(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월03일
(11) 등록번호 10-1702139
(24) 등록일자 2017년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7027726
(22) 출원일자(국제) 2009년10월14일
심사청구일자 2014년10월14일
(85) 번역문제출일자 2010년12월09일
(65) 공개번호 10-2011-0091438
(43) 공개일자 2011년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/007361
(87) 국제공개번호 WO 2010/054729
국제공개일자 2010년05월20일
(30) 우선권주장
102008056688.8 2008년11월11일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007096102 A*
JP2007096086 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
슈퇴쎌 필립
독일 60487 프랑크푸르트 조핀슈트라쎄 30
하일 홀거
독일 60389 프랑크푸르트 할가르텐슈트라쎄 61
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자를 위한 물질**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 (1) 의 잔기를 함유하는 화합물 및 유기 전계발광 소자에서의 그의 용도 및 상기 유형의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

요슈텐 도미니크

독일 60487 프랑크푸르트 암 바인가르텐 7

플룸 크리슈토프

독일 60316 프랑크푸르트 메리안슈트라쎄 23

게르하르트 안야

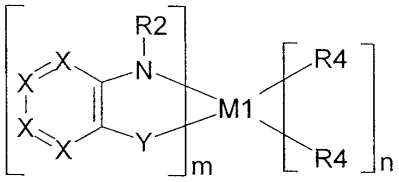
독일 63329 에겔스바흐 임 브륄 101

명 세 서

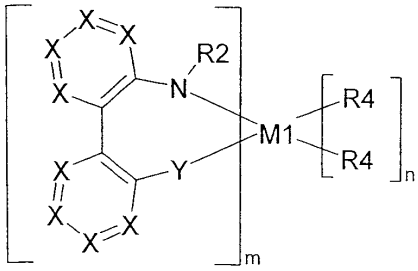
청구범위

청구항 1

화학식 (11) 또는 화학식 (16)의 화합물로서:



화학식 (11)



화학식 (16)

[식 중,

M1 은 Si이고;

Y 는 NR2이며;

X 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 CR1 및 N 으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R1 은 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, $N(R3)_2$, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 인접한 치환기 R1 은 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

R2 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C 또는 C=O 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음), 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 단 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 하나 이상의 기 R2 가 화학식 (11) 또는 (16)의 구조에 존재하고; 화학식 (11) 또는 (16)의 잔기의 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 및 R2 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될

수 있음) 를 형성할 수 있고;

R3 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 H, D, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, 2 개 이상의 인접한 치환기 R3 은 선형 또는 각형 방식으로 서로 축합된 모노- 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있으며;

R4 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, F, Cl, Br, I, $N(R3)_2$, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 및 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 (하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 치환기 R4 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

m 은 1 또는 2 이고;

n 은 (2 - m) 임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, m = 2 이고, n = 0 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, X 가 CR1 을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R4 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 및 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 치환기 R4 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서:

R2 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 여기서 하나 이상의 H 원자는 임의적으로는 F 원자에 의해 대체되고, 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고;

X 가 CR1 과 동일한 화합물.

청구항 6

$M1(Hal)_{2m}(R4)_{2n}$ (여기서, M1, R4, m 및 n 은 제 1 항에 언급된 의미를 갖고, Hal 은 Cl, Br 또는 I 를 나타냄)가 상응하는 디아민, 아미노알코올, 아미노티올, 탈양성자화된 디아민, 탈양성자화된 아미노알코올, 또는 탈양성자화된 아미노티올과의 반응에 의해 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화합물을 제조하는 방법.

청구항 7

하나 이상의 결합이 본 발명에 따른 화합물에서 중합체까지 존재하는, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 함유하는 중합체.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화학식 (11) 또는 화학식 (16)의 하나 이상의 화합물을 포함하는, 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 직접 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 광학 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-방전 (field-quench) 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 및 유기 플라스몬 발광 소자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 화학식 (11) 또는 화학식 (16) 의 화합물이 전자-차단 또는 여기자-차단층에 및/또는 정공-수송층에 및/또는 정공-주입층에 및/또는 형광 또는 인광 이미터를 위한 매트릭스 물질로서 및/또는 추가의 매트릭스 물질과 조합한 형광 또는 인광 이미터를 위한 매트릭스 물질로서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 전계발광 소자를 위한 신규의 물질 및 상기 유형의 물질을 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 반도체가 기능성 물질로서 사용된 유기 전계발광 소자 (OLED) 의 구조는 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 일반적으로, 본원에서는 형광 OLED 와 인광 OLED 를 구별하고 있다. 본원에서 사용된 발광 물질은 점차 형광 대신에 인광을 나타내는 유기금속 착물이 되고 있다 (M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). 양자-역학적인 이유로, 에너지 및 전력 효율이 4 배 까지 증가되는 것은 유기금속 화합물을 인광 이미터 (emitter) 로 사용함으로써 가능하다. 그러나, 일반적으로 OLED, 특히 또한 삼중항 발광을 나타내는 OLED 의 개선이 여전히 요구되고 있다. 따라서, 고품질 및 긴 수명의 전계발광 소자의 삼중항 이미터를 사용하기 위하여는, 효율, 작동 전압 및 수명에 있어서 인광 OLED 의 물성의 개선이 여전히 요구된다. 이는 특히 비교적 단파장 범위에서, 즉 녹색 및 특히 청색 발광하는 OLED 에 적용된다. 따라서, 산업적 적용에 대해 기술적 요구사항에 부합되는 청색-발광 삼중항 이미터를 포함하는 소자는 지금까지 개시되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 선행기술에 있어서, 인광 OLED 에 사용된 삼중항 이미터는 특히 이리듐 착물이다. 인광 OLED 의 특성은 단지 사용된 삼중항 이미터에 의해서만 결정되지 않는다. 특히, 사용된 기타 물질, 예컨대 매트릭스 물질, 정공-차단 물질, 정공-수송 물질 및 전자- 또는 여기자-차단 물질이 또한 여기서 특히 중요하다. 따라서, 이들 물질의 개선은 또한 OLED 특성의 상당한 개선을 유도할 수 있다. 또한, 형광 OLED 에 대해 이들 물질의 개선이 여전히 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0004] US 2004/0048101 은 전자-차단층 및 1 개 내지 3 개의 이좌배위자 리간드를함유할 수 있는 금속 착물을 포함하는 것과 동일한 것을 포함하는 OLED 를 개시하고 있다. 이들 리간드는 1-위치에서 페닐 고리에 연결되어 있는 피라졸 고리로 이루어져 있다. 상기 리간드는 2 개의 고리의 2-위치를 통해 각각 금속 원자에 결합되어 있다. 금속 착물은 임의적으로 추가의 한 자리- 또는 두 자리 리간드를 함유한다. 금속 원자는 바람직하게는 이리듐이다.

[0005] US 2008/0093988 은 복수의 발광층을 포함하는 특정한 OLED 구조를 개시하고 있다. 이 소자 구조는 발광층들 사이의 전자- 또는 여기자-차단층이 존재하는 것을 특징으로 한다. 상기 층에는 정공-수송 물질이 $Ir(ppy)_3$ 과 조합하여 사용된다.

[0006] WO 04/084260 은 정공-수송 물질 및 전자-차단 물질을 포함하는 층을 포함하는 OLED 를 개시하고 있으며, 이 층은 바람직하게는 트리아릴 구조를 갖는 화합물을 포함하는데, 상기 구조는 또한 중합체의 반복 단위로서도 존재할 수 있다.

[0007] WO 07/120788 은 전극 사이에 위치된 프탈이미드 화합물을 포함하는 유기층을 갖는 OLED 를 개시하고 있다. 여기서의 프탈이미드 화합물은 특히 여기자-차단층에 사용된다.

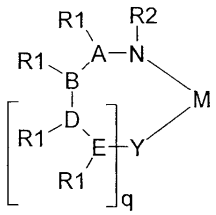
[0008] WO 08/034758 은 하나 이상의 층에 하나 이상의 카르바졸 구조 원소를 포함하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 OLED 를 개시하고 있으며, 여기서 카르바졸의 질소 원자는 다양한 유기 라디칼에 의해 치환될 수 있거나 또는

심지어는 기타 헤테로원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 관능기에 의해 전체 대체될 수 있다. 상기 언급된 화합물은 여기서 정공-차단 및/또는 여기자-차단 물질의 기능을 담당할 수 있다.

[0009] 본 발명의 목적은 형광 또는 인광 OLED, 특히 인광 OLED 에 있어서, 예를 들어 매트릭스 물질로서 또는 정공-수송/전자-차단 물질 또는 여기자-차단 물질로서 사용하기에 적합한 화합물을 제공하는 것이다. 특히, 그 목적은 청색- 및 녹색-인광 OLED 에 적합한 여기자-차단 물질 또는 전자-차단 물질 및 매트릭스 물질을 제공하는 것이다.

[0010] 놀랍게도, 하기에 보다 상세히 기재되어 있는 특정 화합물이 상기 목적을 달성하고, 유기 전계발광 소자에 있어서, 특히 수명, 효율 및 작동 전압에 대해 상당한 개선을 유도함이 밝혀졌다. 이는 특히 청색- 및 녹색-인광 전계발광 소자에 적용된다. 따라서, 본 발명은 상기 화합물 및 상기 유형의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

[0011] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 하기 화학식 (1) 의 잔기를 함유하는 화합물에 관한 것이며:



[0012] **화학식 (1),**

[0013] [식 중,

[0014] M 은 Si, Ge 및 Sn 으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0015] q 는 0 또는 1 이고;

[0016] A, B, D 및 E 는 각각 C 원자이고; A 가 N 과 방향족계를 형성하지 않는 경우 이중 결합 또는 방향족 결합이 A 및 B 사이에 존재하고, A 가 N 과 방향족계를 형성하는 경우 단일 결합이 A 및 B 사이에 존재하고; 나아가 E 가 Y 와 방향족계를 형성하지 않는 경우 이중 결합 또는 방향족 결합이 D 및 E 사이에 존재하고, E 가 Y 와 방향족계를 형성하는 경우 단일 결합이 D 및 E 사이에 존재하고;

[0017] Y 는 NR2, O 및 S 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

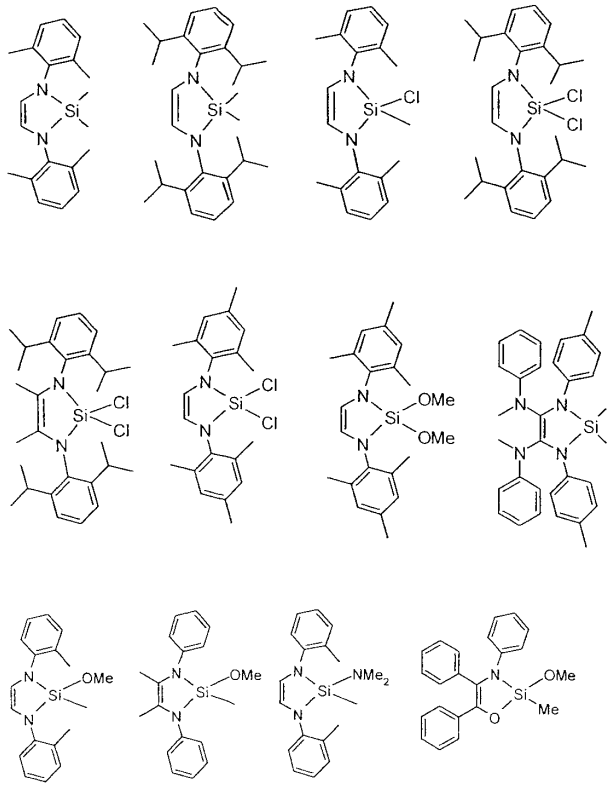
[0018] R1 은 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, $N(R3)_2$, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 인접한 치환기 R1 은 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

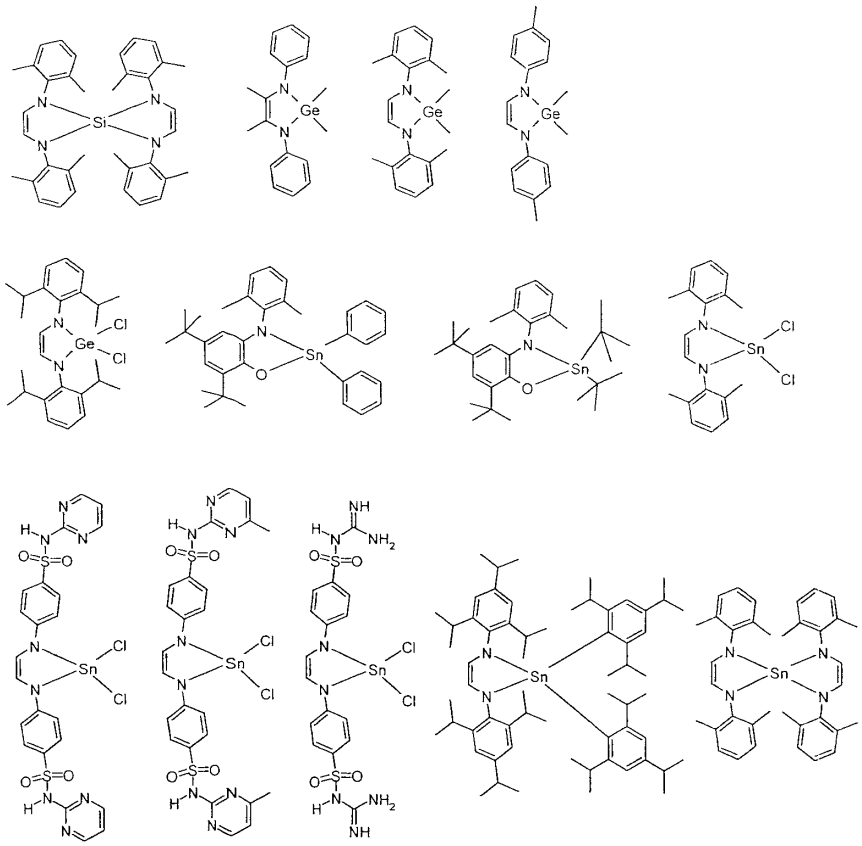
[0019] R2 는 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C 또는 C=O 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 단 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내는 하나 이상의 기 R2 가 화학식 (1) 의 구조에 존재하고; 화학식 (1) 의 잔기의 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 및 R2 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방

식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

[0020] R3 은 H, D, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 인접한 치환기 R3 은 선형 또는 각형 방식으로 서로 축합된 모노- 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있음],

[0021] 하기 화합물은 본 발명에서 제외된다:

[0022] 



[0023]

[0024] 본원에서 M 및 N 또는 Y 간의 결합은 배위적, 즉 리간드 장으로서, 또는 공유적일 수 있는데, 그 결합 유형은 금속 또는 반금속 M 에 의해 결정된다.

[0025] M 에 결합되거나 또는 배위결합되는 리간드 또는 기는 포르피린 구조 또는 포르피린 유도체의 일부가 아닌 것이 바람직하다. 따라서, 상기 구조는 바람직하게는 결합하여 시클릭 구조를 형성하는 4 개의 피롤기 또는 피롤 유도체를 함유하지 않는다.

[0026] 본 발명의 목적을 위하여, 아릴기는 6 내지 60 개의 C 원자를 함유하고; 본 발명의 목적을 위하여, 헤테로아릴기는 2 내지 60 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하되, 단 C 원자 및 헤테로원자의 총합은 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 여기서 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단일 방향족 고리, 즉 벤젠 또는 단일 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 (융합된) 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 카르바졸 등을 의미한다.

[0027] 본 발명의 목적을 위하여, 방향족 고리계는 고리계에 6 내지 60 개의 C 원자를 함유한다. 본 발명의 목적을 위하여, 헤테로방향족 고리계는 고리계에 2 내지 60 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하되, 단 C 원자 및 헤테로원자의 총 합은 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다.

본 발명의 목적을 위하여, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 단지 아릴 또는 헤테로아릴기만을 함유할 필요는 없지만 추가로 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자가 10% 미만임), 예를 들어 sp^3-혼성된 C, N 또는 O 원자에 의해 단속될 수 있는 계를 의미한다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계는 2 개 이상의 아릴기가 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬기 또는 실릴기에 의해 단속되는 계와 같이 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리계를 또한 의미한다.

[0028] 본 발명의 목적을 위하여, 전형적으로 1 내지 40 개 또는 또한 1 내지 20 개의 C 원자를 함유할 수 있고, 추가로 각 H 원자 및 CH_2 기가 상기 언급된 기에 의해 치환될 수 있는 지방족 탄화수소 라디칼 또는 알킬기는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 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, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미한다. 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알콕시기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시 또는 2,2,2-트리플루오로에톡시를 의미한다. 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 티오알킬기는 특히 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다. 일반적으로, 본 발명에 따른 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기는 직쇄, 분지형 또는 시클릭일 수 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고; 나아가 하나 이상의 H 원자는 또한 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2, 바람직하게는 F, Cl 또는 CN, 나아가 바람직하게는 F 또는 Cl, 특히 바람직하게는 F 에 의해 대체될 수 있다.

[0029] 각 경우에 상기 언급된 라디칼 R2 또는 탄화수소 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 임의의 바람직한 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오로안텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트룩센, 이소트룩센, 스피로트룩센, 스피로이소트룩센, 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, 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 벤조티아디아졸로부터 유래된 기를 의미한다.

[0030] 하전되지 않은, 즉 전자적으로 중성인 본 발명에 따른 화합물이 바람직하다. 이는 단순히 M 에 배위결합된 또는 공유결합된 라디칼 또는 리간드의 전하를 선택하여 M 의 전하를 보충함으로써 달성된다.

[0031] 본 발명에 따른 화합물에 있어서, R1, R2, R3 및 Y 는 각 경우에 서로 독립적으로 구조 또는 잔기에서 동일 또는 상이할 수 있다. 특히, 화학식 (1) 의 잔기의 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 및 R2 는 선형 또는 각형 방식으로 축합된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있다. 이어서, 상기 경우에, 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 은 바람직하게는 서로 고리계를 형성하지 않는다.

[0032] 본 발명은 특히 상기 언급된 화학식 (1) 에서 q = 0 이고, A 및 B 사이에 단일 결합이 존재하고, 화학식 (1) 의 잔기의 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 및 R2 는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하는 잔기를 함유하는 화합물을 제공한다.

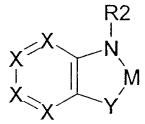
[0033] 나아가, 본 발명은 특히 상기 언급된 화학식 (1) 에서 q = 0 이고, A 및 B 사이에 이중 결합이 존재하고, 화학식 (1) 의 잔기에 서로 인접한 2 개의 치환기 R1 은 선형 또는 각형 방식으로 축합된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 특히 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하는 잔기를 함유하는 화합물을 제공한다.

[0034] 나아가, 본 발명은 특히 상기 언급된 화학식 (1) 에서 q = 1 이고, A 및 B 사이에 이중 결합이 존재하고, D 및

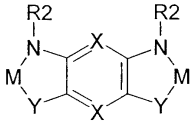
E 사이에 이중 결합이 존재하고, 화학식 (1) 의 잔기의 1,2-위치에서 서로 인접한 2 개 또는 각 경우에 2 개의 치환기 R1 은 선형 또는 각형 방식으로 축합된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 특히 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하는 잔기를 함유하는 화합물을 제공한다.

[0035] 특히, 하기 화학식 (2) 내지 (8) 의 잔기를 함유하는 상기 언급된 구현예에 따른 화합물이 바람직하다:

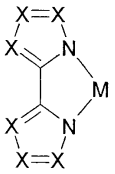
화학식 (2)



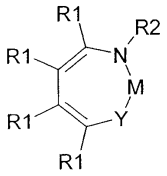
화학식 (3)



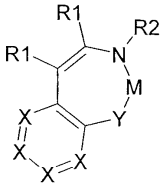
화학식 (4)



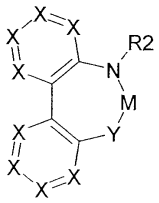
화학식 (5)



화학식 (6)



화학식 (7)

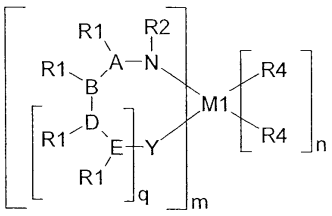


화학식 (8)

[0036]

[0037] [식 중, M, R1, R2, R3 및 Y 는 상기 정의된 바와 같고, X 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 CR1 및 N 으로 이루어진 군으로부터 선택됨].

[0038] 나아가, 하기 화학식 (9) 의 구조를 갖는 상기 언급된 하나 이상의 구현예에 따른 화합물이 바람직하다:



화학식 (9)

[0039]

[0040] [식 중, A, B, D, E, R1, R2, R3, Y 및 q 는 상기 정의된 바와 같고, 나아가:

[0041] M1 은 Si, Ge 또는 Sn 이고;

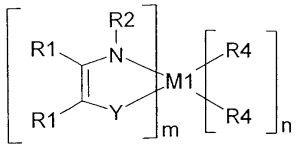
[0042] R4 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, F, Cl, Br, I, $N(R3)_2$, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 및 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 및 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 (하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 치환기 R4 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

[0043] m 은 1 또는 2 이고;

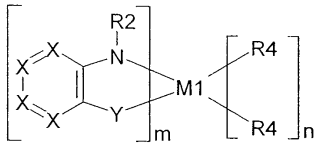
[0044] n 은 (2 - m) 임].

[0045] 화학식 (9) 의 바람직한 구현예에 있어서, q = 0 이다.

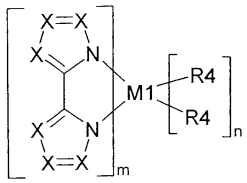
[0046] 나아가 화학식 (9) 의 바람직한 화합물은 하기 화학식 (10) 내지 (17) 중 하나의 화합물이다:



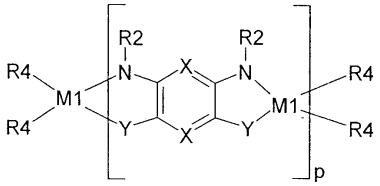
화학식 (10)



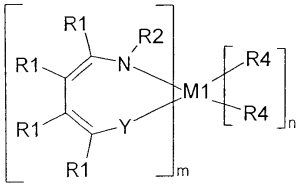
화학식 (11)



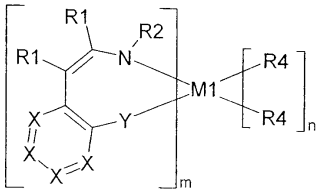
화학식 (12)



화학식 (13)

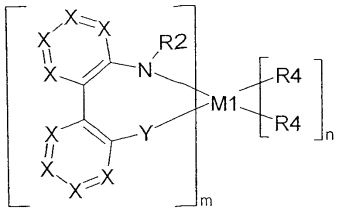


화학식 (14)

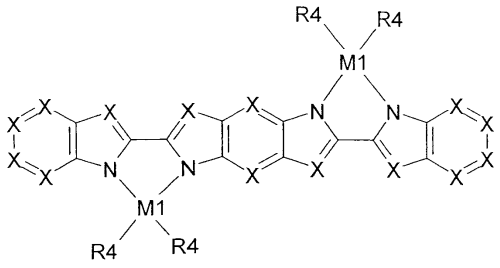


화학식 (15)

[0047]



화학식 (16)



화학식 (17)

[0048]

[0049] [식 중, M1, R1, R2, R3, R4, X, Y, m 및 n 은 상기 정의된 바와 같고, p 는 1 내지 100,000, 바람직하게는 1 내지 10,000, 특히 바람직하게는 1 내지 100, 매우 특히 바람직하게는 1 인 정수임].

[0050] 화학식 (9) 내지 (17) 의 화합물의 바람직한 구현예에 있어서, m = 2 이고, n = 0 이다.

[0051] M1 이 Si 또는 Ge, 특히 Si 를 나타내는 화학식 (9) 내지 (17) 의 화합물이 바람직하다.

[0052] 나아가, Y 가 NR2 또는 O, 특히 NR2 를 나타내는 화학식 (9) 내지 (17) 의 화합물이 바람직하다.

[0053] 나아가, X 가 CR1 을 나타내는 화학식 (9) 내지 (17) 의 화합물이 바람직하다.

[0054] 나아가, 화학식 (9) 내지 (17) 에 있어서, R4 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 및 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O,

C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 치환기 R4 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성하는 화합물이 바람직하다.

[0055] 나아가, 화학식 (9) 내지 (17) 에 있어서,

[0056] (i) q = 0 이고, A 및 B 사이에 단일 결합이 존재하고;

[0057] (ii) M1 은 Si, Ge, Sn 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 Si, Ge 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 Si 이고;

[0058] (iii) Y 는 NR2 와 동일하고;

[0059] (iv) 화학식 (1) 의 구조의 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 및 R2 는 바람직하게는 R1 에 관하여 1-위치에 위치한 C 원자 및 R2 에 관하여 1-위치에 위치한 N 원자와 함께 선형 또는 각형 방식으로 축합된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하고, 나아가 바람직하게는 모노시클릭 헤테로방향족 고리계를 형성하고, 가장 바람직하게는 R1 에 관하여 1-위치에 위치한 C 원자 및 R2 에 관하여 1-위치에 위치한 N 원자와 함께 피롤 고리 (여기서, 상기 고리계는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl 또는 CN, 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 상기 고리계는 바람직하게는 미치환됨) 를 형성하고;

[0060] (v) m 은 1 또는 2 이고, n = (2 - m) 이고, 바람직하게는 m = 2 이고, n = 0 인 화합물이 바람직하다.

[0061] 나아가, 바람직한 구현예는 상기 언급된 화학식 중 하나에 있어서,

[0062] (i) q = 1 이고, A 및 B 사이에 이중 결합 또는 방향족 결합이 존재하고, D 및 E 사이에 이중 결합 또는 방향족 결합이 존재하고;

[0063] (ii) M1 은 Si, Ge, Sn 으로 이루어진, 바람직하게는 Si 및 Ge 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 Si 이고;

[0064] (iii) Y 는 NR2 와 동일하고;

[0065] (iv) R2 는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (여기서, 하나 이상의 H 원자는 F 원자에 의해 대체될 수 있고, 여기서 2 개 이상의 인접한 치환기 R2 는 선형 또는 각형 방식으로 서로 축합된 모노- 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되며, R2 는 바람직하게는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (하나 이상의 H 원자는 F 원자에 의해 대체될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되며, R2 는 가장 바람직하게는 페닐 고리 (여기서, 상기 고리계는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl 또는 CN, 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 상기 고리계는 바람직하게는 미치환됨) 이고;

[0066] (v) A 및 B 에 인접한 2 개의 치환기 R1 은 바람직하게는 A 및 B 와 함께, 및 D 및 E 에 인접한 2 개의 치환기 R1 은 바람직하게는 D 및 E 와 함께 각 경우에 선형 또는 각형 방식으로 축합된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하고, 나아가 바람직하게는 A 및 B 에 인접한 2 개의 치환기 R1 은 A 및 B 와 함께, 및 D 및 E 에 인접한 2 개의 치환기 R1 은 D 및 E 와 함께 각 경우에 모노시클릭 방향족 고리계를 형성하고, 가장 바람직하게는 각 경우에 페닐렌 고리 (여기서, 상기 고리계는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl 또는 CN, 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 상기 고리계는 바람직하게는 미치환됨) 를 형성하고;

[0067] (vi) m 은 1 또는 2 이고, n = (2 - m) 이고, 바람직하게는 m = 2 이고, n = 0 인 화합물이다.

[0068] 나아가, 상기 언급된 화학식에 있어서:

[0069] M1 은 Si, Ge, 바람직하게는 Si 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0070] R1 은 상기 정의된 바와 같고;

[0071] R2 는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 하나 이상의 H 원자는 임의적으로는 F 원자에 의해 대체되고, 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고;

[0072] X 는 CR1 과 동일하고;

[0073] Y 는 NR2 와 동일한 화합물이 바람직하다.

[0074] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에 있어서, R2 는 페닐, 나프틸 또는 비페닐을 나타내며, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있다.

[0075] 나아가, 대칭형 구조를 갖고, 동일하게 치환되는 화합물이 바람직하다. 이는 화합물의 합성 접근이 보다 용이하기 때문에 바람직하다.

[0076] 본 발명에 따른 화합물의 제조를 위하여, 하기 기재되는 방법이 특히 적합한 것으로 여겨진다. 최종적으로, 화합물 $M(Hal)_{2m}(R4)_{2n}$, 특히 화합물 $M(Hal)_4$ (여기서, Hal 은 Cl, Br 또는 I 를 나타냄) 는 상응하는 디아민, 아미노알코올, 아미노티올 또는 개별 탈양성자화된 화합물과 반응한다.

[0077] 따라서, 나아가 본 발명은 $M(Hal)_{2m}(R4)_{2n}$, 특히 $M(Hal)_4$ (여기서, M, m 및 n 은 상기 언급된 의미를 갖고, Hal 은 Cl, Br 또는 I 를 나타냄) 이 상응하는 디아민, 아미노알코올, 아미노티올 또는 개별 탈양성자화된 화합물과의 반응에 의한 본 발명에 따른 상기 언급된 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0078] 본 발명에 따른 상기 기재된 화합물은 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 보론산 또는 보론산 에스테르, 또는 중합체성 기, 예컨대 올레핀 또는 옥세탄으로 치환된 화합물을 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체 생성을 위한 단량체로서 사용할 수 있다. 본원에서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 관능기 또는 보론산 관능기를 통해 수행된다.

[0079] 추가적인 중합은 화합물 $MHal_4$ (Hal 은 Cl, Br 또는 I 를 나타냄), 예를 들어 $SiCl_4$ 가 테트라민과 반응하여, 이후 리간드를 형성하는 것일 수 있다.

[0080] 추가적인 중합은 본 발명에 따른 상기 언급된 화합물을 반응성, 중합체성 기와 관능기화한 후, 후자를 중합하는 것일 수 있다. 상기 유형의 관능기의 예로는 알켄 또는 알켄 유도체 또는 옥세탄이 있다. 또한 상기 유형의 기를 통해 중합체를 가교결합하는 것이 가능하다.

[0081] 본 발명에 따른 화합물 또는 중합체는 가교결합된 또는 미가교결합된 층으로 사용될 수 있다.

[0082] 따라서, 본 발명은 나아가 본 발명에 따른 하나 이상의 상기 언급된 화합물 을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것이며, 여기서 하나 이상의 결합은 본 발명에 따른 화합물에서 중합체, 올리고머 또는 덴드리머까지 존재한다. 본 발명에 따른 화합물을 연결하는 것에 따라, 이는 따라서 올리고머 또는 중합체의 측쇄를 형성하거나 또는 주쇄에 연결된다. 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 컨쥬게이션, 부분 컨쥬게이션되거나 또는 컨쥬게이션되지 않을 수 있다. 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 수지형 (dendritic) 일 수 있다. 올리고머, 덴드리머 및 중합체의 본 발명에 따른 화합물의 반복 단위에 대해, 상기 기재된 바와 동일하게 바람직한 것이 적용된다.

[0083] 올리고머 또는 중합체의 제조를 위하여, 본 발명에 따른 단량체를 추가의 단량체와 단일중합 또는 공중합한다. 화학식 (1) 내지 (17) 의 단위가 0.01 내지 99.9 mol%, 바람직하게는 5 내지 90 mol%, 특히 바람직하게는 20 내지 80 mol% 의 양으로 존재하는 단일중합체 또는 공중합체가 바람직하다. 중합체 골격을 형성하는 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 스피로비플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 06/061181 에 따름), 파라-페닐렌 (예를 들어 WO 92/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 04/070772 또는 WO 04/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 05/014689 에 따름), 시스- 및 트랜스-인데노플루오렌 (예를 들어 WO 04/041901 또는 WO 04/113412 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 05/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어 WO 05/104264 또는 WO 07/017066 에 따름) 또는 또한 복수의 상기 단위로부터 선택된다. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 또한 추가 단위, 예를 들어 정공-수송 단위, 특히 트리아릴아민을 기재로 한 것들 및/또는 전자-수송 단위를 함유할 수 있다. 또한, 중합체는 삼중항 이미터를 함유할 수 있고, 공중합체화되거나 또는 블렌드로서 혼합될

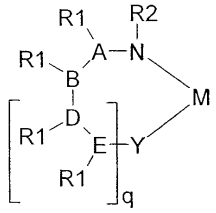
수 있다. 구체적으로는, 삼중항 이미터를 갖는 화학식 (1) 내지 (17) 단위의 조합물은 특히 우수한 결과를 제공한다.

[0084] 나아가, 본 발명에 따른 화합물은 또한 추가로 관능기화될 수 있고, 따라서 연장된 구조로 전환될 수 있다. 여기서 언급될 수 있는 예로는 스즈키 방법에 의한 아릴보론산과의 관능기화 또는 HARTWIG-BUCHWALD 방법에 의한 1 차 또는 2 차 아민과의 관능기화이다.

[0085] 주족 원소 또는 전이 금속이 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기 또는 리간드에 의해 치환되거나 또는 배위결합되는 화합물, 특히 본 발명에 따른 상기 언급된 화합물은 특히 유기 전자 부품에 사용하기에 적합하다.

유기 전자 부품은 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 소자를 의미한다. 한편, 상기 부품은 또한 무기 물질을 포함할 수 있다.

[0086] 나아가, 본 발명은 따라서 유기 전자 부품에서의 하나 이상의 하기 화학식 (1*) 의 잔기를 함유하는 화합물 또는 상기 잔기를 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머의 용도에 관한 것이다:



화학식 (1*),

[0087]

[0088] [식 중:

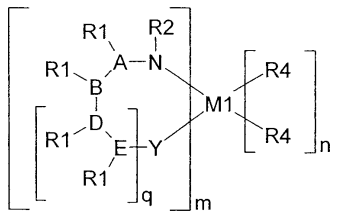
[0089] M 은 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo 및 W 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0090] R2 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C 또는 C=O 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2, 에 의해 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이며; 화학식 (1*) 의 잔기의 1,2-위치에서 서로 인접한 R1 및 R2 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

[0091] 사용된 기타 기호 및 지수는 상기 언급된 의미를 갖음].

[0092] 나아가, 본 발명은 또한 하나 이상의 상기 나타낸 화학식 (1*) 의 잔기를 함유하는 화합물 또는 상기 잔기를 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머를 포하는, 유기 전자 부품, 특히 유기 직접 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 광학 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-방전 (field-quench) 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 및 유기 플라스몬 발광 소자 (D. M. Koller et al., *Nature Photonics* 2008, 1-4) 에 관한 것이지만, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED), 특히 바람직하게는 인광 OLED 에 관한 것이다.

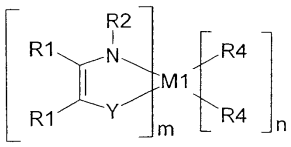
[0093] 하기 화학식 (9*) 의 화합물:



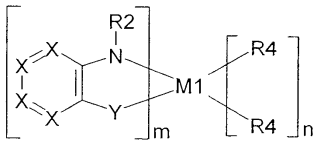
화학식 (9*)

[0094]

[0095] 또는 특히 하기 화학식 (10*) 내지 (17*) 의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자가 특히 바람직하다:

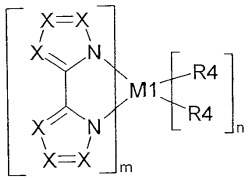


화학식 (10*)

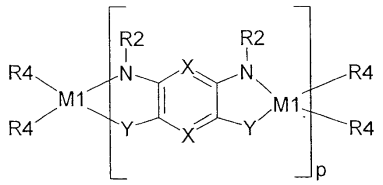


화학식 (11*)

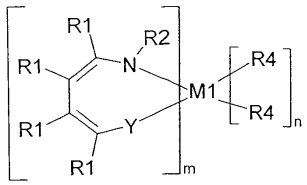
[0096]



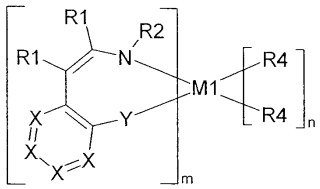
화학식 (12*)



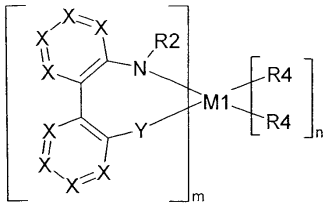
화학식 (13*)



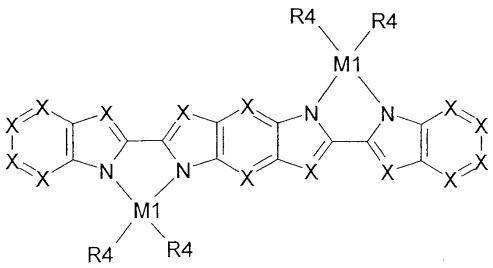
화학식 (14*)



화학식 (15*)



화학식 (16*)



화학식 (17*)

[0097]

[0098] [식 중, R2 는 화학식 (1*) 에 대해 상기 언급된 의미를 갖고, M1 은 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo 및 W 로부터 선택되고, 기타 사용된 기호 및 지수는 화학식 (1) 내지 (17) 에 대해 상기 언급된 의미를 갖고, 나아가:

[0099] m 은 M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr 또는 Hf 인 경우 1 또는 2 이고, M1 = Cr, Mo 또는 W 인 경우 1, 2 또는 3 이고;

[0100] n 은 M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr 또는 Hf 인 경우 (2 - m) 이고, M1 = Cr, Mo 또는 W 인 경우 (3 - m) 임].

[0101] 사용된 기호에 대해, 제품 보호를 위하여 상기 언급된 바와 동일하게 바람직한 것이 적용된다.

[0102] 따라서, m = 2 이고, n = 0 인 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물이 바람직하다.

[0103] 나아가, M1 이 Si 또는 Ge, 특히 Si 를 나타내는 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물이 바람직하다.

[0104] 나아가, Y 가 NR2 또는 O, 특히 NR2 를 나타내는 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물이 바람직하다.

[0105] 나아가, X 가 CR1 을 나타내는 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물이 바람직하다.

[0106] 나아가, 화학식 (9*) 내지 (17*) 에 있어서, R4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 및 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 R3C=CR3, C≡C, $Si(R3)_2$, $Ge(R3)_2$, $Sn(R3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO_2, NR3, O, S 또는 CONR3 에 의해 대체될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 2 개 이상의 치환기 R4 는 임의적으로는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 선형 또는 각형 방식으로 축합되고, 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있는 화합물이 바람직하다.

[0107] 나아가, 화학식 (9*) 내지 (17*) 에서,

[0108] M1 은 Si 및 Ge, 바람직하게는 Si 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0109] R1 은 상기 정의된 바와 같고;

[0110] R2 는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며, 하나 이상의 H 원자는 임의적으로 F 원자에 의해 대체되고, 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R3 에 의해 치환될 수 있고;

[0111] X 는 CR1 과 동일하고;

[0112] Y 는 NR2 와 동일한 화합물이 바람직하다.

[0113] 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물의 특히 바람직한 구현예에 있어서, R2 는 페닐, 나프틸 또는 비페닐을 나타내며, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 으로 치환될 수 있다.

[0114] 유기 전계발광 소자는 캐소드 (cathode), 애노드 (anode) 및 하나 이상의 발광층을 포함한다. 상기 층과는 별개로, 이는 또한 추가 층, 예를 들어 각 경우에 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 여기자-차단층 및/또는 전하-발생층을 포함할 수 있다 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*). 예를 들어 여기자-차단 기능을 갖는 중간층이 2 개의 이미터 층 사이에 도입되는 것이 마찬가지로 가능하다. 그러나, 각각의 이들 층이 반드시 존재할 필요는 없다는 점을 알아두어야만 한다. 여기서 유기 전계발광 소자는 하나의 발광층 또는 복수의 발광층을 포함할 수 있다. 복수의 발광층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 전체 복수의 발광 최대치가 380 nm 및 750 nm 이며, 이는 전체적으로 백색 발광을 유도하고, 즉 형광 또는 인광일 수 있는 다양한 발광 화합물이 상기 발광층에서 사용된다. 특히 바람직하게는, 3-층 시스템, 즉 3 개의 층이 청색, 녹색 및 오렌지 또는 적색 발광을 나타내는 시스템이다 (기본 구조에 관해서는, 예를 들어 WO 05/011013 참조).

[0115] 본원에서 상기 언급된 구현예에 따른 화합물은 정확한 구조에 따라 다양한 층에 사용될 수 있다. 전자-차단 또는 여기자-차단층 및/또는 정공-수송층 및/또는 형광 또는 인광 이미터를 위한 매트릭스 물질로서 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 인광 OLED 의 전자-차단 또는 여기자-차단층에 또는 인광 이미터를 위한 매트릭스로서의 발광층에 사용된다. 상기 언급된 화합물의 바람직한 구현예는 본원에서 유기 전자 소자의 물질의 용도에 또한 적용된다. 본 발명에 따른 화학식 (9) 내지 (17) 의 화합물의 용도가 특히 바람직하다.

[0116] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 화학식 (1*) 또는 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 발광층에서 형광 또는 인광 화합물을 위한 매트릭스 물질로서 사용된다. 본원에서 유기 전계발광 소자는 하나의 발광층 또는 복수의 발광층을 포함할 수 있으며, 하나 이상의 발광층은 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 하나 이상의 화합물을 매트릭스 물질로서 포함한다. 복수의 발광층이 존재하는 경우, 상기 언급한 내용들이 여기에 적용된다.

[0117] 화학식 (1*) 또는 (9*) 내지 (17*) 의 화합물이 발광층에서 발광 화합물을 위한 매트릭스 물질로서 사용되는 경우, 하나 이상의 인광 물질 (삼중항 이미터) 과 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위하여, 인광은 비교적 높은 스핀 다중도를 갖는, 즉, 스핀 상태가 1 초과인 여기 상태, 특히 여기된 삼중항 상태

로부터의 발광을 의미한다. 본 출원의 목적을 위하여, 모든 발광 이리듐 및 백금 착물은 인광 화합물로서 간주된다. 이어서, 화학식 (1*) 또는 (9*) 내지 (17*) 의 화합물과 발광 화합물의 혼합물은 이미터 및 매트릭스 물질의 전체 혼합물을 기준으로 화학식 (1*) 또는 (9*) 내지 (17*) 의 화합물을 99 내지 1 부피%, 바람직하게는 98 내지 10 부피%, 특히 바람직하게는 97 내지 60 부피%, 특히 95 내지 85 부피% 포함한다. 이와 상응하여 상기 혼합물은 이미터 및 매트릭스 물질의 전체 혼합물을 기준으로 이미터를 1 내지 99 부피%, 바람직하게는 2 내지 90 부피%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 부피%, 특히 5 내지 15 부피% 포함한다.

[0118] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예는 인광 이미터를 위한 매트릭스 물질로서의 본 발명에 따른 화합물을 추가의 매트릭스 물질과 조합하여 사용하는 것이다. 본 발명에 따른 화합물과 조합하여 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 물질은 예를 들어 WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 비공개된 출원 DE 102008033943.1 에 따른 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥사이드 및 방향족 술폭시드 또는 술폰, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851 에 개시된 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 인돌로카르바졸 유도체, 예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 아자카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 07/137725 에 따른 쌍극성 매트릭스 물질, 예를 들어 WO 05/111172 에 따른 실란, 예를 들어 WO 06/117052 에 따른 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 예를 들어 비공개된 출원 DE 102008036982.9, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 트리아진 유도체, 또는 예를 들어 EP 652273 또는 WO 09/062578 에 따른 아연 착물이다.

[0119] 적합한 인광 화합물 (=삼중항 이미터) 은 특히 바람직하게는 가시 영역에서 적합한 여기 상태로 광을 발출하고, 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 80 미만의 원자 번호를 갖는 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물이다. 사용된 인광 이미터로는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물이 있다.

[0120] 상기 개시된 이미터의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 및 US 2005/0258742 에 의해 밝혀져 있다. 일반적으로 인광 OLED 를 위한 선행기술에 따라 사용된 바 및 유기 전계발광 분야의 당업자에게 공지되어 있는 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하고, 당업자는 발명적 단계 없이 추가의 인광 착물을 사용할 것이다. 바람직한 리간드로는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 1-페닐이소퀴놀린 유도체 또는 2-페닐퀴놀린 유도체가 있다. 상기 모든 화합물은 예를 들어 청색에 대해 불소, 시아노 및/또는 트리플루오로메틸 치환기에 의해 치환될 수 있다. 보조 리간드로는 바람직하게는 아세틸아세토네이트 또는 피크르산이 있다.

[0121] 네 자리 리간드를 갖는 Pt 또는 Pd 의 착물 (US 2007-0087219 A1), 확대된 고리계를 갖는 Pt 포르피린 착물 (US 2009/0061681 A1) 및 Ir 착물, 예를 들어 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린-Pt(II), 테트라페닐-Pt(II)-테트라벤조포르피린 (US 2009/0061681 A1), *시스*-비스(2-페닐피리디나토-N,$C^{2'}$)Pt(II), *시스*-비스(2-(2'-티에닐)피리디나토-N,$C^{3'}$)Pt(II), *시스*-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리나토-N,$C^{5'}$)Pt(II), (2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,$C^{2'}$)Pt(II) 아세틸아세토네이트 또는 트리스(2-페닐피리디나토-N,$C^{2'}$)Ir(III) ($Ir(ppy)_3$), 비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2})Ir(III) 아세틸아세토네이트 ($Ir(ppy)_2$ 아세틸아세토네이트 (US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753), 비스(1-페닐이소퀴놀리나토-N,$C^{2'}$)(2-페닐피리디나토-N,$C^{2'}$)이리듐(III), 비스(2-페닐피리디나토-N,$C^{2'}$)(1-페닐이소퀴놀리나토-N,$C^{2'}$)이리듐(III), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,$C^{3'}$)이리듐(III) 아세틸아세토네이트, 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-N,$C^{2'}$)이리듐(III) 피콜리네이트 (Firpic), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)피리디나토-N,$C^{2'}$)Ir(III) 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트, 트리스(2-(비페닐-3-일)-4-tert-부틸피리딘)이리듐(III), $(ppz)_2Ir(5phdpym)$ (US 2009/0061681 A1), $(45ooppz)_2Ir(5phdpym)$ (US 2009/0061681 A1), 2-페닐피리딘-Ir 착물의 유도체, 예를 들어 트리스(2-페닐이소퀴놀리나토-N,C)Ir(III), 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디나토-N,C^{3})Ir 아세틸아세토네이트 ([$Btp_2Ir(acac)$], Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624) 가 또한 특히 적합하다. 또한, 세 자리 리간드를 갖는 인광 이미터가 US 6824895 에 기재되어 있고, 적색-발광 인광 착물은 US 6835469, US

6830828 및 US 2001/0053462 에서 발견된다.

[0122] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 화학식 (1*) 또는 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 정공-수송 또는 정공-주입층의 정공-수송 물질로서 사용된다. 여기서 정공-주입층은 전자 전도층에 직접 인접해 있는 층을 의미한다. 정공-수송층은 정공-주입층과 발광층 또는 전자-차단층 또는 여기자-차단층 사이에 있는 층을 의미한다. 본원에서 발광층은 형광 또는 인광일 수 있다.

[0123] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 화학식 (1*) 또는 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 전자-차단층 또는 여기자-차단층에서 사용된다. 전자-차단층은 발광층이 애노드 측에 직접 인접해 있는 층을 의미한다. 이는 또한 여기자-차단 특성을 가질 수 있다. 전자-차단층의 물질의 HOMO 및 LUMO 의 위치는 발광층으로부터의 전자가 정공-수송층으로 이동하는 것을 감소시킨다. 특히, 인광 OLED 의 경우에, 상기 유형의 전자-차단층을 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0124] 나아가, 전자-차단층 또는 여기자-차단층 모두에서 및 발광층의 매트릭스로서 본 발명에 따른 화합물의 사용이 가능하다.

[0125] 본 발명의 추가의 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 개별적인 정공-주입층 및/또는 정공-수송층 및/또는 정공-차단층 및/또는 전자-수송층을 포함하지 않으며, 즉 예를 들어 WO 05/053051 에 기재되어 있는 바와 같이 발광층이 정공-주입층 또는 애노드에 직접 인접해 있고/있거나 발광층이 전자-수송층 또는 전자-주입층 또는 캐소드에 직접 인접해 있다. 나아가, 예를 들어 WO 09/030981 에 기재되어 있는 바와 같이 발광층의 금속 착물과 동일 또는 유사한 금속 착물을 발광층에 직접 인접해 있는 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 사용하는 것이 가능하다.

[0126] 나아가, 하나 이상의 층이 승화 과정을 통해 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하며, 여기서 상기 물질은 초기 압력이 통상 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만에서 진공 승화 장치에서 증착된다. 그러나, 초기 압력이 또한 예를 들어 10^{-7} mbar 미만으로 더 낮을 수 있다.

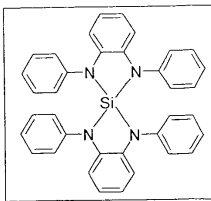
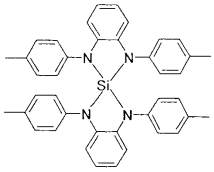
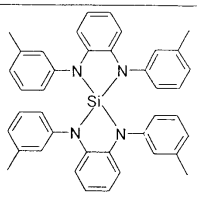
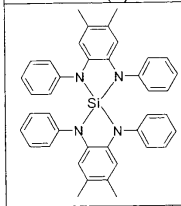
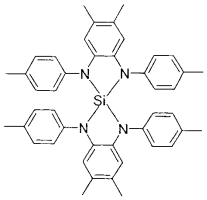
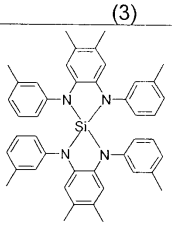
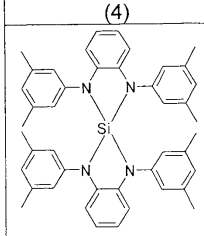
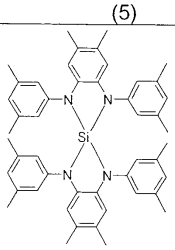
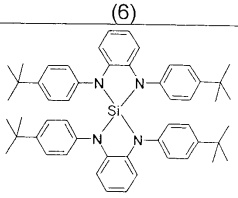
[0127] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기 상 침착) 법에 의해 또는 운반체 가스 승화의 도움으로 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하며, 여기서 상기 물질은 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 도포된다. 이러한 과정의 특별한 경우는 상기 물질이 노즐을 통해 직접 도포되고 이로써 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 법이다 (예컨대 M. S. Arnold et al., *Appl. Phys. Lett.* 2008, *92*, 053301).

[0128] 나아가, 예를 들어 스핀 코팅에 의해 또는 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 또는 오프셋 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄법, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크-젯 인쇄에 의해 하나 이상의 층이 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 예를 들어 적합한 치환에 의해 수득한 가용성 화합물은 이러한 목적을 위해 필수적이다.

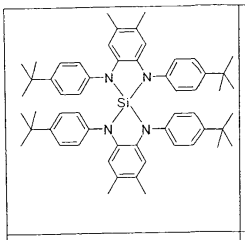
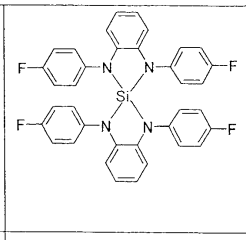
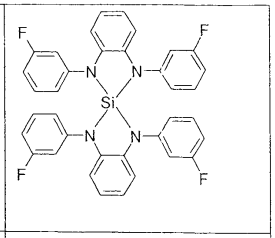
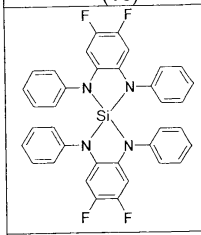
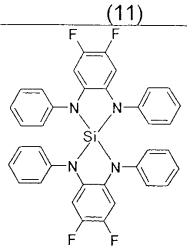
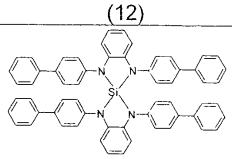
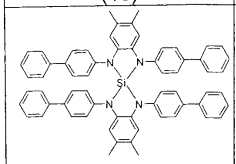
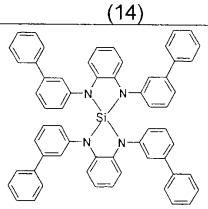
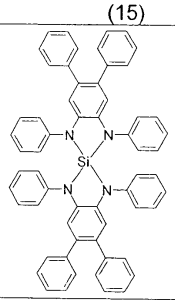
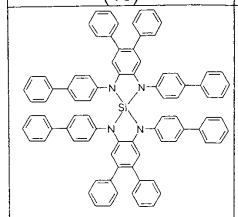
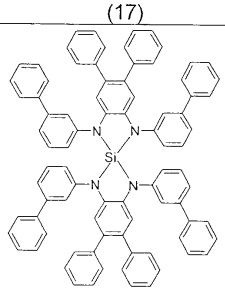
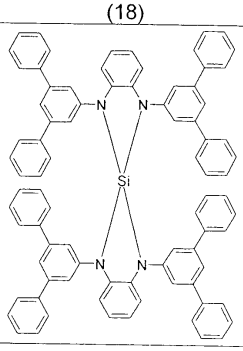
[0129] 상기 방법은 당업자에게 일반적으로 공지되어 있고, 문제 없이 그에 의해 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 도포될 수 있다.

[0130] 상기 언급된 구현예에 따른 본 발명의 화합물 또는 바람직하게는 유기 전자 소자에 사용될 수 있는 화합물의 바람직한 예로는 하기 구조 (1) 내지 (280) 의 화합물이 있다.

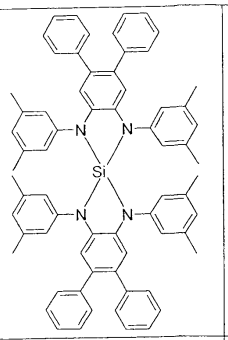
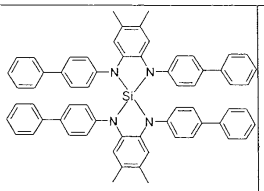
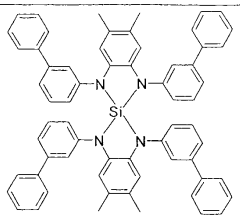
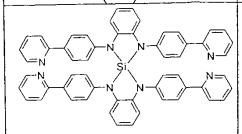
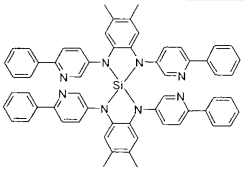
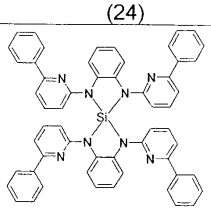
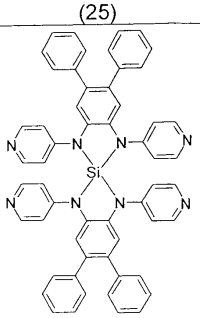
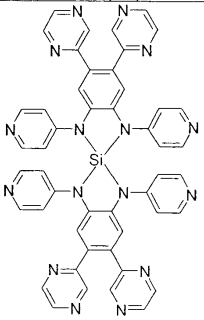
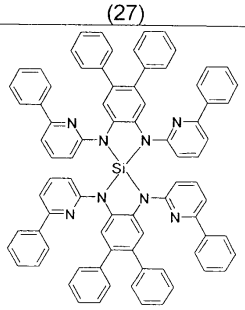
[0131]

		
(1)	(2)	(3)
		
(4)	(5)	(6)
		
(7)	(8)	(9)

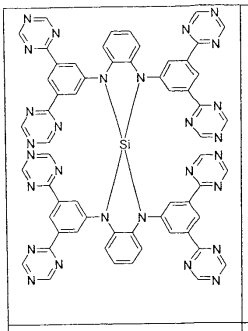
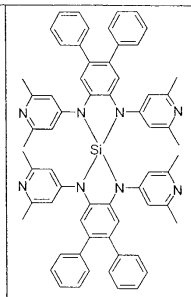
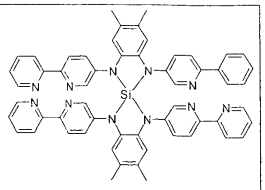
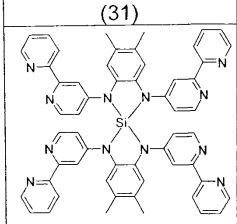
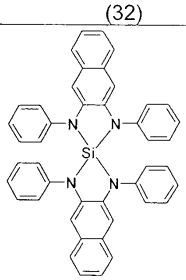
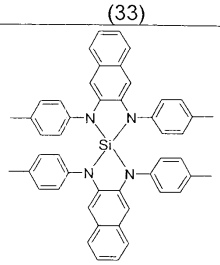
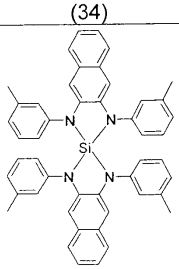
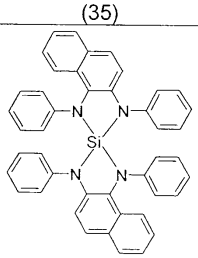
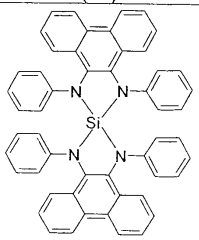
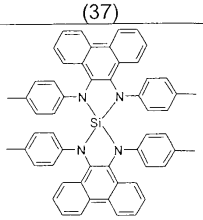
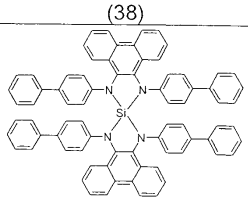
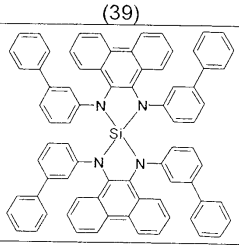
[0132]

		
(10)	(11)	(12)
		
(13)	(14)	(15)
		
(16)	(17)	(18)
		
(19)	(20)	(21)

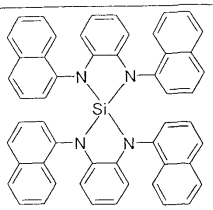
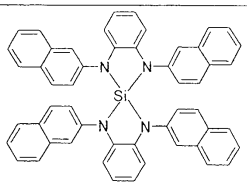
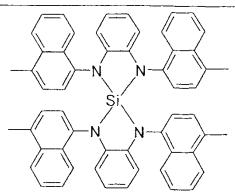
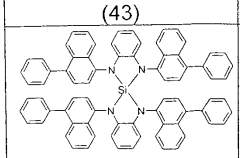
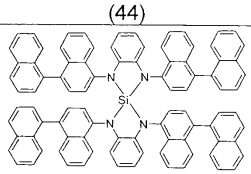
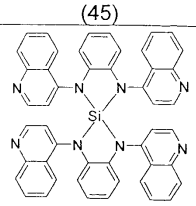
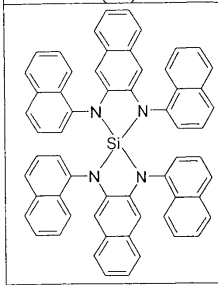
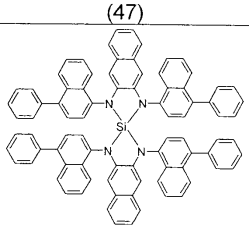
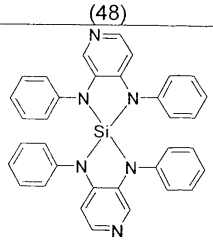
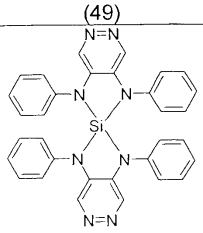
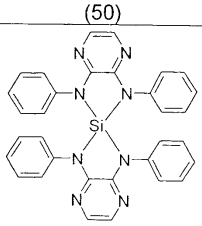
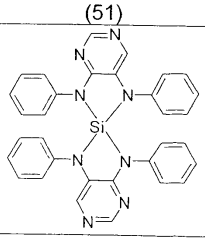
[0133]

		
(22)	(23)	(24)
		
(25)	(26)	(27)
		
(28)	(29)	(30)

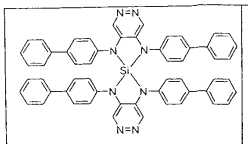
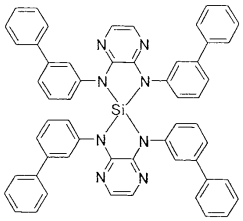
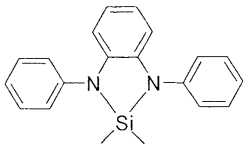
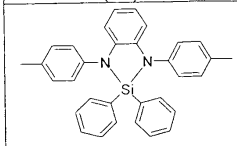
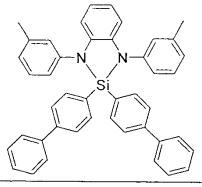
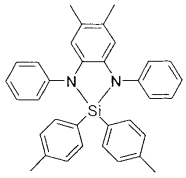
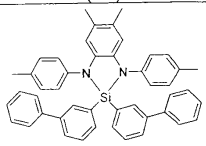
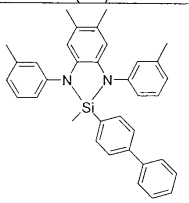
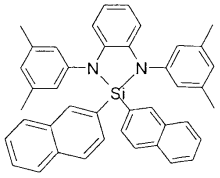
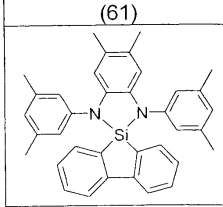
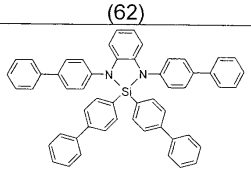
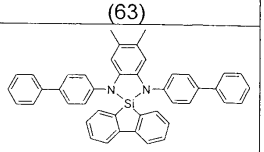
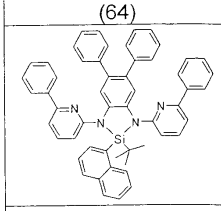
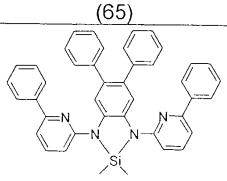
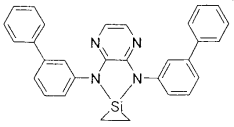
[0134]

		
(31)	(32)	(33)
		
(34)	(35)	(36)
		
(37)	(38)	(39)
		
(40)	(41)	(42)

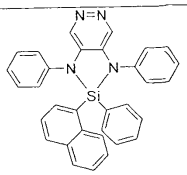
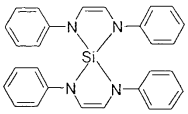
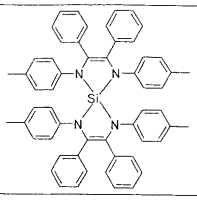
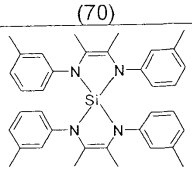
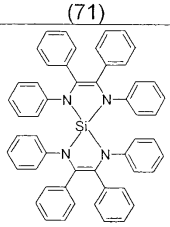
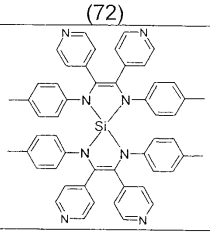
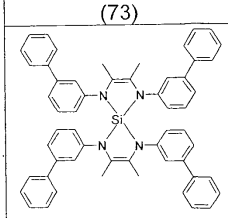
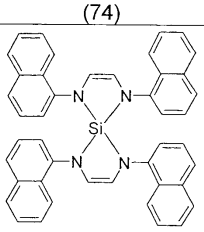
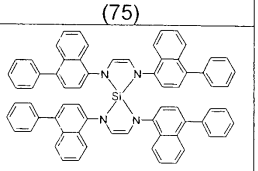
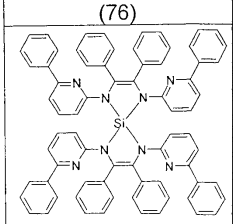
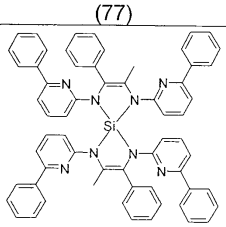
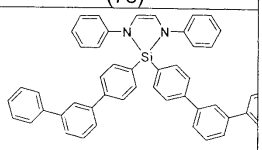
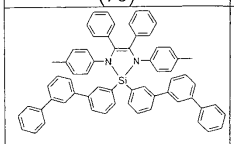
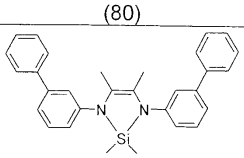
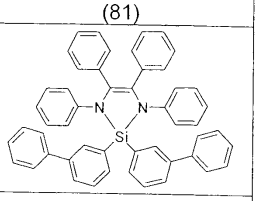
[0135]

		
(43)	(44)	(45)
		
(46)	(47)	(48)
		
(49)	(50)	(51)
		
(52)	(53)	(54)

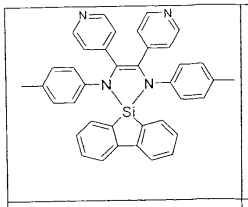
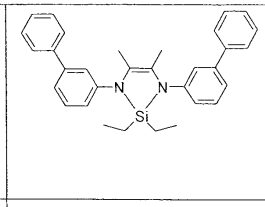
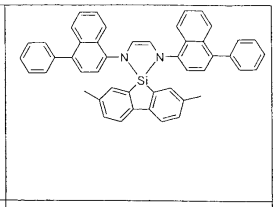
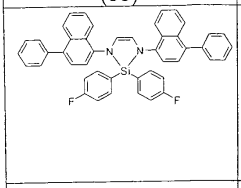
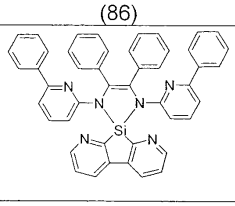
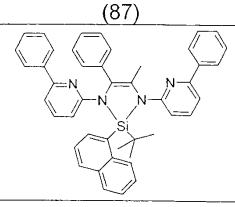
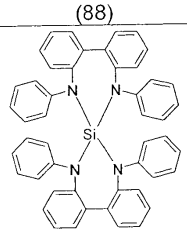
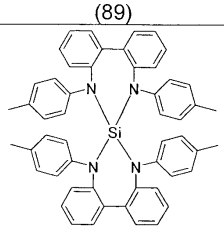
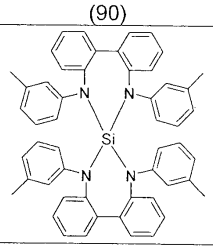
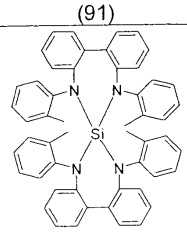
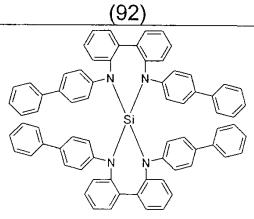
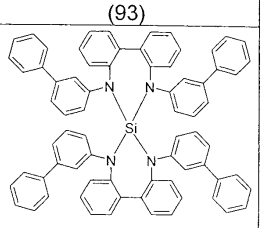
[0136]

		
(55)	(56)	(57)
		
(58)	(59)	(60)
		
(61)	(62)	(63)
		
(64)	(65)	(66)
		
(67)	(68)	(69)

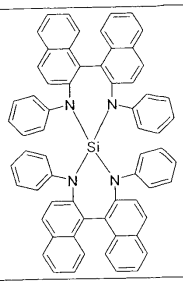
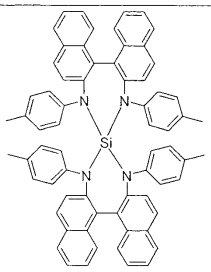
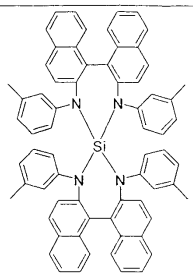
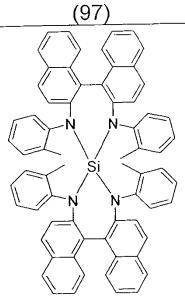
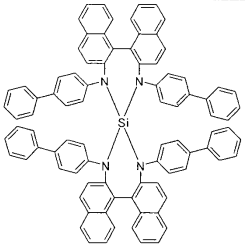
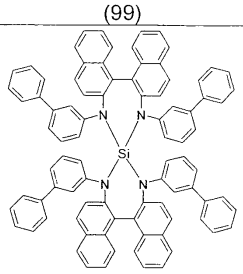
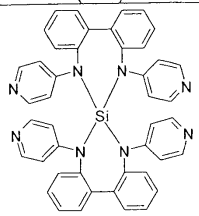
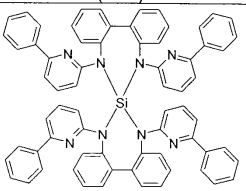
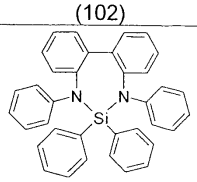
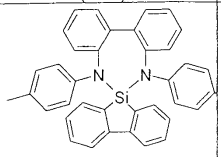
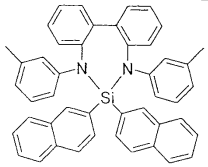
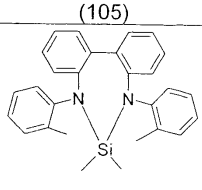
[0137]

		
(70)	(71)	(72)
		
(73)	(74)	(75)
		
(76)	(77)	(78)
		
(79)	(80)	(81)
		
(82)	(83)	(84)

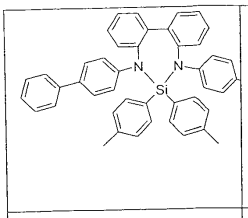
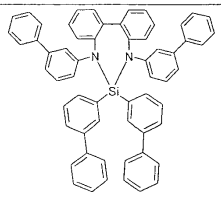
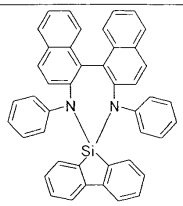
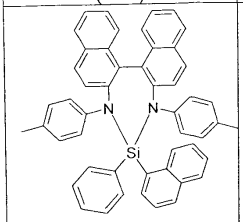
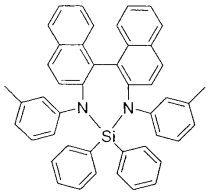
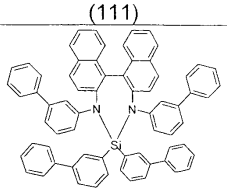
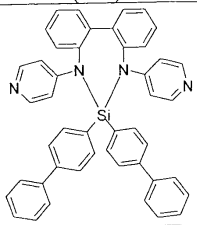
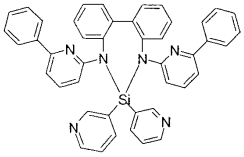
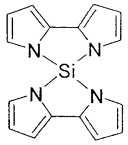
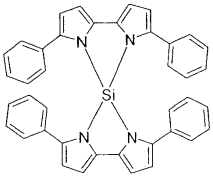
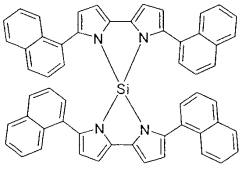
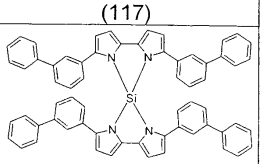
[0138]

		
(85)	(86)	(87)
		
(88)	(89)	(90)
		
(91)	(92)	(93)
		
(94)	(95)	(96)

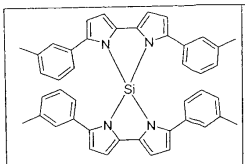
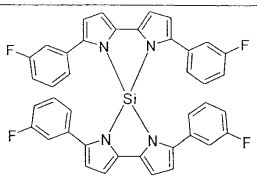
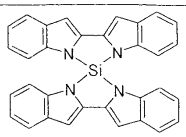
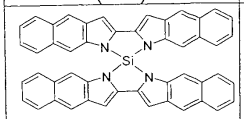
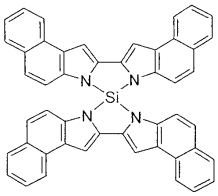
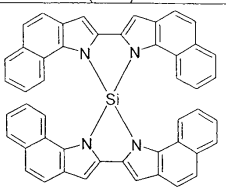
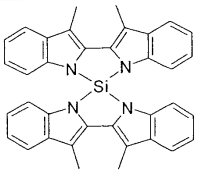
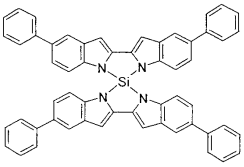
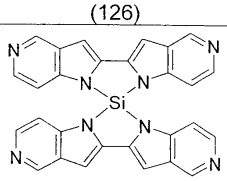
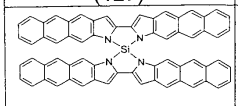
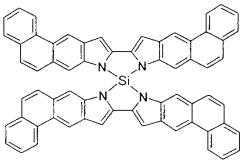
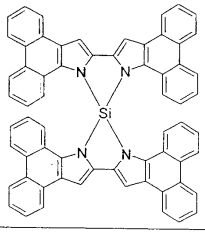
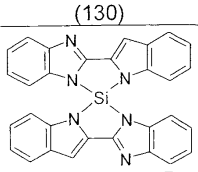
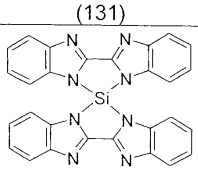
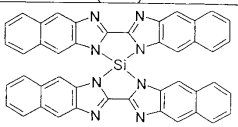
[0139]

		
(97)	(98)	(99)
		
(100)	(101)	(102)
		
(103)	(104)	(105)
		
(106)	(107)	(108)

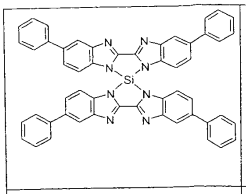
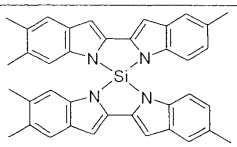
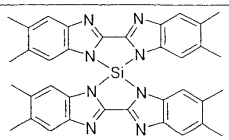
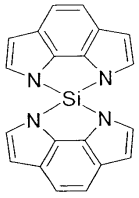
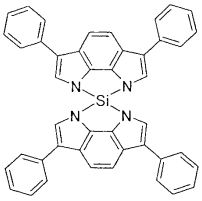
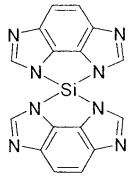
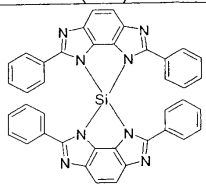
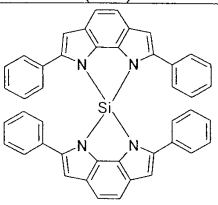
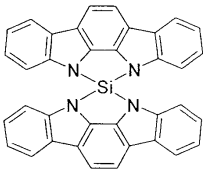
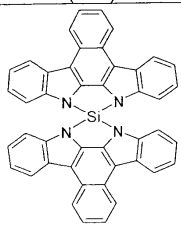
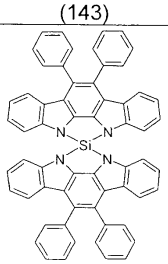
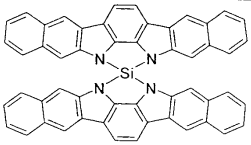
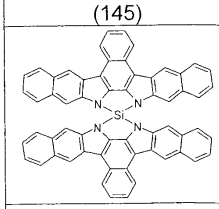
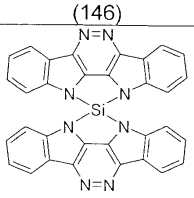
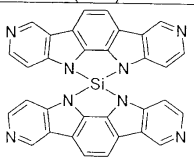
[0140]

		
(109)	(110)	(111)
		
(112)	(113)	(114)
		
(115)	(116)	(117)
		
(118)	(119)	(120)

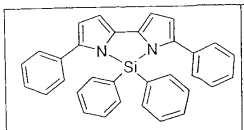
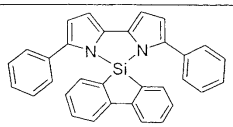
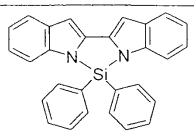
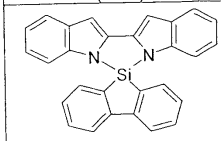
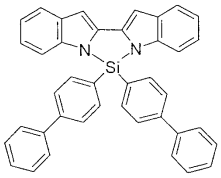
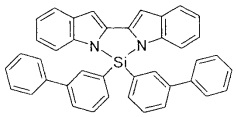
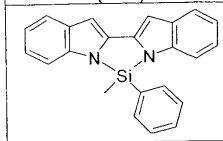
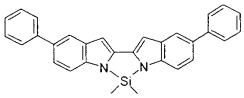
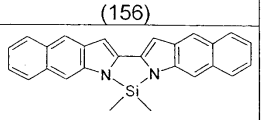
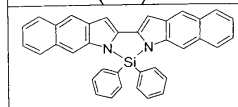
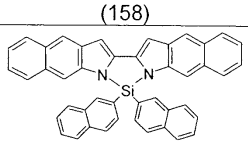
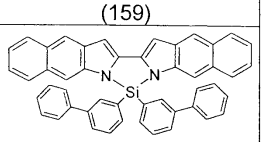
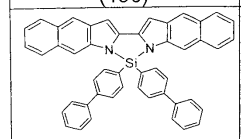
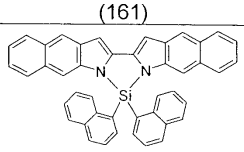
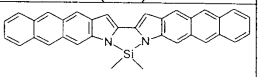
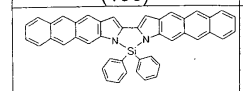
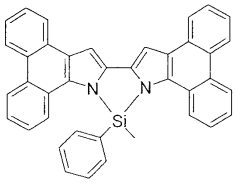
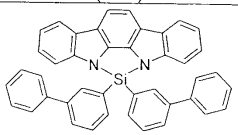
[0141]

		
(121)	(122)	(123)
		
(124)	(125)	(126)
		
(127)	(128)	(129)
		
(130)	(131)	(132)
		
(133)	(134)	(135)

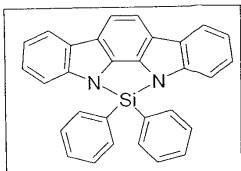
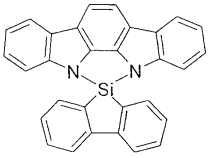
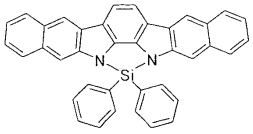
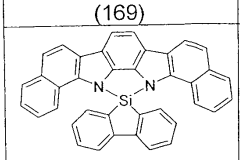
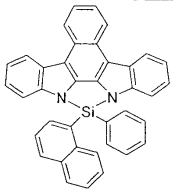
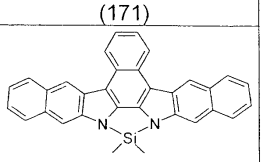
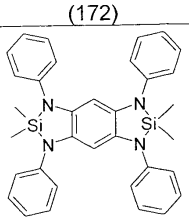
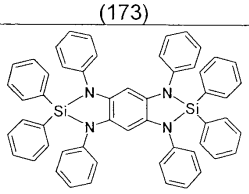
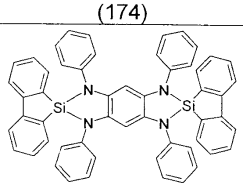
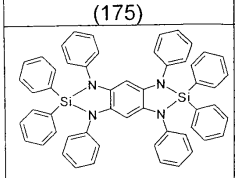
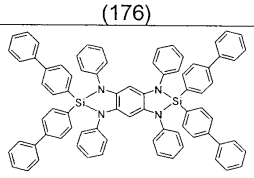
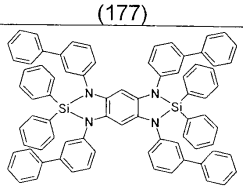
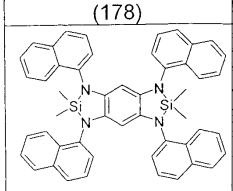
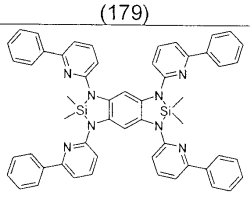
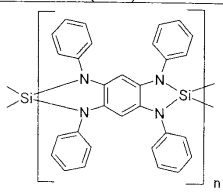
[0142]

		
(136)	(137)	(138)
		
(139)	(140)	(141)
		
(142)	(143)	(144)
		
(145)	(146)	(147)
		
(148)	(149)	150)

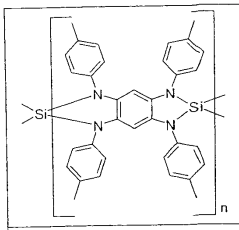
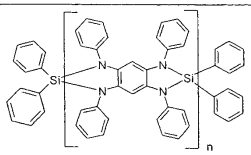
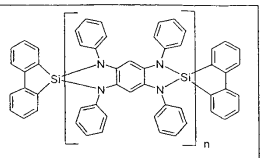
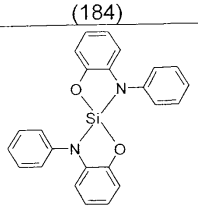
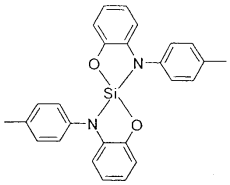
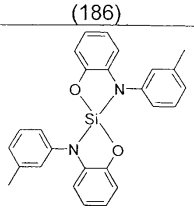
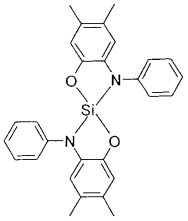
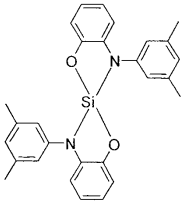
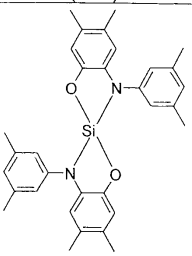
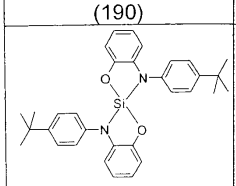
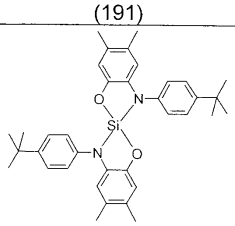
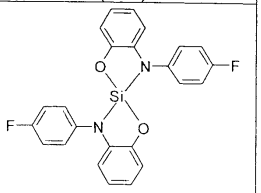
[0143]

		
(151)	(152)	(153)
		
(154)	(155)	(156)
		
(157)	(158)	(159)
		
(160)	(161)	(162)
		
(163)	(164)	(165)
		
(166)	(167)	(168)

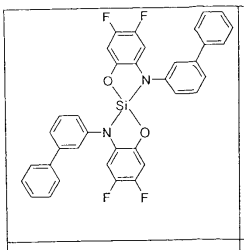
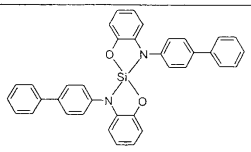
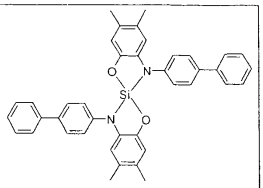
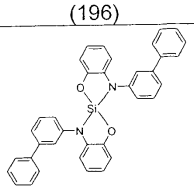
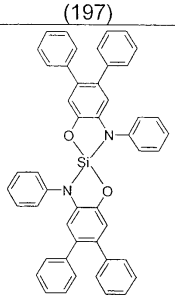
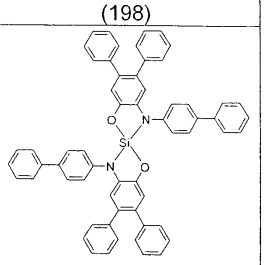
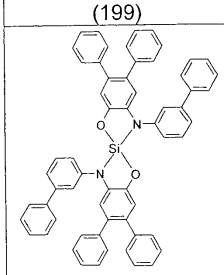
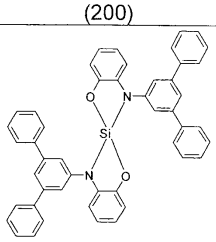
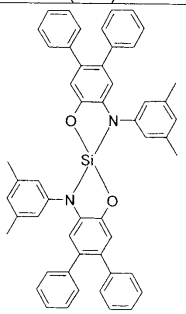
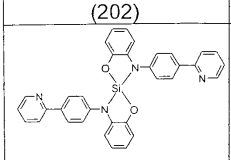
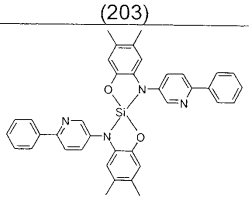
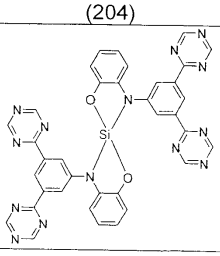
[0144]

		
(169)	(170)	(171)
		
(172)	(173)	(174)
		
(175)	(176)	(177)
		
(178)	(179)	(180)
		
(181)	(182)	(183)

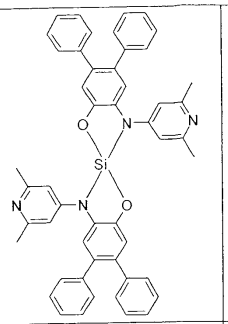
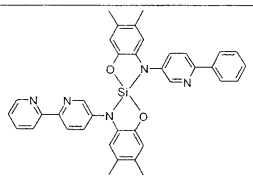
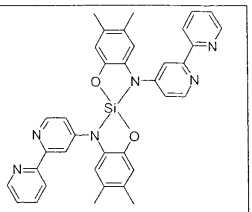
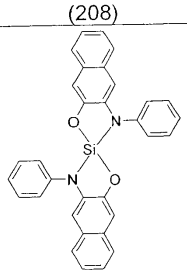
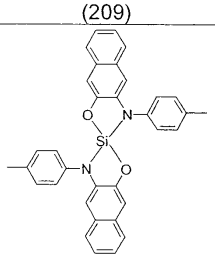
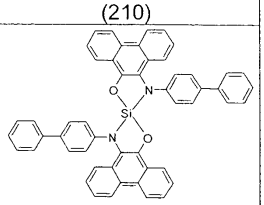
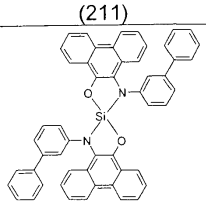
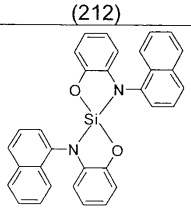
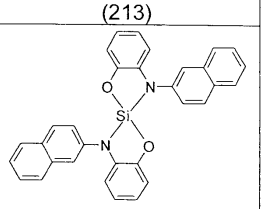
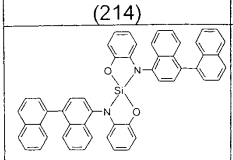
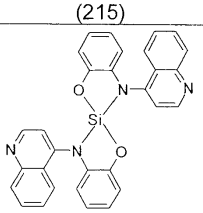
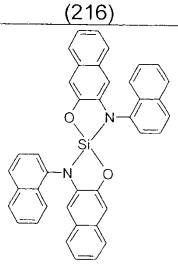
[0145]

		
(184)	(185)	(186)
		
(187)	(188)	(189)
		
(190)	(191)	(192)
		
(193)	(194)	(195)

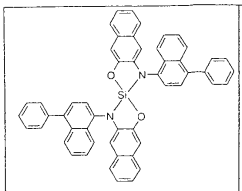
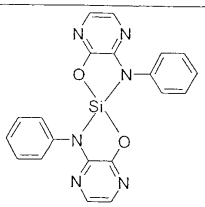
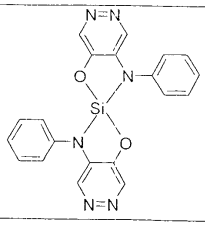
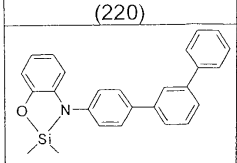
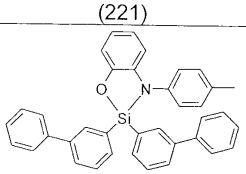
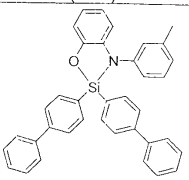
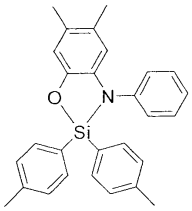
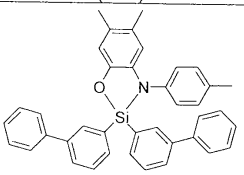
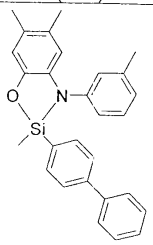
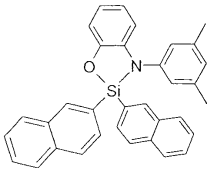
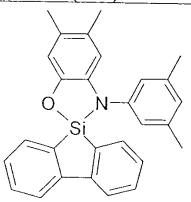
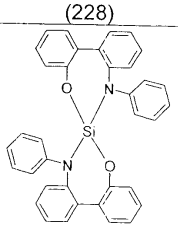
[0146]

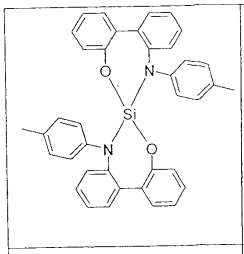
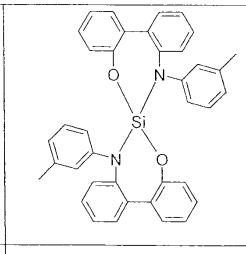
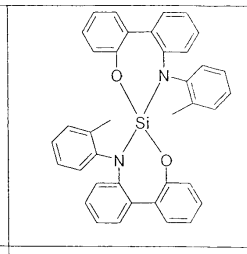
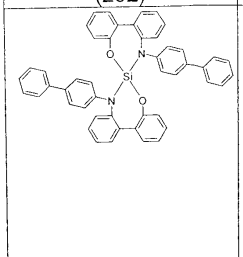
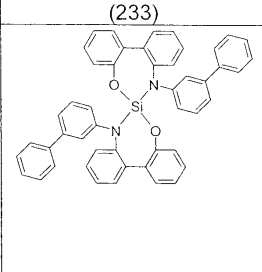
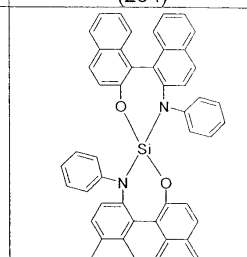
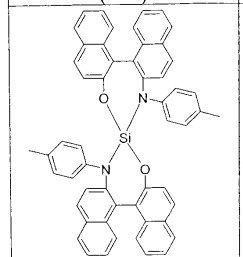
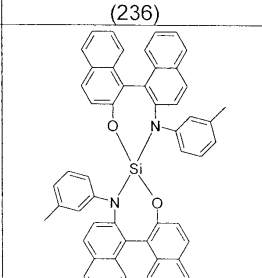
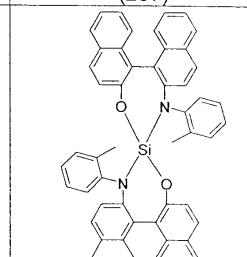
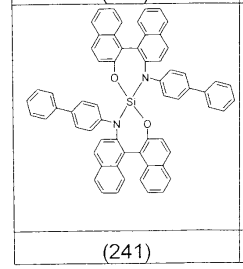
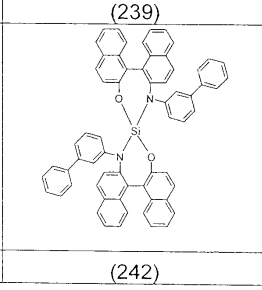
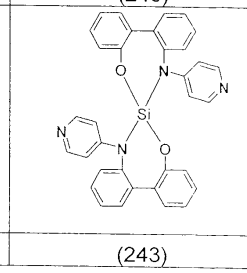
		
(196)	(197)	(198)
		
(199)	(200)	(201)
		
(202)	(203)	(204)
		
(205)	(206)	(207)

[0147]

		
(208)	(209)	(210)
		
(211)	(212)	(213)
		
(214)	(215)	(216)
		
(217)	(218)	(219)

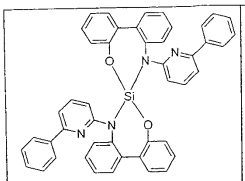
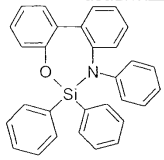
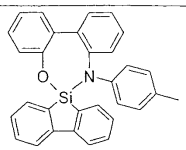
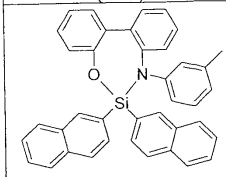
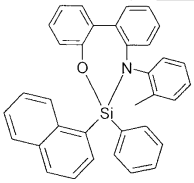
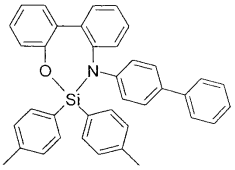
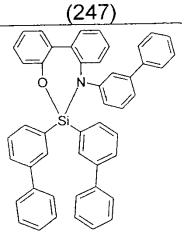
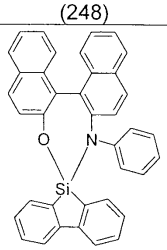
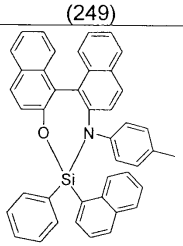
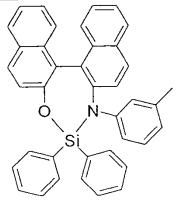
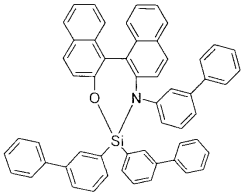
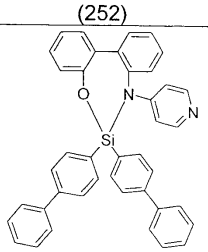
[0148]

		
(220)	(221)	(222)
		
(223)	(224)	(225)
		
(226)	(227)	(228)
		
(229)	(230)	(231)

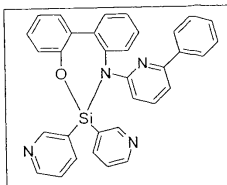
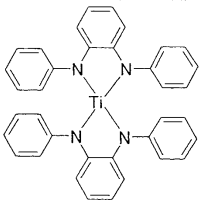
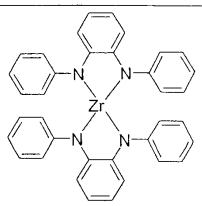
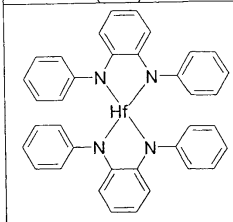
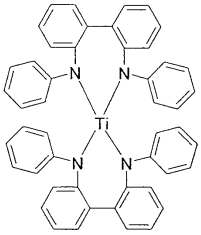
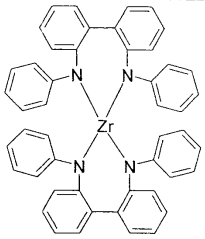
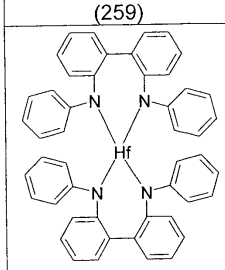
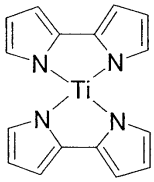
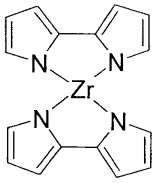
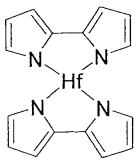
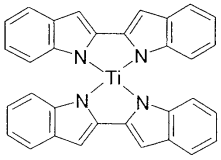
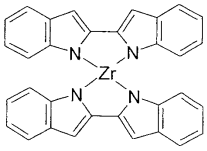
		
(232)	(233)	(234)
		
(235)	(236)	(237)
		
(238)	(239)	(240)
		
(241)	(242)	(243)

[0149]

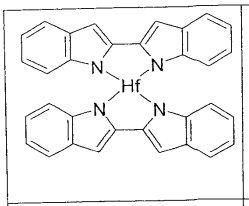
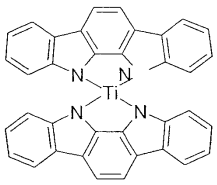
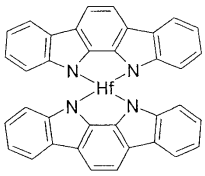
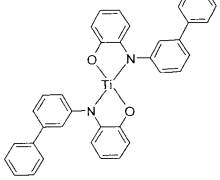
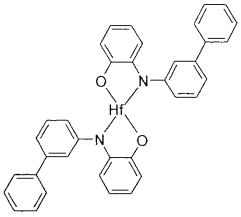
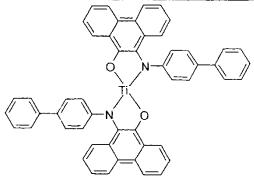
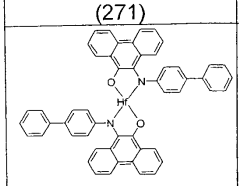
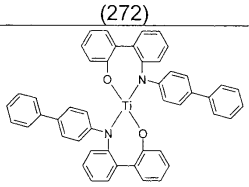
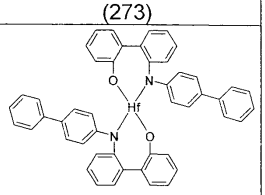
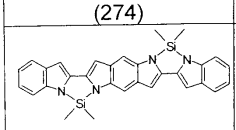
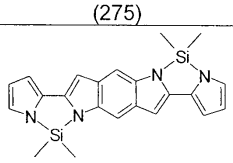
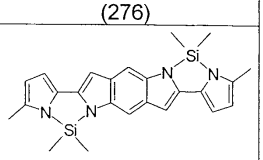
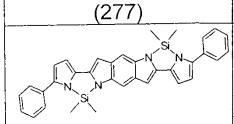
[0150]

		
(244)	(245)	(246)
		
(247)	(248)	(249)
		
(250)	(251)	(252)
		
(253)	(254)	(255)

[0151]

		
(256)	(257)	(258)
		
(259)	(260)	(261)
		
(262)	(263)	(264)
		
(265)	(266)	(267)

[0152]

		
(268)	(269)	(270)
		
(271)	(272)	(273)
		
(274)	(275)	(276)
		
(277)	(278)	(279)
		
(280)		

발명의 효과

[0153] 본 발명에 따른 화합물 및 그와 함께 제조된 유기 전계발광 소자는 하기의 선행기술보다 놀라운 이점에 의해 구별된다:

[0154] 1. 승화 과정에서 부분 또는 완전한 열분해 (pyrolytic decomposition) 를 겪는 선행기술에 따른 수많은 화합물과 달리, 본 발명에 따른 화합물 및 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 높은 열 안정성을 갖는다.

[0155] 2. 유기 전계발광 소자에 사용되는 본 발명에 따른 화합물 및 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 높은 효율 및 낮은 사용 전압에서의 가파른 전류-전압 곡선을 유도한다.

[0156] 3. 유기 전계발광 소자의 전자-차단 또는 여기자-차단층에 사용되는 본 발명에 따른 화합물 및 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 특히 인광 OLED 의 매우 높은 효율을 유도한다.

[0157] 4. 형광 또는 인광 이미터를 위한 매트릭스 물질로서 사용되는 본 발명에 따른 화합물 및 화학식 (9*) 내지 (17*) 의 화합물은 높은 효율 및 긴 수명을 유도한다. 이는 특히 상기 화합물이 추가의 호스트 물질 및 인광 이미터와 조합하여 사용되는 경우 적용된다.

[0158] 상기 언급된 이점은 그 밖의 전자 특성의 손상을 수반하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0159] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 더욱 상세히 설명되지만, 이에 의해 제한되기를 원하지 않는다. 발명적 단계없이도, 당업자라면 명세서로부터 본 발명에 따른 추가적 착물을 제조하고, 유기 전계 소자에서 이들을 이용

하거나 또는 본 발명에 따른 방법을 시용함으로써 개시된 범위에 걸쳐 본 발명을 수행할 것이다.

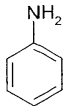
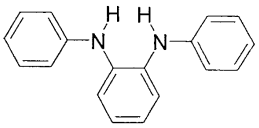
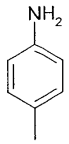
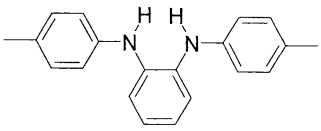
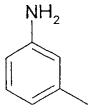
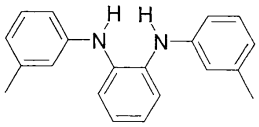
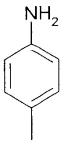
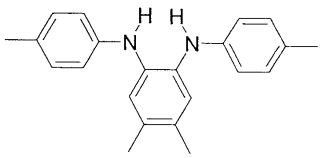
[0160] **실시예:**

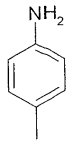
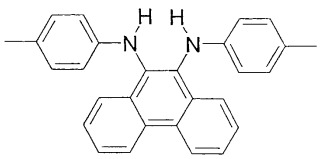
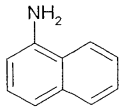
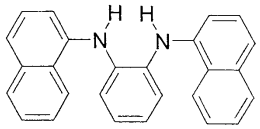
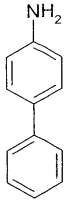
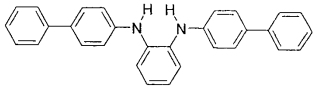
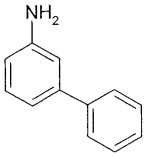
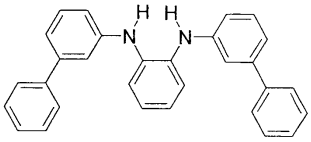
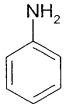
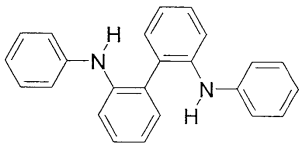
[0161] 하기 합성은 달리 지시되지 않는 한 보호 가스 분위기하에 건조 용매 중에서 수행된다. 용매 및 시약은 ALDRICH 사 또는 ABCR 사로부터 구입할 수 있다.

[0162] **실시예 1-9: 디아민의 합성**

[0163] 하기 나타낸 디아민은 [T. Wenderski et al., Tetrahedron Letters, *45(37)*, **2004**, 6851] 과 유사하게 상응하는 아릴아민과의 반응에 의해 상응하는 디브로모방향족 화합물로부터 제조될 수 있다.

[0164]

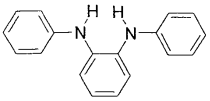
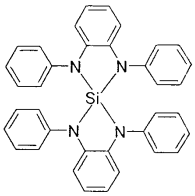
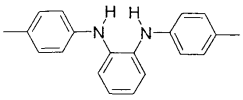
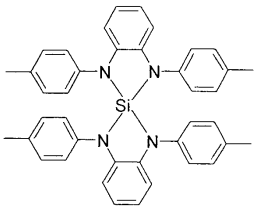
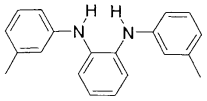
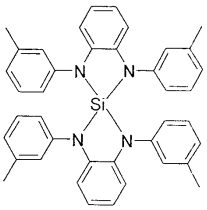
실시예	아닐린	o-페닐렌디아민	수율
1			85.0%
2			88.5%
3			72.3%
4			61.4%

5			77.5%
6			41.2%
7			76.9%
8			67.1%
9			53.3%

[0165]

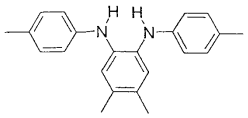
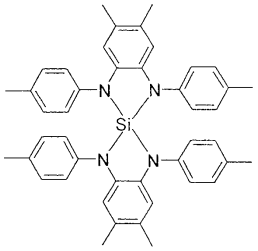
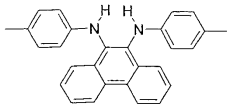
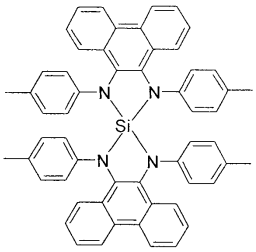
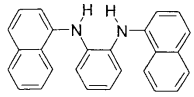
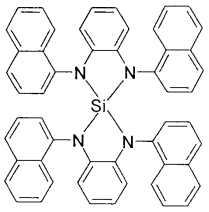
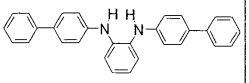
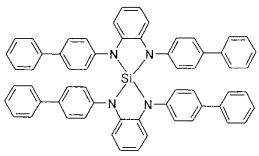
[0166] **실시예 10-18: 본 발명에 따른 화합물의 합성**

[0167] *n*-헥산 중의 2.5 몰인 240 ml (600 mmol) 의 *n*-부틸리튬을 실온에서 교반하에 2000 ml 의 디에틸 에테르 중의 300 mmol 의 실시예 1 내지 9 에 따른 상응하는 디아민의 용액에 첨가한다. 첨가가 완료되고, 발열 반응이 진정되면, 교반을 1 시간 동안 지속한 후, 25.5 g (150 mmol) 의 사염화규소와 100 ml 의 디에틸 에테르의 혼합물을 적가한다. 첨가가 완료되고, 발열 반응이 진정되면, 교반을 1 시간 동안 지속한 후, 디에틸 에테르를 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 약 300 ml 의 톨루엔으로 취하고, 염기성 활성 등급 1 의 알루미늄 옥사이드에서 크로마토그래피한다. 이후 상기 방식으로 수득한 미정제 생성물을 톨루엔/에탄올 (1:2, 약 6 ml/g) 로부터 4 회 재결정화한 후, 고진공하에서 ($p = 10^{-5}$ mbar) 2 회 승화시킨다.

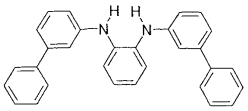
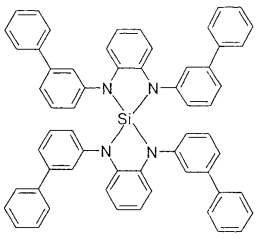
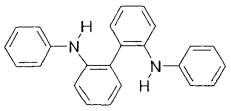
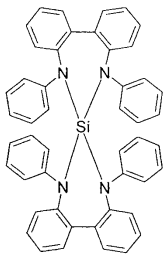
실시예	디아민	본 발명에 따른 화합물	수율
10			44.0%
11			33.8%
12			27.1%

[0168]

[0169]

13			36.8%
14			53.3%
15			61.0%
16			55.4%

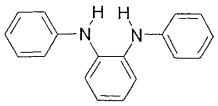
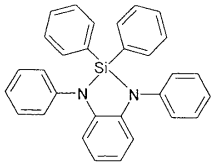
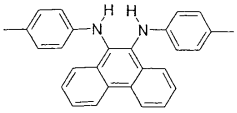
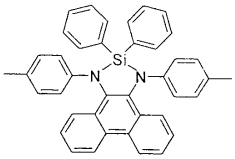
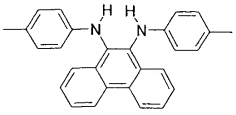
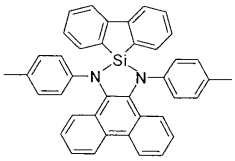
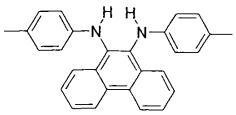
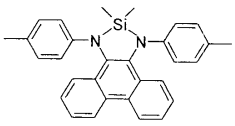
[0170]

17			32.0%
18			17.9%

[0171] **실시예 19-22: 본 발명에 따른 화합물의 합성**

[0172] *n*-헥산 중의 2.5 몰인 240 ml (600 mmol) 의 *n*-부틸리튬을 실온에서 교반하에 2000 ml 의 디에틸 에테르 중의 300 mmol 의 실시예 1 또는 5 에 따른 상응하는 디아민의 용액에 첨가한다. 첨가가 완료되고, 발열 반응이 진정되면, 교반을 1 시간 동안 지속한 후, 150 mmol 의 상응하는 디클로로디아릴실란 또는 -디알킬실란과 100

ml 의 디에틸 에테르의 혼합물을 적가한다. 첨가가 완료되고, 발열 반응이 진정되면, 교반을 1 시간 동안 지속한 후, 디에틸 에테르를 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 약 300 ml 의 톨루엔으로 취하고, 염기성 활성 등급 1 의 알루미늄 옥사이드에서 크로마토그래피한다. 이후 상기 방식으로 수득한 미정제 생성물을 톨루엔/에탄올 (1:2, 약 6 ml/g) 로부터 4 회 재결정화한 후, 고진공하에서 ($p = 10^{-5}$ mbar) 2 회 승화시킨다.

실시예	디아민	본 발명에 따른 화합물	수율
19			71.7%
20			58.5%
21			72.0%
22			66.1%

[0173]

[0174] **OLED 의 제조**

[0175] 본 발명에 따른 OLED 및 선행기술에 따른 OLED 는 WO 04/058911 에 따른 일반법에 의해 제조되며, 이는 본원에 기재된 상황 (층 두께 변화, 사용된 물질) 에 맞게 조절된다.

[0176] 다양한 OLED 에 대한 결과는 하기 실시예 23 내지 46 에 나타나 있다 (표 1 및 2 참조). 150 nm 의 두께를 갖는 구조화된 ITO (indium tin oxide: 인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된 소형 유리 플레이트는 가공성 개선을 위해 20 nm 의 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜; 물로부터 스핀-코팅됨; H. C. Starck, Goslar, Germany 로부터 구입) 로 코팅된다. 상기 코팅된 유리 플레이트는 OLED 가 도포되는 기판을 형성한다. 원칙적으로, OLED 는 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공-주입층 (HIL, HIL1 로 20 nm) / 정공-수송층 (HTL, HTM1 로 20 nm) / 전자-차단층 (EBL, 20 nm) / 발광층 (EML, 40 nm) / 전자-수송층 (ETL, ETL1 로 20 nm) / 전자-주입층 (EIL, LiF 로 1 nm) 및 최종적으로 캐소드. 캐소드는 두께가 100 nm 인 알루미늄 층에 의해 형성된다. OLED 의 정밀한 구조, 특히 EBL, EML 및 HBL 의 구조는 녹색-발광 OLED 에 대해서는 표 1 에 제공되고, 청색-발광 OLED 에 대해서는 표 2 에 제공된다. OLED 의 제조에 사용되는 물질은 표 3 에 나타낸다.

[0177] 모든 물질은 진공 챔버에서 열적으로 증착된다. 여기서 발광층은 통상적으로 하나 이상의 매트릭스 물질 (호스트 물질) 및 발광 도펀트 (이미터) 로 이루어져 있으며, 이는 공-증발에 의해 매트릭스 물질(들)과 특정 부피비로 혼합된다. 참고로 여기서 M1:M2:TEG1 (55%:35%:10%) 은 물질 M1 이 부피비가 55% 로 층에 존재하고, M2 가 부피비가 35% 로 및 TEG1 이 부피비가 10% 로 층에 존재함을 의미한다.

[0178] 비최적화된 OLED 는 표준법에 의해 특징화된다. 상기 목적을 위하여, 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (cd/A 로 측정), 전력 효율 (lm/W 로 측정) 및 전류-전압-휘도 특성선 (IUL 특성선) 으로부터 계산된, 휘도의 함수로서의 외부 양자 효율 (EQE, 백분율로 측정됨) 및 수명이 측정된다. 수명은 휘도가 특정 초기 휘도 I_0 로부터 특정 비율로 떨어지는 시간으로 정의된다. 용어 LD50 은 제공된 수명이 휘도가 $0.5 \cdot I_0$ (50% 까지) 즉, 예를 들어 8000 cd/m^2 에서 4000 cd/m^2 로 떨어지는 시간을 의미한다. 표에 나타낸 효율 및 전압은 1000

cd/m^2 의 작동 휘도에서의 상응값을 지칭한다.

[0179] 상기 언급된 실시예로부터 분명히 자명한 바와 같이, 본 발명에 따른 물질은 전자-차단 물질 또는 여기자-차단 물질로서 사용하기에 특히 적합하다. 이러한 기능으로, 이들은 인광 OLED 의 효율의 상당한 증가 및 청색-인광 이미터의 경우 낮은 작동 전압을 유도한다.

표 1

[0180]

실시예	EBL	EML	효율 [cd/A]	전압 [V]	CIE 색계 x/y	LD50 [h]
23	- (비교예)	M1:TEG1 (15%)	32.8	4.3	0.33/0.61	32 000
24	실시예10	M1:TEG1 (15%)	53.2	4.6	0.33/0.61	26 000
25	실시예11	M1:TEG1 (15%)	43.8	4.4	0.33/0.61	29 000
26	실시예 13	M1:TEG1 (15%)	49.0	4.5	0.33/0.61	27 000
27	-	M1: Ex.10 (10%): TEG1(10%)	38.6	4.7	0.32/0.62	28 000
28	실시예10	M1: Ex.10 (10%): TEG1(10%)	54.6	5.9	0.32/0.62	15 000
29	실시예10	M1: Ex. 10(30%): TEG2(10%)	48.0	4.4	0.36/0.60	50 000
30	실시예10	M1: TEG1 (3%): TEG3(10%)	60.5	5.6	0.34/0.62	12 000
31	실시예10	M2: Ex. 10(10%): TEG1(5%)	59.8	6.8	0.28/0.63	10 000
32	실시예10	M1: Ex.11 (20%): TEG1(10%)	55.3	5.6	0.30/0.63	28 000
33	실시예13	M1: Ex.1 (20%): TEG1(10%)				

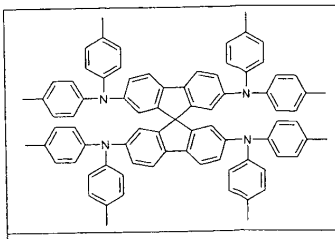
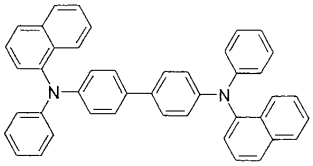
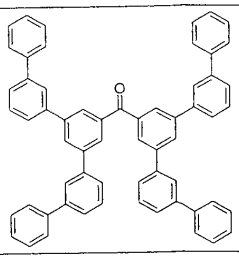
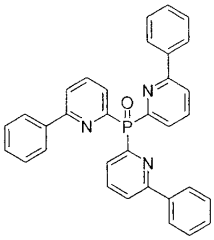
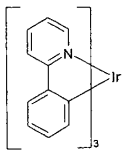
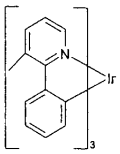
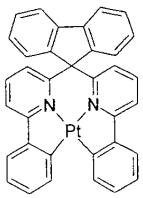
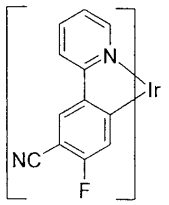
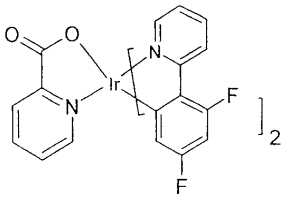
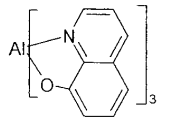
표 2

[0181]

실시예	EBL	EML	효율 [cd/A]	전압 [V]	CIE 색계 x/y
34	- (비교예)	M1:TEB1 (15%)	2.1	7.8	0.16/0.26
35	실시예10	M1:TEB1 (10%)	16.5	8.2	0.16/0.27
36	실시예11	M1:TEB1 (15%)	15.9	8.8	0.16/0.26
37	실시예12	M1:TEB1 (15%)	16.9	6.8	0.16/0.27
38	실시예13	M1:TEB1 (15%)	15.9	6.9	0.16/0.26
39	실시예14	M1:TEB1 (15%)	16.3	7.0	0.16/0.26
40	실시예10	M1:Ex.10 (10%): TEB1 (5%)	21.6	8.0	0.16/0.28
41	실시예10	M1:Ex.10 (10%): TEB2 (5%)	31.5	5.3	0.15/0.34
42	실시예10	M2:Ex.10 (10%): TEB1 (5%)	32.1	8.0	0.14/0.26
43	실시예10	M2:Ex.10 (10%): TEB2 (5%)	39.3	6.0	0.14/0.32
44	실시예11	M1:Ex.11 (10%): TEB1 (10%)	17.6	8.5	0.15/0.29
45	실시예11	M2:Ex.11 (10%): TEB1 (10%)	29.9	9.2	0.15/0.26
46	실시예13	M1:Ex. 13(10%): TEB1:(10%)	6.2	8.4	0.15/0.25

표 3

사용된 물질의 구조식

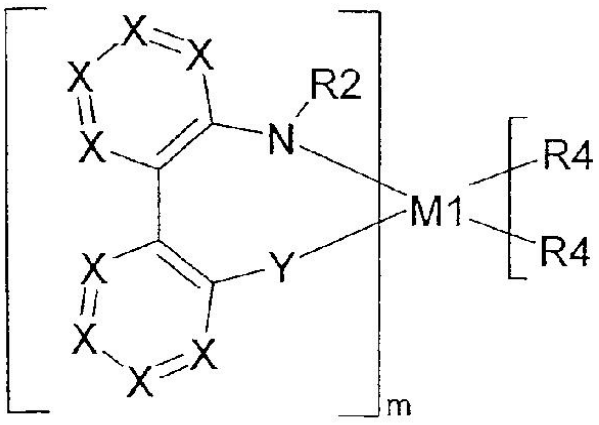
	
HIL1	HTM1 (NPB)
	
M1	M2
	
TEG1	TEG2
	
TEG3	TEB1
	
TEB2	ETM1 (Alq)

[0182]

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	KR101702139B1	公开(公告)日	2017-02-03
申请号	KR1020107027726	申请日	2009-10-14
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP 슈퇴쎌필립 HEIL HOLGER 하일홀거 JOOSTEN DOMINIK 요슈텐도미니크 PFLUMM CHRISTOF 플룸크리슈토프 GERHARD ANJA 게르하르트안야		
发明人	슈퇴쎌필립 하일홀거 요슈텐도미니크 플룸크리슈토프 게르하르트안야		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0094 H01L51/0077 C07F7/003 C07F7/12 C07F7/2284 C09B57/007 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L51/5096 Y10S428/917 C07F7/025 C07F7/10 C07F7/30 C09B57/00 C09B57/008 C09B57/10 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044 C09K2211/183 C09K2211/188 Y02E10/549		
优先权	102008056688 2008-11-11 DE		
其他公开文献	KR1020110091438A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有式（1）的残基的化合物和包含上述类型的化合物的有机电致发光器件及其在有机电致发光器件中的用途。



화학식 (16)