



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월10일
(11) 등록번호 10-1695036
(24) 등록일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 49/213 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7028366
(22) 출원일자(국제) 2009년06월19일
심사청구일자 2014년06월19일
(85) 번역문제출일자 2010년12월16일
(65) 공개번호 10-2011-0043534
(43) 공개일자 2011년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/004448
(87) 국제공개번호 WO 2010/006680
국제공개일자 2010년01월21일
(30) 우선권주장
10 2008 033 943.1 2008년07월18일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
CN101096357 A*
JP05326146 A
JP10302960 A
JP2007129206 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
슈퇴셀 필립
독일 60487 프랑크푸르트 조핀슈트라세 30
하일 홀거
독일 60389 프랑크푸르트 할가르텐슈트라세 61
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인코리아나

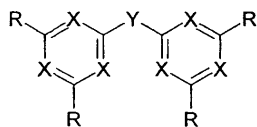
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 유기 전계발광 디바이스용 재료

(57) 요약

본 발명은, 식 (1) 의 화합물들 그리고 이들 화합물들이 방출층에서의 매트릭스 재료로서 및/또는 홀 수송 재료로서 및/또는 전자 블로킹 또는 여기자 블로킹 재료로서 및/또는 전자 수송 재료로서 사용되는 유기 전자 디바이스들에 관한 것이다.



식 (1)

(72) 발명자

요슈텐 도미니크

독일 60487 프랑크푸르트 암 바인가르텐 7

플롬 크리스토프

독일 60316 프랑크푸르트 메리안슈트라쎄 23

게르하르트 안아

독일 63329 에겔스바흐 임 브뤼 101

뷔징 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스뮈켄백 26

카이지 요아힘

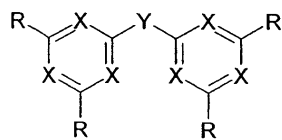
독일 64293 다름슈타트 비스마르크슈트라쎄 70

명세서

청구범위

청구항 1

식 (1)의 화합물로서,



식 (1)

여기서 사용된 심볼들에 대해서는 다음이 적용되고:

Y는 C=O 또는 C(R¹)₂ 이고;

X는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게 CR² 또는 N 이고;

R은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R³에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 N(Ar)₂, 또는 C(=O)Ar 기이고;

Ar은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R³에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 여기서 동일한 질소 원자에 결합되는 2 개의 라디칼들 Ar은 또한 C(R⁴)₂, C=O, O, S, 및 N(R⁴)로부터 선택된 브리지 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수도 있고;

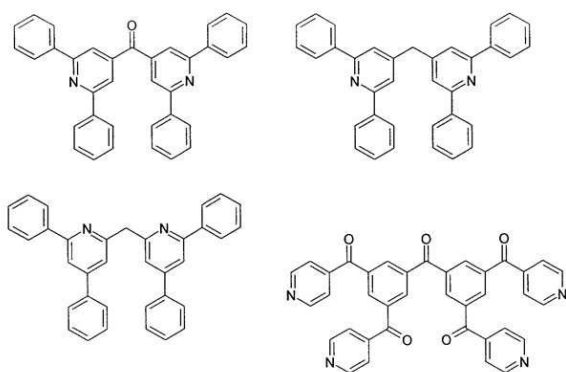
R¹은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자들을 갖는 선형 알킬기 또는 3 ~ 20 개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기이고; 여기서 복수의 라디칼들 R¹은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

R²는 각각의 존재시에 H 이고;

R³은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, F, N(Ar)₂, C(=O)Ar, CN, 1 ~ 40 개의 탄소 원자들을 갖는 직사슬형 알킬기 또는 3 ~ 40 개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기 (각각은 하나 이상의 라디칼들 R⁴에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R⁴C=CR⁴ 또는 O에 의해 대체될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자들은 F에 의해 대체될 수도 있다) 또는 각각의 경우에 하나 이상의 라디칼들 R⁴에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 여기서 2 개 이상의 인접 치환기들 R³은 또한 함께 단환식 또는 다환식의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

R⁴는 각각의 존재시에 동일하거나 상이하게, H, 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 여기서 또한 H 원자들은 F에 의해 대체될 수도 있고;

하기 화합물들은 본 발명으로부터 배제되는, 화합물.



청구항 2

제 1 항에 있어서,

고리형 시스템에서의 모든 심볼들 X 가 CR^2 를 나타내거나 또는 고리형 시스템에서의 모든 심볼들 X 가 N 을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

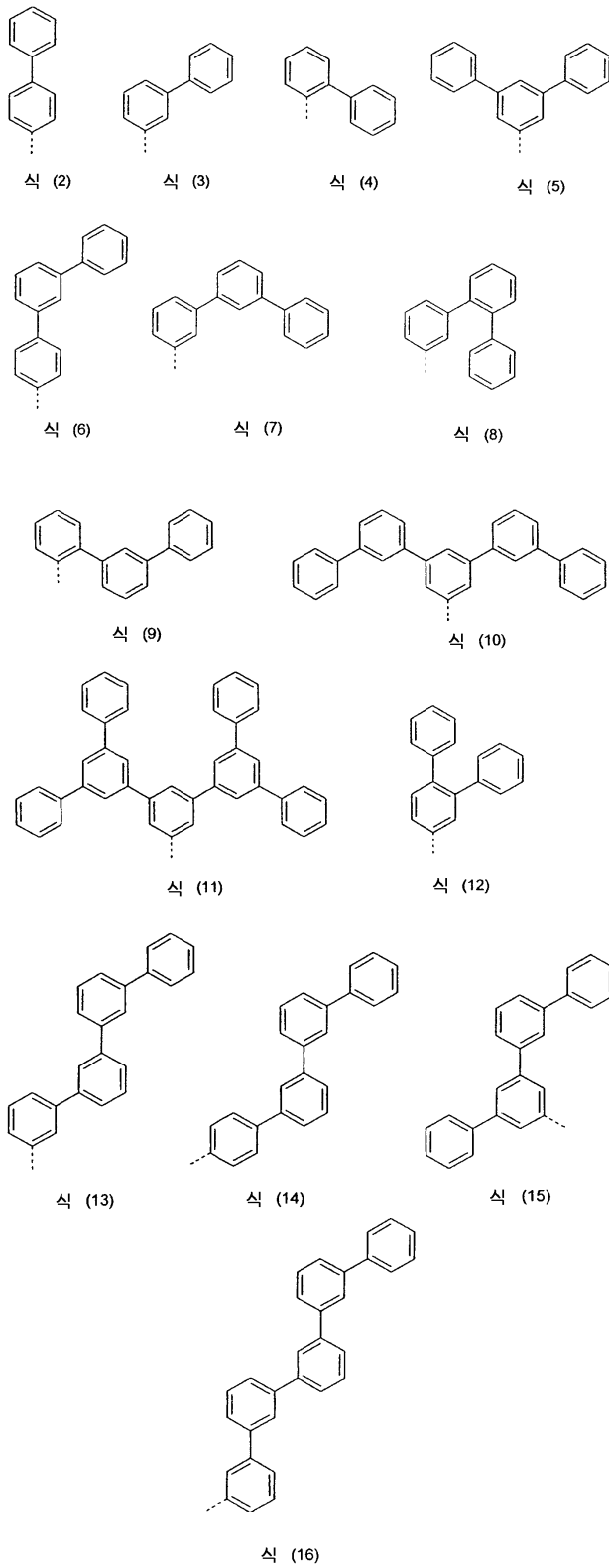
제 1 항에 있어서,

상기 기 R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내는 경우, 기 R 은, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)-페닐, m-쿼터페닐, 2-플루오레닐, 2-스피로비플루오레닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-, 2- 또는 9-안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, 2-, 4- 또는 5-피리미디닐, 1,3,5-트리아지닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴, 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴, 티오펜, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 또는 벤조티아졸의 기들로부터 선택되고, 여기서 이들 기들은 각각 하나 이상의 치환기들 R^3 에 의해 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

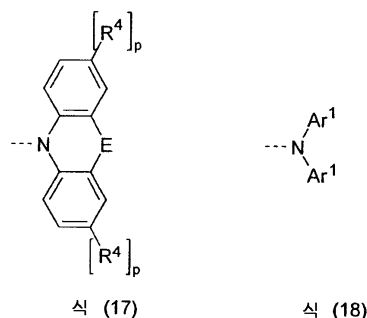
상기 기 R 은 식 (2) 내지 식 (16) 의 구조들로부터 선택되고, 여기서 각각의 경우의 점선 결합은 이러한 단위의 연결을 나타내고, 여기서 상기 기들은 각각 하나 이상의 라디칼들 R^3 에 의해 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.



청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 라디칼 R 이 $N(Ar)_2$ 기를 나타내는 경우, 라디칼 R 은 식 (17) 또는 식 (18) 의 기들로부터 선택되고:



여기서 R^4 는 제 1 항에 나타낸 의미를 가지며, 또한:

E 는 단일 결합, O, S, $N(R^4)$ 또는 $C(R^4)_2$ 를 나타내고;

Ar^1 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 5 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 또는 15 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 트리아릴아민기이고, 각각은 하나 이상의 라디칼들 R^4 에 의해 치환될 수도 있고;

p 는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게 0 또는 1 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

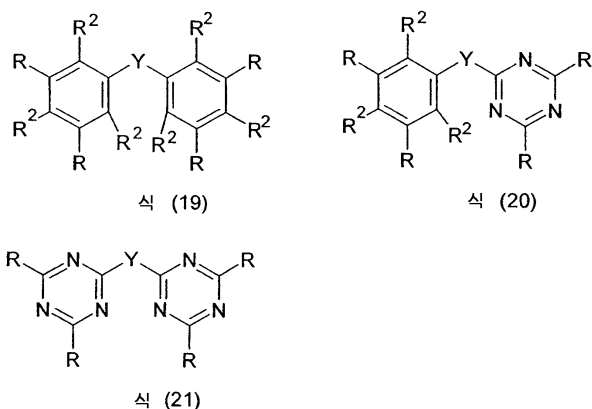
제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 의 화합물들에서의 모든 기들 R 이 동일하게 선택되거나, 또는 동일한 고리에 결합되는 양자의 치환기들 R 이 각각 동일하게 선택되지만 다른 고리에 대한 치환기들 R 과는 상이한 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

식 (19), 식 (20) 및 식 (21) 의 화합물들로부터 선택되고:



여기서 Ar, R^3 및 R^4 는 제 1 항에 정의된 것과 동일하고, 사용된 다른 심볼들에 대해서는 다음이 적용되고:

Y 는 $C=O$ 또는 $C(R^1)_2$ 이고;

R 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-퀴터페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴,

N-페닐벤즈이미다졸릴 또는 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴로 이루어지는 그룹으로부터 선택되거나, 또는 $N(Ar)_2$ 기, 또는 $C(=O)Ar$ 기이고;

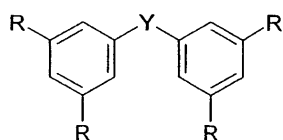
R^1 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, 1 ~ 10 개의 탄소 원자들을 갖는 선형 알킬기, 또는 3 ~ 10 개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기이고; 여기서 복수의 라디칼들 R^1 은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

R^2 는 각각의 존재시에 H 인, 화합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

식 (22) 의 화합물로서,



식 (22)

여기서 Ar, R^3 및 R^4 는 상기 정의된 것과 동일하고, 사용된 다른 심볼들에 대해서는 다음이 적용되고:

Y 는 $C=O$, CH_2 , 또는 $C(알킬)_2$ 이고, 여기서 알킬은 1 ~ 6 개의 탄소 원자들을 갖는 알킬기를 나타내고;

R 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-퀴터페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸 안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴 또는 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 $N(Ar)_2$ 기, 또는 $C(=O)Ar$ 기인, 화합물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 심볼 Ar 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 6 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내고, 그리고 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-퀴터페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸 안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴 또는 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 11

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 제조 방법으로서,

금속 촉매반응에 의한 방향족 또는 헤테로방향족 보론산 또는 대응하는 보론산 유도체와 치환 또는 미치환 비스(3,5-디브로모벤조페논)의 커플링, 또는 금속 촉매반응에 의한 일차 또는 이차 방향족 아민과 치환 또는 미치환 비스(3,5-디브로모벤조페논)의 커플링, 또는 금속 촉매반응에 의한 금속 시안화물과 치환 또는 미치환 비스(3,5-디브로모벤조페논)의 커플링을 포함하는, 화합물의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 기재된 화합물을 함유하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머로서,

하나 이상의 라디칼들 R^1 내지 R^4 는, 상기 이량체, 삼량체, 사량체 또는 오량체에서의 상기 식 (1) 의 화합물들 사이의 결합들 또는 상기 식 (1) 의 화합물로부터 상기 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머의 결합들을 나타내기

나, 또는 여기서 이 결합은 상기 기들 R 에 대한 치환기들을 통해 발생하는, 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머.

청구항 13

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물, 또는 제 12 항에 기재된 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머 또는 폴리머, 및 적어도 하나의 유기 용매를 포함하는, 용액.

청구항 14

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물로서,

상기 화합물이 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머에 함유되고,

상기 화합물, 또는 상기 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머가 전자 디바이스에서 사용되며,

상기 전자 디바이스는 유기 전계발광 디바이스인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 15

유기 전자 디바이스로서,

상기 유기 전자 디바이스는 유기 전계발광 디바이스들, 유기 전계-효과 트랜지스터들 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터들 (O-TFTs), 유기 발광 트랜지스터들 (O-LETs), 유기 집적회로들 (O-ICs), 유기 태양 전지들 (O-SCs), 유기 전계-소멸 디바이스들 (O-FQDs; organic field-quench devices), 발광 전기화학 셀들 (LECs), 유기 레이저 다이오드들 (O-lasers) 또는 유기 포토리셉터들 (organic photoreceptors) 로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물, 또는 제 12 항에 기재된 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머를 포함하는, 유기 전자 디바이스.

청구항 16

제 15 항에 기재된 유기 전계발광 디바이스로서,

상기 화합물이, 방출층에서의 형광 또는 인광 화합물용 매트릭스 재료로서, 또는 홀-수송 재료로서, 또는 홀-주입 재료로서, 또는 전자-블로킹 재료로서, 또는 여기자-블로킹 재료로서, 또는 전자-수송 재료로서, 또는 홀-블로킹 재료로서 채용되는, 유기 전계발광 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 반도체들 및 유기 전자 디바이스들에 있어서의 그 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체들은 다수의 상이한 전자 애플리케이션들을 위해 개발되고 있다. 이들 유기 반도체들이 기능적 재료들로서 채용되는 유기 전계발광 디바이스들 (OLEDs) 의 구조는, 예컨대, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 그러나, 고품질 및 수명이 긴 디스플레이들에 있어서의 이들 화합물들의 사용을 위해 추가적인 개선들이 아직 요망되고 있다. 따라서, 현재 개선에 대한 필요성, 특히, 유기 전계발광 디바이스들의 수명 및 효율에 있어서의 개선에 대한 필요성이 아직 존재한다. 또한, 이 화합물들이 높은 열 안정성 및 높은 유리-전이 온도를 가지며 분해 없이 승화할 수 있을 필요가 있다.

[0003] 구체적으로 또한, 인광 전계발광 디바이스들의 경우, 특징들의 현저한 개선들, 특히 수명의 현저한 개선들이 여전히 요망된다.

[0004] 따라서, 개선된 재료들, 예컨대, 형광 및 인광 방출체 (emitter) 들에 대한 호스트 재료들에 대한 요구가 계속되고 있지만, 전하-수송 재료들, 즉 홀-수송 및 전자-수송 재료들, 그리고 전하-블로킹 재료들의 경우에 있어서의 추가적인 개선들이 또한 필요하다. 특히, 이들 재료들의 특징들은 종종 유기 전계발광 디바이스의 수명

및 효율의 원인이 된다. 또한, 개선에 대한 명백한 필요성, 특히 인광 OLED들의 분야에서의 개선에 대한 명백한 필요성이 여전히 있다.

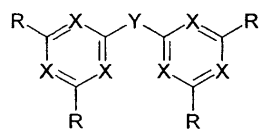
[0005] 놀랍게도, 페닐기를 또는 대응하는 헤테로환식 기들의 3,5-위치에서의 선택된 치환기들에 의해 치환되는 벤조페논 유도체류와 디페닐메탄 유도체류 및 대응하는 헤테로환식 유도체류가 유기 전계발광 디바이스들에 있어서의 사용에 매우 적절하다는 것이 발견되었고, 이들은 종래 기술에 비해 현저한 개선을 야기한다. 따라서, 본 발명은 이들 화합물들 및 유기 전자 디바이스들에 있어서의 그 사용에 관한 것이다. 페닐기들의 치환에 따라 그리고 벤조페논 유도체 또는 디페닐메탄 유도체가 수반되는지의 여부에 따라, 본 발명에 따른 화합물들은 홀-수송 재료들, 전자- 또는 여기자-블로킹 재료들, 형광 또는 인광 화합물들용 매트릭스 재료들, 홀-블로킹 재료들 또는 전자-수송 재료들로서 특히 적절하다. 본 발명에 따른 재료들은, 종래 기술에 따른 재료들과 비교해서 유기 전자 디바이스의 효율에 있어서의 약간의 개선 및 수명에 있어서의 현저한 증가를 가능하게 한다. 또한, 이들 화합물들은 높은 열 안정성을 가진다.

[0006] WO 04/093207 에는 인광 전계발광 디바이스들용 매트릭스 재료들로서 디아릴케톤 유도체류가 개시되어 있다. 거기에 언급된 특히 바람직한 재료들은 스피로-비폴루오렌에 의해 치환되는 케톤 화합물들이다. 페닐기들 각각의 3,5-위치에 치환되는 벤조페논 유도체류, 또는 대응하는 헤테로환식 화합물들은 개시되어 있지 않다. 그러나, 정확하게 이 치환 패턴은 유기 전자 디바이스들에서의 사용시에 특히 양호한 결과를 제공하는 것이 발견되었다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 따라서, 본 발명은 식 (1) 의 화합물들에 관한 것이다.



식 (1)

[0008] 여기서 사용된 심볼들에 대해서는 다음이 적용되고:
[0009]

[0010] Y 는 C=O 또는 C(R¹)₂ 이고;

[0011] X 는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게 CR² 또는 N 이고;

[0012] R 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 N(Ar)₂, Si(Ar)₃, C(=O)Ar, OAr, ArSO, ArSO₂, P(Ar)₂, P(O)(Ar)₂ 또는 B(Ar)₂ 기이고;

[0013] Ar 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템; 여기서 동일한 질소, 인 또는 붕소 원자에 결합되는 2 개의 라디칼들 Ar 은 또한 B(R⁴), C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, C=C(R⁴)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R⁴), P(R⁴) 및 P(=O)R⁴로부터 선택된 브리지 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수도 있고;

[0014] R¹ 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자들을 갖는 선형 알킬기, 또는 3 ~ 20 개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기이고; 여기서 복수의 라디칼들 R¹ 은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

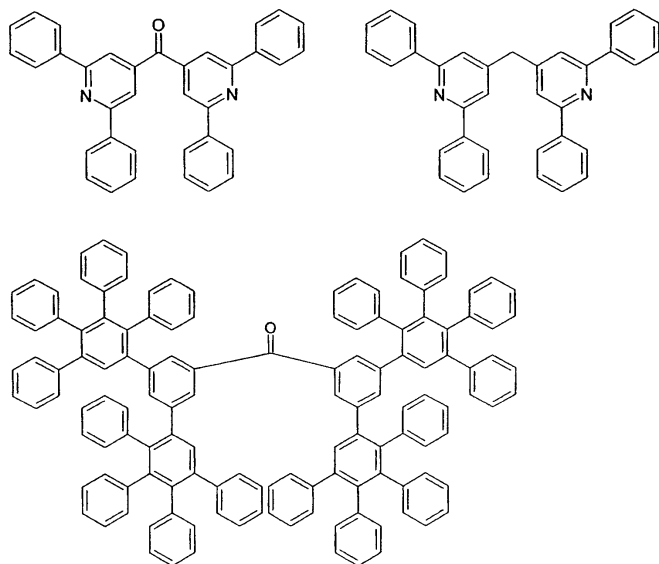
[0015] R² 는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, 1 ~ 40 개의 탄소 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 ~ 40 개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는

티오알콕시기이고, 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^4C=CR^4$, $C\equiv C$, O 또는 S 에 의해 대체될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F 에 의해 대체될 수도 있고;

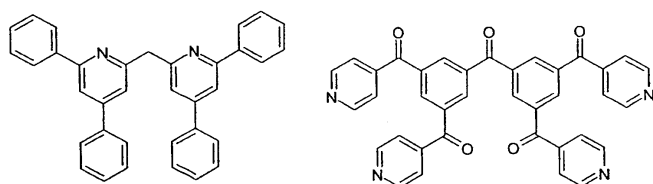
[0016] R^3 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, $B(R^4)_2$, $B(N(R^4)_2)_2$, OSO_2R^4 , 1 ~ 40 개의 탄소 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 ~ 40 개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기이고, 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^4C=CR^4$, $C\equiv C$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO, SO_2 , NR^4 , O, S 또는 $CONR^4$ 에 의해 대체될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 , 또는 각각의 경우에 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이들 시스템들의 조합에 의해 대체될 수도 있고; 여기서 2 개 이상의 인접 치환기들 R^3 은 또한 함께 단환식 또는 다환식의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

[0017] R^4 는 각각의 존재시에 동일하거나 상이하게, H, D 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고, 여기서 또한 H 원자들은 F 에 의해 대체될 수도 있고; 여기서 2 개 이상의 인접 치환기들 R^4 는 또한 함께 단환식 또는 다환식의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

[0018] 하기 화합물들은 본 발명으로부터 배제된다:



[0019]



[0020]

[0021] 식 (1) 의 화합물들은 70 °C 초과의 유리-전이 온도 T_g 를 갖는 것이 바람직하고, 90 °C 초과의 유리-전이 온도 T_g 를 갖는 것이 특히 바람직하다.

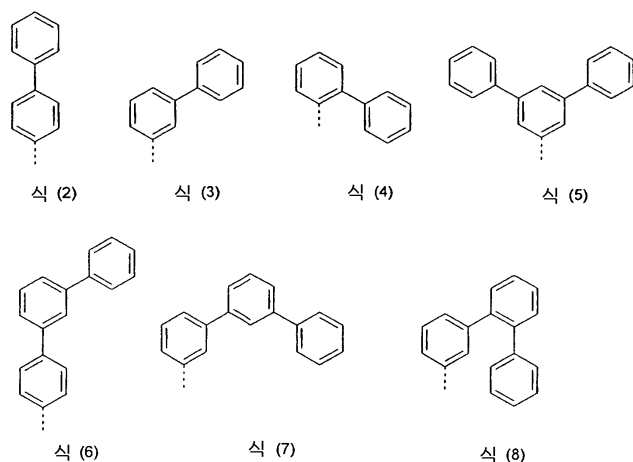
- [0022] 본 발명의 목적을 위해, 아릴기는 적어도 6 개의 탄소 원자들을 함유하고; 본 발명의 목적을 위해, 헤테로아릴기는 적어도 2 개의 탄소 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 단, 탄소 원자들과 헤테로원자들의 합계가 적어도 5 이다. 헤테로원자들은 N, O 및/또는 S 로부터 선택되는 것이 바람직하다. 여기서 아릴기 또는 헤테로아릴기는, 단일 방향족 고리, 즉, 벤젠, 또는 단일 헤테로방향족 고리, 예컨대, 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기, 예컨대, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하도록 취해진다.
- [0023] 본 발명의 목적을 위해, 방향족 고리 시스템은 그 고리 시스템에 적어도 6 개의 탄소 원자들을 함유한다. 본 발명의 목적을 위해, 헤테로방향족 고리 시스템은 그 고리 시스템에 적어도 2 개의 탄소 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 단, 탄소 원자들과 헤테로원자들의 합계는 적어도 5 이다. 헤테로원자들은 N, O 및/또는 S 로부터 선택되는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은, 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기들만을 함유하는 것은 아닌 시스템을 의미하도록 의도되며, 그 대신에, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들은 또한, 예컨대, sp^3 -혼성 C, N 또는 O 원자와 같은, 짧은 비방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자들의 10% 미만) 에 의해 개입될 수도 있다. 따라서, 예컨대, 9,9'-스피로 비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤, 벤조페논 등과 같은 시스템들은 또한, 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리 시스템들을 의미하도록 의도된다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 또한, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 단일 결합들, 예컨대, 비페닐, 터페닐 또는 비피리딘에 의해 서로 연결된 시스템들을 의미하도록 취해진다.
- [0024] 본 발명의 목적을 위해, 또한, 개별적인 H 원자 또는 CH_2 기가 상기 서술된 기들에 의해 치환될 수도 있는 C_1 -내지 C_{40} -알킬기는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, tert-펜틸, 2-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, tert-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 시클로헥실, 2-메틸펜틸, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로옥틸, 1-비시클로[2.2.2]옥틸, 2-비시클로[2.2.2]옥틸, 2-(2,6-디메틸)옥틸, 3-(3,7-디메틸)옥틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에데닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐의 라디칼들을 의미하도록 취해지는 것이 특히 바람직하다. C_1 -내지 C_{40} -알콕시기는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하도록 취해지는 것이 특히 바람직하다. 또한 각각의 경우에 상기 서술된 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있고 임의의 원하는 위치들을 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리에 연결될 수도 있는, 5~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은, 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 벤즈안트라센, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 벤조플루오렌, 디벤조플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-모노벤조인데노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-디벤조인데노플루오렌, 트루젠 (truxene), 이소트루젠, 스피로트루젠, 스피로이소트루젠, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기들을 의미하도록 취해진다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 고리형 시스템에서의 모든 심볼들 X 가 CR^2 를 나타내거나 또는 고리형 시스템에서의 모든 심볼들 X 가 N 을 나타낸다. 따라서, 식 (1) 에서의 2 개의 방향족 고리형 시스템들 각각은 3,5-치환된 페닐기 또는 4,6-치환된 트리아진을 나타내는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 모

든 심볼들 X 는 CR^2 를 나타낸다.

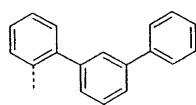
[0026] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 심볼 Y 는 $C=O$ 또는 $C(R^1)_2$ 를 나타내고, R^1 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, F, 1 ~ 10 개의 탄소 원자들 (특히, 1 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 선형 알킬기, 또는 3 ~ 10 개의 탄소 원자들 (특히, 3 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기를 나타내고; 여기서 2 개의 알킬 라디칼들 R^1 은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있다. 특히 바람직하게는, 심볼 Y 는 $C=O$ 또는 $C(R^1)_2$ 를 나타내고, R^1 은 H, D, F 또는 메틸을 나타낸다. 하나 이상의 기 R, 특히 모든 기들 R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내는 경우, R^1 은 $C=O$ 를 나타내는 것이 특히 바람직하다. 하나 이상의 기들 R, 특히 모든 기들 R 이 $N(Ar)_2$ 를 나타내는 경우, Y 는 $C(R^1)_2$, 특히 CH_2 또는 $C(CH_3)_2$ 를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0027] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 심볼 R 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 각각의 경우에 하나 이상의 라디칼들 R^3 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (특히 6 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리 시스템), 또는 $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$ 또는 $P(=O)Ar_2$ 기를 나타낸다. 매우 특히 바람직하게는, R 은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수도 있는 6 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리 시스템을 나타낸다.

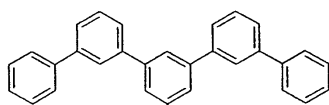
[0028] 기 R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내는 경우, 기 R 은, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-퀴터페닐, 2-플루오레닐, 2-스피로비플루오레닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-, 2- 또는 9-안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, 2-, 4- 또는 5-피리미디닐, 1,3,5-트리아지닐, 특히 방향족 기들에 의해 치환됨, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴, 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴, 티오펜, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 또는 벤조티아졸의 기들로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 기들은 각각 하나 이상의 치환기 R^3 에 의해 치환될 수도 있다. 특히 바람직한 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템들 R 은 하기 식 (2) 내지 식 (16) 의 구조들로부터 선택되고, 여기서 각각의 경우의 점선 결합은 이러한 단위의 연결을 나타내고, 여기서 이들 기들은 각각 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수도 있다:



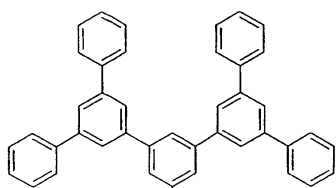
[0029]



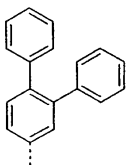
식 (9)



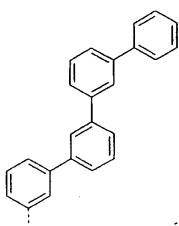
식 (10)



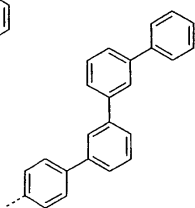
식 (11)



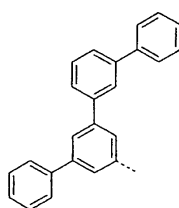
식 (12)



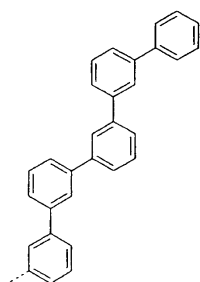
식 (13)



식 (14)



식 (15)



식 (16)

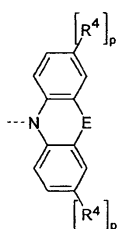
[0030]

[0031]

식 (2) 내지 식 (16) 의 구조들 중에서도, 식 (3), (5), (7), (10), (11), (13) 및 (15) 의 구조들은 매우 특
히 바람직하다.

[0032]

라디칼 R 이 $N(Ar)_2$ 기를 나타내는 경우, 이 기는 식 (17) 또는 식 (18) 의 기들로부터 바람직하게 선택되고:



식 (17)



식 (18)

[0033]

[0034]

여기서 R^4 는 상기 나타낸 의미를 가지며, 또한:

[0035]

E 는 단일 결합, O, S, $N(R^4)$ 또는 $C(R^4)_2$ 를 나타내고;

[0036]

Ar^1 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 5 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테
로방향족 고리 시스템 또는 15 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 트리아릴아민기이고, 각각은 하나 이상의
라디칼 R^4 에 의해 치환될 수도 있고, 바람직하게는, 6 ~ 14 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴 또는 헤테로
아릴기 또는 18 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들 (바람직하게는 18 ~ 22 개의 방향족 고리 원자들) 을 갖는 트리

아릴아민기이고, 각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수도 있고;

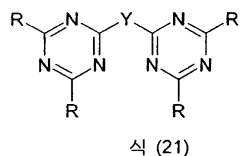
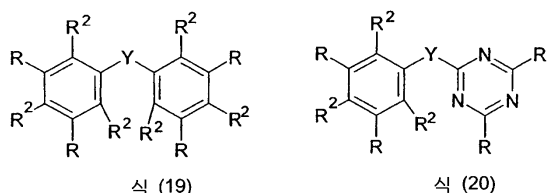
[0037] p 는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게 0 또는 1 이다.

[0038] 특히 바람직하게는, Ar^1 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 페닐, 비페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-스피로비플루오렌닐, 2-, 3- 또는 4-트리페닐아민, 1- 또는 2-나프틸디페닐아민 (각각은 나프틸 또는 페닐기를 통해 결합될 수도 있음), 1- 또는 2-디나프틸페닐아민 (각각은 나프틸 또는 페닐기를 통해 결합될 수도 있음), N-카르바졸릴, N-페닐-2-카르바졸릴 또는 N-페닐-3-카르바졸릴을 나타낸다. 이들 기들은 각각 1 ~ 4 개의 탄소 원자들을 갖는 하나 이상의 알킬기에 의해 또는 불소에 의해 치환될 수도 있다.

[0039] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 식 (1) 의 화합물들에서의 모든 심볼들 R 이 동일하게 선택된다. 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 동일한 고리에 결합되는 둘다의 치환기들 R 이 각각 동일하게 선택되지만 다른 고리에 대한 치환기들 R 과는 상이하다.

[0040] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 심볼 R^2 는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 1 ~ 10 개의 탄소 원자들 (특히, 1 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 직사슬형 알킬기, 또는 3 ~ 10 개의 탄소 원자들 (특히, 3 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기를 나타낸다. 특히 바람직하게는, R^2 는 H, F 또는 메틸 (특히, H) 을 나타낸다.

[0041] 특히 바람직하게는, 식 (1) 의 화합물들은 동시에 상기 서술된 바람직한 것을 가진다. 따라서, 식 (1) 의 화합물들의 특히 바람직한 실시형태들은 식 (19), 식 (20) 및 식 (21) 의 화합물들이다:



[0042]

[0043] 여기서 Ar , R^3 및 R^4 는 상기 정의된 것과 동일하고, 사용된 다른 심볼들에 대해서는 다음이 적용되고:

[0044] Y 는 $C=O$ 또는 $C(R^1)_2$ 이고;

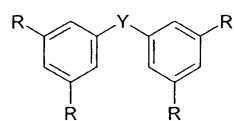
[0045] R 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리 시스템 (바람직하게는, 6 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리 시스템, 특히, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-쿼터페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴 또는 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 특히, 상기 나타난 식 (2) 내지 식 (16) 으로부터 선택됨), 또는 $N(Ar)_2$ 기 (바람직하게는, 상기 나타난 식 (17) 및 식 (18) 로부터 선택됨), $C(=O)Ar$ 및 $P(=O)Ar_2$ 이고;

[0046] R^1 은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, F, 1 ~ 10 개의 탄소 원자들 (바람직하게는, 1 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 선형 알킬기, 특히 메틸, 또는 3 ~ 10 개의 탄소 원자들 (바람직하게는, 3 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기이고; 여기서 복수의 라디칼들 R^1 은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

[0047] R^2 는 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, F, 1 ~ 10 개의 탄소 원자들 (특히, 1 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 직사슬형 알킬기, 또는 3 ~ 10 개의 탄소 원자들 (특히, 3 ~ 6 개의 탄소 원자들) 을 갖는 분지

형 또는 고리형 알킬기, 바람직하게는 H, F 또는 메틸, 특히 바람직하게는 H 이다.

[0048] 식 (1)의 화합물들의 특히 바람직한 실시형태는 식 (22)의 화합물들이다.



식 (22)

[0049]

[0050] 여기서 Ar, R³ 및 R⁴는 상기 정의된 것과 동일하고, 사용된 다른 심볼들에 대해서는 다음이 적용되고:

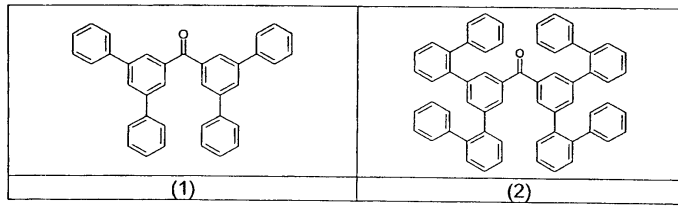
[0051] Y는 C=O, CH₂, CF₂ 또는 C(알킬)₂이고, 여기서 알킬은 1 ~ 6개의 탄소 원자들을 갖는 알킬기, 특히 메틸을 나타내고;

[0052] R은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 6 ~ 30개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리 시스템 (특히, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-쿼터페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴 또는 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 특히, 상기 나타난 식 (2) 내지 식 (16)의 기들), 또는 N(Ar)₂기 (바람직하게는, 상기 나타난 식 (17) 및 식 (18)로부터 선택됨), 또는 C(=O)Ar 또는 P(=O)Ar₂이다.

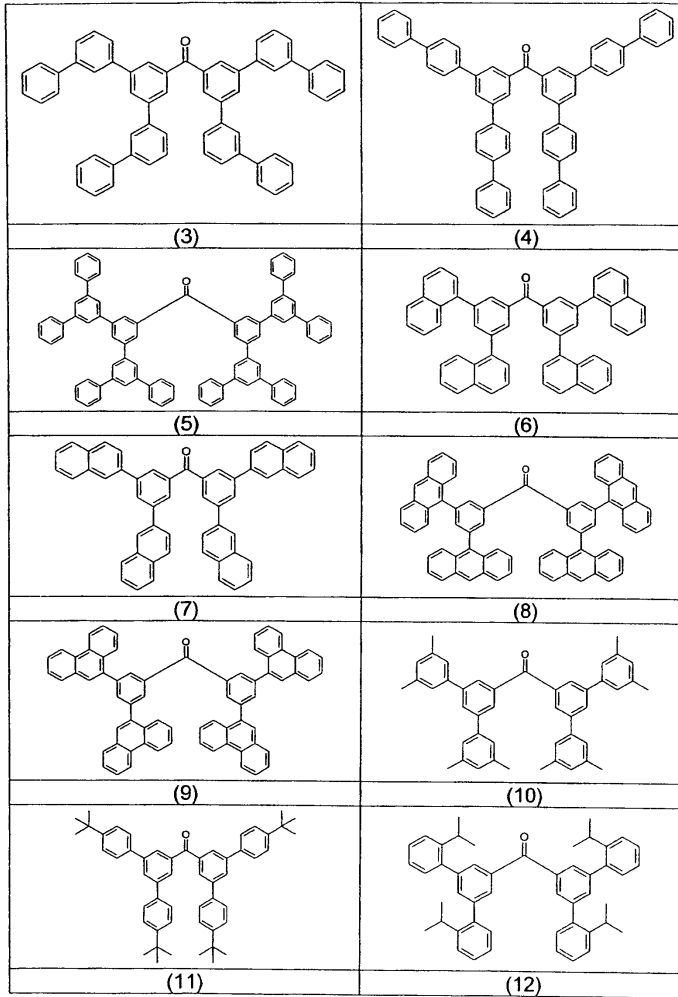
[0053] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 식 (1) 및 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들에서의 심볼 Ar은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, 6 ~ 30개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리 시스템을 나타내고, 특히, 페닐, o-비페닐, m-비페닐, p-비페닐, o-터페닐, m-터페닐, p-터페닐, 3,5-(디페닐)페닐, m-쿼터페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 페닐안트라세닐, 1- 또는 2-나프틸안트라세닐, 비나프틸, 피레닐, 플루오란테닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈안트라세닐, N-벤즈이미다졸릴, 페닐-N-벤즈이미다졸릴, N-페닐벤즈이미다졸릴 또는 페닐-N-페닐벤즈이미다졸릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0054] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 식 (1) 및 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들에서의 심볼 R³은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, F, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, CR²=CR²Ar, Si(R⁴)₃, B(OR⁴)₂, B(N(R⁴)₂)₂, 1 ~ 10개의 탄소 원자들을 갖는 직사슬형 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 ~ 10개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기를 나타내고, 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기들은 R⁴C=CR⁴ 또는 C=O, NR⁴, O 또는 S에 의해 대체될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, 또는 각각의 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이들 시스템들의 조합에 의해 대체될 수도 있고; 여기서 2개 이상의 인접 치환기들 R³은 또한 함께 단환식 또는 다환식의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수도 있다. 특히 바람직하게는, R³은 각각의 존재시에 동일하거나 또는 상이하게, H, F, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, Si(R⁴)₃, B(OR⁴)₂, B(N(R⁴)₂)₂, 1 ~ 6개의 탄소 원자들을 갖는 직사슬형 알킬기 (특히, 메틸 또는 에틸), 또는 3 ~ 6개의 탄소 원자들을 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기를 나타내고, 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F, 특히 이소프로필 또는 tert-부틸, 또는 각각의 경우에 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 20개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 또는 이들 시스템들의 조합에 의해 대체될 수도 있고; 여기서 2개 이상의 인접 치환기들 R³은 또한 함께 단환식 또는 다환식의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수도 있다. 용액으로부터 처리되는 화합물들의 경우, 10개까지의 탄소 원자들을 갖는 선형 또는 분지형 알킬기들이 또한 바람직하다.

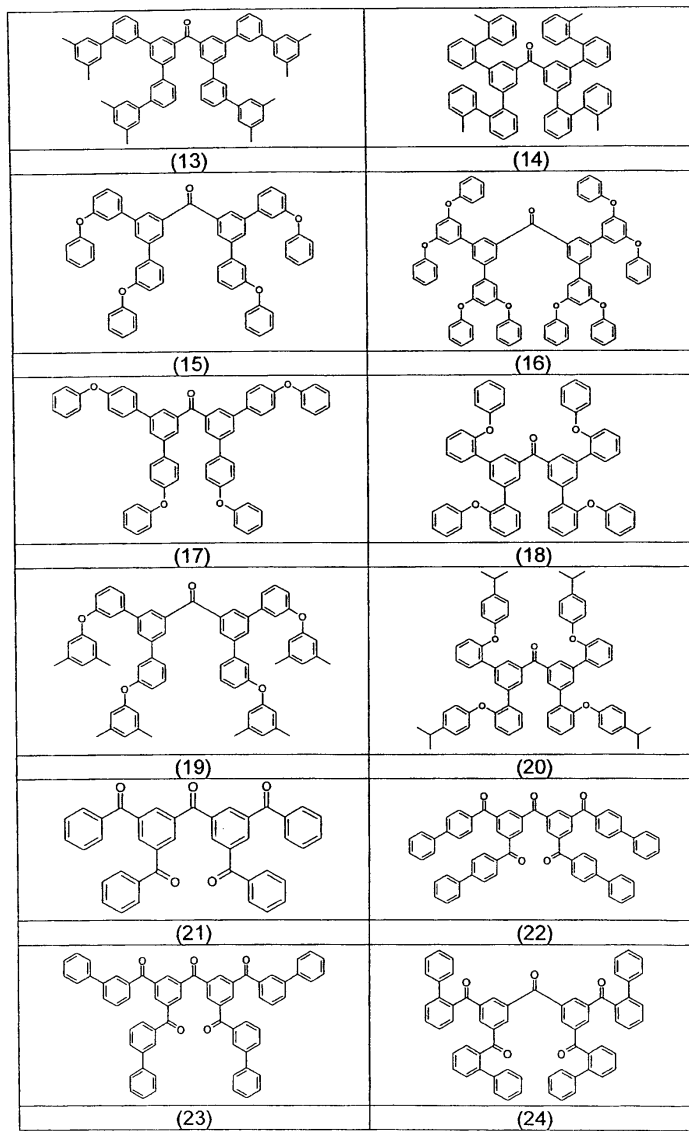
[0055] 식 (1) 및 식 (19) 내지 식 (22) 의 바람직한 화합물들의 예는, 이하에 나타낸 구조 (1) 내지 구조 (250) 이다.



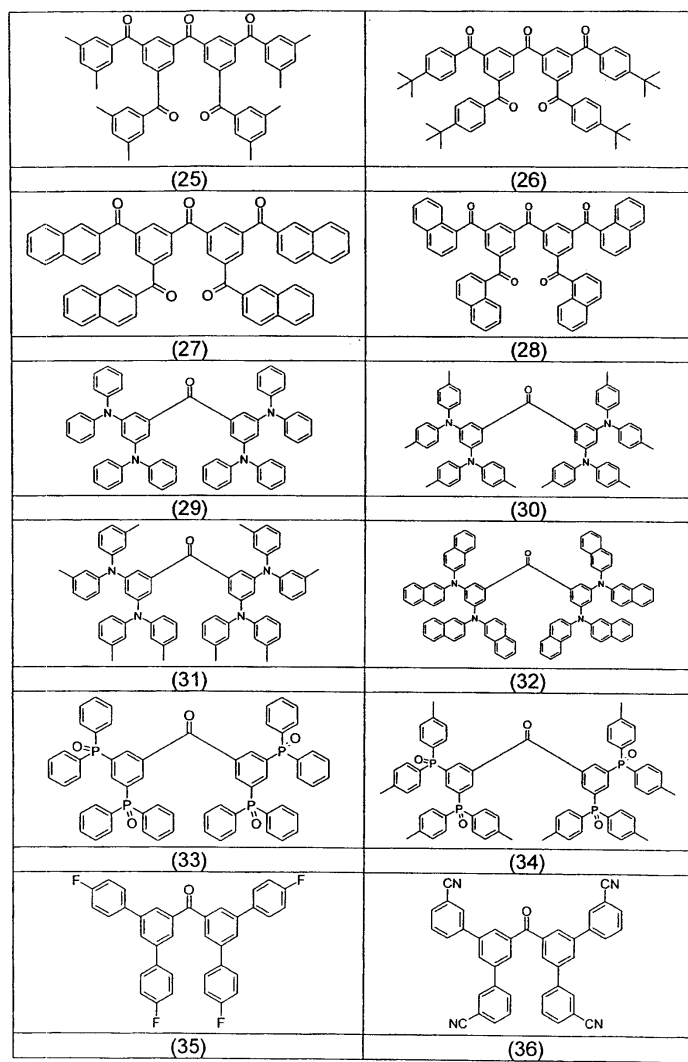
[0056]



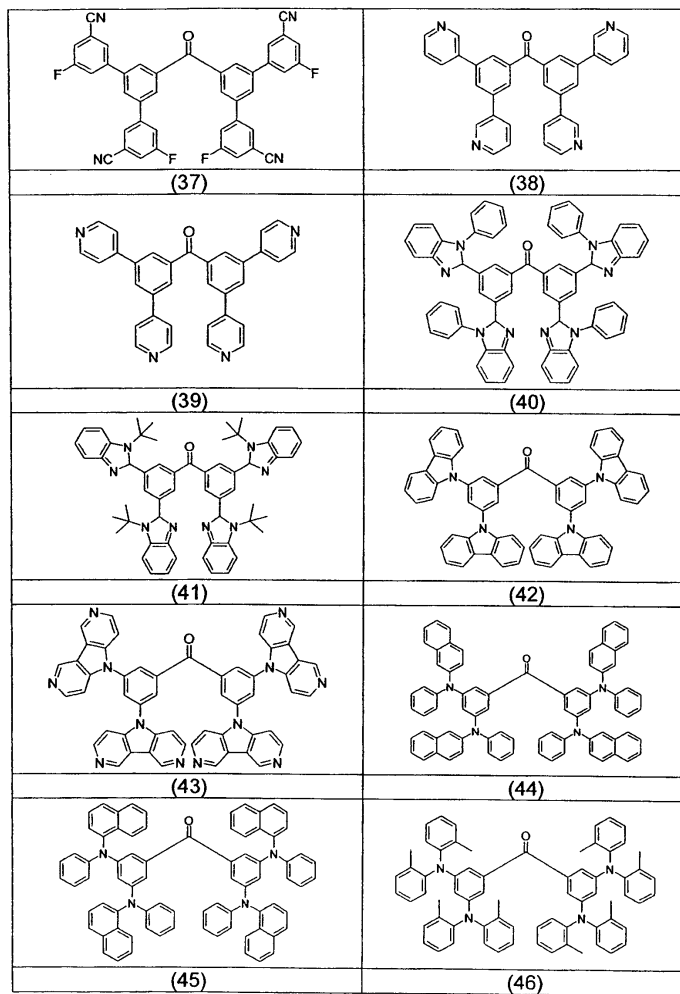
[0057]



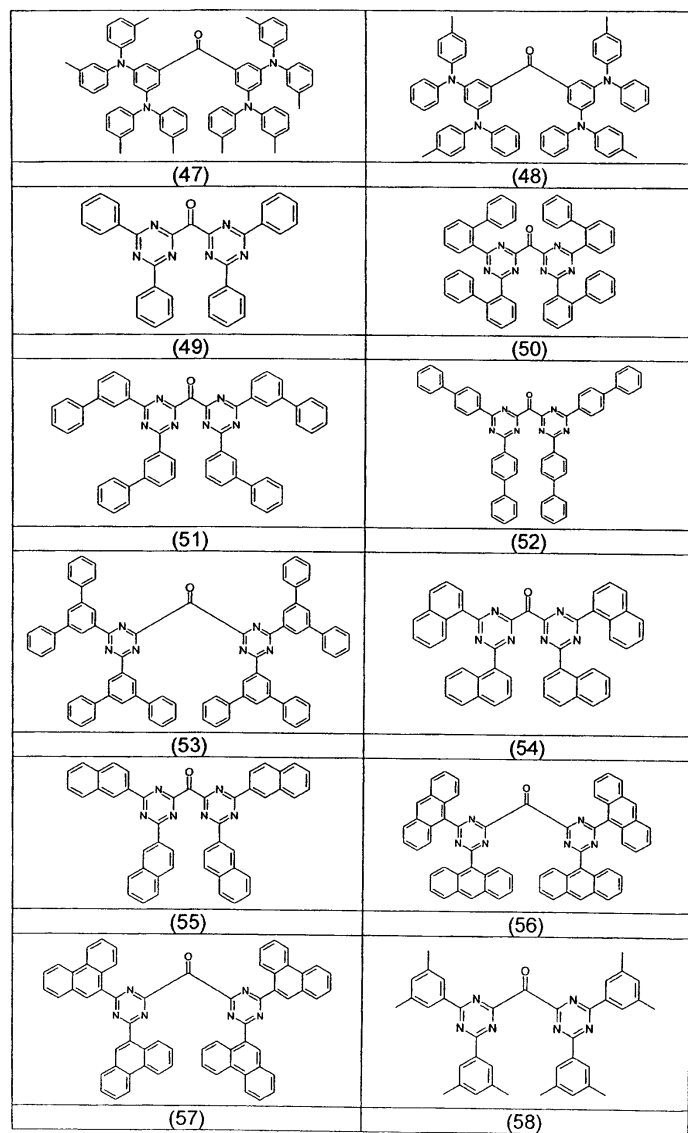
[0058]



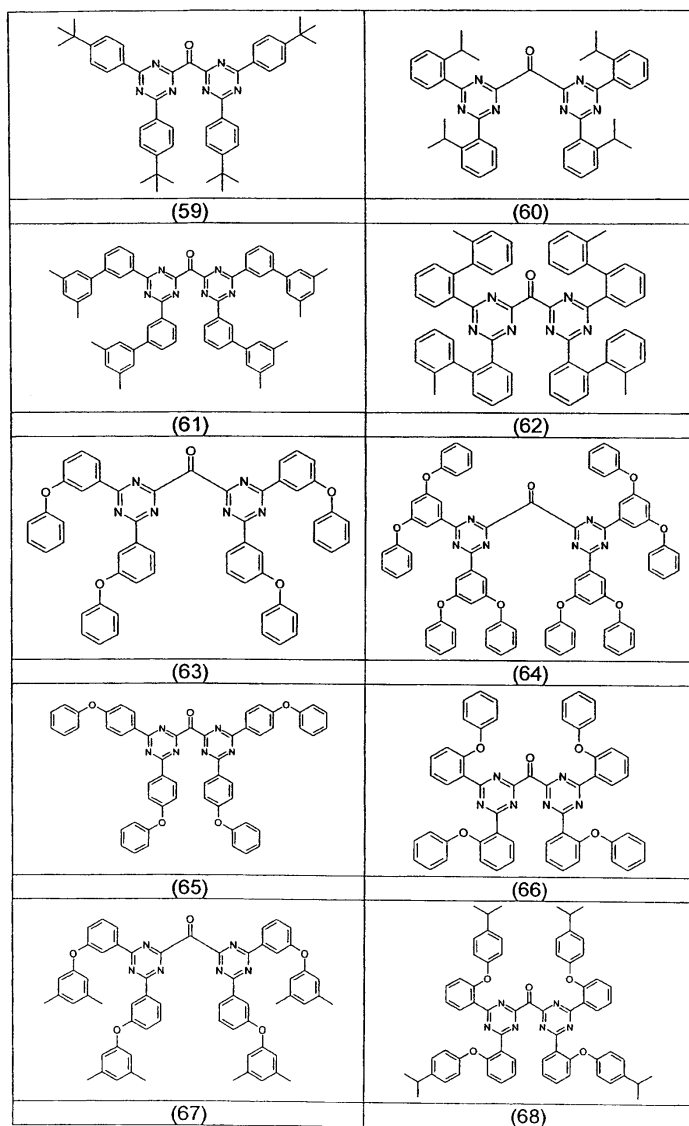
[0059]



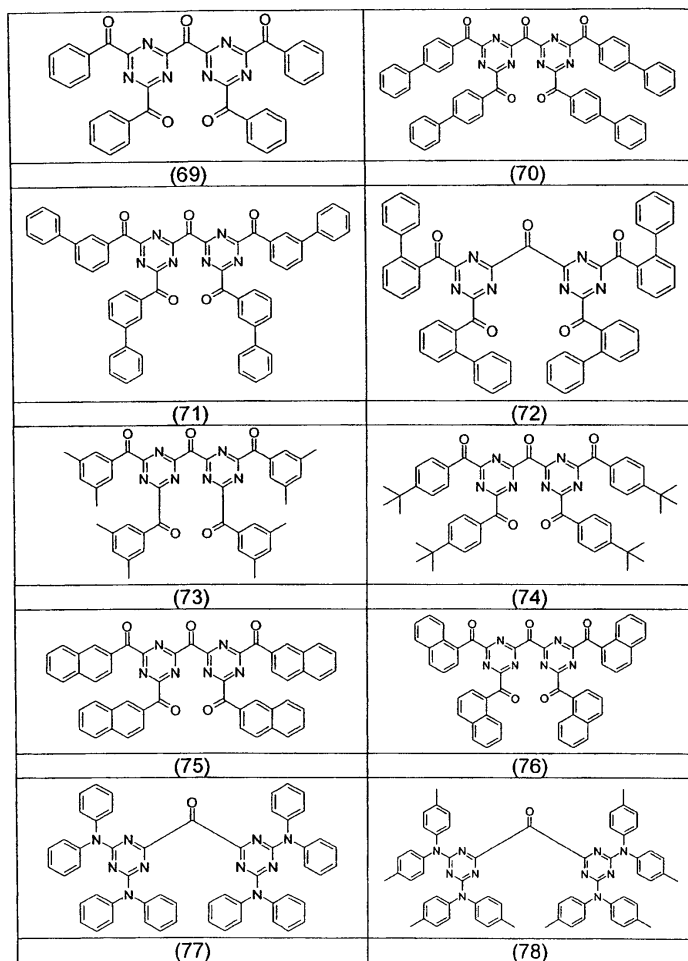
[0060]



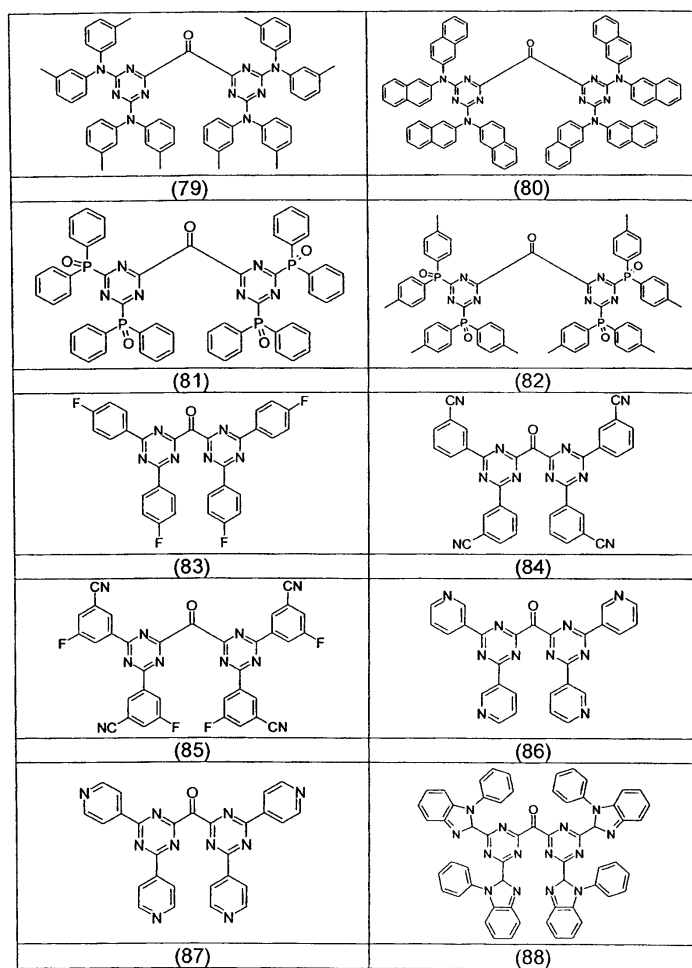
[0061]



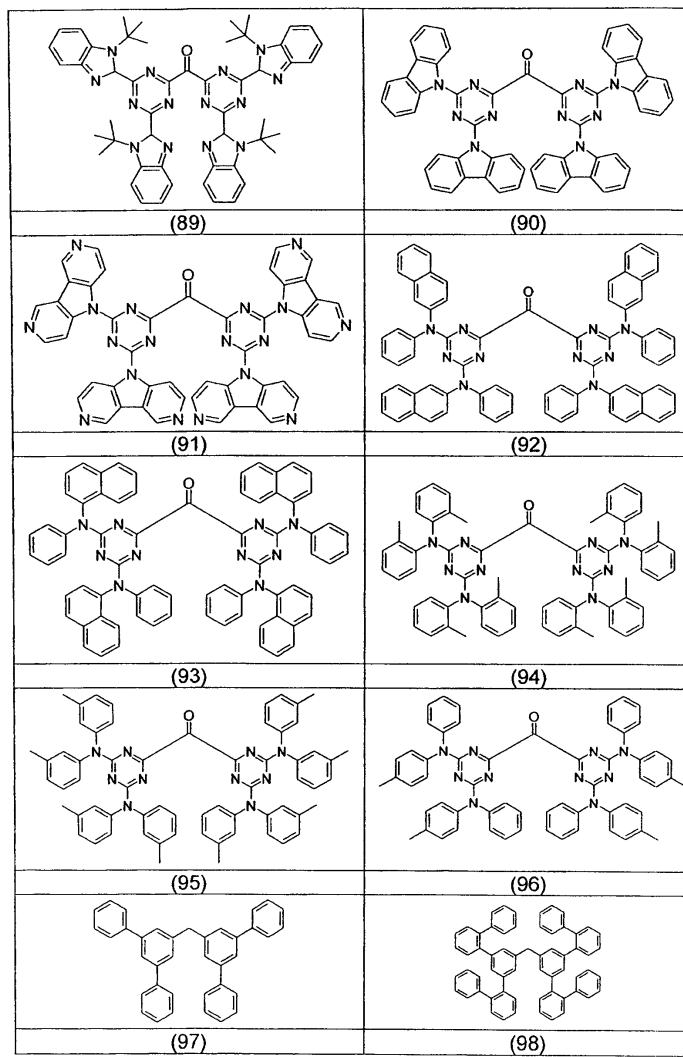
[0062]



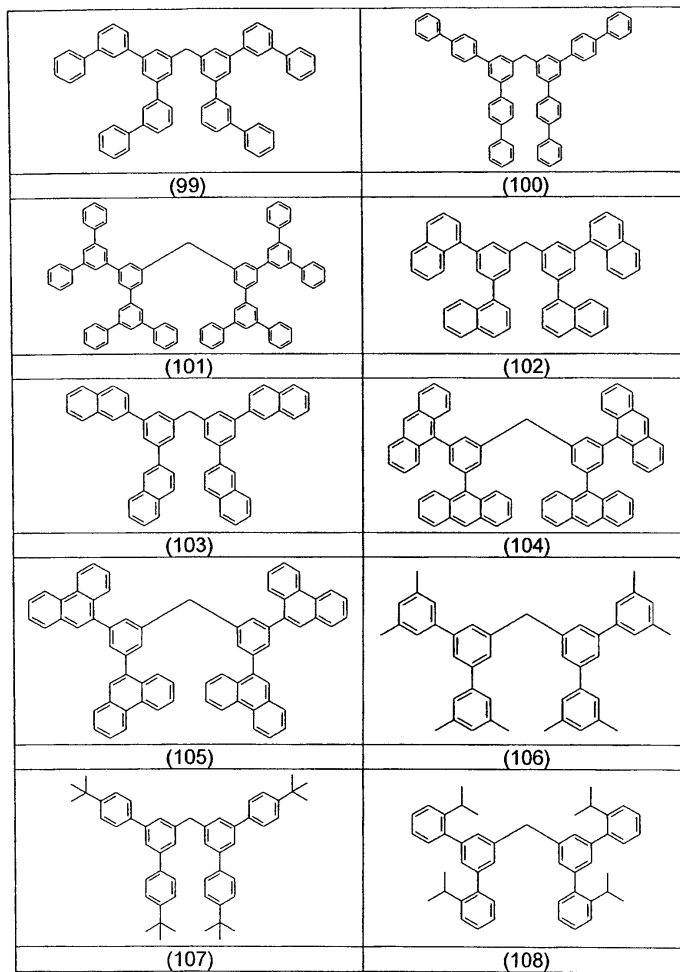
[0063]



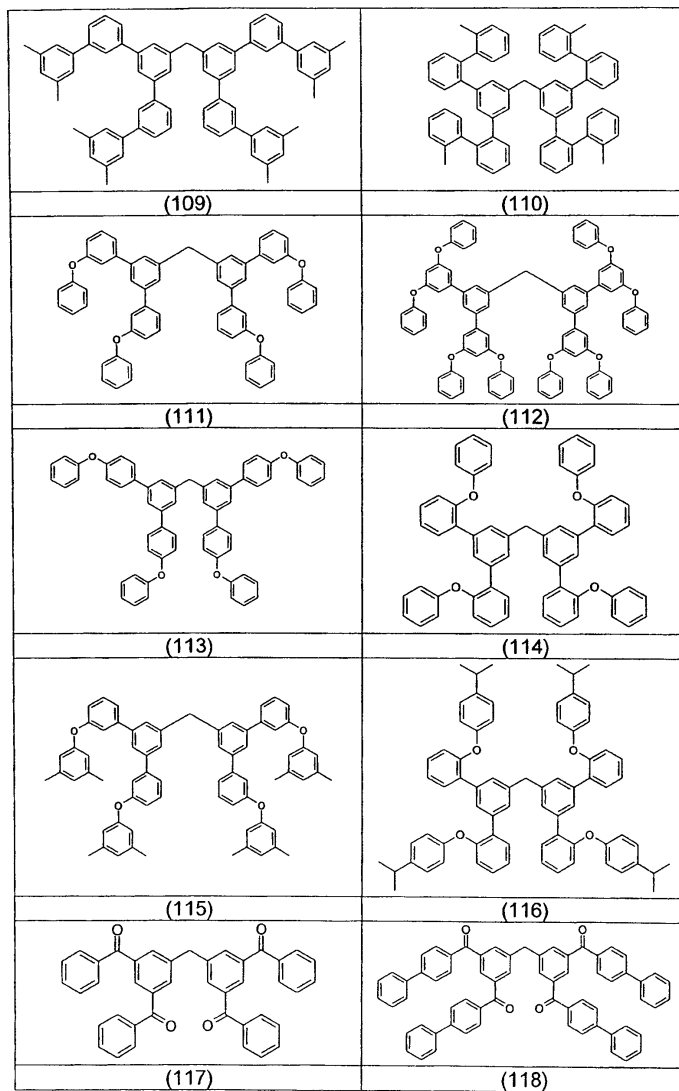
[0064]



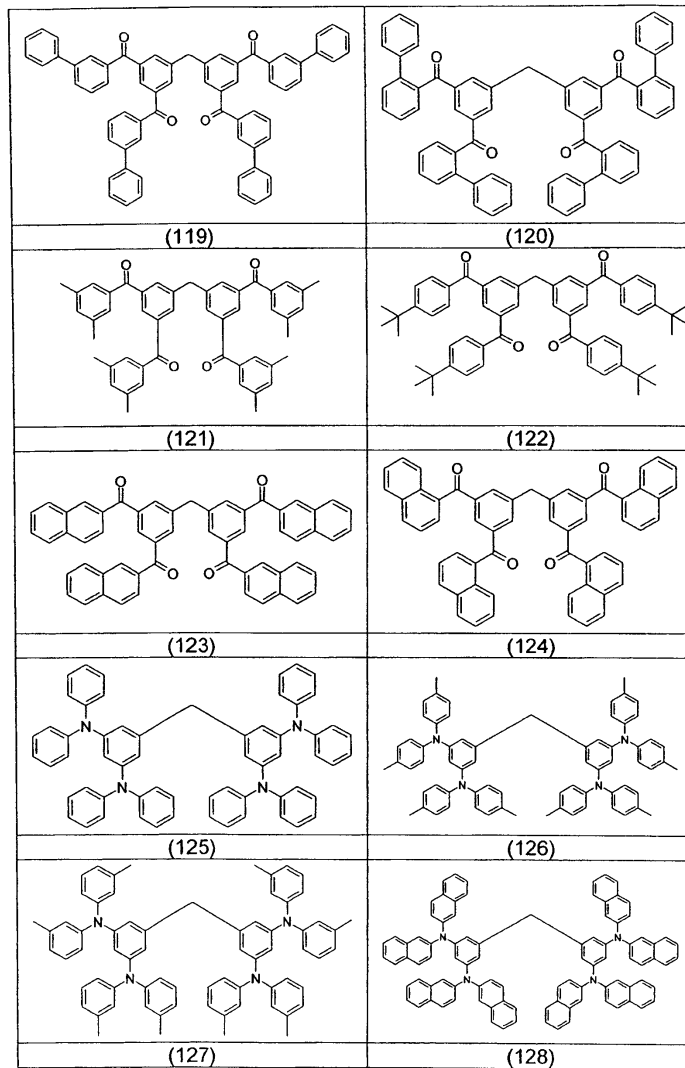
[0065]



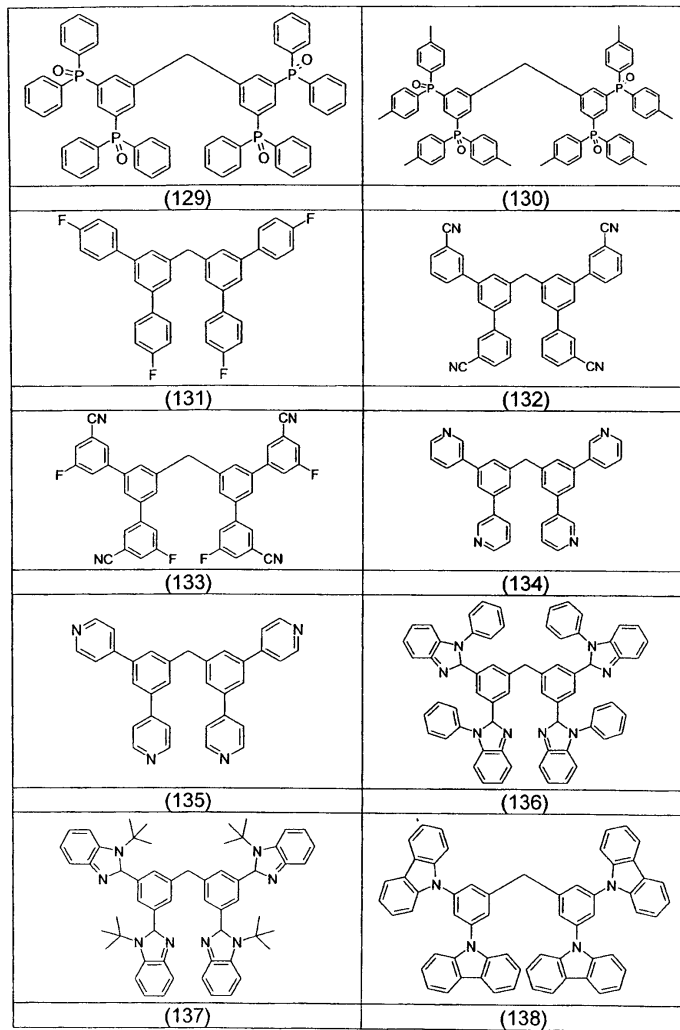
[0066]



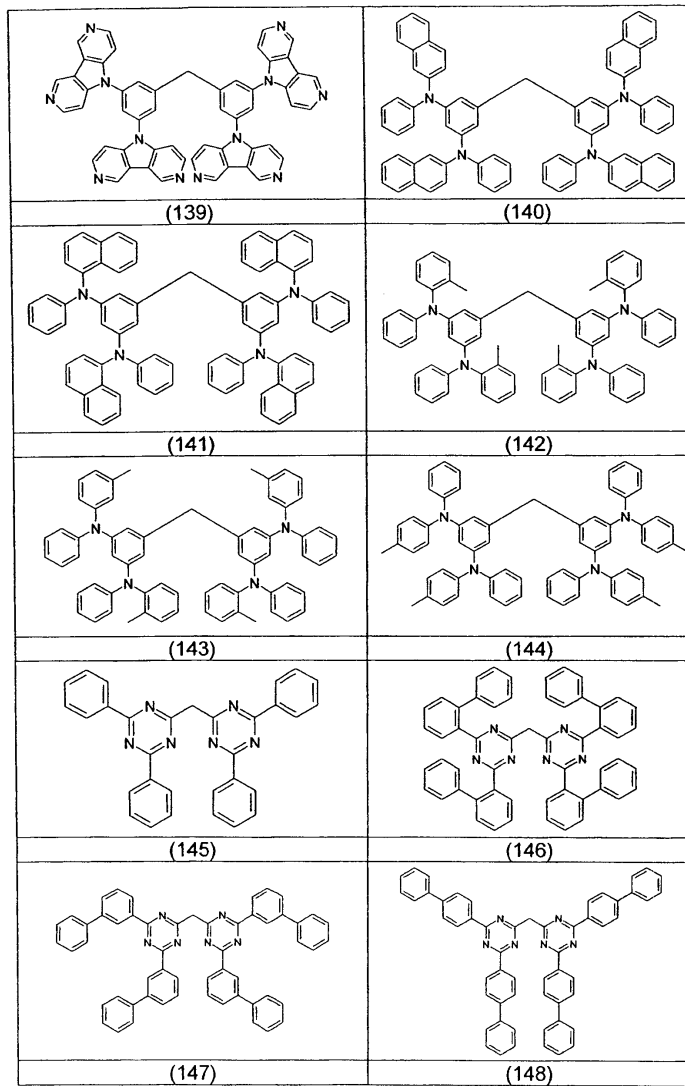
[0067]



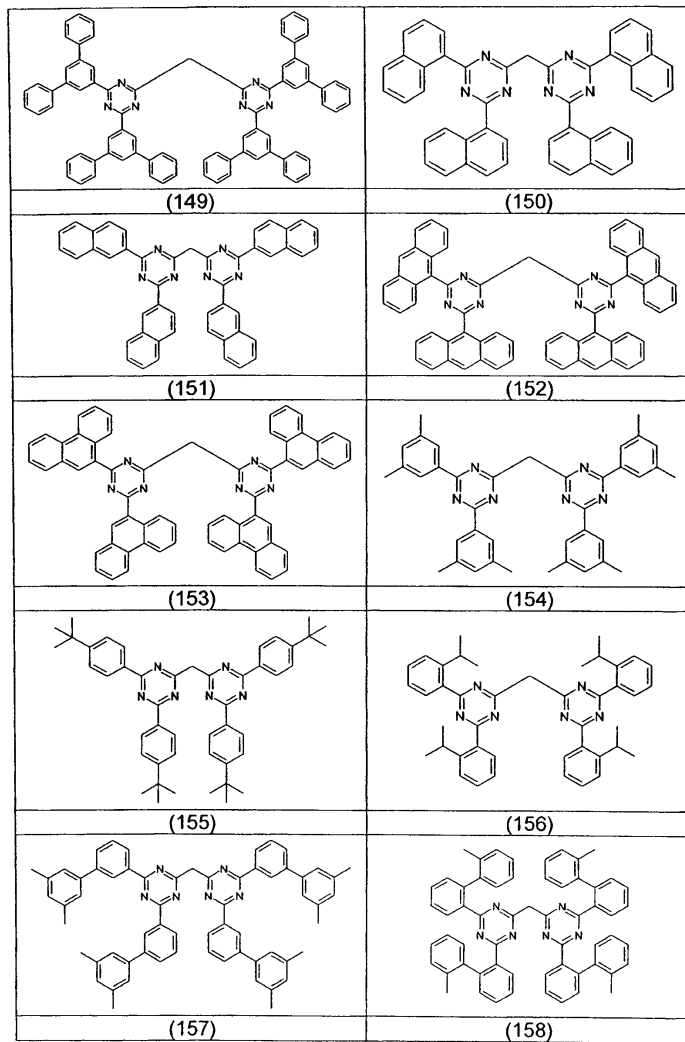
[0068]



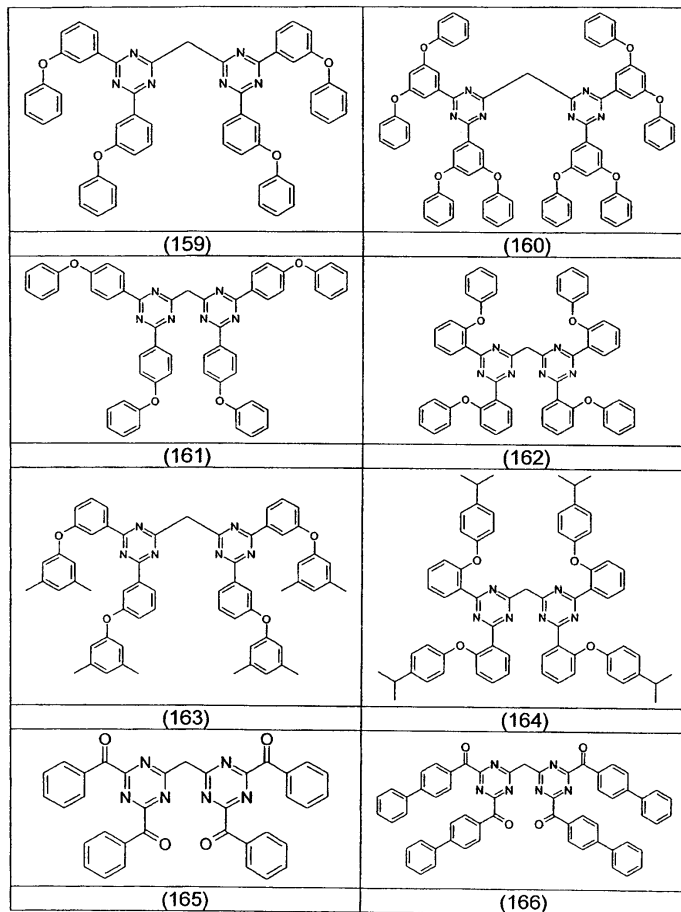
[0069]



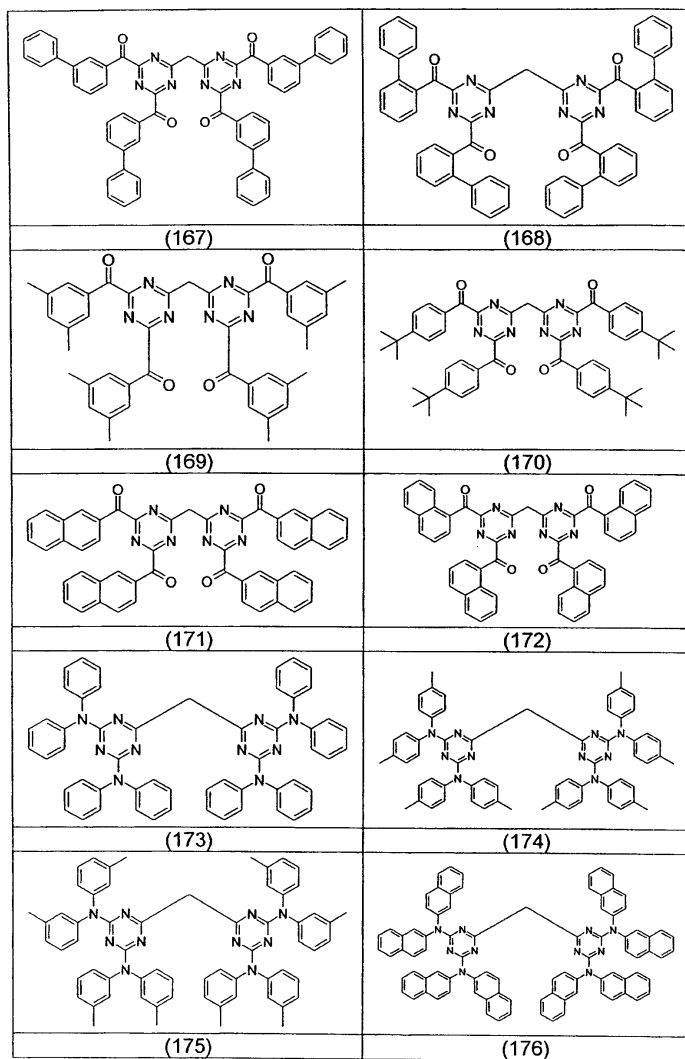
[0070]



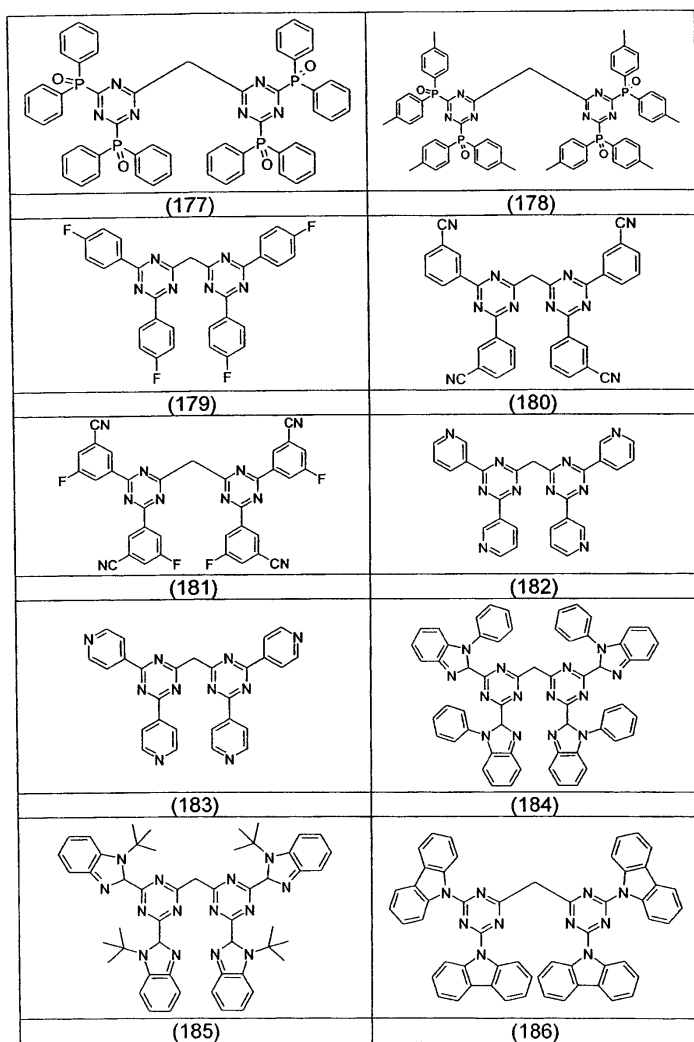
[0071]



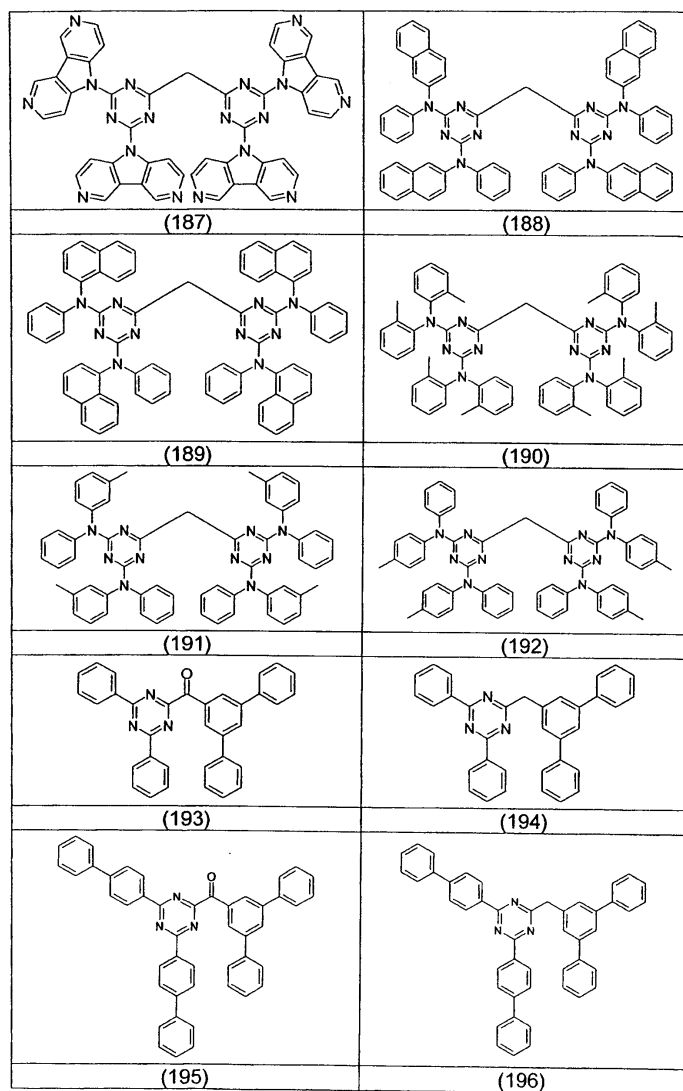
[0072]



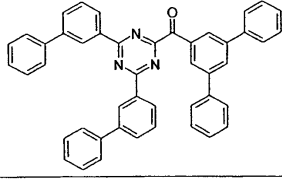
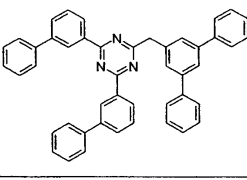
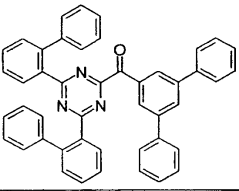
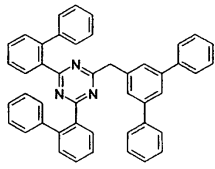
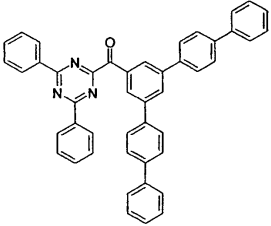
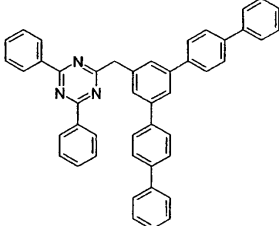
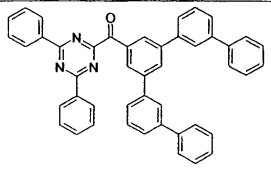
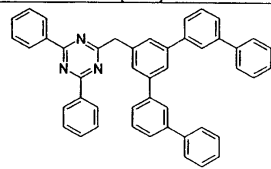
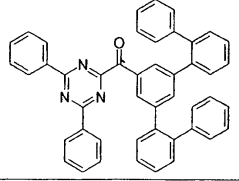
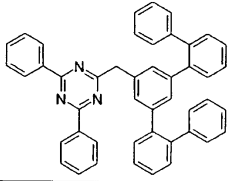
[0073]



[0074]



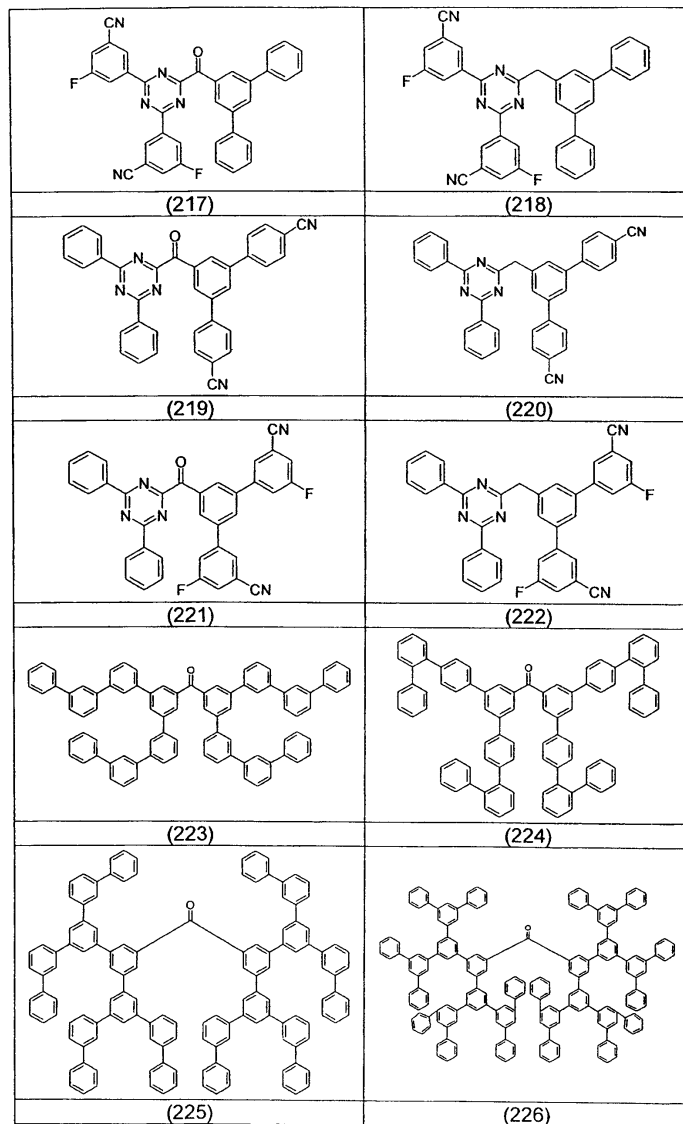
[0075]

	
(197)	(198)
	
(199)	(200)
	
(201)	(202)
	
(203)	(204)
	
(205)	(206)

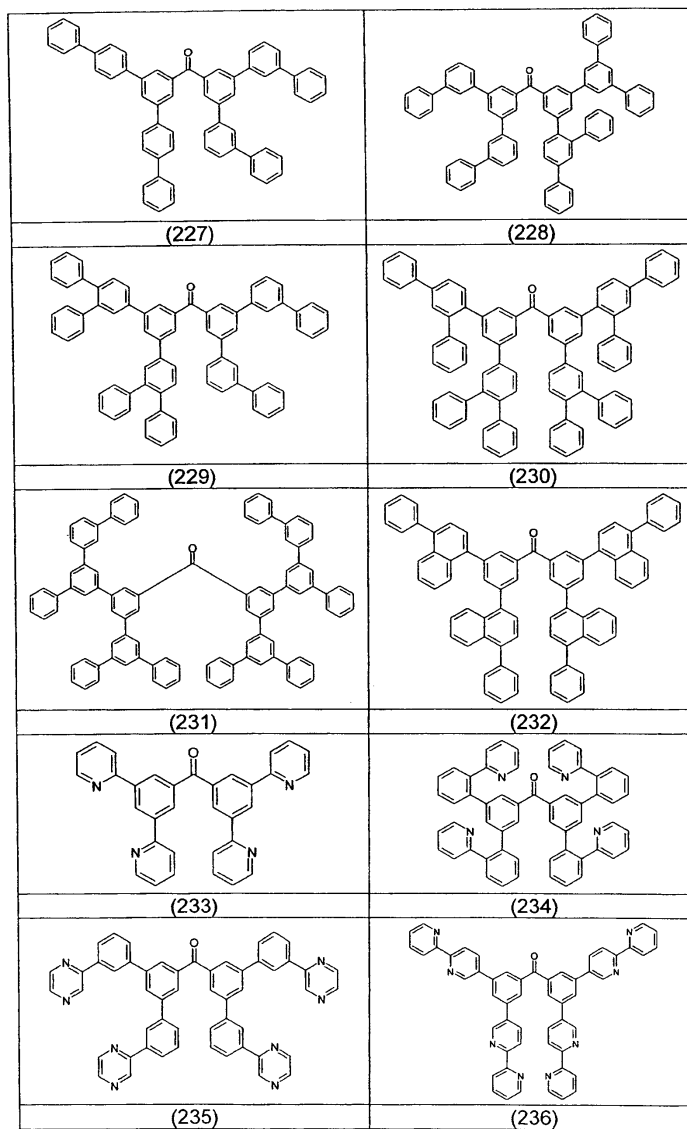
[0076]

(207)	(208)
(209)	(210)
(211)	(212)
(213)	(214)
(215)	(216)

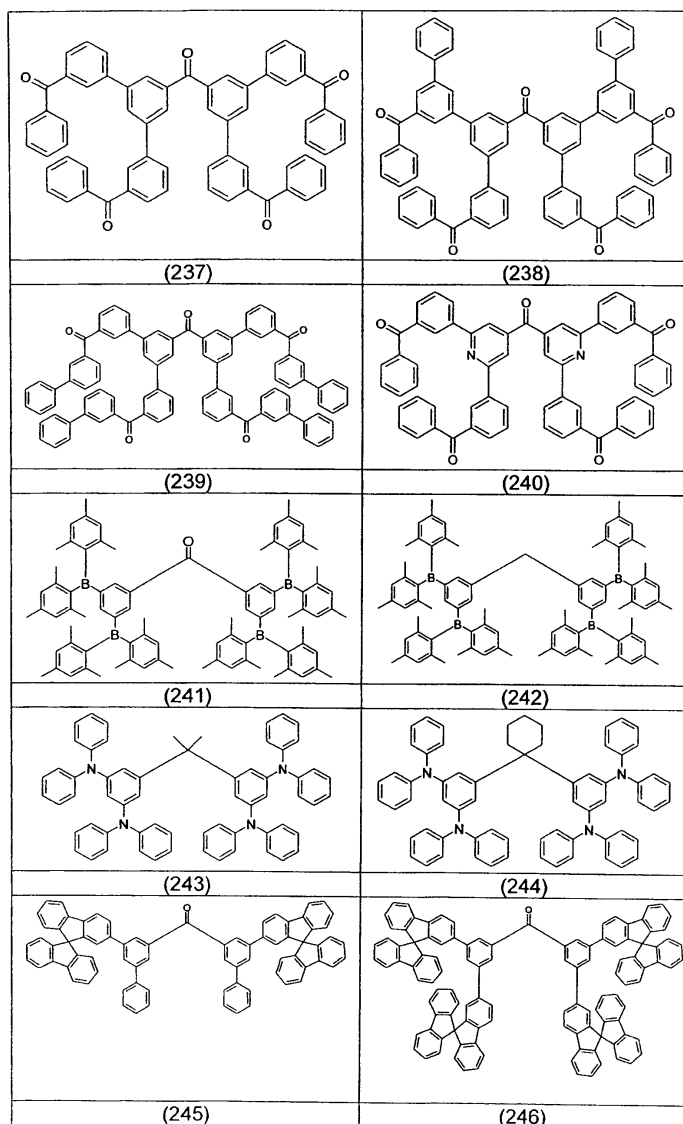
[0077]



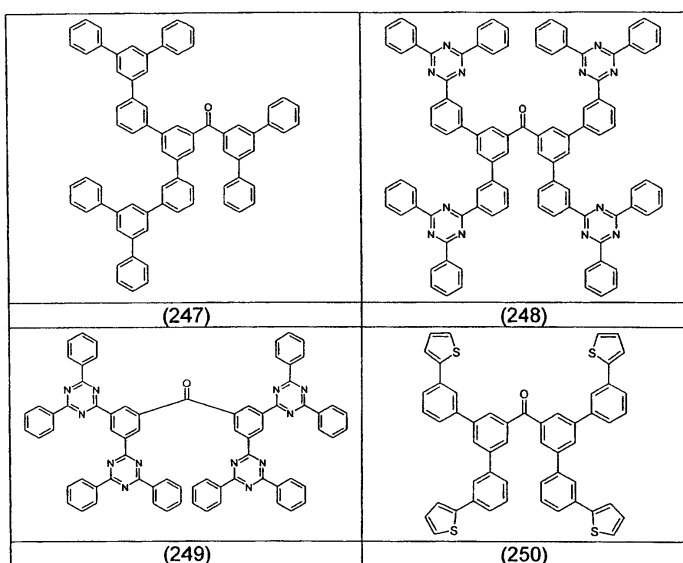
[0078]



[0079]



[0080]



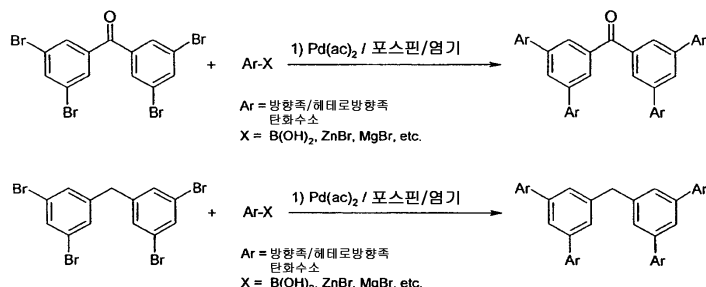
[0081]

[0082]

본 발명에 따른 식 (1) 및 식 (19) 내지 식 (22) 의 화합물들은, 당업자에게 일반적으로 알려져 있는 이하에 기재된 합성 단계들에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 대칭적으로 치환된 화합물들에 대한 시작 화합물은, 예컨대, 3,3',5,5'-테트라브로모벤조페논 (Eur. J. Org. Chem. 2006, 2523-2529) 또는

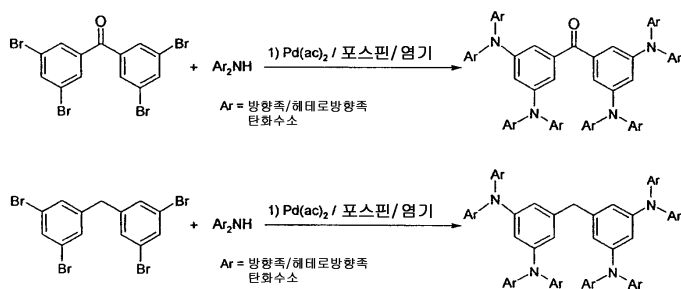
비스(3,5-디브로모페닐)메탄 (J.Org.Chem. 1994, 59, 7701-7703) 일 수 있다. 이들 테트라브로마이드류는 당업자에게 알려진 방법들에 의해 변환될 수 있다. 보론산류 또는 보론산 유도체류와의 팔라듐-촉매화 반응 (Suzuki 커플링) 또는 유기아연 화합물들과의 팔라듐-촉매화 반응 (Negishi 커플링) 은 본 발명에 따른 방향족 또는 헤테로방향족 화합물들을 도출한다 (스킴 1). 전구체 1 에 대해 이하 상세하게 기재된 바와 같이, 3,3',5,5'-테트라브로모벤조페논의 제조를 위한 추가적인 프로세스는 1,3,5-트리브로모벤젠의 모노리튬화, 그후 N,N-디메틸카르바모일 클로라이드와의 반응이 있다.

스킴 1



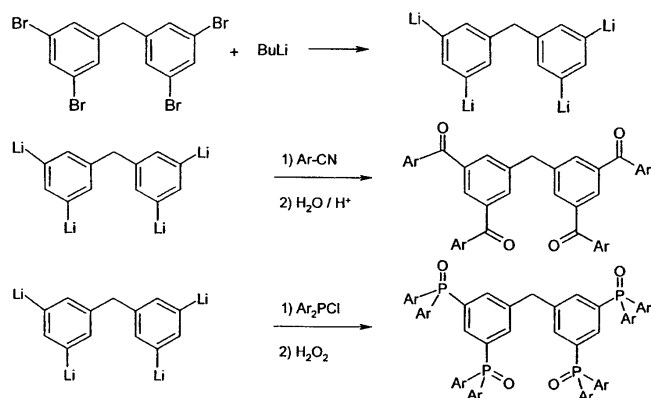
아민류와의 팔라듐-촉매화 반응 (Hartwig-Buchwald 커플링) 은 본 발명에 따른 방향족 또는 헤테로방향족 아민류를 도출한다 (스킴 2).

스킴 2



브롬 작용기는 유기리튬 화합물들 또는 그리냐르 (Grignard) 화합물들을 사용한 트랜스-금속화에 의해 친전자성 (electrophilic) 기로 변환될 수 있고, 이는 그후, 예컨대, 아릴붕소 할라이드류, 알데히드류, 케톤류, 니트릴류, 에스테르류, 할로에스테르류, 이산화탄소, 아릴포스핀 할라이드류, 할로술폰산, 할로아릴술폰산 등과 같은 다수의 친전자체 (electrophile) 들에 커플링될 수 있고, 여기서 이러한 방식으로 획득된 화합물들은 본 발명에 따른 최종 생성물들 또는 그렇지 않으면 더 반응할 수 있는 중간물들일 수 있다. 이것은 포스핀 옥시드 및 본 발명에 따른 케톤의 제조의 예를 참조하여 예로서 설명된다 (스킴 3).

스킴 3

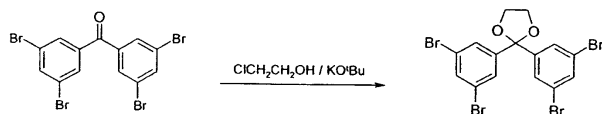


기 Y 가 C=O 를 나타내는 화합물에서, 유기리튬 화합물 또는 그리냐르 화합물과의 반응 이전에 보호기가 먼저

도입되어야 하고 반응의 종료시에 다시 제거될 수 있다. 카르보닐 작용기들에 대한 적절한 보호기는 유기 합성의 당업자에게 알려져 있다. 예컨대, 적절한 보호기는 1,3-디옥솔란 (스킴 4) 이고, 이는 디메틸포름아미드 중에서의 포타슘 tert-부톡시드 및 2-클로로에탄올과의 반응에 의해 도입될 수 있다.

[0092]

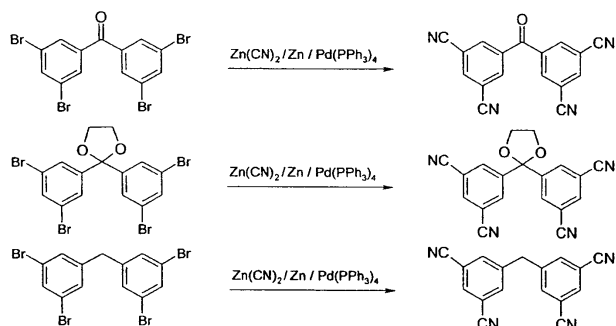
스킴 4



[0093]

[0094]

브롬 작용기는, 디메틸아세트아미드 중에서의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 및 아연의 존재하에서, 시안화물, 예컨대, 아연 시안화물의 작용에 의해 니트릴 작용기로 변환될 수 있다 (스킴 5).



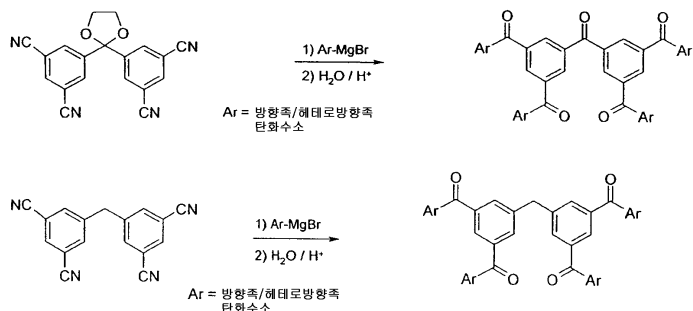
[0095]

[0096]

그리냐르 화합물들과 니트릴 작용기의 반응 및 후속하는 산 가수분해 (acidic hydrolysis) 는 본 발명에 따른 케톤류의 제조를 가능하게 한다 (스킴 6).

[0097]

스킴 6



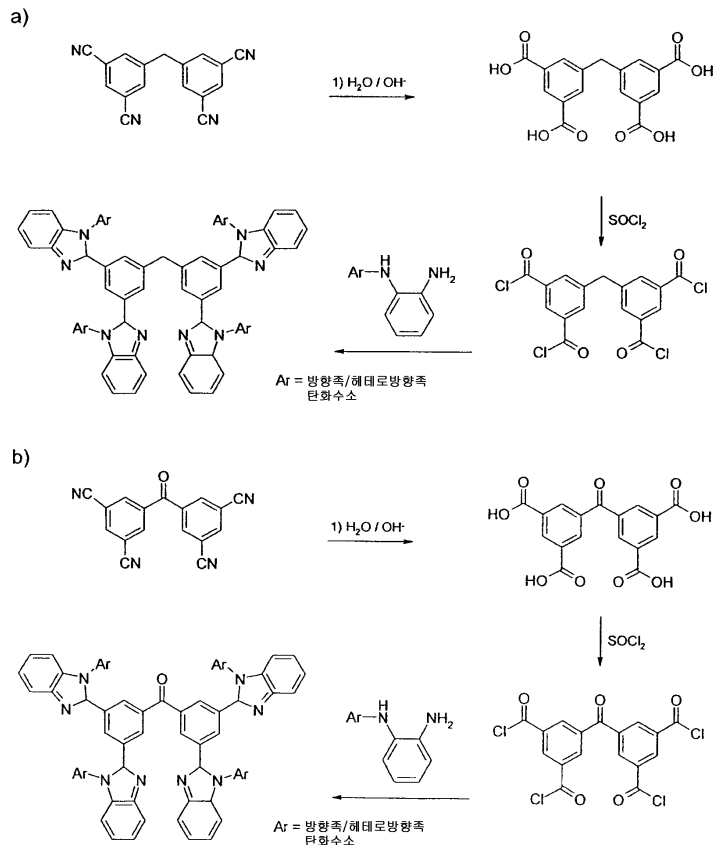
[0098]

[0099]

추가적인 가능성은 니트릴 작용기의 카르복실산으로의 염기 가수분해이고, 이는 티오닐 염화물과의 추가적인 반응에 의해 대응하는 산 염화물로 변환될 수 있고 그리고 적절한 디아민류와의 추가적인 반응에 의해 본 발명에 따른 벤즈이미다졸 유도체류로 변환될 수 있다 (스킴 7).

[0100]

스킵 7



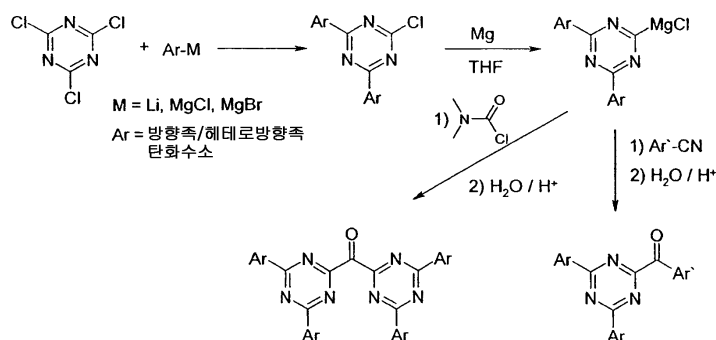
[0101]

[0102]

아릴 트리아지닐 케톤류 또는 비스트리아지닐 케톤류의 제조는, 예컨대, 시아누릭 클로라이드로부터 시작하여 수행될 수 있고, 이 시아누릭 클로라이드는 EP 810453 에 따라, 1-클로로-3,5-디아릴트리아진으로 변환될 수 있고, 이 1-클로로-3,5-디아릴트리아진은 US 2959589 에 따라 THF 중에서의 마그네슘의 작용에 의해 연속적으로 3,5-디아릴트리아진-1-일마그네슘 클로라이드로 변환될 수 있고, 이 3,5-디아릴트리아진-1-일마그네슘 클로라이드는 니트릴류 또는 카르바모일 클로라이드류와 같은 적절한 친전자체와 반응할 수 있고, 여기서 이러한 방식으로 획득된 부가 화합물들의 산 가수분해는 원하는 케톤류를 제공한다 (스킵 8).

[0103]

스킵 8



[0104]

[0105]

또한, 본 발명은, 금속 촉매에 의한 방향족 또는 헤테로방향족 보론산 또는 대응하는 보론산 유도체와 치환 또는 미치환 비스(3,5-디브로모벤조페논)의 커플링, 또는 금속 촉매에 의한 일차 또는 이차 방향족 아민과 치환 또는 미치환 비스(3,5-디브로모벤조페논)의 커플링, 또는 금속 촉매에 의한 금속 시안화물과 치환 또는 미치환 비스(3,5-디브로모벤조페논)의 커플링을 포함하는 식 (1) 및 식 (19) 내지 식 (22) 의 화합물들의 제조 방법에 관한 것이다.

[0106]

상기 기재된 본 발명에 따른 화합물들, 특히, 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르와 같은 반응성 이탈기 (leaving group) 들에 의해 치환되는 화합물들은, 대응하는 이량체들, 삼량체들,

사랑체들, 오랑체들, 올리고머들, 폴리머들의 제조용 모노머들로서 또는 덴드리머들의 코어로서 사용될 수 있다.

[0107] 여기서 올리고머화 또는 중합은 할로젠 기능성 또는 보론산 기능성을 통해 수행되는 것이 바람직하다.

[0108] 따라서, 또한, 본 발명은 식 (1)의 하나 이상의 화합물을 함유하는 이량체들, 삼량체들, 사량체들, 오랑체들, 올리고머들, 폴리머들 또는 덴드리머들에 관한 것이며, 여기서 하나 이상의 라디칼 R^1 내지 R^4 는, 이량체, 삼량체, 사량체 또는 오랑체에서의 상기 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들 사이의 결합들, 또는 상기 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물로부터 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머로의 결합들을 나타내고, 또는 여기서 이 결합은 기들 R에 대한 치환기들을 통해 발생한다. 본 발명의 목적을 위해, 올리고머는 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 적어도 6개의 단위들을 가지는 화합물을 의미하도록 취해진다. 폴리머들, 올리고머들 또는 덴드리머들은 공액되거나, 부분적으로 공액되거나 또는 비-공액될 수도 있다. 삼량체들, 사량체들, 오랑체들, 올리고머들 또는 폴리머들은 선형 또는 분지형일 수도 있다.

[0109] 이량체들, 삼량체들, 사량체들, 오랑체들, 올리고머들 및 폴리머들에서의 식 (1)의 반복 단위들에 대해, 상기 기재된 것과 동일한 바람직한 것이 적용된다. 따라서, 바람직한 반복 단위들은 또한 식 (19) 내지 식 (22)의 단위들이다.

[0110] 올리고머들 또는 폴리머들의 제조를 위해, 본 발명에 따른 모노머들은 단독중합되거나 또는 다른 모노머들과 공중합된다. 적절한 바람직한 공모노머들은, (예컨대, EP 842208 또는 WO 00/22026에 따른) 플루오렌류, (예컨대, EP 707020, EP 894107 또는 WO 06/061181에 따른) 스피로비플루오렌류, (예컨대, WO 92/18552에 따른) 파라-페닐렌류, (예컨대, WO 04/070772 또는 WO 04/113468에 따른) 카르바졸류, (예컨대, EP 1028136에 따른) 티오펜류, (예컨대, WO 05/014689에 따른) 디히드로페난트렌류, (예컨대, WO 04/041901 또는 WO 04/113412에 따른) 시스 또는 트랜스-인테노플루오렌류, (예컨대, WO 05/040302에 따른) 케톤류, (예컨대, WO 05/104264 또는 WO 07/017066에 따른) 페난트렌류, 또는 또한 복수의 이들 단위들로부터 선택된다. 폴리머들, 올리고머들 및 덴드리머들은 통상 또한 추가적인 단위들, 예컨대, 방출 (형광을 발하거나 또는 인광을 발하는) 단위들, 예를 들면, (예컨대, WO 07/068325에 따른) 비닐트리아릴아민류 또는 (예컨대, WO 06/003000에 따른) 인광 금속 착물들, 및/또는 전하-수송 단위들, 특히 트리아릴아민 유도체류를 함유한다.

[0111] 또한, 본 발명은 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 적어도 하나의 화합물 또는 대응하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오랑체, 올리고머 또는 폴리머 및 적어도 하나의 추가적인 화합물을 포함하는 혼합물들에 관한 것이다. 예컨대, 추가적인 화합물은, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물이 매트릭스 재료로서 사용되는 경우 형광 또는 인광 도펀트일 수도 있다. 적절한 형광 및 인광 도펀트들을 유기 전계발광 디바이스들과 관련하여 이하에 나타내고, 또한 본 발명에 따른 혼합물들에 대해 바람직하다. 또한, 추가적인 화합물은, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물이 홀-수송 또는 전자-수송 화합물인 경우 도펀트일 수도 있다. 적절한 도펀트들을 유기 전계발광 디바이스들과 관련하여 이하에 나타낸다.

[0112] 게다가, 본 발명은 또한 식 (1)의 적어도 하나의 화합물 또는 대응하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오랑체, 올리고머 또는 폴리머 및 적어도 하나의 유기 용매를 포함하는 용액들에 관한 것이다. 이런 유형의 용액들은, 예컨대, 스핀 코팅에 의해 또는 인쇄 프로세스들에 의해, 용액으로부터의 유기 전자 디바이스의 제조에 필요하다.

[0113] 본 발명에 따른 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들 및 대응하는 이량체들, 삼량체들, 사량체들, 오랑체들, 올리고머들, 폴리머들 또는 덴드리머들은, 전자 디바이스, 특히, 유기 전계발광 디바이스들 (OLEDs, PLEDs), 유기 전계-효과 트랜지스터들 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터들 (O-TFTs), 유기 발광 트랜지스터들 (O-LETs), 유기 집적회로들 (O-ICs), 유기 태양 전지들 (O-SCs), 유기 전계-소멸 디바이스들 (O-FQDs; organic field-quench devices), 발광 전기화학 셀들 (LECs), 유기 레이저 다이오드들 (O-lasers) 또는 유기 포토리셉터들 (organic photoreceptors)에 사용하기에 적절하다.

[0114] 치환에 따라, 화합물들은 상이한 기능들 및 층들에 채용된다.

[0115] 따라서, 본 발명은 또한 전자 디바이스, 특히 유기 전계발광 디바이스에 있어서의 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들 또는 대응하는 이량체들, 삼량체들, 사량체들, 오랑체들, 올리고머들, 폴리머들 또는 덴드리머들의 사용에 관한 것이다. 또한, 상기 서술된 바람직한 실시형태들은 유기 전자 디바이스에 있어서의 화합물들의 사용에 적용된다.

- [0116] 게다가, 본 발명은 또한 전자 디바이스, 특히, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 적어도 하나의 화합물 또는 대응하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 텐드리머를 포함하는, 상기 서술된 전자 디바이스, 특히 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 방출층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스에 관한 것이며, 여기서 방출층 또는 다른 층일 수도 있는 적어도 하나의 유기층이, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 적어도 하나의 화합물 또는 대응하는 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체, 올리고머, 폴리머 또는 텐드리머를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 서술된 바람직한 실시형태들은 유기 전자 디바이스에 적용된다.
- [0117] 캐소드, 애노드 및 방출층 이외에, 유기 전계발광 디바이스는 또한 추가적인 층들을 포함할 수도 있다. 예컨대, 이들은 각각의 경우에 하나 이상의 홀-주입층, 홀-수송층, 홀-블로킹층, 전자-수송층, 전자-주입층, 전자-블로킹층, 여기자-블로킹층, 전하-발생층 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합으로부터 선택된다. 또한, 층들, 특히, 전자-수송층들은 또한 도핑될 수도 있다. 층들의 도핑은 개선된 전하 수송을 위해 유리할 수도 있다. 그러나, 이들 층들 각각은 반드시 존재해야 하는 것은 아님에 주의해야 하고, 층들의 선택은 항상 사용된 화합물들에 의존하고, 특히 또한 전계발광 디바이스가 형광을 발하는지 또는 인광을 발하는지의 여부에 의존한다.
- [0118] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태들에 있어서, 유기 전계발광 디바이스는 복수의 방출층들을 포함하고, 여기서 적어도 하나의 유기층은 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 특히 바람직하게는, 이들 방출층들은 전체 380 nm와 750 nm 사이의 복수의 방출 최대를 가지고 있어서, 전체적인 백색 방출을 야기하고, 즉, 형광을 발하거나 또는 인광을 발할 수 있고 청색과 황색, 오렌지색 또는 적색 광을 방출하는 다양한 방출 화합물들이 방출층들에 사용된다. 3-층 시스템들, 즉 3 개의 방출층들을 갖는 시스템들이 특히 바람직하고, 여기서 이들 층들 중 적어도 하나가 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 적어도 하나의 화합물을 포함하고, 여기서 3 개의 층들은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 발현한다 (그 기본 구조에 대해, 예컨대, WO 05/011013 참조). 광범위한 방출 대역들을 가지며 그리하여 백색 방출을 발현하는 방출체들이 또한 백색 방출에 적절하다.
- [0119] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들은 방출층에서의 형광 또는 인광 화합물들용 매트릭스 재료로서 채용된다. 인광 화합물들용 매트릭스 재료에서, 바람직하게, Y는 C=O를 나타내고 및/또는 하나 이상의 기 R은 C(=O)Ar, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, P(=O)Ar₂ 또는 N-카르바졸릴을 나타낸다. 특히, 기 Y는 C=O를 나타낸다. 형광 화합물들용 매트릭스 재료에서, 바람직하게, 하나 이상의 기 R은 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템, 특히 안트라센을 함유하는 방향족 고리 시스템을 나타낸다. 그때, 기 Y는 C(R¹)₂를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0120] 매트릭스 및 도펀트를 포함하는 시스템에서의 매트릭스 재료는, 그 시스템에서 보다 높은 비율로 존재하는 성분을 의미하도록 취해진다. 매트릭스 및 복수의 도펀트들을 포함하는 시스템에서, 매트릭스는, 그 혼합물에서의 비율이 가장 높은 성분을 의미하도록 취해진다. 복수의 매트릭스 재료들의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0121] 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물이 방출층에서의 방출 화합물용 매트릭스 재료로서 채용되는 경우, 하나 이상의 인광 재료들 (삼중항 방출체 (triplet emitter) 들)과 조합하여 채용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 인광은, 비교적 높은 스핀 다중도, 즉, 스핀 상태 > 1인 여기된 상태로부터의 루미네선스 (luminescence), 특히 여기된 삼중항 상태로부터의 루미네선스를 의미하도록 취해진다. 본 발명의 목적을 위해, 모든 발광 이리듐 및 팔라듐 착물들은, 특히, 인광 화합물들을 의미하도록 의도된다. 그때, 식 (1)의 화합물과 방출 화합물의 혼합물은, 방출체와 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 대하여, 식 (1)의 화합물의 99 ~ 50 체적%, 바람직하게는 98 ~ 50 체적%, 특히 바람직하게는 97 ~ 60 체적%, 특히 95 ~ 85 체적%를 포함한다. 그에 대응하여, 이 혼합물은, 방출체와 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 대하여, 방출체의 1 ~ 50 체적%, 바람직하게는 2 ~ 50 체적%, 특히 바람직하게는 3 ~ 40 체적%, 특히 5 ~ 15 체적%를 포함한다.
- [0122] 또한, 혼합물로서 복수의 매트릭스 재료들을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 이 혼합물의 하나의 성분은 홀-수송성 화합물이고, 혼합물의 추가적인 성분은 전자-수송성 화합물이다. 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물이 전자-수송성 화합물인 경우, 즉, 예컨대, 기 Y가 C=O를 나타내고 및/또는 기들 R이 C(=O)Ar 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템들을 나타내는 경우, 이 화합물은 홀-수송성 매트릭스 재료와 조합하여 사용되는 것이 바람직하다. 바람직한 홀-전도성 매트릭스 재료들은 트리아릴아민류 및 카르바졸 유도체류이다. 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물이 홀-전도성 화합물인 경우, 즉, 예컨대,

기 Y 가 $C(R)^1_2$ 를 나타내고 기들 R 이 $N(Ar)_2$ 를 나타내는 경우, 이 화합물은 전자-수송성 매트릭스 재료와 조합하여 사용되는 것이 바람직하다. 바람직한 전자-수송성 매트릭스 재료는 방향족 케톤류, 방향족 포스핀 옥시드류, 방향족 술폰시드류, 방향족 술폰류 및 트리아진 유도체류이다.

[0123] 적절한 인광 화합물들 (=삼중항 방출체들) 은, 특히, 적절한 여기에 의해, 광, 바람직하게 가시 영역의 광을 방출하는 화합물들이고, 추가로, 원자 번호 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 및 80 미만인 적어도 하나의 원자를 함유한다. 바람직하게는, 사용된 인광 방출체들은, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물들, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물들이다.

[0124] 상기 기재된 방출체들의 예들은, 출원들 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 및 WO 05/033244 에 의해 나타난다. 일반적으로, 인광 OLED들에 대한 종래 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 알려져 있는 모든 인광 착물들은 적절하고, 당업자는 독창적인 단계 없이 추가적인 인광 착물들을 사용할 수 있을 것이다.

[0125] 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22) 의 화합물이 형광 화합물들용 매트릭스 재료로서 채용되는 경우, 방출층에서의 매트릭스 재료의 비율은 50.0 ~ 99.9 체적%, 바람직하게는 80.0 ~ 99.5 체적%, 특히 바람직하게는 90.0 ~ 99.0 체적% 이다. 그에 대응하여, 도펀트의 비율은 0.1 ~ 50.0 체적%, 바람직하게는 0.1 ~ 20.0 체적%, 특히 바람직하게는 0.5 ~ 15 체적%, 매우 특히 바람직하게는 1.0 ~ 10.0 체적% 이다.

[0126] 바람직한 도펀트들은 모노스티릴아민류, 디스티릴아민류, 트리스티릴아민류, 테트라스티릴아민류, 스티릴포스핀류, 스티릴 에테르류 및 아릴아민류의 클래스로부터 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 미치환 스티릴기 및 적어도 하나의 (바람직하게는 방향족인) 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 취해진다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 미치환 스티릴기들 및 적어도 하나의 (바람직하게는 방향족인) 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 취해진다. 트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 미치환 스티릴기들 및 적어도 하나의 (바람직하게는 방향족인) 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 취해진다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 미치환 스티릴기들 및 적어도 하나의 (바람직하게는 방향족인) 아민을 함유하는 화합물을 의미하도록 취해진다. 스티릴기들은, 또한 더 치환될 수도 있는 스티렌류인 것이 특히 바람직하다. 대응하는 포스핀류 및 에테르류는 아민류와 유사하게 정의된다. 본 발명의 목적을 위해, 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접 결합되는 3 개의 치환 또는 미치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템들을 함유하는 화합물을 의미하도록 취해진다. 바람직하게는, 이들 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템들 중 적어도 하나는 축합된 고리 시스템 (바람직하게는 적어도 14 개의 방향족 고리 원자들을 가짐) 이다. 그 바람직한 예들은, 방향족 안트라센아민류, 방향족 안트라센디아민류, 방향족 피렌아민류, 방향족 피렌디아민류, 방향족 크리센아민류 또는 방향족 크리센디아민류이다. 방향족 안트라센아민은, 하나의 디아릴아미노기가 (바람직하게는 2-위치 또는 9-위치에서) 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하도록 취해진다. 방향족 안트라센디아민은, 2 개의 디아릴아미노기가 (바람직하게는 2,6-위치 또는 9,10-위치에서) 안트라센기에 직접 결합된 화합물을 의미하도록 취해진다. 방향족 피렌아민류, 피렌디아민류, 크리센아민류 또는 크리센디아민류가 앞서 언급된 것과 유사하게 정의되고, 여기서 피렌 상의 디아릴아미노기들은 1-위치 또는 1,6-위치에 결합되는 것이 바람직하다. 다른 바람직한 도펀트들은, 예컨대, WO 06/122630 에 따른 인데노플루오렌아민류 또는 인데노플루오렌디아민류, 예컨대, WO 08/006449 에 따른 벤조인데노플루렌아민류 또는 벤조인데노플루렌디아민류, 그리고 예컨대, WO 07/140847 에 따른 디벤조인데노플루오렌아민류 또는 디벤조인데노플루오렌디아민류로부터 선택된다. 스티릴아민류의 클래스로부터의 도펀트들의 예들은, 치환 또는 미치환 트리스티렌아민류 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기재된 도펀트들이다.

[0127] 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22) 의 화합물들은 홀-수송 재료로서 또는 홀-주입 재료로서 또는 전자-블로킹 재료로서 또는 여기자-블로킹 재료로서 채용된다. 그때, 기 Y 는 $C(R)^1_2$ 를 나타내는 것이 바람직하다. 그때, 바람직하게, 화합물들은 적어도 하나의 $N(Ar)_2$ 기에 의해 치환되고, 바람직하게는 적어도 2 개의 $N(Ar)_2$ 기에 의해 치환되고, 및/또는 홀 수송을 개선하는 다른 기들을 함유한다.

여기서 모든 기들 R 은 $N(Ar)_2$ 를 나타내는 것이 특히 바람직하다. $N(Ar)_2$ 기들은 상기 기재된 식 (17) 및 식 (18) 로부터 선택되는 것이 바람직하다. 예컨대, 홀 수송을 개선하는 다른 바람직한 기들은, 전자-풍부 (electron-rich) 헤테로방향족 화합물들, 특히 기 R 로서의 티오펜, 피롤 또는 푸란이다. 바람직하게, 이 화합물은 홀-수송 또는 홀-주입 또는 전자-블로킹 또는 여기자-블로킹층에 채용된다. 본 발명의 목적을

위해, 홀-주입층은 애노드에 바로 인접하는 층이다. 본 발명의 목적을 위해, 홀-수송층은 홀-주입층과 방출층 사이에 위치된 층이다. 본 발명의 목적을 위해, 전자-블로킹 또는 여기자-블로킹층은 애노드측의 방출층에 바로 인접하는 층이다. 식 (1)의 화합물들이 홀-수송 또는 홀-주입 재료로서 사용되는 경우, 그들이 전자-억셉터 화합물들로 도핑 (예컨대, F_4 -TCNQ 로 도핑 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445 에 기재된 바와 같은 화합물들로 도핑) 되는 것이 바람직할 수도 있다.

[0128] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들은, 각각 전자-수송층 또는 홀-블로킹층에서의 전자-수송 재료로서 또는 홀-블로킹 재료로서 채용된다. 여기서, 기 Y 가 C=O 를 나타내고, 및/또는 방향족 기들 중 적어도 하나가 트리아진, 즉, 식 (20) 및 식 (21)의 화합물들을 나타내고, 및/또는 치환기들 R 중 적어도 하나가, 예컨대, 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 트리아졸, 옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 비피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 페난트롤린 등과 같은 전자-결핍 (electron-deficient) 헤테로고리를 나타내는 헤테로아릴기, 또는 C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, S(=O)Ar 또는 S(O)₂Ar 을 나타내는 것이 바람직하다. 또한, 화합물이, 예컨대, 전자-도너 화합물들 또는 리튬염들 (예컨대, Liq) 에 의해, 전자-수송층에 도핑되는 것이 바람직할 수도 있다. 본 발명의 목적을 위해, 홀-블로킹층은, 방출층과 전자-수송층 사이에 위치되고 방출층에 바로 인접한 층이다.

[0129] 또한, 폴리머들에 있어서, 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 반복 단위들은 폴리머 백본으로서, 홀-수송성 단위로서 및/또는 전자-수송성 단위로서 채용될 수 있다. 여기서 바람직한 치환 패턴들은 상기 기재된 것들에 대응한다.

[0130] 하나 이상의 층이, 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 유닛에서 재료들이 기상-증착되는 승화 프로세스에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다. 그러나, 압력은 또한 훨씬 더 낮을 (예컨대, 10^{-7} mbar 미만) 수도 있음에 주의해야 한다.

[0131] 또한, 하나 이상의 층이, 10^{-5} mbar ~ 1 bar 의 압력에서 재료들이 공급되는 캐리어-가스 승화의 도움으로 또는 OVPD (유기 기상 증착; organic vapour phase deposition) 프로세스에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다. 이러한 프로세스의 특별한 경우는, 재료들이 노즐을 통해 직접 공급되고 그리하여 구조화되는 OVJP (유기 기상 젯 인쇄; organic vapour jet printing) 프로세스이다 (예컨대, M.S.Arnold 등, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0132] 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들면, 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 원하는 인쇄 프로세스 (예컨대, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 (flexographic) 인쇄 또는 오프셋 인쇄) 에 의해, 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열적 이미징 (light induced thermal imaging), 열적 전사 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다. 가용성 화합물들이 이러한 목적을 위해 필요하다. 화합물들의 적절한 승화를 통해 높은 용해도가 달성될 수 있다. 여기서 개별적인 재료의 용액들뿐만 아니라 복수의 화합물들, 예컨대 매트릭스 재료들 및 도펀트들을 포함하는 용액들도 역시 공급하는 것이 가능하다.

[0133] 유기 전계발광 디바이스는 또한, 용액으로부터 하나 이상의 층을 형성하고 하나 이상의 다른 층을 기상-증착함으로써 하이브리드 시스템으로서 제조될 수도 있다. 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들은 일반적으로 유기 용매에 높은 용해도를 가지기 때문에, 이들 화합물들은 용액으로부터 잘 처리될 수 있다. 따라서, 예컨대, 용액으로부터 형광 또는 인광 도펀트 및 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물을 포함하는 방출층을 형성하고 그리고 진공 기상 증착에 의해 상단에 홀-블로킹층 및/또는 전자-수송층을 형성하는 것이 가능하다.

[0134] 이들 프로세스들은 일반적으로 당업자에게 알려져 있고, 상기 서술된 바람직한 실시형태들 또는 식 (1) 또는 식 (19) 내지 식 (22)의 화합물들을 포함하는 유기 전계발광 디바이스들에 문제없이 적용될 수 있다.

발명의 효과

[0135] 본 발명에 따른 화합물들은, 유기 전계발광 디바이스들에 있어서의 사용시에 종래 기술에 비해 다음의 놀라운 이점들을 가진다:

[0136] 1. 본 발명에 따른 화합물들은 높은 열적 안정성을 가지며, 분해 없이 승화될 수 있다.

[0137] 2. 인광 발광체들용 매트릭스 재료로서의 사용시에, Y 가 C=O 를 나타내는 본 발명에 따른 화합물들은, 특히 라

디칼들 R 이 각각 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 나타내는 본 발명에 따른 화합물들은, 유기 전계발광 디바이스의 효율에 있어서의 약간의 개선 및 수명에 있어서의 상당한 개선을 야기한다.

[0138] 3. 인광 전계발광 디바이스에 있어서의 전자/여기자-블로킹층에서의 사용시에, 본 발명에 따른 화합물들, 특히 기들 R 로서 디아릴아미노 치환기들을 함유하는 본 발명에 따른 화합물들은, 종래 기술에 따른 재료들과 비교해서 효율에 있어서의 상당한 개선을 야기한다. 특히, 이는 Y 가 C(R¹)₂ 를 나타내는 화합물들에 적용된다.

[0139] 4. 본 발명에 따른 화합물들, 특히 기들 R 로서 디아릴아미노기들에 의해 치환되고 및/또는 전자-풍부 헤테로방향족 기들에 의해 치환되는 본 발명에 따른 화합물들은, 홀-주입 및 홀-수송 재료로서 사용하기에 매우 적절하고, 동작 전압에 있어서의 감소를 야기한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

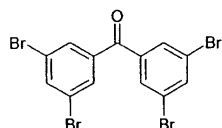
[0140] 본 발명은, 본 발명을 제한하지 않으면서, 다음의 실시예들에 의해 더욱 상세하게 기재된다. 당업자는, 독창성 없이 본 발명에 따른 추가적인 화합물들을 제조하고 그들을 유기 전자 디바이스들에 사용할 수 있을 것이다.

[0141] 실시예들:

[0142] 다음의 합성들은 - 달리 특정하지 않는 한 - 건조된 용매에서 보호-가스 분위기 하에서 수행된다. 용매들 및 시약들은 ALDRICH 또는 ABCR 로부터 구입할 수 있다.

[0143] 전구체들은 다음과 같이 제조될 수 있다 (전구체 1 - 전구체 13):

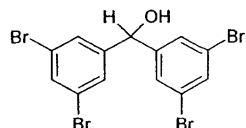
[0144] 전구체 1: 비스(3,5-디브로모페닐)케톤의 합성



[0145]

[0146] 디에틸 에테르 4000 ml 중의 1,3,5-트리브로모벤젠 252.0g (801 mmol) 의 현탁액은 -72℃ 로 냉각된다. 온도가 -60℃ 를 초과하지 않는 레이트로 n-부틸리튬의 용액 320 ml (800 mmol) (헥산 중의 2.5M) 를 적하하여 첨가한 후, 혼합물을 추가 1 시간 동안 교반한다. 후속하여, N,N-디메틸카르바모일 클로라이드 38.8 ml (399 mmol) 과 디에틸 에테르 80 ml 의 혼합물을 첨가하고, 이 혼합물을 추가 1 시간 동안 교반한 후, 냉각을 제거한다. 내부 온도 0 ℃ 로부터, 물 1000 ml 와 아세트산 80 ml 의 혼합물을 1 시간의 경과 동안 적하하여 첨가한다. 이 혼합물을 추가 2 시간 동안 교반하고, 하루밤 동안 방치하면, 그동안 고체가 가라앉는다. 디에틸 에테르 3000 ml 를 흡인에 의해 제거한 후, 고체를 흡인하면서 여과하고, 에탄올 100 ml 로 1회, 에탄올/물 (1:1) 100 ml 로 2회, 에탄올 100 ml 로 2회 세정하고, 진공 속에서 건조한다. 수율: 168.5g (338 mmol), 84.9%, 순도 약 98.5% (HPLC).

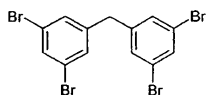
[0147] 전구체 2: 비스(3,5-디브로모페닐)메탄올의 합성



[0148]

[0149] 비스(3,5-디브로모페닐)메탄올은 J.Org.Chem. 1994, 59, 7701-7703 에 기재된 바와 같이 제조된다.

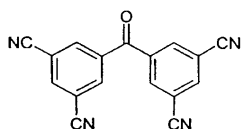
[0150] 전구체 3: 비스(3,5-디브로모페닐)메탄의 합성



[0151]

[0152] 비스(3,5-디브로모페닐)메탄은 J.Org.Chem. 1994, 59, 7701-7703 에 기재된 바와 같이 제조된다.

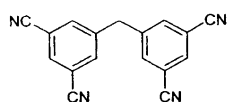
[0153] 전구체 4: 비스(3,5-디시아노페닐)케톤의 합성



[0154]

[0155] 비스(3,5-디브로모페닐)케톤 49.7g (100 mmol), 아연 시안화물 29.4g (250 mmol), 아연 더스트 (zinc dust) 2.0g (31 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 8.1g (7 mmol) 을, 디메틸아세트아미드 900 ml 중에서 교반하면서 7일 동안 내부 온도 135 °C 에서 가열한다. 냉각 후, 이 혼합물에 물 500 ml 및 암모니아 용액 (25%) 500 ml 를 첨가하고, 그후 2 시간 동안 교반한다. 형성된 고체를 흡인하면서 여과하고, 물 200 ml 로 5회, 메탄올 100 ml 로 5회 세정하고, 후속하여 디클로로메탄에 흡수시킨다. 이 용액을 황산 나트륨으로 건조하고, 실리카 겔을 통해 여과하고, 진공 속에서 고농축한다. 에탄올 200 ml 의 첨가는 고체의 침전을 야기하고, 이 고체를 흡인하면서 여과하고 에탄올로 세정한다. 디메틸포름아미드로부터의 4회 재결정화는 무색 고체를 남긴다. 수율: 19.4g (69 mmol), 68.7%, 순도 약 99% (HPLC).

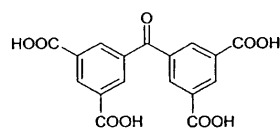
[0156] 전구체 5: 비스(3,5-디시아노페닐)메탄의 합성



[0157]

[0158] 비스(3,5-디시아노페닐)메탄은, 비스(3,5-디브로모페닐)메탄 38.7g (80 mmol) 으로부터 전구체 4 와 유사하게 제조된다. 수율: 15.2g (57 mmol), 71.0%, 순도 약 99.5% (HPLC).

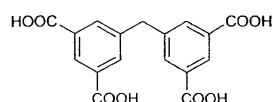
[0159] 전구체 6: 3,3',5,5'-벤조페논테트라카르복실산의 합성



[0160]

[0161] 비스(3,5-디시아노페닐)케톤 28.2g (100 mmol) 을 에탄올 500 ml 에 현탁하고, 물 500 ml 중의 수산화 나트륨 40.0g (1 mol) 을 서서히 첨가하고, 이 혼합물을 24 시간 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 이 혼합물을 수계 염산 1000 ml (5 M) 에 쏟아붓는다. 형성된 침전물을 흡인하면서 여과하고, 중화점까지 물로 세정하고, 후속하여 에탄올 150 ml 로 2회 세정한다. 수율: 33.5g (93.5 mmol), 93.5%, 순도 약 99.5% (HPLC).

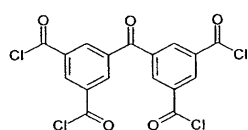
[0162] 전구체 7: 3,3',5,5'-디페닐메탄테트라카르복실산의 합성



[0163]

[0164] 3,3',5,5'-디페닐메탄테트라카르복실산은, 비스(3,5-디시아노페닐)메탄 16.1g (60 mmol) 로부터 전구체 6 과 유사하게 제조된다. 수율: 20.0g (58 mmol), 96.8%, 순도 약 99.5% (HPLC).

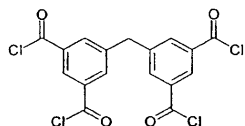
[0165] 전구체 8: 3,3',5,5'-벤조페논테트라카르보닐 클로라이드의 합성



[0166]

[0167] 3,3',5,5'-벤조페논테트라카르복실산 28.7g (80 mmol) 을 티오닐 클로라이드 150 ml 와 함께 4 시간 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 과잉 티오닐 클로라이드를 진공 속에서 제거한다. 수율: 34.2g (79 mmol), 98.8%, 순도 약 99.5% (HPLC).

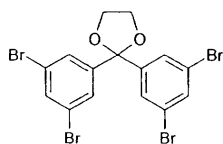
[0168] 전구체 9: 3,3',5,5'-디페닐메탄테트라카르보닐 클로라이드의 합성



[0169]

[0170] 3,3',5,5'-디페닐메탄테트라카르보닐 클로라이드는, 3,3',5,5'-디페닐메탄테트라카르복실산 17.2g (50 mmol)로부터 전구체 8 과 유사하게 제조된다. 수율: 20.6g (49 mmol), 98.6%, 순도 약 99.5% (HPLC).

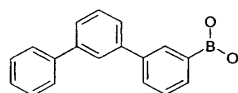
[0171] 전구체 10: 2,2-비스(3,5-디브로모페닐)-1,3-디옥솔란의 합성



[0172]

[0173] 비스(3,5-디브로모페닐)케톤 99.6g (200 mmol) 을 초기에 도입하고, 2-클로로에탄올 20.1 ml (300 mmol) 을 서서히 첨가한다. 그후, 디메틸포름아미드 300 ml 를 첨가하고, 이 혼합물을 -63℃ 까지 냉각한다. 포타슘 tert-부톡시드 33.7g (112 mmol) 과 디메틸포름아미드 250 ml 의 혼합물을 40 분의 경과 동안 적하하여 첨가하면, 그동안 담갈색 현탁액이 형성된다. 6 시간후, 냉각을 제거한다. 포화 염화암모늄 용액 200 ml 와 암모니아 용액 20 ml (25%) 의 혼합물을 약 -45℃ 의 내부 온도에서 첨가한다. 실온으로 가온한 후, 고체를 흡인하면서 여과하고, 물로 1회 그리고 에탄올/물 (1:1) 로 2회 세정한다. 잔류물을 회전 증발기 내에서 톨루엔으로 3회 공비 (azeotropically) 건조하고, n-헵탄 300 ml 에 흡수시키고, 여과하고, n-헵탄으로 세정하고, 진공 속에서 건조한다. 수율: 100.0g (179 mmol), 89.5%, 순도 약 97% (HPLC).

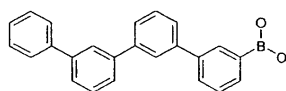
[0174] 전구체 11: m-터페닐-3-보론산의 합성



[0175]

[0176] m-터페닐-3-보론산은 WO 07/043357 에 기재된 바와 같이 제조된다.

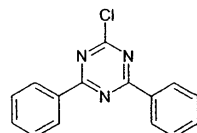
[0177] 전구체 12: m-쿼터페닐-3-보론산의 합성



[0178]

[0179] m-쿼터페닐-3-보론산은, WO 07/043357 에 기재된 바와 같이, m-터페닐-3-보론산에 따라 제조된다.

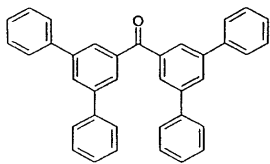
[0180] 전구체 13: 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진



[0181]

[0182] EP 810453 에 따라 제조. 또한, 유사한 2-클로로-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진 (아릴=4-비페닐, 3-비페닐, 3-m-터페닐, 3,5-디페닐펜-1-일) 이 이러한 프로세스에 의해 획득된다.

[0183] 실시예 1: 비스(3,5-디페닐페닐)케톤의 합성



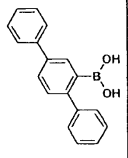
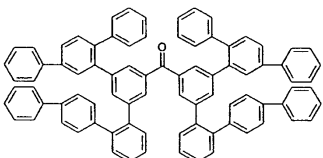
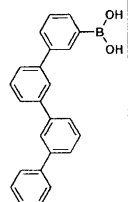
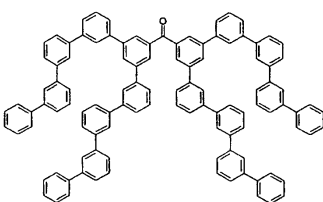
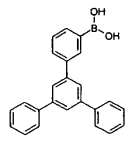
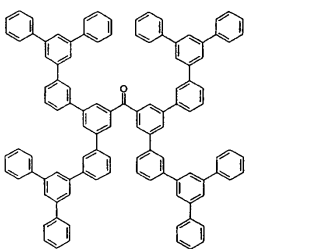
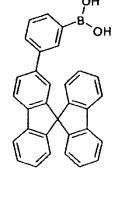
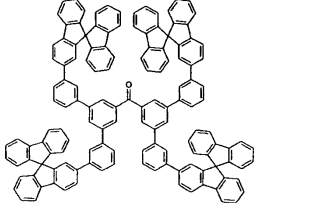
[0184]

[0185] 비스(3,5-디브로모페닐)케톤 74.7g (150 mmol), 페닐보론산 109.7g (900 mmol), 트리포타슘 포스페이트 모노히드레이트 267.5g (1162 mmol), 트리-*o*-톨릴포스핀 5.5g (18 mmol) 및 팔라듐(II) 아세테이트 673.5mg (3 mmol) 을 톨루엔 600 ml, 디옥산 300 ml 및 물 750 ml의 혼합물에 현탁하고, 72 시간 동안 환류 하에서 가열한다. 냉각 후, 유기상을 분리하고, 물로 3회 세정하고, 황산나트륨으로 건조한다. 후속하여, 이 혼합물을 산화알루미늄을 통해 여과하고, 약 200 ml 로 농축하고, 에탄올 500 ml 를 첨가하면, 그동안 미정제 생성물 (crude product) 이 침전된다. 고체를 흡인하면서 여과하고, 에탄올 100 ml 로 세정한 후, 끓는 톨루엔에 5회 용해시키고, 에탄올의 첨가에 의해 상승된 온도에서 재침전한다. 수율: 44.0g (90 mmol), 60.2%, 순도 약 99.9% (HPLC).

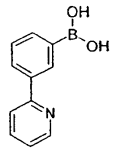
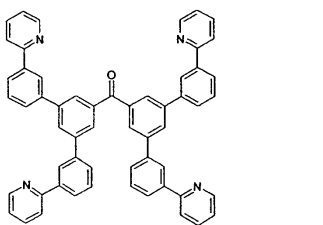
[0186] 본 발명에 따른 다음의 화합물들 (실시예 2 - 실시예 11) 은 비스(3,5-디브로모페닐)케톤 및 대응하는 보론산들로부터 실시예 1 과 유사하게 획득된다:

실시예	보론산	생성물	수율
2			61.3%
3			64.1%
4			68.7%
5			33.3%
6			35.6%

[0187]

7			28.3%
8			30.5%
9			82.0%
10			80.0%

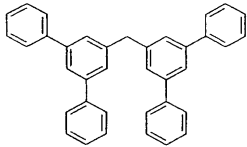
[0188]

11			34.5%
----	---	---	-------

[0189]

[0190]

실시예 12: 비스(3,5-디페닐페닐)메탄의 합성



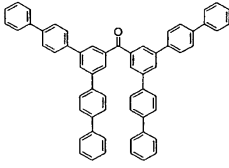
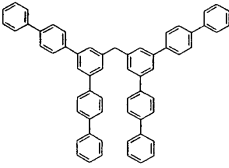
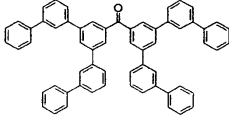
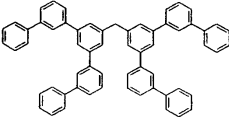
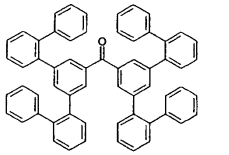
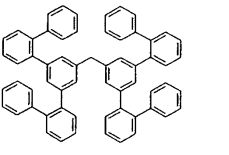
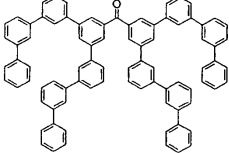
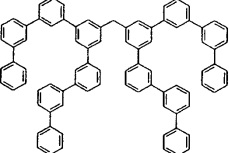
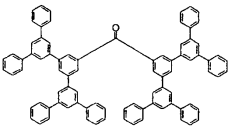
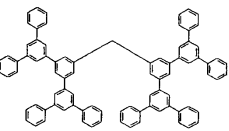
[0191]

[0192]

비스(3,5-디페닐페닐)케톤 13.9g (28 mmol), 수산화칼륨 6.8g (121 mmol) 및 히드라진 히드레이트 4.9 ml (100 mmol) 을 디에틸렌 글리콜 450 ml 에 현탁하고, 5 시간 동안 175 °C 의 내부 온도에서 가열하면, 그동안 투명한 용액이 형성되고; 형성된 물은 수분 분리기를 통해 혼합물로부터 제거된다. 실온으로 냉각시에, 고체가 침전된다. 물 400 ml 를 첨가하고, 고체를 흡인하면서 여과하고, 메탄올로 세정하고, 톨루엔으로부터 2회 그리고 디메틸포름아미드로부터 3회 재결정화하고, 후속하여 진공 속에서 건조한다. 수율: 10.7 g (23 mmol), 80.9%, 순도 약 99.8% (HPLC).

[0193]

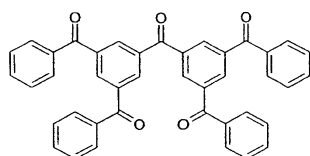
본 발명에 따른 다음의 화합물들 (실시예 13 - 실시예 17) 은, 대응하는 케톤류로부터 실시예 12 와 유사하게 획득된다:

실시예	케톤	생성물	수율
13			76.4%
14			82.3%
15			79.7%
16			64.2%
17			69.2%

[0194]

[0195]

실시예 18: 3,3',5,5'-테트라벤조일벤조페논의 합성



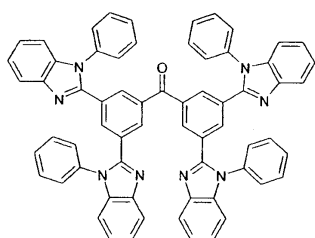
[0196]

[0197]

테트라히드로푸란 250 ml 중의 2,2-비스(3,5-디브로모페닐)-1,3-디옥솔란 16.3g (30 mmol) 의 용액을 -62℃ 로 한다. n-부틸리튬 52 ml (130 mmol) 을 서서히 적하하여 첨가하고, 이 혼합물을 추가 2 시간 동안 교반한다. 그후, 테트라히드로푸란 20 ml 중의 벤조니트릴 16.8 ml (165 mmol) 을 적하하여 첨가하고, 이 혼합물을 추가 2 시간 동안 교반한 후, 실온으로 가온할 수 있다. 1N 수계 염산 50 ml 를 첨가하고, 이 혼합물을 16 시간 동안 환류 하에서 끓이고, 용매를 진공 속에서 제거하고, 잔류물을 디클로로메탄 300 ml 에 흡수시키고, 중성이 될 때까지 포화 탄산수소나트륨 용액으로 세정하고, 유기상을 황산마그네슘으로 건조한다. 진공 속에서의 디클로로메탄의 제거 후, 잔류물을 실리카겔 상에서 3회 크로마토그래피한다 (용리액 헵탄:아세트산 에틸 3:1 > 1:1). 수율: 7.7g (13 mmol), 42.9%, 순도 약 99.8% (HPLC).

[0198]

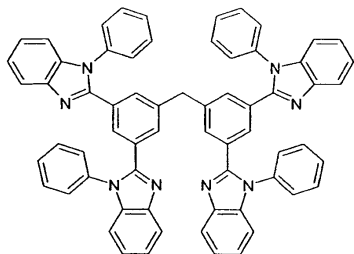
실시예 19: 3,3',5,5'-테트라키스(1-페닐벤즈이미다졸-2-일)-벤조페논의 합성



[0199]

[0200] 3,3',5,5'-벤조페논테트라카르보닐 클로라이드 21.6g (50 mmol) 및 2-아미노디페닐아민 46.1g (250 mmol) 을 디클로로메탄 300 ml 에 용해한다. 트리에틸아민 78 ml (560 mmol) 를 서서히 적하하여 첨가하고, 이 혼합 물을 24 시간 동안 교반한다. 후속하여, 유기상을 분리하고, 물 100 ml 로 2회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조하고, 진공 속에서 용매로부터 해방시킨다. 잔류물을 에탄올 350 ml 에 흡수시키고, 1 시간 동안 교반 한다. 고체를 흡인하면서 여과하고, 디메틸포름아미드로부터 4회 재결정화한다. 수율: 19.9g (21 mmol), 41.8%, 순도 약 99.5% (HPLC).

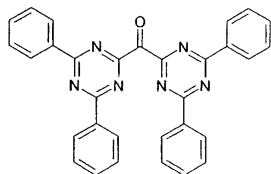
[0201] 실시예 20: 3,3',5,5'-테트라키스(1-페닐벤즈이미다졸-2-일)디페닐메탄의 합성



[0202]

[0203] 3,3',5,5'-테트라키스(1-페닐벤즈이미다졸-2-일)디페닐메탄은, 3,3',5,5'-디페닐메탄테트라카르보닐 클로라이드 16.7g (40 mmol) 으로부터 실시예 16 과 유사하게 제조된다. 수율: 17.8g (19 mmol), 47.5%, 순도 약 99.7% (HPLC).

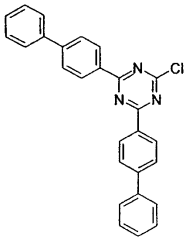
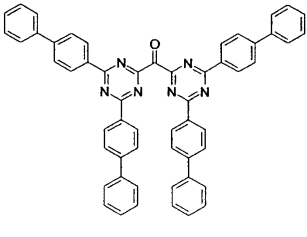
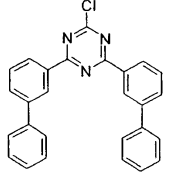
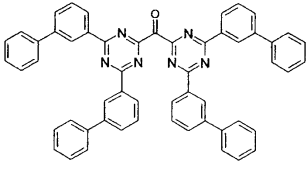
[0204] 실시예 21: 비스(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)케톤의 합성



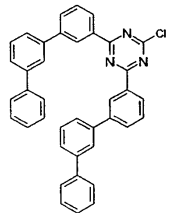
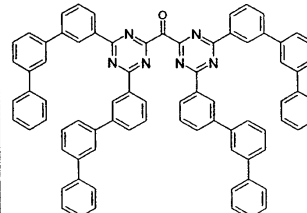
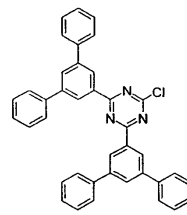
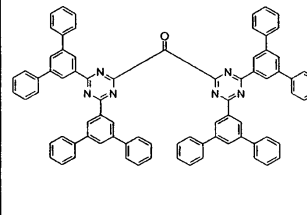
[0205]

[0206] 대응하는 그리냐르 화합물이, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 53.5g (200 mmol) 및 마그네슘 4.9g (200 mmol) 으로부터 제조되고, THF 700 ml 중에서 끓으면서, 미량의 요오드에 의해 활성화된다. 이 그리냐르 용 액은 -78℃로 냉각되고, THF 100 ml 중의 N,N-디메틸카르바모일 클로라이드 9.7g (90 mmol) 의 혼합물을 강교반 하면서 적하하여 첨가한다. 첨가가 완료된 후, 이 혼합물을 추가 1 시간 동안 -78℃ 에서 교반하고, 그후 냉각을 제거한다. 0℃ 의 내부 온도로부터, 물 500 ml 및 아세트산 30 ml 의 혼합물을 1 시간의 경과 동안 적하하여 첨가한다. 이 혼합물을 추가 2 시간 동안 교반하고, 하룻밤 동안 방치한다. 수상을 분리하고, 유기상을 진공 속에서 건조하고, 에탄올 300 ml 을 잔류물에 첨가하고, 이 혼합물을 1 시간 동안 에탄올로 교반 함으로써 세정한다. 그후, 고체를 흡인하면서 여과하고, 에탄올 100 ml 로 1회, 에탄올/물 (1:1) 100 ml 로 2회 그리고 에탄올 100 ml 로 2회 세정하고, 진공 속에서 건조하고, 마지막으로 DMF/BuOH 로부터 5회 재결정화 한다. 수율: 22.0g (45 mmol), 49.6%, 순도 약 99.9% (HPLC).

[0207] 본 발명에 따른 다음의 화합물들 (실시예 22 - 실시예 25) 은, 대응하는 2-클로로-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진류 로부터 실시예 21 과 유사하게 획득된다:

실시예	트리아진	생성물	수율
22			59.4%
23			51.1%

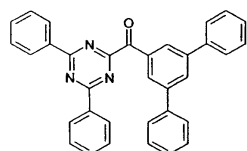
[0208]

24			35.0%
25			39.1%

[0209]

[0210]

실시예 26: (4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-(3,5-디페닐펜-1-일)케톤의 합성



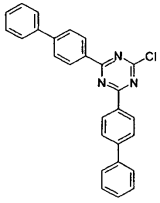
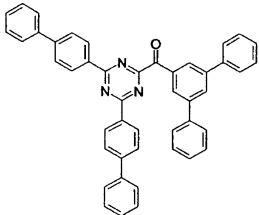
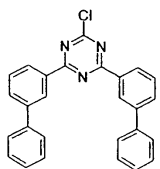
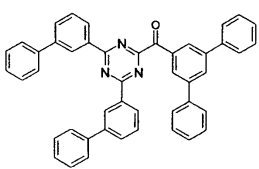
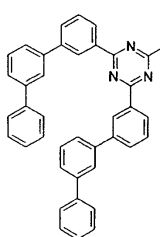
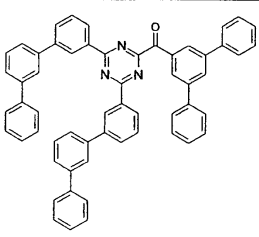
[0211]

[0212]

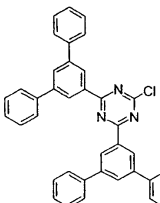
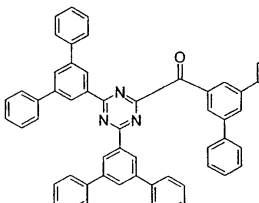
대응하는 그리냐르 화합물이, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 53.5g (200 mmol) 및 마그네슘 4.9g (200 mmol) 으로부터 제조되고, THF 700 ml 중에서 끓으면서, 미량의 요오드에 의해 활성화된다. 이 그리냐르 용액은 0℃로 냉각되고, THF 250 ml 중의 1-시아노-3,5-디페닐벤젠 48.5g (190 mmol) 의 현탁액을 강교반하면서 적하하여 첨가한다. 첨가가 완료된 후, 이 혼합물을 추가 1 시간 동안 0℃ 에서 교반하고, 그후 냉각을 제거하고, 이 혼합물을 6 시간 동안 그리고 마지막으로 환류 하에서 3 시간 동안 실온에서 교반한다. 물 200 ml 및 아세트산 100 ml 의 혼합물의 첨가 후, 이 혼합물을 6 시간 동안 환류 하에서 가열한다. 냉각 후, 수상을 분리하고, 유기상을 진공 속에서 제거하고, 에탄올 300 ml 을 잔류물에 첨가하고, 이 혼합물을 1 시간 동안 에탄올로 교반함으로써 세정한다. 그후, 고체를 흡인하면서 여과하고, 에탄올 100 ml 로 1회, 에탄올/물 (1:1) 100 ml 로 2회 그리고 에탄올 100 ml 로 2회 세정하고, 진공 속에서 건조하고, 마지막으로 아세톤/EtOH 로부터 5회 재결정화한다. 수율: 55.3g (113 mmol), 59.5%, 순도 약 99.9% (HPLC).

[0213]

본 발명에 따른 다음의 화합물들 (실시예 27 - 실시예 30) 은, 대응하는 2-클로로-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진류로부터 실시예 26 과 유사하게 획득된다:

실시예	트리아진	생성물	수율
27			41.7%
28			33.2%
29			27.0%

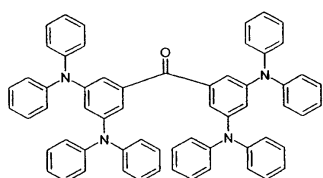
[0214]

30			35.8%
----	--	--	-------

[0215]

[0216]

실시예 31: 비스-1,3-(디페닐아미노페닐)케톤의 합성



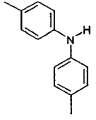
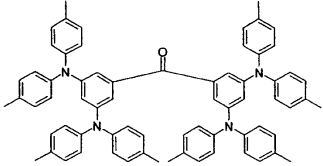
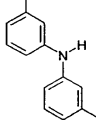
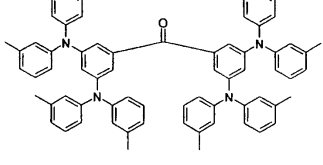
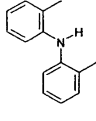
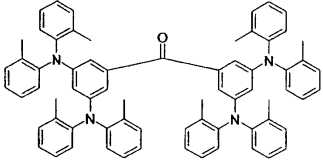
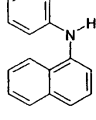
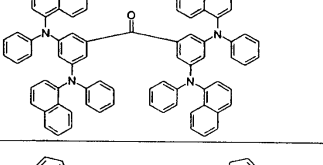
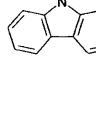
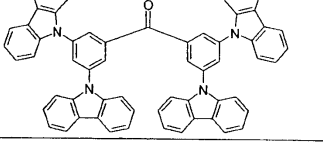
[0217]

[0218]

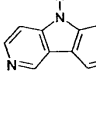
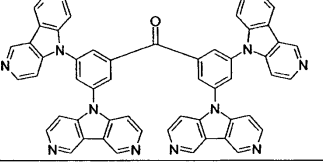
트리-tert-부틸포스핀 607mg (3 mmol) 그리고 그후 팔라듐(II) 아세테이트 337mg (1.5 mmol) 을, 톨루엔 1000 ml 중의 비스(3,5-디브로모페닐)케톤 37.3g (75 mmol), 디페닐아민 76.2g (450 mmol) 및 소듐 tert-부톡시드 49.0g (510 mmol) 의 현탁액에 첨가하고, 후속하여, 이 혼합물을 3 시간 동안 환류 하에서 가열한다. 냉각 후, 물 500 ml 를 첨가하고, 이 혼합물을 쇼트 실리카겔 칼럼을 통해 여과하고, 유기상을 분리하고, 물 500 ml 로 3회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조하고, 후속하여 진공 속에서 건조될 때까지 사실상 증발시킨다. 잔류물을 따뜻한 에탄올 1000 ml 에 흡수시킨다. 냉각 후, 침전된 고체를 흡인하면서 여과하고, 진공 속에서 건조하고, DMF 로부터 5회 재결정화한다. 수율: 23.8g (28 mmol), 37.7%, 순도 약 99.9% (HPLC).

[0219]

본 발명에 따른 다음의 화합물들 (실시예 32 - 실시예 37) 은, 대응하는 아민류로부터 실시예 31 과 유사하게 획득된다:

실시예	아민	생성물	수율
32			41.5%
33			32.7%
34			37.6%
35			46.4%
36			43.5%

[0220]

37			44.3%
----	---	---	-------

[0221]

[0222]

실시예 38: 유기 전계발광 디바이스들의 제조 및 특징

[0223]

본 발명에 따른 전계발광 디바이스들은, 예컨대, W0 05/003253 에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 다양한 OLED들에 대한 결과들이 여기서 비교된다. 보다 양호한 비교를 위해 그것의 기본 구조, 사용 재료들, 도핑 정도 및 층 두께들은 동일하다. 첫번째 4 개의 디바이스 예들은 종래 기술에 따른 비교 표준들을 기재하고, 여기서 방출층은 호스트 재료 (또는 매트릭스) 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤 (SK) 및 다양한 게스트 재료들 (도펀트들) 녹색 방출용 TEG 또는 적색 방출용 TER 또는 청색 방출용 TEB 로 이루어진다. 또한, 다양한 구조들의 OLED들이 기재된다. 다음의 구조를 갖는 OLED들은, 상기에 서술된 일반적인 프로세스와 유사하게 제조된다:

[0224]

홀-주입층 (HIL) 2,2',7,7'-테트라키스(디-파라-톨릴-아미노)스피로

[0225]

-9,9'-비플루오렌 20 nm

[0226]

홀-수송층 (HTL) NPB (N-나프틸-N-페닐-4,4'-디아미노비페닐) 20 nm

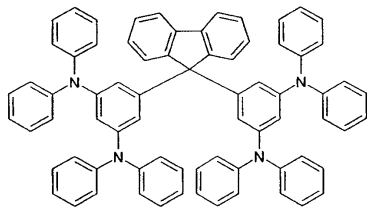
[0227]

전자-블로킹층 (EBL, 선택적) EBL-1 (9,9-비스(3,5-디페닐아미노페닐)플루

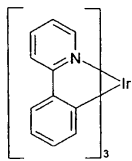
[0228]

오렌) 15 nm

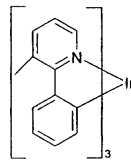
- [0229] 방출층 (EML) 호스트 재료 40 nm: 본 발명에 따른 화합물들 또는
- [0230] 비교로서 스피로케톤 (SK) (비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤). 호스트 재료는 또한 2 개
- [0231] 의 재료들의 혼합물로 이루어질 수도 있다.
- [0232] 도펀트: 10 체적% 도핑; 이하 화합물들 참조
- [0233] 홀-블로킹층 (HBL, 선택적) 본 발명에 따른 화합물 10 nm (표 1 참조)
- [0234] 전자 전도체 (ETL) 비교로서 AlQ₃ (트리스(퀴놀리나토)알루미늄(III))
- [0235] 20 nm
- [0236] 캐소드 LiF 1 nm, 상단에 Al 100 nm
- [0237] EBL-1, TEG-1 (WO 04/085449 에 따라 합성됨), TEG-2 및 TEG-3 (각각 US 2001/0019782 에 따라 합성됨), TER-1, TER-2, TEB-1, SK, LSK, CBZ 및 TCTA 의 구조를 명료함을 위해 이하에 나타낸다.



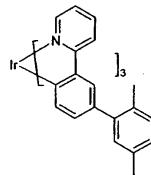
EBL-1



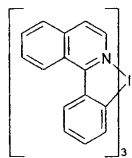
TEG-1



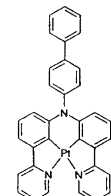
TEG-2



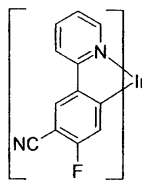
TEG-3



TER-1

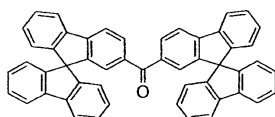


TER-2

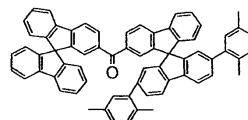


TEB-1

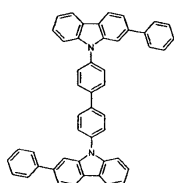
[0239]



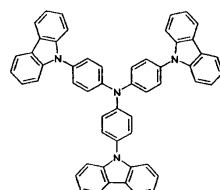
스피로케톤 (SK)



줄.스피로케톤 (LSK)



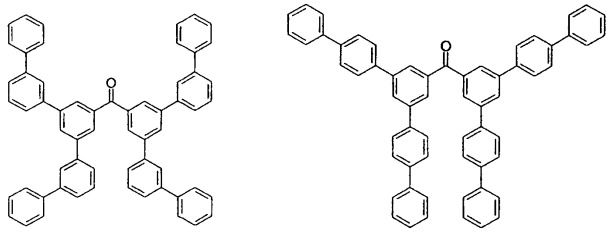
CBZ



TCTA

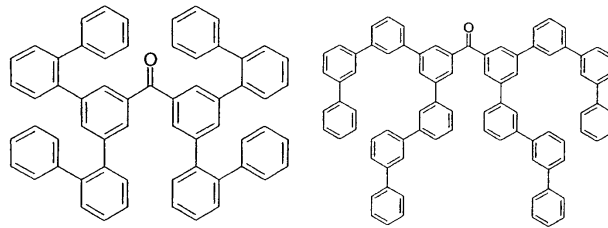
[0240]

[0241] 본 발명에 따른 화합물들 1 내지 6 을 이하에 나타낸다:



화합물 1

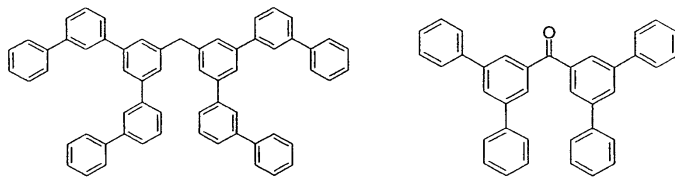
화합물 2



화합물 3

화합물 4

[0242]



화합물 5

화합물 6

[0243]

[0244]

아직 최적화되지 않은 OLED들인 이들은 표준 방법들에 의해 특징지워진다; 전계발광 스펙트럼, 전류-전압-휘도 특성라인들 (IUL 특성라인들)로부터 계산된, 휘도의 함수로서의 효율 (cd/A 로 측정됨), 및 수명들은 이러한 목적을 위해 결정된다.

[0245]

표 1로부터 명백한 바와 같이, 녹색- 또는 적색-방출 도펀트들 (TEG 또는 TER) 을 포함하는 전계발광 디바이스들은, 호스트 재료 SK 를 포함하는 비교 디바이스들과 비교해서 측정된 효율, 전압, 컬러 및 수명에 있어서의 우수한 거동을 나타낸다.

[0246]

표 2 는 청색 도펀트 TEB-1 에 대한 대응하는 값들을 나타낸다. 호스트 재료 SK 는 청색 도펀트들에 대해 적합하지 않다. 이러한 재료에 의해서는 매우 약한 전계발광이 관찰되며, 이는 효율 및 전압에 대한 값들이 의미있는 방식으로 결정될 수 없음을 의미한다.

[0247]

[표 1] : 도펀트들로서 TEG-1, TEG-2, TER-1 및 TER-2 를 갖는 본 발명에 따른 화합물들에 의한 디바이스 결과들

실시예	EML 40 nm	최대 효율 [cd/A]	1000 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)	수명 [h], 초기 휘도 1000 cd/m ²
39 comp.	SK : TEG-1	30	4.4	0.38/0.57	8000
40 comp.	SK : TEG-2	33	4.3	0.39/0.57	12000
41 comp.	SK : TER-1	6	4.2	0.69/0.31	30000
42 comp.	SK : TER-2	5.4	5.6	0.66/0.34	15000
43	Comp. 1 : TEG-1	37	4.0	0.34/0.61	21000
44	Comp. 1 : TEG-2	40	3.9	0.34/0.61	25000
45	Comp. 1 : TER-1	6.1	4.1	0.69/0.31	40000
46	Comp. 1 : TER-2	7	6.3	0.66/0.34	14000
47	EBL-1 / Comp. 1 : TEG-1	49	4.4	0.34/0.61	22000
48	EBL-1 / Comp. 1 : TEG-2	51	4.3	0.34/0.60	28000
49	Comp. 2 : TER-2	10.5	6.6	0.66/0.34	17000
50	Comp. 3 : TEG-1	38	4.4	0.32/0.62	12000
51	Comp. 1 : TEG-1 30 nm / (HBL = Comp. 1 10 nm)	37	4.0	0.34/0.61	22000
52	Comp. 4 : TEG-1 30 nm / (HBL = Comp. 1 10 nm)	35	4.5	0.32/0.61	12000
53	EBL-1 / Comp. 1 : Comp. 5 : TEG-1 30 nm / (HBL = Comp. 1 10 nm)	34.3	4.5	0.32/0.62	15000
54 comp.	SK : CBZ : TEG-1	36	4.7	0.34/0.60	14000
55	Comp. 1 : CBZ : TEG-1	40	4.7	0.32/0.62	25000
56 comp.	SK : TCTA : TEG-1	38	3.7	0.35/0.60	3000
57	Comp. 1 : TCTA : TEG-1	42	3.7	0.32/0.62	6000

[0248]

[0249]

[표 2] : 도펀트로서 TEB-1 을 갖는 본 발명에 따른 화합물들에 의한 디바이스 결과들

실시예	EML 40 nm	최대 효율 [cd/A]	1000 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)
58 comp.	SK : TEB-1	-	-	-
59	EBL-1 / Comp. 1 : TEB-1	13	8.2	0.17/0.28
60	EBL-1 / Comp. 4 : TEB-1	16	9.6	0.16/0.27
61	EBL-1 / Comp. 6 : TEB-1	17	8.5	0.17/0.27
62	EBL-1 / Comp. 1 : Comp. 5 : TEB-1 (HBL = Comp. 1 10 nm)	16	9.3	0.15/0.26

[0250]

[0251]

실시예 63: 용액으로부터의 유기 전계발광 디바이스들의 제조 및 특징

[0252]

본 발명에 따른 재료들은 또한 용액으로부터 사용될 수 있고, 여기서 그들은 여전히 양호한 특성을 가지는 상당히 간단한 디바이스들을 야기한다. 이러한 컴포넌트들의 제조는 이미 문헌에 (예컨대, WO 2004/037887 에) 여러 차례 기재된 중합성 발광 다이오드들 (PLED들) 의 제조에 기초한다. 본건의 경우, 본 발명에 따른 화합물들 또는 그밖에 가용성 비교 화합물들 (LSK) 은, 삼중항 방출체 TEG-3 와 함께 클로로벤젠 또는 톨루엔에 용해된다. 사용 재료들의 구조들은 실시예 38 에서 상기 나타나 있다. 여기서 디바이스에 대해 통상적인 층 두께 80 nm 가 스핀 코팅에 의해 달성된다면, 이러한 용액들의 통상의 고체 함유량은 16 ~ 25 g/l 이다.

여기서 디바이스는 다음의 구조를 가진다:

[0253]

ITO 애노드 / PEDOT 를 포함하는 80nm 버퍼층 / 20 nm 중간층 / 대응하는 매트릭스 재료 (표 3 참조) 에서의

TEG-3 17 중량% 를 포함하는 80 nm 방출층 / Ba 3 nm 및 Al 150 nm 를 포함하는 캐소드

[0254] 구조화된 ITO 기판들 및 소위 버퍼층용 재료 (PEDOT, 실제로는 PEDOT:PSS) 는 상업적으로 입수가능하다 (Technoprint 및 그외로부터의 ITO, H.C. Starck 로부터의 수분산액 Clevios Baytron P 으로서 PEDOT: PSS).

사용된 중간층은 홀 주입에 대한 역할을 하고; 이 경우, Merck 로부터의 HIL-012 가 사용된다. 방출층은 불활성-가스 분위기 (본건의 경우, 아르곤) 에서 스핀 코팅에 의해 형성되고, 10 분간 120 °C 에서 가열에 의해 건조된다. 마지막으로, 바륨/알루미늄 캐소드가 진공 기상 증착에 의해 형성된다. 상기 예들에 사용된 홀-블로킹 및/또는 전자-수송 층들은 또한 방출층과 캐소드 사이에서 기상 증착에 의해 형성될 수 있고, 중간층은 또한, 용액으로부터의 방출층의 증착의 후속 처리 단계에 의해 다시 분리되지 않는 조건을 오직 만족해야 하는 하나 이상의 층에 의해 대체될 수도 있다.

[0255] 용액-처리된 디바이스들은 또한 표준 방법들에 의해 특징지워진다. 표 3 은 획득된 데이터를 요약한다. 또한, 본 발명에 따른 재료들은 효율 및 수명의 관점에서 이전에 이용가능한 것들보다 우수하다는 것이 용액-처리된 디바이스들의 분야에서 명백하다.

[0256] [표 3] : 용액으로부터 처리된 재료들에 의한 결과들

실시예	EML 40 nm	최대 효율 [cd/A]	1000 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)	수명 [h], 초기 휘도 1000 cd/m ²
64 comp.	LSK: TEG-3	22	5.9	0.35/0.61	3000
65	Comp. 1: TEG-3	28	6.8	0.35/0.61	3500
66	Comp. 3: TEG-3	28	6.7	0.31/0.63	NA
67	LSK: Comp. 5: TEG-3	31	5.5	0.33/0.62	3000
68 comp.	LSK: CBZ: TEG-3	29	6.0	0.35/0.61	9500
69	Comp. 1: CBZ: TEG-3	34	7.5	0.33/0.63	14000
70 comp.	LSK: TEG-3 (+ 기상-증착된 ETL)	21	7.4	0.36/0.61	100
71	Comp. 1: TEG-3 (+ 기상-증착된 ETL)	30	5.5	0.34/0.62	8000

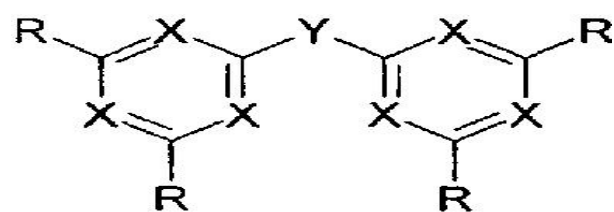
[0257]

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	KR101695036B1	公开(公告)日	2017-01-10
申请号	KR1020107028366	申请日	2009-06-19
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립 HEIL HOLGER 하일홀거 JOOSTEN DOMINIK 요슈텐도미니크 PFLUMM CHRISTOF 플룸크리슈토프 GERHARD ANJA 게르하르트안야 BUESING ARNE 뷔징아르네 KAISER JOACHIM 카이저요아힘		
发明人	슈퇴셀필립 하일홀거 요슈텐도미니크 플룸크리슈토프 게르하르트안야 뷔징아르네 카이저요아힘		
IPC分类号	C09K11/06 C07C49/213 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07C49/213 C07F13/00 H01L51/50 C07D307/78 C07D471/04 H01L51/005 C07C1/2076 C07C15/16 C07C45/61 C07C49/786 C07C49/792 C07C221/00 C07C225/22 C07C2603 /97 C07D209/86 C07D213/50 C07D235/20 C07D251/24 C07D251/28 C07D519/00 C09B1/00 C09B57 /00 C09B57/008 C09K11/025 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/185 H01L51/0056 H01L51 /0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5096 Y02E10/549		
优先权	102008033943 2008-07-18 DE		
其他公开文献	KR1020110043534A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明中，式(1)的化合物，和这些化合物作为在发光层和/或空穴传输材料和/或电子阻挡或激子阻挡材料和/或有机电子基质材料被用作电子输送材料它涉及到设备。

큰 발명은, 식 (1) 의
로서 및/또는 전자 블로
스들에 관한 것이다.



식 (1)