発明の目的上、芳香族環構造またはヘテロ芳香族環構造とは、芳香族基またはヘテロ芳香族基のみを必ずしも有するのではなく、複数の芳香族基またはヘテロ芳香族基が、例えば、sp<sup>3</sup>混成のC、NまたはO原子のような、短い、非芳香族単位(H以外の<10%の原子、好ましくは、H以外の<5%の原子)により中断されていてもよいということの意味すると解釈される。つまり、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等のような系もまた、本出願の目的上、芳香族環系を意味すると解釈される。

## 【0019】

本発明の目的上、有機半導体は、低分子量の、オリゴマーの、樹枝状のもしくはポリマーの有機化合物、または有機金属化合物であり、これは、固体として、または層として、半導体性質を有し、すなわち、ここでは、伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップが、1.0 ~ 3.5 eVである。有機半導体という語は、純粋な成分、または2以上の成分の混合物であって、この少なくとも1つの成分が半導体性質を有している混合物のいずれかに適用される。しかしながら、混合物の使用の場合には、成分のそれぞれが半導体性質を有するという必要ではない。例えば、ポリスチレンのような電子的に不活性な化合物も、半導体化合物と共に用いることができる。

## 【0020】

本発明の好ましい態様において、有機半導体は、混合物の形態である。本発明のさらに好ましい態様において、有機半導体は、コポリマーの形態である。

## 【0021】

本発明の目的上、三重項エミッタとは、三重項状態から光を放射する、すなわち、エレクトロルミネセンスにおいて蛍光の代わりにリン光を示す化合物を意味すると解釈され、好ましくは、有機金属三重項エミッタである。この化合物は、原則として、低分子量のもの、オリゴマーのもの、樹枝状のもの、またはポリマーのものであり得る。特定の理論に結び付けられることを望まないが、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt元素を含む全ての発光化合物を、本特許出願の目的上、三重項エミッタと呼ぶ。

## 【0022】

本発明による有機半導体については、単位L=X若しくは式(1)~(5)の単位、および/または三重項エミッタが、ポリマーに混合されるか、またはポリマーに共有結合する種々の態様が存在する。

## 【0023】

本発明の1つの態様は、混合物BLEND1に関し、これは、  
 (A) 5 ~ 99.9重量%の少なくとも1つのポリマーPOLY1: POLY1は、1 ~ 100モル%、好ましくは5 ~ 80モル%、特に好ましくは10 ~ 50モル%の1以上の繰り返し単位MONO1を含み、ここで、MONO1は、少なくとも1つの構造単位L=X、または式(1)~(5)の構造単位を含む、および  
 (B) 0.1 ~ 95重量%、好ましくは0.5 ~ 80重量%、特に好ましくは1 ~ 50重量%、とりわけ2 ~ 25重量%の1以上の三重項エミッタ(TRIP1)を含む。

## 【0024】

記載から明らかであるが、構造単位L=X、または式(1)~(5)の構造単位を含む

10

20

30

40

50

繰り返し単位 MONO 1 は、1 を超えるこのような単位を含んでもよいことを、ここに明示的に示しておく。

【0025】

BLEND 1 の態様において、三重項エミッタ (TRIP 1) は、ポリマー POLY 1 と共有結合せずに混合される。構造単位  $L = X$ 、または式 (1) ~ (5) の構造単位を含む繰り返し単位 MONO 1 は、ポリマーに共有結合する。ここで、結合は、原則としていずれかの所望の位置で起こり、すなわち、これらの単位は、式 (1) ~ (5) における  $R^1 \sim R^3$  の 1 以上の位置を介して、または任意に、 $R^4$ 、 $R^5$  および / 若しくは  $R^6$  を介して取り込まれ得る。これらの構造単位は、結合に依存して、ポリマーの主鎖または側鎖に取り込まれる。

10

【0026】

本発明のさらなる態様は、混合物 BLEND 2 に関し、これは、

(A) 0.5 ~ 99 重量%の少なくとも 1 つのポリマー POLY 2 ; POLY 2 は、共有結合した 0.5 ~ 100 モル%の 1 以上の三重項エミッタ (TRIP 2) を含む、および

(B) 少なくとも 1 つの構造単位  $L = X$ 、または式 (1) ~ (5) の少なくとも 1 つの構造単位を含み、ガラス様の層を形成することができ、好ましくは、室温にて、70 を超えるガラス転移温度を有する 1 ~ 99.5 重量%の少なくとも 1 つの化合物 COMP 1 を含む。

【0027】

BLEND 2 の記載から明らかであるが、構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の構造単位を含む化合物 COMP 1 は、1 を超えるこれらの単位を含んでもよいことを明示的に指摘しておく。

20

【0028】

ここでは、三重項エミッタ TRIP 2 は、ポリマー POLY 2 の主鎖中および / または側鎖中に取り込まれ得る。

【0029】

本発明のさらなる側面は、混合物 BLEND 3 に関し、これは、

(A) 0.5 ~ 98.9 重量%の少なくとも 1 つのポリマー POLY 3、

(B) 少なくとも 1 つの構造単位  $L = X$ 、または式 (1) ~ (5) の少なくとも 1 つの構造単位を含み、ガラス様の層を形成することができ、好ましくは、室温にて、70 を超えるガラス転移温度を有する、1 ~ 99 重量%の少なくとも 1 つの化合物 COMP 1、および

30

(C) 0.1 ~ 95 重量%、好ましくは 0.5 ~ 80 重量%、特に好ましくは 1 ~ 50 重量%、とりわけ 2 ~ 25 重量%の 1 以上の三重項エミッタ (TRIP 1) を含む。

【0030】

本発明のさらなる側面は、混合物 BLEND 4 に関し、これは、

(A) 0.5 ~ 99 重量%の少なくとも 1 つのポリマー POLY 3、および

(B) 1 ~ 99.5 重量%の化合物 TRIP 3 ; TRIP 3 は、1 以上の三重項エミッタに共有結合した、少なくとも 1 つの構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の単位を含み、ここで、少なくとも 1 つの X 基は、遊離形態であり、すなわち、金属原子に配位しておらず、このことは、その原子 X が、金属原子に配位している (例えば、アセチルアセトネート配位子等) さらなる構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の構造単位が存在することを除外しない

40

を含む。

【0031】

本発明は、さらに、ポリマー POLY 4 に関し、これは、

(A) 少なくとも 1 つの構造単位  $L = X$  を含む、1 ~ 99.9 モル%、好ましくは 5 ~ 80 モル%、特に好ましくは 10 ~ 50 モル%の 1 以上の繰り返し単位 MONO 1 (式中

50

、記号 L、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、上記したものと同一意味を有する)、および

(B) 0.1 ~ 95 モル%、好ましくは 0.5 ~ 50 モル%、特に好ましくは 1 ~ 25 モル%の 1 以上の三重項エミッタ TRIP2 を含む。

【0032】

BLEND1 ~ BLEND4 および POLY4 における三重項エミッタの割合は、上記したものと比べて有意により低くてもよい。未公開特許出願 DE 10343606.5 中に記載されているが、低い割合の三重項エミッタが、とりわけ白色発光の生成については好ましい。

10

【0033】

ポリマー POLY1 ~ POLY4 は、共役しているか、部分的に共役しているか、交差共役しているか、または共役していない。

【0034】

本発明の目的上、共役ポリマーは、その主鎖が、主に、sp<sup>2</sup> 混成 (または、sp 混成) 炭素原子 (これは、対応するヘテロ原子により置き換えられてもよい) を含み、およびその単位が、互いに共役しているポリマーである。最も単純な場合には、これは、主鎖における二重結合と単結合の交互の存在を意味する。共役の中断をもたらす、(さらなる補足を必要とせずに) 自然に生じる欠陥が、「共役ポリマー」という語を損なわないということを中心に意味する。さらに、本明細書中における共役とは、同様に、アリアルアミン単位、アリアルホスフィン単位および/またはある種の複素環 (すなわち、N、O、S または P 原子を介して共役)、および/または金属錯体 (例えば、TRIP2 について記載した単位) (金属原子を介して共役) が、主鎖中に位置する場合も意味する。

20

【0035】

本発明の目的上、部分的共役ポリマーは、主鎖中に、非共役部位により中断される比較的長い共役部位を含むか、主鎖において非共役であるポリマーの側鎖中に、比較的長い共役部位を含むポリマーである。

【0036】

本発明の目的上、交差共役ポリマーは、2つの共役部位は、互いに共役しないが、これらの部位のそれぞれは、第3の単位と共役している。これは、例えば、2つの共役部位が、ケト基、スルホキシド基、スルホン基またはホスフィンオキシド基を介して直接結合している場合であるか、また、例えば、置換または無置換アルケン基を介して、2つの共役部位がジェミナル結合している場合、または例えば、メタ-フェニレン基を介して、2つの共役部位が結合している場合である。

30

【0037】

対照的に、例えば、単純なアルキレン鎖、(チオ)エーテル架橋、エステル結合、アミド結合またはイミド結合は、非共役部位として明らかに定義される。

【0038】

本ポリマーは、好ましくは共役しているか、部分的に共役しているか、または交差共役している。

40

【0039】

(POLY1 ~ POLY4 における) 単位 MONO1、および (POLY2 ~ POLY4 における) 三重項エミッタ TRIP2 に加えて、ポリマー POLY1 ~ POLY4 は、種々のさらなる構造要素を含んでいてもよい。これらは、例えば、ポリマー骨格を形成することができる構造単位であるか、または電荷注入性若しくは電荷輸送性に影響を与える構造単位であり得る。

【0040】

このような単位は、例えば、WO 03/020790 および未公開特許出願 DE 10337346.2 中に詳細に記載されている。この記載を、本明細書の一部として本願に援用する。

【0041】

50

交差共役ポリマー POLY 1 および POLY 4 に適するクラスの化合物は、芳香族ポリケトンおよび芳香族ポリスルホンであり、これらのそれぞれは、より高い溶解性を目的として置換されていてもよい。これらのクラスの化合物の総覧は、「総合ポリマー科学 (Comprehensive Polymer Science)」、第 5 巻、29 章、483 ~ 497 (G. アレン (Allen) 編集)、および同書、33 章、561 ~ 591 (F. パロディ (Parodi) 編集) において、P. A. スタニランド (Staniland) により与えられる。

#### 【0042】

ポリマー POLY 1 ~ POLY 4 が、非共役ポリマーである場合、原則として、ポリマーであれば、いずれもの所望のクラスの化合物が、この目的に適するが、配合物として処理される場合には、ポリマーは、他の配合成分が溶解する溶媒または溶媒混合物において十分な溶解性を有し、従って、全ての成分を、溶液から一緒に処理することができる。共有結合した、単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の単位を含む非共役ポリマー POLY 1 および POLY 4 の例は、最も広い意味では、ポリカルボン酸誘導体であり、例えば、主鎖ポリエステル、側鎖ポリエステル、ポリ(グリコール酸)、ポリ(乳酸)、ポリ(-カプロラクトン)、ポリアクリレート、ポリ(ヒドロキシ安息香酸)、ポリ(アルキレンテレフタレート)、ポリカルボン酸無水物、ポリアミド、ポリ(-カプロラクタム)、ポリペプチド、ポリアラミド、ポリベンズアミド、ポリイミド、ポリ(アミド-イミド)、ポリ(エステル-イミド)、ポリ(エーテル-イミド)等、および例えば、ポリカーボネート、ポリ(エステル-コ-カーボネート (ester-co-carbonate))、ポリ(イソシアヌレート)、ポリウレタン、ポリエステル-ポリウレタンのようなポリマーである。ここでは、カルボニル基と結合される、少なくとも 1 つの芳香族基を有するポリマーが好ましく、2 つの芳香族基を有するポリマーが特に好ましい。挙げることのできる主鎖ポリエステルの例は、例えば、ポリ(テレフタレート)である。ここで挙げることのできる側鎖ポリエステルの例は、例えば、ポリ(アクリレート)、とりわけ、ポリ(フェニルアクリレート)、ポリ(シアノアクリレート)、ポリ(ビニルエステル)、またはポリ(ビニルアセテート)である。共有結合された単位  $L = X$  を含む、さらなる非共役ポリマーは、例えば、側鎖ポリホスフィンオキシド、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド、ポリスルホンイミド等である。さらに、例えば、置換または無置換ポリ(ビニルケトン)が適しており、好ましくは、芳香族ポリビニルケトン、または置換若しくは無置換ポリ(ビニルベンゾフェノン)、またはポリ(4-ベンゾイル-メチルスチレン)のような他のポリスチレン類似ケトン (polystyrene-analogous ketone) が適する。ポリニトリル、ポリイソニトリルのようなポリカルバゼン (polycarbazene) もまた、適している。

#### 【0043】

共有結合された単位  $L = X$  または三重項エミッタのどちらも含まない、適切な非共役ポリマー POLY 3 の例は、例えば、最も広い意味でポリエチレンまたはポリスチレンから誘導されるポリマーであり、また例えば、PVK (ポリビニルカルバゾール) またはそれらの誘導体のような電子的に活性な非共役ポリマーである。

#### 【0044】

ポリマー POLY 1、POLY 2 および POLY 3 は、ホモポリマーであり得る、すなわち、これらは、単一のモノマー構造のみを含有するが、一般的にはコポリマーである。ポリマー POLY 4 は、常にコポリマーである。コポリマーは、ランダム構造、交互構造またはブロック様構造を有するか、あるいは、これらの構造の複数を交互に有する。同様に、ポリマーは、直線構造または樹枝状構造を有し得る。複数の異なる構造要素を用いることにより、例えば、溶解性、固体状態形態等の性質を調節することができる。

#### 【0045】

ポリマー POLY 1 ~ POLY 4 は、1 以上のモノマーを重合することにより調製される。特に、共役ポリマーまたは交差共役ポリマーの合成については、C-C 結合を生じる (スズキカップリング、ヤマモトカップリング、スティル (STILLE) カップリング)、または C-N 結合を生じる (ハルトビヒ-ブークウォルド (HARTWIG-BUCHWALD) カップリン

10

20

30

40

50

グ)いくつかのタイプがうまくいくことがわかった。重合を、これらの方法により行う方法、およびポリマーを、反応媒体から分離し精製する方法は、例えば、WO 03/048225 および WO 04/022626 中に記載されている。

【0046】

部分的共役ポリマーまたは非共役ポリマーの合成もまた、これらの方法により、完全に共役していない対応するモノマーを用いて行うことができる。しかしながら、部分的共役ポリマーまたは非共役ポリマーについては、ポリマー化学では一般的によく知られる他の合成方法、例えば、重縮合（これは、例えば、エステル結合またはアミド結合を生じる）、カチオン性重合、アニオン性重合またはラジカル重合（これは、例えば、アルケンの反応を介して進行し、最も広い意味で、ポリエチレン誘導体（これは、側鎖に、結合された発色団を含む）を生じる）もまた、適している。

10

【0047】

以下が、式(1)~(5)の好ましい構造ユニットに当てはまる。すなわち、

Xは、O、SまたはN-R<sup>4</sup>を表わし、

Yは、PまたはAsを表わし、

Zは、SまたはSeを表わし、

R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、上記した通りであり、ここで、式(1)~(5)の各構造単位上の置換基R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>の少なくとも1つは、1~40のC原子を有する芳香族環構造またはヘテロ芳香族環構造（これは、1以上の置換基R<sup>4</sup>により置換されていてもよく、または置換されない）を示す。

20

【0048】

以下が、式(1)~(5)の特に好ましい構造に当てはまる。すなわち、

Xは、O、またはN-R<sup>4</sup>を表わし、特に好ましくは、Oを表わし、

Yは、Pを表わし、

Zは、Sを表わし、

R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、上記した通りであり、ここで、式(1)~(5)の各構造単位上の全ての置換基R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、1~40のC原子を有する芳香族環構造またはヘテロ芳香族環構造（これは、1以上の置換基R<sup>4</sup>により置換されていてもよく、または置換されない）を示す。

30

【0049】

置換基R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、非常に特に好ましくは、少なくとも1つのビフェニル系構造が、式(1)~(5)の単位に直接結合する環構造またはヘテロ環構造を含み、例えば、フルオレンまたはスピロピフルオレンを、このような構造として考慮に入れることを意図する。

【0050】

式(1)~(5)の好ましい構造単位であると判明した構造単位は、そのR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>基が、平面構造を有さない構造単位である。この場合には、とりわけ、置換基R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>の少なくとも1つが、sp<sup>3</sup>混成炭素原子（または、これに相当するものとして、シリコン、ゲルマニウム、窒素等）を含み、これは、結果として、ほぼ四面体（窒素の場合には、ピラミッド形）形状を有する。

40

【0051】

従って、好ましい構造単位は、置換基R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>の少なくとも1つが、少なくとも1つのsp<sup>3</sup>混成炭素原子を含有する式(1)~(5)の単位である。

【0052】

平面からの明らかなずれを達成するために、sp<sup>3</sup>混成炭素原子が、二級炭素原子、三級炭素原子または四級炭素原子であることが好ましく、三級炭素原子または四級炭素原子が特に好ましく、四級炭素原子が非常に特に好ましい。二級炭素原子、三級炭素原子または四級炭素原子は、それぞれ、2個、3個または4個の水素でない置換基を有する炭素原子を意味するものである。

【0053】

50

$R^1 \sim R^3$  基の少なくとも1つの中に、9, 9'-スピロビフルオレン誘導体、9, 9'-二置換フルオレン誘導体、6, 6-および/若しくは12, 12-二置換若しくは四置換インデノフルオレン誘導体、トリプチセン誘導体(好ましくは、9位および/または10位を介して結合する)、またはテトラアリアルメタン誘導体を含む式(1)~(5)の構造単位が、特に好ましい。

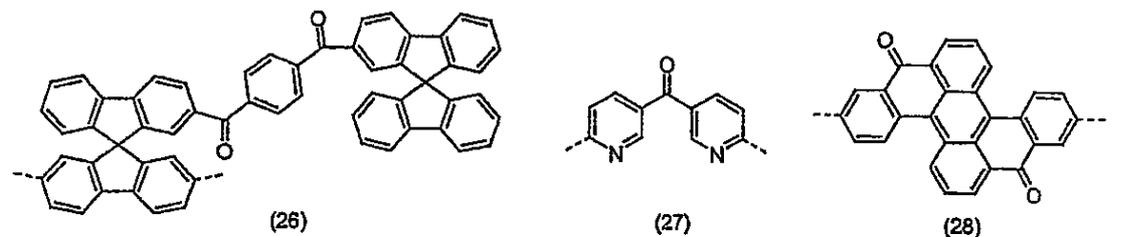
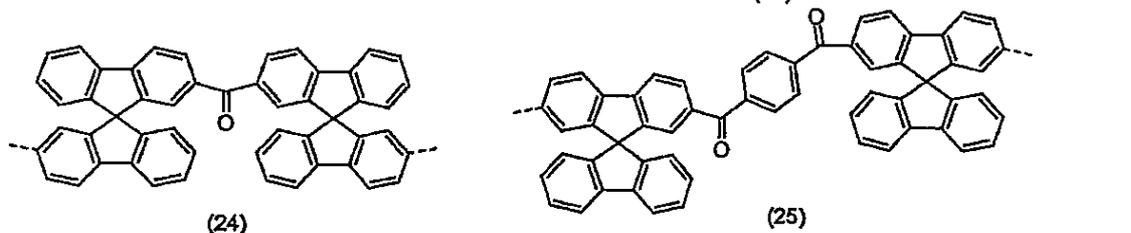
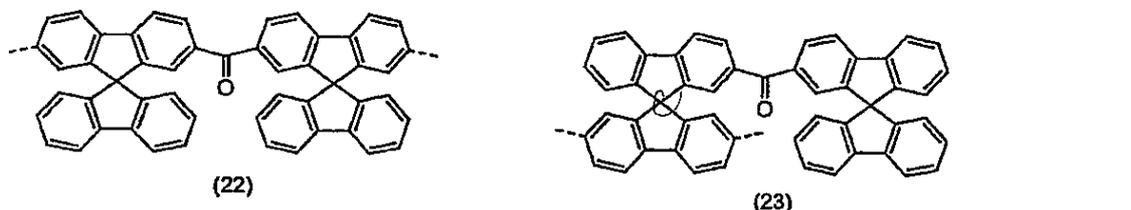
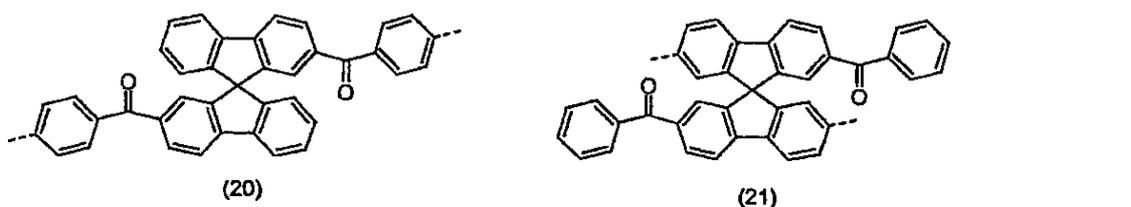
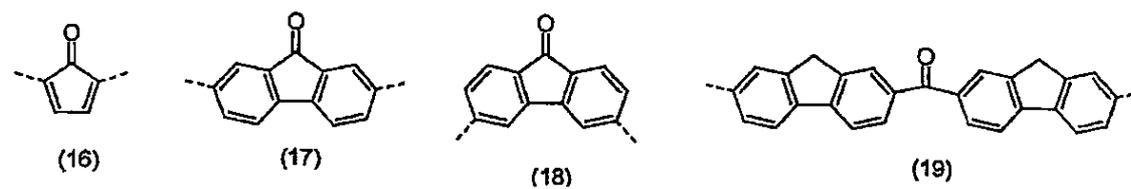
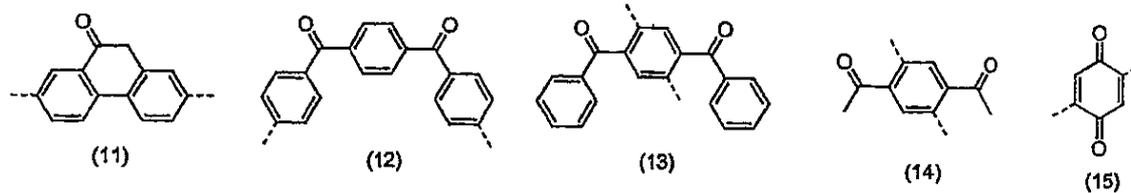
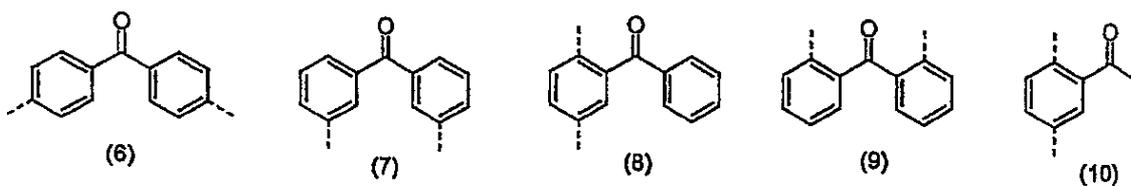
【0054】

9, 9'-スピロビフルオレン誘導体、および同時に式(1)~(5)の1以上の構造単位を含有するポリマーは、新規であり、従って、同様に、本発明の主題である。

【0055】

式(1)~(5)の構造単位を含む、特に好ましい繰り返し単位MONO1または化合物COMP1の例は、式(6)~(148)の置換または無置換の構造であり、ここで、破線単結合は、ポリマー(POLY1)中での可能性のある結合、または分子伸長のための結合(COMP1)を示し、Phは、置換または無置換のフェニル基を表わし、アルキルは、直鎖の、分枝のまたは環状のアルキル鎖(これは、置換されていてもよく、または置換されない)(ここで、1以上のH原子は、フッ素により置き換えられてもよい)を表わす。式(6)~(148)のこれらの構造単位は、好ましくは、化合物TRIP3の構成要素であり、これは、三重項エミッタと、式(1)~(5)の単位の組み合わせを表わす。より明快にするために、可能性のある置換基 $R^4$ は一般的には示されない。

【化 5】



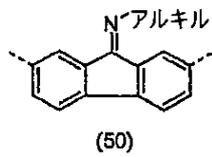
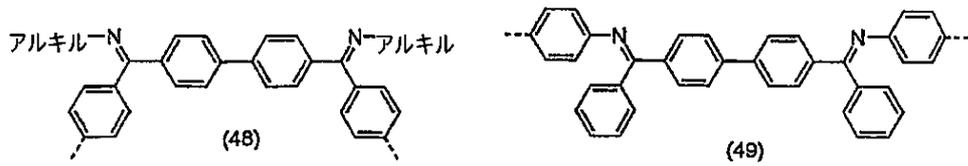
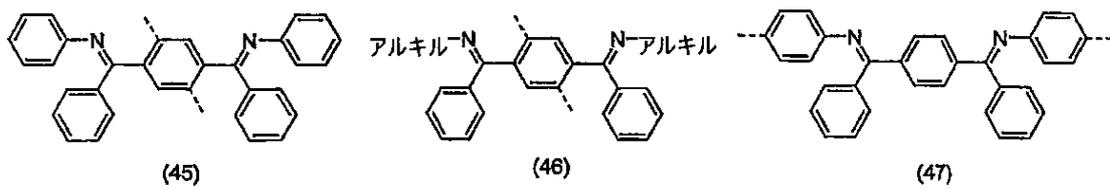
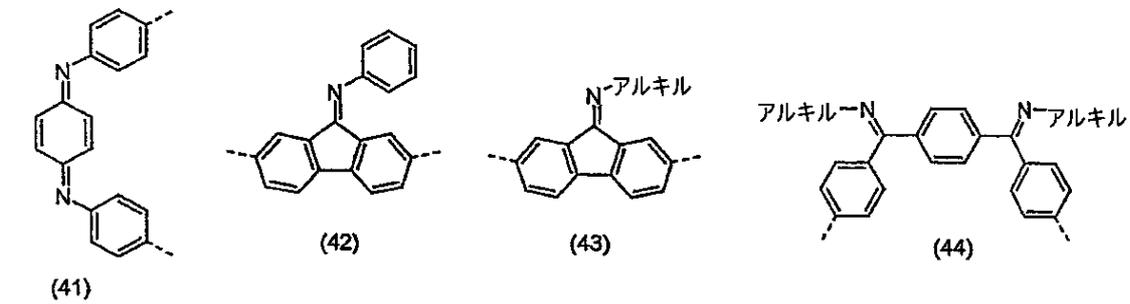
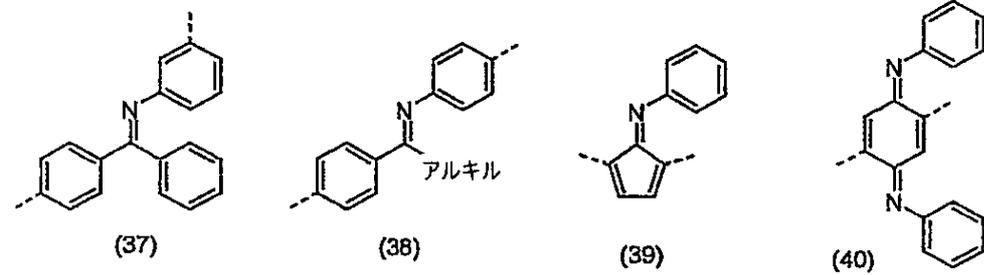
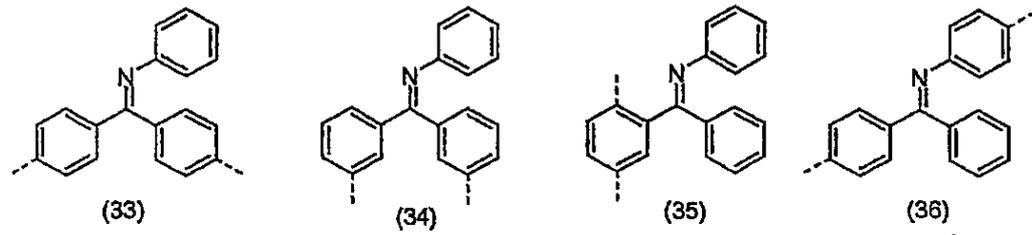
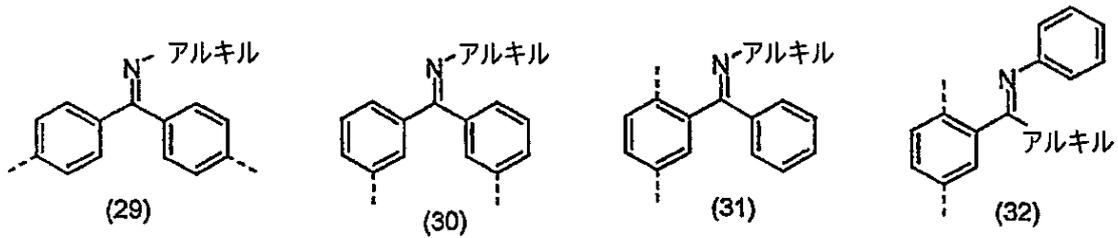
10

20

30

40

【化 6】



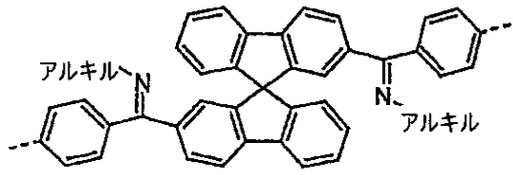
10

20

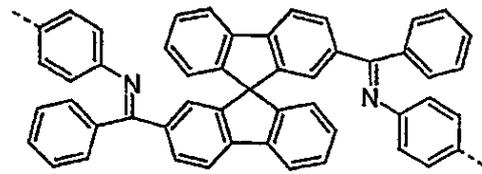
30

40

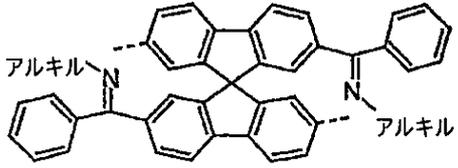
【化 7】



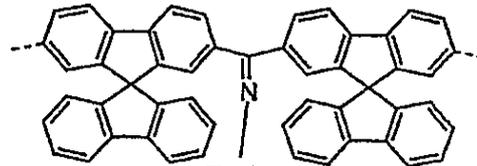
(51)



(52)

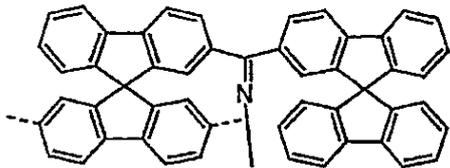


(53)

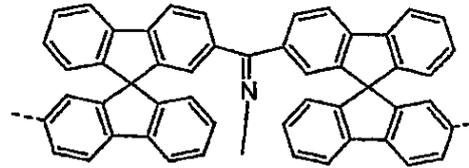


(54)

10

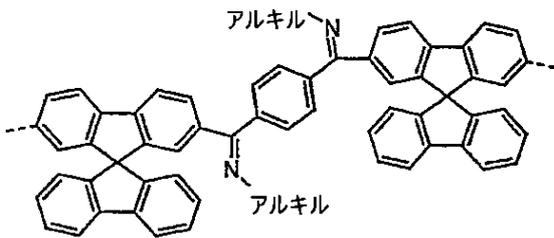


(55)

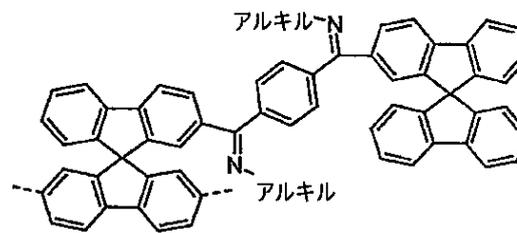


(56)

20

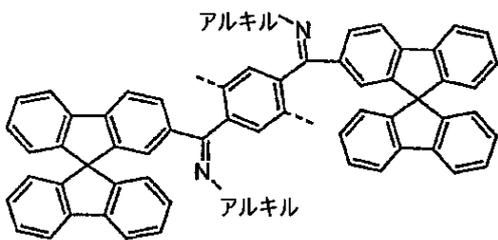


(57)

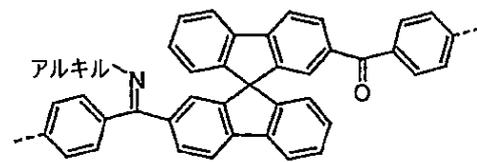


(58)

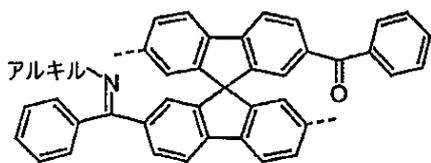
30



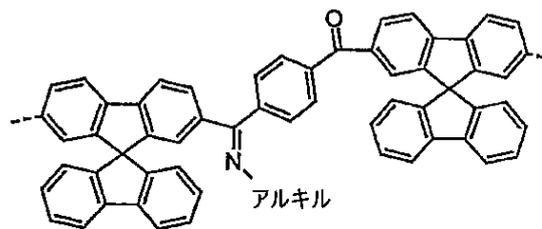
(59)



(60)



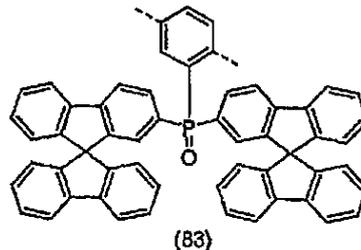
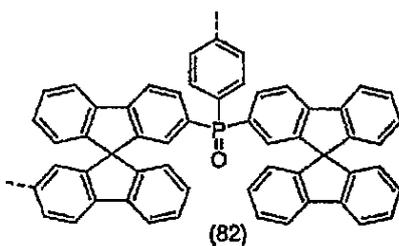
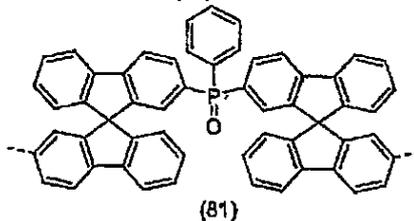
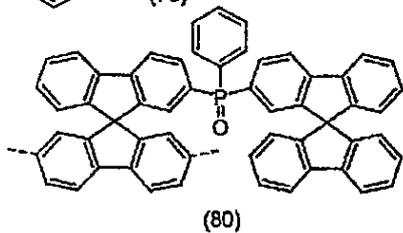
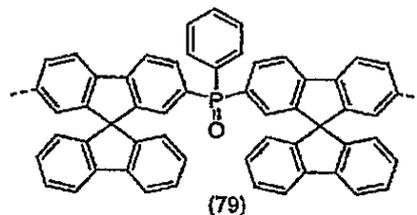
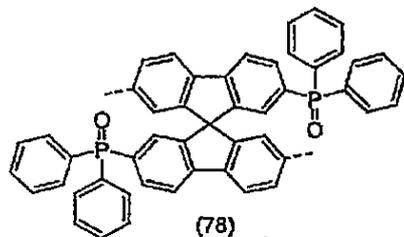
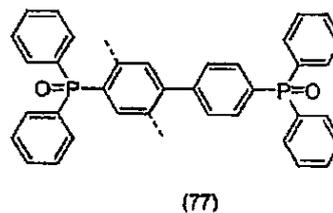
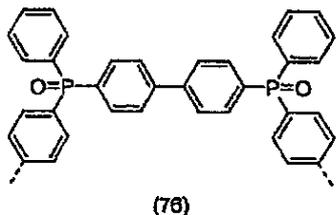
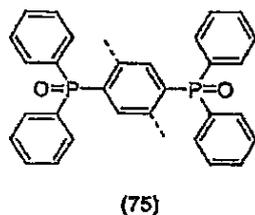
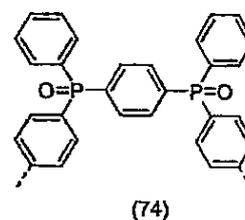
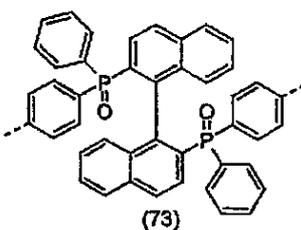
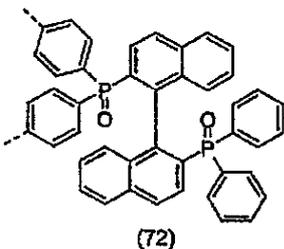
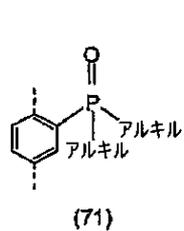
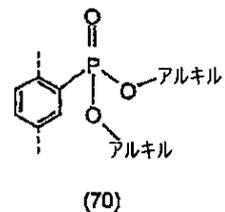
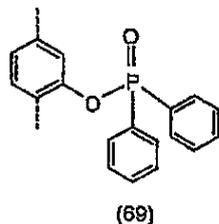
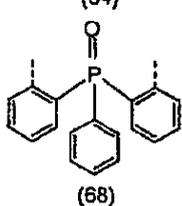
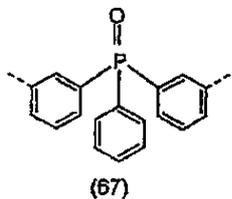
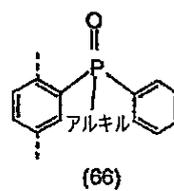
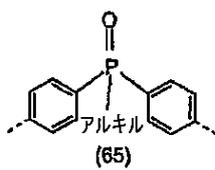
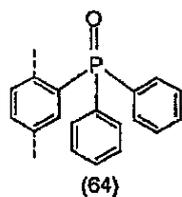
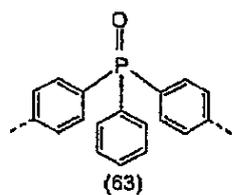
(61)



(62)

40

【化 8】



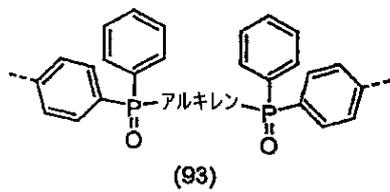
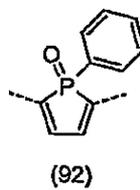
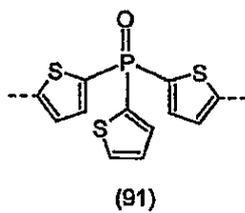
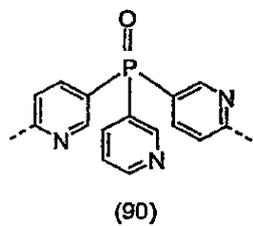
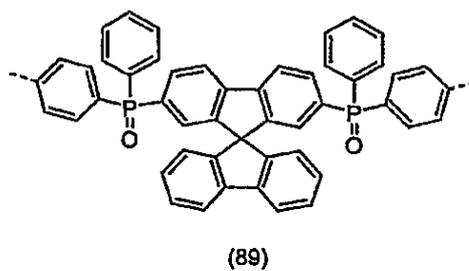
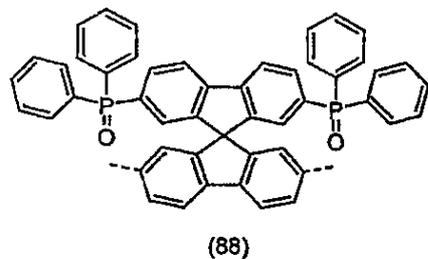
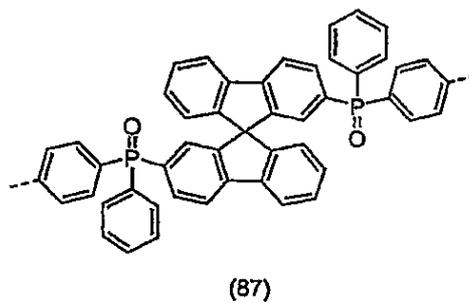
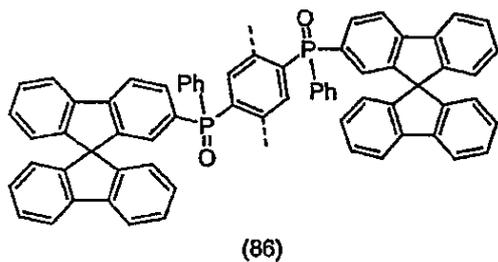
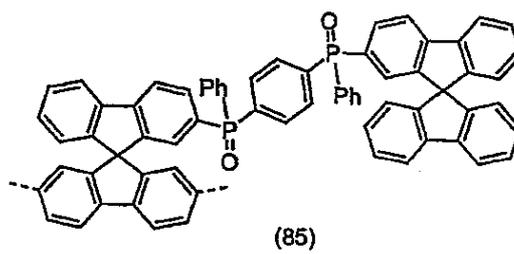
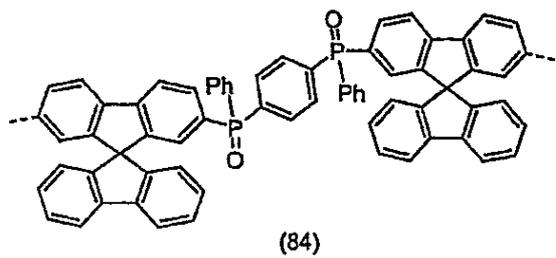
10

20

30

40

【化 9】



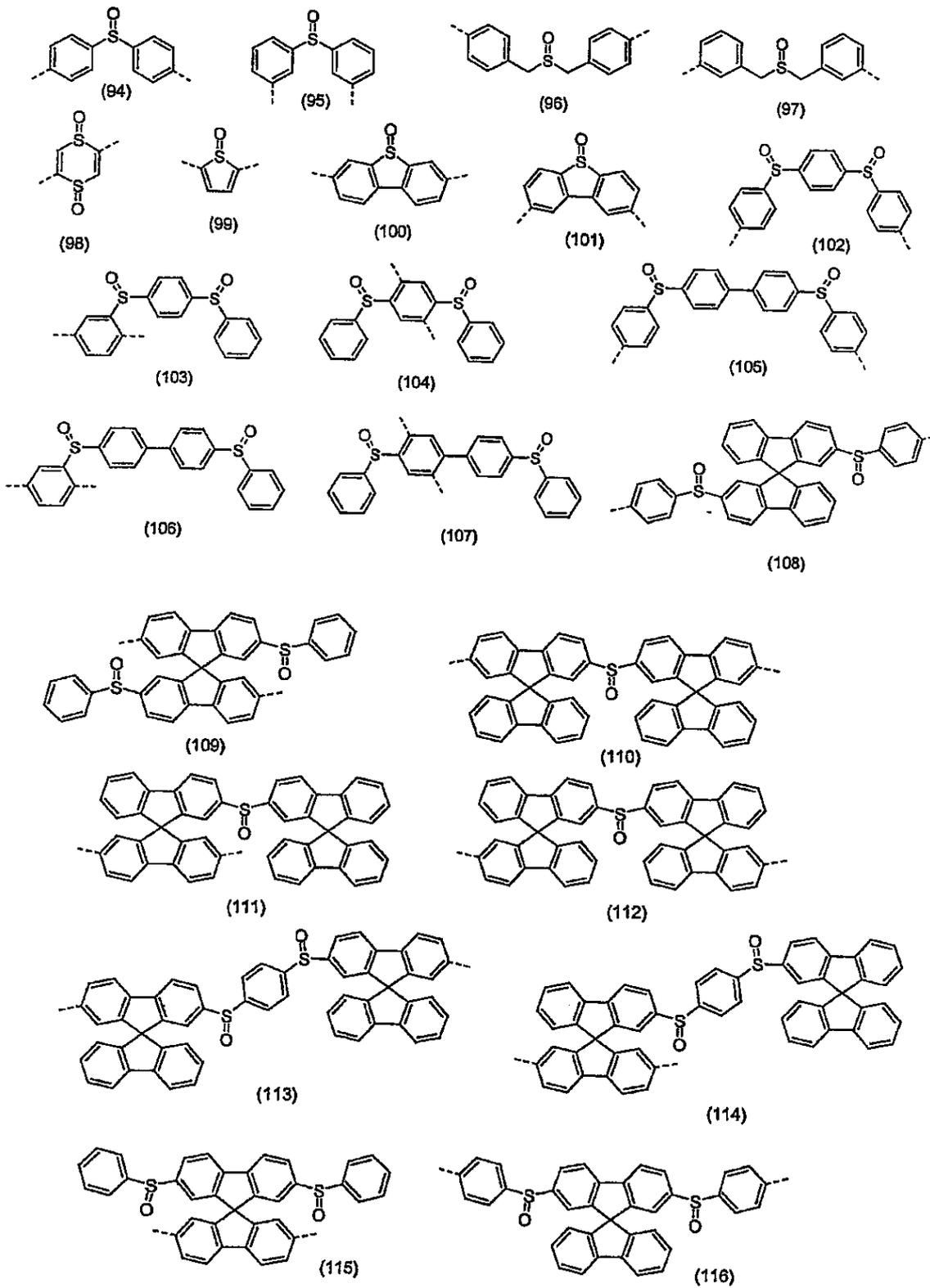
10

20

30

40

【化 10】



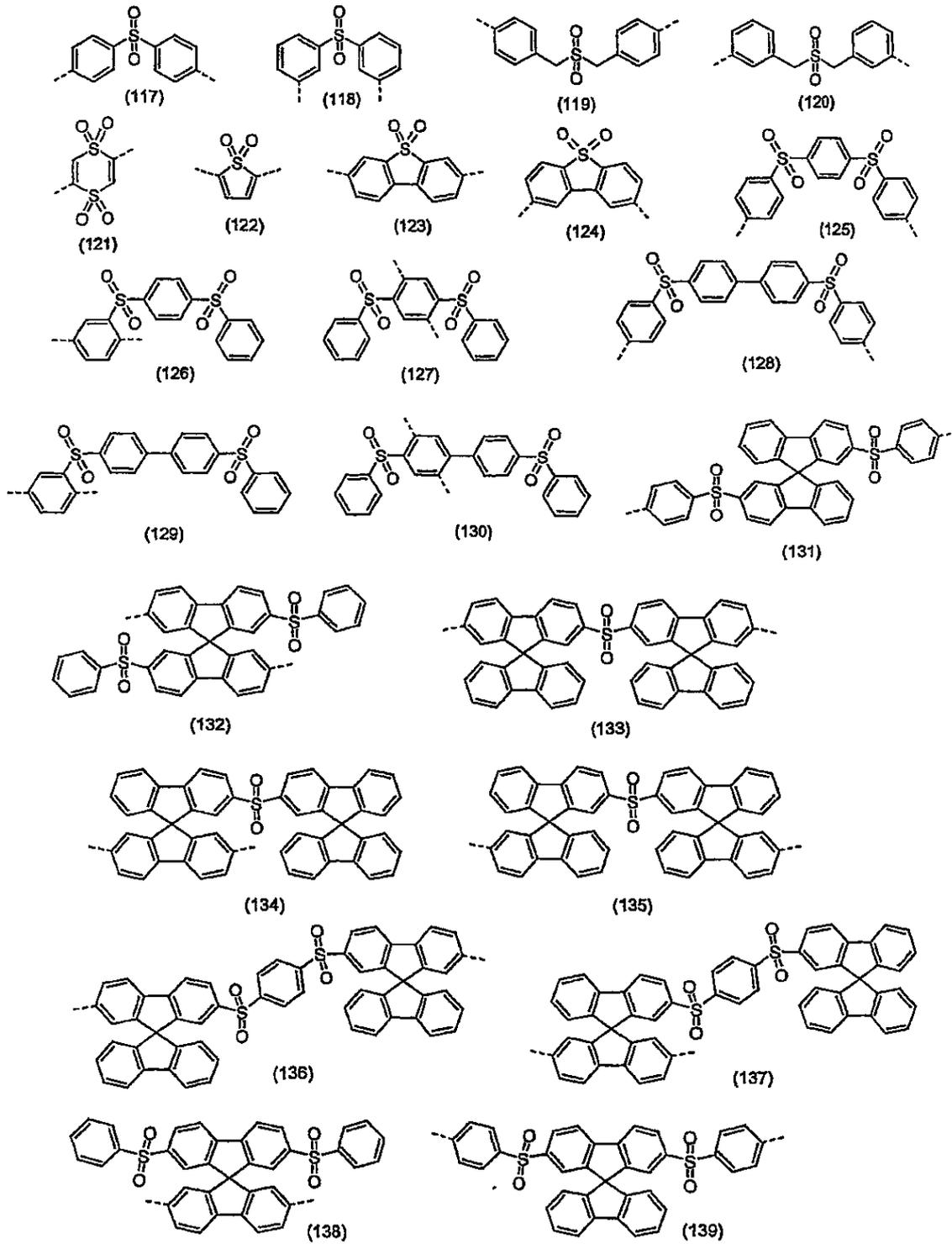
10

20

30

40

【化 1 1】



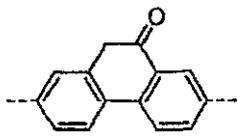
10

20

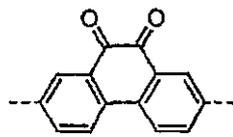
30

40

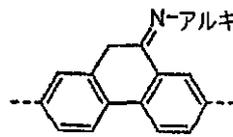
## 【化 1 2】



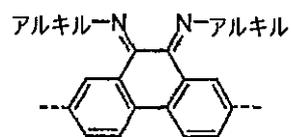
式(140)



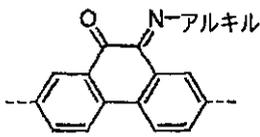
式(141)



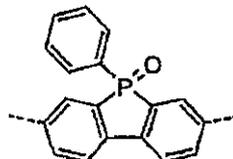
式(142)



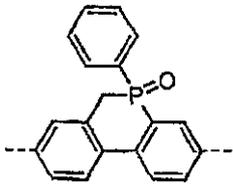
式(143)



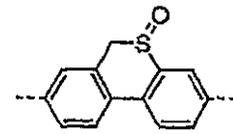
式(144)



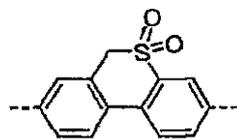
式(145)



式(146)



式(147)



式(148)

10

20

## 【0056】

記載から明らかであるが、式(6)～(148)の構造単位は、非対称に置換されていてもよく、すなわち、異なる置換基 $R^4$ が、1つの単位上に存在していてもよく、またはこれらは、異なる位置で結合されてもよいことを、ここに明示的に再び示しておく。

## 【0057】

繰り返し単位MONO1は、POLY1およびPOLY4の、電子対を共有する要素である。(ポリマーにおける全ての繰り返し単位に基づいて)5～100モル%の範囲にある、これら繰り返し単位の割合が、ここでは良好な結果を得ることが見出された。5～100モル%の割合の繰り返し単位MONO1が、POLY1については好ましい。10～80モル%の割合の繰り返し単位MONO1が、特に好ましく、10～50モル%の割合の繰り返し単位MONO1が、非常に特に好ましい。

30

## 【0058】

化合物COMP1は、BLEND2およびBLEND3の混合成分である。混合物中、5～99重量%の範囲のこれらの化合物の割合が、ここでは、良好な結果を得ることが見出された。従って、5～99重量%の割合の化合物COMP1が、BLEND2およびBLEND3には好ましい。10～80重量%の割合のCOMP1が特に好ましく、10～50重量%の割合のCOMP1が非常に特に好ましい。

## 【0059】

さらに好ましい態様は、BLEND1中に化合物COMP1を混合することにより生成する混合物BLEND5であり、ここでは、構造単位 $L = X$ または式(1)～(5)の単位は、ポリマーに共有結合してもおり、またここに混合されてもいる。これらの単位が、ポリマーに共有結合しているか、またはここに混合されているかに関係なく、これらの式の構造単位の合計で5～99モル%の割合が、良好な結果を得ることが、ここに見出された。合計で5～99モル%の割合の、構造単位 $L = X$ または式(1)～(5)の単位がここでは好ましい。合計で10～80モル%の割合の構造単位 $L = X$ または式(1)～(5)の単位が特に好ましく、合計で10～50モル%の割合の式(1)～(5)の構造単位が、非常に特に好ましい。

40

## 【0060】

50

さらに好ましい態様は、BLEND 4 中に化合物 COMP 1 を混合することにより生成する混合物 BLEND 6 であり、構造単位  $L = X$  はまたは式 (1) ~ (5) の単位は、ここでは、三重項エミッタに共有結合してもおり、またここに混合されてもいる。ここでもまた、これらの単位が、三重項エミッタに共有結合しているか、またはここに混合されているかに関係なく、合計で 5 ~ 99 モル% の割合のこれらの構造単位が、良好な結果を得ることが、ここに見出された。合計で 5 ~ 99 モル% の割合の構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の単位がここでは好ましい。合計で 10 ~ 80 モル% の割合の構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の単位が特に好ましく、合計で 10 ~ 50 モル% の割合の構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の構造単位が、非常に特に好ましい。

**【0061】**

10

さらに好ましい態様は、POLY 4 中に、化合物 COMP 1 および / または三重項エミッタ TRIP 1 を混合することにより生成する混合物 BLEND 7 である。

**【0062】**

BLEND 1 および BLEND 3 中に混合された三重項エミッタ TRIP 1、または POLY 2 (= BLEND 2) 中に共重合された三重項エミッタ TRIP 2、または BLEND 4 中に混合された三重項エミッタ TRIP 3 は、室温で三重項状態から光を放射することができる、すなわち、蛍光の代わりにリン光を示す、いずれかの所望の有機物質の、有機金属物質の、または無機物質のクラスから選択され、これらは、まず第 1 に、とりわけ、重原子、すなわち、36 を超える原子番号を有する元素の周期表からの原子を含む化合物である。上記の条件を満たす d 遷移金属および f 遷移金属を含む化合物が、この目的に特に適する。8 ~ 10 族からの元素 (すなわち、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt) を含有する、対応する構造単位が、ここでは非常に特に好ましい。トリスオルトメタル化金属錯体に基づく三重項エミッタが、特に好ましい。

20

**【0063】**

三重項エミッタ TRIP 1 および TRIP 3 は、低分子量化合物、オリゴマー化合物、樹枝状化合物またはポリマー化合物であり得る。これらは、いくつかの場合において、混合物成分として処理される (BLEND 1、BLEND 3 または BLEND 4) ので、溶液からの処理を可能にするために、適切な溶媒 (例えば、トルエン、キシレン、アニソール、THF、メチルアニソール、メチルナフタレン、またはこれらの溶媒の混合物) への十分な溶解性が必要である。ここでの適切な低分子量構造単位は、例えば、特許出願 WO 02/068435、WO 02/081488、EP 1239526 および WO 04/026886 に記載されている種々の錯体である。とりわけ、WO 02/068435 に記載されているハロゲン化錯体が、TRIP 3 についての出発化合物として適しており、これは、ハロゲン官能性は、式 (1) ~ (5) の構造単位を有する錯体の容易な誘導体化を可能にするためである。TRIP 1 および TRIP 3 についての適切な樹枝状構造は、例えば、WO 99/21935、WO 01/059030 および WO 02/066552 に記載されている錯体である。

30

**【0064】**

三重項エミッタ TRIP 2 は、POLY 2 (BLEND 2) のポリマー鎖中に共有結合して取り込まれる。POLY 2 中への TRIP 2 の取り込みを容易にするために、重合性官能基が、TRIP 2 に存在する必要がある。例えば、スズキ重合反応またはヤマモト重合反応におけるモノマーとして用いることができる、対応する臭素化錯体の例は、WO 02/068435 および 未公開特許出願 DE 10350606.3 中に記載されている。

40

**【0065】**

本発明による混合物 BLEND 1 は、三重項エミッタ TRIP 1 を、ポリマー POLY 1 と混合することにより得られる。

**【0066】**

本発明による混合物 BLEND 2 は、構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の構造単位を含む化合物 COMP 1 を、ポリマー POLY 2 と混合することにより得られる。

**【0067】**

本発明による混合物 BLEND 3 は、構造単位  $L = X$  または式 (1) ~ (5) の構造単

50

位を含む化合物COMP1および三重項エミッタTRIP1を、ポリマーPOLY3と混合することにより得られる。

【0068】

本発明による混合物BLEND4は、単位TRIP3を、ポリマーPOLY3と混合することにより得られる。

【0069】

BLEND1～BLEND7中に、さらなる共役、部分的共役、交差共役、若しくは非共役のポリマー化合物、オリゴマー化合物、樹枝状化合物、またはさらなる低分子量化合物を混合することも、さらにまた好ましいであろう。さらなる成分の追加は、いくつかの用途については適切であると分かるであろう。例えば、電子的に活性な物質の追加は、対応する配合物における、正孔若しくは電子注入、正孔若しくは電子輸送、または電荷平衡を調節することができる。加える成分は、一重項 - 三重項遷移を容易にすることもできる。しかしながら、電子的に不活性な化合物の追加も、例えば、溶液の粘度または形成されるフィルムの形態を制御するためには有用である。本発明は、同様に、このようにして得られる配合物に関する。

10

【0070】

BLEND1～BLEND7は、以下の通りに調製する。配合物の個々の成分を、適切な混合比で混合し、適切な溶媒に溶解させる。適切な溶媒は、例えば、トルエン、アニソール、キシレン、メチルアニソール、メチルナフタレン、クロロベンゼン、環状エーテル（例えば、ジオキサン、THF、メチルジオキサン）、アミド（例えば、NMP、DMF）、またはこれらの溶媒の混合物である。あるいは、配合物の成分を、個々に溶解させてもよい。この場合においては、配合物の溶液は、個々の溶液を、適切な混合比で混ぜ合わせるにより得られる。ここでの溶解プロセスは、好ましくは、不活性雰囲気中、および任意に高温で行われる。一般的には配合物を（再沈殿により）固体として単離するのではなく、溶液から直接的にさらに処理する。しかしながら、本発明は、また、再び沈殿した配合物にも関する。

20

【0071】

個々の成分の適切な比は、例えば、合計で1～99.5モル%、好ましくは5～99モル%、特に好ましくは10～80モル%、とりわけ10～50モル%の単位L=Xまたは式(1)～(5)の単位(POLY1中のMONO1、またはCOMP1)、および0.1～95モル%、好ましくは0.5～80モル%、特に好ましくは1～50モル%、とりわけ2～25モル%のTRIP1、TRIP2およびTRIP3を含む混合物であり、ここで、データは、存在する全ての単位(配合成分またはポリマー中の繰り返し単位)に基づく。これは、成分が、ポリマーに共有結合されているか、または混合されているかどうかとは無関係である。

30

【0072】

本発明による有機半導体、すなわち、本発明による混合物BLEND1～BLEND7およびポリマーPOLY4は、とりわけ、上記の従来技術に対して以下の驚くべき利点を有する。

【0073】

・有機溶媒中での溶解性は、従来技術によるポリマーおよび混合物の溶解性と比べて一様に優れる。このより優れた溶解性は、例えば、直近の従来技術として述べた架橋されたカルバゾール単位に対する利点を提供する。何故なら、そこでの最大限の割合のカルバゾールでは、しばしば、乏しい溶解度が測定されているが、いくつかの場合においては、高いカルバゾールの割合が、デバイス性質のさらなる改善には所望され得るためである。

40

・配合成分およびモノマーの双方としての、式(1)～(5)の単位の化学的な取得可能性は、問題がない。いくつかの場合において、これらの配合物成分およびモノマーは、市販されている。このことは、例えば、合成および精製がかなり複雑である架橋されたカルバゾール単位(DE 10328627.6)に対する、格別な利点である。

・本発明による混合物およびポリマーは、従来技術による混合物およびポリマーと比べ

50

て、高い酸素に対する安定度を示す。このことは、これらの化合物および混合物の調製、並びにその処理を簡素化し、これは、かなりの実用的な利点を意味する。

・三重項エミッタの発光効率は、従来技術によるポリマーおよび混合物と比べて、本発明による有機半導体において、より向上する。

・本発明によるデバイスの寿命は、従来技術によるデバイスと比べてより優れる。

【0074】

本発明による有機半導体、すなわち、混合物 BLEND 1 ~ BLEND 7 およびポリマー POLY 4 を、PLED において、とりわけ、エレクトロルミネセンス材料（発光材料）として用いることができる。PLED は、通常、一般的なプロセスを用いて作製され、これは、個々のケースに応じて、それ相応に変更される。このタイプのプロセスは、例えば、WO 04/037887 に詳細に記載される。

10

【0075】

従って、本発明は、本発明による有機半導体、すなわち、本発明による混合物 BLEND 1 ~ BLEND 7 および本発明によるポリマー POLY 4 の、エレクトロルミネセンス材料としての PLED における使用に関する。

【0076】

本発明は、同様に、1以上の層を有する PLED に関し、ここで、これらの層の少なくとも1つは、1以上の本発明による有機半導体、すなわち、1以上の本発明による混合物 BLEND 1 ~ BLEND 7 または本発明によるポリマー POLY 4 を含む。

【0077】

本明細書および以下の例は、本発明の有機半導体、すなわち、本発明による混合物 BLEND 1 ~ BLEND 7 またはポリマー POLY 4 の、PLED および対応するディスプレイに関する使用に向けられる。この記載の制限にも関わらず、当業者は、さらなる発明を必要とすることなく、本発明によるポリマーまたは配合物を、他の電子デバイス、例えば、いくつかの用途を挙げるのみであるが、有機太陽電池（OSC）、非線形光学素子、または有機レーザーダイオード（Organic Laser）においてさらに用いることができるであろう。本発明は、これらにも関する。

20

【0078】

本発明は、以下の例によりより詳細に説明されるが、これらにより制限されることを望まない。

30

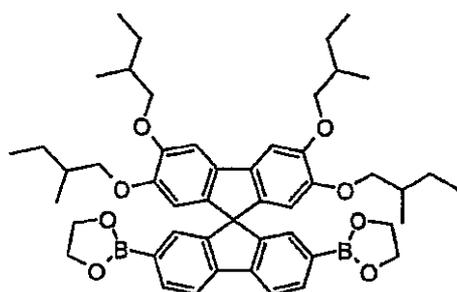
【0079】

例

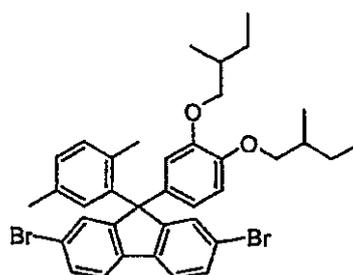
例1：ポリマーのためのモノマーの合成

共役ポリマーに用いられるモノマーの合成は、WO 02/077060 およびそこに挙げられる文献、および未公開特許出願 DE 10337346.2 中に詳細に記載される。以下で用いるモノマー M 1 ~ M 5 および M 8 を、明瞭にするためにここに再び示す。

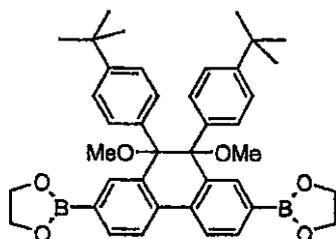
## 【化 1 3】



M1



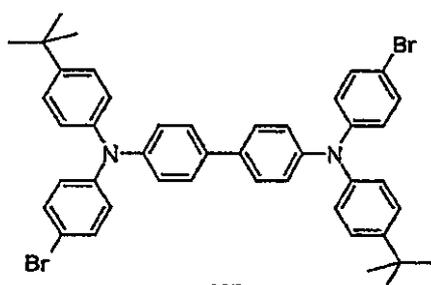
M2



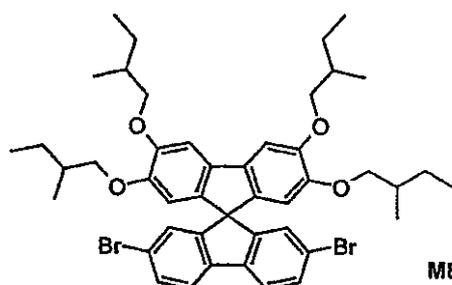
M3



M4



M5



M8

10

20

## 【 0 0 8 0 】

例 2 : 4 , 4 ' - ジブロモベンゾフェノン ( 式 ( 1 ) のモノマー M 6 )

4 , 4 ' - ジブロモベンゾフェノンを、フルカ (Fluka) 社から 9 8 % の純度で入手し、エタノールからさらに再結晶することにより、9 9 . 7 % の純度 ( H P L C による ) にまで精製した。

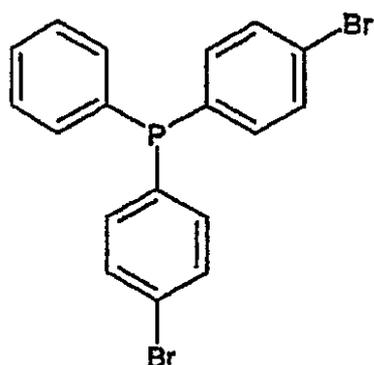
30

## 【 0 0 8 1 】

例 3 : ビス ( 4 - ブロモフェニル ) フェニルホスフィンオキシド ( 式 ( 3 ) のモノマー M 7 ) の合成

a ) ビス ( 4 - ブロモフェニル ) フェニルホスフィンの合成

## 【化 1 4】



40

## 【 0 0 8 2 】

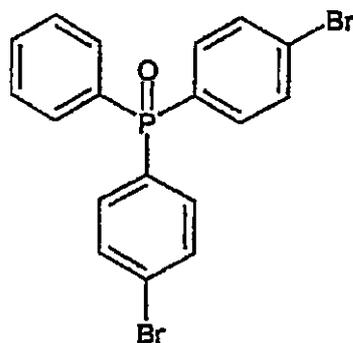
50

内部温度計、かくはん子および2つの滴下漏斗を備え、アルゴンを充填した、乾燥させた1000mlの4つ首フラスコ中で、33.9g(144mmol)のジブロモベンゼンを、300mlの乾燥THF中に溶解し、-70℃にまで冷却した。90ml(144mmol)のn-ブチルリチウム(ヘキサン中1.6M)を、30分に渡り滴下して加え、この混合物を、この温度でさらに1時間攪拌した。続いて、60mlの乾燥THF中の12.9g(9.75ml、72mmol)のジクロロフェニルホスフィン(4)を、この温度で滴下して加えた。この混合物を、終夜で室温にまで到達させた。20mlのメタノールを加え、このバッチを乾燥するまで蒸発させた。残渣を、ジクロロメタンに溶解させ、ろ過し、溶媒を減圧下で除去した。この化合物を、さらに精製することなく、以下の反応に用いた。

10

## 【0083】

b)ビス(4-ブロモフェニル)フェニルホスフィンオキシド(モノマーM7)の合成【化15】



20

## 【0084】

内部温度計、かくはん子、還流冷却器および滴下漏斗を備えた500mlの4つ首フラスコ中で、10.05g(24mmol)のビス(4-ブロモフェニル)フェニルホスフィンを、200mlの酢酸エチルに溶解し、5℃の内部温度にまで冷却した。17.5mlの水中の2.25ml(26.4mmol)のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35%)の溶液を、30分に渡り滴下して加え、この混合物を、室温で、さらに12時間攪拌した。25mlの飽和亜硫酸ナトリウムを続いて加え、有機相を分離し、飽和亜硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧下で除去した。まず、精製を、シリカゲル上で、最初はヘキサン：酢酸エチル=2：1の溶媒混合物を用いて、続いてヘキサン：酢酸エチル=1：1の溶媒混合物を用いてカラムクロマトグラフィーにより行った。ヘプタン/トルエンからの再結晶によりさらに精製を行うと、99.7%の純度(HPLCによる)で、6.5gの生成物を与えた。<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] 7.46-7.66(m)。<sup>31</sup>P-NMR(CDCl<sub>3</sub>): [ppm] 28.40。

30

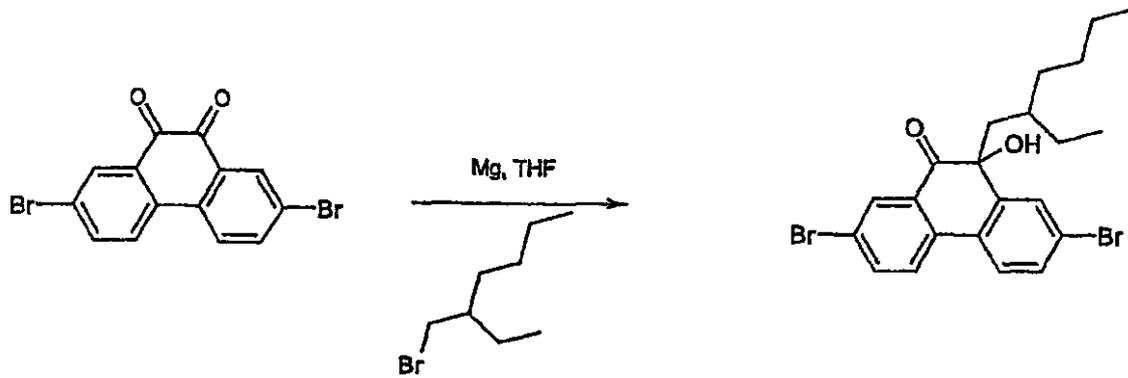
## 【0085】

例4：2,7-ジブロモ-9-ケト-10-(2-エチルヘキシル)-10-メトキシジヒドロフェナントレン(式(1)のモノマーM9)の合成

40

a) 2,7-ジブロモ-9-ケト-10-(2-エチルヘキシル)-10-ヒドロキシジヒドロフェナントレンの合成

## 【化16】



10

## 【0086】

4.6 g (185 mmol) のマグネシウムを、還流冷却器、かくはん子、内部温度計および滴下漏斗を備え、アルゴンを充填した500 mlの4つ首フラスコ中に導入した。器具を加熱により乾燥し、ヨウ素の粒子を加え、続いて175 mlの無水THF中の37.6 ml (185 mmol) のエチルヘキシルブロミドを滴下して加えた。この混合物を還流下で、マグネシウムが消費されるまで加熱した。室温にまで冷却した後、グリニア溶液を滴下漏斗中に移した。かくはん子、内部温度計、還流冷却器、および滴下漏斗を備え、アルゴンを充填した1000 mlの4つ首フラスコ中の300 mlのTHF中に、45 g (123 mmol) のジプロモフェナントレンキノンを用いて懸濁させた。この懸濁液に、グリニア溶液を、内部温度が25 °Cを超えない速度で滴下して加えた。続いて、この混合物を室温で終夜攪拌した。200 mlの飽和NH<sub>4</sub>Cl溶液を、このバッチに加えた。酢酸エチルを加え、この混合物を飽和NaCl溶液で2回抽出し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて乾燥し、および溶媒を除去した。残渣を、250 mlのヘキサン中で沸騰させ、緑色固体をろ別し、生成物を晶出した。収量は、39.3 g (理論の67%)であった。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.03 (m, 1H), 7.91 (m, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.62 (m, 1H), 7.52 (m, 1H), 3.91 (s, D<sub>2</sub>Oと交換可能, 1H), 1.72 (m, 2H), 1.33 (m, 1H), 1.10 (m, 8H), 0.81 (m, 3H), 0.65 (m, 3H)。

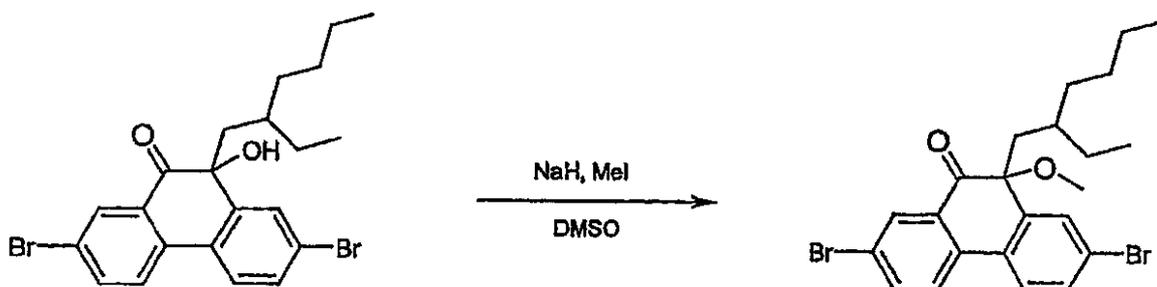
20

30

## 【0087】

b) 2,7-ジプロモ-9-ケト-10-(2-エチルヘキシル)-10-メトキシジプロモフェナントレン(モノマーM9)の合成

## 【化17】



40

## 【0088】

30 mlのDMSO中の3.3 g (81.5 mmol) のNaH(鋳物油中の60%分散)を、メカニカルスターラー、凝縮器、温度計および滴下漏斗を備えた、加熱により乾燥させた500 mlの4つ首フラスコ中に導入した。60 mlのDMSO中の21.6 g

50

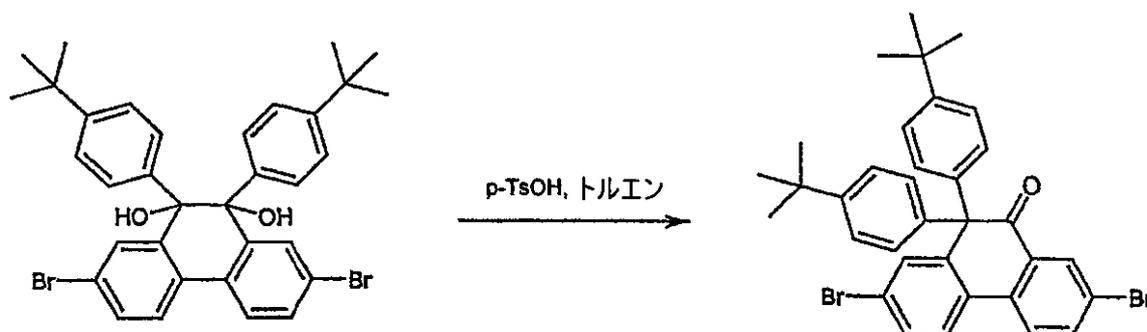
(54.3 mmol) の 2,7-ジブromo-9-ケト-10-(2-エチルヘキシル)-10-ヒドロキシジヒドロフェナントレンを、ゆっくりと滴下して加え、この混合物を室温で30分間攪拌した。続いて、氷で冷却しながら、5.1 ml (81.5 mmol) のヨウ化メチルを、1時間に渡り滴下して加えた。この混合物を、室温で2日間攪拌した後、5 にまで冷却し、90 ml の中濃度 (semi-conc.)  $\text{NH}_4\text{OH}$  を滴下して加え、100 ml の  $\text{MeOH}$  を滴下して加え、この混合物を、氷浴中で30分間攪拌し、この生成物を、吸引しながらろ過し、 $\text{MeOH}$  で洗浄して、真空乾燥器中で60 で乾燥した。粗生成物を、メタノールから数回再結晶した。収量は、17.3 g (理論の65%) であり、>99.8% の純度であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.16 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$ , 1H), 7.78 (m, 4H), 7.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$ , 2H), 3.17 (s, 3H), 1.71 (m, 2H), 1.26 (m, 1H), 1.06 (m, 8H), 0.77 (m, 3H), 0.59 (m, 3H)。

10

【0089】

例5: 2,7-ジブromo-9-ケト-10,10-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ジヒドロフェナントレン(式(1)のモノマーM10)の合成

【化18】



20

【0090】

電磁攪拌機、凝縮器を有する水分離機を備えた250 ml の丸底フラスコ中の80 ml のトルエン中に、200 mg のパラ-トルエンスルホン酸および10 g (15.8 mmol) の2,7-ジブromo-9,10-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,10-ジヒドロキシジヒドロフェナントレンを懸濁させ、水分離機上で3時間沸騰させた。沈殿を吸引しながらろ別し、メタノールで洗浄し、トルエンから2回再結晶して、減圧下で乾燥させた。収量は、6.3 g (理論の65%) で、>99.9% の純度であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.06 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H), 7.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{ Hz}$ , 1H), 7.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{ Hz}$ , 1H), 7.68 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H), 7.55 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H), 7.26 (m, 4H), 6.91 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.83 (m, 4H), 1.26 (s, 18H)。

30

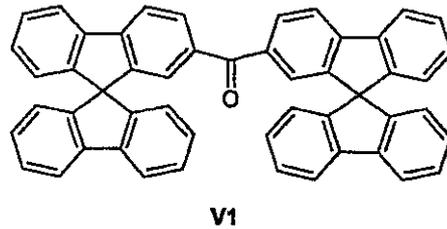
40

【0091】

例6: 成分V1およびV2の配合物(式(1)のCOMP1)

配合物成分V1として、以下のケトンを一例として用いた。この合成は、DE 10317556.3 に既に記載されている。

## 【化 1 9】

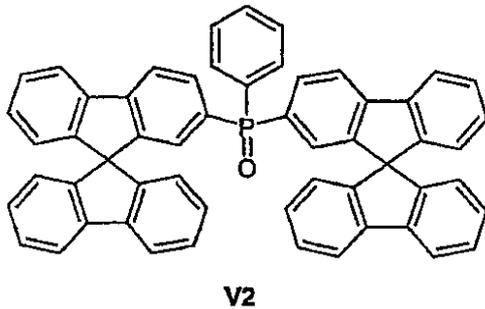


## 【 0 0 9 2】

配合物成分 V 2 として、以下のホスフィンオキシドを一例として用いた。この合成は、  
DE 10330761.3 に記載されている。

10

## 【化 2 0】



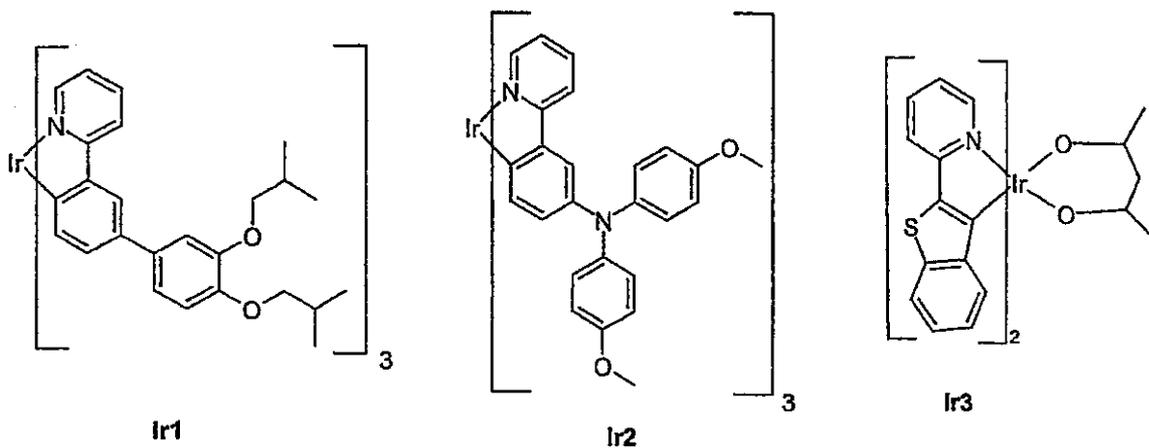
20

## 【 0 0 9 3】

例 7 : 配合物における使用のための構造単位 T R I P 1

一例としてここで用いられる化合物 T R I P 1 は、トリス(フェニルピリジル)イリジウム(III)の誘導体である。これらの化合物の合成は、既に、W0 02/081488 および W0 04/026886 中に記載されている。明瞭にするために、ここで用いたイリジウム錯体を、重ねて以下に示す。

## 【化 2 1】



30

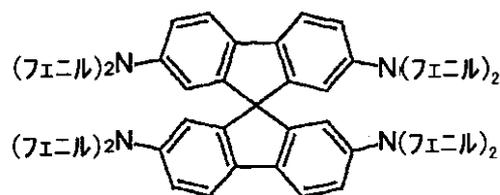
40

## 【 0 0 9 4】

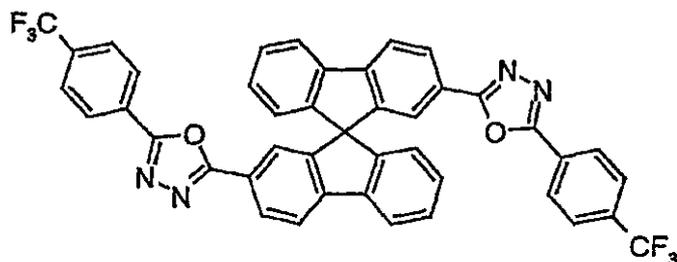
例 8 : さらなる配合物成分

さらなる配合物成分として、スピロトリアリールアミン誘導体 a m i n e 1、およびスピロオキサジアゾール誘導体 O x 1 を使用した。これらの構造を以下に示す。

## 【化 2 2】



Amine1



Ox1

10

## 【0095】

例 9：共役ポリマー POLY 3 の合成

式 (1) ~ (5) の単位を含まず、且つ化合物 TRIP 2 を含まない共役ポリマー POLY 3 の合成は、例えば、出願明細書 WO 02/077060、WO 03/020790 および WO 04/07077 2 中に既に記載されている。

20

## 【0096】

例 10：ポリマー P 1 の合成

WO 03/048224 中に記載されるプロセスに従って、合成を行った。1.9 ml のジオキサソラン、6 ml のトルエンおよび 12 ml の H<sub>2</sub>O 中の、1.6013 g (2 mmol) のモノマー M1、0.8118 g (1.2 mmol) のモノマー M2、0.3035 g (0.4 mmol) のモノマー M5、0.1744 g (0.4 mmol) のモノマー M7、および 2.03 g (2.2 当量) のリン酸カリウム水和物を用いた。0.45 mg の Pd(OAc)<sub>2</sub> および 3.65 mg の P(o-トリル)<sub>3</sub> を触媒として用いた。処理すると、58,000 g/mol の M<sub>n</sub>、および 185,000 g/mol の M<sub>w</sub> (ポリスチレン標準を用いる THF 中での GPC) の分子量を有する、1.57 g のポリマーを与えた。

30

## 【0097】

例 11：ポリマー P 2 の合成

WO 03/048224 中に記載されるプロセスに従って、合成を行った。1.9 ml のジオキサソラン、6 ml のトルエン、および 12 ml の H<sub>2</sub>O 中の 1.2889 g (2 mmol) のモノマー M3、0.7951 g (1.2 mmol) のモノマー M4、0.3035 g (0.4 mmol) のモノマー M5、0.1360 g (0.4 mmol) のモノマー M6、および 2.03 g (2.2 当量) のリン酸カリウム水和物を用いた。0.45 mg の Pd(OAc)<sub>2</sub> および 3.65 mg の P(o-トリル)<sub>3</sub> を触媒として用いた。処理すると、87,000 g/mol の M<sub>n</sub> および 219,000 g/mol の M<sub>w</sub> (ポリスチレン標準を用いる THF 中での GPC) の分子量を有する 1.72 g のポリマーを与えた。

40

## 【0098】

例 12：非共役ポリマー (POLY 1) P 6 および P 7

7.5 のメルトフローインデックスを有するポリスチレン P 6 を、アルドリッチ社から商業的に購入した。ポリ(ビニルベンゾフェノン) P 7 の合成は、Helv. Chim. Acta 1999, 82, 338-346 に従って行った。

## 【0099】

例 13：配合物の調製

混合物を、トルエン中に、所望する比率、および所望する濃度における配合物成分を溶

50

解することにより調製した。溶解プロセスは、60℃、不活性雰囲気下で行った。混合物を単離する（固体成分の再沈殿）ことなく、この溶液を直接加工した。

【0100】

例14：ポリマー発光ダイオード（PLED）の製造

PLEDを製造することができる方法は、例えば、WO 04/037887 およびそこに挙げられる文献中に詳細に記載されている。本発明によるポリマーおよび配合物は、従来技術によるポリマーおよび配合物と比較して、より均質なフィルムを形成することが、ここに見出された。特定の理論に結び付けられることを望まないが、本発明者等は、これは、これらの化合物のより優れた溶解性に起因すると推測する。

【0101】

例15：合成し、用いたポリマーの概要

表1は、合成し、デバイス中で用いたいくつかのポリマーの組成の概要を与える。

【表1】

ポリマー	モノマー			
	P1	50%のM1	30%のM2	10%のM5
P2	50%のM1	30%のM8	10%のM5	10%のM7
P3	50%のM1	30%のM2	10%のM5	10%のM6
P4	50%のM1	30%のM2	10%のM5	10%のM9
P5	50%のM1	50%のM6		
P6	50%のM1	50%のM7		
P7				

表1:いくつかのポリマーの組成の概要

10

20

【0102】

例16：デバイス例

表2は、ポリマーおよび三重項エミッタ、任意にさらなる成分の種々の配合物の概要を与える。

【表 2】

配合物	ポリマー <sup>a</sup>	三重項エミッタ <sup>b</sup>	さらなる成分 <sup>a</sup>	最大効率	U @ 100 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y <sup>c</sup>	寿命 <sup>d</sup>
配合物 1 a)	P1	20% の Ir2		13.55 cd/A	5.0 V	0.62 / 0.38	1000 h
配合物 1 b)	P1	8% の Ir3		3.69 cd/A	5.0 V	0.68 / 0.32	710 h
配合物 2 a)	P2	20% の Ir2		10.56 cd/A	4.4 V	0.62 / 0.38	5900 h
配合物 2 b)	P2	8% の Ir3		4.13 cd/A	4.5 V	0.68 / 0.32	1140 h
配合物 d 3	P3	8% の Ir2		8.79 cd/A	5.8 V	0.68 / 0.32	830 h
配合物 d 4	P4	20% の Ir2		5.89 cd/A	6.5 V	0.62 / 0.38	2500 h
配合物 d 5	P5	8% の Ir3		3.08 cd/A	5.7 V	0.68 / 0.32	480 h
配合物 6 a)	P6	8% の Ir1		7.49 cd/A	6.0 V	0.42 / 0.56	420 h
配合物 6 b)	P6	20% の Ir1		20.0 cd/A	4.5 V	0.40 / 0.58	2000 h
配合物 6 c)	P6	20% の Ir2		6.51 cd/A	5.7 V	0.62 / 0.38	> 10000 h
配合物 7 a)	30% の P7	8% の Ir1	30% の V1 20% の V2 20% の amine1	26.78 cd/A	4.7 V	0.41 / 0.57	2800 h
配合物 7 b)	30% の P7	8% の Ir1	30% の V1 20% の amine1 20% の Ox1	27.40 cd/A	4.1 V	0.38 / 0.59	言及なし

10

20

30

40

【 0 1 0 3 】

表 2 : いくつかのデバイスの結果と、本発明による配合物

<sup>a</sup> ポリマーまたはさらなる配合成分の割合は、三重項エミッタ以外の全ての成分の全組成に基づく

<sup>b</sup> 三重項エミッタの割合は、マトリックス、すなわち、ポリマーまたはポリマーと他の成分の混合物に基づく。

【 0 1 0 4 】

<sup>c</sup> C I E 座標 : Commission Internationale de l'Eclairage from 1931 の色度座標

50

<sup>d</sup> 記載した寿命は、いわゆるLT50値に基づき、すなわち、対応するPLEDが、初期の輝度の50%を有するのみになるまで経過した時間であり、この値は、 $100\text{ cd/m}^2$ の初期輝度を用いて決定された。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
 PCI/EP2004/011888

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/020790 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH; TREACHER, KEVIN;) 13 March 2003 (2003-03-13) the whole document	1-13,15, 18-27
A	-----	14,16,17
A	US 2002/028347 A1 (MARROCCO MATTHEW L ET AL) 7 March 2002 (2002-03-07) the whole document	1-27
	-----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/011888

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

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

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**see annex sheet PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

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

**see additional sheet**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/011888

## Continuation of II.2

Claims: -

The current claim 1 is so unclear (PCT Article 6) that a meaningful search covering its full extent does not appear possible for the following reasons: In general, a claim ends with a full stop. Thereafter it is not possible to continue the same claim. However, precisely this has been done more than once in claim 1: on page 37, line 32 ("represented by...or formula (d)."; a second "end" appears on page 38, line 12 ("is...or Si(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>)].") The square bracket is similarly extraneous. The final "end" appears on page 39, line 2. Moreover, extraneous parentheses appear on page 37, line 30; page 38, line 19; page 38, line 37.

For these reasons the search has taken into consideration the features disclosed up to the first point (page 37, line 32). The definition of the M group has not been taken into account.

The current claims 18-19 relate to a disproportionately large number of possible compounds. In fact they encompass so many alternatives that they appear unclear or too broadly worded (PCT Article 6) to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that can be considered clear and concise, that is to metals of groups 8-10, corresponding to claim 20.

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP2004/011888

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-23, 25-27

organic semiconductors, mixtures, polymers and uses thereof, containing at least one polymer, at least one structural unit L=X and a triplet emitter.

---

2. Claim 24

polymers containing at least one structural unit L=X and 9,9'-spirobifluorene.

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/JP2004/011888

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 02077060	A1	03-10-2002	DE 50200971 D1	14-10-2004
			EP 1381639 A1	21-01-2004
			JP 2004536896 T	09-12-2004
			US 2004135131 A1	15-07-2004
WO 03020790	A2	13-03-2003	DE 10143353 A1	20-03-2003
			EP 1427768 A2	16-06-2004
US 2002028347	A1	07-03-2002	US 2004131886 A1	08-07-2004
			AU 6979001 A	24-12-2001
			CN 1441826 T	10-09-2003
			EP 1297060 A1	02-04-2003
			JP 2004503640 T	05-02-2004
			WO 0196454 A1	20-12-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/011888

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09K11/06 H01L51/30 C07F15/00 H05B33/14 C08G61/00 C08L65/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09K H01L C07F H05B C08G C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	V. CLEAVE ET.AL.: "Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs" ADV. MATER., Bd. 11, Nr. 4, 1999, Seiten 285-288, XP002316107 das ganze Dokument	1-4, 8-12,15, 18-20, 25-27
X	WO 02/077060 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; TREACHER, KEVIN; BECKER, HEINRICH;) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) das ganze Dokument	1-13,15, 18-27
A	----- -/-	14,16,17
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. Februar 2005		18/02/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlean 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Doslík, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	nationales Aktenzeichen
PCT/JP2004/011888	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/020790 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH; TREACHER, KEVIN;) 13. März 2003 (2003-03-13) das ganze Dokument	1-13,15, 18-27
A	-----	14,16,17
A	US 2002/028347 A1 (MARROCCO MATTHEW L ET AL) 7. März 2002 (2002-03-07) das ganze Dokument	1-27
	-----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/011888

## Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

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

1.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung vom Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

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

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/011888

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Der geltende Patentanspruch 1 ist im Sinne des Artikels 6 PCT derart unklar, dass eine sinnvolle Recherche über den vollen Umfang nicht möglich erscheint aus folgenden Gründen: generell wird ein Anspruch mit einem Punkt beendet. Eine Fortführung des gleichen Anspruches ist danach nicht möglich. Dies ist jedoch im Anspruch 1 gleich mehrmals der Fall: auf S.37, Z.32 wird der Anspruch 1 beendet ("...! oder Formel (d) dargestellt wird."); Ein zweites "Ende" findet sich auf S.38, Z.12 ("...! oder Si(R11)(R12) ist.!"). Die eckige Klammer ist ebenfalls nicht nachvollziehbar. Das letzte "Ende" befindet sich auf S.39, Z.2. Desweiteren sind Klammern aufgeführt, die nicht nachvollziehbar sind: S.37, Z.30; S.38, Z.19; S.38, Z.37. Aus diesen Gründen wurden für die Recherche die offenbaren Merkmale bis zum ersten Punkt (S.37, Z.32) berücksichtigt. Die Definition der Gruppe M ist nicht berücksichtigt worden.

Die geltenden Patentansprüche 18-19 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verbindungen. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, dass sie im Sinne von Artikels 6 PCT in einem solche Masse unklar oder zu weitläufig gefasst erscheinen, als dass sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar und knapp gefasst gelten können, nämlich entsprechend Anspruch 20 auf Metalle der Gruppe 8-10.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004 /011888

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

## 1. Ansprüche: 1-23,25-27

Organische Halbleiter, Mischungen, Polymere und deren Verwendungen, enthaltend mindestens ein Polymer, mindestens eine Struktureinheit L=X und einen Triplett-Emitter.

---

## 2. Anspruch: 24

Polymere enthaltend mindestens eine Struktureinheit L=X und 9,9'-Spirobifluoren.

---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011888

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02077060 A1	03-10-2002	DE 50200971 D1	14-10-2004
		EP 1381639 A1	21-01-2004
		JP 2004536896 T	09-12-2004
		US 2004135131 A1	15-07-2004
WO 03020790 A2	13-03-2003	DE 10143353 A1	20-03-2003
		EP 1427768 A2	16-06-2004
US 2002028347 A1	07-03-2002	US 2004131886 A1	08-07-2004
		AU 6979001 A	24-12-2001
		CN 1441826 T	10-09-2003
		EP 1297060 A1	02-04-2003
		JP 2004503640 T	05-02-2004
		WO 0196454 A1	20-12-2001

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 S 3/213 (2006.01)</b>	H 0 5 B 33/14	B
<b>H 0 1 L 51/42 (2006.01)</b>	H 0 1 S 3/20	B
	H 0 1 L 31/04	D

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

(74) 代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(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 100140176

弁理士 砂川 克

(74) 代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74) 代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72) 発明者 ホイン、スザンヌ

ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 バド・ソデン、アム・カールスバウム 2 3

(72) 発明者 ショイリッヒ、レネ

ドイツ連邦共和国、6 4 8 4 6 グロス・ツイマーン、ベルタ・フォン・シュットナー・シュトラ  
ーセ 3 4

(72) 発明者 ビュスィング、アルネ

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、リーデルバッヒャーシュトラーセ 5

(72) 発明者 ファルコウ、オーレリー

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト、レデルハイマー・パルクベーク 1 8

(72) 発明者 ゲルハルト、アンヤ

ドイツ連邦共和国、9 7 2 0 9 ファイトシェヒハイム、ハムボルトシュトラーセ 2 9

(72) 発明者 シュテッセル、フィリップ

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、ホルテンズィエンリング 1 7

(72) 発明者 フェストペパー、ホルスト

ドイツ連邦共和国、3 4 8 3 0 ギルシェルベルク - ピンターシャイト、デンクマルシュトラーセ  
6

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 CC45 DD53 DD59 DD60 DD62 DD64

DD67 FF14

4J002 BG031 CF051 CF181 CF191 CG001 CK021 CL001 CL061 CM041 EZ006

FD206 GQ05

4J032 CA12 CB05 CB12 CC01 CD02 CE03 CG01

5F051 AA11

5F172 AF12

专利名称(译)	用于电致发光的新型材料及其用途		
公开(公告)号	<a href="#">JP2007517079A</a>	公开(公告)日	2007-06-28
申请号	JP2006536042	申请日	2004-10-21
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	ホインズザンヌ ショイリツヒレネ ビュスイングアルネ ファルコウオーレリー ゲルハルトアンヤ シュテッセルフィリップ フェストペバーホルスト		
发明人	ホイン、スザンヌ ショイリツヒ、レネ ビュスイング、アルネ ファルコウ、オーレリー ゲルハルト、アンヤ シュテッセル、フィリップ フェストペバー、ホルスト		
IPC分类号	C09K11/06 C08L101/00 C08K5/56 C08G61/00 H01L51/50 H01S3/213 H01L51/42 C07F15/00 C08G61/02 C08L65/00 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/02 C08G61/04 C08G2261/332 C08L65/00 C09B69/101 C09B69/107 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C09K2211/1408 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1491 C09K2211/185 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0058 H01L51/007 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549		
FI分类号	C09K11/06.660 C09K11/06.680 C08L101/00 C08K5/56 C08G61/00 H05B33/14.B H01S3/20.B H01L31/04.D		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD62 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/FF14 4J002/BG031 4J002/CF051 4J002/CF181 4J002/CF191 4J002/CG001 4J002/CK021 4J002/CL001 4J002/CL061 4J002/CM041 4J002/EZ006 4J002/FD206 4J002/GQ05 4J032/CA12 4J032/CB05 4J032/CB12 4J032/CC01 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CG01 5F051/AA11 5F172/AF12		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚		
优先权	10349033 2003-10-22 DE 102004003008 2004-01-20 DE		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及包含结构单元L = X的有机半导体和从三重态发光的结构单元。与根据现有技术的类似材料相比，本发明的材料具有更好的溶解性并且更容易合成地用于有机发光二极管。

