



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2011-0122130  
 (43) 공개일자 2011년11월09일

(51) Int. Cl.  
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7019356  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월22일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2011년08월19일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/009221  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/083873  
 국제공개일자 2010년07월29일  
 (30) 우선권주장  
 10 2009 005 288.7 2009년01월20일 독일(DE)

(71) 출원인  
**메르크 파텐트 게엠베하**  
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250  
 (72) 발명자  
**파르함 아미르 호싸인**  
 독일 65929 프랑크푸르트 프란츠-헨레-슈트라세 4  
**플름 크리스토프**  
 독일 60316 프랑크푸르트 메리안슈트라세 23  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 14 항

**(54) 유기 전계발광 소자용 재료**

**(57) 요약**

본 발명 특히 전계발광 소자의 방출 및/또는 전하-수송층에 사용하기 위한 방출 및 정공-수송 특성을 갖는 신규한 종류의 재료로서 헥테로방향족 가교 원자를 갖는 인데노플루오로 유도체에 관한 것이다. 또한 본 발명은 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법 및 상기 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

**뷔징 아르네**

독일 65929 프랑크푸르트 그라스뮌켄백 26

**하일 홀거**

독일 60389 프랑크푸르트 할가르텐슈트라쎄 61

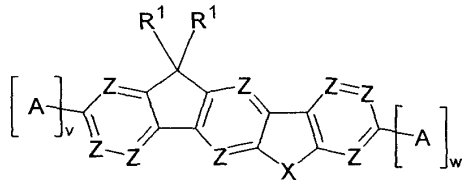
**슈퇴셀 필립**

독일 60487 프랑크푸르트 조핀슈트라쎄 30

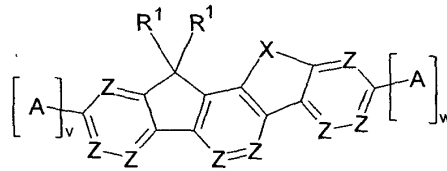
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I 또는 II 의 화합물:



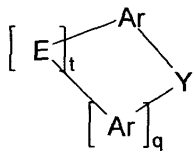
화학식 I



화학식 II

[식 중에서,

A 는 하기 화학식 III 에 해당하고;



화학식 III

{화학식 I 또는 II 의 화합물과의 연결은 Y 를 통해 일어남},

Y 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, N, P, P=O, B, C=O, O, S, S=O 또는 SO<sub>2</sub> 이고;

Z 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, CR 또는 N 이고;

X 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, B(R<sup>1</sup>), C=O, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S, S=O, SO<sub>2</sub> 및 N(R<sup>1</sup>) 로부터 선택되는 2가 가교이고;

R 은 각각의 경우, 서로 독립적으로, H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, P(=O)Ar<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)<sub>2</sub>Ar, CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>Ar, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, 탄소수 1 내 40 의 직쇄 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH<sub>2</sub> 기는 R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S 또는 CONR<sup>2</sup> 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 이러한 계들의 조합이고; 추가로, 둘 이상의 치환기 R 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭 지방족 고리계를 형성할 수 있고;

R<sup>1</sup> 은 각각의 경우, 서로 독립적으로, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -O-, -S-,

-COO- 또는 -CONR<sup>2</sup>- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있음) 또는 아릴아민 또는 치환된 카르바졸 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고, 추가로 둘 이상의 치환기 R<sup>1</sup> 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

R<sup>2</sup> 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, H, D 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

Ar 은 각각의 경우, 서로 독립적으로, 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R<sup>1</sup> 로 치환될 수 있음) 이고;

E 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 단일 결합, N(R<sup>1</sup>), O, S, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> 또는 B(R<sup>1</sup>) 이고;

q 는 기 Y 의 해당하는 중심 원자가 3 또는 5 족의 주족 원소인 경우 1 이거나, 기 Y 가 4 또는 6 족의 주족 원소인 경우 0 이고;

t 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이고, 단 q = 0 인 경우는 t = 0 이고, t = 0 인 것은 라디칼 R<sup>1</sup> 이 기 E 대신 결합되는 것을 의미하고;

v 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이고, 단 v 및 w 의 합은 1 이상이고, v = 0 인 것은 라디칼 R 이 A 대신 결합되는 것을 의미하고;

w 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이고, 단 v 및 w 의 합이 1 이상이고, w = 0 인 것은 라디칼 R 이 A 대신 결합되는 것을 의미함].

## 청구항 2

제 1 항에 있어서, 라디칼 Y 가 각각의 경우, 서로 독립적으로, N 또는 C=O 인 화합물.

## 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, X 가 N(R<sup>1</sup>) 또는 S 로부터 선택되는 화합물.

## 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 기 Z 가 각각의 경우, 서로 독립적으로 CR 인 화합물.

## 청구항 5

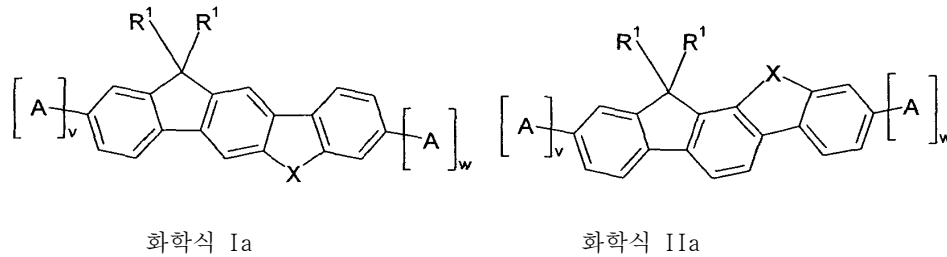
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar 이 페닐, 나프틸, 탄소수 5-15 의 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 아릴아민 또는 카르바졸로 치환되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 화합물.

## 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, E 가 존재하지 않고, 즉 t = 0 이고, 또는 E 가 단일 결합 또는 C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> 인 화합물.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 Ia 및 IIa 로부터 선택되는 화합물:



[식 중에서, 기호 및 지수는 제 1 항에 표시된 의미를 가짐].

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, X 가 S 또는 N(R<sup>1</sup>) 인 화합물.

**청구항 9**

화학식 I 또는 II 의 화합물로부터 생성되는 중합체, 올리고머 또는 덴드리머와의 결합이 라디칼 R 또는 R<sup>1</sup> 로 임의로 치환되는 것을 특징으로 하는 화학식 I 또는 II 의 화합물의 임의의 원하는 자리에 위치될 수 있는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합체, 올리고머 또는 덴드리머.

**청구항 10**

전자 소자에서의 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 소자.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-퀵치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 광수용체 및 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 정공-수송층 및/또는 정공-주입층에서 정공-수송 재료로서 사용 (또한 상기 층들에서의 상기 화합물이 전자-수용체 화합물로 도핑될 수 있음) 되거나, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 전자-수송층에서 전자-수송 재료 및/또는 정공-차단층에서 정공-차단 재료 및/또는 방출층에서 삼중항 매트릭스 재료로서 사용되거나, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 방출층에서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

**청구항 14**

하기 단계를 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:

- a) 기 X<sup>1</sup> (상기 기 X<sup>1</sup> 는 2가 기 X 로 전환될 수 있는 기임) 로 치환되는 벤젠 유도체와 플루오렌 유도체의 커플링 단계,
- b) 기 X<sup>1</sup> 의 기 X (상기 X 는 제 1 항에 표시된 의미를 가짐) 로의 전환 단계.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 특히 전계발광 소자의 방출 및/또는 전하-수송층에 사용하기 위한 방출 및 정공-수송 특성을 갖는 신규한 종류의 재료로서 헥테로방향족 가교 원자를 함유하는 인데노플루오렌 유도체를 기술한다. 또한 본 발명은 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법 및 상기 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 전계발광 소자의 일반적인 구조는, 예를 들어 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기술되어 있다. 그러나, 이들 소자는 여전히 개선에 대한 필요를 나타낸다:

- [0003] 1. 특히 형광 OLED 의 경우에서 효율이 여전히 낮아 개선되어야 한다.
- [0004] 2. 작동 수명은 특히 청색 방출의 경우에서 종종 여전히 짧으므로, 이부분에서 추가 개선이 요구된다.
- [0005] 3. 작동 전압은 형광 및 인광 OLED 모두에서 상당히 높다. 작동 전압의 감소는 전력 효율에 대한 개선을 야기한다. 이는 특히 이동 응용에 있어서 매우 중요하다.
- [0006] 4. 선행 기술에 따른 정공-수송 재료의 경우에서, 전압은 정공-수송층의 층 두께에 따라 좌우된다. 실제로, 광 커플링-아웃 (optical coupling-out) 및 생성 수율을 개선하기 위해서는 종종 정공-수송층의 더욱 두꺼운 층 두께가 바람직할 수 있다. 그러나, 이는 선행 기술에 따른 재료로는 달성될 수 없는데, 그 이유는 전압의 동반 상승 때문이다. 따라서, 이 부분에서 개선이 지속적으로 요구된다.
- [0007] 5. 선행 기술에 따른 일부 재료, 특히 정공-수송 재료는, 이들이 증착 공정 동안 증착 공급원의 가장자리에서 결정화하여 증착 공급원을 차단하는 문제점을 갖는다. 따라서 더욱 양호하게 가공될 수 있는 재료가 대량 생산에 바람직하다.

[0008] 매우 양호한 정공 이동도로 인해, 인데노플루오렌아민이 전하-수송 재료 및 전하-주입 재료로서 사용된다. 이러한 종류의 재료는 수송층의 두께에 대한 전압의 비교적 낮은 의존도를 나타낸다. EP 1860097, WO 2006/100896, DE 102006025846, WO 2006/122630 및 WO 2008/006449 에는 전자 소자에 사용하기 위한 인데노플루오렌디아민이 개시되어 있다. 상기 문헌에는 정공-수송 재료 또는 감색 이미터로서 사용시 수명이 양호하다고 언급되어 있다. 그러나, 이러한 화합물은 재료의 결정도로 인해 상기 재료가 증착 동안 증착 공급원에서 결정화하고 상기 공급원을 차단하기 때문에, 대량 생산시 증착 동안 문제가 되는 거동을 나타내는 문제점을 갖는다. 따라서 생산시 상기 재료의 사용은 증가된 기술적 복잡성과 관련된다. 따라서, 추가의 개선이 이 부분에서 더욱 바람직하다.

[0009] 특히, 유기 전계발광 소자에서 긴 수명 동안 동일한 시점에서 양호한 효율을 유발하고 산업에서 문제없이 가공될 수 있는 개선된 방출 화합물, 특히 청색-방출 화합물에 대해 지속적으로 요구된다. 이는 전하-수송 및 전하-주입 화합물 및 형광 또는 인광 화합물용 매트릭스 재료에 동등하게 적용된다. 특히, 재료의 결정도의 개선이 요구된다.

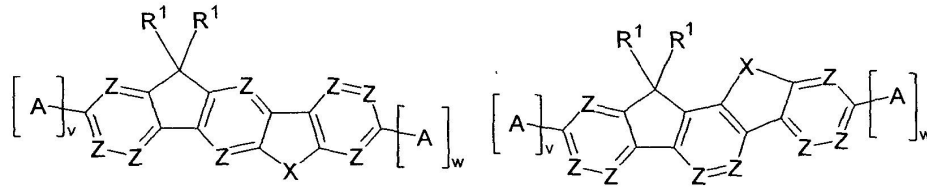
**발명의 내용**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 그러므로 본 발명의 목적은 상기와 같은 화합물을 공급하는데 있다.

[0011] 놀랍게도, 정확하게는 하나의 헥테로방향족 가교 원자를 함유하는 인데노플루오렌 유도체를 사용하는 전계발광 소자가 특히 호스트 재료에서의 청색-방출 도판트 또는 정공-수송 화합물로서 사용시, 선행 기술보다 유의한 개선을 갖는다는 것을 밝혀내었다. 정공-수송 화합물로서 사용시, 두 개의 가교 중 하나에서 탄소 원자를 헥테로원자로 대체하는 것이 결정도를 감소시켜, 수득되는 가공성을 개선시킬 수 있다. 또한, 계면 형태의 변화로 인한 낮은 동작 전압 및 가능하게는 향상된 정공 이동성으로 인한 수송층 두께에 따른 전압의 낮은 의존도가 나타난다. 감색 도판트로서 사용시, 헥테로방향족 가교 원자의 도입은 더 긴 수명 및 향상된 효율을 야기한다.

[0012] 이를 위해서, 본 발명은 하기 화학식 I 또는 II 의 화합물을 제공한다:



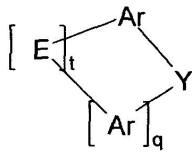
[0013]

[0014] 화학식 I

화학식 II

[0015] [식 중에서,

[0016] A 는 하기 화학식 III 에 해당하고;



[0017]

[0018] 화학식 III

[0019] {화학식 I 또는 II 의 화합물과의 연결은 Y 를 통해 일어남},

[0020] Y 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, N, P, P=O, B, C=O, O, S, S=O 또는 SO<sub>2</sub> 이고;

[0021] Z 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, CR 또는 N 이고;

[0022] X 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, B(R<sup>1</sup>), C=O, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S, S=O, SO<sub>2</sub> 및 N(R<sup>1</sup>) 로부터 선택되는 2가 가교이고;

[0023] R 은 각각의 경우, 서로 독립적으로, H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, P(=O)Ar<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)<sub>2</sub>Ar, CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>Ar, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, 탄소수 1 내 40 의 직쇄 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH<sub>2</sub> 기는 R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S 또는 CONR<sup>2</sup> 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 이러한 계들의 조합이고; 추가로, 둘 이상의 치환기 R 은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭 지방족 고리계를 형성할 수 있고;

[0024] R<sup>1</sup> 은 각각의 경우, 서로 독립적으로, H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접한 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -O-, -S-, -COO- 또는 -CONR<sup>2</sup>- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있음) 또는 아릴아민 또는 치환된 카르바졸 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R<sup>2</sup> 로

치환될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼  $R^2$  로 치환될 수 있음) 또는 이들 계의 조합이고, 추가로 둘 이상의 치환기  $R^1$  은 또한 서로 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있고;

[0025]  $R^2$  는 각각의 경우, 서로 독립적으로, H, D 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

[0026] Ar 은 각각의 경우, 서로 독립적으로, 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼  $R^1$  로 치환될 수 있음) 이고;

[0027] E 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 단일 결합,  $N(R^1)$ , O, S,  $C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$  또는  $B(R^1)$  이고;

[0028] q 는 기 Y 의 해당하는 중심 원자가 3 또는 5 족의 주족 원소인 경우 1 이거나, 기 Y 가 4 또는 6 족의 주족 원소인 경우 0 이고;

[0029] t 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이고, 단 q = 0 인 경우 t = 0 이고, t = 0 인 것은 라디칼  $R^1$  이 기 E 대신 결합되는 것을 의미하고;

[0030] v 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이고, 단 v 및 w 의 합은 1 이상이고, v = 0 인 것은 라디칼 R 이 A 대신 결합되는 것을 의미하고;

[0031] w 는 각각의 경우, 서로 독립적으로, 0 또는 1 이고, 단 v 및 w 의 합이 1 이상이고, w = 0 인 것은 라디칼 R 이 A 대신 결합되는 것을 의미함].

[0032] 본 발명의 하나의 구현예에서, 화학식 I 또는 II 의 화합물에서 라디칼 Y 가 각각의 경우 N 또는 C=O 인 것이 바람직하다.

[0033] X 는  $N(R^1)$  (상기  $R^1$  은 상기 표시된 의미를 가짐) 또는 S 로부터 선택되는 것이 또한 바람직하다.

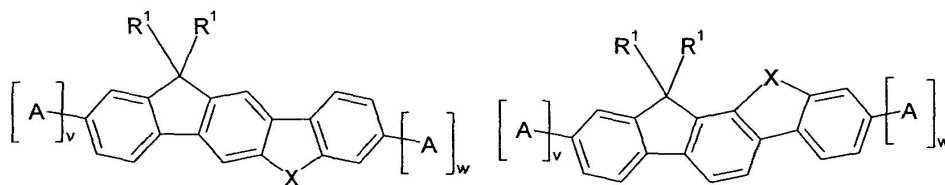
[0034] 본 발명의 다른 추가 구현예에서, 기 Z 가 각각의 경우, 서로 독립적으로 CR 인 것이 바람직하다. 상기 라디칼 R 은 바람직하게는 상기 표시된 의미를 갖는다.

[0035] 본 발명의 다른 추가 구현예에서, 화학식 I 또는 II 의 화합물에서 Ar 이 페닐, 나프틸, 탄소수 5-15 의 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 아릴아민 또는 카르바졸로 치환되는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명의 다른 추가 구현예에서, E 는 존재하지 않거나, 즉 t = 0 이거나, E 는 단일 결합 또는  $C(R^1)_2$  (상기  $R^1$  은 상기 표시된 의미를 가짐) 이다.

[0037] 하기 화학식 I 또는 II 의 화합물에 v = w = 1, 또는 v = 0 및 w = 1, 또는 v = 1 및 w = 0 을 적용하는 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 추가 구현예에서, 화합물은 화학식 Ia 또는 IIa 로부터 선택된다:



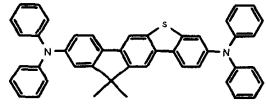
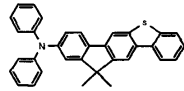
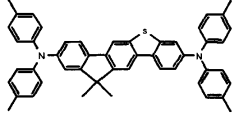
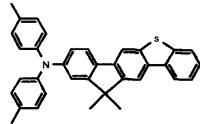
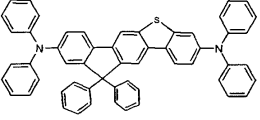
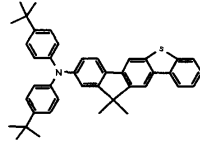
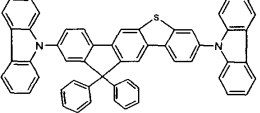
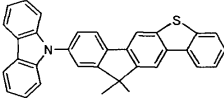
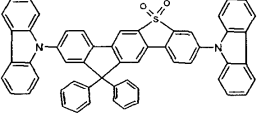
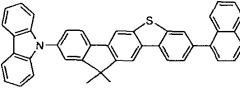
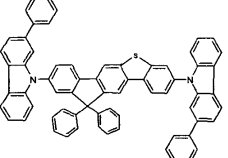
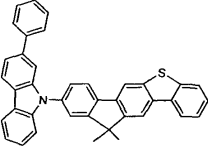
[0039]

[0040] 화학식 Ia

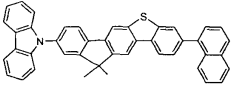
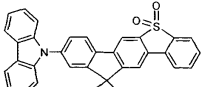
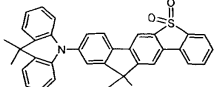
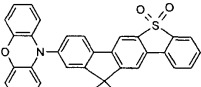
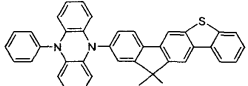
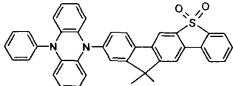
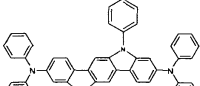
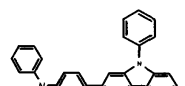
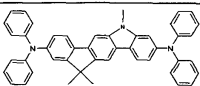
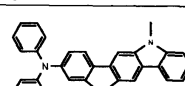
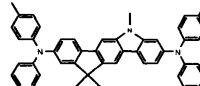
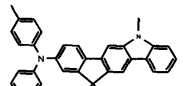
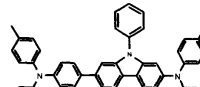
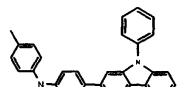
[0040] 화학식 IIa

[0041] [식 중에서, 기호 및 지수는 상기 표시된 의미를 가짐]. X 는 특히 바람직하게는 S 또는  $N(R^1)$  이다.

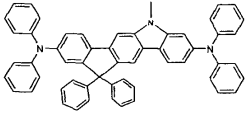
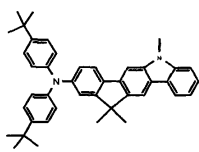
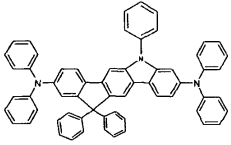
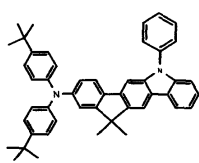
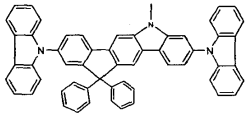
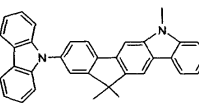
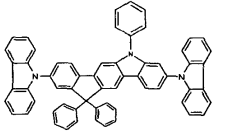
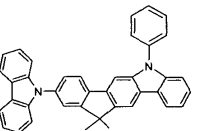
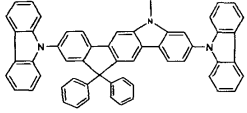
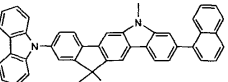
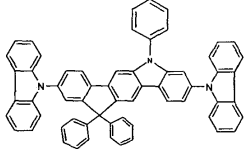
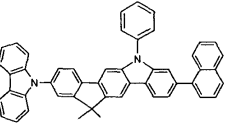
[0042] 화학식 I 또는 II 의 화합물이 하기 구조식 1 내지 72 를 만족시키는 것이 또한 바람직하다:

	
<p>1</p> 	<p>2</p> 
<p>3</p> 	<p>4</p> 
<p>5</p> 	<p>6</p> 
<p>7</p> 	<p>8</p> 
<p>9</p> 	<p>10</p> 
<p>11</p>	<p>12</p>

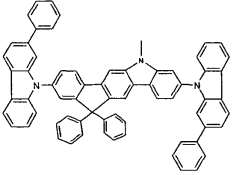
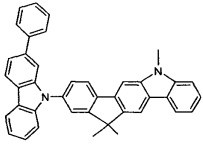
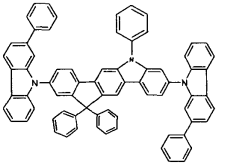
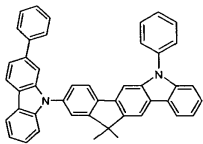
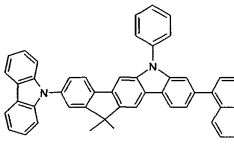
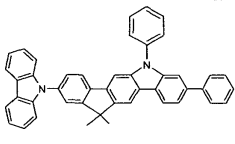
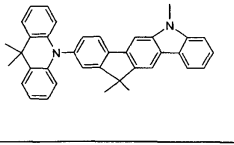
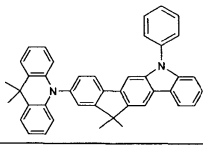
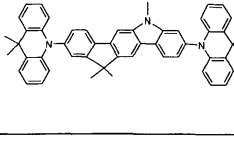
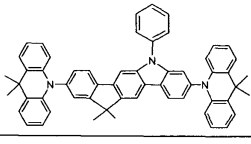
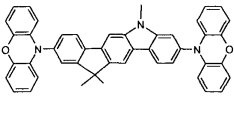
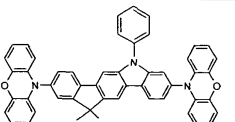
[0043]

	
13	14
	
15	16
	
17	18
	
19	20
	
21	22
	
23	24
	
25	26

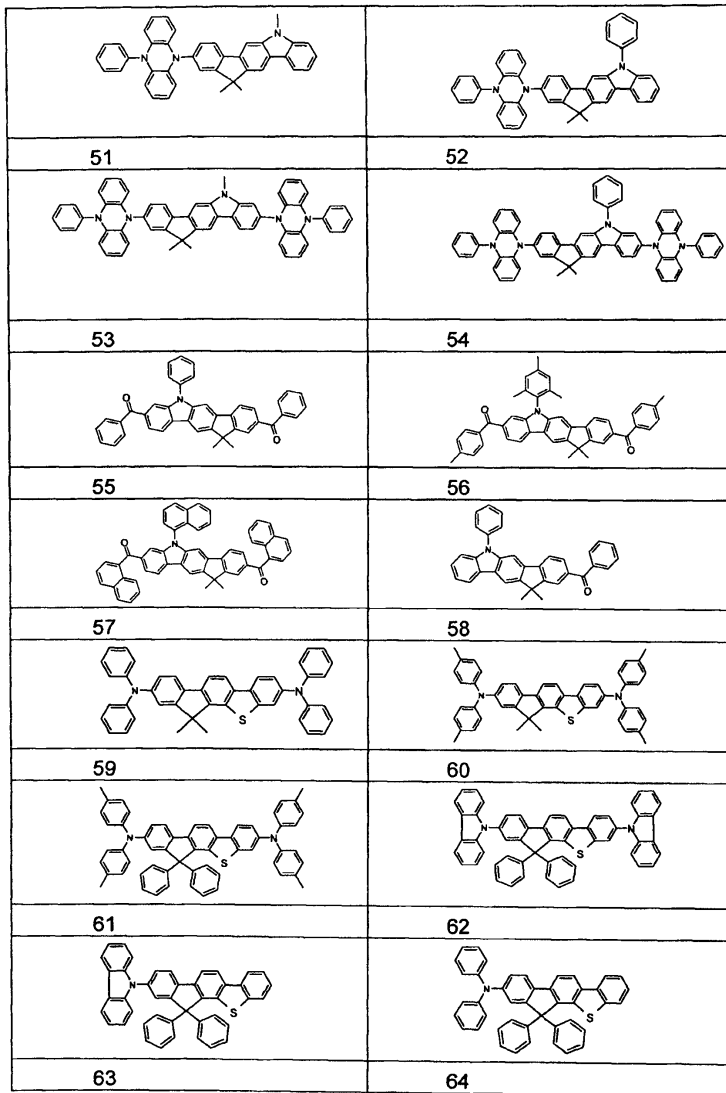
[0044]

	
27	28
	
29	30
	
31	32
	
33	34
	
35	36
	
37	38

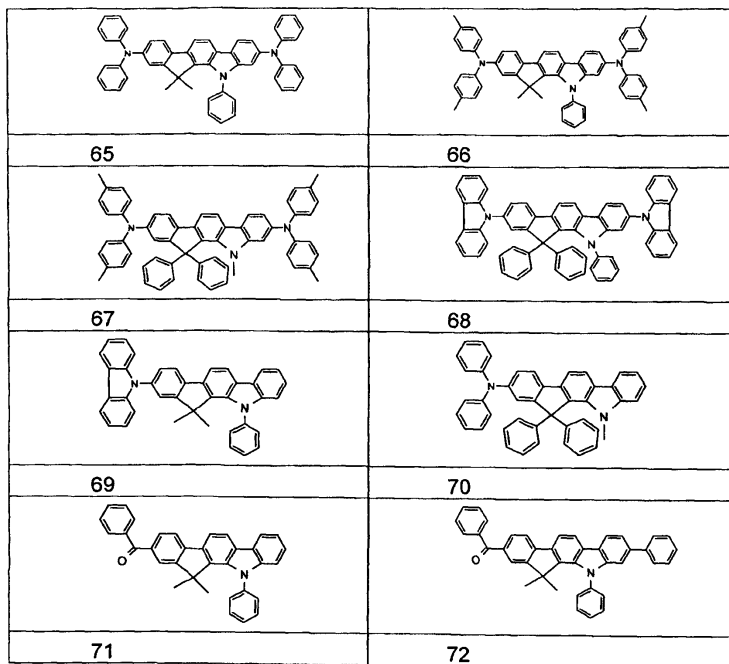
[0045]

	
<p>39</p>	<p>40</p>
	
<p>41</p>	<p>42</p>
	
<p>43</p>	<p>44</p>
	
<p>45</p>	<p>46</p>
	
<p>47</p>	<p>48</p>
	
<p>49</p>	<p>50</p>

[0046]



[0047]



[0048]

[0049]

본 발명의 목적을 위해, 추가로 개별적인 H 원자 또는 CH<sub>2</sub> 기가 상술된 기로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 40

의 알킬기는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 및 2,2,2-트리플루오로에틸을 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, 알킬기는 특히 에틸, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐 및 시클로옥테닐을 의미하는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, 알킬기는 특히 에틸, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미한다. C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>40</sub>-알콕시기는 바람직하게 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미한다.

[0050] 본 발명의 목적을 위해, 아릴기는 바람직하게는 5 내지 40 개의 탄소 원자를 함유한다; 본 발명의 목적을 위해, 헤테로아릴기는 2 내지 40 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하고, 단 탄소 원자 및 헤테로원자의 총합은 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본원에서 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단일 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단일 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 벤조티오펜, 벤조푸란 및 인돌 등을 의미한다.

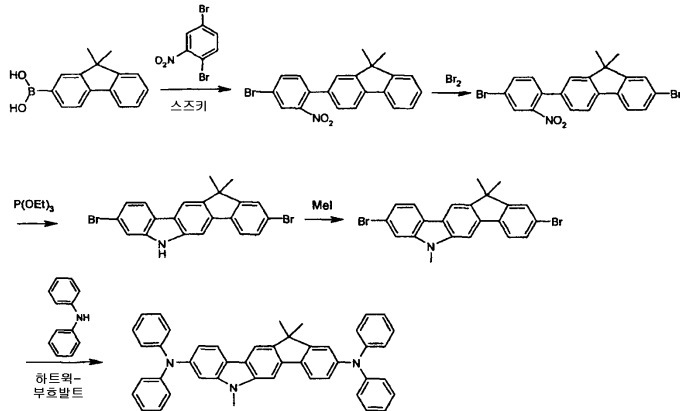
[0051] 본 발명의 목적을 위해, 방향족 고리계는 고리계에서 5 내지 40 개의 탄소 원자를 함유한다. 본 발명의 목적을 위해, 헤테로방향족 고리계는 고리계에서 2 내지 40 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하고, 단 탄소 원자 및 헤테로원자의 총합은 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 목적을 위해, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 오로지 아릴 또는 헤테로아릴기만을 반드시 함유하지 않지만, 그 대신 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기에 또한 비방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자가 10 % 미만임), 예컨대 sp<sup>3</sup>-혼성 C, N 또는 O 원자가 삽입될 수 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다.

따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로바이폴루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계는 또한, 둘 이상의 아릴기가 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬기 또는 실릴기에 의해 삽입되는 계이기 때문에, 본 발명의 목적을 위해 방향족 고리계인 것으로 의도된다.

[0052] 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 가지면서 또한 각각의 경우 상술된 라디칼 R 로 치환될 수 있고, 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 특히 하기로부터 유도되는 기를 의미한다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 벤즈안트라센, 페릴렌, 플루오란트렌, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로바이폴루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인테노플루오렌, 투록센, 이소투록센, 스피로투록센, 스피로이소투록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트린, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디이미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸.

[0053] 본 발명에 따른 화합물은 예를 들어, 브롬화, 스즈키 커플링, 하트윅-부흐발트 (Hartwig-Buchwald) 커플링, 등과 같이 당업자에게 공지된 합성 단계로 제조될 수 있다. 가교 원자 X 로서 질소를 함유하는 유도체의 합성을 하기 도식 1 에 대략적으로 나타냈다.

[0054] 도식 1:

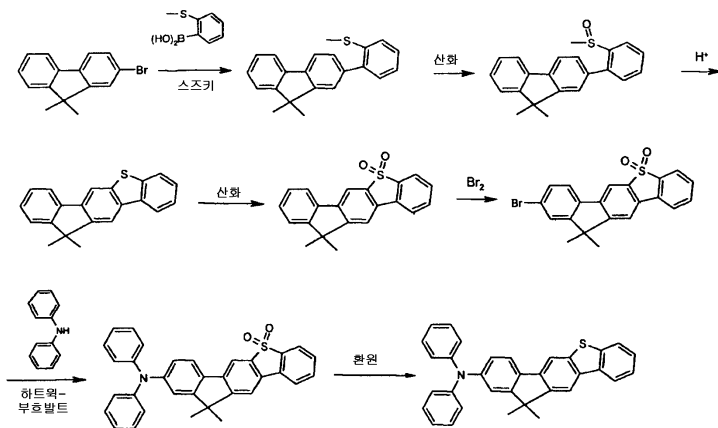


[0055]

[0056] 합성은 스즈키 커플링을 통해 1,4-디브로모-2-니트로벤젠에 커플링되는 플루오렌-2-보론산 유도체로부터 진행된다. 이어서 플루오렌 단위에서 할로젠화, 예를 들어 브롬화가 진행될 수 있다. 니트로기는 포스파이트, 예를 들어 트리에틸 포스파이트의 작용하에 사이클화되어 상응하는 인데노카르바졸 유도체를 제공한다. 상기 질소는 알킬화제로 알킬화되거나 하트워-부흐발트 반응으로 아릴화될 수 있다. 최종 단계에서, 반응성이탈기, 예를 들어 브롬기는 반응하여 원하는 분자를 제공한다. 이는 예를 들어, 하트워-부흐발트 커플링으로 수행되어 상응하는 아민을 제공할 수 있다. 케톤, 포스핀 옥시드 등은 금속화, 예를 들어 리튬화 (lithiation) 및 친전자체와의 반응에 의해 수득될 수 있다. 여기서 상기 구조는 또한 물론 추가의 치환기로 치환될 수 있다.

[0057] 가교 원자 X로서 황을 함유하는 유도체의 합성을 하기 도식 2에 대략적으로 나타냈다.

[0058] 도식 2:



[0059]

[0060] 합성은 2-브로모플루오렌 유도체로부터 진행된다. 이는 스즈키 커플링을 통해 벤젠의 1-보론산 2-티오에테르 유도체와 반응되고 산화된다. 산의 영향 하에, 상응하는 인데노디벤조티오펜이 형성되고, 이는 산화제를 사용하여 산화된다. 이어서 디아릴아미노기를 도입하기 위해 할로젠화, 예를 들어 브롬화, 및 하트워-부흐발트 커플링이 수행된다. 최종 단계에서, 황이 다시 환원된다. 할로젠화를 선택적으로 가능하게 하기 위해서 황의 산화 및 환원이 수행된다.

[0061] 일반적으로, 본 발명에 따른 화합물은 기 X<sup>1</sup> (상기 기 X<sup>1</sup>은 2가 기 X로 전환될 수 있는 기임)로 치환되는 벤젠 유도체와 플루오렌 유도체의 커플링, 및 후속 단계에서 기 X<sup>1</sup>이 기 X로의 전환에 의해 제조될 수 있다.

[0062] 또한 본 발명은 하기 단계를 특징으로 하는 화학식 I 또는 II의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0063] a) 기 X<sup>1</sup> (상기 기 X<sup>1</sup>은 2가 기 X로 전환될 수 있는 기임)로 치환되는 벤젠 유도체와 플루오렌 유도체의 커플링 단계, 및

- [0064] b) 기  $X^1$  의 기 X (상기 X 는 상기 나타낸 의미를 가짐) 로의 전환 단계.
- [0065] 화학식 I 또는 II 의 화합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 사용될 수 있다. 화합물의 정확한 용도는 치환기에 따라 좌우된다.
- [0066] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물은 방출층에서, 바람직하게는 하나 이상의 추가의 화합물과의 혼합물로 사용된다. 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물이 혼합물로서 방출 화합물 (도판트) 이 되는 것이 바람직하다. 바람직한 호스트 재료는 유기 화합물이고, 이의 방출은 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물의 파장보다 짧거나, 전혀 방출하지 않는다.
- [0067] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 하나 이상과 하나 이상의 호스트 재료와의 혼합물에 관한 것이다.
- [0068] 방출층의 혼합물에서 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물의 비율은 0.1 내지 99.0 부피%, 바람직하게는 0.5 내지 50.0 부피%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 20.0 부피%, 특히 1.0 내지 10.0 부피% 이다. 따라서, 상기 층에서 호스트 재료의 비율은 1.0 내지 99.9 부피%, 바람직하게는 50.0 내지 99.5 부피%, 특히 바람직하게는 80.0 내지 99.0 부피%, 특히 90.0 내지 99.0 부피% 이다.
- [0069] 적합한 호스트 재료는 다양한 종류의 물질이다. 바람직한 호스트 재료는 올리고아릴렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 (polypodal) 금속 착물 (예를 들어 WO 04/081017 에 따름), 정공-전도성 화합물 (예를 들어 WO 04/058911 에 따름), 전자-전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드 등 (예를 들어 WO 05/084081 또는 WO 05/084082 에 따름), 아트로프 이성체 (atropisomer) (예를 들어 EP 1655359 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 06/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 유도체 (예를 들어 WO 08/145239 에 따름) 의 종류로부터 선택된다. 특히 바람직한 호스트 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌, 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 술폭시드를 포함하는 올리고아릴렌의 종류로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 호스트 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌, 또는 이러한 화합물의 아트로프 이성체를 포함하는 올리고아릴렌의 종류로부터 선택된다.
- [0070] 또한 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물이 정공-수송 재료 및/또는 정공-주입 재료로서 사용되는 것이 특히 바람직하다. 이는 특히, Y 가 N 을 나타내고/내거나 X 가  $NR^1$  을 나타내는 경우를 적용한다. 상기 화합물은 바람직하게는 정공-수송층 및/또는 정공-주입층에서 사용된다. 본 발명의 목적을 위해, 정공-주입층은 애노드와 직접 인접한 층이다. 본 발명의 목적을 위해, 정공-수송층은 정공-주입층 및 방출층 사이에 위치되는 층이다. 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물이 정공-수송 또는 정공-주입 재료로서 사용되는 경우, 이는 전자-수용체 화합물, 예를 들어  $F_4$ -TCNQ (테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄) 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445 에 기술된 화합물로 도핑되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0071] 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물이 정공-수송층 내에서 정공-수송 재료로서 사용되는 경우, 100 % 의 비율로, 즉 순수 물질로서 상기 화합물을 사용하는 것이 또한 바람직할 수 있다.
- [0072] 또한 헥사아자트리페닐렌 유도체, 특히 헥사시아노헥사아자트리페닐렌 (예를 들어 EP 1175470 에 따름) 을 포함하는 층과 조합된 정공-수송 또는 정공-주입층에서 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 그러므로, 예를 들어 하기와 같은 조합이 바람직하다: 애노드 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 화학식 I 또는 II 의 하나 이상의 화합물을 포함하는 정공-수송층. 또한 상기 구조에서 복수의 연속적인 정공-수송층이 사용될 수 있고, 상기 하나 이상의 정공-수송층은 화학식 I 또는 II 의 화합물을 하나 이상 포함한다. 추가로 바람직한 조합은 하기와 같다: 애노드 - 정공-수송층 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공-수송층, 이때 2 개의 정공-수송층 중 하나 이상은 하나 이상의 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함한다. 또한 상기 구조에서 1 개의 정공-수송층 대신 복수의 연속적인 정공-수송층을 사용하는 것이 가능하고, 상기 하나 이상의 정공-수송층은 하나 이상의 화학식 I 또는 II 의 화합물을 포함한다.
- [0073] 또한, 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물이 형광 및 인광 OLED 용 전자-수송 재료 및/또는 정공-차단 재료 및/또는 인광 OLED 용 삼중항 매트릭스 재료로서 사용되는 것이 바람직하다. 이는 특히, Y 가 C=O 또는 P=O 를 나타내는 경우를 적용한다.

- [0074] 본 발명은 또한 전자 소자에서 상기 정의된 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0075] 상술된 화합물은 또한 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 제조에 사용될 수 있다. 이는 중합가능한 관능기를 통해 수행된다. 이 때문에, 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 보론산, 보론산 에스테르, 토실레이트 또는 트리플레이트로 치환되는 화합물이 특히 바람직하다. 이들은 또한 해당하는 공액, 부분 공액 또는 비공액 중합체, 올리고머의 생성을 위한 공단량체로서 또는 또한 덴드리머의 코어로서 사용될 수 있다. 이때 중합은 바람직하게는 할로젠 관능성 또는 보론산 관능성을 통해 수행된다. 중합체는 또한 가교성 기를 갖거나 가교성 기를 통해 가교될 수 있다. 특히 적합한 가교성 기는 전자 소자의 층에서 가교되는 기이다.
- [0076] 그리하여, 본 발명은 또한 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 하나 이상을 포함하는 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 관한 것이다. 화학식 I 또는 II 의 화합물로부터 발생하는 중합체, 올리고머 또는 덴드리머와의 결합은 라디칼 R 또는 R<sup>1</sup> 로 임의로 치환되는 것으로서 특징화되는 화학식 I 또는 II 의 화합물의 임의의 원하는 자리에 위치될 수 있다.
- [0077] 상기 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 부분 공액 또는 비공액될 수 있다. 또한 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머와 추가 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 배합물이 포함된다.
- [0078] 본 발명의 목적을 위해, 용어 올리고머는 약 3 내지 9 개의 반복 단위를 갖는 화합물에 적용된다. 본 발명의 목적을 위해서, 중합체는 10 개 이상의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0079] 상술된 본 발명에 따른 화합물이 해당하는 공액, 부분 공액 또는 비공액 중합체, 올리고머의 생성을 위한 공단량체로서 또는 또한 덴드리머의 코어로서 사용될 수 있다. 이때 중합은 바람직하게는 할로젠 관능성 및/또는 보론산 관능성을 통해 수행된다.
- [0080] 이러한 중합체는 추가의 반복 단위를 포함할 수 있다. 이들 추가 반복 단위는 바람직하게는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 스피로바이플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 EP 04028865.6 에 따름), 트리아릴아민, 파라-페닐렌 (예를 들어 WO 92/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 04/070772 및 WO 04/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 05/014689 에 따름), 인데노플루오렌 (예를 들어 WO 04/041901 및 WO 04/113412 에 따름), 방향족 케톤 (예를 들어 WO 05/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어 WO 05/104264 에 따름) 및/또는 금속 착물, 특히 오르토-금속화 이리듐 착물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 중합체는 또한 상술된 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 복수의 상이한 반복 단위를 가질 수 있음을 특별히 주목해야 한다.
- [0081] 또한, 본 발명은 전자 소자에서의 상술된 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 용도에 관한 것이다.
- [0082] 더욱이, 본 발명은 상술된 하나 이상의 화합물, 또는 상술된 중합체, 올리고머 또는 덴드리머를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 올리고머, 중합체 또는 덴드리머와, 임의로 이들과 상이한 추가의 올리고머, 중합체 또는 덴드리머, 또는 저분자량 화합물의 배합물을 포함한다.
- [0083] 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 광수용체 및 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0084] 본 발명의 목적을 위해서, 본 발명에 따른 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 또는 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머가 전자 소자의 정공-수송층 및/또는 정공-주입층에서 정공-수송 재료로서 사용되는 것이 바람직하고, 상기 층에서 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 또는 중합체, 올리고머 또는 덴드리머가 임의로 전자-수용체 화합물로 도핑되는 것이 가능하다.
- [0085] 본 발명의 목적을 위해서, 본 발명에 따른 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 또는 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머가 전자 소자의 전자-수송층에서 전자-수송 재료 및/또는 정공-차단 층에서 정공-차단 재료 및/또는 방출층에서 삼중항 매트릭스 재료로서 사용되는 것이 또한 바람직하다.
- [0086] 본 발명에 따른 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 또는 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머가 전자 소자의 방출층에서, 바람직하게는 방출 재료로서 사용되는 것이 또한 바람직하다.
- [0087] 유기 전계발광 소자는 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 방출층을 포함하고, 이러한 경우 정공-수송층 또는 정공-주입층, 방출층, 전자-수송층 또는 다른 층일 수 있는 하나 이상의 층은 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 하

나 이상 또는 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머를 포함한다.

- [0088] 상기 캐소드는 바람직하게는 낮은 일 함수를 갖는 금속, 합금 또는, 예를 들어, 알칼리토금속, 알칼리금속, 주족 금속 또는 란타늄과 같은 각종 금속 (예를 들어 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, 등) 을 포함하는 다층 구조를 포함한다. 다층 구조의 경우, 상기 금속들 이외에, 예를 들어, Ag 와 같은 비교적 높은 일 함수를 갖는 추가적인 금속이 또한 사용될 수 있는데, 이러한 경우 예를 들어, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 상기 금속들의 조합물이 일반적으로 사용된다. 또한 합금, 특히 알칼리금속 또는 알칼리토금속 및 은을 포함하는 합금이 바람직하고, 특히 바람직하게는 Mg 및 Ag 를 포함하는 합금이다. 또한 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 유전 상수가 높은 재료로 된 얇은 간층을 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 목적으로 적합한 것은, 예를 들어, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 불화물, 뿐만 아니라 상응하는 산화물 또는 탄산염 (예를 들어 LiF, Li<sub>2</sub>O, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, 등) 이다. 상기 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.
- [0089] 상기 애노드는 바람직하게는 높은 일 함수를 갖는 재료를 포함한다. 상기 애노드는 바람직하게는 진공에 대한 4.5 eV 초과인 일 함수를 갖는다. 이러한 목적을 위해 적합한 것은 한편으로는 예를 들어, Ag, Pt 또는 Au 와 같은 높은 산화환원 전위를 갖는 금속이다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 응용을 위해서, 유기 재료 (O-SC) 의 방사 또는 광의 커플링-아웃 (OLED/PLED, O-레이저) 을 가능하게 하기 위해 전극들 중 하나 이상이 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 여기서 바람직한 애노드 재료는 전도성의 혼합 금속 산화물이다. 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이 특히 바람직하다. 또한 전도성의 도핑된 유기 재료, 특히 전도성의 도핑된 중합체가 바람직하다.
- [0090] 상기 소자는 (응용에 따라) 상응하게 구조화되고, 콘택트가 제공되고 최종적으로 밀폐되는데, 그 이유는 상기 소자의 수명이 물 및/또는 공기의 존재 하에 대폭 짧아지기 때문이다.
- [0091] 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물은 또한 방출 단위 및/또는 정공-수송 단위 및/또는 전자-수송 단위로서 중합체, 올리고머 또는 덴드리머로 사용될 수 있다.
- [0092] 또한 복수의 방출 화합물이 동일한 층 또는 상이한 층에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 화합물 전체가 특히 바람직하게는 백색 방출을 전체적으로 야기하는 380 nm 내지 750 nm 의 복수의 방출 최대를 갖는다, 즉 형광 또는 인광을 낼 수 있고, 황색, 오렌지색 또는 적색을 방출하는 하나 이상의 추가의 방출 화합물이 또한 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 이외에 사용된다. 3 층 시스템이 특히 바람직하고, 이들 중 하나 이상의 층은 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물을 포함하고, 상기 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 나타낸다 (기본 구조의 경우, 예를 들어, WO 05/011013 참조). 광대역 이미터는 또한 백색-방출 OLED 에 사용될 수 있다.
- [0093] 캐소드, 애노드 및 방출층 이외에, 유기 전계발광 소자는 또한 추가 층들을 포함할 수 있다. 이들은, 예를 들어 하기일 수 있다: 정공-주입층, 정공-수송층, 전자-차단층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층 및/또는 전하-생성층 (T. Matsumoto 등, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5)). 그러나, 이 시점에서 이들 각 층이 반드시 존재해야 하는 것은 아니라는 점을 주목해야 한다. 그러므로 특히 전자-전도성 호스트 재료와 함께 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물 사용시, 유기 전계발광 소자가 별도의 전자-수송층을 포함하지 않고, 방출층이 전자-주입층 또는 캐소드에 직접 인접한 경우 매우 양호한 결과가 또한 수득된다. 대안적으로, 호스트 재료는 또한 전자-수송층에서 전자-수송 재료로서 동시에 제공할 수 있다. 또한 유기 전계발광 소자가 별도의 정공-수송층을 포함하지 않고, 방출층이 정공-주입층 또는 애노드에 직접 인접하는 것이 바람직할 수 있다. 또한 화학식 I 또는 II 중 하나의 화합물이 방출층에서 도판트 및 정공-수송층 및/또는 정공-주입층에서 (순수 물질 또는 혼합물로서) 정공-전도성 화합물로서 동시에 사용되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0094] 또한, 하나 이상의 층이 승화법을 이용하여 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하고, 재료들은 10<sup>-5</sup> mbar 미만, 바람직하게는 10<sup>-6</sup> mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 단위들로 증착된다. 그러나, 초기 압력은 또한 훨씬 더 낮을 수 있고, 예를 들어 10<sup>-7</sup> mbar 미만일 수 있다는 것을 유의하여야 한다.
- [0095] 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 침착) 방법을 이용하여 또는 운반 기체 승화의 조력으로 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자도 또한 바람직하고, 재료들은 10<sup>-5</sup> mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다. 상기 방법의 특수한 경우는 OVJP (organic vapour jet printing, 유기 기상 제트 프린팅) 방법으로서, 재료들

은 노즐을 통해 직접 적용되어 그에 따라 구조화된다 (예를 들어 M. S. Arnold 등, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

[0096] 또한, 하나 이상의 층이, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해, 또는 예를 들어, 스크린 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅 또는 오프셋 프린팅과 같은 임의의 원하는 프린팅 방법에 의해, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (light induced thermal imaging(광 유도 열 화상), 열 전사 프린팅) 또는 잉크젯 프린팅에 의해, 용액으로부터 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 목적을 위해서는 가용성인 화학식 I 또는 II 의 화합물이 필요하다. 고 용해도는 상기 화합물의 적합한 치환을 통해 달성될 수 있다. 층의 제조를 위한 상기 방법은 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대해 특히 적합하다.

[0097] 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계발광 소자에 사용시 선행 기술에 비해 하기의 이점들 중 하나 이상을 갖는다:

[0098] 1. 당해 소자의 전력 효율이 선행 기술에 따른 시스템들에 비해, 특히 두꺼운 층을 사용하는 경우 증가한다.

[0099] 2. 당해 소자의 안정성이 선행 기술에 따른 시스템들에 비해 증가하는데, 이는, 특히, 유의하게 더 긴 수명으로 부터, 특히 두꺼운 층을 사용하는 경우 명백하다.

[0100] 3. 정공-수송 또는 정공-주입층에서 정공-수송 재료로서 본 발명에 따른 화합물을 사용시, 전압을 상응하는 정공-수송 및/또는 정공-주입층의 층 두께에 덜 의존적인 것을 밝혀내었다. 대조적으로, 전압의 더 높은 증가는 정공-수송 또는 정공-주입층의 비교적 높은 층 두께의 경우에서 선행 기술에 따른 재료를 사용하여 수득되고, 그 결과 OLED 의 낮은 전력 효율을 야기한다.

[0101] 4. 특히, 본 발명에 따른 화합물의 결정도가 개선된다. 많은 경우에서 선행 기술에 따른 화합물이 증착 동안 증착 공급원에서 결정화하여, 산업적 대량 생산시 수행하는 바와 같이 길어진 증착의 경우 공급원의 막힘을 유발하지만, 이러한 현상은 본 발명에 따른 화합물의 경우에는 전혀 관찰되지 않거나 작은 정도로만 관찰된다. 따라서 본 발명에 따른 화합물이 대량 생산에서의 사용에 특히 적합하다.

[0102] 본 출원서 본문 및 또한 하기 실시예는 OLED 및 상응하는 디스플레이와 관련된 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다. 상세한 설명에 대한 이러한 한정에도 불구하고, 당업자가, 추가적인 진보성 없이, 본 발명에 따른 화합물을 다른 전자 소자들에서의 추가적인 사용을 위해, 몇몇 용도를 언급하자면, 예를 들어 유기 전계효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-퀵 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 광수용체 또는 또한 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에 이용하는 것도 가능하다.

[0103] 본 발명은 또한 상응하는 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도 및 이들 소자 자체에 관한 것이다.

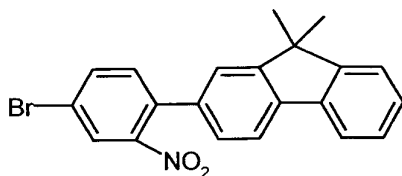
[0104] 본 발명을 이제 하기 실시예에 의해 한정됨 없이 실시예에 의해 더욱 상세히 설명할 것이다.

[0105] **실시예**

[0106] 하기 합성은, 달리 명시되지 않는 한, 건조 용매에서 보호-기체 분위기 하에 수행된다. 사용된 출발 지점은 예를 들어, 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-보론산 (*Synlett* **2006**, (5), 737-740) 일 수 있다.

[0107] **실시예 1: 아민-1 의 합성**

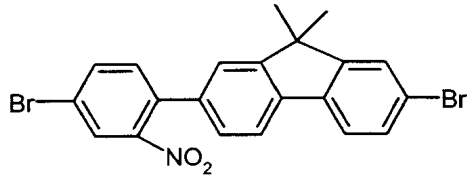
[0108] **a) (2'-니트로페닐)플루오렌-2-일 유도체의 합성**



[0109] 164.4 g (650 mmol) 의 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-보론산, 33.8 g (124 mmol) 의 2,5-디브로모니트로벤젠 및 164.7 g (774 mmol) 의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 을 750 ml 의 THF 및 750 ml 의 물에 현탁시키고, 혼합물을 N<sub>2</sub> 로 포화시키고, 2.9 g (2.55 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 을 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 가열비등시켰다. 혼합물을 물/MeOH/6 M HCl 1:1:1 의 혼합물 3 l 에 붓고, 베이지색 침전물을 석션으로 여과하고, 물로

세척하고 건조시켰다.  $^1\text{H-NMR}$  에 따른 생성물의 함량은 약 75 % (전체 수율 183 g (90 %)) 였다.

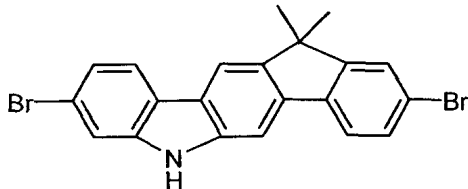
[0111] b) 디브로모 유도체의 합성



[0112]

[0113] 384 g (973 mmol) 의 a) 의 화합물을 우선 보호 기체 하에서 2.5 l 의 클로로포름에 도입하고, 5°C 로 냉각시켰다. 250 ml 의 클로로포름에 용해된 55.2 ml (1071 mmol) 의  $\text{Br}_2$  를 상기 용액에 적가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  용액을 혼합물에 첨가하고, 상을 분리시키고, 용매를 진공에서 제거하였다.  $^1\text{H-NMR}$  에 따른 생성물의 함량은 약 95 % (전체 수율 400 g (86 %)) 였다.

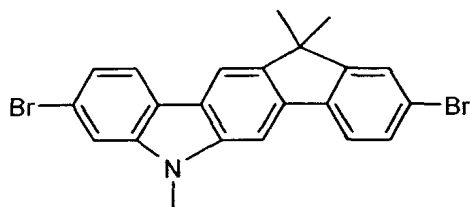
[0114] c) 디브로모인데노카르바졸의 합성



[0115]

[0116] 140 g (295 mmol) 의 b) 의 디브로모 유도체 및 500 ml (2923 mmol) 의 트리에틸 포스파이트의 혼합물을 12 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 이어서 잔류하는 트리에틸 포스파이트를 증류 (72-76°C/9 mm Hg) 로 제거하였다. 물/MeOH (1:1) 을 잔류물에 첨가하고, 고체를 여과하고 재결정화하였다.  $^1\text{H-NMR}$  에 따른 생성물의 함량은 약 96 % (전체 수율 110 g (84 %)) 였다.

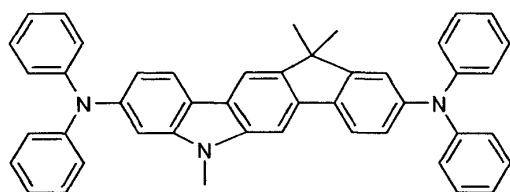
[0117] d) 아민의 알킬화



[0118]

[0119] 52 g (117.8 mmol) 의 c) 의 인데노카르바졸을 우선 보호 기체 하에서 450 ml 의 THF 및 150 ml 의 DMF 에 도입하고, 0°C 로 냉각시켰다. 7 g (23 mmol) 의 60 % 수소화나트륨을 상기 용액에 일부 첨가하였다. 이어서 22.01 ml 의 아이오딘화메틸을 적가하고, 혼합물을 실온이 되게 하였다. 200 ml 의 25 %  $\text{NH}_3$  용액을 상기 혼합물에 첨가하고, 상을 분리시키고, 용매를 진공에서 제거하였다.  $^1\text{H-NMR}$  에 따른 생성물의 함량은 약 95 % (전체 수율 48.1 g (92 %)) 였다.

[0120] e) 아민-1 의 합성을 위한 하트워-부흐발트 커플링



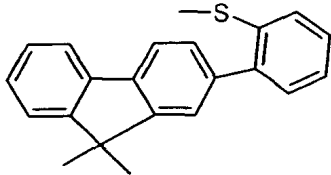
[0121]

[0122] 1500 ml 의 디옥산 중의 53 g (116 mmol) 의 d) 의 인데노카르바졸 및 43.3 g (256 mmol) 의 디페닐아민의 탈

기된 용액을 1 시간 동안 N<sub>2</sub> 로 포화시켰다. 먼저 11.6 ml (11.6 mmol) 의 1 M P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> 용액을, 그리고 나서 2.6 g (11.6 mmol) 의 팔라듐 아세테이트를 상기 용액에 첨가하고, 이어서 고체 상태의 33.5 g (349 mmol) 의 NaOtBu 을 첨가하였다. 반응 혼합물을 18 시간 환류 하에 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 1000 ml 의 물을 조심히 첨가하였다. 유기상을 4 x 50 ml 의 H<sub>2</sub>O 로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. 순수 생성물을 재결정화로 수득하였다. HPLC 에 따른 생성물의 함량은 99.9 % (전체 수율 62.5 g (85 %)) 였다.

[0123] 실시예 2: 아민-2 의 합성

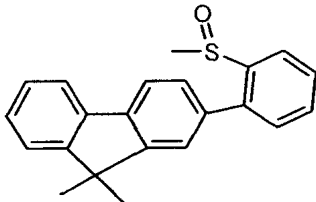
[0124] a) 티오에테르의 합성



[0125]

[0126] 200 g (732 mmol) 의 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌, 122.9 g (732 mmol) 의 2-메틸술폰과닐페닐보론산 및 202 g (950 mmol) 의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 을 850 ml 의 THF 및 850 ml 의 물에 현탁시키고, 혼합물을 N<sub>2</sub> 로 포화시키고, 3.3 g (2.9 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 을 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 가열비등시켰다. 혼합물을 물/MeOH/6 M HCl 1:1:1 의 혼합물 3 l 에 붓고, 베이지색 침전물을 석션으로 여과하고, 물로 세척하고 건조시켰다. <sup>1</sup>H-NMR 에 따른 생성물의 함량은 약 95 % (전체 수율 190 g (82 %)) 였다.

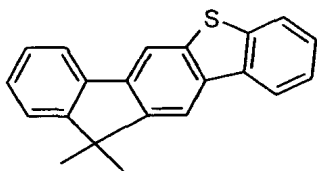
[0127] b) 티오에테르의 산화



[0128]

[0129] 196 g (619.3 mmol) 의 a) 의 티오에테르를 우선 보호 기체 하에서 2.3 l 의 빙초산 및 250 ml 의 디클로로메탄에 도입하고, 0°C 로 냉각시켰다. 1.1 l (619 mmol) 의 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 상기 용액에 적가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액을 상기 혼합물에 첨가하고, 상을 분리시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. <sup>1</sup>H-NMR 에 따른 생성물의 함량은 약 98 % (전체 수율 200 g (99 %)) 였다.

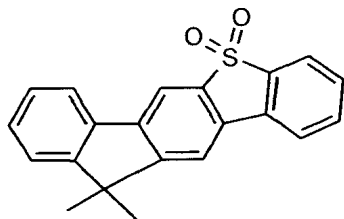
[0130] c) 인데노디벤조티오펜의 합성



[0131]

[0132] 81 g (273 mmol) 의 b) 의 생성물 및 737 ml (8329 mmol) 의 트리플루오로메탄술폰산의 혼합물을 48 시간 동안 5°C 에서 교반하였다. 이어서 2.4 l 의 물/피리딘 5:1 을 상기 혼합물에 첨가하고 나서, 20 분 동안 환류 하에 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 500 ml 의 물 및 1000 ml 의 디클로로메탄을 조심히 첨가하였다. 유기상을 4 x 50 ml 의 H<sub>2</sub>O 로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. 순수 생성물을 재결정화로 수득하였다. HPLC 에 따른 생성물의 함량은 98 % (전체 수율 65 g (80 %)) 였다.

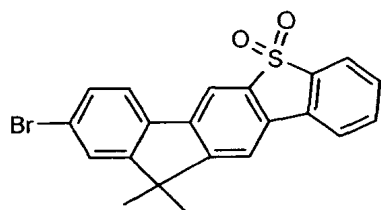
[0133] d) 티오펜의 산화



[0134]

[0135] 15 g (49 mmol) 의 c) 의 인테노디벤조티오펜을 우선 보호 기체 하에서 0.3 ℓ 의 빙초산에 도입하였다. 33 ml (619 mmol) 의 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 상기 용액에 적가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액을 상기 혼합물에 첨가하고, 상을 분리시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. <sup>1</sup>H-NMR 에 따른 생성물의 함량은 약 98 % (전체 수율 16 g (95 %)) 였다.

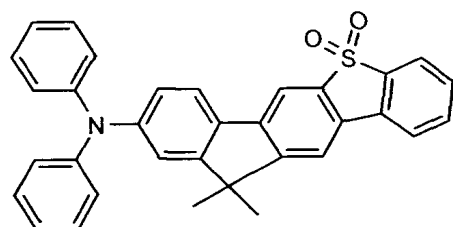
[0136] e) 브롬화



[0137]

[0138] 105.6 g (317.6 mmol) 의 d) 의 생성물을 우선 보호 기체 하에서 2.5 ℓ 의 디클로로메탄에 도입하고, 5℃ 로 냉각시켰다. 250 ml 의 클로로포름 중에 용해된 32 ml (636.4 mmol) 의 Br<sub>2</sub> 를 상기 용액에 적가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액을 상기 혼합물에 첨가하고, 상을 분리시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. <sup>1</sup>H-NMR 에 따른 생성물의 함량은 약 98 % (전체 수율 114 g (87 %)) 였다.

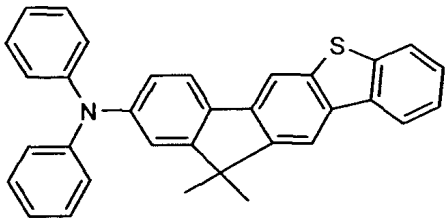
[0139] f) 하트워-부호발트 커플링



[0140]

[0141] 1000 ml 의 디옥산 중의 35 g (85 mmol) 의 e) 의 생성물 및 26 g (93 mmol) 의 디페닐아민의 탈기된 용액을 1 시간 동안 N<sub>2</sub> 로 포화시켰다. 먼저 0.97 ml (4.2 mmol) 의 P<sup>t</sup>(Bu)<sub>3</sub> 을, 그리고 나서 0.47 g (2.12 mmol) 의 팔라듐 아세테이트를 상기 용액에 첨가하고, 이어서 고체 상태의 12 g (127 mmol) 의 NaOtBu 를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 18 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 1000 ml 의 물을 조심히 첨가하였다. 유기상을 4 x 50 ml 의 H<sub>2</sub>O 로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. 순수 생성물을 재결정화로 수득하였다. HPLC 에 따른 생성물의 함량은 98 % (전체 수율 39 g (75 %)) 였다.

[0142] g) 아민-2 의 합성



[0143]

[0144] 2.4 g (65 mmol) 의 수소화알루미늄테트라히드로알루미늄염 일부를 120 ml 의 디에틸 에테르 중의 10 g (16.3 mmol) 의 f) 의 생성물의 탈기된 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하였다. 그리고 나서 500 ml 의 물을 조심히 첨가한 다음, 250 ml 의 1 M HCl 용액을 적가하였다. 유기상을 4 x 50 ml 의 H<sub>2</sub>O 로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. 순수 생성물을 재결정화로 수득하였다. HPLC 에 따른 생성물의 함량은 99.9 % (전체 수율 6 g (63 %) ) 였다.

[0145] 실시예 3 내지 8: OLED 의 제조

[0146] 본 발명에 따른 OLED 를 WO 04/058911 에 따른 일반 공정에 따라 제조하고, 이를 본원에 기술된 환경 (층 두께 변화, 사용된 재료) 에 맞게 조정하였다.

[0147] 다양한 OLED 의 결과를 하기 실시예 3 내지 8 에 제시하였다. 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물) 로 코팅된 유리판을 OLED 의 기판으로 형성하였다. 개선된 가공을 위해서, 20 nm 의 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜), 몰로부터 스핀 코팅시켜 적용됨, 구입사: H. C. Starck, Goslar, 독일) 을 기판에 적용하였다. 상기 OLED 는 하기 층 순서로 이루어진다: 기판 / PEDOT 20 nm / HIL1 5 nm / 정공-수송층 (HTM) 20, 110 또는 200 nm / NPB 20 nm / 방출층 (EML) 30 nm / 전자-수송층 (ETM) 20 nm 및 마지막으로 캐소드.

[0148] PEDOT 를 제외한 재료를 진공 챔버에서 열 증착으로 적용하였다. 본원에서 방출층은 항상 동시 증착 (co-evaporation) 에 의해 호스트와 혼합되는 도판트 및 매트릭스 재료 (호스트) 로 이루어져 있다. 실시예 모두에서 나타난 바와 같이, 전자-수송층은 AlQ<sub>3</sub> 으로 이루어져 있고, 캐소드는 상부에 배치된 두께가 1 nm 인 LiF 층 및 두께가 100 nm 인 알루미늄 층으로 형성되어 있다. 표 1 에는 OLED 를 구축하기 위해 사용되는 재료의 화학적 구조를 나타냈다. 본원에서 HTM1 은 선행 기술에 따른 재료이고, 아민-1 은 본 발명에 따른 화합물의 예 (실시예 1 에 따라 합성됨) 이다.

[0149] OLED 는 표준 방법에 의해 특징화될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 전자발광 스펙트럼, 전류-전압-휘도 특성선 (characteristic line) (IUL 특성선) 으로부터 연산되는 휘도의 함수로서의 전류 효율 (cd/A 단위로 측정), 전력 효율 (lm/W 단위로 측정), 및 수명이 결정된다. 수명은 휘도가 초기 휘도값인 25,000 cd/m<sup>2</sup> 로부터 절반으로 떨어진 후 시간으로 정의된다. 사용 전압은 OLED 가 휘도값 1 cd/m<sup>2</sup> 을 달성하는 전압으로서 정의된다.

[0150] 표 2 는 일부 OLED (실시예 3 내지 8) 에 대한 결과를 나타낸다. 본 발명에 따른 화합물 아민-1 을 20 내지 110 nm 의 층 두께로 정공-수송 재료로서 사용시, 선행 기술인 화합물 HTM1 과 비교해서 약간 감소된 작동 전압 및 비슷한 전류 및 전력 효율을 수득하였다 (표 2 의 실시예 3, 4, 6 및 7 참조). 더 높은 생산 수율 때문에 유리한 200 nm 의 더 두꺼운 정공-수송층인 경우, 작동 전압의 유의한 향상은 아민-1 의 사용시 수득되고, 선행 기술에 비해 전력 효율이 15 % 유의하게 상승하였다 (표 2 의 실시예 5 및 8 참조). 이러한 향상은 특히 이동 부문에서의 응용과 관련하여 극히 중요한 양상인데, 그 이유는 이동 장비의 작동 기간이 디스플레이의 전력 소비에 직접 좌우되기 때문이다. 게다가, 본 발명에 따른 화합물 아민-1 은, 비교적 두꺼운 정공-수송층의 경우, 수명이 더욱 적은 정도로 단축되는 사실에 따라 선행 기술 HTM1 과 구별된다.

[0151] 본 발명에 따른 재료의 사용을 통해 가공성에 대한 더욱 유의한 향상이 달성될 수 있다. 이러한 측면에서, 도 1 은 선행 기술에 따른 재료 HTM1 (그림 a) 및 본 발명에 따른 재료 아민-1 (그림 b) 의 층을 각각 700 nm 의 두께로 증착 후 취한 증착 공급원의 그림을 나타낸다. 재료의 커버층이 공급원의 상부 가장자리에서 형성하기 때문에, 재료 HTM1 이 공급원을 차단한다는 것을 명백히 알 수 있다. 결과로서, 선행 기술에 따른 화합물 HTM1 이 대량 생산에 사용될 수 있는 데는 상당한 기술적 어려움이 있을 뿐이다. 대조적으로, 본 발명에 따른 화합물 아민-1 의 사용시, 증착 공급원의 상부에서 약간의 가장자리 형성만이 동일한 조건 (증착

속도 약 1 nm/s) 하에 수득된다. 이는 본 발명에 따른 재료가 선행 기술에 따른 재료보다 대량 생산에 유의하게 더욱 적합하다는 것을 보여주는 것이다.

[0152] [표 1]

<b>NPB</b>	<b>AlQ<sub>3</sub></b>
<b>HIL1</b>	<b>H1</b>
<b>D1</b>	<b>HTM1</b>
<b>아민-1</b>	

[0153]

[0154] [표 2]

예	EML	HTM	사용 전압	1000 cd/m <sup>2</sup> 에 대한 전압	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 효율	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 효율	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 CIE x/y	25000 cd/m <sup>2</sup> 으로부터의 수명
3 (비교예)	H1+D1의 10%	HTM1 20 nm	3.2 V	5.2 V	14.8 cd/A	8.9 lm/W	0.31/0.58	350 시간
4 (비교예)	H1+D1의 10%	HTM1 110 nm	3.1 V	5.5 V	17.1 cd/A	9.7 lm/W	0.29/0.61	243 시간
5 (비교예)	H1+D1의 10%	HTM1 200 nm	4.1 V	6.9 V	15.0 cd/A	6.8 lm/W	0.30/0.58	171 시간
6	H1+D1의 10%	아민-1 20 nm	3.1 V	5.2 V	14.9 cd/A	9 lm/W	0.30/0.59	355 시간
7	H1+D1의 10%	아민-1 110 nm	3.1 V	5.4 V	17.9 cd/A	10.4 lm/W	0.30/0.61	312 시간
8	H1+D1의 10%	아민-1 200 nm	2.9 V	5.9 V	14.7 cd/A	7.8 lm/W	0.29/0.58	289 시간

[0155]

[0156] [도면의 설명]

[0157] 도 1 a):

[0158] 두께가 700 nm 인 재료 HTM1 층의 증착 후 증착 공급원

[0159] 1 = 증착 공급원의 커버

[0160] 2 = 재료로 차단된 증착 공급원의 상부 개구부

[0161] 도 1 b):

[0162] 두께가 700 nm 인 재료 아민-1 층의 증착 후 증착 공급원

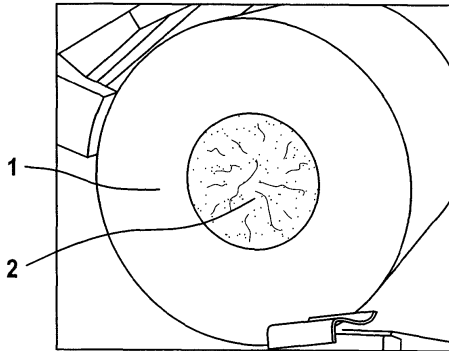
[0163] 1 = 증착 공급원의 커버

- [0164] 2 = 증착 도가니의 벽
- [0165] 3 = 증착 도가니의 바닥에서의 재료 잔류물
- [0166] 4 = 증착 공급원의 상부 가장자리에서의 원형의 재료

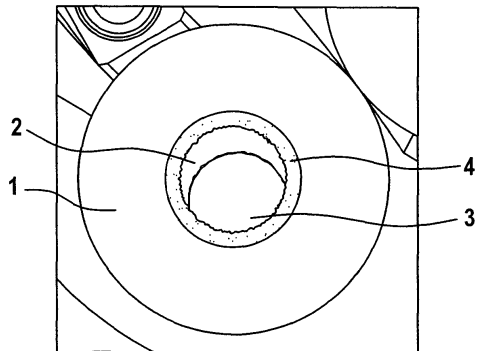
도면

도면1

a)



b)

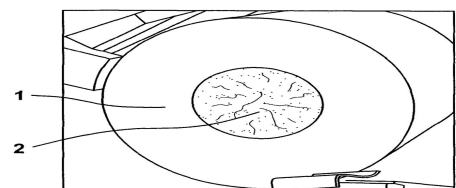


专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020110122130A</a>	公开(公告)日	2011-11-09
申请号	KR1020117019356	申请日	2009-12-22
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	PARHAM AMIR HOSSAIN 파르함아미르호싸인 PFLUMM CHRISTOF 플룸크리슈토프 BUESING ARNE 뷔징아르네 HEIL HOLGER 하일홀거 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립		
发明人	파르함아미르호싸인 플룸크리슈토프 뷔징아르네 하일홀거 슈퇴셀필립		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 C09B17/00 C09B19/00 C09K11/06 C09B57/00 C09B57/008 H05B33/14 H01L51/5056 C09K2211/1092 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1044		
优先权	102009005288 2009-01-20 DE		
其他公开文献	KR101802526B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

具有杂芳族桥连原子的茛基\*\*\*是具有本发明中使用的种类和发光的空穴传输性质的新型材料，尤其是电致发光器件的发光和/或电荷-衍生物的传输层。此外，本发明涉及包含根据本发明的化合物的制备方法和化合物的电子组件。

a)



b)

