

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5661635号
(P5661635)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014.12.12)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B
H05B 33/12	(2006.01)	H05B	33/22	B
C09K 11/06	(2006.01)	H05B	33/12	C
C07F 7/10	(2006.01)	C09K	11/06	690
C07F 7/08	(2006.01)	C07F	7/10	S

請求項の数 24 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-530480 (P2011-530480)
(86) (22) 出願日	平成21年10月7日(2009.10.7)
(65) 公表番号	特表2012-505535 (P2012-505535A)
(43) 公表日	平成24年3月1日(2012.3.1)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2009/063036
(87) 國際公開番号	W02010/040777
(87) 國際公開日	平成22年4月15日(2010.4.15)
審査請求日	平成24年8月30日(2012.8.30)
(31) 優先権主張番号	08166046.6
(32) 優先日	平成20年10月7日(2008.10.7)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁(EP)
(31) 優先権主張番号	08166034.2
(32) 優先日	平成20年10月7日(2008.10.7)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 599133716

オスラム オプト セミコンダクターズ
ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
ル ハフツング
Osram Opto Semiconductors GmbH
ドイツ連邦共和国、93055 レーゲン
スブルグ、ライプニッツシュトラーゼ 4
Leibnizstrasse 4, D
-93055 Regensburg,
Germany

最終頁に続く

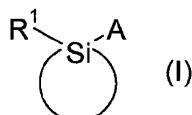
(54) 【発明の名称】縮合環系で置換されたシロール及び有機エレクトロニクスにおけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(I)

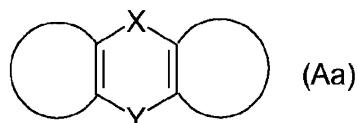
【化 1】



[上記式中、

Aは、次の一般式(Aa)を有し；

【化 2】



上記式中、

Xは、S、O、NR⁵、SO、SO₂又はPR⁶を意味し；

Yは、結合又はNR⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂又はSを意味し；

R⁵は、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味

10

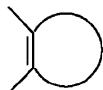
20

し；

R^6 は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R^7 、 R^8 は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；及び

【化3】



10

は、それぞれ相互に独立に、既存の二重結合の他に1つ又は複数の二重結合を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 $SiR^2R^3R^4$ 及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい5～6個の環原子を有する縮合環を有することができ、但し、5又は6個の環原子を有する上記縮合環は、更に5又は6個の環原子を有する1つ又は複数の他の縮合環で環付加されていてもよく；

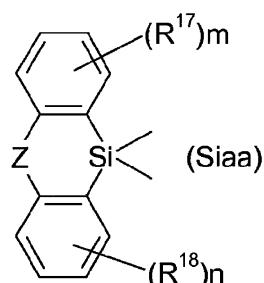
【化4】



20

は、式(Siaa)

【化5】



30

を意味し、

上記式中、

Z は、結合を意味するか又は NR^{14} 、 $CR^{15}R^{16}$ 、 O 、 SO 、 SO_2 、 Si 又は S を意味し；

R^{14} は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；かつ

R^{15} 、 R^{16} は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R^{17} 、 R^{18} は、相互に独立にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又は2つの隣接する基 R^{17} 及び/又は2つの隣接する基 R^{18} は、それぞれ相互に独立に、これらが結合している2個のそれぞれの炭素原子と一緒に、5又は6個の環原子を有する環式基を形成し、上記環式基は、1、2又は3個の二重結合を有することができ、かつ N 、 O 、 SO 、 SO_2 又は S から選択される1つ又は2個のヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく；

n 、 m は、相互に独立に、0、1、2、3又は4を意味し；

40

50

R¹は、

少なくとも3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、但し、これらの環は相互に独立に4～10個の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に少なくとも1つのヘテロ原子を有し；又は

アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R²、R³、R⁴は、相互に独立に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを意味し、但し、これらの基R²、R³及びR⁴又はこれらの基R²、R³及びR⁴の2つは更に一緒にあって2～6個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ若しくは複数の置換基で置換されていてもよい]の化合物を有する有機エレクトロニクス素子。

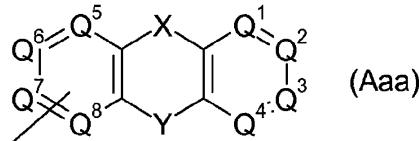
【請求項2】

式(I)の化合物を、マトリックス材料及び／又はホール遮断材料／励起子遮断材料として使用することを特徴とする、請求項1記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項3】

式(I)中の基Aは次の式(Aaa)を有し、

【化6】



上記式中、

Xは、S、O、NR⁵、SO、SO₂又はPR⁶を意味し；

Yは、結合又はNR⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂又はSを意味し；

Q¹～Q⁸は、相互に独立にCR⁹、Nを意味し、但し、基Q¹、Q²、Q³、Q⁴、Q⁵、Q⁶、Q⁷又はQ⁸の1つを介して、基

【化7】



のSi原子への結合が行われ、これらの基Q¹、Q²、Q³、Q⁴、Q⁵、Q⁶、Q⁷又はQ⁸はCを意味し；

R⁵は、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁶は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁷、R⁸は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁹は、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し；

R²、R³、R⁴は、相互に独立に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを意味し、但し、これらの基R²、R³及びR⁴又はこれらの基R²、R³及びR⁴の2つは更に一緒にあって2～6個の環からなる縮合環系を形成する

10

20

30

40

50

ことができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ若しくは複数の置換基で置換されていてもよいことを特徴とする、請求項1又は2記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項4】

Q^1 、 Q^2 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 及び Q^8 中の R^9 は、水素を意味し、 Q^3 中の R^9 は水素又は $SiR^2R^3R^4$ を意味し、 Q^7 はCを意味し、基

【化8】



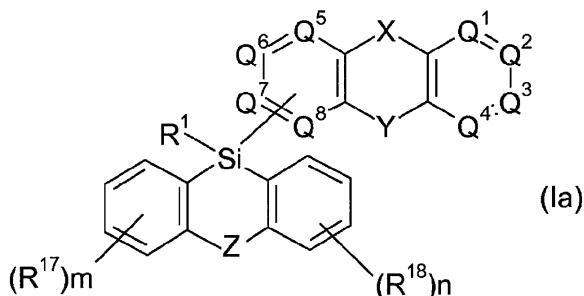
10

の Si 原子と結合されていることを特徴とする、請求項3記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項5】

式(I)の化合物は次の式(Ia)を有し：

【化9】



20

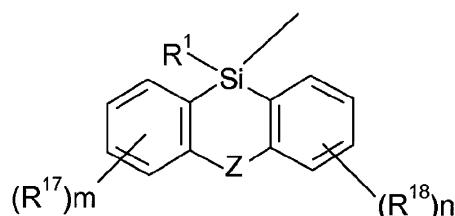
上記式中、

Xは、S、O、NR⁵、SO、SO₂又はPR⁶を意味し；

Yは、結合、NR⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂又はSを意味し；

Q¹～Q⁸は、相互に独立に、CR⁹又はNを意味し、但し、基Q¹～Q⁸の1つを介して基

【化10】



40

の Si 原子への結合が行われ、この基はCを意味し；

R⁵は、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁶は、相互に独立にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁷、R⁸は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁹は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有

50

する基を意味し；

R^2 、 R^3 、 R^4 は、相互に独立に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを意味し、但し、これらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 又はこれらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 の2つは更に一緒にあって2～6個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく；

Z は、結合を意味するか又は NR^{14} 、 $CR^{15}R^{16}$ 、 O 、 SO 、 SO_2 、 Si 又は S を意味し；

10

R^{14} は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R^{15} 、 R^{16} は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

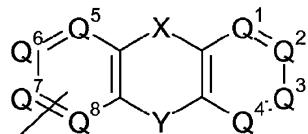
R^{17} 、 R^{18} は、相互に独立にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又は2つの隣接する基 R^{17} 及び/又は2つの隣接する基 R^{18} は、それぞれ相互に独立に、これらが結合している2つのそれぞれの炭素原子と一緒に、5又は6個の環原子を有する環式基を形成し、上記環式基は、1、2又は3個の二重結合を有することができ、かつ N 、 O 、 SO 、 SO_2 又は S から選択される1又は2個のヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく；

20

n 、 m は、相互に独立に、0、1、2、3又は4を意味し；

R^1 は、

【化11】



30

アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味する

ことを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項6】

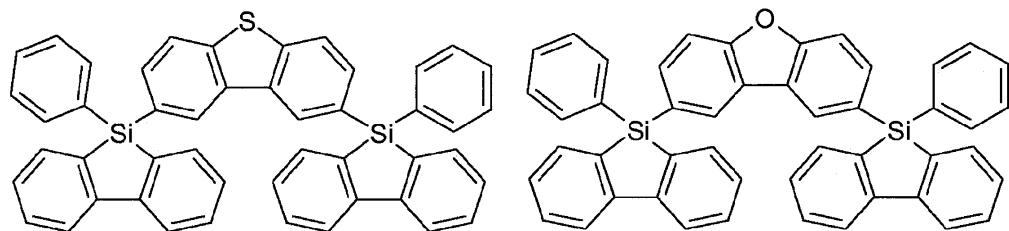
R^1 は、メチル、フェニル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリルを意味することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の有機エレクトロニクス素子。

40

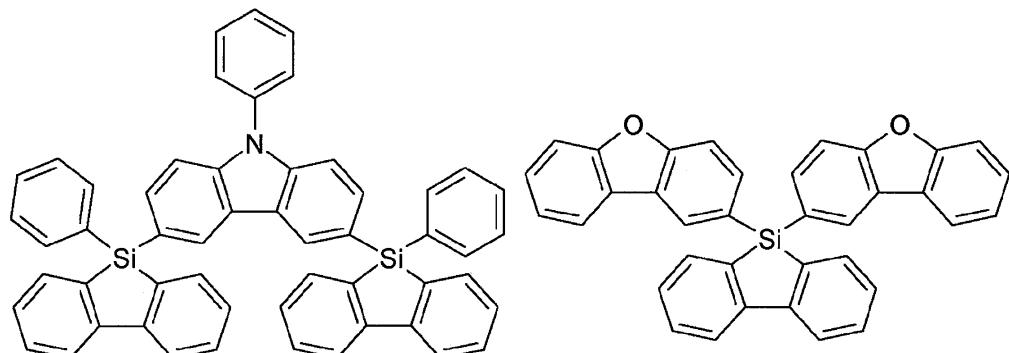
【請求項7】

前記一般式(I)の化合物は、次の化合物

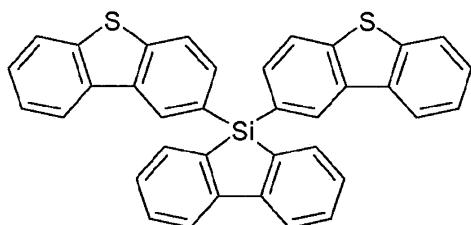
【化12】



10



20



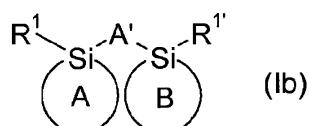
からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の有機エレクトロニクス素子。

30

【請求項8】

式(Ib)

【化13】

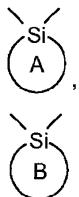


〔上記式中、

A'は、少なくとも3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、これらの環は相互に独立に4~10個の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ若しくは複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に、O、S、N及びPから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有する基を有し；

40

【化14】



は、相互に独立に、それぞれ4～10個の環原子を有するSi含有環を意味し、但し、この環は、飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和であってもよく、Si原子の他に1つ又は複数の他のヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記Si含有環は、更に、少なくとも2つの縮合環から構成される縮合環系の部分であることができ、但し、Si含有環の他に、上記縮合環系中の他の環は、相互に独立に、飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、かつ1つ又は複数のヘテロ原子を有する基を有することができ；

R¹、R²は、相互に独立に、

少なくとも3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、但し、これらの環は相互に独立に4～10の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に少なくとも1つのヘテロ原子を有し、又は、

アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味する]の化合物。

【請求項9】

Aは、3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、これらの環は相互に独立に5又は6個の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ若しくは複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に、O及びSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有する基を有し；

【化15】



は、相互に独立に、それぞれ5～7個の環原子を有するSi含有環を意味し、但し、この環は、飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和であってもよく、Si原子の他にO及びNから選択される1つ又は複数の他のヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1つ又は

10

20

30

40

50

複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記 Si 含有環は、更に、2つまたは3つの縮合環から構成される縮合環系の部分であることができ、但し、Si 含有環の他に、上記縮合環系中の他の環は、相互に独立に、飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、かつS及びNから選択される1つ又は複数のヘテロ原子を有する基を有することができ；

R¹、R^{1'}は、相互に独立に、

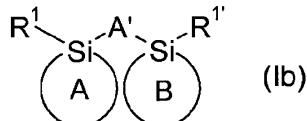
少なくとも3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、但し、これらの環は相互に独立に4～10個の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、Si R² R³ R⁴及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に少なくとも1つのヘテロ原子を有し、又は、

メチル、フェニル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリルを意味し、但し、上記の基は、非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい、ことを特徴とする、請求項8記載の化合物。

【請求項10】

式(Ib)

【化16】



【上記式中、

Aは、3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、これらの環は相互に独立に5又は6個の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ若しくは複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中にO、S、N及びPから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有する基を有し；

【化17】



は、相互に独立に、それぞれ5個の環原子を有するSi含有環を意味し、但し、この環は、飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和であってもよく、Si原子の他にO及びNから選択される1つ又は複数の他のヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記Si含有環は、更に、3つの縮合環から構成される縮合環系の部分であることができ、但し、Si含有環の他に、上記縮合環系中の

10

20

30

40

50

他の環は、相互に独立に、飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、かつ、S及びNから選択される1つ又は複数のヘテロ原子を有する基を有することができ；

R¹、R¹は、相互に独立に、

少なくとも3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、但し、これらの環は相互に独立に4～10個の環原子を有しあつ飽和又は1箇所若しくは複数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、但し、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に少なくとも1つのヘテロ原子を有し、又は、

メチル、フェニル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリルを意味し、但し、上記の基は、非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい】

の化合物を有する有機エレクトロニクス素子。

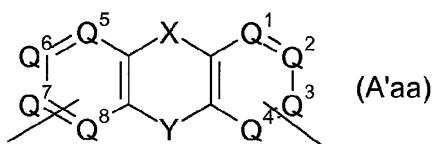
【請求項11】

上記式(Ib)中の基Aは、式(A'aa)

【化18】

10

20



を有し、

上記式中、

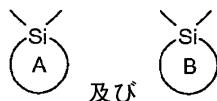
Xは、S、O、NR⁵、SO、SO₂又はPR⁶を意味し；

30

Yは、結合又はNR⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂又はSを意味し；

Q¹～Q⁸は、相互に独立にCR⁹又はNを意味し、但し、基Q¹、Q²、Q³又はQ⁴の1つを介して及び基Q⁵、Q⁶、Q⁷又はQ⁸の1つを介して、基

【化19】



のそれぞれのSi原子への結合が行われ、これらの基Q¹、Q²、Q³又はQ⁴並びに基Q⁵、Q⁶、Q⁷又はQ⁸はCを意味し；

40

R⁵、R⁶は、相互に独立にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

R⁷、R⁸は、相互に独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを意味し；

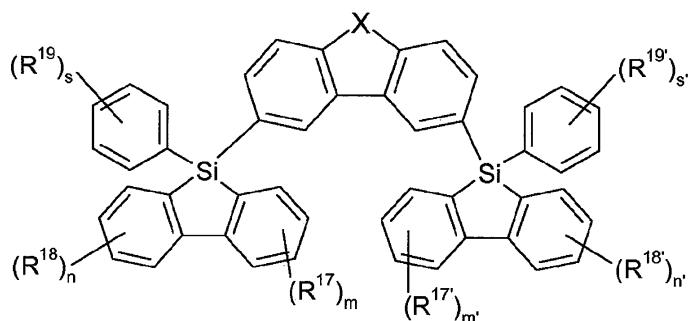
R⁹は、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味する、

ことを特徴とする請求項10記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項12】

上記式(Ib)の化合物は、式

【化 2 0】



10

を有し、

上記式中、

X は、 S、 O、 N R⁵、 SO、 SO₂ 又は PR⁶ を意味し；

R⁵、 R⁶ は、互いに独立にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを意味し、

R¹⁷、 R¹⁸、 R^{17'}、 R^{18'} は、互いに独立にアルキルまたはドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し、

n、 m、 n'、 m' は、0 又は 1 を意味し、

R¹⁹、 R^{19'} は、相互に独立に、アルキル又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又は 2 つの隣接する基 R¹⁹ は、一緒になって、5 又は 6 個の環原子を有する環を形成し、但し、全ての環原子は炭素原子であってもよく、又は 1 又は 2 個の環原子は、O、S 又は N から選択されるヘテロ原子であり、残りの環原子は炭素原子であり、但し、上記環は非置換であるか又は 1 つ又は複数のアルキル又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基で置換されていてもよく、及び / 又は 1 つ又は複数の他の環と縮合されていてもよく；

s、 s' は、0、1 又は 2 を意味する

ことを特徴とする、請求項 10 または 11 記載の有機エレクトロニクス素子。

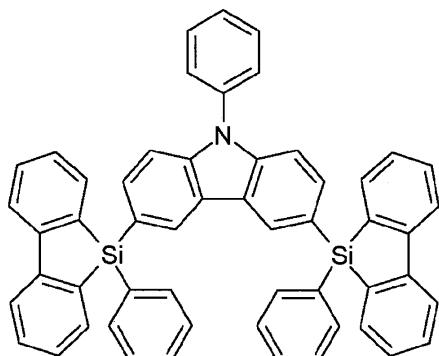
【請求項 13】

上記式(I b)の化合物は、下記式(1)、(2)および(3)

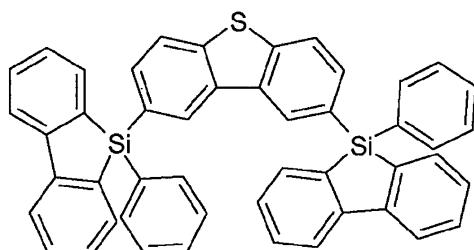
20

30

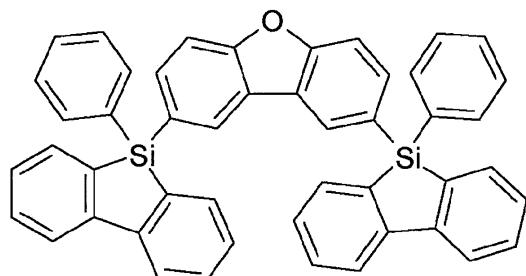
【化 21】



(1)



(2)



(3)

10

20

30

からなるグループから選択される、ことを特徴とする、請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項 14】

式 (I b) の化合物を、マトリックス材料及び / 又はホール遮断材料 / 励起子遮断材料として使用する、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項 15】

前記有機エレクトロニクス素子が、有機発光ダイオードであることを特徴とする、請求項 1 から 7 までまたは 10 から 14 までのいずれか 1 項記載の有機エレクトロニクス素子。

【請求項 16】

アノード An 及びカソード Ka 及び前記アノード An と前記カソード Ka との間に配置された第 1 の発光層 E を有する、或いは、前記アノード An と前記カソード Ka との間に配置された第 1 の発光層 E 及び他の層として少なくとも 1 つのホール / 励起子用の遮断層を有する有機発光ダイオードにおいて、

前記有機発光ダイオードが請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の式 (I) 又は請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載の式 (I b) の少なくとも 1 種の化合物を含有し、前記化合物は、これらが存在する限り、発光層中及び / 又は少なくともホール / 励起子用のプロック層中に存在することを特徴とする、有機発光ダイオード。

【請求項 17】

少なくとも 1 つの第 2 の発光層を有し、前記第 2 の発光層は前記アノード An とカソード Ka との間に配置されている、請求項 16 記載の発光ダイオード。

【請求項 18】

前記第 2 の発光層は、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の式 (I) 又は請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項に記載の式 (I b) の化合物を含有する、請求項 17 記載の発光ダイオード。

【請求項 19】

40

50

前記第1の発光層Eの放射と、前記第2の発光層の放射とから構成される全体の放射を有する、請求項18記載の発光ダイオード。

【請求項20】

前記全体の放射が白色光を有する、請求項19記載の発光ダイオード。

【請求項21】

少なくとも1種のエミッター材料と、請求項1から7までのいずれか1項記載の式(I)又は請求項10から13までのいずれか1項記載の式(Ib)の少なくとも1種の化合物とを有する、発光層。

【請求項22】

請求項16から20までのいずれか1項記載の少なくとも1つの有機発光ダイオードを有する、据え置き型ディスプレー並びにモバイル型ディスプレーからなるグループから選択される装置。 10

【請求項23】

前記据え置き型ディスプレーは、コンピュータのディスプレー、テレビジョン、印刷機及び台所器具のディスプレー並びに広告ボード、照明及び表示ボードである、請求項22記載の装置。

【請求項24】

前記モバイル型ディスプレーは、携帯電話、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、自動車並びにバス及び電車の目的地表示におけるディスプレーである、請求項22記載の装置。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、縮合環系で置換されたシロールの、有機エレクトロニクス用途での、特にマトリックス材料としての及び/又はホールブロック材料/励起子ブロック材料としての使用、アノードAnと、カソードKaと、上記アノードAnと上記カソードKaとの間に配置された発光層Eと、場合により更なる層として少なくとも1つのホール/励起子用のブロック層とを有する有機発光ダイオード(この場合、上記有機発光ダイオードは式(I)の少なくとも1種のシロール化合物を有し、上記シロール化合物は存在する限り発光層中に及び/又は少なくともホール/励起子用のブロック層中に存在する)、少なくとも1つの本発明による有機発光ダイオードを有する固定型ディスプレー、モバイルディスプレー及び照明ユニットからなるグループから選択される装置、並びに特別な縮合環系で置換されたシロールに関する。 30

【0002】

この有機エレクトロニクスは、ポリマー又は比較的小さな有機化合物を有する電子回路を使用するエレクトロニクスの一分野である。この有機エレクトロニクスの適用分野は、有機発光ダイオード(OLED)中のポリマー又は比較的小さな有機化合物の使用、有機太陽電池(有機光起電力)中の使用、及びスイッチングエレメント、たとえば有機トランジスター、たとえば有機FET及び有機TFT中の使用である。

【0003】

適切な新規の有機材料の使用により、従って、有機エレクトロニクスに基づく多様な新規の部材、たとえばディスプレー、センサー、トランジスター、データメモリー又は光起電力セルを提供することができる。それにより、薄く、軽く、フレキシブルで、低コストで製造可能である新規の適用の発展が可能である。 40

【0004】

本願による有利な適用分野は、有機発光ダイオード中の比較的小さな有機化合物の使用である。

【0005】

有機発光ダイオード(OLED)において、材料が電流により励起される場合に、光を発する材料の特性を利用する。OLEDは、陰極線管及び液晶ディスプレーの代替として 50

平面ディスプレーの製造のために特に重要である。極めてコンパクトの構造様式及び固有の低い電流消費に基づき、特にモバイル用途のために、例えば携帯電話、ラップトップ等中の適用のため、並びに照明のためのOLEDを有する装置が適している。

【0006】

OLEDの機能様式並びにOLEDの適当な構造（複数の層）の基本原理は、例えばWO 2005/113704及びそこに引用された文献中に挙げられている。

【0007】

発光材料（エミッター）として、蛍光性の材料（蛍光エミッター）の他に燐光性の材料（燐光エミッター）を使用することができる。燐光エミッターは、通常では、一重項発光を示す蛍光エミッターとは反対に、三重項発光を示す有機金属錯体である（M. A. Baldo et al.著, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4 - 6）。量子メカニズムの原理から燐光エミッターの使用は、4倍までの量子効率、エネルギー効率及び出力効率を可能にする。10

【0008】

特に電磁スペクトルの青色領域で光を放射する、長い運転寿命、良好な効率、温度負荷に対する高い安定性並びに低いしきい電圧及び低い作動電圧を有する有機発光ダイオードが特に重要である。

【0009】

上述の特性を実際に達成するために、適切なエミッター材料を準備する必要があるだけでなく、OLEDの他の構成要素（補足的材料）も適切なデバイス構成において相互に調節しなければならない。このようなデバイス構成は、例えば特別なマトリックス材料を含むことができ、このマトリックス材料中に本来の光エミッターが分配された形で存在する。更に、この構成は、遮断材料を含むことができ、この場合、ホールプロッカー、励起子プロッカー及び／又は電子プロッカーがこのデバイス構成中に存在することができる。その他に又はこれとは別に、このデバイス構成は更に、ホール注入材料及び／又は電子注入材料及び／又は電荷輸送材料、例えばホール伝導性材料及び／又は電子伝導性材料を有することができる。この場合、本来の光エミッターと組み合わせて使用される上述の材料の選択が、特にOLEDの効率並びに寿命に関して重大な影響を及ぼす。20

【0010】

先行技術において、OLEDの多様な層中で使用するため並びに有機エレクトロニクスの他の用途で使用するための多種多様な材料が提案されている。30

【0011】

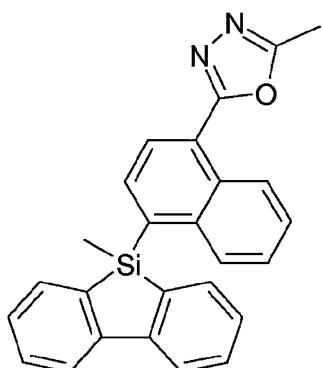
JP 2001-172285 Aでは有機発光ダイオードが開示されていて、ここではシロールが電子輸送材料として使用されている。このシロールは、次の一般式

【化1】



を有し、その際、特に、Si及びZから形成された環は次の式を有するシロールが開示されている。40

【化2】



10

【0012】

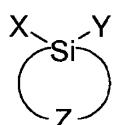
シロールのホール遮断材料として又はマトリックス材料としての使用は、JP 2001-172285 Aには言及されていない。

【0013】

JP 2001-172284には、有機発光ダイオードにおけるホール輸送化合物としてシロールの使用が開示されている。このシロールは次の式を有する。

【化3】

20

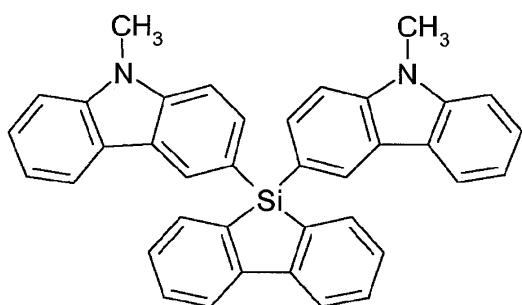


【0014】

特に、JP 2001-172284 Aでは、次の構造を有するシロールが開示されている。

【化4】

30



【0015】

JP 2001-172284で挙げられたシロールのホール遮断材料又はマトリックス材料としての使用は、JP 2001-172284 Aには開示されていない。JP 2001-172284 Aの実施例によると、このシロールは、通常ではOLED中のホール輸送材料として使用されるTPD及びPVKの代替として使用される。

40

【0016】

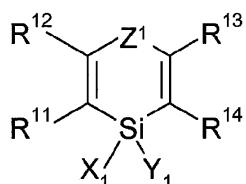
X. Zhan et al.著, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9021 - 9029は、1,1-ジアリール-2,3,4,5-テトラフェニルシロールの電子工学的構造の実験的及び理論的特性決定を開示している。X. Zhan et al.によるとこれらの化合物は、有機エレクトロニクスにおける使用のための電子輸送材料である。X. Zhan et al.が開示したシロールのホール遮断材料又はマトリックス材料としての適性は言及されていない。

【0017】

50

JP 2003-243178 Aでは、良好なルミネッセンス及び長いルミネッセンス寿命を有しあつ発光層中のマトリックスとして又は電子輸送材料層中で次の一般式のシロールを有する有機発光ダイオードが開示されている。

【化5】

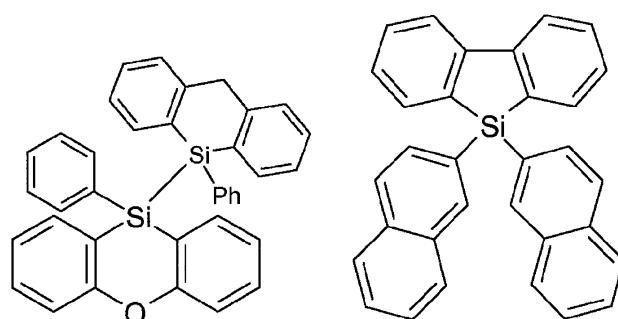


10

【0018】

有利なシロールは、例えば次の一般式を有する。

【化6】

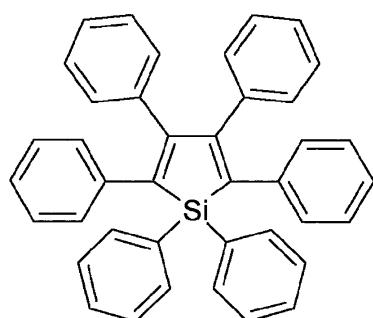


20

【0019】

JP 2003-243178 Aの実施例によると次の式のシロールが使用される：

【化7】



30

【0020】

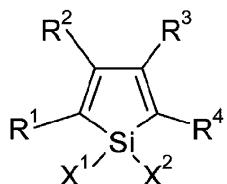
JP 2003-243178 Aによりマトリックス材料として開示されている多種多様なシロールの中には、Siに、O、S、N及びPから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有する縮合した三環系で置換されているシロールは開示されていない。

40

【0021】

EP 1 740 019 A1は、マトリックスとして少なくとも1種のシリカシクロペニタジエン誘導体及びドーパント材料として少なくとも1種のアミンを有する発光層を有する有機発光ダイオードに関する。このシリカシクロペニタジエン誘導体は次の式を有する。

【化8】



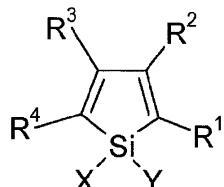
【0022】

特に、 X^1 及び X^2 は3～50個の炭素原子を有するヘテロ環であることができ、その際、しかしながらEP 1 740 019 A1では、 X^1 及び X^2 について3つの縮合環を有するヘテロ環は言及されていない。EP 1 740 019 A1の全ての例示化合物において、 X^1 及び X^2 はフェニル又はアルキル、特にメチルを意味している。

【0023】

EP 0 754 691 A2若しくはEP 1 143 538 A1において、シラシクロペントジエン誘導体及び有機発光ダイオード中でのその使用が開示されている。EP 0 754 691 A2によるこのシラシクロペントジエン誘導体は次の一般式を有する。

【化9】



【0024】

X 及び Y は、特にヘテロ環であることができるが、その際、縮合された三環式ヘテロ環は言及されていない。

【0025】

EP 0 754 691 A2中の実施例において、主に3,4-ジフェニルシラシクロペントジエン又は9,9-シラスピロビフルオレンが使用されている。EP 0 754 691 A2によると、上記シラシクロペントジエンは、発光層の電子輸送層中で又はホール用の遮断層の中で使用することができる。

【0026】

従って、先行技術から、シロール化合物が有機発光ダイオードの多様な層中で使用できることは明らかである。この場合、OLED中の多様な層中のシロール化合物の使用が言及されている。

【0027】

上述の先行技術に対する本発明の課題は、OLED及び有機エレクトロニクス中の他の用途において使用するために更に適した材料を提供することである。特に、OLED中で使用するためのホール遮断材料並びにマトリックス材料を提供することである。これらの材料は、特に、少なくとも1種の発光性エミッター、特に少なくとも1種の緑色エミッター又は少なくとも1種の青色エミッターを有するOLEDのために適しているべきである。従って、特に、高い三重項エネルギーを有するOLED用のマトリックス材料及び/又はホール遮断材料を提供するべきである。更に、この材料は、OLEDの良好な効率、良好な運転寿命並びに温度負荷に対する高い安定性並びに低いしきい電圧及び低い作動電圧を保証するOLEDの提供のために適しているべきである。

【0028】

上記課題は、有利に、スイッチング素子、例えば有機トランジスター、例えば有機FET及び有機TFT、有機ソーラーセル及び有機発光ダイオードから選択される有機エレク

10

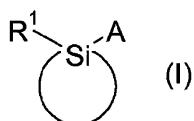
20

30

40

50

トロニクス用途における、一般式(I)の化合物の使用により解決される
【化10】



【0029】

上記式中、

Aは、少なくとも3つ、有利に3または4つ、特に有利に3つの縮合環から構成される縮合環系を意味し、これらの環は相互に無関係に4~10、有利に5~7、特に有利に5又は6の環原子を有しかつ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又は1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、上記置換基はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール、 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、例えばアルコキシ、アミノ、ハロゲン又は擬ハロゲンから選択され、その際、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に、特に縮合環系自体中に、有利にO、S、N及びP、特に有利にO、S及びN、更に特に有利にS又はOから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有し；

【化11】



は、4~10個、有利に5~7個、特に有利に5又は6個の、更に特に有利に5個の環原子を有するSi含有環であり、その際、この環は、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和であってもよく、Si原子の他に、有利にO、S及びN、特に有利にO及びNから選択される1つ又は複数の他のヘテロ原子を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、その際、上記Si含有環は、更に、少なくとも2つ、有利に2つ又は3つ、特に有利に3つの環から構成される縮合環系の部分ができる、その際、上記縮合環系中の他の環は、相互に無関係に、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1個又は数個の置換基で置換されていてもよく、かつ有利にO、S及びN、特に有利にS及びNから選択される1つ又は複数のヘテロ原子を有することができ；

R^1 は、A、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル、アリール又はヘテロアリール、特に有利にメチル、フェニル、ナフチル、インデニル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、ベンゾピロリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、フェナントロリニル又はフルオレニル、更に特に有利にメチル、フェニル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリルを表し；

R^2 、 R^3 、 R^4 は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを表し、その際、これらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 又はこれらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 の2つは更に一緒に2~6個、有利に2~3個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい。

【0030】

10

20

30

40

50

その際、上記式(I)の化合物は有機発光ダイオード中で、有利にマトリックス材料及び／又はホール遮断材料／励起子遮断材料として使用される。

【0031】

上記式(I)の化合物(この場合、縮合環系を有するシロール単位は、少なくとも3つの縮合環から構成され、その際、この縮合環系は、O、S、N、SO、SO₂及びPから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有する基を有する)が、特に電荷キャリア伝導性が必要とされる用途における使用のために、特に、スイッチング素子、例えば有機トランジスター、例えば有機FET及び有機TFT、有機太陽電池及び有機発光ダイオード(OLED)から選択される有機エレクトロニクス用途における使用のために良好に適している、その際、式(I)の化合物は、OLED中でマトリックス材料及び／又はホール遮断材料及び／又は励起子遮断材料としての使用のために、殊に熒光性エミッターとの組合せにおいて特に適していることが見出された。式(I)の化合物を使用する場合に、良好な効率及び長い寿命を有する有機発光ダイオードが得られる。OLED中のマトリックス材料としての及び／又はホール遮断材料及び／又は励起子遮断材料としての一般式(I)の化合物のこの優れた適性は、特に、一般式(I)の化合物に近縁のシロール誘導体のホール輸送材料としての使用が開示されているJP 2001-172284 Aを考慮して意外である。

【0032】

上述の有機エレクトロニクス用途で使用される、縮合環系で置換された、本発明による式(I)のシロールは、有機エレクトロニクス用途での使用のために、特にOLED中のマトリックスとして及び／又はホール／励起子プロッカーとして優れた適性を特徴とする。特に、本発明により使用される式(I)のシロール化合物は、薄層中で高い非晶質性を示し、かつ容易に入手可能である。それにより、有機エレクトロニクス用途の、特にOLEDの最適な性能が達成される。本発明により提供された一般式(I)シロール化合物は、特に良好な効率及び長い寿命を有するOLEDの提供のために適している。更に、本発明による使用された式(I)のシロール化合物は、有利に、電子的に励起された三重項状態T₁と基底状態S₀との間で十分に大きなエネルギー差を有し、従って、この化合物は、例えば青色エミッター及び緑色エミッター用のマトリックスとして又はホール／励起子遮断材料としての使用にとって考慮の対象となる。更に、式(I)のシロール化合物は、スイッチング素子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ける導体材料／補足的材料として使用することができる。

【0033】

本発明の範囲内で、非置換の又は置換されたアリール基(又は残基)、非置換の又は置換されたヘテロアリール基(又は残基)、非置換の又は置換されたアルキル基(又は残基)、非置換の又は置換されたシクロアルキル基(又は残基)、非置換の又は置換されたヘテロシクロアルキル基(又は残基)、非置換の又は置換されたアルケニル基(又は残基)、非置換の又は置換されたアルキニル基(又は残基)、非置換の又は置換されたアラルキル基(又は残基)、及びドナー作用及び／又はアクセプター作用を有する基の概念は次の意味を有する：

アリール基(又は残基)とは、6～30個の炭素原子、有利に6～18個の炭素原子の基本骨格を有し、1つの芳香環又は複数の縮合された芳香環から構成されている基であると解釈される。適切な基本骨格は、例えばフェニル、ナフチル、アントラセニル又はフェナントレニル、インデニル又はフルオレニルである。この基本骨格は非置換であるか(つまり置換可能な全ての炭素原子は水素原子を有するか)又はこの基本骨格の1つ、複数又は全ての置換可能な位置が置換されていてもよい。適切な置換基は、例えば重水素、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバゾイル基、シリル基、SiR²R³R⁴(この場合、適当なシリル基SiR²R³R⁴は後記されている)、アルキル基、有利に1～8個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル、エチル又はi-プロピル、アリール基、有利にC₆-アリール基(これはまた置換されているか又は非置換であってもよい)、ヘテロアリール基、有利に少なくとも1つの窒素原子を有する

10

20

30

40

50

ヘテロアリール基、特に有利にピリジル基及びカルバゾリル基、アルケニル基、有利に1つの二重結合を有するアルケニル基、特に有利に1つの二重結合を有しあつ1~8個の炭素原子を有するアルケニル基、アルキニル基、有利に1つの三重結合を有するアルキニル基、特に有利に1つの三重結合を有しあつ1~8個の炭素原子を有するアルキニル基又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基である。ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する適切な基は後記されている。更に特に有利に、置換されたアリール基は、メチル、エチル、イソプロピル、アルコキシ、ヘテロアリール、ハロゲン、擬ハロゲン及びアミノ、有利にアリールアミノからなるグループから選択される置換基を有する。有利に、アリール基又はアリール残基は、C₆~C₁₈-アリール基、特に有利にC₆-アリール基であり、これは場合により上述の置換基の少なくとも1つ又は複数で置換されている。特に有利に、C₆~C₁₈-アリール基、有利にC₆-アリール基は、上述の置換基を有していないか、上述の置換基の1、2、3又は4つを有する、更に特に有利に、上述の置換基を有していないか又は上述の置換基の1つ又は2つを有する。

【0034】

ヘテロアリール基又はヘテロアリール残基とは、アリール基の基本骨格中で少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子に置き換えられていること並びにヘテロアリール基の基本骨格は有利に5~18個の環原子を有することが上述のアリール基とは異なる基であると解釈される。有利なヘテロ原子は、N、O及びSである。特に有利に適切なヘテロアリール基は、窒素含有ヘテロアリール基である。更に特に有利に、基本骨格の1又は2つの炭素原子はヘテロ原子、有利に窒素により置き換えられている。特に有利には、この基本骨格は、ピリジン、ピリミジン及び5員環のヘテロ芳香族、例えばピロール、フラン、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾールのような系から選択されている。更に、このヘテロアリール基は、縮合環系、例えばベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾピロリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、フェナントロリニル基、カルバゾリル基又はアザカルバゾリル基ができる。この基本骨格は、基本骨格の1つ、複数又は全ての置換可能な位置が置換されていてもよい。適切な置換基は、既にアリール基に関して挙げられた置換基である。

【0035】

アルキル基又はアルキル残基とは、1~20個の炭素原子、有利に1~10個の炭素原子、特に有利に1~8個の、更に特に有利に1~4個の炭素原子を有する基であると解釈される。このアルキル基は分枝又は非分枝できることが、場合により1つ又は複数のヘテロ原子、有利にS i、N、O又はS、有利にN、O又はSで中断されていてもよい。更に、このアルキル基は、アリール基に関して挙げられた置換基の1つ又は複数で置換されていてもよい。同様に、このアルキル基は、1つ又は複数の(ヘテロ-)アリール基を有することも可能である。本発明の範囲内で、例えばベンジル基は従って置換されたアルキル基である。この場合、上述の(ヘテロ-)アリール基の全てが適している。メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル及びtert-ブチルからなるグループから選択されるアルキル基が特に有利であり、メチル及びエチルが更に特に有利である。

【0036】

シクロアルキル基又はシクロアルキル残基とは、3~20個の炭素原子、有利に3~10個の炭素原子、特に有利に3~8個の炭素原子を有する基であると解釈される。この基本骨格は非置換であるか(つまり置換可能な全ての炭素原子は水素原子を有するか)又はこの基本骨格の1つ、複数又は全ての置換可能な位置が置換されていてもよい。適切な置換基は、既にアリール基に関して挙げられた基である。同様に、このシクロアルキル基は、1つ又は複数の(ヘテロ-)アリール基を有することも可能である。適切なシクロアルキル基の例は、シクロプロピル、シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

【0037】

ヘテロシクロアルキル基又はヘテロシクロアルキル残基とは、シクロアルキル基の基本骨格において少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子により置き換えられていることが上

10

20

30

40

50

述のシクロアルキル基とは異なる基であると解釈される。有利なヘテロ原子は、N、O及びSである。更に特に有利に、シクロアルキル基の基本骨格の1又は2つの炭素原子が、ヘテロ原子により置き換えられている。適切なヘテロシクロアルキル基の例は、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、テトラヒドロフラン、ジオキサンから誘導された基である。

【0038】

アルケニル基又はアルケニル残基とは、少なくとも2つの炭素原子を有する上述のアルキル基において、このアルキル基の少なくとも1つのC-C単結合がC-C二重結合により置き換えられていることが異なる基であると解釈される。有利に、アルケニル基は1つ又は2つの二重結合を有する。

10

【0039】

基 $S_i R^2 R^3 R^4$ とはシリル基であると解釈され、この場合、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを表し、その際、これらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 又はこれらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 の2つは更に一緒にあって2~6個の環、有利に2~3個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、有利に、縮合環系が存在する場合には、3つの基 R^2 、 R^3 及び R^4 の2つは、この縮合環系を形成し、第3の基は上述の意味の1つを有する。

20

【0040】

特に有利な基 $S_i R^2 R^3 R^4$ は次の式を有し、

【化12】



上記式中、

30

R は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味し；

R' 、 R'' は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し；

Z' は、結合を意味するか又は NR 、 CR 、 O 、 SO 、 SO_2 、 Si 又は S 、有利に結合を意味し；

R''' は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味し；

40

R''' は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味し；

o 、 p は、相互に無関係に、0、1、2、3 又は 4、有利に 0、1 又は 2、特に有利に 0 を意味する。

【0041】

ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基又は置換基とは、本発明の範囲内で次の基であると解釈される：ドナー作用を有する基とは、+I-効果及び/+又は+M-効果を有する基であると解釈され、アクセプター作用を有する基とは、-I-効果及び/-/+又は-M-効果を有する基であると解釈される。有利な適切な基は、 $C_1 \sim C_{20}$ -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、

50

$\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、カルボニル(-CO(R^{20}))、カルボニルチオ(-C=O(SR²⁰))、カルボニルオキシ(-C=O(OR²⁰))、オキシカルボニル(-OC=O(R²⁰))、チオカルボニル(-SC=O(R²⁰))、アミノ(-NR²⁰R²¹)、擬ハロゲン基、アミド(-C=O(NR²⁰))、-NR²⁰C=O(R²¹)、ホスホナート(-P(O)(OR²⁰)₂)、ホスファート(-OP(O)(OR²⁰)₂)、ホスフィン(-PR²⁰R²¹)、ホスフィンオキシド(-PO(O)R²⁰)₂)、スルファート(-OS(O)₂OR²⁰)、スルホキシド(-S(O)R²⁰)、スルホナート(-S(O)₂OR²⁰)、スルホニル(-S(O)₂R²⁰)、スルホニアミド(-S(O)₂NR²⁰R²¹)、NO₂、ボロン酸基(-OB(OR²⁰)₂)、イミノ(-C=NR²⁰R²¹))、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、ボロキシム及びボラジンから選択される。
10

【0042】

上述のドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基に挙げられた基 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は相互に無関係に次の意味を有する：

置換された又は非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル又は置換された又は非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、この場合、適切でかつ有利なアルキル基及びアリール基は上記されている。特の有利に、基 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル、例えばメチル、エチル又は*i*-プロピル又はフェニルを意味する。有利な実施態様において、 $\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ の場合に、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は有利に相互に無関係に置換された又は非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル又は置換された又は非置換のアリール、有利にフェニルを意味する。
20

【0043】

ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する有利な置換基は次のものからなるグループから選択される：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、有利に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルコキシ、特に有利にエトキシ又はメトキシ； $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールオキシ、有利に $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -アリールオキシ、特に有利にフェニルオキシ； $\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ (その際、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、有利に相互に無関係に置換された又は非置換のアルキル又は置換された又は非置換のアリール、特にフェニルを表し；特に有利に基 R^{20} 、 R^{21} 又は R^{22} の少なくとも1つは置換された又は非置換のフェニル、更に特に有利に基 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} の少なくとも1つは置換されたフェニルであり、その際、適切な置換基は上述されている)；ハロゲン基、有利にF、C1、特に有利にF、ハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、有利にハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル基、更に特に有利にフッ素化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル基、例えばCF₃、CH₂F、CHF₂、CH₂F₂又はC₂F₅；アミノ、有利にジメチルアミノ、ジエチルアミノ又はジアリールアミノ、特に有利にジアリールアミノ；擬ハロゲン基、有利にCN、-C(O)OC₁~C₄-アルキル、有利に-C(O)OME、P(O)R₂、有利にP(O)Ph₂。
30

【0044】

ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する更に特に有利な置換基は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル、有利にCF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅、ハロゲン、有利にF、CN、 $\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ (その際、適切な基 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は既に挙げられている)、ジアリールアミノ(NR²⁰R²¹, その際、R²⁰、R²¹はそれぞれC₆~C₃₀-アリールを表す)、-C(O)OC₁~C₄-アルキル、有利に-C(O)OME、P(O)Ph₂からなるグループから選択される。
40

【0045】

ハロゲン基とは、有利にF、C1及びBr、特に有利にF及びC1、更に特に有利にFであると解釈される。

【0046】

擬ハロゲン基とは、有利にCN、SCN及びOCN、特に有利にCNであると解釈される。

【0047】

上述のドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基は、更に、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基の上述のリスト中に記載されていない、本願発明に挙げられた基及び置換基がドナー作用若しくはアクセプター作用を有することを排除しない。

【0048】

これらのアリール基（又は残基）、ヘテロアリール基（又は残基）アルキル基（又は残基）、シクロアルキル基（又は残基）、ヘテロシクロアルキル基（又は残基）、アルケニル基（又は残基）及びドナー作用及び／又はアクセプター作用を有する基は、上述のように、置換されているか又は非置換であってもよい。非置換の基とは、本発明の範囲内で、この基の置換可能な原子が水素原子を有する基であると解釈される。置換された基とは、本発明の範囲内で、置換可能な1つ以上の原子が少なくとも1つの位置で水素原子に代えて置換基を有する基であると解釈される。適切な置換基は、アリール基（又は残基）に関して上述された基である。10

【0049】

本願発明においてこの化合物中で同じ番号を有する基が数回現れる場合には、この基はそれぞれ相互に無関係に上述の意味を有することができる。

【0050】

一般式(I)のシロール化合物中の基Aは、少なくとも3つ、有利に3又は4つ、特に有利に3つの縮合環から構築された縮合環系であり、これらの環は相互に無関係に4～10、有利に5～7、特に有利に5又は6個の環原子を有し、かつ飽和又は1箇又は数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又は1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、上記置換基は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 $SiR^2R^3R^4$ 、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール、ハロゲン、擬ハロゲン、アルコキシ、アミノ及び $SiR^2R^3R^4$ から選択され、その際、上記縮合環系は、O、S、N、P、SO、 SO_2 及びSi、特に有利にO、S及びN、更に特に有利にO及びSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有する基を、上記縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に、有利に縮合環系自体中に有する。20

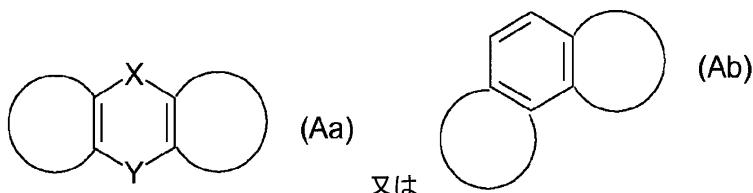
【0051】

有利に、この縮合環系は3つの縮合環から構成され、これらの縮合環は、相互に無関係に、5又は6つの環原子を有し、その際、これらの縮合環の少なくとも1つは少なくとも2箇所不飽和を有し、その際、この縮合環系は、S、O、N、SO、 SO_2 及びP、有利にS、O及びN、特に有利にS及びOからなるグループから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有する基を有する。この縮合環系は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 $SiR^2R^3R^4$ 及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール、ハロゲン、擬ハロゲン、アルコキシ、アミノ及び $SiR^2R^3R^4$ から選択される上述の置換基を有することができる。30

【0052】

特に有利に、縮合環系Aは次の一般式Aaを有する

【化13】



上記式中、

Xは、S、O、 NR^5 、SO、 SO_2 又はPR⁶、有利にS、O又はNR⁵、特に有利にS又はOを意味し；

Yは、結合又は NR^5 、 CR^7R^8 、O、SO、 SO_2 又はS、有利にNR⁵、S又は結合

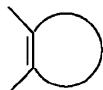
50

、特に有利に結合を意味し；

R^5 、 R^6 は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキル、特に有利にフェニルを意味し；

R^7 、 R^8 は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキルを意味し；及び

【化14】



10

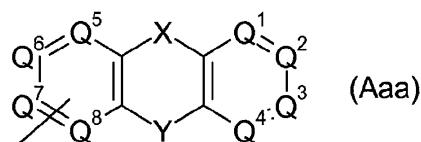
は、それぞれ相互に無関係に、既に上述の二重結合の他に1つ又は複数の二重結合を有することができ、かつ非置換であるか又は1つ又は複数の置換基で、有利に1つ又は2つの置換基で置換されていてもよい5～6個の環原子を有する縮合環を有することができ、上記置換基は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 $SiR^2R^3R^4$ 及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール、ハロゲン、擬ハロゲン、アルコキシ、アミノ及び $SiR^2R^3R^4$ から選択され、その際、5又は6個の環原子を有する上記縮合環は、更に5又は6個の環原子を有する1つ又は複数の縮合環で環付加されていてもよく；

R^2 、 R^3 、 R^4 は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを表し、その際、これらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 又はこれらの基 R^2 、 R^3 及び R^4 の2つは更に一緒にあって2～6個、有利に2～3個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい。

【0053】

更に特に有利に式(I)中の基Aは次の式Aaaを有する：

【化15】



30

上記式中、

Xは、S、O、 NR^5 、 SO 、 SO_2 又は PR^6 、有利にS、O又は NR^5 、特に有利にS又はOを意味し；

Yは、結合又は NR^5 、 CR^7R^8 、O、 SO 、 SO_2 又はS、有利に結合又 NR^5 は、特に有利に結合を意味し；

Q^1 ～ Q^8 は、相互に無関係に CR^9 、N、有利に相互に無関係に CR^9 を意味し、その際、基 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 又は Q^8 の1つを介して、基

【化16】



40

の Si 原子への結合が行われ、これらの基 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 又は Q^8 はCを意味し；

R^5 、 R^6 は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキル、特に有利にフェニルを意味し；

R^7 、 R^8 は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキ

50

ル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキルを意味し；

R⁹は、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利に水素、アルキル、ヘテロアリール、ハロゲン、擬ハロゲン、アルコキシ、アミノ又はSiR²R³R⁴を意味し；

R²、R³、R⁴は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを表し、その際、これらの基R²、R³及びR⁴又はこれらの基R²、R³及びR⁴の2つは更に一緒に2～6個、有利に2～3個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい。 10

【0054】

有利な実施態様の場合には、式Aa aの基中において基Q¹、Q²、Q⁴、Q⁵、Q⁶及びQ⁸中のR⁹は、水素を意味し、基Q³中のR⁹は、水素又はSiR²R³R⁴を意味し、Q⁷はCを意味し、基

【化17】



10

20

のSi原子と結合している。

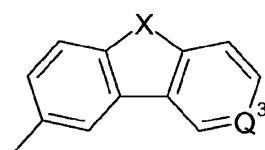
【0055】

式(Aa)及び(Aaa)の基中の有利な実施態様中に存在する基アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR²R³R⁴、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基についての有利な実施態様は、前記されている。

【0056】

更に特に有利に、式Aa aの基は次の意味を有する：

【化18】



30

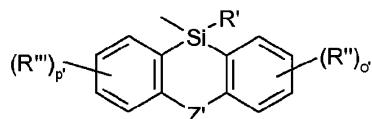
上記式中、

Xは、O、S又はNR⁵、有利にO又はSを意味し；

R⁵は、アリール又はヘテロアリール、有利にフェニルを意味し；

Q³、C-H又は

【化19】



40

上記式中、

R¹は、相互に無関係に、アルキル又はアリールを意味し；

R²、R³は、相互に無関係に、アルキル又はヘテロアリール、又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し；

Z¹は、結合又はNR⁶、CR⁷₂、O、Si又はS、有利に結合を意味し；

R⁶は、相互に無関係に、アルキル又はアリールを意味し；

50

R は、相互に無関係に、水素、アルキル又はアリールを意味し；
o 、 p 、相互に無関係に、0、1又は2、有利に0を意味する。

【0057】

式(I)のシロール化合物における基
【化20】



は、Si含有環であり、この環は、4～10個、有利に5～7個、特に有利に5又は6個の、更に特に有利に5個の環原子を有し、その際、この環は、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和であってもよく、Si原子の他に、有利にO、S及びN、特に有利にO及びNから選択される1つ又は複数の他のヘテロ原子を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、その際、上記Si含有環は、更に、少なくとも2つ、有利に2つ又は3つ、特に有利に3つの環から構成される縮合環系の部分であることができ、その際、Si含有環の他に、上記縮合環系中の他の環は、相互に無関係に、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基から選択される1個又は数個の置換基で置換されていてもよく、かつ有利にO、S及びN、特に有利にS及びNから選択される1つ又は複数のヘテロ原子を有することができる。

10

【0058】

有利な実施態様の場合に、一般式(I)中の基

【化21】



は、5又は6個の環原子を有するSi含有環であり、前記環は少なくとも2箇所不飽和であり、Si原子の他に、他のヘテロ原子を有しないか又はS、O、SO、SO₂及びN、有利にO及びNから選択される1個の他のヘテロ原子を有する基を有し、非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つまたは複数の置換基で置換されていてもよく、上記Si含有環は、2又は3個の、有利に3個の環から構成された縮合環系の一部であることができ、Si含有環の他に、上記縮合環系中の他の環は、相互に無関係に、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和の、非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、かつO、S、SO、SO₂及びN、有利にS及びNから選択される1つ又は2つのヘテロ原子を有していてもよい。

30

【0059】

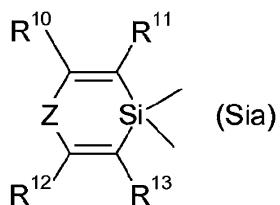
特に有利に、式(I)中の基
【化22】



は、次の式(Sia)を有し：

40

【化23】



上記式中、

Zは、結合を意味するか又はNR¹⁴、CR¹⁵R¹⁶、O、SO、SO₂、Si又はS、有利に結合を意味し；

R¹⁰～R¹³は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又はR¹⁰及びR¹¹及び/又はR¹²及びR¹³及び/又はR¹⁰及びR¹²は、それぞれ相互に無関係に、これらが結合している式(Sia)中のSi含有環の両方のそれぞれの炭素原子と一緒にになって、5又は6個の環原子を有する環式基を形成し、前記環式基は、1、2又は3つの二重結合を有することができ、かつN、SO、SO₂又はS、有利にNから選択される1つ又は2つのヘテロ原子を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されてもよく、5又は6個の環原子を有する上記環式基は、更に5又は6個の環原子を有する1つ又は複数の他の環式基と縮合されていてもよく；

R¹⁴は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキル、特に有利にフェニルを意味し；かつ

R¹⁵、R¹⁶は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にフェニル又はアルキルを意味する。

【0060】

更に特に有利に、式(I)中の基

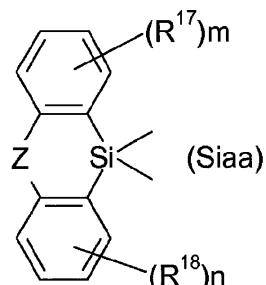
【化24】



30

は、次の式(Siaa)を有し：

【化25】



40

上記式中、

Zは、結合を意味するか又はNR¹⁴、CR¹⁵R¹⁶、O、SO、SO₂、Si又はS、有利に結合を意味し；

R¹⁴は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキル、特に有利にフェニルを意味し；かつ

R¹⁵、R¹⁶は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアル

50

キル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキルを意味し；

R¹⁷、R¹⁸は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又は2つの隣接する基R¹⁷及び/又は2の隣接する基R¹⁸は、それぞれ相互に無関係に、これらが結合している2つのそれぞれの炭素原子と一緒に、5又は6個の環原子を有する環式基を形成し、上記環式基は、1、2又は3個の二重結合を有することができ、かつN、O、SO、SO₂又はS、有利にNから選択される1又は2つのヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよい；

n、mは、相互に無関係に、0、1、2、3又は4、有利に0、1又は2、特に有利に0又は1、更に特に有利に0を意味する。

【0061】

上述の基のアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基は、一般式(Sia)及び(Siaa)中で上述の意味を有する。

【0062】

式(I)中の特に有利な基

【化26】

10

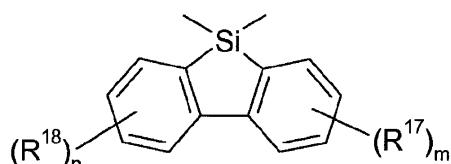
20



は次のものが挙げられる

【化27】

30



上記式中、

R¹⁷、R¹⁸は、相互に無関係に、アルキル又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し；

n、mは、相互に無関係に、0又は1、有利に0を意味する。

【0063】

式(I)中のR¹は、A、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル、アリール又はヘテロアリール、特に有利にアルキル、フェニル、ナフチル、インデニル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、ベンゾピロリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、フェナントロリニル又はフルオレニル、更に特に有利にメチル、フェニル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリルを表す。上述の基は、非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基からなるグループから選択される置換基で1箇所又は数箇所置換されていてもよい。

【0064】

上述の基及び残基のA、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン及び擬ハロゲンに関する有利な実施態様は、上述されている。

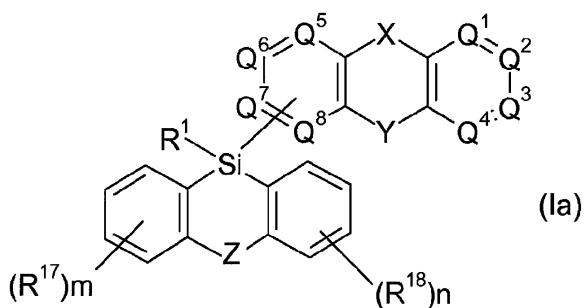
40

50

【0065】

有利な実施態様の場合に、従って、本発明は式(Ia)の化合物の使用に関し：

【化28】



10

上記式中、

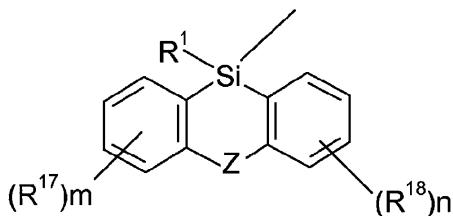
Xは、S、O、N R⁵、SO、SO₂又はPR⁶、有利にS、O又はN R⁵、特に有利にS又はOを意味し；

Yは、結合、N R⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂又はS、有利に結合又はN R⁵、特に有利に結合を意味し；

Q¹～Q⁸は、相互に無関係に、CR⁹又はN、有利に相互に無関係にCR⁹を意味し、その際、基Q¹～Q⁸の1つを介して基

20

【化29】



のSi原子への結合が行われ、この基はCを意味し；

R⁵、R⁶は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキル、特に有利にフェニルを意味し；

30

R⁷、R⁸は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味し；

R⁹は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、Si R² R³ R⁴又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利に水素、アルキル、ヘテロアリール、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基又はSi R² R³ R⁴を意味し；

R²、R³、R⁴は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールを表し、その際、これらの基R²、R³及びR⁴又はこれらの基R²、R³及びR⁴の2つは更に一緒に2～6個、有利に2～3個の環からなる縮合環系を形成することができ、これらの環はそれぞれ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく；

40

Zは、結合を意味するか又はN R¹⁴、CR¹⁵R¹⁶、O、SO、SO₂、Si又はS、有利に結合を意味し；

R¹⁴は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル又はアリール、特に有利にフェニルを意味し；

R¹⁵、R¹⁶は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味し；

50

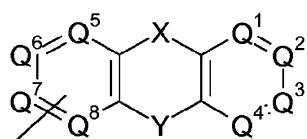
R¹⁷、R¹⁸は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又は2つの隣接する基R¹⁷及び/又は2つの隣接する基R¹⁸は、それぞれ相互に無関係に、これらが結合している2つのそれぞれの炭素原子と一緒に、5又は6個の環原子を有する環式基を形成し、上記環式基は、1、2又は3個の二重結合を有することができ、かつN、O、SO、SO₂又はS、有利にNから選択される1又は2つのヘテロ原子を有する基を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく；

10

n、mは、相互に無関係に、0、1、2、3又は4、有利に0、1又は2、特に有利に0又は1、更に特に有利に0を意味し；

R¹は、

【化30】



アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル、アリール又はヘテロアリール、特に有利にアルキル、フェニル、ナフチル、インデニル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、ベンゾピロリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、フェナントロリニル又はフルオレニル、更に特に有利にメチル、フェニル又はジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリル。

20

【0066】

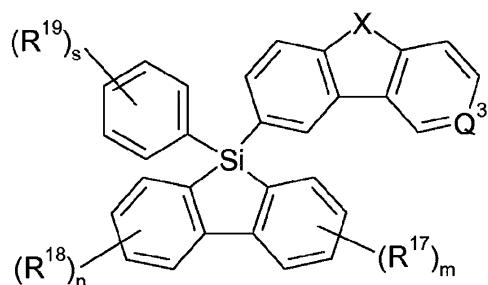
式(Ia)中に挙げられた基及び残基の有利な実施態様は、相応する基及び残基について上述の実施態様である。

【0067】

式(I)の更に特に有利な化合物は、次の一般式を有する：

30

【化31】



上記式中、

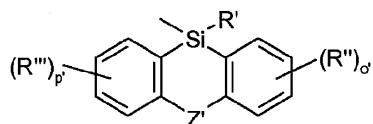
40

Xは、O、S、SO、SO₂又はNR⁵、有利にO又はSを意味し；

R⁵は、アリール又はアルキル、有利にフェニルを意味し；

Q³、C-H又は

【化32】



上記式中、

50

R は、アルキル又はアリールを意味し；

R 、 R は、相互に無関係に、アルキル、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し；

Z は、結合を意味するか又はN R 、 C R 、 O、 S O、 S O₂、 Si 又はS 有利に結合を意味し；

R は、相互に無関係に、アルキル又はアリールを意味し；

R は、相互に無関係に、水素、アルキル又はアリールを意味し；

O 、 p 、相互に無関係に、0 、 1 又は2 、有利に0 を意味し、

R¹⁷、R¹⁸は、相互に無関係に、アルキル又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味し；

R¹⁹は、相互に無関係に、アルキル又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又は2つの隣接する基R¹⁹は、一緒にになって、有利に5又は6個、特に有利に5個の環原子を有する環を形成し、その際、全ての環原子は炭素原子であってもよく、又は1又は2個の、有利に1個の環原子は、O、S又はNから選択されるヘテロ原子であり、残りの環原子は炭素原子であり、その際、上述の環は非置換であるか又はアリール基に関して上述の1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、及び/又は1つ又は複数の、有利に1つの他の環と縮合されていてもよく、この環は、有利にベンゼン縮合されていて、特に有利にこの環は、ベンゼン縮合された5員環であり、この環は5員環中でO、S及びNから選択される1つのヘテロ原子を有し；

n 、 m は、相互に無関係に、0 、 1 又は2 、有利に0 又は1 、特に有利に0 を意味し；

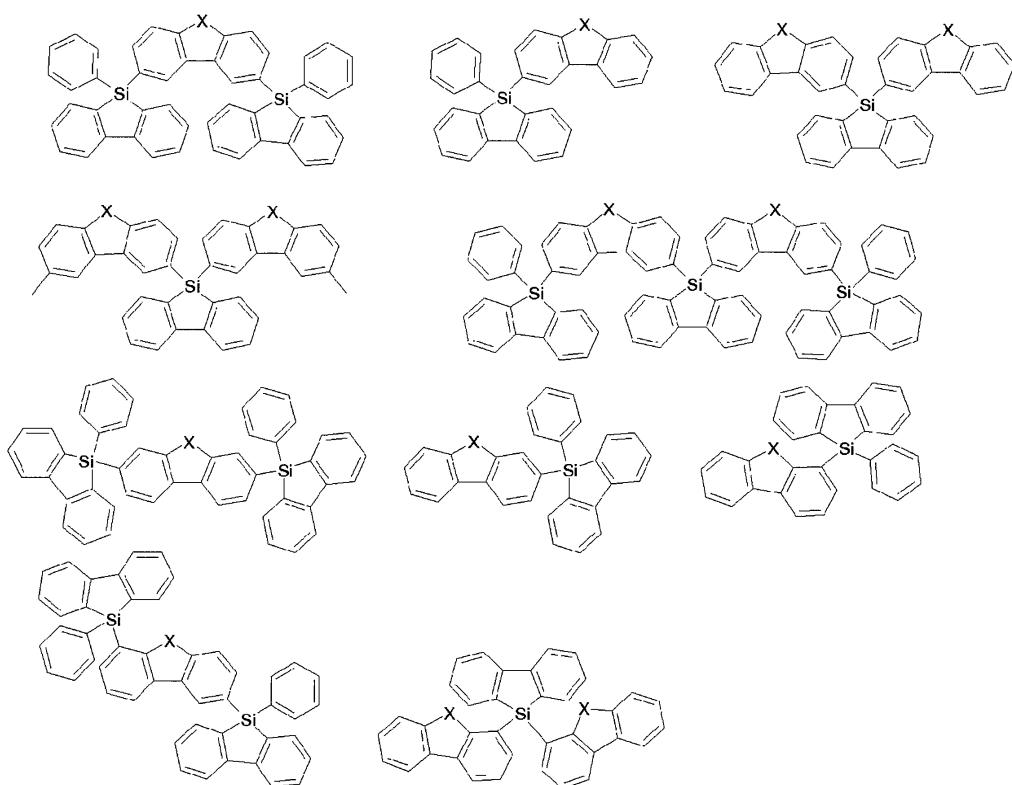
s は、0 、 1 又は2 、有利に0 又は2 つの隣接する基R¹⁹が環を形成する場合には2である。

【0068】

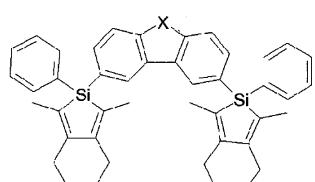
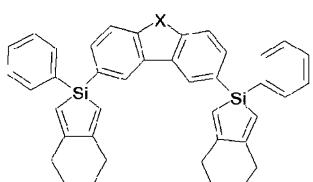
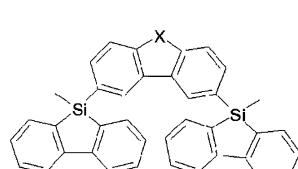
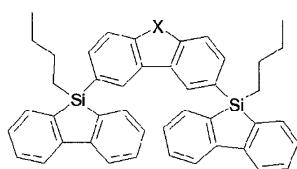
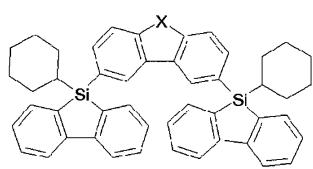
式(I)の適当な化合物の例は次のものである：

【化33】

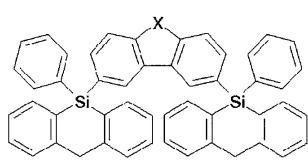
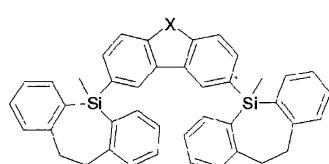
X=O, S, NPh, PPh



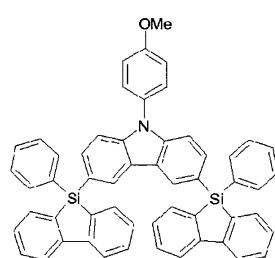
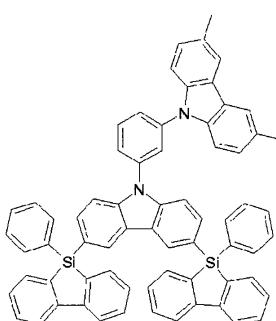
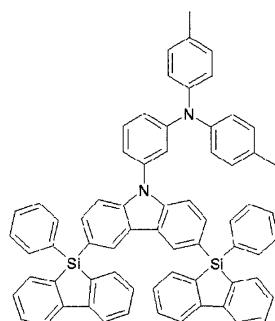
【化 3 4】

 $X = O, S, NPh, PPh$ 

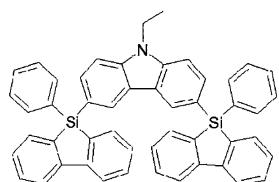
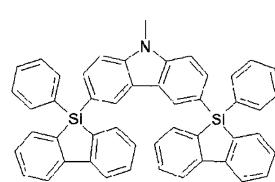
10



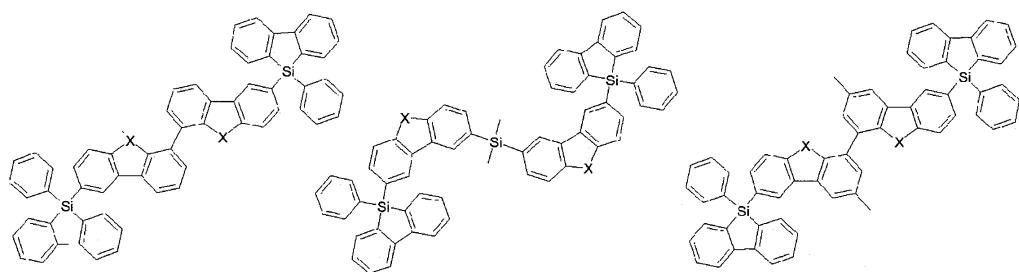
20



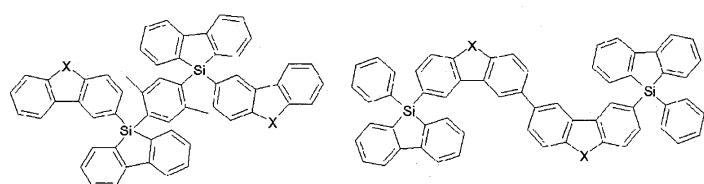
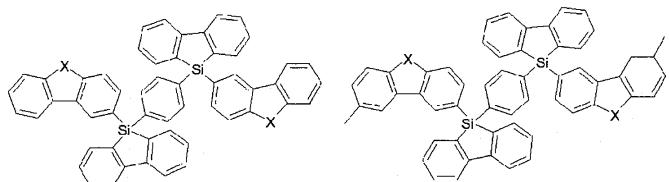
30



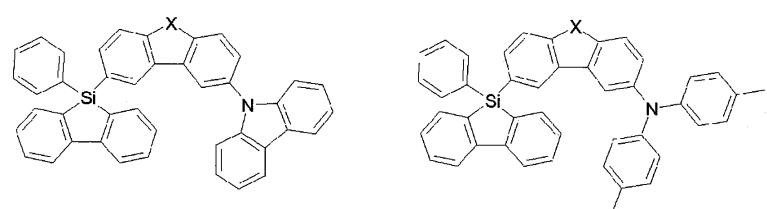
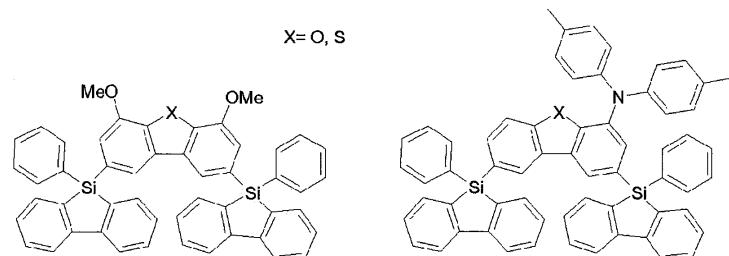
【化 3 5】

 $X=O, S, NPh, PPPh$ 

10

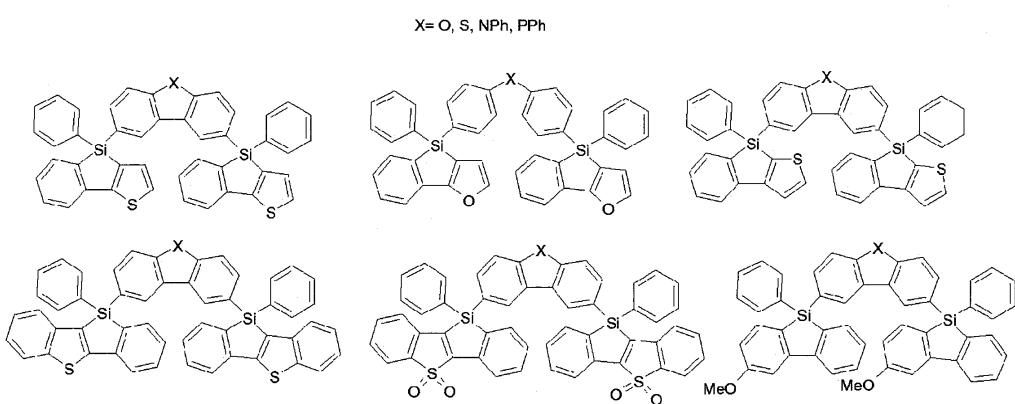
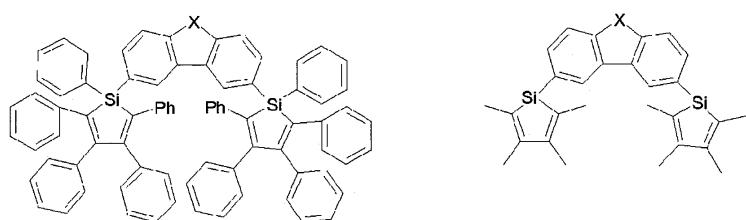
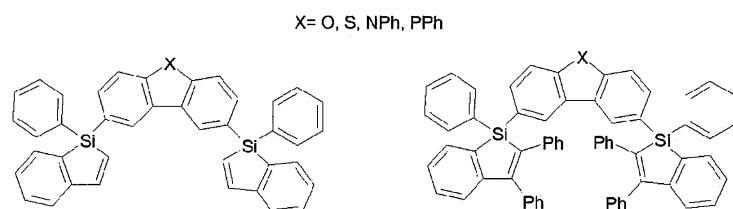
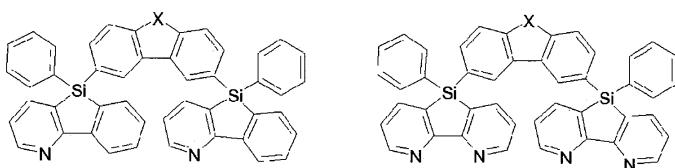
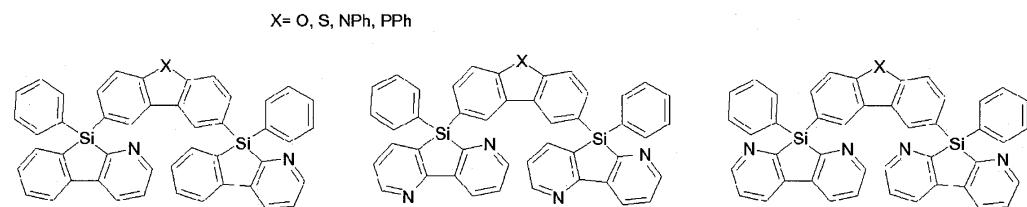


20

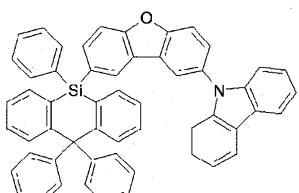
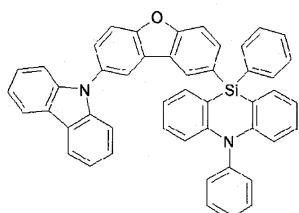
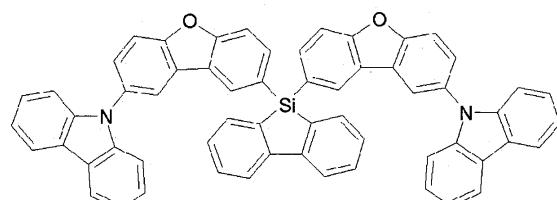
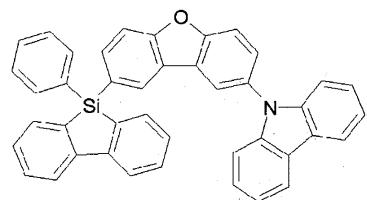
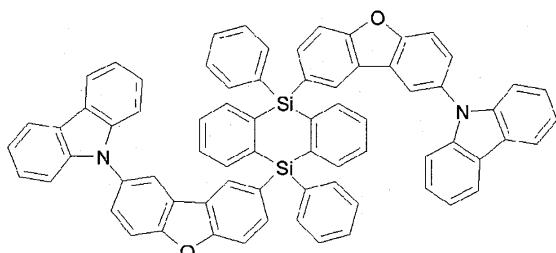
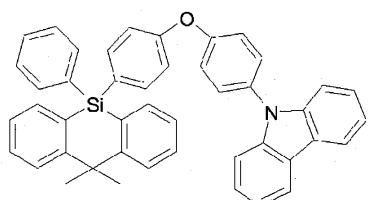
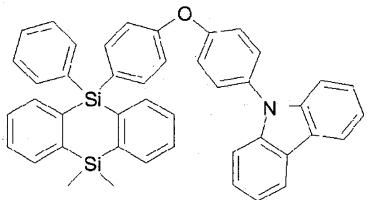
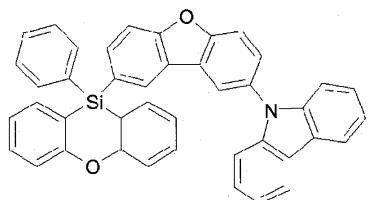
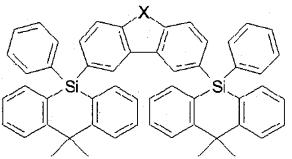
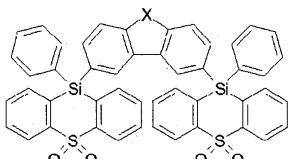
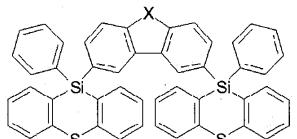
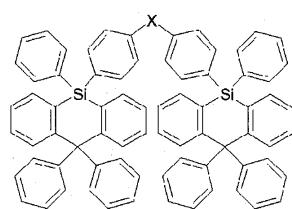
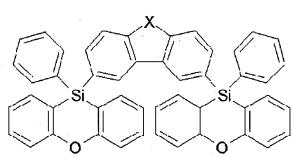
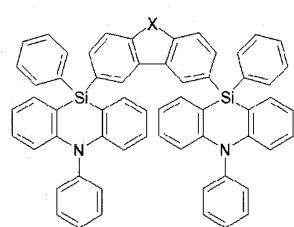


30

【化 3 6】



【化 3 7】

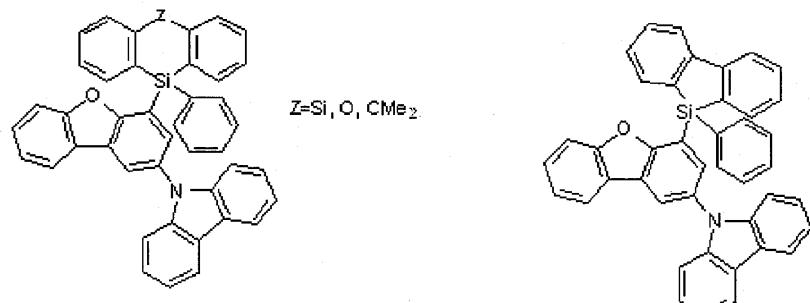
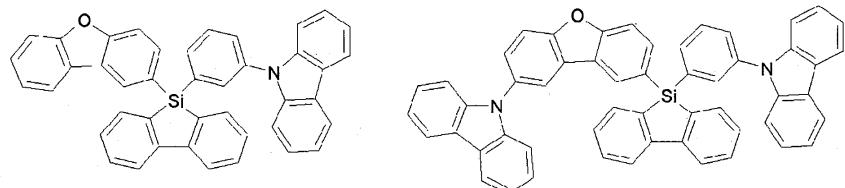
 $X = O, S, NPh, PPh$ 

10

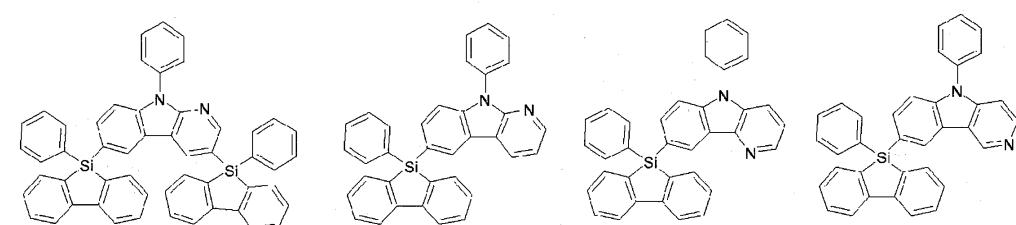
20

30

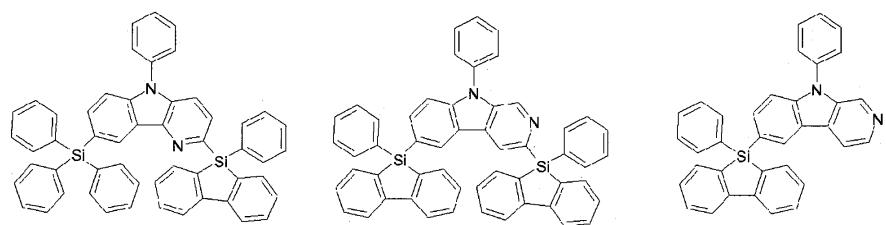
【化 3 8】



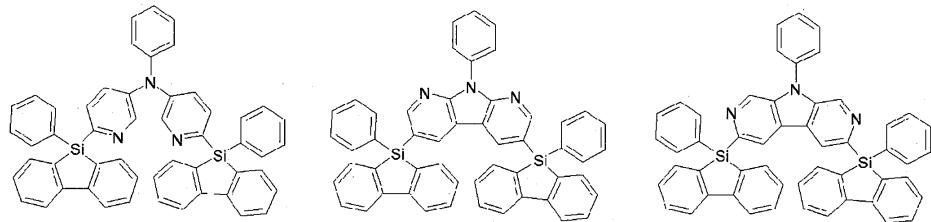
10



20

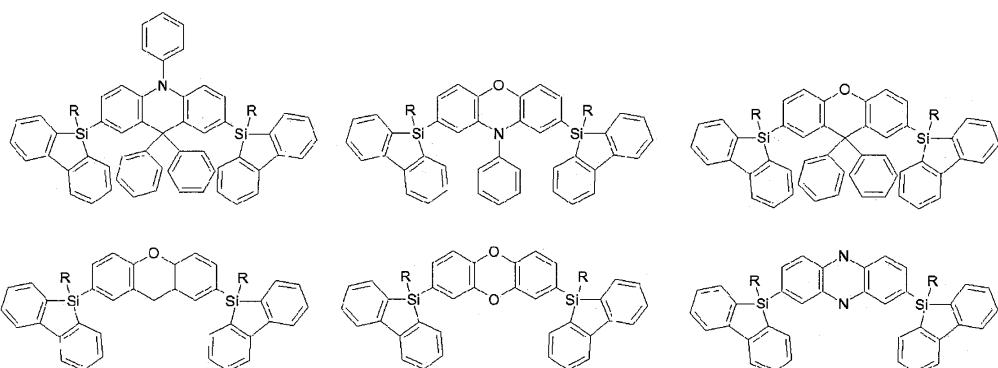


30

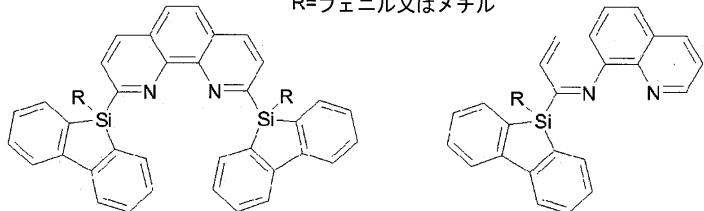


【化 3 9】

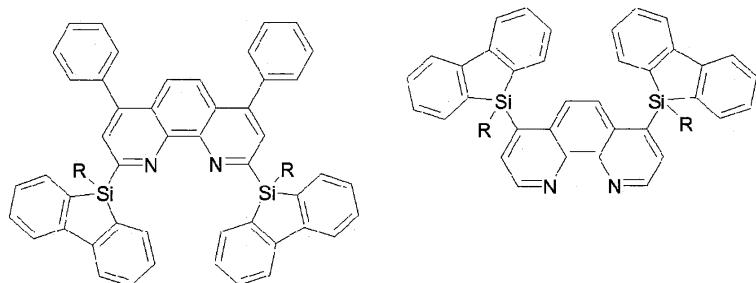
R=フェニル又はメチル



R=フェニル又はメチル

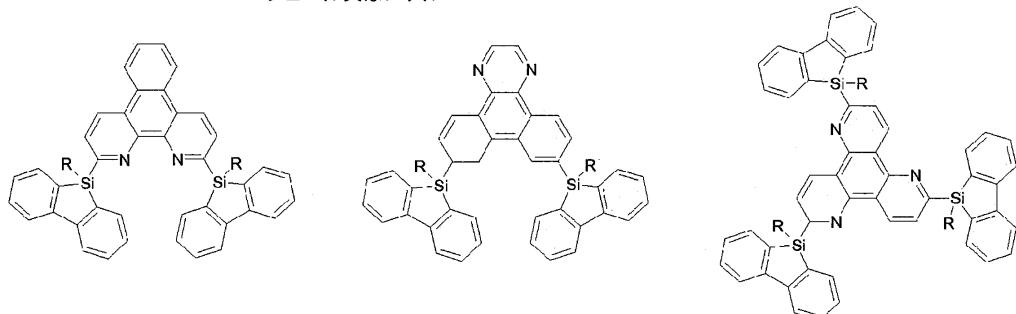


30

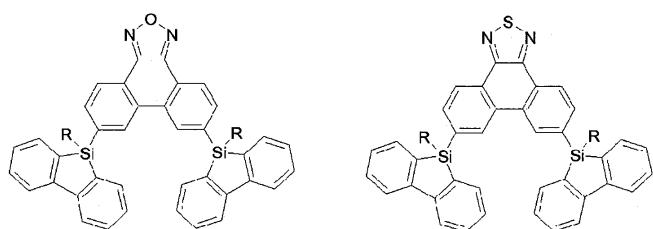


【化 4 0】

R=フェニル又はメチル



10

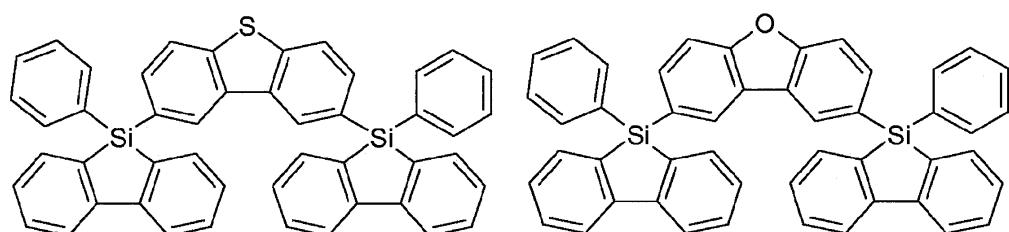


【0 0 6 9】

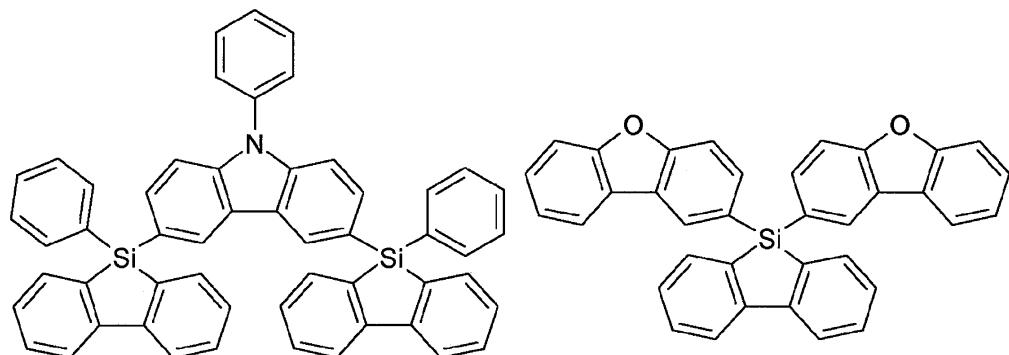
式(I)の更に特に有利な化合物の例は次のものである：

【化 4 1】

20

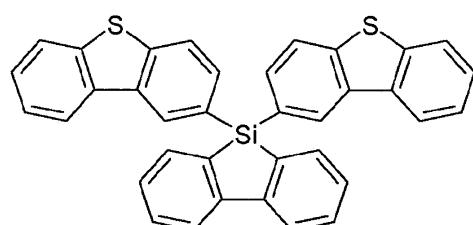


30



40

【化 4 2】



【0 0 7 0】

50

式(I)の上記のシロール化合物は、有機エレクトロニクス用途のためのマトリックス材料として及び／又はホール遮断／励起子遮断材料として特に適していることが見出された。一般式(I)のシロール化合物はOLED中の使用のために特に適していて、このシロール化合物は、青色光又は緑色光を放射するOLEDを提供する場合に、特に有利にマトリックス材料及び／又はホール遮断／励起子遮断材料として使用することができる。

【0071】

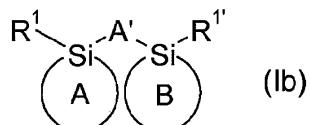
一般式(Ib)を有する一般式(I)のシロール化合物の基は、先行技術において公知ではなかった。

【0072】

従って、本発明の他の主題は、一般式(Ib)のシロール化合物に関する

10

【化43】



上記式中、

Aは、少なくとも3つ、有利に3または4つ、特に有利に3つの縮合された環から構成される縮合環系を有し、これらの環は相互に無関係に4～10、有利に5～7、特に有利に5又は6の環原子を有しあつて飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和の、並びに非置換であるか又は1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、上記置換基はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択され、その際、上記縮合環系は、この縮合環系自体中に又は少なくとも1つの置換基中に、有利に縮合環系自体中に、有利にO、S、N、P、SO、SO₂及びSi、特に有利にO、S及びN、更に特に有利にS又はOから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有する基を有し；

20

【化44】



は、それぞれSi含有環であり、この環は、4～10個、有利に5～7個、特に有利に5又は6個の、更に特に有利に5個の環原子を有し、その際、この環は、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和であってもよく、Si原子の他に、有利にO、S、SO、SO₂及びN、特に有利にO及びNから選択される1つ又は複数の他のヘテロ原子を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、その際、上記Si含有環は、更に、少なくとも2つ、有利に2つ又は3つ、特に有利に3つの縮合した環から構成される縮合環系の部分であることができ、その際、Si含有環の他に、上記縮合環系中の他の環は、相互に無関係に、飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和でありかつ非置換であるか又は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1個又は数個の置換基で置換されていてもよく、かつ有利にO、S、SO、SO₂及びN、特に有利にS及びNから選択される1つ又は複数のヘテロ原子を有することができ；

40

50

R^1 、 R^1 は、相互に無関係に、A、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル、アリール又はヘテロアリール、特に有利にアルキル、フェニル、ナフチル、インデニル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、ベンゾピロリル、ジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、フェナントロリニル又はフルオレニル、更に特に有利にメチル、フェニル又はジベンゾフリル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル又はアザカルバゾリルを意味し、その際、上記の基は、非置換であるか、又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく；

Aは、少なくとも3つの縮合環から構成された縮合環系を意味し、これらの環は相互に無関係に、4～10個の環原子を有し、かつ飽和又は1箇所若しくは数箇所不飽和であり、並びに非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 $SiR^2R^3R^4$ 及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1つ又は複数の置換基で置換されていてもよく、その際、上記の縮合環系は、縮合環系自体中又は少なくとも1つの置換基中に少なくとも1つのヘテロ原子を有する。

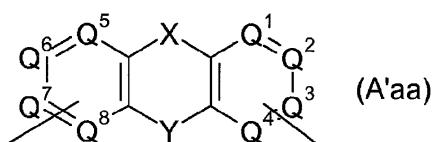
【0073】

有利な基のA、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基は、上述されている。

【0074】

有利な基Aは、上述の基Aに相当し、その際、この基Aは、基Aとは反対に、それぞれSi含有環と2つの結合箇所を有する。Aは、従って、特に有利に

【化45】



を意味し、

上記式中、

Xは、S、O、 NR^5 、 SO 、 SO_2 又は PR^6 、有利にS、O又は NR^5 、特に有利にS又はOを意味し；

Yは、結合又は NR^5 、 CR^7R^8 、O、 SO 、 SO_2 又はS、有利に結合又は NR^5 、特に有利に結合を意味し；

Q^1 ～ Q^8 は、相互に無関係に CR^9 又はN、有利に相互に無関係に CR^9 を意味し、その際、基 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 又は Q^4 の1つを介して及び基 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 又は Q^8 の1つを介して、基

【化46】



のそれぞれのSi原子への結合が行われ、これらの基 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 又は Q^4 並びに基 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 又は Q^8 はCを意味し；

R^5 、 R^6 は、相互に無関係にアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアリール又はアルキル、特に有利にフェニルを意味し；

R^7 、 R^8 は、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味し；

R^9 は、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロ

10

20

30

40

50

アリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利に水素、アルキル、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味する。

【0075】

特に有利に、基

【化47】



の Si 原子に対する結合は、相応して C を意味する基 Q⁷を介して行われ、基

【化48】

10

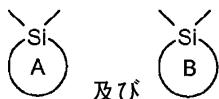


の Si 原子に対する結合は、相応して C を意味する基 Q³を介して行われる。残りの基 Q¹、Q²、Q⁴、Q⁵、Q⁶及びQ⁸は、特に有利な実施態様の場合に、水素を意味する。

【0076】

一般式 (I b) の基

【化49】



20

の有利な実施態様は、基

【化50】



の有利な実施態様に相当する。

【0077】

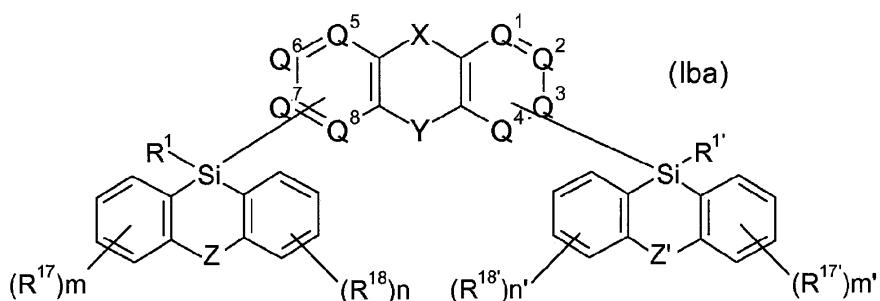
式 (I b) 中の基 R¹及び R^{1'} の有利な実施態様は、式 (I) 中の基 R¹に相当する。

【0078】

30

式 (I b) の更に有利な化合物は、一般式 (I b a) を有する：

【化51】



40

【0079】

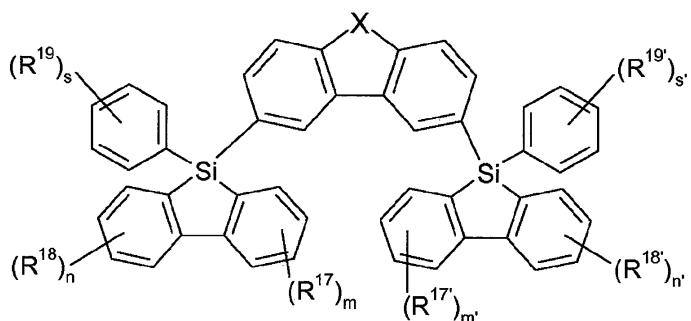
式 (I b a) 中に挙げられた基は、基及び残基の X、Y、Q¹～Q⁸、Z、R¹、R^{1'}、R¹⁷、R¹⁸、n 及び m について式 (I) の化合物に関して挙げられた意味を有し、その際、上記されたように、基 Q¹、Q²、Q³又は Q⁴及び Q⁵、Q⁶、Q⁷又は Q⁸の基のそれぞれ 1 つは C を意味し、かつそれぞれの Si 含有環の Si 原子への結合を有する。式 (I b a) 中に挙げられた基及び残基 Z、R¹⁷、R¹⁸、m、n は、無関係に基 Z、R¹⁷、R¹⁸、m 及び n について挙げられた意味を有する。

【0080】

式 (I b a a) の更に特に有利な化合物を次に挙げる：

50

【化52】



10

【0081】

式中、基X、R¹⁷、R¹⁸、R^{17'}、R^{18'}、n、m、n'及びm'は、上述の意味を有する。

【0082】

式(I)の化合物の製造は、当業者に公知の方法により、例えば

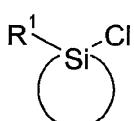
(i) 化合物

A - Hal

(式中、Aは、上述の意味を有し、Halはハロゲン、有利にBr又はIを意味する)の、当業者に公知の方法により、例えばMg、n-BuLi、sec-BuLi又はtert-BuLiを用いた金属交換反応による、及び

(ii) 引き続きこの金属交換された化合物と、式

【化53】



(式中、R1及び

【化54】

30



は上述の意味を有する)のクロロシロール化合物との反応により行う。

【0083】

金属交換及び更なる反応のために適した方法条件は、当業者に公知であり、例えばシロールの製造についてJ. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9021-9029, p. 9023及びChem. Lett. 2007, 36, 1138に挙げられている。

【0084】

適当なハロゲン化された化合物A - Halは、当業者に公知の方法により製造することができる。適当な方法は、例えばN-フェニルカルバゾールについては、M. Park, J. R. Bueck, CJ. Rizzo, Tetrahedron, 1998, 54, 12707-12714及びジベンゾチオフェンについては、W. Yang et al., J. Mater. Chem. 2003, 13, 1351及びMeille et al., J. Catal. 1997, 170, 29に記載されている。2,8-ジプロモジベンゾフランの合成も同様に実施することができる。4-プロモジベンゾフランの合成は、DJ. Cram et al., J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3286に記載されている。3-プロモジベンゾフランの合成は、Cullinan, Padfield, J. Chem. Soc. 1935, 1131に記載されている。2-プロモジベンゾフランの合成は、J. Org. Chem. 1997, 62, 1348に記載されている。更に、いくつかの臭素化化合物A - Hal、例えば、X(基A中の) = NH(CAS 6825-20-3)、NPh(CAS 571-03-20-5)及びS(CAS 31574-87-5)を意味する化合物は市販されている。

40

50

【0085】

適切なクロロシロール化合物の合成は、同様に当業者に公知の方法により又は当業者に公知の方法と同様に行う。例えば、5-クロロ-5-フェニルジベンゾシロール及び5,5-ジクロロジベンゾシロールの合成は、J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1883に記載されていて、5,5-ジクロロジベンゾシロールの合成は、更に、Chem. Lett., 2007, 36, 1138及びJ. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 49に記載されている。

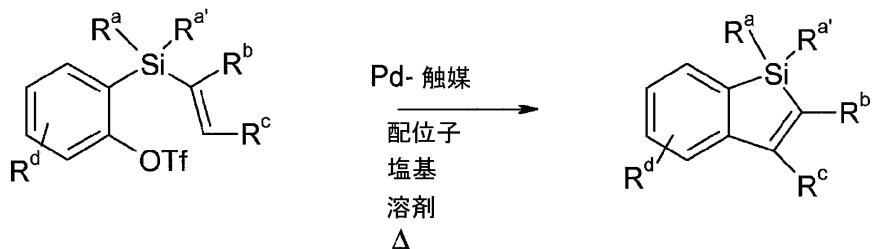
【0086】

置換されたシロールの合成は、特に、Murakami著、Org. Lett. 2007, 9, 133及びOrg. Lett. 2007, 9, 93に記載されていて、その際、適切な前駆体の合成は当業者に公知である。

10

【0087】

更に、適切な置換されたシロールは、例えば次の方法により製造することができる：
【化55】



20

上記式中、

R^a、R^{a'}は、相互に無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、有利にアルキル又はアリールを意味；

R^b、R^cは、相互に無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味するか、又はR^a及びR^{a'}は、これらが結合しているSi含有環の両方のそれぞれの炭素原子と一緒にになって、5又は6個の環原子を有する環式基を形成し、上記基は1、2又は3つの二重結合を有することができかつN、SO、SO₂又はS、有利にNから選択される1又は2つのヘテロ原子を有することができ、かつ非置換であるか又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基から選択される1又は複数の置換基で置換されていてもよく、5又は6個の環原子を有する上記環式基は、更に5又は6個の環原子を有する1つ又は複数の他の環式基と縮合されていてもよく；

30

R^dは、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、有利にアルキル、ヘテロアリール又はドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基を意味する。

【0088】

適切なPd触媒、塩基、溶剤及び配位子、例えばホスファン配位子、並びに適当な反応条件は、当業者に公知である。

40

【0089】

式(I)の本発明により使用されるシロール化合物又は式(Ib)の本発明によるシロール化合物は、本発明の場合に、スイッチング素子、例えば有機トランジスター、例えば有機FET及び有機TFT、有機太陽電池及び有機発光ダイオード(OLED)から選択される有機エレクトロニクス用途に使用され、その際、式(I)又は(Ib)の化合物はOLED中でマトリックス材料及び/又はホール遮断材料/励起子遮断材料として使用される。有利な実施態様の場合に、本願発明はOLED中のマトリックス材料及び/又はホール遮断材料/励起子遮断材料としての式(I)又は(Ib)の化合物の使用に関する。有機エレクトロニクス用途の適切な構造は当業者に公知である。

【0090】

50

この有機トランジスターは、一般に、ホール輸送能及び／又は電子輸送能を有する有機相から形成されている半導体層；導電性層から形成されるゲート電極；及び上記半導体層と上記導電性層との間に導入された絶縁層とを有する。トランジスター素子を製造するために、この装置にソース電極及びドレイン電極が取り付けられる。その他に、有機トランジスター中には、当業者に公知の他の層が存在することができる。式(I)又は(Ib)のシロール化合物は、上記有機トランジスターのそれぞれ任意の層中に存在することができる。

【0091】

この有機太陽電池(光電変換素子)は、一般に、2つの平行に配置されたプレート状の電極間に存在する有機相を有する。この有機相は、櫛形の電極に構成されていることができる。この有機相の位置に関して特別な制限はなく、かつ電極の材料に関して特別な制限はない。しかしながら、プレート状の平行に配置された電極を使用する場合には、少なくとも一方の電極は、有利に透明な電極、例えばITO電極又はフッ素ドープされた酸化スズ電極から形成される。この有機相は、2つの副層から形成され、つまり、p型半導体特性を有するか又はホール輸送能を有する層、並びにn型半導体特性を有するか又は電子輸送能を有する層から形成される。その他に、有機太陽電池中には、当業者に公知の他の層が存在することができる。式(I)又は(Ib)のシロール化合物は、上記有機太陽電池のそれぞれ任意の層中に存在することができる。

【0092】

有利に、式(I)又は(Ib)のシロール化合物はマトリックス材料として及び／又はホール遮断材料／励起子遮断材料として有機発光ダイオード(OLED)中で使用される。OLEDの適切な層順序は当業者に公知であり、後に記載する。

【0093】

他の実施態様の場合には、本発明は、式(I)又は式(Ib)のシロール化合物がマトリックス材料として、有利にOLEDの発光層中で使用される有機発光ダイオードに関する。

【0094】

他の実施態様の場合には、本発明は、式(I)又は式(Ib)のシロール化合物がホール遮断材／励起子遮断材として、有利にホール用の遮断層中で使用される有機発光ダイオードに関する。

【0095】

式(I)又は(Ib)の化合物は、発光層(マトリックスとして)中にも、ホール用の遮断層中にも存在することが同様に可能である。

【0096】

更に、OLEDの他の層は(発光層及び／又はホール用の遮断層の他に)式(I)又は(Ib)の1つ又は複数の化合物を含有していてもよい。

【0097】

本発明の他の主題は、従って、有機発光ダイオード中のマトリックス材料として及び／又はホール遮断材料／励起子遮断材料としての式(I)のシロール化合物又は式(Ib)のシロール化合物の使用である。有利に、式(I)又は(Ib)のシロール化合物は、発光ダイオードにおいて、発光層中で及び／又はホール／励起子用の遮断層中で使用される。

【0098】

本発明の他の主題は、アノードAnと、カソードKaと、上記アノードAnと上記カソードKaとの間に配置された発光層Eと、場合により少なくとも1つのホール／励起子用の遮断層とを有する有機発光ダイオードであり、上記発光ダイオードは式(I)もしくは式(Ib)の少なくとも1種の化合物を含有し、上記化合物は発光層中に及び／又は、存在する場合に、ホール／励起子用の少なくとも1つの遮断層中に存在する。

【0099】

本発明によるOLEDの構造

10

20

30

40

50

本発明による有機発光ダイオード（OLED）は、従って次の構造を有する：

アノード（An）、カソード（Ka）、上記アノード（An）と上記カソード（Ka）との間に配置された発光層E、場合によりホール／励起子用の少なくとも1つの遮断層。

【0100】

本発明によるOLEDは、例えば、有利な実施態様の場合には次の層から構成されてもよい：

1. アノード
2. ホール伝導層
3. 発光層
4. ホール／励起子用の遮断層
5. 電子伝導層
6. カソード

10

【0101】

上記の構造とは異なる層順序も可能であり、この層順序は当業者に公知である。例えば、OLEDは上記の層の全ては有していないなくてもよく、例えば、層（1）（アノード）、層（3）（発光層）及び層（6）（カソード）を有するOLEDを有するが、層（2）（ホール伝導層）及び層（4）（ホール／励起子用の遮断層）及び層（5）（電子伝導層）の機能は隣接する層によって引き受けられるOLEDも同様に適している。層（1）、（2）、（3）及び（6）又は層（1）、（3）、（4）、（5）及び（6）を有するOLEDも同様に適している。更に、このOLEDは、アノード（1）とホール伝導層（2）との間に電子／励起子用の遮断層を有してもよい。

20

【0102】

更に、上述の機能（電子／励起子遮断、ホール／励起子遮断、ホール注入、ホール伝導、電子注入、電子伝導）のいくつかを1つの層に統合することができ、例えば、この層中に存在する唯一の材料に引き受けさせることができる。例えば、ホール伝導層中に使用された材料は、1実施態様の場合に同時に励起子及び／又は電子を遮断することができる。

【0103】

更に、OLEDの上述の層の1つを2つ又はそれ以上の層から構成することもできる。例えば、このホール伝導層を、電極からホールが注入される層と、このホールが注入される層からホールを発光層に輸送する層から構成することができる。この電子伝導層は、同様に複数の層から形成することができ、例えば電子が電極を通して注入される層と、電子注入層から電子を得てかつ発光層に輸送する層とからなることができる。これらの上記の層は、それぞれ、エネルギー準位、温度耐性及び電荷キャリア移動度のようなファクター応じて、及び有機層又は金属電極を有するこれらの上記の層のエネルギー差に応じて選択される。当業者は、本発明の場合にエミッター物質として使用される有機化合物に最適に適合されるようにOLEDの構造を選択することができる。

30

【0104】

これらの上述の層が本発明によるOLED中に存在する限り、特に有効なOLEDを得るために、例えばホール伝導層のHOMO（最高被占軌道）をアノードの仕事関数で補償し、電子伝導層のLUMO（最低空軌道）をカソードの仕事関数で補償するのが好ましい。

40

【0105】

このアノード（1）は、正電荷を準備する電極である。これは、例えば、金属、異なる金属の混合物、金属合金、金属酸化物又は異なる金属酸化物の混合物を有する材料から構成することができる。これとは別に、アノードは、導電性ポリマーであることができる。適切な金属は、元素の周期表のIb、Iva、Va及びVIA族の金属並びにVIIIAの遷移金属を含む。アノードが光透過性である場合、一般に、元素の周期表（旧IUPACバージョン）のIIb、IIIB及びIVB族の混合金属酸化物、例えば酸化インジウムスズ（ITO）が使用される。このアノード（1）は、有機材料、例えば、Nature, Vol. 357, p. 477 - 479 (11. Juni 1992)に記載されているようなポリアニリンを含有す

50

ることも同様に可能である。生成された光を外方放射させために、少なくともアノードか又はカソードかは、少なくとも部分的に透明であるのが好ましい。有利に、アノード(1)用の材料としてITOが使用される。

【0106】

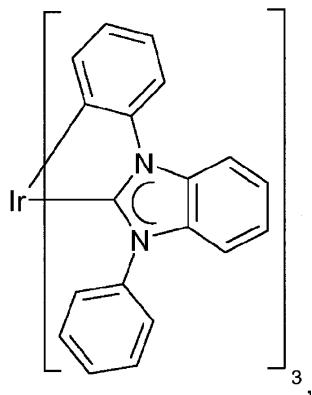
本発明によるOLEDの層(2)用の適切なホール伝導性材料は、例えばKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 第4版, Vol. 18, p. 837 - 860, 1996に開示されている。ホール輸送する分子もポリマーも、ホール輸送材料として使用することができる。通常使用されるホール輸送分子は、トリス-[N-(1-ナフチル)-N-(フェニルアミノ)]トリフェニルアミン(1-Naph DATA)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(フェニル-アミノ)]ビフェニル(-NPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]-シクロヘキサン(TAPC)、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(ETPD)、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(PDA)、-フェニル-4-N,N'-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、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(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、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(MPMP)、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(PR又はDEASP)、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)、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(TTB)、4,4',4'-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、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(-NPB)、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-TPD)、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-NPB)、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(DMFL-TPD)、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(DPFL-TPD)、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(DPFL-NPB)、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-TAD)、9,9'-ビス[4-N,N'-ビス-ビフェニル-4-イル-アミノ]フェニル]-9H-フルオレン(BPAPF)、9,9'-ビス[4-(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(NPAPF)、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'-スピロビフルオレン(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-ビフルオレン-2-イル)-アミノ]-9,9'-スピロビフルオレン(スピロ-5)、2,2'-ビス[N,N'-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-9,9'-スピロビフルオレン(2,2'-スピロ-DBP)、2,2'-ビス(N,N'-ジ-フェニル-アミノ)-スピロ-ビフルオレン(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からなるグループから選択される。通常使用されたホール輸送ポリマーは、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

アニリンからなるグループから選択される。同様に、ホール輸送ポリマーは、ポリスチレン及びポリカーボネートのようなポリマー中にホール輸送分子をドーピングすることにより得ることができる。これについての例は、ポリスチレンスルホナートでドープされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(P E D O T : P S S)である。適切なホール輸送分子は、既に上述した分子である。

【0107】

更に、1実施態様の場合に、カルベン錯体がホール伝導性材料として使用することができ、この場合、少なくとも1つのホール伝導性材料の禁制帯は一般に、使用されたエミッター材料の禁制帯よりも大きい。この場合、禁制帯とは、本発明の意味範囲で、三重項エネルギーであると解釈される。適切なカルベン錯体は、例えば、WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/1 13704, WO 2007/115970, WO 2007/1 15981及びWO 2008/000727に記載されたようなカルベン塩錯体である。適切なカルベン錯体の例は、式：

【化56】



10

20

を有する $\text{Ir}(\text{dppb})_3$ であり、これは例えばWO2005/019373に開示されている。

【0108】

この発光層(3)は少なくとも1つのエミッター材料を有する。これは、基本的に蛍光エミッター又は熒光エミッターであることができ、この場合、適切なエミッター材料は当業者に公知である。有利に、少なくとも1つのエミッター材料は熒光エミッターである。有利に使用される熒光エミッター化合物は金属錯体に基づき、この場合、金属R_u、R_h、I_r、P_d及びP_tの金属の錯体、特にI_rの錯体が重要である。式(I)又は(Ib)の化合物は、ホール/励起子用の遮断層中の使用の他に、発光層中のマトリックスとして使用することができる。

30

【0109】

本発明によるOLED中で使用するための適切な金属錯体は、例えば文献WO 02/60910 A1, US 2001/0015432 A1, US 2001/0019782 A1, US 2002/0055014 A1, US 2002/0024293 A1, US 2002/0048689 A1, EP 1 191 612 A2, EP 1 191 613 A2, EP 1 211 257 A2, US 2002/0094453 A1, WO 02/02714 A2, WO 00/70655 A2, WO 01/41512 A1, WO 02/15645 A1, WO 2005/019373 A2, WO 2005/1 13704 A2, WO 2006/1 15301 A1, WO 2006/067074 A1, WO 2006/056418, WO 2006121811 A1, WO 20070951 18 A2, WO 2007/1 15970, WO 2007/1 15981及びWO 2008/000727に記載されている。

40

【0110】

他の適切な金属錯体は、市場で入手可能な金属錯体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(I II)、イリジウム(I II)トリス(2-(4-トリル)ピリジナト-N, C²)、イリジウム(I II)トリス(1-フェニルイソキノリン)、イリジウム(I II)ビス(2-2-ベンゾ-チエニル)ピリジナト-N, C³ (アセチルアセトナト)、イリジウム(I II)ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C²)ピコリナト、イリジウム(I II)ビス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトナト)、イリジウム(I II)ビス(ジ-ベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトナト)、イリジウム(I II)ビス(2-メチルジベンゾ[f, h]

50

キノキサリン) - (アセチルアセトナト) 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-ピラゾリン)テルビウム(III)である。

【0111】

更に、次の市場で入手可能な材料が適している：トリス(ジベンゾイルアセトナト)-モノ(フェナントロリン)-ユーロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)-モノ(フェナントロリン)ユーロピウム(III)、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)ユーロピウム(III)、トリス(ジ-2-ナフトイルメタン)-モノ(フェナントロリン)-ユーロピウム(III)、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)-ユーロピウム(III)、トリス(ジ-ビフェニル-メタン)-モノ(フェナントロリン)-ユーロピウム(III)、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)-ユーロピウム(III)、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)-ユーロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)-モノ(4,7-ジカルバゾール-ジスルホン酸)-ユーロピウム(III)-二ナトリウム塩、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)-ユーロピウム(III)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)-ユーロピウム(III)。

【0112】

適切な三重項エミッターは、例えばカルベン錯体である。本発明の実施態様の場合に、式(I)又は(Ib)の化合物は発光層中でマトリックス材料として、三重項エミッターとしてのカルベン錯体と一緒に使用される。適切なカルベン錯体は当業者に公知であり、例えばWO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/1 15970, WO 2007/115981及びWO 2008/000727に記載されている。

【0113】

この発光層は、エミッター材料の他に他の成分を有することができる。例えば、エミッター材料の発光色を変更するために、この発光層中に蛍光染料が存在していてもよい。更に、有利な実施態様の場合には、マトリックス材料を使用することができる。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ることができる。しかしながら、このマトリックス材料は、同様に小分子、例えば4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル(CDP=CBP)又は第3級芳香族アミン、例えばTCTAであることができる。本発明の有利な実施態様の場合に、式(I)又は(Ib)の少なくとも1つの化合物がマトリックス材料として使用される。

【0114】

有利な実施態様の場合に、この発光層は、上述のエミッター材料の少なくとも1種2~20質量%、有利に5~17質量%、及び上述のマトリックス材料の少なくとも1種(一実施態様の場合に式(I)又は(Ib)の少なくとも1種の化合物)80~98質量%、有利に83~95質量%から構成され、その際、エミッター材料とマトリックス材料との総和は100質量%である。

【0115】

本発明の実施態様の場合に、式(I)又は(Ib)の化合物は、ホール/励起子遮断材料として、三重項エミッターとしてのカルベン錯体と一緒に使用される。この式(I)又は(Ib)の化合物は、更に、上述のように、マトリックス材料として、並びにホール/励起子遮断材料として、三重項エミッターとしてのカルベン錯体と一緒に使用することができる。

【0116】

OLED中のマトリックス材料として及び/又はホール/励起子遮断材料としての式(I)又は(Ib)の化合物と一緒に使用するために適切な金属錯体は、従って、例えばWO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/1 15970, WO 2007/115981及びWO 2008/000727に記載されたようなカルベン錯体でもある。上述のWO出願の開

示に関してこの場合に明確に参照され、この開示は本願の内容に取り込まれるとみなされる。

【0117】

ホール／励起子用の遮断層（4）が、式（I）又は（Ib）のシロール化合物を含有しない場合には、OLEDは、ホール用の遮断層が存在する場合に、通常のOLED中で使用されたホール遮断材料、例えば2,6-ビス（N-カルバゾリル）ピリジン（mCPy）、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（パソクプロイン、（BCP））、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（III）（BAIq）、フェノチアジン-S,S-二酸化物誘導体及び1,3,5-トリス（N-フェニル-2-ベンジルイミダゾール）-ベンゼン）（TPBI）を有し、その際、TPBIは電子伝導性材料としても適している。他の実施態様の場合には、WO2006/100298に開示されているようなカルボニル基を有する基を介して結合された芳香族環又はヘテロ芳香族環を有する化合物、例えば出願番号PCT/EP2008/058207及びPCT/EP2008/058106の未公開のPCT出願に挙げられているような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レン、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グループから選択されるジシリル化合物、並びにWO2008/034758に開示されているようなジシリル化合物は、ホール／励起子用の遮断層（4）として又は発光層（3）中のマトリックス材料として使用される。

【0118】

有利な実施態様の場合に、本発明は、層（1）アノード、（2）ホール伝導層、（3）発光層、（4）ホール／励起子用のブロック層、（5）電子伝導層及び（6）カソード、並びに場合により他の層を有し、上記ホール／励起子用のブロック層又は発光層は式（I）又は（Ib）の少なくとも1種の化合物を含有する本発明によるOLEDに関する。

【0119】

他の有利な実施態様の場合に、本発明は、層（1）アノード、（2）ホール伝導層、（3）発光層、（4）ホール／励起子用のブロック層、（5）電子伝導層及び（6）カソード、並びに場合により他の層を有し、上記発光層（3）は式（I）又は（Ib）の少なくとも1種の化合物を含有し、かつ上記ホール／励起子用のブロック層は式（I）又は（Ib）の少なくとも1種の化合物を含有する本発明によるOLEDに関する。

【0120】

本発明によるOLEDの層（5）用の適切な電子伝導性材料は、オキシノイド化合物でキレート化された金属、例えば2,2,2-（1,3,5-フェニレン）トリス-[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]（TPBI）、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（AIq3）、フェナントロリンベースの化合物、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-ビフェニリル）-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-ビフェニリル）-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（Liq）、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-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-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-ビピリジン-6-イル）-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]-9,9-ジメチルフルオレン（Bby-FOXD）、1,3-ビス[2-（4-tert-ブチルフェニル）

10

20

30

40

50

- 1 , 3 , 4 - オキサジアゾ - 5 - イル] ベンゼン (O X D - 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 (3 T P Y M B) 、 1 - メチル - 2 - (4 - (ナフタレン - 2 - イル) フェニル) - 1 H - イミダゾ [4 , 5 - f] [1 , 1 0] フェナントロリン (2 - N P I P) 、 2 - フェニル - 9 , 1 0 , - ジ (ナフタレン - 2 - イル) - アントラセン (P A D N) 、 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 、フェナントロリン (H N B p h e n) である。この場合、層 (5) は、電子輸送を達成するためにも、O L E D の層の界面での励起子の消光を抑制するため緩衝層又は遮断層としても利用することができる。有利に、層 (5) は、電子の移動度を改善し、かつ励起子の消光を低下させる。有利な実施態様の場合に、T P B I は電子伝導性材料として使用される。

10

【 0 1 2 1 】

ホール伝導性材料及び電子伝導性材料として上述の材料により、いくつかの複数の機能が満たされる。例えば、電子を伝導する材料のいくつかは、これらが深いH O M O を有する場合には、同時にホールを遮断する材料である。これらは、例えばホール / 励起子用の遮断層 (4) 中で使用することができる。しかしながら、同様に、層 (5) のホール / 励起子遮断材としての機能を引き受けるため、この層 (4) を省略することができる。

【 0 1 2 2 】

この電荷輸送層は、使用された材料の輸送特性を改善するため、一方で層厚を大きくするため (ピンホール / 短絡を抑制するため) 及び他方でデバイスの作動電圧を最小化するために、電子的にドープされていてもよい。例えば、このホール伝導性材料は電子アクセプターでドープされていてもよい、例えばフタロシアニン又はアリールアミン、例えばT P D 又はT D T A は、テトラフルオロ - テトラシアノジメタン (F 4 - T C N Q) で又はM o O₃又はW O₃でドープされていてもよい。この電子伝導性材料は、例えばアルカリ金属でドープされていてもよく、例えばA l q₃はリチウムでドープされていてもよい。更に、電子伝導体は塩、例えばC s₂C O₃でドープされていてもよい。この電子工学的ドーピングは当業者に公知であり、例えば、W. Gao, A. Kahn著, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1 , 1 July 2003 (p 型ドープされた有機層); A. G. Werner, F. Li, K. Harada , M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo著. Appl. Phys. Lett, Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 及びPfeiffer et al.著, Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103に開示されている。例えば、ホール伝導層はカルベン錯体のほかに、例えばI r (d p b i c)₃はM o O₃又はW O₃でドープされていてもよい。

20

【 0 1 2 3 】

前記カソード (6) は、電子又は負電荷の導入のために用いられる電極である。このカソードのための適切な材料は、元素の周期表 (旧 I U P A C バージョン) のI a 族のアルカリ金属、例えばL i 、C s 、I I a 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、I I b 族の、ラントニド及びアクチニドを含む金属、例えばサマリウムからなるグループから選択される。更に、金属、例えばアルミニウム又はイリジウム、並びに上述の全ての金属の組み合わせを使用することもできる。更に、作動電圧 (Operating Voltage) を低下させるために、リチウムを含有する有機金属化合物又はL i F を、有機層とカソードとの間に設けることもできる。

30

【 0 1 2 4 】

本発明によるO L E D は、更に当業者に公知の他の層を有することができる。例えば、層 (2) と発光層 (3) との間に、正電荷の輸送を容易にする及び / 又は層の禁制帯を相互に適合させる層を設けることができる。これとは別に、この他の層を保護層として利用することができる。同様の方法で、負電荷の輸送を容易にし及び / 又は層の間の禁制帯を相互に適合させるために、発光層 (3) と層 (4) との間に付加的な層を存在させることができる。これとは別に、この層を保護層として利用することができる。

40

【 0 1 2 5 】

有利な実施態様の場合に、本発明によるO L E D は、層 (1) ~ (6) の他に更に、次

50

に記載する他の層の少なくとも1つを有する。

- アノード(1)とホール輸送層(2)との間のホール注入層；
- ホール輸送層(2)と発光層(3)との間の電子用の遮断層；
- 電子輸送層(5)とカソード(6)との間の電子注入層。

【0126】

ホール注入層のための材料は、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-MTDA T A)、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(MeO-TPD)、2,7-ビス[N,N-ビス(4-メトキシ-フェニル)アミノ]-9,9-スピロビフルオレン(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-スピロビフルオレン(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(NPNP 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(-NPP)から選択することができる。10

【0127】

電子注入層用の材料として、例えばLiF、Cs₂CO₃又はLi₃PO₄を選択することができる。

【0128】

どのように(例えば、電気化学的試験に基づき)適切な材料を選択しなければならないかは当業者に公知である。個々の層のための適切な材料は当業者に公知であり、例えばWO 00/70655に開示されている。20

【0129】

更に、電荷キャリア輸送の効率を高めるために、本発明によるOLE D中で使用される層のいくつかは表面処理されていることも可能である。それぞれの上記の層のための材料の選択は、有利に高い効率及び寿命を有するOLE Dを得ることにより決定される。30

【0130】

本発明によるOLE Dの製造は、当業者に公知の方法により行うことができる。一般に、本発明によるOLE Dは、適切な基材上で個々の層を積み重ねる次の蒸着(vapor de position)により製造される。適切な基材は、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、化学蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)等のような通常の技術を使用することができる。別の場合に、OLE Dの有機層は、適当な溶剤中の溶液又は分散液から塗布され、当業者に公知の被覆技術が使用される。40

【0131】

一般に、これらの多様な層は次の厚さを有する：アノード(1)50~500nm、有利に100~200nm；ホール伝導層(2)5~100nm、有利に20~80nm、発光層(3)1~100nm、有利に10~80nm、ホール/励起子用の遮断層(4)2~100nm、有利に5~50nm、電子伝導層(5)5~100nm、有利に20~80nm、カソード(6)20~1000nm、有利に30~500nm。本発明によるOLE Dにおいて、カソードとの関連でのホールと電子との再結合領域の相対的位置、従ってOLE Dの発光スペクトルは、特にそれぞれの層の相対的厚さにより影響される。これは、電子輸送層の厚さは、再結合領域の位置がダイオードの光学的共振子特性に、ひいてはエミッターの発光波長に合わせられるように選択されるのが特に好ましいことを意味50

している。OLED中の個々の層の層厚の比率は、使用された材料に依存する。場合により使用された付加的な層の層厚は、当業者に公知である。電子伝導層及び／又はホール伝導層は、これらが電子的にドープされている場合には、記載された層厚よりも大きな厚さを有することも可能である。

【0132】

発光層中及び／又はホール／励起子用の遮断層中で式(I)又は(Ib)のシロール化合物の使用により、高い効率及び寿命を有するOLEDを得ることができる。このOLEDの効率は、更にOLEDの他の層の最適化によって改善することができる。例えば、極めて効率的なカソード、例えばCa又はBaを、場合によりLiFからなる中間層と組み合わせて使用することもできる。作動電圧の低減又は量子効率の向上に作用する、形成された基材及びホール輸送材料は、本発明によるOLED中に同様に使用可能である。更に、多様な層のエネルギー準位を調節しあつエレクトロルミネッセンスを容易にするために、OLED中に付加的な層が存在してもよい。10

【0133】

このOLEDは、更に少なくとも1つの第2の発光層を有していてもよい。OLEDの全体の放射は、少なくとも2つの発光層の放射から構成させることもでき、白色光を有することもできる。

【0134】

本発明の他の主題は、式(I)又は(Ib)の少なくとも1種のシロール化合物及び少なくとも1種のエミッター材料を有する発光層である。式(I)又は(Ib)の有利なシロール化合物並びに適切でかつ有利なエミッター材料並びにエミッター材料及び式(I)又は(Ib)の化合物の有利な量は上記されている。20

【0135】

本発明の他の主題は、本発明による発光層を有するOLEDである。

【0136】

このOLEDは、エレクトロルミネッセンスが利用されている全ての装置において使用することができる。適切な装置は、有利に据え置き型及びモバイル型のディスプレー及び照明ユニットから選択される。据え置き型のディスプレーは、例えばコンピュータのディスプレー、テレビジョン、プリンター、キッチン器具及び広告ボード中のディスプレー、照明及び表示ボードである。モバイル型のディスプレーは、例えば携帯電話、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、自動車中のディスプレー並びにバス及び電車の目的地表示である。30

【0137】

更に、反転する構造を有するOLED中で式(I)又は(Ib)のシロール化合物を使用することができる。この反転型OLED中の本発明により使用された式(I)又は(Ib)の化合物は、ホール遮断材料／励起子遮断材料として有利に使用される。反転型OLEDの構造及び通常ここで使用される材料は、当業者に公知である。

【0138】

更に、本発明は、少なくとも1種の本発明による有機発光ダイオード又は少なくとも1種の本発明による発光層を有する、据え置き型のディスプレー、例えばコンピュータのディスプレー、テレビジョン、プリンター、キッチン器具及び広告ボード中のディスプレー、照明、表示ボード及びモバイル型のディスプレー、例えば携帯電話、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、自動車中のディスプレー並びにバス及び電車の目的地表示並びに照明ユニットからなるグループから選択された装置に関する。40

【0139】

次の実施例及び図面は本発明を更に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】ダイオード実施例3のOLEDのa)電圧曲線及びb)電流効率曲線を示す。

【図2】ダイオード実施例4のOLEDのa)電圧曲線及びb)電流効率曲線を示す。50

【図3】ダイオード実施例5のOLEDのa)電圧曲線及びb)電流効率曲線を示す。

【図4】ダイオード実施例6のOLEDのa)電圧曲線及びb)電流効率曲線を示す。

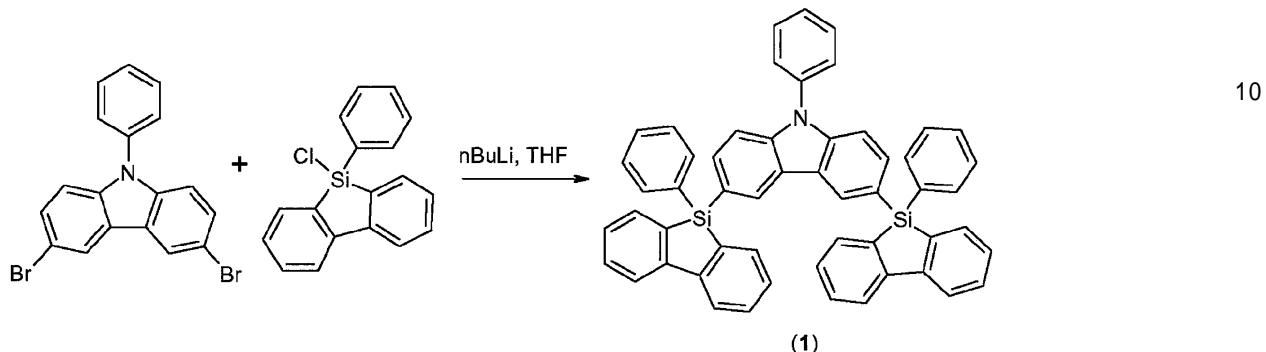
【0141】

実施例

A 合成例：

実施例1：式(1)のシロールの製造

【化57】



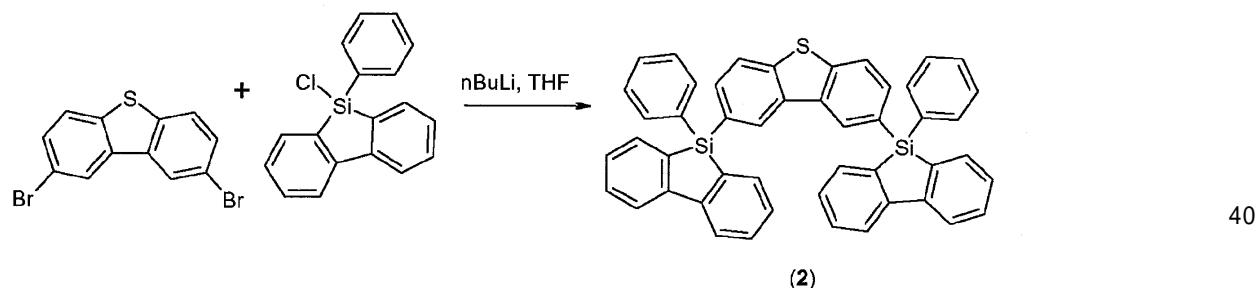
【0142】

9-フェニル-3,6-ジブロモ-9H-カルバゾール (Tetrahedron, 1998, 54, 127 07-12714) (2.1 g、5.1 mmol) の乾燥 THF (100 mL) 中の溶液に、- 20
78 でアルゴン下でゆっくりと n-ブチルリチウム (ヘキサン中で 1.6 M、8.0 mL、12.8 mmol) を添加し、-78 で 1 時間攪拌する。5-クロロ-5-フェニルジベンゾシロール (J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1883) (4.61 g、15.4 mmol) の乾燥 THF (25 mL) 中の溶液を -78 で添加した後にこの混合物を一晩中攪拌しながら室温に温める。過剰のブチルリチウムを飽和塩化アンモニウム溶液で加水分解する。この生じた生成物を濾別し、入念に CH₂Cl₂ で洗浄する。この合わせた CH₂Cl₂ 濾液を H₂O で洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥し、濃縮する。この残留物をエタノール中に分散させ、濾過し、乾燥する。収率(1) : 60%。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 7.32 (m, 8H)、7.42-7.52 (m, 13H)、7.63 (d, 2H)、7.68 (d, 4H)、7.82 (d, 4H)、7.90 (d, 4H)、8.38 (s, 2H)。

【0143】

実施例2：式(2)のシロールの製造

【化58】



【0144】

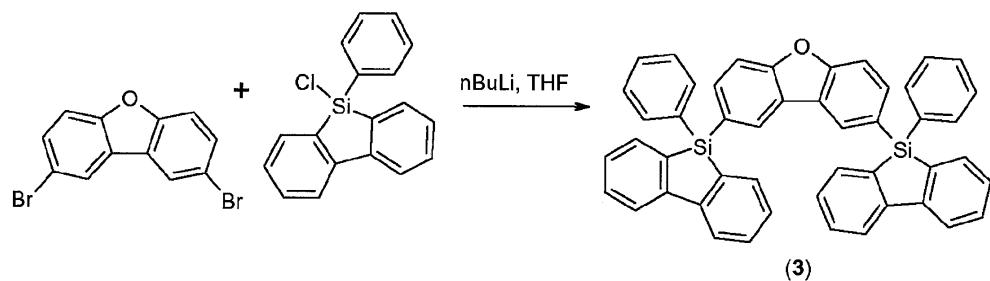
2,8-ジブロモジベンゾチオフェン (J. Catal. 1997, 170, 29) (1.8 g、5.3 mmol) の乾燥 THF (25 mL) 中の溶液に、-78 でアルゴン下でゆっくりと n-ブチルリチウム (ヘキサン中で 1.6 M、8.4 mL、13.4 mmol) を添加し、-78 で 1 時間攪拌する。5-クロロ-5-フェニルジベンゾシロール (J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1883) (4.82 g、16.1 mmol) の乾燥 THF (20 mL) 中の溶液を -78 で添加した後にこの混合物を一晩中攪拌しながら室温に温める。この混合物に MeOH 及び H₂O を添加し、CH₂Cl₂ で抽出する。この合わせた有機相を H₂ 50

O₂で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、濃縮する。この残留物をエタノール中に分散させ、濾過し、乾燥する。フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、シクロヘキサンからシクロヘキサン/CH₂Cl₂ 4:1に勾配)収率(2):60%。¹H-NMR(CDCl₃、400MHz): δ = 7.24(m, 8H)、7.43(t, 2H)、7.51(dd, 4H)、7.67(m, 6H)、7.81(m, 6H)、7.92(d, 4H)、8.31(s, 2H)。

【0145】

実施例3：式(3)のシロールの製造

【化59】



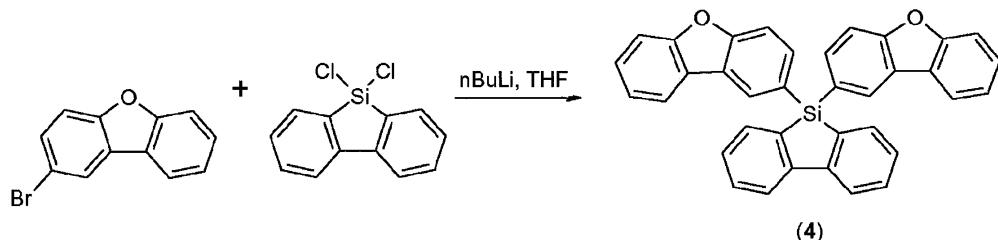
【0146】

2,8-ジプロモジベンゾフラン(同様にJ. Catal. 1997, 170, 29)(8.73g, 26.8mmol)の乾燥THF(500ml)中の溶液に、-78でアルゴン下でゆっくりとn-ブチルリチウム(ヘキサン中で1.6M、41.8ml、66.9mmol)を添加し、-78で1時間攪拌する。5-クロロ-5-フェニルジベンゾシロール(J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1883)(23.7g、80.3mmol)の乾燥THF(80mL)中の溶液を-78で添加した後にこの混合物を一晩中攪拌しながら室温に温める。この混合物にMeOH及びH₂Oを添加し、CH₂Cl₂で抽出する。この合わせた有機相をH₂Oで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、濃縮する。フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、シクロヘキサンからシクロヘキサン/CH₂Cl₂ 4:1に勾配)収率(3):43%。¹H-NMR(CDCl₃、400MHz): δ = 7.33(m, 8H)、7.42(t, 2H)、7.50(dd, 4H)、7.55(d, 2H)、7.64(d, 2H)、7.72(d, 4H)、7.81(d, 4H)、7.93(d, 4H)、8.22(s, 2H)。

【0147】

実施例4：式(4)のシロールの製造

【化60】



【0148】

2-プロモジベンゾフラン(J. Org. Chem. 1997, 62, 1348)(1.97g、7.96mmol)の乾燥THF(70ml)中の溶液に、-78でアルゴン下でゆっくりとn-ブチルリチウム(ヘキサン中で1.6M、5.7ml、9.2mmol)を添加し、-78で1時間攪拌する。5,5-ジクロロジベンゾシロール(Chem. Lett. 2007, 36, 1138)(1.0g、4.0mmol)の乾燥THF(10mL)中の溶液に-78で添加した後に、この混合物を一晩中攪拌しながら室温にまで温める。この混合物に飽和N

40

50

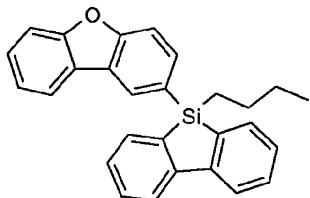
$\text{H}_4\text{C}\text{I}$ 溶液を添加し、 CH_2Cl_2 で抽出する。この合わせた有機相を H_2O で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、濃縮する。フラッシュカラムクロマトグラフィー (SiO_2 、シクロヘキサンからシクロヘキサン / CH_2Cl_2 4 : 1 に勾配) 収率(4) : 48%。 ^1H -NMR (CDCl_3 、400 MHz) : δ = 7.32 (dd, 2H)、7.38 (dd, 2H)、7.44 (dd, 2H)、7.54 (m, 4H)、7.59 (d, 2H)、7.77 (d, 2H)、7.91 (d, 4H)、7.96 (d, 2H)、8.30 (s, 2H)。

【0149】

副生成物として単離された：

【化61】

10



収率：5.9%

^1H -NMR (CDCl_3 、400 MHz) : δ = 0.82 (t, 3H)、1.38 (m, 6H)、7.32 (m, 3H)、7.45 (m, 3H)、7.56 (dd, 2H)、7.62 (d, 1H)、7.72 (d, 2H)、7.88 (d, 2H)、7.94 (d, 1H)、8.19 (s, 1H)。

20

【0150】

B ダイオード実施例：

実施例1：化合物(1)(合成例1)及び化合物(2)(合成例2)をマトリックス材料として有するOLEDの製造

アノードとして使用したITO基板を、まずLCD製品用の市販の洗浄剤(Deconex(登録商標)20NS及び中和剤25ORGAN-ACID(登録商標))で、引き続きアセトン/イソプロパノール混合物中で超音波浴で洗浄する。場合による有機残留物を除去するために、この基板をオゾン炉中で更に25分間連続するオゾン流にさらす。この処理は、更にITOのホール注入特性を改善する。

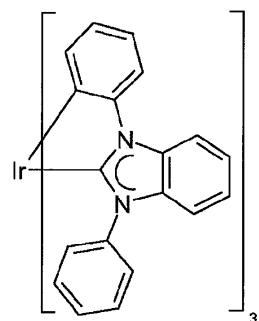
30

【0151】

その後、次に挙げる有機材料を約0.5~5 nm/minの速度で、約 10^{-8} mbarで清浄化された基板に蒸着させる。ホール伝導体として、50%のIr(dpbi)c₃及び50%のMoO₃からなる混合物を、上記の基板上に35 nmの厚さで設ける。引き続き、20 nmの厚さのドープされていない層Ir(dpbi)c₃を設ける。

【化62】

30



Ir(dpbi)c₃

40

【0152】

(Ir(dpbi)c₃)の製造のために、出願WO 2005/019373中のIr錯体(7)を参

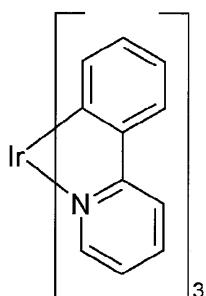
50

照)。

【0153】

引き続き、エミッターの $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

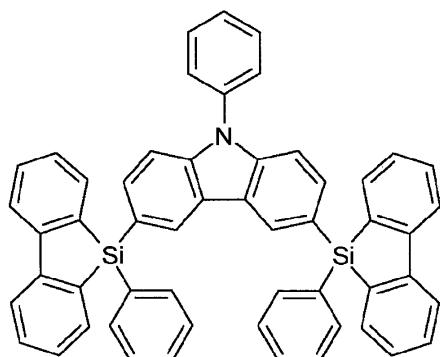
【化63】



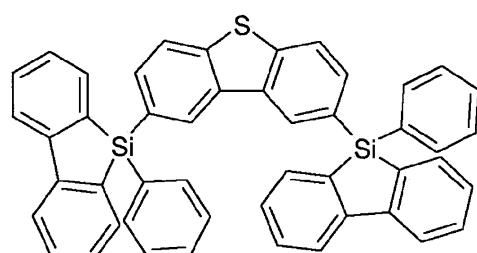
$\text{Ir}(\text{ppy})_3$

15質量%及び化合物(1)又は化合物(2)85%からなる混合物を、20nmの厚さで蒸着させ、この場合、前者の化合物の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ はエミッターとして、後者の両方の化合物はそれぞれマトリックスとして機能する。

【化64】



(1)

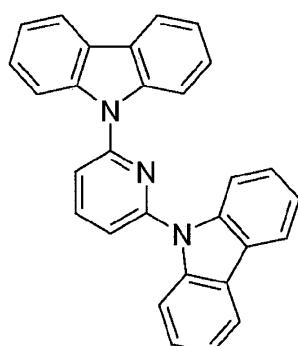


(2)

【0154】

引き続き、この材料mCPyを10nmの厚さで、励起子遮断材及びホール遮断材として蒸着させる。

【化65】



mCPy

【0155】

次に、電子輸送材の Alq_3 を50nmの厚さで、0.75nmの厚さのフッ化リチウム

10

20

30

40

50

ム層及び引き続き 110 nm の厚さの Al 電極を蒸着させる。

【0156】

OLED の特性決定のために、エレクトロルミネッセンススペクトルを多様な電流又は電圧で記録する。更に、電流 - 電圧 - 特性曲線を、放射された光出力と組み合わせて測定する。この光出力は、輝度計で校正することにより測光的大きさに換算することができる。

【0157】

この記載された OLED について、次の電気光学データが得られる：

表 1

【表 1】

10

	化合物 (1)	化合物 (2)
放射極大	515 nm	516 nm
CIE(x, y)	X=0,329 Y=0,571	X=0,325 Y=0,572
8 V での 輝度	480 cd/m ²	1900 cd/m ²

【0158】

実施例 2：化合物 (1)（合成例 1）又は化合物 (2)（合成例 2）又は化合物 (3)（合成例 3）又は化合物 (4)（合成例 4）を遮断材料及び / 又はマトリックス材料として有する OLED の製造

20

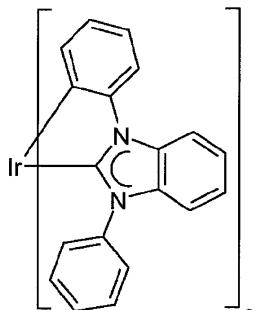
アノードとして使用した ITO 基板を、まず LCD 製品用の市販の洗浄剤 (Deconex(登録商標) 20NS 及び中和剤 250ORGAN-ACID(登録商標)) で、引き続きアセトン / イソプロパノール混合物中で超音波浴で洗浄する。場合による有機残留物を除去するために、この基板をオゾン炉中で更に 25 分間連続するオゾン流にさらす。この処理は、更に ITO のホール注入特性を改善する。

【0159】

その後、次に挙げる有機材料を約 0.5 ~ 5 nm/min の速度で、約 10⁻⁸ mbar で清浄化された基板に蒸着させる。ホール伝導体として、50% の Ir(dpbiC)₃ 及び 50% の MoO₃ からなる混合物を、上記の基板上に 35 nm の厚さで設ける。引き続き、20 nm の厚さのドープされていない層 Ir(dpbiC)₃ を設ける。

30

【化 6 6】



Ir(dpbiC)₃

40

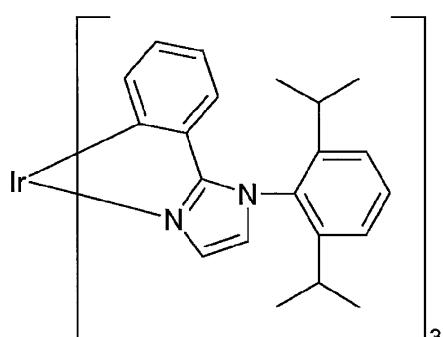
【0160】

(Ir(dpbiC)₃) の製造のために、出願 WO 2005/019373 中の Ir 錯体 (7) を参考)。

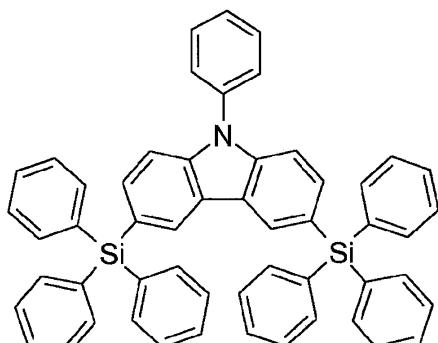
【0161】

引き続き、エミッターの

【化 6 7】



HBE-1



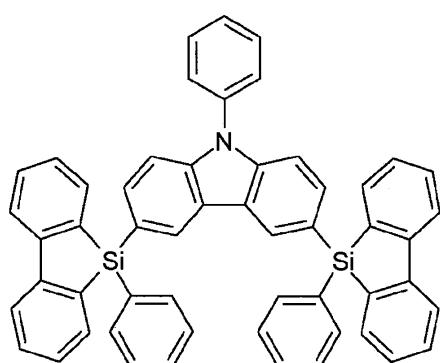
SiCz

10

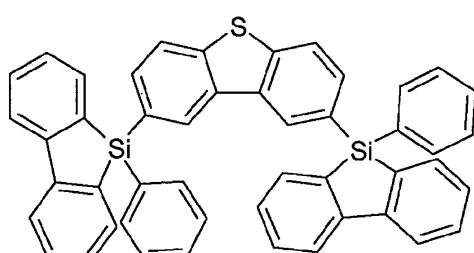
【0 1 6 2】

10質量%及び化合物SiCz(対照)又は化合物(1)、(2)、(3)又は(4)
90%からなる混合物を、20nmの厚さで蒸着させ、この場合、前者の化合物のHBE-1はエミッターとして、後者の化合物はそれぞれマトリックスとして機能する。

【化 6 8】

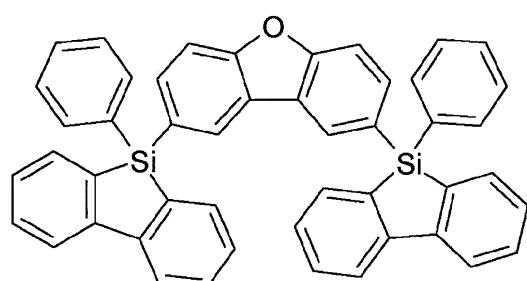


(1)



(2)

20

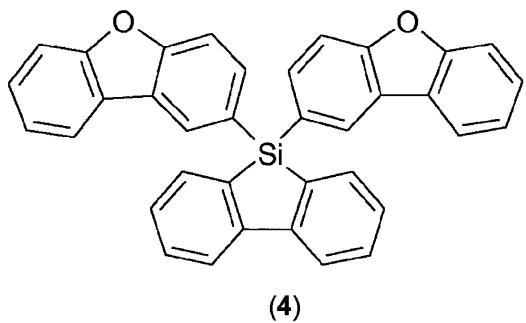


(3)

30

40

【化69】

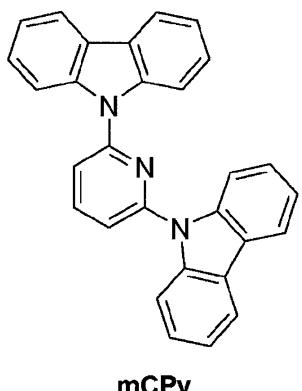


10

【0163】

引き続き、この材料mCPy（対照）又は（3）又は（4）を10nmの厚さで、励起子遮断材及びホール遮断材として蒸着させる。

【化70】



20

【0164】

次に、電子輸送材のAl₁q₃を50nmの厚さで、0.75nmの厚さのフッ化リチウム層及び引き続き110nmの厚さのAl電極を蒸着させる。

【0165】

OLEDの特性決定のために、エレクトロルミネッセンススペクトルを次に記載する表2中に挙げた多様な電流又は電圧で記録する。この表2中に挙げた本発明によるダイオードのデータは、対照ダイオード（マトリックス：SiCz；ホール及び励起子遮断材：mCPy）のデータに相対的に記載する。この対照ダイオードの値は、100に設定する。

30

【0166】

表2

【表2】

材料	機能	8 V での輝度	300 nits での 電流効率	300 nits での 出力効率	デバイス構造 (ITO 125 +/- 20nm) (典型的な作業法と同様、 mCPy 及び／又は SiCz を 新規材料に交換)	
SiCz (対照)	マトリックス	100	100	100	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: SiCz (20nm) // mCPy (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	10
1	マトリックス	297	158	180	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: (1) (20nm) // mCPy (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	
2	マトリックス	670	161	209	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: (2) (20nm) // mCPy (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	20
3	マトリックス	185	117	129	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: (3) (20nm) // mCPy (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	
	マトリックス + ブロッカー	169	123	134	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: (3) (20nm) // (3) (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	30
4	マトリックス	337	156	185	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: (4) (20nm) // mCPy (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	
	マトリックス + ブロッカー	325	155	178	50%MoO ₃ : Ir(dpbiC) ₃ (35nm) // Ir(dpbiC) ₃ (20nm) // 10% HBE-1: (4) (20nm) // (4) (10nm) // Alq ₃ (50 nm) // LiF // Alu	40

【0167】

実施例3：緑色発光エミッターのためのマトリックス材料として化合物(2)を有するOLED

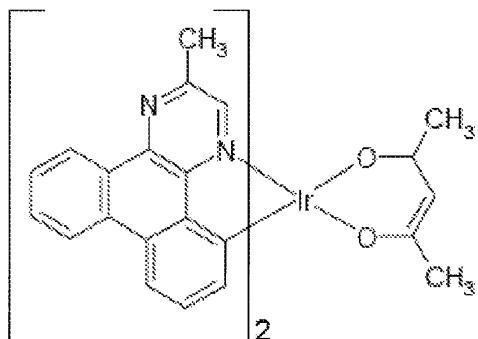
ITOアノード上に20nmの厚さのホール注入層、10nmの厚さのホール伝導層、10nmの厚さの赤色発光層、5nmの厚さの緑色発光層、3nmの厚さのホール及び励起子用の遮断層、30nmの厚さの電子伝導層、20nmの厚さの電子注入層及び200nmの厚さのアルミニウムカソードを有するOLEDを製造する。

【0168】

ホール注入層は、例えば三酸化モリブデン10質量%及びNPB(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)) 90 質量%を有する。ホール伝導層はこの実施例の場合には NPB を含有する。赤色発光層は、例えば NPB 70 質量%、TPBi (2, 2, 2 - (1, 3, 5 - ベンジントリル) - トリス(1 - フェニル) - 1 - H - ベンズイミダゾール) 20 質量%及びイリジウム (III) ピス(2 - メチルジベンゾ - [f, h] キノキサリン) (アセチルアセトナト) (化合物 5) 10 質量%を有する。

【化 7 1】



(5)

10

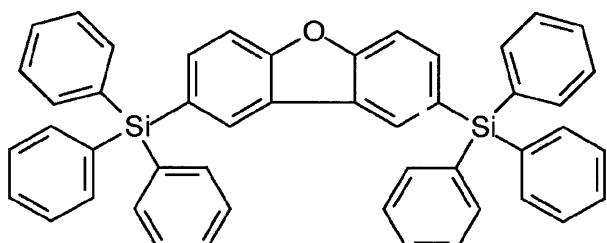
【0169】

緑色発光層は、マトリックスとして化合物 (2) 及び燐光性緑色エミッターとして Ir(ppy)₃ 10 質量%を有する。

【0170】

遮断層は、化合物 (6) の材料を含有する：

【化 7 2】



(6)

30

【0171】

電子伝導層は TPBi を含有し、電子注入層は BCP (2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン) 50 質量%及び炭酸セシウム 50 %を含有する。

40

【0172】

遮断層、ホール伝導層及び緑色発光層のマトリックス材料についてこれらの材料の組み合わせは、燐光性緑色エミッターとの関連で、高い量子効率値、高い出力効率値、低い電圧及び高い寿命を達成することができる。この高い量子効率値及び出力効率値は、発光層に隣接して遮断層を配置し、この遮断層が電荷キャリア、例えばホールを、発光しない層又はあまり発光しない層へ輸送することを抑制し、かつ隣接する層中での電荷キャリアの損失を抑制することによっても可能となる。更に、緑色発光層中のエミッター及びマトリックスの選択により、発光層内でのそれぞれのエネルギー準位の関係、例えば三重項レベルを合わせることができる。

【0173】

50

これらの材料の特別な選択により、ホールと電子との放射する再結合が少なくとも部分的に緑色発光層中で行われる。これは、このマトリックス中でエミッター分子の凝集及び消滅効果は抑制されるために、燐光性の緑色エミッターがこのマトリックス中に良好に含めることができ、かつマトリックス材料からエミッターへの良好なエネルギー伝達を可能にするマトリックスとの固溶体を形成することができることを意味する。これにより、エミッター用のひいては長波長光を放射するエミッター用のマトリックスの三重項レベルは十分である。

【0174】

更に、化合物(2)及び(6)はHOMO(最高被占軌道)とLUMO(最低空軌道)との間の禁制帯を有し、この場合、発光層中のマトリックス材料の化合物(2)よりも遮断層の化合物(6)は低いHOMO値及び高いLUMO値を有する。この両方の化合物は、更に、その類似の構造に基づき化学的に似ている。これにより、プロック層から緑色発光層への良好な電子注入を生じ、かつ緑色発光層から由来するホールに対して良好な遮断特性を生じる。従って、化合物(2)は、緑色エミッターのために適したマトリックスであり、このことは白色光を発するOLEDの製造のために有利である。

【0175】

図1a)は、緑色発光層中に化合物(2)及びIr(ppy)₃との組合せを有しあつ遮断層中に化合物(6)を有する実施例3によるOLEDの電圧曲線を示す。電流IはmA/cm²で、Vで示す電流Uに対してプロットされている。

【0176】

図1b)は、上記発光層中に化合物(2)及びIr(ppy)₃との組合せを有しあつ遮断層中に化合物(6)を有する上述のOLEDの外部量子効率曲線を示す。この外部量子効率(EQE)は%で、cd/m²で示す輝度Lに対してプロットされている。EQEの測定のために、OLEDに関して定義された電流を供給し、スペクトルを測定する。この外部量子効率は、発光層中での注入された電荷キャリア当たり、素子の外側でどれくらい多くのフォトンが生じるかを示す。1000cd/m²の輝度の場合、上述の例示したOLEDについてEQE 12.5%に達することができる。

【0177】

これとは別に、上述の構造を有するOLEDは、赤色発光層及び緑色発光層を有することもでき、この場合、赤色エミッターも、緑色エミッターも1つのマトリックス中に配置されており、このマトリックスは完全に又は部分的に化合物(2)を含有する。

【0178】

実施例3のOLEDと同様に、他の単色OLEDも製造できる。例えば、発光層中に明青色燐光性エミッターを有する明青色光を発するOLEDを製造することができる。

【0179】

実施例4：遮断層中の材料として化合物(2)を有する白色光を発するOLED
ITOアノード上に20nmの厚さのホール注入層、10nmの厚さのホール伝導層、10nmの厚さの赤色発光層、3nmの厚さの緑色発光層、10nmの厚さの青色発光層、3nmの厚さのホール及び励起子用の遮断層、10nmの厚さの電子伝導層、20nmの厚さの電子注入層及び200nmの厚さのアルミニウムカソードを有する白色光を発するOLEDを製造することができる。

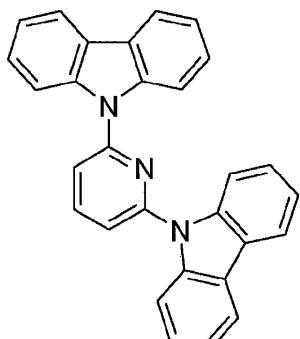
【0180】

ホール注入層、ホール伝導層、赤色発光層、電子伝導層及び電子注入層は、この場合、実施例3に従って形成される。

【0181】

この緑色発光層は、緑色燐光性エミッターIr(ppy)₃ 10質量%及び化合物(7)90質量%を有する。

【化73】



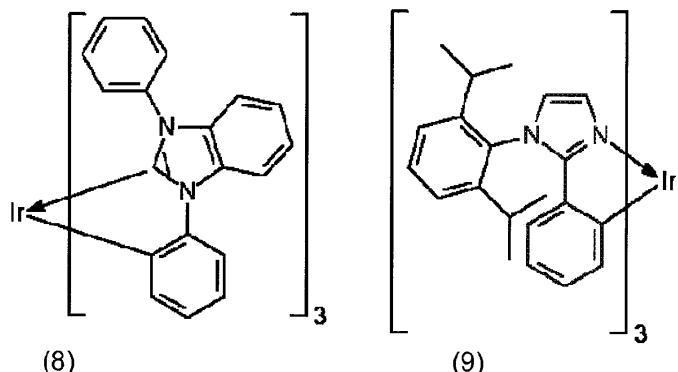
(7)

10

【0182】

この青色発光層は、第1のマトリックスとして化合物(8)、第2のマトリックスとして化合物(7)、燐光性青色エミッターとして化合物(9)を35:60:5の比率で含有する。

【化74】



【0183】

30

青色発光層に隣接する遮断層は、化合物(2)の材料を含有する。

【0184】

図2a中では、上記OLEDについての電圧曲線を、図2bでは、外部量子効率を示す。ブロック層用の材料として化合物(2)を有する白色光を発するOLEDは、良好な効率(1000cd/m²でEQE 15.2%)及び低い電圧を有し、これはこの層中の十分な電子輸送能により生じる。これは、青色発光層中で、化合物(2)は、マトリックスとしての化合物(7)及び(8)を用いた場合、青色エミッタ(9)との関連で遮断層用の良好な材料であることを示す。

【0185】

実施例5：緑色燐光性エミッター及び青色燐光性エミッター用のマトリックスとして化合物(2)を有する白色光を発するOLED

40

ITOアノード上に20nmの厚さのホール注入層、10nmの厚さのホール伝導層、10nmの厚さの赤色発光層、5nmの厚さの緑色発光層、10nmの厚さの青色発光層、5nmの厚さのホール及び励起子用の遮断層、30nmの厚さの電子伝導層、20nmの厚さの電子注入層及び200nmの厚さのアルミニウムカソードを有する白色光を発するOLEDを製造することができる。

【0186】

ホール注入層、ホール伝導層、赤色発光層、電子伝導層及び電子注入層は、この場合、例えば実施例3に従って形成される。

【0187】

50

この緑色発光層は、緑色燐光性エミッターIr(ppy)₃ 10質量%及びマトリックスとして化合物(2)90質量%を有する。

【0188】

この青色発光層は、マトリックスとして化合物(2)を、青色エミッターとして化合物(9)を有し、この青色エミッターは上記層中に10質量%で存在している。

【0189】

この遮断層は、化合物(6)の材料を含有する。

【0190】

この実施例は、異なる色のエミッターを有する2つの積層された発光層用のマトリックス材料として化合物(2)が適していて、それにより、良好な効率及び色(1000cd/m²)の輝度でのCIEは0.45/0.44を有する白色光を発するOLEDを製造できることを示す。 10

【0191】

図3a及び3bは、この実施例について電流効率曲線及び外部量子効率(1000cd/m²でEQEは17.8%)を示す。

【0192】

これとは別に、上述の構造を有するOLEDは、赤色発光層及び緑色発光層を有することもでき、この場合、赤色エミッターも、緑色エミッターも1つのマトリックス中に配置されており、このマトリックスは完全に又は部分的に化合物(2)を含有する。又は、このOLEDは、赤色発光層及び青色発光層を有することもでき、この場合、赤色エミッターも、青色エミッターも1つのマトリックス中に配置されており、このマトリックスは完全に又は部分的に化合物(2)を含有する。OLED中にマトリックスとして化合物(2)を有する全ての3つの発光層が存在することもでき、この場合、化合物(2)は単独で又は他のマトリックス材料と組み合わせて使用される。 20

【0193】

実施例6：緑色燐光性エミッター用のマトリックスとして及び青色燐光性エミッター用のマトリックス成分として化合物(2)を有する白色光を発するOLED

ITOアノード上に20nmの厚さのホール注入層、10nmの厚さのホール伝導層、10nmの厚さの赤色発光層、3nmの厚さの緑色発光層、10nmの厚さの青色発光層、3nmの厚さのホール及び励起子用の遮断層、30nmの厚さの電子伝導層、20nmの厚さの電子注入層及び200nmの厚さのアルミニウムカソードを有する白色光を発するOLEDを製造することができる。 30

【0194】

ホール注入層、ホール伝導層、赤色発光層、緑色発光層、遮断層、電子伝導層及び電子注入層は、この場合、例えば実施例5に従って形成される。

【0195】

この青色発光層は、第1のマトリックスとして化合物(2)を60質量%で、第2のマトリックスとして化合物(8)を35質量%で、層中で5質量%で存在する青色燐光エミッターとして化合物(9)を含有する。

【0196】

この実施例は、化合物(2)が2つの積層された発光層のためのマトリックス材料として適していることを示す。この場合、化合物(2)は緑色発光層中で唯一のマトリックス材料として存在し、青色発光層中で他のマトリックス材料との混合物として存在する。このOLEDは、電流密度、ひいては輝度が変化する場合でも高い効率及び高い色安定性により優れている(100~3000cd/m²の間でCIE 0.44/0.42)。従つて、化合物(2)は有効な白色光を発するOLED用のマトリックスとして適している。 40

【0197】

図4a及び4bは、この実施例について電流効率曲線及び外部量子効率(1000cd/m²でEQEは18.5%)を示す。

【0198】

50

これとは別に、上述の構造を有するOLEDは、赤色発光層及び緑色発光層を有することもでき、この場合、赤色エミッターも、緑色エミッターも1つのマトリックス中に配置されており、このマトリックスは完全に又は部分的に化合物(2)を含有する。これとは別に、このOLEDは、赤色発光層及び青色発光層を有することもでき、この場合、赤色エミッターも、青色エミッターも1つのマトリックス中に配置されており、このマトリックスは完全に又は部分的に化合物(2)を含有する。他の実施態様の場合には、このOLEDは、緑色発光層及び青色発光層を有することもでき、この場合、緑色エミッターも、青色エミッターも1つのマトリックス中に配置されており、このマトリックスは完全に又は部分的に化合物(2)を含有する。マトリックスとして化合物(2)を有する全ての3つの発光層が構成されていてもよく、この場合、化合物(2)は単独で又は他のマトリックス材料と組み合わせて存在してもよい。

【0199】

上述の実施例3～6について、個々の層のための材料は可変であってもよい。

【0200】

例えば、燐光性緑色エミッターとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム(III)、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)

ビス(2-(p-トリル)ピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)

ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(II)

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-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(III)

トリス(1-フェニルイソキノリン)イリジウム(III)

ビス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)

トリス(ジベンゾイルメタン)フェナントロリンユーロピウム(III)

オスミウム(II)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(4-tert-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фин

オスミウム(II)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фин

オスミウム(II)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(4-tert-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фин

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)

オスミウム(II)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фин

トリス(2-フェニルキノリン)イリジウム(III)

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)

ビス[3-(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)

トリス[4,4-ジ-tert-ブチル-(2,2)-ビピリジン]ルテニウム(III)

イリジウム(III)ビス(2-(2-ベンゾ-チエニル)ピリジナトN,C3)(アセチル-アセトナト)

トリス(1-フェニルイソキノリン)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)(アセチルアセトナト)

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)

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

10

20

30

40

50

ルアセトナト)

ビス(2-(9,9-ジヘキシルフルオレニル)-1-ピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)

トリス(3-メチル-1-フェニル-4-トリメチル-アセチル-5-ピラゾリン)テルビウム(III)を使用することができる。

【0201】

更に、遮断層及び/又はホール伝導層のための材料として、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(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

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

N,N-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N-ビス(フェニル)-2,2-ジメチルベンジン

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

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

N,N-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N-ビス(フェニル)-ベンジン

N,N-ビス(ナフタレン-2-イル)-N,N-ビス(フェニル)-ベンジン

N,N-ビス(3-メチルフェニル)-N,N-ビス(フェニル)-ベンジン

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

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

ジ-[4-(N,N-ジチオリル-アミノ)-フェニル]シクロヘキサン

2,2,7,7-テトラ(N,N-ジ-トリル)アミノ-スピロ-ビフルオレン

9,9-ビス[4-(N,N-ビス-ビフェニル-4-イル-アミノ)フェニル]-9H-フルオレン

2,2,7,7-テトラキス[N-ナフタレン(フェニル)-アミノ]-9,9-スピロビフルオレン

2,7-ビス[N,N-ビス(9,9-スピロ-ビフルオレン-2-イル)-アミノ]

-9,9-スピロビフルオレン

2,2-ビス[N,N-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-9,9-スピロビフルオレン

N,N-ビス(フェナントレン-9-イル)-N,N-ビス(フェニル)-ベンジン

N,N,N,N-テトラ-ナフタレン-2-イル-ベンジン

2,2-ビス(N,N-ジ-フェニル-アミノ)-9,9-スピロビフルオレン

9,9-ビス[4-(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

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

酸化チタンフタロシアニン

銅フタロシアニン

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

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(ホール伝導層中のドーパントとして)

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

10

20

30

40

50

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

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

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

N , N , N , N - テトラキス (4 - メトキシフェニル) ベンジジン

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

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

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 10

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 , N - ジ - フェニル - N , N - ジ - [4 - (N , N - ジ - フェニル - アミノ) フェニル] ベンジジンを使用することができるか、

又は遮断層及び / 又は電子伝導層として、

2 , 2 , 2 - (1 , 3 , 5 - ベンジントリル) - トリス (1 - フェニル - 1 - H - ベンズイミダゾール)

2 - (4 - ピフェニリル) - 5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール 20

2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン

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 - ピピリジン - 6 - イル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾ - 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 - ピフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - tert - プチルフェニル - 1 , 2 , 4 - トリアゾール

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 30

6 , 6 - ビス [5 - (ピフェニル - 4 - イル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾ - 2 - イル] - 2 , 2 - ピピリジル

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 - ピピリジン - 6 - イル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾ - 5 - イル] - 9 , 9 - ジメチルフルオレン

1 , 3 - ビス [2 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾ - 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

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 40

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

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] フェナントロリンを使用することができる。

【 0 2 0 2 】

更に、異なる色の光を発する複数の単色のOLEDを、実施例3のOLEDと一緒に互いに積層し、「電荷発生層」(charge generation layer、CGL)を用いて相互に結合することにより、実施例3のOLEDは白色光を発する素子用に使用することができる。このCGLは、OLEDの電荷キャリアをその上又はその下に配置されたOLEDに輸送することができる。

【 0 2 0 3 】

白色光を発する素子を実現するために、実施例3のOLEDは、異なる色の光を発する複数の単色のOLEDの他に配置することもできる。

【0204】

実施例3～6において、アノード及び／又はカソードとして、Cu、Au、Pt、Pd、Ph、Os、Al、Mg、Ca、Ba、Ag、Yb、Fe、Co、Ni、ITO（酸化インジウムスズ）、AZO（アルミニウムドープ酸化ジルコニウム）及びこれらの組み合わせを有するグループから選択される材料を使用することができる。更に、電極用の材料として、主族の金属、遷移金属、ランタノイド及び、これらの金属、遷移金属及びランタノイドの合金が適している。

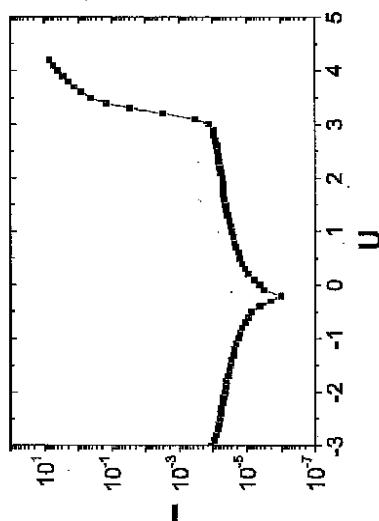
【0205】

更に、実施例1～6のOLEDは、透明なOLEDとして構成することができる。実施例1～6のOLEDは、更に上面発光型又は下面発光型OLEDとして構成することができる。上面発光型OLEDの場合に、基板と反対側の電極が透明に構成されるため、発光はこの電極を通して行われる。下面発光型OLEDの場合に、基板及びこの基板上に配置された電極が透明に構成されるため、発光は基板を通して行われる。透明なOLEDの場合には、両方とも透明に構成されている基板及び基板と反対側の電極を通して両面発光が可能である。

10

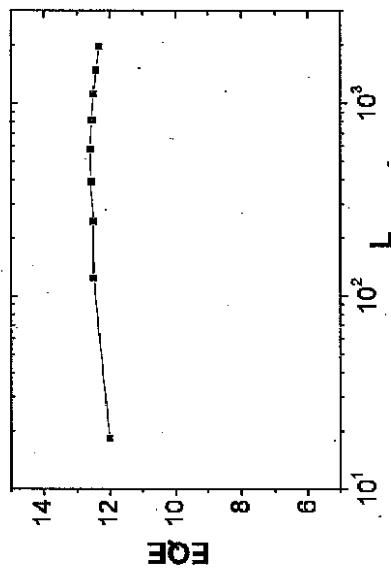
【図1a】

Fig. 1a

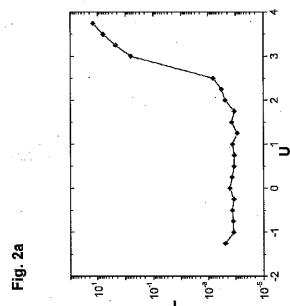


【図1b】

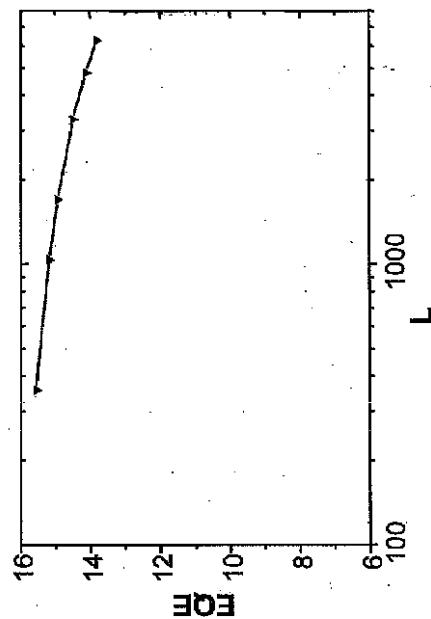
Fig. 1b



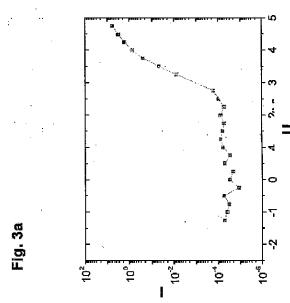
【図 2 a】



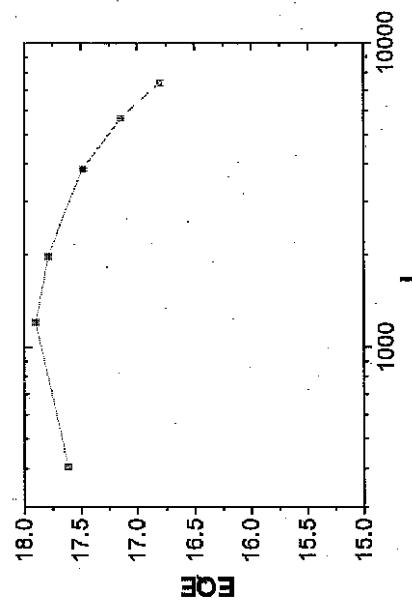
【図 2 b】



【図 3 a】



【図 3 b】



【図 4 a】

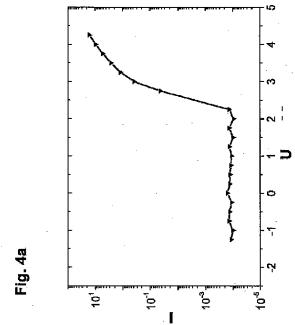


Fig. 4a

【図 4 b】

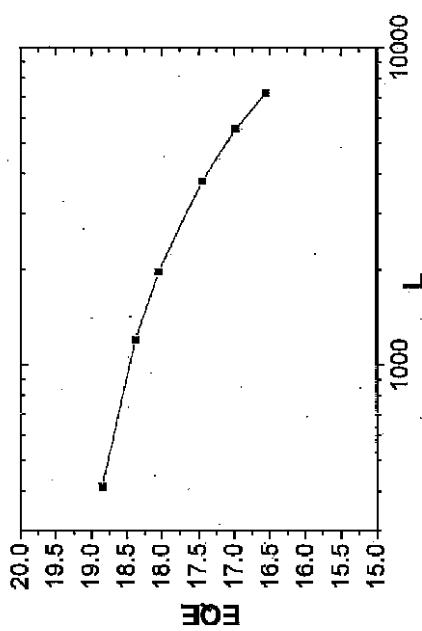


Fig. 4b

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
	C 0 7 F 7/08	R
	C 0 7 F 7/08	S

(73)特許権者 590000248

コーニンクレッカ フィリップス エヌ ヴェ
オランダ国 5 6 5 6 アーエー アインドーフェン ハイテック キャンパス 5

(73)特許権者 508020155

ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 Ludwigshafen, Germany

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 カルステン ホイザー

ドイツ連邦共和国 エアランゲン ゲオルク - フランク - シュトラーセ 17

(72)発明者 アーヴィト フンツェ

ドイツ連邦共和国 エアランゲン ハインリッヒ - キルヒナー - シュトラーセ 32 アパルトマン 62

(72)発明者 ギュンター シュミート

ドイツ連邦共和国 ヘムホーフェン ランゲ シュトラーセ 13

(72)発明者 ラルフ クラウゼ

ドイツ連邦共和国 エアランゲン ラティボラーシュトラーセ 10

(72)発明者 ニコル ランガー

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュヴァルツヴァルトシュトラーセ 97

(72)発明者 オリヴァー モルト

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヴィンターガッセ 46

(72)発明者 コリンナ ドアマン

ドイツ連邦共和国 バート デュルクハイム ポルトゥギーザー シュトラーセ 21

(72)発明者 エヴェリン フックス

ドイツ連邦共和国 マンハイム タンホイザーリング 75

(72)発明者 イエンス ルドルフ

ドイツ連邦共和国 ヴォルムス ヴィルヘルム - ロイシュナー - シュトラーセ 2

(72)発明者 クリストイアン レナルツ

ドイツ連邦共和国 シファーシュタット ハンス - プルマン - シュトラーセ 24

(72)発明者 渡部 惣一

ドイツ連邦共和国 マンハイム 34 エス6

(72)発明者 クリストイアン シルトクネヒト

ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴィンケルヴェーク 52

(72)発明者 ゲアハルト ヴァーゲンプラスト

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 フォルカー フアン エルスペアゲン

ドイツ連邦共和国 アーヘン アウフ デア ヒュルス 94 ベー

(72)発明者 ヘアバート フリードリヒ ベナー

ドイツ連邦共和国 アーヘン マールヴェーク 7

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 特開2005-314663(JP,A)

特開2001-172284(JP,A)

Hiroshi Kawabata et al., A Hybrid DFT Study on the Mechanism of the Hole Transfer in Dibenzosilole Oligomers, Proc. Int. Symp. Super-Functionary Organic Devices, 2004年, I PAP Conf. Series 6, pages42-45

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H01L 27/32

H05B 33/00 - 33/28

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)