

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6370800号
(P6370800)

(45) 発行日 平成30年8月8日 (2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日 (2018.7.20)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 D 209/86	(2006.01)	C O 7 D 209/86	C S P
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	B
C O 9 K 11/06	(2006.01)	H O 5 B 33/22	D
H O 1 L 51/46	(2006.01)	C O 9 K 11/06	6 4 5
		C O 9 K 11/06	6 9 0

請求項の数 10 (全 67 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-543331 (P2015-543331)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成25年10月25日 (2013.10.25)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2016-507475 (P2016-507475A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成28年3月10日 (2016.3.10)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/003218		O
(87) 国際公開番号	W02014/079527	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年5月30日 (2014.5.30)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成28年10月24日 (2016.10.24)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	12007922.3		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成24年11月23日 (2012.11.23)	(74) 代理人	100075672
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		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

最終頁に続く

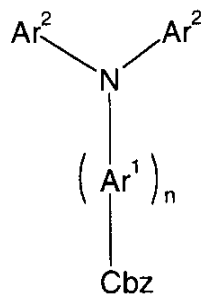
(54) 【発明の名称】 電子素子のための材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物；

【化 1】

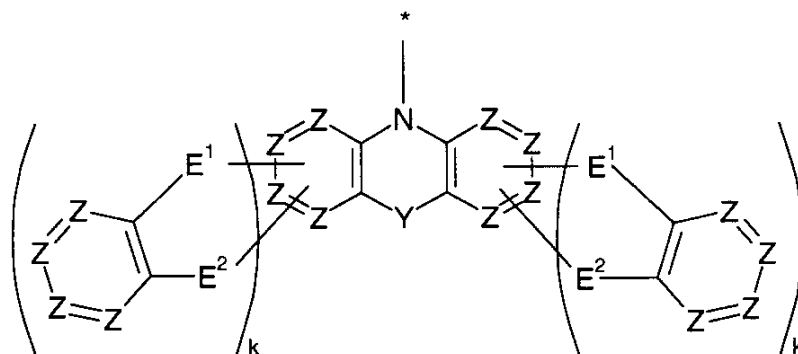


式 (I)

ここで、

Cbz は式 (Cbz) の基から選ばれ、

【化2】



式 (Cbz)

式中、

Zは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 であり；

Yは、単結合であり；

kは、0であり；

ここで、式(Cbz)の基は、*で標識された結合を介して結合し；

Ar^1 は、非置換フェニルであり；

Ar^2 は、出現毎に同一であるか異なり、それぞれ1以上の基 R^2 により置換されてよいビフェニル、フルオレニル、テルフェニル、スピロビフルオレン、または、インデノフルオレニルであり；

R^1 、 R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、F、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^3 により置換されてよい。)、および、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から選択され；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、H、F、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^4 により置換されてよい。)、および、各場合に1以上の基 R^4 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から選択され；

R^4 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、芳香族もしく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；

nは、3であり；

ここで、式(I)の化合物は、基Cbzに加えて、さらなるカルバゾール基を含まず、ただし、少なくとも1つの基 Ar^1 は、オルト-フェニレンまたはメタ-フェニレンから選ばれる。

【請求項2】

式(I)の化合物は、示されたアリアルアミノ基に加えて、さらなるアリアルアミノ基を含まないことを特徴とする、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

少なくとも2つの基 Ar^1 は、オルト-フェニレンまたはメタ-フェニレンから選ばれ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】

カルバゾール誘導体が、カップリング反応でアリアル化合物と反応することを特徴とする請求項1~3何れか1項記載の式(I)の化合物の製造方法。

【請求項5】

ポリマー、オリゴマーまたは dendrimer への結合が、 R^1 または R^2 により置換されている式(I)中の任意の所望の位置に位置してよい、請求項1~3何れか1項記載の一

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。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の少なくとも一つの式 (I) または請求項 5 記載の少なくとも一つの式 (I) の単位を含むポリマー、オリゴマーまたは dendrimer と少なくとも一つの溶媒を含む調合物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の式 (I) の化合物の電子素子での使用。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の少なくとも一つの式 (I) の化合物を含む電子素子。

【請求項 9】

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)、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 (O L E C)、有機レーザーダイオード (O - l a s e r) および有機エレクトロルミネッセンス素子 (O L E D) から選ばれることを特徴とする請求項 8 記載の電子素子。

10

【請求項 10】

式 (I) の化合物が、正孔輸送層、電子ブロック層、正孔注入層にまたは発光層に存在することを特徴とする請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本出願は、カルバゾール単位とアリアルアミノ単位とを含む式 (I) の化合物に関する。その化合物は、電子素子での機能性材料として、特に、正孔輸送特性を有する機能性材料としての使用に適している。本出願は、さらに、式 (I) の化合物の製造方法に関する。

【0002】

本出願の意味での電子は、特に、機能性材料として有機半導体材料を含むいわゆる有機電子素子の意味で使用される。さらに、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子 (O L E D) と本発明の詳細な説明中で以下に示される他の電子素子の意味で使用される。

【0003】

30

O L E D の正確な構造は、とりわけ、US 4539507、US 5151629、EP0676461 および WO98/27136 に記載されている。一般的に、用語 O L E D は、少なくとも一つの有機材料を含み、電圧の印加により発光する電子素子の意味で使用される。

【0004】

電子素子、特に、O L E D の場合、特性データ、特に、寿命、効率と駆動電圧を改善することに重要な関心がある。ここで、電子素子において、正孔輸送機能を有する層により、重要な役割がなされる。さらに、有利なガラス形成性、特に、高いガラス転移温度を有する化合物の提供に多大の関心がある。

【0005】

この技術的目的を達成するために、正孔輸送特性を有する新規な材料が、引き続き探索されている。

40

【0006】

先行技術は、電子素子でのトリアリアルアミン化合物の使用を開示している。これらは、たとえば、JP1995/053955、WO2006/123667 および JP2010/222268 に記載されたとおりのモノトリアリアルアミン、たとえば、US 7504163 または US 2005/0184657 に記載されたとおりのビス-もしくはポリアミンであり得る。公知の例は、とりわけ、トリス-p-ピフェニルアミン、N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン (N P B) および 4,4',4"-トリス-(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (M T D A T A) である。

【0007】

50

同様に、カルバゾール単位を含む化合物の使用が知られている。このような化合物は、特に、発光層中でホスト材料として用いられる。とりわけ、化合物 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、EP1 205527もしくはWO2008/086851にしたがう化合物が知られている。

【0008】

先行技術は、さらに、カルバゾール基とトリアリールアミノ基の両者を含み、その基がフェニレン等のリンカー単位を介して結合する正孔輸送化合物の使用を開示する (JP2007-110093)。分子毎の3つの、すなわち、複数のカルバゾール基が、その実施例中に常に存在する。化合物は、O L E Dでの使用のための機能性材料として適している。

【0009】

しかしながら、先行技術から知られる化合物に関して、特に、正孔輸送と電子ブロック層での化合物の使用に対して、さらに、特に、その化合物を含む素子の効率と寿命の面で、改善に対するニーズが引き続き存在する。

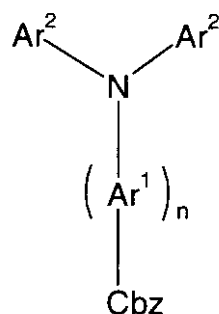
【0010】

驚くべきことに、単一のトリアリールアミノ基と単一のカルバゾール基との間の3つ以上のフェニレン単位から成るリンカー単位の使用が、優れた特性を有する化合物をもたらすことが、今回、見出された。電子素子での使用に関して、素子の優れた寿命とパワー効率が、このような化合物により達成される。

【0011】

したがって、本出願は、式 (I) の化合物に関し；

【化1】



式 (I)

【0012】

ここで、

C b z は、1以上の基 R¹ により置換されてよく、カルバゾールの窒素原子を介して結合するカルバゾール基であり；

A r¹ は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R² により置換されてよい6~14個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり、ここで、個々の基 A r¹ は、基 R² を介して互いに結合してよく；

A r² は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基 R² により置換されてよい6~30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；

R¹、R² は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、C(=O)R³、CN、Si(R³)₃、P(=O)(R³)₂、S(=O)R³、S(=O)₂R³、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、2~20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 R³ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-R³C=CR³-、-C=C-、S

10

20

30

40

50

$i(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 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もしくはCN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5~30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、または、1以上の基 R^3 により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアリーールオキシもしくはヘテロアリーールオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^1 もしくは R^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^4$ 、 CN 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、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、2~20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^4 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-CC-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 NR^4 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 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もしくはCNで置き換えられてよい。)、または、各場合に1以上の基 R^4 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または、1以上の基 R^4 により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアリーールオキシもしくはヘテロアリーールオキシ基であり；ここで、2個以上の基 R^3 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^4 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、芳香族もしく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^4 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

nは、3、4、5または6であり；

ここで、式(I)の化合物は、基Cbzに加えて、さらなるカルバゾール基を含まない。

【0013】

本出願の意味でのカルバゾール基は、芳香族6員環の1つ以上の炭素原子が窒素により置き換えられたカルバゾール基の意味でも使用される。さらに、5員カルバゾール環が拡張され、6員カルバゾール環を形成し、その結果、たとえば、メチレン、シリレン、酸素または硫黄ブリッジが、窒素原子の反対側に配置されたカルバゾール基の意味でも使用される。前者の場合、これは、たとえば、ジヒドロアクリジンとも呼ばれる単位を生じる。さらに、カルバゾール基は、たとえば、インデノカルバゾールまたはインドロカルバゾール等の縮合基を含むカルバゾール基の意味でも使用される。

【0014】

本出願の意味でのカルバゾール窒素原子は、カルバゾールの5員環または拡張された5員環の窒素原子の意味でも使用される。

【0015】

本発明の意味での、アリーール基は、6~60個の芳香族環原子を含み；本発明の意味でのヘテロアリーール基は、5~60個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも1つは、ヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、OおよびSから選ばれる。これが、基本的な定義である。他の選好が、たとえば、存在する芳香族環原子もしくはヘテロ原子の数に関して本発明の説明において示されるならば、これらが適用される。

【0016】

ここで、アリーール基もしくはヘテロアリーール基は、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、ピリミジンもしくはチオフェン等、または、縮合(環縮合)芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基、たとえば、ナフ

10

20

30

40

50

タレン、フェナントレン、キノリンもしくはカルバゾールの何れかの意味で使用される。本発明の意味での縮合（環縮合）芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基は、互いに縮合した二以上の単純芳香族もしくは複素環式芳香族環から成る。

【 0 0 1 7 】

アリールもしくはヘテロアリール基は、各場合に、上記言及した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、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、フルオランテン、ベンズアントラセン、ベンズフェナントレン、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、フェナンスロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジニイミダゾール、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の意味で使用される。

【 0 0 1 8 】

本発明の定義にしたがうアリールオキシ基は、酸素を介して結合する上記記載のとおりのアリール基の意味で使用される。同様の定義が、ヘテロアリール基にあてはまる。

【 0 0 1 9 】

本発明の意味での芳香族環構造は、環構造中に6～60個のC原子を含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、5～60個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも1個はヘテロ原子である。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素環式芳香族環構造は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、加えて、複数のアリール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あるいはO原子、 sp^2 混成のCあるいはN原子もしくは sp 混成のC原子のような非芳香族単位（好ましくは、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の意味で使用される。このように、たとえば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、スチルベン等のような構造も、二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、アルケニルもしくはアルキニル基により、もしく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の意味で使用される。さらに、たとえば、ピフェニル、テルフェニルもしくはジフェニルトリアジン等の二個以上のアリールもしくはヘテロアリール基が、単結合を介して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芳香族環構造の意味で使用される。

【 0 0 2 0 】

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、各場合に、上記した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、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

10

20

30

40

50

ルオランテン、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、クアテルフェニル、フルオレン、スピロピフルオレン、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、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の意味で使用される。

【 0 0 2 1 】

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または3 ~ 40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または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、ここで、加えて、個々のH原子もしくはC H₂基は、基の定義の元で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、ヘキシニルまたはオクチニルの意味で使用される。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、ブテニルチオール、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

10

20

30

40

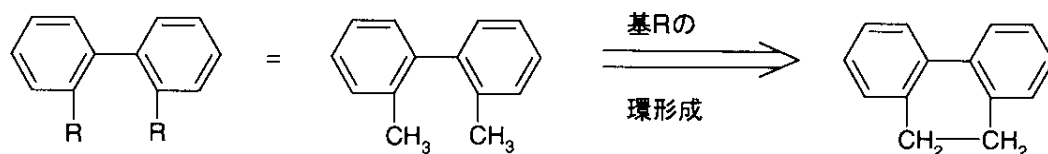
50

チオの意味で使用される。

【0022】

二個以上の基が、互いに環を形成してもよいという表現は、本出願の目的のために、特に、二個の基が化学結合により互いに結合する意味で使用される。これは、以下のスキームにより図解される。

【化2】

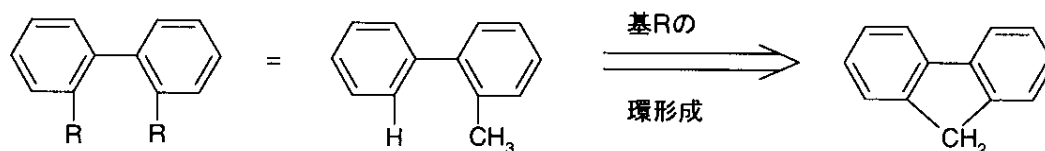


10

【0023】

しかしながら、さらに、上記言及した表現は、二個の基の一つが水素である場合には、第二の基は、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使用される。これは、以下のスキームにより図解される。

【化3】



20

【0024】

nは、好ましくは、3、4または5であり、特に、好ましくは、3または4、非常に、特に、好ましくは、3である。

30

【0025】

さらに、式(I)の化合物は、好ましくは、示されたアリールアミノ基に加えて、さらなるアリールアミノ基を含まない。本出願の意味でのアリールアミノ基は、少なくとも1つのアリールもしくはヘテロアリール基が3価の窒素原子に結合する基の意味で使用される。如何にして基がさらに構築されるか、またはどのような基を含むかは、定義にとって重要ではない。式(I)の化合物は、特に、好ましくは、示されたアリールアミノ基に加えて、さらなるアミノ基を含まない。

【0026】

さらに、式(I)の化合物は、好ましくは、14個を超える芳香族環原子を有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。特に、好ましくは、10個を超える芳香族環原子を有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。

40

【0027】

R¹は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、Si(R³)₃、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R³により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-C-C-、-R³C=CR³-、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、-NR³-、-O-、-S-、-C(=O)O-もしくは-C(=O)NR³-で置き換えられてよい。)または、各場合に1以上の基R³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R¹は、たがいに結合してよく、および環

50

を形成してよい。

【0028】

R^2 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^3)_3$ 、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 CH_2 基は、 $-C-C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ もしくは $-C(=O)NR^3-$ 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^2 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよい。

10

【0029】

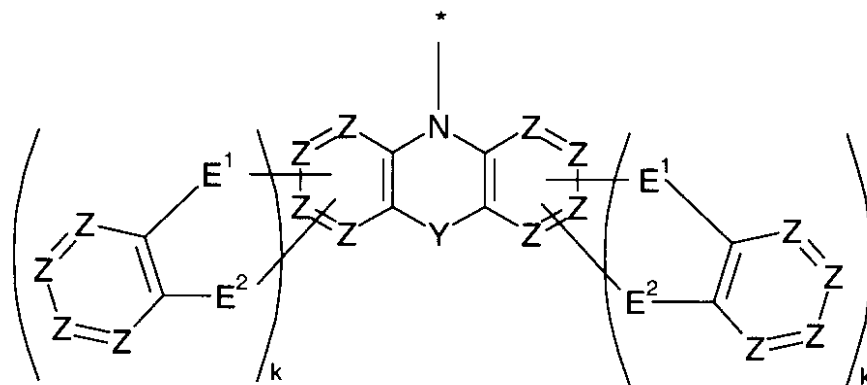
さらに、 R^3 は、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基（上記言及した基は、夫々1以上の基 R^4 により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の CH_2 基は、 $-C-C-$ 、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ もしくは $-C(=O)NR^4-$ で置き換えられてよい。）または、各場合に1以上の基 R^4 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^3 は、たがいに結合してよく、および環を形成してよい。

20

【0030】

Cbzは、好ましくは、式(Cbz)の基から選ばれ、

【化4】



30

式 (Cbz)

【0031】

式中、

Zは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであり、ここで、基 E^1 または E^2 が結合するならば、ZはCであり；

E^1 、 E^2 は、出現毎に同一であるか異なり、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 および NR^1 から選ばれ、ここで、基 E^1 および E^2 は、共に単結合であることはできず；

Yは、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、OまたはSであり；

kは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり；

ここで、式(Cbz)の基は、*で標識された結合を介して結合する。

40

【0032】

50

式 (C b z) の基中の添え字 k の合計は、好ましくは、0 または 1 である。特に、好ましくは、0 であり、すなわち、全ての添え字 k は、0 である。

【 0 0 3 3 】

さらに、式 (C b z) の基中の Y は、好ましくは、単結合である。

【 0 0 3 4 】

芳香族環中の式 (C b z) の基中の 3 個を超えない基 Z は、N であることが好ましい。芳香族環中の 2 個を超えない基 Z は、N であることがさらに好ましい。芳香族環毎の 1 個を超えない基 Z は、N であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 5 】

式 (C b z) の基中の Z は、 $C R^1$ であることが一般的に好ましく、基 E^1 または E^2 が Z に結合する場合には、基 Z は C である。

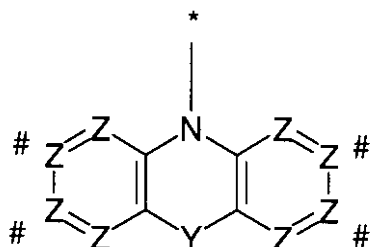
【 0 0 3 6 】

式 (C b z) の基中の基 E^1 および E^2 は、好ましくは、6 員環上の隣接する基 Z に結合する。

【 0 0 3 7 】

式 (C b z) の基中の基 E^1 および E^2 は、特に、好ましくは、芳香族 6 員環上の基 Y と N に対してパラ位に位置で結合する。これらは、以下のスキームで記号 # により標識される。

【 化 5 】



20

【 0 0 3 8 】

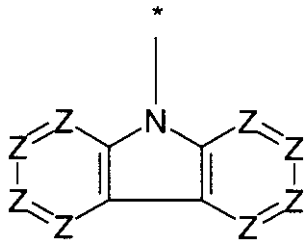
式 (C b z) の基中の基 E^1 および E^2 に対して、添え字 k をもつ括弧中の単位内の E^1 および E^2 の 1 つは、単結合であり、その他は、 $C (R^1)_2$ 、 $S i (R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 $S O_2$ および $N R^1$ から、好ましくは、 $C (R^1)_2$ 、 O および S から、特に、好ましくは、 $C (R^1)_2$ から選ばれる。

【 0 0 3 9 】

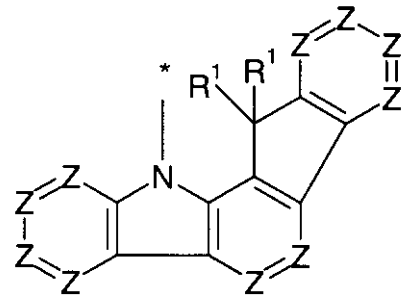
好ましくは、上記示される選好と組み合わせて、C b z は、(C b z - 1) ~ (C b z - 1 0) の基から選ばれることがさらに好ましい。

30

【化 6 - 1】

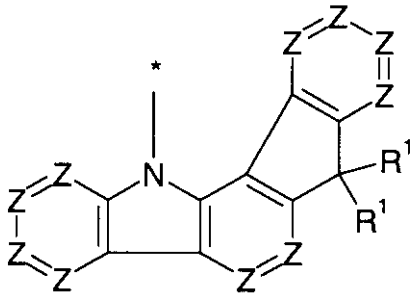


式 (Cbz-1)

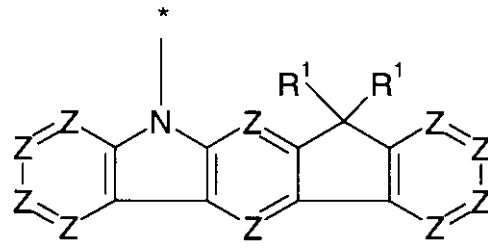


式 (Cbz-2)

10



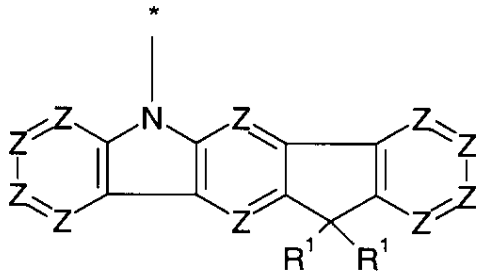
式 (Cbz-3)



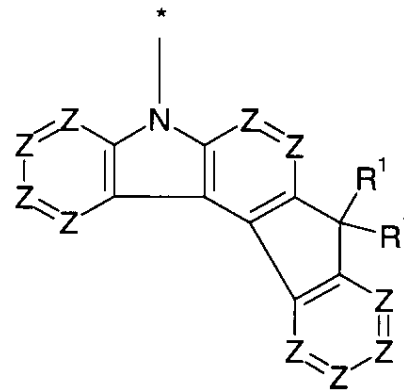
式 (Cbz-4)

20

【化6-2】

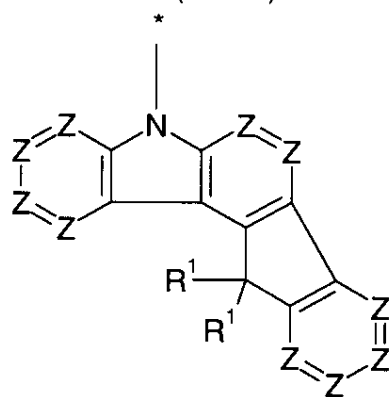


式 (Cbz-5)

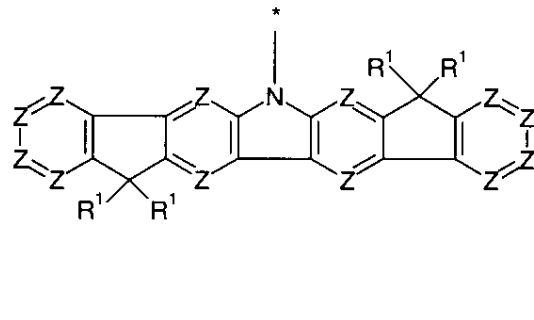


式 (Cbz-6)

10

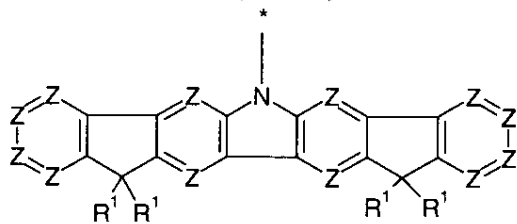


式 (Cbz-7)

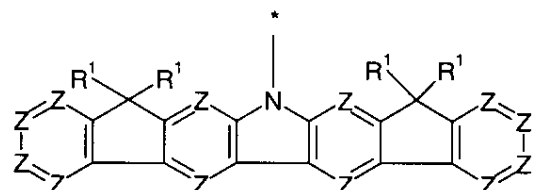


式 (Cbz-8)

20



式 (Cbz-9)



式 (Cbz-10)

30

【0040】

式中、出現する記号は、上記定義のとおりであり、基(Cbz)は*により標識される結合を介して結合する。

【0041】

さらに、基の上記言及した好ましい態様は、好ましくは、基(Cbz-1)~(Cbz-10)にあてはまる。

40

【0042】

基(Cbz-1)~(Cbz-10)に対しては、Zは、特別に好ましくは、CR¹である。

【0043】

さらに、基(Cbz-1)~(Cbz-10)に対しては、R¹、R²およびR³は、好ましくは、上記好ましいとして示されるとおり定義される。

【0044】

上記示された式の中で、式(Cbz-1)と(Cbz-4)が、特に、好ましい。

【0045】

50

Ar¹は、さらに、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R²により置換されてよい6~10個の芳香族環原子を有するアリアルもしくはヘテロアリアル基であり、ここで、個々の基Ar¹は、基R²を介して互いに結合してよい。Ar¹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R²により置換されてよい6個の芳香族環原子を有するアリアルもしくはヘテロアリアル基であり、ここで、個々の基Ar¹は、基R²を介して互いに結合してよい。Ar¹は、非常に、特に、好ましくは、それぞれ1以上の基R²により置換されてよいオルト-フェニレン、メタ-フェニレンおよびパラ-フェニレンから選ばれ、ここで、個々の基Ar¹は、基R²を介して互いに結合してよい。

【0046】

10

基Ar¹が基R²を介して互いに結合する態様に対して、フルオレン基、ジベンゾフラン基またはジベンゾチオフェン基、好ましくは、フルオレン基が、基R²で置換された2つのフェニル基を形成することが、特に、好ましい。

【0047】

少なくとも一つの基Ar¹は、オルト-フェニレンまたはメタ-フェニレンから選ばれることがさらに好ましく、ここで、基は、1以上の基R²により置換されてよい。特に、好ましくは、少なくとも二つの基Ar¹は、オルト-フェニレンまたはメタ-フェニレン、好ましくは、メタ-フェニレンから選ばれ、ここで、基は、1以上の基R²により置換されてよい。

【0048】

20

nは3であり、3つの基Ar¹の中央が、1以上の基R²により置換されてよいメタ-フェニレンもしくはオルト-フェニレンであることがさらに好ましい。

【0049】

nは4であり、4つの基Ar¹の2つの中央の1つもしくは2つがオルト-フェニレンまたはメタ-フェニレンであることがさらに好ましく、オルト-フェニレンまたはメタ-フェニレンは、1以上の基R²により置換されてよい。

【0050】

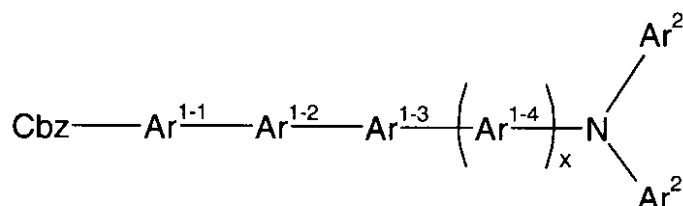
Ar²は、さらに、好ましくは、出現毎に同一であるか異なり、1以上の基R²により置換されてよい6~24個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる。これらの中で、非常に特に、好ましいものは、フェニル、ビフェニル、ナフチル、テルフェニル、フルオレニル、スピロビフルオレン、インデノフルオレニル、ジベンゾフランおよびジベンゾチオフェンであり、それぞれ、1以上の基R²により置換されてよい。

30

【0051】

好ましい式(I)の化合物は、以下の式(I-A)の化合物であり、

【化7】



40

式 (I-A)

【0052】

式中、

Cbzは、上記定義のとおり式(Cbz-1)または(Cbz-4)であり、

Ar¹⁻¹~Ar¹⁻⁴は、上記Ar¹のように定義され、

50

Ar^2 は、上記 Ar^2 のように定義され、
 x は、0 または 1 である。

【0053】

$x = 0$ の場合、 Ar^{1-4} は存在せず (n.p.)、 Ar^{1-3} と N が、直接互いに結合する。

【0054】

基の上記言及した好ましい態様が、式 (I-A) に対して、同様に好ましい。

【0055】

Ar^1 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^2 により置換されてよい 6 ~ 10 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり、ここで、個々の基 Ar^1 は、基 R^2 を介して互いに結合してよい。 Ar^1 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^2 により置換されてよい 6 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であり、ここで、個々の基 Ar^1 は、基 R^2 を介して互いに結合してよい。 Ar^1 は、非常に、特に、好ましくは、それぞれ 1 以上の基 R^2 により置換されてよいオルト-フェニレン、メタ-フェニレンおよびパラ-フェニレンから選ばれ、ここで、個々の基 Ar^1 は、基 R^2 を介して互いに結合してもよい。

【0056】

式 (I-A) の化合物の、特に、好ましい態様は、以下の式である。

【表 1-1】

式 (I-A-	Cbz	Ar^{1-1}	Ar^{1-2}	Ar^{1-3}	Ar^{1-4}
1)	(Cbz-1)	p-	p-	m-	n.p.
2)	"	p-	p-	o-	n.p.
3)	"	p-	m-	p-	n.p.
4)	"	p-	m-	m-	n.p.
5)	"	p-	m-	o-	n.p.
6)	"	p-	o-	p-	n.p.
7)	"	p-	o-	m-	n.p.
8)	"	p-	o-	o-	n.p.
9)	"	m-	p-	p-	n.p.
10)	"	m-	p-	m-	n.p.
11)	"	m-	p-	o-	n.p.
12)	"	m-	m-	p-	n.p.
13)	"	m-	m-	m-	n.p.
14)	"	m-	m-	o-	n.p.
15)	"	m-	o-	p-	n.p.
16)	"	m-	o-	m-	n.p.
17)	"	m-	o-	o-	n.p.
18)	"	o-	p-	p-	n.p.

【表 1 - 2】

19)	"	o-	p-	m-	n.p.
20)	"	o-	p-	o-	n.p.
21)	"	o-	m-	p-	n.p.
22)	"	o-	m-	m-	n.p.
23)	"	o-	m-	o-	n.p.
24)	"	o-	o-	p-	n.p.
25)	"	o-	o-	m-	n.p.
26)	"	o-	o-	o-	n.p.
27)	(Cbz-4)	p-	p-	m-	n.p.
28)	"	p-	p-	o-	n.p.
29)	"	p-	m-	p-	n.p.
30)	"	p-	m-	m-	n.p.
31)	"	p-	m-	o-	n.p.
32)	"	p-	o-	p-	n.p.
33)	"	p-	o-	m-	n.p.
34)	"	p-	o-	o-	n.p.
35)	"	m-	p-	p-	n.p.
36)	"	m-	p-	m-	n.p.
37)	"	m-	p-	o-	n.p.
38)	"	m-	m-	p-	n.p.
39)	"	m-	m-	m-	n.p.
40)	"	m-	m-	o-	n.p.
41)	"	m-	o-	p-	n.p.
42)	"	m-	o-	m-	n.p.
43)	"	m-	o-	o-	n.p.
44)	"	o-	p-	p-	n.p.
45)	"	o-	p-	m-	n.p.
46)	"	o-	p-	o-	n.p.
47)	"	o-	m-	p-	n.p.
48)	"	o-	m-	m-	n.p.
49)	"	o-	m-	o-	n.p.
50)	"	o-	o-	p-	n.p.
51)	"	o-	o-	m-	n.p.
52)	"	o-	o-	o-	n.p.
53)	(Cbz-1)	p-	p-	m-	p-

10

20

30

【表 1 - 3】

54)	"	p-	p-	o-	p-
55)	"	p-	m-	p-	p-
56)	"	p-	m-	m-	p-
57)	"	p-	m-	o-	p-
58)	"	p-	o-	p-	p-
59)	"	p-	o-	m-	p-
60)	"	p-	o-	o-	p-
61)	"	m-	p-	p-	p-
62)	"	m-	p-	m-	p-
63)	"	m-	p-	o-	p-
64)	"	m-	m-	p-	p-
65)	"	m-	m-	m-	p-
66)	"	m-	m-	o-	p-
67)	"	m-	o-	p-	p-
68)	"	m-	o-	m-	p-
69)	"	m-	o-	o-	p-
70)	"	o-	p-	p-	p-
71)	"	o-	p-	m-	p-
72)	"	o-	p-	o-	p-
73)	"	o-	m-	p-	p-
74)	"	o-	m-	m-	p-
75)	"	o-	m-	o-	p-
76)	"	o-	o-	p-	p-
77)	"	o-	o-	m-	p-
78)	"	o-	o-	o-	p-
79)	"	p-	p-	p-	m-
80)	"	p-	p-	m-	m-
81)	"	p-	p-	o-	m-
82)	"	p-	m-	p-	m-
83)	"	p-	m-	m-	m-
84)	"	p-	m-	o-	m-
85)	"	p-	o-	p-	m-
86)	"	p-	o-	m-	m-
87)	"	p-	o-	o-	m-
88)	"	m-	p-	p-	m-

10

20

30

【表 1 - 4】

89)	"	m-	p-	m-	m-
90)	"	m-	p-	o-	m-
91)	"	m-	m-	p-	m-
92)	"	m-	m-	m-	m-
93)	"	m-	m-	o-	m-
94)	"	m-	o-	p-	m-
95)	"	m-	o-	m-	m-
96)	"	m-	o-	o-	m-
97)	"	o-	p-	p-	m-
98)	"	o-	p-	m-	m-
99)	"	o-	p-	o-	m-
100)	"	o-	m-	p-	m-
101)	"	o-	m-	m-	m-
102)	"	o-	m-	o-	m-
103)	"	o-	o-	p-	m-
104)	"	o-	o-	m-	m-
105)	"	o-	o-	o-	m-
106)	"	p-	p-	p-	o-
107)	"	p-	p-	m-	o-
108)	"	p-	p-	o-	o-
109)	"	p-	m-	p-	o-
110)	"	p-	m-	m-	o-
111)	"	p-	m-	o-	o-
112)	"	p-	o-	p-	o-
113)	"	p-	o-	m-	o-
114)	"	p-	o-	o-	o-
115)	"	m-	p-	p-	o-
116)	"	m-	p-	m-	o-
117)	"	m-	p-	o-	o-
118)	"	m-	m-	p-	o-
119)	"	m-	m-	m-	o-
120)	"	m-	m-	o-	o-
121)	"	m-	o-	p-	o-
122)	"	m-	o-	m-	o-
123)	"	m-	o-	o-	o-

10

20

30

【表 1 - 5】

124)	"	o-	p-	p-	o-
125)	"	o-	p-	m-	o-
126)	"	o-	p-	o-	o-
127)	"	o-	m-	p-	o-
128)	"	o-	m-	m-	o-
129)	"	o-	m-	o-	o-
130)	"	o-	o-	p-	o-
131)	"	o-	o-	m-	o-
132)	"	o-	o-	o-	o-
133)	(Cbz-4)	p-	p-	m-	p-
134)	"	p-	p-	o-	p-
135)	"	p-	m-	p-	p-
136)	"	p-	m-	m-	p-
137)	"	p-	m-	o-	p-
138)	"	p-	o-	p-	p-
139)	"	p-	o-	m-	p-
140)	"	p-	o-	o-	p-
141)	"	m-	p-	p-	p-
142)	"	m-	p-	m-	p-
143)	"	m-	p-	o-	p-
144)	"	m-	m-	p-	p-
145)	"	m-	m-	m-	p-
146)	"	m-	m-	o-	p-
147)	"	m-	o-	p-	p-
148)	"	m-	o-	m-	p-
149)	"	m-	o-	o-	p-
150)	"	o-	p-	p-	p-
151)	"	o-	p-	m-	p-
152)	"	o-	p-	o-	p-
153)	"	o-	m-	p-	p-
154)	"	o-	m-	m-	p-
155)	"	o-	m-	o-	p-
156)	"	o-	o-	p-	p-
157)	"	o-	o-	m-	p-
158)	"	o-	o-	o-	p-

10

20

30

【表 1 - 6】

159)	"	p-	p-	p-	m-
160)	"	p-	p-	m-	m-
161)	"	p-	p-	o-	m-
162)	"	p-	m-	p-	m-
163)	"	p-	m-	m-	m-
164)	"	p-	m-	o-	m-
165)	"	p-	o-	p-	m-
166)	"	p-	o-	m-	m-
167)	"	p-	o-	o-	m-
168)	"	m-	p-	p-	m-
169)	"	m-	p-	m-	m-
170)	"	m-	p-	o-	m-
171)	"	m-	m-	p-	m-
172)	"	m-	m-	m-	m-
173)	"	m-	m-	o-	m-
174)	"	m-	o-	p-	m-
175)	"	m-	o-	m-	m-
176)	"	m-	o-	o-	m-
177)	"	o-	p-	p-	m-
178)	"	o-	p-	m-	m-
179)	"	o-	p-	o-	m-
180)	"	o-	m-	p-	m-
181)	"	o-	m-	m-	m-
182)	"	o-	m-	o-	m-
183)	"	o-	o-	p-	m-
184)	"	o-	o-	m-	m-
185)	"	o-	o-	o-	m-
186)	"	p-	p-	p-	o-
187)	"	p-	p-	m-	o-
188)	"	p-	p-	o-	o-
189)	"	p-	m-	p-	o-
190)	"	p-	m-	m-	o-
191)	"	p-	m-	o-	o-
192)	"	p-	o-	p-	o-
193)	"	p-	o-	m-	o-

10

20

30

【表 1 - 7】

194)	"	p-	o-	o-	o-
195)	"	m-	p-	p-	o-
196)	"	m-	p-	m-	o-
197)	"	m-	p-	o-	o-
198)	"	m-	m-	p-	o-
199)	"	m-	m-	m-	o-
200)	"	m-	m-	o-	o-
201)	"	m-	o-	p-	o-
202)	"	m-	o-	m-	o-
203)	"	m-	o-	o-	o-
204)	"	o-	p-	p-	o-
205)	"	o-	p-	m-	o-
206)	"	o-	p-	o-	o-
207)	"	o-	m-	p-	o-
208)	"	o-	m-	m-	o-
209)	"	o-	m-	o-	o-
210)	"	o-	o-	p-	o-
211)	"	o-	o-	m-	o-
212)	"	o-	o-	o-	o-

10

20

【0057】

表中で、「p-」は、各場合に、上記定義されるとおりの、1以上の基 R^2 により置換されてよいパラ-フェニレンである。対応して、「m-」は、各場合に、上記定義されるとおりの、1以上の基 R^2 により置換されてよいメタ-フェニレンである。対応して、「o-」は、各場合に、上記定義されるとおりの、1以上の基 R^2 により置換されてよいオルト-フェニレンである。

【0058】

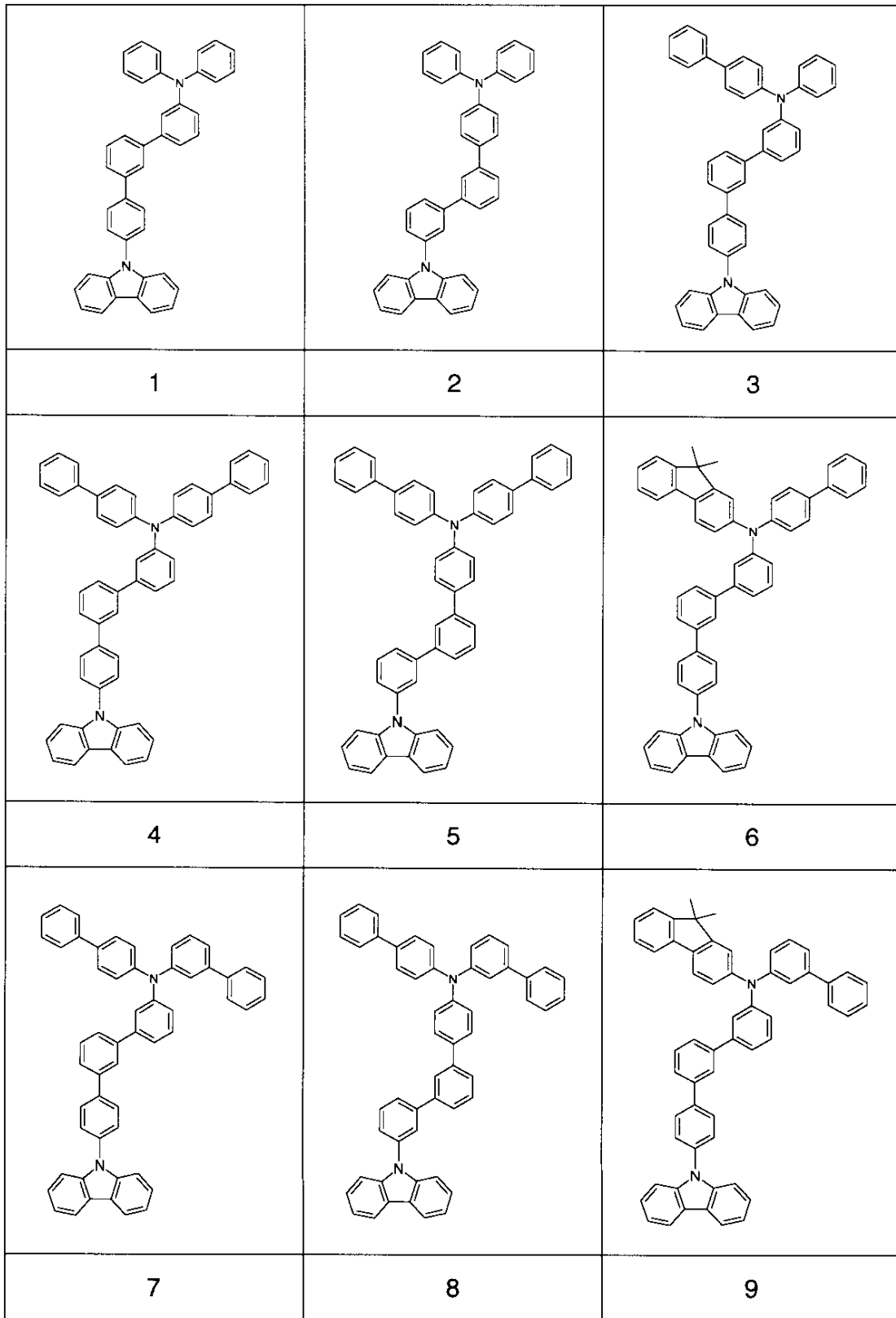
ここで、 Ar^{1-1} = オルト-フェニレンは、基 Ar^{1-1} が隣接する基に連結することを示し、ここで、Cbzと Ar^{1-2} は、オルト位での結合を介して連結することを示す。対応する状況は、メタ-フェニレン（メタ-位で結合）とパラ-フェニレン（パラ-位で結合）にあてはまる。

30

【0059】

式(I)の化合物の例が、以下の表に示される。

【化 8 - 1】



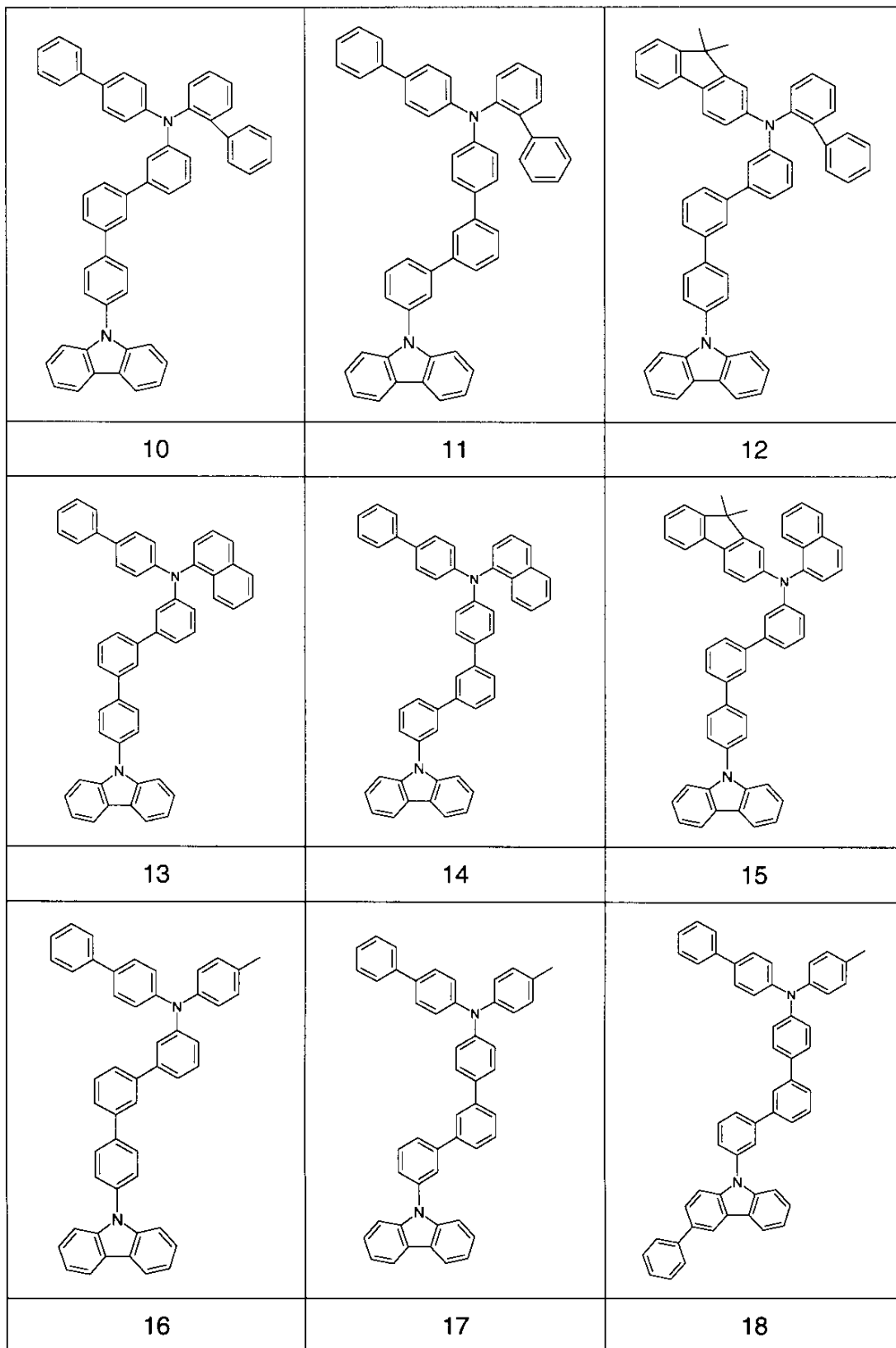
10

20

30

40

【化 8 - 2】



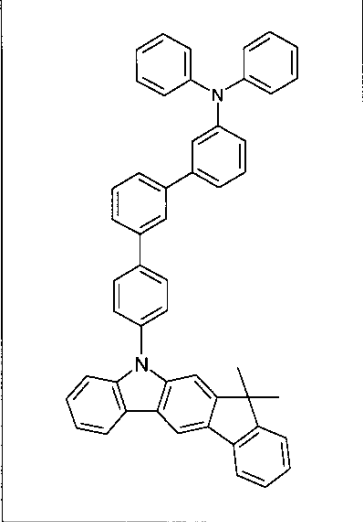
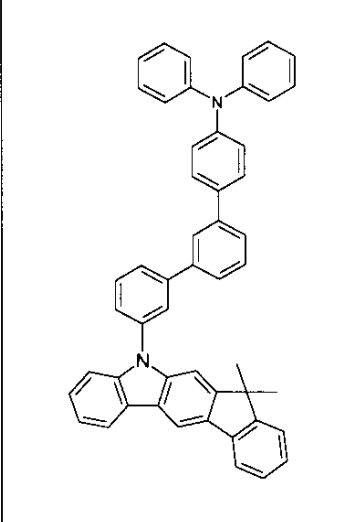
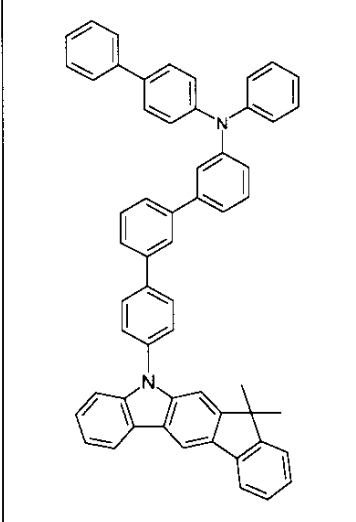
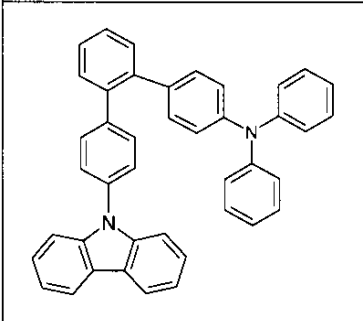
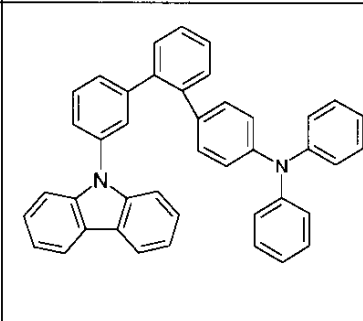
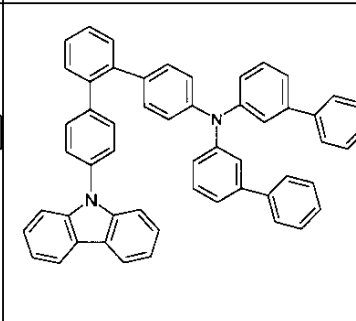
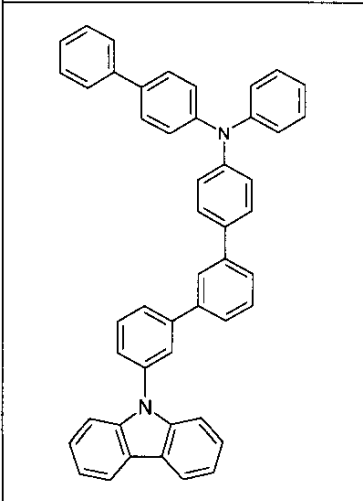
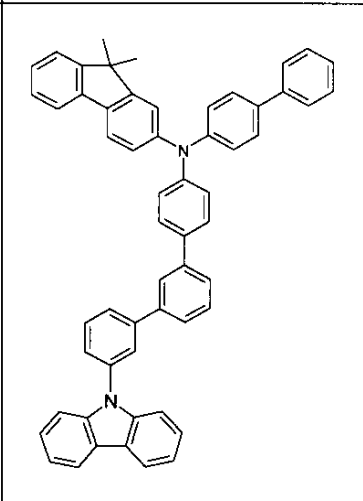
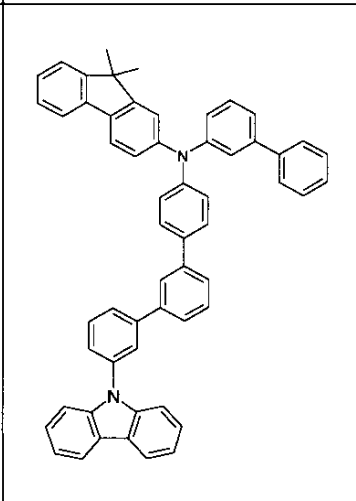
10

20

30

40

【化 8 - 3】

		
19	20	21
		
22	23	24
		
25	26	27

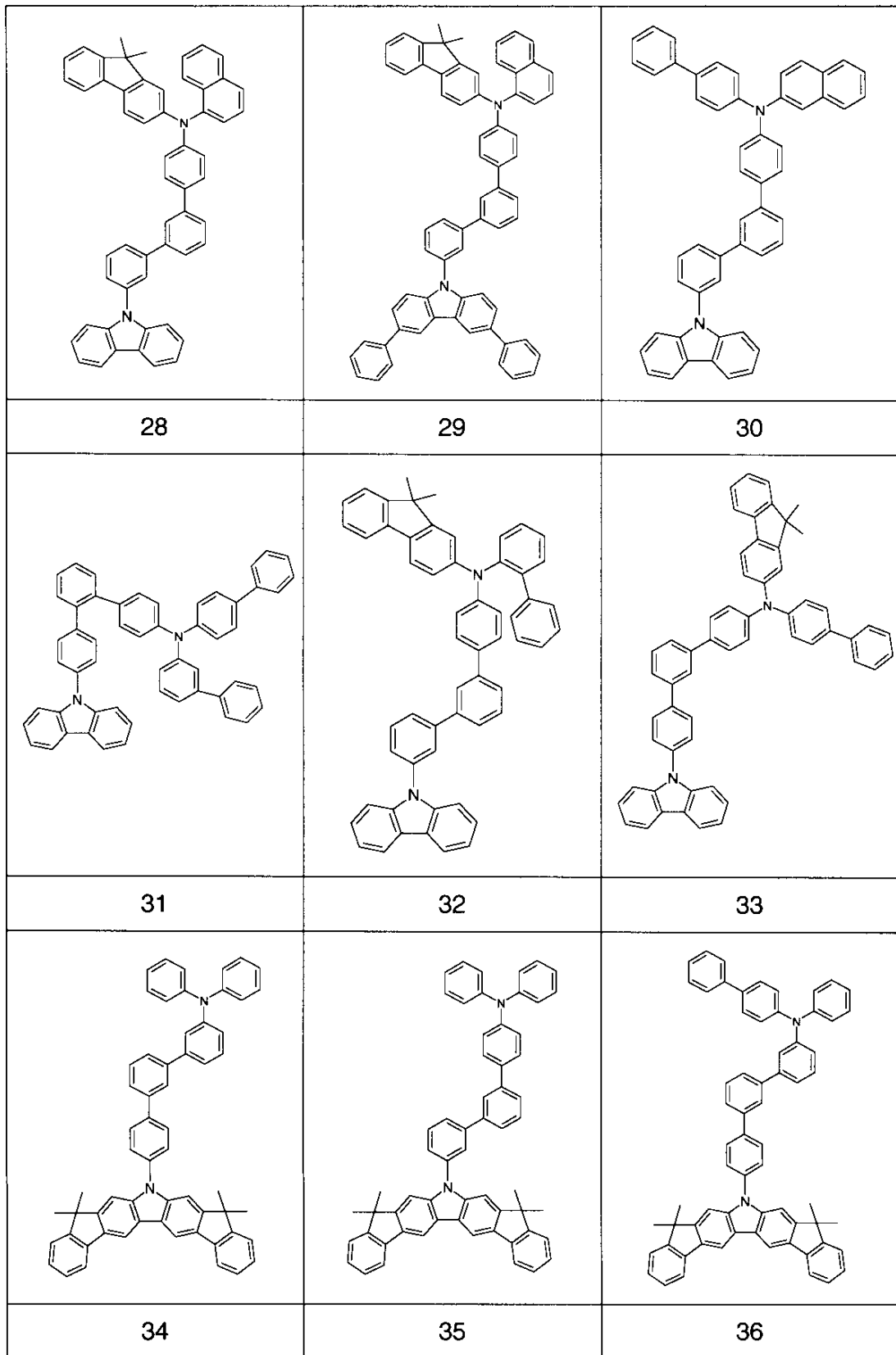
10

20

30

40

【化 8 - 4】



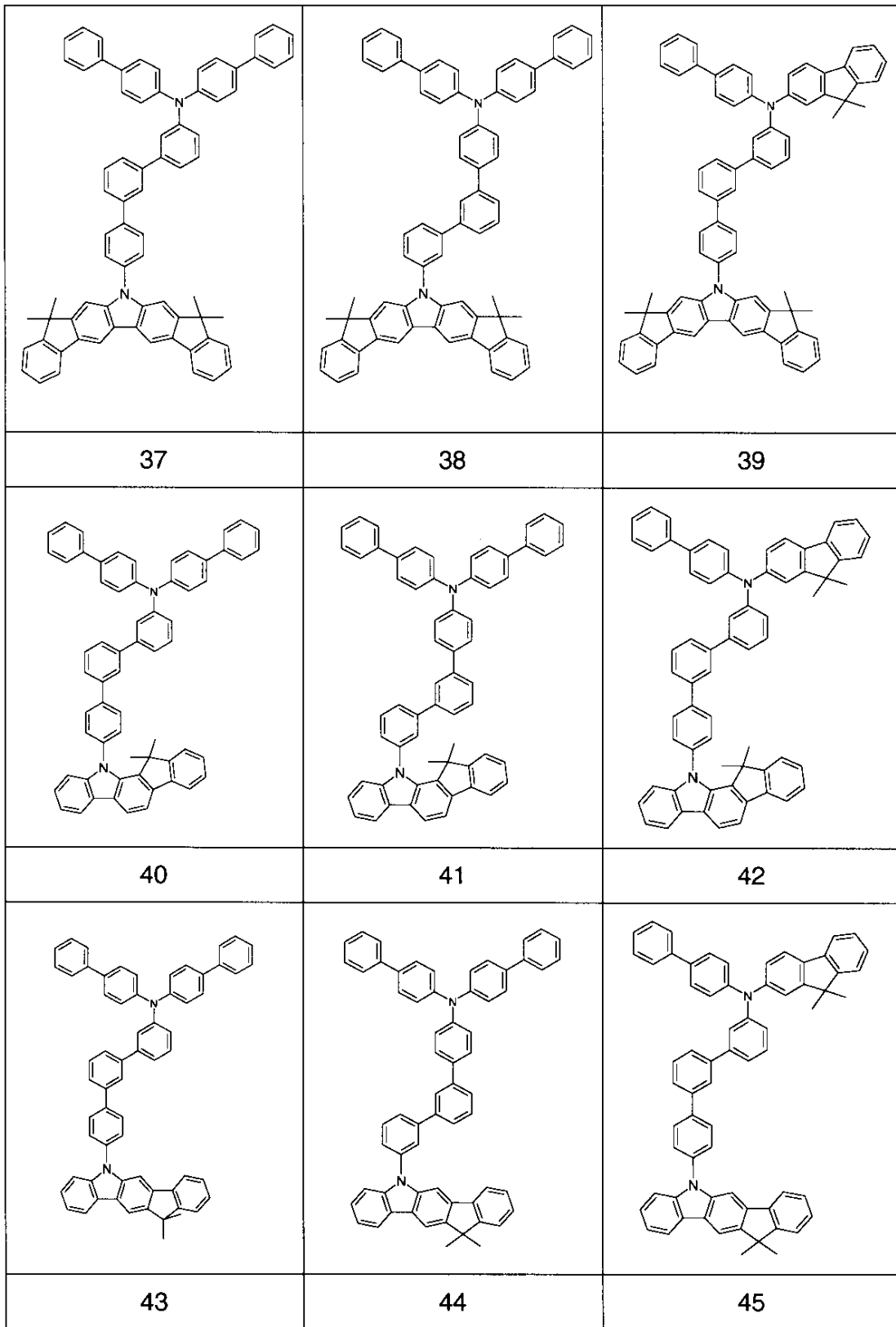
10

20

30

40

【化 8 - 5】



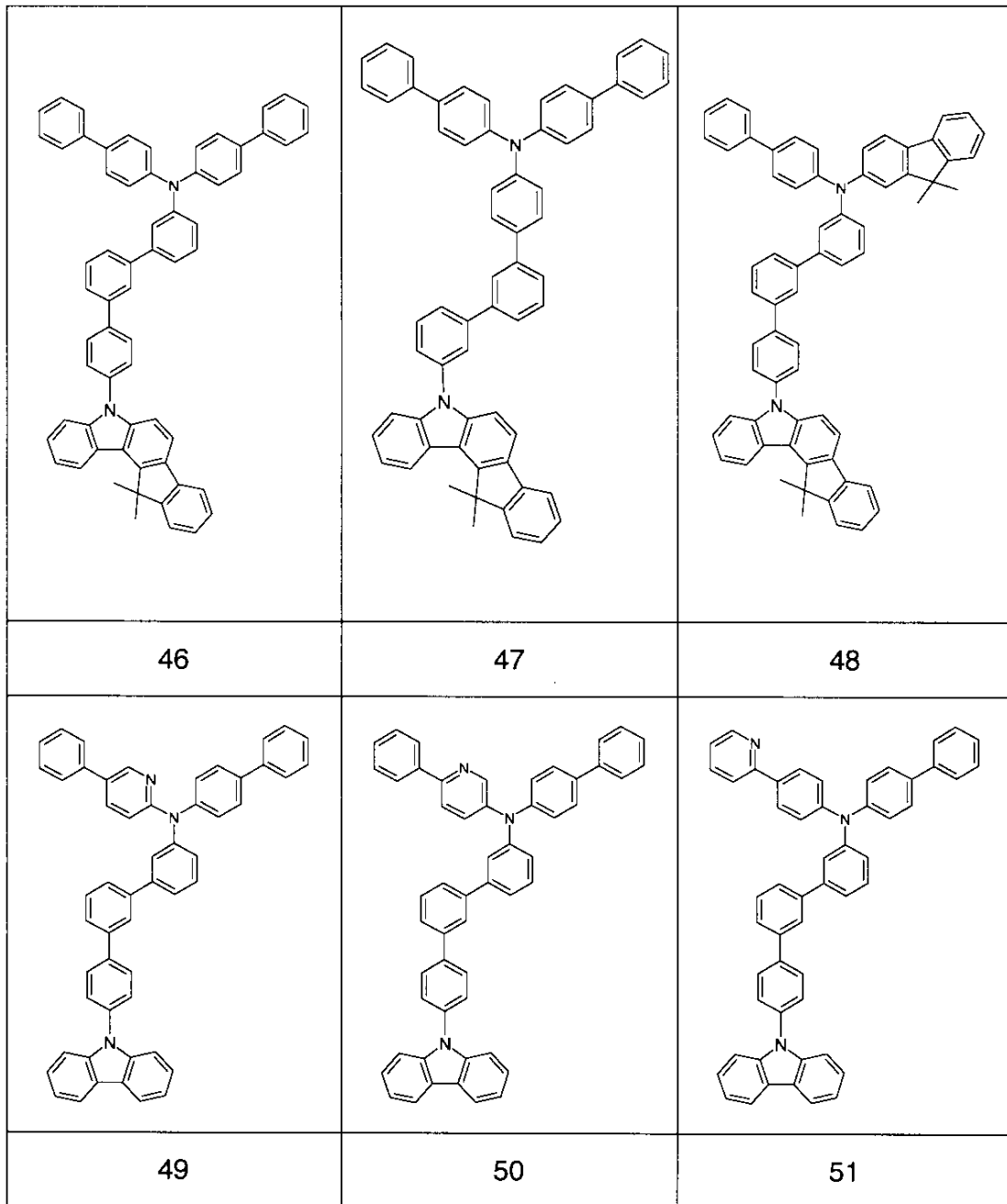
10

20

30

40

【化 8 - 6】

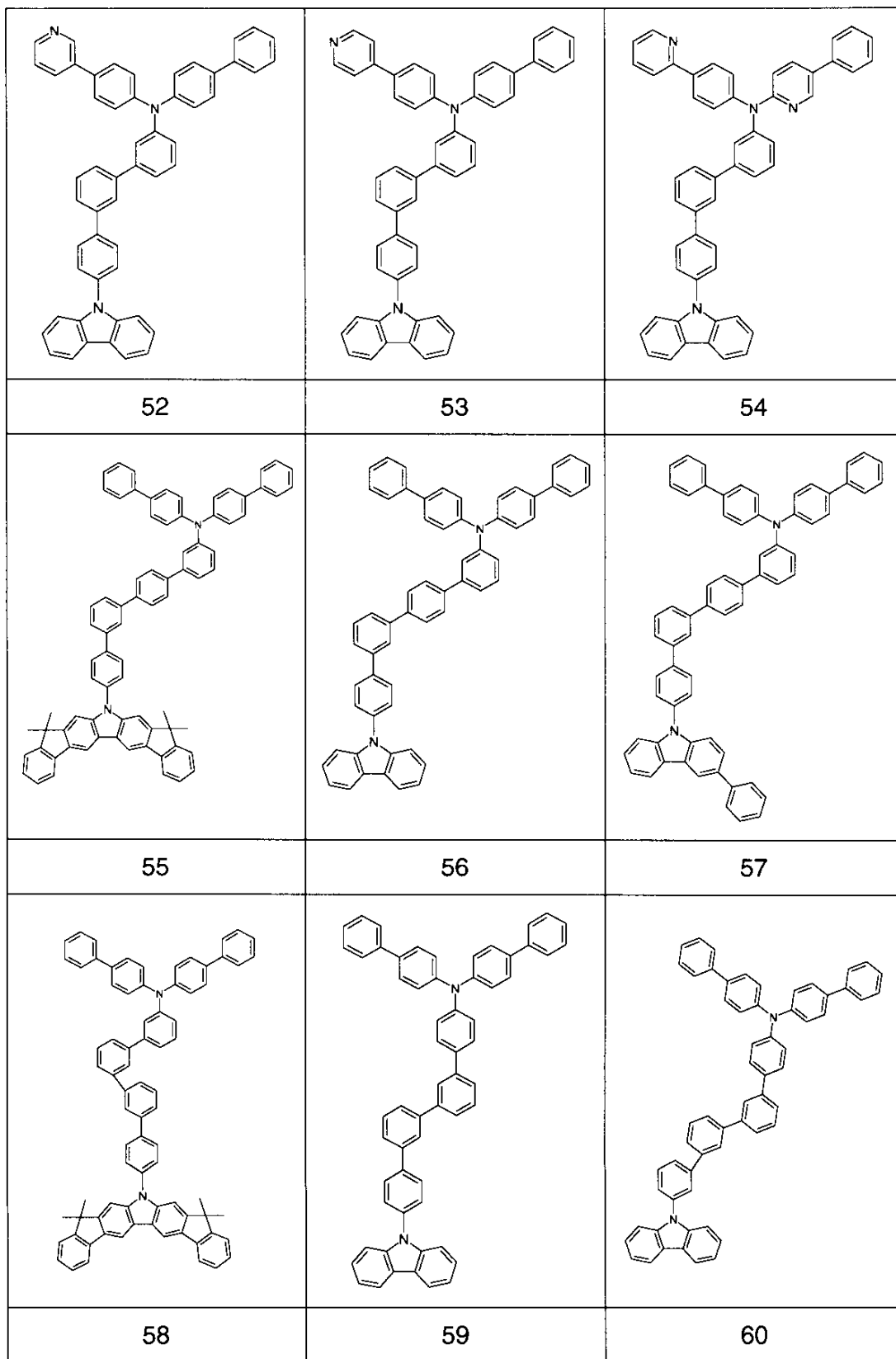


10

20

30

【化 8 - 7】



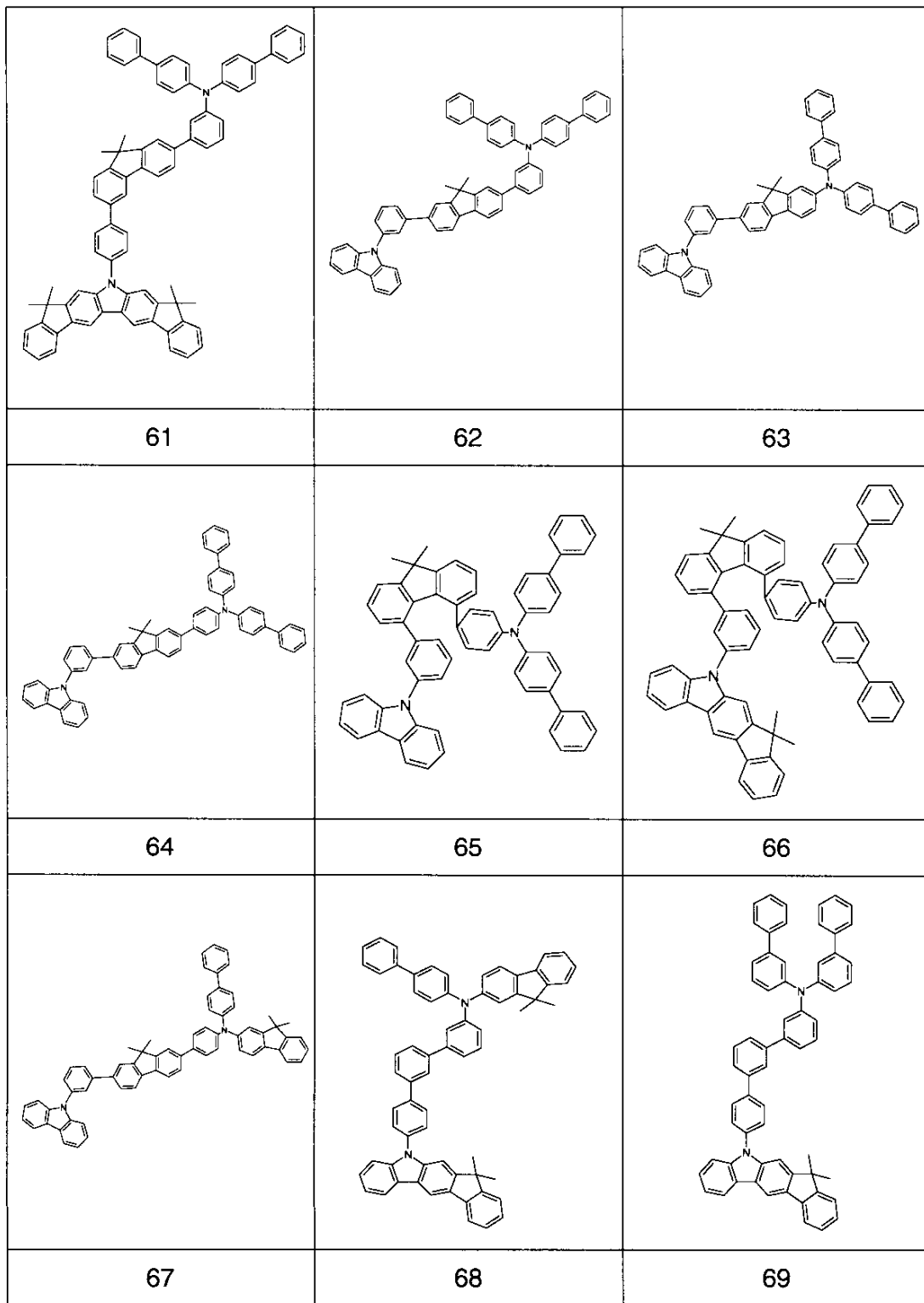
10

20

30

40

【化 8 - 8】



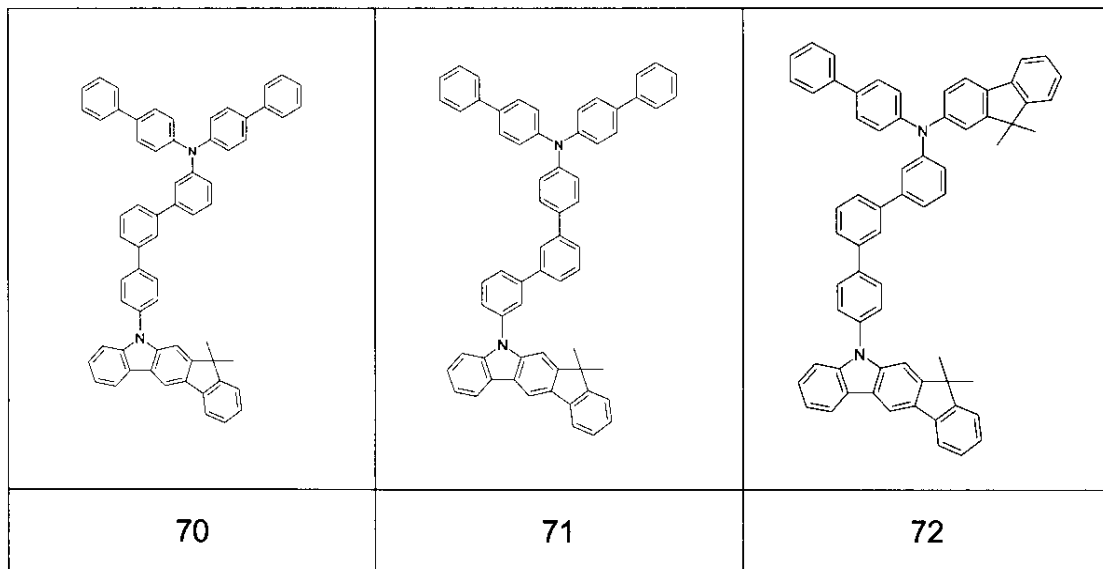
10

20

30

40

【化8-9】



10

【0060】

本発明による化合物を、有機合成化学の一般的に知られたプロセス、たとえば、ブッフバルトカップリング、ウルマンカップリングおよびスズキカップリングにより、調製することができる。

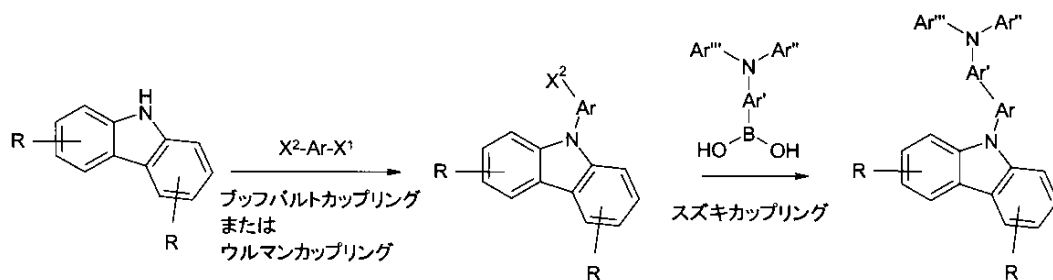
20

【0061】

式(I)の化合物の好ましい一般的に使用することができる調製のためのプロセスは以下に示される(スキーム1)。

【化9】

スキーム1



X^1/X^2 = 反応基、たとえばハロゲン化物

R = 任意の所望の有機基

Ar, Ar', Ar'' = 任意の所望の芳香族または複素環式芳香族環構造

30

【0062】

このために、N-アリアルカルバゾール誘導体が、アリアル化合物とのカップリング反応、好ましくは、ブッフバルトカップリングまたはウルマンカップリングで、遊離N-H官能基を有するカルバゾール誘導体から出発して調製される。カルバゾール誘導体は商業的に入手可能であるか、簡単な方法で調製することができる。簡単なカルバゾールに代えて、たとえば、インデノカルバゾールまたは他のカルバゾール誘導体も可能である。

【0063】

カップリング反応が実施されるアリアル化合物は、好ましくは、2つの反応性官能基を含み、さらなるカップリング反応で、好ましくは、スズキカップリングで、アリアルアミ

40

50

ノ化合物と反応することができることを意味する。2つの反応性官能基を含むこのタイプのアリール化合物は、同様に多くの場合、商業的に入手可能であるか、簡単な方法で調製することができる。

【0064】

最後に、本発明の式(I)の化合物を、スズキカップリング反応により得ることができる。式(I)の最終化合物を得るために、さらなる反応工程、たとえば、官能化反応が随意に続いてよい。

【0065】

示された図解プロセスは、本発明の化合物の合成のために、特に、適している。しかしながら、代替のプロセスが、ある場合には好ましいと見なされ、可能である。対応して、当業者は、その一般的専門知識の範囲内で上記示されたプロセスを変形することができるであろう。

10

【0066】

したがって、本発明は、さらに、カルバゾール誘導体が、カップリング反応でアリール化合物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。

【0067】

カップリング反応は、好ましくは、ブッフバルトカップリングである。アリール化合物は、さらに好ましくは、2つの反応性基を含み、その1つは、第1のカップリング反応で反応し、他方は、第2の引き続くカップリング反応で反応する。第2の引き続くカップリング反応は、好ましくは、アリールアミノ化合物との反応、好ましくは、スズキカップリング反応である。

20

【0068】

上記記載の本発明の化合物、特に、臭素、沃素、塩素、ボロン酸もしく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、 dendri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。適切な反応性脱離基は、たとえば、臭素、沃素、塩素、ボロン酸、ボロン酸エステル、アミン、末端C-C二重結合もしくはC-C三重結合を含むアルケニルまたはアルキニル基、オキシラン、オキセタン、環化、たとえば、1,3-双極子環付加を受ける基、たとえば、ジエンもしくはアジド等、カルボン酸誘導体、アルコールおよびシランである。

【0069】

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 dendriマーに関し、ここで、ポリマー、オリゴマーまたは dendriマーへの結合(複数の結合)は、 R^1 もしくは R^2 により置換された式(I)中で任意の所望の位置に位置することができる。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構成部分または主鎖の構成部分である。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の意味で使用される。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の意味で使用される。本発明のポリマー、オリゴマーまたは dendriマーは、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。直鎖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基により、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、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てもよく、分岐もしくは樹状オリゴマーまたはポリマーを生じる。

30

40

【0070】

式(I)の化合物に対する上記記載したとおりの同じ選好が、オリゴマー、 dendriマーおよびポリマー中の式(I)の繰り返し単位にあてはまる。

【0071】

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

50

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）、スピロピフルオレン（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、W01992/18552にしたがう）、カルバゾール（たとえば、W004/070772もしくはW02004/113468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、W0 2005/014689もしくはW0 2007/006383にしたがう）、*c i s*-および *t r a n s*-インデノフルオレン（たとえば、W02004/041901もしくはW02004/113412にしたがう）、ケトン（たとえば、W02005/040302にしたがう）、フェナントレン（たとえば、W02005/104264もしくはW02007/017066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、オリゴマーおよびデンドリマーは、また、さらなる単位、たとえば、ビニルトリアリールアミン（たとえば、W02007/068325にしたがう）もしくは燐光金属錯体（たとえば、W02006/03000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。

10

【0072】

本発明によるポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、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。

【0073】

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：

20

- (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

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、当業者に知られており、文献、たとえば、W0 2003/048225、W0 2004/037887およびW0 2004/037887に詳細に記載されている。

【0074】

液相からの、たとえば、スピンコーティングによるまたは印刷プロセス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を必要とする。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。この目的のためには、二以上の溶媒の混合物を使用することが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、ペラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキササン、フェノキシトルエン、特に、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、 α -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、シクロヘキサノン、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。

30

40

【0075】

50

したがって、本発明は、さらに、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) の単位を含む少なくとも一つのポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマー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、特に、溶液、分散液もしくはエマルジョンに関する。この型の溶液を調製することができる方法は、当業者に知られており、たとえば、出願WO 2002/072714、WO 2003/019694とそこに引用された文献に記載されている。

【 0 0 7 6 】

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 (O L E D) での使用のために適している。化合物は、置換に応じて、種々の機能と層に使用される。

10

【 0 0 7 7 】

したがって、本発明は、さらに、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 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) 、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 (O L E C) 、有機レーザーダイオード (O - l a s e r) 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 (O L E D) から選ばれる。

【 0 0 7 8 】

本発明は、さらに、少なくとも一つの式 (I) の化合物を含む電子素子に関する。ここで、好ましくは、電子素子は、上記言及した素子から選ばれる。特に、好ましくは、アノード、カソードと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り、ここで、少なくとも一つの有機層は、発光層、正孔輸送層または別の層であってよく、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。式 (I) の化合物は、好ましくは、正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層または発光層中に存在する。

20

【 0 0 7 9 】

カソード、アノードおよび発光層とは別に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらなる層を含んでもよい。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 (I D M C 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) および/または有機あるいは無機 p / n 接合を含んでもよい。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はなく、層の選択は使用される化合物と、特に、エレクトロルミネッセンス素子が蛍光であるか燐光であるかに常に依存することが指摘されねばならない。

30

【 0 0 8 0 】

有機エレクトロルミネッセンス素子の層配列は、好ましくは、以下である：
アノード - 正孔注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電子注入層 - カソード。

【 0 0 8 1 】

前記層の全てが必ずしも存在する必要がないことおよび/またはさらなる層が追加的に存在してもよいことをここで、再度指摘する必要がある。

40

【 0 0 8 2 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、複数の発光層を含んでもよい。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、青色もしくは黄色、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を、発光層に使用することができる。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、これらの層の少なくとも一つは、少なくとも一つの式 (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 2005/011013参照。) 。本発明の化合物は、代替として、および/または追加的に正孔輸送層中にまたは別の層中に

50

存在してもよい。

【0083】

白色光の生成のためには、広波長範囲で発光する個々に使用されるエミッター化合物が、色発光する複数のエミッター化合物に代えて適当である可能性があることに注意する必要がある。

【0084】

本発明にしたがうと、(I)の化合物が、一以上のエミッターを含む電子素子で使用されることが好ましい。ここで、化合物は、種々の層中、好ましくは、正孔輸送層中で、電子ブロック層中で、正孔輸送層中でまたは発光層中で使用することができる。

【0085】

用語燐光ドーパントは、典型的には、発光が、スピン禁制遷移、たとえば、励起三重項状態または比較的高いスピン量子数を有する状態、たとえば、五重項状態からの遷移により生じる化合物を包含する。

【0086】

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。

【0087】

本発明の目的のためには、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、本発明の意味で、燐光化合物とみなされる

上記記載されたエミッターの例は、出願WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、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。

【0088】

適切な燐光エミッター化合物の明確な例を、以下の表から得ることができる。

【0089】

しかしながら、式(I)の化合物を、本発明にしたがって、一以上の蛍光ドーパントを含む電子素子で使用することもできる。

【0090】

本発明の好ましい一態様では、式(I)の化合物は、正孔輸送材料として用いられる。そこで、化合物は、好ましくは、正孔輸送層、電子ブロック層または正孔注入層中で用いられる。

【0091】

本発明にしたがう正孔輸送層は、アノードと発光層との間に位置し、正孔輸送性を有する層である。

【0092】

本発明の意味での正孔注入層と電子ブロック層は、正孔輸送層の特定の態様の意味で使用される。アノードと発光層との間の複数の正孔輸送層の場合、正孔注入層は、アノードに直接隣接するかまたはアノードの単一の被覆により分離されただけの正孔輸送層である。アノードと発光層との間の複数の正孔輸送層の場合、電子ブロック層は、アノード側の発光層に直接隣接する正孔輸送層である。

【0093】

10

20

30

40

50

式(I)の化合物が、正孔輸送層、正孔注入層、励起子ブロック層もしくは電子ブロック層中で正孔輸送材料として使用されるならば、化合物は、純粋材料として、すなわち層中で100%の割合で使用することができるか、または一以上の他の材料と組み合わせて使用されてよい。好ましい態様によれば、この場合、式(I)の化合物を含む有機層は、一以上のp-ドーパントを追加的に含む。本発明にしたがうと用いられるp-ドーパントは、好ましくは、混合物中の一以上のその他の化合物を酸化することができる電子受容性化合物である。

【0094】

p-ドーパントの特に、好ましい態様は、WO2011/073149、EP1968131、EP2276085、EP2213662、EP17226022、EP2045848、DE102007031220、US8044390、US8057712、WO2009/003455、WO2010/094378、WO2011/120709、US2010/0096600およびWO2012/095143に開示された化合物である。

10

【0095】

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ザトリフェニレン誘導体と組み合わせて、正孔輸送層中で正孔輸送材料として電子素子中に存在する。ここで、ヘキサザトリフェニレン誘導体は、特に、好ましくは、別の層中で用いられる。

【0096】

本発明のさらなる一態様では、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電子素子中に存在する。

20

【0097】

マトリックス材料とドーパントを含む系中のドーパントは、混合物中のその割合が、より少ない成分の意味で使用される。対応して、マトリックス材料とドーパントを含む系中のマトリックス材料は、混合物中のその割合が、より多い成分の意味で使用される。

【0098】

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。

【0099】

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

【0100】

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、一般的に系中でその割合が、より少ない成分であり、マトリックス材料は、系中でその割合が、より多い成分である。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少なくてもよい。

【0101】

本発明のさらに好ましい態様では、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、二種の材料の一つは、好ましくは、正孔輸送特性を有する材料であり他方は電子輸送特性を有する材料である。しかしながら、混合マトリックス成分の所望の電子輸送および正孔輸送特性は、単一の混合マトリックス成分中で主としてまたは完全に結合されてもよく、さらなる混合マトリックス成分が他の機能を果たす。ここで、二種の異なるマトリックス材料は、1:50~1:1、好ましくは、1:20~1:1、特に、好ましくは、1:10~1:1、非常に、特に、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、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。混合マトリックス系に関するより正確な情報は、特に、出願WO 2010/108579で得られる。

40

50

【0102】

混合マトリックス系は、一以上のドーパント、好ましくは、一以上の燐光ドーパントを含んでよい。一般的には、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ッセンス素子で用いられる。

【0103】

本発明の化合物と組み合わせる混合マトリックス系のマトリックス成分として特に適するマトリックス材料は、どの型のドーパントが混合マトリックス系に使用されるかに応じて、以下に示される燐光ドーパントのための好ましいマトリックス材料または蛍光ドーパントのための好ましいマトリックス材料から選ばれる。

【0104】

混合マトリックス系で使用するための好ましい燐光ドーパントは、上記示され、以下の表で示される燐光ドーパントである。

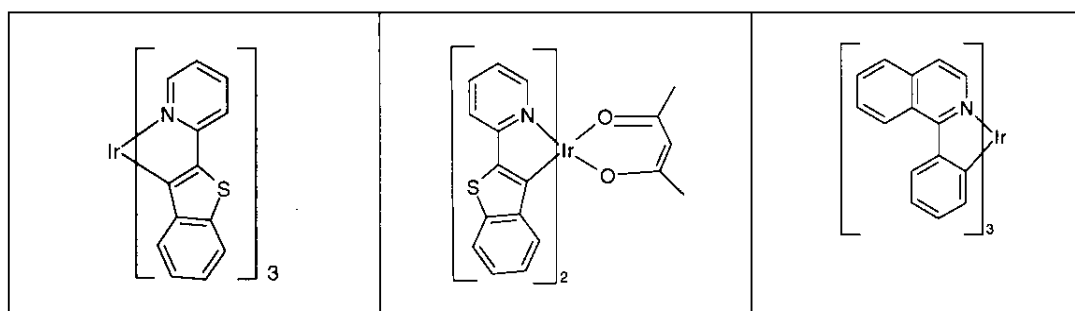
【0105】

本発明の素子で好ましく用いられる材料は、以下に示され、その用途と機能にしたがって調整される。

【0106】

燐光ドーパントの明確な例が、以下の表により示される。

【化10-1】

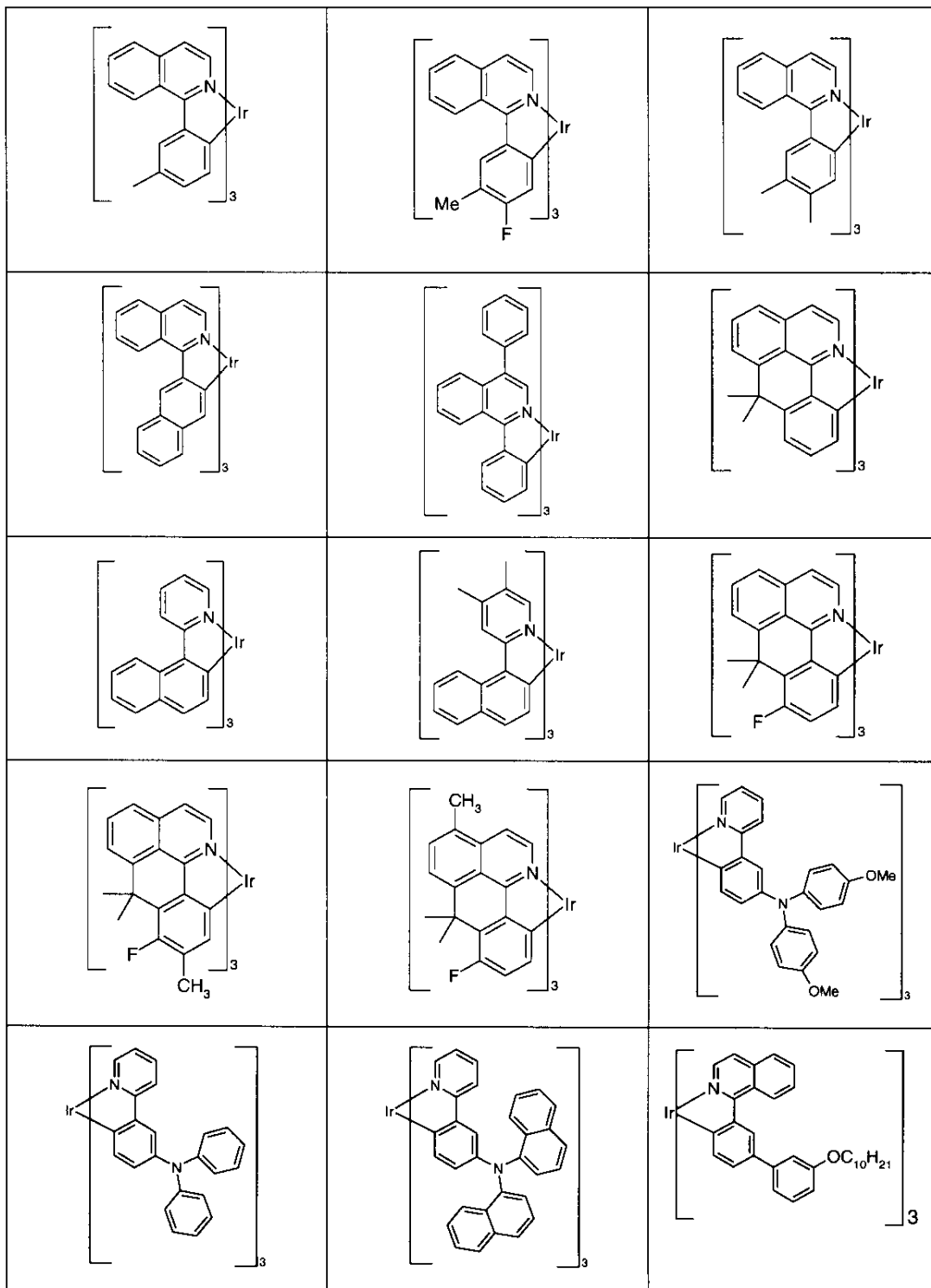


10

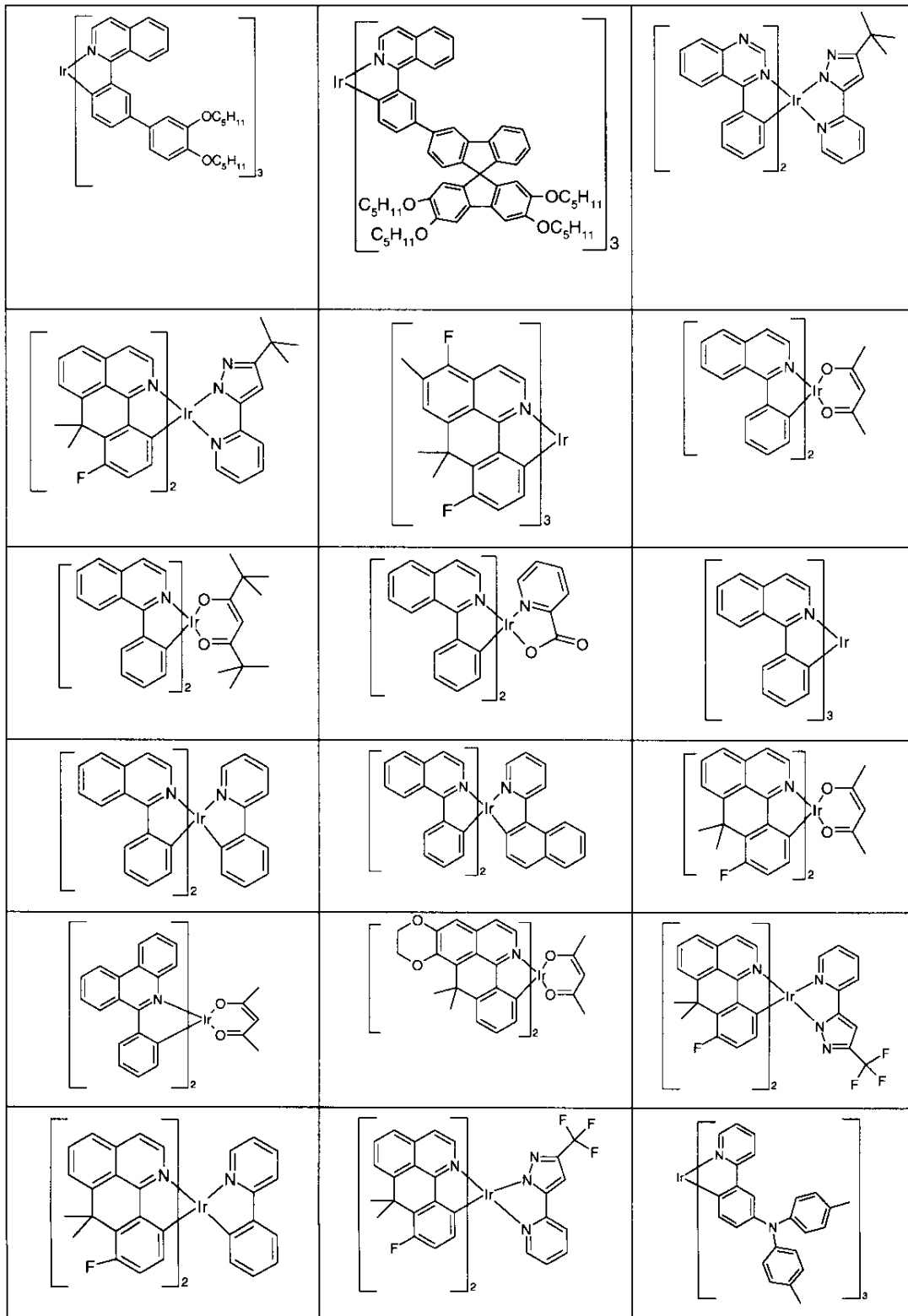
20

30

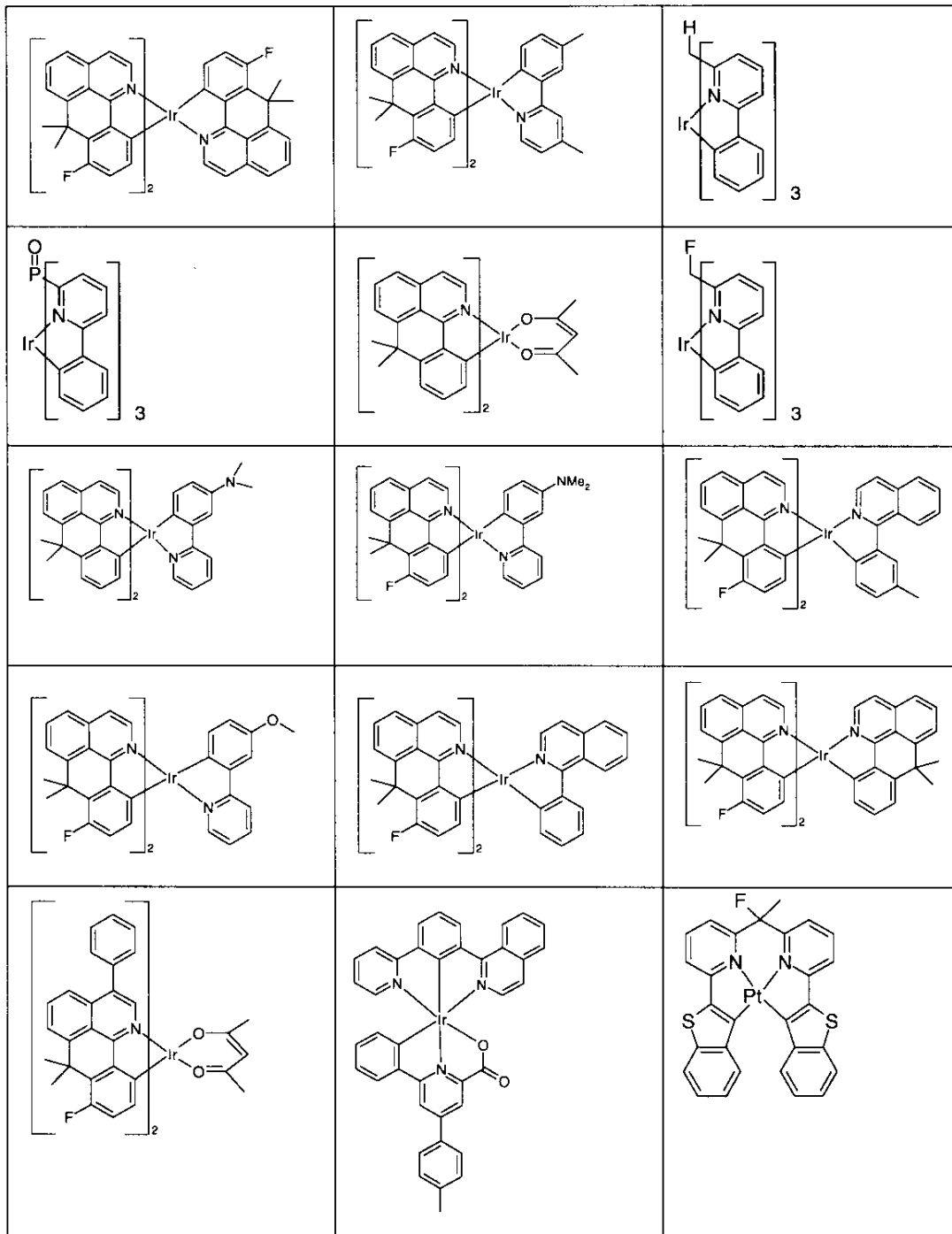
【化 10 - 2】



【化 10 - 3】



【化 10 - 4】



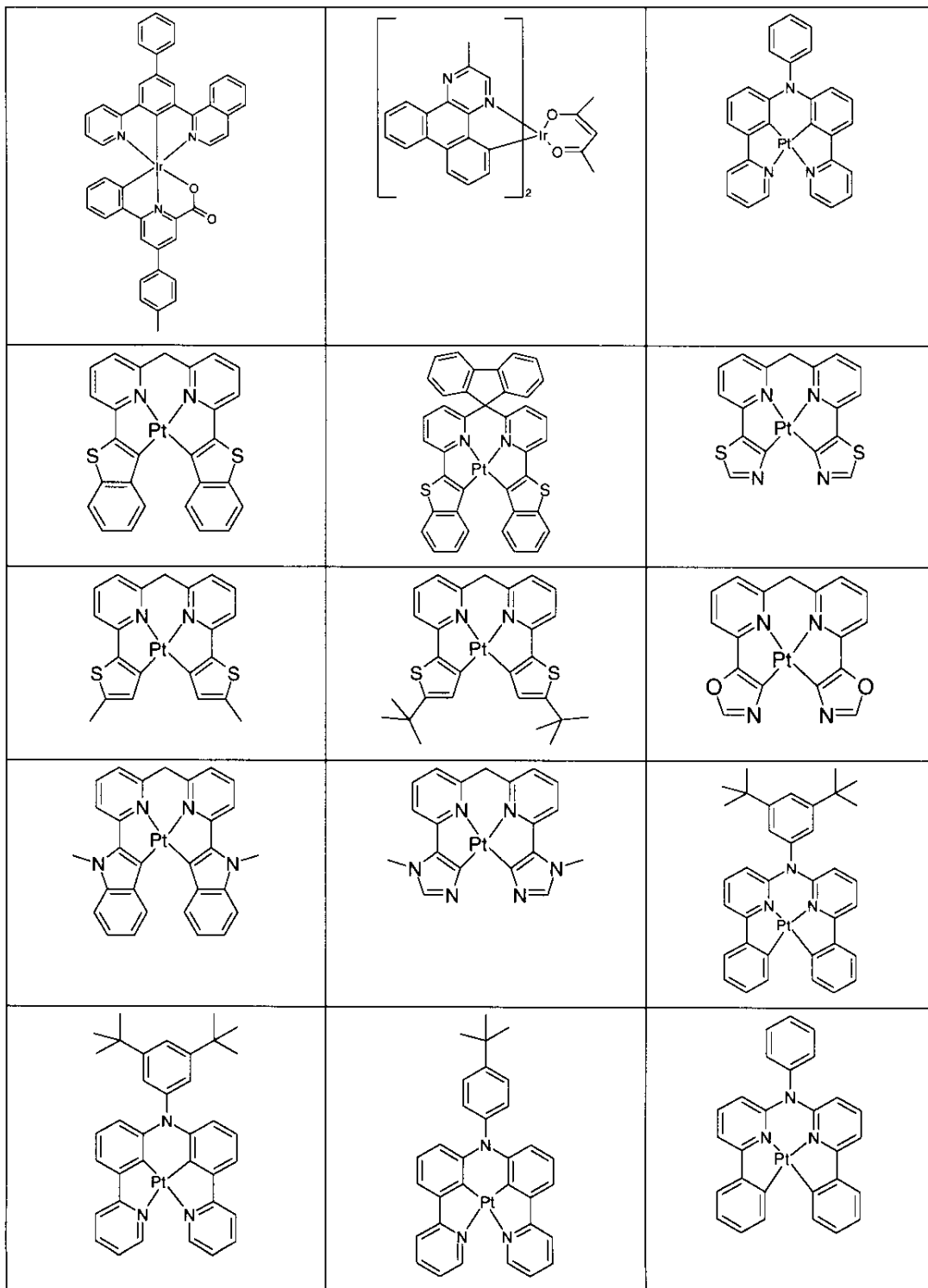
10

20

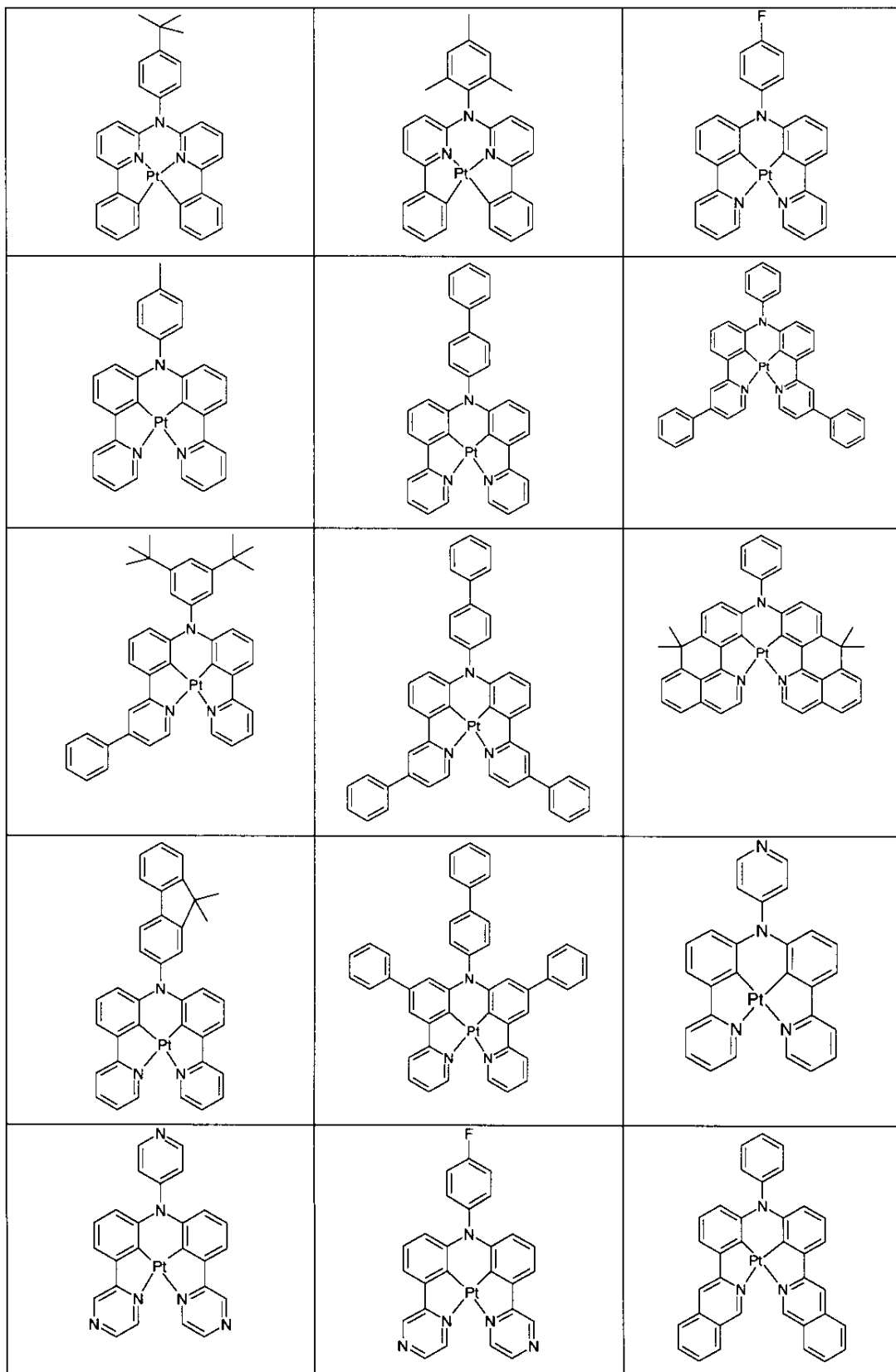
30

40

【化 10 - 5】



【化 1 0 - 6】



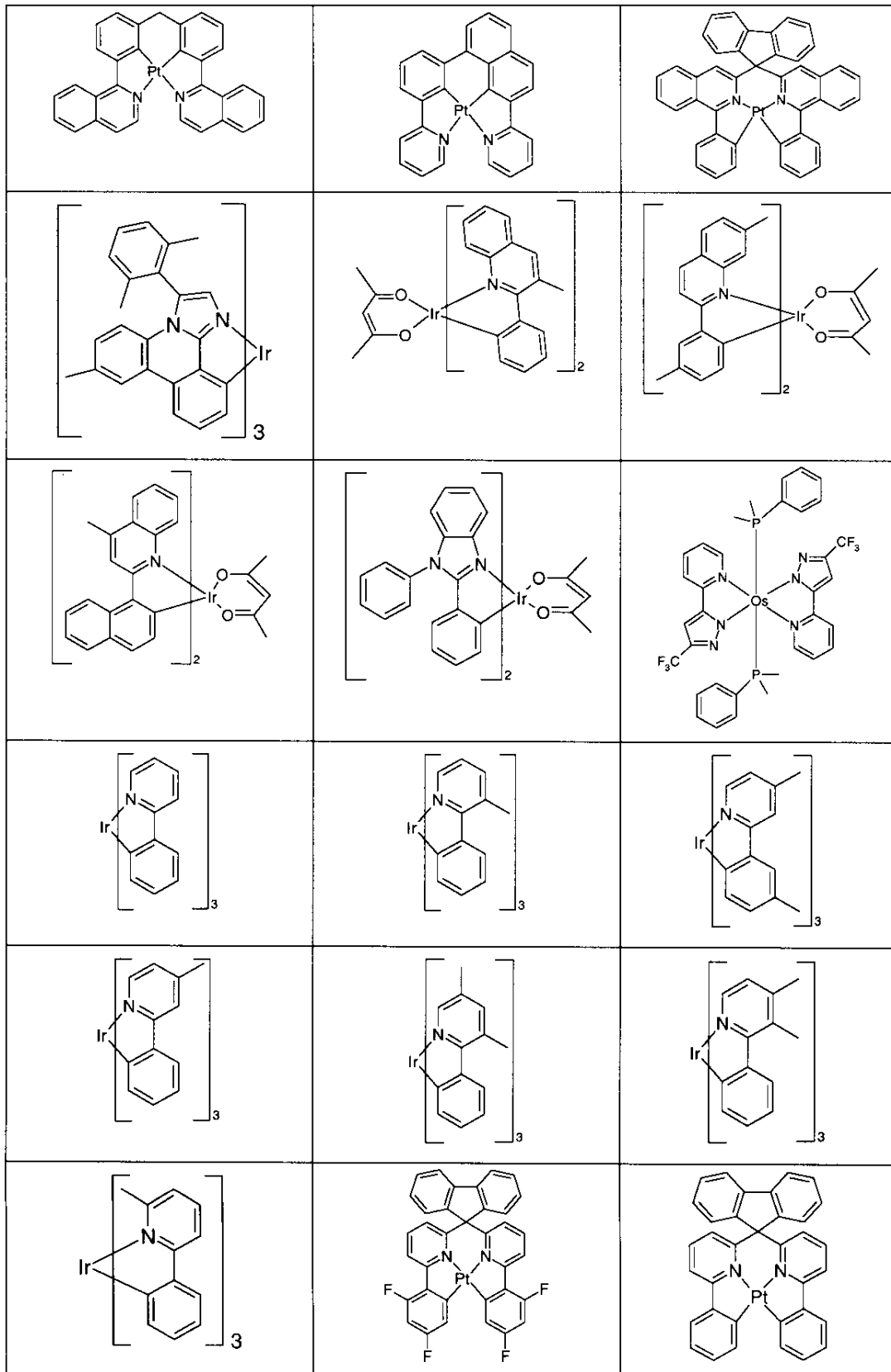
10

20

30

40

【化 10 - 7】



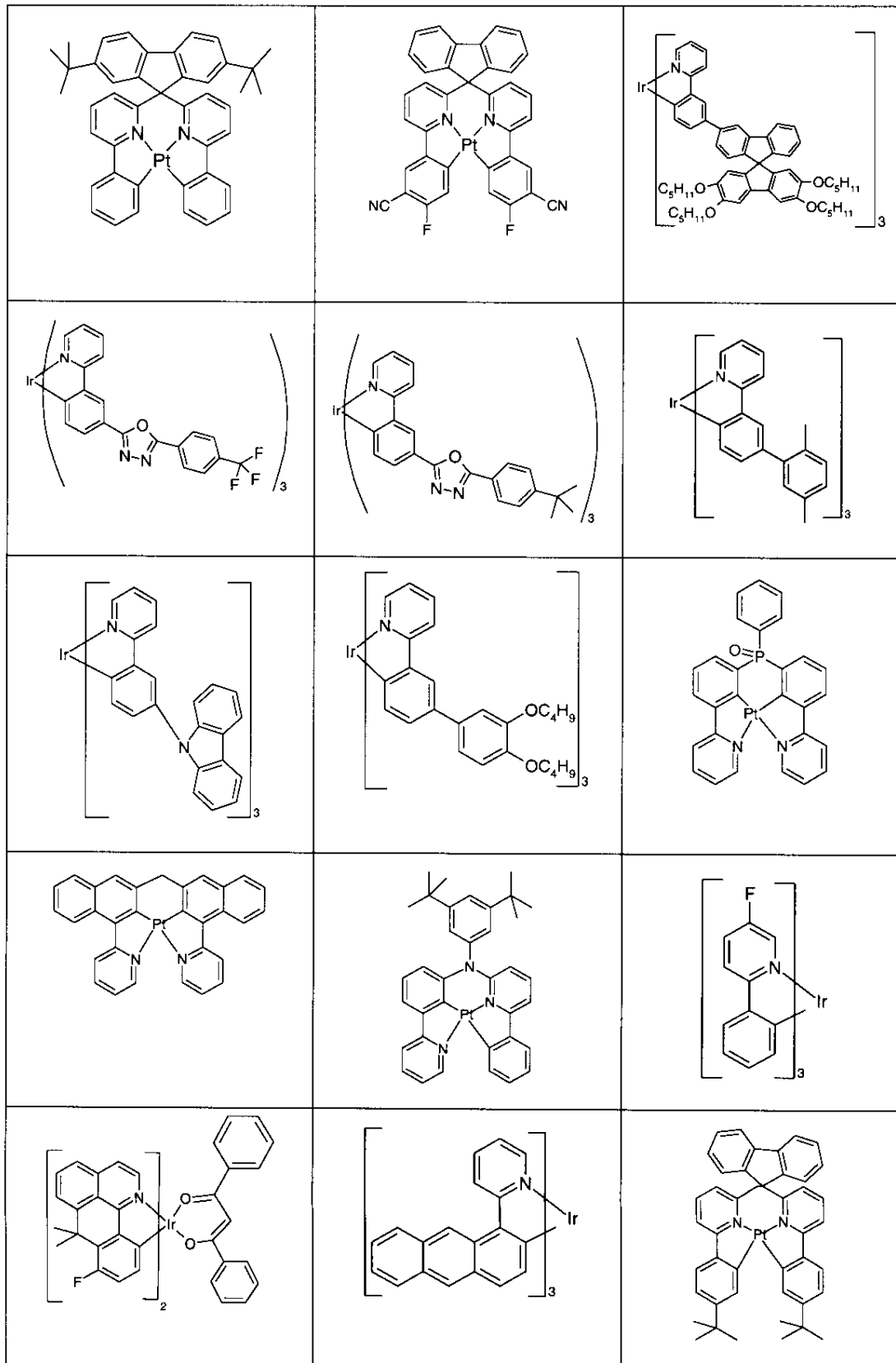
10

20

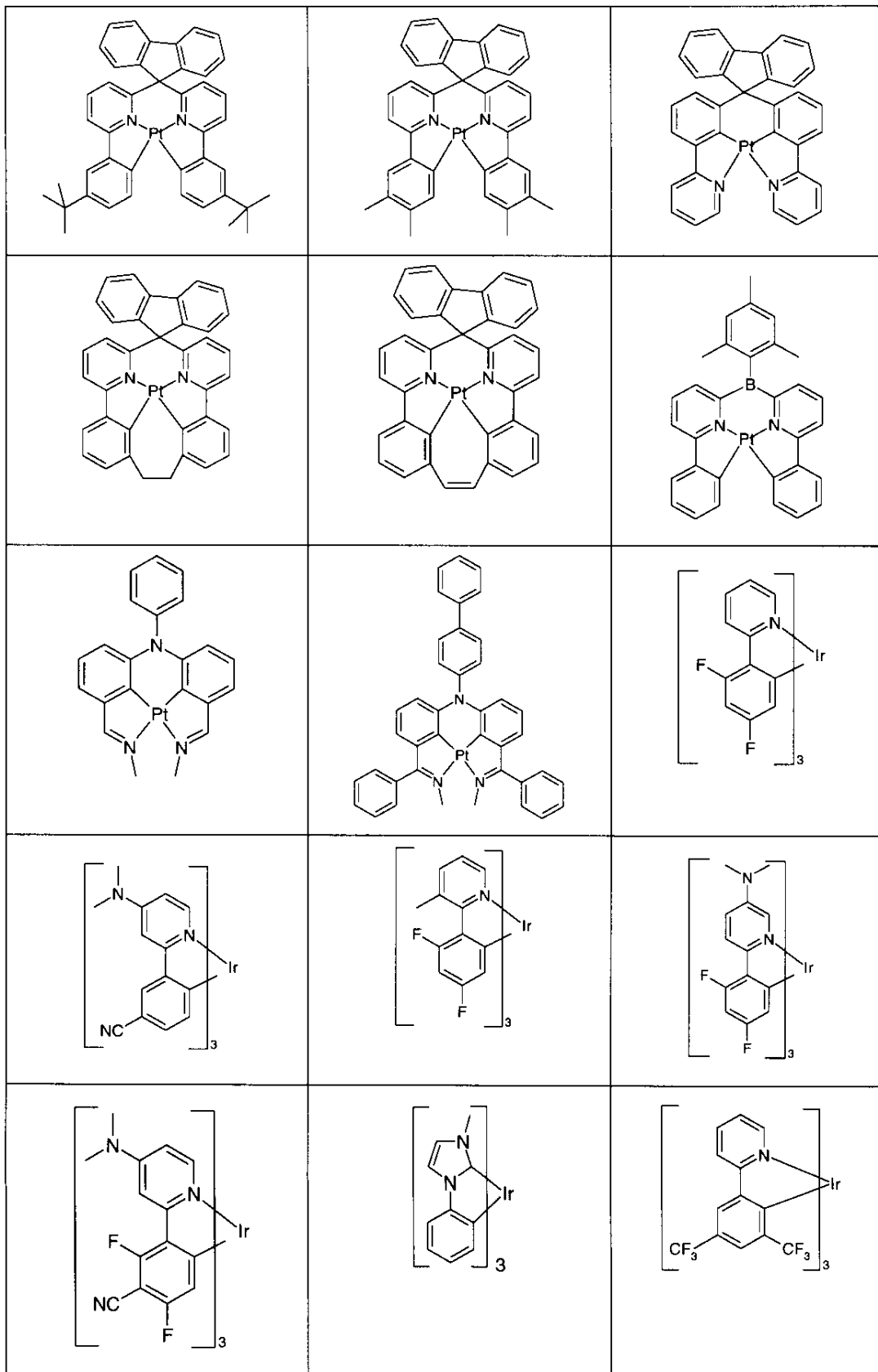
30

40

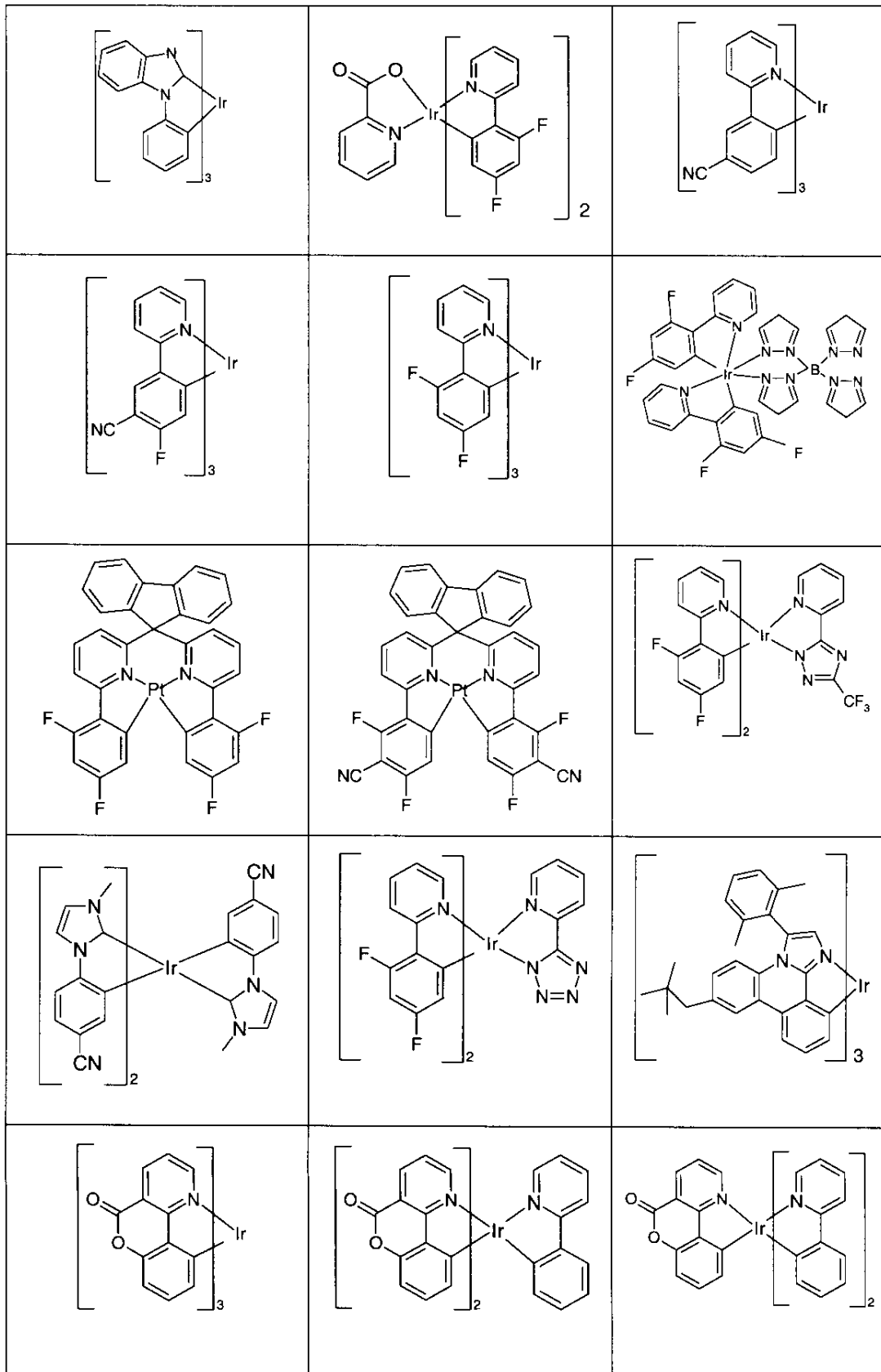
【化10-8】



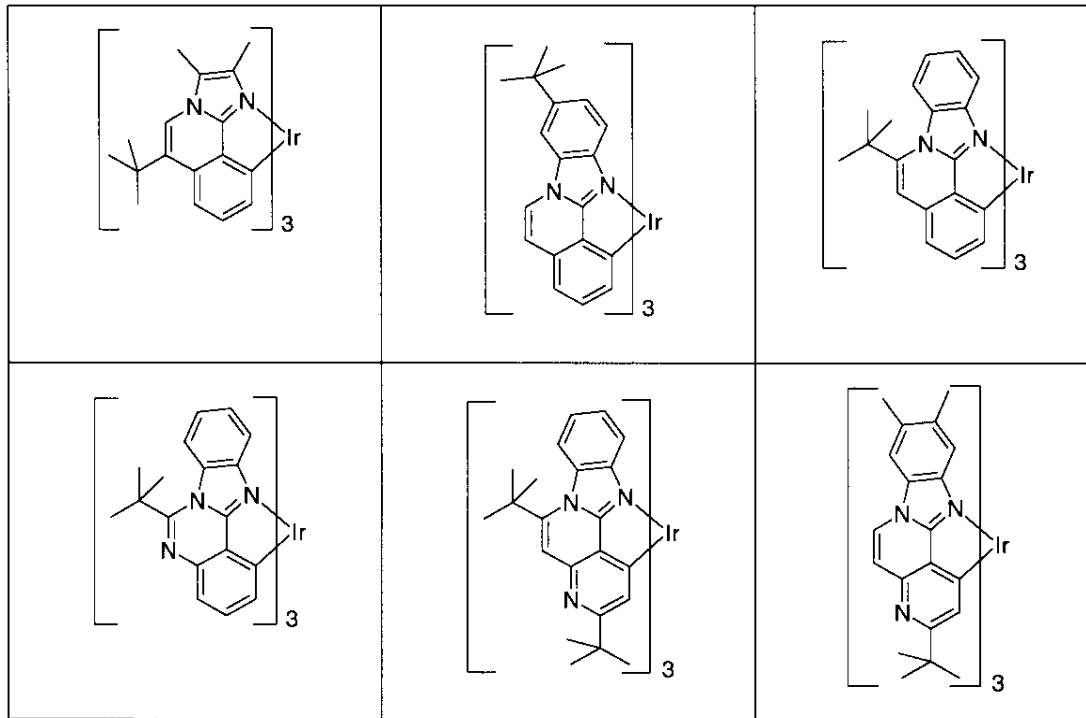
【化10-9】



【化10-10】



【化10-11】



【0107】

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。ここで、本発明の意味での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化合物の意味で使用される。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、縮合環構造であり、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。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、アントラセン基に直接、好ましくは、9-位で結合する化合物の意味で使用される。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、アントラセン基に直接、好ましくは、9,10-位で結合する化合物の意味で使用される。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。さらに好ましいエミッターは、たとえば、WO 2006/10849もしくはWO 2006/122630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 2008/006449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 2007/140847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および、WO 2010/012328に開示された縮合アリール基を含むインデノフルオレン誘導体である。好ましいのは、同様に、WO2012/048780と未公開EP12004426.8に開示されたピレンアリールアミンである。好ましいのは、同様に、未公開EP12006239.3に開示されたベンゾインデノフルオレンアミンと未公開EP13000012.8に開示されたベンゾフルオレンアミンである。

30

40

【0108】

好ましくは、蛍光エミッターのための適切なマトリックス材料は、本発明の化合物に加えて、種々のクラスの物質からである。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

50

リーレンピニレン（たとえば、DPVB i もしくはEP 676461にしたがうスピロ-D P V B i）、ポリポダル金属錯体（たとえば、WO 2004/081017にしたがう）、正孔伝導化合物（たとえば、WO 2004/058911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 2005/084081およびWO 2005/084082にしたがう）、アトロブ異性体（たとえば、WO 2006/048268にしたがう）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 2006/177052にしたがう）またはベンズアントラセン（たとえば、WO2008/145239）のクラスから選択される。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ブ異性体、オリゴアリーレンピニレン、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択される。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ブ異性体のクラスから選択される。本発明の意味での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した化合物の意味で使用される。さらに好ましいのは、WO2006/097208、WO2006/131192、WO2007/065550、WO2007/110129、WO2007/065678、WO2008/145239、WO2009/100925、WO2011/054442およびEP 1553154に開示されたアントラセン誘導体とEP1749809、EP1905754およびUS2012/0187826に開示されたピレン化合物である。

10

【0109】

燐光エミッターのための好ましいマトリックス材料は、本発明の化合物に加えて、たとえば、WO2004/013080、WO2004/093207、WO2006/005627もしくはWO2010/006680にしたがう芳香族ケトン、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、CBP（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、EP1205527もしくはWO2008/086851に記載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にしたがうインドロカルバゾール誘導体、WO2010/136109、WO2011/000455もしくはWO2013/041176にしたがう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にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/137725にしたがうバイポーラマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172にしたがうシラン、たとえば、WO2006/117052にしたがうアザボロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO2010/15306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP652273もしくはWO2009/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO2010/054729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、WO2010/054730にしたがうジアザホスホール誘導体、たとえば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107、WO2011/088877もしくはWO2012/143080にしたがう架橋カルバゾール誘導体、たとえば、WO2012/048781にしたがうトリフェニレン誘導体、たとえば、WO2011/116865もしくはWO2011/137951にしたがうラクタムである。

20

30

【0110】

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の正孔注入、正孔輸送層もしくは電子ブロック層中で、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。

40

【0111】

電子輸送層のために使用することのできる材料は、電子輸送層中で電子輸送材料として先行技術にしたがって使用されるとおりのすべての材料である。特に適切なものは、アルミニウム錯体、たとえば、Alq₃、ジルコニウム錯体、たとえば、Zr q₄、ベンズイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、芳香族ケトン、ラクタム、ボラーン、ジアザホスホール誘導体およびホスフィンオキシド誘導体である。さらに、適切な材料は、JP2000/053957、WO2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975およびWO 2010/072300に開示されたとおりの上記言及した化合物の誘導体である。

50

【 0 1 1 2 】

本発明のエレクトロルミッセンス素子の正孔輸送もしくは正孔注入もしくは電子ブロック層中で使用することができる好ましい正孔輸送材料は、インデノフルオレンアミン誘導体（たとえば、WO 06/122630もしくはWO06/100896にしたがう）、EP1661888に開示されたアミン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体（たとえば、WO 01/049806にしたがう）、縮合芳香族環を持つアミン誘導体（たとえば、US5,061,569にしたがう）、WO95/09147に開示されたアミン誘導体、モノベンゾインデノフルオレンアミン（たとえば、WO08/006449にしたがう）、ジベンゾインデノフルオレンアミン（たとえば、WO 07/140847にしたがう）、スピロピフルオレンアミン（たとえば、WO2012/034627もしくは未公開EP12000929.5にしたがう）、フルオレンアミン（たとえば、未公開EP12005369.9、EP12005370.7 およびEP12005371.5にしたがう）、スピロジベンゾピランアミン（たとえば、WO2013/083216にしたがう）およびジヒドロアクリジン誘導体（たとえば、WO 2012/150001にしたがう）である。特に、本発明の化合物を正孔輸送材料として使用することもできる。

10

【 0 1 1 3 】

有機エレクトロルミッ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、適切なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を含む合金と銀、たとえば、マグネシウムと銀とを含む合金である。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、その場合、たとえば、Ca/Ag、Mg/AgもしくはAg/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可能性がある。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、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃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 ~ 5 nmである。

20

【 0 1 1 4 】

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4.5 eV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る。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）も好ましい可能性がある。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、透明または部分的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有機材料、特に、伝導性のドーパされたポリマーである。さらに、アノードは、複数の層、たとえば、ITOの内部層と金属酸化物、好ましくは、タングステン酸化物、モリブデン酸化物またはバナジウム酸化物の外部層から成ってもよい。

30

40

【 0 1 1 5 】

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。

【 0 1 1 6 】

好ましい一態様では、本発明の有機エレクトロルミッセンス素子は、1以上の層が、昇華プロセスにより適用され、材料は、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。

【 0 1 1 7 】

50

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、OVJP（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）。

【0118】

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、LEIT（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成し遂げることができる。

10

【0119】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造のために、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。

【0120】

さらに、式（I）の化合物は、溶液から適用される層、たとえば、架橋によりポリマーネットワークを与える層に固定することができる。ポリマーネットワークは、次いで、溶液の適用の場合に通常使用される溶媒に実質的に全体として不溶性である。こうして、先行する層を再溶解せずに、溶液からの引き続く層の適用中に起こる混合もなく、複数の層を溶液から適用することができる。このタイプのプロセスは、たとえば、EP0637899およびUS 6107452に一般的な用語で開示されている。式（I）の化合物を架橋可能であることを目的として、それらは、好ましくは、少なくとも一つの、好ましくは、少なくとも二つの架橋可能基を含む。本出願の意味での架橋可能基は、反応、好ましくは、重合反応を受け、その結果不溶性化合物を形成する官能基を意味する。したがって、架橋可能基は、好ましくは、重合可能基である。架橋可能基の反応と対応する架橋された化合物の結果として、やや溶けにくいまたは不溶性の層が得られる。架橋反応は、たとえば、熱により、UV、マイクロ波、X線もしくは電子線放射により、随意に開始剤の存在下で、支援することができる。好ましい架橋可能基は、末端もしくは環状アルケニルまたは末端アルキニル基、オキセタン、オキシランもしくはシランを含む化学基である。特に、好ましい架橋可能基は、WO2013/007348に開示された架橋可能基である。

20

30

【0121】

本発明にしたがって、一以上の式（I）の化合物を含む電子素子は、照明用途の光源として、医療および/または美容用途（たとえば、光治療）の光源として、表示装置において使用することができる。

【0122】

例

A) 合成例：

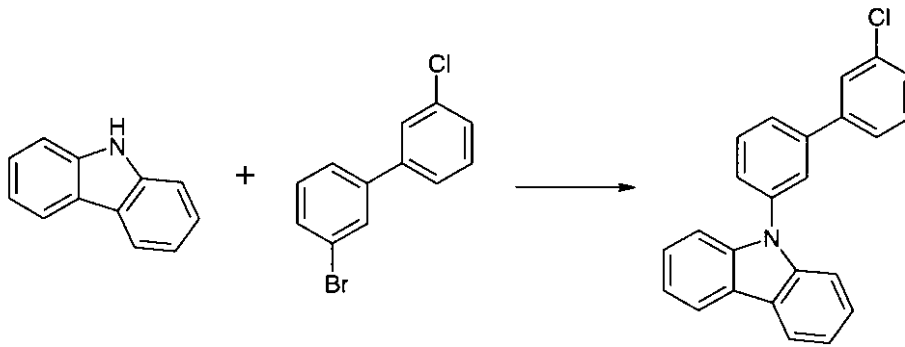
以下の合成を、別段の指定がない限り、無水溶媒中で保護ガス雰囲気下で実施する。金属錯体をさらに遮光して取り扱う。溶媒及び試薬を、たとえば、Sigma-ALDRICHまたはABC Rから購入することができる。文献から公知の化学化合物についての角括弧中の番号はCAS番号に関連する。

40

【0123】

例1：9-(3'-クロロピフェニル-3-イル)-9H-カルバゾール

【化 1 1】



10

【0 1 2 4】

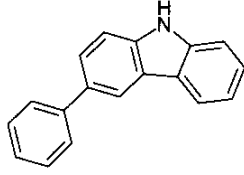
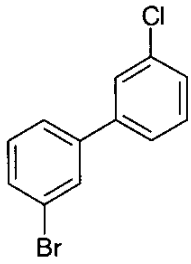
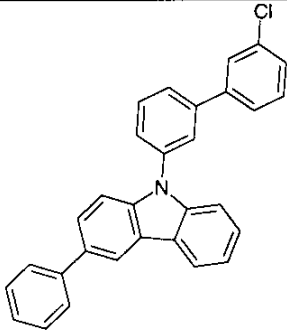
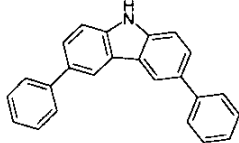
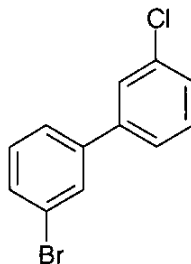
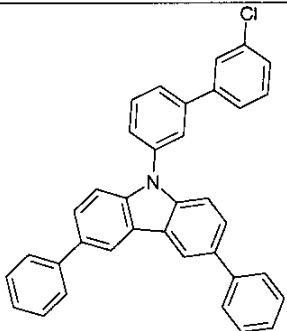
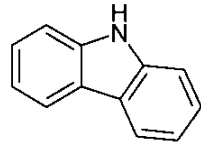
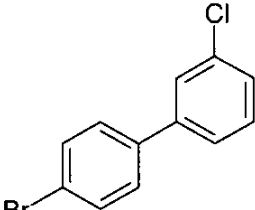
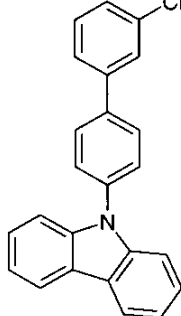
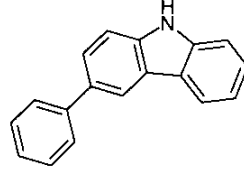
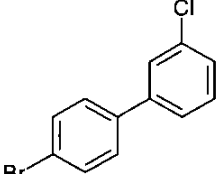
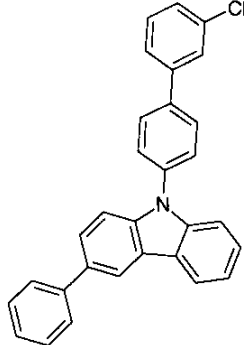
8.36 g (50ミリモル)のカルバゾールと、14.72 g (55ミリモル)の3-ブromo-3'-クロロビフェニルをトルエン中に溶解させ、保護ガス中を通過させることにより脱気させる。4.90 ml (トルエン中4.9ミリモルの1 M溶液)のトリ-tert-ブチルホスフィンと、633.70 mg (2.82ミリモル)のPd(OAc)₂と、10.21 g (105.87ミリモル)のt-BuONaとをその後、添加する。固形分を前もって脱気しておき、反応混合物をその後脱気させ、次いで、還流下で12時間攪拌する。温かい溶液を酸化アルミニウムB (活性度1)を通して濾過し、水で洗浄し、蒸発乾固させる。残留物をトルエンから再結晶化させる。収率は15.92 g (45ミリモル)であり、理論値の90%に対応する。

20

【0 1 2 5】

以下の化合物を同じように得ることができる：

【化 1 2 - 1】

	出発材料 1	出発材料 2	生成物	収率
1a	 [103012-26-6]	 [844856-42-4]		79%
1b	 [56525-79-2]	 [844856-42-4]		85%
1c	 [86-74-8]	 [91354-09-5]		75%
1d	 [103012-26-6]	 [91354-09-5]		71%

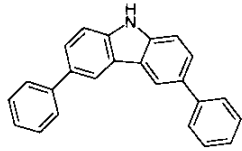
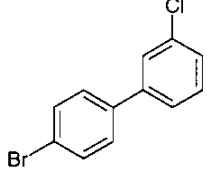
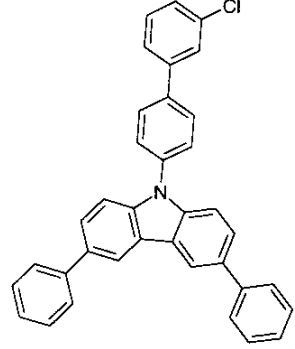
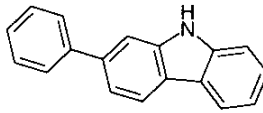
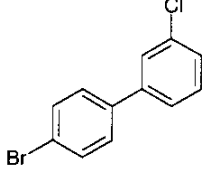
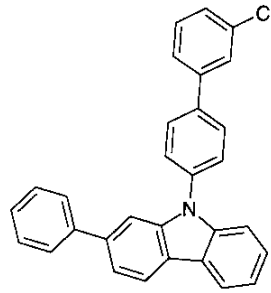
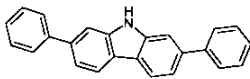
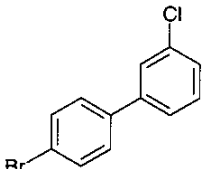
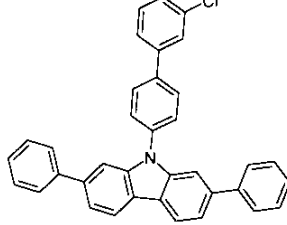
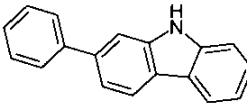
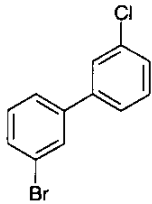
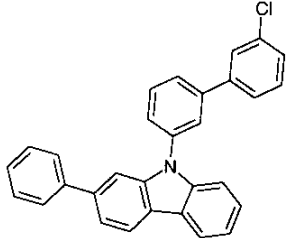
10

20

30

40

【化 1 2 - 2】

1e	 [56525-79-2]	 [91354-09-5]	 82%
1f	 [88590-00-5]	 [91354-09-5]	 78%
1g	 [42448-04-4]	 [91354-09-5]	 70%
1h	 [88590-00-5]	 [844856-42-4]	 78%

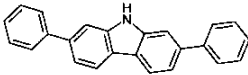
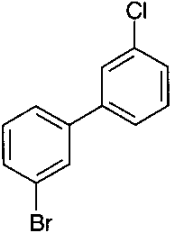
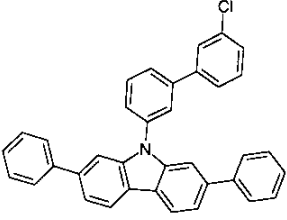
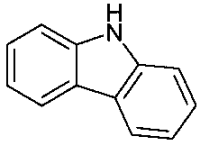
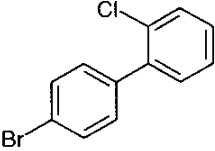
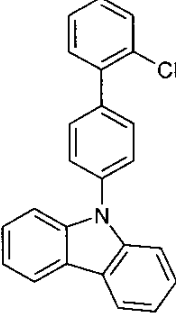
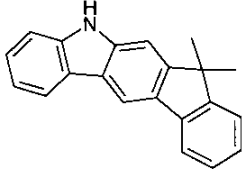
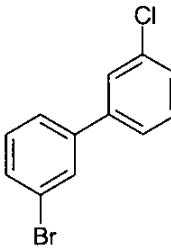
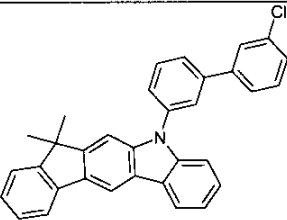
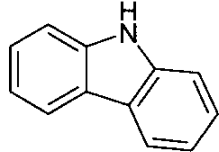
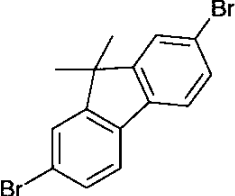
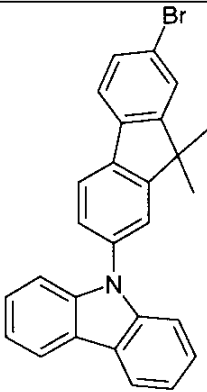
10

20

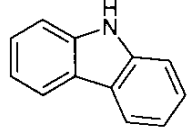
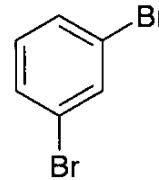
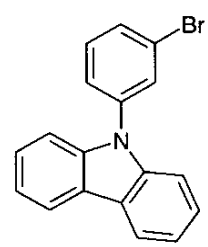
30

40

【化 1 2 - 3】

1i	 [42448-04-4]	 [844856-42-4]	 83%	10
1j	 [86-74-8]	 [39802-88-5]	 72%	20
1k	 [1257220-47-5]	 [844856-42-4]	 79%	30
1l	 [86-74-8]	 [28320-32-3]	 55%	40

【化12-4】

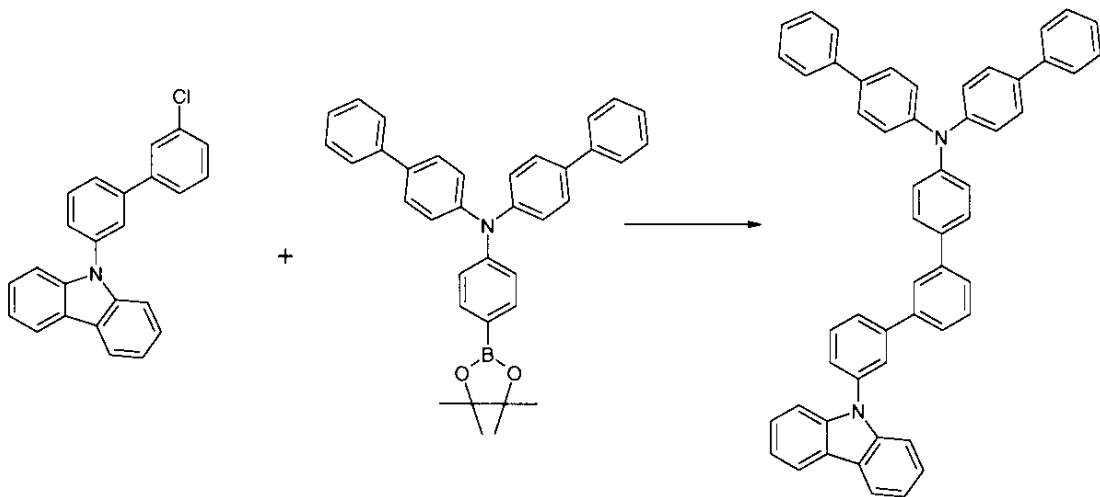
1m	 [86-74-8]	 [108-36-1]	 65%
----	--	---	---

10

【0126】

例2：ビスピフェニル-4-イル-(3-カルバゾール-9-イル-[1,1';3',1'']テルフェニル-4''-イル)アミン

【化13】



20

30

【0127】

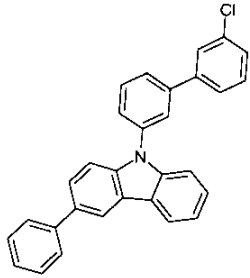
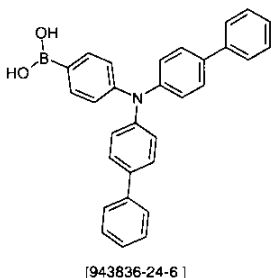
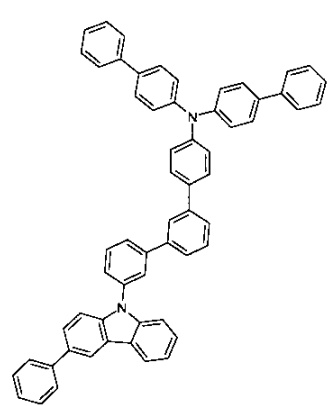
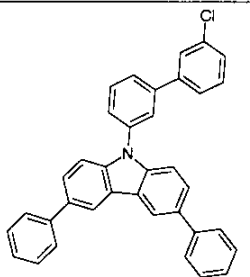
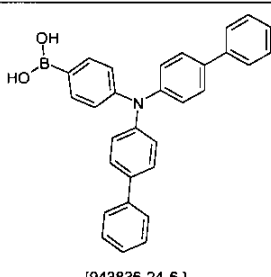
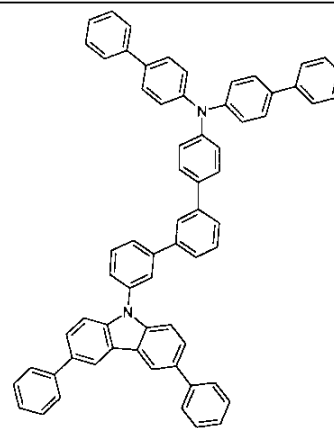
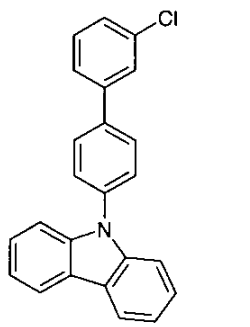
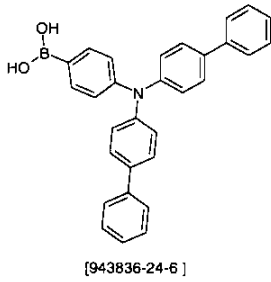
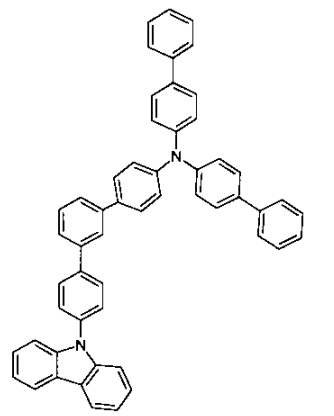
36.61g (70ミリモル)のビスピフェニル-4-イル-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]アミンと、23.00g (65ミリモル)の9-(3'-クロロ-ピフェニル-3-イル)-9H-カルバゾールと、78.9ml (158ミリモル)の Na_2CO_3 (2M溶液)とを、120mlのエタノールと120mlのトルエンとの中に懸濁させる。4.06g (3.51ミリモル)の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ をこの懸濁液に添加し、反応混合物を還流下で16時間加熱する。冷却後、ジクロロメタンをこの混合物に添加し、有機相を分離させ、 MgSO_4 で脱水させ、溶媒を真空中で除去する。次いで、粗生成物をヘプタン/酢酸エチル(20:1)と共にシリカゲルにおいてクロマトグラフィーにより精製する。残留物をトルエンから再結晶化させる。収率は40.75g (57ミリモル)であり、理論値の87.9%に対応する。標的の化合物を、最終的に高真空($p = 5 \times 10^{-6}$ ミリバール)中で昇華させる。純度は99.9%である。

40

【0128】

以下の化合物を同じように得ることができる：

【化 1 4 - 1】

	出発材料 1	出発材料 2	生成物	収率
2a				79%
2b				85%
2c				75%

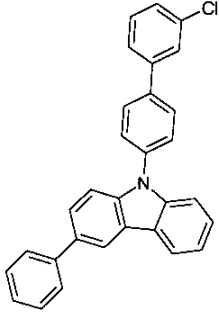
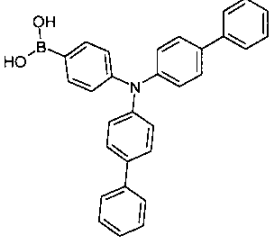
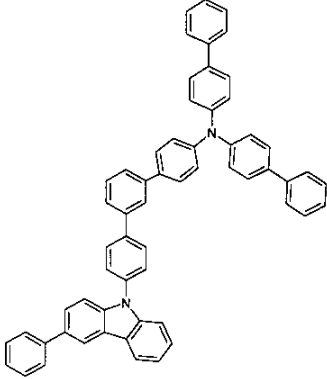
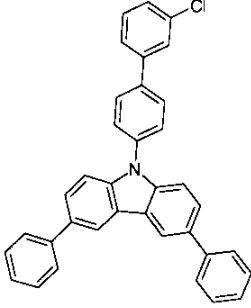
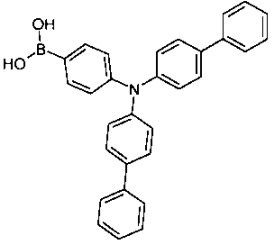
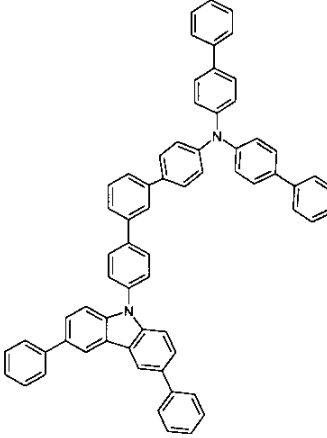
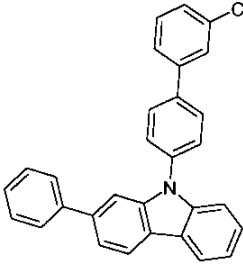
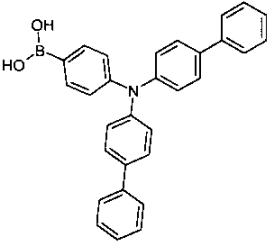
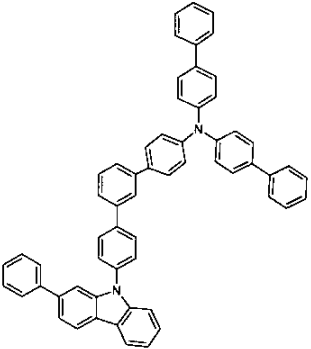
10

20

30

40

【化 1 4 - 2】

2d		 [943836-24-6]		71%
2e		 [943836-24-6]		82%
2f		 [943836-24-6]		78%

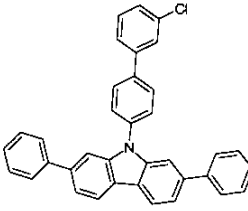
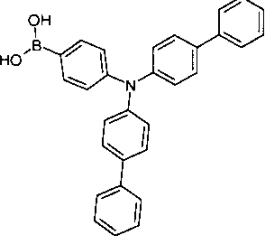
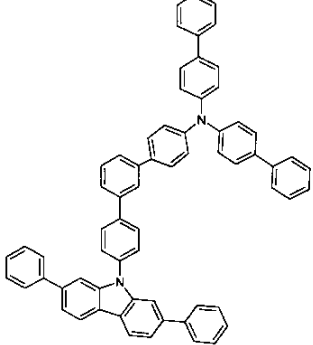
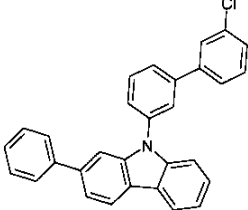
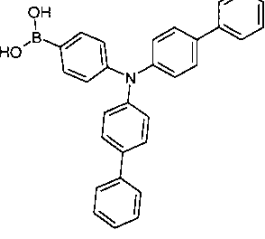
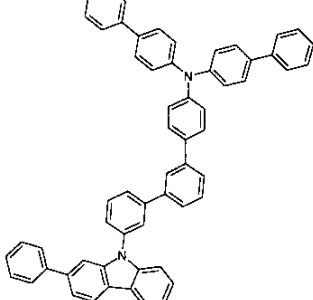
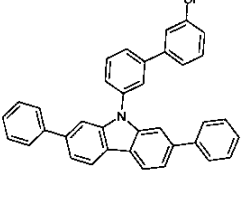
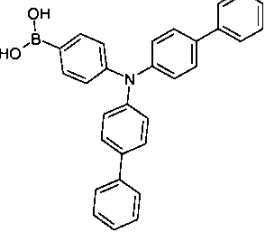
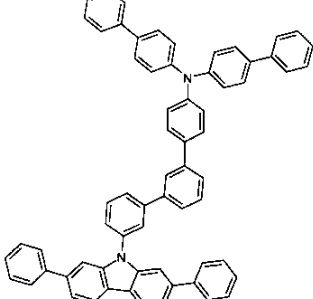
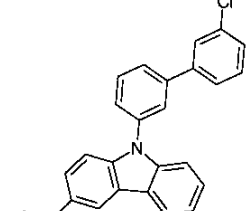
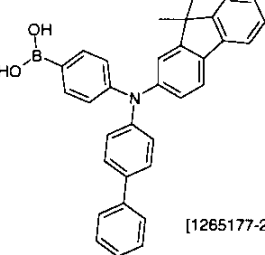
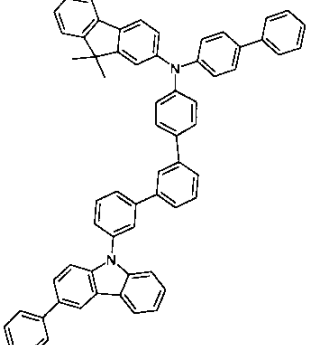
10

20

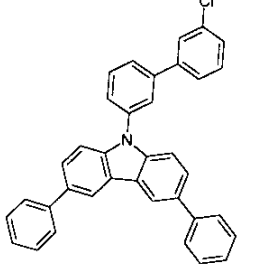
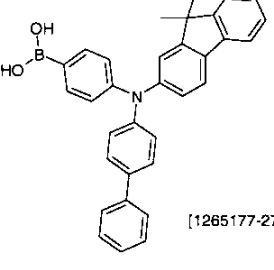
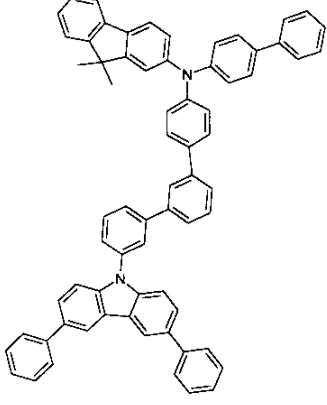
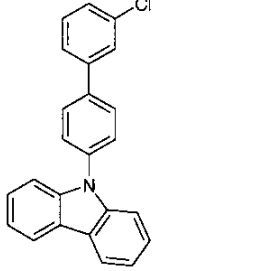
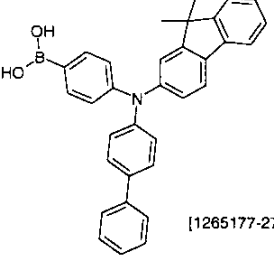
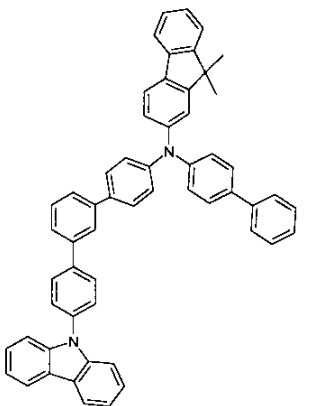
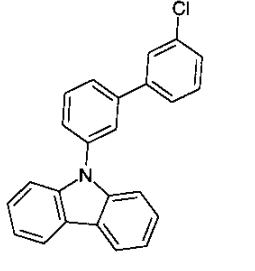
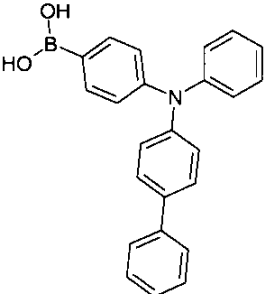
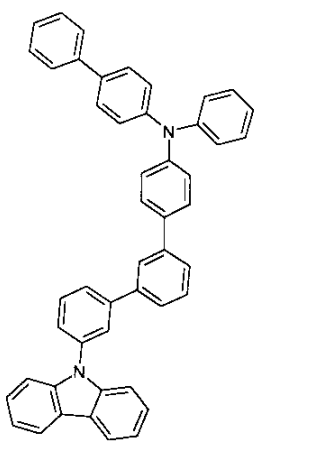
30

40

【化 1 4 - 3】

2g		 <p>[943836-24-6]</p>		70%	10
2h		 <p>[943836-24-6]</p>		78%	20
2i		 <p>[943836-24-6]</p>		83%	30
2k		 <p>[1265177-27-4]</p>		79%	40

【化 1 4 - 4】

2l		 [1265177-27-2]		85%
2m		 [1265177-27-2]		75%
2n				79%

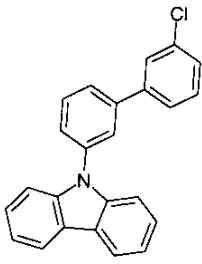
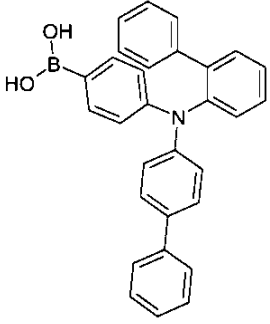
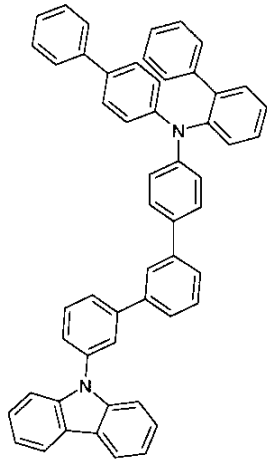
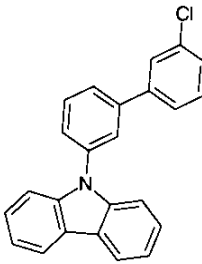
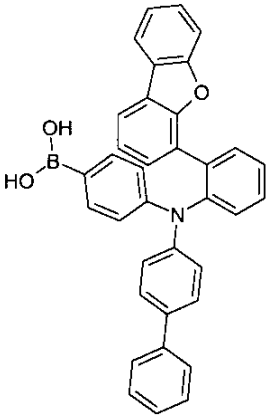
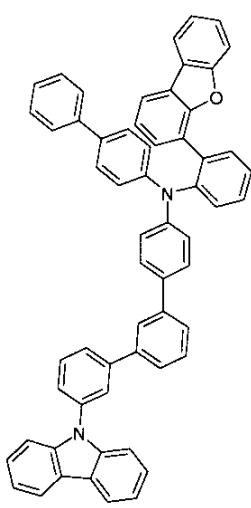
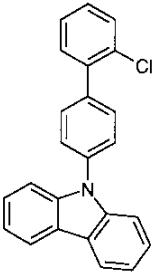
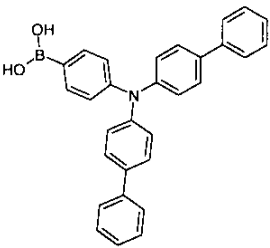
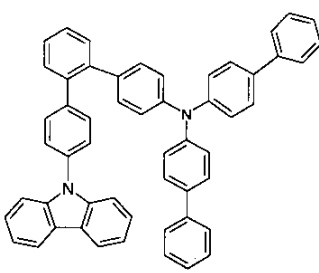
10

20

30

40

【化 1 4 - 5】

2o				82%
2p				74%
2r		 <p>[943836-24-6]</p>		70%

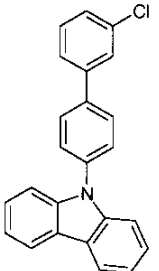
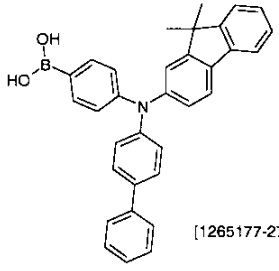
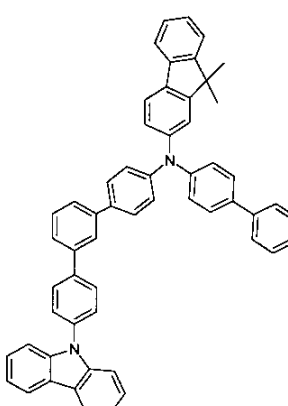
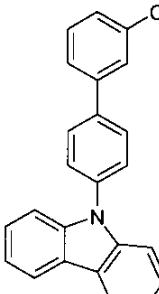
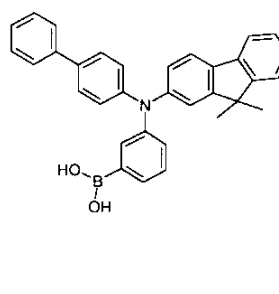
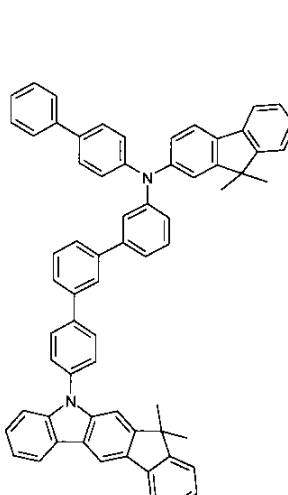
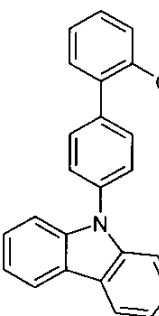
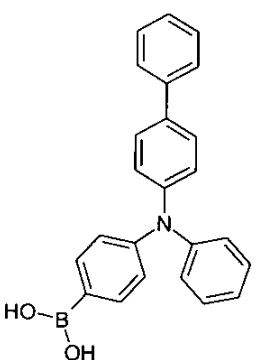
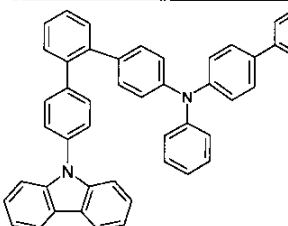
10

20

30

40

【化 1 4 - 6】

2m		 <p>[1265177-27-2]</p>		75%
2s				68%
2t		 <p>[1084334-86-0]</p>		61%

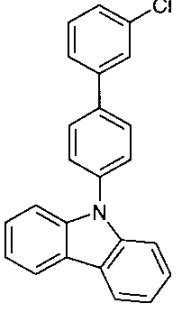
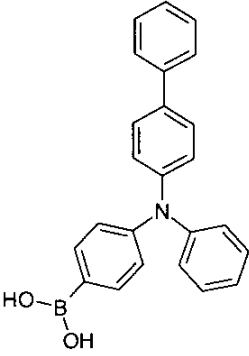
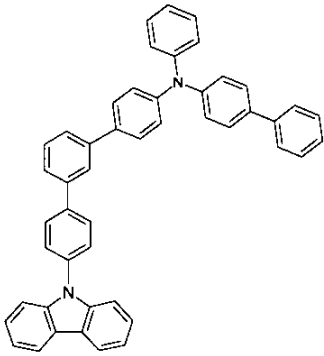
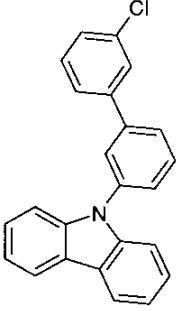
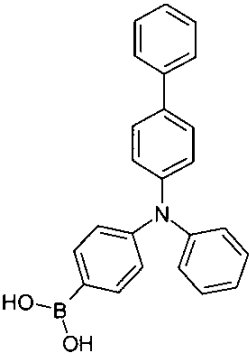
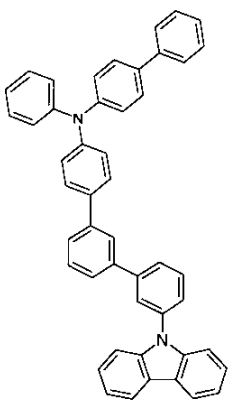
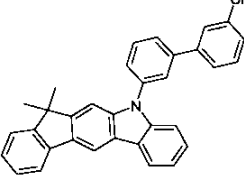
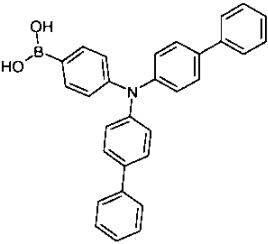
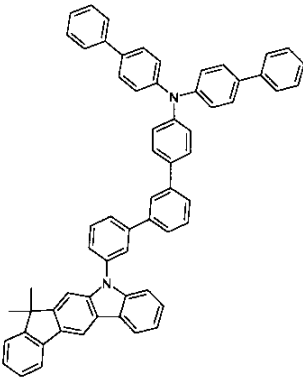
10

20

30

40

【化 1 4 - 7】

2u		 [1084334-86-0]		74%
2v		 [1084334-86-0]		75%
2w		 [943836-24-6]		68%

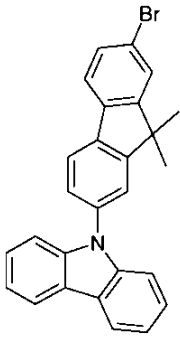
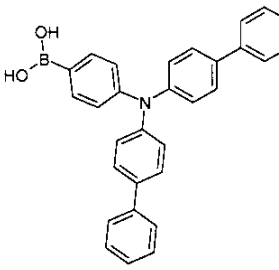
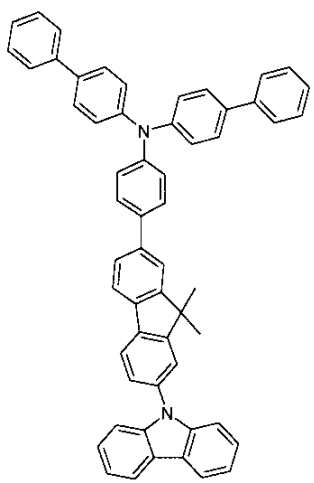
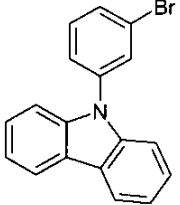
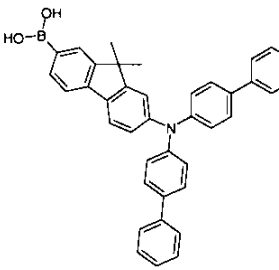
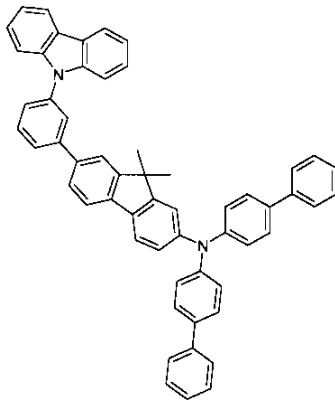
10

20

30

40

【化 1 4 - 8】

2y		 [943836-24-6]		68%
2z		 [1265177-39-6]		70

10

20

30

【 0 1 2 9】

B) 素子例

本発明による OLED と先行技術による OLED とが、WO 04/058911 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、材料）に適合される。

【 0 1 3 0】

種々の OLED のデータが、以下の本願による例 E 1 ~ E 9 と、参照例 V 1 ~ V 6 で示されている。使用する基板は、厚さ 50 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である。OLED は、基本的に、次の層構造を有する：基板 / p - ドープされた正孔輸送層（HTL 1） / 正孔輸送層（HTL 2） / p - ドープされた正孔輸送層（HTL 3） / 正孔輸送層（HTL 4） / 発光層（EML） / 電子輸送層（ETL） / 電子注入層（EIL）および最後にカソード。カソードは、100 nm 厚のアルミニウム層により形成される。OLED の製造に必要なとされる材料については、表 1 に示されており、製造する素子の正確な構造は表 2 に示されている。

40

【 0 1 3 1】

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。ここで、発光層は、常に、少なくとも一つのマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により一定の体積割合で一種または複数種のマトリックス材料と予備混合される発光ドーパント（エミッター）とから成る。ここで、H 1 : SEB 1（95% : 5%）等の表現は、材料 H 1 が 95 体

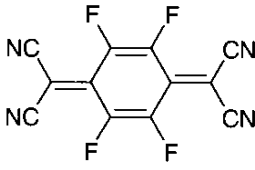
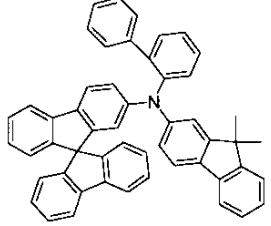
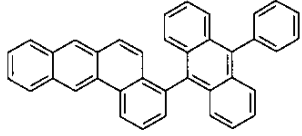
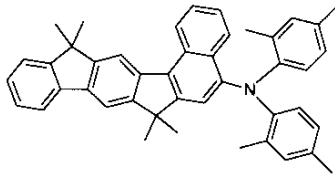
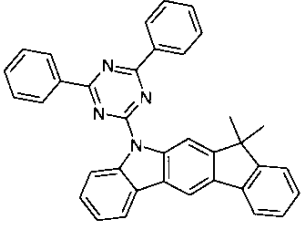
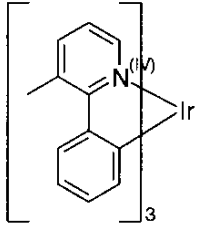
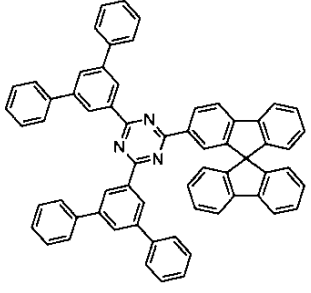
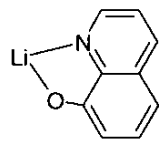
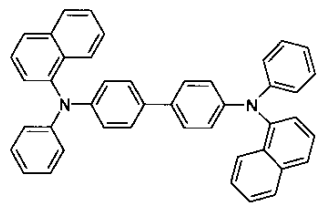
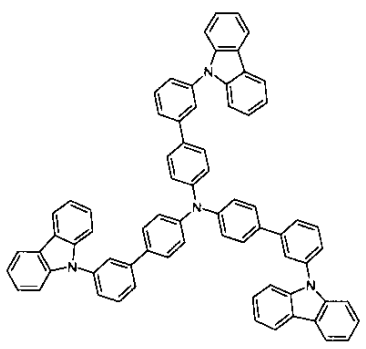
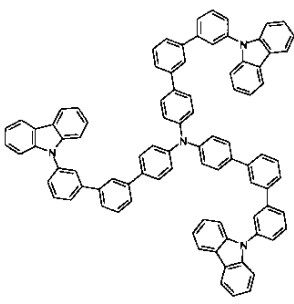
50

積%の割合で層中に存在し、SEB1が5体積%の割合で層中に存在することを意味する。同様に、電子輸送層または正孔注入層もまた、二種の材料の混合物から成ってもよい。

【0132】

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、ランベルト発光特性を仮定して、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(I_m/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。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000 cd/m²で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表現「10 mA/cm²におけるEQE」は、電流密度10 mA/cm²での外部量子効率を示す。「50 mA/cm²におけるLT80(寿命)」は、OLEDが、50 mA/cm²の定電流で初期輝度の初期強度の80%に低下するまでの寿命である。

【化 15 - 1】

表 1: 使用する材料の構造		
		
F4TCNQ	HIL	H1
		
SEB	H2	TEG
		
ETM	LiQ	
		
NPB	HTMV1	HTMV2

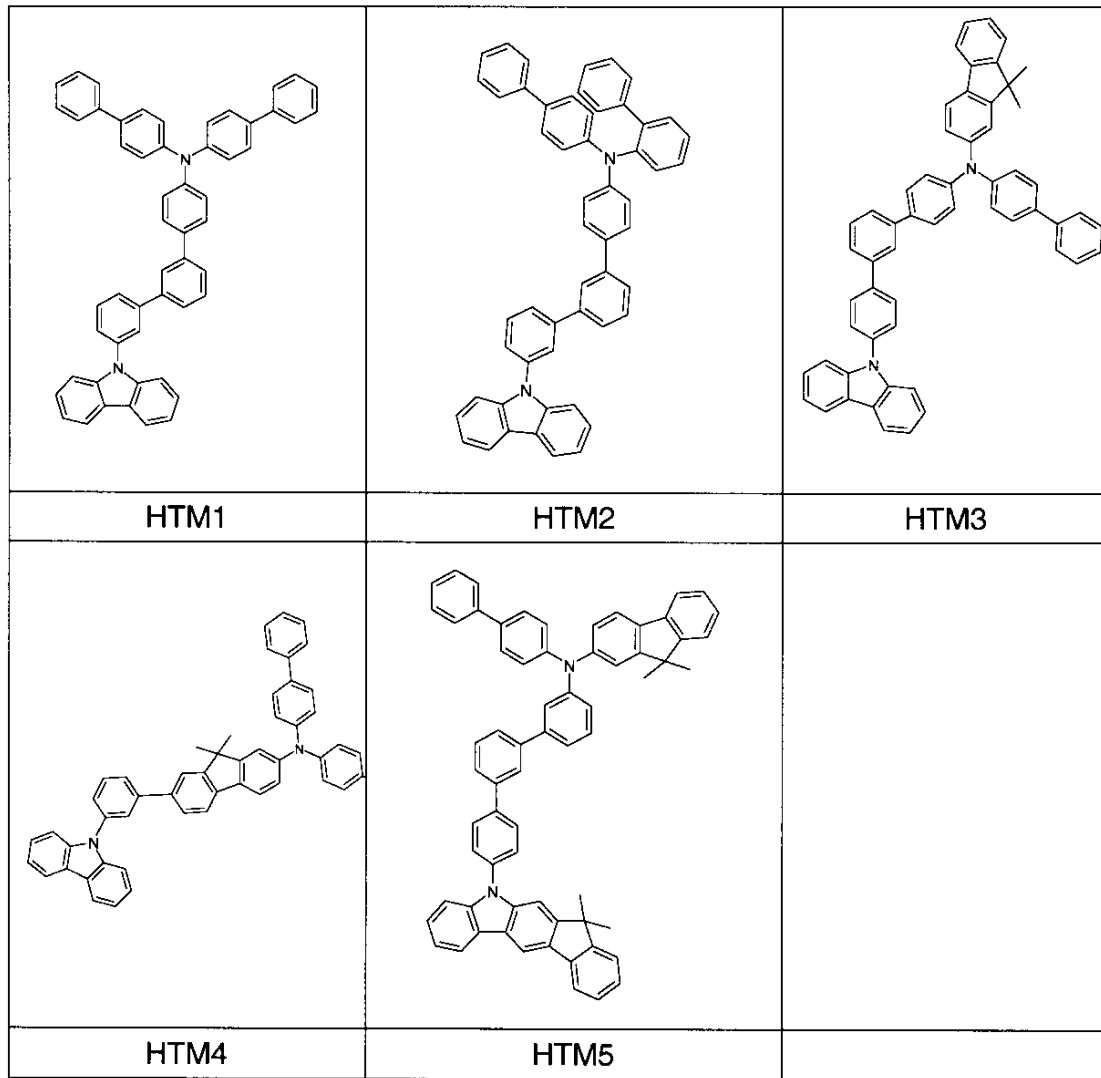
10

20

30

40

【化 1 5 - 2】



【表 2】

例	HTL1	HTL2	HTL3	HTL4	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	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	NPB:F4TCNQ(3%) 20 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
V2	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTMV1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
V3	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTMV2:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTMV2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E1	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E2	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTM2:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E3	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTM3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM3 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E4	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTM4:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM4 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E5	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 155 nm	HTM5:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM5 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
V4	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	NPB:F4TCNQ(3%) 20 nm	NPB 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
V5	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	HTMV1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
V6	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	HTMV2:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTMV2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E6	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	HTM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E7	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	HTM2:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E8	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	HTM3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM3 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E9	HIM1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIM1 210 nm	HTM5:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM5 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm

10

20

30

【0133】

本発明による化合物HTM1～HTM5を含む素子を製造する(E1-E9)。さらに、先行技術から知られている化合物NPB、HTMV1、HTMV2を含む素子を参照(V1-V6)として製造する。

40

【0134】

対応する層において、正孔輸送材料として、または電子ブロック材料として化合物を使用する。正孔輸送材料として使用する場合、本発明の例における化合物をp-ドーパントでドーピングする。

【0135】

しかし、その他の機能、たとえばp-ドーピングのない正孔輸送材料として、または発光エミッターのためのホスト材料として、化合物を使用することもできる。

【0136】

50

例 V 1 - V 3 および E 1 - E 5

蛍光 O L E D では、7.7%の E 1、7.9%の E 2、8.2%の E 3、8.5%の E 4、7.6%の E 5 である、本発明による試料は、参照試料 V 1 (6.2%)、V 2 (7.2%)、V 3 (6.9%) と比べると、10 mA / cm² において、より高い量子効率を示す。

【 0 1 3 7 】

50 mA / cm² における寿命 L T 8 0 も、本発明による全ての試料 E 1 (260 時間)、E 2 (285 時間)、E 3 (290 時間)、E 4 (290 時間)、E 5 (300 時間) の場合、参照試料 V 1 (135 時間)、V 2 (210 時間)、V 3 (160 時間) の場合よりも非常に良好である。

10

【 0 1 3 8 】

例 V 4 - V 6 および E 6 - E 9

燐光 O L E D (緑色発光) では、参照試料 V 4 (11.7%)、V 5 (17.6%)、V 6 (17.4%) は、本発明による試料 E 6 (17.7%)、E 7 (18.2%)、E 8 (20.6%)、E 9 (19.1%) による試料と比べて、2 mA / cm² においてやや低いか同じ量子効率を示す。

【 0 1 3 9 】

本発明による試料 E 6 (185 時間)、E 7 (230 時間)、E 8 (230 時間)、E 9 (210 時間) の 20 mA / cm² における寿命も、参照試料 V 4 (80 時間)、V 5 (125 時間)、V 6 (115 時間) の場合よりも非常に長い。

20

【 0 1 4 0 】

要約すると、本発明による例は、蛍光 O L E D の場合とさらに燐光 O L E D の場合との両者において、量子効率および寿命については非常に良好な値を示す。さらに、本発明による例は、機能性材料として先行技術から知られている化合物を含む O L E D と比べると、前述の局面において利点を示す。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 31/04 1 6 8
- (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 マルティノバ、イリナ
ドイツ連邦共和国、6 4 3 4 7 グリースハイム、プフングシュテッター・シュトラッセ 7 エー
- (72)発明者 ムジカ - フェルナウド、テレサ
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 5 ダルムシュタット、ゲーテンベルクシュトラッセ 4 1
- (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、バイトブラッツ 2

審査官 早乙女 智美

- (56)参考文献 国際公開第2010/095621(WO, A1)
特表2010-523648(JP, A)
特開2005-112765(JP, A)
特開2011-233855(JP, A)
特開2009-076817(JP, A)
特開2009-016718(JP, A)
特開2009-298779(JP, A)
国際公開第2012/037269(WO, A1)
特開2009-170808(JP, A)
米国特許出願公開第2004/0001967(US, A1)
特開2002-075648(JP, A)
特表2006-518545(JP, A)
特開昭62-200359(JP, A)
韓国公開特許第10-2011-0132721(KR, A)
国際公開第2011/021803(WO, A2)
特表2006-517595(JP, A)
特表2008-530254(JP, A)
特表2007-534815(JP, A)
特表2014-532302(JP, A)
特開2012-062450(JP, A)
特開2007-110093(JP, A)
特開2010-083770(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D
H 0 1 L
C 0 9 K
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)