

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6223984号  
(P6223984)

(45) 発行日 平成29年11月1日(2017.11.1)

(24) 登録日 平成29年10月13日(2017.10.13)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>HO 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/14	B
<b>CO 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K	11/06	6 6 0
<b>CO 7 D 209/86</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K	11/06	6 9 0
		C O 7 D	209/86	

請求項の数 6 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2014-537512 (P2014-537512)
(86) (22) 出願日	平成24年10月9日 (2012.10.9)
(65) 公表番号	特表2015-502338 (P2015-502338A)
(43) 公表日	平成27年1月22日 (2015.1.22)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/004225
(87) 国際公開番号	W02013/060418
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)
審査請求日	平成27年10月9日 (2015.10.9)
(31) 優先権主張番号	11008620.4
(32) 優先日	平成23年10月27日 (2011.10.27)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	597035528
	メルク パテント ゲーエムベーハー
	ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット
	フランクフルター ストラッセ 25
	0

最終頁に続く

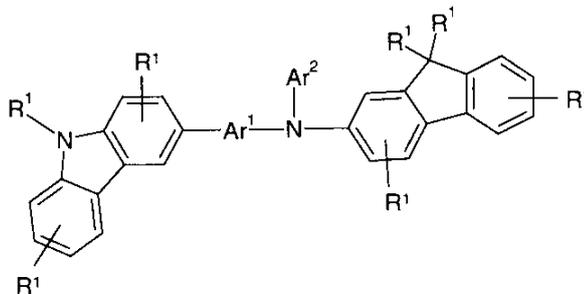
(54) 【発明の名称】 電子素子のための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(I)の化合物を発光層でマトリックス材料として用いることを特徴とする有機エレクトロルミッセンス素子；

【化 1】

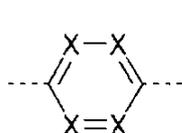
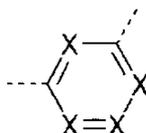


式(I)

式中、以下が、出現する記号に適用される；

$Ar^1$  は、以下の式  $Ar^1 - 21$  および  $Ar^1 - 22$  の一つであり；

## 【化2】

Ar<sup>1</sup>-21Ar<sup>1</sup>-22

式中、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、CR<sup>A</sup>またはCR<sup>1</sup>であり、ここで、式毎の少なくとも一つのXは、CR<sup>A</sup>である必要がある；

および、ここで、式(I)の基への二個の結合は、二個の破線により再現され、左側の破線は、基Ar<sup>1</sup>からカルバゾール基への結合を示し、右側の破線は、基Ar<sup>1</sup>から窒素原子への結合を示し；

Ar<sup>2</sup>は、1以上の基R<sup>1</sup>で置換されてよい6~12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であり；

R<sup>A</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R<sup>3</sup>により置換されてよい1~8個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~8個のC原子を有する分岐アルキル基であり；

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(上記言及した基は、夫々1以上の基R<sup>3</sup>により置換されてよい。)または、各場合に、1以上の基R<sup>3</sup>により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1~20個のC原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基R<sup>3</sup>は、たがいに結合してもよく、および環もしくは環構造を形成してよく；

および、ここで、基R<sup>1</sup>は、式(I)中の芳香族環の任意の自由な位置で結合してよい。

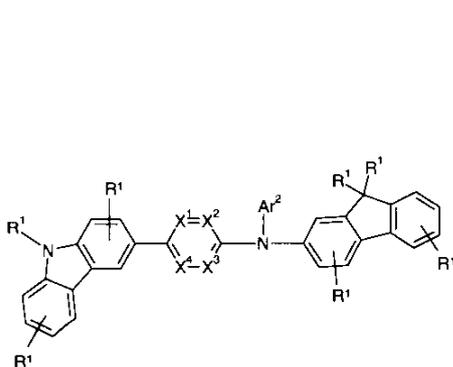
## 【請求項2】

基R<sup>A</sup>は、窒素に対して一または二個のオルト位で基Ar<sup>1</sup>に結合することを特徴とする、請求項1記載の有機エレクトロルミッセンス素子。

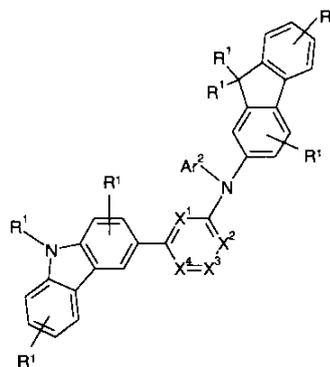
## 【請求項3】

化合物は、以下の式(I-1)または(I-2)であることを特徴とする、請求項1記載の有機エレクトロルミッセンス素子化合物；

## 【化3】



式(I-1)



式(I-2)

式中、出現する記号は、請求項1で定義されるとおりであり、R<sup>1</sup>は、式(I-1)または(I-2)中の芳香族環の任意の自由な位置で結合してよく、

および、さらに

X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>は、CR<sup>A</sup>およびCHから選ばれ、ここで、式(I-1)または(I-2)

10

20

30

40

50

毎の少なくとも一つの基  $X^1 \sim X^4$  は、 $CR^A$  である。

【請求項 4】

発光層は、燐光ドーパントを含む請求項 1 記載の有機エレクトロルミッセンス素子。

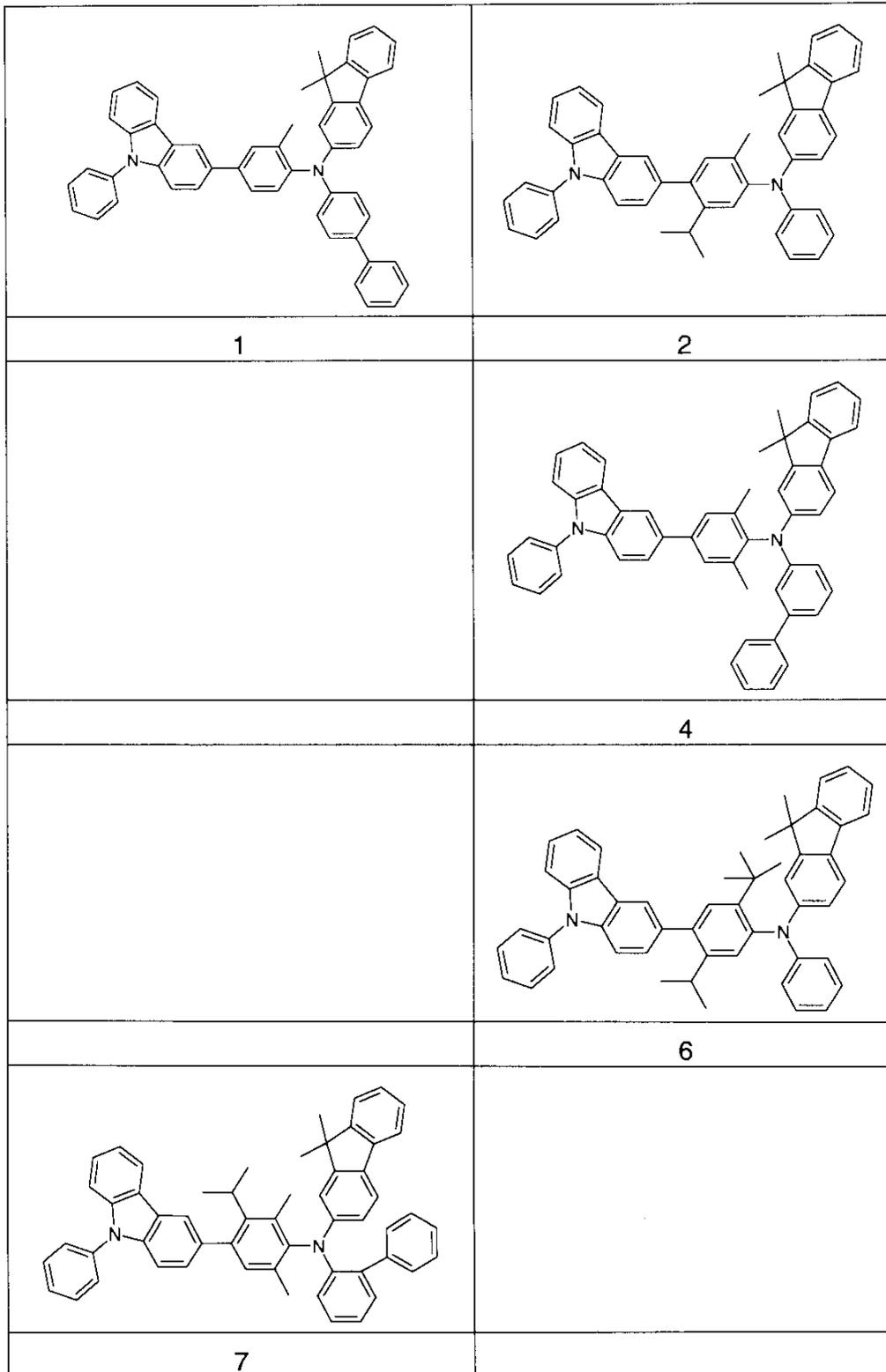
【請求項 5】

発光層は、式 (I) の化合物に加えて、燐光ドーパントと第 2 のマトリックス材料とを含む請求項 1 記載の有機エレクトロルミッセンス素子。

【請求項 6】

式 (I) の化合物は、化合物 1, 2, 4, 6, および 7 から選ばれる請求項 1 記載の有機エレクトロルミッセンス素子。

## 【化4】



## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、式(I)の化合物、式(I)の化合物の電子素子での使用および一以上の式(I)の化合物を含む電子素子に関する。本発明は、さらに、式(I)の化合物の製造法と一以上の式(I)の化合物を含む調合物に関する。

## 【0002】

式(I)の化合物は、本発明にしたがって、電子素子、特に、有機エレクトロルミネセ

ンス素子 ( O L E D ) に使用される。これらの素子の一般的構造は、たとえば、US 45395 07、US 5151629、EP0676461およびWO98/27136に記載されている。

【 0 0 0 3 】

有機エレクトロルミッセンス素子のために先行技術から知られる正孔輸送および注入材料は、特に、アリアルアミン化合物である。インデノフルオレン骨格を基礎とするこの型の材料は、たとえば、WO2006/100896およびWO2006/122630に開示されている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、先行技術から知られる正孔輸送材料は、低い電子安定性を有し、これらの化合物を含む電子素子の寿命を低減することが多い。概して、蛍光有機エレクトロルミッセンス素子の効率に関しておよび、特に、青色蛍光素子の場合の寿命に関してさらなる改善が望まれる。さらに、電子素子の駆動電圧での改善に対する可能性が存在する。

【 0 0 0 5 】

したがって、有機エレクトロルミッセンス素子で使用する事ができ、好ましくは、素子の上記性能データでの改善をもたらす代替化合物に対する需要が存在する。

【 0 0 0 6 】

燐光ドーパントのための先行技術から知られるマトリックス材料は、特に、カルバゾール誘導体、たとえば、ビス(カルバゾリル)ピフェニルである。燐光ドーパントのためのマトリックス材料として、ケトン(WO2004/093207)、ホスフィンオキシドおよびスルホン(WO 2005/003253)の使用が、さらに知られている。金属錯体、たとえば、B A l qまたはビス[2-(2-ベンゾチアゾール)フェノラート]亜鉛(I I)も、燐光ドーパントのためのマトリックス材料として知られている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、燐光ドーパントのための代替マトリックス材料、特に、電子素子の性能データでの改善をもたらすものに対する需要が引き続き存在する。

【 0 0 0 8 】

さらに、混合マトリックス系のマトリックス成分としての代替材料の提供が、特に、関心がある。本願の意味での混合マトリックス系は、二個以上の異なるマトリックス化合物が、一(以上)のドーパント化合物と一緒に発光層中で混合されて使用されることを意味するものと解される。これらの系は、燐光有機エレクトロルミネッセンス素子の場合に、特に、関心がある。より詳細な情報として、出願WO 2010/108579を参照されたい。

【 0 0 0 9 】

混合マトリックス系のマトリックス成分として言及されてもよい先行技術から知られる化合物は、とりわけ、C B P (ビスカルバゾリルピフェニル)およびT C T A (トリカルバゾリルトリフェニルアミン)である(第1成分)。第2成分として適切なものは、たとえば、ベンゾフェノン誘導体、ジアザホスホール(たとえば、WO2010/054730)およびトリアジンである。しかしながら、混合マトリックス系のマトリックス成分としての使用のための代替化合物に対する需要が、引き続き、存在する。特に、電子素子の駆動電圧と寿命の改善をもたらす化合物に対する需要が存在する。

【 0 0 1 0 】

出願US2005/0221124A1およびEP2202818A1は、有機エレクトロルミッセンス素子での機能性材料として、カルバゾール単位とフルオレン単位とを含むアリアルアミン化合物の使用を開示する。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、改善された特性を有する材料、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子においてパワー効率、駆動電圧および/または寿命の改善を促進する材料に対する需要が、引き続き、存在する。

【 0 0 1 2 】

以下に示す式(I)の化合物が、有機エレクトロルミネッセンス素子における機能性材料としての使用に完全に適しており、上記性能データでの改善をもたらすことが、本発明の部分として見出された。

10

20

30

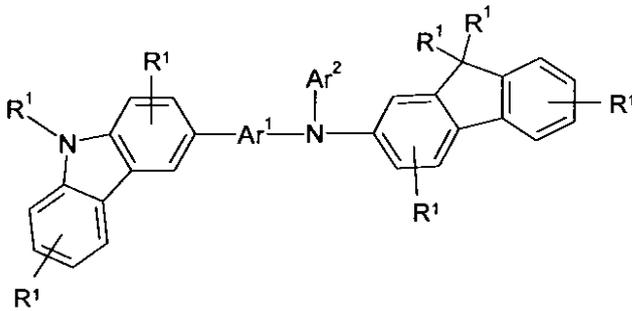
40

50

【0013】

したがって、本発明は、式(I)の化合物に関する。

【化1】



式(I)

【0014】

式中、以下が、出現する記号に適用される；

$Ar^1$  は、少なくとも一つの基  $R^A$  で置換され、かつ1以上の基  $R^1$  でさらに置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族環構造もしくは5～30個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造であり；

$Ar^2$  は、1以上の基  $R^1$  で置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族環構造もしくは5～30個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造であり；

$R^A$  は、出現毎に同一であるか異なり、F、Cl、CN、 $Si(R^3)_3$ 、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基  $R^3$  により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の隣接するもしくは隣接しない  $CH_2$  基は、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C-C-$ 、 $-Si(R^3)_2-$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR^3-$ 、 $-NR^3-$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ もしくは $SO_2$ で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは $NO_2$ で置き換えられてよい。）

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $B(OR^3)_2$ 、 $CHO$ 、 $C(O)R^3$ 、 $CR^3=C(R^3)_2$ 、CN、 $COOR^3$ 、 $CON(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、 $NO_2$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $OSO_2R^3$ 、OH、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（上記言及した基は、夫々1以上の基  $R^3$  により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の隣接するもしくは隣接しない  $CH_2$  基は、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ もしくは $SO_2$ で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは $NO_2$ で置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基  $R^3$  で置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基またはこれらの構造の組合わせであり；ここで、2個以上の基  $R^1$  は、たがいに結合してもよく、および環もしくは環構造を形成してよく；

$R^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個のC原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；ここで、2個以上の置換基  $R^3$  は、たがいに結合し

10

20

30

40

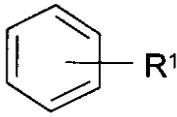
50

てもよく、および環もしくは環構造を形成してよい。

【0015】

式(I)中と以下で使用される表記

【化2】



10

【0016】

は、基 $R^1$ が、芳香族環の任意の自由な位置で結合してよいことを示す。

【0017】

本発明の意味でのアリール基は、6～60個のC原子を含む。本発明の意味でのヘテロアリール基は、1～60個のC原子と少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、ただし、C原子とヘテロ原子の合計は、少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。ここで、アリール基もしくはヘテロアリール基は、単純な芳香族環、すなわちベンゼン、または、単純な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または、縮合アリールもしくはヘテロアリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール等の何れかを意味するものと解される。

20

【0018】

アリール基もしくはヘテロアリール基は、各場合に、上記基 $R^1$ および $R^3$ で置換されてよくまたは任意の所望の位置を介して芳香族もしくは複素環式芳香族環構造に連結してもよく、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ベンズアントラセン、ベンゾフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

30

40

【0019】

本発明の意味での芳香族環構造は、6～60個のC原子を環構造中に含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、5個のC原子と少なくとも1個のヘテロ原子を環構造中に含むが、ただし、C原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。本発明の意味での芳香族もしくは複

50

素環式芳香族環構造は、アリールもしくはヘテロアリール基のみを必ずしも含まず、加えて、複数のアリール基もしくはヘテロアリール基は、たとえば、 $sp^3$  混成のC、Si、NもしくはO原子、 $sp^2$  混成のCもしくはN原子または $sp$  混成のC原子のような非芳香族単位（H以外の原子は、好ましくは、10%より少ない）により連結されていてもよい構造を意味するものと解される。したがって、たとえば、9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等のような構造も、2個以上のアリール基が、たとえば、直鎖あるいは環状アルキルあるいはアルケニル基あるいはアルキニル基により、またはシリル基により連結される構造であるから、本発明の意味での芳香族環構造を意味するものと解される。さらに、二個以上のアリールもしくはヘテロアリール基が一以上の単結合により互いに結合する構造も本発明の意味での芳香族もしくは複素環式環構造を意味するものと解される。

10

## 【0020】

5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記基で置換されてよくまたは任意の所望の位置を介して芳香族もしくは複素環式芳香族環構造に連結してもよく、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンズフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールまたはこれらの基の組み合わせから誘導される基を意味するものと解される。

20

30

40

## 【0021】

本発明の目的のために、1~40個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、2~40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基は、加えて、個々のH原子もしくは $CH_2$ 基は、基 $R^1$ の定義の元の上記言及した基により置換されていてよく、好ましくは、基メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-メチルブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、*n*-ヘプチル、シクロヘプチル、*n*-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロ

50

ヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルまたはオクチニルを意味するものと解される。1 ~ 40個のC原子を有するアルコキシもしくはチオアルキル基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、2-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ2,2,2-トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロベニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオを意味するものと解される。

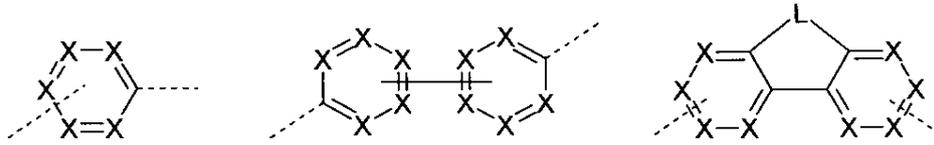
10

## 【0022】

本発明の好ましい態様では、Ar<sup>1</sup>は、以下の式Ar<sup>1</sup>-1 ~ Ar<sup>1</sup>-20の一つである基である：

20

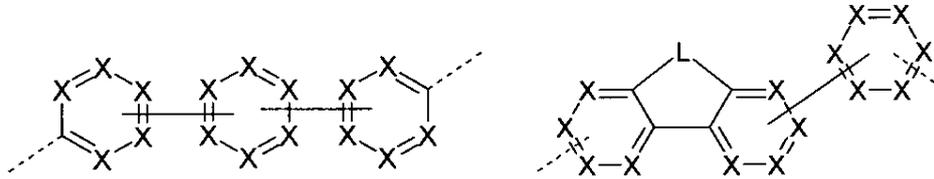
【化 3 - 1】



Ar<sup>1</sup>-1

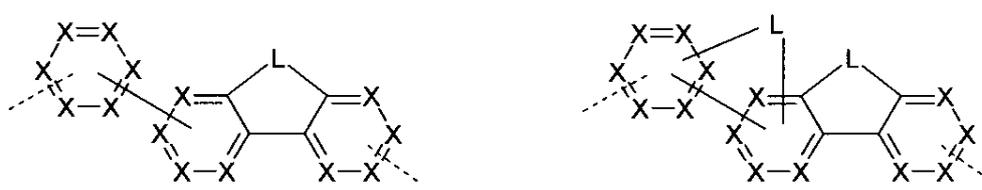
Ar<sup>1</sup>-2

Ar<sup>1</sup>-3



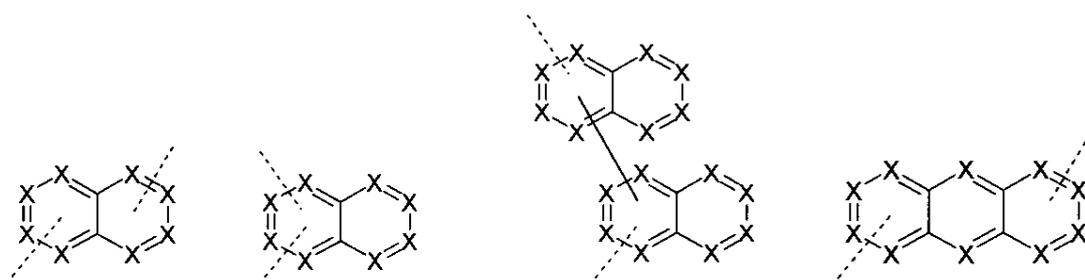
Ar<sup>1</sup>-4

Ar<sup>1</sup>-5



Ar<sup>1</sup>-6

Ar<sup>1</sup>-7

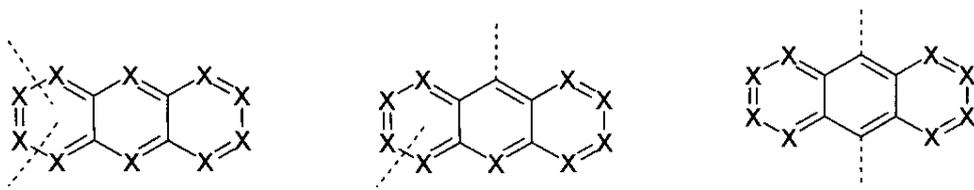


Ar<sup>1</sup>-8

Ar<sup>1</sup>-9

Ar<sup>1</sup>-10

Ar<sup>1</sup>-11



Ar<sup>1</sup>-12

Ar<sup>1</sup>-13

Ar<sup>1</sup>-14

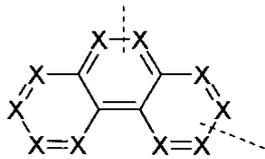
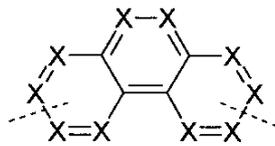
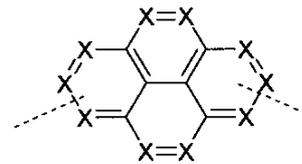
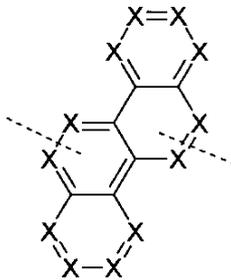
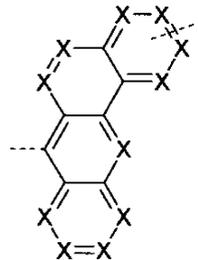
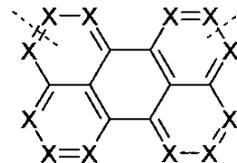
10

20

30

40

## 【化3-2】

Ar<sup>1</sup>-15Ar<sup>1</sup>-16Ar<sup>1</sup>-17Ar<sup>1</sup>-18Ar<sup>1</sup>-19Ar<sup>1</sup>-20

10

20

## 【0023】

式中、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、 $CR^A$ 、 $CR^1$ 、CまたはNであり、ここで、式毎の少なくとも一つの基Xは $CR^A$ である必要があり、破線または連続線または基Lが、当の位置で結合するならば、Xは、Cであり；

Lは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 $R^1C=CR^1$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、O、S、 $SO_2$ 、 $PR^1$ 、 $POR^1$ または $NR^1$ から選ばれる二価の基であり；

ここで、 $R^A$ と $R^1$ は、上記定義されるとおりであり；

および、ここで、式(I)の基への二個の結合は、二個の破線により再現され、左側の破線は、基 $Ar^1$ からカルバゾール基への結合を示し、右側の破線は、基 $Ar^1$ から窒素原子への結合を示す。

30

## 【0024】

本発明の好ましい態様では、

Lは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、O、Sおよび $NR^1$ から選ばれる二価の基である。

## 【0025】

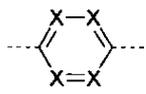
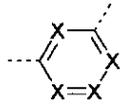
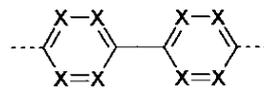
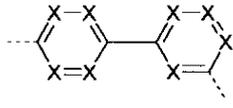
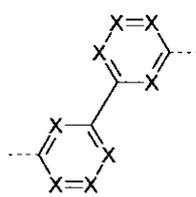
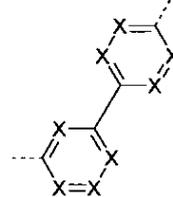
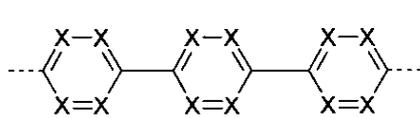
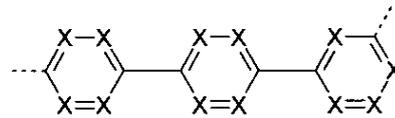
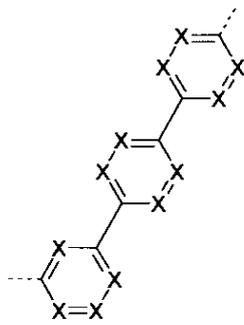
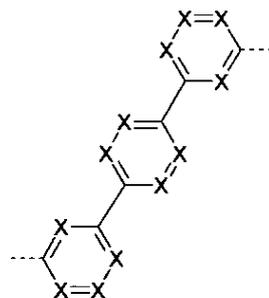
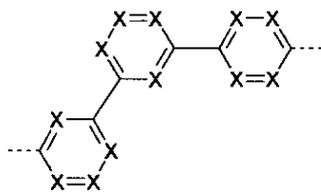
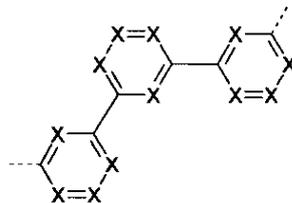
本発明の好ましい態様では、Xは、出現毎に同一であるか異なり、 $CR^A$ 、 $CR^1$ またはCであり、ここで、式毎の少なくとも一つのXは、 $CR^A$ である必要があり；破線または連続線または基Lが、当の位置で結合するならば、Xは、Cである。

40

## 【0026】

基 $Ar^1$ の、特に、好ましい態様は、以下の式 $Ar^1-21 \sim Ar^1-64$ の一つである：

## 【化 4 - 1】

Ar<sup>1</sup>-21Ar<sup>1</sup>-22Ar<sup>1</sup>-23Ar<sup>1</sup>-24Ar<sup>1</sup>-25Ar<sup>1</sup>-26Ar<sup>1</sup>-27Ar<sup>1</sup>-28Ar<sup>1</sup>-29Ar<sup>1</sup>-30Ar<sup>1</sup>-31Ar<sup>1</sup>-32

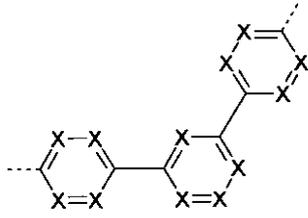
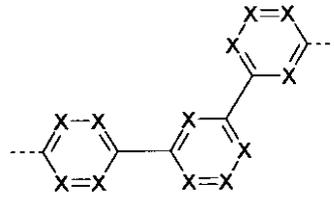
10

20

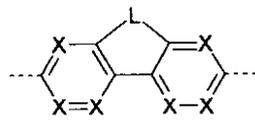
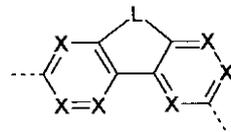
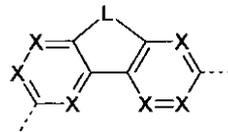
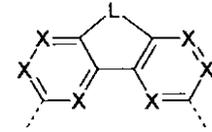
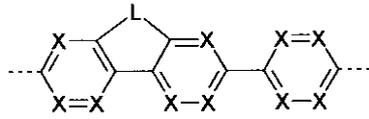
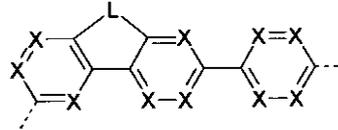
30

40

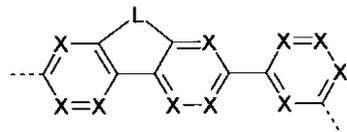
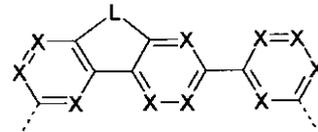
## 【化 4 - 2】

Ar<sup>1</sup>-33Ar<sup>1</sup>-34

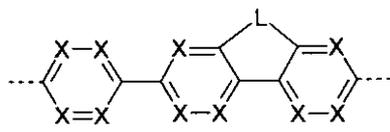
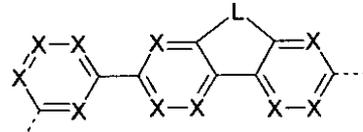
10

Ar<sup>1</sup>-35Ar<sup>1</sup>-36Ar<sup>1</sup>-37Ar<sup>1</sup>-38Ar<sup>1</sup>-39Ar<sup>1</sup>-40

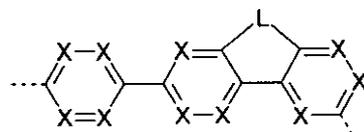
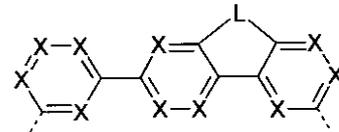
20

Ar<sup>1</sup>-41Ar<sup>1</sup>-42

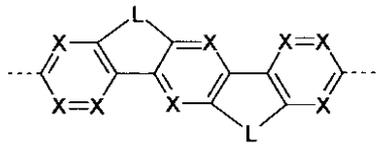
30

Ar<sup>1</sup>-43Ar<sup>1</sup>-44

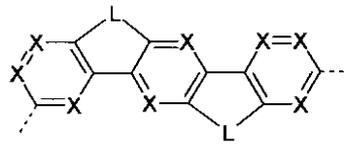
40

Ar<sup>1</sup>-45Ar<sup>1</sup>-46

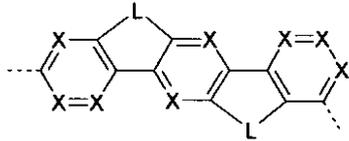
【化 4 - 3】



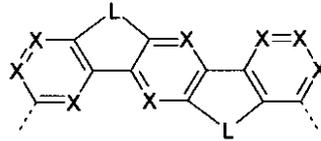
Ar<sup>1</sup>-47



Ar<sup>1</sup>-48

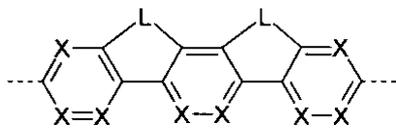


Ar<sup>1</sup>-49

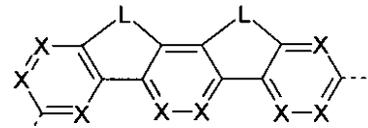


Ar<sup>1</sup>-50

10

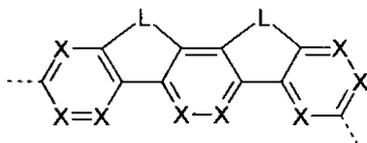


Ar<sup>1</sup>-51

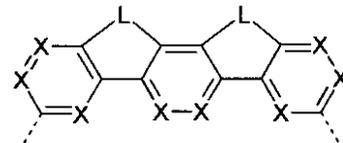


Ar<sup>1</sup>-52

20

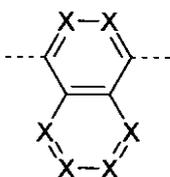


Ar<sup>1</sup>-53

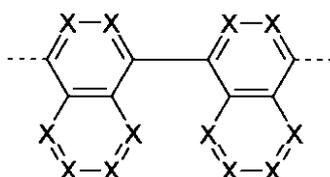


Ar<sup>1</sup>-54

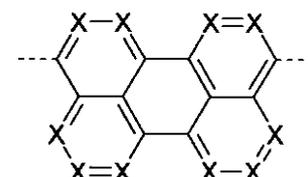
30



Ar<sup>1</sup>-55

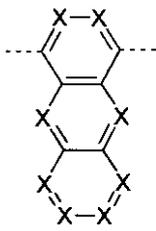
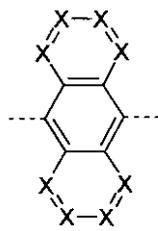
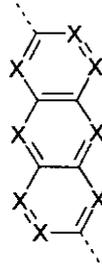
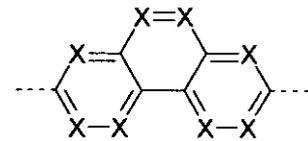


Ar<sup>1</sup>-56

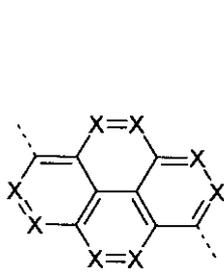
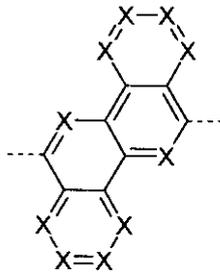
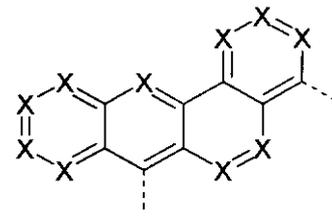


Ar<sup>1</sup>-57

## 【化4-4】

Ar<sup>1</sup>-58Ar<sup>1</sup>-59Ar<sup>1</sup>-60Ar<sup>1</sup>-61

10

Ar<sup>1</sup>-62Ar<sup>1</sup>-63Ar<sup>1</sup>-64

20

## 【0027】

式中、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、 $CR^A$ 、 $CR^1$ またはNであり、ここで、式毎の少なくとも一つのXは $CR^A$ である必要がある；

Lは、出現毎に同一であるか異なり、 $C(R^1)_2$ 、 $R^1C=CR^1$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、O、S、 $SO_2$ 、 $PR^1$ 、 $POR^1$ または $NR^1$ であり；

ここで、基 $R^A$ と $R^1$ は上記定義されるとおりであり；

および、ここで、式(I)の基への二個の結合は、二個の破線により再現され、左側の破線は、基 $Ar^1$ からカルバゾール基への結合を示し、右側の破線は、基 $Ar^1$ から窒素原子への結合を示す。

30

## 【0028】

上記言及した基XとLの好ましい態様は、式の $Ar^1-21 \sim Ar^1-64$ の基に当てはまる。

## 【0029】

特に、式 $Ar^1-21 \sim Ar^1-64$ の基中のXは、好ましくは、 $CR^A$ または $CR^1$ であり、ここで、式毎の少なくとも一つの基Xは、 $CR^A$ である必要がある。

## 【0030】

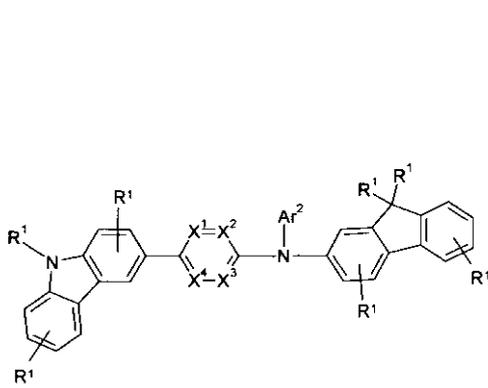
特に、好ましくは、式 $Ar^1-21 \sim Ar^1-64$ の基中の一、二または三個の基Xは、 $CR^A$ であり、残りの基Xは、CHである。非常に、特に、好ましくは、一または二個の基Xは、 $CR^A$ であり、残りの基Xは、CHである。さらに、より、好ましくは、正確に一個の基Xは、 $CR^A$ であり、全ての他の基Xは、CHである。

40

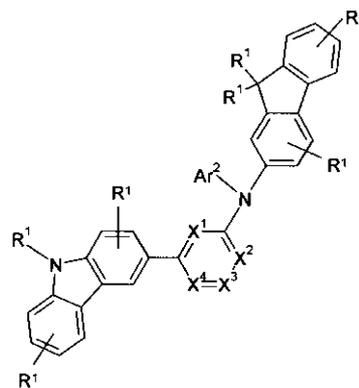
## 【0031】

本発明の化合物の好ましい態様は、以下の式(I-1)～(I-12)によ再現される：

【化5 - 1】

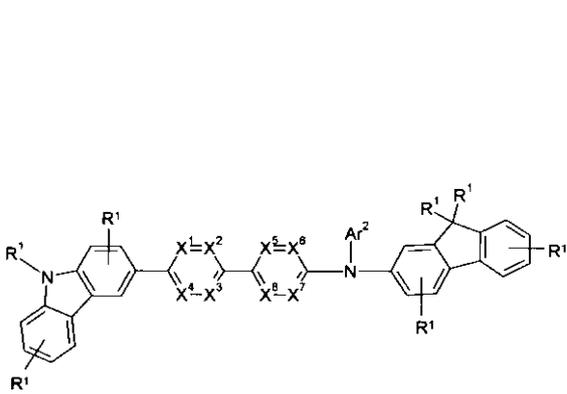


式(I-1)

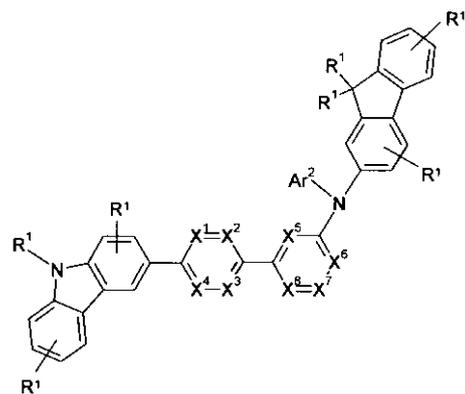


式(I-2)

10

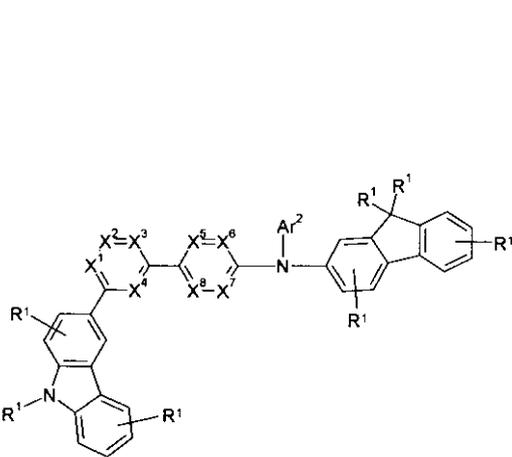


式(I-3)

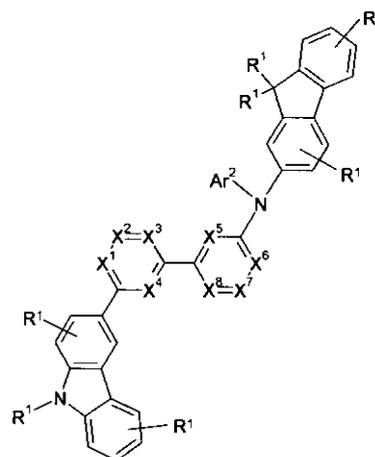


式(I-4)

20



式(I-5)

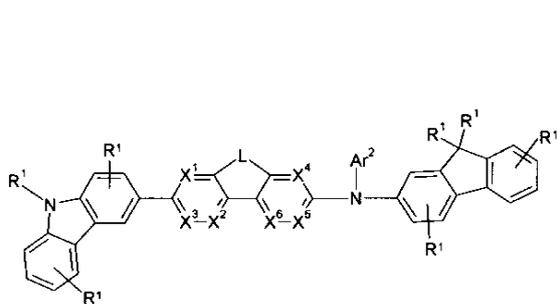


式(I-6)

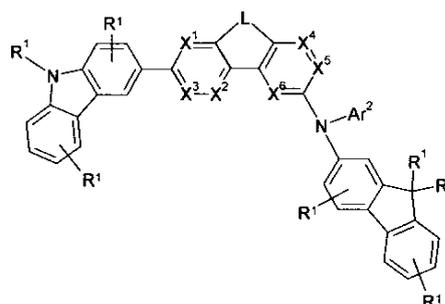
30

40

## 【化5 - 2】

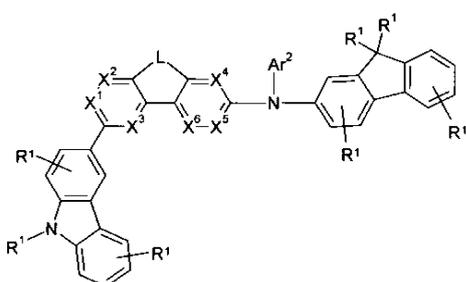


式(I-7)

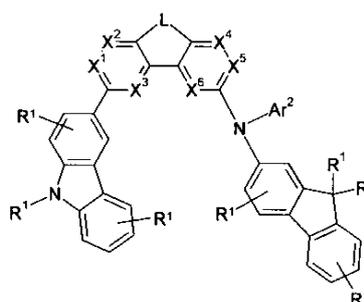


式(I-8)

10

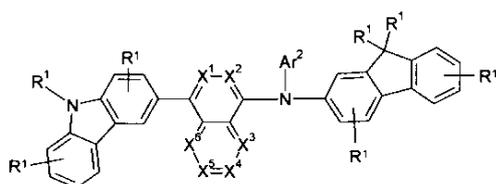


式(I-9)

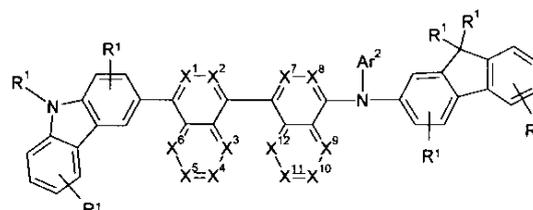


式(I-10)

20



式(I-11)



式(I-12)

30

## 【0032】

式中、出現する記号は、上記定義されるとおりであり、さらに  
 $X^1 \sim X^{12}$  は、 $CR^A$  および  $CH$  から選ばれ、ここで、式 (I-1) ~ (I-12)  
 毎の少なくとも一つの基  $X^1 \sim X^{12}$  は、 $CR^A$  である。

## 【0033】

式 (I-1) ~ (I-12) の化合物の、特に、好ましい態様は、以下の式 (I-1-1) ~ (I-12-12) により再現され、ここで、出現する  $X^1 \sim X^{12}$  と L は、表に示されるとおりに定義される。

40

## 【化 6 - 1】

Comp.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	X <sup>5</sup>	X <sup>6</sup>	X <sup>7</sup>	X <sup>8</sup>	X <sup>9</sup>	X <sup>10</sup>	X <sup>11</sup>	X <sup>12</sup>	L
(I-1-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-1-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-1-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-1-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-2-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-2-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-2-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-2-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	--
(I-3-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--						
(I-3-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-3-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-3-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-3-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-3-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-3-7)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-3-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--						
(I-4-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--						
(I-4-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-4-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-4-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-4-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-4-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-4-7)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-4-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--						
(I-5-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--						
(I-5-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-5-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-5-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-5-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-5-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				

10

20

30

40

## 【化 6 - 2】

(I-5-7)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-5-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--						
(I-6-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--						
(I-6-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-6-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-6-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-6-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--
(I-6-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--				
(I-6-7)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--					
(I-6-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--						
(I-7-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-7-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-7-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-7-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-7-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-7-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-7-7)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-7-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-7-9)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-7-10)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-7-11)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-7-12)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-7-13)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-7-14)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-7-15)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-7-16)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-7-17)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-7-18)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-7-19)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-7-20)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-7-21)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S

10

20

30

40

【化 6 - 3】

(I-7-22)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-7-23)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-7-24)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-7-25)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-7-26)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-7-27)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-7-28)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-7-29)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-7-30)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-8-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-8-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-8-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-8-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-8-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-8-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-8-7)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-8-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-8-9)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-8-10)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-8-11)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-8-12)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-8-13)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-8-14)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-8-15)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-8-16)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-8-17)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-7-18)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-8-19)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-8-20)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-8-21)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-8-22)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S

10

20

30

40

## 【化 6 - 4】

(I-8-23)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-8-24)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-8-25)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-8-26)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-8-27)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-8-28)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-8-29)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-8-30)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-9-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-9-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-9-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-9-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-9-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-9-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-9-7)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-9-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-9-9)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-9-10)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-9-11)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-9-12)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-9-13)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-9-14)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-9-15)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-9-16)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-9-17)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-9-18)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-9-19)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-9-20)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-9-21)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-9-22)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-9-23)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S

10

20

30

40

## 【化 6 - 5】

(I-9-24)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-9-25)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-9-26)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-9-27)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-9-28)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-9-29)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-9-30)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-10-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-10-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-10-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-10-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-10-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(I-10-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>				
(I-10-7)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-10-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-10-9)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-10-10)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-10-11)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O
(I-10-12)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	C=O				
(I-10-13)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-10-14)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-10-15)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-10-16)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-10-17)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	O
(I-10-18)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	O				
(I-10-19)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S				
(I-10-20)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-10-21)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-10-22)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-10-23)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	S
(I-10-24)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	S				

10

20

30

40

## 【化6-6】

(I-10-25)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-10-26)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-10-27)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-10-28)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-10-29)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>
(I-10-30)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	NR <sup>1</sup>				
(I-11-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--				
(I-11-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--
(I-11-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--
(I-11-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--
(I-11-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--	--	--	--	--	--	--
(I-11-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--	--	--	--	--	--	--				
(I-12-1)	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--										
(I-12-2)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--									
(I-12-3)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--								
(I-12-4)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--							
(I-12-5)	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--						
(I-12-6)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--									
(I-12-7)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--									
(I-12-8)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--						
(I-12-9)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--							
(I-12-10)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	--								
(I-12-11)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	R <sup>1</sup>	--									
(I-12-12)	R <sup>1</sup>	R <sup>A</sup>	--										

10

20

30

## 【0034】

一般的に、以下の好ましい態様が、本発明の化合物にあてはまる。

## 【0035】

Ar<sup>1</sup>は、好ましくは、基Ar<sup>1</sup>に対して上記示される好ましい態様から選ばれる。

## 【0036】

Ar<sup>1</sup>は、さらに、好ましくは、少なくとも一つの基R<sup>A</sup>で置換され、かつ1以上の基R<sup>1</sup>でさらに置換されてよい6~18個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5~18個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。Ar<sup>1</sup>は、非常に、特に、好ましくは、少なくとも一つの基R<sup>A</sup>で置換され、かつ1以上の基R<sup>1</sup>でさらに置換されてよい6~14個の芳香族環原子を有するアリール基である。

40

## 【0037】

Ar<sup>2</sup>は、好ましくは、1以上の基R<sup>1</sup>で置換されてよい6~18個の芳香族環原子を有する芳香族環構造もしくは5~18個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造である。

## 【0038】

Ar<sup>2</sup>は、特に、好ましくは、1以上の基R<sup>1</sup>で置換されてよい6~12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。

50

## 【0039】

$R^A$  は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい1~10個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい3~10個のC原子を有する分岐アルキルもしくはアルコキシ基（上記言及した基中の1以上の隣接するもしくは隣接しない  $CH_2$  基は、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $-COO-$ 、 $NR^3-$ 、OもしくはSで置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、FもしくはCNで置き換えられてよい。）である。

## 【0040】

$R^A$  は、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい1~8個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~8個のC原子を有する分岐アルキル基である。

## 【0041】

$R^A$  は、非常に、特に、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチルであり、言及した基は、1以上の基  $R^3$  で自由な位置で置換されてよい。

## 【0042】

本発明のさらに好ましい態様では、1以上の基  $R^A$  は、 $Ar^1$  が複数の芳香族環を含むならば、窒素原子は、さらに、結合する同じ芳香族環に結合する。本発明の、特に、好ましい態様では、基  $R^A$  は、窒素に対して一または二個のオルト位で基  $Ar^1$  に結合する。

## 【0043】

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（上記言及した基は、夫々1以上の基  $R^3$  により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の隣接するもしくは隣接しない  $CH_2$  基は、 $-C-C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $COO-$ 、 $-CONR^3$  で置き換えられてよい。）または、各場合に、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい5~20個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個以上の基  $R^1$  は、たがいに結合してもよく、および脂肪族もしくは芳香族環を形成してよい。

## 【0044】

本発明の、特に、好ましい態様では、式(1)のカルバゾール部分の窒素原子に結合する  $R^1$  は、各場合に、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい6~18個の芳香族環原子を有する芳香族環構造または、各場合に、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい5~18個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造である。非常に、特に、好ましくは、式(1)のカルバゾール部分の窒素原子に結合する  $R^1$  は、1以上の基  $R^3$  により置換されてよい6~12個の芳香族環原子を有する芳香族環構造である。

## 【0045】

本発明にしたがうと、基  $Ar^2$ 、 $R^A$  および  $R^1$  の前記好ましい態様は、式(I-1-1)~(I-12-12)の好ましい態様と組み合わせて出現することが好ましい。

## 【0046】

しかしながら、さらに、本発明は、また、化学基と式の上記言及した好ましく一般的な態様の全ての他の組み合わせに関する。

## 【0047】

本発明の化合物の例は、以下の表で与えられる。

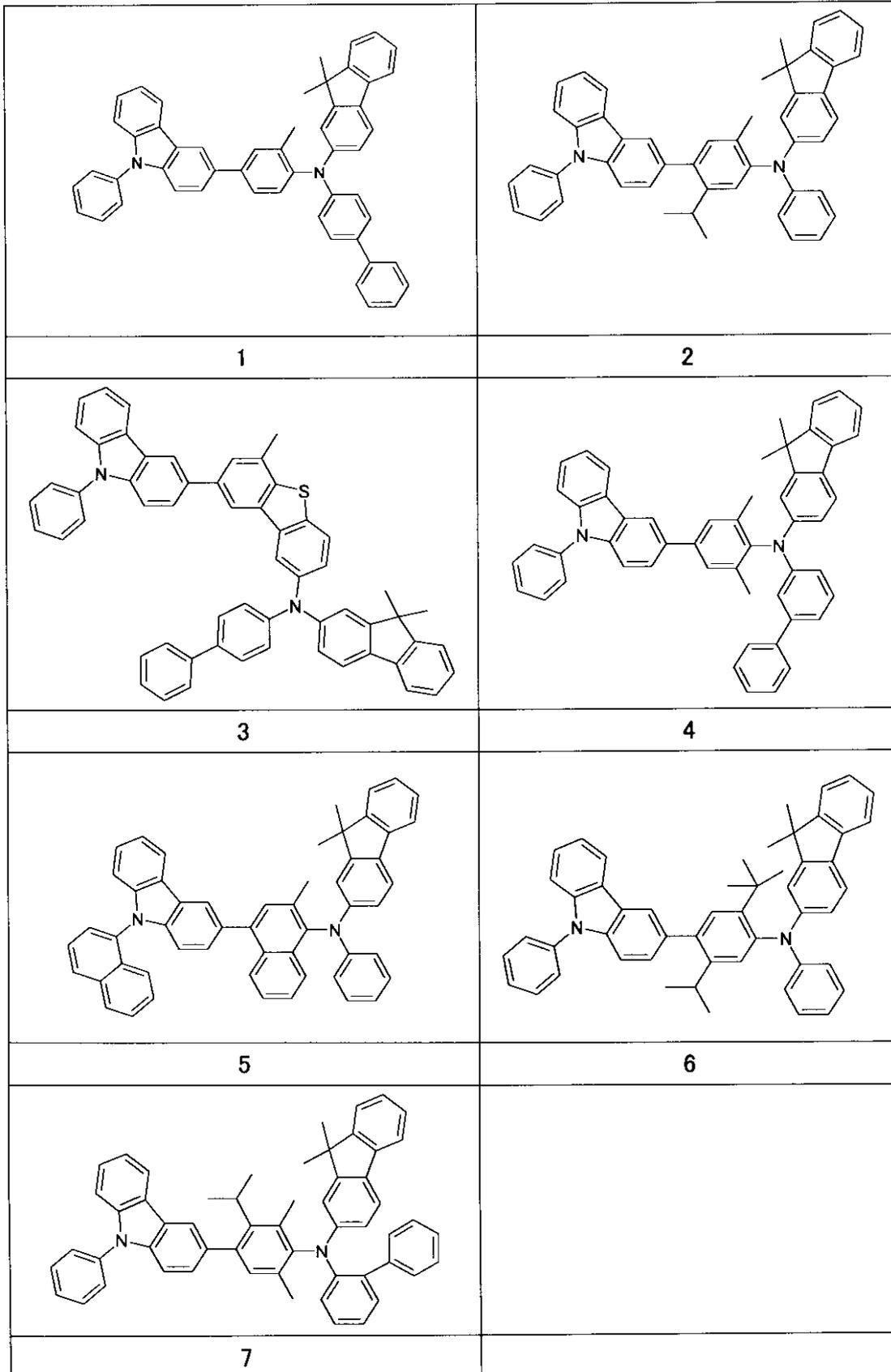
10

20

30

40

## 【化7】



## 【0048】

本発明の式(I)の化合物は、知られた有機化学合成法により調製することができる。これらは、たとえば、特に、臭素化、スズキカップリングおよびハートウィッグ-ブッフ

バルトカップリングを含む。

【0049】

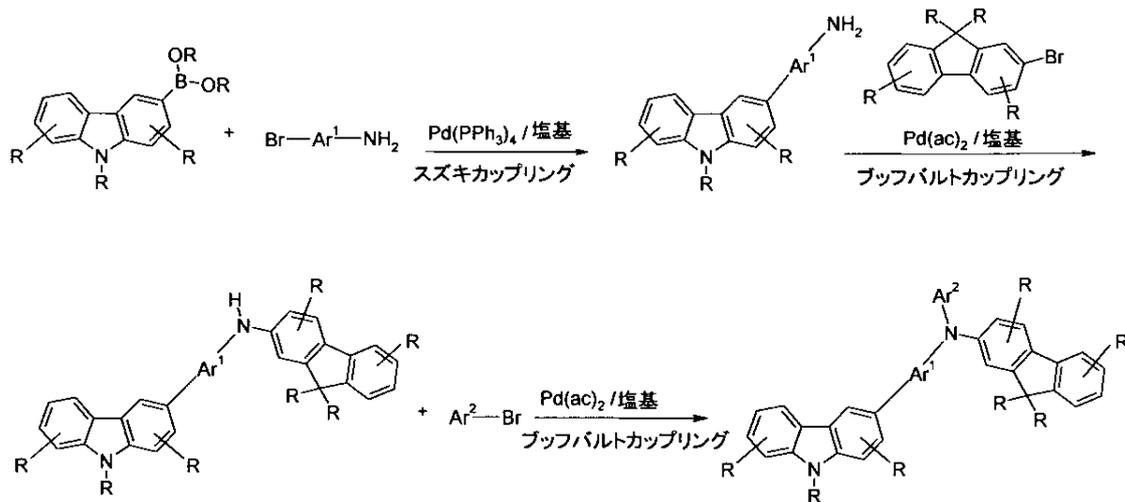
有機合成分野と有機エレクトロルミッセンス素子のための機能性材料分野の当業者は、もしもそのような行動が有利であれば、以下に示される例の合成経路から逸脱しおよび/または個々の工程を改変することができるであろう。

【0050】

本発明の式(Ⅰ)の化合物は、たとえば、以下のスキーム1に示されるとおりに、調製することができる。

【化8】

### スキーム1



Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>:式(1)に対して定義される  
R = 有機基

【0051】

このために、まず、カルバゾリルボロン酸誘導体が、スズキカップリングで単位 Ar<sup>1</sup> と反応する。基 Ar<sup>1</sup> のアミン官能基へのブッフバルトカップリングが、フルオレン誘導体の導入と共に引き続き実行される。最後にブリッジ化二級アミンがさらなるブッフバルトカップリングでアリアル化され、式(Ⅰ)の化合物を得る。

【0052】

前記反応は、さらなる官能化と誘導体化工程に伴われる。

【0053】

したがって、さらに、本発明は、基 Ar<sup>1</sup> が、一以上の有機金属カップリング反応により、カルバゾール誘導体とフルオレン誘導体と反応することを特徴とする、式(Ⅰ)の化合物の製造方法に関する。

【0054】

好ましい態様では、基 Ar<sup>1</sup> が、まず、カルバゾール誘導体とカップルし、引き続きフルオレン誘導体と反応し、得られた中間体は、最後に基 Ar<sup>1</sup> に結合する窒素原子上でアリアル化され、ここで、全工程は有機金属カップリング反応である。

【0055】

上記記載の本発明による化合物、特に、臭素、沃素、塩素、ボロン酸あるいはボロン酸エステル等の反応性脱離基により置換された化合物は、対応するオリゴマー、 dendリマーまたはポリマーの調製のためのモノマーとして使用することができる。ここで、オリゴマー化またはポリマー化は、好ましくは、ハロゲン官能基もしくはボロン酸官能基を介して実行される。

【0056】

10

20

30

40

50

したがって、本発明は、さらに、一以上の式(I)の化合物を含むオリゴマー、ポリマーまたは dendrimer に関し、ここで、ポリマー、オリゴマーまたは dendrimer への結合は、式(I)中の  $R^1$  により置換された任意の所望の位置に特定されてよい。式(I)の化合物の結合に応じて、化合物は、オリゴマーもしくはポリマーの側鎖の部分または主鎖の部分である。本発明の意味でのオリゴマーは、少なくとも三個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと解される。本発明の意味でのポリマーは、少なくとも10個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと解される。本発明のポリマー、オリゴマーまたは dendrimer は、共役、部分共役もしくは非共役であってよい。本発明のオリゴマーまたはポリマーは、直鎖、分岐鎖もしくは樹状であってよい。線状に結合した構造においては、式(I)の単位は、たがいに直接結合するか、または二価の基、たとえば、置換もしくは非置換アルキレンキ基により、またはヘテロ原子により、または二価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により、たがいに結合してよい。分岐および樹状構造においては、三個以上の式(I)の単位は、たとえば、三価もしくは多価の基、たとえば、三価もしくは多価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により結合し、分岐もしくは樹状オリゴマーまたはポリマーを生じてよい。

10

## 【0057】

オリゴマー、 dendrimer およびポリマー中の式(I)の繰り返し単位に対して、上記記載したとおり式(I)の化合物に対する同じ選好があてはまる。

## 【0058】

オリゴマーまたはポリマーの調製のために、本発明によるモノマーは、さらなるモノマーとホモ重合するか共重合する。適切で好ましいモノマーは、フルオレン(たとえば、EP842208もしくはW000/22026にしたがう)、スピロビフルオレン(たとえば、EP707020、EP894107もしくはW006/061181にしたがう)、パラ-フェニレン(たとえば、W092/18552にしたがう)、カルバゾール(たとえば、W004/070772もしくはW004/113468にしたがう)、チオフェン(たとえば、EP1028136にしたがう)、ジヒドロフェナントレン(たとえば、W005/014689もしくはW007/006383にしたがう)、シス-およびトランス-インデノフルオレン(たとえば、W004/041901もしくはW004/113412にしたがう)、ケトン(たとえば、W005/040302にしたがう)、フェナントレン(たとえば、W005/104264もしくはW007/017066にしたがう)または複数のこれらの単位から選ばれる。ポリマー、オリゴマーおよび dendrimer は、また、さらなる単位、たとえば、ピニルトリアリールアミン(たとえば、W007/068325にしたがう)もしくは燐光金属錯体(たとえば、W006/03000にしたがう)等の発光(蛍光または燐光)単位および/または電荷輸送単位、特に、トリアリールアミン系のものを通常含む。

20

30

## 【0059】

本発明によるポリマー、オリゴマーおよび dendrimer は、有利な特性、特に、長い寿命、高い効率と良好な色座標を有する。

## 【0060】

本発明によるポリマーおよびオリゴマーは、一以上の型のモノマーの重合により一般的に調製され、少なくとも一つのモノマーは、ポリマー中に式(I)の繰り返し単位を生じる。適切な重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-CまたはC-N結合を生じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下のものである：

40

- (A) スズキ重合；
- (B) ヤマト重合；
- (C) スチル重合および
- (D) ハートウィッグ-ブッフバルト重合。

## 【0061】

重合をこれらの方法により実行することができる方法と次いでポリマーを反応媒体から分離し、精製することができる方法は、当業者に知られ、文献、たとえば、W003/048225、W02004/037887およびW02004/037887に詳細に記載されている。

## 【0062】

50

したがって、本発明は、また、スズキ重合、ヤマト重合、スチル重合またはハートウイッグ-ブッフバルト重合により調製されることを特徴とする本発明によるポリマー、オリゴマーおよび dendrimer の調製方法に関する。本発明による dendrimer は、当業者に知られた方法によりもしくはそれに類似して調製することができる。適切な方法は、文献、たとえば、Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6、WO 02/067343 A1 および WO 2005/026144 A1 に記載されている。

10

## 【0063】

したがって、本発明は、また、少なくとも一つの式 (I) の化合物または少なくとも一つの式 (I) の単位を含むポリマー、オリゴマーもしくは dendrimer と少なくとも一つの溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む調合物に関する。

## 【0064】

本発明の調合物は、たとえば、有機エレクトロルミッセンス素子の製造に使用され、以下のセクションでより詳細に説明される。

## 【0065】

本発明の式 (I) の化合物は、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) での使用のために適している。置換に応じて、化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の種々の機能および種々の層に使用される。

20

## 【0066】

たとえば、電子欠損基を含む式 (I) の化合物、たとえば、一個、好ましくは、多くの窒素原子を含む六員環ヘテロアリアル環基または二個以上の窒素原子を含む五員環ヘテロアリアル環は、燐光ドープメントのためのマトリックス材料としての、電子輸送材料としてのまたは正孔障壁材料としての使用のために、特に、適している。

## 【0067】

芳香族環構造により、特に、12~30個の芳香族環原子を有する芳香族環構造により置換された式 (I) の化合物は、正孔輸送材料としての使用または蛍光ドープメントとしての使用のために、さらに、特に、適している。

30

## 【0068】

本発明の化合物は、好ましくは、正孔輸送層中で正孔輸送層材料として、または一以上の燐光ドープメントを含む発光層中でマトリックス材料として使用される。しかしながら、それらは、また、他の層および/または機能、特に、発光層中で蛍光ドープメントとしてまたは正孔もしくは電子ブロック材料として使用することができる。

## 【0069】

したがって、本発明は、さらに、本発明の式 (I) の化合物の電子素子での使用に関する。ここで、電子素子は、好ましくは、有機集積回路 (O-IC)、有機電界効果トランジスタ (O-FET)、有機薄膜トランジスタ (O-TFT)、有機発光トランジスタ (O-LET)、有機太陽電池 (O-SC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 (O-FQD)、発光電子化学電池 (LEC)、有機レーザーダイオード (O-Laser) から選ばれ、特に、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) から選ばれる。

40

特に、好ましいのは、アノード、カソードおよび少なくとも一つの発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層、正孔輸送層もしくは他の層であってよい少なくとも一つの有機層は、少なくとも一つの式 (I) の化合物を含むことを特徴とするものである。

## 【0070】

カソード、アノードおよび発光層に加えて、有機エレクトロルミネッセンス素子は、また

50

、さらなる層を含んでよい。これらは、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電子ブロック層、励起子ブロック層、中間層、電荷生成層 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J.Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J.Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)、カップリングアウト層および/または有機あるいは無機 p / n 接合から選ばれる。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はなく、層の選択は使用される化合物と、素子が蛍光エレクトロルミネッセンスであるか燐光エレクトロルミネッセンス素子であるかに常に依存することが指摘されねばならない。

#### 【0071】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、また、複数の発光層をも含んでよい。この場合に、これらの発光層は、特に、好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発生し、青色および黄色、オレンジ色もしくは赤色発光することができる種々の発光化合物が、発光層に使用される。特に、好ましいものは、3層構造であり、すなわち、3個の発光層を有する構造であり、ここで、これらの層の一以上は、式(I)の化合物を含み、その3層は青色、緑色およびオレンジ色もしくは赤色発光を呈する(基本構造については、たとえば、WO 05/011013参照。)。広発光帯域を有し、それにより白色発光を呈するエミッターが、白色発光のために、同様に、適している。本発明の場合、本発明の化合物は、好ましくは、上記記載の素子中で、正孔輸送層中に存在する。

#### 【0072】

式(I)の化合物が、本発明にしたがって、一以上の燐光ドーパントを含む電子素子中で使用されることが、好ましい。ここで、化合物は、種々の層、好ましくは、正孔輸送層、正孔注入層または発光層中で使用することができる。

#### 【0073】

しかしながら、式(I)の化合物は、本発明にしたがって、一以上の蛍光ドーパントを含み燐光ドーパントを含まない電子素子に使用することもできる。

#### 【0074】

適切な燐光発光ドーパント(三重項エミッター)は、特に、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物であり、加えて、20より大きい原子番号、好ましくは、38~84の原子番号、特に、好ましくは、56~80の原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。使用される燐光発光エミッターは、好ましくは、銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはコウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。

#### 【0075】

本発明の目的のために、すべてのルミネッセントイリジウム、白金または銅錯体が、燐光化合物であるものとみなされる。

#### 【0076】

上記記載の燐光ドーパントの例は、出願WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373およびUS 2005/0258742により明らかにされている。一般的には、燐光発光OLEDのために先行技術にしたがって使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に知られるようなすべての燐光発光錯体が適切である。当業者は進歩性を必要とすることなく、有機エレクトロルミネッセンス素子中で本発明の式(I)の化合物と組み合わせて更なる燐光錯体を使用することもできよう。

#### 【0077】

適切な燐光ドーパントのさらなる例は、後のセクションの表で明らかにされる。

#### 【0078】

本発明の好ましい態様では、式(I)の化合物は、正孔輸送材料として使用される。化

10

20

30

40

50

化合物は、そこで、好ましくは、正孔輸送層および/または正孔注入層中で使用される。本発明の目的のために、正孔注入層は、アノードに直接隣接する層である。本発明の目的のために、正孔輸送層は、正孔注入層と発光層との間に位置する層である。正孔輸送層は、発光層に直接隣接してよい。式(Ⅰ)の化合物が、正孔輸送材料または正孔注入材料として使用されるならば、それらは、電子受容体化合物で、たとえば、 $F_4-TCNQ$ とまたはEP1476881もしくはEP1596445に記載されるとおりの化合物でドーパされるのが好ましいかもしれない。本発明のさらに好ましい態様では、式(Ⅰ)の化合物は、US2007/0092755に記載されたとおりのヘキサアザトリフェニレン誘導体と組み合わせて、正孔輸送材料として使用される。ここで、ヘキサアザトリフェニレン誘導体は、特に、好ましくは、それ自身の層中で使用される。

10

## 【0079】

式(Ⅰ)の化合物が、正孔輸送層中で正孔輸送材料として使用されるならば、化合物は、正孔輸送層中で純粋材料として、すなわち100%の割合で使用することができるか、正孔輸送層中で一以上のさらなる化合物と組み合わせて使用することができる。

## 【0080】

本発明のさらなる態様では、式(Ⅰ)の化合物は、一以上のドーパント、好ましくは、燐光ドーパントと組み合わせてマトリックス材料として使用される。

## 【0081】

ドーパントは、マトリックス材料とドーパントとを含む系中で、混合物中でのその割合がより少ない成分を意味するものと解される。対応して、マトリックス材料は、マトリックス材料とドーパントとを含む系中で、混合物中でのその割合がより多い成分を意味するものと解される。

20

## 【0082】

発光層中のマトリックス材料の割合は、この場合、蛍光発光層に対しては、50.0~99.9体積%、好ましくは、80.0~99.5体積%、特に、好ましくは、92.0~99.5体積%であり、燐光発光層に対しては、85.0~97.0体積%である。

## 【0083】

対応して、ドーパントの割合は、蛍光発光層に対しては、0.1~50.0体積%、好ましくは、0.5~20.0体積%、特に、好ましくは、0.5~8.0体積%であり、燐光発光層に対しては、3.0~15.0体積%である。

30

## 【0084】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、また、複数のマトリックス材料(混合マトリックス系)および/または複数のドーパントを含んでもよい。この場合にも、ドーパントは、一般的には、系中でのその割合がより少ないものであり、マトリックス材料は、系中でのその割合がより多いものである。しかしながら、個々の場合では、系中の個々のマトリックス材料の割合は、個々のドーパントの割合よりも少なくてもよい。

## 【0085】

本発明の好ましい態様では、式(Ⅰ)の化合物は、混合マトリックス系の成分として使用される。混合マトリックス系は、好ましくは、二または三種の異なるマトリックス材料、特に、好ましくは、二種の異なるマトリックス材料を含む。ここで、二種の異なるマトリックス材料は、1:10~1:1の比で、好ましくは、1:4~1:1の比で存在してよい。混合マトリックス系は、一以上のドーパントを含んでよい。ドーパント化合物または複数のドーパント化合物は、本発明にしたがって、全体としての混合物中、0.1~50.0体積%の割合を、好ましくは、全体としての混合物中、0.5~20.0体積%の割合を有する。対応して、マトリックス成分は、一緒になって、全体としての混合物中、50.0~99.9体積%の割合を、好ましくは、全体としての混合物中、80.0~99.5体積%の割合を有する。

40

## 【0086】

混合マトリックス系は、好ましくは、燐光有機エレクトロルミネッセンス素子中で使用される。

50

## 【 0 0 8 7 】

混合マトリックス系のマトリックス成分として本発明の化合物と組み合わせて使用することができる、特に、適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627もしくはWO 10/006680にしたがう芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドもしくは芳香族スルホキシドあるいはスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP (N,N-ビスカルバゾリルピフェニル) または、WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 08/086851に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/063754もしくはWO 08/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 07/137725にしたがうバイポーラーマトリックス材料、たとえば、WO 05/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 06/117052にしたがうアザポロールもしくはポロン酸エステル、たとえば、WO 2010/015306、WO 07/063754もしくはWO 08/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 09/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 2010/054729にしたがうジアザシロールもしくはテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO 2010/054730にしたがうジアザホスホール誘導体、たとえば、WO 2010/136109にしたがうインデノカルバゾール誘導体またはWO 2011/088877および WO 2011/128017にしたがう架橋カルバゾール誘導体である。

10

## 【 0 0 8 8 】

本発明の化合物を含む混合マトリックス系での使用のための好ましい燐光ドーパントは、以下の表に示される燐光ドーパントである。

20

## 【 0 0 8 9 】

本発明のさらなる態様では、式 ( I ) の化合物は、発光層中で発光材料として使用される。この場合、本発明の化合物は、特に、好ましくは、緑色または青色エミッターとして使用される。

## 【 0 0 9 0 】

蛍光エミッターとして本発明の化合物と組み合わせての使用のための好ましいマトリックス材料は、以下のセクションの一つで言及される。

## 【 0 0 9 1 】

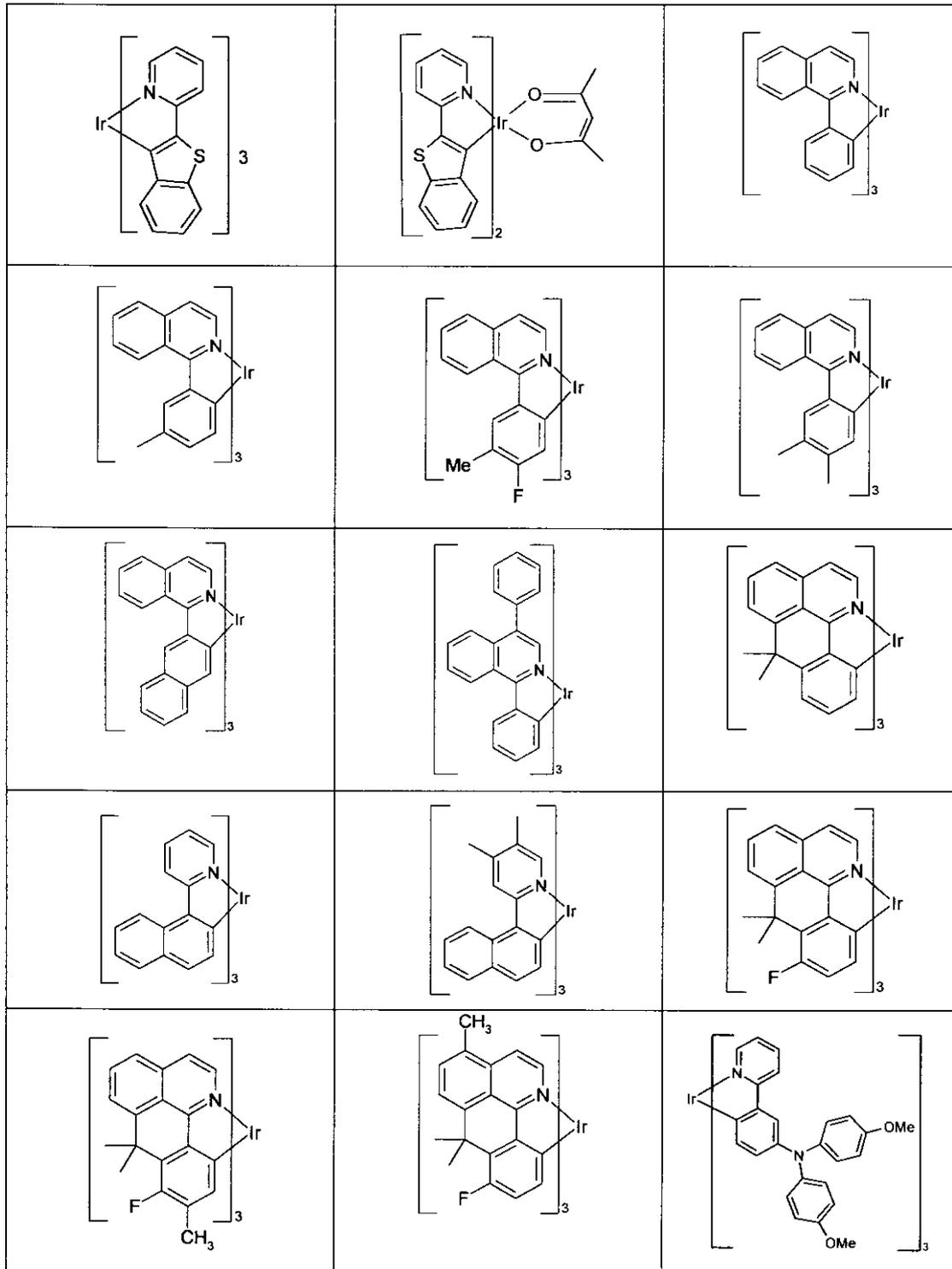
一以上の本発明の化合物を含む電子素子中で好ましく使用される機能性材料は、以下に示される。

30

## 【 0 0 9 2 】

特に、適切な燐光ドーパントは、以下の表に示される化合物である。

## 【化 9 - 1】



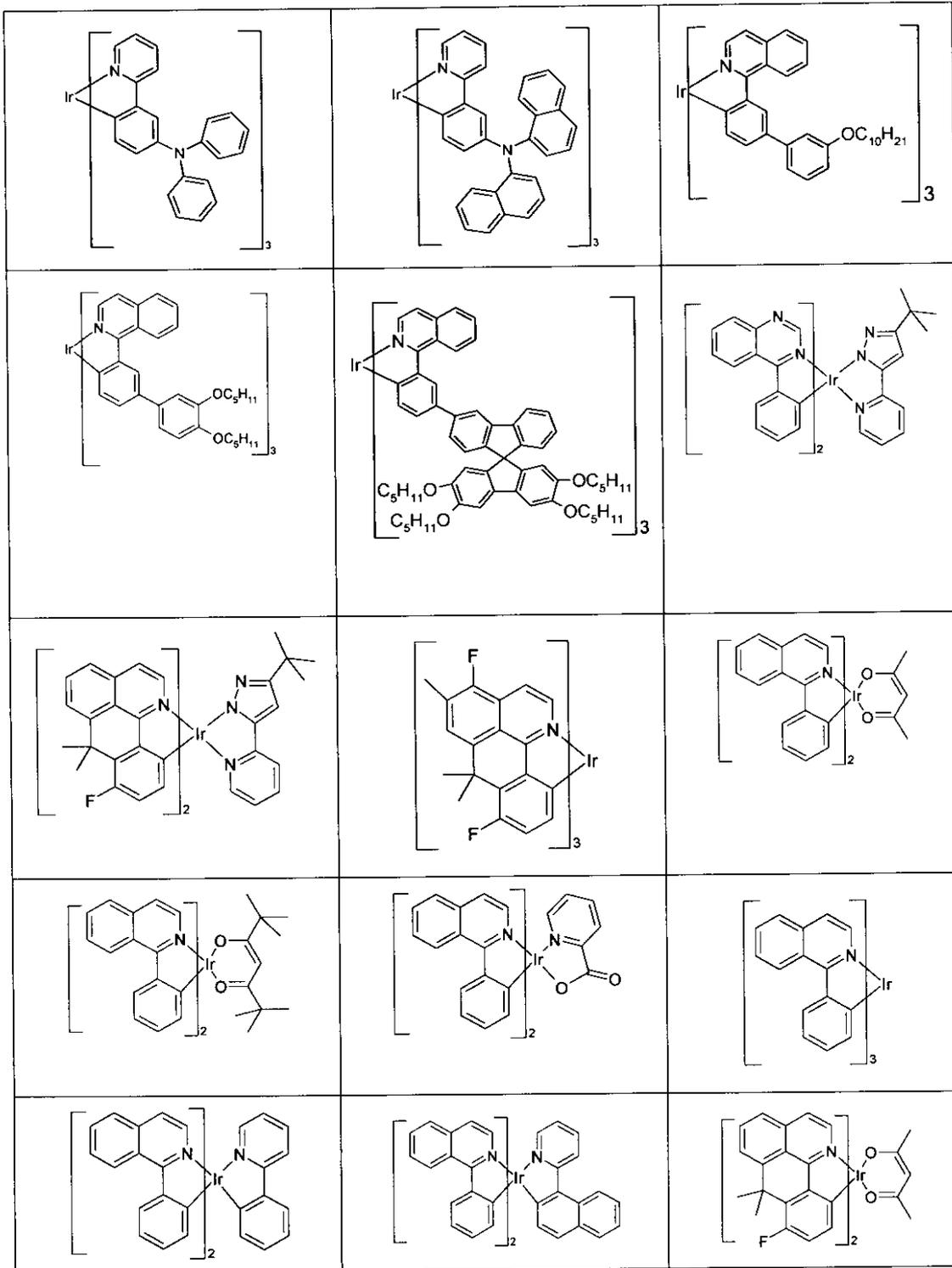
10

20

30

40

## 【化 9 - 2】



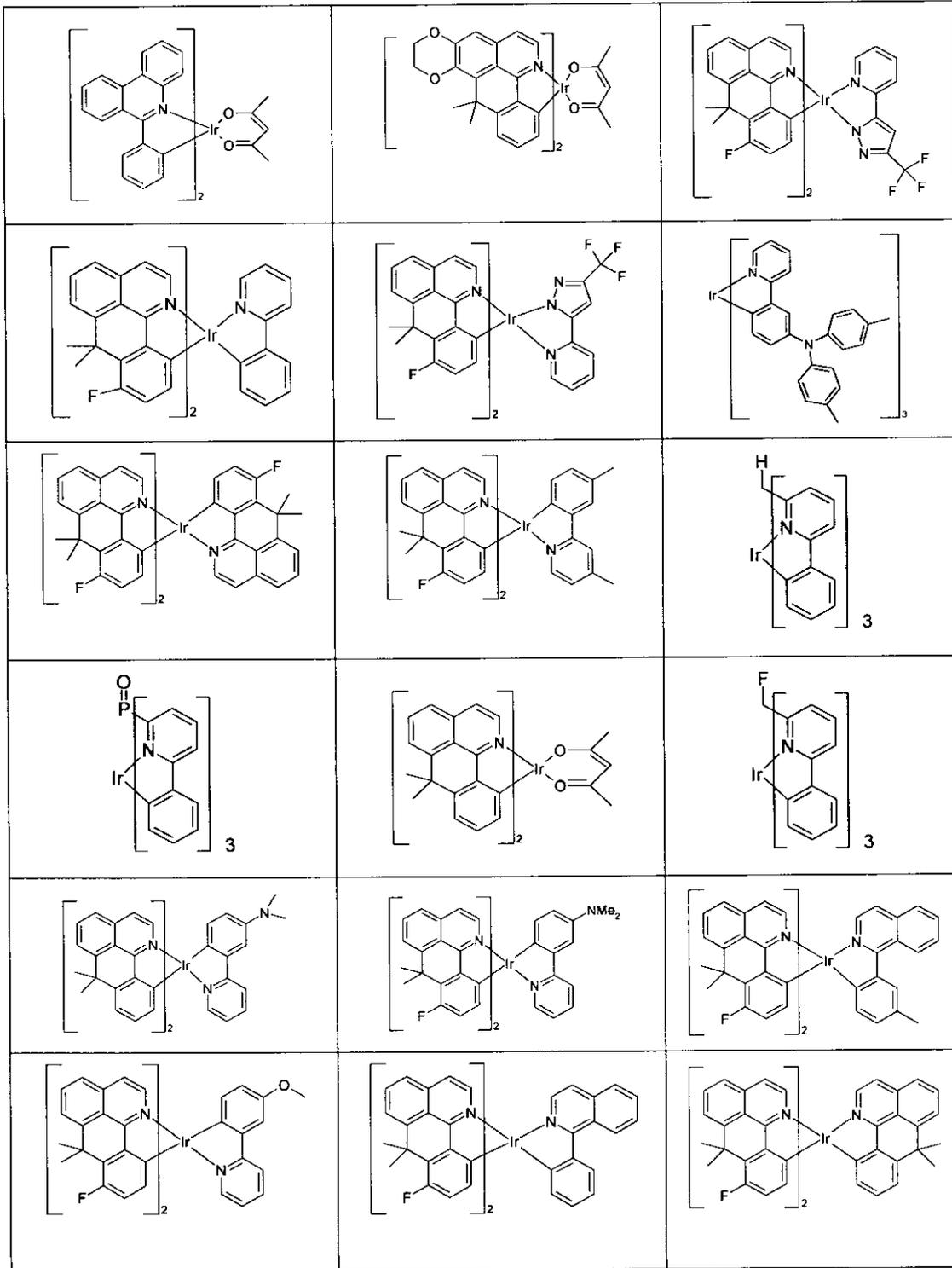
10

20

30

40

## 【化 9 - 3】



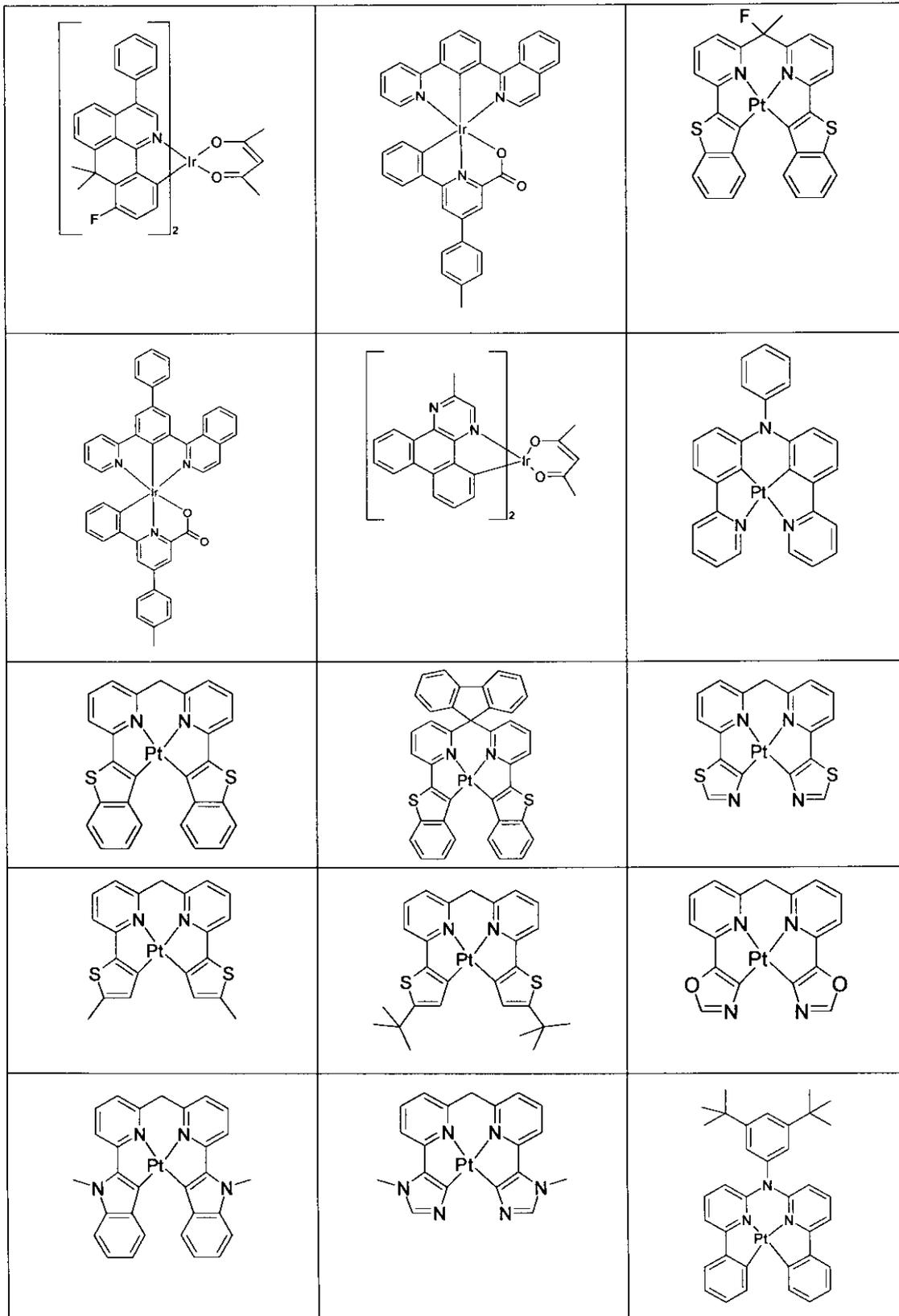
10

20

30

40

【化 9 - 4】



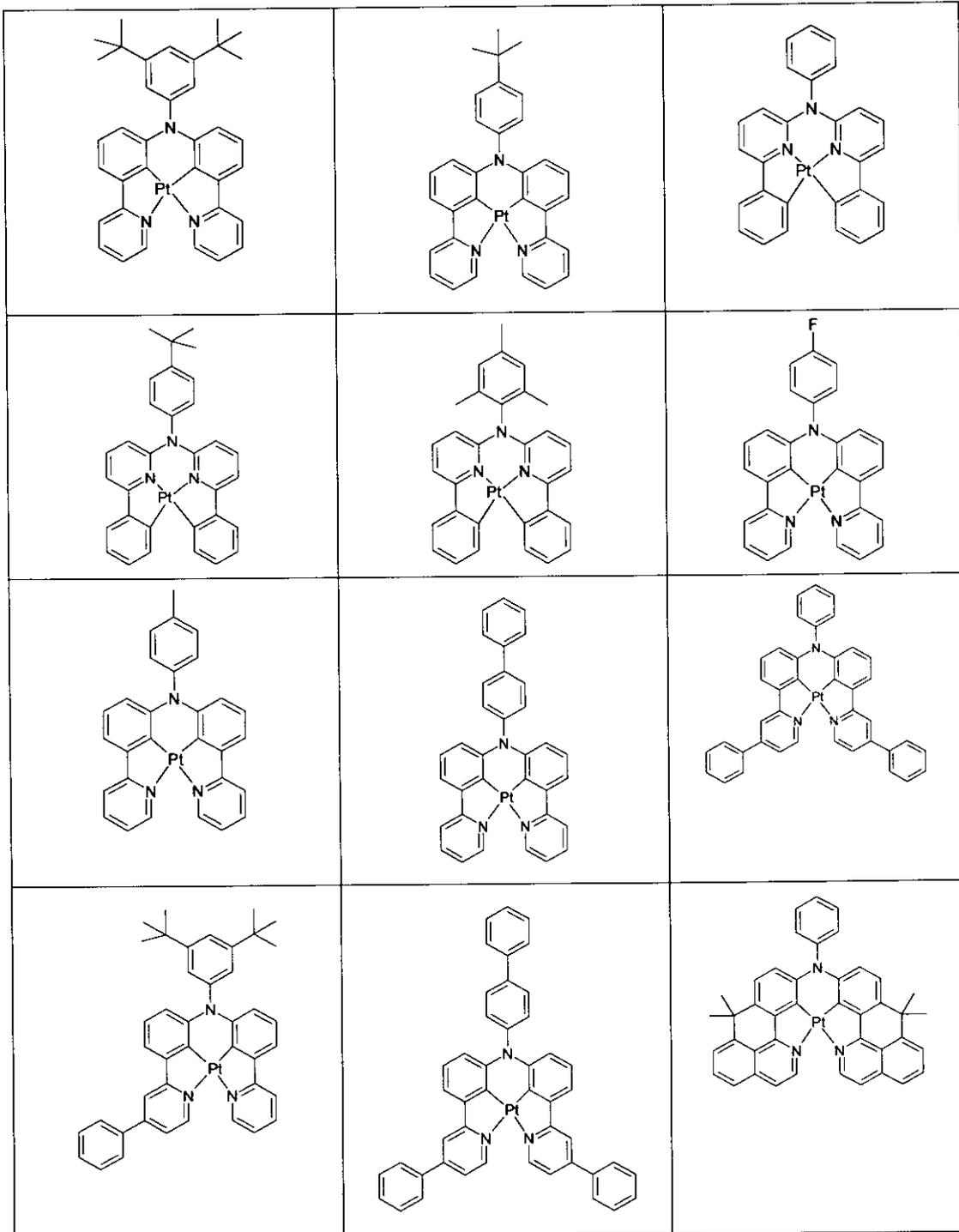
10

20

30

40

【化 9 - 5】



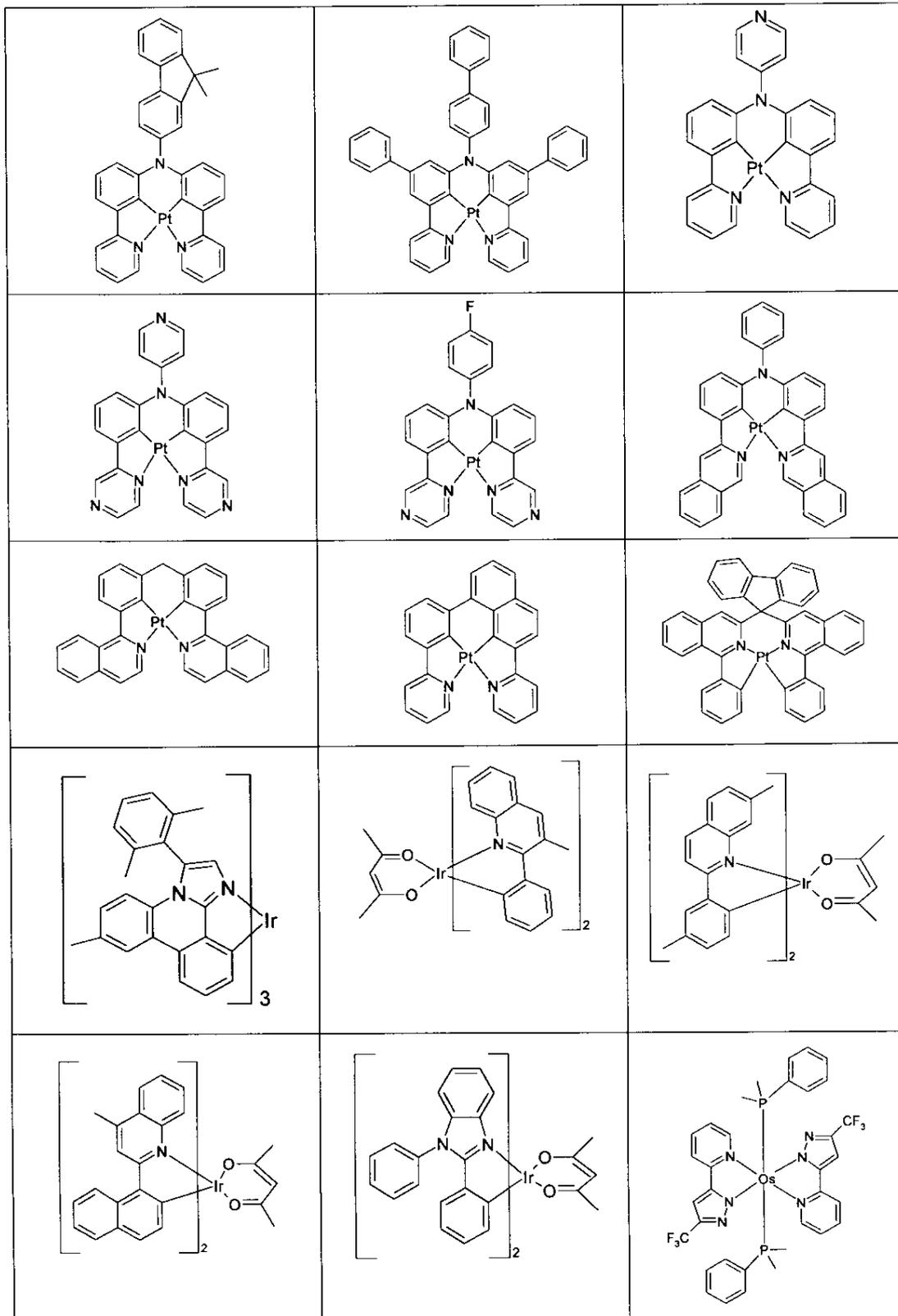
10

20

30

40

【化 9 - 6】



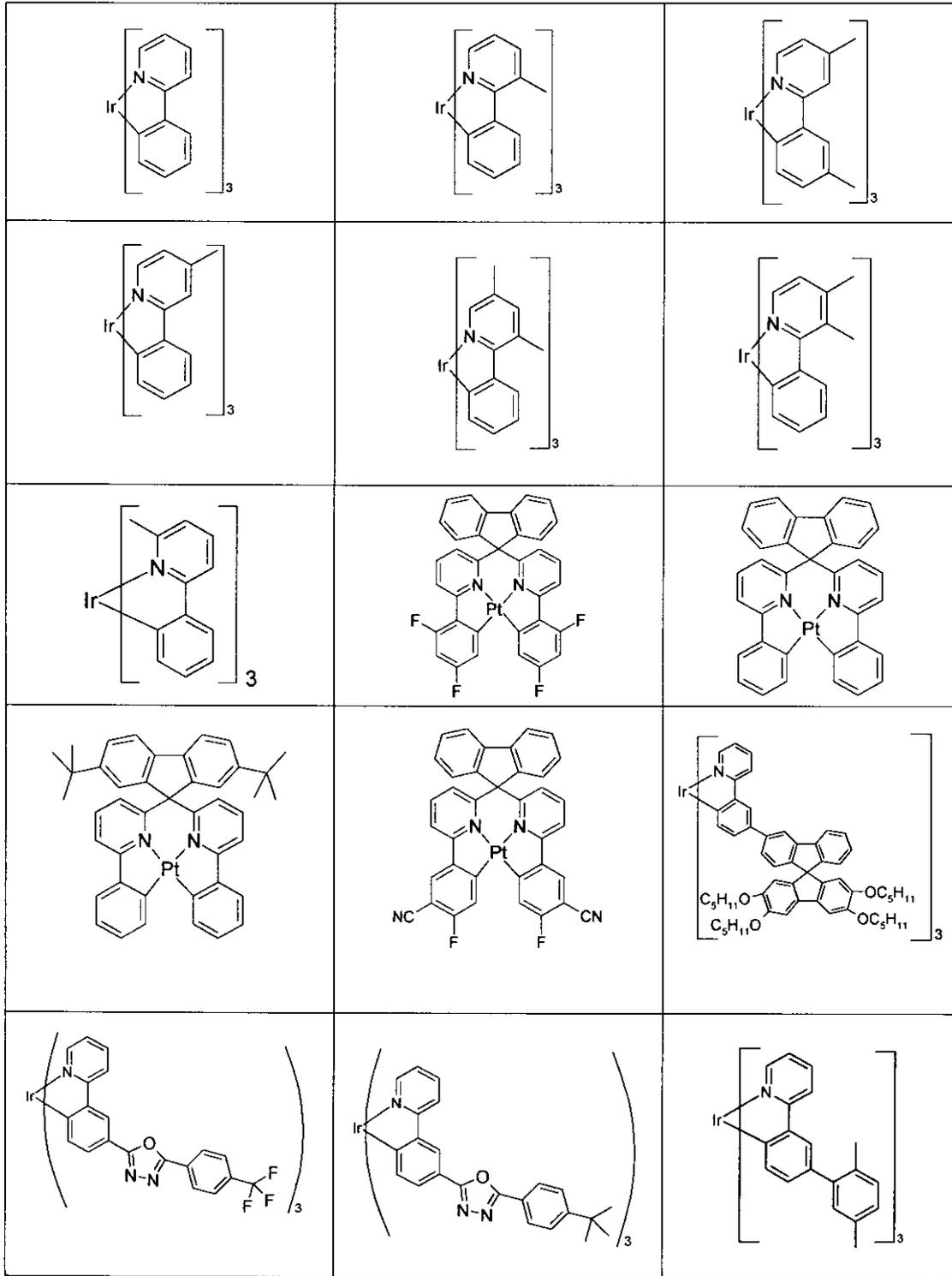
10

20

30

40

【化 9 - 7】



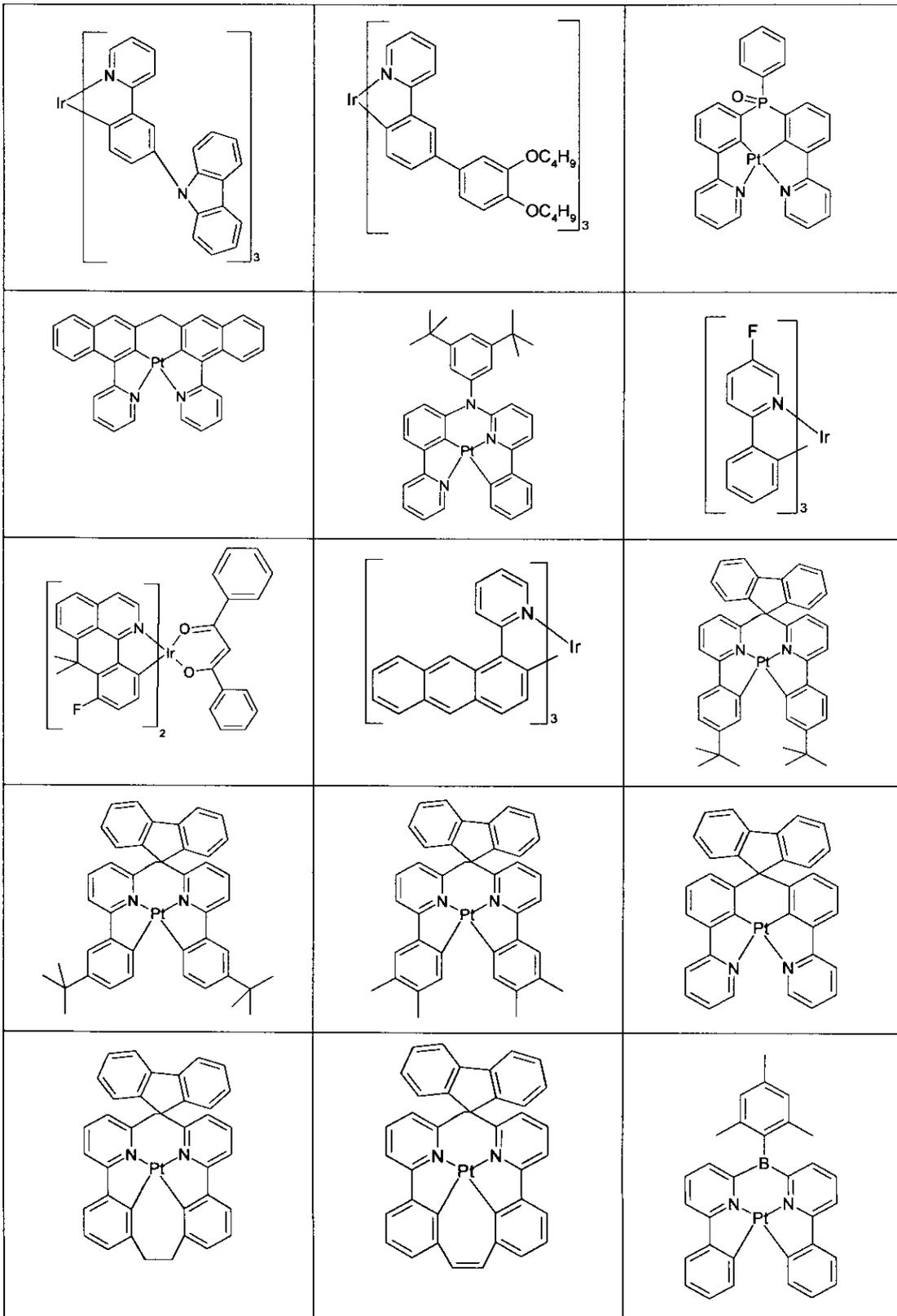
10

20

30

40

【化 9 - 8】



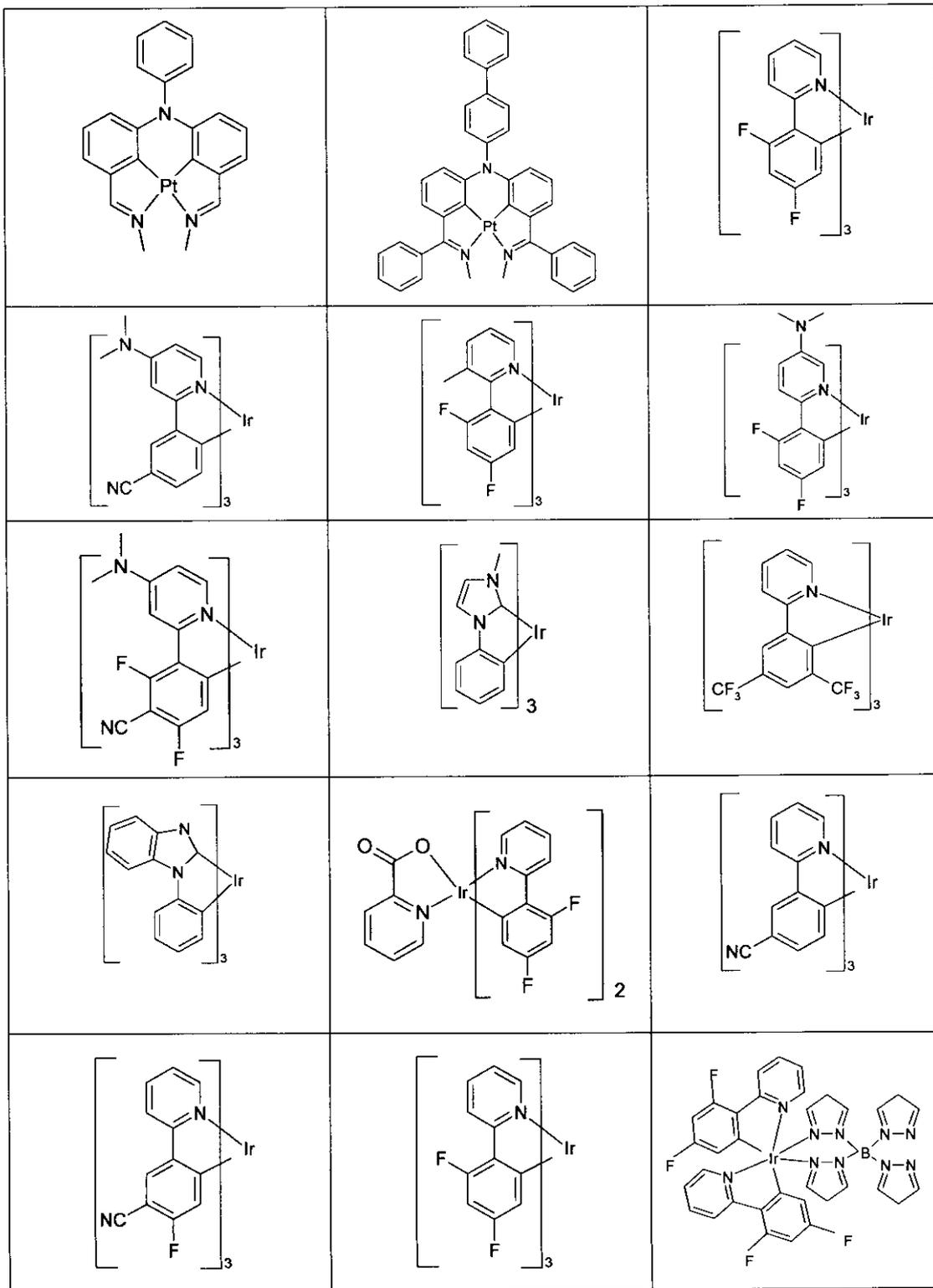
10

20

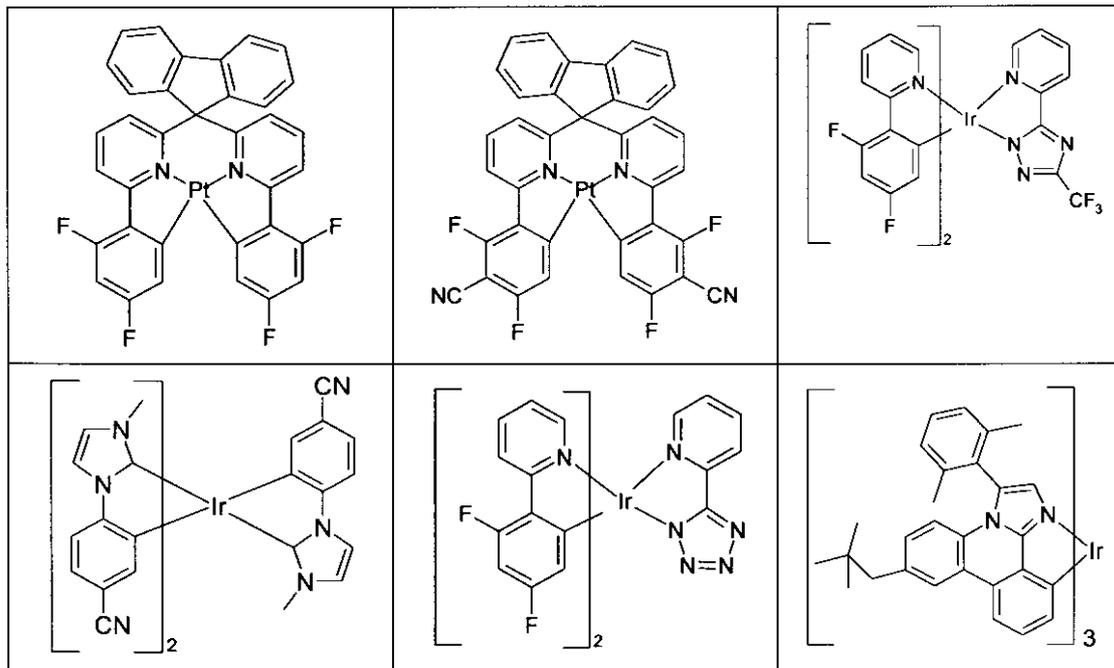
30

40

【化 9 - 9】



## 【化 9 - 1 0】



10

20

## 【 0 0 9 3】

好ましい蛍光ドーパントは、アリールアミンのクラスから選ばれる。本発明の目的のためにアリールアミンもしくは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3個の置換あるいは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含む。これら芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の少なくとも1個は、好ましくは、縮合環構造、特に、好ましくは、少なくとも14個の芳香族環原子を有する縮合環構造である。それらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミンもしくは芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、一個のジアリールアミノ基が、アントラセンに直接、好ましくは、9-位で結合する化合物を意味するものと解される。芳香族アントラセンジアミンは、二個のジアリールアミノ基が、アントラセンに直接、好ましくは、9.10-位で結合する化合物を意味するものと解される。芳香族ピレンアミン、ピレンジアミン、クリセンアミンおよびクリセンジアミンは、同様に定義され、ここで、ジアリールアミノ基は、好ましくは、ピレンに、1位もしくは1.6-位で結合する。さらに好ましい蛍光ドーパントは、たとえば、WO 06/1226 30にしたがうインデノフルオレンアミンあるいはインデノフルオレンジアミン、たとえば、WO 08/006449にしたがうベンゾインデノフルオレンアミンあるいはベンゾインデノフルオレンジアミン、および、たとえば、WO 07/140847にしたがうジベンゾインデノフルオレンアミンあるいはジベンゾインデノフルオレンジアミンから選択される。スチリルアミンのクラスからの蛍光ドーパントの例は、置換あるいは非置換トリスチルペンアミンまたは、たとえば、WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549およびWO 07/11 5610に記載される蛍光ドーパントである。さらに好ましいのは、WO2010/012328に開示された縮合炭化水素である。

30

40

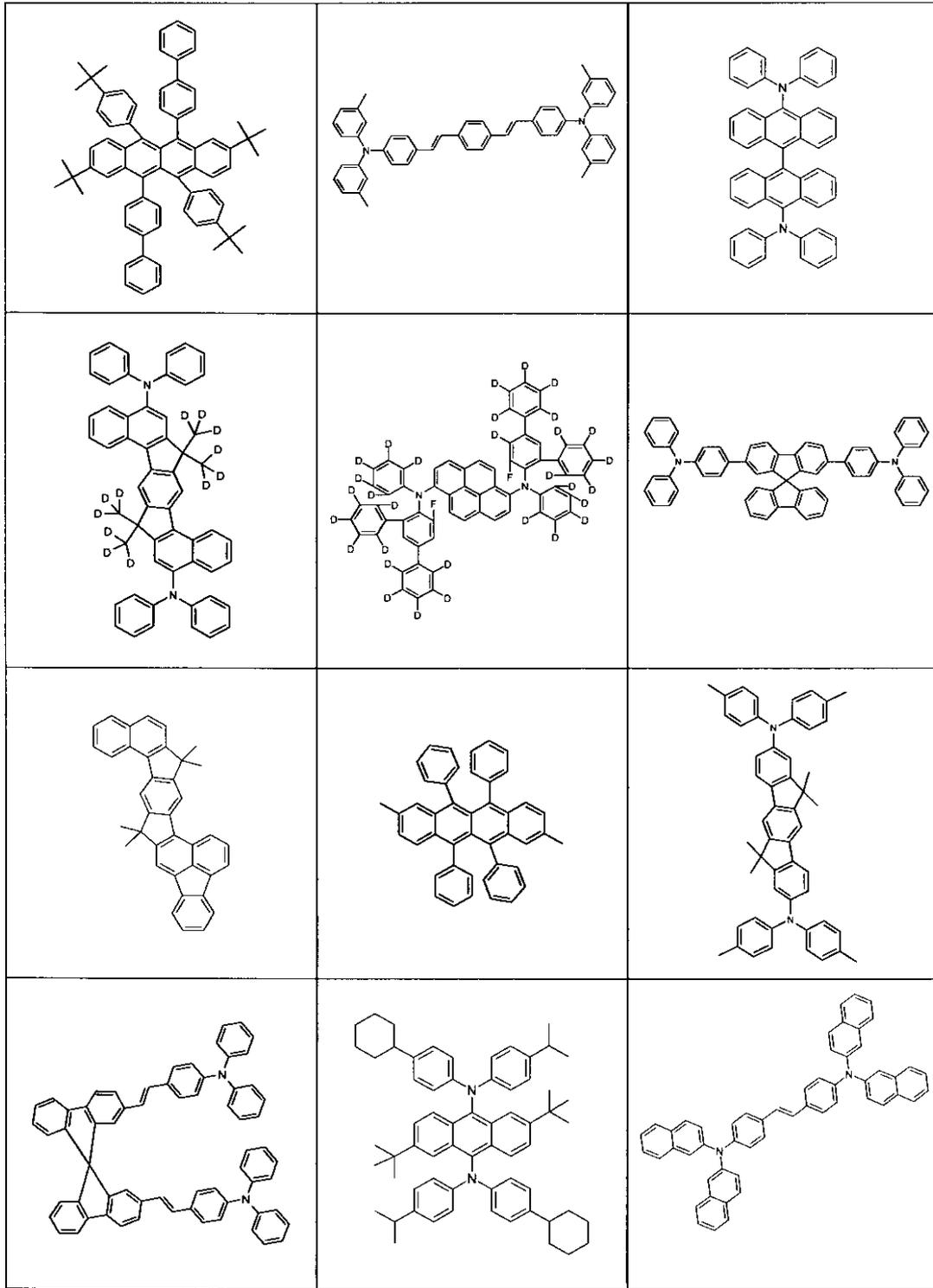
## 【 0 0 9 4】

式 (I) の化合物は、さらに、好ましくは、蛍光ドーパントとして使用される。

## 【 0 0 9 5】

適切な蛍光ドーパントは、さらに、以下の表に示される構造と、JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US2005/0260442およびWO 04/092111に開示されたこれらの構造の誘導体である。

【化 1 0 - 1】



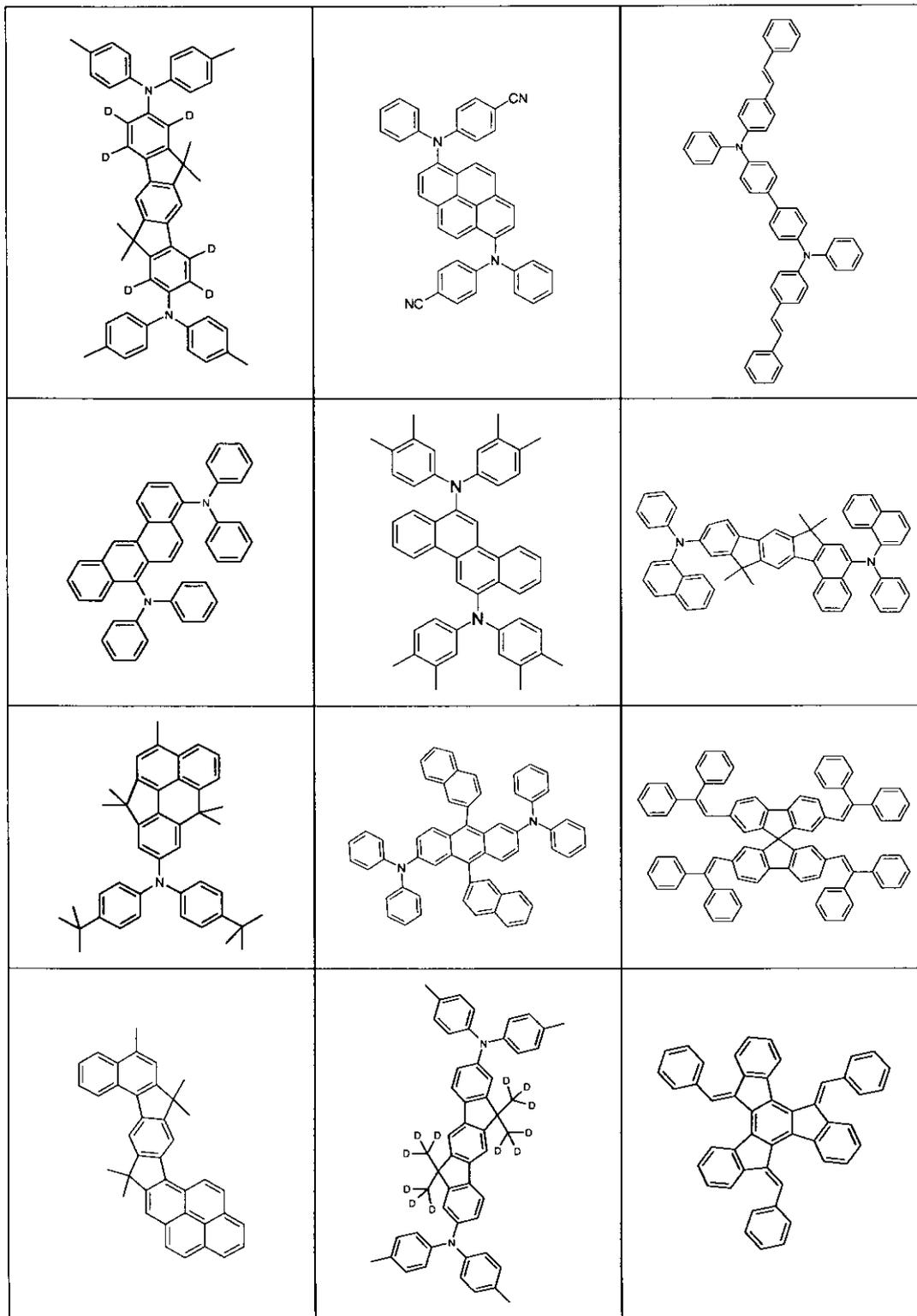
10

20

30

40

【化 1 0 - 2】



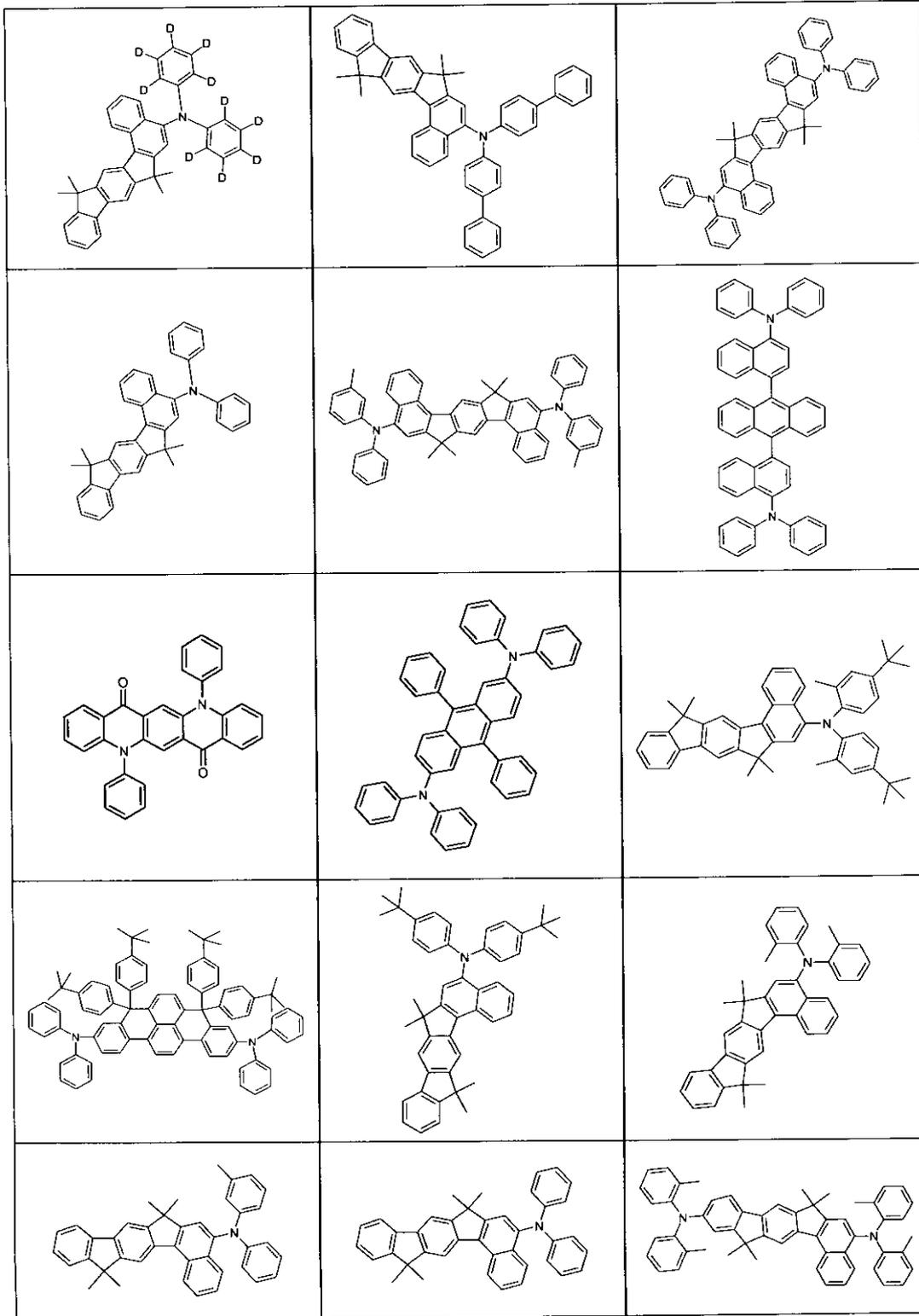
10

20

30

40

【化 1 0 - 3】



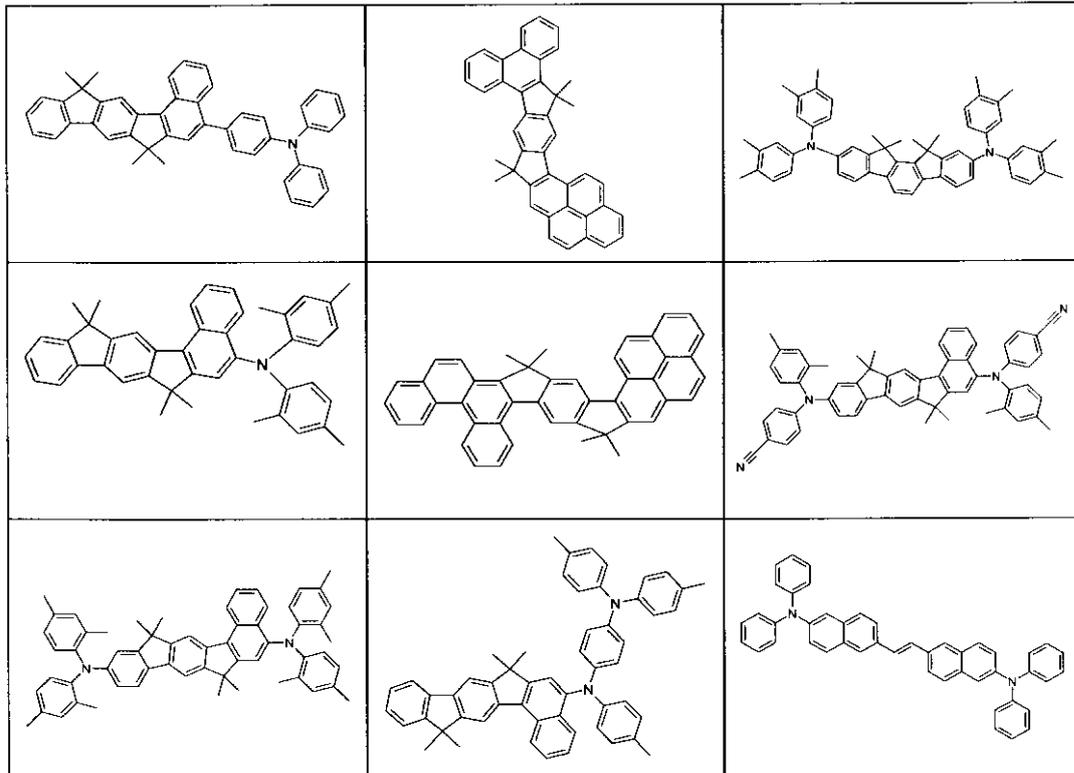
10

20

30

40

## 【化10-4】



10

20

## 【0096】

好ましくは、蛍光ドーパントのための適切なマトリックス材料は、種々の物質のクラスからの材料である。好ましいマトリックス材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 676461にしたがう2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレンもしくはジナフチルアントラセン）、特に、縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン（たとえば、DPVB i もしくはEP 676461にしたがうスピロ-DPVB i）、ポリポダル金属錯体（たとえば、WO 04/081017にしたがう）、正孔伝導化合物（たとえば、WO 04/058911にしたがう）、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（たとえば、WO 05/084081およびWO 05/084082にしたがう）、アトロプ異性体（たとえば、WO 06/048268にしたがう）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 06/177052にしたがう）またはベンゾアントラセン（たとえば、WO 08/1452398にしたがう）のクラスから選択される。適切なマトリックス材料は、さらに、好ましくは、本発明の化合物である。特に、好ましいマトリックス材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選ばれる。非常に、特に、好ましいマトリックス材料は、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体のクラスから選ばれる。本発明の目的のためにオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合する化合物を意味するものと解されることを意図している。

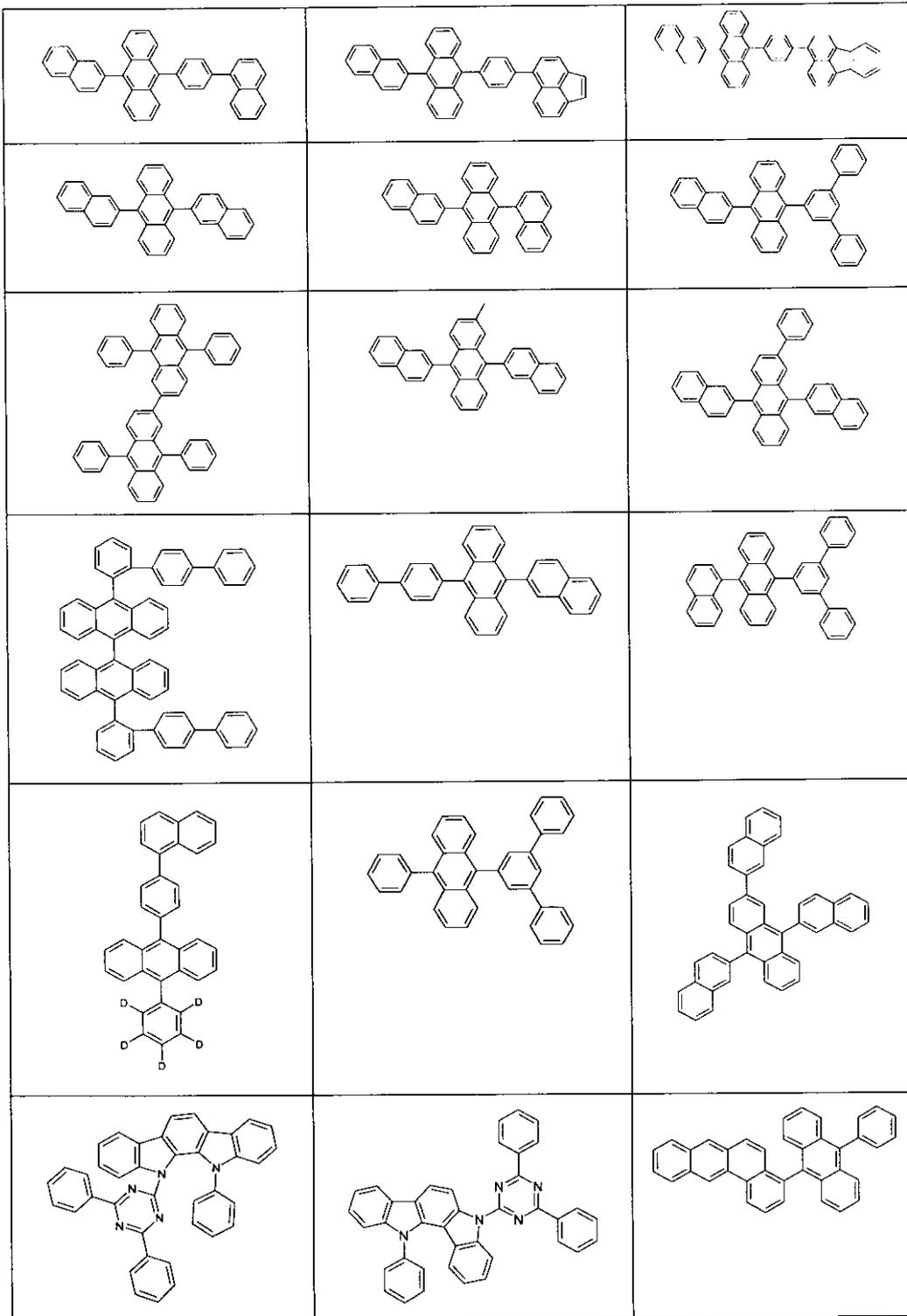
30

40

## 【0097】

好ましくは、蛍光ドーパントのための適切なマトリックス材料は、たとえば、以下の表に示される材料と、WO 04/018587、WO 08/006449、US5935721、US2005/0181232、JP2000/273056、EP681019、US2004/0247937およびUS2005/0211958に開示されたこれらの材料の誘導体である。

【化 1 1 - 1】



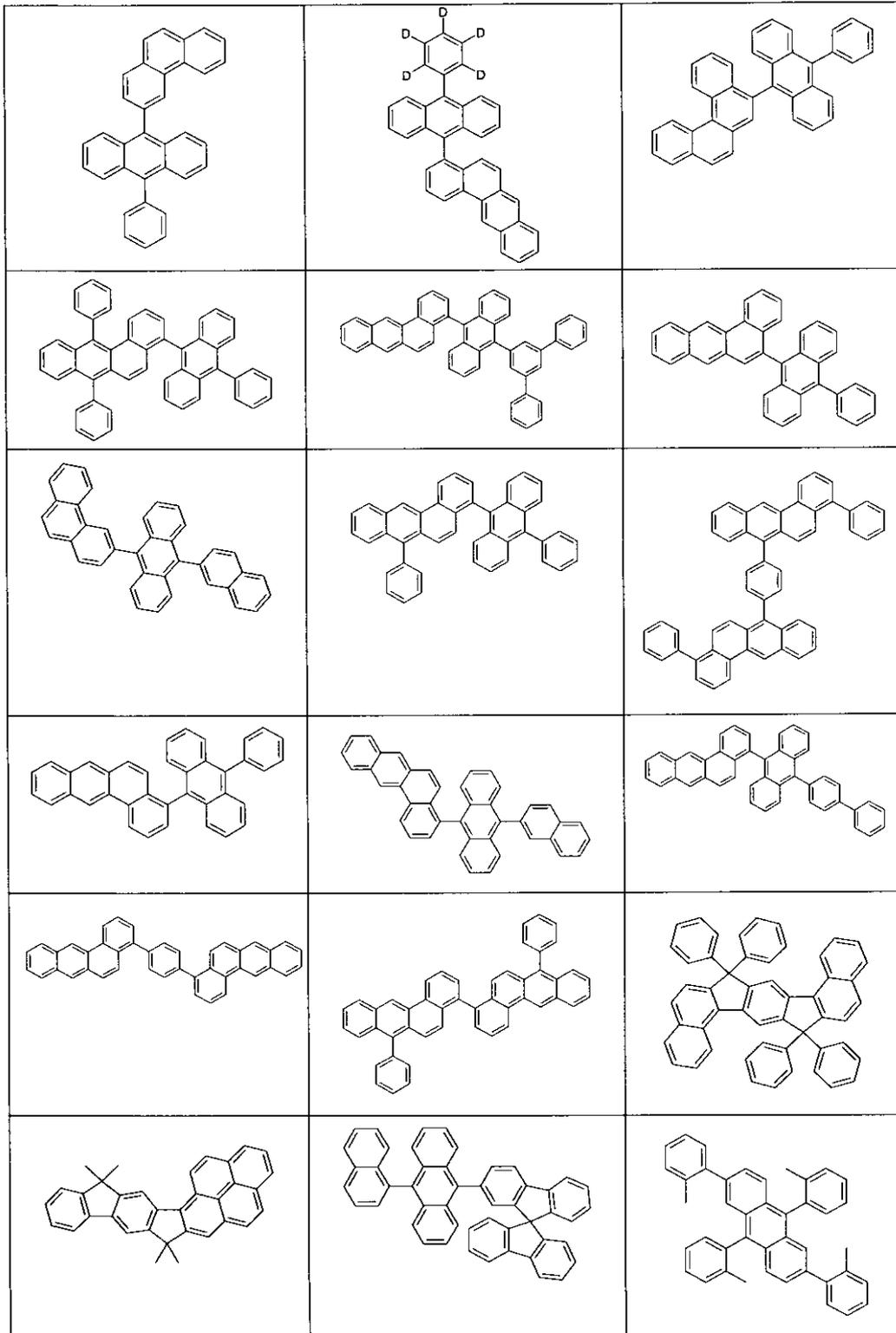
10

20

30

40

【化 1 1 - 2】



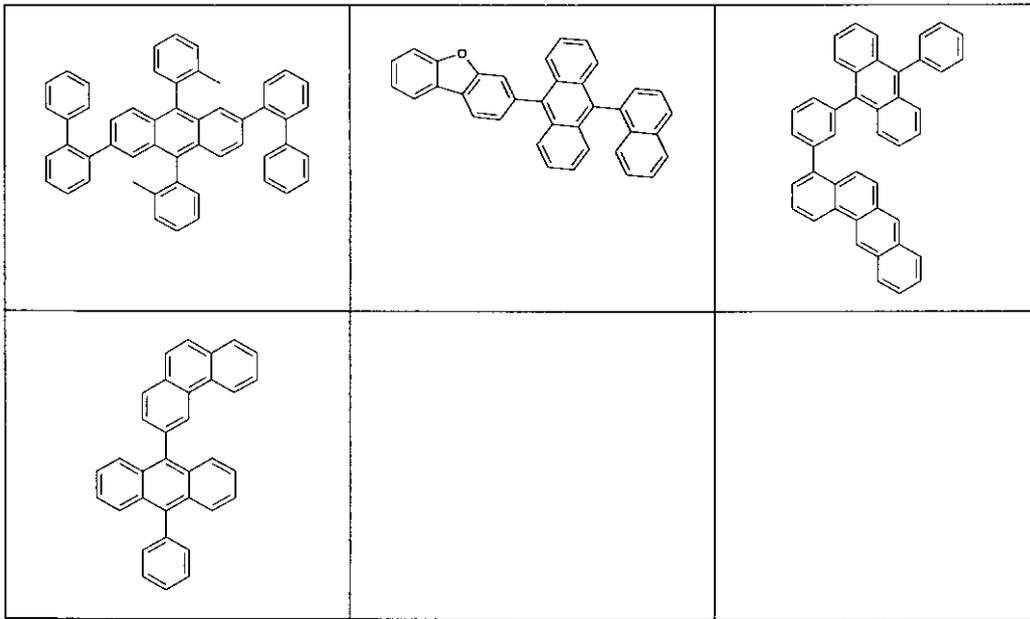
10

20

30

40

## 【化 1 1 - 3】



10

20

## 【0098】

式(I)の化合物に加えて、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の正孔注入もしくは正孔輸送層中で、または電子輸送層中で使用することができる適切な電荷輸送材料は、たとえば、Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010に開示された化合物または先行技術によりこれらの層に使用される他の材料である。

## 【0099】

有機エレクトロルミネセンス素子のカソードは、好ましくは、低い仕事関数を有する金属、種々の金属を含む金属合金もしくは多層構造、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属あるいはランタノイド金属(たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)を含む。また、適切なのは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を含む合金、たとえば、マグネシウムと銀を含む合金である。多層構造の場合、たとえば、AgあるいはAlのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を前記金属に加えて使用することもでき、たとえば、Ca/Ag、Ba/AgもしくはMg/Agのような金属の組み合わせが一般的に使用される。高い誘電定数を有する材料の薄い中間層を金属カソードと有機半導体との間に挿入することも好ましいかもしれない。この目的のために適切なものは、たとえば、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭酸塩である(たとえば、LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。さらに、リチウムキノリナート(LiQ)をこの目的のために使用することができる。この層の層厚は、好ましくは、0.5~5nmである。

30

40

## 【0100】

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5eVより高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高い還元電位を有する金属であり、他方で、金属/金属酸化物電極(たとえば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)も好ましいかもしれない。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射(有機太陽電池)もしくは光のアウトカップリング(OLED、O-laser)の何れかを可能とするために、透明でなければならない。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいものは、インジウム錫酸化物(ITO)もしくはインジウム亜鉛酸化物(IZO)である。さらに好ましいものは、伝導性のドーパされた

50

有機材料、特に、伝導性のドーパされたポリマーである。

【0101】

素子は（用途に応じて）適切に構造化され、接点を供され、本発明による素子の寿命が水および/または空気の存在で短くなることから、最後に封止される。

【0102】

好ましい態様では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、昇華プロセスにより適用され、材料は、通常  $10^{-5}$  mbar未満、好ましくは、 $10^{-6}$  mbar未満の初期圧力で、真空昇華ユニット中で真空気相堆積されることを特徴とする。しかしながら、初期圧力は、さらにより低くても、たとえば、 $10^{-7}$  mbar未満でも可能である。

10

【0103】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、OVPD（有機気相堆積）プロセスもしくはキャリアガス昇華により適用され、材料は、 $10^{-5}$  mbar ~ 1 barの圧力で適用される。このプロセスの特別な場合は、OVP（有機気相ジェット印刷）プロセスであり、材料はノズルにより直接適用され、そしてそれにより構造化される（たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

【0104】

更に、好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、たとえばスクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷あるいはオフセット印刷、特に、好ましくは、LEITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）、あるいはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。可溶性の式（I）の化合物が、この目的のために必要である。高い溶解性は、化合物の適切な置換により達成することができる。

20

【0105】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するために、一以上の層を溶液からまた一以上の層を昇華プロセスにより適用することが、さらに、好ましい。

【0106】

一以上の式（I）の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明用途の光源として、医療および/または化粧用途（たとえば、光治療）の光源として、表示装置に使用することができる。

30

【0107】

有機エレクトロルミネッセンス素子における式（I）の化合物の使用に関して、以下に言及する一以上の優位性を達成することができる。

【0108】

式（I）の化合物は、正孔輸送材料としての使用と燐光ドーパントのためのマトリックス材料としての使用のために、非常に、極めて適している。これらの機能における本発明の化合物の使用に関して、有機エレクトロルミネッセンス素子の良好なパワー効率、低い駆動電圧と良好な寿命が達成される。

【0109】

さらに、式（I）の化合物は、高い熱安定性を示すことが見出された。分解生成物の形成は、技術水準の知られた類似化合物と比べて減少している。

40

【0110】

カルバゾール単位とフルオレン単位を含む先行技術から知られるアリールアミン化合物と比べて、有機エレクトロルミネッセンス素子の性能データにおける改善が、本発明の化合物により達成できることが見出された。

【0111】

本発明は、次の例によって、より詳細に説明されるが、それにより本発明の主題を制限するものではない。

【0112】

使用例

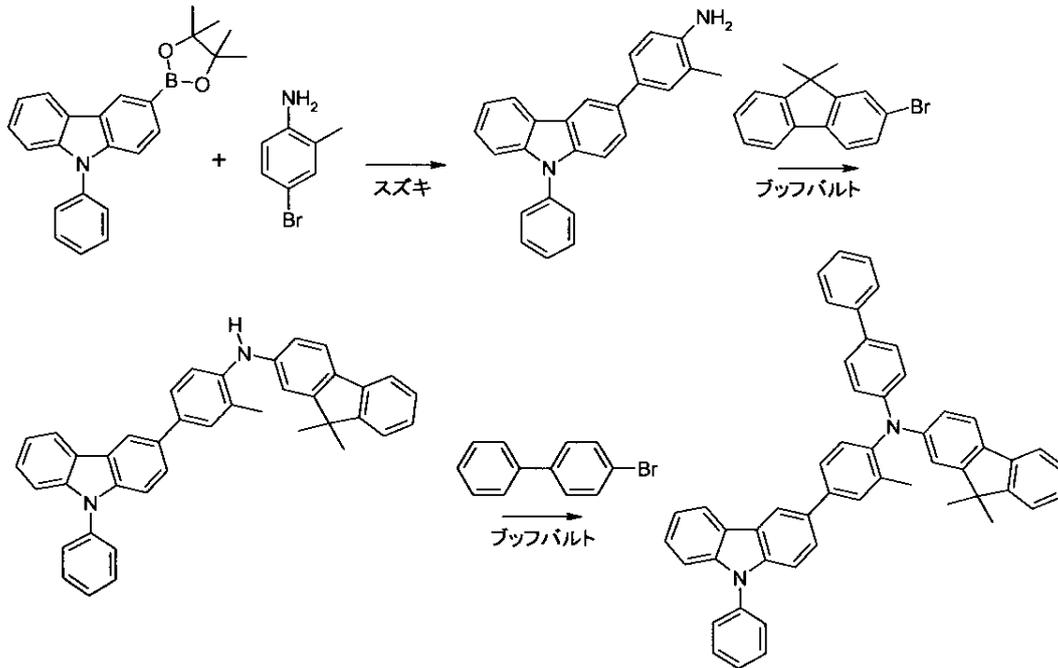
50

以下の合成は、他に断らない限り、保護ガス雰囲気下で行われる。出発材料は、ALDRICH または ABCR から購入される。

【0113】

A) 合成例1: ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミン

【化12】



10

20

【0114】

a) 2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニルアミン

まず、脱気された9-フェニル-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)-9H-カルバゾール (77.0 g、209ミリモル)、次いで、脱気された4-プロモ-2-メチルフェニルアミン (42.7 g、229ミリモル) および引き続きテトラキスフェニルホスフィンパラジウム (12.0 g、10ミリモル) が、トルエン (1.5 l)、ジオキサン (600 ml) と 2 M 炭酸カリウム溶液 (1.04 l) の混合物に添加される。反応混合物は、90 で 20 時間攪拌され、仕上げのため室温まで冷却され、トルエンと水で希釈される。有機相は分離され、水で洗浄され、乾燥され、蒸発される。シリカゲル (ヘプタン/トルエン/ジクロロメタン) による残留物の濾過後、2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニルアミンが、黄色油状物の形で単離される (28.0 g、理論値の 39%)。

30

【0115】

b) (9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミン

1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (408 mg、0.7ミリモル)、酢酸パラジウム (165 mg、0.7ミリモル) とナトリウム tert-ブトキシド (6.1 g、64ミリモル) が、脱気されたトルエン (100 ml) 中の 2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニルアミン (24.6 mg、49ミリモル) と 2-プロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン (13.4 g、49ミリモル) 溶液に添加され、混合物は、還流下、2 時間加熱される。反応混合物は、室温まで冷却され、トルエンで希釈され、まず、セライトで、引き続きシリカゲルにより濾過される。さらなるカラム濾過 (酢酸エチル/ヘプタン) により薄黄色の固形物が得られ、ソックスレー抽出機によりヘプタンで抽出され

40

50

、ヘプタンから何度も再結晶化され、(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミンが薄黄色の固形物の形で得られる(12.4 g、理論値の47%)。

【0116】

C) ピフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミン

1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(191 mg、0.3ミリモル)、酢酸パラジウム(77 mg、0.3ミリモル)とナトリウムtert-ブトキシド(2.9 g、30ミリモル)が、脱気されたトルエン(50 ml)中の(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミン(12.4 g、23ミリモル)と4-プロモ-ピフェニル(5.4 g、23ミリモル)溶液に添加され、混合物は、還流下、20時間加熱される。反応混合物は、室温まで冷却され、トルエンで希釈され、まず、セライトで、引き続き酸化アルミニウムにより濾過される。粗生成物は、ヘプタンから何度も再結晶化され、真空昇華により二度精製される( $p = 3 \times 10^{-4}$  mbar、 $T = 301$ )。生成物ピフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[2-メチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミンは、薄黄色の固形物の形で単離される(3.3 g、理論値の21%、HPLCによる純度>99.9%)。

10

【0117】

B. 素子の例：本発明による材料HTM1のOLEDでの正孔輸送材料としての使用

OLEDが、WO 2004/058911にしたがう一般的プロセスにより製造されるが、ここに記載される状況(層の厚さの変化、使用される材料)に適合される。

20

【0118】

以下の例V1、V2およびE1(表1と2)は、二個の比較例のOLEDデータと本発明による材料HTM1で得られたデータである。

【0119】

厚さ150 nmの構造化されたITO(インジウム錫酸化物)で被覆されたガラス板が、改善された加工のために、20 nmのPEDOT(ポリ(3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン))で水からのスピコートにより適用、H.C.Stack, Goslar独から購入。)で被覆される。これらの被覆されたガラス板は、OLEDが適用される基板である。OLED層配列は、基板/正孔注入層(HIL)/正孔輸送層(HTL)/随意に、中間層(IL)/電子ブロック層(EBL)/発光層(EML)/電子輸送層(ETM)/随意に電子注入層(EIL)/カソードである。カソードは、100 nm厚のアルミニウム層により形成される。

30

【0120】

OLEDの詳細な構造は、表1に示される。OLEDのために使用される材料は、表3に示される。

【0121】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。発光層は、少なくとも一つのホスト材料(マトリックス)と、共蒸発により添加される少なくとも一つのドーパント材料(エミッター材料)とから成る。この場合の用例H1:SEB1(95%/5%)は、95体積%のH1と5体積%のSEB1の材料混合物が、層中に存在することを意味する。発光層に加えて、また、他の層、たとえば、電子輸送層が、二種以上の材料の混合物を含んでよい。

40

【0122】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、電流/電圧/輝度特性線(IUL特性線)から計算した、輝度の関数としての電流効率( $cd/A$ で測定)、パワー効率( $Im/W$ で測定)、外部量子効率(EQE、パーセントで測定)ならびに寿命が測定される。スペクトルは、輝度1000  $cd/m^2$ で測定される。これから、色座標(CIE 1931 x, y)が計算される。表2

50

での  $U@1000\text{ cd/m}^2$  は、輝度  $1000\text{ cd/m}^2$  に対して必要な電圧を意味する。  
 $Eff@1000\text{ cd/m}^2$  は、輝度  $1000\text{ cd/m}^2$  での外部電流効率を意味する。  
 $LT65@6000\text{ cd/m}^2$  は、輝度が初期値の65%すなわち  $3900\text{ cd/m}^2$  に低下するまでの  $6000\text{ cd/m}^2$  での寿命である。種々のOLEDに対して得られたデータが、表2に示される。

## 【0123】

本発明による材料は、単一化合物としても一以上の他の化合物との混合物でも、HTLまたはEBLでの使用に、特に、適している。

## 【0124】

E1は、正孔輸送材料として使用された本発明によるHTM1による材料で得られたデータである。比較例V1およびV2では、技術水準の公知化合物NPB(V1)とHTMV1(V2)が使用される。

## 【0125】

比較は、本発明の化合物が、NPBよりもOLEDのより高い効率と寿命をもたらすことを示している。

## 【0126】

HTMV1と比べると、効率は殆ど一定のままで、寿命が改善している。

## 【表1】

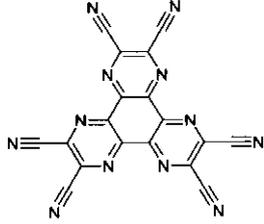
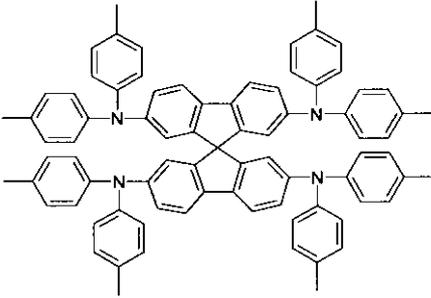
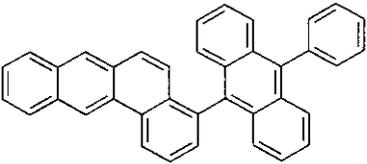
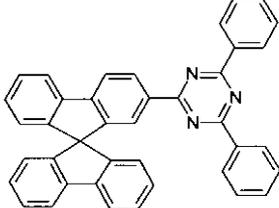
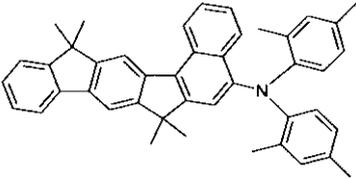
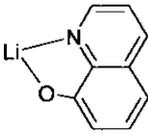
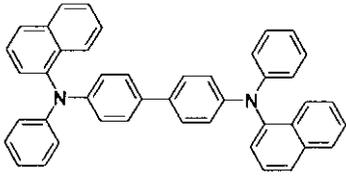
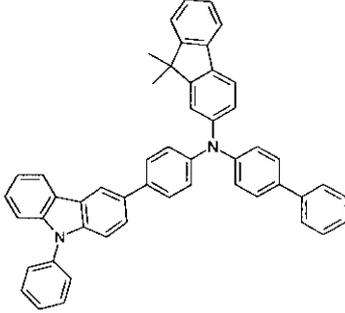
Bsp.	IL	HTL	IL	EBL	EML	ETL	EIL
	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTM1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

## 【表2】

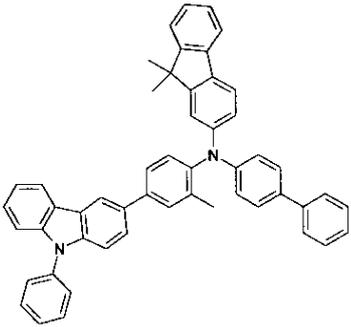
Bsp.	$U@1000\text{ cd/m}^2$	$Eff@1000\text{ cd/m}^2$	$LT65@6000\text{ cd/m}^2$	CIE	
	V	cd/A	h	x	y
V1	4.2	9.6	110	0.14	0.16
V2	4.1	10.7	165	0.14	0.16
E1	3.8	10.5	195	0.14	0.16

【表 3 - 1】

表3: 使用される化合物の構造

		10
HIL1	HTL	
		20
H1	ETM1	
		30
SEB1	LiQ	
		40
NPB	HTMV1	

【表 3 - 2】

 <p>The chemical structure of HTM1 is a complex organic molecule. It features a central benzene ring with a methyl group at the 1-position. At the 2-position, there is a nitrogen atom bonded to a phenyl ring and a 4-phenylphenyl group. At the 4-position, there is a 2-phenylindole-1-yl group. At the 6-position, there is a 2,2-dimethyl-1H-inden-5-yl group.</p>	
HTM1	

## フロントページの続き

(73)特許権者 513032220

サムスン・ディスプレイ・カンパニー・リミテッド  
 SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.  
 大韓民国、ギョンギ - ド、ヨンギン - シティー、ギフン - グ、サムスン 20 95  
 95, Samsung 2 Ro, Giheung - Gu, Yongin - City, G  
 yeonggi - Do, Republic of Korea

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100158805

弁理士 井関 守三

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 ブエシング、アルネ

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、グラスミュッケンベーク 2 6

(72)発明者 ハイル、ホルガー

ドイツ連邦共和国、6 0 3 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ハルガルテンシュトラッセ 6  
1

(72)発明者 ストエッセル、フィリップ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーンシュトラッセ 3 0

(72)発明者 フォゲス、フランク

ドイツ連邦共和国、6 7 0 9 8 パート・デュルクハイム、バイトプラッツ 2

(72)発明者 ブロッケ、コンスタンツェ

ドイツ連邦共和国、6 4 5 2 1 グロス - ゲラオ、フランクフルター・シュトラッセ 1 5

(72)発明者 クック、ヨンヒュン

大韓民国、ギョンギ - ド 4 4 6 - 7 1 1、ヨンギン - シティー、ギフン - グ、サムスン 20  
9 5、サムスン・ディスプレイ・カンパニー・リミテッド気付

(72)発明者 ジョン、ヒェイン

大韓民国、ギョンギ - ド 4 4 6 - 7 1 1、ヨンギン - シティー、ギフン - グ、サムスン 20  
9 5、サムスン・ディスプレイ・カンパニー・リミテッド気付

(72)発明者 コー、サミル

大韓民国、ギョンギ - ド 4 4 6 - 7 1 1、ヨンギン - シティー、ギフン - グ、サムスン 20  
9 5、サムスン・ディスプレイ・カンパニー・リミテッド気付

(72)発明者 リ、スンユン

大韓民国、ギョンギ - ド 4 4 6 - 7 1 1、ヨンギン - シティー、ギフン - グ、サムスン 20

## 95、サムスン・ディスプレイ・カンパニー・リミテッド気付

審査官 清水 紀子

- (56)参考文献 国際公開第2011/110262(WO, A1)  
特開2005-290000(JP, A)  
国際公開第2010/041872(WO, A2)  
国際公開第2009/099060(WO, A1)  
国際公開第2010/050778(WO, A1)  
国際公開第2010/098458(WO, A1)  
国際公開第2010/110553(WO, A2)  
韓国公開特許第10-2011-0105664(KR, A)  
特開2011-187959(JP, A)  
国際公開第2011/021520(WO, A1)  
韓国公開特許第10-2011-0056728(KR, A)  
特開2009-298767(JP, A)  
特開2010-031012(JP, A)  
特開2011-176259(JP, A)  
国際公開第2011/076323(WO, A1)  
国際公開第2010/083872(WO, A2)  
国際公開第2011/057706(WO, A2)  
特表2008-511970(JP, A)  
国際公開第2011/149283(WO, A2)  
国際公開第2012/039534(WO, A1)  
国際公開第2012/141393(WO, A1)  
米国特許出願公開第2013/0001532(US, A1)  
国際公開第2013/032304(WO, A2)  
特表2013-515361(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50  
C09K 11/06  
C07D  
CAplus/REGISTRY(STN)