(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월20일
(11) 등록번호 10-2580980
(24) 등록일자 2023년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/6584 (2006.01) *H10K 50/00* (2023.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/65848 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2019-7016908
(22) 출원일자(국제) 2017년11월14일
심사청구일자 2020년11월09일
(85) 번역문제출일자 2019년06월12일
(65) 공개번호 10-2019-0085032
(43) 공개일자 2019년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/079129
(87) 국제공개번호 WO 2018/091435
국제공개일자 2018년05월24일
(30) 우선권주장
16199298.7 2016년11월17일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20120326141 A1
WO2010054730 A1
WO2012013271 A1

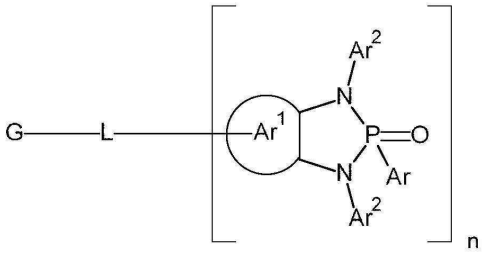
(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
파르함 아미르
독일 60486 프랑크푸르트 암 마인 뢰미셔 링 26
요슈텐 도미니크
독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 암 바인가르텐 7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자용 재료**

(57) 요 약

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



식 (1)

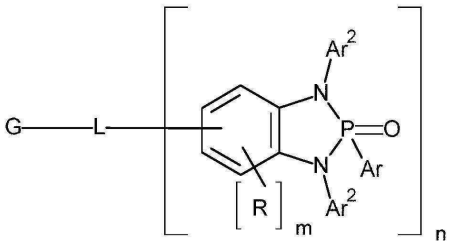
(52) CPC특허분류
H10K 50/11 (2023.02)
H10K 50/16 (2023.02)
H10K 50/18 (2023.02)
H10K 85/657 (2023.02)
C09K 2211/1018 (2013.01)
(72) 발명자
루데망 오렐리
독일 60322 프랑크푸르트 암 마인 레르스너슈트라쎄 24
그로쓰만 토비아스
독일 64297 다름슈타트 로이터알레 71
크뢰버 요나스
독일 60311 프랑크푸르트 암 마인 파르가쎄 4
슈퇴첼 필립
독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 귄터스부르갈레 93

명 세 서

청구범위

청구항 1

식 (1-1) 의 화합물:

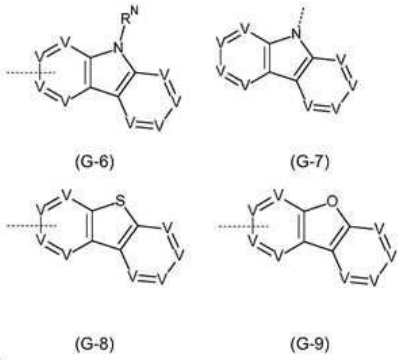


식 (1-1)

[식 중:

L 은 단일 결합 또는 벤젠, 플루오렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 또는 카르바졸 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

G 는 식 (G-6) ~ (G-9) 의 기에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이거나; G 는 기 $-N(Ar^3)_2$ 이고;



(G-6) (G-7) (G-8) (G-9)

식 중,

점선 결합은 기 L 에 대한 결합을 나타내거나, L 이 단일 결합인 경우, 식 (1-1) 에서 나타낸 바와 같이 디아자포스폴 모이어티에 대한 결합을 나타내고;

V 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, CR 또는 N 이고; V 는 기 L 또는 디아자포스폴 모이어티가 V 에 결합하는 경우 C 원자이거나; 2 개의 인접한 기 V 는 함께 식 (V-1) 또는 (V-2) 의 기를 형성하고:

식 (V-1) 식 (V-2)

{식 중, 식 (V-1) 및 (V-2) 에서의 점선 결합은 식 (G-6) ~ (G-9) 에서 나타낸 구조에 대한 결합을 나타냄};

W 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, CR 또는 N 이고; N 을 나타내는 6-원 고리 당 최대 3 개의 W 기가 존재하고;

E 는 O, S, $N(R^N)$, $C(R^C)_2$ 이고;

R^N, R^C 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^C 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

Ar, Ar^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

Ar^3 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고; 여기서 기 $-N(Ar^3)_2$ 에 존재하는 2 개의 기 Ar^3 은 단일 결합 또는 이가 브릿지 (bridge) 를 통해 연결될 수 있고;

R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

Ar^4 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

R^1 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, $(R^2)C=C(R^2)_2$, CN, NO_2, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^2)C=C(R^2)$, C≡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, $N(R^2)$, O, S 또는 $CON(R^2)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 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 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^1 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

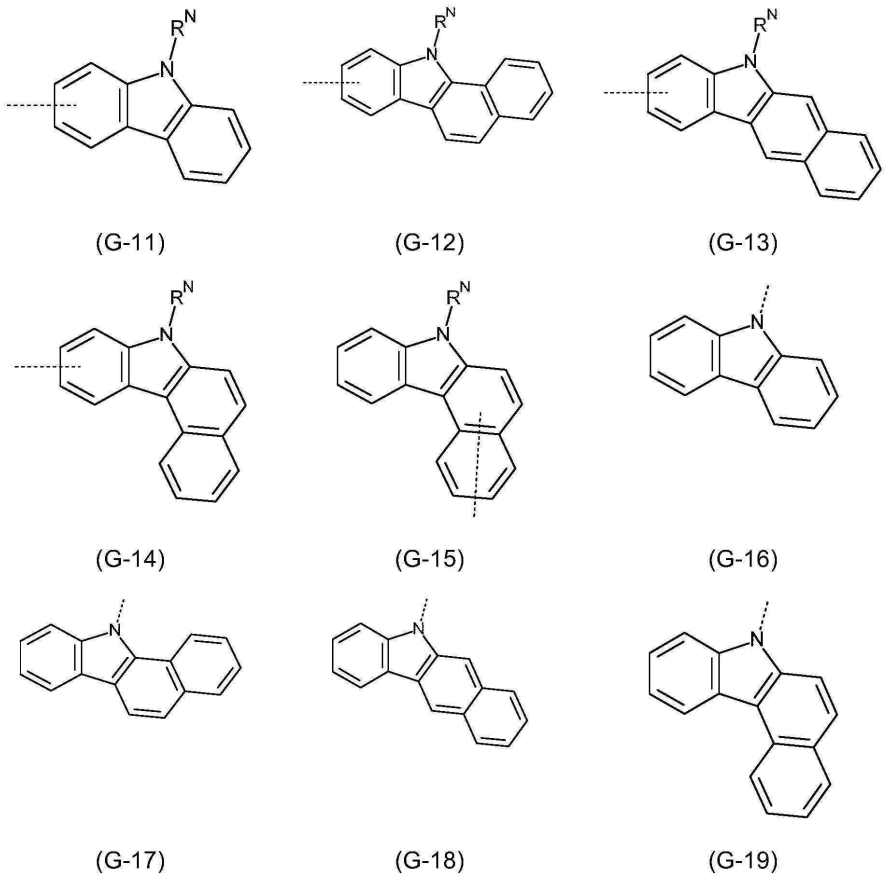
R^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, CN, NO_2, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기이고; 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^2 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

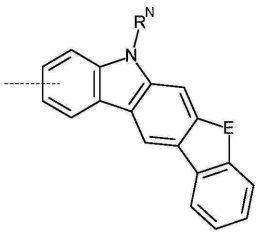
n 은 1, 2 또는 3 이고;

m 은 0, 1, 2 또는 3 임].

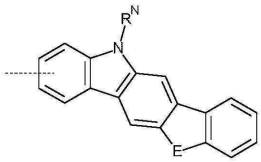
청구항 2

제 1 항에 있어서, G 가 식 (G-11) 내지 (G-37) 및 (G-51) 내지 (G-58) 의 기에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 것을 특징으로 하는 식 (1-1) 의 화합물:

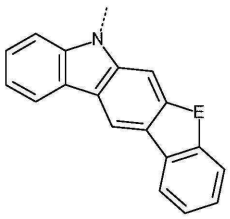




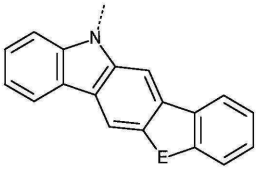
(G-20)



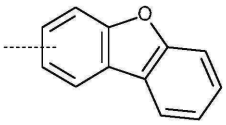
(G-21)



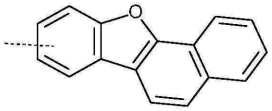
(G-22)



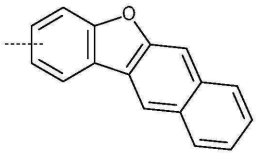
(G-23)



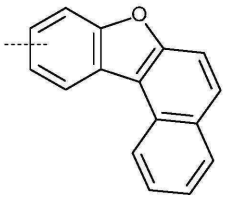
(G-24)



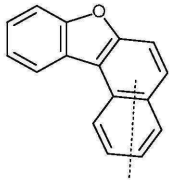
(G-25)



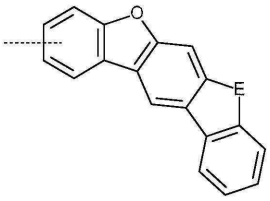
(G-26)



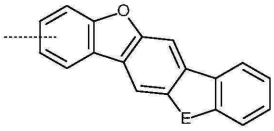
(G-27)



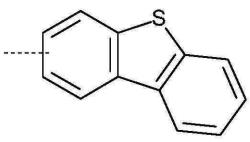
(G-28)



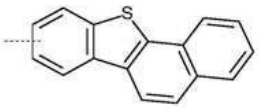
(G-29)



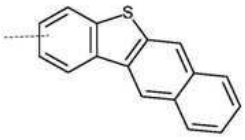
(G-30)



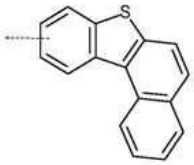
(G-31)



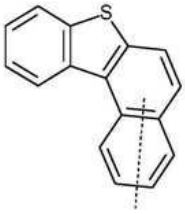
(G-32)



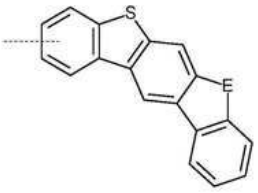
(G-33)



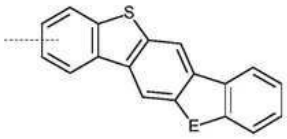
(G-34)



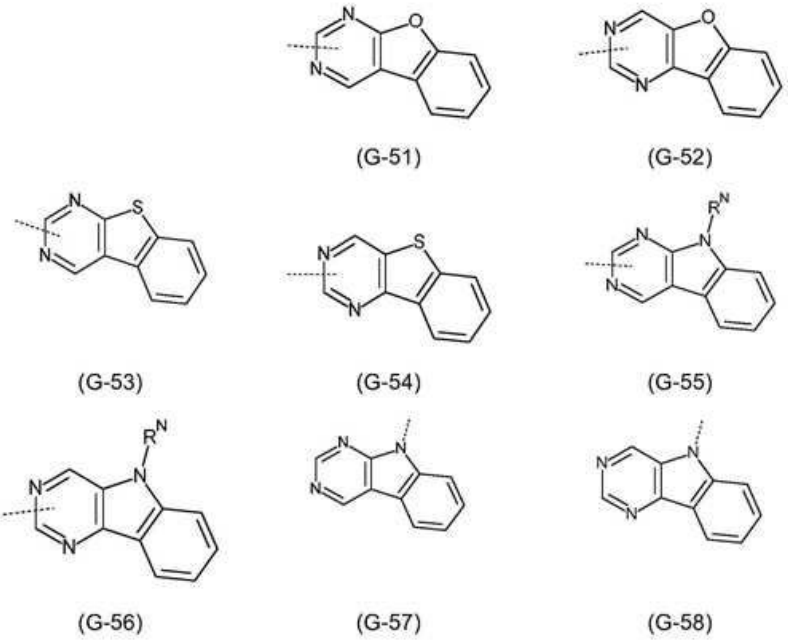
(G-35)



(G-36)



(G-37)



[식 중,

점선 결합은 기 L 에 대한 결합을 나타내거나, L 이 단일 결합인 경우, 식 (1-1) 에서 나타낸 디아자포스폴 모이어티에 대한 결합을 나타내고;

E 는 O, S, $N(R^N)$, $C(R^C)_2$ 이고;

R^N, R^C 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^C 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

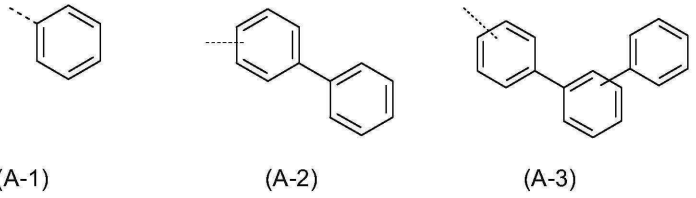
식 (G-11) 내지 (G-37) 및 (G-51) 내지 (G-58) 의 기는 임의의 자유 위치에서 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 임의로 치환되며, 여기서 R 은 제 1 항에서와 동일한 의미를 가짐].

청구항 3

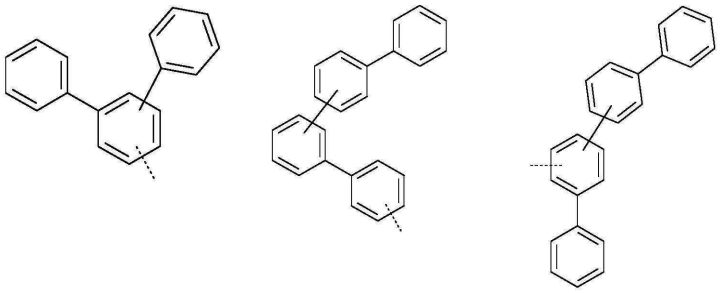
제 1 항에 있어서, G 가 기 $-N(Ar^3)_2$ 를 나타내며, 여기서 Ar^3 이 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 벤젠, 나프탈렌, 플루오란텐, 바이페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 카르바졸, 벤조카르바졸, 인돌로카르바졸 및 인데노카르바졸 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 에서 선택되고, 기 $-N(Ar^3)_2$ 에 존재하는 2 개의 기 Ar^3 이 단일 결합 또는 이가 브릿지를 통해 연결될 수 있는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 4

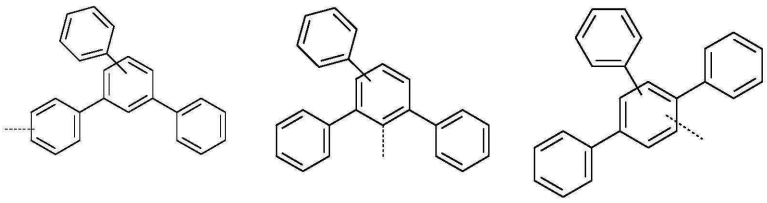
제 3 항에 있어서, G 가 기 $-N(Ar^3)_2$ 를 나타내며, 여기서 Ar^3 이 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 하기 식 (A-1) ~ (A-48) 의 기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 식 (1-1) 의 화합물:



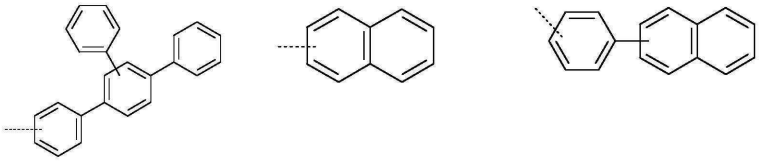
(A-1) (A-2) (A-3)



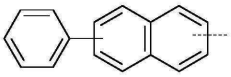
(A-4) (A-5) (A-6)



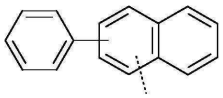
(A-7) (A-8) (A-9)



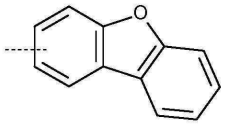
(A-10) (A-11) (A-12)



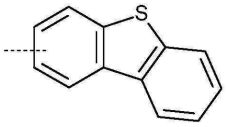
(A-13)



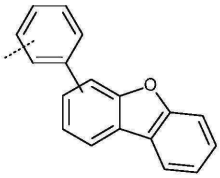
(A-14)



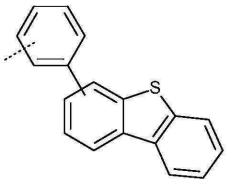
(A-15)



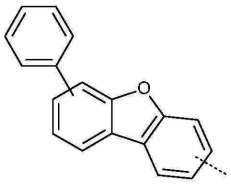
(A-16)



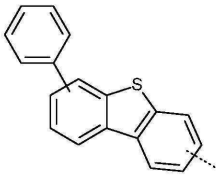
(A-17)



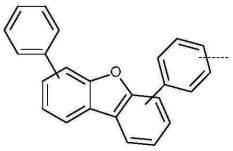
(A-18)



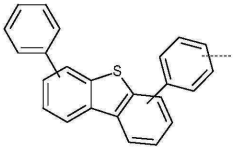
(A-19)



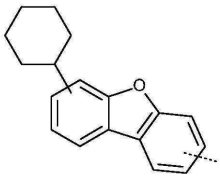
(A-20)



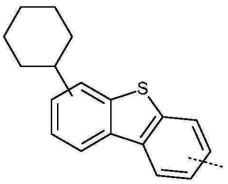
(A-21)



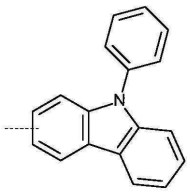
(A-22)



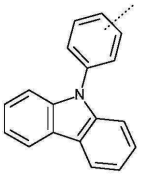
(A-23)



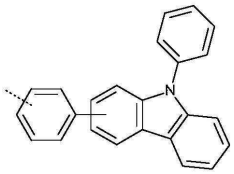
(A-24)



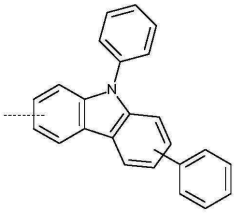
(A-25)



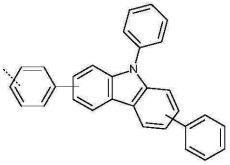
(A-26)



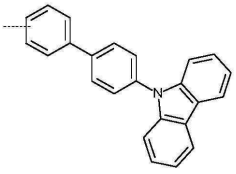
(A-27)



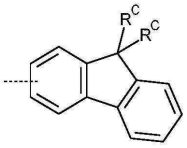
(A-28)



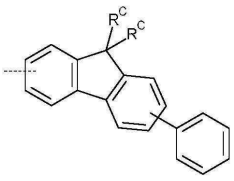
(A-29)



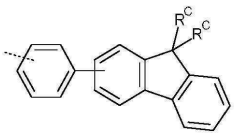
(A-30)



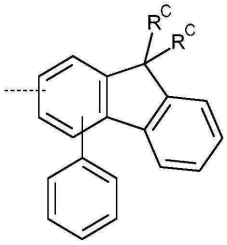
(A-31)



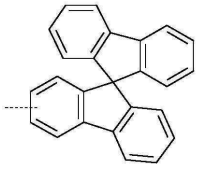
(A-32)



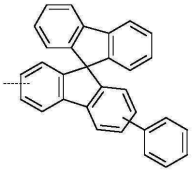
(A-33)



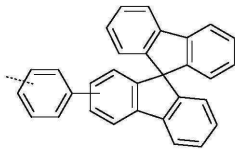
(A-34)



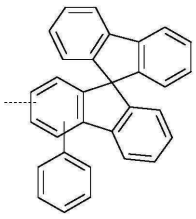
(A-35)



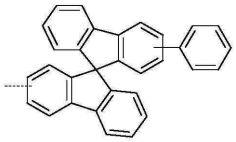
(A-36)



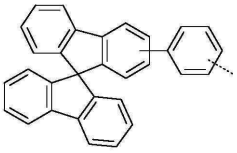
(A-37)



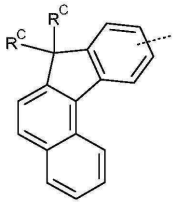
(A-38)



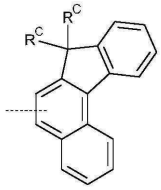
(A-39)



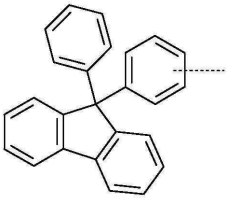
(A-40)



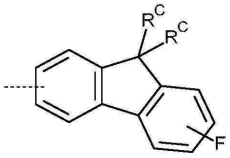
(A-41)



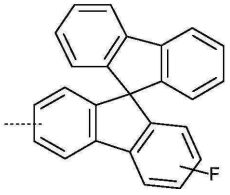
(A-42)



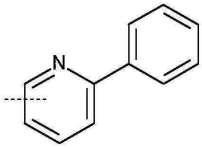
(A-43)



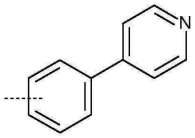
(A-44)



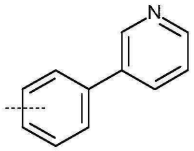
(A-45)



(A-46)



(A-47)



(A-48)

[식 중,

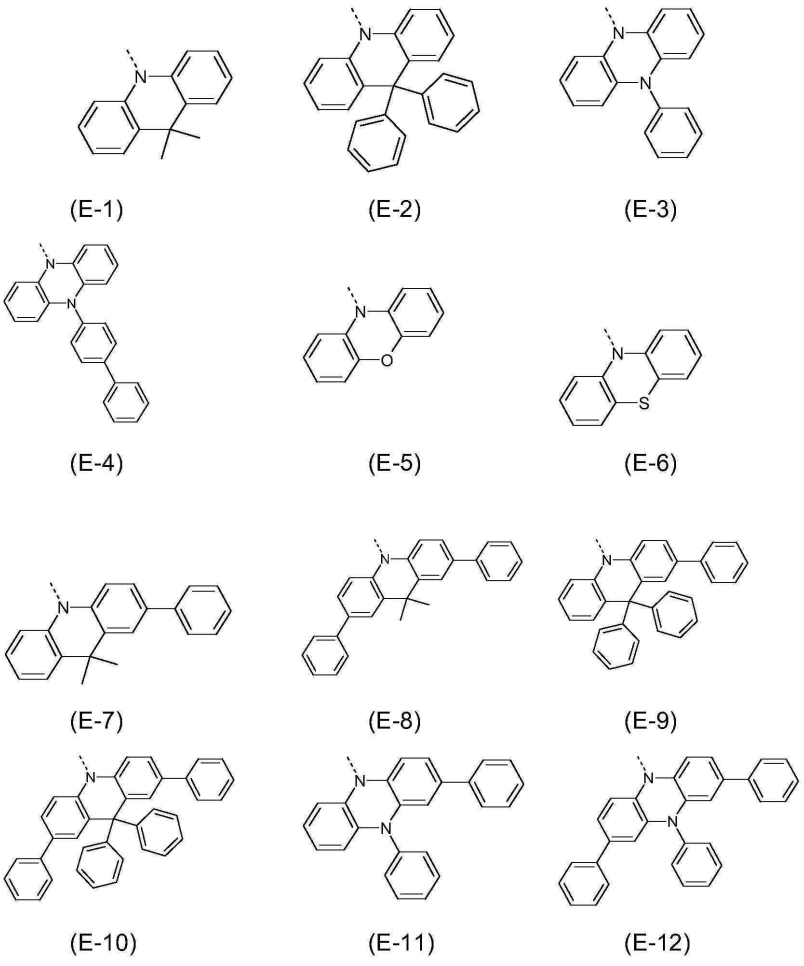
점선 결합은 질소 원자에 대한 결합을 나타내고,

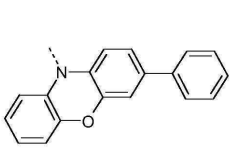
식 (A-1) ~ (A-48) 의 기는 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 추가로 치환될 수 있고, 여기서 R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

식 (A-31) ~ (A-34), (A-41), (A-42) 및 (A-44) 에서의 기 R^C 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^C 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있음].

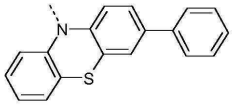
청구항 5

제 3 항에 있어서, G 가 기 $-N(Ar^3)_2$ 를 나타내며, 여기서 2 개의 기 Ar^3 이 단일 결합 또는 이가 브릿지를 통해 연결되고 식 (E-1) ~ (E-24) 에서 선택되는 기를 형성하는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물:

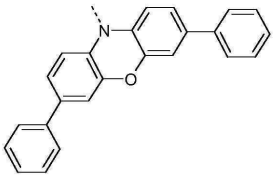




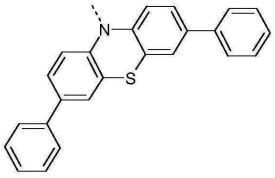
(E-13)



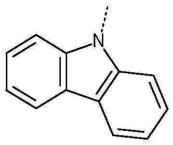
(E-14)



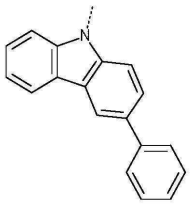
(E-15)



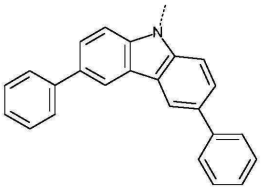
(E-16)



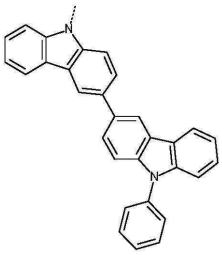
(E-17)



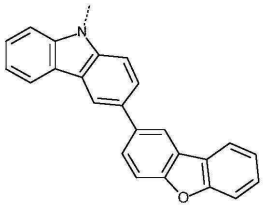
(E-18)



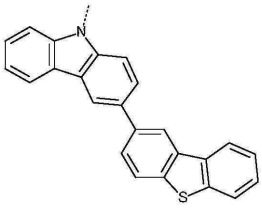
(E-19)



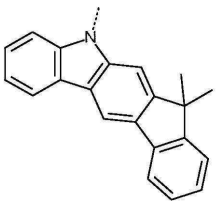
(E-20)



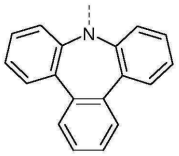
(E-21)



(E-22)



(E-23)



(E-24)

[식 중,

점선 결합은 기 L 에 대한 결합을 나타내거나, L 이 단일 결합인 경우, 식 (1-1) 에서 나타낸 디아자포스폴 모이어티에 대한 결합을 나타내고;

기 (E-1) ~ (E-24) 는 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있고, 여기서 R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있음].

청구항 6

제 1 항에 있어서, 식 (1-1) 의 화합물이 치환 또는 비치환된 트리아진, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피리딘, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아졸, 티아디아졸, 벤즈이미다졸, 퀴놀론, 이소퀴놀린 및 퀴녹살린에서 선택되는 적어도 1 개의 기 Ar, Ar^2, R 또는 R^N 을 포함하는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 식 (1-1) 의 화합물이 치환 또는 비치환된 피롤, 푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 벤조푸란, 인돌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란 및 아자카르바졸에서 선택되는 적어도 1 개의 기 Ar, Ar^2, R 또는 R^N 을 포함하는 것을 특징으로 하는 식 (1) 의 화합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법으로서, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 아릴아미노기 또는 카르바졸 유도체에서 선택되는 기가 C-N 또는 C-C 커플링을 통해 디아자포스폴 유도체의 디아자포스폴 모이어티 상에 축합된 페닐 고리에 연결되는, 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물, 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전자 소자로서, 유기 전계발광 소자, 유기 집적 회로, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 염료-감응형 유기 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자, 발광 전기화학 전지, 유기 레이저 다이오드 및 유기 플라스몬 발광 소자로 이루어지는 군에서 선택되는 전자 소자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 인광 또는 형광 방사체에 대한 매트릭스 재료, 전자-차단 또는 여기자-차단 재료, 정공-차단 재료, 또는 전자-수송 재료 중 하나 이상으로서 이용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 식 (1) 의 화합물, 전자 소자에서의 상기 화합물의 용도, 및 식 (1) 의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 반도체가 기능적 재료로서 이용되는 유기 전계발광 소자 (OLED) 의 구조는 예를 들어 US 4539507 에 기재되어 있다. 여기서 이용되는 방사 재료는 점점 더, 형광 대신에 인광을 나타내는 유기금속 착물이다. 양자-기계적 이유로, 유기금속성 화합물을 인광 방사체로서 사용하여 효율이 4 배까지 증가할 수 있다. 그러나 일반적으로, OLED 의 경우, 특히 또한 삼중항 방사를 나타내는 (인광) OLED 의 경우, 예를 들어 효율, 작동 전압 및 수명에 대한 개선이 아직 필요하다.

[0003] 인광 OLED 의 특성은 이용한 삼중항 방사체에 의해서 결정될 뿐만 아니라, 매트릭스 재료와 같은 OLED 에서의 삼중항 방사체와 함께 사용된 다른 재료에 의해서도 결정된다. 그에 따라, 이들 재료 및 그의 전하-수송 특성에 있어서의 개선은 또한 OLED 특성에서의 상당한 개선을 초래할 수 있다.

[0004] 선행 기술에 따르면, 그 중에서도, 포스핀 옥시드 (예를 들어 WO 05/003253 에 따름) 또는 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름) 가 인광 방사체에 대한 매트릭스 재료로서 사용된다.

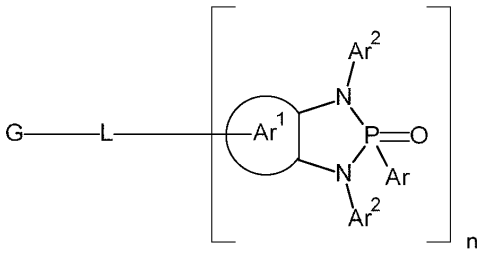
[0005] 특히 재료의 효율, 수명 및 필름 형성에 대해 추가 개선이 바람직하다.

[0006] 본 발명의 목적은 OLED 에서, 특히 인광 방사체에 대한 매트릭스 재료로서 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.

[0007] 놀랍게도, 하기 상세히 기재된 특정 화합물이 이러한 목적을 달성시키고, OLED 에서 사용하기에 매우 적합하며 유기 전계발광 소자에서의 개선을 초래한다는 것이 발견되었다. 여기서 개선은 특히 수명 및/또는 효율에 관한 것이다. 또한, 이들 화합물은 용액으로부터의 가공의 경우 개선된 필름-형성 특성을 갖는데, 이들이 용액으로부터의 가공 및 가열에 의한 후속적인 건조를 가능하게 하는 높은 유리 전이 온도 및 높은 용해도를 동시에 갖기 때문이다. 따라서 본 발명은 이들 화합물, 및 이러한 유형의 화합물을 포함하는 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 하기 식 (1) 의 화합물에 관한 것이다:



식 (1)

[0009]

[0010] [식 중:

[0011] L 은 단일 결합 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0012] G 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이거나; G 는 기 $-N(Ar^3)_2$ 이고;

[0013] Ar, Ar^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0014] Ar^1 은 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해

치환될 수 있음) 이고;

[0015] Ar^3 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 이고; 여기서 기 $-N(Ar^3)_2$ 에 존재하는 2 개의 기 Ar^3 은 단일 결합 또는 이가 브릿지 (bridge) 를 통해 연결될 수 있고;

[0016] R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비-인접한 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0017] Ar^4 는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0018] R^1 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, $(R^2)C=C(R^2)_2$, CN, NO_2, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비-인접한 CH_2 기는 $(R^2)C=C(R^2)$, C≡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, $N(R^2)$, O, S 또는 $CON(R^2)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 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 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^1 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0019] R^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, CN, NO_2, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기이고; 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^2 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0020] n 은 1, 2 또는 3 이고;

[0021] 단, L 이 단일 결합인 경우, G 는 벤젠을 나타내지 않음].

[0022] 본 발명의 의미에서 인접한 치환기는 서로 직접 연결되는 탄소 원자에 결합하거나 동일한 탄소 원자에 결합하는

치환기이다.

[0023] 또한, 화학기의 하기 정의가 본 출원의 목적을 위해 적용된다:

[0024] 본 발명의 의미에서, 아릴기는 6 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하고; 본 발명의 의미에서, 헤테로아릴기는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하는데, 이 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 에서 선택된다. 이는 기본적인 정의를 나타낸다. 본 발명의 설명에서, 예를 들어 존재하는 방향족 고리 원자 또는 헤테로원자의 수에 관해 다른 선호도가 표시되는 경우, 이를 적용한다.

[0025] 여기서 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합 (환상화) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미한다. 본 출원의 의미에서 축합 (환상화) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클은 서로 축합된 둘 이상의 단순 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 이루어진다.

[0026] 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각각의 경우 상기 언급된 라디칼에 의해 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있음) 는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 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, 나프트이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 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 벤조티아디아졸로부터 유래하는 기를 의미한다.

[0027] 본 발명의 정의에 따른 아릴옥시기는 산소 원자를 통해 결합하는, 상기 정의된 바와 같은 아릴기를 의미한다. 유사한 정의가 헤테로아릴옥시기에 적용된다.

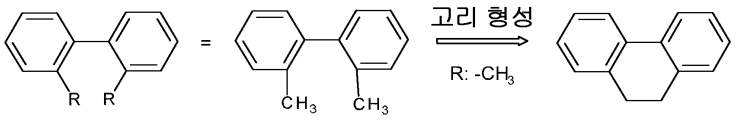
[0028] 본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 고리계에 6 내지 60 개의 C 원자를 함유한다. 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리계는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하는데, 이 중 적어도 1 개는 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기만을 함유하는 것은 아니고, 대신에, 추가로, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비-방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자 10% 미만), 예를 들어, sp^3-하이브리드화된 C, Si, N 또는 O 원자, sp^2-하이브리드화된 C 또는 N 원자 또는 sp-하이브리드화된 C 원자에 의해 연결될 수 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계는, 2 개 이상의 아릴기가 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 또는 알키닐기에 의해, 또는 실릴기에 의해 연결되는 계임에 따라, 또한 본 발명의 의미에서 방향족 고리계를 의미하는 것으로 의도된다. 또한, 2 개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 계는 또한 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 예를 들어, 바이페닐, 터페닐 또는 디페닐트리아진과 같은 계인 것으로 취해진다.

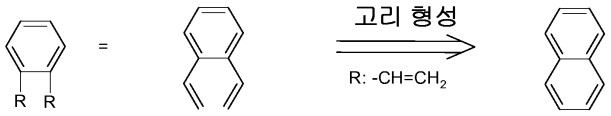
[0029] 또한 각각의 경우 상기 정의된 바와 같은 라디칼에 의해 치환될 수 있으며 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족기에 연결될 수 있는, 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오르안텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 쿼터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트룩센, 이소트룩센, 스피로트룩센, 스피로이소트룩센, 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, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸,

이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 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 벤조티아디아졸에서 유래하는 기, 또는 이들 기의 조합을 의미한다.

[0030] 본 발명의 목적을 위해, 또한 개별적 H 원자 또는 CH_2 기가 라디칼의 정의 하에 상기 언급된 기에 의해 치환될 수 있는, 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 알키닐기는 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 티오알킬기는 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.

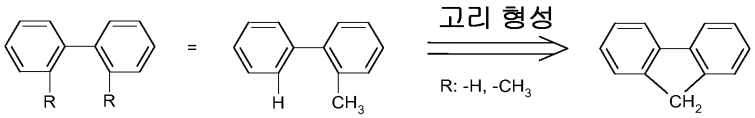
[0031] 2 개의 라디칼이 서로 고리를 형성할 수 있는 제형은, 본 출원의 목적을 위해, 그 중에서도, 2 개의 라디칼이 서로 화학 결합에 의해 연결되는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 이는 하기 도식에 의해 예시된다:





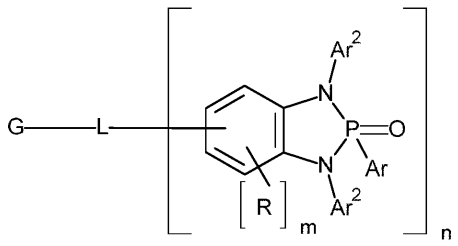
[0032]

[0033] 더욱이, 상기 언급된 제형은 또한 2 개의 라디칼 중 1 개가 수소를 나타내고, 두 번째 라디칼이 수소 원자가 결합한 위치에서 결합되어 고리를 형성하는 경우를 의미하는 것으로 의도된다. 이는 하기 도식에 의해 예시된다:



[0034]

[0035] 본 발명의 바람직한 구현예에 따라서, 기 Ar^1 은 벤젠이고 식 (1) 의 화합물은 식 (1-1) 의 화합물에서 선택되고,



식 (1-1)

[0036]

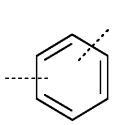
[0037] 식 중에서, m 은 0, 1, 2 또는 3 이고, 사용한 다른 기호 및 지수는 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0038] 바람직한 구현예에 따르면, n 은 1 또는 2 이다. 보다 바람직하게는, n 은 1 이다.

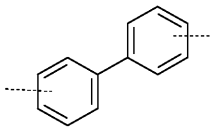
[0039] 기 L 은 바람직하게는 단일 결합, 또는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자, 매우 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다.

기 L 은 매우 바람직하게는 단일 결합, 또는 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸 또는 벤조카르바졸에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다. 기 L 은 특히 바람직하게는 단일 결합, 벤젠, 플루오렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 또는 카르바졸이며, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다. 기 L 은 매우 특히 바람직하게는 단일 결합, 벤젠 또는 카르바졸이며, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다.

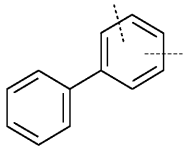
[0040] 적합한 기 L 의 예는 하기 식 (L-1) ~ (L-16) 의 기이고:



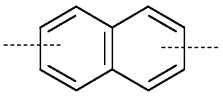
(L-1)



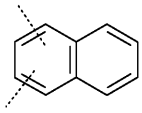
(L-2)



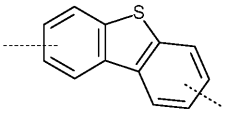
(L-3)



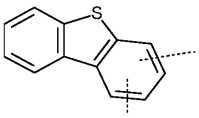
(L-4)



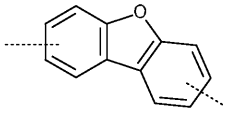
(L-5)



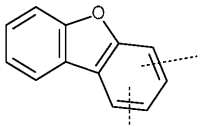
(L-6)



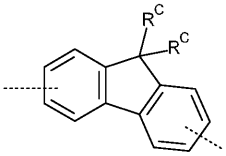
(L-7)



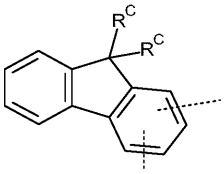
(L-8)



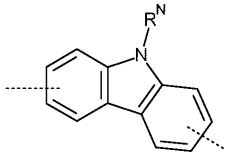
(L-9)



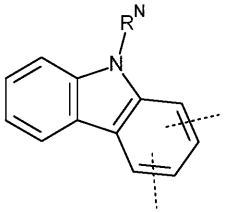
(L-10)



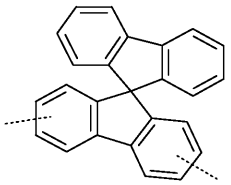
(L-11)



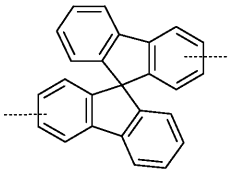
(L-12)



(L-13)

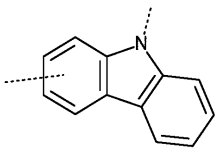


(L-14)



(L-15)

[0041]



(L-16)

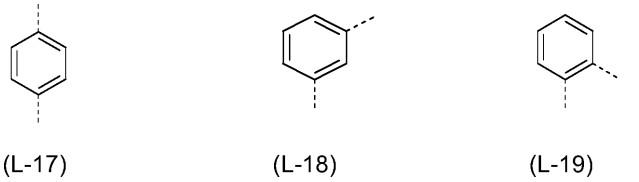
[0042]

[0043] 식 중에서, 점선 결합은 기 G 및 Ar^1 에 대한 결합을 나타내고, 기 (L-1) ~ (L-16) 은 상기 정의한 바와 같은 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있고:

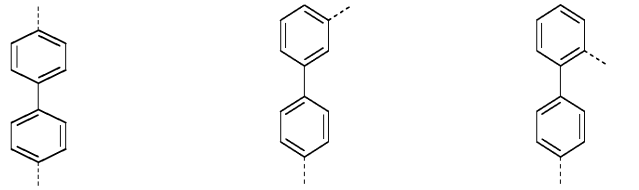
[0044] R^N, R^C 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^4)_2$, $C(=O)Ar^4$, $P(=O)(Ar^4)_2$, $S(=O)Ar^4$, $S(=O)_2Ar^4$, $(R)C=C(R)Ar^4$, CN, NO_2, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $B(R^1)_2$, $B(N(R^1)_2)_2$, OSO_2R^1, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는

비-인접한 CH_2 기는 $(R^1)C=C(R^1)$, C≡C, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2, $N(R^1)$, O, S 또는 $CON(R^1)$ 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 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, 여기서 임의로는 2 개의 인접한 치환기 R^C 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있다.

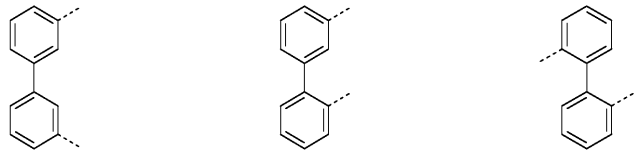
[0045] 매우 적합한 기 L 의 예는 하기 식 (L-17) ~ (L-61) 의 기이고:



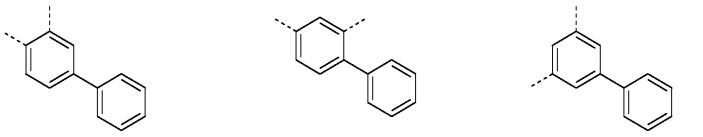
(L-17) (L-18) (L-19)



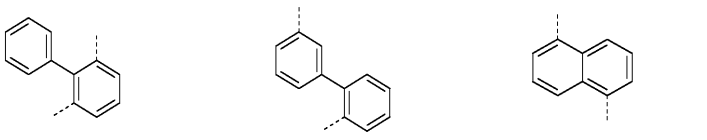
(L-20) (L-21) (L-22)



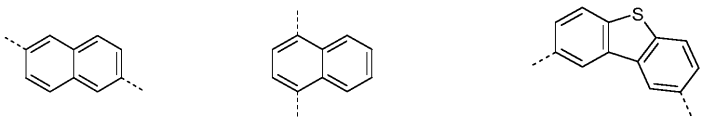
(L-23) (L-24) (L-25)



(L-26) (L-27) (L-28)

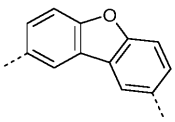


(L-29) (L-30) (L-31)

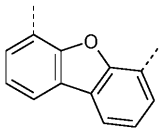


(L-32) (L-33) (L-34)

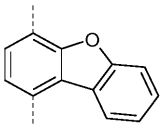
[0046]



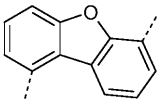
(L-35)



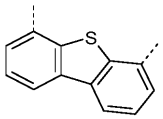
(L-36)



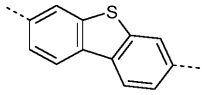
(L-37)



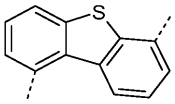
(L-38)



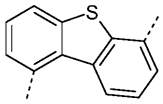
(L-39)



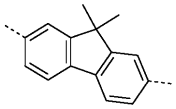
(L-40)



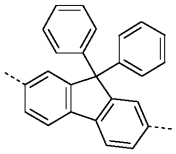
(L-41)



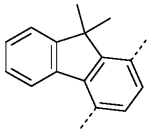
(L-42)



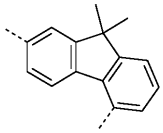
(L-43)



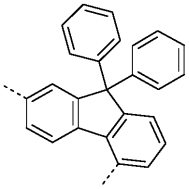
(L-44)



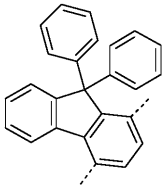
(L-45)



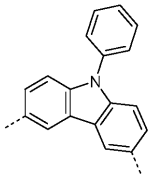
(L-46)



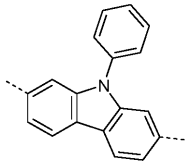
(L-47)



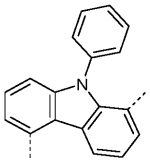
(L-48)



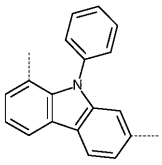
(L-49)



(L-50)

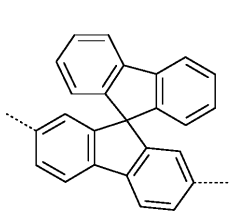


(L-51)

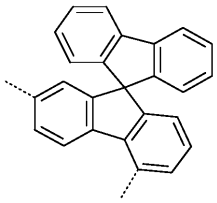


(L-52)

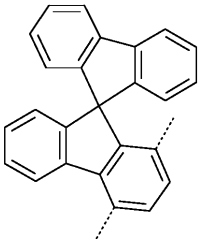
[0047]



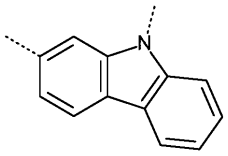
(L-53)



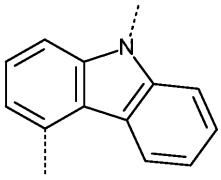
(L-54)



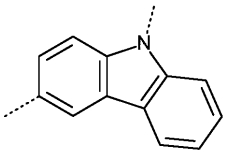
(L-55)



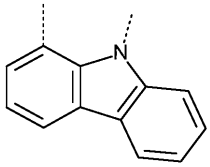
(L-56)



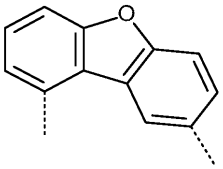
(L-57)



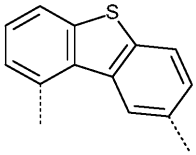
(L-58)



(L-59)



(L-60)



(L-61)

[0048]

[0049] 식 중에서, 점선 결합은 기 G 및 Ar^1 에 대한 결합을 나타내고, 기 (L-17) ~ (L-61) 은 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.

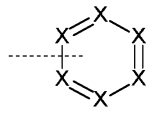
[0050] 식 (L-1) ~ (L-16) 의 기 중에서, 기 (L-1), (L-2), (L-6), (L-8), (L-10), (L-12) 및 (L-16) 이 바람직하다. 매우 바람직한 것은 기 (L-1), (L-12) 및 (L-16) 이다.

[0051] 식 (L-17) ~ (L-61) 의 기 중에서, 기 (L-17) ~ (L-25), (L-30), (L-34) ~ (L-36), (L-38) ~ (L-44), (L-46), (L-47), (L-49) ~ (L-54), (L-56) ~ (L-58), (L-60) 및 (L-61) 이 바람직하다.

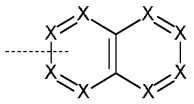
[0052] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, L 은 단일 결합이다.

[0053] 기 G 는 바람직하게는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자, 매우 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다. 기 G 는 매우 바람직하게는 나프탈렌, 안트라센, 플루오란텐, 바이페닐, 터페닐, 플루오렌, 푸란, 벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 카르바졸, 벤조카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 벤즈이미다졸, 퀴녹살린, 피라진, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진 또는 1,2,3-트리아진에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다. 기 G 는 특히 바람직하게는 플루오렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸, 벤조카르바졸, 인돌로카르바졸 또는 인데노카르바졸에서 선택되며, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있다.

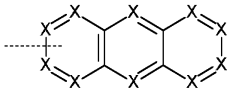
[0054] 적합한 기 G 의 예는 식 (G-1) ~ (G-10) 의 기에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고,



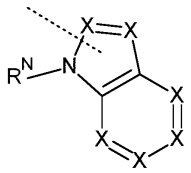
(G-1)



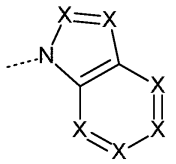
(G-2)



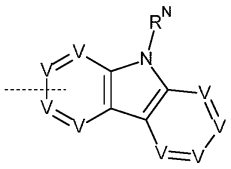
(G-3)



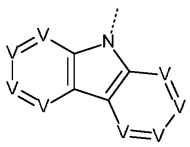
(G-4)



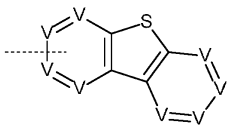
(G-5)



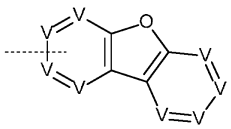
(G-6)



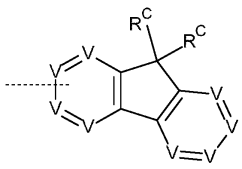
(G-7)



(G-8)



(G-9)



(G-10)

[0055]

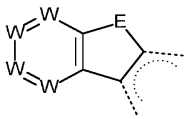
[0056] 식 (G-1) ~ (G-10) 에서:

[0057] 점선 결합은 기 L 에 대한 결합을 나타내거나, L 이 단일 결합인 경우, 식 (1) 에서 나타낸 바와 같은 Ar^1 에 대한 결합을 나타내고;

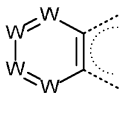
[0058] R^N 및 R^C 는 상기와 동일한 의미를 갖고;

[0059] X 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, CR 또는 N 이고; 여기서 X 는 기 L 또는 Ar^1 이 X 에 결합하는 경우 C 원자이고, N 을 나타내는 6-원 고리 당 최대 3 개의 X 기, 및 N 을 나타내는 5-원 고리 당 2 개의 X 기가 존재하고; 단, 식 (G-1) 에서, 적어도 1 개의 X 가 N 을 나타내고;

[0060] V 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, CR 또는 N 이고, 단, V 는 기 L 또는 Ar^1 이 V 에 결합하는 경우 C 원자이거나; 2 개의 인접한 기 V 는 함께 식 (V-1) 또는 (V-2) 의 기를 형성하고:



식 (V-1)



식 (V-2)

[0061]

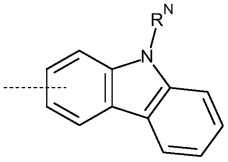
[0062] [식 중, 식 (V-1) 및 (V-2) 에서의 점선 결합은 식 (G-5) ~ (G-10) 에서 나타낸 구조에 대한 결합을 나타냄];

[0063] W 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, CR 또는 N 이고; N 을 나타내는 6-원 고리 당 최대 3 개의 X 기가 존재하고;

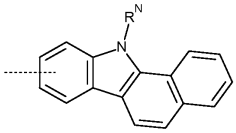
[0064] E 는 O, S, $N(R^N)$, $C(R^C)_2$ 이다.

[0065] 매우 적합한 기 G 의 예는 식 (G-11) ~ (G-64) 의 기에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고,

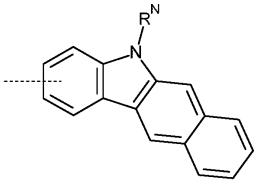
[0066]



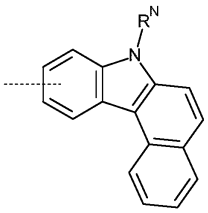
(G-11)



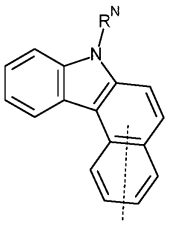
(G-12)



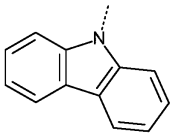
(G-13)



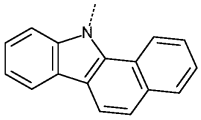
(G-14)



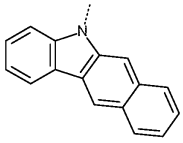
(G-15)



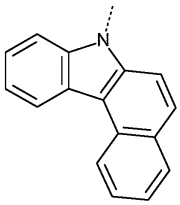
(G-16)



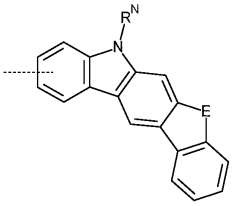
(G-17)



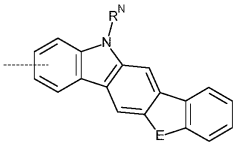
(G-18)



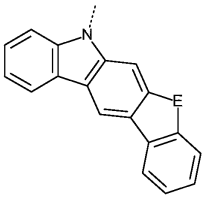
(G-19)



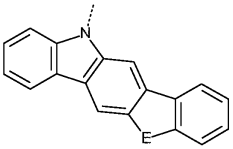
(G-20)



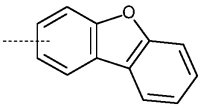
(G-21)



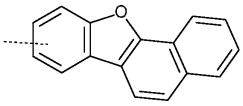
(G-22)



(G-23)

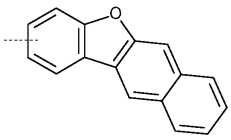


(G-24)

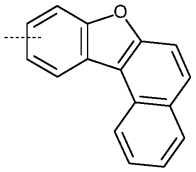


(G-25)

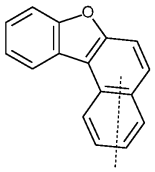
[0067]



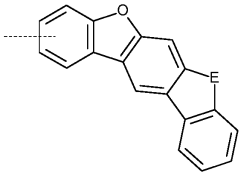
(G-26)



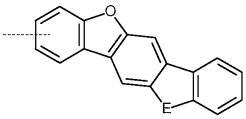
(G-27)



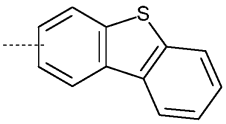
(G-28)



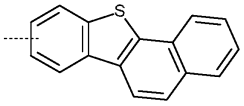
(G-29)



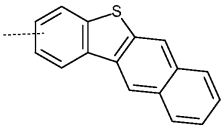
(G-30)



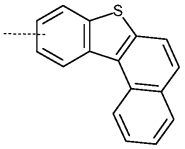
(G-31)



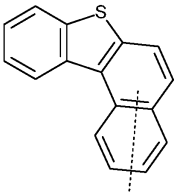
(G-32)



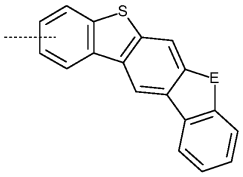
(G-33)



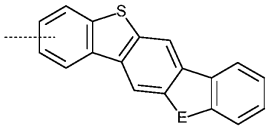
(G-34)



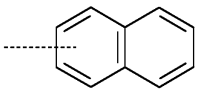
(G-35)



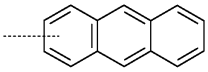
(G-36)



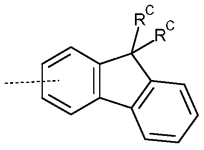
(G-37)



(G-38)

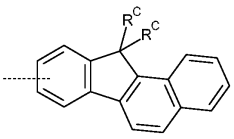


(G-39)

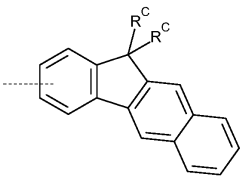


(G-40)

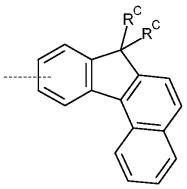
[0068]



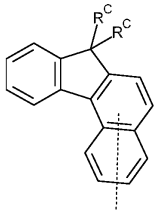
(G-41)



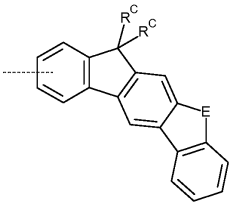
(G-42)



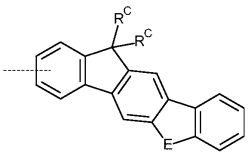
(G-43)



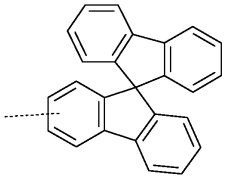
(G-44)



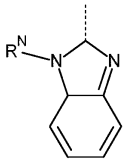
(G-45)



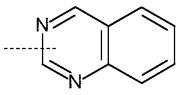
(G-46)



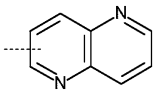
(G-47)



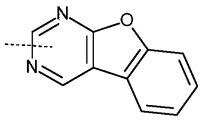
(G-48)



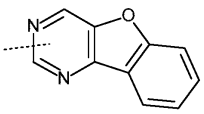
(G-49)



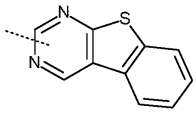
(G-50)



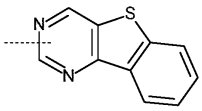
(G-51)



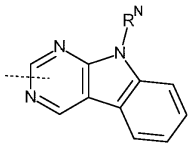
(G-52)



(G-53)

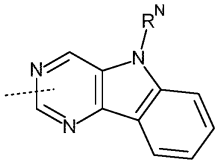


(G-54)

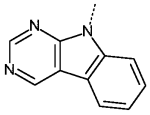


(G-55)

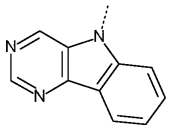
[0069]



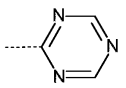
(G-56)



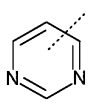
(G-57)



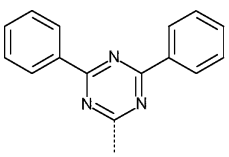
(G-58)



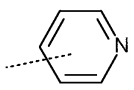
(G-59)



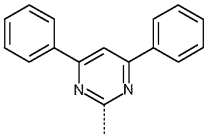
(G-60)



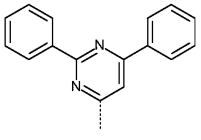
(G-61)



(G-62)



(G-63)



(G-64)

[0070]

[0071] 식 중에서,

[0072] 점선 결합은 기 L 에 대한 결합을 나타내거나, L 이 단일 결합인 경우, 식 (1) 에서 나타낸 바와 같은 Ar^1 에 대한 결합을 나타내고;

[0073] 기호 R^C, R^N 및 E 는 상기와 동일한 의미를 갖고;

[0074] 식 (G-11) ~ (G-64) 의 기는 임의의 자유 위치에서 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 임의로 치환된다.

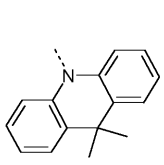
[0075] 식 (G-1) ~ (G-10) 중에서, 식 (G-1), (G-6) 및 (G-7) 이 바람직하고, 식 (G-6) 및 (G-7) 이 매우 바람직하다.

[0076] 식 (G-11) ~ (G-64) 중에서, 식 (G-11) ~ (G-23), 및 (G-53) ~ (G-64) 가 바람직하고, 식 (G-11) ~ (G-23) 이 매우 바람직하다.

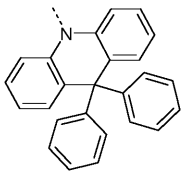
[0077] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, G 는 기 $-N(Ar^3)_2$ 를 나타내며, 여기서 Ar^3 은 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자, 보다 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에서 선택된다. Ar^3 이 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 벤젠, 나프탈렌, 플루오란텐, 바이페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 카르바졸, 벤조카르바졸, 인돌로카르바졸 및 인데노카르바졸 (이는 하나 이상의 라디칼 R 에 의해 치환될 수 있음) 에서 선택되는 것이 특히 바람직하며, 여기서 기 $-N(Ar^3)_2$ 에 존재하는 2 개의 기 Ar^3 은 단일 결합 또는 이가 브릿지를 통해 연결될 수 있다.

[0078] 바람직한 구현예에 따르면, 기 $-N(Ar^3)_2$ 에 존재하는 2 개의 기 Ar^3 은 단일 결합 또는 이가 브릿지를 통해 연결되며 식 (E-1) ~ (E-24) 에서 선택되는 기를 형성하고,

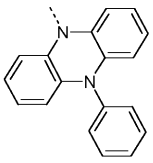
[0079]



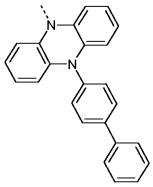
(E-1)



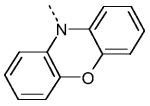
(E-2)



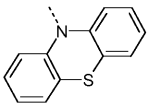
(E-3)



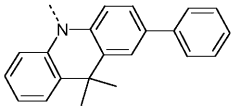
(E-4)



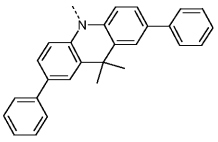
(E-5)



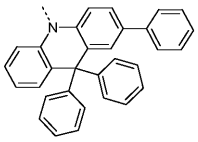
(E-6)



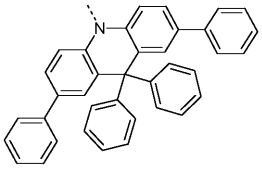
(E-7)



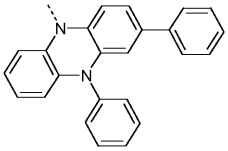
(E-8)



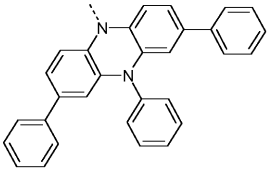
(E-9)



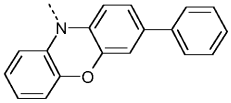
(E-10)



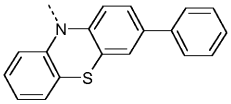
(E-11)



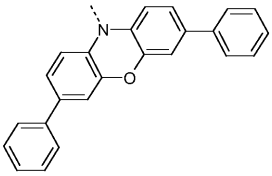
(E-12)



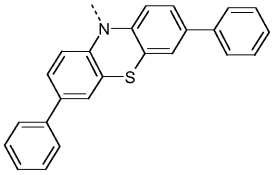
(E-13)



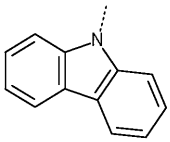
(E-14)



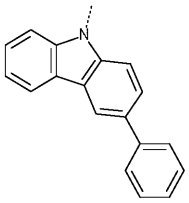
(E-15)



(E-16)

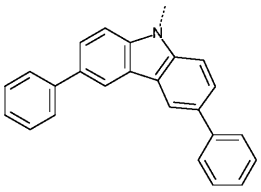


(E-17)

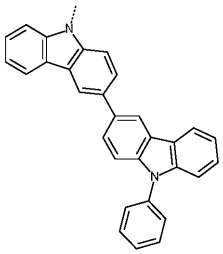


(E-18)

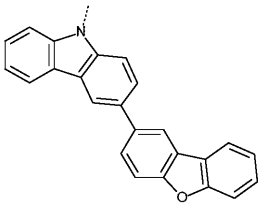
[0080]



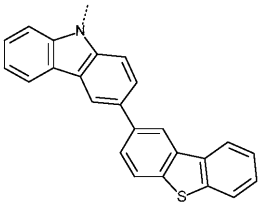
(E-19)



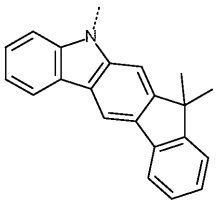
(E-20)



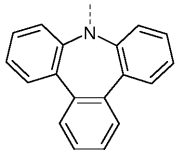
(E-21)



(E-22)



(E-23)



(E-24)

[0081]

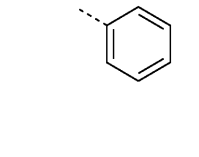
[0082] 식 중에서, 점선 결합은 기 L 에 대한 결합을 나타내거나, L 이 단일 결합인 경우, 식 (1) 에서 나타낸 바와 같

은 Ar^1 에 대한 결합을 나타내고;

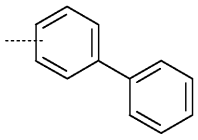
[0083] 기 (E-1) ~ (E-24) 는 상기 정의한 바와 같은 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환된다.

[0084] 기 (E-1) ~ (E-24) 로부터, 하기의 비치환된 기가 바람직하다: (E-8), (E-10), (E-12), (E-15), (E-16), (E-18), (E-19), (E-20) 및 (E-23).

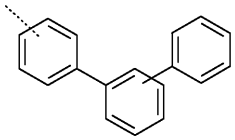
[0085] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 기 $-N(Ar^3)_2$ 에 존재하는 2 개의 기 Ar^3 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 하기 식 (A-1) ~ (A-48) 의 기에서 선택되고,



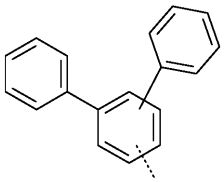
(A-1)



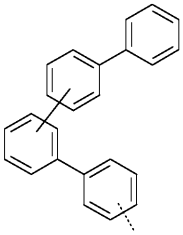
(A-2)



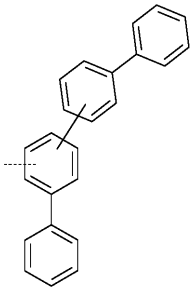
(A-3)



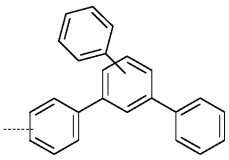
(A-4)



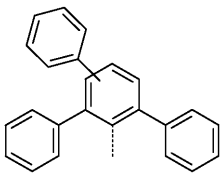
(A-5)



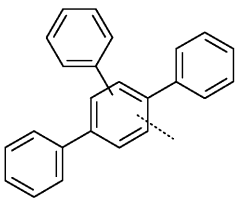
(A-6)



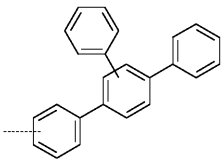
(A-7)



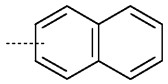
(A-8)



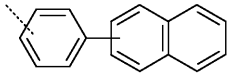
(A-9)



(A-10)

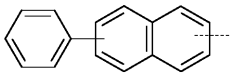


(A-11)

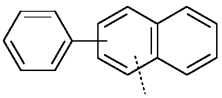


(A-12)

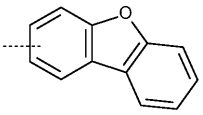
[0086]



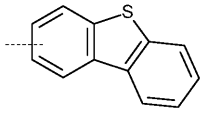
(A-13)



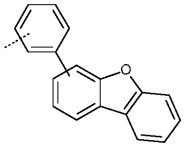
(A-14)



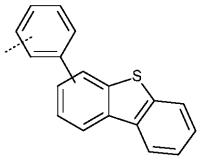
(A-15)



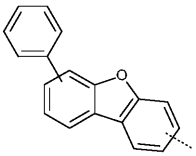
(A-16)



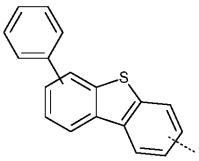
(A-17)



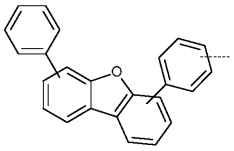
(A-18)



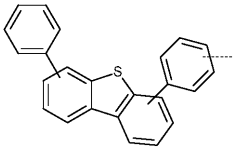
(A-19)



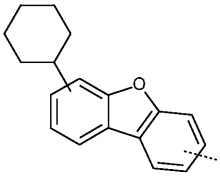
(A-20)



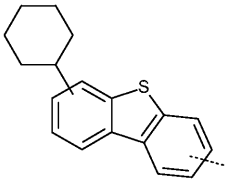
(A-21)



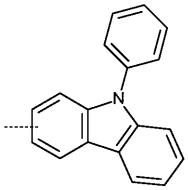
(A-22)



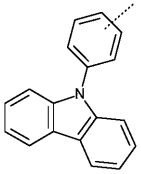
(A-23)



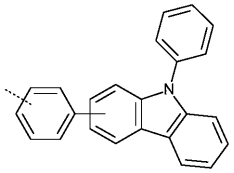
(A-24)



(A-25)

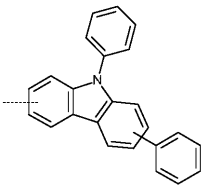


(A-26)

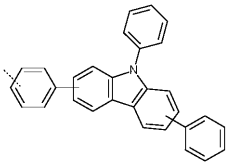


(A-27)

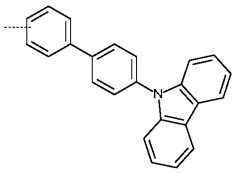
[0087]



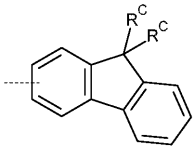
(A-28)



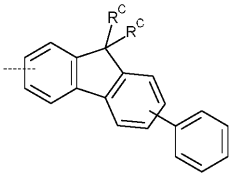
(A-29)



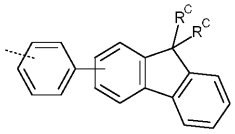
(A-30)



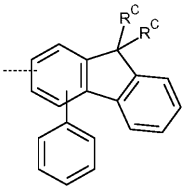
(A-31)



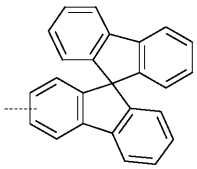
(A-32)



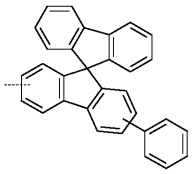
(A-33)



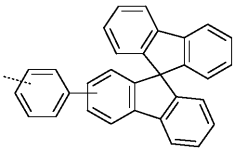
(A-34)



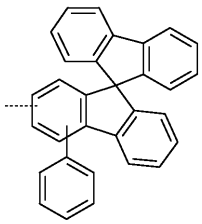
(A-35)



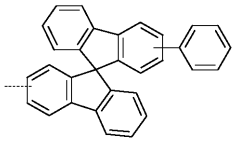
(A-36)



(A-37)

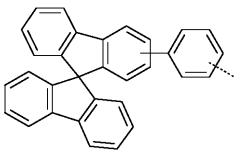


(A-38)

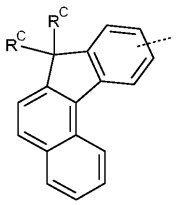


(A-39)

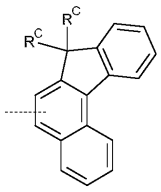
[0088]



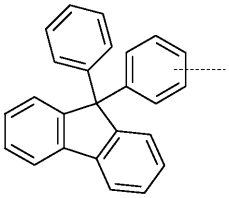
(A-40)



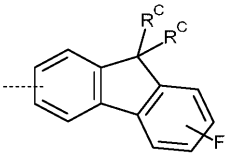
(A-41)



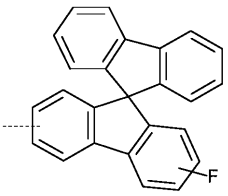
(A-42)



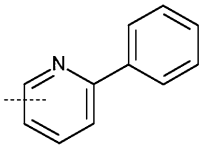
(A-43)



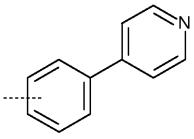
(A-44)



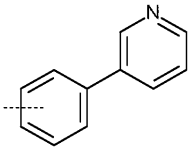
(A-45)



(A-46)



(A-47)



(A-48)

[0089]

[0090] 식 중에서, 점선 결합은 질소 원자에 대한 결합을 나타내고,

[0091] 식 (A-1) ~ (A-48) 의 기는 상기 정의한 바와 같은 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 추가로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환되고,

[0092] 식 (A-31) ~ (A-34), (A-41), (A-42) 및 (A-44) 에서 기 R^C 는 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0093] 보다 바람직하게는, 기 Ar^3 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 기 (A-1), (A-2), (A-3), (A-15), (A-16), (A-17), (A-18), (A-31), (A-32), (A-33), (A-35) 및 (A-43) 에서 선택되며, 이는 상기 정의한 바와 같은 기 R 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있다.

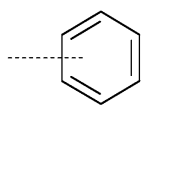
[0094] 바람직하게는, L 은, G 가 기 $-N(Ar^3)_2$ 인 경우, 단일 결합이다.

[0095] 본 발명에 따른 기 R^C 는 바람직하게는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, $Si(R^1)_3$, 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^1 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 2 개의 인접한 치환기 R^C 는 임의로는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있다. 보다 바람직하게는, R^C 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, 1 내지 5 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 5 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군에서 선택된다.

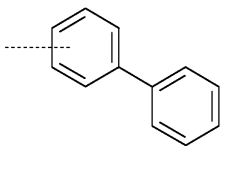
[0096] 본 발명에 따른 기 R^N 은 바람직하게는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼

R^1 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군에서 선택된다. 보다 바람직하게는, R^N 은 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자, 보다 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다. 기 R^N 은 특히 바람직하게는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 벤즈이미다졸, 퀴녹살린, 피라진, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진 또는 1,2,3-트리아진으로 이루어지는 군에서 선택되며, 이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있다.

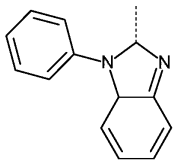
[0097] 매우 적합한 기 R^N 의 예는 식 (RN-1) ~ (RN-10) 의 기에서 선택되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고,



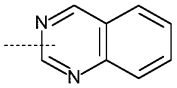
(RN-1)



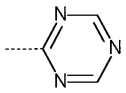
(RN-2)



(RN-3)

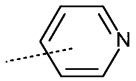


(RN-4)

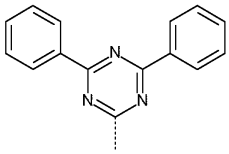


(RN-5)

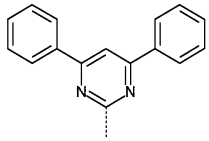
(RN-6)



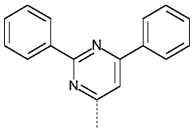
(RN-7)



(RN-8)



(RN-9)



(RN-10)

[0098]

[0099] 식 중에서, 점선 결합은 질소 원자에 대한 결합을 나타내고,

[0100] 식 (RN-1) ~ (RN-10) 의 기는 상기 정의한 바와 같은 기 R^1 에 의해 각각의 자유 위치에서 추가로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환된다.

[0101] 바람직한 구현예에 따르면, R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, $N(Ar^4)_2$, CN, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비-인접한 CH_2 기는 O 또는 S 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이다. 보다 바람직하게는, R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, 1 내지 10 개의 C 원자, 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자, 바람직하게는 3 내지 4 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음), 또는 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있

음) 이다.

[0102] 바람직한 구현예에 따르면, R^1 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, $N(Ar^4)_2$, CN, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 2 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알케닐 또는 알키닐기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의, 바람직하게는 비-인접한 CH_2 기는 O 또는 S 에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이다. 보다 바람직하게는, R^1 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, 1 내지 10 개의 C 원자, 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자, 바람직하게는 3 내지 4 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이의 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음), 또는 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 에 의해 치환될 수 있음) 이다.

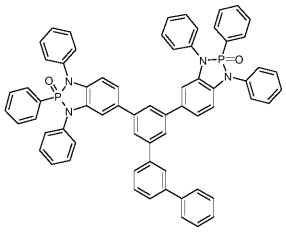
[0103] 바람직하게는, Ar^4 는 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0104] 바람직하게는, R^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 또는 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이다.

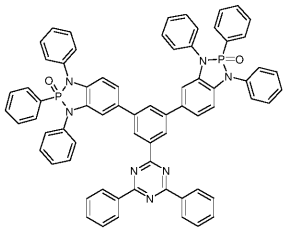
[0105] 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1) 의 화합물은 적어도 1 개의 기 Ar, Ar^2, R 또는 R^N 을 포함하는데, 이는 치환 또는 비치환된 트리아진, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피리딘, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아졸, 티아디아졸, 벤즈이미다졸, 퀴놀론, 이소퀴놀린 및 퀴녹살린으로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0106] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 식 (1) 의 화합물은 적어도 1 개의 기 Ar, Ar^2, R 또는 R^N 을 포함하는데, 이는 치환 또는 비치환된 피롤, 푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 벤조푸란, 인돌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란 및 아자카르바졸로 이루어지는 군에서 선택된다.

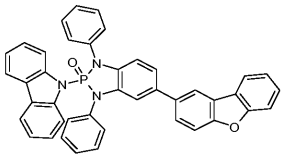
[0107] 본 발명에 따른 적합한 화합물의 예는 하기 나타낸 구조이다.



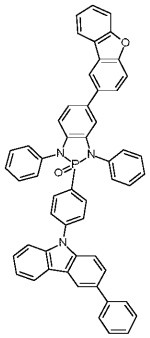
1



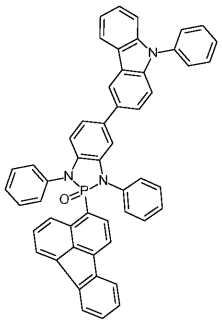
2



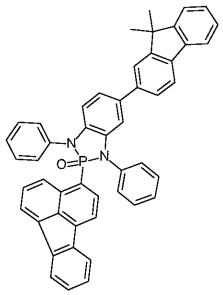
3



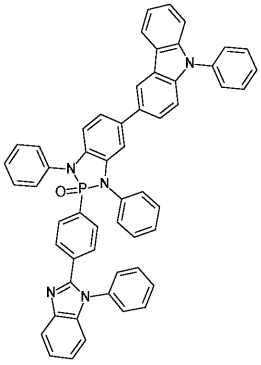
4



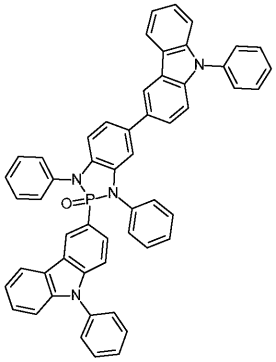
5



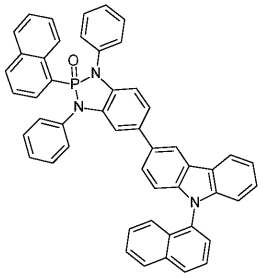
6



7

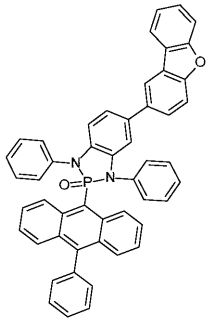


8

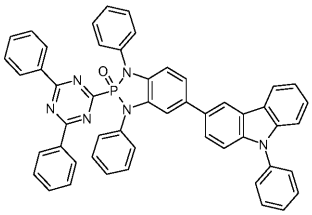


9

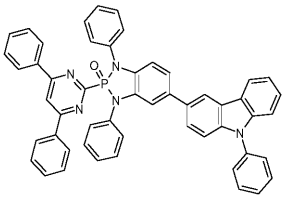
[0108]



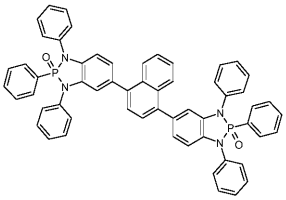
10



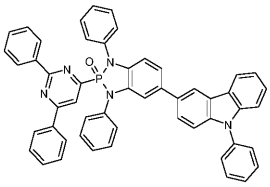
11



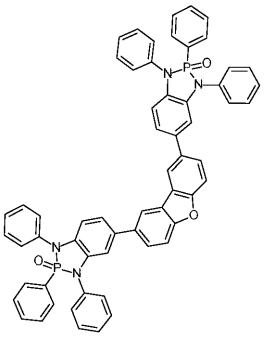
12



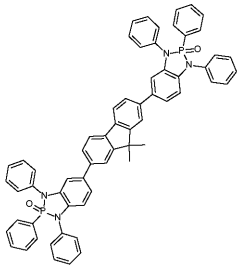
13



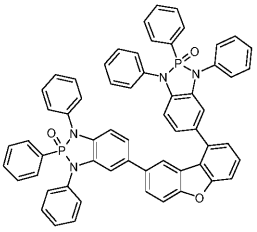
14



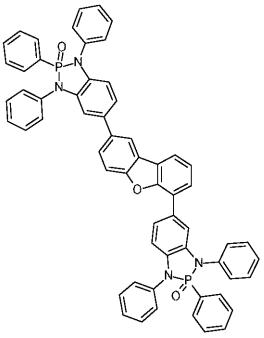
15



16

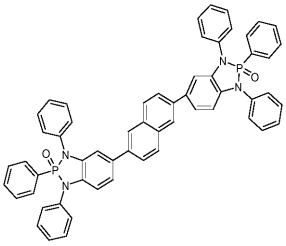


17

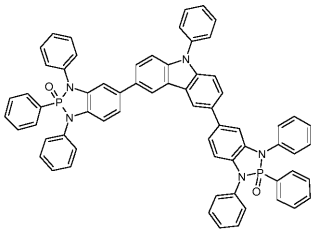


18

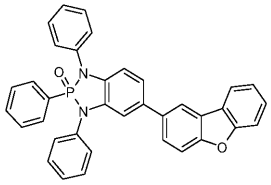
[0109]



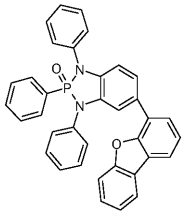
19



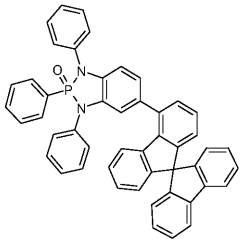
20



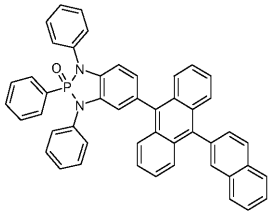
21



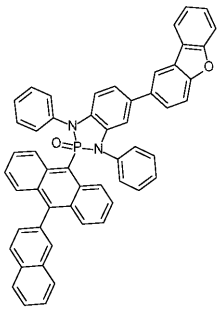
22



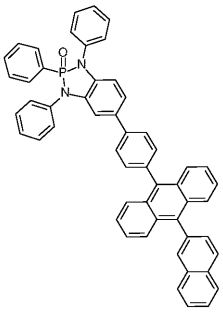
23



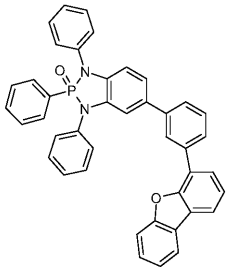
24



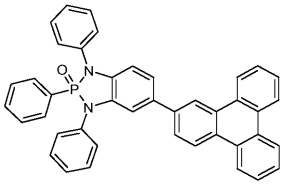
25



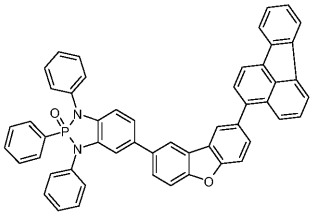
26



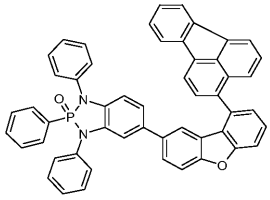
27



28

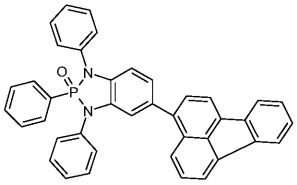


29

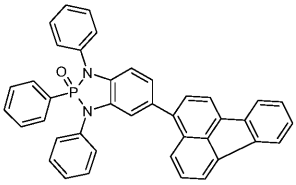


30

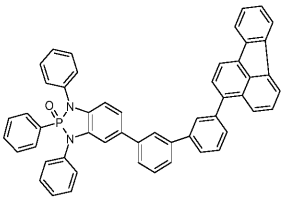
[0110]



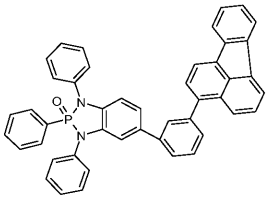
31



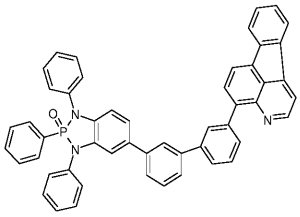
32



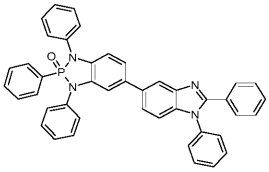
33



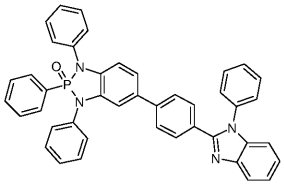
34



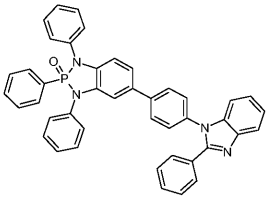
35



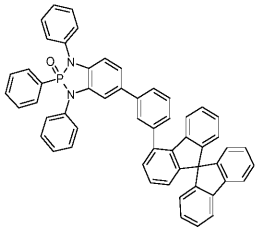
36



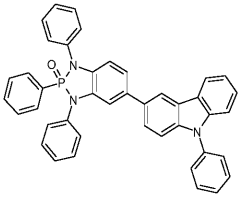
37



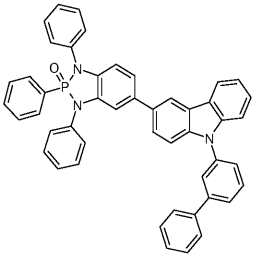
38



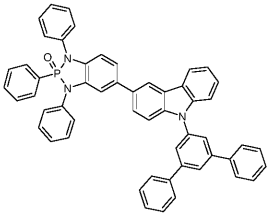
39



40



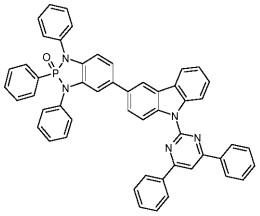
41



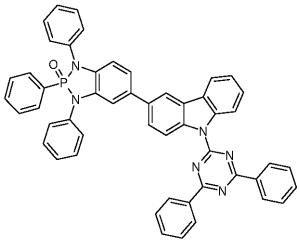
42

[0111]

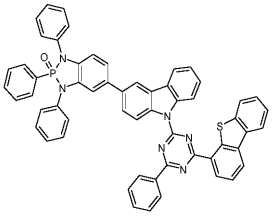
[0112]



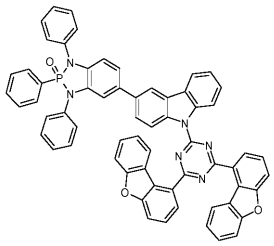
43



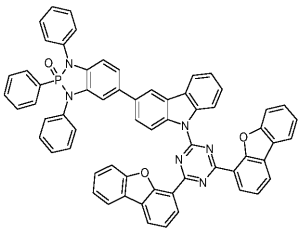
44



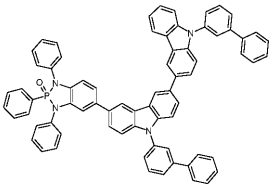
45



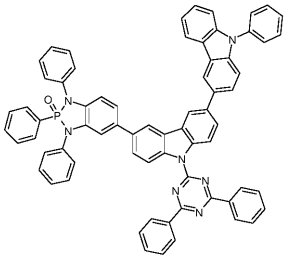
46



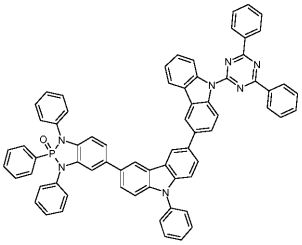
47



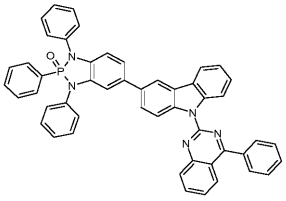
48



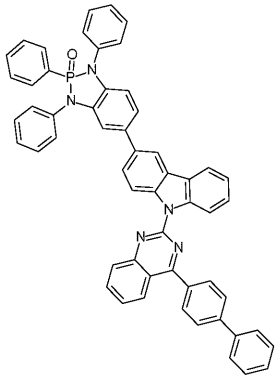
49



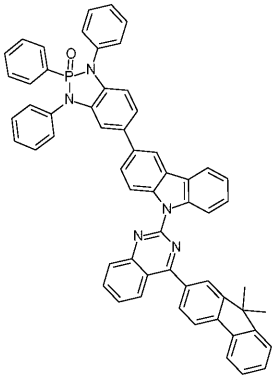
50



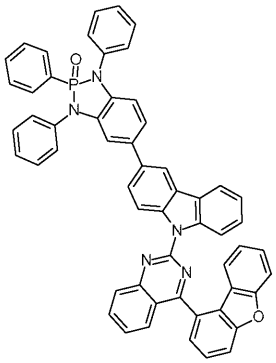
51



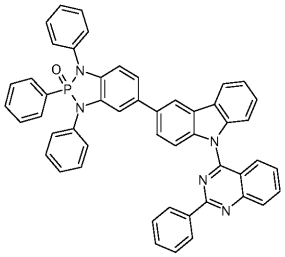
52



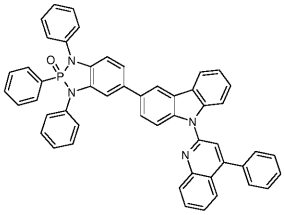
53



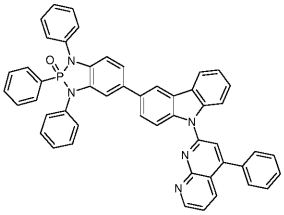
54



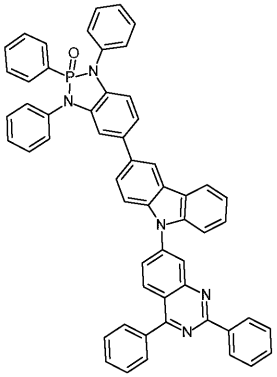
55



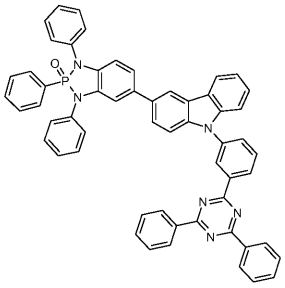
56



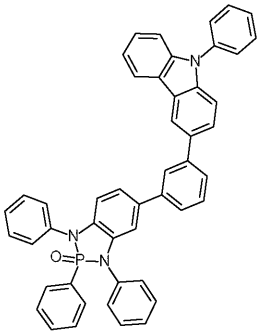
57



58

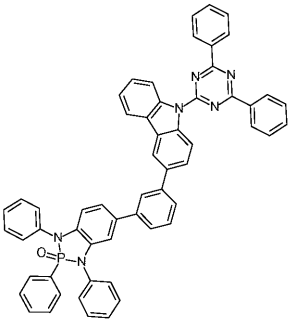


59

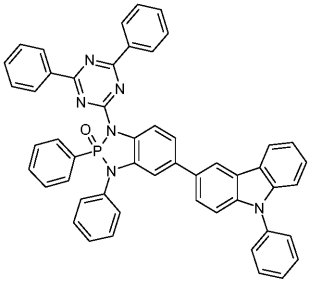


60

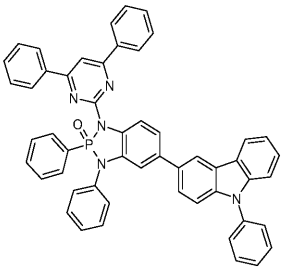
[0113]



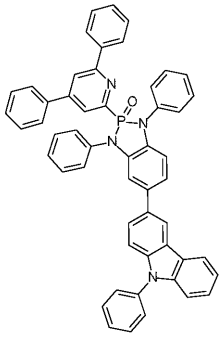
61



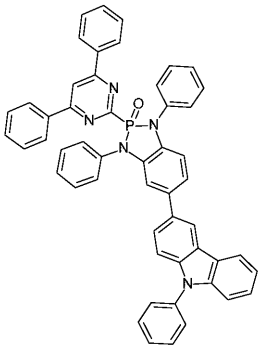
62



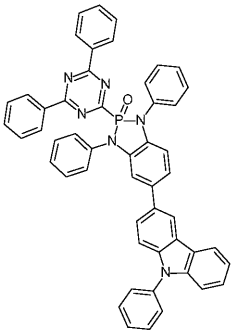
63



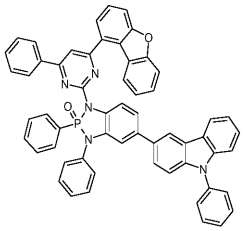
64



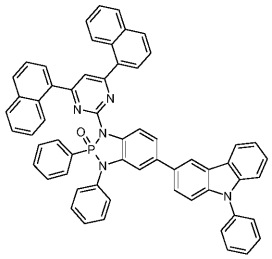
65



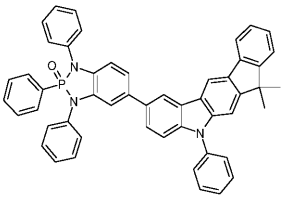
66



67

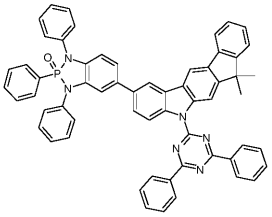


68

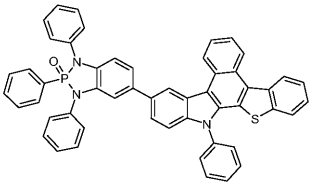


69

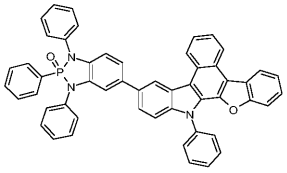
[0114]



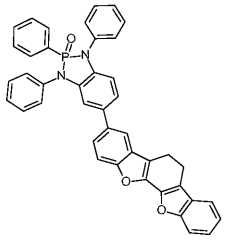
70



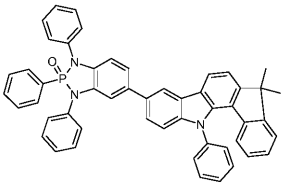
71



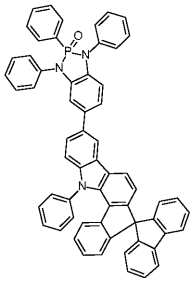
72



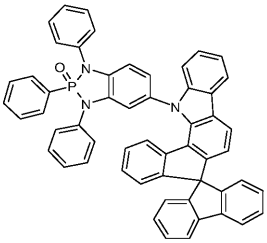
73



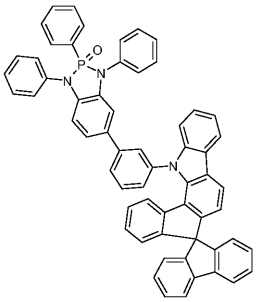
74



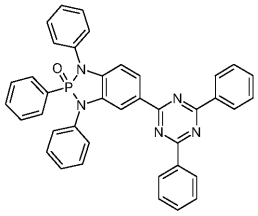
75



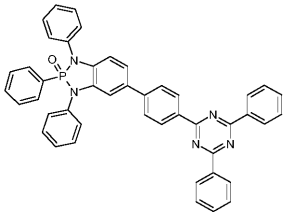
76



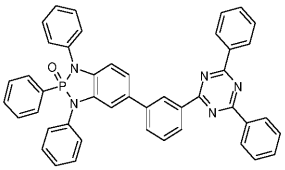
77



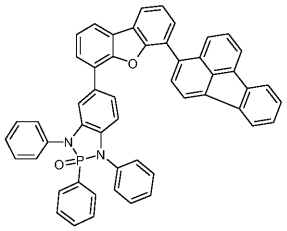
78



79

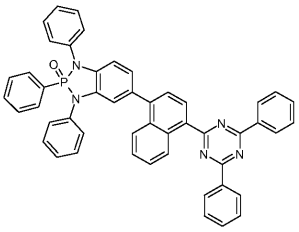


80

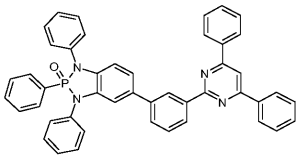


81

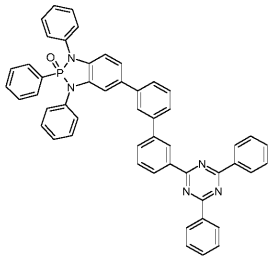
[0115]



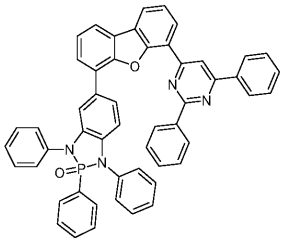
82



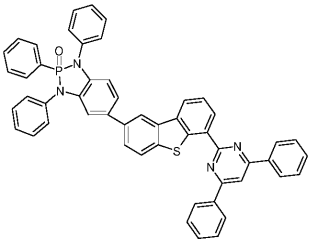
83



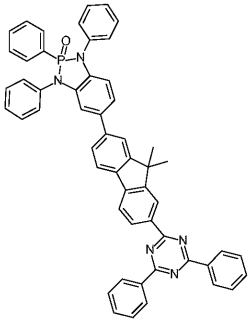
84



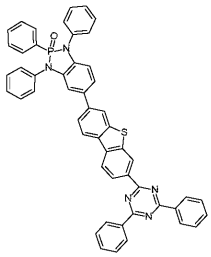
85



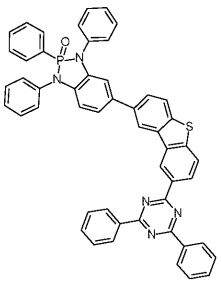
86



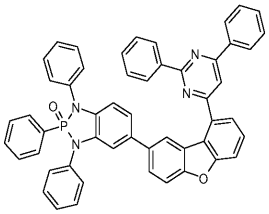
87



88

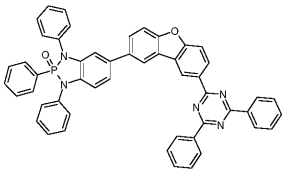


89

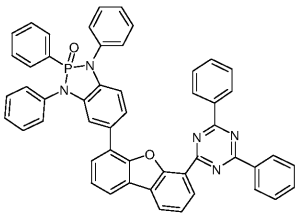


90

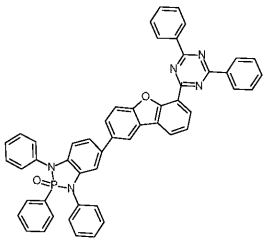
[0116]



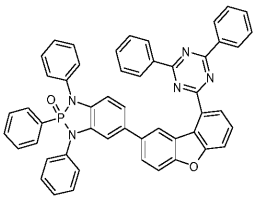
91



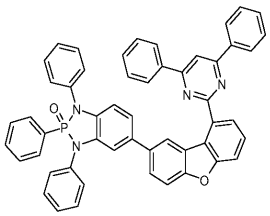
92



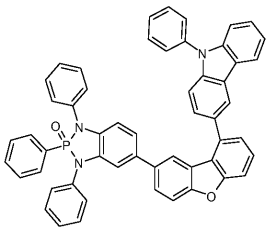
93



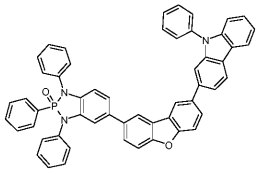
94



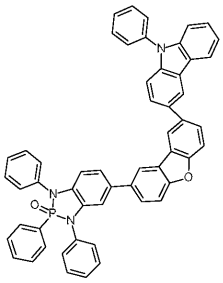
95



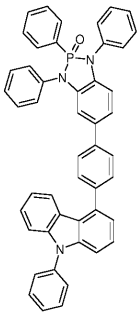
96



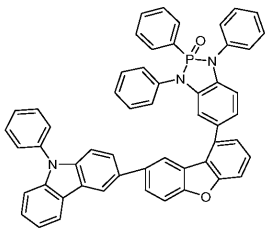
97



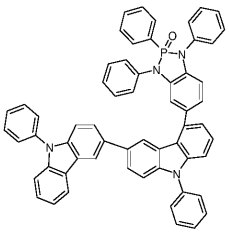
98



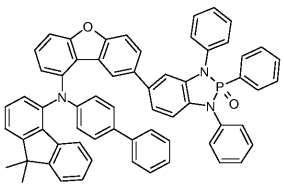
99



100

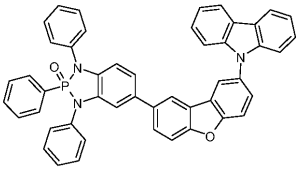


101

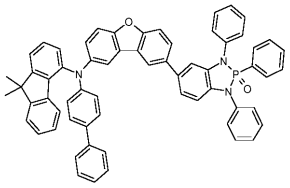


102

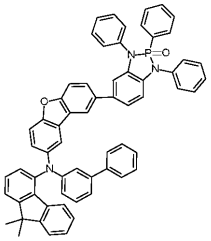
[0117]



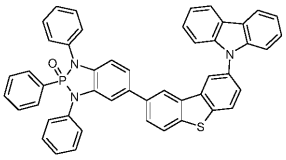
103



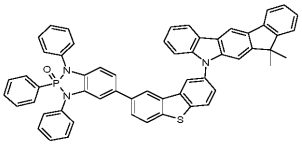
104



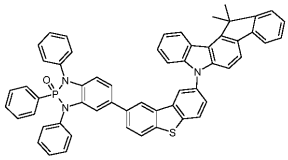
105



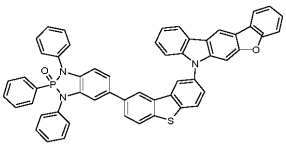
106



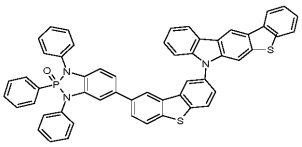
107



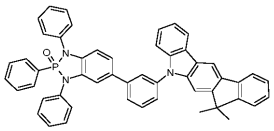
108



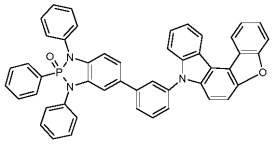
109



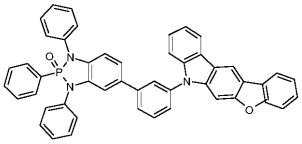
110



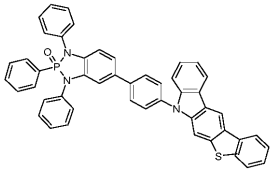
111



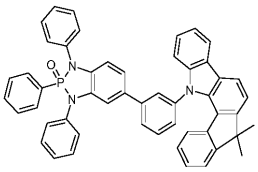
112



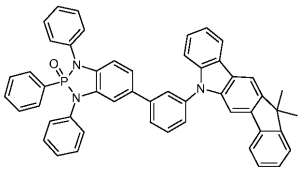
113



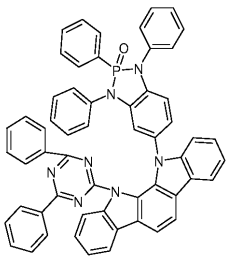
114



115

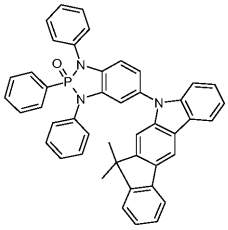


116

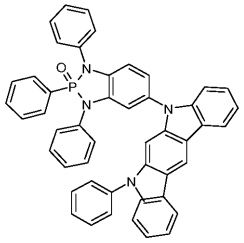


117

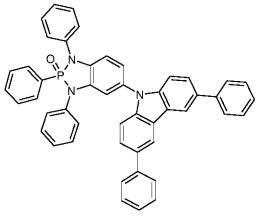
[0118]



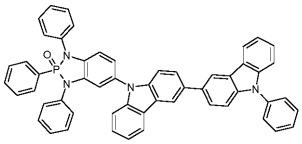
118



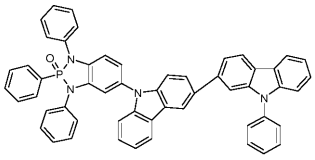
119



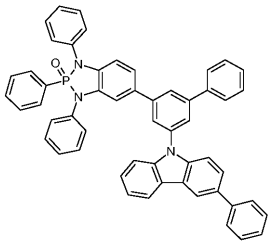
120



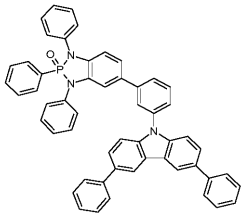
121



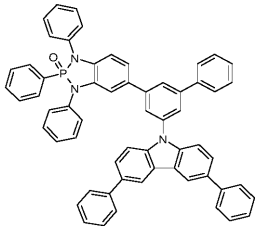
122



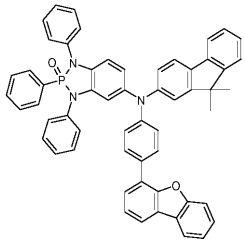
123



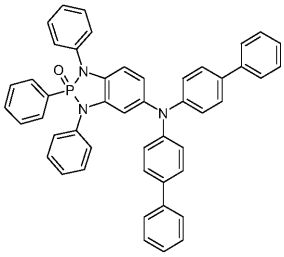
124



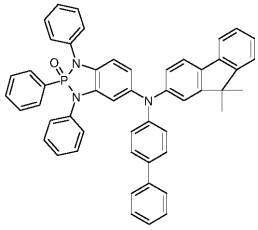
125



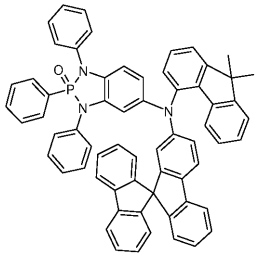
126



127

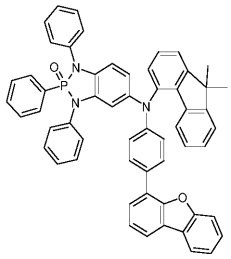


128

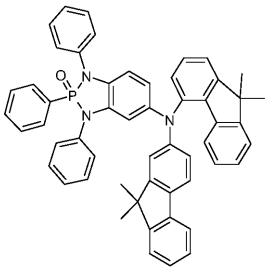


129

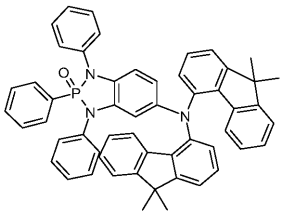
[0119]



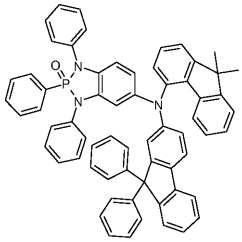
130



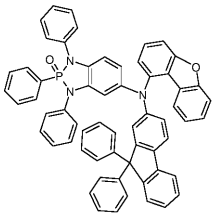
131



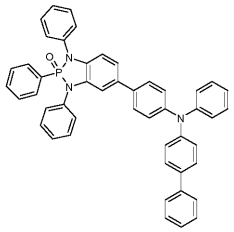
132



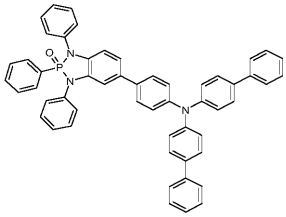
133



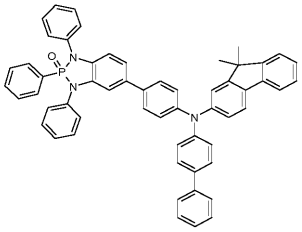
134



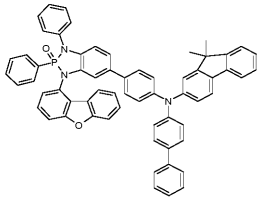
135



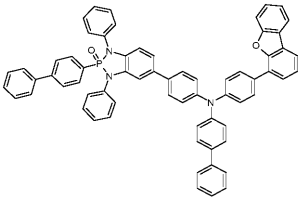
136



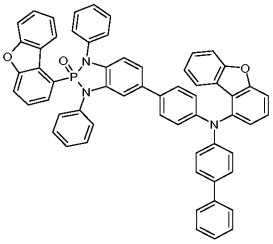
137



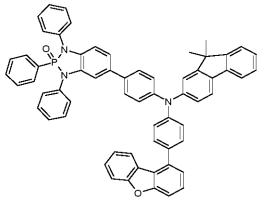
138



139

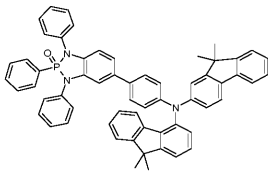


140

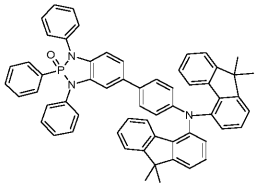


141

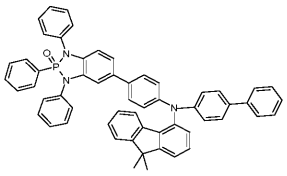
[0120]



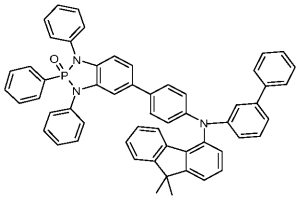
142



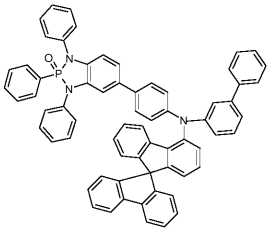
143



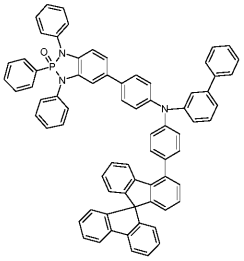
144



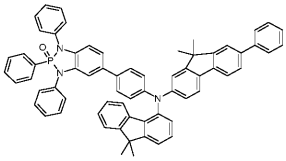
145



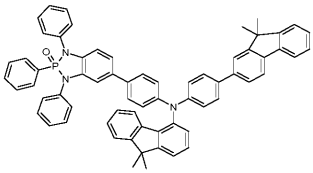
146



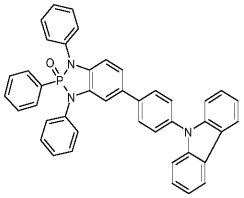
147



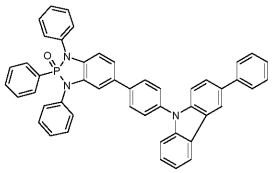
148



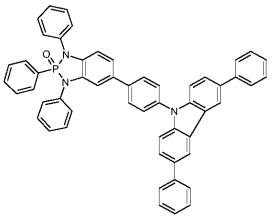
149



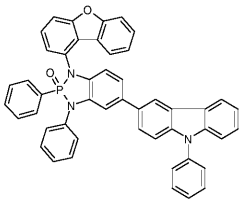
150



151

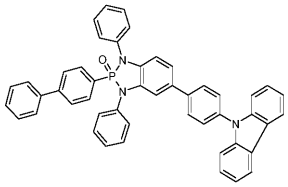


152

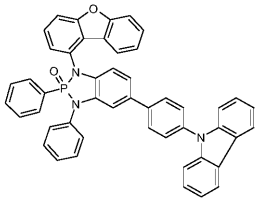


153

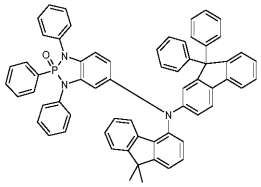
[0121]



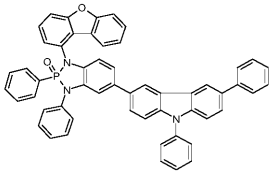
154



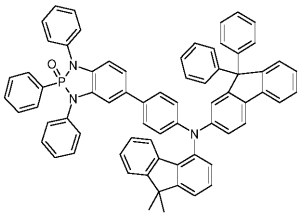
155



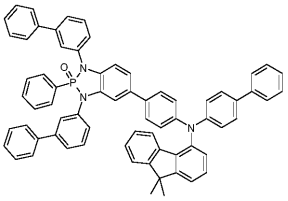
156



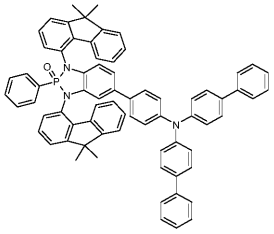
157



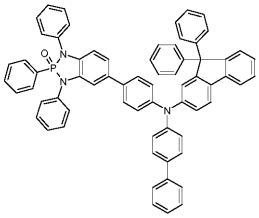
158



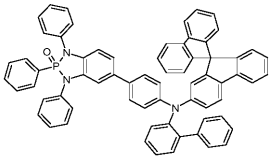
159



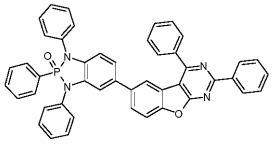
160



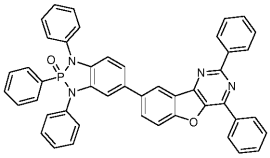
161



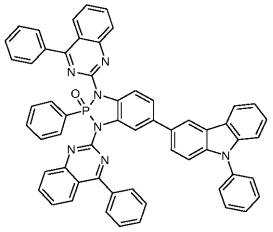
162



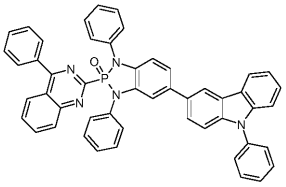
163



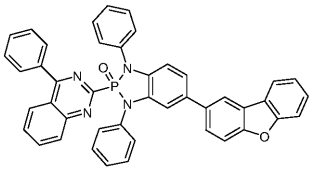
164



165



166



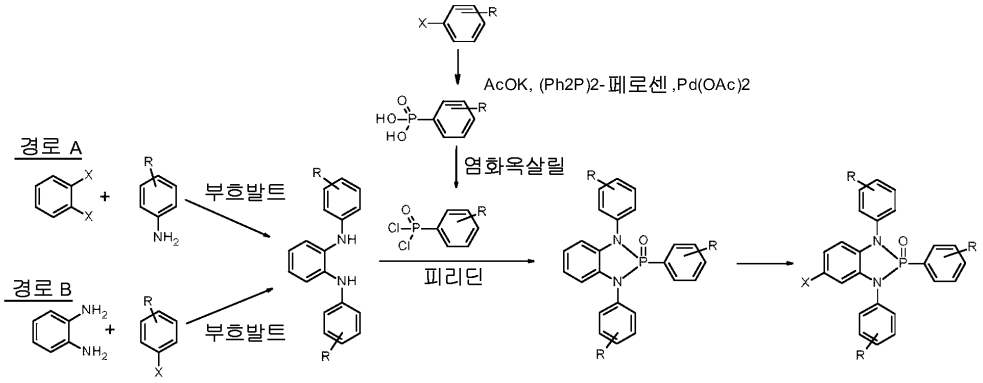
167

[0122]

[0123] 본 발명에 따른 화합물은 예를 들어 브롬화, 스즈키 커플링 (Suzuki coupling), 울만 커플링 (Ullmann coupling), 하트위그-부흐발트 커플링 (Hartwig-Buchwald coupling) 등과 같은 당업자에게 공지되어 있는 합성 단계에 의해 제조될 수 있다. 적합한 합성 과정을 하기 도식 1 에서 일반적인 용어로 나타낸다.

[0124] **도식 1**

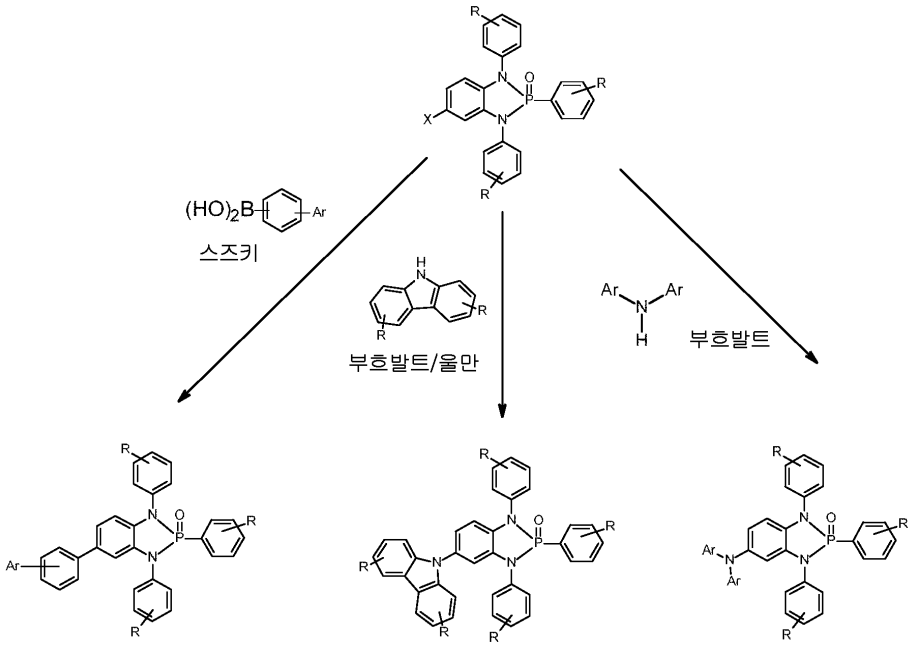
[0125] 단계 1 - 중간체 화합물의 합성



X 는 할로겐 또는 또 다른 이탈기임
R 은 라디칼임

[0126]

[0127] 단계 2 - 최종 화합물의 합성



[0128]

[0129] 식 (1) 의 화합물을 상기 기재한 바와 같이 합성할 수 있다. 제 1 단계에서, 이탈기 (예컨대 염소, 브롬, 요오드, 토실레이트, 트리플레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르) 를 포함하는 디아자포스폴 중간체 화합물을 합성한다. 제 2 단계에서, 중간체 화합물은 C-C 커플링 (예를 들어 스즈키 커플링) 을 통해 중간체 화합물의 디아자포스폴 모이어티 상에 축합된 페닐 고리에 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 연결시킴으로써 작용화된다. 대안적으로, 중간체 화합물은 C-N 커플링 (예를 들어 부흐발트 커플링) 을 통해 중간체 화합물의 디아자포스폴 모이어티 상에 축합된 페닐 고리에 아릴아미노기를 연결시킴으로써 작용화된다.

[0130] 대안적으로, 중간체 화합물은 C-N 커플링 (예를 들어 부흐발트 또는 울만 커플링) 을 통해 중간체 화합물의 디아자포스폴 모이어티 상에 축합된 페닐 고리에 질소 원자를 통해 카르바졸 유도체를 연결시킴으로써 작용화된다.

[0131] 따라서 본 발명은 또한 디아자포스폴 유도체로부터 시작하는 본 발명에 따른 화합물의 합성 방법에 관한 것이며, 여기서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 아릴아미노기 또는 카르바졸 유도체에서 선택되는 기가 C-N 또는 C-C 커플링을 통해 디아자포스폴 유도체의 디아자포스폴 모이어티 상에 축합된 페닐 고리에 연결된다.

[0132] C-N 커플링 반응은 바람직하게는 울만 또는 부흐발트 반응이고, C-C 커플링 반응은 바람직하게는 스즈키 커플링 반응이다.

[0133] 본 발명에 따른 화합물을 액체상으로부터, 예를 들어 스핀 코팅 또는 프린팅 방법에 의해 가공하기 위해, 본 발

명에 따른 화합물의 제형이 필요하다. 이들 제형은 예를 들어, 용액, 분산액 또는 유액일 수 있다. 이러한 목적을 위해 2 개 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트랄린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-펜촌, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리디논, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세토페논, α-테르피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐멘, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, 메틸 벤조에이트, NMP, p-시멘, 페네톨, 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.

[0134] 따라서 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 화합물 및 적어도 하나의 추가 화합물을 포함하는 제형에 관한 것이다. 추가의 화합물은 예를 들어, 용매, 특히 상기 언급된 용매 중 하나 또는 이들 용매의 혼합물일 수 있다. 그러나, 추가 화합물은 또한 전자 소자, 예를 들어 방사 화합물, 특히 인광 도펀트, 및/또는 추가 매트릭스 재료에서 마찬가지로 이용되는 적어도 하나의 추가 유기 또는 무기 화합물일 수 있다. 적합한 방사 화합물 및 추가 매트릭스 재료를 유기 전계발광 소자와 관련하여 하기에 나타낸다. 이러한 추가의 화합물은 또한 중합체일 수 있다.

[0135] 본 발명에 따른 화합물 및 혼합물은 전자 소자에서 사용하기에 적합하다. 여기서 전자 소자는 적어도 하나의 유기 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 소자를 의미한다. 그러나, 여기서 부품은 또한 무기 재료 또는 또한 무기 재료로부터 전적으로 만들어진 층을 포함할 수 있다.

[0136] 따라서 본 발명은 추가로, 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서의 본 발명에 따른 화합물 또는 혼합물의 용도에 관한 것이다.

[0137] 더욱이, 본 발명은 다시금, 상기 언급된 본 발명에 따른 화합물 또는 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 화합물에 대해 상기 언급된 선호도가 또한 전자 소자에 적용된다.

[0138] 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED), 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), 유기 염료-감응형 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 "organic plasmon emitting devices" (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* 2008, 1-4) 로 이루어지는 군에서 선택되나, 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED), 특히 인광 OLED 에서 선택된다.

[0139] 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 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. 예를 들어, 여기자-차단 기능을 갖는 중간층이, 2 개의 방사층 사이에 도입되는 것이 마찬가지로 가능하다. 그러나, 각각의 이들 층이 반드시 존재해야 하는 것은 아님에 유의해야 한다. 유기 전계발광 소자는 여기서 하나의 방사층 또는 복수의 방사층을 포함할 수 있다. 복수의 방사층이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 종합적으로 백색 방사를 초래하도록, 전체적으로 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 방사 최대값을 갖고, 즉 형광 또는 인광을 발할 수 있는 다양한 방사 화합물이 방사층에 사용된다. 3 개의 방사층을 갖는 계가 특히 바람직하며, 여기서 3 개의 층은 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 방사를 나타낸다 (기본 구조에 관해, 예를 들어, WO 2005/011013 참조). 이들은 형광 또는 인광 방사층,또는 형광 및 인광 방사층이 서로 조합되는 하이브리드 계일 수 있다.

[0140] 상기 나타낸 구현예에 따른 본 발명에 따른 화합물은 정확한 구조에 따라 다양한 층에 이용될 수 있다. 정확한 치환에 따라, 형광 방사체, 인광 방사체 또는 TADF (열 활성화 지연 형광) 를 나타내는 방사체, 특히 인광 방사체에 대한 매트릭스 재료로서, 및/또는 전자-수송층에서 및/또는 전자-차단 또는 여기자-차단층에서 및/또는 정공-수송층에서 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 상기 나타낸 바람직한 구현예는 또한 유기 전자 소자에서의 재료의 용도에 적용된다.

[0141] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물은 방사층에서, 형광 또는 인광

화합물에 대한, 특히 인광 화합물에 대한 매트릭스 재료로서 이용된다. 유기 전계발광 소자는 하나의 방사층 또는 복수의 방사층을 포함할 수 있으며, 이때 적어도 하나의 방사층은 매트릭스 재료로서 적어도 하나의 본 발명에 따른 화합물을 포함한다.

[0142] 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물이 방사층에서 방사 화합물에 대한 매트릭스 재료로서 이용되는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 인광 재료 (삼중항 방사체) 와 조합으로 이용된다. 본 발명의 의미에서의 인광은 스핀 다중도 > 1 을 갖는 여기된 상태로부터, 특히 여기된 삼중항 상태로부터의 발광을 의미한다.
본 출원의 목적을 위해, 모든 발광 전이-금속 착물 및 발광 란타나이드 착물, 특히 모든 이리듐, 백금 및 구리 착물이 인광 화합물로서 간주된다.

[0143] 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물 및 방사 화합물을 포함하는 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, 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물을 포함한다. 상응하게, 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.

[0144] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예는 추가의 매트릭스 재료와 조합으로의 인광 방사체에 대한 매트릭스 재료로서의 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물의 용도이다. 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물과 조합으로 이용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥시드 또는 방향족 술폭시드 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 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 개시된 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 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), 양극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보로닉 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), 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 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 에 따르거나 EP 11003232.3 에 따름), 트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 2012/048781 에 따름), 또는 락탐 (예를 들어 WO 2011/116865 또는 WO 2011/137951 에 따름) 이다. 실제 방사체보다 짧은 파장에서 방사하는 추가의 인광 방사체가 마찬가지로 혼합물에 코-호스트로서 존재할 수 있다.

[0145] 바람직한 코-호스트 재료는 트리아릴아민 유도체, 특히 모노아민, 락탐, 카르바졸 유도체 및 인데노카르바졸 유도체이다.

[0146] 적합한 인광 화합물 (= 삼중항 방사체) 은 특히, 적합한 여기시 바람직하게는 가시 영역에서 발광하고, 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 80 미만의 원자 번호를 갖는 적어도 하나의 원자, 특히 이러한 원자 번호를 갖는 금속을 함유하는 화합물이다. 사용한 인광 방사체는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물이다. 본 발명의 목적을 위해, 상기 언급된 금속을 함유하는 모든 발광 화합물이 인광 화합물로서 간주된다.

[0147] 상기 기재된 방사체의 예는 출원 WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094962, WO 2014/094961, WO 2014/094960 또는 WO 2016/124304 에서 발견된다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 선행 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에 공지되어 있는 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하고, 당업자는 발명적 단계 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

[0148] 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 에 기재된 바와 같이, 방사층은 정공-주입층 또는 애노드에 직접 인접하고/하거나 방사층은 전자-수송층 또는 전자-주입층 또는

캐소드에 직접 인접한다. 또한, 예를 들어 WO 2009/030981 에 기재된 바와 같이, 방사층에 직접 인접하는 정공-수송 또는 정공-주입 재료로서, 방사층에서의 금속 착물과 동일하거나 유사한 금속 착물을 사용할 수 있다.

[0149] 또한, 정공-차단 또는 전자-수송층에서 본 발명에 따른 화합물을 이용할 수 있다. 이는 특히 카르바졸 구조를 갖지 않는 본 발명에 따른 화합물에 적용된다. 이는 바람직하게는 또한 하나 이상의 추가 전자-수송기, 예를 들어 벤즈이미다졸기에 의해 치환될 수 있다.

[0150] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 추가 층에서, 선행 기술에 따라 통상적으로 이용되는 바와 같은 모든 재료를 사용할 수 있다. 따라서, 당업자는 발명적 단계 없이, 유기 전계발광 소자에 대해 공지된 모든 재료를 바람직한 구현예에 따른 또는 식 (1) 의 화합물과 조합으로 이용할 수 있을 것이다.

[0151] 또한, 하나 이상의 층이 승화 방법에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하며, 여기서 재료는 진공 승화 유닛에서 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 증착된다. 그러나, 초기 압력이 심지어 더 낮거나 더 높을 수도 있다 (예를 들어 10^{-7} mbar 미만).

[0152] 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 방법에 의해 또는 운반체-기체 승화의 도움으로 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 마찬가지로 바람직하며, 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 제트 프린팅) 방법이다 (예를 들어 M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

[0153] 또한, 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 예를 들어 잉크-제트 프린팅, LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 프린팅), 스크린 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 오프셋 프린팅 또는 노즐 프린팅과 같은 임의의 바람직한 프린팅 방법에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 목적을 위해, 예를 들어 적합한 치환에 의해 수득되는 가용성 화합물이 필요하다.

[0154] 또한, 예를 들어 하나 이상의 층이 용액으로부터 적용되고, 하나 이상의 추가 층이 증착에 의해 적용되는 하이브리드 방법이 가능하다. 따라서 예를 들어, 방사층을 용액으로부터 적용하고 전자-수송층을 증착에 의해 적용할 수 있다.

[0155] 이들 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 발명적 단계 없이 당업자에 의해 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 적용될 수 있다.

[0156] 본 발명에 따른 화합물은 일반적으로 유기 전계발광 소자에서 사용시 매우 양호한 특성을 갖는다. 특히, 유기 전계발광 소자에서 본 발명에 따른 화합물 사용시 수명은, 선행 기술에 따른 유사한 화합물에 비해 상당히 더 양호하다. 유기 전계발광 소자의 다른 특성, 특히 효율 및 전압은 마찬가지로 더 양호하거나 적어도 유사하다. 또한, 화합물은 높은 유리 전이 온도 및 높은 열 안정성을 갖는다.

[0157] 이제, 그에 의해 제한함이 없이, 하기 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0158] **A) 합성예**

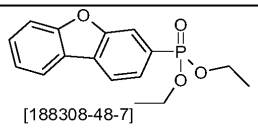
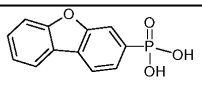
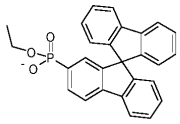
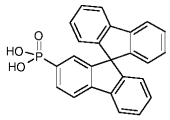
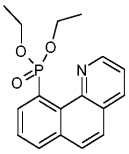
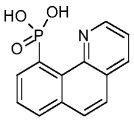
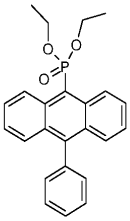
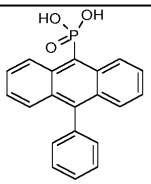
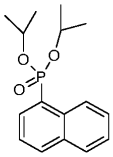
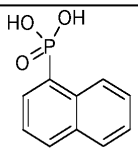
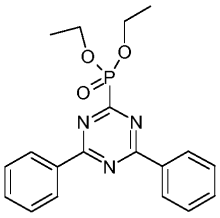
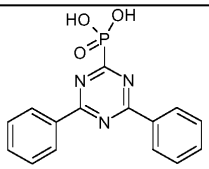
[0159] 다르게 언급되지 않는 한, 하기 합성은 건조 용매 중 보호-기체 분위기 하에서 실행한다. 용매 및 시약은 예를 들어 Sigma-ALDRICH 또는 ABCR 사에서 구입할 수 있다. 상응하는 CAS 번호는 또한 각각의 경우 문헌에서 공지된 화합물로부터 나타낸다.

[0160] **실시예 A: 페닐인산의 합성**

[0161]

[0162] 47.7 g (223 mmol) 의 벤조인산을 250 ml 의 농축 HCl 에 용해한다. 혼합물을 12 시간 동안 100℃ 에서 가열한다. 냉각시킨 후, 고체를 여과하고 약간의 HCl 및 톨루엔으로 세척한 다음, 건조시킨다. 그런 다음, 생성물을 에틸 아세테이트/헵탄 1:4 로부터 재결정화한다. 수율: 21 g (136 mmol), 62%.

[0163] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

	반응물 1	***생성물***	***수율***
A1	 [188308-48-7]		67%
A2	 [191329-83-6]		70%
A3	 [1832637-41-8]		65%
A4	 [1520028-29-8]		60%
A5	 [1073561-82-6]		74%
A6	 [104099-77-6]		70%

[0164]

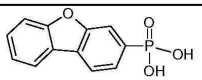
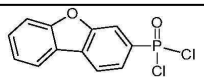
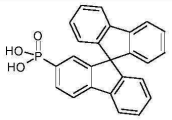
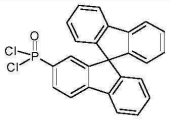
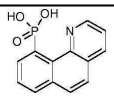
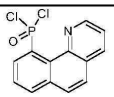
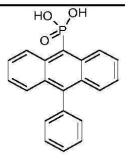
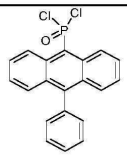
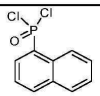
[0165] **실시예 B: 페닐포스포릭 디클로라이드의 합성**

[0166]

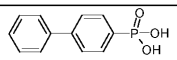
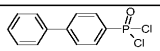
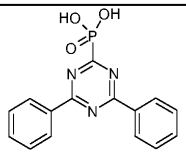
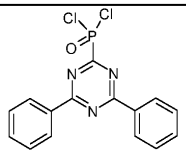
[0167] 39 g (250 mmol) 의 페닐인산을, 10 점적의 DMF 를 첨가한 1500 ml 의 염화메틸렌에 용해한다. 이후, 90 ml (1030 mmol) 의 염화옥살릴을 400 ml 의 염화메틸렌에서 실온에서 적가한 다음, 혼합물을 45℃ 에서 5 시간 동안 교반한다. 용매를 진공 하 제거하고, 생성물을 보호 기체 하에 헥산으로부터 재결정화한다.

[0168] 수율: 46 g (239 mmol), 96%.

[0169] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

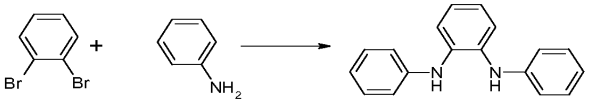
	반응물 1	생성물	수율
B1			67%
B2			70%
B3			65%
B4			60%
B5			74%

[0170]

B6	 [77918-47-9]		77%
B7			79%

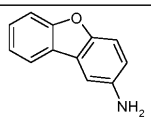
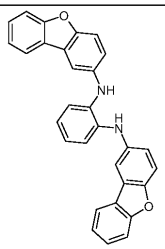
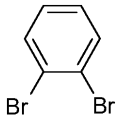
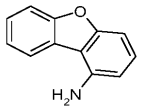
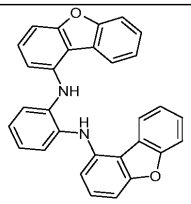
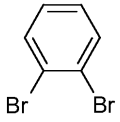
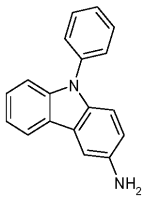
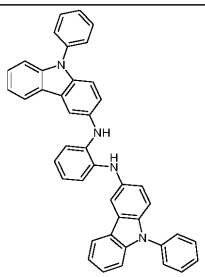
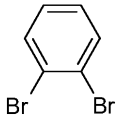
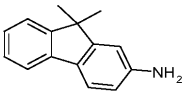
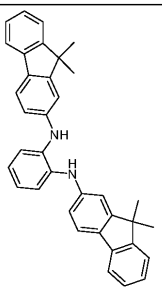
[0171]

[0172] **실시예 C: N,N'-디아릴-1,2-벤졸디아민의 일반적 합성**

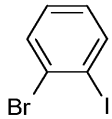
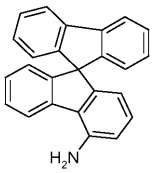
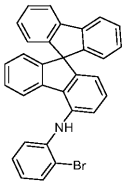
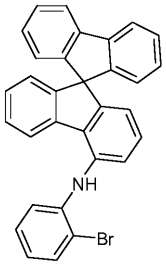
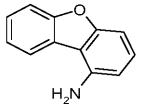
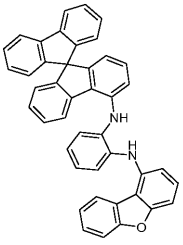
[0173] 

[0174] 1.06 g (4.75 mmol) 의 $Pd(OAc)_2$ 및 14.46 ㎖ (14.46 mmol) 의 트리-tert-부틸포스핀 (톨루엔 중 1M 용액) 을 660 ㎖ 의 탈기된 톨루엔에 첨가하고, 혼합물을 5 분 동안 교반한다. 그런 다음, 240 mmol 의 1,2-디브로모벤젠 유도체, 505 mmol 의 아릴아민 및 67.22 g (700 mmol) 의 나트륨 tert-부틸레이트를 반응 혼합물에 첨가하고, 이를 탈기한 다음, 불활성 기체 하에서 140℃ 에서 10 시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 용액을 600 ㎖ 의 NH_4Cl 용액 및 150 ㎖ 의 에틸 아세테이트와 혼합하고, 상을 분리하고, 물로 세척하고, $MgSO_4$ 로 건조시키고, 농축한다. 고체를 톨루엔에 용해하고, 셀라이트를 통해 여과한다. 미정제 생성물을 고온 헵탄과 교반한다. 이것으로, 65 g (223 mmol) 의 결정질 고체를 수득한다. 수율은 93% 이다.

[0175] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

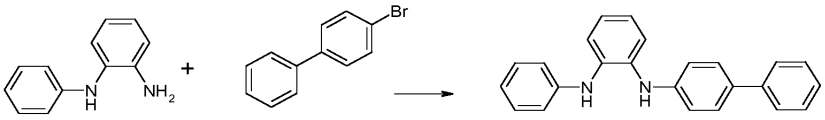
	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
C1		 [4106-66-5]		83%
C2		 [50548-40-8]		87%
C3		 [1318253-36-9]		86%
C4		 [108714-73-4]		80%

[0176]

C5		 [1579281-06-3]		72%
C6		 [50548-40-8]		75%

[0177]

[0178] **실시예 D: N-바이페닐-4-일-N'-페닐-1,2-페닐디아민의 합성**

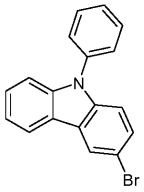
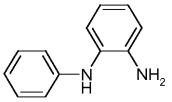
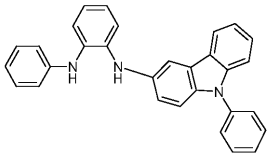
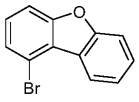
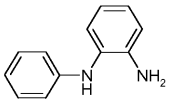
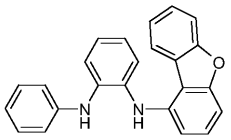
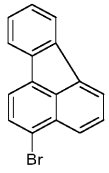
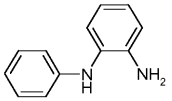
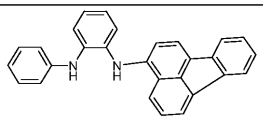
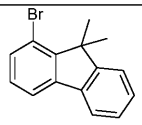
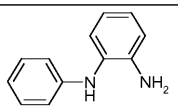
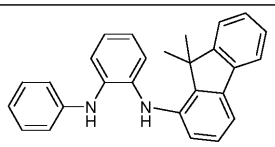
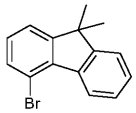
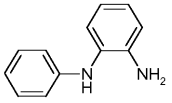
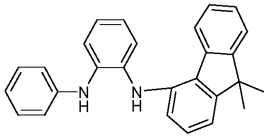


[534-85-0]

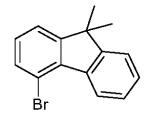
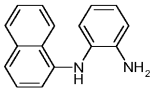
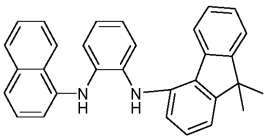
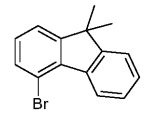
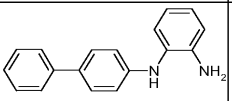
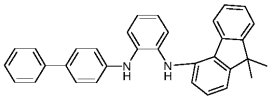
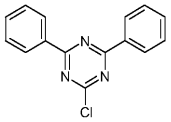
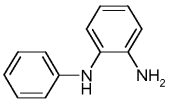
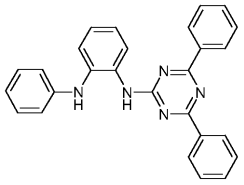
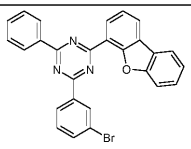
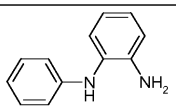
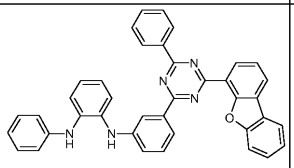
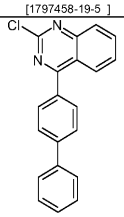
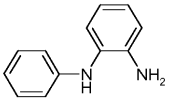
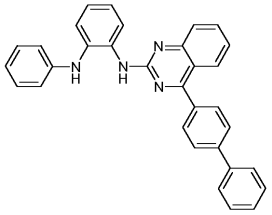
[0179]

[0180] 0.35 g (1.58 mmol) 의 $Pd(OAc)_2$ 및 4.8 ml (4.86 mmol) 의 트리-tert-부틸포스핀 (톨루엔 중 1M 용액) 을 660 ml 의 탈기된 톨루엔에 첨가하고, 혼합물을 5 분 동안 교반한다. 그런 다음, 용액을 37.2 g (160 mmol) 의 4-브로모바이페닐, 29.4 g (160 mmol) 의 N-페닐-o-페닐렌디아민 및 22.4 g (233 mmol) 의 나트륨 tert-부톡시드로 처리하고, 혼합물을 탈기하고, 불활성 기체 하에서 140℃ 에서 10 시간 동안 교반한다. 냉각시킨 후, 용액을 200 ml 의 NH_4Cl 용액 및 50 ml 의 에틸 아세테이트와 혼합하고, 상을 분리하고, 물로 세척하고, $MgSO_4$ 로 건조시키고, 농축한다. 고체를 톨루엔에 용해하고, 셀라이트를 통해 여과한다. 미정제 생성물을 고온 헵탄과 교반하고, MeOH 로 세척한다. 이것으로, 47 g (140 mmol) 의 결정질 고체를 수득한다. 수율은 80% 이다.

[0181] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

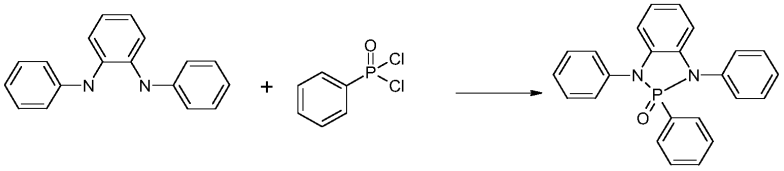
	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
D1	 [1153-85-1]	 [534-85-0]		62%
D2	 [50548-45-3]	 [534-85-0]		77%
D3	 [13438-50-1]	 [534-85-0]		67%
D4	 1225053-54-2]	 [534-85-0]		75%
D5	 [942615-32-9]	 [534-85-0]		71%

[0182]

D6	 [942615-32-9]	 [160510-42-9]		83%
D7	 [942615-32-9]	 [208187-62-6]		80%
D8	 [3842-55-5]	 [534-85-0]		76%
D9	 [1797458-19-5]	 [534-85-0]		79%
D10	 [1262866-93-2]	 [534-85-0]		64%

[0183]

[0184] **실시예 E: 1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조[1,3,2] 디아자포스폴 2-옥시드의 합성**



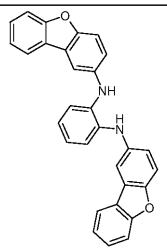
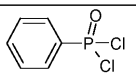
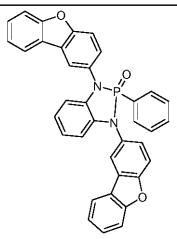
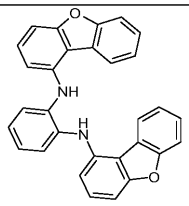
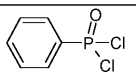
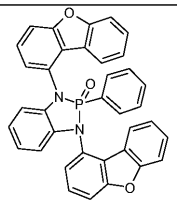
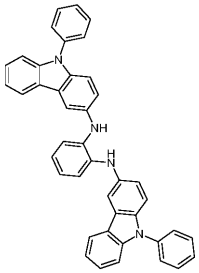
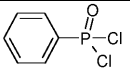
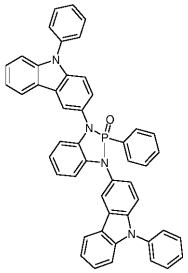
[0185]

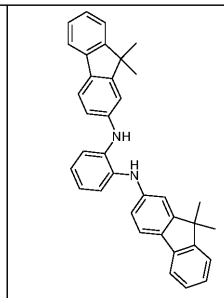
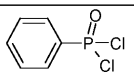
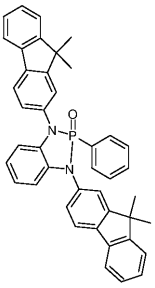
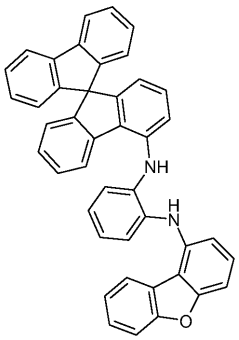
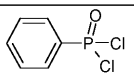
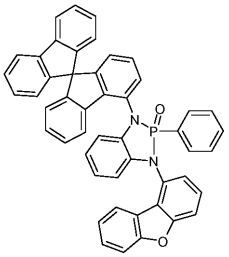
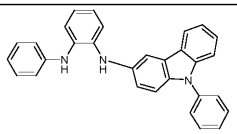
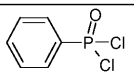
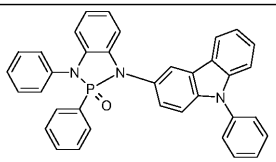
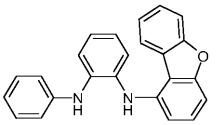
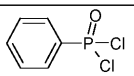
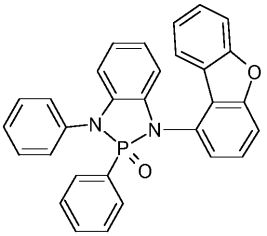
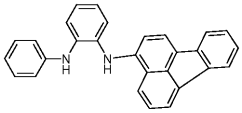
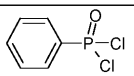
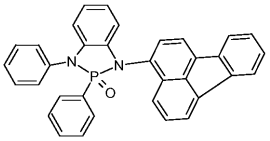
[0186] 41 g (158 mmol) 의 N,N'-디아릴-1,2-페닐디아민을 500 ㎖ 의 피리딘에 용해하고 0℃ 로 냉각시킨다. 1000 ㎖ 의 톨루엔에 용해된 30 g (158 mmol) 의 페닐 포스포릭 디클로라이드를 포함하는 용액을 0℃ 에서 반응 혼합물에 적가한다. 혼합물을 1 시간 동안 교반한 다음, 24 시간 동안 환류 하 가열한다. 용매를 진공 하 증발시키고, 고체를 에틸 아세테이트 중에서 비등시키고, 여과해내고, 100 ㎖ 아세트산 에스테르로 1 회 세척한 다음, 디옥산으로부터 재결정화한다.

[0187] 수율: 41 g (106 mmol), 69%.

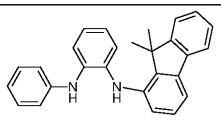
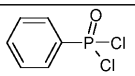
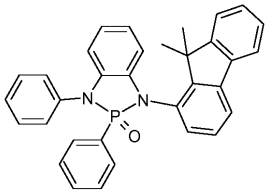
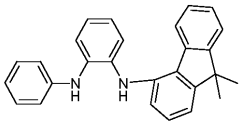
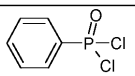
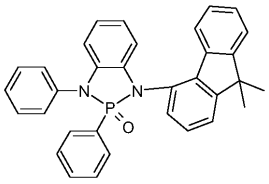
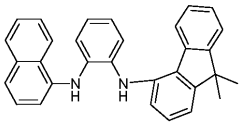
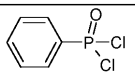
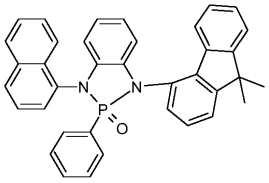
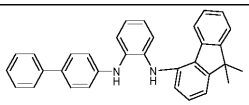
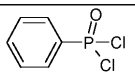
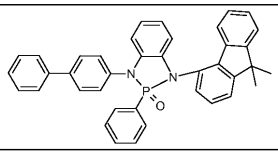
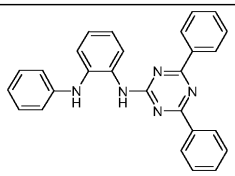
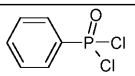
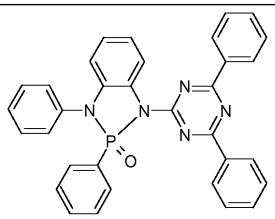
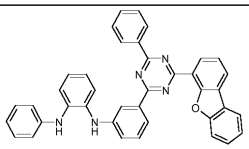
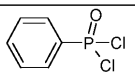
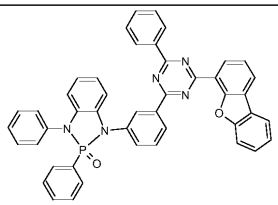
[0188] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

[0189]

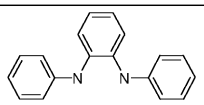
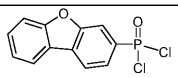
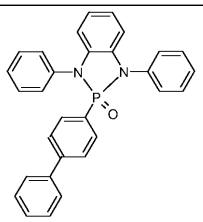
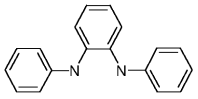
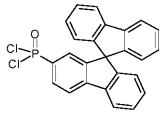
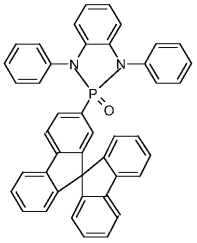
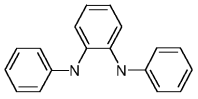
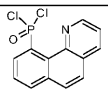
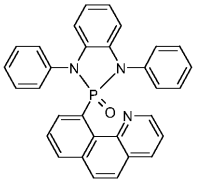
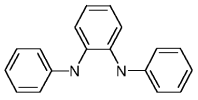
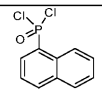
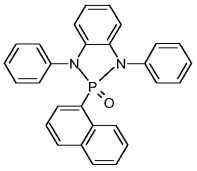
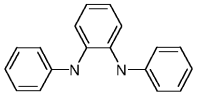
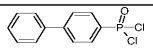
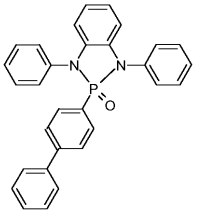
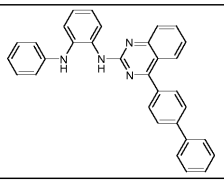
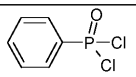
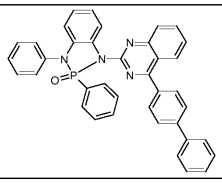
	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
E1				70%
E2				72%
E3				74%

E4				78%
E5				70%
E6				76%
E7				81%
E8				80%

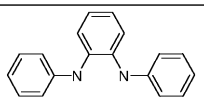
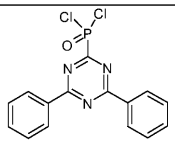
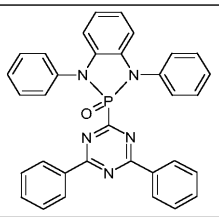
[0190]

E9				79%
E10				73%
E11				85%
E12				81%
E13				74%
E14				78%

[0191]

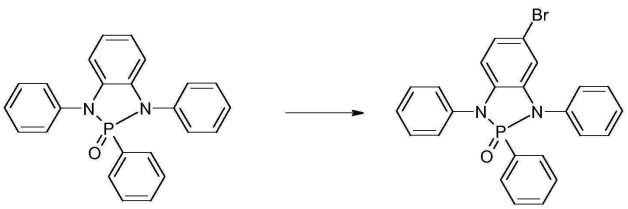
E15				84%
E16				72%
E17				71%
E19				76%
E20				78%
E21				76%

[0192]

E22				75%

[0193]

[0194] **실시예 F: 5-브로모-1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조[1,3,2]-디아자포스폴 2-옥시드의 합성**

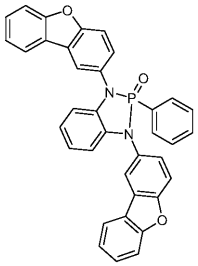
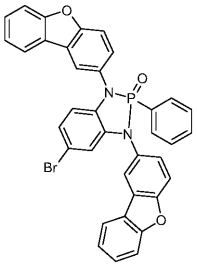


[0195]

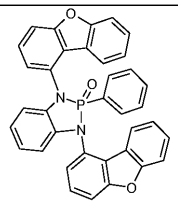
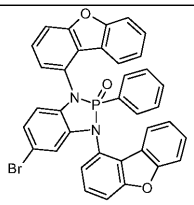
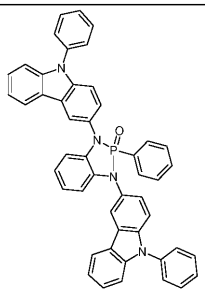
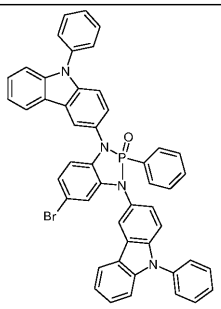
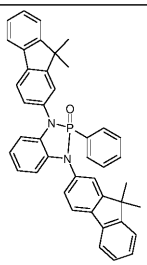
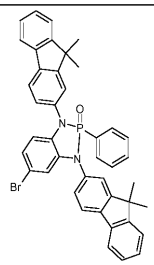
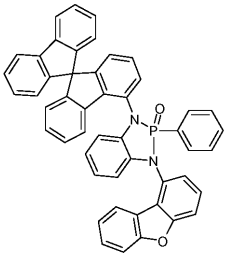
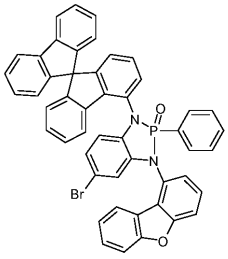
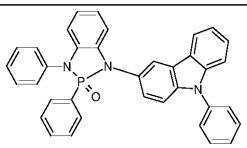
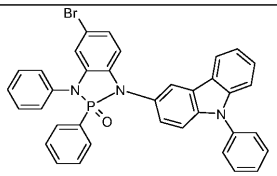
[0196] 48 g (125 mmol) 의 1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조 [1,3,2] 디아자포스폴 2-옥시드를 1000 ㎖ 의 클로로포름에 현탁하고, 실온에서 48 g (275 mmol) 의 N-브로모숙신이미드와 천천히 혼합한다. 그런 다음, 혼합물을

16 시간 동안 교반한다. 이후, 반응 혼합물을 Na_2SO_4 의 용액과 혼합하고, 상을 분리하고 증발시킨다. 생성물을 건조시키고, 농축한 다음, 디클로로메탄으로부터 99.0% 의 순도로 재결정화한다. 수율: 52 g (113 mmol), 백색 고체로서의 90% 의 생성물.

[0197] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

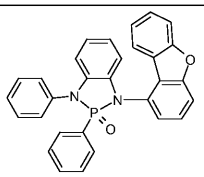
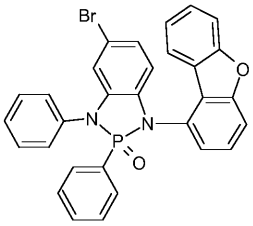
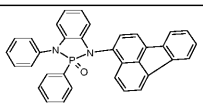
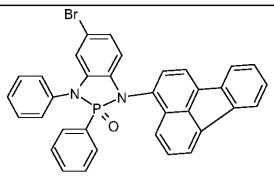
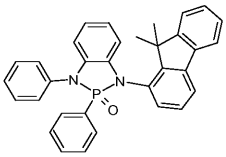
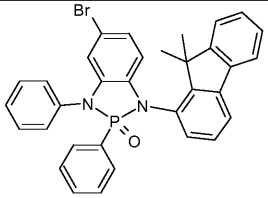
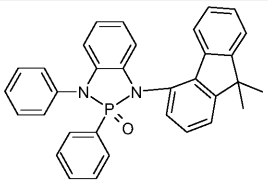
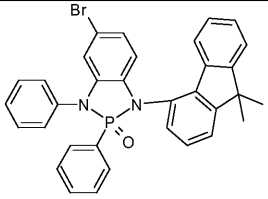
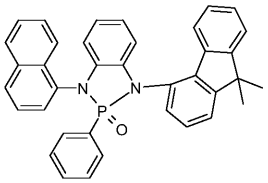
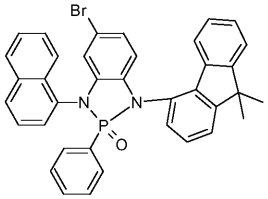
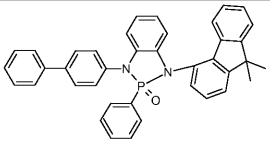
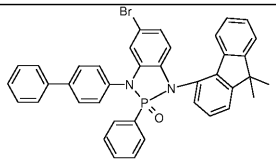
	반응물 1	생성물	수율
F1			83%

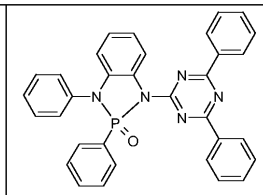
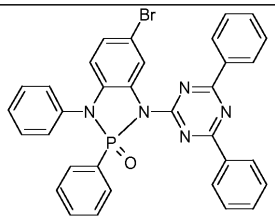
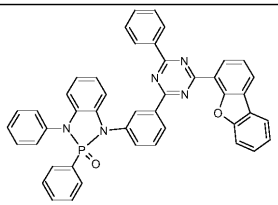
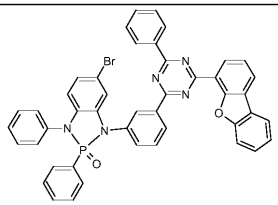
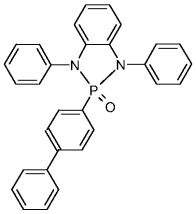
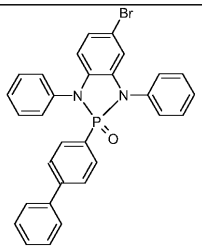
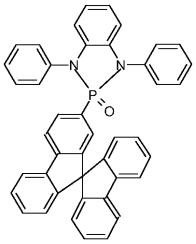
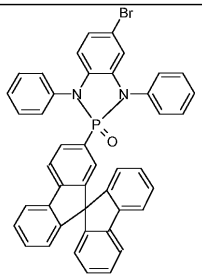
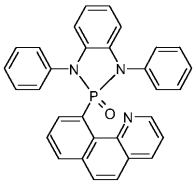
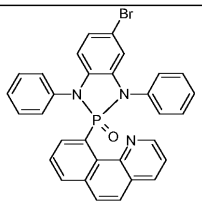
[0198]

F2			86%
F3			72%
F4			88%
F5			53%
F6			46%

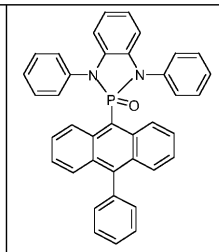
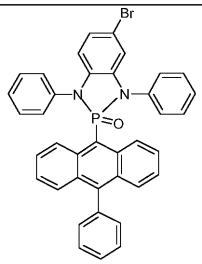
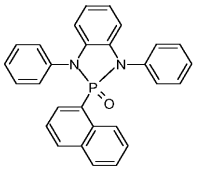
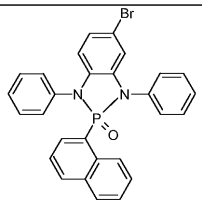
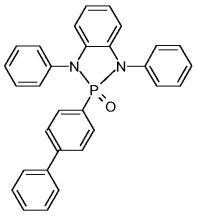
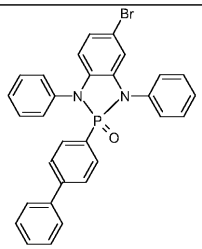
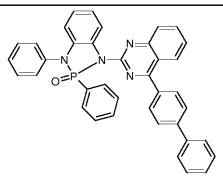
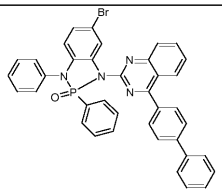
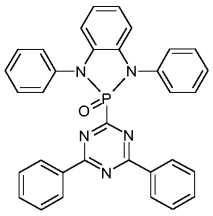
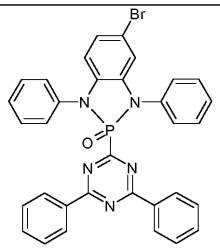
[0199]

[0200]

F7			54%
F8			50%
F9			51%
F10			55%
F11			49%
F12			57%

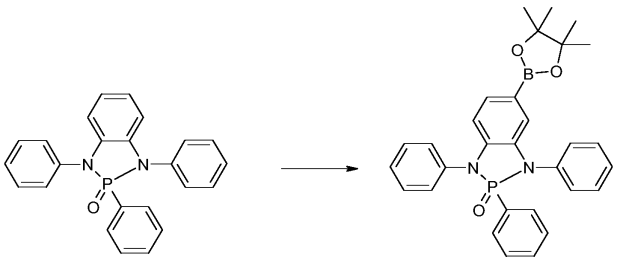
F13			61%
F14			60%
F15			85%
F16			83%
F17			80%

[0201]

F18			75%
F19			82%
F20			83%
F21			57%
F22			67%

[0202]

[0203] **실시예 G: 1,2,3-트리페닐-5-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란-2-일)-1,3-디히드로-벤조[1,3,2]디아자포스폴 2-옥시드의 합성**

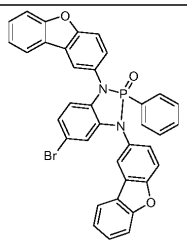
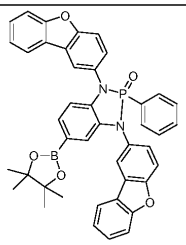


[0204]

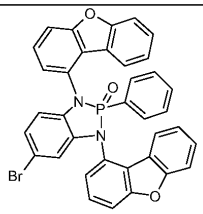
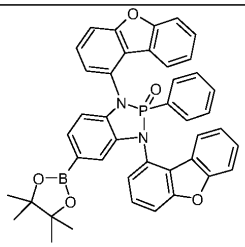
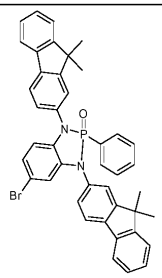
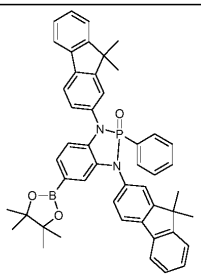
[0205] 2 ℓ 4 구 플라스크에서, 50 g (105 mmol) 의 5-브로모-1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조[1,3,2]-디아자포스폴 2-옥시드, 29.9 g (115 mmol) 의 비스피나콜라토디보란 (73183-34-3), 30.9 g (315 mmol) 의 칼륨 아세테이트 및 2.25 g (3.1 mmol) 의 비스(트리페닐포스핀)-팔라듐(II) 클로라이드를, 반응이 완료될 때까지, 환류 하에 3 시간 동안 750 ㎖ 의 무수 디옥산과 혼합한다. 실온으로 냉각시킨 후, 유기상을 에틸 아세테이트에 첨가하고, 300 ㎖ 의 물로 3 회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시킨다. 그런 다음, 조합된 유기상을, 건조될 때까지 회전 증발에 의해 농축한다. 헵탄으로부터 재결정화 후, 생성물을 고체로서 수득한다. 수율은 49 g (96 mmol; 90%) 이다.

[0206] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

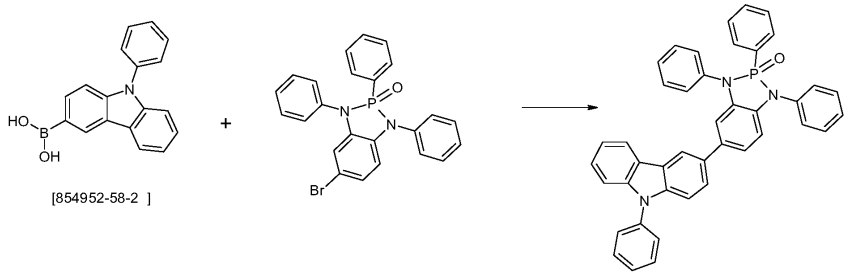
[0207]

	반응물 1	생성물	수율
G1			86%

[0208]

G2			84%
G3			80%

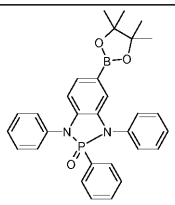
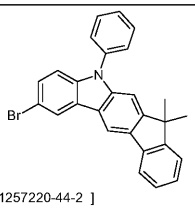
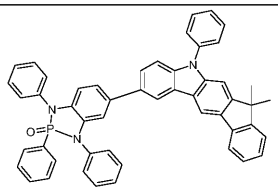
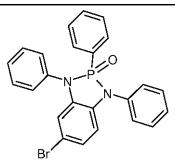
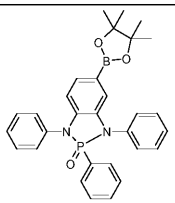
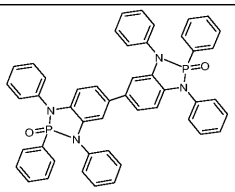
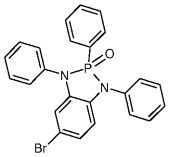
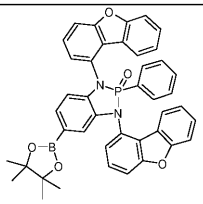
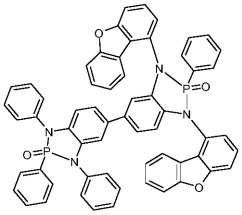
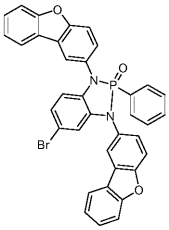
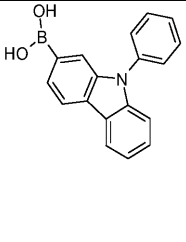
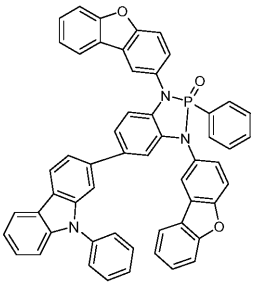
[0209] **실시예 H: 3-(2-옥소-1,2,3-트리페닐-2,3-디히드로-벤조[1,3,2]디아자포스폴-5-일)-9-페닐-9H-카르바졸의 합성**



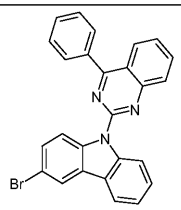
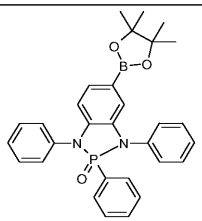
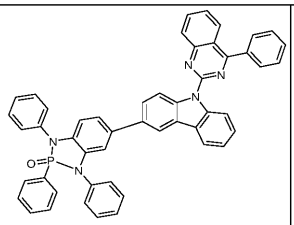
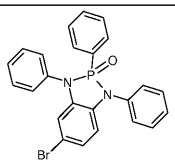
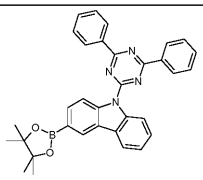
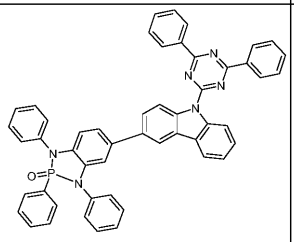
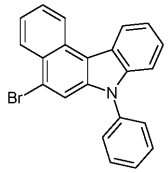
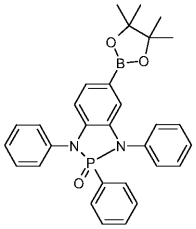
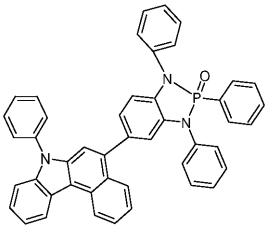
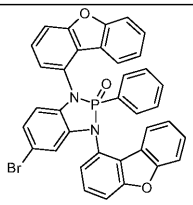
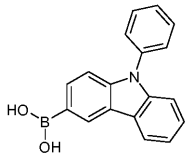
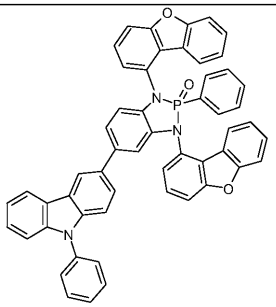
[0210]

[0211] 71.9 g (156 mmol) 의 5-브로모-1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조 [1,3,2]- 디아자포스폴 2-옥시드, 50 g (172 mmol) 의 N-페닐-카르바졸-3-보론산 및 36 g (340 mmol) 의 탄산나트륨을 1000 ㎖ 의 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 280 ㎖ 의 물에 현탁한다. 그런 다음, 1.8 g (1.5 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스핀)-팔라듐 (0) 을 이 현탁액에 첨가하고, 반응 혼합물을 16 시간 동안 환류 하에 가열한다. 냉각시킨 후, 유기상을 분리하고, 실리카 겔을 통해 여과하고, 200 ㎖ 의 물로 3 회 세척한 다음, 건조될 때까지 농축한다. 생성물을 톨루엔/헵탄 (1:2) 으로 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하고, 최종적으로 고진공 하에 승화시킨다 ($p = 5 \times 10^{-7}$ mbar) (순도 99.9%). 수율은 72 g (115 mmol) 으로, 이론치의 67% 에 상응한다.

[0212] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

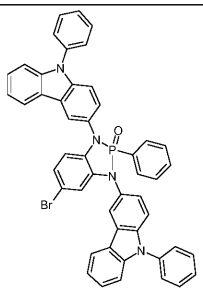
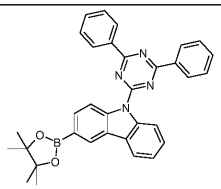
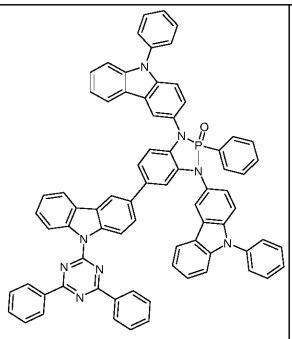
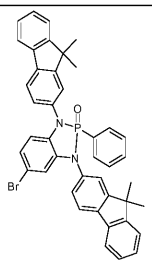
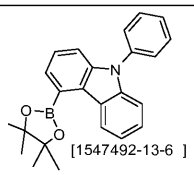
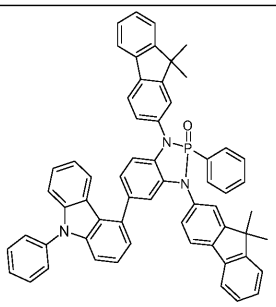
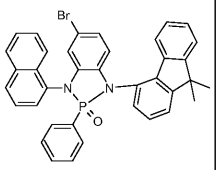
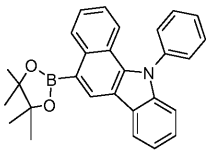
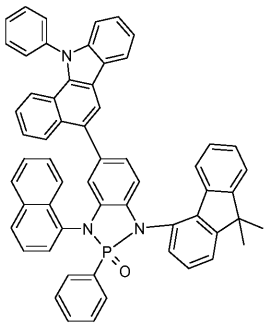
	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
H1		 [1257220-44-2]		77%
H2				81%
H3				78%
H4		 [1001911-63-2]		61%

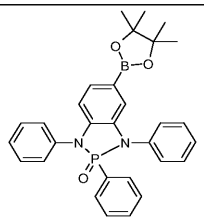
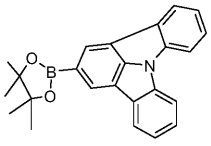
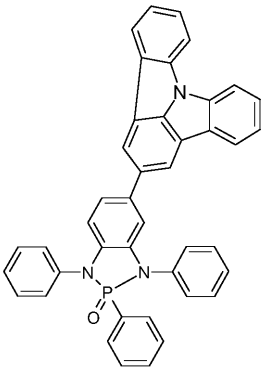
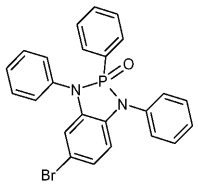
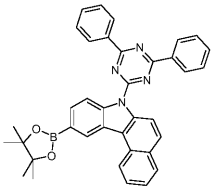
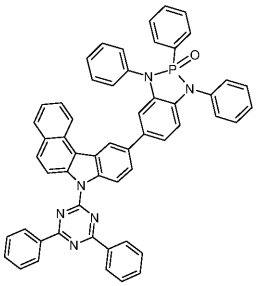
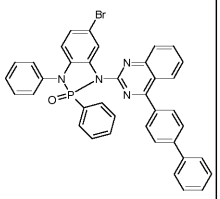
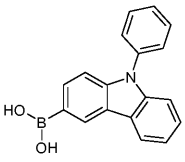
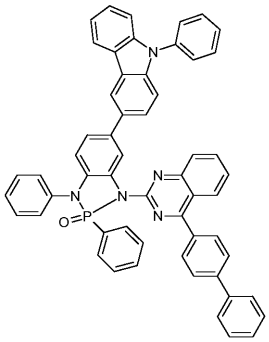
[0213]

H5	 [1476799-10-6]			74%
H6		 [1361094-91-8]		78%
H7	 [1247092-44-9]			72%
H8		 [854952-58-2]		63%

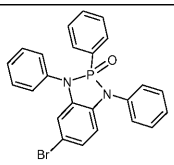
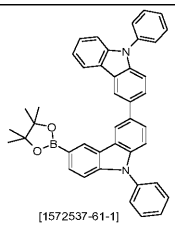
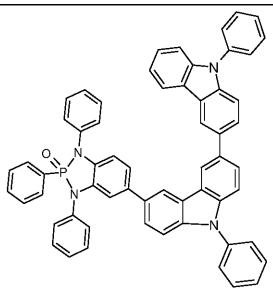
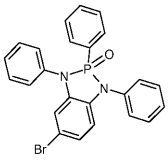
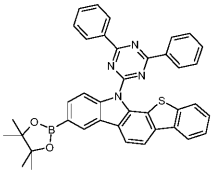
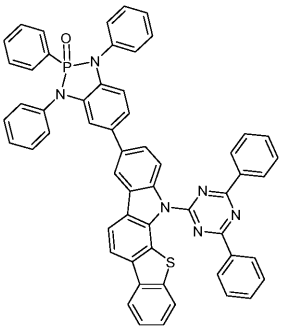
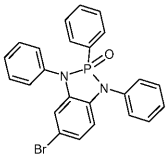
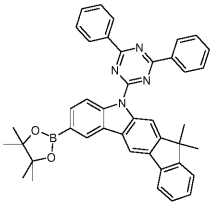
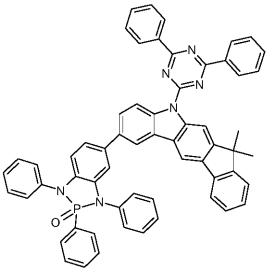
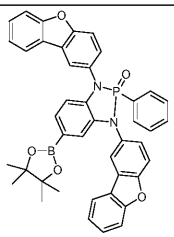
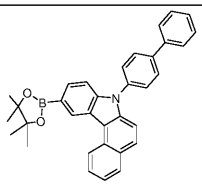
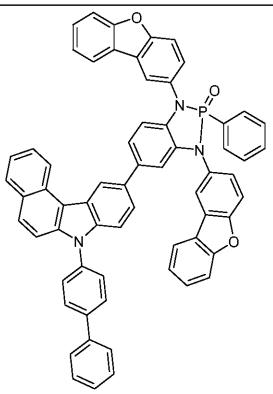
[0214]

[0215]

H9		 [1361094-91-8]		61%
H10		 [1547492-13-6]		64%
H11		 [1493715-37-9]		56%

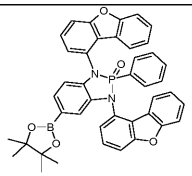
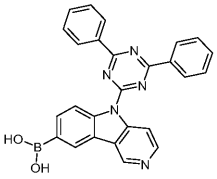
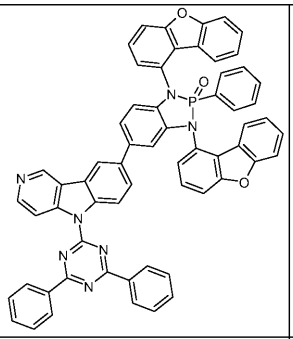
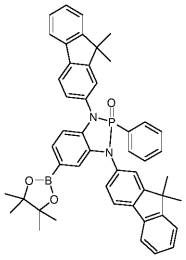
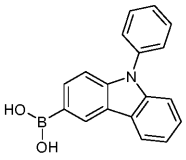
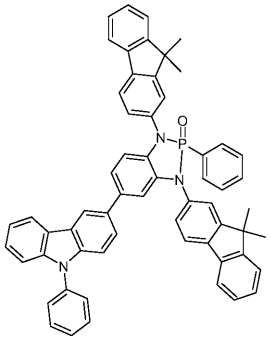
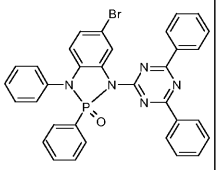
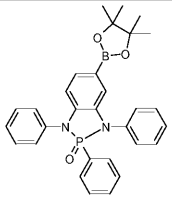
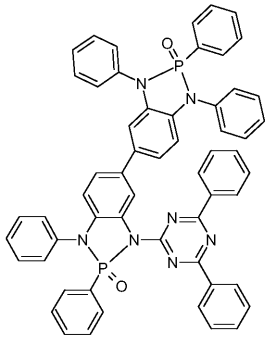
H12		 [1369369-44-7]		54%
H13		 [1656982-96-5]		68%
H14		 [854952-58-2]		65%

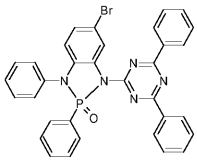
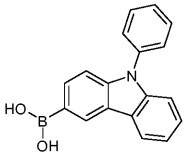
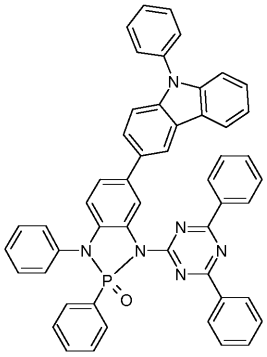
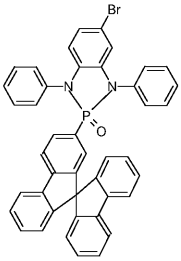
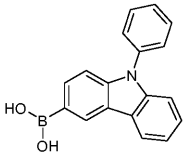
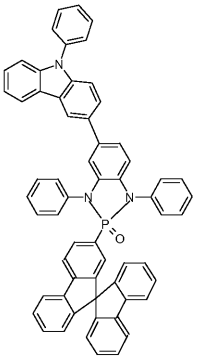
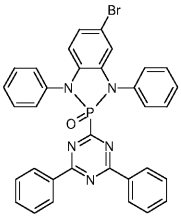
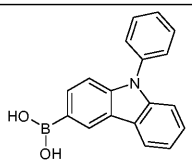
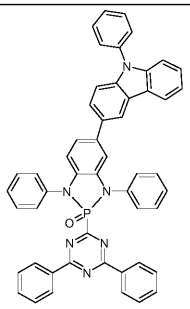
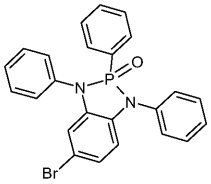
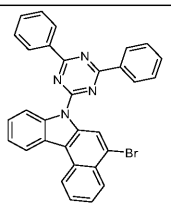
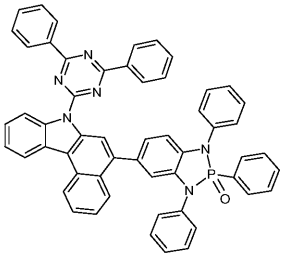
[0216]

H15		 [1572537-61-1]		66%
H16		 [1628066-19-2]		58%
H17		 [1346010-98-7]		62%
H18		 1493716-02-1]		56%

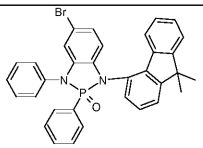
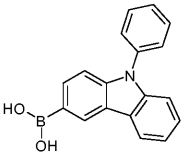
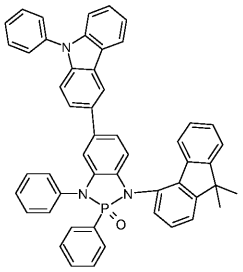
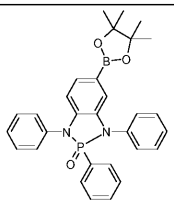
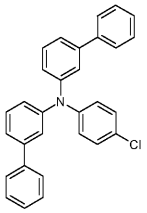
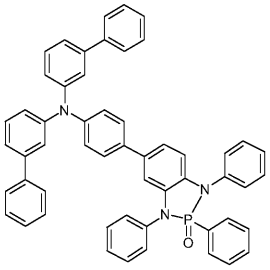
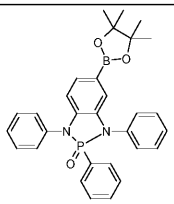
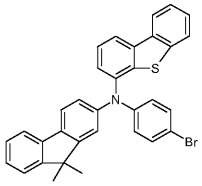
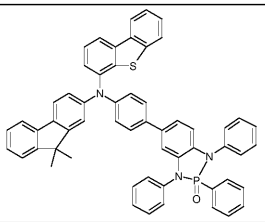
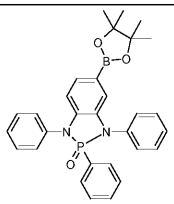
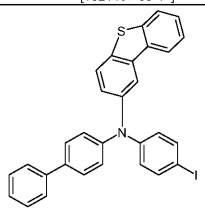
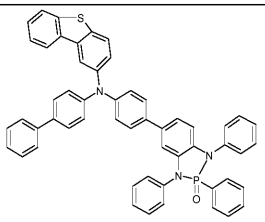
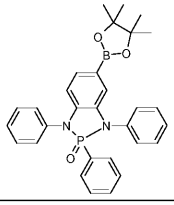
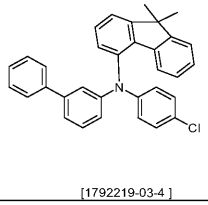
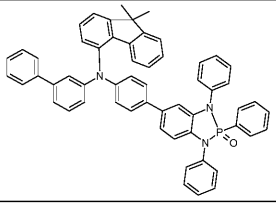
[0217]

[0218]

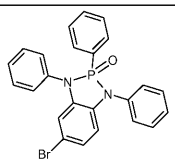
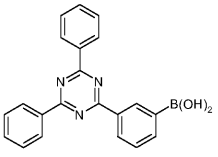
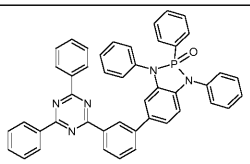
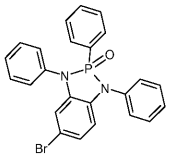
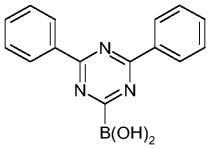
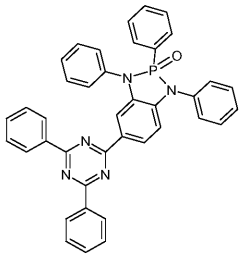
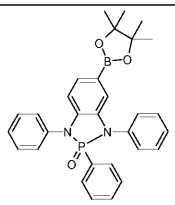
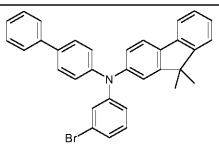
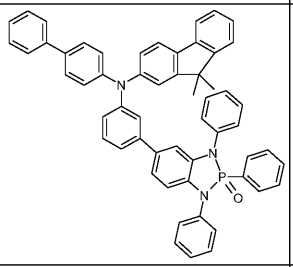
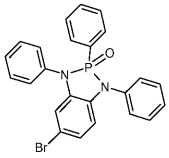
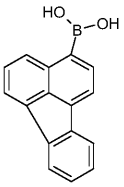
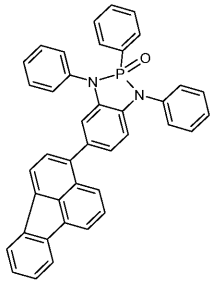
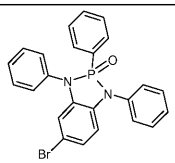
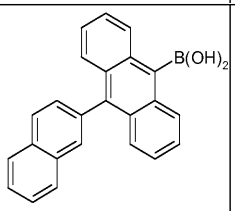
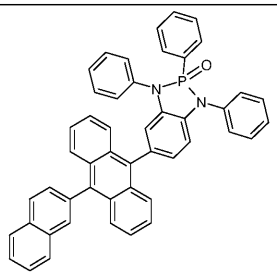
H19		 [1616729-22-6]		57%
H20		 [854952-58-2]		62%
H21				58%

H22		 [854952-58-2]		54%
H23		 [854952-58-2]		68%
H25		 [854952-58-2]		63%
H26		 [1377576-69-6]		60%

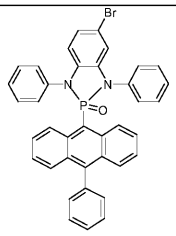
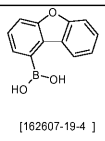
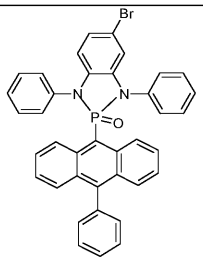
[0219]

H27		 [854952-58-2]		57%
H28		 [1825379-39-2]		65%
H29		 [1821457-68-4]		63%
H30		 [1702361-93-0]		74%
H31		 [1792219-03-4]		70%

[0220]

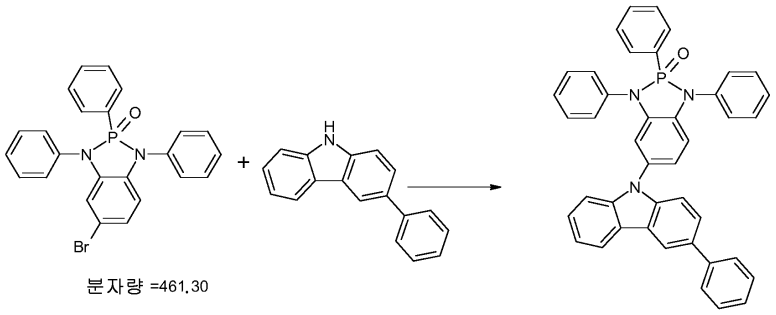
H32		 [1612243-82-9]		74%
H33		 [1251825-65-6]		69%
H34		 [1616632-72-4]		78%
H35		]359012-63-8]		82%
H24		 [597554-03-5]		76%

[0221]

H25		 [162607-19-4]		80%

[0222]

[0223] 실시예 I: 9-(2-옥소-1,2,3-트리페닐-2,3-디히드로-1H-벤조[1,3,2]디아자포스폴-5-일)-3-페닐-9H-카르바졸의 합성



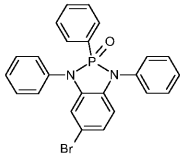
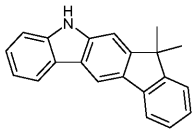
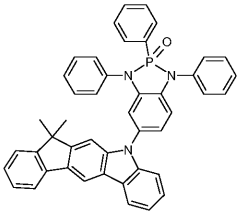
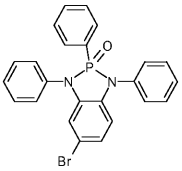
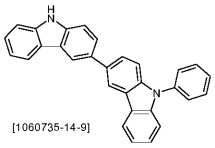
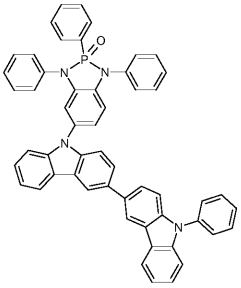
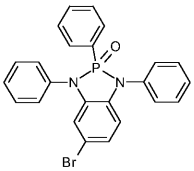
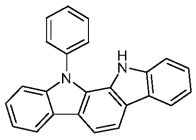
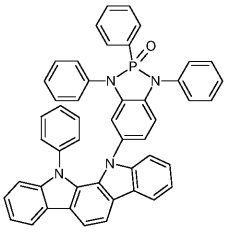
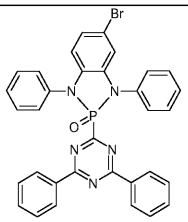
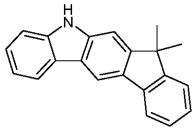
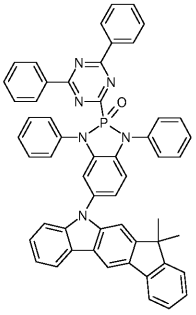
분자량 =461.30

분자량 =623.70

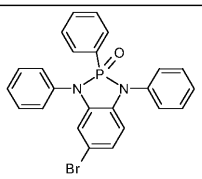
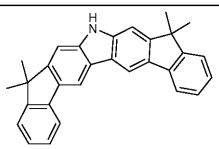
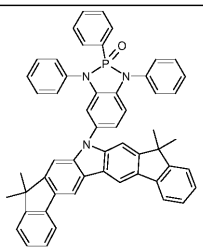
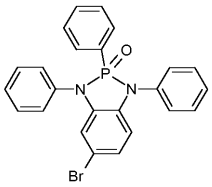
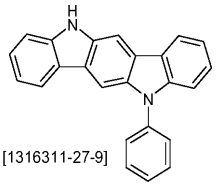
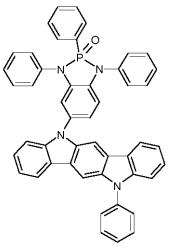
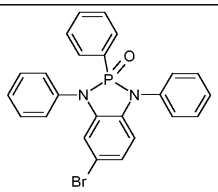
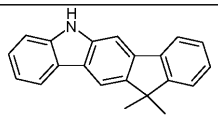
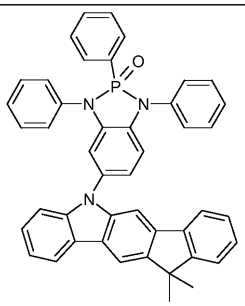
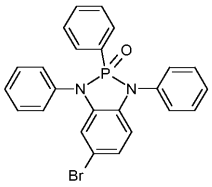
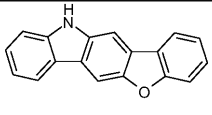
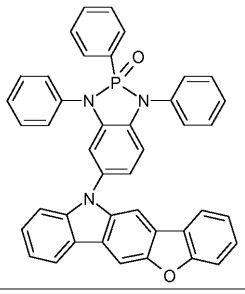
[0224]

[0225] 600 mℓ 톨루엔 중 69 g (150 mmol) 의 5-브로모-1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조[1,3,2]-디아자포스폴 2-옥시드 및 36.5 g (150 mmol) 의 3-페닐-9H-카르바졸의 탈기된 용액을 1 시간 동안 N_2 로 포화시킨다. 이후, 이 용액을 2.09 mℓ (8.6 mmol) 의 P(*t*Bu)$_3$ 과, 그런 다음 1.38 g (6.1 mmol) 의 팔라듐(II)아세테이트와 혼합하고, 최종적으로 고체 상태의 17.7 g (185 mmol) 의 NaO*t*Bu 를 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 환류 하에 가열한다. 실온으로 냉각시킨 후, 500 mℓ 의 물을 주의하여 반응 혼합물에 첨가한다. 수성상을 3 x 50 mℓ 의 톨루엔으로 세척하고, $MgSO_4$ 로 건조시키고, 용매를 진공 하에 제거한다. 그 후, 미정제 생성물을 헵탄/아세틱 에스테르 (20:1) 로 실리카 겔 상에서 크로마토그래피에 의해 정제한다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화하고 (5 x p = 10^{-6} mbar), 고진공 하에 승화시킨다. 수율은 79 g (127 mmol) 으로, 이론치의 85% 에 상응한다.

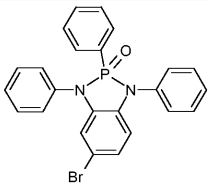
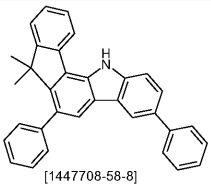
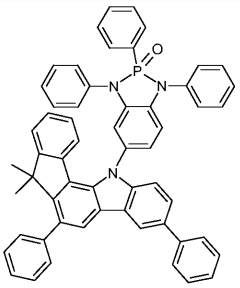
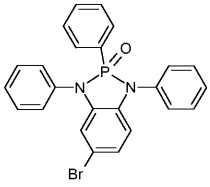
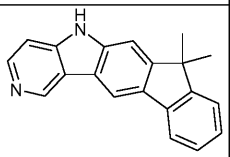
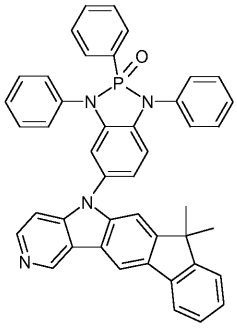
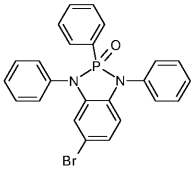
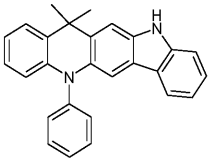
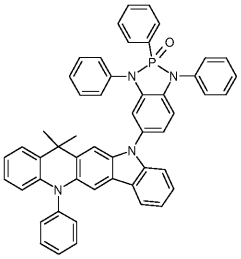
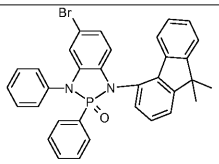
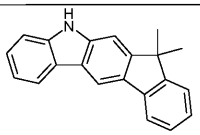
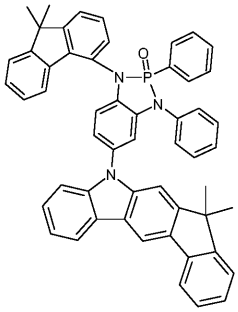
[0226] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
I1		 [1257220-47-5]		85%
I2		 [1060735-14-9]		84%
I3		 [1024598-06-8]		54%
I4		 [1257220-47-5]		72%

[0227]

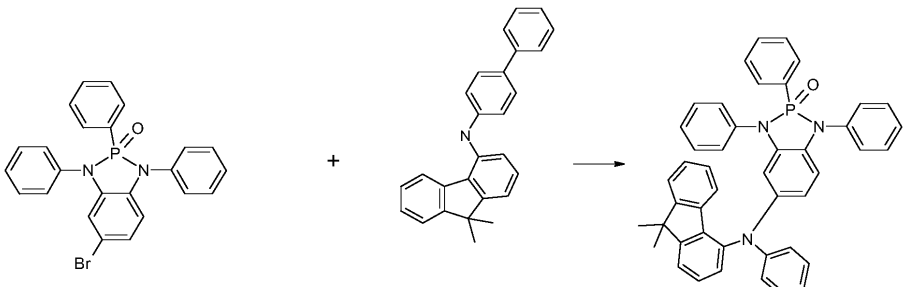
I5		 [1373281-72-1]		71%
I6		 [1316311-27-9]		74%
I7		 [1260228-95-2]		65%
I8		 [1199350-22-5]		76%

[0228]

I9		 [1447708-58-8]		61%
I10		 [1257248-14-8]		70%
I11		 [1361126-04-6]		83%
I12		 [1257220-47-5]		76%

[0229]

[0230] **실시예 J: 바이페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-4-일)-(2-옥소-1,2,3-트리페닐-2,3-디히드로-1H-벤조[1,3,2]디아자포스폴-5-일)-아민의 합성**



분자량 =461.30

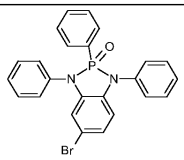
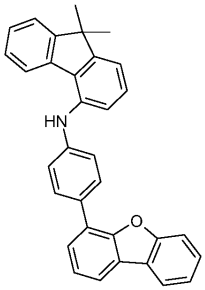
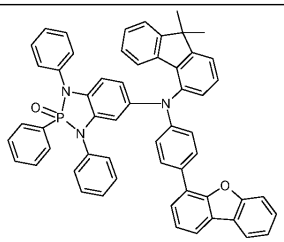
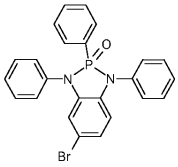
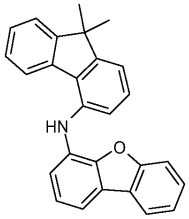
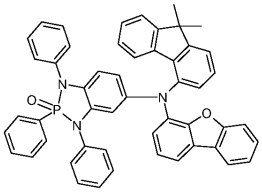
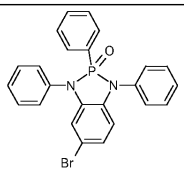
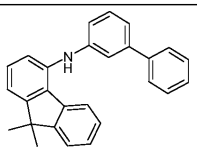
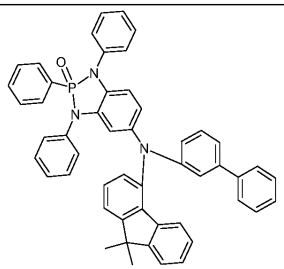
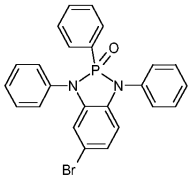
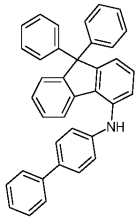
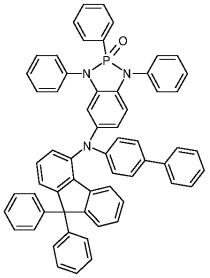
분자량 =741.88

[0231]

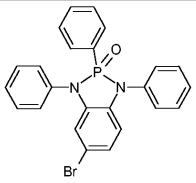
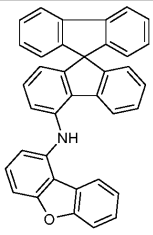
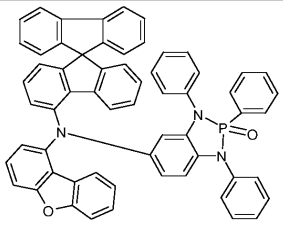
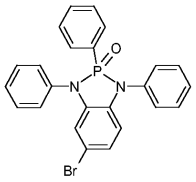
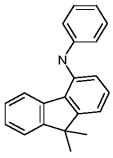
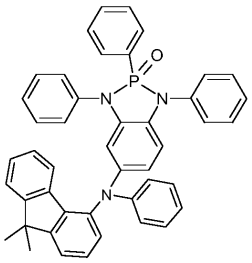
[0232] 9.3 g (26 mmol) 의 바이페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-4-일) 아민, 11.9 g (26 mmol) 의 5-브로모-1,2,3-트리페닐-1,3-디히드로-벤조 [1,3,2]-디아자포스폴 2-옥시드, 7.7 g (80 mmol) 의 나트륨 tert-부틸레이트, 2.6 ㎖ (78 mmol) 의 트리-tert-부틸포스핀 (1M, 톨루엔), 224 mg (2.6 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트

및 300 ml 의 메시틸렌의 혼합물을 환류 하에 24 시간 동안 가열한다. 냉각시킨 후, 200 ml 의 물을 혼합물에 첨가하고, 이를 30 분 동안 교반한다. 그런 다음, 유기상을 분리하고, 셀라이트 상에서 여과하고, 용매를 진공 하에 제거한다. 잔류물을 DMF 로부터 5 회 재결정화하고, 최종적으로 승화시킨다 ($p=10^{-6}$ mbar, T = 340-350℃). 수율: 13.8 g (18.6 mmol), 이론치의 72%: HPLC 후 99.9%.

[0233] 하기 화합물을 유사하게 제조한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
J1				61%
J2				65%
J3		 1454679-22-1		66%
J4		 [1548450-93-6]		69%

[0234]

J5		 [1579281-06-3]		64%
J6		 [1776969-70-0]		70%

[0235]

[0236] **B) OLED 의 제작**

[0237] 하기 예 V1 ~ E7 (표 1 및 2 참조) 은 다양한 OLED 의 데이터를 나타낸다.

[0238] **예 V1-E7 의 기판 전처리:**

[0239] 구조화된 ITO (50 nm, 인듐 틴 옥시드) 를 갖는 유리 기판은, OLED 가 가공되는 기판을 형성한다. OLED 재료의 증발 전에, 기판을 습식 공정으로 세정한다 (여과된 탈이온수 및 세제 "Extran" (Merck KGaA) 사용). 이후, 깨끗하고 건조된 기판을 UV-Ozone 플라스마에 노출시킨 다음, 보다 양호한 가공을 위해, Heraeus Precious Metals GmbH, Germany 에서 구입한 CLEVIOS™ P VP AI 4083 의 수용액을 사용하여 20 nm PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티롤술포네이트) 의 층으로 코팅한다. OLED 재료를 유리 기판에 증발시키기 전에, 이를 15 분 동안 170℃ 에서 건조시킨다.

[0240] OLED 는 원칙적으로 하기의 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공-수송층 (HTL) / 선택적 중간층 (IL) / 전자-차단층 (EBL) / 방사층 (EML) / 선택적 정공-차단층 (HBL) / 전자-수송층 (ETL) / 선택적 전자-주입층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 100 nm 두께의 알루미늄 층에 의해 형성된다. 정확한 층 구조를 표 1 에 나타낸다 (ITO, PEDOT:PSS 및 알루미늄 층은 명확성을 위해 생략함). OLED 제작에 사용한 재료를 표 3 에 나타낸다.

[0241] 모든 재료는 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용한다. 방사층은 항상 적어도 하나의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 방사 도펀트 (방사체) (동시-증발에 의해 특정 부피비로 매트릭스 재료(들) 와 혼합됨) 로 이루어진다. IC1:M1:TEG1 (55%:35%:10%) 과 같은 표현은, 재료 IC1 이 층에 55% 의 부피비로 존재하고, M1 이 층에 35% 의 부피비로 존재하며, TEG1 이 층에 10% 의 부피비로 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자-수송층은 또한 두 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0242] OLED 를 표준 방법에 의해 특성분석한다. 이러한 목적을 위해, 전계발광 스펙트럼, 외부 양자 효율 (EQE1000, 1000 cd/m^2 에서 % 로 측정) 및 전압 (U1000, 1000 cd/m^2 에서 V 로 측정) 을, 램버시안 방사 프로파일 (Lambertian emission profile) 을 가정하여 전류/전압/휘도 특성선 (IUL 특성선) 으로부터 측정한다.

[0243] 수명 LT 는 시작 밝기가 그 시간 후 상기 시작 밝기의 일정 수준 L1 (%) 로 감소하는 시간 (h) 으로서 정의된다. 여기서, 표 2 의 L0;j0 = 4000 cd/m² 및 L1 = 70% 는, 시작 밝기가 "LT" 열의 시간 (h) 후에 4000 cd/m² 에서 2800 cd/m² 로 감소한다는 것을 의미한다. 유사하게, L0;j0 = 20 mA/cm² , L1 = 80% 는, 시간 (h) 으로의 "LT" 후 20 mA/cm² 의 전류 밀도에서의 시작 밝기가 그의 시작 값의 80% 로 감소한다는 것을 의미한다.

[0244] 다양한 OLED 에 대한 소자 데이터를 표 2 에 요약한다. 예 V1-V3 은 최신 기술에 따른 비교예이다. 예 E1-E7 은 본 발명에 따른 OLED 의 데이터를 나타낸다.

[0245] 하기 섹션에서, 여러 예를 보다 상세히 기재하여 본 발명의 OLED 의 이점을 나타낸다.

[0246] **인광 OLED 에서 호스트 재료로서의 본 발명의 화합물의 용도**

[0247] 호스트 재료로서의 본 발명의 화합물의 사용은 최신 기술 재료에 비해, 특히 수명에 대하여, 상당히 개선된 OLED 소자 데이터를 초래한다.

[0248] 본 발명의 재료 Inv1 - Inv7 을 인광 녹색 OLED 에서 호스트 재료로서 사용하는 것은, 재료 SdT1-SdT3 을 사용하는 소자에 비해 15-40% 개선된 수명을 초래한다 (각각, 예 V1 및 V2 와 E1, E2 및 E4-E7 의 비교, 및 V3 과 E3 의 비교).

[0249] 표 1: OLED 층 구조

[0250]

예	HIL 두께	IL 두께	HTL 두께	EML 두께	HBL 두께	ETL 두께
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:SdT1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:SdT2:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:SdT3:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv2:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv3:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv4:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv5:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv6:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	IC5:Inv7:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm

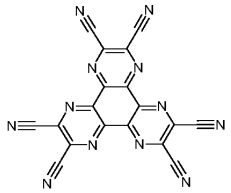
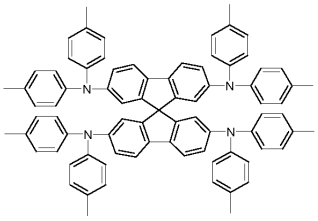
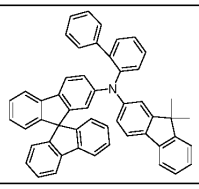
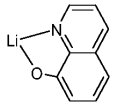
[0251]

[0252] 표 2: OLED 소자 데이터

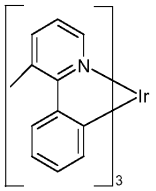
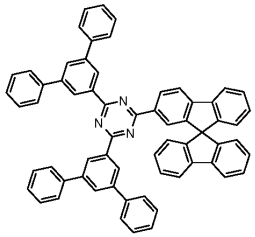
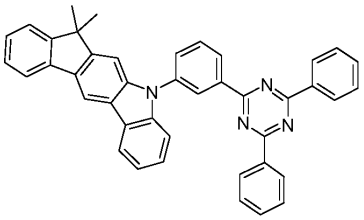
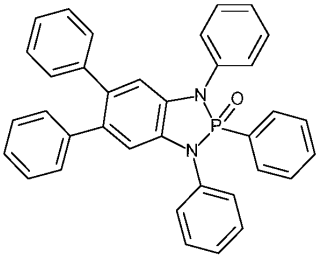
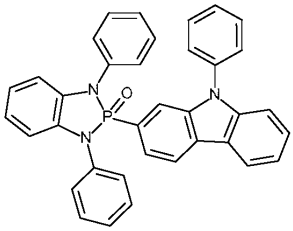
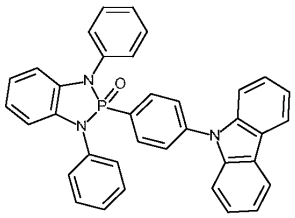
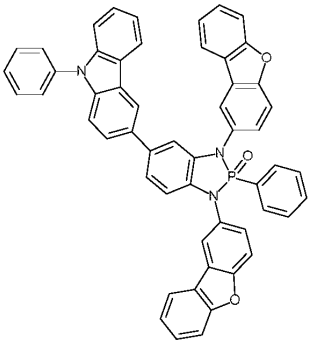
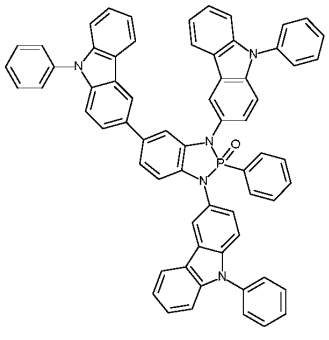
[0253]

예	U1000 (V)	EQE 1000	L_0; j_0	L_1 %	LT (시간)
V1	3.4	15.3%	20 mA/cm²	80	140
V2	3.5	15.4%	20 mA/cm²	80	120
V3	3.6	15.3%	20 mA/cm²	80	100
E1	3.5	15.3%	20 mA/cm²	80	175
E2	3.4	15.5%	20 mA/cm²	80	190
E3	3.6	15.4%	20 mA/cm²	80	130
E4	3.3	15.6%	20 mA/cm²	80	165
E5	3.3	15.5%	20 mA/cm²	80	170
E6	3.5	16.1%	20 mA/cm²	80	175
E7	3.5	15.4%	20 mA/cm²	80	180

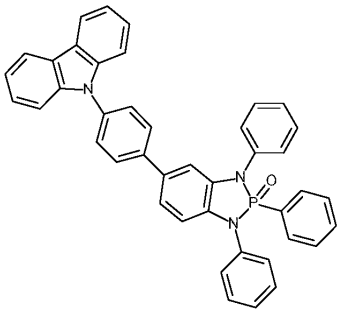
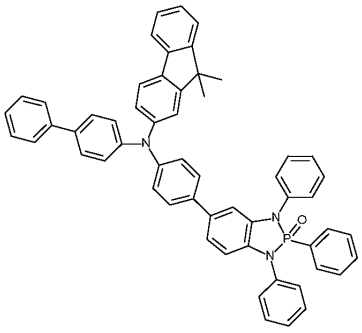
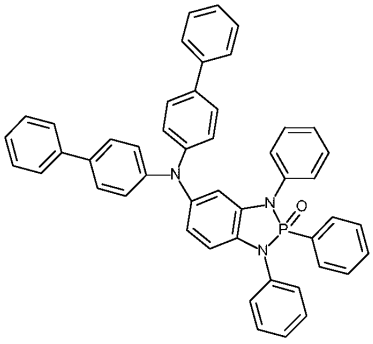
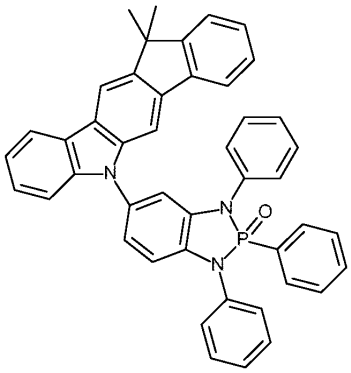
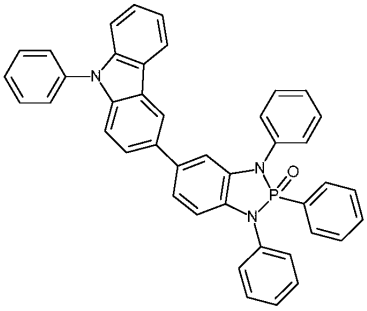
[0254] 표 3: OLED 재료의 화학적 구조

	
HATCN	SpA1
	
SpMA1	LiQ

[0255]

	
TEG1	ST2
	
IC5	SdT1
	
SdT2	SdT3
	
Inv1	Inv2

[0256]

	
Inv3	Inv4
	
Inv5	Inv6
	
Inv7	

[0257]