

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043550

(43) 공개일자 2020년04월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 13/567* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 13/567 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7011399(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년06월27일
 심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2017-7017461
 원출원일자(국제) 2013년06월27일
 심사청구일자 2018년06월27일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/001892
- (87) 국제공개번호 WO 2014/015938
 국제공개일자 2014년01월30일
- (30) 우선권주장
 12005370.7 2012년07월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름슈타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
 뮈히카-페르나우드 테레사
 독일 64289 다름슈타트 구텐베르크슈트라세 41
 몬테네그로 엘비라
 독일 69469 바인하임 호라츠벡 5
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 2-디아릴아미노플루오렌의 유도체 및 이를 함유하는 유기 전자 화합물

(57) 요약

본 발명은 특정 플루오렌, 전자 소자에서의 상기 화합물의 용도, 및 이들 화합물 중 하나 이상을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 화합물의 제조 방법 및 하나 이상의 상기 화합물을 포함하는 조성물 및 제형에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0052 (2013.01)

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자

파르함 아미르 호샤인

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 프란츠-헨레-슈
트라쎄 4

뷔징 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스뮈켄백 26

포게스 프랑크

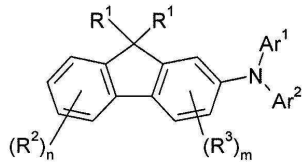
독일 67098 바트 뒤르크하임 바이트플라츠 2

명세서

청구범위

청구항 1

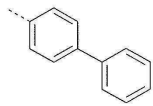
하나 이상의 하기 화학식 (1) 의 화합물을 포함하는 전계발광 소자:



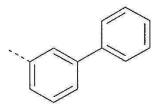
화학식 (1)

[식 중, 사용된 기호 및 지수에 하기가 적용됨:

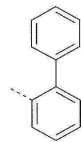
Ar¹이 하기로부터 선택되고



화학식 (5)



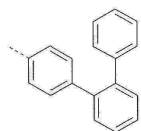
화학식 (6)



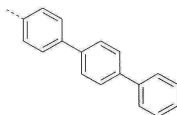
화학식 (7)

이는 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있고;

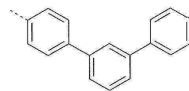
Ar²가 하기로부터 선택되고



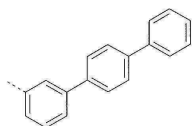
화학식 (8)



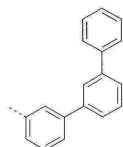
화학식 (9)



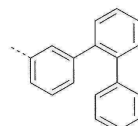
화학식 (10)



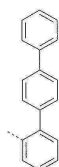
화학식 (11)



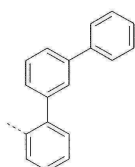
화학식 (12)



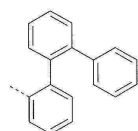
화학식 (13)



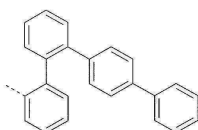
화학식 (14)



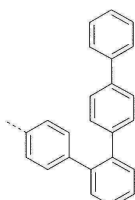
화학식 (15)



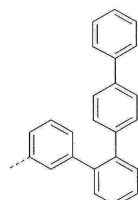
화학식 (16)



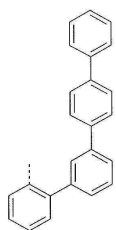
화학식 (17)



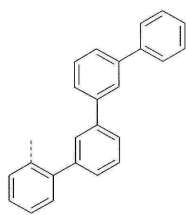
화학식 (18)



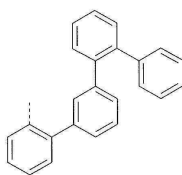
화학식 (19)



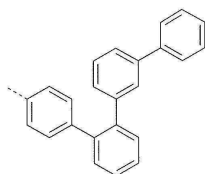
화학식 (20)



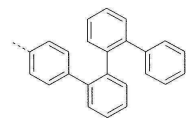
화학식 (21)



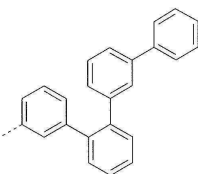
화학식 (22)



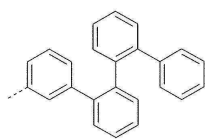
화학식 (23)



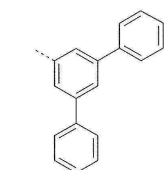
화학식 (24)



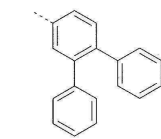
화학식 (25)



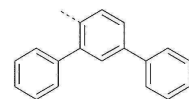
화학식 (26)



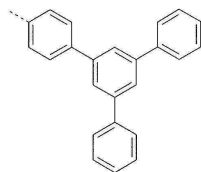
화학식 (27)



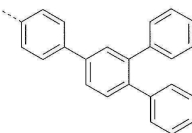
화학식 (28)



화학식 (29)



화학식 (30)



화학식 (31)

이는 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고;

R^1

은 각 경우에, 상동 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^5)_2$, $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이때, 상기 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있고, 이때 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에, 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우 10 개 이하의 고리 원자가 존재할 수 있음) 이고; 2 개의 라디칼 R^1 은 또한 서로 함께 폐환을 형성할 수 있어, 스피로 화합물이 형성되고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2 개의 라디칼 R^1 에 의해 형성된 고리 상으로 축합되지 않고;

R^2 , R^3 및 R^4

은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^5)_2$, $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이때, 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, C=O, C=S, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

R^5

은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^6$, CN, $Si(R^6)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^6)_2$, $S(=O)R^6$, $S(=O)_2R^6$, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, C=O, C=S, $C=NR^6$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^6-$, $P(=O)(R^6)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 이고,

R^6

은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼 (이때, 추가로 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고;

n 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

m 은 0, 1, 2 또는 3 이고;

단, 화학식 (1) 의 화합물은, 플루오렌의 위치 9 에서 가능한 축합 또는 폴리시클릭기 외에 및 하나의 플루오렌기 외에, 추가의 폴리시클릭 또는 축합기를 포함하지 않음].

청구항 2

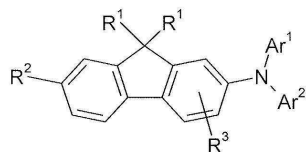
제 1 항에 있어서, 화학식 (1) 의 화합물에서 2 개의 라디칼 R^1 이 상동인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서, m 은 1 이고, n 은 0, 1 또는 2 인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 하기 화학식 (2) 의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자:



화학식 (2)

[식 중, 기호에 제 1 항의 정의가 적용됨].

청구항 5

제 1 항에 있어서, R^3 이 H 인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 2 개의 라디칼 R^1 이 상동이고, 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우에는, 10 개 이하의 고리 원자가 존재할 수 있음)로부터 선택되고, R^2 는 H 인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 2 개의 라디칼 R^1 이 상동이고, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이때 상기 기들은 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음)로부터 선택되고, R^2 이 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 전계-켄치 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC, LEC 또는 LEEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 또는 유기 발광 다이오드 (OLED) 인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 9

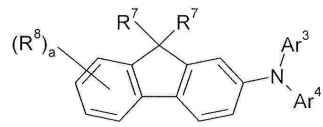
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물이 정공-수송 또는 정공-주입층에서 정공-수송 물질로서, 발광층에서 매트릭스 물질로서, 전자-차단 물질로서 또는 여기자-차단 물질로서의 기능 중 하나에서 활용되는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기-발광 다이오드인 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 11

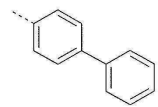
하기 화학식 (167) 의 화합물:



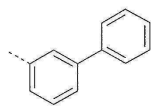
화학식 (167)

[식 중, 화학식 (167) 에 사용된 기호에 하기가 적용됨:

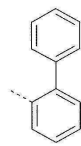
Ar³가 하기로부터 선택되고



화학식 (5)



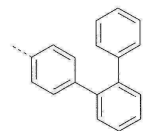
화학식 (6)



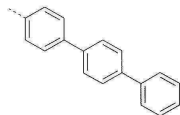
화학식 (7)

이는 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있고;

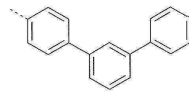
Ar⁴가 하기로부터 선택되고



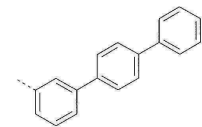
화학식 (8)



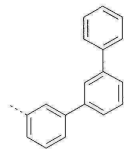
화학식 (9)



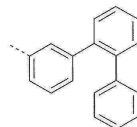
화학식 (10)



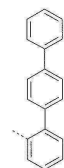
화학식 (11)



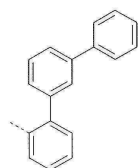
화학식 (12)



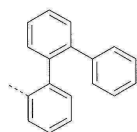
화학식 (13)



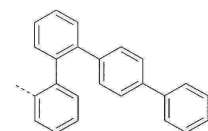
화학식 (14)



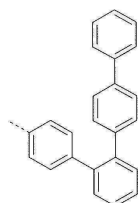
화학식 (15)



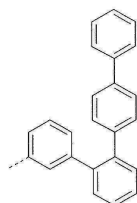
화학식 (16)



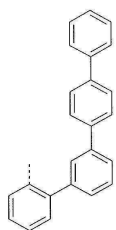
화학식 (17)



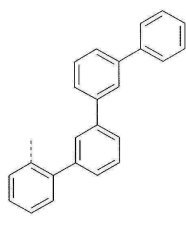
화학식 (18)



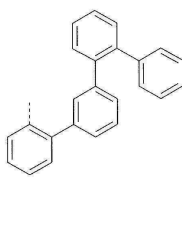
화학식 (19)



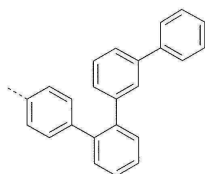
화학식 (20)



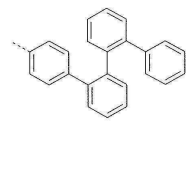
화학식 (21)



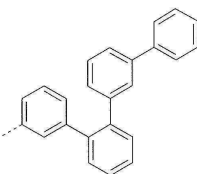
화학식 (22)



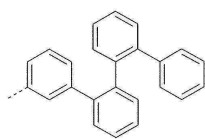
화학식 (23)



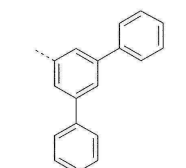
화학식 (24)



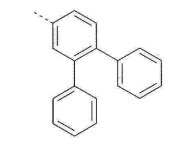
화학식 (25)



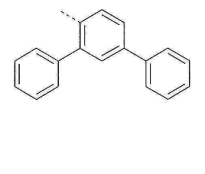
화학식 (26)



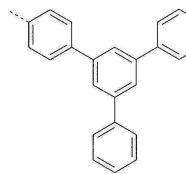
화학식 (27)



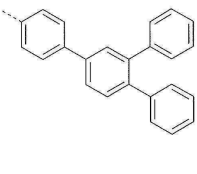
화학식 (28)



화학식 (29)



화학식 (30)



화학식 (31)

이는 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고;

R^7

은 각 경우에 상동이고, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이때, 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨), 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우, 10 개 이하의 고리 원자가 축합 고리계에 존재할 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되고; 2 개의 라디칼 R^7 은 또한 서로 함께 폐환을 형성할 수 있어 스피로 화합물이 형성되고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2 개의 라디칼 R^7 에 의해 형성된 고리 상에 축합되지 않고,

R^7 이 직쇄 또는 분지형 알킬기인 경우, R^8 은 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨)이고;

R^8

은 H, D 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 는 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 이고, R^8 이 H 인 경우, R^7 는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 이고;

a

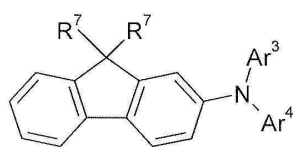
는 1, 2, 3 또는 4 이고;

단, 화학식 (167) 의 화합물은, 플루오렌의 위치 9 에서 가능한 축합 또는 폴리시클릭기 외 및 하나의 플루오렌기 외에, 추가의 폴리시클릭 또는 축합기를 포함하지 않고

단, 상기 화합물은 할로젠을 포함하지 않음].

청구항 12

제 11 항에 있어서, 하기 화학식 (168) 을 갖는 것을 특징으로 하는 화합물:



화학식 (168)

[식 중,

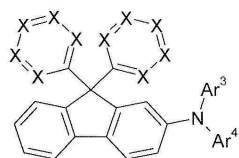
사용된 각 기호에 있어서,

R^7

은 각 경우에 상동이고, 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우, 10 개 이하의 고리 원자가 축합 고리계에 존재할 수 있음) 로부터 선택됨].

청구항 13

제 11 항에 있어서, 하기 화학식 (169) 를 갖는 것을 특징으로 하는 화합물:



화학식 (169)

[식 중, 사용된 기호에 있어서,

X

는, 각 경우에 상동 또는 상이하게, N 또는 CR^5 이고, 바람직하게는 X 는 CR^5 이고;

R^5 은 제 1 항에 지시된 바와 같이 정의됨].

청구항 14

$Ar^3-NH-Ar^4$ 과, 이탈기를 포함하는 플루오렌 유도체의 1-단계 부흐발트 커플링에 의한, 제 11 항 내지 제 13 항

중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 올리고머, 중합체 또는 텐드리머.

청구항 16

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 및 형광 방사체, 인광 방사체, 호스트 물질, 매트릭스 물질, 전자-수송 물질, 전자-주입 물질, 정공-도체 물질, 정공-주입 물질, 전자-차단 물질 및 정공-차단 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가 유기 기능적 물질을 포함하는 조성물.

청구항 17

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형.

청구항 18

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 19

제 19 항에 있어서, 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 소자 (OLED) 에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

청구항 20

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 유기 전계발광 소자의 군으로부터 선택되는 전자 소자.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 유기-발광 다이오드인 것을 특징으로 하는 전자 소자.

청구항 22

제 18 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제 11 항 내지 제 13 항에 따른 화합물이 정공-수송 또는 정공-주입층에서 정공-수송 물질로서, 발광층에서 매트릭스 물질로서, 전자-차단 물질 또는 여기자-차단 물질로서의 기능 중 하나 이상에 활용되는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 화합물, 전계발광 소자에서의 상기 화합물의 용도 및 상기 화합물 중 하나 이상을 포함하는 전계발광 소자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 화합물의 제조 방법 및 상기 화합물 중 하나 이상을 포함하는 조성물 및 제형에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 소자에서 사용되는 기능적 화합물의 개발이 현재 예의 연구의 주제이다. 여기서 목표는 특히 하나 이상의 관련 사항, 예를 들어 전력 효율, 수명 또는 발광의 색상 좌표계에서 전계발광 소자의 개선된 특징이 달성될 수 있게 하는 화합물을 개발하는 것이다.

[0003] 본 발명에 따르면, 용어 전계발광 소자는 특히 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 전계-켄치 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC, LEC 또는 LEEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 발광 다이오드 (OLED) 를 의미하는 것이다.

[0004] 특히 중요한 것은 OLED 로 불리우는 마지막에 언급된 전자 소자에서 사용되는 화합물의 제공이다. OLED 의

일반적 구조 및 기능 원리가 당업자에게 공지되어 있고 특히 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 1998/27136 에 개시되어 있다.

- [0005] OLED 의 성능 데이터 측면에서, 특히 예를 들면 디스플레이 소자에서 또는 광원으로서 광범위하게 상업적 용도를 위해 추가의 개선점이 여전히 필요하다. 이런 이유로 OLED 의 수명, 효율 및 작동 전압 및 컬러 값이 특히 중요하다. 더욱이, 전자 소자에서 기능적 물질로서 사용되기 위해서는 상기 화합물이 높은 열 안정성 및 고 유리 전이 온도를 갖고 분해 없이 승화시킬 수 있는 것이 바람직하다.
- [0006] 이러한 이유로, 특히 대체 정공-수송 물질에 대한 요구가 존재한다. 선행 기술에 따른 정공-수송 물질의 경우, 전압은 일반적으로 정공-수송층의 층 두께와 함께 증가한다. 실제로, 정공-수송층의 층 두께가 큰 것이 빈번히 바람직하나, 이는 종종 높은 작동 전압 및 열악한 성능 데이터의 결과를 갖는다. 이와 관련하여, 높은 전하-운반체 이동성을 가져, 작동 전압에 있어서 약간의 증가만을 갖는 두꺼운 정공-수송층이 수득될 수 있는 신규한 정공-수송 물질이 필요하다.
- [0007] 선행 기술은 전자 및 전계발광 소자에서 전하-수송 물질로서 다양한 플루오렌의 용도를 기술한다.
- [0008] JP 3824385 B2 는 디벤조프란 또는 카르바졸에 의해 치환되는 2- 및 7-치환된 플루오렌을 개시하고 있다.
- [0009] US 2012/20012832 는 축합 방향족기에 의해 치환된 플루오렌을 개시하고 있다.
- [0010] WO 2004/020387 는 아미노기에 의해 위치 2 에서 치환된 플루오렌을 개시하고 있으며, 이때 상기 아미노기는 그 자체로 각 경우 하나의 페닐기에 의해 2치환되어 있다.
- [0011] JP 05-303221 는 광감작 화합물로서 2- 및 4-치환된 플루오렌의 용도를 개시하고 있다. OLED 또는 OLEC 와 같은 전계발광 소자에서의 용도는 본원에 기재되어 있지 않다.
- [0012] 이미 공지된 화합물에도 불구하고, OLED 에서 사용하기 위한 신규한 정공-수송 및 정공-주입 물질에 대한 요구가 계속 존재한다. 특히, OLED 의 성능 데이터 및 특징의 상술된 매우 바람직한 개선을 달성시킬 수 있는 물질에 대한 필요성이 존재한다.
- [0013] 마찬가지로, OLED 및 기타 전자 소자에서 사용하기 위한 신규한 매트릭스 물질이 필요하다. 특히, 바람직한 것은 전자 소자의 양호한 효율, 긴 수명 및 낮은 작동 전압을 초래하는 혼합-매트릭스 시스템용 매트릭스 물질 및 인광 도펀트용 매트릭스 물질이 필요하다.

발명의 내용

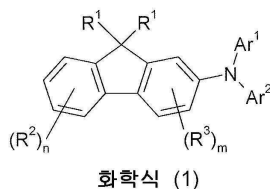
해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 전계발광 소자, 예를 들어 OLED 에서 사용하기에 적합하며 특히 정공-수송 물질 및/또는 정공-주입 물질 및/또는 발광 물질 및/또는 매트릭스 물질로서 이용될 수 있는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 맥락에서, 하기 나타낸 화학식 (1) 의 화합물이 전계발광 소자 내 상술된 용도에 매우 적합하다는 것이 놀랍게도 발견되었다.

- [0016] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 하기 화학식 (1) 의 화합물을 포함하는 전계발광 소자에 관한 것이다:



- [0017]
- [0018] [식 중, 사용된 기호 및 지수에 하기가 적용됨:

- [0019] Ar^1 , Ar^2

- [0020] 은 각 경우에, 상동 또는 상이하게, 10 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는

헤테로방향족기이고, 이는 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고, 이때 2 개의 기 Ar^1 및 Ar^2 은 각각 적어도 2 개 이상의 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함하고;

[0021] R^1

[0022] 은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^5)_2$, $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이때, 상기 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, C=O, C=S, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있고, 이때 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에, 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우 10 개 이하의 고리 원자가 존재할 수 있음) 이고; 2 개의 라디칼 R^1 은 또한 서로 함께 폐환을 형성할 수 있어, 스피로 화합물이 형성되고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2 개의 라디칼 R^1 에 의해 형성된 고리 상으로 축합되지 않고;

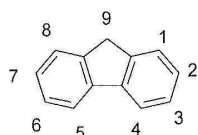
[0023] R^2 , R^3 및 R^4

[0024] 은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^5)_2$, $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이때, 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, C=O, C=S, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 이고;

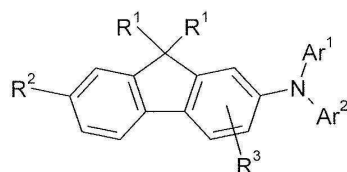
[0025] R^5

[0026] 은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^6$, CN, $Si(R^6)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^6)_2$, $S(=O)R^6$, $S(=O)_2R^6$, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 CH_2 기는 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, C=O, C=S, $C=NR^6$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^6-$, $P(=O)(R^6)$, $-O-$, $-S-$, SO 또는 SO_2 에 의해 대체될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음), 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 이고,

- [0027] R^6
- [0028] 은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼 (이때, 추가로 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있음) 이고;
- [0029] n 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;
- [0030] m 은 0, 1, 2 또는 3 이고;
- [0031] 단, 화학식 (1) 의 화합물은, 플루오렌의 위치 9 에서 가능한 축합 또는 폴리시클릭기 외에 및 하나의 플루오렌기 외에, 추가의 폴리시클릭 또는 축합기를 포함하지 않음].
- [0032] 플루오렌에서의 번호 매김은 하기와 같이 정의된다.

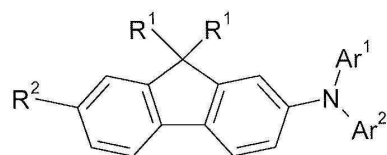


- [0033]
- [0034] 2 개의 라디칼 R^1 이 상동인 화학식 (1) 의 화합물 하나 이상을 포함하는 전계발광 소자가 바람직하다.
- [0035] 전계발광 소자에 있어서, m 은 1 또는 0 이고, 매우 바람직하게는 m 은 0 인 화학식 (1) 의 화합물 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0036] 전계발광 소자에 있어서, n 이 2, 1 또는 0 이고, 매우 바람직하게 n 이 0 또는 1 인 것을 특징으로 하는 화학식 (1) 의 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 추가적으로 바람직하다.
- [0037] 화학식 (1) 의 화합물은 바람직하게 화학식 (2) 의 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다:



화학식 (2)

- [0038]
- [0039] [식 중, 기호는 상기 지시된 바와 같이 정의됨].
- [0040] 2 개의 라디칼 R^1 이 상동인 화학식 (2) 의 화합물이 가장 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에서, 전계발광 소자는 화학식 (3) 의 화합물 하나 이상을 포함하고, 이때 바람직한 것은 또한 라디칼 R^1 이 상동인 화학식 (3) 의 화합물이다.



화학식 (3)

- [0042]
- [0043] 본 발명의 매우 바람직한 구현예에서, R^2 는 H 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이때 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 또는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 이다.
- [0044] R^2 은 특히 바람직하게 H 또는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나

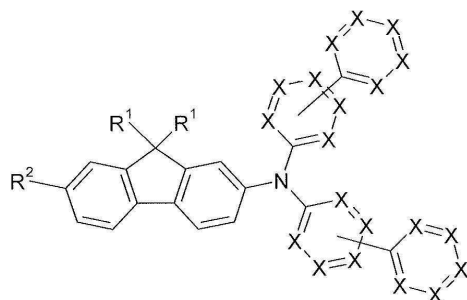
이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음)이다.

[0045] 매우 특히 바람직한 구현예에서, 전계발광 소자가 하나 이상의 화학식 (3)의 화합물 (식 중, R^2 는 H이고, 2개의 R^1 은 서로 상동 또는 상이하고 바람직하게 상동이고, 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로, 이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음)을 포함한다.

[0046] 화학식 (1) 내지 (3)에서 R^2 은 특히 바람직하게 페닐, 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐 (이때, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이들이 비치환인 것이 바람직함) 또는 H이다.

[0047] 추가 매우 특히 바람직한 구현예에서, 전계발광 소자는 하나 이상의 화학식 (3) (식 중, R^2 는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음)이고, R^1 은 서로 상동 또는 상이하게, 바람직하게 상동하게, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기이고, 이때, 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음)의 화합물을 포함한다.

[0048] 전계발광 소자에 있어서 하나 이상의 화학식 (4)의 화합물

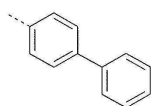


화학식 (4)

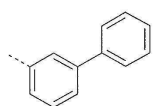
[0049]

[0050] (식 중, X는 각 경우에 상동 또는 상이하게 N 또는 CR^4 이고, 이때 고리 당 X 중 오로지 3 개만이 N일 수 있음)을 포함하는 것이 또한 바람직하다. 화학식 (4)에서 X가 CR^4 인 것이 매우 바람직하고, 상기 정의는 라디칼 R^1 , R^2 및 R^4 에 적용된다.

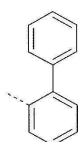
[0051] 바람직한 라디칼 Ar^1 및 Ar^2 은 하기 표에 나타난 화학식 (5) 내지 (60)을 갖는 라디칼로부터 선택되고, 이때 라디칼은 상기 이미 지시된 바와 같이 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있다;



화학식 (5)

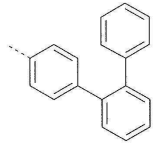


화학식 (6)

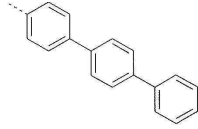


화학식 (7)

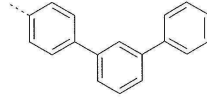
[0052]



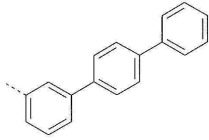
화학식 (8)



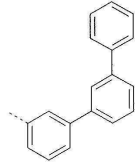
화학식 (9)



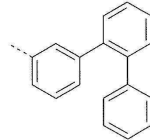
화학식 (10)



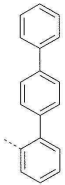
화학식 (11)



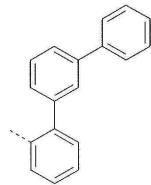
화학식 (12)



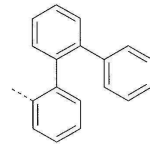
화학식 (13)



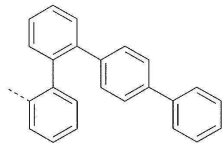
화학식 (14)



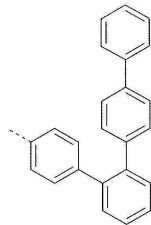
화학식 (15)



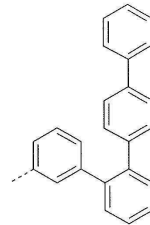
화학식 (16)



화학식 (17)

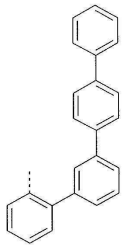


화학식 (18)

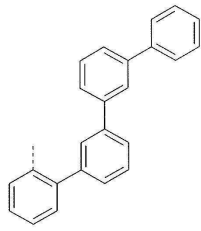


화학식 (19)

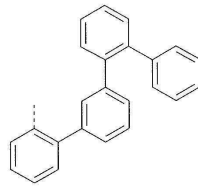
[0053]



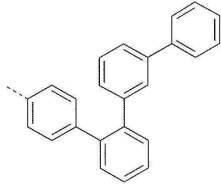
화학식 (20)



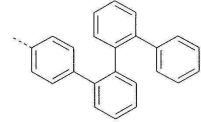
화학식 (21)



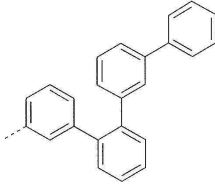
화학식 (22)



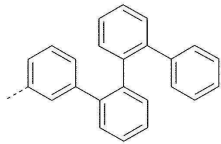
화학식 (23)



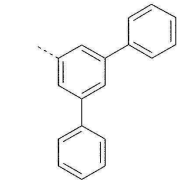
화학식 (24)



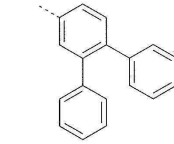
화학식 (25)



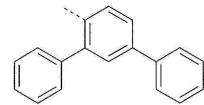
화학식 (26)



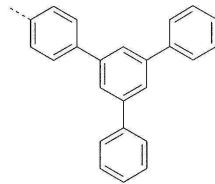
화학식 (27)



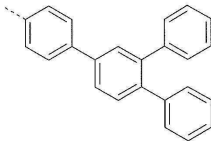
화학식 (28)



화학식 (29)

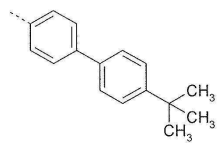


화학식 (30)

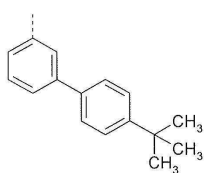


화학식 (31)

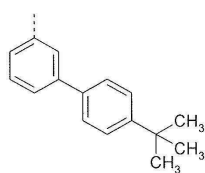
[0054]



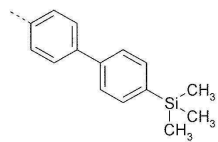
화학식 (32)



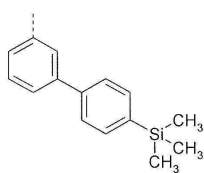
화학식 (33)



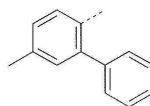
화학식 (34)



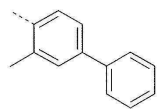
화학식 (35)



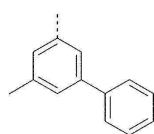
화학식 (36)



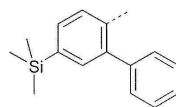
화학식 (37)



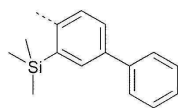
화학식 (38)



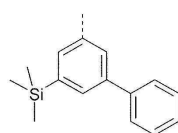
화학식 (39)



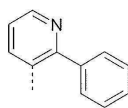
화학식 (40)



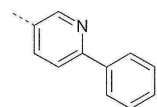
화학식 (41)



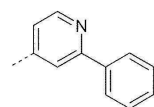
화학식 (42)



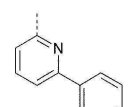
화학식 (43)



화학식 (44)

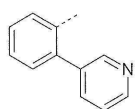


화학식 (45)

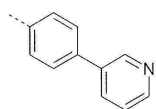


화학식 (46)

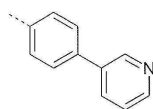
[0055]



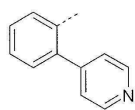
화학식 (47)



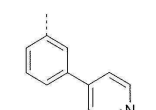
화학식 (48)



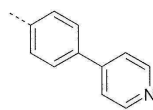
화학식 (49)



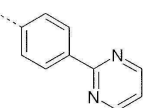
화학식 (50)



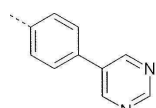
화학식 (51)



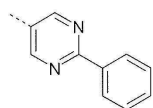
화학식 (52)



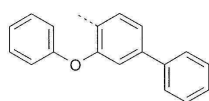
화학식 (53)



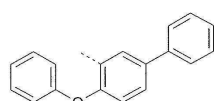
화학식 (54)



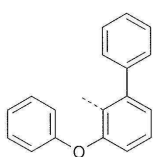
화학식 (55)



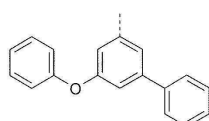
화학식 (56)



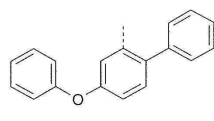
화학식 (57)



화학식 (58)



화학식 (59)



화학식 (60)

[0056]

[0057]

본 발명의 의미에서, 바람직한 것은 Ar^1 및 Ar^2 이 헤테로방향족 고리가 아닌 오직 방향족 고리를 포함하는 하나 이상의 화학식 (1) 의 화합물을 포함하는 전계발광 소자이다.

[0058]

Ar^1 및 Ar^2 은 특히 바람직하게, 상동 또는 상이하게 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐이고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고, 보다 바람직하게는 이들이 비치환되는 것이다.

[0059]

보다 매우 바람직한 본 발명의 구현예에서, 화학식 (1) 의 화합물에서,

[0060]

2 개의 라디칼 R^1

[0061]

은 상동이고, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (상기 언급된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우, 10 개 이하의 고리 원자가 존재할 수 있음) 로부터 선택되고; 2 개의 라디칼 R^1 은 또한 서로 폐환을 형성할 수 있어 스피로 화합물이 형성되고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2 개의 라디칼 R^1 에 의해 형성된 고리 상으로 축합되지 않고;

[0062]

n 은 1 이고, 라디칼 R^2 은 플루오렌의 위치 7 에 있고;

[0063]

m 은 0 이고;

- [0064] R^2 은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 피리딜, 페닐, 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐기 (이때 상기 기는 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 방향족 또는 헤테로방향족기는 비치환인 것이 바람직함) 이거나 또는 H 이고;
- [0065] Ar^1 및 Ar^2
- [0066] 은 상동 또는 상이하고, 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐로부터 선택되고, 이때 상기 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고, 이들은 보다 바람직하게는 비치환인 것이다.
- [0067] 본 발명의 추가 매우 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 의 화합물에서,
- [0068] 2 개의 라디칼 R^1
- [0069] 은 상동이고, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이때 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 상기 언급된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 로부터 선택되고,
- [0070] n 은 1 이고, 라디칼 R^2 은 플루오렌의 위치 7 에 있고;
- [0071] m 은 0 이고;
- [0072] R^2 은 H 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이때 상기 기는 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 이고, R^2 이 바람직하게 H 이고;
- [0073] Ar^1 및 Ar^2
- [0074] 은 상동 또는 상이하고, 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐로부터 선택되고, 이때 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고, 보다 바람직하게는 이들이 비치환인 것이다.
- [0075] 보다 매우 바람직한 본 발명의 구현예에서, 화학식 (1) 의 화합물에서,
- [0076] 2 개의 라디칼 R^1
- [0077] 은 상동이고, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이때, 상기 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 상기 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 로부터 선택되고;
- [0078] n 은 1 이고, 라디칼 R^2 은 플루오렌의 위치 7 에 있고;
- [0079] m 은 0 이고;
- [0080] R^2 은 피리딜, 페닐, 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐기이고, 이때 상기 기는 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 나아가 방향족 또는 헤테로방향족기는 비치환인 것이 바람직하고;
- [0081] Ar^1 및 Ar^2
- [0082] 은 상동 또는 상이하고, 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고, 이때 이들은 비치환인 것이 바람직함) 로부터 선택된다.
- [0083] 본 발명의 또한 매우 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 의 화합물에서,
- [0084] 2 개의 라디칼 R^1
- [0085] 은 상동이고, 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에 하나

이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우, 10 개 이하의 고리 원자가 존재할 수 있음)로부터 선택되고;

[0086] n 은 1 이고, 라디칼 R^2 은 플루오렌의 위치 7 에 있고;

[0087] m 은 0 이고;

[0088] R^2 은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 피리딜, 페닐, 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐기 (이때 상기 기는 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족기는 비치환인 것이 보다 바람직함) 이거나, 또는 H 이고, 이때 R^2 는 바람직하게 H 이고;

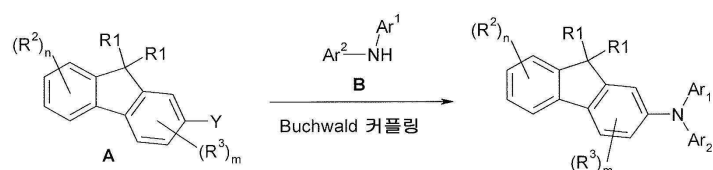
[0089] Ar^1 및 Ar^2

[0090] 은 상동 또는 상이하고, 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있고, 이들이 비치환인 것이 더욱 바람직하다.

[0091] 또한 본 발명의 의미에서, 플루오렌기 이외에 추가적인 폴리스이클릭 또는 축합기를 포함하지 않는 화학식 (1) 의 화합물을 하나 이상 포함하는 전계발광 소자가 바람직하다.

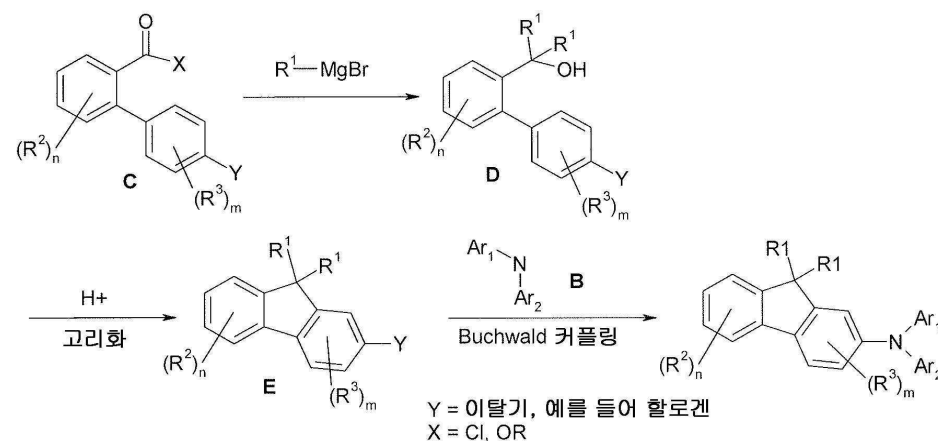
[0092] 본 발명에 따른 화합물은 선행 기술의 당업자에게 공지된 공정에 의해 합성될 수 있다. 상기 제조 방법은 예를 들어 할로겐화, 부흐발트 (Buchwald) 커플링 및 스즈키 (Suzuki) 커플링에 의해 수행될 수 있다.

[0093] 하기의 반응식은 본 발명에 따른 화학식 (1) 의 화합물의 제조를 위한 바람직한 합성 경로를 나타낸다. 본 발명에 따른 화합물의 합성을 위해, 플루오렌 화합물 **A** 는 부흐발트 커플링에서 화학식 $Ar^1-NH-Ar^2$ 의 아민 **B** 와 반응된다.



[0094]

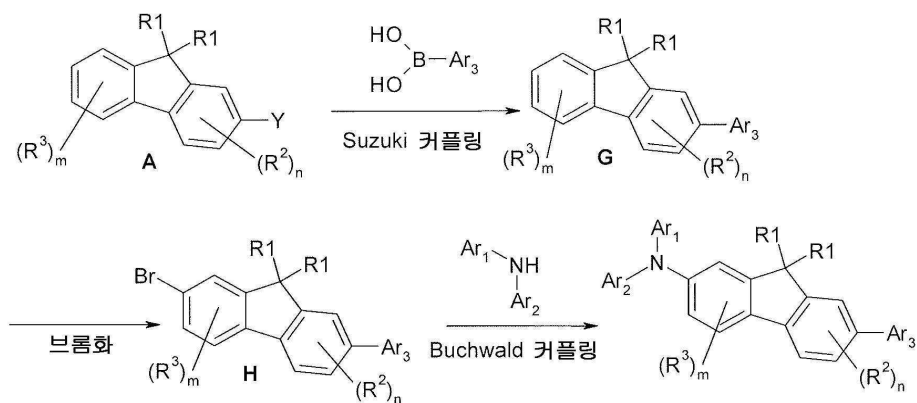
[0095] 본 발명에 따른 화합물의 제조를 위한 또 다른 바람직한 합성 경로는 하기 반응식에 나타낸다. 화합물 **C** 에서 카르복실기는, 알킬- 또는 아릴-금속 화합물, 예를 들어 알킬- 또는 아릴리튬 화합물 또는 알킬- 또는 아릴-그리나르 (Grignard) 화합물의 첨가 반응에 의해 상응하는 알코올 **D** 로 전환된다. 상기 알코올은 산성 조건 하 고리화되어 화합물 **E** 를 제공할 수 있다. 마지막으로, 화학식 $Ar^1-NH-Ar^2$ 의 아민 **B** 로의 부흐발트 커플링이 수행된다.



[0096]

[0097] 하기의 반응식이 본 발명에 따른 화합물의 추가 바람직한 제조 합성 경로를 나타낸다. 이를 위해, 플루오렌

A 는 스즈키 커플링에서 화학식 $Ar^3-B(OH)_2$ 의 보론산 F 와 반응시킨다. 예를 들어 브롬을 이용한 생성 화합물의 브롬화 후 화학식 $Ar^1-NH-Ar^2$ 의 아민으로의 부흐발트 커플링으로 본 발명에 따른 해당 화합물을 제공한다.



Y = 이탈기, 예를 들어 할로겐

[0098]

[0099]

본 발명에 따른 화합물의 합성에서 활용되는 출발 화합물 A, B 및 C 에 대한 합성 경로가 당업자에게 공지되어 있다. 나아가, 일부 명확한 합성 공정을 실시예에 상세히 기술한다.

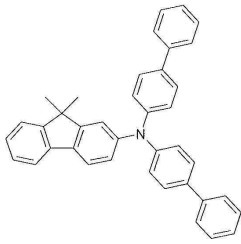
[0100]

여기서, 바람직한 커플링 반응은 부흐발트 커플링이다.

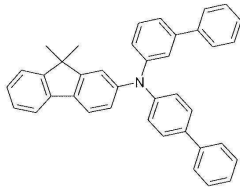
[0101]

상술된 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 치환되는 화합물은 해당 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로서 이용될 수 있다. 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 관능기 또는 보론산 관능기를 통해 발생한다.

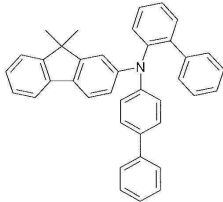
[0102] 본 발명에 따른 전계발광 소자에서 사용된 바람직한 화합물이 하기 표에 예로 나타낸다.



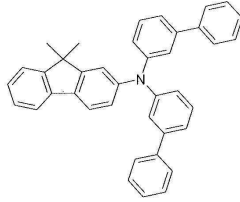
화학식 (61)



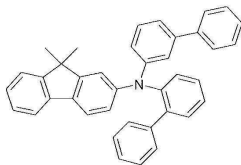
화학식 (62)



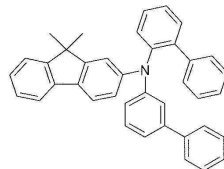
화학식 (63)



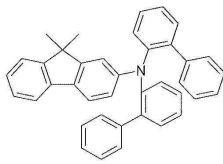
화학식 (64)



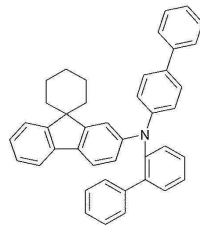
화학식 (65)



화학식 (66)

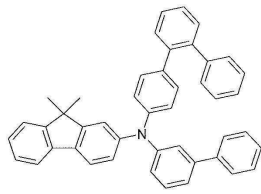


화학식 (67)

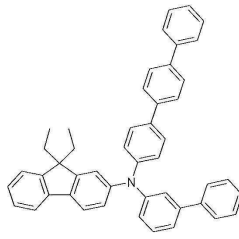


화학식 (68)

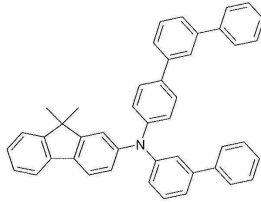
[0103]



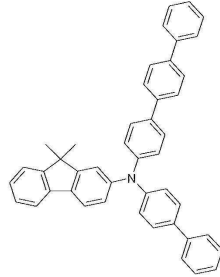
화학식 (69)



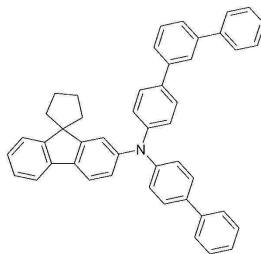
화학식 (70)



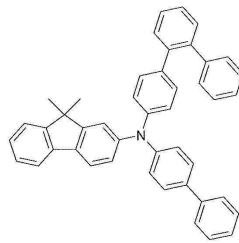
화학식 (71)



화학식 (72)

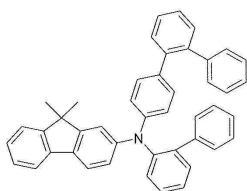


화학식 (73)

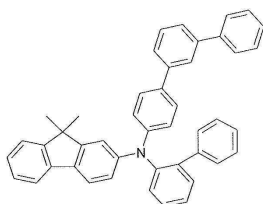


화학식 (74)

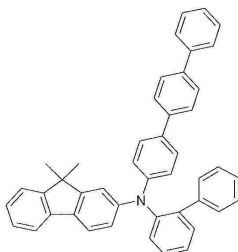
[0104]



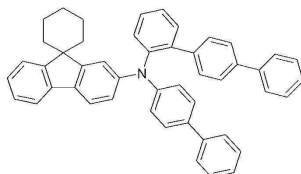
화학식 (75)



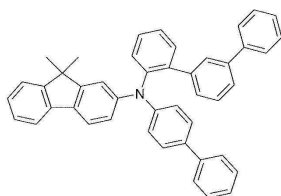
화학식 (76)



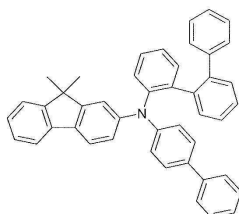
화학식 (77)



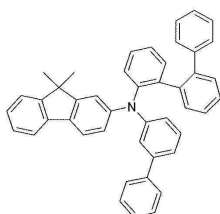
화학식 (78)



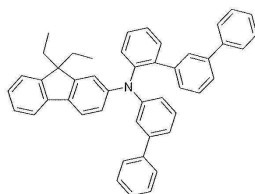
화학식 (79)



화학식 (80)

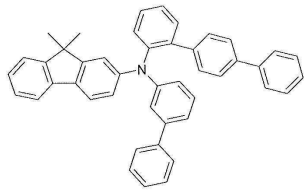


화학식 (81)

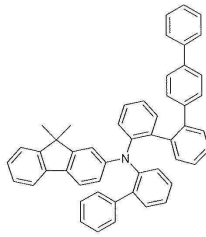


화학식 (82)

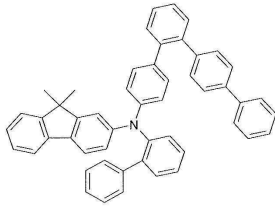
[0105]



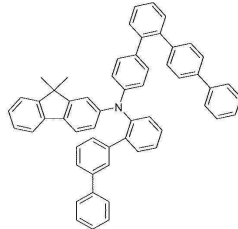
화학식 (83)



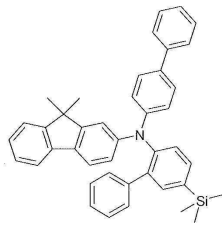
화학식 (84)



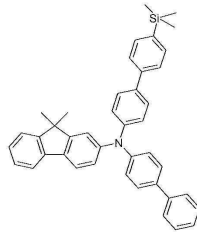
화학식 (85)



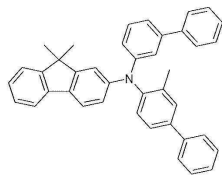
화학식 (86)



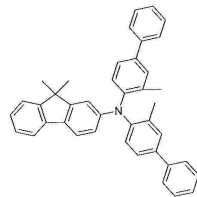
화학식 (87)



화학식 (88)

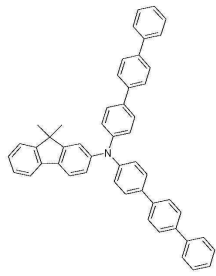


화학식 (89)

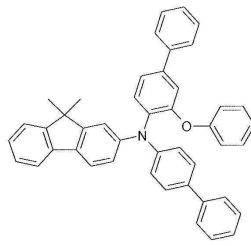


화학식 (90)

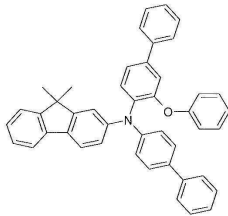
[0106]



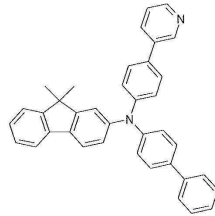
화학식 (91)



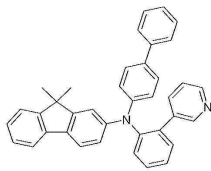
화학식 (92)



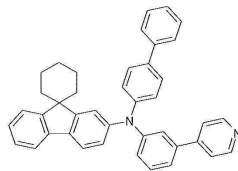
화학식 (93)



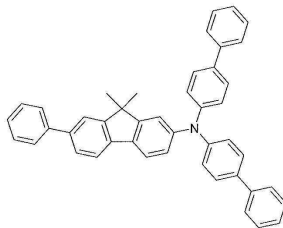
화학식 (94)



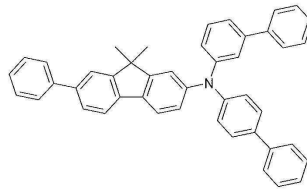
화학식 (95)



화학식 (96)

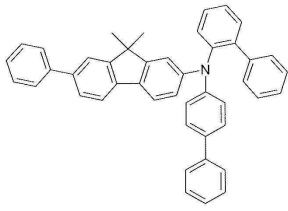


화학식 (97)

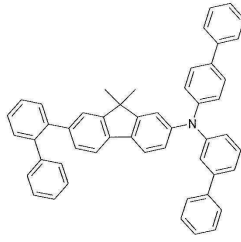


화학식 (98)

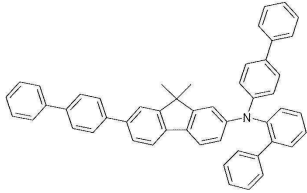
[0107]



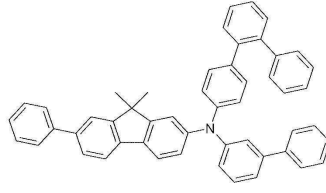
화학식 (99)



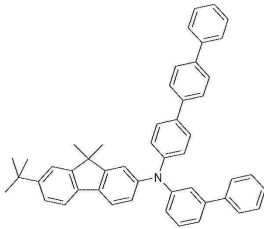
화학식 (100)



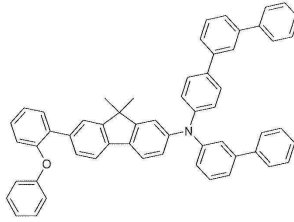
화학식 (101)



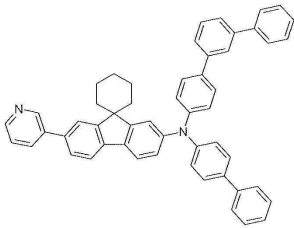
화학식 (102)



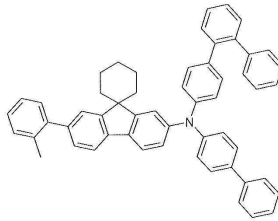
화학식 (103)



화학식 (104)

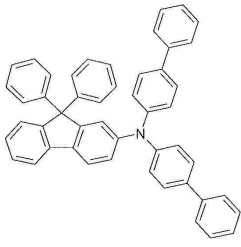


화학식 (105)

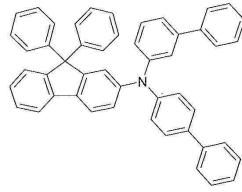


화학식 (106)

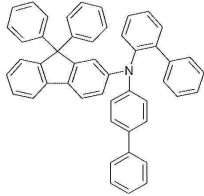
[0108]



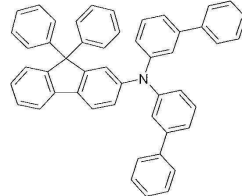
화학식 (107)



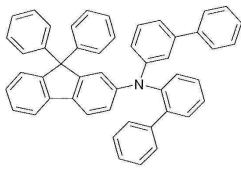
화학식 (108)



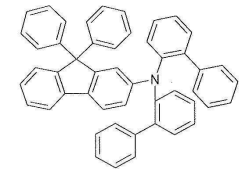
화학식 (109)



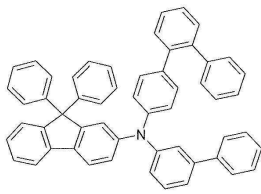
화학식 (110)



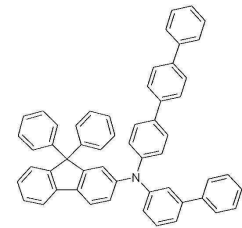
화학식 (111)



화학식 (112)

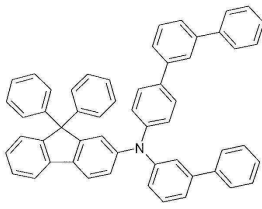


화학식 (113)

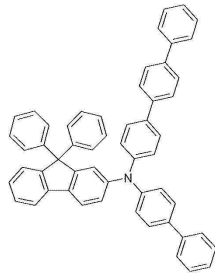


화학식 (114)

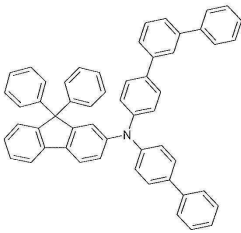
[0109]



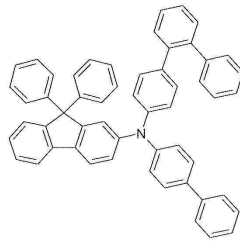
화학식 (115)



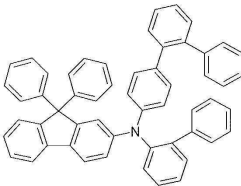
화학식 (116)



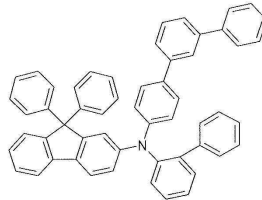
화학식 (117)



화학식 (118)

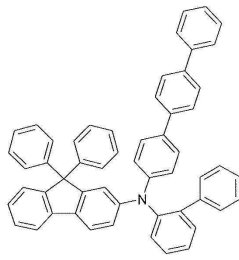


화학식 (119)

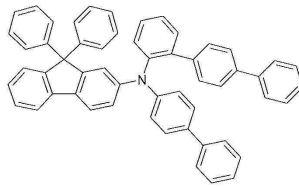


화학식 (120)

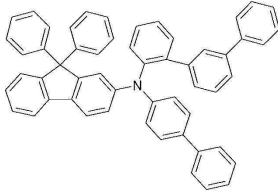
[0110]



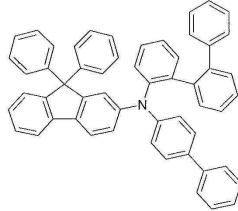
화학식 (121)



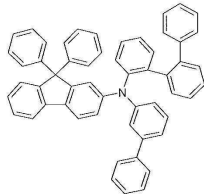
화학식 (122)



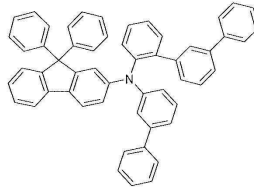
화학식 (123)



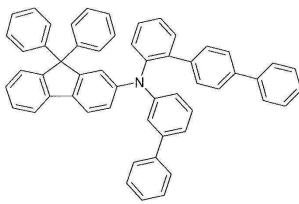
화학식 (124)



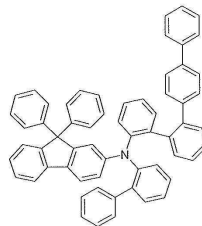
화학식 (125)



화학식 (126)

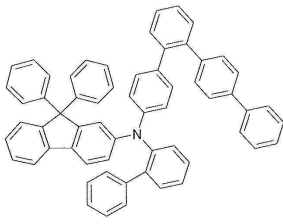


화학식 (127)

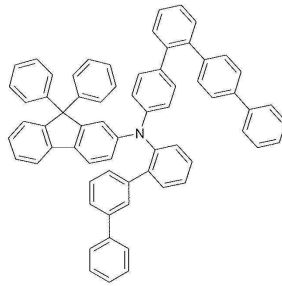


화학식 (128)

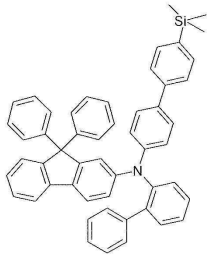
[0111]



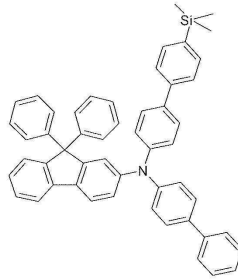
화학식 (129)



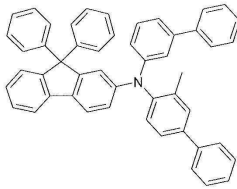
화학식 (130)



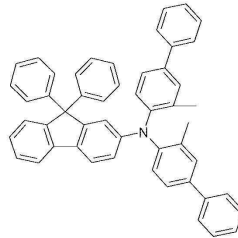
화학식 (131)



화학식 (132)

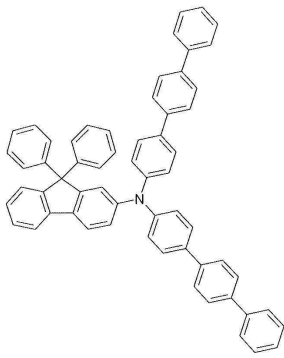


화학식 (133)

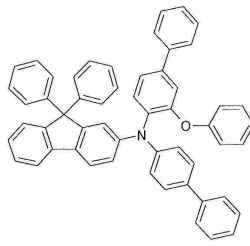


화학식 (134)

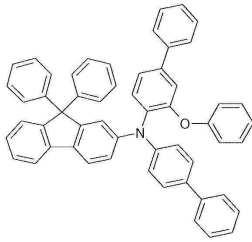
[0112]



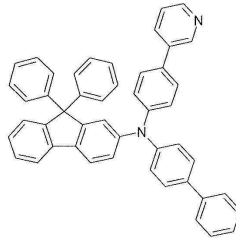
화학식 (135)



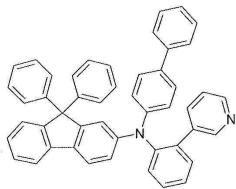
화학식 (136)



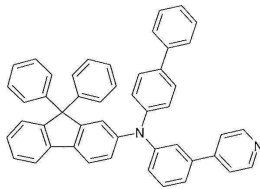
화학식 (137)



화학식 (138)

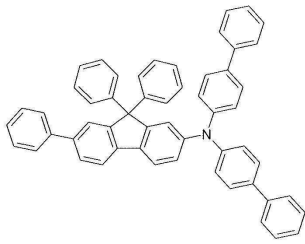


화학식 (139)

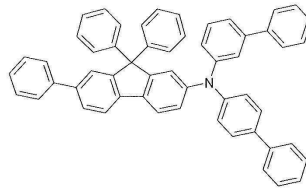


화학식 (140)

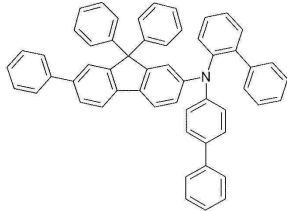
[0113]



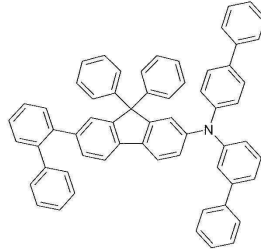
화학식 (141)



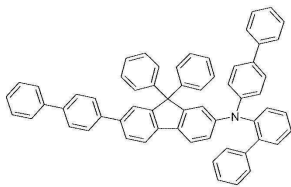
화학식 (142)



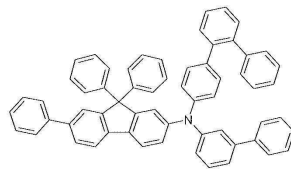
화학식 (143)



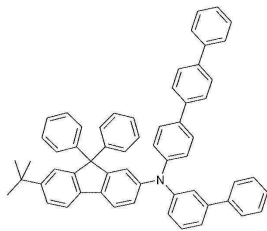
화학식 (144)



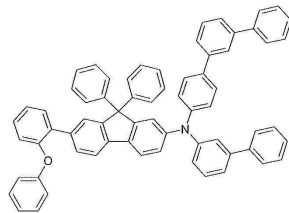
화학식 (145)



화학식 (146)

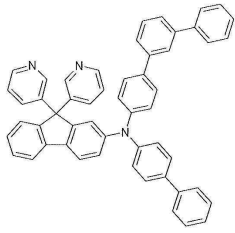


화학식 (147)

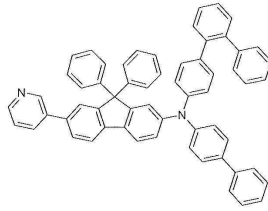


화학식 (148)

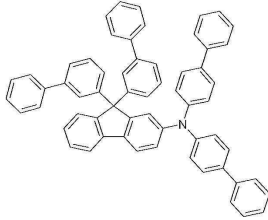
[0114]



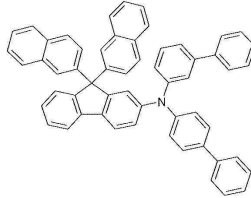
화학식 (149)



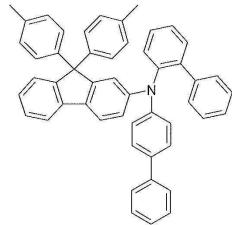
화학식 (150)



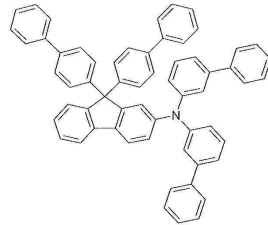
화학식 (151)



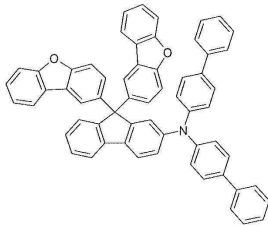
화학식 (152)



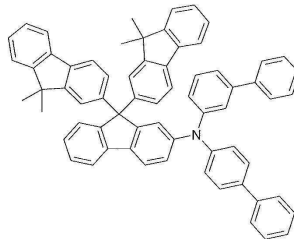
화학식 (153)



화학식 (154)

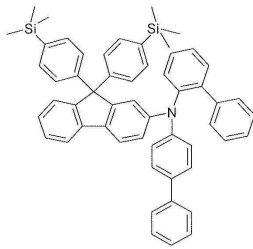


화학식 (155)

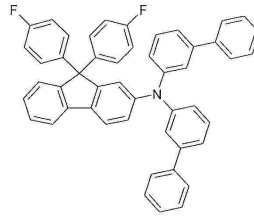


화학식 (156)

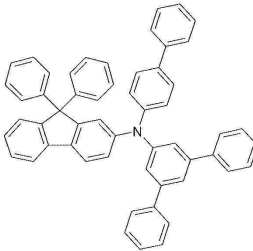
[0115]



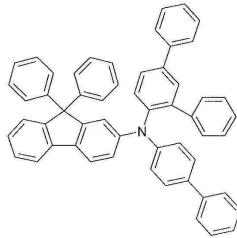
화학식 (157)



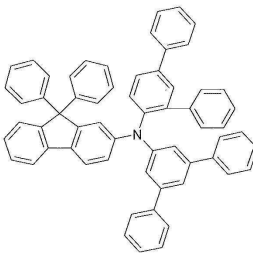
화학식 (158)



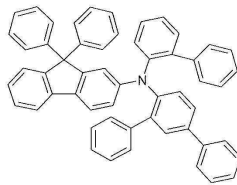
화학식 (159)



화학식 (160)

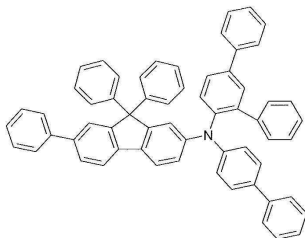


화학식 (161)

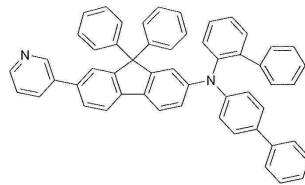


화학식 (162)

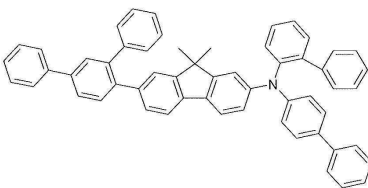
[0116]



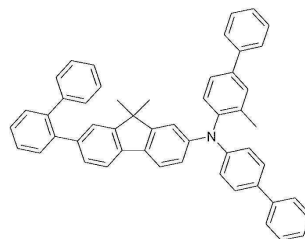
화학식 (163)



화학식 (164)



화학식 (165)

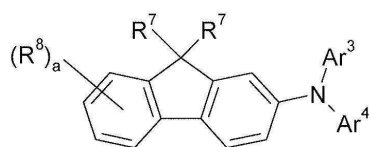


화학식 (166)

[0117]

[0118]

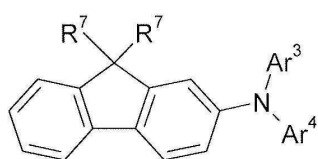
본 발명은 하기 화학식 (167) 의 화합물에 관한 것이다:



화학식 (167)

[0119]

- [0120] [식 중, 화학식 (167) 에 사용된 기호에 하기가 적용됨:
- [0121] Ar^3 , Ar^4
- [0122] 은 각 경우에, 상동 또는 상이하계, 10 내지 60 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 서로 상동 또는 상이한 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 이고, 2 개의 기 Ar^3 및 Ar^4 각각은 적어도 2 개 이상의 방향족 또는 헤테로방향족, 바람직하게 방향족 고리를 포함하고;
- [0123] R^7
- [0124] 은 각 경우에 상동이고, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (이때, 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, CN 또는 NO_2 에 의해 대체될 수 있음) 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨), 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합된 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우, 10 개 이하의 고리 원자가 축합 고리계에 존재할 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되고; 2 개의 라디칼 R^7 은 또한 서로 함께 폐환을 형성할 수 있어 스피로 화합물이 형성되고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2 개의 라디칼 R^7 에 의해 형성된 고리 상에 축합되지 않고,
- [0125] R^7 이 직쇄 또는 분지형 알킬기인 경우, R^8 은 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 이고;
- [0126] R^8
- [0127] 은 H, D 또는 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 는 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 이고, R^8 이 H 인 경우, R^7 는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 이고;
- [0128] a
- [0129] 는 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게 1 또는 2, 매우 바람직하게 1 이고;
- [0130] 단, 화학식 (167) 의 화합물은, 플루오렌의 위치 9 에서 가능한 축합 또는 폴리시클릭기 외 및 하나의 플루오렌기 외에, 추가의 폴리시클릭 또는 축합기를 포함하지 않고
- [0131] 단, 상기 화합물은 할로젠을 포함하지 않음].
- [0132] 화학식 (167) 의 화합물에 있어서, 추가의 폴리시클릭 또는 축합기를 하나의 플루오렌기 이외에 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0133] 화학식 (167) 의 화합물 (식 중, a = 1 이고, R^8 은 플루오렌의 위치 7 에 있음), 즉 화학식 (168) 의 화합물이 바람직하다.



화학식 (168)

[0134]

[0135] 특히 바람직한 것은, 화학식 (167) 및 (168) 의 화합물이다:

[0136] [식 중,

[0137] 사용된 각 기호에 있어서 하기가 적용된다:

[0138] Ar^3 , Ar^4

[0139] 은 각 경우에 상동 또는 상등이고, 바이페닐, 터페닐 및 쿼터-페닐기로부터 선택되고, 이는 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이들 기가 비치환된 것이 바람직하고;

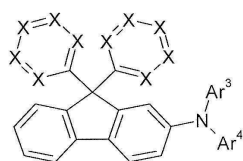
[0140] R^7

[0141] 은 각 경우에 상등이고, 6 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 R^5 은 상기 지시된 바와 같이 정의됨) 또는 9 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 축합 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 이때 방향족 또는 헤테로방향족 축합 고리의 경우, 10 개 이하의 고리 원자가 축합 고리계에 존재할 수 있음) 로부터 선택되고,

[0142] 단 화학식 (168) 의 화합물은 플루오렌의 위치 9 에서 가능한 축합된 또는 폴리시클릭기 외 및 하나의 플루오렌기 외 추가의 폴리시클릭 또는 축합된 기를 포함하지 않고,

[0143] 단, 상기 화합물은 할로젠을 포함하지 않음].

[0144] 추가 바람직한 화학식 (167) 의 화합물은 화학식 (169) 의 것이다.



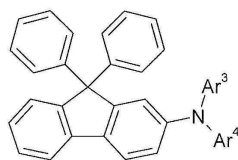
화학식 (169)

[0145]

[0146] [식 중, X 는 각 경우에 상동 또는 상이하고, N 또는 CR^5 이고, R^5 , Ar^3 및 Ar^4 은 상기 나타낸 바와 같이 정의됨]. 화학식 (169) 에서 X 는 CR^5 인 것이 바람직하다.

[0147] 화학식 (169) 에서 Ar^1 및 Ar^3 은 바람직하게 각 경우에 상동 또는 상이하게 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 더욱 바람직하게는 이들은 비치환임) 으로부터 선택된다.

[0148] 가장 바람직한 것은 화학식 (170) 의 화합물이다.

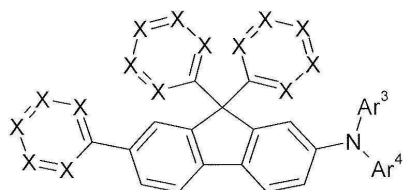


화학식 (170)

[0149]

[0150] 화학식 (170) 에서, Ar^1 및 Ar^3 은 바람직하게 각 경우에 상동 또는 상이하게 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있고, 더욱 바람직하게는 이들은 비치환임) 으로부터 선택된다.

[0151] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 화합물은 화학식 (171)로부터 선택된다:



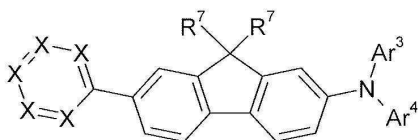
화학식 (171)

[0152]

[0153] [식 중, 사용된 기호에 상기 정의가 적용됨].

[0154] 화학식 (171)에서 Ar¹ 및 Ar³은 바람직하게 각 경우에 상동 또는 상이하게 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁵에 의해 치환될 수 있고, 더욱 바람직하게는 이들은 비치환임)로부터 선택된다.

[0155] 화학식 (5)의 추가 바람직한 화합물은 하기 화학식 (172)의 화합물이다:



화학식 (172)

[0156]

[0157] [식 중, 사용된 기호에 하기가 적용된다:

[0158] X는 각 경우에 상동 또는 상이하게 N 또는 CR⁵이고 바람직하게 CR⁵이고, R⁵은 상기 지시된 바와 같이 정의되고;

[0159] R⁷은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R⁵에 의해 치환될 수 있고, 상술된 기에서 하나 이상의 H 원자는 D, CN 또는 NO₂에 의해 대체됨)이고, 2 개의 라디칼 R⁷은 또한 폐환을 형성할 수 있어 스피로 화합물이 형성되고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2 개의 라디칼 R⁷에 의해 형성된 고리 상에 축합되지 않고;

[0160] Ar³ 및 Ar⁴은 상기 지시된 바와 같이 정의된다].

[0161] 화학식 (172)에서, Ar¹ 및 Ar³은 각 경우에 바람직하게 상동 또는 상이하게 바이페닐, 터페닐 및 쿼터페닐로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁵에 의해 치환될 수 있으며, 이들이 비치환인 것이 보다 바람직하다.

[0162] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 화합물은 하기 화학식 (173)으로부터 선택된다:



화학식 (173)

[0163]

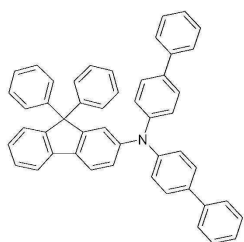
[0164] [식 중, 사용된 기호에 하기가 적용된다:

[0165] R⁷은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기 (이때 상술된 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R⁵에 의해 치환될 수 있고 상술된 기에서 하나 이상의 H 원

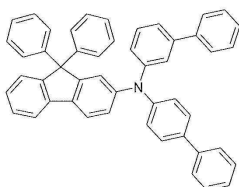
자는 D, CN 또는 NO₂에 의해 대체될 수 있음)이고, 이때 2개의 라디칼 R⁷은 또한 폐환을 형성할 수 있어 스피로 화합물을 형성하고, 이때 어떠한 방향족 또는 헤테로방향족 고리도 2개의 라디칼 R⁷에 의해 형성된 고리상에 축합되지 않음].

[0166] 화학식 (173)에서, Ar¹ 및 Ar³은 바람직하게 각 경우에 상동 또는 상이하게 바이페닐, 터페닐 및 퀴터페닐(이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁵에 의해 치환될 수 있고, 이들이 비치환인 것이 더욱 바람직함)로부터 선택된다.

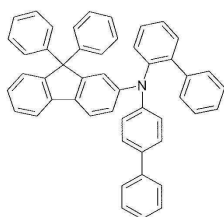
[0167] 매우 특히 바람직한 것은 예로서 나타낸 하기 화학식 (174) 내지 (236)의 화합물이다:



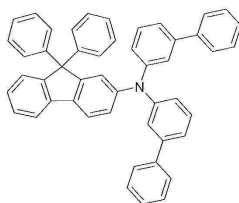
화학식 (174)



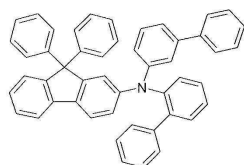
화학식 (175)



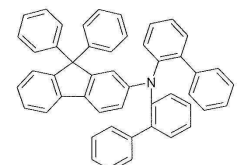
화학식 (176)



화학식 (177)

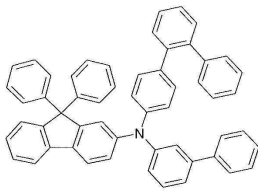


화학식 (178)

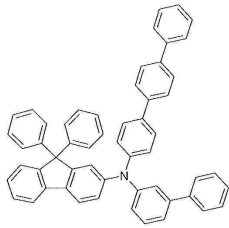


화학식 (179)

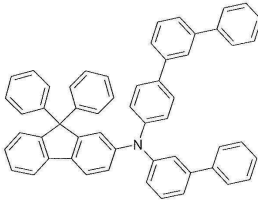
[0168]



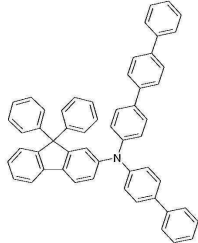
화학식 (180)



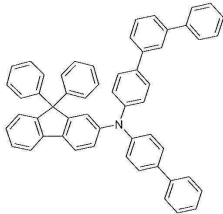
화학식 (181)



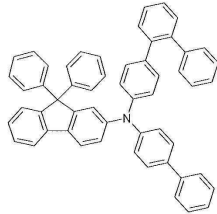
화학식 (182)



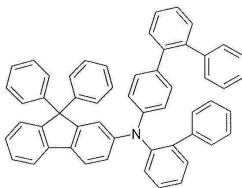
화학식 (183)



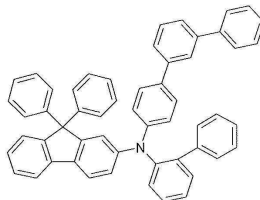
화학식 (184)



화학식 (185)

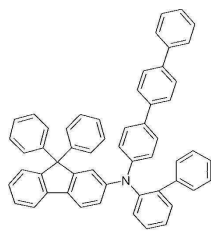


화학식 (186)

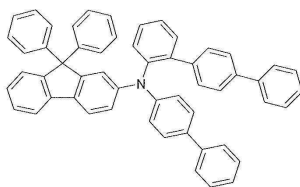


화학식 (187)

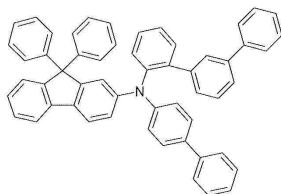
[0169]



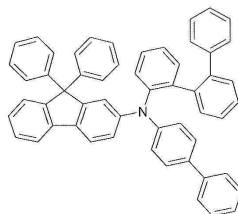
화학식 (188)



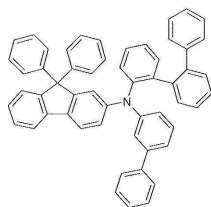
화학식 (189)



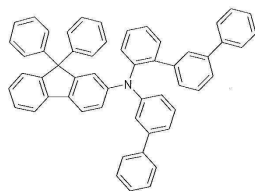
화학식 (190)



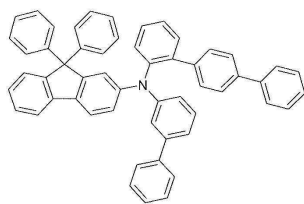
화학식 (191)



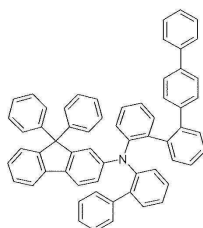
화학식 (192)



화학식 (193)

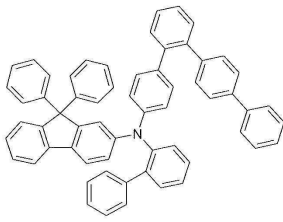


화학식 (194)

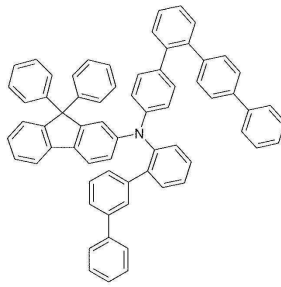


화학식 (195)

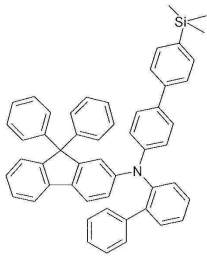
[0170]



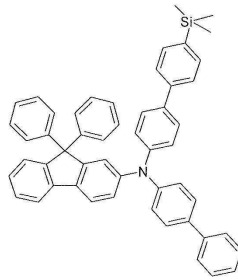
화학식 (196)



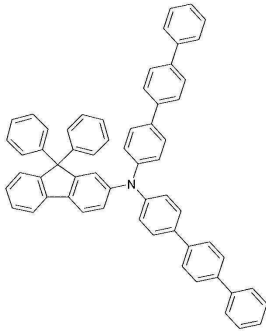
화학식 (197)



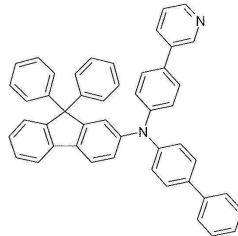
화학식 (198)



화학식 (199)

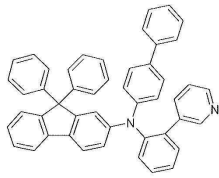


화학식 (200)

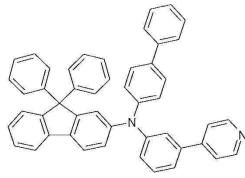


화학식 (201)

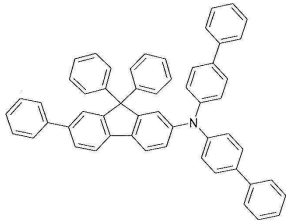
[0171]



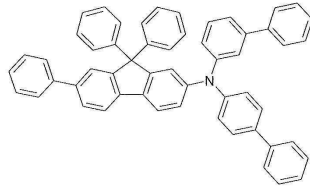
화학식 (202)



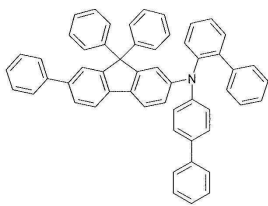
화학식 (203)



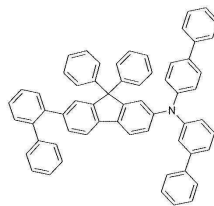
화학식 (204)



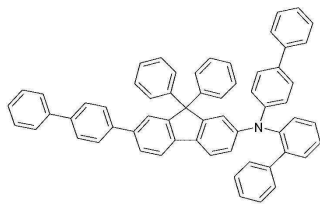
화학식 (205)



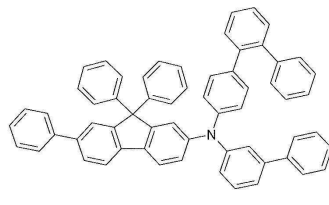
화학식 (206)



화학식 (207)

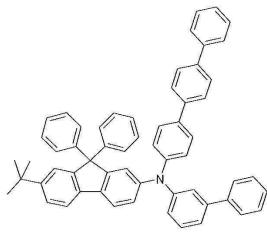


화학식 (208)

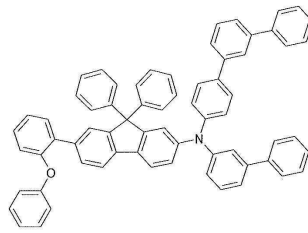


화학식 (209)

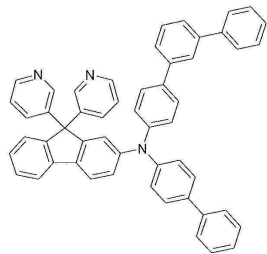
[0172]



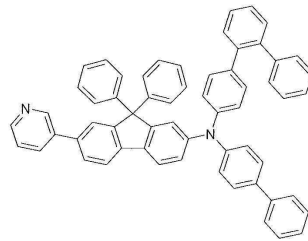
화학식 (210)



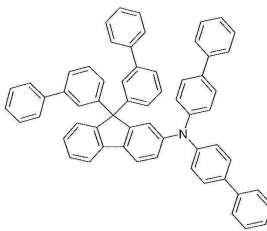
화학식 (211)



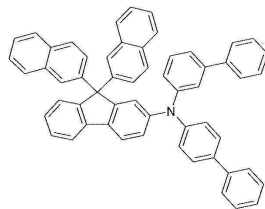
화학식 (212)



화학식 (213)

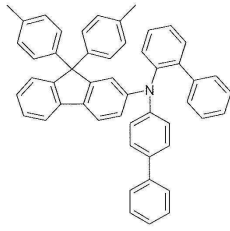


화학식 (214)

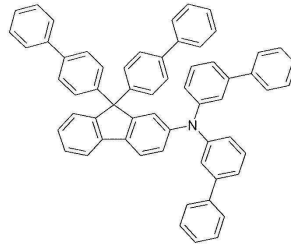


화학식 (215)

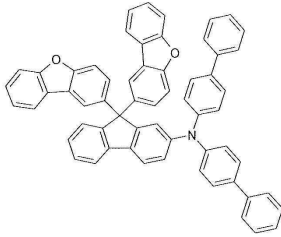
[0173]



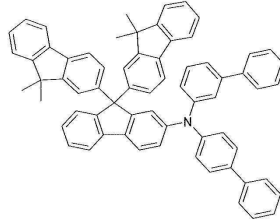
화학식 (216)



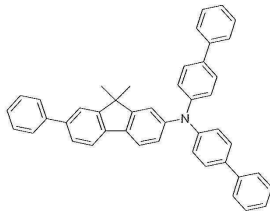
화학식 (217)



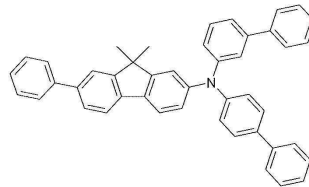
화학식 (218)



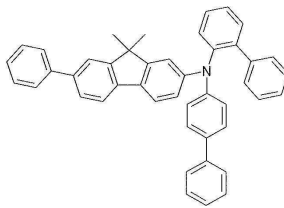
화학식 (219)



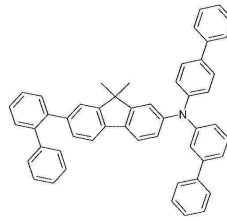
화학식 (202)



화학식 (221)

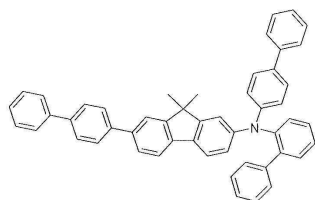


화학식 (222)

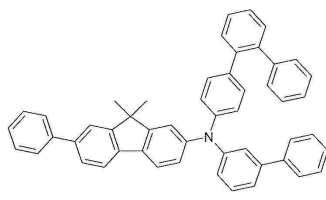


화학식 (223)

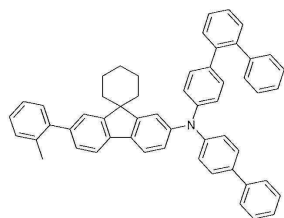
[0174]



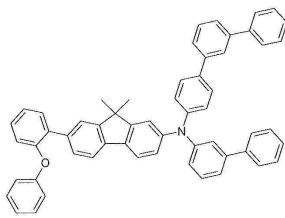
화학식 (224)



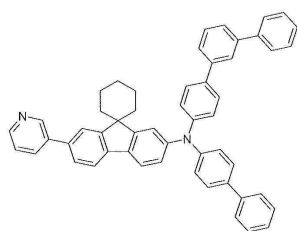
화학식 (225)



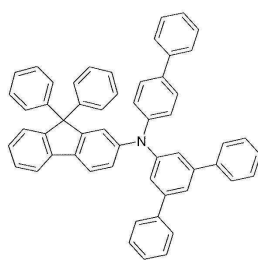
화학식 (226)



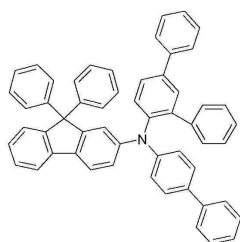
화학식 (227)



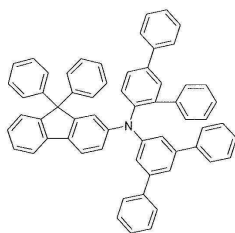
화학식 (228)



화학식 (229)

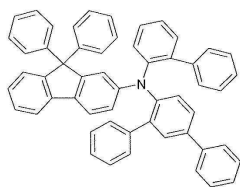


화학식 (230)

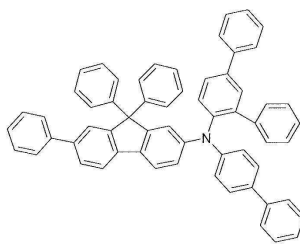


화학식 (231)

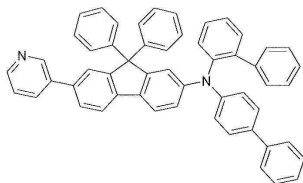
[0175]



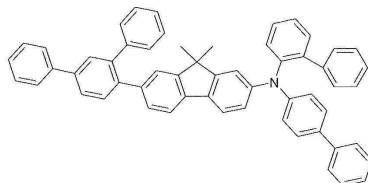
화학식 (232)



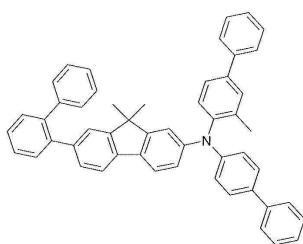
화학식 (233)



화학식 (234)



화학식 (235)



화학식 (236)

[0176]

[0177]

본 발명에 따른 화합물은 전자 소자에서 사용되는 기타 유기 기능적 물질을 갖는 조성물로서 이용될 수 있다. 가능한 유기 기능적 물질 (또한 종종 유기 반도체로 지칭함)의 다양성은 당업자에게 공지되어있다. 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 화학식 (167)의 화합물, 및 형광 방사체, 인광 방사체, 호스트 물질, 매트릭스 물질, 전자-수송 물질, 전자-주입 물질, 정공-도체 물질, 정공-주입 물질, 전자-차단 물질 및 정공-차단 물질로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 추가 유기 기능적 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0178]

예를 들어 스핀 코팅 또는 인쇄 공정에 의해 액체상으로부터 본 발명에 따른 화합물을 처리하기 위해서, 상기 화합물의 제형이 필요하다. 이들 제형은 예를 들어 용액, 분산액 또는 미니-에멀전일 수 있다. 이러한 목적을 위해 둘 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어 톨루엔, 페녹시톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 메시틸렌, 테트라린, 베라트론, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산 또는 이들 용매의 혼합물이다.

[0179]

그러므로 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 (167)의 화합물, 또는 하나 이상의 화학식 (167)의 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체, 올리고머 또는 덴드리머, 및 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 미니-에멀전에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액을 제조할 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 이에 인용된 문헌에 기재되어있다.

[0180]

본 발명에 따른 화합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (예를 들어, OLED 또는 OLEC)에 사용하기에 적합하다. 치환에 따라, 화합물은 상이한 기능 및 층에서 활용된다.

[0181]

그러므로 본 발명은 또한 전자 소자에서의 화학식 (167)의 화합물의 용도 및 하나 이상의 화학식 (167)의 화합물을 포함하는 전자 소자 자체에 관한 것이다. 이때 전자 소자는 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-캐치 소자 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)로 이루어지는 군에서 선택되며, 특히 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED 및 OLEC)에서 선택된다.

[0182]

상기 이미 언급한 바와 같이, 본 발명은 하나 이상의 화학식 (167)의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것

이다. 상기 전자 소자는 여기서 바람직하게는 상기 언급한 소자에서 선택된다. 방사층 (emission layer), 정공-수송층 또는 또 다른 층일 수 있는 하나 이상의 유기 층이 하나 이상의 화학식 (167) 의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 방사층을 포함하는 유기 전계발광 소자 (OLED) 가 특히 바람직하다.

[0183] 본 발명에 있어서의 아릴기는 6 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하고; 본 발명의 의미에 있어서의 헤테로 아릴기는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하고, 이 중 하나 이상은 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 에서 선택된다. 이는 기본적인 정의를 나타낸다. 다른 선택을 본 발명의 설명에서 나타내는 경우 (예를 들어 존재하는 방향족 고리 원자 또는 헤테로원자의 수와 관련하여), 이를 적용한다.

[0184] 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합 (환식 (annellated)) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미하는 것으로 의도된다. 본 출원에 있어서의 축합한 (환식) 방향족 또는 헤테로방향족 폴리사이클은 서로 축합된 둘 이상의 단순 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 이루어진다.

[0185] 각각의 경우 상기 언급한 라디칼에 의해 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오르안텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트톡사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트볼린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸에서 유래한 기를 의미하는 것으로 의도된다.

[0186] 본 발명의 정의에 따른 아릴옥시기는 산소 원자를 통해 결합하는, 상기 정의한 바와 같은 아릴기를 의미하는 것으로 의도된다. 유사한 정의가 헤테로아릴옥시기에 적용된다.

[0187] 본 발명에 있어서의 방향족 고리계는 고리계에서 6 내지 60 개의 탄소 원자를 포함한다. 본 발명에 있어서의 헤테로방향족 고리계는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하며, 이들 중 하나 이상은 헤테로원자이다. 상기 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본 발명에 있어서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 아릴 또는 헤테로아릴기만을 반드시 함유하지는 않으나, 그 대신 추가로, 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비(非)-방향족 단위 (바람직하게는 10% 미만의 H 외 원자), 예를 들어, sp^3 -하이브리드화 C, Si, N 또는 O 원자, sp^2 -하이브리드화 C 또는 N 원자 또는 sp -하이브리드화 C 원자에 의해 연결될 수 있는 시스템을 의미하는 것으로 의도된다. 따라서 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티벤 등과 같은 시스템이 또한 둘 이상의 아릴기가, 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 또는 알키닐기 또는 실릴기에 의해 연결되는 시스템과 같은, 본 발명에 있어서의 방향족 고리계인 것으로 의도된다. 또한, 둘 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 시스템이 또한 본 발명에 있어서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 것으로 의도된다 (예를 들어, 바이페닐, 터페닐 또는 디페닐트리아진과 같은 시스템).

[0188] 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 각각의 경우 또한 상기 정의한 바와 같은 라디칼에 의해 치환될 수 있으며 임의의 바람직한 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족기에 연결될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오르안텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 쿼터페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리디미다졸, 피라진

이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자 안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸, 또는 이들 기의 조합에서 유래한 기를 의미하는 것으로 의도된다.

[0189] 본 발명의 목적을 위해서, 또한, 개별적인 H 원자 또는 CH₂ 기가 라디칼의 정의 하에 상기 언급한 기에 의해 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 탄소수 2 내지 40 의 알케닐 또는 알키닐기는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 의도된다.

탄소수 1 내지 40 의 알콕시 또는 티오알킬기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소키, 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 의도된다.

[0190] 상기 기재한 화학식 (1) 의 화합물은 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론산 에스테르와 같은 반응성 이탈기에 의해 치환될 수 있다. 이들은 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 생성을 위한 단량체로서 사용할 수 있다. 적합한 반응성 이탈기는 예를 들어 브롬, 요오드, 염소, 보론산, 보론산 에스테르, 아민, 알케닐 또는 알키닐기 (말단 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 가짐), 옥시란, 옥세탄, 첨가환화를 거치는 기, 예를 들어 1,3-이극성 첨가환화, 예컨대 디엔 또는 아지드, 카르복실산 유도체, 알코올 및 실란이다.

[0191] 그러므로, 본 발명은 화학식 (1) 의 하나 이상의 화합물을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것으로, 이때 상기 중합체, 올리고머 또는 덴드리머와의 결합(들)은 화학식 (1) 에서의 바람직한 가능한 임의 위치에서 국한될 수 있다. 화학식 (1) 의 화합물의 연결에 따라, 화합물은 올리고머 또는 중합체의 측쇄의 구성성분이거나 또는 주쇄의 구성성분이다. 본 발명의 의미에서 올리고머는 3 개 이상의 단량체 단위로부터 구축되는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 본 발명의 의미에서 중합체는 10 개 이상의 단량체 단위로부터 구축되는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 부분 공액 또는 비공액될 수 있다. 본 발명에 따른 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 수지상일 수 있다. 선형 방식으로 연결된 구조에서, 화학식 (1) 의 단위는 서로 직접적으로 연결될 수 있거나, 또는 2가 기, 예를 들어 치환 또는 비치환 알킬렌기, 헤테로원자 또는 2가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 서로 연결될 수 있다. 선형 및 수지상 구조에서, 예를 들어 화학식 (1) 의 3 이상의 단위는 예를 들어 3 가 또는 다가 기, 예를 들어 3 가 또는 다가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 연결되어 분지형 또는 수지상 올리고머 또는 중합체를 형성할 수 있다.

[0192] 올리고머, 덴드리머 및 중합체의 화학식 (1) 의 반복 단위에 대하여, 화학식 (1) 의 화합물에 대해 상기 기재된 바와 동일한 바람직한 사항들을 적용한다.

[0193] 올리고머 또는 중합체 제조에 있어서, 본 발명에 따른 단량체는 추가 단량체와 단일중합 또는 공중합된다. 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예, EP 842208 또는 WO 2000/22026 에 따름), 스피로바이플루오렌 (예, EP 707020, EP 894107 또는 WO 2006/ 061181 에 따름), 파라-페닐렌 (예, WO 1992/ 18552 에 따름), 카르바졸 (예, WO 2004/070772 또는 WO 2004/113468 에 따름), 티오펜 (예, EP 1028136 에 따름), 디히드로

-페난트렌 (예, WO 2005/014689 또는 WO 2007/006383 에 따름), 시스- 및 트랜스-인테노플루오렌 (예, WO 2004/041901 또는 WO 2004/113412 에 따름), 케톤 (예, WO 2005/040302 에 따름), 페난트렌 (예, WO 2005/104264 또는 WO 2007/017066 에 따름) 또는 또한 다수의 이러한 단위에서 선택된다. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 통상 또한 추가적인 단위, 예를 들어 방사 (형광 또는 인광) 단위, 예를 들어 비닐트리아릴아민 (예를 들어 WO 2007/068325 에 따름) 또는 인광 금속 착물 (예를 들어 WO 2006/003000 에 따름) 및/또는 전하-수송 단위, 특히 트리아릴아민 기재의 것을 포함한다.

[0194] 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 유리한 특성, 특히 긴 수명, 높은 효율 및 양호한 색 좌표를 갖는다.

[0195] 본 발명에 따른 중합체 및 올리고머는 일반적으로 하나 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되는데, 이중 하나 이상의 단량체는 중합체에서 식 (1) 의 반복 단위를 초래한다. 적합한 중합 반응은 당업자에게 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 연결을 초래하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 아래와 같다:

[0196] (A) 스즈키 중합 (SUZUKI polymerisation);

[0197] (B) 야마모토 중합 (YAMAMOTO polymerisation);

[0198] (C) 스틸 중합 (STILLE polymerisation); 및

[0199] (D) 하트위그-부흐발트 중합 (HARTWIG-BUCHWALD polymerisation).

[0200] 중합이 이러한 방법에 의해 수행될 수 있는 방식 및 중합체가 이후 반응 매질로부터 분리 제거되고 정제될 수 있는 방식은 당업자에게 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 WO 2003/048225, WO 2004/037887 및 WO 2004/037887 에 상세하게 기재되어 있다.

[0201] 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 및 덴드리머의 제조 방법에 관한 것이고, 이는 스즈키 중합, 야마모토 중합, 스틸 중합 또는 하트위그-부흐발트 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 덴드리머는 당업자에게 공지된 방법에 의해 또는 이에 유사하게 제조될 수 있다. 적합한 방법은 문헌, 예를 들어 [Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyper-branched 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., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 및 WO 2005/026144 A1] 에 기재되어 있다.

[0202] 캐소드, 애노드 및 방사층과는 별개로, 유기 전계발광 소자는 또한 추가적인 층을 포함할 수 있다. 이는 예를 들어 각각의 경우 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 전자-차단층, 여기자-차단층, 중간층, 전하-생성층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsu-moto, 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 접합부에서 선택된다. 그러나, 이러한 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없으며 층의 선택이 항상 사용한 화합물 및 특히 전계발광 소자의 형광 또는 인광 여부에 따라 달라진다는 것이 언급되어야 한다.

[0203] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 다수의 방사층을 포함할 수 있다. 이들 방사층은 이런 경우 특히 바람직하게는 통틀어 380 nm 내지 750 nm 의 다수 방사 최대치를 가져 전체 백색 방사를 초래하는데, 즉 형광 또는 인광을 낼 수 있고 청색 또는 황색 또는 오렌지색 또는 적색 광을 방사하는 다양한 방사 화합물이 방사층에서 사용된다. 3-층 시스템, 즉 3 개 방사층을 갖는 시스템이 특히 바람직하며, 이때 3 개 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방사를 나타낸다 (기본적 구조에 대해서는 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 본 발명에 따른 화합물은 정공-수송층, 방사층 및/또는 또 다른 층에서 이러한 소자에서 존재할 수 있다. 백색 광을 생성시키기 위해서, 광범위한 파장 범위에서 방사하는 개별적으로 사용한 방사체 화합물이 또한 유색으로 방사하는 다수의 방사체 화합물 대신 적합할 수 있다는 것에 주목해야 한다.

[0204] 본 발명에 따라서, 하나 이상의 인광 도펀트를 포함하는 전자 소자에서 화학식 (1) 의 화합물이 이용되는 것이 바람직하다. 상기 화합물은 다양한 층, 바람직하게는 정공-수송층, 정공-주입층 또는 방사층에서 사용될 수 있다. 그러나, 화학식 (1) 의 화합물은 또한 본 발명에 따라 하나 이상의 형광 도펀트를 포함하는 전자 소

자에서 이용될 수 있다.

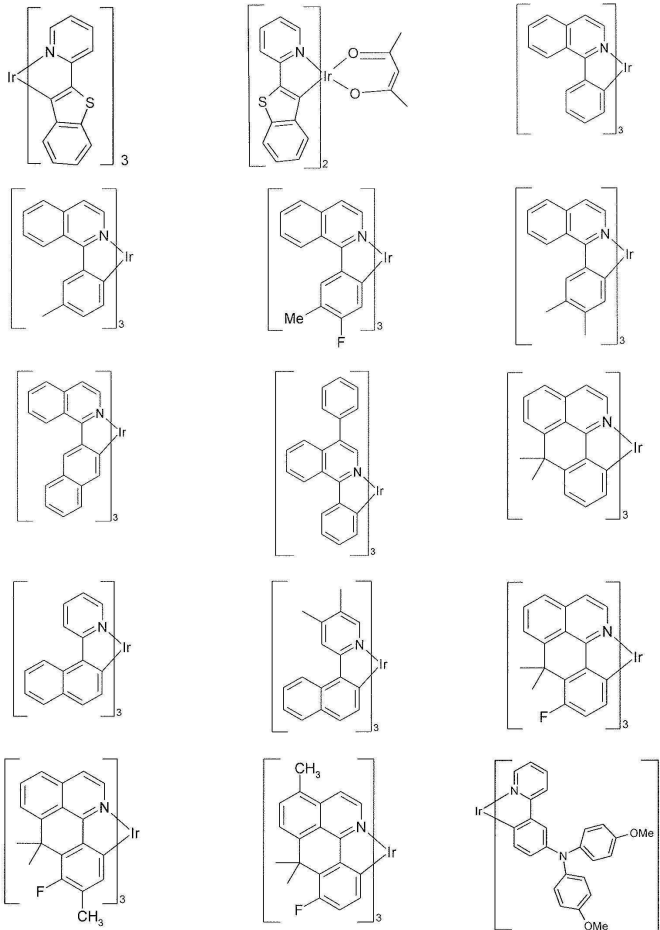
[0205] 용어 인광 도펀트는 통상 광 방사가 스핀-금지 전이 (spin-forbidden transition), 예를 들어 여기된 삼중항 상태 또는 상대적으로 높은 스핀 양자수를 갖는 상태 (예를 들어 오중항 상태) 로부터의 전이에 의해 발생하는 화합물을 포함한다.

[0206] 적합한 인광 도펀트 (=삼중항 방사체) 는 특히, 바람직하게는 가시 영역에서, 적합한 여기 상에서 광을 방사하며, 또한 원자 번호가 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 및 80 미만인 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물이다. 사용한 인광 방사체는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물이며, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.

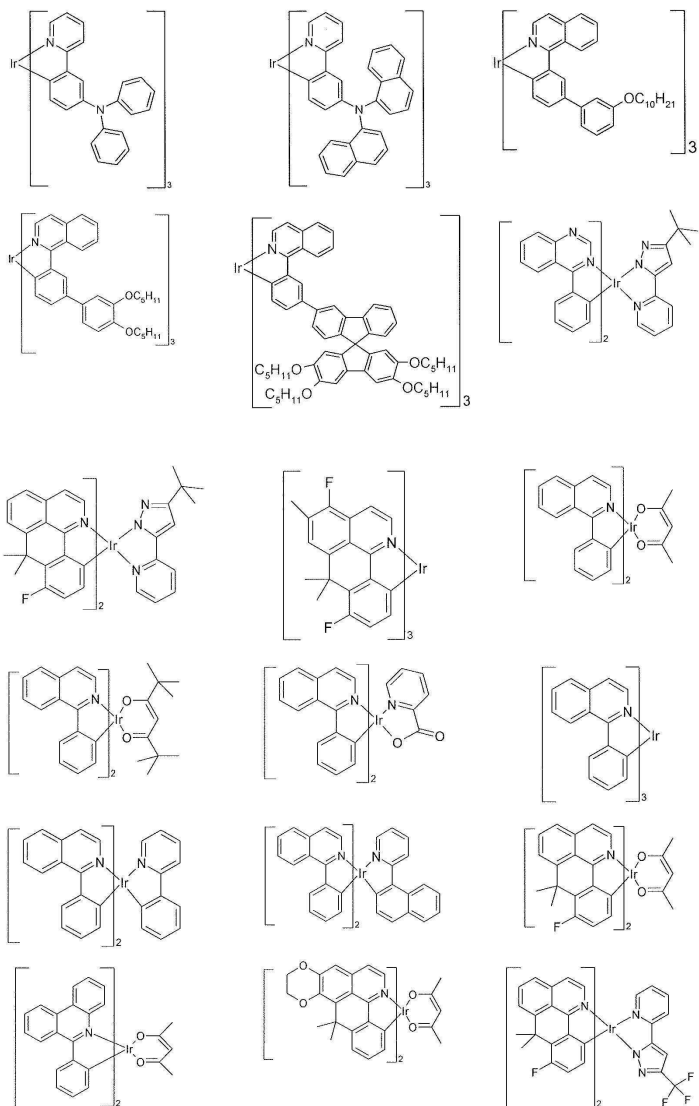
[0207] 본 발명의 목적을 위해, 모든 발광 이리듐, 플라티늄 또는 구리 착물은 인광 화합물로서 고려된다.

[0208] 상술된 방사체의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/, WO 2005/019373 및 US 2005/0258742 에 밝혀져 있다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대해 선행기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 소자의 영역의 당업자에게 공지되어 있는 모든 인광 착물이 적합하다. 당업자는 또한 진보적 단계 없이 유기 전계발광 소자에서 화학식 (1) 의 화합물과 조합으로 추가의 인광 착물을 이용할 수 있다.

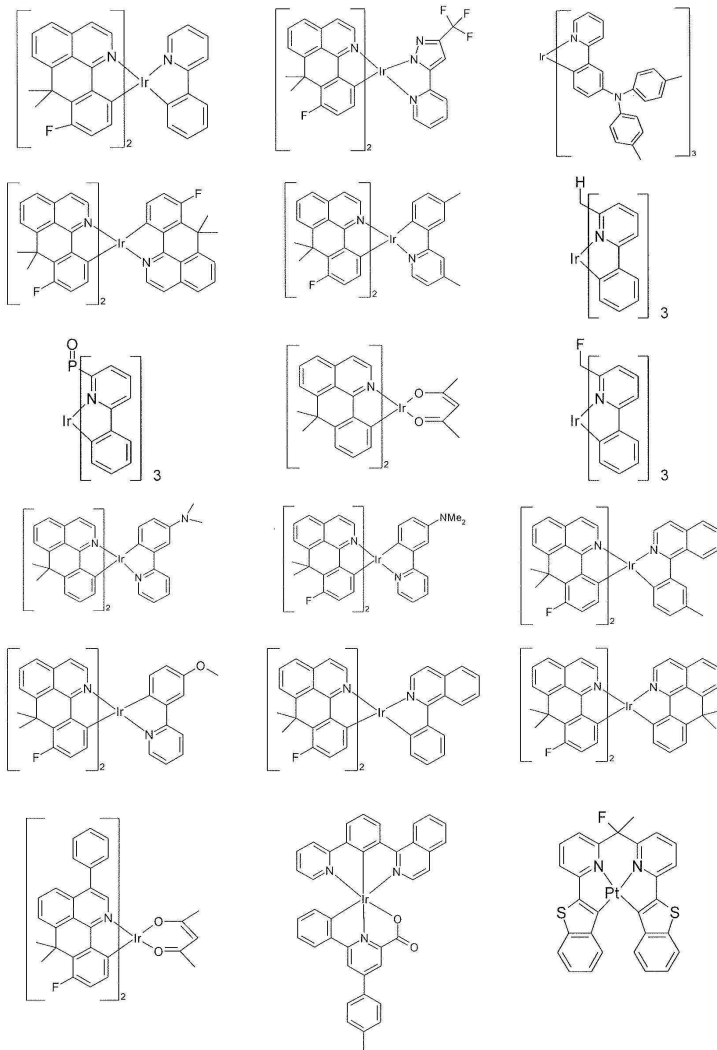
[0209] 적합한 인광 방사체 화합물의 명확한 예는 하기 표에 의해 또한 나타낸다.



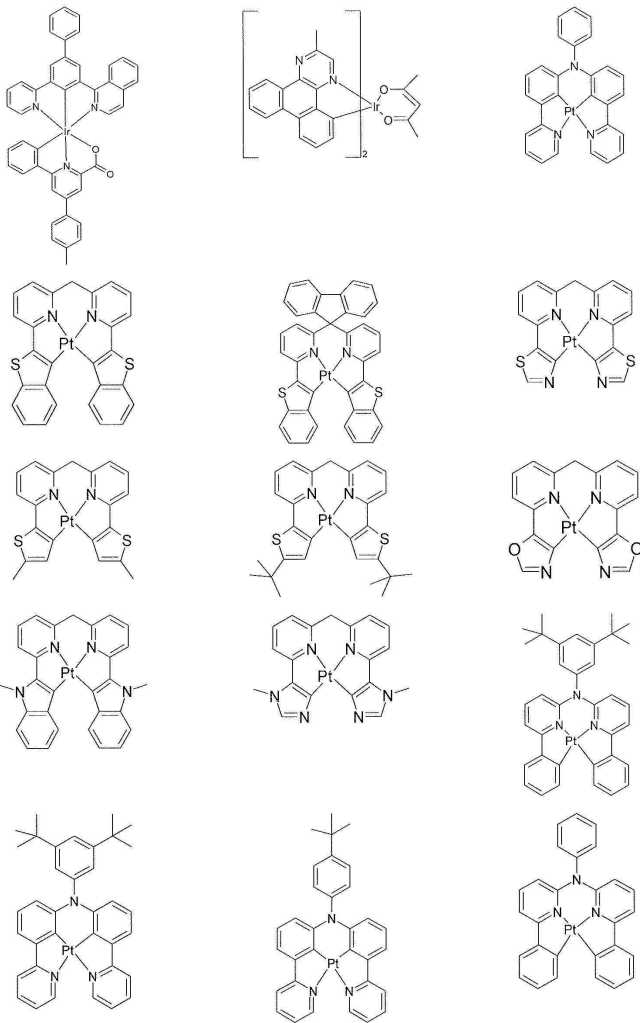
[0210]



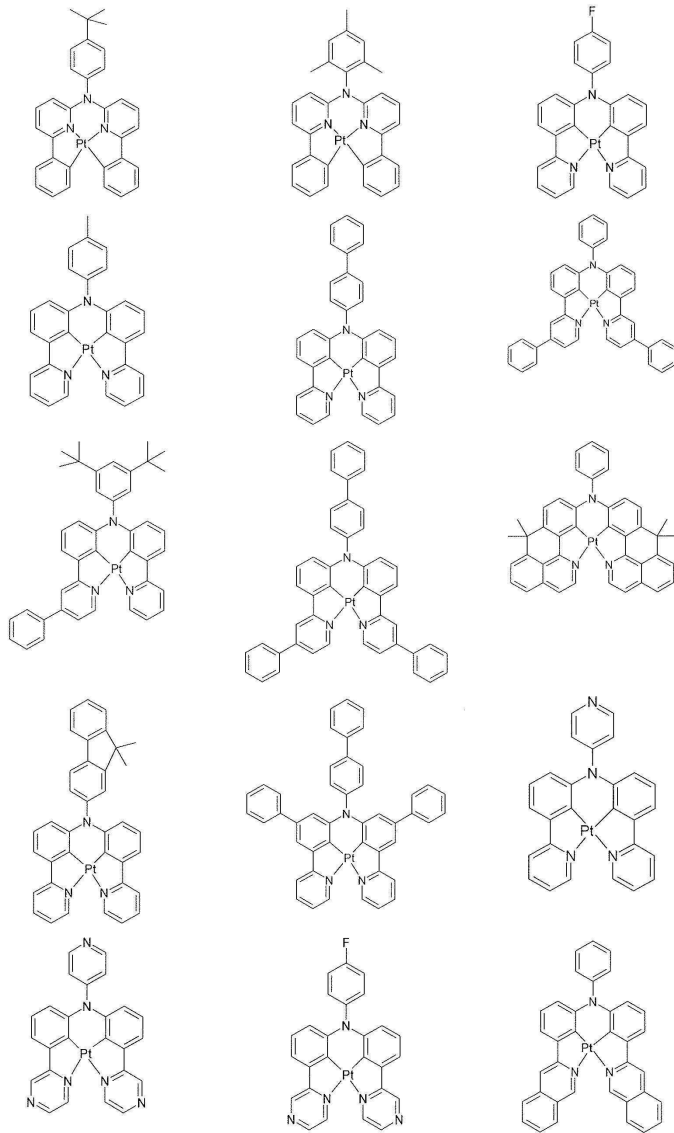
[0211]



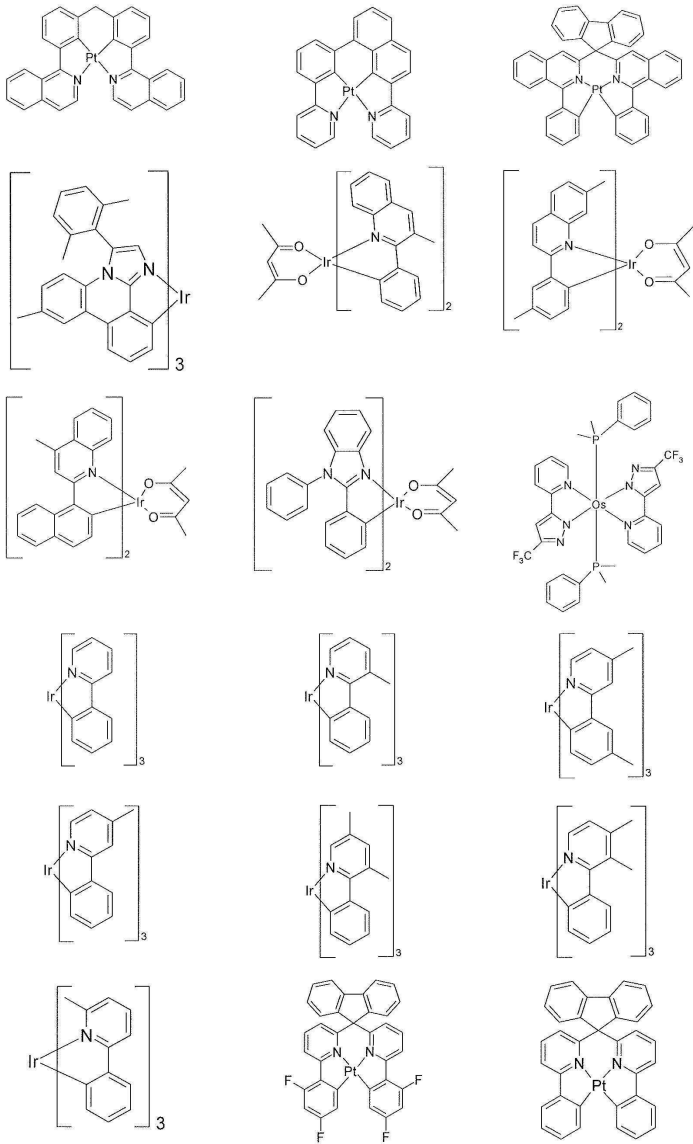
[0212]



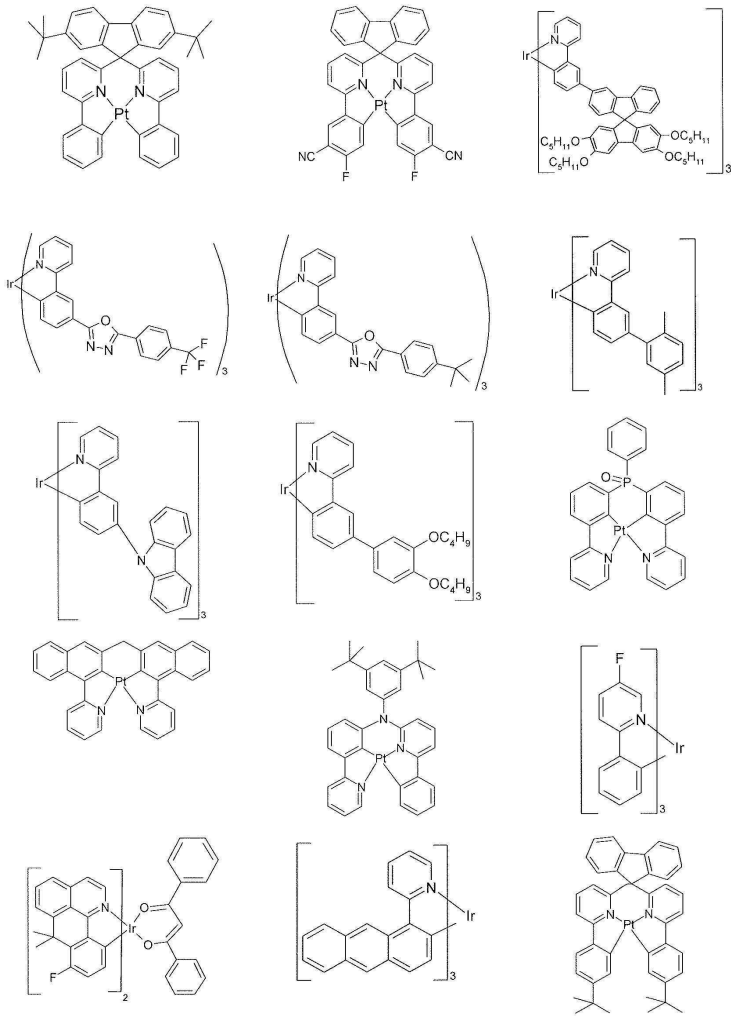
[0213]



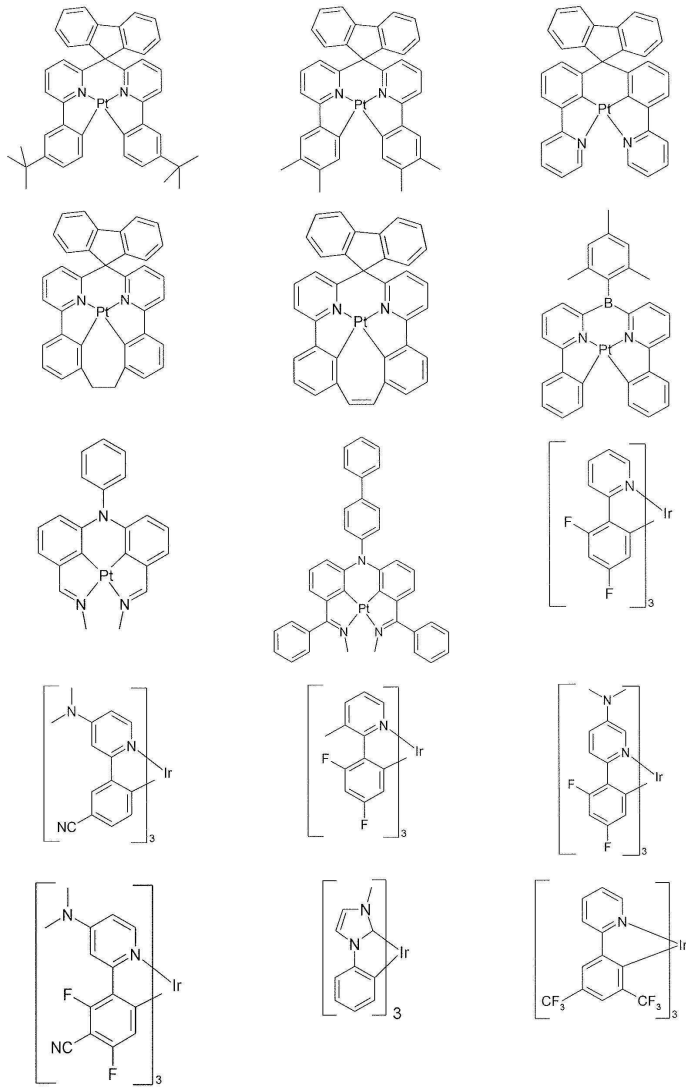
[0214]



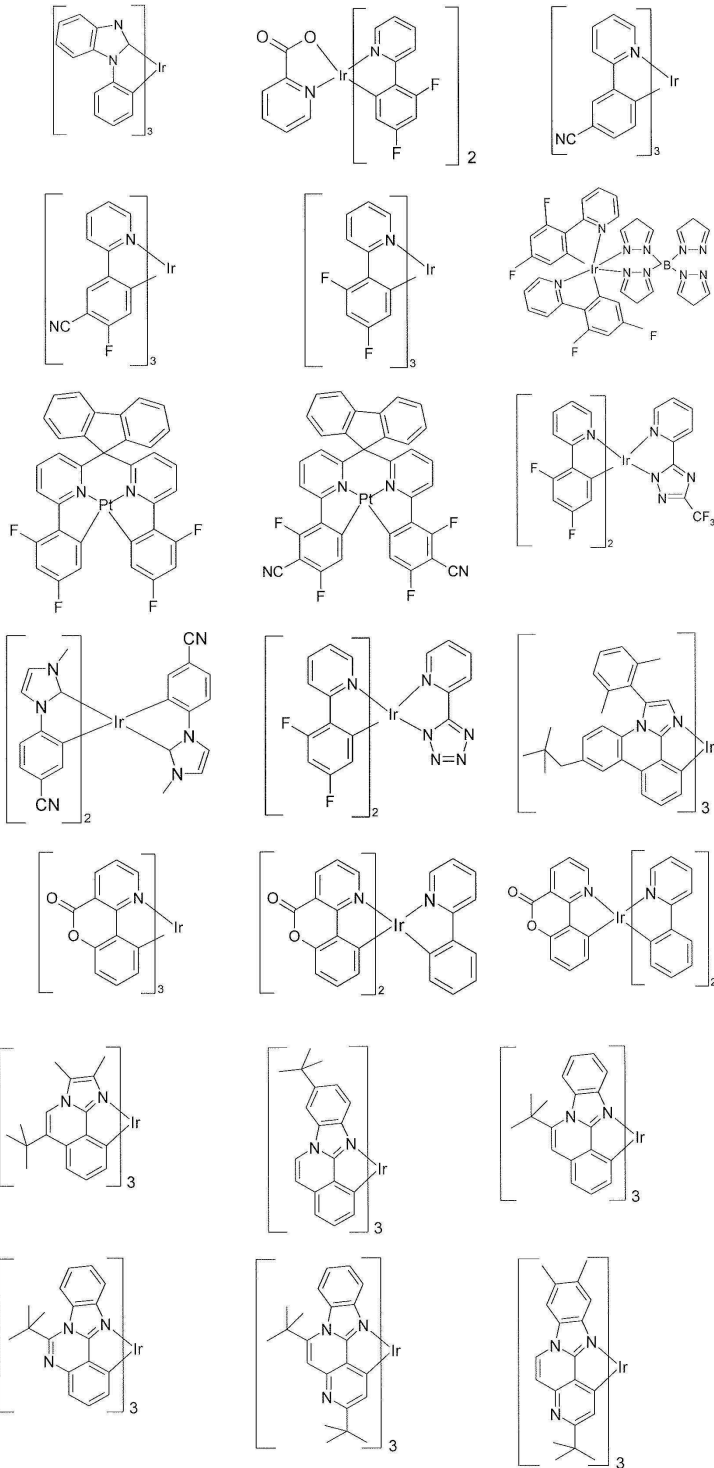
[0215]



[0216]



[0217]



[0218]

[0219]

[0220]

본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물은 정공-수송 물질로서 이용된다. 상기 화합물은 바람직하게는 정공-수송층 및/또는 정공-주입층에서 이용된다. 본 발명에 있어서 정공-주입층은 애노드에 직접적으로 인접한 층이다. 본 발명에 있어서 정공-수송층은 정공-주입층과 방사층 사이에 위치하는 층이다. 정공-수송층은 방사층에 직접적으로 인접할 수 있다. 화학식 (1)의 화합물이 정공-수송 물질 또는 정공-주입 물질로서 사용되는 경우, 이는 전자-수용체 화합물, 예를 들어 F_4 -TCNQ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445에 기재된 바와 같은 화합물로 도핑되는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 화학식 (1)의 화합물은 US 2007/0092755에서 기재된 바와 같이 헥사아자트리페닐렌 유도체와 조합으로 정공-수송 물질로서 사용된다. 헥사아자트리페닐렌 유도체는 특히 바람직하게는 별개의 층에서 이용된다.

[0221]

화학식 (1) 또는 (167)의 화합물이 정공-수송층에서 정공-수송 물질로서 이용되는 경우, 상기 화합물은 정공-

수송층에서 순수한 물질로서, 즉 100%의 비율로 이용될 수 있거나, 정공-수송층에서 하나 이상의 추가의 화합물과 조합으로 이용될 수 있다.

- [0222] 본 발명의 추가 구현예에서, 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물은 방사 물질로서 이용된다. 이를 위해, 상기 화합물은 바람직하게는 방사층에서 이용된다. 하나 이상의 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물 외에, 방사층은 또한 하나 이상의 호스트 물질을 포함한다. 당업자는 어려움 없이, 그리고 발명적 단계 없이 공지된 호스트 물질로부터 선택할 수 있다.
- [0223] 본 발명의 추가 구현예에서, 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물은 하나 이상의 도펀트, 바람직하게는 인광 도펀트와 조합으로 매트릭스 물질로서 이용된다.
- [0224] 매트릭스 물질 및 도펀트를 포함하는 시스템에서의 도펀트는 혼합물 중의 그 비율이 더 작은 성분을 의미하는 것으로 의도된다. 이와 상응하게, 매트릭스 물질은 그의 혼합물 중의 비율이 매트릭스 물질 및 도펀트를 포함하는 시스템에서 더 큰 성분을 의미하는 것으로 의도된다.
- [0225] 이러한 경우 방사층에서의 매트릭스 물질의 비율은 형광 방사층에 대해서는 50.0 내지 99.9 부피%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 부피%, 특히 바람직하게는 92.0 내지 99.5 부피% 이고, 인광 방사층에 대해서는 85.0 내지 97.0 부피% 이다.
- [0226] 이와 상응하게, 도펀트의 비율은 형광 방사층에 대해서는 0.1 내지 50.0 부피%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 부피%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 8.0 부피% 이고, 인광 방사층에 대해서는 3.0 내지 15.0 부피% 이다.
- [0227] 유기 전계발광 소자의 방사층은 또한 다수의 매트릭스 물질을 포함하는 시스템 (혼합-매트릭스 시스템) 및/또는 다수의 도펀트를 포함할 수 있다. 이러한 경우 역시, 도펀트는 일반적으로 시스템 중 이의 비율이 더 작은 물질이며 매트릭스 물질은 시스템 중 이의 비율이 더 큰 물질이다. 그러나 개별적인 경우, 시스템 중 개별적 매트릭스 물질의 비율은 개별적 도펀트의 비율보다 더 작을 수 있다.
- [0228] 본 발명의 추가 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물은 혼합-매트릭스 시스템의 성분으로서 사용된다. 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 2 또는 3 개의 상이한 매트릭스 물질, 특히 바람직하게는 2 개의 상이한 매트릭스 물질을 포함한다. 2 개의 물질 중 하나는 바람직하게는 정공-수송 특성을 갖는 물질이며 다른 물질은 전자-수송 특성을 갖는 물질이다. 그러나, 혼합-매트릭스 성분의 바람직한 전자-수송 및 정공-수송 특성은 또한 단일 혼합-매트릭스 성분에서 주로 또는 완전히 조합될 수 있으며, 이때 추가의 혼합-매트릭스 성분(들)이 다른 기능을 실현한다. 2 개의 상이한 매트릭스 물질은 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 특히 바람직하게는 1:10 내지 1:1, 매우 특히 바람직하게는 1:4 내지 1:1의 비로 존재할 수 있다. 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 인광 유기 전계발광 소자에서 이용된다. 혼합-매트릭스 시스템에 대한 보다 정확한 정보는 그 중에서도 출원 WO 2010/108579에서 제공된다.
- [0229] 혼합-매트릭스 시스템은 하나 이상의 도펀트, 바람직하게는 하나 이상의 인광 도펀트를 포함할 수 있다. 일반적으로, 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 인광 유기 전계발광 소자에서 이용된다.
- [0230] 본 발명에 따른 화합물과 조합으로 혼합-매트릭스 시스템의 매트릭스 성분으로서 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 물질은 어떠한 도펀트 유형이 혼합-매트릭스 시스템에서 이용되는지에 따라 하기에 나타난 인광 도펀트용 바람직한 매트릭스 물질 또는 형광 도펀트용 바람직한 매트릭스 물질에서 선택된다.
- [0231] 혼합-매트릭스 시스템에서 사용하기에 바람직한 인광 도펀트는 상기 표에서 나타난 인광 도펀트이다.
- [0232] 본 발명에 따른 소자에서의 관련 기능부에서 바람직하게 이용된 물질을 하기에 나타낸다.
- [0233] 바람직한 형광 도펀트는 아릴아민의 부류에서 선택된다. 본 발명에 있어서 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접적으로 결합한 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 이러한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 축합 고리계이고, 특히 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 하나의 디아릴아미노기가 안트라센기에, 바람직하게는 9-위치에 직접적으로 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가 안트라센기에 바람직하게는 9,10-위치에서 직접적으로 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 상기와 유사하게 정의되고, 이때 디아릴아미노기는 바람직하게

는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합한다.

[0234] 바람직하게는 형광 도펀트용의, 본 발명에 따른 화합물 외의 적합한 매트릭스 물질은 다양한 부류의 물질로부터의 물질이다. 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌, 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족기를 포함하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어 WO 2004/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 술폰시드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프이성질체 (예를 들어 WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 2008/145239 에 따름)의 부류에서 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌의 부류, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 술폰시드에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌의 부류, 예를 들어 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프이성질체에서 선택된다. 본 발명에 있어서의 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합하는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0235] 본 발명에 따른 화합물 외에 인광 도펀트용의 바람직한 매트릭스 물질은 방향족 아민, 특히 트리아릴아민 (예를 들어 US 2005/0069729 에 따름), 카르바졸 유도체 (예를 들어 CBP, N,N-비스카르바졸릴바이페닐), 또는 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 따른 화합물, 브릿지연결된 (bridged) 카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2011/088877 및 WO 2011/128017 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109 및 WO 2011/000455 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2004/093207 또는 WO 2010/006680 에 따름), 포스핀 옥시드, 술폰시드 및 술폰 (예를 들어 WO 2005/003253 에 따름), 올리고페닐렌, 이극성 매트릭스 물질 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 알루미늄 착물, 예를 들어 BA1q, 디아자실롤 및 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 및 알루미늄 착물, 예를 들어 BA1q 이다.

[0236] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입 또는 정공-수송층 또는 전자-수송층에서 사용될 수 있는 적합한 전하-수송 물질은 예를 들어 [Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010] 에 개시된 화합물, 또는 이러한 층에서 선행 기술에 따라 이용되는 기타 물질이다.

[0237] 유기 전계발광 소자의 캐소드는 바람직하게는 낮은 일 함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 예를 들어 알칼리-토 금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란타노이드 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 와 같은 다양한 금속을 포함하는 다중층 구조를 포함한다. 알칼리 금속 또는 알칼리-토금속 및 은을 포함하는 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은을 포함하는 합금이 또한 적합하다. 다중층 구조의 경우, 예를 들어 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ag/Ag 와 같은 금속의 조합물을 일반적으로 사용하는 경우에 있어서 상기 금속에 추가로 예를 들어 Ag 또는 Al 과 같은 상대적으로 높은 일 함수를 갖는 추가 금속을 또한 사용할 수 있다. 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 물질의 얇은 중간층을 도입하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 금속 플루오라이드 또는 알칼리-토금속 플루오라이드 뿐만 아니라 상응하는 옥시드 또는 카르보네이트 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등) 가 이러한 목적에 적합하다. 또한, 리튬 퀴놀리네이트 (LiQ) 를 이러한 목적에 사용할 수 있다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0238] 애노드는 바람직하게는 높은 일 함수를 갖는 물질을 포함한다. 애노드는 바람직하게는 진공에 대하여 4.5 eV 초과인 일 함수를 갖는다. 한편, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 산화 환원 전위를 갖는 금속이 이러한 목적에 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용에 대하여, 유기 물질의 조사 (유기 태양 전지) 또는 광의 커플링-아웃 (OLED, O-레이저) 을 촉진시키기 위해 하나 이상의 전극은 투명하거나 부분적으로 투명해야 한다. 이때 바람직한 애노드 물질은 전도성 혼합 금속 산화물이다. 인듐 주석 옥시드 (ITO) 또는 인듐 아연 옥시드 (IZO) 가 특히 바람직하다. 또한, 전도성의 도핑된 유기 물질, 특히 전도성의 도핑된 중합체가 바람직하다.

- [0239] 본 발명에 따른 소자의 수명이 물 및/또는 공기의 존재 하에 단축되기 때문에, 소자를 적절하게 (적용에 따라) 구조화하고, 접촉부를 제공하고, 최종 밀봉시킨다.
- [0240] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 하나 이상의 층이 승화법에 의해 코팅되고, 이때 상기 물질이 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 유닛에서 증착에 의해 적용되는 것을 특징으로 한다. 그러나, 초기 압력은 또한 예를 들어 10^{-7} mbar 미만으로 더 낮아질 수 있다.
- [0241] 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기상 침착) 법에 의하거나 또는 운반체 기체 승화의 도움으로 코팅되고, 이때 상기 물질이 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다. 이러한 방법의 특별한 경우는 상기 물질이 노즐을 통해 직접 적용되고 이로써 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 법이다 (예를 들어 M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).
- [0242] 더욱이, 하나 이상의 층이, 예를 들어 스핀 코팅에 의해, 또는 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 (offset) 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄법, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크-제트 인쇄에 의해 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 또한 바람직하다. 화학식 (1)의 가용성 화합물이 이러한 목적을 위해 필요하다. 높은 용해도는 화합물의 적합한 치환을 통해 달성될 수 있다.
- [0243] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자를 제조하기 위해서, 승화법에 의해 하나 이상의 층 및 용액으로부터의 하나 이상의 층을 적용하는 것이 또한 바람직하다.
- [0244] 본 발명에 따라서, 하나 이상의 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물을 포함하는 전자 소자는 조명 적용물에서의 광원으로서 및 의학 및/또는 미용 적용물 (예를 들어 광 치료요법)에서의 광원으로서 디스플레이에서 이용될 수 있다.

- [0245] 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물을 포함하는 소자는 매우 다목적 방식으로 이용될 수 있다. 따라서 예를 들어 하나 이상의 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물을 포함하는 전계발광 소자는 텔레비전, 휴대전화, 컴퓨터 및 카메라용 디스플레이에서 이용될 수 있다. 그러나, 상기 소자는 또한 조명 적용물에서 사용될 수 있다. 또한 예를 들어 OLED 또는 OLEC에서의, 하나 이상의 화학식 (1) 또는 (167)의 화합물을 포함하는 전계발광 소자는 의약 또는 화장품에서 광 치료요법을 위해 활용될 수 있다. 따라서 다수의 질환 (건선, 아토피 피부염, 염증, 여드름, 피부암 등)을 치료할 수 있거나 피부 주름, 피부 발적 및 피부 노화를 방지 또는 감소시킬 수 있다. 또한, 발광 소자는 음료수, 식사 또는 식품을 신선하게 유지시키고 장비 (예를 들어 의료 장비)를 살균시키기 위해 활용될 수 있다.

발명의 효과

- [0246] 본 발명에 따른 화합물 및 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 선행 기술을 넘어서는 놀라운 하기의 이점에 의해 구별된다:
- [0247] 1. 본 발명에 따른 화합물은 특히 그의 높은 정공 이동성으로 인해 전자 소자, 예를 들어 유기 전계발광 소자에서의 정공-수송층 또는 정공-주입층에서 사용하기에 매우 적합하다.
- [0248] 2. 본 발명에 따른 화합물은 상대적으로 낮은 승화 온도, 높은 온도 안정성 및 높은 산화 안정성 및 높은 유리전이 온도를 가지며, 이는 예를 들어 용액 또는 기체상으로부터의 가공성을 위해, 그리고 전자 소자에서의 사용을 위해 모두 유리하다.
- [0249] 3. 특히 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 사용되는 전자 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 사용은 높은 효율, 낮은 작동 전압 및 긴 수명을 초래한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0250] 본 발명에서 기재된 구현예의 변형이 본 발명의 범주 내에 포함된다는 것이 언급되어야 한다. 본 발명에 개시된 각각의 특징은 명백히 제외되지 않는 한, 동일, 동등하거나 유사한 목적을 제공하는 대안적인 특징에 의해 대체될 수 있다. 따라서 본 발명에 개시된 각각의 특징은 달리 언급하지 않는 한, 포괄적 연속물의 예 또는 동등하거나 유사한 특징으로서 간주된다.
- [0251] 특정한 특징 및/또는 단계가 상호간에 배타적이지 않는 한, 본 발명의 모든 특징은 어떻게 해서든지 서로 조합될

수 있다. 이는 특히 본 발명의 바람직한 특징에 적용된다. 동일하게, 비-필수적인 조합의 특징이 개별적으로 사용될 수 있다 (조합되지 않고).

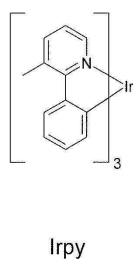
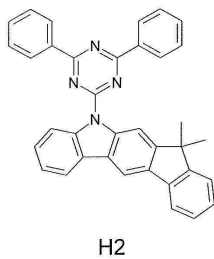
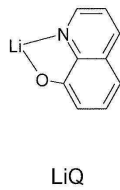
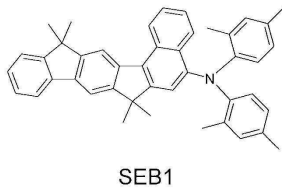
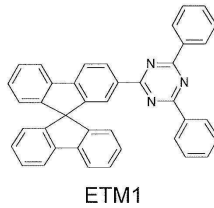
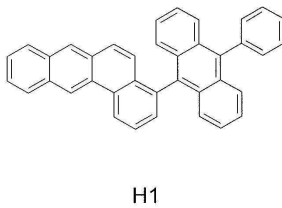
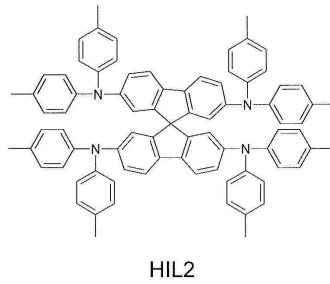
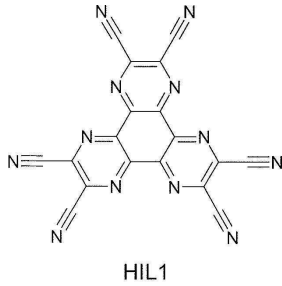
[0252] 또한, 많은 특징 및 특히 본 발명의 바람직한 구현예의 특징이 그 자체로 발명적이라는 것이 언급되어야 하며, 단지 본 발명의 구현예의 일부로서 고려되어서는 안된다. 이러한 특징에 대해서, 현재 청구된 각각의 발명에 대해 부가물로서 또는 대안물로서 독립적 보호가 탐색될 수 있다.

[0253] 본 발명으로 개시된 기술적 행위에 대한 교시는 요약될 수 있으며 다른 실시예와 조합될 수 있다.

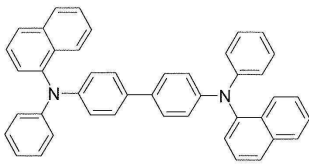
[0254] 이에 제한됨이 없이, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0255] 실시예

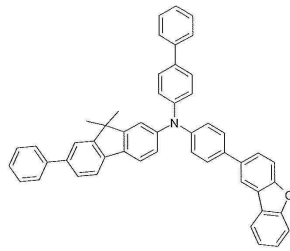
[0256] 물질



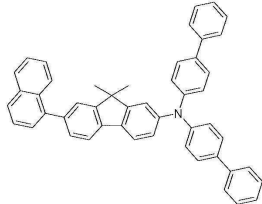
[0257]



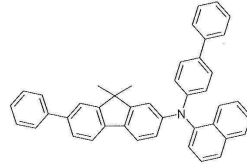
NPB



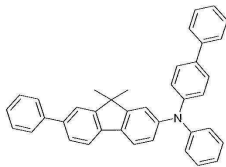
HTMV1



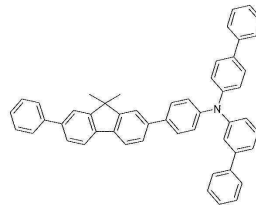
HTMV2



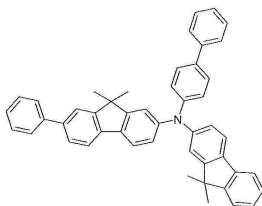
HTMV3



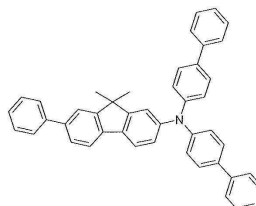
HTMV4



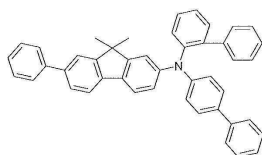
HTMV5



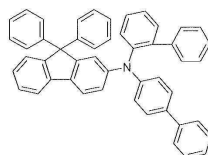
HTMV6



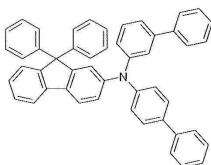
(3-3)



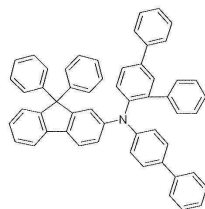
(3-1)



(2-1)



(2-2)



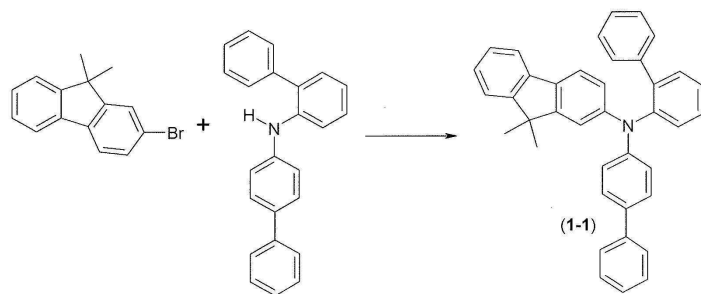
(2-7)

물질 HIL1, HIL2 (EP 0676461), H1 (WO 2008/145239), ETM1 (WO 2005/053055), SEB1 (WO 2008/006449), LiQ 및 NPB 은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 그의 특성 및 합성은 선행 기술로부터 공지되어 있다. 화합물 (3-3), (3-1), (2-1) 및 (2-2) 및 (2-7) 은 본 발명에 따른 것이다.

실시예 1

화합물 바이페닐-2-일바이페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-아민 (1-1) 및 화합물 (1-2) 내지 (1-5) 의

합성



[0263]

[0264]

23.5 g 의 바이페닐-2-일바이페닐-4-일아민 (73 mmol) 및 20.0 g 의 2-브로모플루오렌 (73 mmol) 을, 500 ml 의 톨루엔에 용해한다: 용액을 탈기하고, N₂ 로 포화한다. 이후, 2.52 g (2.93 mmol) 의 트리-tert-부틸-포스핀 및 0.33 g (1.46 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가한다. 10.8 g 의 나트륨 tert-부톡시드 (110 mmol) 를 후속해서 첨가한다. 반응 혼합물을 보호 분위기 하 6 시간 동안 비등에서 가열한다. 혼합물을 후속해서 톨루엔과 물로 분배하고, 유기 상을 3 회 물로 세정하고, Na₂SO₄ 상 건조하고 회전식 증발기에서 증발시킨다. 미정제 생성물을 톨루엔을 이용한 실리카 겔을 통해 여과시킨 후, 남은 잔류물을 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화하여 마지막으로 고진공 하 승화시킨다. 순도는 99.9% 이다. 수율은 32.0 g (이론치의 85%) 이다.

[0265]

하기 화합물 (1-2) 내지 (1-5) 를 유사하게 제조한다:

출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
		 (1-2)	78%
		 (1-3)	92%
		 (1-4)	88%
		 (1-5)	77%

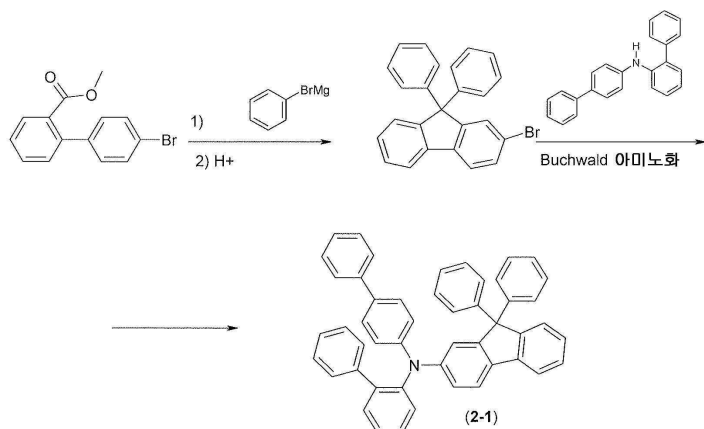
[0266]

[0267]

[0268]

실시예 2

[0269] 화합물 바이페닐-2-일바이페닐-4-일-(9,9-디페닐-9H-플루오렌-3-일)-아민 (2-1) 및 화합물 (2-2) 내지 (2-10)의 합성



[0270]

[0271] 2-브로모-9,9-디페닐-9H-플루오렌 (2-1)

[0272] 30 g (103 mmol)의 메틸 4'-브로모바이페닐-2-카복실레이트를, 가열로써 건조시킨 플라스크 내 건조된 THF 500 mL 중 용해한다. 맑은 용액을 -10℃로 냉각시키고, 이어서 102 mL (307 mmol)의 새로 제조된 3 M 2-페닐마그네슘 브로마이드 용액을 첨가한다. 반응 혼합물을 실온으로 서서히 가온시킨 다음 NH₄Cl (500 mL)을 이용해 켄칭한다. 후속해서 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 분배하고, 유기 상을 3 회 물로 세정하고, Na₂SO₄ 상 건조하고 회전식 증발기에서 증발시킨다. 400 mL의 아세트산을 조심스럽게 잔류물에 첨가한다. 80 mL의 퓨밍 (fuming) HCl을 후속해서 첨가한다. 배치 (batch)를 75℃로 가열하고 상기 온도에서 5 시간 유지한다. 백색의 고체가 상기 시간 동안 침전된다. 이후, 배치를 실온으로 냉각시키고, 침전된 고체를 석션으로 여과시키고 메탄올로 린스한다. 잔류물을 진공하 40℃에서 건조한다. 수율은 29.4 g (74 mmol) (이론치의 72%)이다.

[0273] 하기의 브로마 화합물을 유사하게 제조한다:

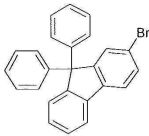
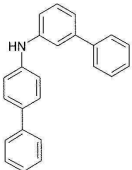
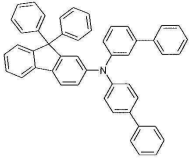
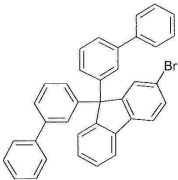
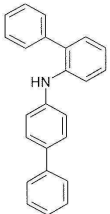
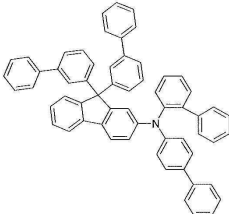
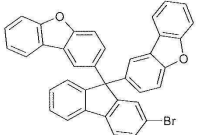
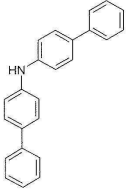
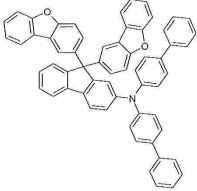
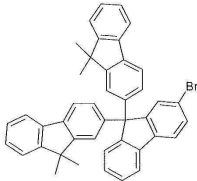
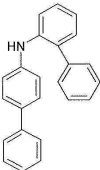
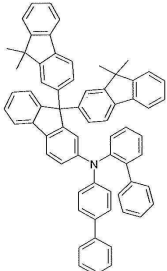
출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
			65%
			70%
			72%
			80%

[0275]

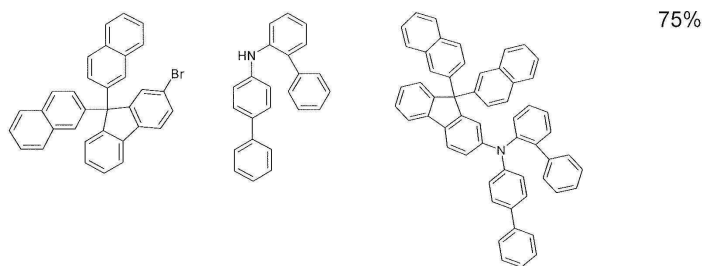
[0276] 바이페닐-2-일바이페닐-4-일-(9,9-디페닐-9H-플루오렌-3-일)-아민 (2-1)

[0277] 17 g 의 바이페닐-2-일바이페닐-4-일아민 (53 mmol) 및 21 g 의 2-브로모-9,9-디페닐-9H-플루오렌 (53 mmol) 을, 350 ml 의 톨루엔 중에 용해하고: 용액을 탈기하고 N₂ 로 포화시킨다. 이어서, 2.1 ml (2.1 mmol) 의 트리-tert-부틸포스핀 1M 용액 및 0.24 g (1.06 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 12.7 g 의 나트륨 tert-부톡사이드 (132 mmol) 를 후속해서 첨가한다. 반응 혼합물을 비등에서 5 시간 동안 보호 분위기 하 가열한다. 혼합물을 후속해서 톨루엔과 물 사이에서 분배하고, 유기 상을 3 회 물로 세정하고, Na₂SO₄ 상 건조하고 회전식 증발기에서 증발시킨다. 미정제 생성물을 톨루엔을 이용한 실리카 겔을 통해 여과시킨 후, 남은 잔류물을 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화하고 마지막으로 고진공 하 승화시킨다. 순도는 99.9% 이다. 수율은 25 g (이론치의 74%) 이다.

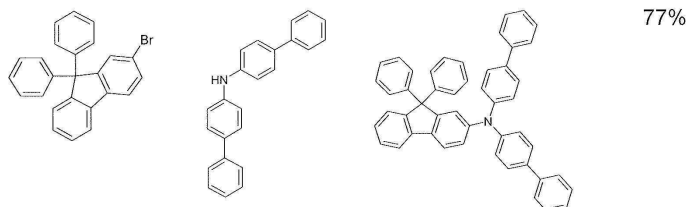
[0278] 하기의 화합물 (2-2) 내지 (2-10) 이 유사하게 제조될 수 있다.

출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
		 (2-2)	72%
		 (2-3)	78%
		 (2-4)	81%
		 (2-5)	75%

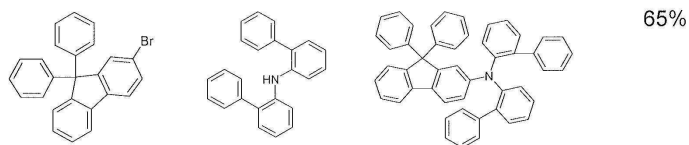
[0279]



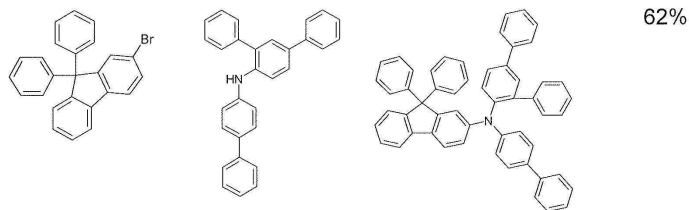
(2-6)



(2-7)

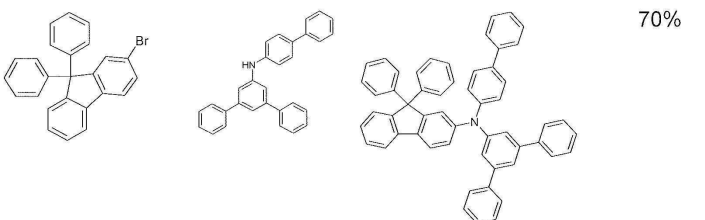


(2-8)



(2-9)

[0280]



(2-10)

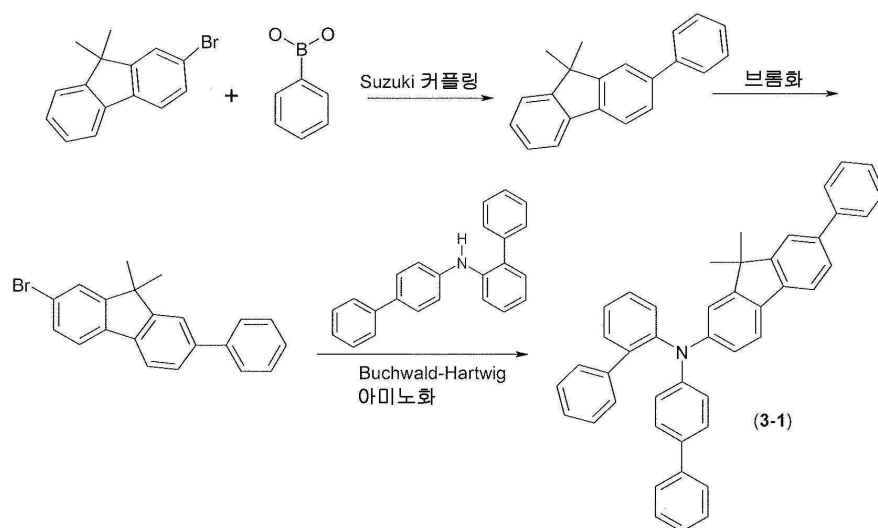
[0281]

[0282]

실시예 3

[0283]

화합물 바이페닐-4-일바이페닐-2-일-(9,9-디메틸-7-페닐-9H-플루오렌-2-일)-아민 (3-1) 및 화합물 (3-2) 내지 (3-8) 의 합성



[0284]

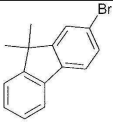
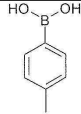
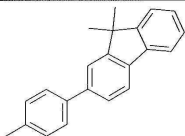
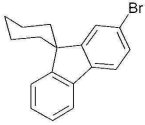
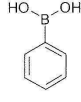
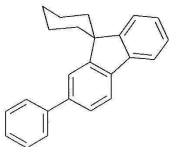
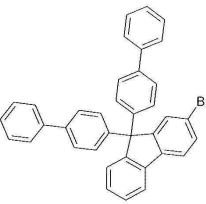
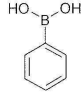
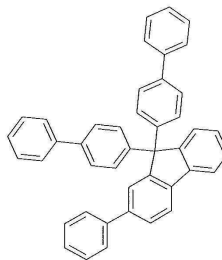
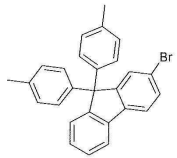
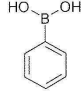
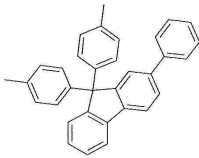
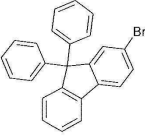
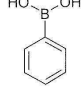
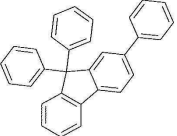
[0285]

9,9-디메틸-7-페닐-9H-플루오렌

[0286]

8.9 g (73 mmol)의 벤젠보론산 및 20 g (73 mmol)의 2-브로모-9,9'-디메틸-9H-플루오렌을 330 ml의 디메톡시에탄 및 110 ml의 2 M Na_2CO_3 용액에서 현탁한다. 2.54 g (2.0 mmol)의 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐을 상기 현탁액에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류 하 16 시간 동안 가열한다. 냉각 후, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 유기 상을 분리해내고, 3 회 100 ml의 물로 세정하고 후속해서 건조 시까지 증발시킨다. 헵탄/에틸 아세테이트 (20:1)로 실리카 겔을 통해 미정제 생성물을 여과시켜, 18.8 g (95%)의 9,9-디메틸-7-페닐-9H-플루오렌을 수득한다.

[0287] 하기의 플루오렌을 유사하게 제조한다.

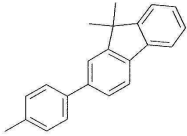
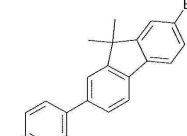
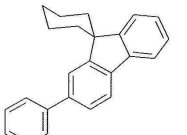
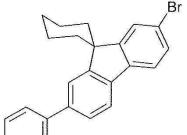
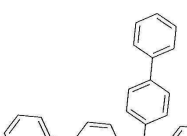
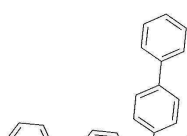
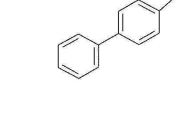
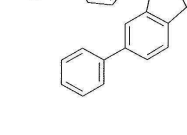
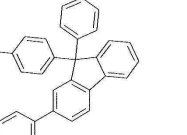
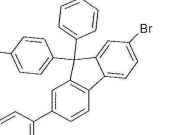
출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
			90%
			93%
			88%
			95%
			80%

[0288]

[0289] 2-브로모-9,9-디메틸-7-페닐-9H-플루오렌

[0290] 29.0 g (107 mmol) 의 9,9-디메틸-2-페닐-9H-플루오렌을, 250 ml 의 CHCl_3 중 용해하고, 17.2 g (107 mmol) 의 브롬 (50 ml 의 CHCl_3 중 용해함) 을 서서히 -10°C 에서 첨가한다. 반응이 완료시, 물을 첨가하고, 유기 상을 분리해 제거하고, 건조 및 증발시킨다. 미정제 생성물을 후속해서 고온의 MeOH/헵탄 (1:1) 으로의 교반을 통해 수회 세정한다. 백색 고체로서의 생성물의 수율은 33.3 g (이론치의 89%) 이다.

[0291] 하기의 브롬화 화합물을 유사하게 제조한다.

출발 물질 1	생성물	수율
		80%
		75%
		72%
		65%
		80%

[0292]

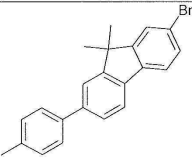
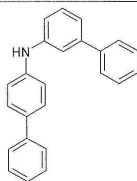
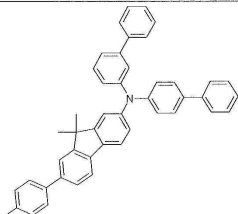
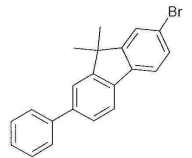
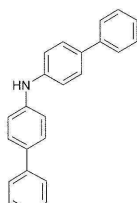
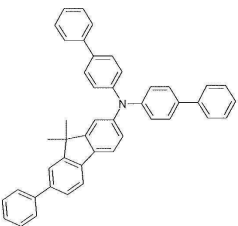
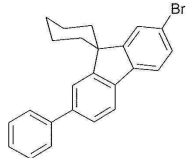
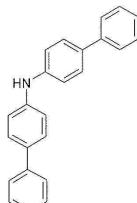
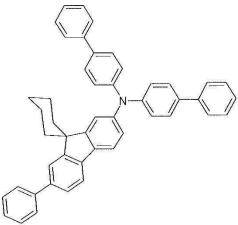
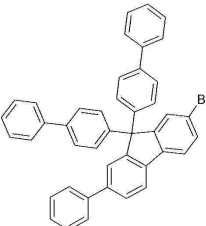
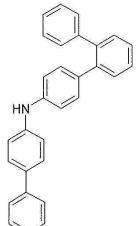
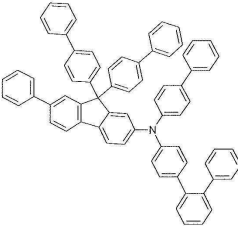
[0293]

[0294] 바이페닐-4-일바이페닐-2-일-(9,9-디메틸-7-페닐-9H-플루오렌-2-일)-아민 (3-1)

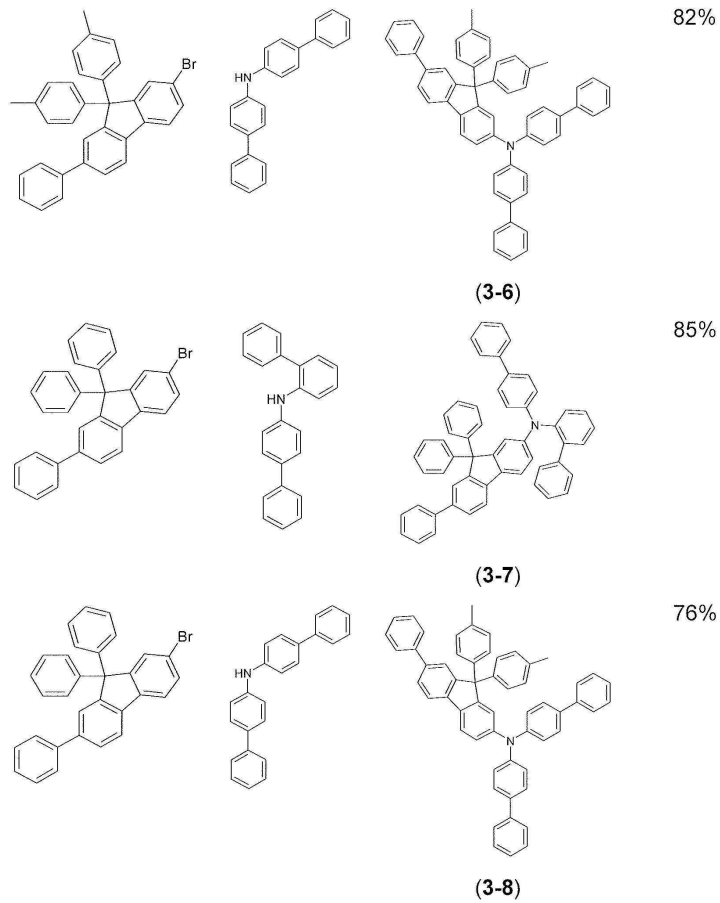
[0295] 19.9 g 의 바이페닐-2-일바이페닐-4-일아민 (62 mmol) 및 21.6 g 의 2-브로모-9,9-디메틸-7-페닐-9H-플루오렌 (62 mmol) 을, 400 ml 의 톨루엔 중 용해한다. 용액을 탈기하고, N₂ 로 포화시킨다. 3 ml (3 mmol) 의 1 M 트리-tert-부틸포스핀 용액 및 0.57 g (2 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 이후 첨가한다. 14.9 g 의 나트륨 tert-부톡사이드 (155 mmol) 를 후속해서 첨가한다. 반응 혼합물을 비등에서 5 시간 동안 보호 분위기 하에서 가열한다. 혼합물을 후속해서 톨루엔과 물로 분배하고, 유기 상을 3 회 물로 세정하고, Na₂SO₄ 상 건조하고 회전식 증발기에서 증발시킨다. 미정제 생성물을 톨루엔을 이용한 실리카 겔을 통해 여과한 후, 남은 잔류물을 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화하여 마지막으로 고진공 하에서 승화시킨다. 순도는 99.9% 이다. 수율은 29.7 g (이론치의 82%) 이다.

[0296]

화합물 (3-2) 내지 (3-8) 을 유사하게 제조한다.

출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
		 (3-2)	77%
		 (3-3)	87%
		 (3-4)	84%
		 (3-5)	75%

[0297]



[0298]

[0299]

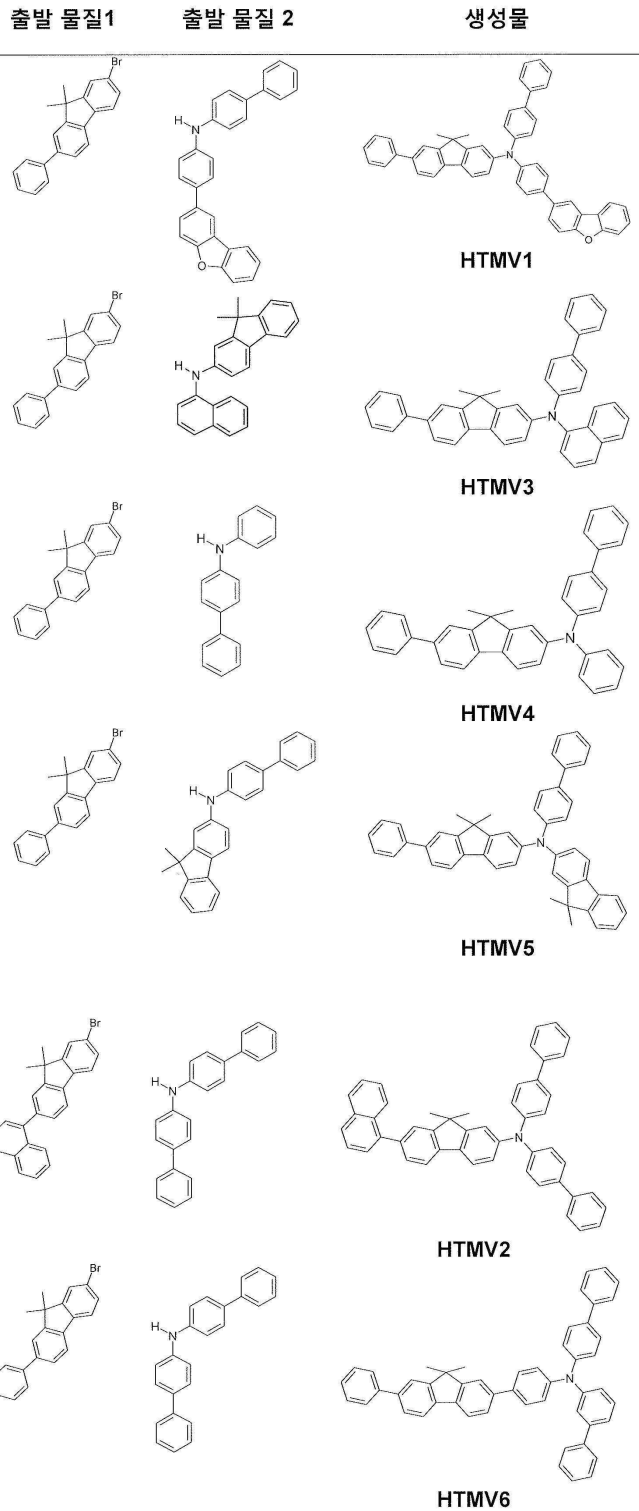
실시예 4

[0300]

비교 화합물 HTMV1 내지 HTMV6 의 합성

[0301]

하기의 비교 화합물 (HTMV1) 내지 (HTMV6) 을 또한 실시예 e3 에 기술된 화합물 (3-1) 의 합성과 유사하게 제조한다.



실시예 5

화합물 특성화

본 발명에 따른 OLED 및 선행 기술에 따른 OLED 를, 본원에 기재된 환경에 맞게 조정 (층-두께 변화, 물질 등) 하여, WO 04/058911 에 따른 일반적인 방법에 의해 제조한다.

다양한 OLED 의 데이터를 하기 실시예에 제시한다 (표 1, 3 및 2, 4 참조). 사용된 기판은 50 nm 두께의 구조화 ITO (인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된 유리 플레이트이다. OLED 는 기본적으로 하기의 층 구조를 갖는다: 기판 / 임의의 정공-주입 층 (HIL1) / 정공-수송-층 (HTL) / 정공-주입 층 (HIL2) / 전자-차단 층 (EBL) / 방사층 (EML) / 전자-수송층 (ETL) / 임의의 전자-주입층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 100 nm 두께

를 갖는 알루미늄 층에 의해 형성된다. OLED 의 정확한 구조는 표 1 및 3 에 나타난다. OLED 제조에 필요한 물질은 상기에 나타낸다.

[0308] 모든 물질을 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용한다. 본원에서 방사층은 항상 하나 이상의 매트릭스 물질(호스트 물질) 및 방사 도펀트(방사체)로 이루어지고, 이에 매트릭스 물질(들)을 부피에 의한 특정 비율로 동시-증발에 의해 혼합한다. 본원에서 H1:SEB1 (95%:5%) 과 같은 표현은 물질 H1 이 95% 의 부피에 의한 비율로 층에 존재하고 SEB1 이 5% 의 부피에 의한 비율로 층에 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자-수송층은 또한 2 개의 물질의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0309] OLED 는 표준 방법에 의해 분석된다. 이러한 목적을 위해, 람베르트 (Lambert) 방사 특징을 전제로 하여 전류/전압/발광 밀도 특성 선 (IUL 특성 선) 으로부터 계산된 발광 밀도의 함수로서 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (cd/A 로 측정됨), 전력 효율 (lm/W 로 측정됨) 및 외부 양자 효율 (EQE, % 로 측정됨), 및 수명을 측정한다. 전계발광 스펙트럼을 1000 cd/m² 의 발광 밀도에서 측정하고, CIE 1931 x 및 y 색 좌표를 그로부터 계산한다. 표현 EQE @ 1000 cd/m² 는 1000 cd/m² 의 작동 발광 밀도에서의 외부 양자 효율을 나타낸다.

LT80 @ 6000 cd/m² 는 OLED 의 발광이 6000 cd/m² 에서 내부 세기의 80%, 즉 4800 cd/m² 로 떨어지는 수명이다. 다양한 OLED 의 데이터를 표 2 및 4에서 요약한다.

[0310] **형광 및 인광 OLED 에서 정공-수송 물질로서 본 발명에 따른 화합물의 용도**

[0311] 본 발명에 따른 화합물은 OLED 에서 HIL, HTL 또는 EBL 로서 특히 적합하다. 이들은 단일층으로서뿐 아니라, HIL, HTL, EBL 로서의 혼합 성분으로서 또는 EML 내에서 적합하다.

[0312] NPB 참조 성분 (V1,V8) 과 비교하여, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 샘플은 높은 효율뿐 아니라 또한 청색 단일항과 녹색 삼중항에 있어서 상당히 개선된 수명을 나타낸다.

[0313] 참조 물질 HTMV1 - HTMV6 (V2-V10) 과 비교하면, 본 발명에 따른 화합물은 동일하거나 또는 더 좋은 효율 및 개선된 수명을 갖는다.

표 1: OLED 의 구조						
층 구조: 기판/HIL1/HTL/HIL2/EBL/EML/ETL/EIL 1 nm LiQ/캐소드						
실시예	HIL1	HTL	HIL2	EBL	EML	ETL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께/ nm	두께/ nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V3	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV2 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V4	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV3 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V5	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV4 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V6	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV5 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V7	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV6 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	(3-3) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	(3-1) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E3	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	(2-1) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E4	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	(2-2) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E5	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	(2-7) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

[0314]

표 2: OLED 데이터				
실시예	EQE @ 1000 cd/m ²	LT80 @ 6000 cd/m ²	CIE	
	%	[h]	x	y
V1	4.8	70	0.14	0.17
V2	6.9	120	0.13	0.14
V3	7.0	115	0.13	0.15
V4	6.8	105	0.13	0.15
V5	6.6	105	0.13	0.15
V6	6.6	120	0.13	0.14
V7	7.3	15	0.14	0.15
E1	7.2	140	0.13	0.15
E2	7.0	135	0.13	0.14
E3	6.6	150	0.13	0.15
E4	6.4	145	0.13	0.15
E5	6.6	155	0.13	0.15

[0315]

표 3: OLED 구조					
층 구조: 기판/HTL/HIL2/EBL/EML/ETL/캐소드					
실시예	HTL	HIL2	EBL	EML	ETL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm
V8	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V9	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	HTMV5 20 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V10	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	HTMV6 20 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E6	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	(2-1) 20 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E7	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	(2-2) 20 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E8	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	(2-7) 20 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm

[0316]

표 4: OLED 데이터				
실시예	효율 @ 1000 cd/m ²	LT80 @ 8000 cd/m ²	CIE	
	%	[h]	x	y
V8	13.4	85	0.32	0.63
V9	17.0	155	0.37	0.61
V10	18.1	65	0.37	0.61
E6	17.6	195	0.37	0.61
E7	17.1	185	0.37	0.61
E8	17.5	200	0.37	0.61

[0317]