



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0025998
(43) 공개일자 2019년03월12일

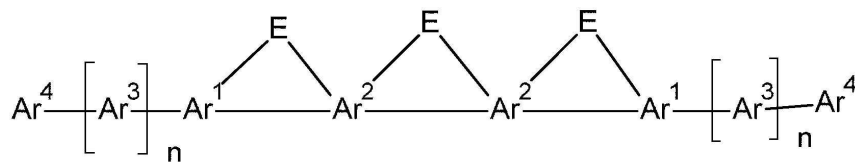
- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 13/62 (2006.01) C07C 13/70 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01) C07D 311/80 (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 13/62 (2013.01)
C07C 13/70 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-7003563</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2017년07월05일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2019년02월01일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/066712</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2018/007421
국제공개일자 2018년01월11일</p> <p>(30) 우선권주장
16178596.9 2016년07월08일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름슈타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
링게 루벤
독일 64291 다름슈타트 린덴백 45
로드리게스 라라-이사벨
독일 64283 다름슈타트 페다곡슈트라세 2
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계발광 소자용 재료

(57) 요약

본 발명은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 사용하기에 적합한 식 (1) 의 화합물, 및 이들 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.



(1)

(52) CPC특허분류

C07D 307/91 (2013.01)
C07D 311/80 (2013.01)
C07D 333/76 (2013.01)
C07D 409/04 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0035 (2013.01)
H01L 51/0056 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
C07C 2603/54 (2017.05)

(72) 발명자

마이어 세바슈티안

독일 63741 아샤펜부르크 뵐슈트라쎄 7

하일 홀거

독일 60316 프랑크푸르트 암 마인 헤르메스백 8

앵겔 미리암

독일 64293 다름슈타트 빌헬름-로이슈너-슈트라쎄 35

라크너 아론

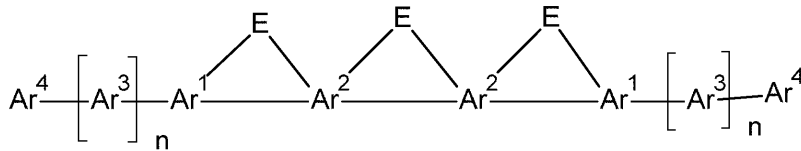
독일 68165 만하임 바쎄만슈트라쎄 35

명세서

청구범위

청구항 1

식 (1) 의 화합물:



식(1)

[식 중, 사용한 기호 및 지수에 하기가 적용됨:

Ar¹ 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 식 (1) 에서의 기 Ar¹ 중 적어도 하나는 10 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖고;

Ar² 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 6 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있고;

Ar³, Ar⁴ 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있고;

E 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, -BR⁰-, -C(R⁰)₂-, -C(R⁰)₂-C(R⁰)₂-, -C(R⁰)₂-O-, -C(R⁰)₂-S-, -R⁰C=CR⁰-, -R⁰C=N-, Si(R⁰)₂, -Si(R⁰)₂-Si(R⁰)₂-, -C(=O)-, -C(=NR⁰)-, -C(=C(R⁰)₂)-, -O-, -S-, -S(=O)-, -SO₂-, -N(R⁰)-, -P(R⁰)- 및 -P(=O)R⁰- 에서 선택되고, 2 개의 기 E 는 서로에 대해 시스- 또는 트랜스-위치에 있을 수 있고;

R⁰, R¹ 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, CN, N(Ar⁵)₂, C(=O)Ar⁵, P(=O)(Ar⁵)₂, S(=O)Ar⁵, S(=O)₂Ar⁵, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, OSO₂R², 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각각의 경우 하나 이상의 비-인접한 CH₂ 기는 R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, P(=O)(R²), SO, SO₂, O, S 또는 CONR² 에 의해 대체될 수 있으며 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R² 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R² 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R⁰ 및/또는 2 개의 인접한 치환기 R¹ 은 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며, 이는 하나 이상의 라디칼 R² 에 의해 치환될 수 있고;

R² 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, CN, N(Ar⁵)₂, C(=O)Ar⁵, P(=O)(Ar⁵)₂, S(=O)Ar⁵, S(=O)₂Ar⁵, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, OSO₂R³, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (이의 각각

은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각각의 경우 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , O , S 또는 $CONR^3$ 에 의해 대체될 수 있으며 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R^2 는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며, 이는 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있고;

R^3 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (여기서 각각의 경우 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 SO , SO_2 , O , S 에 의해 대체될 수 있으며 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 24 개의 C 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고;

Ar^5 는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 이는 각각의 경우 또한 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있고;

n 은 1 내지 20 의 정수이고;

n 이 1 이고 기 Ar^3 또는 Ar^4 중 적어도 하나가 페닐기를 나타내는 경우, 식 (1) 의 화합물은 적어도 하나의 기 R^0 또는 R^1 를 지니며, 이는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기를 나타내고, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음].

청구항 2

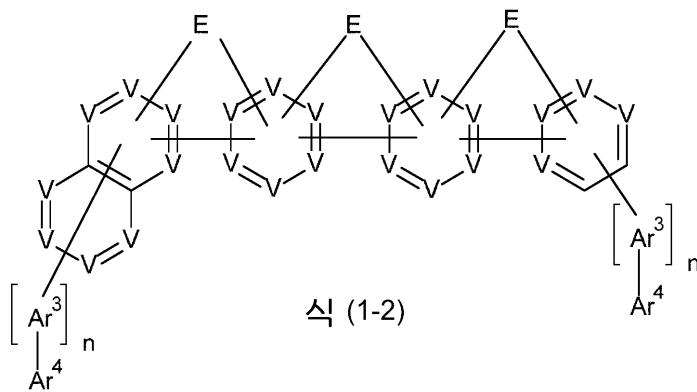
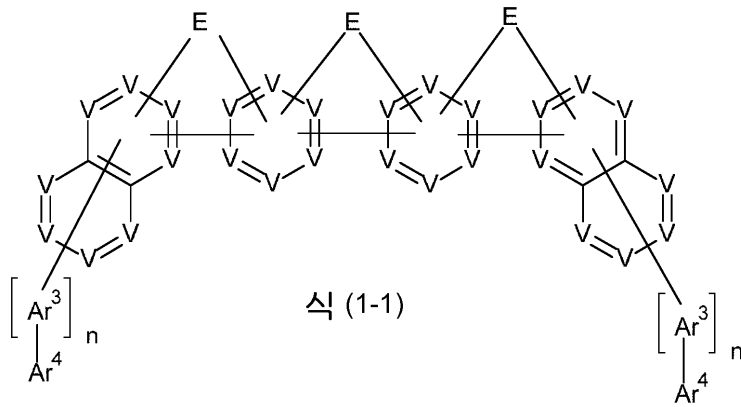
제 1 항에 있어서, n 이 2 내지 8 의 정수인 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 식 (1) 의 화합물이 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기를 나타내는 적어도 하나의 기 R^0 또는 R^1 을 함유하고, 이의 각각이 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 식 (1) 의 화합물이 식 (1-1) 및 식 (1-2) 의 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:

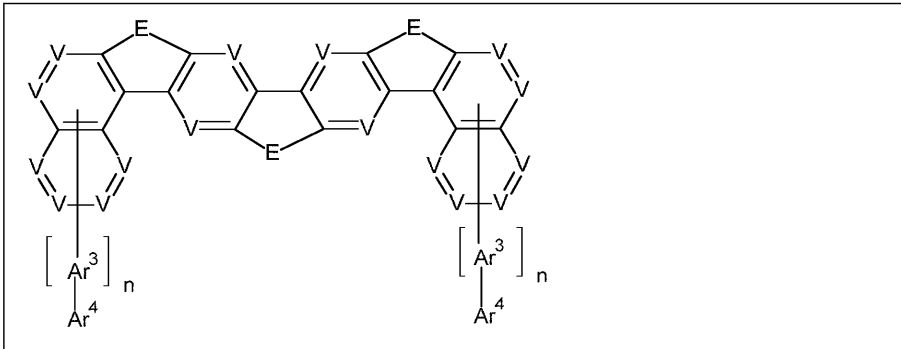


[식 중, 기호 E, Ar³, Ar⁴ 및 지수 n 은 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖고:

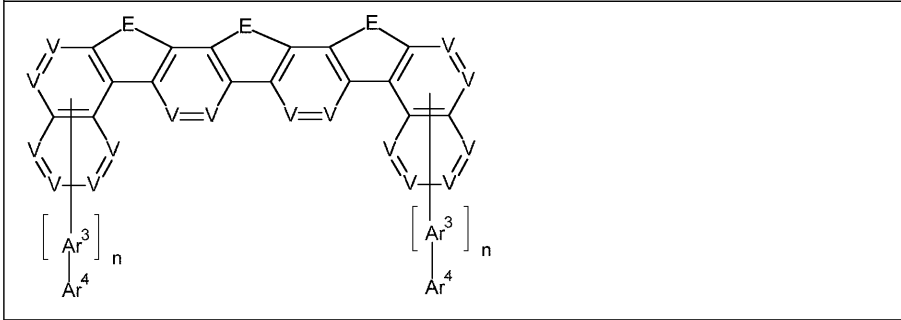
V 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, CR¹ 또는 N 이고, 여기서 V 는, V 가 기 Ar³ 또는 기 E 에 결합하는 경우, C 임].

청구항 5

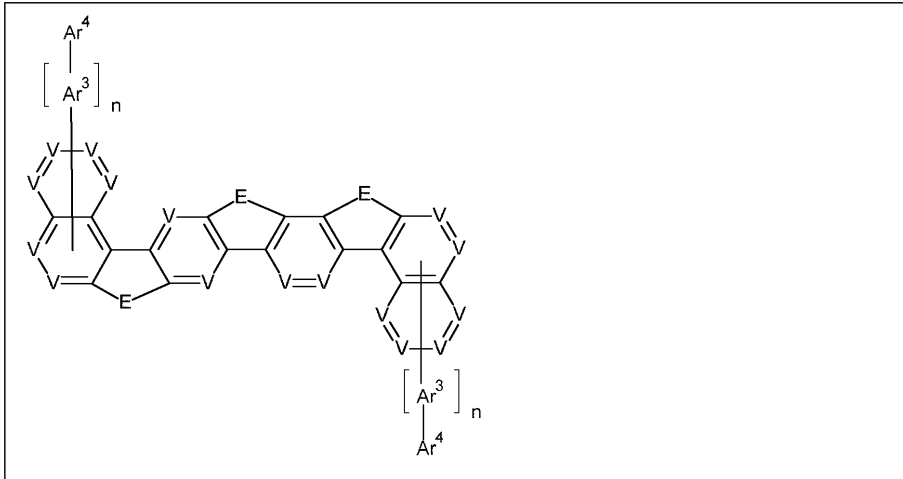
제 1 항 내지 제 4 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 식 (1) 의 화합물이 식 (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 의 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:



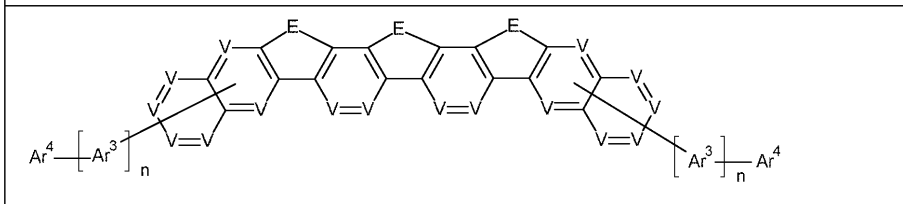
식 (1-1-1)



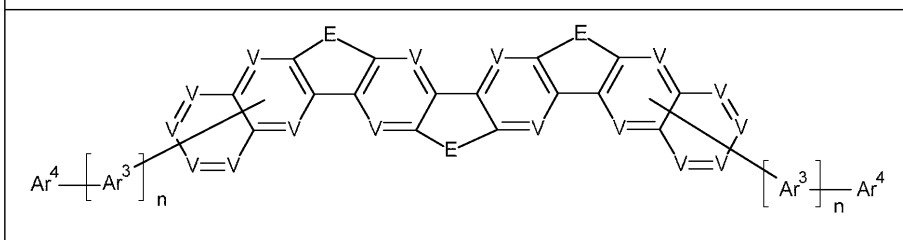
식 (1-1-2)



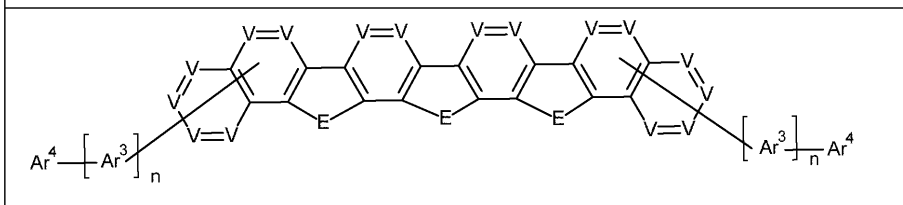
식 (1-1-3)



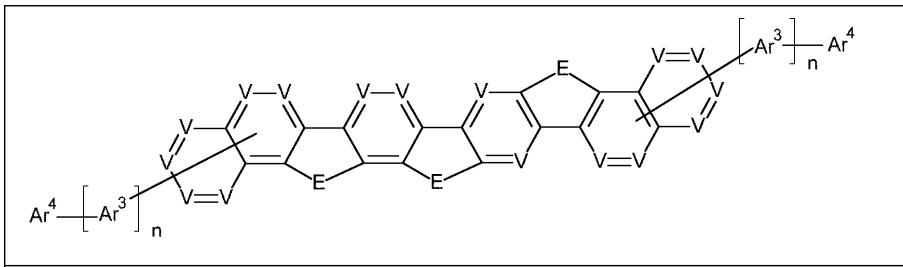
식 (1-1-4)



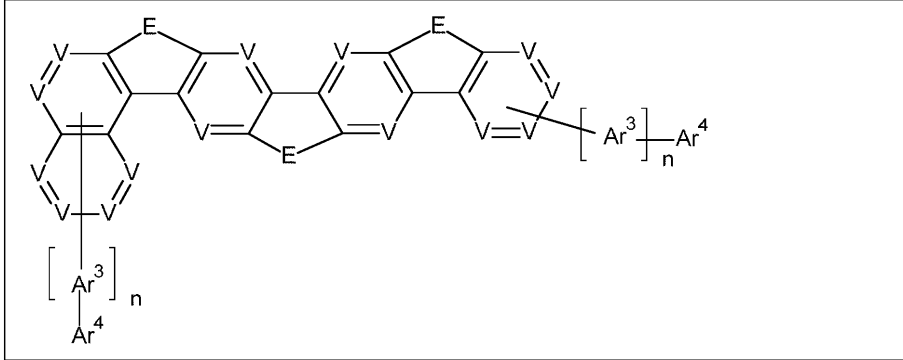
식 (1-1-5)



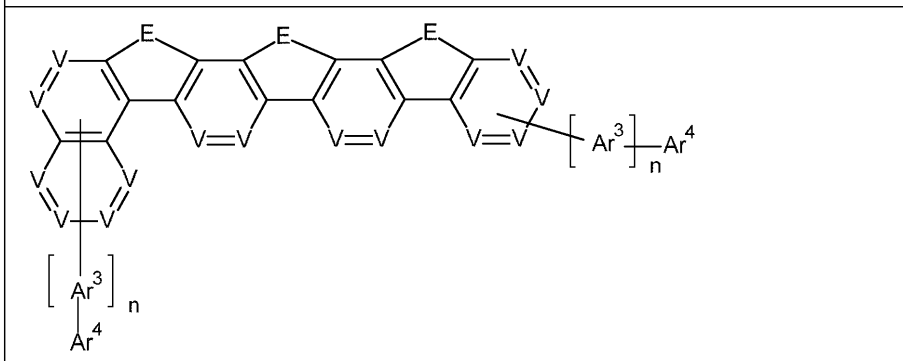
식 (1-1-6)
식 (1-1-7)
식 (1-1-8)
식 (1-1-9)
식 (1-1-10)



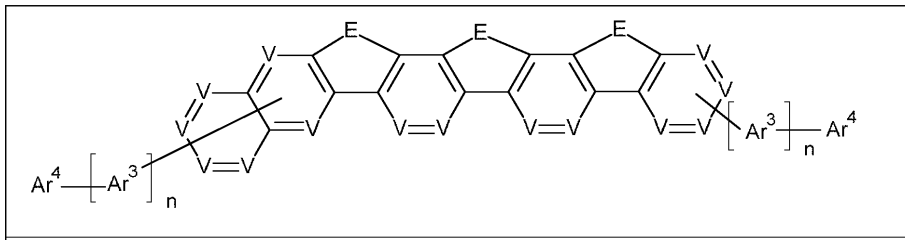
식 (1-1-11)



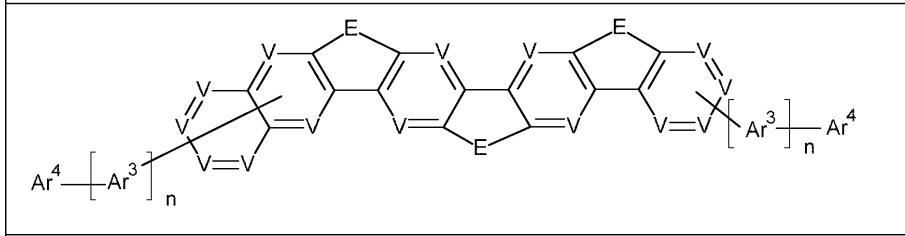
식 (1-2-1)



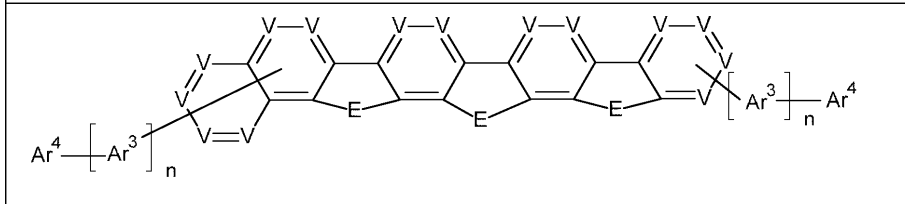
식 (1-2-2)



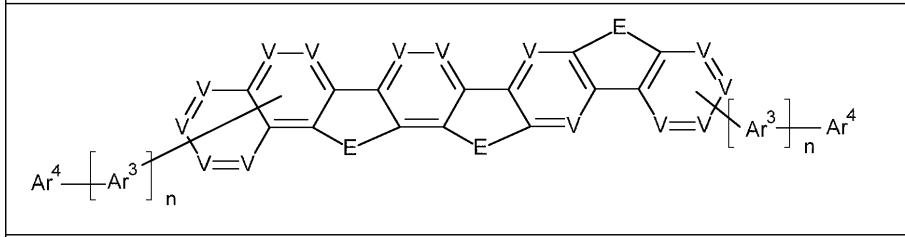
식 (1-2-3)



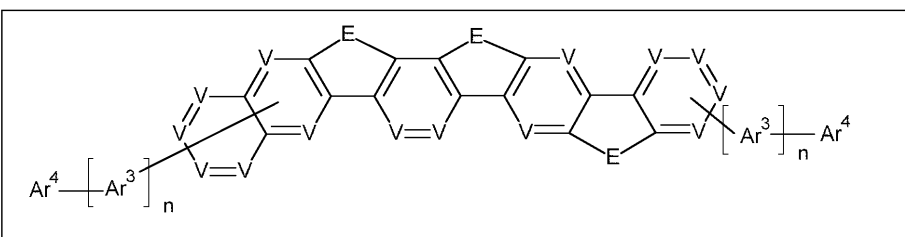
식 (1-2-4)



식 (1-2-5)



식 (1-2-6)

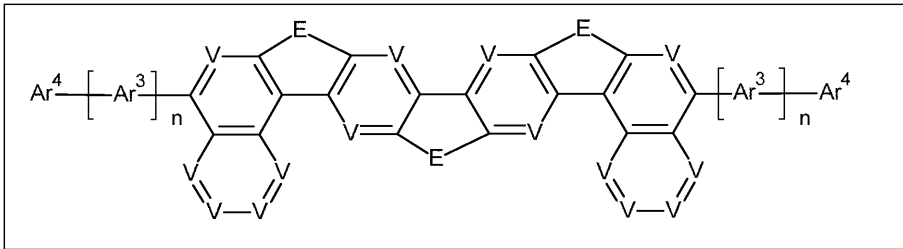


식 (1-2-7)

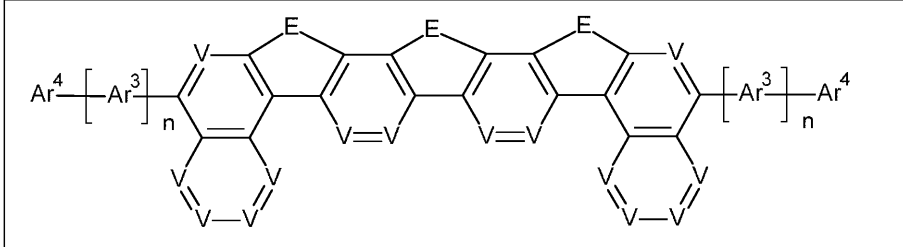
[식 중, 기호 E, Ar³, Ar⁴ 및 지수 n 은 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖고, 기호 V 는 제 4 항에서와 동일한 의미를 가짐].

청구항 6

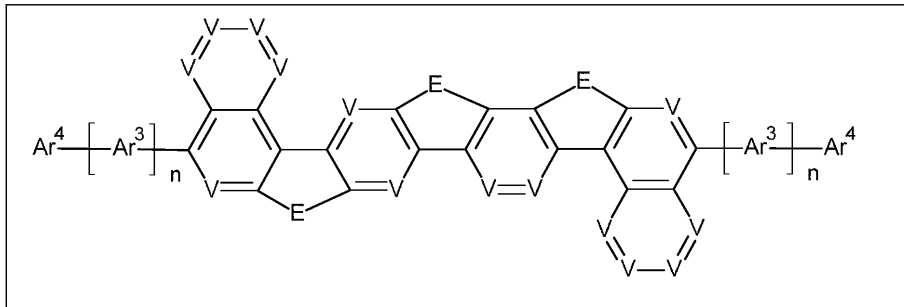
제 1 항 내지 제 5 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 식 (1) 의 화합물이 식 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 의 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:



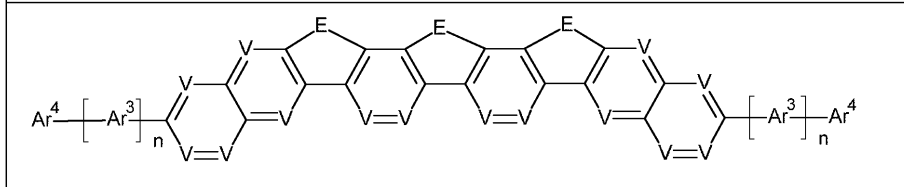
식 (1-1-1-a)



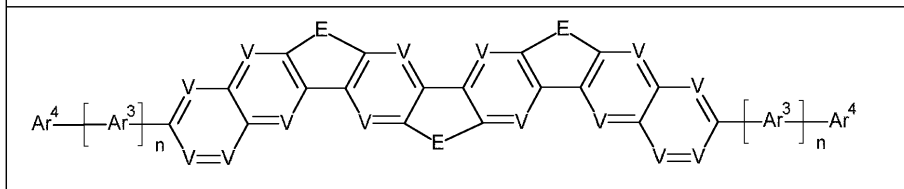
식 (1-1-2-a)



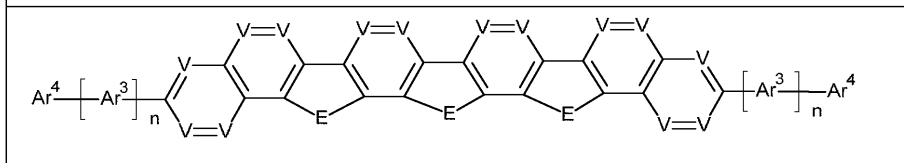
식 (1-1-3-a)



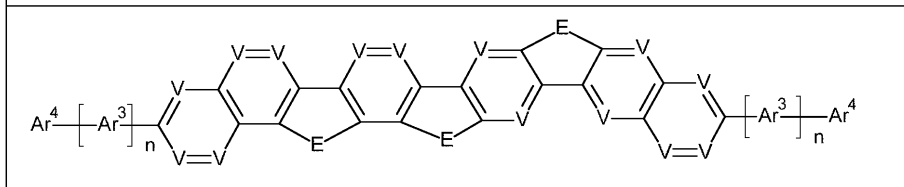
식 (1-1-4-a)

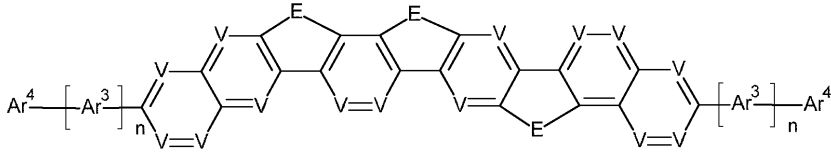
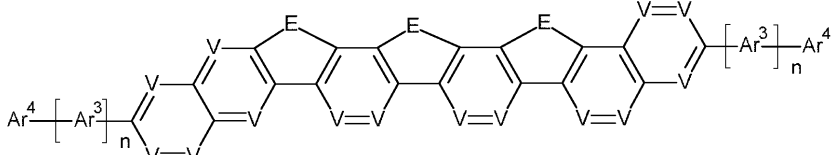
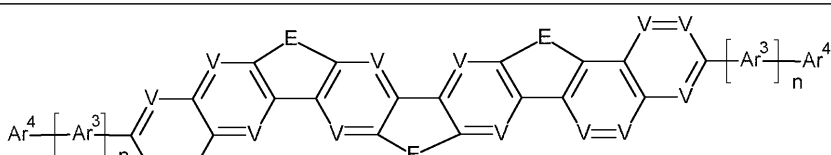
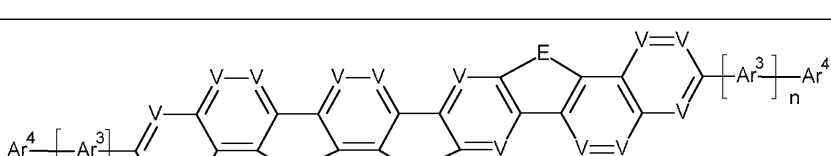


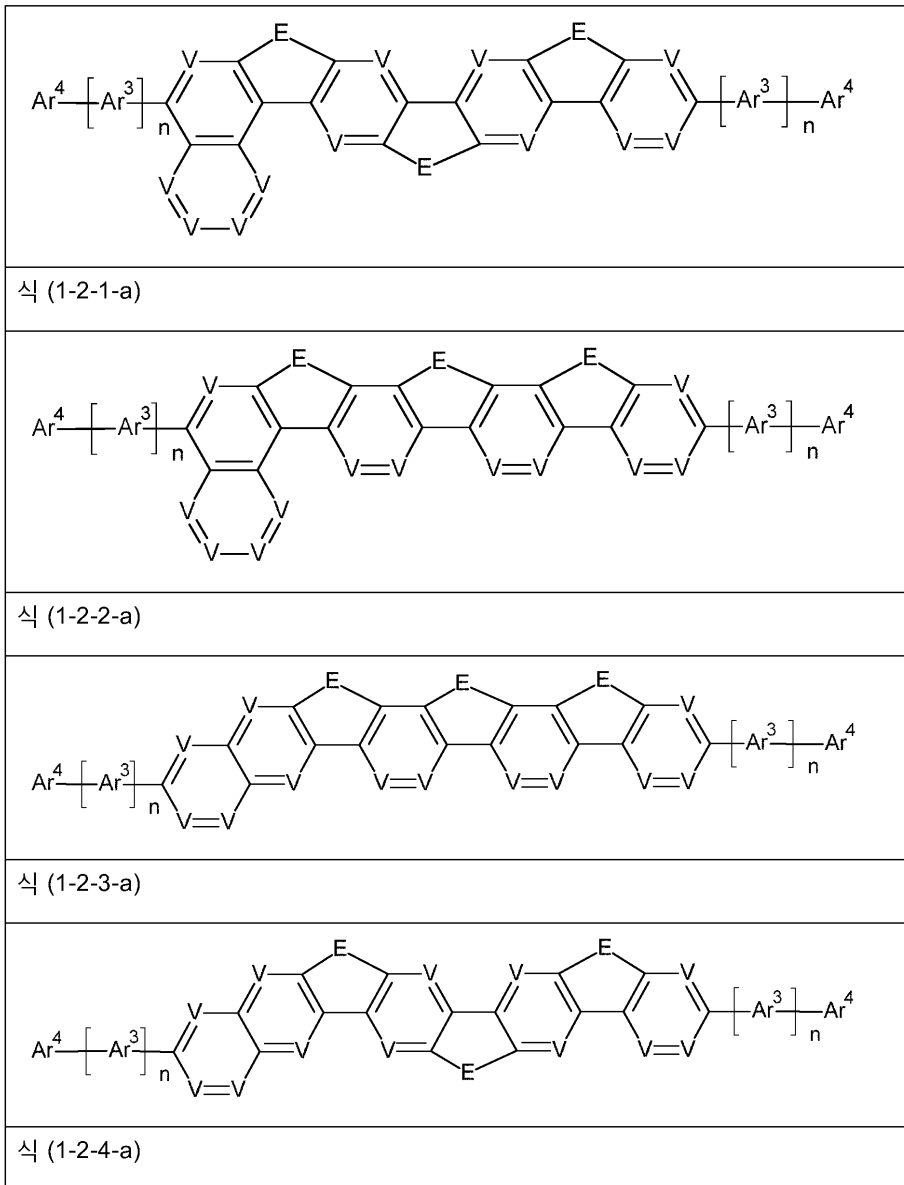
식 (1-1-5-a)

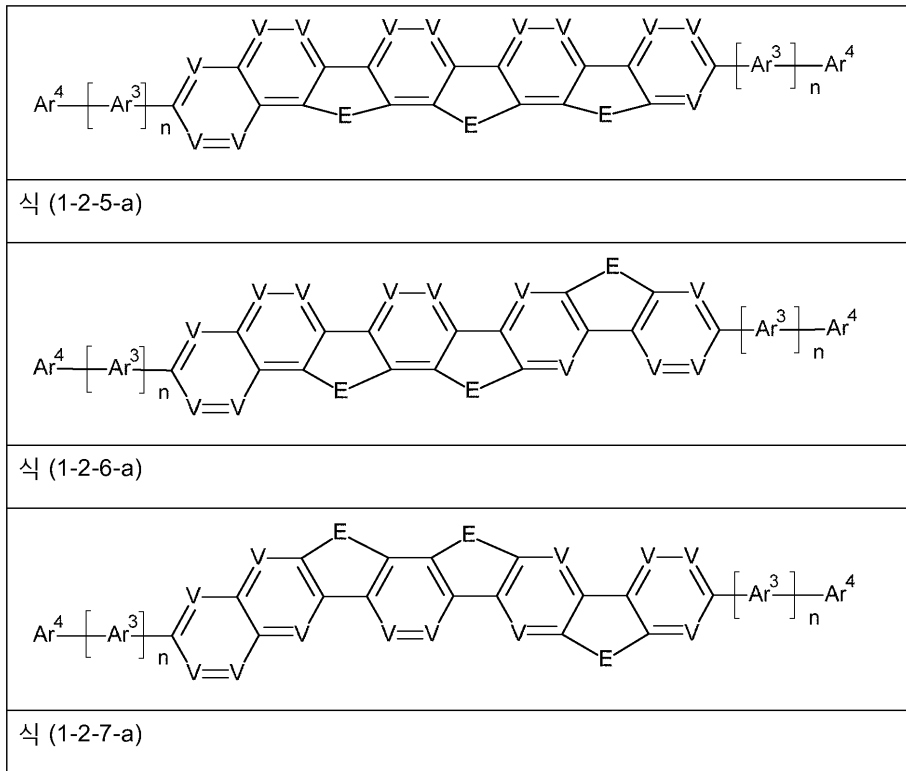


식 (1-1-6-a)



식 (1-1-7-a)

식 (1-1-8-a)

식 (1-1-9-a)

식 (1-1-10-a)

식 (1-1-11-a)

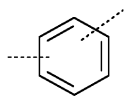




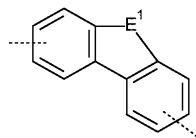
[식 중, 기호 E, Ar³, Ar⁴ 및 지수 n 은 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖고, 기호 V 는 제 4 항에서와 동일한 의미를 가짐].

청구항 7

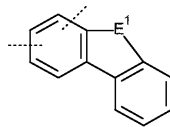
제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 있어서, Ar³ 이 식 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) 중 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:



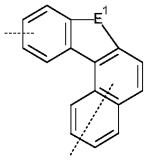
(Ar3-1)



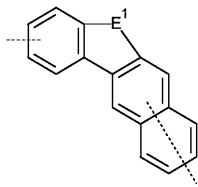
(Ar3-2)



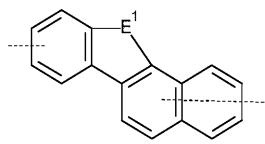
(Ar3-3)



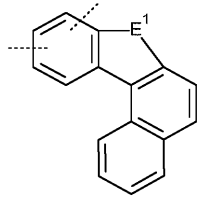
(Ar3-4)



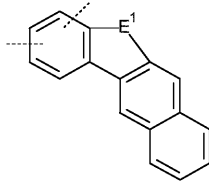
(Ar3-5)



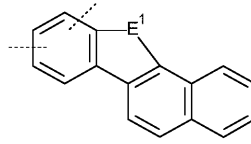
(Ar3-6)



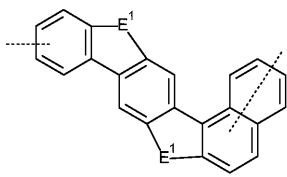
(Ar3-7)



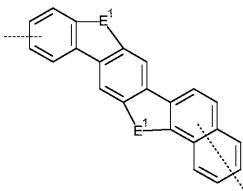
(Ar3-8)



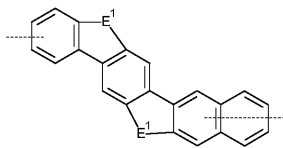
(Ar3-9)



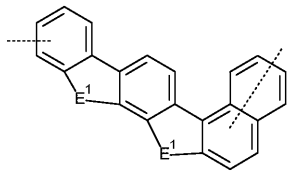
(Ar3-10)



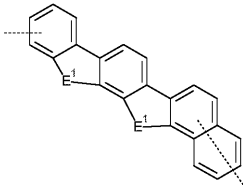
(Ar3-11)



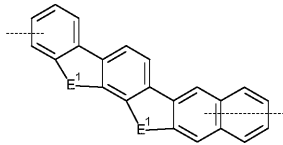
(Ar3-12)



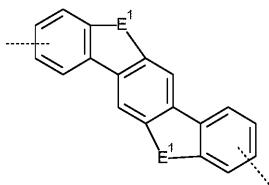
(Ar3-13)



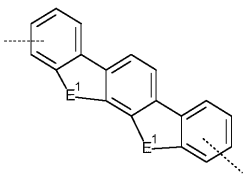
(Ar3-14)



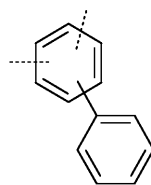
(Ar3-15)



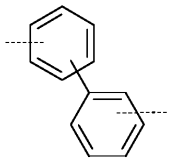
(Ar3-16)



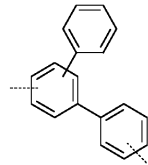
(Ar3-17)



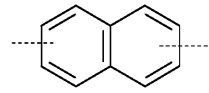
(Ar3-18)



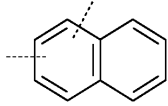
(Ar3-19)



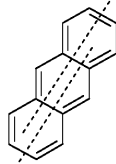
(Ar3-20)



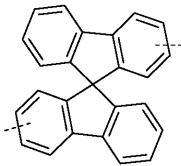
(Ar3-21)



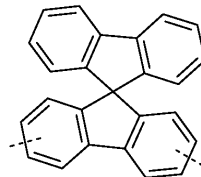
(Ar3-22)



(Ar3-23)



(Ar3-24)



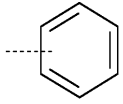
(Ar3-25)

[식 중, 점선 결합은 Ar^1 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고, 식 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) 의 기는 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있고,

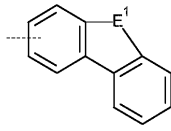
E^1 은 $-B(R^0)$, $-C(R^0)_2$, $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-Si(R^0)_2$, $-C(=O)-$, $-C(=NR^0)-$, $-C(C(R^0))_2-$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-SO_2-$, $-N(R^0)-$, $-P(R^0)-$ 및 $-P(=O)R^0-$ 에서 선택되고, 여기서 치환기 R^0 은 제 1 항에서와 동일한 의미를 가짐].

청구항 8

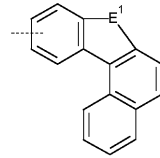
제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상의 항에 있어서, Ar^4 가 식 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) 중 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:



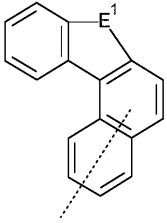
(Ar4-1)



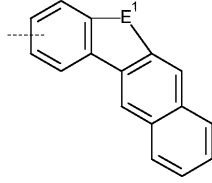
(Ar4-2)



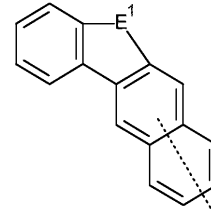
(Ar4-3)



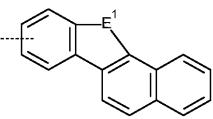
(Ar4-4)



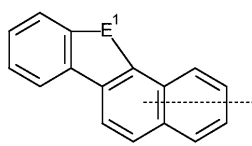
(Ar4-5)



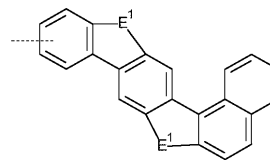
(Ar4-6)



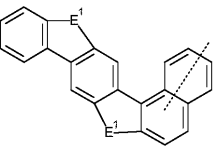
(Ar4-7)



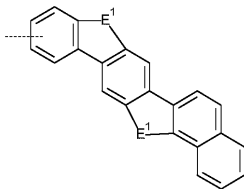
(Ar4-8)



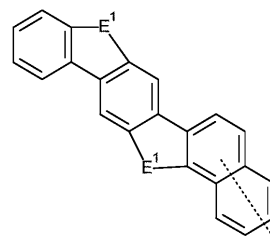
(Ar4-9)



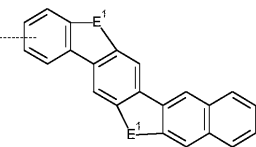
(Ar4-10)



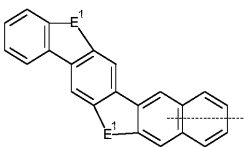
(Ar4-11)



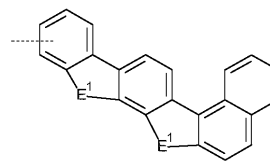
(Ar4-12)



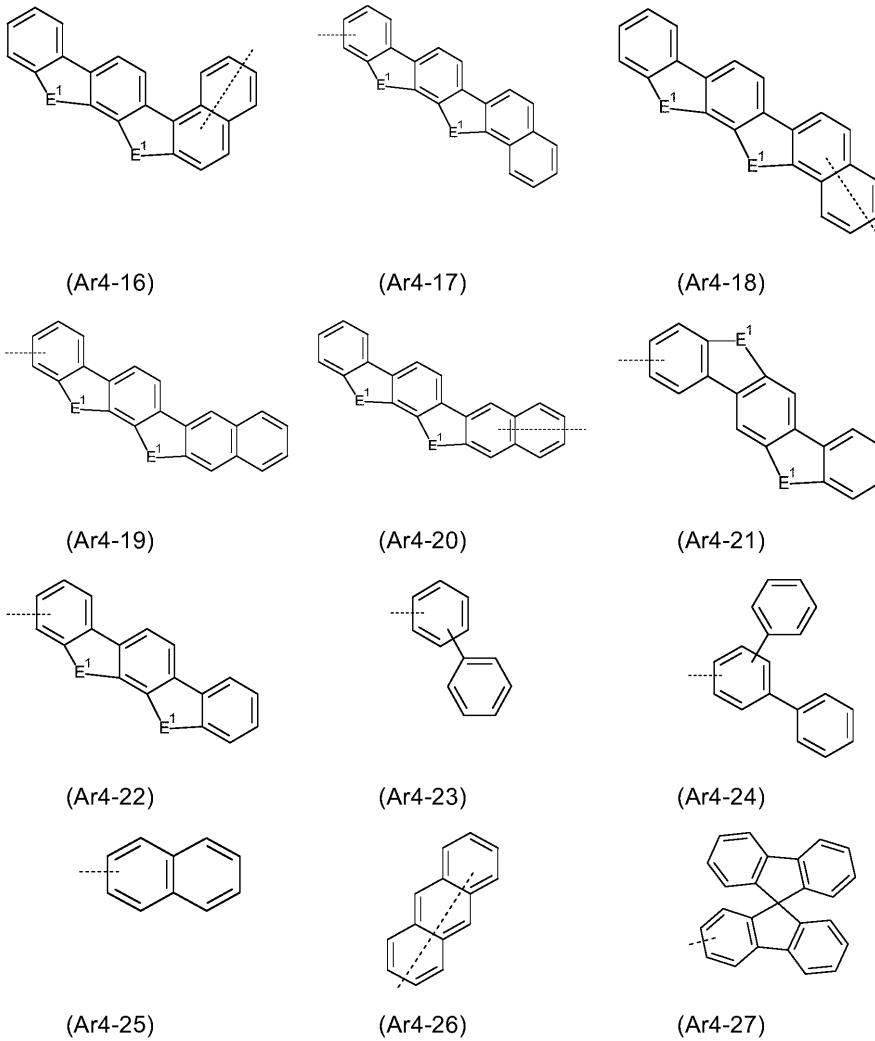
(Ar4-13)



(Ar4-14)



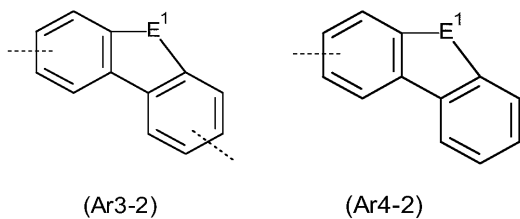
(Ar4-15)



[식 중, 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고, E^1 은 제 7 항에서와 동일한 의미를 갖고, 식 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) 의 기는 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있음].

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 적어도 하나의 기 Ar^3 이 식 (Ar3-2) 의 기를 나타내고/내거나 적어도 하나의 기 Ar^4 가 식 (Ar4-2) 의 기를 나타내는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:



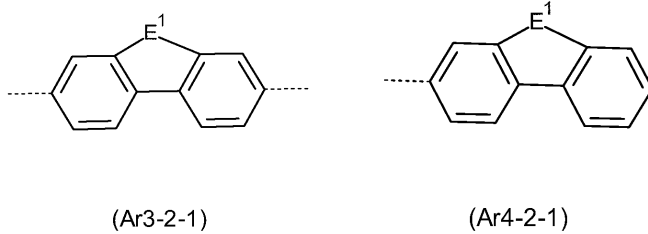
[식 중,

- 식 (Ar3-2) 에서의 점선 결합은 Ar^1 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고;
- 식 (Ar4-2) 에서의 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고;
- E^1 은 제 7 항에서와 동일한 의미를 갖고;

- 식 (Ar3-2) 및 (Ar4-2) 의 기는 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있음].

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 적어도 하나의 기 Ar^3 이 식 (Ar3-2-1) 의 기를 나타내고/내거나 적어도 하나의 기 Ar^4 가 식 (Ar4-2-1) 의 기를 나타내는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:

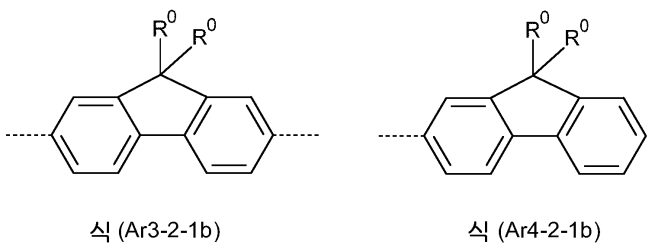


[식 중,

- 식 (Ar3-2-1) 에서의 점선 결합은 Ar^1 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고;
- 식 (Ar4-2-1) 에서의 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고;
- E^1 은 제 7 항에서와 동일한 의미를 갖고;
- 식 (Ar3-2-1) 및 (Ar4-2-1) 의 기는 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있음].

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 적어도 하나의 기 Ar^3 이 식 (Ar3-2-1b) 의 기를 나타내고/내거나 적어도 하나의 기 Ar^4 가 식 (Ar4-2-1b) 의 기를 나타내는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:



[식 중,

- 식 (Ar3-2-1b) 에서의 점선 결합은 Ar^1 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고;
- 식 (Ar4-2-1b) 에서의 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고;
- R^0 은 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖고;
- 식 (Ar3-2-1b) 및 (Ar4-2-1b) 의 기는 제 1 항에서와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있음].

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 하나 이상의 항에 있어서, E 및 E^1 이 각각의 경우 동일하거나 상이하게, $-C(R^0)_2-$,

$-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-O-$, $-S-$ 및 $-N(R^0)-$ 에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 있어서, E 가 $-C(R^0)_2-$ 를 나타내는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 하나 이상의 항에 있어서, R^0 이 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 각각의 경우 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R^0 이 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 하나 이상의 항에 따른 하나 이상의 식 (1) 의 화합물을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머로서, 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들) 이 R^1 에 의해 치환되는 식 (1) 에서의 임의의 원하는 위치에서 국부화될 수 있는, 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 16

제 1 항 내지 제 14 항 중 하나 이상의 항에 따른 적어도 하나의 식 (1) 의 화합물, 또는 제 15 항에 따른 적어도 하나의 올리고머, 중합체 또는 덴드리머, 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 제형.

청구항 17

유기 전계발광 소자, 유기 집적 회로, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 염료-감응 유기 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자, 발광 전기화학 전지, 유기 레이저 다이오드 및 유기 플라즈몬 방사 소자로 이루어지는 군에서 선택되는, 제 1 항 내지 제 14 항 중 하나 이상의 항에 따른 적어도 하나의 식 (1) 의 화합물, 또는 제 15 항에 따른 적어도 하나의 올리고머, 중합체 또는 덴드리머를 포함하는 전자 소자.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 14 항 중 하나 이상의 항에 따른 식 (1) 의 화합물, 또는 제 15 항에 따른 올리고머, 중합체 또는 덴드리머가 형광 방사체로서, 또는 형광 방사체에 대한 매트릭스 재료로서 이용되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 식 (1) 의 화합물, 전자 소자에서의 화합물의 용도, 및 식 (1) 의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 식 (1) 의 화합물의 제조 방법 및 하나 이상의 식 (1) 의 화합물을 포함하는 제형에 관한 것이다.

배경 기술

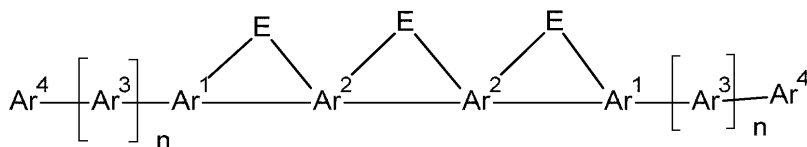
[0002] 전자 소자에서의 기능적 화합물의 개발은 현재 집중적인 연구의 주제이다. 목표는 특히, 하나 이상의 관련 요점에서의 전자 소자의 개선된 특성, 예를 들어 전력 효율, 수명 또는 방사된 광의 색 좌표가 달성될 수 있는

화합물의 개발이다.

- [0003] 본 발명에 따르면, 용어 전자 소자는 그 중에서도, 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 소자 (OLED) 를 의미한다.
- [0004] 특정한 관심 대상 중에서는, OLED 로 지칭되는 마지막에 언급된 전자 소자에서 사용하기 위한 화합물의 제공이 있다. OLED 의 일반적 구조 및 기능적 원리는 당업자에게 공지되어 있으며 예를 들어 US 4539507 에서 기재되어 있다.
- [0005] 예를 들어 디스플레이 소자에서 또는 광원으로서 광범위한 상업적 용도를 특히 목적으로, OLED 의 성능 데이터에 대해 추가의 개선이 여전히 필요하다. 이에 관하여 특히 중요한 것 중에서는, OLED 의 효율 및 작동 전압 뿐만 아니라 달성된 색 값이 있다. 특히 청색-방사 OLED 의 경우, 소자의 수명에 관하여 개선의 가능성이 존재한다.
- [0006] 상기 개선을 달성하기 위한 중요한 시작점은 전자 소자에서 이용된 방사체 화합물의 선택이다.
- [0007] 선행 기술로부터 공지된 청색-형광 방사체는 다양한 화합물, 특히 하나 이상의 축합된 아릴기 및/또는 인데노플루오렌기를 함유하는 아릴아민이다. 이의 예는 벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어 WO 2008/006449 에 따름) 및 디벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어 WO 2007/140847 에 따름) 이다.
- [0008] 벤조인데노플루오렌 유도체 및 디벤조인데노플루오렌 유도체는 또한 OLED 및 기타 전자 소자에서 매트릭스 재료로서 이용될 수 있다 (예를 들어 WO 2008/006449 및 WO 2007/140847 에 따름).
- [0009] 또한, 인데노플루오렌 유도체는 OLED 및 기타 전자 소자에서 정공-수송 재료로서 이용될 수 있다 (예를 들어 WO 2006/108497 에 따름).
- [0010] 따라서, 인데노플루오렌 유도체, 벤조인데노플루오렌 유도체 및 디벤조인데노플루오렌 유도체를 기반으로 하는 화합물은 과거 수년에 걸쳐 OLED 에서 재료로서 성공적으로 사용되어 왔다.
- [0011] 그러나, 청색-방사 OLED 의 경우 이러한 유형의 화합물에 관한 추가 개선이 수명, 효율 및 달성된 색 값에 관하여 여전히 필요하다. 보다 특히, 색 심도 및 좁은 방사 밴드면에서 매우 양호한 색 특성을 나타내며 동시에 여전히 OLED 의 수명, 효율 및 작동 전압면에서 양호한 특성을 나타내는 OLED 에 대한 진청색 형광 방사체에 대한 필요성이 존재한다. 또한 특히 청색-방사 OLED 의 경우, 용액 가공 (solution processing) 에 적합한 화합물에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

- [0012] 따라서 본 발명은 청색 방사체로서, 매트릭스 재료로서 및/또는 정공-수송 재료로서 이용될 수 있고 용액 가공에 적합한 OLED 와 같은 전자 소자에서 사용하기에 적합한 화합물을 제공하는 기술적 목표를 기반으로 한다.
- [0013] 전자 소자에서 사용하기 위한 신규한 화합물에 대한 조사에 있어서, 예기치 않게, 하기 정의한 바와 같은 식 (1) 의 화합물이 전자 소자에서 사용하기에 대단히 적합하다는 것이 이제 발견되었다. 특히, 이들은 방사된 광의 진청색 좌표를 갖는 OLED 의 제공, 긴 수명을 갖는 OLED 의 제공 및 유기 용매 중 양호한 용해도를 갖는 화합물의 제공의 상기 언급한 기술적 목표 중 하나 이상, 바람직하게는 모두를 달성해낸다.
- [0014] 따라서 본 발명은 식 (1) 의 화합물에 관한 것이다:



식 (1)

- [0015]
- [0016] [식 중, 사용한 기호 및 지수에 하기가 적용됨:
- [0017] Ar¹ 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를

나타내고, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 식 (1) 에서의 기 Ar^1 중 적어도 하나는 10 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖고;

[0018] Ar^2 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 6 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고;

[0019] Ar^3 , Ar^4 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고;

[0020] E 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, $-BR^0-$, $-C(R^0)_2-$, $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-C(R^0)_2-O-$, $-C(R^0)_2-S-$, $-R^0C=CR^0-$, $-R^0C=N-$, $Si(R^0)_2$, $-Si(R^0)_2-Si(R^0)_2-$, $-C(=O)-$, $-C(=NR^0)-$, $-C(=C(R^0)_2)-$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-SO_2-$, $-N(R^0)-$, $-P(R^0)-$ 및 $-P((=O)R^0)-$ 에서 선택되고, 2 개의 기 E 는 서로에 대해 시스- 또는 트랜스-위치에 있을 수 있고;

[0021] R^0 , R^1 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, CN, $N(Ar^5)_2$, $C(=O)Ar^5$, $P(=O)(Ar^5)_2$, $S(=O)Ar^5$, $S(=O)_2Ar^5$, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각각의 경우 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , O, S 또는 $CONR^2$ 에 의해 대체될 수 있으며 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R^0 및/또는 2 개의 인접한 치환기 R^1 은 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며, 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고;

[0022] R^2 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, CN, $N(Ar^5)_2$, $C(=O)Ar^5$, $P(=O)(Ar^5)_2$, $S(=O)Ar^5$, $S(=O)_2Ar^5$, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각각의 경우 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , O, S 또는 $CONR^3$ 에 의해 대체될 수 있으며 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R^2 는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며, 이는 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있고;

[0023] R^3 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (여기서 각각의 경우 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 SO, SO_2 , O, S 에 의해 대체될 수 있으며 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 24 개의 C 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고;

- [0024] Ar^5 는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 이는 각각의 경우 또한 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있고;
- [0025] n 은 1 내지 20 의 정수이고;
- [0026] n 이 1 이고 기 Ar^3 또는 Ar^4 중 적어도 하나가 페닐기를 나타내는 경우, 식 (1) 의 화합물은 적어도 하나의 기 R^0 또는 R^1 를 지니며, 이는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기를 나타내고, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음].
- [0027] 식 (1) 에 관련하여, 기 E 와, 이러한 기 E 에 인접하는 기 Ar^1 및 Ar^2 사이의 결합이 인접한 기 Ar^1 및 Ar^2 의 각각의 자유 위치에서 발생할 수 있다. 동일한 방식으로, 기 E 와, 이러한 기 E 에 인접하는 2 개의 기 Ar^2 사이의 결합이 2 개의 인접한 기 Ar^2 의 각각의 자유 위치에서 발생할 수 있다. 따라서, 상기 기 E 의 정의에서 언급한 바와 같이, 기 E 가 서로에 대해 시스- 또는 트랜스-위치에 있을 수 있다는 것이 이해된다.
- [0028] 본 발명의 의미에 있어서 인접한 치환기는 서로에게 직접 연결되는 원자에 결합하거나 동일한 원자에 결합하는 치환기이다.
- [0029] 또한, 화학 기의 하기 정의를 본 출원의 목적을 위해 적용한다:
- [0030] 본 발명의 의미에 있어서 아릴기는 6 내지 60 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자, 보다 바람직하게는 6 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 함유하고; 본 발명의 의미에 있어서 헤테로아릴기는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자, 보다 바람직하게는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자 (이중 적어도 하나는 헤테로원자임) 를 함유한다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 에서 선택된다. 이는 기본적 정의를 나타낸다. 예를 들어 존재하는 방향족 고리 원자 또는 헤테로원자의 수에 관련하여 본 발명의 설명에서 다른 선호성이 표시된다면, 이를 적용한다.
- [0031] 여기서 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합된 (고리화된 (annellated)) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미한다. 본 출원의 의미에 있어서 축합된 (고리화된) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클은 서로 축합된 둘 이상의 단순 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 이루어진다.
- [0032] 각각의 경우 상기 언급한 라디칼에 의해 치환될 수 있으며 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기는 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오르안텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트톡사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸에서 유래하는 기를 의미한다.
- [0033] 본 발명의 정의에 따른 아릴옥시기는, 산소 원자를 통해 결합하는, 상기 정의한 바와 같은 아릴기를 의미한다. 유사한 정의가 헤테로아릴옥시기에 적용된다.
- [0034] 본 발명의 의미에 있어서 방향족 고리계는 고리계에 6 내지 60 개의 C 원자, 바람직하게는 6 내지 40 개의 C 원자, 보다 바람직하게는 6 내지 20 개의 C 원자를 함유한다. 본 발명의 의미에 있어서 헤테로방향족 고리계는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자, 보다 바람직하게는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자 (그 중 적어도 하나는 헤테로원자임) 를 함유한다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본 발명의 의미에 있어서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 오직 아

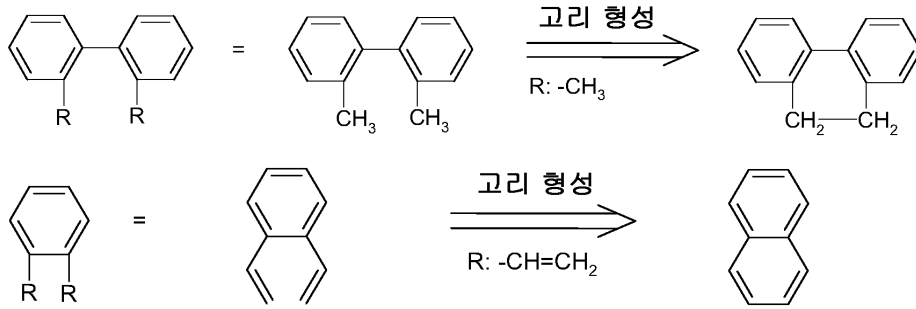
릴 또는 헤테로아릴기만을 반드시 함유하지는 않으나 대신 추가로, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비-방향족 단위 (바람직하게는 H 외의 원자의 10% 미만), 예컨대 sp^3 -하이브리드화 C, Si, N 또는 O 원자, sp^2 -하이브리드화 C 또는 N 원자 또는 sp -하이브리드화 C 원자에 의해 연결될 수 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 따라서 예를 들어, 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티벤 등과 같은 계는 또한, 둘 이상의 아릴기가 예를 들어, 선형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기에 의해 또는 실릴기에 의해 연결되는 계인 바와 같이, 본 발명의 의미에 있어서 방향족 고리계를 의미하는 것으로 의도된다.

또한, 둘 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 계는 또한 본 발명의 의미에 있어서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 예를 들어 바이페닐, 터페닐 또는 디페닐트리아진과 같은 계인 것으로 의도된다.

[0035] 각각의 경우 또한 상기 정의한 바와 같은 라디칼에 의해 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 기에 연결될 수 있는, 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오르안텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 쿼터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트톡사졸, 페난트톡사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸에서 유래하는 기, 또는 이들 기의 조합을 의미한다.

[0036] 본 발명의 목적을 위해, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기 (여기서 추가로, 개별적 H 원자 또는 CH_2 기는 라디칼의 정의 하에 상이 언급한 기에 의해 치환될 수 있음) 는 바람직하게는, 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미한다. 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알콕시 또는 디오알킬기는 바람직하게는, 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다.

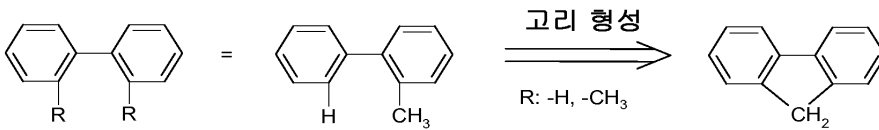
[0037] 둘 이상의 라디칼이 서로와 고리를 형성할 수 있는 제형은, 본 출원의 목적을 위해, 그 중에서도, 2 개의 라디칼이 화학 결합에 의해 서로에게 연결되는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 이를 하기 도식에 의해 설명한다:



[0038]

[0039]

그러나 또한, 상기 언급한 제형은, 2 개 라디칼 중 1 개가 수소를 나타내는 경우, 제 2 의 라디칼이 수소 원자가 결합한 위치에서 결합하여, 고리가 형성되는 것을 의미하는 것으로도 의도된다. 이를 하기 도식에 의해 설명한다:



[0040]

[0041]

바람직한 구현예에 따르면, 2 개의 인접한 기 Ar² 와 Ar¹ 사이의 결합 및 2 개의 인접한 기 Ar² 사이의 결합은 파라 위치에 있다.

[0042]

바람직한 구현예에 따르면, n 은 1 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 특히 바람직하게는 2 내지 4 의 정수이다.

[0043]

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1) 의 화합물은, 2 내지 40 개의 C 원자, 바람직하게는 3 내지 20 개의 C 원자, 매우 바람직하게는 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자, 바람직하게는 4 내지 20 개의 C 원자, 매우 바람직하게는 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타내는 적어도 하나의 기 R⁰ 또는 R¹ 을 지닌다.

[0044]

식 (1) 의 화합물이, 동일하거나 상이하게, 2 내지 40 개의 C 원자, 바람직하게는 3 내지 20 개의 C 원자, 매우 바람직하게는 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 및 3 내지 40 개의 C 원자, 바람직하게는 4 내지 20 개의 C 원자, 매우 바람직하게는 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 에 의해 치환될 수 있음) 에서 선택되는 2 개의 인접한 기 R⁰ 을 함유하는 것이 매우 바람직하다.

[0045]

Ar¹ 이 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는, 6 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내는 것이 또한 바람직한다, 이때 식 (1) 에서의 기 Ar¹ 중 적어도 하나는 10 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는다.

[0046]

Ar² 가 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는 페닐기를 나타내는 것이 또한 바람직하다.

[0047]

바람직한 구현예에 따르면, 식 (1) 에서의 둘 모두의 기 Ar¹ 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는, 10 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0048]

보다 바람직하게는, 식 (1) 에서의 둘 모두의 기 Ar¹ 은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는, 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴기를 나타낸다.

[0049]

특히 바람직하게는, 둘 모두의 기 Ar¹ 은 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는 나프틸기를 나타내고, Ar² 는 하나 이상의 라디칼 R¹ 에 의해 치환될 수 있는 페닐기를 나타낸다.

[0050]

추가 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1) 에서의 1 개의 기 Ar¹ 은 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는

헤테로아틸기를 나타내고, 1 개의 기 Ar^1 은 6 개의 방향족 고리를 갖는 아틸 또는 헤테로아틸기를 나타내며, 이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있다.

[0051] 특히 바람직하게는, 1 개의 기 Ar^1 은 나프틸기를 나타내고 1 개의 기 Ar^1 은 페닐을 나타내며 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), Ar^2 는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있는 페닐기를 나타낸다.

[0052] 기 E 가 각각의 경우, 동일하거나 상이하계, $-C(R^0)_2-$, $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-R^0C=CR^0-$, $-Si(R^0)_2-$, $-C(=O)-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O_2)-$ 및 $N(R^0)$, 보다 바람직하게는 $-C(R^0)_2-$, $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-O-$, $-S-$ 및 $N(R^0)$ 에서 선택되는 것이 바람직하다. E 가 $-C(R^0)_2-$ 를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

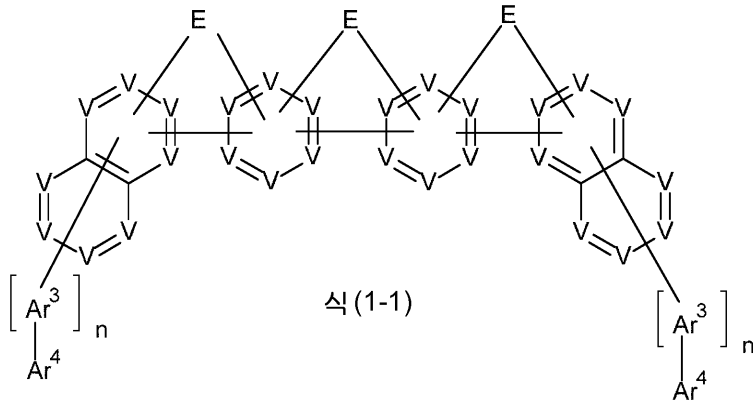
[0053] 바람직하게는, R^0 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하계, H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 각각의 경우 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아틸 또는 헤테로아틸기 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R^0 은 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있는데, 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있다.

[0054] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, E 는 $-C(R^0)_2$ 를 나타내고, 기 $-C(R^0)_2-$ 의 2 개의 인접한 치환기 R^0 은 고리계를 형성하여, 스피로기가 형성된다. 보다 바람직하게는, 2 개의 인접한 치환기 R^0 은 스피로-시클로헥산 고리 또는 스피로-시클로펜탄 고리를 형성한다.

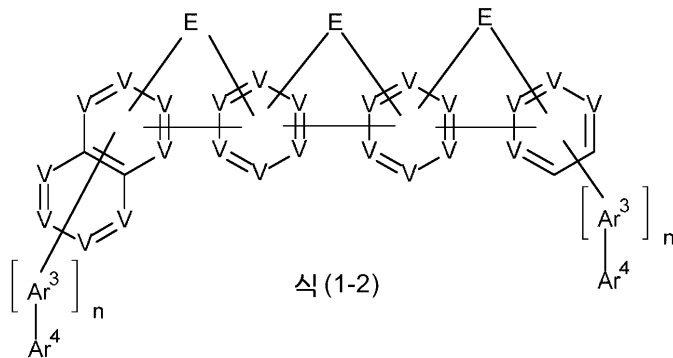
[0055] 또한, R^1 이 각각의 경우 동일하거나 상이하계, H, D, F, CN, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 O 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0056] 또한, R^2 이 각각의 경우 동일하거나 상이하계, H, D, F, CN, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 O 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0057] 식 (1)의 화합물은 바람직하게는 식 (1-1)의 화합물 및 식 (1-2)의 화합물에서 선택되며,



[0058]



[0059]

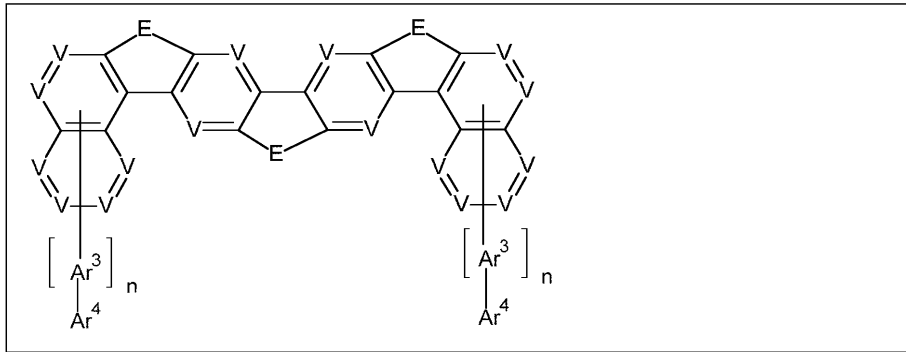
[0060] 식 중에서 기호 E, Ar³, Ar⁴ 및 지수 n 은 상기와 동일한 의미를 갖고:

[0061] V 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, CR¹ 또는 N 이고, 여기서 V 는, V 가 기 Ar³ 또는 기 E 에 결합하는 경우 C 이다.

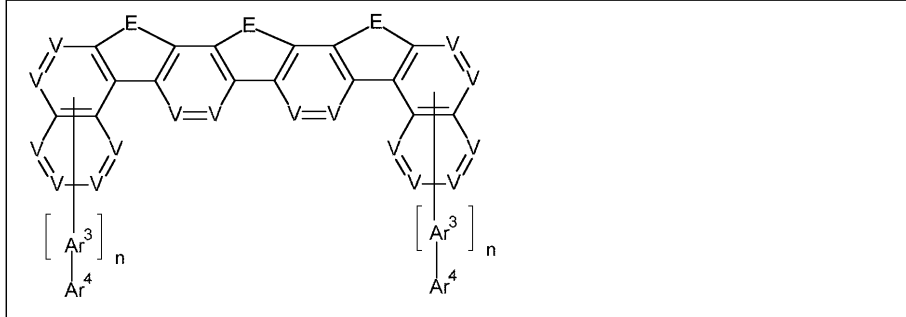
[0062] 식 (1-1) 및 (1-2) 에 관련하여, 기 E 와, X 함유 인접 6-원 고리 또는 E 함유 인접 10-원 고리 사이의 결합이 각각의 자유 위치에서 발생할 수 있다. 따라서, 상기 기 E 의 정의에서 언급된 바와 같이, 기 E 가 서로에 대해 시스- 또는 트랜스-위치에 있을 수 있다는 것이 이해된다.

[0063] 6-원 고리 당 최대 2 개의 기 V 가 N 과 동일한 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, V 는 각각의 경우 CR¹ 을 나타낸다.

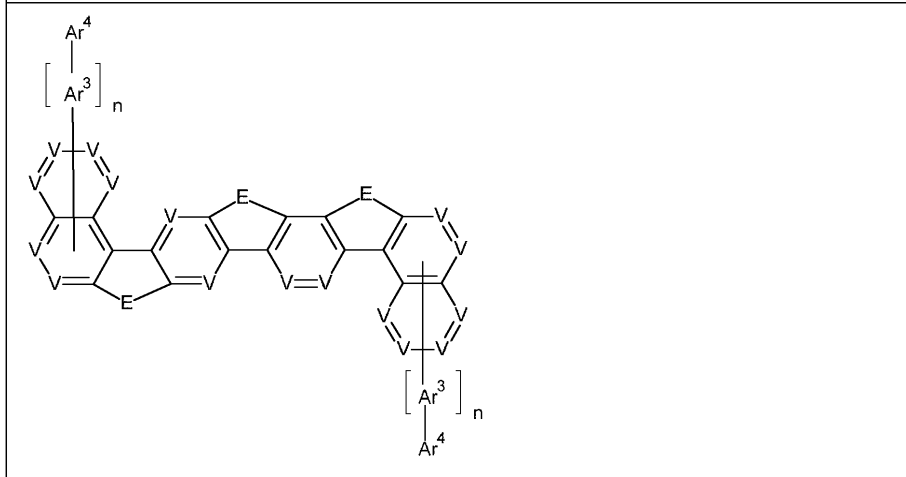
[0064] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1), (1-1) 및 (1-2) 의 화합물은 하기 식 (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 의 화합물에서 선택되며,



식 (1-1-1)



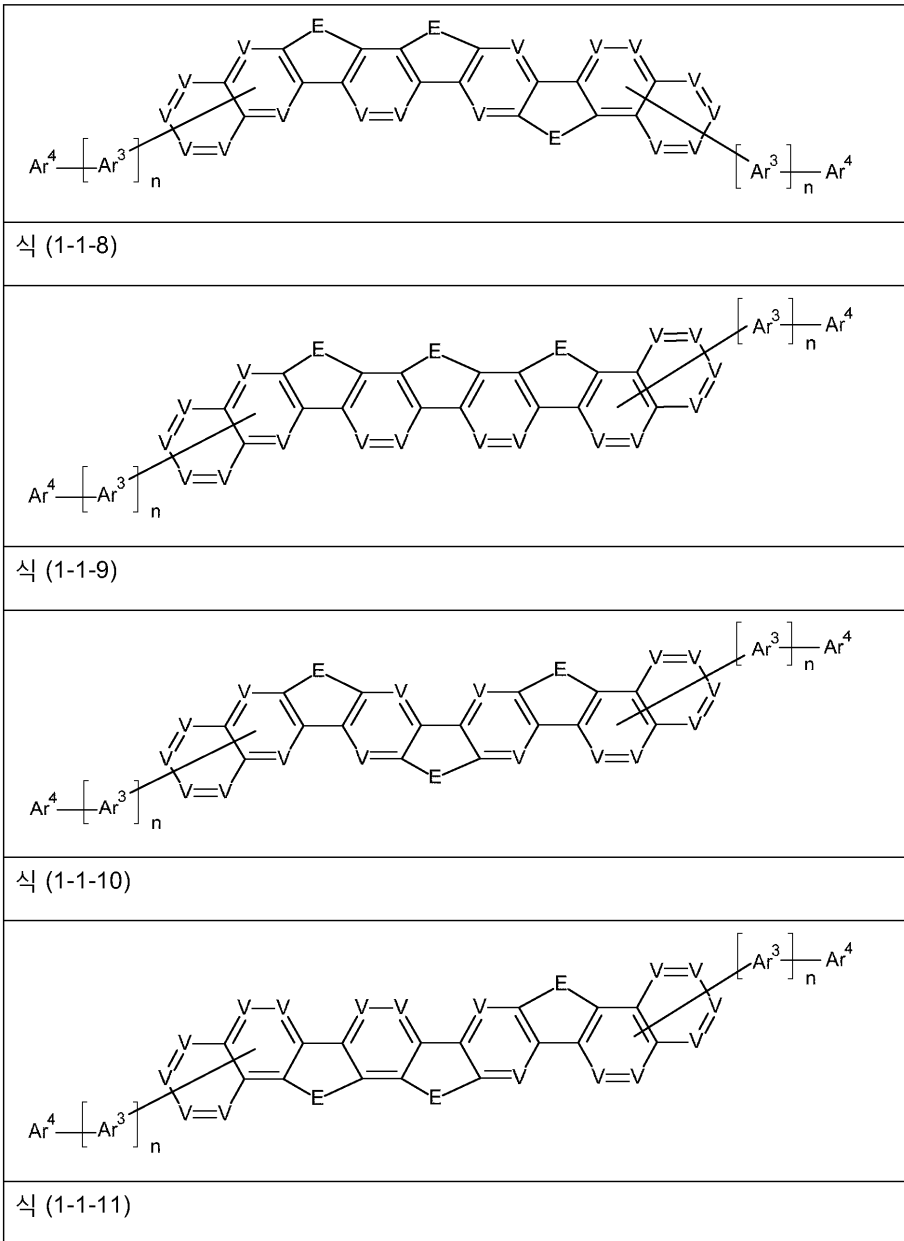
식 (1-1-2)



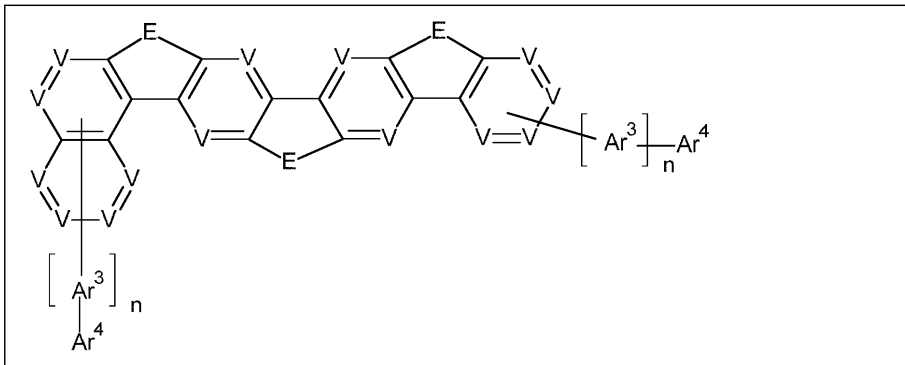
[0065]

식 (1-1-3)
식 (1-1-4)
식 (1-1-5)
식 (1-1-6)
식 (1-1-7)

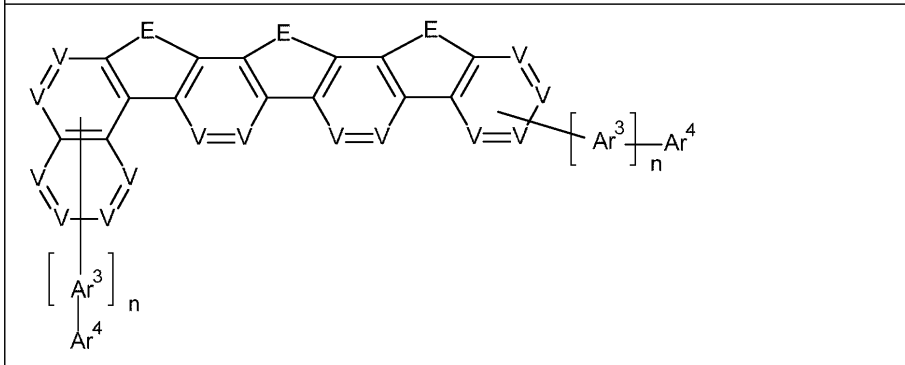
[0066]



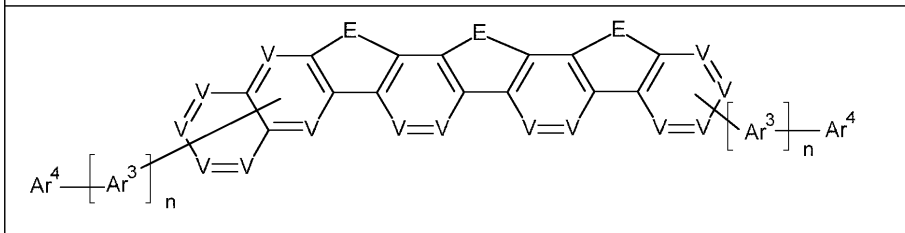
[0067]



식 (1-2-1)

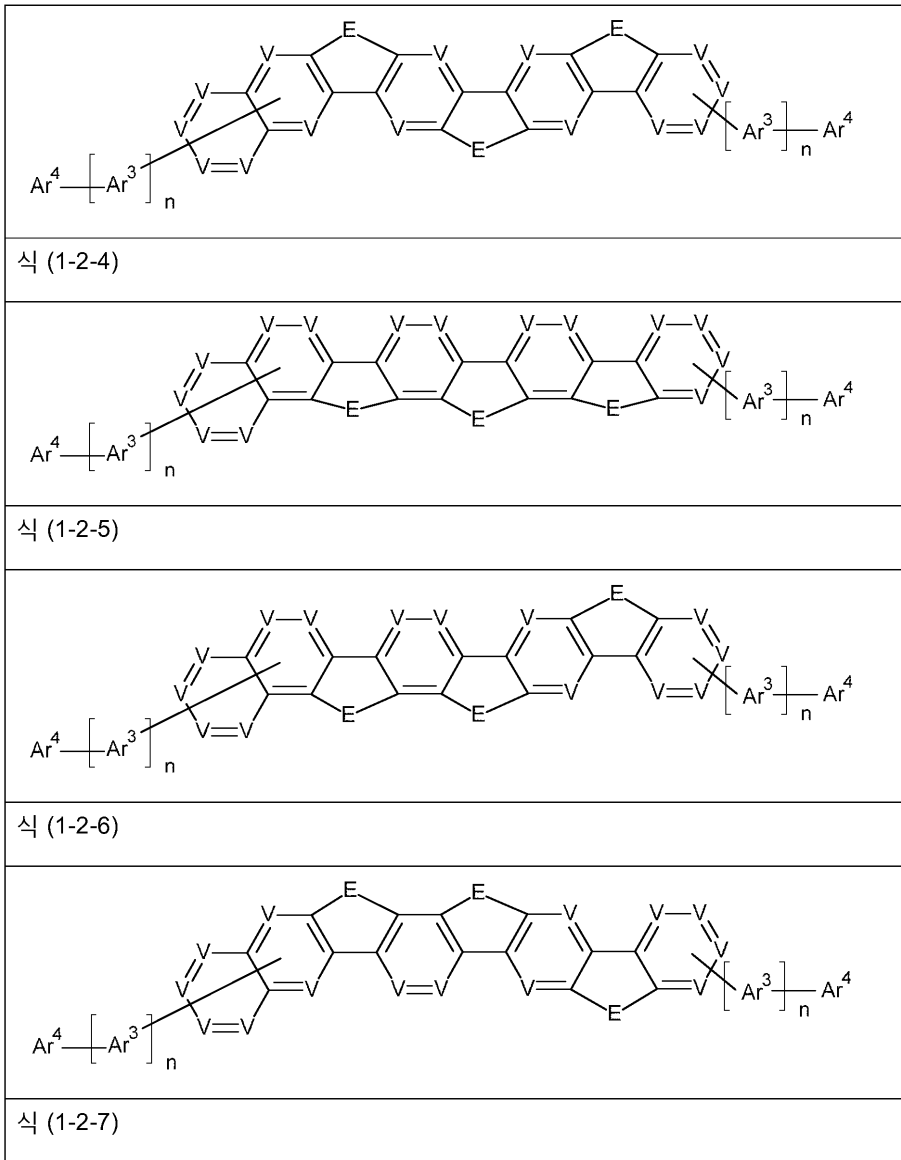


식 (1-2-2)



식 (1-2-3)

[0068]

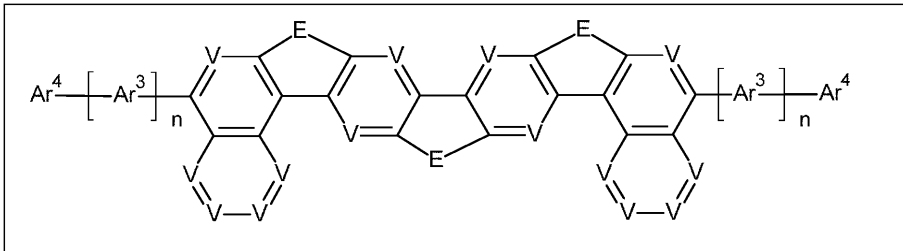


[0069]

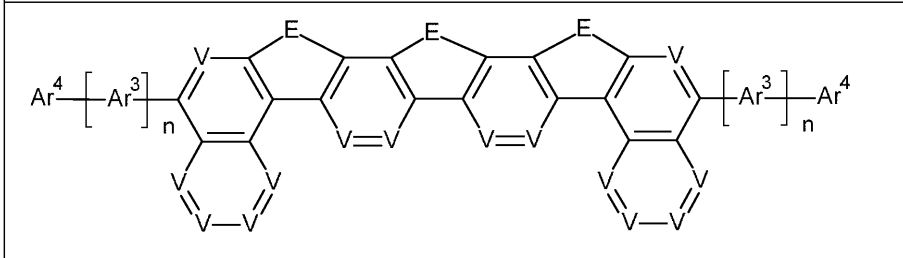
[0070] 식 중에서 기호 V, E, Ar³, Ar⁴ 및 지수 n 은 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0071] 식 (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 중에서, 식 (1-1-1) ~ (1-1-11) 이 바람직하다. 식 (1-1-1) 및 (1-1-2) 가 특히 바람직하다. 식 (1-1-1) 이 매우 특히 바람직하다.

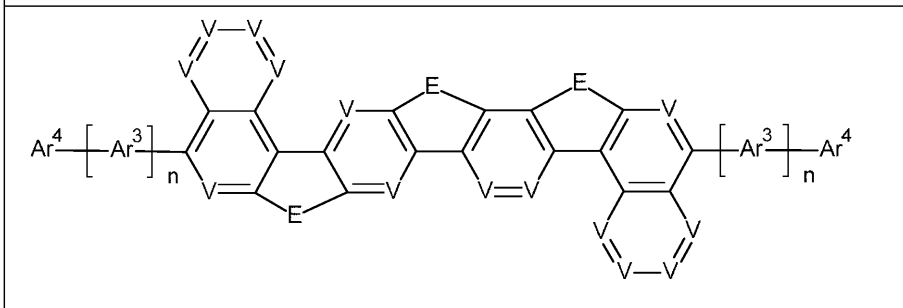
[0072] 본 발명의 매우 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 의 화합물은 식 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 의 화합물에서 선택되며,



식 (1-1-1-a)



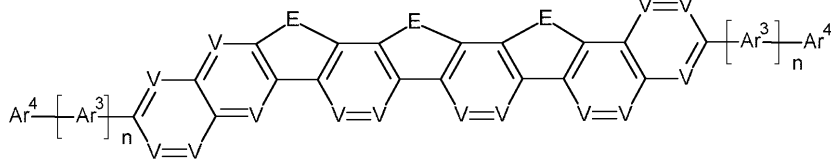
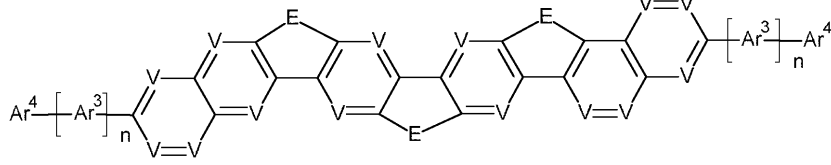
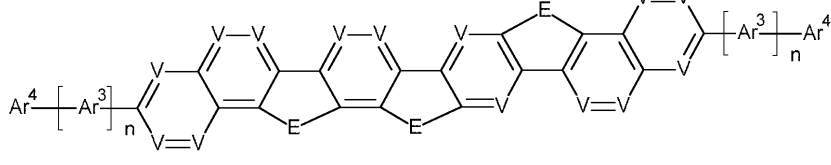
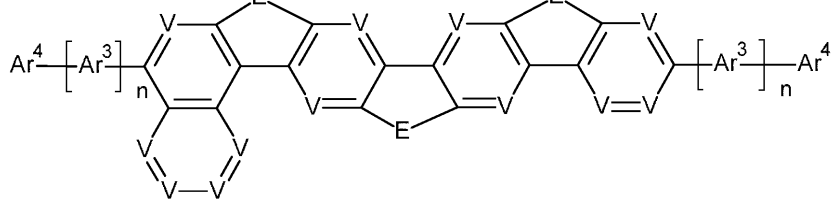
식 (1-1-2-a)



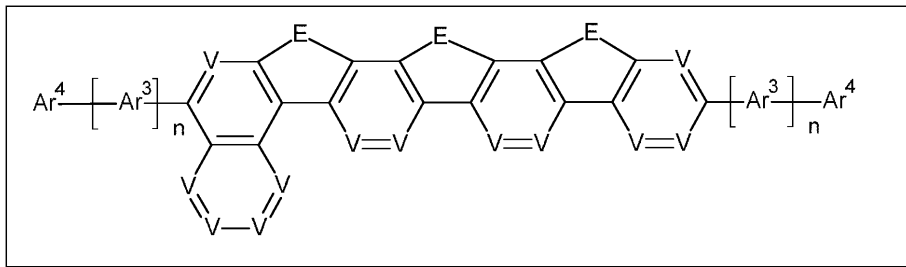
[0073]

식 (1-1-3-a)
식 (1-1-4-a)
식 (1-1-5-a)
식 (1-1-6-a)
식 (1-1-7-a)
식 (1-1-8-a)

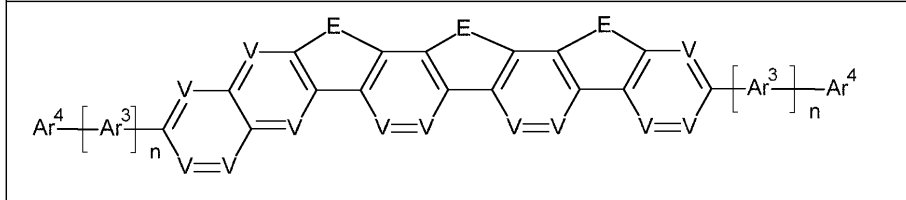
[0074]


<p>식 (1-1-9-a)</p>

<p>식 (1-1-10-a)</p>

<p>식 (1-1-11-a)</p>

<p>식 (1-2-1-a)</p>

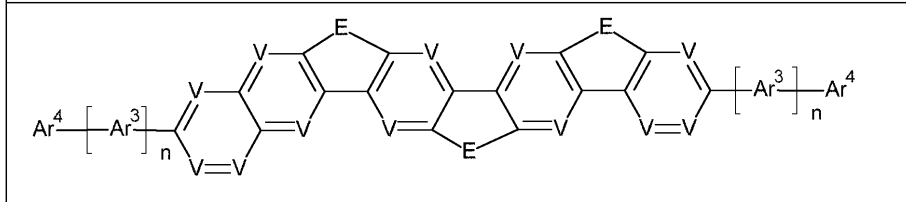
[0075]



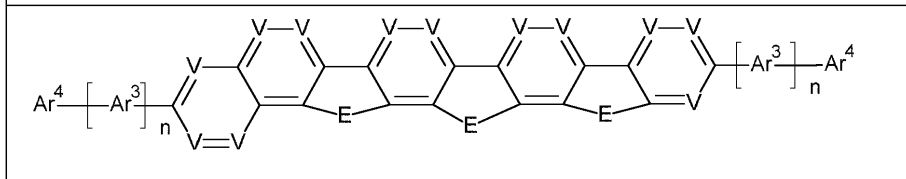
식 (1-2-2-a)



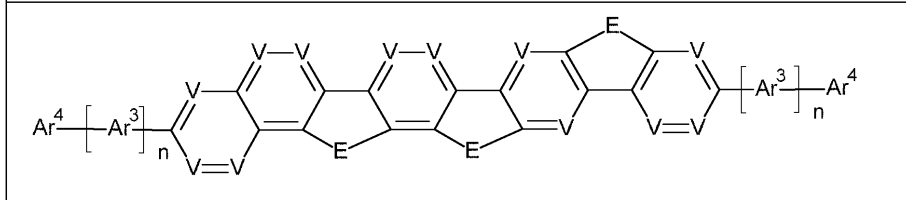
식 (1-2-3-a)



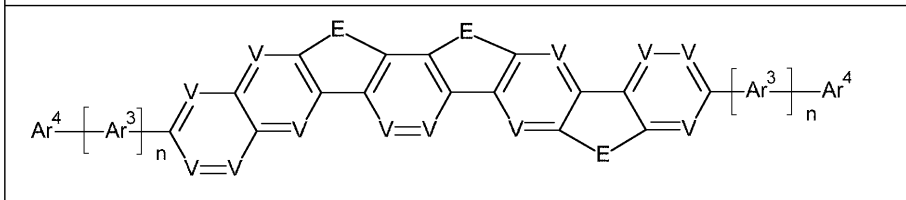
식 (1-2-4-a)



식 (1-2-5-a)



식 (1-2-6-a)



식 (1-2-7-a)

[0076]

[0077]

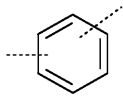
[0078]

[0079]

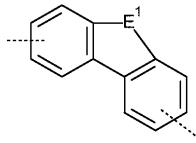
식 중에서 기호 V, E, Ar³, Ar⁴ 및 지수 n 은 상기와 동일한 의미를 갖는다.

식 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 중에서, 식 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 가 바람직하다. 식 (1-1-1-a) 및 (1-1-2-a) 가 특히 바람직하다. 식 (1-1-1-a) 가 특히 바람직하다.

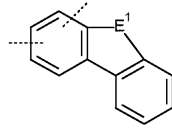
[0080] 바람직한 구현예에 따르면, Ar³ 은 식 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) 중 하나에서 선택되며,



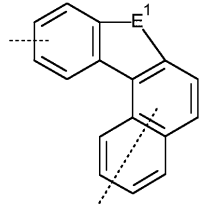
(Ar3-1)



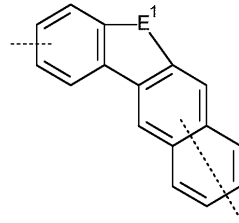
(Ar3-2)



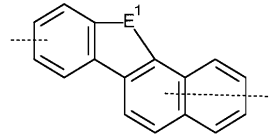
(Ar3-3)



(Ar3-4)

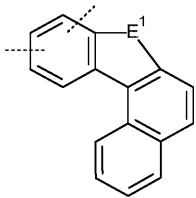


(Ar3-5)

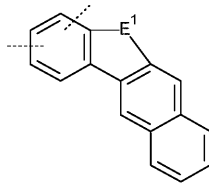


(Ar3-6)

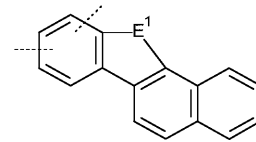
[0081]



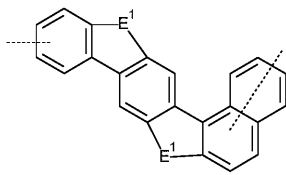
(Ar3-7)



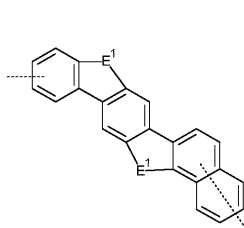
(Ar3-8)



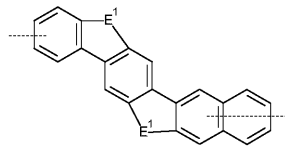
(Ar3-9)



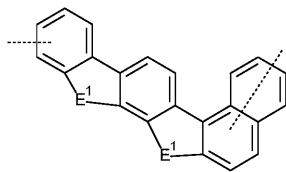
(Ar3-10)



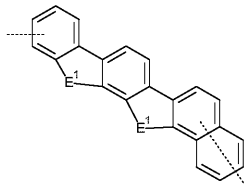
(Ar3-11)



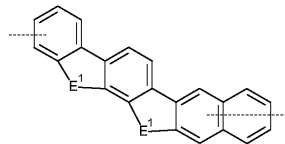
(Ar3-12)



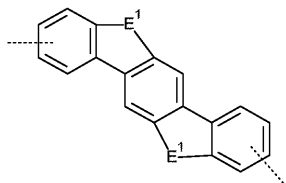
(Ar3-13)



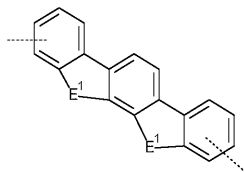
(Ar3-14)



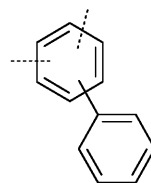
(Ar3-15)



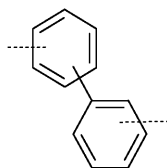
(Ar3-16)



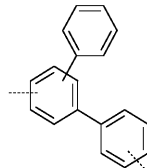
(Ar3-17)



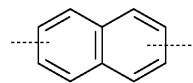
(Ar3-18)



(Ar3-19)

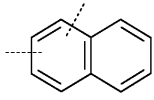


(Ar3-20)

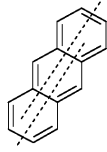


(Ar3-21)

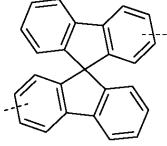
[0082]



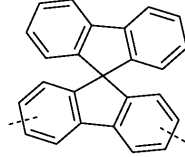
(Ar3-22)



(Ar3-23)



(Ar3-24)



(Ar3-25)

[0083]

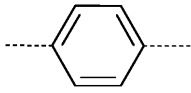
[0084] 식 중에서 점선 결합은 Ar^1 , 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고, 식 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) 의 기는 상기와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있고,

[0085] E^1 은 $-B(R^0)$, $-C(R^0)_2$, $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-Si(R^0)_2$, $-C(=O)-$, $-C(=NR^0)-$, $-C=(C(R^0))_2-$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-SO_2-$, $-N(R^0)-$, $-P(R^0)-$ 및 $-P((=O)R^0)-$ 에서 선택되며, 여기서 치환기 R^0 은 상기와 동일한 의미를 갖는다.

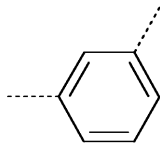
[0086] 바람직하게는, E^1 은 $-C(R^0)_2$, $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$, $-O-$, $-S-$ 및 $-N(R^0)-$ 에서 선택되며, 여기서 치환기 R^0 은 상기와 동일한 의미를 갖는다. 매우 바람직하게는, E^1 은 $-C(R^0)_2$ 를 나타낸다.

[0087] 식 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) 중에서, 식 (Ar3-1), (Ar3-2), (Ar3-4), (Ar3-10), (Ar3-13), (Ar3-16), (Ar3-19) 및 (Ar3-22) 가 바람직하다. 식 (Ar3-1), (Ar3-2), (Ar3-4) 및 (Ar3-19) 가 특히 바람직하다.

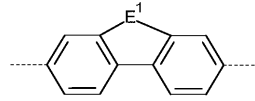
[0088] 매우 바람직한 구현예에 따르면, Ar³ 은 식 (Ar3-1-1) ~ (Ar3-25-3) 중 하나에서 선택되며,



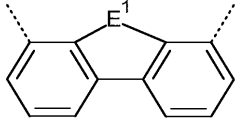
(Ar3-1-1)



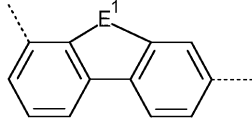
(Ar3-1-2)



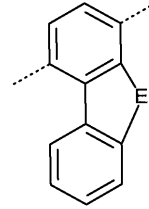
(Ar3-2-1)



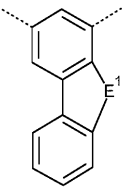
(Ar3-2-2)



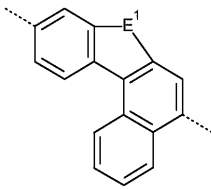
(Ar3-2-3)



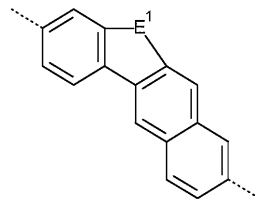
(Ar3-3-1)



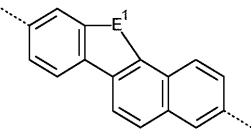
(Ar3-3-2)



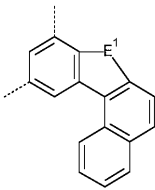
(Ar3-4-1)



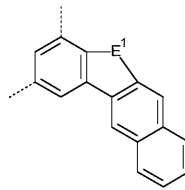
(Ar3-5-1)



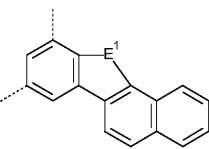
(Ar3-6-1)



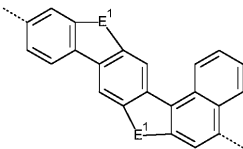
(Ar3-7-1)



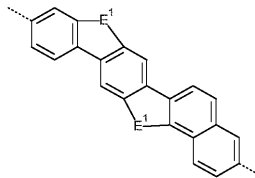
(Ar3-8-1)



(Ar3-9-1)

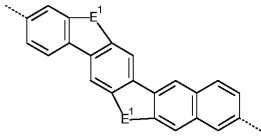


(Ar3-10-1)

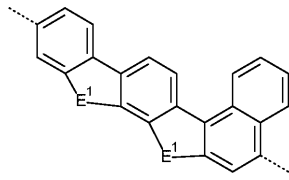


(Ar3-11-1)

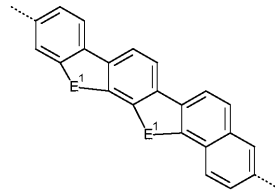
[0089]



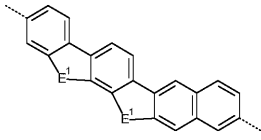
(Ar3-12-1)



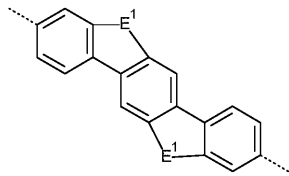
(Ar3-13-1)



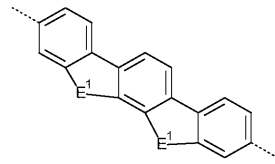
(Ar3-14-1)



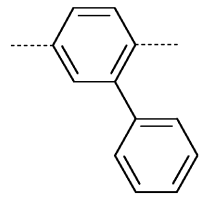
(Ar3-15-1)



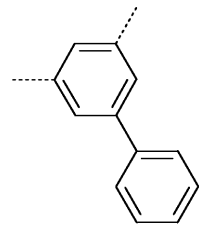
(Ar3-16-1)



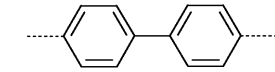
(Ar3-17-1)



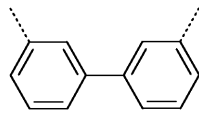
(Ar3-18-1)



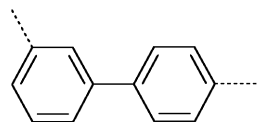
(Ar3-18-2)



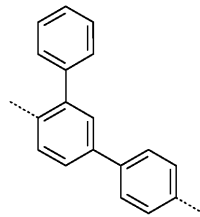
(Ar3-19-1)



(Ar3-19-2)

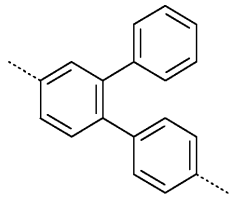


(Ar3-19-3)

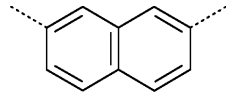


(Ar3-20-1)

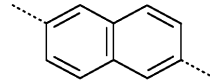
[0090]



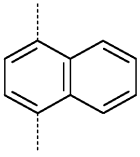
(Ar3-20-2)



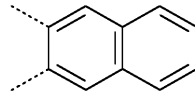
(Ar3-21-1)



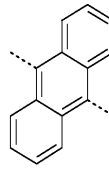
(Ar3-21-2)



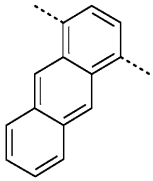
(Ar3-22-1)



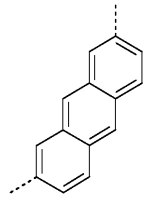
(Ar3-22-2)



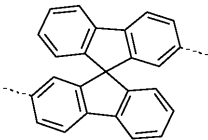
(Ar3-23-1)



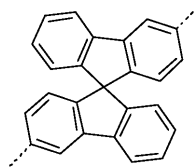
(Ar3-23-2)



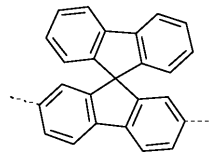
(Ar3-23-3)



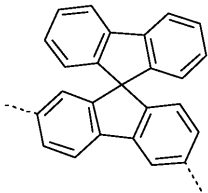
(Ar3-24-1)



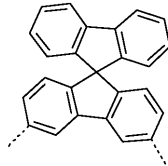
(Ar3-24-2)



(Ar3-25-1)



(Ar3-25-2)



(Ar3-25-3)

[0091]

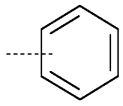
[0092]

식 중에서 점선 결합은 Ar^1 , 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고, 식 (Ar3-1-1) ~ (Ar3-25-3) 의 기는 상기와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있고, E^1 은 상기와 동일한 의미를 갖는다.

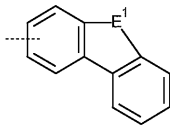
[0093]

식 (Ar3-1-1) ~ (Ar3-25-3) 중에서, 식 (Ar3-1-1), (Ar3-2-1), (Ar3-4-1), (Ar3-10-1), (Ar3-13-1), (Ar3-16-1), (Ar3-19-1) 및 (Ar3-22-1) 이 바람직하다. 식 (Ar3-1-1), (Ar3-2-1) 및 (Ar3-4-1) 및 (Ar3-19-1) 이 특히 바람직하다.

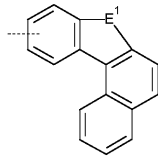
[0094] 바람직한 구현예에 따르면, Ar^4 는 식 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) 중 하나에서 선택되며,



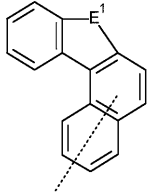
(Ar4-1)



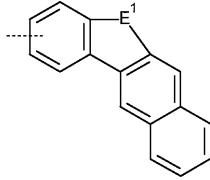
(Ar4-2)



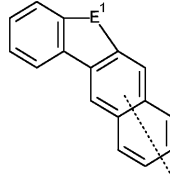
(Ar4-3)



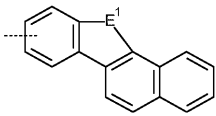
(Ar4-4)



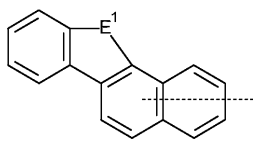
(Ar4-5)



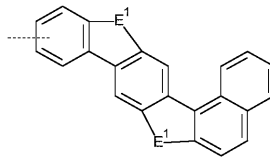
(Ar4-6)



(Ar4-7)

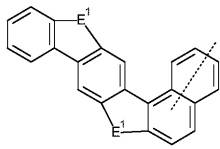


(Ar4-8)

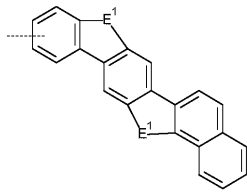


(Ar4-9)

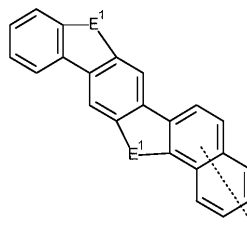
[0095]



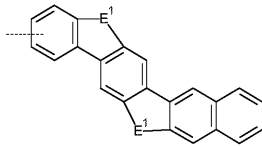
(Ar4-10)



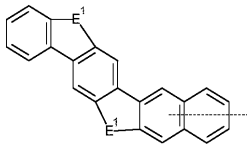
(Ar4-11)



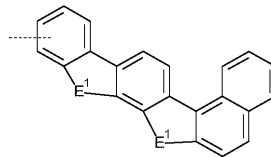
(Ar4-12)



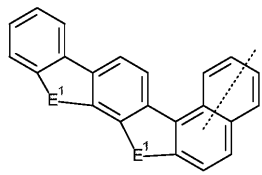
(Ar4-13)



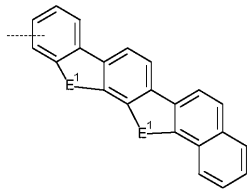
(Ar4-14)



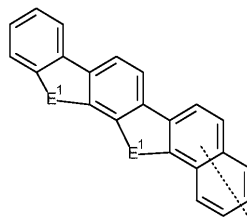
(Ar4-15)



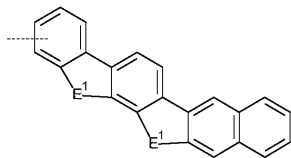
(Ar4-16)



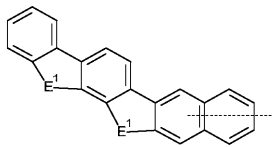
(Ar4-17)



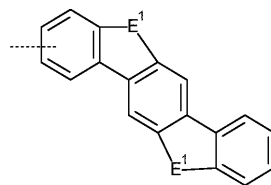
(Ar4-18)



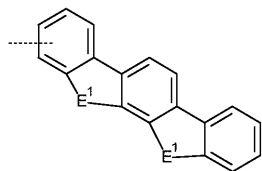
(Ar4-19)



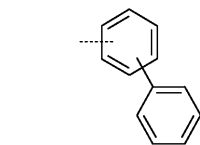
(Ar4-20)



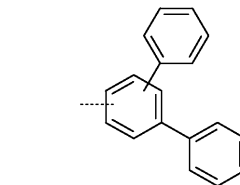
(Ar4-21)



(Ar4-22)

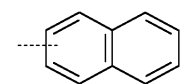


(Ar4-23)

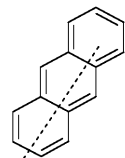


(Ar4-24)

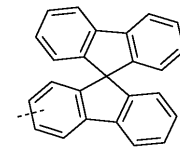
[0096]



(Ar4-25)



(Ar4-26)



(Ar4-27)

[0097]

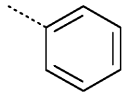
[0098]

식 중에서 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고, E^1 은 상기와 동일한 의미를 갖고, 식 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) 의 기는 상기와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.

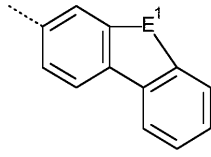
[0099]

식 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) 중에서, 식 (Ar4-1), (Ar4-2), (Ar4-3), (Ar4-9), (Ar4-15), (Ar4-23) 및 (Ar4-25) 가 바람직하다. 식 (Ar4-1), (Ar4-2) 및 (Ar4-3) 이 특히 바람직하다.

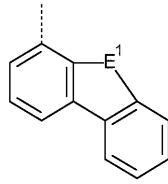
[0100] 매우 바람직한 구현예에 따르면, Ar⁴는 식 (Ar4-1-1) ~ (Ar4-27-3) 중 하나에서 선택되며,



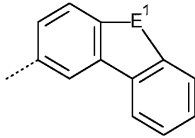
(Ar4-1-1)



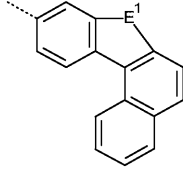
(Ar4-2-1)



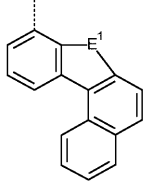
(Ar4-2-2)



(Ar4-2-3)

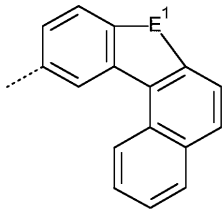


(Ar4-3-1)

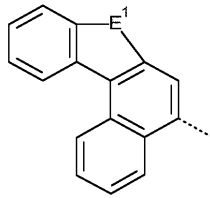


(Ar4-3-2)

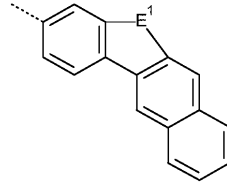
[0101]



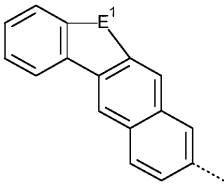
(Ar4-3-3)



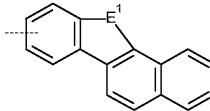
(Ar4-4-1)



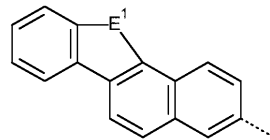
(Ar4-5-1)



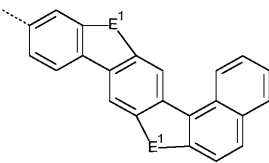
(Ar4-6-1)



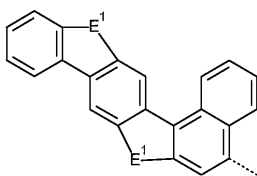
(Ar4-7-1)



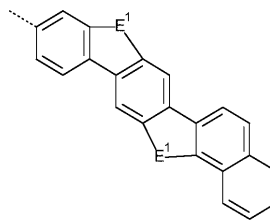
(Ar4-8-1)



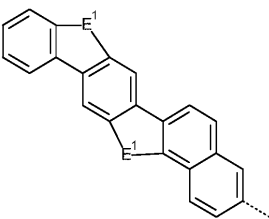
(Ar4-9-1)



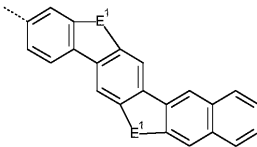
(Ar4-10-1)



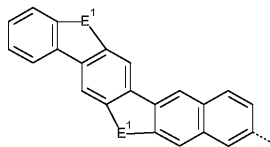
(Ar4-11-1)



(Ar4-12-1)

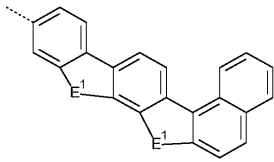


(Ar4-13-1)

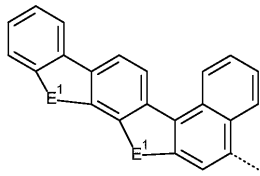


(Ar4-14-1)

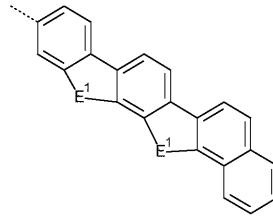
[0102]



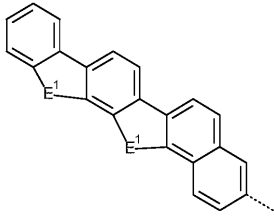
(Ar4-15-1)



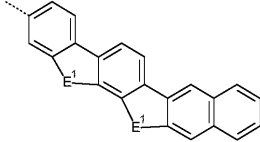
(Ar4-16-1)



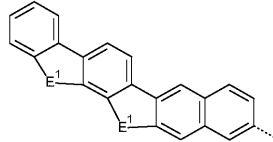
(Ar4-17-1)



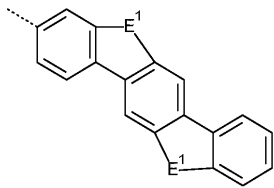
(Ar4-18-1)



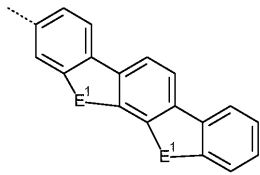
(Ar4-19-1)



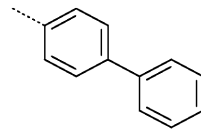
(Ar4-20-1)



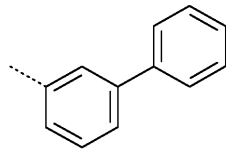
(Ar4-21-1)



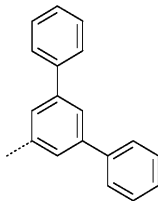
(Ar4-22-1)



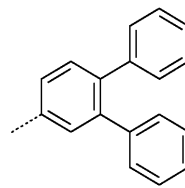
(Ar4-23-1)



(Ar4-23-2)

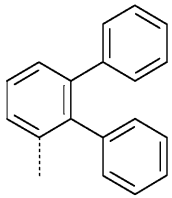


(Ar4-24-1)

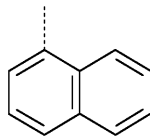


(Ar4-24-2)

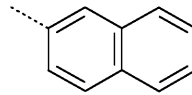
[0103]



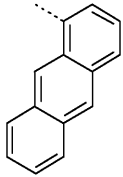
(Ar4-24-3)



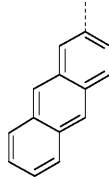
(Ar4-25-1)



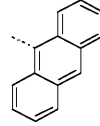
(Ar4-25-2)



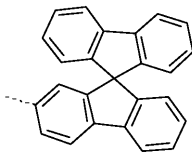
(Ar4-26-1)



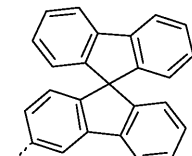
(Ar4-26-2)



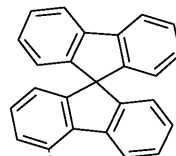
(Ar4-26-3)



(Ar4-27-1)



(Ar4-27-2)



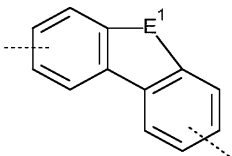
(Ar4-27-3)

[0104]

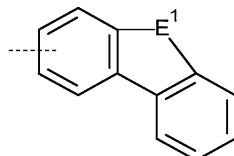
[0105] 식 중에서 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고, E^1 은 상기와 동일한 의미를 갖고, 식 (Ar4-1-1) ~ (Ar4-27-3) 의 기는 상기와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.

[0106] 식 (Ar4-1-1) ~ (Ar4-27-3) 중에서, 식 (Ar4-1-1), (Ar4-2-1), (Ar4-3-1), (Ar4-9-1), (Ar4-15-1), (Ar4-23-1) 및 (Ar4-25-1) 이 바람직하다. 식 (Ar4-1-1), (Ar4-2-1) 및 (Ar4-3-1) 이 특히 바람직하다.

[0107] 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 뿐만 아니라 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 의 화합물은 식 (Ar3-2) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^3 및/또는 식 (Ar4-2) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^4 를 함유하며,



(Ar3-2)



(Ar4-2)

[0108]

[0109] 식 중에서

[0110] - 식 (Ar3-2) 에서의 점선 결합은 Ar^1 , 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고;

[0111] - 식 (Ar4-2) 에서의 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고;

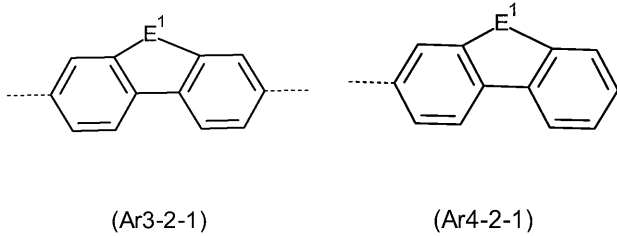
[0112] - E^1 은 상기와 동일한 의미를 갖고;

[0113] - 식 (Ar3-2) 및 (Ar4-2) 의 기는 상기와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.

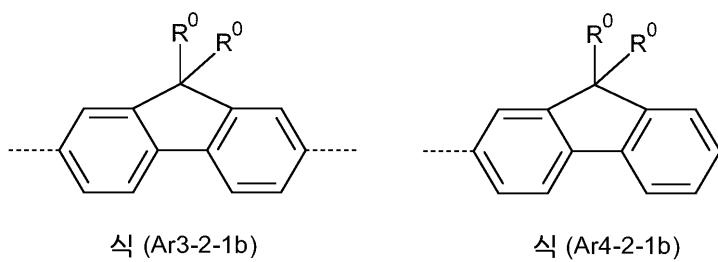
[0114] 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 뿐만 아니라 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 에서 표시되는 양 사슬 " $Ar^4-(Ar^3)_n---$ " 에서, 식 (1) 의 화합물 및 식 (1) 의 바람직한 구현예에 상응하는 화합물이 식 (Ar3-2) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^3 및/또는 식 (Ar4-2) 의 기를

나타내는 적어도 하나의 기 Ar^4 를 적어도 함유하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0115] 매우 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 뿐만 아니라 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 의 화합물은 식 (Ar3-2-1) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^3 및/또는 식 (Ar4-2-1) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^4 를 함유하며,



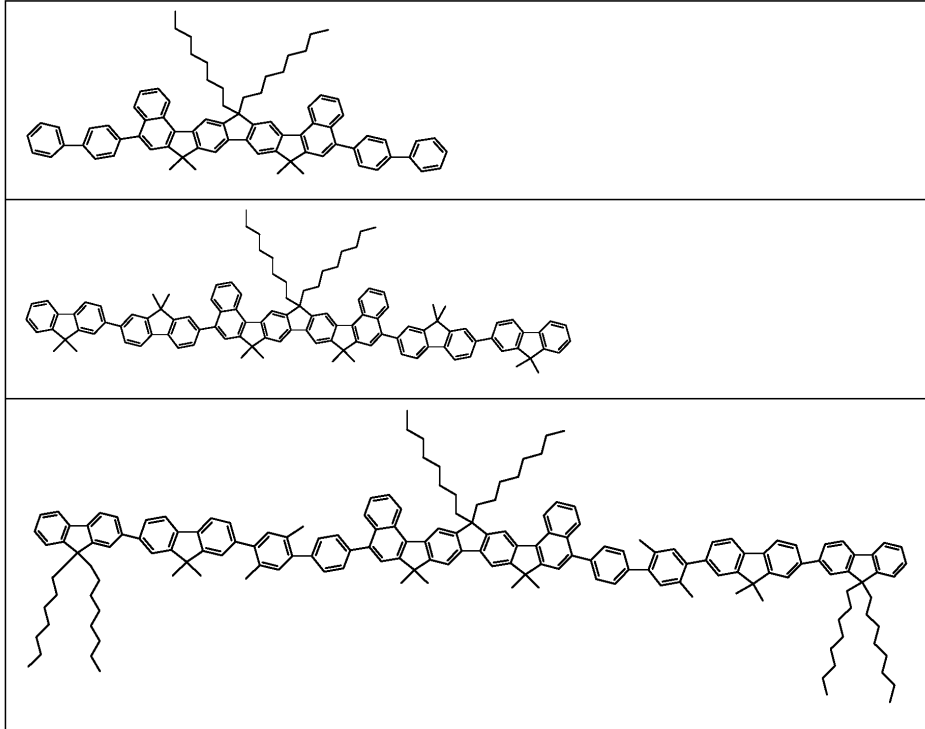
- [0116]
- [0117] 식 중에서
- [0118] - 식 (Ar3-2-1) 에서의 점선 결합은 Ar^1 , 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고;
- [0119] - 식 (Ar4-2-1) 에서의 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고;
- [0120] - E^1 은 상기와 동일한 의미를 갖고;
- [0121] - 식 (Ar3-2-1) 및 (Ar4-2-1) 의 기는 상기와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.
- [0122] 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 뿐만 아니라 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 에서 표시되는 양 사슬 " $Ar^4-(Ar^3)_n---$ " 에서, 식 (1) 의 화합물 및 식 (1) 의 바람직한 구현예에 상응하는 화합물이 식 (Ar3-2-1) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^3 및/또는 식 (Ar4-2-1) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^4 를 적어도 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0123] 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 뿐만 아니라 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및 (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 의 화합물은 식 (Ar3-2-1b) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^3 및/또는 식 (Ar4-2-1b) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^4 를 함유하며,



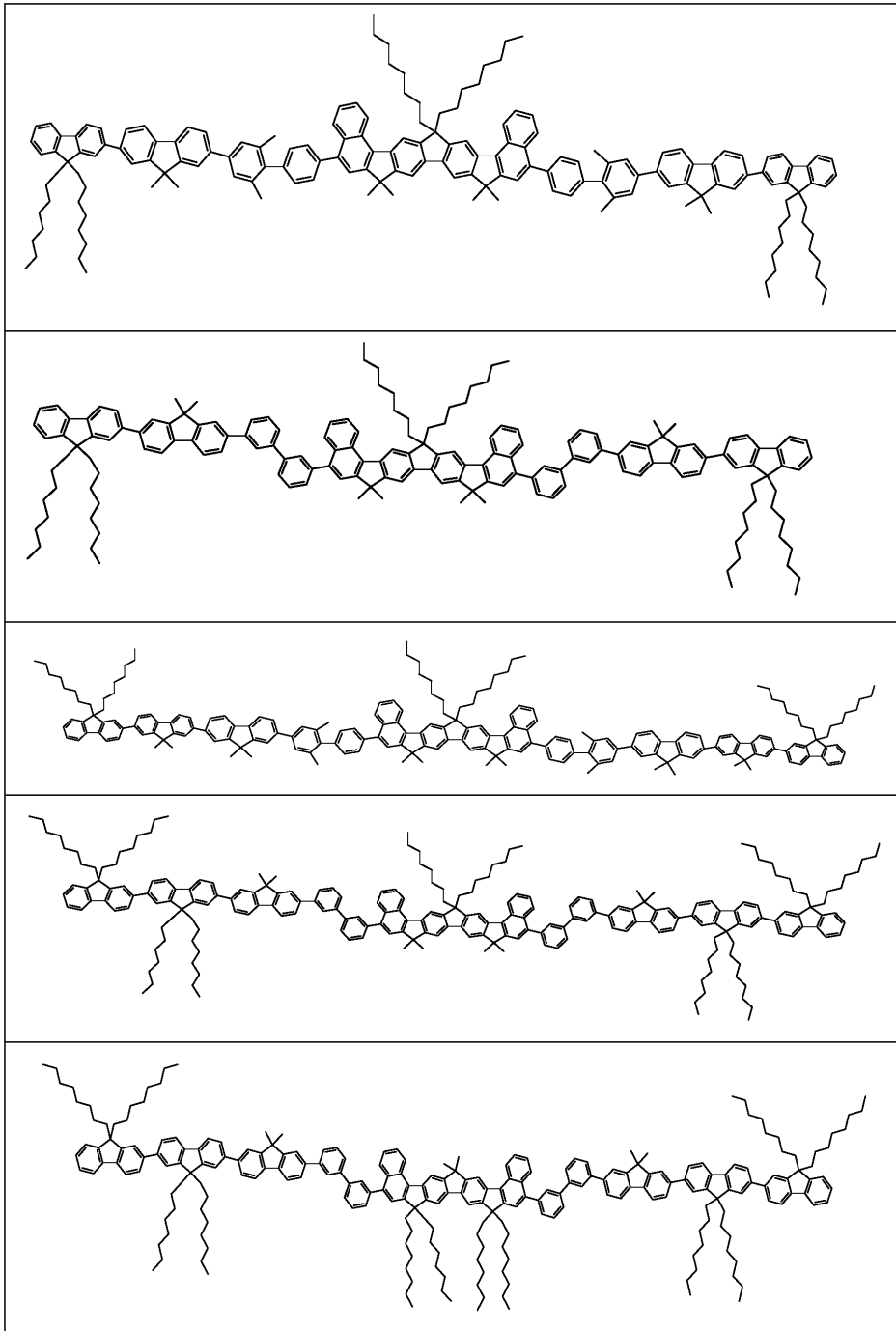
- [0124]
- [0125] 식 중에서
- [0126] - 식 (Ar3-2-1b) 에서의 점선 결합은 Ar^1 , 및 기 Ar^3 또는 Ar^4 에 대한 결합을 나타내고;
- [0127] - 식 (Ar4-2-1b) 에서의 점선 결합은 Ar^3 에 대한 결합을 나타내고;
- [0128] - R^0 은 청구항 1 에서와 동일한 의미를 갖고;
- [0129] - 식 (Ar3-2-1b) 및 (Ar4-2-1b) 의 기는 청구항 1 에서와 동일한 의미를 갖는 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.
- [0130] 식 (1), (1-1) 및 (1-2), (1-1-1) ~ (1-1-11) 및 (1-2-1) ~ (1-2-7) 뿐만 아니라 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) 및

(1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) 에서 표시되는 양 사슬 " $Ar^4-(Ar^3)_n---$ " 에서, 식 (1) 의 화합물 및 식 (1) 의 바람직한 구현예에 상응하는 화합물이 식 (Ar3-2-1b) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^3 및/또는 식 (Ar4-2-1b) 의 기를 나타내는 적어도 하나의 기 Ar^4 를 적어도 함유하는 것이 매우 특히 바람직하다.

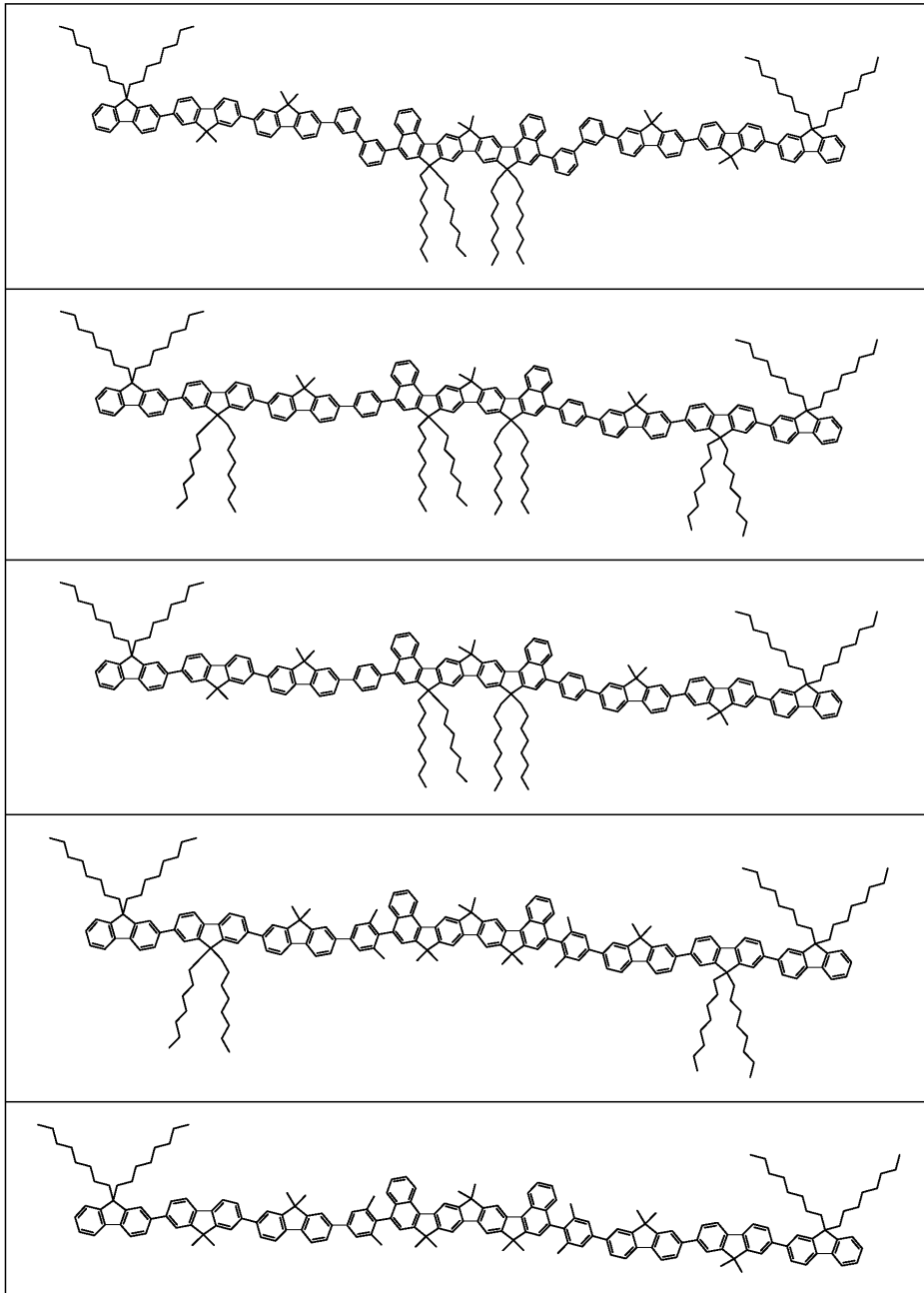
[0131] 하기 화합물은 식 (1) 의 화합물의 예이다:



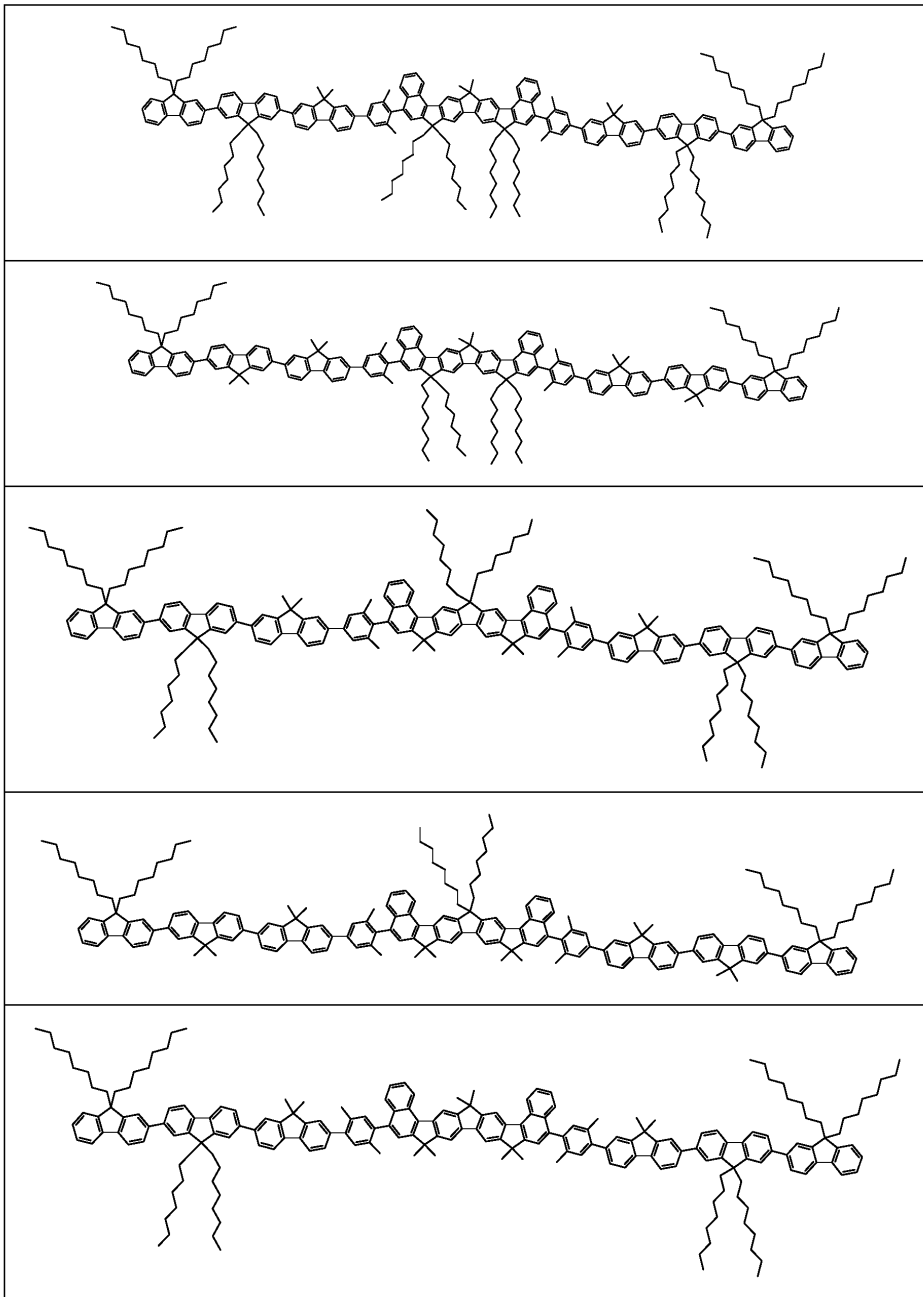
[0132]



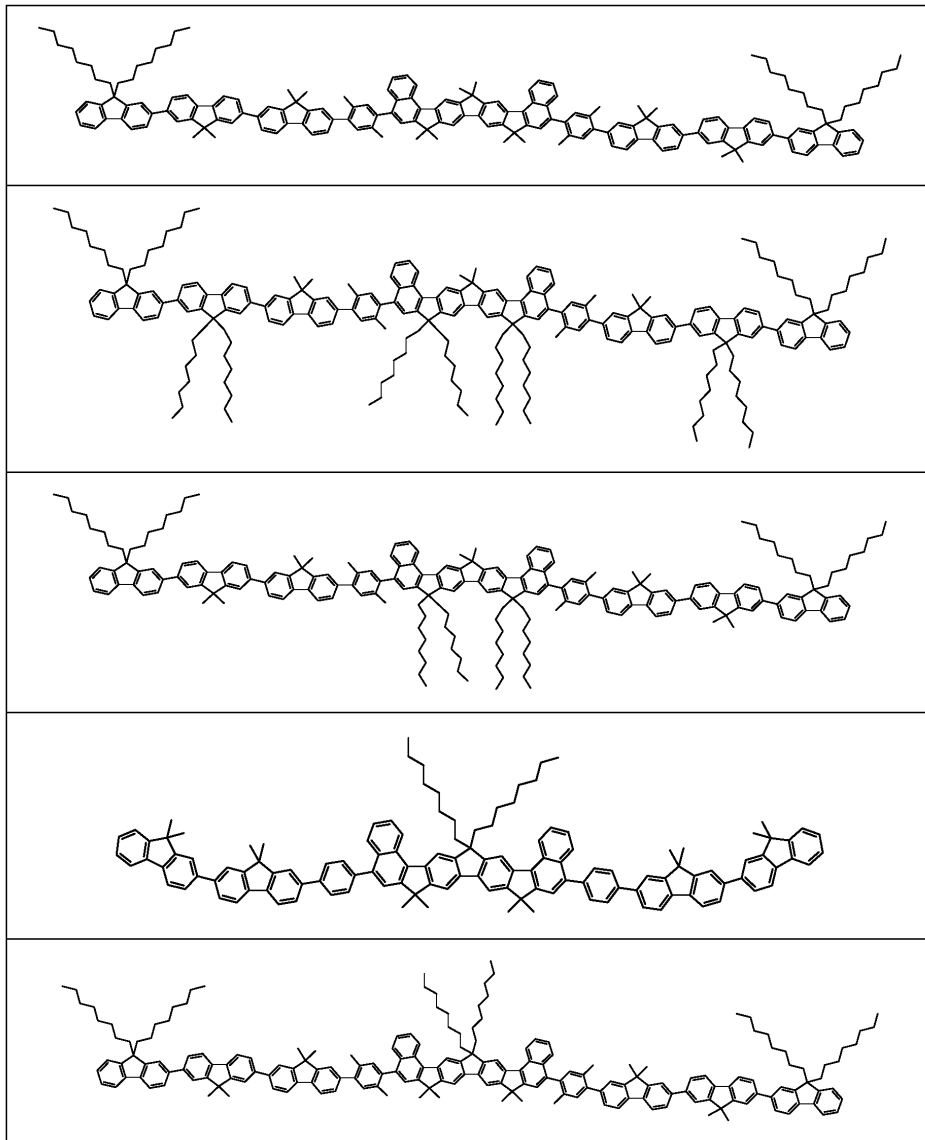
[0133]



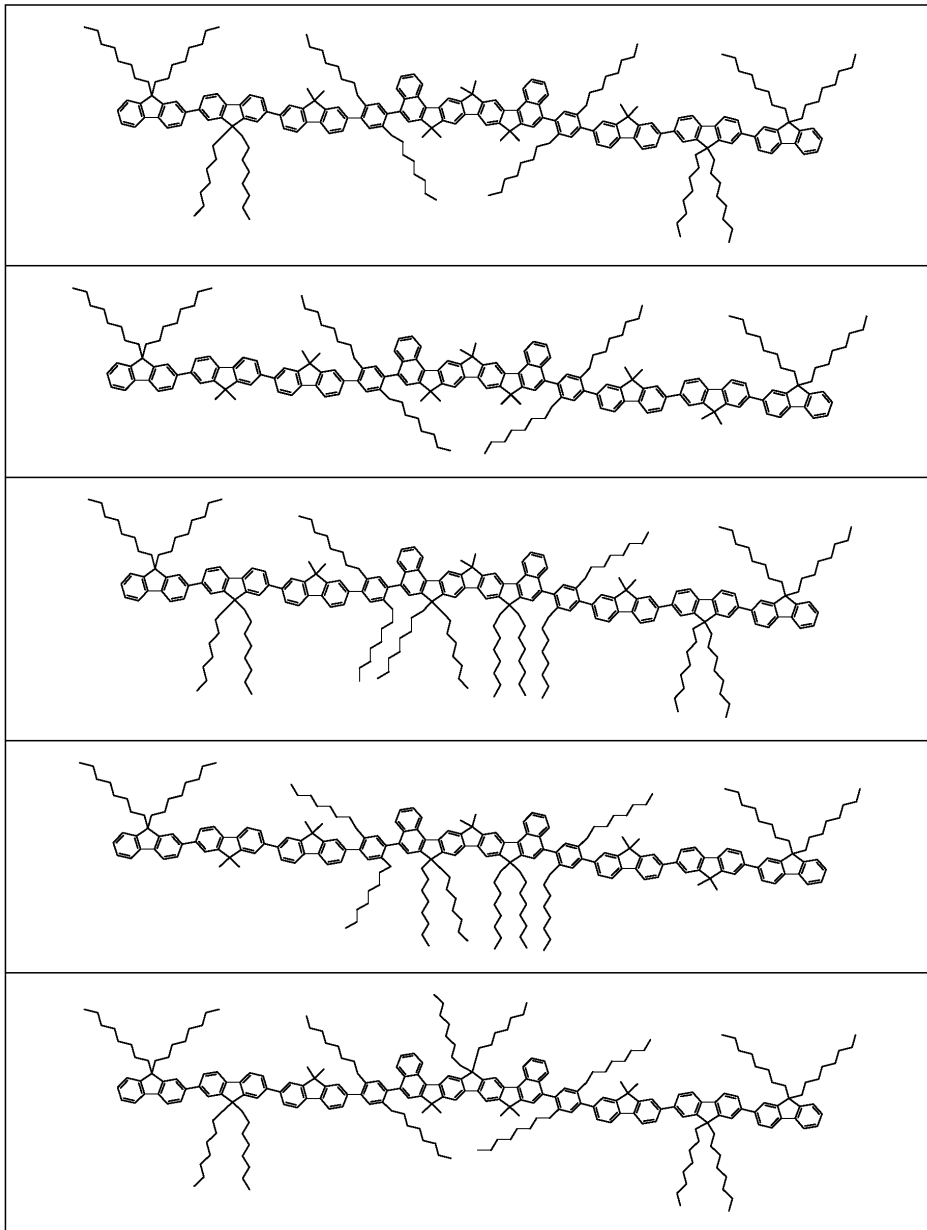
[0134]



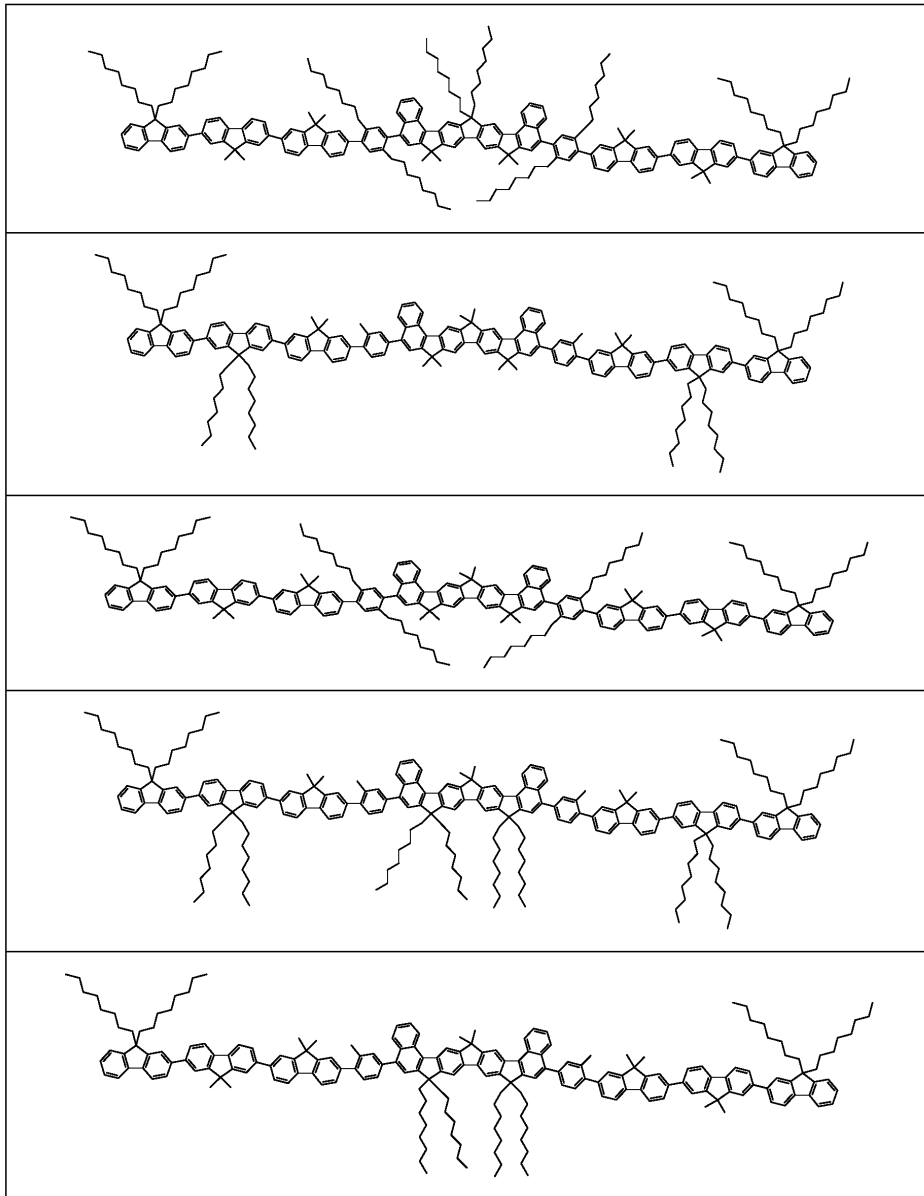
[0135]



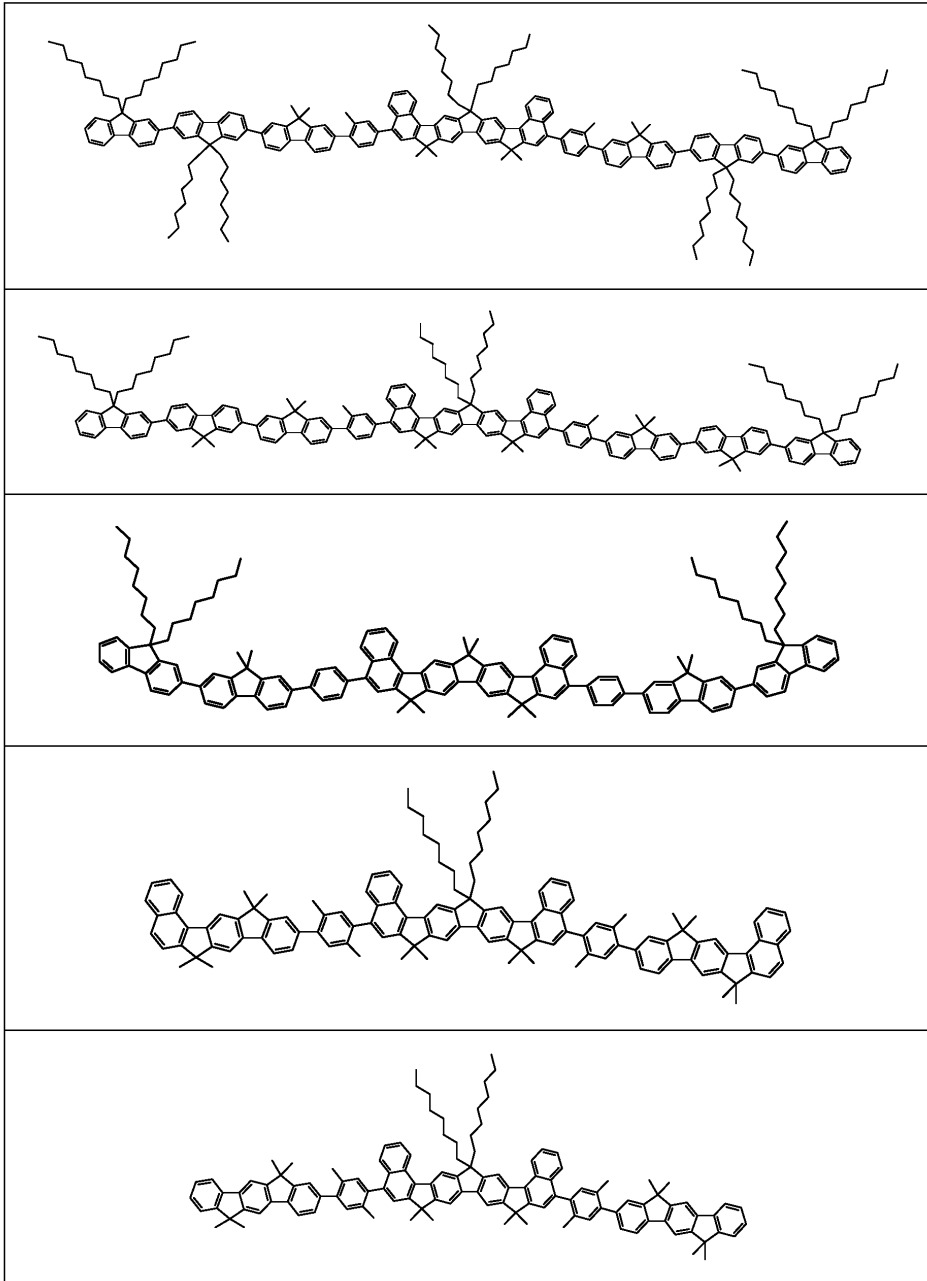
[0136]



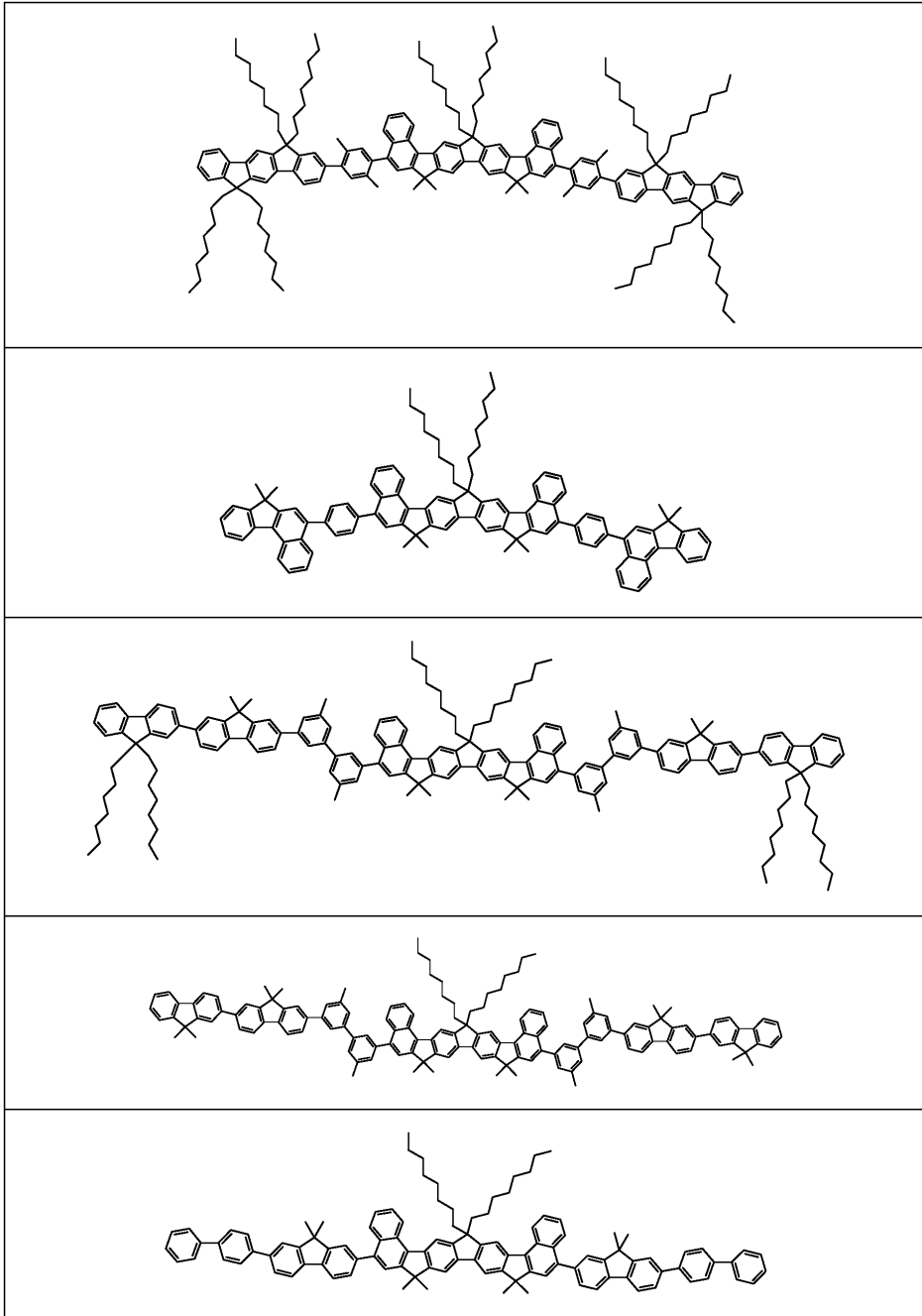
[0137]



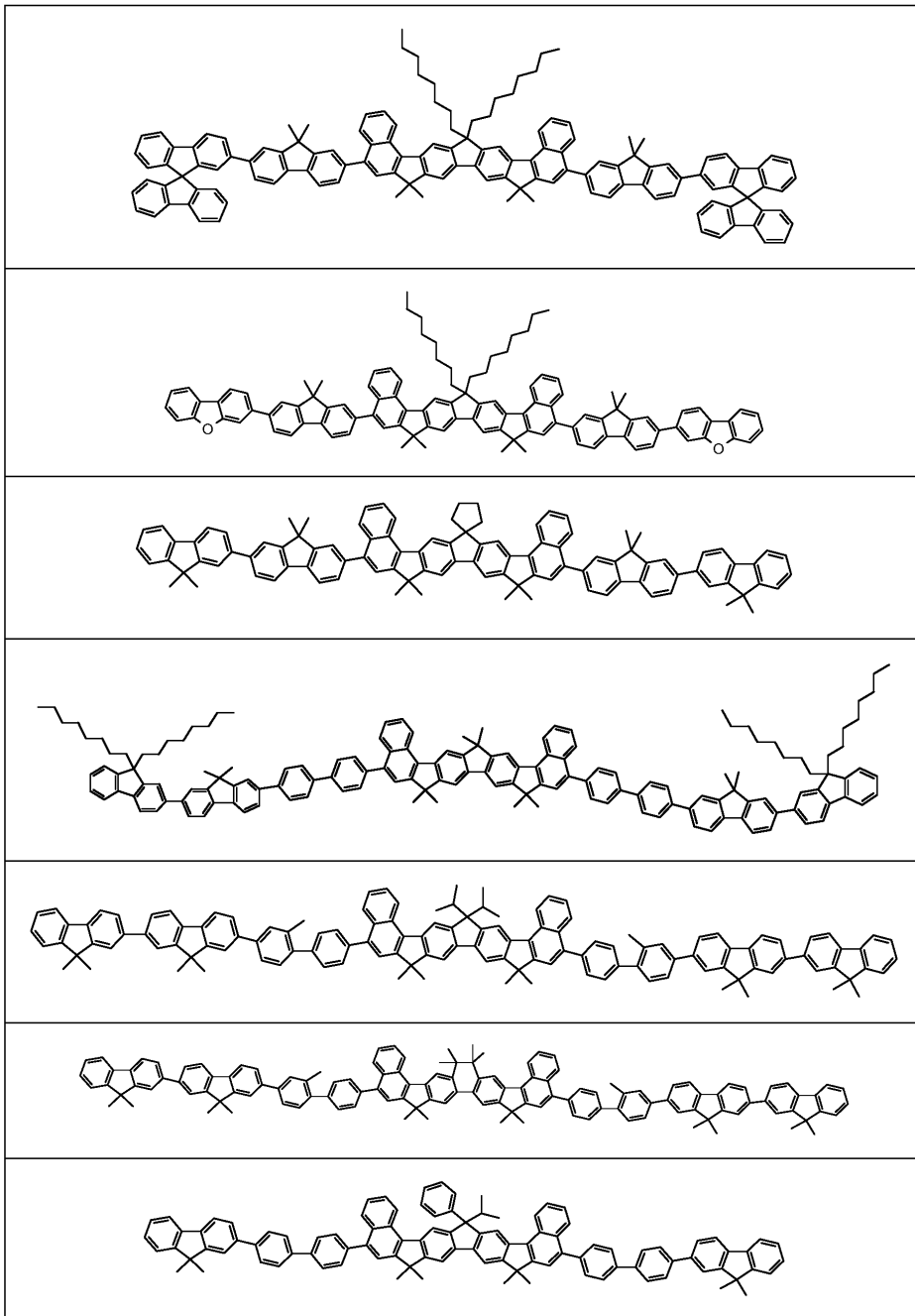
[0138]



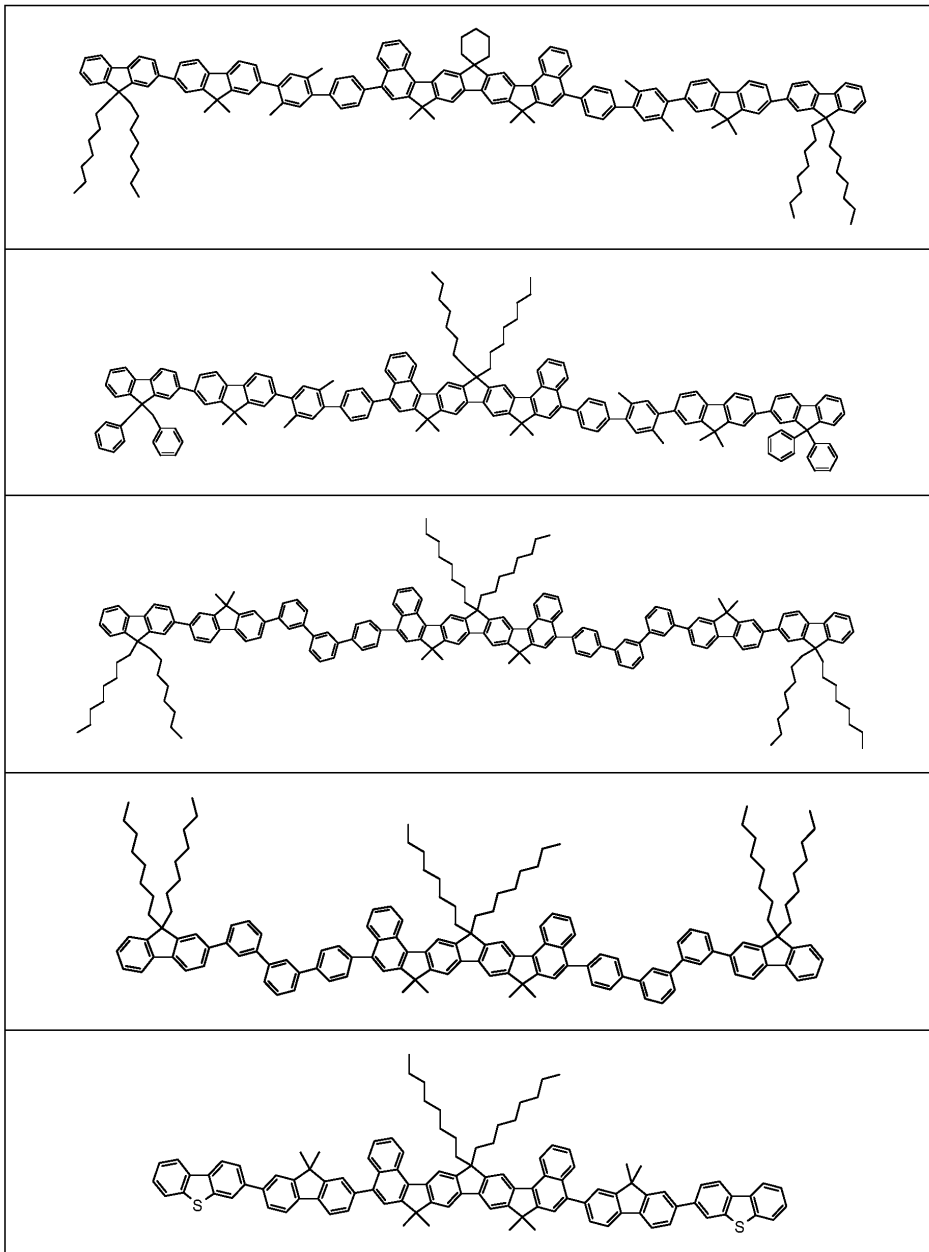
[0139]



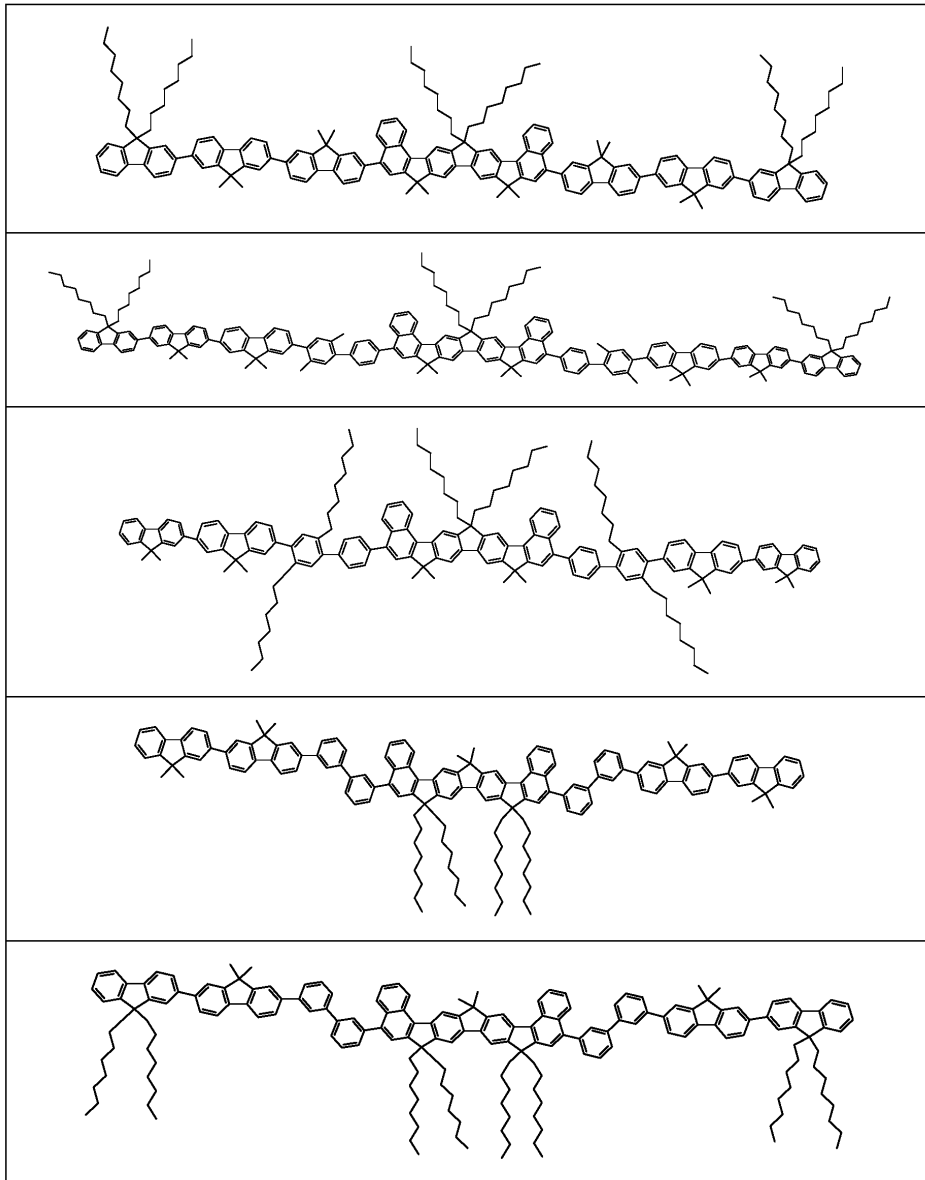
[0140]



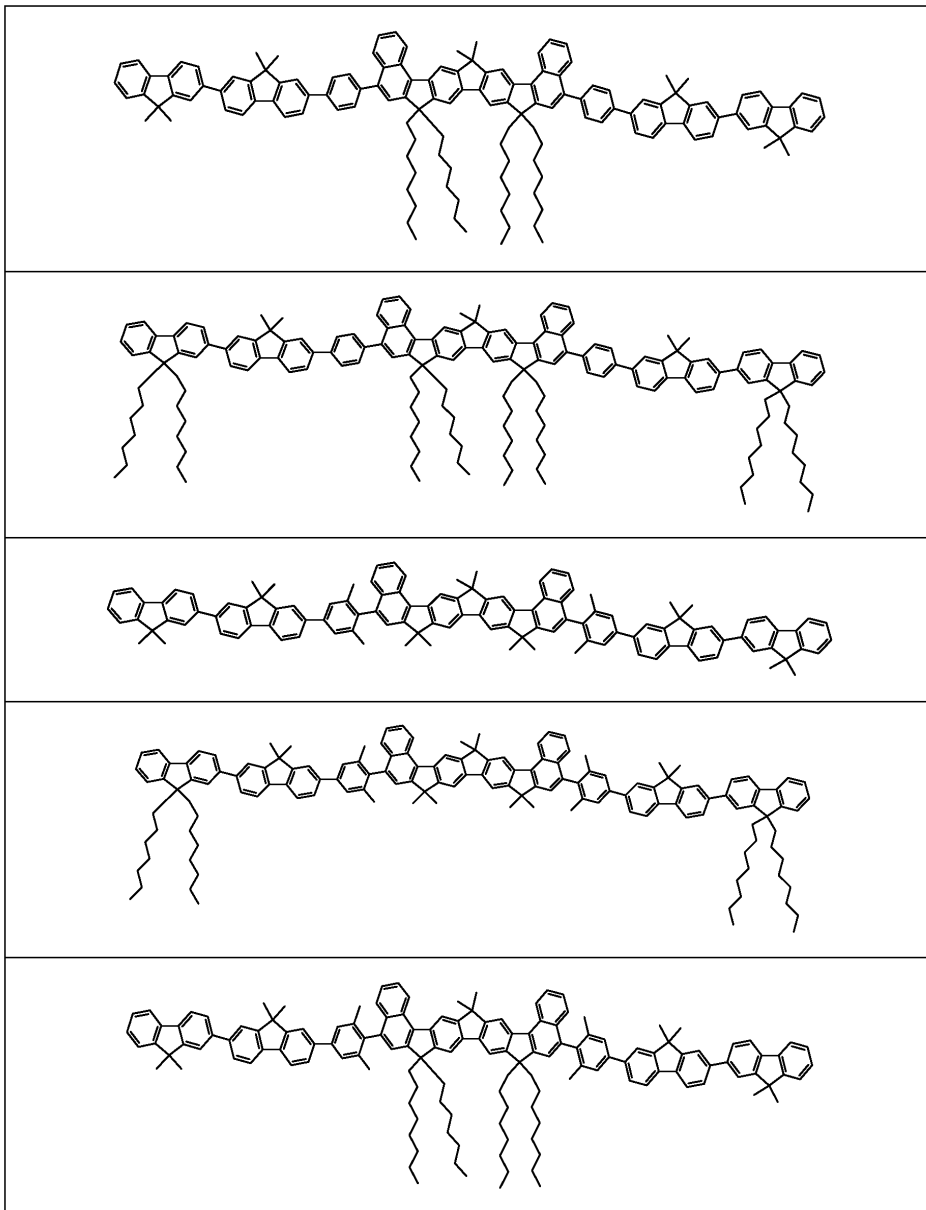
[0141]



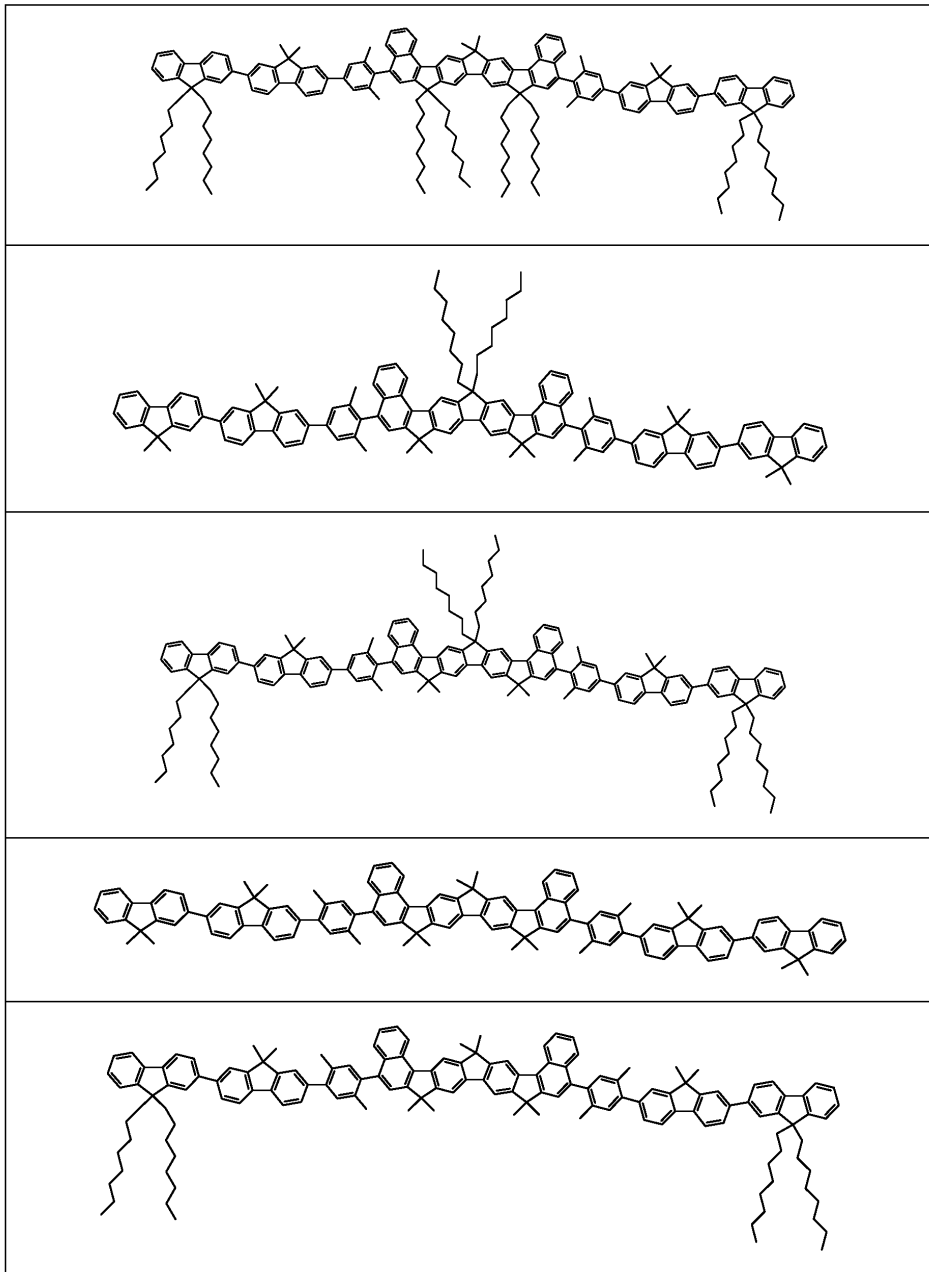
[0142]



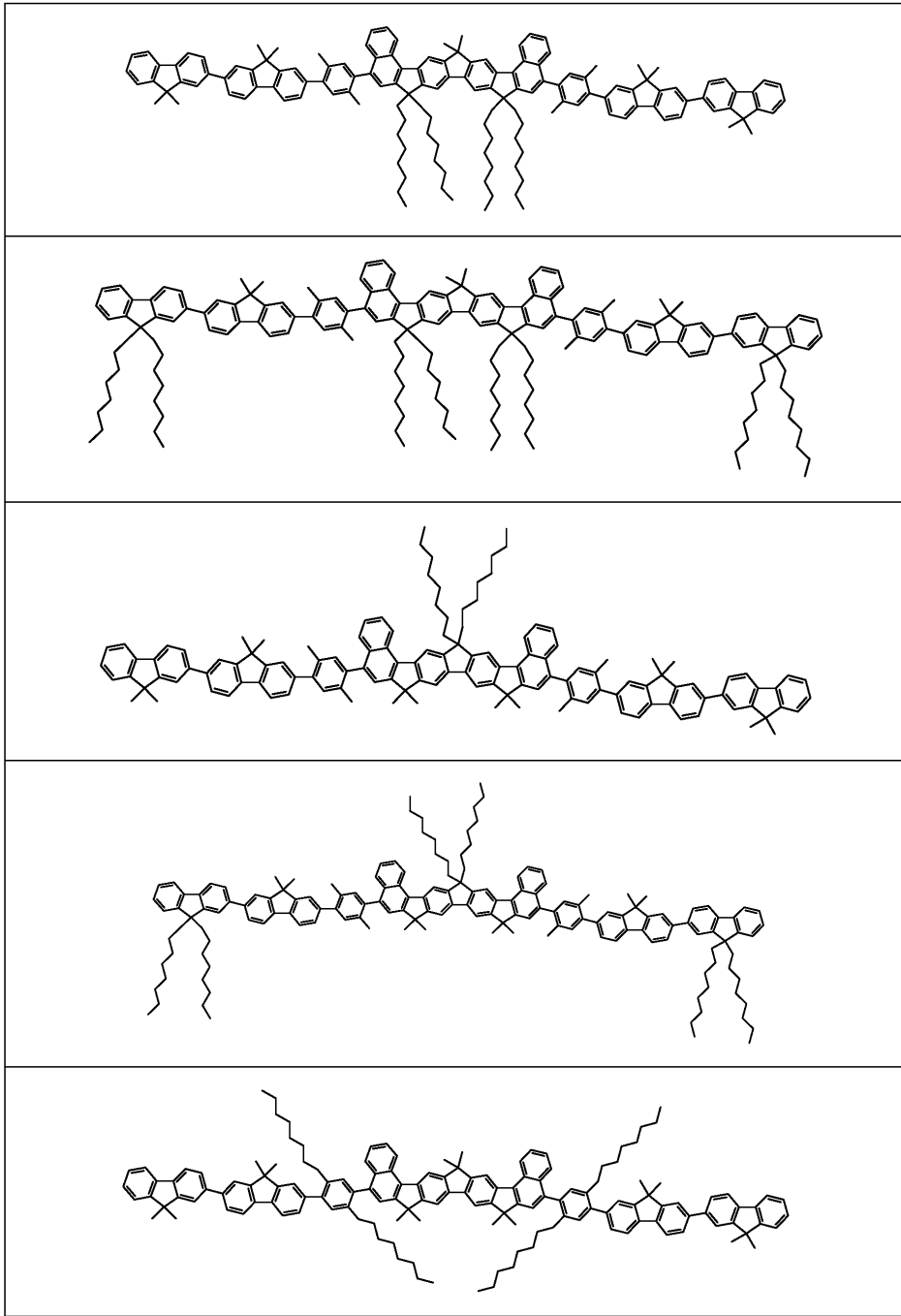
[0143]



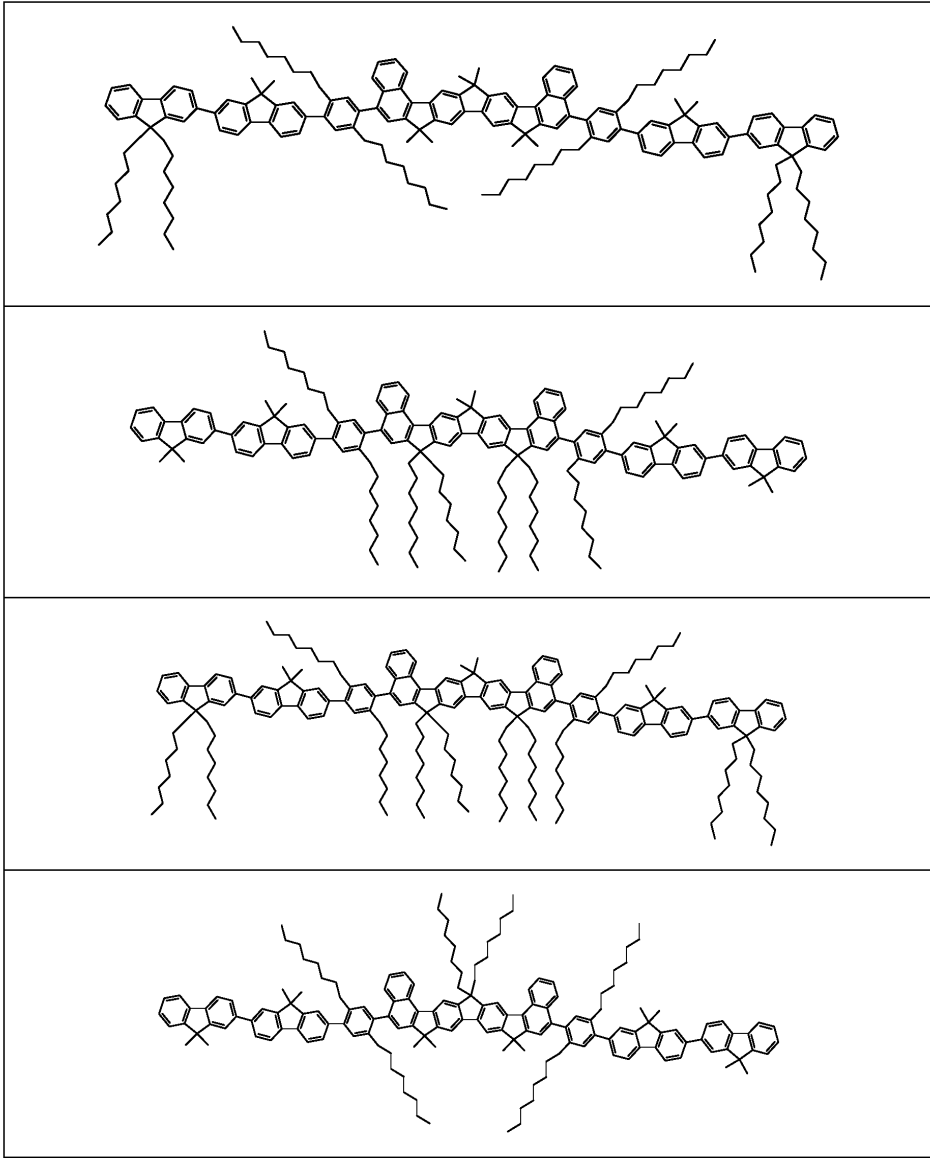
[0144]



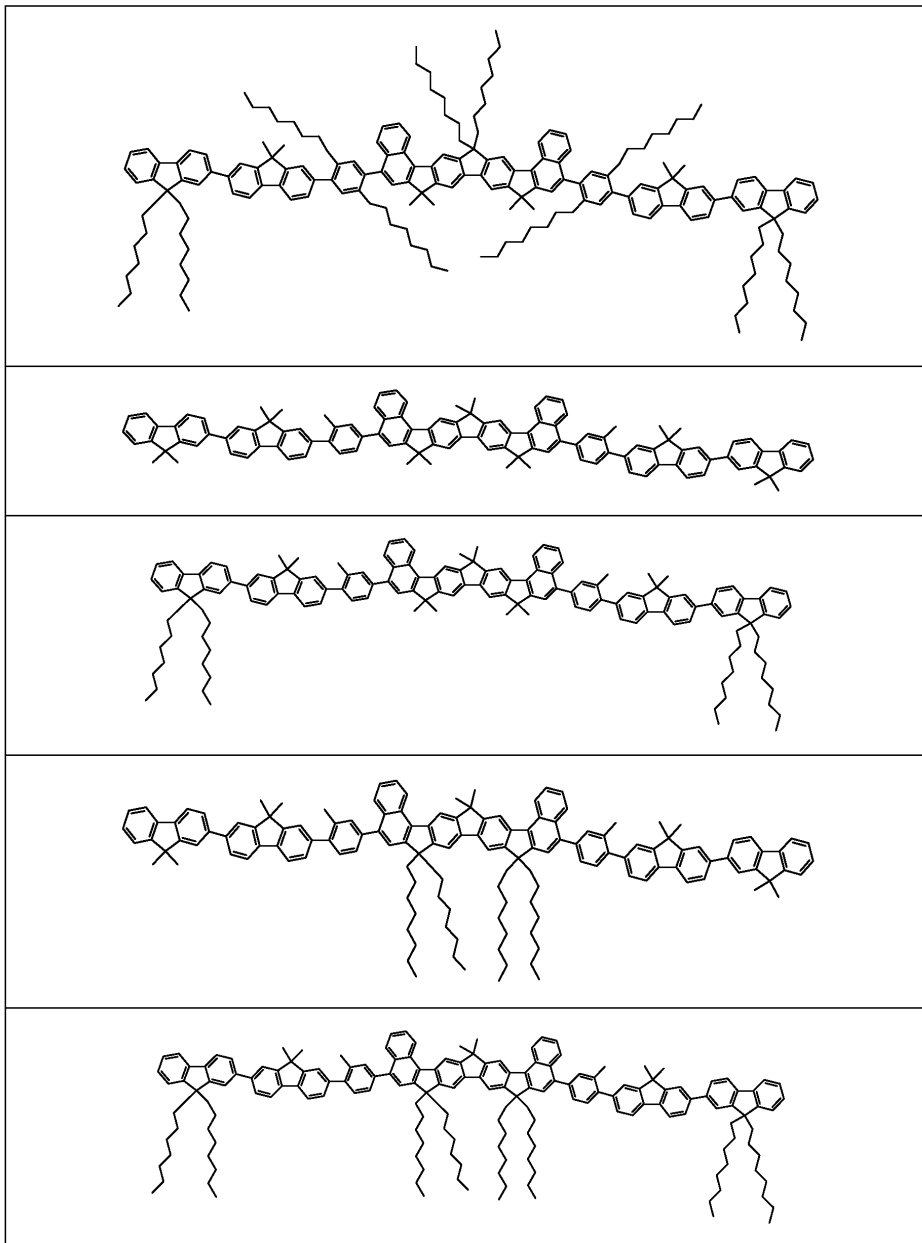
[0145]



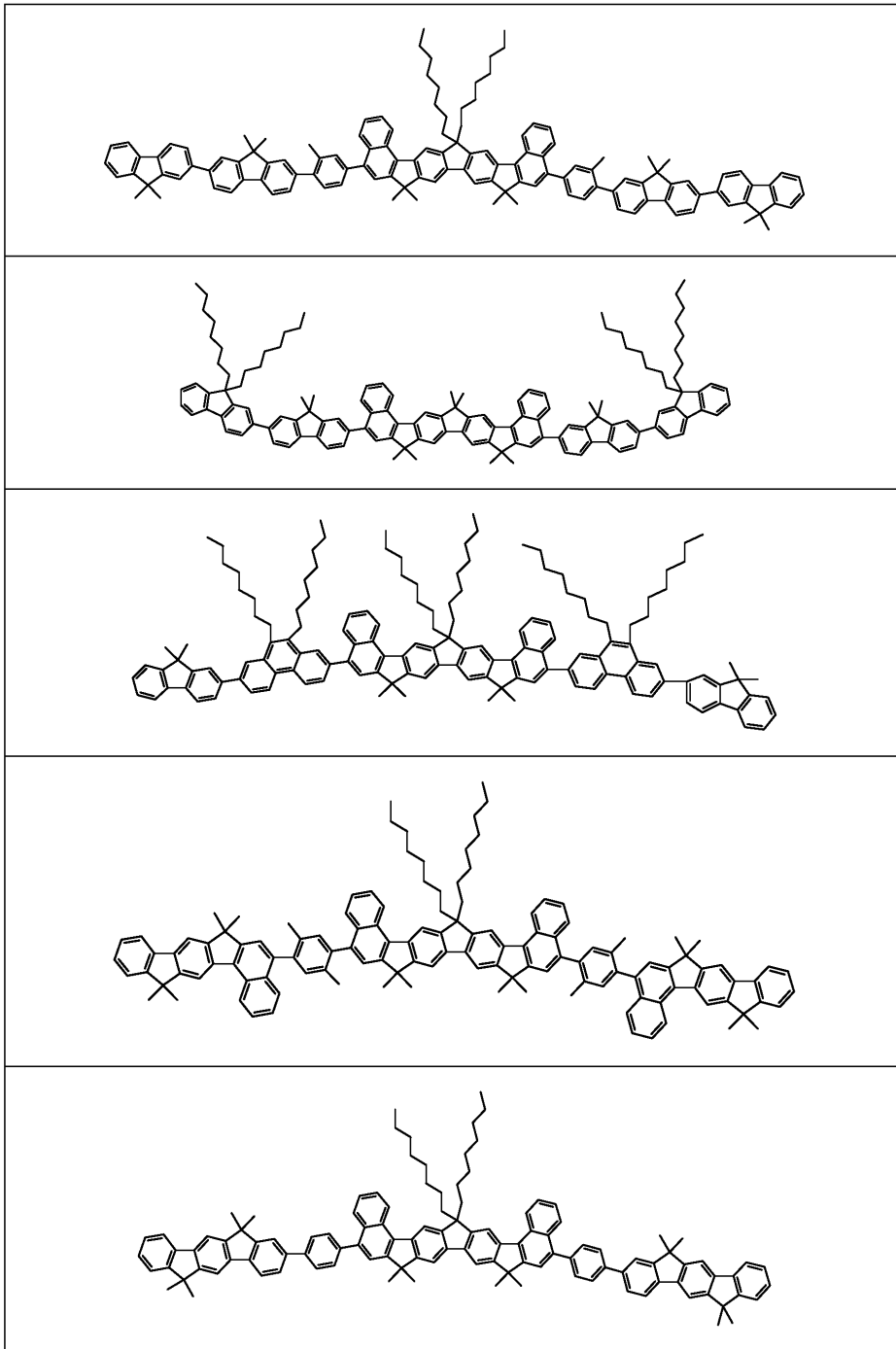
[0146]



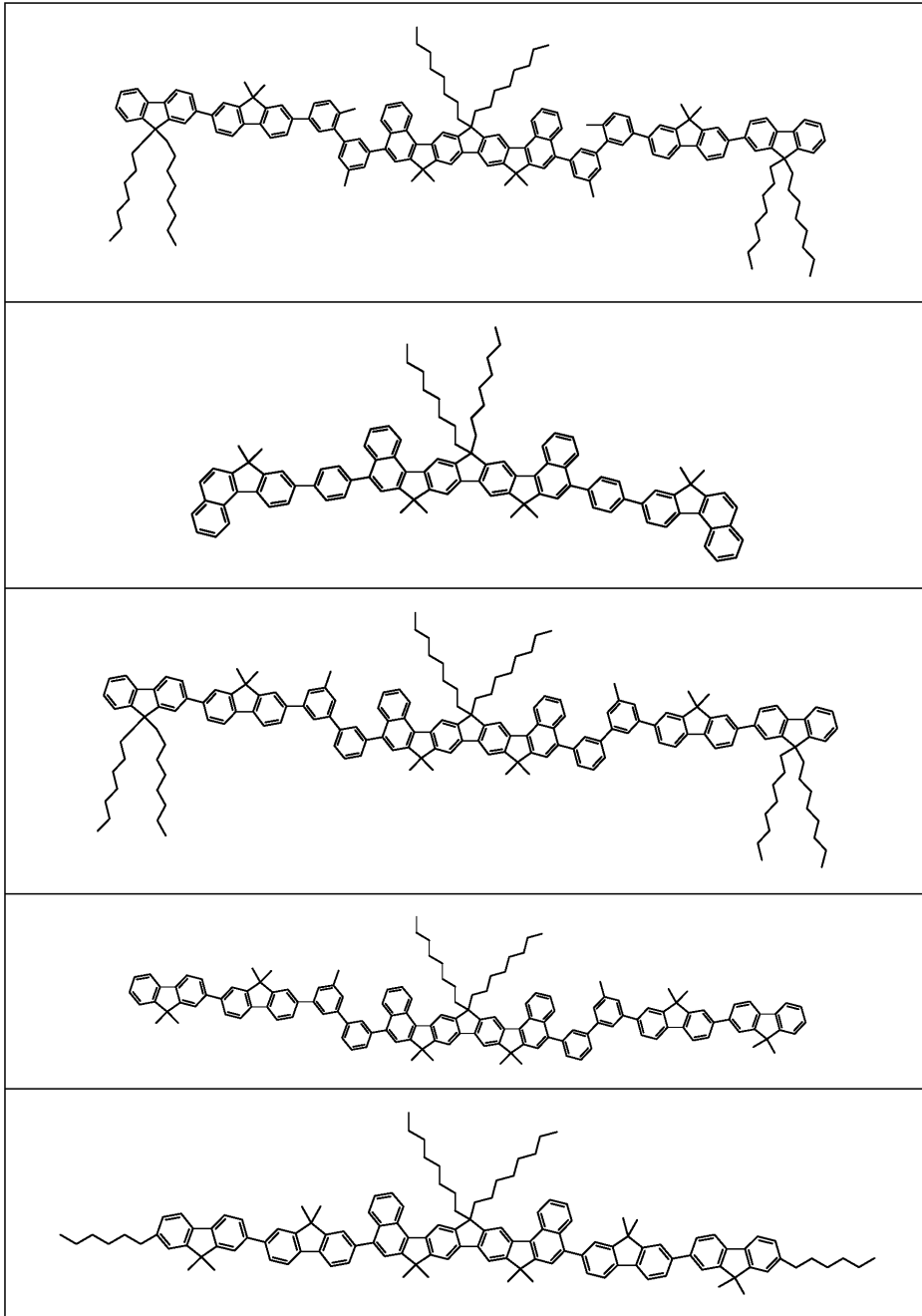
[0147]



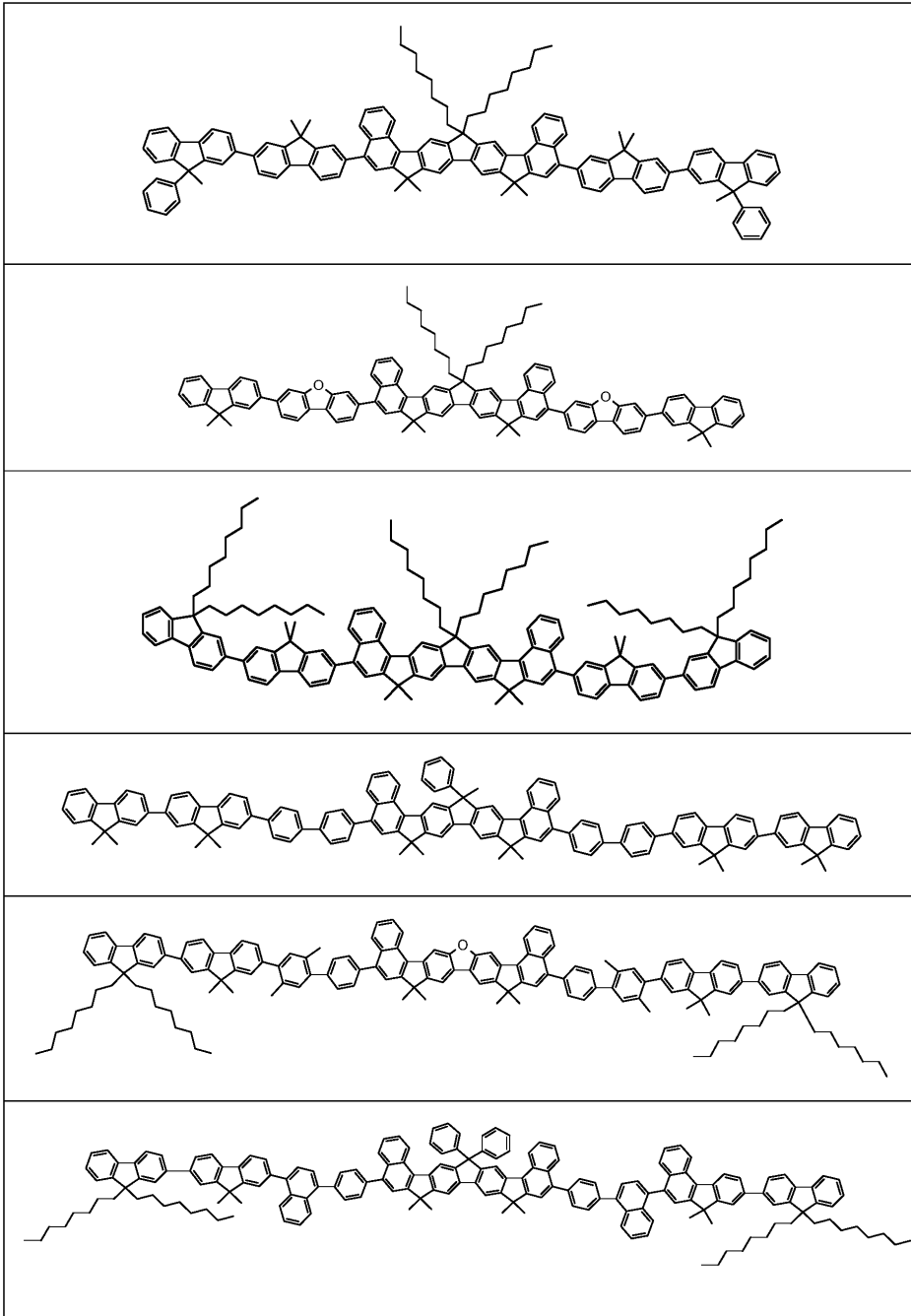
[0148]



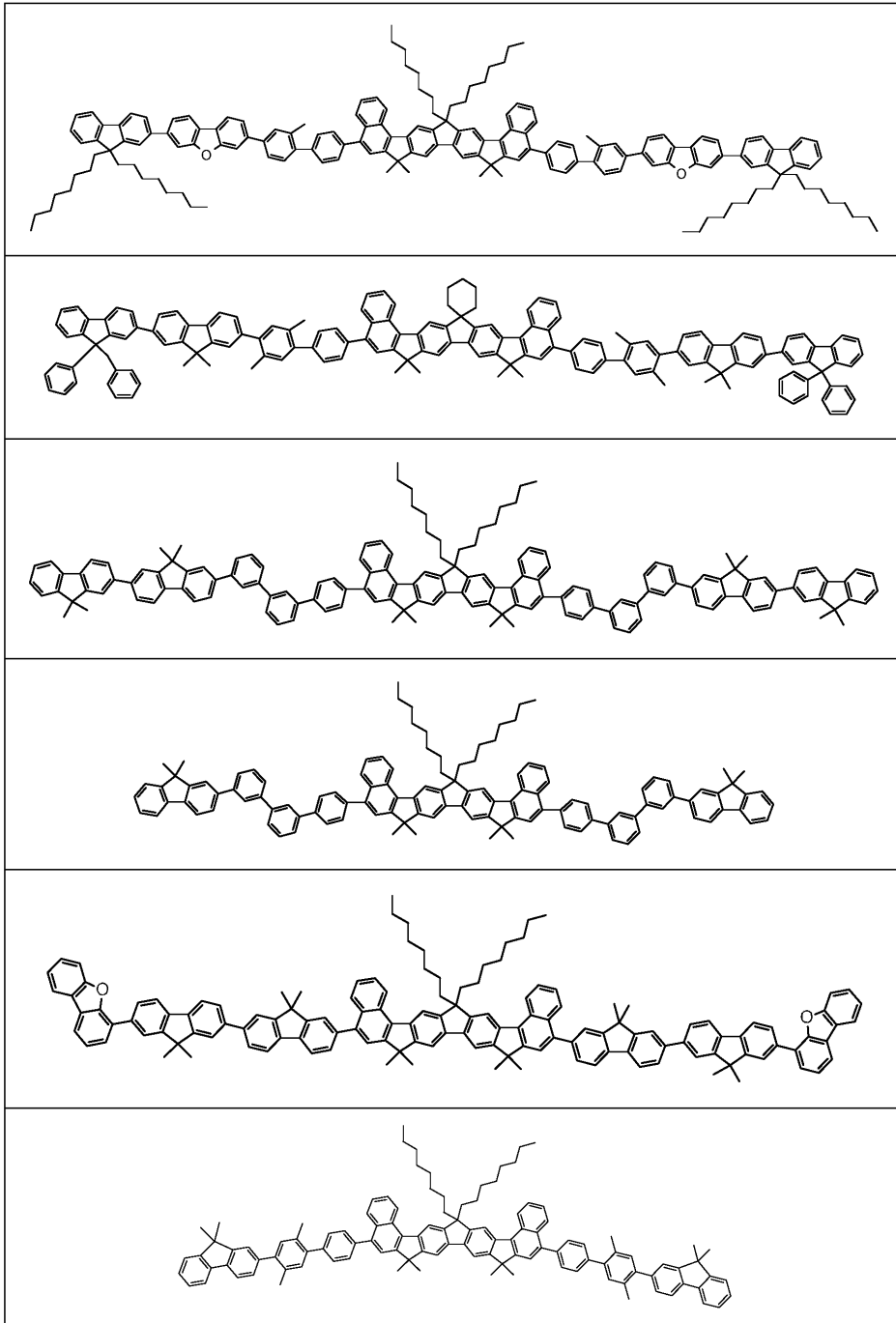
[0149]



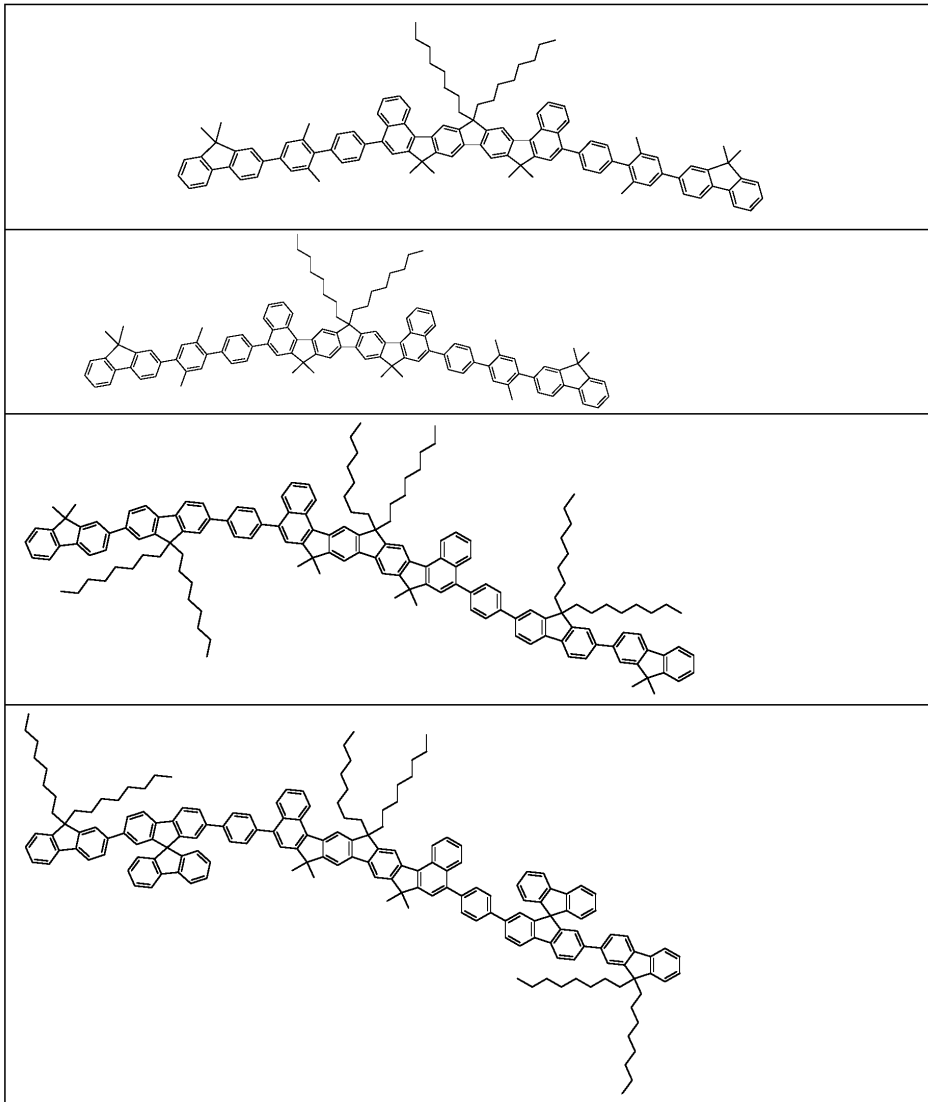
[0150]



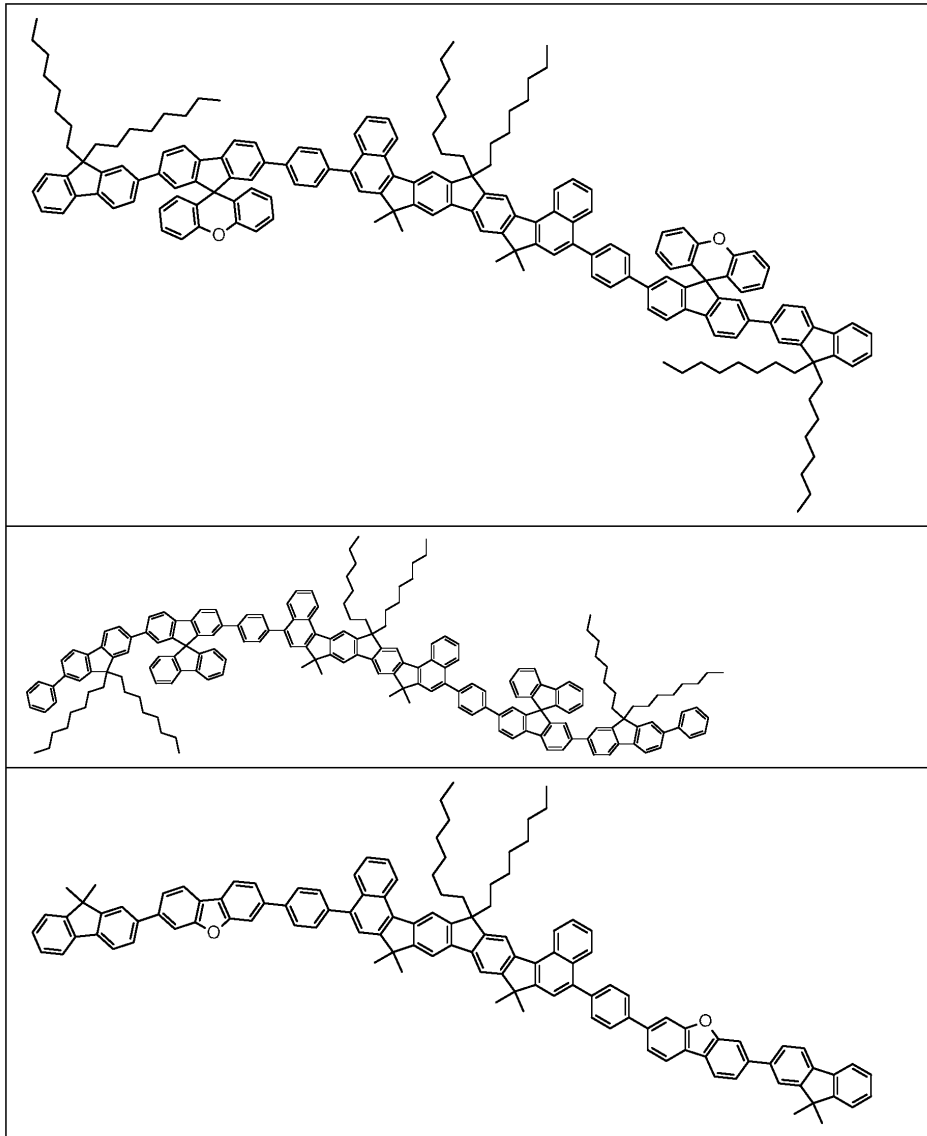
[0151]



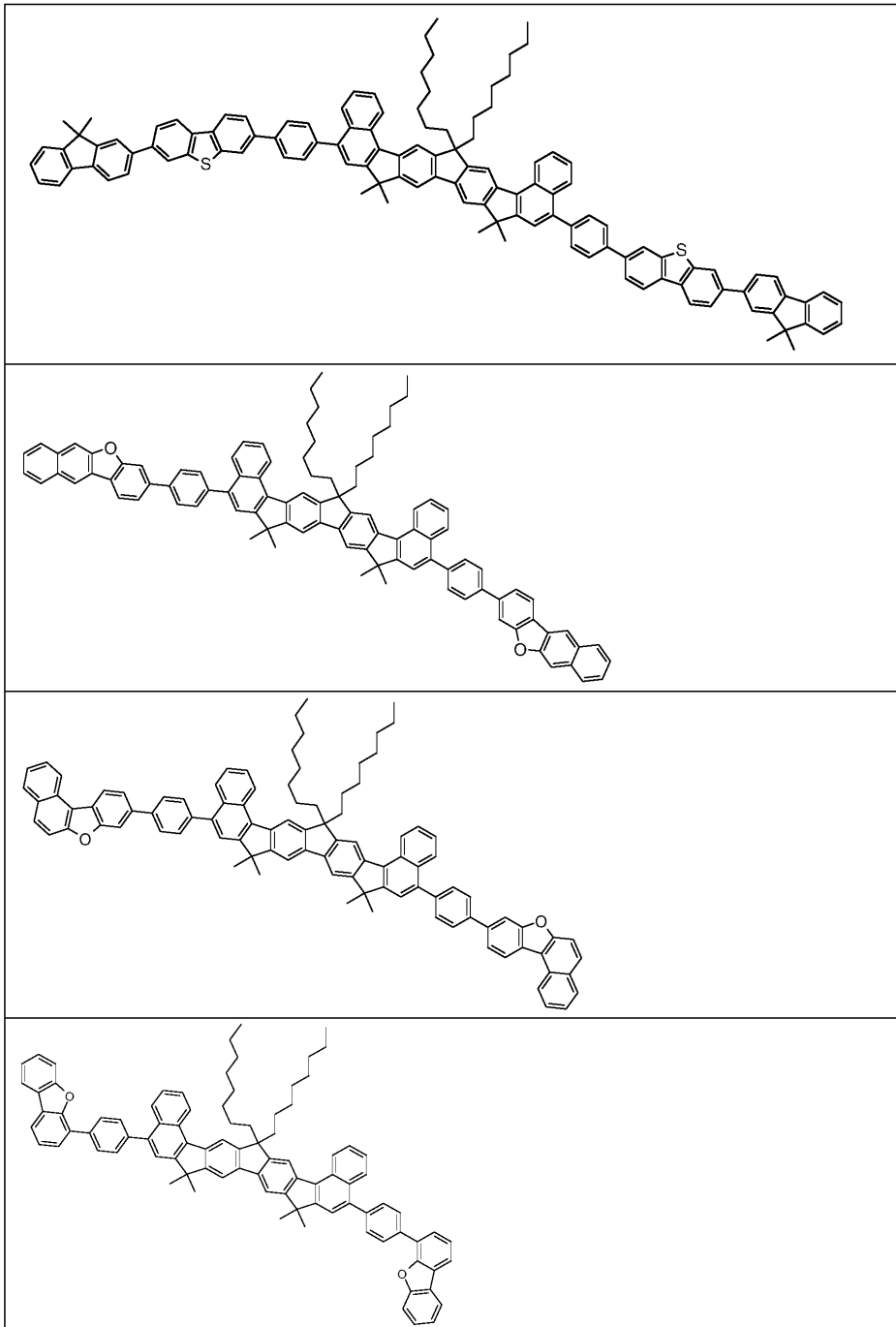
[0152]



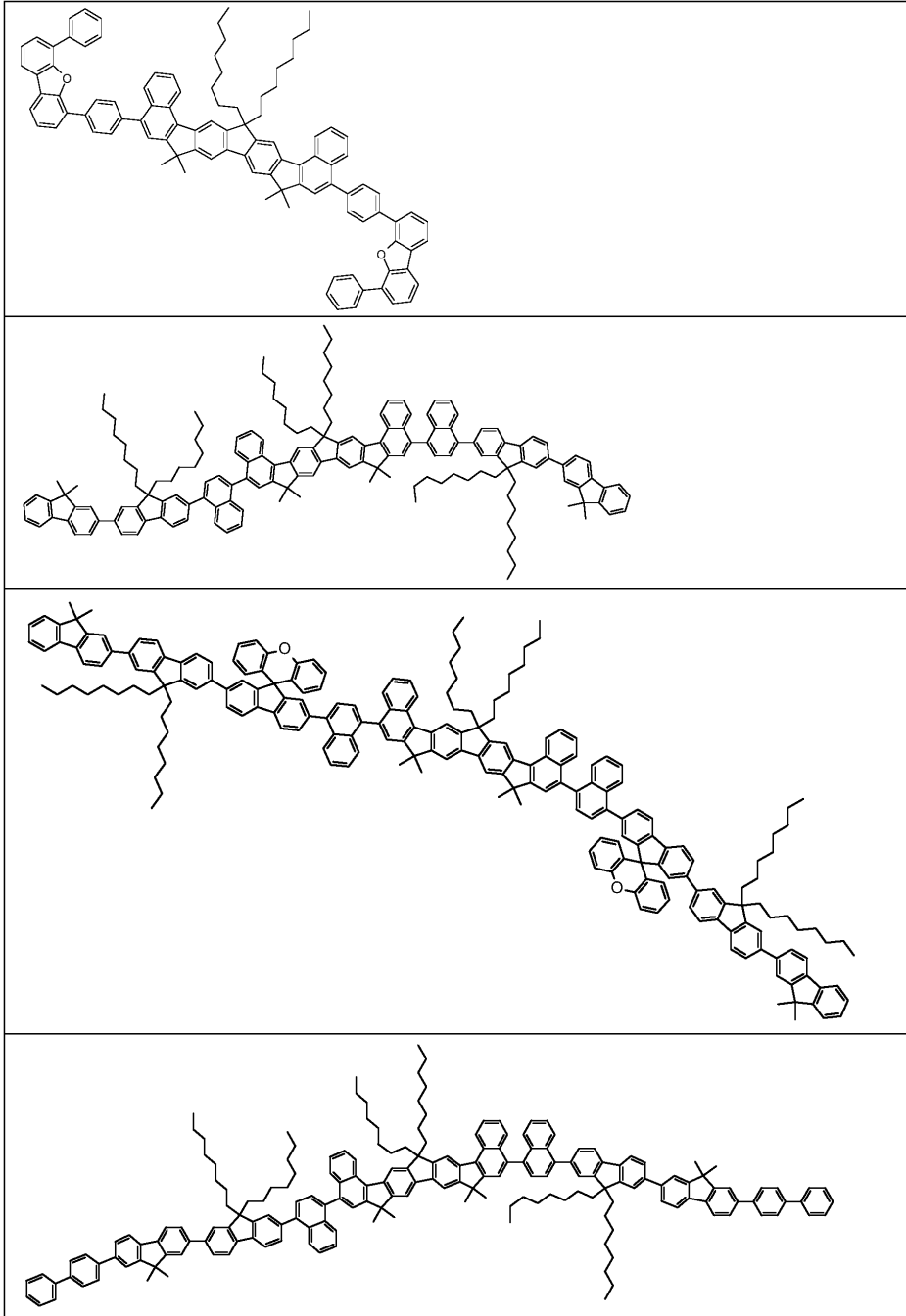
[0153]



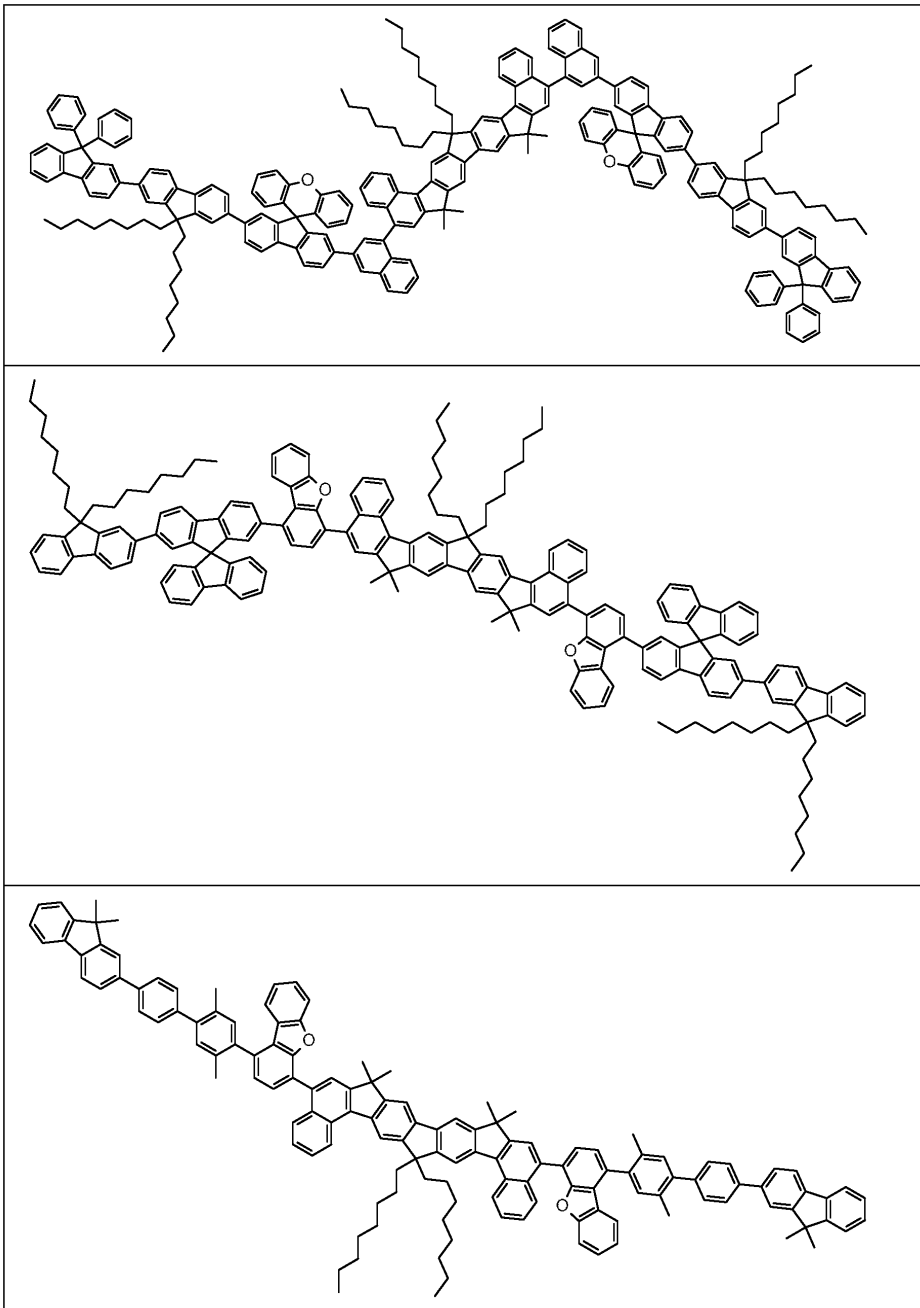
[0154]



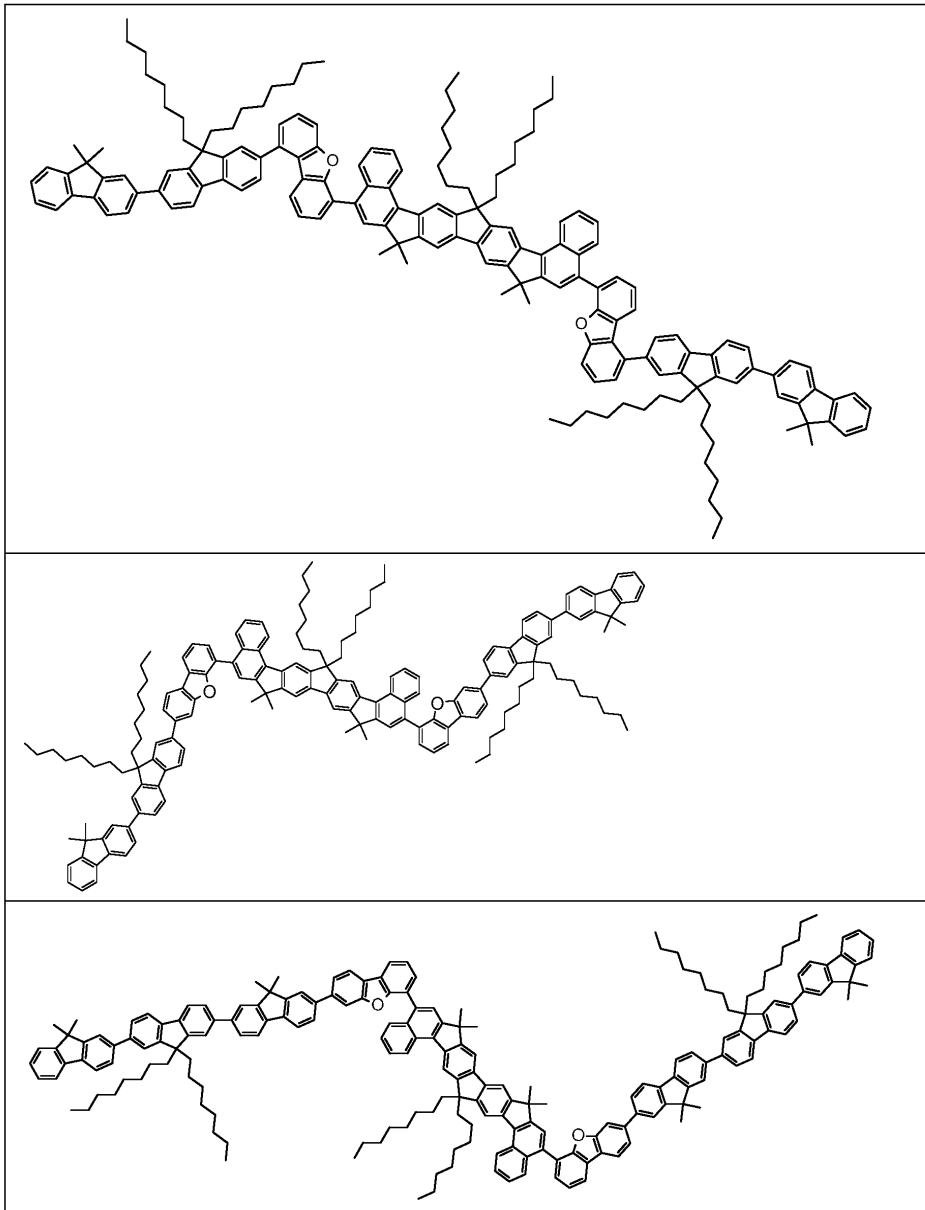
[0155]



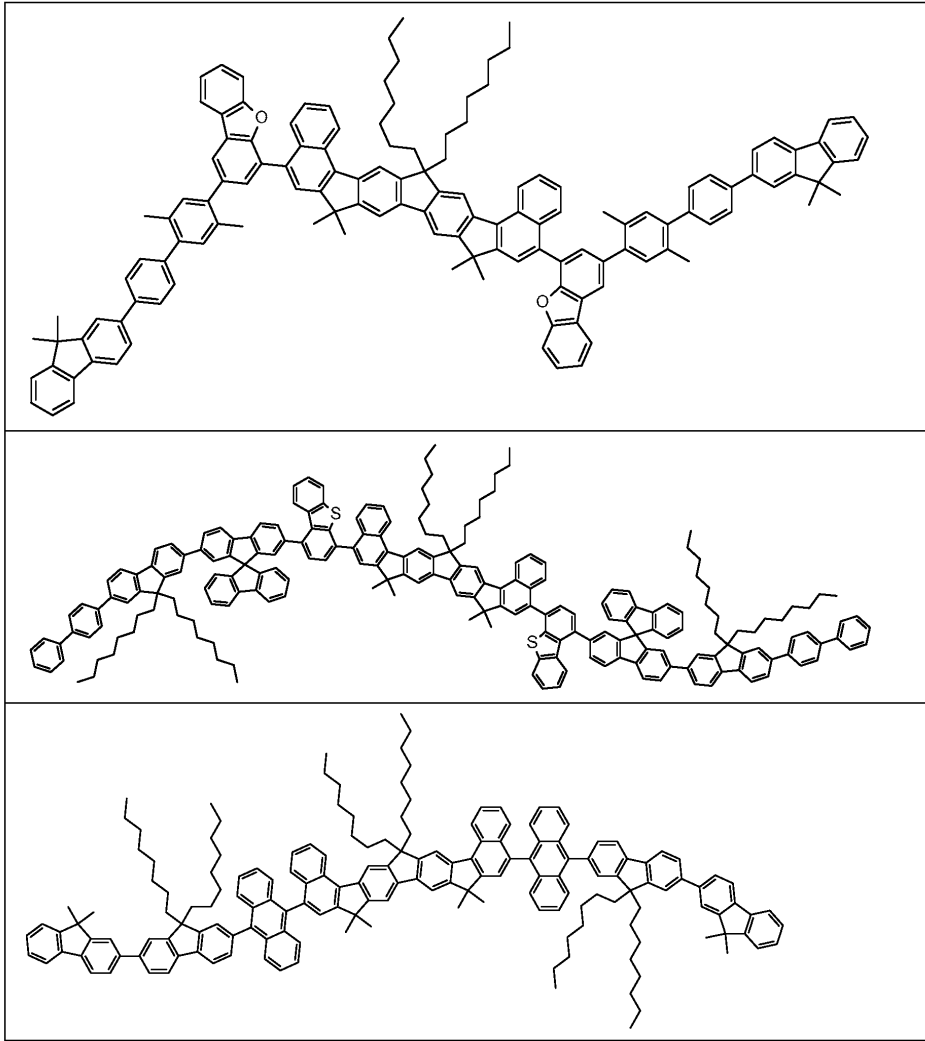
[0156]



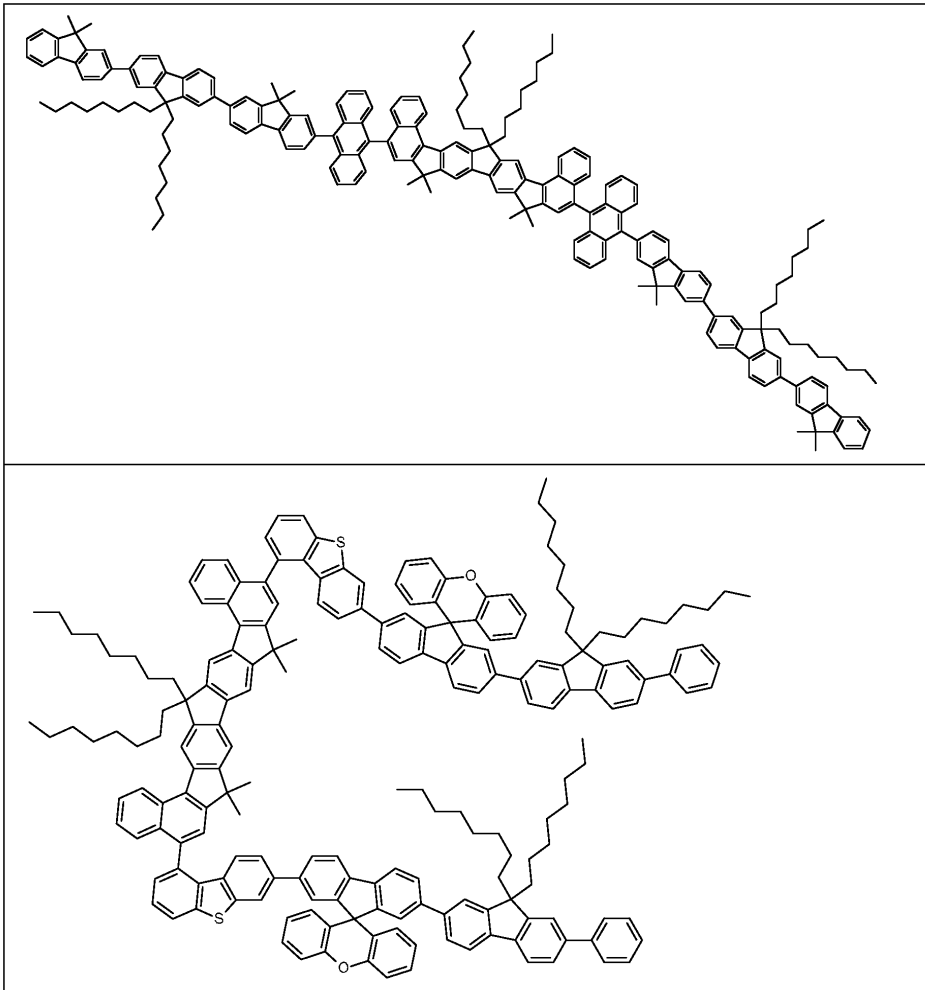
[0157]



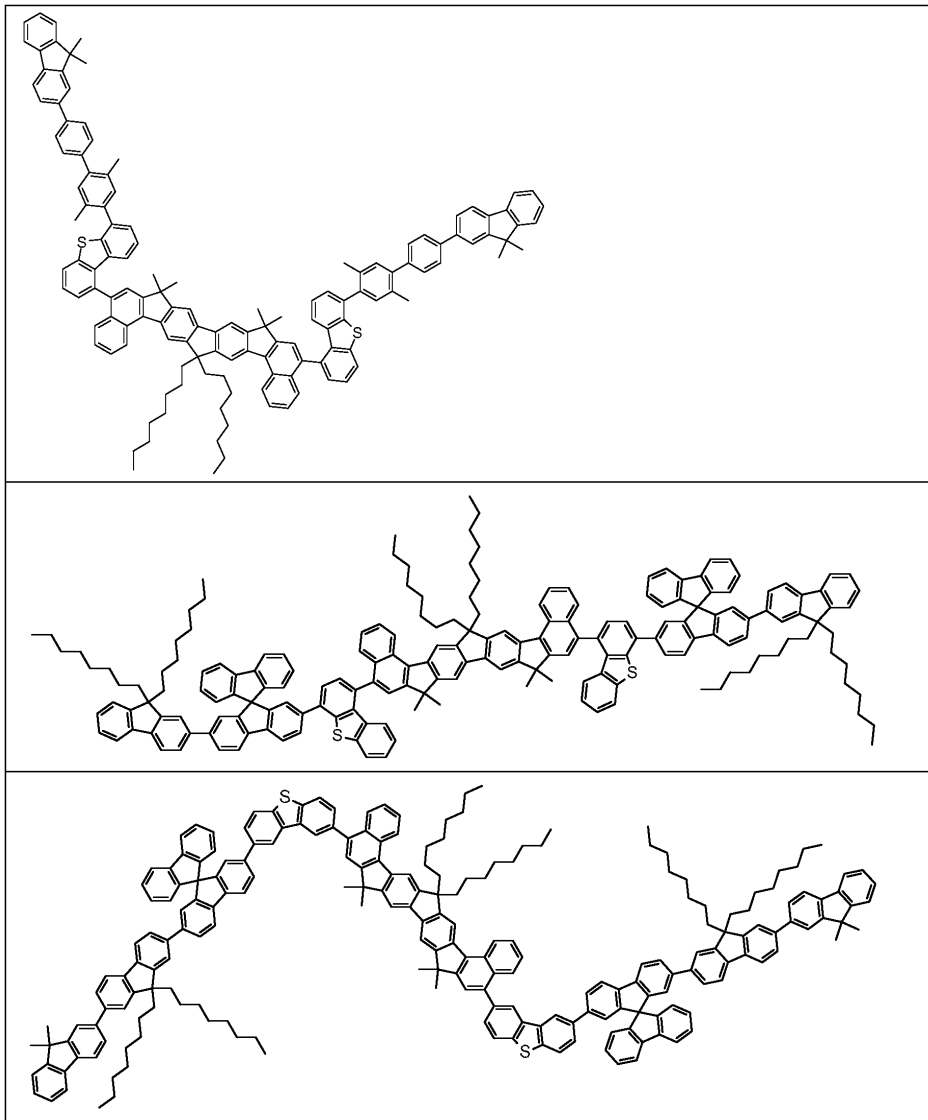
[0158]



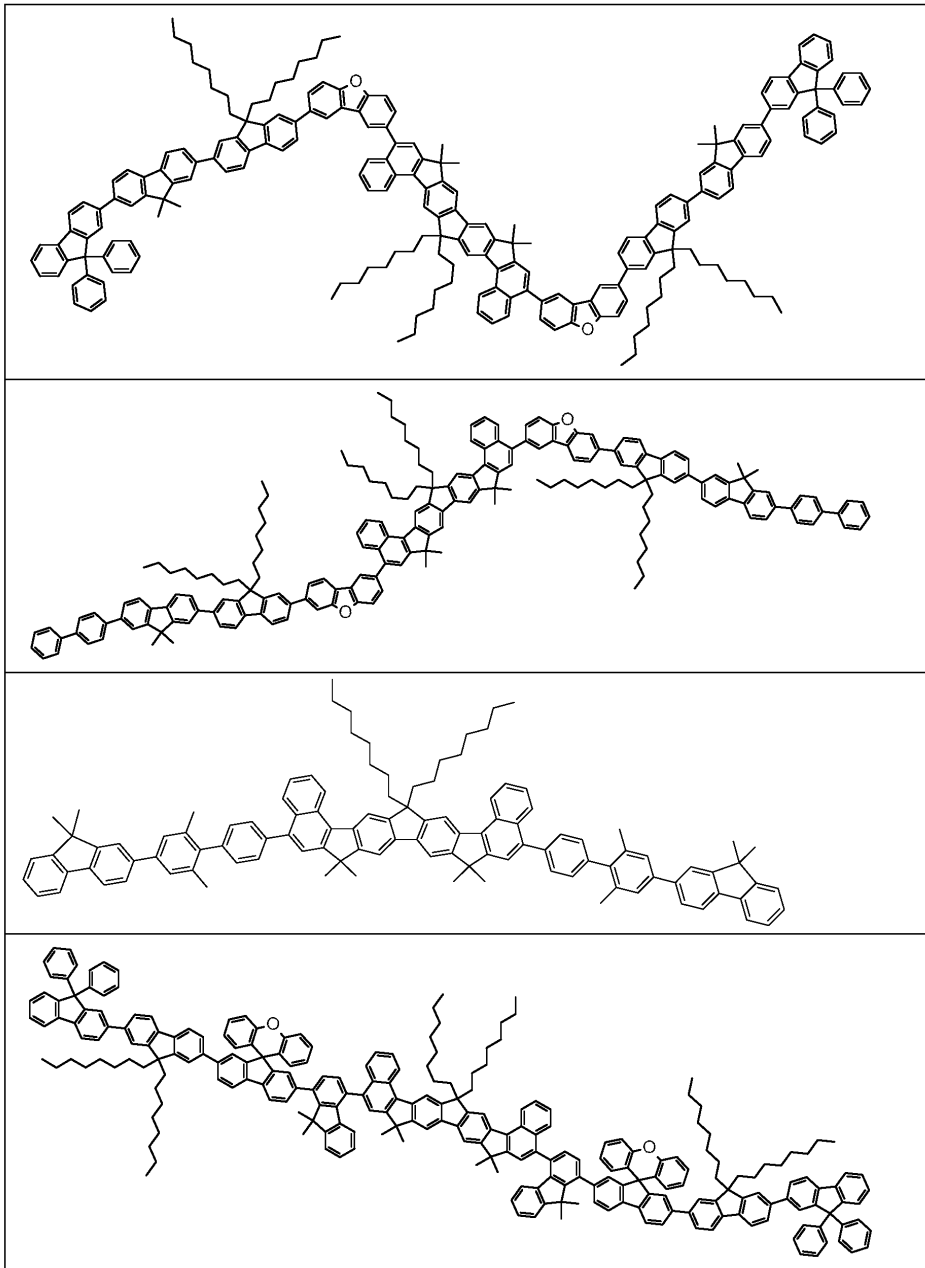
[0159]



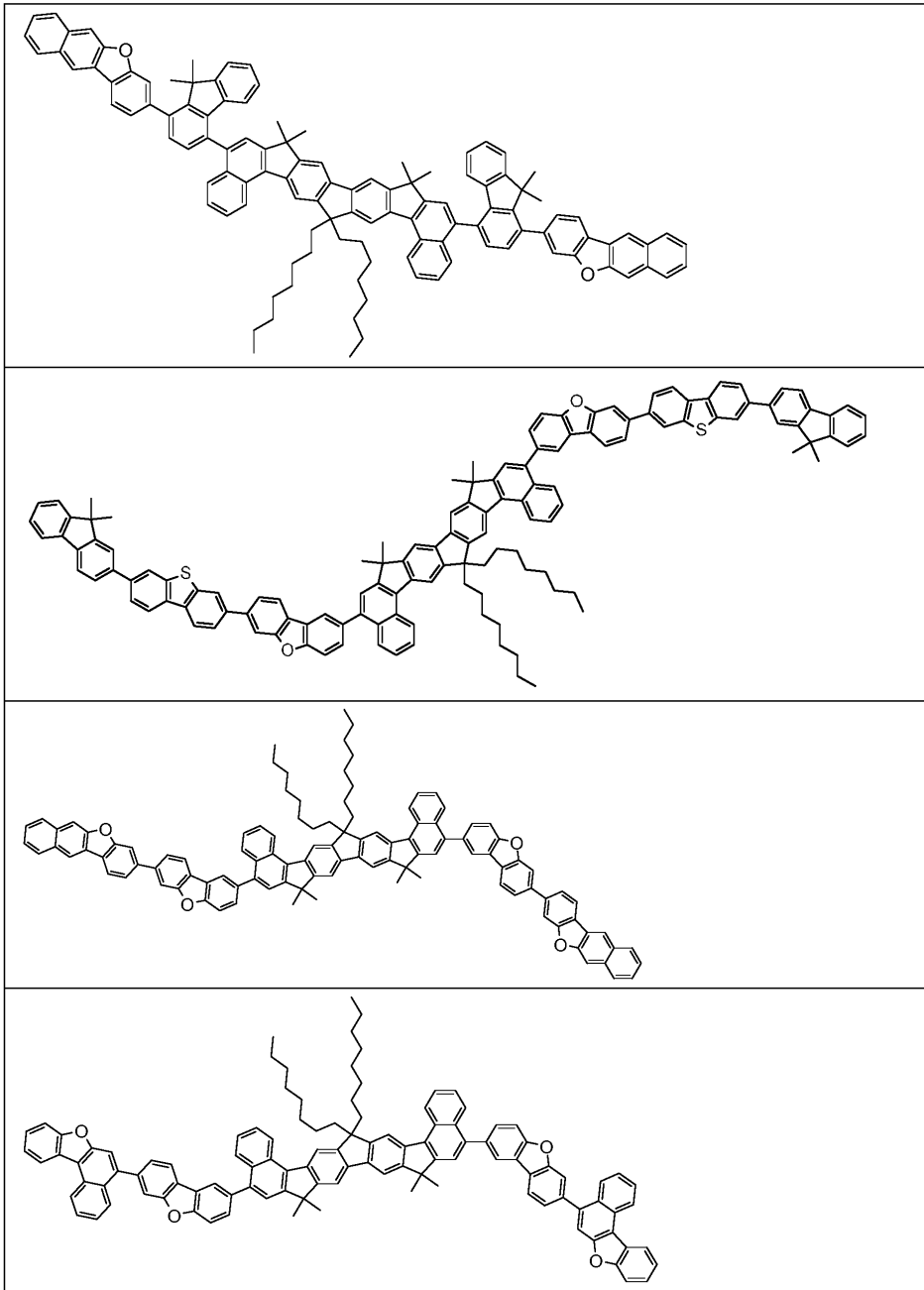
[0160]



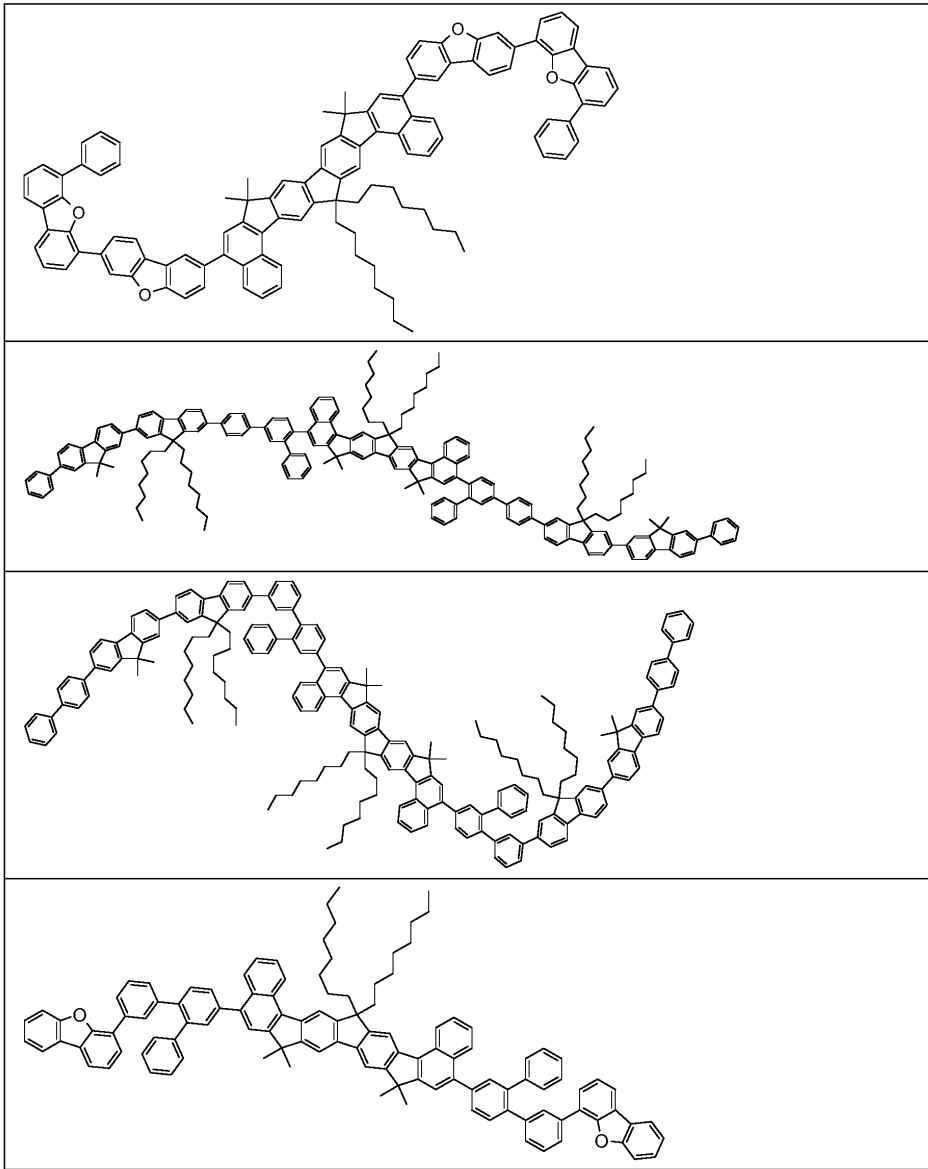
[0161]



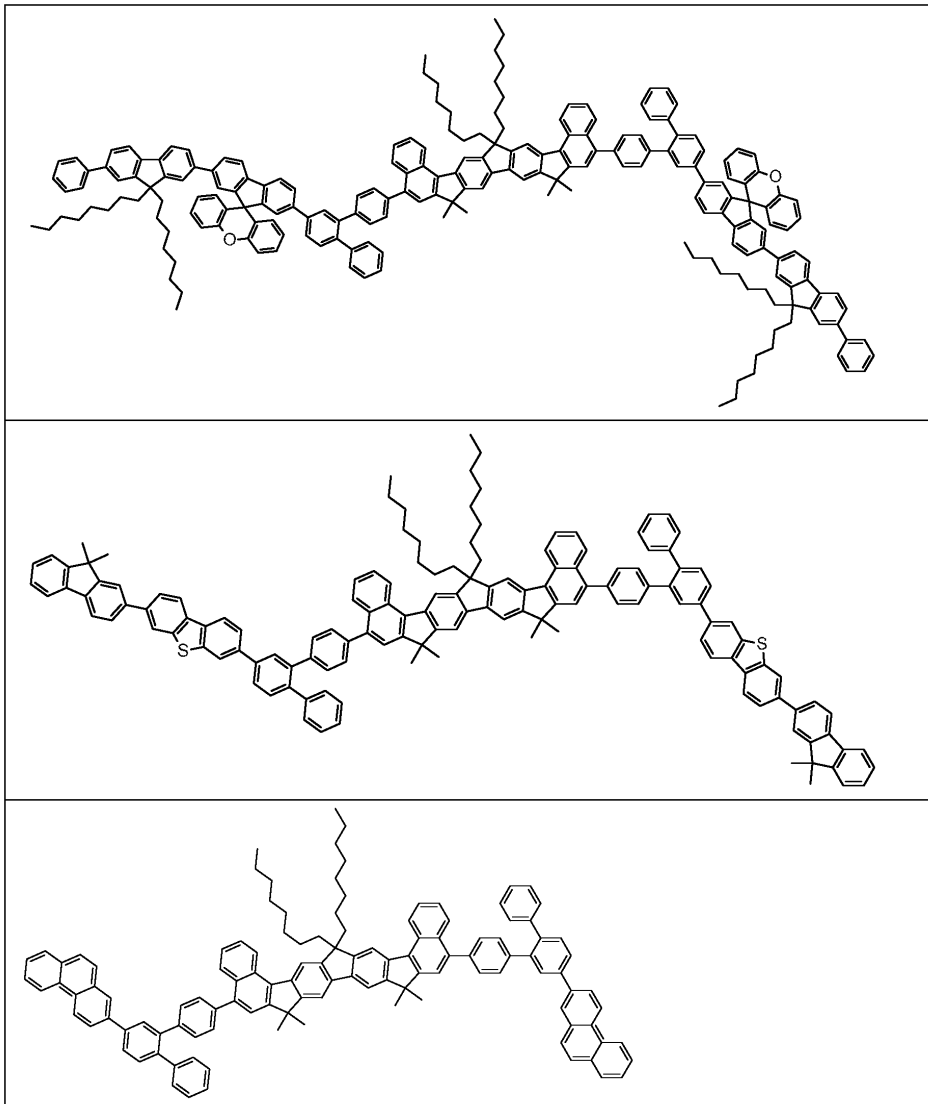
[0162]



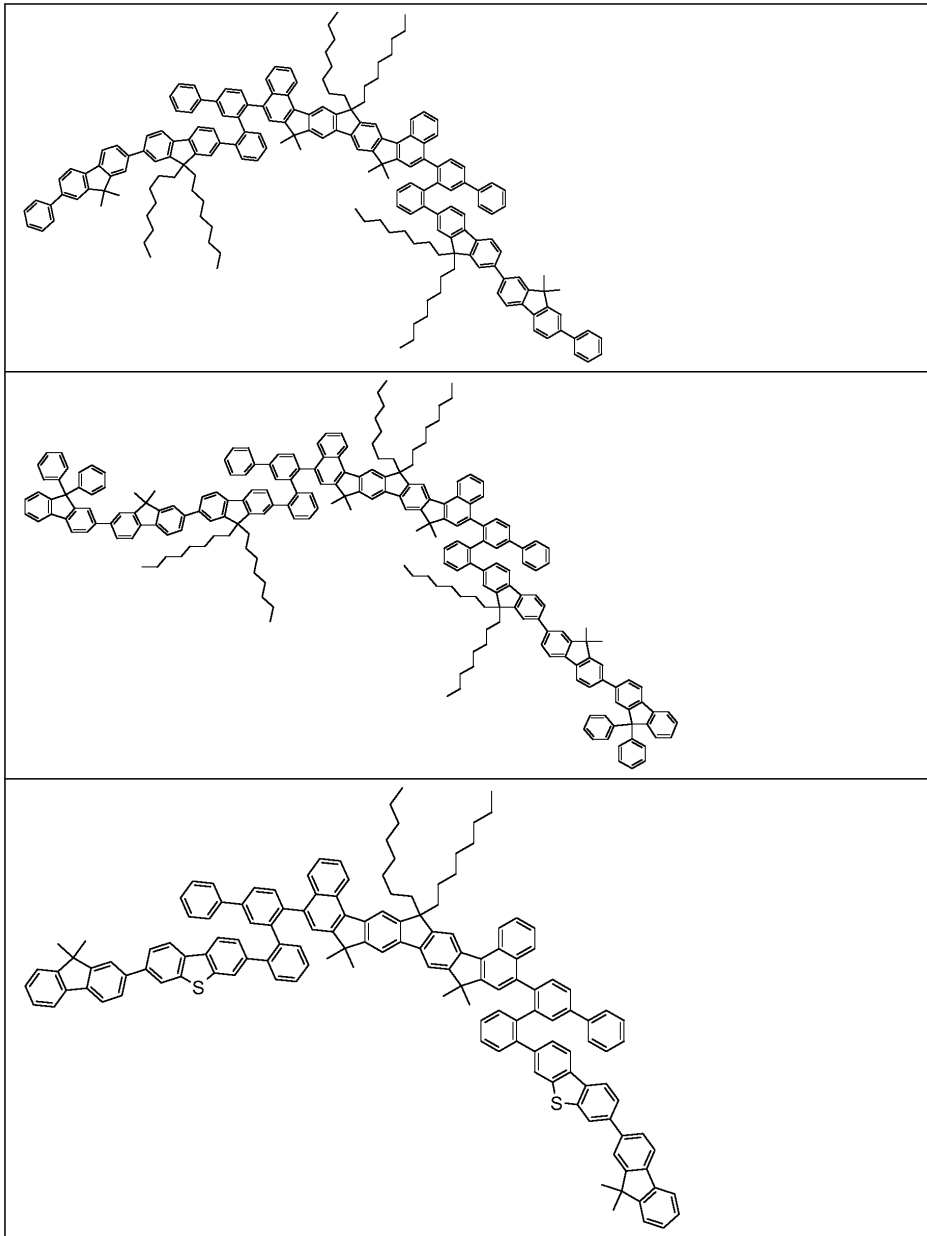
[0163]



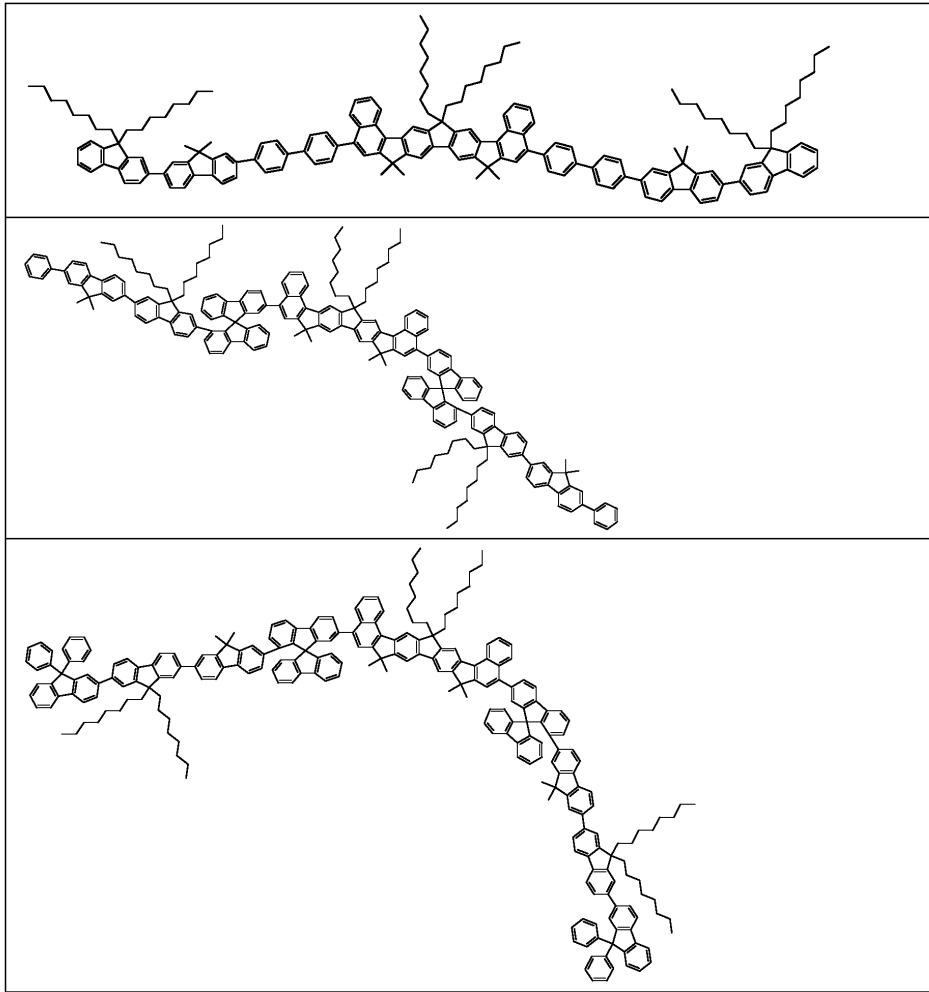
[0164]



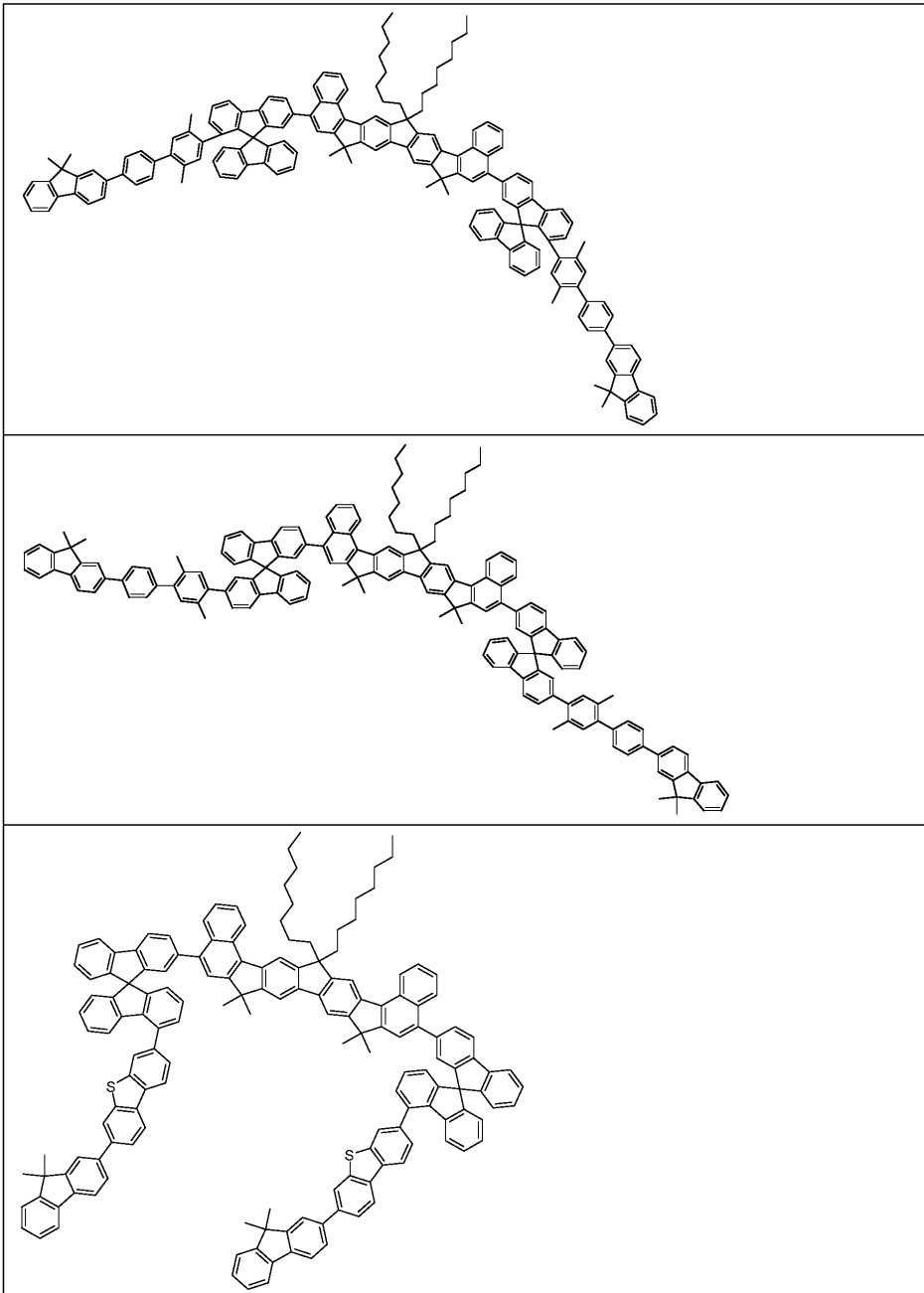
[0165]



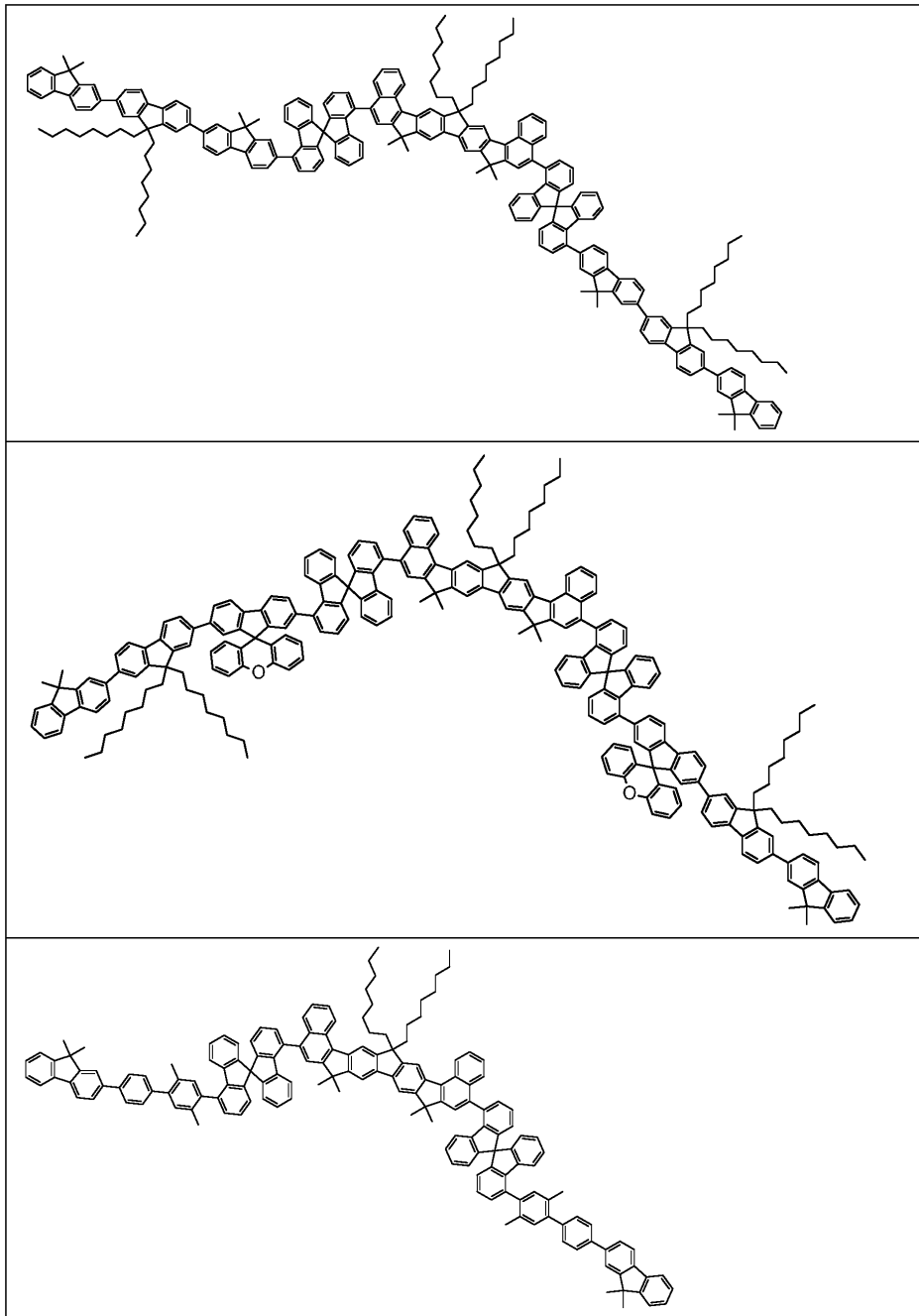
[0166]



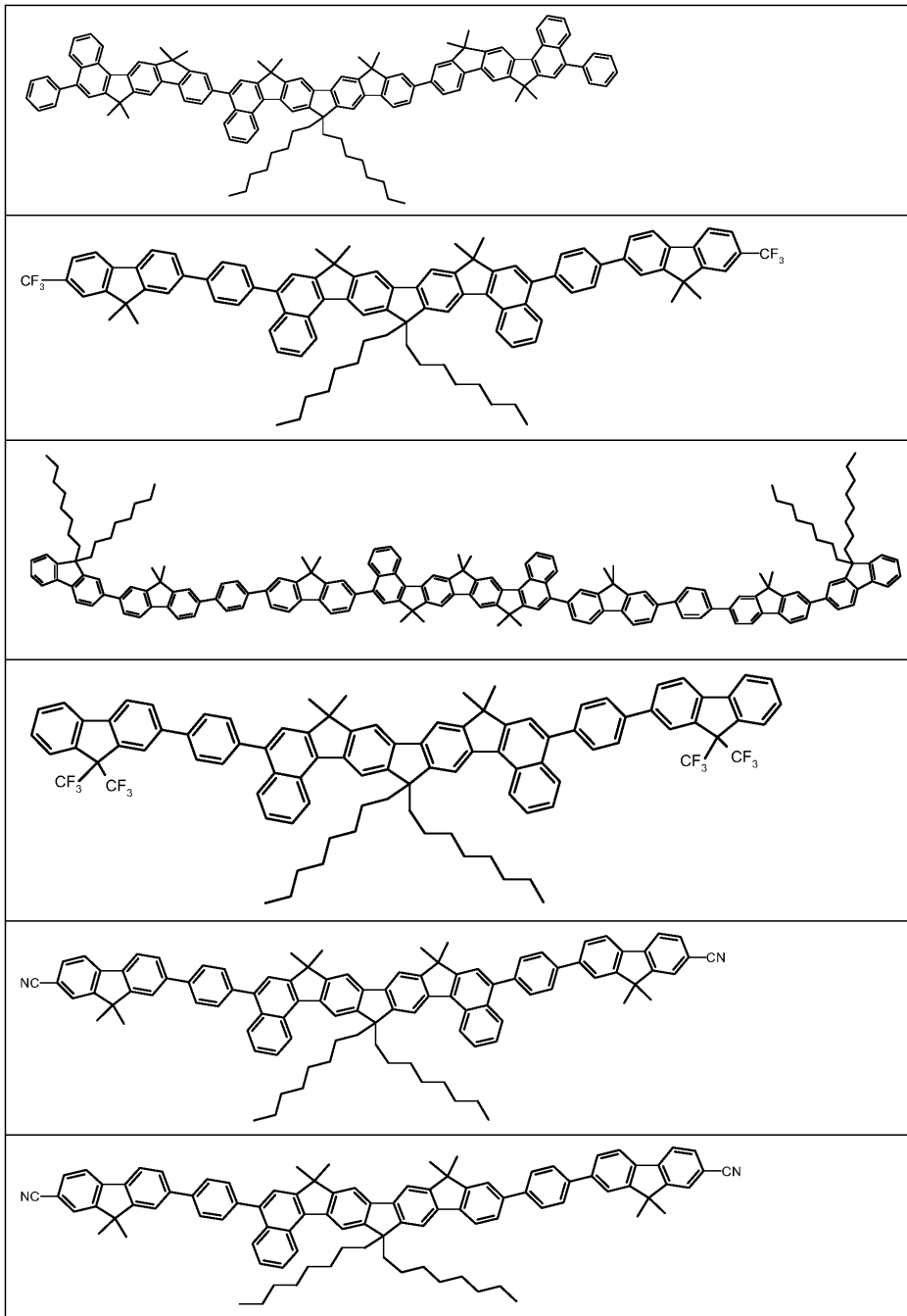
[0167]



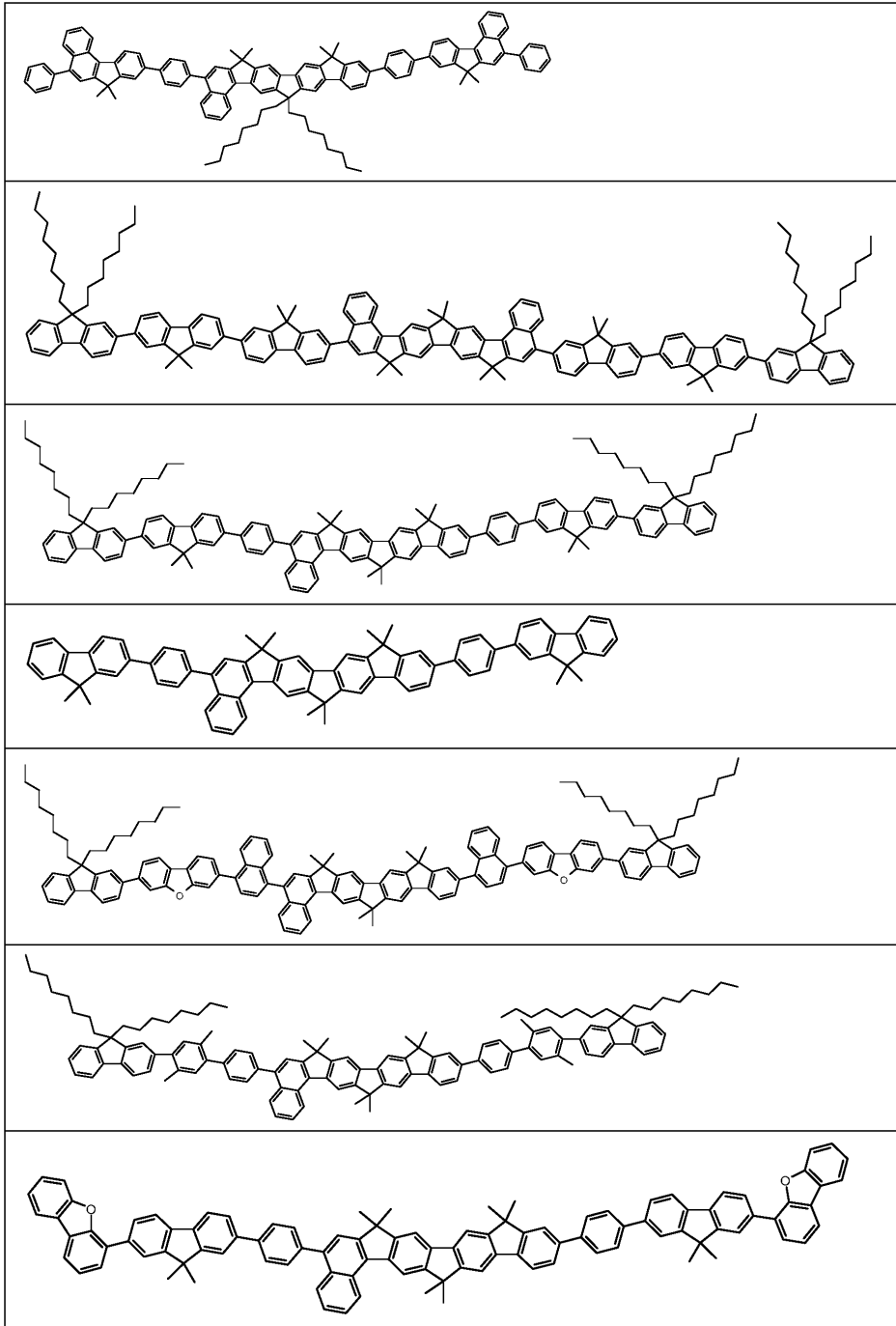
[0168]



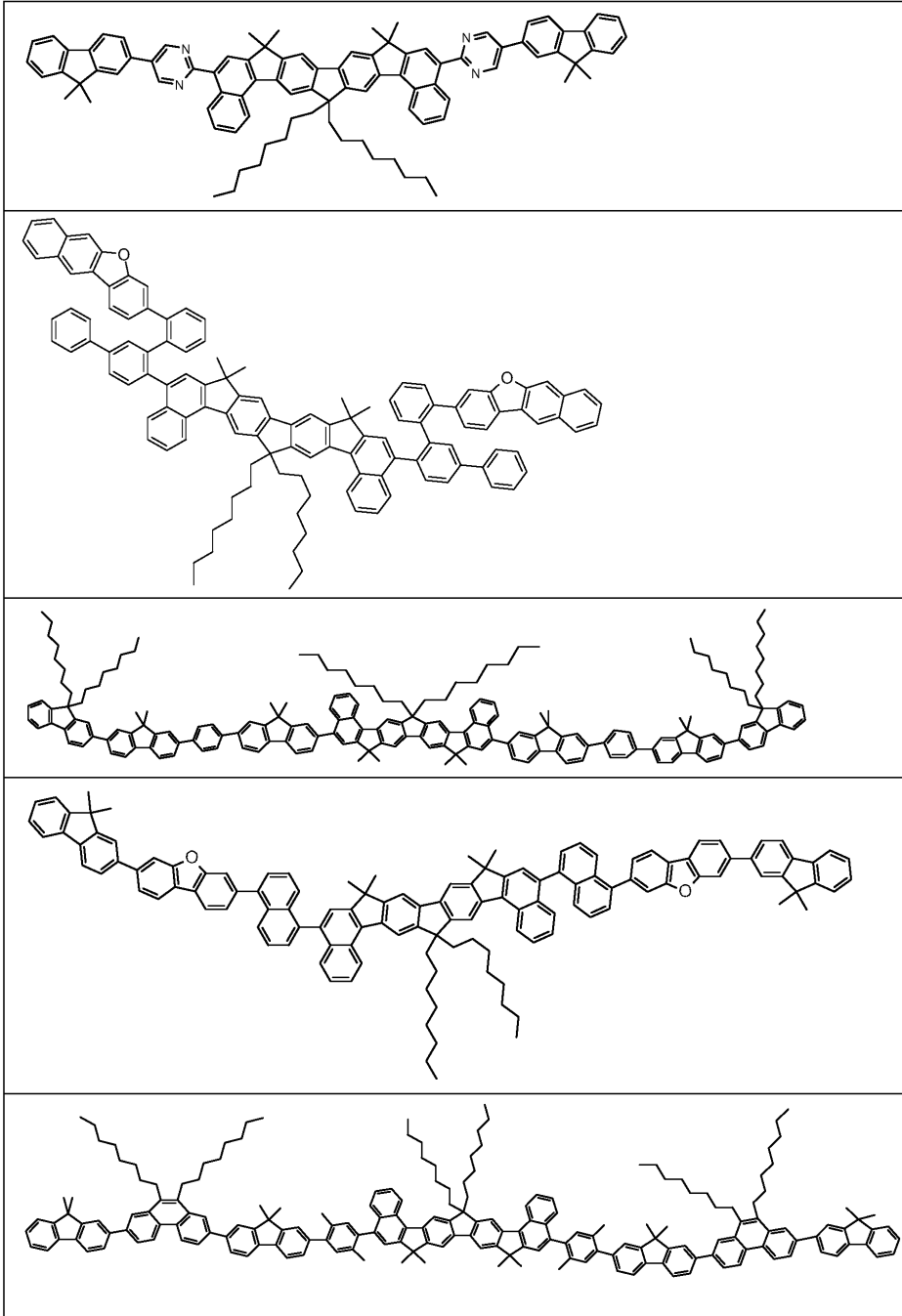
[0169]



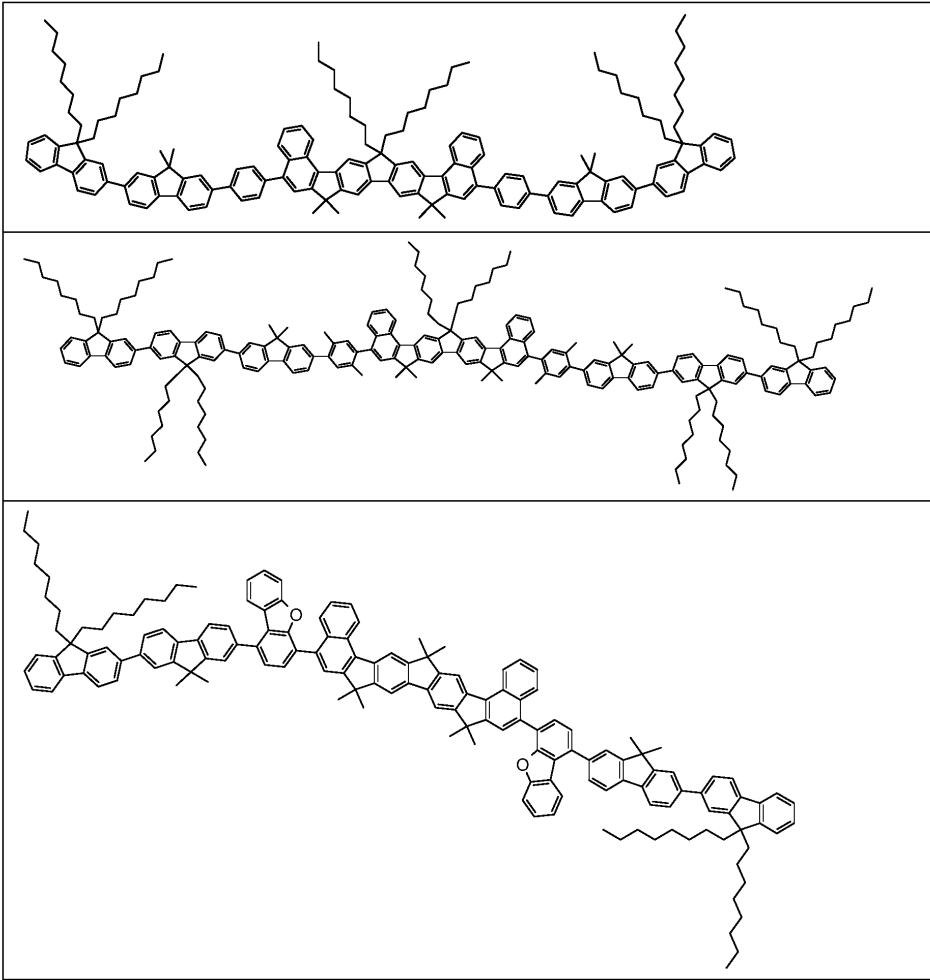
[0170]



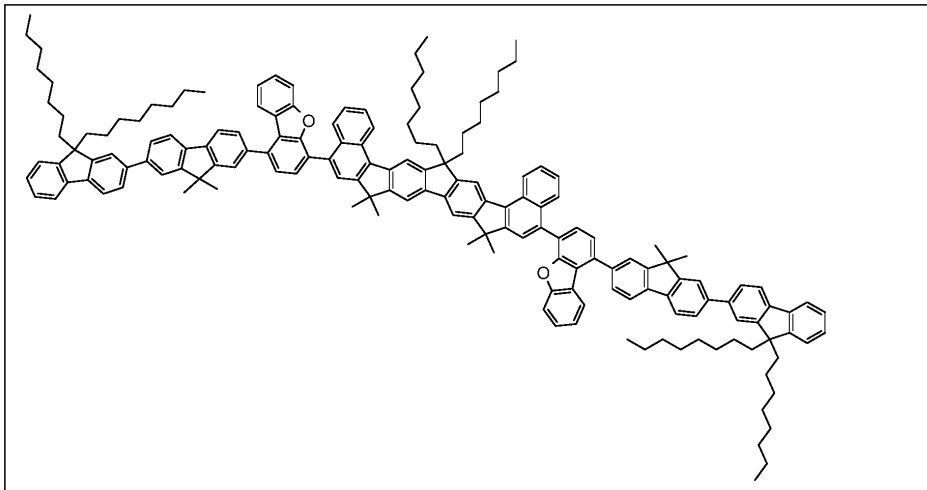
[0171]



[0172]



[0173]

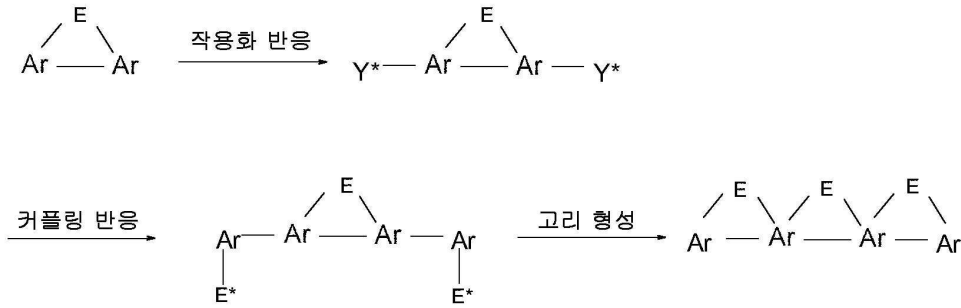


[0174]

[0175] 본 발명에 따른 화합물은 예를 들어, 하기 반응 도식에 따라서 제조될 수 있다:

[0176] 1) 도식 1 또는 도식 2 에 따른 제 1 단계

[0177] 도식 1



Ar: 방향족 또는 헤테로방향족기

E: 브릿지연결기

E*: 브릿지연결기의 전구체

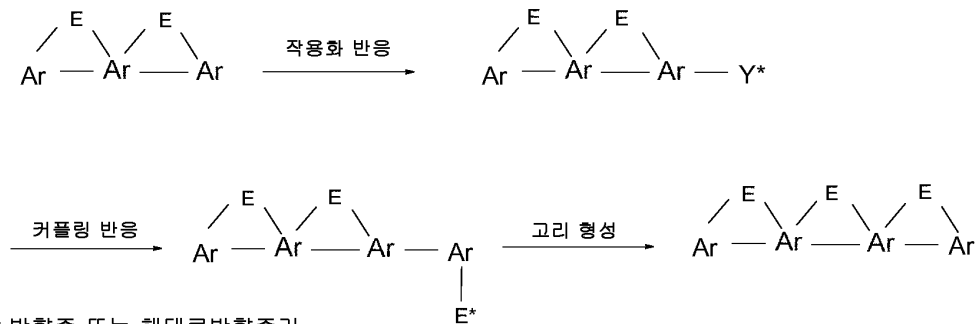
Y*: 반응성 기 예컨대 Cl, Br, I

[0178]

[0179] 반응성 기는, 예를 들어 브롬화에 의해, 또는 브롬화 및 후속적 붕소화에 의해, 많은 경우 시판되는 출발 화합물에 도입된다. 이후, 2 개의 다른 방향족기는 이중 커플링 반응, 예를 들어 스즈키 (Suzuki) 커플링 반응을 통해 도입된다. 이러한 다른 방향족기는, 브릿지연결기 (bridging group) E 를 포함하는 고리를 형성할 수 있는 작용기 E* 를 함유한다.

[0180] 대안적으로, 도식 2 에서 나타낸 바와 같이, 2 개의 브릿지연결기 E 를 이미 함유하는 화합물로부터 출발할 수 있다. 이러한 화합물의 제조 방법은 예를 들어 WO 2008/006449 로부터 당업자에게 공지되어 있다. 후속 단계는 도식 1 에서와 동일하다.

[0181] 도식 2



Ar: 방향족 또는 헤테로방향족기

E: 브릿지연결기

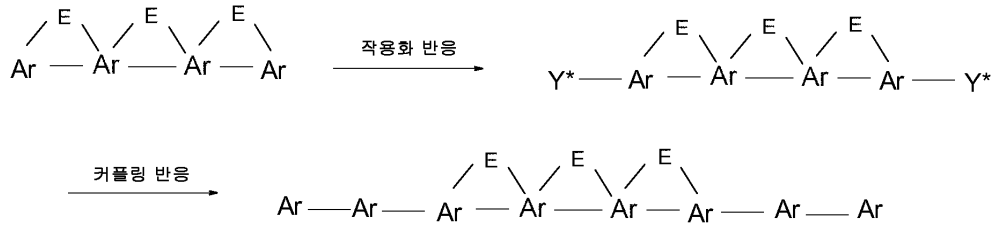
E*: 브릿지연결기의 전구체

Y*: 반응성 기 예컨대 Cl, Br, I

[0182]

[0183] 2) 도식 3 에 따른 제 2 단계

[0184] 도식 3



Ar: 방향족 또는 헤테로방향족기

E: 브릿지연결기

E*: 브릿지연결기의 전구체

Y*: 반응성 기 예컨대 Cl, Br, I

[0185]

[0186] 단계 1 에서 수득한 화합물은 더 관능화되어 (브롬화를 통한 또는 브롬화 및 후속적 붕소화를 통한 반응기의 도입), 이중 커플링 반응, 예를 들어 스즈키 커플링 반응을 통해 2 개의 다른 방향족 기가 도입된다.

[0187] 따라서 본 출원은 하기를 특징으로 하는 식 1 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0188] a) 바람직하게는 전이 금속-촉매화된 커플링 반응, 보다 바람직하게는 스즈키 커플링 반응을 통해 적어도 하나의 커플링 반응이 발생함;

[0189] b) 고리 형성 반응이 발생함;

[0190] c) 바람직하게는 전이 금속-촉매화된 커플링 반응, 보다 바람직하게는 스즈키 커플링 반응을 통해 적어도 둘의 추가 커플링 반응이 발생함.

[0191] 상기 기재한 본 발명에 따른 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 치환되는 화합물은 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위해 단량체로서 사용될 수 있다. 적합한 반응성 이탈기는 예를 들어, 브롬, 요오드, 염소, 보론산, 보론산 에스테르, 아민, 알케닐 또는 알킬닐기 (말단 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 가짐), 옥시란, 옥세탄, 부가환화 (cycloaddition), 예를 들어 1,3-이극성 부가환화를 거치는 기, 예컨대 디엔 또는 아지드, 카르복실산 유도체, 알코올 및 실란이다.

[0192] 따라서 본 발명은 또한 하나 이상의 식 (1) 의 화합물을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것이며, 여기서 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들)은 R¹ 에 의해 치환되는 식 (1) 에서의 임의의 원하는 위치에서 국부화될 수 있다. 식 (1) 의 화합물의 연결에 따라, 화합물은 올리고머 또는 중합체의 측쇄의 구성성분 또는 주쇄의 구성성분이다. 본 발명의 의미에 있어서 올리고머는 적어도 3 개의 단량체 단위로 부터 구축되는 화합물을 의미한다. 본 발명의 의미에 있어서 중합체는 적어도 10 개의 단량체 단위로 부터 구축되는 화합물을 의미한다. 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 부분 공액 또는 비-공액될 수 있다. 본 발명에 따른 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 수상 (dendritic) 일 수 있다.

선형 방식으로 연결된 구조에서, 식 (1) 의 단위는 서로에게 직접 연결될 수 있거나 이가기를 통해, 예를 들어 치환 또는 비치환된 알킬렌기를 통해, 헤테로원자를 통해 또는 이가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 서로에게 연결될 수 있다. 분지형 또는 수상 구조에서, 예를 들어 식 (1) 의 셋 이상의 단위는 삼가 또는 다가기를 통해, 예를 들어 삼가 또는 다가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 연결되어, 분지형 또는 수상 올리고머 또는 중합체를 형성할 수 있다.

[0193] 식 (1) 의 화합물에 대해 상기 기재한 바와 같은 동일한 선호도가 올리고머, 덴드리머 및 중합체에서의 식 (1) 의 재발생 단위에 적용된다.

[0194] 올리고머 또는 중합체의 제조를 위해, 본 발명에 따른 단량체는 추가의 단량체와 공중합 또는 동중합된다. 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 스피로바이플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 06/061181 에 따름), 과라페닐렌 (예를 들어 WO 1992/18552 에

따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 04/070772 또는 WO 2004/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 2005/014689 또는 WO 2007/006383 에 따름), 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 (예를 들어 WO 2004/041901 또는 WO 2004/113412 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2005/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어 WO 2005/104264 또는 WO 2007/017066 에 따름) 또는 또한 복수의 이들 단위에서 선택된다. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 통상 또한 추가 단위, 예를 들어 방사 (형광 또는 인광) 단위, 예컨대 비닐트리아릴아민 (예를 들어 WO 2007/068325 에 따름) 또는 인광 금속 착물 (예를 들어 WO 2006/003000 에 따름), 및/또는 전하-수송 단위, 특히 트리아릴아민을 기반으로 하는 것들을 함유한다.

[0195] 본 발명에 따른 중합체 및 올리고머는 일반적으로, 그중 적어도 하나의 단량체가 중합체에서 식 (1) 의 재발생 단위를 초래하는 하나 이상 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된다. 적합한 중합 반응은 당업자에게 공지되며 문헌에서 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 연결을 초래하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 하기의 것이다:

[0196] (A) 스즈키 (SUZUKI) 중합;

[0197] (B) 야마모토 (YAMAMOTO) 중합;

[0198] (C) 스틸 (STILLE) 중합; 및

[0199] (D) 하트위그-부흐발트 (HARTWIG-BUCHWALD) 중합.

[0200] 이러한 방법에 의해 중합을 실행할 수 있는 방식 및 중합체를 반응 배지로부터 분리하고 정제할 수 있는 방식은 당업자에게 공지되며 문헌, 예를 들어 WO 2003/048225, WO 2004/037887 및 WO 2004/037887 에서 상세히 기재되어 있다.

[0201] 예를 들어 스핀-코팅 또는 인쇄 방법에 의한 액체상으로부터의 본 발명에 따른 화합물 가공을 위해, 본 발명에 따른 화합물의 제형이 필요하다. 이러한 제형은 예를 들어 용액, 분산액 또는 에멀전일 수 있다. 이를 위해, 둘 이상 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 메틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시-톨루엔, (-)-벤존, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리딘, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세트페논, α-테르피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐멘, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, 메틸 벤조에이트, NMP, p-시멘, 페넨톨, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필나프탈렌, 펜틸벤젠, 헥실벤젠, 헵틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,4-디메틸페닐)에탄, 또는 이들 용매의 혼합물이다.

[0202] 따라서 본 발명은 또한, 적어도 하나의 식 (1) 의 화합물, 또는 식 (1) 의 적어도 하나의 단위를 함유하는 적어도 하나의 중합체, 올리고머 또는 덴드리머, 및 적어도 하나의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 에멀전에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액을 제조할 수 있는 방식은 당업자에게 공지되며 예를 들어 WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 이에 인용된 문헌에 기재되어 있다.

[0203] 본 발명에 따른 화합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED) 에서 사용하기에 적합하다. 치환에 따라, 화합물은 상이한 기능 및 층에서 이용된다.

[0204] 본 발명에 따른 화합물은 예를 들어 방사 재료로서, 매트릭스 재료로서, 정공-수송 재료로서 또는 전자-수송 재료로서, 유기 전계발광 소자에서 임의의 기능으로 이용될 수 있다. 유기 전계발광 소자의 방사층에서 방사 재료로서, 바람직하게는 형광 방사 재료로서의 사용, 및 방사층, 바람직하게는 형광 방사층에서 매트릭스 재료로서의 사용이 바람직하다.

[0205] 따라서 본 발명은 또한 전자 소자에서의 식 (1) 의 화합물의 용도에 관한 것이다. 여기서 전자 소자는 바람직하게는 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저), 특히 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED) 로 이루어지는 군에서 선택된다.

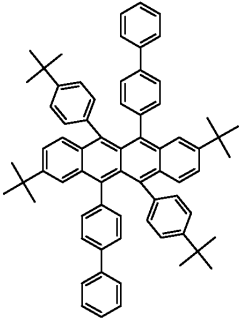
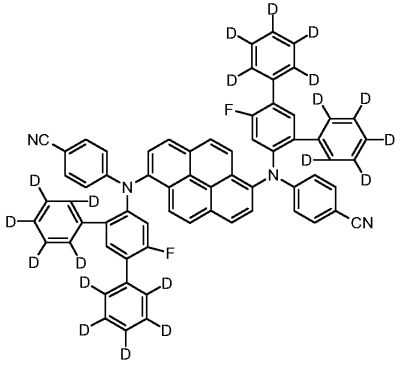
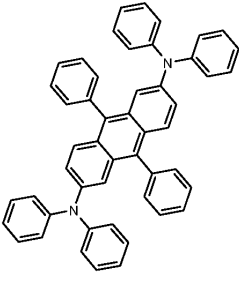
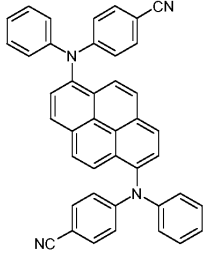
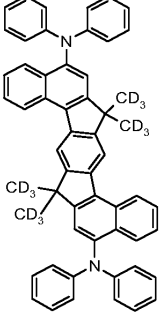
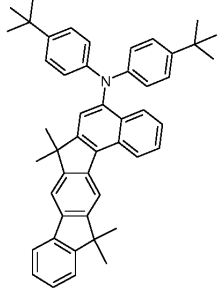
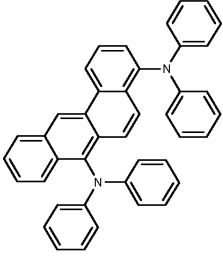
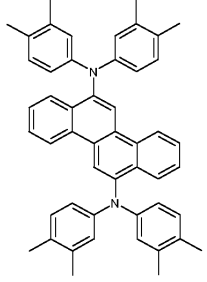
[0206] 본 발명은 또한 적어도 하나의 식 (1) 의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 여기서 전자 소자는

바람직하게는 상기 나타낸 소자에서 선택된다. 적어도 하나의 유기층이 적어도 하나의 식 (1)의 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 방사층을 포함하는 유기 전계발광 소자가 특히 바람직하다. 애노드, 캐소드, 및 적어도 하나의 식 (1)의 유기 화합물을 포함하는 적어도 하나의 방사층을 포함하는 유기 전계발광 소자가 매우 특히 바람직하다.

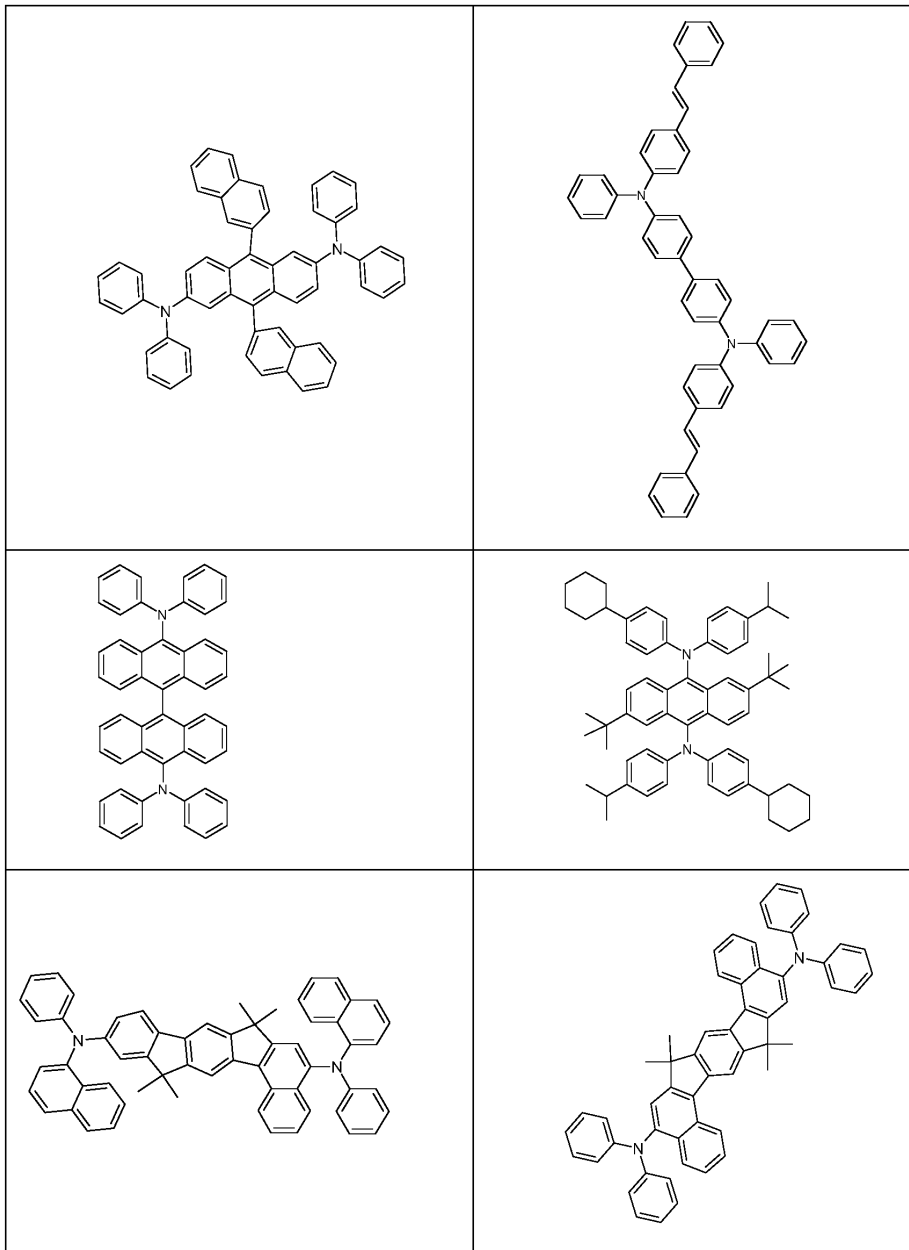
- [0207] 캐소드, 애노드 및 방사층 외에, 유기 전계발광 소자는 또한 추가 층을 포함할 수 있다. 이들은 예를 들어, 각각의 경우 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 전자-차단층, 여기자-차단층, 중간층, 전자-생성층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합부에서 선택된다.
- [0208] 유기 전계발광 소자의 층의 순서는 바람직하게는 하기와 같다:
- [0209] 애노드 - 정공-주입층 - 정공-수송층 - 방사층 - 전자-수송층 - 전자-주입층 - 캐소드. 상기 층 모두가 존재할 필요는 없으며, 추가적인 층, 예를 들어 애노드 측 상의 방사층에 인접한 전자-차단층, 또는 캐소드 측 상의 방사층에 인접한 정공-차단층이 존재할 수 있다.
- [0210] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 복수의 방사층을 포함할 수 있다. 이러한 경우 이들 방사층은 특히 바람직하게는 380 nm 와 750 nm 사이에 전체적으로 복수의 방사 최대치를 가져, 전체 백색 방사를 조래하고, 즉, 형광 또는 인광을 나타낼 수 있고 청색 또는 황색 또는 오렌지색 또는 적색 광을 방사하는 다양한 방사 화합물이 방사층에 사용된다. 3 개 층 시스템, 즉 3 개의 방사층을 갖는 시스템 (이들 층 중 적어도 1 개는 바람직하게는 적어도 하나의 식 (1)의 화합물을 포함하며 3 개 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방사를 나타냄) 이 특히 바람직하다 (기본 구조에 대해서는 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 백색 광의 생성을 위해서, 광범위한 파장 범위에서 방사하는 개별적으로 사용된 방사체 화합물이 또한 유색으로 방사하는 복수의 방사체 화합물 대신에 적합할 수 있다는 것에 주목해야 한다. 본 발명에 따른 화합물은 대안적으로 및/또는 추가적으로 또한 이러한 유형의 유기 전계발광 소자에서의 정공-수송층 또는 또 다른 층에서 존재할 수 있다.
- [0211] 본 발명에 따른 화합물은 방사체 화합물, 바람직하게는 청색-방사 방사체 화합물에 대한 매트릭스 화합물로서, 또는 방사체 화합물로서, 바람직하게는 청색-방사 방사체 화합물로서 사용하기에 특히 바람직하다.
- [0212] 본 발명에 따른 화합물은 바람직하게는 방사층에서 방사 화합물로서 이용된다. 이러한 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 매트릭스 재료와 조합으로 이용된다. 방사 화합물 및 매트릭스 재료의 바람직한 비율은 하기 나타내는 바와 같다.
- [0213] 본 발명에 따른 화합물은 또한 방사체 화합물에 대한 매트릭스 화합물로서 사용될 수 있다. 형광 방사체 화합물에 대한 매트릭스 화합물로서의 사용이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따른 화합물은 또한 열 활성화 지연 형광 (TADF) 을 나타내는 방사체 화합물에 대한 매트릭스 화합물로서 사용될 수 있다. TADF 에서의 방사 메커니즘의 기본적 원리는 [H. Uoyama et al., *Nature* 2012, 492, 234] 에 개시되어 있다.
- [0214] 본 발명에 따른 화합물이 매트릭스 재료로서 이용되는 경우, 이는 당업자에게 공지된 임의의 바람직한 방사 화합물과 조합으로 이용될 수 있다. 이는 바람직하게는 하기 나타낸 바람직한 방사 화합물, 하기 나타낸 특히 바람직한 형광 화합물과 조합으로 이용된다.
- [0215] 유기 전계발광 소자의 방사층이 방사 화합물 및 매트릭스 화합물의 혼합물을 포함하는 경우, 하기가 적용된다:
- [0216] 방사층의 혼합물 중 방사 화합물의 비율은 바람직하게는 0.1 내지 50.0%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 20.0%, 매우 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0% 이다. 상응하게는, 매트릭스 재료(들)의 비율은 바람직하게는 50.0 내지 99.9%, 특히 바람직하게는 80.0 내지 99.5%, 매우 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0% 이다.
- [0217] 화합물이 기체상으로부터 적용되는 경우 본 출원의 맥락에서 % 로의 비율 표시는 부피% 를 의미하고, 화합물이 용액으로부터 적용되는 경우 이는 중량% 를 의미한다.
- [0218] 더욱이 본 발명에 따른 화합물은 또한 전자-수송층, 정공-차단층 또는 전자-주입층에서 전자-수송 화합물로서 이용될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 본 발명에 따른 화합물이 트리아진, 피리미딘 또는 벤즈이미다졸과 같은 전자-결핍 헤테로아릴기에서 선택되는 하나 이상의 치환기를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0219] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자에서의 상응하는 기능적 재료로서 사용하기 위한 재료의 일반적으로 바람직한 부류를 하기에 나타낸다.

- [0220] 적합한 인광 방사 화합물은 특히, 적합한 여기에서, 바람직하게는 가시 부위에서 광을 방사하며 추가로 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 80 미만의 원자 번호를 갖는 적어도 하나의 원자를 함유하는 화합물이다. 사용한 인광 방사 화합물은 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로튬, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 यू로퓼을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.
- [0221] 본 발명의 목적을 위해서, 모든 발광 이리듐, 백금 또는 구리 착물은 인광 화합물로서 간주된다.
- [0222] 상기 기재한 인광 방사 화합물의 예는 출원 WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 및 US 2005/0258742 에 의해 밝혀진다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 선행 기술에 따라 사용되는 바와 같으며 유기 전계발광 소자 분야에서 당업자에게 공지되는 바와 같은 모든 인광 착물은 본 발명에 따른 소자에서 사용하기에 적합하다. 당업자는 또한 발명적 단계없이, OLED 에서 본 발명에 따른 화합물과 조합으로 추가의 인광 착물을 이용할 수 있을 것이다.
- [0223] 본 발명에 따른 화합물 외에, 바람직한 형광 방사체는 아릴아민의 부류에서 선택된다. 본 발명의 의미에 있어서 아릴아민은 질소에 직접 결합한 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미한다. 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 적어도 하나는 바람직하게는 축합된 고리계, 특히 바람직하게는 적어도 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 축합된 고리계이다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은, 1 개의 디아릴아미노기가 바람직하게는 9-위치에서 안트라센기에 직접 결합하는 화합물을 의미한다. 방향족 안트라센디아민은, 2 개의 디아릴아미노기가 바람직하게는 9,10-위치에서 안트라센기에 직접 결합하는 화합물을 의미한다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되며, 여기서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합한다. 추가 바람직한 방사체는 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 2006/108497 또는 WO 2006/122630 에 따름), 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 2008/006449 에 따름), 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 2007/140847 에 따름), 및 축합된 아릴기를 함유하는 인데노플루오렌 유도체 (WO 2010/012328 에 개시됨) 이다. WO 2012/048780 및 WO 2013/185871 에 개시된 피렌아릴아민이 마찬가지로 바람직하다. WO 2014/037077 에 개시된 벤조인데노플루오렌아민, WO 2014/106522 에 개시된 벤조플루오렌아민 및 WO 2014/111269 에 개시된 확장된 인데노플루오렌이 마찬가지로 바람직하다.

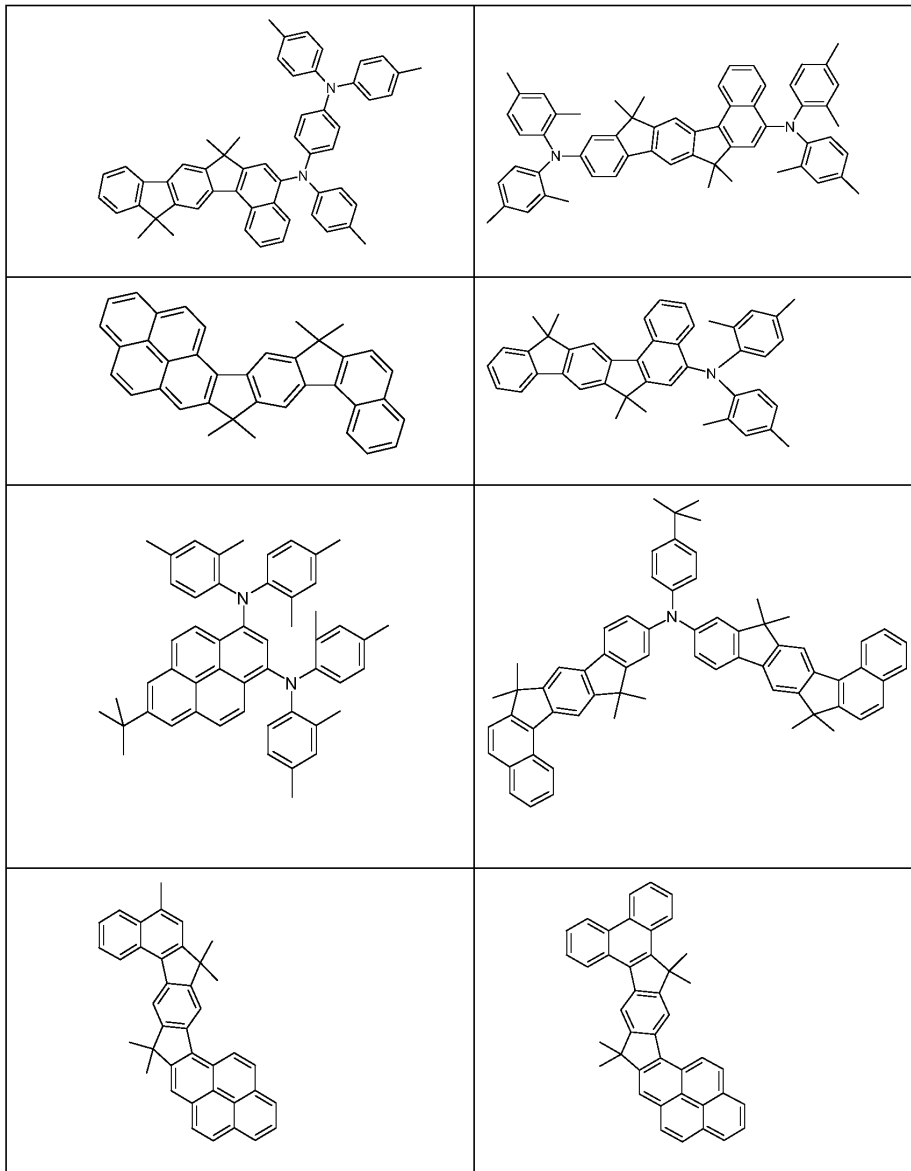
[0224] 본 발명에 따른 화합물 외에 바람직한 형광 방사 화합물을 하기 표에서 나타낸다:

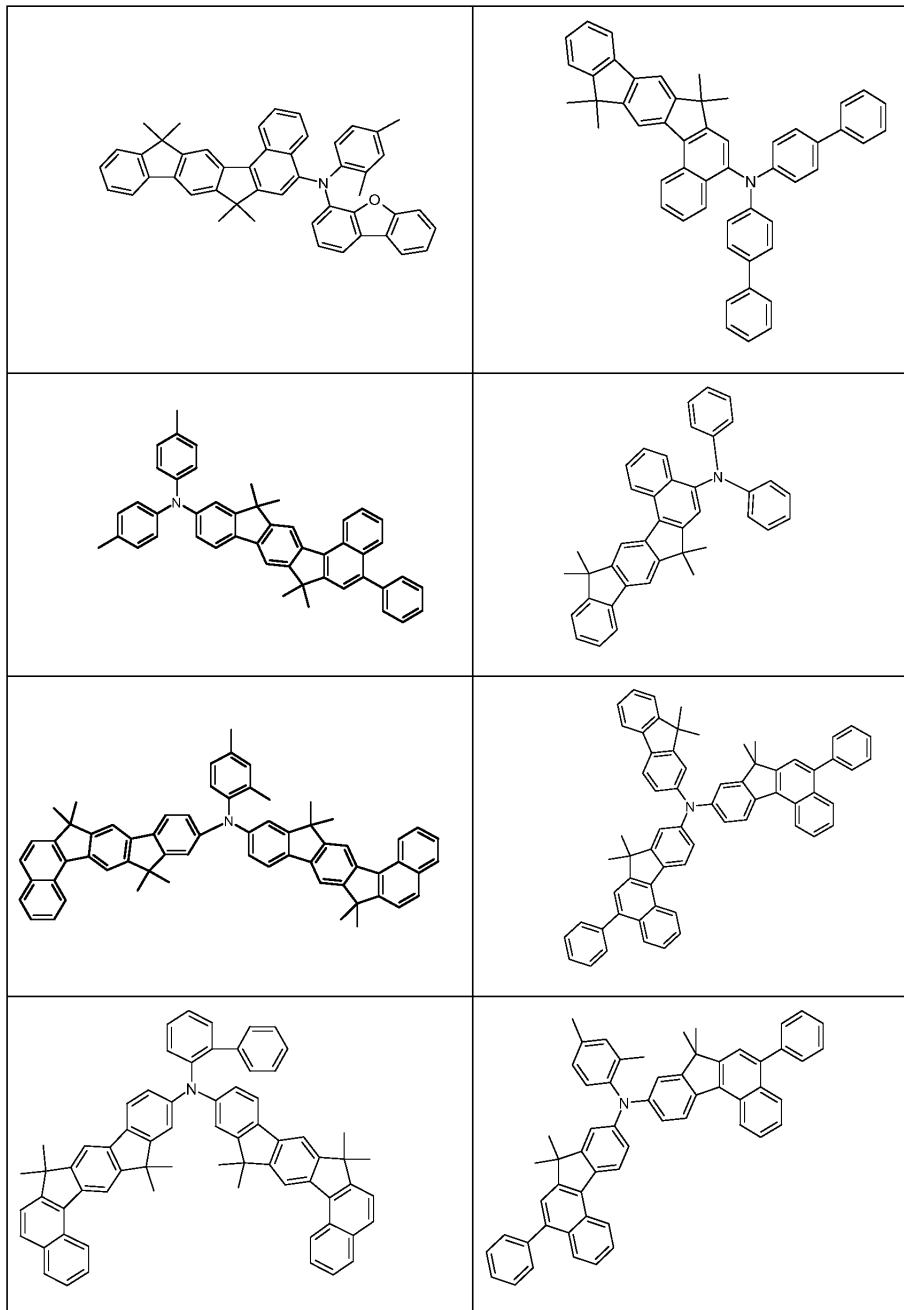
[0225]



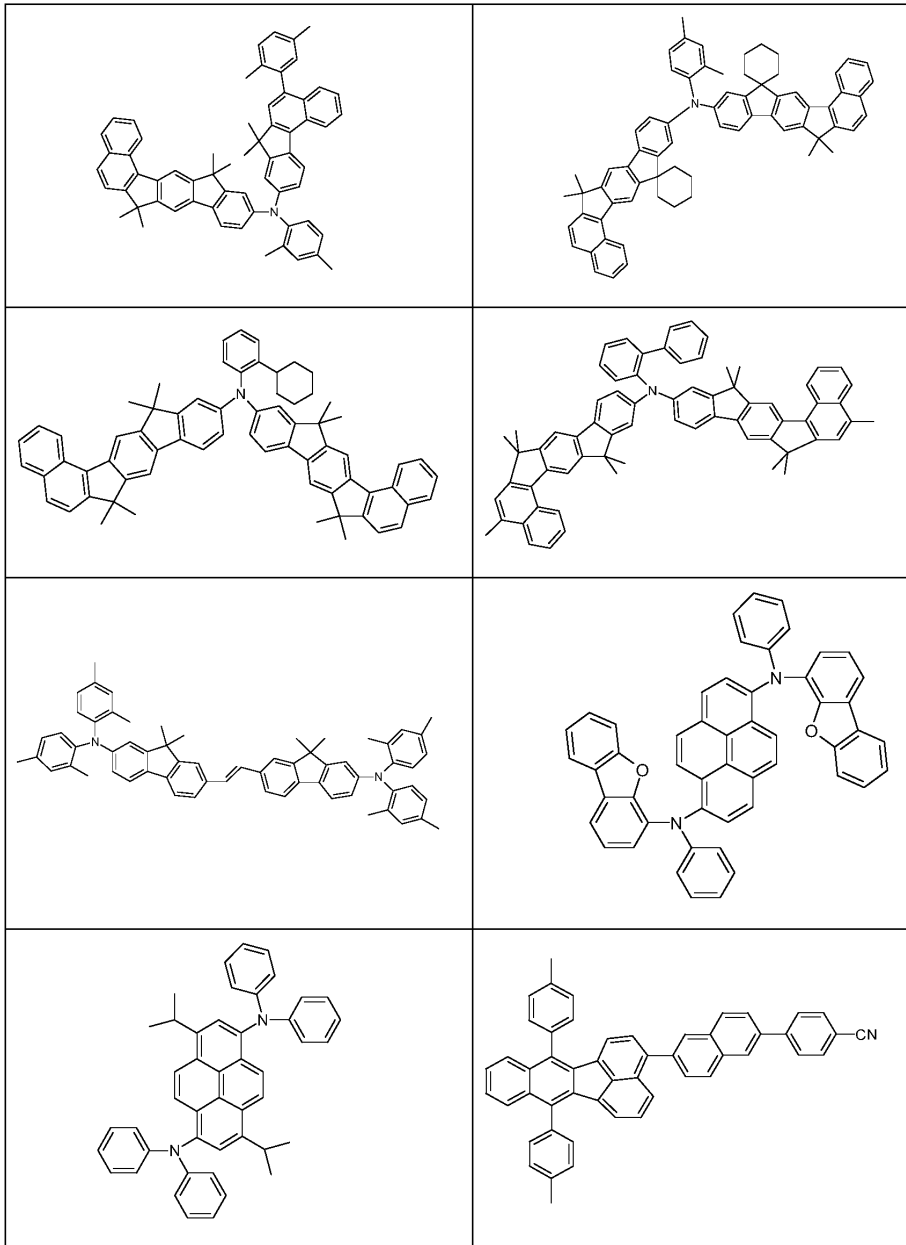
[0226]



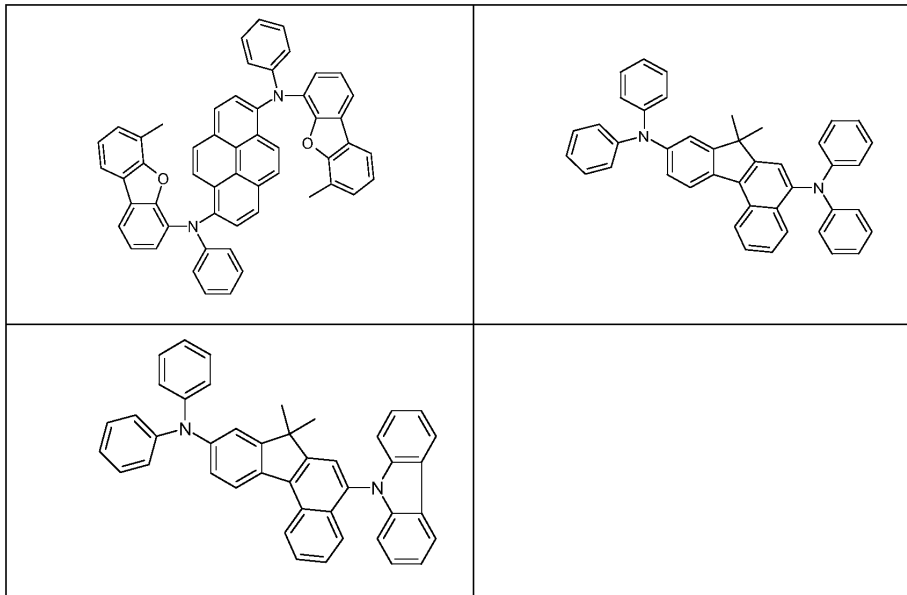
[0227]



[0228]



[0229]



[0230]

[0231]

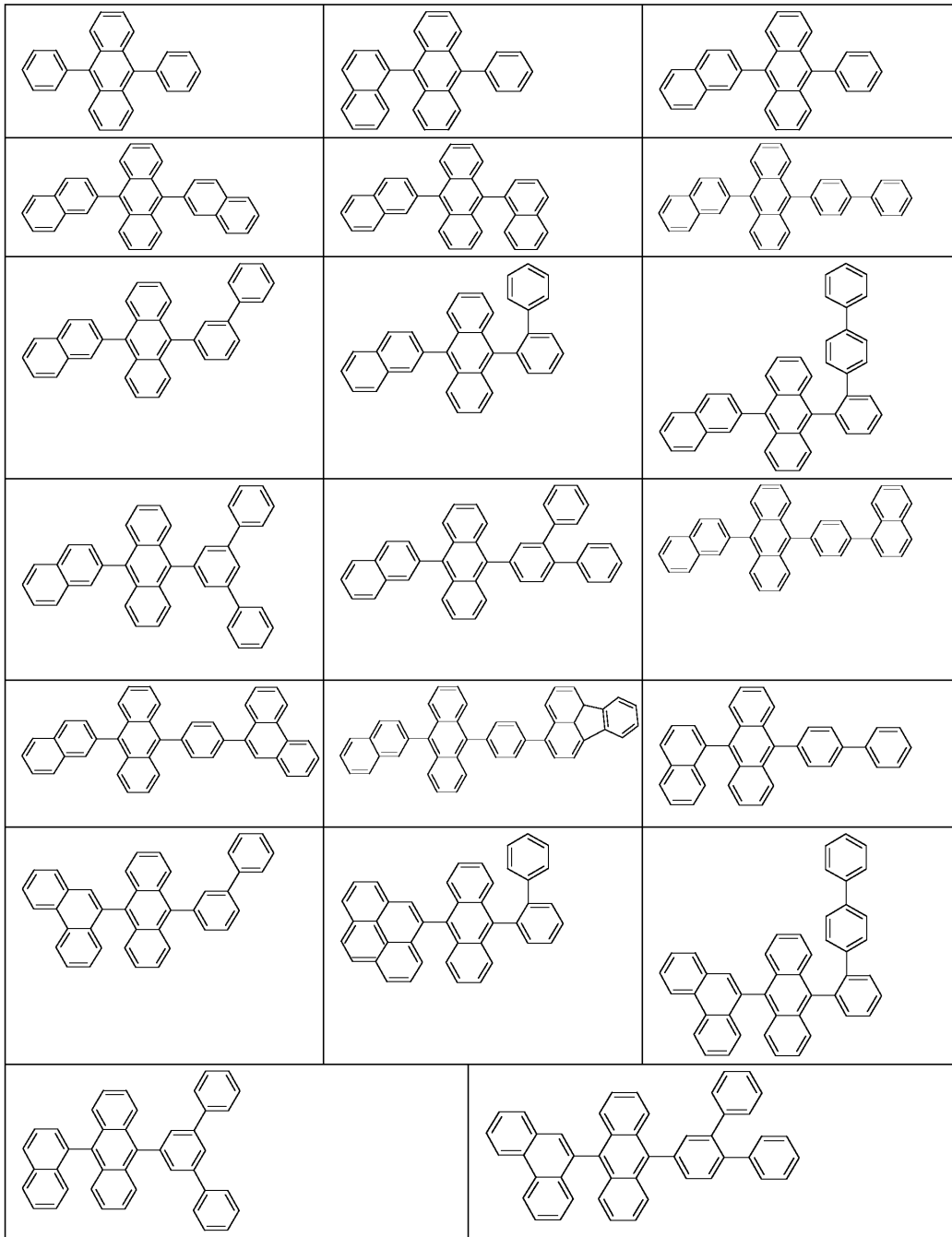
인광 방사 화합물에 대한 바람직한 매트릭스 재료는 방향족 아민, 특히 트리아릴아민 (예를 들어 US 2005/0069729 에 따름), 카르바졸 유도체 (예를 들어 CBP, N,N-비스-카르바졸릴바이페닐) 또는 화합물 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 따름), 브릿지연결된 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2011/088877 및 WO 2011/128017 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109 및 WO 2011/000455 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2004/093207 또는 WO 2010/006680 에 따름), 포스핀 옥시드, 술폭시드 및 술폰 (예를 들어 WO 2005/003253 에 따름), 올리고페닐렌, 이극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 알루미늄 착물, 예를 들어 BA1q, 디아자실롤 및 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 및 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름) 이다.

[0232]

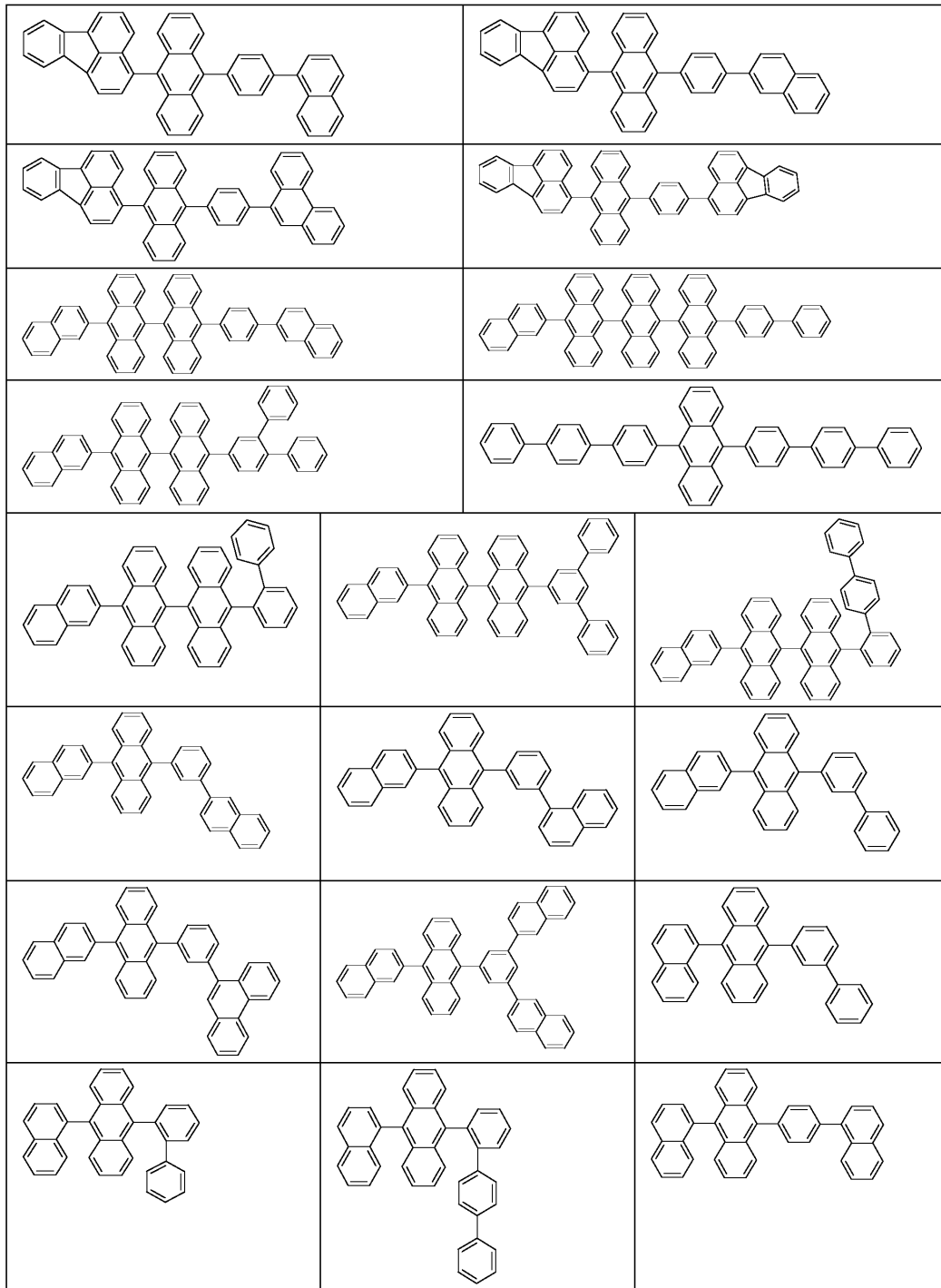
본 발명에 따른 화합물 외에 형광 방사 화합물과 조합으로 사용하기 위한 바람직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌의 부류 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌, 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합된 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 (polyodal) 금속 착물 (예를 들어 WO 2004/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 회전장애이성질체 (예를 들어 WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 2008/145239 에 따름) 에서 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌의 부류, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 회전장애이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 술폭시드에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌의 부류, 예를 들어 안트라센, 벤즈안트라센, 벤즈페난트렌 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 회전장애이성질체에서 선택된다. 본 발명의 의미에 있어서 올리고아릴렌은 적어도 3 개의 아릴 또는 아릴렌기가 서로에게 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0233]

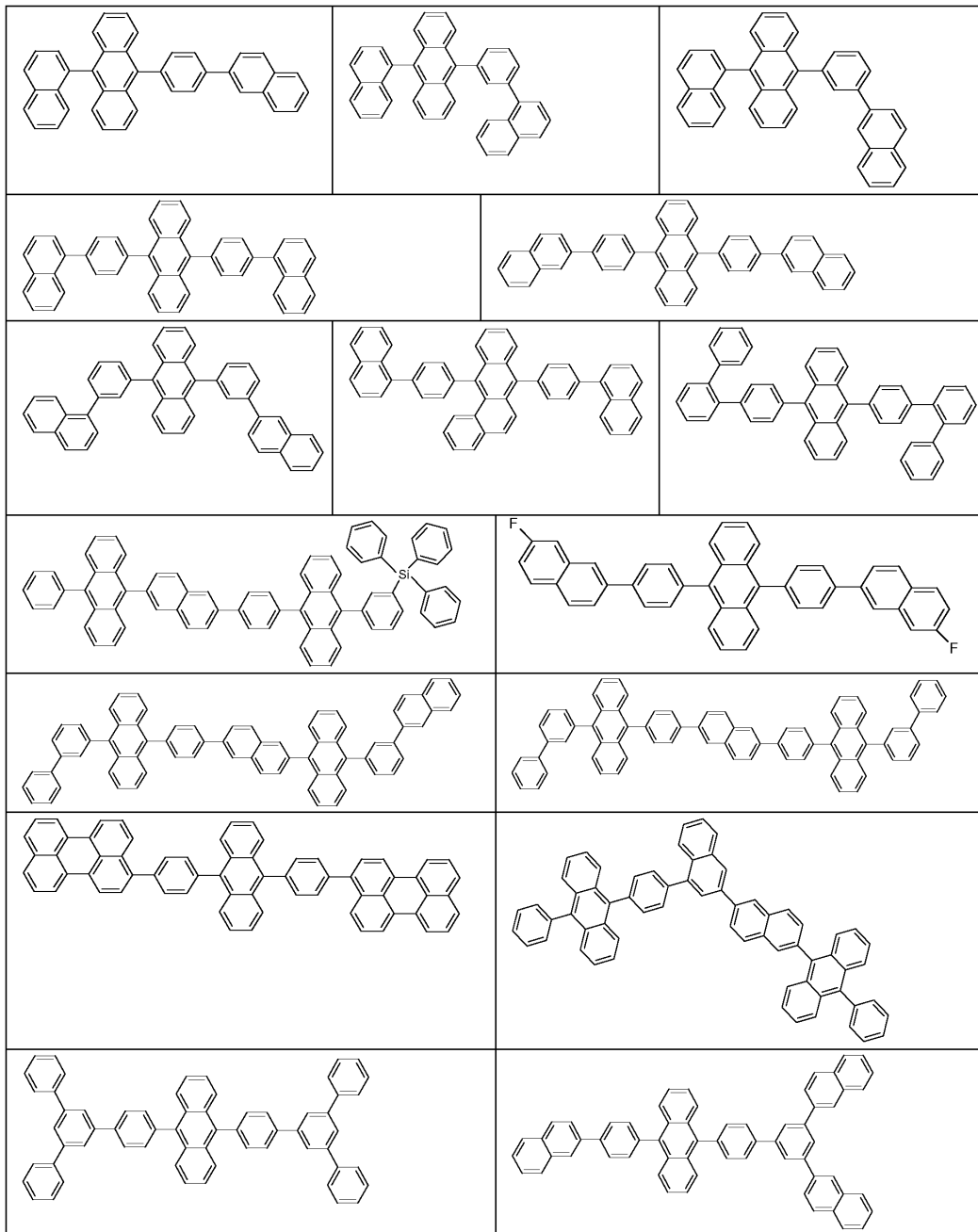
본 발명에 따른 화합물 외에 형광 방사 화합물과 조합으로 사용하기 위한 바람직한 매트릭스 재료의 예를 하기 표에서 나타낸다:



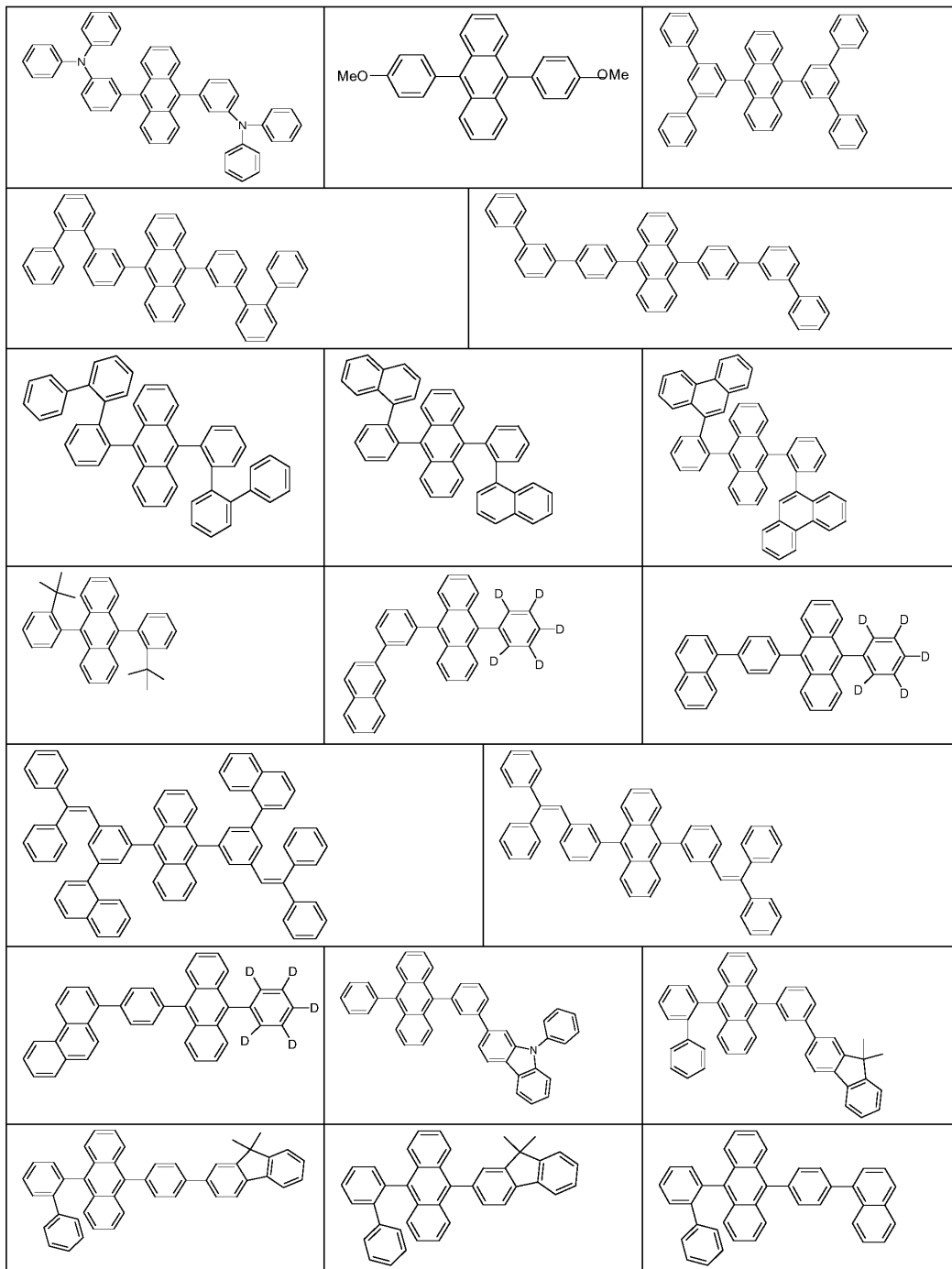
[0234]



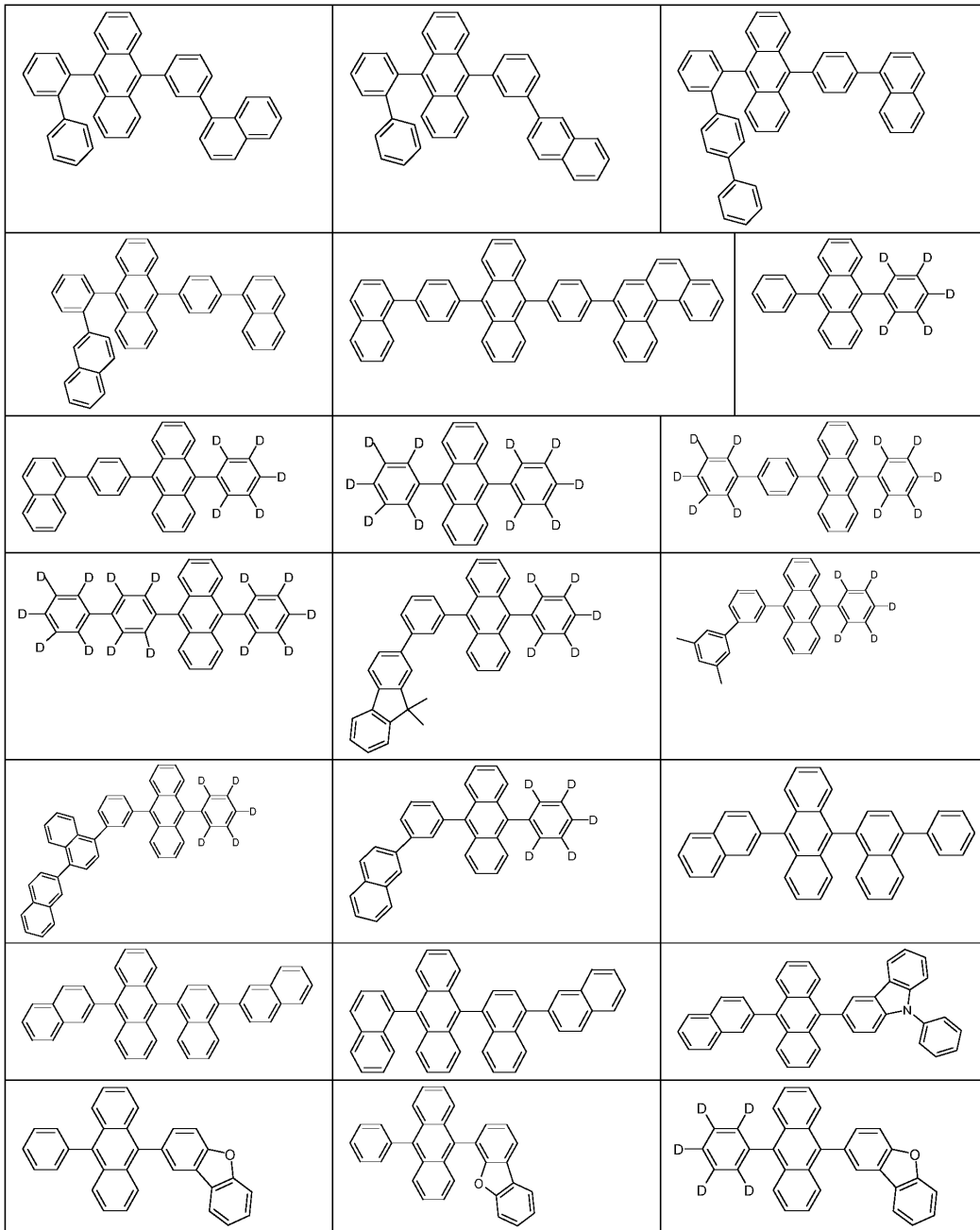
[0235]



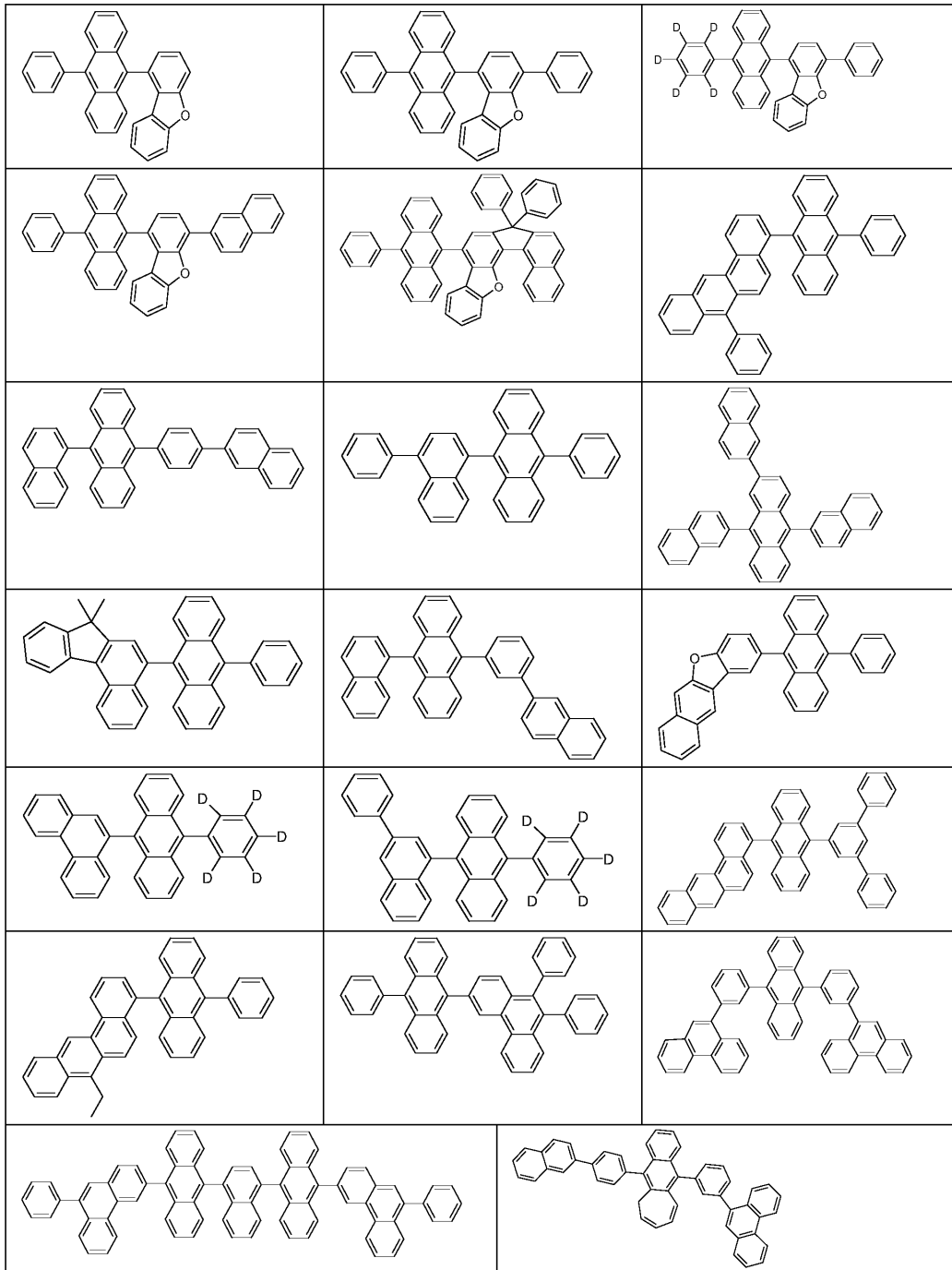
[0236]



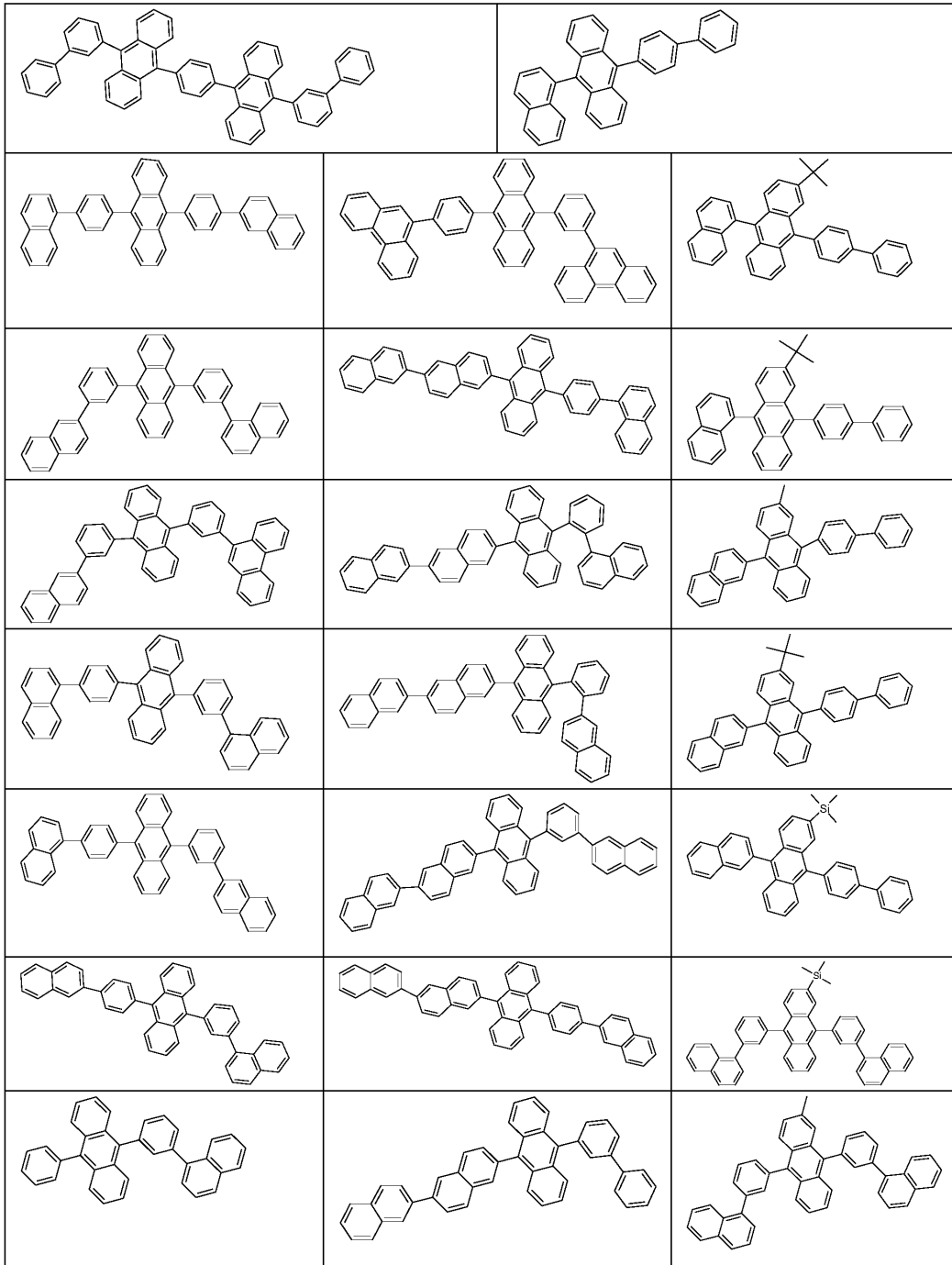
[0237]



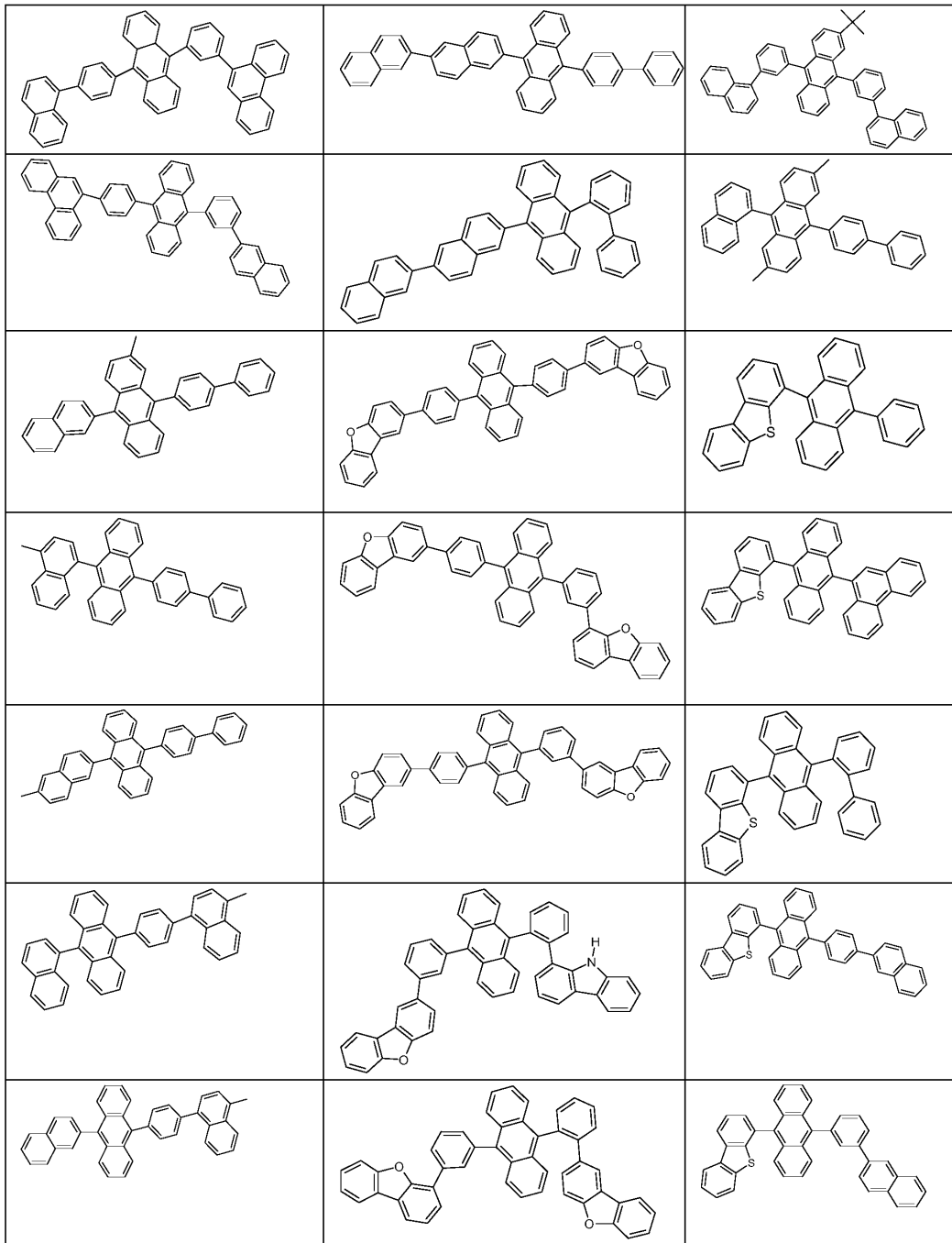
[0238]



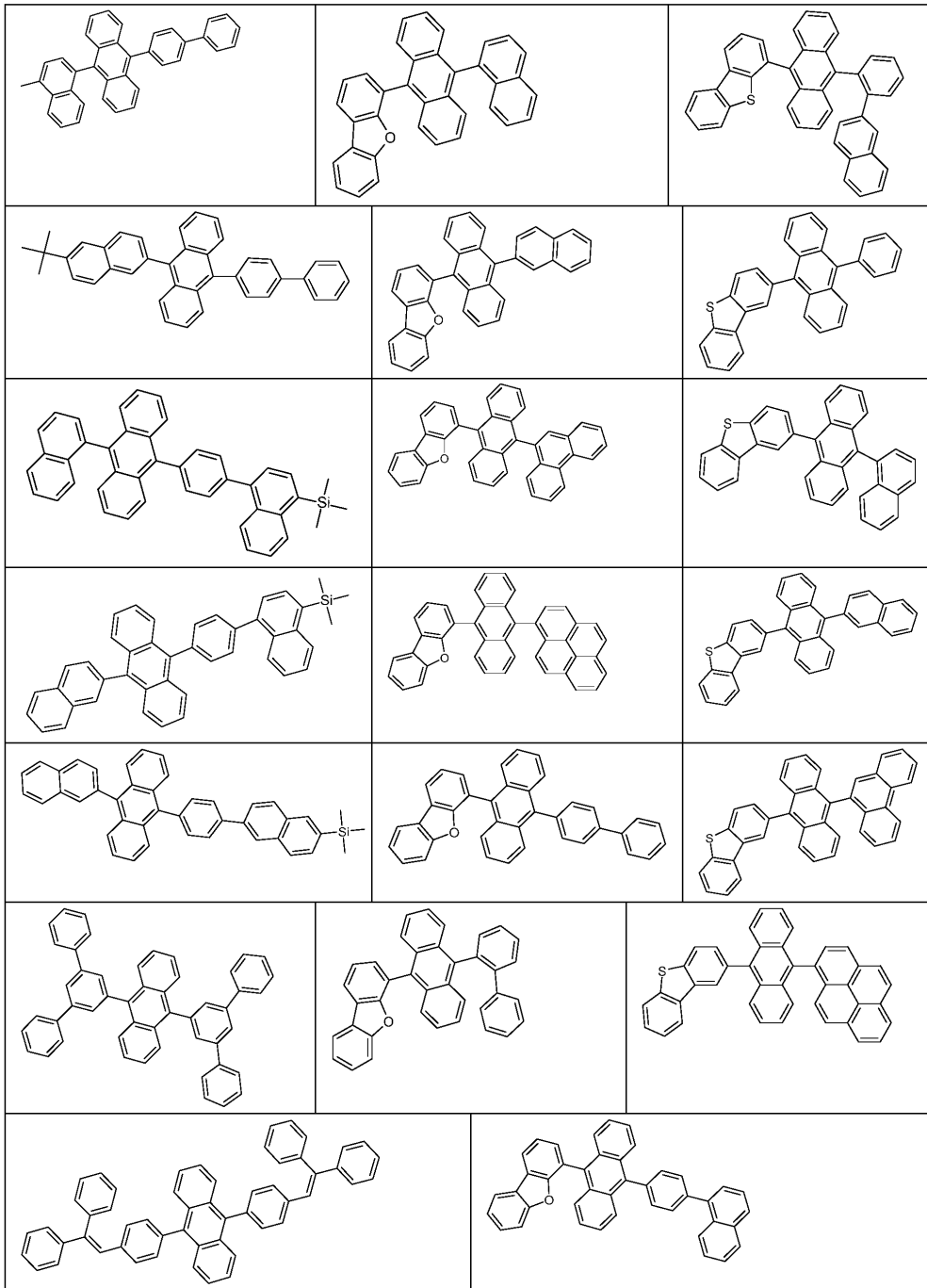
[0239]



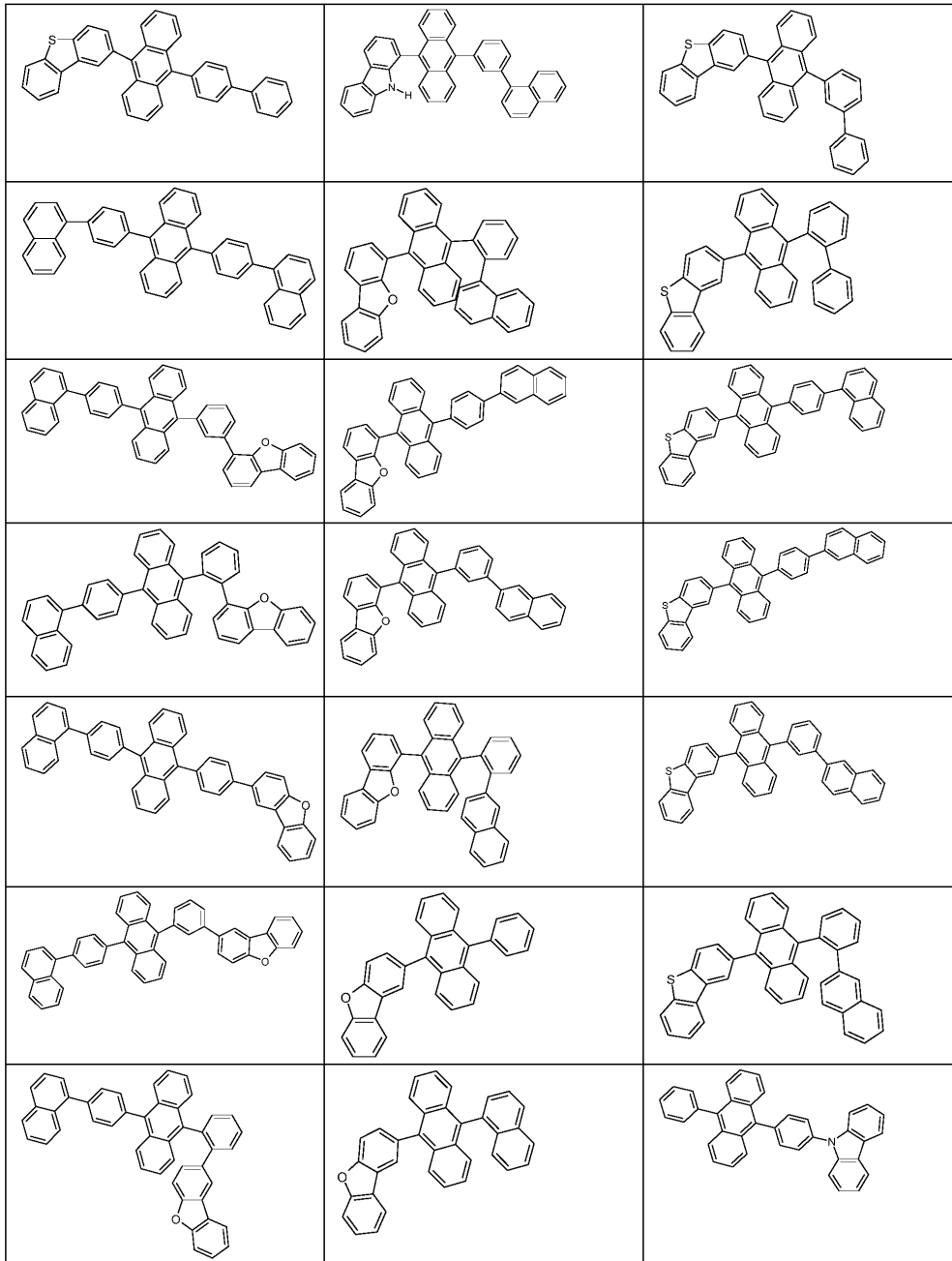
[0240]



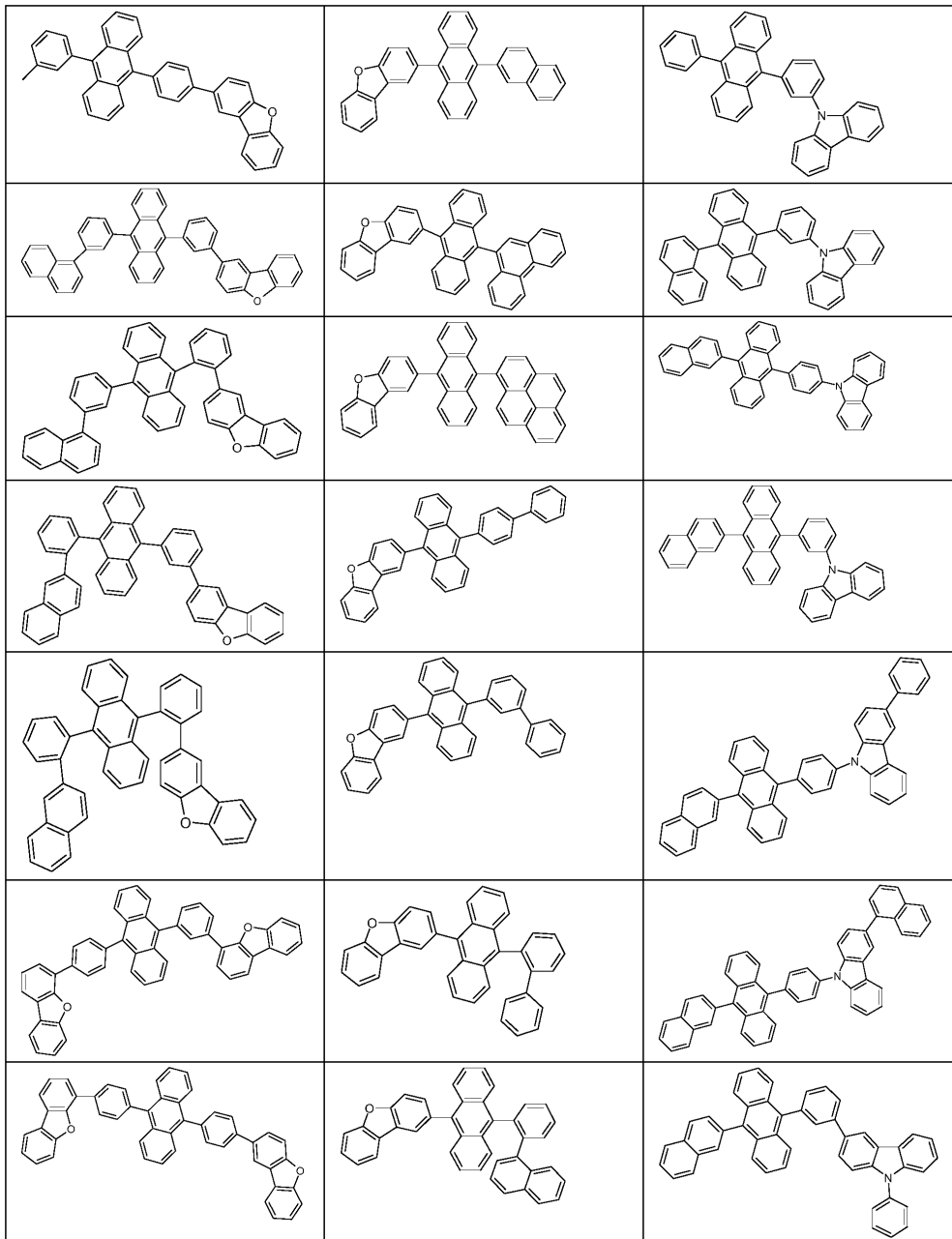
[0241]



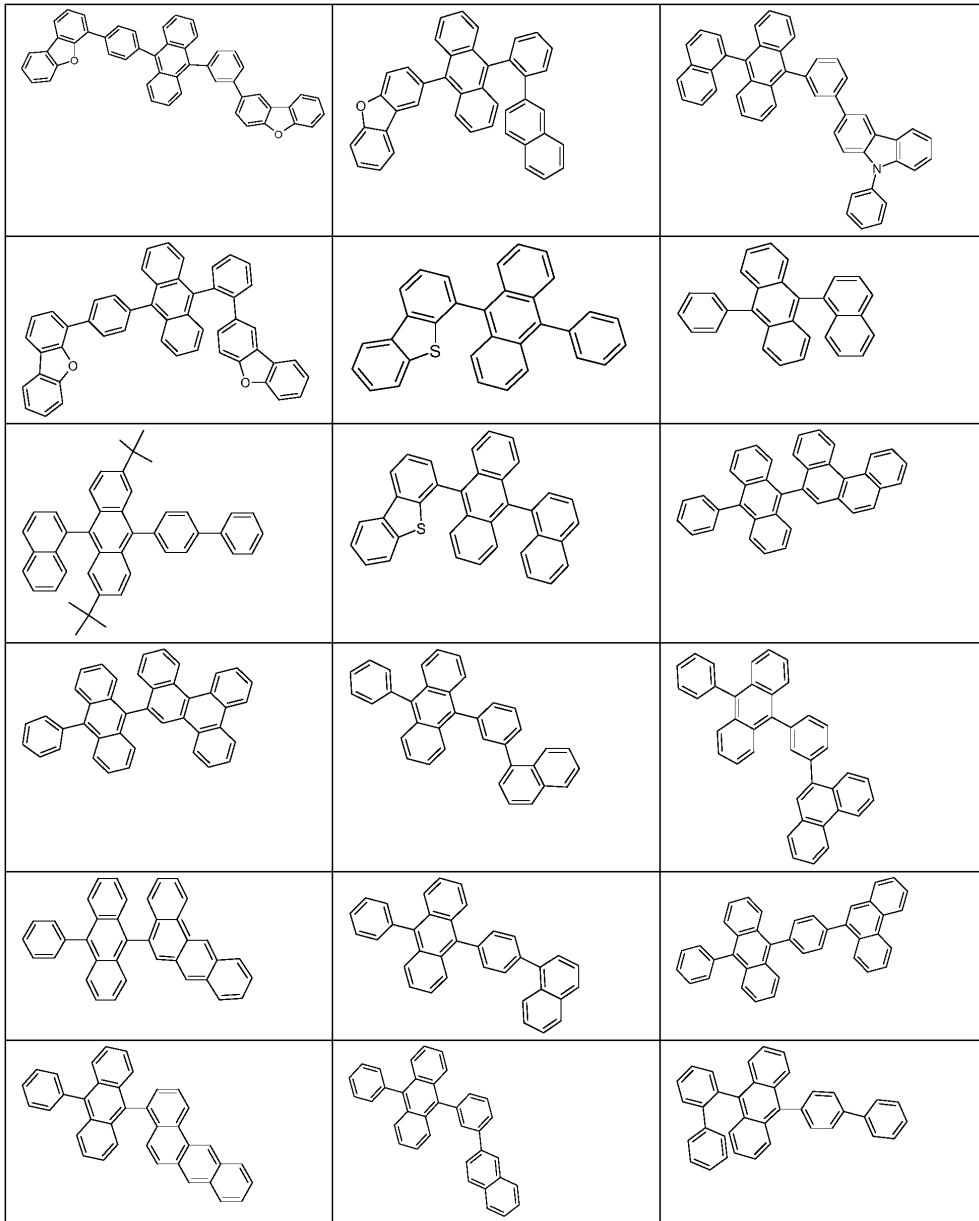
[0242]



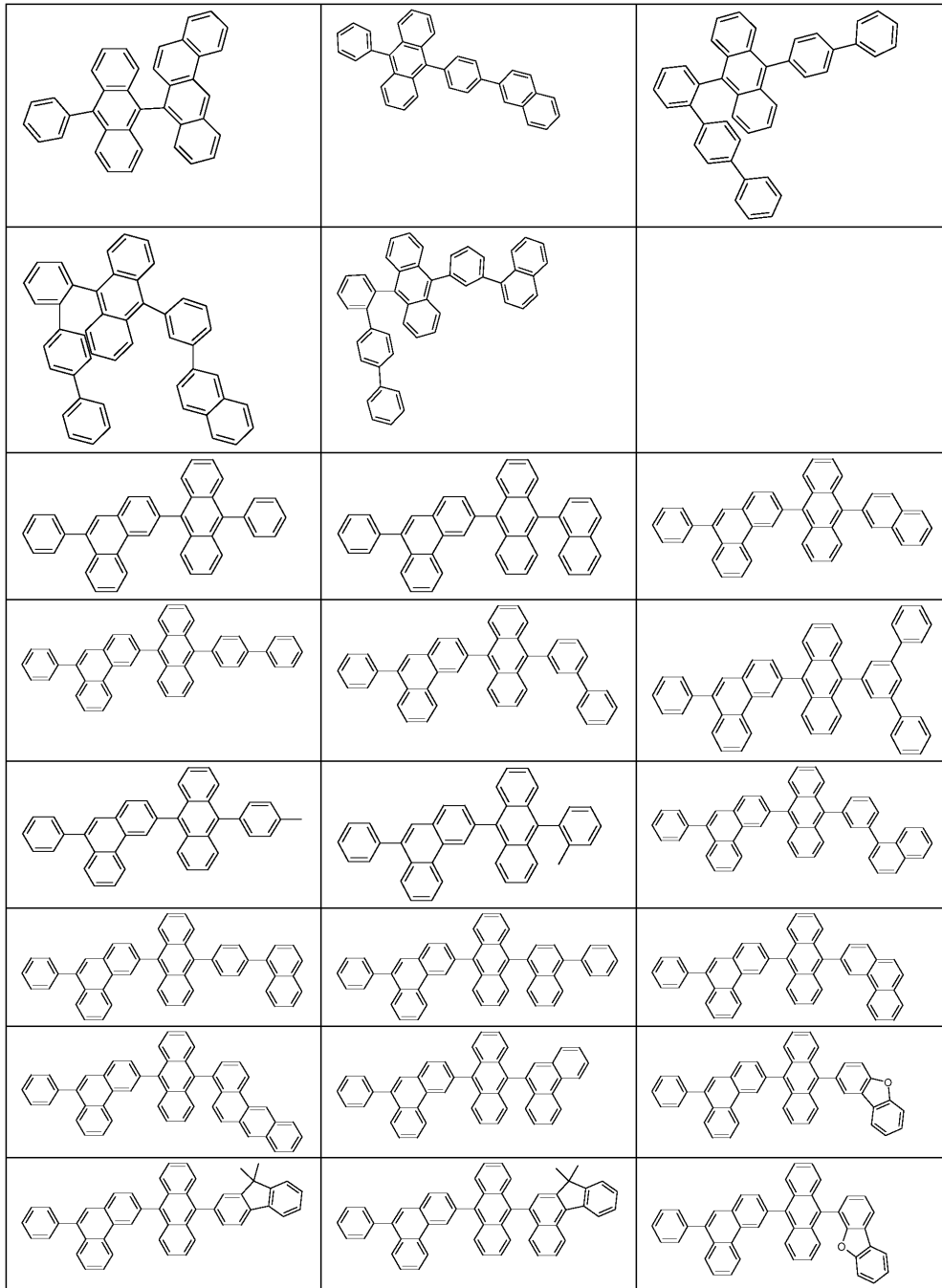
[0243]



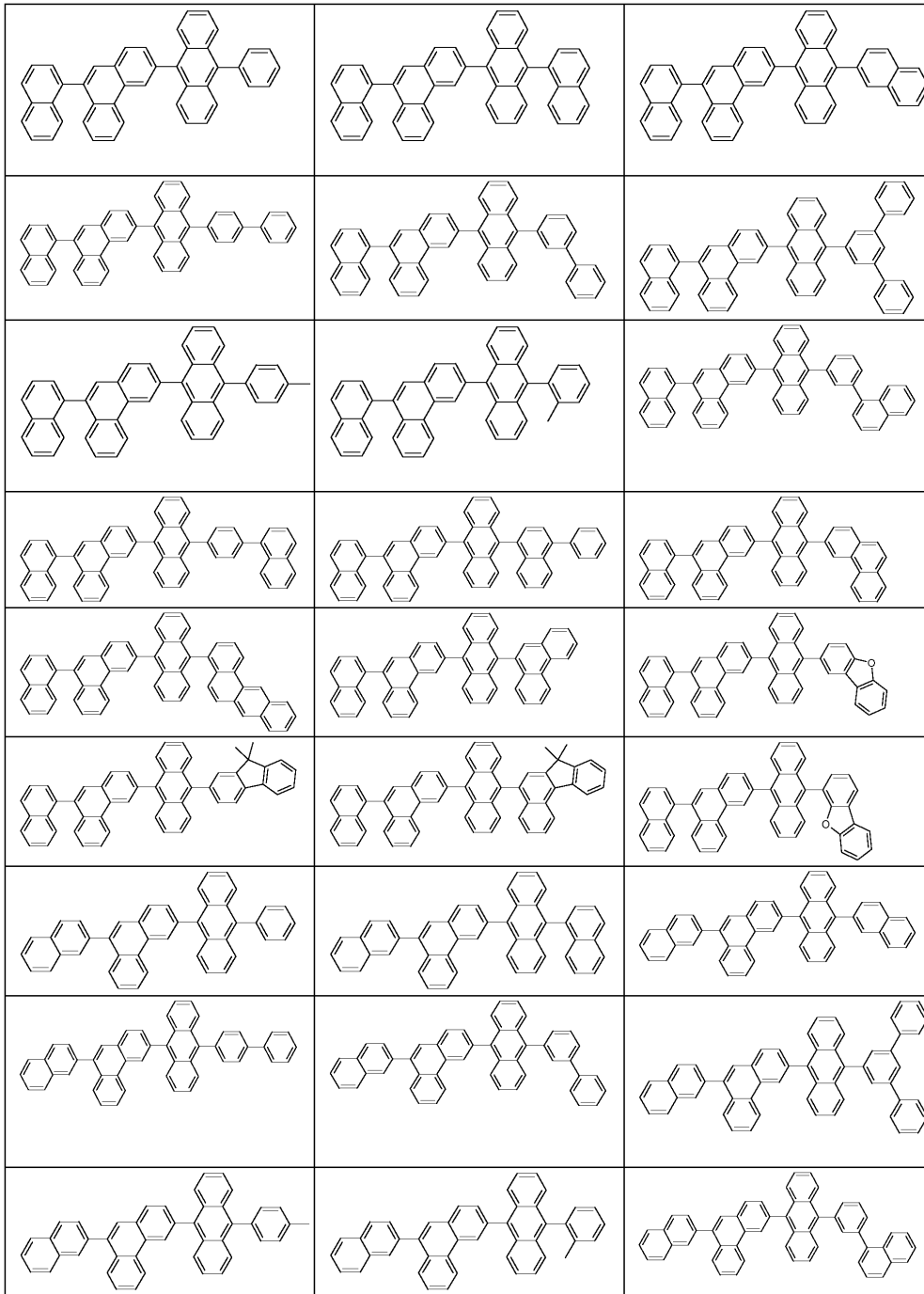
[0244]



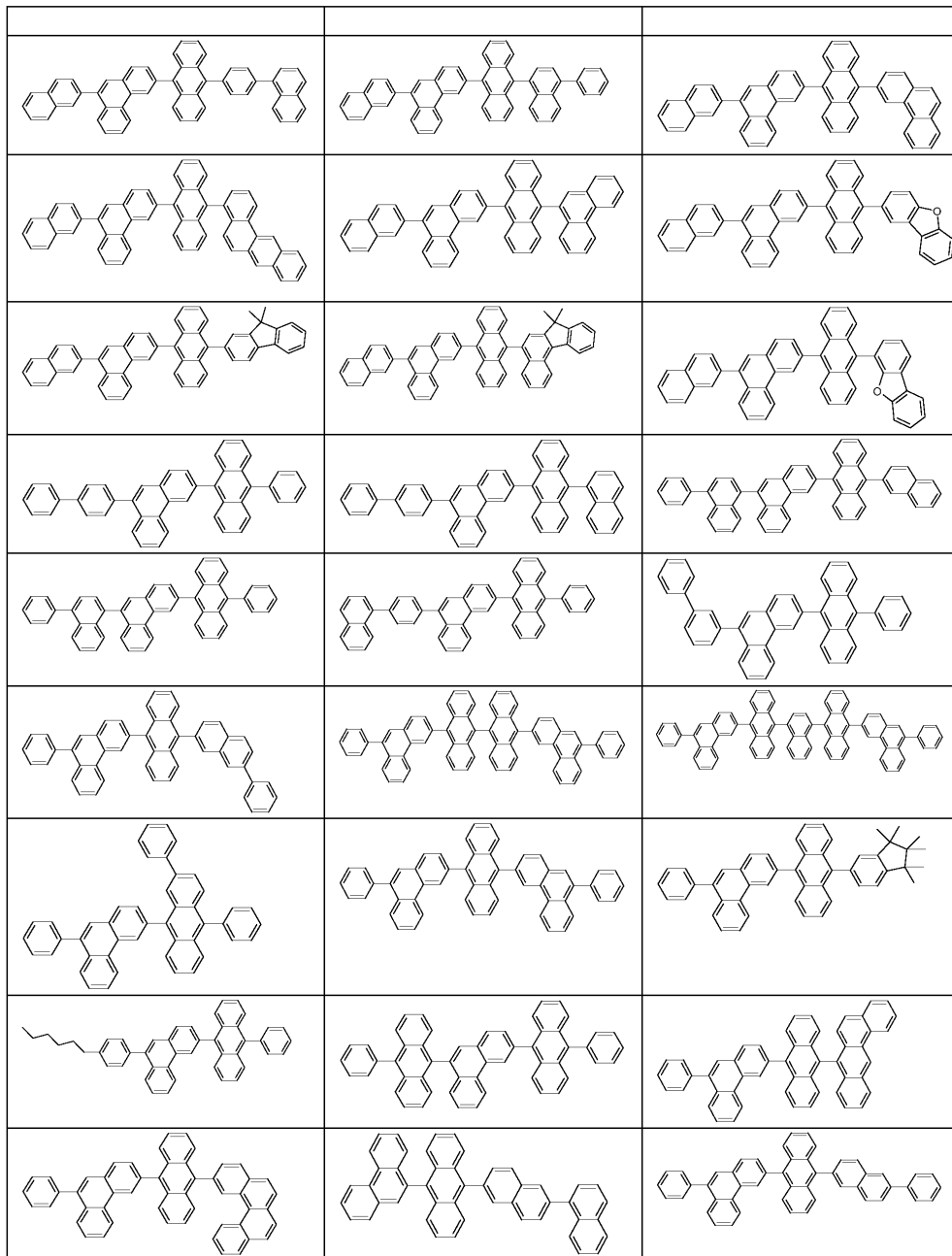
[0245]



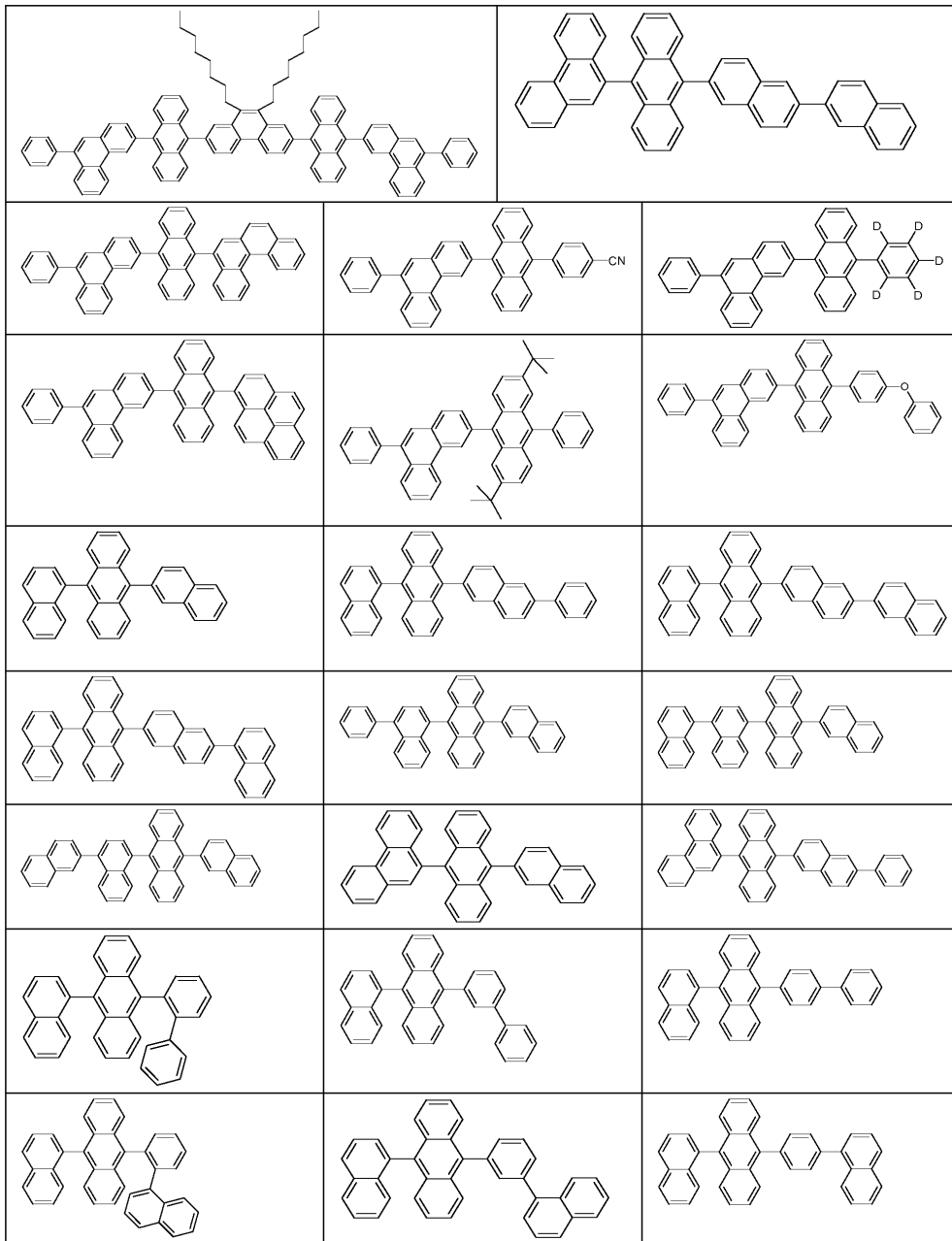
[0246]



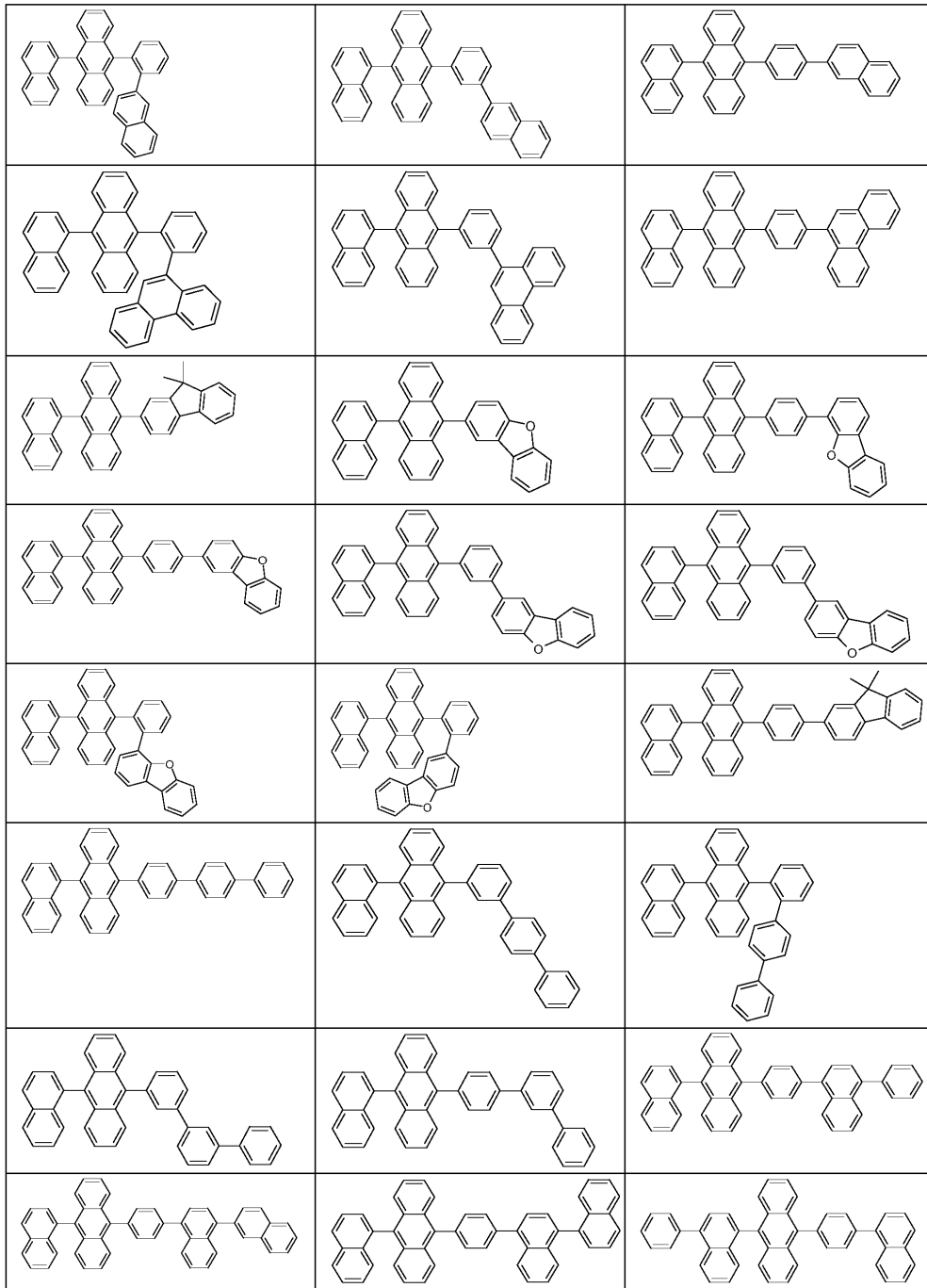
[0247]



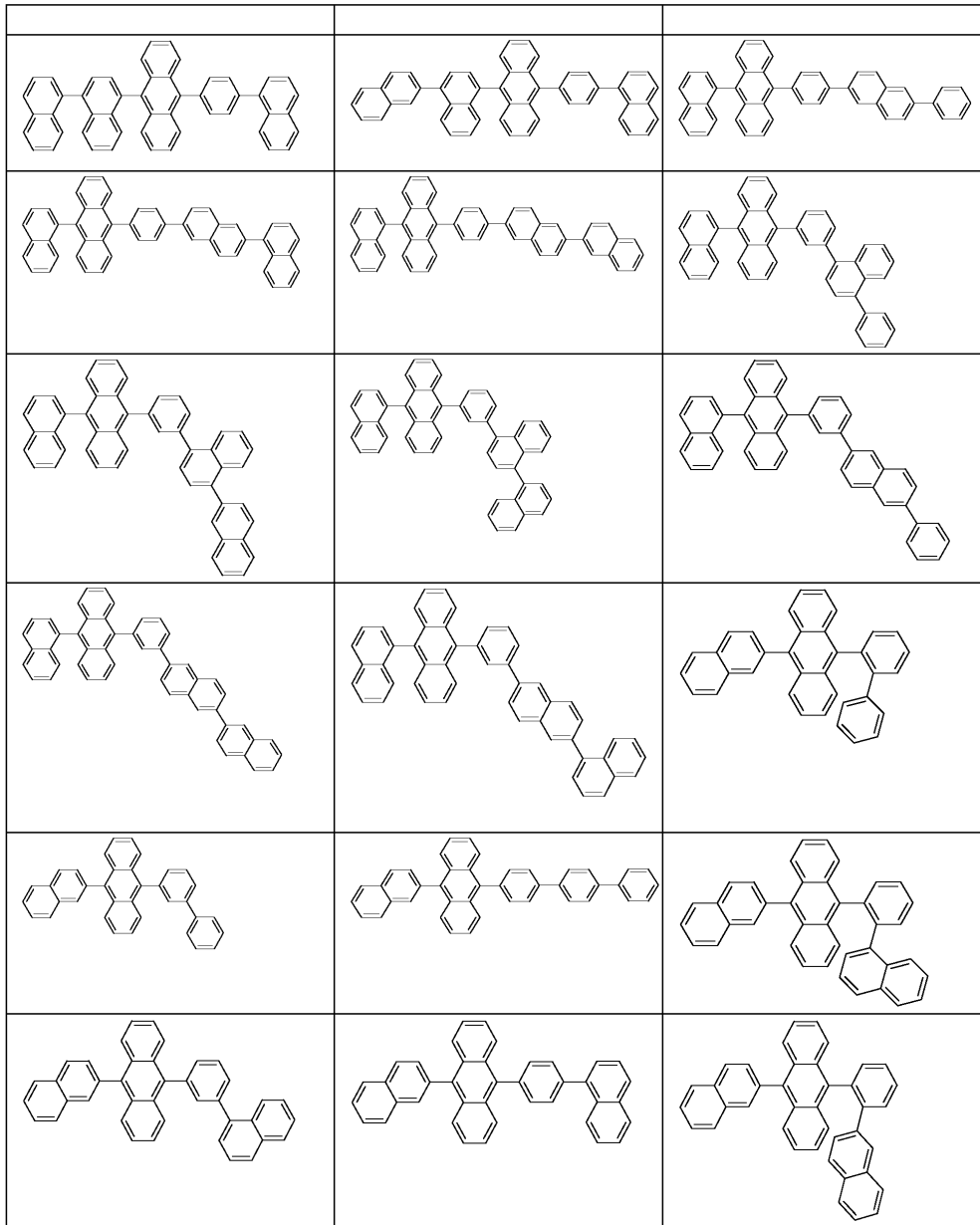
[0248]



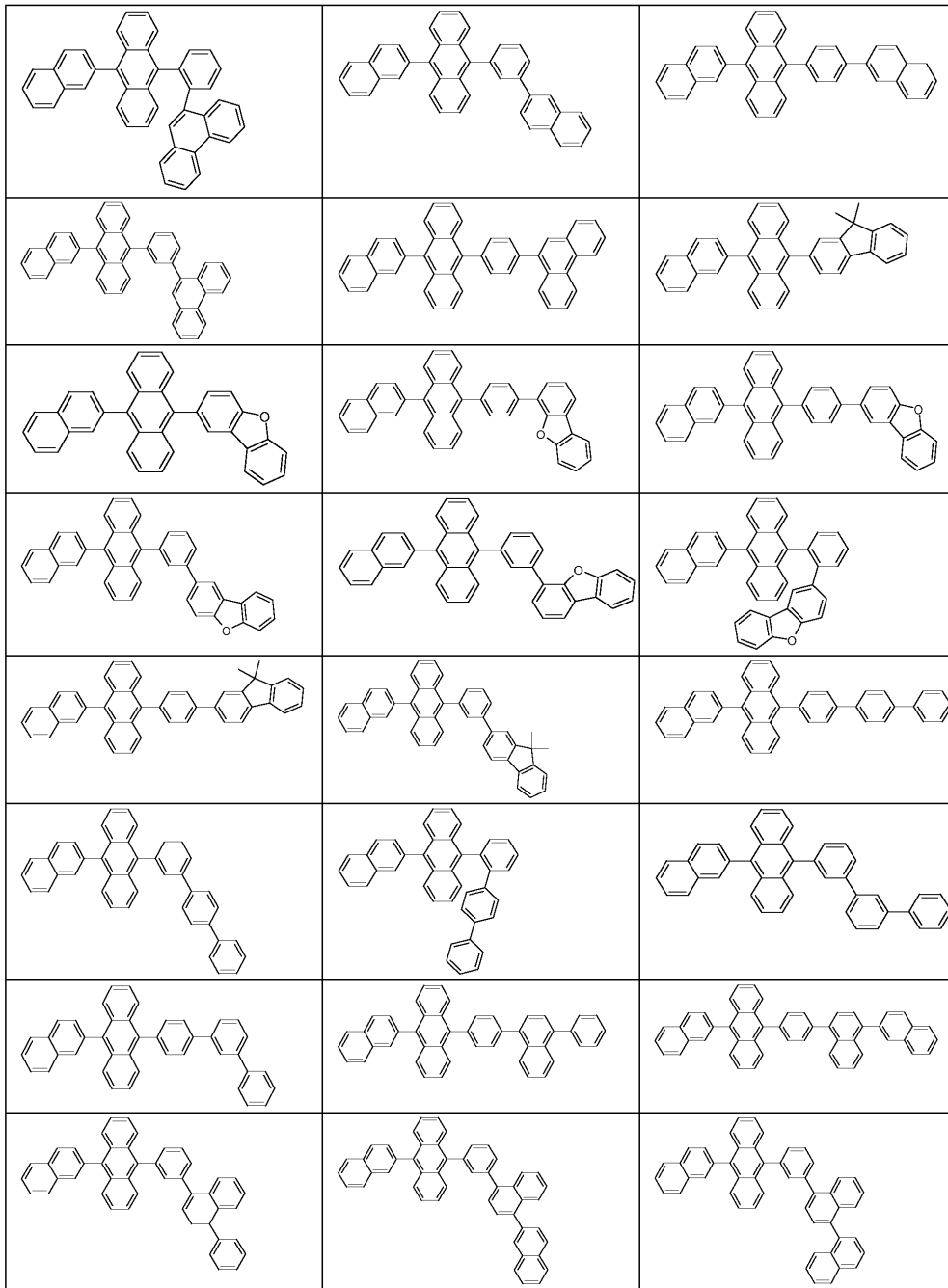
[0249]



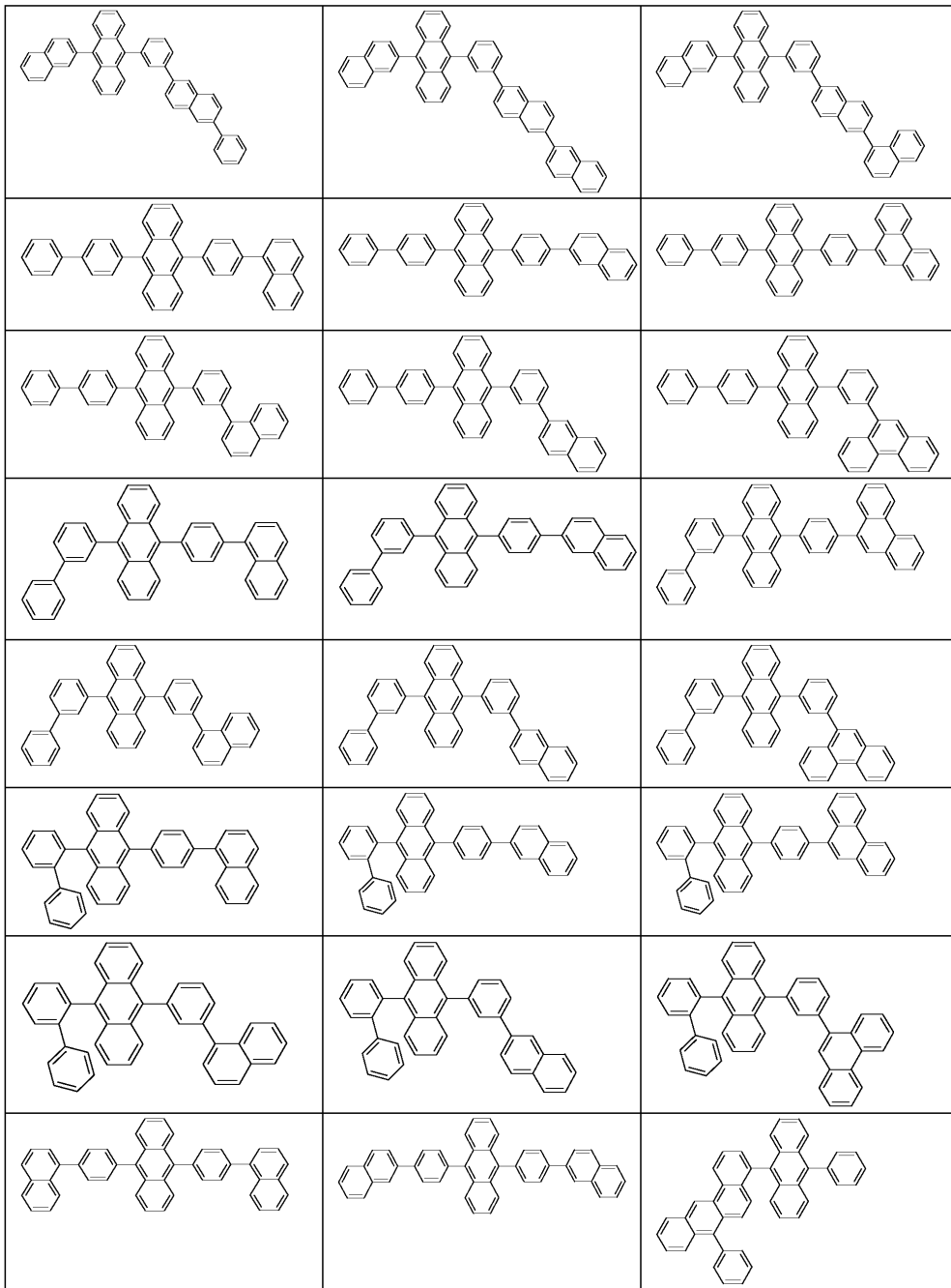
[0250]



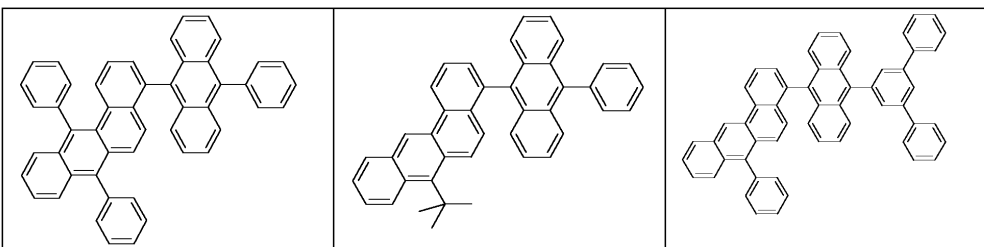
[0251]



[0252]



[0253]



[0254]

[0255]

본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입층 또는 정공-수송층 또는 전자-차단층에서 또는 전자-수송층에서 사용할 수 있는 바와 같은 적합한 전하-수송 재료는 예를 들어 [Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010] 에 개시된 화합물, 또는 선행 기술에 따라 이들 층에서 이용되는 바와 같은 기타 재료이다.

[0256]

식 (1) 의 화합물 외에, 본 발명에 따른 전계발광 소자에서의 정공-수송층, 정공-주입층 또는 전자-차단층에서 사용할 수 있는 바람직한 정공-수송 재료의 예는 인데노플루오렌아민 유도체 (예를 들어 WO 06/122630 또는 WO 06/100896 에 따름), EP 1661888 에 개시된 아민 유도체, 헥사아자트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 01/049806

에 따름), 축합된 방향족 고리를 함유하는 아민 유도체 (예를 들어 US 5,061,569 에 따름), WO 95/09147 에 개시된 아민 유도체, 모노벤조인테노플루오렌아민 (예를 들어 WO 08/006449 에 따름), 디벤조인테노플루오렌아민 (예를 들어 WO 07/140847 에 따름), 스피로바이플루오렌아민 (예를 들어 WO 2012/034627 또는 WO 2013/120577 에 따름), 플루오렌아민 (예를 들어 WO 2014/015937, WO 2014/015938 및 WO 2014/015935 에 따름), 스피로디벤조피란아민 (예를 들어 WO 2013/083216 에 따름) 및 디히드로아크리딘 유도체 (예를 들어 WO 2012/150001 에 따름) 이다.

[0257] 유기 전계발광 소자의 캐소드는 바람직하게는 낮은 일 함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 다중층 구조 (예를 들어 알칼리-토금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란타노이드 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 와 같은 다양한 금속을 포함) 를 포함한다. 알칼리 금속 또는 알칼리-토금속 및 은을 포함하는 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은을 포함하는 합금이 또한 적합하다. 다중층 구조의 경우, 예를 들어 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ag/Ag 와 같은 금속의 조합을 일반적으로 사용하는 경우에 있어서 상기 금속에 추가로 예를 들어 Ag 또는 Al 과 같은 상대적으로 높은 일 함수를 갖는 추가 금속을 또한 사용할 수 있다. 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 금속 플루오라이드 또는 알칼리-토금속 플루오라이드 뿐만 아니라 상응하는 옥시드 또는 카르보네이트 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등) 가 이러한 목적에 적합하다. 또한, 리튬 퀴놀리네이트 (LiQ) 를 이러한 목적에 사용할 수 있다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0258] 애노드는 바람직하게는 높은 일 함수를 갖는 재료를 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대하여 4.5 eV 초과인 일 함수를 갖는다. 한편, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 산화 환원 전위를 갖는 금속이 이러한 목적에 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용에 대하여, 유기 재료의 조사 (유기 태양 전지) 또는 광의 커플링-아웃 (OLED, O-레이저) 을 촉진시키기 위해 전극 중 적어도 하나는 투명하거나 부분적으로 투명해야 한다. 여기서 바람직한 애노드 재료는 전도성 혼합 금속 산화물이다. 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이 특히 바람직하다. 또한, 전도성의 도핑된 유기 재료, 특히 전도성의 도핑된 중합체가 바람직하다.

[0259] 본 발명에 따른 소자의 수명이 물 및/또는 공기의 존재 하에 단축되기 때문에, 소자를 적절히 (적용에 따라) 구조화하고, 접촉부를 제공하고, 마지막으로 밀봉시킨다.

[0260] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 하나 이상의 층이 승화 방법에 의해 적용되고, 이때 재료가 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 유닛에서 증착에 의해 적용되는 것을 특징으로 한다. 그러나, 초기 압력은 또한 예를 들어 10⁻⁷ mbar 미만으로 더 낮아질 수 있다.

[0261] 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기상 침적) 방법에 의하거나 또는 운반체 기체 승화의 도움으로 적용되고, 이때 재료가 10⁻⁵ mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 마찬가지로 바람직하다. 이러한 방법의 특별한 경우는, 재료가 노즐을 통해 직접 적용되고 그에 따라 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 방법이다 (예를 들어 M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

[0262] 더욱이, 하나 이상의 층이, 예를 들어 스피ن 코팅에 의해, 또는 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 (offset) 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄 방법, 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크-제트 인쇄에 의해 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다.

[0263] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자를 제조하기 위해서, 승화 방법에 의해 하나 이상의 층 및 용액으로부터의 하나 이상의 층을 적용하는 것이 또한 바람직하다.

[0264] 식 (1) 의 화합물의 양호한 용해도로 인해, 하나 이상의 식 (1) 의 화합물을 포함하는 층이 용액으로부터 적용되는 것이 바람직하다. 이는 바람직하게는 유기 전계발광 소자의 방사층이다.

[0265] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 소자는 조명 적용물에서의 광원으로서 및 의학 및/또는 미용 적용물 (예를 들어 광 치료요법) 에서의 광원으로서, 디스플레이에서 이용될 수 있다.

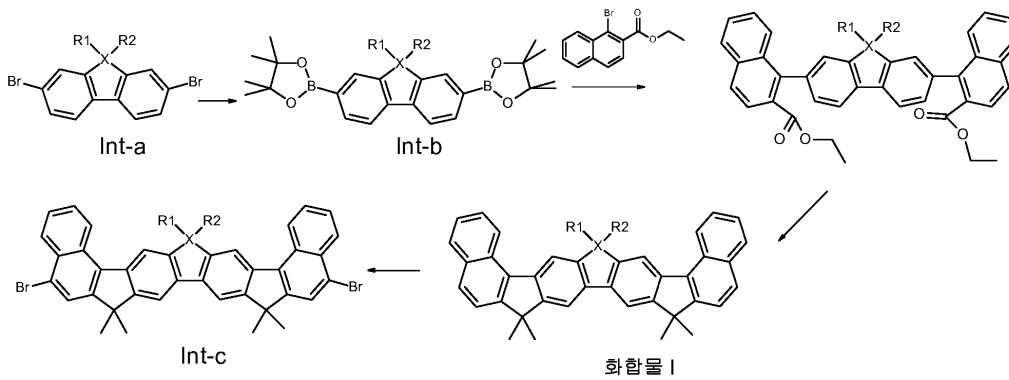
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0266] 작용예

[0267] A) 합성예

[0268] A-1)

[0269] 합성 도식:

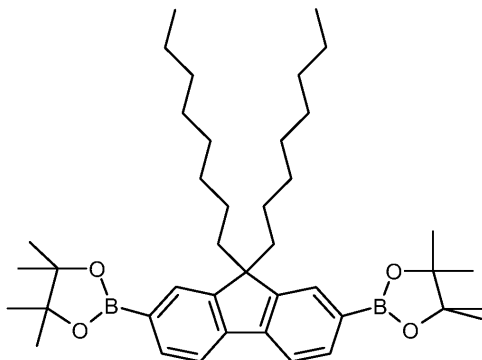


[0270]

<p>화합물</p>		<p>합성/수율</p>
<p>Int-a1</p>		<p>시판 CAS 198964-46-4</p>

[0271]

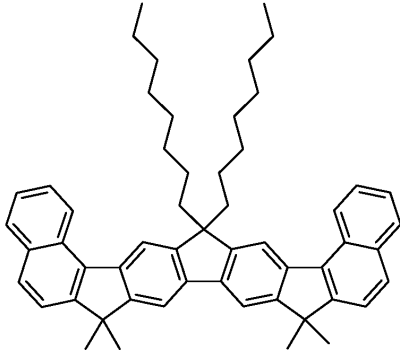
[0272] 화합물 Int-b



[0273]

[0274] 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌 (100 g, 0.17 mol), 비스(피나콜라토)디보론 (94.9 g, 0.37 mol) 및 칼륨 아세테이트 (50 g, 0.51 mol) 를 1.4 ℓ 디옥산에 현탁하였다. 용액을 아르곤으로 포화시켰다. PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂ (4.2 g, 0.01 mol) 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 16 시간 동안 환류한 다음, 실온으로 냉각시켰다. 에틸 아세테이트 및 물을 첨가하였다. 유기상을 물 (3x500 ml) 로 세척하였다. 유기상을 감압 하 농축하고 잔류물을 에탄올로부터 재결정화에 의해 정제하였다. 수율: 98 g (90%). 순도 > 95% (CDCl₃ 중 NMR).

[0275] **화합물 I**



[0276]

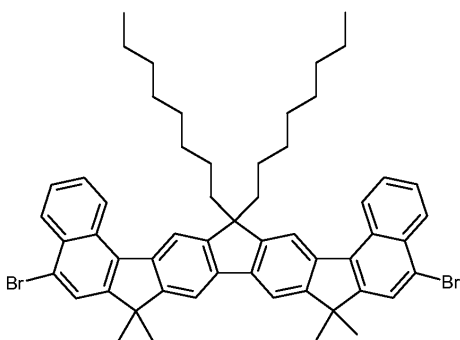
[0277] 단계 1: 2,7-비스피나콜라토-9,9-디옥틸-9H-플루오렌 (94 g, 0.146 mol), 1-브로모나프탈린-2-에틸 에스테르 (104 g, 0.37 mmol) 및 탄산나트륨 (56 g, 0.5 mol) 을 물/톨루엔/디옥산 (1:1:1, 1.5 l) 에 첨가하였다. 용액을 아르곤으로 포화시켰다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (15.2 g, 0.01 mol) 을 첨가하고 반응 혼합물을 6 시간 동안 환류하였다. 실온으로 냉각시킨 후 톨루엔 (500 ml) 을 첨가하고 유기상을 물 (3x500 ml) 로 세척한 다음, 감압 하 농축하였다. 잔류물을 에탄올로부터 재결정화에 의해 정제하였다. 수율: 115 g (0.145 mol; 99%). 순도 > 95% (NMR, $CDCl_3$).

[0278] 단계 2: 1 l THF 중 희석한 115 g (0.145 mol) 의 중간체 (단계 1) 에 145 g (0.60 mol) 세륨(III) 클로라이드 및 500 ml THF 를 첨가하고, 혼합물을 30 분 동안 교반하고 0°C 로 냉각시켰다. 390 ml (1.17 mol) 메틸마그네슘클로라이드 (THF 중 3M) 를 0°C 에서 반응 혼합물에 적가하였다. 반응 혼합물이 실온으로 가온되게 하였다. 16 시간 후 800 ml 포화 수성 염화암모늄을 0°C 에서 첨가하였다. 에틸 아세테이트 (2x500 ml) 를 첨가하고, 조합된 유기상을 물 (2x500 ml) 로 세척하고 감압 하 농축하였다. 잔류물을 에탄올로부터 재결정화에 의해 정제하였다. 수율: 103 g (0.146 mol, 93%).

[0279] 단계 3: 103 g (0.14 mol) 의 중간체 (단계 2) 를 1.5 l 톨루엔에 용해하고 275 g amberlyst 15 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 Dean-Stark 장치를 사용하여 16 시간 동안 환류하였다. 실온으로 냉각시킨 후 amberlyst 를 여과에 의해 제거하고 유기상을 감압 하 농축하였다. 잔류물을 에탄올 또는 헵탄/톨루엔으로부터 수회 재결정화에 의해 정제하였다.

[0280] 수율: 73 g (0.101 mol; 75%).

[0281] **화합물 Int-c**



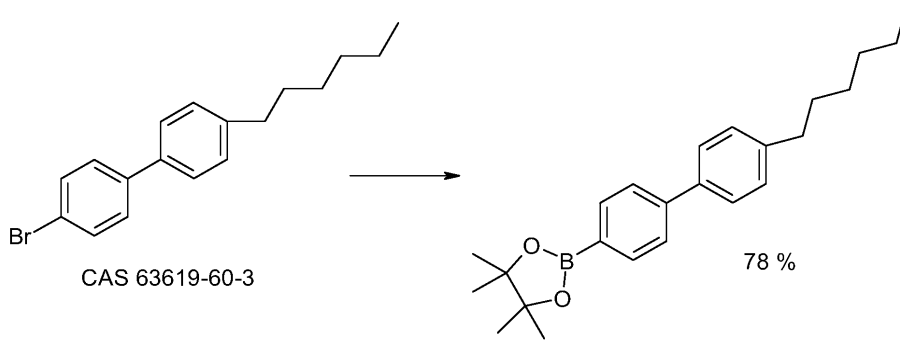
[0282]

[0283] Ia (73 g, 101 mmol) 를 1 l DCM 에 용해하고 -10°C 로 냉각시켰다. 500 ml DCM 중 Br_2 (33.1 g, 207 mmol) 를 적가하였다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 0°C 에서 교반한 다음, 실온으로 가온시켰다. 16 시간 후, 20 ml 수성, 포화 나트륨 티오술페이트 용액을 첨가하고, 혼합물을 15 분 동안 교반하였다. 물 (1 l) 을 첨가하고, 유기상을 물 (3x500 ml) 로 세척하고, 조합된 유기상을 감압 하 농축하였다. 잔류물을 에탄올 또는 헵탄/톨루엔으로부터 수회 재결정화에 의해 정제하였다.

[0284] 수율: 66.4 g (75 mmol; 74%)

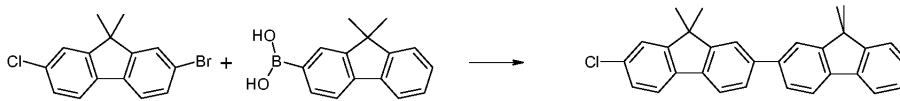
[0285] **화합물 B 의 합성**

[0286] 화합물 B 를 Int-b 와 유사한 방식으로 합성할 수 있다.



[0287]

[0288] 화합물 C1 의 합성



[0289]

[0290] 30 g (97.5 mmol) 2-브로모-7-클로로-9,9-디메틸-9H-플루오렌 (JP 2003277305 A 참조), 25.5 g (107.3 mmol) (9,9-디메틸플루오렌-2-일)보론산 90 g (390 mmol), 0.9 g (4 mmol) 팔라듐(II)아세테이트 및 3.6 g (11.7 mmol) 트리(o-톨릴)포스핀을 1 l 톨루엔, 디옥산, 물 (1:1:1) 에 용해하고, 밤새 환류 하 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후 200 ml 톨루엔을 첨가하고 유기상을 분리하고, 물 (2x200 ml) 로 세척하고 조합된 유기상을 감압 하 농축하였다. 잔류물을 톨루엔/헵탄으로부터 재결정화에 의해 정제하였다.

[0291]

수율: 39.1 g (93 mmol; 96%)

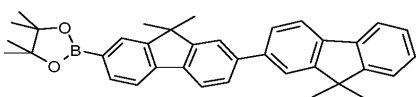
[0292]

하기 화합물을 유사한 방식으로 합성할 수 있다:

화합물	출발 재료	생성물	수율
C2	 CAS 302554-81-0		89 %
C3	D2		78 %

[0293]

[0294] D1 의 합성



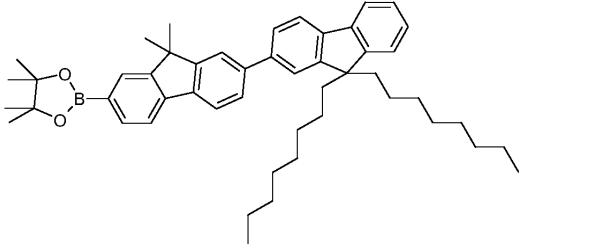
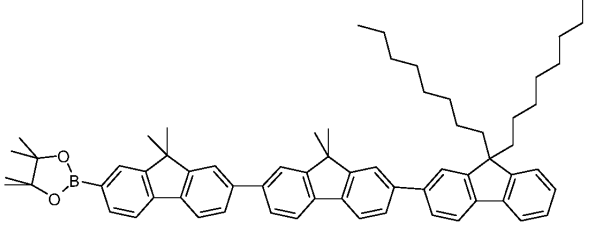
[0295]

[0296] 40 g (95 mmol) C1, 38.6 g (152 mmol) 비스(피나콜라토)디보론, 4.2 g (5.7 mmol) 트랜스-디클로로(트리시클로헥실포스핀)팔라듐(II) 및 28 g (285 mmol) 칼륨 아세테이트를 400 ml 디옥산에 용해하고, 16 시간 동안 환류 하 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 400 ml 톨루엔을 첨가하였다. 유기상을 분리하고, 물 (2x200 ml) 로 세척하고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 용액을 감압 하 건조되도록 농축하였다. 잔

류물을 톨루엔/헵탄으로부터 재결정화에 의해 정제하였다.

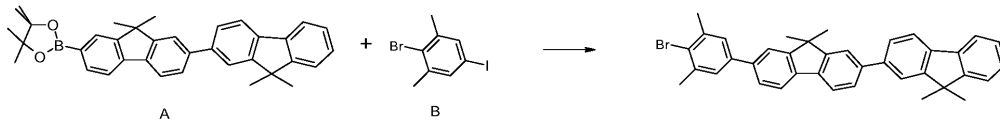
[0297] 수율: 36 g (70 mmol; 74%)

[0298] 하기 화합물을 유사한 방식으로 합성할 수 있다:

화합물	출발 재료	생성물	수율
D2	C2		89 %
D3	C3		87 %

[0299]

[0300] E1 의 합성

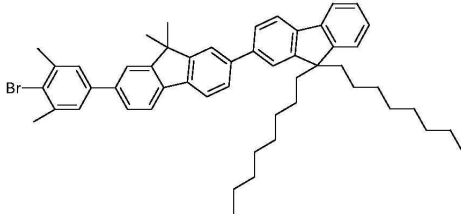
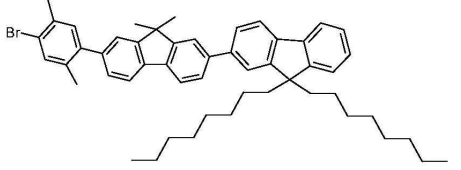
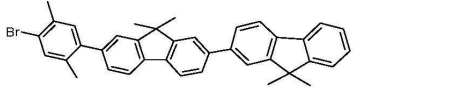
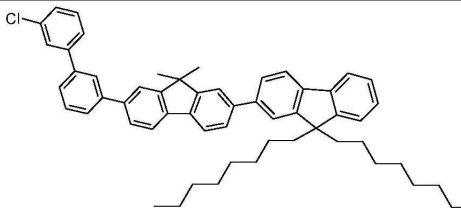
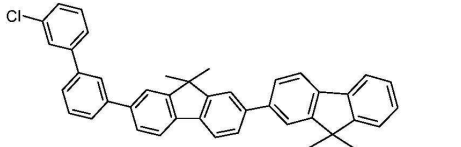
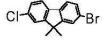
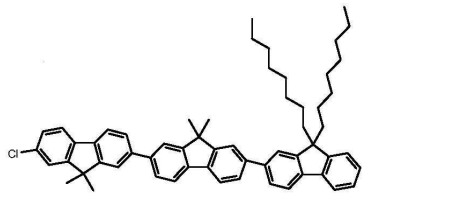


[0301]

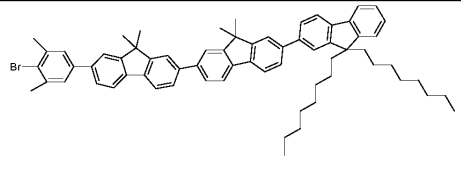
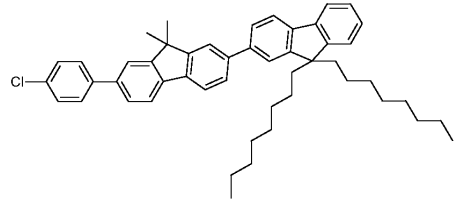
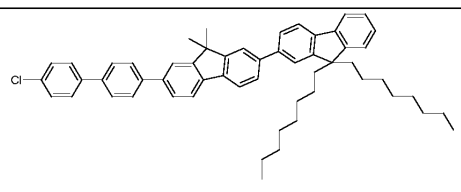
[0302] 5.5 g (17.8 mmol) 2-브로모-5-요오도-1,3-디메틸벤젠, 6.5 g (12.7 mmol) D1, 366 mg (0.3 mmol) 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 및 2.7 g (13 mmol) 탄산나트륨을 200 ml 톨루엔, 에탄올 및 물 (2:1:1) 에 용해하고, 16 시간 동안 90℃ 에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후 100 ml 톨루엔을 첨가하고, 유기상을 분리하고, 물 (2x50 ml) 로 세척하였다. 유기상을 감압 하 건조되도록 농축하였다. 잔류물을 톨루엔/헵탄으로부터 재결정화에 의해 정제하였다.

[0303] 수율: 6.2 g (11 mmol; 86%)

[0304] 하기 화합물을 유사한 방식으로 합성할 수 있다:

화합물	출발 재료 A	출발 재료 B	생성물	수율
E2	D2	CAS 689260- 53-5		89 %
E3	D2	CAS 699119- 05-6		87 %
E4	D1	CAS 699119- 05-6		83 %
E5	D2	CAS 844856- 42-4		85 %
E6	D1	CAS 844856- 42-4		81 %
E7	D2	 JP 20032 77305 A 참조		78 %

[0305]

E8	D3	CAS 689260- 53-5		82 %
E9	D2	CAS 637- 87-6		87 %
E10	D2	CAS 23055-77- 8		78 %

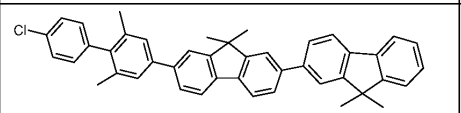
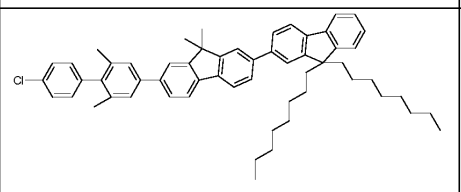
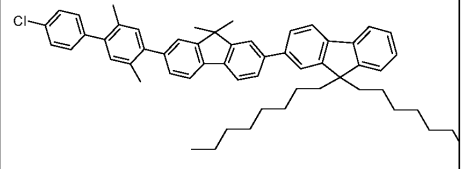
[0306]

[0307]

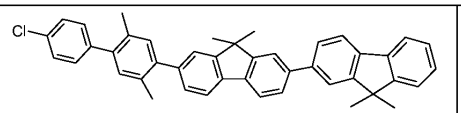
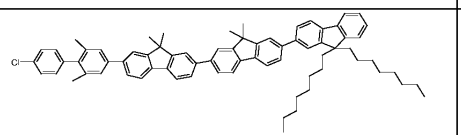
화합물 F 의 합성

[0308]

화합물 F 를 E1 과 유사한 방식으로 합성할 수 있다:

화합물	출발 재료 A	출발 재료 B	생성물	수율
F1	CAS 1679- 18-1	E1		68 %
F2	CAS 1679- 18-1	E2		67 %
F3	CAS 1679- 18-1	E3		72 %

[0309]

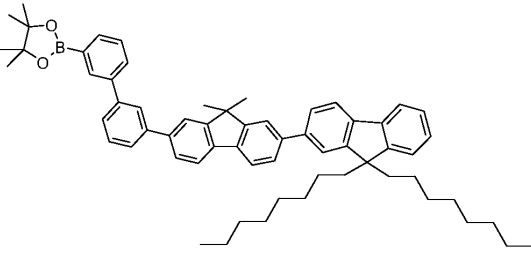
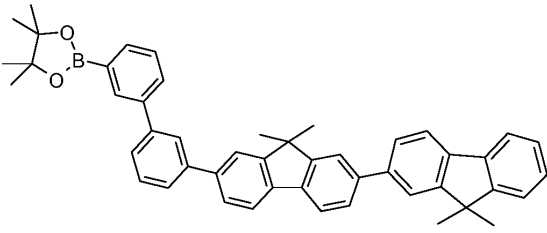
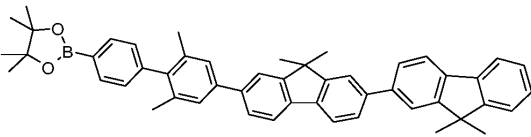
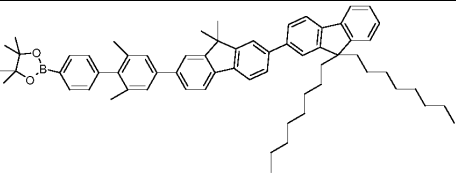
F4	CAS 1679- 18-1	E4		69 %
F5	CAS 1679- 18-1	E8		72 %

[0310]

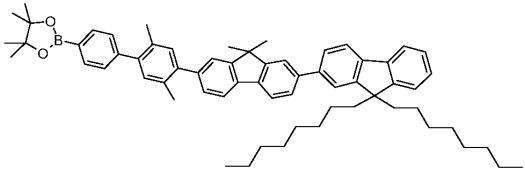
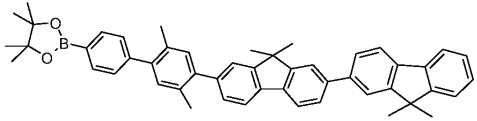
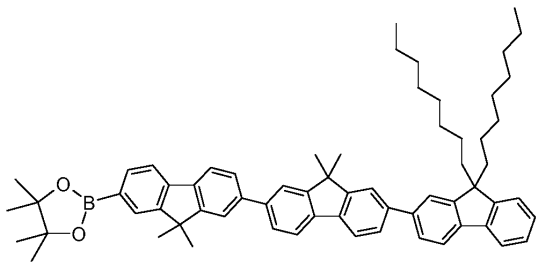
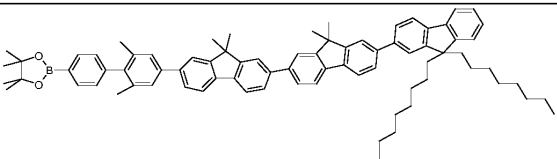
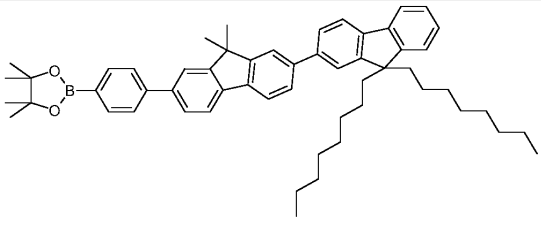
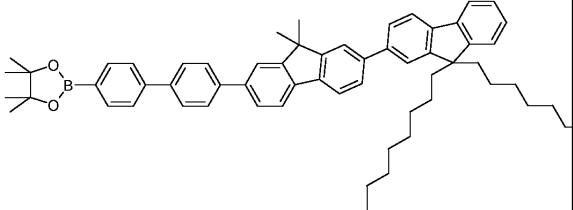
[0311]

화합물 G 의 합성

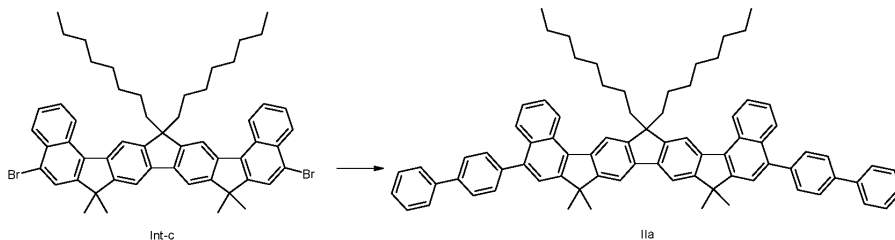
[0312] 화합물 G 를 D1 과 유사한 방식으로 합성할 수 있다:

화합물	출발 재료	생성물	수율
G1	E5		82 %
G2	E6		79 %
G3	F1		78 %
G4	F2		81 %

[0313]

G5	F3		83 %
G6	F4		70 %
G7	E7		72 %
G9	F5		69 %
G10	E9		73 %
G11	E10		81 %

[0314]



[0315]

[0316]

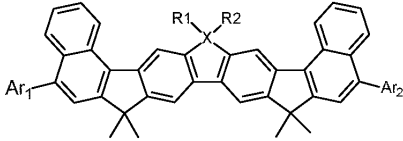
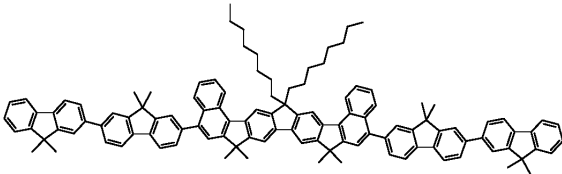
화합물 IIa

[0317]

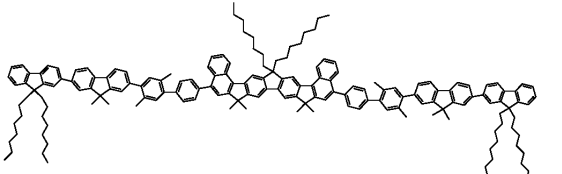
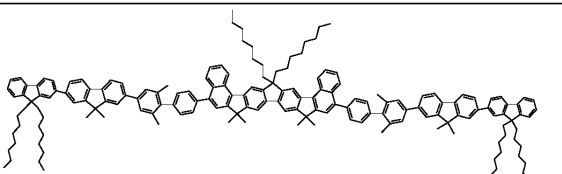
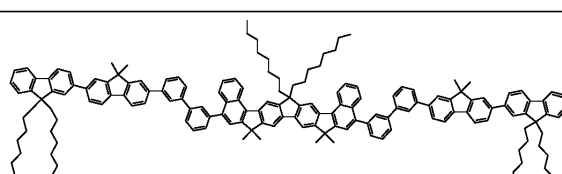
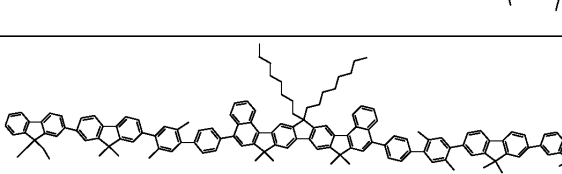
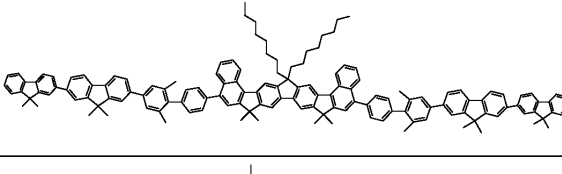
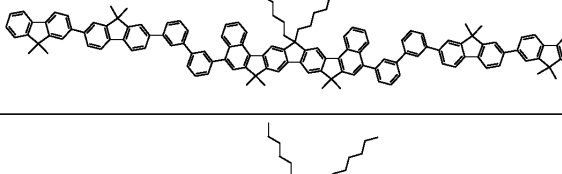
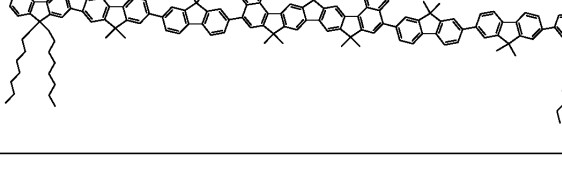
Int-c (18.7 g, 21.2 mmol), 4-바이페닐보론산 (9.25 g, 46.7 mmol) 및 탄산나트륨 (4.5 g, 42.4 mmol) 을 톨루엔, 에탄올 및 물 (2:1:1) 의 혼합물에 용해하고, 용액을 아르곤으로 포화시켰다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (613 mg, 0.53 mmol) 을 첨가하고 6 시간 동안 110°C 에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔 (400 ml) 및 물 (200 ml) 을 첨가하고, 유기상을 분리하고 물 (400 ml) 로 2 회 세척하였다. 유기상을 감압 하 농축하였다. 잔류물을 실리카를 통한 여과 (톨루엔으로 용리), 헵탄/톨루엔으로부터의 재결정화에 의해 추가 정제하였다.

[0318] 수율: 13.3 g (12.9 mmol; 61%)

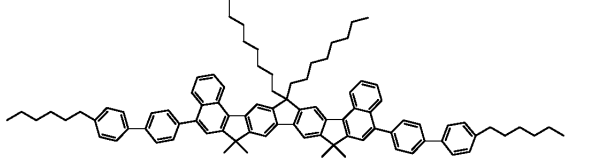
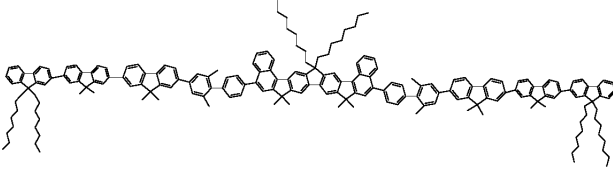
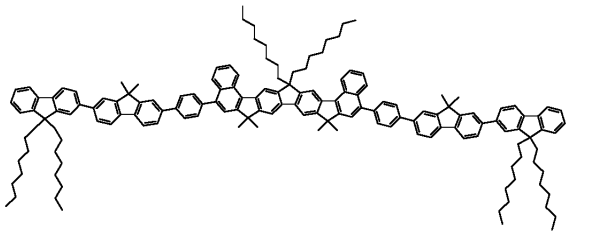
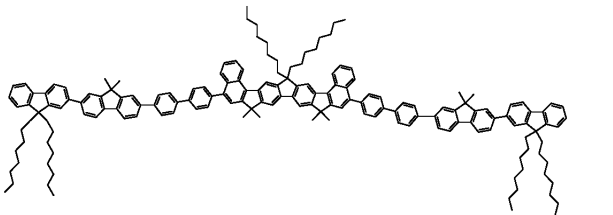
[0319] 하기 화합물 IIb ~ IIm 을 유사한 방식으로 합성할 수 있다:

	출발 재료 A	출발 재료 B		수율
IIb	Int-C1	D1		52 %

[0320]

IIc	Int-C1	G5		58 %
II d	Int-C1	G4		62 %
II e	Int-C1	G1		63 %
II f	Int-C1	G6		59 %
II g	Int-C1	G3		57 %
II h	Int-C1	G2		55 %
II i	Int-C1	G7		54 %

[0321]

IIj	Int-C1	C		58 %
IIk	Int-C1	G9		57 %
III	Int-C1	G10		62 %
IIIm	Int-C1	G11		67 %

[0322]

[0323]

B) 소자에

[0324]

B-1) 용액으로부터 가공된 소자에: OLED 의 제조

[0325]

용액-기반 OLED 의 생성은 기본적으로 문헌, 예를 들어 WO 2004/037887 및 WO 2010/097155 에 기재되어 있다. 하기 실시예에서, 2 가지 생성 방법 (기체상으로부터의 적용 및 용액 가공) 을 조합하여, 방사층까지의 및 방사층을 포함하는 가공을 용액으로부터 실행하고 후속 층 (정공-차단층 / 전자-수송층) 을 진공 증착에 의해 적용하였다. 상기 기재된 일반적 방법은 이러한 목적을 위해 여기서 기재된 환경 (층 두께 변화, 재료) 에 따라 조정되며 하기와 같이 조합된다.

[0326]

따라서 사용한 소자 구조는 하기와 같다:

[0327]

- 기판,

[0328]

- ITO (50 nm),

[0329]

- PEDOT (20 nm),

[0330]

- 정공-수송층 (HTL) (20 nm),

[0331]

- 방사층 (92% 의 호스트, 8% 의 도펀트) (60 nm),

[0332]

- 전자-수송층 (ETL) (20 nm),

[0333]

- 전자-주입층 (EIL) (3 nm)

[0334]

- 캐소드 (Al) (100 nm).

[0335]

사용한 기판은 50 nm 의 두께로 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물) 로 코팅된 유리 플레이트이다. 보다 양호한 가공을 위해, 이들을 완충제 (PEDOT) Clevis P VP AI 4083 (Heraeus Clevis GmbH, Lever-kusen) 으로 코팅한다. 완충제의 스핀 코팅을 공기 중 물로부터 실행한다. 이후 층을 180°C 에서 10 분 동안 가열에 의해 건조시킨다. 정공-수송층 및 방사층을 이러한 방식으로 코팅된 유리 플레이트에 적용한다.

- [0336] 정공-수송층은 WO 2010/097155 에 따라 합성한 표 2 에 나타난 구조의 중합체이다. 소자에 통상적인 20 nm 의 층 두께가 스핀 코팅에 의해 달성된다면, 용액이 통상 대략 5 g/ℓ 의 고체 함량을 갖도록 중합체를 톨루엔 에 용해한다. 불활성 기체 분위기, 본 경우에는 아르곤에서 스핀 코팅에 의해 층을 적용하고, 180℃ 에서 60 분 동안 가열에 의해 건조시킨다.
- [0337] 방사층 (EML) 은 항상 적어도 하나의 매트릭스 재료 (호스트=H) 및 방사 도펀트 (방사체=D) 로 구성된다. 여기서 H1 (92%) : D1 (8%) 과 같은 표현은 재료 H1 이 92% 의 중량 비율로 방사층에 존재하며 도펀트 D1 이 8% 의 중량 비율로 방사층에 존재한다는 것을 의미한다. 방사층에 대한 혼합물을 톨루엔에 용해한다. 소자 에 통상적인 60 nm 의 층 두께가 스핀 코팅에 의해 달성된다면, 이러한 용액의 통상적인 고체 함량은 대략 18 g/ℓ 이다. 불활성 기체 분위기, 본 경우에는 아르곤에서 스핀 코팅에 의해 층을 적용하고, 140℃ 에서 10 분 동안 가열에 의해 건조시킨다. 사용한 재료를 표 2 에서 나타낸다.
- [0338] 전자-수송층, 전자-주입층 및 캐소드에 대한 재료를 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용한다. 전자-수송층 은 예를 들어, 동시-증발에 의해 특정 부피 비율로 서로 혼합되는 하나 초과와 재료로 이루어질 수 있다. ETM:EIL (50%:50%) 과 같은 표현은 재료 ETM 및 EIL 이 각각 50% 의 부피 비율로 층에 존재한다는 것을 의미한 다. 본 경우 사용한 재료를 표 2 에서 나타낸다.
- [0339] OLED 를 표준 방법에 의해 특성분석한다. 이러한 목적을 위해, 전계발광 스펙트럼을 기록하고, 램버트 (Lambert) 방사 특성을 추정하는 발광 밀도의 함수로서 전류 효율 (cd/A 로 측정) 및 외부 양자 효율 (EQE, % 로 측정) 을 전류/전압/발광 밀도 특성선 (IUL 특성선) 으로부터 계산하고, 마지막으로 성분의 수명을 측정한다. 전계발광 스펙트럼을 1000 cd/m² 의 발광 밀도에서 기록하고, CIE 1931 x 및 y 색 좌표를 이 데 이터로부터 계산한다. 용어 EQE @ 1000 cd/m² 는 1000 cd/m² 의 작동 발광 밀도에서의 외부 양자 효율을 나 타낸다. 수명 LD80 @ 10 mA/cm² 는, 10 mA/cm² 의 구동 전류 밀도에서의 초기 휘도가 20% 감소될 때까지 흐른 시간이다. 다양한 OLED 에 대해 수득한 데이터를 표 1 에서 요약한다.
- [0340] **유기 발광 다이오드에서 형광 방사체 재료로서의 본 발명에 따른 화합물의 용도**
- [0341] 본 발명에 따른 화합물은 청색-형광 OLED 에서 방사체 재료로서 특히 적합하다. 방사체 D1, D2, D3 및 D4 를 본 발명에 따른 화합물로서 나타낸다. 비교를 위한 최신 화합물을 V-D1 및 V-D2 로 표시한다. 모든 방사체를 호스트 H1 또는 H2 와 조합으로 사용한다.
- [0342] 실시예 E1 ~ E8 은 비교예 V1 및 V2 와의 비교 조사에서, 본 발명에 따른 화합물 D1, D2, D3 및 D4 가 비교 재 료 V-D1 및 V-D2 와 비교하여 진청색 방사로, 개선된 외부 양자 효율 (EQE) 및 증가한 수명 (LD80) 을 달성한다 는 것을 보여준다. 특히 재료 V-D1 (소자 V1 및 V2) 과 D3 (실시예 E5) 및 D4 (실시예 E6) 의 비교는, 비 스-인테노플루오렌-코어의 확장이, 동일한 진청색을 유지하면서 최신 화합물과 비교하여 개선된 소자 성능을 초 래한다는 본 발명의 기술적 효과를 보여준다.

[0343] 표 1

표 1: OLED 의 데이터						
실시예	호스트	방사체	EQE @ 1000 cd/m ²	LD80 @ 10mA/ cm ²	CIE	
					%	[h]
	92 %	8 %				
V1	H1	V-D1	2.9	140	0.144	0.132
V2	H2	V-D1	3.2	150	0.142	0.138
V3	H1	V-D2	3.1	150	0.144	0.129
V4	H2	V-D2	3.3	160	0.147	0.134
E1	H1	D1	4.1	200	0.146	0.158
E2	H2	D1	4.3	220	0.138	0.164

[0344]

E3	H1	D2	4.5	220	0.139	0.162
E4	H2	D2	4.6	230	0.137	0.165
E5	H2	D3	4.5	190	0.142	0.130
E6	H1	D4	4.3	210	0.144	0.128

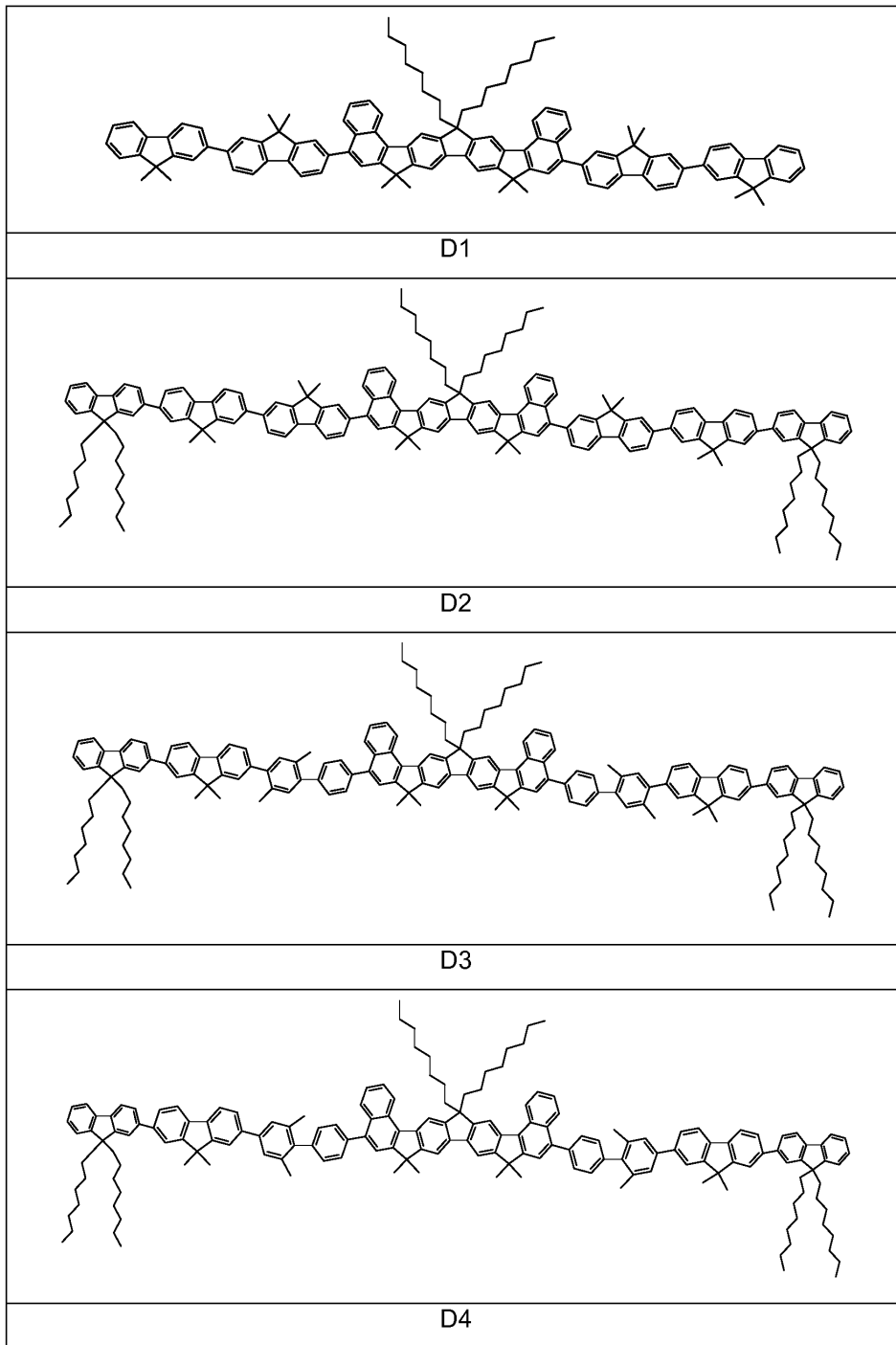
[0345]

[0346]

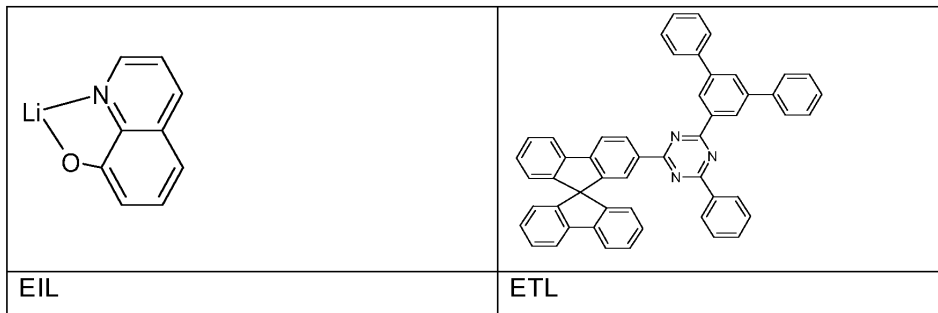
표 2

표 2: 사용한 재료의 구조	
HTL	
H1	H2
V-D1	
V-D2	

[0347]



[0348]



[0349]

[0350]

본 발명에 따른 화합물은 만족스러운 용해도를 가지며 따라서 용액 가공에 매우 적합하다. 이러한 기법에 의해, 우수한 성능 데이터를 갖는 청색 형광 방사체 기반 전자 소자를 생성시킬 수 있다.

이러한 기법에

[0351] 대안적으로, 또는 추가로, 본 발명에 따른 화합물은 방사층 (EML) 내부에서 호스트 재료로서, 유기 발광 다이오드에서 정공 주입 재료 (HIL)로서, 정공 수송 재료 (HTL)로서, 전자 수송 재료 (ETL)로서 또는 전자-주입 재료 (EIL)로서 역할할 수 있다.