

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6556764号
(P6556764)

(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 D 491/10 (2006.01)	C O 7 D 491/10 C S P
C O 7 D 495/20 (2006.01)	C O 7 D 495/20
C O 7 D 491/20 (2006.01)	C O 7 D 491/20
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
請求項の数 14 (全 55 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-575438 (P2016-575438)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成27年5月29日 (2015.5.29)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2017-528420 (P2017-528420A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成29年9月28日 (2017.9.28)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/001096		O
(87) 国際公開番号	W02015/197156	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015.12.30)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成30年5月25日 (2018.5.25)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	14002178.3		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成26年6月25日 (2014.6.25)	(74) 代理人	100153051
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鶴飼 健
最終頁に続く			

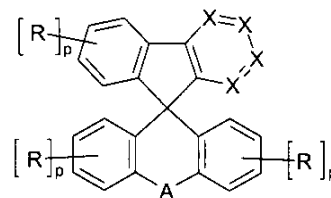
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物:

【化1】



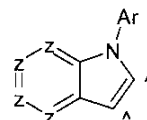
式(1)

式中、使用される記号と添え字は、以下のとおりである;

Aは、OまたはSであり;

X、2個の隣接するXは、式(2)の基であり、

【化2】

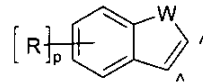


式(2)

式中 \wedge は、式(1)中で対応する隣接基 X を示し、および2個の残る基 X は、 CR であり；

Z は、 CR であるか；または2個の隣接する Z は、式(2a)の基であり、かつ2個の他の Z は、 CR であり、

【化3】



式(2a)

10

式中 \wedge は、式(2)中で対応する隣接 Z 基を示し、ここで、 W は、 O 、 S 、 NR または CR_2 であり；

Ar は、1以上の R 基により置換されてよい5~40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 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar^1)_2$ 、 $N(R^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $P(Ar^1)_2$ 、 $B(Ar^1)_2$ 、 $Si(Ar^1)_3$ 、 $Si(R^1)_3$ 、1~40個の炭素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コキシ基、3~40個の炭素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コキシ基、2~40個の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々、1以上の R^1 基により置換されてもよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^1C=CR^1$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S もしくは $CONR^1$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、 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 R^1 基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の R^1 基により置換されてよい5~40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より成る基から選ばれ；同時に、2個の隣接する R 置換基は、1以上の R^1 基により置換されてよいモノあるいはポリ環状の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよく；

20

Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族 R^1 基により置換されてもよい5~30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；同時に、同じ窒素、燐、ホウ素もしくはケイ素原子に結合する2個の Ar^1 基は、単結合により、または $N(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 O および S から選ばれるブリッジにより互いにブリッジされてもよく、

30

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 CN 、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または5~30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、1以上の水素原子は、 D 、 F 、 CN もしくは1~10個の炭素原子を有するアルキル基により置き換えられてよく；同時に、2個以上の隣接する R^1 置換基は、モノあるいはポリ環状の脂肪族を一緒に形成してもよく；

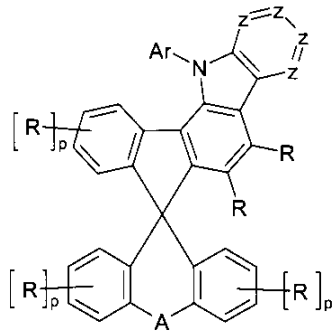
p は、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3または4である。

40

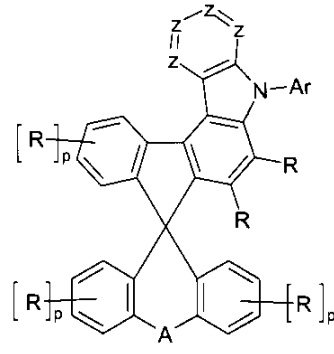
【請求項2】

式(3)~(8)の化合物から選ばれる、請求項1記載の化合物；

【化 4】

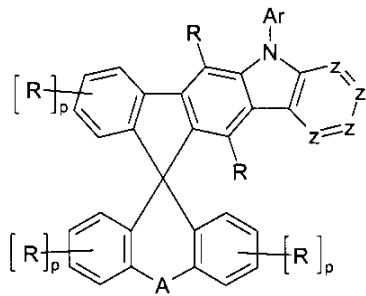


式 (3)

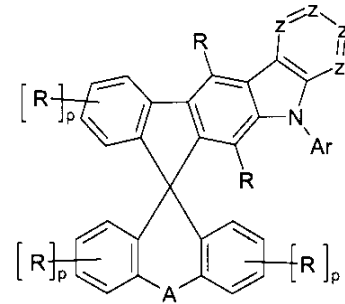


式 (4)

10

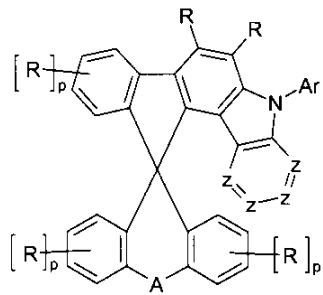


式 (5)

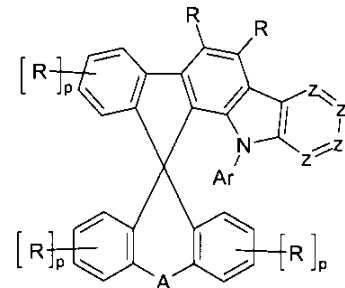


式 (6)

20



式 (7)



式 (8)

30

式中、使用される記号と添え字は、請求項 1 で与えられる定義を有する。

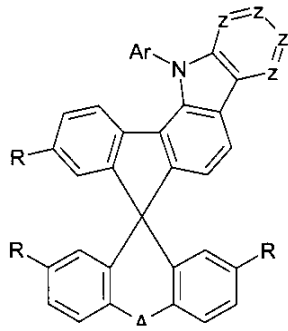
【請求項 3】

p は、出現毎に同一であるか異なり、0 または 1 であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の化合物。

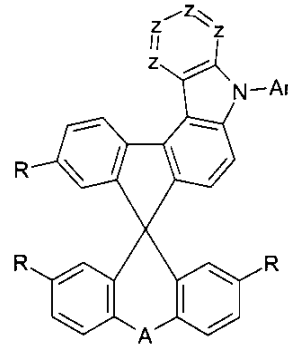
【請求項 4】

式 (3 a) ~ (8 a) の化合物から選ばれる請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の化合物：

【化5】

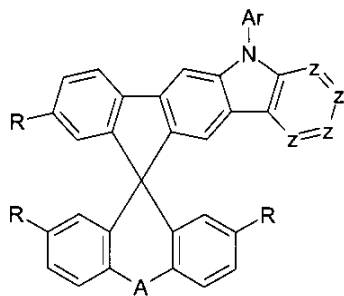


式 (3a)

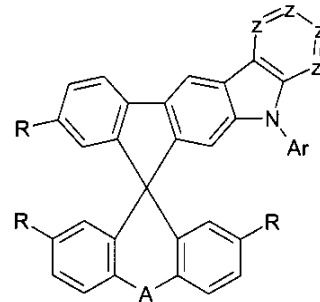


式 (4a)

10

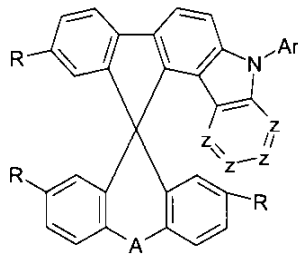


式 (5a)

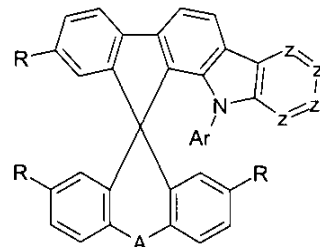


式 (6a)

20



式 (7a)



式 (8a)

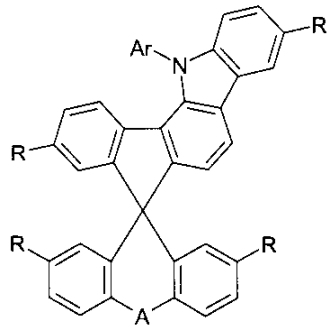
30

式中、使用される記号と添え字は、請求項1で与えられる定義を有する。

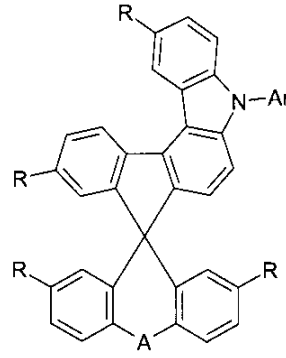
【請求項5】

式(3b)～(8b)の化合物から選ばれる請求項1～4何れか1項記載の化合物：

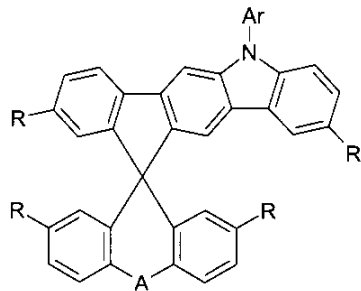
【化6】



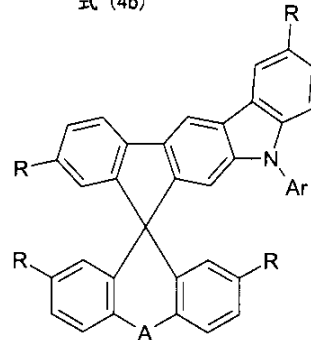
式 (3b)



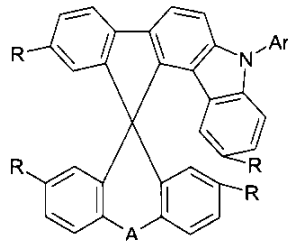
式 (4b)



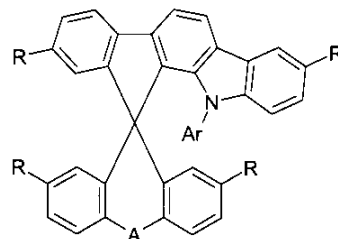
式 (5b)



式 (6b)



式 (7b)



式 (8b)

式中、使用される記号と添え字は、請求項1で与えられる定義を有する。

【請求項6】

Aは、酸素であることを特徴とする、請求項1～5何れか1項記載の化合物。

【請求項7】

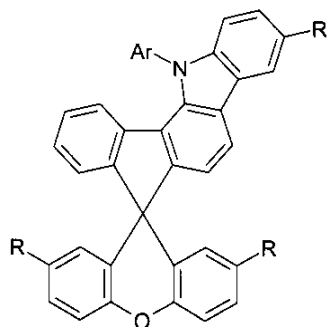
式(3d)～(8d)の化合物から選ばれる請求項1～6何れか1項記載の化合物：

10

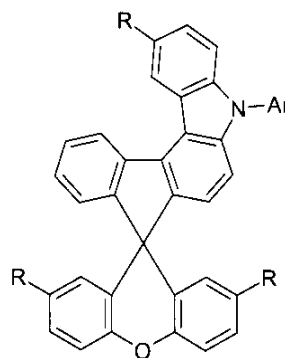
20

30

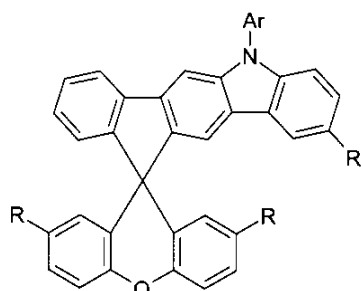
【化7】



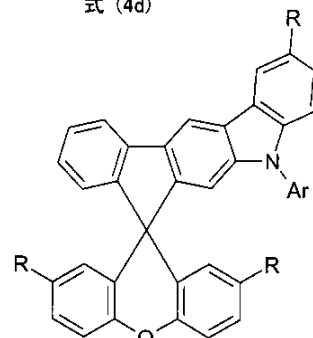
式 (3d)



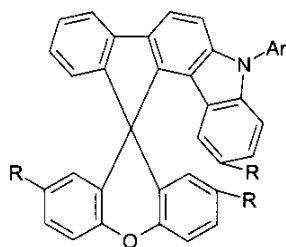
式 (4d)



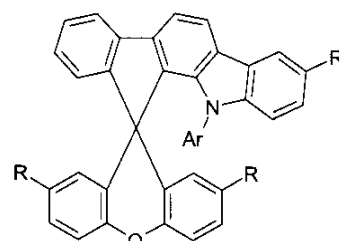
式 (5d)



式 (6d)



式 (7d)



式 (8d)

式中、使用される記号と添え字は、請求項1で与えられる定義を有する。

【請求項8】

Ar¹は、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、クアテルフェニル、フルオレン、スピロピフルオレン、ナフタレン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフエン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、フェナンスレン、トリフェニレンまたは2もしくは3個のこれらの基の組み合わせより成る基から選ばれ、これらの基は夫々、1以上のR基により随意に置換されてよいことを特徴とする請求項1~7何れか1項記載の化合物。

【請求項9】

Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、N(Ar¹)₂、C(=O)Ar¹、P(=O)(Ar¹)₂、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~10個の炭素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、2~10個の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々、1以上のR¹基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基は、Oで置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上のR¹基により置換されてよい5~30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より成る基から選ばれることを特徴とする請求項1~8何れか1項記載の化合物。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

以下の反応工程を含む、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物の製造方法：

- a) Ar 基を未だ含まず、その代わり H を含む式 (2) を有する式 (1) の基本骨格を合成すること、および
b) a) からの基本骨格を、Ar 基導入のための C-N カップリングまたは求核芳香族置換で変換すること。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物と少なくとも一つの溶媒とを含む、調合物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物の電子素子での使用または請求項 11 記載の調合物の電子素子製造のための使用。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物を含む電子素子。

【請求項 14】

有機エレクトロルミッセンス素子であり、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物が、発光層中で、燐光エミッターのためのマトリックス材料として、または電子輸送層中または正孔輸送層中で、または励起子ブロック層中で、または正孔ブロック層中で使用されることを特徴とする、請求項 13 記載の電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子素子、特別には、有機エレクトロルミッセンス素子での使用のための材料と、これらの材料を含む電子素子、特別には、有機エレクトロルミッセンス素子に関する。

【0002】

有機半導体が、機能性材料として使用される有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP0676461 および W098/27136 に記載されている。ここで、使用される発光材料は、蛍光発光ではなく燐光発光を示す有機金属錯体とますますなっている。量子力学的理由により、4 倍までのエネルギーとパワー効率が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。しかしながら、一般的に、OLED において、特別には、三重項発光 (燐光発光) を示す OLED において、たとえば、効率、駆動電圧および寿命に関して、改善に対する必要性が未だ存在する。

【0003】

燐光発光 OLED の特性は、使用される三重項エミッターによってのみ決定されるのではない。より好ましくは、マトリックス材料等の使用されるその他の材料が、また、ここで、特に重要である。それゆえ、これら材料とその電荷輸送特性に対する改善は、また、OLED 特性に顕著な改善をもたらし得る。

【0004】

先行技術によると、たとえば、W0 2007/063754 もしくは W0 2008/056746 によるインドロカルバゾール誘導体、たとえば、W0 2010/136109 によるインデノカルバゾール誘導体または、たとえば、W0 2012/074210 によるフルオレンもしくはスピロビフルオレン誘導体が、有機エレクトロルミッセンス素子で燐光エミッターのために使用されるマトリックス材料である。ここで、さらなる改善が、特別には、効率、寿命と駆動電圧に関して望まれる。

【0005】

OLED での、特別には、燐光エミッターのためのマトリックス材料としての使用に適する化合物を提供することが本発明の目的である。当業者が OLED 製造のためのより大きな可能な選択を有することができるようにするために、有機エレクトロルミッセンス素子のためのさらなる有機半導体を提供することが本発明のさらなる目的である。

【0006】

10

20

30

40

50

驚くべきことに、以下に説明する特別な化合物が、この目的を達成し、OLEDでの使用に良好な適合性を有し、有機エレクトロルミッセンス素子での改善をもたらすことが見出された。これらの改善は、特に、寿命、効率および/または駆動電圧に関する。したがって、本発明は、これらの化合物とそのような化合物を含む電子素子、特別には、有機エレクトロルミッセンス素子に関する。

【0007】

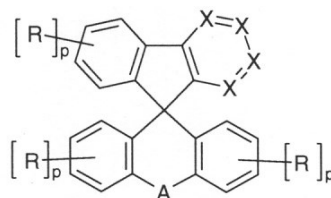
WO 2013/017189は、カルバゾール単位に縮合したスピロピフルオレン誘導体を開示している。本発明による化合物は、開示されていないし、酸素もしくは硫黄ブリッジを有する化合物が、技術的效果をもたらすことも、開示されていない。

【0008】

したがって、本発明は、式(1)の化合物に関し：

【0009】

【化1】



式(1)

【0010】

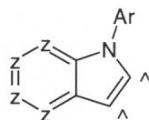
式中、使用される記号と添え字は、以下のとおりである；

Aは、OまたはSであり；

X、2個の隣接するXは、式(2)の基であり；

【0011】

【化2】



式(2)

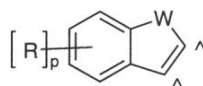
【0012】

式中 \wedge は、式(1)中で対応する隣接基Xを示し、および2個の残る基Xは、CRであり；

Zは、CRであるか；または2個の隣接するZは、以下の式(2a)の基であり、かつ2個の他のZは、CRであり、

【0013】

【化3】



式(2a)

【0014】

式中 \wedge は、式(2)中で対応する隣接基Zを示し、ここで、Wは、O、S、NRまたはCR₂であり、

Arは、1以上のR基により置換されてよい5~40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は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar¹)₂、N(R¹)₂、C(=O)Ar¹、C(=O)R¹、P(=O)(Ar¹

10

20

30

40

50

)₂、P(Ar¹)₂、B(Ar¹)₂、Si(Ar¹)₃、Si(R¹)₃、1~40個の炭素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コキシ基、3~40個の炭素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コキシ基、2~40個の炭素原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(夫々、1以上のR¹基により置換されてもよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R¹C=CR¹、C=C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=NR¹、P(=O)(R¹)、SO、SO₂、NR¹、O、SもしくはCONR¹で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上のR¹基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上のR¹基により置換されてよい5~40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より成る基から選ばれ；同時に、2個の隣接するR置換基は、1以上のR¹基により置換されてよいモノあるいはポリ環状の脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を随意に形成してもよく；

10

Ar¹は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の非芳香族R¹基により置換されてもよい5~30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；同時に、同じ窒素、燐、ホウ素もしくはケイ素原子に結合する2個のAr¹基は、単結合により、またはN(R¹)、C(R¹)₂、OおよびSから選ばれるブリッジにより互いにブリッジされてもよく、

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または5~30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、1以上の水素原子は、D、F、CNもしくは1~10個の炭素原子を有するアルキル基により置換されてよく；同時に、2個以上の隣接するR¹置換基は、モノあるいはポリ環状の脂肪族を一緒に形成してもよく；

20

pは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2、3または4である。

【0015】

アリール基は、本発明の文脈では、6~40個の炭素原子を含有し、ヘテロアリール基は、本発明の文脈では、2~40個の炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、ただし炭素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から選択される。ここで、アリール基またはヘテロアリール基は、簡単な芳香族環、すなわち、ベンゼン、または簡単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(縮合環化)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、イソキノリン等の意味であると理解される。単結合により互いに結合した芳香族構造、たとえば、ピフェニルは、逆に、アリールもしくはヘテロアリール基ではなく、芳香族環構造と称される。

30

【0016】

芳香族環構造は、本発明の文脈では、環構造中に6~60個の炭素原子を含有する。複素環式芳香族環構造は、本発明の文脈では、環構造中に2~60個の炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、ただし炭素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から選択される。芳香族または複素環式芳香族環構造は、本発明の文脈では、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基だけを含むとは限らず、2個以上のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位、たとえば、炭素、窒素もしくは酸素原子によって連結されることもできる構造の意味であると理解される。たとえば、フルオレン、9,9'-スピロピフルオレン、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、スチルベン等の構造は、2個以上のアリール基が、たとえば短いアルキル基によって結合されている構造と同様に、本発明の文脈では芳香族環構造の意味であるとみなされるべきである。

40

【0017】

本発明の文脈では、1~40個の炭素原子を含んでよく、さらに個々の水素原子またはCH₂基が、前述の基により置換されていてよい脂肪族炭化水素基またはアルキル

50

基もしくはアルキニル基もしくはアルケニル基は、好ましくは、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、ネオペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、ネオ-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、シクロヘプチル、*n*-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルまたはオクチニル基の意味であると理解される。1 ~ 40 個の炭素原子を有するアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*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および2,2,2-トリフルオロエトキシの意味であると理解される。1 ~ 40 個の炭素原子を有するチオアルキル基は、特別には、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*-ヘプチチオール、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、プロペニルチオ、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の意味であると理解される。一般に、本発明によるアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシまたはチオアルキル基は、直鎖状、分枝または環状であってよく、1 以上の隣接していない CH_2 基は、上記基によって置きかえられていてもよく、さらに、1 以上の水素原子も、D、F、Cl、Br、I、CN または NO_2 、好ましくは F、Cl または CN、さらに好ましくは、F または CN、特別に好ましくは、CN によって置きかえられていてもよい。

10

20

【0018】

各場合において、前述の R^2 基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造に連結していてもよい、5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、特別には、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、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、テルフェニル、トリフェニレン、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、*cis*-もしくは *trans*-インデノフルオレン、*cis*-もしくは *trans*-インデノカルバゾール、*cis*-もしくは *trans*-インドロカルバゾール、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ヘキサアザトリフェニレン、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,

30

40

50

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構造の組み合わせに由来する基の意味であると理解される。

【0019】

本出願の文脈では、隣接するXとZ基は、互いに直接結合するXおよびZ基の意味であると各々理解される。

【0020】

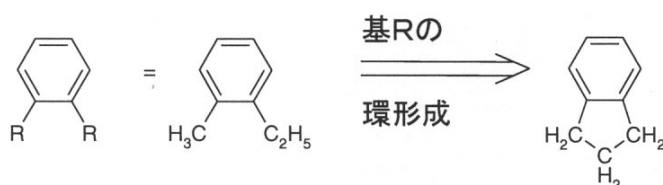
本出願の文脈では、隣接する基もしくは隣接する置換基は、順に互いに直接結合する炭素原子に結合する置換基または同じ炭素、ケイ素、窒素、ホウ素もしくは燐原子に結合する置換基の意味であると理解される。

【0021】

2個以上の基が、一緒に環を形成してもよいという表現は、本願の文脈では、特に、2個の基が、化学結合により互いに結合する意味であると理解されるべきである。これは、以下のスキームにより示される：

【0022】

【化4】



【0023】

しかしながら、さらに、上記言及した表現は、2個の基の1つが水素である場合には、第2の基が、水素原子が結合した位置で結合して環を形成する意味であると理解されるべきである。

【0024】

式(2)の基は、式(1)の化合物内で種々の位置で付属してよい。したがって、本発明の態様は、以下の式(3)~(8)の化合物であり：

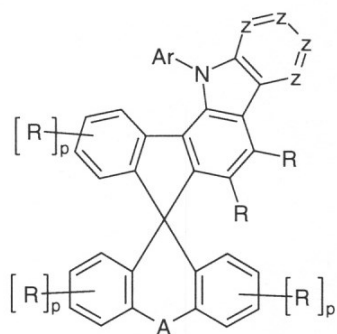
【0025】

10

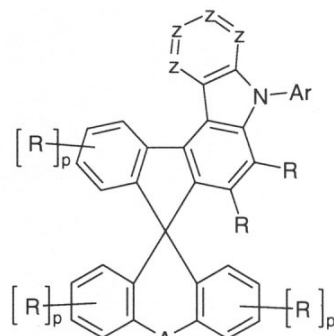
20

30

【化5】

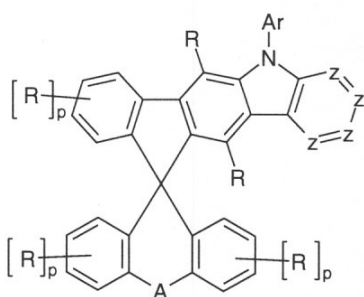


式(3)

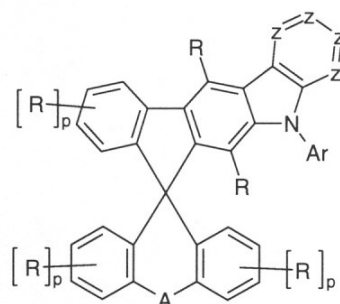


式(4)

10

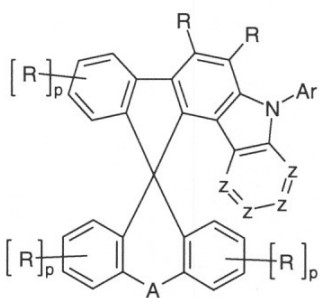


式(5)

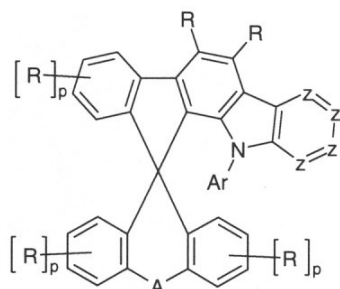


式(6)

20



式(7)



式(8)

30

【0026】

式中、使用される記号と添え字は、上記で与えられる定義を有する。

【0027】

式(1)～(8)の好ましい1態様では、pは、出現毎に同一であるか異なり、0、1、2または3、より好ましくは、0、1または2、最も好ましくは、0または1である。

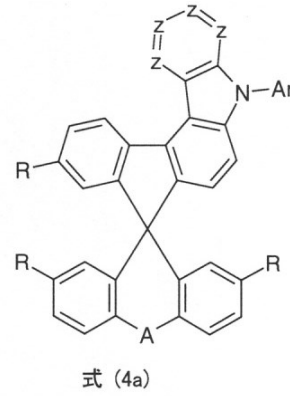
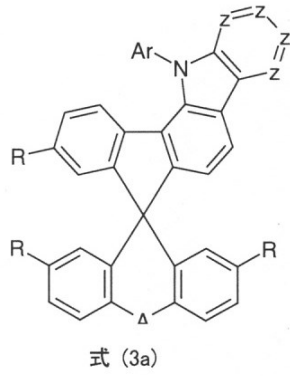
【0028】

式(3)～(8)の構造の好ましい態様は、式(3a)～(8a)の構造であり、

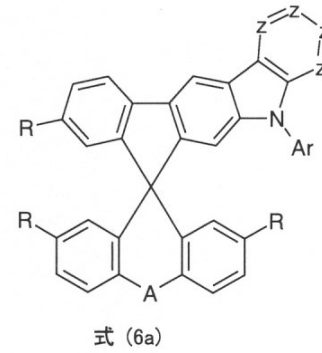
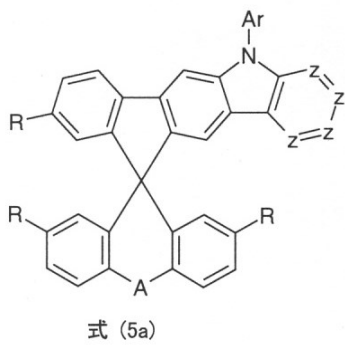
【0029】

40

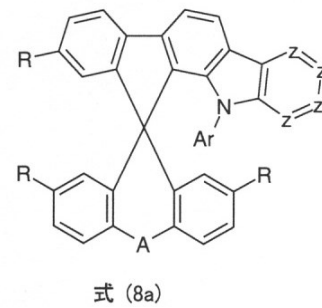
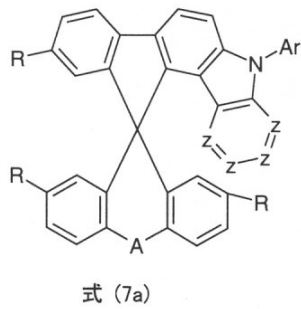
【化6】



10



20



30

【0030】

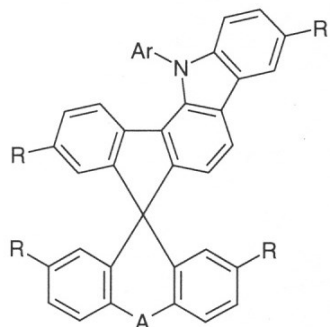
式中、使用される記号と添え字は、上記で与えられる定義を有する。

【0031】

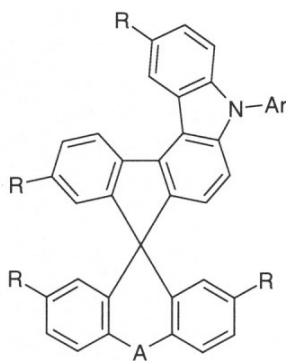
本発明の好ましい1態様では、ZはCRである。したがって、本発明の好ましい態様は、以下の式(3b)~(8b)の化合物であり、

【0032】

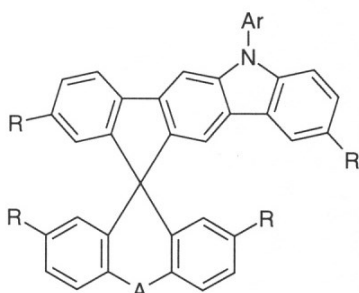
【化7】



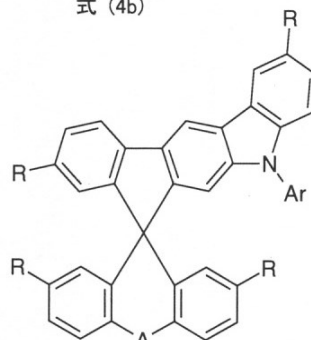
式 (3b)



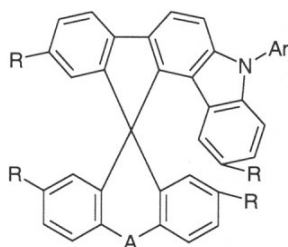
式 (4b)



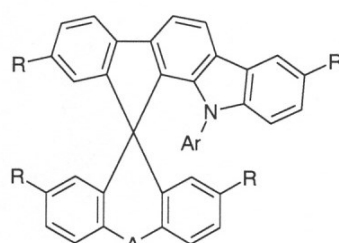
式 (5b)



式 (6b)



式 (7b)



式 (8b)

【0033】

式中、使用される記号と添え字は、上記で与えられる定義を有する。

【0034】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)、(3)~(8)、(3a)~(8a)、(3b)~(8b)の化合物において、記号Aは、酸素である。

【0035】

本発明の特に好ましい態様は、以下の式(3c)~(8c)の化合物であり、

【0036】

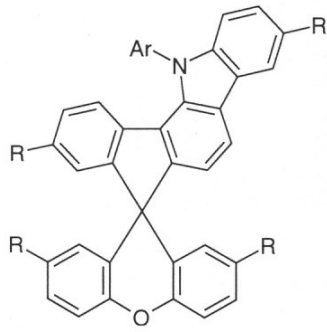
10

20

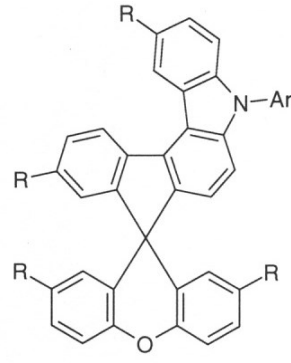
30

40

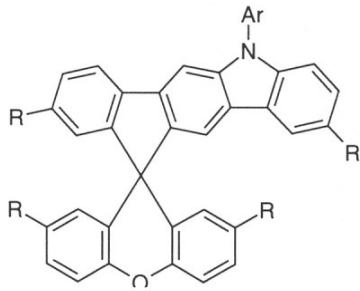
【化 8】



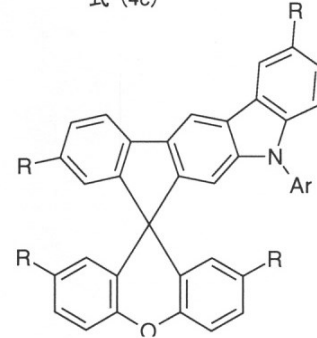
式 (3c)



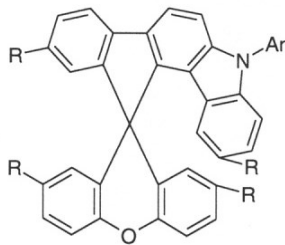
式 (4c)



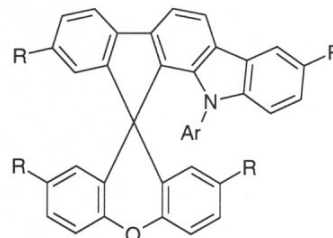
式 (5c)



式 (6c)



式 (7c)



式 (8c)

【 0 0 3 7 】

式中、使用される記号は、上記で与えられる定義を有する。

【 0 0 3 8 】

本発明の非常に特に好ましい態様は、以下の式(3d)~(8d)の化合物であり、

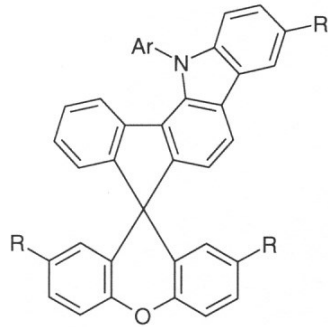
【 0 0 3 9 】

10

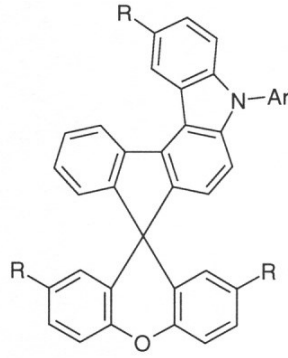
20

30

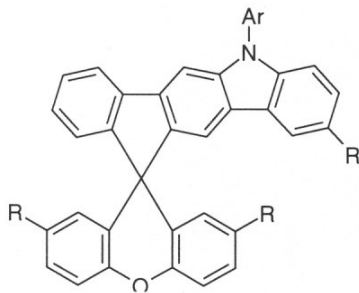
【化9】



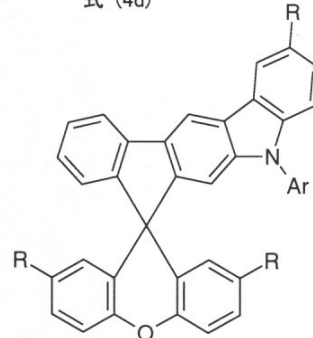
式 (3d)



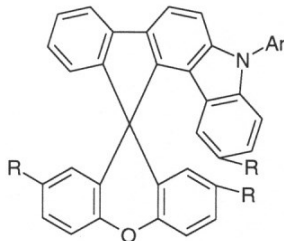
式 (4d)



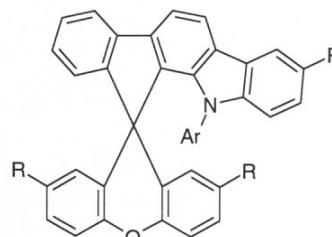
式 (5d)



式 (6d)



式 (7d)



式 (8d)

【0040】

式中、使用される記号は、上記で与えられる定義を有する。

【0041】

本発明の好ましい1態様では、Arは、5～24個の芳香族環原子を有する、好ましくは、6～12個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造であり、一以上のR基で置換されてよい。適切なAr基は、フェニル、ビフェニル、特別には、オルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、テルフェニル、特別には、オルト-、メタ-もしくはパラ-テルフェニル、クアテルフェニル、特別に、オルト-、メタ-もしくはパラ-クアテルフェニルもしくは分岐クアテルフェニル、フルオレン、特別には、2-結合フルオレン、スピロビフルオレン、特別には、2-もしくは4-結合スピロビフルオレン、ナフタレン、特別には、1-もしくは2-結合ナフタレン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、カルバゾール、特別には、2-もしくは3-結合カルバゾール、ジベンゾフラン、特別には、1-、2-、3-もしくは4-結合ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、特別には、1-、2-、3-もしくは4-結合ジベンゾチオフェン、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、フェナンスレン、トリフェニレンまたは2もしくは3個のこれらの基の組み合わせより成る基から選ばれ、これらは、夫々、1以上の基Rにより随意に置換されてよい。

【0042】

ここで、Ar基は、好ましくは、以下のAr-1～Ar-56の基から選ばれ：

10

20

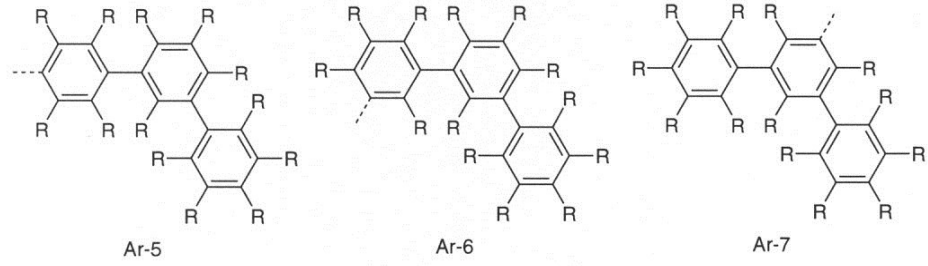
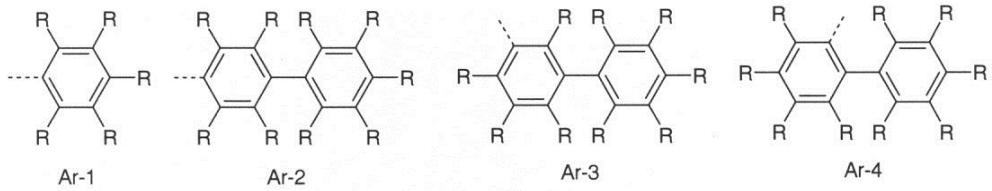
30

40

50

【 0 0 4 3 】

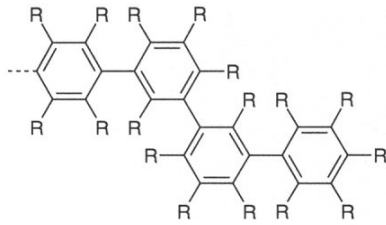
【 化 1 0 - 1 】



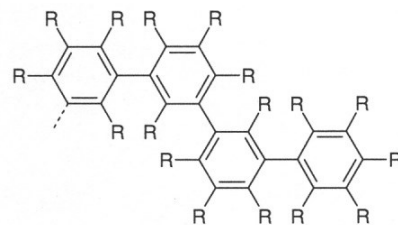
10

【 0 0 4 4 】

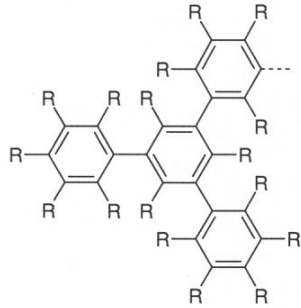
【化10-2】



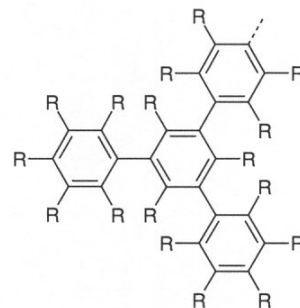
Ar-8



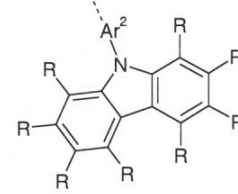
Ar-9



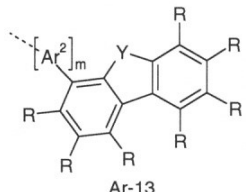
Ar-10



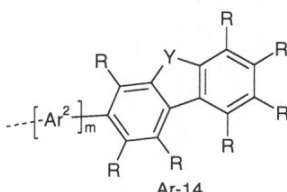
Ar-11



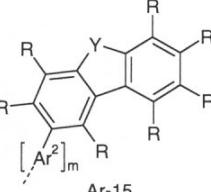
Ar-12



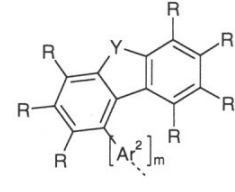
Ar-13



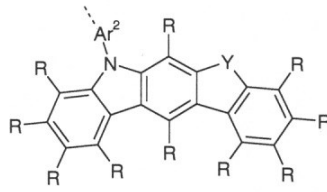
Ar-14



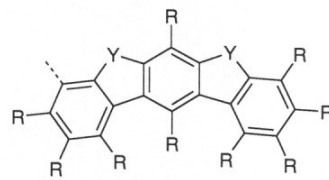
Ar-15



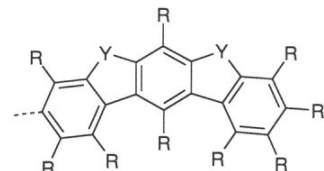
Ar-16



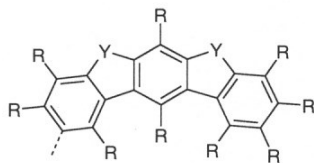
Ar-17



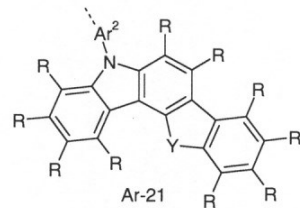
Ar-18



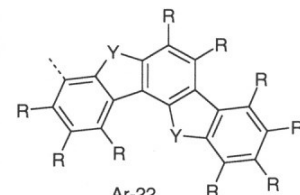
Ar-19



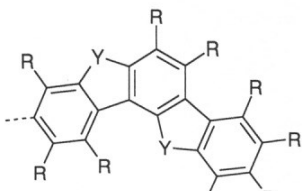
Ar-20



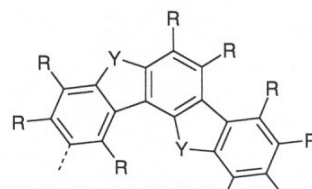
Ar-21



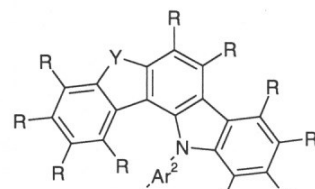
Ar-22



Ar-23



Ar-24



Ar-25

【0045】

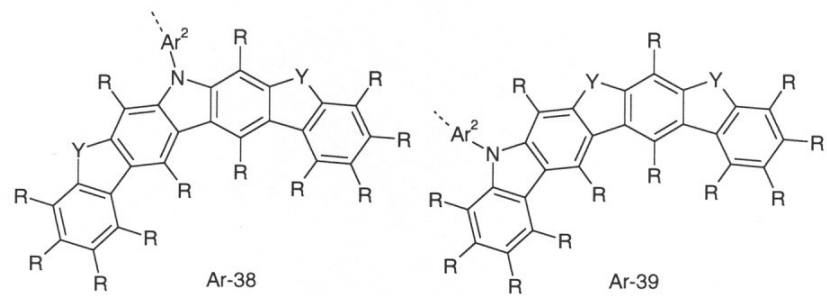
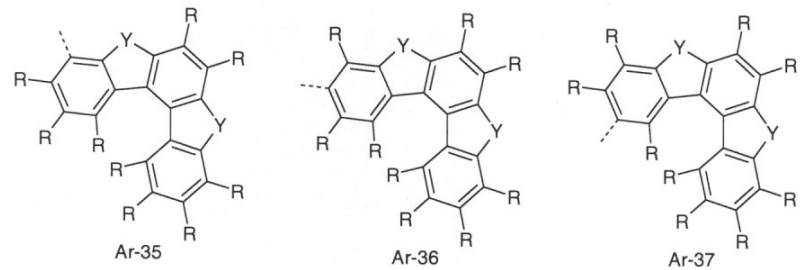
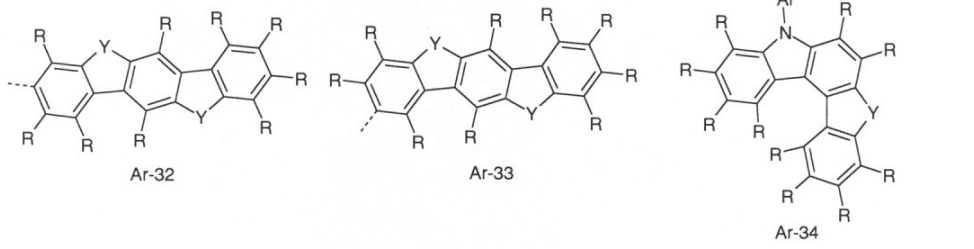
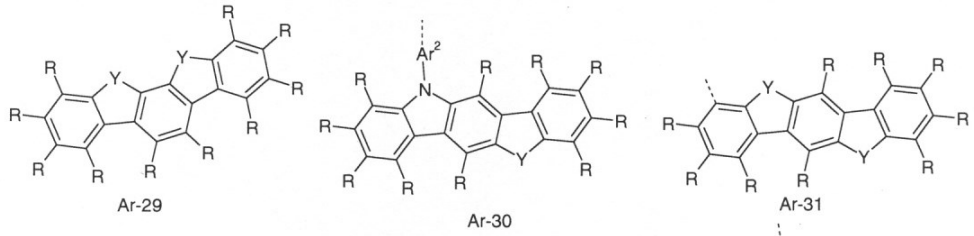
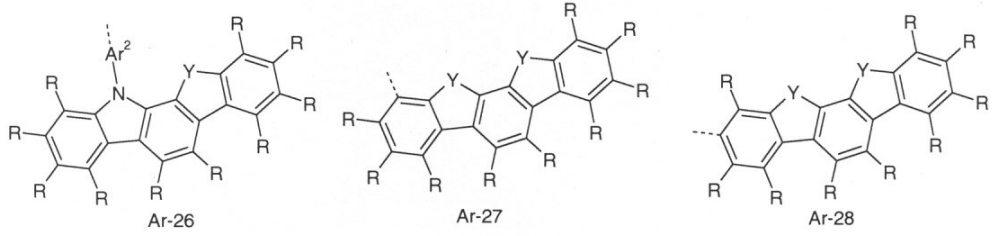
10

20

30

40

【化10-3】



【0046】

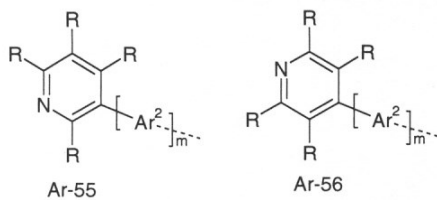
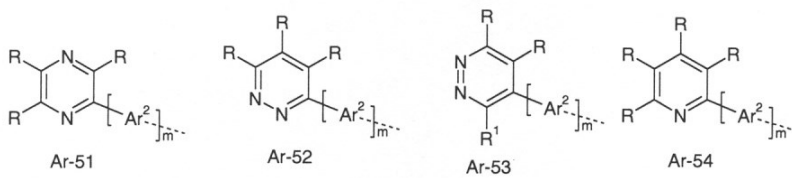
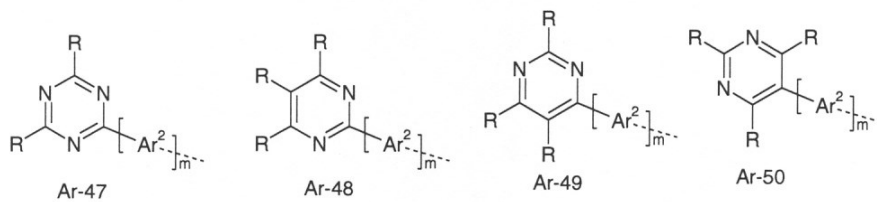
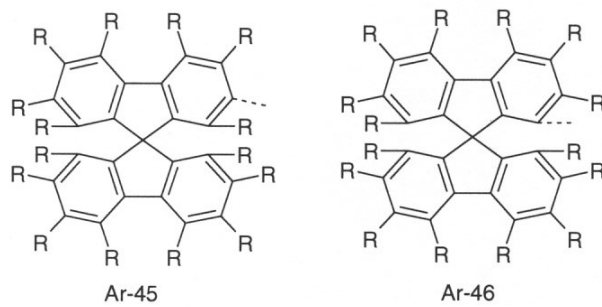
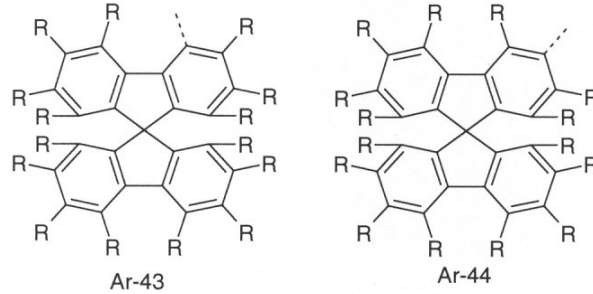
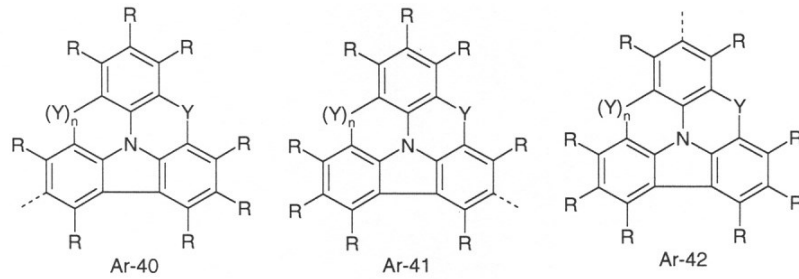
10

20

30

40

【化10-4】



【0047】

式中、Rは、上記所与の定義を有し、点線の結合は、式(2)においてまたはその好ましい態様において窒素原子への結合を表し、さらに、

Ar²は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に1以上のR基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もしくは複素環式芳香族環構造であり、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、CR₂、NR、OまたはSであり；

nは、0または1であり、ここで、n=0は、Y基がこの位置で結合せず、R基が代わって対応する炭素原子に結合することを意味し、

10

20

30

40

50

mは、0または1であり、ここで、 $m = 0$ は、 Ar^2 基が存在しないことおよび対応する芳香族もしくは複素環式芳香族基が、式(2)においてまたはその好ましい態様において窒素原子に直接結合することを意味する。

【0048】

Ar に対する上記基が、2個以上のY基を有する場合には、これらに対する可能な選択肢は、Yの定義からの全ての組み合わせを含む。その場合の好ましい態様は、一つのY基がNRであり、他方のY基が CR_2 であるものか、または両方のY基がNRであるものか、または両方のY基がOであるものである。本発明の特に好ましい1態様では、複数のY基を有する Ar 基において、少なくとも一つのY基は、 CR_2 またはNRである。

【0049】

YがNRである場合、窒素原子に結合する置換基Rは、好ましくは、1以上の R^1 基により置換されてもよい5~24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る。本発明の特に好ましい1態様では、このR置換基は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に1以上の R^1 基により置換されてもよい6~24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、2個以上の芳香族もしくは複素環式芳香族6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくは縮合ヘテロアリール基を含まない。特に好ましいのは、上記 $Ar-1 \sim Ar-11$ に挙げられた結合パターンを有するフェニル、ピフェニル、テルフェニルおよびクアテルフェニルであり、ここで、これらの構造は、1以上の R^1 基により置換されてよいが、好ましくは、置換されない。

【0050】

Yが CR_2 である場合、この炭素原子に結合する置換基Rは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3~10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、または、1以上の R^1 基により置換されてもよい5~24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る。最も好ましくは、Rは、メチル基またはフェニル基である。この場合、R基は一緒になって環構造を形成してもよく、スピロ構造をもたらす。

【0051】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物とその好ましい態様の基本骨格上のRは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $N(Ar^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~10個の炭素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、2~10個の炭素原子を有するアルケニル基(夫々、1以上の R^1 基により置換されてもよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、Oで置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、DもしくはFで置き換えられてよい。)または、各場合に、1以上の R^1 基により置換されてよい5~30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より成る基から選ばれる。より好ましくは、Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、 $N(Ar^1)_2$ 、1~6個の炭素原子を有する、特別には、1~4個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3~8個の炭素原子を有する、特別には、3~6個の炭素原子を有する、分岐あるいは環状アルキル基(夫々、1以上の R^1 基により置換されてもよいが、好ましくは、置換されない。)または、各場合に、1以上の R^1 基により置換されてよい5~24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より成る基から選ばれる。最も好ましくは、Rは、出現毎に同一であるか異なり、H、 $N(Ar^1)_2$ または、各場合に、1以上の R^1 基により置換されてよい5~24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より成る基から選ばれる。

【0052】

Rが、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造である場合は、この基Rは、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、 Ar のための適切な基として上記特定されたのと同じ基から、特別には、 $Ar-1 \sim Ar-56$ 基から選ばれるが、 R^1 置換基は、R置換基の場所で結合することは除外される。

【0053】

10

20

30

40

50

さらなる適切なR基は、式-[Ar⁵]_q-N(Ar³)(Ar⁴)の基であり、ここで、qは0または1であり、Ar³、Ar⁴およびAr⁵は、出現毎に同一であるか異なり、各場合に、1以上のR¹基により置換されてよい5~24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る。

【0054】

この場合に、q=1である場合のAr⁵およびAr³は、互いに結合してもよく、および/またはAr³およびAr⁴は単結合を介して、または、C(R¹)₂、NR¹、OもしくはSから選ばれる基を介して互いに結合してもよい。好ましくは、Ar⁵およびAr³は、互いに一緒にになり、Ar³およびAr⁴は、窒素原子への結合に各オルト位で互いに一緒にになる。

10

【0055】

本発明の1態様では、q=1で、Ar⁵およびAr³は、単結合を介して互いに結合する。本発明のさらなる1態様では、q=0もしくは1で、Ar³およびAr⁴は、単結合を介して互いに結合する。本発明のなおさらなる1態様では、q=0もしくは1で、Ar³、Ar⁴およびAr⁵基の何れもが互いに結合しない。

【0056】

好ましくは、Ar⁵は、各場合に、1以上のR¹基により置換されてよい5~24個の芳香族環原子、好ましくは、6~12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る。より好ましくは、Ar⁵は、オルト-、メタ-もしくはパラ-フェニレンまたはオルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニルから選ばれ、夫々1以上のR¹基により置換されてよいが、好ましくは、置換されない。最も好ましくは、Ar⁵は、置換されないフェニレン基である。これは、Ar⁵が、単結合を介してAr³に結合する場合にそうである。

20

【0057】

好ましくは、Ar³およびAr⁴は出現毎に同一であるか異なり、夫々1以上のR¹基により置換されてよい6~24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る。特に好ましいAr³およびAr⁴基は、出現毎に同一であるか異なり、夫々、1以上のR¹基により置換されてよいベンゼン、オルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、オルト-、メタ-もしくはパラ-テルフェニルもしくは分岐テルフェニル、オルト-、メタ-もしくはパラ-クアテルフェニルもしくは分岐クアテルフェニル、1-、2-、3-もしくは4-フルオレニル、1-、2-、3-もしくは4-スピロビフルオレニル、1-もしくは2-ナフチル、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、1-、2-、3-もしくは4-カルバゾール、1-、2-、3-もしくは4-ジベンゾフラン、1-、2-、3-もしくは4-ジベンゾチオフェン、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、2-、3-もしくは4-ピリジン、2-、4-もしくは5-ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、フェナンスレン、トリフェニレンまたは2、3もしくは4個のこれらの基の組み合わせより成る群から選ばれる。より好ましくは、Ar³およびAr⁴は、出現毎に同一であるか異なり、1以上のR¹基により置換されてよい6~24個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であり、特別には、ベンゼン、ビフェニル、特別には、オルト-、メタ-もしくはパラ-ビフェニル、テルフェニル、特別には、オルト-、メタ-、パラ-テルフェニルもしくは分岐テルフェニル、クアテルフェニル、特別には、オルト-、メタ-、パラ-クアテルフェニルもしくは分岐クアテルフェニル、フルオレン、特別には、1-、2-、3-もしくは4-フルオレンまたはスピロビフルオレン、特別には、1-、2-、3-もしくは4-スピロビフルオレンより成る基から選ばれる。

30

40

【0058】

式-[Ar⁵]_q-N(Ar³)(Ar⁴)の特に好ましい基は、q=1で、Ar⁵が、単結合によりAr³に結合するフェニル基である。これは、カルバゾールまたはカルバゾール誘導体をもたらす。

【0059】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物もしくはその好ましい態様は、

50

バイポーラー化合物であり、すなわち、電子輸送および正孔輸送単位双方を含む化合物である。ここで、Ar基が電子輸送単位、たとえば、上記式Ar-47~Ar-56の単位である場合、および少なくとも一つのR基が、特別には、式(2)の単位中のRが、正孔輸送単位、特別には、上記式-[Ar⁵]_q-N(Ar³)(Ar⁴)の単位である場合が好ましい。

【0060】

同時に、真空蒸発により加工される化合物において、アルキル基は、好ましくは、5個を超えない炭素原子、より好ましくは、4個を超えない炭素原子、最も好ましくは、1個を超えない炭素原子を有する。溶液から加工される化合物に対しては、適切な化合物は、アルキル基、特別には、10個迄の炭素原子を有する分岐アルキル基で置換されたものまたはオリゴアリーレン基、たとえば、オルト-、メタ-、パラ-もしくは分岐テルフェニルもしくはクアテルフェニルで置換されたものである。

10

【0061】

式(1)の化合物もしくはその好ましい態様が、蛍光エミッターのためのマトリックス材料として、または蛍光発光層に直接隣接する層に使用される場合には、その化合物は、2個を超える6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない場合がさらに好ましい。R、R¹およびAr¹~Ar⁵基は、2個を超える6員環が互いに直接縮合する縮合アリールもしくはヘテロアリール基を含まない場合が特別に好ましい

上記言及した態様は、所望のとおり、互いに組み合わせられてよい。本発明の特に好ましい1態様では、上記選好は、同時に出現する。

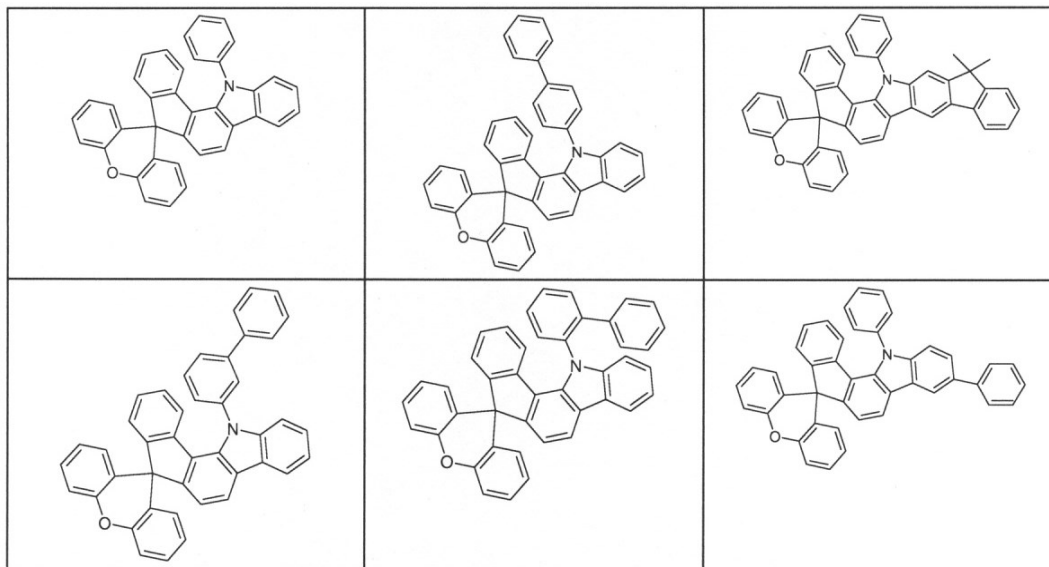
20

【0062】

上記詳細な態様による好ましい化合物の例は、以下の表の詳細な化合物である。

【0063】

【化11-1】

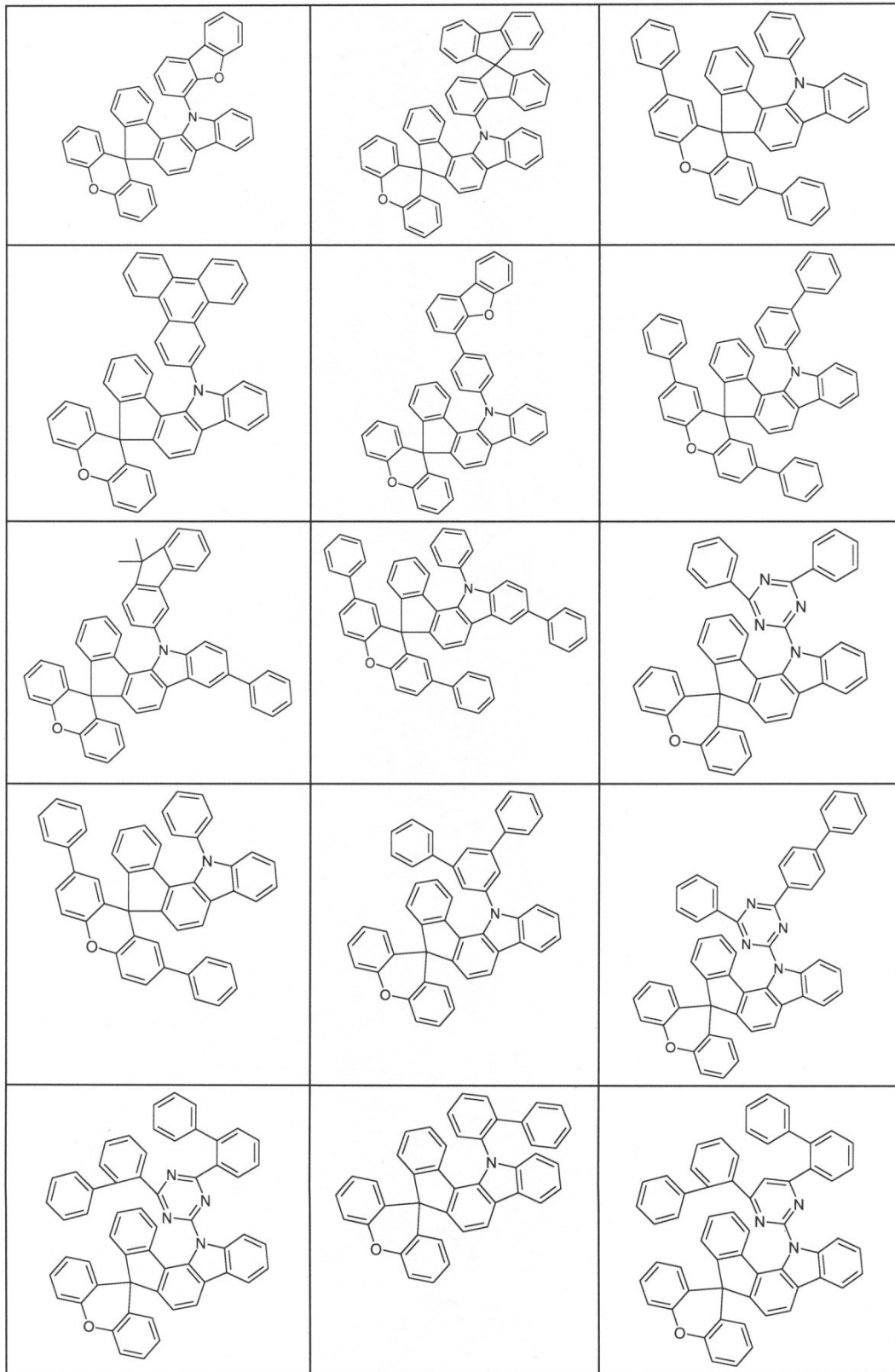


30

40

【0064】

【化 1 1 - 2】



10

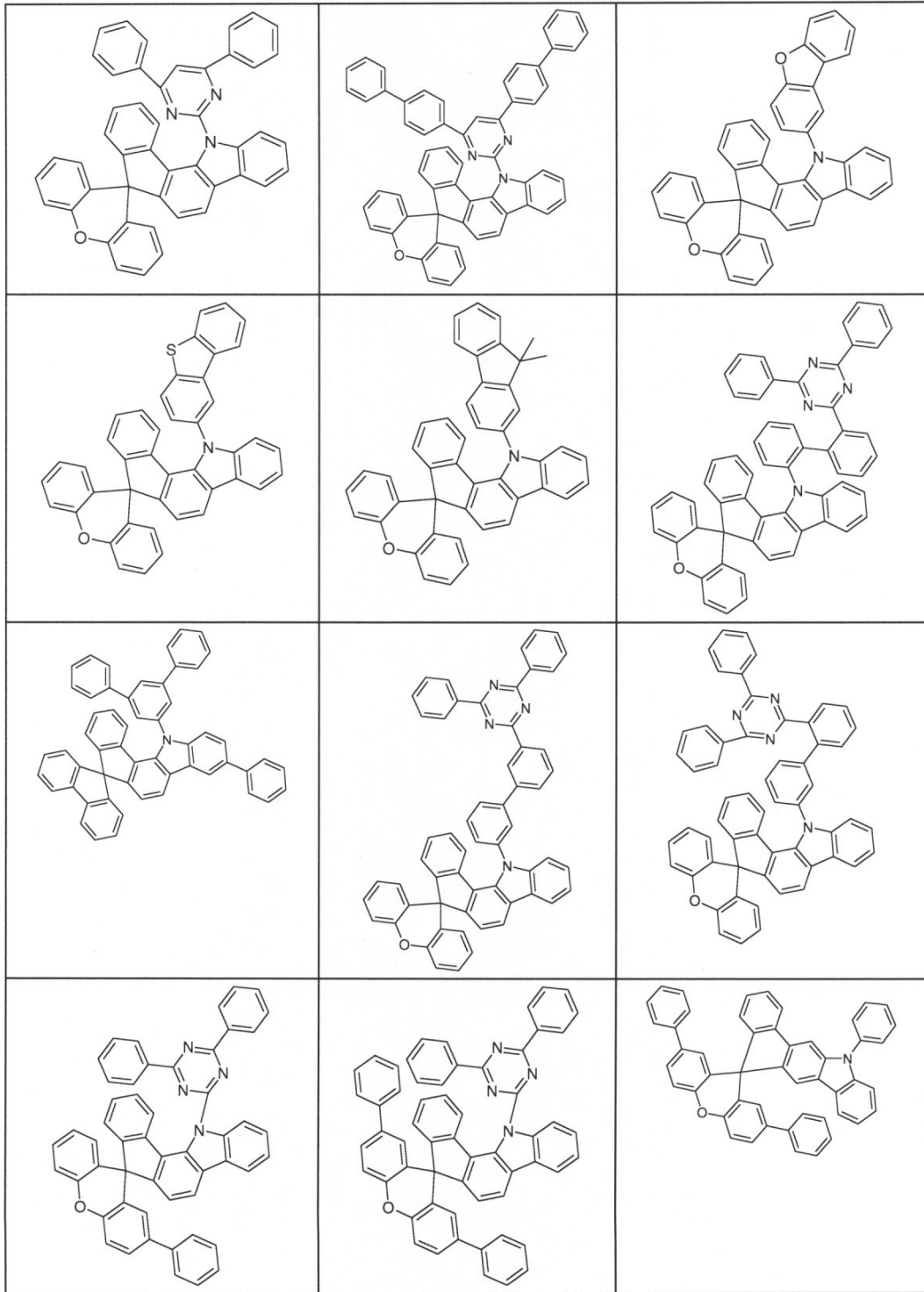
20

30

40

【 0 0 6 5 】

【化 1 1 - 3】



10

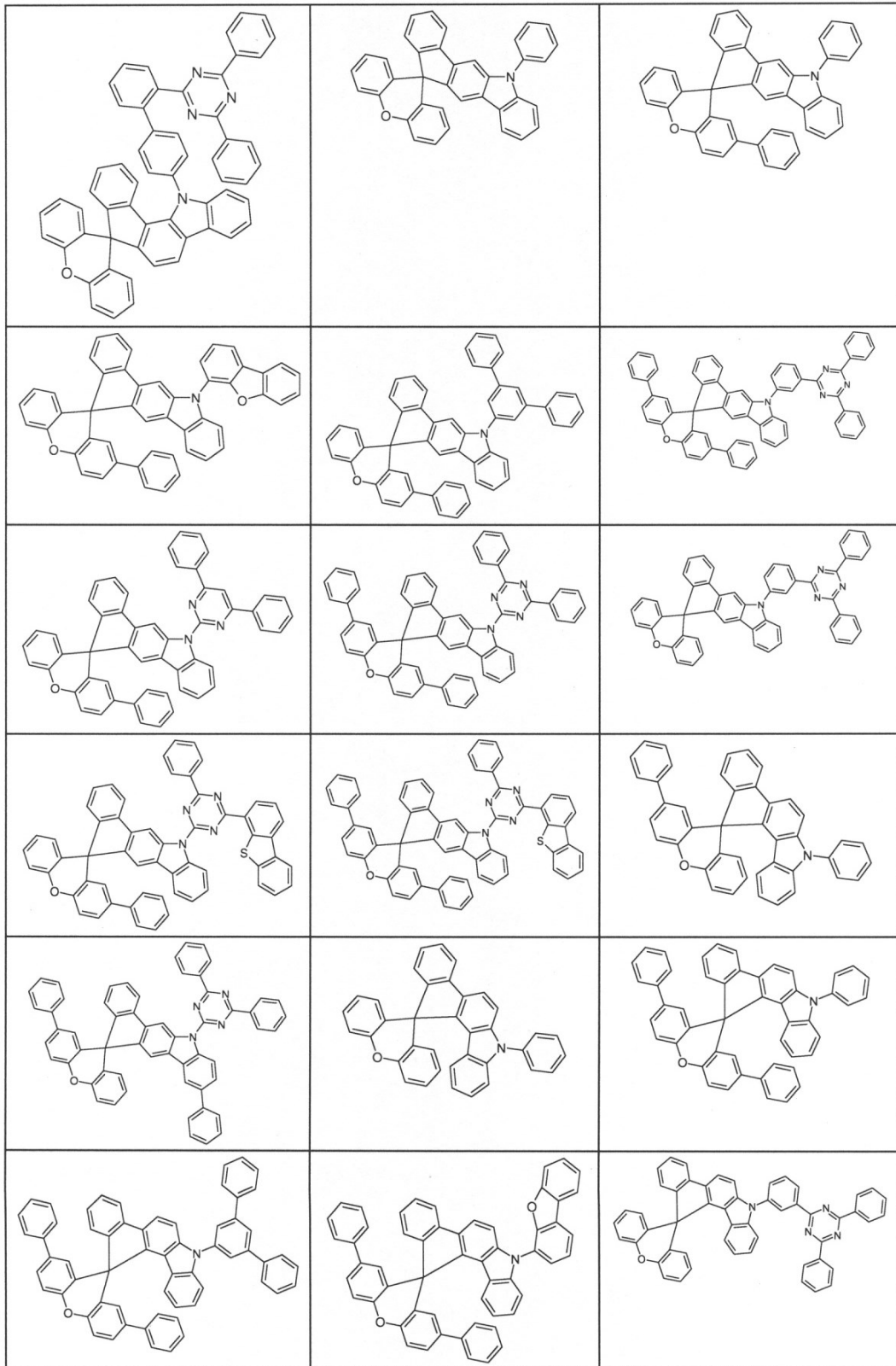
20

30

40

【 0 0 6 6 】

【化 1 1 - 4】



10

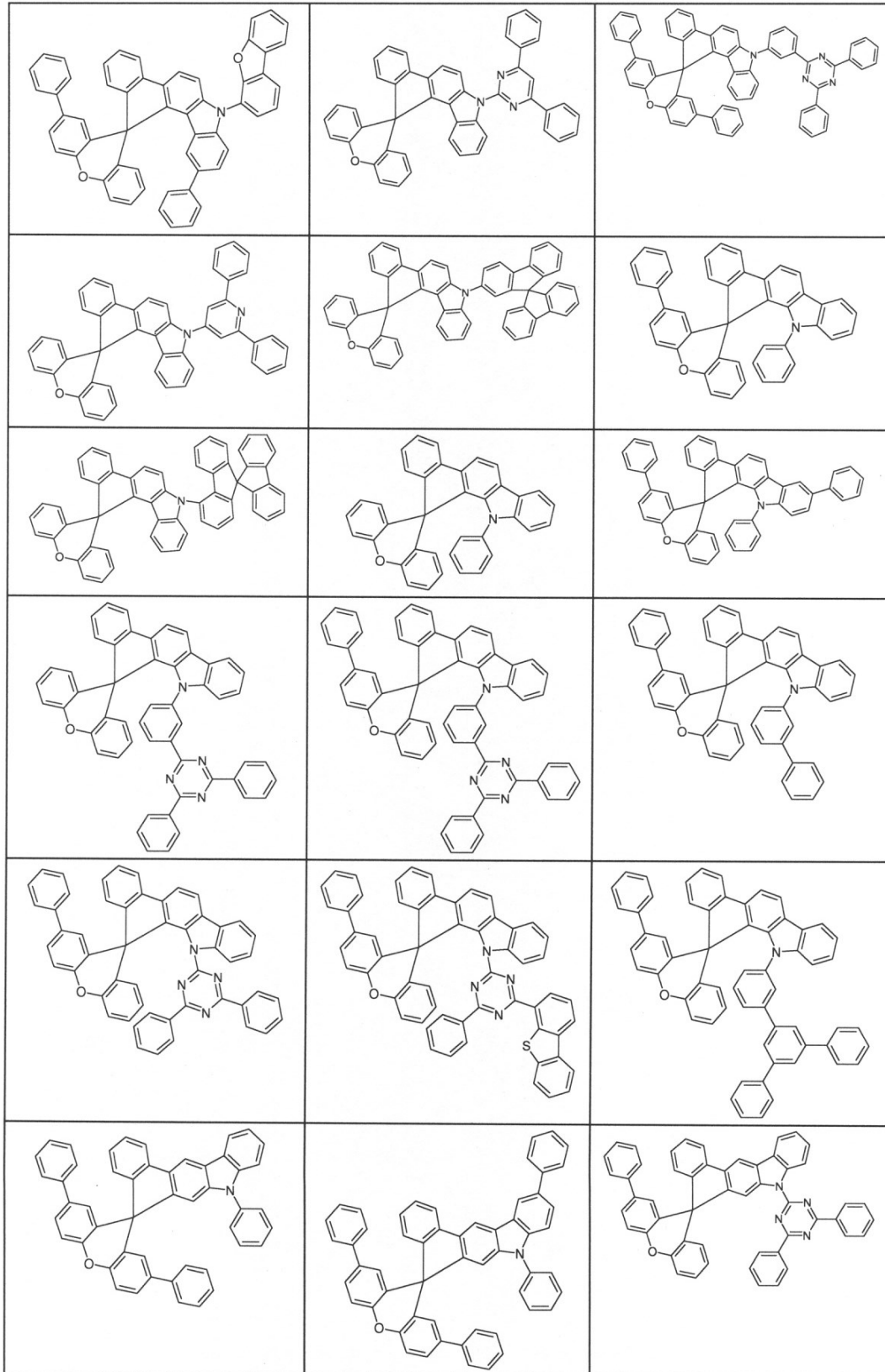
20

30

40

【 0 0 6 7 】

【化 1 1 - 5】



10

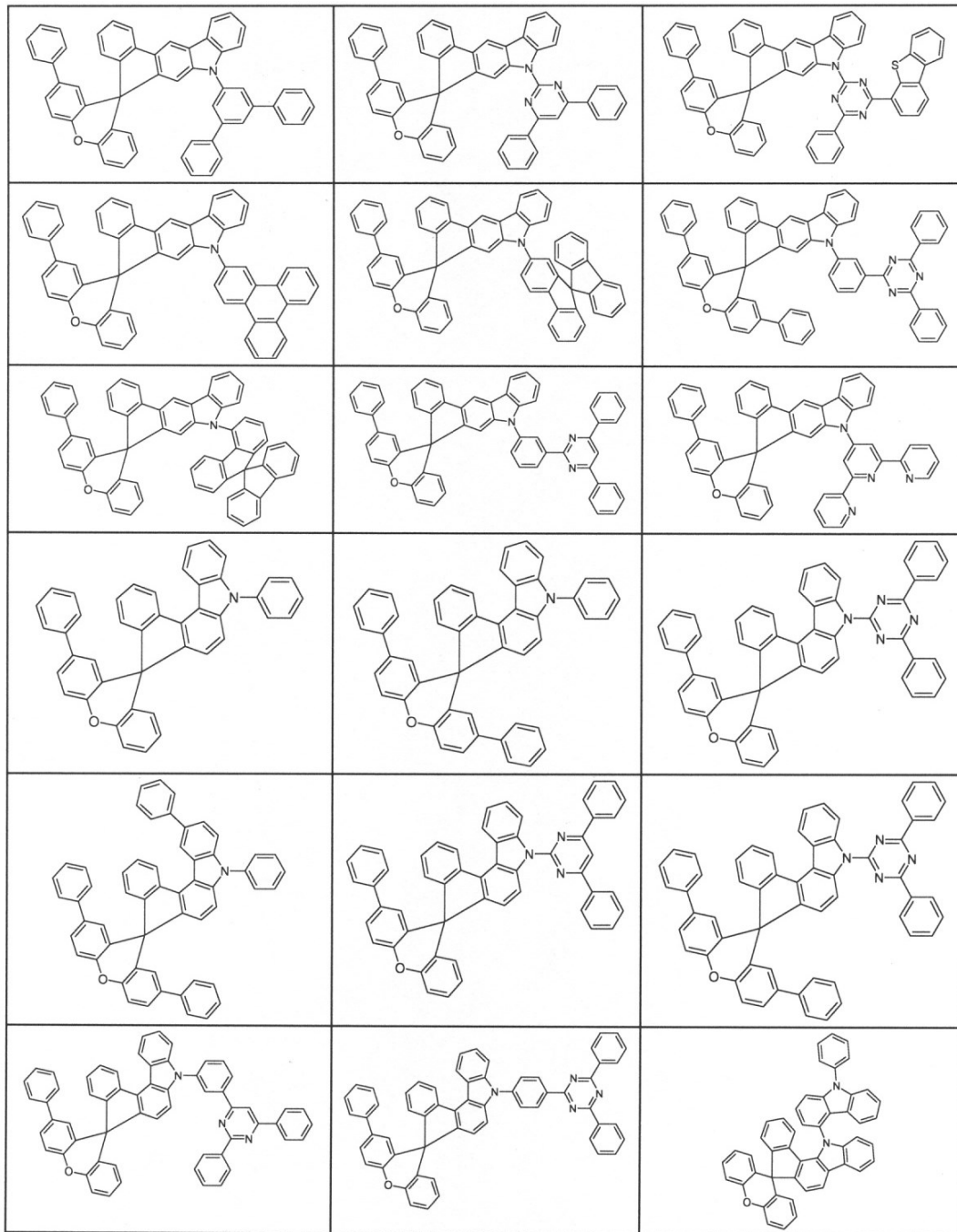
20

30

40

【 0 0 6 8 】

【化 1 1 - 6】



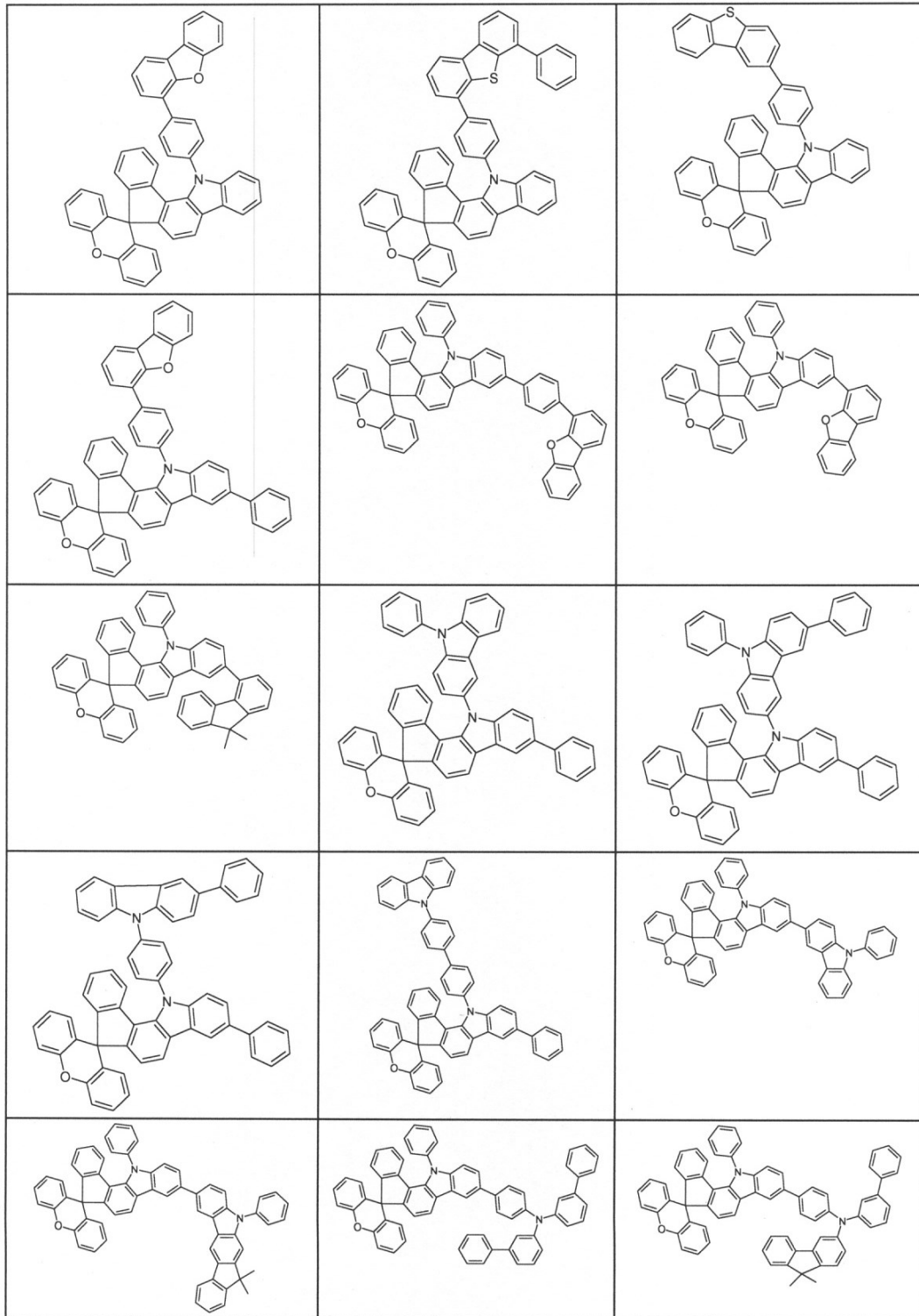
10

20

30

【 0 0 6 9 】

【化 1 1 - 7】



10

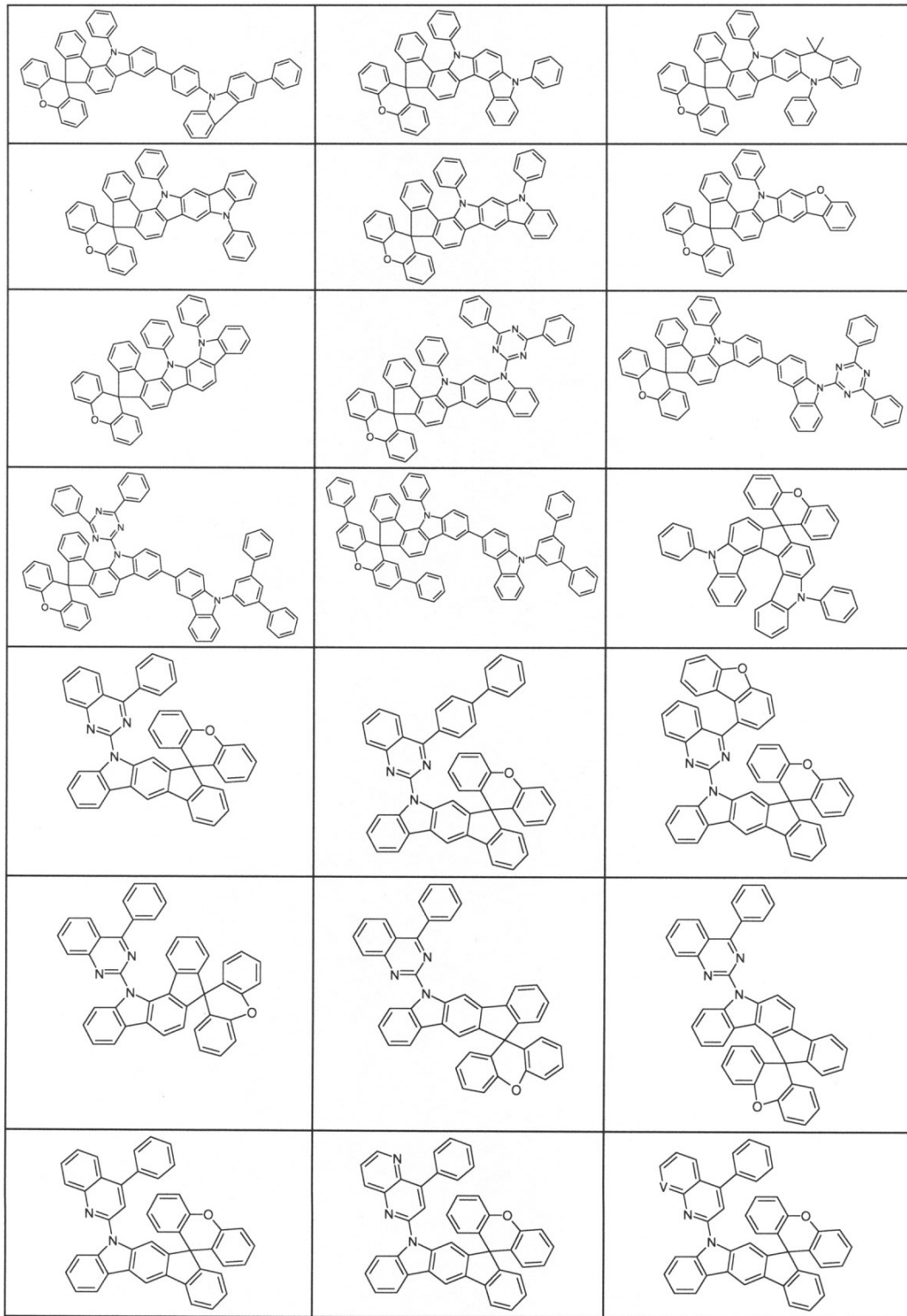
20

30

40

【 0 0 7 0 】

【化 1 1 - 8】



10

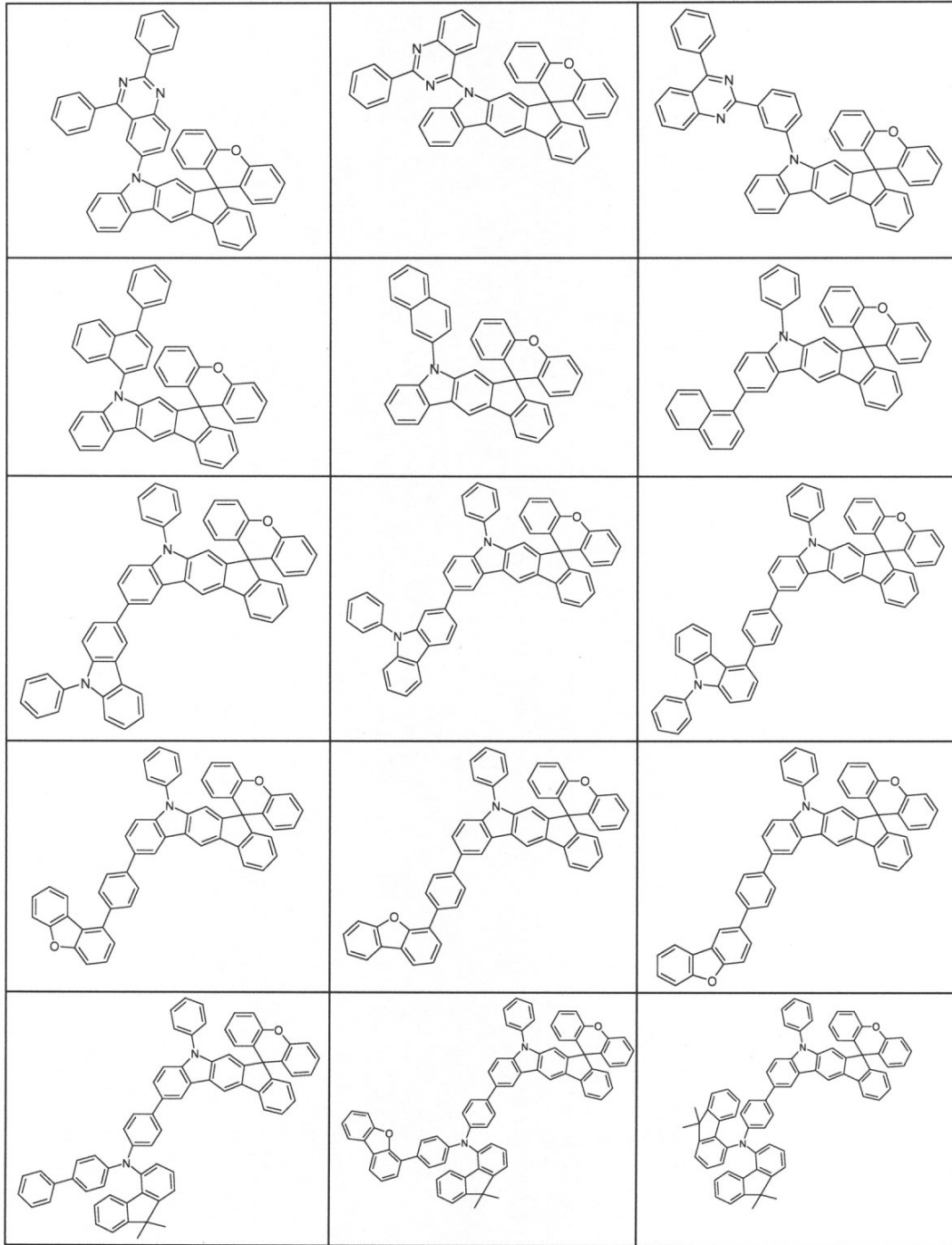
20

30

40

【 0 0 7 1 】

【化 1 1 - 9】



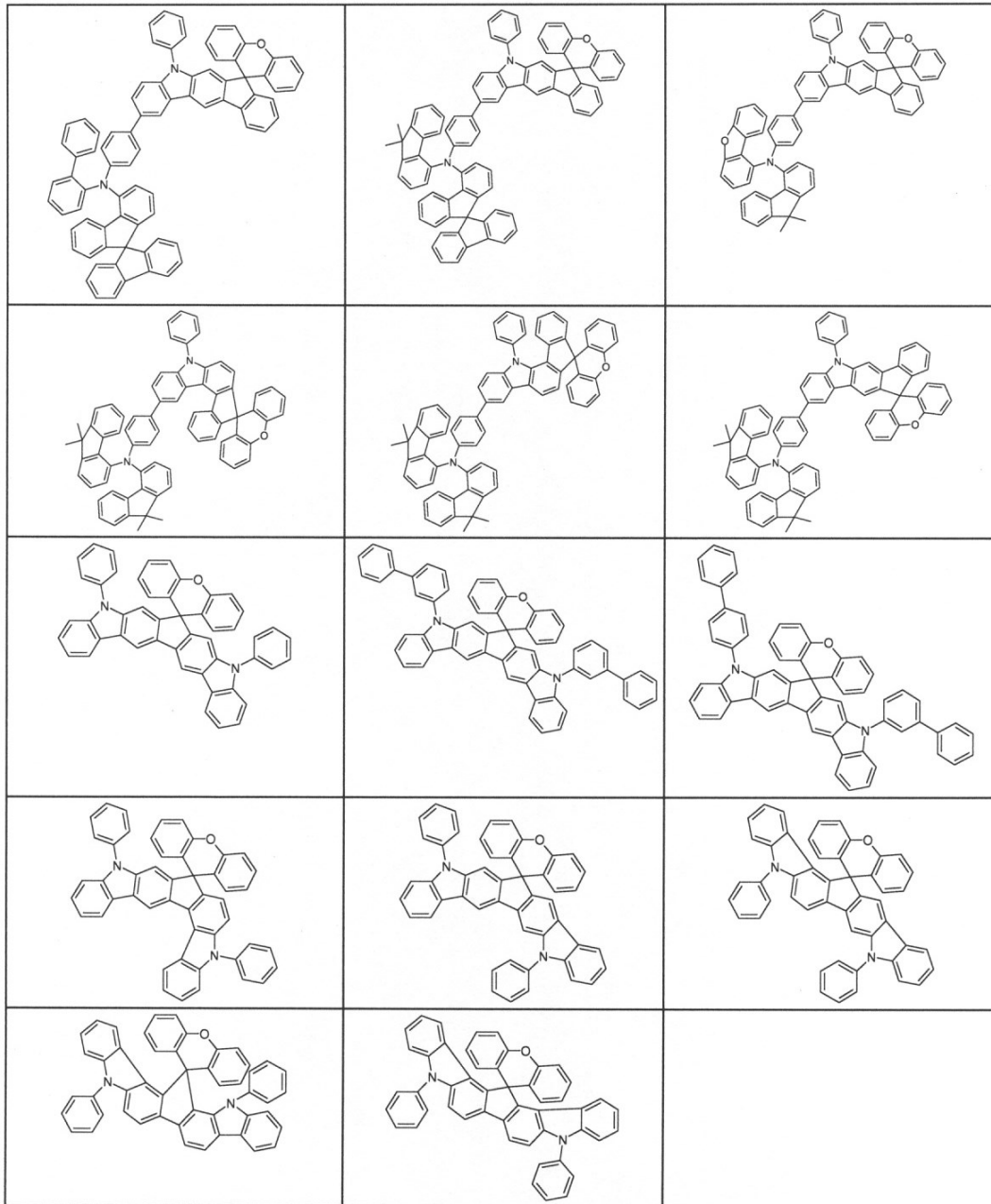
10

20

30

【 0 0 7 2 】

【化 1 1 - 1 0】



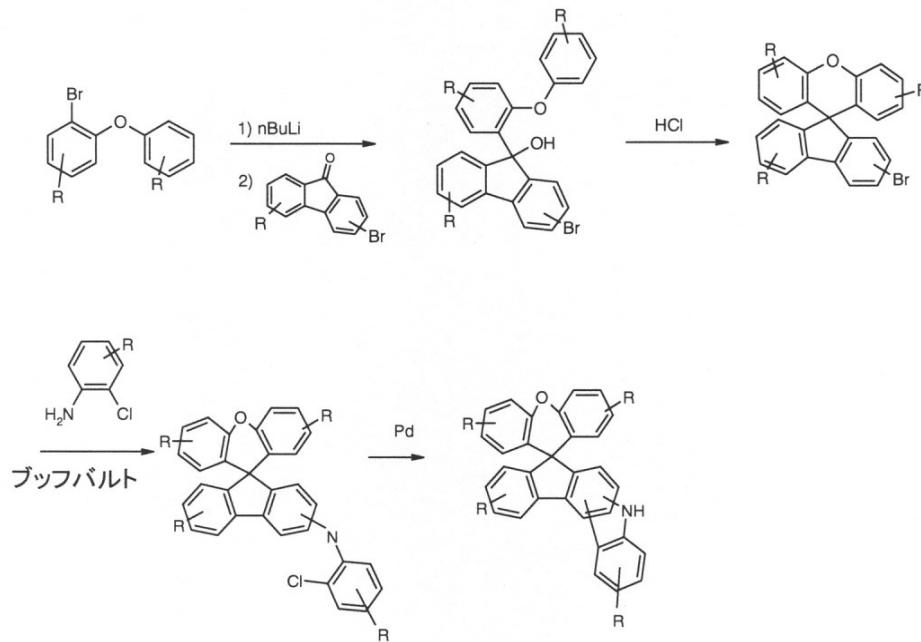
【 0 0 7 3】

本発明の化合物の基本構造を、スキーム 1 で概説される工程により、製造することができる。Ar 基をスキーム 2 により導入することができる。

【 0 0 7 4】

【化12】

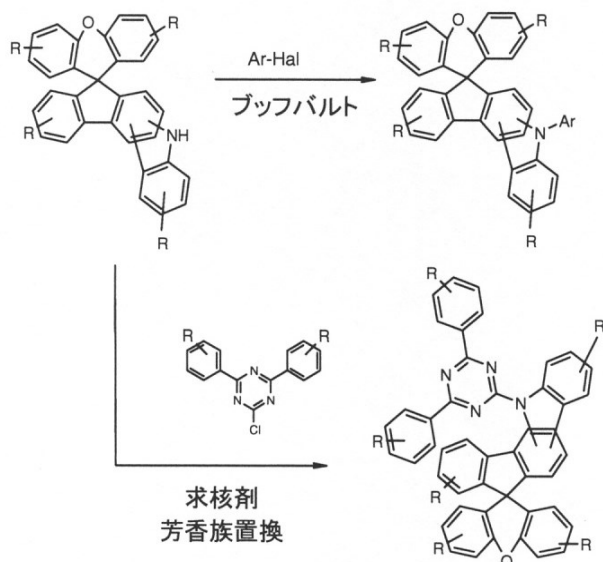
スキーム1:



10

【化13】

スキーム2:



20

30

【0075】

基本骨格をハロゲン置換ジフェニルエーテルまたは同様にハロゲン置換ジフェニルチオエーテルから、リチウム化し、ハロゲン置換フルオレンと反応させ、次いで、閉環反応により合成し、酸の作用下対応するスピロ化合物を得ることができる。後者は、C-Nカップリング反応、たとえば、PdもしくはCu触媒下、オルト-ハロアミノベンゼンと反応される。上記反応において、ハロゲンは、好ましくは、Cl、BrもしくはI、特別にはBrである。対応するカルバゾール誘導体をもたらす閉環は、分子間Pd触媒カップリング反応によりなされる。

40

【0076】

式(1)の化合物を、適切な脱離基、特別には、ClもしくはBrにより置換されたAr基と共に、求核芳香族置換反応またはPd触媒カップリング反応、たとえば、ハートウ

50

イッグ-ブフバルトカップリングもしくはウルマンカップリングにより得ることができる。

【0077】

本発明は、さらに、以下の反応工程を含む、式(1)の化合物の製造方法を提供する：
a) Ar基を未だ含まない化合物(1)の化合物の基本骨格を合成すること、および
b) a)からの基本骨格を、Ar基導入のためのブフバルトカップリングもしくはウルマンカップリング等のC-Nカップリングまたは求核芳香族置換で変換すること。

【0078】

液相からの、たとえば、スピンコーティングまたは印刷法による本発明の化合物の加工のためには、本発明の化合物の調合物が必要である。これらの調合物は、たとえば、溶液、分散液もしくはエマルジョンであり得る。2以上の溶媒の混合物を使用することが、この目的のために好ましい可能性がある。適切で好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、o-、m-もしくはp-キシレン、メチルベンゾエート、メシチレン、テトラリン、ベラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特別には、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコンヌ、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジノン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、-テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンゾエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、エチルベンゾエート、インダン、メチルベンゾエート、NMP、p-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタンもしくはこれら溶媒の混合物である。

【0079】

したがって、本発明は、さらに、本発明の化合物と少なくとも一つのさらなる化合物とを含む調合物を提供する。さらなる化合物は、たとえば、溶媒、特別には、上記溶媒の一つ、もしくはこれら溶媒の混合物であってよい。さらなる化合物は、代替として、電子素子に同様に使用される少なくとも一つの有機もしくは無機化合物、たとえば、発光化合物および/またはさらなるマトリックス材料であってよい。適切な発光化合物とさらなるマトリックス材料は、有機エレクトロルミッセンス素子と関連して後に挙げられる。このさらなる化合物は、ポリマー状であってよい。

【0080】

本発明の化合物は、電子素子、特別には、有機エレクトロルミッセンス素子での使用に適している。

【0081】

したがって、本発明は、さらに、本発明の化合物の、電子素子での、特別には、有機エレクトロルミッセンス素子での使用を提供する。

【0082】

本発明は、なおさらに、少なくとも一つの本発明の化合物を含む電子素子を提供する。

【0083】

本発明の文脈での電子素子は、少なくとも一つの有機化合物を含む少なくとも一つの層を含む素子である。この素子は、無機材料または無機材料から完全に形成される他の層を含んでもよい。

【0084】

電子素子は、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)

10

20

30

40

50

、有機集積回路（O I C）、有機電界効果トランジスタ（O F E T）、有機薄膜トランジスタ（O T F T）、有機発光トランジスタ（O L E T）、有機太陽電池（O S C）、染料増感性有機太陽電池（D S S C）、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子（O F Q D）、発光電子化学電池（L E C）、有機レーザーダイオード（O - l a s e r）および有機プラズモン発光素子から選ばれるが、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（O L E D）、より好ましくは、燐光O L E Dである。

【0085】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードと少なくとも一つの発光層を含む。これらの層に加えて、さらなる層、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、励起子ブロック層、電子ブロック層および/または電荷生成層を含んでもよい。たとえば、励起子ブロック機能を有する中間層を、2個の発光層の間に導入することも同様に可能である。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いことが指摘されねばならない。この場合に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層を含むことができ、または複数の発光層を含むこともできる。複数の発光層が存在する場合には、これらは、好ましくは、380nm～750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、その結果全体として、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し得る種々の発光化合物が、発光層で使用される。特別に好ましいものは、3個の発光層を有する構造であり、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 2005/011013参照。）。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、タンデムO L E D、特別には白色発光O L E Dであってもよい。

【0086】

上記詳細な態様による本発明の化合物は、その正確な構造により、種々の層に使用されてよい。好ましいものは、式（1）の化合物またはその好ましい態様を、燐光エミッターのためのマトリックス材料として、発光層中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。この場合に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つの発光層を含んでもよく、または複数の発光層を含んでもよく、ここで、少なくとも一つの発光層は、少なくとも一つの本発明による化合物をマトリックス材料として含む。さらに、本発明の化合物を、電子輸送層中でおよび/または正孔輸送層中でおよび/または励起子ブロック層中でおよび/または正孔ブロック層中で使用することができる。

【0087】

本発明の化合物が、発光層中で、燐光化合物のためのマトリックス材料として用いられる場合には、好ましくは、一以上の燐光材料（三重項エミッター）と組み合わせて用いられる。本発明の文脈での燐光発光は、高いスピン多重度、すなわち、スピン状態>1の励起状態から、特別には、励起三重項状態からのルミネッセンスを意味すると理解される。本出願の文脈で、遷移金属もしくはランタノイドを含むすべてのルミネッセンス錯体、特別には、すべてのイリジウム、白金および銅錯体が、燐光化合物とみなされるべきである。

【0088】

本発明の化合物と発光化合物の混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物を基礎として、本発明の化合物を、99～1体積%、好ましくは、98～10体積%、より好ましくは、97～60体積%、特別には、95～80体積%含む。対応して、混合物は、エミッターとマトリックス材料の全混合物を基礎として、エミッターを1～99体積%、好ましくは、2～90体積%、より好ましくは、3～40体積%、特別には、5～20体積%含む。

【0089】

本発明のさらに好ましい1態様は、本発明の化合物の、さらなるマトリックス材料と組み合わせての燐光エミッターのためのマトリックス材料としての使用である。本発明の化合物と組み合わせて使用することのできる、適切なマトリックス材料は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680による芳香族ケト

10

20

30

40

50

ン、芳香族ホスフィンオキシドまたは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、C B P (N,N-ビスカルバゾリルピフェニル) または、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851もしくはWO 2013/041176に開示されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746によるインドロカルバゾール誘導体、WO2010/136109、WO2011/00455、WO 2013/041176もしくはWO 2013/056776によるインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160によるアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/137725によるバイポーラマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172によるシラン、たとえば、WO 2006/117052によるアザカルバゾールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 2007/063754、WO 2008/056746、WO 2010/15306、WO 2011/057706、WO 2011/060859もしくはWO2011/060877によるトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578による亜鉛錯体、たとえば、WO 2010/054729による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によるジアザホスホール誘導体、たとえば、WO 2011/042107、WO 2011/060867、WO 2011/088877およびWO 2012/143080による架橋カルバゾール誘導体、たとえば、WO 2012/048781によるトリフェニレン誘導体である。通常のエミッターよりも、より短い波長で発光するさらなる燐光エミッターが、同様に、コホストとして混合物中に存在してもよく、または、あっても電荷輸送に顕著な程度に関与しない化合物(たとえば、WO 2010/108579に記載される)が存在してもよい。

【 0 0 9 0 】

本発明の化合物と組み合わせてマトリックス材料として特に適切なものは、広いバンドギャップを有し、それ自身発光層の電荷輸送に関与しないか、または少なくとも顕著でない程度にそうである化合物である。そのような材料は、好ましくは、純粋な炭化水素である。そのような材料の例は、たとえば、WO 2009/124627もしくはWO 2010/006680に見出し得る。

【 0 0 9 1 】

適切な燐光発光化合物(三重項エミッター)、特別には、可視域で適切な励起により発光する化合物は、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、より好ましくは、56~80の原子番号を有する少なくとも一つの原子、特別には、この原子番号を有する金属を含む。使用される好ましい燐光発光エミッターは、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、金またはユウロピウムを含む化合物、特別には、イリジウムまたは白金を含む化合物である。

【 0 0 9 2 】

上記記載のエミッターの例は、出願WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373、US2005/0258742、WO 2010/086089、WO 2011/044988、WO 2011/157339、WO2012/007086、WO 2012/163471、WO 2013/000531およびWO 2013/020631、WO 2014/008982、WO 2014/023377に見出し得る。さらに、適切なものは、たとえば、未公開出願EP 12008582.4、EP 13003484.6、EP13003485.3、EP 13004552.9、EP 14000345.0およびEP 14000417.7に開示された金属錯体である。一般的には、先行技術により燐光発光OLEDのために使用され、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り、当業者は発明力を行使することなく、更なる燐光発光化合物を使用することができよう。

【 0 0 9 3 】

本発明の化合物は、たとえば、WO 98/24271、US 2011/0248247およびUS 2012/0223633に記載されるとおり、有機エレクトロルミネッセンス素子での燐光エミッターのためのマトリックス材料としても適している。これらの多色表示素子においては、追加的な青色発光層が、青色以外の色を有するものを含む全画素に全領域に亘り気相堆積により適用される。ここで、驚くべきことに、本発明の化合物は、赤色および/または緑色画素のためのマ

10

20

30

40

50

トリックス材料として使用されると、気相堆積により適用された青色発光層と一緒に極めて良好な発光を未だもたらし続けることが見出された。

【0094】

本発明のさらなる1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、別々の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔ブロック層および/または電子輸送層を含まず、すなわち、WO 2005/053501に記載されるとおり、発光層は、正孔注入層もしくはアノードに直接隣接し、および/または発光層は、電子輸送層もしくは電子注入層もしくはカソードに直接隣接することを意味する。さらに、たとえば、WO 2009/030981に記載されるとおり、発光層中の金属錯体と同一または類似する金属錯体を、発光層に直接隣接して、正孔輸送もしくは正孔注入材料として使用することも可能である。

10

【0095】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる層では、先行技術により通常使用されるすべての材料を使用することができる。したがって、当業者は、発明力を行使することなく、本発明による式(1)の化合物もしくはその上記示された好ましい態様と組み合わせ、有機エレクトロルミネッセンス素子のために知られたすべての材料を用いることができる。

【0096】

更に好ましいのは、1以上の層が、昇華プロセスにより適用されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。この場合に、材料は、 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気相堆積により適用される。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。

20

【0097】

同様に好ましいのは、1以上の層が、OVPD(有機気相堆積)法もしくはキャリアガス昇華により被覆されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。この場合に、材料は、 10^{-5} mbar ~ 1 barの圧力で適用される。この方法の特別な場合は、OVJP(有機気相ジェット印刷)法であり、材料はノズルにより直接適用され、そのように構造化される(たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

【0098】

さらに、好ましいのは、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、オフセット印刷、LITI(光誘起熱画像化、熱転写印刷)、インクジェット印刷もしくはノズル印刷のような任意の印刷法により製造されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。たとえば、適切な置換により得られた可溶性の化合物が、この目的のために必要である。

30

【0099】

さらに、たとえば、1以上の層が溶液から適用され、1以上のさらなる層が気相堆積により適用されるハイブリッド法が可能である。

【0100】

これらの方法は、当業者に一般的用語で知られており、本発明の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を、発明力を行使することなく適用することができる。

40

【0101】

本発明の化合物と本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用すると、先行技術を凌駕する1以上の以下の驚くべき優位性を有する。

【0102】

1. 本発明の化合物は、燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用されると、長い寿命をもたらす。

【0103】

2. 本発明の化合物は、高い効率をもたらす。これは、特別には、化合物が燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用されるとそうである。

【0104】

50

3. 本発明の化合物は、低い駆動電圧をもたらす。これは、特別には、化合物が燐光エミッターのためのマトリックス材料として使用されるとそうである。

【0105】

これらの上記優位性は、さらなる電子特性を損なうことはない。

【0106】

本発明は、次の例により詳細に説明されるが、それにより限定することを望むものではない。当業者は、発明性を行使することなく、開示された範囲全体を実行し、本発明による化合物をさらに調製し、それらを電子素子で用い、本発明によるプロセスを用いるために説明を使用することができるだろう。

【0107】

例：

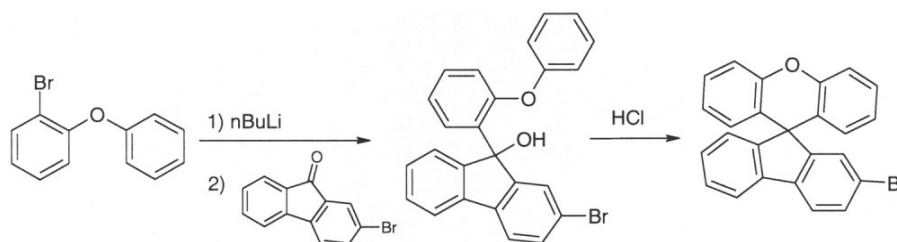
以下の合成を、別段の指定がない限り、無水溶媒中で保護ガス雰囲気下で実施する。溶媒及び試薬を、ALDRICHまたはABCRから購入することができる。市販されていない試薬に対して与えられている番号は、対応するCAS番号である。

【0108】

a) スピロ[2-プロモ-9H-フルオレン-9,9'-(9H)-キサテン]

【0109】

【化14】



【0110】

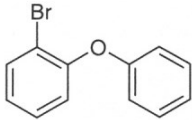
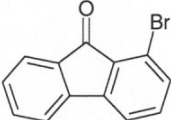
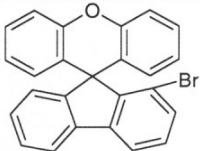
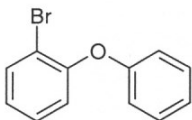
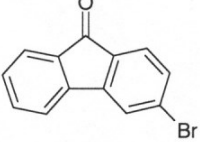
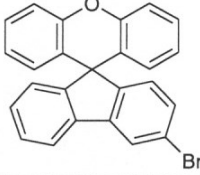
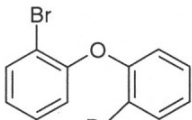
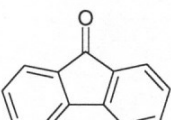
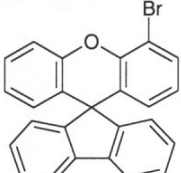
31.7 g (127ミリモル)の1-プロモ-2-ジフェニルエーテルを、400 mLの無水THFに、ベークアウトフラスコ中で溶解させる。その反応混合物を-78に冷却する。この温度で、ヘキサン(127ミリモル)中、55 mLのn-ブチルリチウムの2.5 M溶液をゆっくりと滴下する。その混合物を-70でさらに1時間、攪拌する。その後、30 gの2-プロモフルオレン(116ミリモル)を100 mLのTHF中に溶解させ、-70で滴下する。添加の完了後、反応混合物を徐々に室温まで温め、NH₄Clでクエンチし、次いで、ロータリーエバポレーターで濃縮する。濃縮溶液を300 mLの酢酸と慎重に予備混合する。その後、50 mLの発煙HClを添加する。混合物を75まで6時間加熱する。この期間に、白色の固形物が沈殿する。混合物を次いで、室温まで冷まし、沈殿した固形物を吸引濾過し、メタノールで洗浄する。収率：45 g (95%)。

【0111】

同じような方法で、以下の化合物を調製することができる：

【0112】

【化15】

	試薬1	試薬2	生成物	収率
a1				77%
a2				65%
a3				73%

10

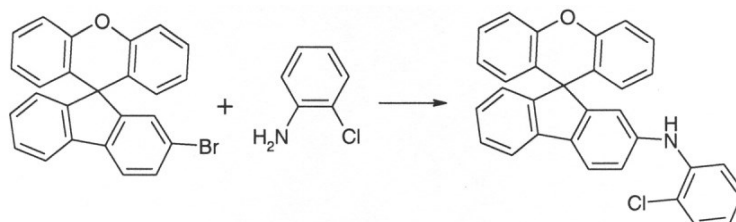
【0113】

b) 2-クロロフェニル-4-スピロ-[9H-フルオレン-9,9'-(9H)-キサンテンイルアミン

【0114】

20

【化16】



【0115】

62.6 g (137ミリモル)のスピロ[2-ブromo-9H-フルオレン-9,9'-(9H)-キサンテン]と、17.9 g (140ミリモル)の2-クロロアニリンと、68.2 g (710ミリモル)のナトリウムtert-ブトキシドと、613 mg (3ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、3.03 g (5ミリモル)のdppfとを1.3 Lのトルエンに溶解させ、還流下で5時間攪拌する。反応混合物を室温に冷まし、トルエンで増し、セライトを通して濾過する。濾過物を減圧下で濃縮し、残留物をトルエン/ヘプタンから結晶化させる。生成物を無色の固形物として単離させる。収率：58.4 g (127ミリモル)、理論値の84%。

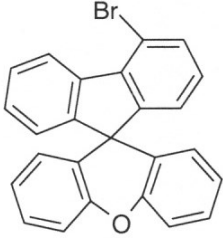
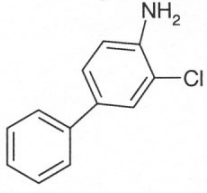
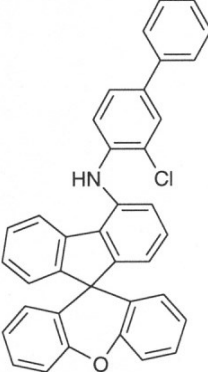
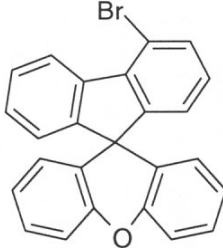
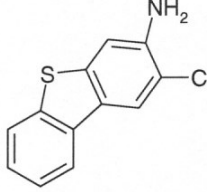
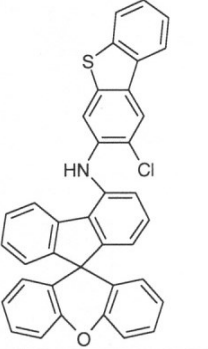
30

【0116】

同じような方法で、以下の化合物を調製することができる：

【0117】

【化17-1】

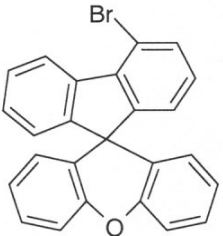
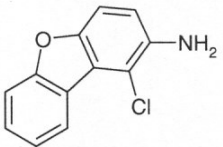
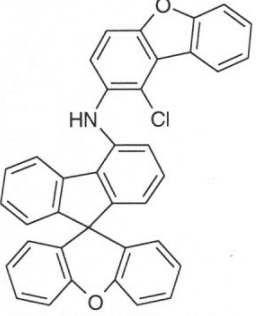
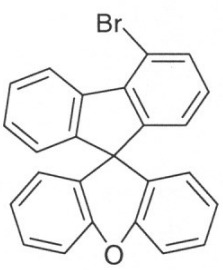
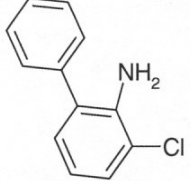
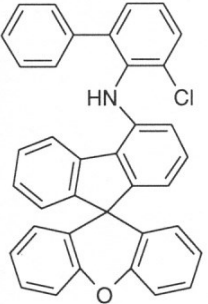
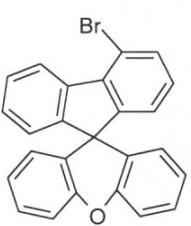
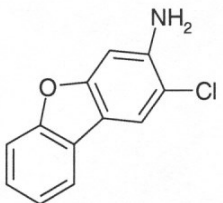
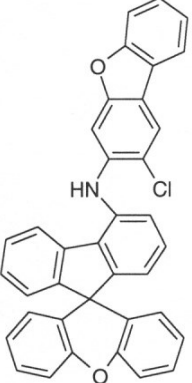
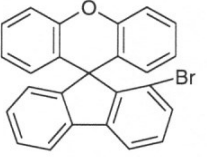
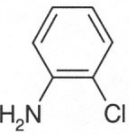
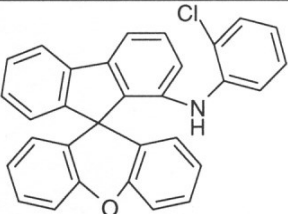
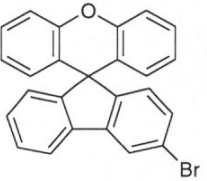
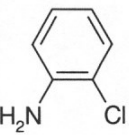
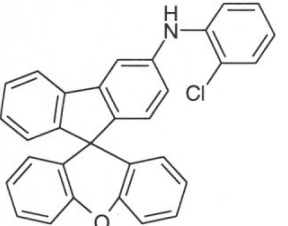
	試薬1	試薬2	生成物	収率
b1		 7285-66-7		80%
b2		 858426-71-8		73%

10

20

【0118】

【化 17 - 2】

b3		 133617-97-7		64%
b4		 76838-82-9		56%
b5		 5833-88-5		69%
b6		 H ₂ N Cl		64%
b7		 H ₂ N Cl		60%

10

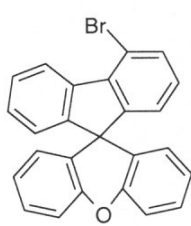
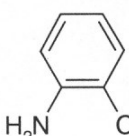
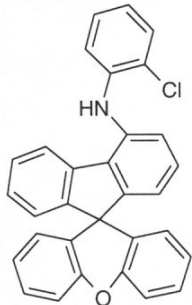
20

30

40

【 0 1 1 9 】

【化17-3】

b8				64%
----	---	---	--	-----

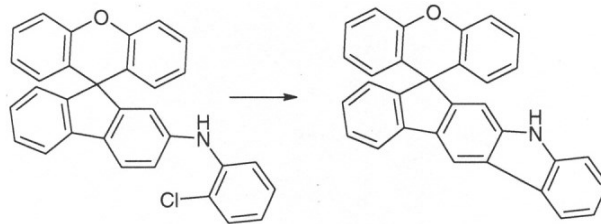
10

【0120】

c) 環化

【0121】

【化18】



20

【0122】

46.6 g (102ミリモル)の(2-クロロフェニル)-4-スピロ-9,9'-ビフルオレニルアミンと、56 g (409ミリモル)の炭酸カリウムと、4.5 g (12ミリモル)のトリシクロヘキシルホスフィンテトラフルオロボレートと、1.38 g (6ミリモル)の酢酸パラジウム(II)とを、500 mLのジメチルアセトアミドに懸濁させ、還流下で6時間攪拌する。冷ました後、反応混合物を300 mLの水で増し、さらに30分間攪拌し、有機相を除去し、それを短いセライトベッドを通して濾過し、次いで溶媒を減圧下で除去する。粗生成物をトルエンによる熱抽出にかけ、トルエンから再結晶化させる。ベージュ色の固形物として、生成物を単離させる。収率：33 g (78ミリモル)、理論値の77%に対応する。

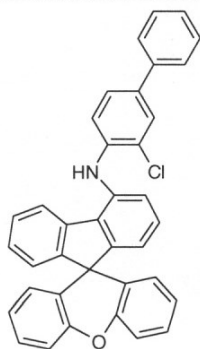
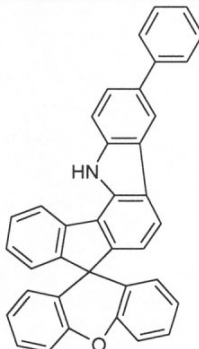
30

【0123】

同じような方法で、以下の化合物を調製することができる：

【0124】

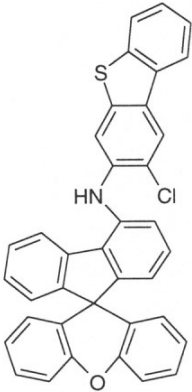
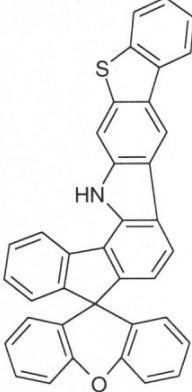
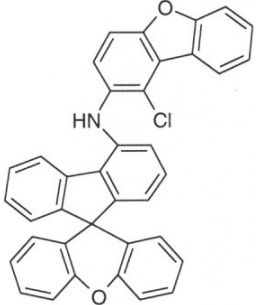
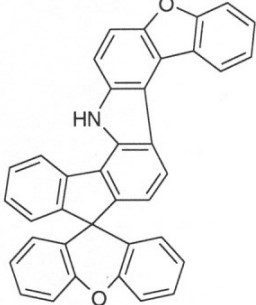
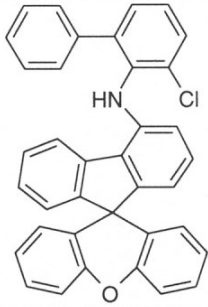
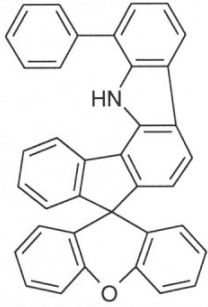
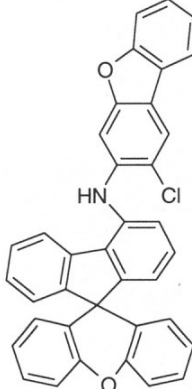
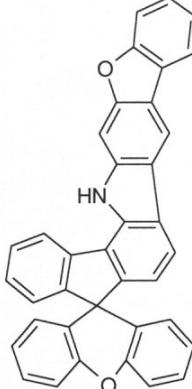
【化19-1】

	試薬	生成物	収率
c1			71%

40

【0125】

【化 19 - 2】

c2			78%
c3			73%
c4			70%
c5			69%

10

20

30

40

【 0 1 2 6 】

【化19-3】

c6			58%
c7			60%
			30%
c8			76%

10

20

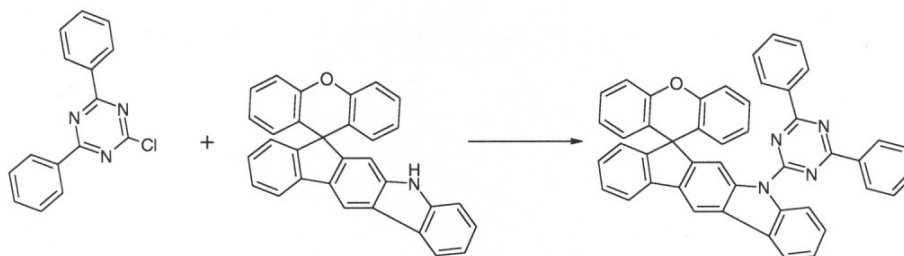
30

【0127】

d) 求核芳香族置換

【0128】

【化20】



40

【0129】

鉱油（106ミリモル）中、4.2gの60%のNaHを、保護雰囲気下で300mLのジメチルホルムアミドに溶解させる。46g（106ミリモル）のインデノ[1,2-a]カルバゾール誘導体（cから）を250mLのDMFに溶解させ、反応混合物に滴下する。室温で1時間後、200mLのTHF中、2-クロロ-4,6-ジフェニル-[1,3,5]-トリアジンの溶液（34.5g、122ミリモル）を滴下する。反応混合物を12時間、室温で攪拌する。この時間後、反応混合物を氷に注ぐ。室温まで温めた後、沈殿した固形物を濾過し、エタノールとヘプタンで洗浄する。残留物をトルエンによる熱抽出にかけ、トルエン/n-ヘプタンから再結晶化させ、最後に高真空下で昇華させる。純度は99.9%である

50

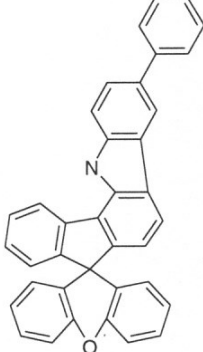
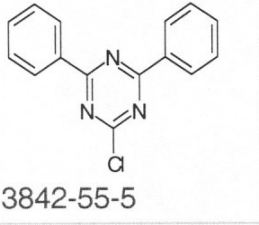
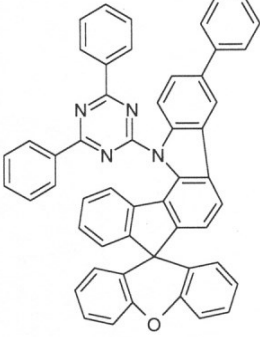
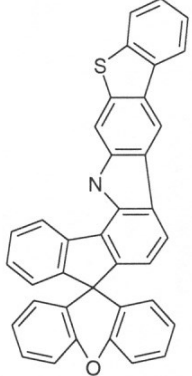
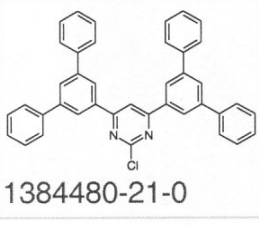
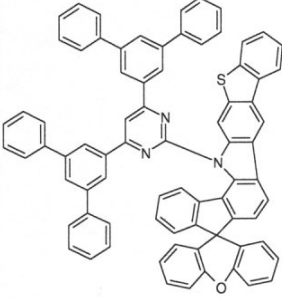
。生成物 d の収率：30 g (46 ミリモル)、理論値の43% に対応。

【0130】

同じような方法で、以下の化合物を調製することができる：

【0131】

【化21-1】

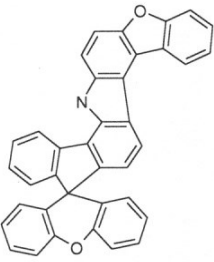
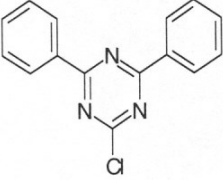
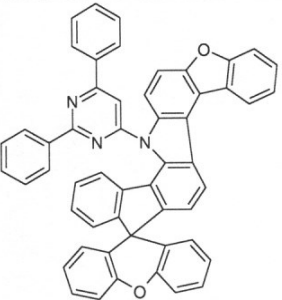
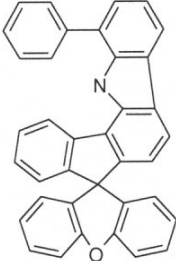
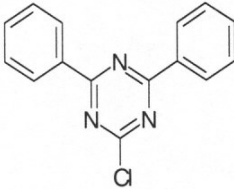
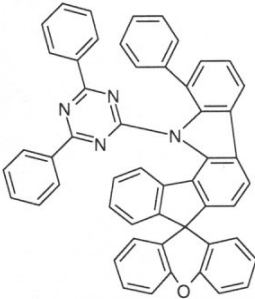
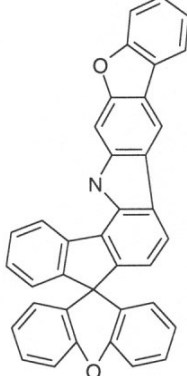
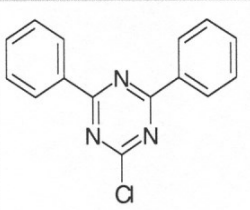
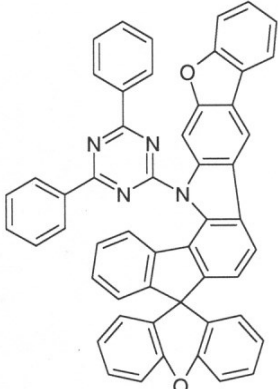
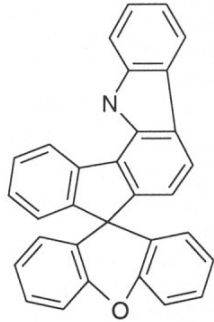
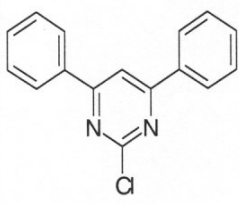
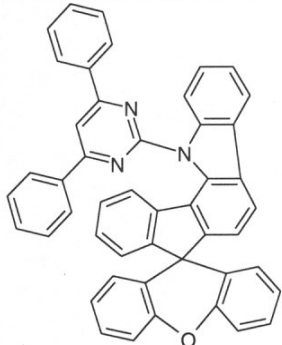
	試薬 1	試薬 2	生成物	収率
1d		 3842-55-5		40%
2d		 1384480-21-0		39%

10

20

【0132】

【化 2 1 - 2】

3d				44%
4d				31%
5d				43%
6d		 <p>2915-16-4</p>		41%

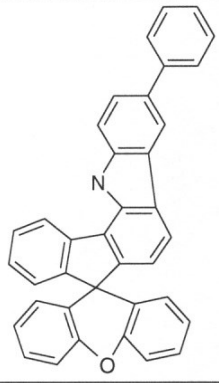
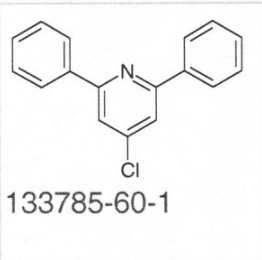
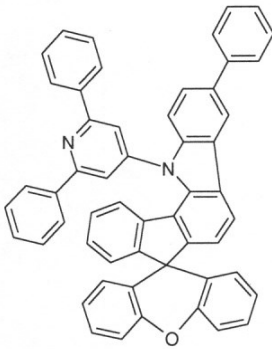
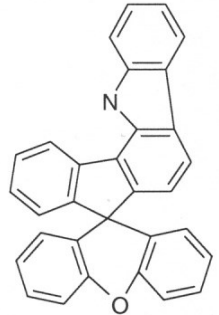
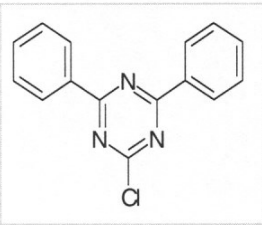
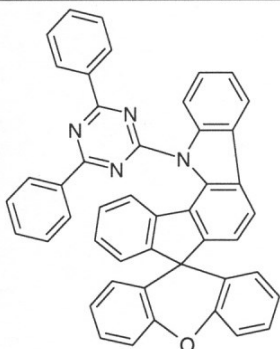
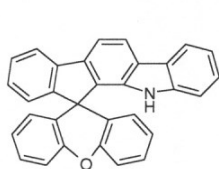
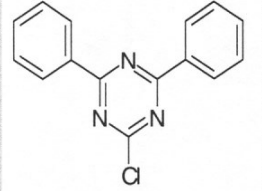
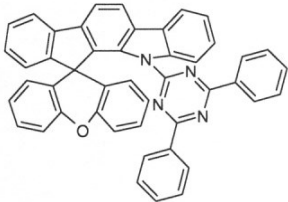
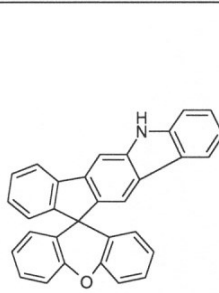
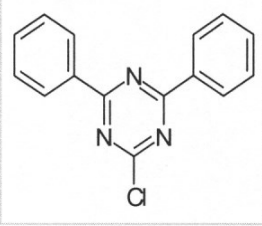
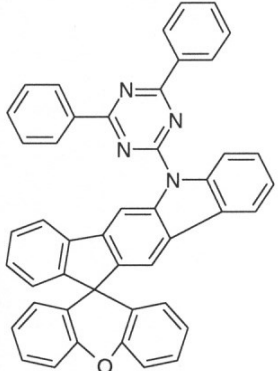
10

20

30

【 0 1 3 3 】

【化21-3】

7d		 133785-60-1		39%
8d				46%
9d				40%
10d				51%

10

20

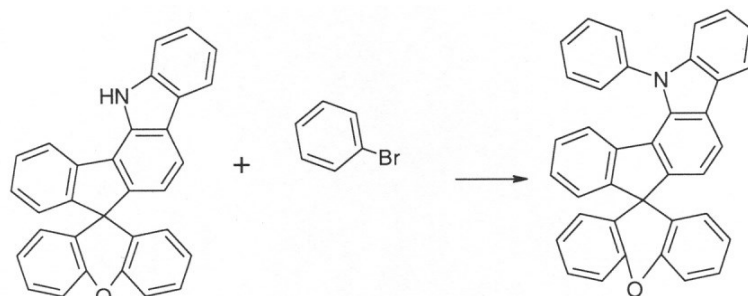
30

【0134】

e) ブッフバルト反応

【0135】

【化22】



40

【0136】

50

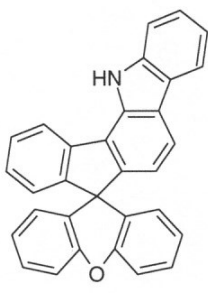
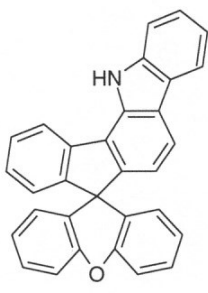
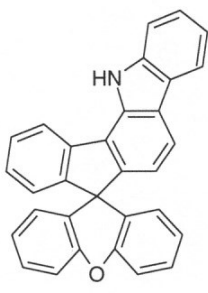
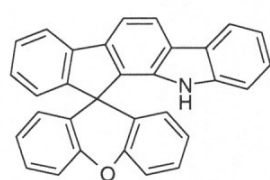
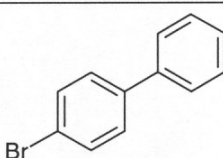
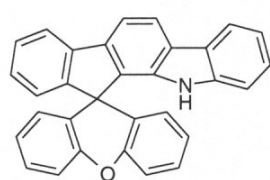
44.6 g (106ミリモル)のインデノ[1,2-a]カルバゾール誘導体(cから)と、17.9 g (114ミリモル)のプロモベンゼンと、30.5 gのNaOtBuとを1.5 Lのp-キシレンに懸濁させる。この懸濁液に対して、0.5 g (2.11ミリモル)のPd(OAc)₂と、1.6 mLの1 Mトリ-tert-ブチルホスフィン溶液を添加する。反応混合物を還流下で16時間加熱する。冷ました後、有機相を除去し、200 mLの水で三度洗浄し、次いで濃縮乾固させる。残留物をトルエンによる熱抽出にかけ、トルエンから再結晶化させ、最後に高真空下で昇華させる。純度は99.9%であり、生成物eの収率は22.6 g (45ミリモル; 43%)である。

【0137】

同じような方法で、以下の化合物を調製することができる：

【0138】

【化23-1】

	試薬1	試薬2	生成物	収率
1e		 [1010069-04-1]		39%
2e		 92-66-0		41%

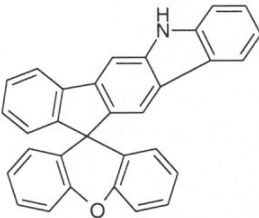
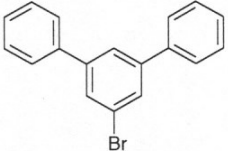
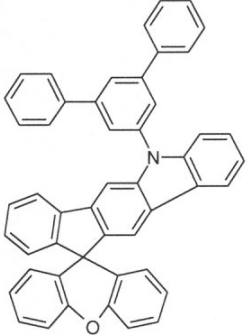
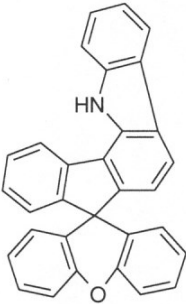
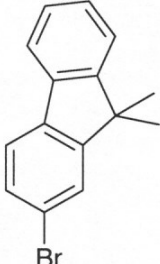
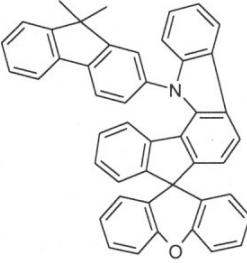
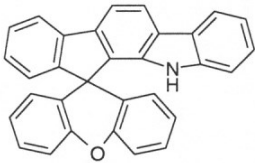
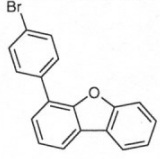
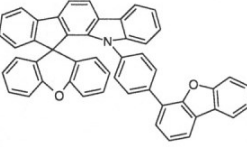
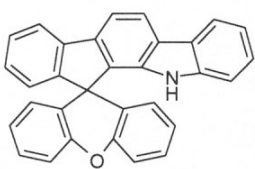
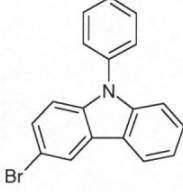
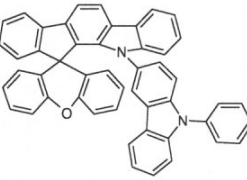
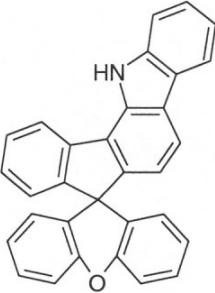
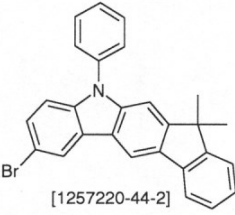
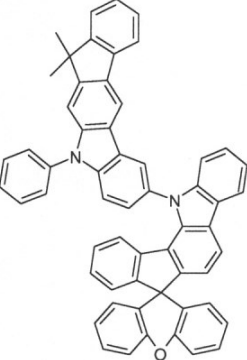
【0139】

10

20

30

【化 2 3 - 2】

3e		 <p>103068-20-8</p>		42%
4e		 <p>28320-31-2</p>		34%
5e		 <p>[955959-84-9]</p>		45%
6e		 <p>[1153-85-1]</p>		42%
7e		 <p>[1257220-44-2]</p>		40%

10

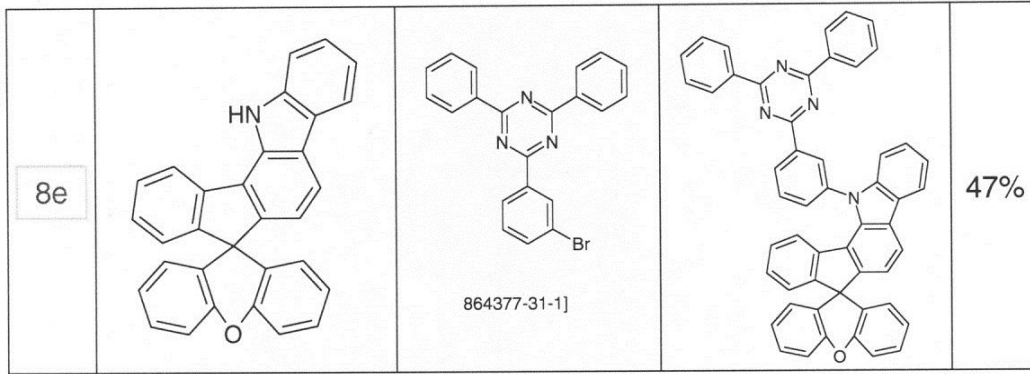
20

30

40

【 0 1 4 0 】

【化23-3】



10

【0141】

例：OLEDの製造

以下の例C1～I11（表1および2を参照）では、種々のOLEDのデータが提示されている。厚さ50nmの構造化されたITO（インジウムスズ酸化物）で被覆された、清浄にした（研究室のガラス洗浄機、Merck Extran洗浄剤で洗浄した）ガラス板が、UVオゾン（UVP製のPR-100 UVオゾン発生装置）で25分間、前処理され、改善された処理のために、20nmのPEDOT:PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレン・スルホン酸））で水溶液からのスピン、Heraeus Clevis Metals GmbH独

20

【0142】

OLEDは、基本的に、次の層構造を有する：基板/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）/随意に、正孔ブロック層（HBL）/電子輸送層（ETL）/随意に、電子注入層（EIL）および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの正確な構造を、表1に見ることができる。表1中の“e”または“6e”のような参照符号は表3に示されている対応する材料に関する。OLEDの製造のために必要なさらなる材料を、表3に示す。

30

【0143】

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。この場合、発光層は、常に、少なくとも一種のマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により特定の体積割合で一種または複数種のマトリックス材料に添加される発光ドーパント（エミッター）とから成る。ここでは、IC2:6e:TEG1（40%:50%:10%）のような形で与えられている詳細は、材料IC2が40体積%の割合で層中に存在し、6eが50体積%の割合で層中に存在し、TEG1が10体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層も、二種の材料の混合物から成ってもよい。

【0144】

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、ランペルト放射特性を仮定して、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（lm/Wで測定）、外部量子効率（EQE、パーセントで測定）が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000cd/m²で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表2でのパラメータU1000は、輝度1000cd/m²に対して必要とされる電圧を示す。CE1000とPE1000は、1000cd/m²で達成される電流およびパワー効率をそれぞれ示す。最後に、EQE1000は、駆動輝度1000cd/m²での外部量子効率に関する。

40

【0145】

50

種々のOLEDについてのデータを、表2に要約する。例C1 - C5は先行技術による比較例であり、例I1 ~ I11は、本発明の材料を含むOLEDのデータを示している。

【0146】

いくつかの例を、本発明の化合物の優位性を証明するために、以下により詳細に説明する。

【0147】

電子輸送材料としての、本発明の化合物の使用

OLEDの電子輸送層で本発明の化合物を使用することによって、動作電圧、外部量子効率、さらに特に電力効率に関して著しい増加を実現することができる。このことに関しては、例C1、C2、I1 - I3を参照のこと。

10

【0148】

燐光OLEDでのマトリックス材料としての、本発明の化合物の使用

燐光OLEDでマトリックス材料として使用するとき、本発明の材料は、先行技術と比べて、著しい改善を与える。たとえば、化合物6d、1d、8eでは、化合物PA1およびPA2よりも、非常に低い動作電圧と、より高い効率が得られる。このことに関しては、例C3、C4、I9 - I11を参照のこと。

【0149】

さらに、本発明の化合物は、第2のマトリックス材料と混合する場合にも改善を実現することができる。IC2と組み合わせて、すでに非常に良好な性能データを与えている化合物PA3と比べて、化合物eと6eの使用によって改善が得られる。このことに関しては、例C5、I5、I6を参照のこと。

20

【0150】

【表1】

表 1: OLED の構造

例	HTL 厚さ	IL 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ	EIL 厚さ
C1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	PA1 40nm	LiQ 4nm
C2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	PA2 40nm	LiQ 4nm
C3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	PA1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	PA2:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:PA3:TEG1 (40%:50%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	d 40nm	LiQ 4nm
I2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	9d 40nm	LiQ 4nm
I3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	8e 40nm	LiQ 4nm
I4	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	d:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:e:TEG1 (40%:50%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:6e:TEG1 (40%:50%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1:5e (85%:15%) 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	10d:BIC1:TEG1 (55%:40%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6d:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	1d:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8e:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

30

40

【0151】

【表 2】

表 2: OLED のデータ

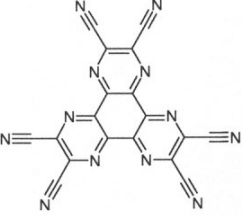
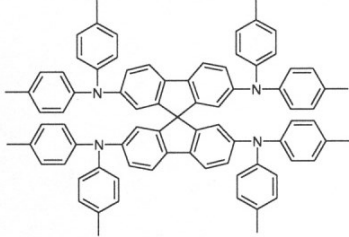
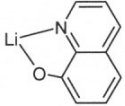
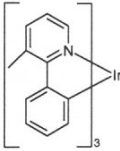
例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² における CIE x/y
C1	3.6	51	45	14.5%	0.34/0.62
C2	3.8	54	44	15.2%	0.33/0.62
C3	3.5	51	46	14.3%	0.33/0.62
C4	3.7	56	48	15.7%	0.33/0.62
C5	3.3	59	55	16.2%	0.33/0.62
I1	3.0	58	61	16.3%	0.34/0.62
I2	3.4	56	52	15.6%	0.33/0.63
I3	3.2	60	59	17.0%	0.33/0.62
I4	4.1	12.1	9.4	13.1%	0.67/0.33
I5	3.2	61	59	17.2%	0.34/0.61
I6	3.3	65	63	18.2%	0.34/0.62
I7	3.6	59	52	16.7%	0.34/0.62
I8	3.3	60	57	16.6%	0.33/0.62
I9	3.4	67	61	18.6%	0.33/0.62
I10	3.2	61	60	17.1%	0.34/0.62
I11	3.2	59	57	16.5%	0.33/0.62

10

【 0 1 5 2 】

【表 3 - 1】

表 2: OLED の材料の構造式

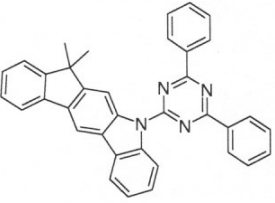
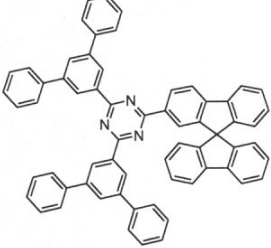
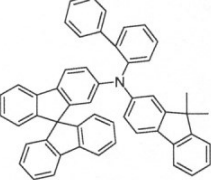
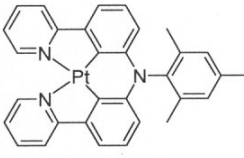
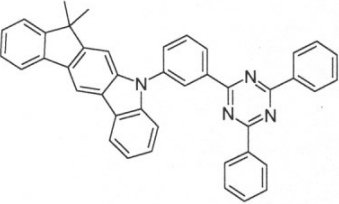
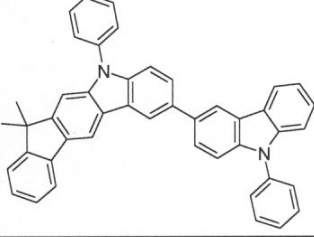
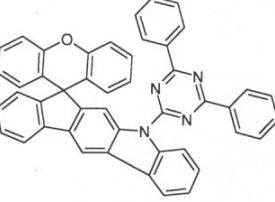
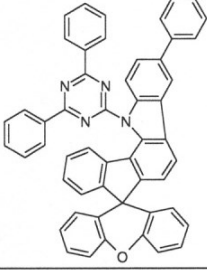
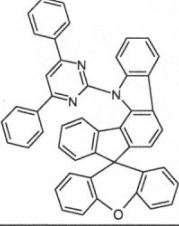
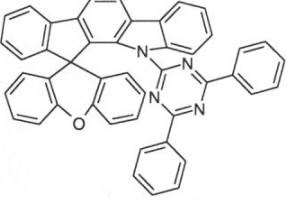
	
HATCN	SpA1
	
LiQ	TEG1

20

30

【 0 1 5 3 】

【表 3 - 2】

	
IC1	ST2
	
SpMA1	TER1
	
IC2	BIC1
	
d	1d
	
6d	9d

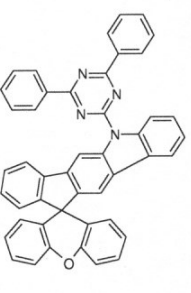
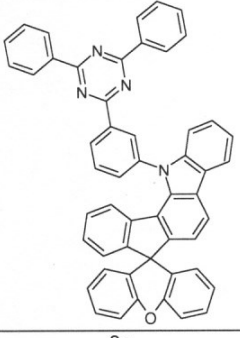
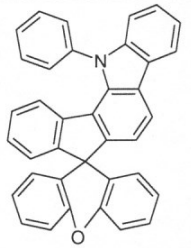
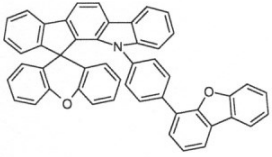
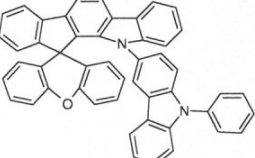
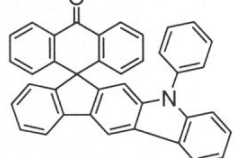
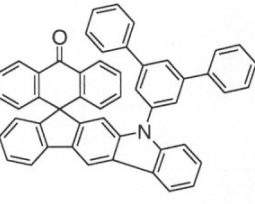
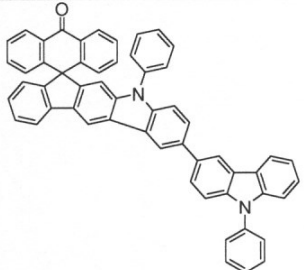
10

20

30

【 0 1 5 4 】

【表 3 - 3】

 10d	 8e
 e	 5e
 6e	 PA1
 PA2	 PA3

10

20

30

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/22 B
H 0 5 B 33/22 D
- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 パルハム、アミア・ホサイン
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 6 フランクフルト・アム・メイン、ロエミッシャー・リング 2 6
- (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 3 8 9 フランクフルト・アム・メイン、グエンサルスブルクアレ 9 3
- (72)発明者 エベルレ、トマス
ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダウ、ピリー - プラント - シュトラーセ 6
- (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・メイン、ヨセフ - マイ - シュトラーセ
2
- (72)発明者 クロエベル、ヨナス・バレンティン
ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 1 フランクフルト・アム・メイン、ファールガッセ 4
- (72)発明者 グロスマン、トビアス
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 7 ダルムシュタット、ロイターアレ 7 1
- (72)発明者 プフルム、クリストフ
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ビルンガルテンベーク 1 3 1

審査官 早川 裕之

- (56)参考文献 国際公開第02/043449(WO, A1)
国際公開第2014/058124(WO, A1)
特開2010-202599(JP, A)
国際公開第2013/149958(WO, A1)
国際公開第2014/072107(WO, A1)
国際公開第2013/151297(WO, A1)
国際公開第2013/017189(WO, A1)
中国特許出願公開第102786508(CN, A)
中国特許出願公開第103666454(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 4 9 1 / 1 0
C 0 7 D 4 9 1 / 2 0
C 0 7 D 4 9 5 / 2 0
C 0 9 K 1 1 / 0 6
H 0 5 B 3 3 / 1 4 ~ 2 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)