



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월18일

(11) 등록번호 10-2001685

(24) 등록일자 2019년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/79 (2006.01) C07D 405/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7011734

(22) 출원일자(국제) 2011년10월04일

심사청구일자 2016년09월09일

(85) 번역문제출일자 2013년05월06일

(65) 공개번호 10-2013-0121841

(43) 공개일자 2013년11월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/067255

(87) 국제공개번호 WO 2012/045710

국제공개일자 2012년04월12일

(30) 우선권주장

10186807.3 2010년10월07일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001076878 A

JP2010505241 A

JP2010522708 A

US05077142 A

(73) 특허권자

유디씨 아일랜드 리미티드

아일랜드 더블린 15 발리쿨린 블랜차즈타운 코퍼
레이트 파크 2

(72) 발명자

새퍼, 토마스

스위스 체하-4410 리스탈 바이드베크 15 데

쉴르크네히트, 크리스티안

미국 92124 캘리포니아주 샌 디에고 휘장 웨이
11442

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 광장리앤코

전체 청구항 수 : 총 16 항

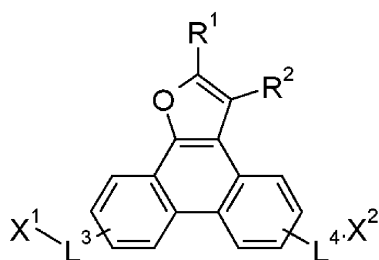
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 전자 응용을 위한 페난트로[9,10-b]푸란

(57) 요약

본 발명은, 특히 인광 화합물을 위한 호스트로서의 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 전자 소자, 특히 전계발광 소자에 관한 것이다. 상기 호스트는 인광 물질과 함께 작용하여 전계발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 또는 스펙트럼 특성을 제공할 수 있다.

<화학식 I>



(72) 발명자

무러, 페터

스위스 체하-4104 오베르빌 호에스트라쎄 166

렌나르츠, 크리스티안

독일 67105 쉬페르스타트 한스-푸르만-스트라쎄 24

랑거, 니콜레

독일 64646 헤켄하임 레벤스트라쎄 20

바겐블라스트, 게르하르트

독일 67157 바헨하임 암 유테나커 8

메츠, 스테판

독일 68165 만하임 케플러스트라쎄 41

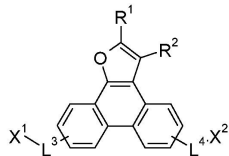
명세서

청구범위

청구항 1

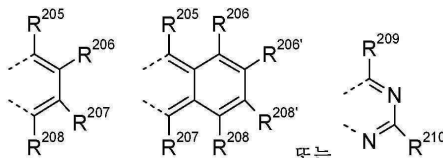
하기 화학식 I의 화합물.

<화학식 I>



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 H, F, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴이거나, 또는



R¹ 및 R²는 함께 기, 또는 를 형성하고, 여기서

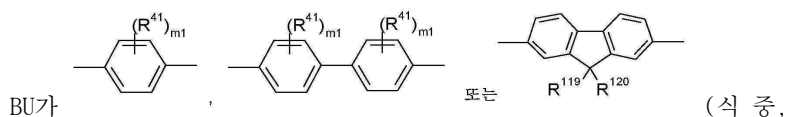
R²⁰⁶', R²⁰⁸', R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷, R²⁰⁸, R²⁰⁹ 및 R²¹⁰은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, 또는 E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₇-C₂₅아르알킬, G에 의해 치환된 C₇-C₂₅아르알킬; CN 또는 -CO-R²⁸이고,

X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 기 -NA¹A¹' 또는 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₁₀-C₂₈아릴 기이고,

L³ 및 L⁴는 서로 독립적으로 단일 결합, 또는 가교 단위 BU이고,

A¹ 및 A¹'는 서로 독립적으로 C₆-C₂₄아릴 기, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴 기; C₂-C₂₀헤테로아릴 기, 또는 G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴 기이거나; 또는

A¹ 및 A¹'는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리 또는 고리계이고;



m₁은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 3 또는 4이며;

R⁴¹은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, Cl, F, CN, NR⁴⁵, R⁴⁵', C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기, C₁-C₂₅알콕시 기 (여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-에 의해 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자는 F에 의해 대체될 수 있음), C₆-C₂₄아릴 기, 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 기 (여기서 1개 이상의 탄소 원자는 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 비-방향족

는, 카르보시클릭 방향족 또는 헤테로시클릭 방향족 고리를 형성하는데 필요한 원자를 나타내고,

R^{116} 및 R^{117} 은 서로 독립적으로 H, 할로젠, $-CN$, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, G에 의해 치환된 C_7-C_{25} 아르알킬; $-C(=O)-R^{78}$, $-C(=O)OR^{77}$ 또는 $-C(=O)NR^{75}R^{76}$ 이거나,

R^{75} , R^{76} 및 R^{78} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{77} 은 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

$R^{121'}$ 은 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 플루오로알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 임의로 치환될 수 있는, C_6-C_{18} 아릴 또는 C_2-C_{20} 헤테로아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

R^{123} , R^{124} , R^{125} 및 R^{126} 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 플루오로알킬, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, 또는 C_7-C_{25} 아르알킬이고,

R^{127} 및 R^{128} 은 서로 독립적으로 H, CN, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 플루오로알킬, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, 또는 C_7-C_{25} 아르알킬이고,

L^1 은 단일 결합, $-(CR^{47}=CR^{48})_{m2}-$, $-(Ar^3)_{m3}-$, $-[Ar^3(Y^1)_{m5}]_{m4}-$, $-[(Y^1)_{m5}Ar^3]_{m4}-$ 또는 $-[Ar^3(Y^2)_{m5}Ar^4]_{m4}-$ 이고, 여기서

Y^1 은 $-(CR^{47}=CR^{48})-$ 이고,

Y^2 은 NR^{49} , O, S, C=O, C(=O)O이고, 여기서 R^{49} 은 H; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고;

R^{47} 및 R^{48} 은 서로 독립적으로 수소, 플루오린, C_1-C_{25} 알킬, 또는 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴이고,

$m2$ 는 1 내지 10의 정수이고, $m3$ 은 1 내지 5의 정수이고, $m4$ 는 1 내지 5의 정수이고, $m5$ 는 1 내지 10의 정수이고,

Ar^1 및 Ar^2 은 서로 독립적으로 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴, 또는 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 헤테로아릴이고,

Ar^3 및 Ar^4 은 서로 독립적으로 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 이는 임의로 치환될 수 있고,

X^4 , X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 N 또는 CH이며, 단, 치환기 X^4 , X^5 및 X^6 중 적어도 1개가 N이고,

D는 $-CO-$, $-COO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-NR^{65}-$, $-SiR^{70}R^{71}-$, $-POR^{72}-$, $-CR^{63}=CR^{64}-$ 또는 $-C\equiv C-$ 이고,

E는 $-\text{OR}^{69}$, $-\text{SR}^{69}$, $-\text{NR}^{65,66}$, $-\text{COR}^{68}$, $-\text{COOR}^{67}$, $-\text{CONR}^{65,66}$, $-\text{CN}$ 또는 할로젠이고,

G는 E 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,

R^{63} 및 R^{64} 는 서로 독립적으로 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고;

R^{65} 및 R^{66} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이거나; 또는

R^{65} 및 R^{66} 은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고,

R^{67} 은 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,

R^{68} 은 H; $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,

R^{69} 은 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,

R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴이고,

R^{72} 은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴이고;

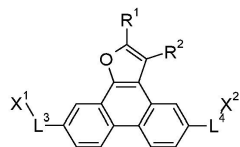
R^{45} 및 $\text{R}^{45'}$ 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬 기, $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 시클로알킬 기 (여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 $-\text{NR}^{45''}$, -O-, -S-, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 에 의해 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자는 F에 의해 대체될 수 있음), $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴 기, 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴옥시 기 (여기서 1개 이상의 탄소 원자는 O, S, 또는 N에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 비-방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있음)이고,

$\text{R}^{45''}$ 는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬 기 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 시클로알킬 기이다.

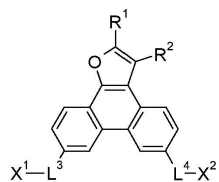
청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물인 화합물.

<화학식 Ia>

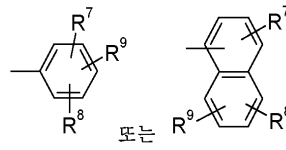


<화학식 Ib>



상기 식에서, X^1 , X^2 , L^3 , L^4 , R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같다.

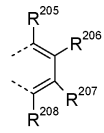
청구항 3



제1항 또는 제2항에 있어서, R^1 및 R^2 가 화학식

또는

의 기이고, 여기서 R^7 , R^8 및 R^9 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 0가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이거나; 또는 R^1 및 R^2 가 함께 기



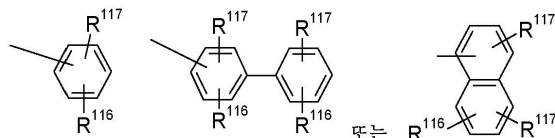
를 형성하고, 여기서 R^{205} , R^{206} , R^{207} 및 R^{208} 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 0가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 0가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 C_1 - C_{18} 플루오로알킬인 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 가 서로 독립적으로 화학식 $-NA^1A^{1'}$ 의 기, 또는 기

$\text{---BU---N}^{\text{A}^1\text{A}^{1'}}_{\text{A}^1}$ 이

고, 여기서

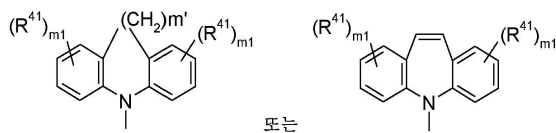


A^1 및 $A^{1'}$ 가 서로 독립적으로

, 또는

이거나; 또는

A^1 및 $A^{1'}$ 가 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리, 또는 고리계



를 형성하고; m' 가 0, 1 또는 2이고;

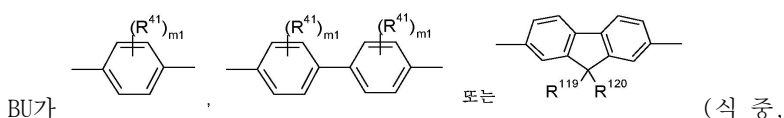
m_1 이 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 가 서로 독립적으로 H, 할로젠, $-\text{CN}$, C_1 - C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아르알킬, $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{77}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{78}$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{75,76}$ 이거나, 또는

서로 인접한 치환기 R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 가 고리를 형성할 수 있고,

R^{75} , R^{76} 및 R^{78} 이 서로 독립적으로 H; C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이고,

R^{77} 이 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 $-\text{O}-$ 가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이고,



m1은 상기 정의된 바와 같고;

R^{41} 은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, Cl , F , CN , NR^{45} , $R^{45'}$, C_1 - C_{25} 알킬 기, C_4 - C_{18} 시클로알킬 기, C_1 - C_{25} 알콕시 기 (여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 $-NR^{45}$ -, $-O$ -, $-S$ -, $-C(=O)-O$ - 또는 $-O-C(=O)-O$ -에 의해 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자는 F 에 의해 대체될 수 있음), C_6 - C_{24} 아릴 기, 또는 C_6 - C_{24} 아릴옥시 기 (여기서 1개 이상의 탄소 원자는 O , S 또는 N 에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 비-방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있음)이거나, 또는

2개 이상의 기 R^{41} 은 고리계를 형성하고;

R^{47} 및 R^{48} 은 서로 독립적으로 H , C_1 - C_{18} 알킬, 또는 1개 이상의 C_1 - C_8 알킬 기 또는 C_1 - C_8 알콕시 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6 - C_{10} 아릴이고;

R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_{18} 알킬, E 에 의해 치환되고/거나 D 가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G 에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G 에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E 에 의해 치환되고/거나 D 가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 C_7 - C_{25} 아르알킬이거나, 또는

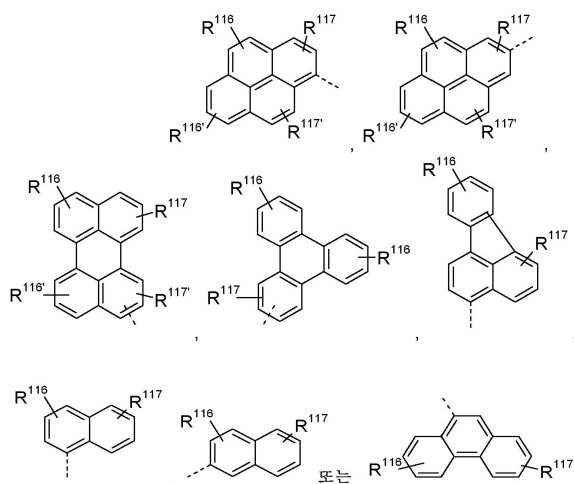
R^{119} 및 R^{120} 은 함께 화학식 $=CR^{121}R^{122}$ 의 기를 형성하고, 여기서

R^{121} 및 R^{122} 은 서로 독립적으로 H , C_1 - C_{18} 알킬, E 에 의해 치환되고/거나 D 가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G 에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, 또는 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 또는 G 에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴이거나, 또는

R^{119} 및 R^{120} 은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고, 이는 C_1 - C_{18} 알킬, E 에 의해 치환되고/거나 D 가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G 에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G 에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E 에 의해 치환되고/거나 D 가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아르알킬 또는 $-C(=O)-R^{28}$ 에 의해 임의로 치환될 수 있고,

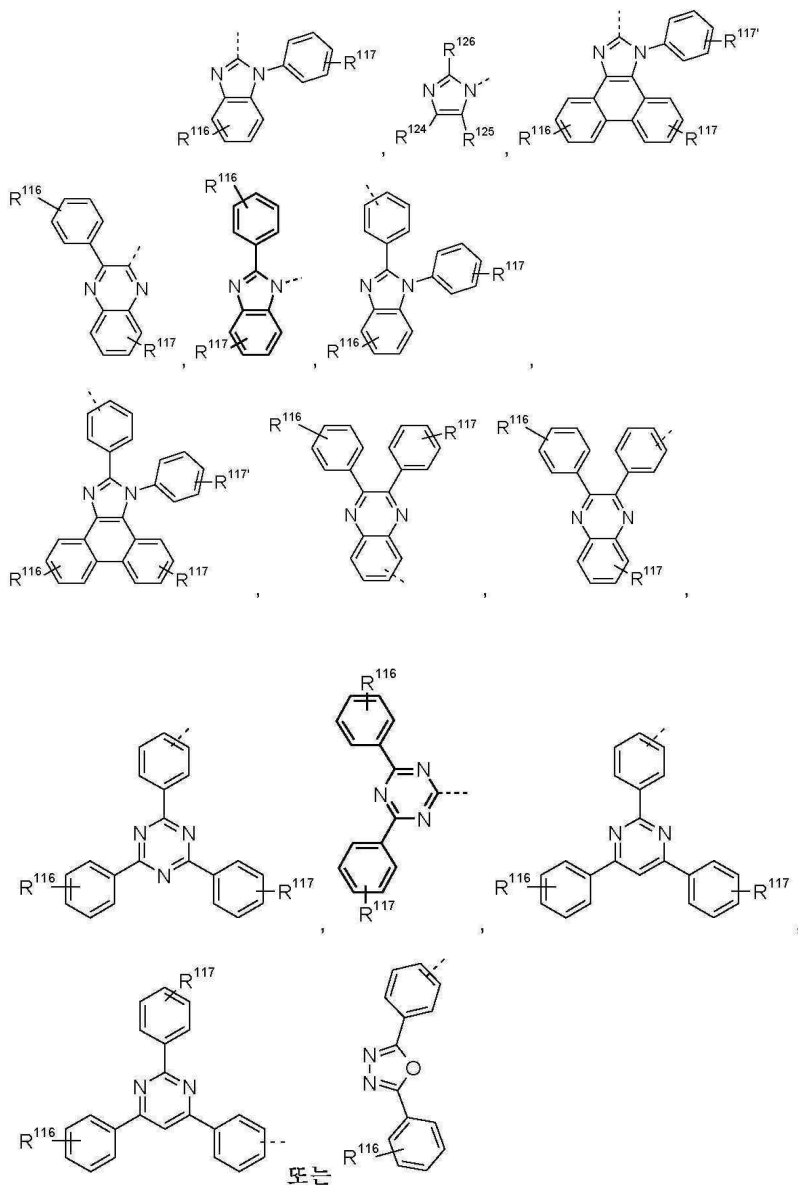
R^{28} 은 H ; C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 $-O$ 가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬임), 또는

화학식



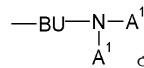
의 기 (식 중, $R^{116'}$ 는 R^{116} 의 의미를 갖고, R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 는 상기 정의된 바와 같고, D , E 및 G 는 제1항에 정의된 바와 같음); 또는

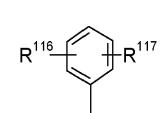
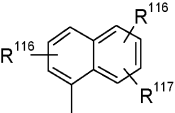
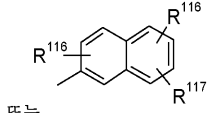
화학식

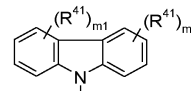


의 기 (식 중, R¹¹⁶, R¹¹⁷ 및 R^{117'}는 상기 정의된 바와 같고, R¹²⁴, R¹²⁵ 및 R¹²⁶은 제1항에 정의된 바와 같음)인 화합물.

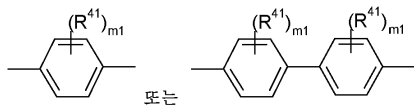
청구항 5

제4항에 있어서, -L³-X¹ 및 -L⁴-X²가 서로 독립적으로 화학식 -NA¹A^{1'}의 기, 또는 기  이고, 여기서

A¹ 및 A^{1'}가 서로 독립적으로 ,  또는  이거나, 또는 A¹ 및 A^{1'}가 이들

이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 화학식  의 기를 형성하고,

R^{116} 및 R^{117} 이 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알킬, 또는 C_1 - C_{18} 알콕시이고;

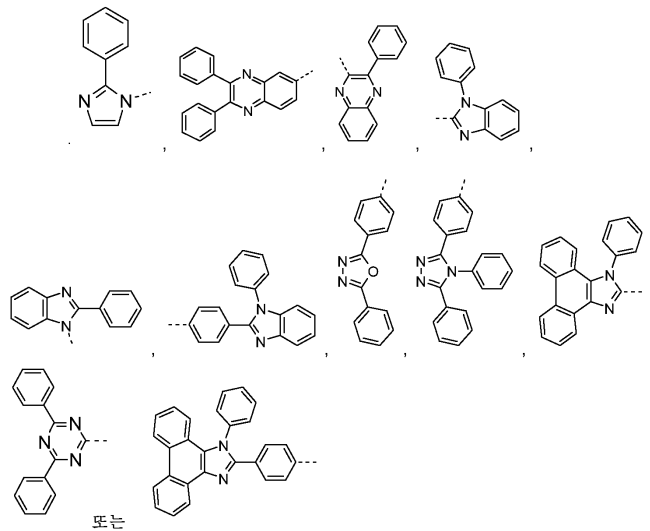


BU가 이고, 여기서 R^{41} 이 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, -O-가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알킬, 또는 C_1 - C_{18} 알콕시이고; m1이 0, 1 또는 2인

화합물.

청구항 6

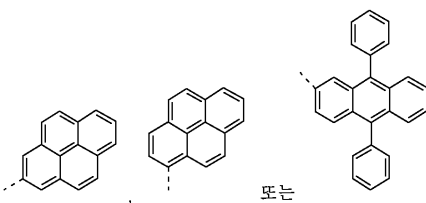
제4항에 있어서, $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 가 서로 독립적으로 화학식



의 기인 화합물.

청구항 7

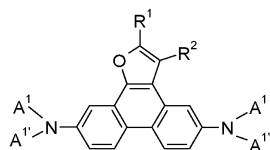
제4항에 있어서, $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 가 서로 독립적으로 화학식






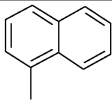
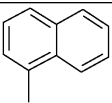

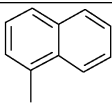
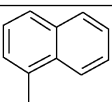



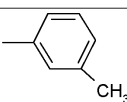
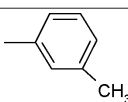





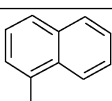


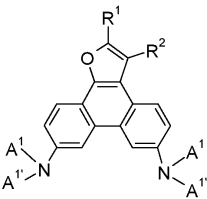
의 기인 화합물.






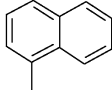
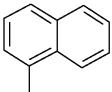

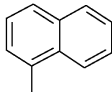
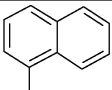



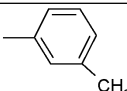
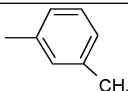





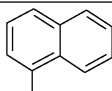
청구항 8

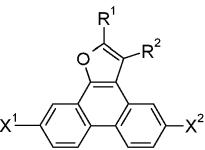
제1항 또는 제2항에 있어서,






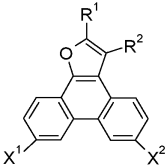
화합물	R ¹ = R ²	A ¹	A ^{1'}
A-1			
A-2			
A-3			
A-4			
A-5			
A-6	1)		
A-7	1)	2)	2)
A-8		2)	2)
A-9			






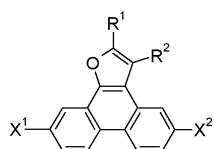
화합물	R ¹ = R ²	A ¹	A ^{1'}
B-1			
B-2			
B-3			
B-4			
B-5			
B-6	1)		
B-7	1)	2)	2)
B-8		2)	2)
B-9			













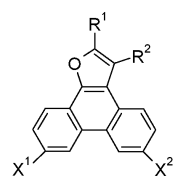
화합물	R ¹ = R ²	X ¹	X ²
C-1		AR-1	AR-1
C-2		AR-2	AR-2
C-3		AR-3	AR-3
C-4	1)	AR-1	AR-1
C-5	1)	AR-2	AR-2
C-6	1)	AR-3	AR-3














화합물	R ¹ = R ²	X ¹	X ²
D-1		AR-1	AR-1
D-2		AR-2	AR-2
D-3		AR-3	AR-3
D-4	1)	AR-1	AR-1
D-5	1)	AR-2	AR-2
D-6	1)	AR-3	AR-3

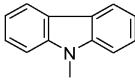


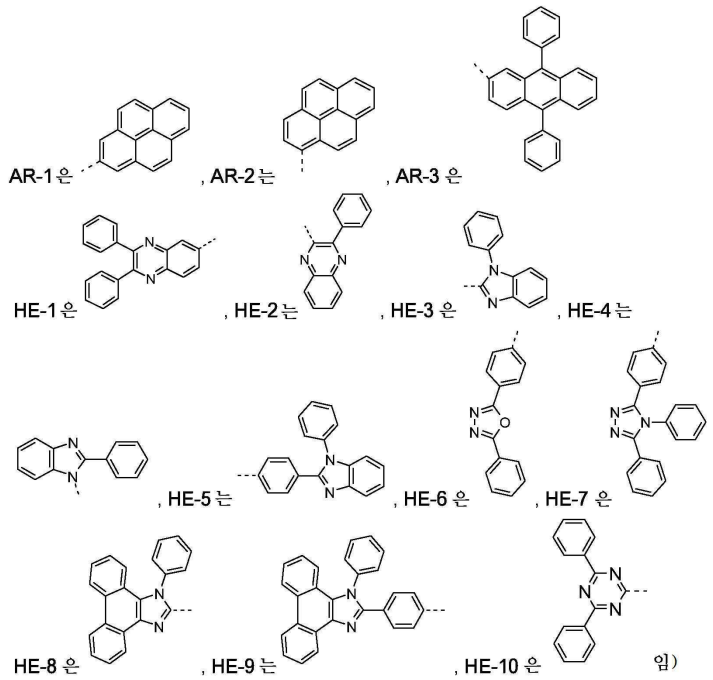
화합물	R ¹ = R ²	X ¹	X ²
E-1		HE-1	HE-1
E-2		HE-2	HE-2
E-3		HE-3	HE-3
E-4		HE-4	HE-4
E-5		HE-5	HE-5
E-6		HE-6	HE-6
E-7		HE-7	HE-7
E-8		HE-8	HE-8
E-9		HE-9	HE-9
E-10	1)	HE-1	HE-1
E-11	1)	HE-2	HE-2
E-12	1)	HE-3	HE-3
E-13	1)	HE-4	HE-4
E-14	1)	HE-5	HE-5
E-15	1)	HE-6	HE-6
E-16	1)	HE-7	HE-7
E-17	1)	HE-8	HE-8
E-18	1)	HE-9	HE-9
E-19		HE-10	HE-10
E-20	1)	HE-10	HE-10



화합물	R ¹ = R ²	X ¹	X ²
F-1		HE-1	HE-1
F-2		HE-2	HE-2
F-3		HE-3	HE-3
F-4		HE-4	HE-4
F-5		HE-5	HE-5
F-6		HE-6	HE-6
F-7		HE-7	HE-7
F-8		HE-8	HE-8
F-9		HE-9	HE-9
F-10	¹⁾	HE-1	HE-1
F-11	¹⁾	HE-2	HE-2
F-12	¹⁾	HE-3	HE-3
F-13	¹⁾	HE-4	HE-4
F-14	¹⁾	HE-5	HE-5
F-15	¹⁾	HE-6	HE-6
F-16	¹⁾	HE-7	HE-7
F-17	¹⁾	HE-8	HE-8
F-18	¹⁾	HE-9	HE-9
F-19		HE-10	HE-10
F-20	¹⁾	HE-10	HE-10

(¹⁾ R¹ 및 R²는 함께 기  를 형성함.

2) A¹ 및 A^{1'}는 함께 기  를 형성함.



로부터 선택된 화합물.

청구항 9

제1항에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 11

제1항에 따른 화합물을 포함하는 정공 수송 층.

청구항 12

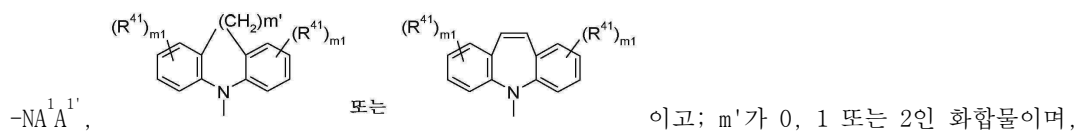
제9항에 따른 유기 전자 소자 또는 제11항에 따른 정공 수송 또는 전자 수송 층을 포함하는, 고정식 시각 디스플레이 장치 및 이동식 시각 디스플레이 장치; 조명 장치; 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지로부터 이루어진 군으로부터 선택된 장치.

청구항 13

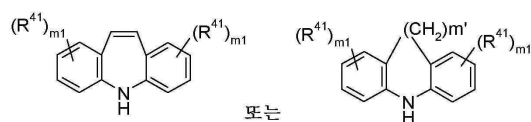
전자사진 광수용체, 광전 변환기, 유기 태양 전지, 스위칭 소자, 유기 발광 전계 효과 트랜지스터, 이미지 센서, 염료 레이저 및 전계발광 소자에 제1항에 따른 화학식 I의 화합물을 사용하는 방법.

청구항 14

제1항에 정의된 화학식 I의 화합물의 제조 방법으로서, 여기서 화학식 I의 화합물은 X¹ 및 X²가 서로 독립적으로

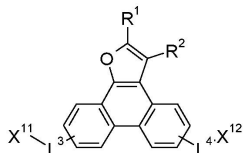


하기 화학식 II의 화합물을 용매 중에서 염기 및 촉매의 존재 하에 화학식 HNA¹A^{1'},



의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 I의 화합물의 제조 방법.

<화학식 II>



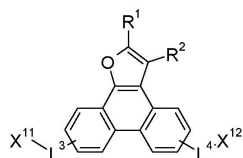
상기 식에서, X^{11} 및 X^{12} 는 할로젠을 나타내고,

A^1 , $A^{1'}$, L^3 , L^4 , R^1 , R^2 , R^{41} 및 $m1$ 은 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 15

하기 화학식 II의 화합물.

<화학식 II>



상기 식에서, L^3 , L^4 , R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같고;

X^{11} 및 X^{12} 는 각 경우에 독립적으로 할로젠 원자, 또는 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$, $-\text{OS}(\text{O})_2$ -아릴, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CH}_3$, $-\text{B}(\text{OH})_2$,

$-\text{B}(\text{OY}^1)_2$, $-\text{B}(\text{O})_2\text{Y}^2$, $-\text{BF}_4\text{Na}$ 또는 $-\text{BF}_4\text{K}$ 이고, 여기서 Y^1 은 각 경우에 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬 기이고, Y^2 는 각 경우에 독립적으로 C_2 - C_{10} 알킬렌 기이다.

청구항 16

제1항에 따른 화합물을 포함하는 전자 수송 층.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

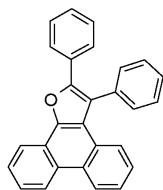
본 발명은, 특히 인광 화합물을 위한 호스트로서의 화학식 I의 화합물을 포함하는 전자 소자, 특히 전계발광 소자에 관한 것이다. 호스트는 인광 물질과 함께 작용하여 전계발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 또는 스펙트럼 특성을 제공할 수 있다.

배경 기술

[0002]

US5077142는 1개 이상의 유기 층(들)을 샌드위치하는 애노드 및 캐소드를 포함하는 전계발광 소자에 관한 것이며, 여기서 유기 층(들)은 화학식 $(\text{B})_m-(\text{A})_n$ (B = 시클릭 탄화수소, 축합된 폴리시클릭 탄화수소, O-함유 헤테로사이클, N-함유 헤테로사이클 및 S-함유 헤테로사이클로부터 선택되고; A = 벤젠, 비페닐, 메톡시벤젠 또는 나프탈렌 기이고; m = 1-6 범위의 정수이고; n = 1-6 범위의 정수임)에 의해 나타내어지는 화합물을 포함한다.

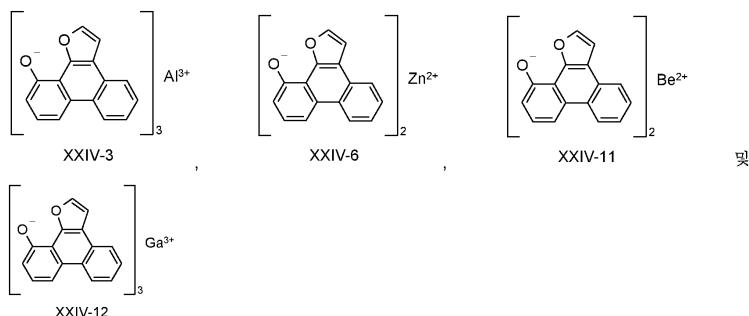
하기 화합물이 명백하게 개시되어 있다:



[0003]

[0004]

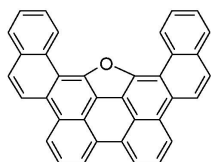
EP1067165는 애노드 및 캐소드 사이에 놓인 1개 이상의 유기 화합물 박층으로 구성된 발광 층을 포함하며, 여기서 1개 이상의 유기 화합물 박층은 질소 음이온 (예를 들어, 방향족 헤테로시클릭 고리에 포함됨) 및 금속 양이온에 의해 형성된 이온성 배위 결합, 및 질소 원자 또는 칼코겐 및 금속 사이에 형성된 배위 결합 둘 다를 갖는 유기금속 착체를 함유하는 것인 유기 전계발광 소자를 기재하고 있다. 유기 금속 착체의 금속 양이온은 Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Sr, Ba, Ca, Zn, Cd, Hg, Pd 또는 Cu로부터 선택될 수 있다. 하기 금속 착체가 명확하게 개시되어 있다:



[0005]

[0006]

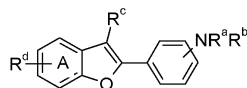
US7183010은 기관; 기관 상에 배치된 애노드 및 캐소드; 애노드 및 캐소드 사이에 배치된 발광 층을 포함하며, 여기서 발광 층은 호스트 및 1개의 도펀트를 포함하고; 호스트는 2종 성분, 예컨대 전자 및/또는 정공을 수송하고 단량체 상태 및 응집체 상태 둘 다를 형성할 수 있는 유기 화합물인 제1 성분 및 제1 호스트 성분과 혼합시 실질적으로 편-정공-무함유의 연속적인 층을 형성할 수 있는 유기 화합물인 제2 성분의 혼합물을 포함하는 고체 유기 물질을 포함하는 한편, 도펀트는 발광 소자로부터 광을 생성하도록 선택된 것인 유기 발광 소자에 관한 것이다. 디나프토[1',2':2,3;2'',1'':10,11]페릴로[1,12]푸란 (194-45-6; 테트라벤조[1,2:5,6:7,8:11,12]펜타페노[13,14-bcd]푸란 (8CI,9CI))이 명확하게 개시되어 있다.



[0007]

[0008]

US6828044는 도펀트가 하기 화학식에 의해 나타내어지는 바와 같은 벤조푸란을 포함하는 소자를 기재하고 있다.

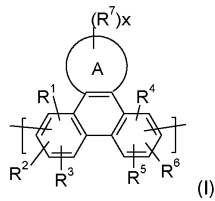


[0009]

[0010]

R^a 및 R^b 는 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고, 이들이 결합되어 있는 질소는 페닐 고리의 3- 또는 4-위치에 위치하고; R^c 는 수소 또는 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고; R^d 는 1개 이상의 수소 또는 알킬, 치환된 질소, 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내며, 이는 연결되어 고리 A에 융합된 고리를 형성할 수 있다.

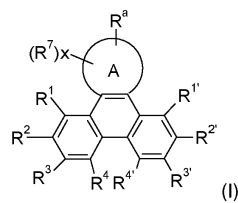
[0011] W02006097419는 하기 화학식의 반복 단위를 함유할 수 있는 중합체를 기재하고 있다.



[0012]

[0013] 상기 식에서, A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자, 특히 1개의 질소 원자, 및 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 추가의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 고리이다.

[0014] W02007/090773은 하기 화학식의 반복 단위(들)를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

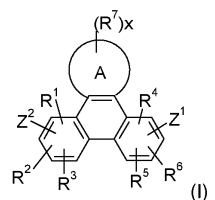


[0015]

[0016] 상기 식에서, A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자, 특히 1개의 질소 원자, 및 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 추가의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 고리이고, R^a, R¹, R², R³, R⁴, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'} 중 적어도 1개는 기 R¹⁰이며, 여기서

[0017] R¹⁰은 기 -(Sp)_{x1}-[PG']<이고, 여기서 Sp는 스페이서 단위이고, PG'는 중합성 기로부터 유래된 기이고, x1은 0 또는 1이고, x는 0, 또는 1 내지 4의 정수이다.

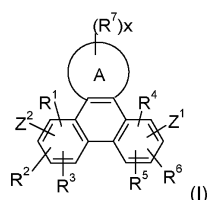
[0018] W02008031743은, 특히 인광 화합물을 위한 호스트로서의 하기 화학식의 화합물을 포함하는 전계발광 소자에 관한 것이다.



[0019]

[0020] A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자, 특히 1개의 질소 원자, 및 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 추가의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 고리이다.

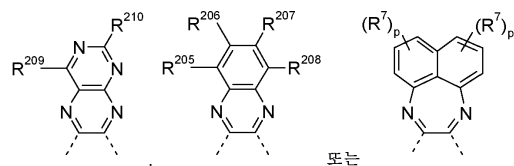
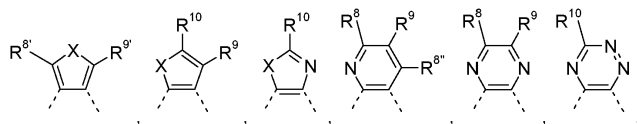
[0021] W02008/119666은, 특히 인광 화합물을 위한 호스트로서의 하기 화학식의 화합물, 그의 제조 방법, 및 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의 그의 용도를 개시하고 있다.



[0022]

[0023] A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자, 특히 1개의 질소 원자, 및 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개 이상의 추가의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 고리이다.

[0024] A의 예는 다음과 같다:



[0027] 상기 식에서, R^7 은 R^8 의 의미를 갖고, $R^{8''}$ 는 R^8 의 의미를 갖고, X는 O, S, N- R^{17} 이고, R^{205} , R^{206} , R^{207} , R^{208} , R^{209} , R^{210} , R^8 , R^9 , $R^{8'}$, $R^{9'}$, R^{10} 및 R^{17} 은 하기 정의된 바와 같고, p는 0, 1, 2 또는 3이고, 점선 ---은 비페닐 단위에 대한 결합을 나타낸다.

[0028] 이러한 개발에도 불구하고, 전계발광 소자의 개선된 효율, 안정성, 제조성 및/또는 스펙트럼 특성을 제공하기 위해 신규한 호스트 및 수송 물질을 포함하는 유기 발광 소자에 대한 필요가 여전히 존재한다.

발명의 내용

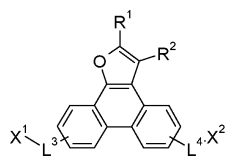
해결하려는 과제

[0029] 따라서, 본 발명의 목적은, 유기 전자 소자, 특히 유기 발광 소자에서 사용되는 경우에, 우수한 효율, 우수한 작동 수명, 우수한 제조성, 우수한 스펙트럼 특성, 열 응력에 대한 높은 안정성 및/또는 낮은 작동 전압을 나타내는 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

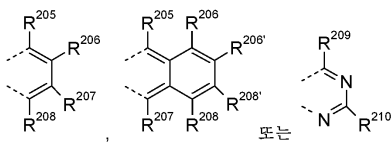
[0030] 상기 목적은 하기 화학식 I의 화합물에 의해 해결되었다.

[0031] <화학식 I>



[0033] 상기 식에서,

[0034] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 H, F, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴이거나, 또는



[0036] $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205} , R^{206} , R^{207} , R^{208} , R^{209} 및 R^{210} 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_1 - C_{18} 플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_7 - C_{25} 아르알킬, G에 의해 치환된 C_7 - C_{25} 아르알킬; CN 또는 $-CO-R^{28}$ 이고,

C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0049] R⁷⁷은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0050] R^{121'}는 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈플루오로알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 임의로 치환될 수 있는, C₆-C₁₈아릴 또는 C₂-C₂₀헤테로아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고;

[0051] R¹²³, R¹²⁴, R¹²⁵ 및 R¹²⁶은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈플루오로알킬, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₇-C₂₅아르알킬이고,

[0052] R¹²⁷ 및 R¹²⁸은 서로 독립적으로 H, CN, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈플루오로알킬, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴, G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₇-C₂₅아르알킬이고,

[0053] L¹은 단일 결합, -(CR⁴⁷=CR⁴⁸)_{m2}-, -(Ar³)_{m3}-, -[Ar³(Y¹)_{m5}]_{m4}-, -[(Y¹)_{m5}Ar³]_{m4}- 또는 -[Ar³(Y²)_{m5}Ar⁴]_{m4}-이고, 여기서

[0054] Y¹은 -(CR⁴⁷=CR⁴⁸)-이고,

[0055] Y²는 NR⁴⁹, O, S, C=O, C(=O)O이고, 여기서 R⁴⁹는 H; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고;

[0056] R⁴⁷ 및 R⁴⁸은 서로 독립적으로 수소, 플루오린, C₁-C₂₅알킬, 또는 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴이고,

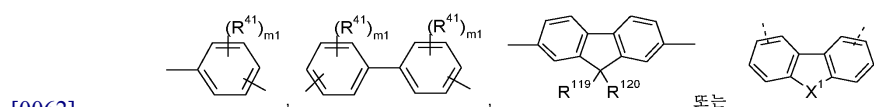
[0057] m₂는 1 내지 10의 정수이고, m₃은 1 내지 5의 정수이고, m₄는 1 내지 5의 정수이고, m₅는 1 내지 10의 정수이고,

[0058] Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴, 또는 G에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₂-C₂₀헤테로아릴이고,

[0059] Ar³ 및 Ar⁴는 서로 독립적으로 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 이는 임의로 치환될 수 있고,

[0060] X⁴, X⁵ 및 X⁶은 서로 독립적으로 N 또는 CH이며, 단, 치환기 X⁴, X⁵ 및 X⁶ 중 적어도 1개, 바람직하게는 적어도 2개가 N이고,

[0061] L³ 및 L⁴는 서로 독립적으로 단일 결합, 또는 가교 단위 BU, 예컨대



[0063] 이고,

[0064] R⁴¹은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, Cl, F, CN, NR⁴⁵, R^{45'}, C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기, C₁-C₂₅알콕시 기 (여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-에

의해 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자는 F에 의해 대체될 수 있음), C₆-C₂₄아릴 기, 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 기 (여기서 1개 이상의 탄소 원자는 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 비-방향족 기 R⁴¹에 의해 치환될 수 있음)이거나, 또는

[0065] 2개 이상의 기 R⁴¹은 고리계를 형성하고;

[0066] X¹은 O, S 또는 NR⁴³이고;

[0067] R⁴³은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬; 또는 C₂-C₂₀헤테로아릴 기이고;

[0068] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₇-C₂₅아르알킬이거나, 또는

[0069] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께 화학식 =CR¹²¹R¹²²의 기를 형성하고, 여기서

[0070] R¹²¹ 및 R¹²²는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴이거나, 또는

[0071] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고, 이는 C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아르알킬 또는 -C(=O)-R²⁸에 의해 임의로 치환될 수 있고,

[0072] R²⁸은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0073] D는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR⁶⁵-, -SiR⁷⁰R⁷¹-, -POR⁷²-, -CR⁶³=CR⁶⁴- 또는 -C≡C-이고,

[0074] E는 -OR⁶⁹-, -SR⁶⁹-, -NR⁶⁵R⁶⁶-, -COR⁶⁸-, -COOR⁶⁷-, -CONR⁶⁵R⁶⁶-, -CN 또는 할로젠이고,

[0075] G는 E 또는 C₁-C₁₈알킬이고,

[0076] R⁶³ 및 R⁶⁴는 서로 독립적으로 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고;

[0077] R⁶⁵ 및 R⁶⁶은 서로 독립적으로 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이거나; 또는

[0078] R⁶⁵ 및 R⁶⁶은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고,

[0079] R⁶⁷은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0080] R⁶⁸은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0081] R^{69} 는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

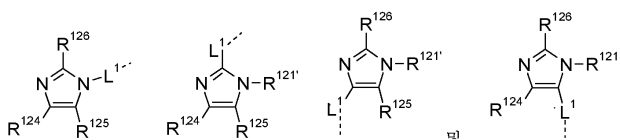
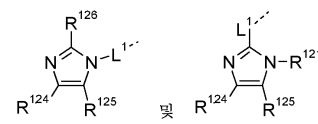
[0082] R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고,

[0083] R^{72} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴이고;

[0084] R^{45} 및 $R^{45'}$ 는 서로 독립적으로 C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기 (여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자는 $-NR^{45''}$, -O-, -S-, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 에 의해 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자는 F에 의해 대체될 수 있음), C_6-C_{24} 아릴 기, 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기 (여기서 1개 이상의 탄소 원자는 O, S, 또는 N에 의해 대체될 수 있고/거나 1개 이상의 비-방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있음)이고,

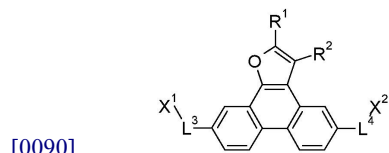
[0085] $R^{45''}$ 는 C_1-C_{25} 알킬 기 또는 C_4-C_{18} 시클로알킬 기이고,

[0086] m1은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 3 또는 4, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이다.

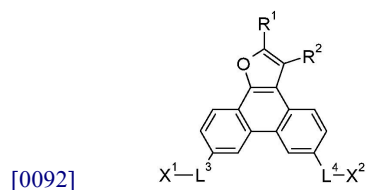
[0087] 화학식  의 기 중에서, 화학식  의 기가 바람직하다.

[0088] 하기 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물이 바람직하다.

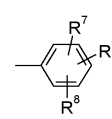
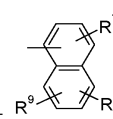
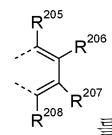
[0089] <화학식 Ia>



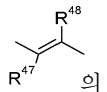
[0091] <화학식 Ib>



[0093] 상기 식에서, X^1 , X^2 , L^3 , L^4 , R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같다.

[0094] 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 화학식  또는  의 기이고, 여기서 R^7 , R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 또는 O가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이거나; 또는 R^1 및 R^2 는 기  를 형성하고, 여기서

R^{205} , R^{206} , R^{207} 및 R^{208} 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, O가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 O가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 C_1 - C_{18} 플루오로알킬이다.



[0095] L^1 , L^3 및 L^4 는 서로 독립적으로 단일 결합, 또는 가교 단위 BU이다. 가교 단위 BU의 예는 화학식 의 기, 특히 이고, 여기서 m^1 , X^1 , R^{41} , R^{119} 및 R^{120} 은 상기 정의된 바와 같고, R^{47} 및 R^{48} 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 또는 1개 이상의 C_1 - C_8 알킬 또는 C_1 - C_8 알콕시 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6 - C_{10} 아릴이다.

[0096] 바람직하게는, R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 $-CH_2(OCH_2CH_2)_wOCH_3$ ($w = 1, 2, 3$ 또는 4), C_6 - C_{14} 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{14} 아릴, 예컨대 $-C_6H_4OCH_3$, $-C_6H_4OCH_2CH_3$, $-C_6H_3(OCH_3)_2$, $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_3(CH_3)_2$, $-C_6H_2(CH_3)_3$ 또는 $-C_6H_4tBu$ 이거나, 또는 R^{119} 및 R^{120} 은 함께 4 내지 8원 고리, 특히 5 또는 6원 고리, 예컨대 시클로헥실 또는 시클로펜틸을 형성하고, 이는 C_1 - C_8 알킬에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0097] 바람직하게는, m_1 은 0 또는 1이다.

[0098] 바람직하게는, R^{41} 은 C_1 - C_{12} 알킬, O가 개재된 치환된 C_1 - C_{12} 알킬, 또는 C_1 - C_{12} 알콕시이다.

[0099] 바람직하게는, R^{47} 및 R^{48} 은 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 알킬이다.

[0100] 가장 바람직한 L^1 , L^3 및 L^4 는 단일 결합, 또는 기 이고, 여기서 m_1 은 0 또는 1이고, R^{41} 은 C_1 - C_{25} 알킬 기이다.

[0101] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 는 서로 독립적으로 화학식 $-NA^1A^{1'}$ 의 기, 또는 기 $-BU-N-A^{1'}$ 이고, 여기서 이고, 여기서

[0102] A^1 및 $A^{1'}$ 는 서로 독립적으로 이거나; 또는

[0103] A^1 및 $A^{1'}$ 는 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리, 또는 고리계 를 형성하고; m' 은 0, 1 또는 2 이고;

[0104] m_1 은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 3 또는 4, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고;

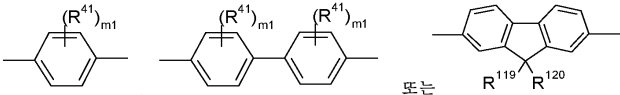
[0105] R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, 특히 F, $-CN$, C_1 - C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G에 의해 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18}

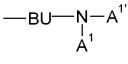
알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아르알킬, -C(=O)-R⁷⁷, -C(=O)OR⁷⁸ 또는 -C(=O)NR⁷⁵R⁷⁶ 이거나, 또는

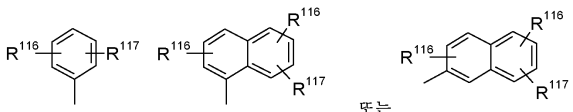
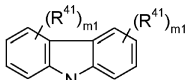
[0106] 서로 인접한 치환기 R¹¹⁶, R¹¹⁷ 및 R^{117'}는 고리를 형성할 수 있고,

[0107] R⁷⁵, R⁷⁶ 및 R⁷⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

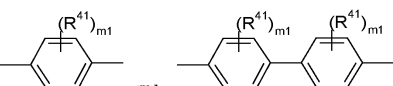
[0108] R⁷⁷은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0109] BU는 , 이고, 여기서 R¹¹⁹ 및 R¹²⁰, m1 및 R⁴¹은 상기 정의된 바와 같고, m1은 상기 정의된 바와 같다.

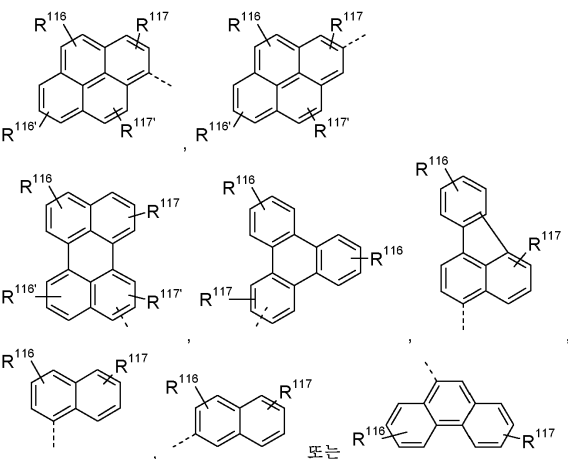
[0110] 상기 실시양태에서 -L³-X¹ 및 -L⁴-X²는 보다 바람직하게는 서로 독립적으로 화학식 -NA¹A^{1'}의 기, 또는 기  이고, 여기서

[0111] A¹ 및 A^{1'}는 서로 독립적으로 , 이거나, 또는 A¹ 및 A^{1'}는 이들 의 기를 형성하고,

[0112] R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시이고;

[0113] BU는 , 이고, 여기서 R⁴¹은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, -O-가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, 또는 C₁-C₂₅알콕시이고; m1은 0, 1 또는 2이다.

[0114] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서 -L³-X¹ 및 -L⁴-X²는 서로 독립적으로 C₁₀-C₂₈아릴 기, 특히 화학식

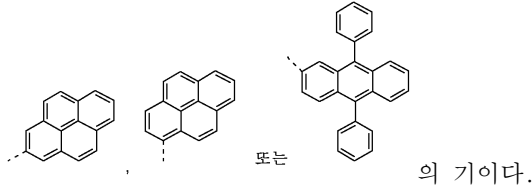
[0115] 

[0116] 의 기이고, 여기서

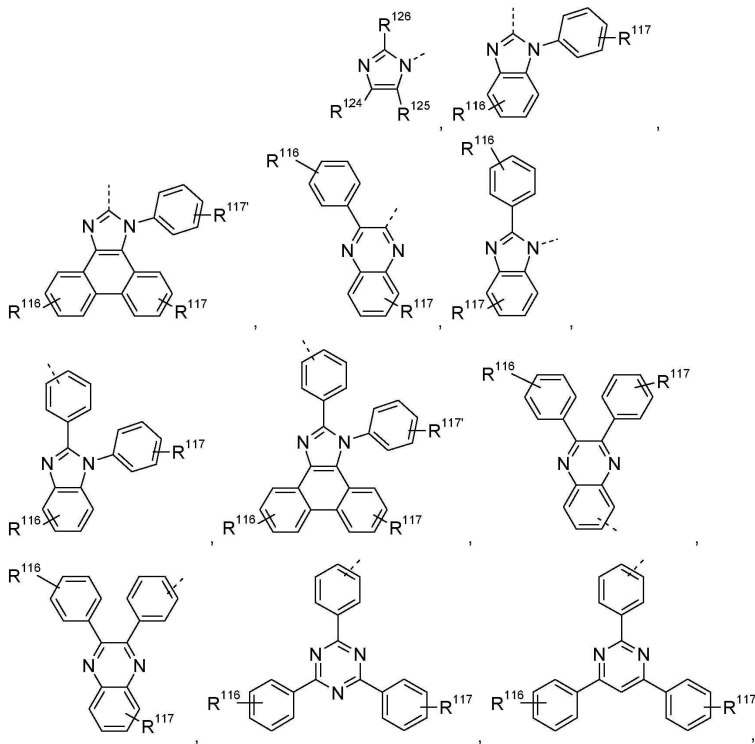
[0117] $R^{116'}$ 는 R^{116} 의 의미를 갖고, R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 는 상기 정의된 바와 같고, D, E 및 G는 상기 정의된 바와 같다.

[0118] 바람직하게는, R^{116} , $R^{116'}$, R^{117} 및 $R^{117'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실 또는 n-헵틸, O가 개재된 C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 또는 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$; 또는 C_1 - C_{12} 알콕시이다.

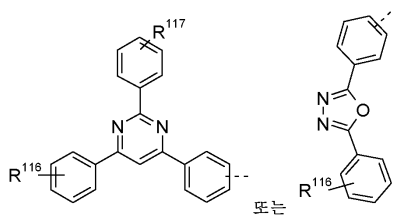
[0119] 상기 실시양태에서 $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 는 보다 바람직하게는 서로 독립적으로 화학식



[0120] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서 $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 는 서로 독립적으로 화학식

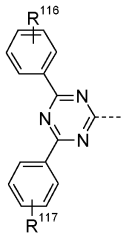


[0121]



[0122]

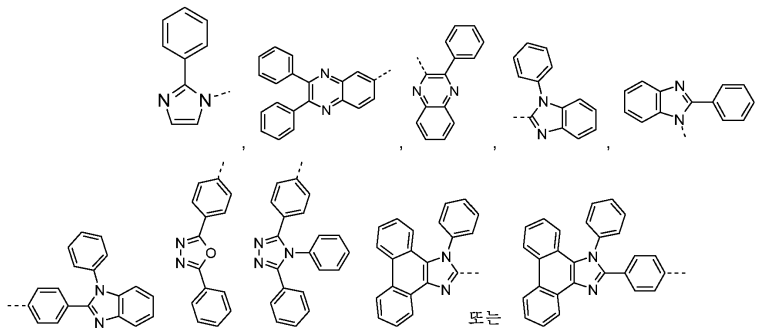
[0123] 의 기이고, 여기서 R^{116} , R^{117} , $R^{117'}$, R^{124} , R^{125} 및 R^{126} 은 상기 정의된 바와 같다. 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서 $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 는 화학식



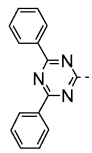
[0124] 의 기이고, 여기서 R^{116} 및 R^{117} 은 상기 정의된 바와 같다.

[0125] 바람직하게는, R^{116} , $R^{116'}$, R^{117} 및 $R^{117'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실 또는 n-헵틸, 0가 개재된 C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 또는 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$; 또는 C_1 - C_{12} 알콕시이다.

[0126] 상기 실시양태에서 $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 는 보다 바람직하게는 서로 독립적으로 화학식



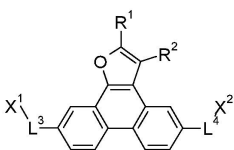
[0127]



[0128] 의 기이다. 대안적으로 $-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 는 화학식 의 기이다.

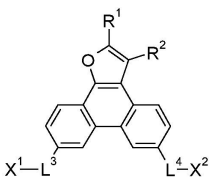
[0129] 특히 바람직한 실시양태에서 본 발명은 하기 화학식 Ia 또는 Ib의 화합물에 관한 것이다.

[0130] <화학식 Ia>

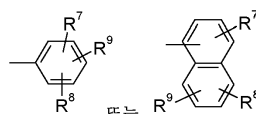


[0131]


[0132] <화학식 Ib>



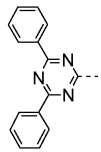
[0133]



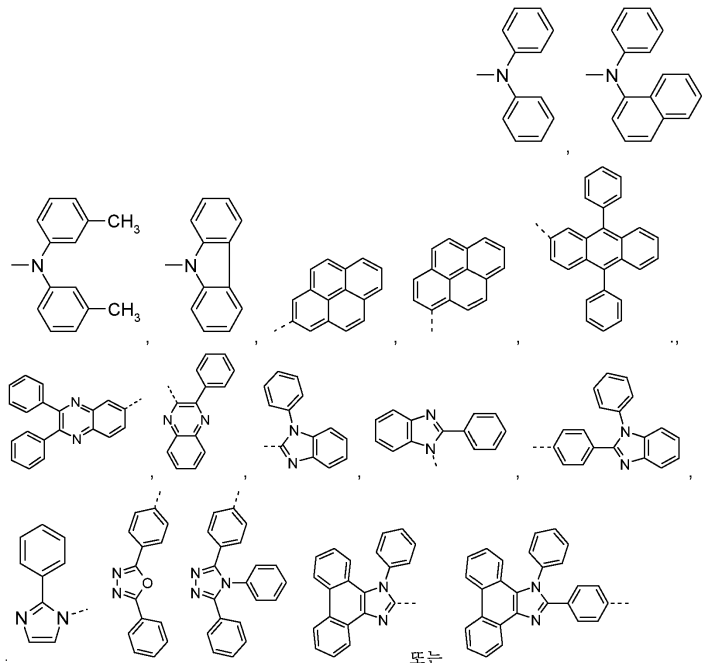
[0134] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 화학식 의 기이고, 여기서 R^7 , R^8 및 R^9 는 서로 독립적으로 H,

C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 0가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이거나; 또는 R^1 및 R^2 는 함께 기 를 형성하고, $-L^3-X^1$

및 $-L-X^2$ 는 서로 독립적으로 화학식



[0135] , 특히



[0136]

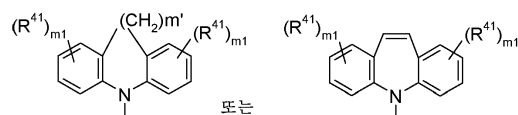
의 기이다.

[0137]

[0138] 화합물 A-1 내지 A-9, B-1 내지 B-9, C-1 내지 C-6, D-1 내지 D-6, E-1 내지 E-18 및 F-1 내지 F-18이 특히 바람직하다. 추가의 실시양태에서 화합물 E-19, E-20, F-19 및 F-20이 바람직하다. 제8항을 참조한다.

[0139]

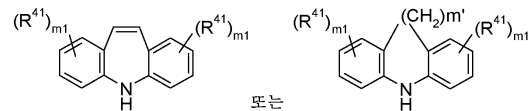
X^1 및 X^2 가 서로 독립적으로 $-NA^1A^{1'}$,



또는

이고; m' 가 0, 1 또는 2인

화학식 I의 화합물의 제조 방법은, 하기 화학식 II의 화합물을 용매, 예컨대, 예를 들어, 톨루엔, 디메틸 포름아미드 또는 디메틸 술폰시드 중에서 염기, 예컨대, 예를 들어, 수소화나트륨, 탄산칼륨 또는 탄산나트륨 및 촉매, 예컨대, 예를 들어, 구리 (0) 또는 구리 (I) (예컨대 구리, 구리-브론즈, 구리 브로마이드 아이오다이드 또



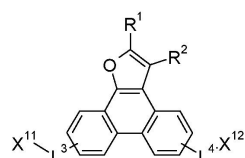
또는

는 구리 브로마이드)의 존재 하에 화학식 $HNA^1A^{1'}$, 반응시키는 것을 포함한다.

의 화합물과

[0140]

<화학식 II>



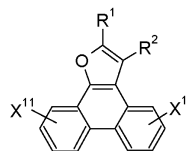
[0141]

[0142] 상기 식에서, X^{11} 및 X^{12} 는 할로젠, 예컨대 브로모 또는 아이오도를 나타내고,

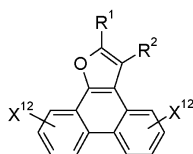
[0143] A^1 , $A^{1'}$, L^3 , L^4 , R^1 , R^2 , R^{41} 및 $m1$ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0144] 구리를 촉매로서 사용하는 이 반응은 울만(Ullmann) 축합으로서 지칭되며, 문헌 [Yamamoto & Kurata, Chem. and Industry, 737-738 (1981), J. Mater. Chem. 14 (2004) 2516, H. B. Goodbrand et al., J. Org. Chem. 64 (1999) 670 및 K. D. Belfield et al., J. Org. Chem. 65 (2000) 4475]에 기재되어 있다. 추가로 팔라듐 촉매는 문헌 [M. D. Charles et al., Organic Lett. 7 (2005) 3965, A. F. Littke et. al., Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4176] 및 그에 인용된 문헌에 기재된 바와 같이 아릴 할로젠 화합물과 아민의 커플링에 사용될 수 있다.

[0145] 본 발명의 화학식 I의 화합물은, μ -할로(트리이소프로필포스핀)(n^3 -알릴)팔라듐(II) 유형 (예를 들어,



W099/47474 참조)의 알릴팔라듐 촉매의 존재 하에, 화학식



의 유도체를 보론산 유도체 X^{12} -Ar과 반응시키거나; 또는 화학식

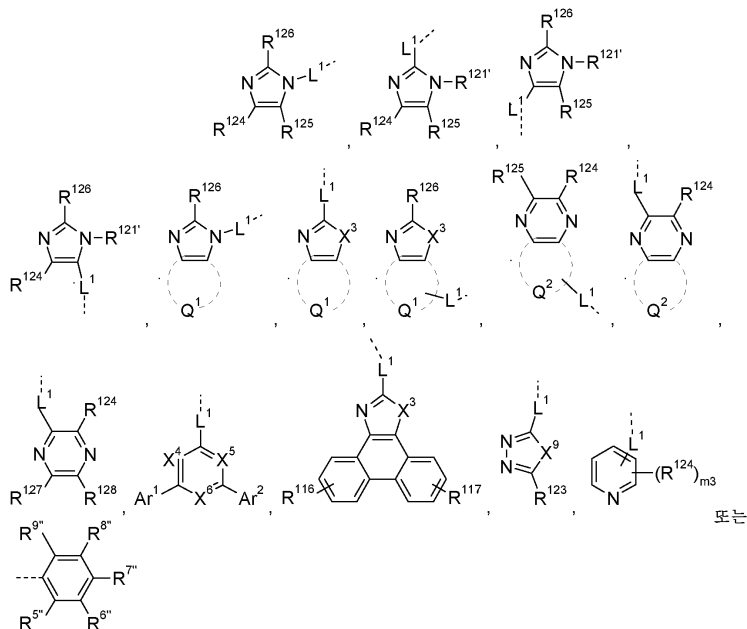


의 유도체를 X^{11} -Ar과 반응시키는 것을 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있고, 여기서

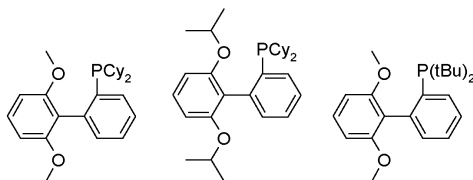
[0146] X^{11} 은 할로젠, 예컨대 클로로 또는 브로모 또는 아이오도, 바람직하게는 브로모 또는 아이오도, 가장 바람직하게

는 브로모를 나타내고, X^{12} 는 $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$, $-B(O)2Y^2$, $-BF_4Na$ 또는 $-BF_4K$ 의 의미를 갖고,

[0147] Ar은 화학식



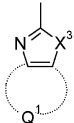
는 수성 K_2CO_3 용액이 선택된다. 보통, 염기 대 보론산 또는 보론산 에스테르 유도체의 몰비는 0.5:1 내지 50:1, 매우 특히 1:1의 범위에서 선택된다. 일반적으로, 반응 온도는 40 내지 180℃의 범위, 바람직하게는 환류 조건 하에 선택된다. 바람직하게는, 반응 시간은 1 내지 80시간, 보다 바람직하게는 20 내지 72시간의 범위에서 선택된다. 바람직한 실시양태에서 커플링 반응 또는 중축합 반응을 위한 일반적 촉매, 바람직하게는 Pd-기재의 촉매가 사용되며, 이는 W02007/101820에 기재되어 있다. 팔라듐 화합물은, 폐쇄되어지는 결합의 개수를 기준으로 하여, 1:10000 내지 1:50, 바람직하게는 1:5000 내지 1:200의 비로 첨가된다. 팔라듐(II) 염, 예컨대

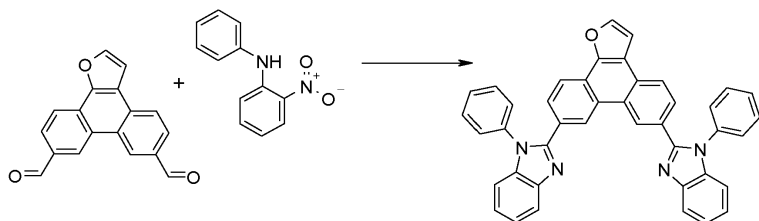


PdAc₂ 또는 Pd₂dba₃의 사용, 및 (식 중, Cy = )로 이루어

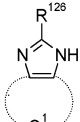
진 군으로부터 선택된 리간드의 첨가가 바람직하다. 리간드는 Pd를 기준으로 1:1 내지 1:10의 비로 첨가된다. 또한 바람직하게는, 촉매는 용액 또는 현탁액으로서 첨가된다. 바람직하게는, 적절한 유기 용매, 예컨대 상기 기재된 것들, 바람직하게는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, THF, 디옥산, 보다 바람직하게는 톨루엔, 또는 그의 혼합물이 사용된다. 용매의 양은 보통 보론산 유도체의 mol당 1 내지 10 l의 범위에서 선택된다.

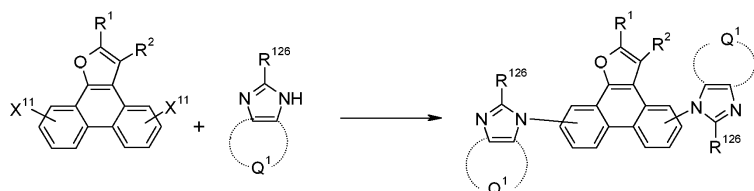
[0151]

$-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 가 동일하고, 화학식 의 기인 화학식 I의 화합물은 문헌 [Synthesis 2005, 47 또는 Synthesis; 2003, 1683]에 따라 또는 이와 유사하게 제조될 수 있다. 이러한 반응의 예는 하기에 나타내었다:



[0152]

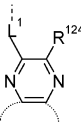
$-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 가 동일하고, 화학식 의 기인 화학식 I의 화합물은 문헌 [Inorg. Chem. 2006, 45, 147, 또는 Inorg. Chem. 2005, 44, 1232]에 따라 또는 이와 유사하게 제조될 수 있다 (울만 반응).

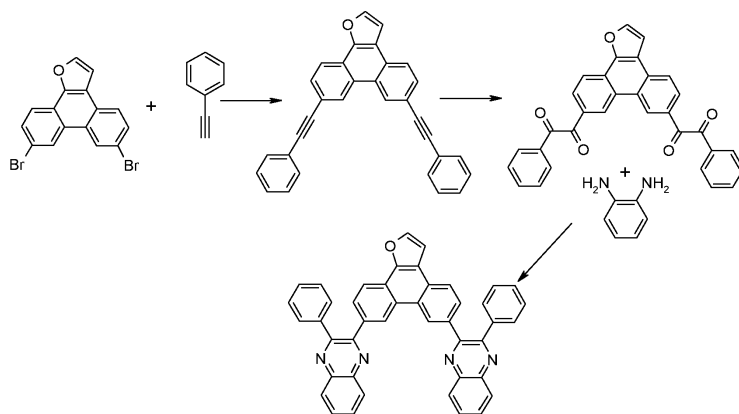


[0154]

상기 식에서, X¹¹은 브로모 또는 아이오도, 바람직하게는 아이오도를 나타낸다.

[0156]

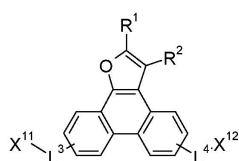
$-L^3-X^1$ 및 $-L^4-X^2$ 가 동일하고, 화학식 의 기인 화학식 I의 화합물은 문헌 [Adv. Funkt. Mater. 2006, 16, 1449]에 따라 또는 이와 유사하게 제조될 수 있다. 이러한 반응의 예는 하기에 나타내었다:



[0157]

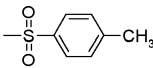
[0158] 하기 화학식 II의 화합물은 화학식 I의 화합물의 제조에서 중간체이고, 본 발명의 추가의 대상을 형성한다.

[0159] <화학식 II>

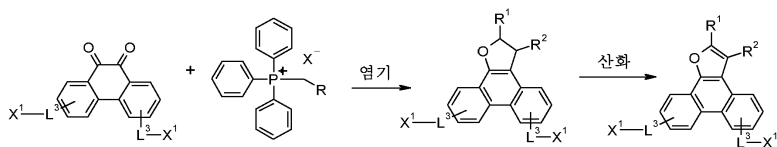


[0160]

[0161] 상기 식에서, L^3 , L^4 , R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같고;

[0162] X^{11} 및 X^{12} 는 각 경우에 독립적으로 할로젠 원자, 또는 $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2$ -아릴, 특히 , $-OS(O)_2CH_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$, $-B(OY^2)_2$, $-BF_4Na$ 또는 $-BF_4K$ 이고, 여기서 Y^1 은 각 경우에 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬 기이고, Y^2 는 각 경우에 독립적으로 C_2 - C_{10} 알킬렌 기, 예컨대 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이고, 여기서 Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} 및 Y^{12} 는 특히 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬 기, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 이다.

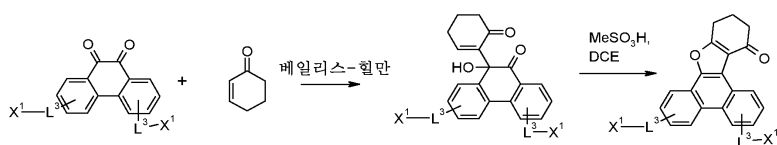
[0163] 페난트로[9,10-b]푸란의 제조는 문헌 [J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1989, 2329; Tetrahedron Letters 1969, 457; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1991, 3159 및 J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1990, 2127]에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다.



[0164]

[0165] R은 R^1 의 의미를 갖는다.

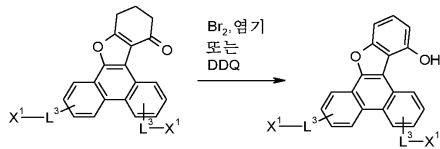
[0166] 문헌 [Tetrahedron 2010, 66, 5612]는 페난트로[9,10-b]푸란의 합성을 기재하고 있고, 여기서 R^1 및 R^2 는 고리를 형성한다.



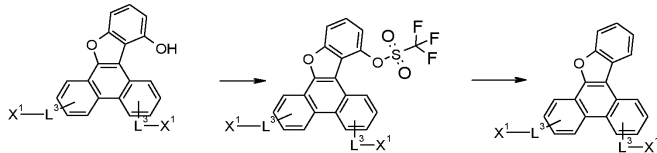
[0167]

[0168] 고리의 방향족화는 문헌 [Synthetic Communications 2006, 36, 1983-1990, 또는 Synthesis 2003, 13, 1977-

1988]에 따라 달성될 수 있다.



히드록시 기는 W02006000544의 실시예 4 및 5에 기재된 방법과 유사하게 제거될 수 있다.



본 발명의 화합물은 전자사진 광수용체, 광전 변환기, 유기 태양 전지 (유기 광전지), 스위칭 소자, 예컨대 유기 트랜지스터, 예를 들어, 유기 FET 및 유기 TFT, 유기 발광 전계 효과 트랜지스터 (OLEFET), 이미지 센서, 염료 레이저 및 전계발광 소자 (=유기 발광 다이오드 (OLED))에 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명의 추가의 대상은 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

전자 소자는 바람직하게는 전계발광 소자이다.

화학식 I의 군 I 치환된 화합물, 예컨대, 예를 들어, A-1 내지 A-9 및 B-1 내지 B-9는 정공 수송 물질 및/또는 호스트로서 사용될 수 있다.

화학식 I의 군 II 치환된 화합물, 예컨대, 예를 들어, C-1 내지 C-6 및 D-1 내지 D-6은 전자 수송 물질로서 사용될 수 있다.

화학식 I의 군 III 치환된 화합물, 예컨대, 예를 들어, E-1 내지 E-20 및 F-1 내지 F-20은 전자 수송 물질로서 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명의 추가의 대상은 본 발명의 화합물을 포함하는, 정공 수송 층 또는 전자 수송 층에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

C₁-C₂₅알킬 (C₁-C₁₈알킬)은 전형적으로 선형 또는 가능한 경우에 분지형이다. 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다. C₁-C₈알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C₁-C₄알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸이다.

C₂-C₂₅알케닐 기 (C₂-C₁₈알케닐 기)는 직쇄 또는 분지형 알케닐 기, 예컨대 예를 들어 비닐, 알릴, 메트알릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데스-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데스-2-에닐 또는 n-옥타데스-4-에닐이다.

C₂-₂₄알키닐 (C₂-₁₈알키닐)은 직쇄 또는 분지형이고, 바람직하게는 비치환 또는 치환될 수 있는 C₂-₈알키닐, 예를 들어, 에티닐, 1-프로판-3-일, 1-부탄-4-일, 1-펜탄-5-일, 2-메틸-3-부탄-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥탄-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이다.

C₁-C₂₅알콕시 기 (C₁-C₁₈알콕시 기)는 직쇄 또는 분지형 알콕시 기, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec.-부톡시, tert.-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 tert-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥

시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_1 - C_8 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec.-부톡시, 이소부톡시, tert.-부톡시, n-펜틸옥시, 2-펜틸옥시, 3-펜틸옥시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥실옥시, 바람직하게는 C_1 - C_4 알콕시, 예컨대 전형적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec.-부톡시, 이소부톡시, tert.-부톡시이다.

[0183] 용어 "시클로알킬 기"는 전형적으로 C_4 - C_{18} 시클로알킬, 특히 C_5 - C_{12} 시클로알킬, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0184] C_1 - C_{18} 플루오로알킬, 특히 C_1 - C_4 플루오로알킬은 수소 원자의 전부 또는 일부가 F에 의해 대체되는 분지형 또는 비분지형 라디칼, 예컨대 예를 들어 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_3CF_3$ 및 $-C(CF_3)_3$ 이다.

[0185] 임의로 치환될 수 있는 C_6 - C_{24} 아릴은 전형적으로 페닐, 4-메틸페닐, 4-메톡시페닐, 나프틸, 특히 1-나프틸 또는 2-나프틸, 비페닐릴, 터페닐릴, 피레닐, 2- 또는 9-플루오레닐, 페난트릴 또는 안트릴이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0186] C_2 - C_{20} 헤테로아릴은 5 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리계를 나타내며, 여기서 질소, 산소 또는 황은 가능한 헤테로 원자이고, 전형적으로, 6개 이상의 공액 π -전자를 갖는 5 내지 30개의 원자를 갖는 헤테로 시클릭 기, 예컨대 티에닐, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리디릴, 비피리디릴, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키놀살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤조사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이고, 이는 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0187] C_6 - C_{24} 아릴 및 C_2 - C_{20} 헤테로아릴 기는 바람직하게는 1개 이상의 C_1 - C_8 알킬 기에 의해 치환된다.

[0188] 용어 "아릴 에테르 기"는 전형적으로 C_6 - C_{24} 아릴옥시 기, 즉 O- C_6 - C_{24} 아릴, 예컨대 예를 들어, 페녹시 또는 4-메톡시페닐이다.

[0189] 용어 "아르알킬 기"는 전형적으로 C_7 - C_{24} 아르알킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실, ω -페닐-옥타데실, ω -페닐-에이코실 또는 ω -페닐-도코실, 바람직하게는 C_7 - C_{18} 아르알킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실 또는 ω -페닐-옥타데실, 특히 바람직하게는 C_7 - C_{12} 아르알킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸 또는 ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸이고, 여기서 지방족 탄화수소 기 및 방향족 탄화수소 기는 둘 다 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0190] 아릴렌 라디칼의 예는 페닐렌, 나프틸렌, 페날레닐렌, 안트라실렌 및 페난트릴렌이고, 이는 1개 이상의 C_1 - C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 바람직한 아릴렌 라디칼은 1,3-페닐렌, 3,6-나프틸렌 및 4,9-페날레닐렌이고, 이는 1개 이상의 C_1 - C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0191] 헤테로아릴렌 라디칼의 예는 1,3,4-티아디아졸-2,5-일렌, 1,3-티아졸-2,4-일렌, 1,3-티아졸-2,5-일렌, 2,4-티오펜일렌, 2,5-티오펜일렌, 1,3-옥사졸-2,4-일렌, 1,3-옥사졸-2,5-일렌 및 1,3,4-옥사디아졸-2,5-일렌, 2,5-인테닐렌, 2,6-인테닐렌, 특히 피라지닐렌, 피리디닐렌, 피리미디닐렌 및 트리아졸릴렌이고, 이는 1개 이상의 C_1 - C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 바람직한 헤테로아릴렌 라디칼은 2,6-피라지닐렌, 2,6-피리디닐렌, 4,6-피리미디닐렌 및 2,6-트리아졸릴렌이고, 이는 1개 이상의 C_1 - C_{18} 알킬 기에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0192] 상기 언급된 기의 가능한 치환기는 C_1 - C_8 알킬, 히드록실 기, 메르캅토 기, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오, 할로젠,

할로-C₁-C₈알킬 또는 시아노 기이다.

[0193] 용어 "할로알킬"은 상기 언급된 알킬 기를 할로겐으로 부분 또는 완전 치환함으로써 제공되는 기, 예컨대 트리플루오로메틸 등을 의미한다.

[0194] 치환기, 예컨대, 예를 들어 R⁴¹이 기에서 1회 초과로 나타나는 경우에, 이는 각 경우에 상이할 수 있다.

[0195] 어구 "G에 의해 치환된"은 1개 이상, 특히 1 내지 3개의 치환기 G가 존재할 수 있음을 의미한다.

[0196] 상기된 바와 같이, 상기 언급된 기는 E에 의해 치환되고/거나, 바람직한 경우에, D가 개재될 수 있다. 개재는 물론 단일 결합에 의해 서로 연결된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 기의 경우에만 가능하며, C₆-C₁₈아릴은 개재되지 않고; 개재된 아릴알킬은 알킬 모이어티 내에 단위 D를 함유한다. 1개 이상의 E에 의해 치환되고/거나 1개 이상의 단위 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬은 예를 들어 (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x (여기서 R^x는 H 또는 C₁-C₁₀알킬 또는 C₂-C₁₀알카노일 (예를 들어, CO-CH(C₂H₅)C₄H₉)임), CH₂-CH(OR^{y'})-CH₂-O-R^y (여기서 R^y는 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐, C₇-C₁₅페닐알킬이고, R^{y'}는 R^y와 동일한 정의를 포함하거나 또는 H임);

[0197] C₁-C₈알킬렌-COO-R^z, 예를 들어 CH₂COOR^z, CH(CH₃)COOR^z, C(CH₃)₂COOR^z (여기서 R^z는 H, C₁-C₁₈알킬, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x이고, R^x는 상기 지시된 정의를 포함함);

[0198] CH₂CH₂-O-CO-CH=CH₂; CH₂CH(OH)CH₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂이다.

[0199] 본원의 유기 전자 소자는 예를 들어 유기 태양 전지 (유기 광전지), 스위칭 소자, 예컨대 유기 트랜지스터, 예를 들어 유기 FET 및 유기 TFT, 유기 발광 전계 효과 트랜지스터 (OLEFET) 또는 유기 발광 다이오드 (OLED)이고, OLED가 바람직하다.

[0200] 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 전자 수송 물질, 정공 수송 물질, 및/또는 인광 물질을 위한 호스트로서 사용된다.

[0201] 본원의 특히 바람직한 실시양태에서 화학식 I의 화합물은 인광 방출기와 함께 바람직하게는 유기 발광 소자에서 호스트로서 사용된다.

[0202] 인광 물질

[0203] 인광 물질은 동일하거나 상이한 층에서 단독으로, 또는 특정 경우에, 서로 조합하여 사용될 수 있다. 인광 물질 및 관련 물질의 예는 W000/57676, W000/70655, W001/41512, W002/15645, US2003/0017361, W001/93642, W001/39234, US6,458,475, W002/071813, US6,573,651, US2002/0197511, W002/074015, US6,451,455, US2003/0072964, US2003/0068528, US6,413,656, US6,515,298, US6,451,415, US6,097,147, US2003/0124381, US2003/0059646, US2003/0054198, EP1239526, EP1238981, EP1244155, US2002/0100906, US2003/0068526, US2003/0068535, JP2003073387, JP2003073388, US2003/0141809, US2003/0040627, JP2003059667, JP2003073665, US2002/0121638, W006/000544, W007/074093, W007/115981, W008/101842, W009/100991, W010/129323, W02010056669, W010086089, US2010/213834, US2011/089407 및 W011/073149에 기재되어 있다.

[0204] 유형 IrL₃ 및 IrL₂L'의 시클로금속화 Ir(III) 착체, 예컨대 녹색-방출 fac-트리스(2-페닐피리디네이트-N, C^{2'})이리듐(III) 및 비스(2-페닐피리디네이트-N, C^{2'})이리듐(III) (아세틸아세토네이트)의 방출 파장은 시클로금속화 리간드 L 상의 적절한 위치에서 전자 공여 또는 끄는 기를 치환시킴으로써, 또는 시클로금속화 리간드 L에 대하여 상이한 헤테로사이클을 선택함으로써 이동시킬 수 있다. 방출 파장은 또한 보조 리간드 L'의 선택에 의해 이동될 수 있다. 적색 방출체의 예는 비스(1-(페닐)이소퀴놀린)이리듐(III) 아세틸아세토네이트, (아세틸아세토네이트)비스-(2,3,5-트리페닐피라지네이트)이리듐(III), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디네이트-N, C^{3'})이리듐(III)-(아세틸아세토네이트) 및 트리스(1-페닐이소퀴놀리네이트-N, C)이리듐(III)이다. 청색-방출체의 예는 비스(2-(4,6-디플루오로페닐)-피리디네이트-N, C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트)이다.

[0205] 인광 물질로서 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디네이트-N, C³)이리듐(아세틸아세토네이트)[Btp₂Ir(acac)]를

사용하는 적색 전기인광이 보고되어 있다 (문헌 [Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., App. Phys. Lett., 78, 1622 1624 (2001)]).

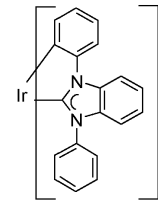
- [0206] 다른 중요한 인광 물질은 시클로금속화 Pt(II) 착체, 예컨대 시스-비스(2-페닐피리디네이토-N, C^{2'}) 백금(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)피리디네이토-N, C^{3'}) 백금(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리네이토-N, C^{5'}) 백금(II) 또는 (2-(4,6-디플루오로페닐)피리디네이토-N, C^{2'}) 백금(II) 아세틸아세토네이트를 포함한다. Pt(II) 포르피린 착체, 예컨대 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 백금(H)이 또한 유용한 인광 물질이다.
- [0207] 유용한 인광 물질의 또 다른 예는 3가 란타나이드, 예컨대 Th³⁺ 및 Eu³⁺의 배위 착체를 포함한다 (문헌 [J. Kido et al., Appl. Phys. Lett., 65, 2124 (1994)]).
- [0208] 다른 중요한 인광 물질은 W006/000544 및 W02008/101842에 기재되어 있다.
- [0209] 인광 물질의 예는 화합물 A-1 내지 A-234, B-1 내지 B-234, C-1 내지 C-44 및 D-1 내지 D-234이며, 이는 W02008/101842에 기재되어 있다. 바람직한 예는 W02009/100991 실시예 48-53 및 54-78에 기재되어 있다.
- [0210] 유기 전자 소자의 적합한 구조는 당업자에게 공지되어 있고, 하기에 구체화되어 있다.
- [0211] 유기 트랜지스터는 일반적으로 정공 수송 능력 및/또는 전자 수송 능력을 갖는 유기 층으로부터 형성된 반도체 층; 전도성 층으로부터 형성된 게이트 전극; 및 반도체 층과 전도성 층 사이에 도입된 절연 층을 포함한다. 소스 전극 및 드레인 전극을 이러한 배치로 탑재하여 트랜지스터 소자를 제조한다. 또한, 당업자에게 공지된 추가의 층이 유기 트랜지스터에 존재할 수 있다.
- [0212] 유기 태양 전지 (광전 변환 소자)는 일반적으로, 평행으로 배치된 2개의 플레이트-형 전극 사이에 존재하는 유기 층을 포함한다. 유기 층은 빗살-형 전극 상에 배열될 수 있다. 유기 층의 부위와 관련된 특정한 제한은 없으며, 전극의 물질과 관련된 특정한 제한은 없다. 그러나, 평행으로 배치된 플레이트-형 전극이 사용되는 경우, 1개 이상의 전극이 바람직하게는 투명 전극, 예를 들어 ITO 전극 또는 플루오린-도핑된 산화주석 전극으로부터 형성된다. 유기 층은 2개의 서브층, 즉 p-형 반도체 특성 또는 정공 수송 능력을 갖는 층, 및 n-형 반도체 특성 또는 전자 수송 능력을 갖도록 형성된 층으로부터 형성된다. 또한, 당업자에게 공지된 추가의 층이 유기 태양 전지에 존재하는 것이 가능하다.
- [0213] 본 발명은 추가로 애노드 An 및 캐소드 Ka, 애노드 An과 캐소드 Ka 사이에 배치된 발광 층 E, 캐소드 Ka와 발광 층 E 사이에 배치된 전자 수송 층, 및 적절한 경우에 전자/여기자에 대한 1개 이상의 차단 층, 정공/여기자에 대한 1개 이상의 차단 층, 1개 이상의 정공 주입 층 및 1개 이상의 정공 수송 층으로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 추가의 층을 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.
- [0214] 본 발명의 OLED의 구조
- [0215] 따라서 본 발명의 유기 발광 다이오드 (OLED)는 일반적으로 하기 구조를 갖는다:
- [0216] 애노드 (An) 및 캐소드 (Ka), 및 애노드 (An)와 캐소드 (Ka) 사이에 배치된 발광 층 E, 및 캐소드 Ka와 발광 층 E 사이에 배치된 전자 수송 층.
- [0217] 본 발명의 OLED는, 예를 들어 - 바람직한 실시양태에서 - 하기 층으로부터 형성될 수 있다:
- [0218] 1. 애노드
- [0219] 2. 정공 수송 층
- [0220] 3. 발광 층
- [0221] 4. 정공/여기자에 대한 차단 층
- [0222] 5. 전자 수송 층
- [0223] 6. 캐소드
- [0224] 상기 언급된 구조와 상이한 층 순서가 또한 가능하고, 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OLED가 상기 언급된 모든 층을 갖지 않는 것이 가능할 수 있고; 예를 들어, 층 (1), (3), (4), (5) 및 (6)을 갖는 OLED가 마찬가지로 적합하다. 또한, OLED는 정공 수송 층 (2)와 발광 층 (3) 사이에 전자/여기자에 대한 차단 층을 가질

수 있다.

- [0225] 또한, 다수의 상기 언급된 기능 (전자/여기자 차단제, 정공/여기자 차단제, 정공 주입, 정공 수송, 전자 주입, 전자 수송)이 하나의 층에서 조합되고, 예를 들어 이러한 층에 존재하는 단일 물질에 의해 추정되는 것이 가능하다. 예를 들어, 정공 수송 층에 사용된 물질은, 한 실시양태에서, 여기자 및/또는 전자를 동시에 차단할 수 있다.
- [0226] 더욱이, 상기 구체화된 것 중에서 OLED의 개별 층은 결국 2개 이상의 층으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 층은 정공이 전극으로부터 주입되는 층, 및 정공-주입 층으로부터 발광 층 내로 정공을 수송하는 층으로부터 형성될 수 있다. 전자 수송 층은 마찬가지로 복수의 층, 예를 들어 전자가 전극에 의해 주입되는 층, 및 전자 주입 층으로부터 전자를 수송하여 이를 발광 층내로 수송하는 층으로 이루어질 수 있다. 언급된 이들 층은 각각 에너지 수준, 열 저항 및 전하 캐리어 이동성, 및 또한 유기 층 또는 금속 전극으로 특정된 층의 에너지 차이와 같은 인자에 따라 선택된다. 당업자는 본 발명에 따라 발광체 물질로서 사용된 유기 화합물에 최적으로 부합되도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.
- [0227] 특히 효율적인 OLED를 수득하기 위해, 예를 들어, 정공 수송 층의 HOMO (최고 점유 분자 궤도)는 애노드의 일 함수에 부합되어야 하고, 전자 수송 층의 LUMO (최저 비점유 분자 궤도)는 캐소드의 일 함수에 부합되어야 하며, 단 상기 언급된 층이 본 발명의 OLED에 존재한다.
- [0228] 애노드 (1)은 양전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 이는, 예를 들어, 금속, 다양한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 다양한 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 물질로부터 형성될 수 있다. 대안적으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적합한 금속은 금속 및 주족의 금속, 전이 금속 및 란타노이드의 합금, 특히 원소 주기율표의 Ib, IVa, Va 및 VIa족의 금속, 및 VIIIa족의 전이 금속을 포함한다. 애노드를 투명하게 하고자 할 경우에, 일반적으로 원소 주기율표 (IUPAC 버전)의 IIb, IIIb 및 IVb족의 혼합된 금속 산화물, 예를 들어 인듐 주석 산화물(ITO)을 사용한다. 마찬가지로 애노드 (1)이, 예를 들어 문헌 [Nature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)]에 기재된 바와 같이, 유기 물질, 예를 들어 폴리아닐린을 포함하는 것이 가능하다. 애노드 또는 캐소드 중 적어도 하나가 적어도 부분적으로 투명하여, 형성된 광의 방출을 가능하게 해야 한다. 애노드 (1)을 위해 사용되는 물질은 바람직하게는 ITO이다.
- [0229] 본 발명의 OLED의 층 (2)를 위한 적합한 정공 수송 물질은, 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 18, pages 837 to 860, 1996]에 개시되어 있다. 정공-수송 분자 및 중합체 둘 다는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있다. 전형적으로 사용되는 정공-수송 분자는 트리스[N-(1-나프틸)-N-(페닐아미노)]트리페닐아민 (1-나프DATA), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (α -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (TDTA), 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민 (TCTA), N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (β -NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-TPD), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로비플루오렌 (스피로-NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌 (DMFL-TPD), 디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]시클로헥산, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2-디메틸벤지딘, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘, 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 (F4-TCNQ), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민, 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민, 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴 (PPDN), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD), 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (MeO-스피로-TPD), 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-MeO-스피로-TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]벤지딘 (NTNPB), N,N'-디페닐-N,N'-디[4-(N,N-디페닐아미노)페닐]벤지딘 (NPNPB), N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민 (β -NPP), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌 (DPFL-TPD), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌 (DPFL-NPB), 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-TAD), 9,9-비스[4-(N,N-비스(비페닐-

4-일)아미노)페닐]-9H-플루오렌 (BPAPF), 9,9-비스[4-(N,N-비스(나프탈렌-2-일)아미노)페닐]-9H-플루오렌 (NPAPF), 9,9-비스[4-(N,N-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스페닐아미노)페닐]-9H-플루오렌 (NPBAPF), 2,2',7,7'-테트라키스[N-나프탈레닐(페닐)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-2NPB), N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 (PAPB), 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로비플루오렌-2-일)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-5), 2,2'-비스[N,N-비스(비페닐-4-일)아미노]-9,9'-스피로비플루오렌 (2,2'-스피로-DBP), 2,2'-비스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 (스피로-BPA), 2,2',7,7'-테트라(N,N-디톨릴)아미노스피로비플루오렌 (스피로-TTB), N,N,N',N'-테트라나프탈렌-2-일벤지딘 (TNB), 포르피린 화합물 및 프탈로시아닌, 예컨대 구리 프탈로시아닌 및 산화티타늄 프탈로시아닌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 전형적으로 사용되는 정공-수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 마찬가지로, 정공-수송 분자를 중합체, 예컨대 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트 내로 도핑함으로써 정공-수송 중합체를 수득하는 것이 가능하다. 적합한 정공-수송 분자는 상기에 이미 언급된 분자이다.

[0230] 또한 - 한 실시양태에서 - 카르벤 착체를 정공 수송 물질로서 사용하는 것이 가능하고, 하나 이상의 정공 수송 물질의 밴드 갭은 일반적으로, 사용되는 발광체 물질의 밴드 갭보다 크다. 본원의 맥락에서, "밴드 갭"은 삼중선 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 카르벤 착체는, 예를 들어, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카르벤 착체이다. 적합한 카르벤 착체의 한 예는 fac-이리듐-트리스(1,3-디페닐벤즈이미다졸린-2-일리덴-C^{2'}) (Ir(dpbic)₃)이며, 이는 예를 들어 WO2005/019373에 개시되어 있다. 바람직하게는, 정공 수송 층은 산화몰리브



데넘 (MoO_x), 특히 MoO₃, 또는 산화레늄 (ReO_x), 특히 ReO₃으로 도핑된 화학식

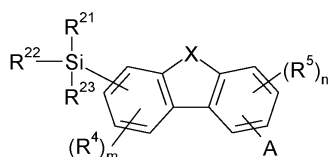
[0231] 또한 - 한 실시양태에서 - 화학식 I의 군 I 치환된 화합물, 예컨대 예를 들어 A-1 내지 A-9 및 B-1 내지 B-9를 정공 수송 물질로서 사용하는 것이 가능하다.

[0232] 발광 층 (3)은 하나 이상의 발광체 물질을 포함한다. 원칙적으로, 형광 또는 인광 발광체일 수 있고, 적합한 발광체 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 하나 이상의 발광체 물질은 바람직하게는 인광 발광체이다. 바람직하게 사용되는 인광 발광체 화합물은 금속 착체, 및 특히 금속 Ru, Rh, Ir, Pd 및 Pt의 착체, 특히 Ir의 착체를 기재로 하며, 중요성이 증가되었다.

[0233] 본 발명의 OLED에서 사용하기에 적합한 금속 착체는, 예를 들어 문헌 WO 02/60910 A1, US 2001/0015432 A1, US 2001/0019782 A1, US 2002/0055014 A1, US 2002/0024293 A1, US 2002/0048689 A1, EP 1 191 612 A2, EP 1 191 613 A2, EP 1 211 257 A2, US 2002/0094453 A1, WO 02/02714 A2, WO 00/70655 A2, WO 01/41512 A1, WO 02/15645 A1, WO 2005/019373 A2, WO 2005/113704 A2, WO 2006/115301 A1, WO 2006/067074 A1, WO 2006/056418, WO 2006/121811 A1, WO 2007/095118 A2, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727, WO06/000544, WO07/074093, WO07/115981, WO08/101842, WO09/100991, WO10/129323, WO2010056669, WO10086089, US2010/213834, US2011/089407 및 WO11/073149에 기재되어 있다.

[0234] 본 발명의 한 실시양태에서, 하기 화학식 X의 화합물이 삼중선 발광체로서의 카르벤 착체와 함께 발광 층에서 매트릭스 물질로서 사용된다.

[0235] <화학식 X>



[0236] 상기 식에서,

[0237]

[0238] X는 NR^{24} , S, O 또는 PR^{24} 이고;

[0239] R^{24} 는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0240] A는 $-\text{NR}^{26, 27}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{28, 29}$, $-\text{PR}^{10, 11}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{12}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{13}$, $-\text{SR}^{14}$ 또는 $-\text{OR}^{15}$ 이고;

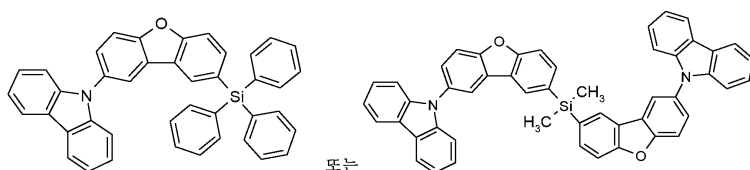
[0241] R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고, 여기서 R^1 , R^2 또는 R^3 중 적어도 1개는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

[0242] R^4 및 R^5 는 서로 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 기 A, 또는 공여자 또는 수용자 특성을 갖는 기이고;

[0243] n 및 m은 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 이고;

[0244] R^{26} , R^{27} 은 질소 원자와 함께 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 시클릭 잔기를 형성하고, 이는 비치환될 수 있거나, 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 공여자 또는 수용자 특성을 갖는 기로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있고/있거나; 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1개 이상의 추가의 시클릭 잔기와 고리화될 수 있고, 여기서 고리화 잔기는 비치환될 수 있거나, 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 공여자 또는 수용자 특성을 갖는 기로부터 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

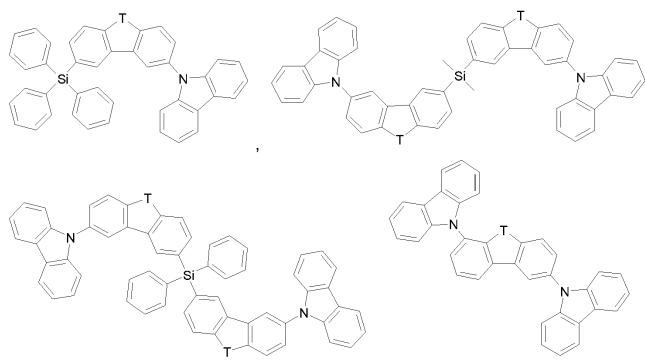
[0245] $\text{R}^{28, 29}$, R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 서로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이다. 화학식 X의 화합물, 예컨대, 예를 들어,



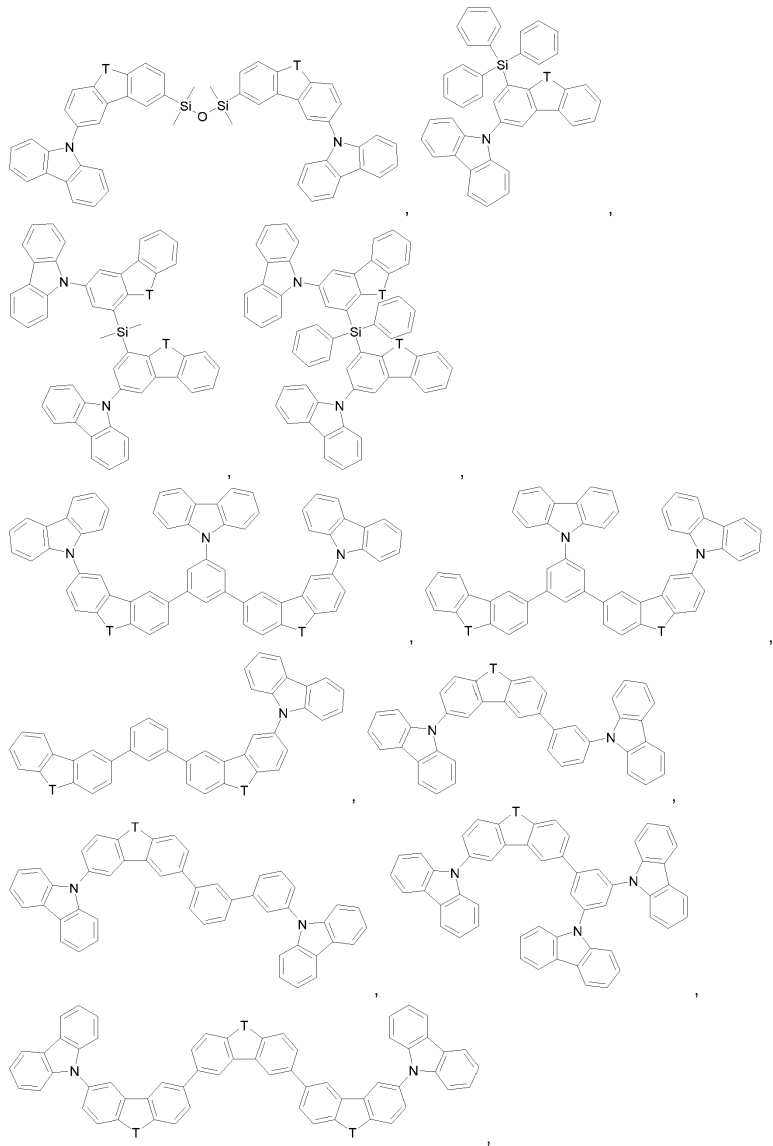
[0246]

[0247] 는 WO2010079051 (PCT/EP2009/067120; 특히 19 내지 26면, 및 27 내지 34면, 35 내지 37면 및 42 내지 43의 표)에 기재되어 있다.

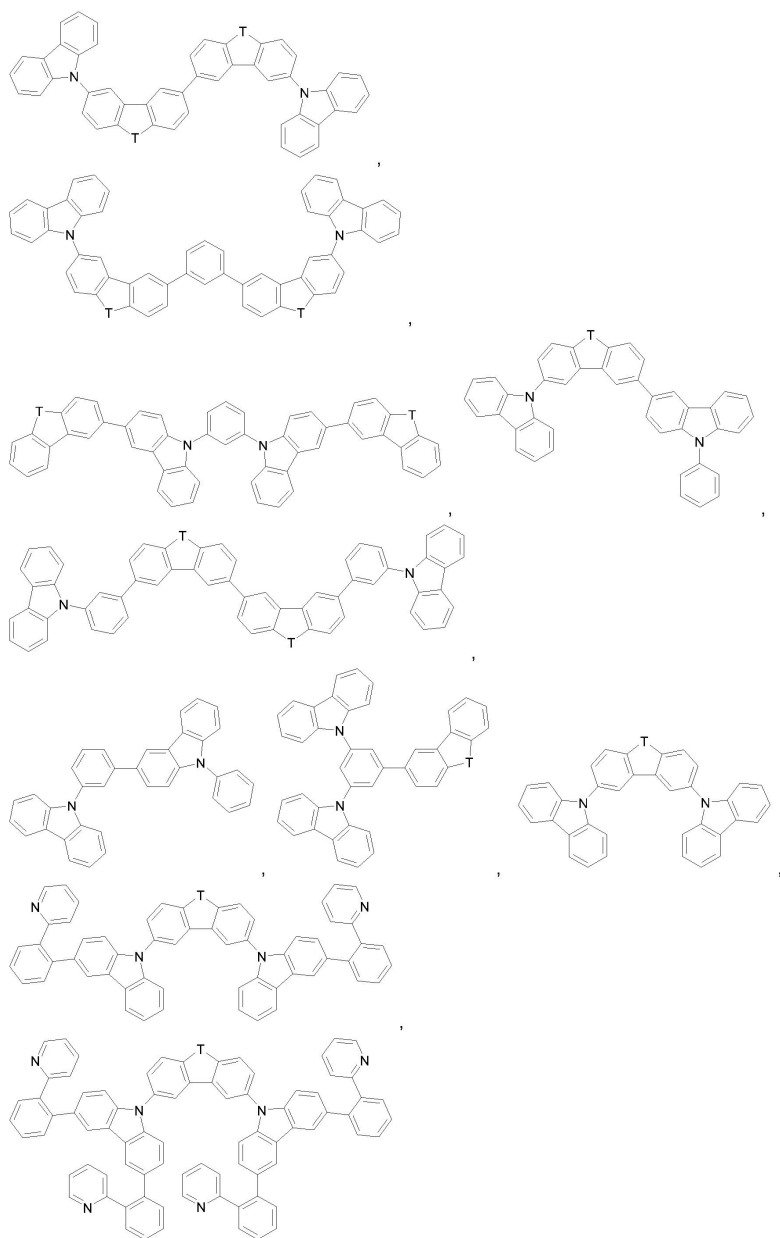
[0248] 디벤조푸란을 기재로 하는 추가의 매트릭스 물질은, 예를 들어, US2009066226, EP1885818B1, EP1970976, EP1998388 및 EP2034538에 기재되어 있다. 특히 바람직한 매트릭스 물질의 예는 하기에 나타내었다:



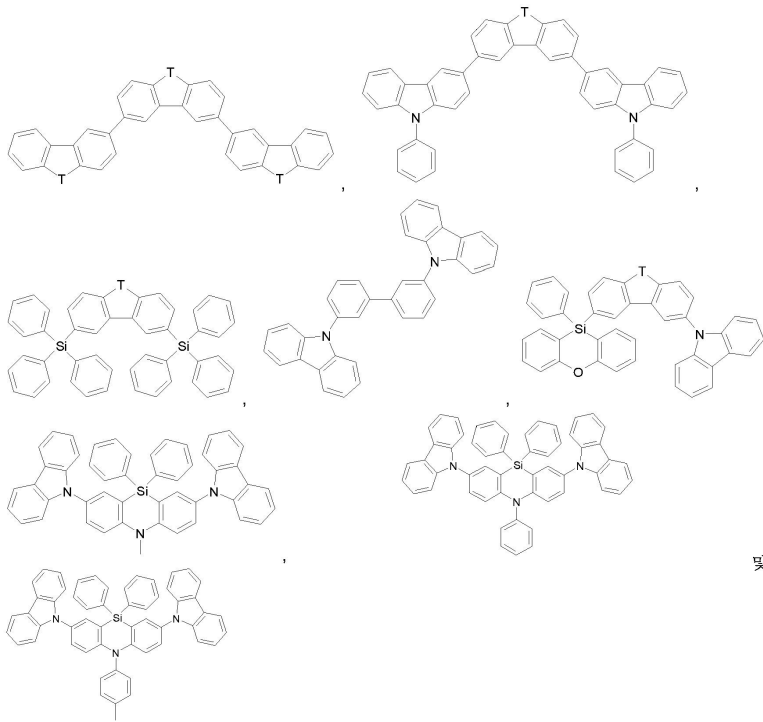
[0249]



[0250]



[0251]



및

[0252]

[0253]

상기 언급된 화합물에서 T는 O 또는 S, 바람직하게는 O이다. T가 분자 내에서 1회 초과로 존재하는 경우에, 모든 기 T는 동일한 의미를 갖는다.

[0254]

본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 화합물, 특히 화학식 I의 군 I 치환된 화합물, 예컨대 예를 들어, A-1 내지 A-9 및 B-1 내지 B-9는 예를 들어, W006/000544, W02008/101842 및 W02009100991에 기재되어 있는 인광 물질 (삼중선 방출체)과 함께 발광 층에서 매트릭스 물질 (호스트)로서 사용된다. 인광 물질의 예는 화합물 A-1 내지 B-234, B-1 내지 B-234, C-1 내지 C-44 및 D-1 내지 D-234이며, 이는 W02008/101842에 기재되어 있다. 바람직한 예는 W02009100991 실시예 48-53, 54-78에 기재되어 있다.

[0255]

추가 실시양태에서, 화학식 X의 화합물은 바람직하게는 상기 기재된 삼중선 방출체와 함께 정공/여기자 차단제 물질로서 사용된다. 화학식 X의 화합물은 상기 기재된 삼중선 방출체와 함께, 매트릭스 물질로서, 또는 매트릭스 물질 및 정공/여기자 차단제 물질 둘 다로서 사용될 수 있다. 따라서, OLED에서, 매트릭스 물질 및/또는 정공/여기자 차단제 물질로서의 화학식 X의 화합물과 함께 사용하기에 적합한 금속 착체는, 예를 들어, 또한 WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카르벤 착체이다. 여기서, 인용된 WO 출원의 개시내용을 명시적으로 참조하고, 이들 개시내용은 본원의 내용에 포함되는 것으로 고려되어야 한다.

[0256]

OLED에 전형적으로 사용되는 정공 차단제 물질은 화학식 X의 화합물, 2,6-비스(N-카르바졸릴)피리딘 (mCPy), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (바토쿠프로인, (BCP)), 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페닐레이토알루미늄(III) (BALq), 페노티아진 S,S-디옥시드 유도체 및 1,3,5-트리스(N-페닐-2-벤질이미다졸릴)벤젠 (TPBI)이고, TPBI는 또한 전자-전도 물질로서 적합하다. 추가의 적합한 정공 차단제 및/또는 전자 수송 물질은 2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리일)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸), 2-(4-비페닐릴)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 8-히드록시퀴놀리노레이토리튬, 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸, 1,3-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸, 6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'-비피리딘, 2-페닐-9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, 2,7-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]-9,9-디메틸플루오렌, 1,3-비스[2-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠, 2-(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 트리스-(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란, 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 1-메틸-2-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-1H-이미다조[4,5-f][1,10]-페난트롤린이다. 추가 실시양태에서, 카르보닐기를 포함하는 기를 통해 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 환을 포함하는 화합물 (W02006/100298에 기재된 바와 같음), 디실릴카르바졸, 디실릴벤조푸란, 디실릴벤조티오펜, 디실릴벤조포스포, 디실릴벤조티오펜 S-옥시드 및 디실릴벤조티오펜 S,S-디옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 디실릴 화합물 (예를 들어, W02009003919

(PCT/EP2008/058207) 및 W02009003898 (PCT/EP2008/058106)에서 명시된 바와 같음), 및 디실릴 화합물 (W02008/034758에 개시된 바와 같음)을 정공/여기자에 대한 차단 층 (4)로서 또는 발광 층 (3)에서의 매트릭스 물질로서 사용하는 것이 가능하다.

[0257] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 층 (1) 애노드, (2) 정공 수송 층, (3) 발광 층, (4) 정공/여기자에 대한 차단 층, (5) 전자 수송 층 및 (6) 캐소드, 및 적절한 경우에 추가의 층을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0258] 본 발명의 OLED의 층 (5)에 대한 적합한 전자 수송 물질은 금속 킬레이팅된 옥시노이드 화합물, 예컨대 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸] (TPBI), 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄 (Alq_3), 페난트롤린 기재의 화합물, 예컨대 2,9-디페닐-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA = BCP) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DPA), 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD) 및 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 8-히드록시퀴놀리놀라토리튬 (Liq), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BPhen), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)-4-(페닐페놀레이토)알루미늄 ($BAIq$), 1,3-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠 (Bpy-OXD), 6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'-비피리딘 (BP-OXD-Bpy), 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 (NTAZ), 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (NBphen), 2,7-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]-9,9-디메틸플루오렌 (Bby-FOXD), 1,3-비스[2-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠 (OXD-7), 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란 (3TPYMB), 1-메틸-2-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-1H-이미다조[4,5-f][1,10]페난트롤린 (2-NPIP), 2-페닐-9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센 (PADN), 2-(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (HNBphen)을 포함한다. 층 (5)는, 전자 수송을 용이하게 하기 위해서 및 OLED의 층의 인터페이스에서 여기자의 켄칭을 방지하기 위해서 완충 층으로서 또는 장벽 층으로서 모두 작용할 수 있다. 층 (5)는 바람직하게는 전자의 이동성을 개선하고, 여기자의 켄칭을 감소시킨다. 바람직한 실시양태에서, $CsCO_3$ 으로 도핑된 BCP는 전자 수송 물질로서 사용된다. 원칙적으로, 전자 수송 (전도체) 층이 전자 수송 물질로서 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 것이 가능하다.

[0259] 또한 - 한 실시양태에서 - 화학식 I의 군 II 및 III 치환된 화합물, 예컨대 예를 들어 C-1 내지 C-6, D-1 내지 D-6, E-1 내지 E-20 및 F-1 내지 F-20을 전자 수송 물질로서 사용하는 것이 가능하다.

[0260] 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질로서 상기 언급된 물질 중에서, 일부는 몇몇 기능을 만족시킬 수 있다. 예를 들어, 일부의 전자-수송 물질은 이들이 낮은 HOMO를 가질 경우에는 동시에 정공-차단 물질이다. 이들은, 예를 들어, 정공/여기자에 대한 차단 층 (4)에서 사용될 수 있다.

[0261] 전하 수송 층을 또한 전자적으로 도핑하여, 물질의 수송 특성을 향상시키고, 1차적으로 층 두께를 더 넉넉하게 하고 (편정공/단락 방지), 2차적으로 소자의 작동 전압을 최소화할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 물질을 전자 수용자로 도핑할 수 있고; 예를 들어, 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예컨대 TPD 또는 TDTA는 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄 (F4-TCNQ)으로 또는 MoO_3 또는 WO_3 으로 도핑할 수 있다. 전자 도핑은 당업자들에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 [W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-doped organic layers); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 및 Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103]에 개시되어 있다. 예를 들어, 정공 수송 층은, 카르벤 착체 외에도, 예를 들어 MoO_3 , ReO_3 또는 WO_3 으로 도핑된 $Ir(dpbic)_3$ 일 수 있다.

[0262] 캐소드 (6)은 전자 또는 음전하 캐리어를 도입하는 작용을 하는 전극이다. 캐소드에 적합한 물질은 원소 주기율표 (IUPAC 구버전)의 Ia족의 알칼리 금속, 예를 들어 Li, Cs, IIa족의 알칼리 토금속, 예를 들어 칼슘, 바륨 또는 마그네슘, IIb족의 금속 (란타니드 및 악티니드, 예를 들어 사마륨을 포함함)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 알루미늄 또는 인듐과 같은 금속, 및 언급된 모든 금속의 조합물을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 리튬-포함 유기금속 화합물 또는 플루오린화칼륨 (KF)을 유기 층과 캐소드 사이에 적용하여 작동 전압을 감소시킬 수 있다.

[0263] 본 발명에 따른 OLED는 또한 당업자에게 공지된 추가의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층의 밴드 갭을 서로 부합시키는 층이 층 (2)와 발광 층 (3) 사이에 적용될 수 있다. 대안적으로, 이러한 추가의 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 부가적인 층을 발광 층 (3)과 층 (4) 사이에 존재하게 하여 음전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층 사이의 밴드 갭을 서로 부합시킬 수 있다.

다. 대안적으로, 이 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다.

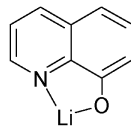
[0264] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 OLED는, 층 (1) 내지 (6) 이외에, 하기 언급된 다음 층 중 1개 이상을 포함한다.

[0265] - 애노드 (1)과 정공-수송 층 (2) 사이의 정공 주입 층;

[0266] - 정공-수송 층 (2)와 발광 층 (3) 사이의 전자에 대한 차단 층;

[0267] - 전자-수송 층 (5)와 캐소드 (6) 사이의 전자 주입 층.

[0268] 정공 주입 층을 위한 물질은 구리 프탈로시아닌, 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (2T-NATA), 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (1T-NATA), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (NATA), 산화티타늄 프탈로시아닌, 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노-디메탄 (F4-TCNQ), 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴 (PPDN), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD), 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (MeO-스피로-TPD), 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌 (2,2'-MeO-스피로-TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디톨릴아미노)페닐]벤지딘 (NTNPB), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디페닐-아미노)페닐]벤지딘 (NPNPB), N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤젠-1,4-디아민 (α -NPP)으로부터 선택될 수 있다. 원칙적으로, 정공 주입 층이 화학식 X의 하나 이상의 화합물을 정공 주입 물질로서 포함하는 것이 가능하다. 추가로, 중합체 정공-주입 물질, 예컨대 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK), 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 자가-도핑 중합체, 예컨대 예를 들어, 황산화 폴리(티오펜-3-[2[(2-메톡시에톡시)에톡시]-2,5-디일]) (플렉스트로닉스(Plextronics)로부터 상업적으로 입수가 가능한 플렉스코어(Plexcore)[®] OC 전도성 잉크), 및 공중합체, 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트) (또한 PEDOT/PSS로 지칭됨)가 사용될 수 있다.



[0269] 전자 주입 층을 위한 물질로서, 예를 들어 KF 또는 (8-히드록시퀴놀리놀라토-리튬 (Liq))이 선택될 수 있다. KF가 Liq보다 더 바람직하다.

[0270] 당업자는 (예를 들어 전기화학적 연구를 기초로 하여) 적합한 물질을 어떻게 선택하여야 하는지 인지하고 있다. 개별 층에 적합한 물질은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 00/70655에 개시되어 있다.

[0271] 또한, 본 발명의 OLED에 사용되는 일부 층을 표면-처리하여 전하 캐리어 수송의 효율을 증가시키는 것이 가능하다. 언급된 각각의 층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 높은 효율 및 수명을 갖는 OLED를 수득함으로써 결정된다.

[0272] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 OLED는 개별 층의 적합한 기판 상으로의 연속 증착에 의해 제조된다. 적합한 기판은, 예를 들어, 유리, 무기 반-수송체, 전형적으로 ITO 또는 IZO, 또는 중합체 필름이다. 증착을 위해, 통상적인 기법, 예컨대 열 증발, 화학적 증착 (CVD), 물리적 증착 (PVD) 등을 이용하는 것이 가능하다. 대안적 방법에서, OLED의 유기 층은 당업자에게 공지된 코팅 기법을 이용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 적용될 수 있다.

[0273] 일반적으로, 상이한 층은 하기 두께를 갖는다: 애노드 (1) 50 내지 500 nm, 바람직하게는 100 내지 200 nm; 정공-전도 층 (2) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm, 발광 층 (3) 1 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 80 nm, 정공/여기자에 대한 차단 층 (4) 2 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm, 전자-전도 층 (5) 5 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 80 nm, 캐소드 (6) 20 내지 1000 nm, 바람직하게는 30 내지 500 nm. 캐소드와 관련하여 본 발명의 OLED에서 정공 및 전자의 재조합 구역의 상대적 위치 및 이에 따라 OLED의 발광 스펙트럼은, 다른 요인 중에서, 각각의 층의 상대적 두께에 의해 영향을 받을 수 있다. 이는 전자 수송 층의 두께가 바람직하게는, 재조합 구역의 위치가 다이오드의 광학 공진기 특성 및 이에 따라 발광체의 발광 파장에 부합되도록 선택되어야 함을 의미한다. OLED에 있는 개별 층의 층 두께의 비는 사용된 물질에 따라 좌우된다. 사용되는 임의의 부가적인 층의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다. 전자-전도 층 및/또는 정공-전도 층이 이들이 전기적으로 도핑되는 경우에 명시된 층 두께보다 더 큰 두께를 갖는 것이 가능하다.

[0274] 본원의 전자 수송 층의 사용은 높은 효율 및 낮은 작동 전압을 갖는 OLED를 수득하는 것을 가능하게 한다. 중

중, 본원의 전자 수송 층의 사용에 의해 수득된 OLED는 또한 높은 수명을 갖는다. OLED의 효율은 OLED의 다른 층을 최적화함으로써 부가적으로 개선될 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 초래하는 성형된 기관 및 신규 정공-수송 물질은 마찬가지로 본 발명의 OLED에서 사용가능하다. 더욱이, 부가적인 층을 OLED에 존재시켜 상이한 층의 에너지 수준을 조정하고 전계발광을 용이하게 할 수 있다.

[0275] OLED는 1개 이상의 제2 발광 층을 추가로 포함할 수 있다. OLED의 전체 발광은 2개 이상의 발광 층의 발광으로 이루어질 수 있고, 또한 백색광을 포함할 수 있다.

[0276] OLED는 전계발광이 유용한 모든 장치에서 사용될 수 있다. 적합한 장치는 바람직하게는 고정식 및 이동식 시각 디스플레이 장치 및 조명 장치로부터 선택된다. 고정식 시각 디스플레이 장치는, 예를 들어, 컴퓨터, 텔레비전의 시각 디스플레이 장치, 프린터, 주방용 기기 및 광고 패널, 조명 및 안내 패널에서의 화상 디스플레이 장치이다. 이동식 시각 디스플레이 장치는, 예를 들어, 휴대폰, 랩톱, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 차량, 및 버스 및 기차의 행선지 디스플레이의 시각 디스플레이 장치이다. 본 발명의 OLED가 사용될 수 있는 추가의 장치는, 예를 들어 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지이다.

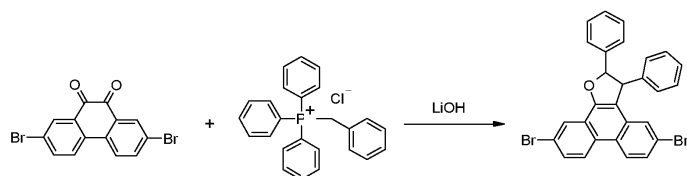
[0277] 또한, 본원의 화합물은 역 구조를 갖는 OLED에서 사용될 수 있다. 역 OLED의 구조 및 여기에 전형적으로 사용되는 물질은 당업자에게 공지되어 있다.

[0278] 또한, 본 발명은, 본 발명의 유기 전자 소자 또는 본 발명의 정공 수송 층 또는 전자 수송 층을 포함하는, 고정식 시각 디스플레이 장치, 예컨대 컴퓨터, 텔레비전의 시각 디스플레이 장치, 프린터, 주방용 기기 및 광고 패널, 조명, 안내 패널에서의 시각 디스플레이 장치, 및 이동식 시각 디스플레이 장치, 예컨대 휴대폰, 랩톱, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 차량, 및 버스 및 기차의 행선지 디스플레이의 시각 디스플레이 장치; 조명 장치; 키보드; 의류 품목; 가구; 벽지로부터 이루어진 군으로부터 선택된 장치에 관한 것이다.

[0279] 하기 실시예는 단지 예시적 목적을 위해 포함된 것이고, 이는 특허청구범위의 범주를 제한하지는 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0280] 실시예

[0281] 실시예 1



[0282]

[0283] a) 물 50 ml 중 수산화리튬 1수화물 6.88 g (164 mmol)을 메틸렌 클로라이드 200 ml 중 2,7-디브로모페난트렌-9,10-디온 20 g (54.6 mmol) 및 벤질(트리페닐)포스포늄 클로라이드 43.6 g (112 mmol)에 첨가하였다. 반응 혼합물은 4시간 동안 25℃에서 교반하였다. 유기 상을 분리하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류시키고, 생성물을 에탄올 중에 데복션하였다 (수율: 20 g (69 %)).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.53 (d, J= 8.9 Hz, 1H), 8.42-8.46 (m, 2H), 7.83 (dd, J= 8.9 Hz, J= 2.1 Hz, 1H), 7.53 (dd, J= 2.1 Hz, J= 8.9 Hz, 1H), 7.25-7.45 (m, 11H), 5.84 (d, J= 5.8 Hz, 1H), 4.95 (d, J=5.8 Hz, 1H).

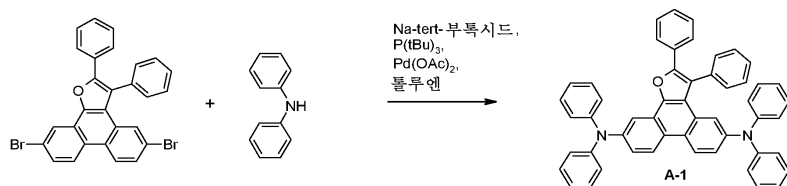
[0284]



[0285]

[0286] b) 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 (DDQ) 2.50 g (11.0 mmol)을 클로로벤젠 25 ml 중 5,10-디브로모-2,3-디페닐-2,3-디히드로페난트르[9,10-b]푸란 5.6 g (10.0 mmol)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 질소 하에 환류시키고, 디클로로메탄을 첨가하고, 반응 혼합물을 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였다. 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류시키고, 생성물을 디부틸에테르 중에 데복션하였다 (수율: 4.80 g (91%)).

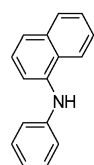
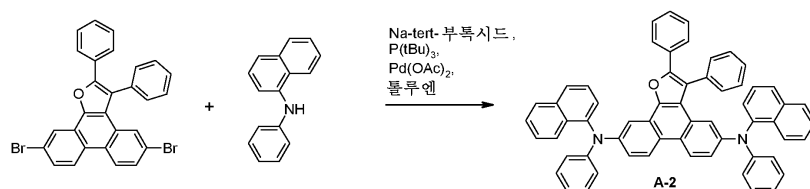
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.61 (d, J= 2 Hz, 1H), 8.45-8.49 (m, 2H), 7.73 (dd, J= 8.9 Hz, J= 2.1 Hz, 1H), 7.54-7.64 (m, 8 H), 7.27-7.37 (m, 4H).



c) 나트륨 *tert*-부톡시드 2.01 g (20.9 mmol)을 톨루엔 100 ml 중 실시예 1b의 생성물 4.80 g (9.08 mmol)에 첨가하였다. *N*-페닐아닐린 3.38 g (20.0 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 팔라듐 (II) 아세테이트 102 mg (0.45 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 트리-*tert*-부틸포스핀 184 mg (91 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 반응 혼합물을 아르곤 하에 90 °C에서 18시간 동안 교반하였다. 1 % 시안화나트륨 용액을 첨가하고, 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류시켰다. 톨루엔 시클로헥산 1/4를 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (수율: 3.18 g (50 %))을 수득하였다.

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, δ): 8.58 (d, J= 9.1 Hz, 1H), 8.54 (d, J= 9.9 Hz, 1H), 8.11 (d, J= 2.4 Hz, 1H), 6.95-7.45 (m, 33H).

실시예 2



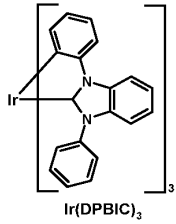
를 *N*-페닐아닐린 대신에 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1c)를 반복하였다. 화합물 A-2를 54%의 수율로 수득하였다.

¹H NMR (300 MHz, 벤젠-*d*₆, δ): 8.60 (d, J= 2.4 Hz, 1H), 8.41-8.45 (m, 1H), 8.34- 8.27 (m, 2H), 8.12 (d, J= 8.4 Hz, 1H), 6.86-7.79 (m, 35H).

적용 실시예 1

애노드로서 사용되는 ITO 기판을 먼저 LCD 제조용 시판 세정제 (데코넥스(Deconex)[®] 20NS, 및 25오르간-엑시드 (ORGAN-ACID)[®] 중화제)로 세정한 다음, 초음파조 내 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 세정하였다. 임의의 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위해, 기판을 추가 25분 동안 오존 오븐 내에서 연속 오존 흐름에 노출시켰다. 이 처리는 또한 ITO의 정공 주입 특성을 개선하였다. 이어서, 플렉스코어[®] OC AJ20-1000 (플렉스트로닉스 인크.로부터 상업적으로 입수가능함)을 스핀-코팅하고 건조시켜 정공 주입 층 (~40nm)을 형성하였다.

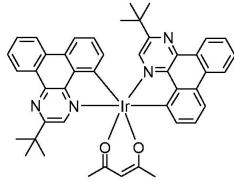
그 후에, 하기 상세화된 유기 물질을 약 10⁻⁷ 내지 10⁻⁹ mbar에서 대략 0.5-5 nm/분의 속도로 깨끗한 기판에 증착에 의해 적용하였다. 정공 수송 및 여기자 차단체로서, Ir(dpbc)₃ (제조를 위해, 출원 WO 2005/019373의 Ir 착체 (7)을 참조함)을 45 nm의 두께로 기판에 적용하였으며, 여기서 처음 35 nm를 MoO_x (~10%)로 도핑하여 전도성을 향상시켰다.



[0298]

[0299]

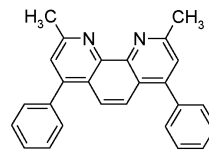
후속적으로, 화합물



10 중량%와 화합물 A-1 (매트릭스 물질) 90 중량%의 혼합물을 20 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다.

[0300]

후속적으로, 물질 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BA1q)을 여기자 및 정공 차



단체로서 10 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다. 그 다음, (BCP) 93 중량%와 Cs_2CO_3 7 중량%의 혼합물을 50 nm의 두께로 증착에 의해 전자 수송 층으로서 적용하고, 최종적으로 100 nm-두께 Al 전극을 증착에 의해 적용하였다.

[0301]

모든 조립식 부품은 불활성 질소 분위기 하에 유리 덮개로 밀봉하였다.

[0302]

비교 적용 실시예 1

[0303]

α -NPD를 화합물 A-1 대신에 호스트로서 사용한 것을 제외한, 적용 실시예 1에서와 같은 OLED의 제조 및 구성.

[0304]

OLED를 특성화하기 위해, 전계발광 스펙트럼을 다양한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특성을 방출된 광 출력과 조합하여 측정하였다. 광 출력을 광도계의 보정에 의해 측광 파라미터로 전환시킬 수 있었다. 수명을 측정하기 위해, OLED를 일정 전류 밀도에서 작동시키고, 광 출력의 감소를 기록하였다. 수명은 휘도가 초기 휘도의 절반으로 감소할 때까지 소요되는 시간으로서 정의된다.

[0305]

	호스트	EQE ¹⁾ @ 1000nit
적용 실시예 1	화합물 A-1	12.4 %
비교 적용 실시예 1	α -NPD	11.6 %

[0306]

¹⁾ 외부 양자 효율 (EQE)은 물질 또는 소자로부터 방출되는 발생된 광자의 수 # / 이를 통해 흐르는 전자의 수 # 이다.

[0307]

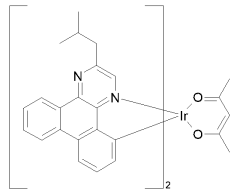
화합물 A-1이 호스트로서 사용되는 적용 실시예 1의 소자는 α -NPD가 호스트로서 사용되는 비교 적용 실시예 1의 소자보다 더 우수한 외부 양자 효율을 나타내었다.

[0308]

적용 실시예 2

[0309]

정공 주입 층 다음에, 하기 상세화된 유기 물질을 약 10^{-7} 내지 10^{-9} mbar에서 대략 0.5-5 nm/분의 속도로 깨끗한 기판에 증착에 의해 적용하였다. 정공 수송 및 여기자 차단제로서 α -NPD를 20 nm의 두께로 기판에 적용하였으며, 여기서 처음 10 nm를 MoO_x (~10%)로 도핑하여 전도성을 향상시켰다.



[0310] 후속적으로, 화합물 10 중량%와 화합물 A-2 (매트릭스 물질) 90 중량%의 혼합물을 20 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다.

[0311] 후속적으로, 물질 BAlq를 여기자 및 정공 차단제로서 10 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다. 그 다음, BCP 93 중량%와 Cs₂CO₃ 7 중량%의 혼합물을 50 nm의 두께로 증착에 의해 전자 수송 층으로서 적용하고, 최종적으로 100 nm-두께 Al 전극을 증착에 의해 적용하였다.

[0312] 비교 적용 실시예 2

[0313] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (α -NPD)을 화합물 A-2 대신에 호스트로서 사용한 것을 제외한, 적용 실시예 2에서와 같은 OLED의 제조 및 구성.

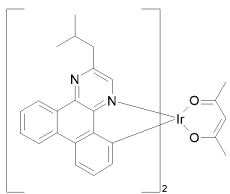
	HTL ¹⁾	호스트	수명 [h] @ 6000nit
적용 실시예 2	α -NPD	화합물 A-2	893 h
비교 적용 실시예 2	α -NPD	α -NPD	607 h

[0314] ¹⁾HTL = 정공 수송 층.

[0315] 화합물 A-1이 호스트로서 사용되는 적용 실시예 2의 소자는 α -NPD가 호스트로서 사용되는 비교 적용 실시예 2의 소자보다 더 우수한 수명을 나타내었다.

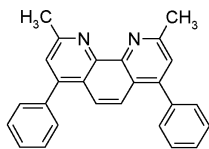
[0316] 적용 실시예 3

[0317] 정공 주입 층 다음에, 하기 상세화된 유기 물질을 약 10^{-7} 내지 10^{-9} mbar에서 대략 0.5-5 nm/분의 속도로 깨끗한 기판에 증착에 의해 적용하였다. 정공 수송 및 여기자 차단제로서 화합물 A-2를 20 nm의 두께로 기판에 적용하였으며, 여기서 처음 10 nm를 MoO_x (~10%)로 도핑하여 전도성을 향상시켰다.



[0318] 후속적으로, 화합물 10 중량%와 α -NPD (매트릭스 물질) 90 중량%의 혼합물을 20 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다.

[0319] 후속적으로, 물질 BAlq를 여기자 및 정공 차단제로서 10 nm의 두께로 증착에 의해 적용하였다. 그 다음,



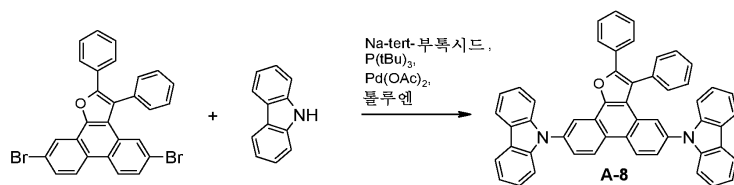
(BCP) 93 중량%와 Cs₂CO₃ 7 중량%의 혼합물을 50 nm의 두께로 증착에 의해 전자 수송 층으로서 적용하고, 최종적으로 100 nm-두께 Al 전극을 증착에 의해 적용하였다.

	HTL	호스트	수명 [h] @ 6000nit
적용 실시예 3	화합물 A-2	α -NPD	1349 h
비교 적용 실시예 2	α -NPD	α -NPD	607 h

[0320]

[0321] 화합물 A-1이 정공 수송 물질 (HTM)로서 사용되는 적용 실시예 3의 소자는 α -NPD가 HTM으로서 사용되는 비교 적용 실시예 2의 소자보다 더 우수한 수명을 나타내었다.

[0322] 실시예 3

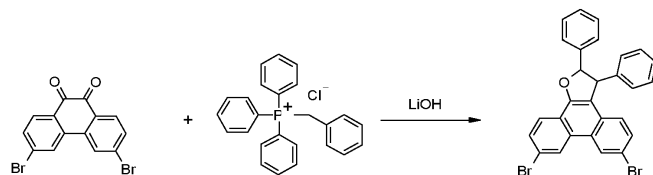


[0323]

[0324] 나트륨 tert-부톡시드 0.84 g (8.74 mmol)을 톨루엔 60 ml 중 실시예 1b의 생성물 2.10 g (3.98 mmol)에 첨가하였다. 카르바졸 0.70 g (8.37 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 팔라듐(II) 아세테이트 43 mg (0.19 mmol)을 첨가하였다. 트리-tert-부틸포스핀 77 mg (0.38 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 아르곤 하에 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실리카 겔의 플러그를 통해 여과하고, 여과물의 용매를 증류시켰다. 톨루엔 시클로헥산 1/4를 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (화합물 A-8) (수율: 1.31 g (47 %))을 수득하였다.

[0325]

[0326] 실시예 4



[0327]

[0328] a) 물 25 ml 중 수산화리튬 1.96 g (81.9 mmol)을 메틸렌 클로라이드 230 ml 중 3,6-디브로모페난트렌-9,10-디온 10.0 g (27.3 mmol) (문헌 [Brunner, Klemens; Dijken, Addy van; Boerner, Herbert; Bastiaansen, Jolanda J. A. M.; Kiggen, Nicole M. M.; Langeveld, Bea M. W.; J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 6035-042]) 및 벤질(트리페닐)포스포늄 클로라이드 21.7 g (55.8 mmol)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 20시간 동안 25℃에서 교반하였다. 물 100 ml를 첨가하고, 유기 층을 분리하였다. 수성 층을 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 합한 유기 상을 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증류시키고, 생성물을 에탄올 중에 데콕션하였다 (수율: 10.4 g (72 %)).

[0329]

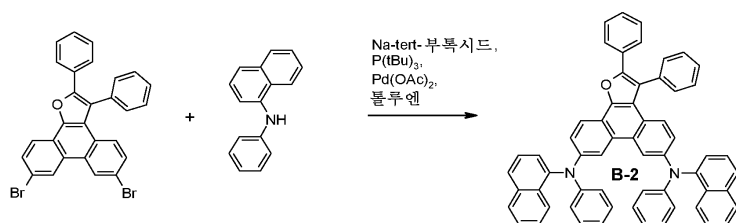


[0330]

[0331] b) 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 (DDQ) 4.70 g (20.7 mmol)을 클로로벤젠 50 ml 중 6,9-디브로모-2,3-디페닐-2,3-디히드로페난트로[9,10-b]푸란 10.0 g (18.8 mmol)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 4시간 동안 질소 하에 환류시키고, 디클로로메탄을 첨가하고, 반응 혼합물을 탄산수소나트륨 용액으로 세척하였다. 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류시키고, 생성물을 디부틸에테르 중에 데콕션하였다. 톨루엔 시클로헥산 4/1을 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (수율: 5.40 g (54 %))을 수득하였다.

[0332]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.65 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 8.29 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.49-7.59 (m, 7 H), 7.34-7.43 (m, 2H), 7.26-7.32 (m, 3H).



[0333]

[0334]

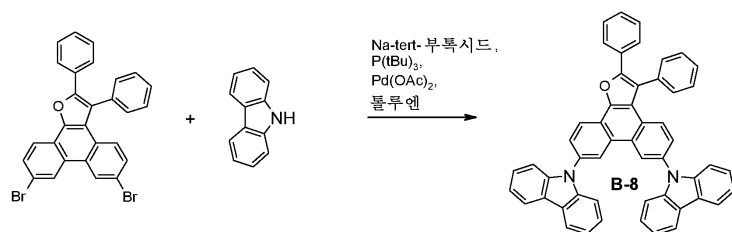
c) 나트륨 tert-부톡시드 0.42 g (4.35 mmol)을 톨루엔 15 ml 중 실시예 4b의 생성물 1.00 g (1.89 mmol)에 첨가하였다. N-페닐-N-나프틸아민 0.91 g (4.16 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 팔라듐(II) 아세테이트 21 mg (0.09 mmol)을 첨가하였다. 트리-tert-부틸포스핀 38 mg (0.19 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 아르곤 하에 18시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실리카 겔의 플러그를 통해 여과하고, 여과물의 용매를 증류시켰다. 톨루엔 시클로헥산 1/4를 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (B-2) (수율: 540 mg (35 %))을 수득하였다.

¹H NMR (360 MHz, THF-d₈, δ): 8.58 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.84-7.94 (m, 4H), 7.73-7.82 (m, 4H), 6.88-7.57 (m, 31H).

[0335]

[0336]

실시예 5



[0337]

[0338]

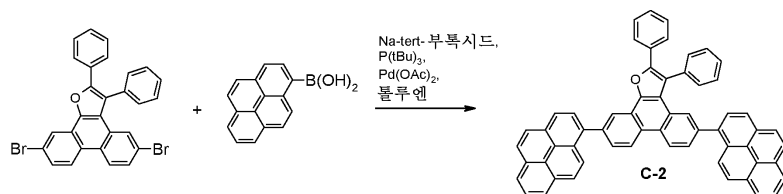
나트륨 tert-부톡시드 0.42 g (4.35 mmol)을 톨루엔 30 ml 중 실시예 4b의 생성물 1.00 g (1.89 mmol)에 첨가하였다. 카르바졸 0.70 g (4.19 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 팔라듐(II) 아세테이트 21 mg (0.09 mmol)을 첨가하였다. 트리-tert-부틸포스핀 38 mg (0.19 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 아르곤 하에 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실리카 겔의 플러그를 통해 여과하고, 여과물의 용매를 증류시켰다. 톨루엔 시클로헥산 1/4를 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (B-8; 수율: 720 mg (54 %))을 수득하였다.

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, δ): 9.13 (d, J = 9.8 Hz, 2H), 8.65 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.07-8.15 (m, 4H), 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.60-7.74 (m, 8H), 7.49 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.14-7.42 (m, 13H).

[0339]

[0340]

실시예 6



[0341]

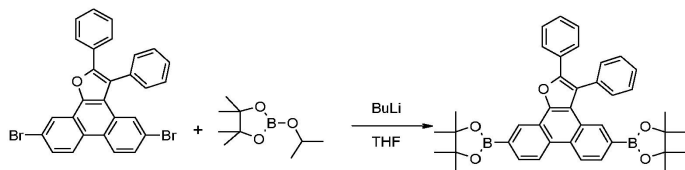
[0342]

나트륨 tert-부톡시드 0.84 g (8.74 mmol)을 톨루엔 60 ml 중 실시예 1b의 생성물 2.10 g (3.98 mmol)에 첨가하였다. 피렌-1-보론산 2.10 g (8.53 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 팔라듐(II) 아세테이트 43 mg (0.19 mmol)을 첨가하였다. 트리-tert-부틸포스핀 77 mg (0.38 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 아르곤 하에 24시간 동안 교반하였다. 메틸렌 클로라이드를 반응 혼합물에 첨가하고, 용해되지 않는 잔류물을 여과하고, 따라버렸다. 여과물의 용매를 증류시켰다. n-헥산 에틸 아세테이트 9/1을 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (수율: 290 mg (10 %))을 수득하였다.

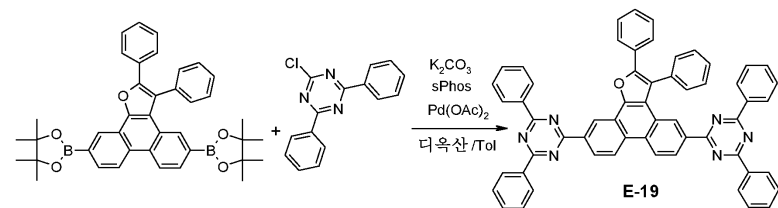
MS (MALDI (pos): m/z(%)): 770 (M⁺, 100%).

[0343]

실시예 7



a) 헥산 중 2.5 M n-부틸 리튬 용액 7.2 ml (18.0 mmol)를 아르곤 하에 무수 테트라히드로푸란 (THF) 중 실시예 1b)의 생성물 3.95 g (7.48 mmol)에 -78°C 에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 -78°C 에서 교반하였다. 2-이소프로폭시-4,4',5,5'-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 3.90 g (20.9 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 교반하고, 이어서 25°C 까지 가온하고, 물에 붓고, 수상을 디에틸 에테르 및 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 증류시켰다. 생성물을 정제 없이 다음 반응 단계에 사용하였다.



b) 물 중 탄산칼륨의 2M 용액 10 ml를 디옥산 10 ml과 톨루엔 50 ml의 혼합물 중 실시예 7a)의 생성물 1.80 g (2.89 mmol) 및 2-클로르-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 1.70 g (6.36 mmol)에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디-메톡시비페닐 (sPhos) 143 mg (0.35 mmol) 및 팔라듐(II) 아세테이트 6.5 mg (0.029 mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 120°C 에서 아르곤 하에 24시간 동안 교반하였다. 물 중 시안화나트륨의 1 % 용액 40 ml를 첨가하고, 반응 혼합물을 1시간 동안 100°C 에서 교반하였다. 용매를 증류시키고, 생성물을 여과하였다. 생성물을 물 및 에탄올로 세척하였다. 톨루엔, 톨루엔/에틸아세테이트 10/1, 톨루엔/에틸아세테이트 1/1 및 톨루엔/에탄올 10/1을 사용하는 실리카 겔 상의 칼럼 크로마토그래피에 의해 생성물 (E-19; 수율: 41 mg (2 %))을 수득하였다.

MS (APCI (pos)): m/z (%): 833 (M^{+1} , 100%).