



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0133485
 (43) 공개일자 2010년12월21일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 13/58* (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7025456
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월17일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년11월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/001938
 (87) 국제공개번호 WO 2009/127307
 국제공개일자 2009년10월22일
 (30) 우선권주장
 10 2008 018 670.8 2008년04월14일 독일(DE)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
뷔징 아르네
 독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스위켄백 26
하일 홀거
 독일 60389 프랑크푸르트 할가르텐슈트라쎄 61
슈퇴셀 필립
 독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 조핀슈트라쎄 30
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 신규한 유기 전계발광 소자용 재료

(57) 요약

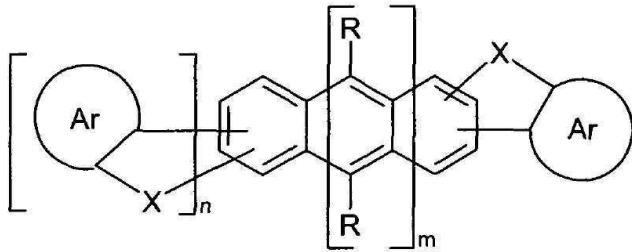
본 발명은 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물 및 유기 전계발광 소자, 특히 청색-방사 소자에 관한 것이고, 상기 화합물은 방사층에서 호스트 물질 또는 도펀트 및/또는 정공 수송 물질 및/또는 전자 수송 물질로서 사용된다.

특허청구의 범위

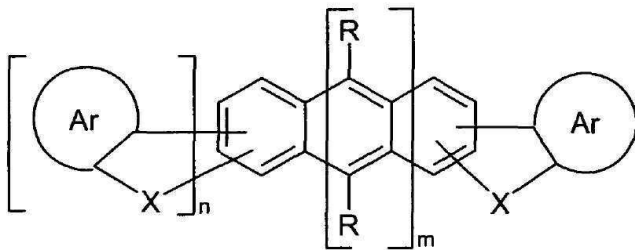
청구항 1

하기 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물:

[화학식 (1)]



[화학식 (2)]



[식 중,

안트라센 단위에서의 하나 이상의 비치환된 탄소 원자는 질소로 또한 대체될 수 있고; 또한, 사용된 기호 및 지수에 하기가 적용됨:

X 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^1)$, $P(R^1)$ 및 $P(=O)R^1$ 로부터 선택되는 2 가 가교이고;

Ar 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, 6 내지 40 개의 C 원자를 갖는 아릴기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 헤테로아릴기이고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고;

R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^3)_2$, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^3=CR^3Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S 또는 $CONR^3$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (각 경우에서 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템의 조합이고; 상기의 둘 이상의 인접 치환기 R^1 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, R^1 이고, 단, 하나 이상의 치환기 R 은 H 가 아니고;

Ar^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고; 동일한 질소 또는 인 원자에 결합되는 상기 두 개의 라디칼 Ar 은 또한 $B(R^3)$, $C(R^3)_2$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $C=C(R^3)_2$, O, S, S=O, SO_2 , $N(R^3)$, $P(R^3)$ 및 $P(=O)R^3$ 로부터 선택되는 가교 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수 있고;

R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^3)_2$, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^3=CR^3Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S 또는 $CONR^3$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음), 또는 이들 시스템의 조합이고; 상기의 둘 이상의 인접 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

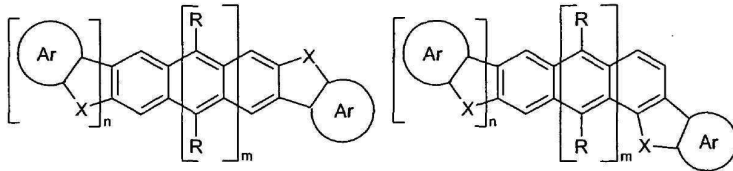
R^3 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 또한 H 원자는 F 로 대체될 수 있고; 상기의 둘 이상의 인접 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

m 은 1, 2 또는 3 이고;

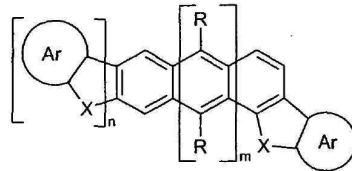
n 은 0 또는 1 임].

청구항 2

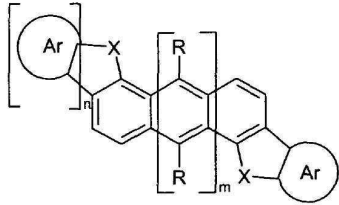
제 1 항에 있어서, 하기 화학식 (3) 내지 (15) 의 화합물:



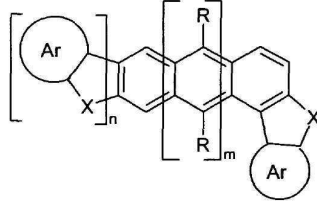
화학식 (3)



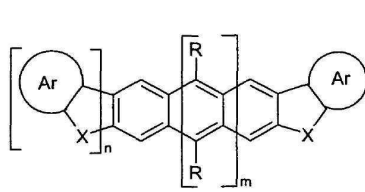
화학식 (4)



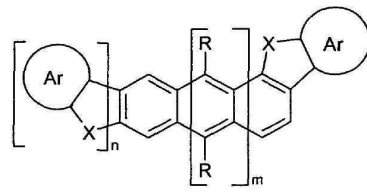
화학식 (5)



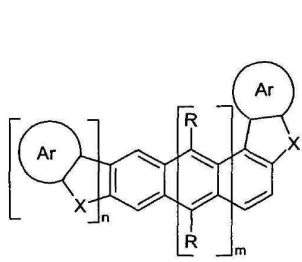
화학식 (6)



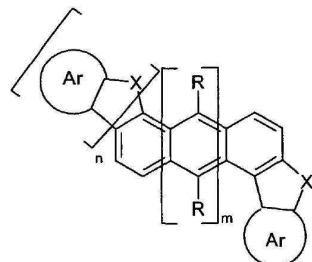
화학식 (7)



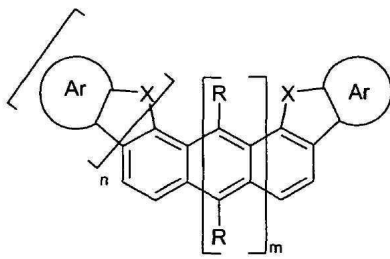
화학식 (8)



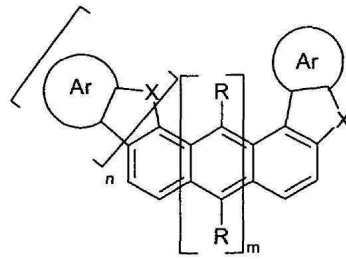
화학식 (9)



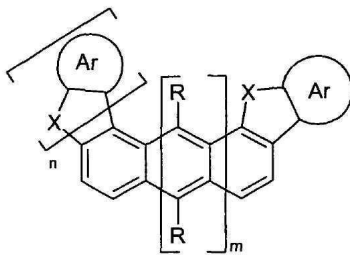
화학식 (10)



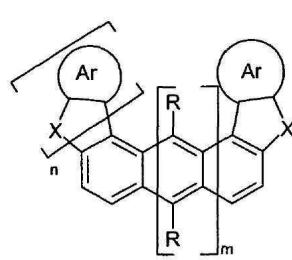
화학식 (11)



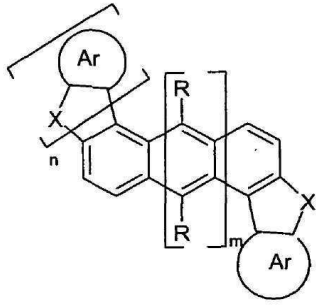
화학식 (12)



화학식 (13)



화학식 (14)



화학식 (15)

[식 중,

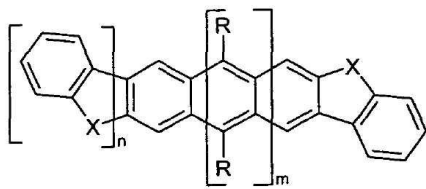
안트라센 단위에서의 하나 이상의 비치환된 탄소 원자는 또한 질소로 대체될 수 있고, 기호 및 지수는 제 1 항에 나타난 의미를 가짐].

청구항 3

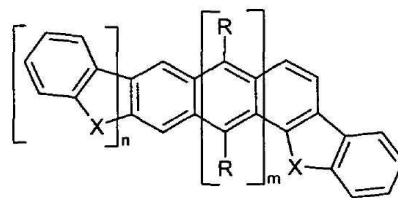
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 기호 Ar 이 각 경우에 동일하거나 상이하게, 6 내지 16 개의 C 원자를 갖는 아릴기, 또는 2 내지 16 개의 C 원자를 갖는 헤테로아릴기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음), 특히 각 경우에 동일하거나 상이하게, 벤젠, 나프탈렌, 티오펜, 피롤, 푸란, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 벤조티오펜, 인돌 또는 벤조푸란을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

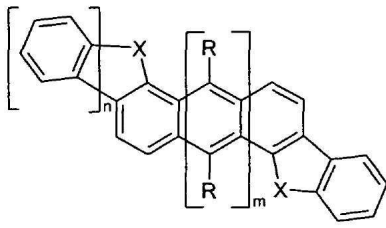
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 (3a) ~ (15a), (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 화합물:



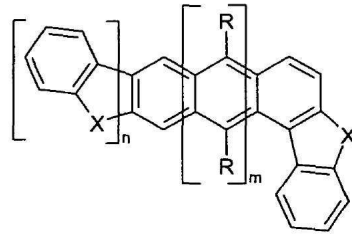
화학식 (3a)



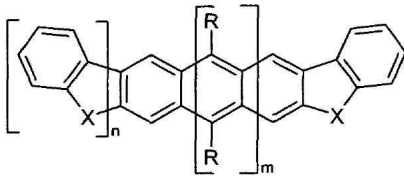
화학식 (4a)



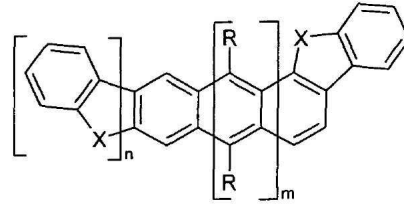
화학식 (5a)



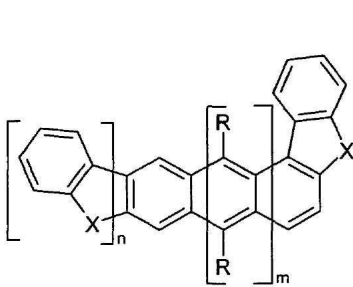
화학식 (6a)



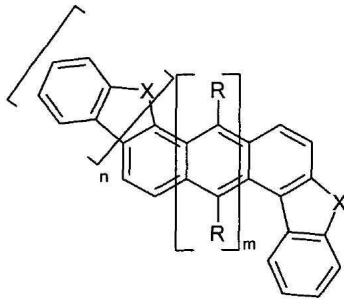
화학식 (7a)



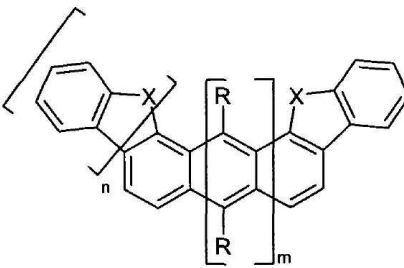
화학식 (8a)



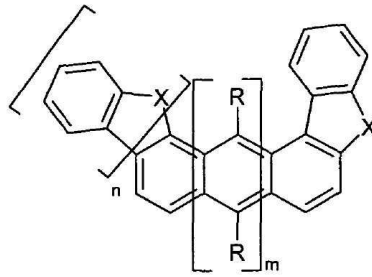
화학식 (9a)



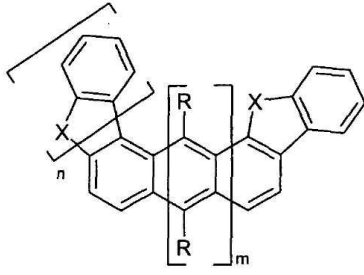
화학식 (10a)



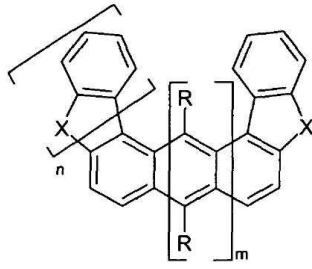
화학식 (11a)



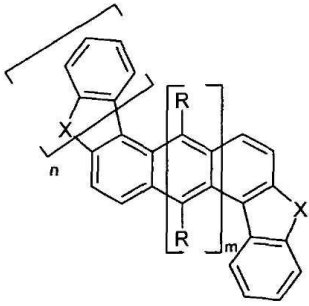
화학식 (12a)



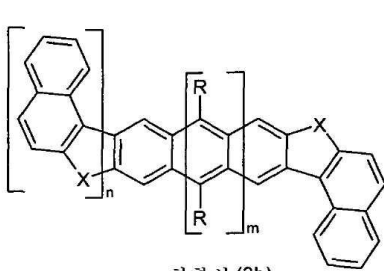
화학식 (13a)



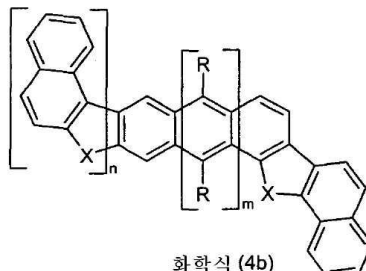
화학식 (14a)



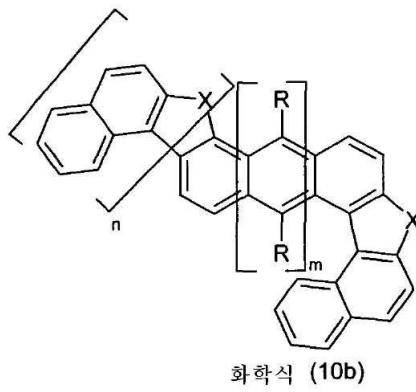
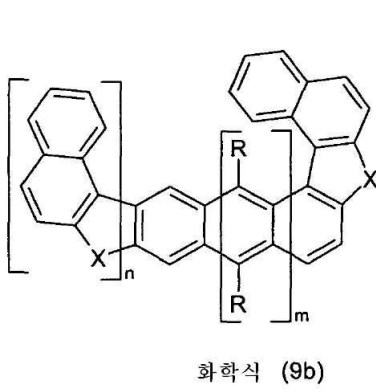
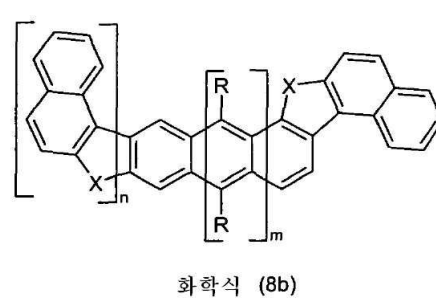
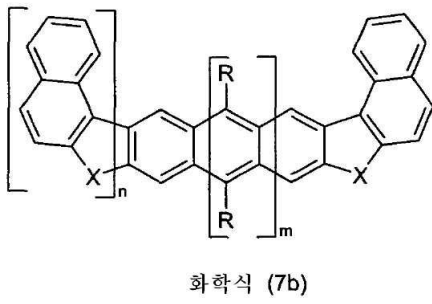
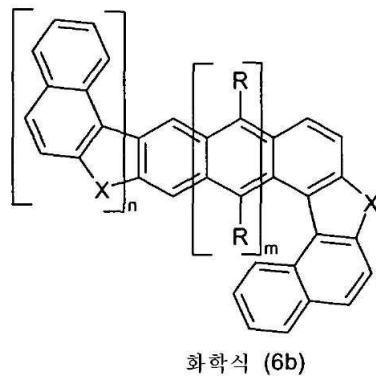
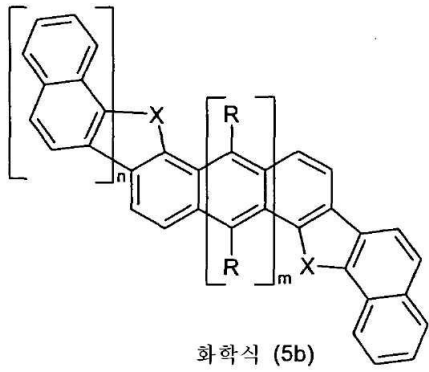
화학식 (15a)

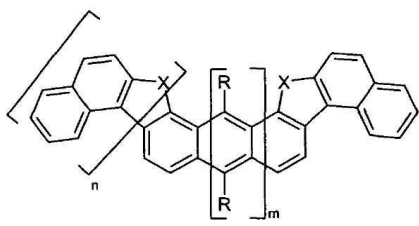


화학식 (3b)

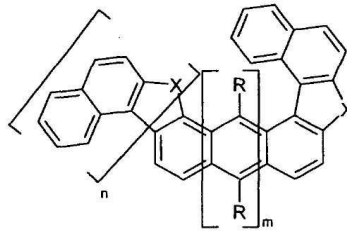


화학식 (4b)

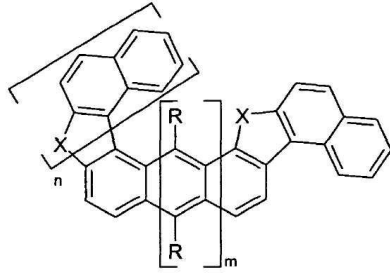




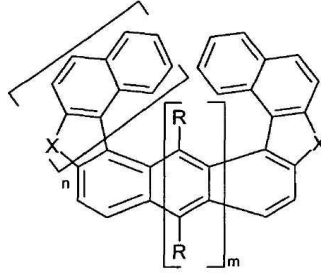
화학식 (11b)



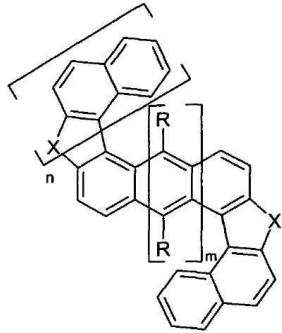
화학식 (12b)



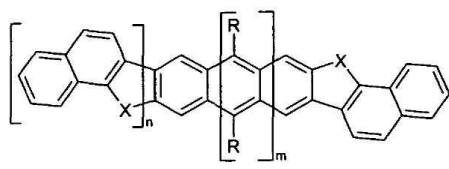
화학식 (13b)



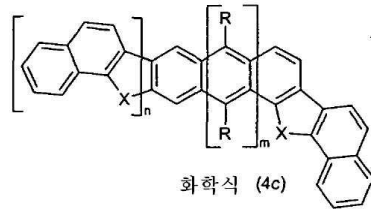
화학식 (14b)



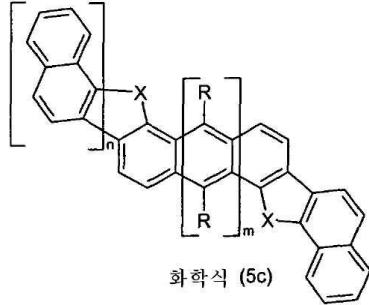
화학식 (15b)



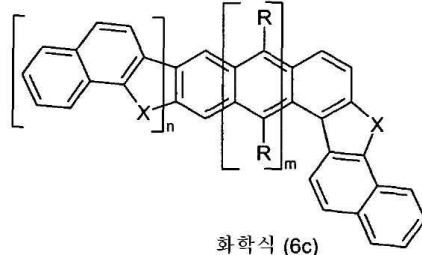
화학식 (3c)



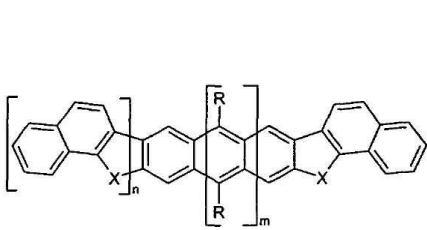
화학식 (4c)



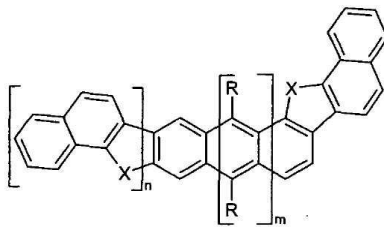
화학식 (5c)



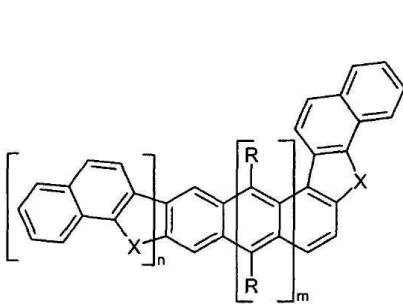
화학식 (6c)



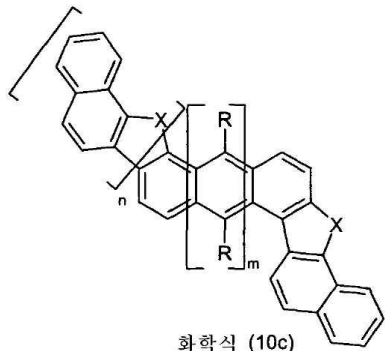
화학식 (7c)



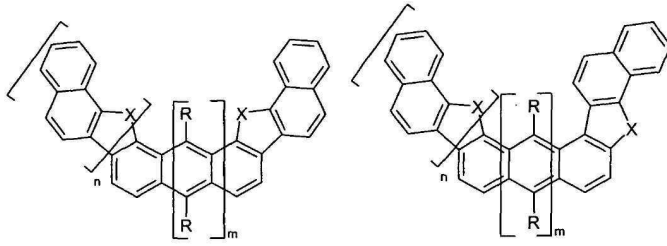
화학식 (8c)



화학식 (9c)

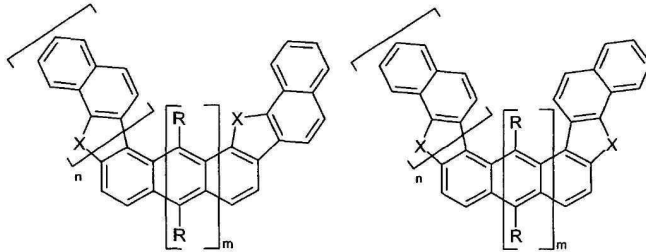


화학식 (10c)



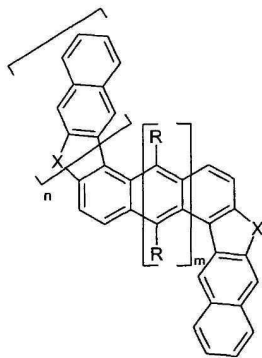
화학식 (11c)

화학식 (12c)



화학식 (13c)

화학식 (14c)



화학식 (15c)

[식 중, 기호 및 지수는 제 1 항에 나타낸 의미를 가짐].

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 X 가 각 경우에 동일하거나 상이하게, $C(R^1)_2$, $C=O$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^1)$, $P(R^1)$ 및 $P(=O)R^1$, 바람직하게는 $C(R^1)_2$, O , S 또는 $N(R^1)$, 특히 바람직하게는 $C(R^1)_2$ 를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

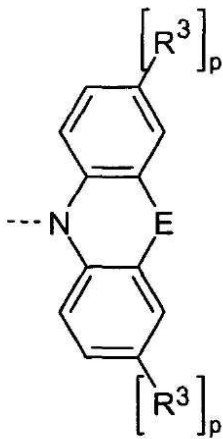
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 모든 R 기가 H 가 아니고, 바람직하게는 각 경우에 동일하거나 상이하게, Cl , Br , I , $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^3=CR^3Ar^1$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각은, 하나 이상의 라디칼 R^3 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $C=O$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S 또는 $CONR^3$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (각 경우에 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템의 조합을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

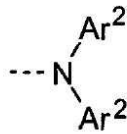
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar 기가 비치환된, 즉 기호 R^2 가 H 를 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 R 또는 R^1 이 $N(Ar^1)_2$ 기를 나타내는 경우에, 하기 화학식 (16) 또는 화학식 (17) 의 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



화학식 (16)



화학식 (17)

[식 중,

R^3 는 제 1 항에서 나타낸 의미를 가지며, 또한:

E 는 단일 결합, O, S, $N(R^3)$ 또는 $C(R^3)_2$ 를 나타내고;

Ar^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 15 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 트리아릴아민기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 또는 Br 로 치환될 수 있음), 바람직하게는 6 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 18 내지 30 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 18 내지 22 개의 방향족 고리 원자를 갖는 트리아릴아민기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 또는 Br 로 치환될 수 있음) 이고;

p 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, 0 또는 1 임].

청구항 9

하기의 반응 단계를 포함하는, 디할로안트라퀴논으로부터의 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:

- a) 아릴금속 화합물의 첨가 반응 단계,
- b) 안트라센으로의 환원 단계,
- c) 임의로는 할로젠 기의 보론산 유도체로의 전환 이후, 관능화된 방향족 화합물과의 커플링 단계, 및
- d) 바람직하게는 산성 조건 하에서의 폐환 단계.

청구항 10

하나 이상의 라디칼 R, R^1 또는 R^2 가 이량체, 삼량체, 사량체 또는 오량체에서의 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합

물 사이의 결합, 또는 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물에서 중합체, 올리고머 또는 덴드리머로의 결합을 나타내는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 11

전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-퀵치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 또는 유기 광 수용체에서의, 제 1 항 내지 제 8 항 또는 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 또는 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-퀵치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 및 유기 광 수용체로부터 선택되는 전자 소자.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 애노드, 캐소드 및 방사층과는 별개로, 각 경우에서 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 전자-차단층, 전하-발생층 및/또는 추가적인 방사층으로부터 선택되는 추가적인 층을 또한 포함하며, 상기 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 형광 도펀트용 호스트 물질, 형광 도펀트, 정공-수송 물질, 정공-주입 물질 또는 전자-수송 물질로서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 반도체 및 유기 전자 소자에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 상이한 유형의 다수의 전자 용도 위한 유기 반도체가 개발되고 있다. 이러한 유기 반도체가 관능성 물질로서 사용되는 유기 전계발광 소자 (OLED) 의 구조가, 예를 들어 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 그러나, 이 소자가 고품질 및 긴-수명의 디스플레이용으로 사용될 수 있게 할 수 있는 추가적인 개선이 여전히 바람직하다. 따라서, 특히 청색-방사 유기 전계발광 소자의 수명 및 효율성은, 여전히 개선이 필요한 문제를 현재도 여전히 나타낸다. 또한, 화합물이 높은 열안정성 및 높은 유리-전이 온도를 갖고, 분해 없이 승화 가능할 수 있게 하는 것이 필요하다. 특히 상승된 온도에서의 사용을 위해서는, 긴 수명을 달성하기 위한 높은 유리-전이 온도가 본질적이다.

[0003] 형광 OLED 를 위해서, 대체로 축합된 방향족 화합물 (특히, 안트라센 유도체) 이 특히 청색-방사 전계발광 소자를 위한 호스트 물질 (예를 들어, 9,10-비스(2-나프틸)안트라센 (US 5935721)) 로서 선행 기술에 따라 사용된다.

[0004] WO 03/095445 및 CN 1362464 는, OLED 에서의 사용을 위한 9,10-비스(1-나프틸)안트라센 유도체를 개시하고 있다. 추가적인 안트라센 유도체가 WO 01/076323, WO 01/021729, WO 04/013073, WO 04/018588, WO 03/087023 또는 WO 04/018587 에 개시되어 있다. 아릴-치환된 피렌 및 크리센을 기재로 한 호스트 물질은 WO 04/016575 에, 벤즈안트라센을 기재로 한 호스트 물질은 WO 08/145239 에 개시되어 있다. 고품질의 용도를 위해, 이용 가능한 개선된 호스트 물질을 갖도록 하는 것이 바람직하다. 동일한 것을 또한 녹색- 및 적색-

형광 도펀트를 위한 호스트 물질에 적용한다.

[0005] 청색-방사 화합물의 경우에서 언급될 수 있는 선행 기술은 아릴비닐아민의 용도이다 (예를 들어 WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). 그러나, 이러한 화합물은 열적으로 불안정하고 변질 없이 증발될 수 없고, 이는 OLED 제조를 위해서 높은 기술적 복잡성을 요구하므로 기술적 불리함을 나타낸다. 따라서, 고품질의 용도를 위해서는, 특히 소자 및 승화 안정성 및 방사 색채에 대하여 이용 가능한 개선된 방사체를 가질 필요가 있다. 또한, 더 좁은 방사 스펙트럼을 갖는 이용 가능한 방사체를 갖도록 하는 것이 유리할 것이다.

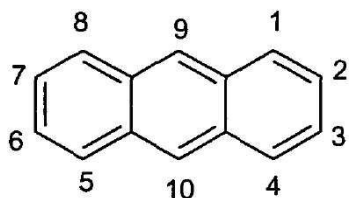
[0006] 따라서, 개선된 물질, 특히 형광 방사체 (특히 녹색- 및 적색-형광 방사체 뿐만 아니라 청색-형광 방사체) 를 위한 호스트 물질, 및 열적으로 안정 (유기 전자 소자에서 양호한 효율성 및 동시에 긴 수명을 야기하고, 소자의 제조 및 작동 동안 재현 가능한 결과를 얻을 수 있음) 하고, 쉽게 합성적으로 수득할 수 있는 형광 물질에 대한 요구가 계속 되어왔다. 정공- 및 전자-수송 물질의 경우에서의 추가적인 개선도 또한 필요하다.

[0007] 놀랍게도, 9- 또는 9,10-위치에서 치환되고, 이의 인테노기가 1,2-위치 또는 2,3-위치 또는 3,4-위치에서 및/또는 5,6-위치 또는 6,7-위치 또는 7,8-위치에서 축합되는 안트라센 유도체가, 유기 전계발광 소자에서의 사용에 매우 고도로 적합하다는 것이 발견되었다. 상응하는 헤테로시클릭기 (예를 들어 인돌로기 또는 벤조티에닐기) 가 인테노기 대신 축합되는 경우, 이를 마찬가지로 적용한다. 이러한 화합물은 선행 기술에 따른 물질과 비교하여 유기 전자 소자의 효율성 및 특히 수명에서의 증가를 가능하게 한다. 일반적으로, 이러한 화합물은 높은 유리-전이 온도를 가지므로 유기 전자 소자에서의 사용을 위해 매우 고도로 적합하다. 따라서, 본 발명은 이러한 물질 및 유기 전자 소자에서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0008] 가장 가까운 선행 기술은 US 2002/132134 로서 간주될 수 있다. 이는 두 개의 아릴-치환된 인테노기가 축합되는, 축합 방향족 화합물을 개시하고 있다. 그러나, 화합물은 아릴 치환기의 회전 자유도에 의해 발생될 수 있는 큰 스토크스 이동 (Stokes shift) 을 갖는다. 따라서, US 2002/132134 에 개시된 화합물은 암청색 방사체용 호스트 물질로서 적합하지 않다. 따라서, 여기에서의 개선이 여전히 필요하다. 더 좁은 방사 스펙트럼을 갖는 시판되는 화합물을 갖게 하는 것이 또한 유리하다.

[0009] 또한, 9,10-디페닐안트라센이 방사체로서 알려져 있다. 비록 이것이 100 % 의 형광 양자 효율을 갖지만 (H. Du et al., Photochemistry and Photobiology 1998, 68, 141-142), 방사가 청색 영역에서 너무 멀다 (이 화합물이 청색 방사체로 사용될 수 없다는 것을 의미함).

[0010] 명확하게 하기 위해, 안트라센의 구조 및 번호 붙임을 하기와 같이 나타내었다:

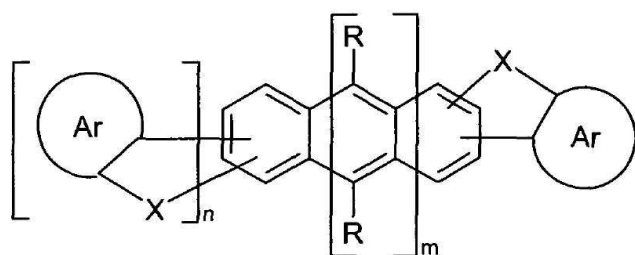


[0011]

발명의 내용

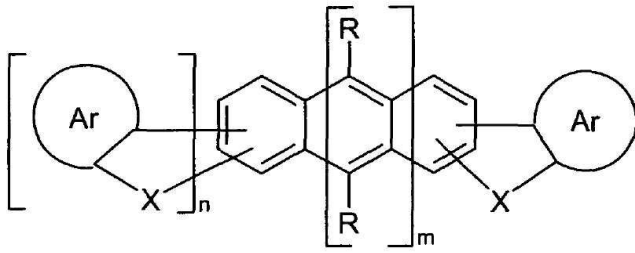
[0012] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물에 관한 것이다:

[0013] [화학식 (1)]



[0014]

[0015] [화학식 (2)]



[0016]

[0017] [식 중,

[0018] 안트라센 단위에서의 하나 이상의 비치환된 탄소 원자는 질소로 또한 대체될 수 있고; 또한, 사용된 기호 및 지수에 하기가 적용됨:

[0019] X 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^1)$, $P(R^1)$ 및 $P(=O)R^1$ 로부터 선택되는 2 가 가교이고;

[0020] Ar 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, 6 내지 40 개의 C 원자를 갖는 아릴기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 헤테로아릴기이고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고;

[0021] R^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^3)_2$, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^3=CR^3Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S 또는 $CONR^3$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (각 경우에서 이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템의 조합이고; 상기의 둘 이상의 인접 치환기 R^1 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

[0022] R 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, R^1 이고, 단, 하나 이상의 치환기 R 은 H 가 아니고;

[0023] Ar^1 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 이는 하나 이상의 라디칼 R^3 로 치환될 수 있고; 동일한 질소 또는 인 원자에 결합되는 상기 두 개의 라디칼 Ar 은 또한 $B(R^3)$, $C(R^3)_2$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $C=C(R^3)_2$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^3)$, $P(R^3)$ 및 $P(=O)R^3$ 로부터 선택되는 가교 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수 있고;

[0024] R^2 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^3)_2$, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^3=CR^3Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S 또는 $CONR^3$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체될 수

있음), 또는 이들 시스템의 조합이고; 상기의 둘 이상의 인접 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

[0025] R^3 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 또한 H 원자는 F 로 대체될 수 있고; 상기의 둘 이상의 인접 치환기 R^2 는 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

[0026] m 은 1, 2 또는 3 이고;

[0027] n 은 0 또는 1 임].

[0028] 화학식 (1) 및 (2) 의 구조에서, Ar 기는 탄소 원자를 통해 안트라센에 결합되고, X 기는 Ar 기의 인접 탄소 원자 및 안트라센의 인접 탄소 원자에 결합된다. 인데노플루오렌에 유사하게, 시스- 및 트랜스-디인덴오안트라센 유도체 및 다른 축합된 기를 갖는 상응하는 유도체가 또한 n=1 에 대해서 가능하고, 이때의 화학식 (1) 의 구조는 트랜스-유도체를 생성하고 화학식 (2) 의 구조는 시스-유도체를 생성한다.

[0029] 화학식 (1) 의 화합물은 바람직하게는 70 °C 초과, 특히 바람직하게는 100 °C 초과, 매우 특히 바람직하게는 130 °C 초과인 유리-전이 온도 T_g 를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 목적을 위하여, 아릴기는 6 내지 40 개의 C 원자를 함유하고; 본 발명의 목적을 위하여, 헤테로아릴기는 2 내지 40 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유한다 (단, C 원자와 헤테로원자의 합이 5 이상임). 헤테로 원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단일 방향족 고리 (즉, 벤젠), 또는 단일 헤테로방향족 고리 (예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등), 또는 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기 (예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등) 중 어느 하나를 의미하도록 선택된다.

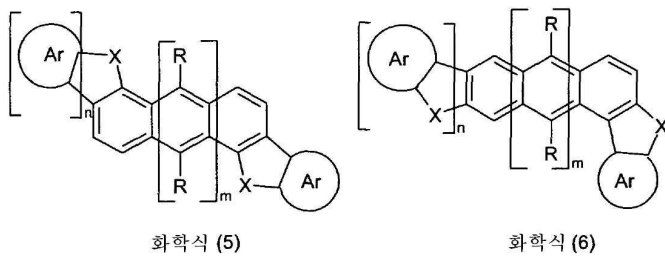
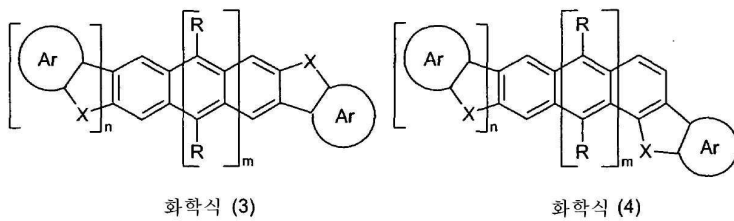
[0031] 본 발명의 목적을 위하여, 방향족 고리 시스템은 6 내지 40 개의 C 원자를 고리 시스템 내에 함유한다. 본 발명의 목적을 위하여, 헤테로방향족 고리 시스템은 2 내지 40 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 고리 시스템 내에 함유한다 (단, C 원자와 헤테로원자의 합이 5 이상임). 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 목적을 위하여, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 아릴 또는 헤테로아릴기만을 반드시 함유하지는 않지만, 대신에 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기는 짧은 비방향족 단위 (바람직하게는 10 % 미만 H 이외의 원자), 예를 들어 sp^3 -혼성된 C, N 또는 O 원자에 의해 또한 차단될 수 있는 시스템을 의미하게 선택되도록 의도된다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티벤, 벤조페논 등과 같은 시스템은, 또한 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리 시스템을 의미하게 선택되도록 의도된다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은, 마찬가지로 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합에 의해 서로 연결되는 시스템, 예를 들어 비페닐, 테르페닐 또는 비피리딘을 의미하도록 선택된다.

[0032] 본 발명의 목적을 위하여, C_1 내지 C_{40} -알킬기 (또한, 개별적 H 원자 또는 CH_2 기가 상기-언급된 기로 치환될 수 있음) 는, 특히 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 또는 2,2,2-트리플루오로에틸을 의미하도록 선택된다. 본 발명의 목적을 위하여, 알케닐기는 바람직하게는 라디칼 에틸, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐 또는 시클로옥테닐을 의미하도록 선택된다. 본 발명의 목적을 위하여, 알킬닐기는 바람직하게는 에틸, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미하도록 선택된다. C_1 - 내지 C_{40} -알콕시기는 특히 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하도록 선택된다.

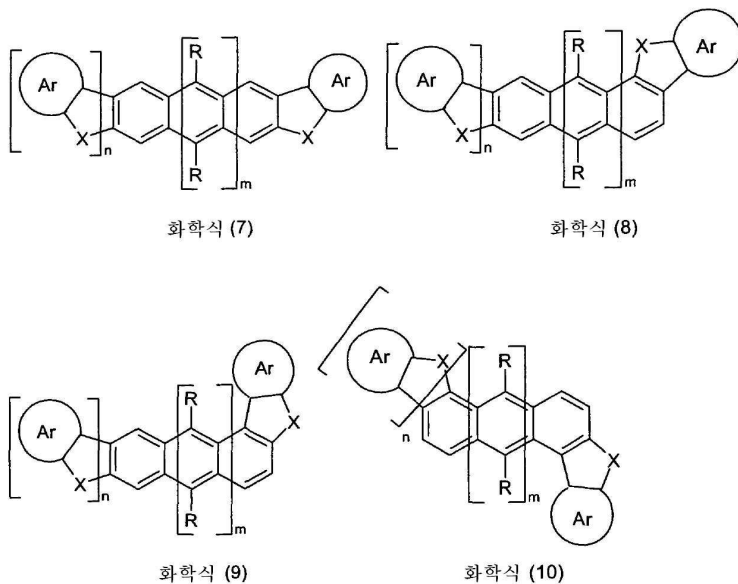
5 ~ 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (각 경우에서 또한 상기-언급된 라디칼 R 로 치환될 수 있고, 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템에 연결될 수 있음) 은, 특히 하기로부터 유도되는 기를 의미하도록 선택된다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 벤즈안트라센, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플르وران렌, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 테르페닐, 테

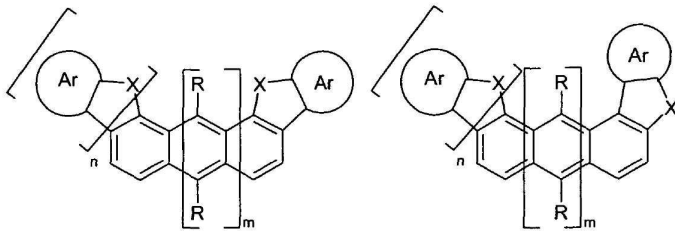
르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인테노플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤지미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라지니미다졸, 퀴녹살리니미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프족사졸, 안트족사졸, 페난트족사졸, 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, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸.

[0033] 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물의 바람직한 구현에는, 하기 화학식 (3) 내지 (15) 의 화합물이다:



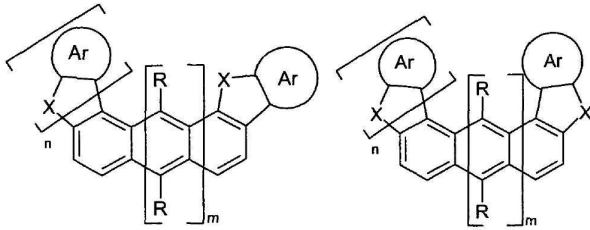
[0034]





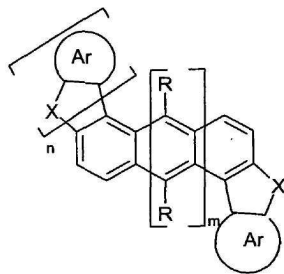
화학식 (11)

화학식 (12)



화학식 (13)

화학식 (14)



화학식 (15)

[0035]

[0036]

[0037] [식 중,

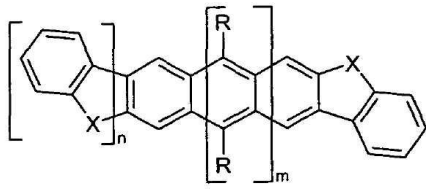
[0038] 안트라센 단위에서의 하나 이상의 비치환된 탄소 원자는 질소로 대체될 수 있고, 기호 및 지수는 상기 나타낸 의미를 가짐].

[0039] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 기호 Ar 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, 6 내지 16 개의 C 원자, 특히 바람직하게는 6 내지 14 개의 C 원자, 특히 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 아릴기, 또는 2 내지 16 개의 C 원자, 특히 바람직하게는 3 내지 13 개의 C 원자, 특히 4 내지 9 개의 C 원자를 갖는 헤테로아릴기를 나타내고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있다. 본 발명의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 기호 Ar 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, 벤젠, 나프탈렌, 티오펜, 피롤, 푸란, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 트리아진, 트리아졸, 이미다졸, 벤지미다졸, 벤조티오펜, 인돌 또는 벤조푸란, 특히 벤젠, 나프탈렌 또는 티오펜을 나타낸다.

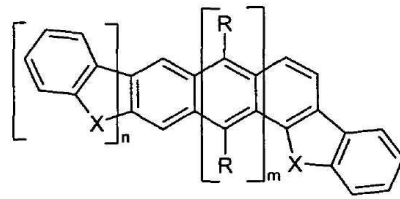
[0040] 본 발명의 바람직한 구현예에서, n = 1 에 대해 두 기 Ar 은 동일하게 선택된다. 이는 화합물의 개선된 합성 접근성 때문이다.

[0041] 화학식 (3) 내지 (15) 의 화합물에서, 화학식 (3), (4) 및 (5) 의 화합물이, 합성적으로 쉽게 얻을 수 있는 2-브로모안트라퀴논 (n = 1) 또는 2,6-디브로모안트라퀴논 (n = 2) 으로부터 출발하여 합성될 수 있으므로 특히 바람직하다.

[0042] 화학식 (3) 내지 (15) 의 화합물의 특히 바람직한 구현예는, 하기 화학식 (3a) 내지 (15a), (3b) 내지 (15b) 및 (3c) 내지 (15c) 이다:

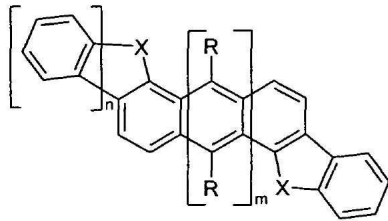


화학식 (3a)

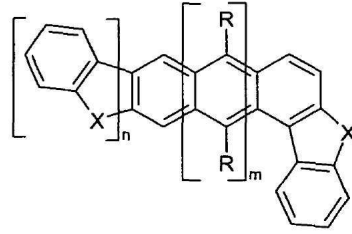


화학식 (4a)

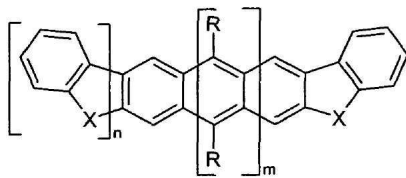
[0043]



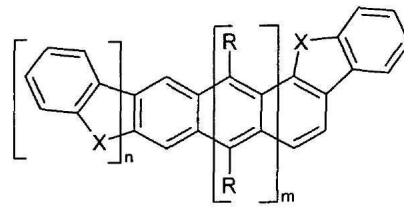
화학식 (5a)



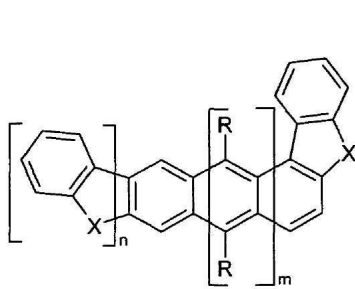
화학식 (6a)



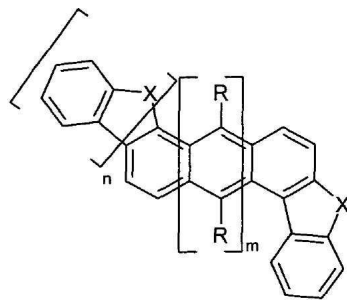
화학식 (7a)



화학식 (8a)

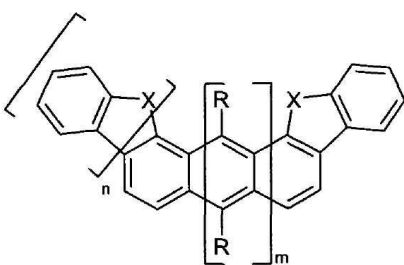


화학식 (9a)

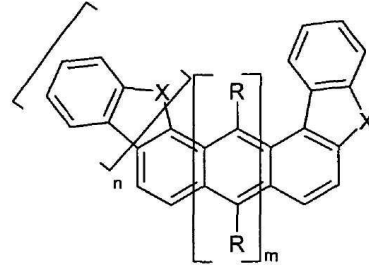


화학식 (10a)

[0044]

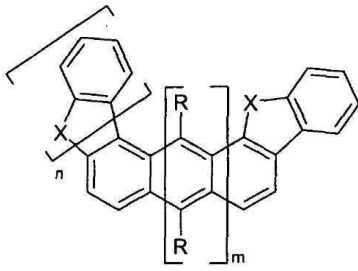


화학식 (11a)

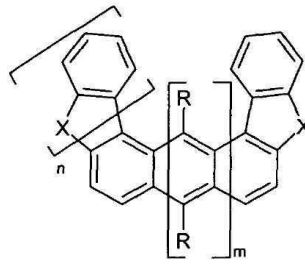


화학식 (12a)

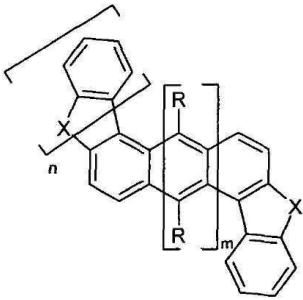
[0045]



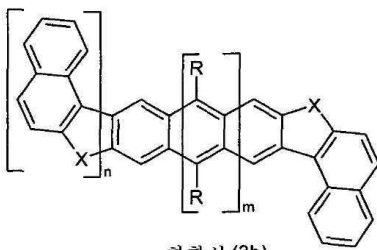
화학식 (13a)



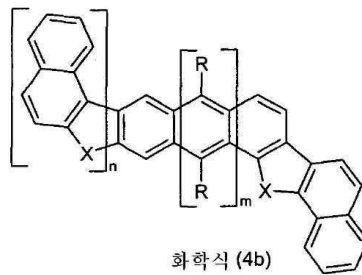
화학식 (14a)



화학식 (15a)

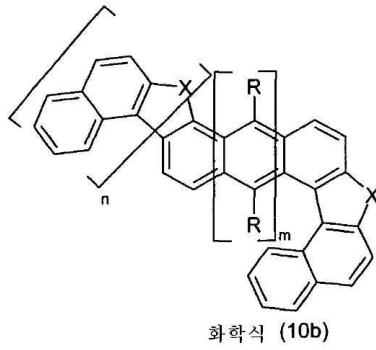
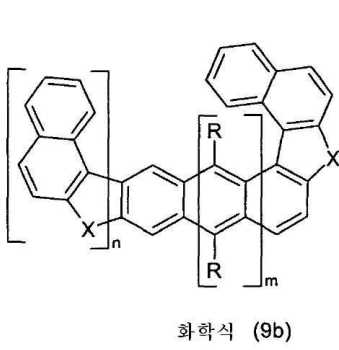
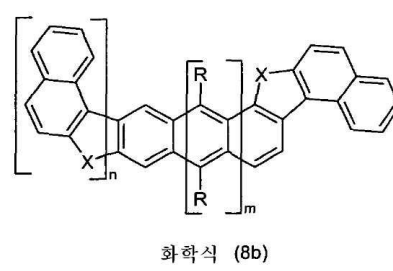
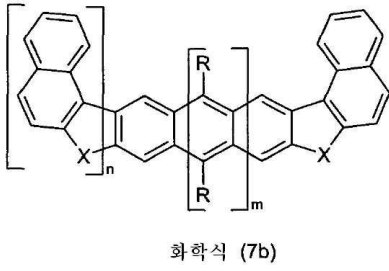
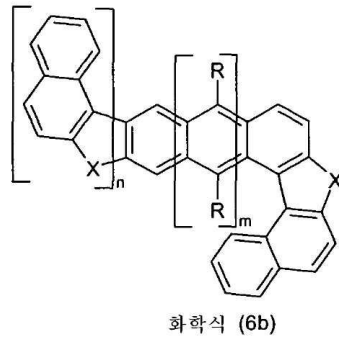
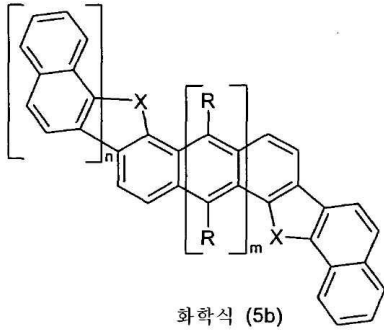


화학식 (3b)

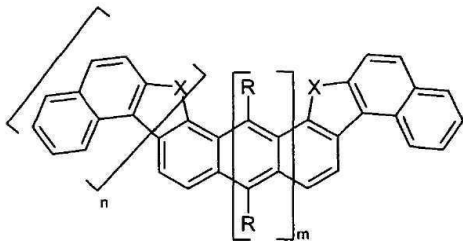


화학식 (4b)

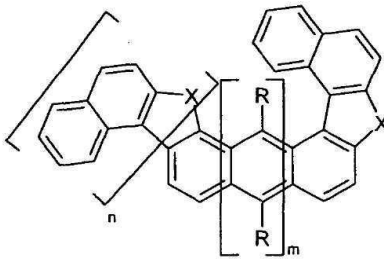
[0046]



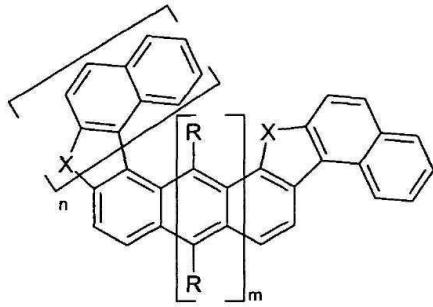
[0047]



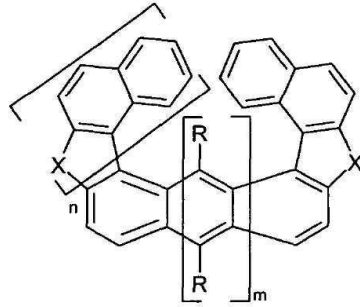
화학식 (11b)



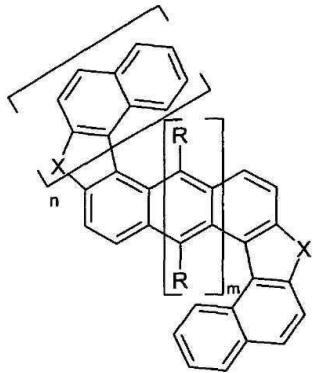
화학식 (12b)



화학식 (13b)

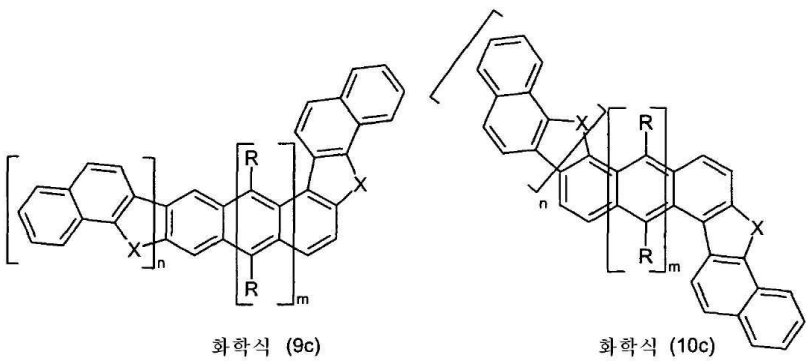
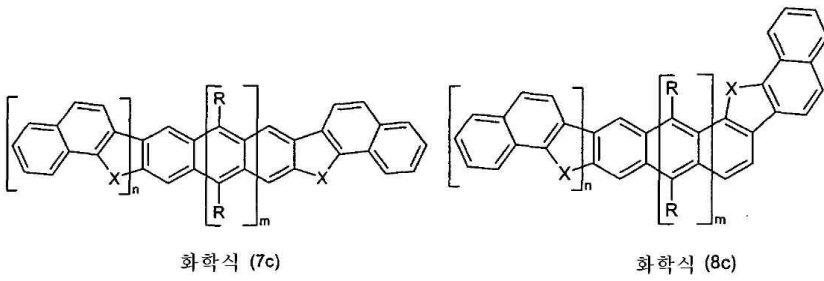
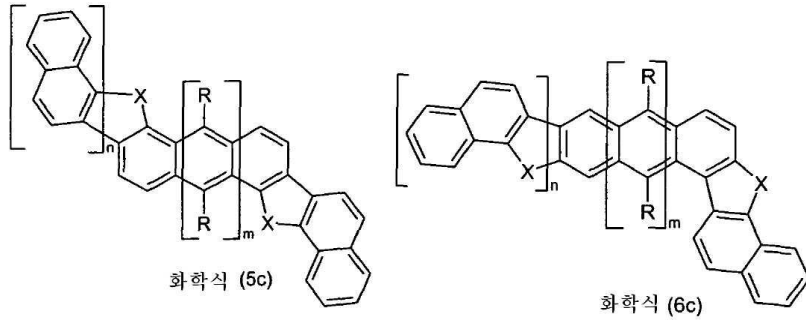
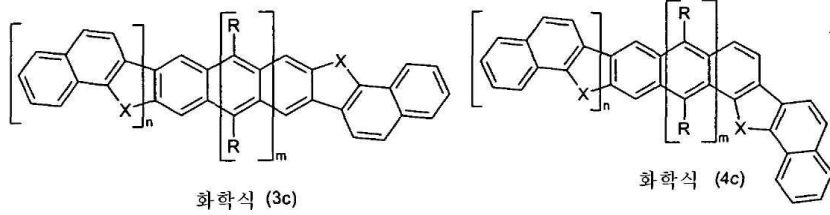


화학식 (14b)

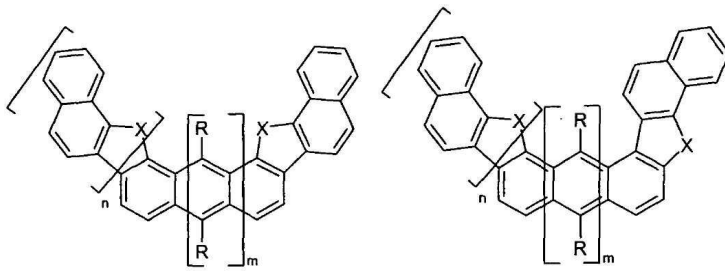


화학식 (15b)

[0048]

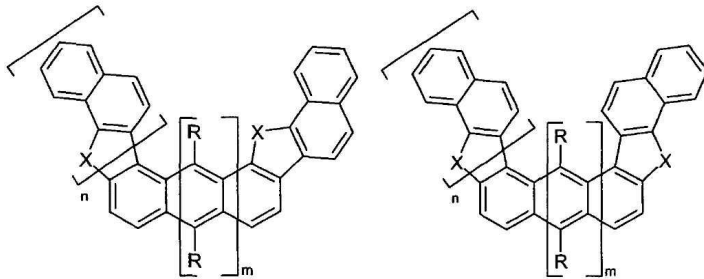


[0049]



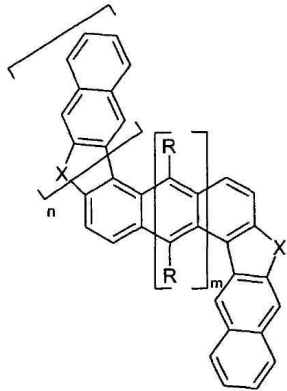
화학식 (11c)

화학식 (12c)



화학식 (13c)

화학식 (14c)



화학식 (15c)

- [0050]
- [0051] [식 중,
- [0052] 기호 및 지수는 상기 나타낸 의미를 가짐].
- [0053] 상기 표현된 주어진 화학식 (3a) 내지 (15a) 의 화합물, 특히 화학식 (3a), (4a) 및 (5a) 의 화합물이 특히 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 및 (3) ~ (15) 및 (3a) ~ (15a) 및 (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 화합물에서의 지수 m 은 1 또는 2 를 나타낸다 (즉, 중앙 단위가 안트라센 또는 나프타센임). 지수 m 은 특히 바람직하게는 1 이다 (즉, 중앙 단위가 안트라센임).
- [0055] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 및 (3) ~ (15) 및 (3a) ~ (15a) 및 (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 화합물에서의 X 기는 각 경우에 동일하거나 상이하게, $C(R^1)_2$, $C=O$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^1)$, $P(R^1)$ 또는 $P(=O)R^1$, 특히 바람직하게는 $C(R^1)_2$, O , S 또는 $N(R^1)$, 매우 특히 바람직하게는 $C(R^1)_2$ 를 나타낸다. $X = C(R^1)_2$ 에 대하여, 라디칼 R^1 이 서로 방향족 또는 지방족 고리 시스템을 또한 형성할 수 있다는 것이, 또다시 명백하게 지적되어야만 한다. $C(R^1)_2$ 에서 다수의 라디칼 R^1 이 서로 고리 시스템을 형성하는 경우, 이는 스피로 구조를 생성한다. $C(R^1)_2$ 에서의 두 개의 R^1 기 사이의 고리 시스템의 형성을 통한 이러한 유형의 스피

로 구조의 형성은, 본 발명의 추가로 바람직한 구현예이다. 이는, 특히 R¹ 이 치환되거나 비치환된 페닐기를 나타내고 두 개의 페닐기가 가교의 C 원자와 함께 고리 시스템을 형성하는 경우에, 적용된다.

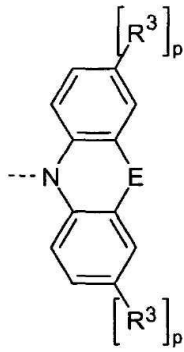
[0056] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 및 (3) ~ (15) 및 (3a) ~ (15a) 및 (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 화합물에서의 모든 R 기는 H 가 아니다. 이러한 화합물에서 R 기는, 바람직하게는 각 경우에 동일하거나 상이하게, Cl, Br, I, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, CR³=CR³Ar¹, B(OR³)₂, OSO₂R³, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각은, 하나 이상의 라디칼 R³ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 R³C=CR³, C≡C, C=O, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, O, S 또는 CONR³ 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (각 경우에서 이는 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템의 조합을 나타낸다. 이러한 화합물에서 라디칼 R 은, 특히 바람직하게는 각 경우에 동일하거나 상이하게, Br, I, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, CR³=CR³Ar¹, B(OR³)₂ 또는 5 내지 16 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리 시스템 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템의 조합을 나타낸다. Cl, Br, I 및 OSO₂R³ 기는, 이들 기가 유기 화학의 표준 반응, 특히 전이-금속-촉매 커플링 반응에 의해 상응하는 아릴- 또는 디아릴아미노-치환된 기로 전환될 수 있으므로, 반응 중간체로서 특히 바람직하다. 이들 기는 또한 중합 반응을 위한 단량체로서의 용도에 바람직하다. 매우 특히 바람직한 R 기는, 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 이다.

[0057] 가교 X 에 결합되는 바람직한 라디칼 R¹ 은 동일하거나 상이하고, H, 1 내지 5 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 알킬기 또는 3 내지 5 개의 C 원자를 갖는 분지형 알킬기 (하나 이상의 비-인접 CH₂ 기가 -R³C=CR³-, -C≡C- 또는 -O- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 F 로 대체될 수 있음), 또는 6 내지 16 개의 C 원자를 갖는 아릴기, 또는 2 내지 16 개의 C 원자를 갖는 헤테로아릴기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템 2 개 또는 3 개의 조합으로부터 선택되고; 동일한 가교 원자에 결합되는 두 개의 라디칼 R¹ 은, 또한 서로 고리 시스템을 형성할 수 있다. 가교 X 에 결합되는 특히 바람직한 라디칼 R¹ 은 동일하거나 상이하고, 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 (각 경우에서 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 6 내지 14 개의 C 원자를 갖는 아릴기 (이는 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음), 또는 이들 시스템 두 개의 조합으로부터 선택되고; 동일한 가교 원자에 결합되는 두 개의 라디칼 R¹ 은 또한 서로 고리 시스템을 형성할 수 있다. 용액으로부터 가공된 화합물의 경우에서, 10 개 이하의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬쇄가 또한 바람직하다.

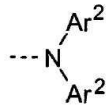
[0058] 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, Ar 기는 비치환된다 (즉, 기호 R² 가 바람직하게는 H 를 나타냄).

[0059] 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, m > 1 에 대하여 안트라센 단위 또는 상응하는 연장된 중앙 방향족 단위 내에서의 최대 2 개의 비치환된 탄소 원자 (바람직하게는 최대 1 개의 비치환된 탄소 원자) 가 질소로 대체되고; 중앙 방향족 단위는 특히 바람직하게는 순수한 카르보사이클이다.

[0060] 라디칼 R 또는 R¹ 이 N(Ar¹)₂ 기를 나타내는 경우, 이 기는 바람직하게는 하기 화학식 (16) 또는 화학식 (17) 의 기로부터 선택된다:



화학식 (16)



화학식 (17)

[0061]

[0062]

[식 중,

[0063]

R³ 는 상기 나타낸 의미를 가지며, 또한:

[0064]

E 는 단일 결합, O, S, N(R³) 또는 C(R³)₂ 를 나타내고;

[0065]

Ar² 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 15 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 트리아릴아민기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R³ 또는 Br 로 치환될 수 있음), 바람직하게는 6 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는 18 내지 30 개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 18 내지 22 개의 방향족 고리 원자를 갖는 트리아릴아민기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R³ 또는 Br 로 치환될 수 있음) 이고;

[0066]

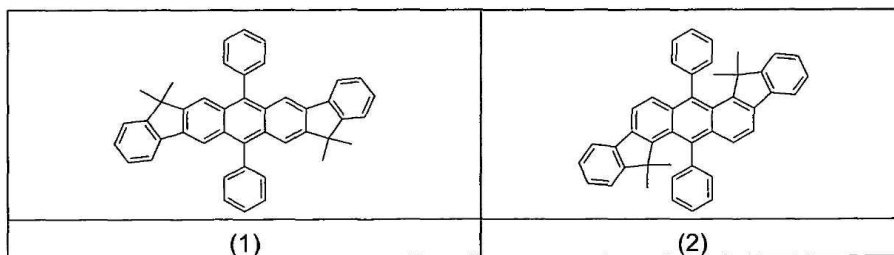
p 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, 0 또는 1 임].

[0067]

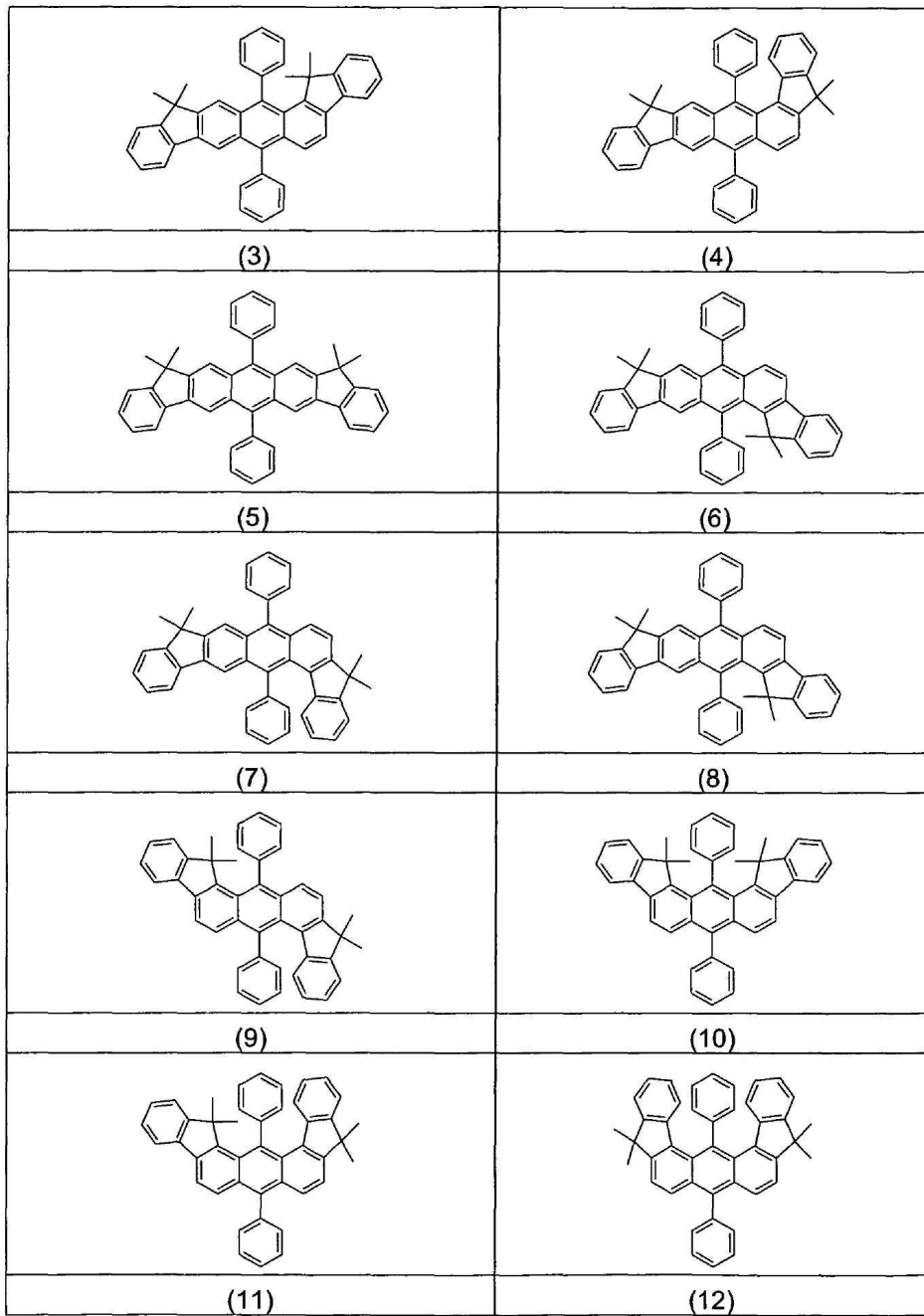
Ar² 는 특히 바람직하게는 동일하거나 상이하게, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-, 3- 또는 4-트리페닐아민, 1- 또는 2-나프틸디페닐아민 (각 경우에 이는 나프틸 또는 페닐기를 통해 결합될 수 있음), 또는 1- 또는 2-디나프틸페닐아민 (각 경우에 이는 나프틸 또는 페닐기를 통해 결합될 수 있음) 을 나타낸다. 이러한 기는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 하나 이상의 알킬기 또는 불소로 각각 치환될 수 있다.

[0068]

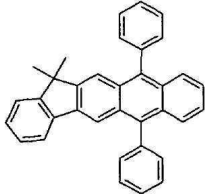
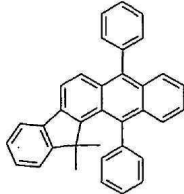
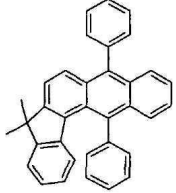
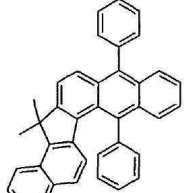
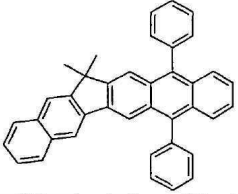
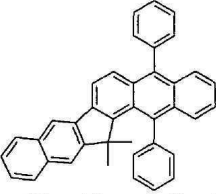
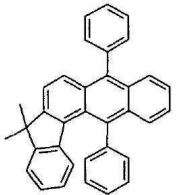
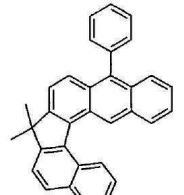
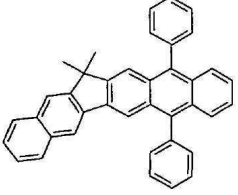
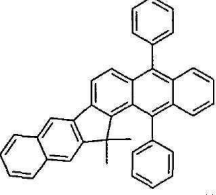
화학식 (1) ~ (15) 및 (3a) ~ (15a) 및 (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 바람직한 화합물의 예는 하기에 표현된 (1) ~ (134) 구조이다.



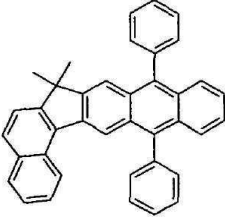
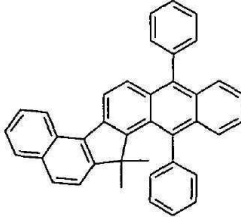
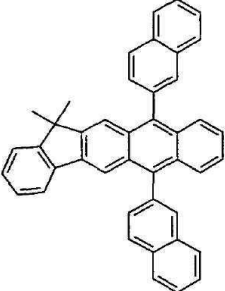
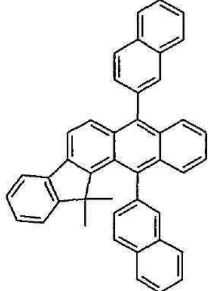
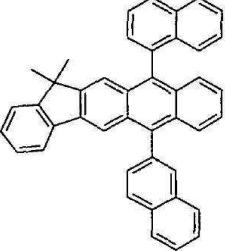
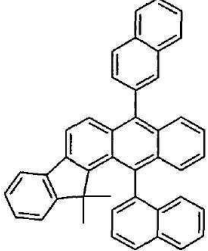
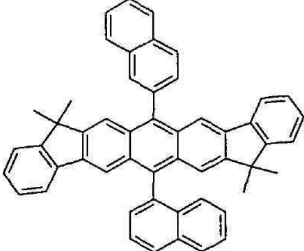
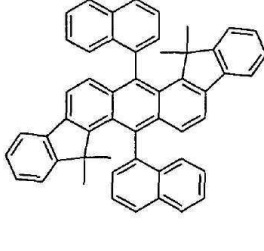
[0069]



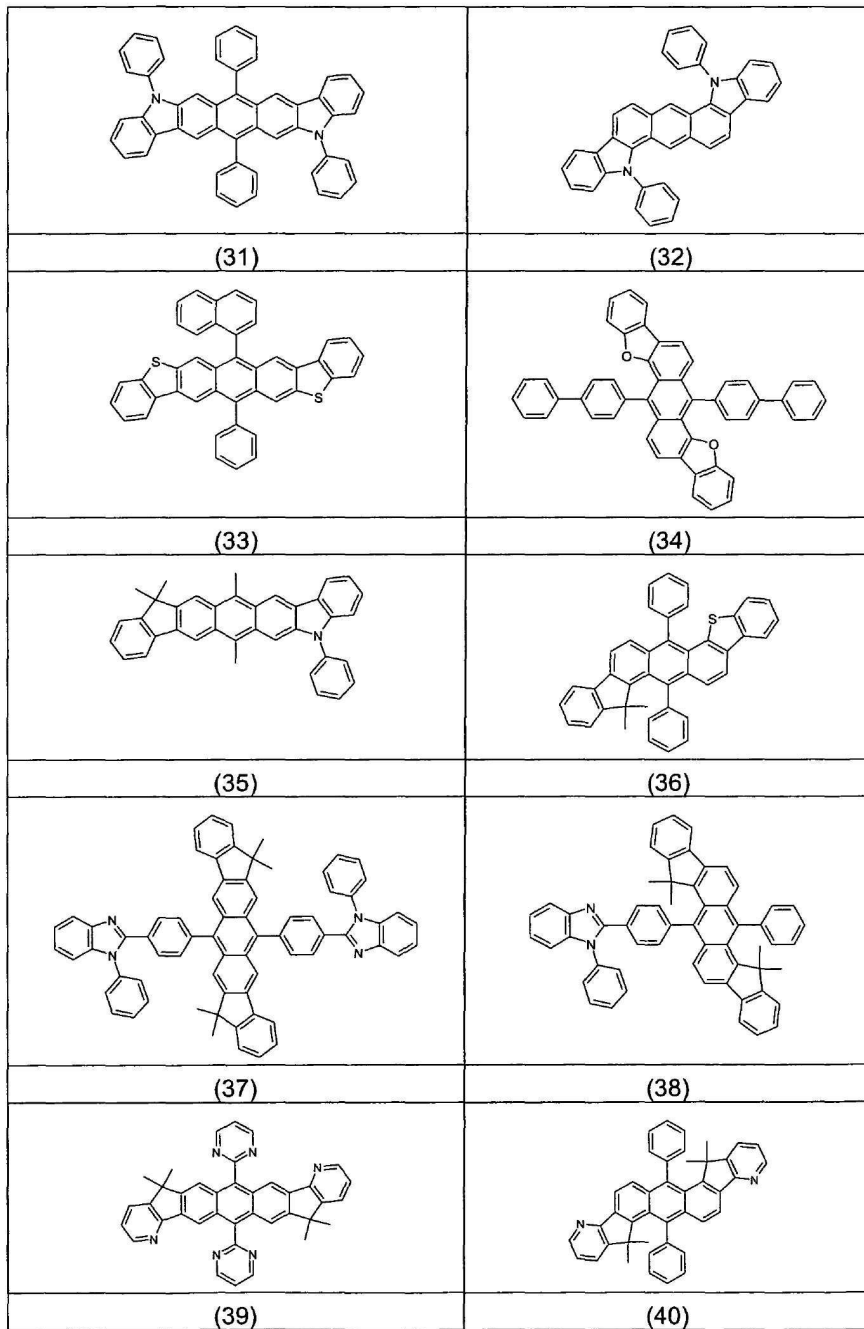
[0070]

| | |
|---|--|
|  |  |
| (13) | (14) |
|  |  |
| (15) | (16) |
|  |  |
| (17) | (18) |
|  |  |
| (19) | (20) |
|  |  |
| (21) | (22) |

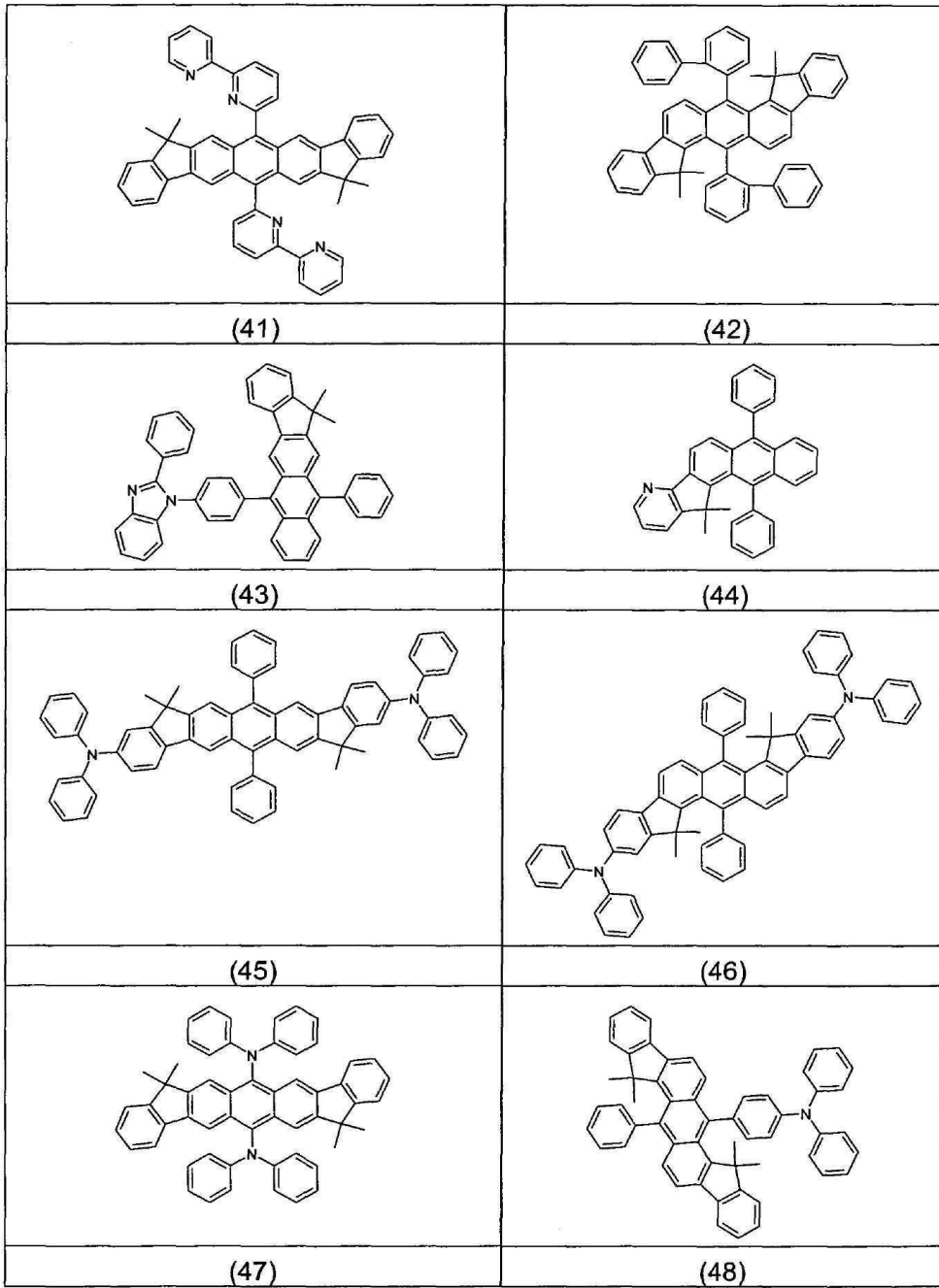
[0071]

| | |
|---|--|
|  |  |
| (23) | (24) |
|  |  |
| (25) | (26) |
|  |  |
| (27) | (28) |
|  |  |
| (29) | (30) |

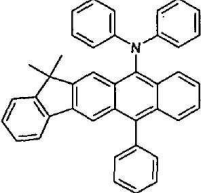
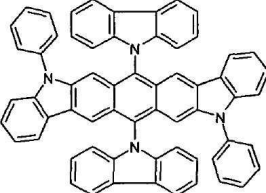
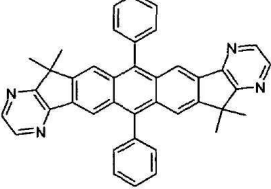
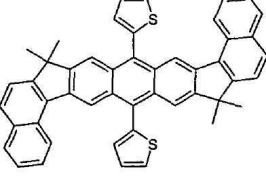
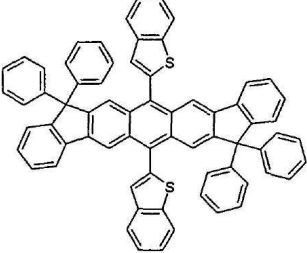
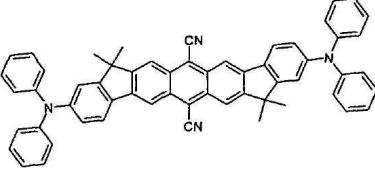
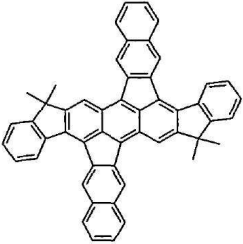
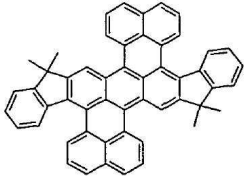
[0072]



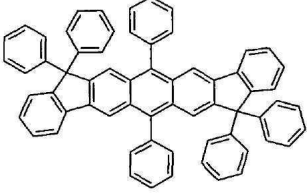
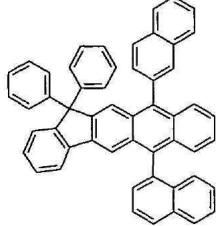
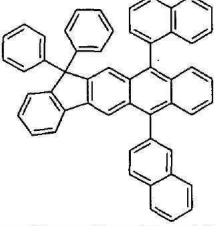
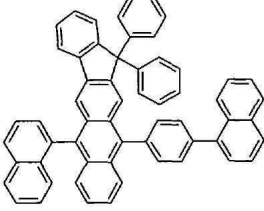
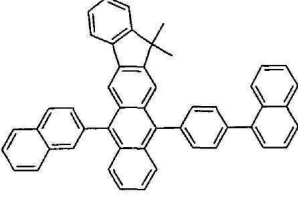
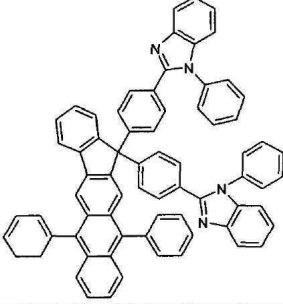
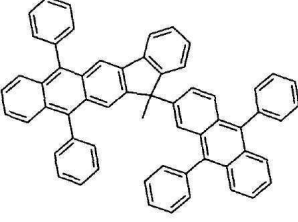
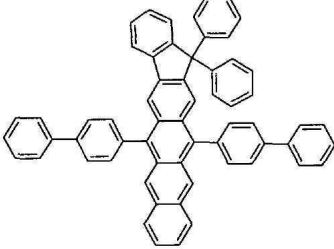
[0073]



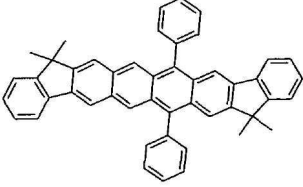
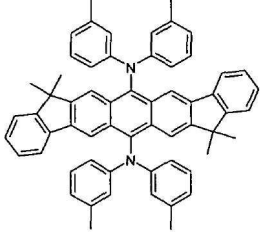
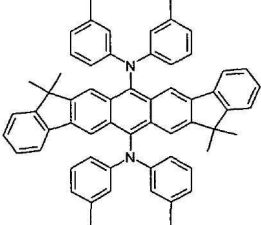
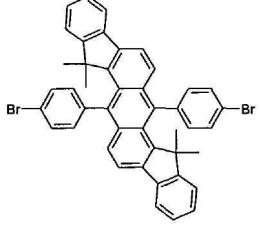
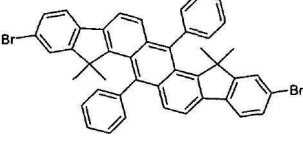
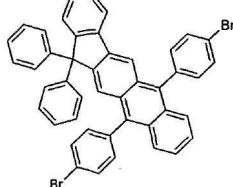
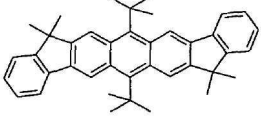
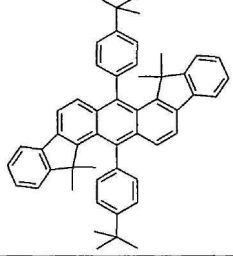
[0074]

| | |
|---|--|
|  |  |
| (49) | (50) |
|  |  |
| (51) | (52) |
|  |  |
| (53) | (54) |
|  |  |
| (55) | (56) |

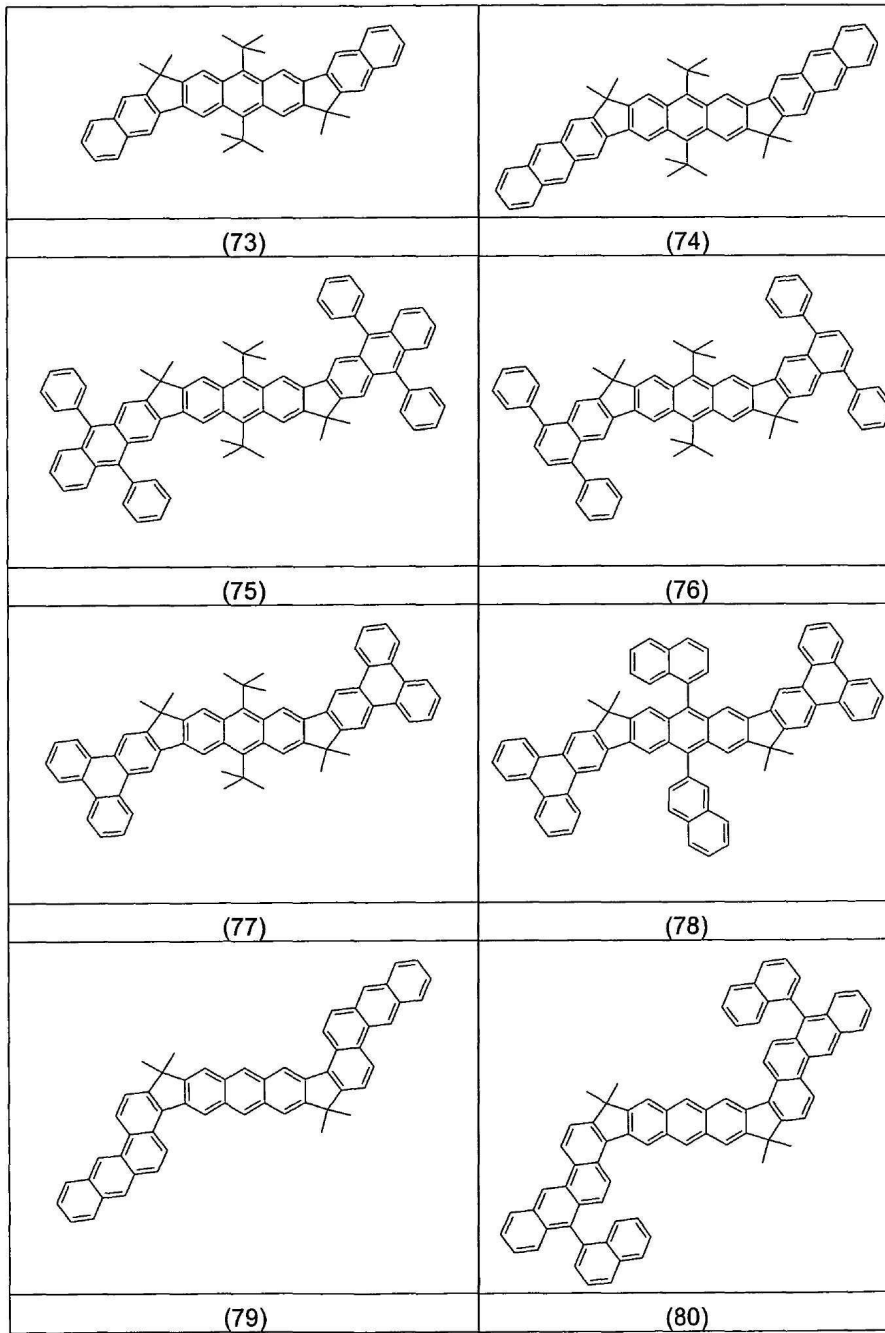
[0075]

| | |
|---|--|
|  |  |
| (57) | (58) |
|  |  |
| (59) | (60) |
|  |  |
| (61) | (62) |
|  |  |
| (63) | (64) |

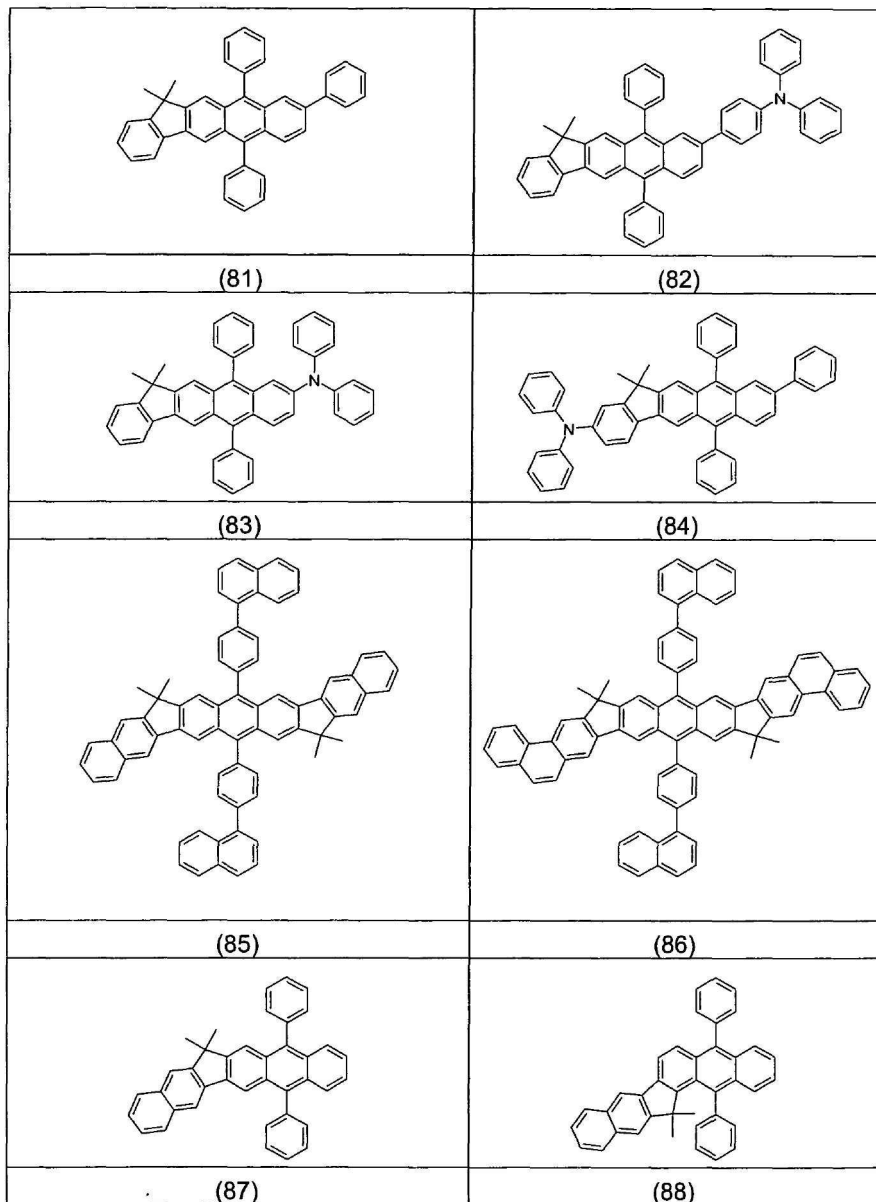
[0076]

| | |
|---|---|
|  |  |
| (65) | (66) |
|  |  |
| (67) | (68) |
|  |  |
| (69) | (70) |
|  |  |
| (71) | (72) |

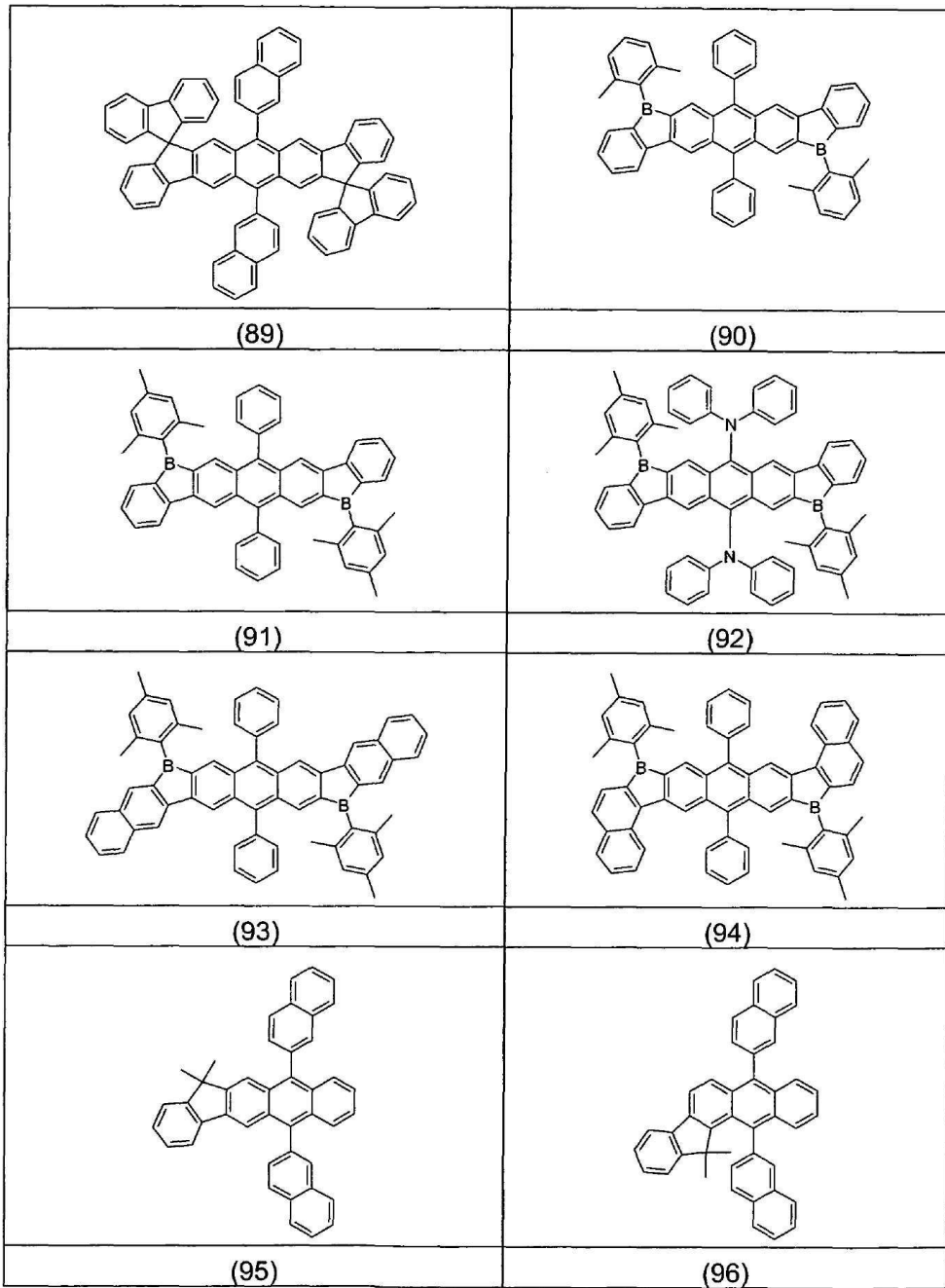
[0077]



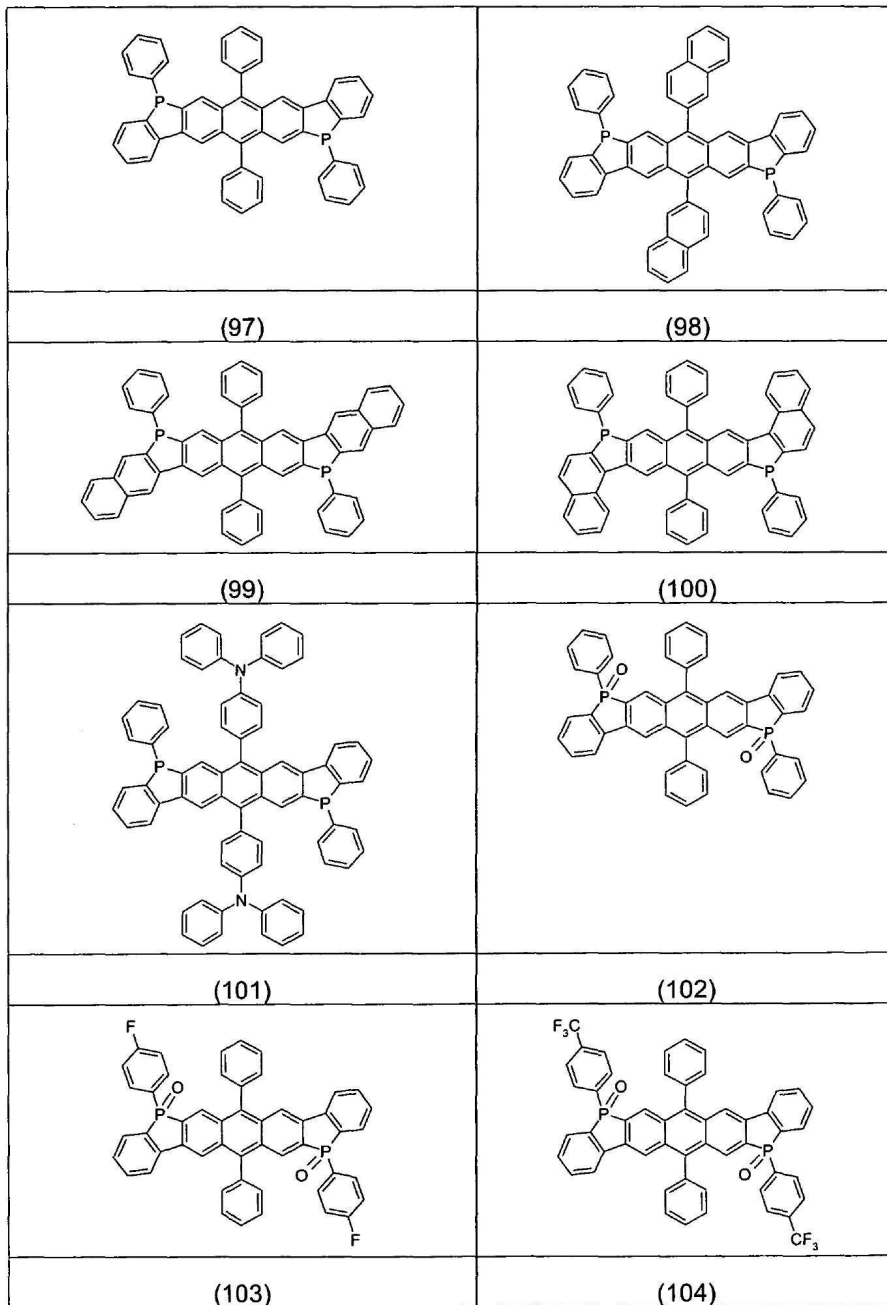
[0078]



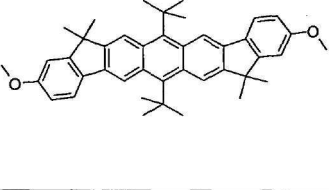
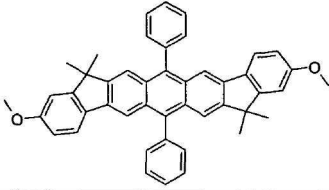
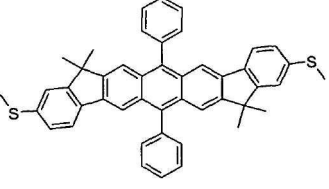
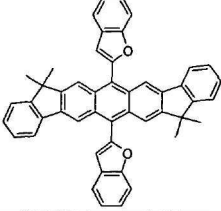
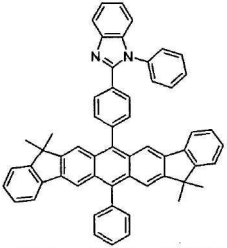
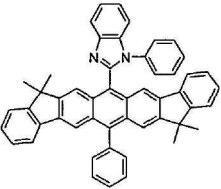
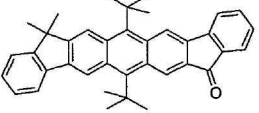
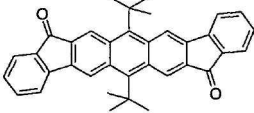
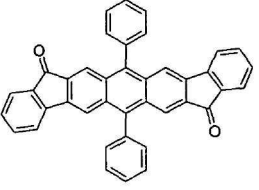
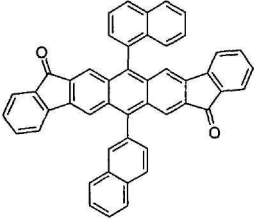
[0079]



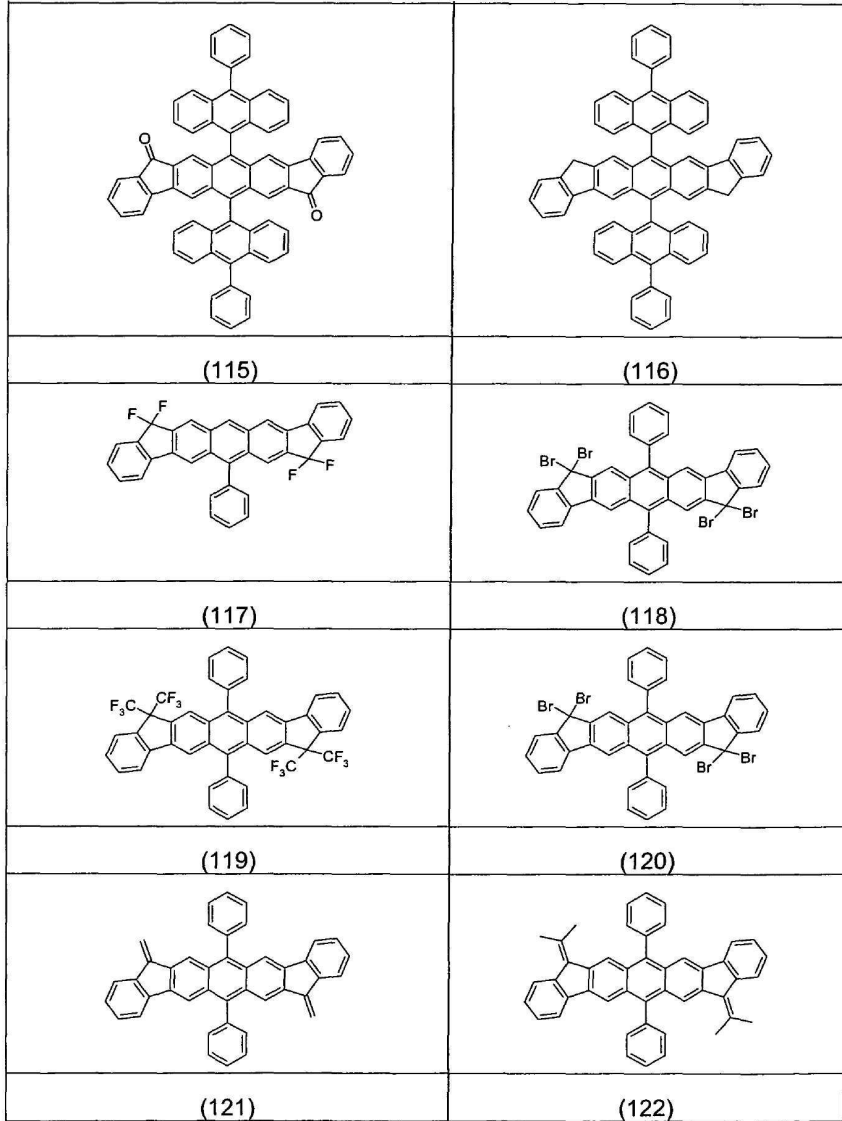
[0080]



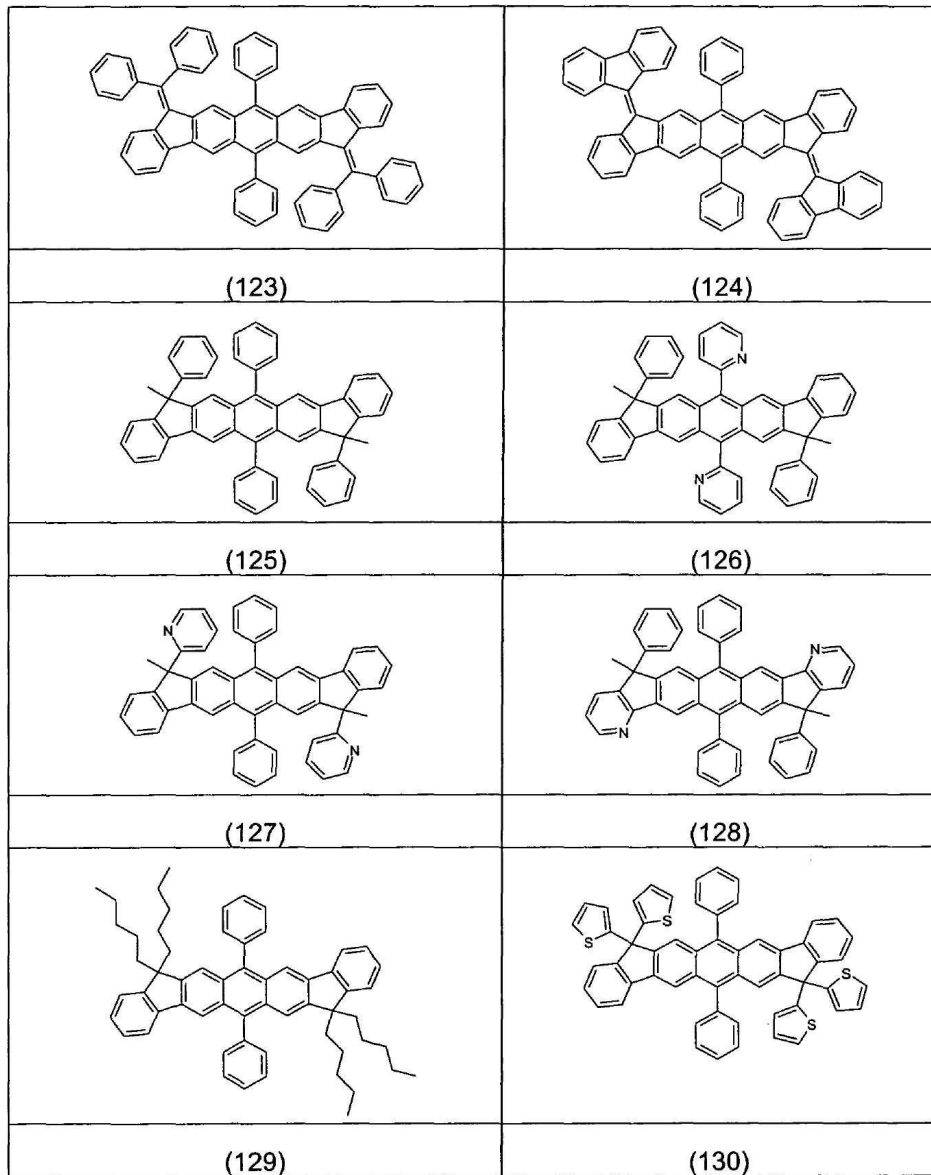
[0081]

| | |
|---|---|
|  |  |
| (105) | (106) |
|  |  |
| (107) | (108) |
|  |  |
| (109) | (110) |
|  |  |
| (111) | (112) |
|  |  |
| (113) | (114) |

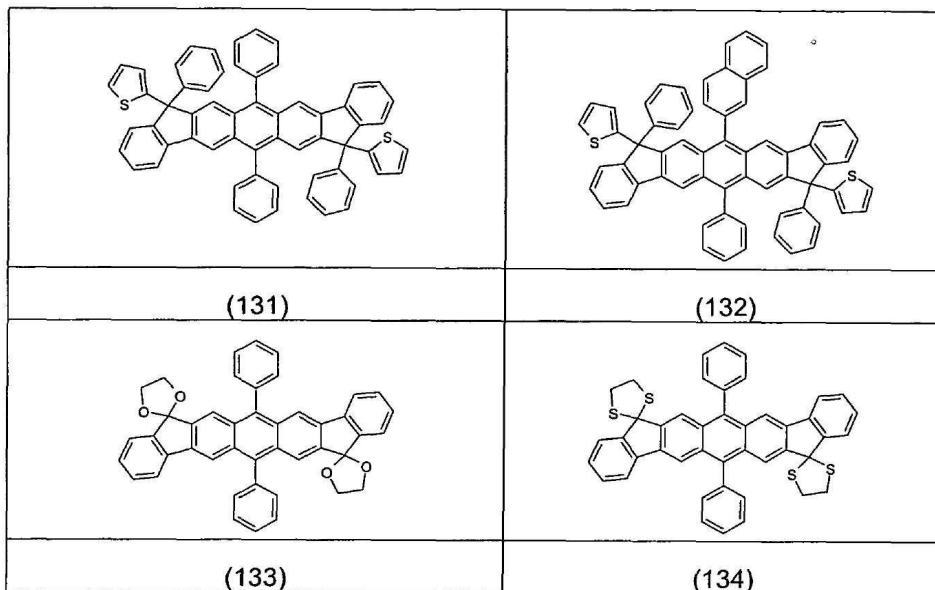
[0082]



[0083]



[0084]



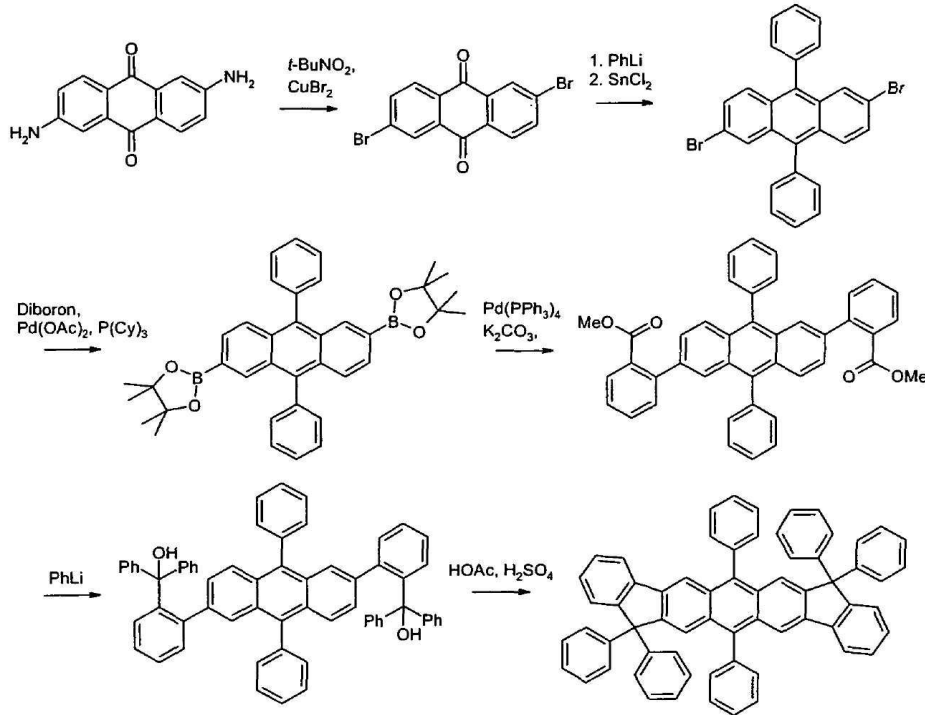
[0085]

[0086]

본 발명에 따른 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물은 당업자에게 알려진 합성 단계에 의해 제조될 수 있다. 합성

은 하기 도식 1 에 실시예의 방법으로써 표현되어 있다. 적합한 출발 화합물은, 디아조화 및 CuBr₂ 와의 반응에 의해서 2,6-디아미노안트라퀴논으로부터 취득될 수 있는 2,6-디브로모안트라퀴논이다. 라디칼 R 은 아릴금속 화합물, 예를 들어 아릴리튬 화합물 또는 아릴-그리나드 (Grignard) 화합물의 형태로 도입될 수 있고, 뒤이어, 형성된 알콜은 환원된다. 브로마이드는, 스즈키 (Suzuki) 커플링에서 2-할로알킬 벤조에이트와 반응할 수 있는 상응하는 보론산 유도체를 얻기 위한 팔라듐 촉매, 디보론 화합물 (예를 들어, 비스(피나콜라토) 디보론) 과 반응될 수 있다. 가교 X 에 이후 라디칼이 아릴리튬 화합물 또는 아릴-그리나드 화합물과의 반응에 의해 도입되고, 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물을 얻기 위한 환화 (cyclisation) 가 산성 조건 하에서 수행된다. 정확한 환화 조건에 따라, 환화는 이후에 분리되거나 혼합물로서 유기 전계발광 소자에 또한 사용될 수 있는 혼합물을 또한 생성할 수 있다.

[0087] 도식 1



[0088]

[0089] 상이하게 치환된 화합물이 또한 유사하게 제조될 수 있거나, 화학식 (1) 또는 (2) 의 상이한 유도체가 상이한 디할로안트라퀴논을 사용하여 제조될 수 있다.

[0090] 본 발명은 또한 하기의 반응 단계를 포함하는, 디할로안트라퀴논으로부터의 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0091] a) 아릴금속 화합물의 첨가 반응 단계,

[0092] b) 안트라센으로의 환원 단계,

[0093] c) 임의로는 할로겐 관능기의 보론산 관능기로의 전환 이후에, 관능화된 방향족 화합물에 의한 커플링 단계, 및

[0094] d) 바람직하게는 산성 조건 하에서의 폐환 단계.

[0095] 상기 기재된 본 발명에 따른 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 치환된 화합물은 상응하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 중합체의 제조를 위한 단량체, 또는 덴드리머의 코어로서 사용될 수 있다. 여기서의 올리고머화 또는 중합화는, 바람직하게는 할로겐 관능기 또는 보론산 관능기를 통해 수행된다.

[0096] 따라서 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 (1) 및/또는 (2) 의 화합물을 포함하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것이고, 이때 하나 이상의 라디칼 R, R¹ 또는 R² 는 이량체, 삼량체, 사량체 또는 오량체에서의 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물 사이의 결합, 또는 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물에서 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 결합을 나타낸다. 본 발명의 목적을 위해서, 올리고머는 화학

식 (1) 및/또는 (2) 의 6 개 이상의 단위를 갖는 화합물을 의미하도록 선택된다. 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 일부 공액 또는 비-공액될 수 있다. 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머 또는 중합체는 선형 또는 분지형일 수 있다. 선형으로 연결된 구조에서, 화학식 (1) 및/또는 (2) 의 단위는 서로 직접적으로 연결되거나, 2 가 기 (예를 들어, 치환 또는 비치환된 알킬렌기), 헤테로 원자 또는 2 가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 서로 연결될 수 있다. 예를 들어 분지형 구조에서, 세 개 이상의 화학식 (1) 및/또는 (2) 의 단위는 분지형 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머 또는 중합체를 얻기 위해, 3 가 또는 다 가 기 (예를 들어, 3 가 또는 다 가 방향족 또는 헤테로방향족기) 를 통해 연결될 수 있다.

[0097] 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머 및 중합체에서의 화학식 (1) 및 (2) 의 반복 단위에 대하여, 상기 기재된 바와 같은 동일한 바람직한 사항들을 적용한다.

[0098] 올리고머 또는 중합체의 제조에 대하여, 본 발명에 따른 단량체는 추가적인 단량체와 단일중합 또는 공중합된다. 적합하고 바람직한 공단량체는 하기로부터 선택된다: 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-인테노플루오렌 (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 다수의 이들 단위. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 통상적으로 추가적인 단위, 예를 들어 방사 (형광 또는 인광) 단위, 예를 들어 비닐트리아릴아민 (예를 들어, WO 07/068325 에 따름) 또는 인광 금속 착물 (예를 들어, WO 06/003000 에 따름), 및/또는 전하-수송 단위 (특히 트리아릴아민 기재의 것) 를 또한 함유한다.

[0099] 본 발명에 따른 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED) 에서의 사용에 적합하다. 치환기에 따라서, 화합물은 다양한 기능 및 층에 사용될 수 있다.

[0100] 따라서, 본 발명은 또한 전자 소자 (특히, 유기 전계발광 소자) 에서의 화학식 (1) 또는 화학식 (2) 의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0101] 본 발명은 더욱 또한, 하나 이상의 화학식 (1) 및/또는 (2) 의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자, 특히 방사층 또는 다른 층일 수 있는 하나 이상의 유기층이 하나 이상의 화학식 (1) 및/또는 (2) 의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 방사층을 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

[0102] 캐소드, 애노드 및 방사층과는 별개로, 유기 전계발광 소자는 추가적인 층을 또한 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 각 경우에서 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 전자-차단층, 전하-발생층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합으로부터 선택된다. 그러나, 이들 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없으며, 층의 선택은 항상 사용된 화합물, 및 특히 소자가 형광 전계발광 소자인지 인광 전계발광 소자인지의 여부에 또한 따른다는 것을 분명하게 해야만 한다.

[0103] 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, 유기 전계발광 소자는 하나 이상의 유기층이 화학식 (1) 또는 (2) 의 하나 이상의 화합물을 포함하는 다수의 방사층을 포함한다. 이러한 방사층은, 특히 바람직하게는 전체적으로 백색 방사를 야기하는 380 nm 내지 750 nm 의 총 다수의 방사 최대값을 갖는다 (즉, 형광 또는 인광을 낼 수 있고, 청색 및 황색, 오렌지색 및 적색 빛을 방사하는 다양한 방사 화합물이 방사층에 사용됨). 3 층 시스템, 즉 하나 이상의 층이 하나 이상의 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물을 포함하고 3 개의 층이 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방사를 나타내는, 3 개의 방사층을 갖는 시스템이 특히 바람직하다 (기본 구조에 대하여, 예를 들어 WO 05/011013 참조). 넓은-밴드의 방사 밴드를 가지므로 이에 따라 백색 방사를 나타내는 방사체가 마찬가지로 백색 방사에 적합하다.

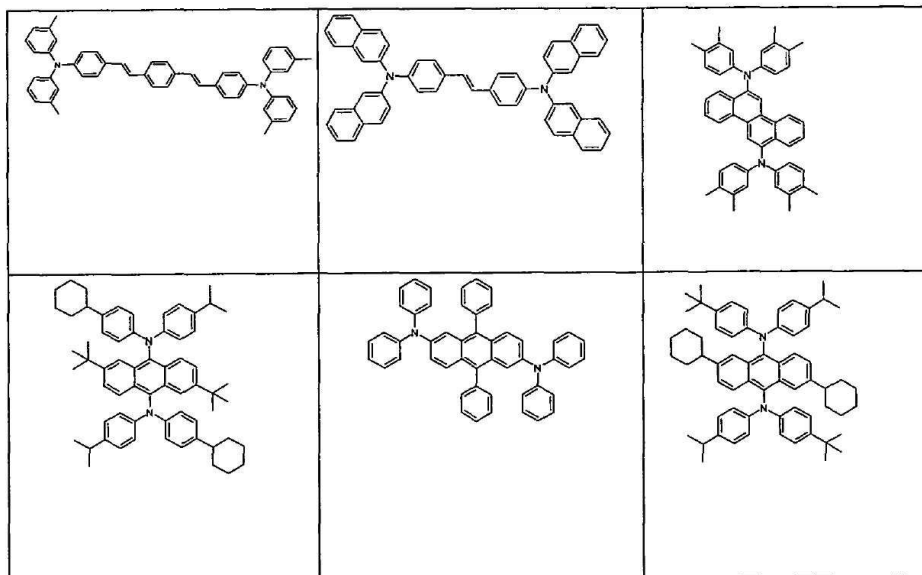
[0104] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물은 형광 도펀트용 (특히 녹색- 및 적색-형광 도펀트) 호스트 물질로서 사용된다. 이러한 경우에서, X 기는 C(R¹)₂ 기가 되고, Ar 기는 아릴기가 되고, R 기는 H, 알킬기 또는 아릴기가 되는 것이 바람직하다 (하나 이상의 R 기는 알킬 또는 아릴기를 나타냄); 바람직하게는, 모든 R 기가 아릴기를 나타낸다. 동일한 바람직한 사항들은, 화학식 (3) ~ (15), (3a) ~ (15a), (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 구조에서의 X, Ar 및 R 기에 적용된다.

[0105] 호스트 및 도펀트를 포함하는 시스템에서, 호스트 물질은 더 높은 비율로 혼합물에 존재하는 성분을 의미하도록 선택된다. 하나의 호스트와 다수의 도펀트를 포함하는 시스템에서, 호스트는 혼합물에서의 비율이 가장 높은 성분을 의미하도록 선택된다.

[0106] 방사층에서의 화학식 (1) 또는 (2) 의 호스트 물질의 비율은 50.0 내지 99.9 부피%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 부피%, 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0 부피% 이다. 이에 상응하여, 도펀트의 비율은 0.1 내지 50.0 부피%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 부피%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0 부피% 이다.

[0107] 형광 소자에서 바람직한 도펀트는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 디스티릴아민은 두 개의 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 트리스티릴아민은 세 개의 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 테트라스티릴아민은 네 개의 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족, 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 선택된다. 본 발명의 목적을 위해서, 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접적으로 결합된 세 개의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하고, 이의 하나 이상은 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는 축합된 고리 시스템인 화합물을 의미하도록 선택된다. 스티릴기는, 특히 바람직하게는 이중 결합 또는 방향족 고리 시스템에서 또한 추가적으로 치환될 수 있는 스티렌이다. 이러한 유형의 도펀트의 예는 치환 또는 비치환된 트리스틸벤아민, 또는 예를 들어 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기재된 추가적인 도펀트이다. 또한 바람직한 도펀트는 WO 06/122630 에 따른 화합물이다. 아릴아민의 예는, 디아릴아미노기가 2- 또는 9-위치에 결합된 디아릴아미노안트라센, 디아릴아미노기가 2,6- 또는 9,10-위치에 결합된 비스(디아릴아미노안트라센), 디아릴아미노피렌, 비스(디아릴아미노)피렌, 디아릴아미노크리센 또는 비스(디아릴아미노)크리센이다. 바람직한 도펀트는, 또한 예를 들어 WO 08/006449 또는 WO 07/140847 에 따른 모노벤조인데노플루오렌 또는 디벤조인데노플루오렌의, 디아릴아민 유도체 또는 비스(디아릴아민) 유도체이다.

[0108] 화학식 (1) 또는 화학식 (2) 의 화합물이 이에 대해 적합한 호스트 물질인, 적합한 도펀트는 또한, JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 및 WO 04/092111 에 기재된, 하기 표에 표현된 구조 및 이들 구조의 유도체이다.



[0109]

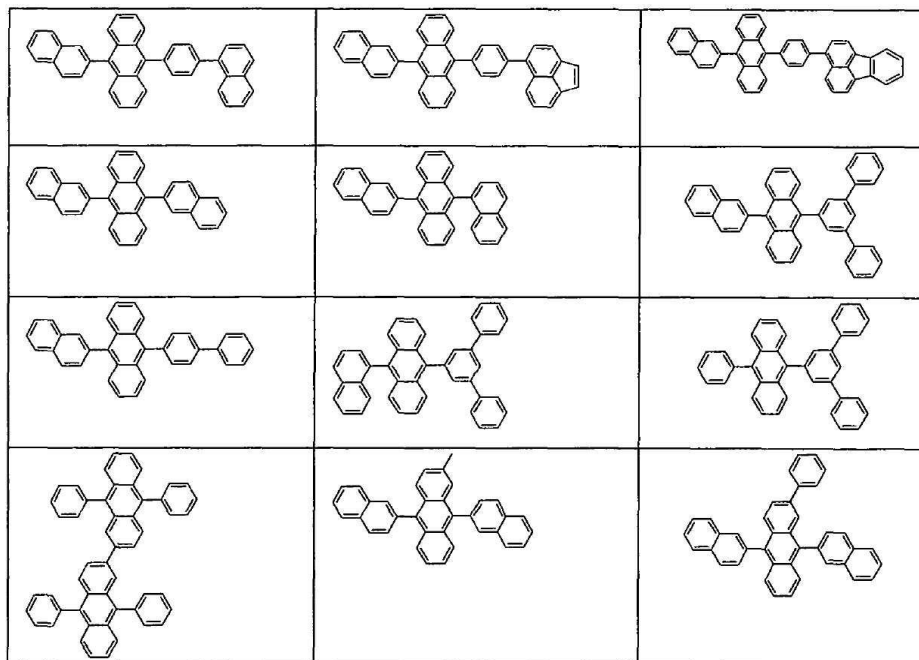
[0110] 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물이 방사 물질로서 사용된다. 라디칼 R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내는 경우, 특히 화합물이 바람직하다. 이는 매우 좁은 방사 스펙트럼과 함께 암청색 방사를 나타내는 방사 화합물을 야기한다. 하나 이상의 치환기 R 이 하나 이상의 비닐아릴 단위, 하나 이상의 비닐아릴아민 단위 및/또는 하나 이상의 아릴아미노 또는 디아릴아미노 단위를 함유하는 경우, 화합물이 또한 방사 화합물로서 적합하다. 바람직한 아릴아미노 단위는 상기 표현된 화학식 (16) 내지 (17) 의 기이다. 동일한 바람직한 사항들은 화학식 (3) ~ (15) 및 (3a) ~ (15a) 및 (3b) ~

(15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 구조에서의 R 기에 적용된다. 특히 바람직한 도펀트는 두 개의 라디칼 R 이 화학식 (16) 또는 (17) 의 기를 나타내거나, 하나의 라디칼 R 이 화학식 (16) 또는 (17) 의 기를 나타내고 다른 라디칼 R 은 H, 알킬기 또는 아릴기를 나타내는 것들이다.

[0111] 방사층의 혼합물에서의 화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물의 비율은 0.1 내지 50.0 부피%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 부피%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0 부피% 이다. 이에 상응하여, 호스트 물질의 비율은 50.0 내지 99.9 부피%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 부피%, 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0 부피% 이다.

[0112] 이러한 목적을 위해 적합한 호스트 물질은 다양한 부류의 물질 (substance) 로부터의 물질이다. 바람직한 호스트 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합된 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 스피로-DPVBi 또는 DPVBi), 폴리도달 금속 착물 (예를 들어, WO 04/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어, WO 04/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드 등 (예를 들어, WO 05/084081 및 WO 05/084082 에 따름), 회전장애 이성질체 (예를 들어, WO 06/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 06/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 유도체 (예를 들어, WO 08/145239 에 따름) 의 부류로부터 선택된다. 추가적으로 적합한 호스트 물질은 또한 상기 기재된 본 발명에 따른 화합물이다. 본 발명에 따른 화합물과는 별개로, 특히 바람직한 호스트 물질은 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이 화합물의 회전장애 이성질체를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 술폭시드의 부류로부터 선택된다. 본 발명에 따른 화합물과는 별개로, 매우 특히 바람직한 호스트 물질은 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 함유하는 올리고아릴렌, 또는 이 화합물의 회전장애 이성질체의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 목적을 위해서, 올리고아릴렌은 세 개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하게 선택되도록 의도된다.

[0113] 적합한 호스트 물질은 또한, WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 및 US 2005/0211958 에 개시된 바와 같은, 하기 표에 표현된 물질 및 이러한 물질의 유도체이다.



[0114]

[0115] 또한, 본 발명의 추가 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 의 화합물은 정공-수송 물질 또는 정공-주입 물질로서 사용된다. 그때, 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 $N(Ar^1)_2$ 기, 바람직하게는 두 개 이상의 $N(Ar^1)_2$ 기로 치환되고/되거나 정공 수송을 개선하는 추가적인 기를 함유한다. $N(Ar^1)_2$ 기는 바람직하게는 상기 기재된 화학식 (16) 및 (17) 로부터 선택된다. 특히, 화학식 (3) ~ (15) 및 (3a) ~ (15a) 및 (3b) ~ (15b) 및 (3c) ~ (15c) 의 구조에서의 라디칼 R 에 이를 적용한다. 정공 수송을 개선하는 추가적으로 바람직한 기는, 예를

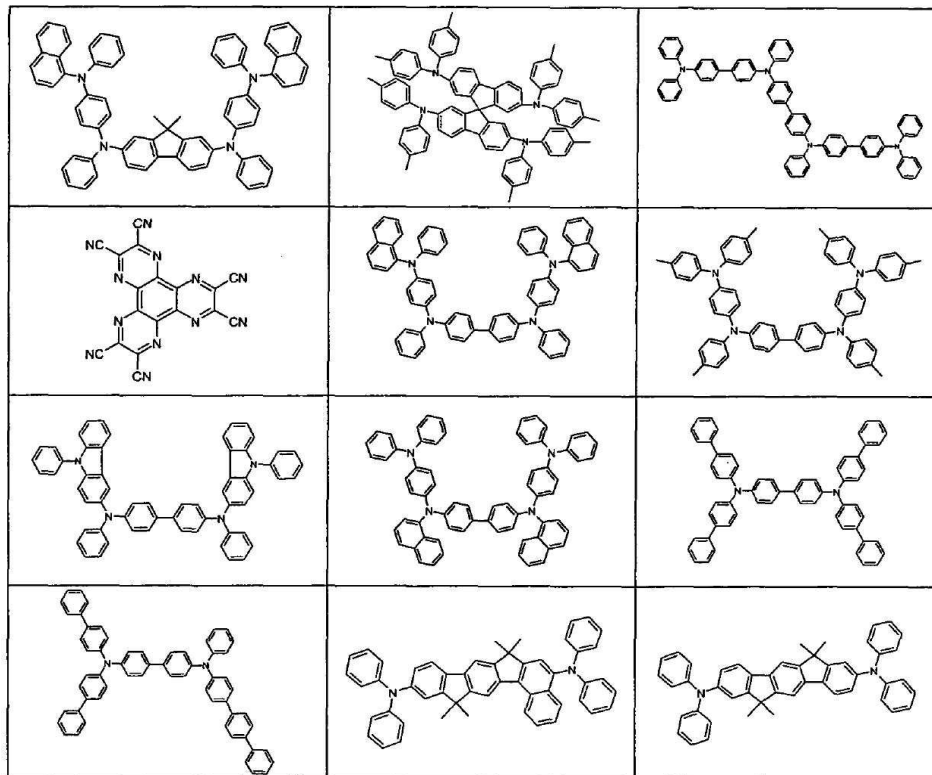
들어 가교 단위 X로서 $N(R^1)$, S 또는 O, 특히 $N(R^1)$ 기, 또는 Ar 기로서 전자가 풍부한 헤테로방향족 기, 특히 티오펜, 피롤 또는 푸란이다. 화합물은 바람직하게는 정공-수송 또는 정공-주입층에 사용된다. 본 발명의 목적을 위해서, 정공-주입층은 애노드에 직접적으로 인접한 층이다. 본 발명의 목적을 위해서, 정공-수송층은 정공-주입층 및 방사층 사이의 층이다. 화학식 (1) 및 (2)의 화합물이 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 사용되는 경우, 이는 전자-수용체 화합물 (예를 들어, F_4 -TCNQ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445에 기재된 바와 같은 화합물)로 도핑되는 것이 바람직할 수 있다.

[0116] 또한 본 발명의 추가적인 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2)의 화합물이 전자-수송 물질로서 사용된다. 하나 또는 모든 가교기 X, 바람직하게는 모든 가교기 X가 C=O, P(=O), SO 또는 SO_2 를 나타내고, 상기에서 치환기 R이 H, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기 (전자-결핍 헤테로사이클을 나타냄)를 나타내는 것이 바람직하다.

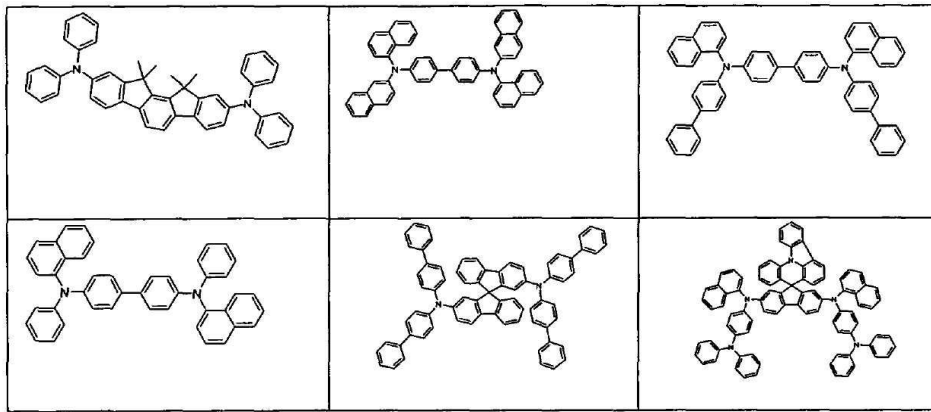
가교기 X가 $C(R^1)_2$ 를 나타내고, 상기에서 하나 또는 모든 치환기 R이 전자-결핍 헤테로사이클, 예를 들어, 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 벤지미다졸, 벤조티아졸, 트리아졸, 옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 페난트롤린 등을 함유하는 것이 또한 바람직하다. 특히, 이를 화학식 (3) ~ (14) 및 (3a) ~ (14a) 및 (3b) ~ (14b) 및 (3c) ~ (14c)의 구조에서의 X 및 R기에 적용한다. 화합물이 전자-주개 화합물로 도핑되는 것이 또한 바람직할 수 있다.

[0117] 본 발명에 따른 물질과는 별개로, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입 또는 정공-수송 층 또는 전자-수송 층에서 사용될 수 있을 만큼 적합한 전자-수송 물질은, 예를 들어 [Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010]에 개시된 화합물, 또는 선행 기술에 따라 이러한 층에 사용된 바와 같은 기타 물질이다.

[0118] 화학식 (1) 또는 (2)의 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 전계발광 소자에 사용될 수 있는 적합한 정공-수송 또는 정공-주입 물질은, 예를 들어 하기 표에 나타난 물질이다.



[0119]



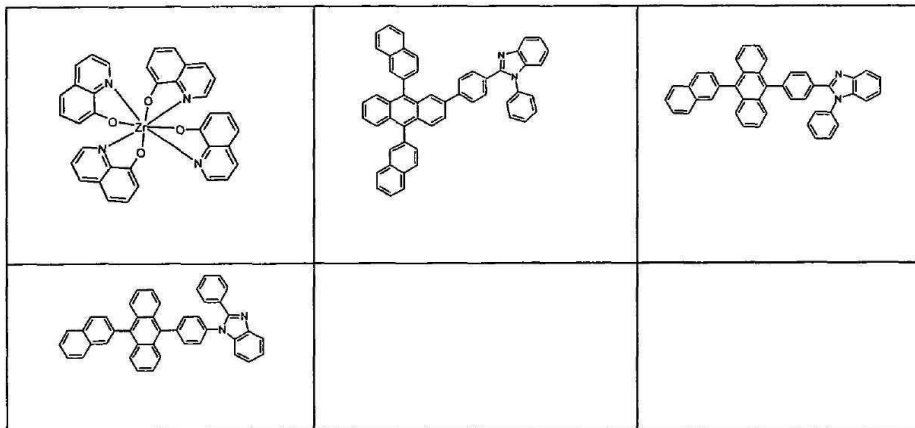
[0120]

[0121]

추가적으로 적합한 정공-수송 및 정공-주입 물질은 JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054, US 5061569 및 WO 06/122630 에 개시된 바와 같은, 상기 표현된 화합물의 유도체이다.

[0122]

화학식 (1) 또는 (2) 의 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 전계발광 소자에 사용될 수 있는 적합한 전자-수송 또는 전자-주입 물질은, 예를 들어 하기 표에 나타난 물질이다.



[0123]

[0124]

추가적으로 적합한 전자-수송 및 전자-주입 물질은 JP 2000/053957, WO 03/060956, WO 04/028217 및 WO 04/080975 에 개시된 바와 같은 상기 표현된 화합물의 유도체이다.

[0125]

화학식 (1) 및 (2) 의 반복 단위는 중합체에서 중합체 주쇄, 방사 단위, 정공-수송 단위 및/또는 전자-수송 단위로 또한 사용될 수 있다. 여기서의 바람직한 치환 패턴은 상기 기재된 것들에 상응한다.

[0126]

하나 이상의 층이, 물질이 통상적으로 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력의 진공 승화 소자에서 증착되는 승화 방법에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다. 그러나, 또한 초기 압력이 보다 더 낮아지는 (예를 들어, 10^{-7} mbar 미만) 것도 가능하다.

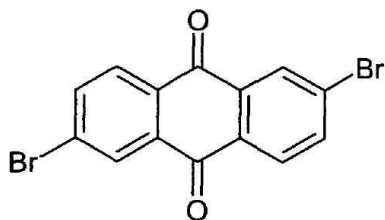
[0127]

하나 이상의 층이, 물질이 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 운반-기체 승화의 도움으로, 또는 OVPD (유기 기상 침착) 방법에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 마찬가지로 바람직하다. 이러한 방법의 특별한 경우는, 물질이 노즐을 통해 직접적으로 적용됨으로써 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄 (organic vapour jet printing)) 방법이다 (예를 들어 M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0128]

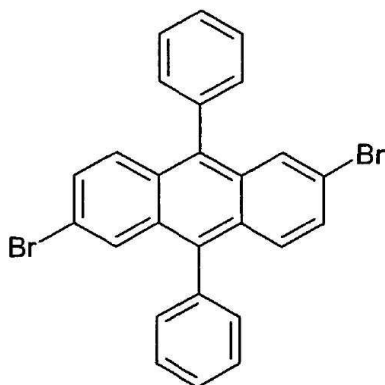
하나 이상의 층이, 예를 들어 스핀 코팅, 또는 임의의 원하는 인쇄 방법 (예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 (flexographic) 인쇄 또는 오프셋 (offset) 인쇄, 특히 바람직하게는 LITI (빛 유도 열 감지 (light induced thermal imaging)), 열 수송 인쇄 (thermal transfer printing)) 또는 잉크젯 인쇄) 에 의해 용액으로부터 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다. 가용성 화합물이 이러한 목적을 위해 필요하다. 높은 용해도가 화합물의 적합한 치환을 통해 달성될 수 있다.

- [0129] 유기 전계발광 소자에서의 사용에서, 본 발명에 따른 화합물은 선행 기술을 뛰어 넘는 하기의 놀라운 이점들을 갖는다:
- [0130] 1. 본 발명에 따른 화합물은 높은 열안정성을 갖고, 분해되지 않고 승화될 수 있다.
- [0131] 2. 본 발명에 따른 화합물, 특히 R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내거나 디아릴아미노 치환기에 의해 치환되는 것들은, 매우 양호한 청색 또는 녹색 코디네이트 (coordinate) 를 가지므로 청색 방사체로서 매우 고도로 적합하다. 또한, 화합물은 낮은 스톡 이동 및 매우 좁은 방사 스펙트럼을 갖는다.
- [0132] 3. 본 발명에 따른 화합물은 특히 적색- 및 녹색-형광 도펀트를 위한 호스트 물질로서 매우 고도로 적합하다.
- [0133] 4. 본 발명에 따른 화합물, 특히 디아릴아미노기로 치환되고/되거나 가교 X 에 S, O 또는 N(R¹) 을 함유하고/하거나 Ar 기로서 전자가 풍부한 헤테로방향족 기를 함유하는 것들은, 정공-주입 및 정공-수송 물질로서의 사용에 매우 고도로 적합하고, 작동 전압에서의 환원을 야기한다.
- [0134] 5. 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 제조된 OLED 는 매우 긴 수명을 갖는다.
- [0135] 6. 본 발명에 따른 화합물을 사용하여 제조된 OLED 는 매우 높은 양자 효율을 갖는다.
- [0136] 본 출원의 본문은, OLED 및 PLED 및 상응하는 디스플레이에 관하여, 본 발명에 따른 화합물의 용도에 대한 것이다. 상세한 설명의 제약에도 불구하고, 추가적인 발명 단계 없이 당업자가 본 발명에 따른 화합물을 다른 전자 소자, 예를 들어 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 또는 유기 광 수용체에 또한 사용할 수 있다.
- [0137] 본 발명은 마찬가지로 상응하는 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 사용, 및 이러한 소자 자체에 관한 것이다.
- [0138] 본 발명을 제한됨 없이 하기 실시예에 의해 더 자세하게 기재한다.
- [0139] **실시예**
- [0140] 하기의 합성을 달리 나타내지 않는 한, 보호성 기체 분위기 하 건조된 용매에서 수행하였다. 출발 물질은 ALDRICH 로부터 구입할 수 있었다.
- [0141] **실시예 1: 2,3,8,9-디벤조-1,1,7,7-테트라페닐-5,11-디페닐-1,7-디히드로디시클로펜타[b,i]안트라센**
- [0142] **a) 2,6-디브로모안트라퀴논의 합성**
- [0143] (Lee et al., Organic Letters 2005, 7(2), 323-326)



- [0144]
- [0145] 초기에 62.6 g (255 mmol) 의 2,6-디아미노안트라퀴논 및 124 g (550 mmol) 의 CuBr₂ 를 1000 ml 의 아세트니트릴 내에 도입하고, 68 ml (515 mmol) 의 tert-부틸 니트라이트를 60 °C 의 내부 온도에서 적가하였다. 30 분 후에, 반응 혼합물을 150 ml 의 농축된 HCl 과 1 ℓ 의 얼음물의 혼합물에 붓고, 형성된 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 물, EtOH 및 헵탄으로 세척하고 건조하여, ¹H-NMR 에서 균질하고 추가적인 정제 없이 이후의 반응에 사용되는 89 g (243 mmol, 96%) 의 갈색 고체를 수득하였다.

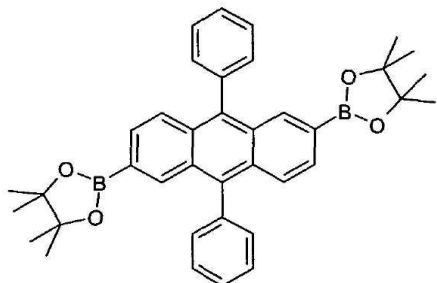
[0146] b) 2,6-디브로모-9,10-디페닐안트라센의 합성



[0147]

[0148] 36.6 g (100 mmol) 의 2,6-디브로모안트라퀴논을 600 ml 의 THF 에 용해시키고, 용액을 -75 °C 에서 냉각시키고, 100 ml 의 THF 중 2 M 페닐리튬 용액을 적가하였다. 2 시간 후에, 혼합물이 RT (실온) 가 되도록 하고, 50 ml 의 4 M HCl 을 첨가하고, 혼합물을 톨루엔과 물 간에 분할시키고, 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. 잔류물을 350 ml DMF 에서 흡수시키고, 68 g (350 mmol) 의 SnCl₂ 를 첨가하고, 혼합물을 140 °C 의 내부 온도에 2 시간 동안 두었다. 180 ml 의 2 M HCl 을 이후 약 40 °C 에서 첨가하고, 침전물을 흡입으로 여과 제거하고, 물, EtOH 및 에틸 아세테이트로 세척하고, 80 °C 에서 진공에서 건조시켰다. 톨루엔으로부터 재결정화하여, TLC 및 ¹H-NMR 에 따라 균질하고 이후의 반응에서 이러한 형태로 사용되는 30.8 g (63 mmol, 63%) 의 황토색 고체를 수득하였다.

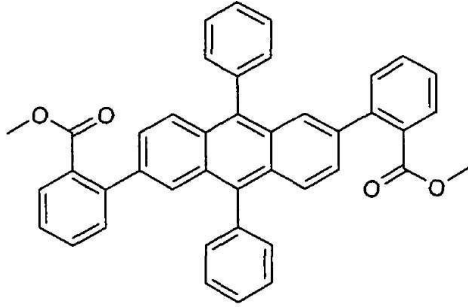
[0149] c) 9,10-디페닐안트라센-2,6-디보론산 피나콜 에스테르의 합성



[0150]

[0151] 9.5 g (19.5 mmol) 의 2,6-디브로모-9,10-디페닐안트라센을 240 ml 의 건조 디옥산에 용해시키고, 16.3 g (64 mmol) 의 비스(피나콜라토)디보론, 1 g (1.2 mmol) 의 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 클로라이드 (디클로로메탄과의 착물 (1:1), Pd 함량: 13%) 및 23 g (234 mmol) 의 칼륨 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 비등점에서 2 시간 동안 가열하여 얼음물에 붓고, 침전물을 흡입으로 여과 제거하고, EtOH 로 세척하고 진공에서 건조시켜, TLC 및 ¹H-NMR 에 따라 균질한 10 g (17.1 mmol, 88%) 의 담황색 분말을 수득하였다.

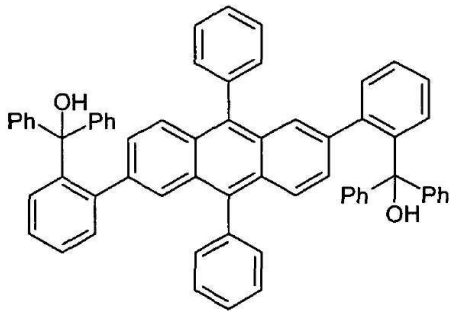
[0152] d) 9,10-디페닐-2,6-(2-카르복시메틸페닐)안트라센의 합성



[0153]

[0154] 115 ml 의 EtOH, 115 ml 의 톨루엔, 60 ml 의 2 M Na₂CO₃ 용액, 4.5 ml (32.3 mmol) 의 메틸 2-브로모벤조에이트와 750 mg (0.7 mmol) 의 Pd(PPh₃)₄ 의 혼합물 중 9.4 g (16 mmol) 의 9,10-디페닐안트라센-2,6-디보론산 피나콜 에스테르를 비등점에서 4 시간 동안 가열하였다. 그 후에, 반응 혼합물을 얼음물/MeOH/HCl 1:1:1 의 혼합물에 붓고, 무색의 침전물을 흡입으로 여과 제거하고, 물, EtOH 및 헵탄으로 세척하고 건조시켰다. 고체를 끓고 있는 톨루엔에 용해시키고, 용액을 실리카 겔의 층을 통해 여과하고, 헵탄을 여과액에 첨가하고, 침전된 생성물을 흡입으로 여과 제거하여, 8.9 g (14.8 mmol, 92%) 의 디에스테르를 무색의 분말로써 수득하였다.

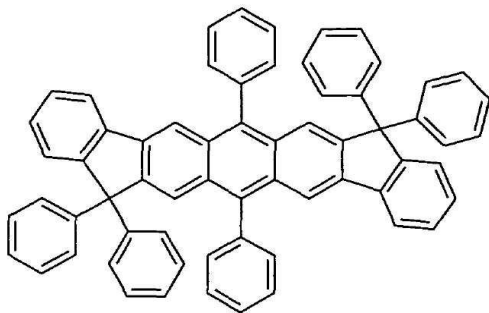
[0155] e) (2-(6-[2-(히드록시디페닐메틸)페닐]-9,10-디페닐안트라센-2-일)페닐)디페닐메탄올의 합성



[0156]

[0157] THF 중 0.5 M 페닐마그네슘 브로마이드 용액 (90 mmol) 180 ml 를 RT 에서 8.9 g (14.9 mmol) 의 디에스테르에 첨가하고, 혼합물을 비등점에서 3 시간 동안 가열하였다. 이 시간 이후, 50 ml 의 50 % 아세트산을 적가하고, 용매를 진공에서 제거하고, 남은 고체를 MeOH 에 흡수시키고, 흡입으로 여과 제거하고 MeOH 로 세척하고 건조시켜, TLC 및 ¹H-NMR 에 따라 98% 초과 순도를 갖는 11.3 g (13.3 mmol, 90 %) 의 무색의 고체를 수득하였다.

[0158] f) 디벤조-1,1,7,7-테트라페닐-5,11-디페닐-1,7-디히드로디시클로펜타[b,i]안트라센의 합성

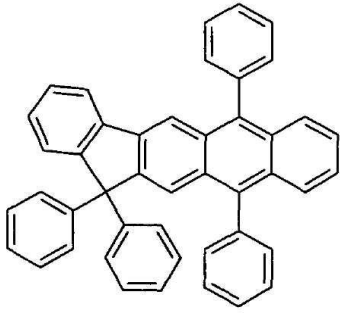


[0159]

[0160] 중 10.3 g (12.2 mmol) 의 디올을, 70 ml 의 빙초산 및 1 ml 의 농축된 HCl 의 혼합물 내에서 비등점에서 2 시간 동안 가열하였다. 반응이 종결되었을 때, 침전된 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 물, EtOH 및 헵탄으로 세척하고 건조시켰다. 클로로벤젠으로부터 4 회 재결정화하고, 진공 (T = 340 °C, p = 1 × 10⁻⁵ mbar) 에서 2 회 승화시켜, RP-HPLC 로 측정된 99.9 % 초과 순도를 갖는 담황색 유리의 형태로 6 g (7.4 mmol, 61 %) 수득하였다.

을 수득하였다.

[0161] 실시예 2: 2,3-벤조-1,1-디페닐-5,11-디페닐-1-디히드로시클로펜타[b]안트라센의 합성



[0162]

[0163] 출발 화합물로서 사용되는 2-아미노안트라퀴논으로, 실시예 1 과 유사하게 상기 화합물의 합성을 수행하였다.

[0164] 실시예 3: OLED 의 제조

[0165] WO 04/058911 에서 기재된 일반적인 조건, 및 각 상황에 대한 개별적인 경우에 맞춰진 (예를 들어, 최적 효율성 또는 색채를 달성하기 위한 층-두께 변화) 방법에 의해 OLED 를 제조하였다.

[0166] 다양한 OLED 에 대한 결과를 하기 실시예 4 내지 7 에 나타냈다. 구조화된 ITO (인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된, 유리 플레이트가 OLED 의 기판을 형성한다. OLED 는 하기의 층 순서로 이루어진다: 기판 / 정공-주입층 (HTM1) 60 nm / 정공-수송층 (HTM2) 20 nm / 방사층 (EML) 30 nm / 전자-수송층 (ETM) 20 nm 및 마지막으로 캐소드. 물질을 진공 챔버에서 열적으로 증착시켰다. 여기서의 방사층은, 항상 동시-증발에 의해 호스트와 혼합되는 도펀트 및 매트릭스 물질 (호스트) 로 이루어진다. 1 nm 의 얇은 LiF 층 및 상부에 침착된 100 nm 의 Al 층으로써 캐소드를 형성하였다.

[0167] 표 1 은 OLED 를 만드는데 사용되는 물질의 화학적 구조를 나타낸다.

[0168] 이러한 OLED 는 표준 방법에 의해 특징지어지고; 이러한 목적을 위해서, 전류-전압-발광 특성 선 (IUL characteristic lines) 으로부터 계산된, 발광성의 기능으로서 전압 효율 (lm/W 로 측정됨), 효율 (cd/A 로 측정됨), 전계발광 스펙트럼 및 수명을 측정하였다. 수명은 25,000 cd/m² 의 초기 발광성이 반으로 떨어진 후의 시간으로서 정의된다. 반치 폭 (FWHM = 반치 전폭 (full width half maximum) 을 전계발광 스펙트럼 으로부터 측정하였다.

[0169] 표 1 은 일부 OLED 에 대한 결과를 나타낸다 (실시예 4 내지 7). 본 발명에 따른 호스트 물질 및 방사체 물질은 실시예 1 및 2 로부터의 화합물이다. 선행 기술에 다른 호스트 H1 및 방사체 물질 D1 이 비교예로서 사용된다.

[0170] 표 2 에서의 결과로부터 명백하게 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자는 매트릭스 실시예의 경우에서 더 긴 수명을 갖는다. 표 3 으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 도펀트로서 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자는, 선행 기술과 비교하여 상당히 개선된 반치 폭을 갖는다.

[0171] [표 1]

| | | |
|-------|-------|-------|
| | | |
| HTM1 | HTM 2 | ETM1 |
| | | |
| HTM 3 | H1 | D1 |
| D2 | 실시예 2 | 실시예 1 |

[0172]

[0173]

[표 2]

| 실시예 | EML | ETM | 색채 | 최대 효율 (cd/A) | 1000cd/m ² 에서의 전압 (V) | CIE | 25000 cd/m ² 에서의 수명 (h) |
|-------|----------------|------|----|--------------|----------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| 4 비교예 | H1+ 5%의 D1 | ETM1 | 녹색 | 18.3 | 5.3 | x=0.29/ y=0.60 | 300 |
| 5 | 실시예 2 + 5%의 D1 | ETM1 | 녹색 | 22.5 | 4.9 | x=0.29/ y=0.62 | 410 |

[0174]

[0175]

[표 3]

| 실시예 | EML | ETM | 색채 | 최대 효율 (cd/A) | 1000cd/m ² 에서의 전압 (V) | CIE | FWHM |
|-------|----------------|------|----|--------------|----------------------------------|-------------------|------|
| 6 비교예 | H1+ 5%의 D2 | ETM1 | 청색 | 3.9 | 5.7 | x=0.14/ y=0.12 | 49 |
| 7 | H1 + 1%의 실시예 1 | ETM1 | 청색 | 3.1 | 5.7 | x=0.14/ y=0.09 | 24 |

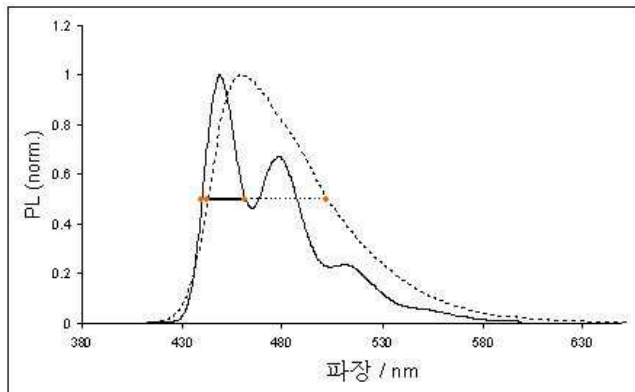
[0176]

[0177]

방사 피크의 상당히 더 좁은 반치 폭을 도 1에 설명하였다. 틀루엔 중 상기 표현된 화합물 D2 (점선; WO 08/006449에 따른 화합물) 및 실시예 1로부터의 본 발명에 따른 화합물 (실선)의 광발광 스펙트럼 및 반치 폭을 도 1에 표현하였다.

도면

도면1



| | | | |
|---------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 一种新型机电致发光器件材料 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020100133485A | 公开(公告)日 | 2010-12-21 |
| 申请号 | KR1020107025456 | 申请日 | 2009-03-17 |
| 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 | BUESING ARNE 뷔징아르네 HEIL HOLGER 하일홀거 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립 | | |
| 发明人 | 뷔징아르네 하일홀거 슈퇴셀필립 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07C13/58 H01L51/54 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | C09K2211/1011 C09K2211/1022 H01L51/5012 C07D335/04 C07D317/72 C07D471/04 C07D213/38 C09K2211/1029 C07D333/18 C09K2211/1092 C07D235/08 C07D307/80 H01L51/5048 C07D307/94 H01L51/0056 C09K11/06 C07C13/62 C07D495/04 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K2211/1088 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0055 Y02E10/549 Y10S428/917 | | |
| 优先权 | 102008018670 2008-04-14 DE | | |
| 其他公开文献 | KR101708507B1 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明涉及式(1)和(2)的化合物以及机电致发光器件，特别是发蓝光的器件，其中所述化合物掺杂有主体材料或掺杂剂和/或空穴传输材料和/或它是用来作为一个。专利号10-2010-0133485

