



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0131535
 (43) 공개일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO9K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
CO9K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7030380
 (22) 출원일자(국제) 2016년02월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년10월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/000340
 (87) 국제공개번호 WO 2016/150544
 국제공개일자 2016년09월29일
 (30) 우선권주장
 15000876.1 2015년03월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
 (72) 발명자
부르크하르트 베아테
 독일 64293 다름슈타트 빌헬름-로이쉬너-슈트라세
 13
하일 홀거
 독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 할가르텐슈트라
 세 61
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 디바이스용 재료**

(57) 요약

본 발명은 전자 디바이스에서의 기능성 재료, 특히 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 에서의 에미터 재료로 사용하
 기에 적합한, 식 (I) 또는 (II)의 화합물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0073 (2013.01)

H01L 51/502 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

(72) 발명자

로드리게스 라라-이사벨

독일 64283 다름슈타트 페다곡슈트라쎄 2

마이어 세바슈티안

독일 63741 아샤펜부르크 뵐슈트라쎄 7

달시 아망딘

독일 60318 프랑크푸르트 암 마인 한슈타인슈트라쎄 2

링게 루벤

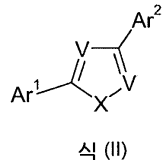
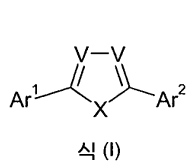
독일 64291 다름슈타트 에밀-폴츠-슈트라쎄 41

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (I) 또는 식 (II) 의 화합물로서,

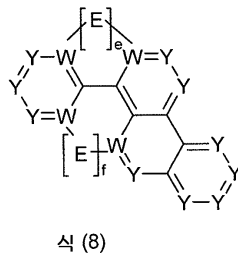
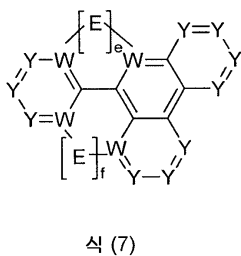
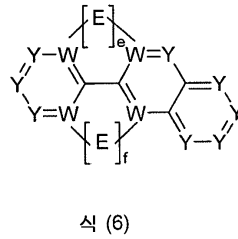
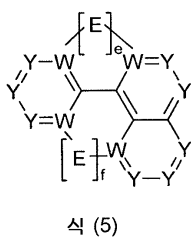
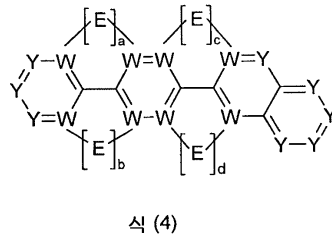
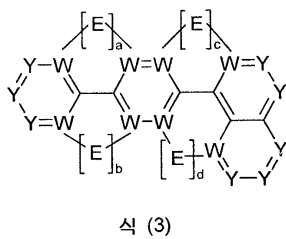


식에서

X 는 $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, O, S, NR^1 및 Se 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

V 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, N 또는 CR^2 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

Ar^1 , Ar^2 는 동일하거나 또는 상이하게, 하기 식들 (3) 내지 (8) 중 하나로부터 선택되고:



여기서 Ar^1 및 Ar^2 는 식들 (3) 내지 (8) 중 하나 식의 하나의 기 Y를 통해 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리에 연결되고;

Y 는 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리가 Y에 결합되는 경우 C와 동일하고 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리가 기 Y에 결합되지 않는 경우 CR^3 또는 N과 동일하고;

E 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 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,

SO₂, N(R¹), P(R¹) 및 P(=O)R¹로부터 선택된 이가 브릿지이고;

W 는 브릿지 E가 기 W에 결합되는 경우 C와 동일하고 어떠한 브릿지 E도 기 W에 결합되지 않는 경우 CR³ 또는 N과 동일하고;

R¹, R², R³ 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Br, Cl, I, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, P(=O)(R⁴)₂, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 또는 2 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH₂ 기들은 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 2 개 이상의 치환기들 R¹, 2 개 이상의 치환기들 R², 또는 2 개 이상의 치환기들 R³은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있으며;

R⁴ 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Br, Cl, I, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, N(R⁵)₂, P(=O)(R⁵)₂, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 또는 2 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R⁵ 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH₂ 기들은 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁵-, NR⁵, P(=O)(R⁵), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁵ 에 의해 치환될 수도 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼들 R⁵ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 2 개 이상의 라디칼들 R⁴ 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있으며;

R⁵ 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 H 원자들은 D 또는 F에 의해 대체될 수도 있으며;

a, b, c, d, e, f 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, 0 또는 1,이고, 다만 a + b = 1 또는 2, c + d = 1 또는 2 및 e + f = 1 또는 2 이고, a = 0 또는 b = 0 또는 c = 0 또는 d = 0 또는 e = 0 또는 f = 0 는 각각의 경우 대응하는 브릿지 X는 존재하지 않는다는 것을 의미하는, 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

a + b = 1, c + d = 1 및 e + f = 1 또는 2 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

X는 C(R¹)₂, Si(R¹)₂, O 또는 S 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

E는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, O, S, $N(R^1)$ 로부터 선택된 이가 브릿지이고, 보다 바람직하게 $C(R^1)_2$ 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

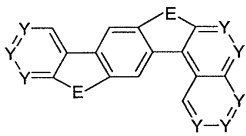
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

V는 CR^2 인 것을 특징으로 하는 화합물.

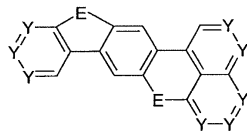
청구항 6

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

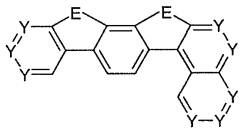
Ar^1 , Ar^2 는 동일하거나 또는 상이하게, 하기 식들 (3-1) 내지 (8-3) 중 하나의 식으로부터 선택되고:



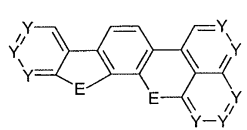
식 (3-1)



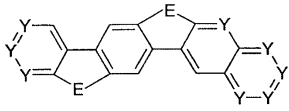
식 (3-2)



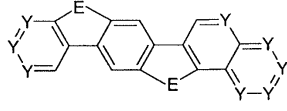
식 (3-3)



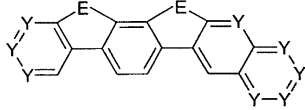
식 (3-4)



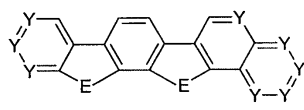
식 (4-1)



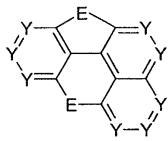
식 (4-2)



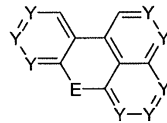
식 (4-3)



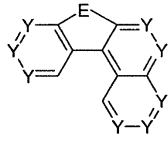
식 (4-4)



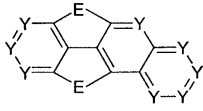
식 (5-1)



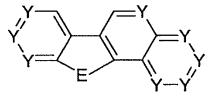
식 (5-2)



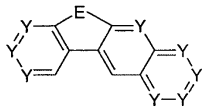
식 (5-3)



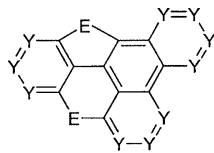
식 (6-1)



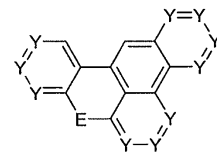
식 (6-2)



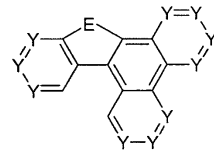
식 (6-3)



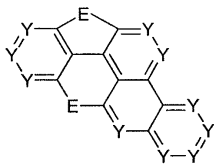
식 (7-1)



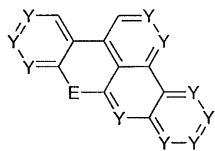
식 (7-2)



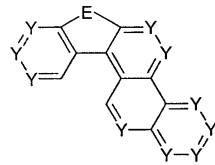
식 (7-3)



식 (8-1)



식 (8-2)



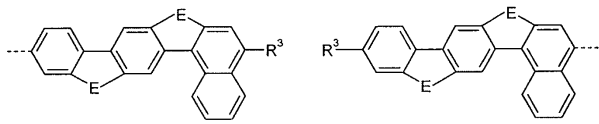
식 (8-3)

식에서 Y 및 E의 의미는 제 1 항과 동일한 의미인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

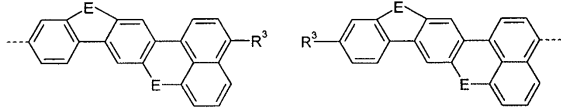
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

Ar^1 , Ar^2 는 동일하거나 또는 상이하계, 하기 식들 (3-1-1) 내지 (8-3-2) 중 하나의 식으로부터 선택되고:



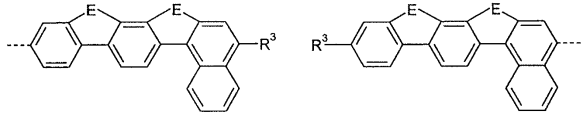
식 (3-1-1)

식 (3-1-2)



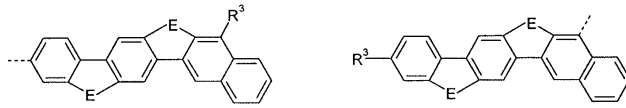
식 (3-2-1)

식 (3-2-2)



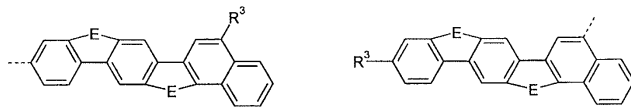
식 (3-4-1)

식 (3-4-2)



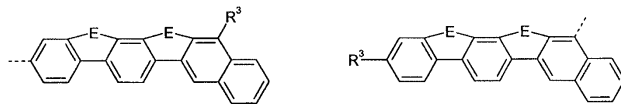
식 (4-1-1)

식 (4-1-2)



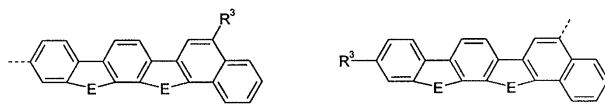
식 (4-2-1)

식 (4-2-2)



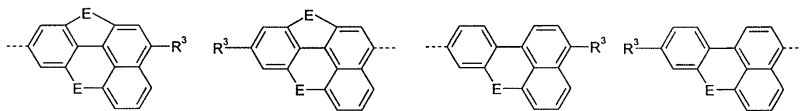
식 (4-3-1)

식 (4-3-2)



식 (4-4-1)

식 (4-4-2)

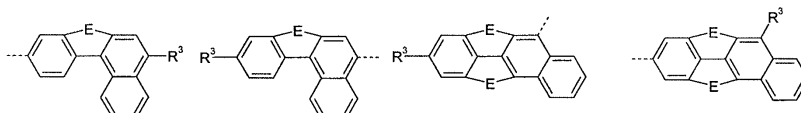


식 (5-1-1)

식 (5-1-2)

식 (5-2-1)

식 (5-2-2)

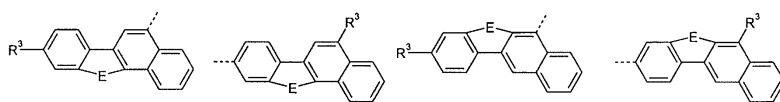


식 (5-3-1)

식 (5-3-2)

식 (6-1-1)

식 (6-1-2)

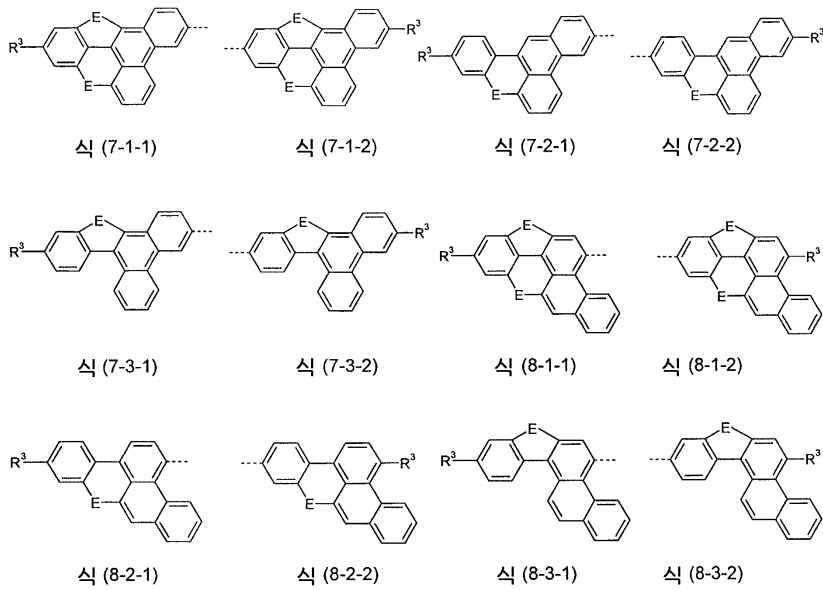


식 (6-2-1)

식 (6-2-2)

식 (6-3-1)

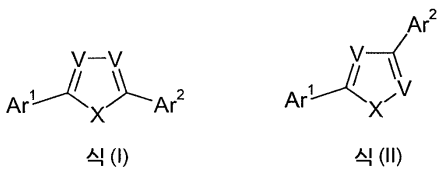
식 (6-3-2)



식에서 E 및 R³은 제 1 항과 동일하고 점선들은 식 (I) 또는 식 (II) 의 5-원 고리에 대한 결합을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
 화합물은 식 (I) 또는 식 (II) 의 화합물이고,



식에서

X 는 C(R¹)₂, Si(R¹)₂, O 또는 S 이고;

V 는 CR² 이고;

Ar¹, Ar²는 동일하거나 또는 상이하게, 제 6 항에 정의된 식들 (3-1) 내지 (8-3) 으로부터 선택되고, 여기서 E 는 C(R¹)₂ 이고 Y 는 식 (I) 또는 (II) 의 5-원 고리가 Y 에 결합되면 C 이고 다른 경우는 CR³ 이고;

R¹, R², R³ 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, 1 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH₂ 기들은 -C≡C-, -R⁴C=CR⁴-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -NR⁴-, -O-, -S-, -C(=O)O- 또는 -C(=O)NR⁴- 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R¹ 이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있거나, 2개의 라디칼들 R² 가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있거나, 또는 2개의 라디칼들 R³ 이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

R⁴ 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, Si(R⁵)₃, N(R⁵)₂, 1 내지 10 개의 C 원자들을 갖

는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH_2 기들은 $-C\equiv C-$, $-R^5C=CR^5-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-NR^5-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ 또는 $-C(=O)NR^5-$ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2 개 이상의 치환기들 R^4 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있으며;

R^5 는 제 1 항과 동일한 의미를 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 하나 이상의 화합물들을 포함하는 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머에 관한 것으로,

상기 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들)은 식 (I) 또는 (II) 에서 R^1 , R^2 또는 R^3 로 치환되는 임의의 요망되는 위치들에 국한될 수 있는, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 화합물 또는 제 9 항에 기재된 적어도 하나의 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머, 및 적어도 하나의 용매를 포함하는, 조제물.

청구항 11

전자 디바이스로서,

유기 집적 회로들 (OICs), 유기 전계효과 트랜지스터들 (OFETs), 유기 박막 트랜지스터들 (OTFTs), 유기 발광 트랜지스터들 (OLETs), 유기 태양 전지들 (OSCs), 유기 광학 검출기들, 유기 광수용체들, 유기 전계 쉐니 디바이스들 (OFQDs), 유기 발광 전기화학 셀들 (OLECs), 유기 레이저 다이오드들 (O-lasers) 및 유기 전계발광 디바이스들 (OLEDs) 로부터 선택되고, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

유기 전계발광 디바이스들로부터 선택되고, 상기 전자 디바이스는 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 방출층을 포함하며, 방출층들, 전자 수송층들, 전자 주입층들 및 정공 차단층들로부터 선택된 상기 전자 디바이스의 적어도 하나의 층은 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

전자 디바이스는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 방출층에 존재하는 형광성 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 14

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 조제 방법으로서,

조제 방법은 5-원 고리 보론산 유도체와 할로겐화된 방향족 또는 헤테로방향족 기 사이에서의 C-C 스프리킹 커플링 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물의 조제 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 전자 디바이스에서의 용도.

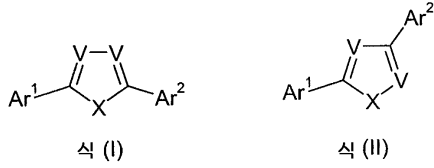
발명의 설명

배경 기술

- [0001] 본 발명은 식 (I) 또는 식 (II) 의 화합물에 관한 것이다. 화합물은 전자 디바이스, 특히 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 에서 기능성 재료로 사용하기에 적합하다. 본 발명은 또한 식 (I) 또는 (II)의 화합물을 포함하는 전자 디바이스의 특정 실시형태 및 식 (I) 또는 (II)의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명에 따르면, 전자 디바이스라는 용어는 일반적으로 유기 재료를 포함하는 전자 디바이스를 의미하는 것으로 여겨진다. 이들은 바람직하게는 본원에서 이후에 개시되는 유기 재료를 포함하는 OLED 및 일부 다른 실시형태의 전자 디바이스를 의미하는 것으로 여겨진다.
- [0003] OLED들의 일반 구조 및 기능성 원리는 당업자에게 알려져 있으며, 그리고, 그 중에서도, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다.
- [0004] 전자 디바이스의 성능 데이터와 관련하여, 특히 디스플레이에서 또는 광원으로서는 넓은 상업적 사용에 대한 관점으로, 추가의 개선이 필요하다. 이와 관련하여 특히 중요한 것은 전자 디바이스의 수명, 효율 및 작동 전압 및 달성된 색상 값이다.
- [0005] 특히, 청색 방출 OLED의 경우, 디바이스의 수명 및 방출된 광에 대해 달성된 컬러 값과 관련하여 개선 잠재력이 있다.
- [0006] 상기 개선을 달성하기 위한 중요한 출발점은 전자 디바이스에 채용되는 에미터 화합물의 선택이다.
- [0007] 선행 기술로부터 공지된 청색 형광 에미터는 다수의 화합물이고, 특히 하나 이상의 축합된 아릴기 및/또는 인데노플루오렌기를 함유하는 아릴아민이다. 그의 예는 US 5,153,073에 개시된 피렌-아릴아민 및 WO 2012/048780에 개시된 피렌-아릴아민이다. 아릴아민 에미터의 다른 예는 예를 들어 WO2008/006449 또는 WO2008/00364에 따른 벤조인덴노플루오렌아민, 및 예를 들어 WO 2007/140847에 따른 디벤조인덴노플루오렌아민이다.
- [0008] 또한, 플루오렌계 상에 축합된 방향족기를 함유하는 플루오렌아민의 사용은 선행 기술에 공지되어 있다. 2 개 이상의 아릴아미노기를 함유하는 화합물은 형광 에미터로서 채용된다 (US 2012/0161615). 그러나, 화합물은 녹색-청색 방출을 나타내지만 청색 방출을 나타내지는 않는다.
- [0009] 또한, KR 2009/131536 및 WO 2004/061048에는 디페닐아미노기를 갖는 벤조플루오렌 유도체가 개시되어 있다. 하지만, 이러한 유형의 화합물은 청색 형광 에미터로 사용되기에는 과도하게 단파 방출을 가지거나, 또는 그 효율 및 수명은 OLED에서 사용하기에 불만족스럽다.
- [0010] 요약하면, 기술적인 목적은 바람직하게 협소한 방출 대역을 갖는 진청색 형광 에미터를 제공하는 것이다. 목적은 더욱 바람직하게 높은 전력 효율이 달성될 수 있고 전자 디바이스의 진청색 방출이 달성될 수 있고 동시에 개선된 수명을 나타내는 화합물을 제공하는 것이다.
- [0011] 놀랍게도, 5-원 고리에 결합되는 벤즈인덴노플루오레닐 유도체 또는 벤조플루오레닐 유도체로부터 선택된 적어도 2 개의 기를 포함하는 화합물은 진청색 색 좌표, 매우 협소한 방출 스펙트럼을 가지며 동시에 상당히 개선된 수명을 나타낸다. 결과적으로, 이들 화합물은 상기 제시된 기술적인 목적을 달성한다. 에미터 화합물의 경우 진청색 컬러 조정은 디스플레이 및 조명 애플리케이션에 사용하기에 매우 바람직하다. 특히, 청색 방출 화합물의 경우, 협소한 방출 스펙트럼, 즉 작은 폭을 갖는 방출 대역은 디스플레이 또는 조명 애플리케이션의 경우에 다양한 컬러의 컬러 임프레션을 튜닝하는데 매우 바람직하다. 동시에, 유기 전자 디바이스의 개선된 수명과 동시에 우수한 효율을 초래하는 청색 방출 화합물에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

[0012] 따라서, 본 발명은 식 (I) 또는 식 (II) 의 화합물에 관한 것이다:



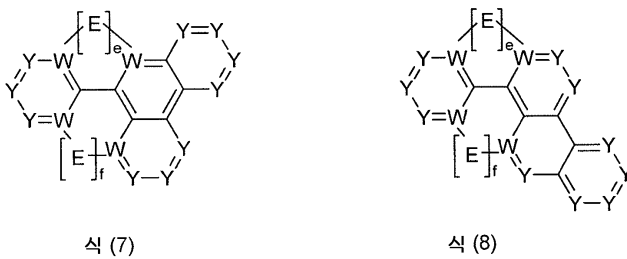
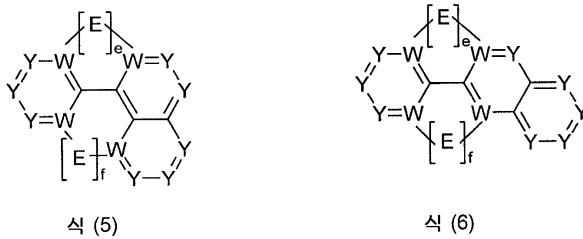
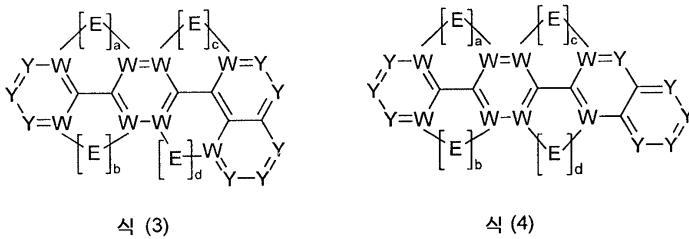
[0013]

[0014] 식에서

[0015] X 는 $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, O, S, NR^1 및 Se 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

[0016] V 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, N 또는 CR^2 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

[0017] Ar^1 , Ar^2 는 동일하거나 또는 상이하계, 하기 식들 (3) 내지 (8) 중 하나로부터 선택되고:



[0018]

[0019] 여기서 Ar^1 및 Ar^2 는 식들 (3) 내지 (8) 중 하나 식의 하나의 기 Y를 통해 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리에 연결되고;

[0020] Y 는 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리가 Y에 결합되는 경우 C와 동일하고 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리가 기 Y에 결합되지 않는 경우 CR^3 또는 N과 동일하고;

[0021] E 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, 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 선택된 이가 브릿지이고;

[0022] W 는 브릿지 E가 기 W에 결합되는 경우 C와 동일하고 어떠한 브릿지 E도 기 W에 결합되지 않는 경우 CR^3 또는 N과 동일하고;

[0023] R^1 , R^2 , R^3 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Br, Cl, I, $C(=O)R^4$, CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$,

$P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 또는 2 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^4 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH_2 기들은 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=NR^4$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^4-$, NR^4 , $P(=O)(R^4)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^4 에 의해 치환될 수도 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼들 R^4 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 2 개 이상의 치환기들 R^1 , 2 개 이상의 치환기들 R^2 , 또는 2 개 이상의 치환기들 R^3 은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있으며;

[0024] R^4 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Br, Cl, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, $N(R^5)_2$, $P(=O)(R^5)_2$, $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 또는 2 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH_2 기들은 $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, NR^5 , $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수도 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 2 개 이상의 라디칼들 R^4 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있으며;

[0025] R^5 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼이고, 여기서 부가적으로 하나 이상의 H 원자들은 D 또는 F에 의해 대체될 수도 있으며;

[0026] a, b, c, d, e, f 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 0 또는 1,이고, 다만 $a + b = 1$ 또는 2, $c + d = 1$ 또는 2 및 $e + f = 1$ 또는 2 이고, $a = 0$ 또는 $b = 0$ 또는 $c = 0$ 또는 $d = 0$ 또는 $e = 0$ 또는 $f = 0$ 는 각각의 경우 대응하는 브릿지 X는 존재하지 않는다는 것을 의미한다.

[0027] 본 출원의 목적을 위해, 화학기의 하기 정의가 적용된다:

[0028] 본 발명의 의미에서 아릴기는 6 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 포함하고; 본 발명의 의미에서 헤테로아릴기는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 포함하며, 그 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및 S 로부터 선택된다. 이것은 기본적인 정의를 나타낸다. 본 발명의 설명에서, 예를 들어, 방향족 고리 원자들의 수 또는 헤테로원자들의 존재와 관련하여, 다른 바람직함이 표시된다면, 이들이 적용된다.

[0029] 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순 (simple) 방향족 고리, 즉, 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합된 (융합된) 방향족 또는 헤테로방향족 다환, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카르바졸 중 어느 하나를 의미하는 것으로 여겨진다. 본 출원의 의미에서 축합된 (융합된) 방향족 또는 헤테로방향족 다환은 서로 축합된 2개 이상의 단순 방향족 또는 헤테로 방향족 고리들로 이루어진다.

[0030] 각각의 경우 상기 언급된 라디칼들에 의해 치환될 수도 있고 임의의 원하는 위치들을 통해 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계에 연결될 수도 있는, 아릴 또는 헤테로아릴기는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸,

인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 안트로옥사졸, 페난트로옥사졸, 이소옥사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기들을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0031] 본 발명의 정의에 따른 아릴옥시기는, 상기에 정의된 바와 같이, 산소 원자를 통해 결합되는 아릴기를 의미하는 것으로 여겨진다. 헤테로아릴옥시기에도 유사한 정의가 적용된다.

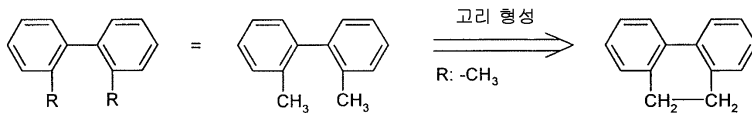
[0032] 본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 고리계 내에 6 내지 60 개의 C 원자들을 함유한다. 본 발명의 의미에서의 헤테로방향족 고리계는 고리계 내에 5 내지 60개의 방향족 고리 원자들을 포함하고 그 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로원자들은 N, O 및/또는 S 로부터 선택되는 것이 바람직하다. 본 발명의 의미에서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기만을 포함할 필요는 없으며, 그 대신에 추가하여 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 비방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자들의 10% 미만), 예를 들어 sp^3 -혼성화된 C, Si, N 또는 O 원자, sp^2 -혼성화된 C 또는 N 또는 sp -혼성화된 C 원자에 의해 연결될 수도 있는 계를 의미하는 것으로 여겨진다. 이로써, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아틸플루오렌, 트리아틸아민, 디아틸 에테르, 스틸벤 등과 같은 계들이 또한 본 발명의 의미에서의 방향족 고리계인 것으로 여겨지며, 이는 2개 이상의 아릴기들이 예를 들어 선형 또는 환형 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기에 의해 또는 실릴기에 의해 연결되는 계들이다. 더욱이, 2개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 단일 결합들을 통해 서로 연결되는 계들이 또한 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들인 것으로 여겨지며, 예를 들어, 비페닐, 터페닐 또는 디페닐트리아진과 같은 계들이 있다.

[0033] 각각의 경우 상기에 정의된 라디칼들에 의해 치환될 수도 있고 임의의 원하는 위치들을 통해 방향족 또는 헤테로방향족기에 연결될 수도 있는, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 퀴터페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인데노플루오렌, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 안트로옥사졸, 페난트로옥사졸, 이소옥사졸, 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-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸, 또는 이들 기들의 조합들로부터 유도된 기들을 의미하는 것으로 여겨진다.

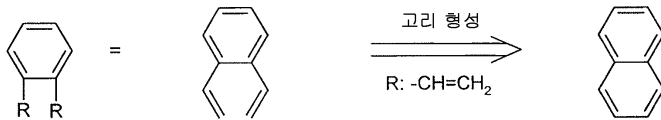
[0034] 본 발명의 목적을 위해서, 추가하여, 개별 H 원자들 또는 CH_2 기들이 라디칼들의 정의하에서 상기에 언급된 기들에 의해 치환될 수도 있는, 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬기 또는 3 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 또는 2 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알킬닐기는, 바람직하게 라디칼들 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다. 1 내지 40 개의 C 원자들을 갖는 알콕시 또는 티오알킬기는 바람직하게 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡

시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미하는 것으로 여겨진다.

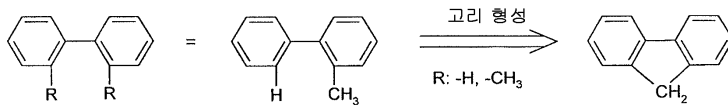
[0035] 2개 이상의 라디칼들이 서로 고리를 형성할 수 있는 조성물은, 그 중에서도, 2개의 라디칼들이 화학 결합에 의해 서로 연결되는 것을 의미하는 것으로 여겨지는 것으로 본 출원의 목적을 위해서 의도된다. 이것은 하기 스킴들에 의해 예시된다:



[0036]



[0037] 하지만, 더욱이, 상기 언급된 조성물은 또한, 2개의 라디칼들 중 하나가 수소를 나타내는 경우, 두번째 라디칼이 수소 원자가 결합되어 고리를 형성하는 위치에서 결합되는 것을 의미하는 것으로 여겨진다. 이것은 하기 스킴에 의해 예시된다:



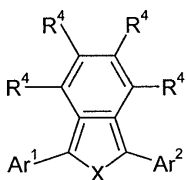
[0038]

[0039] 바람직한 실시형태에 따라, X는 C(R¹)₂, Si(R¹)₂, O 또는 S로부터 선택되고, 보다 바람직하게 Si(R¹)₂, O 또는 S로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 실시형태에서, X는 O과 동일하다.

[0040] V가 CR²과 동일한 것이 더욱 바람직하다.

[0041] 특히 바람직한 실시형태에 따라, 화합물은 식 (I)의 화합물이고, 여기서 2개의 기들 V는 CR²와 동일하고, 2개의 라디칼들 R²는 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성한다.

[0042] 매우 특히 바람직한 실시형태에 따라, 화합물은 식 (I)의 화합물이고, 여기서 2개의 기들 V는 CR²와 동일하고, 2개의 라디칼들 R²는 폐닐기를 형성하고, 서로 연결되어 지방족 또는 방향족 고리를 형성하며, 이는 식 (I-1)의 화합물을 형성하기 위해 5원 고리 상에 축합된다:



식 (I-1)

[0043]

[0044] 여기서 Ar¹, Ar², X 및 R⁴는 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0045] 더욱 바람직한 실시형태에 따라, E는 C(R¹)₂, Si(R¹)₂, O, S, N(R¹)로부터 선택되고, 보다 바람직하게 C(R¹)₂

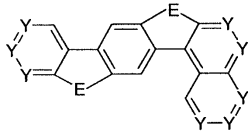
이다.

- [0046] 기 Y는 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리가 Y에 결합되는 경우 C와 동일하고 식 (I) 또는 (II)의 5원 고리가 기 Y에 결합되지 않는 경우 CR³ 과 동일하다.
- [0047] 더욱 바람직한 실시형태에 따라, 식들 (3) 및 (4)에서 a + b = 1 및 c + d = 1 이고 식들 (5), (6), (7) 및 (8) 에서 e + f = 1 또는 2 이다.
- [0048] 라디칼 R¹ 은 바람직하게 각각의 경우 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH₂ 기들은 -C≡C-, -R⁴C=CR⁴-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -NR⁴-, -O-, -S-, -C(=O)O- 또는 -C(=O)NR⁴-에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R¹ d은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있다.
- [0049] 보다 바람직하게, R¹ 은 H, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 로부터 선택된다.
- [0050] 라디칼 R² 는 바람직하게 각각의 경우 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH₂ 기들은 -C≡C-, -R⁴C=CR⁴-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -NR⁴-, -O-, -S-, -C(=O)O- 또는 -C(=O)NR⁴-에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R² 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있다.
- [0051] 보다 바람직하게, R² 는 H, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R² 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있다.
- [0052] 라디칼 R³ 은 바람직하게 각각의 경우 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH₂ 기들은 -C≡C-, -R⁴C=CR⁴-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -NR⁴-, -O-, -S-, -C(=O)O- 또는 -C(=O)NR⁴-에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R³ 은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있다.
- [0053] 보다 바람직하게, R³ 은 H, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁴ 에 의해 치환될 수도 있음) 로부터 선택된다.
- [0054] 라디칼 R⁴ 는 바람직하게 각각의 경우 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, Si(R⁵)₃, N(R⁵)₂, 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알

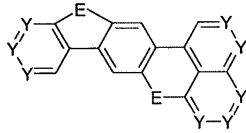
콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH_2 기들은 $-C\equiv C-$, $-R^5C=CR^5-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-NR^5-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ 또는 $-C(=O)NR^5-$ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R^5 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있다.

[0055] 보다 바람직하게, R^4 는 H 또는 1 내지 10개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬로부터 선택된다.

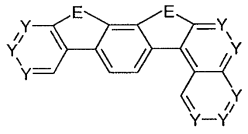
[0056] 더욱 바람직한 실시형태에 따라, Ar^1 및 Ar^2 는 동일하거나 또는 상이하게, 하기 식들 (3-1) 내지 (8-3) 중 하나로부터 선택되고:



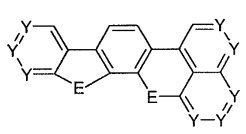
식 (3-1)



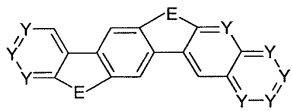
식 (3-2)



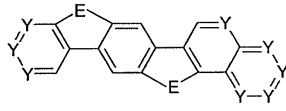
식 (3-3)



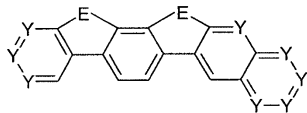
식 (3-4)



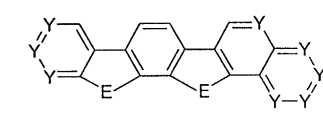
식 (4-1)



식 (4-2)

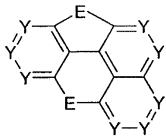


식 (4-3)

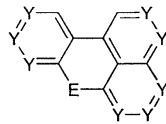


식 (4-4)

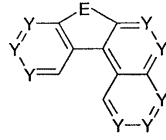
[0057]



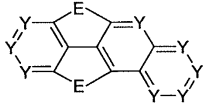
식 (5-1)



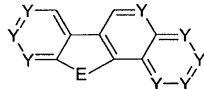
식 (5-2)



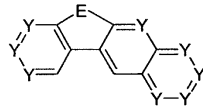
식 (5-3)



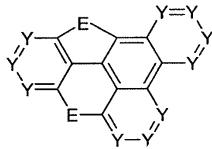
식 (6-1)



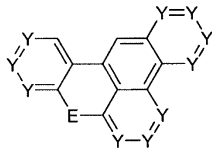
식 (6-2)



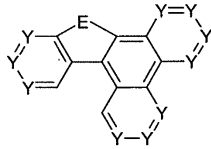
식 (6-3)



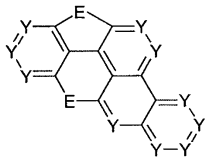
식 (7-1)



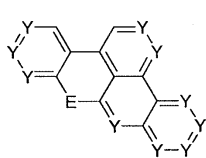
식 (7-2)



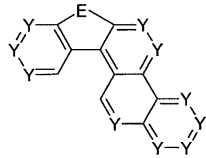
식 (7-3)



식 (8-1)



식 (8-2)



식 (8-3)

[0058]

[0059]

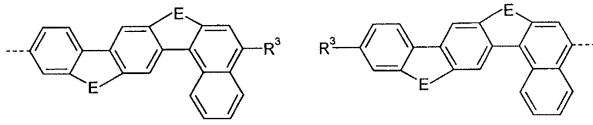
여기서 Y 및 E의 의미는 상기와 동일한 의미이다.

[0060]

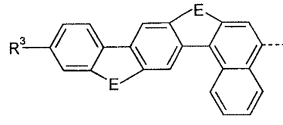
보다 특히, Ar¹ 및 Ar² 는 바람직하게 하기 식들: (3-1), (3-2), (3-3), (3-4), (5-1), (5-2), 또는 (5-3) 중 하나로부터 선택된다.

[0061]

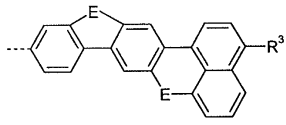
매우 특히 바람직한 실시형태에서, Ar¹ 및 Ar² 는 동일하거나 또는 상이하게 하기 식들 (3-1-1) 내지 (8-3-2) 중 하나의 식으로부터 선택된다:



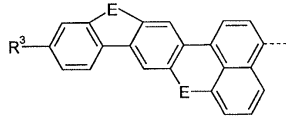
식 (3-1-1)



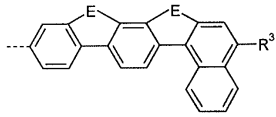
식 (3-1-2)



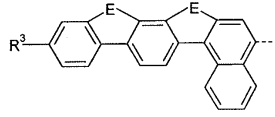
식 (3-2-1)



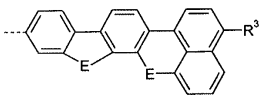
식 (3-2-2)



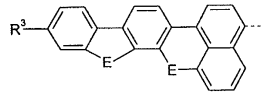
식 (3-3-1)



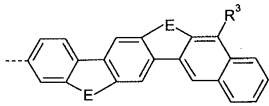
식 (3-3-2)



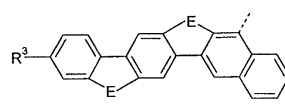
식 (3-4-1)



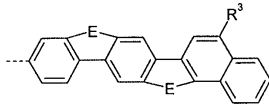
식 (3-4-2)



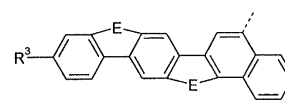
식 (4-1-1)



식 (4-1-2)

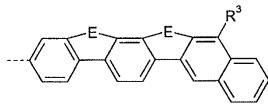


식 (4-2-1)

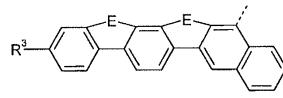


식 (4-2-2)

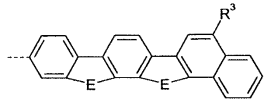
[0062]



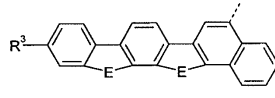
식 (4-3-1)



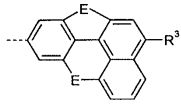
식 (4-3-2)



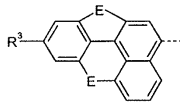
식 (4-4-1)



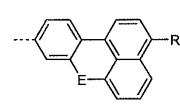
식 (4-4-2)



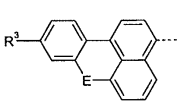
식 (5-1-1)



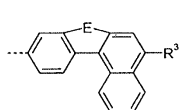
식 (5-1-2)



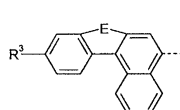
식 (5-2-1)



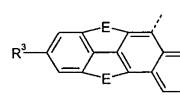
식 (5-2-2)



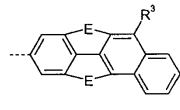
식 (5-3-1)



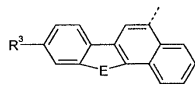
식 (5-3-2)



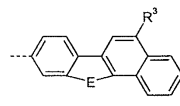
식 (6-1-1)



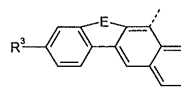
식 (6-1-2)



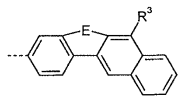
식 (6-2-1)



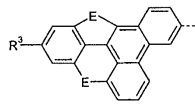
식 (6-2-2)



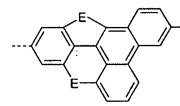
식 (6-3-1)



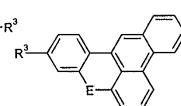
식 (6-3-2)



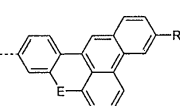
식 (7-1-1)



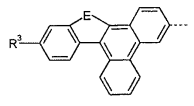
식 (7-1-2)



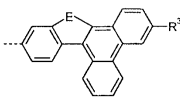
식 (7-2-1)



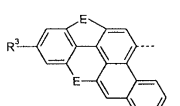
식 (7-2-2)



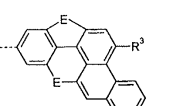
식 (7-3-1)



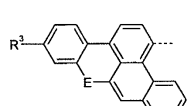
식 (7-3-2)



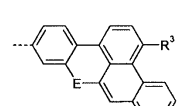
식 (8-1-1)



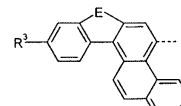
식 (8-1-2)



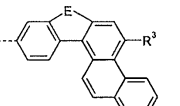
식 (8-2-1)



식 (8-2-2)



식 (8-3-1)



식 (8-3-2)

[0063]

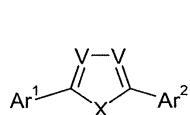
[0064]

[0065]

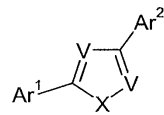
[0066]

식에서 E 및 R³의 의미는 상기와 동일하고 점선은 식들 (I) 또는 (II)에 나타난 5-원 고리에 대한 결합을 나타낸다.

식들 (I) 또는 (II)의 화합물들이 특히 바람직하며, 상기에 언급된 바람직한 실시형태들은 동시에 발생한다. 따라서 식 (I) 또는 식 (II)의 화합물들이 특히 바람직하다:



식 (I)

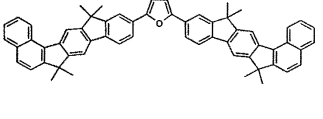
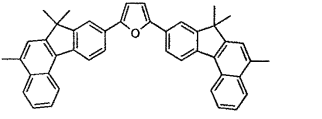
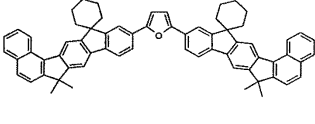
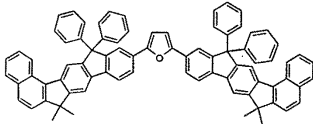
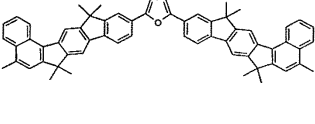
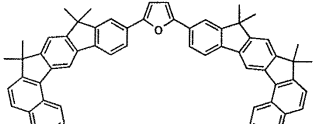
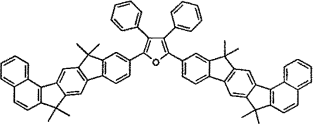
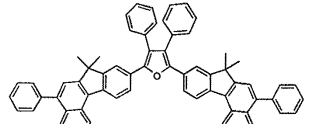


식 (II)

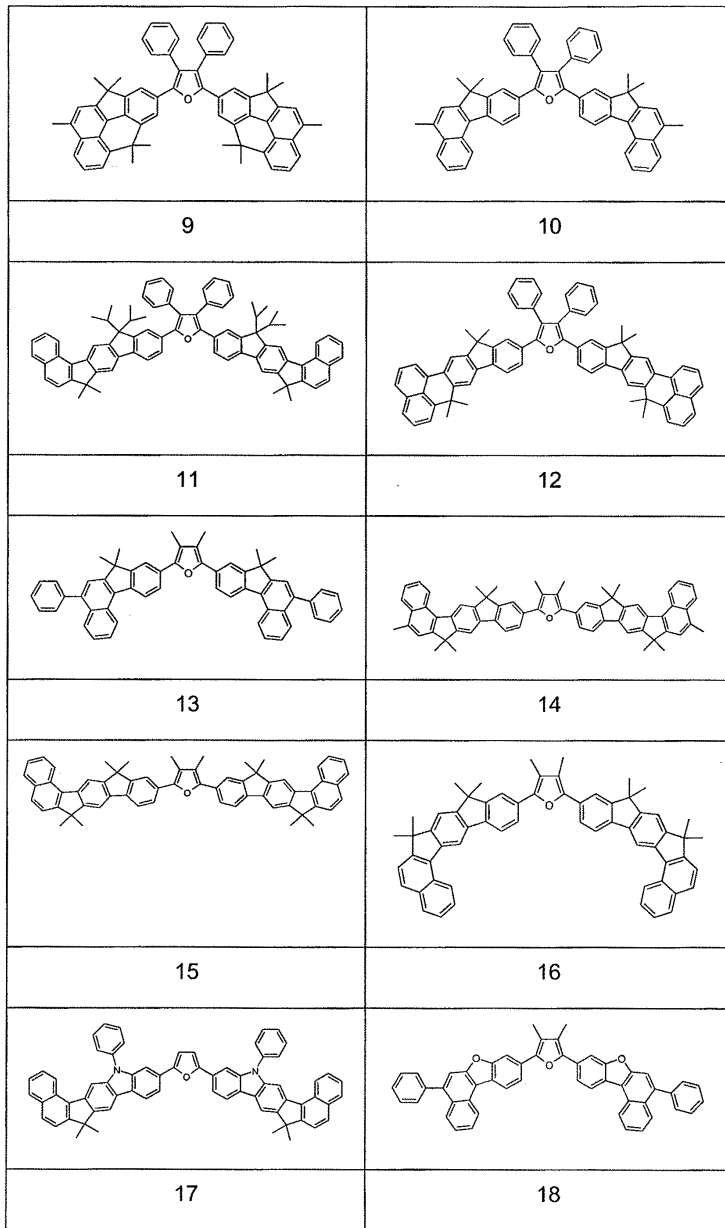
[0067]

- [0068] 여기서
- [0069] X 는 $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, O 또는 S이고;
- [0070] V 는 CR^2 이고;
- [0071] Ar^1 , Ar^2 는 동일하거나 또는 상이하계, 상기에 정의된 바와 같이, 식들 (3-1) 내지 (8-3) 중 하나로부터, 바람직하게는 (3-1), (3-2), (3-3), (3-4), (5-1), (5-2) 또는 (5-3) 중 하나로부터 선택되며, 여기서 E 는 $C(R^1)_2$ 이고 Y 는 식 (I) 또는 (II)의 5-원 고리가 Y 에 결합되는 경우 C 이고 그렇지 않은 경우에는 CR^3 이고;
- [0072] R^1 , R^2 , R^3 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, 1 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^4 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH_2 기들은 $-C\equiv C-$, $-R^4C=CR^4-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=NR^4$, $-NR^4-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ 또는 $-C(=O)NR^4-$ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^4 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2개의 라디칼들 R^1 이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있거나, 2개의 라디칼들 R^2 가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있거나, 또는 2개의 라디칼들 R^3 이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;
- [0073] R^4 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, CN, $Si(R^5)_3$, $N(R^5)_2$, 1 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 10 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기 (상기 언급된 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수 있으며, 상기 언급된 기들 내의 하나 이상의 CH_2 기들은 $-C\equiv C-$, $-R^5C=CR^5-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-NR^5-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ 또는 $-C(=O)NR^5-$ 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수도 있음) 이고, 여기서 2 개 이상의 치환기들 R^4 는 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있으며;
- [0074] R^5 는 상기와 동일한 의미를 가지며;
- [0075] $a + b = 1$;
- [0076] $c + d = 1$;
- [0077] $e + f = 1$ 또는 2 이다.

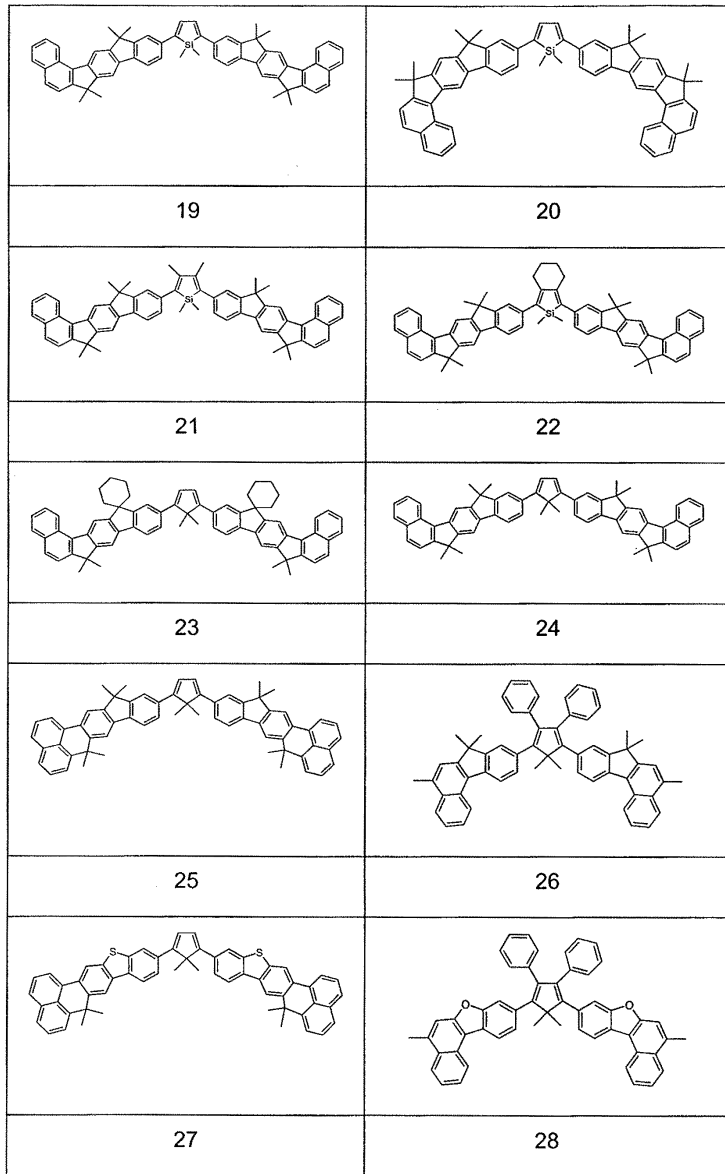
[0078] 하기 표는 식들 (I) 또는 (II)의 화합물들의 예들을 도시한다:

	
<p style="text-align: center;">1</p>	<p style="text-align: center;">2</p>
	
<p style="text-align: center;">3</p>	<p style="text-align: center;">4</p>
	
<p style="text-align: center;">5</p>	<p style="text-align: center;">6</p>
	
<p style="text-align: center;">7</p>	<p style="text-align: center;">8</p>

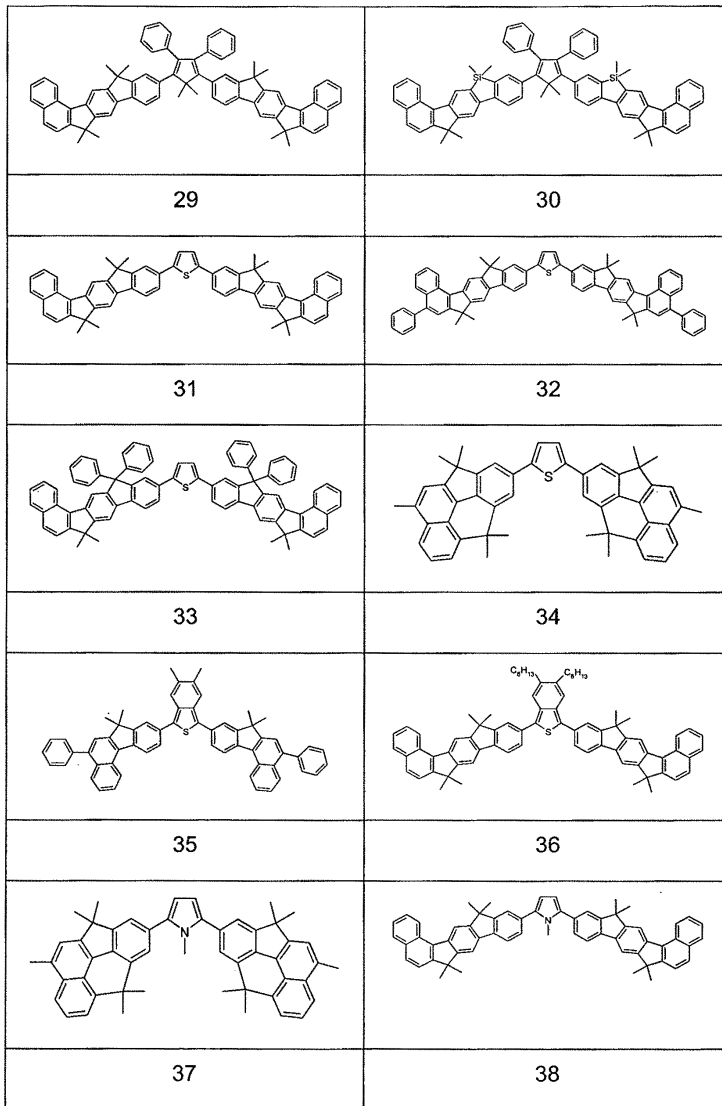
[0079]



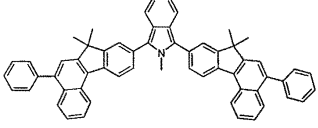
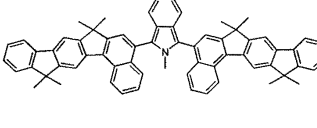
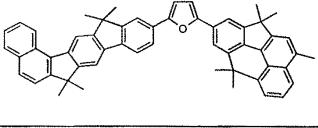
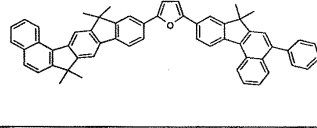
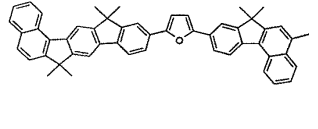
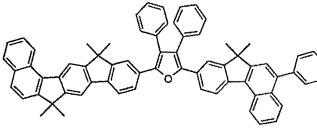
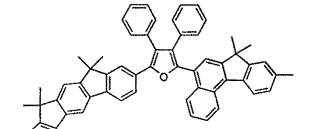
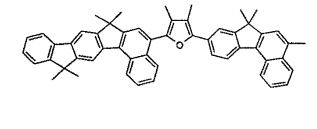
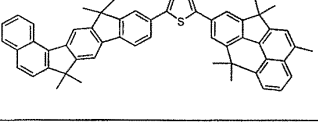
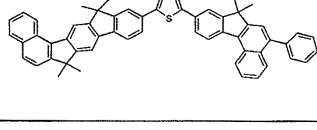
[0080]



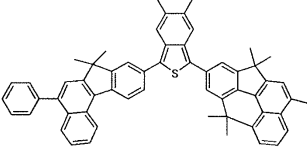
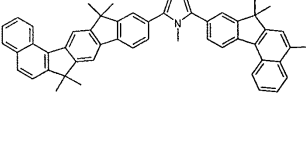
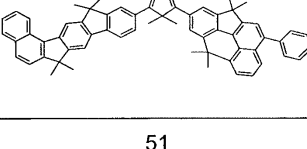
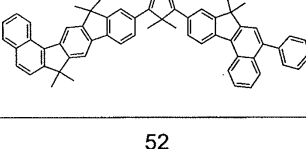
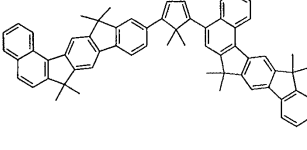
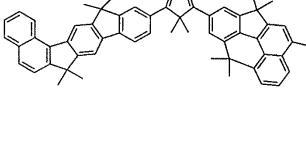
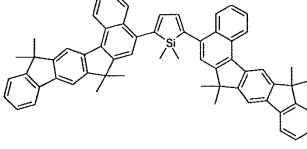
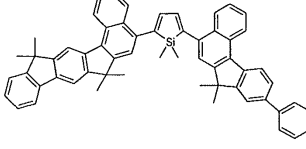
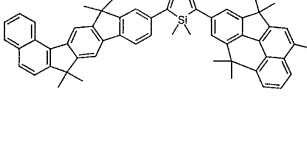
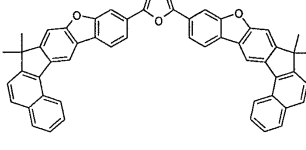
[0081]



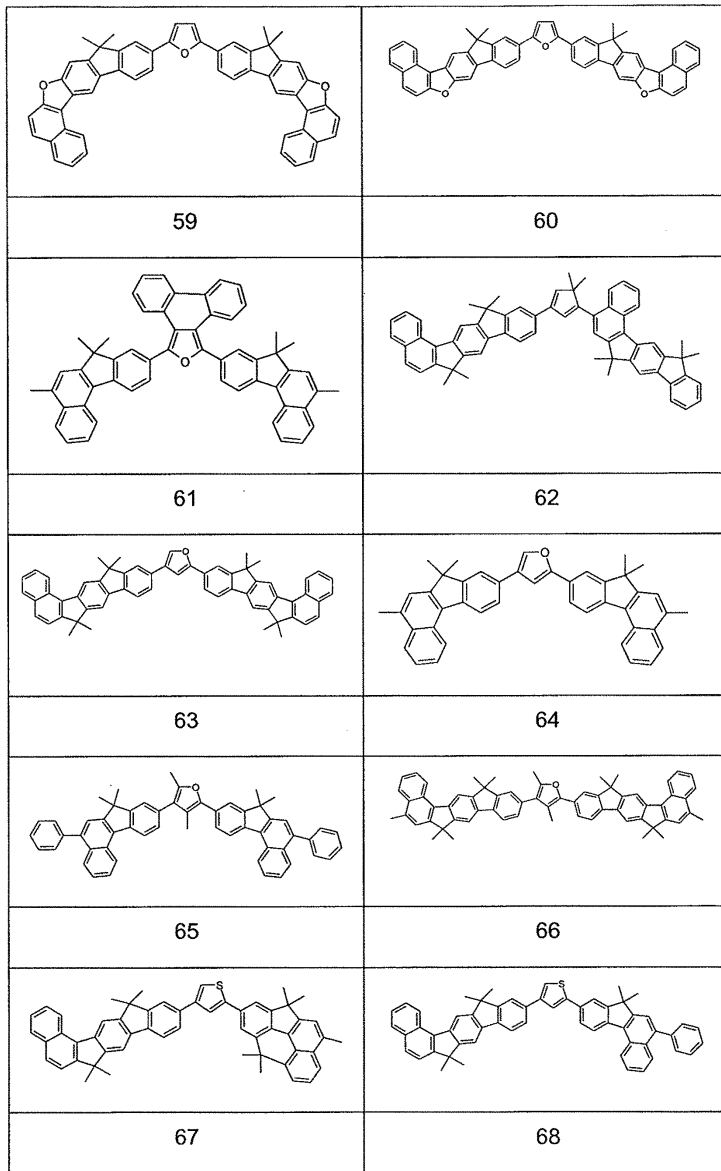
[0082]

	
39	40
	
41	42
	
43	44
	
45	46
	
47	48

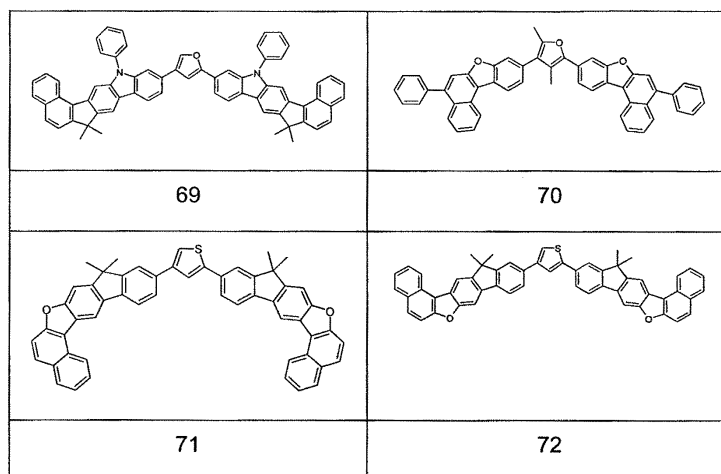
[0083]

	
<p>49</p>	<p>50</p>
	
<p>51</p>	<p>52</p>
	
<p>53</p>	<p>54</p>
	
<p>55</p>	<p>56</p>
	
<p>57</p>	<p>58</p>

[0084]



[0085]



[0086]

[0087] 본 출원은 또한 본 발명에 따른 화합물의 조제 방법에 관한 것이다.

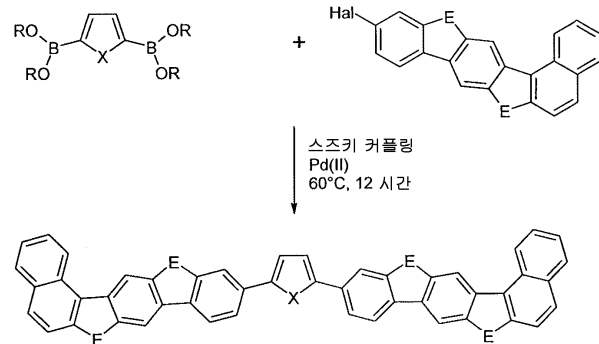
[0088] 본 발명에 따른 화합물들은 유기 화학의 공지된 합성 단계에 의해 조제될 수 있다. 이들은, 예를 들어, 스크리 커플링, 브롬화 및 할로젠화와 같은 전이 금속-촉매화된 커플링 반응을 포함한다.

[0089] 본 발명에 따른 화합물의 조제를 위한 예시적인 프로세스를 하기에 제시한다. 도시된 프로세스는 본 발명에

다른 화합물의 조제에 특히 적합하다. 그러나, 어떤 경우에는 대안의 프로세스가 고려될 수 있고 가능할 수도 있다. 이에 따라서, 당업자는 그의 일반적인 전문 지식 범위 내에서 아래에 나타낸 프로세스들을 수정할 수 있을 것이다.

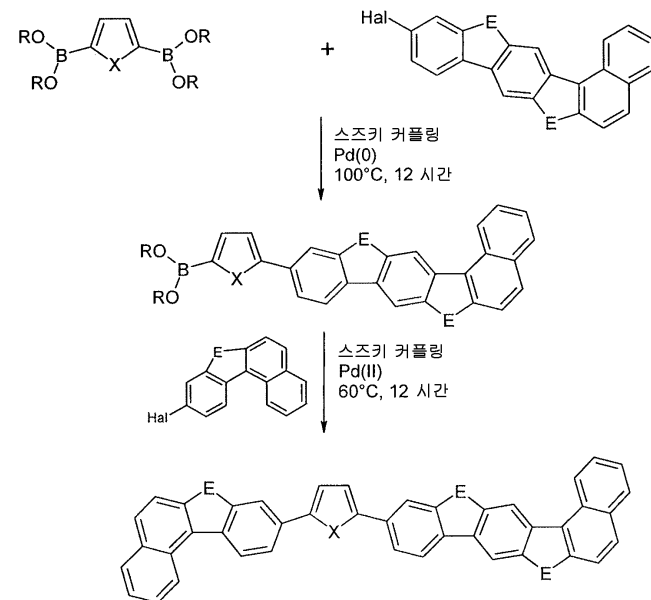
[0090] 본 발명에 따른 화합물은 바람직하게는 스킴 1 및 스킴 2에 나타낸 바와 같이 합성된다. 도시된 모든 화합물은 하나 이상의 유기 라디칼들에 의해 선택적으로 치환될 수도 있다.

[0091] 스킴 1



[0092]

[0093] 스킴 2



[0094]

[0095] 스킴 1 및 2에서, "Hal"은 임의의 원하는 반응성기, 바람직하게는 할로젠기, 특히 바람직하게는 브롬을 나타낸다. 도시된 모든 화합물들은 선택적으로 하나 이상의 유기 라디칼들에 의해 치환될 수 있다.

[0096] 스킴 1에 따른 합성 과정에서, 벤즈인테노플루오렌 유도체 또는 벤조플루오렌 유도체를 헤테로방향족 5-원 고리 화합물과 반응시킨다. 벤즈인테노플루오렌 유도체 또는 벤조플루오렌 유도체 사이의 C-C 커플링은 바람직하게 스텔리 커플링 유도체이다. 각각의 경우, 2개의 벤즈인테노플루오렌 유도체들 또는 벤조플루오렌 유도체들은 본 발명에 따른 화합물을 제공하기 위해서 헤테로방향족 5-원 고리에 커플링된다.

[0097] 스킴 2에 따른 합성 과정에서, 제 1 중간 화합물이 합성되며, 여기서 하나의 벤즈인테노플루오렌 유도체 또는 하나의 벤즈인테노플루오렌 유도체 또는 하나의 벤조플루오렌 유도체는 스텔리 커플링 반응을 통해 5-원 고리 헤테로방향족 화합물과 반응된다. 제 2 단계에서, 제 1 단계에서 사용되는 화합물과 상이한, 벤즈인테노플루오렌 유도체 또는 하나의 벤조플루오렌 유도체는 단계 1에서 합성된 중간 화합물과 반응되어 본 발명에 따른 화합물이 배향되도록 하고, 여기서 2개의 상이한 벤즈인테노플루오렌 및/또는 벤조플루오렌 유도체들이 헤테로방향족 5-원 고리에 커플링된다.

[0098] 상기 기재된 본 발명에 따른 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르로 치환되는 화합물은, 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 폴리머의 제조를 위한 모노머로서 사용될 수

있다. 적합한 반응성 이탈기는 예를 들어, 브롬, 요오드, 염소, 보론산, 보론산 에스테르, 아민, 말단 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 갖는 알케닐 또는 알키닐기, 옥시란, 옥세탄, 시클로부가 (cycloaddition), 예를 들어 1,3-쌍극성 시클로부가를 수행하는 기, 예를 들어 디엔 또는 아지드, 카르복실산 유도체, 알코올 및 실란이다.

[0099] 따라서 본 발명은 또한 하나 이상의 식 (I) 또는 (II) 의 화합물을 포함하는 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머에 관한 것으로, 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들)은 식 (I) 또는 (II) 에서 R^1 , R^2 또는 R^3 로 치환되는 임의의 요망되는 위치에 국한될 수 있다. 식 (I) 또는 (II) 의 화합물의 연결에 따라, 화합물은 올리고머 또는 폴리머의 측쇄의 구성성분 또는 주쇄의 구성성분이다. 본 발명의 의미에서 올리고머는 적어도 3 개의 모노머 단위로부터 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 의미에서 폴리머는 적어도 10 개의 모노머 단위로부터 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명에 따른 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머는 콘주게이션, 부분 콘주게이션 또는 비-콘주게이션될 수도 있다. 본 발명에 따른 올리고머 또는 폴리머는 선형, 분지형 또는 덴드리머형일 수 있다. 선형 방식으로 연결되는 구조에서, 식 (I) 또는 (II) 의 단위는 서로 직접 연결될 수 있거나, 또는 이들은 2가 기를 통해, 예를 들어 치환된 또는 비치환된 알킬렌기를 통해, 헤테로원자를 통해 또는 2가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 서로 연결될 수 있다. 분지형 및 덴드리머형 구조에서는, 예를 들어, 3 개 이상의 식 (I) 또는 (II) 의 단위가 3가 또는 다가의 기를 통해, 예를 들어 3가 또는 다가의 방향족 또는 헤테로방향족을 통해 연결되어, 분지형 또는 덴드리머형 올리고머 또는 폴리머를 형성할 수 있다.

[0100] 올리고머, 덴드리머 및 폴리머에서의 식 (I) 또는 (II) 의 반복 단위에 대해, 식 (I) 또는 (II) 의 화합물에 대해 상술한 동일한 선호도가 적용된다.

[0101] 올리고머 또는 폴리머의 조제를 위해, 본 발명에 따른 모노머는 단독중합되거나 또는 추가의 모노머와 공중합된다. 적합하고 바람직한 코모노머는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 2000/22026 에 의함), 스피로비플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 2006/061181 에 의함), 파라-페닐렌 (예를 들어 WO 1992/18552 에 의함), 카르바졸 (예를 들어 WO 2004/070772 또는 WO 2004/113468 에 의함), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 의함), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 2005/014689 또는 WO 2007/006383 에 의함), 시스- 및 트랜스-인테노플루오렌 (예를 들어 WO 2004/041901 또는 WO 2004/113412 에 의함), 케톤 (예를 들어 WO 2005/040302 에 의함), 페난트렌 (예를 들어 WO 2005/104264 또는 WO 2007/017066 에 의함) 또는 그 밖의 복수의 상기 단위로부터 선택된다. 폴리머, 올리고머 및 덴드리머는 보통 또한 추가의 단위, 예를 들어 방출 (형광 또는 인광) 단위, 예를 들어 비닐트리알릴아민 (예를 들어 WO 2007/068325 에 의함) 또는 인광성 금속 착물 (예를 들어 WO 2006/003000 에 의함), 및/또는 전하 수송 단위, 특히 트리알릴아민 기반의 것을 포함한다.

[0102] 본 발명에 따른 폴리머 및 올리고머는 일반적으로 하나 이상의 모노머 유형의 중합에 의해 조제되며, 이 중 적어도 하나의 모노머는 폴리머 내의 식 (I) 또는 (II) 의 반복 단위를 초래한다. 적합한 중합 반응은 당업자에게 공지되고 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 링크를 초래하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 다음과 같다:

- [0103] (A) 스즈키 (SUZUKI) 중합;
- [0104] (B) 야마모토 (YAMAMOTO) 중합;
- [0105] (C) 스틸레 (STILLE) 중합; 및
- [0106] (D) 하트윅-부흐발트 (HARTWIG-BUCHWALD) 중합.

[0107] 이들 방법에 의해 중합이 어떻게 수행될 수 있는지 그리고 이후 폴리머가 반응 매질로부터 어떻게 분리되고 정제되는지에 대한 방법은 당업자에게 공지되어 있고 문헌, 예를 들어 WO 2003/048225, WO 2004/037887 및 WO 2004/037887 에 상세히 기재되어 있다.

[0108] 즉 본 발명은 본 발명에 따른 폴리머, 올리고머 및 덴드리머의 조제 방법에 관한 것으로, 이들이 스즈키 중합, 야마모토 중합, 스틸레 중합 또는 하트윅-부흐발트 중합에 의해 조제되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 덴드리머는 당업자에게 공지된 프로세스에 의해 또는 이와 유사하게 조제될 수 있다. 적합한 프로세스는 문헌, 예를 들어, Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "하이퍼분지형 폴리페닐렌 및 하이퍼분지형 폴리에스테르: 신규 가용성, 삼차원, 반응성 폴리머 (Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers)", *Reactive & Functional Polymers*

(1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "덴드리성 분자의 합성 및 특성화 (The synthesis and characterization of dendritic molecules)", Materials Science and Technology (1999), 20 (폴리머의 합성), 403-458; Tomalia, Donald A., "덴드리머 분자 (Dendrimer molecules)", Scientific American (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 및 WO 2005/026144 A1 에 기재되어 있다.

[0109] 예를 들어 스핀 코팅에 의해 또는 인쇄 방법에 의해, 액상으로부터 본 발명에 따른 화합물을 프로세싱하기 위해 서는, 본 발명에 따른 화합물의 조제물이 필요하다. 이들 조제물은 예를 들어, 용액, 분산액 또는 유화액일 수 있다. 본 목적을 위해, 2 개 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-펜톤, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리딘, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세토페논, 터피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐멘, 시클로헥사놀, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, 메틸 벤조에이트, NMP, p-시엔, 페넨톨, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필나프탈렌, 펜틸벤젠, 헥실벤젠, 헵틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,4-디메틸페닐)에탄 또는 상기 용매의 혼합물이다.

[0110] 따라서 본 발명은, 특히 적어도 하나의 식 (I) 또는 (II) 의 화합물 또는 적어도 하나의 식 (I) 또는 (II) 의 단위를 함유하는 하나 이상의 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머, 및 적어도 하나의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 조제물, 특히 용액, 분산액 또는 유화액에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방식은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 그곳에 언급된 문헌에 기재되어 있다.

[0111] 본 발명에 따른 식 (I) 또는 (II) 의 화합물은 전자 디바이스, 특히 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 에서 사용하기에 적합하다. 치환에 따라, 화합물은 상이한 기능 및 층에서 사용된다.

[0112] 따라서 본 발명은 추가로 전자 디바이스 중의 식 (I) 또는 (II) 의 화합물의 용도에 관한 것이다. 전자 디바이스는 바람직하게는 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 이다.

[0113] 본 발명은 추가로 적어도 하나의 식 (I) 또는 (II) 의 화합물을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이다. 여기서 전자 디바이스는 바람직하게 상기 나타난 디바이스로부터 선택된다. 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 방출층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스가 특히 바람직하며, 적어도 하나의 유기층은 적어도 하나의 식 (I) 또는 (II) 의 화합물을 포함한다.

[0114] 캐소드, 애노드 및 방출층과 달리, 유기 전계발광 디바이스는 또한 추가 층을 포함할 수 있다. 이들은, 예를 들어, 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층들, 정공 수송층들, 정공 차단층들, 전자 수송층들, 전자 주입층들, 전자 차단층들, 여기자 차단층들, 중간층들, 전하 발생층들 (IDMC 2003, 대만; 세션 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, 전하 발생층을 갖는 다광자 유기 EL 디바이스 (Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 정션들로부터 선택된다. 하지만, 이 층들 각각이 반드시 존재해야 하는 것은 아니며, 층들의 선택은 사용되는 화합물에 항상 의존하며, 특히 전계발광 디바이스가 형광성인지 인광성인지에도 의존함에 주목해야 한다.

[0115] 유기 전계발광 디바이스의 층들의 시퀀스는 바람직하게 다음과 같다:

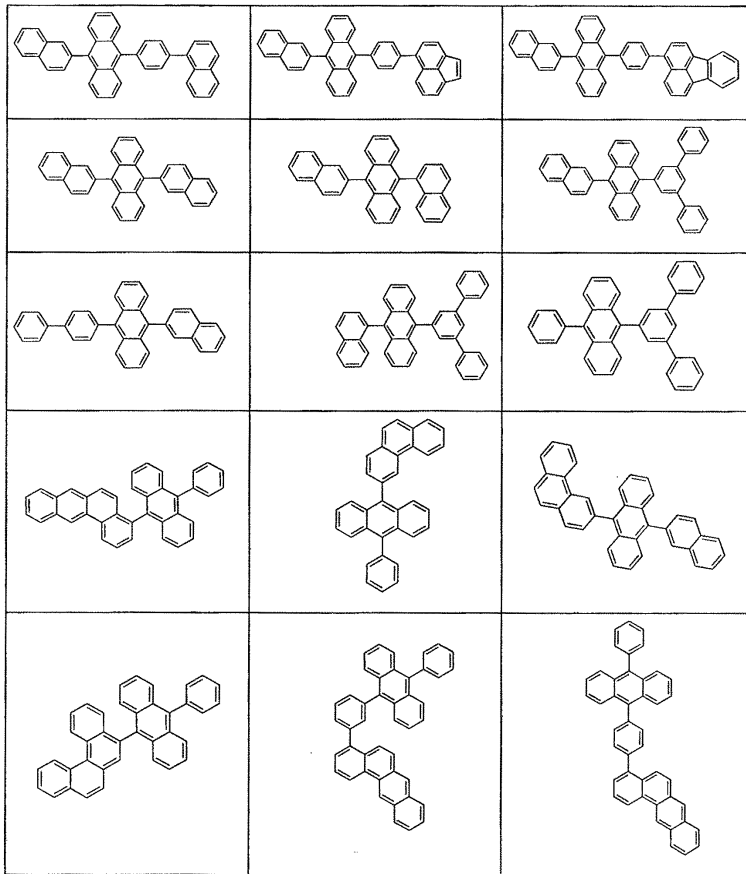
[0116] -애노드-정공 주입층-정공 수송층-방출층-전자 수송층-전자 주입층-캐소드.

[0117] 여기서 또한, 상기 층들 모두가 존재해야 하는 것은 아니며, 그리고/또는 추가 층들이 부가적으로 존재할 수도 있음에 주목해야 한다.

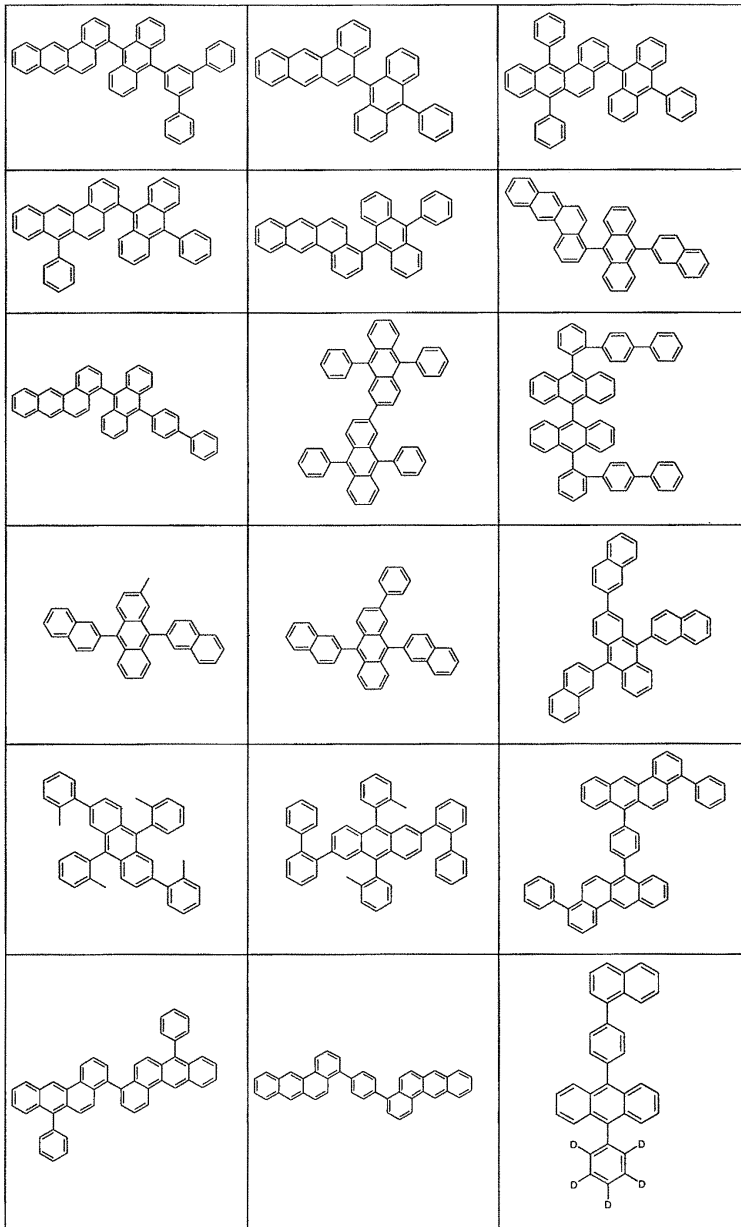
[0118] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는 복수의 방출층들을 포함할 수도 있다. 이 경우, 이들 방출층들은 특히 바람직하게 토달하여 복수의 에미션 최대가 380 nm ~ 750 nm 이며, 결과적으로 전체적으로 백색 에미션을

초래한다, 즉, 형광 또는 인광을 발할 수 있고 청색 또는 황색 또는 주황색 또는 적색 광을 발하는 다양한 방출 화합물들이 방출층들에 사용된다. 3층 시스템들, 즉, 3층의 방출층들을 갖는 시스템들이 특히 바람직하며, 여기서 3개의 층들 중 적어도 하나는 바람직하게 식 (I) 또는 (II) 의 적어도 하나의 화합물을 포함하고 3개의 층들은 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 에미션을 발휘한다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어, WO 2005/011013 을 참조한다). 백색 광의 발생을 위해서, 색상을 방출하는 복수의 에미터 화합물들 대신에, 광범위한 파장 범위에서 방출하는 개별적으로 사용되는 에미터 화합물이 또한 적합할 수도 있음에 유의해야 한다.

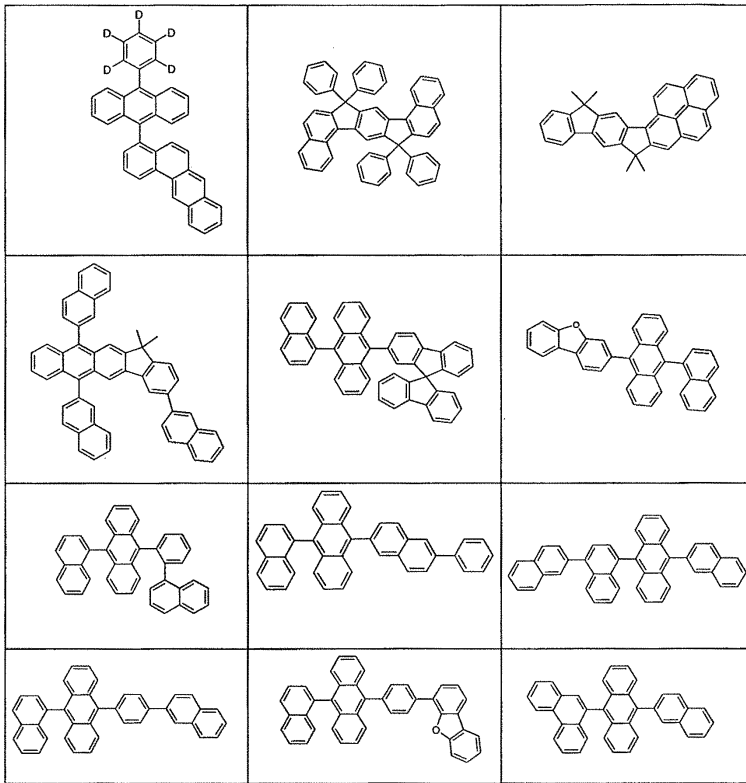
- [0119] 대안으로 및/또는 부가하여, 본 발명에 따른 화합물들은 또한 정공 수송층에 또는 다른 층에 존재할 수도 있다.
- [0120] 식 (I) 또는 (II) 의 화합물이 방출층에 채용되는 것이 바람직하다. 특히, 식 (I) 또는 (II) 의 화합물은 방출 재료 (에미터 화합물) 로서 사용하기에 적합하다.
- [0121] 본 발명에 따른 화합물은 청색 방출 에미터 화합물로서 사용하기에 특히 적합하다. 관련된 전자 디바이스는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 단일 방출층을 포함할 수 있거나 또는 2 이상의 방출층을 포함할 수 있다. 본원에서의 추가 방출층은 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물 또는 대안으로 다른 화합물을 포함할 수 있다.
- [0122] 본 발명에 따른 화합물이 발광층에서 발광 재료로서 채용되는 경우, 바람직하게는 하나 이상의 매트릭스 재료와 조합하여 채용된다.
- [0123] 방출층의 혼합물에서의 본 발명에 따른 화합물의 비율은 이 경우 바람직하게 0.1 내지 50.0 체적%, 특히 바람직하게 0.5 내지 20.0 체적% 이고, 매우 특히 바람직하게 1.0 내지 10.0 체적% 이다. 상응하여, 매트릭스 재료 또는 매트릭스 재료들의 비율은 50.0 ~ 99.9 체적%, 특히 바람직하게 80.0 ~ 99.5 체적%, 매우 특히 바람직하게 90.0 ~ 99.0 체적% 이다.
- [0124] 에미터로서 본 발명에 따른 재료들과 조합하여 사용하기에 바람직한 매트릭스 재료들은 올리고아릴렌들의 부류들 (예를 들어 EP 676461 에 의한 2,2'-7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기들을 포함하는 올리고아릴렌들, 올리고아릴렌비닐렌들 (예를 들어 EP 676461 에 의한 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 다각형 금속 착물들 (예를 들어 WO 2004/081017 에 의함), 정공 전도성 화합물들 (예를 들어 WO 2004/058911 에 의함), 전자 전도성 화합물들, 특히 케톤들, 포스핀 옥사이드들, 술폭사이드들 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 의함), 아트로프이성체들 (예를 들어 WO 2006/048268 에 의함), 봉산 유도체들 (예를 들어 WO 2006/117052 에 의함) 또는 벤즈안트라센들 (예를 들어 WO 2008/145239 에 의함) 로부터 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 재료들은 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 포함하는 올리고아릴렌들의 부류들 또는 이들 화합물들의 아트로프이성체들, 올리고아릴렌비닐렌들, 케톤들, 포스핀 산화물들 및 술폭사이드들로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 재료들은 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌을 포함하는 올리고아릴렌들의 부류들 또는 이들 화합물들의 아트로프이성체들로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 올리고아릴렌은 적어도 3개의 아릴 또는 아릴렌기들이 서로 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다.
- [0125] 방출층에서의 식 (I) 또는 (II) 의 화합물과 조합하여 사용하기에 바람직한 매트릭스 재료들은 하기 표에 도시된다.



[0126]



[0127]



[0128]

[0129]

본 발명에 따른 화합물은 또한 다른 층에서, 예를 들어, 정공 주입 또는 정공 수송층 또는 전자 차단층에서의 정공 수송 재료로서 채용될 수 있거나, 또는 방출층에서 매트릭스 재료로서, 바람직하게는 형광 에미터용 매트릭스 재료로서 채용될 수 있다.

[0130]

식 (I) 또는 (II) 의 화합물이 정공 수송층, 정공 주입층 또는 전자 차단층에서의 정공 수송 재료로서 채용되는 경우, 화합물은 정공 수송층에 순수 재료로, 즉 100%의 비율로 채용될 수 있거나, 또는 하나 이상의 추가 화합물들과 조합하여 채용될 수 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, 식 (I) 또는 (II) 의 화합물을 포함하는 유기층은 하나 이상의 p-도펀트들을 부가적으로 포함한다. 본 발명에 따라 채용된 p-도펀트들은 바람직하게는 혼합물의 다른 화합물들의 하나 이상을 산화시킬 수 있는 유기 전자 수용체 화합물들이다.

[0131]

p-도펀트들의 특히 바람직한 실시형태들은 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600 및 WO 2012/095143에 개시된 화합물들이다.

[0132]

식 (I) 또는 (II) 의 화합물이 방출층에서 인광 에미터와 조합하여 매트릭스 재료로서 채용되는 경우, 인광 에미터는 바람직하게는 아래에 나타낸 인광 에미터들의 부류들 및 실시형태들로부터 선택된다. 더욱이, 하나 이상의 다른 매트릭스 재료들은 바람직하게는 이 경우 방출층에 존재한다.

[0133]

이러한 종류의 이른바 혼합 매트릭스 계들은 바람직하게는 2개 또는 3개의 상이한 매트릭스 재료들, 특히 바람직하게는 2개의 상이한 매트릭스 재료들을 포함한다. 바람직하게는, 2개의 재료들 중 하나가 정공 수송성들을 갖는 재료인 것이 바람직하고, 다른 재료가 전자 수송성들을 갖는 재료인 것이 바람직하다. 식 (I) 또는 식 (II) 의 화합물은 바람직하게는 정공 수송성들을 갖는 재료이다.

[0134]

하지만, 혼합 매트릭스 성분들의 원하는 전자 수송성 및 정공 수송성은 또한 단일의 혼합 매트릭스 성분 중에 주로 또는 완전히 조합될 수도 있으며, 여기서 추가 혼합 매트릭스 성분 또는 혼합 매트릭스 성분들은 다른 기능들을 이행한다. 2개의 상이한 매트릭스 재료들은 여기서 1:50 ~ 1:1, 바람직하게는 1:20 ~ 1:1, 특히 바람직하게는 1:10 ~ 1:1, 그리고 매우 특히 바람직하게는 1:4 ~ 1:1 의 비로 존재할 수도 있다. 혼합 매트릭스 계들은 바람직하게는 인광 유기 전계발광 디바이스들에 채용된다. 혼합 매트릭스 계들에 대한 보다 상세한 내용은 그 중에서도 출원 WO/2010/108579 에 포함된다.

[0135]

본 발명에 따른 화합물들과 조합하여 혼합 매트릭스 계의 매트릭스 성분들로서 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료들은, 어떤 종류의 에미터 화합물이 혼합 매트릭스 계에 채용되는지 여부에 따라, 아래에 나타낸 인

광 도펀트들로 바람직한 매트릭스 재료들 또는 형광 에미터들로 바람직한 매트릭스 재료들로부터 선택된다.

- [0136] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스에서의 상응하는 기능성 재료들로서 사용하기에 일반적으로 바람직한 부류들이 아래에 나타내진다.
- [0137] 적합한 인광 에미터들은 특히, 적합한 여기서, 바람직하게 가시 영역에서 발광하고, 그리고 부가하여 원자 번호가 20 초과이고, 바람직하게 38 초과 84 미만이고, 특히 바람직하게 56 초과 80 미만인 적어도 하나의 원자를 포함하는 화합물들이다. 사용되는 인광 에미터들은 바람직하게 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 यू로퓼를 포함하는 화합물들, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 포함하는 화합물들이다.
- [0138] 본 발명의 목적을 위해서, 모든 발광성 이리듐, 백금 또는 구리 착물이 인광 화합물들로서 간주된다.
- [0139] 상술된 인광성 도펀트들의 예들은 출원들 WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 및 US 2005/0258742 에 의해 밝혀진다. 일반적으로, 인광성 OLED들에 대해 종래 기술에 따라서 사용되고 유기 전계발광 디바이스들 분야의 당업자에게 알려져 있는 모든 인광성 착물들이 본 발명에 따른 디바이스들에서 사용하기에 적합하다. 당업자는 또한, OLED들에서 본 발명에 따른 화합물들과 조합하여 진보성 없이 추가 인광 착물들을 채용할 수 있을 것이다.
- [0140] 본 발명에 따른 화합물들 이외에, 바람직한 형광 방출 화합물들이 아릴아민들의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 바로 결합된 3개의 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들을 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리계들 중 적어도 하나는 바람직하게 축합 고리계, 특히 바람직하게 적어도 14개의 방향족 고리 원자들을 갖는 축합 고리계이다. 그 바람직한 예들은 방향족 안트라센아민들, 방향족 안트라센디아민들, 방향족 피렌아민들, 방향족 피렌디아민들, 방향족 크리센아민들 또는 방향족 크리센디아민들이다. 방향족 안트라센아민은 디아릴아미노기가 안트라센기에, 바람직하게 9-위치에서 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 안트라센디아민은 2개의 디아릴아미노기들이 안트라센기에, 바람직하게 9,10-위치에서 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 방향족 피렌아민들, 피렌디아민들, 크리센아민들 및 크리센디아민들도 이와 유사하게 정의되며, 여기서 디아릴아미노기들은 바람직하게 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다.
- [0141] 형광 에미터들 화합물들로 사용하기에 바람직한 매트릭스 재료들은 상기에 나타낸다.
- [0142] 인광 에미터들에 바람직한 매트릭스 재료들은 방향족 케톤들, 방향족 포스핀 산화물들 또는 방향족 술폰사이드들 또는 술폰들 (예를 들어, WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 의함), 트리아릴아민들, 카르바졸 유도체들, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, 또는 WO 2008/086851 에 개시된 카르바졸 유도체들, 인돌로카르바졸 유도체들 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 의함), 인데노카르바졸 유도체들 (예를 들어 WO 2010/136109, WO 2011/000455, 또는 WO 2013/041176 에 의함), 아자카르바졸 유도체들 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 의함), 양극성 매트릭스 재료들 (예를 들어 WO 2007/137725 에 의함), 실란들 (예를 들어 WO 2005/111172 에 의함), 아자보롤들 또는 보론산 에스테르들 (예를 들어 WO 2006/117052 에 의함), 트리아진 유도체들 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 의함), 아연 착물들 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 의함), 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체들 (예를 들어 WO 2010/054729 에 의함), 디아자포스폴 유도체들 (예를 들어 WO 2010/054730 에 의함), 브릿지된 카르바졸 유도체들 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, 2011/088877 또는 WO 2012/143080 에 의함), 트리페닐렌 유도체들 (예를 들어, WO 2012/048781 에 의함), 또는 락탐들 (예를 들어, WO 2011/ 116865 또는 WO 2011/137951 에 의함) 이다.
- [0143] 본 발명에 따른 화합물들 이외에, 본 발명에 따른 전자 디바이스의 정공 주입 또는 정공 수송층 또는 전자 차단층 또는 전자 수송층에서 사용될 수 있는, 적합한 전하 수송 재료들은, 예를 들어 Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 에 개시된 화합물들 또는 종래 기술에 따른 이들 층들에서 채용되는 다른 재료들이다.
- [0144] 전자 수송층에 사용될 수 있는 재료들은 종래 기술에 따라서 전자 수송층에서 전자 수송 재료들로서 사용되는 모든 재료들이다. 특히, 알루미늄 착물들, 예를 들어 Alq₃, 지르코늄 착물들, 예를 들어 Zrq₄, 리튬 착물들, 예를 들어 Liq, 벤즈이미다졸 유도체들, 트리아진 유도체들, 피리미딘 유도체들, 피리딘 유도체들, 피라진 유도

체들, 퀴녹살린 유도체들, 퀴놀린 유도체들, 옥사디아졸 유도체들, 방향족 케톤들, 락탐들, 보란들, 디아자포스 폴 유도체들 및 포스핀 산화물 유도체들이 적합하다. 더욱 적합한 재료들은, JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 및 WO 2010/072300 에 개시된 바와 같이, 상기 언급된 화합물들의 유도체들이다.

[0145] 본 발명에 따른 전계발광 디바이스에서의 정공 수송, 정공 주입 또는 전자 차단층에서 사용될 수 있는 바람직한 정공 수송 재료들은 인데노플루오렌아민 유도체들 (예를 들어, WO 06/122630 또는 WO 06/100896 에 의함), EP 1661888 에 개시된 아민 유도체들, 헥사아자트리페닐렌 유도체들 (예를 들어, WO 01/049806 에 의함), 축합 방향족 고리계들을 포함하는 아민 유도체들 (예를 들어, US 5,061,569 에 의함), WO 95/09147 에 개시된 아민 유도체들, 모노벤조인데노플루오렌아민들 (예를 들어, WO 08/006449 에 의함), 디벤조인데노플루오렌아민들 (예를 들어, WO 07/140847 에 의함), 스피로비플루오렌아민들 (예를 들어, WO 2012/034627 또는 WO 2013/120577 에 의함), 플루오렌아민들 (예를 들어, 아직 미공개된 출원들 EP 12005369.9, EP 12005370.7 및 EP 12005371.5 에 의함), 스피로디벤조피란아민들 (예를 들어, WO 2013/083216 에 의함) 및 디히드로아크리딘 유도체들 (예를 들어, WO 2012/150001 에 의함) 이다. 본 발명에 따른 화합물들은 또한 정공 수송 재료들로서 사용될 수 있다.

[0146] 유기 전계발광 디바이스의 캐소드는 일 함수가 낮은 금속들, 금속 합금들 또는 상이한 금속들, 예를 들어, 알칼리 토금속들, 알칼리 금속들, 주족 금속들 또는 란타노이드들 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 을 포함하는 적층 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은을 포함하는 합금들, 예를 들어 마그네슘 및 은을 포함하는 합금이 적합하다. 적층 구조들의 경우, 상기 금속들 이외에 추가로, 예를 들어, Ag 또는 Al 과 같이 일함수가 비교적 높은 다른 금속들이 또한 사용될 수 있으며, 이 경우 이 금속들의 조합물들, 예를 들어, Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ag/Ag 가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 층간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 이 목적을 위해서는, 예를 들어, 알칼리 금속 불화물들 또는 알칼리 토금속 불화물들이 적합하지만, 또한 상응하는 산화물들 또는 탄화물들 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등) 도 적합하다. 더욱이, 리튬 퀴놀리네이트 (LiQ) 가 이 목적을 위해서 사용될 수 있다. 이 층의 층 두께는 바람직하게 0.5 내지 5nm 이다.

[0147] 애노드는 바람직하게 일 함수가 높은 재료들을 포함한다. 애노드는 바람직하게 일 함수가 진공 대비 4.5 eV 초과한다. 이 목적에 적합한 것은, 한편으로, 높은 레독스 전위를 갖는 금속들, 예를 들어, Ag, Pt 또는 Au 이다. 다른 한편, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들어, Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수도 있다. 일부 응용들에 있어서, 전극들 중 적어도 하나는 유기 재료의 조사 (유기 태양 전지들) 또는 광의 커플링 아웃 (OLEDs, O-레이저들) 을 용이하게 하기 위해서 투명 또는 부분적으로 투명해야 한다. 바람직한 애노드 재료들은 여기서 전도성의 혼합 금속 산화물들이다. 특히 바람직한 것은 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이다. 전도성의 도핑된 유기 재료들이 더욱 바람직하고, 전도성의 도핑된 폴리머들이 특히 바람직하다.

[0148] 디바이스는 (응용에 의존하여) 적절하게 구조화되고, 컨택이 제공되고, 최종적으로 밀봉되는데, 그 이유는 본 발명에 따른 디바이스의 수명이 물 및/또는 공기중에서 단축되기 때문이다.

[0149] 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는, 재료들이 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력의 진공 승화 유닛에서 기상 증착에 의해 공급되는, 승화 공정에 의해 하나 이상의 층들이 코팅되는 것을 특징으로 한다. 하지만, 여기서 초기 압력이 심지어 더 낮을 수도 있으며, 예를 들어, 10⁻⁷ mbar 미만일 수도 있다.

[0150] 마찬가지로, 재료들이 10⁻⁵ mbar 내지 1 bar 의 압력에서 공급되는 캐리어 가스 승화의 도움으로 또는 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) 공정에 의해 하나 이상의 층들이 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다. 이러한 공정의 특별한 경우는 OVJP (Organic Vapour Jet Printing) 공정이며, 여기서 재료들은 노즐을 통해 직접 공급되어 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold 등, Appl. Phys. Lett. 2008년, 92, 053301).

[0151] 하나 이상의 층들이 용액으로부터, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해 또는 임의의 원하는 인쇄 공정, 예컨대, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 인쇄, 특히 바람직하게 LITI (Light Induced Thermal

Imaging, 열 전달 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하다. 이 목적을 위해서 식 (I) 또는 (II) 의 가용성 화합물들이 필요하다. 화합물들의 적합한 치환에 의해 고용해도가 달성될 수 있다.

[0152] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스의 제조에 있어서, 하나 이상의 층들을 용액으로부터 공급하고 하나 이상의 층들을 승화 공정에 의해 공급하는 것이 더욱 바람직하다.

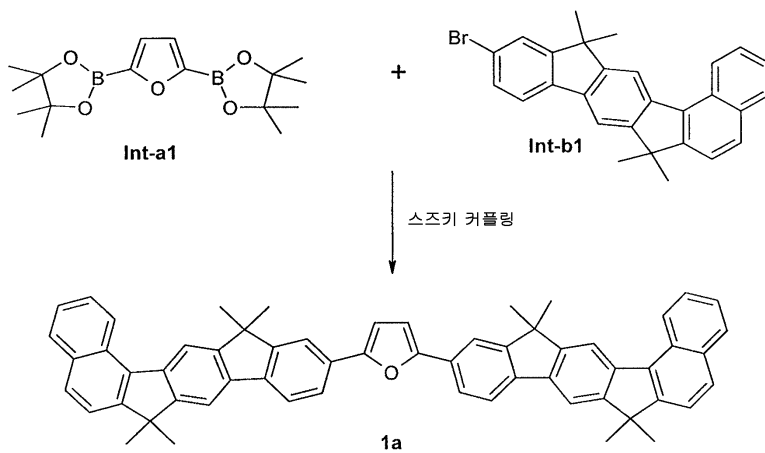
[0153] 본 발명에 따라서, 본 발명에 따른 화합물들을 포함하는 전자 디바이스들이 조명 애플리케이션들에서의 광원들로서 그리고 의료용 및/또는 미용 애플리케이션들 (예를 들어 광 치료) 에서의 광원들로서 디스플레이들에 채용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0154] **작업예들**

[0155] **A) 합성예들**

[0156] **A-1) 변형 I:**



[0157]

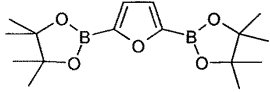
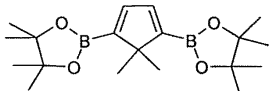
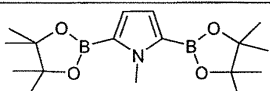
[0158] **화합물 1a의 합성**

[0159] 화합물 Int-b1 (43.25 g, 98.44 mmol), 화합물 Int-a1 (15 g, 46.88 mmol), 메타보란산 나트륨 사수화물 (19.39 g, 140.63 mmol) 및 수산화 히드라진을 물 200 mL 및 테트라히드로푸란 600 mL 중에 현탁시킨다. 다음 용액을 탈기시키고 아르곤 포화시킨다. 다음 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 클로라이드 (1.32g, 1.88 mmol) 를 반응 혼합물에 첨가하고 혼합물을 60°C에서 밤새 가열한다. 다음 현탁액을 냉각시키고, 여과하고 나머지를 클로로벤젠을 이용한 속슬렛 추출기에서 추출한다. 마지막으로, 고체 생성물을 교반하고 클로로벤젠에서 가열한다. 결과적으로, 9.91g (12.6mmol, 25 %) 의 수율로 황색 고체 (순도 99.55 %, HPLC) 가 얻어진다.

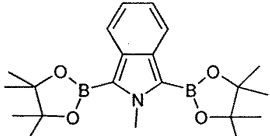
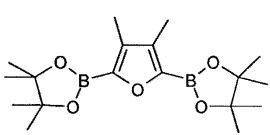
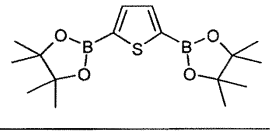
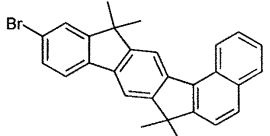
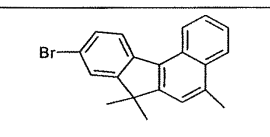
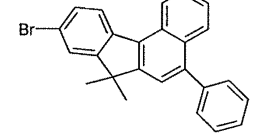
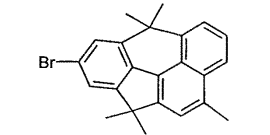
[0160] **화합물 1b 내지 1k의 합성**

[0161] 화합물 1b 내지 1k (하기 참조) 는 화합물 1a의 합성에 대해 상술한 공정과 유사하게 합성된다.

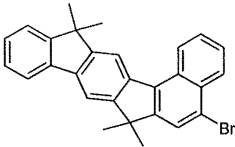
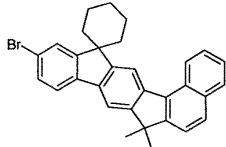
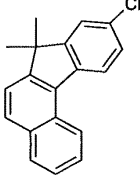
[0162] 상이한 중간체 생성물의 구조는 하기에 주어진다.

중간 화합물		합성
Int-a1		Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 1103-1106
Int-a2		Org. Lett. 2013, 15, 5970-5973
Int-a3		시판

[0163]

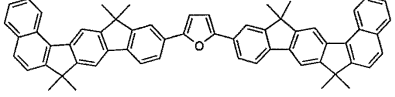
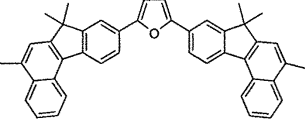
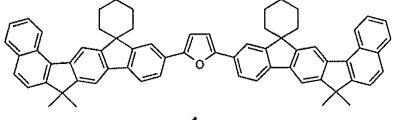
Int-a4		J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6070-6071
Int-a5		Tetrahedron 2012, 68, 9982-9998 및 Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 1103-1106
Int-a6		시판
Int-b1		WO2014/037077
Int-b2		WO2010/049050
Int-b3		WO2014/106522
Int-b4		WO2010/049050

[0164]

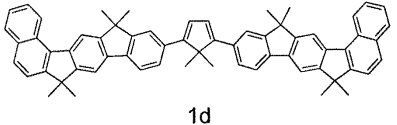
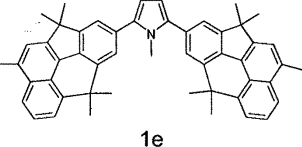
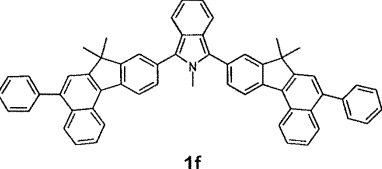
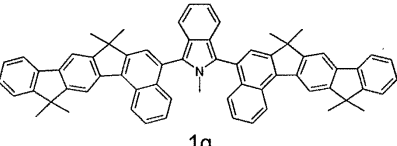
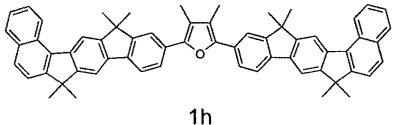
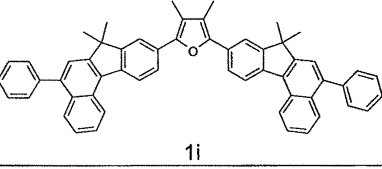
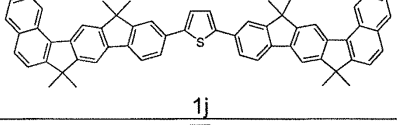
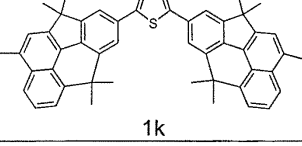
Int-b5		WO2008/006449
Int-b6		WO2014/037077
Int-b7		WO2013065589

[0165]

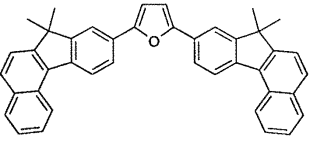
[0166] 하기 표는 화합물 1a 내지 1k의 구조뿐만 아니라 상응하는 수율을 나타낸다.

			수율%
Int-a1	Int-b1	 1a	25
Int-a1	Int-b2	 1b	43
Int-a1	Int-b6	 1c	32

[0167]

Int-a2	Int-b1	 1d	48
Int-a3	Int-b4	 1e	18
Int-a4	Int-b3	 1f	27
Int-a4	Int-b5	 1g	38
Int-a5	Int-b1	 1h	31
Int-a5	Int-b3	 1i	27
Int-a6	Int-b1	 1j	44
Int-a6	Int-b4	 1k	39

[0168]

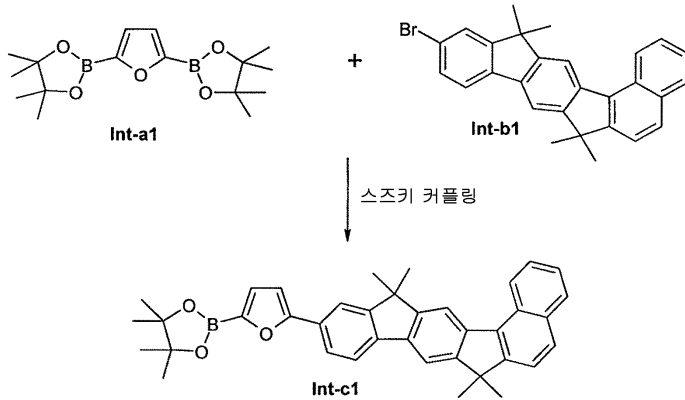
Int-a1	Int-b7	 1l	37
--------	--------	---	----

[0169]

[0170]

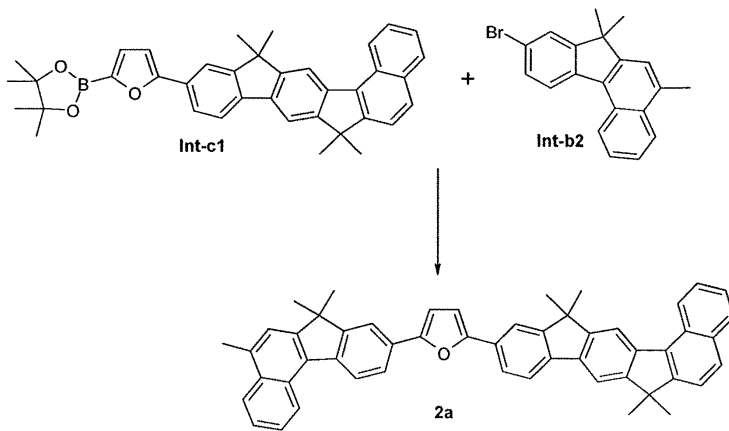
A-2) 변형 II:

[0171] 제 1 단계



[0172]

[0173] 제 2 단계



[0174]

[0175] **중간 화합물 Int-c1의 합성**

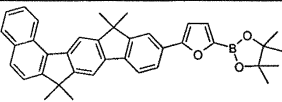
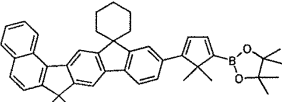
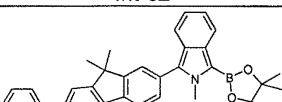
[0176] 화합물 Int-b1 (13.73 g, 31.25 mmol), 화합물 Int-a1 (10 g, 31.25 mmol) 및 탄산 칼륨 (6.47 g, 46.87 mmol) 을 물 250 mL 및 테트라히드로푸란 250 mL 중에 현탁시킨다. 다음 용액을 탈기시키고 아르곤 포화시킨다.

테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 클로라이드 (1.08g, 0.94 mmol) 를 반응 혼합물에 첨가하고 혼합물을 100°C에서 밤새 가열한다. 다음 혼합물을 냉각시키고, 수성 및 유기상을 분리하고 수성상을 톨루엔으로 수 회 추출한다. 용매를 제거한 후, 나머지는 톨루엔으로 속슬렛 추출기에서 추출하고 톨루엔로부터 한번 재결 정한다. 결과적으로, 14.16 g (15.62 mmol, 82 %) 의 수율로 황색 고체 (순도 98 %, HPLC) 가 얻어진다.

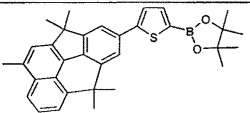
[0177] **중간 화합물 Int-c2 내지 Int-c4의 합성**

[0178] 중간 화합물 Int-c2 내지 Int-c4 (하기 참조) 는 중간 화합물 Int-c1의 합성에 대해 상술한 공정과 유사하게 합 성된다.

[0179] 상이한 중간체 생성물의 구조 및 그 각각의 수율은 하기 표에 주어진다.

Int-a	Int-b	Int-c	수율%
Int-a1	Int-b1	 Int-c1	82
Int-a2	Int-b1	 Int-c2	75
Int-a4	Int-b3	 Int-c3	87

[0180]

Int-a6	Int-b4	Int-c3	수율%
		 Int-c4	62

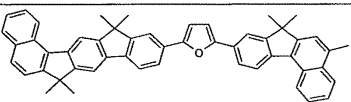
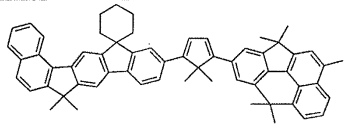
[0181]

[0182] 화합물 2a의 합성

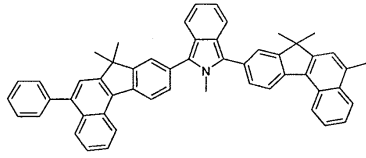
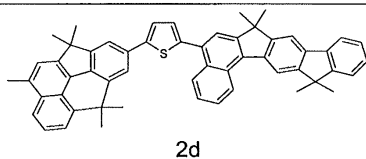
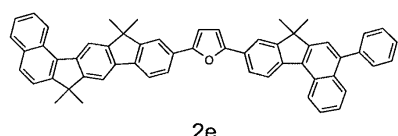
[0183] Int-b2 (9.50 g, 28.18 mmol), Int-c1 (14.16 g, 25.62 mmol), 메타보란산 나트륨 사수화물 (5.29 g, 38.43 mmol) 및 수산화 히드라진을 물 100 mL 및 테트라히드로푸란 300 mL 중에 현탁시킨다. 다음 용액을 탈기시키고 아르곤 포화시킨다. 다음 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 클로라이드 (0.36g, 0.51 mmol) 를 반응 혼합물에 첨가하고 혼합물을 60°C에서 밤새 가열한다. 다음 현탁액을 냉각시키고, 여과하고 나머지를 클로로벤젠을 이용한 속슬렛 추출기에서 추출한다. 마지막으로, 고체 생성물을 교반하고 클로로벤젠에서 가열한다. 결과적으로, 9.01g (13.32 mmol, 52 %) 의 수율로 황색 고체 (순도 99.89 %, HPLC) 가 얻어진다.

[0184] 화합물 2b 내지 2e의 합성

[0185] 화합물 2b 내지 2e (하기 참조) 는 화합물 2a의 합성에 대해 상술한 공정과 유사하게 합성된다.

Int-b	Int-c	2	수율%
Int-b2	Int-c1	 2a	52
Int-b4	Int-c2	 2b	43

[0186]

Int-b2	Int-c3	 2c	38
Int-b5	Int-c4	 2d	56
Int-b3	Int-c1	 2e	51

[0187]

[0188]

B) 디바이스 예들: OLED들의 제조

[0189]

본 발명에 따른 OLED들 및 종래 기술에 의한 OLED들은 WO 2004/058911 에 따른 일반적인 공정에 의해 제조되며, 이 공정은 여기에 기재된 상황들 (층 두께 변화, 재료들) 에 맞게 조정된다.

[0190]

본 발명에 따른 화합물 (E1 내지 E5) 또는 종래 기술에 따른 화합물 (V1 내지 V3) 을 포함하는 다양한 OLED에 대한 데이터는 아래에 제시된다 (표 1 내지 3 참조). 사용된 기판들은 두께 50 nm 의 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물) 로 코팅된 유리판들이다. OLED들은 기본적으로 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 버퍼 / 정공 주입층 (95% HTL1 + 5%HIL, 20 nm) / 정공 수송층 (HTL2, 195 nm) / 방출층 (20 nm) / 전자 수송층 (ETL, 20 nm) / 전자 주입층 (EIL, 3 nm) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 두께 100 nm 의 알루미늄층에 의해 형성된다. 버퍼층은 20nm 두께의 Clevis P VP Al 4083 (Heraeus Clevis GmbH, 레버쿠젠) 으로 이루어져 있으며 스펀 코팅에 의해 용액으로부터 처리된다. 모든 다른 재료들은 진공 챔버에서 열 기상 증착에 의해 공급된다. OLED들의 정확한 구조는 표 1에 나타낸다. OLED들의 제조에 필요한 재료는 표 3에 나타낸다.

[0191]

여기서 방출층은 언제나 적어도 하나의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 방출 도펀트 (에미터) 로 이루어지며, 방출 도펀트는 공증착 (co-evaporation) 에 의해 소정의 체적 비율로 매트릭스 재료 또는 매트릭스 재료들과 혼합된다. 여기서 H1:D1 (97%:3%) 와 같은 표현은, 재료 H1 이 97% 의 체적 비율로 층 내에 존재하고 D1 이 3% 의 체적 비율로 층 내에 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자 수송층은 또한 2개의 재료들의 혼합물로 이루어질 수도 있다.

[0192]

OLED들은 표준 방법들에 의해 특징화된다. 이 목적을 위해서, 전계발광 스펙트럼들, 전류 효율성 (cd/A 단위로 측정), 전력 효율성 (lm/W 단위로 측정) 및 람베르트 에미션 특징들을 상징하는 전류/전압/발광 밀도 특징선들 (IUL 특징선들) 로부터 계산된 발광 밀도의 함수로서의 외부 양자 효율성 (EQE, 퍼센트로 측정), 그리고 수명이 결정된다. 전계발광 스펙트럼들은 1000 cd/m² 의 발광 밀도에서 결정되고, 이로부터 CIE 1931 x 및 y 색 좌표들이 계산된다. 표현 EQE @ 1000cd/m² 는 1000cd/m² 의 작동 발광 밀도에서 외부 양자 효율을 나타낸다. LT95 @ 1000cd/m² 는 OLED가 1000cd/m² 의 휘도에서 초기 휘도의 95 %, 즉 950cd/m² 로 떨어질 때까지의 수명이다. 다양한 OLED들에 대한 데이터는 표 2 에 요약된다.

[0193]

형광 OLED들에서 에미터 재료로서 본 발명에 따른 화합물의 용도

[0194]

특히, 본 발명에 따른 화합물은 호스트 재료 (매트릭스) 에 혼합될 때 OLED에서 형광성 청색 도펀트 (에미터) 로서 적합하다. 현재의 최첨단 도펀트 (참조번호 VD1, VD2) 와 비교하여, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 샘플은 매우 효율적이고 상당히 개선된 수명을 나타낸다.

표 1: OLED들의 구조

실험	EML
V1	H1(97%):VD1(3%)
V2	H2(97%):VD1(3%)
V3	H1(97%):VD2(3%)
E1	H1(97%):D1(3%)
E2	H2(97%):D1(3%)
E3	H1(97%):D2(3%)
E4	H2(97%):D2(3%)
E5	H1(97%):D3(3%)

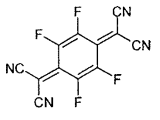
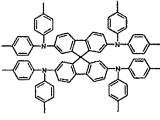
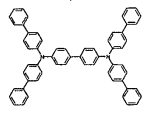
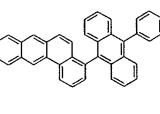
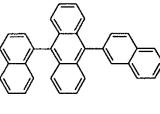
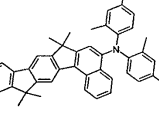
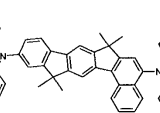
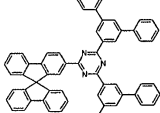
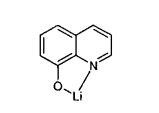
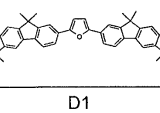
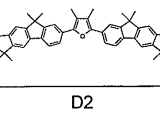
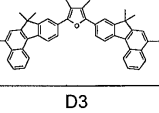
[0195]

표 2: OLED들에 대한 데이터

실험	EQE	LT95	CIE	
	@ 1000 cd/m ²	@ 1000 cd/m ²	x	y
	%	[h]		
V1	7.8	110	0.13	0.13
V2	7.5	90	0.13	0.14
V3	8.0	90	0.13	0.16
E1	8.1	160	0.15	0.18
E2	8.0	150	0.14	0.16
E3	8.3	180	0.15	0.17
E4	8.1	130	0.14	0.16
E5	8.3	150	0.14	0.14

[0196]

표 3 - 사용된 재료들의 구조

		
HIL	HTL1	HTL2
		
H1	H2	VD1
		
VD2	ETL	EIL
		
D1	D2	D3

[0197]

专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料		
公开(公告)号	KR1020170131535A	公开(公告)日	2017-11-29
申请号	KR1020177030380	申请日	2016-02-26
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	BURKHART BEATE 부르크하르트베아테 HEIL HOLGER 하일홀거 RODRIGUEZ LARA ISABEL 로드리게스라라이사벨 MEYER SEBASTIAN 마이어세바슈티안 DARSY AMANDINE 달시아망딘 LINGE ROUVEN 링게루펜		
发明人	부르크하르트베아테 하일홀거 로드리게스라라 이사벨 마이어세바슈티안 달시아망딘 링게루펜		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/502 H01L51/0073 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C07C13/62 C07C13/72 C07D207/323 C07D209/44 C07D307/36 C07D333/08 H01L51/0054 H01L51/0056 H01L51 /0065 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 C09K11/025 Y02E10/549 C07C2603/54 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1018 H01L51/0003 H01L51/001 H01L51 /0058 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096		
优先权	2015000876 2015-03-25 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及电子器件的功能材料，特别涉及适合用作方程式 (I) 或 (II) 的有机电致发光器件 (OLED) 中的发光材料的化合物。

