

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6491099号
(P6491099)

(45) 発行日 平成31年3月27日 (2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日 (2019.3.8)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14	B	
CO 7 F 7/10 (2006.01)	HO 5 B 33/22	B	
CO 7 F 7/08 (2006.01)	HO 5 B 33/22	D	
HO 1 L 51/46 (2006.01)	CO 7 F 7/10	S	
HO 1 L 51/05 (2006.01)	CO 7 F 7/08	W	

請求項の数 34 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-540169 (P2015-540169)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月6日 (2013.11.6)
 (65) 公表番号 特表2016-504754 (P2016-504754A)
 (43) 公表日 平成28年2月12日 (2016.2.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/073120
 (87) 国際公開番号 W02014/072320
 (87) 国際公開日 平成26年5月15日 (2014.5.15)
 審査請求日 平成28年10月19日 (2016.10.19)
 (31) 優先権主張番号 12191408.9
 (32) 優先日 平成24年11月6日 (2012.11.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 61/722,809
 (32) 優先日 平成24年11月6日 (2012.11.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 516264118
 ユー・ディー・シー アイランド リミ
 テッド
 アイランド ダブリン 15、バリーク
 ーラン、ブランチャーズタウン コーポレ
 ート パーク 2
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 渡部 惣一
 大韓民国ソウル特別市龍山区龍山洞5街2
 4

最終頁に続く

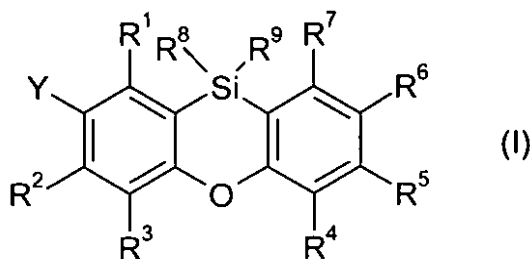
(54) 【発明の名称】 電子用途のためのフェノキサシリン系化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 (I)

【化1】



(式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、
 それぞれ独立して水素、C₁ ~ C₂₀-アルキル、C₃ ~ C₂₀-シクロアルキル、3 ~
 20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、C₆ ~ C₃₀-アリール、5 ~ 30個の
 環原子を有するヘテロアリール、又はC₁ ~ C₂₀-アルコキシ、C₆ ~ C₃₀-アリー
 ルオキシ、C₁ ~ C₂₀-アルキルチオ、C₆ ~ C₃₀-アリールチオ、Si R¹⁰ R¹

R^{12} 、ハロゲン基、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル ($-CO(R^{10})$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^{10})$)、カルボニルオキシ ($-CO(OR^{10})$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^{10})$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^{10})$)、アミノ ($-NR^{10}R^{11}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^{10})$)、 $-NR^{10}C=O(R^{11})$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^{10})_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^{10})_2$)、ホスフィン ($-PR^{10}R^{11}$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^{10}_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^{10}$)、スルホキシド ($-S(O)R^{10}$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^{10}$)、スルホニル ($-S(O)_2R^{10}$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^{10}R^{11}$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^{10})_2$)、イミノ ($-C=NR^{10}R^{11}$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシシ及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基であるか；

又は2つの隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 又は R^7 基は、それぞれの場合に、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計3～12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらに炭素原子と一緒に、N、O及びPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有してよく、その際、環は、非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員環～12員環に縮合されてよく；

R^8 及び R^9 は、

それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3～20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリーール又は5～30個の環原子を有するヘテロアリーールであり；

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、

それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3～20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリーール、5～30個の環原子を有するヘテロアリーール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリーール)_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ又は $C_6 \sim C_{30}$ -アリーールオキシであるか；

又は2つの隣接する R^{10} 及び R^{11} 、 R^{10} 及び R^{12} 又は R^{11} 及び R^{12} 基は、それらが結合される原子と一緒に、合計3～12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらには R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} 基が結合される原子と一緒に、専ら炭素原子又はN、O及びPから選択される1つ以上の更なるヘテロ原子を有してよく、その際、環は非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員～12員環に縮合されてよく；

Yは、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3～20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリーール、5～30個の環原子を有するヘテロアリーール；又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリーールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリーールチオ、 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル ($-CO(R^{10})$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^{10})$)、カルボニルオキシ ($-CO(OR^{10})$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^{10})$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^{10})$)、アミノ ($-NR^{10}R^{11}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^{10})$)、 $-NR^{10}C=O(R^{11})$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^{10})_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^{10})_2$)、ホスフィン ($-PR^{10}R^{11}$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^{10}_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^{10}$)、スルホキシド ($-S(O)R^{10}$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^{10}$)、スルホニル ($-S(O)_2R^{10}$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^{10}R^{11}$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^{10})_2$)、イミノ ($-C=NR^{10}R^{11}$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシシ及びボラジンからなる群から選択される供

与作用又は受容作用を有する置換基；又は $S i R^{10} R^{11} R^{12}$ である）
の少なくとも1種の化合物を含む、有機電子デバイス。

【請求項2】

Yが、ピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系からなる群から選択される、請求項1に記載の有機電子デバイス。

【請求項3】

Yが、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル、フェナントロリニル、及び $S i R^{10} R^{11} R^{12}$ からなる群から
10 選択される、請求項1に記載の有機電子デバイス。

【請求項4】

Yが、ピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される5～30個の環原子を有するヘテロアリアル；又は $S i R^{10} R^{11} R^{12}$ であり；且つ

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が、

それぞれ独立して $C_6 \sim C_{30}$ -アリアルである、請求項1に記載の有機電子デバイス。

【請求項5】

Yが、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、及びジベンゾチエニルからなる群から選択される請求項4に記載の有機電子デバイス。
20

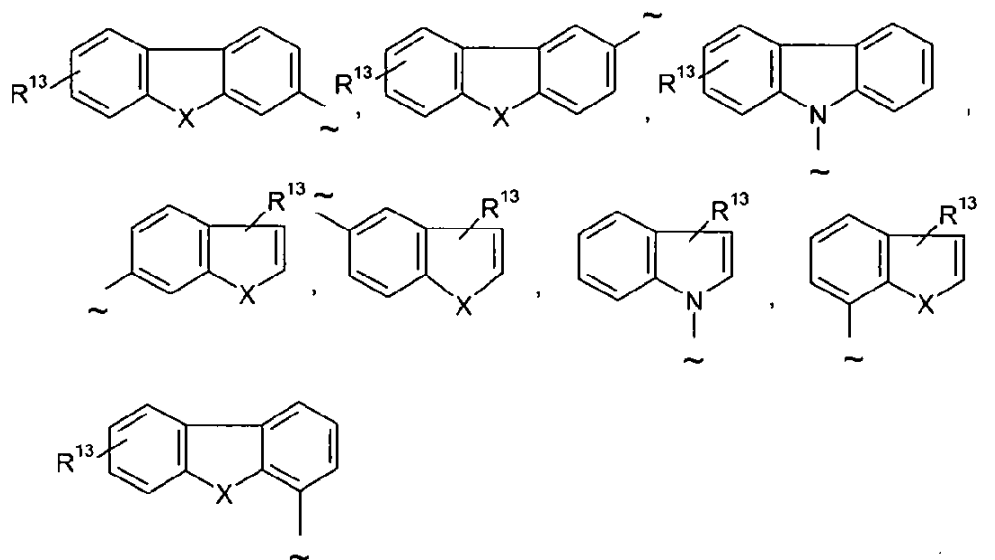
【請求項6】

Yが、ピロリル、フラニル、チエニル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル及び $S i P h_3$ からなる群から選択される、請求項4に記載の有機電子デバイス。

【請求項7】

Yが以下の式

【化2】



及び $S i P h_3$ からなる群から選択され、
その際、

10

20

30

40

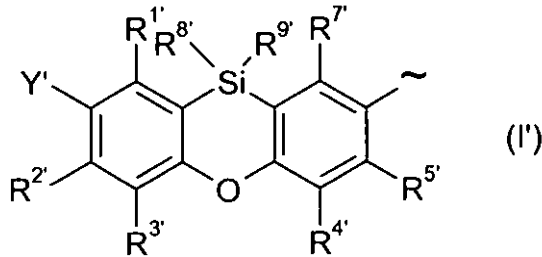
50

Xは、 NR^{10} 、O又はSであり、

R^{10} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ -シクロアルキル、3～20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有するヘテロアリール、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキル})_3$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}\text{-アリール})_3$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールオキシであり、且つ

R^{13} は、H又は式(I')

【化3】



10

20

のフェノキサシリンニルであり、

その際、置換基 Y' 、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{8'}$ 及び $\text{R}^{9'}$ は、独立して、式(I)のフェノキサシリン誘導体における置換基 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 及び R^9 と同じ意味を有し、

且つ記号「 \sim 」は、「 \sim 」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する、請求項1～6のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

【請求項8】

R^8 及び R^9 が、

それぞれ独立して $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール又は5～30個の環原子を有するヘテロアリールである、請求項1～6のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

30

【請求項9】

R^8 及び R^9 が同一である、請求項1～6のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

【請求項10】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ水素であるか又は R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ水素であり且つ R^3 及び R^4 がそれぞれ独立して $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ -シクロアルキル、3～20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、ハロゲン、 CN 、 SiR^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 又はジフェニルアミノである、請求項1～6のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

40

【請求項11】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^7 が水素であり、且つ

R^6 がピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される5～30個の環原子を有するヘテロアリール；又は SiR^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} であり；且つ

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が、

それぞれ独立して $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールである、請求項1～6のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

【請求項12】

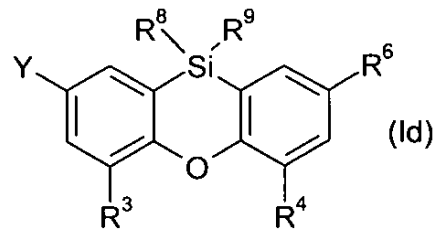
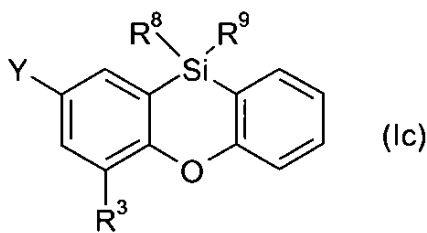
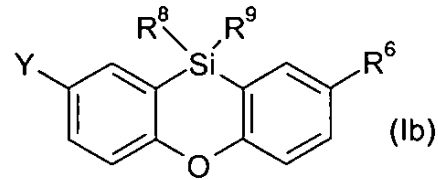
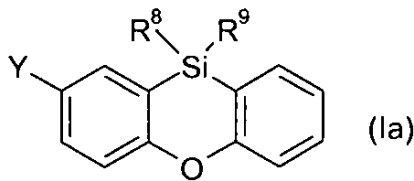
50

R⁶ が、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニルからなる群から選択される、請求項 11 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 13】

式 (I) の化合物が、以下の式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 及び (Id)

【化 4】



(式中、

Y 及び R⁶ は、

それぞれ独立してピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される 5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル；又は SiR¹⁰R¹¹R¹² であり；

R³ 及び R⁴ は、

それぞれ独立して C₁ ~ C₂₀-アルキル、C₃ ~ C₂₀-シクロアルキル、3 ~ 20 個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、C₆ ~ C₃₀-アリアル、5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 C₁ ~ C₄-アルキル、又はハロゲンであり；且つ

R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は、

それぞれ独立して C₆ ~ C₃₀-アリアルであり；

且つ

R⁸ 及び R⁹ は、

それぞれ独立して C₆ ~ C₃₀-アリアル又は 5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアルである) の化合物から選択される、請求項 10 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 14】

Y 及び R⁶ が、それぞれ独立して、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニルからなる群から選択される、請求項 13 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 15】

有機電子デバイスが有機発光ダイオード (OLED) である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

アノード A n 及びカソード K a 並びにアノード A n とカソード K a との間に配置された発光層 E、さらに任意に正孔 / 励起子の少なくとも 1 つのブロッキング層、電子 / 励起子の少なくとも 1 つのブロッキング層、少なくとも 1 つの正孔注入層、少なくとも 1 つの正孔伝導層、少なくとも 1 つの電子注入層及び少なくとも 1 つの電子伝導層からなる群から選択される少なくとも 1 つの更なる層を含む請求項 15 に記載の有機発光ダイオードであって、式 (I) の少なくとも 1 つの化合物が、発光層 E に及び / 又は更なる層の少なくとも 1 つに存在する、請求項 15 に記載の有機発光ダイオード。

【請求項 17】

式 (I) の化合物が、ホスト材料、電子 / 励起子輸送材料、正孔 / 励起子輸送材料、正孔 / 励起子ブロック材料、電子 / 励起子ブロック材料、正孔 / 励起子注入材料及び / 又は電子 / 励起子注入材料として利用される、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

10

【請求項 18】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に規定される式 (I) の少なくとも 1 つの化合物を含む発光層、電子 / 励起子輸送層、正孔 / 励起子輸送層、正孔 / 励起子ブロッキング層、電子 / 励起子ブロッキング層、正孔 / 励起子注入層及び / 又は電子 / 励起子注入層。

【請求項 19】

請求項 15 に記載の少なくとも 1 つの有機発光ダイオードを含む、据置型視覚表示装置、及び移動型視覚表示装置、照明装置；キーボード；衣服；家具又は壁紙からなる群から選択されるデバイス。

20

【請求項 20】

前記据置型視覚表示装置が、コンピュータ、テレビの視覚表示装置、プリンタ、キッチン家電及び広告パネルの視覚表示装置、照明、情報パネルからなる群から選択される、請求項 19 に記載のデバイス。

【請求項 21】

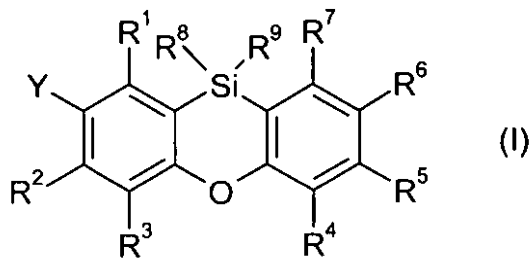
前記移動型視覚表示装置が、スマートフォン、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、MP3 プレーヤー、車での視覚表示装置、及びバスや電車での行先表示からなる群から選択される、請求項 19 に記載のデバイス。

【請求項 22】

下記式 (I) で表される化合物：

30

【化 5】



40

(式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、それぞれ独立して水素、C₁ ~ C₂₀-アルキル、C₃ ~ C₂₀-シクロアルキル、3 ~ 20 個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、C₆ ~ C₃₀-アリール、5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリール、又は C₁ ~ C₂₀-アルコキシ、C₆ ~ C₃₀-アリエールオキシ、C₁ ~ C₂₀-アルキルチオ、C₆ ~ C₃₀-アリールチオ、SiR¹⁰R¹¹R¹²、ハロゲン基、ハロゲン化された C₁ ~ C₂₀-アルキル基、カルボニル(-C=O(R¹⁰))、カルボニルチオ(-C=O(SR¹⁰))、カルボニルオキシ(-C=

50

$O(OR^{10})$ 、オキシカルボニル($-OC=O(R^{10})$)、チオカルボニル($-SC=O(R^{10})$)、アミノ($-NR^{10}R^{11}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C=O(NR^{10})$)、 $-NR^{10}C=O(R^{11})$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^{10})_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^{10})_2$)、ホスフィン($-PR^{10}R^{11}$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^{10}_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^{10}$)、スルホキシド($-S(O)R^{10}$)、スルホネート($-S(O)_2OR^{10}$)、スルホニル($-S(O)_2R^{10}$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^{10}R^{11}$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-OB(OR^{10})_2$)、イミノ($-C=NR^{10}R^{11}$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシシ及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基であるか；

10

又は2つの隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 又は R^7 基は、それぞれの場合に、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらに炭素原子と一緒に、N、O及びPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有してよく、その際、環は、非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員環~12員環に縮合されてよく；

R^8 及び R^9 は、

それぞれ独立して C_1 ~ C_{20} -アルキル、 C_3 ~ C_{20} -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 C_6 ~ C_{30} -アリーール又は5~30個の環原子を有するヘテロアリーールであり；

20

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、

それぞれ独立して C_1 ~ C_{20} -アルキル、 C_3 ~ C_{20} -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 C_6 ~ C_{30} -アリーール、5~30個の環原子を有するヘテロアリーール、 $-O-Si(C_1$ ~ C_{20} -アルキル) $_3$ 、 $-O-Si(C_6$ ~ C_{30} -アリーール) $_3$ 、 C_1 ~ C_{20} -アルコキシ又は C_6 ~ C_{30} -アリーールオキシであるか；

又は2つの隣接する R^{10} 及び R^{11} 、 R^{10} 及び R^{12} 、又は R^{11} 及び R^{12} 基は、それらが結合される原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらには R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} 基が結合される原子と一緒に、専ら炭素原子又はN、O及びPから選択される1つ以上の更なるヘテロ原子を有してよく、その際、環は非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員~12員環に縮合されてよく(但し、 $-NR^{10}C=O(R^{11})$ については、隣接する R^{10} 及び R^{11} 基は、それらが結合される原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらには R^{10} 又は R^{11} 基が結合される原子と一緒に、専ら炭素原子又はN、O及びPから選択される1つ以上の更なるヘテロ原子を有してよく、その際、環は非置換であり及び/又は更に非置換の3員~12員環に縮合されてよい)；

30

Y は、 C_2 ~ C_{20} -アルキル、 C_3 ~ C_{20} -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 C_6 ~ C_{30} -アリーール、5~30個の環原子を有するヘテロアリーール；又は C_1 ~ C_{20} -アルコキシ、 C_6 ~ C_{30} -アリーールオキシ、 C_1 ~ C_{20} -アルキルチオ、 C_6 ~ C_{30} -アリーールチオ、 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 C_1 ~ C_{20} -アルキル基、カルボニル($-CO(R^{10})$)、カルボニルチオ($-C=O(SR^{10})$)、カルボニルオキシ($-C=O(OR^{10})$)、オキシカルボニル($-OC=O(R^{10})$)、チオカルボニル($-SC=O(R^{10})$)、アミノ($-NR^{10}R^{11}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C=O(NR^{10})$)、 $-NR^{10}C=O(R^{11})$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^{10})_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^{10})_2$)、ホスフィン($-PR^{10}R^{11}$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^{10}_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^{10}$)、スルホキシド($-S(O)R^{10}$)、スルホネート($-S(O)_2OR^{10}$)、スルホニル($-S(O)_2R^{10}$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^{10}R^{11}$)、 NO_2 、ボロン酸エス

40

50

テル($-OB(OR^{10})_2$)、イミノ($-C=NR^{10}R^{11}$)、ボラン基、スタナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシ及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基；又は $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ である)。

【請求項 2 3】

Y が、ピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される 5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル；又は $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ である、請求項 2 2 に記載の化合物。

【請求項 2 4】

Y が、ピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される 5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル；又は $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ であり；且つ

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が、

それぞれ独立して $C_6 \sim C_{30}$ -アリアルである、請求項 2 2 に記載の化合物。

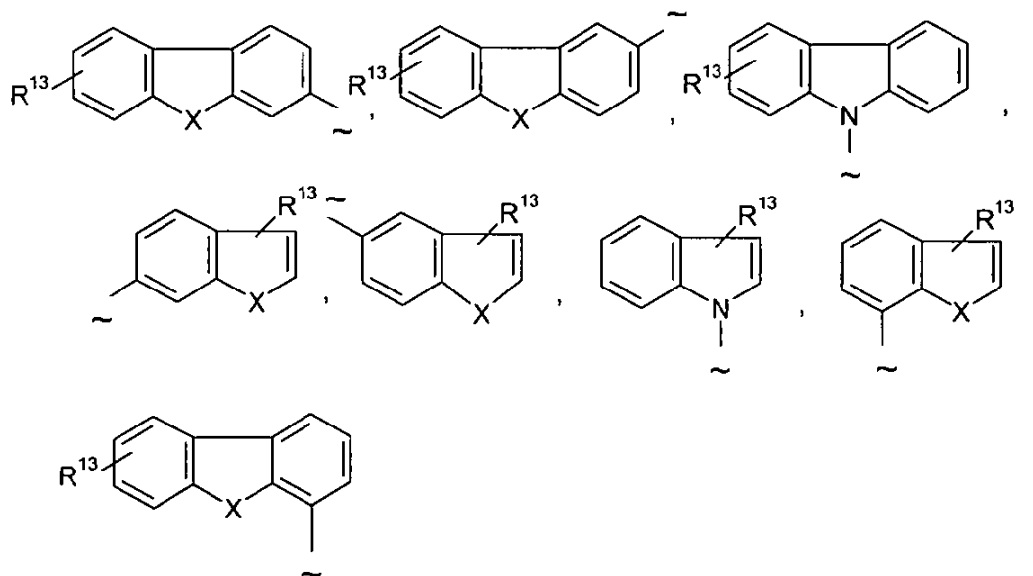
【請求項 2 5】

Y が、ピロリル、フラニル、チエニル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル及び $SiPh_3$ からなる群から選択される、請求項 2 4 に記載の化合物。

【請求項 2 6】

Y が以下の式

【化 6】



及び $SiPh_3$ からなる群から選択され、
その際、

X は、 NR^{10} 、O 又は S であり、

R^{10} は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3 ~ 20 個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリアル、5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリアル)_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ又は $C_6 \sim C_{30}$ -アリアルオキシであ

10

20

30

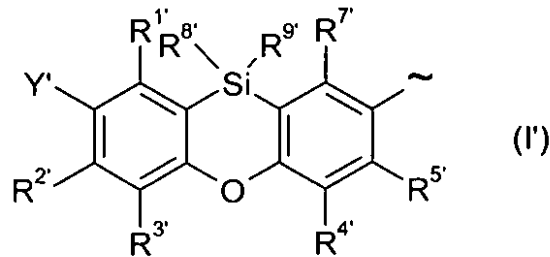
40

50

り、且つ

R^{1-3} は、H又は式(I')

【化7】



10

のフェノキサシリニルであり、

その際、置換基 Y' 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 及び $R^{9'}$ は、独立して、式(I)のフェノキサシリン誘導体における置換基 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 及び R^9 と同じ意味を有し、

且つ記号「~」は、「~」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する、請求項22~25のいずれか一項に記載の化合物。

20

【請求項27】

R^8 及び R^9 が、

それぞれ独立して $C_6 \sim C_{30}$ -アリール又は5~30個の環原子を有するヘテロアリールである、請求項22~25のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項28】

R^8 及び R^9 が同一である、請求項22~25のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項29】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ水素であるか又は R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ水素であり且つ R^3 及び R^4 がそれぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ハロゲン、CN、SiR¹⁰R¹¹R¹²、P(O)Ph₂ 又はジフェニルアミノである、請求項22~25のいずれか一項に記載の化合物。

30

【請求項30】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^7 が水素であり、且つ

R^6 がピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される5~30個の環原子を有するヘテロアリール；又はSiR¹⁰R¹¹R¹²であり；且つ

40

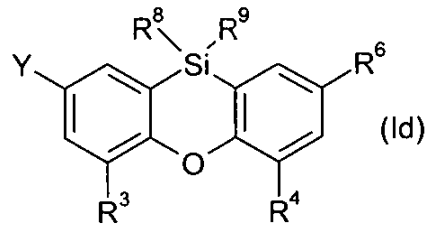
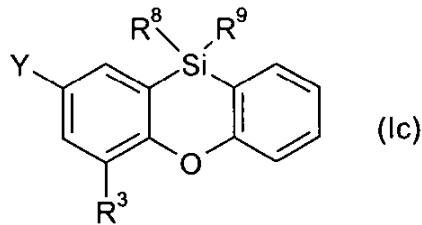
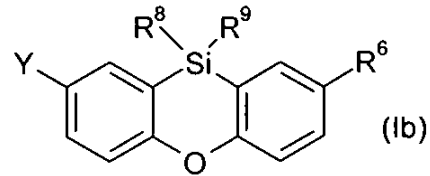
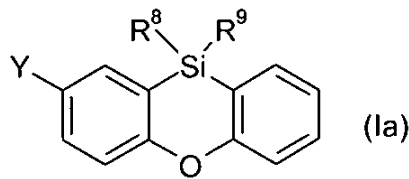
R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が、

それぞれ独立して $C_6 \sim C_{30}$ -アリールである、請求項22~25のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項31】

以下の式(Ia)、(Ib)、(Ic)及び(Id)

【化 8】



(式中、

Y 及び R⁶ は、

それぞれ独立してピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される 5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル；又は SiR¹⁰R¹¹R¹² であり；

R³ 及び R⁴ は、

それぞれ独立して C₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、3 ~ 20 個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、C₆ ~ C₃₀ - アリアル、5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアル、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 C₁ ~ C₄ - アルキル、又はハロゲンであり；且つ

R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は、

それぞれ独立して C₆ ~ C₃₀ - アリアルであり；

且つ

R⁸ 及び R⁹ は、

それぞれ独立して C₆ ~ C₃₀ - アリアル又は 5 ~ 30 個の環原子を有するヘテロアリアルである)

から選択される式で表される、請求項 27 に記載の化合物。

【請求項 32】

前記のピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系が、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、及びジベンゾチエニルからなる群から選択される請求項 23 又は 24 に記載の化合物。

【請求項 33】

前記のピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系が、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、及びジベンゾチエニルからなる群から選択される請求項 30 に記載の化合物。

【請求項 34】

前記のピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系が、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、及びジベンゾチエニルからなる群から選択

10

20

30

40

50

される請求項 31 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、有機エレクトロニクス用途、特に有機発光ダイオード（OLED）に関し、有機太陽電池（有機薄膜太陽電池）又はスイッチング素子、例えば、有機トランジスタ、例えば、少なくとも1つの置換フェノキサシリン誘導体を含む、有機FET（電界効果トランジスタ）及び有機TFT（薄膜トランジスタ）に関し、少なくとも1つの置換フェノキサシリン誘導体を含む、有機半導体層、ホスト材料、電子/正孔/励起子ブロッキング材料又は電子/正孔注入材料に関し、該置換フェノキサシリン誘導体を有機エレクトロニクス用途に、有機発光ダイオード（その際、少なくとも1つの置換フェノキサシリン誘導体が、電子/正孔/励起子ブロッキング層、電子/正孔注入層及び/又は発光層に存在する）に、少なくとも1つの置換フェノキサシリン誘導体を含む、発光層、電子/正孔/励起子ブロッキング層及び電子/正孔注入層に用いる使用に関し、そして本発明による少なくとも1つの有機発光ダイオード、少なくとも1つの発光層、少なくとも1つの電子/正孔/励起子ブロッキング層及び/又は少なくとも1つの電子/正孔注入層を含む、据置型視覚表示装置、例えば、コンピュータ、テレビの視覚表示装置、プリンタ、キッチン家電及び広告パネルの視覚表示装置、照明、情報パネル、及び移動型視覚表示装置、例えば、スマートフォン、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、車での視覚表示装置、及びバスや電車での行先表示；照明装置；キーボード；衣服；家具；及び壁紙からなる群から選択されるデバイスに関する。

10

20

【0002】

有機エレクトロニクスは、ポリマー又は小さい有機化合物を含む電子回路を使用するエレクトロニクスのサブフィールドである。有機エレクトロニクスの使用分野は、ポリマー又は小さい有機化合物を、有機発光ダイオード（OLED）に用いる使用、有機太陽電池（有機薄膜太陽電池）に用いる使用及び有機トランジスタなどのスイッチング素子、例えば、有機FET及び有機TFTに用いる使用である。

【0003】

従って、好適な新規の有機材料を使用することにより、有機エレクトロニクスに基づいた様々な新たなタイプの部品、例えば、ディスプレイ、センサ、トランジスタ、データストア又は光電池を提供することができる。これは、薄型、軽量、軟質で、且つ低コストで生産可能な新規な用途の開発を可能にする。

30

【0004】

本発明による好ましい使用の分野は、比較的小さな有機化合物を有機発光ダイオードに用いる使用である。

【0005】

有機発光ダイオード（OLED）は、それらが電氣的励起によって励起されたときに発光する材料の特性を利用する。OLEDは、フラット視覚表示装置を製造するための陰極線管及び液晶ディスプレイの代替として特に重要である。非常にコンパクトな設計と本質的に低電力消費のために、OLEDを含むデバイスは、携帯用途に、例えば、スマートフォン、携帯電話、ラップトップ型コンピュータ等の用途に、及び照明用に特に適している。

40

【0006】

OLEDが作動する方法の基本原則とOLEDの適した構造（層）は、例えば、WO 2005/113704号及び本願明細書に引用されている文献に詳述されている。

【0007】

使用される発光物質（発光体）は、蛍光物質（蛍光発光体）並びに、燐光物質（燐光発光体）であってよい。燐光発光体は通常、有機金属錯体であり、一重項発光を示す蛍光発光体とは対照的に、三重項発光を示す（M.A. Baldowら, Appl. Phys. Lett. 1999年, 75,

50

4~6頁)。量子力学的な理由で、燐光発光体が使用される時に、4倍までの量子効率、エネルギー効率及び電力効率が可能である。

【0008】

特に興味深いものは、低い使用電圧、高い効率、高い効力、熱応力に対する高い抵抗性及び長い稼働寿命を有する有機発光ダイオードである。

【0009】

実際に前述の特性を実行するためには、適切な発光材料を提供することが必要であるだけでなく、OLED(相補材料)の他の要素もまた、適切なデバイス構造内で互いにバランスを取らなければならない。かかるデバイス構造は、例えば、実際の発光体が分散形で存在する特定のホスト(マトリックス)材料を含み得る。更に、この構造はブロッカー材料を含んでよく、正孔ブロッカー、励起子ブロッカー及び/又は電子ブロッカーがデバイス構造中に存在することが可能である。追加的に又は代替的に、デバイス構造は、正孔注入材料及び/又は電子注入材料及び/又は電荷輸送材料、例えば、正孔輸送材料及び/又は電子輸送材料を更に含んでよい。実際の発光体と組み合わせて使用される前述の材料の選択は、効率と耐用年数などのパラメータに、並びにOLEDの使用及び動作電圧に有意な影響を及ぼす。

10

【0010】

従来技術は、OLEDの異なる層に使用するための多くの様々な材料を提案している。

【0011】

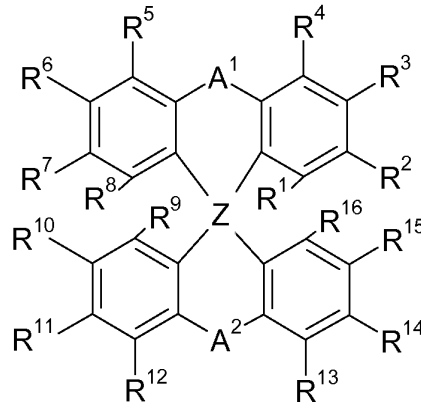
フェノキサシリンを有機エレクトロニクス用途に用いる使用は、少数の先行技術文献に一般論として記載されているだけである。

20

【0012】

JP-A2003096072号とEP1341403A1号は、以下の式

【化1】



30

(式中、ZはC又はSiであり、且つA1及びA2は、それぞれ、単結合の、置換又は非置換のアルキル鎖、エーテル鎖、チオエーテル酸、ケトン鎖及び置換又は非置換のアミノ鎖から選択される)

のスピロ化合物をOLEDに用いる使用に関する。

40

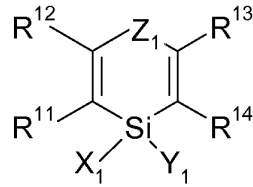
【0013】

JP-A2003096072号によれば、スピロ化合物は、OLEDにおいて発光物質として使用されている。

【0014】

JP-A2004253298号は、高い効率と長い耐久年数を有する均一な白色の発光有機電界発光素子に関する。JP-A2004253298号によるOLEDは、多くの異なる化合物から選択される蛍光性化合物を含む。蛍光性化合物は、例えば、以下の式

【化2】



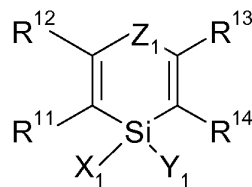
(式中、 Z_1 は $CR^{15}R^{16}$ 、 O 、 S 及び $SiR^{17}R^{18}$ から選択される)
の化合物であってよい。

10

【0015】

JP-A2003243178号は、高い発光輝度と耐久性を有するOLEDに関する。
OLEDは、以下の式

【化3】



20

(式中、 Z_1 は $CR^{15}R^{16}$ 、 O 、 S 及び $SiR^{17}R^{18}$ から選択される)
の少なくとも1種の化合物を含む。

【0016】

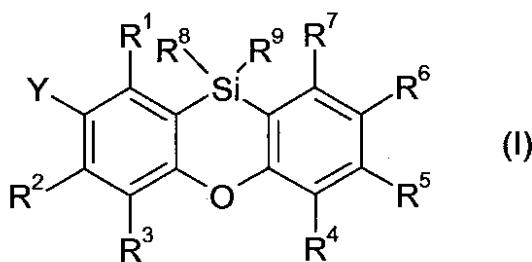
従来技術に対して、本発明の課題は、有機エレクトロニクス用途、例えば、OLED、
特にOLED用の、有機太陽電池及びスイッチング素子での用途のための新規なデバイス
構造を提供することであり、該構造は、OLEDの性能の改善のための材料、特にOLE
D用の、有機太陽電池及びスイッチング素子を含む。新規なデバイス構造に適した材料は
、良好な可用性と安定性を有するものであり、OLEDの場合、OLEDに使用される発
光体と組み合わせて、OLEDにおいて高い効率及び長い寿命及び低い駆動電圧をもたら
す。更に具体的には、本出願の課題は、OLED、有機太陽電池及びスイッチング素子、
特にOLEDにおいて長い寿命をもたらす材料を提供することである。更に、高い効率と
色純度を有するOLEDが提供されるべきである。

30

【0017】

この課題は、有機エレクトロニクス用途、特に有機発光ダイオード(OLED)、有機
太陽電池、又はスイッチング素子、好ましくは、以下の式(I)

【化4】



40

(式中、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、

50

それぞれ独立して水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル(-CO(R^{10}))、カルボニルチオ(-C=O(SR^{10}))、カルボニルオキシ(-C=O(OR^{10}))、オキシカルボニル(-OC=O(R^{10}))、チオカルボニル(-SC=O(R^{10}))、アミノ(-NR¹⁰R¹¹)、OH、擬ハロゲン基、アミド(-C=O(NR¹⁰))、-NR¹⁰C=O(R^{11})、ホスホネート(-P(O)(OR^{10})₂)、ホスフェート(-OP(O)(OR^{10})₂)、ホスフィン(-PR¹⁰R¹¹)、ホスフィンオキシド(-P(O)R¹⁰₂)、スルフェート(-OS(O)₂OR¹⁰)、スルホキシド(-S(O)R¹⁰)、スルホネート(-S(O)₂OR¹⁰)、スルホニル(-S(O)₂R¹⁰)、スルホンアミド(-S(O)₂NR¹⁰R¹¹)、NO₂、ボロン酸エステル(-OB(OR^{10})₂)、イミノ(-C=NR¹⁰R¹¹)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシ及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基であるか；

又は2つの隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 又は R^7 基は、それぞれの場合に、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一置換又は多置換であってよく、さらに炭素原子と一緒に、N、O及びPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有してよく、その際、環は、非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員環~12員環に縮合されてよく；

R^8 及び R^9 は、

それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール又は5~30個の環原子を有するヘテロアリールであり；

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、

それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、-O-Si($C_1 \sim C_{20}$ -アルキル)₃、-O-Si($C_6 \sim C_{30}$ -アリール)₃、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ又は $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシであるか；

又は2つの隣接する R^{10} 及び R^{11} 、 R^{10} 及び R^{12} 又は R^{11} 及び R^{12} 基は、それらが結合される原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらには R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} 基が結合される原子と一緒に、専ら炭素原子又はN、O及びPから選択される1つ以上の更なるヘテロ原子を有してよく、その際、環は非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員~12員環に縮合されてよく；

Yは、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル(-CO(R^{10}))、カルボニルチオ(-C=O(SR^{10}))、カルボニルオキシ(-C=O(OR^{10}))、オキシカルボニル(-OC=O(R^{10}))、チオカルボニル(-SC=O(R^{10}))、アミノ(-NR¹⁰R¹¹)、OH、擬ハロゲン基、アミド(-C=O(NR¹⁰))、-NR¹⁰C=O(R^{11})、ホスホネート(-P(O)(OR^{10})₂)、ホスフェート(-OP(O)(OR^{10})₂)、ホスフィン(-PR¹⁰R¹¹)、ホスフィンオキシド(-P(O)R¹⁰₂)、スルフェート(-OS(O)₂OR¹⁰)、スルホキシド(-S(O)R¹⁰)、スルホネート(-S(O)₂OR¹⁰)、スルホニル(-S(O)

10

20

30

40

50

$_2 R^{10}$)、スルホンアミド ($-S(O)_2 NR^{10} R^{11}$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^{10})_2$)、イミノ ($-C=NR^{10} R^{11}$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシン及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基；好ましくはピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮合環系、例えば、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される5～30個の環原子を有するヘテロアリール；又は $SiR^{10} R^{11} R^{12}$ である)

10

の少なくとも1種の化合物を含む、有機発光ダイオード (O L E D) の提供によって達成される。

【0018】

本発明の文脈において、「有機エレクトロニクス用途」は「有機電子デバイス」を意味する。

【0019】

少なくとも1つの置換基 Y によって置換された式 (I) のフェノキサシリン誘導体を使用することによって、有機エレクトロニクス用途、特に O L E D、有機太陽電池及びスイッチング素子、好ましくは、長い寿命、低い駆動電圧及び高い効率を有する O L E D が得られる。更に、本発明によって使用される式 (I) のフェノキサシリン誘導体を有する O L E D では、効率と色純度の損失をもたらす、問題の凝集及び励起錯体の形成が回避される。従って、本発明によって、高効率で且つ高い色純度の長寿命の O L E D 又は長寿命の有機太陽電池及びスイッチング素子を提供することが可能である。

20

【0020】

式 (I) のフェノキサシリン誘導体が、電荷キャリア輸送及び注入性能が要求される用途、特に、有機エレクトロニクスでの用途、例えば、スイッチング要素、例えば、有機トランジスタ、例えば、有機 F E T (電界効果トランジスタ) 及び有機 T F T (薄膜トランジスタ)、有機太陽電池及び有機発光ダイオード (O L E D) から選択される用途に特に適しており、O L E D 中の式 (I) のフェノキサシリン誘導体は特に、ホスト (マトリックス) 材料として、好ましくは発光層において及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子輸送材料として及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子ブロッキング材料として及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子注入材料として、特に燐光発光体と組み合わせると有機半導体層としての使用に適していることが判明した。

30

【0021】

「電子 / 正孔 / 励起子輸送材料」若しくは層、「電子 / 正孔 / 励起子ブロッキング材料」若しくは層及び「電子 / 正孔 / 励起子注入材料」若しくは層との用語の下では、これは「電子 / 励起子輸送材料」若しくは層又は「正孔 / 励起子輸送材料」若しくは層であると理解されるべきであり；「電子 / 励起子ブロッキング材料」若しくは層又は「正孔 / 励起子ブロッキング材料」若しくは層は、それぞれ、「電子 / 励起子注入材料」若しくは層又は「正孔 / 励起子注入材料」若しくは層であると理解されるべきである。

40

【0022】

式 (I) のフェノキサシリン誘導体を O L E D に用いる使用の場合、良好な効率及び長寿命を有し且つ特に低い使用及び動作電圧で作動し得る O L E D が得られる。更に、O L E D は高い色純度を有する。式 (I) のフェノキサシリン誘導体は、特に、ホスト (マトリックス) 及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子輸送材料、電子 / 正孔 / 励起子ブロッキング材料及び / 又は青色、緑色及び赤色用の、特に青色発光体、例えば、薄青色又は濃青色発光体用の電子 / 正孔注入材料としての使用に適しており、これらは特にリン光発光体である。高い三重項エネルギーレベルの式 (I) のフェノキサシリン誘導体は、光だけでなく濃青色の励起子を発光層内に十分に閉じ込める。従って、高効率の青色発光 O L E D が、式

50

(I)のフェノキサシリン誘導体を利用することによって得られる。更に、式(I)のフェノキサシリン誘導体は、スイッチング要素及び有機太陽電池から選択される有機エレクトロニクス用途において、ホスト(マトリックス)及び/又は電子/正孔/励起子輸送材料、電子/正孔/励起子ブロッキング材料及び/又は電子/正孔注入材料として使用され得る。

【0023】

本発明によって使用される式(I)のフェノキサシリン誘導体は、好ましくは、OLEDの発光層E又は任意の他の層においてホスト(マトリックス)材料として、好ましくは発光層Eにおけるホスト(マトリックス)材料として、電子/正孔/励起子輸送材料として、電子/正孔/励起子ブロッカーとして又は電子/正孔/励起子注入材料として使用され得る。対応するOLEDの層は、当業者に知られており、例えば、WO2005/113704号又はWO2005/019373号に記載されている。本発明によって使用される式(I)のフェノキサシリン誘導体を、ホスト(マトリックス)材料として又は電子/正孔/励起子輸送材料として使用することが好ましい。

10

【0024】

$C_1 \sim C_{20}$ -アルキルは、1~20個の炭素原子を有する置換又は非置換アルキル基を意味することが理解されている。 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基が好ましく、特に $C_1 \sim C_6$ -アルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖状又は分枝鎖状又は環状のいずれかであってよく、ここで、環状アルキル基の場合、アルキル基は少なくとも3個の炭素原子を有する。更に、アルキル基は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、ハロゲン、好ましくはF、同様に置換又は非置換であってよい $C_6 \sim C_{30}$ -アリアルからなる群から選択される1つ以上の置換基によって置換されてよい。好適なアリアル置換基及び好適なアルコキシ及びハロゲン置換基は、以下に記載されている。好適なアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル及びオクチルであり、更に上記の $C_6 \sim C_{30}$ -アリアル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ及び/又はハロゲン、特にFによって置換されたアルキルの誘導体、例えば、 CF_3 である。これは、上記の基のn-異性体及び分枝鎖状の異性体の両方、例えば、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、3,3-ジメチルブチル、3-エチルヘキシル等を含む。好ましいアルキル基はメチル、エチル、tert-ブチル及び CF_3 である。

20

【0025】

同様に非置換であるか又はアルキル基について記載された上記の基によって置換されてよい、好適な環状アルキル基($C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル)の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル及びシクロデシルである。これらは場合により多環式環系、例えば、フルオレニル、デカリニル、ノルボルニル、ボルナニル又はアダマンチルであってもよい。

30

【0026】

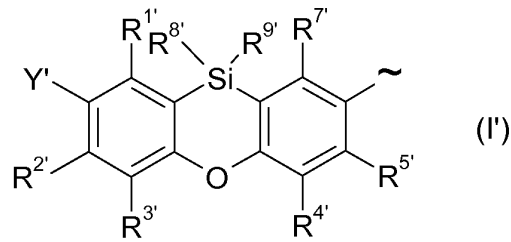
3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキルは、上記のシクロアルキルから誘導された3~20個の環原子を有する置換又は非置換のヘテロシクロアルキルを意味するものと理解されており、その際、シクロアルキル基本骨格中の環原子のうち少なくとも1つの原子はヘテロ原子によって置換されている。好ましいヘテロ原子はN、O、Si及びSである。好ましいヘテロシクロアルキル基は、ピロリジニル、テトラヒドフリル、テトラヒドロチエニル、ピペリジル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、ピペラジニル、モルホリニル、アザシリニル、オキサシリニルなどの系から選択される基本骨格を有する。これらは場合により多環系を形成するために縮合されてもよく、例えば、1つ又は2つの6員の芳香族基に縮合されてよい。好適な縮合系は、例えば、フェノキサシリニル又はフェナザシリニルである。基本骨格は、1つ、2つ以上又は全ての置換可能な位置で置換されてよく、好適な置換基は、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリアルの定義の下で以下に記載されたものと同じである。しかしながら、ヘテロシクロアルキル基は、好ましくは、非置換であるか又は前述の置換基のうちの1つによって置換されている。

40

【0027】

50

好ましいフェノキサシリニル基は、以下の式 (I')
【化5】



(式中、置換基 Y'、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{7'}、R^{8'} 及び R^{9'} は、独立して、式 (I) のフェノキサシリニル誘導体における置換基 Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸ 及び R⁹ と同じ意味を有する) の基である。

【0028】

記号「~」は、「~」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する。

【0029】

好適な C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ及び C₁ ~ C₂₀ - アルキルチオ基は、それに応じて前述の C₁ ~ C₂₀ - アルキル基を誘導する。例として、ここでは、OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉ 及び OC₈H₁₇、さらにはSCH₃、SC₂H₅、SC₃H₇、SC₄H₉ 及び SC₈H₁₇ が挙げられる。C₃H₇、C₄H₉ 及び C₈H₁₇ としては、n - 異性体及び分枝鎖状異性体の両方、例えば、イソプロピル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル及び 2 - エチルヘキシルが挙げられる。特に好ましいアルコキシ又はアルキルチオ基は、メトキシ、エトキシ、n - オクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ及び SCH₃ である。

【0030】

本出願の文脈において好適なハロゲン基又はハロゲン置換基は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくはフッ素、塩素及び臭素、更に好ましくはフッ素及び塩素、最も好ましくはフッ素である。

【0031】

本出願の文脈における好適な擬ハロゲン基は、CN、SCN、OCN、N₃ 及び SeCN であり、好ましいのは CN 及び SCN である。非常に特に好ましいのは CN である。

【0032】

本発明において、C₆ ~ C₃₀ - アリールは、環ヘテロ原子を全く含まない単環式、二環式又は三環式の芳香族化合物から誘導された基を意味する。系が単環系ではない場合、飽和形態 (パーヒドロ形態) 又は部分不飽和形態 (例えば、ジヒドロ形態又はテトラヒドロ形態) は、「アリール」と呼ばれる場合、第 2 の環についても可能であるが、但し、特定の形態が公知で且つ安定であることを条件とする。換言すれば、本発明における「アリール」との用語は、例えば、両方の又は 3 つ全ての基が芳香族である二環式又は三環式基、たった 1 つの環が芳香族である二環式又は三環式基、さらに 2 つの環が芳香族である三環式基を含む。アリールの例は、フェニル、ナフチル、インダニル、1, 2 - ジヒドロナフテニル、1, 4 - ジヒドロナフテニル、インデニル、アントラセニル、フェナントレニル、又は 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフチルである。特に好ましいのは、C₆ ~ C₁₀ - アリール基、例えば、フェニル又はナフチルであり、非常に特に好ましいのは、C₆ - アリール基、例えば、フェニルである。

【0033】

C₆ ~ C₃₀ - アリール基は、非置換であるか又は 1 つ以上の更なる基によって置換されてよい。好適な更なる基は、C₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、3 ~ 20 個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、C₆ ~ C₃₀ - アリール又は供与作用又は受容作用を有する置換基からなる群から選択され、供与作用又は受容作用を有す

10

20

30

40

50

る好適な置換基は以下に記載されている。C₆ ~ C₃₀ - アリール基は、好ましくは非置換であるか又は1つ以上のC₁ ~ C₂₀ - アルコキシ基、CN、CF₃、F又はアミノ基（好適なR¹⁰及びR¹¹基が上記されている、NR¹⁰R¹¹）によって置換されている。最も好ましいのは、非置換のフェニル又はフェノキサシリニル基で置換されたフェニルであり、それによって好ましいフェノキサシリニル基は、上記の式(I')のフェノキサシリニル基である。

【0034】

好適なC₆ ~ C₃₀ - アリールオキシ基、C₆ ~ C₃₀ - アルキルチオ基は、前述のC₆ ~ C₃₀ - アリール基からそれに応じて誘導されている。特に好ましいのは、フェノキシ及びフェニルチオである。

【0035】

5 ~ 30個の環原子を有するヘテロアリールは、前述のアリールから誘導される、非置換又は置換の、単環式、二環式又は三環式のヘテロ芳香族を意味し、その際、アリール基本骨格中の少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子によって置換されていることが理解されている。好ましいヘテロ原子はN、O、Si及びSである。ヘテロアリール基は、更に好ましくは5 ~ 13個の環原子を有する。特に好ましくは、ヘテロアリール基の基本骨格は、ピリジン及び5員のヘテロ芳香族、例えば、チオフェン、ピロール、イミダゾール、シロール又はフランなどの系から選択される。これらの基本骨格は任意に1つ又は2つの6員の芳香族基に縮合されてよい。好適な縮合ヘテロ芳香族は、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾフリル、ジベンゾフリル又はジベンゾチオフェニルである。基本骨格は、1つ、2つ以上又は全ての置換可能な位置で置換されてよく、好適な置換基はC₆ ~ C₃₀ - アリールの定義の下で既に記載されているものと同じである。しかしながら、ヘテロアリール基は好ましくは非置換であるか又はフェノキサシリニル基で置換されており、それによって好ましいフェノキサシリニル基は、前述の式(I')のフェノキサシリニル基である。好適なヘテロアリール基は、例えば、ピリジン-2-イル、ピリジン-3-イル、ピリジン-4-イル、チオフェン-2-イル、チオフェン-3-イル、ピロール-2-イル、ピロール-3-イル、フラン-2-イル、フラン-3-イル及びイミダゾール-2-イル、さらに対応するベンゾ縮合基、特に、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾフリル、ジベンゾフリル又はジベンゾチオフェニルである。更に好ましいヘテロアリール基は、式(I)の化合物の特定の基の議論の下で後述されている。

【0036】

本出願の文脈において、供与作用又は受容作用を有する基は、以下の基を意味するものと理解されている：

C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ、C₆ ~ C₃₀ - アリールオキシ、C₁ ~ C₂₀ - アルキルチオ、C₆ ~ C₃₀ - アリールチオ、SiR¹⁰R¹¹R¹²、ハロゲン基、ハロゲン化C₁ ~ C₂₀ - アルキル基、カルボニル(-CO(R¹⁰))、カルボニルチオ(-C=O(SR¹⁰))、カルボニルオキシ(-C=O(OR¹⁰))、オキシカルボニル(-OC=O(R¹⁰))、チオカルボニル(-SC=O(R¹⁰))、アミノ(-NR¹⁰R¹¹)、OH、擬ハロゲン基、アミド(-C=O(NR¹⁰))、-NR¹⁰C=O(R¹¹)、ホスホネート(-P(O)(OR¹⁰)₂)、ホスフェート(-OP(O)(OR¹⁰)₂)、ホスフィン(-PR¹⁰R¹¹)、ホスフィンオキシド(-P(O)R¹⁰₂)、スルフェート(-OS(O)₂OR¹⁰)、スルホキシド(-S(O)R¹⁰)、スルホネート(-S(O)₂OR¹⁰)、スルホニル(-S(O)₂R¹⁰)、スルホンアミド(-S(O)₂NR¹⁰R¹¹)、NO₂、ボロン酸エステル(-OB(OR¹⁰)₂)、イミノ基(-C=NR¹⁰R¹¹)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、及びボロン酸基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシ及びボラジン。

【0037】

供与作用又は受容作用を有する好ましい置換基は、以下のものからなる群から選択され

10

20

30

40

50

る：

$C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、更に好ましくはエトキシ又はメトキシ； $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、更に好ましくはフェニルオキシ； $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ （式中、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、好ましくはそれぞれ独立して置換又は非置換のアルキル又は置換又は非置換のフェニルであり；更に好ましくは、 R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} のうち少なくとも1つは置換又は非置換のフェニルであり；更に好ましくは、 R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} 基のうち少なくとも1つは置換されたフェニルであり、その際、好適な置換基は上記されている）；ハロゲン基、好ましくはF、Cl、Br、更に好ましくはF又はCl、最も好ましくはF、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、好ましくはハロゲン化 $C_1 \sim C_6$ - アルキル基、最も好ましくはフッ素化 $C_1 \sim C_6$ - アルキル基、例えば、 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 又は C_2F_5 ；アミノ、好ましくはジメチルアミノ、ジエチルアミノ又はジフェニルアミノ；OH、擬ハロゲン基、好ましくはCN、SCN又はOCN、更に好ましくはCN、 $-C(O)OC_1 \sim C_4$ - アルキル、好ましくは $-C(O)OMe$ 、 $P(O)R_2$ 、好ましくは $P(O)Ph_2$ 又は SO_2R_2 好ましくは SO_2Ph 。

10

【0038】

供与作用又は受容作用を有する非常に特に好ましい置換基は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ - アルキル、好ましくは CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、ハロゲン、好ましくはF、CN、 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、ジフェニルアミノ、 $-C(O)OC_1 \sim C_4$ - アルキル、好ましくは $-C(O)OMe$ 、 $P(O)Ph_2$ 、 SO_2Ph からなる群から選択される。

20

【0039】

供与作用又は受容作用を有する上記の基は、更に前述の基及び置換基も供与作用又は受容作用を有する可能性を除外することを意図するものではない。例えば、前述のヘテロアリール基も同様に、供与作用又は受容作用を有する基であり、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基は、供与作用を有する基である。

【0040】

前述の供与作用又は受容作用を有する基の中に記載された R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} 基はそれぞれ既に記載された定義を有し且つ以下に記載されている。

30

【0041】

好ましくは、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、更に好ましくはフェニルであり、これは更に一層好ましくは非置換である。

【0042】

式(I)のフェノキサシリン誘導体中の基Yは、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル、3～20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5～30個の環原子を有するヘテロアリール、又は $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル($-CO(R^{10})$)、カルボニルチオ($-C=O(SR^{10})$)、カルボニルオキシ($-C=O(OR^{10})$)、オキシカルボニル($-OC=O(R^{10})$)、チオカルボニル($-SC=O(R^{10})$)、アミノ($-NR^{10}R^{11}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C=O(NR^{10})$)、 $-NR^{10}C=O(R^{11})$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^{10})_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^{10})_2$)、ホスフィン($-PR^{10}R^{11}$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^{10}_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^{10}$)、スルホキシド($-S(O)R^{10}$)、スルホネート($-S(O)_2OR^{10}$)、スルホニル($-S(O)_2R^{10}$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^{10}R^{11}$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-OB(OR^{10})_2$)、イミノ($-C=NR^{10}R^{11}$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ポロキシ及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基であ

40

50

り；且つ

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリール)_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ又は $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ；好ましくは $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、更に好ましくはフェニルであるか；

又は2つの隣接する R^{10} 及び R^{11} 、 R^{10} 及び R^{12} 又は R^{11} 及び R^{12} 基は、それらが結合される原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一不飽和又は多不飽和であってよく、さらには R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} 基が結合される原子と一緒に、専ら炭素原子又はN、O及びPから選択される1つ以上の更なるヘテロ原子を有してよく、その際、環は非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員~12員環に縮合されてよい。

【0043】

好ましい、Yは、ピロリル、フラニル、チエニル；ピロリル、フラニル、チエニルのベンゾ縮環系、例えば、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、ピリジル、ピリミジル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、トリアゾリル及びフェナントロリニルからなる群から選択される5~30個の環原子を有するヘテロアリール；又は $SiR^{10}R^{11}R^{12}$ であり；且つ

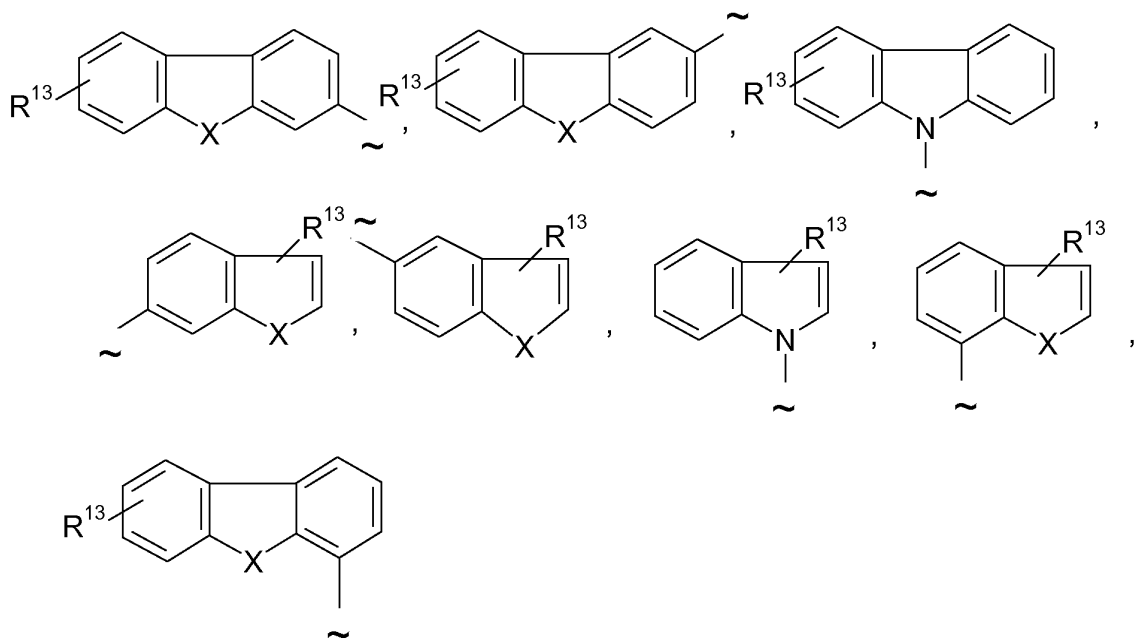
【0044】

更に好ましくは、Yは、非置換又は置換のピロリル、フラニル、チエニル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、イソインドリジニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル及び $SiPh_3$ からなる群から選択される。

【0045】

更に一層好ましくは、Yは以下の式

【化6】



及び $SiPh_3$ からなる群から選択され、その際、

10

20

30

40

50

XはNR¹⁰、O又はSであり、

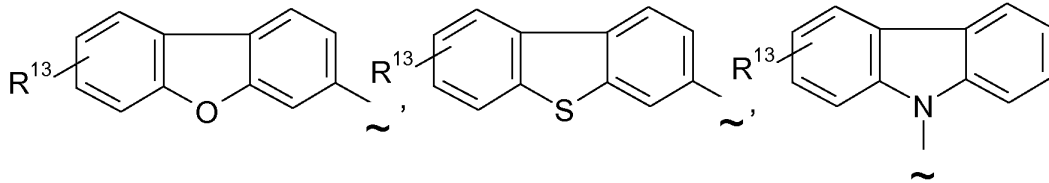
R¹⁰は、C₁～C₂₀-アルキル、C₆～C₃₀-アリール、5～30個の環原子を有するヘテロアリール、-O-Si(C₁～C₂₀-アルキル)₃、-O-Si(C₆～C₃₀-アリール)₃、C₁～C₂₀-アルコキシ又はC₆～C₃₀-アリールオキシ；好ましくはC₆～C₃₀-アリール、更に好ましくはフェニルであり、且つ

R¹³はH又は式(I')のフェノキサシリニル、好ましくはHである。

【0046】

記号「~」は、「~」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する。更に一層好ましくは、Yは以下の式

【化7】



10

及びSiPh₃からなる群から選択され、

その際、

R¹³はH又は式(I')のフェノキサシリニル、好ましくはHである。

20

【0047】

記号「~」は、「~」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する。

【0048】

式(I)のフェノキサシリニン中のR⁸及びR⁹はそれぞれ独立してC₁～C₂₀-アルキル、C₆～C₃₀-アリール、5～30個の環原子を有するヘテロアリールである。

【0049】

好ましくは、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立してC₆～C₃₀-アリール又は5～30個の環原子を有するヘテロアリールである。

【0050】

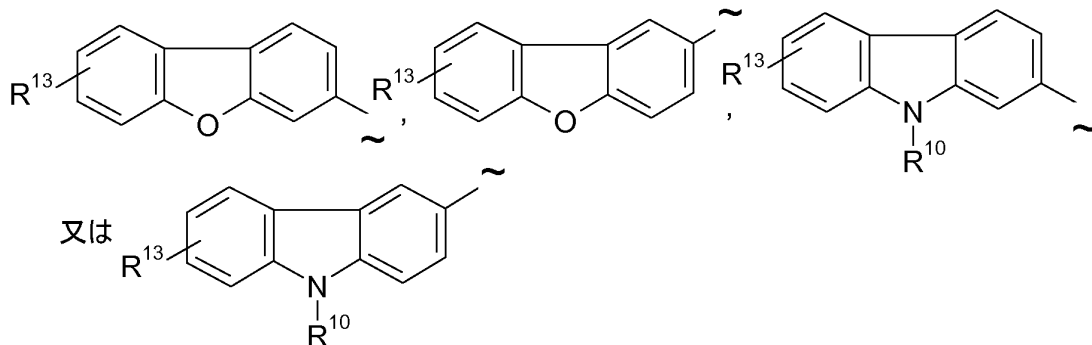
更に好ましくは、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立してフェニルであり、これは最も好ましくは非置換のジベンゾフラニル又はカルバゾリルである。

30

【0051】

更に一層好ましくは、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して非置換のフェニル、

【化8】



40

(式中、R¹⁰は、C₁～C₂₀-アルキル、C₆～C₃₀-アリール、5～30個の環原子を有するヘテロアリール、-O-Si(C₁～C₂₀-アルキル)₃、-O-Si(C₆～C₃₀-アリール)₃、C₁～C₂₀-アルコキシ又はC₆～C₃₀-アリールオキシ；好ましくはC₆～C₃₀-アリール、更に好ましくはフェニルであり、且つ

R¹³はH又は式(I')のフェノキサシリニル、好ましくはHである)

50

である。

【0052】

記号「 \sim 」は、「 \sim 」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する。好ましい実施態様では、式(I)の化合物中の R^8 及び R^9 は同一である。

【0053】

式(I)のフェノキサシリン誘導体における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 SiR^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル(-CO(R^{10}))、カルボニルチオ(-C=O(SR^{10}))、カルボニルオキシ(-C=O(OR 10))、オキシカルボニル(-OC=O(R^{10}))、チオカルボニル(-SC=O(R^{10}))、アミノ(-NR 10 R^{11})、OH、擬ハロゲン基、アミド(-C=O(NR 10))、-NR 10 C=O(R^{11})、ホスホネート(-P(O)(OR 10) $_2$)、ホスフェート(-OP(O)(OR 10) $_2$)、ホスフィン(-PR 10 R^{11})、ホスフィンオキシド(-P(O) R^{10} $_2$)、スルフェート(-OS(O) $_2$ OR 10)、スルホキシド(-S(O) R^{10})、スルホネート(-S(O) $_2$ OR 10)、スルホニル(-S(O) $_2$ R^{10})、スルホンアミド(-S(O) $_2$ NR 10 R^{11})、NO $_2$ 、ボロン酸エステル(-OB(OR 10) $_2$)、イミノ(-C=NR 10 R^{11})、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシ及びボラジンからなる群から選択される供与作用又は受容作用を有する置換基であるか；又は2つの隣接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 又は R^7 基は、それぞれの場合に、それらが結合される炭素原子と一緒に、合計3~12個の原子を有する環を形成し、その際、環は飽和又は一置換又は多置換であってよく、さらに炭素原子と一緒に、N、O及びPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有してよく、その際、環は、非置換又は一置換又は多置換であってよく及び/又は更に3員環~12員環に縮合されてよい。

【0054】

好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくはCF $_3$ 、CH $_2$ F、CHF $_2$ 、C $_2$ F $_5$ 、ハロゲン、好ましくはF、CN、 SiR^{10} R^{11} R^{12} 、ジフェニルアミノ又は-C(O)OC $_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは-C(O)OMe、P(O)Ph $_2$ 、SO $_2$ Phである。

【0055】

更に好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくはCF $_3$ 、CH $_2$ F、CHF $_2$ 、C $_2$ F $_5$ 、ハロゲン、好ましくはF、CN、 SiR^{10} R^{11} R^{12} 、P(O)Ph $_2$ 又はジフェニルアミノである。

【0056】

好ましい一実施態様では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ水素であるか又は R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 がそれぞれ水素であり且つ R^3 及び R^4 がそれぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくはCF $_3$ 、CH $_2$ F、CHF $_2$ 、C $_2$ F $_5$ 、ハロゲン、好ましくはF、CN

、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 又はジフェニルアミノであり、好ましくはメチル、フェニル、カルバゾリル、ジベンゾフリル、メトキシ、フェニルオキシ、 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、 F 、 CN 、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 又はジフェニルアミノである。 R^3 及び R^4 は同一又は異なってよい。

【0057】

更に好ましい一実施態様では、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 のうちの1つが、水素を除いて前述の意味を有し、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、好ましくは CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、ハロゲン、好ましくは F 、 CN 、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 又はジフェニルアミノであり且つ全ての他の基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は水素である。好ましくは、水素ではない基は基 R^6 である。更に好ましくは、基 R^6 は Y と同じ意味を有する。 Y について好ましい意味は、 R^6 についても好ましい意味である。 Y と R^6 は同一又は異なってよい。

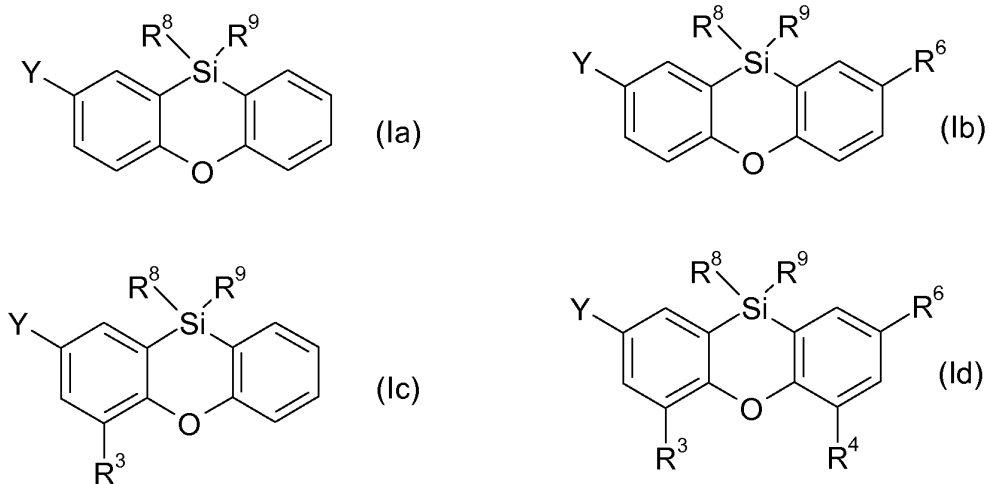
【0058】

更に好ましい実施態様では、 R^6 並びに R^3 及び R^4 は、水素を除いて、上記の意味を有し、好ましくは、 R^3 及び R^4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ -シクロアルキル、3~20個の環原子を有するヘテロシクロアルキル、5~30個の環原子を有するヘテロアリール、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、好ましくは CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、ハロゲン、好ましくは F 、 CN 、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 又はジフェニルアミノであり且つ全ての他の基 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^7 は水素である。 R^3 及び R^4 は同一又は異なってよい。更に好ましくは、基 R^6 は Y と同じ意味を有する。 Y について好ましい意味は、 R^6 についても好ましい意味である。 Y と R^6 は同一又は異なってよい。更に一層好ましくは、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、メチル、フェニル、カルバゾリル、ジベンゾフリル、メトキシ、フェニルオキシ、 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、 F 、 CN 、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 又はジフェニルアミノである。

【0059】

本発明の好ましい実施態様では、式(I)の化合物は、以下の式(Ia)、(Ib)、(Ic)及び(I d)

【化9】



(式中、基 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 及び Y は上記の意味を有し、好ましくは、基 R^6 は Y と同じ意味を有する)

の化合物から選択される。 Y について好ましい意味は、 R^6 についても好ましい意味であ

10

20

30

40

50

り、それによって式 (I b) 及び (I d) 中の Y と R⁶ は同一又は異なってよい。

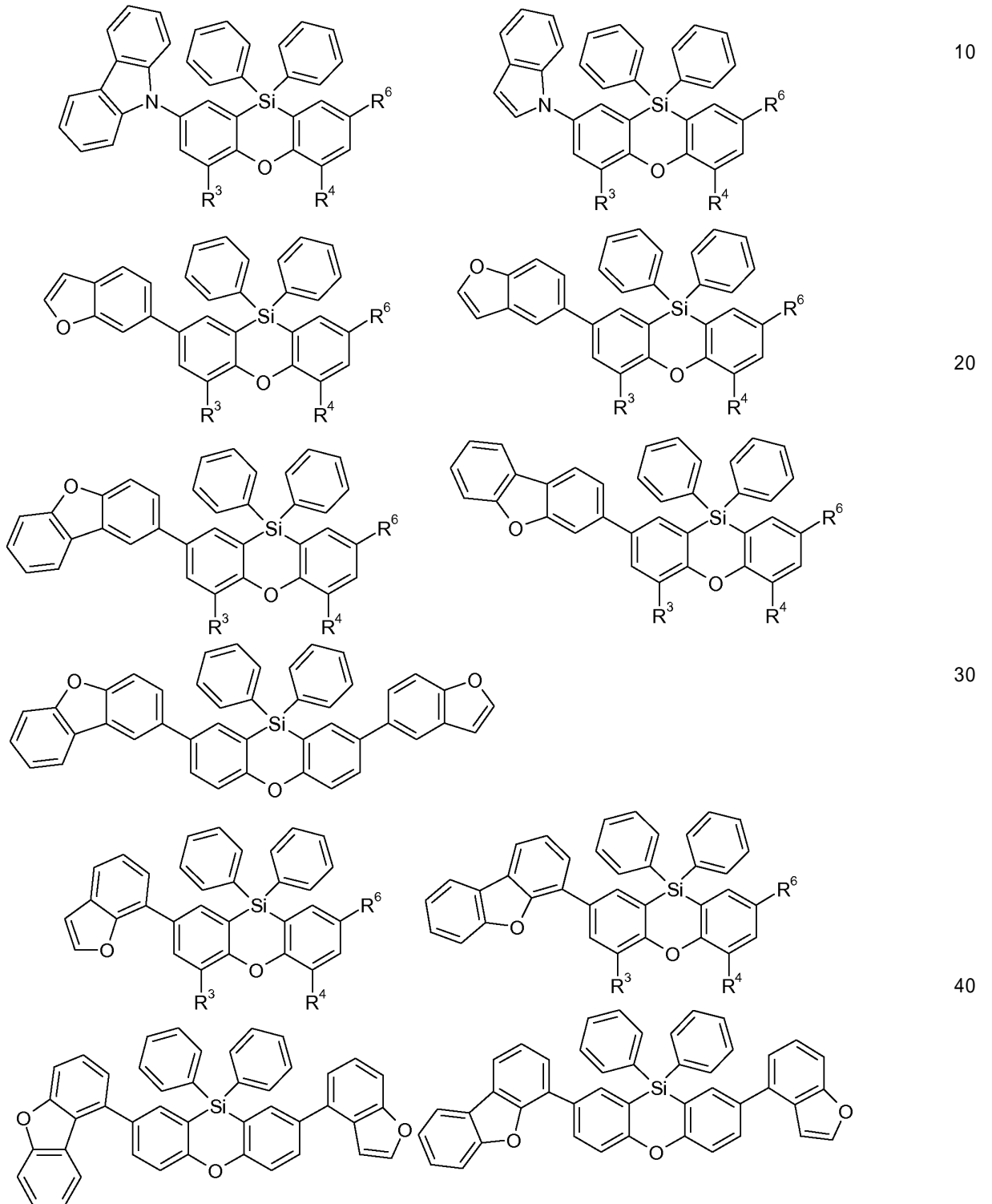
【 0 0 6 0 】

本発明の更に好ましい実施態様では、式 (I) の化合物は式 (I b) 及び (I d) の化合物から選択される。

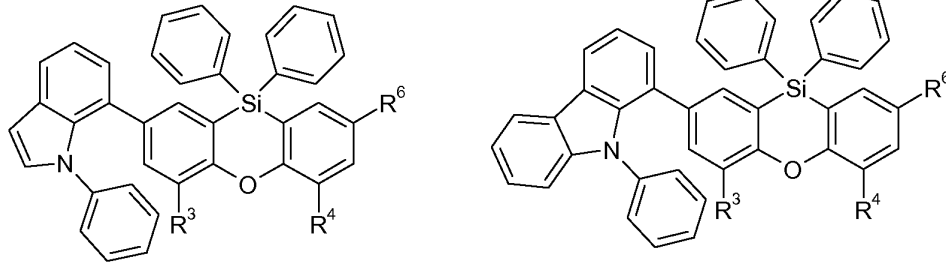
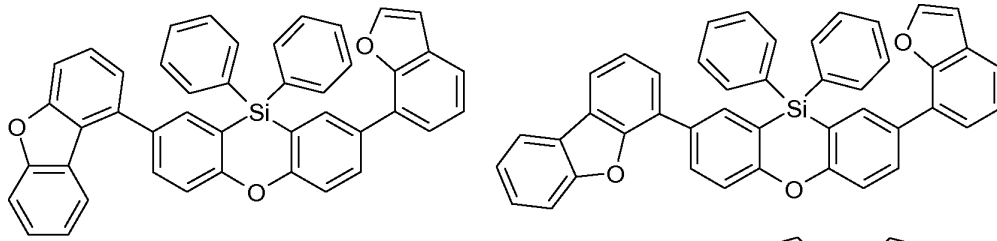
【 0 0 6 1 】

式 (I) の最も好ましい化合物の例は、

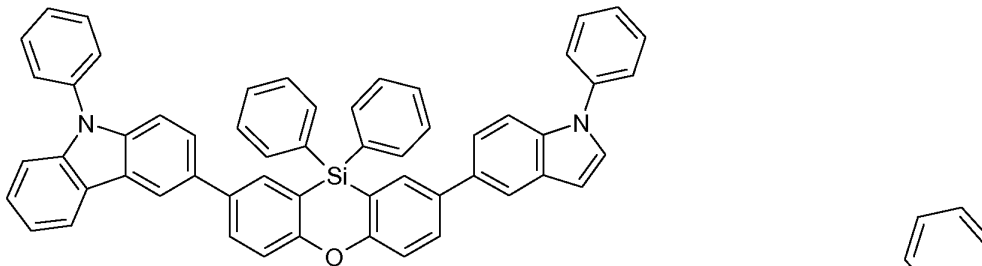
【 化 1 0 】



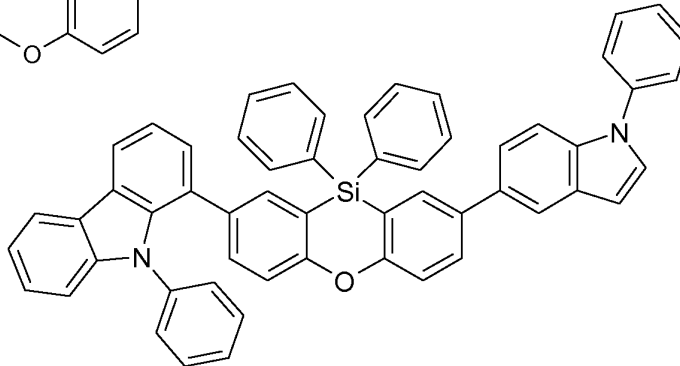
【化 1 1】



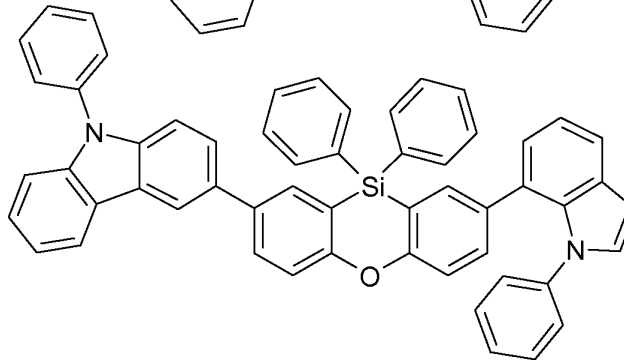
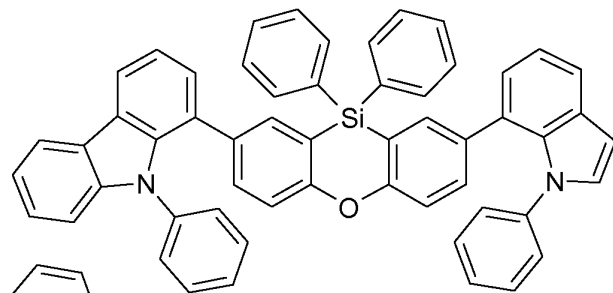
10



20

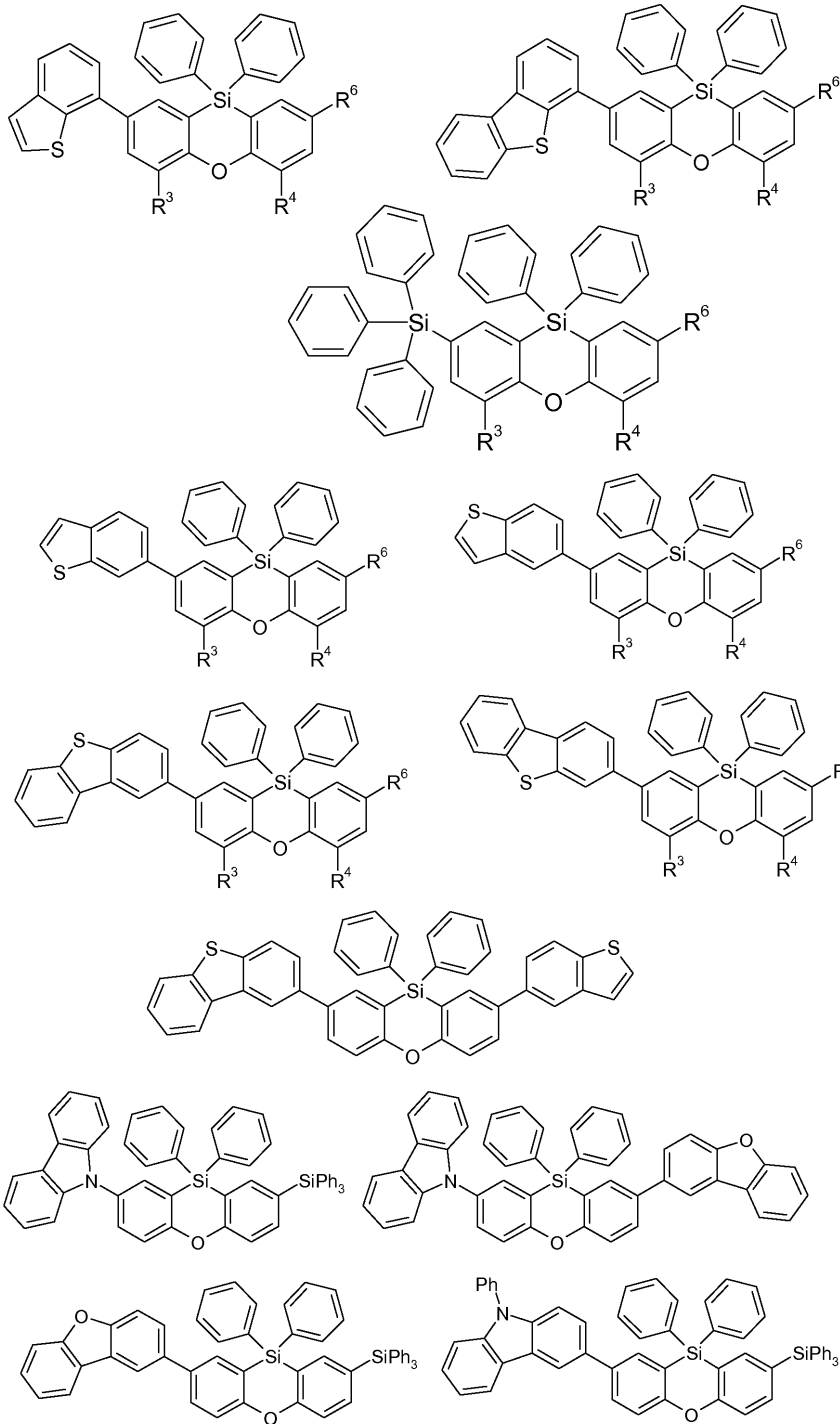


30



40

【化 1 2】

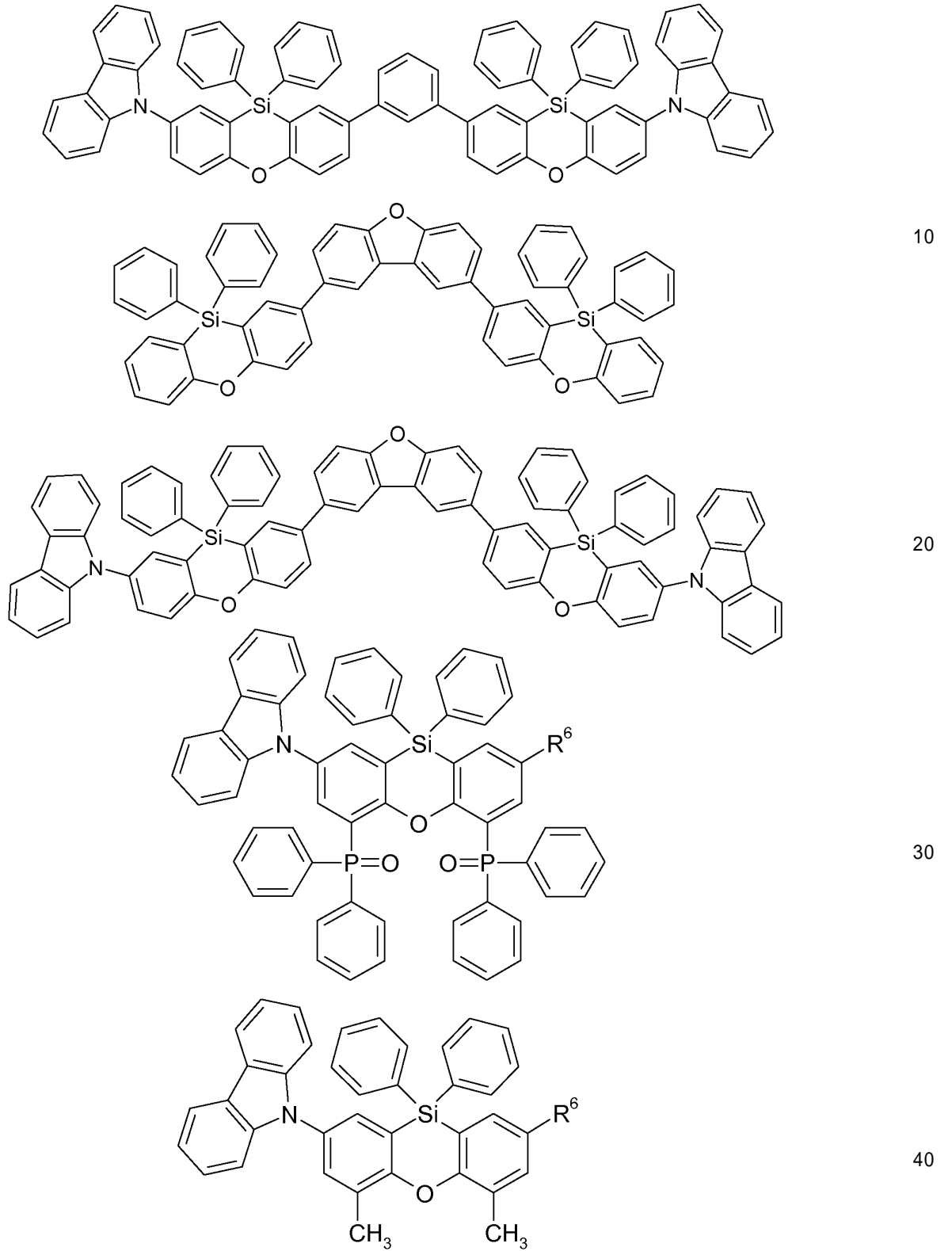


10

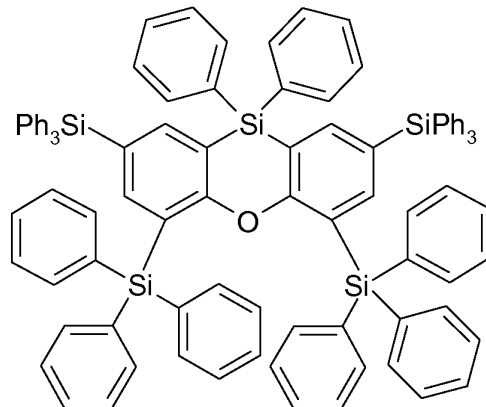
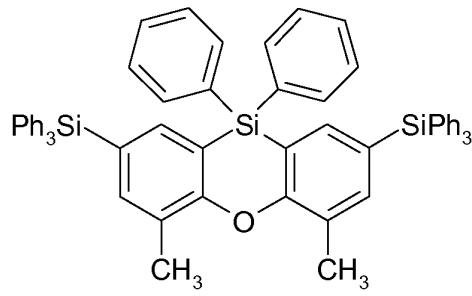
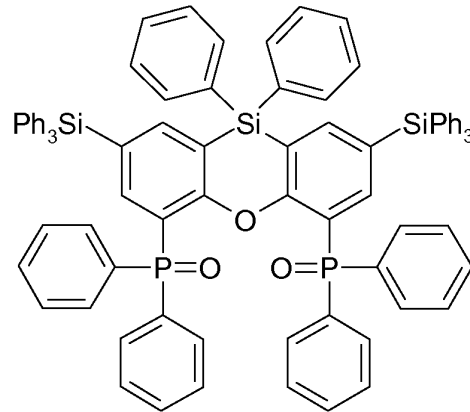
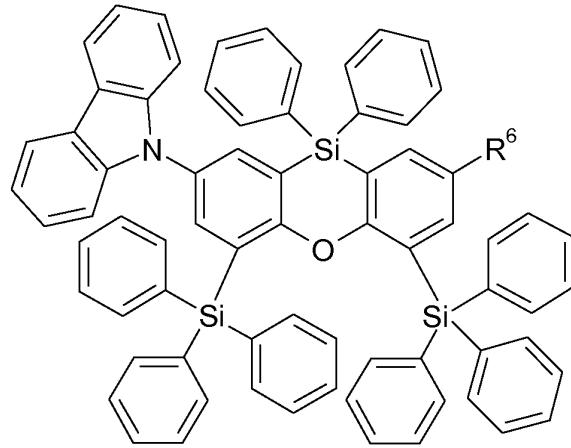
20

30

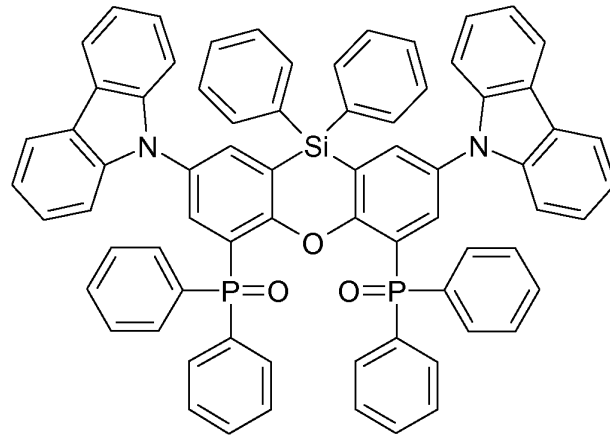
【化 1 3】



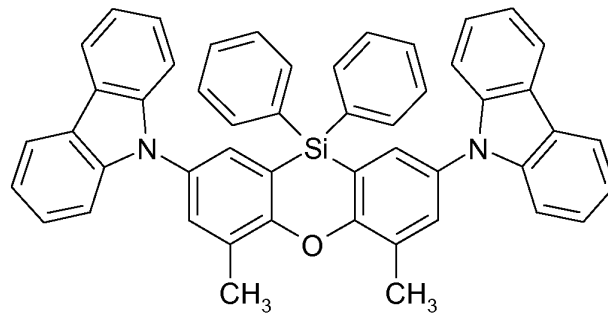
【化 1 4】



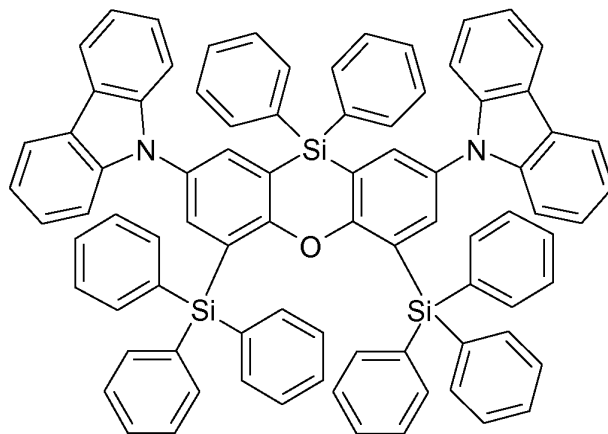
【化 1 5】



10



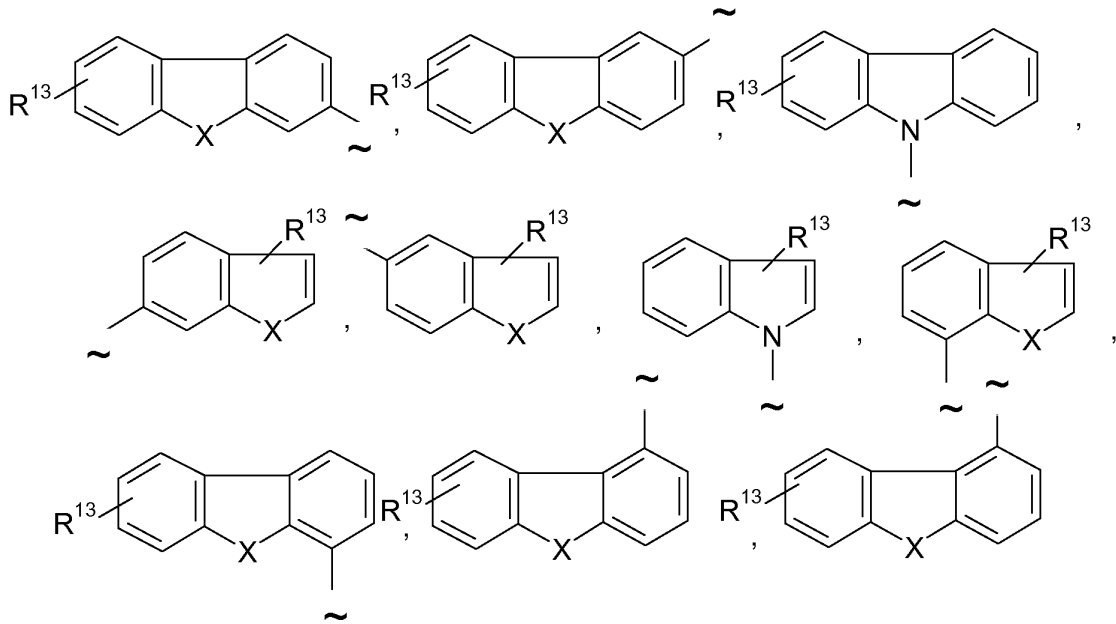
20



30

(式中、
R⁶ は水素、

【化16】



10

及び SiPh_3 からなる群から選択され、
その際、

20

X は NPh、O 又は S であり、

R³、R⁴ はそれぞれ互いに独立してメチル、フェニル、カルバゾリル、ジベンゾフリル、メトキシ、フェニルオキシ、CF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅、F、CN、SiR¹⁰R¹¹R¹²、P(O)Ph₂ 又はジフェニルアミノであり、且つ R¹³ は H 又は式 (I') のフェノキサシリニル、好ましくは H である)

【0062】

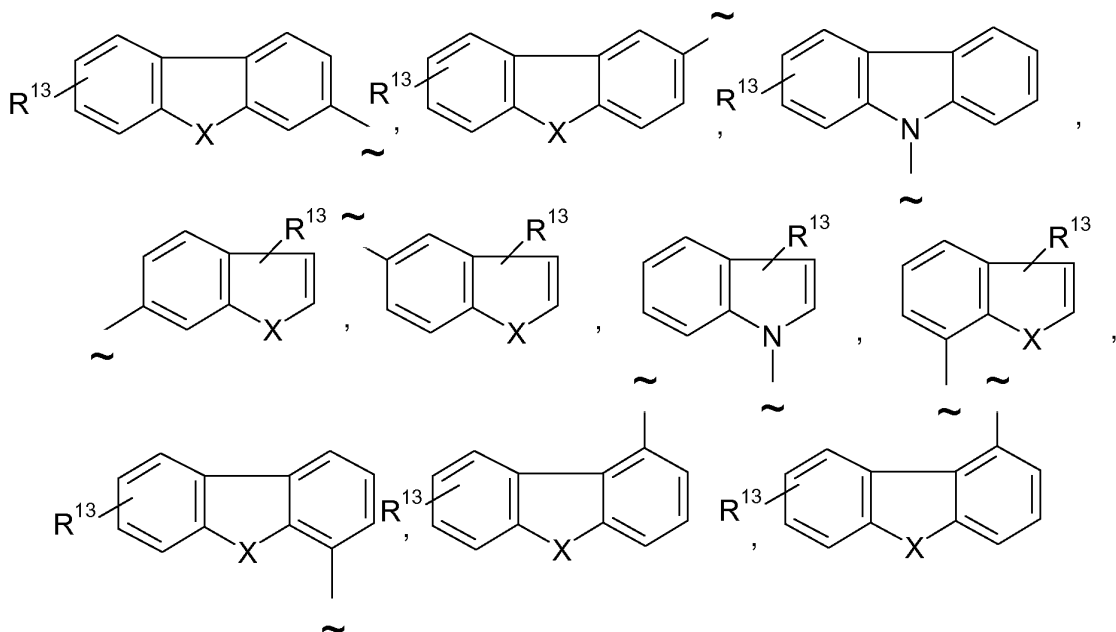
記号「~」は、「~」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する。

【0063】

好ましくは、R⁶ は以下の式

30

【化17】



40

50

及び $S i P h_3$ からなる群から選択され、
その際、

XはNPh又はOであり、且つ

R^{1-3} はH又は式(I')のフェノキサシリニル、好ましくはHである。

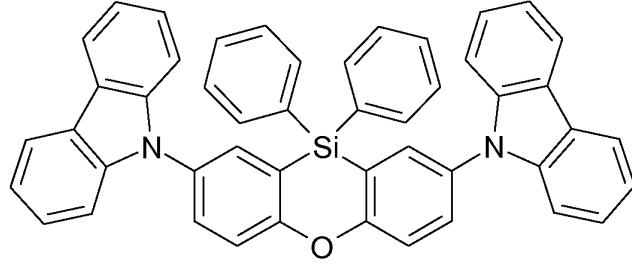
【0064】

記号「~」は、「~」でマークされた位置に結合部位が存在することを意味する。

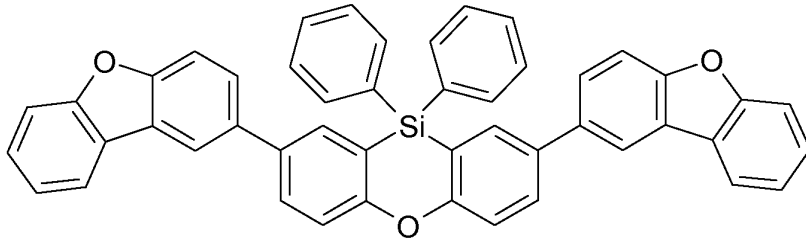
【0065】

式(I)の最も好ましい化合物は

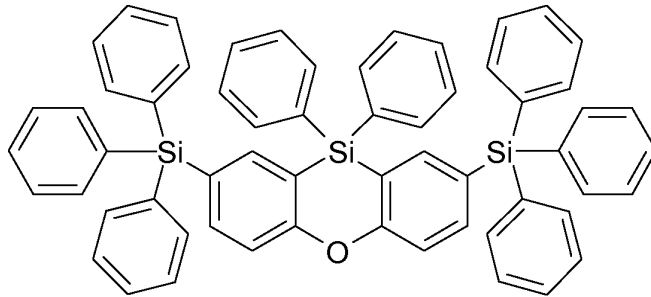
【化 1 8】



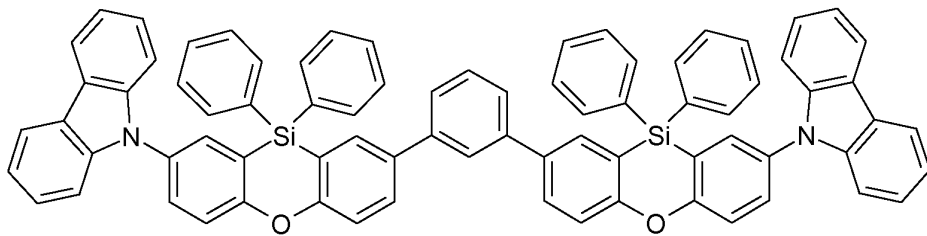
10



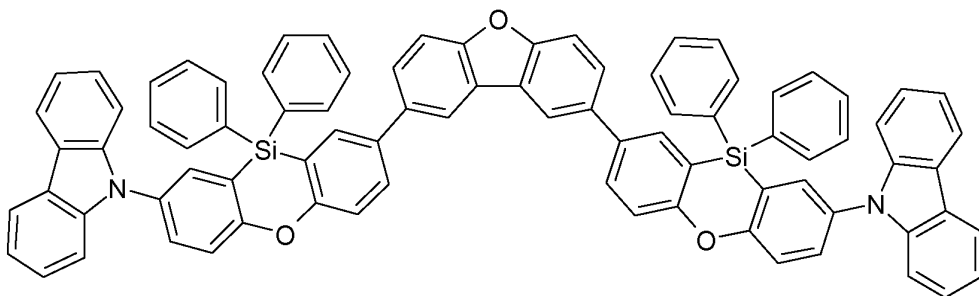
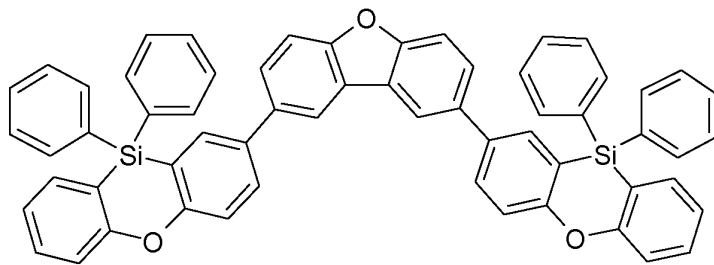
20



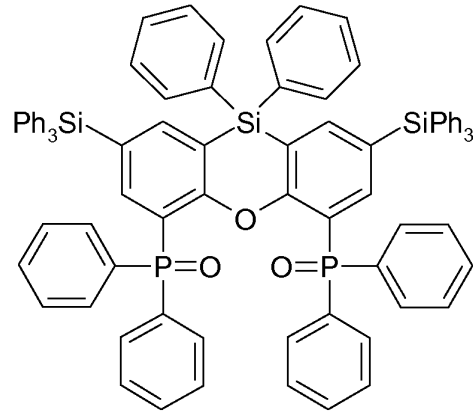
30



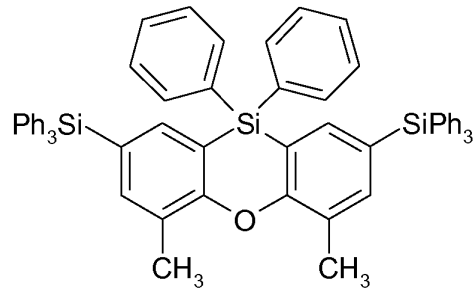
40



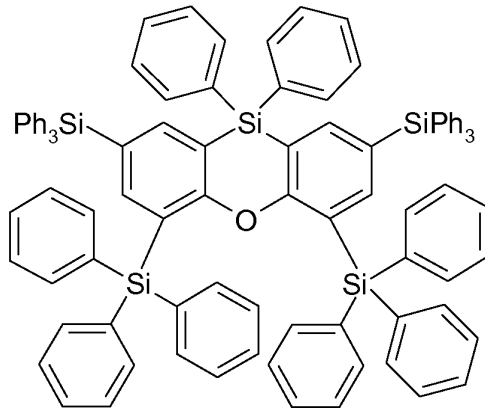
【化 1 9】



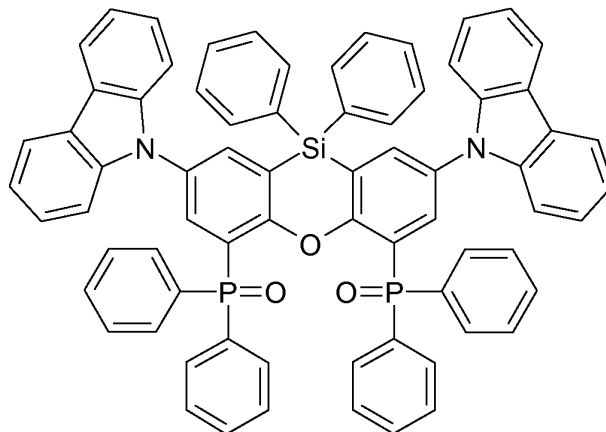
10



20

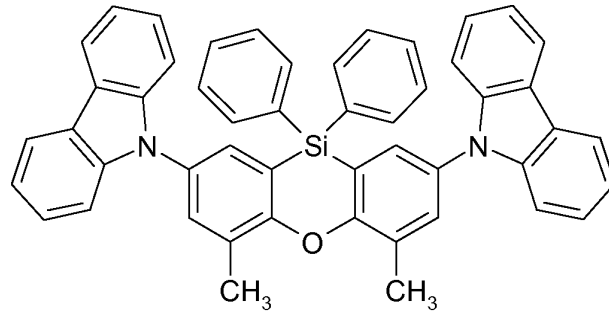


30

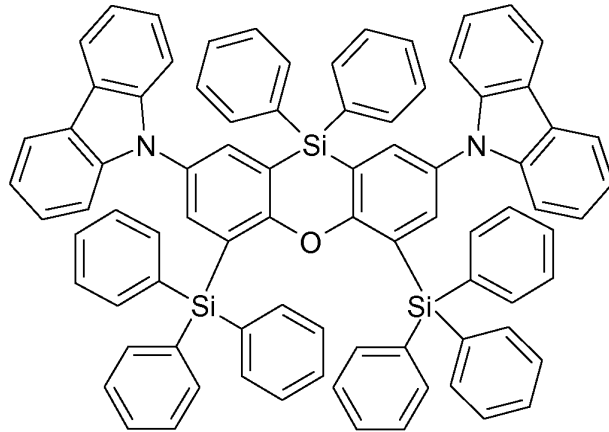


40

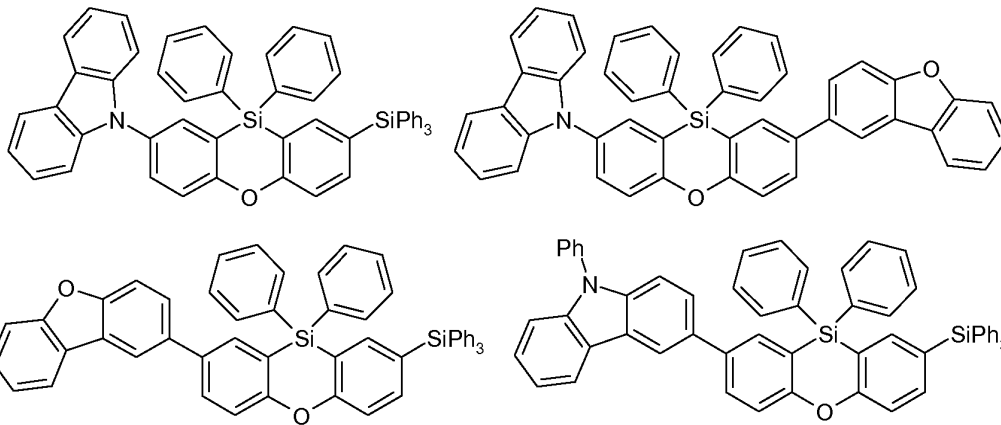
【化20】



10



20



30

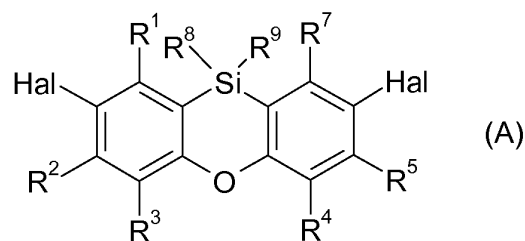
である。

【0066】

式(I)の化合物は、以下のプロセスによって製造され得る：

I) 官能化フェノキサシリン構成単位(A)の製造

【化21】



(A)

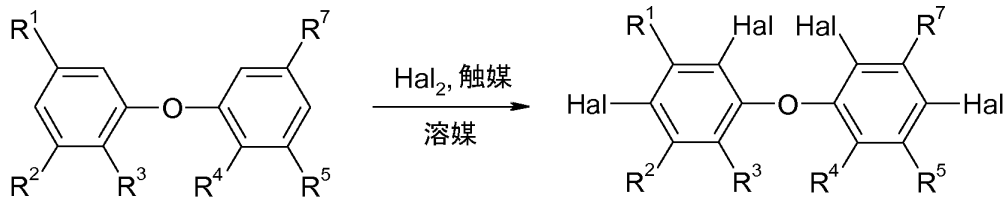
この場合、 R^6 はHではない。 R^6 がHの場合、Hal置換基は R^6 の位置でHによって置換されなければならない。その際、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は上記の意味を有し、且つHalはBr又はClである。

40

【 0 0 6 7 】

I i) 工程 i) ハロゲン化ジフェニルエーテルの製造

【 化 2 2 】



10

(式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 は上記の意味を有し、且つ Hal_2 は Br_2 又は Cl_2 であり、 $cat.$ は触媒、好ましくは Fe であり、且つ溶媒は、溶媒、好ましくは非プロトン性溶媒、更に好ましくは CCl_4 である)。

【 0 0 6 8 】

好ましい実施態様では、ジフェニルエーテル、触媒及び溶媒は、通常、50 ~ 100 に、好ましくは60 ~ 90 に、通常、1 ~ 100時間、好ましくは6 ~ 50時間加熱される。次に Hal_2 を、非プロトン性溶媒、好ましくは、上記と同じ溶媒に添加され、温度は通常50 ~ 100、好ましくは60 ~ 90 で、通常10分 ~ 6時間、好ましくは30分 ~ 1.5時間維持される。この反応混合物は、次いで、当業者に公知のよ

20

【 0 0 6 9 】

触媒は、通常、ジフェニルエーテル(モル比)に対して触媒量で利用される。触媒対ジフェニルエーテルのモル比は、好ましくは、0.01 ~ 0.1 : 1、更に好ましくは0.03 ~ 0.08 : 1である。

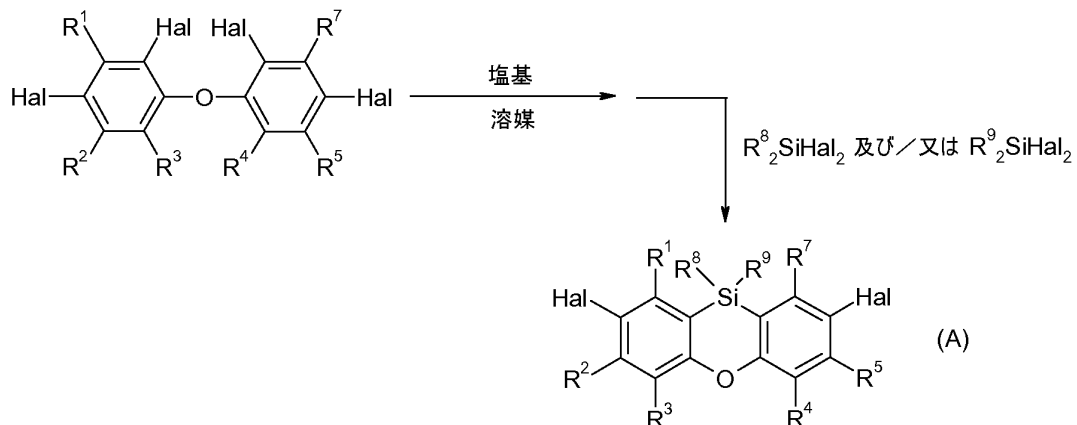
【 0 0 7 0 】

Hal_2 は通常、ジフェニルエーテル(モル比)に対して過剰に利用される。 Hal_2 対ジフェニルエーテルのモル比は好ましくは1.5 ~ 10 : 1、更に好ましくは2.5 ~ 8 : 1である。

【 0 0 7 1 】

I i i) 工程 i i) 官能化フェノキサシリン構成単位 (A) の製造

【 化 2 3 】



40

(式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は上記の意味を有し、且つ

Hal は Br 又は Cl であり、

塩基は塩基、好ましくは $n-BuLi$ であり、且つ

溶媒はプロトン性溶媒、好ましくは Et_2O である)。

50

【 0 0 7 2 】

好ましい実施態様では、工程 i) のハロゲン化ジフェニルエーテルは、塩基、好ましくは $n\text{-BuLi}$ と一緒に、通常 - 50 ~ - 5 で、好ましくは - 20 ~ - 7 で、上記の溶媒に混合される。この塩基は好ましくは滴加される。その後、混合物は、通常、室温で、通常 1 ~ 10 時間、好ましくは 1 . 5 ~ 5 時間攪拌される。混合物は次いで通常、 - 100 ~ - 30 、好ましくは - 80 ~ - 50 に冷却され、 $\text{R}^8_2\text{SiHal}_2$ 及び / 又は $\text{R}^9_2\text{SiHal}_2$ が、例えば、ジクロロジフェニルシラン中で、添加、好ましくは滴加される。得られた混合物は、通常、室温で、通常、 1 ~ 30 時間、好ましくは 5 ~ 25 時間攪拌され、得られた沈殿は、通常、更なる仕上げの前に、通常、濾過された。反応混合物は、次いで、当業者に公知のように仕上げられる。得られた生成物は好ましくはクロマトグラフィーによって更に精製される。

10

【 0 0 7 3 】

$\text{R}^8_2\text{SiHal}_2$ 及び / 又は $\text{R}^9_2\text{SiHal}_2$ は、通常、ハロゲン化ジフェニルエーテル (モル比) に対して等モル量で使用される。 $\text{R}^8_2\text{SiHal}_2$ 及び / 又は $\text{R}^9_2\text{SiHal}_2$ 対ハロゲン化ジフェニルエーテルのモル比は、好ましくは 1 . 5 : 1、更に好ましくは 1 . 3 ~ 1 : 1 である。 $\text{R}^8_2\text{SiHal}_2$ 及び $\text{R}^9_2\text{SiHal}_2$ が利用される場合、 $\text{R}^8_2\text{SiHal}_2$ 及び $\text{R}^9_2\text{SiHal}_2$ は等モル量で使用され、 $\text{R}^8_2\text{SiHal}_2$ 及び $\text{R}^9_2\text{SiHal}_2$ の合計は、ハロゲン化ジフェニルエーテルに関して上記のモル量である。

【 0 0 7 4 】

I i i i) 工程 i i i) R^3 及び R^4 の構成単位 (A) への導入
式 (I) の化合物中の R^3 及び / 又は R^4 が水素ではなく且つ工程 i i) の最後に構成単位 (A) 中に存在しない場合、構成単位 (A) 中のオルト位 (即ち、 R^3 及び R^4 の位置) の官能化は、例えば、Advanced Synthesis & Catalysis 353(9), 1479-1484, 2011 and Angewandte Chemie, International Edition, 45(35), 5803-5807; 2006に記載されるように実施され得る。

20

【 0 0 7 5 】

典型的な手順では、構成単位 (A) 中のオルト位の脱プロトン化と活性化は、例えば、TMEDA (テトラメチルエチレンジアミン) 中の $s\text{-BuLi}$ による脱プロトン化によって及び塩化物 (例えば、 PPh_2Cl 又は SiPh_3Cl の添加) 又はヨウ化物 (例えば、ヨウ化アルキル、例えば、ヨウ化メチルの添加によって) による活性化によって実施される。

30

【 0 0 7 6 】

次に、活性化されたオルト位は、当業者に知られるように、例えば、 P(O)Ph_2 による官能化の場合、 PPh_2Cl による官能化、そして例えば、mCPBA (メタ-クロロ過安息香酸) によるその後の酸化によって、置換され得る。

【 0 0 7 7 】

工程 I I) におけるカップリングが実施された後に工程 I i i i) を実施することも可能である。

【 0 0 7 8 】

I I) 本発明によるフェノキサシリンの製造
官能化フェノキサシリン構成単位 (A) は、本発明の式 (I) の化合物の製造のための好ましい出発材料である。基 Y 及び (任意に) R^6 は、当業者に公知のカップリング法によって構成単位 (A) に導入される。実施例において、3つの異なるリガンドタイプが記載されている：

40

i) 基 Y 及び R^6 は、ヘテロ環系 (例えば、N を介して結合されたカルバゾリル ; 化合物 (1)) においてヘテロ原子を介して結合される。かかる基は、好ましくは、ウルマンカップリング又はバックウォルドカップリングによって構成単位 (A) に導入される。好適なカップリング反応の例は合成例 I . 2 に記載されている。

i i) 基 Y 及び R^6 は、ヘテロ環式環系にないヘテロ原子を介して結合される (例えば、

50

Siを介して結合された-SiPh₃；化合物(2))。かかるカップリング反応は当業者に公知である。好適なカップリング反応の例は合成例I.3に記載されている。

iii) 基Y及びR⁶は芳香族炭素原子を介して結合される(例えば、芳香族Cを介して結合されるベンゾフラニル；化合物(3))。かかる基は好ましくはスズキカップリング又はヤマモトカップリングによって構成単位(A)に導入される。好適なカップリング反応の例は合成例I.4に記載されている。

【0079】

一般式(I)のフェノキサシリン誘導体は、有機エレクトロニクス用途、特にOLEDでの使用に適している。更なる有機エレクトロニクス用途は上述されている。

【0080】

一般式(I)のフェノキサシリン誘導体は、有機エレクトロニクス用途、特にOLEDの任意の層において有用である。好ましくは、一般式(I)のフェノキサシリン誘導体は、好ましくは、発光層における、OLEDにおける、ホスト(マトリックス)材料として、又は有機エレクトロニクス用途、特にOLEDのそれぞれの層における、電子/正孔/励起子輸送材料として、又は電子/正孔/励起子ブロッカー材料として又は電子/正孔/励起子注入材料として、又は有機半導体層として利用されている。

【0081】

有機エレクトロニクス用途の好適な構造は、当業者に公知であり且つ以下に記載されている。

【0082】

有機トランジスタは、一般に、正孔輸送能力及び/又は電子輸送能力を有する有機層から形成された半伝導層；伝導層から形成されたゲート電極；及び半伝導層と伝導層との間に導入された絶縁層を含む。ソース電極とドレイン電極は、この配置で取り付けられて、こうしてトランジスタ素子を製造する。更に、当業者に公知の更なる層は、有機トランジスタに存在し得る。式(I)の化合物は、有機トランジスタの任意の所望の層に存在し得る。

【0083】

有機太陽電池(光電変換素子)は、一般に、平行に配置された2つの板状電極間に存在する有機層を含む。有機層は、櫛型電極で構成されてもよい。有機層の部位に関しては、特に制限はなく、また、電極の材料についても特に制限はない。しかしながら、並列に配置された平板型の電極を使用する場合、少なくとも1つの電極は、好ましくは、透明電極、例えば、ITO電極又はフッ素ドーパ酸化錫電極から形成されている。有機層は、2つの副層、即ち、p型半導体特性又は正孔輸送能を有する層、及びn型半導体特性又は電子輸送能力で形成された層から形成される。更に、当業者に公知の更なる層が有機太陽電池に存在することが可能である。式(I)の化合物は、有機太陽電池の任意の所望の層に存在してよい。

【0084】

好ましくは、本発明は、式(I)の少なくとも1種の化合物を含む有機発光ダイオードに関する。式(I)の化合物は、有機発光ダイオードにおいて、ホスト(マトリックス)材料及び/又は正孔/励起子ブロッカー材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料及び/又は正孔注入材料及び/又は電子注入材料及び/又は正孔伝導材料及び/又は電子伝導材料として、好ましくは発光層において、好ましくはホスト(マトリックス)材料として、及び/又は電子/正孔/励起子輸送材料として及び/又は電子/正孔/励起子ブロッカー材料及び/又は電子/正孔/励起子注入材料として使用され得る。

【0085】

本発明は従って、本発明の有機エレクトロニクス用途に関し、その際、式(I)の少なくとも1種の化合物は、好ましくは発光層において、ホスト(マトリックス)材料として、及び/又は電子/正孔/励起子輸送材料として及び/又は電子/正孔/励起子ブロッカー材料及び/又は電子/正孔/励起子注入材料として利用される。

【0086】

本発明は更に、本発明による式(I)の少なくとも1種の化合物を含む有機エレクトロニクス用途における、ホスト(マトリックス)材料及び/又は電子/正孔/励起子輸送材料及び/又は電子/正孔/励起子ブロッカー材料及び/又は電子/正孔/励起子注入材料に関する。

【0087】

一般式(I)の化合物は、単独で又は混合物で、例えば、別のホスト(マトリックス)材料、電子/正孔/励起子輸送材料、電子/正孔/励起子ブロッカー材料又は電子/正孔/励起子注入材料と一緒に使用されてよい。使用される更なるホスト(マトリックス)材料、電子/正孔/励起子輸送材料、電子/正孔/励起子ブロッカー材料及び電子/正孔/励起子注入材料は、一般に当業者に公知の材料、特に、以下に記載されるホスト(マトリックス)材料、電子/正孔/励起子輸送材料、電子/正孔/励起子ブロッカー材料及び電子/正孔/励起子注入材料であってよい。

10

【0088】

同様に、式(I)の化合物が、有機エレクトロニクス用途の2つ以上の層に、特にOLEDに、例えば、発光層(ホスト(マトリックス)材料として)と正孔のブロッキング層の両方に存在することも可能である。

【0089】

更なる実施態様では、本発明は、本発明による式(I)の化合物を、有機エレクトロニクス用途に用いる使用に関する。好適な有機エレクトロニクス用途は上記されている。好ましい有機エレクトロニクス用途はOLEDである。

20

【0090】

本発明は更に、アノードAn及びカソードKa並びにアノードAnとカソードKaとの間に配置された発光層E、さらに任意に正孔/励起子の少なくとも1つのブロッキング層、電子/励起子の少なくとも1つのブロッキング層、少なくとも1つの正孔注入層、少なくとも1つの正孔伝導(輸送)層、少なくとも1つの電子注入層及び少なくとも1つの電子伝導(輸送)層からなる群から選択される少なくとも1つの更なる層を含む有機発光ダイオードであって、式(I)の少なくとも1種の化合物が発光層Eに及び/又は少なくとも1つの更なる層に存在する、前記有機発光ダイオードを提供する。式(I)の少なくとも1種の化合物は、好ましくは、正孔として発光層に及び/又は正孔/励起子のブロッキング層に存在する。式(I)の少なくとも1種の化合物は、更に又は付加的に、電子/励起子輸送層、正孔/励起子輸送層、電子/励起子ブロッキング層、正孔/励起子注入層及び/又は電子/励起子注入層に存在し得る。

30

【0091】

本出願は更に、式(I)の少なくとも1種の化合物を、好ましくはホストとして含む発光層に関する。

【0092】

本発明は更に本発明の発光層を含むOLEDに関する。

【0093】

本発明は更に式(I)の少なくとも1種の化合物を含む電子/励起子輸送層又は正孔/励起子輸送層に関する。

40

【0094】

本発明は更に、式(I)の少なくとも1種の化合物を含む、正孔/励起子のブロッキング層又は電子/励起子のブロッキング層に関する。

【0095】

本発明は更に、式(I)の少なくとも1種の化合物を含む正孔/励起子の注入層又は電子/励起子の注入層に関する。

【0096】

本発明のOLEDの構造

本発明の有機発光ダイオード(OLED)は、従って、一般的に以下の構造を有する：アノード(An)及びカソード(Ka)並びにアノード(An)とカソード(Ka)との

50

間に配置された発光層 E。

【0097】

本発明の O L E D は、例えば、好ましい実施態様では、以下の層から形成され得る：

- 1 . アノード
- 2 . 正孔伝導（輸送）層
- 3 . 発光層
- 4 . 正孔 / 励起子のブロッキング層
- 5 . 電子伝導（輸送）層
- 6 . カソード

【0098】

前述の構造とは異なる層の配列も可能であり、且つ当業者に公知である。例えば、O L E D が記載された層の全てを有していないことが可能である；例えば、層（1）（アノード）、（3）（発光層）及び（6）（カソード）を有する O L E D も同様に好適であり、その場合、層（2）（正孔伝導層）及び（4）（正孔 / 励起子のブロッキング層）及び（5）（電子伝導層）の機能は、隣接する層によって推測される。層（1）、（2）、（3）及び（6）、又は層（1）、（3）、（4）、（5）及び（6）を有する O L E D も同様に好適である。更に、O L E D は、アノード（1）と正孔伝導層（2）との間の電子 / 励起子のブロッキング層を有してよい。

【0099】

更に、前述の複数の機能（電子 / 励起子ブロッカー、正孔 / 励起子ブロッカー、正孔注入、正孔伝導、電子注入、電子伝導）は、1つの層で組み合わせて、例えば、この層に存在する単一の材料によって推測することが可能である。例えば、正孔伝導層で使用される材料は、一実施態様では、同時にブロック励起子及び / 又は電子であってよい。

【0100】

更に、O L E D の個々の層は、同様に、上記のものの中で2つ以上の層から形成され得る。例えば、正孔伝導層は、正孔が電極から注入される層と、正孔を正孔注入層から発光層に輸送する層から形成されてよい。電子伝導層は、同様に、複数の層、例えば、電子が電極によって注入される層と、電子注入層から電子を受け取り、それらを発光層に輸送する層から構成され得る。記載されたこれらの層は、それぞれ、エネルギー準位、耐熱性及び電荷キャリア移動度、さらには有機層又は金属電極で指定された層のエネルギー差などの要因によって選択される。当業者は、本発明に従って、発光物質として使用される有機化合物に最適に適合するように、O L E D の構造を選択することができる。

【0101】

特定の効率的な O L E D を得るために、例えば、正孔伝導層の H O M O（最高の占有分子軌道）は、アノードの仕事関数に適合させるべきであり、電子伝導層の L U M O（最低の空分子軌道）はカソードの仕事関数に適合させるべきであるが、但し、前述の層が本発明の O L E D に存在することを条件とする。

【0102】

アノード（1）は、正電荷キャリアを提供する電極である。これは、例えば、金属、種々の金属の混合物、金属合金、金属酸化物又は種々の金属酸化物の混合物を含む材料から形成され得る。あるいは、アノードは導電性ポリマーであってよい。好適な金属は、主族金属、遷移金属、及びランタノイドの金属及び合金、特に、元素の周期律表の第 I b 族、第 I V a 族、第 V a 及び第 V I a 族の金属、及び第 V I I I a 族の遷移金属を含む。アノードが透明であるべき場合、一般的に元素の周期律表（旧 I U P A C 版）の第 I I b 族、第 I I I b 族及び第 I V b の混合金属酸化物、例えば、インジウム錫酸化物（I T O）が使用される。同様に、アノード（1）が、例えば、Nature, 第357巻、第477~479頁（1992年、6月11日）に記載の通り、有機材料、例えば、ポリアニリンを含むことも可能である。アノード又はカソードのうち少なくともいずれかは、形成される光を発することを可能にするために、少なくとも部分的に透明であるべきである。アノード（1）に使用される材料は好ましくは I T O である。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

本発明の O L E D の層 (2) の好適な正孔伝導材料は、例えば、Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 第4版, 第18巻, 第837~860頁, 1996年に開示されている。正孔輸送分子とポリマーの両方は、正孔輸送材料として使用され得る。通常使用される正孔輸送分子は、トリス [N - (1 - ナフチル) - N - (フェニルアミノ)] トリフェニルアミン (1 - N a p h D A T A)、4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (- N P D)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (T P D)、1, 1' - ビス [(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン (T A P C)、N, N' - ビス (4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) - [1, 1' - (3, 3' - ジメチル) ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (E T P D)、テトラキス (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン (P D A)、
 - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン (T P S)、p - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン (D E H)、トリフェニルアミン (T P A)、
 ビス [4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル] (4 - メチルフェニル) メタン (M P M P)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ) スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ) フェニル] ピラゾリン (P P R 又は D E A S P)、1, 2 - トランス - ビス (9 H - カルバゾール - 9 - イル) シクロブタン (D C Z B)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' -
 ジアミン (T T B)、4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン (T D T A)、4, 4', 4'' - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (T C T A)、N, N' - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (- N P B)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' -
 ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロビフルオレン (スピロ - T P D)、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロビフルオレン (スピロ - N P B)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン (D M F L - T P D)、ジ [4 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' -
 ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 2, 2 - ジメチルベンジジン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン、N, N' - ビス (3 -
 メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F 4 - T C N Q)、4, 4', 4'' - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン、
 4, 4', 4'' - トリス (N - (2 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ) トリフェニルアミン、ピラジノ [2, 3 - f] [1, 10] フェナントロリン - 2, 3 - ジカルボニトリル (P P D N)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) ベンジジン (M e O - T P D)、2, 7 - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン (M e O - スピロ - T P D)、2, 2' - ビス [N, N -
 ビス (4 - メトキシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン (2, 2' - M e O - スピロ - T P D)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ [4 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] ベンジジン (N T N P B)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ [4 - (N, N - ジフェニルアミノ) フェニル] ベンジジン (N P N P B)、N, N' -
 ジ (ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ジフェニルベンゼン - 1, 4 - ジアミン (- N P P)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジフェニルフルオレン (D P F L - T P D)、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジフェニルフルオレン (D P F L - N P B)、
 2, 2', 7, 7' - テトラキス (N, N - ジフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロビフルオレン (スピロ - T A D)、9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス (ビフェニル - 4 - イル) アミノ) フェニル] - 9 H - フルオレン (B P A P F)、9, 9 - ビス [4 - (

10

20

30

40

50

N, N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) アミノ) フェニル] - 9H - フルオレン (NPA PF)、9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ビス フェニルアミノ) フェニル] - 9H - フルオレン (NPBAPF)、2, 2', 7, 7' - テトラキス [N - ナフタレニル (フェニル) アミノ] - 9, 9' - スピロピフルオレン (スピロ - 2NPB)、N, N' - ビス (フェナントレン - 9 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (PAPB)、2, 7 - ビス [N, N - ビス (9, 9 - スピロピフルオレン - 2 - イル) アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン (スピロ - 5)、2, 2' - ビス [N, N - ビス (ピフェニル - 4 - イル) アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン (2, 2' - スピロ - DBP)、2, 2' - ビス (N, N - ジフェニルアミノ) - 9, 9 - スピロピフルオレン (スピロ - BPA)、2, 2', 7, 7' - テトラ (N, N - ジトリル) アミノスピロピフルオレン (スピロ - TTB)、N, N, N', N' - テトラナフタレン - 2 - イルベンジジン (TNB)、ポルフィリン化合物及びフタロシアニン、例えば、銅フタロシアニン及び酸化チタンフタロシアニンからなる群から選択される。通常使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン及びポリアニリンからなる群から選択される。同様に、正孔輸送分子を、ポリスチレン及びポリカーボネートなどのポリマーにドーブすることによって正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。好適な正孔輸送分子は既に上記された分子である。

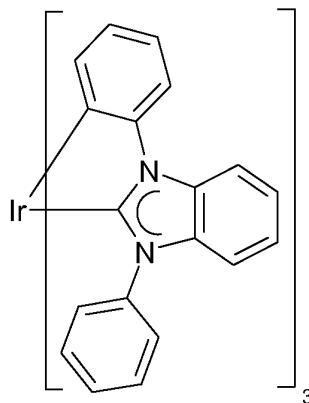
10

【0104】

更に、一実施態様では、正孔伝導材料としてカルベン錯体を使用することが可能であり、少なくとも1つの正孔伝導材料のバンドギャップは、一般的に、使用される発光材料のバンドギャップよりも大きい。本出願の文脈において、「バンドギャップ」は、三重項エネルギーを意味するものと理解されている。好適なカルベン錯体は、例えば、WO2005/019373A2号、WO2006/056418A2号、WO2005/113704号、WO2007/115970号、WO2007/115981号及びWO2008/000727号に記載されているカルベン錯体である。好適なカルベン錯体の一例は、以下の式

20

【化24】



30

を有する $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ であり、これは例えば、WO2005/019373号に開示されている。原則的に、正孔伝導層は、正孔伝導材料として式(I)の少なくとも1種の化合物を含むことも可能である。

40

【0105】

同様に、正孔輸送(正孔伝導)層において混合物、特に、正孔輸送層の電気的なp型ドーピングをもたらす特定の混合物を使用することも可能であり、p型ドーピングは、酸化性物質を添加することによって達成される。これらの混合物は、例えば、上記の正孔輸送材料と、 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_x 、 ReO_3 、 V_2O_5 、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F_4 - TCNQ)、2, 5 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、ビス (テトラ - n - ブチルアンモニウム

50

) テトラシアノジフェノ - キノジメタン、 2 , 5 - ジメチル - 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノキノジメタン、 テトラシアノエチレン、 1 1 , 1 1 , 1 2 , 1 2 - テトラシアノナフト - 2 , 6 - キノジメタン、 2 - フルオロ - 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノキノ - ジメタン、 2 , 5 - ジフルオロ - 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノキノジメタン、 ジシアノメチレン - (1 , 3 , 4 , 5 , 7 , 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフトレン - 2 - イリデン) マロニトリル (F₆ - TNAP)、 Mo (t f d)₃ (Kahnら、 J. Am. Chem. Soc. 2009 , 131 (35), 12530-12531による)、 及び E P 0 9 1 5 3 7 7 6 . 1 号に記載されたキノ化合物との混合物であってよい。

【 0 1 0 6 】

発光層 (3) は少なくとも 1 種の発光材料を含む。これは原則的に蛍光又は燐光発光体であってよく、好適な発光材料は当業者に公知である。少なくとも 1 種の発光材料は好ましくは燐光発光体である。好ましく使用される燐光発光体化合物は、金属錯体、特に、金属 Ru、Rh、Ir、Pd 及び Pt の錯体に基づいており、特に、Ir の錯体が重要性を増している。式 (I) の化合物は、発光層においてホスト (マトリックス) として使用され得る。式 (I) の化合物は、発光層において単一のホストとして又は 1 種以上の更なる化合物と組み合わせて使用することが可能である。好適な更なる化合物は、以下に記載される式 (I) の更なる化合物及び / 又は他のホスト (マトリックス) 材料であってよい。

【 0 1 0 7 】

本発明の O L E D に使用される好適な金属錯体は、例えば、文献 W O 0 2 / 6 0 9 1 0 A 1 号、U S 2 0 0 1 / 0 0 1 5 4 3 2 A 1 号、U S 2 0 0 1 / 0 0 1 9 7 8 2 A 1 号、U S 2 0 0 2 / 0 0 5 5 0 1 4 A 1 号、U S 2 0 0 2 / 0 0 2 4 2 9 3 A 1 号、U S 2 0 0 2 / 0 0 4 8 6 8 9 A 1 号、E P 1 1 9 1 6 1 2 A 2 号、E P 1 1 9 1 6 1 3 A 2 号、E P 1 2 1 1 2 5 7 A 2 号、U S 2 0 0 2 / 0 0 9 4 4 5 3 A 1 号、W O 0 2 / 0 2 7 1 4 A 2 号、W O 0 0 / 7 0 6 5 5 A 2 号、W O 0 1 / 4 1 5 1 2 A 1 号、W O 0 2 / 1 5 6 4 5 A 1 号、W O 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 A 2 号、W O 2 0 0 5 / 1 1 3 7 0 4 A 2 号、W O 2 0 0 6 / 1 1 5 3 0 1 A 1 号、W O 2 0 0 6 / 0 6 7 0 7 4 A 1 号、W O 2 0 0 6 / 0 5 6 4 1 8 号、W O 2 0 0 6 1 2 1 8 1 1 A 1 号、W O 2 0 0 7 0 9 5 1 1 8 A 2 号、W O 2 0 0 7 / 1 1 5 9 7 0 号、W O 2 0 0 7 / 1 1 5 9 8 1 号、W O 2 0 0 8 / 0 0 0 7 2 7 号、W O 2 0 1 2 / 1 2 1 9 3 6 A 2 号及び U S 2 0 1 1 / 0 0 5 7 5 5 9 号に記載されている。

【 0 1 0 8 】

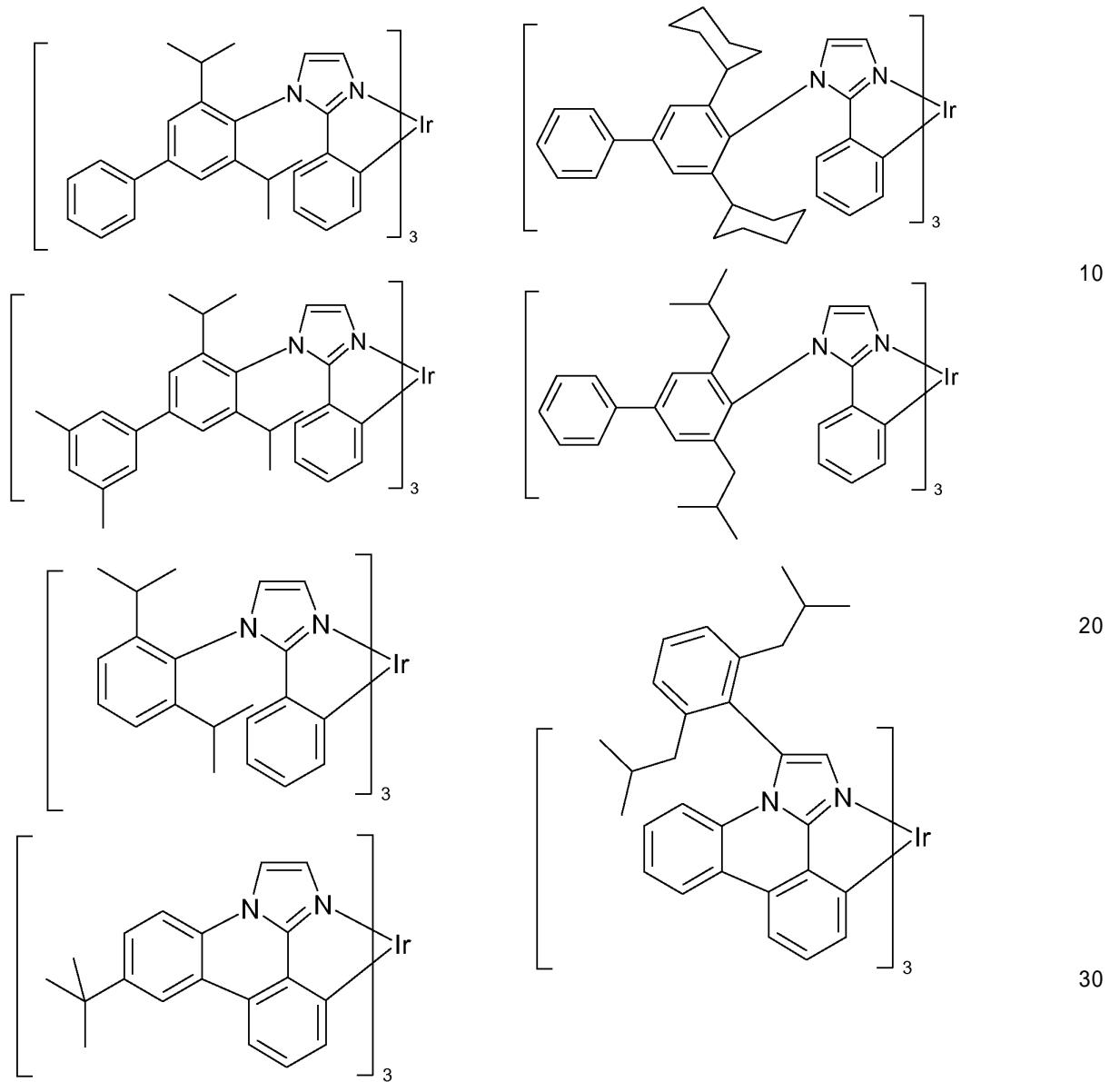
U S 2 0 1 1 / 0 0 5 7 5 5 9 号に記載される好適な発光体は、例えば、

10

20

30

【化 2 5】



である。

【0109】

更なる好適な金属錯体は市販の金属錯体トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)、イリジウム(III)トリス(2-(4-トリル)ピリジナト-N, C^{2'})、ビス(2-フェニルピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、イリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)、イリジウム(III)ビス(2, 2'-ベンゾチエニル)(ピリジナト-N, C^{3'})(アセチルアセトナート)、トリス(2-フェニルキノリン)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'})ピコリナート、イリジウム(III)ビス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトナート)、ビス(2-フェニルキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(ジベンゾ[f, h]キノキサリン)-(アセチルアセトナート)、イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトナート)及びトリス(3-メチル-1-フェニル-4-トリメチルアセチル-5-ピラゾリノ)テルビウム(III)、ビス[1-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン](アセチル-アセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルベンゾ-チアゾラト)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-(9, 9-ジヘキシル

40

50

フルオレニル) - 1 - ピリジン) (アセチル - アセトナト) イリジウム (I I I)、ビス (2 - ベンゾ [b] チオフェン - 2 - イルピリジン) (アセチルアセトナト) イリジウム (I I I) である。

【 0 1 1 0 】

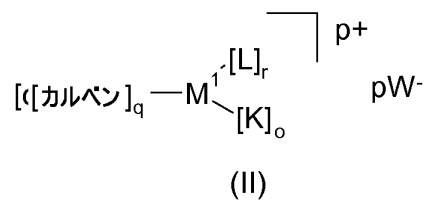
更に、以下の市販の材料が好適である：

トリス (ジベンゾイルアセトナト) モノ (フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) - モノ (フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (5 - アミノフェナントロリン) - ユウロピウム (I I I)、トリス (ジ - 2 - ナフトイルメタン) モノ (フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (4 - プロモベンゾイルメタン) モノ (フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (ジ (ピフェニル) メタン) - モノ (フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (4 , 7 - ジフェニル - フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (4 , 7 - ジメチル - フェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (4 , 7 - ジメチルフェナントロリンジスルホン酸) ユウロピウム (I I I) ニナトリウム塩、トリス [ジ (4 - (2 - (2 - エトキシエトキシ) エトキシ) ベンゾイルメタン)] モノ - (フェナントロリン) ユウロピウム (I I I) 及びトリス [ジ [4 - (2 - (2 - エトキシエトキシ) エトキシ) ベンゾイルメタン)] モノ (5 - アミノフェナントロリン) ユウロピウム (I I I)、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (4 - t e r t - ブチルピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) ジフェニルメチルホスフィン、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (2 - ピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール) ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (4 - t e r t - ブチルピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (2 - ピリジル) - ピラゾラト) ジメチルフェニルホスフィン、トリス [4 , 4 ' - ジ - t e r t - ブチル (2 , 2 ') ピピリジン] ルテニウム (I I I)、オスミウム (I I) ビス (2 - (9 , 9 - ジブチルフルオレニル) - 1 - イソキノリン) (アセチルアセトナト)。

【 0 1 1 1 】

好適な三重項発光体は、例えば、カルベン錯体である。本発明の一実施態様では、式 (I) の化合物は、ホスト (マトリックス) 材料として、三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に発光層で使用されている。好適なカルベン錯体は、例えば、一般式 (I I)

【化 2 6】



のカルベン錯体であり、その際、記号はそれぞれ次のように定義される：

M¹ は、特定の金属原子に対して可能な酸化状態の、元素の周期律表 (C A S 版) の第 I B 族、第 I I B 族、第 I I I B 族、第 I V B 族、第 V B 族、第 V I B 族、第 V I I B 族、ランタニド及び第 I I I A 族からなる群から選択される金属原子であり；

カルベンは、非荷電であるか又はモノアニオン性及び単座、二座又は三座であってよいカルベン配位子であり、カルベン配位子はビスカルベン又はトリスカルベン配位子であってもよく；

L は、モノアニオン性又はジアニオン性配位子、好ましくはモノアニオン性配位子であり、これは単座又は二座であってよく；

K は非荷電の単座又は二座配位子であり；

10

20

30

40

50

q は、カルベン配位子の数であり、その際、n は少なくとも 1 であり、式 I の錯体中のカルベン配位子は、 $q > 1$ の場合、同じ又は異なってよく；

r は配位子 L の数であり、その際、m は 0 又は 1 であり、配位子 L は、 $r > 1$ の場合、同じ又は異なってよく；

o は配位子 K の数であり、その際、o は 0 又は 1 であってよく、配位子 K は、 $o > 1$ の場合、同じ又は異なってよく；

p は錯体の電荷：0、1、2、3 又は 4；好ましくは 0、1 又は 2、更に好ましくは 0 であり；

W はモノアニオン性対イオンであり；

その際、 $q + r + o$ の合計及び電荷 p は、使用される金属原子の酸化状態と配位数、錯体の荷電とカルベンの結合原子数 (denticity)、L 及び K 配位子に依存し、n が少なくとも 1 である配位を有する、カルベン及び L 配位子の電荷に依存する。

10

【0112】

従って、本発明は、更に有機発光ダイオードであって、発光層で使用される発光材料が一般式 (II) の少なくとも 1 種のカルベン錯体である、前記有機発光ダイオードを提供する。

【0113】

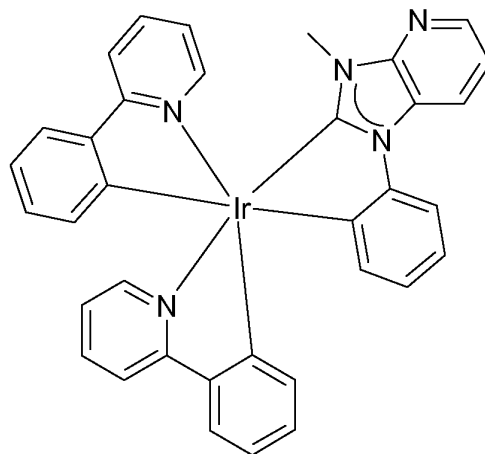
式 (II) の好適なカルベン錯体は、当業者に公知であり、例えば、WO 2005 / 019373 A 2 号、WO 2006 / 056418 A 2 号、WO 2005 / 113704 号、WO 2007 / 115970 号、WO 2007 / 115981 号及び WO 2008 / 000727 号に記載されている。

20

【0114】

好ましい発光材料である更なる好適なカルベン錯体は、文献番号 EP 10187176 . 2 号及び US 61 / 391712 号の予備公開されていない出願及び公開された出願 WO 2011 / 073149 号及び WO 12 / 121936 A 1 号に記載されており、特に化合物 5、8、9、10、21、22、24、25、26、28、29、30 及び以下の式

【化 27】



30

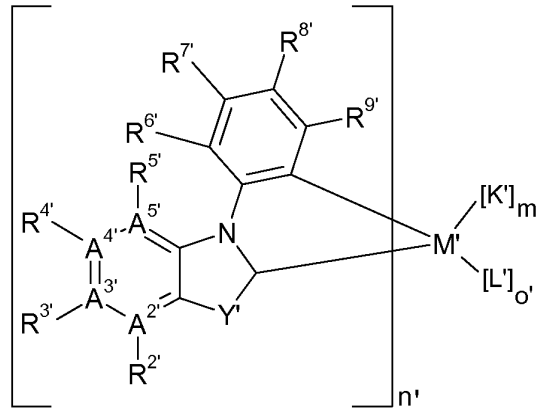
の化合物である。

【0115】

EP 10187176 . 2 号及び US 61 / 391712 号及び公開された出願 WO 2011 / 073149 号に記載されたカルベン錯体は、一般式

40

【化 2 8】



10

のカルベン錯体であり、

その際、 M' 、 n' 、 Y' 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 K' 、 L' 、 m' 及び o' は以下のように定義されている：

M' はIr又はPtであり、

n' は1、2又は3から選択される整数であり、

Y' は $NR^{1'}$ 、O、S又は $C(R^{10'})_2$ であり、

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ は、

互いに独立してN又はCであり、ここで2つのA'はN原子であり且つ環中の2つのN原子の間に少なくとも1つの炭素原子が存在し、

$R^{1'}$ は、1～20個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル残基であり、これは任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断され、且つ任意に少なくとも1つの官能性基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換又は非置換のアリール残基、合計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する置換又は非置換のヘテロアリール残基を有し、

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ は、

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 及び/又は $A^{5'}$ がNの場合、自由電子対であるか、又は $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 及び/又は $A^{5'}$ がCの場合、互いに独立して水素、1～20個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル残基であり、これは任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断され、且つ任意に少なくとも1つの官能性基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換又は非置換のアリール残基、合計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する置換又は非置換のヘテロアリール残基、供与作用又は受容作用を有する基を有するか、又は

$R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ は $A^{3'}$ 及び $A^{4'}$ と一緒に合計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する不飽和環を形成し、これは任意に少なくとも1つの更なるヘテロ原子によって中断され且つ任意に置換され、

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ は、

互いに独立して水素、1～20個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル残基であり、これは任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断され且つ任意に少なくとも1つの官能性基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、3～20個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換又は非置換のアリール残基、合計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する置換又は非置換のヘテロアリール残基、供与作用又は受容作用を有する基を有するか、又は

$R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ 及び $R^{8'}$ 又は $R^{8'}$ 及び $R^{9'}$ は、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 及び $R^{9'}$ が結合される炭素原子と一緒に、合計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する不飽和環を形成し、これは任意に少なくとも1つの更なるヘテロ原子によって中断され且つ任意に置換される、及び/又は

20

30

40

50

A^{5'}がCである場合、R^{5'}及びR^{6'}は一緒になって、合計1~30個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を含む橋を形成し、これは任意に置換又は非置換の5員~8員の炭素原子及び/又はヘテロ原子を含む環で環化され、この橋は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝鎖状であり、任意にヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位及び/又は官能性基を含み、

R^{10'}は1~20個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル残基であり、これは任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断され且つ任意に少なくとも1つの官能性基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する置換又は非置換のアリール残基、合計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する置換又は非置換のヘテロアリール残基を有し、

K'は非荷電の単座又は二座配位子であり、

L'はモノアニオン性又はジアニオン性配位子、好ましくはモノアニオン性配位子であり、これは単座又は二座であってよく、

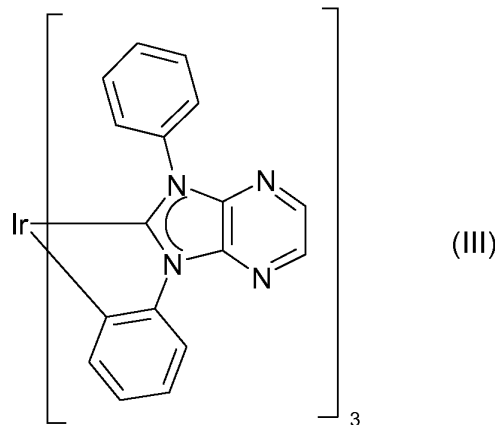
m'は0、1又は2であり、mが2の場合、配位子K'は同じ又は異なってよく、

o'は0、1又は2であり、oが2の場合、配位子L'は同じ又は異なってよい。

【0116】

上記のカルベン錯体の一例は、以下の式(III)

【化29】



のカルベン錯体である。

【0117】

発光層は、発光材料の他に更なる成分を含んでよい。例えば、蛍光染料は、発光材料の発光色を変更するために、発光層中に存在してよい。更に、好ましい実施態様では、ホスト(マトリックス)材料が使用され得る。このマトリックス材料は、ポリマー、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)又はポリシランであってよい。しかしながら、マトリックス材料も同様に小さい分子、例えば、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(CDP=CBP)又は第三級芳香族アミン、例えば、TCTAであってよい。

【0118】

好ましい実施態様では、ホスト(マトリックス)材料は、少なくとも1つのカルベン錯体である。好適なカルベン錯体は上記されている。特に適したカルベン錯体は、上記されているIr(dpbiC)₃である。

【0119】

本発明の更に好ましい実施態様では、式(I)の少なくとも1種の化合物がホスト(マトリックス)材料として使用されている。この式(I)の少なくとも1種の化合物は、少なくとも1種の更なるホスト(マトリックス)材料と一緒に、好ましくは少なくとも1つのカルベン錯体と一緒に、例えば、Ir(dpbiC)₃と一緒に使用され得る。

【0120】

更に好ましい実施態様では、発光層は、ホスト材料としての式(I)の化合物と一緒に

10

20

30

40

50

、発光材料としての式 (I I I) の化合物を含む。発光層は、更に、更なるホスト材料として $\text{Ir}(\text{d p b i c})_3$ を含み得る。

【 0 1 2 1 】

好ましい実施態様では、発光層は、2 ~ 60 質量%、好ましくは5 ~ 55 質量%、更に好ましくは10 ~ 50 質量%の少なくとも1つの前述の発光材料、好ましくは少なくとも1つの燐光発光体、更に好ましくは少なくとも1つのカルベン発光体、例えば、WO 2011 / 073149号に記載された少なくとも1つのカルベン発光体と、40 ~ 98 質量%、好ましくは45 ~ 95 質量%、更に好ましくは50 ~ 90 質量%の少なくとも1つの前述のマトリックス材料、例えば、カルベン錯体から形成されており、その際、 $\text{Ir}(\text{d p b i c})_3$ は、好適なカルベン錯体の例であるか、又は更なる実施態様では、式 (I) の少なくとも1つの化合物又は式 (I) の少なくとも1つの化合物と少なくとも1つのカルベン錯体との組み合わせであり、その際、 $\text{Ir}(\text{d p b i c})_3$ は、好適なカルベン錯体の例であり、ここで発光材料とホスト (マトリックス) 材料の合計は100 質量%である。2つ以上のホスト (マトリックス) 材料、例えば、少なくとも1つの式 (I) の化合物と少なくとも1つのカルベン錯体 (その際、 $\text{Ir}(\text{d p b i c})_3$ は好適なカルベン錯体の例である) の組み合わせが使用される場合、ホスト材料の質量比は、第1のホスト材料が式 (I) の化合物であり且つ第2のホスト材料が上記のホスト材料、好ましくはカルベン錯体、例えば、 $\text{Ir}(\text{d p b i c})_3$ である、2つのホスト材料の場合、通常、1 . 5 ~ 25 : 1、好ましくは2 ~ 20 : 1である。

【 0 1 2 2 】

更なる実施態様では、式 (I) の化合物は、電子 / 正孔 / 励起子輸送材料として及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子ブロッカーとして、好ましくは三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に使用される。式 (I) の化合物は、更に、上記のように、ホスト (マトリックス) 材料として (任意に更なるホスト材料と一緒に、その際、好ましい更なるホスト材料及び質量比は上記されている) 使用されてよいか又はホスト (マトリックス) 材料として (任意に更なるホスト材料と一緒に、その際、好ましい更なるホスト材料及び質量比は上記されている) 及び正孔 / 励起子ブロッカー材料として三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に使用されてよい。更に、式 (I) の少なくとも1つの化合物が電子 / 正孔 / 励起子の輸送層、電子 / 正孔 / 励起子のブロッッキング層及び / 又はOLEDの電子 / 正孔 / 励起子注入層に、好ましくは三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に存在することが可能である。

【 0 1 2 3 】

従って、OLEDにおいてホスト (マトリックス) 材料及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子輸送材料及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子ブロッカー材料及び / 又は電子 / 正孔 / 励起子注入材料として、式 (I) の化合物と一緒に使用される好適な金属錯体は、例えば、WO 2005 / 019373 A 2号、WO 2006 / 056418 A 2号、WO 2005 / 113704号、WO 2007 / 115970号、WO 2007 / 115981号及びWO 2008 / 000727号、並びに文献番号EP 10187176 . 2号及びUS 61 / 391712号を有する予備公開されていない出願及び公開された出願WO 2011 / 073149号に記載されるようなカルベン錯体でもある。ここで引用されたWO出願の開示は明らかに参照されており、これらの開示は、本出願の内容に援用されていると考えるものとする。

【 0 1 2 4 】

正孔 / 励起子 (4) のブロッッキング層が式 (I) の化合物を全く含まない場合、OLEDは、正孔のブロッッキング層が存在しない場合、通常、OLEDに使用される正孔ブロッカー材料、例えば、2, 6 - ビス (N - カルバゾリル) ピリジン (m C P y)、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (パトクプロイン (B C P))、ビス (2 - メチル - 8 - キノリナト) - 4 - (フェニルフェニラト) アルミニウム (I I I) (B A I q)、フェノチアジン S, S - ジオキシド誘導体及び1, 3, 5 - トリス (N - フェニル - 2 - ベンジルイミダゾリル) ベンゼン (T P B I) を有し、T P B I

10

20

30

40

50

も電子伝導材料として好適である。更に好適な正孔ブロッカー及び/又は電子伝導材料は、2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンゼントリイル) トリス (1 - フェニル - 1H - ベンゾイミダゾール)、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、8 - ヒドロキシキノリノラトリチウム、4 - (ナフタレン - 1 - イル) - 3, 5 - ジフェニル - 4H - 1, 2, 4 - トリアゾール、1, 3 - ビス [2 - (2, 2' - ビピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 5 - イル] ベンゼン、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - tert - ブチルフェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール、6, 6' - ビス [5 - (ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル] - 2, 2' - ビピリジル、2 - フェニル - 9, 10 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) アントラセン、2, 7 - ビス [2 - (2, 2' - ビピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 5 - イル] - 9, 9 - ジメチルフルオレン、1, 3 - ビス [2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 5 - イル] ベンゼン、2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、トリス (2, 4, 6 - トリメチル - 3 - (ピリジン - 3 - イル) フェニル) ボラン、2, 9 - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、1 - メチル - 2 - (4 - (ナフタレン - 2 - イル) フェニル) - 1H - イミダゾ [4, 5 - f] [1, 10] フェナントロリンである。更なる実施態様では、WO 2006 / 100298号に開示されたカルボニル基を含む基を介して結合された芳香環又はヘテロ芳香環を含む化合物、例えば、PCT出願WO 2009 / 003919号及びWO 2009 / 000872号に記載された、ジシリルカルバゾール、ジシリルベンゾフラン、ジシリルベンゾチオフェン、ジシリルベンゾホスホール、ジシリルベンゾチオフェンS - オキシド及びジシリルベンゾチオフェンS, S - ジオキシドからなる群から選択されるジシリル化合物、及びWO 2008 / 034758号に開示されたジシリル化合物を、発光層 (3) において正孔 / 励起子 (4) のブロッキング層として又はマトリックス材料として使用することが可能である。

【0125】

好ましい実施態様では、本発明は、層 (1) アノード、(2) 正孔伝導層、(3) 発光層、(4) 正孔 / 励起子のブロッキング層、(5) 電子伝導層及び(6) カソードを含み、任意に更なる層を含む本発明のOLEDであって、電子 / 正孔 / 励起子の輸送層及び/又は電子 / 正孔 / 励起子のブロッキング層及び/又は発光層が式 (I) の少なくとも1つの化合物を含む前記OLEDに関する。更に、OLEDは、更なる実施態様では、正孔 / 励起子注入層 (1a) を含み、これは一般にアノード (1) と正孔伝導層 (2) の間に配置されている。正孔注入層に適した材料は当業者に公知である。

【0126】

本発明のOLEDの層 (5) に適した電子伝導材料は、オキシノイド (oxinoid) 化合物、例えば、2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - フェニレン) トリス [1 - フェニル - 1H - ベンゾイミダゾール] (TPBI)、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (Alq₃)、フェナントロリンに基づく化合物、例えば、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA = BCP) 又は4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA)、及びアゾール化合物、例えば、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD) 及び3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ)、8 - ヒドロキシ - キノリノラトリチウム (Li q)、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (BPhen)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - 4 - (フェニルフェノラト) アルミニウム (BAIq)、1, 3 - ビス [2 - (2, 2' - ビピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 5 - イル] ベンゼン (Bpy - OXD)、6, 6' - ビス [5 - (ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル] - 2, 2' - ビピリジル (BP - OXD - Bpy)、4 - (ナフタレン - 1 - イル) - 3, 5 - ジフェニル - 4H - 1, 2, 4 - トリ

10

20

30

40

50

アゾール (NTAZ)、2,9-ビス(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (NBphen)、2,7-ビス[2-(2,2'-ピピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]-9,9-ジメチルフルオレン (Bby-FOX D)、1,3-ビス[2-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン (OXD-7)、トリス(2,4,6-トリメチル-3-(ピリジン-3-イル)フェニル)ボラン (3TPYMB)、1-メチル-2-(4-(ナフタレン-2-イル)フェニル)-1H-イミダゾ[4,5-f][1,10]フェナントロリン (2-NPIP)、2-フェニル-9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン (PADN)、2-(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (HNBphen) にキレート化された金属を含む。

10

【0127】

更に層に適した電子伝導材料は、WO2012/121936A2号、特に第57頁、58頁及び59頁の表に記載されているもの、即ち、バソクプロイン (Bathocuprine) 化合物 (例えば、BCP、Bphen) ; 金属の8-ヒドロキシキノラート (hydroxyquinolate) (例えば、BAIq、Alq₃、Zr_q) ; 5員環の電子不足複素環、例えば、トリアゾール、オキサジアゾール、イミダゾール及びベンゾイミダゾール ; トリフェニレン化合物 ; フッ素化芳香族化合物 ; フェノチアジン-S-オキシド ; フェノチアジン-S, S'-ジオキシド ; アントラセン-ベンゾイミダゾール化合物、アザトリフェニレン誘導体 ; アントラセン-ベンゾチアゾール化合物 ; 金属ヒドロキシベンゾキノラート (hydroxybenoquinolates) ; シロール化合物 ; アリールボラン化合物 ; フラーレン (例えば、C₆₀) 及びトリアジン錯体である。

20

【0128】

層(5)は、電子輸送を容易にするために、及びOLEDの層の境界面での励起子のクエンチングを防止するためのバッファ層又はバリア層として役立ち得る。層(5)は好ましくは、電子の移動度を改善し且つ励起子のクエンチングを低下させる。好ましい実施態様では、BCPは、電子伝導材料として使用される。原則的に、電子伝導層が、電子伝導材料として式(I)の少なくとも1つの化合物を含むことが可能である。

【0129】

同様に、電子輸送(電子伝導)層において少なくとも2つの材料の混合物を使用することも可能であり、その場合、少なくとも1つの材料は電子伝導性である。好ましくは、かかる混合電子輸送層では、少なくとも1つのフェナントロリン化合物が使用される。更に好ましくは、混合電子輸送層では、少なくとも1つのフェナントロリン化合物に加えて、アルカリ金属ヒドロキシキノレート錯体、例えば、Li_qが使用される。更に、電子輸送層の電気的なn型ドーピングをもたらし混合物を使用することが可能であり、n型ドーピングは還元物質の添加によって達成される。これらの混合物は、例えば、上記の電子輸送材料と、アルカリ/アルカリ土類金属又はアルカリ/アルカリ土類金属塩、例えば、Li、Cs、Ca、Sr、CS₂CO₃との混合物、アルカリ金属錯体、例えば、8-ヒドロキシキノラトリチウム(Li_q)との混合物、及びEP1786050号からのY、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、Li₃N、Rb₂CO₃、フタル酸二カリウム、W(hpp)₄との混合物又はEP1837926B1号に記載される化合物との混合物であってよい。

30

40

【0130】

従って、本発明は、そのうちの1つの材料が電子伝導性であるべき、少なくとも2つの異なる材料を含む電子輸送層を含む本発明のOLEDにも関する。

【0131】

好ましい実施態様では、本発明は、電子輸送層が少なくとも1つのフェナントロリン誘導体を含む本発明のOLEDに関する。

【0132】

更に好ましい実施態様では、本発明は、電子輸送層が少なくとも1つのフェナントロリ

50

ン誘導体と少なくとも1つのアルカリ金属ヒドロキシキノラート錯体を含む、本発明のOLEDに関する。

【0133】

更に好ましい実施態様では、本発明は、電子輸送層が少なくとも1つのフェナントロリン誘導体と8-ヒドロキシキノラトリチウム(Liq)を含む、本発明のOLEDに関する。

【0134】

正孔伝導材料及び電子伝導材料として上記された材料の中で、幾つかが複数の機能を満たし得る。例えば、電子伝導材料の幾つかは、それらが低位HOMOを有する時に、同時に正孔ブロッキング材料である。これらは、例えば、正孔/励起子のブロッキング層(4)において使用され得る。しかしながら、同様に、層(4)を省略できるように、層(5)によって正孔/励起子ブロッカーとしての機能が導入されることも可能である。

10

【0135】

電荷輸送層はまた、使用される材料の輸送特性を改善するために、最初に層の厚さを更に厚くし(ピンホール/短絡の回避)、次にデバイスの動作電圧を最小にするために、電気的にドーピングされ得る。p-ドーピングは酸化材料の添加によって達成される。これらの混合物は、例えば、上記の正孔輸送材料と、 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_x 、 ReO_3 、 V_2O_5 、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノ-キノジメタン(F_4 -TCNQ)、2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、ビス(テトラ-n-ブチルアンモニウム)テトラシアノジフェノキノジメタン、2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、11,11,12,12-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン、2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、ジシアノメチレン-(1,3,4,5,7,8-ヘキサフルオロ-6H-ナフタレン-2-イリデン)マロノニトリル(F_6 -TNAP)、 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (カーンら、J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 12530-12531)、及びUS 20110253988号に記載されるキノン化合物との混合物であってよい。

20

【0136】

電子伝導材料は、例えば、アルカリ金属、例えば、 Alq_3 がリチウムと一緒にドーピングされ得る。更に、電子伝導体は、 Cs_2CO_3 などの塩がドーピングされ得る。電子ドーピングは、当業者に知られており、例えば、W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94巻, 第1号, 2003年7月1日 (p-doped organic layers); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett., 第82巻, 第25号, 2003年6月23日及びPfeifferら, Organic Electronics 2003年, 4, 89 - 103に開示されている。例えば、正孔伝導層は、カルベン錯体、例えば、 $\text{Ir}(\text{dpbi})_3$ に加えて、 MoO_3 又は WO_3 がドーピングされ得る。

30

【0137】

カソード(6)は、電子又は負電荷キャリアを導入するように機能する電極である。カソードに適した材料は、元素の周期律表(旧LUPAC版)の第Ia族のアルカリ金属、例えば、Li、Cs、第IIa族のアルカリ土類金属、例えば、カルシウム、バリウム又はマグネシウム、ランタニド及びアクチニドを含む第IIb族の金属、例えば、サマリウムからなる群から選択される。更に、アルミニウム又はインジウムなどの金属、及び記載された全ての金属の組み合わせを使用することも可能である。更に、リチウム含有有機金属化合物又はLiFは、動作電圧を低減するために、有機層とカソードとの間に適用され得る。

40

【0138】

本発明によるOLEDは、更に、当業者に公知の更なる層を含み得る。例えば、層(2)と発光層(3)との間に、正電荷の輸送を促進する及び/又は層のバンドギャップを互いに合わせる層が適用され得る。あるいは、この更なる層は、保護層として機能し得る。

50

類似の方法では、追加の層は、発光層(3)と層(4)との間に、負電荷の輸送を促進する及び/又は層の間のバンドギャップを互いに合わせるために存在し得る。あるいは、この層は保護層として機能し得る。

【0139】

好ましい実施態様では、本発明のOLEDは、層(1)~(6)に加えて、以下に記載される少なくとも1つの更なる層を含む：

- アノード(1)と正孔輸送層(2)との間の正孔注入層；
- 正孔輸送層(2)と発光層(3)との間の電子のブロッキング層；
- 電子輸送層(5)とカソード(6)との間の電子注入層。

【0140】

正孔注入層の材料は、銅フタロシアニン、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2T-NATA)、4,4',4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(1T-NATA)、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(NATA)、酸化チタンフタロシアニン、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F4-TCNQ)、ピラジノ[2,3-f][1,10]フェナントリン-2,3-ジカルボニトリル(PPDN)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)ベンジジン(MeO-TPD)、2,7-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロピフルオレン(MeO-スピロ-TPD)、2,2'-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロピフルオレン(2,2'-MeO-スピロ-TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ[4-(N,N-ジトリルアミノ)フェニル]ベンジジン(NTNPB)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ[4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル]ベンジジン(NPNPB)、N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルベンゼン-1,4-ジアミン(-NPP)、PEDOT-PSSポリマーから選択され得る。原則として、正孔注入層は、正孔注入材料として式(I)、(II)又は(III)のうち少なくとも1つの化合物を含むことが可能である。

【0141】

正孔注入層に適した更なる材料は、WO2012/121936A2号の、特に100頁に記載されており、即ち、WO2012/121936A2号の第100頁に記載されたUGH2、化合物C、TAPC、3TPYMB、TPBi、TCTA、UGH3、化合物D、化合物E、化合物F、化合物G及び化合物Aである。

【0142】

電子注入層について選択された材料は、例えば、LiF、CsF、KF又はCs₂CO₃であってよい。原則として、電子注入層が、電子注入材料として式(I)の少なくとも1つの化合物を含むことが可能である。

【0143】

当業者は、適切な材料がどのように選択されるべきなのか(例えば、電気化学的研究に基づいて)認識している。個々の層に適した材料は、当業者に公知であり、例えば、WO00/70655号に開示されている。

【0144】

更に、本発明のOLEDに使用される層の一部が、電荷キャリアの輸送効率を高めるために表面処理されていることも可能である。上記の層の各々に対する材料の選択は、好ましくは、高効率と寿命を有するOLEDを得ることによって決定される。

【0145】

本発明のOLEDは、当業者に公知の方法によって製造され得る。一般に、本発明のOLEDは、個々の層の好適な基板上への連続的な蒸着によって製造される。適切な基板は、例えば、ガラス、無機半導体又はポリマーフィルムである。蒸着のために、熱蒸着、化

10

20

30

40

50

学蒸着 (CVD)、物理蒸着 (PVD) 等の、慣用の技術を使用することが可能である。別の方法では、OLEDの有機層は、当業者に公知のコーティング技術を用いて、適切な溶媒中の溶液又は分散液から適用され得る。

【0146】

一般に、異なる層は以下の厚さを有する：アノード(1) 50~500 nm、好ましくは100~200 nm；正孔伝導層(2) 5~100 nm、好ましくは20~80 nm、発光層(3) 1~100 nm、好ましくは10~80 nm、正孔/励起子のブロッキング層(4) 2~100 nm、好ましくは5~50 nm、電子伝導層(5) 5~100 nm、好ましくは20~80 nm、カソード(6) 20~1000 nm、好ましくは30~500 nm。カソード、そしてOLEDの発光スペクトルとの関連で本発明のOLEDにおける正孔と電子の再結合領域の相対的な位置は、他の要因の中で、それぞれの層の相対的厚さによって影響され得る。これは、好ましくは、再結合領域の位置が、ダイオードの光共振器の特性に、そして発光体の発光波長に適合するように、電子輸送層の厚さが選択されなければならないことを意味する。OLEDにおける個々の層の層厚の比率は、使用される材料に依存する。使用される任意の追加の層の層厚さは、当業者に知られている。電子伝導層及び/又は正孔伝導層は、それらが電氣的にドーピングされている時に規定された層厚さよりも大きな厚さを有することが可能である。

10

【0147】

式(I)の化合物を、OLEDの少なくとも1つの層に、好ましくは発光層に(好ましくはホスト(マトリックス)材料として)及び/又は電子/正孔/励起子の輸送層に及び/又は電子/正孔/励起子のブロッキング層に及び/又は電子/正孔/励起子の注入層に使用することで、高効率で、低使用及び動作電圧で且つ長寿命を有するOLEDが得られる。本発明に従って使用される式(I)の化合物は、正孔及び電子を伝導する、即ち、それらはバイポーラである。これは、より良い効率と寿命を達成し得る、良好な電荷キャリアバランスを確立し得る。OLEDの効率は、他のOLEDの層を最適化することによって更に改善され得る。例えば、Ca又はBaなどの高効率のカソードを、任意にLiF、CsF、KF又はCs₂CO₃の中間層と組み合わせて使用することが可能である。動作電圧の低下又は量子効率の増加をもたらす、成形された基板及び新規な正孔輸送材料も同様に、本発明のOLEDにおいて使用可能である。更に、追加の層が、異なる層のエネルギーレベルを調整し且つエレクトロルミネセンスを容易にするために、OLED中に存在し得る。

20

30

【0148】

OLEDは更に少なくとも1つの第2の発光層を含み得る。OLEDの全発光は、少なくとも2つの発光層の発光から構成されてよく、また、白色光も含み得る。

【0149】

OLEDは、エレクトロルミネセンスが有用である全ての装置に使用され得る。好適なデバイスは、好ましくは、据置型及び移動型の視覚表示装置及び照明装置から選択される。据置型視覚表示装置は、例えば、コンピュータ、テレビの視覚表示装置、プリンタ、キッチン家電及び広告パネルの視覚表示装置、照明及び情報パネルである。移動型視覚表示装置は、例えば、スマートフォン、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、MP3プレイヤー、車での視覚表示装置、及びバスや電車での行先表示である。本発明のOLEDが使用され得る更なるデバイスは、例えば、キーボード；衣服；家具；壁紙である。

40

【0150】

更に、式(I)の化合物は、逆構造を有するOLEDで使用され得る。本発明に従って使用される式(I)の化合物は、好ましくは、正孔/励起子ブロkker材料としてこれらの逆OLEDでも使用される。逆OLEDの構造とそこで通常使用される材料は当業者に公知である。

【0151】

更に、本発明は、少なくとも1つの本発明の有機発光ダイオード又は少なくとも1つの本発明の発光層を含む、据置型視覚表示装置、例えば、コンピュータ、テレビの視覚表示

50

装置、プリンタ、キッチン家電及び広告パネルの視覚表示装置、照明、情報パネル、及び移動型視覚表示装置、例えば、スマートフォン、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、車での視覚表示装置、及びバスや電車での行先表示；照明装置；キーボード；衣服；家具；壁紙からなる群から選択されるデバイスに関する。

【0152】

更なる実施態様では、式(I)の化合物は、好ましくは、発光層におけるマトリックス材料として又はブロッカー材料として、白色OLEDで使用され得る。

【0153】

以下の例は、本発明の更なる例示を提供する。

【0154】

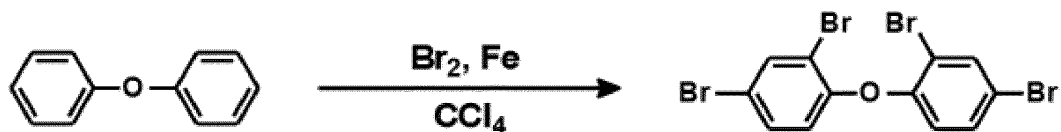
実施例

I 合成例

I.1 構造単位2,8-ジブromo-10,10-ジフェニル-フェノキサシラン(PXBr)の製造

i) 2,2',4,4'-テトラブromोजフェニルエーテルの製造

【化30】



ジフェニルエーテル(5.0g、29.5ミリモル)、鉄粉末(0.1g、1.79ミリモル)及び四塩化炭素(50mL)の混合物を70℃に24時間加熱する。この混合物に、温度を75℃で1時間維持して、四塩化炭素(50mL)中の臭素(19.3グラム、120.9ミリモル)を添加する。次に、反応混合物に、クロロホルム(40mL)を添加し、濾過し、そして水で洗浄する。有機層を分離し、蒸発乾固する。得られた固体を、n-ヘキサンからの再結晶により精製すると、無色固体(10.6g、74.3%)が得られる。

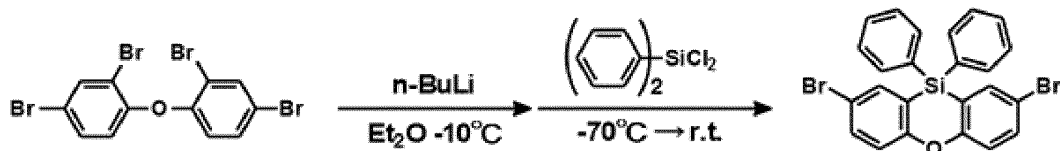
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.79 (d, $J = 2.28\text{ Hz}$, 2H), 7.38 (dd, $J = 2.3\text{ Hz}$, 2H), 6.71 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.39 - 7.24 (m, 30H) ppm.

EIMS (m/z) = 486 [M^+].

【0155】

ii) 2,8-ジブromo-10,10-ジフェニル-フェノキサシラン(PXBr)の製造

【化31】



丸底フラスコに、2,2',4,4'-テトラブromोजフェニルエーテル(3.0g、6.176ミリモル)を添加する。1時間の窒素流の後、乾燥ジエチルエーテル(30mL)を添加する。得られた混合物を氷浴(ドライアイス/アセトン)中で-10℃に冷却し、次いでn-ブチルリチウム(1.6M、8.0mL)を滴加する。室温で2時間攪拌した後、混合物を-70℃に冷却し、ジクロロジフェニルシラン(1.6g、6.36ミリモル)を滴加する。得られた混合物を、室温で19時間攪拌し、沈殿物を濾過する。有機層を水で洗い、混合物を分離し、無水 MgSO_4 で乾燥させる。次に、混合物を濾過し、蒸発乾固させ、次いで、シリカゲル上のクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/トルエ

10

20

30

40

50

ン = 4 / 1) によって精製すると、PXBr (2.1 g、69.0%) が得られる。

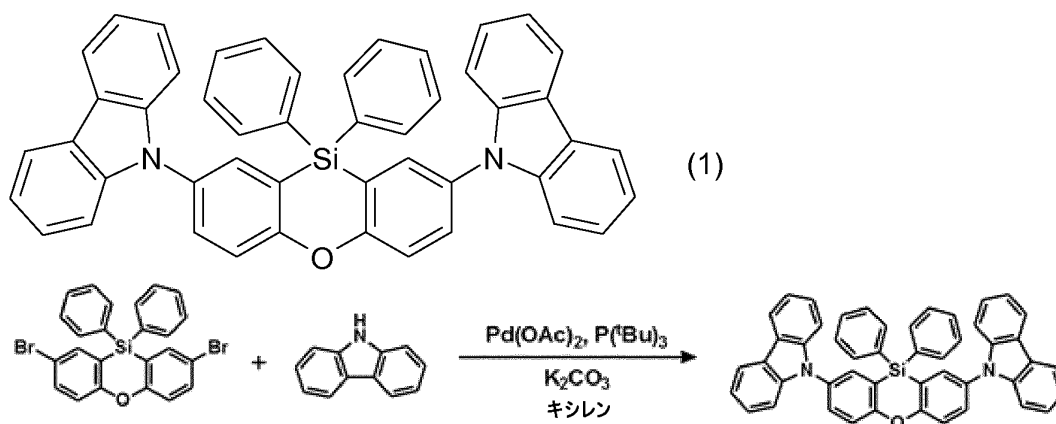
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 7.61 - 7.53 (m, 8 H), 7.49 - 7.38 (m, 6 H), 7.18 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H) ppm

EIMS (m/z) = 508 [M^+].

【0156】

I.2 化合物 (I) の合成

【化32】



10

20

丸底フラスコに、PXBr (合成例 I.1) (2.00 g、3.93ミリモル) カルバゾール (1.38 g、8.25ミリモル)、及びナトリウム - tert - ブトキシド (1.13 g、11.8ミリモル) を加える。乾燥キシレン (80 mL) を添加し、窒素を混合物に1時間吹き込む。次に、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (17.6 mg、79.6ミリモル)、トリ - tert - ブチルホスフィン (73.8、0.314ミリモル) を添加し、得られた混合物を、 N_2 流下にて還流温度で5時間激しく攪拌する。得られた混合物を室温まで冷却する。沈殿を濾過し、水で洗浄する。有機層を分離、無水 MgSO_4 で乾燥させ、濾過し、そして蒸発させる。得られた混合物をシリカゲルパッド (溶離液: トルエン) で濾過する。濾液を蒸発乾固させて、ヘキサンに注ぐと、白色固体 (2.07 g、77.4%) が得られる。

30

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2): 8.14 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H), 7.80 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2 H), 7.75 (q, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H), 7.67 - 7.60 (m, 6 H), 7.47 - 7.37 (m, 14 H), 7.30 - 7.26 (m, 4 H) ppm.

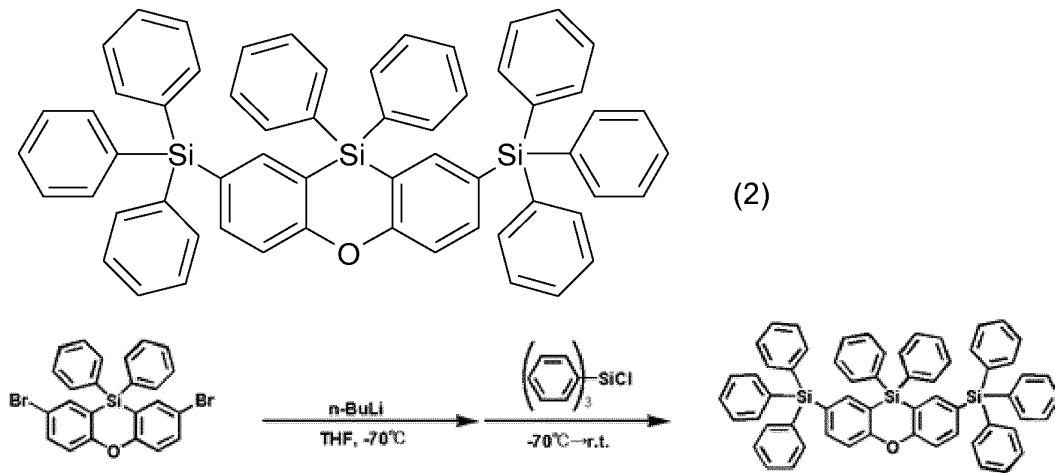
EIMS (m/z) = 681 [M^+]

$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OSi}$ についての分析、理論値: C, 84.67; H, 4.74; N, 4.11%、実測値: C, 84.77; H, 4.55; N, 4.11%

【0157】

I.3 化合物 (2) の合成

【化33】



10

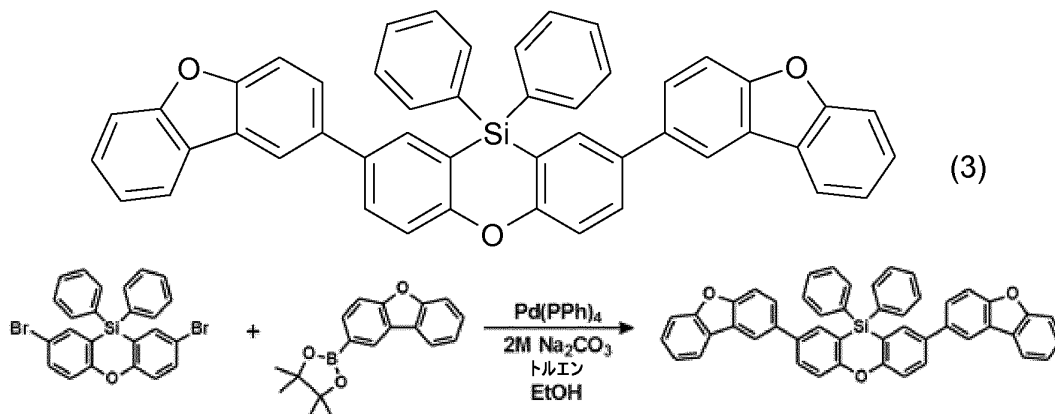
丸底フラスコに、PXBr (合成例I.1) (3.00 g、5.90ミリモル)を加える。1.5時間の窒素流の後、乾燥テトラヒドロフラン(60 mL)を添加する。得られた混合物を-70 に冷却し、次いでn-ブチルリチウム(1.6 M、11.1 mL)を滴加する。-70 で1時間攪拌した後、トリフェニルクロロシラン(5.21 g、17.7ミリモル)のエーテル溶液(20 mL)を滴加する。得られた混合物を室温で攪拌する。得られた混合物を蒸発させ、トルエン(80 mL)中に溶解し、水で洗浄する。有機層を分離し、無水MgSO₄で乾燥させ、濾過して、蒸発乾固する。得られた固体を、トルエンからの再結晶により精製すると、白色固体(2.88 g、56.3%)が得られる。
¹H-NMR(400 MHz, THF-d₄): 7.96 (s, 2H), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 12H), 7.39 - 7.24 (m, 30H) ppm,
 EIMS(m/z) = 868 [M⁺],
 C₆₀H₄₆O₃Si₃の分析、理論値: C, 83.09; H, 5.35%。実測値: C, 83.04; H, 5.28%。

20

【0158】

I.4 化合物(3)の合成

【化34】



40

丸底フラスコに、PXBr (合成例I.1) (2.00 g、3.93ミリモル)とジベンゾフラン-4-ボロン酸(2.43 g、8.25ミリモル)を加える。この混合物にトルエン(40.0 mL)、エタノール(20.0 mL)及び水性Na₂CO₃(2.6 M、11.8 mL)を添加し、窒素を混合物に1時間吹き込む。次に、Pd(PPh)₄(0.23 g、0.20ミリモル)を添加し、得られた混合物を、N₂流れ下にて還流温度で

50

12時間激しく攪拌する。得られた混合物を室温まで冷却する。沈殿を濾過し、還流トルエン(200 mL)中に溶解し、シリカゲルパッドを通して濾過する。透明な濾液を蒸発乾固する。得られた白色固体をトルエン(1.45 g、54%)からの再結晶により更に精製する。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 8.12 (d, $J = 2.0\text{ Hz}$, 2H), 8.01 (d, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.86 - 7.81 (m, 4H), 7.71 - 7.56 (m, 10H), 7.49 - 7.34 (m, 12H) ppm.

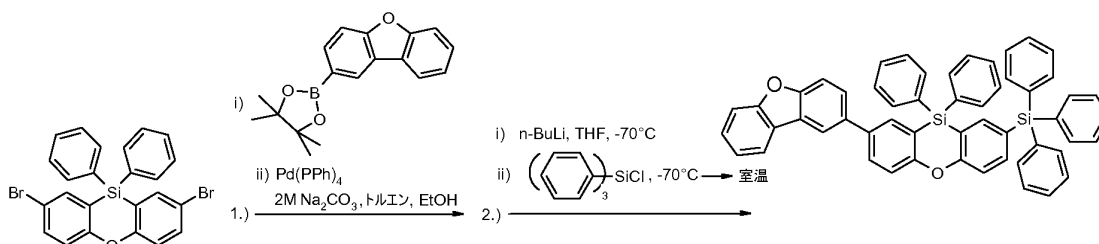
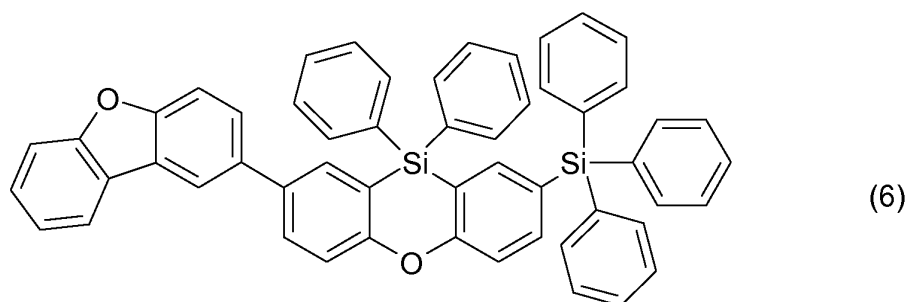
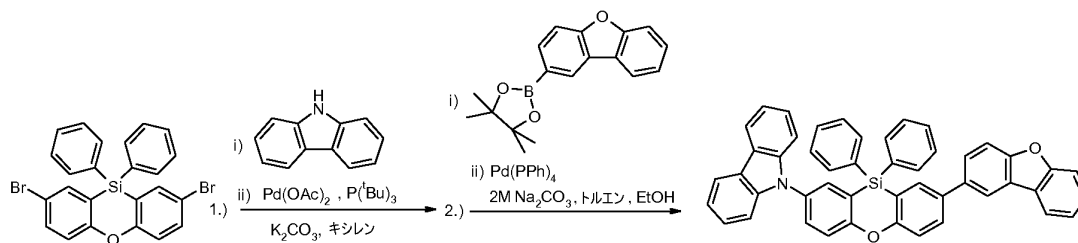
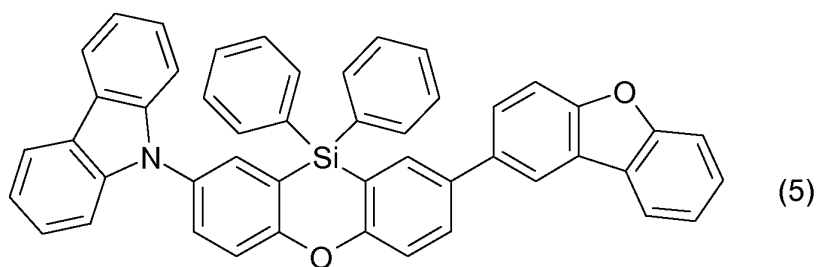
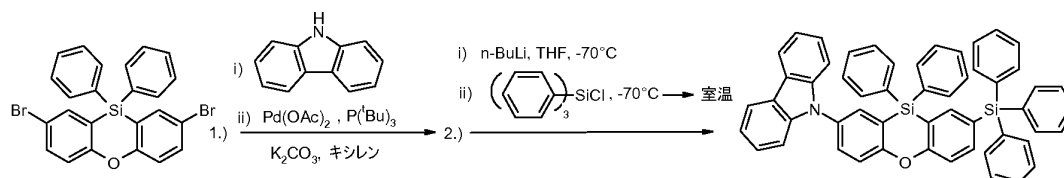
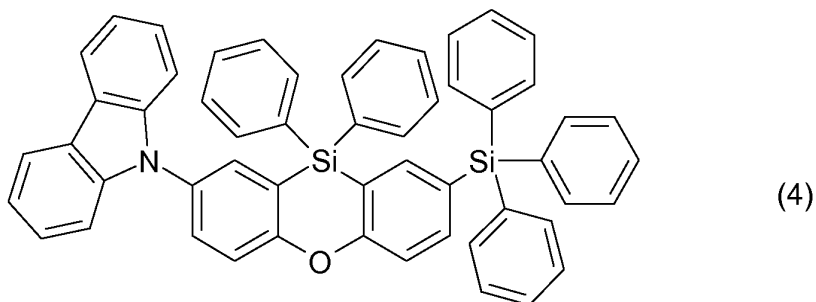
EIMS (m/z) = 683 [M^+]

$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ の分析、理論値: C, 84.43%; H, 4.43%; 実測値: C, 84.37%; H, 4.21%

【0159】

I.5 化合物(4)、(5)及び(6)の合成

【化35】



化合物(4)、(5)及び(6)を、化合物(1)、(2)及び(3)と同様に製造し、それによって正確な化学量論を適用する。

【0160】

10

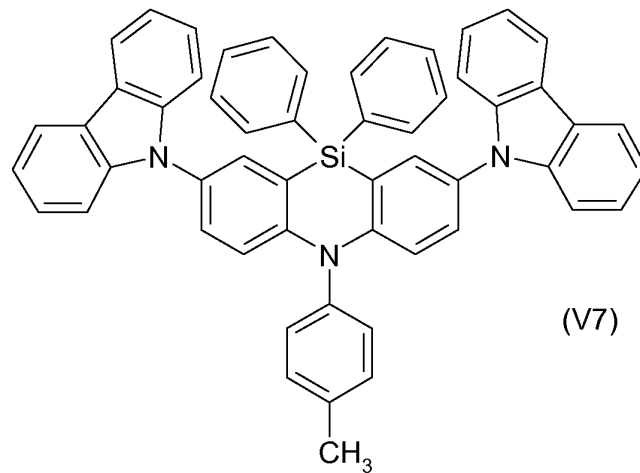
20

30

40

50

I . 6 化合物 (V 7) の合成
【化 3 6】



10

化合物 (V 7) は J P 2 0 0 6 0 8 3 1 6 7 号 (C Z N T P H) に開示されている。

【 0 1 6 1】

I I ダイオードの例

I I . 1 ホスト材料及び正孔ブロッカー材料 (O L E D (1)) として化合物 (1) を含む O L E D の製造

20

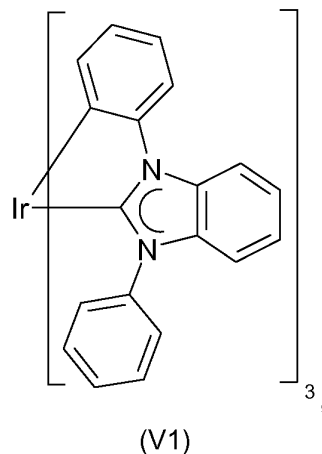
アノードとして使用される I T O 基板を、最初に、L C D の製造用の市販の洗剤 (D e c o n e x (登録商標) 2 0 N S 及び 2 5 O R G A N - A C I D (登録商標) 中和剤) で清浄化し、次いで超音波浴においてアセトン/イソプロパノール混合物中で清浄化する。可能な有機残留物を除去するために、基板を、オゾンオープン中で更に 2 5 分間、連続的なオゾン流れに曝す。この処理も、I T O の正孔注入特性を改善する。次に、P l e x c o r e からの A J 2 0 - 1 0 0 0 正孔注入層を溶液 (約 4 0 n m) 上から紡糸する。

【 0 1 6 2】

その後、以下に記載される有機材料を、約 0 . 5 ~ 5 n m / 分の速度で約 $1 0^{-8}$ ミリバールで蒸着することによって清浄化した基板に適用する。基板に適用される正孔伝導体及び励起子ブロッカーは、導電性を改善するために $M o O_3$ (約 5 0 質量 %) でドーブされた 3 5 n m の厚さを有する $I r (d p b i c)_3 (V 1) (D P B I C)$ である。

30

【化 3 7】



40

例えば、WO2005/019373 号に開示

【 0 1 6 3】

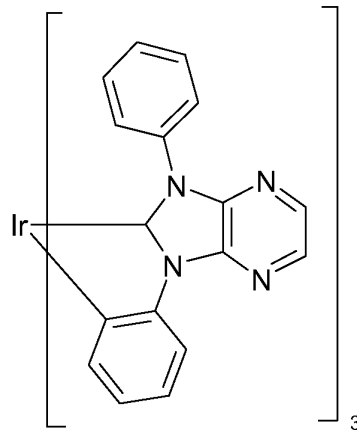
次に、 $I r (d p b i c)_3 (V 1)$ を、5 n m の厚さで蒸着によって適用する。

50

【0164】

続いて、発光体(E1)(30質量%)、Ir(dpbic)₃(V1)(ホストH1)(15質量%)及び化合物(1)(合成例I.2)(ホストH2)(55質量%)の混合物を、40nmの厚さで蒸着によって適用し、前者の化合物は発光材料として機能し、後者の2つはマトリックス材料として機能する。E1、H1及びH2の質量比を以下に記載する。

【化38】



(E1)

WO 2011/073149 号に開示

10

20

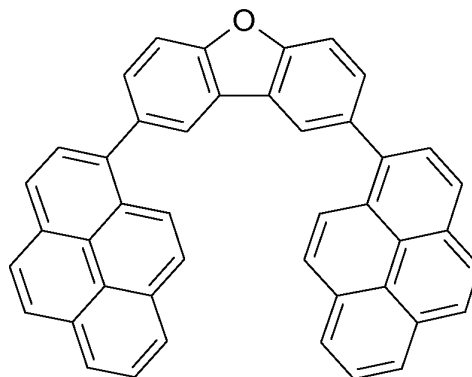
【0165】

その後、化合物(1)は、励起子及び正孔ブロッカーとして5nmの厚さで蒸着によって適用される。

【0166】

次に、電子輸送体として、25nmの厚さの50質量%の(V₂)と50質量%のLi qとの混合物、0.7nm厚さのKF層及び最終的に100nm厚さのAL電極を蒸着によって適用する。全ての成分を不活性窒素雰囲気下でガラスカバーに結合させる。

【化39】



(V2)

WO 2006/128800 A1号に開示

30

40

【0167】

II.2 ホスト材料及び正孔ブロッカー材料(OLED(2))として化合物(2)を含むOLEDの製造

例II.1として、ホスト材料及び正孔ブロッカー材料を除いて、化合物(1)の代わりに合成例I.3による化合物(2)が使用される。

【0168】

50

II. 3 ホスト材料及び正孔ブロック材料 (OLED (3)) として化合物 (3) を含む OLED の製造

例 II. 1 として、ホスト材料及び正孔ブロック材料を除いて、化合物 (1) の代わりに合成例 I. 4 による化合物 (3) が使用される。

【0169】

II. 4 ホスト材料及び正孔ブロック材料 (OLED (V7)) として比較化合物 (7) を含む OLED の製造

例 II. 1 として、ホスト材料及び正孔ブロック材料を除いて、化合物 (1) の代わりに合成例 I. 5 による化合物 (V7) が使用される。

【0170】

結果

例 II. 1、II. 2 及び II. 3 の OLED 及び比較例 II. 4 の OLED を特徴付けるために、エレクトロルミネセンススペクトルを、異なる電流及び電圧で記録する。また、電流 - 電圧特性を、放出された光出力と組み合わせて測定する。光出力は、光度計較正によって測光パラメータに変換され得る。データを表 1 に示す。

【0171】

II. 5 ホスト材料及び正孔ブロック材料 (OLED (4)、(5) 及び (6)) として化合物 (4)、(5) 及び (6) を含む OLED の製造

例 II. 1 として、ホスト材料及び正孔ブロック材料を除いて、化合物 (1) の代わりに合成例 I. 5 による化合物 (4)、(5) 又は (6) がそれぞれ使用される。

【0172】

得られた OLED (4)、(5) 及び (6) は青色の光を発する。

10

20

【表 1】

OLED 例 (ホスト及びホストブロッカー)	CIE-x ¹⁾ 絶対値	CIE-y ²⁾ 絶対値	電圧 300 ニト 標準化された値 ³⁾	EQE ⁴⁾ 300 ニト 標準化された値 ³⁾	LD ⁵⁾ 300 ニト 標準化された値 ³⁾
OLED II.1 (1)	0.177	0.347	0.798	7.683	3.635
OLED II.2 (2)	0.188	0.37	0.691	9.025	34.594
OLED II.3 (3)	0.188	0.381	0.716	7.935	4.421
OLED II.4 (V7)	0.18	0.329	1.000	1.000	1.000

- 1) CIE (国際照明委員会) 色座標: x-座標
- 2) CIE (国際照明委員会) 色座標: y-座標
- 3) 正規化された値: 比較 OLED II.4 (ホスト及び正孔ブロッカー材料: (V7)) の値に対する正規化
- 比較 OLED II.4 (ホスト及び正孔ブロッカー材料: (V7)) の値を 1.000 に設定する
- 4) EQE: 外部量子効率
- 5) LD: 寿命

表1

10

20

30

【 0 1 7 3 】

結論

本発明の OLED (1) ~ (3) の性能は、比較の OLED (V7) の性能と比較して明らかに優れている。本発明の OLED と比較の OLED との間の唯一の違いは、発光層におけるホストとして及び励起子及び正孔ブロッカーとして使用される材料であり、これは本発明によるフェノキサシリン化合物であり、比較例によるフェナザシリン化合物である。フェナザシリンに対する本発明のフェノキサシリンの優位性は、特に、以下の OLED 特性で明らかである：

40

- i) 電圧：本発明によるフェノキサシリンを含む本発明の OLED は、フェナザシリンを含む OLED よりも有意に低い電圧で機能する；
- ii) 外部量子効率 (EQE)：本発明によるフェノキサシリンを含む本発明の OLED はフェナザシリンを含む OLED よりも有意に高い EQE を示す；
- iii) 寿命 (LD)：本発明によるフェノキサシリンを含む本発明の OLED は、フェ

50

ナザシリンを含むOLEDよりも有意に長い寿命を示し；これは特にOLED II . 2の直接的な比較から明らかである（ホスト及び正孔ブロック材料：（2））及びOLED II . 4（ホスト及び正孔ブロック材料（V7））、その際、フェノキサシリン（本発明による；（2））とフェナザシリン（比較例（V7））の置換基が同一である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/30 (2006.01) C 0 7 F 7/08 S
 H 0 1 L 31/04 1 5 4 D
 H 0 1 L 31/04 1 5 4 E
 H 0 1 L 31/04 1 5 4 C
 H 0 1 L 29/28 1 0 0 A
 H 0 1 L 29/28 2 5 0 H

- (72)発明者 クリスティアン レナーツ
 ドイツ連邦共和国 シファーシュタット ハンス - ブルマン - シュトラーセ 2 4
- (72)発明者 ゲアハート ヴァーゲンブラスト
 ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ユーデンアッカー 8
- (72)発明者 ニコル ランガー
 ドイツ連邦共和国 ランパートハイム アンネ - フランク - シュトラーセ 2 1
- (72)発明者 城戸 淳二
 山形県米沢市林泉寺 3 - 1 2 - 1 6
- (72)発明者 笹部 久宏
 山形県米沢市丸の内 1 - 1 4 - 2 9 - 2 0 3
- (72)発明者 木村 昌人
 兵庫県尼崎市下坂部 3 - 1 0 - 1 3 - 2 0 4

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 9 6 0 7 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 5 3 2 9 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 4 3 1 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 2 0 5 6 4 1 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 1 6 2 5 4 2 (U S , A 1)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 3 1 4 9 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 3 - 5 1 3 6 4 1 (J P , A)
 JOURNAL OF POLYMER MATERIALS , 1 9 8 4 年 , VOL.1 , NO.4 , P.204-209 , Fig.1 , Table 1 , POLY
 IMIDE A ~ D

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
 H 0 1 L 5 1 / 5 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)