

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5931051号
(P5931051)

(45) 発行日 平成28年6月8日 (2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int. Cl.	F I
<i>H O 1 L 51/50 (2006.01)</i>	H O 5 B 33/14 B
<i>C O 9 K 11/06 (2006.01)</i>	C O 9 K 11/06 6 9 O
<i>H O 1 L 51/44 (2006.01)</i>	H O 5 B 33/22 B
<i>C O 7 D 487/04 (2006.01)</i>	H O 5 B 33/22 D
<i>C O 7 D 519/00 (2006.01)</i>	H O 1 L 31/04 1 1 2 D
請求項の数 16 (全 112 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2013-503205 (P2013-503205)	(73) 特許権者 508020155
(86) (22) 出願日 平成23年4月5日 (2011.4.5)	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号 特表2013-528929 (P2013-528929A)	ア
(43) 公表日 平成25年7月11日 (2013.7.11)	B A S F S E
(86) 国際出願番号 PCT/IB2011/051453	ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号 W02011/125020	D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n , G e r m a n y
(87) 国際公開日 平成23年10月13日 (2011.10.13)	
審査請求日 平成26年4月2日 (2014.4.2)	
(31) 優先権主張番号 10159162.6	
(32) 優先日 平成22年4月6日 (2010.4.6)	
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	
最終頁に続く	

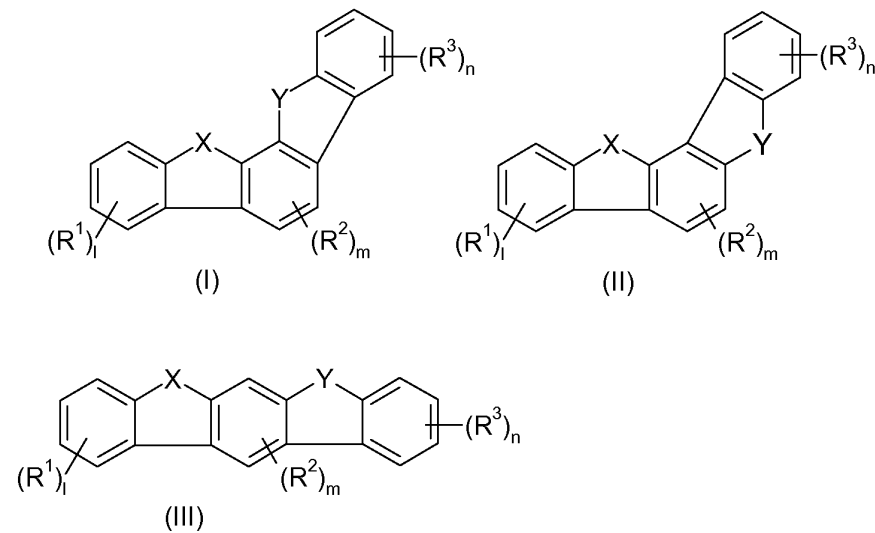
(54) 【発明の名称】 置換カルバゾール誘導体および有機エレクトロニクスにおけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) 、 (I I) 、または (I I I)

【化 1】



[式中、

Xは、 NR^4 、O、S、または PR^4 であり；

Yは、 NR^5 、O、S、または PR^5 であり；

ここで、該記号XおよびYのうちの少なくとも1つは NR^4 または NR^5 であり；

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルチオ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールチオ、 $\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-\text{CO}(\text{R}^6)$)、カルボニルチオ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^6)$)、カルボニルオキシ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^6)$)、オキシカルボニル($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^6)$)、チオカルボニル($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^6)$)、アミノ($-\text{NR}^6\text{R}^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^6)$)、 $-\text{NR}^6\text{C}=\text{O}(\text{R}^7)$ 、ホスホネート($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^6)_2$)、ホスフェート($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^6)_2$)、ホスフィン($-\text{PR}^6\text{R}^7$)、ホスフィンオキシド($-\text{P}(\text{O})\text{R}^6_2$)、スルフェート($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^6$)、スルホキシド($-\text{S}(\text{O})\text{R}^6$)、スルホネート($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^6$)、スルホニル($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$)、スルホンアミド($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^6\text{R}^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-\text{OB}(\text{OR}^6)_2$)、イミノ($-\text{C}=\text{NR}^6\text{R}^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

この場合、該 R^1 基または R^3 基のうちの少なくとも1つは、それらがXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 -混成炭素原子を介して、結合しており；

R^2 は、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルチオ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールチオ、 $\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-\text{CO}(\text{R}^6)$)、カルボニルチオ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^6)$)、カルボニルオキシ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^6)$)、オキシカルボニル($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^6)$)、チオカルボニル($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^6)$)、アミノ($-\text{NR}^6\text{R}^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^6)$)、 $-\text{NR}^6\text{C}=\text{O}(\text{R}^7)$ 、ホスホネート($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^6)_2$)、ホスフェート($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^6)_2$)、ホスフィン($-\text{PR}^6\text{R}^7$)、ホスフィンオキシド($-\text{P}(\text{O})\text{R}^6_2$)、スルフェート($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^6$)、スルホキシド($-\text{S}(\text{O})\text{R}^6$)、スルホネート($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^6$)、スルホニル($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$)、スルホンアミド($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^6\text{R}^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-\text{OB}(\text{OR}^6)_2$)、イミノ($-\text{C}=\text{NR}^6\text{R}^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

1、nは、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも1またはnは、1、2、3、または4であり；

mは、0、1、または2であり；

R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールまたは置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルであり；

R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルまたは置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{-アルキル})_3$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}\text{-アリール})_3$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールオキシ、またはハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基であり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成し、この場合

10

20

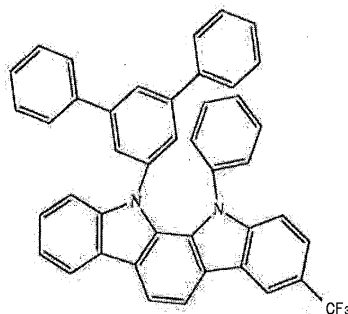
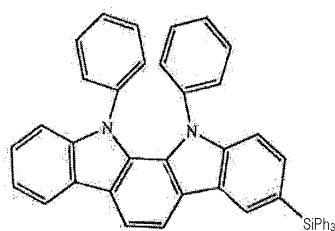
30

40

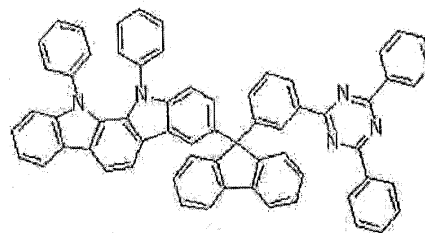
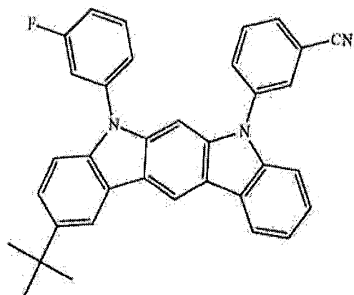
50

、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、もっぱら炭素原子あるいはN、O、およびPから選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子を有していてもよく、該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらに3～12員環に縮合していてもよく、但し、以下の化合物

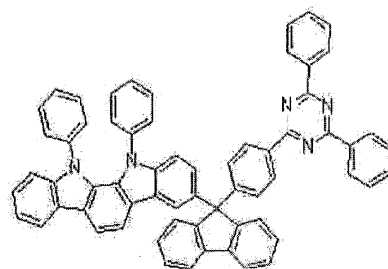
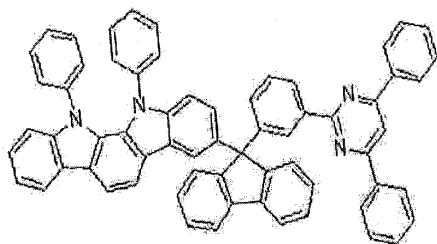
【化2-1】



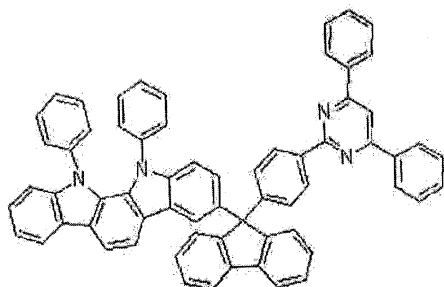
10



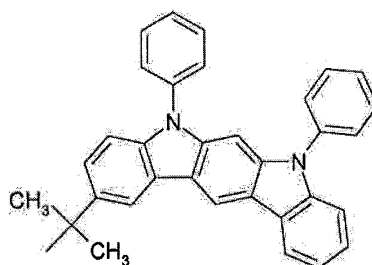
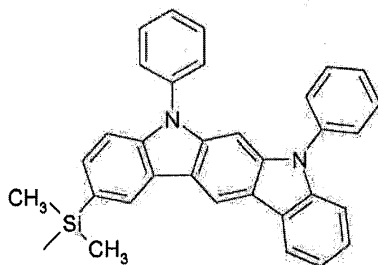
20



30

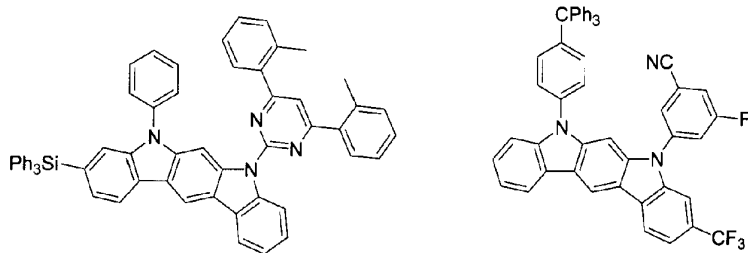


40



50

【化 2 - 2】



10

を除く]の、少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体を含み、但し、前記置換カルバゾール誘導体は、誘導体中に一般式(I)、(II)又は(III)の基を2つ以上有さない、有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

【請求項2】

前記一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体における前記 R^1 および R^3 基が、それぞれ、以下：

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、 $SiR^6R^7R^8$ 、アミノ($-NR^6R^7$)であり；

R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリール)_3$ であり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で4～8個の原子を有する環を形成しており、この場合、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、炭素原子をもつばら有し、該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらに5～8員環に縮合していてもよい、

として定義される、請求項1記載の有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

【請求項3】

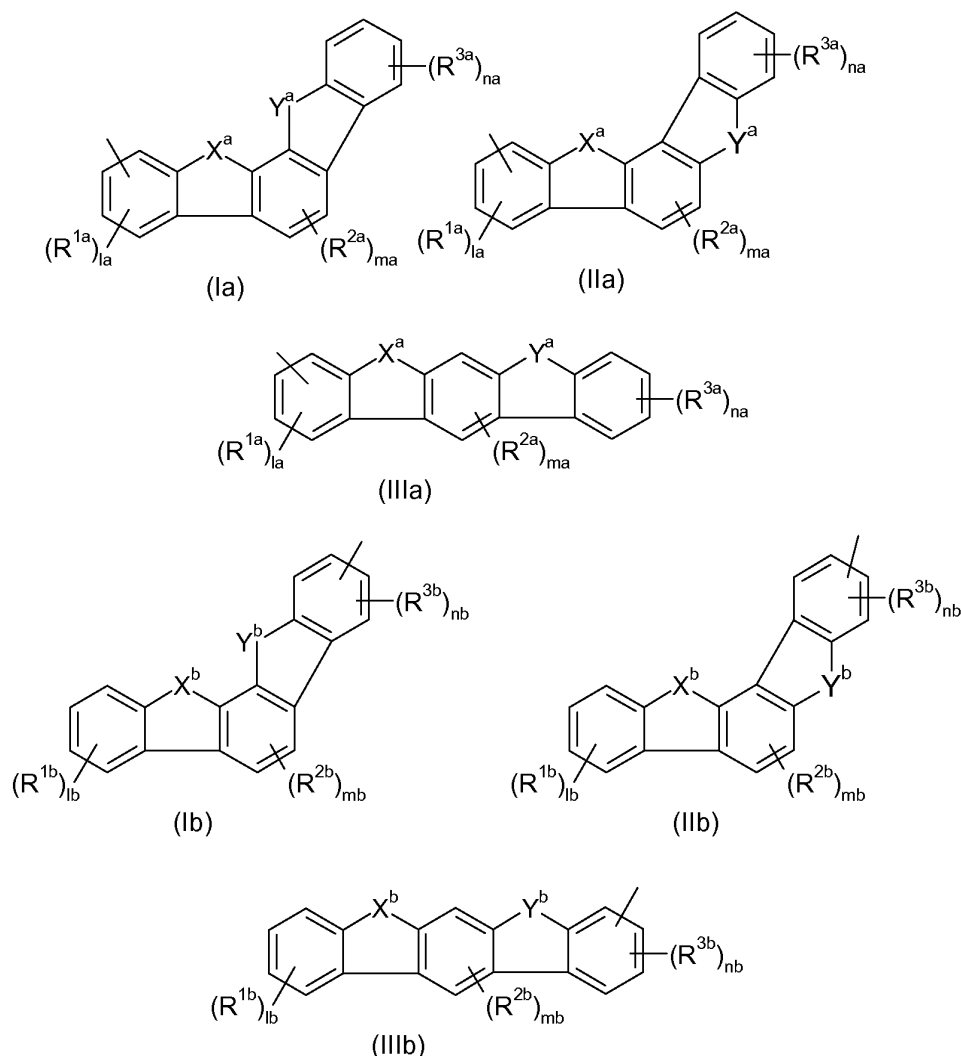
前記一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体における前記 R^1 および R^3 基が、それぞれ、以下：

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、置換または非置換の $C_1 \sim C_6$ -アルキル；フルオレニル；置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{14}$ -アリール；以下の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基のうちの1つ； $SiR^6R^7R^8$ 、またはアミノ($-NR^6R^7$)であり；

20

30

【化 3】



R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ -アルキル；置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{14}$ -アリール；前述の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基のうちの1つ； $-O-Si(C_1 \sim C_6\text{-アルキル})_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}\text{-アリール})_3$ ； $-O-Si(C_1 \sim C_6\text{-アルキル})_2$ - 前述の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基のうちの1つであり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で4～6個の原子を有する環を形成しており、この場合、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、炭素原子をもつばら有し、該環は、さらに5～8員環に縮合していてもよく；

この場合、該(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基における基および添え字は、それぞれ、以下のように定義される：

X^a 、 X^b は、それぞれ、 NR^{4a} 、 NR^{4b} 、O、S、 PR^{4a} 、または PR^{4b} であり；

Y^a 、 Y^b は、それぞれ、 NR^{5a} 、 NR^{5b} 、O、S、 PR^{5a} 、または PR^{5b} であり；

ここで、記号 X^a 、 X^b 、または Y^a 、 Y^b のうちの少なくとも1つは、 NR^{4a} 、 NR^{4b} 、または NR^{5a} 、 NR^{5b} である；

R^{1a} 、 R^{1b} 、および R^{3a} 、 R^{3b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、

10

20

30

40

50

ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド ($-S(O)R^6$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル ($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^6)_2$)、イミノ ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

この場合、該 R^1 基または R^3 基のうちの少なくとも 1 つは、それらが X または Y に対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくは P から選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 - 混成炭素原子を介して、結合しており；

R^{2a} および R^{2b} は、それぞれ、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5 ~ 30 個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド ($-S(O)R^6$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル ($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^6)_2$)、イミノ ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

1^a 、 1^b 、 n^a 、 n^b は、それぞれ独立して、0、1、2、3、または 4 であり、この場合、少なくとも 1^a もしくは 1^b または n^a もしくは n^b は、1、2、3、または 4 であり；

m^a 、 m^b は、それぞれ、0、1、または 2 であり；

R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリールまたは置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであり；

R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5 ~ 30 個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20} \text{ - アルキル})_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30} \text{ - アリール})_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、またはハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基であり；

あるいは 2 つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で 3 ~ 12 個の原子を有する環を形成し、この場合、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、もっぱら炭素原子あるいは N、O、および P から選択される 1 つ以上のさらなるヘテロ原子を有していてもよく、該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに / あるいは、さらに 3 ~ 12 員環に縮合していてもよい

として定義される、請求項 2 記載の有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

10

20

30

40

50

【請求項 4】

前記一般式 (I)、(II)、または (III) の前記少なくとも 1 種の置換カルバゾール誘導体における l 、 n 、および m が、それぞれ、以下：

l および n は、それぞれ独立して、0、1、または 2 であり、この場合、少なくとも 1 または n は、1 または 2 であり；

m は、0 である

として定義される、請求項 1 から 3 までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

【請求項 5】

前記一般式 (I)、(II)、または (III) の前記少なくとも 1 種の置換カルバゾール誘導体における少なくとも 1 つの R^1 または R^3 置換基が、 X または Y に対してパラ位に配置されている、請求項 1 から 4 までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

10

【請求項 6】

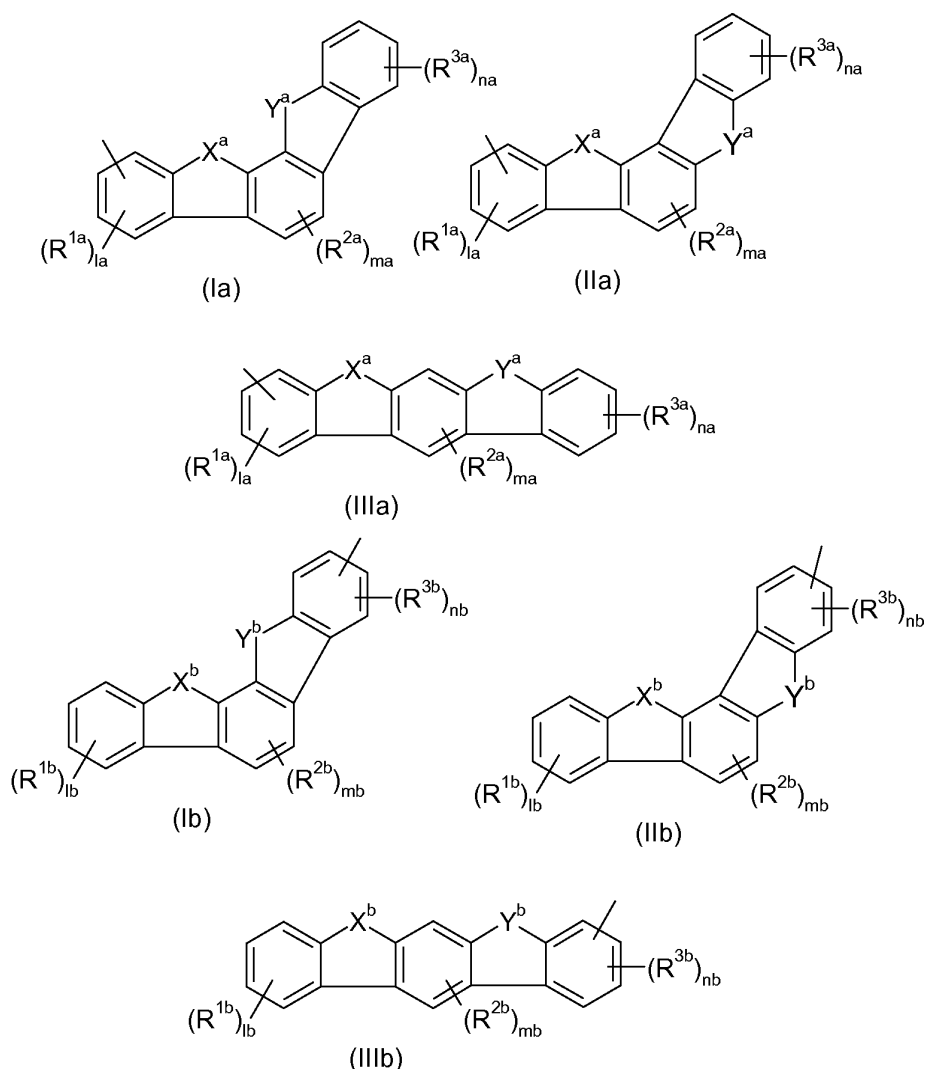
前記一般式 (I)、(II)、または (III) の前記少なくとも 1 種の置換カルバゾール誘導体における前記 R^4 または R^5 置換基が、それぞれ、以下：

R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、非置換のフェニル、 $SiR^6R^7R^8$ - 置換フェニルであり；

R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ - アルキル；置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{14}$ - アリール；以下の (Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または (IIIb) 基のうちの 1 つ； $-O-Si(C_1 \sim C_6 - \text{アルキル})_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30} - \text{アリール})_3$ ； $-O-Si(C_1 \sim C_6 - \text{アルキル})_2$ - 以下の (Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または (IIIb) 基のうちの 1 つであり；

20

【化 4】



あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で4～6個の原子を有する環を形成しており、この場合、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、炭素原子をもつばら有し、該環は、さらに5～8員環に縮合していてもよく；

この場合、該 (Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または (IIIb) 基における基および添え字は、それぞれ、以下のように定義される：

X^a 、 X^b は、それぞれ、 NR^{4a} 、 NR^{4b} 、O、S、 PR^{4a} 、または PR^{4b} であり；

Y^a 、 Y^b は、それぞれ、 NR^{5a} 、 NR^{5b} 、O、S、 PR^{5a} 、または PR^{5b} であり；

ここで、記号 X^a 、 X^b 、または Y^a 、 Y^b のうちの少なくとも1つは、 NR^{4a} 、 NR^{4b} 、または NR^{5a} 、 NR^{5b} であり；

R^{1a} 、 R^{1b} 、および R^{3a} 、 R^{3b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C(=O)(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C(=O)(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC(=O)(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC(=O)(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C(=O)(NR^6)$)、 $-NR^6C(=O)(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-O$

10

20

30

40

50

$S(O)_2OR^6$)、スルホキシド($-S(O)R^6$)、スルホネート($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-OB(OR^6)_2$)、イミノ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

この場合、該 R^1 基または R^3 基のうちの少なくとも1つは、それらがXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 -混成炭素原子を介して、結合しており；

R^{2a} 、 R^{2b} は、それぞれ、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル($-SC=O(R^6)$)、アミノ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^6_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド($-S(O)R^6$)、スルホネート($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-OB(OR^6)_2$)、イミノ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

1^a 、 1^b 、 n^a 、 n^b は、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも 1^a もしくは 1^b または n^a もしくは n^b は、1、2、3、または4であり；

m^a 、 m^b は、それぞれ、0、1、または2であり；

R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリールまたは置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであり；

R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリール)_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、またはハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基であり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成し、この場合、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、もっぱら炭素原子あるいはN、O、およびPから選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子を有していてもよく、該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに、あるいは、さらに3～12員環に縮合していてもよい

として定義される、請求項1から5までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

【請求項7】

前記一般式(I)、(II)、または(III)の前記置換カルバゾール誘導体の、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、または R^5 基のうちの少なくとも1つが、Si含有基である、請求項1から6までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子。

【請求項8】

10

20

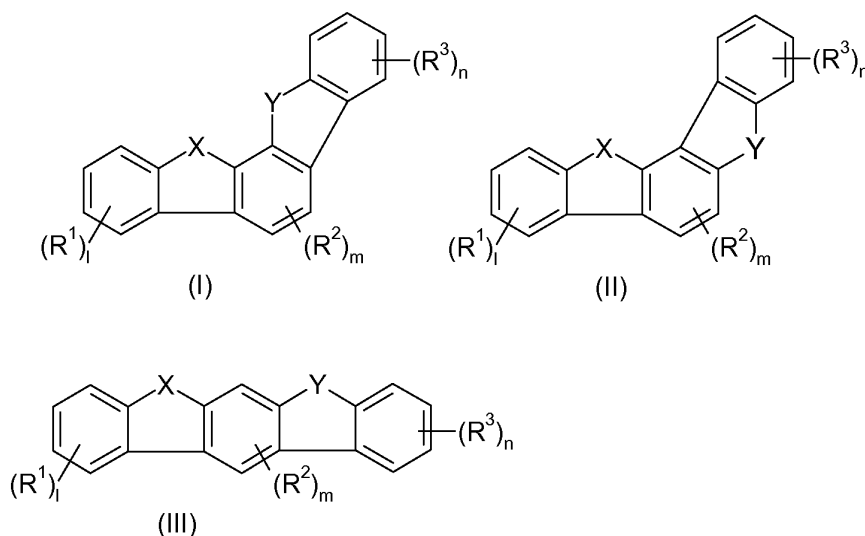
30

40

50

一般式 (I)、(II)、または (III) :

【化 5】



10

[式中、

Xは、 NR^4 、O、S、または PR^4 であり；

Yは、 NR^5 、O、S、または PR^5 であり；

20

ここで、記号XおよびYのうちの少なくとも1つは NR^4 または NR^5 であり；

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ($-C(=O)(SR^6)$)、カルボニルオキシ($-C(=O)(OR^6)$)、オキシカルボニル($-OC(=O)(R^6)$)、チオカルボニル($-SC(=O)(R^6)$)、アミノ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C(=O)(NR^6)$)、 $-NR^6C(=O)(R^7)$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^6_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド($-S(O)R^6$)、スルホネート($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-OB(OR^6)_2$)、イミノ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

30

この場合、該 R^1 基または R^3 基のうちの少なくとも1つは、それらがXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 -混成炭素原子を介して、結合しており；

40

R^2 は、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ($-C(=O)(SR^6)$)、カルボニルオキシ($-C(=O)(OR^6)$)、オキシカルボニル($-OC(=O)(R^6)$)、チオカルボニル($-SC(=O)(R^6)$)、アミノ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C(=O)(NR^6)$)、 $-NR^6C(=O)(R^7)$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^6_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド($-S(O)$

50

R^6 ）、スルホネート（ $-S(O)_2OR^6$ ）、スルホニル（ $-S(O)_2R^6$ ）、スルホンアミド（ $-S(O)_2NR^6R^7$ ）、 NO_2 、ボロン酸エステル（ $-OB(OR^6)_2$ ）、イミノ（ $-C=NR^6R^7$ ）、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ポロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

1、nは、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも1またはnは、1、2、3、または4であり；

mは、0、1、または2であり；

R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリールまたは置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであり；

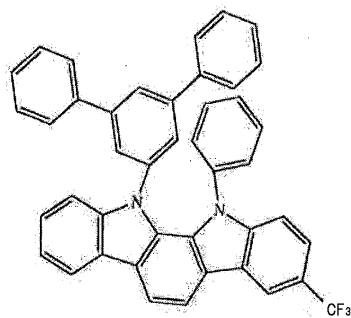
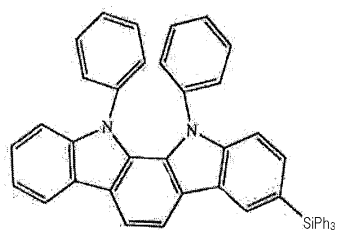
R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリール)_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、またはハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基であり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成し、この場合、該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、該 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子に加えて、もっぱら炭素原子あるいはN、O、およびPから選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子を有していてもよく、該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらに3～12員環に縮合していてもよく、但し、以下の化合物

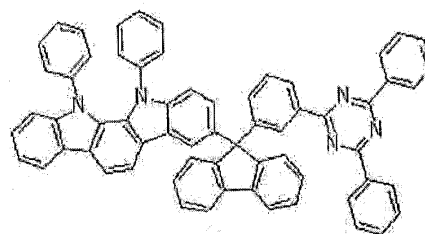
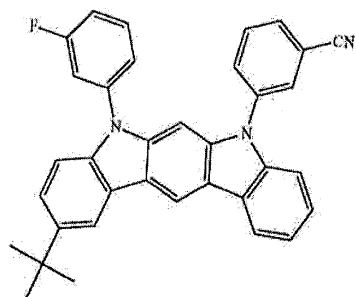
10

20

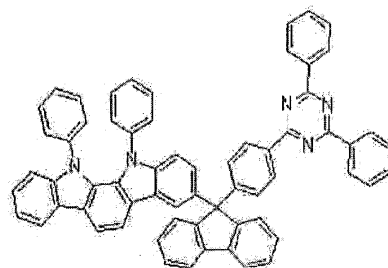
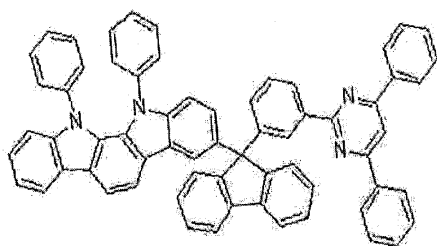
【化 6 - 1】



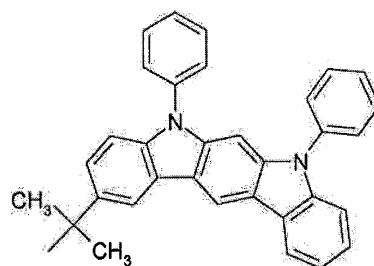
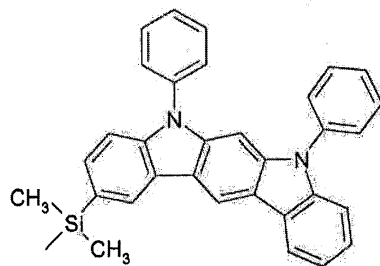
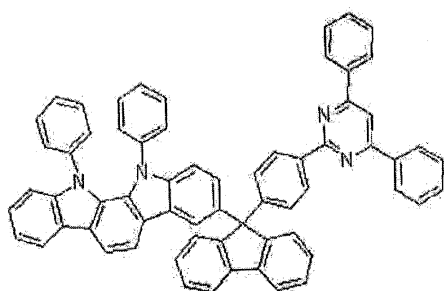
10



20

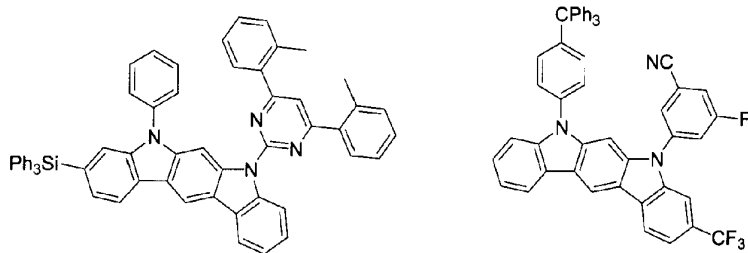


30



40

【化 6 - 2】



10

を除く]のカルバゾール誘導体であって、但し、前記カルバゾール誘導体は、誘導体中に一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)又は(ⅠⅠⅠ)の基を2つ以上有さないカルバゾール誘導体。

【請求項 9】

陽極Anおよび陰極Kaおよび該陽極と該陰極との間に配置された発光層Eを含み、前記一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)、または(ⅠⅠⅠ)の該少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体が該発光層E中に存在する、請求項1から7までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード。

【請求項 10】

陽極Anおよび陰極Kaおよび該陽極と該陰極との間に配置された発光層E、ならびに電子/励起子に対する少なくとも1つのブロック層、正孔/励起子に対する少なくとも1つのブロック層、少なくとも1つの正孔注入層、少なくとも1つの正孔伝導体層、少なくとも1つの電子注入層、および少なくとも1つの電子伝導体層からなる群より選択される少なくとも1つのさらなる層を含み、前記一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)、または(ⅠⅠⅠ)の該少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体が該発光層Eおよび/または該少なくとも1つのさらなる層中に存在する、請求項1から7までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード。

20

【請求項 11】

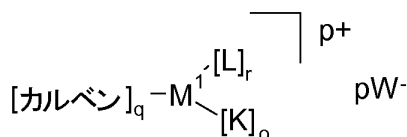
前記一般式(Ⅰ)、(ⅠⅠ)、または(ⅠⅠⅠ)の前記少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体が、少なくとも1種の発光体材料と一緒に、マトリックス材料として前記発光層E中に存在する、請求項9または10記載の有機発光ダイオード。

30

【請求項 12】

前記発光層において使用される前記発光体材料が、一般式(Ⅳ)

【化 7】



(Ⅳ)

40

[式中、記号は、それぞれ、以下のように定義される:]

M¹は、個々の金属原子にとって可能な任意の酸化状態における、元素周期表(CASバージョン)のIB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、ランタノイド、およびIIIA族の金属からなる群より選択される金属原子であり；カルベンは、非荷電またはモノアニオン性の、単座、二座、または三座であってもよいカルベン配位子であり、該カルベン配位子は、ビスカルベン配位子またはトリスカルベン配位子であってもよく；

Lは、モノアニオン性またはジアニオン性配位子であり、単座または二座であってもよく；

Kは、非荷電の単座または二座配位子であり；

50

q は、カルベン配位子の数であり、この場合、q は、少なくとも 1 であり、ならびに $q > 1$ の場合の式 I V の錯体における該カルベン配位子は、同じであってもまたは異なっているてもよく；

r は、配位子 L の数であり、この場合、r は、0 または 1 であってもよく、ならびに $r > 1$ の場合の該配位子 L は、同じであってもまたは異なっているてもよく；

o は、配位子 K の数であり、この場合、o は 0 または 1 であってもよく、ならびに $o > 1$ の場合の該配位子 K は、同じであってもまたは異なっているてもよく；

p は、該錯体の電荷であり、0、1、2、3、または 4 であり；

W は、モノアニオン性対イオンであり；

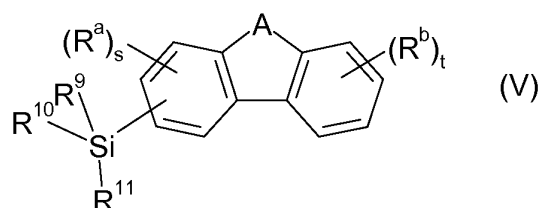
この場合、 $q + r + o$ の合計および該電荷 p は、q が少なくとも 1 である条件において、使用される金属原子の酸化状態および配位数、錯体の電荷およびカルベン、L 配位子、および K 配位子の配座数に、ならびにカルベンおよび L 配位子の電荷に依存する] の少なくとも 1 種のカルベン錯体である、請求項 11 記載の有機発光ダイオード。

10

【請求項 13】

前記有機発光ダイオードが、少なくとも 1 つのさらなる層として、正孔に対するブロッキング層を含み、該正孔に対するブロッキング層が一般式 (V)

【化 8】



20

[式中、

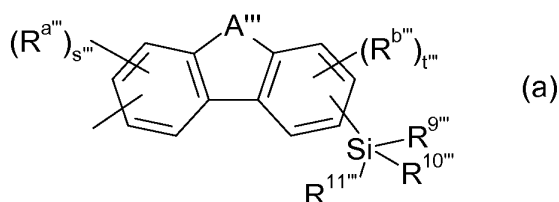
A は、 NR^{12} 、S、または O であり；

R^{12} は、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ - アリール、または 5 ~ 30 個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリールであり；

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル、または置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ - アリール、または一般式 (a)

30

【化 9】



の構造であり；

40

R^a 、 R^b は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ - アリール、5 ~ 30 個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ - アリールオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキルチオ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ - アリールチオ、 $\text{SiR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-\text{CO}(\text{R}^{12})$)、カルボニルチオ ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{12})$)、カルボニルオキシ ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{12})$)、オキシカルボニル ($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{12})$)、チオカルボニル ($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{12})$)、アミノ ($-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{12})$)、 $-\text{NR}^{12}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{13})$ 、ホスホネート ($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{12})_2$)、ホスフェート ($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{12})_2$)、ホスフィン ($-\text{PR}^{12}\text{R}^{13}$)、酸化ホスフィン ($-\text{P}(\text{O})\text{R}^{12}_2$)、スルフェート ($-\text{OS}(\text{R}^{12})_2$)、

50

$(O)_2OR^{12}$)、スルホキシド ($-S(O)R^{12}$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^{12}$)、スルホニル ($-S(O)_2R^{12}$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^{12}R^{13}$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^{12})_2$)、イミノ ($-C=NR^{12}R^{13}$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、または置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリールであり；

s 、 t は、それぞれ独立して、0、1、2、または3であり；

この場合、該式 (a) における基および添え字である $A^{''''}$ 、 $R^{9''''}$ 、 $R^{10''''}$ 、 $R^{11''''}$ 、 $R^{a''''}$ 、 $R^{b''''}$ 、 $s^{''''}$ 、および $t^{''''}$ は、それぞれ独立して、該一般式 (V) の該化合物の基および添え字である A 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^a 、 R^b 、 s 、および t に対して定義された通りである] の少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 9 から 12 までのいずれか一項記載の有機発光ダイオード。

10

【請求項 14】

請求項 1 から 7 までまたは 8 のいずれか一項記載の一般式 (I)、(II)、または (III) の少なくとも 1 種の置換カルバゾール誘導体と少なくとも 1 種の発光体材料とを含む発光層。

【請求項 15】

請求項 1 から 7 までまたは 8 のいずれか一項記載の一般式 (I)、(II)、または (III) の置換カルバゾール誘導体を含む、有機発光ダイオード、有機太陽電池、またはスイッチング素子における、マトリックス材料、正孔/励起子ブロッカー材料、電子/励起子ブロッカー材料、正孔注入材料、電子注入材料、正孔伝導体材料または電子伝導体材料。

20

【請求項 16】

定置型画像表示装置、可動型画像表示装置；照明装置；キーボード；衣服；家具および壁紙からなる群より選択される、請求項 1 から 7 までまたは 9 から 13 までのいずれか一項記載の少なくとも 1 種の有機発光ダイオードを含むデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、インドロカルバゾール、ベンゾフラニルカルバゾール、およびベンゾチオフェニルカルバゾールから選択される少なくとも 1 種の置換カルバゾール誘導体を含む、有機発光ダイオード (OLED)、有機太陽電池 (有機光発電)、および有機トランジスタなどのスイッチング素子、例えば、有機 FET および有機 TFT、に関し、インドロカルバゾール、ベンゾフラニルカルバゾール、およびベンゾチオフェニルカルバゾールから選択される少なくとも 1 種の置換カルバゾール誘導体を含む発光層に関し、インドロカルバゾール、ベンゾフラニルカルバゾール、およびベンゾチオフェニルカルバゾールから選択される置換カルバゾール誘導体の、有機発光ダイオード、有機太陽電池、およびスイッチング素子、例えば有機トランジスタ、における、マトリックス材料、正孔/励起子ブロッカー材料および/または電子/励起子ブロッカー材料および/または正孔注入材料および/または電子注入材料および/または正孔伝導体材料および/または電子伝導体材料としての使用に関し、ならびに、定置型画像表示装置、例えば、コンピュータの画像表示装置、テレビ、プリンタにおける画像表示装置、台所用電化製品、および広告パネル、照明、情報パネル、ならびに可動型画像表示装置、例えば、携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3 プレーヤー、自動車、ならびにバスおよび車両の目的地表示における画像表示装置；照明装置；キーボード；衣服；家具および壁紙、からなる群より選択される、少なくとも 1 つの本発明の有機発光ダイオードを備えるデバイスに関する。

40

【0002】

有機エレクトロニクスは、エレクトロニクスのサブフィールドであり、ポリマーまたは

50

より小さい有機化合物を含む電子回路を使用する。有機エレクトロニクスの使用の分野は、有機発光ダイオード（O L E D）におけるポリマーまたはより小さい有機化合物の使用、有機太陽電池（有機光発電）における使用、ならびに有機トランジスタなどのスイッチング素子、例えば、有機 F E T および有機 T F T、における使用である。

【 0 0 0 3 】

好適な新規の有機材料の使用は、有機エレクトロニクスをベースとする様々な新規の構成要素、例えば、表示装置、センサー、トランジスタ、データストア、または太陽電池、の提供を可能にする。これにより、薄く、軽く、柔軟で、低コストで製造可能な、新しい用途の開発が可能となる。

【 0 0 0 4 】

本出願による使用の好ましい分野は、有機発光ダイオードにおける比較的小さい有機化合物の使用である。

【 0 0 0 5 】

有機発光ダイオード（O L E D）は、電流によって励起された際に光を放つ材料の特性を利用している。O L E Dは、平坦な画像表示装置を製造するための、陰極線管および液晶ディスプレイに対する代替手段として特に関心を持たれている。非常にコンパクトなデザインと本質的に低い電力消費のために、O L E Dを備えるデバイスは、可動型用途、例えば、携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、M P 3 プレーヤーにおける用途に、ならびに照明に、特に好適である。

【 0 0 0 6 】

O L E Dの機能の基本原理およびO L E Dにおける好適な構成（層）は、当業者に公知であり、例えば、国際公開第 2 0 0 5 / 1 1 3 7 0 4 号およびそこに引用されている文献において指定されている。使用される発光材料（発光体）は、蛍光材料（蛍光発光体）の他、リン光材料（リン光発光体）であってもよい。通常、リン光発光体は、一重項発光を示す蛍光発光体とは対照的に、三重項発光を示す有機金属錯体である（三重項発光体）（M . A . B a l d o w e t a l . , A p p l . P h y s . L e t t . 1 9 9 9 , 7 5 , 4 t o 6）。量子力学的理由から、三重項発光体（リン光発光体）が使用される場合、最大 4 倍までの量子効率、エネルギー効率、および出力効率が可能である。実際に有機金属三重項発光体（リン光発光体）を使用する利点を実現するには、長い動作寿命、良好な効率、熱的応力に対する高い安定性、ならびに低い使用電圧および動作電圧を有するデバイス組成物を提供する必要がある。

【 0 0 0 7 】

そのようなデバイス組成物は、例えば、実際の発光体が分散された形態で存在する特定のマトリックス材料を含み得る。加えて、当該組成物は、ブロッカー材料を含んでいてもよく、そのため、正孔、励起子、および/または電子ブロッカーが当該デバイス組成物中に存在し得る。追加的にまたは代替的に、当該デバイス組成物はさらに、正孔注入材料および/または電子注入材料および/または正孔伝導体材料および/または電子伝導体材料も含んでいてもよい。実際の発光体と組み合わせて使用される前述の材料の選択は、O L E Dの効率および寿命などの特性に対して、実質的に影響を及ぼす。

【 0 0 0 8 】

先行技術では、O L E Dの様々な層での使用のための、多数の様々な材料が提案されている。

【 0 0 0 9 】

国際公開第 2 0 0 8 / 0 5 6 7 4 6（A 1）号は、リン光ドーパント材料と、マトリックス材料としてのインドロカルバゾール誘導体とを含む発光層を有するO L E Dに関する。国際公開第 2 0 0 8 / 0 5 6 7 4 6（A 1）号によれば、インドロカルバゾール誘導体が、窒素原子の少なくとも 1 つにおいて、窒素含有ヘテロアリアル基で置換されていることが不可欠である。

【 0 0 1 0 】

欧州特許出願公開第 1 9 5 6 6 6 6（A 1）号は、発光効率を向上させたO L E Dに関

10

20

30

40

50

する。当該OLEDは、陽極と陰極との間に配置された、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層を有する。当該発光層は、リン光ドーパント材料と、特定の構造を有するインドロカルバゾール化合物とを含む。欧州特許出願公開第1956666(A1)号に言及されているすべてのインドロカルバゾール誘導体は、窒素原子上での置換以外は、さらなる置換基を有していないか、もっぱら非置換のフェニル置換基を有するかのどちらかである。加えて、欧州特許出願公開第1956666(A1)号では、トリアザトルキセンについても言及されている。

【0011】

欧州特許出願公開第0906947(A1)号は、電荷輸送成分としてインドロカルバゾール誘導体を含むOLEDに関する。例として言及されたすべてのインドロカルバゾール誘導体は、窒素原子上での置換以外は、カルバゾール骨格上にさらなる置換基を有していないか、もっぱらメチル基を有しているかのどちらかである。

10

【0012】

欧州特許出願公開第1672713(A1)号は、インドロカルバゾールユニットを含む化合物を有するOLEDに関する。欧州特許出願公開第1672713(A1)号の実施例によれば、当該インドロカルバゾール誘導体は、置換基を全く有さないまたは硫黄含有置換基を有する少なくとも二量体のインドロカルバゾール誘導体、あるいは塩素または臭素または長鎖アルキル基($-C_8H_{17}$)で置換されている単量体のインドロカルバゾール誘導体、どちらかである。

【0013】

20

欧州特許出願公開第1942171(A1)号は、ピレン置換されたベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、もしくはインドニル化合物を含むOLEDに関する。欧州特許出願公開第1942171(A1)号によれば、ピレン基の存在は、欧州特許出願公開第1942171(A1)号において指定されたOLEDの特性に不可欠である。

【0014】

J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15823-15835は、アリール縮合およびヘテロアリール縮合[a]カルバゾールを製造するための特定の方法に関する。当該特定の合成方法により、インドール骨格のC₃位置に隣接するメチル基を有するカルバゾールが得られる。J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15823-15835によれば、アリール環化カルバゾールおよびヘテロアリール環化カルバゾール(AHACs)は、その生物学および薬理学的活性に起因する多くの用途に加えて、OLEDにおいても使用することができる。J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15823-15835における第3表の実施例は、もっぱら、メチル基によって置換されているカルバゾール誘導体に言及している。

30

【0015】

Eur. J. Org. Chem. 2009, 531-546では、縮合カルバゾール誘導体を製造する方法について言及されている。言及されている縮合カルバゾール誘導体はすべて、窒素原子上に $-SO_2-Ph$ 基を有しており、これは、これらの化合物がOLEDにおける使用に適さない原因である。

【0016】

40

国際公開第2009/6807(A1)号は、炭素原子、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を介して結合している - 共役ヘテロアセン骨格を有する多環式化合物を含むOLEDに関する。国際公開第2009/6807(A1)号における広範な一般式は、数ある化合物中、カルバゾール誘導体をその範囲に含んでおり、個々のカルバゾール誘導体が、国際公開第2009/6807(A1)号において一例として言及されている。一例として言及されているカルバゾール誘導体のほぼすべては、窒素原子上の置換基として、ジベンゾフラニル基またはベンズイミダゾリル基を有する。

【0017】

国際公開第2009/68062(A1)号は、多環式化合物に関するものであり、言及されている当該多環式化合物は、カルバゾール誘導体を含む。これらの多環式化合物を

50

OLEDにおいて使用することにより、高い発光効率および長い寿命を有しかつピクセル欠陥のないOLEDが得られる。国際公開第2009/68062(A1)号において一例として言及されている数多くのカルバゾリル化合物は、基本骨格上にカルバゾリル基またはその誘導体を有するか、窒素原子上において少なくとも1つのジベンゾフラニル基によって置換されているかのどちらかである。

【0018】

国際公開第2009/6808号は、炭素原子、窒素原子、または酸素原子によって結合された - 共役ヘテロアセン構造を有する多環式化合物に関する。当該多環式化合物をOLEDにおいて使用することにより、高い発光効率と長い寿命を有するOLEDが得られる。国際公開第2009/6807(A1)号と同様、国際公開第2009/6808(A1)号に一例として言及されているカルバゾール化合物のほぼすべては、窒素原子上にジベンゾフラニル基またはベンズイミダゾリル基を有する。

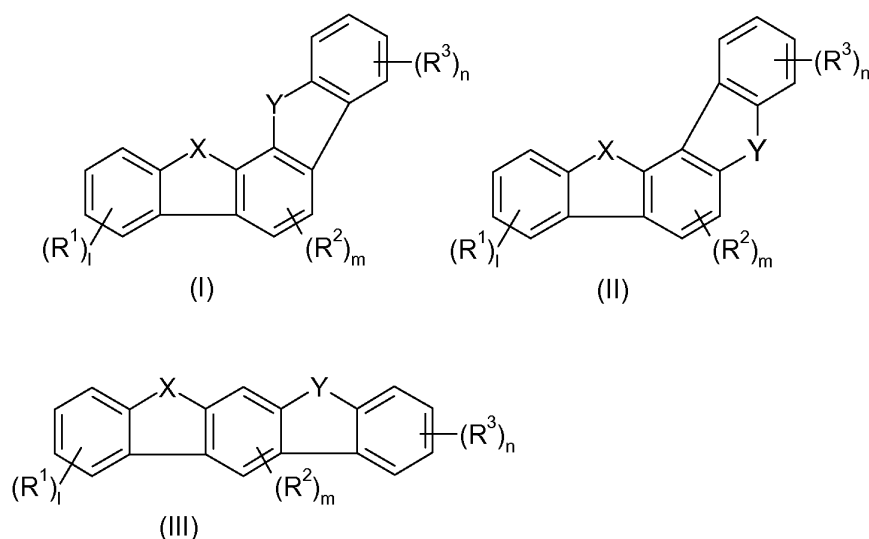
【0019】

本出願の目的は、先行技術に関連して、OLED、有機太陽電池、およびスイッチング素子などの有機エレクトロニクスにおける応用のための、特にOLEDのための、新規のデバイス組成物であって、OLED、有機太陽電池、およびスイッチング素子の性能、特にOLEDの性能を向上させるための新規の材料を含む、新規のデバイス組成物を提供することである。当該新規のデバイス組成物に好適な材料は、良好な有用性を有するはずであり、ならびに、OLEDの場合、OLEDにおいて使用される発光体との組み合わせで、OLEDにおいて良好な効率および良好な寿命をもたらすはずである。より詳細には、本出願の目的は、OLED、有機太陽電池、およびスイッチング素子において、特にOLEDにおいて、長寿命をもたらす材料を提供することである。加えて、良好な効率および色純度を有するOLEDを提供するはずである。

【0020】

この目的は、一般式(I)、(II)、または(III)：

【化1】



[式中、

Xは、 NR^4 、O、S、または PR^4 、好ましくは NR^4 、O、またはS、より好ましくは NR^4 またはOであり；

Yは、 NR^5 、O、S、または PR^5 、好ましくは NR^5 、O、またはS、より好ましくは NR^5 またはOであり；

ここで、記号XおよびYのうちの少なくとも1つは NR^4 または NR^5 であり；

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、

$C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド ($-S(O)R^6$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル ($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^6)_2$)、イミノ ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

あるいは2つの隣接する R^1 基または2つの隣接する R^3 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成し、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらに3～12員環に縮合していてもよく；

この場合、 R^1 基または R^3 基のうちの少なくとも1つは、それらがXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 -混成炭素原子を介して、結合しており；

R^2 は、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド ($-S(O)R^6$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル ($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^6)_2$)、イミノ ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

あるいは2つの隣接する R^2 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、3～12個の炭素原子で構成される環を形成し、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；

1、nは、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも1またはnは、1、2、3、または4であり；

mは、0、1、または2であり；

R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリールまたは置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルであり；

R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは

10

20

30

40

50

非置換のヘテロアリール、 $-O-Si(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}-アリール)_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}-アルコキシ$ 、 $C_6 \sim C_{30}-アリールオキシ$ 、またはハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}-アルキル$ 基であり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成し、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子と同様、炭素原子あるいはN、O、およびPから選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子をもつばら有していてもよく、この場合、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに／あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよい]の、少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体を含む、有機発光ダイオード(OLED)、有機太陽電池、またはスイッチング素子、好ましくは有機発光ダイオード(OLED)を提供することによって達成される。

【0021】

少なくとも1つの R^1 または R^3 置換基によって置換されているカルバゾール誘導体であって、 R^1 または R^3 基がXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、それらがSi、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介してまたは sp^3 -混成炭素原子を介して結合している特定の基から選択される、カルバゾール誘導体を使用することにより、長寿命を有する、OLED、有機太陽電池、およびスイッチング素子、好ましくはOLED、が得られる。加えて、本発明に従って使用されるカルバゾール誘導体を有するOLEDでは、効率および色純度が失われる原因となる、問題の多い凝集および励起錯体の形成が避けられる。したがって、本発明により、長寿命を有する高効率および純色のOLED、あるいは長寿命を有する有機太陽電池およびスイッチング素子を提供することができる。

【0022】

式(I)、(II)、および(III)のカルバゾール誘導体は、電荷キャリア性能が必要とされる用途での使用、特に、例えば、有機太陽電池、有機発光ダイオード(OLED)、ならびに有機トランジスタなどのスイッチング素子、例えば、有機FET(電界効果トランジスタ)および有機TFT(薄膜トランジスタ)から選択される有機エレクトロニクス用途での使用に特に好適であり、OLEDにおける式(I)、(II)、または(III)のカルバゾール誘導体は、特にリン光発光体との組み合わせで、発光層におけるマトリックス材料として、ならびに／あるいは正孔および／または励起子ブロッカー材料として、ならびに／あるいは電子および／または励起子ブロッカー材料として、の使用に特に好適であるということが分かっている。OLEDにおいて式(I)、(II)、または(III)のカルバゾール誘導体を使用する場合、高効率および長寿命を有し、特に、低い使用電圧および動作電圧において動作可能なOLEDが得られる。加えて、当該OLEDは、高い色純度を有する。式(I)、(II)、および(III)のカルバゾール誘導体は、青色および緑色の発光体、例えば、淡青色または深青色の発光体、のためのマトリックスおよび／または正孔／励起子ブロッカー材料としての使用に特に好適であり、これらの発光体は、特にリン光発光体である。加えて、式(I)、(II)、および(III)のカルバゾール誘導体は、スイッチング素子およ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伝導体／補助材料として使用することができる。

【0023】

本発明に従って使用される一般式(I)、(II)、および(III)のカルバゾール誘導体は、OLEDの発光層Eにおけるマトリックス材料として、正孔／励起子ブロッカーとして、電子／励起子ブロッカーとして、正孔注入材料として、電子注入材料として、正孔伝導体として、および／または電子伝導体として、好ましく使用することができる。OLEDにおける対応する層は、当業者に公知であり、例えば、国際公開第2005/113704号または同第2005/019373号において指定されている。マトリックス材料あるいは正孔および励起子ブロッカーとして本発明に従って使用されるカルバゾール誘導体の使用が有利である。一般式(I)、(II)、および(III)のカルバゾール

ル誘導体の範囲に含まれるインドロカルバゾールは、さらに、正孔伝導体および電子/励起子ブロッカーとしても好ましく使用することができる。

【0024】

置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルは、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基を意味するものとして理解される。 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基が有利であり、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル基が特に有利である。アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状または環状のいずれかであり得、環状アルキル基の場合のアルキル基は、少なくとも3つの炭素原子を有する。さらに、アルキル基は、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、ハロゲン、好ましくはF、および置換もしくは非置換であってもよい $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、からなる群より選択される1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。好適なアリール置換基ならびに好適なアルコキシおよびハロゲン置換基は、下記において指定される。好適なアルキル基の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、およびオクチル、ならびに $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、および/またはハロゲン、特にF、で置換されている言及されたアルキル基の誘導体、例えば CF_3 があげられる。これは、言及された基の *n* - 異性体、および分岐鎖状の異性体、例えば、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、*sec* - ブチル、*tert* - ブチル、ネオペンチル、3,3 - ジメチルブチル、3 - エチルヘキシルなど、の両方を含む。好ましいアルキル基は、メチル、エチル、*tert* - ブチル、および CF_3 である。

10

【0025】

同様に非置換であっても、またはアルキル基に対して指定された上記の基によって置換されていてもよい好適な環状アルキル基の例として、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、およびシクロデシルがあげられる。これらは、場合により、多環式の系、例えば、フルオレニル、デカリニル、ノルボニル、ボルナニル、またはアダマンチルであってもよい。

20

【0026】

好適な $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシおよび $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ基は、前述の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基に対応して派生する。この例としては、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、および C_8H_{17} 、ならびに CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、および C_8H_{17} が挙げられ、 C_3H_7 、 C_4H_9 、および C_8H_{17} は、*n* - 異性体ならびに分岐鎖状の異性体、例えば、イソ - プロピル、イソブチル、*sec* - ブチル、*tert* - ブチル、および2 - エチルヘキシル、の両方を含む。特に好ましいアルコキシまたはアルキルチオ基は、メトキシ、エトキシ、*n* - オクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、および SC_3H_7 である。

30

【0027】

本出願との関連において好適なハロゲン基またはハロゲン置換基は、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素であり、好ましくはフッ素、塩素、および臭素であり、より好ましくはフッ素および塩素であり、最も好ましくはフッ素である。

【0028】

本出願との関連において好適な擬ハロゲン基は、 CN 、 SCN 、 OCN 、 N_3 、および $SeCN$ であり、 CN および SCN が有利である。 CN が非常に特に有利である。

40

【0029】

本発明において、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールは、ヘテロ環原子を含まない、単環式、二環式、または三環式芳香族に由来する基を意味する。当該系が単環式の系でない場合、「アリール」指定の場合の第二の環に対して、飽和形態（ペルヒドロ形態）または部分的不飽和形態（例えば、ジヒドロ形態またはテトラヒドロ形態）も可能であるが、ただし、当該特定の形態が、公知でかつ安定である場合に限られる。換言すれば、本発明における用語「アリール」は、例えば、両方または3つすべての基が芳香族である二環式または三環式の基、ならびに1つの環だけが芳香族である二環式または三環式の基、ならびに2つの環が芳香族である三環式の基も含む。アリールの例として、フェニル、ナフチル、インデニル、1,2 - ジヒドロナフトエニル、1,4 - ジヒドロナフトエニル、インデニル、アント

50

ラセニル、フェナントレニル、または 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフチルがあげられる。 $C_6 \sim C_{10}$ - アリール基、例えばフェニルまたはナフチルが特に有利であり、 C_6 - アリール基、例えばフェニルが非常に特に有利である。

【0030】

$C_6 \sim C_{30}$ - アリール基は、非置換であっても、または 1 つ以上のさらなる基で置換されていてもよい。好適なさらなる基は、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、または供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基からなる群より選択され、供与体作用もしくは受容体作用を有する好適な置換基については下記において指定する。 $C_6 \sim C_{30}$ - アリール基は、好ましくは、非置換であるか、あるいは 1 つ以上の $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ基、 CN 、 CF_3 、 F 、またはアミノ基 (NR^6R^7 、好適な R^6 および R^7 基については上記において指定されている) によって置換されている。 $C_6 \sim C_{30}$ - アリール基のさらに好ましい置換基は、一般式 (I)、(II)、および (III) の化合物の最終用途に応じて変わり、下記において指定される。

10

【0031】

好適な $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アルキルチオ基は、前述の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール基に対応して派生する。フェノキシおよびフェニルチオが特に有利である。

【0032】

5 ~ 30 個の環原子を有する非置換または置換ヘテロアリールは、アリール基本骨格における少なくとも 1 つの炭素原子がヘテロ原子で置き換えられている、前述のアリールに部分的に由来する単環式、二環式、または三環式ヘテロ芳香族を意味するものとして理解される。好ましいヘテロ原子は、 N 、 O 、および S である。ヘテロアリール基は、より好ましくは 5 ~ 13 個の環原子を有する。特に好ましくは、ヘテロアリール基の基本骨格は、ピリジンのような系、および 5 員環のヘテロ芳香族、例えば、チオフエン、ピロール、イミダゾール、またはフランから選択される。これらの基本骨格は、場合により、1 つまたは 2 つの 6 員環芳香族基に縮合していてもよい。好適な縮合ヘテロ芳香族は、カルバゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾフリル、ジベンゾフリル、またはジベンゾチオフエニルである。当該基本骨格は、1 つの、2 つ以上の、またはすべての置換可能な位置において置換されていてもよく、好適な置換基は、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールの定義において既に指定されているのと同じである。しかしながら、ヘテロアリール基は、好ましくは非置換である。好適なヘテロアリール基は、例えば、ピリジン - 2 - イル、ピリジン - 3 - イル、ピリジン - 4 - イル、チオフエン - 2 - イル、チオフエン - 3 - イル、ピロール - 2 - イル、ピロール - 3 - イル、フラン - 2 - イル、フラン - 3 - イル、およびイミダゾール - 2 - イル、ならびに対応するベンゾ縮合基、特に、カルバゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾフリル、ジベンゾフリル、またはジベンゾチオフエニルである。

20

30

【0033】

本出願との関連において、供与体作用もしくは受容体作用を有する基は、以下の基： $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C(=O)(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C(=O)(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC(=O)(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC(=O)(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、 OH 、擬ハロゲン基、アミド ($-C(=O)(NR^6)$)、 $-NR^6C(=O)(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド ($-S(O)R^6$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル ($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^6)_2$)、イミノ ($-C(=NR^6R^7)$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、およびボロン酸基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、ならびにボラジン、を意味するものとして理解される。

40

【0034】

50

供与体作用もしくは受容体作用を有する好ましい置換基は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、より好ましくはエトキシまたはメトキシ； $C_6 \sim C_{30}$ -アリーロキシ、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシ、より好ましくはフェニロキシ； $SiR^6R^7R^8$ 、この場合、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、好ましくは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のフェニルであり；より好ましくは、 R^6 、 R^7 、または R^8 基のうちの少なくとも1つは、置換もしくは非置換のフェニルであり；最も好ましくは、 R^6 、 R^7 、または R^8 基のうちの少なくとも1つは置換フェニルであり、この場合、好適な置換基は上記において指定されており；ハロゲン基、好ましくはF、Cl、Br、より好ましくはFまたはCl、最も好ましくはF、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、好ましくはハロゲン化 $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、最も好ましくはフッ素化された $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、例えば、 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、または C_2F_5 ；アミノ、好ましくはジメチルアミノ、ジエチルアミノ、またはジフェニルアミノ；OH、擬ハロゲン基、好ましくはCN、SCN、またはOCN、より好ましくはCN、 $-C(O)OC_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは $-C(O)OMe$ 、 $P(O)R_2$ 、好ましくは $P(O)Ph_2$ または SO_2R_2 、好ましくは SO_2Ph 、からなる群より選択される。

【0035】

供与体作用もしくは受容体作用を有する非常に特に好ましい置換基は、メトキシ、フェニロキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは、 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、および C_2F_5 、ハロゲン、好ましくはF、CN、 $SiR^6R^7R^8$ 、ジフェニルアミノ、 $-C(O)OC_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは $-C(O)OMe$ 、 $P(O)Ph_2$ 、 SO_2Ph 、からなる群より選択される。

【0036】

前述の供与体作用もしくは受容体作用を有する基は、さらなる前述の基も供与体作用もしくは受容体作用を有し得る可能性を除外することを意図するものではない。例えば、前述のヘテロアリール基は、同様に、供与体作用もしくは受容体作用を有する基であり、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基は供与体作用を有する基である。

【0037】

前述の供与体作用もしくは受容体作用を有する基において言及された R^6 、 R^7 、および R^8 基は、それぞれ、上記において既に言及されている定義を有しており、下記に言及する。

【0038】

本発明に従って使用されるカルバゾール誘導体は、前述の構造(I)、(II)、または(III)を有する。構造(I)のカルバゾール誘導体の使用が特に有利である。

【0039】

式(I)、(II)、および(III)のカルバゾール誘導体において、Xは、 NR^4 、O、S、または PR^4 、好ましくは NR^4 、O、またはS、より好ましくは NR^4 またはOであり；

Yは、 NR^5 、O、S、または PR^5 、好ましくは NR^5 、O、またはS、より好ましくは NR^5 またはOであり；

ここで、記号XおよびYのうちの少なくとも1つは、 NR^4 または NR^5 である。

【0040】

したがって、式(I)、(II)、および(III)の好ましいカルバゾール誘導体は、Xが NR^4 でありかつYが NR^5 であるインドロカルバゾール、ならびにXまたはY基の1つが NR^4 または NR^5 でありかつ他方のXまたはY基がOであるベンゾフラニルカルバゾールである。

【0041】

本出願において追加的に使用される「電子供与性置換基」および「電子求引性置換基」なる表現は、供与体作用を有する置換基（電子供与性置換基）または受容体作用を有する置換基（電子求引性置換基）である。したがって、好適な電子供与性置換基および電子求引性置換基は、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基に対して既に上記において

10

20

30

40

50

指定されている置換基である。

【 0 0 4 2 】

R¹およびR³基は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₂₀アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀-アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、C₁～C₂₀-アルコキシ、C₆～C₃₀-アリールオキシ、C₁～C₂₀-アルキルチオ、C₆～C₃₀-アリールチオ、SiR⁶R⁷R⁸、ハロゲン基、ハロゲン化C₁～C₂₀-アルキル基、カルボニル、カルボニルチオ、カルボニルオキシ、オキシカルボニル、チオカルボニル、アミノ、OH、擬ハロゲン基、アミド、ホスホネート、ホスフェート、ホスフィン、ホスフィンオキシド、スルフェート、スルホキシド、スルホネート、スルホニル、スルホンアミド、NO₂、ボロン酸エステル、イミノ、ボラン
10
基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基である。

【 0 0 4 3 】

加えて、2つの隣接するR¹基または2つの隣接するR³基は、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよい。
20

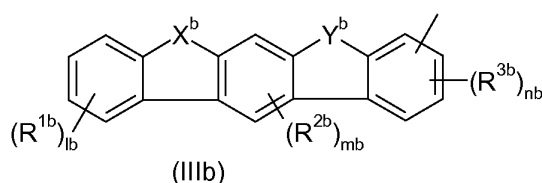
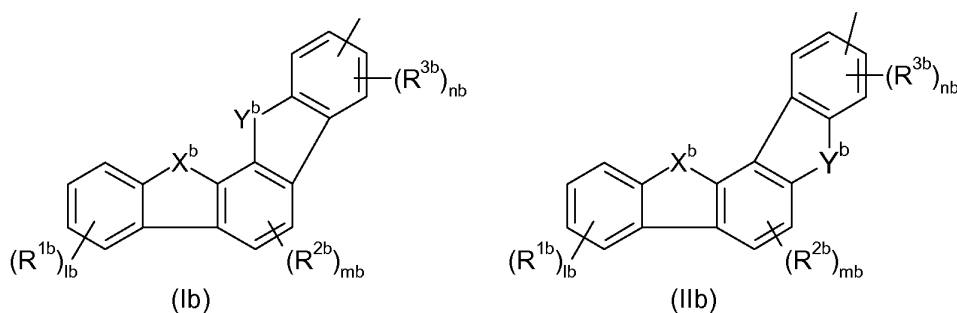
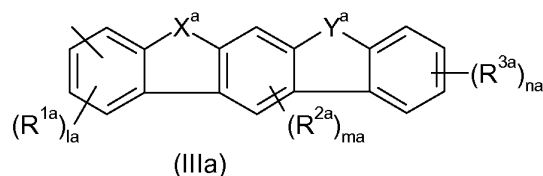
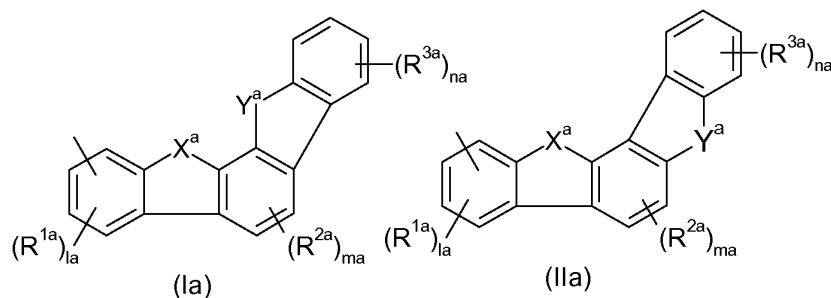
【 0 0 4 4 】

R¹またはR³基のうちの1つが、XまたはYに対してパラ位に配置されている場合、この基は、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、またはsp³-混成炭素原子を介して結合している。

【 0 0 4 5 】

好ましい実施形態において、R¹およびR³は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₂₀アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀-アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、SiR⁶R⁷R⁸、またはアミノ(-NR⁶R⁷)である。さらに、好ましくは、R¹およびR³は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₆-アルキル、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル
30
、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、より好ましくはtert-ブチル、置換もしくは非置換のフルオレニル；置換もしくは非置換のC₆～C₁₄-アリール、好ましくは置換もしくは非置換のフェニル、例えば、下記の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基のうちの少なくとも1つによって置換されたフェニル；下記の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基の1つ；SiR⁶R⁷R⁸、あるいはアミノ(-NR⁶R⁷)である。

【化 2】



R^6 、 R^7 、および R^8 基は、それぞれ、以下において定義される通りである。

【 0 0 4 6 】

(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基における基および添え字は、それぞれ、以下のように定義される：

X^a 、 X^b は、それぞれ、 NR^{4a} 、 NR^{4b} 、O、S、 PR^{4a} 、または PR^{4b} であり；

Y^a 、 Y^b は、それぞれ、 NR^{5a} 、 NR^{5b} 、O、S、 PR^{5a} 、または PR^{5b} であり；

ここで、記号 X^a 、 X^b 、または Y^a 、 Y^b のうちの少なくとも1つは、 NR^{4a} 、 NR^{4b} 、または NR^{5a} 、 NR^{5b} であり；

R^{1a} 、 R^{1b} 、および R^{3a} 、 R^{3b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリール、5 ~ 30 個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル ($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル ($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル ($-SC=O(R^6)$)、アミノ ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド ($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート ($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート ($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン ($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド ($-P(O)R^6_2$)、スルフェート ($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド ($-S(O)R^6$)、スルホネート ($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル ($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド ($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル ($-OB(OR^6)_2$)、イミノ ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタン

10

20

30

40

50

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、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

あるいは、2つの隣接する R^{1a} もしくは R^{1b} 基または2つの隣接する R^{3a} もしくは R^{3b} 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；

この場合、 R^{1a} もしくは R^{1b} 基または R^{3a} もしくは R^{3b} 基のうちの少なくとも1つは、それらがXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 -混成炭素原子を介して結合しており；

R^{2a} 、 R^{2b} は、それぞれ、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -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、Si $R^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル(-CO(R^6))、カルボニルチオ(-C=O(S R^6))、カルボニルオキシ(-C=O(OR 6))、オキシカルボニル(-OC=O(R^6))、チオカルボニル(-SC=O(R^6))、アミノ(-NR $^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド(-C=O(NR 6))、-NR 6 C=O(R^7)、ホスホネート(-P(O)(OR 6) $_2$)、ホスフェート(-OP(O)(OR 6) $_2$)、ホスフィン(-PR $^6R^7$)、ホスフィンオキシド(-P(O)R 6_2)、スルフェート(-OS(O) $_2$ OR 6)、スルホキシド(-S(O)R 6)、スルホネート(-S(O) $_2$ OR 6)、スルホニル(-S(O) $_2$ R 6)、スルホンアミド(-S(O) $_2$ NR $^6R^7$)、NO $_2$ 、ボロン酸エステル(-OB(OR 6) $_2$)、イミノ(-C=NR $^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

あるいは2つの隣接する R^{2a} または R^{2b} 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、3～12個の炭素原子で構成される環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；

1^a 、 1^b 、 n^a 、 n^b は、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも 1^a もしくは 1^b または n^a もしくは n^b は、1、2、3、または4であり；

m^a 、 m^b は、それぞれ、0、1、または2であり；

R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリールまたは置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルであり；

R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、-O-Si($C_1 \sim C_{20}$ -アルキル) $_3$ 、-O-Si($C_6 \sim C_{30}$ -アリール) $_3$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、アミノであり；

あるいは2つの隣接する R^{6a} もしくは R^{6b} および R^{7a} もしくは R^{7b} 、 R^{6a} もしくは R^{6b} および R^{8a} もしくは R^{8b} 、あるいは R^{7a} もしくは R^{7b} および R^{8a} もしくは R^{8b} 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、または R^{8b} 基が結合している原子と同様、炭素原子あるいはN、O、およびPから選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子をもつばら有していて

10

20

30

40

50

もよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに／あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよい。

【0047】

好ましい X^a 、 X^b 、 Y^a 、 Y^b 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 l^a 、 l^b 、 n^a 、 n^b 、 m^a 、 m^b 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{8a} 、および R^b 基における基および添え字は、それぞれ、上記および下記において指定される好ましい X 、 Y 、 R^1 、 R^3 、 R^2 、 l 、 n 、 m 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 の基および添え字と同じ定義を有する。

【0048】

好ましい実施形態において、(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基の結合部位は、 X^a または X^b もしくは Y^a または Y^b 基のうちの1つに対してパラ位である。

10

【0049】

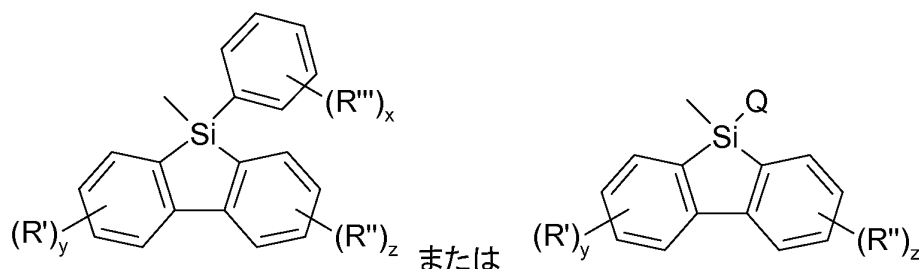
本出願との関連において、Q基は、本明細書の以下において、前述の(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(Ib)、(IIb)、または(IIIb)基のうちの1つを意味するものとして理解される。

【0050】

特に好ましい R^1 および R^3 基は、非置換の C_1 ～ C_4 -アルキル、とりわけ、tert-ブチル； $SiR^6R^7R^8$ 、とりわけ、 $-SiPh_3$ 、 $-SiPh_2Q$ 、 $-Si(CH_3)_2Q$ 、 $-Si(CH_3)_2-O-Si-(CH_3)_2Q$ 、

20

【化3】



[式中、

30

R' 、 R'' 、 R''' は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C_1 ～ C_{20} アルキル、置換もしくは非置換の C_6 ～ C_{30} -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 C_1 ～ C_{20} -アルコキシ、 C_6 ～ C_{30} -アリールオキシ、 C_1 ～ C_{20} -アルキルチオ、 C_6 ～ C_{30} -アリールチオ、シリル、ハロゲン化 C_1 ～ C_{20} -アルキル基、およびアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

あるいは2つの隣接する R' 基または2つの隣接する R'' 基または2つの隣接する R''' 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに／あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；好ましくはそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の C_1 ～ C_6 -アルキル、置換もしくは非置換の C_6 ～ C_{10} -アリール、5～13個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 C_1 ～ C_{20} -アルコキシ、 C_6 ～ C_{30} -アリールオキシ、 C_1 ～ C_{20} -アルキルチオ、 C_6 ～ C_{30} -アリールチオ、シリル、ハロゲン基、ハロゲン化 C_1 ～ C_{20} -アルキル基、およびアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

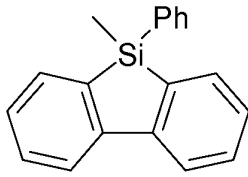
40

より好ましくは、 C_1 ～ C_6 -アルキル、置換もしくは非置換の C_6 ～ C_{10} -アリール、5～13個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、メトキシ、

50

フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ - アルキル、好ましくは CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、ハロゲン、好ましくは F 、 CN 、シリル、例えばトリフェニルシリル、または、

【化 4】



10

、およびジフェニルアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

x は、0、1、2、3、4、または5であり；好ましくは0、1、または2、より好ましくは0であり；

y 、 z は、それぞれ、0、1、2、3、または4であり；好ましくは、0、1、または2、より好ましくは0であり；

Q は、式 (I a)、(I I a)、(I I I a)、(I b)、(I I b)、(I I I b) の基であり、式 (I a)、(I I a)、(I I I a)、(I b)、(I I b)、(I I I b) の好適な基は、上記において指定されている] である。

【0051】

20

好適な R^6 、 R^7 、および R^8 基は、以下において指定される R^6 、 R^7 、および R^8 基に対応する。

【0052】

R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して：

置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ - アリールであり、好適で好ましいアルキルおよびアリール基は、上記において指定されている。より好ましくは、 R^6 、 R^7 、および R^8 基は、それぞれ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル、例えば、メチル、エチル、または i - プロピル、フェニルである。好ましい実施形態において、 $SiR^6R^7R^8$ の場合、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、好ましくは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは置換もしくは非置換のフェニルである。

30

【0053】

加えて、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、それぞれ、以下のように定義することができる：2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子と同様、炭素原子あるいは N 、 O 、および P から選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子をもつばら有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよい。

【0054】

40

好ましい実施形態において、2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 は、それらが結合している原子と一緒に、合計で4～8個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子と同様、炭素原子をもつばら有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる5～8員環に縮合していてもよい。

【0055】

特に好ましい実施形態において、2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 は、それらが結合している原子と一緒に、合計で4～6個、好ましくは5個、の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和また

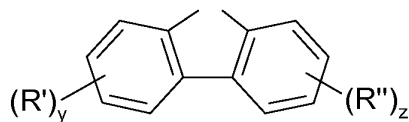
50

は多価不飽和であってもよく、ならびに、 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子と同様、炭素原子をもつばら有していてもよく、当該環は、さらなる5～8員環、好ましくは6員環、に縮合していてもよい。

【0056】

2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成している場合に特に好ましい実施例は、特に、 $-SiR^6R^7R^8$ および $-NR^6R^7$ の場合：

【化5】



10

[式中、

R' 、 R'' は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -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、シリル、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、およびアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

20

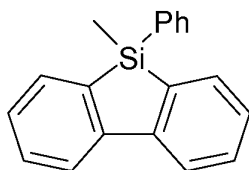
あるいは2つの隣接する R' 基または2つの隣接する R'' 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；

好ましくは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、5～13個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -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、シリル、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、およびアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

30

より好ましくは、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、5～13個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、ハロゲン、好ましくはF、CN、シリル、例えばトリフェニルシリル、または、

【化6】



40

、およびジフェニルアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

y、zは、それぞれ、0、1、2、3、または4であり；好ましくは、0、1、または2、より好ましくは0である]である。

【0057】

$-SiR^6R^7R^8$ の場合に存在するさらなる基は、 R^6 、 R^7 、および R^8 に対する上記の定義のうちの1つを有する。

50

【0058】

一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体において、 l 、 n 、および m は、それぞれ以下のように定義される：

l 、 n は、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも1または n は、1、2、3、または4であり；

m は、0、1、または2である。

【0059】

好ましい実施形態において、一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体における l 、 n 、および m は、それぞれ、以下のように定義される：

l および n は、それぞれ独立して、0、1、または2であり、この場合、少なくとも1または n は、1または2であり；

m は、0である。

【0060】

本発明の好ましい実施形態において、一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体における少なくとも1つの R^1 または R^3 置換基は、 X または Y に対してパラ位に配置されている。

【0061】

より好ましくは、一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体は、 X または Y に対してパラ位に配置されている、または R^1 置換基および R^3 置換基の両方が、それぞれ、 X および Y に対してパラ位に配置されている、 R^1 置換基または R^3 置換基を有する。

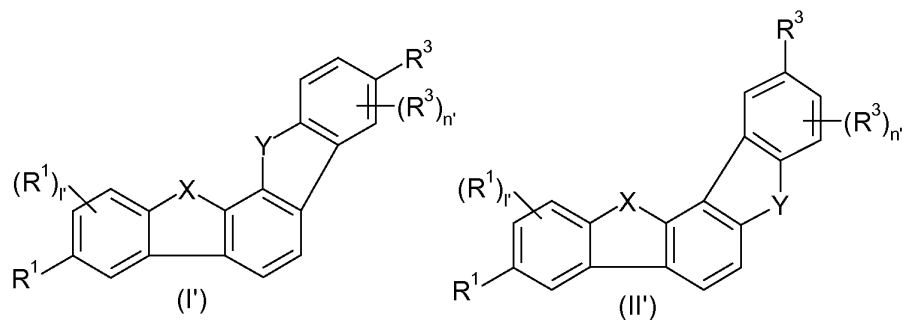
【0062】

したがって、特に好ましい実施形態において、本発明のOLEDは、一般式：

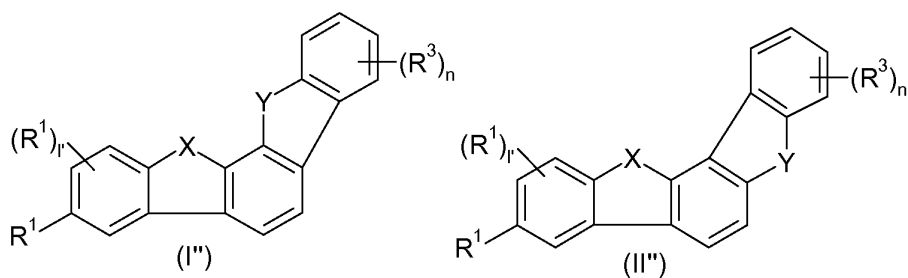
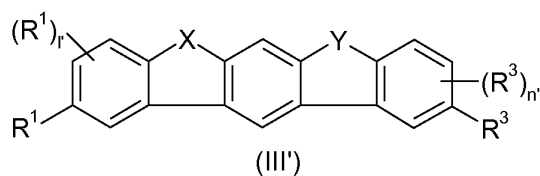
10

20

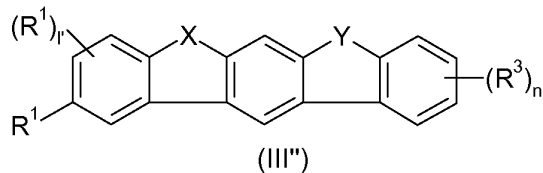
【化 7】



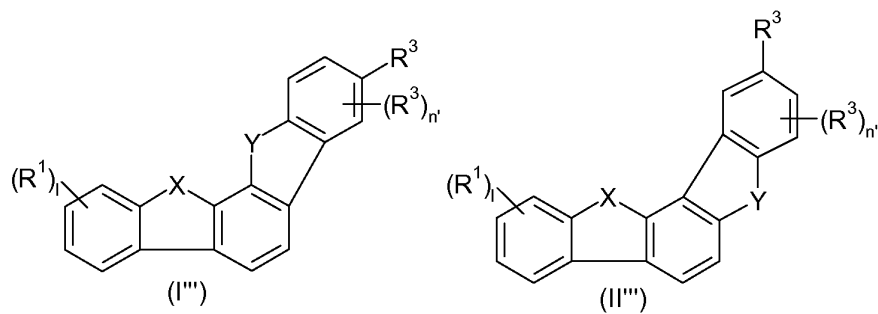
10



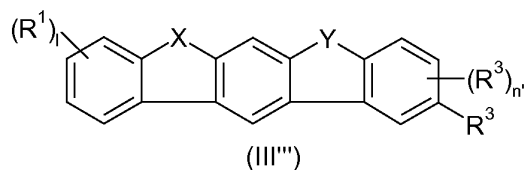
20



30



40



の少なくとも1種のカルバゾール誘導体を含む。

【0063】

式(I')、(II')、(III')、(I'')、(II'')、(III'')、(I''')、(II''')、(III''')の化合物におけるX、Y、 R^1 、 R^3 、n、およびlである基および添え字は、それぞれ、上記において定義される通りである。好ましい実施形態において、nおよびlは、それぞれ0である。式(I')、(

50

II' ）、 (III') ）、 (I'') ）、 (II'') ）、 (III'') ）、 (I''') ）、 (II''') ）、および (III''') ）の化合物における n' および l' は、それぞれ独立して、0、1、2、または3、好ましくは0または1、より好ましくは0である。

【0064】

一般式 (I) ）、 (II) ）、または (III) ）の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体における R^4 および R^5 置換基は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリールまたは置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルである。

【0065】

好ましい実施形態において、一般式 (I) ）、 (II) ）、または (III) ）の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体における R^4 または R^5 置換基は、それぞれ、以下のように定義される：

R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、非置換のフェニル、 $SiR^6R^7R^8$ -置換フェニルであり；

R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、好ましくはメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、より好ましくはメチル；置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、好ましくは非置換または置換のフェニル、例えば、少なくとも1つの Q 基によって置換されているフェニル； Q ； $-O-Si(C_1 \sim C_6\text{-アルキル})_3$ 、 $-O-Si(C_6 \sim C_{30}\text{-アリール})_3$ ； $-O-Si(C_1 \sim C_6\text{-アルキル})_2Q$ であり；

あるいは2つの隣接する R^6 および R^7 、 R^6 および R^8 、あるいは R^7 および R^8 が、それらが結合している原子と一緒に、合計で4～6個、好ましくは5個、の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、 R^6 、 R^7 、または R^8 基が結合している原子と同様、炭素原子をもつばら有していてもよく、当該環は、さらなる5～8員環、好ましくは6員環、に縮合していてもよく；

Q は、式 (Ia) ）、 (IIa) ）、 $(IIIa)$ ）、 (Ib) ）、 (IIb) ）、または $(IIIb)$ ）の基である。

【0066】

好ましい R^6 、 R^7 、および R^8 基、ならびに好ましい Q 基は、上記において指定されている。

【0067】

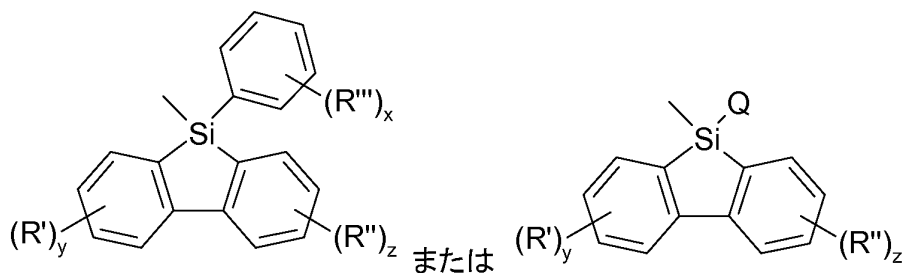
本発明の非常に特に好ましい実施形態において、一般式 (I) ）、 (II) ）、または (III) ）の置換カルバゾール誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、または R^5 基のうちの少なくとも1つ、好ましくは R^1 または R^3 基のうちの少なくとも1つは、 Si 含有基である。とりわけ好ましくは、一般式 (I) ）、 (II) ）、または (III) ）の置換カルバゾール誘導体は、1つまたは2つの Si 含有基を有しており、この場合、当該 Si 含有基は、とりわけ好ましくは、 X および/または Y に対してパラ位に配置されている。少なくとも1つの R^1 または R^3 基が Si 含有基である、式 (I') ）、 (II') ）、 (III') ）、 (I'') ）、 (II'') ）、 (III'') ）、 (I''') ）、 (II''') ）、 (III''') ）、または (III''') ）のカルバゾール誘導体が特に有利である。

【0068】

好適な Si 含有基は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、または R^5 の定義において言及されている。特に好ましい Si 含有基を、以下に指定する：

$-SiPh_3$ 、 $-SiPh_2Q$ 、 $-Si(CH_3)_2Q$ 、 $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2Q$ 、

【化 8】



10

〔式中、

R'、R''、R'''は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₂₀アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀-アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、C₁～C₂₀-アルコキシ、C₆～C₃₀-アリールオキシ、C₁～C₂₀-アルキルチオ、C₆～C₃₀-アリールチオ、シリル、ハロゲン化C₁～C₂₀-アルキル基、およびアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

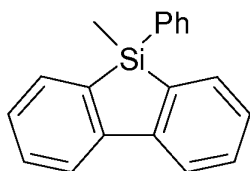
あるいは2つの隣接するR'基または2つの隣接するR''基または2つの隣接するR'''基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに／あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；好ましくは、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁～C₆-アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₁₀-アリール、5～13個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、C₁～C₂₀-アルコキシ、C₆～C₃₀-アリールオキシ、C₁～C₂₀-アルキルチオ、C₆～C₃₀-アリールチオ、シリル、ハロゲン化C₁～C₂₀-アルキル基、およびアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

20

より好ましくは、C₁～C₆-アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₁₀-アリール、5～13個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁～C₄-アルキル、好ましくはCF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅、CN、シリル、例えば、トリフェニルシリル、または

30

【化 9】



40

、カルバゾール、およびジフェニルアミノからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

xは、0、1、2、3、4、または5であり；好ましくは0、1、または2、より好ましくは0であり；

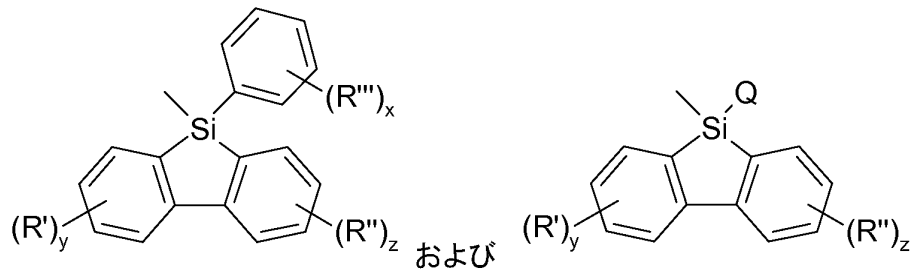
y、zは、それぞれ、0、1、2、3、または4であり；好ましくは、0、1、または2、より好ましくは0であり；

Qは、式(I a)、(I I a)、(I I I a)、(I b)、(I I b)、または(I I I b)の基であり、式(I a)、(I I a)、(I I I a)、(I b)、(I I b)、または(I I I b)の好適な基は、上記において指定されている】。

【0069】

50

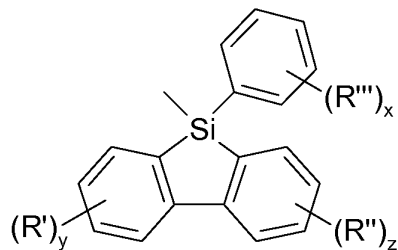
特に好ましい Si 含有基は：
 - SiPh₃、- SiPh₂Q、
 【化 10】



であり、この場合、Q、R'、R''、R'''、x、y、および z の基および添え字は、それぞれ、上記において定義されている。

【0070】

非常に特に好ましい Si 含有基は：
 - SiPh₃、および
 【化 11】



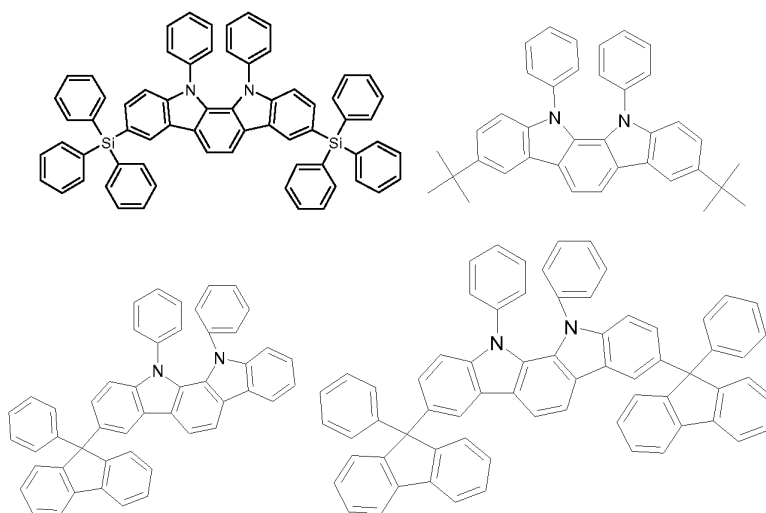
であり、この場合、R'、R''、R'''、x、y、および z の基および添え字は、それぞれ、上記において定義されている。

【0071】

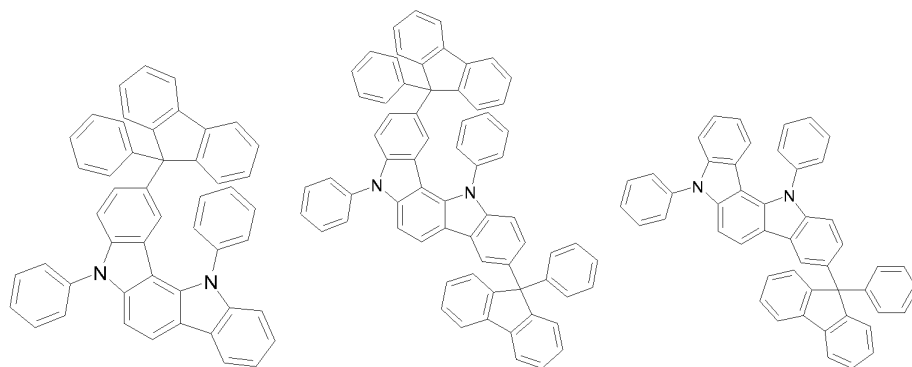
式 (I)、(II)、および (III) の好適な化合物について、以下に一例として言及する。

【0072】

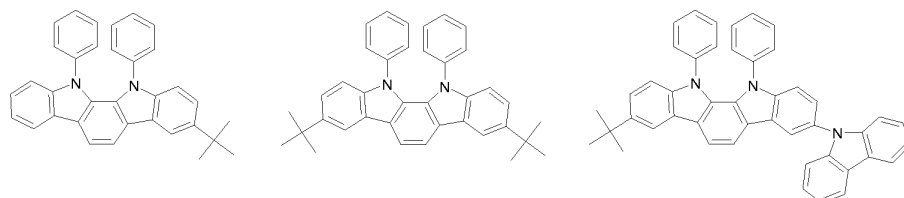
好適なインドロカルバゾールの例は、
 【化 12 - 1】



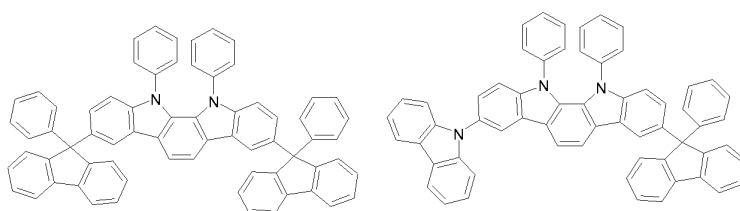
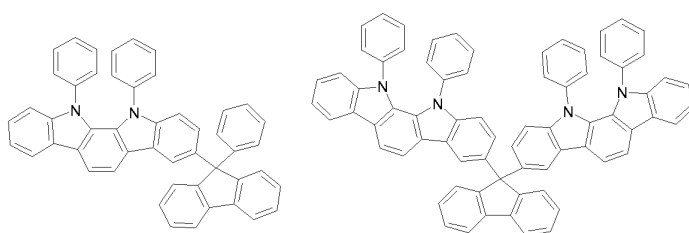
【化 1 2 - 2】



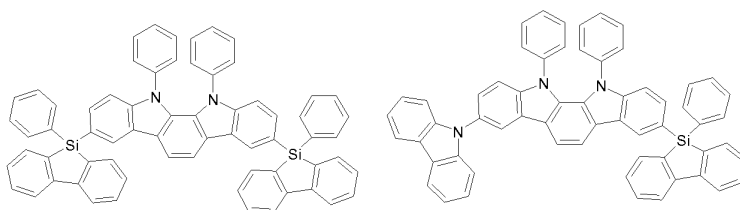
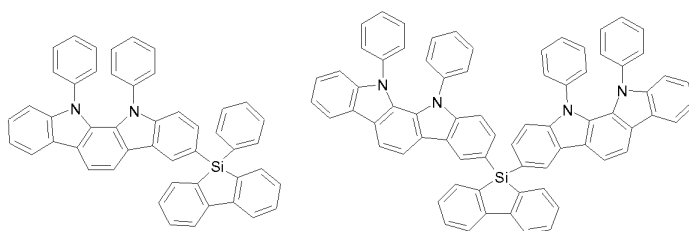
10



20

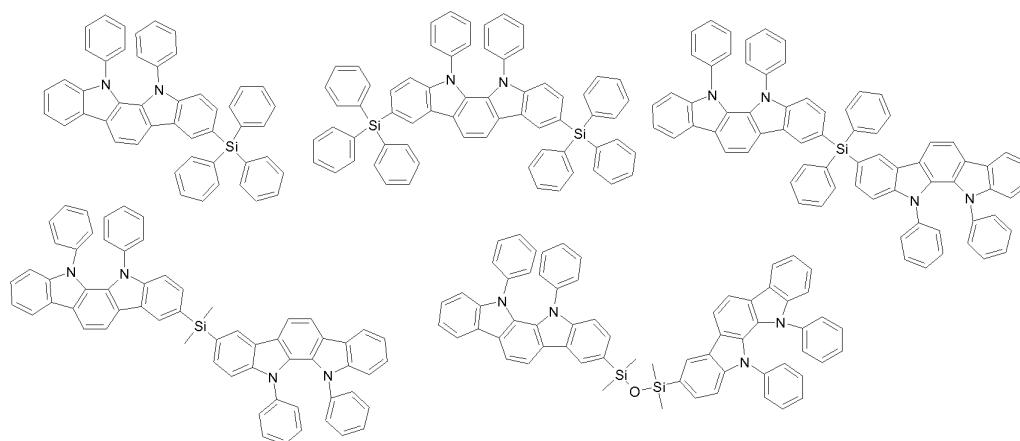


30

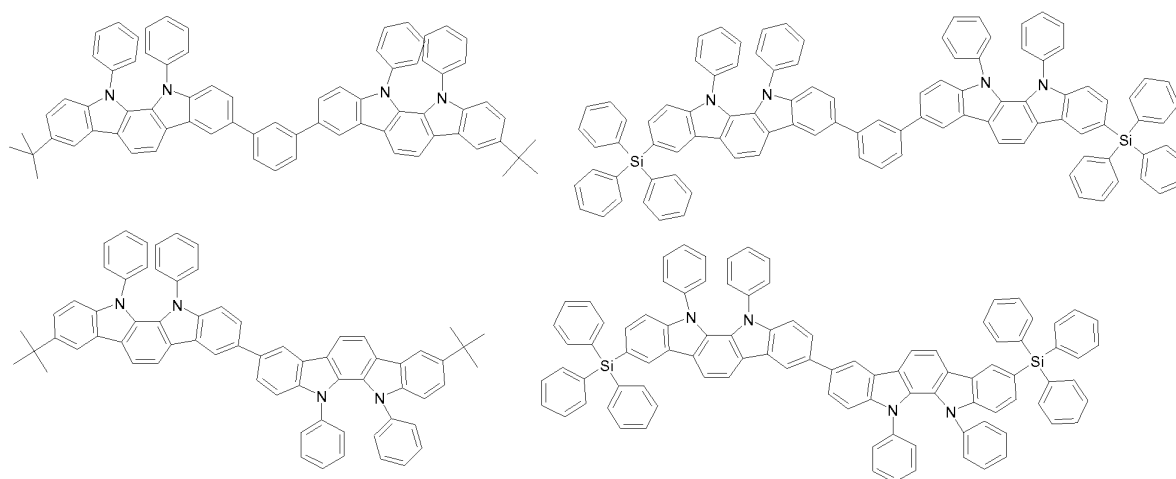


40

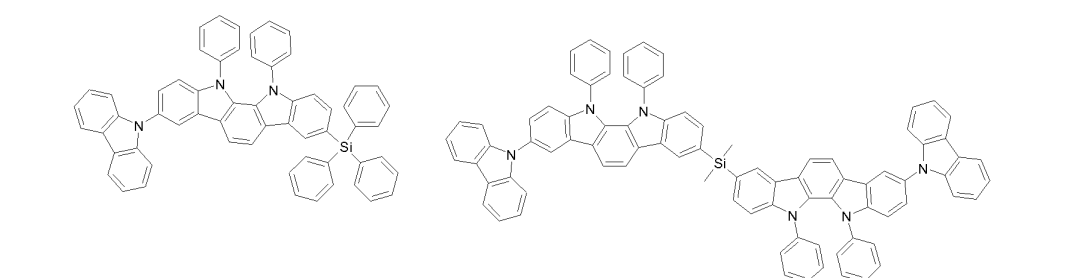
【化 1 2 - 3】



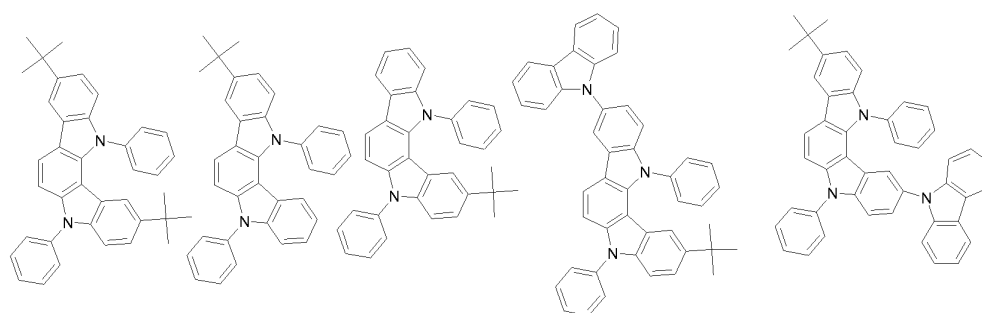
10



20



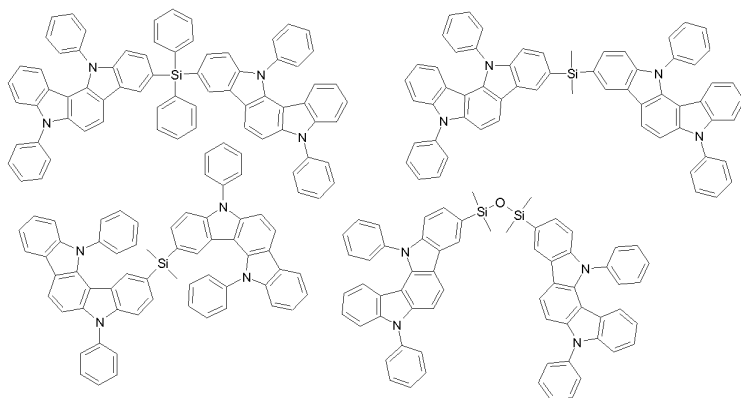
30



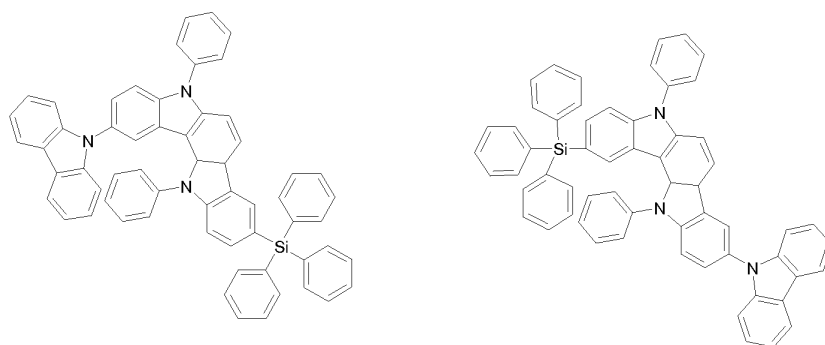
40

40

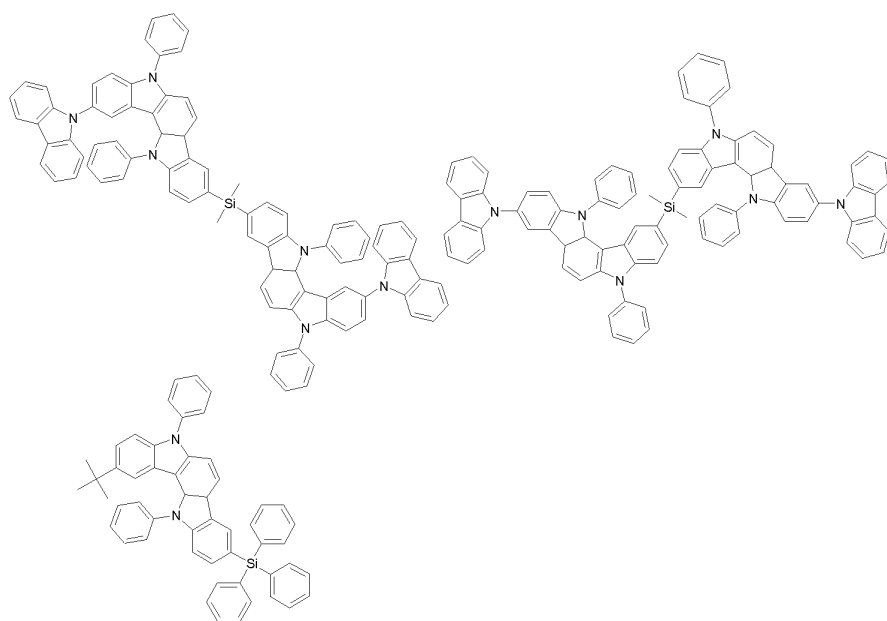
【化 1 2 - 5】



10

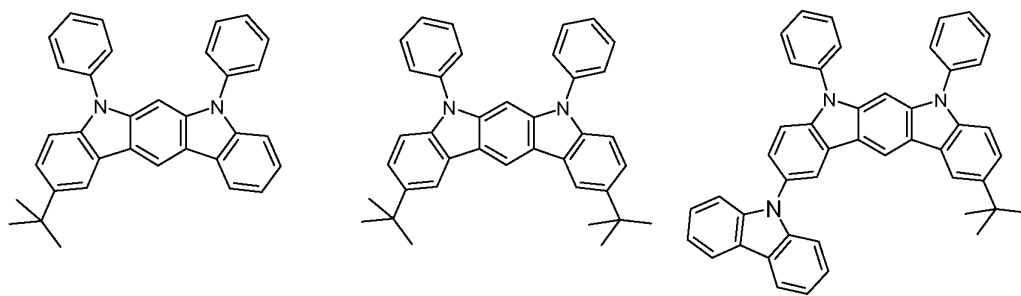


20

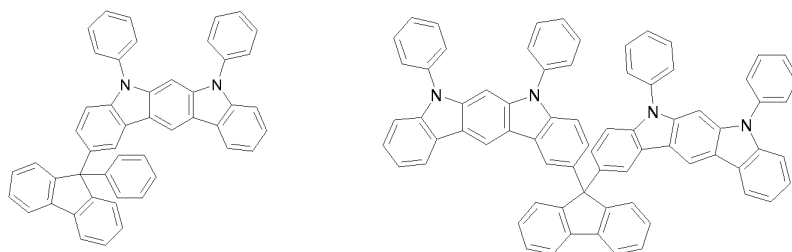


30

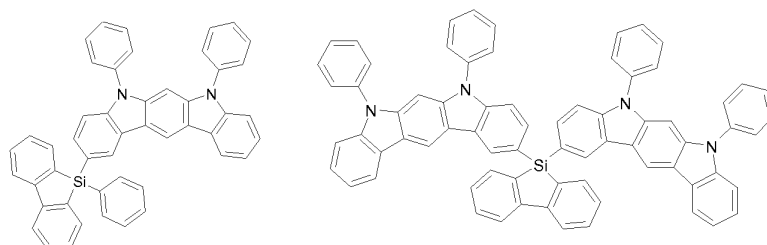
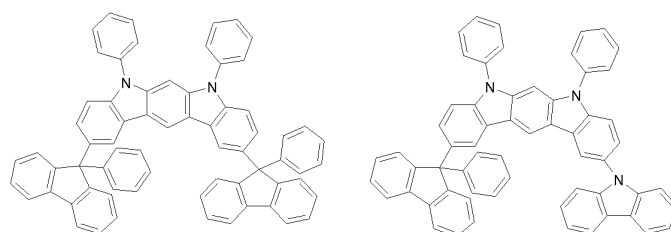
【化 1 2 - 6】



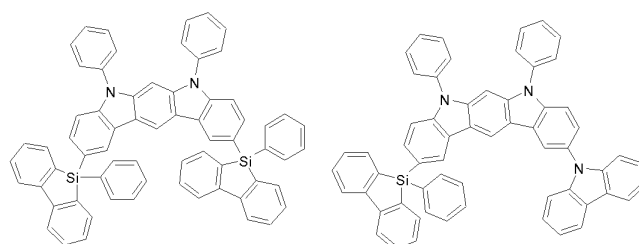
10



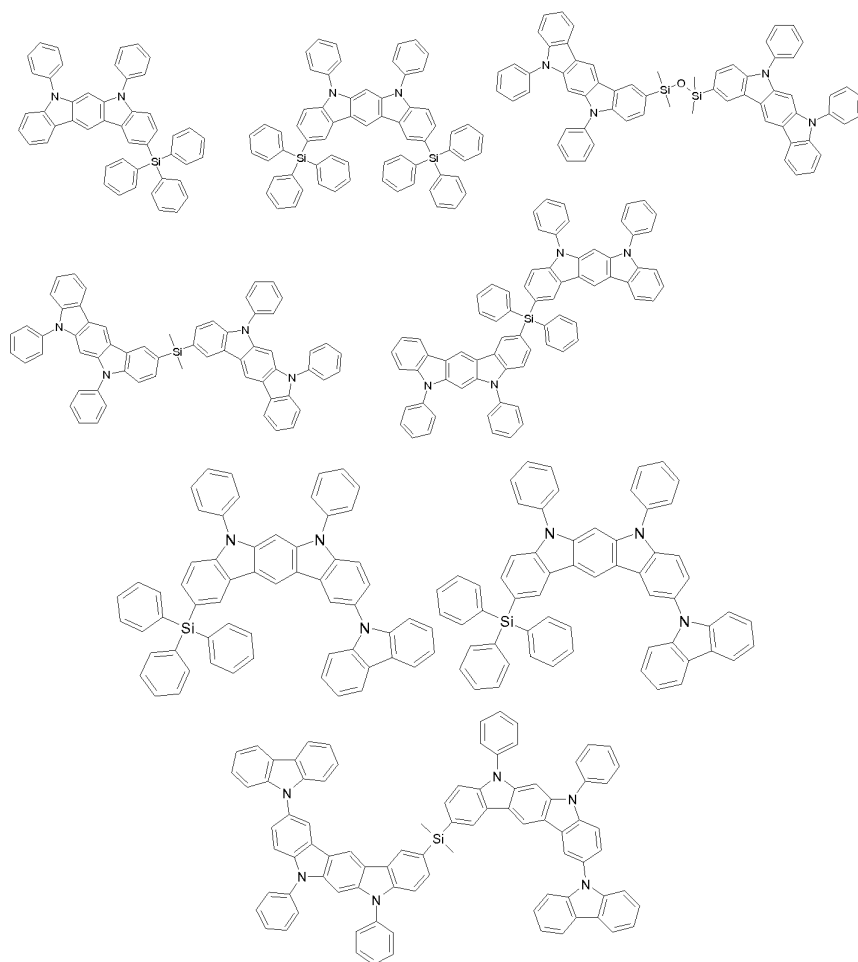
20



30



【化 1 2 - 7】



10

20

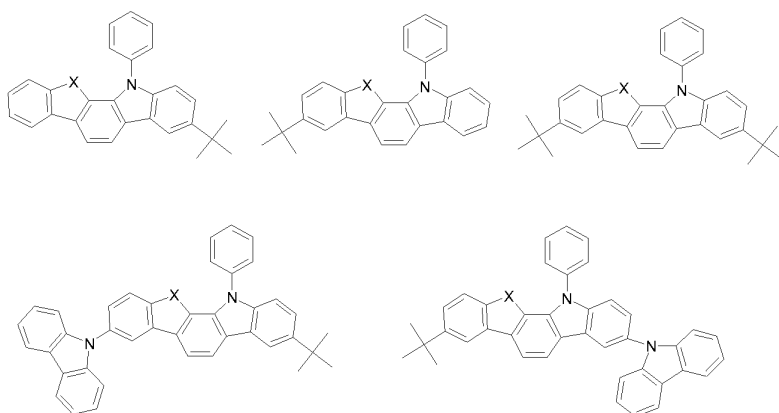
である。

【 0 0 7 3 】

好適なベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールの例は、

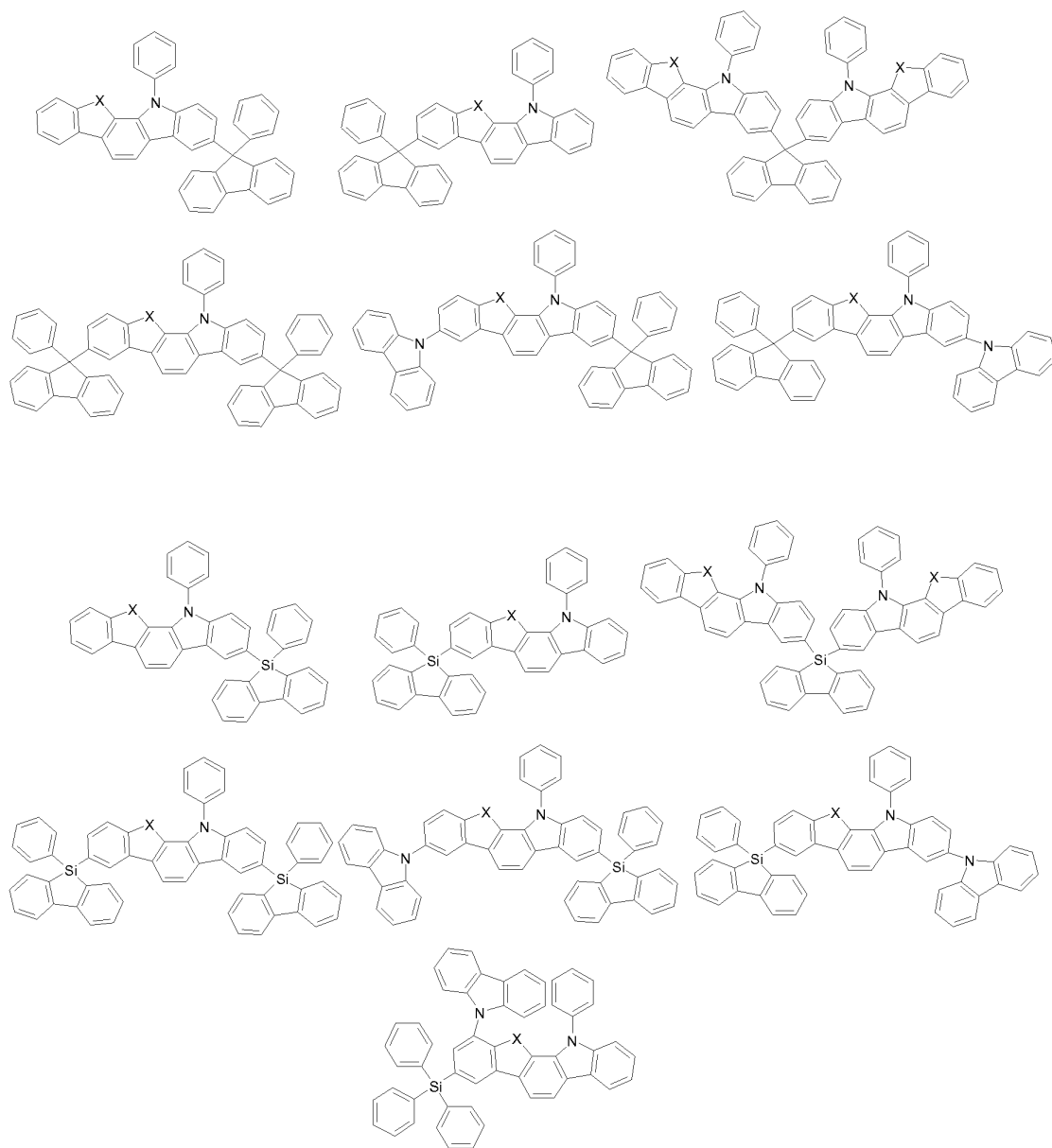
30

【化 1 3 - 1】

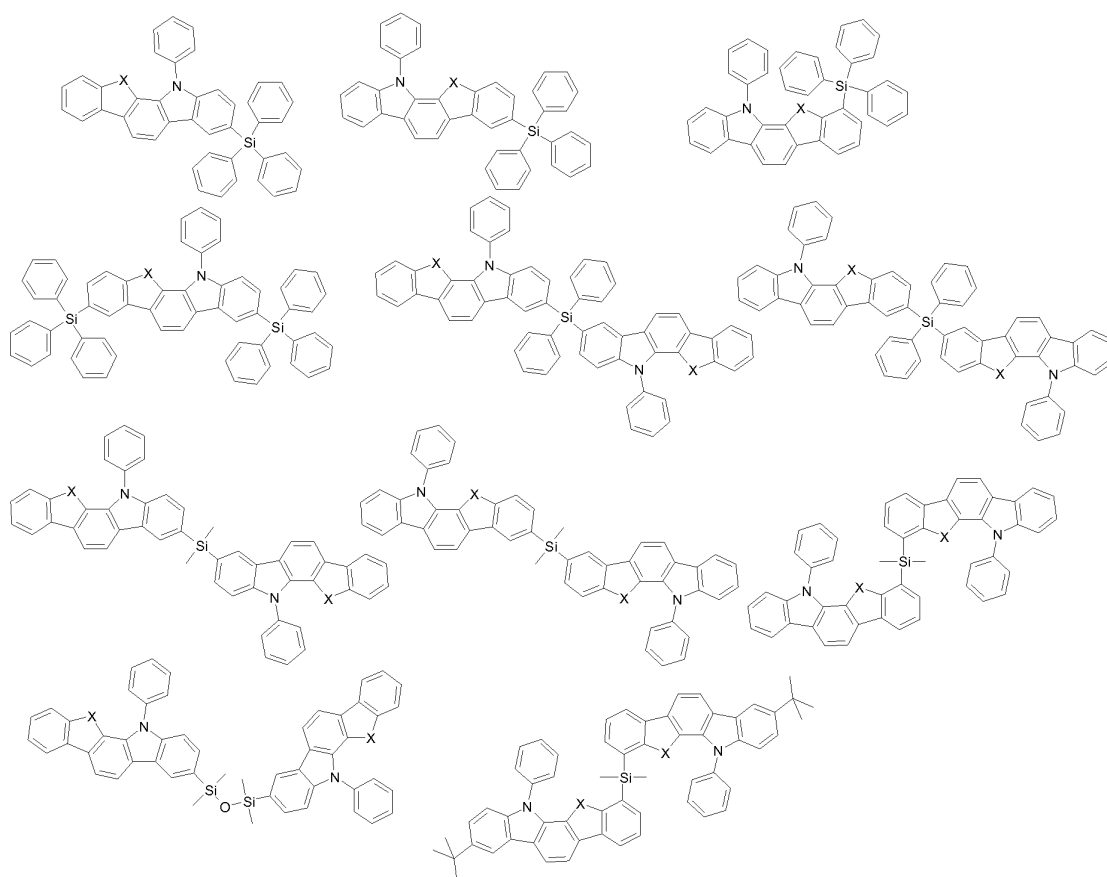


40

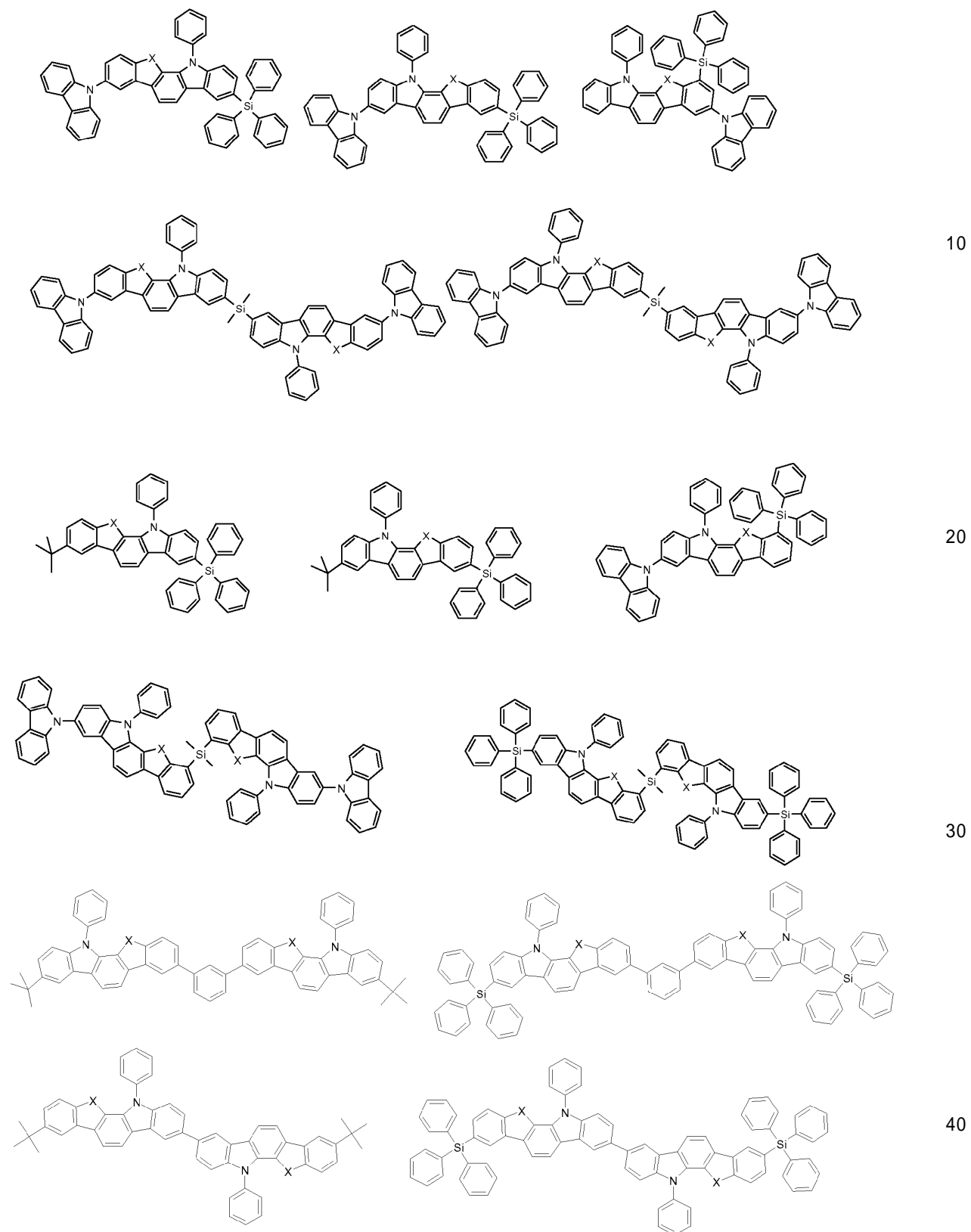
【化 1 3 - 2】



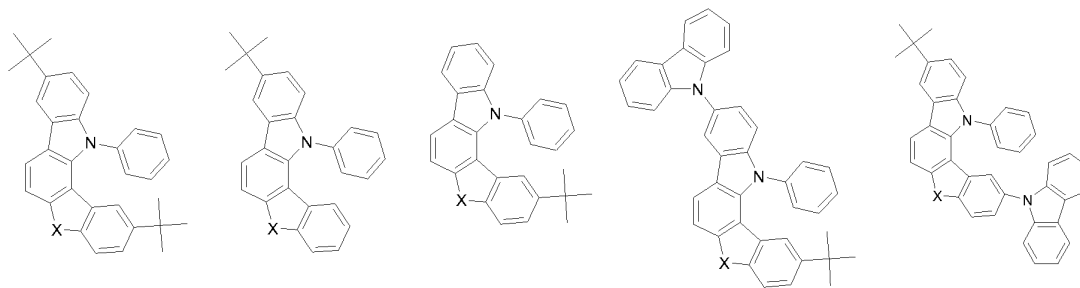
【化 1 3 - 3】



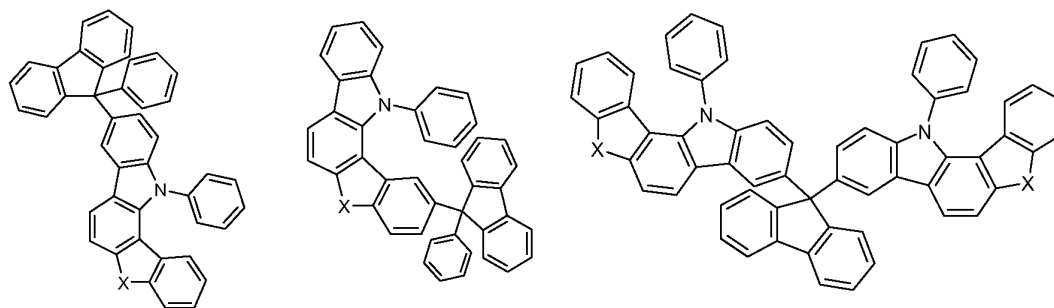
【化 1 3 - 4】



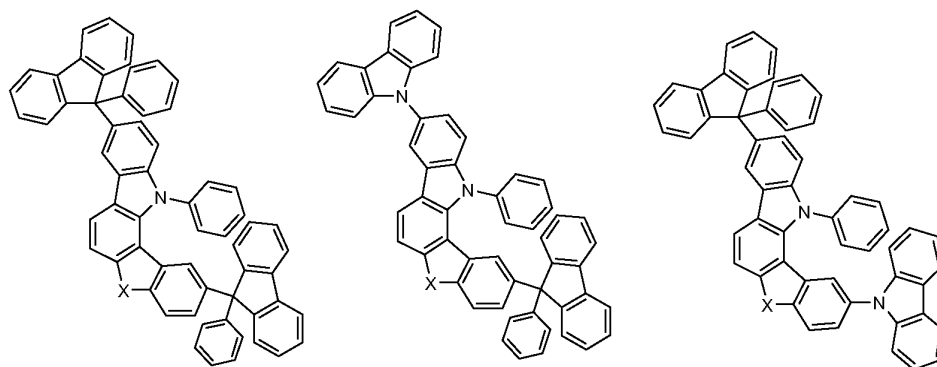
【化 1 3 - 5】



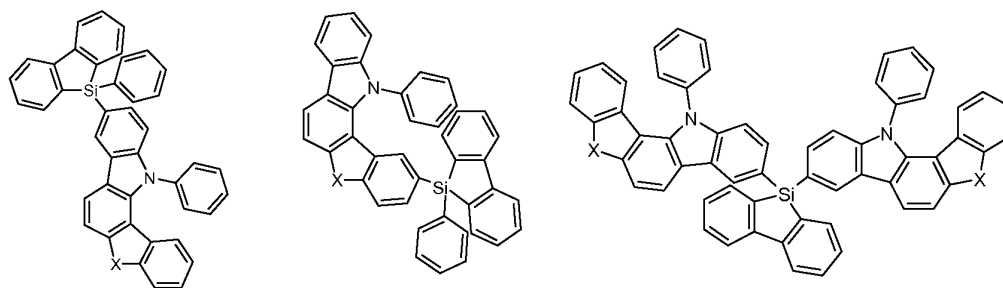
10



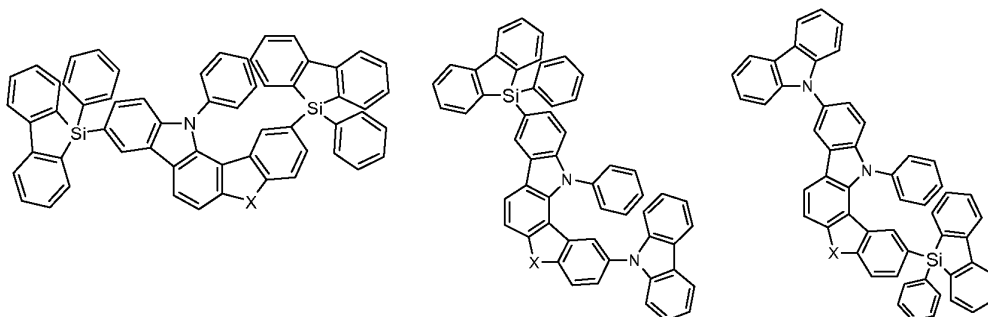
20



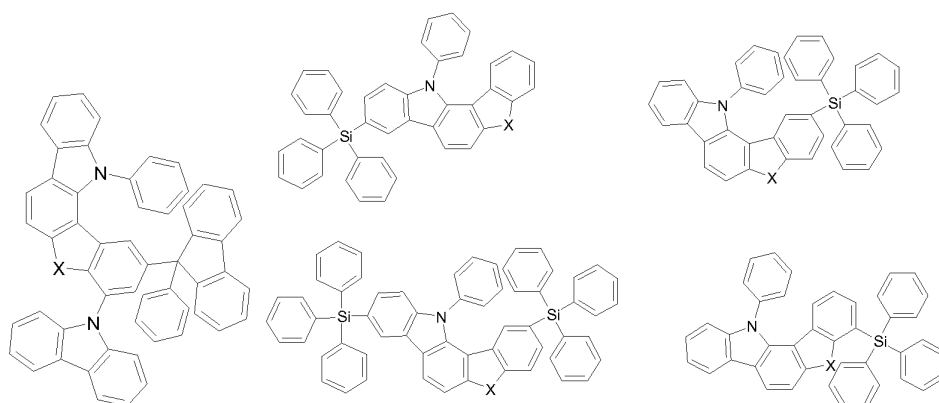
【化 1 3 - 6】



10

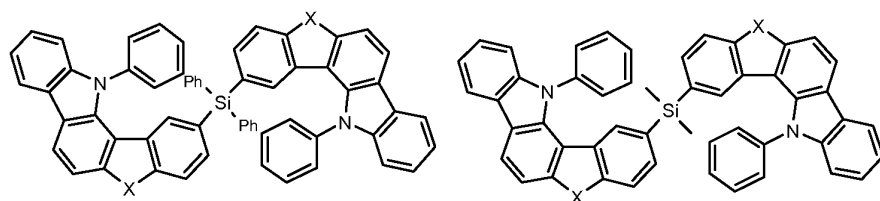
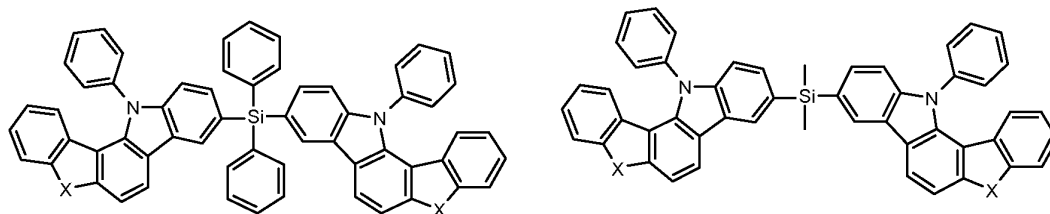


20

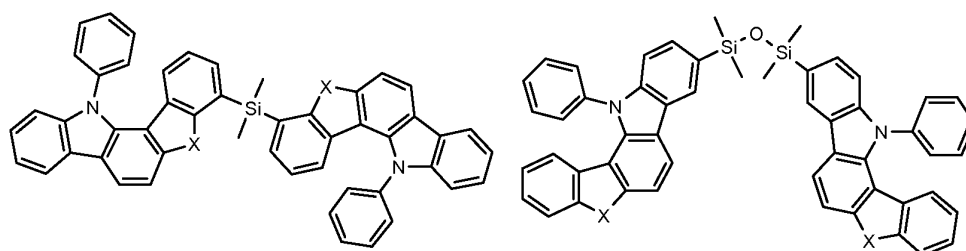


30

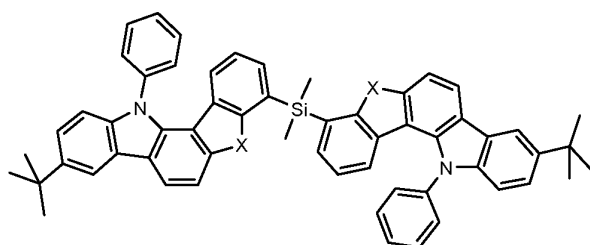
【化 1 3 - 7】



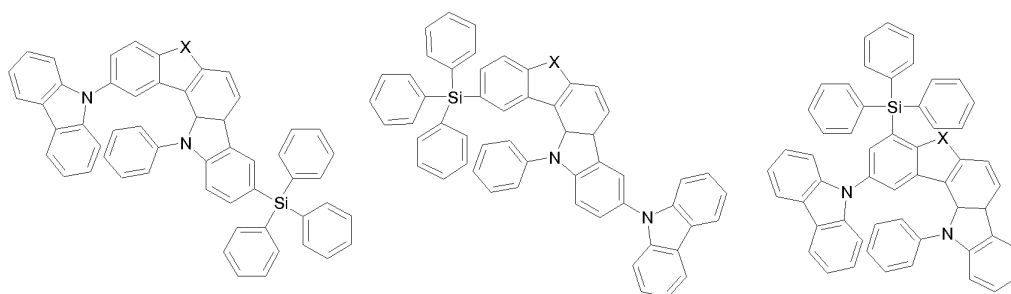
10



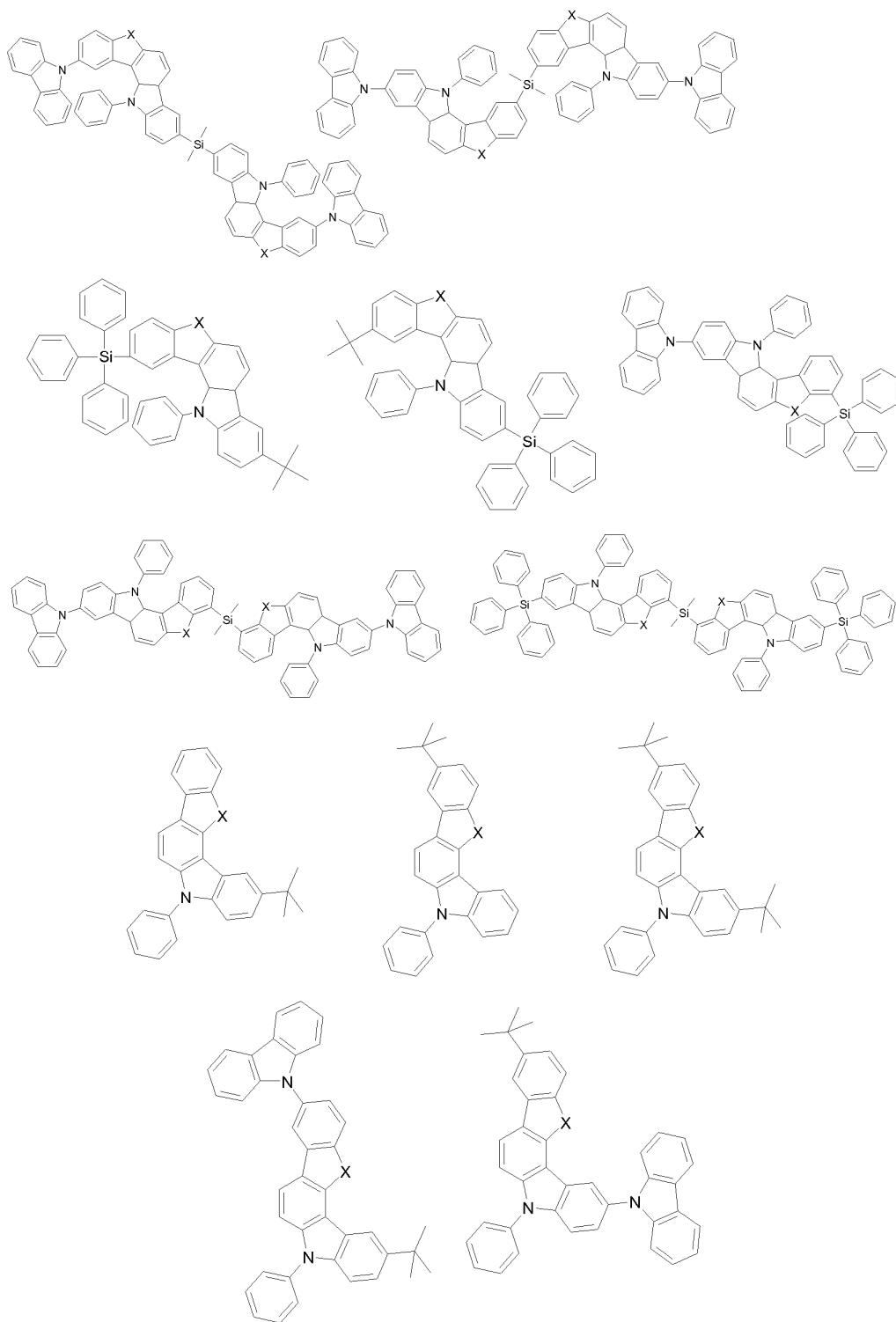
20



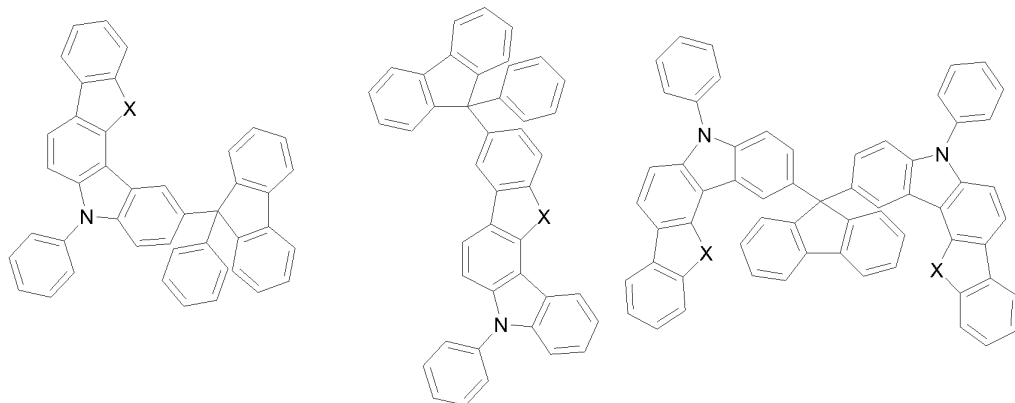
30



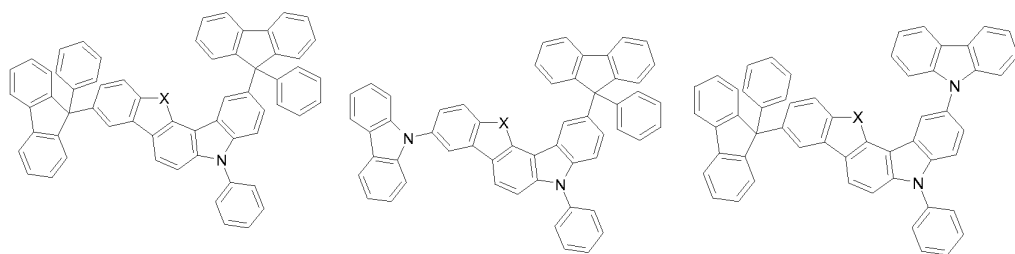
【化 1 3 - 8】



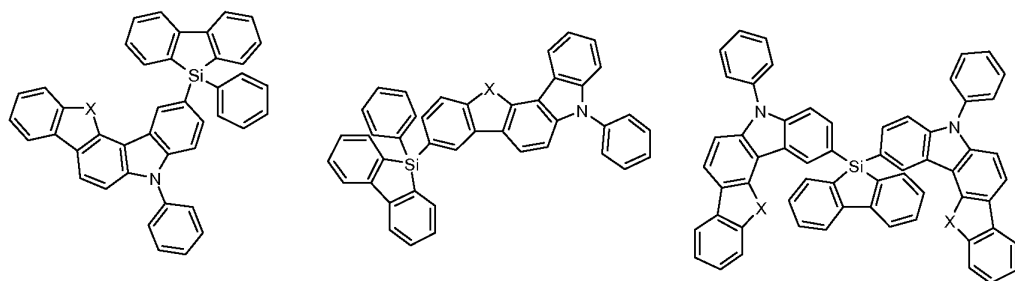
【化 1 3 - 9】



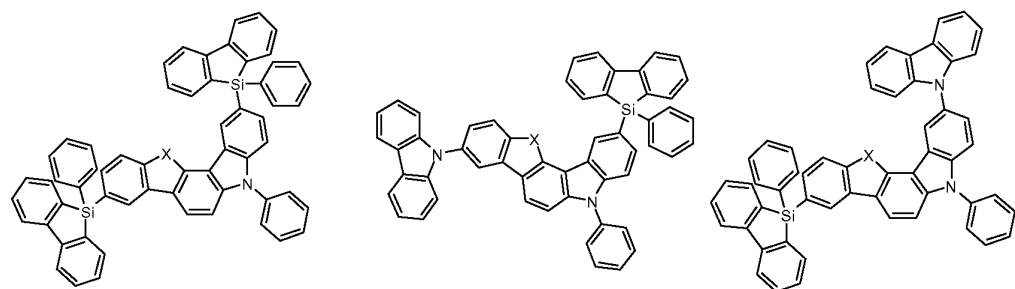
10



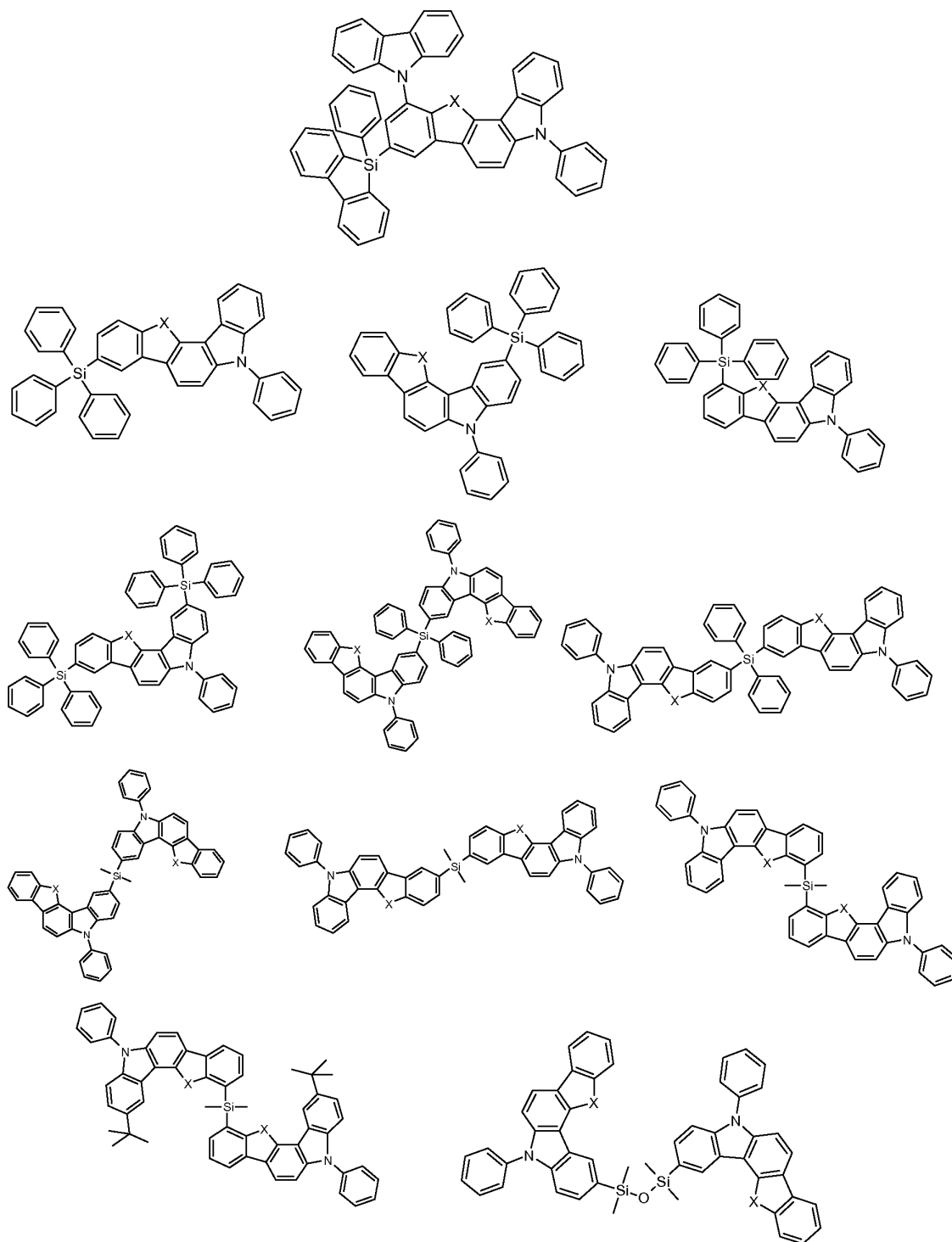
20



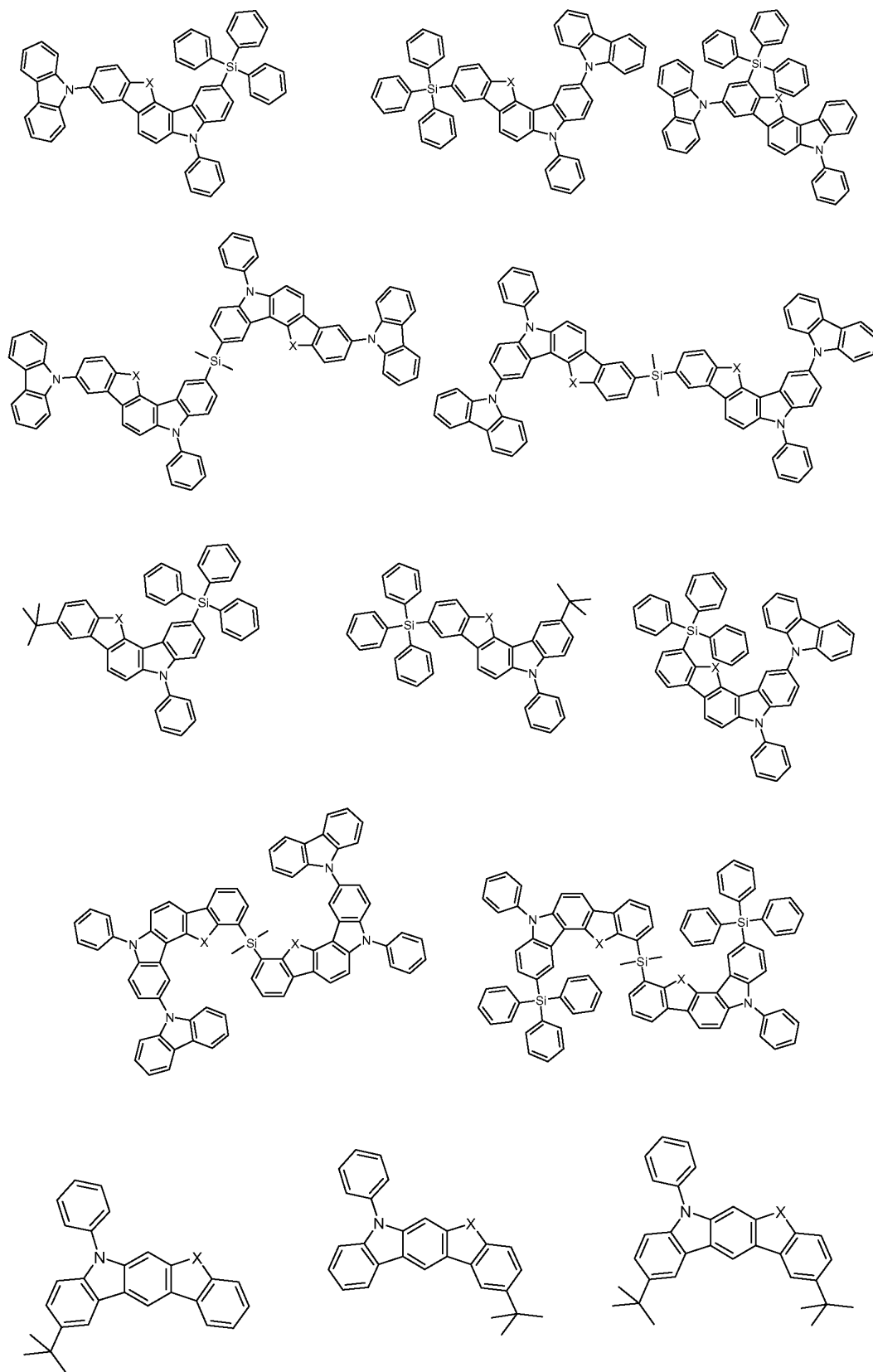
30



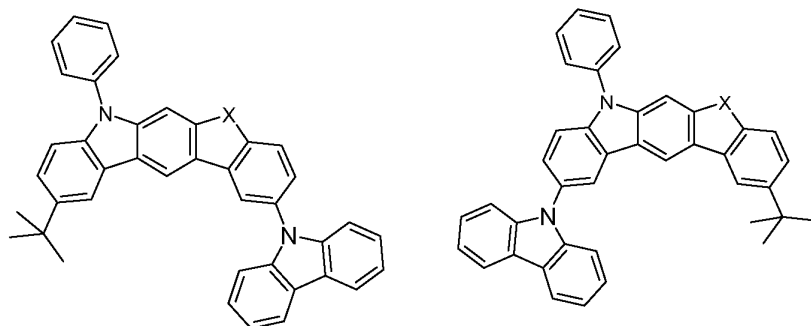
【化 13 - 10】



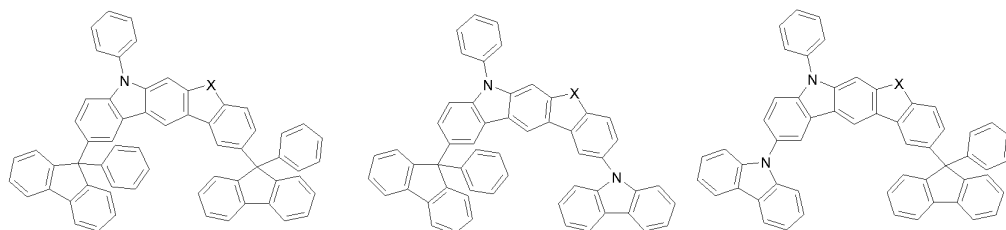
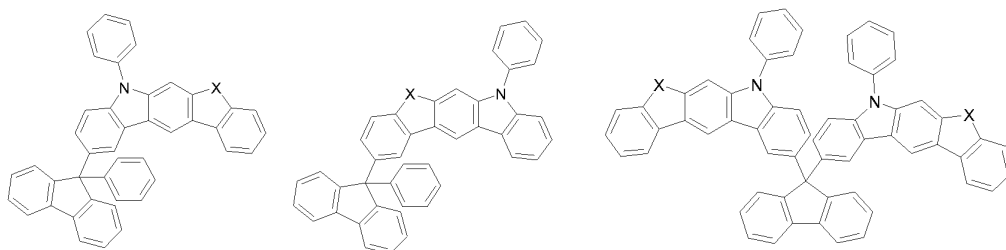
【化 1 3 - 1 1】



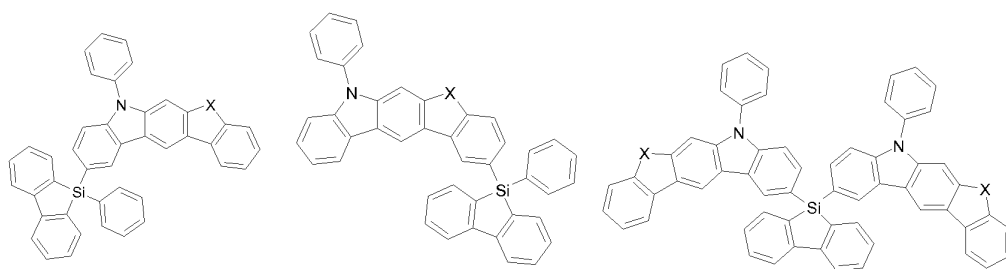
【化 1 3 - 1 2】



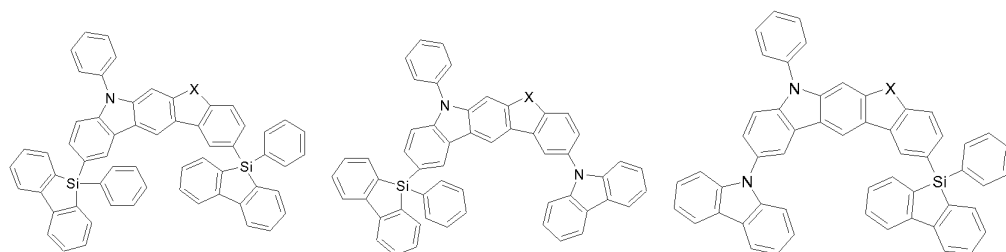
10



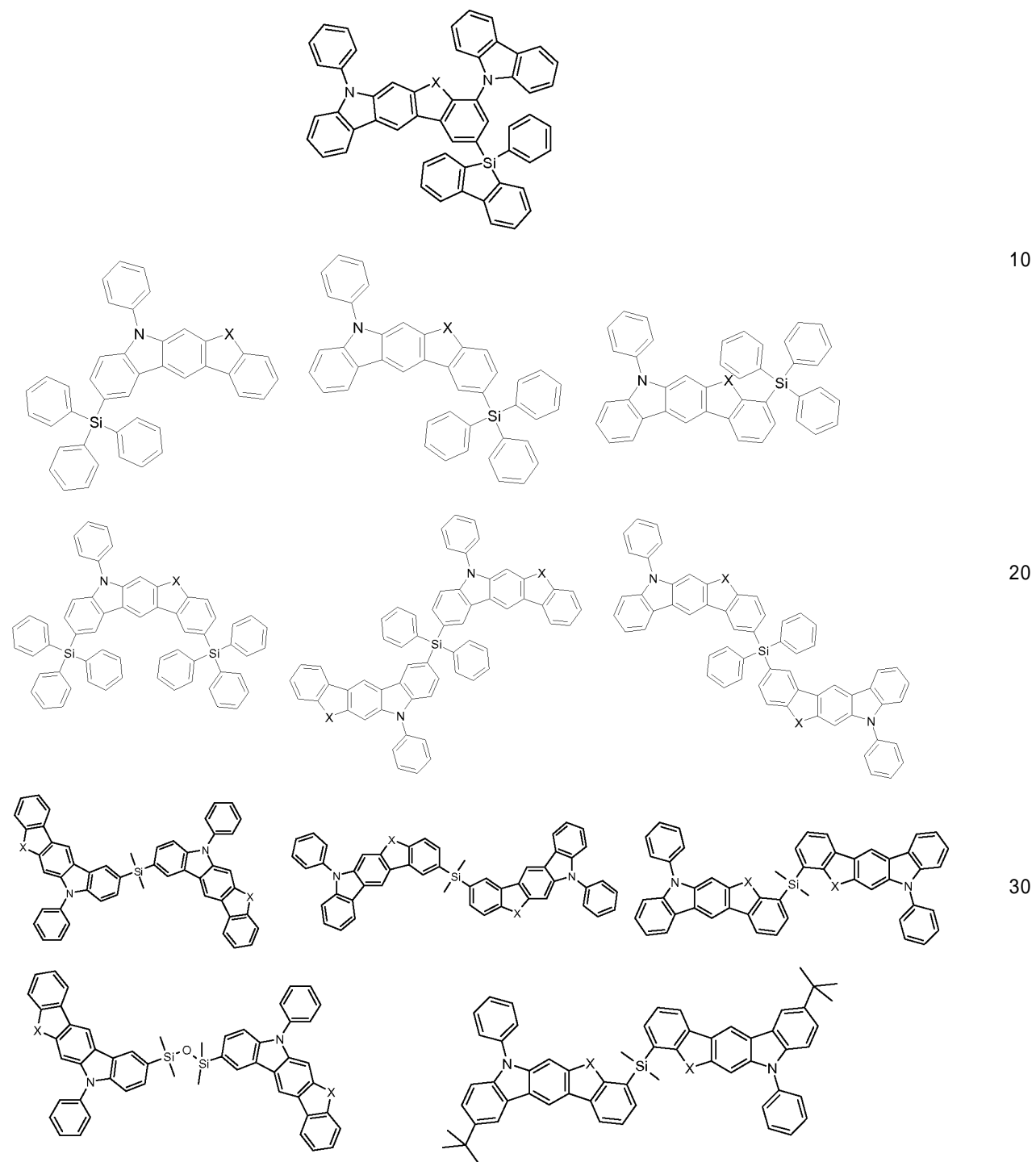
20



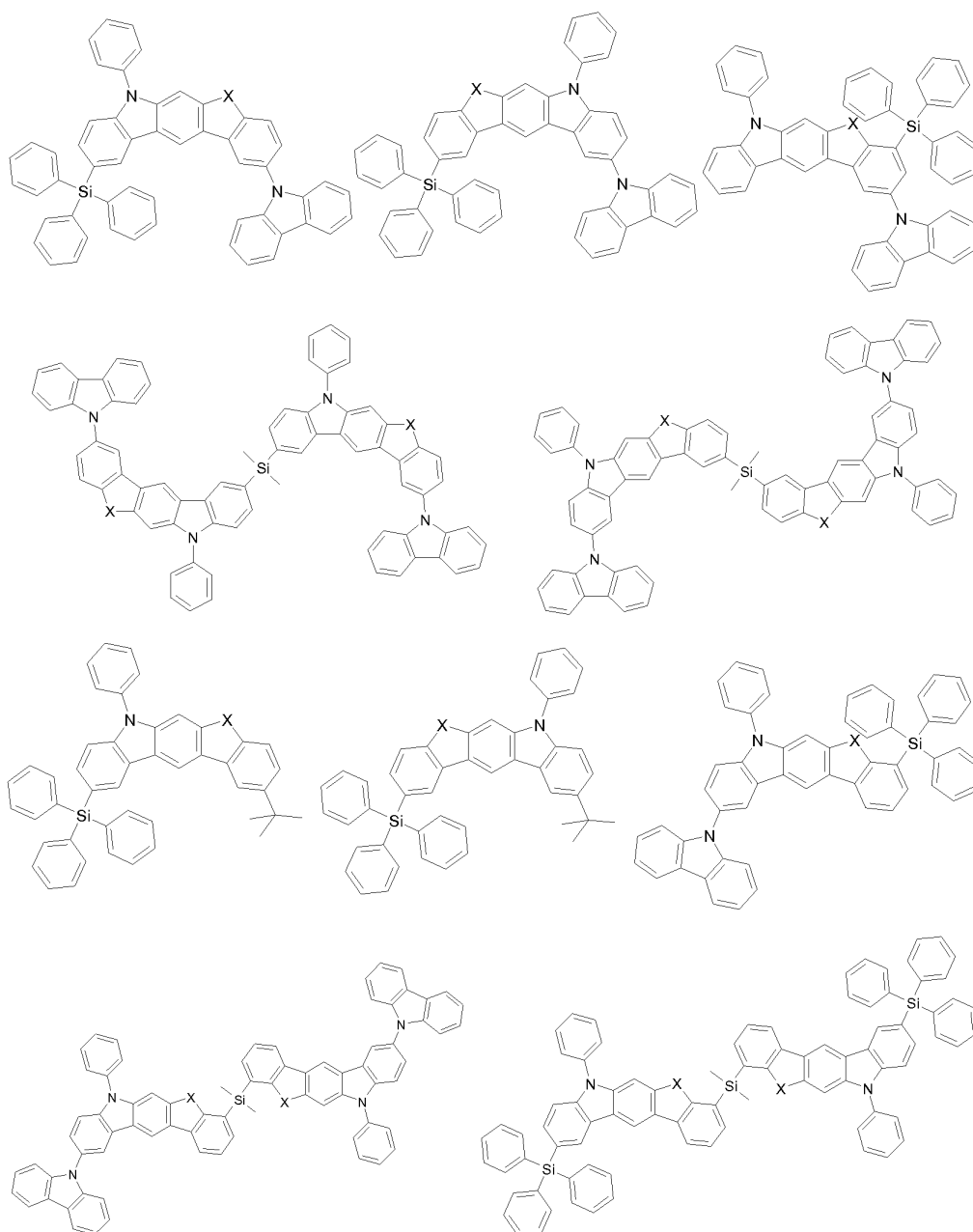
30



【化 1 3 - 1 3】



【化 1 3 - 1 4】



10

20

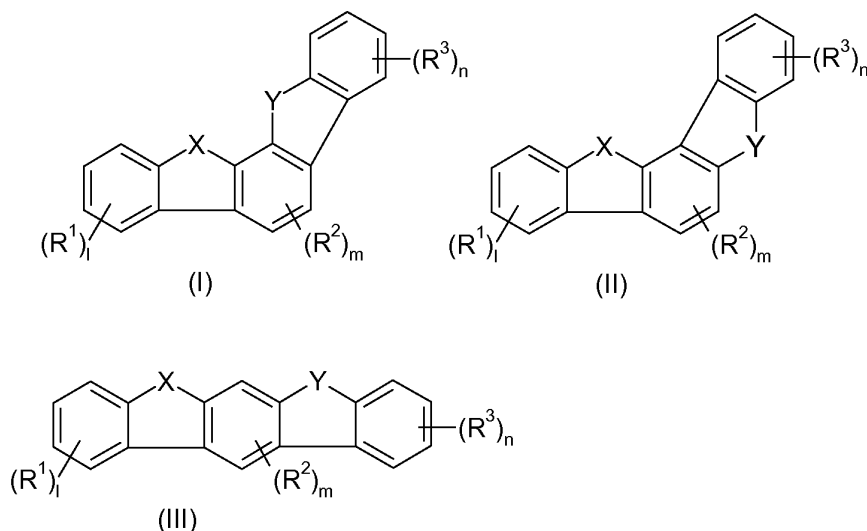
30

であり、この場合、Xは、OまたはS、好ましくはOである。

【0074】

本出願はさらに、一般式(I)、(II)、または(III)：

【化 1 4】



10

〔式中、

Xは、 NR^4 、O、またはS、好ましくは NR^4 またはOであり；Yは、 NR^5 、O、またはS、好ましくは NR^5 またはOであり；ここで、記号XおよびYのうちの少なくとも1つは NR^4 または NR^5 であり；

20

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキシ($-C=O(OR^6)$)、オキシカルボニル($-OC=O(R^6)$)、チオカルボニル($-SC=O(R^6)$)、アミノ($-NR^6R^7$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C=O(NR^6)$)、 $-NR^6C=O(R^7)$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^6)_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^6)_2$)、ホスフィン($-PR^6R^7$)、ホスフィンオキシド($-P(O)R^6_2$)、スルフェート($-OS(O)_2OR^6$)、スルホキシド($-S(O)R^6$)、スルホネート($-S(O)_2OR^6$)、スルホニル($-S(O)_2R^6$)、スルホンアミド($-S(O)_2NR^6R^7$)、 NO_2 、ボロン酸エステル($-OB(OR^6)_2$)、イミノ($-C=NR^6R^7$)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

30

あるいは2つの隣接する R^1 基または2つの隣接する R^3 基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、合計で3～12個の原子を有する環を形成しており、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、炭素原子と同様、N、O、およびPから選択される1つ以上のヘテロ原子を有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3～12員環に縮合していてもよく；

40

この場合、 R^1 基または R^3 基のうちの少なくとも1つは、それらがXまたはYに対してパラ位に配置されている場合、Si、Ge、O、S、もしくはPから選択されるヘテロ原子を介して、または sp^3 -混成炭素原子を介して結合しており；

R^2 は、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{30}$ -アリールチオ、 $SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-CO(R^6)$)、カルボニルチオ($-C=O(SR^6)$)、カルボニルオキ

50

シ(- C = O (R⁶))、オキシカルボニル(- O C = O (R⁶))、チオカルボニル(- S C = O (R⁶))、アミノ(- N R⁶ R⁷)、OH、擬ハロゲン基、アミド(- C = O (N R⁶))、- N R⁶ C = O (R⁷)、ホスホネート(- P (O) (O R⁶)₂)、ホスフェート(- O P (O) (O R⁶)₂)、ホスフィン(- P R⁶ R⁷)、ホスフィンオキシド(- P (O) R⁶₂)、スルフェート(- O S (O)₂ O R⁶)、スルホキシド(- S (O) R⁶)、スルホネート(- S (O)₂ O R⁶)、スルホニル(- S (O)₂ R⁶)、スルホンアミド(- S (O)₂ N R⁶ R⁷)、NO₂、ボロン酸エステル(- O B (O R⁶)₂)、イミノ(- C = N R⁶ R⁷)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

10

あるいは2つの隣接するR²基が、各場合において、それらが結合している炭素原子と一緒に、3 ~ 12個の炭素原子で構成される環を形成し、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3 ~ 12員環に縮合していてもよく；

1、nは、それぞれ独立して、0、1、2、3、または4であり、この場合、少なくとも1またはnは、1、2、3、または4であり；

mは、0、1、または2であり；

R⁴、R⁵は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₆ ~ C₃₀-アリールまたは置換もしくは非置換のC₁ ~ C₂₀-アルキルであり；

20

R⁶、R⁷、R⁸は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁ ~ C₂₀-アルキルまたは置換もしくは非置換のC₆ ~ C₃₀-アリール、5 ~ 30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、- O - Si (C₁ ~ C₂₀-アルキル)₃、- O - Si (C₆ ~ C₃₀-アリール)₃、C₁ ~ C₂₀-アルコキシ、C₆ ~ C₃₀-アリールオキシ、あるいはハロゲン化C₁ ~ C₂₀-アルキル基であり；

あるいは2つの隣接するR⁶およびR⁷、R⁶およびR⁸、あるいはR⁷およびR⁸基が、それらが結合している原子と一緒に、合計で3 ~ 12個の原子を有する環を形成し、この場合、当該環は、飽和あるいは単不飽和または多価不飽和であってもよく、ならびに、R⁶、R⁷、またはR⁸基が結合している原子と同様、炭素原子あるいはN、O、およびPから選択される1つ以上のさらなるヘテロ原子をもつばら有していてもよく、当該環は、非置換あるいは一置換または多置換であってもよく、ならびに/あるいは、さらなる3 ~ 12員環に縮合していてもよい]のカルバゾール誘導体を提供する。

30

【0075】

好ましいX、Y、R¹、R³、R²、1、n、m、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸の基および添え字は、前述の好ましいX、Y、R¹、R³、R²、1、n、m、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸の基および添え字に対応している。

【0076】

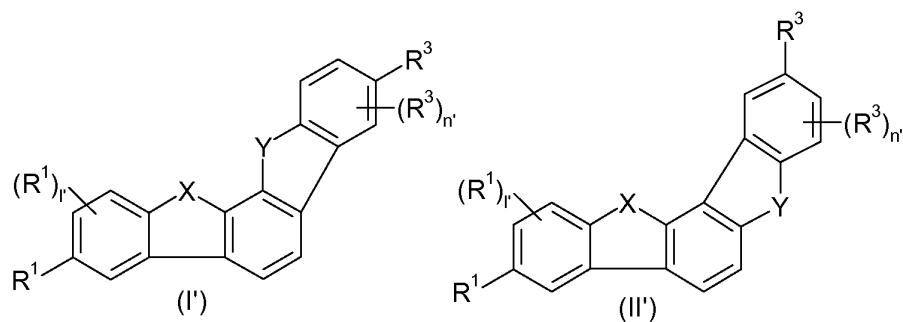
より好ましくは、一般式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の置換カルバゾール誘導体は、XまたはYに対してパラ位に配置されているR¹置換基またはR³置換基、あるいは両方ともXまたはYに対してそれぞれパラ位に配置されているR¹置換基およびR³置換基を有する。

40

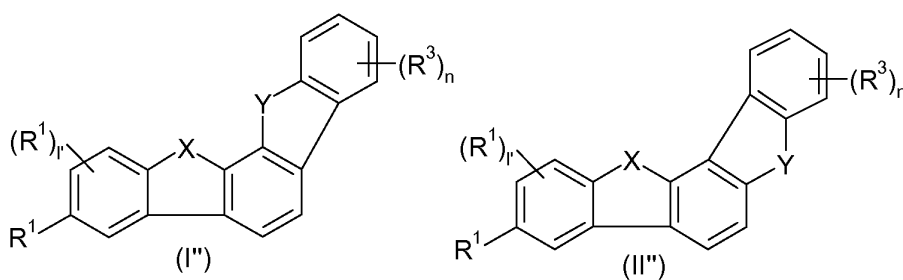
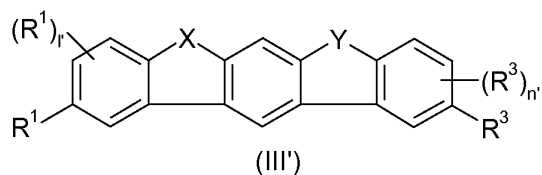
【0077】

一般式：

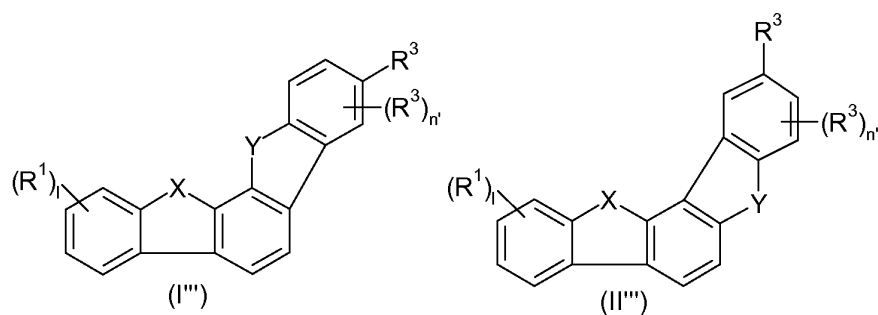
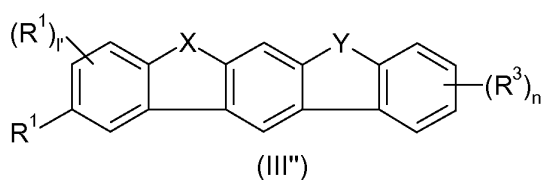
【化 15】



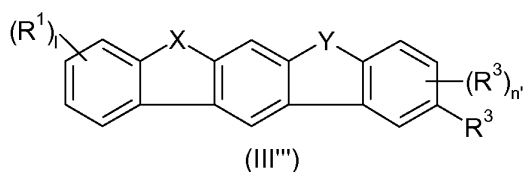
10



20



30



40

のカルバゾール誘導体が特に有利である。

【0078】

式 (I')、(II')、(III')、(I'')、(II'')、(III'')、(I''')、(II''')、および (III''') の化合物における X、Y、 R^1 、 R^3 、n、および l の基および添え字は、それぞれ、上記において定義される通りである。好ましい実施形態において、n および l は、それぞれ 0 である。式 (I')、(II'

50

')、(I I I ')、(I ' ')、(I I ' ')、(I I I ' ')、(I ' ' ')、(I I ' ' ')、および(I I I ' ' ')の化合物における n' および l' は、それぞれ独立して、0、1、2、または3、好ましくは0または1、より好ましくは0である。

【 0 0 7 9 】

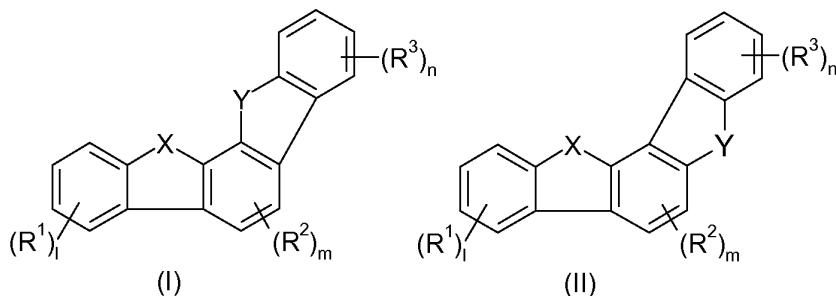
式(I)、(I I)、または(I I I)の非常に特に好ましいカルバゾール誘導体の例として、一例として言及された、前述のより好ましい好適なベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールがあげられる。

【 0 0 8 0 】

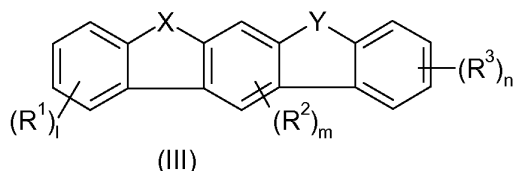
好ましい実施形態において、本出願は、一般式(I)、(I I)、または(I I I)：

【 化 1 6 】

10



20



[式中、

Xは、 NR^4 、OまたはS、好ましくは NR^4 またはOであり；

Yは、 NR^5 、O、またはS、好ましくは NR^5 またはOであり；

この場合、記号XおよびYのうちの1つは、 NR^4 または NR^5 であり、かつ記号XおよびYのもう一方は、OまたはS、好ましくはOであり；

30

ならびにさらなる記号、基、および添え字は、それぞれ、上記において定義された通りである] のベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールに関する。

【 0 0 8 1 】

好ましいベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールは、前述の好ましいベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールに対応する。

【 0 0 8 2 】

式(I)、(I I)、および(I I I)の化合物は、インドロカルバゾール(XまたはYが NR^4 または NR^5)の場合、以下の工程(i)、(i i)、および(i i i)を含む方法によって製造することができる；

40

(i) 当業者に既知の方法により、フィッシャーインドール合成において、場合により1つ以上の R^2 基によって置換されている1，2 - シクロヘキサジオンを、ハロフェニルヒドラジンヒドロクロリド、好ましくはブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリドと反応させることによる、ハロインドロカルバゾール、好ましくはジブromoインドロカルバゾールの製造；好適な R^2 基は上記において指定されている；

(i i) 適切な窒素原子での R^4 または R^5 基の導入。

【 0 0 8 3 】

R^4 または R^5 基は、当業者に既知の方法によって導入される。

【 0 0 8 4 】

R^4 または R^5 基は、好ましくは、工程(i)において得られるハロインドロカルバゾー

50

ルと、式 $R^4 - Hal$ または $R^5 - Hal$ のハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールまたはハロゲン化ヘテロアリールとの反応によって導入され、この場合、 R^4 および R^5 は、それぞれ、上記において既に定義されており、 Hal は、 F 、 Cl 、 Br 、または I 、好ましくは Br 、 I 、または F 、より好ましくは I である。

【0085】

R^4 または R^5 基は、概して、塩基の存在下において導入される。好適な塩基は当業者に公知であり、好ましくは、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物、例えば、 $NaOH$ 、 KOH 、 $Ca(OH)_2$ 、アルカリ金属水素化物、例えば、 NaH 、 KH 、アルカリ金属アミド、例えば、 $NaNH_2$ など、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、 K_2CO_3 または Cs_2CO_3 、ならびにアルカリ金属アルコキシド、例えば、 $NaOMe$ 、 $NaOEt$ 、からなる群より選択される。さらに、前述の塩基の混合物も好適である。 $NaOH$ 、 KOH 、 NaH 、または K_2CO_3 が特に有利である。

【0086】

N -アルキル化（例えば、*M. Tosa et al.*, *Heterocycl. Communications*, Vol. 7, No. 3, 2001, p 277 to 282 に開示されている）または N -アリール化もしくは N -ヘテロアリール化（例えば、（ N -アリール化）*H. Gilman and D. A. Shirley*, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 888; *D. Li et al.*, *Dyes and Pigments* 49 (2001) 181 - 186 に開示されている）は、好ましくは、溶媒中において実施される。好適な溶媒は、例えば、極性非プロトン溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、またはアルコールである。同様に、溶媒として使用されるハロゲン化アルキルまたはハロゲン化（ヘテロ）アリールを過剰量において使用することもできる。当該反応はさらに、（例えば、*I. Gozlan et al.*, *J. Heterocycl. Chem.* 21 (1984) 613 - 614 に開示されているように）相間移動触媒、例えば、テトラ- n -ブチルアンモニウム硫酸水素塩が存在する場合には、非極性非プロトン溶媒中、例えばトルエン中において実施することもできる。

【0087】

N -（ヘテロ）アリール化は、例えば、工程（i）において得られるハロインドロカルバゾールと、ハロゲン化（ヘテロ）アリール、例えばヨウ化アリールとの銅触媒カップリングによって実施することができる（ウルマン反応）。

【0088】

好ましくは、 R^4 または R^5 基は、 DMF 中での、 NaH 存在下における、工程（i）において得られるハロインドロカルバゾールと、フッ化アルキル、フッ化アリール、またはフッ化ヘテロアリールとの反応（求核置換）によって、あるいは、臭化アルキル、臭化アリール、もしくは臭化ヘテロアリールまたはヨウ化アルキル、ヨウ化アリール、もしくはヨウ化ヘテロアリールとの、 Cu /塩基（ウルマン、上記を参照のこと）または Pd 触媒作用下での反応によって導入される。

【0089】

工程（i）において得られるハロインドロカルバゾールと、式 $R^4 - Hal$ または $R^5 - Hal$ のハロゲン化アルキルまたはハロゲン化（ヘテロ）アリールとのモル比は、概して $1 : 1 \sim 1 : 15$ 、好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 6$ 、より好ましくは $1 : 4$ である。

【0090】

N -アルキル化または N -（ヘテロ）アリール化は、概して、 $0 \sim 220$ 、好ましくは $20 \sim 200$ の温度において実施される。当該反応時間は、概して、 $0.5 \sim 48$ 時間、好ましくは $1 \sim 24$ 時間である。概して、 N -アルキル化または N -アリール化は、標準圧力において実施される。

【0091】

結果として得られる粗生成物は、当業者に公知の方法で後処理される。

【0092】

(i i i) R^1 または R^3 基の導入

R^1 および R^3 基は、例えば、

(i i i a) ハロゲン / 金属交換およびその後のシリル化 (R^1 または R^3 がシリル基の場合) ; または

(i i i b) カップリング

によって導入することができる。

【 0 0 9 3 】

(i i i a) : ハロゲン / 金属交換およびその後のシリル化

工程 (i i i a) は、第一工程において、概して $-80 \sim +80$ 、好ましくは $-40 \sim 30$ (アルキルリチウム化合物の場合) または $0 \sim 80$ (Mg の場合)、より好ましくは $0 \sim 40$ (Mg の場合) での、工程 (i i) において得られるハロインドロカルバゾールとアルキルリチウム化合物または Mg との反応により、ハロゲン / 金属交換によって実施することができる。アルキルリチウム化合物、とりわけ *n*-BuLi または *tert*-BuLi の使用が特に有利である。

10

【 0 0 9 4 】

当該反応は、概して、溶媒中において、好ましくは、THF またはエーテル中において、好ましくはジエチルエーテル中において、実施される。本発明によれば、溶媒としてジエチルエーテルを使用する場合、合成収率は特に良好である。

【 0 0 9 5 】

したがって、インドロカルバゾールの製造方法は、好ましくは、工程 (i i) において得られるハロインドロカルバゾールのハロゲン - 金属交換を、溶媒としてのジエチルエーテル中において実施するような方法において実施される。

20

【 0 0 9 6 】

さらなる実施形態では、工程 (i i i a) において、ハロゲン / 金属交換は、金属化、好ましくはリチウム化、より好ましくはオルト - リチウム化によって代替される。リチウム化、好ましくはオルト - リチウム化は、例えば、 $100 \sim 25$ 、好ましくは $-78 \sim$ 室温、より好ましくは $-40 \sim 0$ の温度において、それ自体当業者に公知である。本発明の金属化は、好ましくは、非プロトン性溶媒中において、例えば THF 中において実施される。次に、金属化の完了時に、第二工程において、適切なシラン試薬が、溶媒中に、例えば THF 中に加えられる。これについては、以下において詳細に説明する。

30

【 0 0 9 7 】

すぐ後に続く第二工程において、シリル化は、式 (I)、(II)、または (III) の化合物を得るために、好ましくは $SiR_mCl_{(4-m)}$ または $SiR_mH_{(4-m-n)}Cl_n$ との反応によって実施され、この場合、*m* は、0、1、2、または 3 であり、*n* は、0、1、2 であり、*n* + *m* は 3 である。*Si*-H 化合物の使用は、H. Gilman, W. J. Treppka J. Org. Chem. 1962, 27 (4), 1418 - 1422 に記載されている。*Si*-H 化合物は、概して、クロロシランより安定である。シリル化は、概して、溶媒中において実施される。好ましい溶媒は、THF またはエーテルであり、好ましくはジエチルエーテルである。概して、シリル化は、第一工程の反応の直後に、第一工程後に得られる生成物の後処理または単離を行うことなく、実施される。

40

【 0 0 9 8 】

(i i i b) : カップリング

R^1 または R^3 基の導入は、 R^4 または R^5 基の導入に対して指定された方法によって実施することができる。概して、 R^1 または R^3 基は、塩基の存在下において導入される。好適な塩基は当業者に公知であり、好ましくは、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物、例えば、NaOH、KOH、 $Ca(OH)_2$ 、アルカリ金属水素化物、例えば、NaH、KH、アルカリ金属アミド、例えば、 $NaNH_2$ 、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、 K_2CO_3 または Cs_2CO_3 、ならびにアルカリ金属アルコキシド、例えば、NaOMe、NaOEt、からなる群より選択される。さらに、前述の塩基の混合物も好適である。特に有利なのは、NaOH、KOH、NaH、または

50

K_2CO_3 である。

【0099】

ヘテロアリール化は、例えば、ハロインドロカルバゾールによる R^1 または R^3 基の銅触媒カップリング（ウルマン反応）によって実施することができる。

【0100】

N - アリール化は、例えば、H . GilmanおよびD . A . Shirley , J . Am . Chem . Soc . 66 (1944) 888 ; D . Li et al . , Dy es and Pigments 49 (2001) 181 - 186に開示されている。当該反応は、溶媒または融液中において実施することができる。好適な溶媒は、例えば、（極性）非プロトン性溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、NMP、トリデカン、またはアルコールである。

10

【0101】

DMF中でのNaHの存在下におけるハロインドロカルバゾールの転換（求核置換）による、あるいはCu / 塩基（ウルマン、上記を参照のこと）またはPd触媒作用条件下での反応による、 R^1 または R^3 基の導入が有利である。

【0102】

N - アルキル化またはN - （ヘテロ）アリール化は、概して、0 ~ 220 、好ましくは20 ~ 200 において実施される。当該反応時間は、概して、0 . 5 ~ 76時間、好ましくは1 ~ 48時間である。

【0103】

結果として得られる粗生成物は、当業者に公知の方法で後処理する。

20

【0104】

あるいは、式（I）、（II）、または（III）の所望の化合物においてさらなるハロゲン化工程を実施し、続いてカップリングおよび／またはシリル化を行い、任意のさらなる R^1 および R^3 基を導入することもできる。

【0105】

リンを介して結合している置換基は、上記において説明したようなハロゲン / 金属交換、および後続するクロロホスフィン化合物との反応によって導入することができる。目的の生成物が酸化ホスフィンの場合、続いて、例えば、水中において H_2O_2 によって、または CH_2Cl_2 中においてmCPBAによって、酸化が実施される。

30

【0106】

さらなる実施形態において、特に R^1 および／または R^3 がtert - ブチルまたはフルオレニルの場合、フリーデル - クラフトアルキル化によって、非ハロゲン化インドロカルバゾールに R^1 および／または R^3 基を導入することもできる。これは、工程（i）において製造されたハロインドロカルバゾールの代わりに、非ハロゲン化インドロカルバゾールを使用することを意味している。フリーデル - クラフトアルキル化の反応条件は、当業者に公知である。使用されるアルキル化試薬は、ハロゲン化アルキル、アルコール、またはアルケンであり得、ハロゲン化アルキル、例えば、臭化アルキルまたは塩化アルキルが有利であり得る。使用される触媒は、一般的にルイス酸であり、好適なルイス酸は、当業者に公知である。好適なルイス酸は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化鉄（III）、および臭化鉄（III）である。さらに、触媒として、イートン試薬（メタンスルホン酸中における P_2O_5 ）、リン酸、硫酸、フッ化水素、および硫酸水銀（II）を使用することができる。塩化亜鉛および塩化アルミニウムが好ましい。フルオレニル化は、好ましくは、フルオレノールによって実施され、これは、例えば、強酸であるイートン試薬（メタンスルホン酸中における P_2O_5 ）と反応する。

40

【0107】

式（I）、（II）、および（III）の化合物を製造するためのさらなる方法は、合成例A1 ~ A8において指定された方法に類似の手段で実施することができる。

【0108】

XまたはYが PR^4 または PR^5 であり、かつさらなるXまたはY基が各場合においてN

50

R^4 または NR^5 である式(I)、(II)、および(III)の化合物、ならびに、XおよびYがそれぞれ PR^4 および PR^5 である式(I)、(II)、および(III)の化合物を、インドロカルバゾールに対して、類似の手段で製造することができる。

【0109】

式(I)、(II)、および(III)の本発明のベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールは、例えば、以下の方法によって製造することができる：

(i) ハロゲン化ベンゾフラニルインドールまたはベンゾチオフェニルインドールの製造；

(ii) 工程(i)において製造されたベンゾフラニルインドールまたはベンゾチオフェニルインドールから進んで、ハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールまたはベンゾチオフェニルカルバゾールの製造；

(iii) 工程(ii)において製造されたハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールまたはベンゾチオフェニルカルバゾールの窒素置換；

(iv) R^1 または R^3 基の導入による、式(I)、(II)、または(III)の化合物の製造。

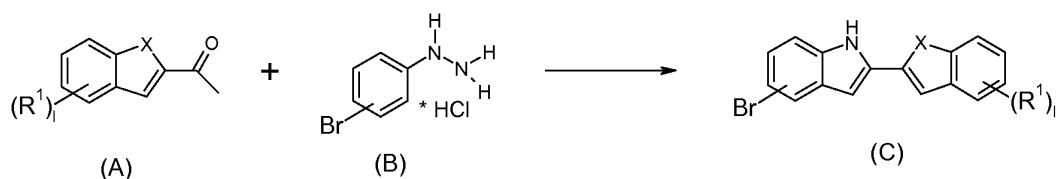
【0110】

概略的プロセススキームについて、以下に詳細に説明するが、この場合、式(I)、(II)、または(III)の化合物におけるXは、OまたはS、好ましくはOであり、ならびにYは、 NR^5 である。類似の方法で、Xが NR^4 でありかつYがOまたはS、好ましくはOである式(I)、(II)、または(III)の化合物を製造することができる。当該プロセススキームは、一例として、式(I)の化合物の製造を示している。式(II)および(III)の化合物は、類似の方法で製造することができる。式(II)および(III)の化合物の製造の実施例は、本出願の実施例のセクションにおいて提示する。

【0111】

工程(i)

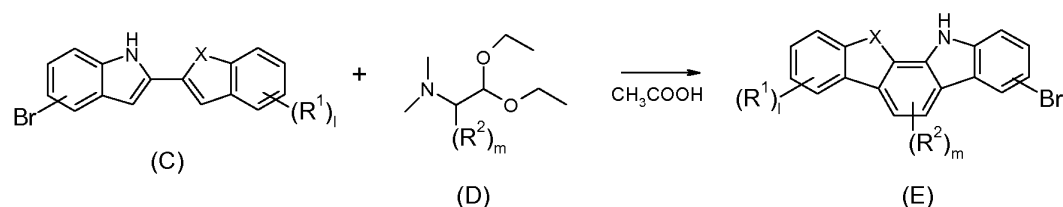
【化17】



【0112】

工程(ii)

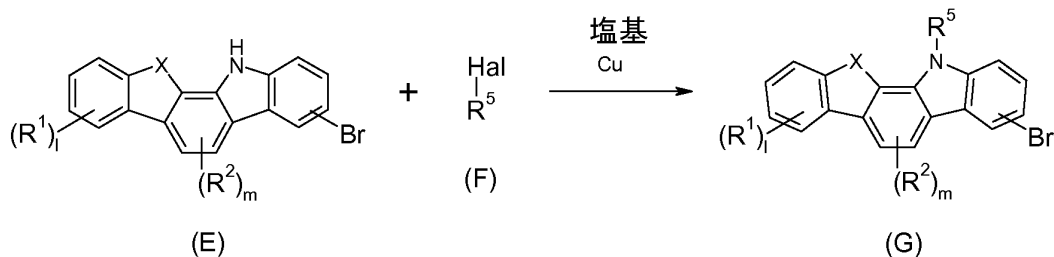
【化18】



【0113】

工程(iii)

【化 19】

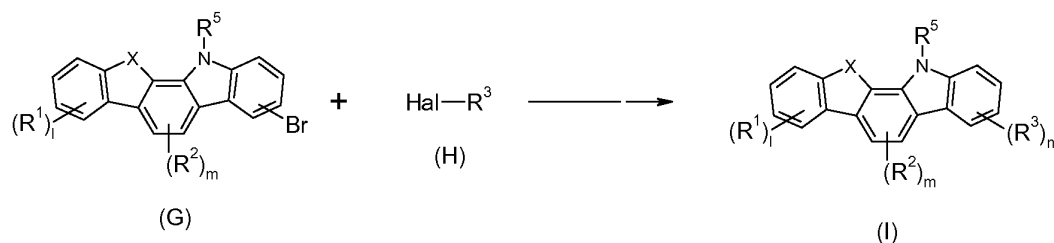


【0114】

工程 (iv)

10

【化 20】



【0115】

工程 (i)

20

工程 (i) において、当業者に公知の方法により、フィッシャーインドール合成において、場合により 1 つ以上の R¹ 基によって置換されていてもよい 2 - アセチルベンゾフランまたは 2 - アセチルベンゾチオフェンを、ハロフェニルヒドラジンヒドロクロリド、好ましくはブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリドと反応させる。なお、好適な R¹ 基は、上記において指定されている。

【0116】

工程 (ii)

工程 (ii) において、工程 (i) で得られた化合物 (C) を、場合により R² 基によって置換されているアセタール (D) によってブリッジを形成させる。好適な R² 基は、上記において指定されている。当該ブリッジ形成は、例えば、還流させながら化合物 (C) を酢酸に溶解させ、次いでアセタール (D) を加えることによって実施することができる。アセタール (D) は、好ましくは、化合物 (C) に過剰なモル量において加える。例えば、化合物 (C) とアセタール (D) のモル比は、1 : 1 . 1 ~ 20、好ましくは 1 : 2 ~ 15、より好ましくは 1 : 5 ~ 12 である。当業者に公知の方法によって後処理を実施する。

30

【0117】

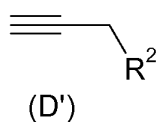
アセタールによるブリッジ形成によってインドロカルバゾールを製造するための同様の方法は、例えば、Tetrahedron Letters 47, 2006, 6385 - 6388 および Tetrahedron 1999, 2371 - 2380 に開示されている。

40

【0118】

あるいは、J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15823 - 15835 に記載されている方法に類似の手段で、工程 (i) において得られる化合物 (C) を、アセチレン (D') :

【化 21】



50

によってブリッジ形成させることができる。

【0119】

工程(iii)：工程(ii)で製造されたハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールまたはベンゾチオフェニルカルバゾールの窒素置換

R⁵基は、当業者に公知の方法によって導入される。

【0120】

当該基は、好ましくは、工程(ii)で得られる化合物(E)と、式R⁵-Halのハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールまたはハロゲン化ヘテロアリール(F)との反応によって導入され、この場合、R⁵は上記において既に定義されており、Halは、F、Cl、Br、またはI、好ましくはBr、I、またはF、より好ましくはIである。

10

【0121】

R⁵基は、概して、塩基の存在下において導入される。好適な塩基は当業者に公知であり、好ましくは、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物、例えば、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、アルカリ金属水素化物、例えば、NaH、KH、アルカリ金属アミド、例えば、NaNH₂、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、K₂CO₃またはCs₂CO₃、ならびにアルカリ金属アルコキシド、例えば、NaOMe、NaOEt、からなる群より選択される。さらに、前述の塩基の混合物も好適である。NaOH、KOH、NaH、またはK₂CO₃が特に有利である。

【0122】

N-アルキル化(例えば、M. Tosa et al., Heterocycl. Communications, Vol. 7, No. 3, 2001, p277-282に開示されている)またはN-アリール化もしくはN-ヘテロアリール化(例えば、(N-アリール化)H. Gilman and D. A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 66(1944)888; D. Li et al., Dyes and Pigments 49(2001)181-186に開示されている)は、好ましくは、溶媒中において実施される。好適な溶媒は、例えば、極性非プロトン溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、またはアルコール、である。同様に、溶媒として使用されるハロゲン化アルキルまたはハロゲン化(ヘテロ)アリールを過剰量において使用することもできる。当該反応はさらに、(例えば、I. Gozlan et al., J. Heterocycl. Chem. 21(1984)613-614に開示されているように)相間移動触媒、例えば、テトラ-n-ブチルアンモニウム硫酸水素塩が存在する場合、非極性非プロトン溶媒中、例えばトルエン中において実施することもできる。

20

30

【0123】

N-(ヘテロ)アリール化は、例えば、工程(ii)で得られる化合物(E)と、ハロゲン化(ヘテロ)アリール、例えばヨウ化アリール、との銅触媒カップリング(ウルマン反応)によって実施することができる。

【0124】

R⁵基は、好ましくは、DMF中、NaH存在下における、工程(ii)で得られる化合物(E)と、フッ化アルキル、フッ化アリール、またはフッ化ヘテロアリールとの反応(求核置換)によって、あるいは、臭化アルキル、臭化アリール、もしくは臭化ヘテロアリール、またはヨウ化アルキル、ヨウ化アリール、もしくはヨウ化ヘテロアリールとの、Cu/塩基(ウルマン、上記を参照のこと)またはPd触媒作用下での反応によって導入される。

40

【0125】

工程(ii)で得られる化合物(E)と、式R⁵-Halのハロゲン化アルキルまたはハロゲン化(ヘテロ)アリールとのモル比は、概して、1:1~1:15、好ましくは1:1~1:6、より好ましくは1:4である。

【0126】

N-アルキル化またはN-(ヘテロ)アリール化は、概して、0~220、好ましく

50

は20～200 において実施される。反応時間は、概して、0.5～48時間、好ましくは1～24時間である。概して、当該N-アルキル化またはN-アリアル化は、標準圧力において実施される。

【0127】

結果として得られる粗生成物は、当業者に既知の方法によって後処理される。

(iv) R³基の導入：

R³基は、例えば：

(iv) ハロゲン/金属交換およびそれに続くシリル化(R³がシリル基の場合)；または

(ivb) カップリング

によって導入することができる。

【0128】

(iva)：ハロゲン/金属交換およびそれに続くシリル化

工程(iva)は、第一工程において、概して-80～+80、好ましくは-40～30 (アルキルリチウム化合物の場合)または0～80 (Mgの場合)、より好ましくは0～40 (Mgの場合)での、工程(iii)において得られる化合物(G)とアルキルリチウム化合物またはMgとの反応によるハロゲン/金属交換によって実施することができる。アルキルリチウム化合物、とりわけn-BuLiまたはtert-BuLiの使用が特に有利である。

【0129】

当該反応は、概して、溶媒中において、好ましくは、THFまたはエーテル中において、好ましくはジエチルエーテル中において、実施される。本発明によれば、溶媒としてジエチルエーテルを使用する場合、合成収率は特に良好である。

【0130】

したがって、本発明は、好ましくは、ハロゲン-金属交換が、溶媒としてのジエチルエーテル中において、工程(iii)で得られる化合物(G)に対して実施される、本発明による方法に関する。

【0131】

さらなる実施形態では、工程(iva)において、ハロゲン/金属交換を、金属化、好ましくはリチオ化、より好ましくはオルト-リチオ化によって代替する。リチオ化、好ましくはオルト-リチオ化は、例えば、100～25、好ましくは-78～室温、より好ましくは-40～0 において、それ自体当業者に公知である。本発明の金属化は、好ましくは、非プロトン性溶媒中において、例えばTHF中において実施される。次に、金属化の完了時、第二工程において、適切なシラン試薬を、溶媒中に、例えばTHF中に加える。これについては、以下において詳細に説明する。

【0132】

直後の第二工程において、シリル化は、式(I)、(II)、または(III)の化合物を得るために、好ましくはSiR_mCl_(4-m)またはSiR_mH_(4-m-n)Cl_nとの反応によって実施され、この場合、mは、0、1、2、または3であり、nは、0、1、2であり、n+mは3である。Si-H化合物の使用は、H. Gilman, W. J. Treпка J. Org. Chem. 1962, 27(4), 1418-1422に記載されている。Si-H化合物は、概して、クロロシランより安定である。シリル化は、概して、溶媒中において実施される。好ましい溶媒は、THFまたはエーテルであり、好ましくはジエチルエーテルである。概して、シリル化は、第一工程の反応の直後に、第一工程後に得られる生成物の後処理または単離を行うことなく、実施される。

【0133】

(ivb)：カップリング

当該R³基の導入は、R⁵基の導入に対して指定された方法によって実施することができる。概して、R³基は、塩基の存在下において導入される。好適な塩基は当業者に公知であり、好ましくは、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物、例えば、N

10

20

30

40

50

aOH、KOH、Ca(OH)₂、アルカリ金属水素化物、例えば、NaH、KH、アルカリ金属アミド、例えば、NaNH₂、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、K₂CO₃またはCs₂CO₃、ならびにアルカリ金属アルコキシド、例えば、NaOMe、NaOEt、からなる群より選択される。さらに、前述の塩基の混合物も好適である。NaOH、KOH、NaH、またはK₂CO₃が特に有利である。

【0134】

ヘテロアリール化は、例えば、ハロインドロカルバゾールによるR³基の銅触媒カップリング（ウルマン反応）によって実施することができる。

N-アリール化は、例えば、H. Gilman and D. A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 888; D. Li et al., Dyes and Pigments 49 (2001) 181-186に開示されている。当該反応は、溶媒または融液中において実施することができる。好適な溶媒は、例えば、（極性）非プロトン性溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、NMP、トリデカン、またはアルコールである。同様に、溶媒としてのハロインドロカルバゾールの過剰量を使用することもできる。

【0135】

R³基は、好ましくは、DMF中でのNaHの存在下におけるハロインドロカルバゾールの転換（求核置換）によって、あるいはCu/塩基（ウルマン、上記を参照のこと）またはPd触媒作用条件下での反応によって導入される。

【0136】

当該N-アルキル化またはN-（ヘテロ）アリール化は、概して、0～220、好ましくは20～200において実施される。反応時間は、概して0.5～76時間であり、好ましくは1～48時間である。

【0137】

結果として得られる粗生成物は、当業者に公知の方法で後処理する。

【0138】

あるいは、式(I)、(II)、または(III)の所望の化合物においてさらなるハロゲン化工程を実施し、続いてカップリングおよび/またはシリル化を行い、任意のさらなるR¹およびR³基を導入することもできる。

【0139】

さらなる実施形態において、特にR³がtert-ブチルまたはフルオレニルの場合、フリーデル-クラフトアルキル化によって非ハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールにR³基を導入することもできる。これは、工程(i)および(ii)で製造されたハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールの代わりに、非ハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールを使用することを意味している。フリーデル-クラフトアルキル化の反応条件は、当業者に公知である。使用されるアルキル化試薬は、ハロゲン化アルキル、アルコール、またはアルケンであり得、ハロゲン化アルキル、例えば、臭化アルキルまたは塩化アルキルが有利であり得る。使用される触媒は、一般的にルイス酸であり、好適なルイス酸は、当業者に公知である。好適なルイス酸は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化鉄(III)、および臭化鉄(III)である。さらに、触媒として、イートン試薬（メタンスルホン酸中におけるP₂O₅）、リン酸、硫酸、フッ化水素、および硫酸水銀(II)を使用することができる。塩化亜鉛および塩化アルミニウムが好ましい。フルオレニル化は、好ましくは、フルオレノールによって実施され、これは、例えば、強酸であるイートン試薬（メタンスルホン酸中におけるP₂O₅）と反応する。

【0140】

したがって、本出願はさらに、以下の工程：

(i) ハロゲン化ベンゾフラニルインドールまたはベンゾチオフェニルインドールの製造；

10

20

30

40

50

(i i) 工程 (i) において製造されたベンゾフラニルインドールまたはベンゾチオフェニルインドールから進んでの、ハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールまたはベンゾチオフェニルカルバゾールの製造；

(i i i) 工程 (i i) において製造されたハロゲン化ベンゾフラニルカルバゾールまたはベンゾチオフェニルカルバゾールの窒素置換；

(i v) R^1 または R^3 基の導入による、式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物の製造、

を含む、式 (I)、(I I)、および (I I I) のベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールを製造する方法を提供する。

【 0 1 4 1 】

有機エレクトロニクス用途の好適な構造は、当業者に公知であり、以下において指定する。

【 0 1 4 2 】

有機トランジスタは、一般的に、正孔輸送能力および／または電子輸送能力を有する有機層から形成された半導体層；導電層から形成されたゲート電極；および当該半導体層と当該導電層との間に導入された絶縁層、を含む。これらの配置の上にソース電極およびドレイン電極が取り付けられ、トランジスタ要素が製造される。加えて、当業者に公知のさらなる層が、有機トランジスタに存在していてもよい。式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物は、有機トランジスタの任意の所望の層中に存在し得る。

【 0 1 4 3 】

有機太陽電池（光電変換素子）は、一般的に、平行に配置された２つのプレートタイプの電極間に存在する有機層を含む。当該有機層は、くし形電極上に構成され得る。有機層の場所に関して特に制限はなく、電極の材料に関して特に制限はない。しかしながら、平行に配置されたプレートタイプの電極が使用される場合、少なくとも一方の電極は、好ましくは、透明電極、例えば、ITO 電極またはフッ素をドーピングした酸化スズ電極から形成される。当該有機層は、２つの副層、すなわち、p 型半導体の特徴または正孔輸送能力を有する層と、n 型半導体の特徴または電子輸送能力を有する層とから形成される。加えて、当業者に公知のさらなる層が有機太陽電池に存在し得る。式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物は、有機太陽電池の任意の所望の層中に存在し得る。

【 0 1 4 4 】

さらなる実施形態において、本発明は、式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも１種の化合物を含む有機発光ダイオードに関する。式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物は、マトリックス材料および／または正孔／励起子ブロッカー材料および／または電子／励起子ブロッカー材料および／または正孔注入材料および／または電子注入材料および／または正孔伝導体材料および／または電子伝導体材料として、好ましくはマトリックス材料および／または正孔／励起子ブロッカー材料として、有機発光ダイオードにおいて使用することができる。式 (I)、(I I)、および (I I I) の化合物の範囲に含まれるインドロカルバゾールは、さらに、正孔伝導体および電子／励起子ブロッカーとしても好ましく使用することができる。

【 0 1 4 5 】

本発明の好ましい実施形態において、一般式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物は、混合物中において、例えば、正孔伝導層または電子伝導層中において別の正孔伝導体または電子伝導体と一緒に使用される。使用されるさらなる正孔伝導体または電子伝導体は、概して、当業者に公知の材料、とりわけ、下記に言及される正孔伝導体または電子伝導体であり得る。

【 0 1 4 6 】

さらなる実施形態において、本発明は、式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物が、好ましくは、電子に対するブロッキング層において電子／励起子ブロッカーとして、正孔伝導体として、または発光層において好ましくはマトリックス材料として使用される有機発光ダイオードに関する。

【 0 1 4 7 】

同様に、式 (I)、(I I)、または (I I I) の化合物は、発光層 (好ましくはマトリックス材料として) および電子に対するブロッキング層 (電子 / 励起子ブロッカーとして) の両方に存在し得る。

【 0 1 4 8 】

本発明の、式 (I)、(I I)、または (I I I) のベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールは、さらに、正孔に対するブロッキング層において、正孔 / 励起子ブロッカーとして存在し得る。

【 0 1 4 9 】

本発明は、さらに、陽極 A n および陰極 K a および陽極 A n と陰極 K a との間に配置された発光層 E、ならびに、場合により、正孔 / 励起子に対する少なくとも 1 つのブロッキング層、電子 / 励起子に対する少なくとも 1 つのブロッキング層、少なくとも 1 つの正孔注入層、少なくとも 1 つの正孔伝導体層、少なくとも 1 つの電子注入層、および少なくとも 1 つの電子伝導体層からなる群より選択される少なくとも 1 つのさらなる層を含み、式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも 1 つの化合物が、発光層 E および / または少なくとも 1 つのさらなる層に存在する、有機発光ダイオードを提供する。式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも 1 種の化合物は、好ましくは、発光層および / または電子に対するブロッキング層および / または正孔伝導体層に存在する。

10

【 0 1 5 0 】

本発明の、式 (I)、(I I)、または (I I I) のベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾールは、さらに、正孔に対するブロッキング層中に、正孔 / 励起子ブロッカーとして存在し得る。

20

【 0 1 5 1 】

本出願はさらに、式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも 1 種の化合物を含む発光層に関する。

【 0 1 5 2 】

本発明はさらに、本発明の発光層を含む O L E D に関する。

【 0 1 5 3 】

本発明はさらに、式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも 1 種の化合物を含む、電子 / 励起子に対するブロッキング層に関する。

30

【 0 1 5 4 】

本発明はさらに、式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも 1 種の本発明のベンゾフラニルカルバゾールまたはベンゾチオフェニルカルバゾールを含む、正孔 / 励起子に対するブロッキング層に関する。

【 0 1 5 5 】

本発明の O L E D の構造

したがって、本発明の有機発光ダイオード (O L E D) は、概して、以下の構造 : 陽極 (A n) および陰極 (K a) および陽極 (A n) と陰極 (K a) との間に配置された発光層 E を有する。

40

【 0 1 5 6 】

本発明の O L E D は、例えば、好ましい形態において、以下の層 :

- 1 . 陽極
 - 2 . 正孔伝導体層
 - 3 . 発光層
 - 4 . 正孔 / 励起子に対するブロッキング層
 - 5 . 電子伝導体層
 - 6 . 陰極
- から形成され得る。

【 0 1 5 7 】

50

前述の構造とは異なる層順序も可能であり、それは当業者に公知である。例えば、OLEDが、言及されるすべての層を有さないことも可能であり、例えば、層(2)(正孔伝導体層)および(4)(正孔/励起子に対するブロックング層)および(5)(電子伝導体層)の機能を隣接する層が担う場合、層(1)(陽極)、(3)(発光層)、および(6)(陰極)を有するOLEDも、同様に好適である。層(1)、(2)、(3)、および(6)、あるいは層(1)、(3)、(4)、(5)、および(6)を有するOLEDも、同様に好適である。加えて、OLEDは、陽極(1)と正孔伝導体層(2)との間に、電子/励起子に対するブロックング層を有していてもよい。

【0158】

さらに、複数の前述の機能(電子/励起子ブロッカー、正孔/励起子ブロッカー、正孔注入、正孔伝導、電子注入、電子伝導)を、1つの層において組み合わせて、例えば、この層中に存在する単一の材料に担わせることも可能である。例えば、正孔伝導体層中において使用される材料は、一実施形態において、同時に、励起子および/または電子を遮断し得る。

【0159】

さらに、上記において指定されたものの中でも、OLEDの個々の層は、2つ以上の層から形成することもできる。例えば、正孔伝導体層は、電極から正孔が注入される層と、正孔注入層から正孔を発光層へ輸送する層とから形成してもよい。同様に、電子伝導層は、複数の層、例えば、電極によって電子が注入される層と、電子注入層から電子を受け取ってそれを発光層へと輸送する層とから構成することができる。言及されるこれらの層は、それぞれ、エネルギーレベル、耐熱性、および電荷キャリア移動度などの因子、ならびに指定された層と有機層または金属電極とのエネルギー差に従って選択される。当業者は、本発明に従って発光体物質として使用される有機化合物に対して最適に適合するように、OLEDの構造を選択することができる。

【0160】

特に効率的なOLEDを得るためには、例えば、正孔伝導体層のHOMO(最高被占有分子軌道)が、陽極の仕事関数に適合していなければならない、ならびに電子伝導体層のLUMO(最低空分子軌道)が、陰極の仕事関数に適合していなければならない、ただし、前述の層が本発明のOLEDに存在する場合に限られる。

【0161】

陽極(1)は、正電荷キャリアを提供する電極である。それは、例えば、金属、様々な金属の混合物、金属合金、金属酸化物、または様々な金属酸化物の混合物を含む材料から形成され得る。あるいは、陽極は、導電性ポリマーであってもよい。好適な金属は、主族の金属および金属の合金、遷移金属、およびランタノイドの金属、とりわけ、元素周期表のIb族、IVa族、Va族、およびVIIa族の金属およびVIIIIa族の遷移金属を含む。陽極が透明であるべき場合には、一般的に、元素周期表(旧IUPACバージョン)のIIb族、IIIb族、およびIVb族の混合金属酸化物、例えば、インジウムスズ酸化物(ITO)、が使用される。同様に、例えば、Nature, vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)に記載されているように、陽極(1)が有機材料、例えばポリアニリンを含み得る。生成された光を放出可能であるために、少なくとも陽極または陰極のどちらかは、少なくとも部分的に透明であるべきである。陽極(1)に使用される材料は、好ましくはITOである。

【0162】

本発明のOLEDの層(2)にとって好適な正孔伝導体材料は、例えば、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, vol. 18, pages 837 to 860, 1996に開示されている。正孔輸送分子および正孔輸送ポリマーの両方とも、正孔輸送材料として使用することができる。通常使用される正孔輸送分子は、トリス[N-(1-ナフチル)-N-(フェニルアミノ)]トリフェニルアミン(1-NaphDATA)、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 (PPR または 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' - トリス (N, N - ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン (TDTA)、4, 4', 4' - トリス (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)、ジ [4 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 2, 2 - ジメチルベンジジン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F4 - TCNQ)、4, 4', 4' - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン、4, 4', 4' - トリス (N - (2 - ナフチル) - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン、ピラジノ [2, 3 - f] [1, 10] フェナントロリン - 2, 3 - ジカルボニトリル (PPDN)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) ベンジジン (MeO - TPD)、2, 7 - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン (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 (NPNPB)、N, N' - ジ (ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ジフェニルベンゼン - 1, 4 - ジアミン (-NPP)、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） - 9, 9 - スピロビフルオレン（スピロ - BPA）、2, 2', 7, 7' - テトラ（N, N - ジトリル）アミノスピロビフルオレン（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、ならびにフタロシアニン、例えば、銅フタロシアニンおよび酸化チタンフタロシアニン、からなる群より選択される。通常使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、（フェニルメチル）ポリシラン、およびポリアニリンからなる群より選択される。同様に、正孔輸送分子をポリマー、例えば、ポリスチレンおよびポリカーボネートにドーピングすることによって正孔輸送材料を得ることもできる。好適な正孔輸送分子は、既に上記に言及されている分子である。

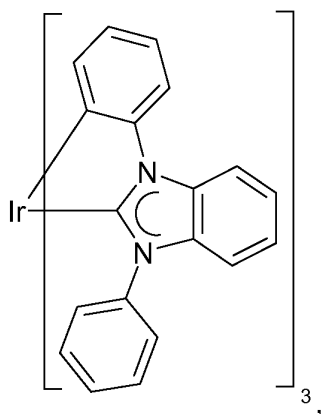
10

【0163】

加えて、一実施形態において、正孔伝導体材料としてカルベン錯体を使用することができ、少なくとも1種の正孔伝導体材料のバンドギャップは、概して、使用される発光体材料のバンドギャップよりも大きい。本出願との関連において、「バンドギャップ」は、三重項エネルギーを意味するものとして理解される。好適なカルベン錯体は、例えば、国際公開第2005/019373(A2)号、同第2006/056418(A2)号、同第2005/113704号、同第2007/115970号、同第2007/115981号、および同第2008/000727号に記載されているようなカルベン錯体である。好適なカルベン錯体の一例は、例えば、国際公開第2005/019373号に開示されている、式：

20

【化22】



30

の $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ である。原則として、正孔伝導体層は、正孔伝導体材料として、式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の化合物を含み得る。

【0164】

同様に、正孔輸送（正孔伝導）層中において混合物、特に正孔輸送層の電氣的 p - ドーピングを生じる混合物、を使用することもできる。p - ドーピングは、酸化性材料の添加によって達成される。これらの混合物は、例えば、上記に言及した正孔輸送材料と、 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_x 、 ReO_3 、 V_2O_5 、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン（TCNQ）、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン（ F_4 - TCNQ）、2, 5 - ビス（2 - ヒドロキシエトキシ） - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、ビス（テトラ - n - ブチルアンモニウム）テトラシアノジフェノキノジメタン、2, 5 - ジメチル - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、11, 11, 12, 12 - テトラシアノナフト - 2, 6 - キノジメタン、2 - フルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、2, 5 - ジフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、ジシアノメチレン（1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6H - ナフタレン - 2 - イリデン）マロノニトリル（ F_6 - TNAP）、 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ （Kahn et al., J. Am. Chem. Soc.

40

50

2009, 131(35), 12530-12531より)、ならびに、欧州特許出願公開第09153776.1号に言及されているようなキノン化合物との混合物であり得る。

【0165】

発光層(3)は、少なくとも1種の発光体材料を含む。これは、原則として、蛍光発光体またはリン光発光体であり得、好ましい発光体材料は、当業者に公知である。少なくとも1種の発光体材料は、好ましくは、リン光発光体である。有利に使用されるリン光発光体化合物は、金属錯体をベースとしており、とりわけ、金属Ru、Rh、Ir、Pd、およびPtの錯体、特にIrの錯体が重要である。式(I)、(II)、または(III)の化合物は、発光層においてマトリックスとして使用することができる。

10

【0166】

本発明のOLEDにおける使用に好適な金属錯体は、例えば、文献国際公開第02/60910(A1)号、米国特許出願公開第2001/0015432(A1)号、同第2001/0019782(A1)号、同第2002/0055014(A1)号、同第2002/0024293(A1)号、同第2002/0048689(A1)号、欧州特許出願公開第1191612(A2)号、同第1191613(A2)号、同第1211257(A2)号、米国特許出願公開第2002/0094453(A1)号、国際公開第02/02714(A2)号、同第00/70655(A2)号、同第01/41512(A1)号、同第02/15645(A1)号、同第2005/019373(A2)号、同第2005/113704(A2)号、同第2006/115301(A1)号、同第2006/067074(A1)号、同第2006/056418号、同第2006121811(A1)号、同第2007095118(A2)号、同第2007/115970号、同第2007/115981号、および同第2008/000727号に記載されている。

20

【0167】

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

30

40

【0168】

加えて、以下の市販の材料：トリス(ジベンゾイルアセトナト)モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、トリス(ジベンゾイルメタン)モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(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)ユウロピウム(III)、トリス(ジ-2-ナフトイルメタン)モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(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)ユウロピウム(III)、トリス(ジ(ピフェニル)メタン)モノ(フェナ

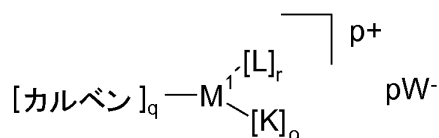
50

ントロリン)ユウロピウム(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)ユウロピウム(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)ユウロピウム(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)ジスルホン酸)ユウロピウム(III)ニナトリウム塩、トリス[ジ(4-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)ベンゾイルメタン)]モノ(フェナントロリン)ユウロピウム(III)、およびトリス[ジ[4-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)ベンゾイルメタン)]モノ(5-アミノフェナントロリン)ユウロピウム(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フィン、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フィン、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フィン、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フィン、トリス[4,4'-ジ-tert-ブチル(2,2')ビピリジン]ルテニウム(III)、オスミウム(II)ビス(2-(9,9-ジブチルフルオレニル)-1-イソキノリン)(アセチルアセトネート)も好適である。

【0169】

好適な三重項発光体は、例えば、カルベン錯体である。本発明の一実施形態において、式(I)、(II)、または(III)の化合物は、三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に、マトリックス材料として発光層において使用される。好適なカルベン錯体は、例えば、一般式(IV)

【化23】



(IV)

[式中、記号は、それぞれ、以下のように定義される:]

M¹は、特定の金属原子にとって可能な任意の酸化状態の、元素周期表(CASバージョン)のIB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、ランタノイド、およびIIIA族の金属からなる群より選択される金属原子であり;

カルベンは、非荷電またはモノアニオン性の、単座、二座、または三座であり得るカルベン配位子であり、当該カルベン配位子は、ビスカルベン配位子またはトリスカルベン配位子であってもよく;

Lは、モノアニオン性またはジアニオン性配位子、好ましくはモノアニオン性配位子であり、単座または二座であってもよく;

Kは、非荷電の単座または二座配位子であり;

qは、カルベン錯体の数であり、この場合、nは、少なくとも1であり、ならびにq>1の場合の式Iの錯体におけるカルベン錯体は、同じであってもまたは異なってもよく;

rは、配位子Lの数であり、この場合、mは、0または1であってもよく、ならびにr>1の場合の配位子Lは、同じであってもまたは異なってもよく;

oは、配位子Kの数であり、この場合、oは0または1であってもよく、ならびにo>1の場合の配位子Kは、同じであっても異なってもよく;

pは、錯体の電荷であり、0、1、2、3、または4;好ましくは0、1、または2、より好ましくは0であり;

Wは、モノアニオン性対イオンであり;

10

20

30

40

50

この場合、 $q + r + o$ の合計および電荷 p は、 n が少なくとも1である条件において、使用される金属原子の酸化状態および配位数、カルベン、 L 配位子、および K 配位子の錯体の電荷および配座数 (d e n t i c i t y)、ならびにカルベンおよび L 配位子の電荷に応じて変わる」のカルベン錯体である。

【0170】

したがって、本発明はさらに、発光層において使用される発光体材料が一般式 (I V) の少なくとも1種のカルベン錯体である有機発光ダイオードを提供する。

【0171】

式 (I V) の好適なカルベン錯体は、当業者に公知であり、例えば、国際公開第2005/019373 (A 2) 号、同第2006/056418 (A 2) 号、同第2005/113704号、同第2007/115970号、同第2007/115981号、および同第2008/000727号に記載されている。

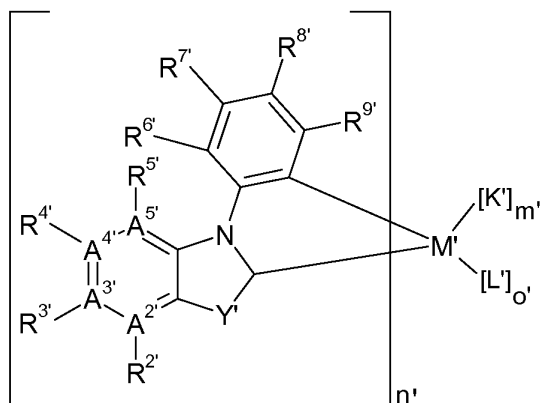
【0172】

さらなる好適なカルベン錯体は、参照番号欧州特許出願公開第10187176.2号および米国特許出願第61/391712号を有する、非公開の出願に記載されている。

【0173】

当該カルベン錯体は、一般式：

【化24】



[式中、

M' 、 n' 、 Y' 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 K' 、 L' 、 m' 、および o' は、以下のように定義される：

M' は、 Ir または Pt であり、

n' は、1、2、または3から選択される整数であり、

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

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ は、互いに独立して、 N または C であり、この場合、2つの A' は N 原子であり、ならびに環の2つの N 原子間に少なくとも1つの C -原子が存在しており、

$R^{1'}$ は、1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基であり、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されていてもよく、ならびに場合により少なくとも1つの官能基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール残基、合計で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール残基、を有していてもよく、

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ は、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、および/または $A^{5'}$ が N の場合、自由電子対であり、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、および/または $A^{5'}$ が C の場合、互いに独立して、水素、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されていてもよく、ならびに場合により少なくとも1つの官能基、3～20個の炭素原子を有するシクロアル

キル残基、6～30個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール残基、合計で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール残基、供与体作用もしくは受容体作用を有する基、を有する1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基であり、

あるいは、

$R^{3'}$ および $R^{4'}$ は、 $A^{3'}$ および $A^{4'}$ と一緒に、合計で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する不飽和環を形成しており、場合により、少なくとも1つのさらなるヘテロ原子で中断されていてもよく、ならびに場合により置換されていてもよく、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ は、互いに独立して、水素、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されていてもよく、ならびに場合により少なくとも1つの官能基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、3～20個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール残基、合計で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール残基、供与体作用もしくは受容体作用を有する基を有する1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基であり、

あるいは、

$R^{6'}$ および $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ 、あるいは $R^{8'}$ および $R^{9'}$ が、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、および $R^{9'}$ が結合しているC-原子と一緒に、合計で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する不飽和環を形成しており、場合により、少なくとも1つのさらなるヘテロ原子で中断されていてもよく、ならびに、場合により置換されていてもよく

ならびに／あるいは、

$A^{5'}$ がCの場合、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ は一緒に、環を含む置換もしくは非置換の5～8個の環員の炭素原子および／またはヘテロ原子と共に場合により環を形成していてもよい合計で1～30個の炭素原子および／またはヘテロ原子を含むブリッジを形成し、この場合、ブリッジは、飽和または不飽和であり、直鎖状または分岐鎖状であり、場合により、ヘテロ原子、芳香族ユニット、ヘテロ芳香族ユニット、および／または官能基を含み、 $R^{10'}$ は、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されていてもよく、ならびに場合により少なくとも1つの官能基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール残基、合計で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール残基を有していてもよい、1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル残基であり、

K' は、非荷電の単座または二座配位子であり、

L' は、単座または二座であってもよい、モノアニオン性またはジアニオン性配位子、好ましくはモノアニオン性配位子であり、

m' は、0、1、または2であり、ならびに配位子 K' は、 m が2の場合、同じであってもまたは異なってもよく、

o' は、0、1、または2であり、ならびに配位子 L' は、 o が2の場合、同じであってもまたは異なってもよい]のカルベン錯体である。

【0174】

発光層は、発光体材料に加えて、さらなる成分を含んでいてもよい。例えば、当該発光体材料の発光色を変えるために、蛍光染料が発光層中に存在していてもよい。加えて、好ましい実施形態において、マトリックス材料を使用することもできる。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)またはポリシランであってもよい。しかしながら、当該マトリックス材料は、同様に、小分子、例えば、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(CDP=CBP)、または第三級芳香族アミン、例えばTCCTAであってもよい。本発明の好ましい実施形態において、式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の化合物が、マトリックス材料として使用される。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

好ましい実施形態において、発光層は、2 ~ 30 質量%、好ましくは5 ~ 20 質量%の少なくとも1種の前述の発光体材料と、70 ~ 98 質量%、好ましくは80 ~ 95 質量%の少なくとも1種の前述のマトリックス材料（一実施形態において、式（I）、（II）、または（III）の少なくとも1種の化合物）とから形成され、この場合、発光体材料の総和とマトリックス材料の総和の合計は、最高100 質量%である。

【 0 1 7 6 】

さらなる実施形態において、式（I）、（II）、または（III）の化合物は、正孔/励起子ブロッカー材料として、好ましくは三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に、使用される。式（I）、（II）、または（III）の化合物は、さらに、上記に言及されたように、マトリックス材料として、あるいはマトリックス材料と正孔/励起子ブロッカー材料の両方として、三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に使用してもよい。加えて、式（I）、（II）、または（III）の少なくとも1種の化合物は、OLEDの、正孔/励起子に対するブロッキング層、電子/励起子に対するブロッキング層、正孔注入層、正孔伝導体層、電子注入層、および/または電子伝導体層中に、好ましくは三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に、存在し得る。

【 0 1 7 7 】

OLEDにおいて、マトリックス材料および/または正孔/励起子ブロッカー材料および/または電子/励起子ブロッカー材料および/または正孔注入材料および/または電子注入材料および/または正孔伝導体材料および/または電子伝導体材料としての、好ましくはマトリックス材料および/または正孔/励起子ブロッカー材料としての、式（I）、（II）または（III）の化合物との使用に好適な金属錯体は、したがって、例えば、国際公開第2005/019373（A2）号、同第2006/056418（A2）号、同第2005/113704号、同第2007/115970号、同第2007/115981号、および同第2008/000727号、ならびに参照番号欧州特許出願公開第10187176.2号および米国特許出願第61/391712号を有する非公開出願に記載されているようなカルベン錯体である。ここで、引用された国際公開出願の開示は明示的に参照され、開示内容は、参考として本出願で援用されるものと見なされるべきである。

【 0 1 7 8 】

正孔/励起子に対するブロッキング層（4）が、式（I）、（II）、または（III）の化合物いずれも含まない場合、OLEDは、正孔に対するブロッキング層が存在する場合、OLEDにおいて典型的に使用される正孔ブロッカー材料、例えば、2,6-ビス（N-カルバゾリル）ピリジン（mCPy）、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（バソクプロイン、（BCP））、ビス（2-メチル-8-キノリナト）-4-（フェニルフェニレート）アルミニウム（III）（BAIq）、フェノチアジンS、S-ジオキシド誘導体、および1,3,5-トリス（N-フェニル-2-ベンジルイミダゾリル）ベンゼン（TPBI）を有しており、TPBIは、電子伝導性材料としても好適である。さらなる好適な正孔ブロッカーおよび/または電子伝導体材料は、2,2',2''-（1,3,5-ベンゼントリイル）トリス（1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール）、2-（4-ピフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール、8-ヒドロキシキノリノラトリチウム、4-（ナフタレン-1-イル）-3,5-ジフェニル-4H-1,2,4-トリアゾール、1,3-ビス[2-（2,2'-ビピリジン-6-イル）-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、3-（4-ピフェニル）-4-フェニル-5-tert-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール、6,6'-ビス[5-（ピフェニル-4-イル）-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]-2,2'-ビピリジル、2-フェニル-9,10-ジ（ナフタレン-2-イル）アントラセン、2,7-ビス[2-（2,2'-ビピリジン-6-イル）-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]-9,9-ジメチルフルオレン、1,3-ビス[2-

10

20

30

40

50

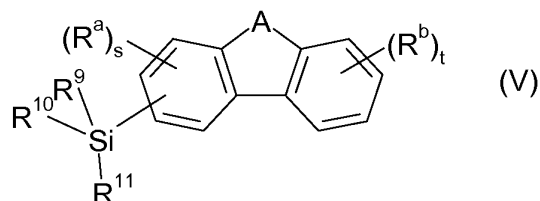
(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン、2-(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、トリス(2,4,6-トリメチル-3-(ピリジン-3-イル)フェニル)ボラン、2,9-ビス(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、1-メチル-2-(4-(ナフタレン-2-イル)フェニル)-1H-イミダゾ[4,5-f][1,10]フェナントロリンである。さらなる実施形態において、国際公開第2006/100298号に開示されているような、カルボニル基を有する基を介して結合した芳香族環またはヘテロ芳香族環を有する化合物、例えばPCT出願の国際公開第2009/003919号および同第2009/000872号において指定されているような、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ール、ジシリルベンゾチオフェンのS-酸化物、およびジシリルベンゾチオフェンのS,S-二酸化物からなる群より選択されるジシリル化合物、ならびに、国際公開第2008/034758号に開示されているようなジシリル化合物を、正孔/励起子に対するブロッキング層(4)として、または発光層(3)におけるマトリックス材料として使用することができる。

10

【0179】

本発明のOLEDにおける、正孔に対するブロッキング層は、例えば、一般式(V)

【化25】



20

[式中、

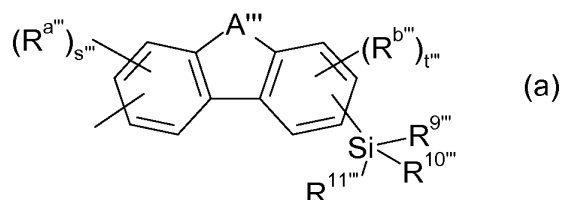
Aは、 NR^{12} 、S、Oであり；

R^{12} は、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、または5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリールであり；

30

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、または置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、または一般式(a)

【化26】



40

の構造であり；

R^a 、 R^b は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル、置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリール、5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、あるいは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキルチオ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -アリールチオ、 $\text{Si}(\text{R}^{12}) (\text{R}^{13}) (\text{R}^{14})$ 、ハロゲン基、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ -アルキル基、カルボニル($-\text{CO}(\text{R}^{12})$)、カルボニルチオ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{12})$)、カルボニルオキシ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{12})$)、オキシカルボニル($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{12})$)、チオカルボニル($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{12})$)、アミノ($-\text{NR}^{12}(\text{R}^{13})$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{12})$)、 $-\text{NR}^{12}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{13})$ 、ホスホネート($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{12})_2$)、ホスフェート($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{12})_2$)、ホスフ

50

イン(- P R¹² R¹³)、酸化ホスフィン(- P (O) R¹²₂)、スルフェート(- O S (O)₂ O R¹²)、スルホキシド(- S (O) R¹²)、スルホネート(- S (O)₂ O R¹²)、スルホニル(- S (O)₂ R¹²)、スルホンアミド(- S (O)₂ N R¹² R¹³)、NO₂、ボロン酸エステル(- O B (O R¹²)₂)、イミノ(- C = N R¹² R¹³)、ボラン基、スタンナン基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、オキシム基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシム、およびボラジンからなる群より選択される、供与体作用もしくは受容体作用を有する置換基であり；

R¹²、R¹³、R¹⁴は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のC₁~C₂₀-アルキル、または置換もしくは非置換のC₆~C₃₀-アリールであり；

s、tは、それぞれ独立して、0、1、2、または3であり；qまたはrが0の場合、アリール基のすべての置換可能な位置は、水素によって置換されている]の少なくとも1種の化合物を含んでいてもよく、この場合、式(a)における基および添え字であるA[']、R^{9'}、R^{10'}、R^{11'}、R^{a'}、R^{b'}、s[']、およびt[']は、それぞれ独立して、一般式(V)の化合物の基および添え字であるA、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R^a、R^b、s、およびtに対して定義された通りである。

【0180】

式(V)の化合物を製造する方法は、当業者に公知であり、例えば、PCT出願の国際出願PCT/EP2009/067120号ならびに以下のPCT出願：国際公開第2009/003919号および同第2009/00389号に開示されている。

【0181】

したがって、本出願は、さらに、少なくとも1つのさらなる層として正孔に対するブロッキング層を含む有機発光ダイオードであって、当該正孔に対するブロッキング層が、一般式(V)の少なくとも1種の化合物を含む、有機発光ダイオードを提供する。

【0182】

好ましい実施形態において、本発明は、層(1)陽極、(2)正孔伝導体層、(3)発光層、(4)正孔/励起子に対するブロッキング層、(5)電子伝導体層、および(6)陰極、ならびに場合によりさらなる層、を含む本発明のOLEDであって、当該正孔/励起子に対するブロッキング層または当該発光層が、式(I)、(II)、または(III)の少なくとも1種の化合物を含む、OLEDに関する。加えて、当該OLEDは、さらなる好ましい実施形態において、概して陽極(1)と正孔伝導体層(2)との間に配置される正孔注入層(1a)を含む。正孔注入層に好適な材料は、当業者に公知である。

【0183】

本発明のOLEDの層(5)に好適な電子伝導体材料は、オキシノイド化合物、例えば、2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](TPBI)、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)、フェナントロリンをベースとする化合物、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)または4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DPA)、ならびにアゾール化合物、例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)および3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、8-ヒドロキシキノリノラトリチウム(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(BAlq)、1,3-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン(Bpy-OXD)、6,6'-ビス[5-(ピフェニル-4-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]-2,2'-ビピリジル(BP-OXD-Bpy)、4-(ナフタレン-1-イル)-3,5-ジフェニル-4H-1,2,4-トリアゾール(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-オキサジアゾール-5-イル]-9,9-ジメチルフル

10

20

30

40

50

オレン (B b y - F O X D)、1, 3 - ビス [2 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 5 - イル] ベンゼン (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)、にキレート化した金属を含む。層 (5) は、電子輸送を促進するため、ならびに、当該 O L E D の層の界面において励起子が失活するのを防ぐためのバッファ層もしくはバリア層として、機能し得る。層 (5) は、好ましくは、電子の移動度を向上させ、励起子の失活を低減する。好ましい実施形態において、B C P は、電子伝導体材料として使用される。原則として、当該電子伝導体層は、電子伝導体材料として、式 (I)、(I I)、または (I I I) の少なくとも 1 種の化合物を含み得る。

10

【 0 1 8 4 】

同様に、少なくとも一方の材料が電子伝導性である場合には、電子輸送 (電子伝導) 層において少なくとも 2 種の材料の混合物を使用することができる。好ましくは、そのような混合電子輸送層において、少なくとも 1 種のフェナントロリン化合物が使用される。より好ましくは、混合電子輸送層において、少なくとも 1 種のフェナントロリン化合物に加えて、アルカリ金属ヒドロキシキノリノレート錯体、例えば L i q が使用される。さらに、電子輸送層の電気的 n - ドーピングを生じる混合物を使用することもできる。n - ドーピングは、還元性材料を添加することによって達成される。これらの混合物は、例えば、前述の電子輸送材料と、アルカリ / アルカリ土類金属またはアルカリ / アルカリ土類金属塩、例えば、L i、C s、C a、S r、C s₂C O₃、アルカリ金属錯体、例えば、8 - ヒドロキシキノラトリチウム (L i q) との、ならびに Y、C e、S m、G d、T b、E r、T m、Y b、L i₃N、R b₂C O₃、フタル酸二カリウム、欧州特許出願公開第 1 7 8 6 0 5 0 号からの W (h p p)₄ との、あるいは欧州特許出願公開第 1 8 3 7 9 2 6 (B 1) 号に記載されているような化合物との混合物であってもよい。

20

【 0 1 8 5 】

したがって、本発明は、少なくとも一方の材料が電子を伝導性であるべき少なくとも 2 種の異なる材料を含む電子輸送層を含む本発明の O L E D にも関する。

30

【 0 1 8 6 】

好ましい実施形態において、本発明は、電子輸送層が少なくとも 1 種のフェナントロリン誘導体を含む本発明の O L E D に関する。

【 0 1 8 7 】

さらなる好ましい実施形態において、本発明は、電子輸送層が少なくとも 1 種のフェナントロリン誘導体と、少なくとも 1 種のアルカリ金属ヒドロキシキノラトリチウム錯体とを含む本発明の O L E D に関する。

【 0 1 8 8 】

さらなる好ましい実施形態において、本発明は、電子輸送層が少なくとも 1 種のフェナントロリン誘導体と、8 - ヒドロキシキノラトリチウムとを含む本発明の O L E D に関する。

40

【 0 1 8 9 】

正孔伝導体材料および電子伝導体材料として上記に言及された材料のうち、いくつかは複数の機能を充足し得る。例えば、いくつかの電子伝導性材料は、低い H O M O を有する場合、同時に正孔ブロッキング材料でもある。これらは、例えば、正孔 / 励起子に対するブロッキング層 (4) において使用することができる。しかしながら、同様に、層 (5) に正孔 / 励起子プロッカーとしての機能も担わせることで、層 (4) を省くことができる。

【 0 1 9 0 】

使用される材料の輸送特性を向上させるため、第一に層厚をさらに増し (ピンホール /

50

短絡の回避)、第二に動作電圧を最小にするため、電荷輸送層を電子的にドーピングすることもできる。p-ドーピングは、酸化性材料を添加することによって達成される。これらの混合物は、例えば、上記に言及した正孔輸送材料と、 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_x 、 ReO_3 、 V_2O_5 、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F_4 -TCNQ)、2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、ビス(テトラ-n-ブチルアンモニウム)テトラシアノジフェノキノジメタン、2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、1,1,1,1,1,2,1,2-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン、2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、ジシアノメチレン(1,3,4,5,7,8-ヘキサフルオロ-6H-ナフタレン-2-イリデン)マロノニトリル(F_6 -TNAP)、 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (Kahn et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(35), 12530-12531より)、ならびに、欧州特許出願公開第09153776.1号に言及されているようなキノン化合物との混合物であってもよい。

【0191】

電子伝導体材料は、例えば、アルカリ金属、例えば、リチウムを伴う Alq_3 によってドーピングすることができる。加えて、電子伝導体は、 Cs_2CO_3 などの塩によってドーピングすることができる。電子的ドーピングは、当業者に公知であり、例えば、W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., vol. 94, No. 1, July 1, 2003 (p-doped organic layers); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., vol. 82, No. 25, June 23, 2003およびPfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89-103に開示されている。例えば、正孔伝導体層は、カルベン錯体、例えば $\text{Ir}(\text{dppic})_3$ 以外に、 MoO_3 または WO_3 によってもドーピングすることができる。

【0192】

陰極(6)は、電子または負電荷キャリア導入の役割を果たす電極である。陰極に好適な材料は、ランタノイドおよびアクチノイド(例えば、サマリウム)を含む、元素周期表(旧IUPACバージョン)の、Ia族のアルカリ金属、例えば、Li、Cs、IIa族のアルカリ土類金属、例えば、カルシウム、バリウム、またはマグネシウム、IIb族の金属、からなる群より選択される。加えて、アルミニウムまたはインジウムなどの金属、ならびに言及されたすべての金属の組み合わせを使用することもできる。加えて、動作電圧を下げるために、リチウム含有有機金属化合物またはLiFを、有機層と陰極との間に適用することができる。

【0193】

本発明によるOLEDは、さらに、当業者に公知のさらなる層を含んでもよい。例えば、層(2)と発光層(3)との間に、正電荷の輸送を促進し、および/または層間において互いの層のバンドギャップを適合させる層を適用してもよい。あるいは、このさらなる層は、保護層として機能してもよい。負電荷の輸送を促進しおよび/または層間において互いの層のバンドギャップを適合させるために、同様の方式において発光層(3)と層(4)との間に追加の層が存在してもよい。あるいは、この層は、保護層として機能してもよい。

【0194】

好ましい実施形態において、本発明のOLEDは、層(1)~(6)に加えて、以下に言及されるさらなる層のうちの少なくとも1つを含む:

- 陽極(1)と正孔輸送層(2)との間の正孔注入層;
- 正孔輸送層(2)と発光層(3)との間の、電子に対するブロッキング層;
- 電子輸送層(5)と陰極(6)との間の電子注入層。

【0195】

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

10

20

【0196】

電子注入層のために選択される材料は、例えば、LiF、CsF、またはCs₂CO₃であり得る。原則として、電子注入層は、電子注入材料として式 (I)、(II)、または (III) の少なくとも1種の化合物を含み得る。

【0197】

当業者は、(例えば、電気化学的研究に基づいて) 好適な材料をどのように選択すべきか理解している。個々の層に好適な材料は、当業者に公知であり、例えば、国際公開第00/70655号に開示されている。

【0198】

加えて、電荷キャリア輸送の効率を上げるために、本発明のOLEDにおいて使用されるいくつかの層を表面処理することもできる。言及された各層に対する材料の選択は、好ましくは、高い効率および長い寿命を有するOLEDが得られるように決定される。

30

【0199】

本発明のOLEDは、当業者に公知の方法によって製造することができる。概して、本発明のOLEDは、個々の層を好適な基板上に連続して蒸着することによって製造される。好適な基板は、例えば、ガラス、無機半導体、またはポリマーフィルムである。蒸着のために、慣例の技術、例えば、熱蒸発、化学的気相成長法 (CVD)、物理的気相成長法 (PVD) を用いることができる。代替の方法において、好適な溶媒における溶液または分散液から、当業者に公知のコーティング技術を用いて、OLEDの有機層を塗工することができる。

40

【0200】

概して、様々な層は、以下の厚さを有する：陽極 (1) 50 ~ 500 nm、好ましくは100 ~ 200 nm、正孔伝導層 (2) 5 ~ 100 nm、好ましくは20 ~ 80 nm、発光層 (3) 1 ~ 100 nm、好ましくは10 ~ 80 nm、正孔/励起子に対するブロッキング層 (4) 2 ~ 100 nm、好ましくは5 ~ 50 nm、電子伝導層 (5) 5 ~ 100 nm、好ましくは20 ~ 80 nm、陰極 (6) 20 ~ 1000 nm、好ましくは30 ~ 500 nm。本発明のOLEDにおける正孔と電子の再結合領域の陰極に対する相対位置、したがって当該OLEDの発光スペクトルは、いくつかある因子の中でも特に、各層の相対的な厚さによって影響を受け得る。このことは、電子輸送層の厚さは、好ましくは、再結合領域の位置がダイオードの光学共振器特性に適合するように、したがって発光体の発光

50

波長に適合するように選択されるべきであるということを意味する。当該O L E Dにおける個々の層の層厚の比率は、使用される材料に応じて変わる。使用される任意のさらなる層の層厚は、当業者に公知である。電子伝導層および／または正孔伝導層が、それらが電氣的にドーピングされる場合に指定された層厚よりも厚い層厚を有することも可能である。

【0201】

当該O L E Dの少なくとも1つの層、好ましくは発光層において（好ましくは、マトリックス材料として）および／または正孔／励起子に対するブロッキング層において式（I）、（II）、または（III）の化合物を使用することにより、高い効率と低い使用電圧および動作電圧とを有するO L E Dが得られる。多くの場合、式（I）、（II）、または（III）の化合物を使用することによって得られるO L E Dは、さらに、長い寿命を有する。本発明のカルバゾール誘導体および本発明によるそれらの使用により、正孔および電子が伝導される。すなわち、それらはバイポーラである。これにより、良好な電荷キャリアバランスを確立することができ、良好な効率および寿命を達成することができる。当該O L E Dの効率は、O L E Dの他の層を最適化することによってさらに向上させることができる。例えば、CaまたはBaなどの高効率の陰極を、場合によりLiF、CsF、またはCs₂CO₃の中間層と組み合わせて使用することができる。同様に、成形された基板、ならびに動作電圧を低下させるまたは量子効率を向上させる新規の正孔輸送材料が、本発明のO L E Dにおいて使用可能である。その上、異なる層のエネルギーレベルを調節してエレクトロルミネッセンスを促進するために、さらなる層がO L E Dに存在していてもよい。

【0202】

当該O L E Dは、さらに、少なくとも1つの第二の発光層を備えていてもよい。当該O L E Dの発光全体は、少なくとも2つの発光層による発光から構成され得、ならびに白色光を含み得る。

【0203】

当該O L E Dは、エレクトロルミネッセンスが有用であるすべての機器において使用することができる。好適なデバイスは、好ましくは、定置型および可動型の画像表示装置および照明装置から選択される。定置型画像表示装置は、例えば、コンピュータの画像表示装置、テレビ、プリンタの画像表示装置、台所用電化製品、ならびに広告パネル、照明パネル、および情報パネルである。可動型画像表示装置は、例えば、携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、自動車、ならびにバスおよび電車の行先表示における画像表示装置である。本発明のO L E Dを使用可能なさらなる装置は、例えば、キーボード、衣類、家具、壁紙である。

【0204】

加えて、式（I）、（II）、または（III）の化合物は、逆の構造を有するO L E Dにおいても使用することができる。本発明に従って使用される式（I）、（II）、または（III）の化合物は、好ましくは、これらの逆構造のO L E Dにおいても正孔／励起子ブロッカー材料として使用される。逆構造O L E Dの構造およびそれらにおいて典型的に使用される材料は、当業者に公知である。

【0205】

加えて、本発明は、定置型画像表示装置、例えば、コンピュータの画像表示装置、テレビ、プリンタの画像表示装置、台所用電化製品、および広告パネル、照明、情報パネル、ならびに可動型画像表示装置、例えば、携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、自動車、バスおよび車両の目的地表示における画像表示装置；照明ユニット；キーボード；衣服；家具；壁紙など、からなる群より選択される、少なくとも1つの本発明の有機発光ダイオードまたは少なくとも1つの本発明の発光層を有するデバイスに関する。

【0206】

好ましい実施形態において、式（I）、（II）、および（III）の本発明のカルバ

10

20

30

40

50

ゾール誘導体および本発明によるそれらの使用は、白色OLEDにおいて、好ましくは、発光層におけるマトリックス材料として、またはブロッカー材料として用いることができる。以下の実施例セクションにおいて、対応する実施形態および実施例を、セクションCに提示する。

【0207】

以下の実施例で、本発明をさらに説明する。

【0208】

実施例

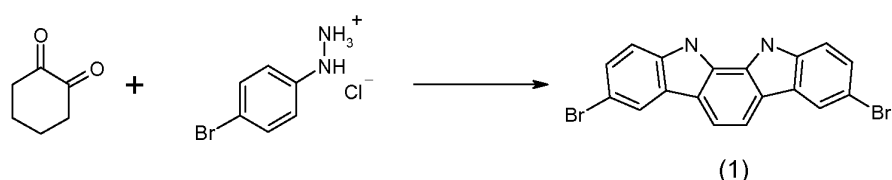
A インドロカルバゾール

合成例：

合成例 A 1：

3, 8 - ジブロモ - 11H, 12H - インドロ[2, 3 - a]カルバゾール (化合物 1 (フィッシャーインドール合成)) の合成

【化27】



【0209】

4 - ブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリド (99% ; 10.44 g、1 当量) を、無水エタノール (50 ml) 中における 1, 2 - シクロヘキサジオン (98% ; 5.4 g、1 当量) の溶液中に導入する。氷酢酸を 20 滴加えた後、当該混合物を室温で 1 時間、次いで 80 で 4 時間攪拌する。次いで、さらに 5.3 g の 99% 4 - ブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリドを当該反応物に加え、さらに 80 で 6 時間後、さらに 5.3 g の 99% 4 - ブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリドを加える。当該反応物を一晩攪拌する。22 時間後、当該混合物は粘性となり、150 ml の無水エタノールと、さらなる 3 g の 99% 4 - ブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリドとを加える。さらに 2 時間後、当該混合物を 80 で後処理する。このために、溶媒を蒸留除去する。当該残留物を、徐々にポリリン酸 (50 g) に導入し、120 に加熱して、1 時間攪拌する。当該反応生成物を、注意深く氷水に加え、2 M の NaOH で中和する。当該沈殿物をろ別し、蒸留水で洗浄する。当該残留物を減圧下で乾燥させる。氷酢酸中において再結晶させた後、5.8 g を得る。収率：29.7%。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, 400 MHz):

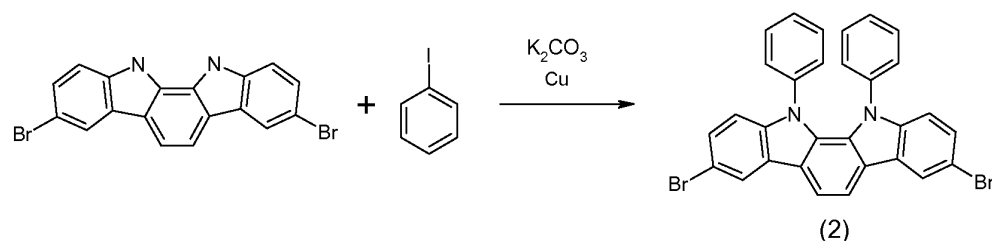
$\delta = 10.58$ (br s, 2H), 8.30 (s, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.54 (br, 2H), 7.45 (br, 2H).

【0210】

合成例 A 2：

3, 8 - ジブロモ - 11, 12 - ジフェニル - 11H, 12H - インドロ[2, 3 - a]カルバゾール (化合物 2) の合成

【化28】



10

20

30

40

50

【 0 2 1 1 】

化合物 1 (2 . 0 g、1 当量) を、ヨードベンゼン (9 8 % ; 3 0 g、8 当量)、炭酸カリウム (6 . 4 3 g、2 . 5 当量)、および銅粉末 (2 . 3 6 g、2 当量) と組み合わせ、1 4 5 に加熱する。当該反応物を 1 4 5 で 4 8 時間攪拌する。当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈し、ろ過し、洗浄する。当該ろ液を n - ヘキサンで希釈する。塩化メチレンをロータリーエバポレータにおいて蒸留除去する。沈殿した固体をろ過し、n - ヘキサンで洗浄する。残留物をヘキサン中において繰り返し沈殿させ、次いで、減圧下で一晩乾燥させる。最終質量は 5 . 1 2 g である (収率 4 8 . 6 %)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.29 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.08-7.15 (m, 8H), 6.72 (d, 4H).

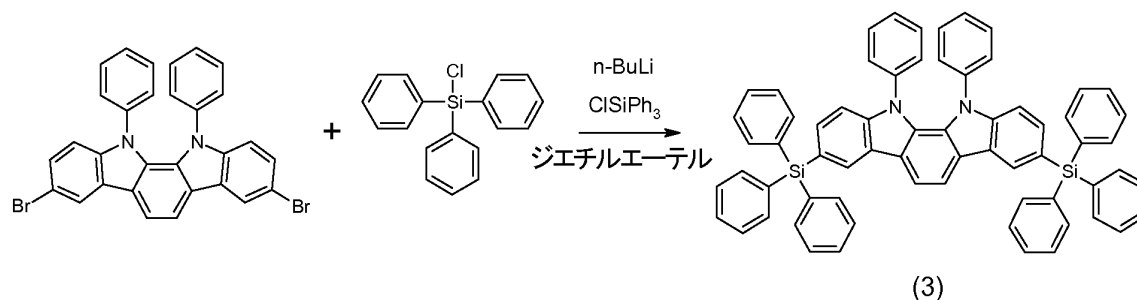
10

【 0 2 1 2 】

合成例 A 3 :

1 1 , 1 2 - ジフェニル - 3 , 8 - ビス (トリフェニルシリル) - 1 1 H , 1 2 H - インドロ [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 3) の合成

【 化 2 9 】



20

【 0 2 1 3 】

n - ブチルリチウム (ヘキサン中における 1 . 6 M、4 . 6 m l、2 . 1 当量) を、室温にて窒素で超乾燥ジエチルエーテル (5 5 m l) 中における化合物 2 (2 . 0 g、1 当量) の懸濁液にゆっくりと滴加し、当該混合物を室温でさらに 2 時間攪拌する。超乾燥ジエチルエーテル (2 0 m l) 中におけるクロロトリフェニルシラン (9 7 % ; 3 . 2 2 g、3 当量) の溶液を、当該反応物にゆっくりと滴加する。当該反応物を還流させながら一晩攪拌する。2 2 時間後、当該実験試料を室温まで冷却し、2 0 m l のメタノールを加える。当該反応物を塩化メチレンの入った分液漏斗に移し、蒸留水で洗浄する (5 0 m l で 3 回)。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮し、減圧下、6 5 にて乾燥させる。LC (SiO_2 、3 : 7 の CH_2Cl_2 / シクロヘキサン) により、1 . 1 2 g の化合物 3 (収率 3 6 . 7 %) を得る。

30

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.37 (s, 2H), 7.97 (s, 2H), 7.63 (d, 12H), 7.36-7.50 (m, 20H), 7.29 (d, 2H), 7.08-7.14 (m, 6H) 6.78 (d, 4H).

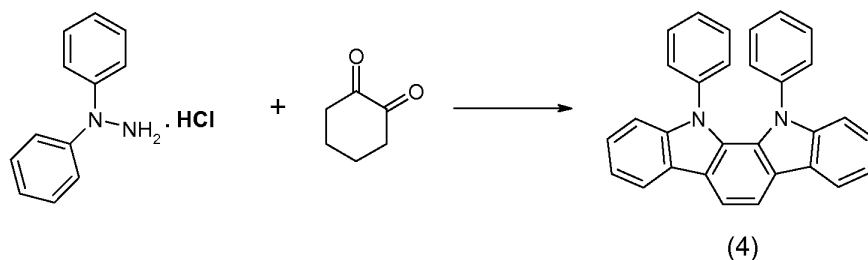
【 0 2 1 4 】

合成例 A 4 :

1 1 , 1 2 - ジフェニル - 1 1 H , 1 2 H - インドロ [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 4 (フィッシャーインドール合成)) の合成

40

【化 3 0】



【 0 2 1 5】

10

1, 2 - シクロヘキサジオン (98%; 5.0 g、1 当量) を酢酸 (100%; 30 ml) に溶解させる。それに 1, 1 - ジフェニルヒドラジンヒドロクロリド (98%; 19.68 g、2 当量) をゆっくりと加える。当該懸濁液を室温で一晩攪拌する。続いて、当該反応物を還流させながら 54 時間攪拌する。室温まで冷却した後、当該懸濁液を吸引ろ過によりろ別し、少量の酢酸で洗浄する。残留物を温蒸留水に懸濁させ、吸引ろ過し、中性になるまで洗浄する。当該固体を、減圧下で一晩乾燥させる。続いて、当該固体をトルエン (300 ml) に溶解させ、Pd/C (10%; 2 g) を加え、当該混合物を還流させながら一晩攪拌する。当該溶液をセライト (最高標準) によりろ過し、トルエンおよび塩化メチレンで洗浄する。透明な当該溶液を濃縮し、残留物を減圧下、100℃にて乾燥させる。これにより、5.11 g の化合物 4、収率 57.2%、を得る。

20

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.17 (d, 2H), 8.12 (s, 2H), 7.24-7.30 (m, 6H), 7.07-7.14 (m, 6H), 6.76 (d, 4H).

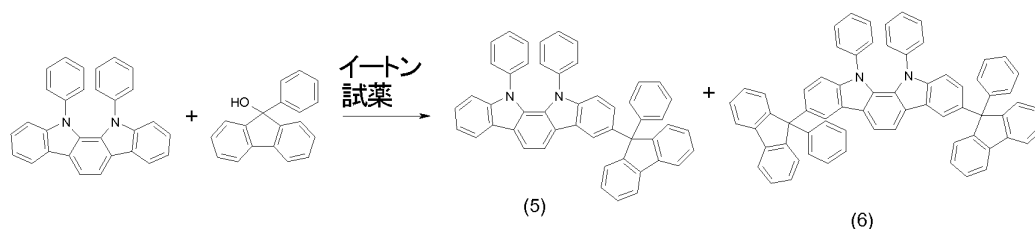
【 0 2 1 6】

合成例 A 5:

11, 12 - ジフェニル - 3 - (9 - フェニル - 9H - フルオレン - 9 - イル) - 11H, 12H - インドロ[2, 3-a]カルバゾール (化合物 5) および 11, 12 - ジフェニル - 3, 8 - ビス(9 - フェニル - 9H - フルオレン - 9 - イル) - 11H, 12H - インドロ[2, 3-a]カルバゾール (化合物 6; *Organic Letters* 2006, vol. 8, No. 13, 2799 - 2802) の合成

30

【化 3 1】



【 0 2 1 7】

窒素下において、最初に、化合物 4 (2.76 g、1 当量) および 9 - フェニル - 9 - フルオレノール (99%; 1.76 g、1 当量) を、乾燥塩化メチレン (90 ml) に入れる。イートン試薬 (0.43 ml) を、この混合物にゆっくりと滴加し、室温で 8 時間攪拌する。次いで、溶媒を蒸留除去する。ダブル LC (SiO_2 ; 91:9 のシクロヘキサン/塩化メチレン) により、1.73 g の化合物 5 (収率 39.7%) および 1.49 g の化合物 6 (収率 25%) を得る。

40

^1H NMR 化合物 5 (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.15 (s, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.92 (2x d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.36 (dd, 2H), 7.19-7.32 (m, 11H), 7.15 (d, 1H), 7.02-7.10 (m, 6H), 6.72 (dd, 4H)

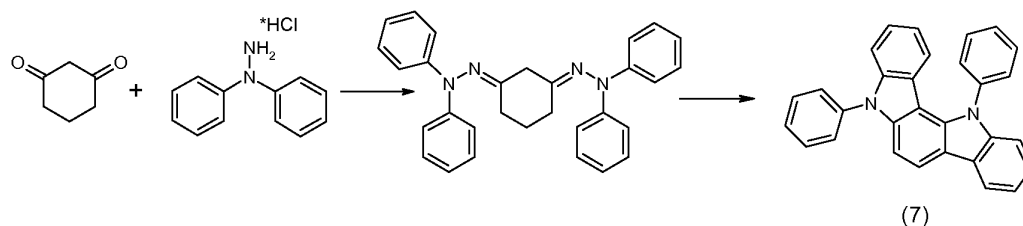
^1H NMR 化合物 6 (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 7.88 (s, 2H), 7.80 (s+d, 6H), 7.44 (d, 4H), 7.37 (dd, 4H), 7.20-7.28 (m, 14H), 7.01-7.17 (m, 10H), 6.67 (d, 4H)

【 0 2 1 8 】

合成例 A 6 :

7, 12 - ジフェニル - 7 H, 12 H - インドロ [3, 2 - a] カルバゾール (化合物 7 (フィッシャーインドール合成)) の合成

【 化 3 2 】



【 0 2 1 9 】

1, 1 - ジフェニルヒドラジンヒドロクロリド (98% ; 19.7 g、2 当量) を、1, 3 - シクロヘキサジオン (98% ; 5.0 g、1 当量) および氷酢酸 (50 ml) の溶液中に導入する。当該懸濁液を徐々に加熱して還流させ、48 時間撹拌する。さらに 1, 1 - ジフェニルヒドラジンヒドロクロリド (98% ; 15.0 g、1.5 当量) を加え、当該混合物を還流させながらさらに 24 時間撹拌する。当該混合物を冷却し、塩化メチレンで希釈し、分液漏斗に移す。当該有機相を蒸留水で 3 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮する。減圧下において一晚乾燥させた後、当該残留物をトルエン (250 ml) に溶解させ、Pd/C (2 g) を加える。当該懸濁液を還流させながら 48 時間撹拌する。次いで、当該混合物を冷却し、セルライトによりろ過し、トルエンおよび塩化メチレンで洗浄し、濃縮し、減圧下で乾燥させる。LC (SiC_2 、94 : 6 のヘキサン / ジクロロメタン) により、1.45 g の化合物 7 (収率 : 8.1%) を得る。

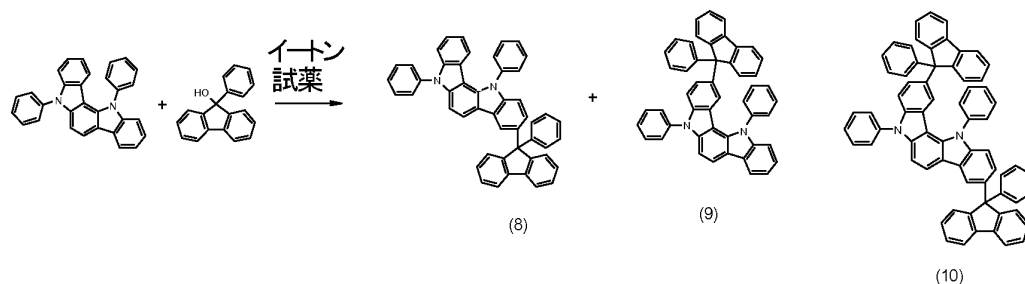
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.15 (2xd, 2H), 7.5-7.7 (m, 10H), 7.25-7.35 (m, 5H), 7.20 (t, 1H), 6.75 (t, 1H), 5.95 (d, 1H)

【 0 2 2 0 】

合成例 A 7 :

7, 12 - ジフェニル - 3 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) - 7 H, 12 H - インドロ [3, 2 - a] カルバゾール (化合物 8)、7, 12 - ジフェニル - 10 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) - 7 H, 12 H - インドロ [3, 2 - a] カルバゾール (化合物 9)、および 7, 12 - ジフェニル - 3, 10 - ビス (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) - 7 H, 12 H - インドロ [3, 2 - a] カルバゾール (化合物 10 ; *Organic Letters* 2006, Vol. 8, No. 13, 2799 - 2802) の合成

【化 3 3】



【 0 2 2 1】

10

窒素下において、最初に、化合物 7 (1 . 4 1 g、1 当量) および 9 - フェニル - 9 - フルオレノール (9 9 % ; 0 . 9 0 g、1 当量) を、乾燥塩化メチレン (9 0 m l) に入れる。イトン試薬 (0 . 2 2 m l) を、この混合物にゆっくりと滴加し、室温で一晩攪拌する。次いで、溶媒を蒸留除去する。ダブル LC (SiO_2 ; 6 6 : 3 4 の *n* - ヘキサン / 塩化メチレン) により、1 . 0 g の化合物 8 + 9 (混合物において ; 収率 4 9 . 5 %) および 0 . 7 g の化合物 1 0 (収率 2 2 . 8 %) を得る。

化合物 8+9 : MALDI-MS: m/z = 648.23.

^1H NMR 化合物 10 (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 7.93 (d, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.82 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.47-7.54 (m, 5H), 7.03-7.40 (m, 30H), 6.73 (d, 1H)

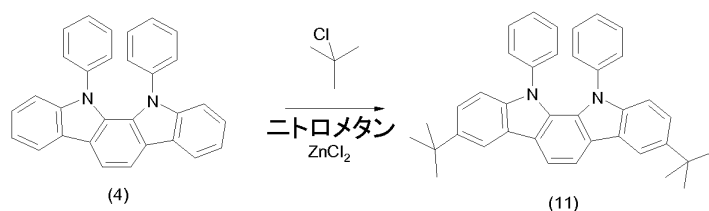
20

【 0 2 2 2】

合成例 A 8 :

3 , 8 - ジ - *tert* - ブチル - 1 1 , 1 2 - ジフェニル - 1 1 H , 1 2 H - インドロ [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 1 1 ; フリーデル - クラフツ反応) の合成

【化 3 4】



30

【 0 2 2 3】

窒素下において、最初に、化合物 4 (1 . 0 g、1 当量) および塩化亜鉛 (1 . 0 g、3 当量) をニトロメタン (5 0 m l) に入れる。それに 2 - クロロ - 2 - メチルプロパン (9 9 % ; 3 当量) を滴加する。当該反応物を室温で一晩攪拌する。翌日、塩化メチレンを当該懸濁液に加え、分液漏斗に移す。有機相を 2 5 m l の蒸留水で 3 回洗浄する。硫酸ナトリウムで乾燥させた後、当該溶液を濃縮する。ダブル LC (SiO_2 ; 9 : 1 のシクロヘキサン / 塩化メチレン) により、0 . 8 5 g の生成物 (収率 6 6 . 6 %) を得る。

40

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.18 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.06-7.12 (m, 6H), 6.74 (d, 4H), 1.43 (s, 18H)

【 0 2 2 4】

ガラス転移温度 (T_g) の比較 :

【表 1】

化合物	Tg (°C)
4	84
7	72
3	154
5	171
6	225
8+9	143
10	226
11	147

10

【0225】

ダイオードの実施例

実施例 A 1 :

3, 8 - ジ - tert - ブチル - 11, 12 - ジフェニル - 11H, 12H - インドロ
[2, 3 - a] カルバゾール (化合物 11) を含む OLED の製造

陽極として使用される ITO 基板を、超音波槽において、最初に、LCD 製造用の市販
の洗浄剤 (Deconex (登録商標) 20NS、および 25ORGAN - ACID (登録商標) 中和剤) により、次いで、アセトン / イソプロパノール混合物中において清浄
化する。任意の可能な有機残留物を排除するために、基板を、さらに 25 分間、オゾンオ
ープン中において連続オゾン流に晒す。この処理は、ITO の正孔注入特性も向上させる
。次に、Plexcore の AJ20 - 1000 正孔注入層を、溶液からスピンコーティ
ングする (約 40 nm)。

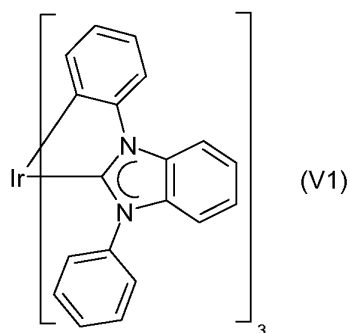
20

【0226】

その後、下記において指定される有機材料を、当該清浄化された基板に、蒸着により、
約 10^{-8} mbar において、およそ 0.5 ~ 5 nm / 分の速度で被着させる。正孔伝導体
および励起子プロッカーとして、Ir (dpbic)₃ (V1) を、45 m の厚さで、当
該基板上に被着させ、この場合、当該層の最初の 35 nm は、伝導性を向上させるために
MoO_x (約 50 %) がドーピングされている。

30

【化 35】



40

Ir (dpbic)₃

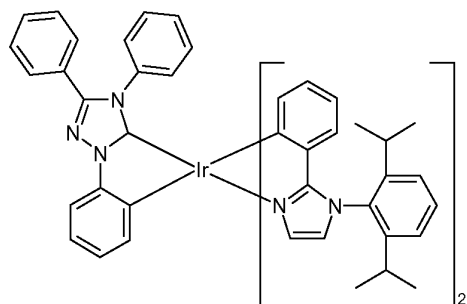
【0227】

(製造においては、国際公開第 2005 / 019373 号出願における Ir 錯体 (7)
を参照されたい)

【0228】

続いて、20 質量 % の化合物 (Em1 - i) :

【化 3 6】



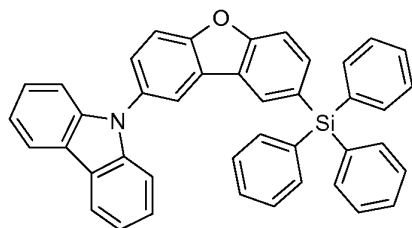
10

(化合物 E m 1 - i およびその製造方法は、米国特許仮出願第 6 1 / 2 5 5 , 4 9 9 号に開示されている) と 8 0 質量% の化合物 1 1 との混合物を、蒸着により 4 0 n m の厚さにて被着させ、この場合、前者の化合物は発光体材料として機能し、後者はマトリックス材料として機能する。

【 0 2 2 9 】

続いて、励起子および正孔ブロックとして、材料 1 2 (P C T 出願第 P C T / E P 2 0 0 9 / 0 6 7 1 2 0 号に記載されている) を、蒸着により 5 n m の厚さで被着させる。

【化 3 7】



12

20

【 0 2 3 0 】

次に、電子輸送体として、1 2 (2 0 %) と B C P (2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン、8 0 %) との混合物を、蒸着により厚さ 4 0 n m で被着させ、続いて 1 . 0 n m 厚の L i F 層、最後に 1 0 0 n m 厚の A l 電極を被着させる。すべての構成要素を、不活性窒素雰囲気下、ガラスカバーで接合する。

30

【 0 2 3 1 】

当該 O L E D の特徴を明らかにするため、様々な電流および電圧において、エレクトロルミネッセンススペクトルを記録する。加えて、放出された光出力との組み合わせにおいて、電流 - 電圧特性を測定する。当該光出力は、光度計を用いて較正することにより、光度測定パラメータに変換することができる。

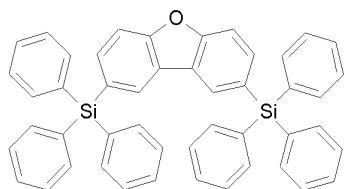
【 0 2 3 2 】

実施例 A 2 :

使用されるマトリックス材料が、化合物 1 1 の代わりに化合物 3 であることを除き、実施例 A 1 と同様に実施する。使用される正孔 / 励起子ブロックは、1 2 の代わりに、1 0 n m の以下の化合物である。

40

【化 3 8】



使用される電子伝導体は、2 0 n m の B C P である。

【 0 2 3 3 】

50

実施例 A 3 :

使用されるマトリックス材料が、化合物 1 1 の代わりに化合物 5であることを除き、実施例 A 1 と同様に実施する。使用される発光体は、異性体 E m 1 - s である。当該化合物 E m 1 - s およびその製造方法は、米国特許仮出願第 6 1 / 2 5 5 , 4 9 9 号に開示されている。

【表 2】

ダイオードの実施例	本発明の化合物	300 cd/m ² での電圧 (V)	300 cd/m ² での電流効率 (cd/A)	300 cd/m ² でのEQE (%)
A1	11	5.0	25	11
A2	3	6.2	19	8.0
A3	5	4.9	13	5.6

10

20

【 0 2 3 4 】

実施例 A 4 :

使用される正孔伝導体および励起子ブロッカーが、1 r (d p b i c)₃ (V 1) の代わりに化合物 5 であることを除き、実施例 A 3 と同様に実施する。

【 0 2 3 5 】

実施例 A 5 :

発光層として化合物 5 (3 0 %) の混合物を使用することを除き、実施例 A 3 と同様に実施する。

【 0 2 3 6 】

実施例 A 6

陽極として使用される I T O 基板を、超音波槽において、最初に、LCD 製造用の市販の洗浄剤 (D e c o n e x (登録商標) 2 0 N S、および 2 5 O R G A N - A C I D (登録商標) 中和剤) により、次いで、アセトン / イソプロパノール混合物中において清浄化する。任意の可能な有機残留物を排除するために、基板を、さらに 2 5 分間、オゾンオープン中において連続オゾン流に晒す。この処理は、I T O の正孔注入特性も向上させる。次に、P l e x c o r e の A J 2 0 - 1 0 0 0 正孔注入層を、溶液からスピンコーティングする。

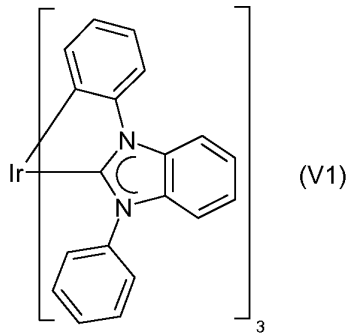
30

【 0 2 3 7 】

正孔注入層の後、下記において指定される有機材料を、清浄化された基板に、蒸着により、約 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ m b a r において、およそ 0 . 5 ~ 5 n m / 分の速度で被着させる。正孔伝導体および励起子ブロッカーとして、1 r (d p b i c)₃ (V 1) を、4 5 n m の厚さで当該基板上に被着させ、この場合、当該層の最初の 3 5 n m は、伝導性を向上させるために 1 0 質量 % の M o O_x がドーピングされている。

40

【化 3 9】



10

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

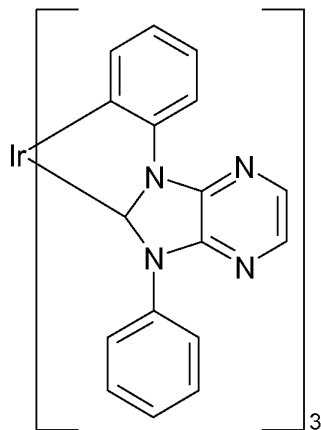
【 0 2 3 8】

(製造においては、国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 号出願における Ir 錯体 (7) を参照されたい)

【 0 2 3 9】

続いて、20 質量%の以下の発光体材料：

【化 4 0】



20

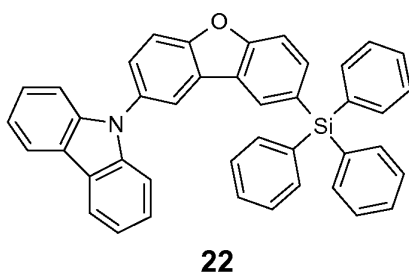
30

と、80 質量%の化合物 11 との混合物を、蒸着により、それぞれ 20 nm (実施形態 A 6 . 1) および 40 nm (実施形態 A 6 . 2) の厚さで被着させ、この場合、後者の化合物は、マトリックス材料として機能する。

【 0 2 4 0】

続いて、励起子および正孔ブロッカーとして、材料 22 (PCT 出願第 PCT / EP 2 0 0 9 / 0 6 7 1 2 0 号に記載されている) を、蒸着により 10 nm の厚さで被着させる。

【化 4 1】



40

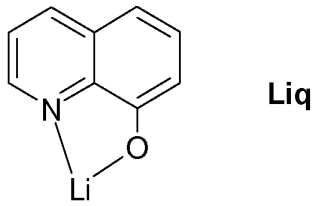
【 0 2 4 1】

次に、電子輸送体として、材料 22 (20 質量%) および BCP (2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、80 質量%) の混合物を、蒸着により、厚さ 20 nm で被着させ、続いて 0.7 nm 厚の LiF 層、最後に 100 nm 厚の A

50

1 電極を被着させる。すべての構成要素を、不活性窒素雰囲気下、ガラスカバーで接合する。

【化 4 2】



【 0 2 4 2 】

10

当該 O L E D の特徴を明らかにするため、エレクトロルミネッセンススペクトルを記録する。

【 0 2 4 3 】

以下のデータは、白色 O L E D の実施形態 C 8 . 1 および C 8 . 2 の両方から得たものである。

【表 3】

実施例	CIE
A6.1 (20nm EML)	0.16 / 0.26
A6.2 (40nm EML)	0.16 / 0.24

20

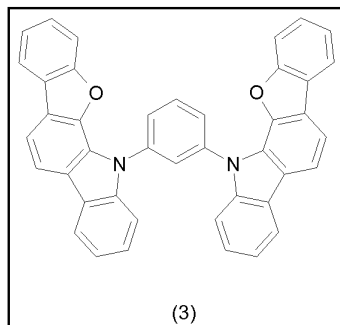
【 0 2 4 4 】

B ベンゾフラニルカルバゾールおよびベンゾチオフェニルカルバゾール

合成例：

第一比較例：

【化 4 3】



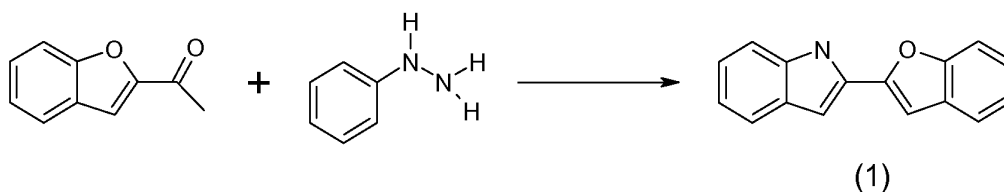
30

【 0 2 4 5 】

合成例 B 1：2 - ベンゾフラン - 2 - イル - 1 H - インドール（化合物 1）の合成

【化 4 4】

40



【 0 2 4 6 】

フェニルヒドラジン（97%；6.3 ml、1当量）を、エタノール（25 ml）中における 2 - アセチルベンゾフラン（10 g、1当量）の溶液に導入する。氷酢酸を 20 滴加えた後、当該混合物を 80 で 1 時間攪拌する。続いて、溶媒を蒸留除去する。残留物

50

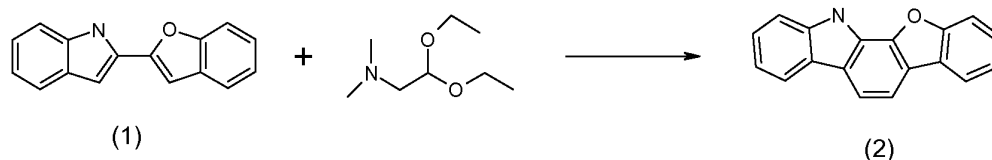
を、徐々にポリリン酸（100 g）に導入し、120 に加熱し、1時間攪拌する。当該反応生成物を、注意深く氷水に加え、2 MのNaOHで中和する。当該沈殿物をろ別し、蒸留水で洗浄する。当該残留物を減圧下で乾燥させる。酢酸エチル/n-ヘキサン中において再結晶させ、7.0 gを得る。収率：48%。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

δ = 8.62 (br s, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.27-7.19 (m, 3H), 7.12 (t, 1H), 6.96 (s, 2H)

【0247】

合成例 B2：12H-ベンゾフラニル[2,3-a]カルバゾール（化合物2）の合成
【化45】



【0248】

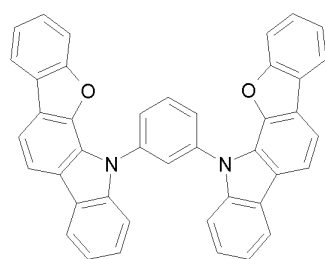
化合物1（2.0 g、1当量）を酢酸（90 ml）に加え、加熱して還流させる。（ジメチルアミノ）アセトアルデヒドジエチルアセタール（95%；14.6 g、10当量）を、当該溶液に分割して滴加する。当該反応物を、反応剤が存在しなくなるまで還流させながら攪拌する。続いて、フラスコの内容物を、室温において CH_2Cl_2 で希釈し、分液漏斗において蒸留水およびNaCl（飽和）により洗浄する。有機相を、 Na_2SO_4 で乾燥させ、濃縮する。LC（ SiO_2 、15：85の CH_2Cl_2 /n-ヘキサ）により、生成物2（0.85 g、収率39%）を得る。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.68 (br s, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.06 (dd, 2H), 7.83 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.47 (dd, 2H), 7.41 (dd, 1H), 7.30 (dd, 1H).

【0249】

合成例 B3：1,3-ビス（12-（12H-ベンゾフラニル[2,3-a]）カルバゾリル）ベンゼン（化合物3）の合成

【化46】



(3)

【0250】

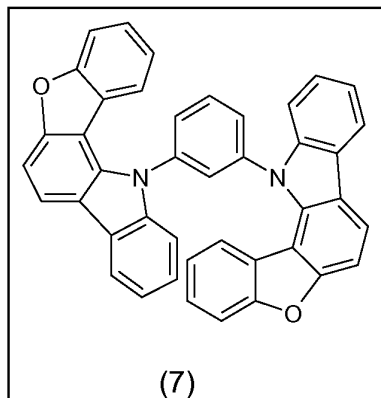
n-トリデカン（5 ml）中における化合物2（1.95 g、7.6ミリモル）、1,3-ジヨードベンゼン（98%；1.28 g、3.8ミリモル）、炭酸カリウム（2.63 g、19ミリモル）、および銅粉末（0.19 g、3ミリモル）の懸濁液を、185 に加熱し、72時間攪拌する。当該混合物を、室温まで冷却し、n-ヘプタンで希釈し、ろ過し、n-ヘプタンで洗浄する。当該残留物を、温蒸留水で洗浄して塩を除去し、減圧下、65 にて乾燥させる。 CH_2Cl_2 /n-ヘキサン（15%の CH_2Cl_2 ）中において二回再結晶させた後、1.3 gの生成物を得た。収率：68%。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.20 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 8.04-8.06 (m, 3H), 7.92-7.93 (m, 3H), 7.89 (d, 2H), 7.80 (d, 2H) 7.46-7.32 (m, 10H).

【 0 2 5 1 】

第二比較例

【 化 4 7 】



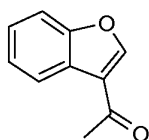
10

【 0 2 5 2 】

合成例 B 4 : 1 - ベンゾフラン - 3 - イルエタノン (化合物 4) の合成

20

【 化 4 8 】



(4)

(文献 : S y n t h e s i s , 1 9 8 0 , 2 8 6)

テクニカルグレードの 2 - メトキシフェニルアセトン (1 3 . 1 4 g 、 1 当量) および N , N - ジメチルホルムアミドジエチルアセタール (2 8 . 0 9 g 、 2 . 4 当量) を D M F (8 m l) に加え、当該混合物を 8 0 ℃ に加熱する。当該反応物を 8 0 ℃ で 2 4 時間攪拌する。次いで、D M F を蒸留除去し、得られたオイルを減圧下、6 5 ℃ にて乾燥させる。収量 : 1 8 . 5 g 。

30

【 0 2 5 3 】

当該乾燥残留物を無水塩化メチレンに溶解させ、0 ℃ まで冷却する。塩化メチレン (1 0 0 m l) 中における三臭化ホウ素 (2 0 0 m l) の溶液を注意深く滴加し、当該混合物を 1 時間攪拌する。窒素をフラスコに吹き込み、反応生成物をゆっくりと氷 / N a H C O ₃ 溶液に滴下する。当該懸濁液を一晩攪拌する。得られた溶液を、分液漏斗において塩化メチレンで抽出する。得られた有機相を蒸留水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させる。当該溶液を濃縮した後、残留物を減圧下で乾燥させる。最終質量 1 0 . 3 7 g および粗収率 8 1 % において生成物を得る。

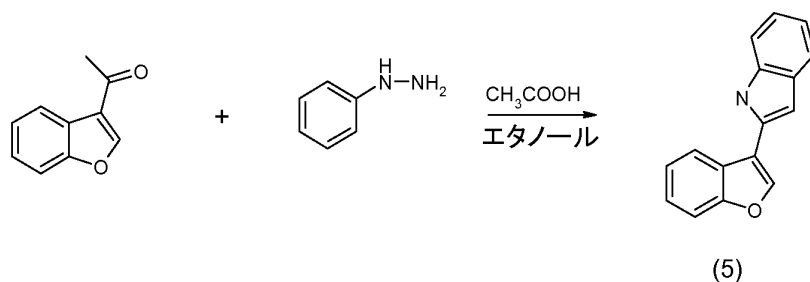
40

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.25 (s, 1H), 8.19 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.35-7.38 (m, 2H), 2.51 (s, 3H).

【 0 2 5 4 】

合成例 B 5 : 2 - ベンゾフラン - 3 - イル - 1 H - インドール (化合物 5) の合成

【化 4 9】



【 0 2 5 5 】

10

フェニルヒドラジン（97%；3.5 g、1当量）を、無水エタノール（40 ml）中における化合物 4（5 g、1当量）の溶液に導入する。氷酢酸を20滴加えた後、当該混合物を室温で8時間攪拌する。続いて、当該混合物を蒸留水に加え、分液漏斗に移す。有機相を塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させる。減圧下、65℃にて濃縮した後、一晚乾燥させる。得られた4.76 gの生成物を、ポリリン酸（40 g）にゆっくりと導入し、120℃に加熱し、1時間攪拌する。反応生成物を、注意深く氷水に加え、NaOH（w = 50%）で中和する。沈殿物をろ別し、蒸留水で洗浄する。残留物を減圧下で乾燥させる。LC（SiO₂；4：1のシクロヘキサン／塩化メチレン）により、2.8 g（収率38.5%）を得る。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.42 (br s, 1H), 7.97 (m, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.37-7.46 (m, 3H), 7.21 (dd, 1H), 7.13 (dd, 1H), 6.90 (s, 1H).

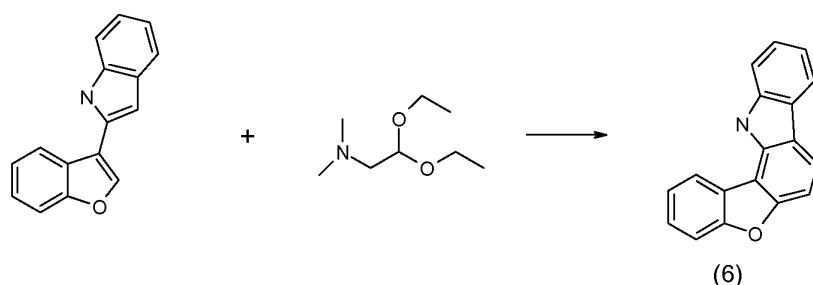
20

【 0 2 5 6 】

合成例 B 6：

1,2-H-ベンゾフラニル[3,2-a]カルバゾール（化合物 6）の合成

【化 5 0】



30

【 0 2 5 7 】

化合物 5（2.8 g、1当量）を酢酸（30 ml）に加え、加熱して還流させる。（ジメチルアミノ）アセトアルデヒドジエチルアセタール（95%；20.3 g、10当量）を、当該溶液に分割して滴加する。当該反応物を還流させながら一晚攪拌する。次いで、さらなる（ジメチルアミノ）アセトアルデヒドジエチルアセタール（95%；2.0 g）を加え、3時間後、さらに還流させながら攪拌する。続いて、フラスコの内容物を、室温においてCH₂Cl₂で希釈し、分液漏斗において蒸留水およびNaCl（飽和）により洗浄する。有機相を、Na₂SO₄で乾燥させ、濃縮する。LC（SiO₂、15：85の酢酸エチル／シクロヘキサン）により、生成物 6（1.92 g、収率62.2%）を得る。

40

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.88 (br s, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.12 (d, 2H), 7.66 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.42-7.53 (m, 4H), 7.31 (dd, 1H).

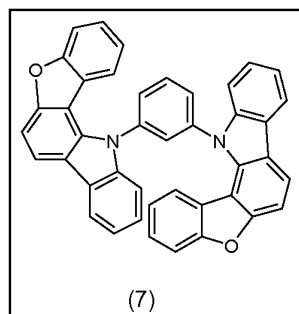
【 0 2 5 8 】

合成例 B 7：

1,3-ビス（1,2-（1,2-H-ベンゾフラニル[3,2-a]）カルバゾリル）ベンゼン（化合物 7）の合成

50

【化 5 1】



10

【 0 2 5 9 】

n - トリデカン (3 m l) 中における化合物 6 (1 . 7 0 g 、 6 . 6 ミリモル) 、 1 , 3 - ジヨードベンゼン (9 8 % ; 1 . 1 1 g 、 3 . 3 ミリモル) 、 炭酸カリウム (2 . 2 8 g 、 1 7 ミリモル) 、 および銅粉末 (0 . 1 7 g 、 2 . 6 ミリモル) の懸濁液を、 1 4 5 に加熱し、 4 8 時間攪拌する。当該化合物 6 (0 . 5 g) を加え、反応温度を 1 8 5 に上げ、当該混合物をさらに 2 4 時間攪拌する。当該混合物を室温まで冷却し、n - ヘプタンで希釈し、ろ過し、n - ヘプタンで洗浄する。当該残留物を、温蒸留水で洗浄して塩を除去し、減圧下、 6 5 にて乾燥させる。LC (Si O₂、 1 : 4 の塩化メチレン / シクロヘキサン) により、生成物 7 (0 . 8 9 g 、 収率 4 8 %) を得る。

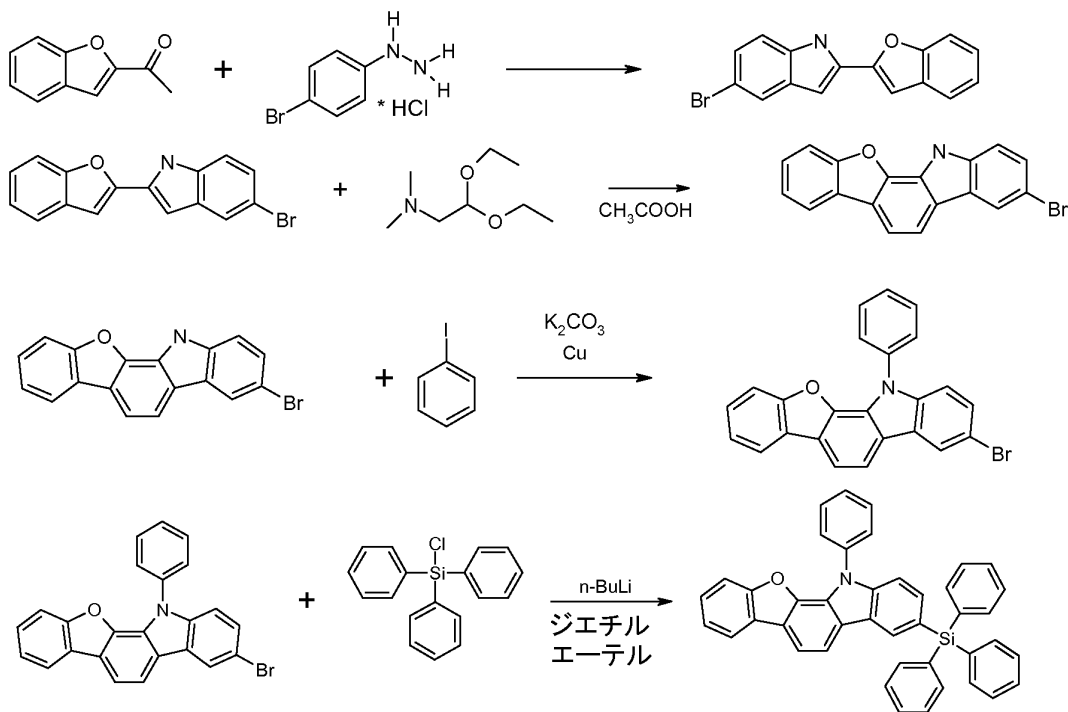
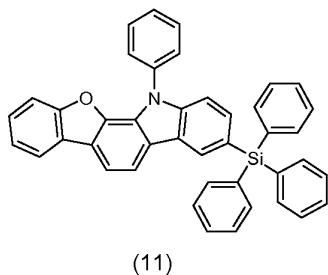
¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.21 (d, 2H), 8.12 (d, 2H), 7.97-8.07 (m, 3H), 7.75 (s, 1H), 7.58 (dd, 4H), 7.40 (d, 2H) 7.35 (d, 2H), 7.25-7.32 (m, 4H), 7.12 (dd, 2H), 6.23 (d, 2H).

20

【 0 2 6 0 】

本発明の第一実施例：

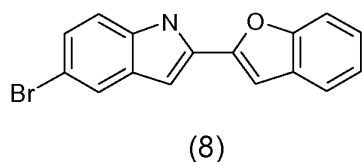
【化 5 2】



【 0 2 6 1】

合成例 B 8 : 2 - ベンゾフラン - 2 - イル - 5 - ブロモ - 1 H - インドール (化合物 8) の合成

【化 5 3】



【 0 2 6 2】

最初に、2 - アセチルベンゾフラン (10 g、1 当量) を無水エタノール (80 m l) に入れ、当該混合物を 30 分間攪拌する。次いで、4 - ブロモフェニルヒドラジンヒドロクロリド (9.9 % ; 14.1 g、1 当量) を導入し、30 滴の氷酢酸を加える。当該混合物を室温で 3 時間攪拌し、80 で一晩攪拌する。蒸留水を当該残留物に加え、中和する。次いで、当該混合物を、分液漏斗において塩化メチレンと一緒に振って抽出する。有機相を乾燥させ、濃縮し、減圧下において乾燥させる。

【 0 2 6 3】

黒色の残留物を 2 L のフラスコにおいてポリリン酸 (80 g) に導入し、徐々に 120 まで加熱し、さらに 1 時間攪拌する。次いで、300 m l の蒸留水をゆっくりと加え、当該混合物を一晩攪拌する。当該懸濁液を 50 % の NaOH で中和し、ろ過し、残留物を蒸留水で洗浄する。減圧下で乾燥させた後、13 g の生成物を得る。

【 0 2 6 4 】

LC (SiO₂, 3 : 7 のジクロロメタン / n - ヘキサン) により、生成物 8 (1 . 7 g、収率 8 . 6 %) を得る。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.85 (br s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.25-7.36 (m, 4H), 7.07 (s, 1H), 6.94 (s, 1H)

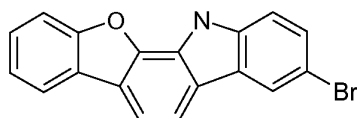
【 0 2 6 5 】

合成例 B 9 :

3 - ブロモ - 1 2 H - ベンゾフラニル [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 9) の合成

【 化 5 4 】

10



(9)

【 0 2 6 6 】

窒素下において、最初に、化合物 8 (1 . 3 g、1 当量) を入れ、加熱して還流させながら、酢酸 (5 5 m l) に溶解させる。次いで、当該溶液に 1 . 5 時間以内に (ジメチルアミノ) アセトアルデヒドジエチルアセタール (9 5 % ; 7 . 1 g、1 0 当量) を滴加し、当該混合物を還流させながらさらに 7 時間攪拌する。それを室温で一晩攪拌する。翌日、当該混合物を再び加熱して還流させ、さらなる 2 g の (ジメチルアミノ) アセトアルデヒドジエチルアセタールを滴加する。6 時間還流させた後、さらなる 4 g の (ジメチルアミノ) アセトアルデヒドジエチルアセタールを滴加し、さらに 7 . 5 時間攪拌する。当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈する。分液漏斗において蒸留水で洗浄し、次いで、飽和 NaCl で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮する。LC (C 1 8 - SiO₂、アセトニトリル) により、0 . 3 3 g の生成物 (収率 2 4 %) を得る。

20

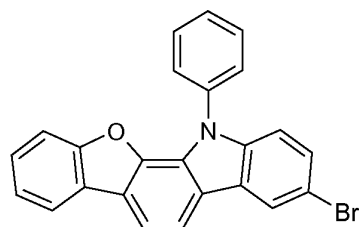
¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.7 (br s, 1H), 8.15 (d, 2H), 8.06 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.60 (m, 3H), 7.48 (dd, 1H), 7.32 (dd, 1H).

30

【 0 2 6 7 】

合成例 B 1 0 : 3 - ブロモ - 1 2 - フェニル - 1 2 H - ベンゾフラニル [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 1 0) の合成

【 化 5 5 】



(10)

40

【 0 2 6 8 】

窒素向流下において、化合物 9 (0 . 4 6 g、1 当量) を、ヨードベンゼン (9 8 % ; 1 . 7 5 g、6 当量)、炭酸カリウム (0 . 4 8 g、2 . 5 当量)、および銅粉末 (2 0 m g、0 . 2 当量) と一緒にフラスコに加える。当該懸濁液を、攪拌しながら 1 8 5 に加熱し、一晩攪拌する。翌日、当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈する。懸濁液を吸引ろ過し、固体を塩化メチレンで洗浄する。次いで、n - ヘプタンを当該ろ液

50

に加え、存在する塩化メチレンをロータリーエバポレータで蒸留除去する。得られた懸濁液を吸引ろ過し、固体をn-ヘプタンで洗浄する。ろ液を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィによって精製する。これにより、0.57gの生成物(収率100%)を得る。

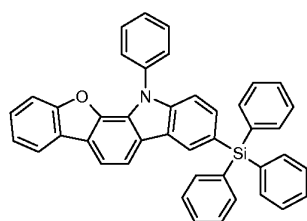
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.33 (s, 1H), 8.09 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.67-7.68 (m, 4H), 7.60 (m, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.33-7.45 (m, 4H).

【0269】

合成例 B 1 1 :

12-フェニル-3-トリフェニルシリル-12H-ベンゾフラン[2,3-a]カルバゾール(化合物11)の合成

【化56】



(11)

【0270】

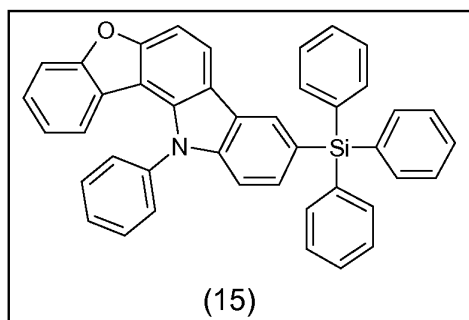
窒素下において、n-ブチリチウム(ヘキサン中における1.6M、0.5ml、1.1当量)を、乾燥ジエチルエーテル(25ml)中における化合物10(320mg、1当量)およびクロロトリフェニルシラン(97%; 237mg、1当量)の懸濁液に室温にてゆっくりと滴加し、当該混合物を、室温で撹拌する。続いて、飽和 NH_4Cl 溶液(10ml)を当該けん濁液に加え、当該混合物を30分間撹拌する。塩化メチレンを当該懸濁液に加え、結果として得られるエマルションを分液漏斗で分離する。有機相を水で洗浄し(50mlで3回)、 Na_2SO_4 で乾燥させ、濃縮する。LC(SiO_2 , 1:3の CH_2Cl_2 /シクロヘキサン)により、0.20gの生成物(収率43.4%)を得る。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.42 (s, 1H), 8.01 (dd, 2H), 7.83 (d, 1H), 7.54-7.72 (m, 12H), 7.32-7.51 (m, 13H).

【0271】

本発明の第二実施例 :

【化57】



(15)

【0272】

合成例 B 1 2 : 2-ベンゾフラン-3-イル-5-ブロモ-1H-インドール(化合物12)の合成

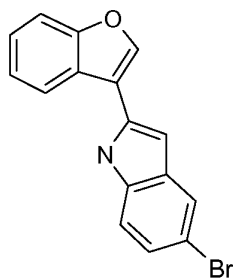
10

20

30

40

【化 5 8】



(12)

窒素下において、最初に、化合物 4 (5 . 1 g、1 当量) を無水エタノールに入れる。4 - プロモフェニルヒドラジンヒドロクロリド (9 9 % ; 7 . 2 g、1 当量) を導入する。2 0 滴の水酢酸をこの混合物に加え、当該反応物を室温で 7 2 時間撹拌する。次いで、4 - プロモフェニルヒドラジンヒドロクロリド (9 9 % ; 1 g、0 . 1 4 当量) を加え、当該混合物を室温でさらに 5 時間撹拌する。当該実験試料を蒸留水に加え、分液漏斗において塩化メチレンで抽出する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮し、残留物を減圧下にて乾燥させる。これにより、9 . 7 g の粘性の赤茶色の残留物を得る。これを、ポリリン酸 (4 0 g) に徐々に導入し、当該混合物を 1 2 0 ° に加熱し、1 時間撹拌する。当該反応生成物を氷水に徐々に加え、5 0 % の水酸化ナトリウム溶液で中和する。酢酸エチルを当該懸濁液に加え、分液漏斗において酢酸エチルで十分に洗浄する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮し、減圧下にて乾燥させる。LC (Si O₂ ; 9 5 : 5 のシクロヘキサン / 酢酸エチル) により、6 . 4 4 g の生成物をシリカゲルに吸着させて分離する。これにより、3 . 2 2 g の生成物 (収率 3 2 . 4 %) を得る。

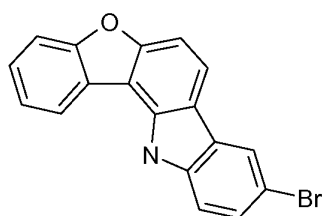
¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 9.47 (br s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.38-7.42 (m, 2H), 7.25-7.34 (m, 2H), 6.84 (s, 1H).

【 0 2 7 3 】

合成例 B 1 3 :

3 - プロモ - 1 2 H - ベンゾフラニル [3 , 2 - a] カルバゾール (化合物 1 3) の合成

【化 5 9】



(13)

【 0 2 7 4 】

窒素下において、最初に、化合物 1 2 (3 . 2 g、1 当量) を酢酸 (3 0 m l) に入れ、加熱して還流させながら溶解させる。次いで、当該溶液に 1 時間以内に (ジメチルアミノ) アセトアルデヒドジエチルアセタール (9 5 % ; 2 1 . 9 g、1 0 当量) を滴加し、当該混合物を還流させながら 4 8 時間撹拌する。当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈する。分液漏斗において蒸留水で洗浄し、次いで、飽和 Na C l 溶液で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮する。LC (Si O₂、3 : 1 のシクロヘキサン / 塩化メチレン) により、0 . 9 8 g の生成物を (収率 2 8 . 6 %) 得る。

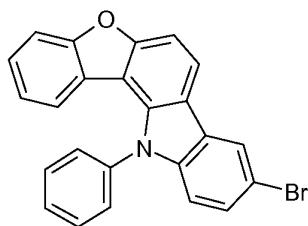
¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.75 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.1 (dd, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.48-7.55 (m, 6H).

【 0 2 7 5 】

合成例 B 1 4 :

3 - ブロモ - 1 2 - フェニル - 1 2 H - ベンゾフラニル [3 , 2 - a] カルバゾール (化合物 1 4) の合成

【 化 6 0 】



(14)

10

【 0 2 7 6 】

窒素向流下において、化合物 1 3 (0 . 9 7 g 、 1 当量) を、ヨードベンゼン (9 8 % ; 3 . 6 2 g 、 6 当量) 、炭酸カリウム (1 . 0 1 g 、 2 . 5 当量) 、および銅粉末 (3 7 m g 、 0 . 2 当量) と一緒にフラスコに加える。当該懸濁液を、撹拌しながら 1 8 5 に加熱し、一晚撹拌する。翌日、当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈する。懸濁液を吸引ろ過し、固体を塩化メチレンで洗浄する。次いで、n - ヘプタンを、当該懸濁液に加え、存在する塩化メチレンをロータリーエバポレータで蒸留除去する。得られた懸濁液を吸引ろ過し、固体をn - ヘプタンで洗浄する。ろ液を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィによって精製する。これにより、0 . 9 9 g の生成物 (収率 8 2 %) を得る。

20

^1H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.30 (s, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.66-7.72 (m, 3H), 7.53-7.62 (m, 4H), 7.46 (d, 1H), 7.31 (dd, 1H), 7.14 (d, 1H), 6.88 (dd, 1H), 5.65 (d, 1H).

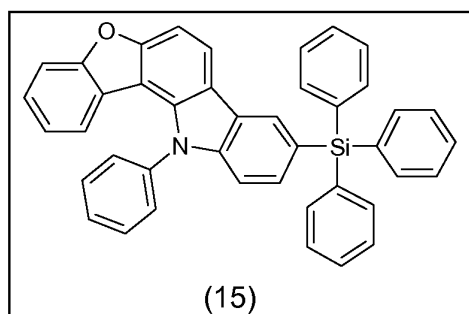
【 0 2 7 7 】

合成例 B 1 5 :

1 2 - フェニル - 3 - トリフェニルシリル - 1 2 H - ベンゾフラニル [3 , 2 - a] カルバゾール (化合物 1 5) の合成

30

【 化 6 1 】



(15)

40

【 0 2 7 8 】

化合物 1 4 (9 2 0 m g 、 1 当量) およびクロロトリフェニルシラン (9 7 % ; 6 9 9 m g 、 1 当量) を、窒素下において、乾燥ジエチルエーテル (8 0 m l) 中で撹拌する。n - ブチリチウム (ペンタン中における 1 . 7 M 、 1 . 5 8 m l 、 1 . 1 当量) を、当該懸濁液にゆっくりと滴加し、当該混合物をさらに 1 . 5 時間撹拌する。次いで、当該懸濁液を還流させながら 3 時間撹拌する。飽和塩化アンモニウム溶液 (1 0 m l) を当該懸濁液に加え、沈殿した塩をろ別する。残留物を塩化メチレンで洗浄する。ろ液を塩化メチレンと一緒に分液漏斗に移し、有機相を水で洗浄し (5 0 m l で 3 回) 、Na₂SO₄で乾

50

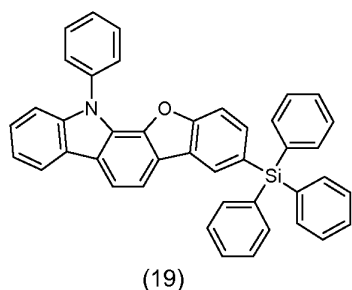
燥させ、濃縮する。乾燥させた残留物を、カラムクロマトグラフィ：LC（SiO₂；シクロヘキサン／塩化メチレン（7％の塩化メチレン））で分離することにより、200mgの生成物（収率16.7％）を得る。

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.39 (s, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.61-7.70 (m, 12H), 7.55 (m, 3H), 7.38-7.48 (m, 9H), 7.30 (dd, 1H), 6.88 (t, 1H), 5.68 (d, 1H).

【0279】

本発明の第三実施例

【化62】



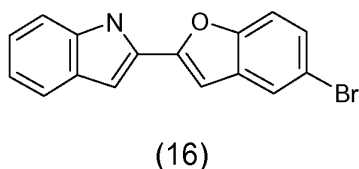
10

【0280】

合成例B16：

2 - (5 - ブロモベンゾフラン - 2 - イル) - 1H - インドール（化合物16）の合成

【化63】



20

【0281】

窒素下において、最初に、2 - アセチル - 5 - ブロモベンゾ[b]フラン（市販、5.0g、1当量）を無水エタノールに入れる。フェニルヒドラジン（97％；2.33g、1当量）を導入する。20滴の氷酢酸をこの混合物に加え、当該反応物を室温で24時間攪拌する。次いで、フェニルヒドラジン（97％；0.36g、0.15当量）を加え、当該混合物を室温でさらに5時間攪拌する。固体をろ別し、蒸留水で洗浄する。減圧下にて65℃で乾燥させる。これにより、6.65gの中間体を得る。これを、徐々にポリリン酸（60g）に導入し、当該混合物を120℃に加熱し、さらに1時間攪拌する。0.5Lの蒸留水を当該反応物に注意深く滴加し、当該混合物をさらに2時間攪拌する。得られた懸濁液を、50％の水酸化ナトリウム溶液で中和する。当該懸濁液を吸引ろ過し、固体を蒸留水で洗浄する。得られた固体を減圧下で乾燥させる。これにより、わずかに不純物の混入した生成物6.07gを得る（粗収率93％）。これを、精製せずに次の段階で使用する。

30

¹H NMR (CD₂Cl₂; 400 MHz): δ = 8.74 (br s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.38-7.46 (m, 3H), 7.24 (dd, 1H), 7.14 (dd, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.96 (s, 1H).

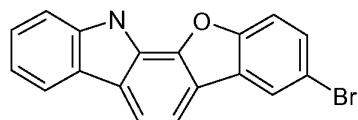
【0282】

合成例B17：

8 - プロモ - 12H - ベンゾフラニル[2,3-a]カルバゾール（化合物17）の合成

40

【化 6 4】



(17)

【 0 2 8 3】

窒素下において、最初に、酢酸（185 ml）に化合物 16（4.6 g、1 当量）を入れ、加熱して還流させながら溶解させる。次いで、当該反応溶液に 1 時間以内に（ジメチルアミノ）アセトアルデヒドジエチルアセタール（95%；25 g、10 当量）を滴加し、当該混合物を還流させながら 7 時間撹拌する。当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈する。分液漏斗において、有機相を蒸留水で洗浄し、次いで、飽和 NaCl 溶液で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮する。LC（逆相、アセトニトリル）により、1.35 g の生成物（収率 27.3%）を得る。

10

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 ; 400 MHz): δ = 8.73 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.08 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.49 (dd, 1H), 7.31 (dd, 1H).

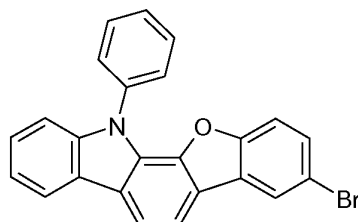
【 0 2 8 4】

合成例 B 18：

8 - プロモ - 12 - フェニル - 12 H - ベンゾフラニル [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 18) の合成

20

【化 6 5】



(18)

30

【 0 2 8 5】

窒素向流下において、化合物 17（1.44 g、1 当量）を、ヨードベンゼン（98%；5.16 g、6 当量）、炭酸カリウム（1.49 g、2.5 当量）、および銅粉末（60 mg、0.2 当量）と一緒にフラスコに加える。当該懸濁液を、撹拌しながら 185 に加熱し、一晚撹拌する。翌日、当該混合物を室温まで冷却し、塩化メチレンで希釈する。懸濁液を吸引ろ過し、固体を塩化メチレンで洗浄する。次いで、n - ヘプタンを、当該ろ液に加え、存在する塩化メチレンをロータリーエバポレータで蒸留除去する。得られた懸濁液を吸引ろ過し、固体を n - ヘプタンで洗浄する。ろ液を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィ（ SiO_2 ；9：1 のシクロヘキサン / 塩化メチレン）で精製する。これにより、1.32 g の生成物（収率 74.5%）を得る。

40

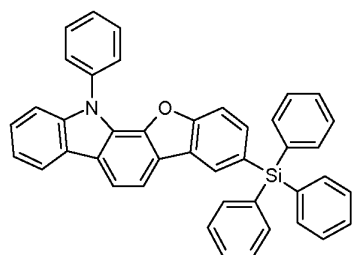
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.21 (d, 1H), 8.16 (m, 2H), 7.83 (d, 1H), 7.64-7.70 (m, 4H), 7.58 (t, 1H), 7.44-7.51 (m, 3H), 7.32-7.37 (m, 2H).

【 0 2 8 6】

合成例 B 19：

12 - フェニル - 8 - トリフェニルシリルベンゾフラニル [2 , 3 - a] カルバゾール (化合物 19) の合成

【化 6 6】



(19)

【 0 2 8 7】

10

最初に、化合物 18 (1.24 g、1 当量) を超乾燥ジエチルエーテル (150 ml) に入れる。室温にて、*n*-ブチルリチウム (2.06 ml、1.6 M、1.1 当量) を 40 分以内にゆっくりと滴加し、当該混合物をさらに 1 時間攪拌する。次いで、超乾燥ジエチルエーテル (40 ml) およびクロロトリフェニルシラン (97%; 0.91 g、1 当量) の溶液を、当該反応物に滴加する。当該実験試料を、室温でさらに 1 時間攪拌し、次いで、還流させながら 5 時間攪拌する。当該混合物を室温まで冷却し、15 ml の飽和塩化アンモニウム溶液でクエンチする。沈殿した塩をろ別し、塩化メチレンで洗浄する。分液漏斗において、ろ液の水相を除去し、有機相を蒸留水で洗浄する (50 ml で 3 回)。硫酸ナトリウムで乾燥させた後、当該有機相を濃縮し、残留物を減圧下で乾燥させる。LC (SiO₂、50:50 シクロヘキサン/CH₂Cl₂) により、生成物 19 (0.51 g、収率 28.7%) を得る。

20

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.25 (s, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.71 (d, 2H), 7.67 (dd, 2H), 7.62 (d, 6H), 7.57 (dd, 2H), 7.44-7.49 (m, 6H), 7.41 (dd, 6H), 7.34 (t, 1H)

【 0 2 8 8】

ダイオードの実施例

比較例 B 1:

1, 3 - ビス (12 - (12 H - ベンゾフラニル [2, 3 - a]) カルバゾリル) ベンゼン (化合物 3) を含む OLED の製造

30

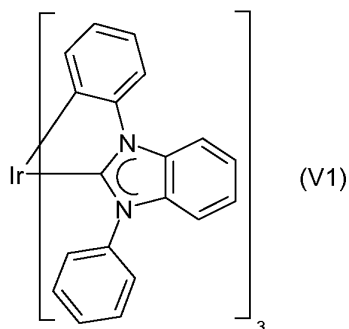
陽極として使用される ITO 基板を、超音波槽において、最初に、LCD 製造用の市販の洗浄剤 (Deconex (登録商標) 20NS、および 25ORGAN - ACID (登録商標) 中和剤) により、次いで、アセトン/イソプロパノール混合物中において清浄化する。任意の可能な有機残留物を排除するために、基板を、さらに 25 分間、オゾンオープン中において連続オゾン流に晒す。この処理は、ITO の正孔注入特性も向上させる。次に、Plexcore の AJ20 - 1000 正孔注入層を、溶液からスピンコーティングする (約 40 nm)。

【 0 2 8 9】

その後、下記において指定される有機材料を、当該清浄化された基板に、蒸着により、約 10⁻⁸ mbar にて、およそ 0.5 ~ 5 nm/分の速度で被着させる。正孔伝導体および励起子ブロッカーとして、Ir(dpbic)₃(V1) を、40 nm の厚さで当該基板上に被着させ、この場合、当該層の最初の 35 nm は、伝導性を向上させるために MoO_x (約 50%) をドーピングされている。

40

【化 6 7】



10

I r (d p b i c)₃

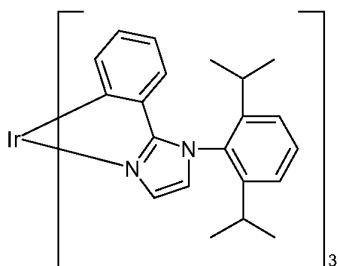
【 0 2 9 0】

(製造においては、国際公開第2005/019373号出願におけるIr錯体(7)を参照されたい)

【 0 2 9 1】

続いて、20質量%の化合物(V5)

【化 6 8】



20

V5

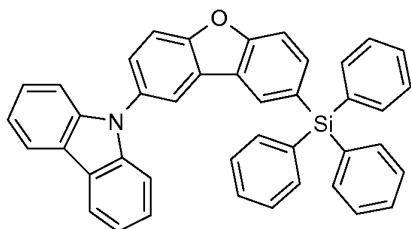
と80質量%の化合物3との混合物を、蒸着により、40nmの厚さで被着させ、この場合、前者の化合物は発光体材料として機能し、後者はマトリックス材料として機能する。

30

【 0 2 9 2】

続いて、励起子および正孔ブロッカーとして、材料22(PCT出願第PCT/EP2009/067120号に記載されている)を、蒸着により、5nmの厚さで被着させる。

【化 6 9】



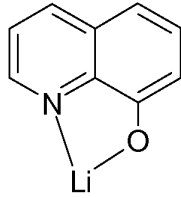
40

22

【 0 2 9 3】

次に、電子輸送体として、Li q (50%)と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%)の混合物を、蒸着により、厚さ40nmで被着させ、続いて1.0nm厚のLi q層、最後に100nm厚のAl電極を被着させる。すべての構成要素を、不活性窒素雰囲気下にてガラスカバーで接合する。

【化 7 0】



Liq

【 0 2 9 4 】

当該 O L E D の特徴を明らかにするため、様々な電流および電圧において、エレクトロルミネッセンススペクトルを記録する。加えて、放出された光出力との組み合わせにおいて、電流 - 電圧特性を測定する。当該光出力は、光度計を用いて較正することにより、光度測定パラメータに変換することができる。

10

【 0 2 9 5 】

比較例 B 2 :

使用されるマトリックス材料が、化合物 3 の代わりに化合物 7 であることを除き、比較例 1 と同様である。

【 0 2 9 6 】

本発明の実施例 B 1 :

使用されるマトリックス材料が、化合物 3 の代わりに化合物 1 1 であることを除き、比較例 B 1 と同様である。

20

【表 4】

化合物	300 cd/m ² での電流効率	300 cd/m ² の EQE	4000 cd/m ² での寿命	色
3	100	100	100	X=0.197 Y=0.361
7*	5	8.5	51 (1000 cd/m ² で)	X=0.559 Y=0.379
11	113	113	260	X=0.195 Y=0.354

30

* ダイオードにおける非常に強い励起錯体の形成、その結果、色は、淡青色ではなく赤色である。

【 0 2 9 7 】

C 白色 O L E D

高効率リン光発光体は、表示装置および照明用途のための高効率白色発光有機発光ダイオード (O L E D) の開発における前提の 1 つである。

40

【 0 2 9 8 】

この関連において、高効率発光体は、通常、ドーパントとして濃度 1 % ~ 2 0 % で、適切なエネルギーおよび三重項レベルのマトリックス材料中に導入される。加えて、最大効率を達成するためには、発光体層に隣接し、適切な電荷キャリアブロッカー材料 (高効率で放射しない層への電荷キャリアのさらなる輸送、または接触における失活も防ぐため)、ならびに励起子ブロッカー材料 (隣接する層への電荷キャリアの消失を防ぐため) を配置する必要がある。したがって、マトリックス材料およびブロッカー材料の両方ならびに対応する層の組み合わせは、高効率 O L E D を可能にするために重要である。青色リン光発光体に今日まで使用されているマトリックス材料 (例えば、T P B I、B C P、B P h e n) の特性は、寿命および効率に関して不十分である。

50

【 0 2 9 9 】

2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ペンゼントリイル) トリス (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール) = T P B I

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

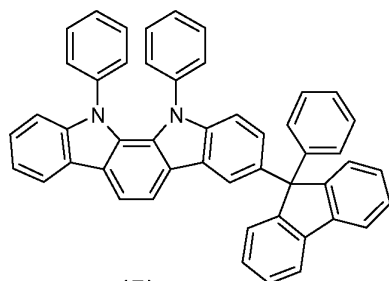
4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン = B P h e n

【 0 3 0 0 】

材料 5 (合成例 A 5 を参照のこと) は、特に青色発光体のための、より好ましくは淡青色発光体のためのマトリックス材料として、特に良好な安定性を有していることが分かっている。

【 化 7 1 】

10



(5)

【 0 3 0 1 】

20

淡青色発光体のための安定なマトリックスは、白色 O L E D の製造に不可欠である。一例として、非常に高い効率値の完全リン光白色構成要素のための構成 (量子効率が最高 20 %、作業例 C 2 を参照のこと) を開発した。一例として、以下の層順序 : 正孔注入接触 / . . . / 赤色リン光発光体層 / 緑色リン光発光体層 / 青色リン光発光体層 / . . . / 電子注入接触、を使用しており、この場合、材料 5 は、有利には、少なくとも青色のためのマトリックス材料として、または緑色もしくは赤色のためのマトリックス材料としても、使用することができる。

【 0 3 0 2 】

リン光青色発光体にとって必要な、HOMO (最高被占有分子軌道) と LUMO (最低空分子軌道) との大きなエネルギー差は、合成化学上の課題である。通常、大きなバンドギャップの形成は、多くの場合、電荷キャリア輸送能に関して、逆効果を生じる作用を有する。化合物 5 の例によって示されたように、低電圧および高量子効率を有する白色発光ダイオードの構築を可能にするために、式 (I)、(I I)、および (I I I) のカルバゾール誘導体の電荷輸送特性は、正孔および電子の両方に対して良好であるということが分かっている。例えば、白色座標 (0 . 4 1 9 / 0 . 4 1 5) における 1 0 0 0 c d / m² の輝度が、たったの 3 . 7 2 V で達成される (作業例 C 1 を参照のこと)。式 (I)、(I I)、および (I I I) のカルバゾール誘導体におけるこの両極性の特徴は、特に有利である。

30

【 0 3 0 3 】

当該構成要素において、マトリックスとして式 (I)、(I I)、および (I I I) のカルバゾール誘導体を純粋な形態において、ならびに 2 種のマトリックス材料の組み合わせにおいて使用することが有利であると分かっている。化合物 5 の実施例によって示したように、マトリックスとして使用される式 (I)、(I I)、および (I I I) のカルバゾール誘導体は、それらの双極子と、有機金属発光体と、最適に相互作用する。このことは、これらの材料が、高効率のリン光発光体のためのマトリックスとして優れた安定性を有していることを意味する。このマトリックスでの発光体の良好な溶解性の結果として、凝集する傾向がなく、消滅効果が避けられる。

40

【 0 3 0 4 】

作業例 :

作業例 C 1 :

50

層構造および典型的な対応する特徴を、青色染料のためのマトリックス材料として材料 5 を用いた完全なリン光白色 O L E D の一例において、以下に示す。

層構造

20 nm 10%のMo3 + 90%のNPB

10 nm NPB

10 nm NPB : TPBi : ADS076 (70 : 20 : 10)

3 nm mCPy : Ir(ppy)₃ (90 : 10)

5、10 nm 化合物 5 : V5 (発光体) (85 : 15)

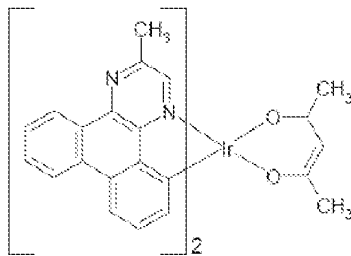
3 nm HBL

30 nm TPBi

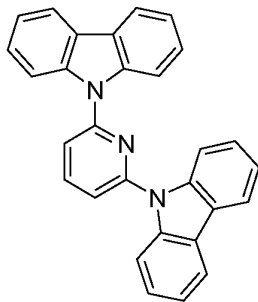
20 nm 50%のBCP + 50%のCs₂CO₃

200 nm Al

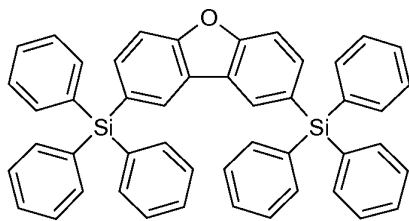
【化72】



ADS076



mCPy



HBL

典型的な特徴：

すべての値は、1000 cd/m²において測定した。

10

20

30

40

【表 5】

	5 nm EML ¹⁾	10 nm EML ¹⁾
U ²⁾	3.72 V	3.82 V
CIE ³⁾	0.419/0.415	0.364/0.417
Pe ⁴⁾	32.67 lm/W	34.47 lm/W
EQE ⁵⁾	17.84%	18.73%

1) 発光層の厚さ

2) 電圧

3) 国際照明委員会 (CIE 標準表色系)

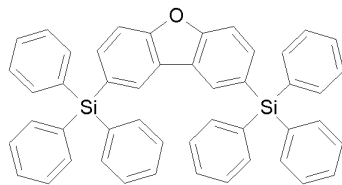
4) 効率

5) 外部量子効率

【0305】

適切な輸送材料およびブロッカー材料、例えば、

【化73】



との組み合わせにおいて、適切なリン光発光体により、非常に高い量子効率および出力効率値、(材料の十分に良好な輸送特性を示す)低電圧、ならびに良好な寿命値を達成することができる。

【0306】

白色ダイオードおよびスペクトルにおける高い量子効率は、いくらかの再結合が、青色リン光ドーパントにおいて効率的に生じていることを示している。このことは、マトリックスの溶媒特性の結果として、マトリックス材料から三重項発光体への良好なエネルギー移動が生じている。これは、淡青色発光体にとっての三重項レベルが十分であるということ

【0307】

この場合、5は、青色リン光染料のための単独のマトリックスとして機能し、赤色と青色の両方の発光は明かであるため、当該材料は、電子と正孔の両方を効率的に輸送しなければならない。

【0308】

作業例C2

層構造および典型的な対応する特徴を、青色発光層のマトリックス材料の成分として材料5を用いたリン光白色OLEDのための一例において、以下に示す。

層構造

20 nm 10%のMoO_x + 90%のNPB

10 nm NPB

10 nm NPB:TPBi:ADS076(70:20:10)

3 nm mCPy:Ir(ppy)₃(90:10)

5、10 nm mCPy:化合物5:V5(発光体)(85:15)

3 nm HBL

30 nm TPBi

20 nm 50%のBCP + 50%のCs₂CO₃

10

20

30

40

50

200 nm Al

典型的な特徴：

すべての値は、1000 cd/m²において測定した。

【表 6】

	5 nm EML ¹⁾	10 nm EML ¹⁾
U ²⁾	3.87 V	4.16 V
CIE ³⁾	0.425/0.409	0.401/0.408
Pe ⁴⁾	32.72 lm/W	31.95 lm/W
EQE ⁵⁾	18.89%	19.74%

10

1) 発光層の厚さ

2) 電圧

3) 国際照明委員会 (CIE 標準表色系)

4) 効率

5) 外部量子効率。

【0309】

高効率値、低電圧、および良好な白色座標は、完全なリン光白色 OLED において、当該材料が、特に青色染料分子のためのマトリックス成分として好適であるだけでなく、比較的長波長の染料分子にとっても好適であるということを示している。

20

【0310】

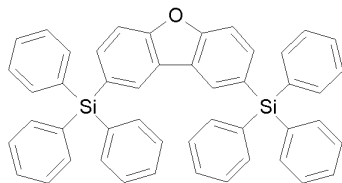
以下の作業例 C3 ~ C7 において提示された実施例は、作業例 C1 および C2 の変形例である。

【0311】

作業例 C3

ブロッカー / 電子輸送体として、

【化 74】



30

の代わりに以下の材料：

- ・ 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンゼントリイル) トリス (1 - フェニル - 1H - ベンゾイミダゾール)
- ・ 2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール
- ・ 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 - オキサジアゾール - 5 - イル] ベンゼン
- ・ 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン
- ・ 3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - tert - ブチルフェニル - 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
- ・ 6, 6' - ビス [5 - (ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル] - 2, 2' - ピピリジル

40

50

- ・ 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 - オキサジアゾール - 5 - イル] - 9 , 9 - ジメチルフルオレン
- ・ 1 , 3 - ビス [2 - (4 - t e r t - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 5 - イル] ベンゼン
- ・ 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン
- ・ 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
- ・ 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) - 1 H - イミダゾ [4 , 5 -] [1 , 10] フェナントロリン

10

を使用すること以外は、作業例 1 および 2 と同様である。

【 0 3 1 2 】

作業例 C 4

作業例 1 および 2 のようなデバイス構成は、単彩の O L E D を積み重ね、いわゆる電荷発生層によって好適に接合することにより白色発光構成要素を実現する。

【 0 3 1 3 】

作業例 C 5

作業例 1 および 2 のようなデバイス構成は、単彩の O L E D を互いに並列に構造化し、適切に作動させることにより、色可変型の白色発光構成要素を実現する。

20

【 0 3 1 4 】

作業例 C 6

作業例 1 および 2 のようなデバイス構成は、赤色および緑色、あるいは緑色および青色、あるいは青色および赤色、あるいは赤色、緑色、および青色、のドーパントが、5で構成されるマトリックス中、または一成分として5を含むマトリックス中に存在する。

【 0 3 1 5 】

作業例 C 7

接触部として、C u、A u、P t、P d、P h、O s、A l、M g、C a、B a、A g、Y b、F e、C o、N i、A u、I T O (インジウムスズ酸化物)、A Z O (アルミニウムドーピング酸化亜鉛) を使用すること以外、作業例 1 ~ 6 と同様である。本質的に、主族のすべての金属、ランタノイド (Y b、S m、E u など) を含む遷移金属が、好適である。加えて、これらの金属の合金も好適である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 487/04 1 3 7
C 0 7 D 519/00

(73)特許権者 590000248

コーニンクレッカ フィリップス エヌ ヴェ
KONINKLIJKE PHILIPS N.V.
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
High Tech Campus 5, NL - 5 6 5 6 AE Eindhoven

(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、9 3 0 5 5 レーゲンスブルグ、ライプニッツシュトラッセ 4
Leibnizstrasse 4, D - 9 3 0 5 5 Regensburg, German
y

(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

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(72)発明者 ニコル ランガー

ドイツ連邦共和国 ヘッペンハイム レーベンシュトラッセ 2 0

(72)発明者 クリスティアン シルトクネヒト

ドイツ連邦共和国 マンハイム ザントホーファー シュトラッセ 2 8 3 アー

(72)発明者 渡部 惣一

ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェアダーシュトラッセ 1 7

(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 7 5

(72)発明者 ゲアハート ヴァーゲンブラスト

ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ユーデンアッカー 8

(72)発明者 クリスティアン レナルツ

ドイツ連邦共和国 シファーシュタット ハンス - ブルマン - シュトラッセ 2 4

(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 4 6

(72)発明者 コリンナ ドアマン

ドイツ連邦共和国 パート デュルクハイム ボルトウギーザー シュトラッセ 2 1

(72)発明者 アーヴィト フンツェ

ドイツ連邦共和国 クラインブリタースドアフ レーマーリング 7

(72)発明者 ラルフ ク라우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ッセ 1 0

(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 シュトラッセ 1 3

(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 - シュトラッセ 1 7

(72)発明者 フォルカー ファン エルスベアゲン

ドイツ連邦共和国 アーヘン アウフ デア ヒュルス 9 4 ベー

(72)発明者 ヘアバート フリードリヒ ベアナー
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2010-059147(JP, A)
国際公開第2005/077956(WO, A1)
特開平02-174778(JP, A)
国際公開第2007/111176(WO, A1)
国際公開第2007/142083(WO, A1)
特開2011-091355(JP, A)
特表2012-526804(JP, A)
Mara Talarico 他, New Electrode-Friendly Triindole Columnar phases with High Hole Mobility, Chem. Mater, 2008年10月11日, 20, 6589-6591

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/08
CAplus/REGISTRY(STN)