

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6377718号
(P6377718)

(45) 発行日 平成30年8月22日(2018.8.22)

(24) 登録日 平成30年8月3日(2018.8.3)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B 33/22	D
CO 7 F 15/00	(2006.01)	HO 5 B 33/14	B
CO 9 K 11/06	(2006.01)	CO 7 F 15/00	E
HO 1 L 51/46	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 9 0
HO 1 L 51/42	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 6 0

請求項の数 8 (全 80 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-503651 (P2016-503651)	(73) 特許権者	516264118
(86) (22) 出願日	平成26年3月19日 (2014.3.19)		ユー・ディー・シー アイランド リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-522980 (P2016-522980A)		アイランド ダブリン 15、バリーク
(43) 公表日	平成28年8月4日 (2016.8.4)		ーラン、ブランチャーズタウン コーポレート パーク 2
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/055520	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開番号	W02014/147134		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開日	平成26年9月25日 (2014.9.25)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成28年11月14日 (2016.11.14)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	13160198.1	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成25年3月20日 (2013.3.20)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	シュテファン メッツ
(31) 優先権主張番号	13162776.2		ドイツ連邦共和国 マンハイム ケブラー
(32) 優先日	平成25年4月8日 (2013.4.8)		シュトラーセ 4 1
(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】 O L E Dにおける高効率ブースターとしてのアザベンズイミダゾールカルベン錯体

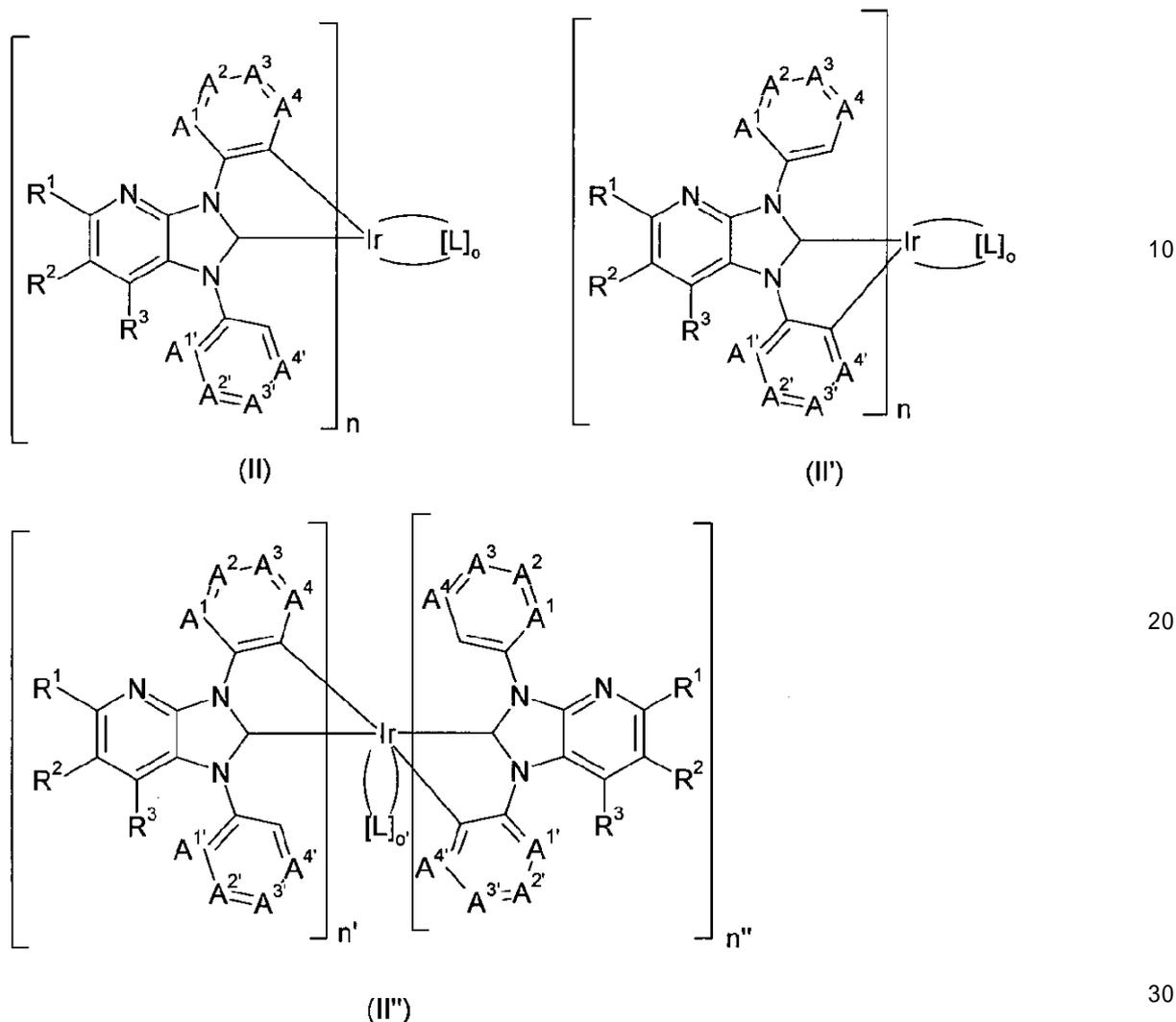
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i)少なくとも1つの正孔輸送材料及び/又は少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料と、(ii)少なくとも1つの発光体材料とを有する有機発光ダイオード(OLED)であって、

前記少なくとも1つの正孔輸送材料及び/又は前記少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料が、次式(II)、(II')又は(II'')

【化1】



〔式中〕

R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であるか；

又は

R^1 及び R^2 又は R^2 及び R^3 は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒に、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の環を形成し、前記環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽

和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい;

A¹は、CR⁴又はNであり;

A²は、CR⁵又はNであり;

A³は、CR⁶又はNであり;

A⁴は、CR⁷又はNであり;

A^{1'}は、CR^{4'}又はNであり;

A^{2'}は、CR^{5'}又はNであり;

A^{3'}は、CR^{6'}又はNであり;

A^{4'}は、CR^{7'}又はNであり;

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}及びR^{7'}は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6~30個の炭素原子を有するアリーール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリーール基、又は、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であるか;

又は

R⁴及びR⁵、R⁵及びR⁶又はR⁶及びR⁷は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、飽和若しくは不飽和の芳香族の、任意に置換された環を形成し、前記環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい;

nは、3であり、

Lは、モノアニオン性二座配位子であり、

oは、0であり、

n'は、1又は2であり、

n''は、1又は2であり、

ここで、n'+n''の和は、3であり、

o'は、0である]

の1つを有するIr金属-カルベン錯体であり、

前記OLEDが、

(a)陽極、

(b)陰極、

(c)前記陽極と前記陰極の間の発光層、

(d)正孔輸送層(d1)及び電子/励起子遮断層(d2)から選択される少なくとも1つの層

を含み、前記式(II)、(II')又は(II'')で示されるIr金属-カルベン錯体を有する前記少なくとも1つの正孔輸送材料が、前記OLEDの正孔輸送層に存在し、かつ/又は前記式(II)、(II')又は(II'')で示されるIr金属-カルベン錯体を有する前記少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料が、前記OLEDの電子/励起子遮断層に存在し、

前記発光層が、少なくとも1つの発光体材料を含み、

10

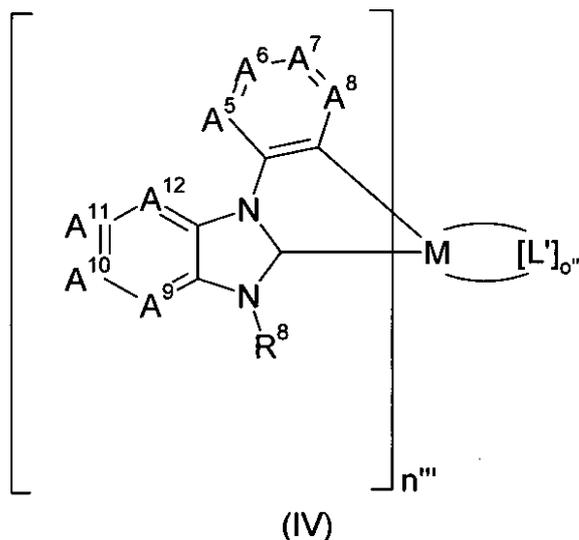
20

30

40

50

前記少なくとも1つの発光体材料が、式(IV)
【化2】



10

20

[式中、

Mは、Irであり、

n''' は、1、2又は3であり、

A^9 は、 CR^9 又はNであり；

A^{10} は、 CR^{10} 又はNであり；

A^{11} は、 CR^{11} 又はNであり；

A^{12} は、 CR^{12} 又はNであり；

ここで、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 及び A^{12} の2つのAは、窒素原子であり、かつ少なくとも1つの炭素原子が環内の2つの窒素原子の間に存在し；

R^8 は、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基であり、

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された又は非置換の3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された又は非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された又は非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基であるか、

又は

R^{10} 及び R^{11} は、それらが結合されている炭素原子と一緒に、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、かつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された不飽和の環を形成し、

A^5 は、 CR^{13} 又はNであり；

A^6 は、 CR^{14} 又はNであり；

A^7 は、 CR^{15} 又はNであり；

A^8 は、 CR^{16} 又はNであり；

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3～20個の炭素原子を有す

30

40

50

るシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、又は、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり；

L'は、モノアニオン性二座配位子であり、かつ

o''は、0、1又は2である]

の化合物である、有機発光ダイオード(OLED)。

10

【請求項2】

前記式(IV)におけるR¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、又は、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、CF₃、CN及びSiMe₃から成る群から選択される基である、請求項1に記載の有機発光ダイオード(OLED)。

【請求項3】

前記式(II)、(II')及び(II'')における残基、基及び記号は、以下の意味を有する：

20

R¹、R²及びR³は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、又は、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、CF₃、CN、SiPh₃及びSiMe₃から成る群から選択される基であるか；

又は

R¹及びR²又はR²及びR³は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒に、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の環を形成し、前記環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい；

30

A¹は、CR⁴であり；

A²は、CR⁵であり；

A³は、CR⁶であり；

A⁴は、CR⁷であり；

A^{1'}は、CR^{4'}であり；

A^{2'}は、CR^{5'}であり；

A^{3'}は、CR^{6'}であり；

A^{4'}は、CR^{7'}であり；

40

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}及びR^{7'}は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つの官能基を有し、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、かつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、又は、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、CF₃、CN及びSiMe₃から成る群から選択される基であるか；

又は

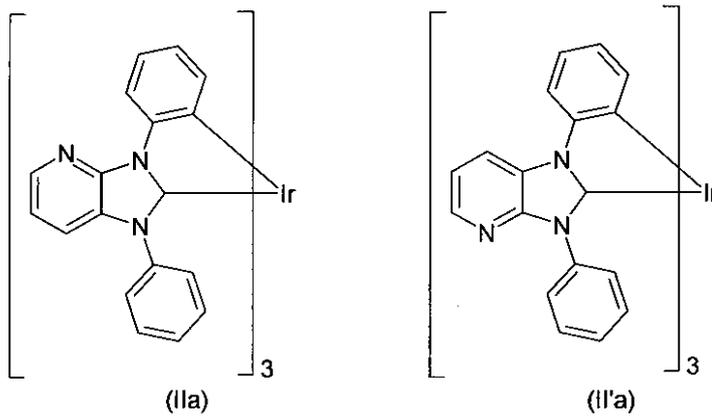
50

R⁴及びR⁵、R⁵及びR⁶若しくはR⁶及びR⁷又はR^{4'}及びR^{5'}、R^{5'}及びR^{6'}若しくはR^{6'}及びR^{7'}は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、飽和若しくは不飽和の又は芳香族の、任意に置換された環を形成し、前記環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい、請求項1又は2に記載の有機発光ダイオード(OLED)。

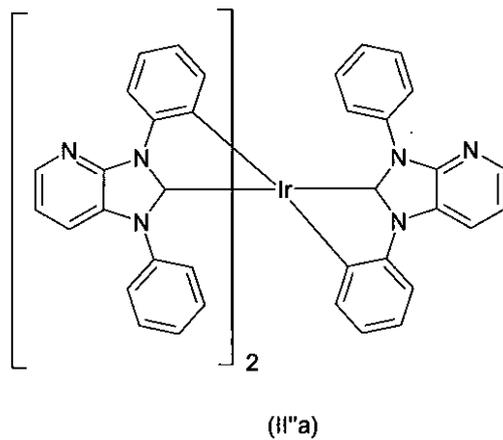
【請求項4】

前記Ir金属-カルベン錯体が、次式(IIa)、(II'a)、(II''a)又は(II''a')

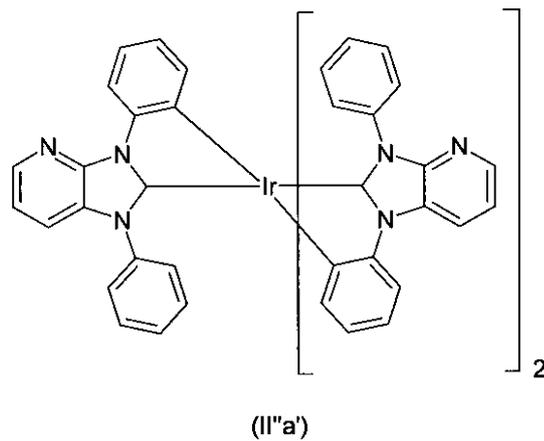
【化3】



10



20



30

40

の1つを有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の有機発光ダイオード(OLED)。

【請求項5】

前記Ir金属-カルベン錯体が、少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせて用いられる、請求項1から4までのいずれか1項記載の有機発光ダイオード(OLED)。

【請求項6】

前記発光体材料は、400~500nmの発光極大波長 λ_{max} を有する、請求項1から5までのいずれか1項記載の有機発光ダイオード(OLED)。

【請求項7】

50

前記発光層が、少なくとも1つの燐光発光体材料を有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の有機発光ダイオード(OLED)。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項記載の有機発光ダイオード(OLED)を有する、定置式の視覚ディスプレイユニット；可搬式の視覚ディスプレイユニット；照明ユニット；衣料品におけるユニット；家具におけるユニット及び壁紙におけるユニットから成る群から選択される装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1つの正孔輸送材料及び/又は少なくとも1つの電子/励起子遮断ブロッカー材料を有する有機電子デバイス、好ましくは有機発光ダイオード(OLED)(ここで、当該少なくとも1つの正孔輸送材料及び/又は当該少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料は、1つ、2つ又は3つの特定の二座配位型アザベンズイミダゾールカルベン配位子を有するIr金属-カルベン錯体である)、当該Ir金属-カルベン錯体を有する正孔輸送層又は電子/励起子遮断層、定置式の視覚ディスプレイユニット、可搬式の視覚ディスプレイユニット、照明ユニット、衣料品におけるユニット；家具におけるユニット及び壁紙におけるユニットから成る群から選択される、当該有機電子デバイス、好ましくは当該OLED、又は当該正孔輸送層若しくは当該電子/励起子遮断層を有する装置、並びに正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として、当該1つ、2つ又は3つの特定の二座配位型アザベンズイミダゾールカルベン配位子を有するIr金属-カルベン錯体の使用に関する。

【0002】

有機エレクトロニクス、すなわち有機電子デバイスは、エレクトロニクスの分野における重要な領域である。有機エレクトロニクスは、ポリマー又はより小さい有機化合物を含む電子回路を用いるエレクトロニクスの一分野である。有機エレクトロニクスの使用分野は、有機電子デバイス、例えば有機発光ダイオード(OLED)、電気化学発光セル(LEEC)、有機光起電セル(OPV)及び有機電界効果トランジスタ(OFEET)におけるポリマー又はより小さい有機化合物の使用である。

【0003】

それゆえ、好適な新規の有機材料の使用が、提供される有機エレクトロニクス、例えばディスプレイ、照明、センサ、トランジスタ、データ記憶装置又は光起電セルをベースとする様々な新しいタイプの素子を可能にする。これは、薄く、明るく、フレキシブルなかつ低コストで製造可能な新規のデバイスの開発を実現可能にする。

【0004】

それゆえ、有機電子デバイス用の新規の材料の合成及び供給が重要な研究題目である。特に、有機電子デバイスにおいて使用するための新規の正孔輸送材料及び電子/励起子ブロッカー材料の合及び供給は、良好な安定性及び長期寿命に加えて-OLEDs及びLEECsの場合には-高い量子効率を有する有機電子デバイスを提供するために重要である。

【0005】

本出願による好ましい分野は、有機発光ダイオード(OLED)における比較的小さい有機化合物の使用である。OLEDsは、材料が電流によって励起されたときに発光する材料の性質を引き出す。OLEDsは、フラットな視覚ディスプレイユニットを製造するための陰極線管及び液晶ディスプレイに代わるものとして特に関心がもたれている。非常にコンパクトなデザイン及び本質的に低い電力消費量に基づき、OLEDsを有するデバイスは、モバイル用途、例えばセルラーフォン、スマートフォン、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、タブレットコンピューター、ラップトップ等に特に適している。加えて、白色OLEDsは、現在までに知られている照明技術を大幅に凌ぐ利点、特に著しく高い効率をもたらす。

10

20

30

40

50

【0006】

OLEDsの動作の基本原理及びOLEDsの好適な構造(層)は、例えばWO2005/113704及びそこで引用される文献中に明記される。

【0007】

用いられる発光材料(発光体)も蛍光材料(蛍光発光体)も、燐光材料(燐光発光体)であってよい。燐光発光体は、一般に有機金属錯体であり、これは一重項発光を示す蛍光発光体とは異なり、三重項発光を示す(M. A. Baldow et al., Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6)。量子力学的な理由から、燐光発光体が用いられる場合、4倍までの量子効率、エネルギー効率及び出力効率が可能である。

【0008】

特に関心が持たれているのは、低電圧動作、高い能率、高い効率、高い耐熱応力及び長期動作寿命を有する有機発光ダイオードである。

【0009】

前述の特性を実際実現するために、好適な発光体材料を提供するだけでなく、好適な相補材料を提供する必要がある。かかるデバイス組成は、例えば、実際の発光素子が分散した形で存在する特定の宿主(マトリクス)材料を含んでよい。加えて、当該組成は、ブロッカー材料を含んでよく、正孔ブロッカー、励起子ブロッカー及び/又は電子ブロッカーがデバイス組成に存在することが可能である。追加的に又は選択的に、さらにデバイス組成は、正孔注入材料及び/又は電子注入材料及び/又は電荷輸送材料、例えば正孔輸送材料及び/又は電子輸送材料を含んでよい。実際の発光素子と組み合わせて用いられる前述の材料の選択は、OLEDsの能率、寿命及び動作電圧をはじめとするパラメーターに極めて大きい影響を及ぼす。

【0010】

先行技術は、OLEDsの異なる層において用いるための多数の異なる材料を提案している。

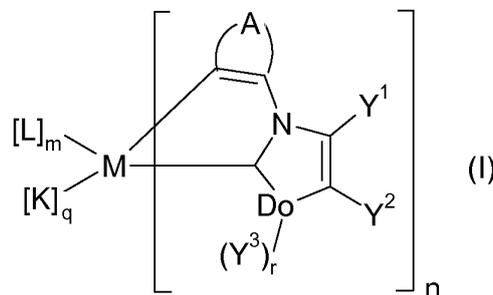
【0011】

アザベンズイミダゾールカルベン配位子を有するIr金属-カルベン錯体の使用は、少数の先行技術文献の中で記載されているにすぎない。

【0012】

WO2006/056418A2は、OLEDsにおける遷移金属カルベン錯体の使用に関する。WO2006/056418A2の遷移金属カルベン錯体は、次式

【化1】



[式中、 Y^3 は、非芳香族基、すなわち、水素若しくはアルキルであるか、又は Y^2 と橋を形成する]の非対称カルベン錯体である。WO2006/056418A2の例4には、3つの特定のアザベンズイミダゾールカルベン配位子を有するIr金属-カルベン錯体が開示される。しかしながら、当該Ir金属-カルベン錯体は、非対称錯体(上述の式(I)中の Y^3 がメチルである)であり、その際、窒素原子は、アザベンズイミダゾール環の5位にある。WO2006/056418A2の例17によれば、 $Ir(DPBI C)_3$ は、正孔輸送及び励起子ブロッカー材料として用いられる:

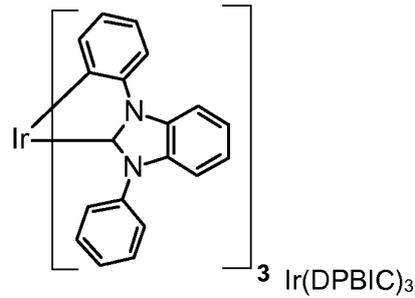
10

20

30

40

【化2】

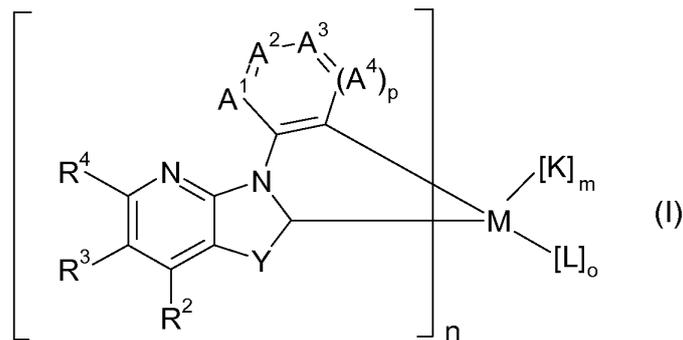


10

【0013】

WO2012/172482A1は、イリジウム及び白金から選択される中心原子、及び特定のアザベンズイミダゾールカルベン配位子を有する金属カルベン錯体、並びにかかる錯体を有するOLEDs（有機発光ダイオード）に関する。この錯体は、次式：

【化3】



20

[式中、

Yは、NR¹、O、S又はC(R¹⁰)₂であり；

R¹は、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ1～20個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基である]で示される。

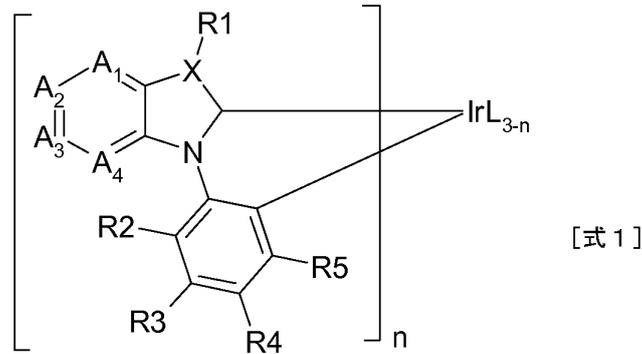
30

【0014】

US20120305894A1は、高い色純度及び高い能率を有する青色燐光化合物並びに当該材料を用いた有機エレクトロルミネセンスデバイスに関する。US2012/0305894A1による青色燐光化合物は、次式：

40

【化4】



10

[式中、Xは、窒素(N)、酸素(O)、燐(P)及び硫黄(S)原子から選択され、かつA1、A2、A3及びA4の少なくとも1つは窒素(N)であり、かつ残りは、水素(H)を置換基として有する炭素、及びアルキル若しくはアルコキシを置換基として有する炭素から選択される]によって特徴付けられる。US2012/0305894A1には、もっぱら燐光発光体材料として当該化合物を使用することのみが言及される。

【0015】

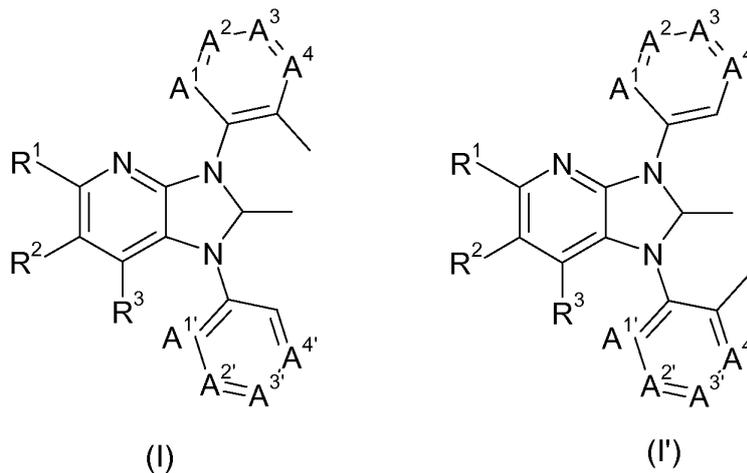
本発明の課題は、当該技術分野で公知の有機電子デバイスと比較して安定した有機電子デバイス、好ましくはOLEDsを提供することである。本発明の更なる課題は、当該技術分野で公知のOLEDsと比較してより安定したかつ/又はより能率的なOLEDs、特に、電磁スペクトルの青色領域で発光し並びにより安定したかつ/又はより能率的であるOLEDsを提供することである。

20

【0016】

当該課題は、少なくとも1つの正孔輸送材料及び/又は少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料を含み、当該少なくとも1つの正孔輸送材料及び/又は当該少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料が、式(I)及び/又は(I')

【化5】



30

40

[式中]

R¹、R²及びR³は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくと

50

も1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、好ましくは、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくはF又はCl、より好ましくはF； CF_3 、 $SiPh_3$ 及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であるか、
又は

R^1 及び R^2 又は R^2 及び R^3 は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の環を形成し、当該環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい；

A^1 は、 CR^4 又はN、好ましくは CR^4 であり；

A^2 は、 CR^5 又はN、好ましくは CR^5 であり；

A^3 は、 CR^6 又はN、好ましくは CR^6 であり；

A^4 は、 CR^7 又はN、好ましくは CR^7 であり；

$A^{1'}$ は、 $CR^{4'}$ 又はN、好ましくは $CR^{4'}$ であり；

$A^{2'}$ は、 $CR^{5'}$ 又はN、好ましくは $CR^{5'}$ であり；

$A^{3'}$ は、 $CR^{6'}$ 又はN、好ましくは $CR^{6'}$ であり；

$A^{4'}$ は、 $CR^{7'}$ 又はN、好ましくは $CR^{7'}$ であり；

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、好ましくは、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つの官能基を持ち、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、かつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくはF又はCl、より好ましくはF； CF_3 、 CN 、 $SiPh_3$ 及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であるか、

又は

R^4 及び R^5 、 R^5 及び R^6 若しくは R^6 及び R^7 又は $R^{4'}$ 及び $R^{5'}$ 、 $R^{5'}$ 及び $R^{6'}$ 若しくは $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、飽和若しくは不飽和の又は芳香族の、任意に置換された環を形成し、当該環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若し

10

20

30

40

50

くは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい]で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体である、有機電子デバイス、好ましくはOLEDによって解決される。

【0017】

本発明の発明者によって、長期寿命を有する安定した有機電子デバイス、好ましくはOLEDsが、上述のような式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体を正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として用いることによって得られることを見出した。

【0018】

さらに、本発明の発明者によって、上述のような式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体を正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として有するIr金属-カルベン錯体を有するOLEDsが、高い量子効率及び/又は良好な安定性及び長期寿命を示すことを見出した。

【0019】

この錯体は、電磁スペクトルの青色領域において、とりわけ深青色領域においてエレクトロルミネセンスを示すOLEDs用の正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として特に適しており、これにより、例えばフルカラーディスプレイ及び白色OLEDsの製造が可能になる。青色発光体用の励起子遮断材料として動作させるのに用いられる場合、当該本発明による錯体は、 $< 500 \text{ nm}$ 、好ましくは $< 470 \text{ nm}$ 、より好ましくは $< 445 \text{ nm}$ の発光極大波長を必要とする好適な高い三重項エネルギーを有していることが求められる。

【0020】

好ましくは、上述のような式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの正孔輸送層に存在し、かつ/又は式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体を有する少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料は、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの電子遮断層に存在する。

【0021】

本発明の文脈において、アリール残基、アリール単位又はアリール基、ヘテロアリール残基、ヘテロアリール単位又はヘテロアリール基、アルキル残基、アルキル単位又はアルキル基、シクロアルキル残基、シクロアルキル単位又はシクロアルキル基、シクロヘテロアルキル残基、シクロヘテロアルキル単位又はシクロアルキル基、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基は、特に明記しない限り、それぞれ以下の通り定義される：

以下で言及されるアリール残基、ヘテロアリール残基、アルキル残基、シクロアルキル残基、シクロヘテロアルキル残基、及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基において、1つ以上の水素原子は(存在する場合)、重水素原子によって置換されていてよい。

【0022】

6~30個の炭素原子を有するアリール基又は置換された若しくは非置換のアリール基($C_6 \sim C_{30}$ -アリール基)は、本発明においては、任意の環ヘテロ原子を有さない単環系、二環系、三環系の芳香族から誘導される基を指す。当該系が単環系ではない場合、第二の環の「アリール」との用語は、飽和形(ペルヒドロ形)又は部分不飽和形(例えばジヒドロ形若しくはテトラヒドロ形)も含むが、ただし、これらの個々の形態は公知かつ安定であるものとする。つまり、本発明における「アリール」との用語は、例えば、二環式又は三環式の基であって2つの基又は3つのすべての基が芳香族である基、及び二環式又は三環式の基であって1つの環だけが芳香族である基、それにまた三環式の基であって2つの環が芳香族である基も含む。アリールの例は、フェニル、ナフチル、インダニル、1

10

20

30

40

50

、2 - ジヒドロナフテニル、1, 4 - ジヒドロナフテニル、インデニル、アントラセニル、フェナントレニル又は1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフチルである。C₆ ~ C₁₀ - アリール基、例えばフェニル若しくはナフチルが特に好ましく、C₆ - アリール基、例えばフェニルが殊に好ましい。

【0023】

アリール基又はC₆ ~ C₃₀ - アリール基は、非置換であるか又は1つ以上の更なる基によって置換されていてよい。好適な更なる基は、C₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₆ ~ C₃₀ - アリール及びドナー作用若しくはアクセプター作用を有する置換基からなる群から選択され、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する好適な置換基は、以下で規定される。C₆ ~ C₃₀ - アリール基は、好ましくは非置換であるか又は1つ以上のC₁ ~ C₂₀ - アルキル基、C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ基、CN、CF₃、F、SiM₃又はアミノ基(NR³²R³³、式中、好適なR³²及びR³³基は、以下で規定される)によって置換されており、より好ましくは非置換(例えばC₆H₅)であるか、1つ若しくは2つのC₁ ~ C₂₀ - アルキル基、C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ基、CN、CF₃、F、SiM₃又はアミノ基(NR³²R³³、式中、好適なR³²及びR³³基は、以下で規定される)によってo - モノ置換又はo, o' - ジ置換されている。

【0024】

計5 ~ 18個の炭素原子及び/若しくはヘテロ原子を有するヘテロアリール基又は置換された若しくは非置換のヘテロアリール基は、単環式、二環式又は三環式の複素芳香族であって、そのいくつかが前述のアリールから誘導されていてよく、当該アリール基基礎構造中の少なくとも1つの炭素原子はヘテロ原子によって置き換わっているものを意味すると解される。好ましいヘテロ原子は、N、O及び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。ヘテロアリール基の基礎構造は、特に好ましくは、ピリジンなどの系及びチオフエン、ピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール又はフランなどの5員複素芳香族から選択される。これらの基礎構造は、任意に1つ又は2つの6員芳香族基に縮合されていてよい。好適な縮合された複素芳香族は、カルバゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ジベンゾフリル又はジベンゾチオフエニルである。

【0025】

基礎構造は、1つ、1つより多くの又はすべての置換可能な位置で置換されていてよく、その際、好適な置換基は、C₆ ~ C₃₀ - アリールの定義のところで既に規定した基と同じである。しかしながら、ヘテロアリール基は、好ましくは非置換であるか、1つ若しくは2つのC₁ ~ C₂₀ - アルキル基、C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ基、CN、CF₃、F、SiM₃又はアミノ基(NR³²R³³、式中、好適なR³²及びR³³基は、以下で規定される)によってo - モノ置換又はo, o' - ジ置換されている。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、チアゾール - 2 - イル、オキサゾール - 2 - イル及びイミダゾール - 2 - イル、並びに相応するベンゾ縮合された基、特にカルバゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ジベンゾフリル又はジベンゾチオフエニルである。

【0026】

本出願の文脈におけるアルキル基は、線状若しくは分枝状のアルキル基であって、任意に少なくとも1つの官能基を持ち、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、かつ1 ~ 20個の炭素原子を有するアルキル基である。C₁ ~ C₁₀ - アルキル基が好ましく、C₁ ~ C₆ - アルキル基が特に好ましい。加えて、アルキル基は、1つ以上の官能基、好ましくはC₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ、ハロゲン、好ましくはF、C₁ ~ C₂₀ - ハロアルキル、例えばCF₃、及びC₆ ~ C₃₀ - アリールから成る群から選択される官能基によって置換されていてよく、当該C₆ ~ C₃₀ - アリールは、置換されているか又は非置換であってもよい。好適なアリール置換基及び好適なアルコキシ及びハロ

10

20

30

40

50

ゲン置換基は、以下で規定される。好適なアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル及びオクチルであり、それにまた上述のアルキル基の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル置換、 $C_1 \sim C_{20}$ - ハロアルキル置換、 $C_6 \sim C_{30}$ - アリール置換、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ置換及び/又はハロゲン置換された、特にF置換された誘導体、例えば CF_3 である。これは、上述の基の n 異性体と分枝状異性体、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、 s -ブチル、 t -ブチル、ネオペンチル、3,3-ジメチルブチル、3-エチルヘキシル等の両方を含む。好ましいアルキル基は、メチル、エチル、イソプロピル、 s -ブチル、 t -ブチル及び CF_3 である。

【0027】

3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル基又は置換された若しくは非置換のシクロアルキル基は、本出願の文脈においては、置換された若しくは非置換の $C_3 \sim C_{20}$ - シクロアルキル基を意味すると解される。基礎構造(環)中に5 ~ 20 個の、より好ましくは5 ~ 10 個の、最も好ましくは5 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましいものと解される。好適な置換基は、前述のアルキル基について言及した置換基である。好適なシクロアルキル基であって、非置換であるか又はアルキル基について上で言及した基によって置換されていてよい当該シクロアルキル基の例は、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル及びシクロデシルである。それらは、デカリニル、ノルボルニル、ボルナニル又はアダマンチルなどの多環式環系であってもよい。3 ~ 20 個の炭素原子及び/若しくはヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基又は置換された若しくは非置換のヘテロシクロアルキル基は、3 ~ 20 個、好ましくは5 ~ 10 個、より好ましくは5 ~ 8 個の環原子を有するヘテロシクロアルキル基であって、当該ヘテロシクロアルキル基礎構造中の少なくとも1つの炭素原子はヘテロ原子によって置き換わっているものを意味すると解される。好ましいヘテロ原子は、N、O及びSである。好適な置換基は、前述のアルキル基について言及した置換基である。好適なヘテロシクロアルキル基の例であって、非置換であるか又はアルキル基について上で言及した基によって置換されていてよい当該シクロアルキル基の例は、以下の複素環式化合物から誘導される基である：ピロリジン、チオラン、テトラヒドロフラン、1,2-オキサチオラン、オキサゾリジン、ピペリジン、チアン、オキサン、ジオキサン、1,3-ジチアン、モルホリン、ピペラジン。それらは多環式環系であってもよい。好適なアルコキシ基及びアルキルチオ基は、相応して前述のアルキル基から誘導される。ここでの例に含まれるのは、 OC_1H_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 及び OC_8H_{17} 、それにまた SC_1H_3 、 SC_2H_5 、 SC_3H_7 、 SC_4H_9 及び SC_8H_{17} である。これと関連して、 C_3H_7 、 C_4H_9 及び C_8H_{17} は、 n 異性体と分枝状異性体、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、 s -ブチル、 t -ブチル及び2-エチルヘキシルの両方を含む。とりわけ好ましいアルコキシ基又はアルキルチオ基は、メトキシ、エトキシ、 n -オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ及び SC_1H_3 である。

【0028】

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

【0029】

本出願の文脈において、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基は、以下の基を意味するものと解される：

$C_1 \sim C_{20}$ - 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、 $SiR^{32}R^{33}R^{34}$ 、ハロゲン基、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、カルボニル($-CO(R^{32})$)、カルボニルチオ($-C=O(SR^{32})$)、カルボニルオキシ($-C=O(OR^{32})$)、オキシカルボニル($-OC=O(R^{32})$)、チオカルボニル($-SC=O(R^{32})$)、アミノ($-NR^{32}R^{33}$)、OH、擬ハロゲン基、アミド($-C=O(NR^{32}R^{33})$)、 $-NR^{32}C=O(R^{33})$ 、ホスホネート($-P(O)(OR^{32})_2$)、ホスフェート($-OP(O)(OR^{32})_2$)、ホスフィン($-PR^{32}$

10

20

30

40

50

R^{33} ）、ホスフィンオキシド（ $-P(O)R^{32}R^{33}$ ）、スルフェート（ $-OS(O)_2OR^{32}$ ）、スルホキシド（ $-S(O)R^{32}$ ）、スルホネート（ $-S(O)_2OR^{32}$ ）、スルホニル（ $-S(O)_2R^{32}$ ）、スルホンアミド（ $-S(O)_2NR^{32}R^{33}$ ）、 NO_2 、ボロン酸エステル（ $-OB(OR^{32})_2$ ）、イミノ（ $-C=NR^{32}R^{33}$ ）、ボラン基、スタネート基、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、ボロキシニン及びボラジン。

【0030】

ドナー作用若しくはアクセプター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若しくはメトキシ； $C_6 \sim C_{30}$ -アリールオキシ、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ、より好ましくはフェニルオキシ； $SiR^{32}R^{33}R^{34}$ [式中、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は、好ましくはそれぞれ無関係に、置換された若しくは非置換のアルキル又は置換された若しくは非置換のフェニルであり、その際、好適な置換基は、上で規定したものである]；ハロゲン基、好ましくはF、Cl、Br、より好ましくはF又はCl、最も好ましくはF、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、好ましくはハロゲン化された $C_1 \sim C_6$ -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 若しくは C_2F_5 ；アミノ、好ましくはジメチルアミノ、ジエチルアミノ若しくはジフェニルアミノ；OH、擬ハロゲン基、好ましくはCN、SCN若しくは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 $P(O)Ph_2$ 及び SO_2R_2 、好ましくは SO_2Ph から成る群から選択される。

【0031】

ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する殊に好ましい置換基は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化された $C_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、ハロゲン、好ましくはF、CN、 $SiR^{32}R^{33}R^{34}$ [式中、好適な R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} 基は、以下で規定される]、ジフェニルアミノ、 $-C(O)OC_1 \sim C_4$ -アルキル、好ましくは $-C(O)OMe$ 、 $P(O)Ph_2$ 及び SO_2Ph から成る群から選択される。

【0032】

ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する上述の基は、上で規定したものの中で更なる残基及び基がドナー作用若しくはアクセプター作用を有してもよいという可能性を除外することを意図するものではない。例えば、同様に、上述のヘテロアリール基も、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、かつ前記 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基は、ドナー作用を有する基である。ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する上述の基の中で言及した R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} 基は、それぞれ無関係に：

ハロゲン、置換された若しくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又は置換された若しくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ -アリール又は置換された若しくは非置換の5～30個の環原子を有するヘテロアリール、上で規定した好適なアルキル基及びアリール基である。より好ましくは、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} 基は、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、例えばメチル、エチル、*i*-プロピル若しくは*t*-ブチル、又はフェニル若しくはピリジルである。

【0033】

有機電子デバイスの構造

有機電子デバイスの好適な構造は、当業者に公知である。好ましい有機電子デバイスは、有機発光ダイオード(OLED)、電気化学発光セル(LEEC)、有機光起電セル(OPV)及び有機電界効果トランジスタ(OFET)から選択される。より好ましい有機電子デバイスはOLEDsである。

【0034】

有機発光ダイオード(OLED)は、通常、エレクトロルミネセンス発光層が、電流に応じて発光する有機化合物の膜としてある発光ダイオード(LED)である。有機半導体のこの層は、通常、2つの電極間に位置している。一般的に、これらの電極の少なくとも1つは透明である。式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好まし

10

20

30

40

50

くは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、OLEDの任意の所望の層に、好ましくは正孔輸送層及び/又は電子/励起子遮断層に、正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として存在してよい。

【0035】

電気化学発光セル(LEEC)は、通常、電流から光を作り出す(エレクトロルミネセンス)ソリッドステートデバイスである。LEECsは、通常、可動性イオンを有する有機半導体(これを例えばサンドイッチ状にはさむこと)によって接続された2つの金属電極から構成されている。可動性イオンを除き、それらの構造は、有機発光ダイオード(OLED)の構造と非常に似通っている。式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、任意の所望の層に、正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として存在してよい。

10

【0036】

有機電界効果トランジスタ(OFEET)は、一般的に、正孔輸送能及び/又は電子輸送能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;並びに半導体層と導電層の間に導入された絶縁層を含む。ソース電極及びドレイン電極がこの配置に取り付けられることでトランジスタ素子が作り出される。加えて、当業者に公知の更なる層が、有機トランジスタに存在してよい。式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、任意の所望の層に、正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として存在してよい。

20

【0037】

有機光起電セル(OPV)(光電変換素子)は、一般的に、平行に配置された2枚の板状電極間に存在する有機層を含む。有機層は、櫛状電極に合わせて形成されていてもよい。有機層の位置に関して特段の制限はなく、かつ電極の材料に関して特段の制限はない。しかしながら、平行に配置された板状電極間が用いられる場合、少なくとも1つの電極が、好ましくは、透明電極、例えばITO電極若しくはフッ素ドープ酸化スズ電極から形成される。有機層は、通常、2つの部分層から、すなわち、p型半導体特性又は正孔輸送能を有する層とn型半導体特性又は電子輸送能を有する層とから形成される。加えて、当業者に公知の更なる層が有機太陽電池に存在することも可能である。式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つ、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、OPVの任意の所望の層に、好ましくは正孔輸送層及び/又は電子/励起子遮断層に、正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料として存在してよい。

30

【0038】

有機電子デバイスは、最も好ましくはOLEDである。それゆえ、本発明は、好ましくはOLEDである有機電子デバイスに関し、ここで、OLEDは、

- (a) 陽極、
- (b) 陰極、
- (c) 陽極と陰極の間の発光層、

(d) 正孔輸送層(d1)及び電子/励起子遮断層(d2)から選択される少なくとも1つの層

40

を含み、ここで、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体を有する少なくとも1つの正孔輸送材料が、OLEDの正孔輸送層に存在し、かつ/又は式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの二座配位子を有する前記Ir金属-カルベン錯体を有する少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料が、OLEDの電子/励起子遮断層に存在する。

【0039】

本発明のOLEDの構造を、以下で詳細に説明する。

【0040】

式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの二座配位子を有するIr

50

金属 - カルベン錯体

Ir 金属 - カルベン錯体の式 (I) 及び / 又は (I ') で示される二座配位子における残基、基及び記号は - 互いに無関係に - 以下の意味を有する :

R^1 、 R^2 及び R^3 は、

互いに無関係に、水素、線状若しくは分枝状の 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計 5 ~ 18 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F ; CF_3 、CN、 $SiPh_3$ 及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であり ; より好ましくは、水素、線状若しくは分枝状の 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、非置換の 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基 (例えば C_6H_5)、*o* - モノ置換された 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基、*o* , *o*' - ジ置換された 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基、非置換の、計 5 ~ 15 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o* - モノ置換された、計 5 ~ 15 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o* , *o*' - ジ置換された、計 5 ~ 15 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、F ; CF_3 、 $SiPh_3$ 及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であり ; 最も好ましくは、水素、*o* - モノアルキル化されたフェニル基又は *o* , *o*' - ジアルキル化されたフェニル基、好ましくは *o* , *o*' - ジメチルフェニル若しくは *o* , *o*' - ジイソプロピルフェニルであるか ;

又は

R^1 及び R^2 又は R^2 及び R^3 は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の環を形成し、当該環は、任意に少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計 5 ~ 18 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されたかつ計 5 ~ 18 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも 1 つの更なる環に任意に縮合されていてよい ;

A^1 は、 CR^4 であり ;

A^2 は、 CR^5 であり ;

A^3 は、 CR^6 であり ;

A^4 は、 CR^7 であり ;

$A^{1'}$ は、 $CR^{4'}$ であり ;

$A^{2'}$ は、 $CR^{5'}$ であり ;

$A^{3'}$ は、 $CR^{6'}$ であり ;

$A^{4'}$ は、 $CR^{7'}$ であり ;

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも 1 つの官能基を有し、任意に少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断された、かつ計 1 ~ 20 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計 5 ~ 18 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくは F 又は Cl、より好ましくは F ; CF_3 、CN 及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であり ; より好ましくは、水素、線状若しくは分枝状の 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、非置換の 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基、*o* - モノ置換された 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基、*o* , *o*' - ジ置換された 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基、非置換の、計 5 ~ 15 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o* - モノ置換された、計 5 ~ 15 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o* , *o*' - ジ置換された、計 5 ~ 15 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプ

10

20

30

40

50

ター作用を有する基であって、F；CF₃、CN及びSiMe₃から成る群から選択される基であり；最も好ましくは、水素、メチル、t-ブチル、SiMe₃、又はo, o'-ジアルキル化されたフェニル基、好ましくはo, o'-ジメチルフェニル若しくはo, o'-ジイソプロピルフェニルであるか；

又は

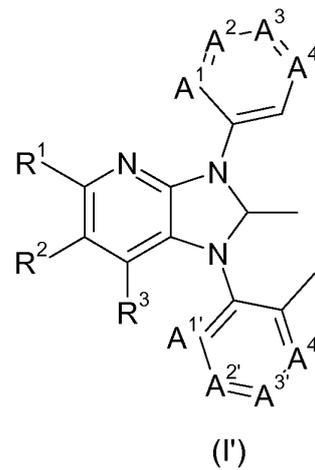
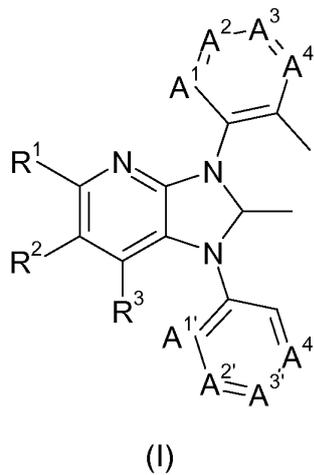
R⁴及びR⁵、R⁵及びR⁶若しくはR⁶及びR⁷又はR^{4'}及びR^{5'}、R^{5'}及びR^{6'}若しくはR^{6'}及びR^{7'}は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、飽和若しくは不飽和の又は芳香族の、任意に置換された環を形成し、当該環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい。

10

【0041】

本発明によれば、Ir金属-カルベン錯体におけるカルベン配位子(I)及び(I')

【化6】



20

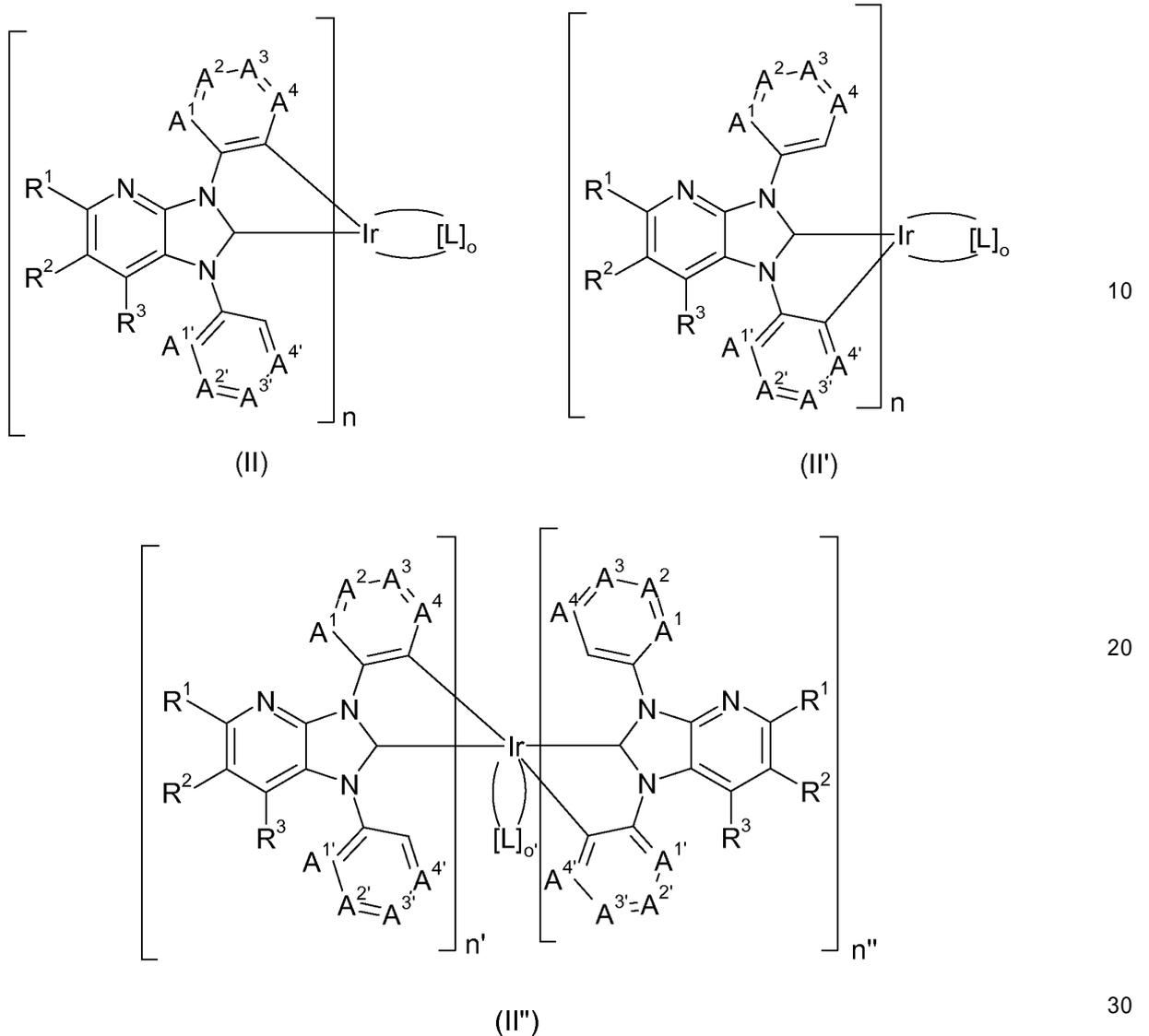
は、モノアニオン性二座配位子である。

【0042】

より好ましくは、Ir金属-カルベン錯体は、次式(II)、(II')又は(II'')：

30

【化7】



〔式中〕

R¹、R²及びR³は、

それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、好ましくは、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1~6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくはF又はCl、より好ましくはF; CF₃、CN、SiPh₃及びSiMe₃から成る群から選択される基であり; より好ましくは、水素、線状若しくは分枝状の1~4個の炭素原子を有するアルキル基、非置

40

50

換の6～18個の炭素原子を有するアリール基（例えば C_6H_5 ）、*o*-モノ置換された6～18個の炭素原子を有するアリール基、*o*、*o'*-ジ置換された6～18個の炭素原子を有するアリール基、非置換の、計5～15個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o*-モノ置換された、計5～15個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o*、*o'*-ジ置換された、計5～15個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、F； CF_3 、 $SiPh_3$ 及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であり；最も好ましくは、水素、*o*-モノアルキル化されたフェニル基又は*o*、*o'*-ジアルキル化されたフェニル基、好ましくは*o*、*o'*-ジメチルフェニル若しくは*o*、*o'*-ジイソプロピルフェニルであるか；

10

又は

R^1 及び R^2 又は R^2 及び R^3 は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の環を形成し、当該環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい；

A^1 は、 CR^4 又はN；好ましくは CR^4 であり；

A^2 は、 CR^5 又はN；好ましくは CR^5 であり；

20

A^3 は、 CR^6 又はN；好ましくは CR^6 であり；

A^4 は、 CR^7 又はN；好ましくは CR^7 であり；

$A^{1'}$ は、 $CR^{4'}$ 又はN；好ましくは $CR^{4'}$ であり；

$A^{2'}$ は、 $CR^{5'}$ 又はN；好ましくは $CR^{5'}$ であり；

$A^{3'}$ は、 $CR^{6'}$ 又はN；好ましくは $CR^{6'}$ であり；

$A^{4'}$ は、 $CR^{7'}$ 又はN；好ましくは $CR^{7'}$ であり；

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は、それぞれ無関係に、水素、重水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基、好ましくは、水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つの官能基を有し、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、かつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくはF又はCl、より好ましくはF； CF_3 、CN及び $SiMe_3$ から成る群から選択される基であり；より好ましくは、水素、線状若しくは分枝状の1～4個の炭素原子を有するアルキル基、非置換の6～18個の炭素原子を有するアリール基（例えば C_6H_5 ）、*o*-モノ置換された6～18個の炭素原子を有するアリール基、*o*、*o'*-ジ置換された6～18個の炭素原子を有するアリール基、非置換の、計5～15個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o*-モノ置換された、計5～15個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、*o*、*o'*-ジ置換された、計5～15個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテ

30

40

50

ロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、F；CF₃、CN及びSiMe₃から成る群から選択される基であり；最も好ましくは、最も好ましくは、水素、メチル、t-ブチル、SiMe₃又はo, o'-ジアルキル化されたフェニル基、好ましくはo, o'-ジメチルフェニル若しくはo, o'-ジイソプロピルフェニルであるか；

又は

R⁴及びR⁵、R⁵及びR⁶又はR⁶及びR⁷は、互いに無関係に、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、飽和若しくは不飽和の芳香族の、任意に置換された環を形成し、当該環は、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されておりかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有し、並びに任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されたかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された飽和若しくは不飽和の又は芳香族の少なくとも1つの更なる環に任意に縮合されていてよい；

nは、1、2又は3、好ましくは3であり；

Lは、モノアニオン性二座配位子であり、

oは、0、1又は2であり、o = 2の場合、L配位子は、同じか又は異なっていてよく、好ましくは0であり；

n'は、1又は2であり、

n''は、1又は2であり、

ここで、n' + n''の和は、2又は3、好ましくは3であり、

o'は、0又は1、好ましくは0であり；

ここで、式(II)及び(II')中のn + oの和及び式(II'')中のn' + n'' + o'の和は3であり、ただし、式(II)及び(II')中のnは、少なくとも1であり、かつ式(II'')中のn'もn''も、少なくとも1である]

の1つを有する。

【0043】

式(II)、(II')及び(II'')のIr金属-カルベン錯体におけるカルベン配位子は、モノアニオン性二座配位子である。

【0044】

式(II)、(II')及び(II'')のIr金属-カルベン錯体におけるカルベン配位子は、上述の式(I)及び(I')のカルベン配位子に相当する。

【0045】

二座配位子は、遷移金属原子Mに2カ所で配位した配位子を意味すると解される。

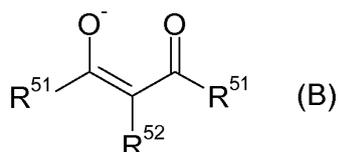
【0046】

好ましいIr金属-カルベン錯体は、式(II)及び(II'')のIr金属-カルベン錯体である。

【0047】

好適なモノアニオン性二座配位子Lは、例えば、式(B)

【化8】



[式中、

R⁵¹は、そのつど無関係に、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、CF₃；置換された若しくは非置換の6～20個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは非置換のフェニル若しくは2, 6-ジアルキルフェニル；置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基であり、

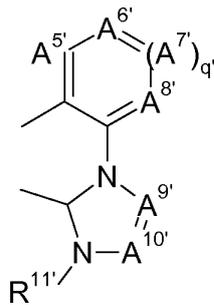
R⁵²は、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～20個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは水素であり；

ここで、式(B)の配位子は、例えば、アセチルアセトナト若しくはヘキサフルオロアセチルアセトナト：ピコリナト、サリチラト、シッフ塩基由来の8-ヒドロキシキノラト配位子、アミノ酸由来の配位子、複素環式の非カルベン型配位子、例えばアリールピリジン、例えばフェニルピリジン、並びにW O 0 2 / 1 5 6 4 5の中で規定される更なるモノアニオン性二座配位子、以下で規定される一般式(VI)のカルベン配位子、それにまたW O 2 0 0 6 / 0 5 6 4 1 8の中で規定されるカルベン配位子及びアリールアゾール、例えば2-アリールイミダゾールである]の配位子である。

【0048】

好ましくは、Lは、一般式(VI)

【化9】



(VI)

[式中、

A^{9'}は、CR^{12'}又はNであり；

A^{10'}は、CR^{13'}又はNであり；

R^{11'}は、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ1～20個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基であり、

R^{12'}、R^{13'}は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ1～20個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、

A^{5'}は、CR^{14'}又はNであり；

A^{6'}は、CR^{15'}又はNであり；

A^{7'}は、CR^{16'}又はNであり；

A^{8'}は、CR^{17'}又はNであり；

10

20

30

40

50

$R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ 、 $R^{17'}$ は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ1~20個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3~20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6~30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、

10

又は
 $R^{14'}$ 及び $R^{15'}$ 、 $R^{15'}$ 及び $R^{16'}$ 又は $R^{16'}$ 及び $R^{17'}$ は、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されており、かつ計5~18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、不飽和又は芳香族の、任意に置換された環を形成し、
 かつ/又は

$R^{12'}$ 及び $R^{13'}$ は、それらが結合されている A^9' 及び $A^{10'}$ と一緒にあって、任意にちょうど1つのヘテロ原子、好ましくは窒素によって中断されており、かつ計5~18個の環原子を有する、不飽和又は芳香族の、任意に置換された環を形成し、
 かつ/又は

20

A^9' が $CR^{12'}$ である場合、 $R^{12'}$ 及び $R^{17'}$ は、飽和若しくは不飽和の、線状若しくは分枝状の、任意にヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位及び/又は官能基並びに計1~30個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する橋を形成し、当該橋には、任意に、置換された若しくは非置換の、炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する5~8員環が縮合されている；

q' は、0又は1である]のカルベン配位子であり、ここで - 式 (II) 又は (II') 中の o が2である場合 - 式 (II) 又は (II') のカルベン配位子 L は、同じか又は異なっていてよい。

【0049】

30

好ましい態様においては、式 (II)、(II') 及び (II'') の金属 - カルベン錯体は、もっぱらカルベン配位子のみを有する。

【0050】

好ましくは、式 (II) 及び (II') の金属カルベン錯体における o は0であり、かつ式 (II'') の金属 - カルベン錯体における o' は0である。この場合、式 (II) 及び (II') 中の n は、好ましくは3であり、かつ式 (II'') 中の n' 及び n'' は1又は2であり、ここで、 n' 及び n'' の合計は3である。

【0051】

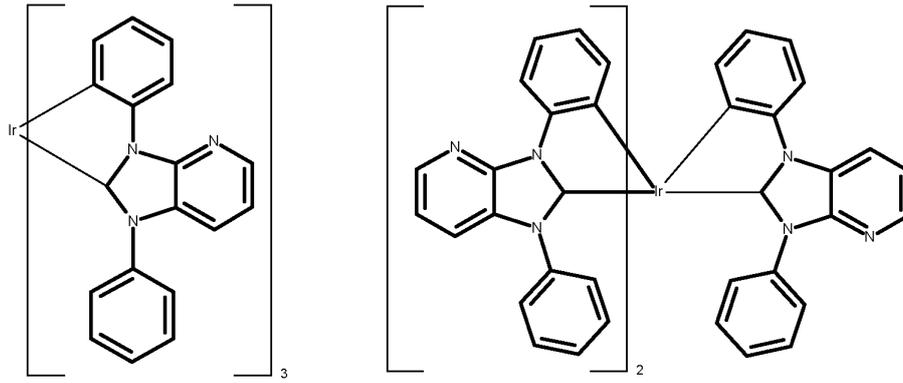
n 個のアザベンズイミダゾールカルベン配位子は、一般式 (II)、(II') 及び (II'') の金属 - カルベン錯体において、それぞれ同じであるか又は異なっていてよい。それらは、好ましくは同じである。一般式 (II'') の金属 - カルベン錯体は、好ましくは3つの同一のカルベン配位子を有し、ここで、カルベン配位子の1つにおける結合状態は、式 (II'') で示される更なる2つのカルベン配位子における結合状態とは異なる。

40

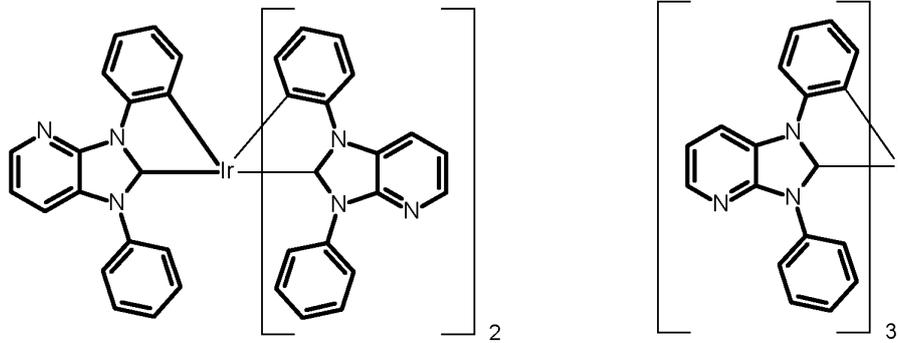
【0052】

一般式 (II)、(II') 及び (II'') の好ましいカルベン錯体は、以下のカルベン錯体である：

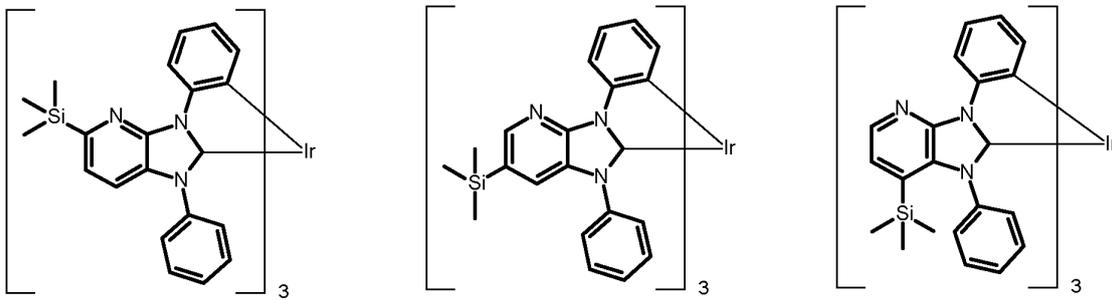
【化10-1】



10



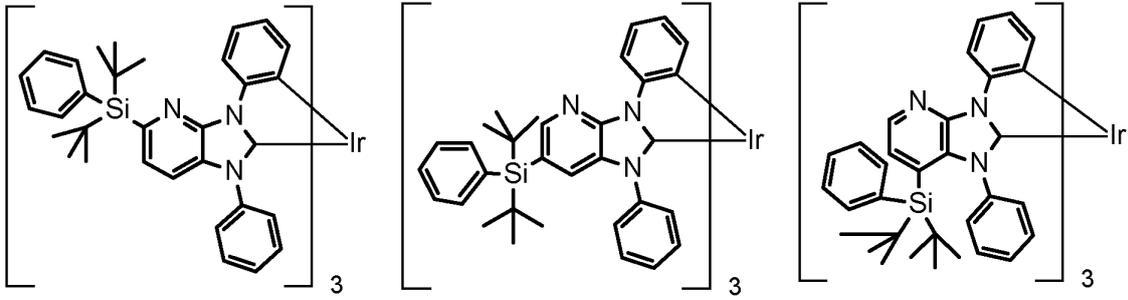
20



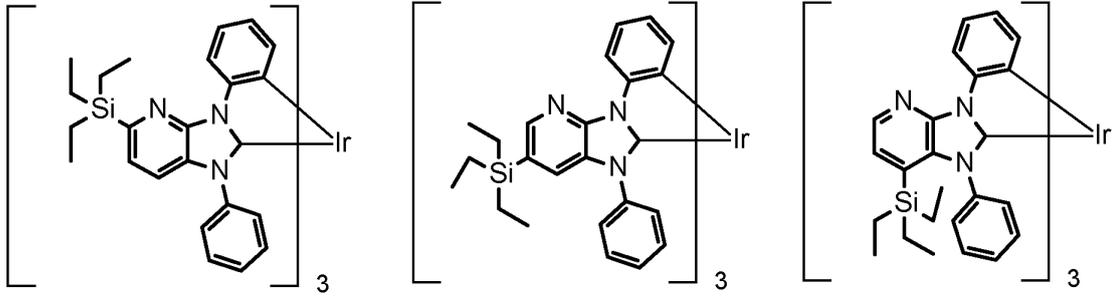
30

【0053】

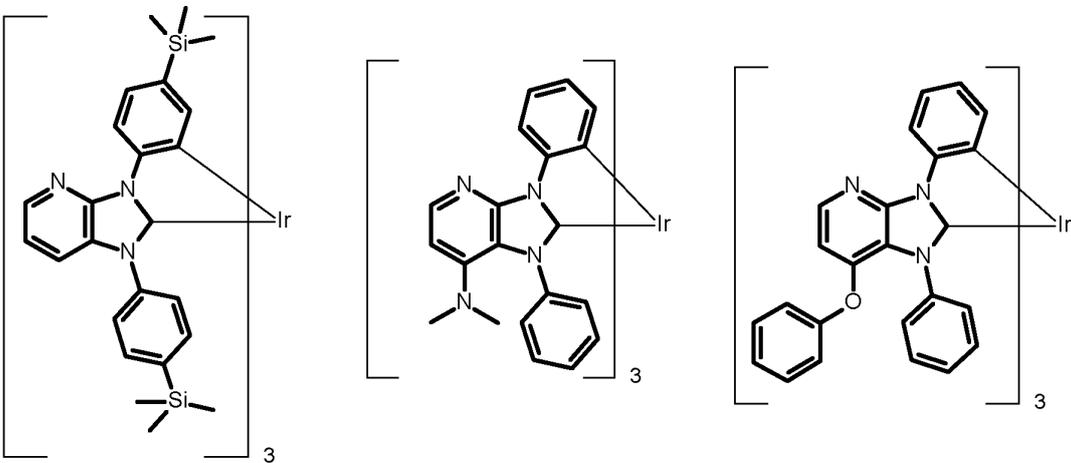
【化10-2】



10



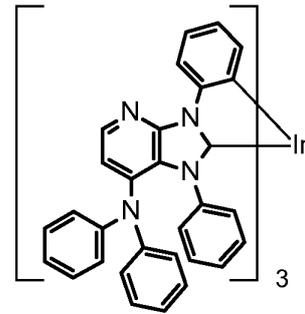
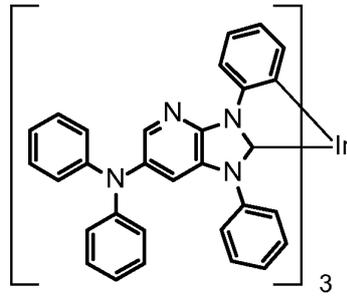
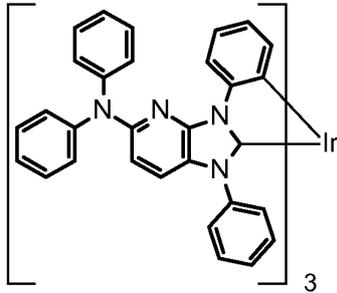
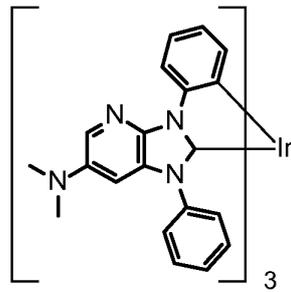
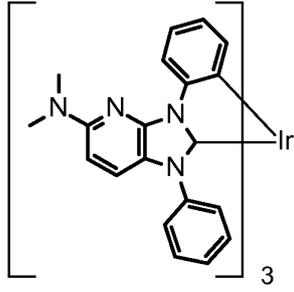
20



30

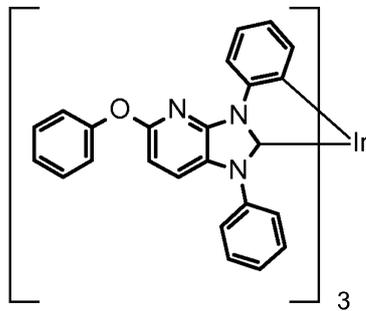
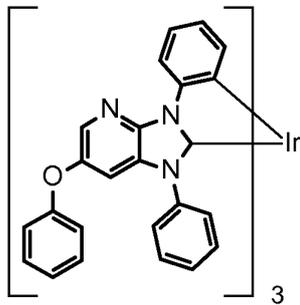
【0054】

【化 1 0 - 3】

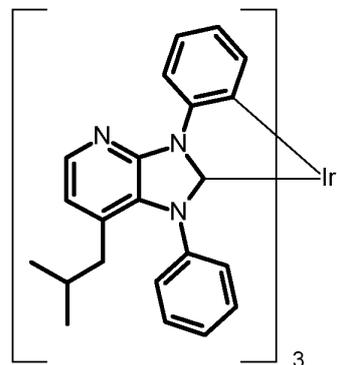
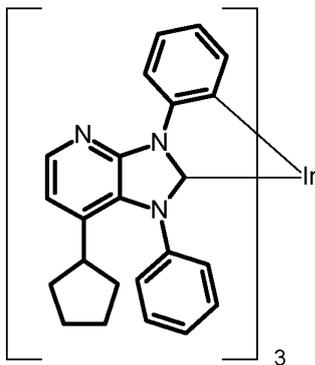
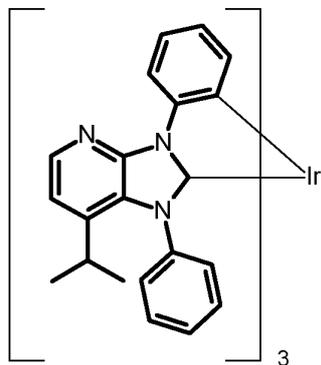


10

20



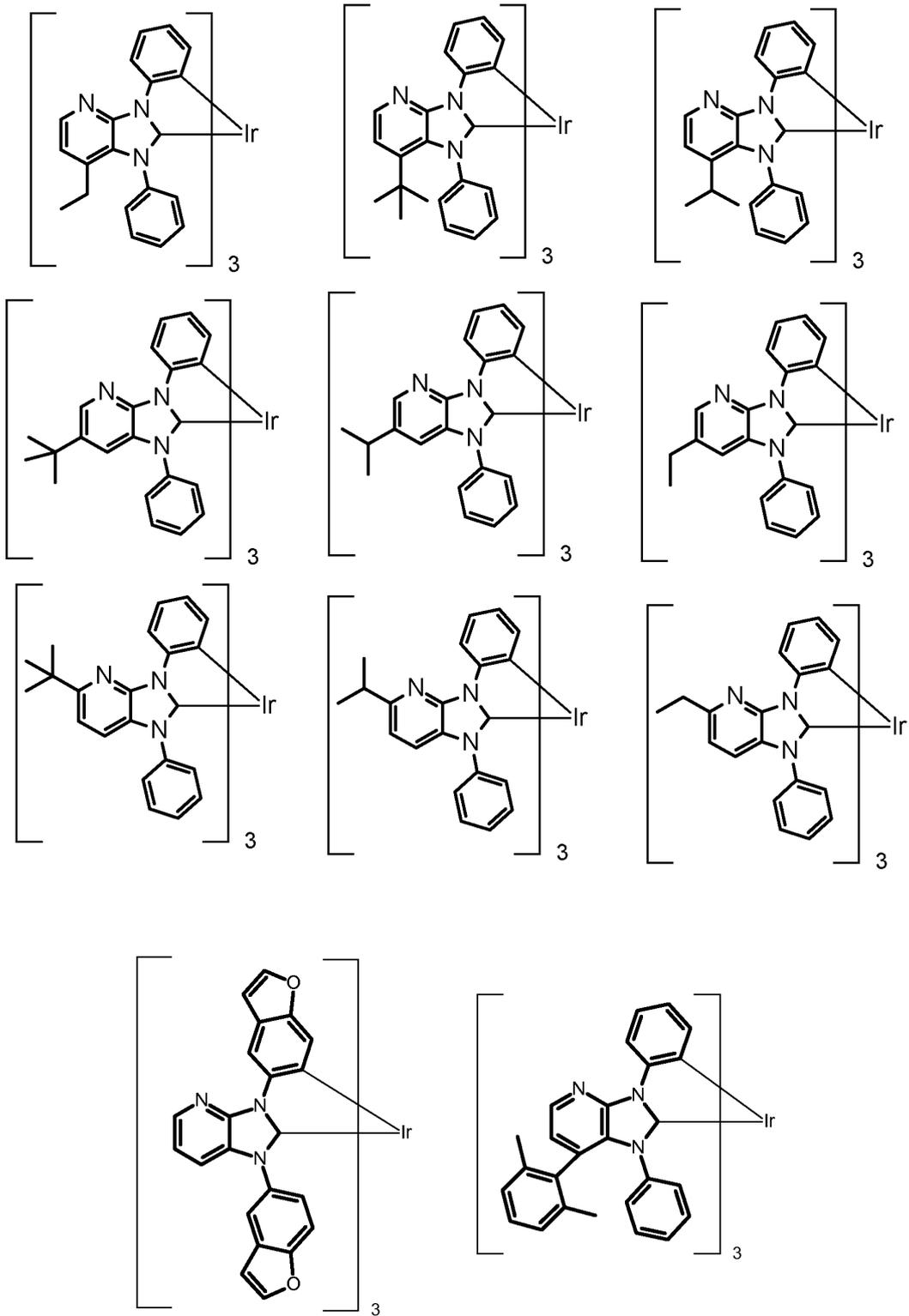
30



40

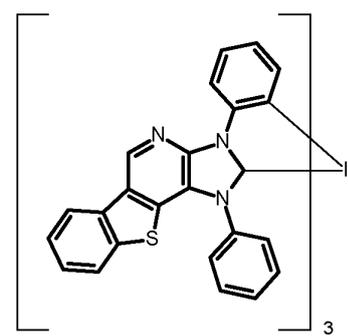
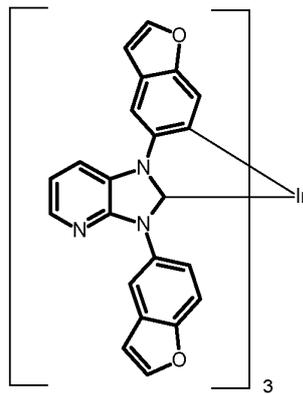
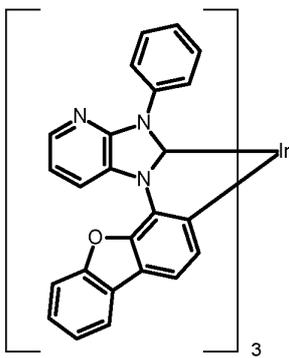
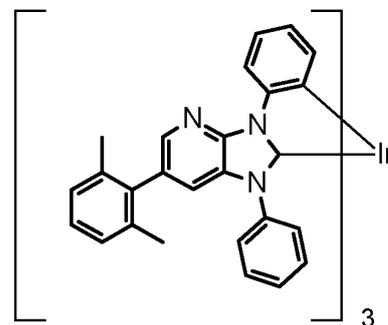
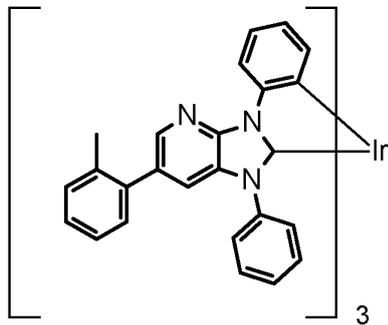
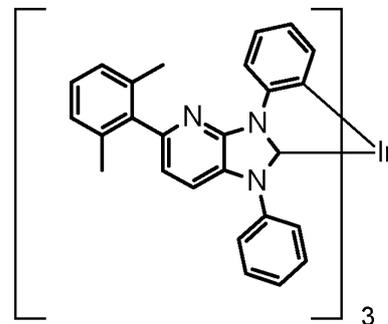
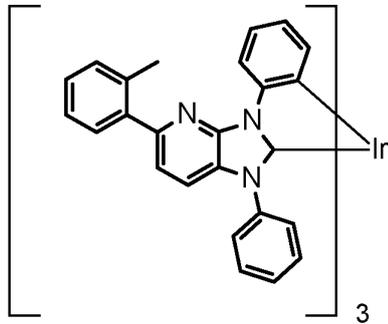
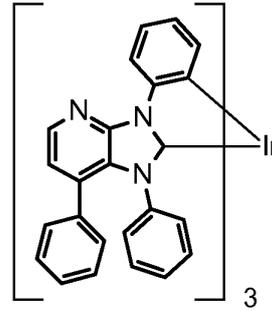
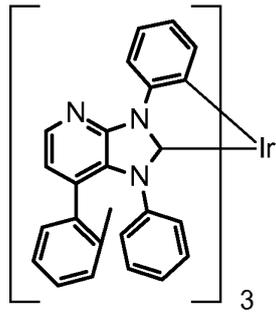
【 0 0 5 5】

【化10-4】



【0056】

【化10-5】



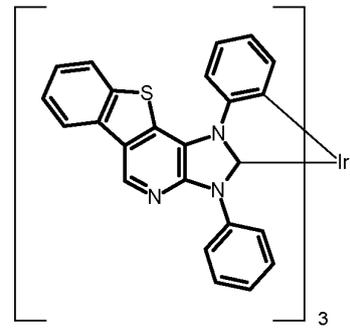
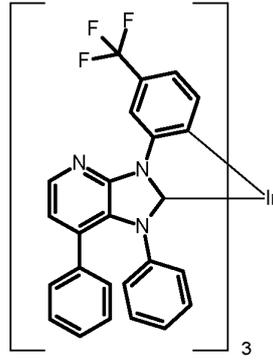
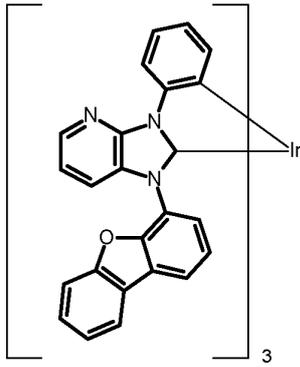
【0057】

10

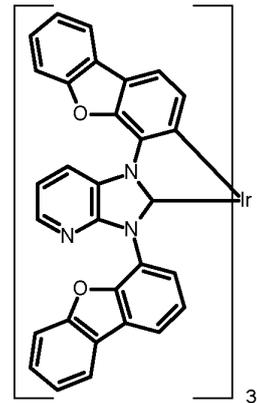
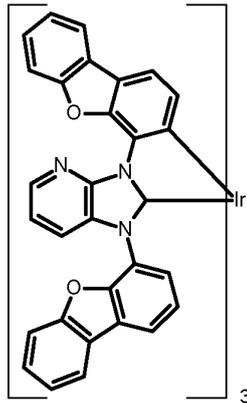
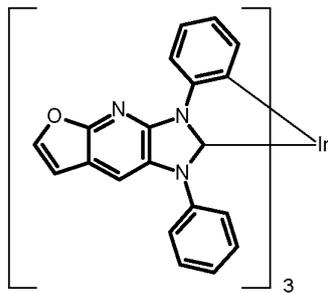
20

30

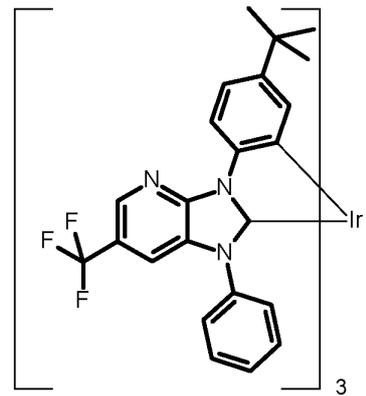
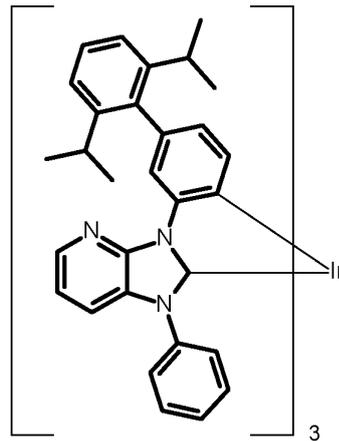
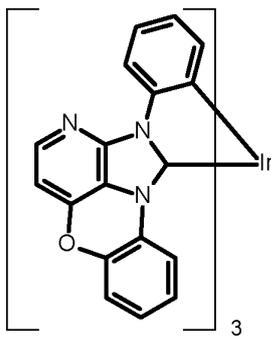
【化10-6】



10



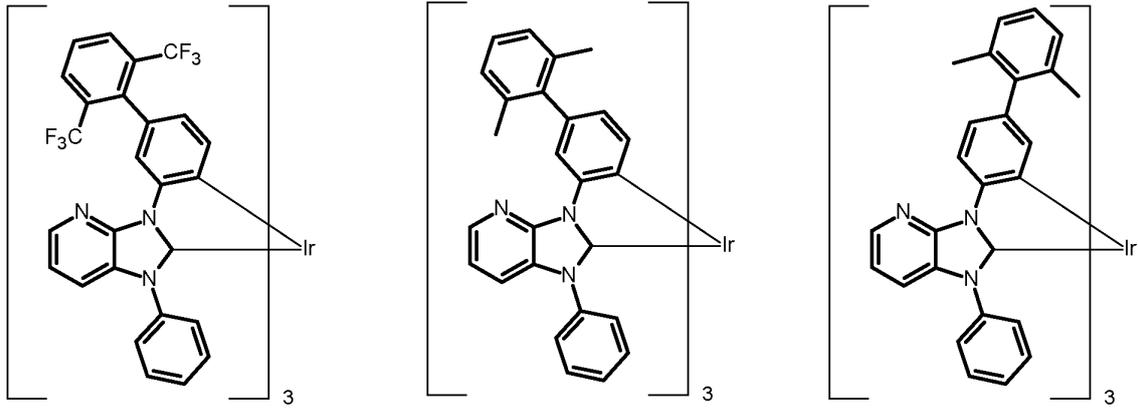
20



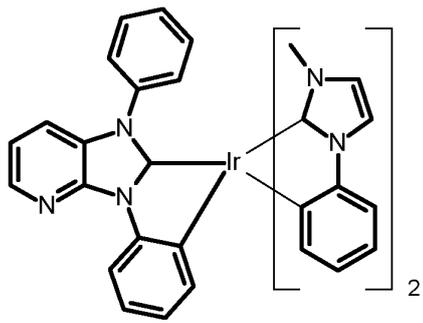
30

【0058】

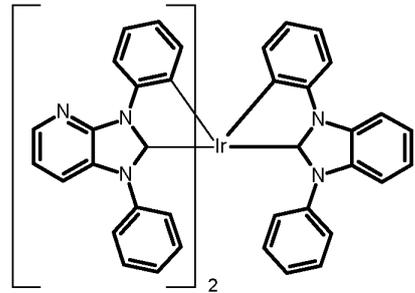
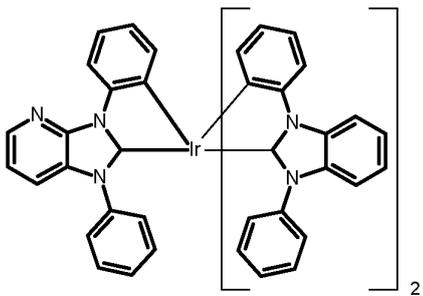
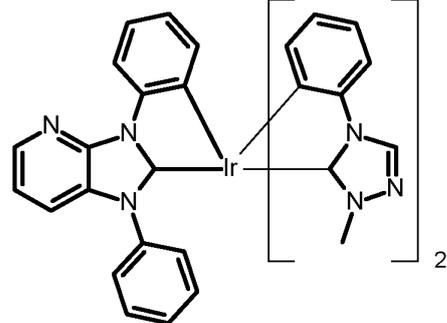
【化 1 0 - 7】



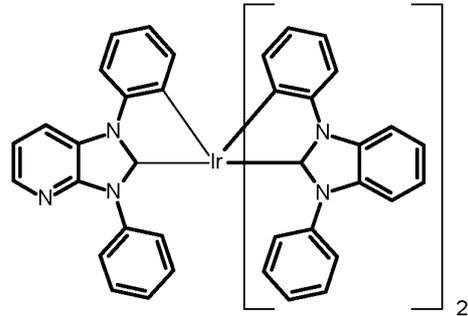
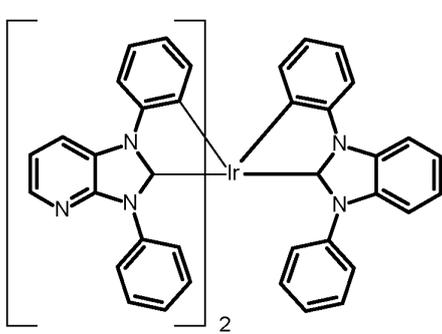
10



20



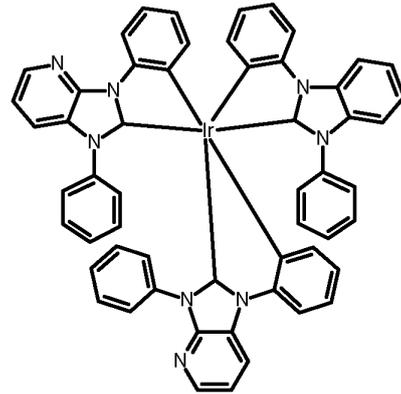
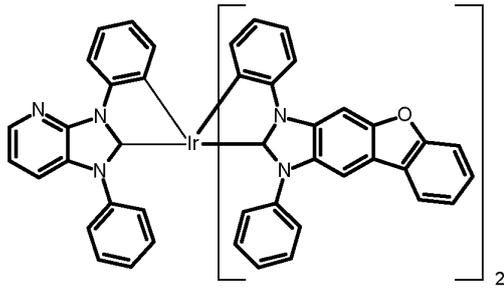
30



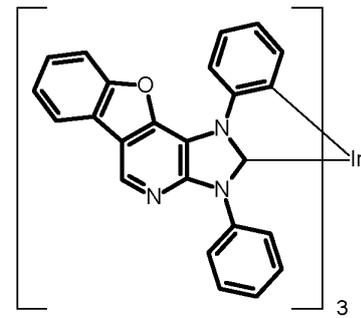
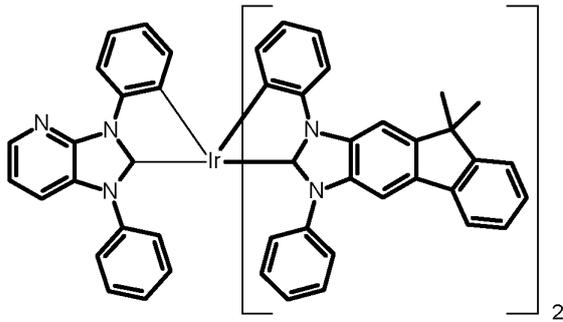
40

【 0 0 5 9 】

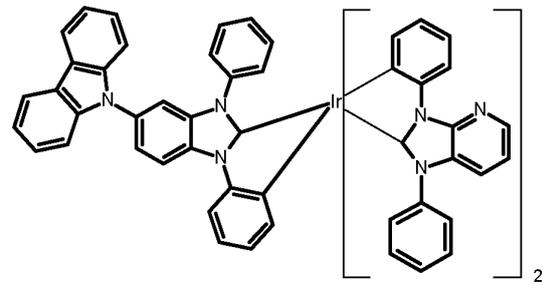
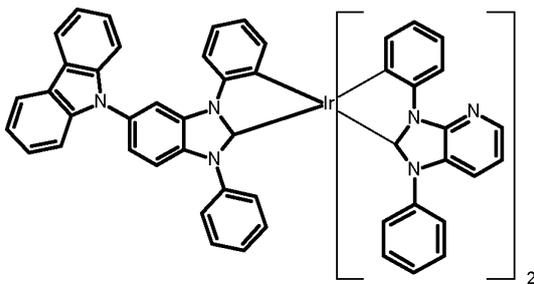
【化10-8】



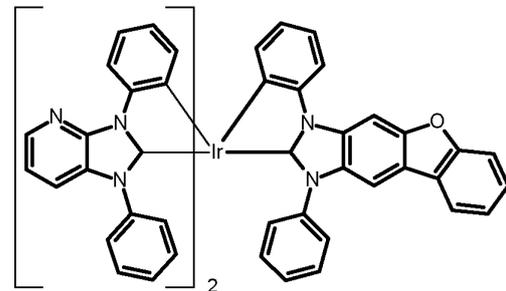
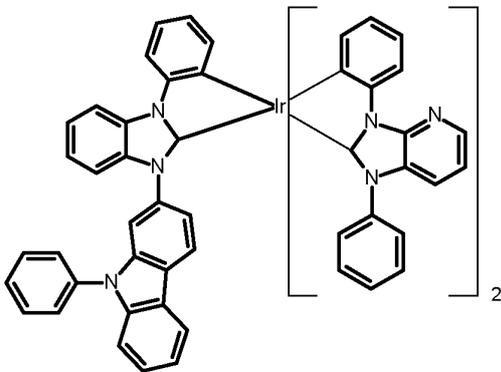
10



20



30

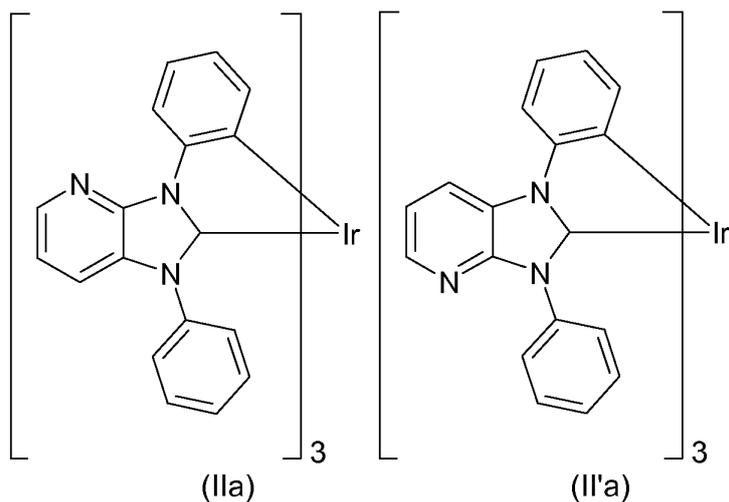


40

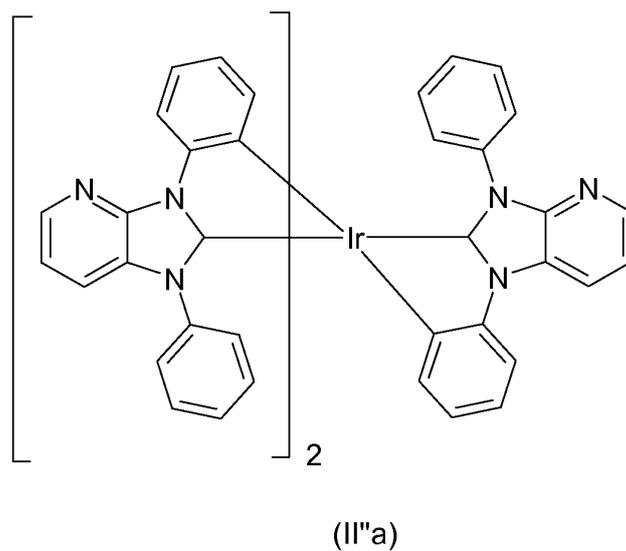
【0060】

最も好ましいカルベン錯体は、式 (IIa)、(II'a)、(II''a) 及び (II''a') のカルベン錯体である：

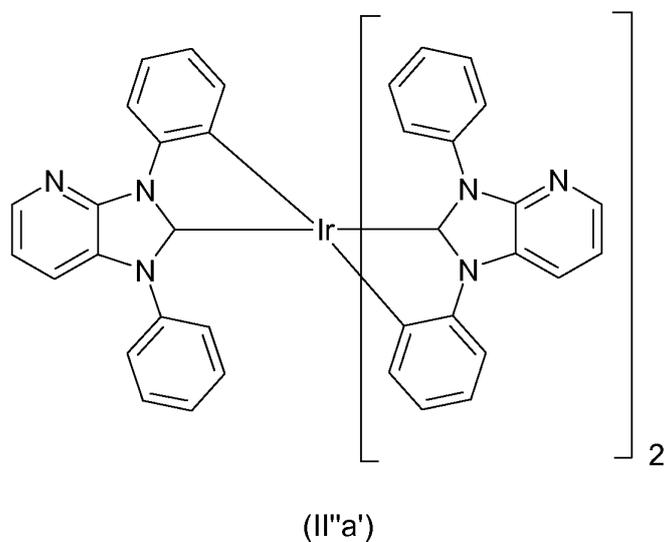
【化 1 1】



10



20



30

40

【0061】

式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、例えば、Irを有する好適な化合物を適切な配位子若しくは配位子前駆体と接触させることによって製造される。

【0062】

好ましくは、Ir及び適切なカルベン配位子を有する好適な化合物であって、好ましく

50

は脱プロトン化された形で遊離カルベンとして又は保護されたカルベンの形をとって、例えば銀 - カルベンとして接触させられる。好適な前駆体化合物は、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体において存在すべき置換基 $R^1 \sim R^7$ 及び $R^{4'} \sim R^{7'}$ を有する。より好ましくは、用いられる配位子前駆体は、相応する A g - カルベン錯体である。

【 0 0 6 3 】

式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体を製造するための適した方法が、例えば W O 2 0 1 2 / 1 7 2 4 8 2 A 1 の中で言及される。

【 0 0 6 4 】

結果生じる錯体は、種々の異性体を生む可能性があり、これらは分離されることができるか又は混合物の異性化によって主異性体を有する型に変換されることができる。

【 0 0 6 5 】

正孔輸送材料及び / 又は電子 / 励起子ブロッカー材料 ; 正孔輸送層 ; 電子 / 励起子遮断層としての、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体

本発明によれば、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、有機電子デバイス、好ましくは O L E D における正孔輸送材料及び / 又は電子 / 励起子ブロッカー材料として、好ましくは電子 / 励起子ブロッカー材料として、又は正孔輸送材料及び電子 / 励起子ブロッカー材料として用いられる。好ましくは、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体を有する少なくとも 1 つの正孔輸送材料は、有機電子デバイス、好ましくは O L E D の正孔輸送層に存在し、かつ / 又は式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体を有する少なくとも 1 つの電子 / 励起子ブロッカー材料は、有機電子デバイス、好ましくは O L E D の電子遮断層に存在する。

【 0 0 6 6 】

本発明による 1 つの態様によれば、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、本発明による、有機電子デバイス、好ましくは O L E D において、正孔輸送材料として、好ましくは正孔輸送層において用いられる。

【 0 0 6 7 】

本発明による更なるより好ましい態様によれば、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、本発明による、有機電子デバイス、好ましくは O L E D において、電子 / 励起子ブロッカー材料として、好ましくは電子 / 励起子遮断層において用いられる。

【 0 0 6 8 】

本発明による更なる態様であって、好ましい態様では、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、本発明による、有機電子デバイス、好ましくは O L E D において、正孔輸送材料として、好ましくは正孔輸送層において、かつ電子 / 励起子ブロッカー材料として、好ましくは電子 / 励起子遮断層において用いられる。

【 0 0 6 9 】

式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、単独で又は混合物として、例えば別の正孔輸送材料及び / 又はドーピング材料と一緒に、輸送特性を改善するために - I r 金属 - カルベン錯体が正孔輸送材料として用いられる場合に - 用いられることができるか、又は他の電子 / 励起子遮断ブロッカー材料と一緒に - I r 金属 - カルベン錯体が電子 / 励起子ブロッカー材料として用いられる場合に - 用いられることができる。正孔輸送材料のための適

10

20

30

40

50

したドーピング材料は、以下で言及している。

【0070】

好ましくは、Ir金属-カルベン錯体は、Ir金属-カルベン錯体が電子/励起子ブロッカー材料として用いられる場合、単独で(更なる成分なしで)用いられる。本発明の好ましい態様においては、本発明による、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの電子遮断層は、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体から成る。

【0071】

好ましくは、Ir金属-カルベン錯体は、Ir金属-カルベン錯体が正孔輸送材料として用いられる場合に、少なくとも1つのドーピング材料と一緒に又は単独で(更なる成分なしで)、より好ましくは1つのドーピング材料と一緒に用いられる。本発明の好ましい態様においては、本発明による、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの正孔輸送層は、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体と、1つ又は2つ、好ましくは1つのドーピング材料から成る。

【0072】

正孔輸送層のための適したドーピング材料は、使用される正孔輸送材料の輸送特性を改善するための、第一に層厚をより大きくするための(ピンホール/短絡の回避)、そして第二にデバイスの動作電圧を最小限にするための電子的ドーピング材料である。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, 2003, 359 (P型ドーピングされた有機層); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 2003, 4495及びPfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89-103及びK. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233に開示される。例えば、正孔輸送層においては、混合物、特に正孔輸送層の電氣的p型ドーピングをもたらす混合物を使用することができる。p型ドーピングは、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、例えば以下の混合物であってよい: 上述の正孔輸送材料と、少なくとも1つの金属酸化物、例えばMoO₂、MoO₃、WO_x、ReO₃及び/若しくはV₂O₅、好ましくはMoO₃及び/若しくはReO₃、より好ましくはMoO₃の混合物、又は上述の正孔輸送材料と、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(F₄-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)マロニトリル(F₆-TNAP)、Mo(tfd)₃(Kahn et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(35), 12530-12531が典拠)、EP1988587、SU2008265216、EP2180029、US20100102709及びWO2010/132236の中で記載される化合物並びにEP2401254の中で言及されるキノ化合物から選択される1種以上の化合物との混合物。

【0073】

それゆえ、本発明は、好ましくは、本発明による有機電子デバイス、好ましくはOLEDに関し、ここで、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、Ir金属-カルベン錯体が正孔輸送材料として、好ましくは正孔輸送層において用いられる場合に、少なくとも1つ

10

20

30

40

50

のドーピング材料、好ましくは少なくとも1つの金属酸化物、より好ましくは MoO_3 、 ReO_3 、 MoO_2 、 WO_x 及び V_2O_5 から選択される、最も好ましくは MoO_3 及び ReO_3 から選択される少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせて用いられる。

【0074】

式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体と、ドーピング材料、好ましくは少なくとも1つの金属酸化物、より好ましくは MoO_3 、 ReO_3 、 MoO_2 、 WO_x 及び V_2O_5 から選択される、最も好ましくは MoO_3 及び ReO_3 から選択される少なくとも1つの金属酸化物の組合せ物は、好ましくは、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体50~90質量%並びにドーピング材料、少なくとも1つの金属酸化物、より好ましくは MoO_3 、 ReO_3 、 MoO_2 、 WO_x 及び V_2O_5 から選択される、最も好ましくは MoO_3 及び ReO_3 から選択される少なくとも1つの金属酸化物10~50質量%を含み、ここで、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体とドーピング材料の量の合計は100質量%である。

10

【0075】

さらに本発明は、本出願において定義される式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの二座配位子を有する少なくとも1つのIr金属-カルベン錯体を有する正孔輸送層又は電子/励起子遮断層に関する。好ましいIr金属-カルベン錯体は、本出願において定義される。

20

【0076】

正孔輸送層は、好ましくは、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体のほかに、少なくとも1つのドーピング材料を有する。好適なドーピング材料は、前述したものである。より好ましくは、正孔輸送層は、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体50~90質量%並びにドーピング材料、少なくとも1つの金属酸化物、より好ましくは MoO_3 、 ReO_3 、 MoO_2 、 WO_x 及び V_2O_5 から選択される、最も好ましくは MoO_3 及び ReO_3 から選択される少なくとも1つの金属酸化物10~50質量%を含み、ここで、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体とドーピング材料の量の合計は100質量%である。

30

【0077】

電子/励起子遮断層は、好ましくは、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体から成る。

【0078】

正孔輸送層の層厚は、好ましくは5~100nm、より好ましくは10~80nmである。

【0079】

電子/励起子遮断層の層厚は、好ましくは1~50nm、より好ましくは5~10nmである。

40

【0080】

デバイス構造 - OLED構造

有機電子デバイスの好適な構造は、当業者に公知である。好ましい有機電子デバイスは、有機発光ダイオード(OLED)、電気化学発光セル(LEEC)、有機光起電セル(OPV)及び有機電界効果トランジスタ(OFET)から選択される。より好ましい有機電子デバイスはOLEDsである。

【0081】

当該OLEDs、LEECs、OPVs及びOFETsのデバイス構造は、一般論として上で記載している。以下では、好ましいOLEDsのデバイス構造(これは本発明による好ましい電子デバイスである)を記載する。

50

【0082】

上述の通り、本発明は、好ましくは、OLEDである有機電子デバイスに関し、ここで、OLEDは、

- (a) 陽極、
- (b) 陰極、
- (c) 陽極と陰極の間の発光層、

(d) 正孔輸送層(d1)及び電子/励起子遮断層(d2)から選択される少なくとも1つの層

を含み、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの二座配位子を有するIr金属-カルベンを有する少なくとも1つの正孔輸送材料が、OLEDの正孔輸送層に存在し、かつ/又は式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベンを有する少なくとも1つの電子/励起子ブロッカー材料が、OLEDの電子/励起子遮断層に存在する。

10

【0083】

式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有する好ましいIr金属-カルベン錯体、好ましい正孔輸送材料、好ましい電子/励起子ブロッカー材料、好ましい正孔輸送層(d1)並びに好ましい電子/励起子遮断層(d2)は、前で言及している。

【0084】

本発明のOLEDにおける層シーケンスは、好ましくは以下の通りである：

20

1. 陽極(a)
2. 正孔輸送層(d1)
3. 電子/励起子遮断層(d2)
4. 発光層(c)
5. 陰極(b)

【0085】

上述の構造とは異なる層シーケンスも可能であり、かつ当業者に公知である。例えば、OLEDは、言及した層のすべては有さないことも可能である：例えば、層(a)(陽極)、(c)(発光層)及び(b)(陰極)及び層(d1)(正孔輸送層)若しくは層(d2)(電子/励起子遮断層)を有するOLEDも同様に適している。

30

【0086】

さらに、OLEDは、発光層(c)の陰極側に隣接した正孔/励起子のための遮断層(e)及び/又は存在する場合に正孔/励起子のための遮断層(e)の陰極側に隣接した電子輸送層(f)を含んでよく、正孔/励起子のための遮断層(e)が存在しない場合には発光層(c)の陰極側にそのつど隣接して含んでよい。

【0087】

それゆえ、本発明は、より好ましくは、以下の層シーケンスを有する本発明によるOLEDに関する：

1. 陽極(a)
2. 正孔輸送層(d1)
3. 電子/励起子遮断層(d2)
4. 発光層(c)
5. 正孔/励起子のための遮断層(e)
6. 電子輸送層(f)
7. 陰極(b)

40

【0088】

更なる態様においては、本発明によるOLEDは、層(a)、(b)、(c)、(d1)、(d2)、(e)及び(f)のほかに、以下で言及される更なる層の少なくとも1つを有する：

- 陽極(a)と正孔輸送層(d1)の間の正孔注入層(g)；

50

- 電子輸送層 (f) と陰極 (b) の間の電子注入層 (h)

【 0 0 8 9 】

さらに、多数の前述の機能 (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) が 1 つの層において組み合わせられ、かつ例えばこの層に存在する単一材料によって担われることが可能である。

【 0 0 9 0 】

そのうえ、上で規定したものの中で O L E D の個々の層はまた、2 つ以上の層から形成されていてよい。例えば、正孔輸送層は、正孔が電極から注入される層と、正孔を正孔注入層から放出して発光層内に輸送する層とから形成されていてよい。電子輸送層も同様に、多数の層、例えば、電子が電極によって注入される層と、電子を電子注入層から受け取ってそれらを発光層内に輸送する層とから成っていてよい。言及したこれらの層は、エネルギー準位、熱抵抗及び電荷担体移動度、それにまた規定した層と有機層又は金属電極のエネルギー差などの因子に従ってそれぞれ選択される。当業者は、本発明に従って発光体物質として用いられる有機化合物に最適に合うように O L E D s の構造を選択することができる。

10

【 0 0 9 1 】

特に効率的な O L E D s を得るために、前述の層が本発明による O L E D s に存在しているという前提で、例えば、正孔輸送層の H O M O (最高被占軌道) は、陽極の仕事関数に合わせられるべきであり、かつ電子伝導層の L U M O (最低空軌道) は、陰極の仕事関数に合わせられるべきである。

20

【 0 0 9 2 】

正孔輸送層 (d 1)、電子 / 励起子遮断層 (d 2)

O L E D が、前で言及した材料とは異なる材料を正孔輸送層又は電子 / 励起子遮断層に有する場合の好適な材料を以下で言及する。

【 0 0 9 3 】

しかしながら、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、電子 / 励起子遮断層 (d 2) に存在するか又は正孔輸送層 (d 1) 及び電子 / 励起子遮断層 (d 2) に存在するかのどちらか一方であることが好ましい。正孔輸送層及び電子 / 励起子遮断層における好ましい態様は、上で言及している。更なる好ましい態様においては、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体は、正孔輸送層 (d 1) 及び / 又は電子 / 励起子遮断層 (d 2) 並びにさらに発光層にコホストとして存在している。

30

【 0 0 9 4 】

正孔輸送層 (d 1)

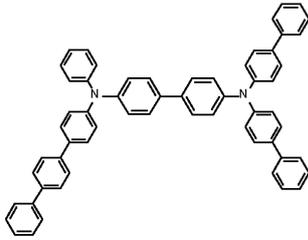
式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体が電子 / 励起子遮断層 (d 2) に存在する場合、正孔輸送層は、式 (I) 及び / 又は (I ') で示される 1 つ、2 つ又は 3 つの、好ましくは 3 つの二座配位子を有する I r 金属 - カルベン錯体とは異なる正孔輸送材料を含んでいてよい。

40

【 0 0 9 5 】

本発明による O L E D の層 (d 1) ための適した正孔輸送材料は、例えば K i r k - O t h m e r E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y , 第 4 版 , 第 1 8 巻 , 第 8 3 7 頁 ~ 8 6 0 頁 , 1 9 9 6 に開示される。正孔輸送分子又は正孔輸送ポリマーのどちらか一方を、正孔輸送材料として用いることができる。慣例的に用いられる正孔輸送分子は、

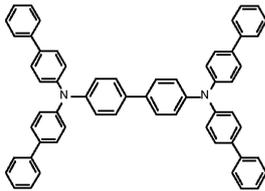
【化 1 2】



(4 - フェニル - N - (4 - フェニルフェニル) - N - [4 - [4 - (N - [4 - (4 - フェニルフェニル) フェニル] アニリノ) フェニル] アニリン) 、

10

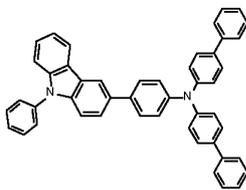
【化 1 3】



(4 - フェニル - N - (4 - フェニルフェニル) - N - [4 - [4 - (4 - フェニル - N - (4 - フェニルフェニル) アニリノ) フェニル] フェニル] アニリン) 、

20

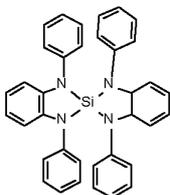
【化 1 4】



(4 - フェニル - N - [4 - (9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル) フェニル] - N - (4 - フェニルフェニル) アニリン) 、

30

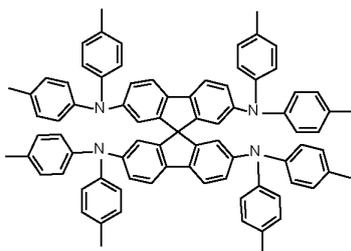
【化 1 5】



1 , 1 ' , 3 , 3 ' - テトラフェニルスピロ [1 , 3 , 2 - ベンゾジアザシロール - 2 , 2 ' - 3 a , 7 a - ジヒドロ - 1 , 3 , 2 - ベンゾジアザシロール]

40

【化 1 6】



(N 2 , N 2 , N 2 ' , N 2 ' , N 7 , N 7 , N 7 ' , N 7 ' - オクタキス (p - トリル) - 9 , 9 ' - スピロビ [フルオレン] - 2 , 2 ' , 7 , 7 ' - テトラミン) 、 4 , 4 ' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (- N P D) 、 N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1 , 1 ' - ビフェニル]

50

- 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又はDEASP)、1, 2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)-シクロブタン (DCZB)、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン (TTB)、フッ素化合物、例えば2, 2', 7, 7'-テトラ(N, N-ジ-トリル)アミノ-9, 9-スピロビフルオレン(スピロ-TTB)、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)及び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、ベンジジン化合物、例えばN, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン及びポルフィリン化合物、例えば銅フタロシアニンから成る群から選択される。さらに、ポリマー型の正孔注入材料は、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、自己ドーブ型ポリマー、例えばスルホン化されたポリ(チオフェン-3-[2-[(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2, 5-ジイル])(Plextronicsから市販されているPlexcore(登録商標)OC Conducting Inks)などのポリマー、及びPEDOT/PSSとも呼ばれるポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)などのコポリマーを用いることができる。

10

20

【0096】

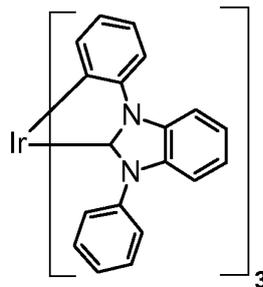
上で言及した正孔輸送材料は、市販されており、かつ/又は当業者に公知の方法によって製造される。

【0097】

更なる態様においては、特定の金属カルベン錯体を正孔輸送材料として用いることが可能である。好適なカルベン錯体は、例えばWO2005/019373A2、WO2006/056418A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981及びWO2008/000727の中で記載され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、式：

30

【化17】



40

を有するIr(DPBIC)₃である。Ir(DPBIC)₃の製造は、例えばWO2005/019373A2の中で言及される。

【0098】

正孔輸送層はまた、用いられる材料の輸送特性を改善するために電子的にドーブされていてもよい。好適なドーピング材料は、上で言及している。好ましくは、正孔輸送層は、正孔輸送材料50~90質量%及びドーピング材料10~50質量%を含み、ここで、正孔輸送材料及びドーピング材料の量の合計は100質量%である。

50

【0099】

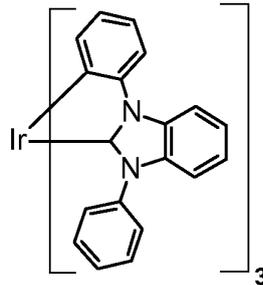
電子/励起子遮断層(d2)

式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体が正孔輸送層(d1)に存在する場合、電子/励起子遮断層は、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体とは異なる電子/励起子材料を含んでいてよい。

【0100】

遮断層はまた、発光層から拡散して出てくる励起子を遮断するために用いることもできる。電子/励起子ブロッカー材料として用いるための適した金属錯体は、例えばWO2005/019373A2、WO2006/056418A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981及びWO2008/000727の中で記載されるようなカルベン錯体である。ここで、引用した国際公開された出願が明示的に参照され、これらの開示は、本出願の内容に組み込まれていると見なされるべきである。好適なカルベン錯体の一例は、式：

【化18】



を有するIr(DPBIC)₃である。

【0101】

発光層(c)

発光体材料

発光層(c)は、少なくとも1つの発光体材料を含む。好ましくは、発光層は、少なくとも1つの発光体材料を含み、これは400~500nmの発光極大波長()を有する。好ましくは、発光体は、425nm~490nm、より好ましくは440nm~475nmの発光極大波長()を、1nm~140nm、より好ましくは30nm~120nm、最も好ましくは50nm~100nmのFWHM(半値全幅)とともに有する。

【0102】

これは、基本的には、蛍光又は燐光発光体であってよく、好適な発光体材料は、当業者に公知である。好ましくは、発光層は、少なくとも1つの燐光発光体材料を有する。

【0103】

本発明の文脈において、燐光発光体は、燐光による光の放出を示す発光体である。しかしながら、このことは、燐光発光体がさらに蛍光による光の放出を示すことを除外しない。

【0104】

燐光発光体の燐光発光の三重項減衰時間(その初期値の1/e=0.3678794411に減少した強度)は、好ましくは0.5~100マイクロ秒、より好ましくは0.5~10マイクロ秒、最も好ましくは0.5~3マイクロ秒である。

【0105】

燐光発光体は、三重項励起状態からの燐光発光、好ましくはOLEDの動作温度での燐光発光を示す。燐光に先立って、三重項励起状態から非三重項の発光減衰が起こる中間状態への移行があってよい。

【0106】

優先的に用いられる燐光発光体化合物は、金属錯体をベースとし、特に、Ru、Rh、

10

20

30

40

50

Ir、Pd及びPt金属の錯体、とりわけIrの錯体が有意性を示した。

【0107】

本発明によるOLEDにおいて用いるための適した金属錯体は、例えばWO02/60910A1、US2001/0015432A1、US2001/0019782A1、US2002/0055014A1、US2002/0024293A1、US2002/0048689A1、EP1191612A2、EP1191613A2、EP1211257A2、US20020094453A1、WO02/02714A2、WO00/70655A2、WO01/41512A2、WO02/15645A1、WO2005/019373A2、WO2005/113704A2、WO2006/115301A1、WO2006/067074A1、WO2006/056418、WO2006121811A1、WO2007095118A2、WO2007/115970、WO2007/115981、WO2008/000727、WO2010/086089、WO2012/121936A2、US2011/0057559、WO2011/106344、US2011/0233528及びWO2011/157339の文献中で記載される。

10

【0108】

更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)、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。

20

30

【0109】

好ましい燐光発光体は、カルベン錯体である。好適な燐光青色発光体であるカルベン錯体は、以下の刊行物中で規定される：

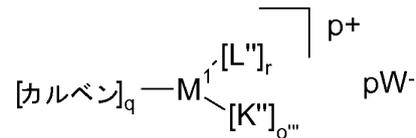
WO2006/056418A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981、WO2008/000727、WO2009050281、WO2009050290、WO2011051404、US2011/057559、WO2011/073149、WO2012/121936A2、US2012/0305894A1、WO2012170571、WO2012170461、WO2012170463、WO2006121811、WO2007095118、WO2008156879、WO2010068876、US20110057559、WO2011106344、US20110233528、WO2012048266及びWO2012172482。

40

【0110】

好ましくは、本発明のOLEDにおける発光層は、少なくとも1つのカルベン錯体を燐光発光体として有する。好適なカルベン錯体は、例えば、一般式(III)

【化 19】



(III)

【式中、記号は、それぞれ以下の通りに定義される：

M¹は、個々の金属原子について可能な任意の酸化状態における元素周期律表（CAS版）のIB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、ランタノイド及びIIIA族の金属から成る群から選択される金属原子である；

カルベンは、荷電していないか、又はモノアニオン性であり、かつ単座配位子、二座配位子又は三座配位子であってよいカルベン配位子である；カルベン配位子はまた、ビスカルベン配位子又はトリスカルベン配位子であってもよい；

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

K[']は、荷電していない単座配位子又は二座配位子である；

qは、カルベン配位子の数であり、ここで、nは、少なくとも1であり、かつ式Iの錯体におけるカルベン配位子は、q > 1の場合、同じであるか又は異なっていてよい；

rは、配位子L[']の数であり、ここで、mは、0又は1であってよく、かつ配位子L[']は、r > 1の場合、同じであるか又は異なっていてよい；

o[']は、配位子K[']の数であり、ここで、o[']は、0又は1であってよく、かつ配位子K[']は、o[']が > 1の場合、同じであるか又は異なっていてよい；

pは、錯体の電荷である：0、1、2、3又は4；好ましくは0、1又は2、より好ましくは0である；

Wは、モノアニオン性対イオンであり、

ここで、q + r + o[']及び電荷pの合計は、用いられる金属原子の酸化状態及び配位数、錯体の電荷並びにカルベン、L[']及びK[']配位子の配座数に依存し、かつnが少なくとも1であることを条件に、カルベン及びL配位子の電荷に依存する]

のカルベン錯体である。

【0111】

それゆえ、本発明はさらに、発光層(c)に存在する少なくとも1つの発光体材料が一般式(III)の少なくとも1つのカルベン錯体である有機発光ダイオードを提供する。

【0112】

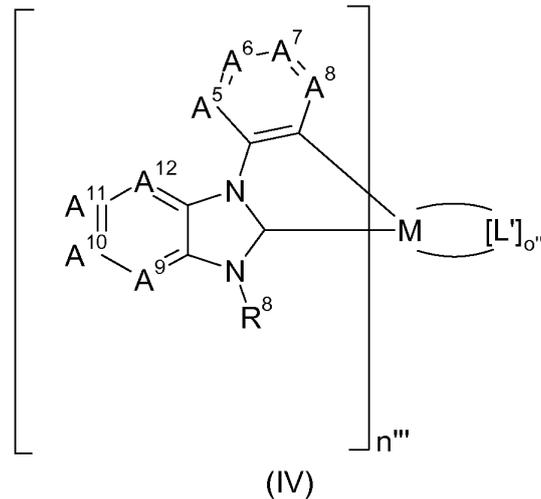
最も好ましくは、本発明は、発光層(c)に存在する少なくとも1つの発光体材料が、一般式(IV)：

10

20

30

【化20】



10

〔式中、

Mは、Irであり、

 n''' は、1、2又は3であり、 A^9 は、 CR^9 又はNであり； A^{10} は、 CR^{10} 又はNであり； A^{11} は、 CR^{11} 又はNであり； A^{12} は、 CR^{12} 又はNであり；

20

ここで、 A^9 は、 A^{10} 、 A^{11} 及び A^{12} の2つのAは、窒素電子であり、かつ少なくとも1つの炭素原子が環内の2つの窒素原子の間に存在し；

R^8 は、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基であり、

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基であるか、

30

又は

R^{10} 及び R^{11} は、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、かつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有する、任意に置換された不飽和の環を形成し、

 A^5 は、 CR^{13} 又はN；好ましくは CR^{13} であり； A^6 は、 CR^{14} 又はN；好ましくは CR^{14} であり； A^7 は、 CR^{15} 又はN；好ましくは CR^{15} であり； A^8 は、 CR^{16} 又はN；好ましくは CR^{16} であり；

40

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の、任意に少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計1～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ計3～20個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキル基、置換された若しくは非置換の、任意に少なくとも1つの官能基を持ちかつ6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、少なくとも1つのヘテロ原子によって中断された、任意に少なくと

50

も1つの官能基を持ちかつ計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であり、好ましくは、それぞれ無関係に、水素、線状若しくは分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキル基、置換された若しくは非置換の6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換された若しくは非置換の、計5～18個の炭素原子及び/又はヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用若しくはアクセプター作用を有する基であって、ハロゲン基、好ましくはF又はCl、より好ましくはF；CF₃、CN及びSiMe₃から成る群から選択される基であり；

L'は、モノアニオン性二座配位子であり、かつ

o'は、0、1又は2である]

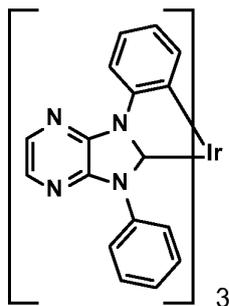
10

の少なくとも1つのカルベン錯体である有機発光ダイオードを提供する。

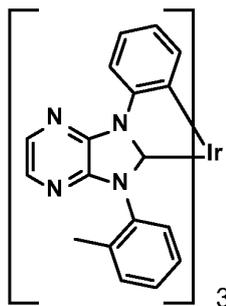
【0113】

式(IV)の化合物は、好ましくは、式：

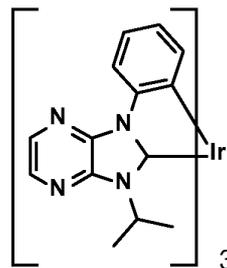
【化21-1】



(BE-1),

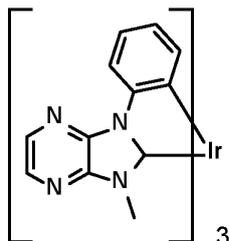


(BE-2),

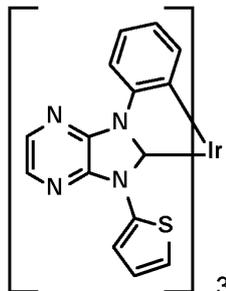


(BE-3),

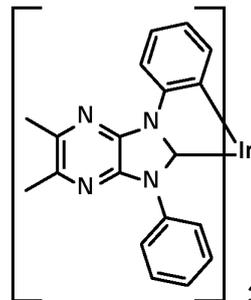
20



(BE-4),



(BE-5),

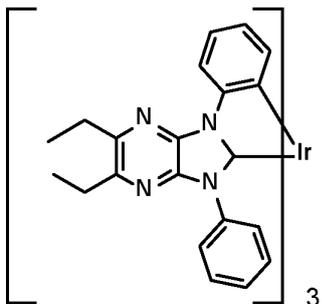


(BE-6),

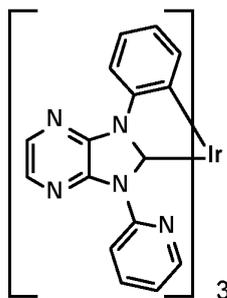
30

【0114】

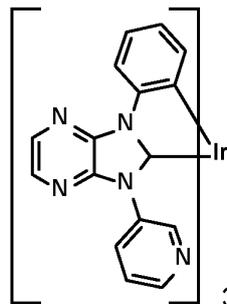
【化 2 1 - 2】



(BE-7),

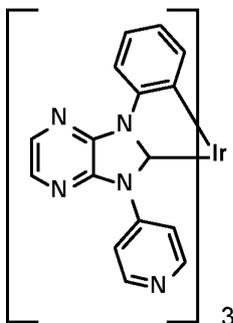


(BE-8),

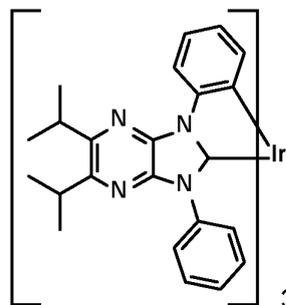


(BE-9),

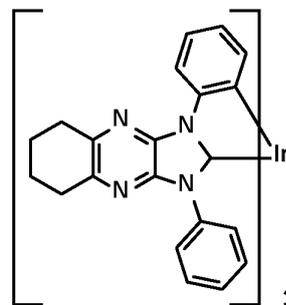
10



(BE-10),

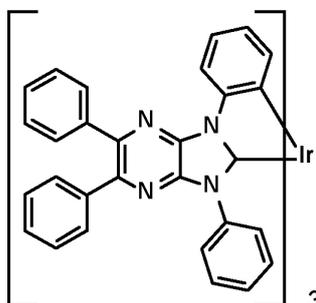


(BE-11),

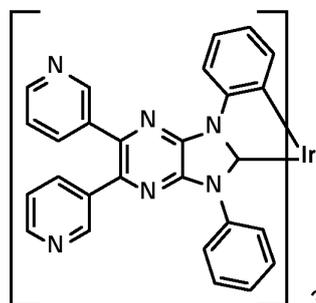


(BE-12),

20

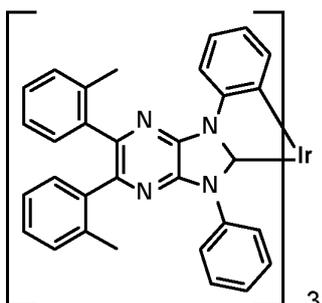


(BE-13),

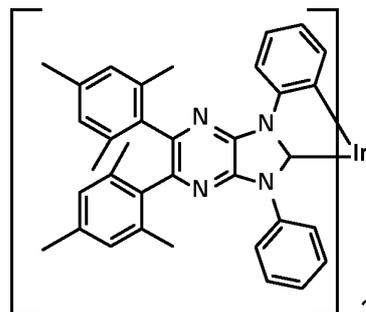


(BE-14),

30

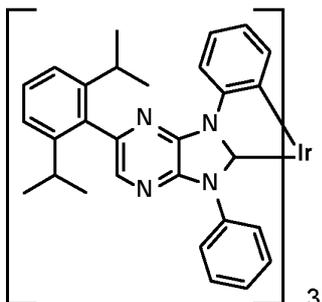


(BE-15),

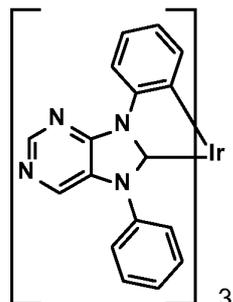


(BE-16),

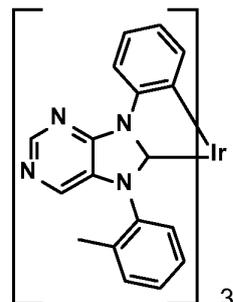
40



(BE-17),



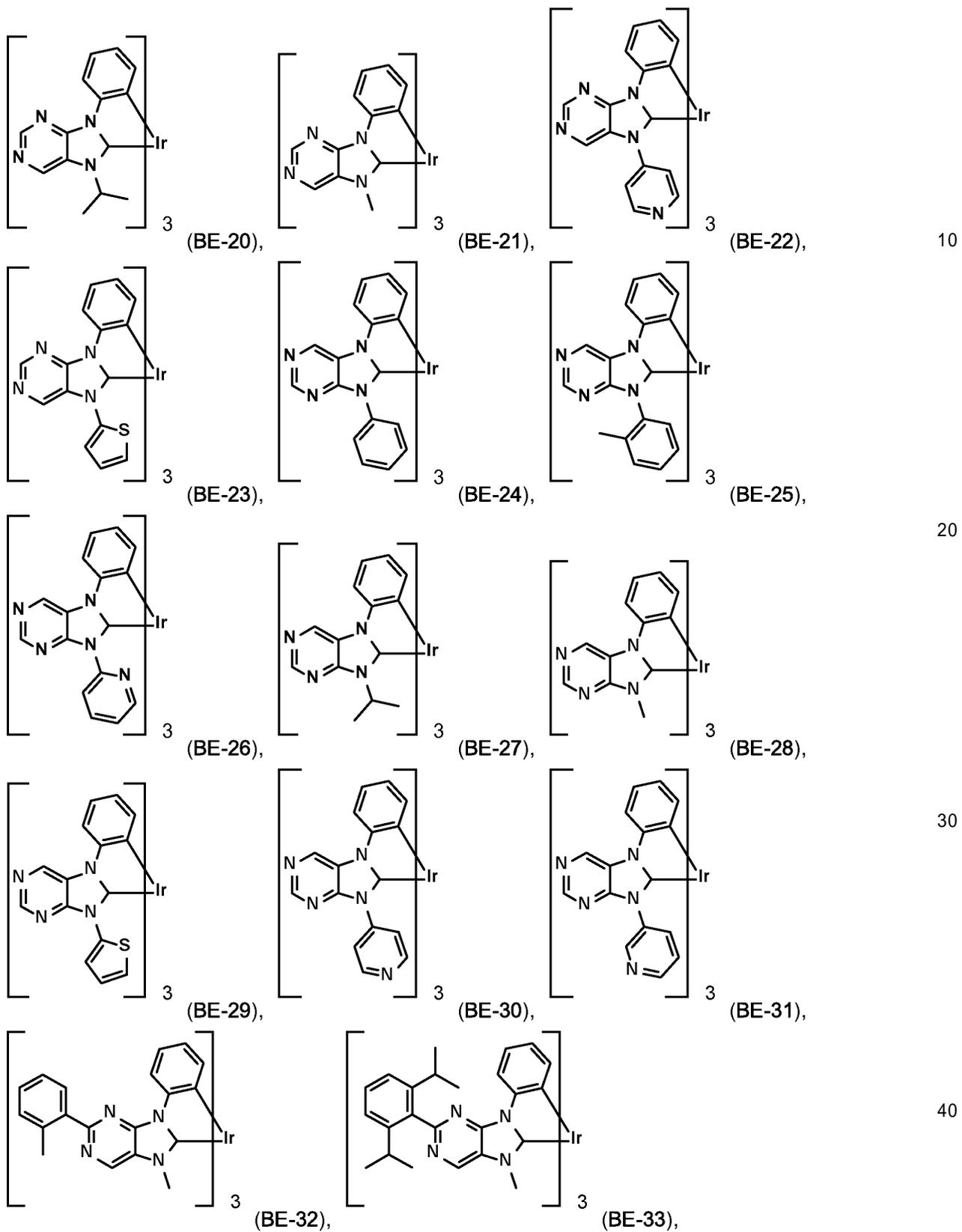
(BE-18),



(BE-19),

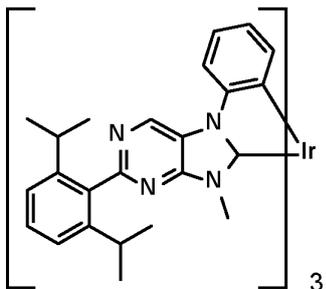
【 0 1 1 5 】

【化 2 1 - 3】

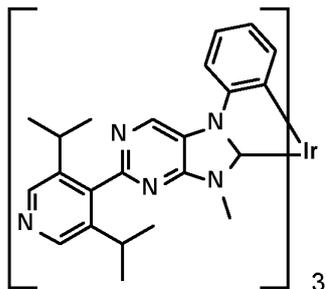


【 0 1 1 6】

【化 2 1 - 4】

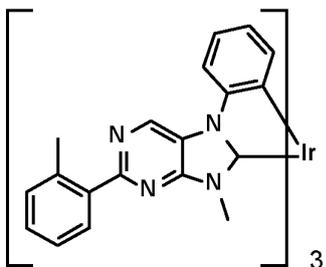


(BE-34),

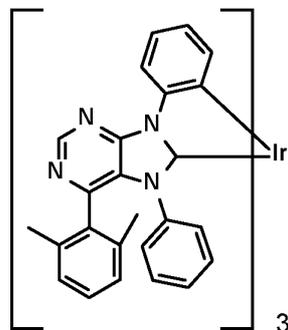


(BE-35),

10

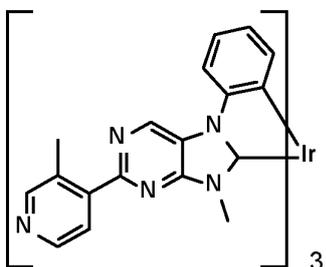


(BE-36),

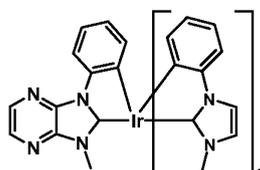


(BE-37),

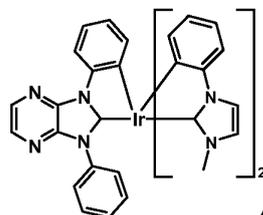
20



(BE-38),

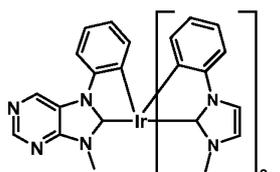


(BE-39),

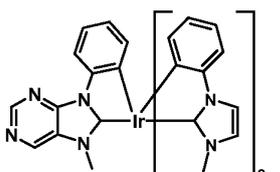


(BE-40),

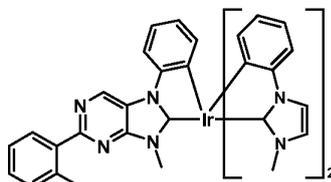
30



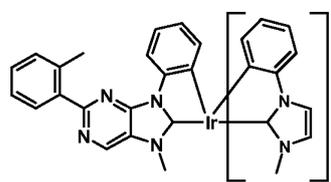
(BE-41),



(BE-42),

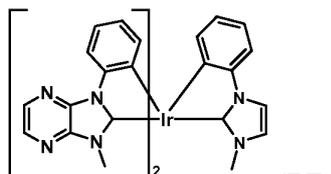


(BE-43),

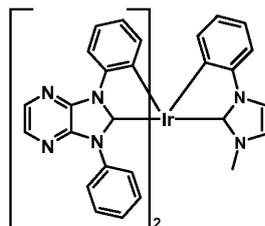


(BE-44),

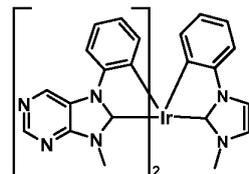
40



(BE-45),



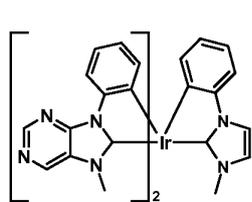
(BE-46),



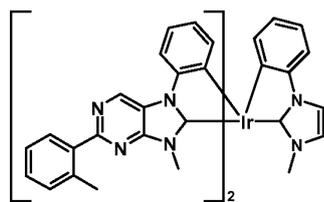
(BE-47),

【 0 1 1 7 】

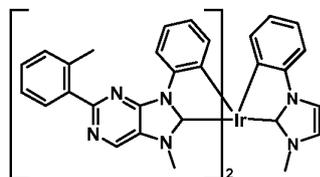
【化 2 1 - 5】



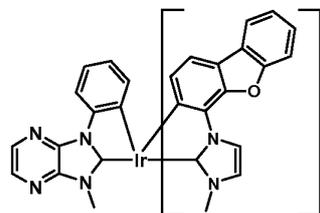
(BE-48),



(BE-49),

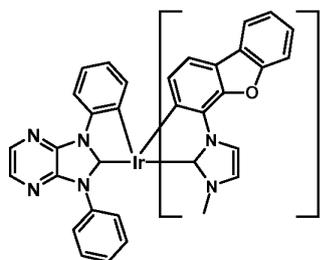


(BE-50),

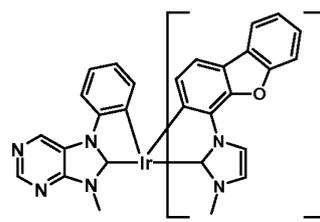


(BE-51),

10

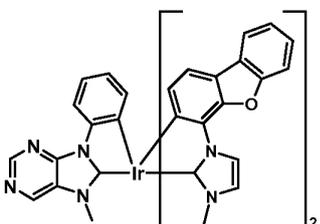


(BE-52),

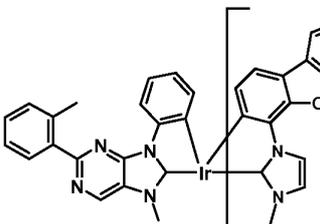


(BE-53),

20

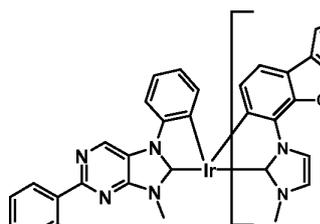


(BE-54),

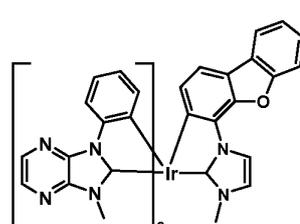


(BE-55),

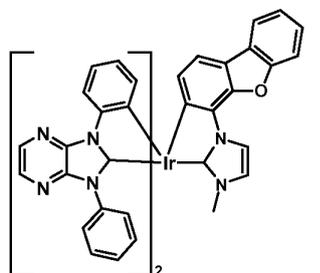
30



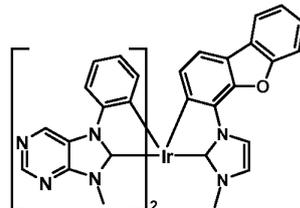
(BE-56),



(BE-57),



(BE-58),

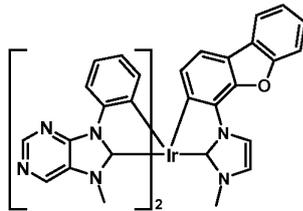


(BE-59),

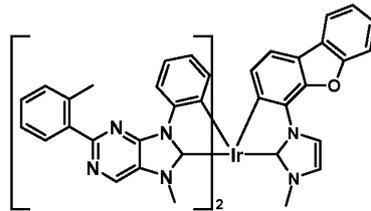
40

【 0 1 1 8 】

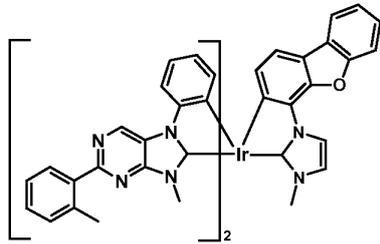
【化 2 1 - 6】



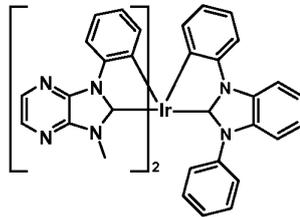
(BE-60),



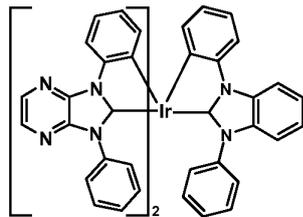
(BE-61),



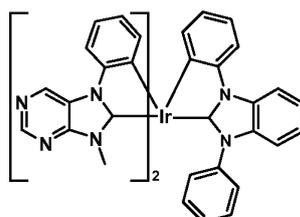
(BE-62),



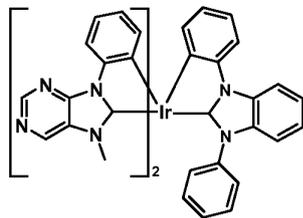
(BE-63),



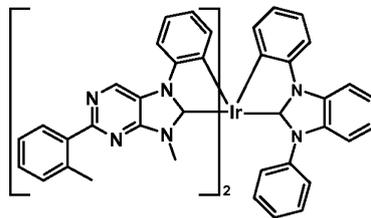
(BE-64),



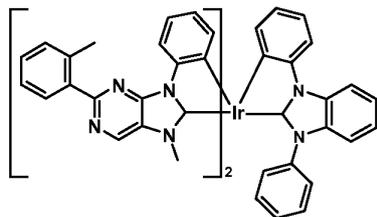
(BE-65),



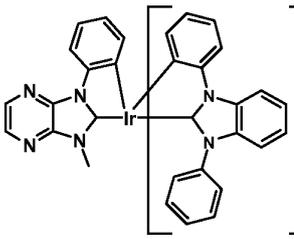
(BE-66),



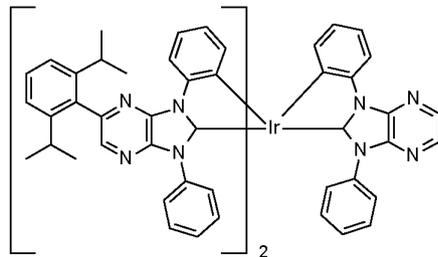
(BE-67),



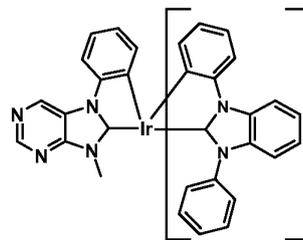
(BE-68),



(BE-69),



(BE-70),



(BE-71),

【 0 1 1 9】

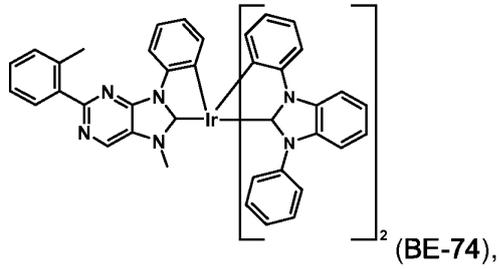
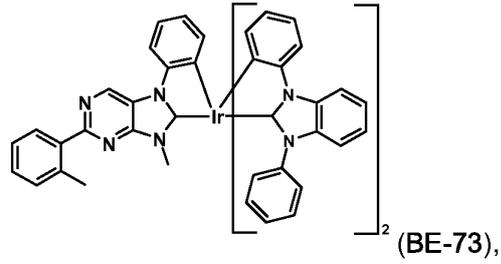
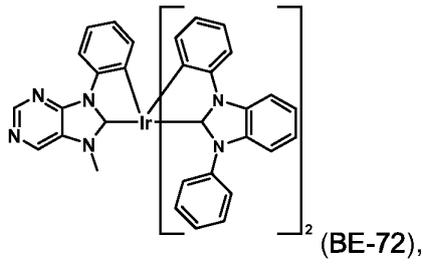
10

20

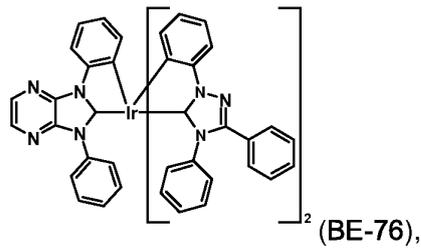
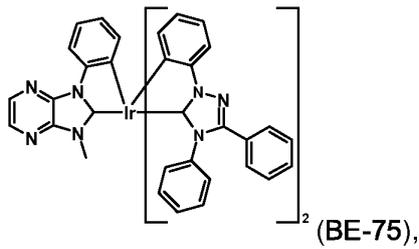
30

40

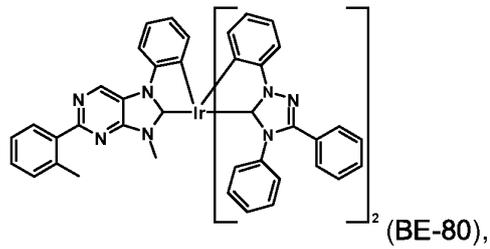
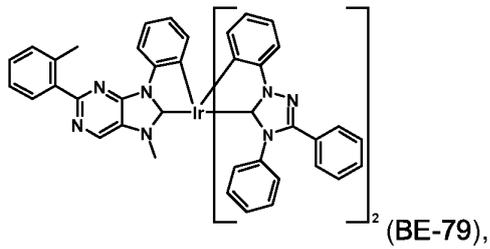
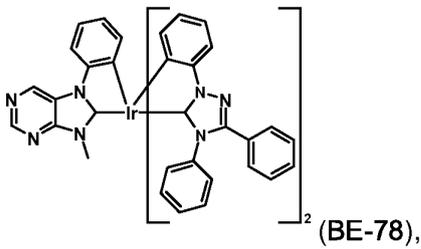
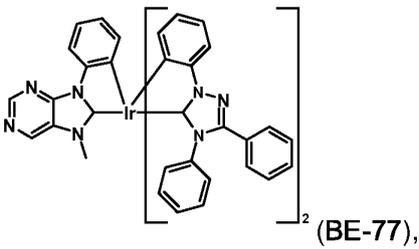
【化 2 1 - 7】



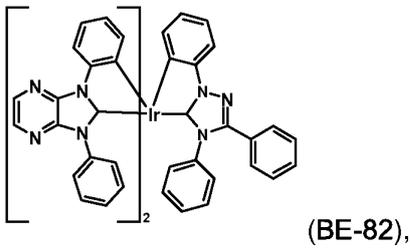
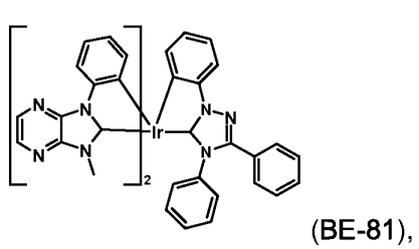
10



20



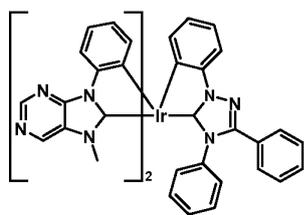
30



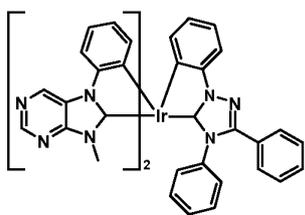
40

【 0 1 2 0 】

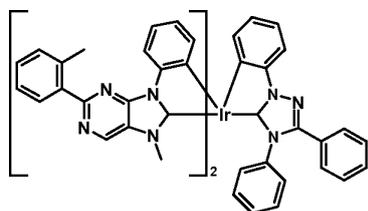
【化 2 1 - 8】



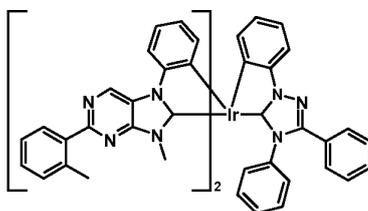
(BE-83),



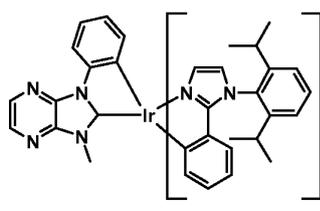
(BE-84),



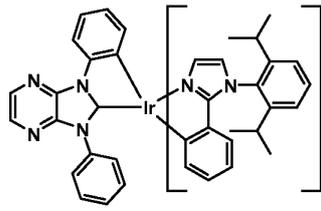
(BE-85),



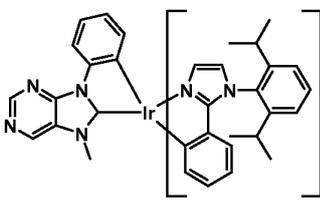
(BE-86),



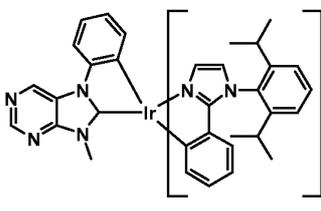
(BE-87),



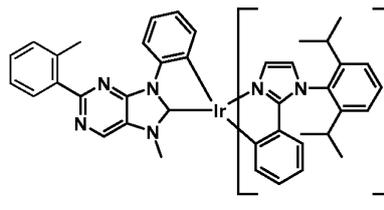
(BE-87),



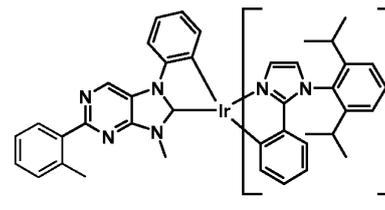
(BE-88),



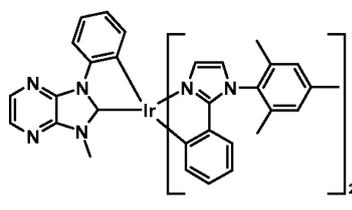
(BE-89),



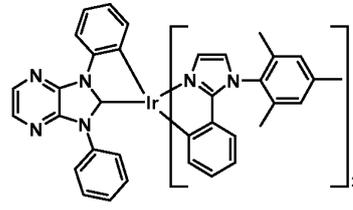
(BE-90),



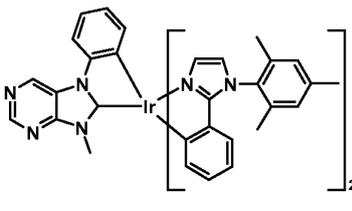
(BE-91),



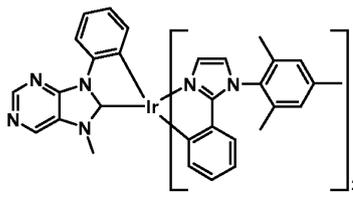
(BE-92),



(BE-93),



(BE-94),



(BE-95),

【 0 1 2 1】

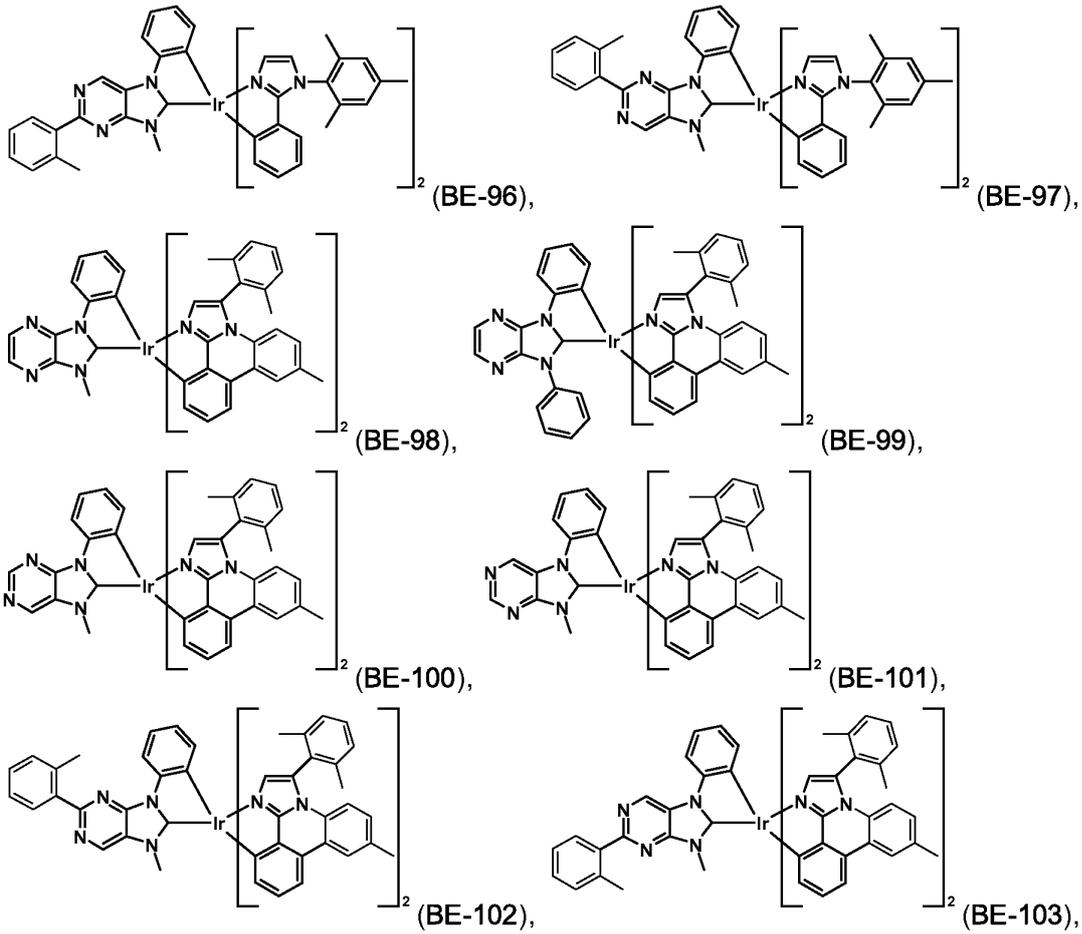
10

20

30

40

【化 2 1 - 9】



10

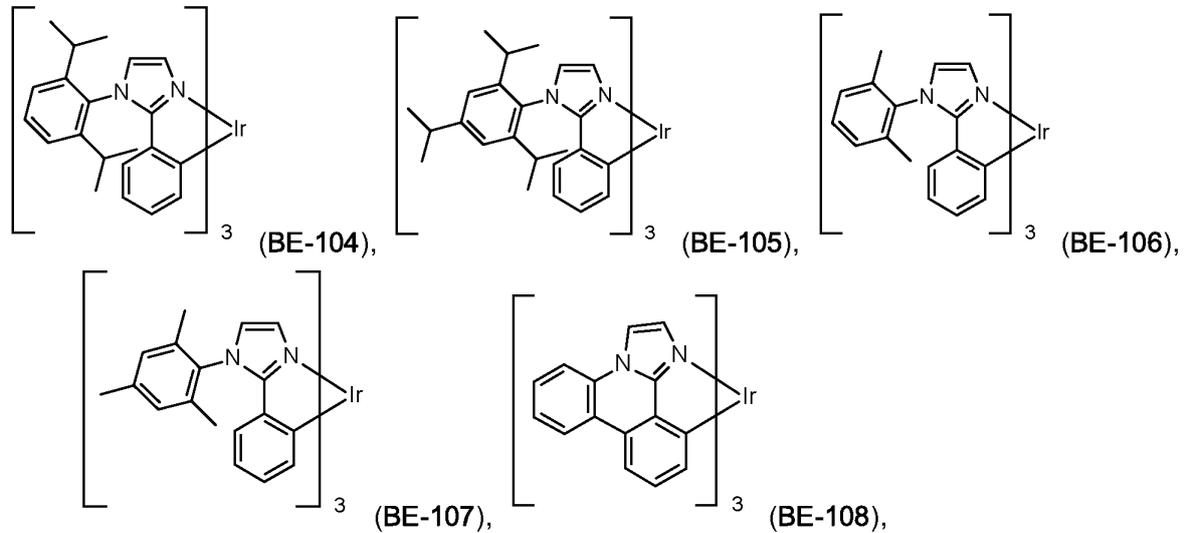
20

の化合物である。

【 0 1 2 2】

更なる好適な非カルベン発光体材料を、以下で言及する：

【化 2 2 - 1】

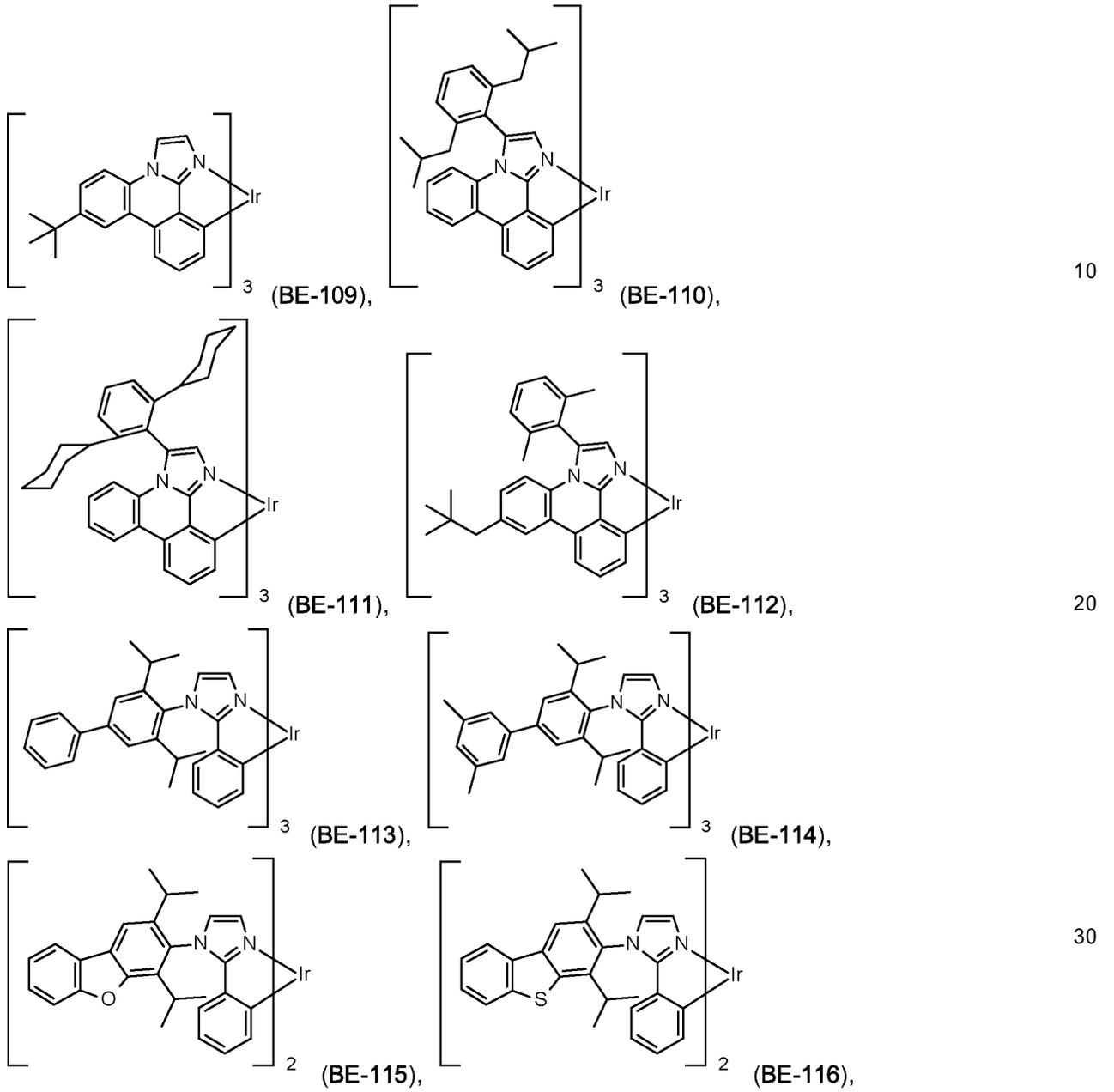


30

40

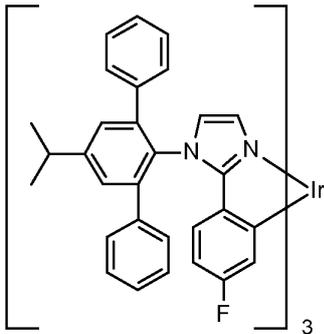
【 0 1 2 3】

【化 2 2 - 2】

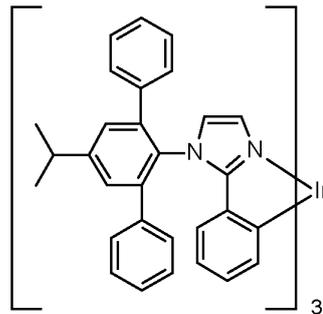


【 0 1 2 4 】

【化 2 2 - 3】

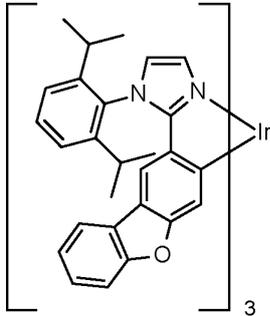


(BE-117),

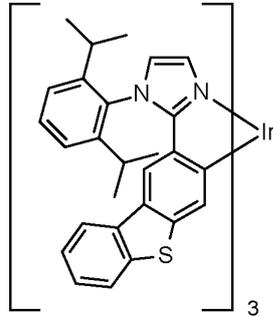


(BE-118),

10

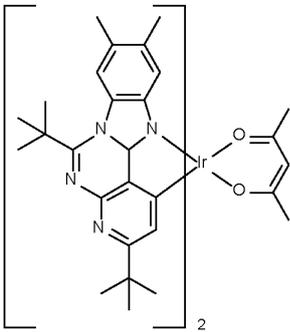


(BE-119),

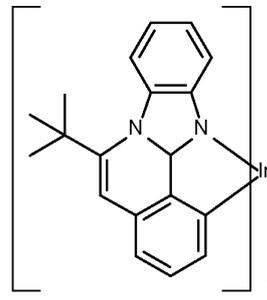


(BE-120),

20

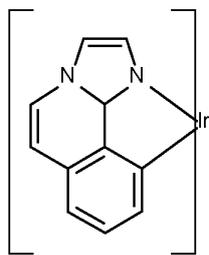


(BE-121);

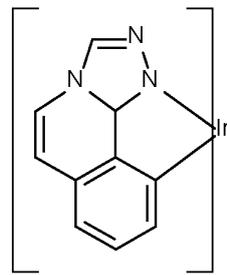


(BE-122),

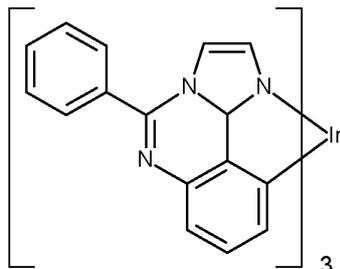
30



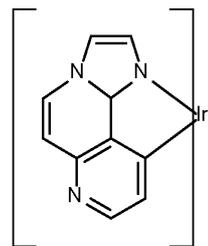
(BE-123),



(BE-124),



(BE-125), 又は



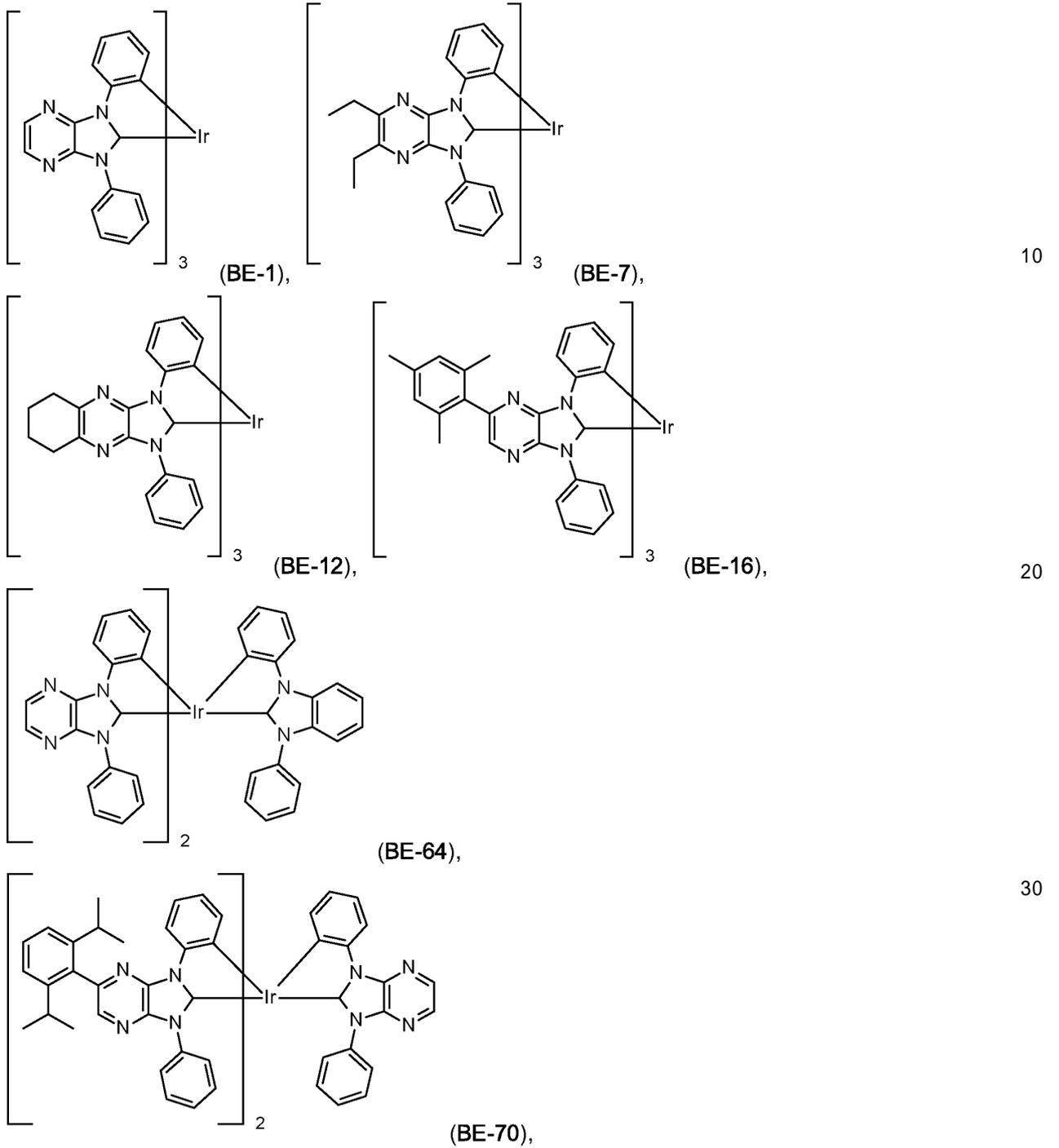
(BE-126)

40

【 0 1 2 5】

より好ましくは、式 (IV) の化合物は、以下の化合物：

【化23】

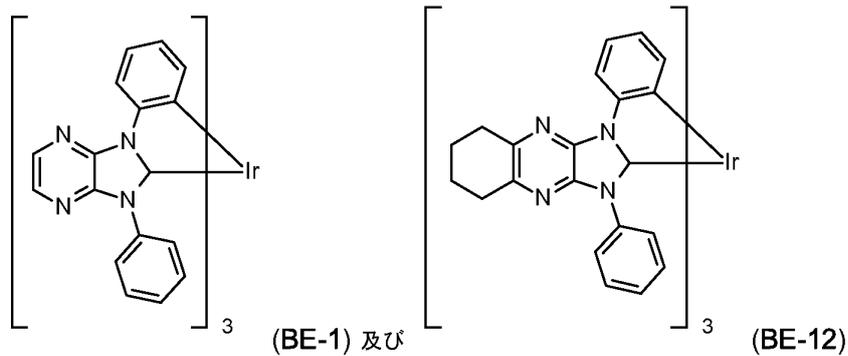


から成る群から選択される。

【0126】

最も好ましい燐光青色発光体は、

【化24】



10

である。

【0127】

ホモレプチックな金属 - カルベン錯体は、*fac* 異性体又は *mer* 異性体の形で存在してよく、好ましいのは *fac* 異性体である。

【0128】

式(IV)の好適なカルベン錯体及びそれらの製造法は、例えばWO2011/073149A1に記載される。

【0129】

ホスト(マトリクス)材料

20

発光層は、発光体材料のほかに、更なる成分を含んでよい。例えば、蛍光色素が、発光体材料の発光色を変化させるために発光層に存在してよい。加えて - 好ましい態様においては - ホスト(マトリクス)材料を用いることができる。このマトリクス材料は、ポリマー、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)又はポリシランであってよい。しかしながら、マトリクス材料はまた、小分子、例えば4,4'-N,N-ジカルバゾールピフェニル(CDP=CBP)又は第三級芳香族アミン、例えばTCTAであってよい。

【0130】

ホスト材料として好適なものは、カルバゾール誘導体、例えば4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-2,2'-ジメチルピフェニル(CDBP)、4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)、1,3-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(mCP)、及び以下の出願:WO2008/034758、WO2009/003919の中で規定されるホスト材料である。

30

【0131】

上述の小分子又は当該小分子の(コ)ポリマーであってよい更なる好適なホスト材料は、以下の刊行物得の中で規定される:WO2007108459(H-1~H-37)、好ましくはH-20~H-22及びH-32~H-37、最も好ましくはH-20、H-32、H-36、H-37、WO200803557A1(ホスト1~ホスト6)、JP2010135467(化合物1~46及びホスト-1~ホスト-39及びホスト-43)、WO2009008100の化合物番号1~番号67、好ましくは番号3、番号4、番号7~番号12、番号55、番号59、番号63~番号67、より好ましくは番号4、番号8~番号12、番号55、番号59、番号64、番号65及び番号67、WO2009008099の化合物番号1~番号110、WO2008140114の化合物1-1~1-50、WO20080909012の化合物OC-7~OC-36及びMo-42~Mo-51のポリマー、JP2008084913のH-1~H-70、WO2007077810の化合物1~44、好ましくは1、2、4~6、8、19~22、26、28~30、32、36、39~44、WO201001830のモノマー1-1~1-9の、好ましくはモノマー1-3、1-7及び1-9のポリマー、WO2008029729の化合物1-1~1-36(のポリマー)、WO20100443342のHS-1~HS-101及びBH-1~BH-17、好ましくはBH-1~BH-17、JP2009182298のモノマー1~75を基礎とする(コ)ポリマー、JP20091707

40

50

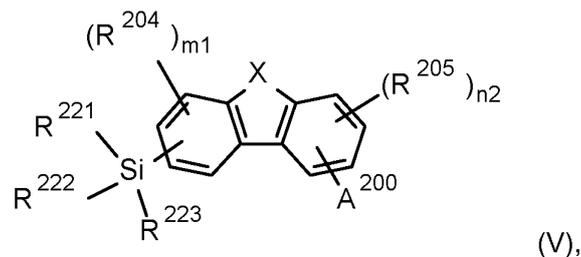
64、JP2009135183のモノマー1-14を基礎とする(コ)ポリマー、WO2009063757の、好ましくはモノマー1-1~1-26を基礎とする(コ)ポリマー、WO2008146838の化合物a-1~a-43及び1-1~1-46、JP2008207520のモノマー1-1~1-26を基礎とする(コ)ポリマー、JP2008066569のモノマー1-1~1-16を基礎とする(コ)ポリマー、WO2008029652のモノマー1-1~1-52を基礎とする(コ)ポリマー、WO2007114244のモノマー1-1~1-18を基礎とする(コ)ポリマー、JP2010040830の化合物HA-1~HA-20、HB-1~HB-16、HC-1~HC-23及びモノマーHD-1~HD-12を基礎とする(コ)ポリマー、JP2009021336、WO201009077の化合物1~55、WO2010079678の化合物H1~H42、WO2010067746、WO2010044342の化合物HS-1~HS-101及びPoly-1~Poly-4、JP2010114180の化合物PH-1~PH-36、US2009284138の化合物1~111及びH1~H71、WO2008072596の化合物1~45、JP2010021336の化合物H-1~H-38、好ましくはH-1、WO2010004877の化合物H-1~H-60、JP2009267255の化合物1-1~1-105、WO2009104488の化合物1-1~1-38、WO2009086028、US2009153034、US2009134784、WO2009084413の化合物2-1~2-56、JP2009114369の化合物2-1~2-40、JP2009114370の化合物1~67、WO2009060742の化合物2-1~2-56、WO2009060757の化合物1-1~1-76、WO2009060780の化合物1-1~1-70、WO2009060779の化合物1-1~1-42、WO2008156105の化合物1~54、JP2009059767の化合物1~20、JOP2008074939の化合物1~256、JP200821687の化合物1~50、WO2007119816の化合物1~37、WO2010087222の化合物H-1~H-31、WO2010095564の化合物ホスト-1~ホスト-61、WO2007108362、WO2009003898、WO2009003919、WO2010040777、US2007224446、WO06128800、WO2012014621、WO2012105310、WO2012/130709及び欧州特許出願EP12175635.7及びEP12185230.5及びEP12191408.9(特にEP12191408.9の第25頁~第29頁)。

【0132】

特に好ましい態様においては、下で規定される一般式(V)の1つ以上の化合物をホスト材料として用いる。

【0133】

【化25】



[式中

X'は、NR、S、O又はPRであり；

Rは、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル又はヘテロシクロアルキルであり；

A²⁰⁰は、-NR²⁰⁶R²⁰⁷、-P(O)R²⁰⁸R²⁰⁹、-PR²¹⁰R²¹¹、-S(O)₂R²¹²、-S(O)R²¹³、-SR²¹⁴又は-OR²¹⁵であり；

R^{221} 、 R^{222} 及び R^{223} は、互いに無関係に、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル又はヘテロシクロアルキルであり、ここで、基 R^{221} 、 R^{222} 又は R^{223} の少なくとも1つは、アリール又はヘテロアリールであり；

R^{224} 及び R^{225} は、互いに無関係に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、基 A^1 又はドナー特性若しくはアクセプター特性を有する基であり；

n_2 及び m_1 は、互いに無関係に、0、1、2又は3であり；

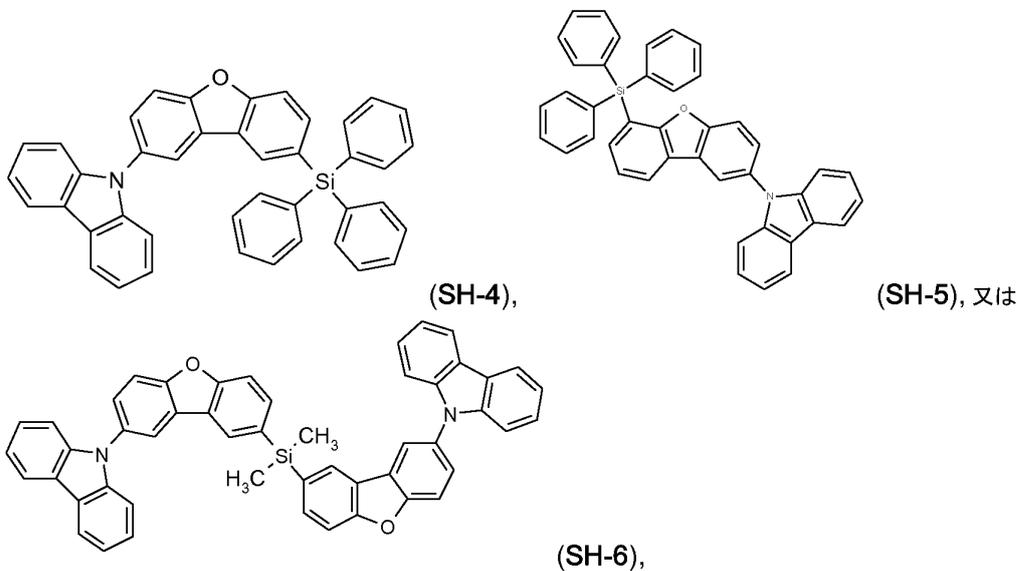
R^{206} 及び R^{207} は、窒素原子と一緒に、3～10個の環原子を有する環式基を形成し、当該基は、非置換であってよく、又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー特性若しくはアクセプター特性を有する基から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく；かつ/又は3～10個の環原子を有する1つ以上の更なる環式基と縮合されていてよく、ここで、縮合された基は、非置換であってよく、又はアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びドナー特性若しくはアクセプター特性を有する基から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく；並びに

R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{214} 及び R^{215} は、互いに無関係に、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル又はヘテロシクロアルキルである]。

【0134】

式(V)の化合物、例えば

【化26】



などの化合物及びそれらの製造法は、WO2010/079051A1（特に第19頁～第26頁並びに第27頁～第34頁、第35頁～第37頁及び第42頁～第43頁の表中）に記載される。

【0135】

ジベンゾフランを基礎とする追加のホスト材料は、例えばUS2009066226、EP1885818B1、EP1970976、EP1998388及びEP2034538に記載される。特に好ましいホスト材料の例を以下で示す：

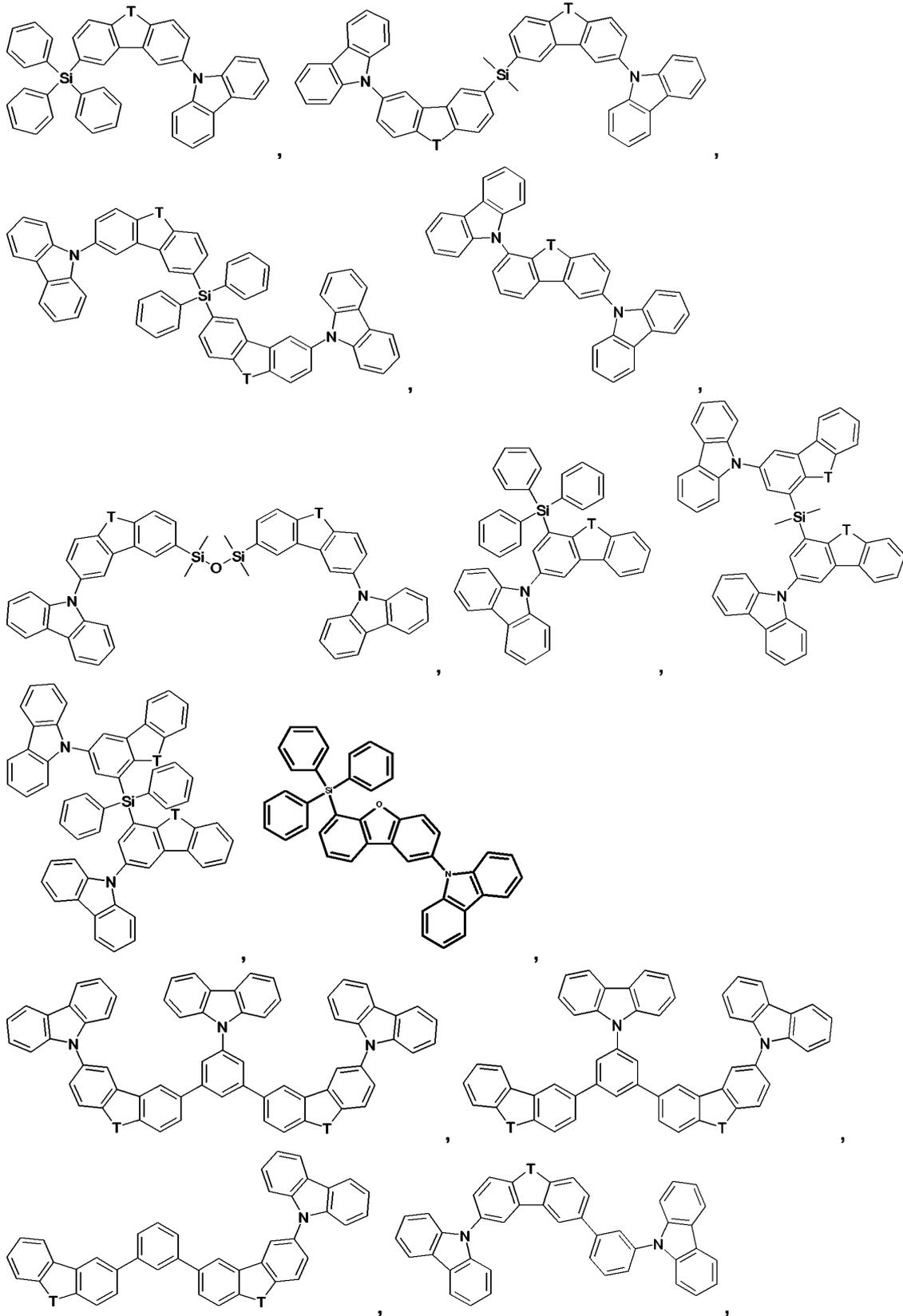
10

20

30

40

【化 27 - 1】



10

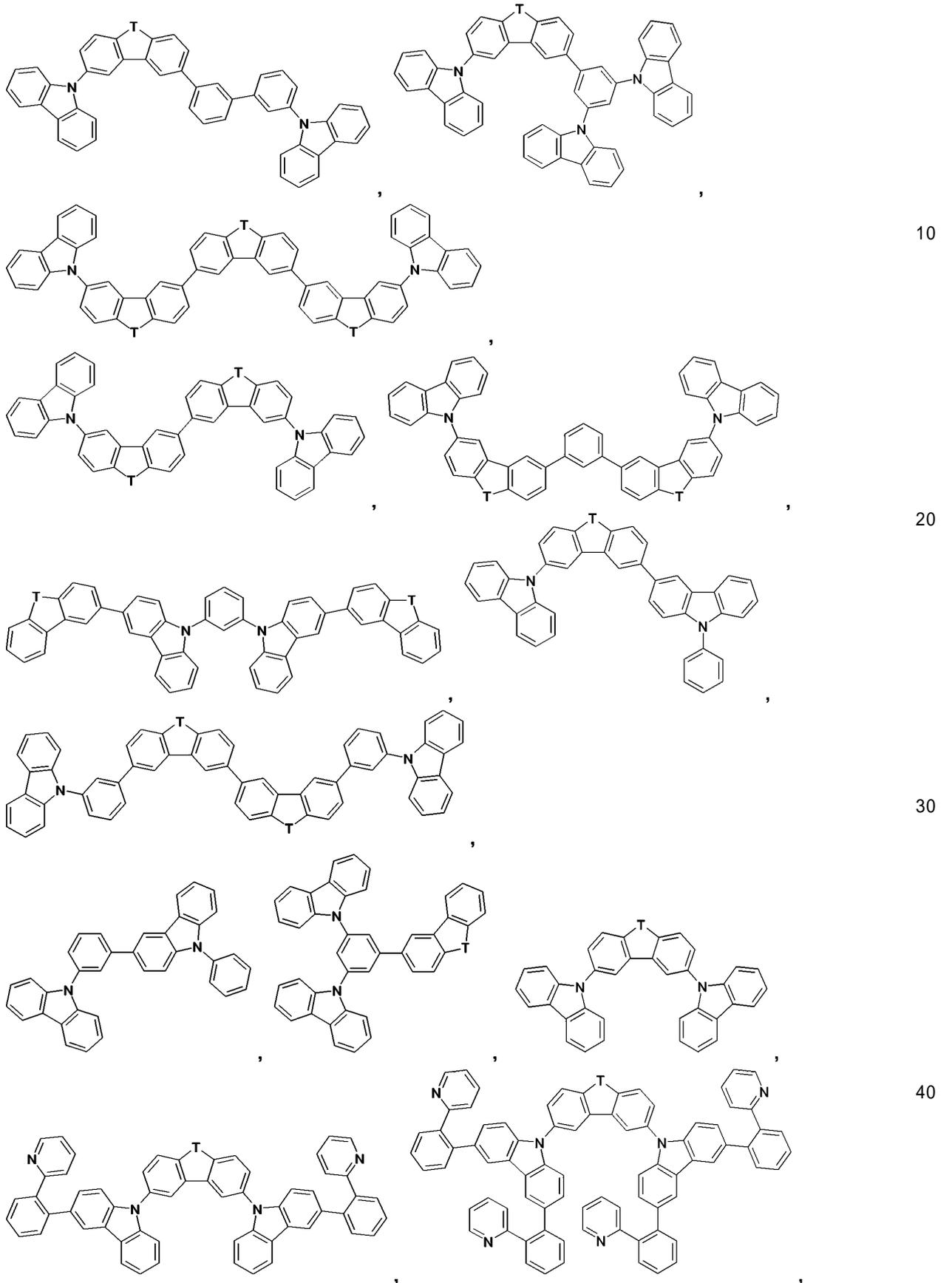
20

30

40

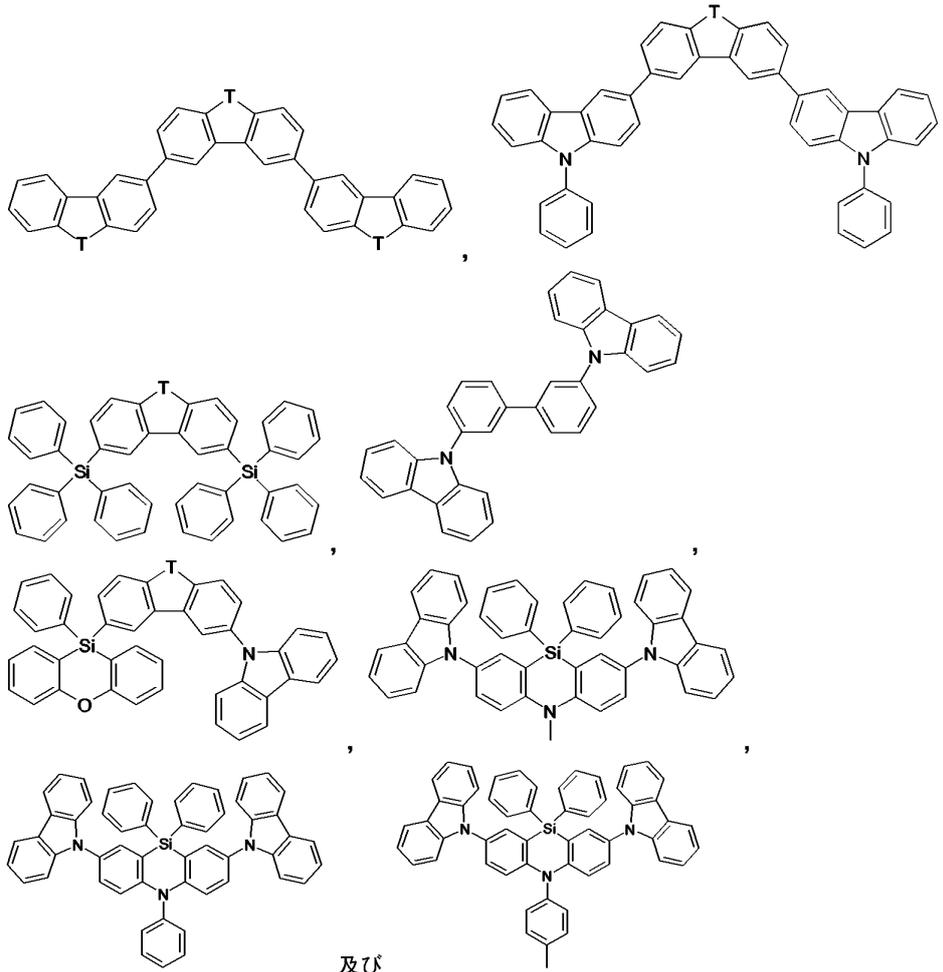
【 0 1 3 6 】

【化 27 - 2】



【 0 1 3 7 】

【化 27 - 3】



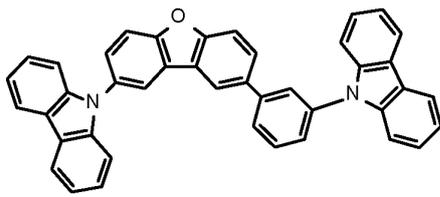
【0138】

上述の化合物において、Tは、O又はS、好ましくはOである。Tが分子中に1つより多く存在する場合、すべての基Tは同じ意味を有する。

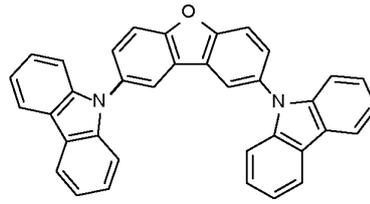
【0139】

最も好ましいホスト化合物を以下で示す：

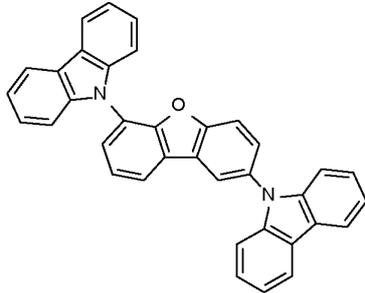
【化28】



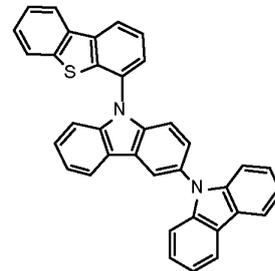
(SH-1),



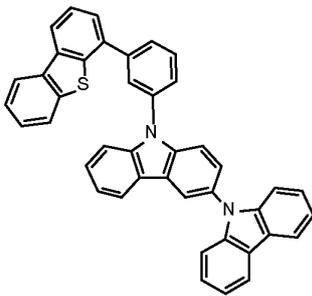
(SH-2),



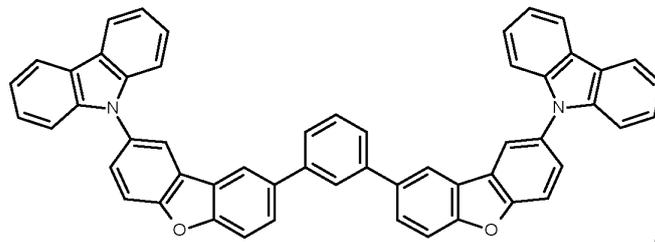
(SH-3), (SH-4), (SH-5), (SH-6),



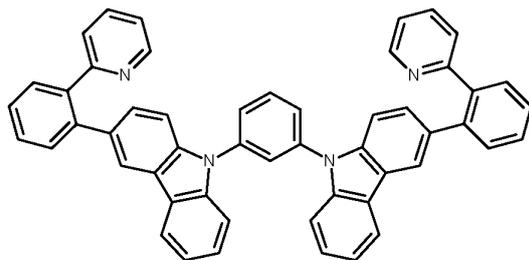
(SH-7),



(SH-8),



(SH-9),



(SH-10),

【0140】

好ましくは、発光層(c)は、少なくとも1つの発光体材料及び少なくとも1つのホスト材料を有する。好適な発光体材料と同様に好適なホスト材料も上で言及している。

【0141】

より好ましくは、発光層(c)は、電磁スペクトルの400nm~500nmの範囲で光を放出する少なくとも1つの発光体材料、より好ましくは、電磁スペクトルの400nm~500nmの範囲で光を放出する少なくとも1つの燐光発光体、最も好ましくは式(V)の少なくとも1つの発光体材料を有する。

【0142】

最も好ましくは、発光層(c)は、電磁スペクトルの400nm~500nmの範囲で光を放出する少なくとも1つの発光体材料、より好ましくは、電磁スペクトルの400nm~500nmの範囲で光を放出する少なくとも1つの燐光発光体、最も好ましくは式(IV)の少なくとも1つの発光体材料を、5~40質量%、好ましくは5~30質量%、より好ましくは5~20質量%の量で含み、かつ少なくとも1つのホスト材料、好ましくは、SH-1、SH-2、SH-3、SH-4、SH-5、SH-6、SH-7、SH-8、SH-9及びSH-10から選択される少なくとも1つのホスト材料を、60~95質量%、好ましくは70~95質量%、より好ましくは80~95質量%の量で含み、こ

10

20

30

40

50

ここで、少なくとも1つの発光体材料及び少なくとも1つのホスト材料の量を合わせると計100質量%になる。

【0143】

第二のホスト化合物は、1つの化合物であってよく、又はそれは2つ以上の化合物の混合物であってよい。上で記載したカルベン錯体Ir(DPBI)₃、又は式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体、好ましくは、式(II)、(II')及び(II'')で示されるIr金属-カルベン錯体、より好ましくは、次式(IIa)、(II'a)、(II''a)及び(II''a')のIr金属-カルベン錯体を、コホストとして添加してよい。

10

【0144】

本発明のOLEDにおける発光層(c)の層厚は、好ましくは1~100nm、より好ましくは5~60nmである。

【0145】

陽極(a)

陽極は、正電荷キャリアを供給する電極である。それは、例えば、金属、種々の金属の混合物、金属合金、金属酸化物又は種々の金属酸化物の混合物を有する材料から構成されていてよい。選択的に、陽極は、導電性ポリマーであってよい。好適な金属は、元素の周期律表の11族、4族、5族及び第6族の金属を含み、それにまた8族~10族の遷移金属も含む。陽極が透明であるべき場合、元素の周期律表の12族、13族及び14族の混合金属酸化物、例えば酸化インジウムスズ(ITO)が一般的に用いられる。同様に、陽極(a)は、例えばNature, 第357巻, 第477頁~479頁(June 11, 1992)に記載される有機材料、例えばポリアニリンを含むことも可能である。好ましい陽極材料には、導電性金属酸化物、酸化インジウムスズ(ITO)及び酸化亜鉛インジウム(IZO)、酸化亜鉛アルミニウム(ALZO)並びに金属が含まれる。陽極(及び基板)は、下面発光デバイスを作るために十分透明であってよい。好ましい透明な基板と陽極との組合せ物は、ガラス又はプラスチック(基板)に堆積された市販のITO(陽極)である。反射陽極は、いくつかの上面発光デバイスにとって、デバイスの上面から放出される光の量を高めるために好ましくあり得る。少なくとも陽極又は陰極のどちらか一方は、形成される光を放出することができるように少なくとも部分的に透明であることが望ましい。

20

30

【0146】

上述の陽極材料は、市販されており、かつ/又は当業者に公知の方法によって製造される。

【0147】

陰極(b)

陰極(b)は、電子又は負電荷キャリアを導入する働きをもつ電極である。陰極は、陽極より低い仕事関数を有する任意の金属又は非金属であってよい。陰極に適した材料は、元素の周期律表の1族のアルカリ金属、例えばLi、Cs、2族のアルカリ土類金属、12族の金属から成り、希土類金属とランタニド及びアクチニドとを含む群から選択される。加えて、アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム及びマグネシウムなどの金属並びにそれらの組合せ物を使用してもよい。

40

【0148】

上述の陰極材料は、市販されており、かつ/又は当業者に公知の方法によって製造される。

【0149】

本発明によるOLEDにおける更なる層

正孔/励起子のための遮断層(e)

電子輸送材料として以下で言及した材料の中には、いくつかの機能を満たし得るものがある。例えば、電子輸送材料のいくつかは、それらが低いHOMOを有する場合、同時に

50

正孔遮断材料であり、又はそれらが十分高い三重項エネルギーを有する場合、同時に励起子遮断材料である。これらは、例えば、正孔/励起子のための遮断層(e)において用いることができる。しかしながら、同様に、正孔/励起子ブロッカーとしての機能は、層(f)によって取り入れられることも可能であり、そのため層(e)を無しで済ますことができる。

【0150】

電子輸送層(f)

電子輸送層には、電子を輸送することができる材料が含まれていてよい。電子輸送層は、真性(ドーピングされていない)であるか又はドーピングされているか、導電性を向上させるために用いることができる。本発明によるOLEDsの層(f)に適した電子輸送材料は、オキシノイド化合物でキレートされた金属、例えばトリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq_3)、フェナントロリンを基礎とする化合物、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)、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(Bphen)、2,4,7,9-テトラフェニル-1,10-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DPA)又はEP1786050、EP1970371又はEP1097981の中に開示されるフェナントロリン誘導体、並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)及び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)を含む。

【0151】

上述の電子輸送材料は、市販されており、かつ/又は当業者に公知の方法によって製造される。

【0152】

同様に、少なくとも2種の材料の混合物であって、少なくとも1種の材料が電子伝導性である混合物を電子輸送層において用いることもできる。好ましくは、かかる混合型の電子輸送層においては、少なくとも1種のフェナントロリン化合物、好ましくはBCP、又は以下の式(VIII)による少なくとも1種のピリジン化合物、好ましくは以下の式(VIIIa)の化合物を用いる。より好ましくは、混合型の電子輸送層においては、少なくとも1種のフェナントロリン化合物のほかに、アルカリ土類金属又はアルカリ金属ヒドロキシノレート錯体、例えばLiqを用いる。好適なアルカリ土類金属又はアルカリ金属ヒドロキシノレート錯体は、以下で規定する(式VIII)。WO2011/157779が参照される。

【0153】

電子輸送層はまた、用いられる材料の輸送特性を改善するために、第一に層厚をより大きくするために(ピンホール/短絡の回避)、そして第二にデバイスの動作電圧を最小限にするために、電子的にドーピングされていてもよい。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, 1 July 2003 (P型ドーピングされた有機層); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23, June 2003及びPfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89-103及びK. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233に開示される。例えば、電子輸送層の電氣的n型ドーピングをもたらし混合物を使用することができる。n型ドーピングは、還元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、上述の電子輸送材料と、アルカリ金属/アルカリ土類金属又はアルカリ金属塩/アルカリ土類金属塩、例えばLi、Cs、Ca、Sr、 Cs_2CO_3 との、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(Liq)との、及びY、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、 Li_3N 、 Rb_2CO_3 、フタル酸二カリウム、EP17860

10

20

30

40

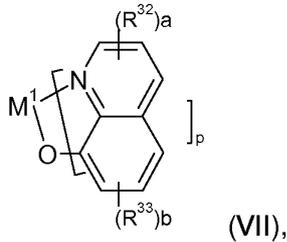
50

50からのW(hpp)₄との、又はEP1837926B1に記載される化合物との混合物であってよい。

【0154】

好ましい態様においては、電子輸送層は、一般式(VII)

【化29】



10

[式中、

R³²及びR³³は、それぞれ無関係に、F、C₁~C₈-アルキル又はC₆~C₁₄-アリーールであり、当該アリーールは、任意に1つ以上のC₁~C₈-アルキル基によって置換されているか、又は

2つのR³²及び/又はR³³置換基は、一緒になって、縮合されたベンゼン環を形成し、当該環は、任意に1つ以上のC₁~C₈-アルキル基によって置換されており、

a及びbは、それぞれ無関係に、0、又は1、2若しくは3であり、

M¹は、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子であり、

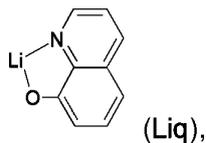
pは、M¹がアルカリ金属原子である場合には1であり、pは、M¹がアルカリ土類金属原子である場合には2である]の少なくとも1種の化合物を有する。

20

【0155】

式(VII)の極めて好ましい化合物は、

【化30】



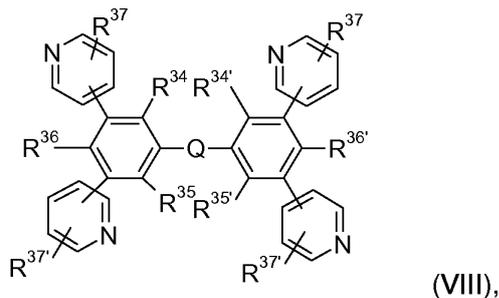
30

であり、当該化合物は、単独種として存在してよい、又はLi_gQ_g[式中、gは整数である]、例えばLi₆Q₆などの他の形で存在してよい。Qは、8-ヒドロキシキノレート配位子又は8-ヒドロキシキノレート誘導体である。

【0156】

更なる好ましい態様においては、電子輸送層は、式(VIII)

【化31】



40

[式中、

R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R^{34'}、R^{35'}、R^{36'}及びR^{37'}は、それぞれ無関係に、H、C₁~C₁₈-アルキル、Eによって置換されており、かつ/又はDによって中断されているC₁~C₁₈-アルキル、C₆~C₂₄-アリーール、Gによって置換されているC₆~C₂

50

4 - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール又はGによって置換されている $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、

Qは、アリーレン又はヘテロアリーレン基であり、それぞれは、任意にGによって置換されており、

Dは、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{40}-$ 、 $-SiR^{45}R^{46}-$ 、 $-POR^{47}-$ 、 $-CR^{38}=CR^{39}$ - 若しくは $-C-C-$ であり、

Eは、 $-OR^{44}$ 、 $-SR^{44}$ 、 $-NR^{40}R^{41}$ 、 $-COR^{43}$ 、 $-COOR^{42}$ 、 $-CONR^{40}R^{41}$ 、 $-CN$ 若しくはFであり、

Gは、E、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、Dによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、又はEによって置換されており、かつ/又はDによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシであり、ここで、

R^{38} 及び R^{39} は、それぞれ無関係に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル又は $-O-$ によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{40} 及び R^{41} は、それぞれ無関係に、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル又は $-O-$ によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであるか、又は

R^{40} 及び R^{41} は、一緒になって6員環を形成し、

R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ無関係に、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル又は $-O-$ によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{44} は、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル又は $-O-$ によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ無関係に、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール又は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ - アリールであり、

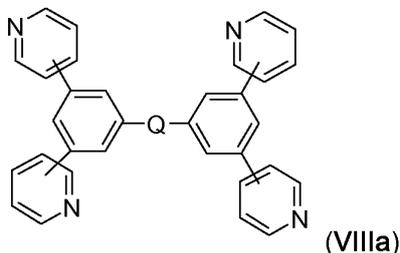
R^{47} は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール又は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ - アリールである]

の少なくとも1種の化合物を有する。

【0157】

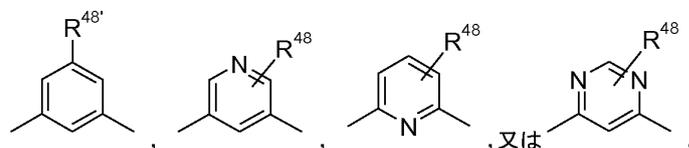
式(VIII)の好ましい化合物は、式(VIIIa)

【化32】



[式中、Qは、

【化33】



であり、

R^{48} は、H又は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、かつ

$R^{48'}$ は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであるか、又は

10

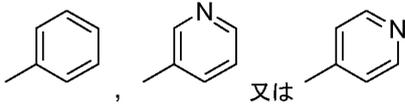
20

30

40

50

【化34】

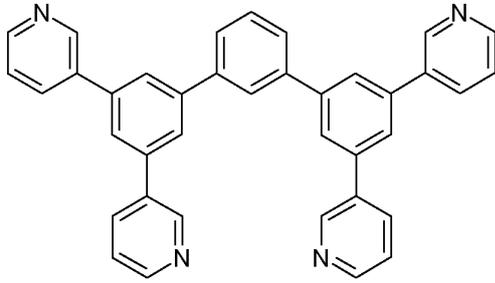


である]
の化合物である。

【0158】

特に好ましいのは、式

【化35】



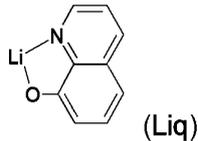
(ETM-2)

の化合物である。

【0159】

極めて好ましい更なる態様においては、電子輸送層は、式

【化36】



の化合物及び化合物 ETM - 2 である。

【0160】

好ましい態様においては、電子輸送層は、式 (VII) の化合物を、99 ~ 1 質量%、好ましくは 75 ~ 25 質量%、より好ましくは約 50 質量%の量で含み、ここで、式 (VII) の化合物の量と式 (VIII) の化合物の量とを合わせると 100 質量%になる。

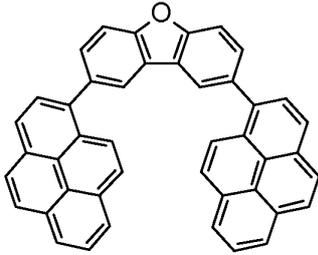
【0161】

式 (VIII) の化合物の製造は、J. Kido et al., Chem. Commun. (2008) 5821 - 5823, J. Kido et al., Chem. Mater. 20 (2008) 5951 - 5953 及び JP 2008 - 127326 の中で記載されるか、又は当該化合物は、上述の文献中に開示される方法と同じようにして製造することができる。

【0162】

同様に、電子輸送層において、アルカリ金属ヒドロキシキノレート錯体、好ましくは Liq とジベンゾフラン化合物との混合物を使用することもできる。WO 2011 / 157790 が参照される。WO 2011 / 157790 の中で記載されるジベンゾフラン化合物 A - 1 ~ A - 36 及び B - 1 ~ B - 22 が好ましく、ここで、ジベンゾフラン化合物

【化37】



(A-10; = ETM-1)

が最も好ましい。

10

【0163】

好ましい態様においては、電子輸送層は、Li q を、99 ~ 1 質量%、好ましくは75 ~ 25 質量%、より好ましくは約50 質量%の量で含み、ここで、Li q の量とジベンゾフラン化合物、特にETM-1の量とを合わせると100 質量%になる。

【0164】

好ましい態様においては、電子輸送層は、少なくとも1つのフェナントロリン誘導体及び/又はピリジン誘導体を含む。

【0165】

更なる好ましい態様においては、電子輸送層は、少なくとも1つのフェナントロリン誘導体及び/又はピリジン誘導体並びに少なくとも1つのアルカリ金属ヒドロキシキノレート錯体を含む。

20

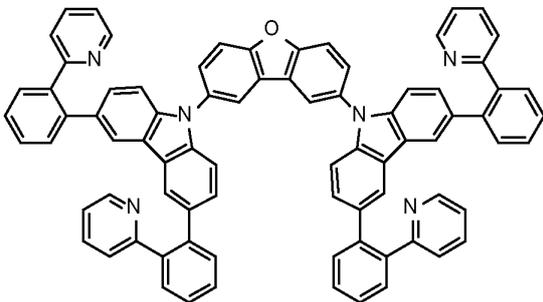
【0166】

更なる好ましい態様においては、電子輸送層は、WO 2011 / 157790の中で記載されるジベンゾフラン化合物A-1 ~ A-36及びB-1 ~ B-22の少なくとも1つ、特にETM-1を含む。

【0167】

更なる好ましい態様においては、電子輸送層は、WO 2012 / 111462、WO 2012 / 147397及びUS 2012 / 0261654の中で記載される化合物、例えば、式

【化38】



(ETM-4),

などの化合物、WO 2012 / 115034の中で記載される化合物、例えば、式

30

40

【0173】

当業者は、好適な材料をどのようにして選択する必要があるかを（例えば電気学的研究に基づき）把握している。個々の層の好適な材料は、当業者に公知であり、かつ例えばWO00/70655の中に開示される。

【0174】

加えて、本発明によるOLEDにおいて用いられる層のいくつかは、電荷キャリア輸送の効率を高めるために表面処理されていることが可能である。上述の各層の材料の選択は、好ましくは、高い効率及び寿命を有するOLEDを得ることによって決定される。

【0175】

本発明による有機電子デバイス、好ましくは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。一般に、本発明によるOLEDは、好適な基板上で個々の層を連続的に蒸着させることによって製造することができる。好適な基板は、例えば、ガラス、無機半導体又はポリマー膜である。蒸着のために、慣例的な技法、例えば熱蒸発、化学蒸着法(CVD)、物理蒸着法(PVD)その他を用いることが可能である。選択的なプロセスにおいては、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの有機層を、好適な溶媒中での溶液又は分散液から、当業者に公知のコーティング技法を用いて塗布することができる。

【0176】

本発明によるOLEDにおける正孔と電子の再結合領域が陰極に相対する位置についてはOLEDの発光スペクトルは、数ある因子の中でも、それぞれの層の相対厚さによって影響を及ぼされ得る。つまり、電子輸送層の厚みは、好ましくは、再結合領域の位置がダイオードの光共振器特性については発光体の発光波長に合わせられるように選択されるべきである。OLEDにおける個々の層の層厚の比は、用いられる材料に依存する。用いられる追加的な層の層厚は、当業者に公知である。電子伝導性層及び/又は正孔伝導性は、それらが電気的にドーピングされる場合、規定される層厚より大きい厚みを有することが可能である。

【0177】

式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有する少なくとも1つのIr金属-カルベン錯体の、正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料としての使用、好ましくは、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有する少なくとも1つのIr金属-カルベン錯体の、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの正孔輸送層における正孔輸送材料としての使用、並びに/又は式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有する少なくとも1つのIr金属-カルベン錯体の、有機電子デバイス、好ましくはOLEDの電子遮断層における電子/励起子ブロッカー材料としての使用が、高い効率及び/又は高い安定性並びに長期寿命を有する有機電子デバイス、好ましくはOLEDsを得ることを可能にする。

【0178】

それゆえ、本発明は、更なる態様においては、本出願の明細書中で定義される、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体の、正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料としての使用に関する。式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有する好ましいIr金属-カルベン錯体、並びに好ましい正孔輸送材料及び/又は電子/励起子ブロッカー材料は、前で言及している。式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体の好ましい使用も、上で言及している。

【0179】

有機電子デバイス、好ましくはOLEDsは、エレクトロルミネセンスが役立てられるあらゆる装置において用いることができる。好適なデバイスは、好ましくは、定置式の視覚ディスプレイユニット、例えばコンピューター、テレビの視覚ディスプレイユニット、プリンター、キッチン家電、広告パネル、情報パネル及び照明における視覚ディスプレイ

10

20

30

40

50

ユニット；可搬式の視覚ディスプレイユニット、例えばスマートフォン、セルラーフォン、タブレットコンピューター、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、ピークル、キーボード並びにバス及び列車の行先表示器における視覚ディスプレイユニット；照明ユニット；衣料品におけるユニット；家具におけるユニット及び壁紙におけるユニットから成る群から選択される。

【0180】

それゆえ、本発明はさらに、本発明による少なくとも1つの有機電子デバイス、好ましくは少なくとも1つのOLEDを有するか、又は本発明による少なくとも1つの正孔輸送層若しくは少なくとも1つの電子/励起子遮断層を有する、定置式の視覚ディスプレイユニット、例えばコンピューター、テレビの視覚ディスプレイユニット、プリンター、キッチン家電、広告パネル、情報パネル及び照明における視覚ディスプレイユニット；可搬式の視覚ディスプレイユニット、例えばスマートフォン、セルラーフォン、タブレットコンピューター、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレーヤー、ピークル、キーボード並びにバス及び列車の行先表示器における視覚ディスプレイユニット；照明ユニット；衣料品におけるユニット；家具におけるユニット及び壁紙におけるユニットから成る群から選択される装置に関する。

10

【0181】

更なる態様においては、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、白色OLEDsにおいて用いることができる。

20

【0182】

さらに、OLEDsは、少なくとも1つの第二の発光層を有する。OLEDsの全体的な発光は、少なくとも2つの発光層の発光から構成されており、かつ例えばEP13160198.1の中で記載される白色光も有することができる。

【0183】

加えて、式(I)及び/又は(I')で示される1つ、2つ又は3つの、好ましくは3つの二座配位子を有するIr金属-カルベン錯体は、逆構造を有するOLEDsにおいて用いることができる。逆OLEDsの構造及びその中で典型的に用いられる材料は、当業者に公知である。

【0184】

2つのOLEDs又は3つ以上のOLEDsを積み重ねることも可能である(“積層デバイス構造”)。通常、これらのデバイスには、層間に介在する透明な電荷生成層、例えば酸化インジウムスズ(ITO)、 V_2O_5 又は有機p-n接合体が用いられる。

30

【0185】

通常、積層OLED(SOLED)は、少なくとも2つの個々の部分素子を含む。

【0186】

それぞれの部分素子は、少なくとも3つの層を有する：電子輸送層、発光体層及び正孔輸送層。追加的な層を、部分素子に添加してもよい。それぞれのSOLED部分素子は、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、電子/励起子遮断層、発光体層、正孔/励起子遮断層、電子輸送層、電子注入層を含んでよい。それぞれのSOLED部分素子は、同じ層構造又は他の部分素子とは異なる層構造を有してよい。

40

【0187】

好適なSOLED構造は、当業者に公知である。

【0188】

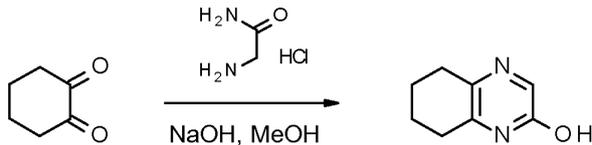
以下の例は、説明のためだけに含めており、かつ特許請求の範囲を制限するものではない。特に明記しない限り、すべての部及びパーセンテージは質量による。

【0189】

適用例

BE-12の合成

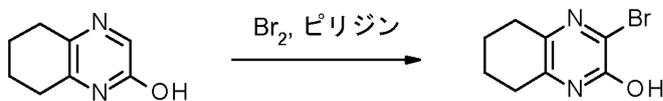
【化40】



5, 6, 7, 8, -テトラヒドロキノキサリン - 2 - オールの合成。グリシンアミド塩酸塩 33.2 g (0.30 モル) を、窒素下でメタノール 120 ml 中に懸濁して、-30 より低い温度に冷却する。1, 2 - シクロヘキサジオン 33.6 g (0.30 モル) を、メタノール 120 ml 中に溶解し、氷浴温度に冷却して懸濁液に添加する。結果生じる白色の懸濁液を、ゆっくりと 12.5 N の NaOH 60 ml により、-30 より低い温度で処理する。添加後、温度をゆっくりと室温まで上昇させ、濃縮 HCl 40 ml により処理した後に、炭酸水素ナトリウム 11 g を添加する。結果生じるベージュ色の懸濁液をろ過して、固形分を水で洗浄して、さらに水 200 ml 中で 3 回攪拌する。固形分を乾燥させて、さらにエタノール 2 l から再結晶化させた後に真空下で乾燥させることで、標題の生成物がオフホワイトの固形分として生じる (収率: 24 g (54%))。¹H - NMR (400 MHz, MeOD): δ = 1.78 ~ 1.92 (m, 4H), 2.61 ~ 2.73 (m, 4H), 7.88 (s, 1H)。

【0190】

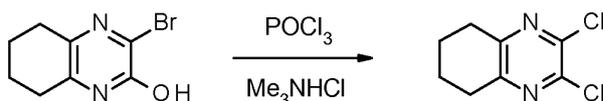
【化41】



3 - ブロモ - 5, 6, 7, 8, -テトラヒドロキノキサリン - 2 - オールの合成。5, 6, 7, 8 - テトラヒドロキノキサリン - 2 - オール 30.0 g (0.20 モル) を、窒素下でクロロホルム 300 ml 及びピリジン 16.6 g (0.21 モル) 中に懸濁する。臭素 32 g (0.20 モル) を、ゆっくりと 1 時間のあいだ最大温度 -4 で添加する。黄色の懸濁液をさらに攪拌して、温度をゆっくりと 0 に上昇させる。黄色の溶液を水で希釈して、ジクロロメタン 500 ml で抽出を行った。有機層をさらに水 200 ml で 4 回抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させることで、透明な帯黄色の溶液がもたらされる。シクロヘキサン 600 ml での希釈により、白色の沈殿物が生じる。懸濁液をろ過し、固形分をさらにシクロヘキサン 100 ml で洗浄して真空下で乾燥させることで、標題の生成物が白色の固形分として生じる (収率: 45.8 g (75%))。¹H - NMR (400 MHz, MeOD): δ = 1.78 ~ 1.90 (m, 4H), 2.54 ~ 2.70 (m, 4H)。

【0191】

【化42】

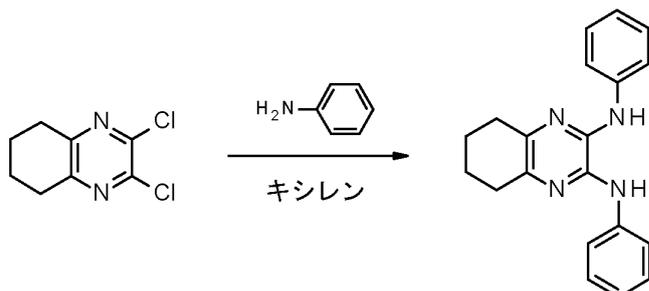


2, 3 - ジクロロ - 5, 6, 7, 8, -テトラヒドロキノキサリンの合成。3 - ブロモ - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロキノキサリン - 2 - オール 21.9 g (95.6 ミリモル) を、室温にて窒素下で POCl₃ 124.6 g (0.81 モル) 中に懸濁した後に、トリメチルアンモニウムクロリド 45.7 g (0.48 モル) を添加する。懸濁液を還流下で 2 時間加熱する。ベージュ色の薄く混濁した懸濁液を 50 に冷却して水 500 ml を注ぎ込む。混合物をさらに 15 分のあいだ攪拌した後に、ろ過して固形分を大量の水により引き続き洗浄する。固形分を真空下で乾燥させて低温エタノールから再結晶化させることで、標題の生成物がオフホワイトの固形分として生じる (収率: 10.2 g (53%))

))。融点：93～94。¹H-NMR(400MHz, MeOD)：δ = 1.89 - 1.99 (m, 4H), 2.87 - 2.96 (m, 4H)。

【0192】

【化43】



10

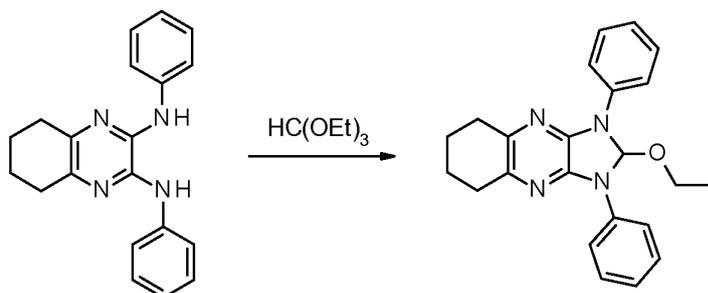
N2, N3 - ジフェニル - 5, 6, 7, 8, - テトラヒドロキノキサリン - 2, 3 - ジアミンの合成。2, 3 - ジクロロ - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロキノキサリン 28.4 g (0.14 モル) を、窒素下でアニリン 260 g (2.8 モル) 中に懸濁して、混合物を 148 で 6 時間加熱する。メタノール 250 ml を添加して、この混合物を 10 に冷却することでこの温度で結晶化が始まった。混合物をさらに 5 で 15 分のあいだ攪拌した後に、ろ過、メタノールによる洗浄及び乾燥を行う。固形分をヘキサン 120 ml 中で 2 回攪拌し、ヘキサン 100 ml で 2 回洗浄し、ろ過して真空下で乾燥させる。固形分

をエタノール 200 ml から再結晶化させることで、標題の生成物がオフホワイトの固形分として生じる (収率：36.1 g (82%))。融点：145～146。¹H-NMR(400MHz, d₆-DMSO)：δ = 1.74 - 1.84 (m, 4H), 2.60 - 2.70 (m, 4H), 6.93 (t, 2H), 7.29 (d, 4H), 8.34 (br. s, 2H)。

20

【0193】

【化44】



30

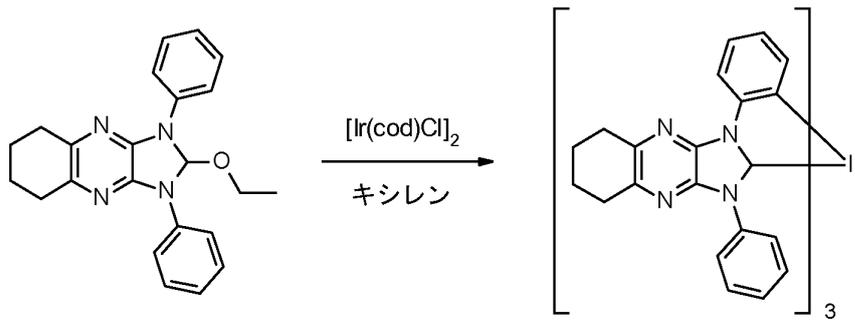
2 - エトキシ - 1, 3 - ジフェニル - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 2H - イミダゾ [4, 5, b] キノキサリンの合成。N2, N3 - ジフェニル - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロキノキサリン - 2, 3 - ジアミン 15.8 g (0.05 モル) を、窒素下でオルトギ酸トリエチル 148.2 g (1.0 モル) 中に懸濁して 120 まで加熱する。加熱を 27 時間継続させた後にオルトギ酸トリエチル 50 g を添加して、同じ温度で 4 時間継続して攪拌することで、赤茶色の懸濁液がもたらされる。この懸濁液をろ過して、残留するろ液を真空下で濃縮することで、茶色がかった油 (brownish oil) 19.6 g が生じる。この油を高温エタノール中で攪拌し、冷却して、さらに氷浴中で 1 時間のあいだ攪拌する。固形分をろ過分離して、さらに低温エタノール 40 ml で洗浄することで、標題の生成物がライトベージュの固形分として生じる (収率：14.5 g (78%))。¹H-NMR(400MHz, d₆-DMSO)：δ = 0.90 (t, 3H), 1.81 (br. m, 4H), 2.71 (br. m, 4H), 3.15 (q, 2H), 7.16 (t, 2H), 7.46 (t, 4H), 7.68 (s, 1H), 8.08 (d, 4H)。

40

【0194】

50

【化45】



10

BE-12の合成。2-エトキシ-1,3-ジフェニル-5,6,7,8-テトラヒドロ-2H-イミダゾ[4,5,b]キノキサリン9.00g(24.2ミリモル)及びクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー2.03g(3.0ミリモル)を、アルゴン下でo-キシレン90ml中に懸濁する。懸濁液を4回真空引きしてアルゴン置換した後に、4時間のあいだ132で加熱する。茶色の溶液をトルエン150mlで希釈した後に、ろ過及びトルエン50mlによる洗浄を行う。固形分をトルエン30ml中で攪拌した後に、エタノール30mlで3回攪拌する。トルエン及びエタノール中での攪拌を2回繰り返した後に、攪拌及びヘキサンによる洗浄を行うことで、黄色の固形分がもたらされる。この固形分を7:3のトルエン/2-プタノン混合物150mlから再結晶化させて同じ溶媒混合物で洗浄した後に、エタノール洗浄及び真空下での乾燥を行うことで、標題の生成物が黄色の固形分として生じる(収率:4.1g(58%))。¹H-NMR(400MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.98(m, 12H), 2.68~2.80(m, 3H), 2.82~2.92(m, 3H), 3.08~3.28(m, 6H), 6.41~7.21(m, 24H), 8.79(d, 3H)。

20

【0195】

IIa及びII'aの合成

IIaの合成は、WO2012172482に記載されている。カラムクロマトグラフィーによる粗反応混合物の分離により、2つの主異性体IIa及びII'aが純粋な形で生まれる。WO2012172482の中で記載される異性化の結果、90:10のIIa及びII'aの混合物が得られ、これは混合物として用いられるか又はカラムクロマトグラフィーによって分離されることもできる。純粋な異性体に加えてこれらの異性体の混合物のデバイスデータを、以下で示す。

30

【0196】

ダイオードの例

陽極として用いられるITO基板を、まず初めに、LCD製造用の市販の洗浄剤(Deconex(登録商標)20NS、及び25ORGAN-ACID(登録商標)中和剤)を使って、それから超音波浴にてアセトン/イソプロパノール混合物中で洗浄する。想定される有機残留物を除去するために、基板をさらに25分間、オゾン炉内で連続的なオゾン流にさらす。この処理は、ITOの正孔注入特性も改善する。次に、正孔注入層Plexcore AJ20-1000を、溶液からスピコートする。

40

その後、以下で規定される有機材料を、洗浄された基板に、約 10^{-7} ~ 10^{-9} mba rにて大体0.5~5nm/分の速度で蒸着によって塗布する。

【0197】

言及されるすべての比は、質量比である。

【0198】

デバイスの電圧(V)、効率(Im/W)及び外部量子効率(EQE)(%)は、300cd/cm²で測定したのに対して、比較適用例のデバイスの寿命の測定値は100に定めている。

【0199】

Ir(DPBIC)₃を電子/励起子遮断層として;電子/励起子遮断層として及

50

びコホストとして並びに電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層に含むデバイスと、化合物 I I a を電子/励起子遮断層として；電子/励起子遮断層として及びコホストとして並びに電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層に含むデバイスとの、外部量子効率 (EQE) の比較

【0200】

デバイス1：電子/励起子遮断層としての化合物 I I a 並びに電子/励起子遮断として及びコホストとしての化合物 I I a

【表1】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (50:50) – 10nm X1 – 40nm BE-12/SH-3/X2 (10:85:5) – 5nm SH-3 – 25nm ETM-2:Liq (50:50) – 4nm KF – 100nm Al

例	X1	X2	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}
デバイス 1.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	Ir(DPBIC) ₃	4.7	19.5	17.0	0.16;0.28
デバイス 1.2	IIa	Ir(DPBIC) ₃	4.5	21.0	17.9	0.16;0.27
デバイス 1.3	IIa	IIa	4.6	20.8	17.9	0.16;0.28

1) 比較例

【0201】

デバイス2：電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層における式 I I a の化合物 (異性体混合物)

【表2】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm X1:MoO₃ (50:50) – 10nm X1 – 40nm BE-1/SH-3/Ir(DPBIC)₃ (10:85:5) – 5nm SH-3 – 25nm ETM-2:Liq (50:50) – 4nm KF – 100nm Al

例	X1	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}
デバイス 2.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	5.0	17.3	14.9	0.17;0.30
デバイス 2.2	IIa (75:25) ²⁾	4.7	20.8	17.5	0.16;0.29

1) 比較例

2) IIa 75 質量% 及び II'a 25 質量%

【0202】

II Ir (DPBIC)₃ を電子/励起子遮断層として；電子/励起子遮断層として及びコホストとして並びに電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層に含むデバイスと、化合物 I I a 若しくは化合物 I I ' ' a を電子/励起子遮断層として；電子/励起子遮断層として及びコホストとして並びに電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層に含むデバイスとの、外部量子効率 (EQE) 及び寿命 (LT₅₀) の比較

【0203】

デバイス3：電子/励起子遮断層としての化合物 I I a (異性体混合物)

【表 3】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) – 10nm X1 – 40nm BE-1/SH-1 (10:90) – 5nm SH-1 – 20nm ETM-1:Liq (50:50) – 2nm KF – 100nm Al

例	X1	電圧 [V]	EQE [%]	CIE _{x,y}	LT ₅₀ [%]
デバイス 3.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	4.9	15.1	0.17;0.31	100
デバイス 3.2	IIa (90:10) ²⁾	5.1	15.4	0.17;0.31	108

1) 比較例

2) IIa 90質量%及び II'a 10質量%

10

【0204】

デバイス 4 : 電子 / 励起子遮断層としての化合物 I I a (異性体混合物)

【表 4】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) – 10nm X1 – 40nm BE-1/SH-1/Ir(DPBIC)₃ (30:60:10) – 5nm SH-1 – 20nm ETM-1:Liq (50:50) – 2nm KF – 100nm Al

例	X1	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}	LT ₅₀ [%]
デバイス 4.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	4.1	21.3	13.3	0.18;0.36	100
デバイス 4.2	IIa (90:10) ²⁾	3.6	31.1	17.1	0.18;0.37	118

1) 比較例

2) IIa 90質量%及び II'a 10質量%

20

【0205】

デバイス 5 : 電子 / 励起子遮断層としての化合物 I I ' ' a 並びに電子 / 励起子遮断層としての及びコホストとしての化合物 I I ' ' a

【表 5】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (50:50) – 10nm X1 – 40nm BE-1/SH-1/X2 (30:65:5) – 5nm SH-1 – 25nm ETM-2:Liq (50:50) – 4nm KF – 100nm Al

例	X1	X2	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}	LT ₅₀ [%]
デバイス 5.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	Ir(DPBIC) ₃	4.0	23.4	14.0	0.18;0.38	100
デバイス 5.2	II''a	Ir(DPBIC) ₃	3.9	30.9	18.3	0.18;0.36	101
デバイス 5.3	II''a	II''a	4.0	30.5	18.4	0.18;0.37	101

1) 比較例

30

40

【0206】

デバイス 6 : 電子 / 励起子遮断層としての化合物 I I ' ' a 並びに電子 / 励起子遮断層としての及びコホストとしての化合物 I I ' ' a

【表 6】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (50:50) – 10nm X1 – 40nm BE-12/SH-3/X2 (10:75:15) – 5nm SH-3 – 25nm ETM-2:Liq (50:50) – 4nm KF – 100nm Al

例	X1	X2	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}	LT ₅₀ [%]
デバイス 6.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	Ir(DPBIC) ₃	3.2	28.6	18.1	0.15;0.26	100
デバイス 6.2	II''a	Ir(DPBIC) ₃	3.2	29.1	18.4	0.16;0.27	124
デバイス 6.3	II''a	II''a	3.3	29.6	19.0	0.15;0.27	114

1) 比較例

【0207】

デバイス7：電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層における式IIaの化合物（異性体混合物）

【表 7】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm X1:MoO₃ (50:50) – 10nm X1 – 40nm BE-1/SH-5/Ir(DPBIC)₃ (10:80:10) – SH-5 – 25nm ETM-2:Liq (50:50) – 4nm KF – 100nm Al

例	X1	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}	LT ₅₀ [%]
デバイス 7.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	4.6	20.1	18.5	0.15;0.26	100
デバイス 7.2	IIa (75:25) ²⁾	4.4	21.6	18.2	0.16;0.26	168

1) 比較例

2) IIa 75質量%及びII''a 25質量%

【0208】

デバイス8：電子/励起子遮断層としてかつ正孔輸送層における式IIaの化合物（異性体混合物）

【表 8】

HIL Plexcore AJ20-1000 – 10nm X1:MoO₃ (50:50) – 10nm X1 – 60nm BE-1/SH-4/Ir(DPBIC)₃ (10:85:5) – SH-4 – 25nm ETM-1:Liq (50:50) – 4nm KF – 100nm Al

例	X1	電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	EQE [%]	CIE _{x,y}	LT ₅₀ [%]
デバイス 8.1 ¹⁾	Ir(DPBIC) ₃	6.8	10.9	14.5	0.16;0.26	100
デバイス 8.2	IIa (75:25) ²⁾	6.3	13.4	17.1	0.16;0.25	103

1) 比較例

2) IIa 75質量%及びII''a 25質量%

【0209】

適用例は、本発明による化合物が、デバイス性能、例えば寿命及び電圧を高めることができることを示す。とりわけ、外部量子効率を著しく高めることができ、このことは、特に本発明による化合物が励起子遮断層において用いられた場合に見られる。

【0210】

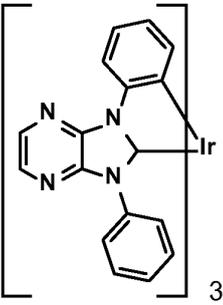
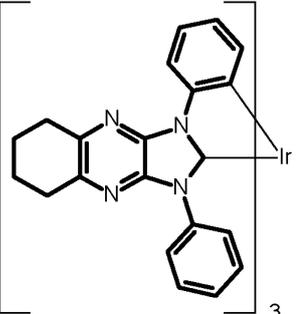
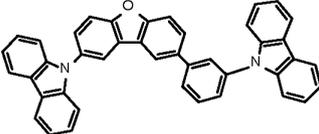
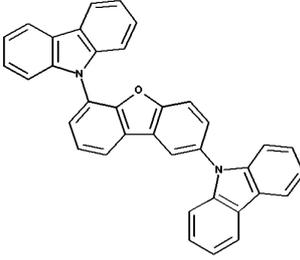
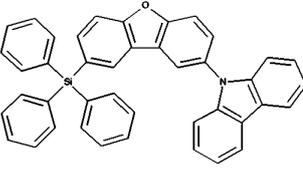
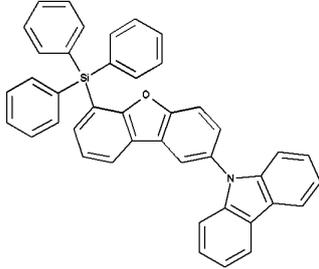
本発明による化合物はまた、純粋な異性体型において又はシクロメタレート型異性体(cyclometalation isomers)の混合物として、デバイス性能に大きな影響を及ぼさずに用いることができる。

【0211】

以下では、上述のデバイス例において用いた化合物を示している。前述の化合物は、市販されており、かつ/又は当業者に公知の方法によって製造され、並びに本出願の明細書中で言及している。

【0212】

【表9】

 <p>BE-1</p>	 <p>BE-12</p>	 <p>SH-1</p>
 <p>SH-3</p>	 <p>SH-4</p>	 <p>SH-5</p>

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 L 51/05	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	1 5 4 C
H 0 1 L 51/30	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	1 5 4 E
C 0 7 D 487/04	(2006.01)	H 0 1 L	31/08	T
		H 0 1 L	29/28	1 0 0 A
		H 0 1 L	29/28	2 5 0 F
		C 0 7 D	487/04	1 4 4

- (72)発明者 渡部 惣一
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ラーヘル - ファーンハーゲン - ヴェーク 2 1
- (72)発明者 トーマス ゲースナー
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク グンドルフシュトラッセ 1
- (72)発明者 コリナ ドアマン
ドイツ連邦共和国 パート・デュアクハイム ピニーエンヴェーク 5
- (72)発明者 ベーター ムーラー
スイス国 オーバーヴィール ホーエシュトラッセ 1 6 6
- (72)発明者 クリティアン レナーツ
ドイツ連邦共和国 シファールシュタット ハンス - プルマン - シュトラッセ 2 4
- (72)発明者 ウテ ハイネマイアー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ギンメルディンガー シュトラッセ 2 2
- (72)発明者 グラウコ バッターリニン
ドイツ連邦共和国 マンハイム テー 2 1 6

審査官 大竹 秀紀

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 7 2 4 8 2 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 3 2 7 6 6 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 3 0 5 8 9 4 (U S , A 1)

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