

(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2015-518653

(P2015-518653A)

(43) 公表日 平成27年7月2日(2015.7.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	B 3K107
C07D 311/82 (2006.01)	H05B 33/14	A 4C062
C09K 11/06 (2006.01)	C07D 311/82 C09K 11/06	C S P 6 9 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2015-503837 (P2015-503837)	(71) 出願人	514135476 ノヴァレッド ゲーエムベーハー ドイツ連邦共和国, O 1 3 0 7 ドレスデン, タツツベルク 49
(86) (22) 出願日	平成25年3月28日 (2013.3.28)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORKS PATENT & TRADEMA RK
(85) 翻訳文提出日	平成26年11月18日 (2014.11.18)	(72) 発明者	ツエルナー,マイク ドイツ連邦共和国, O 1 2 1 7 ドレスデン, シンケルシュトラーゼ 8
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/056785	(72) 発明者	ヴィットケ,イエンス ドイツ連邦共和国, O 1 1 5 9 ドレスデン, シュトレシュトラーゼ 68
(87) 國際公開番号	W02013/149958		
(87) 國際公開日	平成25年10月10日 (2013.10.10)		
(31) 優先権主張番号	12162907.5		
(32) 優先日	平成24年4月2日 (2012.4.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	13150284.1		
(32) 優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機発光素子における半導体化合物の使用

(57) 【要約】

本発明は、式(1)に係る化合物の使用に関するものであって：

【化1】

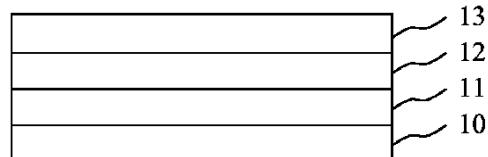
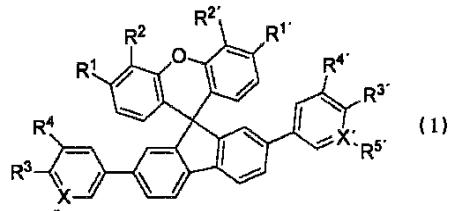
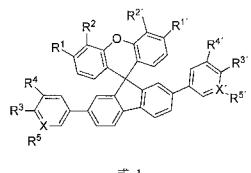


Fig.1

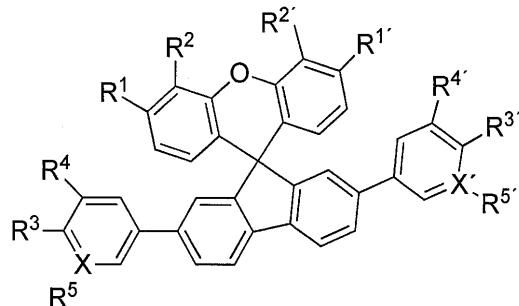
式1に係る上記の化合物は、電子素子内の電子輸送層または電子注入層に含まれ、上記式において、R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}は、いずれも、H、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、およびC₆-C₁₀アリールから独立して選択されるか、あるいは、キサンテン骨格の同一の芳香環上の両置換基が、縮合環2価C₂-C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であり、XおよびX'はCおよびNから独立して選択され、XがCの場合、R⁵はH

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 に係る化合物の使用であって、

【化 1】



10

式 1

式 1 に係る上記の化合物は、電子素子内の電子輸送層または電子注入層に含まれ、
上記式において、R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}は、いずれも、H、C₁ - C₆ アルキル
、C₁ - C₆ ハロアルキル、およびC₆ - C₁₀ アリールから独立して選択されるか、あ
るいは、キサンテン骨格の同一の芳香環上の両置換基が、縮合環2価C₂ - C₁₀ ヒドロ
カルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であり、

20

X および X' は C および N から独立して選択され、

20

X が C の場合、R⁵ は H であり、X' が C の場合、R^{5'} は H であり、X が N の場合、
R⁵ は孤立電子対であり、X' が N の場合、R^{5'} は孤立電子対であり、

20

R³、R⁴、R^{3'}、R^{4'} は、いずれも、H および C₆ - C₁₀ アリールから独立して選択されるが、

20

- R³ および R⁴ は同時にアリールではないと共に、R^{3'} および R^{4'} も同時にアリールではなく、加えて、

20

- X が C の場合、R³ および R⁴ は同時に H でなく、X' が C の場合、R^{3'} および R^{4'}
は同時に H ではないか、または

30

同一のフェニル環またはビリジン環の両置換基は、縮合、置換または非置換の6員芳香
環を示す2価C₄ - C₁₀ ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロ
カルビル基であることを特徴としている。

【請求項 2】

上記電子素子は、基板上に設けられた第1および第2電極と、該第1および第2電極との間に設けられた発光層と、上記発光層と上記第1電極との間に設けられ、式1に係る化合物を含む第1電子輸送層とを含むことを特徴とする請求項1に記載の使用。

30

【請求項 3】

上記第1電子輸送層が、式1に係る化合物から成ることを特徴とする請求項2に記載の使用。

40

【請求項 4】

上記第1電子輸送層が、単一種の化合物から成ることを特徴とする請求項3に記載の使用。

【請求項 5】

上記第1電子輸送層が、正孔プロック層であることを特徴とする請求項2～4のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 6】

上記電子素子が、上記第1電子輸送層と上記第1電極との間に設けられた第2電子輸送
層をさらに含むことを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 7】

50

上記第2電子輸送層が、電子輸送マトリクスと、電気的ドーパントとを含むことを特徴とする請求項6に記載の使用。

【請求項8】

上記第2電子輸送層の上記電子輸送マトリクスが、式1の化合物を含むことを特徴とする請求項7に記載の使用。

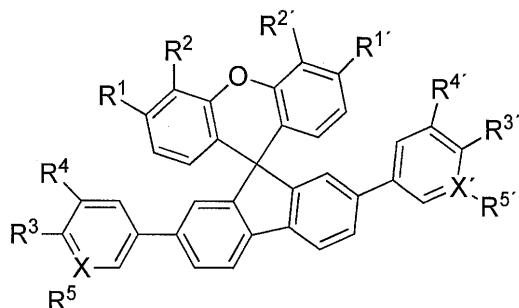
【請求項9】

上記第1電子輸送層が、電気的ドーパントを含むことを特徴とする請求項2～8のいずれか一項に記載の使用。

【請求項10】

少なくとも1つの電気的ドーパントと、式1の化合物とを含む電気的にドープされた半導体材料であって、

【化2】



10

20

式1

上記式において、R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}は、いずれも、H、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆ハロアルキル、およびC₆～C₁₀アリールから独立して選択されるか、あるいは、キサンテン骨格の同一の芳香環上の両置換基が、縮合環2価C₂～C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であり、

XおよびX'はCおよびNから独立して選択され、

XがCの場合、R⁵はHであり、X'がCの場合、R^{5'}はHであり、XがNの場合、R⁵は孤立電子対であり、X'がNの場合、R^{5'}は孤立電子対であり、

R³、R⁴、R^{3'}、R^{4'}は、いずれも、HおよびC₆～C₁₀アリールから独立して選択されるが、

- R³およびR⁴は同時にアリールではないと共に、R^{3'}およびR^{4'}も同時にアリールではなく、加えて、

- XがCの場合、R³およびR⁴は同時にHでなく、X'がCの場合、R^{3'}およびR^{4'}は同時にHではないか、または

同一のフェニル環またはピリジン環の両置換基は、縮合、置換または非置換の6員芳香環を示す2価C₄～C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であることを特徴としている。

【請求項11】

請求項10に記載の電気的にドープされた半導体材料を含んでいる電子素子。

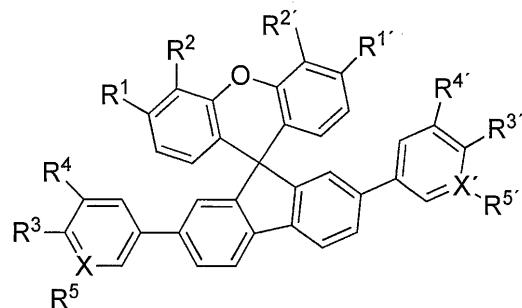
【請求項12】

一般式1に係る構造を有する化合物であって、

30

40

【化3】



式 1

10

上記式において、 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、いずれも、H、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、およびC₆-C₁₀アリールから独立して選択されるか、あるいは、キサンテン骨格の同一の芳香環上の両置換基が、縮合環2価C₂-C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であり、

XおよびX'はCおよびNから独立して選択され、

XがCの場合、 R^5 はHであり、X'がCの場合、 $R^{5'}$ はHであり、XがNの場合、 R^5 は孤立電子対であり、X'がNの場合、 $R^{5'}$ は孤立電子対であり、

20

R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ は、いずれも、HおよびC₆-C₁₀アリールから独立して選択されるが、

- R^3 および R^4 は同時にアリールではないと共に、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ も同時にアリールではなく、加えて、

- XがCの場合、 R^3 および R^4 は同時にHでなく、X'がCの場合、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ は同時にHではないか、または

同一のフェニル環またはピリジン環の両置換基は、縮合、置換または非置換の6員芳香環を示す2価C₄-C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であることを特徴としている。

30

【請求項13】

R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ が、Hであるか、あるいは、 R^2 を伴う R^1 と $R^{2'}$ を伴う $R^{1'}$ とが縮合ベンゾ環を形成することを特徴とする請求項12に記載の化合物。

【請求項14】

R^3 および $R^{3'}$ が、Hおよびフェニルから選択されるか、あるいは、 R^4 を伴う R^3 と $R^{4'}$ を伴う $R^{3'}$ とが縮合ベンゾ環を形成することを特徴とする請求項12または13に記載の化合物。

【請求項15】

R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ がHであると共に、XおよびX'がCであることを特徴とする請求項12～14のいずれか一項に記載の化合物。

40

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

〔I. 発明の背景〕

1987年にTangら(C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987))による効率的な有機発光ダイオード(OLED)が実証されて以来、OLEDは、有望な候補技術から高性能な市販の表示装置および照明装置まで進展した。OLEDは、実質的に有機材料からなる一続きの複数の薄い層が2つの電極の間に設けられている。上記の複数の層は、通常、1nmから5μmまでの範囲の厚さを有する。上記の複数の層は、通常、蒸着によって真空下で形成されるか、あるいは、例えばスピンコート法や印刷によって溶液から形成される。

50

【0002】

OLEDは、発光層に対して、陰極側から電子の形態で荷電粒子が注入されると共に、陽極側から正孔の形態で荷電粒子が注入された後、光を発する。荷電粒子の注入は、外部電圧の印加、その結果生じる発光領域における励起子の生成、および当該励起子の発光再結合に基づいて行われる。少なくとも1つの電極は透明または半透明であり、大半の場合は、透明酸化物（例えば酸化インジウムスズ（ITO）等）や薄い金属層等の形態を有している。

【0003】

OLEDに基づいたフラット・ディスプレイは、パッシブ・マトリクスまたはアクティブ・マトリクスの双方として実現可能である。パッシブ・マトリクス・ディスプレイの場合、例えば横方向のラインが順次選択されること、及び、縦方向のライン上で選択された画像情報アイテムが表示されることによって、画像が生成される。しかし、このようなディスプレイは、技術的な構造上の理由から、100ライン程度のサイズのものに限定されてしまう。

【0004】

ディスプレイに用いられるOLED積層の例は、Duanら（DOI：10.1002/adfm.201100943）によって開示されている。Duanらは、青色OLEDおよび白色OLEDを示している。彼は、唯一の発光層を備えた装置を、二層の発光層および三層の発光層を持つ装置に変更することにより、さらに複雑な素子を積み重ねるという代償を払って、より長い寿命を実現することができた。他の当該技術分野の水準の積層技術については、U.S. 8,784,692 B2、WO 2009 / 107596 A1、および U.S. 2008 / 0203905に開示されている。

【0005】

ディスプレイ以外に、OLEDは照明にも用いられており、現在利用可能な製品は、暖色系の白色に対して45（1m/W）までの効率を有している。

【0006】

効率ならびに動作寿命は着実に向上している。動作寿命が長くなったことに伴って、OLEDをより高い電流密度で駆動することができると共に、単位面積あたりの光度が高いものを得ることが可能となる。たとえ素子が高い電力変換効率を有していても、その電力変換効率は未だに100%よりかなり低い。それゆえ、高電流密度は、動作温度が高いことを意味する。

【0007】

Xie Linghai（解令海）らは、熱安定性が増したOLED用の材料であって、スピロキサンテンに基づくOLED用の材料を開示している（CN101440082Aの要約）。本文献は、3つの合成手順を含む6つの化合物を開示しているが、開示されたそれらの化合物についての具体的なデータ（そのガラス転移温度または融点等）が記載されていない。そして、1つの化合物がOLEDの発光層に使用されている。引用文献中において、スピロキサンテンの核を含む種々の多くの化合物をOLEDに使用することが示唆されている。しかしながら、それらのどの化合物が、電子素子において一般的に有用であるのかが依然として不明である。具体的には、それらのどの化合物が、発光に直接結びつかない特定の機能（電子輸送層等として）に適したものに成り得るかについては依然として不明である。特に不明であるのは、記載された化合物における正孔プロック機能のための深いHOMOが欠如しているため、発光層と陰極との間のドープされていない層として、それらの化合物が一般的に適用可能か否かである。開示された化合物の少なくともいくつかを、電気的にドープされた層に首尾よく使用できるか否か、特に高分子量を有する技術的に有利な分子ドーパントと組み合わせて首尾よく使用できるか否か、ということも不明である。さらに、欠測値を考慮すると、提案された全ての化合物が、該化合物を用いる素子の高い熱的安定性をもたらすことができるかどうかも不明である。

【発明の概要】**【本発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【0008】

本発明の目的は、動作電圧が低く、高効率を有する電子素子を提供することであり、特に、動作電圧が低く、電力効率が高く、それと同時に、熱特性に優れたOLEDを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

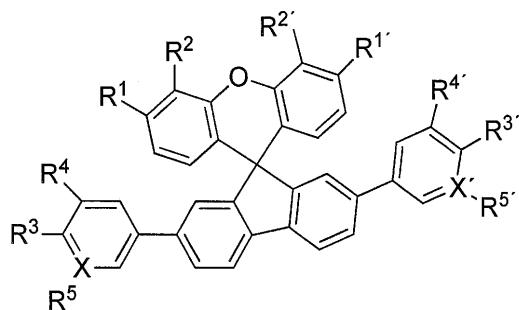
〔I I . 発明の概要〕

従来技術の課題は、式1に係る化合物を使用することによって解決される。

【0010】

【化1】

10



式1

20

【0011】

式1に係る上記の化合物は、電子素子内の電子輸送層または電子注入層に含まれ、上記式において、R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}は、いずれも、H、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、およびC₆-C₁₀アリールから独立して選択されるか、あるいは、キサンテン骨格の同一の芳香環上の両置換基が、縮合環2価C₂-C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であり、

XおよびX'はCおよびNから独立して選択され、

XがCの場合、R⁵はHであり、X'がCの場合、R^{5'}はHであり、XがNの場合、R⁵は孤立電子対であり、X'がNの場合、R^{5'}は孤立電子対であり、

R³、R⁴、R^{3'}、R^{4'}は、いずれも、HおよびC₆-C₁₀アリールから独立して選択されるが、

- R³およびR⁴は同時にアリールではないと共に、R^{3'}およびR^{4'}も同時にアリールではなく、加えて、

- XがCの場合、R³およびR⁴は同時にHでなく、X'がCの場合、R^{3'}およびR^{4'}は同時にHではないか、または

同一のフェニル環またはピリジン環の両置換基は、縮合、置換または非置換の6員芳香環を示す2価C₄-C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基であることを特徴としている。

40

【0012】

上記電子素子は有機発光素子であることが好ましい。

【0013】

アルキルは、直鎖アルキルまたは分枝アルキルであってもよく、環構造を含んでいてよい。アルキル置換基の例として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、シクロヘキシル、及びシクロヘキシル等が挙げられる。ハロゲン化アルキルの具体的な例として、パーフルオロ化アルキル等が挙げられる。パーフルオロ化アルキルとしては、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、及びパーフルオロ-t-ブチル等が挙げられる。アリールは1つの芳香環を含み、置換されてもよいし、置換されなくてもよい。置換基が存在する場合、該置換基は、炭素原子の総数に含まれる。アリールの例として、フェニ

50

ル、トリル、キシリル、および tert - ブチルフェニル等が挙げられる。式 1 の化合物が好ましく、プライム符号 (prime sign) のみが異なる同じ名称を持つ置換基 (たとえば、R¹ や R^{1'} 等) は同じである。より好ましくは、次の構成を有する化合物を使用することである。すなわち、R¹、R²、R^{1'}、R^{2'} が H であるか、または、R² を伴う R¹ と R²' を伴う R^{1'} とが縮合ベンゼン環を形成する化合物を使用することがより好ましい。式 1において、R³ および R^{3'} が H およびフェニルから選択されるか、または R⁴ を伴う R³ と R⁴' を伴う R^{3'} とが縮合ベンゼン環を形成する化合物を使用することがより好ましい。式 1 を有し、R³ および R^{3'} が H およびフェニルから選択されるか、または R⁴ を伴う R³ と R⁴' を伴う R^{3'} とが縮合ベンゼン環を形成し、R¹、R²、R^{1'}、R^{2'} が H であり、X および X' が C である化合物を使用することが最も好ましい。「縮合ベンゼン環」という文言は、後述する実施例の C 1 および C 4 の化合物で説明することができる。C 4 は C 1 の誘導体と考え、R² を伴う R¹ と R²' を伴う R^{1'} とが縮合ベンゼン環を形成する。

10

【0014】

式 1 に係る化合物を有機発光において使用することが第 1 の好ましい使用であって、電子素子は、基板上に設けられた第 1 および第 2 電極と、該第 1 および第 2 電極との間に設けられた発光層と、上記発光層と上記第 1 電極との間に設けられ、式 1 に係る化合物を含む発光しない第 1 電子輸送層とを含んでいる。

20

【0015】

上記第 1 電子輸送層が、式 1 に係る化合物から成ることが好ましい。上記第 1 電子輸送層が、単一種の化合物から成ることがより好ましい。好適な形態では、上記第 1 電子輸送層は正孔プロック層である。これは、上記発光層から上記第 1 電子輸送層へ正孔を注入するための電位障壁があることを意味している。上記障壁は、通常の動作状態において、本質的に全ての正孔が、上記発光層から上記第 1 電子輸送層へ注入されるのを抑える（プロックする）のに十分な高さを有している。上記電子輸送層は、公称厚さが 50 nm 未満の薄さで設けられていてもよく、30 nm 未満の薄さであることが好ましい。

20

【0016】

あるいは、またはさらに、上記電子素子は、上記第 1 電子輸送層と上記第 1 電極との間に設けられた第 2 電子輸送層をさらに含んでいる。好適な形態では、上記発光層、上記第 1 電子輸送層および上記第 2 電子輸送層が、各層間において直接的に接触することによって連続した層を形成している。

30

【0017】

さらに、上記第 2 電子輸送層は、少なくとも 2 つの異なる化合物を含み、そのうちの一つは電子輸送マトリクスとして機能し、もう一方は電気的ドーパントとして機能する。電気的ドーパントは、素子内のマトリクスの電気特性（特に伝導率および / または荷電注入特性）を向上させる化合物である。

30

【0018】

上記第 2 電子輸送層は、電子輸送マトリクスと電気的ドーパントとを含んでいることが好ましい。上記第 2 電子輸送層の上記電子輸送マトリクスは、式 1 の化合物を含んでいることがより好ましい。上記第 1 電子輸送層は、電気的ドーパントを含んでいることがさらに好ましい。

40

【0019】

本発明のさらなる目的は、少なくとも 1 つの電気的ドーパントと式 1 の化合物とを含む電気的にドープされた半導体材料を提供することである。電気的ドーパントは、純粋に電子輸送マトリックスのみから成る層と比較して、ドープされた層内を移動可能な電子の濃度を増加させる酸化還元 n 型ドーパントであることが好ましい。

【0020】

本発明のさらなる目的は、式 1 を有する化合物を含む電子素子を提供することである。本発明の別の目的は、本発明に係る電気的にドープされた半導体材料を含む電子素子を提供することである。本発明の別の目的は、式 1 を有するマトリクスを含有する電気的にド

50

ープされた半導体材料を含む電子素子を提供することである。本発明の別の目的は、一般式1に係る構造を有する化合物を提供することである。

【発明の効果】

【0021】

【III. 発明の効果】

表1は実施例においてより詳細に記載される素子の実験結果をまとめたものである。電子素子の電子輸送層に使用するためには、上述したCN101440082Aの先行技術において用いられる、OLEDのために一般的に提案された化合物から合理的に化合物を選択しなければならないことが表に示されている。

【0022】

【表1】

表1

コード	式	電圧 (V) (20 nm HBL)	電圧 (V) (10 nm HBL)	T _g °C
C1		4.0	3.7	121
C2		4.3	4.0	136
C3		4.0	3.8	142
C4		4.2	3.9	164
C5		4.3	4.0	176
C6		4.1	3.8	113
E1		5.8	5.6	118
E3		5.0	4.7	105

【0023】

例えば、非常に類似した異性化合物であるC2およびE1は、(CVによって計測した酸化還元電位に関する)LUMO準位も非常に類似しているが、意外にも電子輸送マトリ

クスとしては大きく異なる特性を示していることが分かった。したがって、式1は、高い電子輸送能力を示す一般的な構造を表している。

【0024】

中でも、式1の化合物は、高いガラス転移温度を示しており、それによって素子の熱安定性が高くなる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

[IV. 図面の簡単な説明]

【図1】本発明を適用可能な素子の概略図である。

10

【図2】本発明を適用可能な素子の概略図である。

【図3】本発明に係る化合物C3の¹H NMRスペクトルを示している。

【図4】本発明に係る化合物C1の¹H NMRスペクトルを示している。

【図5】本発明に係る化合物C2の¹H NMRスペクトルを示している。

【図6】比較化合物E1の¹H NMRスペクトルを示している。

【図7】比較化合物E3の¹H NMRスペクトルを示している。

【図8】本発明に係る化合物C6の¹H NMRスペクトルを示している。

【図9】本発明に係る化合物C4の¹H NMRスペクトルを示している。

【図10】本発明に係る化合物C5の¹H NMRスペクトルを示している。

【図11】本発明に係る実施例および比較例の印加バイアスに対する電流密度を示している。

20

【図12】本発明に係る実施例および比較例の輝度密度に対する印加バイアスを示している。

【発明を実施するための形態】

【0026】

[V. 発明の詳細な説明]

(素子構造)

図1は、陽極(10)、発光層を含む有機半導体層(11)、電子輸送層(ETL)(12)、および陰極(13)を積層したものを示す。後述するように、図示されている層間に、他の層が挿入されていてもよい。

【0027】

図2は、陽極(20)、正孔注入輸送層(21)、電子プロッキング機能を兼ねることも可能な正孔輸送層(22)、発光層(23)、ETL(24)、および陰極(25)を積層したものを示す。後述するように、図示されている層間に、他の層が挿入されていてもよい。

30

【0028】

「素子」という文言は有機発光ダイオードを含んでいる。

【0029】

(材料特性 - エネルギー準位)

イオン化ポテンシャル(IP)を測定する方法は、紫外光分光法(UPS)である。通常は、固体の材料のイオン化ポテンシャルを測定するが、気相で材料のIPを測定することも可能である。双方の値は、固体の作用(例えば、光イオン化過程の間に生成される正孔の分極エネルギー)によって差別化される。分極化工エネルギーの一般的な値はおよそ1eVであるが、上記双方の値には、もっと大きな不一致が生じ得る。IPは、光電子の運動エネルギー(すなわち、最も弱く結合された電子のエネルギー)が大きい領域における光電子放出スペクトルの始まりに関係する。UPSに関連する方法である電子親和力(EA)を測定するために逆光電子分光法(IPE)を用いてもよい。しかし、この方法はあまり一般的ではない。溶液における電気化学的方法による測定は、固体における酸化電位(E_x)および還元電位(E_{red})の測定の代替法である。適当な方法は、例えばシクロボルタンメトリー(cyclo-voltammetry)である。酸化還元電位を電子親和力およびイオン化ポテンシャルに変換するために、次の簡単なルールがそれぞれよく用いられて

40

50

いる。すなわち、 $I_P = 4.8 \text{ eV} + e^* E_{\infty}$ (vs. フェロセニウム / フェロセン (Fc^+ / Fc)) および $E_A = 4.8 \text{ eV} + e^* E_{red}$ (vs. Fc^+ / Fc) (B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) 参照)。他の基準電極または他の酸化還元対が用いられている場合に、電気化学電位を補正するための方法が知られている (A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe (2000) 参照)。使用される溶液の影響に関する情報は、N.G. Connolly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996) に開示されている。「HOMOのエネルギー」 $E_{(HOMO)}$ および「LUMOのエネルギー」 $E_{(LUMO)}$ という文言を使用するのが厳密には正確ではない場合であっても、それぞれをイオン化エネルギーおよび電子親和力 (クープマンの定理) の同義語として使用することは一般的である。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力は、大きな値であるほど、放出される電子または吸収される電子の各々より強い結合を表すように与えられるということを考慮する必要がある。フロンティア分子軌道のエネルギーースケール (HOMO, LUMO) は、これと反対である。それゆえ、概算で、 $I_P = -E_{(HOMO)}$ および $E_A = E_{(LUMO)}$ とすることは妥当である。任意の電位は、固体のポテンシャルに相当する。

10

【0030】

(基板)

基板は、可撓性若しくは剛性、透明、不透明、反射性、または半透明であってもよい。基板が OLED によって生成された光を透過させる必要がある場合 (ボトム・エミッション型の場合) は、基板は透明または半透明である必要がある。OLED によって生成された光が基板とは反対側から放射される場合 (所謂、トップ・エミッション型の場合) 、基板は不透明であってもよい。OLED も透明であってもよい。基板は、陰極に隣接して配置されていてもよいし、あるいは、陽極に隣接して配置されていてもよい。

20

【0031】

(電極)

電極は、陽極および陰極であり、これらは一定量の伝導率を示す必要があり、導体であることが好ましい。「第1電極」は陰極であることが好ましい。素子の外部への光透過を可能にするように、少なくとも一方の電極は半透明または透明である必要がある。代表的な電極は、複数の層または積層したものであり、これらの層は、金属および / または透明な伝導性酸化物を含んでいる。他に考えられる電極は、薄いバスバー (例えば、薄い金属グリッド) からなり、一定の伝導率を有する透明材料 (例えば、グラフェン、カーボンナノチューブ、またはドープ有機半導体等) によって、バスバー間は充填 (被覆) されている。

30

【0032】

一形態では、陽極が基板に最も近接している電極であり、非反転構造と呼ばれている。他の形態では、陰極が基板に最も近接している電極であり、反転構造と呼ばれている。

【0033】

陽極の代表的な材料は、ITO および Ag である。陰極の代表的な材料は、Mg : Ag (Mg が 10 vol %) 、Ag、ITO、および Al である。混合体や多層を成すものも可能である。

40

【0034】

陰極は、Ag、Al、Mg、Ba、Ca、Yb、In、Zn、Sn、Sm、Bi、Eu および Li から選択される金属を含んでいることが好ましく、Al、Mg、Ca および Ba から選択される金属を含んでいることがより好ましく、Al および Mg から選択される金属を含んでいることがさらに好ましい。また、陰極が Mg および Ag の合金を含んでいることも好ましい。

【0035】

(正孔輸送層 (HTL))

正孔輸送層は、陽極または CGL から発光層 (LEL) まで正孔を輸送する半導体であって、大きなギャップを持つ半導体を含んでいる層である。HTL は、陽極と LEL との

50

間、または、CGLの正孔生成側とLELとの間に設けられている。HTLは、例えばp型ドーパント等の他の材料と混合可能であり、この場合、HTLはp型にドープされていると言われる。HTLは、複数の層から構成されていてもよく、これら複数の層は異なる組成を持つものであってもよい。HTLをp型にドープすることにより、自身の抵抗率を低減し、ドープされていない半導体における高抵抗率に起因する電力損失を防ぐことができる。ドープされたHTLは、抵抗率を大幅に増大させずに極めて厚く（最大1000nm以上の厚さに）形成することができるため、光学スペーサとして用いることもできる。

【0036】

（正孔注入層（HIL））

正孔注入層は、陽極またはCGLの正孔生成側から隣接するHTLへの正孔の注入を促進する層である。一般的に、HILは極めて薄い層（<10nm）である。正孔注入層は、p型ドーパントだけがドープされた純粋な層（pure layer）であってもよく、厚さはおよそ1nmであってもよい。HTLがドープされている場合、HTLによって正孔の注入機能がすでに果たされているため、HILは必ずしも必須ではない。

10

【0037】

（発光層（LEL））

発光層は、少なくとも1つの発光材料を含んでいる必要があり、任意で別の層を含んでもよい。LELが2つ以上の材料の混合体を含む場合、荷電粒子の注入は異なる材料（例えば、発光体ではない材料）において生じ得る。あるいは、荷電粒子の発光体への注入が直接的に生じることもある。LELまたは隣接するLELの内部で多くの異なるエネルギー転移プロセスが生じることがあり、これによって異なるタイプの発光を引き起こす。例えば、ホスト材料において励起子が形成され、その後、一重項励起子または三重項励起子として発光材料に転送され得る。この場合、発光材料は、一重項発光体または三重項発光体となり得、その結果、発光する。より高効率にするために、異なるタイプの発光体の混合体を用いてもよい。発光体ホストおよび発光体ドーパントからの発光を用いることによって、混合光を実現し得る。

20

【0038】

複数のブロッキング層を用いることによって、LELにおける荷電粒子の閉じ込めを改善させてもよい。これらのブロッキング層については、US7,074,500B2にさらに説明されている。

30

【0039】

（電子輸送層（ETL））

電子輸送層は、陰極またはCGLから発光層（LEL）まで電子を輸送する役割を果たす半導体であって、大きなエネルギー・ギャップを有する半導体を含んでいる層である。ETLは、陰極とLELとの間、またはCGLの電子生成側とLELとの間に設けられている。ETLに電気的n型ドーパントを添加することが可能であり、この場合、ETLは、n型にドープされていると言われる。ETLは、異なる組成を有する複数の層から構成されていてもよい。ETLは、電気的n型にドープされることにより、抵抗率が低減し、および/または、隣接する層に電子を注入する能力が向上し、ドープされていない半導体における高抵抗率（および/または低い注入能力）に起因する電力損失を防ぐことができる。ドープされたETLは、抵抗率を大幅に増大させずに極めて厚く（最大1000nm以上の厚さに）形成することができるため、光学スペーサとして用いることもできる。

40

【0040】

本発明は、式1に係る化合物もETLに用いている。当該化合物は、ETLの全層または副層において、他の材料と組み合わせて用いてもよい。

【0041】

正孔ブロッキング層および電子ブロッキング層は、従来通り、用いることができる。

【0042】

本発明の一形態では、ETLは、第1ETL（ETL1）と第2ETL（ETL2）との2層を含んでいる。ETL1はETL2よりLELに近接している。ETL1は、式1

50

に係る化合物を含むことが好ましく、式1に係る材料のみから成ることがより好ましい。ETL1は、ETL2よりも基板に近接していることも好ましい。

【0043】

その代わりに、またはさらに、ETL2は、式1に係る化合物を含んでいてもよい。ETL2は、電気的にドープされていることが好ましい。

【0044】

ETL1とETL2とは、式1に係る同一の化合物を任意で含んでいてもよい。

【0045】

異なる機能を有する他の層を含んでいてもよいし、素子の構造は当業者にとって知られているようにアレンジしてもよい。例えば、電子注入層(EIL)を、陰極とETLとの間に設けてもよい。また、EILは本出願の発明に係るマトリクス化合物を含んでいてもよい。

10

【0046】

(荷電生成層(CGL))

OLEDは、電極と併せて、反転接続として、あるいは積層OLEDにおける接続ユニットとして、用いることができるCGLを含んでいてもよい。CGLは、最も異なる構造および名称を有していてもよい。その例として、pn接合、接続ユニット、トンネル接合等が挙げられる。最良の例としては、US2009/0045728A1およびUS2010/0288362A1に開示されているpn接合が挙げられる。金属層および/または注入層を用いてもよい。

20

【0047】

(積層OLED)

OLEDがCGLによって分離された2つ以上のLELを含んでいる場合、OLEDは積層OLEDと呼ばれ、そうでなければ單一ユニットOLEDと呼ばれる。最も近い2つのCGLの間、または電極と当該電極に最も近いCGLとの間の層群は、エレクトロルミネッセンス・ユニット(ELU)と呼ばれる。それゆえ、積層OLEDは、陽極/ELU₁/ {CGL_x/ELU_{1+x}}_x/陰極(xは、正の整数)と記載することができる。なお、CGL_xまたは各ELU_{1+x}は、同じまたは異なっていてもよい。さらにCGLは、US2009/0009072A1に開示されているように、隣接する2つのELU層によって形成されていてもよい。また、積層OLEDについては、US2009/0045728A1やUS2010/0288362A1等において説明されているので、これらの文献を参照すればよい。

30

【0048】

(有機層の蒸着)

本発明に係るディスプレイのいかなる有機半導体層も、周知の技術(例えば、真空熱蒸着(VTE)、有機気相蒸着、レーザ励起熱転写、スピンドルコーティング、ブレード・コーティング、スロット・ダイ・コーティング、インクジェット印刷等)を用いて蒸着することができる。本発明に係るOLEDを作製する好適な方法は、真空熱蒸着である。

【0049】

ETLは、蒸着によって形成されることが好ましい。ETLに追加の材料を用いる場合は、ETLは、電子輸送マトリクス(ETM)と当該追加の材料との共蒸着によって形成されることが好ましい。上記の追加の材料は、ETLに均質的に混ぜてもよい。本発明の一形態では、上記の追加の材料は、ETLにおいて濃度のバラツキを有していてもよい(積層体の厚さ方向に濃度が変化するような濃度のバラツキ)。ETLは、複数の副層で構成されていてもよい(一部(すべてではない)の副層が追加の材料を含む)。

40

【0050】

(電気的ドーピング)

本発明は、有機半導体層の電気的ドーピングに加えて、または、有機半導体層の電気的ドーピングと組み合わせて使用することができる。

【0051】

50

最も信頼性が高く、かつ、効率的なOLEDは、複数の電気的ドープ層を含むOLEDである。一般に、電気的ドーピングとは、電気特性、特にドーパントなしの純粋な荷電輸送マトリクスと比較して、ドープ層の伝導率および/または注入能力が向上することを意味する。電気的ドーピングは、狭義では、通常、酸化還元ドーピングまたは荷電輸送ドーピングと呼ばれ、正孔輸送層に適当なアクセプター材料がドープ(p型ドープ)されるか、電子輸送層にドナー材料がドープ(n型ドープ)される。酸化還元ドーピングによって、有機固体における荷電粒子の密度(したがって、伝導率)を顕著に増大させることができる。つまり、酸化還元ドーピングは、ドープされていないマトリクスの荷電粒子密度と比較して、半導体マトリクスの荷電粒子密度を増加させる。有機発光ダイオードにおいて、ドープされた荷電粒子輸送層(アクセプターのような分子の混合物による正孔輸送層のp型ドーピング、ドナーのような分子の混合物による電子輸送層のn型ドーピング)の使用については、例えばU.S. 2008/203406およびU.S. 5,093,698に開示されている。

10

【0052】

U.S. 2008/227979は、無機ドーパントおよび有機ドーパントを用いた有機輸送材料の荷電輸送ドーピングについて詳細に開示している。基本的には、有効電子輸送は、ドーパントからマトリクスへと行われ、これによりマトリクスのフェルミ準位が増大する。p型ドーピングにおける効率的な輸送の場合、ドーパントのLUMOエネルギー準位は、マトリクスのHOMOエネルギー準位よりも低いか、少なくともマトリクスのHOMOエネルギー準位よりも僅かに高い(0.5eV以下)ことが好ましい。n型ドーピングの場合、ドーパントのHOMOエネルギー準位は、マトリクスのLUMOエネルギー準位よりも高いか、少なくともマトリクスのLUMOエネルギー準位よりも僅かに低い(0.5eV以上)ことが好ましい。ドーパントからマトリクスへのエネルギー転移のためのエネルギー準位の差は、+0.3eV未満であることがさらに望ましい。

20

【0053】

公知のドープされた酸化還元正孔輸送材料の一般例は：テトラフルオロ-テトラシアノキノンジメタン(F4TCNQ)(LUMO準位がおよそ-5.2eV)によってドープされた銅フタロシアニン(CuPc)(HOMO準位がおよそ-5.2eV);F4TCNQによってドープされた亜鉛フタロシアニン(ZnPc)(HOMO=-5.2eV);F4TCNQによってドープされたa-NPD(N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン)。2,2'--(ペルフルオロナフタレン-2,6-ジイリデン)ジマロノニトリル(PD1)によってドープされたa-NPD。2,2',2'''-(シクロプロパン-1,2,3-トリイリデン)トリス(2-(p-シアノテトラフルオロフェニル)アセトニトリル)(PD2)によってドープされたa-NPDである。本出願においてp型ドーピングする場合の素子例は、すべて5モル%のPD2によってp型ドーピングされたものである。

30

【0054】

公知のドープされた酸化還元電子輸送材料の一般例は：アクリジンオレンジベース(AOB)によってドープされたフルエレンC60;ロイコクリスタルバイオレットによってドープされたペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-3,4,9,10-ジアンハイドライド(PTCDA);テトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジナート)ジタングステン(II)(W₂(h_{pp})₄)によってドープされた2,9-ジ(フェナントレン-9-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン;3,6-ビス-(ジメチルアミノ)-アクリジンによってドープされたナフタレンテトラカルボン酸ジアンハイドライド(NTCDA);ビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン(BEDT-TTF)によってドープされたNTCDAである。

40

【0055】

本発明においては、本発明に係るETLマトリクスに対して強還元性n型ドーパントで電気的ドーパントを行うことが好ましい。200を超える相対的な分子量を有する分子n

50

型ドーパントがより好ましい。この場合、隣接する層へのドーパントの拡散が実質的に抑制される。本発明に係る電気的にドープされた半導体材料において最も好ましいn型ドーパントは、強還元性金属錯体である。強還元性金属錯体の例として、W₂(h_{pp})₄等が挙げられ、これは、THF中におけるFc+/Fc標準に対して、サイクリック・ボルタノメトリー(CV)によって計測された酸化還元電位が-2.0V未満(つまり、-2.0Vより負側)である。

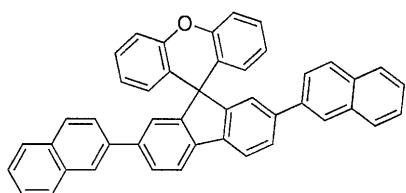
【0056】

本発明の好ましいETLマトリクス化合物は以下のものである:

【0057】

【化2】

10

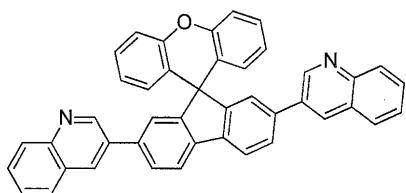


C1

【0058】

20

【化3】

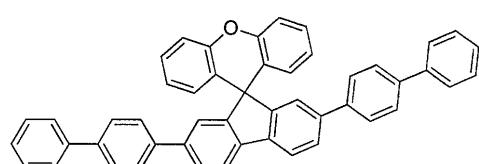


C2

30

【0059】

【化4】

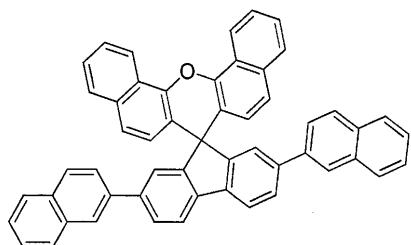


C3

40

【0060】

【化5】

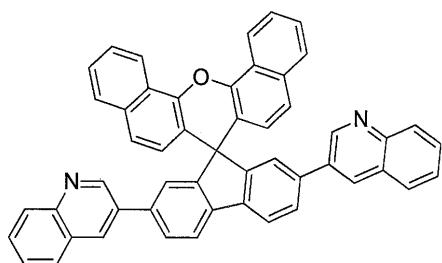


C4

10

【0061】

【化6】

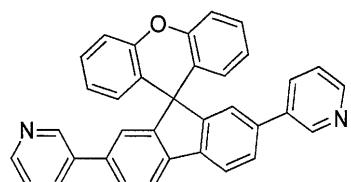


C5

20

【0062】

【化7】



C6

30

【0063】

C3およびC1が最も好ましい化合物である。

【実施例】

【0064】

〔V I . 実施例〕

〔合成手順〕

全ての取り扱いは、乾燥脱気溶媒（溶媒精製システム（S P S）品質）を使用する以外は、市販の薬品をさらに精製することなく、完全に乾燥させたガラス容器内においてアルゴン下にて行った。500 . 13 M H zにおいて、および5 . 31 p p mを基準にして¹H - N M Rスペクトルを検出した。

【0065】

〔1 . 1 スピロキサンテンの合成手順〕

（一般的な合成経路）

【0066】

40

【化8】



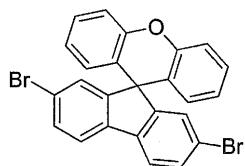
【0067】

(2,7-ジブロモスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン]の合成)

10

【0068】

【化9】



【0069】

フラスコにて、2,7-ジブロモ-9H-フルオレン-9-オン（50.0 g、147.9 mmol、1.0 eq）とフェノール（134.2 g、1.43 mol、9.6 eq）を混ぜ合わせた。そして、メタンスルホン酸（56.9 g、592 mmol、4.0 eq）を加えた。混合物を4日間、135 °Cにて攪拌し、その後冷却した。500 mLの水と300 mLのジクロロメタンを加えた。混合物を室温にて1時間攪拌した。淡い白色の固体が沈殿すると、該沈殿物を濾過し、濾液が無色になるまでメタノールで洗浄した。固体を200 mLの温かいエタノールで粉状にし、温かいうちに濾過した。固体をエタノールで洗浄し、その後、減圧下にて乾燥させた。

【0070】

目標化合物は44.4 g (61%) の白色固体として生成された。

融点：265 °C (TGA-DSC、ピーク)。

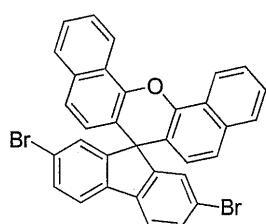
30

【0071】

(2',7'-ジブロモスピロ[ジベンゾ[c,h]キサンテン-7,9'-フルオレン]の合成)

【0072】

【化10】



40

【0073】

不活性アルゴン雰囲気下において、メタンスルホン酸（7.7 mL、11.40 g、4.0 eq、118.6 mmol）を、ナフタレン-1-オール（ol）（17.06 g、4.0 eq、118.3 mmol）と、2,7-ジブロモ-9H-フルオレン-9-オン（10.00 g、1.0 eq、29.6 mmol）との混合物に、一度に加えた。混合物を150 °Cまで加熱し、これをアルゴン雰囲気下で21時間維持した。室温まで冷却した後、水（200 mL）およびジクロロメタン（500 mL）を加え、層を分離し、有機層を

50

水 (1 × 1 0 0 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させた。

【0074】

溶媒を真空中で除去し、残渣を酢酸エチル (400 mL) に入れ、5分間還流し、固体を濾過で分離した。温かい酢酸エチル (1 × 1 0 0 mL) で洗浄し、乾燥させた後、2', 7'-ジブロモスピロ [ジベンゾ [c, h] キサンテン - 7, 9'-フルオレン] を得た。

収率：13.9 g (79%)

融点：403 (TGA-DSC、ピーク)

R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}が水素または縮合ベンゼン環以外の式1に係る他の化合物は、それぞれ置換フェノールを使用して簡単に生成可能である。例えば、3-アルキルフェノールを用いて2', 7'-ジブロモ - 3', 6'-ジ-アルキルスピロ [フルオレン - 9, 9'-キサンテン] を生成する。

【0075】

(鈴木カップリングの一般的方法)

2', 7'-ジブロモスピロ [フルオレン - 9, 9'-キサンテン] または2', 7'-ジブロモスピロ [ジベンゾ [c, h] キサンテン - 7, 9'-フルオレン] のいずれかと、所望の生成物に対応するボロン酸とをフラスコ内にて混合した後に排出した。アルゴンで再び満たした後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0) とトルエンとを加えた。最後に、脱気水性2M炭酸カリウム溶液を滴下した。混合物を85まで加熱し、19時間維持した。薄層クロマトグラフィー (TLC) により確認して反応を完了した。

【0076】

混合物を室温まで冷却した。別段の記載がない限り、水2部に対して酢酸エチル3部を加えた。混合物を30分間激しく攪拌した。固体を濾過し、濾液が無色になるまでメタノールで洗浄した。固体を酢酸エチルで粉状にした。真空で乾燥させた後、灰色がかった固体が得られた。高真空勾配昇華によってさらに精製させることに成功した。化合物は、白色～黄白色の結晶性固体として得られた。

【0077】

2', 7'-ジ ([1, 1'-ビフェニル] - 4-イル) スピロ [フルオレン - 9, 9'-キサンテン] (C3)

2', 7'-ジブロモスピロ [フルオレン - 9, 9'-キサンテン] : 20.0 g (1.0 eq, 40.8 mmol)

1, 1'-ビフェニル - 4-イル - ボロン酸 : 16.2 g (2.0 eq, 81.6 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 2.83 g (6 mol %, 2.45 mmol)

2M K₂CO₃ : 45.1 g (8.0 eq, 326.4 mmol)

トルエン : 400 mL

収率 : 25.8 g (99%)、昇華前 : 灰色がかった固体、昇華後 : 白色の結晶性固体

融点 : 297 (示差走査熱量測定 (DSC)、ピーク)

ガラス転移 : 142 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー : THF中にて -2.63 [V vs. Fc⁺ / Fc] で還元

図3に¹H-NMR (CDCl₃) を示す。

【0078】

2', 7'-ジ (ナフタレン - 2-イル) スピロ [フルオレン - 9, 9'-キサンテン] (C1)

2', 7'-ジブロモスピロ [フルオレン - 9, 9'-キサンテン] : 21.66 g (1.0 eq, 44.19 mmol)

ナフタレン - 2-イル - ボロン酸 : 15.2 g (2.0 eq, 88.38 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 3.06 g (6 mol %, 2.65 mmol)

10

20

30

40

50

2 M K₂CO₃ : 176 mL

トルエン : 400 mL

収率 : 21.2 g (82%)、昇華前 : 灰色がかった固体、昇華後 : 白色の結晶性固体
融点 : 297 (DSC、ピーク)

ガラス転移 : 121 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー : THF中にて -2.63 [V vs. Fe⁺/Fe]
で還元

図4に¹H-NMR (CD₂Cl₂)を示す。

【0079】

2,7-ジ(キノリン-3-イル)スピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] (C 10
2)

2,7-ジプロモスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] : 10.0 g (1.0
eq、20.4 mmol)

キノリン-3-イル-ボロン酸 : 8.82 g (2.5 eq、51.0 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 1.41 g (10 mol %、1.22 mmol)

2 M K₂CO₃ : 83 mL

トルエン : 200 mL

続いて、処理後に得られた灰色がかった固体を、温かい酢酸エチル (100 mL)、メタノール (100 mL)、ジクロロメタン (200 mL) 中にてさらに粉状にした。濾過後、固体をトルエン中に溶解し、セライト上で濾過した。溶媒を蒸発させて沈殿物を得た。該沈殿物を濾過して、真空で乾燥させた。黄色がかった固体として生成物を得た。
20

【0080】

収率 : 5.45 g (46%)、昇華前 : 淡い黄色の固体、昇華後 : 淡い黄色の固体

融点 : 367 (DSC、ピーク)

ガラス転移 : 136 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー : THF中にて -2.45 [V vs. Fe⁺/Fe]
で還元

¹H-NMR (CD₂Cl₂) : 図5参照。

【0081】

2,7-ジ(ナフタレン-1-イル)スピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] (C 30
E 1)

2,7-ジプロモスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] : 3.0 g (1.0 eq
、6.1 mmol)

ナフタレン-1-イル-ボロン酸 : 2.63 g (2.5 eq、15.3 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 424 mg (6 mol %、0.37 mmol)

2 M K₂CO₃ : 25 mL

トルエン : 60 mL

処理後に得られた灰色がかった固体を、温かいクロロホルムを用いてセライトのパッドを介してさらに濾過した。溶媒を蒸発させた後、固体を温かい酢酸エチルで粉状にして濾過し、減圧下にて乾燥させた。白色の固体として生成物を得た。
40

【0082】

収率 : 2.92 g (82%)、昇華前 : 白色固体、昇華後 : 白色の結晶性固体

融点 : 331 (DSC、ピーク)

ガラス転移 : 118 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー : THF中にて -2.78 [V vs. Fe⁺/Fe]
で還元

¹H-NMR (CD₂Cl₂) : 図6参照。

【0083】

2,7-ジフェニルスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] (E 3)

2,7-ジプロモスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] : 20.0 g (1.0
50

e q、40.8 mmol)

フェニルボロン酸：9.95 g (2.0 eq、81.6 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 2.83 g (6 mol %, 2.45 mmol)

2 M K₂CO₃ : 163 mL

トルエン：400 mL

水と酢酸エチルを加えた後、沈殿物は見られなかった。有機層を分離して、水性有機層を酢酸エチルで2度抽出した。混合した有機相を蒸発させて、その後残った固体をメタノールと酢酸エチルで粉状にした。

【0084】

収率：15.3 g (77%)、昇華前：灰色がかった固体、昇華後：白色の結晶性固体

10

融点：216 (DSC、ピーク)

ガラス転移：105 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー：THF中にて -2.75 [V vs.Fc] で還元

¹H-NMR (CD₂Cl₂)：図7参照。

【0085】

2,7-ジピリジン-3-イルスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] (C6)

2,7-ジプロモスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン] : 4.94 g (1.0

eq、10 mmol)

20

3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン：4.51 g (2.2 eq、22 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 0.69 g (6 mol %, 0.6 mmol)

2 M K₂CO₃ : 40 mL

トルエン：100 mL

収率：2.85 g (59%)、昇華前：白色の固体、昇華後：白色の固体

融点：284 (DSC、ピーク)

ガラス転移：113 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー：THF中にて -2.60 [V vs. Fc⁺/Fc] で還元

¹H-NMR (CD₂Cl₂)：図8参照。

【0086】

30

2',7'-ジ(ナフタレン-2-イル)スピロ[ジベンゾ[c,h]キサンテン-7,9'-フルオレン] (C4)

2',7'-ジプロモスピロ[ジベンゾ[c,h]キサンテン-7,9'-フルオレン] : 6.72 g (1.0 eq、10 mmol)

ナフタレン-2-イル-ボロン酸：3.92 g (2.0 eq、22.8 mmol)

Pd (PPh₃)₄ : 0.79 g (6 mol %, 0.68 mmol)

2 M K₂CO₃ : 46 mL

トルエン：115 mL

水を加えた後、混合物をジクロロメタンで3回抽出した。混合した有機相をMgSO₄で乾燥させて、乾燥状態にした。カラム・クロマトグラフィーを介して(SiO₂、ヘキサン：ジクロロメタンの割合が2:1)精製した後、生成物を得た。

40

【0087】

収率：5.25 g (67%)、昇華前：淡い黄色の固体、昇華後：淡い黄色の固体

融点：293 (TGA-DSC、ピーク)

ガラス転移：164 (DSC、開始点)

サイクリック・ボルタンメトリー：THF中にて -2.64 [V vs. Fc⁺/Fc] で還元

¹H-NMR (CD₂Cl₂)：図9参照。

【0088】

2',7'-ジ(キノリン-3-イル)スピロ[ジベンゾ[c,h]キサンテン-7,

50

9' - フルオレン] (C 5)

2' , 7' - ジプロモスピロ [ジベンゾ [c , h] キサンテン - 7 , 9' - フルオレン] : 2.0 g (1.0 eq、 3.4 mmol)
キノリン - 3 - イル - ボロン酸 : 1.47 g (2.5 eq、 8.5 mmol)
Pd (PPh₃)₄ : 0.23 g (6 mol %、 0.2 mmol)
2M K₂CO₃ : 14 mL
トルエン : 35 mL

水を加えた後、混合物をジクロロメタンで3回抽出した。混合した有機相を MgSO₄ で乾燥させて、乾燥状態にした。カラム・クロマトグラフィーを介して (SiO₂、酢酸エチル) 精製した後、生成物を得た。

10

【 0089】

収率 : 1.62 g (70 %)、昇華前 : 灰色がかった固体、昇華後 : 淡い黄色の固体
融点 : 282 (DSC、ピーク)
ガラス転移 : 176 (DSC、開始点)
サイクリック・ボルタンメトリー : THF 中にて -2.42 [V vs. Fe⁺ / Fe] で還元

¹H-NMR (CD₂Cl₂) : 図 10 参照。

【 0090】

(実施例 1)

パターン化されたITO(厚さ 90 nm)でコーティングされたガラス基板上に、ボトム・エミッション型の青色OLEDを以下の層の配列で製造した。

20

【 0091】

1. 厚さ 130 nm の正孔注入層および正孔輸送層として、p型ドープされた N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジン (a-NPD) (5 mol % の 2,2',2''- (シクロプロパン-1,2,3-トリイリデン) トリス (2-(p-シアノテトラフルオロフェニル)アセトニトリル)) (PDI2) ;
2. 厚さ 10 nm のドープされていない 4,4',4'''-トリス(カルバゾール-9-イル)-トリフェニルアミン (TCTA) ;

3. TPBI : Firpic (モル比 4 : 1) を用いた、15 nm の厚さの発光層 ; TPBI は、1,3,5-トリス (1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-2-イル) ベンゼンであり、Firpic はビス (3,5-ジフルオロ-2-(2-ピリジル-2-カルボキシピリジル)イリジウム (III)) ;

30

4. 20 nm の TPBI ;

5. テトラキス (1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド [1,2-a] ピリミジナート) ジタングステン (II) (W₂(hpp)₄) (70 : 30 mol %) によってドープされた 40 nm の C1 化合物 ;

6. 100 nm の Al 隅極。

30

【 0092】

ゲッター (getter) を含有するガラスカバーで素子を包んだ。10 mA/cm² の電圧は 4.0 V であり、素子は 4.3 V の電圧で 1000 cd/m² に達する。

40

【 0093】

(実施例 2)

第 2 の OLED を、化合物 C1 を化合物 C2 に入れ替えたこと以外は、実施例 1 と同様に作成した。10 mA/cm² における電圧は 4.3 V であり、素子は、4.8 V の電圧で 1000 cd/m² に達する。

【 0094】

(実施例 3)

第 3 の OLED を、化合物 C1 を化合物 C3 に入れ替えたこと以外は、実施例 1 と同様に作成した。10 mA/cm² における電圧は 4.0 V であり、素子は 4.2 V の電圧で 1000 cd/m² に達する。

50

【0095】

(比較例1)

比較OLEDを、化合物C1を2,7-ジ(ナフタレン-1-イル)スピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン](E1)に入れ替えたこと以外は、実施例1と同様に作成した。10mA/cm²における電圧は5.8Vであり、素子は6.5Vの電圧で1000cd/m²に達し、これは本発明に係る実施例より著しく高い。

【0096】

他の比較OLEDを、化合物C1を2,7-ジフェニルスピロ[フルオレン-9,9'-キサンテン](E3)に入れ替えたこと以外は、実施例1と同様に作成した。10mA/cm²の電圧は5.0Vであり、素子は5.6Vの電圧で1000cd/m²に達し、これは本発明に係る実施例より著しく高い。

【0097】

図11は上述した素子の印加バイアスに対する電流密度を示している。(1)は化合物C1、(2)は化合物E1、(3)は化合物C2、(4)は化合物C3、(5)は化合物E3を示している。本発明に係る一方の化合物C1、C2、C3と、他方の比較化合物E1、E3との間の電流の大きさには、通常の駆動電圧の範囲において、1桁以上の大差があることが分かる。

【0098】

図12は上述した素子の印加バイアスに対する光度の密度を示している。(1)は化合物C1、(2)は化合物E1、(3)は化合物C2、(4)は化合物C3、(5)は化合物E3を示している。本発明に係る化合物と比較例に関して大きな差があることが分かる。

【0099】

10nmの厚さを有するTPBI層と同じ配列で実施例と比較例を繰り返した。結果を表1にまとめた。

【0100】

本発明に係る化合物は、該化合物と類似した構造、または同等のLUMOのいずれか、またはその両方を有する比較化合物に対して、予期し得なかった利点を明確に示している。類似のLUMO準位は、本発明に係る化合物と比較化合物を同様にドープできるようにするはずである。それにもかかわらず、本発明に係る化合物は、構造的にも機能的にも(LUMO準位に関して)最も近似した比較化合物と比較して、予期し得ないほど十分にドープすることができることを示している。この驚くべき発見の実用的な適用性は、本発明に係る化合物を含むOLED素子の性能を改善することで十分に実証された。

【0101】

以上の説明、特許請求の範囲、及び添付図面に開示された特徴は、単独に、及び様々に組み合わせても、本発明を様々な形態で実現するために重要なものである。

【0102】

〔使用略語〕

CV シクロボルタンメトリー

DCM ジクロロメタン

DSC 示差走査熱量測定

Fc⁺ / Fc フェロセニウム / フェロセン基準系

HPLC 高速液体クロマトグラフィー

SPS 溶媒精製システム

TGA 热重量分析

THF テトラヒドロフラン

TLC 薄層クロマトグラフィー

UV 紫外 / 可視光分光法

eq 化学当量

mol.% モルパーセント

10

20

30

40

50

v o l . % 体積パーセント

【図1】

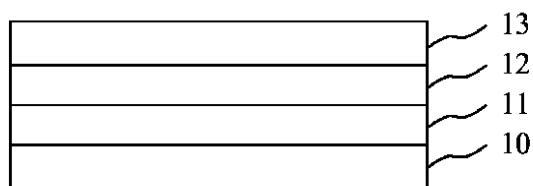


Fig.1

【図2】



Fig.2

【図3】

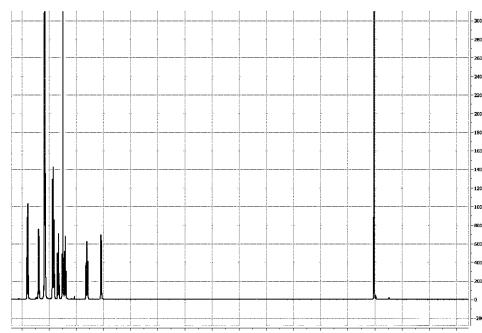


Fig.3

【図4】

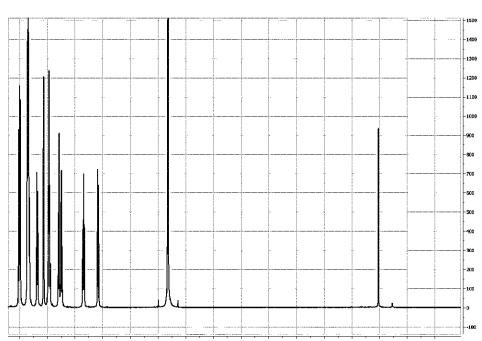


Fig.4

【図5】

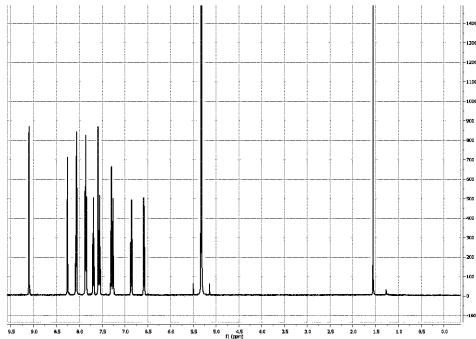


Fig.5

【図7】

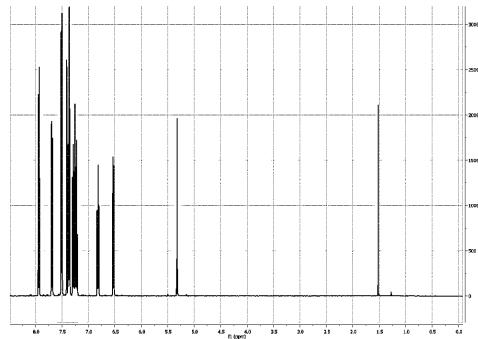


Fig.7

【図6】

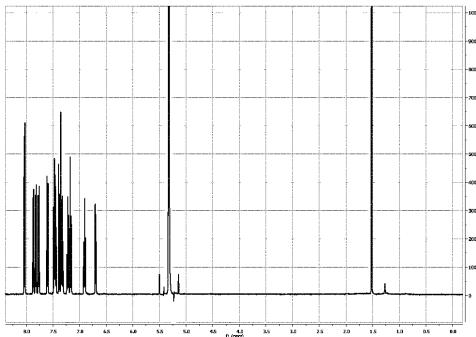


Fig.6

【図8】

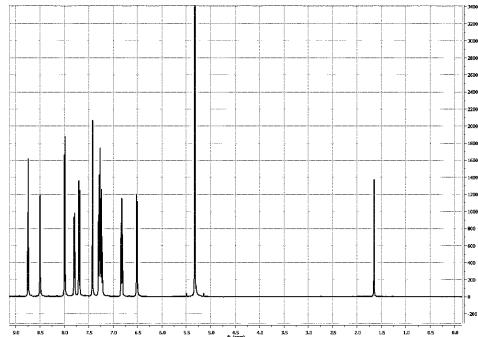


Fig.8

【図9】

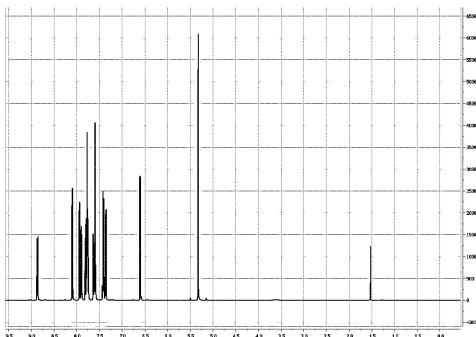
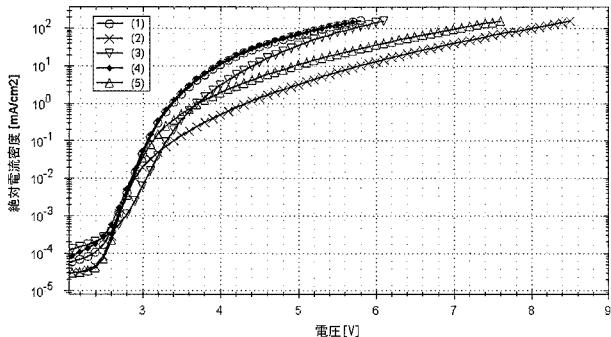


Fig.9

【図11】

【図11】



【図10】

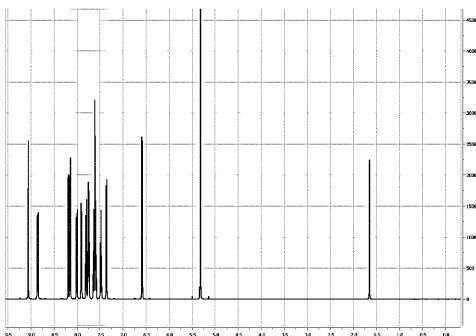
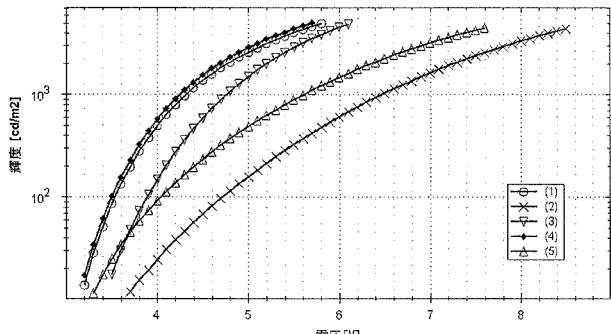


Fig.10

【図12】

【図12】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
<p style="text-align: right;">International application No PCT/EP2013/056785</p>		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H05B33/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009 191232 A (TOPPAN PRINTING CO LTD; KANTO KAGAKU) 27 August 2009 (2009-08-27) abstract -----	1-15
X	LIU F ET AL: "Facile synthesis of spirocyclic aromatic hydrocarbon derivatives based on o-halobiaryl route and Domino reaction for deep-blue organic semiconductors", ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 11, no. 17, 3 September 2009 (2009-09-03), pages 3850-3853, XP002610922, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/OL900978X [retrieved on 2009-08-05] the whole document ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 29 May 2013		Date of mailing of the international search report 05/06/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lehnert, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/056785

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CN 101 440 082 A (UNIV NANJING POSTS & TELECOMM [CN]) 27 May 2009 (2009-05-27) cited in the application the whole document -----</p>	1-15

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) [April 2005]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/056785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2009191232 A	27-08-2009	NONE	
CN 101440082 A	27-05-2009	NONE	

フロントページの続き

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

(72) 発明者 ファデル, オムラネ

ドイツ連邦共和国, 01099 ドレスデン, アラウンシュトラーセ 104

(72) 発明者 デンカー, ウルリヒ

ドイツ連邦共和国, 01307 ドレスデン, ケーテ - コルヴィッツ - ウーファー 74

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC03 CC04 CC12 CC14 CC24 DD75 DD76

DD78

4C062 HH17

【要約の続き】

であり、X' がCの場合、R^{5'} はHであり、XがNの場合、R⁵ は孤立電子対であり、X' がNの場合、R^{5'} は孤立電子対であり、R³、R⁴、R^{3'}、R^{4'} は、いずれも、HおよびC₆-C₁₀アリールから独立して選択されるが、R³ およびR⁴ は同時にアリールではないと共に、R^{3'} およびR^{4'} も同時にアリールではなく、加えて、XがCの場合、R³ およびR⁴ は同時にHでなく、X' がCの場合、R^{3'} およびR^{4'} は同時にHではないか、または、同一のフェニル環またはピリジン環の両置換基は、縮合、置換または非置換の6員芳香環を示す2価C₄-C₁₀ヒドロカルビル基を共に形成するように、互いに結合したヒドロカルビル基である。

专利名称(译)	在有机发光器件中使用半导体化合物		
公开(公告)号	JP2015518653A	公开(公告)日	2015-07-02
申请号	JP2015503837	申请日	2013-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦红有限公司		
[标]发明人	ツエルナー・マイク ヴィットケイエンス ファデルオムラネ デンカーウルリヒ		
发明人	ツエルナー,マイク ヴィットケ,イエンス ファデル,オムラネ デンカー,ウルリヒ		
IPC分类号	H01L51/50 C07D311/82 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0058 C07D311/96 C07D405/14 C09K11/06 C09K2211/1088 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5096 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C07D311/82.CSP C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC03 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC14 3K107/CC24 3K107/DD75 3K107/DD76 3K107/DD78 4C062/HH17		
优先权	2012162907 2012-04-02 EP 2013150284 2013-01-04 EP		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)	<p>本发明涉及式(1)的化合物的用途：[化学1]式1的化合物包含在电子器件的电子传输层或电子注入层中，并且在上式中，R₁，R₂，R^{>}1和R^{>}2都是H，C_{1-C}6烷基，C分别选择>1-C₆卤代烷基和C_{6-C}10芳基，或the吨骨架的相同芳环上的两个取代基连接在一起，形成稠合的二价C_{2-C}10环烃基。X和X'分别选自C和N，当X为C时，R₅为H，X如果C，则R₅是H，如果X是N，则R₅是一个孤电子对，X当>N时，R₅是一个孤对电子，并且R₃，R₄，R^{>}3，R^{>}4都独立地选自H和C_{6-C}10芳基，R₃和R₄不同时不是芳基，R_{3'}和R_{4'}同时也是芳基但是另外，如果X是C，则R₃和R₄不能同时为H，并且X'是C，R₃和R₄不同时为H，或同一苯环或吡啶环上的两个取代基稠合，取代或未取代代表6元芳环的二价C_{4-C}10烃基键合在一起形成烃基。</p>		
(21)出願番号	特願2015-503837 (P2015-503837)	(71)出願人	514135476 ノヴァレッド ゲームベーハー
(22)出願日	平成25年3月28日 (2013.3.28)	(72)代理人	ドイツ連邦共和国, 01307 ドレスデン, タツベルク 49 110000338
(35)翻訳文提出日	平成26年11月18日 (2014.11.18)	(74)代理人	特許業務法人HARAKENZO WOLD PATENT & TRADEMA RK
(36)国際出願番号	PCT/EP2013/056785	(72)発明者	ツエルナー,マイク ドイツ連邦共和国, 01217 ドレスデン, シンケルシュトラーセ 8 01159 ドレスデン, シュトレシュトラーセ 68
(37)国際公開番号	W02013/149958	(32)優先日	平成24年4月2日 (2012.4.2)
(38)国際公開日	平成25年10月10日 (2013.10.10)	(33)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(39)優先権主張番号	12162907.5	(31)優先権主張番号	13150284.1
(40)優先日	平成24年4月2日 (2012.4.2)	(32)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(41)優先権主張国	日本	(33)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(42)優先権主張番号	13150284.1	(34)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(43)優先権主張国	日本	(35)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(44)優先権主張番号	13150284.1	(36)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(45)優先権主張国	日本	(37)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(46)優先権主張番号	13150284.1	(38)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(47)優先権主張国	日本	(39)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(48)優先権主張番号	13150284.1	(40)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(49)優先権主張国	日本	(41)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(50)優先権主張番号	13150284.1	(42)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(51)優先権主張国	日本	(43)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(52)優先権主張番号	13150284.1	(44)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(53)優先権主張国	日本	(45)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(54)優先権主張番号	13150284.1	(46)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(55)優先権主張国	日本	(47)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(56)優先権主張番号	13150284.1	(48)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(57)優先権主張国	日本	(49)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(58)優先権主張番号	13150284.1	(50)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(59)優先権主張国	日本	(51)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(60)優先権主張番号	13150284.1	(52)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(61)優先権主張国	日本	(53)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(62)優先権主張番号	13150284.1	(54)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(63)優先権主張国	日本	(55)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(64)優先権主張番号	13150284.1	(56)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(65)優先権主張国	日本	(57)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(66)優先権主張番号	13150284.1	(58)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(67)優先権主張国	日本	(59)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(68)優先権主張番号	13150284.1	(60)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(69)優先権主張国	日本	(61)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(70)優先権主張番号	13150284.1	(62)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(71)優先権主張国	日本	(63)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(72)優先権主張番号	13150284.1	(64)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(73)優先権主張国	日本	(65)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(74)優先権主張番号	13150284.1	(66)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(75)優先権主張国	日本	(67)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(76)優先権主張番号	13150284.1	(68)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(77)優先権主張国	日本	(69)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(78)優先権主張番号	13150284.1	(70)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(79)優先権主張国	日本	(71)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(80)優先権主張番号	13150284.1	(72)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(81)優先権主張国	日本	(73)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(82)優先権主張番号	13150284.1	(74)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(83)優先権主張国	日本	(75)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(84)優先権主張番号	13150284.1	(76)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(85)優先権主張国	日本	(77)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(86)優先権主張番号	13150284.1	(78)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(87)優先権主張国	日本	(79)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(88)優先権主張番号	13150284.1	(80)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(89)優先権主張国	日本	(81)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(90)優先権主張番号	13150284.1	(82)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(91)優先権主張国	日本	(83)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(92)優先権主張番号	13150284.1	(84)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(93)優先権主張国	日本	(85)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(94)優先権主張番号	13150284.1	(86)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(95)優先権主張国	日本	(87)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(96)優先権主張番号	13150284.1	(88)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(97)優先権主張国	日本	(89)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(98)優先権主張番号	13150284.1	(90)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(99)優先権主張国	日本	(91)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(100)優先権主張番号	13150284.1	(92)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(101)優先権主張国	日本	(93)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(102)優先権主張番号	13150284.1	(94)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(103)優先権主張国	日本	(95)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(104)優先権主張番号	13150284.1	(96)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(105)優先権主張国	日本	(97)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(106)優先権主張番号	13150284.1	(98)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(107)優先権主張国	日本	(99)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(108)優先権主張番号	13150284.1	(100)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(109)優先権主張国	日本	(101)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(110)優先権主張番号	13150284.1	(102)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(111)優先権主張国	日本	(103)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(112)優先権主張番号	13150284.1	(104)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(113)優先権主張国	日本	(105)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(114)優先権主張番号	13150284.1	(106)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(115)優先権主張国	日本	(107)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(116)優先権主張番号	13150284.1	(108)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(117)優先権主張国	日本	(109)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(118)優先権主張番号	13150284.1	(110)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(119)優先権主張国	日本	(111)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(120)優先権主張番号	13150284.1	(112)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(121)優先権主張国	日本	(113)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(122)優先権主張番号	13150284.1	(114)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(123)優先権主張国	日本	(115)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(124)優先権主張番号	13150284.1	(116)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(125)優先権主張国	日本	(117)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(126)優先権主張番号	13150284.1	(118)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(127)優先権主張国	日本	(119)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(128)優先権主張番号	13150284.1	(120)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(129)優先権主張国	日本	(121)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(130)優先権主張番号	13150284.1	(122)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(131)優先権主張国	日本	(123)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(132)優先権主張番号	13150284.1	(124)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(133)優先権主張国	日本	(125)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(134)優先権主張番号	13150284.1	(126)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(135)優先権主張国	日本	(127)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(136)優先権主張番号	13150284.1	(128)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(137)優先権主張国	日本	(129)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(138)優先権主張番号	13150284.1	(130)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(139)優先権主張国	日本	(131)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(140)優先権主張番号	13150284.1	(132)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(141)優先権主張国	日本	(133)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(142)優先権主張番号	13150284.1	(134)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(143)優先権主張国	日本	(135)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(144)優先権主張番号	13150284.1	(136)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(145)優先権主張国	日本	(137)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(146)優先権主張番号	13150284.1	(138)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(147)優先権主張国	日本	(139)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(148)優先権主張番号	13150284.1	(140)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(149)優先権主張国	日本	(141)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(150)優先権主張番号	13150284.1	(142)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(151)優先権主張国	日本	(143)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(152)優先権主張番号	13150284.1	(144)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(153)優先権主張国	日本	(145)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(154)優先権主張番号	13150284.1	(146)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(155)優先権主張国	日本	(147)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(156)優先権主張番号	13150284.1	(148)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(157)優先権主張国	日本	(149)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(158)優先権主張番号	13150284.1	(150)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(159)優先権主張国	日本	(151)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(160)優先権主張番号	13150284.1	(152)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(161)優先権主張国	日本	(153)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(162)優先権主張番号	13150284.1	(154)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(163)優先権主張国	日本	(155)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(164)優先権主張番号	13150284.1	(156)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(165)優先権主張国	日本	(157)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(166)優先権主張番号	13150284.1	(158)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(167)優先権主張国	日本	(159)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(168)優先権主張番号	13150284.1	(160)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(169)優先権主張国	日本	(161)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(170)優先権主張番号	13150284.1	(162)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(171)優先権主張国	日本	(163)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(172)優先権主張番号	13150284.1	(164)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(173)優先権主張国	日本	(165)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(174)優先権主張番号	13150284.1	(166)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(175)優先権主張国	日本	(167)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(176)優先権主張番号	13150284.1	(168)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(177)優先権主張国	日本	(169)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(178)優先権主張番号	13150284.1	(170)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(179)優先権主張国	日本	(171)優先権主張番号	欧洲特許庁 (EP)
(180)優先権主張番号	13150284.1	(172)優先日	平成25年1月4日 (2013.1.4)
(181)優先権主			