



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0031766
(43) 공개일자 2018년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 251/24 (2006.01) *C07D 403/04* (2006.01)
C07D 405/10 (2006.01) *C07D 405/14* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07D 251/24 (2013.01)
C07D 403/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7005481
 (22) 출원일자(국제) 2016년07월01일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2018년02월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/001117
 (87) 국제공개번호 WO 2017/016630
 국제공개일자 2017년02월02일

(30) 우선권주장
 15178986.4 2015년07월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자
야치 안야
 독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 하트슈타이너 슈트라세 12
파르함 아미르 호싸인
 독일 60486 프랑크푸르트 암 마인 뢰미셔 링 26
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자용 재료**

(57) 요약

플루오렌 유도체는 디아릴 치환된 트리아지닐 또는 피리미디닐 유도체의 탄소 원자에 임의 조합으로 1-, 1'-, 4-, 또는 4'- 위치 중 하나 이상에서 연결된 유도체이다. 플루오렌 유도체는 스피로-바이플루오렌 유도체는 아니다. 화합물은 이들 화합물을 포함하는 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 사용하기에 적합하다. 일부 구현예에서, 화합물은 정공 차단 또는 전자 수송층뿐 아니라 인광 또는 형광 방사체용 매트릭스 재료로서 사용된다.

(52) CPC특허분류

C07D 405/10 (2013.01)

C07D 405/14 (2013.01)

H01L 51/0052 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5016 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

에베를레 토마스

독일 76829 란다우 빌리 브란트 슈트라쎬 6

그로쓰만 토비아스

독일 64297 다름슈타트 로이터알레 71

크뢰버 요나스 팔렌틴

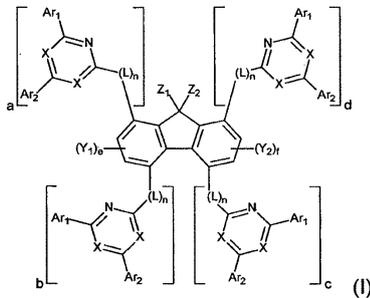
독일 60311 프랑크푸르트 암 마인 파르가쎬 4

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I) 의 화합물:



[식 중,

Z_1 및 Z_2 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar_1)_2$, $C(=O)Ar_1$, $P(=O)(Ar_1)_2$, $S(=O)Ar_1$, $S(=O)_2Ar_1$, $CR_2=CR_2Ar_1$, CN, NO₂, $Si(R_1)_3$, $B(OR_1)_2$, $B(R_1)_2$, $B(N(R_1)_2)_2$, OSO_2R_1 , 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 탄소수 2 내지 40 의 직쇄형 알케닐 또는 알키닐 기, 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비인접 (non-adjacent) CH_2 기는 $(R_1)C=C(R_1)$, $C\equiv C$, $Si(R_1)_2$, $Ge(R_1)_2$, $Sn(R_1)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=N(R_1), P(=O)(R_1), SO, SO₂, $N(R_1)_2$, O, S 또는 $CON(R_1)_2$ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있음) 이고, Z_1 및 Z_2 는 비스-스피로바이플루오렌 을 형성하지 않고;

Y_1 및 Y_2 는 각 경우, 상동 또는 상이하계, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar_1)_2$, $C(=O)Ar_1$, $P(=O)(Ar_1)_2$, $S(=O)Ar_1$, $S(=O)_2Ar_1$, $(R_1)C=C(R_1)Ar_1$, CN, NO₂, $Si(R_1)_3$, $B(OR_1)_2$, $B(R_1)_2$, $B(N(R_1)_2)_2$, OSO_2R_1 , 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 탄소수 2 내지 40 의 직쇄형 알케닐 또는 알키닐 기, 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비인접 CH_2 기는 $(R_1)C=C(R_1)$, $C\equiv C$, $Si(R_1)_2$, $Ge(R_1)_2$, $Sn(R_1)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=N(R_1), P(=O)(R_1), SO, SO₂, $N(R_1)_2$, O, S 또는 $CON(R_1)_2$ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 의해 대체될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고; 둘 이상의 인접한 치환기 Y_1 또는 Y_2 는 또한 서로 환상 (annulated) 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

Ar_1 및 Ar_2 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, 5 내지 23 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R_1 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 단 헤테로방향족 고리계는 탄소-탄소 결합을 통해 연결되고;

R_1 는 각 경우, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R_2)_3$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기, 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 (이는 하나

이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각각의 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 C(R₂)=C(R₂), Si(R₂)₂, C=NR₂, P(=O)(R₂), SO, SO₂, NR₂, O, S 또는 CONR₂ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 에 의해 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬기 (이는 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 여기서, 임의로는 둘 이상의 인접한 치환기 R₁ 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고, 이는 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있고; 여기서 R₂ 는 H, D, F, 탄소수 1 내지 20 의 지방족 탄화수소 라디칼, 또는 탄소수 5 내지 30 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접한 치환기 R₂ 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

X 는 각 경우, 상동 또는 상이하계, CR₁ 또는 N 이고, 단 적어도 하나의 X 는 N 을 나타내고;

L 는 각 경우, 상동 또는 상이하계, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 이고, 이는 하나 이상의 비(非)방향족 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있고;

a, b, c 및 d 는 각각, 상동 또는 상이하계, 0 또는 1 이고, 단 a, b, c 또는 d 중 적어도 하나가 1 이고;

e 및 f 는 각각, 상동 또는 상이하계, 0, 1, 2 또는 3 이고;

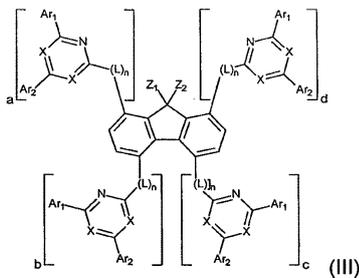
n 는 각 경우, 상동 또는 상이하계, 0 또는 1 임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, Z₁ 및 Z₂ 는 동일한 치환기이고, 플루오렌 핵의 9-위치 이외의 임의의 지점에서 서로 연결되지 않는 화합물.

청구항 3

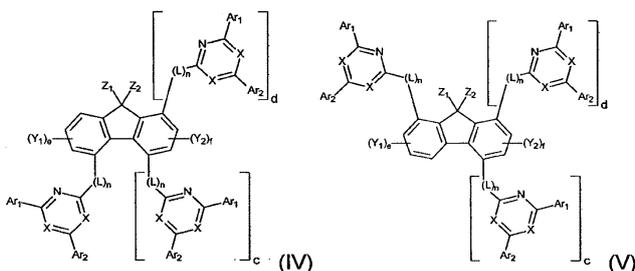
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 화학식 (III) 에 따라 e 또는 f 는 모두 0 인 화합물:



[식 중, 기호 및 지수는 제 1 항에서 정의된 바와 같은 의미를 가짐].

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 화학식 (IV) 및 (V) 에 따라 a 또는 b 중 하나는 1 인 반면, c 또는 d 중 하나만이 1 인 화합물:



제 2 항 내지 제 5 항 및 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, a, b, c 또는 d 가 0 이 아닌 경우, 양 X 기가 질소 인 화합물.

청구항 11

제 2 항 내지 제 5 항 및 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, a, b, c 또는 d 가 0 이 아닌 경우, 하나의 X 는 질 소이고 다른 하나는 CR₁ 인 화합물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar₁ 및 Ar₂ 이 벤젠, 오르토-, 메타 또는 파라-바이페닐, 오르 토-, 메타, 파라 또는 분지형 터페닐, 나프틸, 트리페닐렌, 9,9-디알킬플루오레닐, N-페닐카르바졸, 디벤조 푸란 및 디벤조티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물.

청구항 13

하기의 반응 단계를 포함하는 제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 화합물의 제조 방법: 트리아지 닐 또는 피리미디닐기를 아직 함유하지 않는 화학식 (I) 의 골격의 합성; 및 스즈키 (Suzuki), 네기시 (Negishi), 야마모토 (Yamamoto), 그리그나드-크로스 (Grignard-Cross) 또는 스틸 (Stille) 커플링을 포함하는 C-C 커플링, 또는 부흐왈트 (Buchwald) 또는 울만 (Ullmann) 커플링을 포함하는 C-N 커플링에서의 골격의 반응.

청구항 14

화합물로부터 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 하나 이상의 결합이 하나 이상의 위치에서 치환기 대신 존재 하는, 제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 하나 이상의 화합물을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 적어도 하나의 화합물, 또는 제 14 항에 따른 올리고머, 중합 체 또는 덴드리머 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 제형.

청구항 16

제 1 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 적어도 하나의 화합물, 또는 제 14 항에 따른 올리고머, 중합 체 또는 덴드리머를 포함하는 전자 소자로서, 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 플라스 몬 발광 소자로 이루어지는 군에서 선택되는 전자 소자.

청구항 17

제 1 항 내지 제 12 항 및 제 14 항 중 하나 이상의 항에 따른 화합물이 전자-차단층 또는 여기자-차단층, 전하 생성층, 정공-차단층, 전자-수송층, 또는 인광 또는 형광 방사체용 매트릭스 재료 중 하나 이상으로서 이용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 이용하기 위한 재료, 및 이러한 재료를 포함하는 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체가 기능적 재료로서 사용되는 유기 전계발광 소자 (OLED) 의 구조는 예를 들어 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 여기서 사용한 방사 (emitting) 재료는 점점 더 형광 보다는 인광을 나타내는 유기 금속성 착물이다. 양자 (quantum)-기계적 이유로, 유기금속성 화합물을

인광 방사체 (emitter) 로서 사용하여 에너지 효율 및 전력 효율이 4 배까지 증가할 수 있다. 그러나, 일반적으로 OLED 의 경우, 특히 또한 삼중항 (triplet) 방사를 나타내는 (인광) OLED 의 경우, 예를 들어 효율, 작동 전압 및 수명에 대한 개선이 여전히 필요하다.

[0003] 인광 OLED 의 특성은 단지 사용한 삼중항 방사체에 의해 결정되지 않는다. 특히, 사용한 기타 재료, 예컨대 매트릭스 재료, 정공 차단 재료, 전자-수송 재료, 정공-수송 재료 및 전자- 또는 여기자-차단 재료가 또한 여기서 특히 중요하다. 따라서 이러한 재료에 있어서의 개선은 또한 OLED 의 특성에서의, 특히 재료의 효율, 수명 및 열 안정성 면에서 상당한 개선을 초래할 수 있다.

[0004] 본 발명의 목적은 특히 인광 방사체용 매트릭스 재료로서뿐 아니라 또한 정공-차단 재료, 전자-수송 재료 또는 임의로는 전하 생성층용 재료로서 OLED 에서 사용하기에 적합한 화합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 당업자가 OLED 의 제조를 위한 재료를 더 많이 선택할 수 있도록 유기 전계발광 소자용 유기 반도체를 더 제공하는 것이다.

[0005] OLED 에서 비-스피로 (non-spiro) 플루오레닐기 및 트리아지닐기 양자 모두를 갖는 화합물을 이용하는 점은 공지되어 있다. 예를 들어, US 7651790 에는, 화학식 A-C-B (여기서, A 는 정공-수송기 (그 중에서도 비-스피로 플루오레닐기를 포함함) 이고, B 는 전자-수송기 (그 중에서도 트리아지닐기를 포함함) 이고, C 는 결합 또는 연결기임) 의 화합물을 갖는 OLED 의 사용이 개시되어 있다.

[0006] 통상적으로-할당된 WO 2010/015306 및 WO 2005/053055 에는 피리미딘 및 트리아진을 비롯한 질소 함유 헤테로사이클로 임의의 위치에서 치환된, 비스-9,9'-스피로- 예뿐 아니라 9,9-(디메틸 또는 디페닐) 을 포함하는 플루오렌을 갖는 OLED 가 개시되어 있다.

[0007] US 6821643, US 6229012 및 US 6225467 에는, 트리아지닐기로 2-위치에서 치환된 플루오렌이 개시되어 있다. US 2004/0147742 및 문헌 [Wu, Appl. Phys. Lett., 81(4), 577-592] 에는 피리미딘으로 2-위치에서 치환된 플루오렌이 개시되어 있다.

[0008] WO 2015/073343 에는, 적어도 2 개의 플루오레닐기 (그 중 하나는 9,9-디페닐플루오렌임) 으로 치환된 트리아진 화합물을 갖는 OLED 가 개시되어 있다. 3- 및 4-트리아지닐 치환된 플루오렌 모두의 예가 나타나 있다. KR 2013115161 에는 트리아진이 4-위치에서 1-벤조푸란으로 치환되고 6-위치에서 N-인덴 유도체로 치환된 1-트리아지닐-9,9-디메틸플루오렌을 갖는 OLED 가 개시되어 있다. KR 2013061371 에는 1-(4-페닐)트리아지닐-9,9-디메틸플루오렌 유도체를 갖는 OLED 가 개시되어 있다.

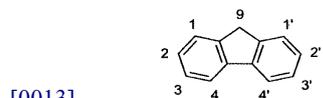
[0009] US20100045170 에는, 1-(9-(10-(2-디아지닐)-안트라세닐)디아진)-9,9-디메틸플루오렌을 갖는 OLED 가 기술되어 있다.

[0010] 통상적으로 할당된 WO 2014/023388 에는, 트리아지닐 또는 피리미디닐 기로 1- 또는 4- 위치에서 모노-치환된 9,9'-스피로-바이플루오렌을 갖는 OLED 가 개시되어 있다. 통상적으로 할당된 WO 2011/006574 에는 트리아지닐 또는 피리미디닐기로 4,4'-위치에서 디-치환된 9,9'-스피로바이플루오렌을 갖는 OLED 가 개시되어 있다.

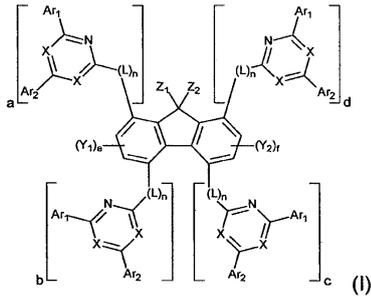
[0011] 놀랍게도, 하기 상세히 기재된 특정 화합물이 이러한 목적을 달성시키며, OLED 에서 사용하기에 매우 적합하고 유기 전계발광 소자에서의 개선을 도모한다는 것이 발견되었다. 여기서 개선은 특히 수명 및/또는 작동 전압에 관한 것이다. 따라서 본 발명은 이러한 화합물 및 이하에 기재된 유형의 화합물을 포함하는 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은 일반적으로 트리아지닐 또는 피리미디닐 유도체의 탄소 원자와 임의의 조합으로 1-, 1'-, 4-, 또는 4'-위치 중 하나 이상에서 연결된 플루오렌 유도체이다. 본 발명의 의미에서, 본 발명의 플루오렌 유도체는 하기의 번호부여 관례를 이용한다:



[0014] 특히, 본 발명은 하기 화학식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:



[0015]

[0016] 식 중, 사용된 기호 및 지수에는 하기가 적용된다:

[0017]

Z₁ 및 Z₂ 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar₁)₂, C(=O)Ar₁, P(=O)(Ar₁)₂, S(=O)Ar₁, S(=O)₂Ar₁, CR₂=CR₂Ar₁, CN, NO₂, Si(R₁)₃, B(OR₁)₂, B(R₁)₂, B(N(R₁)₂)₂, OSO₂R₁, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 탄소수 2 내지 40 의 직쇄형 알케닐 또는 알키닐 기, 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비인접 (non-adjacent) CH₂ 기는 (R₁)C=C(R₁), C≡C, Si(R₁)₂, Ge(R₁)₂, Sn(R₁)₂, C=O, C=S, C=Se, C=N(R₁)₂, P(=O)(R₁), SO, SO₂, N(R₁)₂, O, S 또는 CON(R₁)₂ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이때, 각각의 경우에서 하나 이상의 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 하나 이상의 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기이다.

[0018]

본 발명의 플루오렌 유도체는 비스-9,9'-스피로바이플루오렌이 아니며; 즉 9-위치에서 Z₁ 및 Z₂ 기는 또 다른 플루오렌기를 나타내지 않는다. 따라서, 비스-9,9'-스피로바이플루오렌기가 하기에 기재된 바와 같은 추가의 치환기 또는 연결기일 수 있지만, 본 발명의 헤테로시클릭 치환된 플루오렌 핵 (nucleus) 은 하기의 유도체가 아니다:



[0019]

[0020]

일부 구현예에서, Z₁ 및 Z₂ 이 스피로 포화 고리계를 형성할 수 있다는 것이 이해되어야 한다; 예를 들어, Z₁ 및 Z₂ 은 시클로펜틸 또는 시클로헥실 고리계를 나타낼 수 있다. 그러나, Z₁ 및 Z₂ 이 서로 제각기의 치환기이고, 플루오렌 핵의 9-위치 이외에 어느 지점에서든 서로 연결되지 않는 것이 바람직하다.

[0021]

Y₁ 및 Y₂ 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar₁)₂, C(=O)Ar₁, P(=O)(Ar₁)₂, S(=O)Ar₁, S(=O)₂Ar₁, (R₁)C=C(R₁)Ar₁, CN, NO₂, Si(R₁)₃, B(OR₁)₂, B(R₁)₂, B(N(R₁)₂)₂, OSO₂R₁, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 탄소수 2 내지 40 의 직쇄형 알케닐 또는 알키닐 기, 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 바람직하게는 비인접 CH₂ 기는 (R₁)C=C(R₁), C≡C, Si(R₁)₂, Ge(R₁)₂, Sn(R₁)₂, C=O, C=S, C=Se, C=N(R₁)₂, P(=O)(R₁)₂, SO, SO₂, N(R₁)₂, O, S 또는 CON(R₁)₂ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이러한 계의 조합이고; 둘 이상의 인접한 치환기 Y₁ 또는 Y₂ 는 또한 서로 환상 (annulated) 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수도 있다.

[0022] Ar₁ 및 Ar₂ 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼 R₁, 바람직하게는 비방향족 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 23 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 단 헤테로방향족 고리계는 탄소-탄소 결합을 통해 연결되고;

[0023] R₁ 은 각 경우, 상동 또는 상이하계 H, D, F, Cl, Br, I, CN, Si(R₂)₃, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기, 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 (이는 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 C(R₂)=C(R₂), Si(R₂)₂, C=NR₂, P(=O)(R₂), SO, SO₂, NR₂, O, S 또는 CONR₂ 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 에 의해 대체될 수 있음), 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기, 또는 하나 이상의 라디칼 R₂ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고; 여기서 임의로는 2 개 이상의 인접한 치환기 R₁ 는 서로 함께 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고, 이는 하나 이상의 라디칼 R₂ 로 치환될 수 있고; 여기서 R₂ 는 H, D, F, 탄소수 1 내지 20 의 지방족 탄화수소 라디칼, 또는 탄소수 5 내지 30 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때, 둘 이상의 인접한 치환기 R₂ 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있다;

[0024] X 는 각 경우, 상동 또는 상이하계, CR₁ 또는 N 이고, 단 적어도 하나의 X 가 N 을 나타낸다.

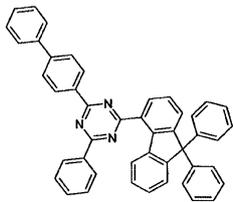
[0025] L 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, 하나 이상의 비방향족 라디칼 R₁ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다.

[0026] a, b, c 및 d 는 각각 상동 또는 상이하계, 0 또는 1 이고, 단 a, b, c 또는 d 중 적어도 하나는 1 이다.

[0027] e 및 f 는 각각, 상동 또는 상이하계, 0, 1, 2 또는 3 이다.

[0028] n 은 각 경우, 상동 또는 상이하계, 0 또는 1 이다.

[0029] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 하기 화학식 (I) 의 화합물은 하기 화합물은 아니다:



[0030]

[0031] 달리 지시되지 않는 한, 본 발명의 맥락에서 아릴기는 6 내지 24 개의 탄소 원자를 함유하고; 본 발명의 의미 내에서 헤테로아릴기는 2 내지 24 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하고, 단, 탄소 원자와 헤테로원자의 합계는 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 에서 선택된다. 아릴 또는 헤테로아릴기 중에서는, 단순 방향족 고리, 예를 들어 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 융합 아릴 또는 헤테로아릴, 예컨대 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등이 있다.

[0032] 달리 지시되지 않는 한, 본 발명의 맥락에서 방향족 고리계는 고리계 내에 6 내지 40 개의 탄소 원자를 함유한다. 달리 지시되지 않는 한, 본 발명의 맥락에서 헤테로방향족 고리계는 고리계 내에 1 내지 40 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하며, 단, 탄소 원자 및 헤테로원자의 합계는 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 에서 선택된다. 달리 지시되지 않는 한, 본 발명의 맥락에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 아릴 또는 헤테로아릴기만을 반드시 함유하는 것이 아니라 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비방향족 모이어티, 예를 들어 C, N 또는 O 원자 또는 카르보닐기에 의해 연결되는 계를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 달리 지시되지 않는 한, 계 예컨대 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 스틸벤 등이 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리계이다. 둘 이상의 아릴기가 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬기에 의해 또는 실릴기에 의해 연결되는 계가 또한 포함된다. 더욱

이, 둘 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 서로 직접 결합하는 계, 예를 들어 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐이 또한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로서 달리 지시되지 않는 한 이해될 것이다.

[0033] 본 발명의 목적을 위해, 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시는 모노시클릭, 바이시클릭 또는 폴리시클릭기를 의미한다.

[0034] 본 발명에서, 개별 H 원자 또는 CH₂ 기가 상술한 기에 의해 치환될 수 있는 C1 내지 C 40 알킬기는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 시클로프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 시클로부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, t-펜틸, 2-펜틸, 네오-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, t-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 네오-헥실, 시클로헥실, 1-메틸시클로헥실, 2-메틸펜틸, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로옥틸, 1-바이시클로 [2,2,2] 옥틸, 2-바이시클로 [2.2.2] 옥틸, 2-(2,6-디메틸) 옥틸, 3-(3,7-디메틸) 옥틸, 아다만틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1,1-디메틸-n-헥스-1-일, 1,1-디메틸-n-헵트-1-일, 1,1-디메틸-n-옥트-1-일, 1,1-디메틸-n-데크-1-일, 1,1-디메틸-n-도데크-1-일, 1,1-디메틸-n-테트라데크-1-일, 1,1-디메틸-n-헥사데크-1-일, 1,1-디메틸-n-옥타데크-1-일, 1,1-디에틸-n-헥스-1-일, 1,1-디에틸-n-헵트-1-일, 1,1-디에틸-n-옥트-1-일, 1,1-디에틸-n-데크-1-일, 1,1-디에틸-n-도데크-1-일, 1,1-디에틸-n-테트라데크-1-일, 1,1-디에틸-n-헥사데크-1-일, 1,1-디에틸-n-옥타데크-1-일, 1-(n-프로필) 시클로헥스-1-일, 1-(n-부틸)시클로헥스-1-일, 1-(N-헥실)-시클로헥스-1-일, 1-(n-옥틸)-시클로헥스-1-일 및 1-(n-데실)시클로헥스-1-일을 포함한다. 알케닐기의 예는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐을 포함한다. 알킬닐기의 예는, 예를 들어 에틸닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 포함한다. 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기는 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 및 2,2,2-트리플루오로에톡시를 의미한다. 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬기는 특히, 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, 에틸닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다. 일반적으로, 본 발명에 따른 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기는 직쇄, 분지형 또는 시클릭일 수 있으며, 여기서 하나 이상의 비-인접 CH₂ 기는 상술한 기에 의해 대체될 수 있고; 또한, 하나 이상의 H 원자가 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂, 바람직하게는 F, Cl 또는 CN, 보다 바람직하게는 F 또는 CN, 특히 바람직하게는 CN 에 의해 대체될 수도 있다.

[0035] 달리 지시되지 않는 한, 상기 잔기로 치환될 수 있으며 방향족 또는 헤테로방향족 화합물 상의 임의 위치를 통해 연결될 수 있는 5-60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 예를 들어 기는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오르안텐, 벤즈플루오르안텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오픈플루오렌, 시스- 또는 트랜스-모노벤조인덴오픈플루오렌, 시스- 또는 트랜스-디벤조인덴오픈플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 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, 벤조옥사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤즈피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 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 벤조티아디아

줄에서 유래하는 것으로 이해된다.

[0036] 상기에서, R_1 는 첫번째 치환기를 나타내고, R_2 는 R_1 상의 추가적인 임의 치환기일뿐 아니라 L, Z_1 , Z_2 , Y_1 및 Y_2 상의 치환기이다. R_1 및 R_2 양자 모두 상기 기재한 바와 같은 동일한 기에서 독립적으로 선택될 수 있다.

본 출원의 맥락에서 인접 라디칼 또는 인접 치환기는 결국 서로 직접 결합하는 탄소 원자에 결합하는 치환기 또는 동일한 탄소 원자에 결합하는 치환기를 의미한다.

[0037] 진공 증발에 의해 가공되는 화합물에서, 알킬기는 바람직하게는 5 개 이하의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 4 개 이하의 탄소 원자, 매우 특히 바람직하게는 1 개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 용액으로부터 가공되는 화합물에 대해, 적합한 화합물은 또한 10 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 특히 분지형 알킬기에 의해 치환되는 것들 또는 올리고아릴렌기, 예를 들어 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 터페닐기에 의해 치환되는 것들이다. 진공 증발에 의해 가공되는 화합물에 있어서, 하나 초과와 화합물이 동시에 공동-증발되어 혼합층을 형성할 수 있다는 것은 이해되어야 한다. 예를 들어, 둘 이상의 상이한 호스트 화합물 (하나의 본 발명에 따른 화합물임) 의 혼합물이 소정의 비율로 함께 혼합된 다음 고체 혼합물은 공동-증발되어 혼합된 매트릭스 층 (발광 재료를 가짐) 을 형성할 수 있다. 대안적으로, 둘 (이상) 의 화합물이 개별적으로 증발되어 생성한 증기가 적절한 비율로 혼합되어 혼합층을 형성할 수 있다.

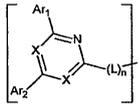
[0038] 화학식 (I) 의 화합물 또는 그 바람직한 구현예가 인광 방사체용 매트릭스 재료로서 또는 인광 층에 직접 인접하는 층에서 사용되는 경우, 화합물의 R_1 , R_2 , Z_1 , Z_2 , Y_1 , Y_2 , Ar_1 및 Ar_2 및 L 가 2 개 초과와 6-원 고리가 서로 직접 축합되는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기를 함유하지 않는 것이 또한 바람직하다. 그러나, 한 가지 예외, 여전히 삼중항 매트릭스 재료로서 적합하고 바람직한, 2 개 초과와 축합된 6-원 고리를 갖는 트리페닐렌기가 존재한다. 매트릭스 재료로서 또는 인접 층에서 사용한 화합물의 삼중항 에너지가 방사체층에서의 인광 재료의 삼중항 에너지와 동일하거나 더 큰 것이 일반적으로 유리하다.

[0039] 상기 기재한 본 발명에 따른 화합물, 특히 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르와 같은 반응성 이탈기에 의해, 또는 올레핀, 스티렌, 아크릴레이트 또는 옥세탄과 같은 반응성 중합성 기에 의해 치환되는 화합물이 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 생성을 위한 단량체로서 사용될 수 있다. 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 관능성 또는 보론산 관능성을 통해, 또는 중합성 기를 통해 일어난다. 또한, 이러한 유형의 기를 통해 중합체를 가교시킬 수 있다. 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 가교 또는 미가교 층으로서 이용될 수 있다.

[0040] 따라서 본 발명은 또한, 상기 나타난 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것이며, 여기서 본 발명에 따른 화합물로부터 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 하나 이상의 결합이 치환기 대신 하나 이상의 위치에 존재한다. 본 발명에 따른 화합물의 연결에 따라, 이는 올리고머 또는 중합체의 측쇄를 형성하거나 주쇄에서 연결되거나 덴드리머의 코어를 형성한다. 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 접합 (conjugated), 부분 접합되거나 비접합될 수 있다. 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 수지상일 수 있다. 상기 기재한 바와 동일한 바람직한 사항이 올리고머, 덴드리머 및 중합체에서 본 발명에 따른 화합물의 반복 발생 단위에 적용된다.

[0041] 올리고머 또는 중합체의 제조를 위해, 본 발명에 따른 단량체가 추가 단량체와 공중합되거나 동중합된다. 화학식 (I) 의 단위 또는 상기 나타난 바람직한 구현예가 0.01 내지 99.9 몰%, 바람직하게는 5 내지 90 몰%, 특히 바람직하게는 20 내지 80 몰% 의 정도로 존재하는 동중합체 또는 공중합체가 바람직하다. 중합체 백본을 형성하는 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 2000/22026 에 따름), 스피로바이플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 2006/061181 에 따름), 파라-페닐렌 (예를 들어 WO 92/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 2004/070772 또는 WO 2004/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 2005/014689 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 또한 추가 단위, 예를 들어 전자-수송 단위를 함유할 수 있다. 추가로, 중합체는 공중합되거나 블렌드로서 혼합되는 삼중항 방사체를 함유할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 올리고머, 중합체 또는 덴드리머와 삼중항 방사체와의 조합은 특히 양호한 결과를 이끌어낸다.

[0042] 화학식 (I) 의 화합물의 특징을 설명하는 하기 화학식에서, Q 는 화학식 (I) 의 트리아진/피리미딘 하위단위를 나타낸다:

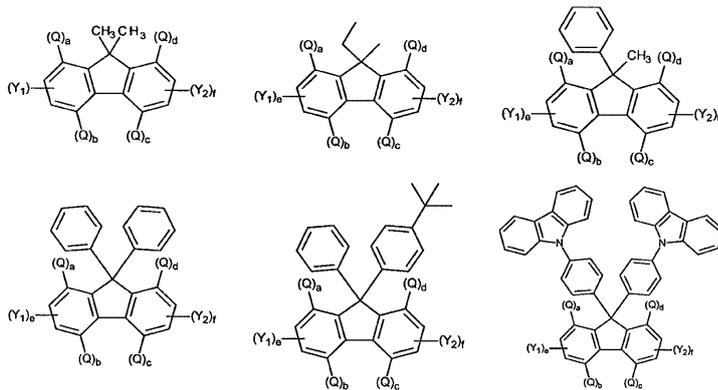


[0043]

[0044]

플루오렌 핵의 9-위치에서 Z_1 및 Z_2 기는 상동 또는 상이하게 1 내지 12 개의 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬기, 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 것이 바람직하다.

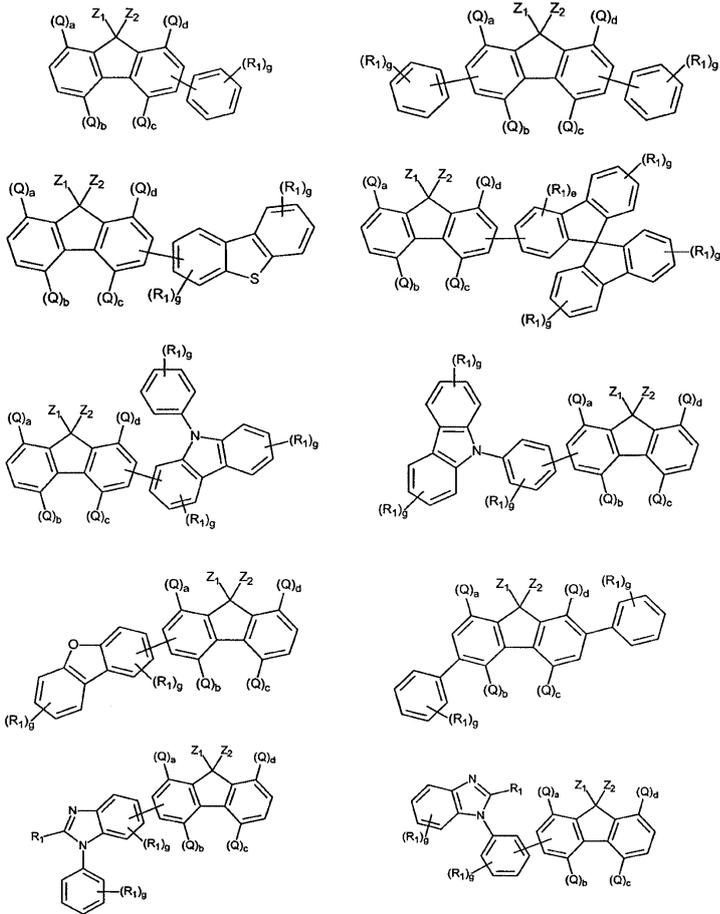
더욱 바람직한 것은, Z_1 및 Z_2 이 상동 또는 상이하게, 1 내지 6 개의 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계이다. 알킬기의 특히 바람직한 예에는 메틸 및 에틸이 포함된다. 방향족 고리계의 특히 바람직한 예는 페닐, *p*-*t*-부틸페닐, *p*-(헤테로방향족)페닐, *m*- 또는 *p*-바이페닐 또는 나프틸이다. 물론, 가장 바람직한 것은 메틸 또는 페닐이다. Z_1 및 Z_2 기가 상동 또는 상이할 수 있지만, 이들이 상동인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 화합물의 플루오렌 핵 상 적합한 Z_1 및 Z_2 치환기의 일부 특정예에는 이에 제한되는 것은 아니나 하기가 포함된다:



[0045]

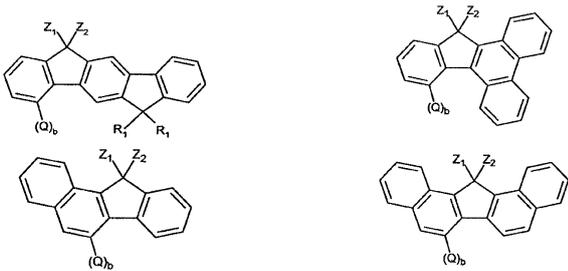
[0046]

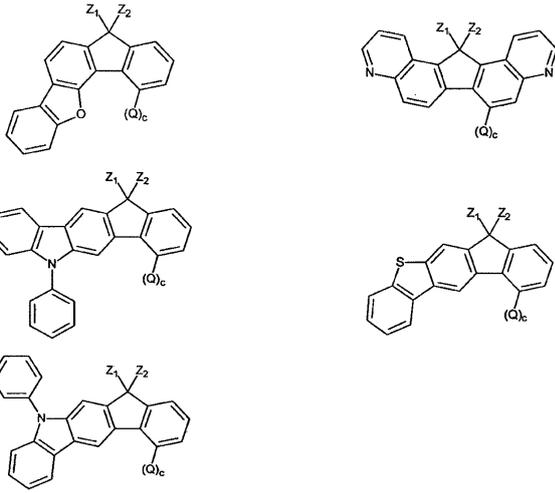
Y_1 및 Y_2 는 본 발명의 화합물의 플루오렌 핵의 2 개의 상이한 고리 상 치환기를 나타낸다. a, b, c 또는 d 가 0 인 경우 (Q 기 부재), 이들 위치가 Y_1 또는 Y_2 기에 의해 차지될 수 있거나 그렇지 않을 수 있다는 것은 자명하다. e 또는 f 가 0 인 경우, 이 고리 상 Y_1 또는 Y_2 치환기는 없고, 개방 위치는 H 이다. 이것이 가장 바람직하다. e 또는 f 가 0 이 아닌 경우, Y_1 및 Y_2 는 상동 또는 상이하게 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 바람직한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다. 바람직한 방향족기의 일부 예에는 하기가 포함된다; 치환 또는 비치환된 페닐, 나프틸, 또는 안트라세닐 (이들 각각은 하나 이상의 R_1 기에 의해 추가 치환될 수 있음). 바람직한 헤테로방향족기의 일부예에는 하기가 포함된다: N-아릴카르바조일, 벤즈이미다졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 또는 플루오렌, (9,9'-스피로-바이-플루오렌 포함). e 또는 f 가 2 인 경우, 2 개의 인접한 Y_1 또는 Y_2 치환기는 서로 함께 환상 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 화합물의 플루오렌 핵 상 적합한 Y_1 및 Y_2 치환기의 일부 예에는 이에 제한되는 것은 아니나 하기가 포함된다:



[0049] 상기 구조에서, R₁ 는 상기 정의된 바와 같고, g 는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4 일 수 있다.

[0050] 인접하여 함께 환상 고리계를 형성하는 적합한 Y₁ 및 Y₂ 의 하기 예는, 화학식 (I) 의 화합물에서 a, b, c 및 d 중 하나만이 1 이고, 나머지는 0 인 것에 대한 것이다. 이들 예시적인 예는 제한적인 것이 아니며, a, b, c 또는 d 가 어떤 조합으로든 0 또는 1 인 유사 예도 또한 가능한 것이 이해된다.





[0052]

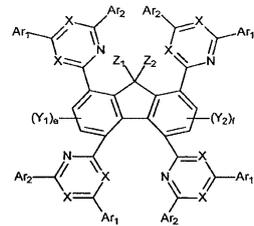
[0053]

본 발명의 화합물에서, 플루오렌 핵은 임의의 조합으로 1-, 1'-, 4-, 4'- 위치에서 1 내지 4 개의 Q 기에 의해 치환된다. a 또는 b 중 오직 하나만이 1 이고, c 또는 d 중 하나만이 1 인 것이 바람직하다. 보다 더 바람직한 것은 b 가 1 (a 가 0) 인 반면, c 또는 d 중 하나가 1 인 것이다. a 또는 b 중 오직 하나만 1 인 반면, c 및 d 모두가 0 인 것이 보다 더 더욱 바람직하다. 가장 바람직한 것은 오직 b 만 1 인 반면, a, c 및 d 는 0 인 것이다.

[0054]

L 은 플루오렌 핵에 트리아진 또는 피리미딘기 내 탄소 원자를 (직접 또는 간접적으로) 연결하는 연결기이다. n 이 0 인 경우, 연결기는 없으며, 트리아진 또는 피리미딘기의 탄소 원자는 직접적으로 플루오렌 핵에 1-, 1'-, 4- 또는 4'- 위치에서 단일 결합에 의해 부착된다. 예를 들어, a, b, c 및 d 가 각각 1 이고, 상응하는 n 이 각각에 대해 0 인 경우, 화학식 (I) 의 화합물은 하기일 수 있다:

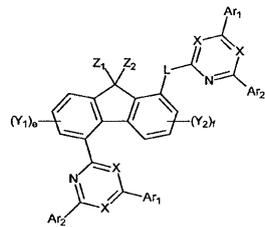
[0055]



[0056]

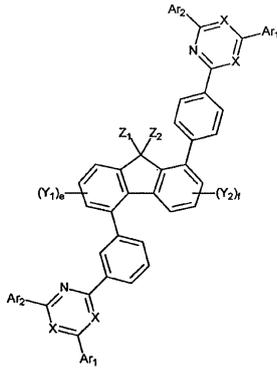
n 이 각 Q 기에 대해서 상동 또는 상이할 수 있는 것이 이해된다. 예를 들어, b 및 d 모두가 1 인 경우 (a 및 c 는 0 임), 상응하는 n 은 하기에 나타낸 바와 같이 0 및 1 일 수 있다:

[0057]



[0058]

n 이 1 인 경우, L 은 플루오렌 핵 또는 트리아진/피리미딘기의 일부이지 않은 적어도 하나의 다른 원자를 통해 플루오렌 핵의 1-, 1'-, 4- 또는 4'- 위치 중 임의의 위치로 트리아진 또는 피리미딘기 내 탄소 원자를 간접적으로 연결하는 연결기이다. 트리아진/피리미딘의 L 과의 연결뿐 아니라 L 과 플루오렌 핵의 연결은 모두 단일 결합을 통한다. 바람직하게, L 이 각 경우, 상동 또는 상이하게, 추가 치환될 수 있는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계이다. 바람직한 L 기의 일부 예는 페닐, 바이페닐 또는 안트라세닐이다. 이들 중, 페닐이 가장 바람직하고, 바람직하게는 페닐의 1,4- 또는 1,3- 위치를 통한다. L 이 각 Q 에 대해서 상동 또는 상이할 수 있다는 것이 이해되며; 예를 들어 b 및 d 가 1 인 (a 및 c 는 0 임) 하기의 화합물에서, 상응하는 L 기는 상이하다:



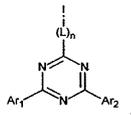
[0059]

[0060]

가장 바람직하게는 n 은 0 이다.

[0061]

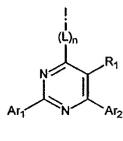
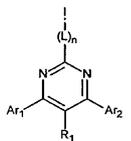
화학식 (I) 에서, 적어도 하나의 X 는 각 경우 N 을 상동 또는 상이하게 나타낸다. 본 발명의 의미에서, 이는 각 Q 기에 대해서, 적어도 하나의 X 가 각 헤테로방향족 고리에서 N 인 것을 의미한다. 단일 고리 내 양 X 가 N 인 경우 (이는 바람직함), Q 기는 2,4-디치환된 (disubstituted) 1,3,5-트리아진 (트리아지닐기) 이다:



[0062]

[0063]

하나의 X 만이 N 이고 나머지 한 X 가 CR₁ 인 경우, Q 기는 2,4-디치환된 1,5- 또는 1,3- 피리미딘 (피리미디닐) 기이다:



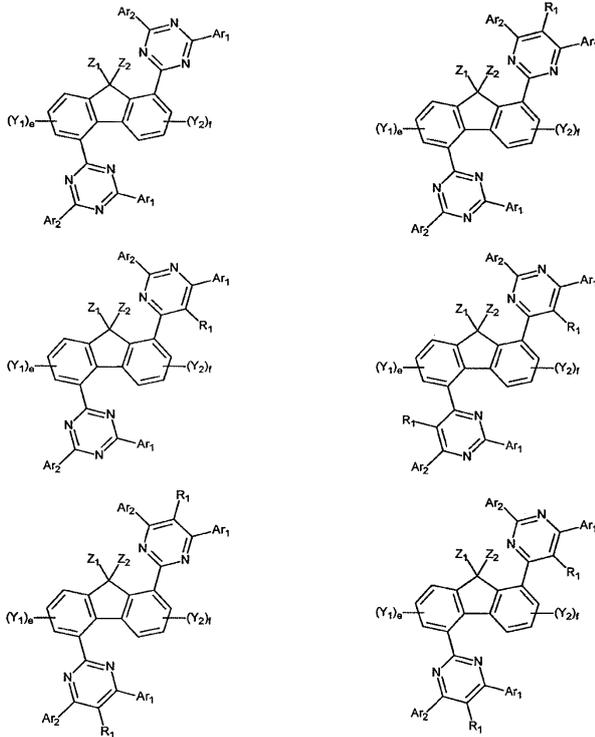
[0064]

[0065]

이들 피리미딘 기들 중 어느 하나에서, X 상에 존재하는 라디칼 R₁ 은 임의의 인접한 치환기 (Ar₁, Ar₂, L 또는 n 이 0 인 경우, 플루오렌 핵 또는 임의의 Y 치환기) 와 고리를 형성하지 않는다. 특히, 트리아지닐 또는 피리미디닐기가 단일 고리계이고, 환상 고리를 갖지 않는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 것은 R₁ 이 H 인 것이다.

[0066]

X 의 선택은 각 Q 기 내에서 독립적인 것이 자명하다. 즉, 화학식 (I) 의 화합물은 1 내지 4 개의 트리아지닐기, 1 내지 4 개의 피리미디닐기 또는 1 내지 4 개의 이들 둘의 임의 조합으로의 기를 가질 수 있다. 예를 들어, b 및 d 모두가 1 이고, a 및 c 모두가 0 이고, n 이 0 인 (양 Q 기에 대한 것임) 화학식 (I) 의 하기 화합물은 Q 가 동일하거나 혼합될 수 있음을 설명한다:



[0067]

[0068]

[0069]

상기 예시적인 예는 제한적이지 않고, 4- 및 1'-위치에서의 기가 상호 교환되거나, 또는 1- 및 4'-, 1- 및 4-, 1'- 및 4'-위치에서 위치하는 유사의 예가 또한 가능하다. 임의의 조합으로 트리아지닐 또는 피리미디닐기의 동일 또는 혼합물로 이루어진 3 또는 4 개의 Q 기를 갖는 유사 예가 또한 고려된다.

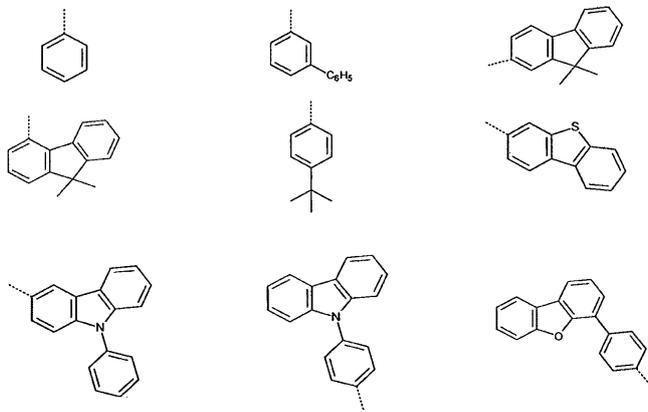
트리아지닐 또는 피리미디닐 기 Q의 맥락에서, 바람직한 기 Ar₁ 및 Ar₂는 상동이거나 또는 독립적으로 각 경우 하나 이상의 라디칼 R₁에 의해 치환될 수 있는 5 내지 23 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다. 방향족 고리 원자(탄소 또는 헤테로원자)의 총합은, 존재한다면 R₁을 비롯한 치환기 내 모든 방향족 기 내에서 모든 개별 방향족 고리 원자(이 목적을 위해 모든 sp² 혼성화 탄소 원자 및 2가 및 3가 헤테로원자를 헤테로 원자가 적어도 상이한 2 개의 sp² 탄소 원자에 부착되는 경우에 포함하나, 비방향족 4면체 탄소 및 질소 원자는 제외함)의 합이다. 예를 들어, Ar₁ 및 Ar₂(이들의 총 방향족 고리 원자를 가짐)에 대한 적합한 기에는 하기가 포함된다: 벤젠(6), 오르토-, 메타- 또는 파라-바이페닐(12), 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 터페닐(18), 1-, 2-, 3- 또는 4- 9,9-디알킬플루오레닐(12), 1- 또는 2-나프틸(10), 피롤(5), 푸란(5), 티오펜(5), 인돌(9), 벤조푸란(9), 벤조티오펜(9), 1-, 2- 또는 3- N-알킬카르바졸(13), 1-, 2- 또는 3- N-페닐카르바졸(19)(또한 N-페닐기를 통해 부착됨), 1-, 2- 또는 3-디벤조푸란(13), 1-, 2- 또는 3-디벤조티오펜(13), 인데노카르바졸(19), 인돌로카르바졸(20), 2-, 3- 또는 4-피리딘(6), 2-, 4- 또는 5-피리미딘(6), 피라진(6), 피리다진(6), 트리아진(6), 안트라센(14), 페난트렌(14), 트리페닐렌(18), 피렌(16), 벤즈안트라센(18), N-페닐페난트리디논(20) 또는 이들 기들의 2 또는 3 개의 조합(이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R₁에 의해 치환될 수 있음)(총 23 개 이하의 방향족 고리 원자가 존재하는 한에 한함). 23 개 초과 방향족 고리 원자를 갖는 본 발명이 아닌 치환기의 일부 예는 하기이다: 퀴터페닐(24), 9,9-디페닐플루오렌(24) 및 9,9'-스피로바이플루오렌(24). Ar₁ 및 Ar₂은 특히 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 벤젠, 오르토-, 메타- 또는 파라-바이페닐, 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 터페닐, 나프틸, 트리페닐렌, 9,9-디알킬플루오레닐 또는 유도체, N-페닐카르바졸, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜. 상기 바람직한 기는 베이직 비치환된 구조뿐 아니라 그 유도체, 예컨대 추가 R₁ 치환기로 치환된 것도 포함하는 것을 이해해야 한다. 특히, 9,9-디알킬플루오레닐, N-페닐카르바졸, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜 유도체가 환상 고리를 가질 수 있거나, 연결 페닐기를 통해 Q에 연결될 수 있다(R₁ 내 임의의 방향족 고리 원자를 포함해 전체 치환기에서 23 개 이하의 방향족 고리 원자가 존재하는 경우에 한함). Ar₁ 및 Ar₂ 상 임의의 R₁ 치환기가 비방향족인 것이 바람직하다. Ar₁ 및 Ar₂은 트리아지닐 또는 피리미디닐기에 하나의 단일 결합을 통해 연결

되고 고리계를 형성하지 않거나 또는 트리아지닐 또는 피리미디닐기와 임의의 다른 연결을 갖는다. 더욱이, Ar₁ 및 Ar₂ 은 연결기 L 과는 다르다; 즉 트리아지닐 또는 피리미디닐기는 Ar₁ 또는 Ar₂ 을 통해 플루오렌에 연결되지 않는다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, Ar₁ 및 Ar₂ 은 동일하다.

[0070] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 기 Ar₁ 및 Ar₂ 내 방향족 기는 둘 중 하나가 하나 초과 아릴기를 함유하는 경우 파라-연결되지 않으며, 즉 이들은 바람직하게 파라-바이페닐 또는 파라-터페닐이 아니며, 그 대신에 예를 들어 각각 오르토- 또는 메타-연결된 구조를 갖는다.

[0071] 그러나, Ar₁ 또는 Ar₂ (또는 둘 다) 가 카르바졸, 피롤, 이미다졸 또는 벤즈이미다졸 기와 같은 질소 함유 헤테로방향족기이거나 이를 함유한다면, 헤테로방향족기는 질소 원자를 통해 직접적으로 트리아진 또는 피리미딘 핵에 연결되는 것이 아니라 그대신 헤테로방향족 기의 탄소 원자를 통해 트리아진 또는 피리미딘 내 탄소 원자에 연결된다. 예를 들어, Ar₁ 또는 Ar₂ 이 N-페닐카르바졸기인 경우, 이것은 카르바졸의 탄소 원자를 통해 또는 N-페닐기의 탄소 원자를 통해 트리아진 또는 피리미딘 핵에 연결될 수 있으나 (이하의 실시예에 나타냄), Ar₁ 또는 Ar₂ 이 카르바졸기인 경우, 이것은 카르바졸기의 질소 원자에 의해 직접 트리아진 또는 피리미딘 핵에 연결되어서는 안된다.

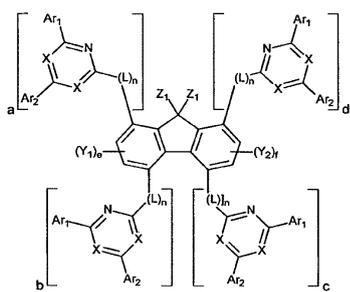
[0072] Ar₁ 및 Ar₂ 의 일부 비제한적인 예에는 하기가 포함된다:



[0073]

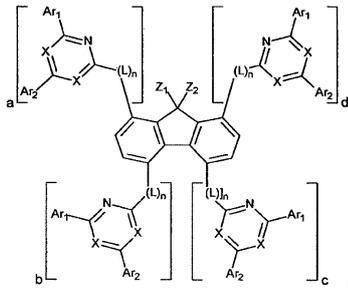
[0074]

[0075] 상기 언급된 바와 같이, 화학식 (I) 의 화합물에서, Z₁ 및 Z₂ 이 동일한 것이 바람직하다. 이것은 하기 화학식 II 에 해당한다:



[0076]

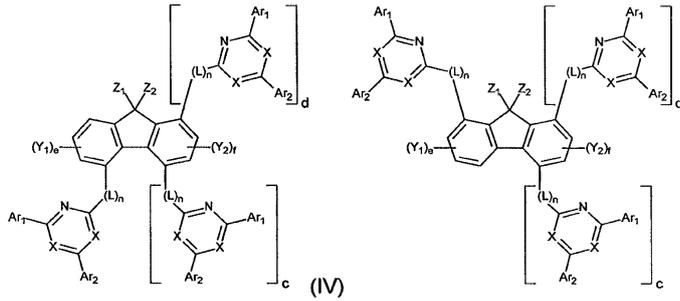
[0077] 상기에서 언급된 바와 같이, 화학식 (I) 의 화합물에서, e 또는 f 는 모두 0 이어서, Y₁ 또는 Y₂ 치환기가 존재하지 않고, 개방 위치가 H 인 것이 바람직하다. 이것은 하기 화학식 (III) 에 해당한다:



[0078]

[0079]

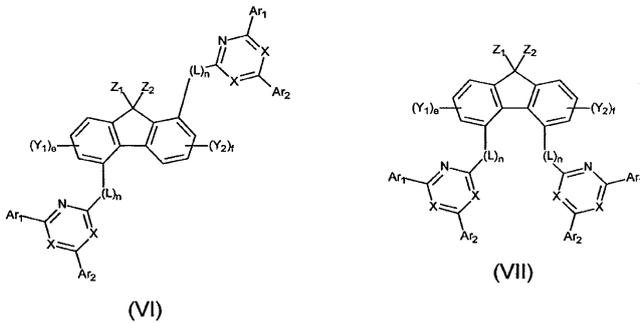
상기에서 언급된 바와 같이, 화학식 (I)의 화합물에서, a 또는 b 중 오직 하나만이 1 이고, c 또는 d 중 오직 하나만이 1 인 것이 바람직하다. 이들은 하기 화학식 (IV) 및 (V)에 해당한다:



[0080]

[0081]

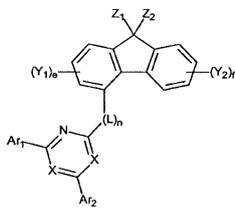
상기에서 언급된 바와 같이, 화학식 (I)의 화합물에서, b 는 1 이고, a 는 0 인 한편, c 또는 d 중 하나는 1 이고, 나머지 하나는 0 인 것이 바람직하다. 이는 화학식 (VI) 및 (VII)에 해당한다:



[0082]

[0083]

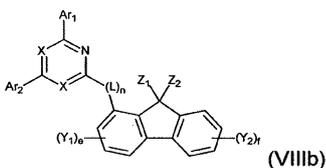
상기에서 언급된 바와 같이, 화학식 (I)의 화합물에서, b 는 1 인 한편, a, c 및 d 는 0 인 것이 바람직하다. 이는 하기 화학식 (VIIIa)에 해당한다:



[0084]

[0085]

대안적으로, 화학식 (I)의 화합물에서, a 는 1 인 한편, b, c 및 d 는 0 인 것이 또한 바람직하다. 이는 하기 화학식 (VIIIb)에 해당한다:

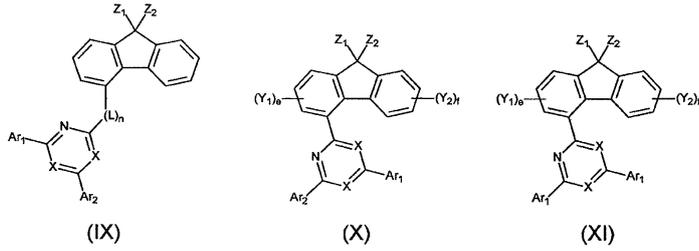


[0086]

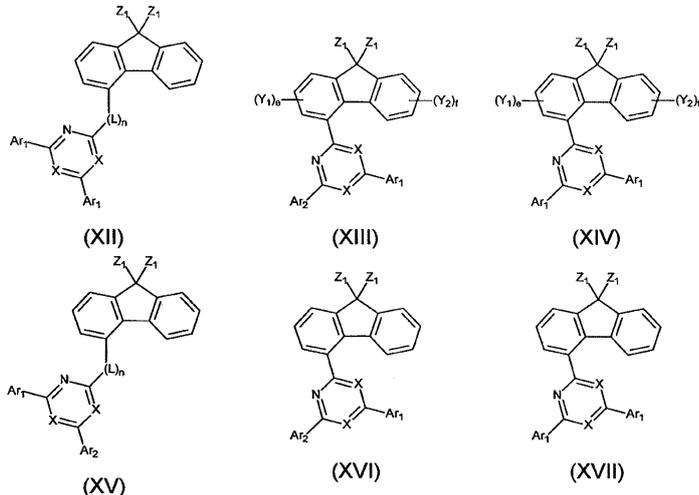
[0087]

상술된 바람직한 구현예는 서로 원하는 대로 조합될 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 상기 언급된 바람직한 사항들은 동시에 발생한다. 예를 들어, 하기의 화학식 (IX) 내지 (XVII)는 Q가 4-위치에

위치된 특징들의 일부 바람직한 조합을 포함한다:



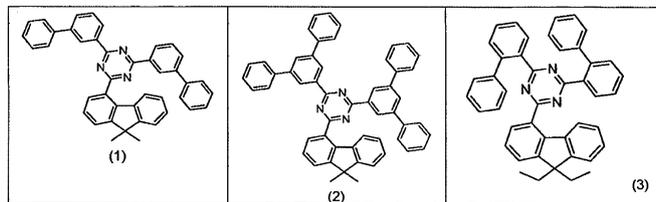
[0088]



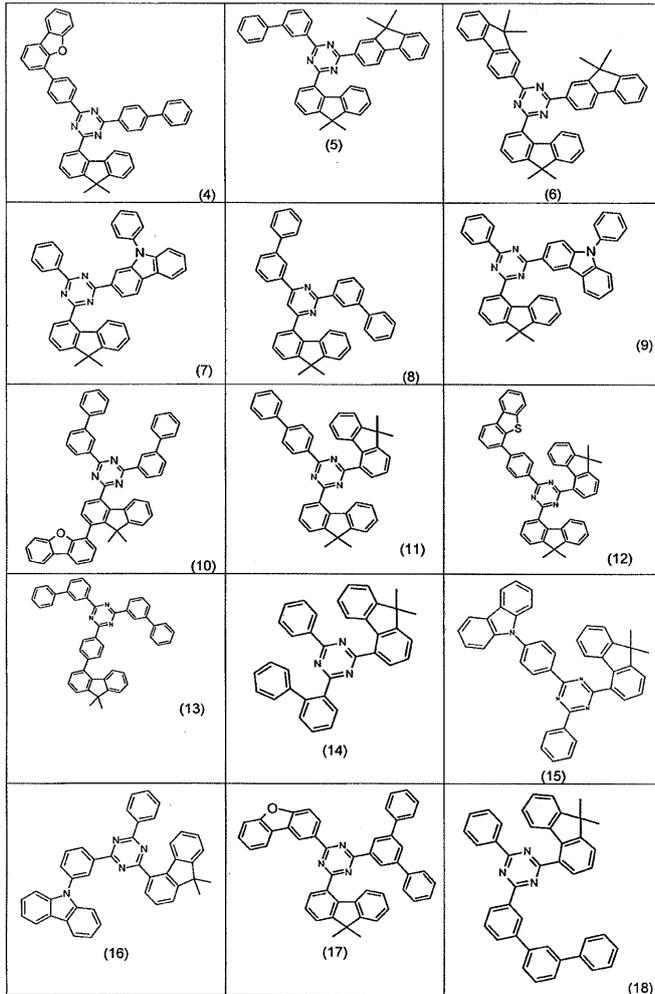
[0089]

[0090] Q 가 4-위치 대신에 1-위치에 위치되어 있는 화학식 (IX) 내지 (XVII) 의 유사 화합물도 또한 고려된다. 이들 중, 가장 바람직한 것은 양 X 가 질소여서 트리아진 기를 형성하는 화학식 XII, XV, XVI 및 XVII (또는 트리아진기가 1-위치에 있는 상응하는 화합물) 이다.

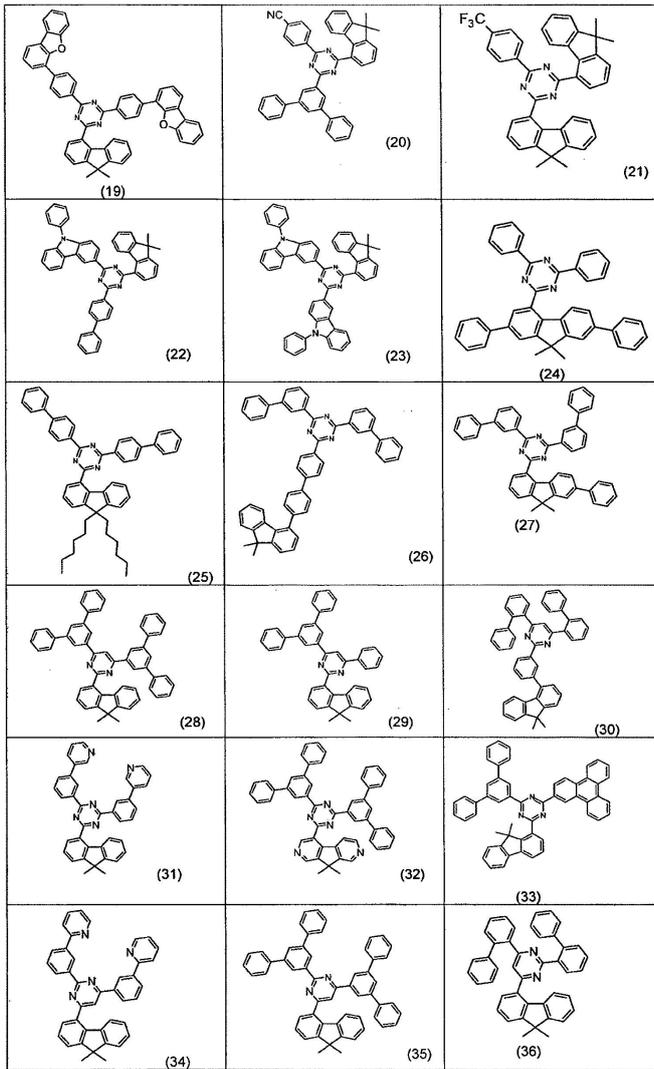
[0091] 하기의 예는 화학식 (I) 에 따른 일부 화합물을 나타낸다:



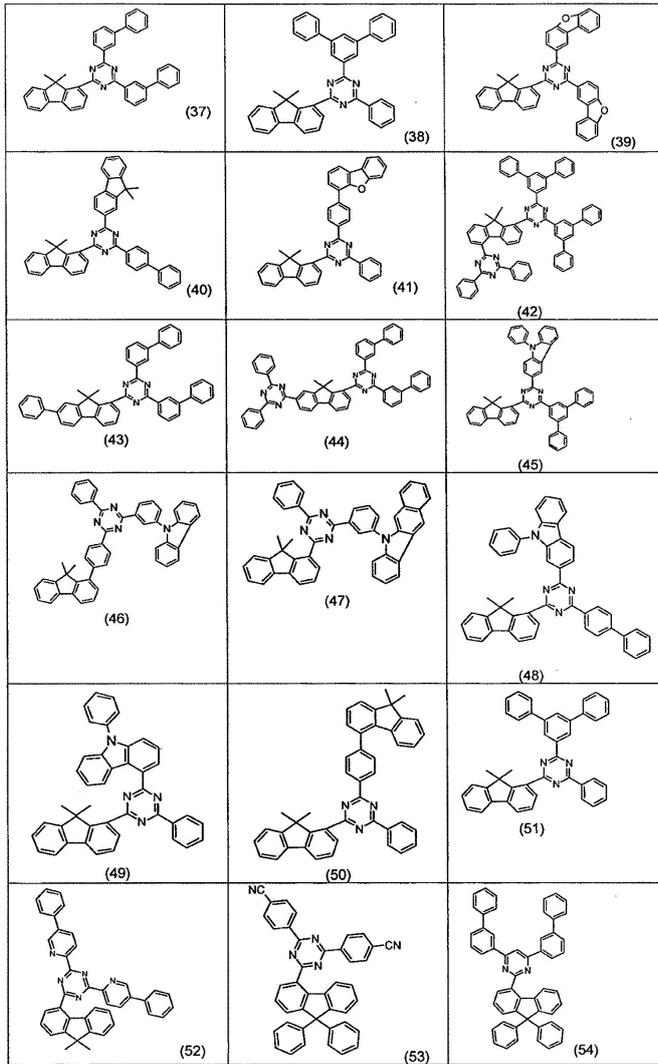
[0092]



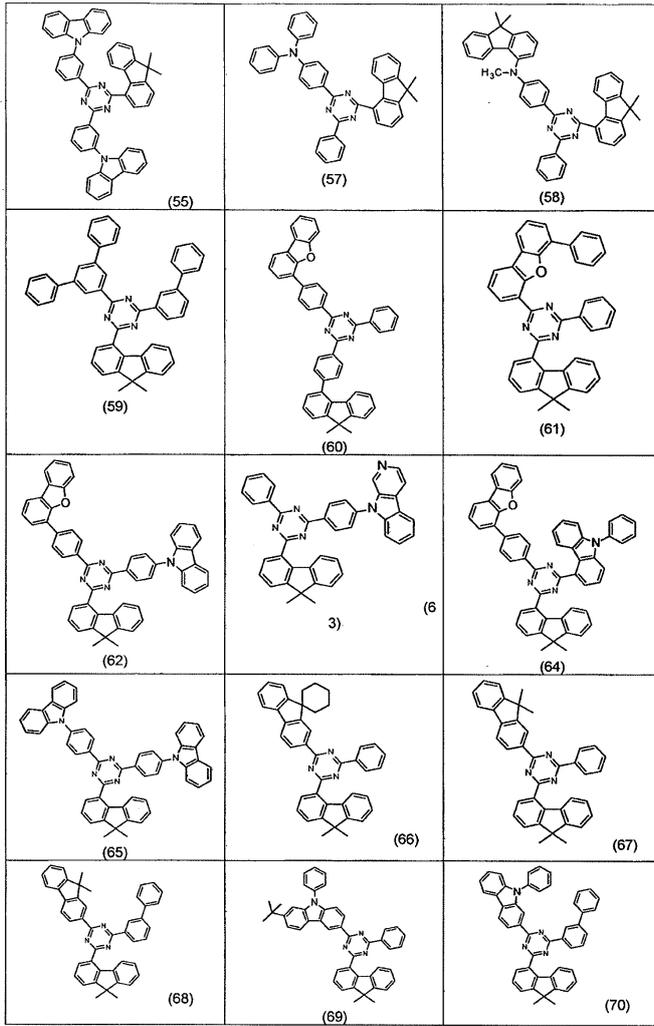
[0093]



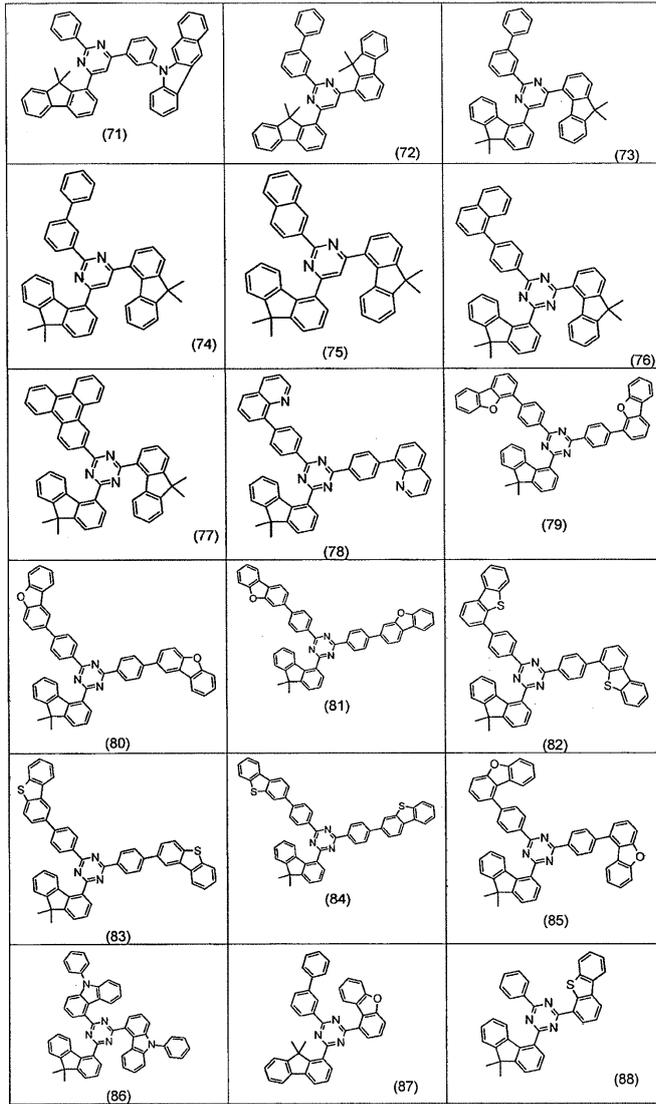
[0094]



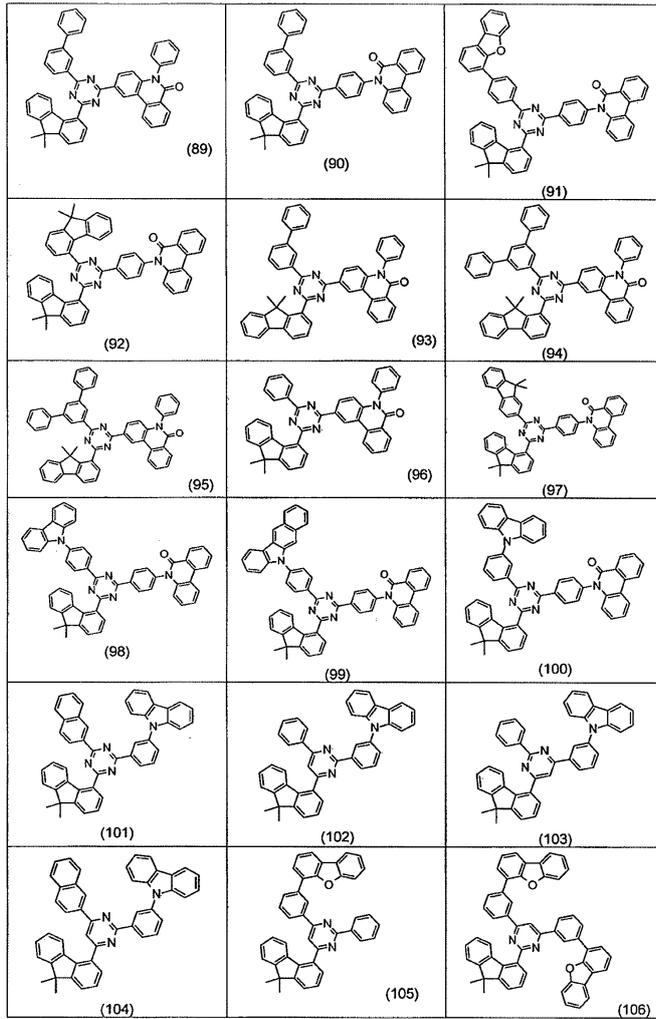
[0095]



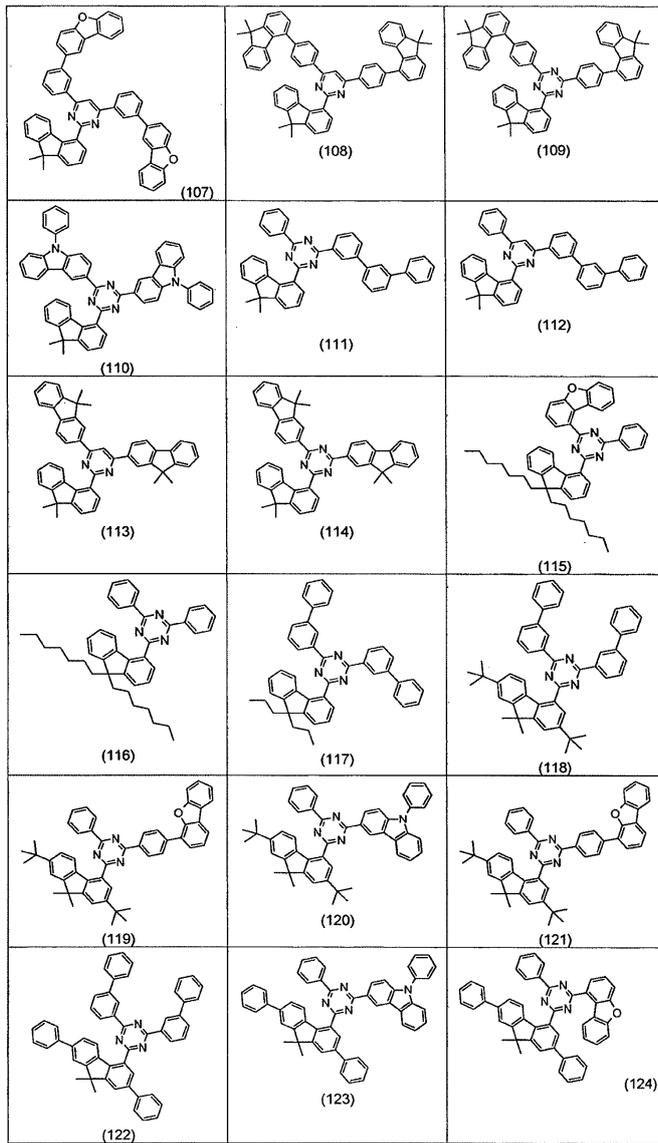
[0096]



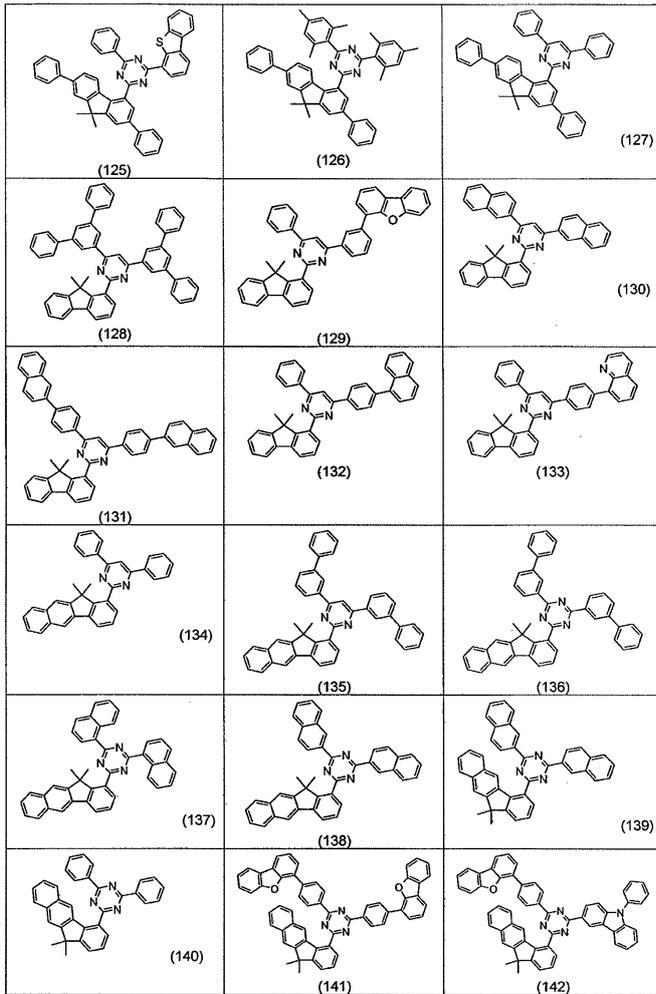
[0097]



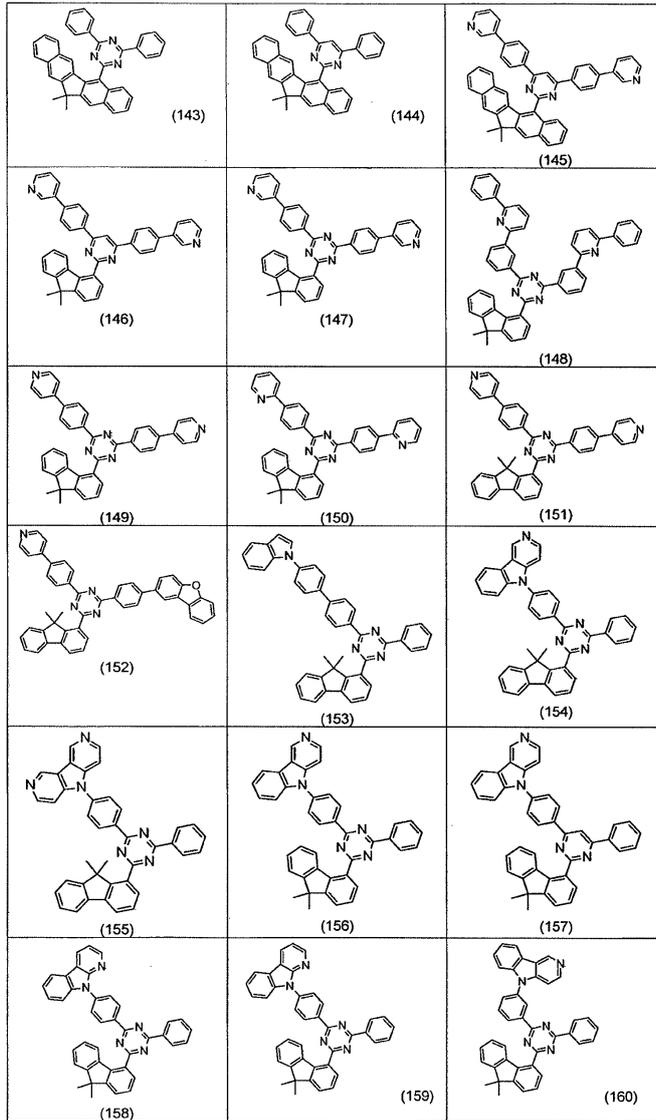
[0098]



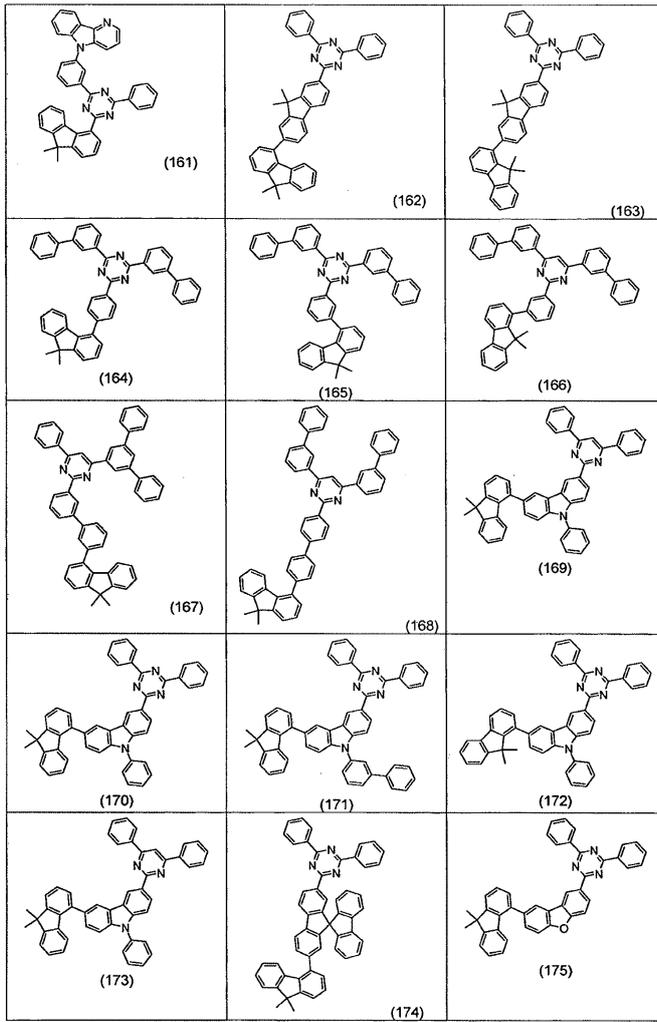
[0099]



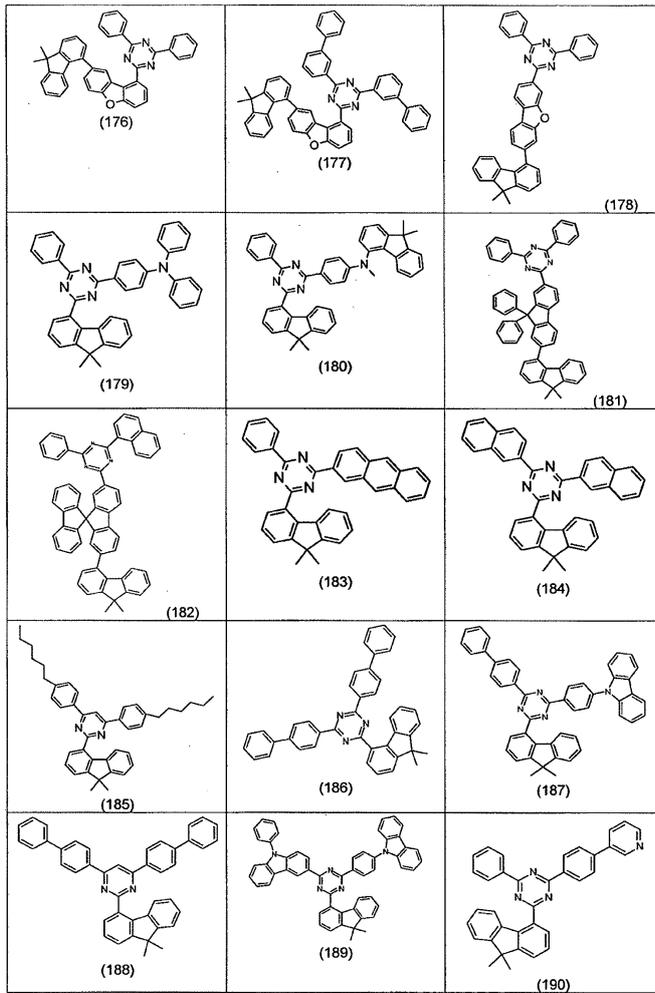
[0100]



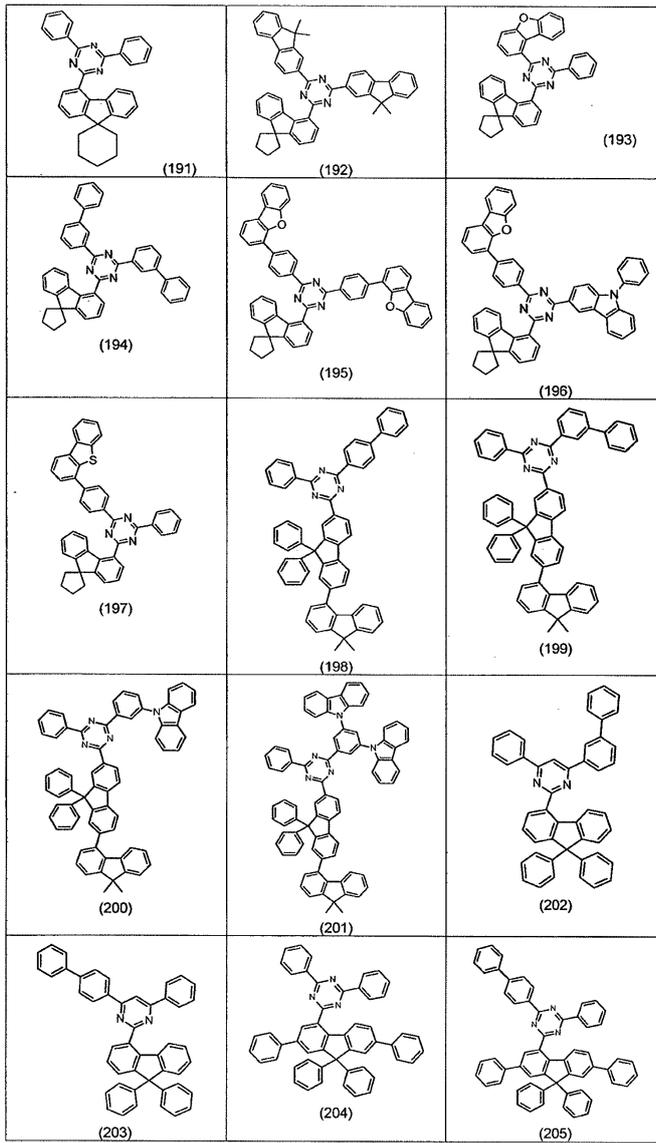
[0101]



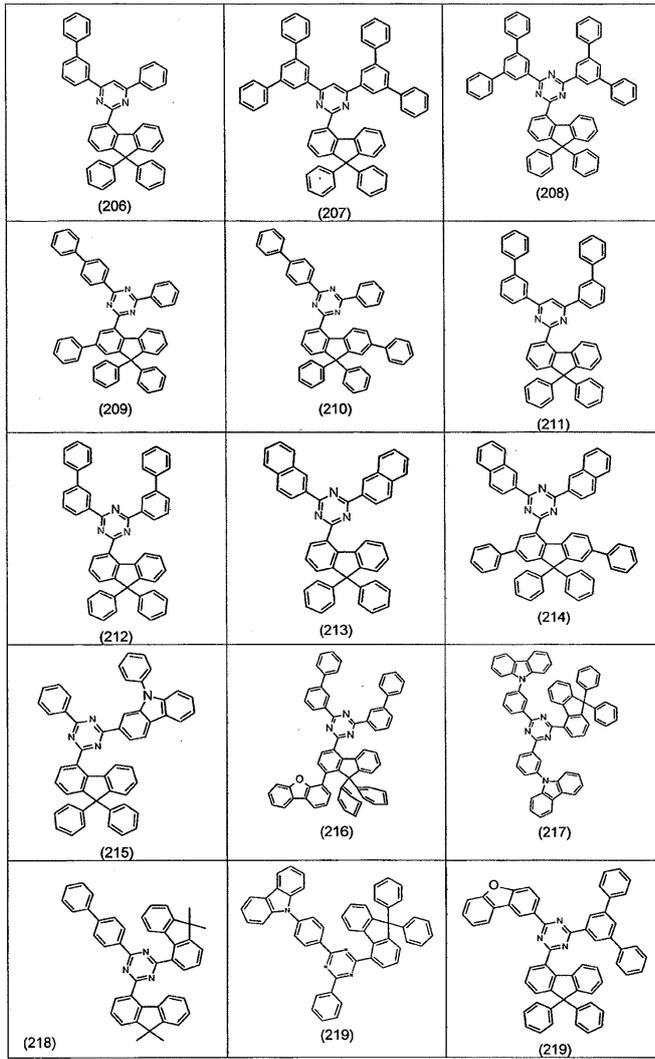
[0102]



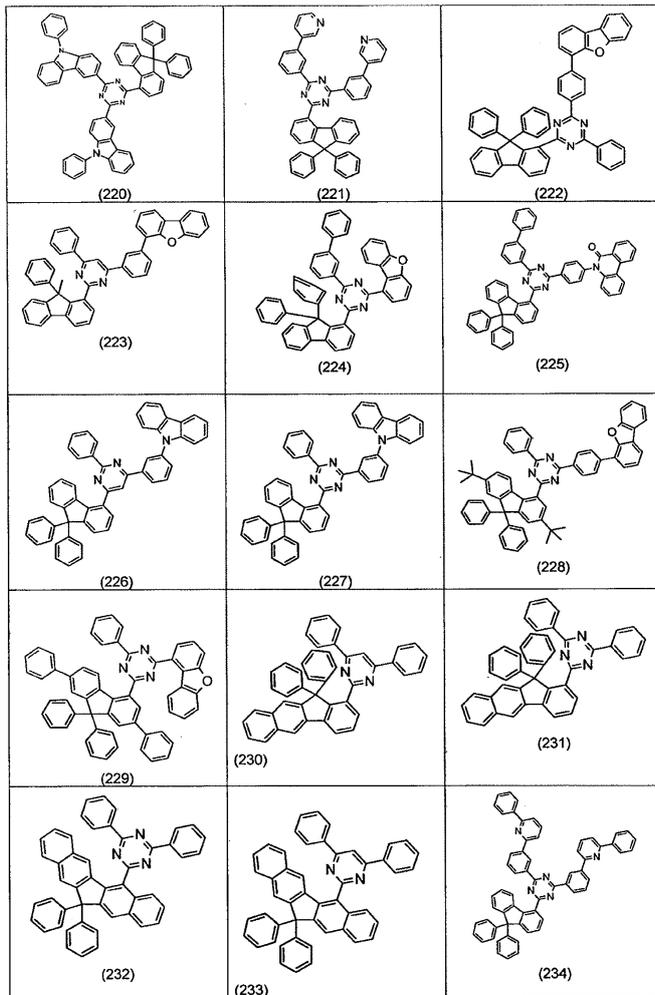
[0103]



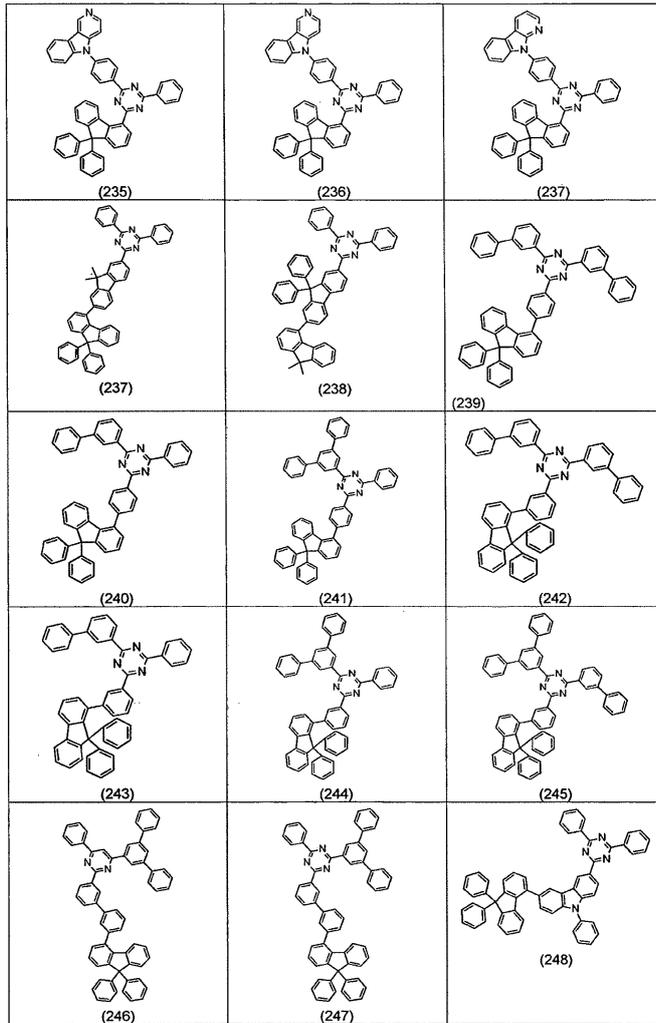
[0104]



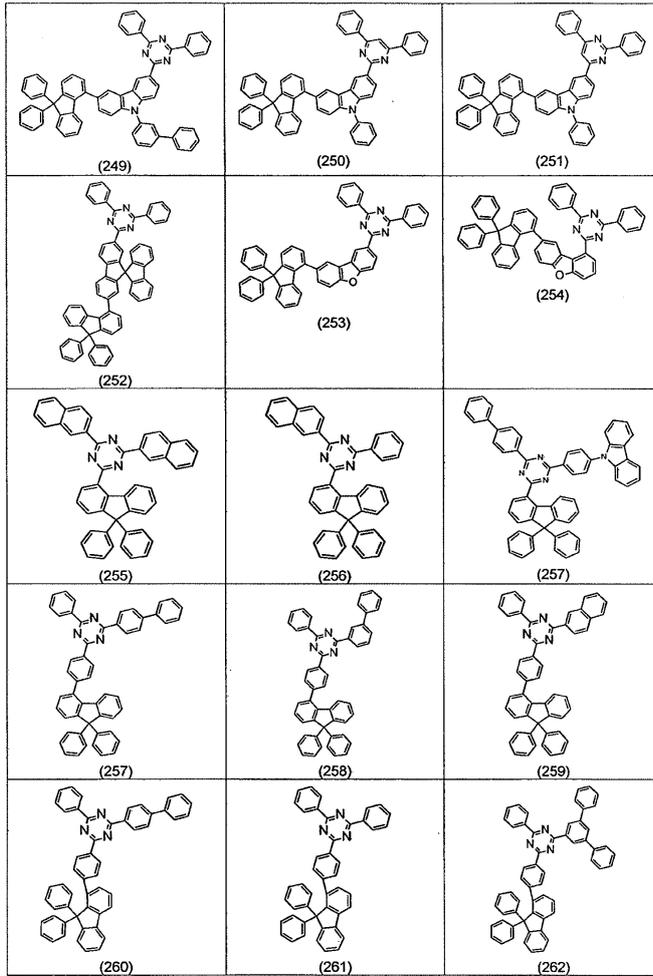
[0105]



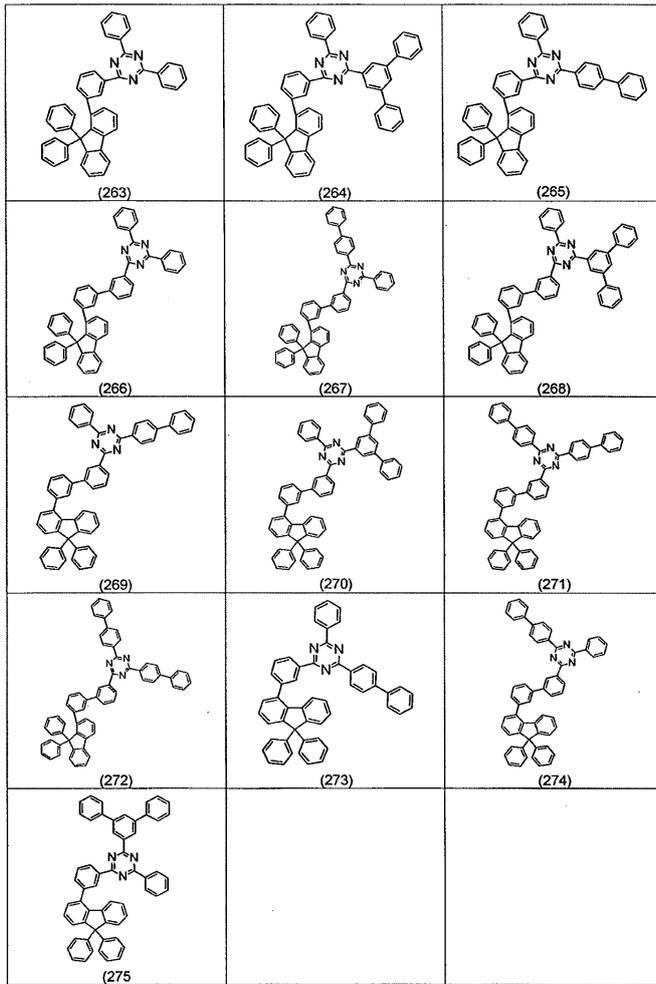
[0106]



[0107]



[0108]



[0109]

[0110]

예를 들어 스핀 코팅 또는 인쇄 방법에 의해 액체상으로부터 본 발명에 따른 화합물을 가공하기 위해서는, 본 발명에 따른 화합물의 제형이 필요하다. 이들 제형은 예를 들어 용액, 분산액 또는 유액일 수 있다. 이러한 목적을 위해 둘 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, *o*-, *m*- 또는 *p*-자일렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-펜손, 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, 헥사메틸인단, 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.

[0111]

본 발명은 따라서 본 발명에 따른 화합물 및 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 제형에 관한 것이다. 추가 화합물은 예를 들어, 용매, 특히 상술한 용매 중 하나 또는 이들 용매의 혼합물일 수 있다. 그러나, 추가 화합물은 또한 마찬가지로 전자 소자에서 이용되는 하나 이상의 추가 유기 또는 무기 화합물, 예를 들어 방사 화합물 및/또는 추가 매트릭스 재료일 수 있다. 적합한 방사 화합물 및 추가 매트릭스 재료를 유기 전계 발광 소자와 관련하여 이하에 나타낸다. 이러한 추가 화합물은 또한 중합체성일 수 있다.

[0112]

본 발명에 따른 화합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 사용하기에 적합하다. 따라서 본 발명은 또한 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하나 이상의 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

[0113]

본 발명의 맥락에서 전자 소자는, 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 소자이다.

이러한 부품은 또한 무기 재료 또는 무기 재료로부터 전체 형성되는 층을 포함할 수 있다. 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 염료-감응 유기 태양 전지 (DSSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 "유기 플라즈몬 발광 소자", 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 특히 바람직하게는 인광 OLED 로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0114] 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 방사층을 포함한다. 이들 층 외에도, 이는 또한 추가의 층, 예를 들어 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 여기자-차단층, 전자 차단층 및/또는 전하 발생층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 여기자 차단 기능을 갖는 중간층 (Interlayer) 이 2 개의 방사층 사이에 도입될 수 있다. 그러나, 이들 각각의 층이 반드시 존재해야 할 필요는 없다는 점이 언급되어야 한다. 이러한 경우, 유기 전계발광 소자는 하나의 방사층을 포함할 수 있거나, 또는 복수의 방사층을 포함할 수 있다. 복수의 방사층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 380 nm 와 750 nm 사이에 전체적으로 복수의 방사 최대치를 가지며, 전반적으로 백색 방사를 초래하며, 즉, 형광 또는 인광을 나타낼 수 있는 다양한 방사 화합물이 방사층에 사용된다. 2 개의 방사층을 가지며, 이 2 개의 층이 청색, 녹색 및 옐로우색 또는 적색 방사를 나타내는 시스템이 특히 바람직하다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 또한 텀덤 OLED, 특히 또한 백색-방사 OLED 에 대한 것일 수 있다.

[0115] 상기 나타난 구현예에 따른 본 발명에 따른 화합물은 정확한 구조에 따라 전자 소자의 다양한 층에 이용될 수 있다. 정확한 치환에 따라, 전자-차단층 또는 여기자-차단층 및/또는 전하 생성층 및/또는 정공-차단층 또는 전자-수송층에서의, 및/또는 인광 또는 형광 방사체, 특히 인광 방사체용 매트릭스 재료로서의 화학식 (I) 의 화합물 또는 상기 나타난 바람직한 구현예를 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다.

[0116] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 방사층에서 인광 화합물용 매트릭스 재료로서 이용된다. 여기서 유기 전계발광 소자는 하나의 방사층을 포함할 수 있거나, 복수의 방사층을 포함할 수 있는데, 이때 하나 이상의 방사층은 매트릭스 재료로서 하나 이상의 본 발명에 따른 화합물을 포함한다.

[0117] 본 발명에 따른 화합물이 방사층에서의 인광 화합물용 매트릭스 재료로서 이용되는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 인광 재료 (삼중항 방사체) 와 조합으로 이용된다. 본 발명의 맥락에서 인광은 비교적 높은 스핀 다중도, 즉, 스핀 상태 > 1 을 갖는 여기 상태로부터, 특히 여기된 삼중항 상태로부터의 발광을 의미하는 것으로 이해된다. 본 출원의 맥락에서, 전이 금속 또는 란타늄족을 함유하는 모든 발광 착물, 특히 모든 이리듐, 백금 및 구리 착물은 인광 화합물로서 간주될 것이다.

[0118] 본 발명에 따른 화합물 및 방사 화합물의 혼합물은 방사체 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물을 기준으로, 99 내지 1 부피%, 바람직하게는 98 내지 10 부피%, 특히 바람직하게는 97 내지 60 부피%, 특히 95 내지 80 부피% 의 본 발명에 따른 화합물을 포함한다. 이와 상응하여, 혼합물은 방사체 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물을 기준으로, 1 내지 99 부피%, 바람직하게는 2 내지 90 부피%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 부피%, 특히 5 내지 20 부피% 의 방사체를 포함한다.

[0119] 본 발명의 추가 바람직한 구현예는 추가의 매트릭스 재료와 조합으로 인광 방사체용 매트릭스 재료로서의 본 발명에 따른 화합물의 용도이다. 본 발명에 따른 화합물과 조합으로 이용할 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥시드 또는 방향족 술폰옥시드 또는 술폰 (예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스-카르바졸릴바이페닐) 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 또는 WO 2013/041176 에 개시됨), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109, WO 2011/000455, WO 2013/041176 또는 WO 2013/056776 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 양극성 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 2007/063754, WO 2008/056746, WO 2010/015306, WO 2011/057706, WO 2011/060859 또는 WO 2011/060877 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 브릿지연결된 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2011/042107, WO 2011/060867, WO

2011/088877 및 WO 2012/143080 에 따름), 또는 트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 2012/048781 에 따름) 이다.

마찬가지로, 실제 방사체보다 단과장에서 방사하는 추가의 인광 방사체는, 예를 들어 WO 2010/108579 에 기재된 바와 같이, 어떤 경우에는, 전하 수송에 상당한 정도로 참여하지 않는 화합물로, 또는 공동-호스트로서 혼합물에 존재할 수 있다. 존재하는 모든 재료의 적절한 상대 비율을 결정하는 것과 더불어 발광층을 위한 적합한 매트릭스 재료 및 방사체를 선택하는 것이 당해 기술 분야에 익히 속한다.

- [0120] 적합한 인광 화합물 (= 삼중항 방사체) 은 특히, 적합한 여기서, 바람직하게는 가시 영역에서 발광하며, 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 80 미만의 원자 번호를 갖는 하나 이상의 원자, 특히 이 원자 번호를 갖는 금속을 함유하는 화합물이다. 사용되는 인광 방사체는 바람직하게는, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물이다.
- [0121] 상기 기재한 방사체의 예는 출원 WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373, US 2005/0258742, WO 2010/086089, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2012/163471, WO 2013/000531, WO 2013/020631, WO 2014/008982 및 WO 2014/023377 에 의해 밝혀져 있다. 일반적으로, 종래 기술에 따라서 인광 OLED 에 대해 사용되고 유기 전계발광 분야에서의 당업자에게 공지된 바와 같은 모든 인광 작물이 적합하며, 당업자는 진보적인 단계없이, 추가의 인광 작물을 사용할 수 있을 것이다.
- [0122] 본 발명에 따른 화합물은 예를 들어 US 2011/0248247 및 US 2012/0223633 에서 기재된 바와 같이, 특히 유기 전계발광 소자에서 인광 방사체용 매트릭스 재료로서 또한 적합하다. 이들 다양한 색상의 디스플레이 부품에 있어서, 모든 픽셀, 또한 청색 이외의 색을 갖는 것들에, 전체 영역에 걸쳐 추가의 청색 방사층이 증착에 의해 적용된다. 여기서 놀랍게도, 본 발명에 따른 화합물이, 적색 및/또는 녹색 픽셀에 대한 매트릭스 재료로서 이용되는 경우, 증착된 청색 방사층과 함께 매우 양호한 방사를 계속 도모한다는 것을 발견하였다.
- [0123] 본 발명의 추가 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 별도의 정공-주입층 및/또는 정공-수송층 및/또는 정공-차단층 및/또는 전자-수송층을 포함하지 않으며, 즉, 예를 들어 WO 2005/053051 에서 기재된 바와 같이, 방사층은 정공-주입층 또는 애노드에 직접 인접하고/하거나 방사층은 전자-수송층 또는 전자-주입층 또는 캐소드에 직접 인접한다. 더욱이, 예를 들어 WO 2009/030981 에 기재된 바와 같이, 방사층에서의 금속 작물과 동일하거나 유사한 금속 작물을 방사층에 직접 인접하는 정공-수송 또는 정공-주입 재료로서 사용할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 추가 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 여기자-차단층에서 이용된다.
- [0125] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 전자-수송층 또는 전자-주입층에서 전자-수송 재료로서 이용된다. 여기서 방사층은 형광이거나 인광일 수 있다. 화합물이 전자-수송 재료로서 이용되는 경우, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리-금속 작물, 예컨대 Li 또는 LiQ (리튬 히드록시퀴놀리네이트) 로 도핑되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 정공-차단층에서 이용된다. 정공-차단층은 캐소드 측에서의 방사층에 직접 인접하는 층을 의미한다. 또 다른 바람직한 구현예는 전하 생성층의 일부로서 화합물을 이용하는 것이다. 전하 생성층 (CGL) 은 전압 인가 시 전자-정공 쌍의 주입자로서 작용하고, 당업계에 익히 공지되어 있다. 일반적으로, CGL 은 전자-열약층 (예를 들어, p-도핑된 정공 수송층) 에 인접한 전자-부유층 (예를 들어, n-도핑된 전자 수송층) 으로 이루어진다. 그러나, 일부 경우에서, CGL 은 오직 단일층일 수 있다. 다른 예에서, CGL 의 한 층 또는 양 층이 도핑될 수 있거나 그렇지 않을 수 있다.
- [0127] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 추가 층에서, 선행 기술에 따라서 통상적으로 이용되는 바와 같은 모든 재료를 사용할 수 있다. 따라서, 당업자는 유기 전계발광 소자에 대해 공지된 모든 재료를 진보적인 단계없이, 본 발명에 따른 화학식 (I) 의 화합물 또는 상기 나타낸 바람직한 구현예와 조합으로 이용할 수 있을 것이다.
- [0128] 또한, 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직한데, 여기서 재료는 진공 승화 유닛에서 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력으로 증착에 의해 적용된다. 그러나 초기 압력은 예를 들어 10^{-7} mbar 미만으로 훨씬 더 낮을 수도 있다.
- [0129] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기상 증착) 방법에 의해서 또는 캐리어 가스 승화의 도움으로 코팅

되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직한데, 여기서 재료는 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다. 이러한 방법의 특별한 경우는, 재료가 노즐을 통해 직접 적용되며 그에 따라 구조화되는 OVJP (유기 증기 젯 인쇄) 방법이다 (예를 들어, M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

[0130] 나아가, 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄, LITI (광 유도 열 화학화, 열 전사 인쇄), 잉크젯 인쇄 또는 노즐 인쇄와 같은 임의의 바람직한 인쇄 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이를 위해서는, 예를 들어 적합한 치환에 의해 수득되는 가용성 화합물이 필요하다.

[0131] 또한, 예를 들어 하나 이상의 층이 용액으로부터 적용되고, 하나 이상의 추가 층이 증착에 의해 적용되는 혼성 방법이 가능하다. 이들 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 진보적인 단계 없이 당업자에 의해 적용될 수 있다.

[0132] 본 발명에 따른 화합물 및 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 하기의 하나 이상의 놀라운 이점에 의해 종래 기술과 구분된다:

[0133] 1. 형광 또는 인광 방사체용 매트릭스 재료로서 이용되는 본 발명에 따른 화합물은 긴 수명을 도모한다. 이는 특히 화합물이 인광 방사체용 매트릭스 재료로서 이용되는 경우에 적용된다.

[0134] 2. 본 발명에 따른 화합물은 매우 높은 효율을 도모한다. 이는 특히 화합물이 인광 방사체용 매트릭스 재료로서, 또는 정공-차단 재료로서 이용되는 경우 적용된다.

[0135] 3. 일부 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 낮은 전압 소자를 도모한다. 이는 특히 화합물이 인광 방사체용 매트릭스 재료로서, 또는 전자-수송층에서 이용되는 경우 적용된다.

[0136] 이들 상술한 이점은 다른 전자적 특성의 손상을 동반하지 않는다.

[0137] 하기의 실시예에 의해서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 당업자는 개시된 전체 범위에 걸쳐 본 발명을 실시하기 위해 상기 설명을 사용하고, 진보적인 단계없이 본 발명에 따른 추가 화합물을 제조하며, 이들을 전자 소자에서 사용하거나 본 발명에 따른 방법을 적용할 수 있을 것이다.

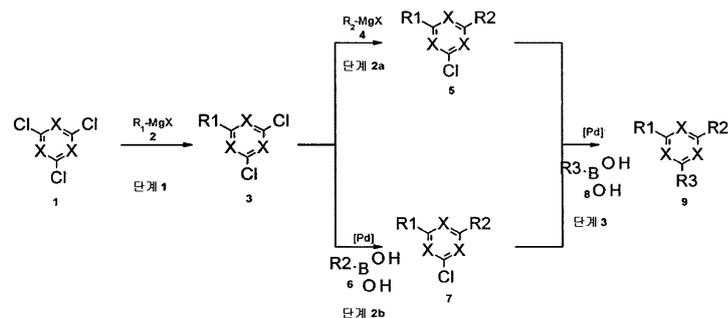
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0138] 실시예

[0139] 합성예

[0140] 하기 합성예를 달리 지시가 없는 한 건조된 용매 중 보호-기체 분위기 하에서 실시한다. 용매 및 시약은 ALDRICH 또는 ABCR 로부터 구입할 수 있다. 시판 중인 출발 재료의 경우에 지시된 숫자는 상응하는 CAS 번호이다.

[0141] 본 발명의 재료는 일반적으로 하기 합성식 1 에 따라 제조될 수 있다 (주: 식 1 에서, 2 또는 3 개의 X 는 N 일 것이고, 2 개의 질소가 존재하는 경우, 다른 X 는 CR₁ 일 것이며 R₃ 는 바람직하게, 그러나 이에 제한되는 것은 아니지만 플루오렌 골격이고; 일부 구현예에서, 플루오렌 골격은 단계 1 또는 2a/b 에서 첨가될 수 있음):

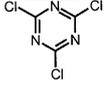
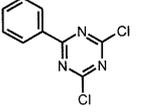
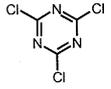
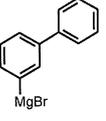
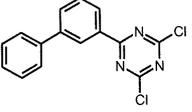
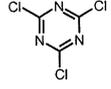
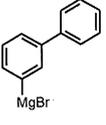
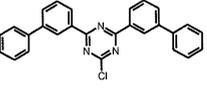
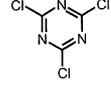
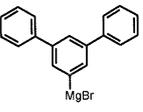
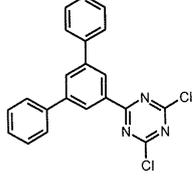
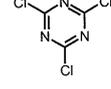
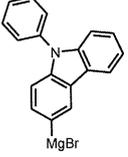
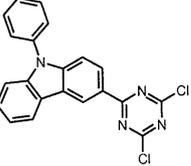


[0142]

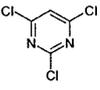
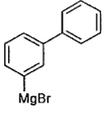
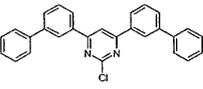
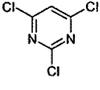
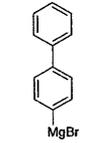
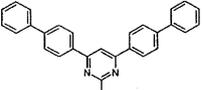
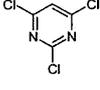
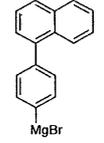
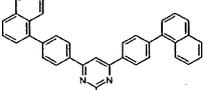
[0143] 단계 1: 295g (1.6mol, 1.0eq) 의 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [108-77-0] 1 을, 불활성 분위기 하 4-목 플라스크 중 800 ml 건조된 THF 에서 용해한다. 용액을 빙욕 (ice bath) 으로 약 0°C 로 냉각시키고, 800ml (1.6mol, 1.0eq) 의 2mol/l 페닐마그네슘클로라이드 용액을 서서히 첨가하여 10°C 미만의 온도를 유지한

다. 이어서, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 반응이 완료된 후, 800 ml 의 톨루엔 및 1.2L 의 HCl 2% 를 첨가한다. 유기 상을 분리하고, 3 회 물로 추출하고, 황산나트륨 상 건조시킨다. 용매를 감압 하에서 생성물이 침전될 때까지 증발시킨다. 고체를 에탄올로 세정한 후, 242g (1.1mol, 67%) 의 원하는 생성물 **3a** 를 수득한다.

[0144] 다른 예들을 유사하게 수득한다:

화합물	반응물 1	반응물 2	생성물 3	수율 [%]
3a	 [108-77-0]	 MgCl		67
3b	 [108-77-0]	 MgBr [103068-18-4]		74
3c	 [108-77-0]	 MgBr 2.0 eq [103068-18-4]		89
3d	 [108-77-0]	 MgBr [247575-72-0]		62
3e	 [108-77-0]	 MgBr [1329630-15-0]		45

[0145]

<p>3f</p>	 <p>[3764-01-1]</p>	 <p>MgBr 2.0 eq [103068-18-4]</p>	 <p>86</p>
<p>3g</p>	 <p>[3764-01-1]</p>	 <p>MgBr [3315-91-1]</p>	 <p>81</p>
<p>3h</p>	 <p>[3764-01-1]</p>	 <p>MgBr 2.0eq [1195975-06-4]</p>	 <p>65</p>

[0146]

[0147]

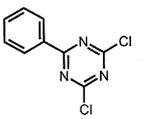
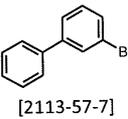
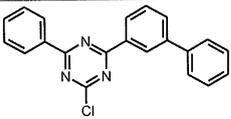
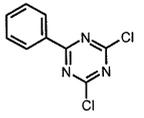
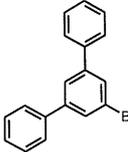
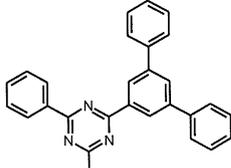
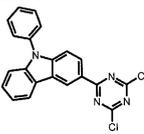
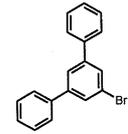
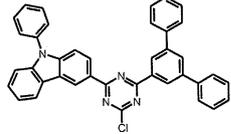
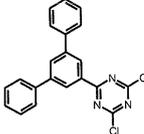
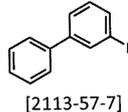
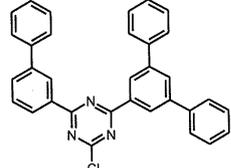
단계 2a: 1.5g (61mmol, 1.12eq) 의 마그네슘 부스러기 (magnesium turnings) 를 수 분 동안 4-목 플라스크에 서 가열한다. 이어서, 100ml 건조된 THF 중 몇 ml 의 19g (60mmol, 1.10eq) 의 1-브로모-3,5-디페닐벤젠 [103068-20-8] 을 그리그나드 (Grignard) 반응이 시작될 때까지 첨가했다. 이어서, 용액을 서서히 첨가하여 그리그나드 반응을 환류 하에 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 약 0℃ 로 빙욕으로 냉각시켰다.

제 2 기기에서, 12.3g (54mmol, 1.0eq) 2,4-디클로로-6-페닐-[1,3,5]-트리아진 **3a** 를, 60ml 건조된 THF 중 용해하고, 빙욕으로 냉각시켰다. 그리그나드 시약을 적가 깔대기에 옮기고 서서히 **3a** 의 용액에 첨가했다.

하룻밤 실온에서 교반시킨 후, 혼합물을 100 ml THF 로 희석하고, 50 ml 의 1M HCl 을 첨가한다. 형성된 침전물을 물, 에탄올 및 헵탄으로 세정한다. 톨루엔으로부터의 고온 추출에 의한 정제 후, 16g (39mmol, 72%) 의 원하는 생성물 **5a** 을 수득하였다.

[0148]

기타 예들을 유사하게 수득한다:

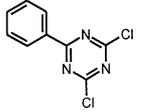
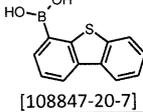
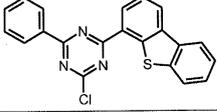
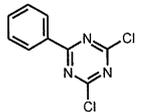
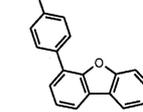
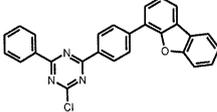
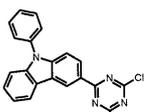
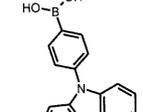
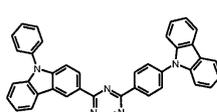
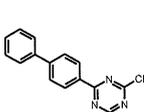
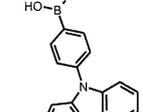
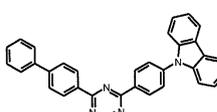
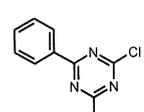
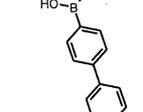
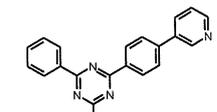
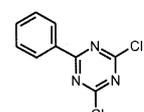
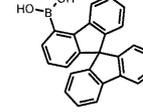
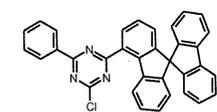
화합물	반응물 3	반응물 4	생성물 5	수율 [%]
5a		 [2113-57-7]		71
5b		 [103068-20-8]		65
5c		 [103068-20-8]		62
5d		 [2113-57-7]		83

[0149]

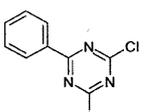
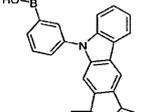
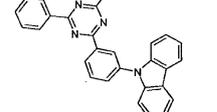
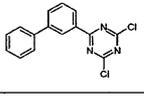
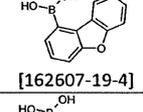
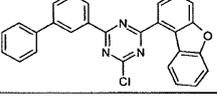
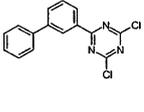
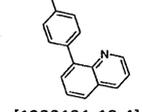
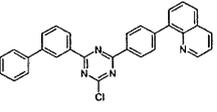
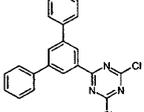
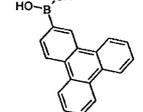
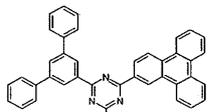
[0150]

단계 2b: 35g (150mmol, 1.0eq) 2,4-디클로로-6-페닐-[1,3,5]트리아진, 35g (150mmol, 1.0eq) 디벤조티오펜-4-보론산 [108847-20-7] 및 18g (170mmol, 1.10eq) 탄산나트륨을 300ml 1,4-디옥산, 300 ml 물 및 120 ml 톨루엔에서 불활성 분위기 하에서 용해하였다. 이어서, 1.8g (1.5mmol, 0.01eq) 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 첨가하고, 혼합물을 밤새 110°C 에서 환류했다. 반응이 완료된 후, 100 ml 물을 첨가하고, 침전된 (48g) 고체를 여과시켰다. 유기층을 분리하고, 물로 세정하고, 황산나트륨 상 건조시켰다. 용매 증발 후, 또 다른 13 g 의 미정제 (crude) 생성물을 수득하였다. 조합된 고체들을 2 회 톨루엔으로부터 재결정화하여 32 g (86mmol, 56%) 의 원하는 생성물 7a 을 수득했다.

[0151] 기타 예들을 유사하게 수득한다:

화합물	반응물 3	반응물 6	생성물 7	수율 [%]
7a		 [108847-20-7]		65
7b		 [796071-96-0]		76
7c		 [419536-33-7]		45
7d		 [419536-33-7]		62
7e		 [170230-28-1]		71
7f		 [1421789-05-0]		39

[0152]

7g		 [1369587-64-3]		46
7h		 [162607-19-4]		68
7i		 [1233131-18-4]		77
7j		 [654664-63-8]		62

[0153]

[0154]

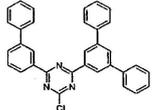
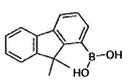
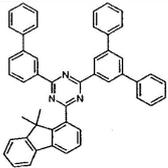
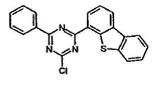
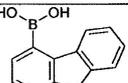
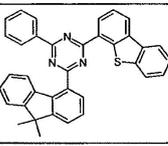
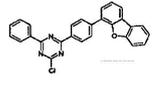
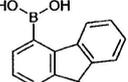
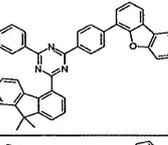
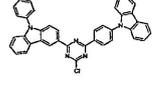
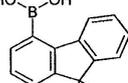
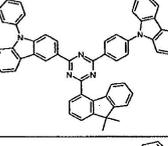
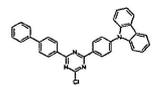
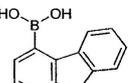
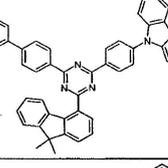
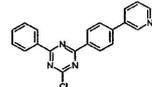
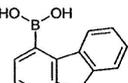
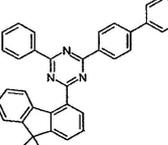
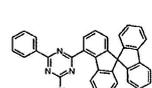
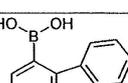
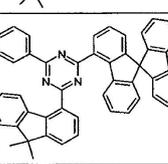
단계 3b: 30g (80mmol, 1.0eq) 의 7a, 21g (88mmol, 1.1eq) 9,9-디메틸-9H-플루오렌-4-일-보론산 [1246022-50-3] 및 17g (160mmol, 2.0eq) 탄산나트륨을 400 ml 톨루엔, 250ml 물 및 170 ml 에탄올에서 불활성 분위기 하에서 용해시켰다. 이어서, 0.93g (0.80mmol, 0.01eq) 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 첨가하고, 혼합물

을 하룻밤 110℃ 에서 환류했다. 반응이 완료된 후, 300ml 물을 첨가하고, 침전된 (36g) 고체를 여과했다. 유기층을 분리하고, 물로 세정하고, 황산나트륨 상 건조시켰다. 용매 증발 후, 또 다른 5.1g 의 미정제 생성물을 수득했다. 조합된 고체들을 톨루엔/헵탄으로부터의 고온 추출로써 정제하고, 톨루엔/헵탄으로부터 2 회 재결정화하고, 승화시켜 20g (38mmol, 47%) 의 원하는 생성물 **9a** 를 수득했다.

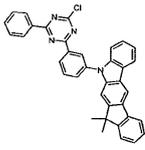
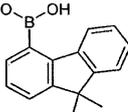
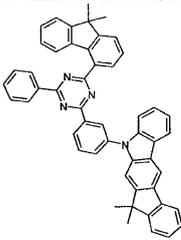
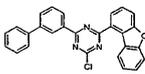
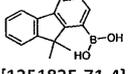
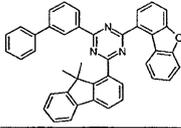
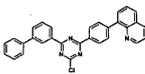
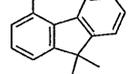
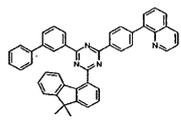
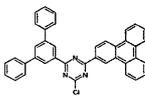
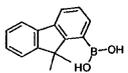
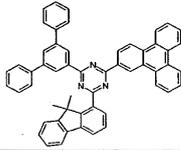
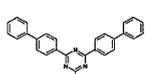
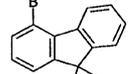
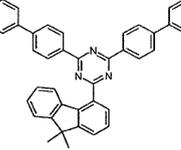
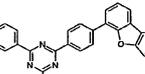
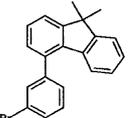
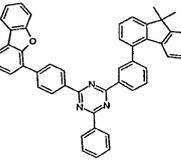
[0155] 기타 예들을 유사하게 수득한다:

화합물	반응물 5 또는 7	반응물 8	생성물 9	수율 [%]
9a		 [1246022-50-2]		45
9b		 [1224976-40-2]		33
9c		 [1246022-50-2]		56
9d		 [1246022-50-2]		31
9e		 [1092576-56-1]		28
9f		 [1251825-71-4]		55
9g		 [1246022-50-2]		67

[0156]

9h		 <p>[1251825-71-4]</p>		53
9i		 <p>[1246022-50-2]</p>		41
9j		 <p>[1246022-50-2]</p>		76
9k		 <p>[1246022-50-2]</p>		64
9l		 <p>[1246022-50-2]</p>		37
9m		 <p>[1246022-50-2]</p>		21
9n		 <p>[1246022-50-2]</p>		49

[0157]

9p		<p>HO-B-OH</p>  <p>[1246022-50-2]</p>		37
9q		 <p>[1251825-71-4]</p>		52
9r		<p>HO-B-OH</p>  <p>[1246022-50-2]</p>		56
9s		 <p>[1251825-71-4]</p>		48
9t		<p>HO-B-OH</p>  <p>[1246022-50-2]</p>		69
9x		 <p>[1860896-40-7]</p>		58

[0158]

9z				64
9u				68
9v				63
9w				59
9y				58
9aa				63

[0159]

9ab				66
9ac				57
9ad				60

[0160]

[0161]

본 발명은 나아가 하기의 반응 단계를 포함하는, 화학식 (I) 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다: 아직 트리 아지닐 또는 피리미디닐기를 함유하지 않는 화학식 (I) 의 골격의 합성; 및 C-C 커플링, 예컨대 스즈키 (Suzuki), 네기시 (Negi-shi), 야마모토 (Yamamoto), 그리그나드-크로스 (Grignard-Cross) 또는 스틸 (Stille)

커플링 등, 또는 C-N 커플링, 예컨대 부흐왈트 (Buchwald) 또는 울만 (Ullmann) 커플링에서 (바람직하게는 첫 단계에서의) 골격의 반응.

[0162] **OLED 의 제작**

[0163] 하기의 예 V1-V7 및 E1-E22 (표 1 및 2 참조) 는 각종 OLED 에 대한 데이터를 나타낸다.

[0164] **예 V1-V7 및 E1-E22 의 기관 전처리:** 구조화된 ITO (50 nm, 산화인듐주석) 을 갖는 유리 플레이트 (20 nm PEDOT:PSS (폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌술포네이트), CLEVIOS™ PVP AI 4083, Heraeus Precious Metals GmbH Germany 사, 물-기반 용액으로부터 스핀-코팅함) 로 코팅하여 OLED 가 가공되는 기관을 형성하였다.

[0165] OLED 는 원칙적으로 하기의 층 구조를 갖는다: 기관 / 정공-수송층 (HTL) / 임의의 중간층 (IL) / 전자-차단층 (EBL) / 방사층 (EML) / 임의의 정공-차단층 (HBL) / 전자-수송층 (ETL) / 임의의 전자-주입층 (EIL) 및 마지막 막으로 캐소드. 캐소드는 두께 100 nm 의 알루미늄 층에 의해 형성된다. 정확한 층 구조를 표 1 에서 나타낸다. OLED 제작에 사용한 재료를 표 3 에 나타낸다.

[0166] 모든 재료를 진공실에서 열 증착에 의해 적용한다. 방사층은 항상 하나 이상의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 방사 도펀트 (방사체) 로 이루어지는데, 이는 특정 부피비로 동시-증발에 의해 매트릭스 재료 또는 매트릭스 재료들과 혼합된다. 여기에서, IC1:M1:TEG1 (55%:35%:10%) 과 같은 표현은, 재료 IC1 이 55% 의 부피비로 층에 존재하고, M1 이 35% 의 부피비로, TEG1 이 10% 의 부피비로 층에 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자-수송층은 또한 2 개 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0167] OLED 를 표준 방식으로 특성화한다. 이를 위해, 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (CE1000, 1000 cd/m² 에서 cd/A 로 측정), 발광 효율 (LE1000, 1000 cd/m² 에서 lm/W 로 측정), 외부 양자 효율 (EQE1000, 1000 cd/m² 에서 % 로 측정) 및 전압 (U1000, 1000 cd/m² 에서 V 로 측정) 을 램버시안 (Lambertian) 방사 프로파일을 추정하는 전류/전압/휘도 특성선 (IUL 특성선) 으로부터 측정한다. 전계발광 (EL) 스펙트럼을 1000 cd/m² 의 발광 밀도에서 기록하고, 이어서 CIE 1931 x, y 좌표를 EL 스펙트럼으로부터 계산한다.

[0168] 선택된 실험을 위해, 수명을 측정한다. 수명은 정전류에서 OLED 가 유도될 때 발광 밀도가 특정 초기 발광 밀도 L₁ 로부터 특정 비율로 떨어진 후의 시간으로서 정의된다. 표 2 에서 출발 조건 L₀; j₀ = 4000 cd/m² 및 L₁ = 70% 는, 컬럼에서 LT (수명) 가 4000 cd/m² 의 출발 발광 밀도로부터 2800 cd/m² 로 OLED 를 희미하게 하는데 필요한 시간 (h) 으로의 시간에 상응한다는 것을 나타낸다. 따라서, 출발 조건 L₀; j₀ = 20 mA/cm² L₁ = 80% 의 수명은 20 mA/cm² 의 정전류에서 작동된 OLED 를 초기 발광 밀도의 80% 로 희미하게 하는데 필요한 시간이다.

[0169] 각종 OLED 의 소자 데이터를 표 2 에 요약한다. 예 V1-V7 는 최신 기술에 따른 비교예이다. E1-E22 예는 본 발명의 OLED 의 데이터를 나타낸다.

[0170] 하기의 섹션에서, 몇몇의 예를 더 자세히 기술하여 본 발명의 OLED 의 이점을 나타낸다.

[0171] **인광 OLED 에서 호스트 재료 및 전자 수송층으로서 본 발명의 화합물의 용도**

[0172] 전자 수송층으로서 및 호스트 재료로서 본 발명의 화합물을 사용하면 최신 기술의 재료와 비교할 때, 특히 소자 수명에 대해서 상당히 개선된 OLED 소자 데이터를 도모한다.

[0173] LiQ 와 혼합된 ETL 에서 본 발명의 재료 (1) 및 (187) 를 사용하면, 재료 CE1 및 CE2 를 갖는 소자에 비해 개선된 LT 가 도모된다 (예 V1 및 V2 와 E1 및 E3 의 각각의 비교). 나아가, 재료 CE3 (이는 3-(9,9-디메틸-플루오렌)트리아진 재료임) 과 비교시, CE3 과 동일하나, 이것이 4-(9,9-디메틸플루오렌)트리아진인 본 발명의 화합물 (186) 은, 삼중항 녹색 OLED 에서 호스트로서 시험시 LT 효율에서 상당한 개선이 도모되었다 (V3 대 E2 참조). 트리아진 상 9,9'-스피로바이플루오렌 치환기를 갖는 4-(9,9-디메틸플루오렌)트리아진인 CE6 (샘플 V6) 은, 트리아진 상 4-(9,9-디메틸플루오렌)기를 페닐이 대체하는 CE6 와 같은 CE1 (샘플 V1) 과 비교시, 어떠한 개선도 제공하지 않았다는 것 또한 주목해야 한다.

[0174] 표 1 - OLED 층 구조 및 두께

예	IL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL	EIL
V1	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	CE1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	CE2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	CE3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V4	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	CE4:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	CE5:TEG1 (90%:10%) 30nm		ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V6	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	CE6:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	(CE7):TEG1 (90%:10%) 30nm		ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E1	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	(1):LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	(186):LiQ (50%:50%) 30nm	---
E3	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	(187):LiQ (50%:50%) 30nm	---
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	(188):TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	(38):TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	(45):TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	(88):TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0175]

E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	(41):LIQ (50%:50%) 40nm	---
E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	(189):LIQ (50%:50%) 30nm	---
E10	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	(1):LIQ (50%:50%) 30nm	---
E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	(88):TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	---
E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	(33) 10nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	---
E13	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	9x:LIQ (45%:55%) 30nm	---
E14	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	9z:LIQ (45%:55%) 30nm	---
E15	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	9u 5nm	9u:LIQ (45%:55%) 25nm	---
E16	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	9v:LIQ (45%:55%) 30nm	---
E17	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:SEB (95%:5%) 20nm	---	9w:LIQ (45%:55%) 30nm	---
E18	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	9y 10nm	9y:LIQ (50%:50%) 30nm	---
E19	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	---	9aa:LIQ (50%:50%) 40nm	---
E20	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	9ab 10nm	9ab:LIQ (50%:50%) 30nm	---
E21	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	---	9ac:LIQ (50%:50%) 40nm	---
E22	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	---	9ad:LIQ (50%:50%) 40nm	---

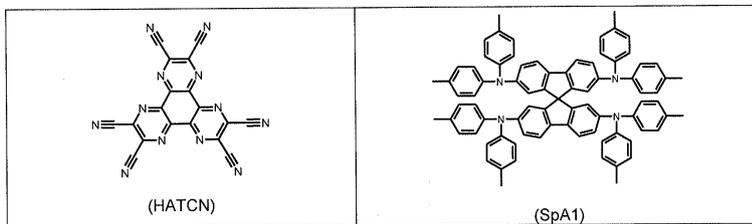
[0176]

[0177] 표 2: OLED 소자 데이터

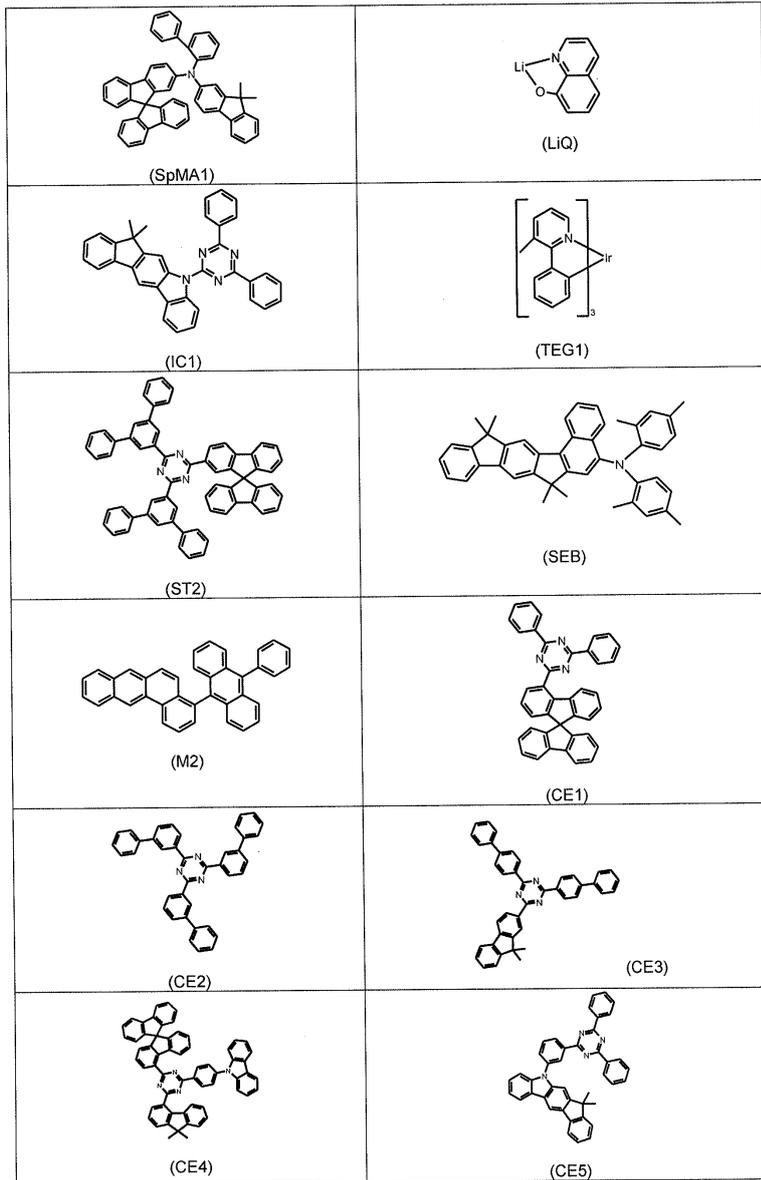
예	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² 에서 CIE x/y	L ₀ : j ₀	L ₁ %	LT (h)
V1	4.5	8	6	7.1%	0.14/0.14	6000 cd/m ²	80	35
V2	4.8	8	5	7.2%	0.13/0.14	6000 cd/m ²	80	32
V3	3.4	62	57	17.3%	0.31/0.64	20 mA/cm ²	80	115
V4	4.9	7	4	6.8%	0.14/0.13	6000 cd/m ²	80	47
V5	3.2	57	56	15.4%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	195
V6	4.8	8	5	7.0%	0.14/0.13	6000 cd/m ²	80	45
V7	3.4	54	50	15.0%	0.31/0.64	20 mA/cm ²	80	240
E1	5.0	8	5	6.9%	0.13/0.14	6000 cd/m ²	80	42
E2	3.6	64	56	17.1%	0.31/0.64	20 mA/cm ²	80	140
E3	4.5	8	6	7.3%	0.14/0.13	6000 cd/m ²	80	48
E4	4.3	56	41	15.8%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	50
E5	4.0	53	42	14.0%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	40
E6	4.1	57	44	15.2%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	55
E7	3.8	63	52	16.9%	0.31/0.65	20 mA/cm ²	80	85
E8	3.4	64	59	17.2%	0.34/0.62	20 mA/cm ²	80	125
E9	3.6	64	56	17.4%	0.32/0.64	20 mA/cm ²	80	120
E10	4.8	8	5	7.4%	0.14/0.14	6000 cd/m ²	80	40
E11	3.9	62	50	16.8%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	90
E12	3.4	65	60	17.3%	0.35/0.62	20 mA/cm ²	80	110
E13	4.8	8.1	5.3	7.2%	0.14/0.13	6000 cd/m ²	80	35
E14	5.0	8.0	5.0	7.1%	0.14/0.13	6000 cd/m ²	80	43
E15	4.8	8.4	5.5	7.1%	0.14/0.15	6000 cd/m ²	80	41
E16	5.1	7.6	4.7	6.7%	0.14/0.14	6000 cd/m ²	80	48
E17	5.0	7.5	4.7	6.8%	0.14/0.13	6000 cd/m ²	80	46
E18	3.4	63	58	16.9%	0.34/0.62	20 mA/cm ²	80	205
E19	3.5	60	54	16.7%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	200
E20	3.5	59	53	16.6%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	220
E21	3.3	60	57	16.4%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	215
E22	3.6	62	54	17.1%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	170

[0178]

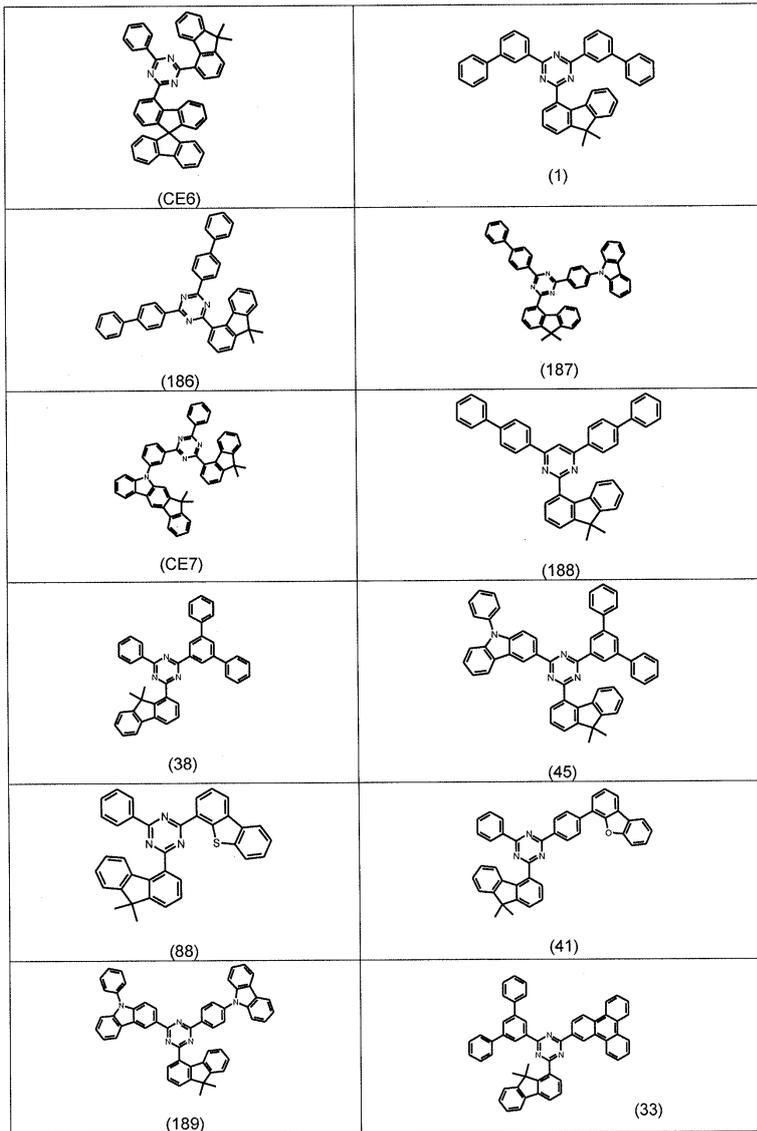
[0179] 표 3 - 실시예에서 사용된 OLED 재료의 화학적 구조



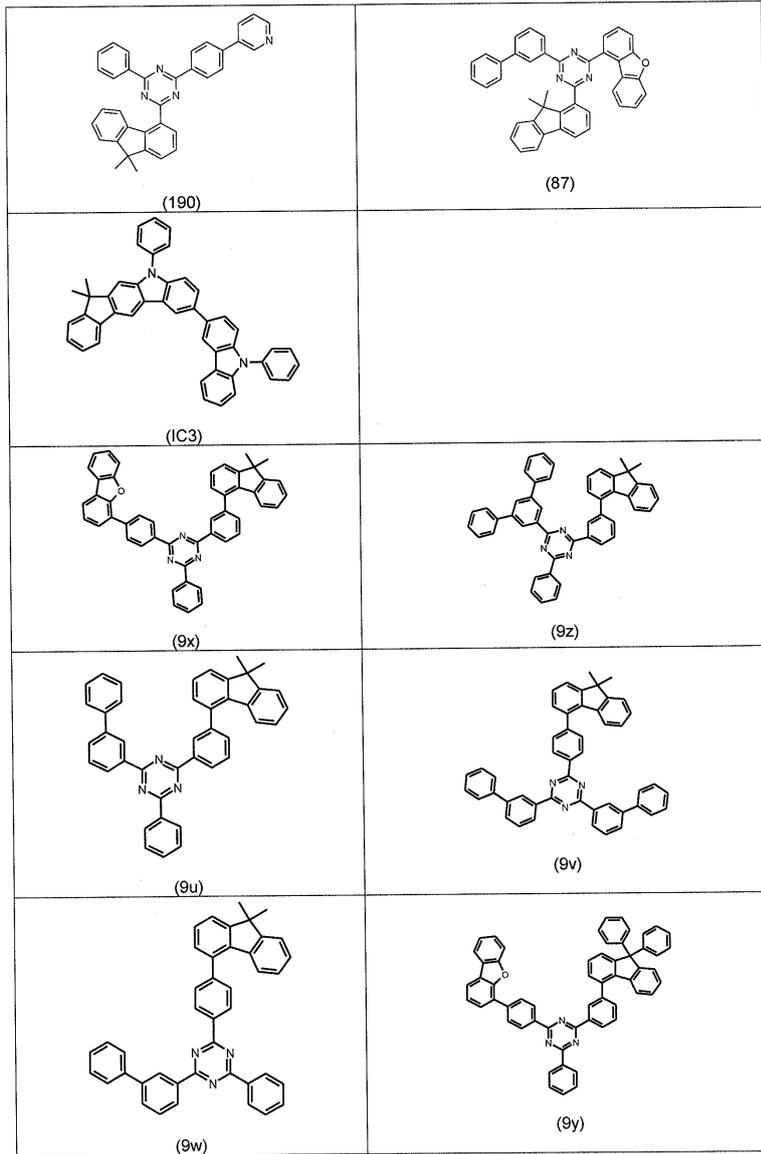
[0180]



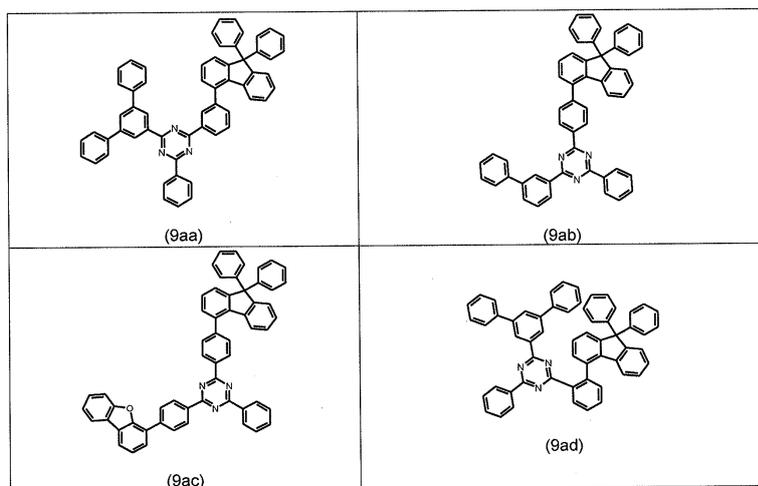
[0181]



[0182]



[0183]



[0184]