



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0009184
 (43) 공개일자 2014년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7012362
 (22) 출원일자(국제) 2011년09월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년05월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/004644
 (87) 국제공개번호 WO 2012/048778
 국제공개일자 2012년04월19일
 (30) 우선권주장
 102010048498.9 2010년10월14일 독일(DE)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
루데망 옐리
 독일 60322 프랑크푸르트 암 마인 멜렘슈트라세 12
아네미앙 르미 마누크
 대한민국 657-169 서울시 용산구 한남동 657-169 1층 코피어스 2-101
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 디바이스용 재료**

(57) 요약

본 발명은 a) 적어도 하나의 L=X 구조 단위를 포함하는 폴리머, b) 삼중항 에미터 화합물 및 c) 카르바졸 화합물 또는 가용성의 중성 분자를 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 유기 전계발광 디바이스들에 관한 것이다.

(72) 발명자

호인 주잔네

독일 65812 바트 조덴 안 데어 빌헬름쇠헤 5

라프 알무트

독일 64289 다름슈타트 타우누스슈트라쎄 36

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 적어도 하나의 L=X 구조 단위를 포함하는 폴리머,
- b) 삼중항 에미터 화합물, 및
- c) 카르바졸 화합물 또는 가용성의 중성 분자를 포함하고,
식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 하기가 적용되며:

L 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, $C(R^1)_2$, PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(R^1)_3$, $As(R^1)_3$, $Sb(R^1)_3$, $Bi(R^1)_3$, $S(R^1)_2$, $Se(R^1)_2$, $Te(R^1)_2$, $(R^1)_2S(=O)$, $(R^1)_2Se(=O)$ 또는 $(R^1)_2Te(=O)$ 이고;

X 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, O, S, Se 또는 NR^2 이고;

R^1 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, $N(R^2)_2$, R^3 에 의해 치환되거나 또한 비치환될 수도 있고 하나 이상의 비인접하는 CH_2 기들이 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^4$, -O-, -S-, $-NR^4$ 또는 $-CONR^4-$ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 대체될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 하나 이상의 라디칼들 R^3 에 의해 치환될 수도 있는 1 ~ 60 개의 C 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 2개 이상의 치환기들 R^1 은 이들이 결합되는 원자들과 함께 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고; 적어도 하나의 기 R^1 은 상기 폴리머의 추가 구조 단위에 대한 결합을 가지며;

R^2 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 1 ~ 22 개의 C 원자들을 갖는 직사슬, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기이고, 여기서 추가하여 하나 이상의 비인접하는 C 원자들은 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, $-NR^4-$, -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- 에 의해 대체될 수도 있고, 추가하여 하나 이상의 H 원자들은 불소, 하나 이상의 라디칼들 R^3 에 의해 또한 치환될 수도 있는 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴옥시기, 또는 OH 또는 $N(R^3)_2$ 에 의해 대체될 수도 있으며;

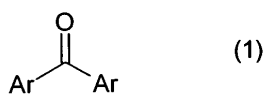
R^3 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, R^4 또는 CN, $B(R^4)_2$ 또는 $Si(R^4)_3$ 이고;

R^4 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼인, 혼합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머의 상기 구조 단위 L=X 는 식 (1) 의 구조 단위인 것을 특징으로 하는 혼합물.



식 중, 사용된 심볼들에 하기가 적용된다:

Ar 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 각각의 경우 하나 이상의 기들 R^5 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

R^5 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^6=CR^6Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^6)_3$, $B(OR^6)_2$, $B(R^6)_2$, $B(N(R^6)_2)_2$, OSO_2R^6 , 각각이 하나 이상의 라디칼들 R^6 에 의해 치환될 수도 있고 하나 이상의 비인접하는 CH_2 기들이 $R^6C=CR^6$, $C\equiv C$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO, SO_2 , NR^6 , O, S 또는 $CONR^6$ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 대체될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알케닐 또는 알키닐기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^6 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼들 R^6 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이 계들의 조합이고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^5 는 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

Ar^1 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, 하나 이상의 라디칼들 R^5 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

R^6 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, CN 또는 추가하여 H 원자들이 F 에 의해 대체될 수도 있는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^6 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있으며;

식 중, 적어도 하나의 라디칼 R^5 는 상기 폴리머의 추가 구조 단위에 대한 공유 결합이다.

청구항 3

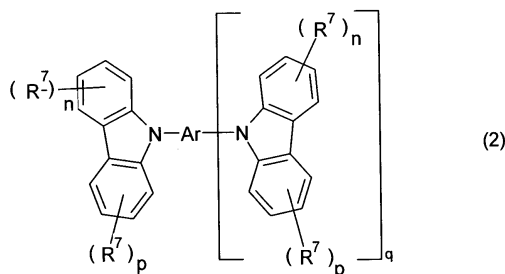
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리머는 상기 구조 단위 $L=X$ 와 상이하고, 바람직하게 치환 또는 비치환된 cis- 또는 trans-인덴노플루오렌 구조 단위 또는 선형 C_1-C_{10} -알킬기를 통해 서로 연결되는 2개의 방향족기들을 포함하는 구조 단위로부터 선택되는, 적어도 하나의 추가 구조 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카르바졸 화합물은 식 (2) 의 화합물인 것을 특징으로 하는 혼합물.



식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 하기가 적용된다:

Ar 은, 각각의 존재시, 하나 이상의 라디칼들 R^7 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

R^7 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^8)_3$, $B(OR^8)_2$,

$C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $-CR^8=CR^8(Ar^2)$, OSO_2R^8 , 각각이 하나 이상의 라디칼들 R^8 에 의해 치환될 수도 있고 하나 이상의 비인접하는 CH_2 기들이 $R^8C=CR^8$, $C\equiv C$, $Si(R^8)_2$, $Ge(R^8)_2$, $Sn(R^8)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $P(=O)(R^8)$, SO , SO_2 , NR^8 , O , S 또는 $CONR^8$ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 대체될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^8 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼들 R^8 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이 계들의 조합이고; 2개 이상의 치환기들 R 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

R^7 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, R, 기 Ar^2 또는 F 이고;

Ar^2 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R^8 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

R^8 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/ 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼; 또는 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 2개 이상의 치환기들 R^8 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

n 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

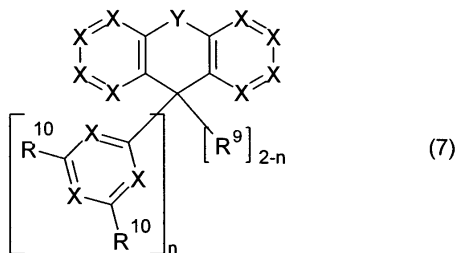
p 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이며; 그리고

q 는 1, 2, 3, 4 또는 5 이다.

청구항 5

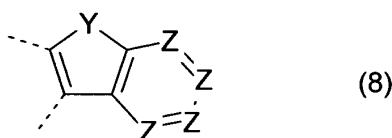
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중성 화합물은 식 (7) 의 화합물인 것을 특징으로 하는 혼합물.



식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 하기가 적용된다:

X 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, CR^9 이거나; 또는 2개가 바로 인접하는 기들 X 는 하기 식 (8) 의 단위를 나타내고,



식 중, 점선 결합들은 인접하는 C 원자들에 대한 상기 단위의 링킹 (linking) 을 나타내며;

Y 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 단일 결합이거나 또는 $C(R^9)_2$, $C(=C(R^9))_2$, $Si(R^9)_2$, $C(R^9)_2-$

$C(R^9)_2$, 또는 $CR^9=CR^9$ 로부터 선택된 기이며;

Z 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, CR^9 이고;

R^9 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, 각각이 하나 이상의 라디칼들 R^{11} 에 의해 치환될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R^{10} 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 이 계들의 조합이고; 2 개 이상의 인접하는 치환기들 R^9 는 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있으며;

R^{10} 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 하나 이상의 라디칼들 R^9 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

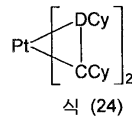
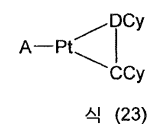
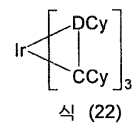
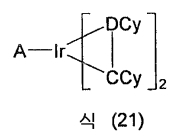
R^{11} 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 추가하여 H 원자들이 F 에 의해 대체될 수도 있는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R^{11} 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있으며;

n 은, 1 또는 2 이다.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 삼중항 에미터 화합물은 식 (21) 내지 식 (24) 의 화합물인 것을 특징으로 하는 혼합물.



식 중, 사용된 심볼들에 하기가 적용된다:

DCy 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 적어도 1종의 도너 원자, 바람직하게 질소, 카르벤 형태의 탄소 또는 인을 포함하여 이것을 통해 금속에 결합되고, 결국 하나 이상의 치환기들 R^3 을 담지할 수도 있는 환형기이고; 기들 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결되며;

CCy 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 탄소 원자를 포함하여 이것을 통해 금속에 결합되고, 결국 하나 이상의 치환기들 R^1 을 담지할 수도 있는 환형기이며;

A 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 1가 음이온성, 두자리 킬레이팅 리간드, 바람직하게 디케토네이트 리간드이며; 그리고

R^1 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 제 1 항에 기재된 라디칼 R^1 의 의미를 갖는다.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물에서 상기 삼중항 에미터 화합물의 비율은 0.1 ~ 40 중량% 인 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 혼합물은 하나 이상의 용매들을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 혼합물의 유기 전계발광 디바이스에서의 용도.

청구항 10

캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 전계발광층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스로서,
상기 전계발광층은 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 전계발광층은 용액으로부터 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은,
- [0002] a) 적어도 하나의 L=X 구조 단위를 포함하는 폴리머,
- [0003] b) 삼중항 에미터 화합물, 및
- [0004] c) 카르바졸 화합물 또는 가용성의 중성 분자를 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 유기 전계발광 디바이스들에 관한 것이다.

배경기술

- [0005] 유기 반도체들이 기능성 재료들로서 채용되는 유기 전계발광 디바이스들 (OLED들) 의 구조는, 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 유기 전계발광 디바이스 분야에서의 개발은 인광 (phosphorescent) OLED 이다. 이들은 형광 (fluorescent) OLED들과 비교하여 보다 높은 달성 가능한 효율성으로 인해 상당한 이점들을 갖는다.
- [0006] 하지만, 인광 OLED들의 경우에 있어서의 개발이 여전히 요구되고 있다. 이것은, 특히 디바이스들의 효율성 및 수명에 적용된다.
- [0007] 종래 기술에 따라서, 전자 전도성 재료들, 그 중에서 케톤들 (예를 들어, WO WO 04/093207 에 의함) 또는 트리아진 유도체들 (예를 들어, DE 102008036982 에 의함) 이 인광 에미터들용 매트릭스 재료들로서 사용된다. 특히 케톤들에 의해 낮은 구동 전압들 및 긴 수명들이 달성되며, 이것은 이런 부류의 화합물을 매우 흥미로운 매트릭스 재료가 되게 한다. 하지만, 다른 매트릭스 재료들의 경우에서와 같이, 특히 디바이스들의 효율성 및 수명과 관련하여, 이 매트릭스 재료들의 사용의 경우에 개선이 여전히 요구되고 있다.
- [0008] 종래 기술은 또한 2종의 매트릭스 재료들의 혼합물로 도핑된 인광 에미터를 포함하는 유기 전계발광 디바이스들을 개시하고 있다.
- [0009] US 2007/0252516 에는, 정공 전도성 매트릭스 재료 및 전자 전도성 매트릭스 재료의 혼합물을 포함하는 인광 유기 전계발광 디바이스들이 개시되어 있다. 이 OLED들에 대해서 개선된 효율성이 개시되어 있다. 수명에 대한 영향은 분명하지 않다.
- [0010] US 2007/0099026 에는, 녹색 또는 적색 방출층 (emitting layer) 이 인광 에미터와 정공 전도성 매트릭스 재료 및 전자 전도성 매트릭스 재료의 혼합물을 포함하는, 백색 방출 유기 전계발광 디바이스들이 개시되어 있다. 개시된 정공 전도성 재료들은, 그 중에서도, 트리아릴아민 및 카르바졸 유도체들이다. 개시된 전자 전도성 재료들은, 그 중에서도, 알루미늄 및 아연 화합물들, 옥사디아졸 화합물들 및 트리아진 또는 트리아졸 화합

물들이다. 이 OLED들에 대해 추가적인 개선들이 또한 여전히 소망되고 있다.

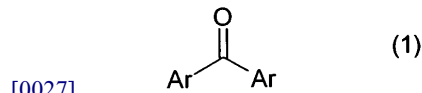
- [0011] WO 2008/086851 A1 에는, 카르바졸 화합물들 및 유기 전계발광 디바이스들에서의 그 사용, 특히 인광 디바이스들에서의 매트릭스 재료로서의 그 사용이 개시되어 있으며, 여기서 케톤 화합물들은 마찬가지로 존재할 수도 있다.
- [0012] WO 2005/040302 A1 에는, L=X 구조 단위들을 포함하는 폴리머, 화합물들 및 삼중항 에미터 화합물들을 포함하는 유기 반도체들이 개시되어 있다. 여기서 언급된 화합물들은 양호한 용해성을 가지며 합성적으로 용이하게 접근가능하다.
- [0013] 그럼에도 불구하고, 용액 프로세싱 가능한 계들에 대한 용해성과 관련하여 그리고 수명 및 효율성과 관련하여 개선에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 따라서, 본 발명이 기초로 하는 기술적 목적은, 용액으로부터 단순하게 프로세싱될 수 있는 혼합물을 제공하고, 유기 전계발광 디바이스에 있어서 매우 긴 수명 및 양호한 효율성을 초래하는 것이었다.
- [0015] 이 목적은 본 발명에 따라서,
- [0016] a) 적어도 하나의 L=X 구조 단위를 포함하는 폴리머,
- [0017] b) 삼중항 에미터 화합물 및
- [0018] c) 카르바졸 화합물 또는 가용성의 중성 분자를 포함하는 혼합물에 의해 달성된다.
- [0019] 식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 하기가 적용된다:
- [0020] L 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, $C(R^1)_2$, PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(R^1)_3$, $As(R^1)_3$, $Sb(R^1)_3$, $Bi(R^1)_3$, $S(R^1)_2$, $Se(R^1)_2$, $Te(R^1)_2$, $(R^1)_2S(=O)$, $(R^1)_2Se(=O)$ 또는 $(R^1)_2Te(=O)$ 이고;
- [0021] X 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, O, S, Se 또는 NR^2 이고;
- [0022] R^1 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, $N(R^2)_2$, R^3 에 의해 치환되거나 또한 비치환될 수도 있고 하나 이상의 비인접하는 CH_2 기들이 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^4$, $-O-$, $-S-$, $-NR^4$ 또는 $-CONR^4-$ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 에 대체될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬, 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 하나 이상의 라디칼들 R^3 에 의해 치환될 수도 있는 1 ~ 60 개의 C 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 2개 이상의 치환기들 R^1 은 이들이 결합되는 원자들과 함께 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고; 적어도 하나의 기 R^1 은 폴리머의 추가 구조 단위에 대한 결합을 가지며;
- [0023] R^2 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 1 ~ 22 개의 C 원자들을 갖는 직사슬, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기이고, 여기서 추가하여 하나 이상의 비인접하는 C 원자들은 $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, $-NR^4-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ 에 의해 대체될 수도 있고, 추가하여 하나 이상의 H 원자들은 불소, 하나 이상의 라디칼들 R^3 에 의해 또한 치환될 수도 있는 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 아릴, 헤테로아릴 또는 아릴옥시기, 또는 OH 또는 $N(R^3)_2$ 에 의해 대체될 수도 있으며;
- [0024] R^3 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, R^4 또는 CN, $B(R^4)_2$ 또는 $Si(R^4)_3$ 이며; 그리고
- [0025] R^4 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족 또는 방향족

탄화수소 라디칼이다.

[0026] 본 발명에 따른 혼합물의 실시형태에서, 폴리머의 구조 단위 L=X 는 바람직하게 식 (1) 의 구조 단위이다.



[0028] 식 중, 사용된 심볼들에 하기가 적용된다:

[0029] Ar 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 각각의 경우 하나 이상의 기들 R⁵ 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0030] R⁵ 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, CR⁶=CR⁶Ar¹, CN, NO₂, Si(R⁶)₃, B(OR⁶)₂, B(R⁶)₂, B(N(R⁶)₂)₂, OSO₂R⁶, 각각이 하나 이상의 라디칼들 R⁶ 에 의해 치환될 수도 있고 하나 이상의 비인접하는 CH₂ 기들이 R⁶C=CR⁶, C≡C, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁶, P(=O)(R⁶), SO, SO₂, NR⁶, O, S 또는 CONR⁶ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 대체될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알케닐 또는 알키닐기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁶ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼들 R⁶ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이 계들의 조합이고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R⁵ 는 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

[0031] Ar¹ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R⁵ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이며; 그리고

[0032] R⁶ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, CN 또는 추가하여 H 원자들이 F 에 의해 대체될 수도 있는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R⁶ 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있으며;

[0033] 식 중, 적어도 하나의 라디칼 R⁵ 는 폴리머의 추가 구조 단위에 대한 공유 결합이다.

[0034] 본 발명에서, 용어 "폴리머"는 중합성 화합물들, 올리고머성 화합물들 및 덴드리머들 모두를 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명에 따른 중합성 화합물들은 바람직하게 10 내지 100000, 특히 바람직하게 20 내지 50000, 특히 50 내지 20000 개의 반복 단위들 (구조 단위들) 을 갖는다. 본 발명에 따른 올리고머성 화합물들은 바람직하게 2 내지 9 개의 반복 단위들을 갖는다. 여기서 폴리머들의 분지 (branching) 팩터는 0 (선형 폴리머, 분지 포인트 없음) 과 1 (완전한 분지형 덴드리머) 사이이다. 여기서 "덴드리머"는 일반적으로, 예를 들어, M. Fischer 및 F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) 에 의해 기재된 바와 같이 이해되는 것으로 의도된다.

[0035] 폴리머의 중량 평균 분자량 (M_w) 은 바람직하게 10000 내지 2000000 g/mol 의 범위이고, 특히 바람직하게 20000 내지 1000000 g/mol 의 범위이며, 특히 50000 내지 500000 g/mol 의 범위이다. M_w 는 폴리스티렌을 내부 표준으로 하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

[0036] 본 발명의 의미에서 아릴기는 6 내지 60 개의 C 원자들을 포함하고; 본 발명의 의미에서 헤테로아릴기는 C 원자들 및 헤테로원자들의 합이 적어도 5라는 가정하에 2 내지 60 개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함한다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순한 방향족 고리, 즉, 벤젠, 또는 단순한 헤테로방향족 고리, 예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 아릴기 또는 헤테로아릴기, 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등

을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0037] 본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 고리계 중에 6 내지 60개의 C 원자들을 포함한다. 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리계는, C 원자들 및 헤테로원자들의 합이 적어도 5라는 가정하에, 고리계 중에 2 내지 60개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함한다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기들만을 포함하는 것은 아니며, 대신에 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 또한 예를 들어, (sp³-혼성화된) C, N 또는 O 원자와 같은 (바람직하게는 H 이외의 원자들이 10% 미만인) 비방향족 단위에 의해 개입 (interrupt) 될 수도 있는, 계를 의미하는 것으로 여겨진다. 즉, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 및 스틸벤과 같은 계들이 또한, 2 이상의 아릴기들이, 예를 들어, 선형 또는 환형 알킬기에 의해 또는 실릴기에 의해 개입되는 계들이기 때문에, 본 발명의 의미에서 방향족 고리계들인 것으로 여겨진다. 방향족 고리계는 바람직하게 어떠한 금속 원자들도 포함하지 않는다.

[0038] 각각의 경우 상기 언급된 라디칼들 R에 의해 또한 치환될 수도 있고, 임의의 원하는 위치들을 통해서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 링크될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인데노플루오렌, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리아미다졸, 피리디아미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 안트로옥사졸, 페난트로옥사졸, 이소옥사졸, 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-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유래된 기들을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0039] 본 발명의 목적을 위해서, 추가하여 개별 H 원자들 또는 CH₂ 기들이 상기 언급된 기들에 의해 치환될 수도 있는, C₁- 내지 C₄₀-알킬기는 바람직하게 라디칼들 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, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 및 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다. C₁- 내지 C₄₀-알콕시기는 바람직하게 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 및 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0040] 식 (1) 의 적합한 구조 단위들은, 특히, WO 04/093207 및 DE 102008033943 에 개시된 화합물들이다. 이들은 참조로써 본 발명에 통합된다.

[0041] 식 (1) 의 구조 단위의 정의로부터, 이들이 하나의 카르보닐기만을 포함해야 하는 것은 아니고, 대신에 복수의 이 기들을 또한 포함할 수도 있다는 것이 명백하다.

[0042] 식 (1) 의 구조 단위에서의 기 Ar 은 바람직하게 6 ~ 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계 또는 C 원자들 및 헤테로원자들의 합이 적어도 5라는 가정하에 고리계 중에 2 ~ 40개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계이다. 상기에서 정의한 바와 같이, 방향족 고리계가 반드시 방향족기들만을 포함해야 하는 것은 아니고, 대신에 2개의 아릴기들이 비방향족기에 의해, 예를 들어, 다른 카르보닐기에 의해 또한 개입될 수도 있다.

[0043] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 식 (1) 의 구조 단위의 기 Ar 은 2개 이하의 축합된 고리들을 갖는다. 즉, 바람직하게 페닐 및/또는 나프틸기들로부터만 빌드업되고, 특히 바람직하게 페닐기들로부터만 빌드업되

지만, 예를 들어, 안트라센과 같은 임의의 보다 큰 축합된 방향족계들을 포함하지는 않는다.

[0044] 식 (1)의 구조 단위의 카르보닐기에 결합되는 바람직한 기들 Ar 은, 페닐, 2-, 3- 또는 4-톨릴, 3- 또는 4-o-크실릴, 2- 또는 4-m-크실릴, 2-p-크실릴, o-, m- 또는 p-tert-부틸페닐, o-, m- 또는 p-플루오로페닐, 벤조페논, 1-, 2- 또는 3-페닐메탄논, 2-, 3- 또는 4-비페닐, 2-, 3- 또는 4-o-터페닐, 2-, 3- 또는 4-m-터페닐, 2-, 3- 또는 4-p-터페닐, 2'-p-터페닐, 2'-, 4'- 또는 5'-m-터페닐, 3'- 또는 4'-o-터페닐, p-, m,p-, o,p-, m,m-, o,m- 또는 o,o-쿼터페닐, 퀸크페닐, 섉시페닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-플루오레닐, 2-, 3- 또는 4-스피로-9,9'-비플루오레닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-(9,10-디히드로)페난트레닐, 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-퀴놀리닐, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-이소퀴놀리닐, 1- 또는 2-(4-메틸나프틸), 1- 또는 2-(4-페닐나프틸), 1- 또는 2-(4-나프틸나프틸), 1-, 2- 또는 3-(4-나프틸페닐), 2-, 3- 또는 4-피리딜, 2-, 4- 또는 5-피리미디닐, 2- 또는 3-피라지닐, 3- 또는 4-피리다지닐, 2-(1,3,5-트리아진)일-, 2-, 3- 또는 4-(페닐피리딜), 3-, 4-, 5- 또는 6-(2,2'-비피리딜), 2-, 4-, 5- 또는 6-(3,3'-비피리딜), 2- 또는 3-(4,4'-비피리딜) 및 이 라디칼들 중 하나 이상의 조합들이다.

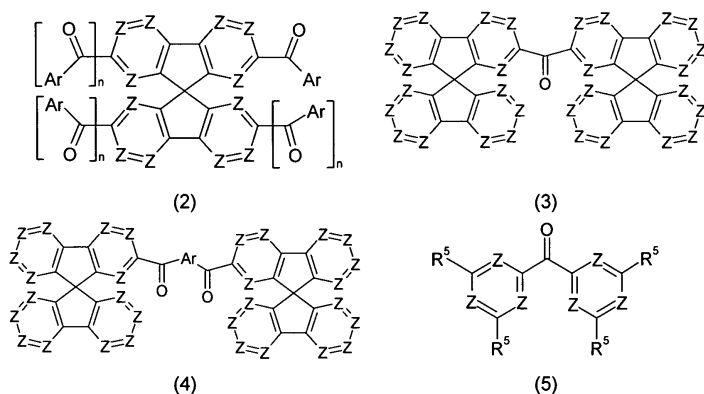
[0045] 기들 Ar 은, 상술한 바와 같이, 하나 이상의 라디칼들 R⁵에 의해 치환될 수도 있다. 식 (1)의 구조 단위의 이 라디칼들 R⁵는 바람직하게, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, H, F, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, 각각이 하나 이상의 라디칼들 R⁶에 의해 치환될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F에 의해 대체될 수도 있는, 1 ~ 4 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬기 또는 3 ~ 5 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, 또는 하나 이상의 라디칼들 R⁶에 의해 치환될 수도 있는, 6 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계, 또는 이 계들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고; 2개 이상의 인접하는 치환기 R⁵는 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있다.

[0046] 특히 용액으로부터 층들을 제조하기 위해서, 10 개까지의 C 원자들을 갖는 직사슬, 분지형 또는 환형 알킬기들이 또한 치환기들 R⁵로서 바람직하다. 라디칼들 R⁵는 특히 바람직하게, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, H, C(=O)Ar¹ 또는 하나 이상의 라디칼들 R⁶에 의해 치환될 수도 있지만 바람직하게는 치환되지 않는, 6 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0047] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 식 (1)의 구조 단위의 기 Ar 은, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R⁵에 의해 치환될 수도 있는, 6 ~ 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계이다. Ar¹은, 특히 바람직하게, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 6 ~ 12 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 고리계이다.

[0048] 각각의 경우 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 의해 3,5,3',5'-위치들에서 치환되는 벤조페논 유도체들이 특히 바람직하며, 이것은 결국 상기 정의에 따라 하나 이상의 라디칼들 R⁵에 의해 치환될 수도 있다. 적어도 하나의 스피로비플루오렌기 및/또는 플루오렌기에 의해 치환되는 케톤들이 더욱 바람직하다.

[0049] 따라서, 식 (1)의 바람직한 방향족 케톤 구조 단위들은 하기 식 (2) 내지 식 (5)의 화합물들이고,



[0050]

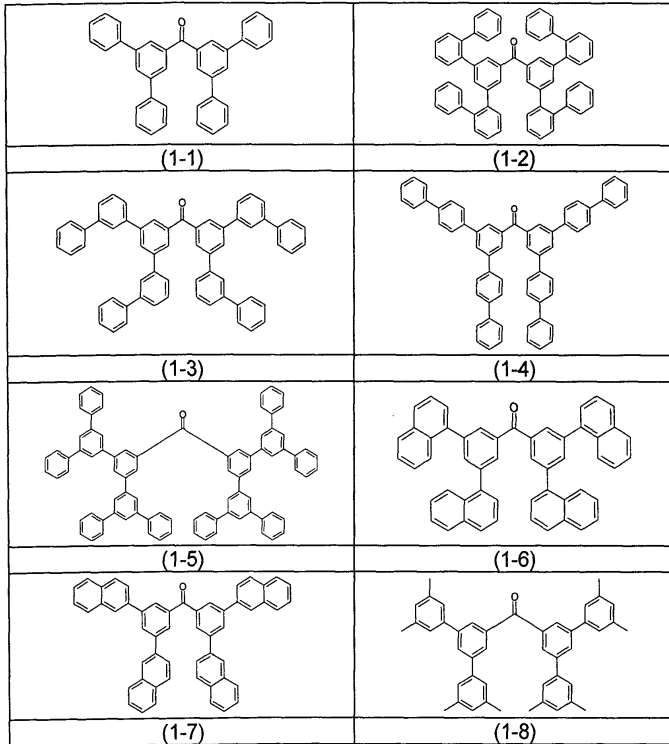
[0051] 식 중, Ar 및 R⁵ 는 식 (1) 의 구조 단위와 관련하여 상술한 것과 동일한 의미를 가지며, 또한:

[0052] Z 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하계, CR⁵ 또는 N 이며; 그리고

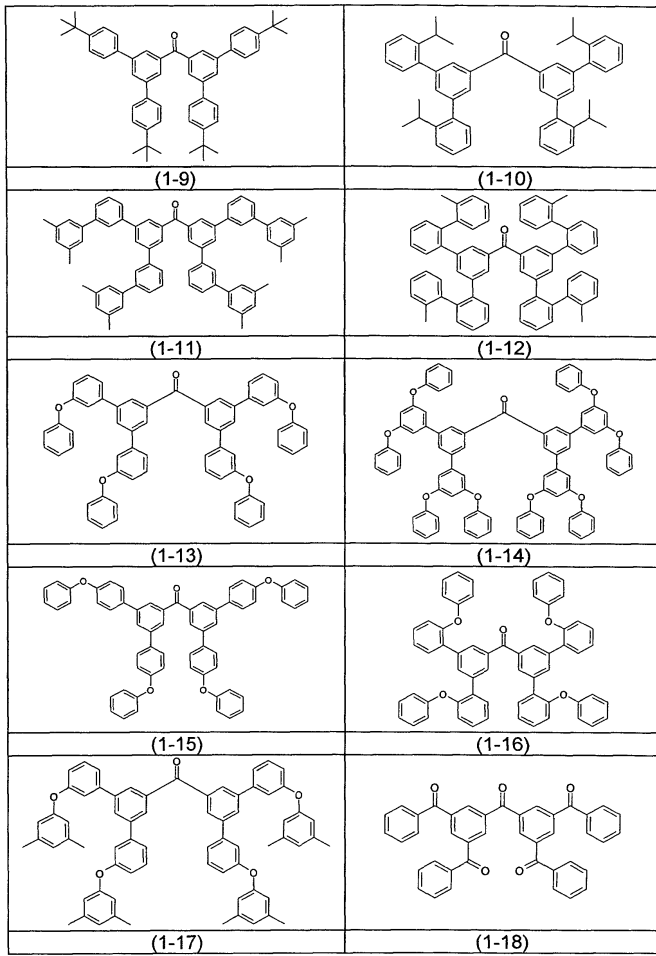
[0053] n 은, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하계, 0 또는 1 이다.

[0054] 상기 언급된 식 (2) 및 식 (4) 에서 Ar 은 바람직하게, 하나 이상의 라디칼들 R⁵ 에 의해 치환될 수도 있는, 1 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다. 상기에서 언급된 기들 Ar 이 특히 바람직하다.

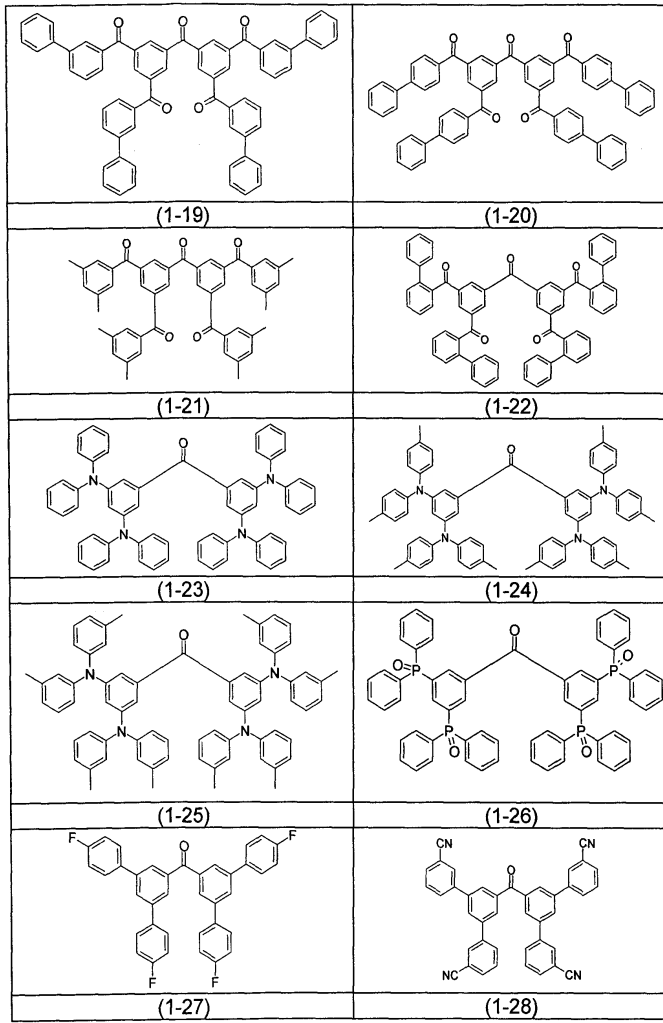
[0055] 적합한 식 (1) 의 구조 단위들의 예들은 아래에 도시된 구조 (1-1) 내지 구조 (1-63) 이며, 여기서 적어도 하나의 H 원자, 바람직하게 2개의 H 원자들은 다른 동일한하거나 또는 상이한 구조 단위에 대한 결합을 나타낸다.



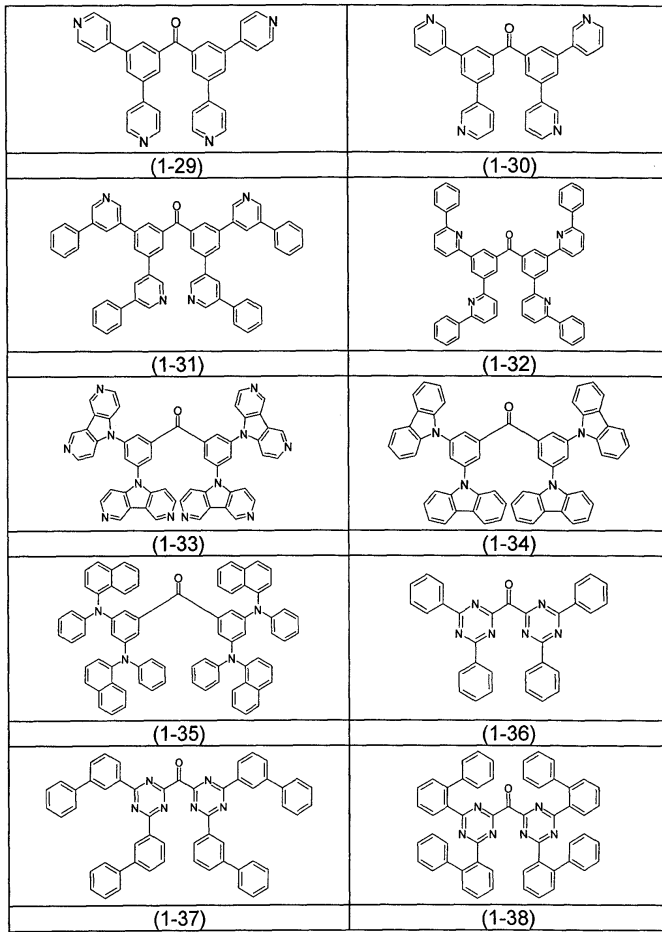
[0056]



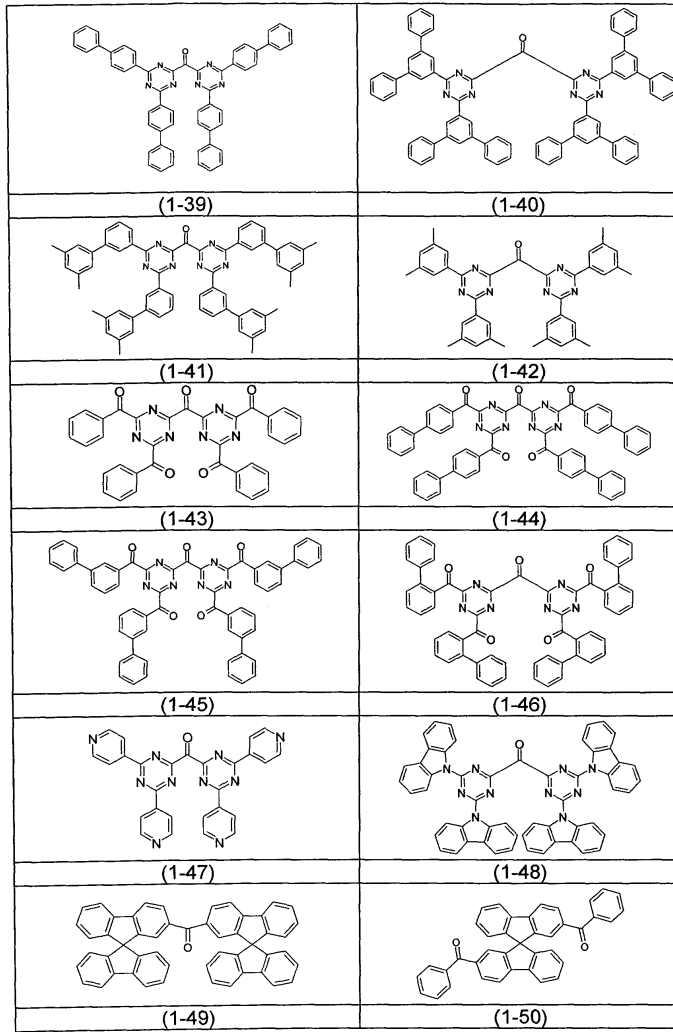
[0057]



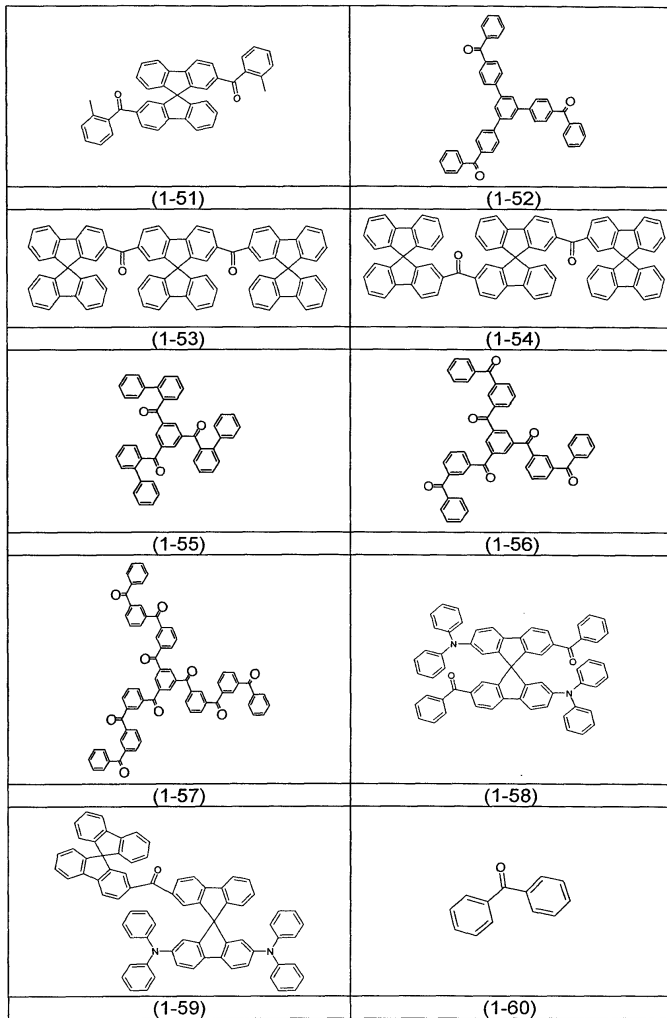
[0058]



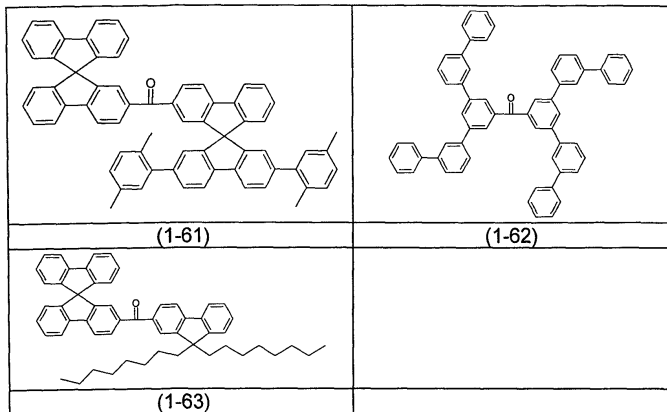
[0059]



[0060]



[0061]



[0062]

[0063]

상기에 언급된 예시적인 구조들 각각에서, 폴리머의 추가 구조 단위에 대한 적어도 하나의 결합, 바람직하게 2개의 결합들이 존재하며, 즉, 적어도 하나의 H 원자, 바람직하게 2개의 H 원자들이 추가 구조 단위에 대한 결합을 나타낸다.

[0064]

본 발명에 따른 추가 실시형태에서, 폴리머에서 식 (1)의 단위들의 비율은 100 mol% 까지이고, 바람직하게 95 mol% 까지이고, 특히 바람직하게 80 mol% 까지이며, 그리고 특히 50 mol% 까지이다. 마찬가지로, 바람직한 실시형태에서, 폴리머에서 식 (1)의 단위들의 비율은 적어도 0.01 mol% 이고, 바람직하게 적어도 1 mol% 이고, 특히 바람직하게 적어도 5 mol% 이며, 그리고 특히 적어도 10mol% 이다.

[0065]

본 발명의 추가 실시형태에서, 폴리머가 식 (1)과 상이한 추가 구조 단위들을 포함하는 것이 바람직하다. 이들은 폴리머의 주 사슬 (백본)에 또는 측 사슬에 위치될 수 있다. 추가 구조 단위들은, 예를 들어, 하기

부류로부터 기원할 수 있다:

- [0066] 그룹 1: 폴리머들의 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성들에 영향을 주는 단위들;
- [0067] 그룹 2: 폴리머들의 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성들에 영향을 주는 단위들;
- [0068] 그룹 3: 그룹 1 및 그룹 2로부터의 개별 단위들의 조합들을 갖는 단위들;
- [0069] 그룹 4: 일렉트로포스포레선스 (electrophosphorescence) 가 일렉트로플루오레선스 (electrofluorescence) 대신에 획득될 수 있는 정도로 에미션 특징들을 변경하는 단위들;
- [0070] 그룹 5: 소위 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 개선하는 단위들;
- [0071] 그룹 6: 형성된 폴리머들의 에미션 컬러에 영향을 주는 단위들;
- [0072] 그룹 7: 통상적으로 백본으로서 사용되는 단위들;
- [0073] 그룹 8: 형성된 폴리머들의 필름 모르폴로지 및/또는 레올로지 특성들에 영향을 주는 단위들.
- [0074] 바람직한 폴리머들은, 적어도 하나의 구조 단위가 전하 수송 특성들을 갖는, 즉, 그룹 1 및/또는 그룹 2로부터의 단위들을 포함하는 것들이다.
- [0075] 정공 주입 및/또는 정공 수송 특성들을 갖는 그룹 1로부터의 구조 단위들은, 예를 들어, 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체들 및 또한 높은 HOMO (HOMO = 최고 점유 분자 오비탈) 를 갖는 O-, S-, Se- 또는 N- 함유 헤테로환들이다. 이 아릴아민들 및 헤테로환들은 바람직하게 폴리머에서의 HOMO 가 (진공 준위에 대해) -5.8 eV 초과되게 하고, 특히 바람직하게 -5.5 eV 초과되게 한다.
- [0076] 전자 주입 및/또는 전자 수송 특성들을 갖는 그룹 2로부터의 구조 단위들은, 예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페릴렌, 벤즈이미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 옥사이드 및 페나진 유도체들이지만, 또한 트리아릴보란 및 또한 낮은 LUMO (LUMO = 최저 비 점유 분자 오비탈) 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로환들이다. 폴리머에서의 이 단위들은 바람직하게 LUMO 가 (진공 준위에 대해) -1.9 eV 미만이 되게 하고, 특히 바람직하게 -2.5 eV 미만이 되게 한다.
- [0077] 정공 이동성에 영향을 주는 구조들, 바람직하게 정공 이동성을 증가시키는 구조들 및 전자 이동성에 영향을 주는 구조들, 바람직하게 전자 이동성을 증가시키는 구조들 (즉, 그룹 1 및 그룹 2로부터의 단위들) 이 서로 직접 결합되는 그룹 3으로부터의 단위들 또는 정공 이동성 및 전자 이동성의 양자를 증가시키는 구조들을, 폴리머들이 포함하는 것이 바람직할 수도 있다. 이 단위들의 일부가 에미터들의 역할을 할 수 있고 에미션 컬러를 녹색, 황색 또는 적색으로 튜닝시킬 수 있다. 즉, 그 용도는, 예를 들어, 원래 청색 방출하는 폴리머들로부터 다른 에미션 컬러들을 발생시키는 것에 적합하다.
- [0078] 그룹 4로부터의 구조 단위들은 실온에서도 높은 효율성을 가지고 삼중항 상태에서부터 광을 방출할 수 있는 것들, 즉, 에너지 효율성의 증가를 빈번하게 야기하는, 일렉트로플루오레선스 대신에 일렉트로포스포레선스를 발휘하는 것들이다. 첫째로 원자 번호 36을 초과하는 중원자들을 포함하는 화합물들이 이 목적에 적합하다. 상기 언급된 조건을 만족하는 d- 또는 f-전이 금속들을 포함하는 화합물들이 바람직하다. 여기서 8족 내지 10족의 원소들 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 을 포함하는 상응하는 구조 단위들이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 폴리머들에 적합한 구조 단위들은, 예를 들어, WO 02/068435 A1, WO 02/081488 A1, EP 1239526 A2 및 WO 2004/026886 A2 에 개시된 바와 같은 다양한 착물들이다. 상응하는 모노머들은 WO 02/068435 A1 및 WO 2005/042548 A1 에 개시되어 있다.
- [0079] 그룹 5로부터의 구조 단위들은 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 전이를 개선하고, 그리고 그룹 4로부터의 구조 엘리먼트들의 지지체로 채용되어, 이들 구조 엘리먼트들의 인광 특성을 개선하는 것들이다. 이 목적에 적합한 것은, 특히, 예를 들어, WO 2004/070772 A2 및 WO 2004/113468 A1 에 개시된 바와 같은, 카르바졸 및 브릿지된 카르바졸 이량체 단위들이다. 또한, 예를 들어, WO 2005/040302 A1 에 개시된 바와 같은, 케톤들, 포스핀 옥사이드들, 술폰옥사이드들, 술폰들, 실란 유도체들 및 유사 화합물들도 이 목적에 적합하다.
- [0080] 상기 언급된 것들 이외에, 그룹 6으로부터의 구조 단위들은 상기 언급된 기들 아래에 들어가지 않는 적어도 하나의 다른 방향족 구조 또는 다른 공액 구조를 갖는 것들, 즉, 전하 캐리어 이동도들에 단지 작은 영향만을 갖

거나, 유기 금속 착물들이 아니거나 또는 단일항-삼중항 전이에 영향을 주지 않는 것들이다. 이러한 종류의 구조 엘리먼트들은 형성된 폴리머들의 에미션 컬러에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 단위에 따라서, 이들은 또한 에미터들로서 채용될 수도 있다. 여기서 6 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 방향족 구조들 및 또한 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체들이 바람직하고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있다. 여기서 특히 바람직한 것은, 바람직하게 치환되는, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6-, 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4'-터페닐릴렌, 4,4'-비스-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스티베닐렌, 4,4'-비스스티릴아릴렌, 벤조티아디아졸 및 상응하는 산소 유도체들, 퀴녹살린, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 비스(티오페닐)아릴렌, 올리고(티오페닐렌), 페나진, 루브렌, 펜타센 또는 페틸렌 유도체들의 혼합, 또는 바람직하게 치환되는, 바람직하게 공액된 푸쉬-풀 계들 (도너 및 어셉터 치환기들에 의해 치환되는 계들) 또는 스쿠아린 또는 퀴나크리돈과 같은 계들이다.

[0081] 그룹 7로부터의 구조 단위들은, 폴리머 백본으로 통상적으로 사용되는, 6 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 방향족 구조들을 포함하는 단위들이다. 이들은, 예를 들어, 4,5-디히드로피렌 유도체들, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체들, 플루오렌 유도체들, 9,9'-스피로비플루오렌 유도체들, 페난트렌 유도체들, 9,10-디히드로페난트렌 유도체들, 5,7-디히드로디벤조옥세핀 유도체들 및 cis- 및 trans-인덴오픈플루오렌 유도체들이다.

[0082] 그룹 8로부터의 구조 단위들은 폴리머들의 필름 모르폴로지 특성들 및/또는 레올로지 특성들에 영향을 주는 것들, 예를 들어, 실록산들, 긴 알킬 사슬들 또는 불소화 기들이고, 또한 특히 단단하거나 또는 유연한 단위들, 예를 들어, 액정 형성 단위들 또는 가교성 기들이다.

[0083] 식 (1) 의 구조 단위들 이외에, 본 발명에 따른 식 (1) 의 구조 단위들 (반복 단위들) 과 상이한 그룹 1 내지 그룹 8로부터 선택되는 하나 이상의 단위들을 동시에 추가적으로 포함하는 폴리머들이 바람직하다. 마찬가지로, 하나의 그룹으로부터의 하나 초과와 반복 단위가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수도 있다.

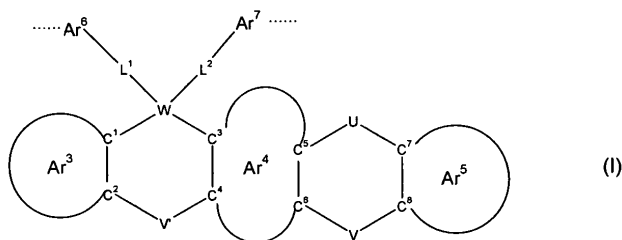
[0084] 여기서 적어도 하나의 식 (1) 의 구조 단위 이외에, 또한 그룹 7로부터의 단위들을 포함하는 폴리머들을, 특히 바람직하게 폴리머에서의 구조 단위들의 총 수를 기준으로 이 단위들의 적어도 50 mol% 로 포함하는 것이 바람직하다.

[0085] 마찬가지로, 폴리머들이 전하 수송 및/또는 전하 주입을 개선하는 단위들, 즉, 그룹 1 및/또는 그룹 2로부터의 단위들을 포함하는 것이 바람직하고; 이 단위들의 0.5 내지 30 mol% 의 비율이 특히 바람직하고; 이 단위들의 1 내지 10 mol% 의 비율이 특히 바람직하다.

[0086] 또한, 폴리머들이 그룹 7로부터의 구조 단위들 및 그룹 1 및/또는 그룹 2로부터의 구조 단위들을, 특히 그룹 7로부터의 단위들의 적어도 50 mol% 및 그룹 1 및/또는 그룹 2로부터의 단위들의 적어도 0.5 내지 30 mol%를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0087] 추가하여 식 (1) 의 구조 단위들과 상이한, 본 발명에 따른 폴리머에서의 특히 바람직한 구조 단위들은, 예를 들어, 인덴노카바졸들과 같은 치환 또는 비치환된 인덴오픈플루오렌 유도체들 및 치환 또는 비치환된 cis- 또는 trans-인덴오픈플루오렌들, 또는 하나 이상의 CH₂ 단위들이 NR, O 또는 S 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 SiH₂ 단위들이 O 에 의해 대체될 수도 있는, C₁₋₁₀-알킬렌기, C₂₋₁₀-알케닐렌기, C₂₋₁₀-알키닐렌기 및 Si₁₋₁₀-실릴렌기를 통해 서로 연결되는 2개의 방향족기들을 포함하는 구조 단위들이다. 이 구조 단위들의 비율은 폴리머에서의 구조 단위들의 총 수를 기준으로 바람직하게 20 ~ 70 mol% 의 범위, 특히 바람직하게 40 ~ 60 mol% 의 범위 및 특히 50 mol% 이다.

[0088] 여기서 인덴오픈플루오렌 구조 단위는 바람직하게 하기 식 (I) 에 따른다:

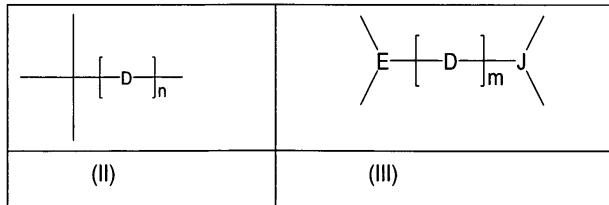


[0089]
[0090] 식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들은 하기의 의미들을 갖는다:

[0091] 점선들은 서로 독립적으로 폴리머의 추가 구조 단위에 대한 결합을 나타내고;

[0092] L^1 및 L^2 는, 서로 독립적으로, 단일 공유 결합, 또는 하나 이상의 CH_2 단위들이 NR, O 또는 S 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 SiH_2 단위들이 O 에 의해 대체될 수도 있는, C_{1-10} -알킬렌기, C_{2-10} -알케닐렌기, C_{2-10} -알키닐렌기 및 Si_{1-10} -실릴렌기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단위를 나타내며;

[0093] W 는 C, Si, Ge 및 하기 식 (II) 및 식 (III) 의 구조 엘리먼트로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 4가 단위를 나타내고:



[0094]

[0095] 식 중, D 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, CR_2 , O, S 및 NR 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단위이고;

[0096] E 및 J 는 각각, 서로 독립적으로, CR 및 N 으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단위들이고;

[0097] n 은, 1, 2 또는 3 이고;

[0098] m 은, 0, 1 또는 2 이고; 여기서

[0099] R 은, H, D, F 및 C_{1-6} -알킬로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 라디칼이고;

[0100] 단, E, D 및 J 로부터 단지 하나의 대표예는 CR^1 또는 CR^2_2 와 상이하며;

[0101] 여기서, W 가 식 (II) 또는 식 (III) 의 4가 단위인 경우, C^1 및 C^3 은 단위 W 의 상이한 원자들에 결합되고;

[0102] U, V 및 V' 는, 서로 독립적으로, 단일 공유 결합 또는 CR^1R^2 , C=O, NR^1 , O, SiR^1R^2 , P=O, S 및 GeR^1R^2 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 2가 단위를 나타내며;

[0103] 여기서 식 (I) 의 R^1 및 R^2 는, 서로 독립적으로, H, D, F, C_{1-40} -알킬기, C_{2-40} -알케닐기, C_{2-40} -알키닐기, 선택적으로 치환된 C_{6-40} -아릴기 및 선택적으로 치환된 5원 내지 25원의 헤테로아릴기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고;

[0104] C^1 내지 C^8 은 각각 C 원자를 나타내며;

[0105] Ar^6 및 Ar^7 은 각각, 서로 독립적으로, 5원 내지 25원의 선택적으로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타내고;

[0106] Ar^3 , Ar^4 및 Ar^5 는, 서로 독립적으로, 선택적으로 치환된 C_{6-40} -아릴기 또는 선택적으로 치환된 5원 내지 25원의 헤테로아릴기를 나타내고, 여기서 C 원자들 C^1 및 C^2 는 Ar^3 의 부분이고, C 원자들 C^3 내지 C^6 은 Ar^4 의 부분이며, C 원자들 C^7 및 C^8 은 Ar^5 의 부분이다.

[0107] 본 발명의 추가 실시형태에서, L^1 및 L^2 가 단일 공유 결합을 나타내는 것이 바람직하다.

[0108] 본 발명의 다른 추가 실시형태에서, W 는 C, Si 및 Ge 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. W 는 특히 바람직하게 탄소 원자이다.

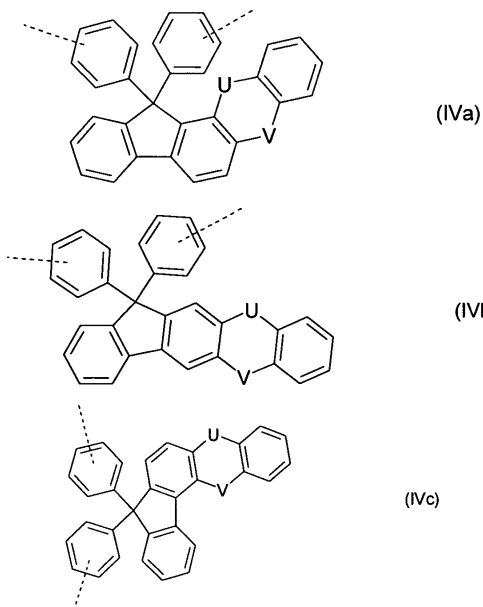
[0109] 본 발명의 다른 추가 실시형태에서, 식 (I) 의 화합물들에서 U 및 V 로부터의 하나의 대표예가 단일 공유 결합을 나타내고 다른 대표예가 상술한 바와 같은 단위 CR^1R^2 를 나타내는 것이 바람직하다.

[0110] 본 발명의 다른 추가 실시형태에서, Ar⁶ 및 Ar⁷ 이 6원 내지 14원의 선택적으로 치환된 방향족 고리계를 나타내는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라서, 용어 "6원 내지 14원의 선택적으로 치환된 방향족 고리계"는 "5원 내지 25원의 선택적으로 치환된 방향족 고리계"로서 정의된 용어의 원자수의 부분 집합하에 있는 모든 화합물들을 포함하는 것으로 의도된다. 이 고리계들은 바람직하게 페닐, 나프틸, 안트라실 및 페난트릴이고, 특히 바람직하게 페닐 및 나프틸이며, 특히 페닐이다.

[0111] 본 발명의 다른 추가 실시형태에서, Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵ 로부터의 1개, 2개 또는 3개 모두의 대표예들이, 서로 독립적으로, 선택적으로 치환된 C₆₋₁₄-아릴기인 것이 바람직하다. 본 발명에 따라서, 용어 "C₆₋₁₄-아릴기"는 "C₆₋₄₀-아릴기"로 정의된 용어의 원자수의 부분 집합하에 있는 모든 화합물들을 포함하는 것으로 의도된다. 이 고리계들은 바람직하게 페닐, 나프틸, 안트라실 및 페난트릴이고, 특히 바람직하게 페닐 및 나프틸이며, 특히 페닐이다.

[0112] 상기 언급된 실시형태들의 모든 비바람직한 및 바람직한 구성성분들은 본 발명에 따라서 원하는대로 서로 조합될 수 있다. 이 조합들은 마찬가지로 본 발명의 부분이다.

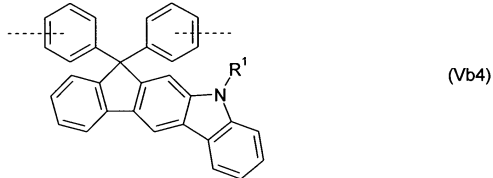
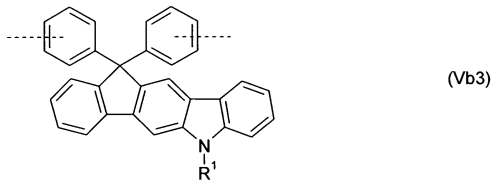
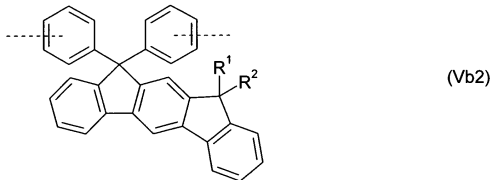
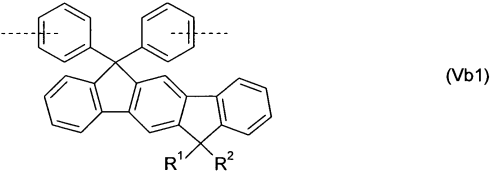
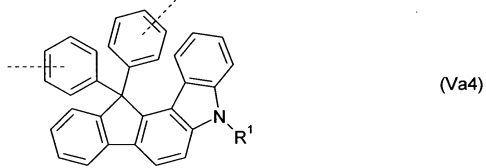
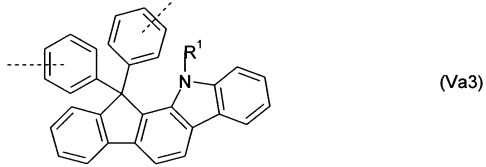
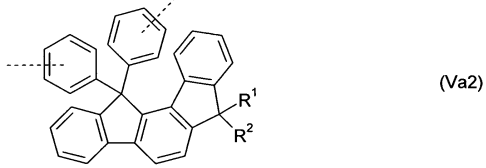
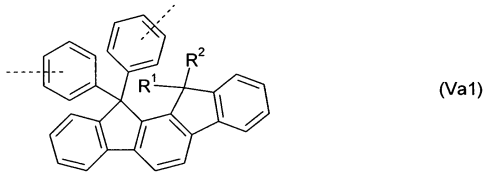
[0113] 본 발명에 따른 더욱 바람직한 실시형태는 하기 식 (IVa), 식 (IVb) 및/또는 식 (IVc) 중 적어도 하나의 구조 단위를 포함하는 폴리머이다:



[0114]

[0115] 식 중, 점선들, U 및 V 는 식 (I) 에 대해 상기에서 언급된 실시형태들 및 바람직한 실시형태들에서 정의된 것과 동일한 의미들을 갖는다. 점선들로 나타낸 결합들은 상응하는 페닐 고리들 상의 오르토-, 메타- 또는 파라-위치에서의 결합들을 나타낸다. 메타- 및 파라-위치들이 바람직하다. 또한, U 및 V 로부터의 하나의 대표예가 단일 공유 결합을 나타내고 다른 대표예가 CR¹R² 인 것이 바람직하다.

[0116] 즉, 더욱 특별히 바람직한 실시형태는 하기 식 (Va) 및/또는 식 (Vb) 중 적어도 하나의 구조 단위를 포함하는 폴리머이다:



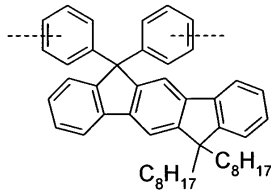
[0117]

[0118]

[0119]

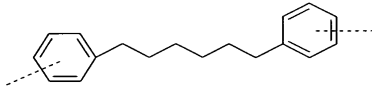
식 중, 점선들은 상기 실시형태들에서와 동일한 의미들을 가지며, R^1 및 R^2 는 식 (I) 과 관련하여 R^1 및 R^2 와 동일한 의미들을 갖는다.

[0120] 특히 바람직한 코모노머 구조 단위는 하기의 인데노플루오렌 구조 단위이다:



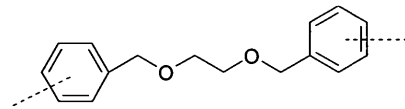
[0121]

[0122] 선형 C₁-C₁₀-알킬렌기를 통해 서로 연결되는 2개의 방향족기들을 포함하는 구조 단위들 중에서, 하기의 구조 단위가 특히 바람직하다:



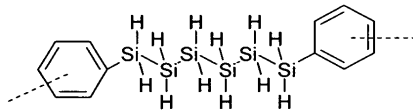
[0123]

[0124] 하나 이상의 CH₂ 기들이 O 에 의해 대체된, 선형 C₁-C₁₀-알킬렌기를 통해 서로 연결되는 2개의 방향족기들을 포함하는 구조 단위들 중에서, 하기의 구조 단위가 특히 바람직하다:



[0125]

[0126] 선형 Si₁-Si₁₀-실릴렌기를 통해 서로 연결되는 2개의 방향족기들을 포함하는 구조 단위들 중에서, 하기의 구조 단위가 특히 바람직하다:



[0127]

[0128] 본 발명에 따른 폴리머들은 일반적으로 한 종류 이상의 모노머의 중합에 의해 제조되고, 한 종류 이상의 모노머 중에서 적어도 한 종류의 모노머는 폴리머에서 식 (1) 의 구조 단위들을 형성한다. 적합한 중합 반응들은 당업자에게 알려져 있으며 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 링크들을 초래하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응들은 다음과 같다:

- [0129] (A) 스즈키 (SUZUKI) 중합;
- [0130] (B) 야마모토 (YAMAMOTO) 중합;
- [0131] (C) 스틸레 (STILLE) 중합;
- [0132] (D) 헤크 (HECK) 중합;
- [0133] (E) 네기시 (NEGISHI) 중합;
- [0134] (F) 소노가시라 (SONOGASHIRA) 중합;
- [0135] (G) 히야마 (HIYAMA) 중합; 및
- [0136] (H) 하트위그-부흐발트 (HARTWIG-BUCHWALD) 중합.

[0137] 중합이 이 방법들에 의해 실행될 수 있는 방식 및 폴리머들이 이후 반응 매개체로부터 분리되고 정제될 수 있는 방식은 당업자에게 알려져 있으며 문헌, 예를 들어, WO 03/048225 A2, WO 2004/037887 A2 및 WO 2004/037887 A2에 상세히 기재되어 있다.

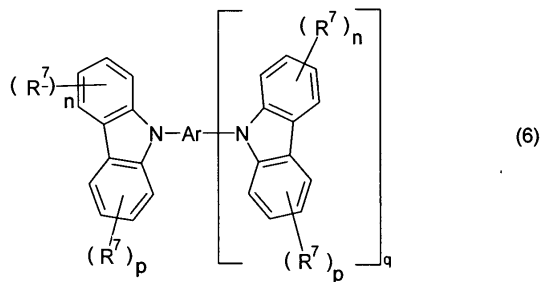
[0138] C-C 링크링 반응을 위한 방법은 바람직하게 스즈키 (SUZUKI) 커플링, 야마모토 (YAMAMOTO) 커플링 및 스틸레 (STILLE) 커플링을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. C-N 링크링 반응을 위한 방법은 바람직하게 하트위그-부흐발트 (HARTWIG-BUCHWALD) 커플링이다.

[0139] 이로써, 본 발명은 또한 본 발명에 의한 폴리머들의 제조 프로세스에 관한 것으로, 폴리머들이 스텝중합, 야마모토 중합, 스틸레 중합 또는 하트위그-부흐발트 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0140] 본 발명에 따른 덴드리머들은 당업자에게 알려져 있는 프로세스 또는 유사 프로세스에 의해 제조될 수 있다. 적합한 프로세스들이 문헌, 예를 들어, Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6, WO 02/067343 A1 및 WO 2005/026144 A1 에 기재되어 있다.

[0141] 상술된 그룹 1 내지 그룹 8로부터의 단위들 및 다른 방출 (emitting) 단위들의 합성은 당업자에게 알려져 있으며, 문헌, 예를 들어, WO 2005/014689 A2, WO 2005/030827 A1 및 WO 2005/030828 A1 에 기재되어 있다. 이 문서들 및 그 안에 인용된 문헌은 참조로써 본 출원에 통합된다.

[0142] 본 발명에 따른 혼합물의 실시형태에서, 카르바졸 화합물은 바람직하게 식 (6) 의 화합물이고,



[0143]

[0144] 식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 하기가 적용된다:

[0145] Ar 은, 각각의 존재시, 하나 이상의 라디칼들 R⁷ 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0146] R⁷ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar²)₂, CN, NO₂, Si(R⁸)₃, B(OR⁸)₂, C(=O)Ar², P(=O)(Ar²)₂, S(=O)Ar², S(=O)₂Ar², -CR⁸=CR⁸(Ar²), OSO₂R⁸, 각각이 하나 이상의 라디칼들 R⁸ 에 의해 치환될 수도 있고 하나 이상의 비인접하는 CH₂ 기들이 R⁸C=CR⁸, C≡C, Si(R⁸)₂, Ge(R⁸)₂, Sn(R⁸)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, P(=O)(R⁸), SO, SO₂, NR⁸, O, S 또는 CONR⁸ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂ 에 대체될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R⁸ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 하나 이상의 라디칼들 R⁸ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 이 계들의 조합이고; 2개 이상의 치환기들 R 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

[0147] R⁷ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, R, 기 Ar² 또는 F 이고;

[0148] Ar² 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R⁸ 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0149] R⁸ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼; 또는 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고; 2개 이상의 치환기들 R⁸ 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수도 있고;

[0150] n 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0151] p 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이며; 그리고

[0152] q 는 1, 2, 3, 4 또는 5 이다.

[0153] 인덱스 q 가 1 인 경우, 이것은 식 (6) 의 화합물들에서의 Ar 이 2가기를 나타냄을 의미한다. 인덱스 q 가 1 을 초과하는 경우, 이것은 총 3개 이상의 카르바졸기들이 식 (6) 의 화합물들에서의 방향족 고리계 Ar 에 결합됨을 의미한다. 식 (6) 의 화합물들에서, Ar 은 q = 2 의 경우 3가기이고, 상응하게 q > 2 의 경우 다가기 (polyvalent group) 이다. 인덱스 q 는 바람직하게 1 또는 2 이고, 특히 바람직하게 q = 1 이다.

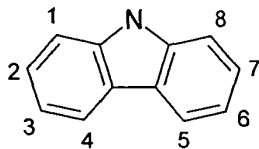
[0154] 본 발명에 따라 채용되는 식 (6) 의 카르바졸 화합물들은 바람직하게 유리 전이 온도 T_g 가 120°C 를 초과하고, 특히 바람직하게 140°C 를 초과한다.

[0155] 본 발명의 목적을 위해서, 식 (6) 의 카르바졸 화합물은 원칙적으로 매트릭스 재료로서 및/또는 정공 수송 재료로서 기능한다. 본 출원의 의미에서 정공 수송성 재료는 HOMO 가 바람직하게 -5.4 eV 초과하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 의미에서 전자 수송성 재료는 LUMO 가 바람직하게 -2.4 eV 미만인 것을 특징으로 한다. HOMO 및 LUMO 위치들 및 에너지 갭은 순환 전압전류법 (cyclic voltammetry) 에 의해 결정되는 것이 바람직하다.

[0156] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 식 (6) 의 화합물들에서 인덱스들 n 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 0 또는 1 이다. 인덱스들 n 은 특히 바람직하게 0 이다.

[0157] 실시형태에서, 식 (6) 의 화합물에서 인덱스 p 는 바람직하게, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 0, 1 또는 2 이고, 특히 바람직하게 0 또는 1 이다. 인덱스 p 가 1 인 경우, 치환기 R⁷ 은 바람직하게 카르바졸의 5-위치에서 또는 7-위치에서 결합되고, 특히 바람직하게 5-위치에서 결합된다. 인덱스 p 가 2 인 경우, 치환기들 R⁷ 은 바람직하게 카르바졸의 5-위치 및 7-위치에서 결합된다.

[0158] 명료함을 위해서, 카르바졸의 위치들의 넘버링이 하기 식에 도시된다:



[0159]

[0160] 식 (6) 에서 바람직한 기들 Ar 및 R⁸ 은 페닐 및/또는 나프틸기들 또는 2개 이하의 축합된 방향족 또는 헤테로 방향족 고리들을 갖지만 보다 큰 축합된 방향족계들을 갖지 않는 헤테로방향족기들만을 포함한다. 따라서 바람직한 기들 Ar 및 R⁸ 은 페닐 및/또는 나프틸기들 또는 이 계들의 링킹들로부터 빌드업되는 방향족 고리계들, 예를 들어, 비페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌이다.

[0161] 특히 바람직한 기들 Ar 은 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 1,3,5-벤젠, 3,3'-비페닐, 4,4'-비페닐, 1,3,5-트리페닐벤젠, 트리페닐아민, 하나 이상의 라디칼들 R⁷ 에 의해 치환될 수도 있는 2,7-플루오레닐렌, 하나 이상의 라디칼들 R⁷ 에 의해 치환될 수도 있는 2,7-스피로비플루오레닐렌, 하나 이상의 라디칼들 R⁷ 에 의해 치환될 수도 있는 인데노플루오레닐렌, 4,4''-(1,1':2',1'',2'',1''-쿼터페닐), 4,4''-(2,2'-디메틸비페닐), 4,4''-(1,1'-비나프틸), 4,4''-스틸베닐 및 하나 이상의 라디칼들 R⁷ 에 의해 치환될 수도 있는 디히드로페난트레닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

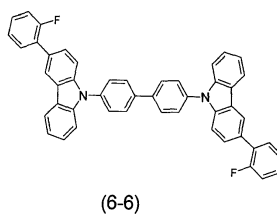
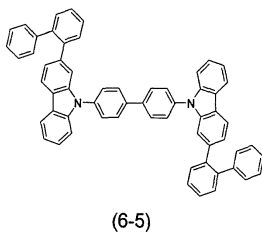
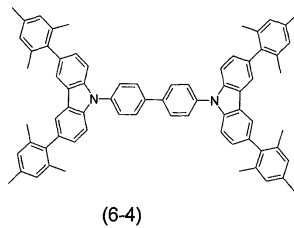
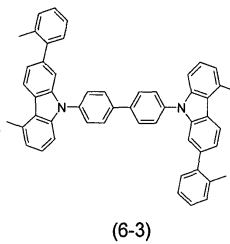
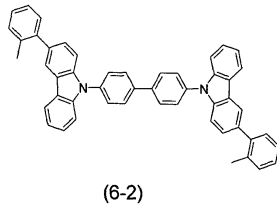
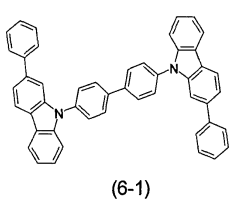
[0162] 카르바졸 화합물의 특히 바람직한 기들 R⁸ 은, 동일하거나 또는 상이하게, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-카르바졸릴, 3-카르바졸릴, 9-카르바졸릴, 트리페닐아민, 나프틸디페닐아민 및 디나프틸페닐아민으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 그 각각은 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있다. 마지막 언급된 2개의 기들은 여기서 1- 또는 2-위치에서 나프탈렌을 통해 결합되거나 또는 페닐기를 통해 결합될 수도 있다. 2- 또는 3-카르바졸릴기는 여기서 바람직하게 방향족 라디칼 Ar 에 의해 질소 상에서 치환된다.

[0163] 심볼 R 이, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, H, D, N(Ar²)₂, 각각의 경우 하나 이상의 비인접하는 CH₂

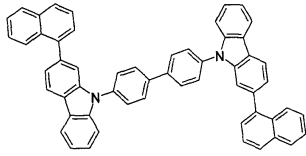
기들이 $-R^8C=CR^8-$ 또는 $-O-$ 에 의해 대체될 수도 있고 하나 이상의 H 원자들이 F 에 의해 대체될 수도 있는, 1 ~ 5 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬기 또는 3 ~ 5 개의 C 원자들을 갖는 분지형 알킬기, 또는 각각이 하나 이상의 라디칼들 R^8 에 의해 치환될 수도 있는, 6 ~ 16 개의 C 원자들을 갖는 아릴기 또는 2 ~ 16 개의 C 원자들을 갖는 헤테로아릴기 또는 스피로비플루오렌기, 또는 이 계들 중 2 개의 조합을 나타내는, 식 (6) 의 화합물들이 더욱 바람직하다. 특히 바람직한 라디칼들 R 은, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, H, D, 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 (여기서 각각의 경우 하나 이상의 H 원자들이 F 에 의해 대체될 수도 있음), 또는 페닐, 나프틸 또는 스피로비플루오레닐기 (이들은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R 에 의해 치환될 수도 있음), 또는 이 계들 중 2개의 조합이다. 용액으로부터 프로세싱되는 화합물들의 경우, 10 개 까지의 C 원자들을 갖는 선형 또는 분지형 알킬 사슬들이 특히 바람직하다. 치환기들로서의 브롬, 보론산 또는 보론산 유도체들은, 무엇보다, 본 발명에 따른 추가 화합물들, 예를 들어 폴리머들, 올리고머들 또는 덴드리머들의 제조를 위한 중간체 화합물들로서의 이 화합물들의 사용에 바람직하다.

[0164] 심볼 R^7 이, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 바람직한 치환기 R 에 상응하게 정의되거나 또는 Ar^2 또는 F 를 나타내는, 식 (6) 의 화합물들이 더욱 바람직하다.

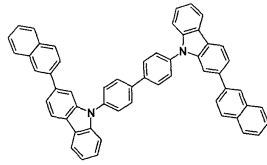
[0165] 더욱 바람직한 식 (6) 의 화합물들의 예들은 아래에 도시된 구조 (6-1) 내지 구조 (6-91) 이다.



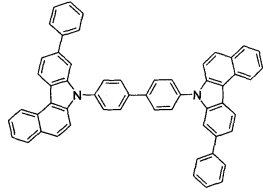
[0166]



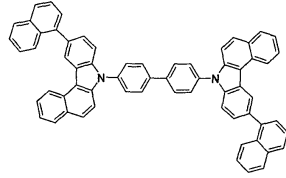
(6-7)



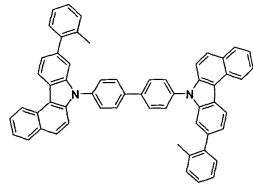
(6-8)



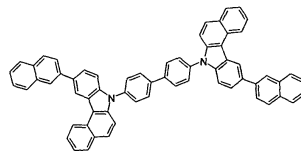
(6-9)



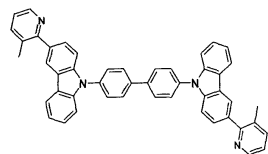
(6-10)



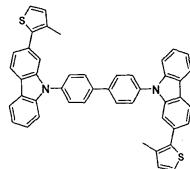
(6-11)



(6-12)

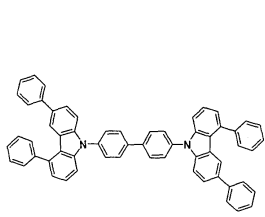


(6-13)

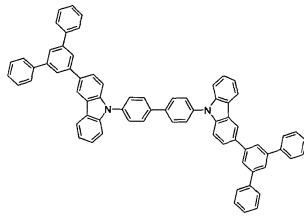


(6-14)

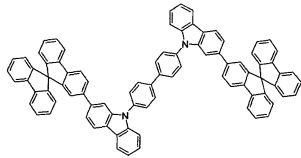
[0167]



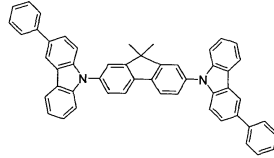
(6-15)



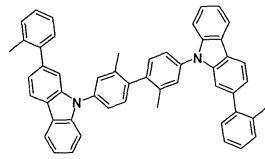
(6-16)



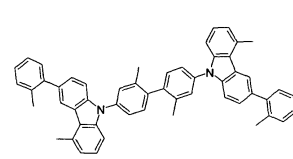
(6-17)



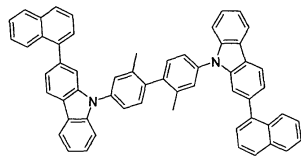
(6-18)



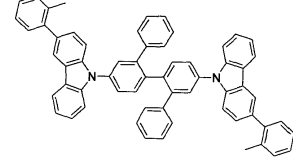
(6-19)



(6-20)

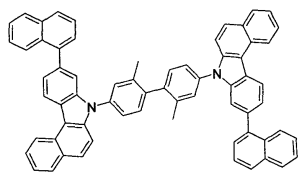


(6-21)

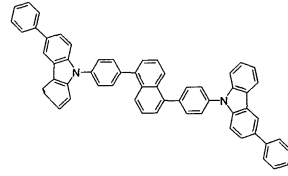


(6-22)

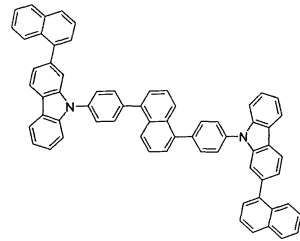
[0168]



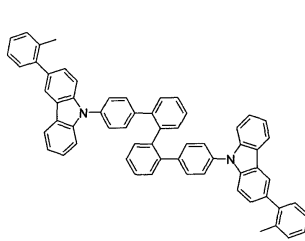
(6-23)



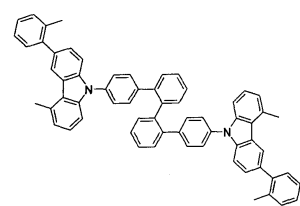
(6-24)



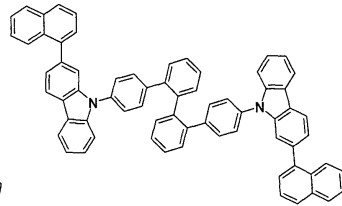
(6-25)



(6-26)

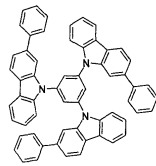
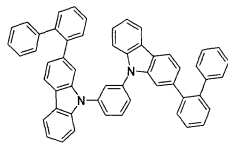
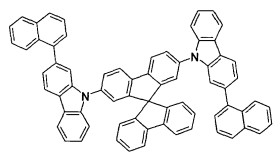
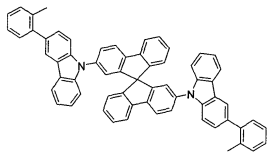
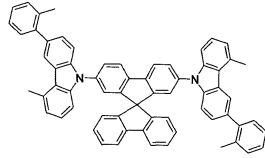
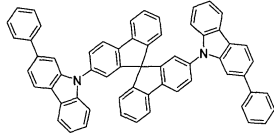
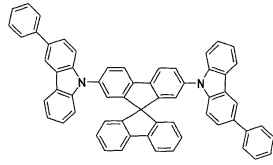
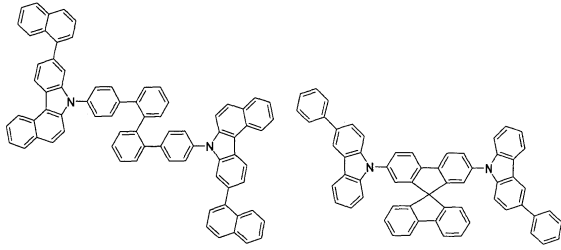


(6-27)

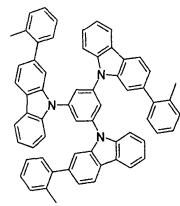
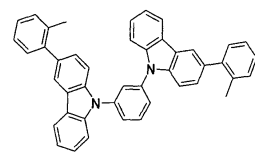
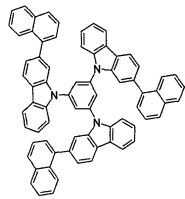
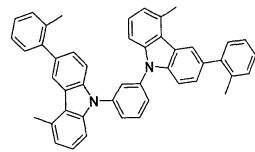
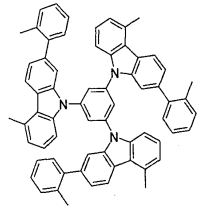
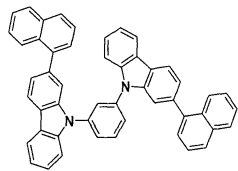


(6-28)

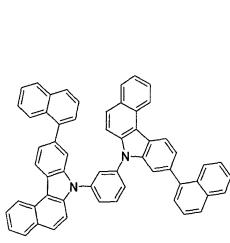
[0169]



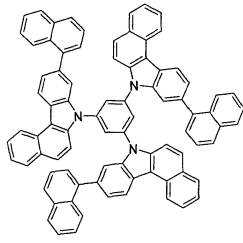
[0170]



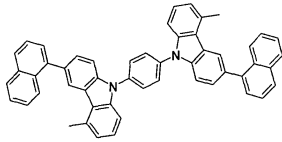
[0171]



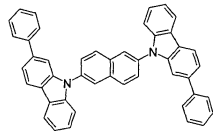
(6-43)



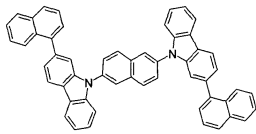
(6-44)



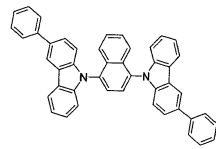
(6-45)



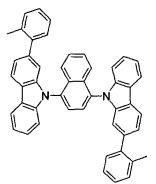
(6-46)



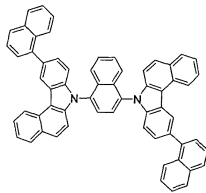
(6-47)



(6-48)

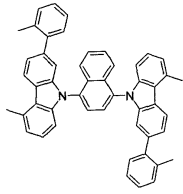


(6-49)

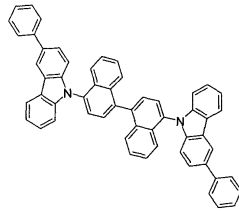


(6-50)

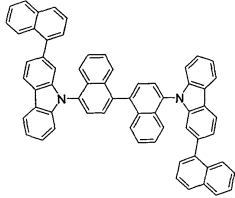
[0172]



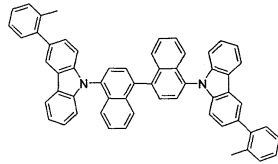
(6-51)



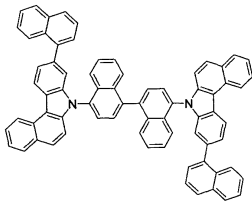
(6-52)



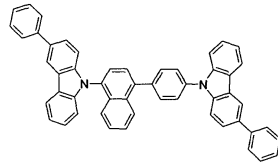
(6-53)



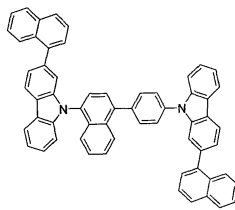
(6-54)



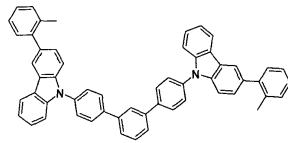
(6-55)



(6-56)

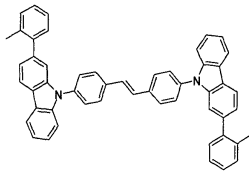


(6-57)

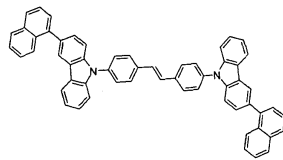


(6-58)

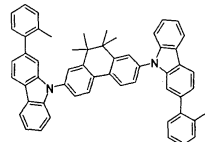
[0173]



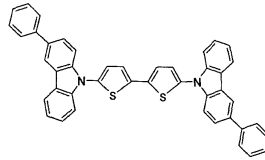
(6-59)



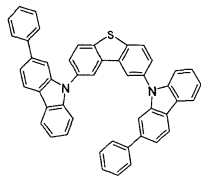
(6-60)



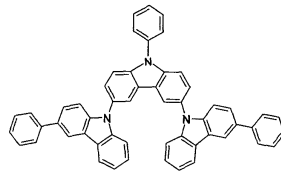
(6-61)



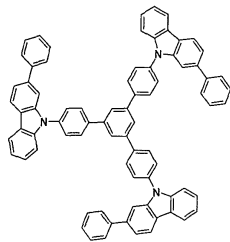
(6-62)



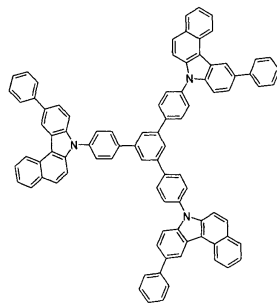
(6-63)



(6-64)

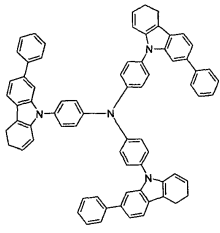


(6-65)

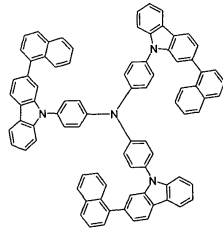


(6-66)

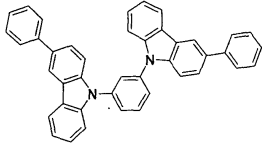
[0174]



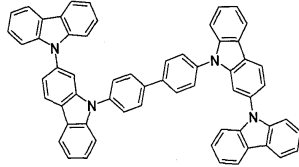
(6-67)



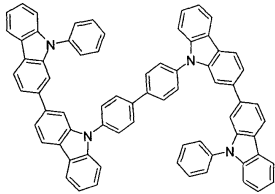
(6-68)



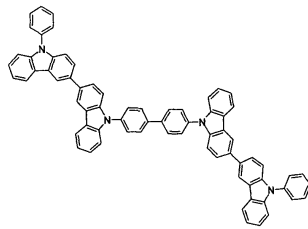
(6-69)



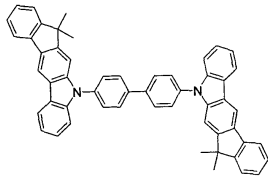
(6-70)



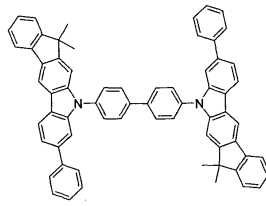
(6-71)



(6-72)

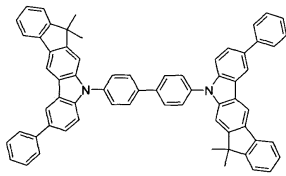


(6-73)

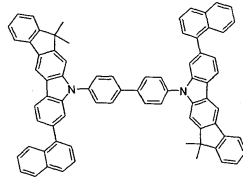


(6-74)

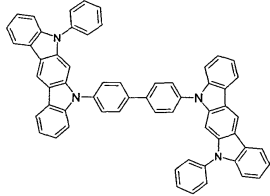
[0175]



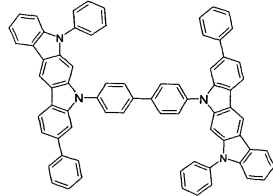
(6-75)



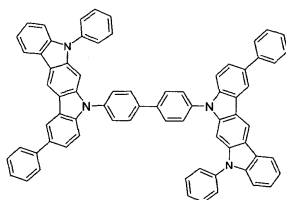
(6-76)



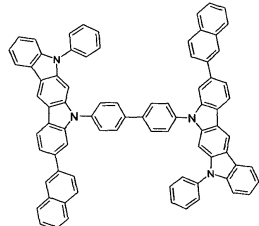
(6-77)



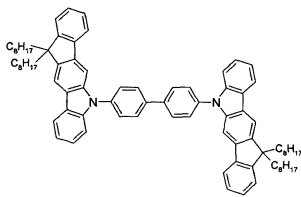
(6-78)



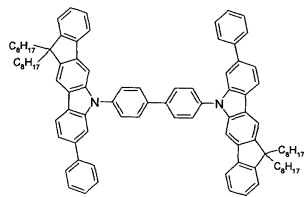
(6-79)



(6-80)

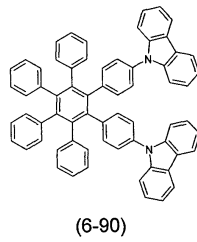
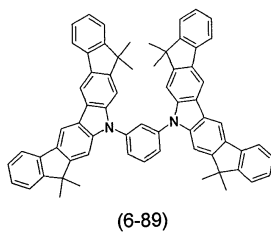
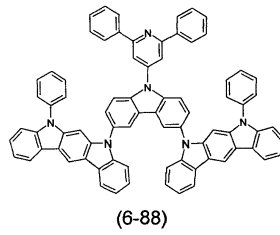
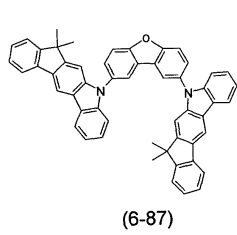
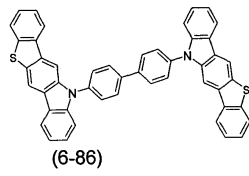
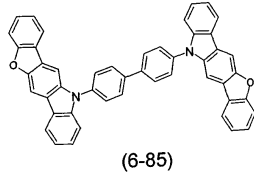
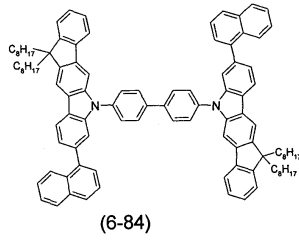
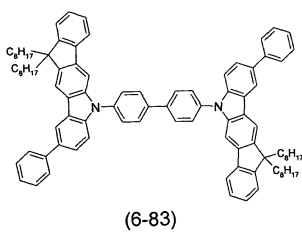


(6-81)

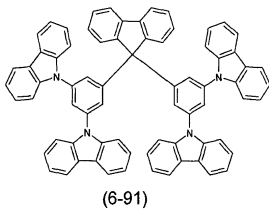


(6-82)

[0176]



[0177]



[0178]

[0179]

본 발명에 따라 채용되는 식 (6) 의 카르바졸 화합물들은, 또한 WO 2008/086851 에서 상세히 개시되는 바와 같이, 유기 화학반응의 표준 방법들에 의해 합성될 수 있다. 이 명세서의 내용은 참조로써 본 출원에 통합된다.

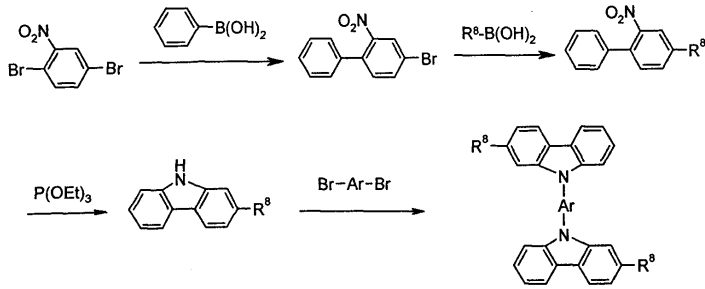
[0180]

즉, 2-니트로비페닐 유도체들이 트리알킬 포스파이트와 반응하여 상응하는 카르바졸 유도체들을 제공할 수 있다는 것이 알려져 있다 (M. Tavasli 등, Synthesis 2005, 1619-1624). 이 반응은, 먼저 상응하는 아릴 치환된 2-니트로비페닐 유도체를 빌드업하고 이것을 후속하여 트리알킬 포스파이트와 반응시키는 것에 의해, 2-아릴 치환된 카르바졸 유도체들을 빌드업하기 위해 이용될 수 있다. 2-아릴 치환된 카르바졸 유도체는 표준 조건들 하의 하트위그-부흐발트 커플링에서 디브로모방향족 화합물에 커플링되어 식 (6) 의 화합물을 제공할 수 있다. 하트위그-부흐발트 커플링을 실행하기 위한 다양한 방법들 및 반응 조건들은 유기 합성의 당업자에게 알려져 있다. 디브로모방향족 화합물 대신에, 다른 탈리기들, 예를 들어 염소, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트 또는 일반적으로 술포네이트를 포함하는 상응하는 화합물들을 사용하는 것도 또한 가능하다. 삼치환된 방향족 화합물들 또는 보다 많은 탈리기들을 포함하는 화합물들의 사용은, 상응하게 인덱스 q 가 2 이상을 나타내는 식 (6) 의 화합물들이 합성될 수 있게 한다.

[0181]

식 (6) 의 화합물들의 합성은 하기 스킴 1 에 도시되며, 명료함을 위해서, q 는 1 인 것으로 선택되며 어떠한 치환기들 R 또는 R⁷ 도 도시되지 않는다:

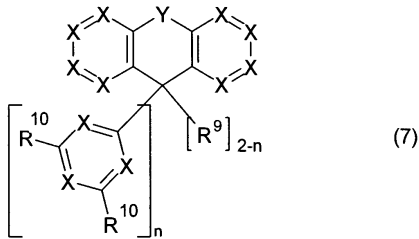
[0182] 스킴 1:



[0183]

[0184] 본 발명의 의미에서 중성 화합물은 바람직하게 순수 탄화수소 화합물이고, 특히 방향족 탄화수소 화합물이다.

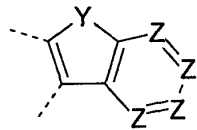
[0185] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 중성 화합물은 식 (7) 의 화합물이다:



[0186]

[0187] 식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에 하기가 적용된다.

[0188] X 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, CR⁹ 이거나; 또는 2개가 바로 인접하는 기들 X 는 하기 식 (8) 의 단위를 나타내고,



식 (8)

[0189]

[0190] 식 중, 점선 결합들은 인접하는 C 원자들에 대한 단위의 링킹 (linking) 을 나타내며;

[0191] Y 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 단일 결합이거나 또는 C(R⁹)₂, C(=C(R⁹)₂), Si(R⁹)₂, C(R⁹)₂-C(R⁹)₂, 또는 CR⁹=CR⁹ 로부터 선택된 기이며;

[0192] Z 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, CR⁹ 이고;

[0193] R⁹ 는, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, 각각이 하나 이상의 라디칼들 R¹¹ 에 의해 치환될 수도 있는, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기, 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼들 R¹⁰ 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계, 또는 이 계들의 조합이고; 2 개 이상의 인접하는 치환기들 R⁹ 는 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있으며;

[0194] R¹⁰ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 하나 이상의 라디칼들 R⁹ 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0195] R¹¹ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D 또는 추가하여 H 원자들이 F 에 의해 대체될 수도 있는 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; 2개 이상의 인접하는

치환기들 R^{11} 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수도 있으며;

[0196] n 은, 1 또는 2 이다.

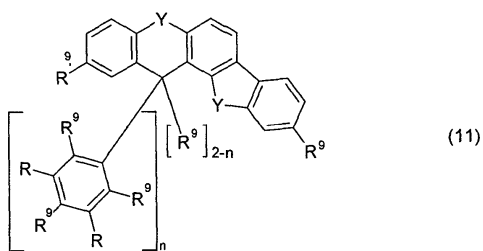
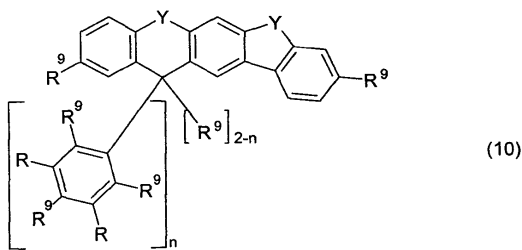
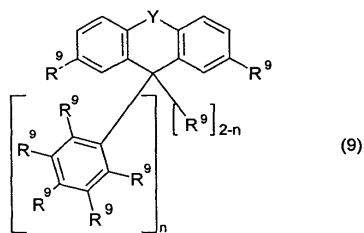
[0197] 중성 화합물들 및 이로써 또한 식 (7) 의 화합물들은 바람직하게 유리 전이 온도 T_g 가 70°C 를 초과하고, 특히 바람직하게 100°C 를 초과하며, 그리고 매우 특히 바람직하게 110°C 를 초과한다.

[0198] 식 (7) 로부터 명백한 바와 같이, $n = 2$ 는 3,5-위치에서 치환되는 2개의 아릴 라디칼들이 플루오렌 또는 상응하는 유도체의 9,9-위치에서 화합물 중에 결합되는 것을 의미하는 한편, $n = 1$ 은 이러한 하나의 아릴 라디칼이 존재하고 더욱이 기 R^9 라는 것을 의미한다.

[0199] 본 발명의 실시형태에서, 심볼 X 는 바람직하게, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, CR^9 를 나타낸다.

[0200] 식 (7) 의 단위에서 심볼 Z 는 바람직하게 CR^9 를 나타낸다.

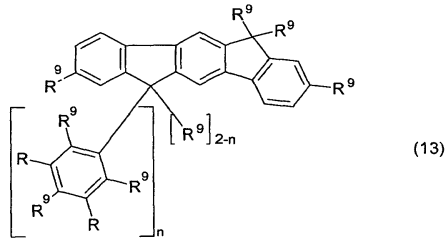
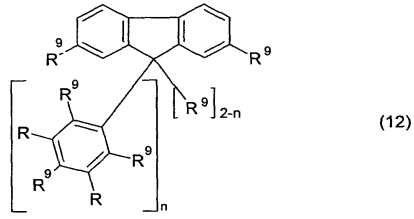
[0201] 식 (7) 의 화합물들의 바람직한 실시형태는 식 (9), 식 (10) 및 식 (11) 의 화합물들이다:



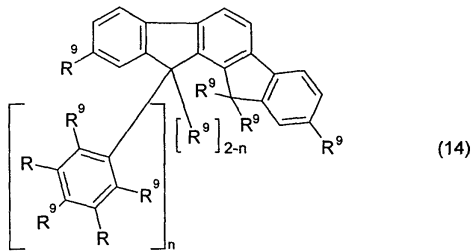
[0203]

[0204] 식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들은 상기에 나타낸 의미들을 갖는다.

[0205] 식 (12), 식 (13) 및 식 (14) 의 화합물들이 더욱 바람직하다:



[0206]

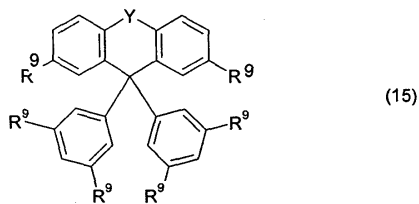


[0207]

[0208] 식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들은 상기에 주어진 의미들을 갖는다.

[0209] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, n = 2 이다.

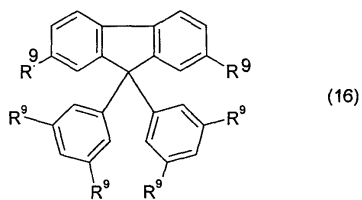
[0210] 식 (7) 의 화합물들의 더욱 바람직한 실시형태는 식 (15) 의 화합물들이다:



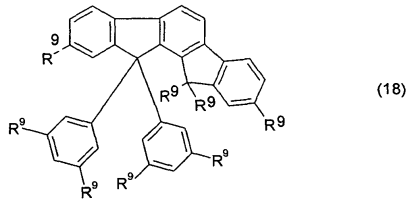
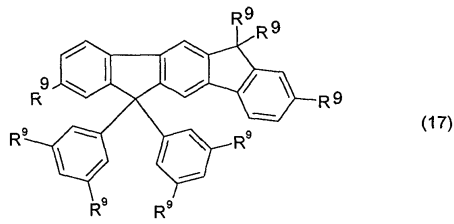
[0211]

[0212] 식 중, 사용된 심볼들은 상기에 나타낸 의미들을 갖는다.

[0213] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태는 하기 식 (16), 식 (17) 및 식 (18) 의 화합물들이다:



[0214]



[0215]

[0216]

식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들은 상기에 주어진 의미들을 갖는다.

[0217]

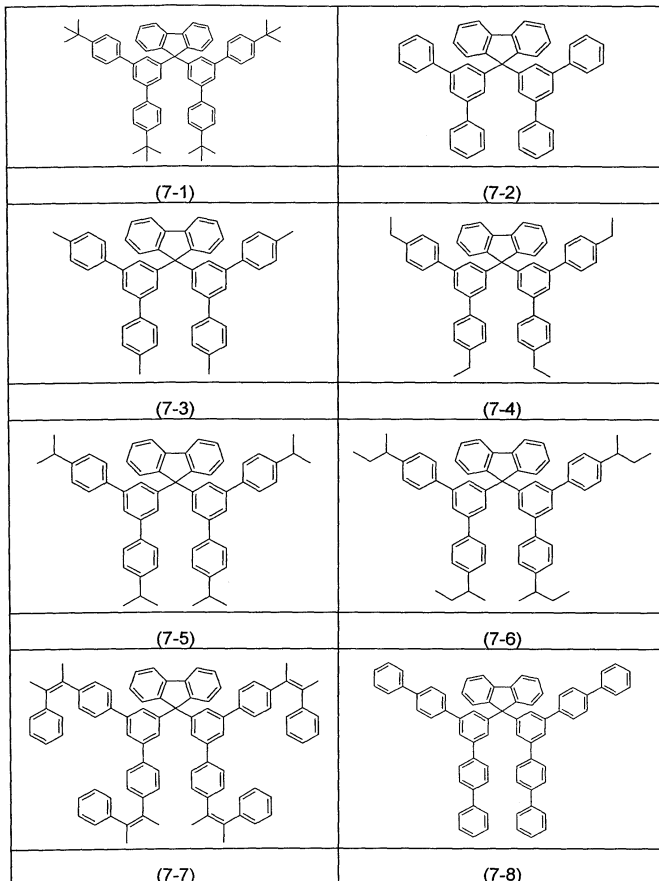
본 발명의 다른 실시형태에서, 상기 언급된 식 (7) 내지 식 (18) 의 화합물들에서 심볼 R^9 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R^9 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다. 더욱 바람직한 치환기들 R^9 는 할로겐, 바람직하게 Br 및 I, 0-토실레이트, 0-트리플레이트, 0-SO₂R¹¹, B(OR¹¹)₂ 및 Sn(R¹¹)₃, 특히 바람직하게 Br 이며, 그 이유는 이들이 본 발명에 따른 추가 화합물들의 합성에서 가치 있는 중간체들이기 때문이다.

[0218]

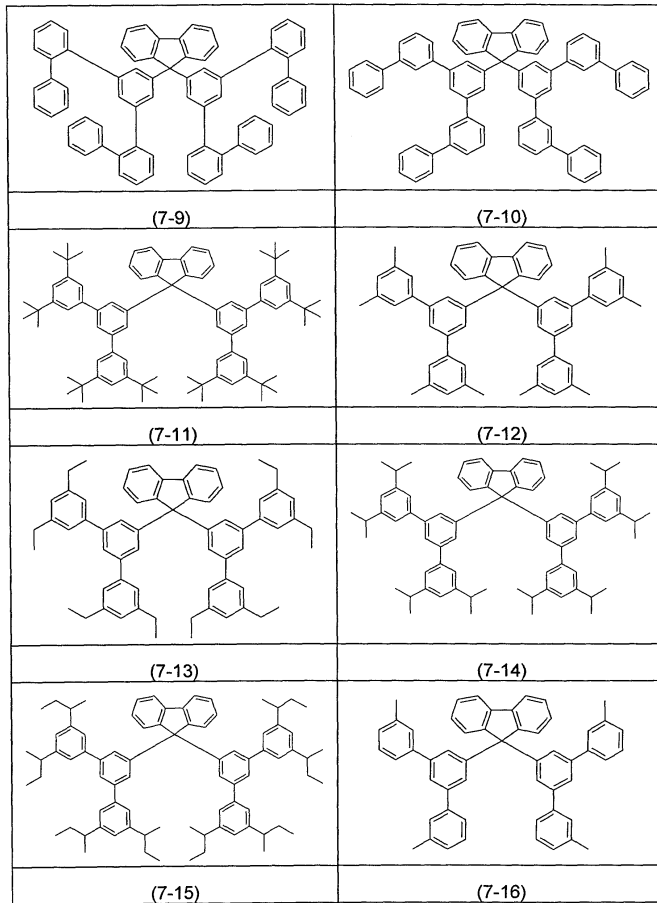
본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 상기 언급된 식 (7) 내지 식 (18) 의 화합물들에서 모든 심볼들 R^9 는 동일하게 선택된다. 이 바람직함은 화합물들의 보다 용이한 합성 접근성에 의해 설명될 수 있다.

[0219]

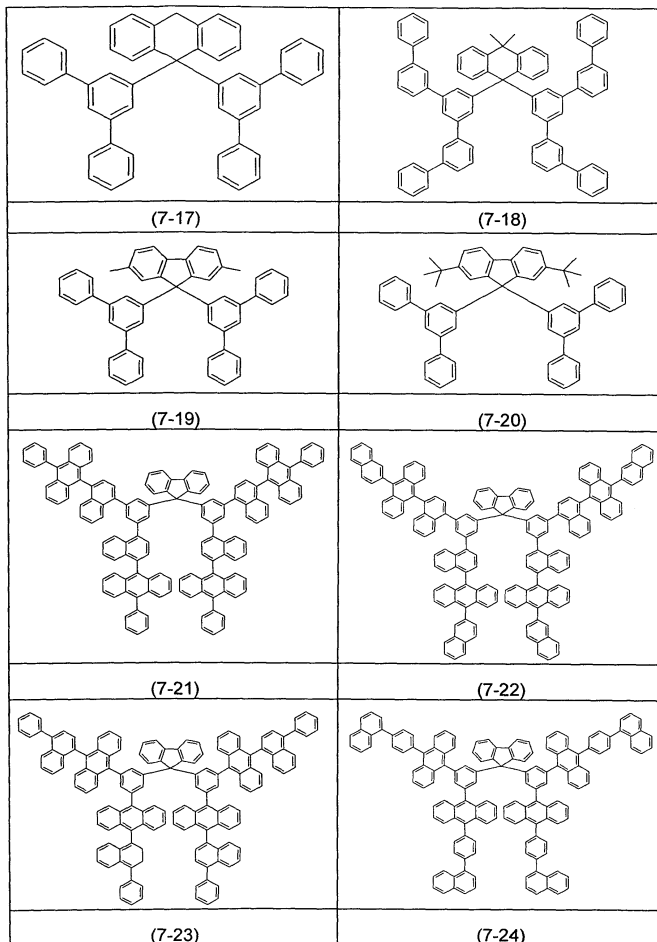
식 (7) 내지 식 (18) 의 바람직한 화합물들의 예들은 아래에 도시된 구조 (7-1) 내지 구조 (7-32) 이다.



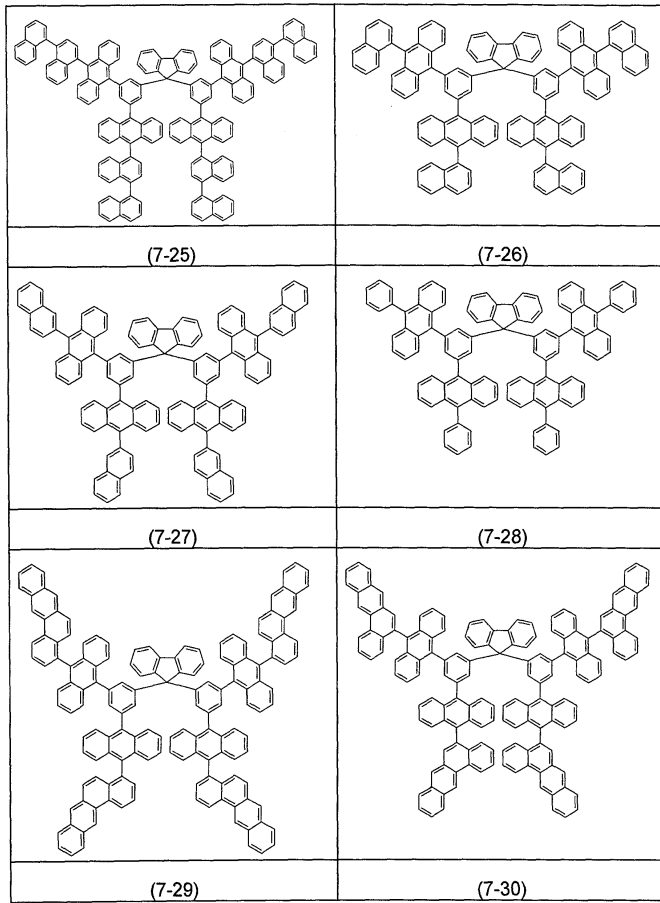
[0220]



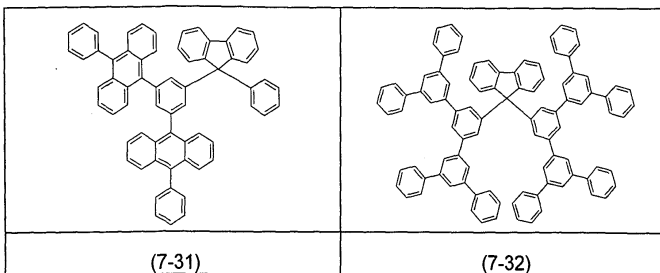
[0221]



[0222]

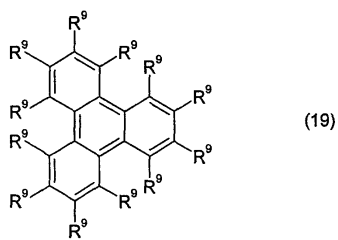


[0223]



[0224]

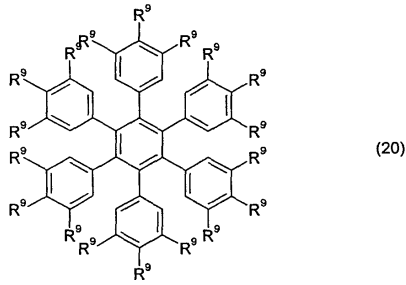
[0225] 본 발명의 추가 실시형태에 따라서, 중성 화합물은 식 (19) 의 화합물이다:



[0226]

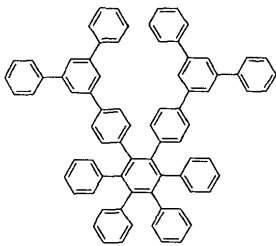
[0227] 식 중, R⁹ 는 식 (7) 과 관련하여 나타낸 의미들을 채택할 수 있다.

[0228] 본 발명의 다른 추가 실시형태에 따라서, 중성 화합물은 식 (20) 의 화합물이다:



[0229] 식 중, R⁹ 는 식 (7) 과 관련하여 나타낸 의미들을 채택할 수 있다.

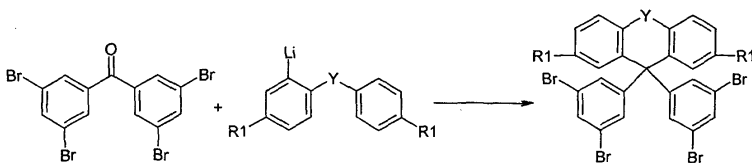
[0231] 식 (20) 의 특히 바람직한 중성 화합물은 하기 구조이다:



[0233] 본 발명에 따른 식 (7) 의 화합물들은 일반적으로 당업자에게 알려져 있는 합성 단계들에 의해 제조될 수 있다.

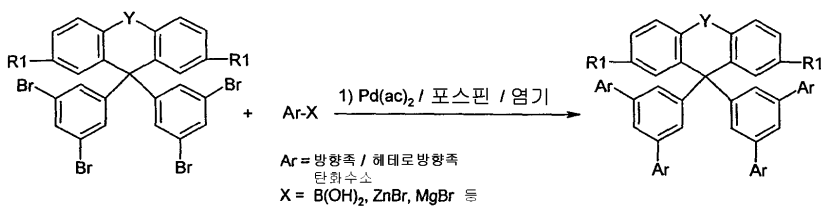
본 발명에 따른 대칭적으로 치환된 화합물들에 사용되는 시작 화합물은, 예를 들어, 3,3',5,5'-테트라브로모벤조페논일 수 있다 (Eur. J. Org. Chem. 2006, 2523-2529). 이것은, 예를 들어, 스킴 2 에 따라서, 치환되거나 또는 비치환된 2-리티오비페닐, 2-리티오디페닐 에테르, 2-리티오디페닐 티오에테르, 2-(2-리티오페닐)-2-페닐-1,3-디옥솔란 또는 2-리티오페닐디페닐아민과의 반응에 의해 합성되어, 이후 산성 조건들 하에서, 예를 들어, 아세트산 및 미네랄산, 예컨대 브롬화 수소의 존재 중에서 환형화되는, 상응하는 트리아릴메탄올들을 제공할 수 있다. 이 반응에 요구되는 유기리튬 화합물들은 n-부틸리튬과 같은 알킬리튬 화합물들을 이용하여 상응하는 아릴 브롬화물들 (2-브로모비페닐, 2-브로모디페닐 에테르, 2-브로모디페닐 티오에테르, 2-(2-브로모페닐)-2-페닐-1,3-디옥솔란, 2-브로모페닐디페닐아민 등) 의 금속교환반응 (transmetalation) 에 의해 제조될 수 있다. 물론, 상응하는 그리냐르 (Grignard) 화합물들을 유사하게 채용하는 것도 가능하다.

[0234] 스킴 2



[0236] 이 방식으로 생성된 테트라브로모화물들은 당업자에게 알려져 있는 방법들에 의해 더욱 변환될 수 있다. 보론 산들과의 팔라듐-촉매화된 반응 (스즈키 커플링) 또는 유기아연 화합물들과의 팔라듐-촉매화된 반응 (네기시 커플링) 이 본 발명에 따른 방향족 또는 헤테로방향족 화합물들을 초래한다 (스킴 3).

[0237] 스킴 3

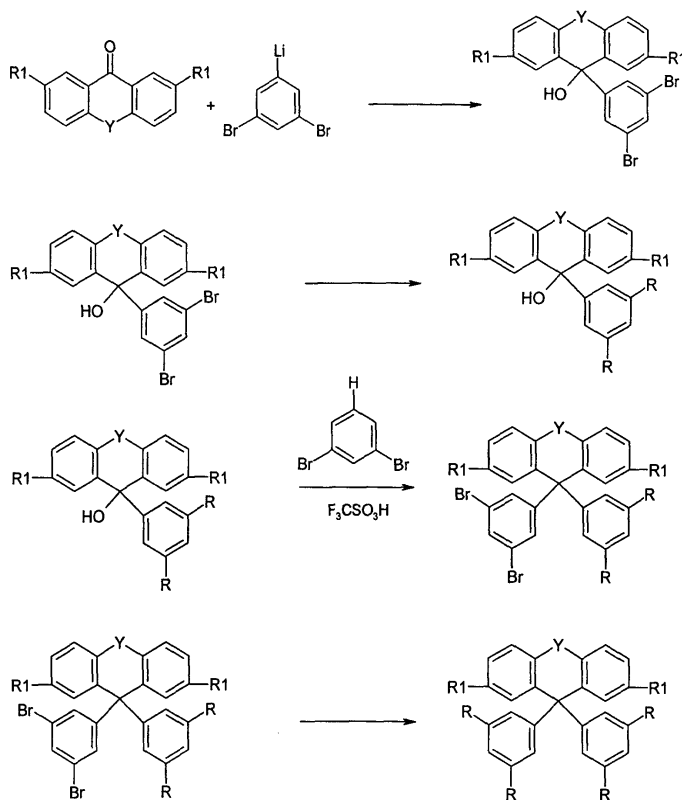


[0239] 브롬 관능기는 유기리튬 화합물들 또는 그리냐르 화합물들을 이용한 금속교환반응에 의해 친전자체기

(electrophilic group) 로 변환될 수 있고, 친전자체기는 이후 다수의 친전자체들, 예컨대, 예를 들어, 아릴-보론 할라이드들, 알데히드들, 케톤들, 니트릴들, 에스테르들, 할로젠 에스테르들, 이산화탄소, 아릴포스핀 할라이드들, 할로술폰산들, 할로아릴술폰산들 등에 커플링되며, 여기서 형성된 화합물들은 본 발명에 따른 종결 생성물들일 수 있거나 또는 대안적으로 더 반응될 수 있는 중간체들일 수 있다.

[0240] 본 발명에 따른 비대칭적으로 치환된 화합물들은, 플루오레논 및 유사 아릴 케톤들로부터 시작하는 스킴 4에 따른 시퀀스에 의해서, 아릴 금속 화합물, 예를 들어 1-리튬-3,5-디브로모벤젠의 카르보닐 관능기 상에의 첨가, 하나의 관능성기 (functionality) 의 빌드업과 상기 언급된 방법들 중 하나에 의한 브롬화 방향족 화합물의 변환 및 1,3-디-브로모벤젠 상의 산-촉매화된 프리델-크래프트스 (Friedel-Crafts) 아릴화를 통한 다른 관능성기의 후속 도입 및 상기 언급된 방법들 중 하나에 의한 브롬화 방향족 화합물의 변환에 의해 획득될 수 있다 (예를 들어, Org. Lett. 2001, 3(15), 2285 참조).

[0241] 스킴 4



[0242] 식 (7) 의 상응하는 인데노플루오렌 유도체들, 인데노카르바졸 유도체들 및 추가 유도체들이 상응하게 합성될 수 있다.

[0244] 본 발명에 따라서 채용되는 상술된 화합물들, 특히 반응성 탈리기들, 예컨대 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 치환되는 화합물들은, 상응하는 이량체들, 삼량체들, 사량체들, 오량체들, 올리고머들, 폴리머들의 생성을 위한 모노머들로서 또는 덴드리머들의 코어로서 사용될 수 있다. 올리고머화 또는 중합은 여기서 바람직하게 할로젠 관능성기 또는 보론산 관능성기를 통해 일어난다.

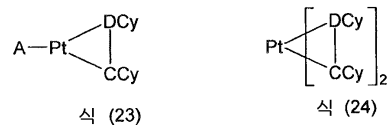
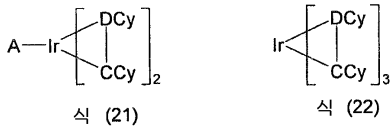
[0245] 상기에서 이미 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 혼합물은 또한 삼중항 에미터 화합물을 포함한다. 본 발명의 의미에서 삼중항 에미터 화합물 (인광 화합물) 은 실온에서 상대적으로 높은 스핀 다중도의 여기 상태, 즉, 스핀 상태 > 1 로부터, 특히 여기 삼중항 상태로부터 루미네선스 (luminescence) 를 발휘하는 화합물이다. 본 발명의 목적을 위해서, 제 2 및 제 3 전이 금속 계열들로부터의 전이 금속들을 포함하는 모든 발광성 (luminescent) 전이금속 착물들, 특히 모든 발광성 이리듐, 백금 및 구리 화합물들이 인광 화합물들로서 간주될 수 있다.

[0246] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 삼중항 에미터 화합물은 적색 인광 화합물 또는 녹색 인광 화합물이다.

[0247] 삼중항 에미터 화합물 (인광 화합물) 로서 적합한 것은, 특히 적합한 여기서 바람직하게 가시 영역에서 발광하

고, 추가하여 원자 번호가 20 초과, 바람직하게 38 초과 84 미만, 특히 바람직하게 56 초과 80 미만인 적어도 하나의 원자를 포함하는 화합물들이다. 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 포함하는 화합물들, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 포함하는 화합물들이 삼중항 에미터 화합물로서 바람직하게 사용된다.

[0248] 본 발명에 따른 특히 바람직한 혼합물들은, 삼중항 에미터 화합물로서, 식 (21) 내지 식 (24) 의 화합물을 포함하고,



[0249]

[0250] 식 중, 사용된 심볼들에 하기가 적용된다:

[0251] DCy 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 적어도 1종의 도너 원자, 바람직하게 질소, 카르벤 형태의 탄소 또는 인을 포함하여 이것을 통해 금속에 결합되고, 결국 (상기에서 정의된 바와 같은) 하나 이상의 치환기들 R¹ 을 담지할 수도 있는 환형기이고; 기들 DCy 및 CCy 는 공유 결합을 통해 서로 연결되며;

[0252] CCy 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 탄소 원자를 포함하여 이것을 통해 금속에 결합되고, 결국 하나 이상의 치환기들 R³ 을 담지할 수도 있는 환형기이며;

[0253] A 는, 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, 1가 음이온성, 두자리 킬레이팅 리간드, 바람직하게 디케토네이트 리간드이며; 그리고

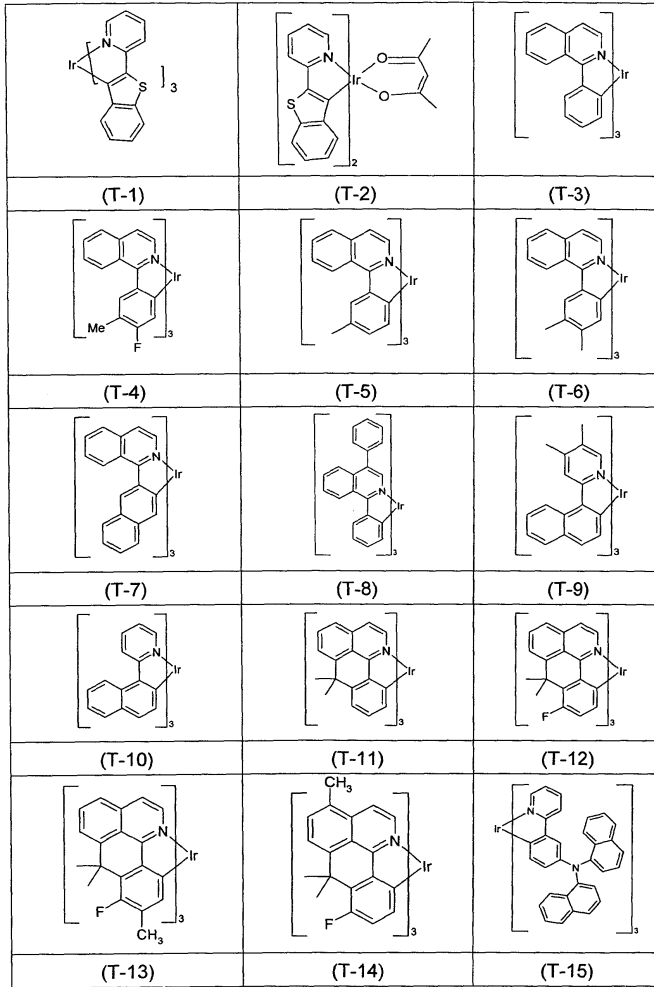
[0254] R¹ 은, 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 상기에서 정의된 바와 같이, 라디칼 R¹ 의 의미를 갖는다.

[0255] 복수의 라디칼들 R¹ 사이의 고리계들의 형성은, 또한 브릿지가 기들 DCy 와 CCy 사이에 존재할 수 있게 한다.

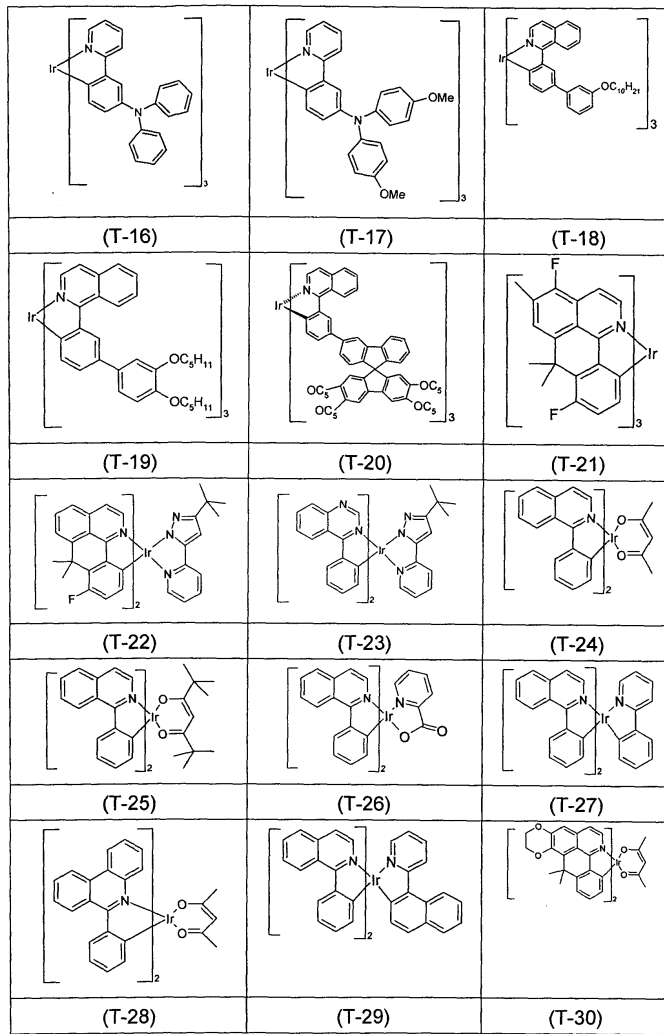
또한, 복수의 라디칼들 R¹ 사이의 고리계들의 형성은, 또한 브릿지가 2개 또는 3개의 리간드들 CCy-DCy 사이 또는 1개 또는 2개의 리간드들 CCy-DCy 와 리간드 A 사이에 존재할 수 있게 하여, 다자리 또는 다각 리간드 계를 초래한다.

[0256] 상술된 에미터들의 예들은 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 04/081017, WO 05/033244, WO 05/042550, WO 05/113563, WO 06/008069, WO 06/061182, WO 06/081973, DE 102008015526, DE 102008027005 및 DE 102009007038 에 의해 나타내진다. 일반적으로, 인광 OLED들 또는 PLED들에 대해 종래 기술에 따라서 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 알려져 있는 모든 인광 착물들이 적합하고, 그리고 당업자는 진보성 없이 추가 인광 화합물들을 사용할 수 있다. 특히, 당업자는 컬러를 에미션하는 것에 의해 인광 착물들이 방출한다는 것을 안다.

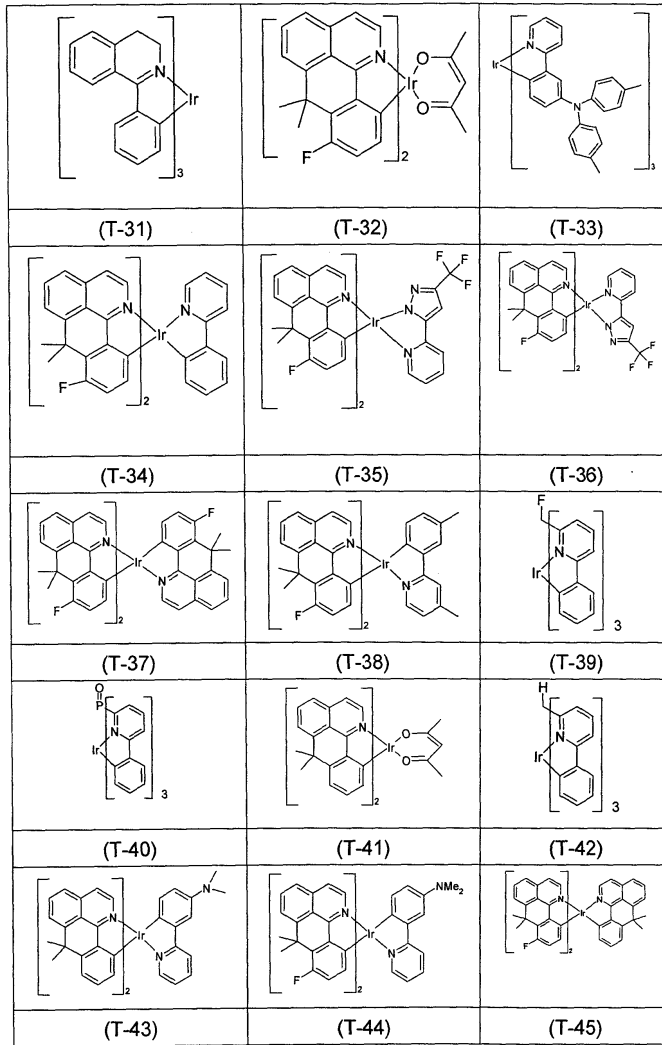
[0257] 적합한 인광 화합물들의 예들은 하기 표에 나타낸 구조 (T-1) 내지 구조 (T-14) 이다.



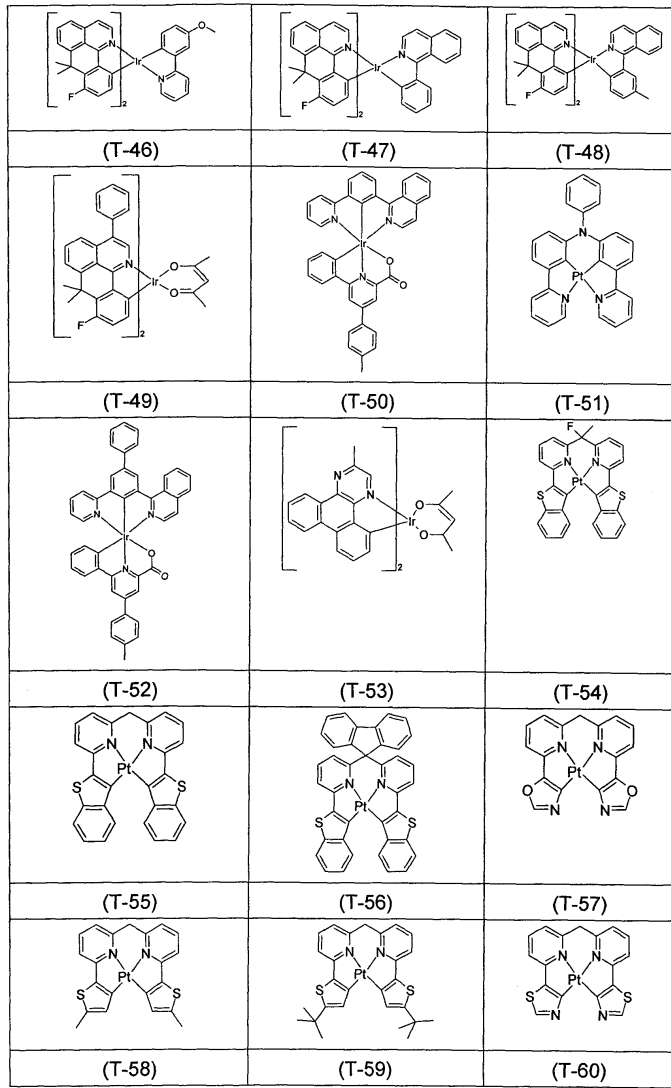
[0258]



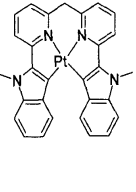
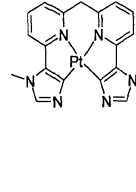
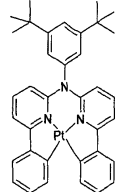
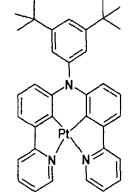
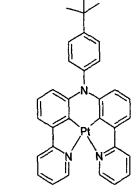
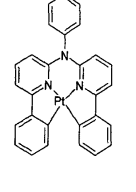
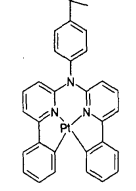
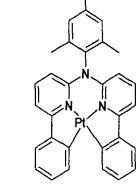
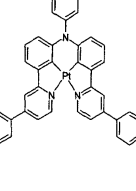
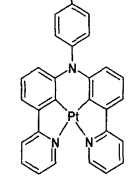
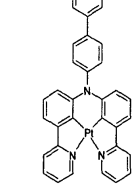
[0259]



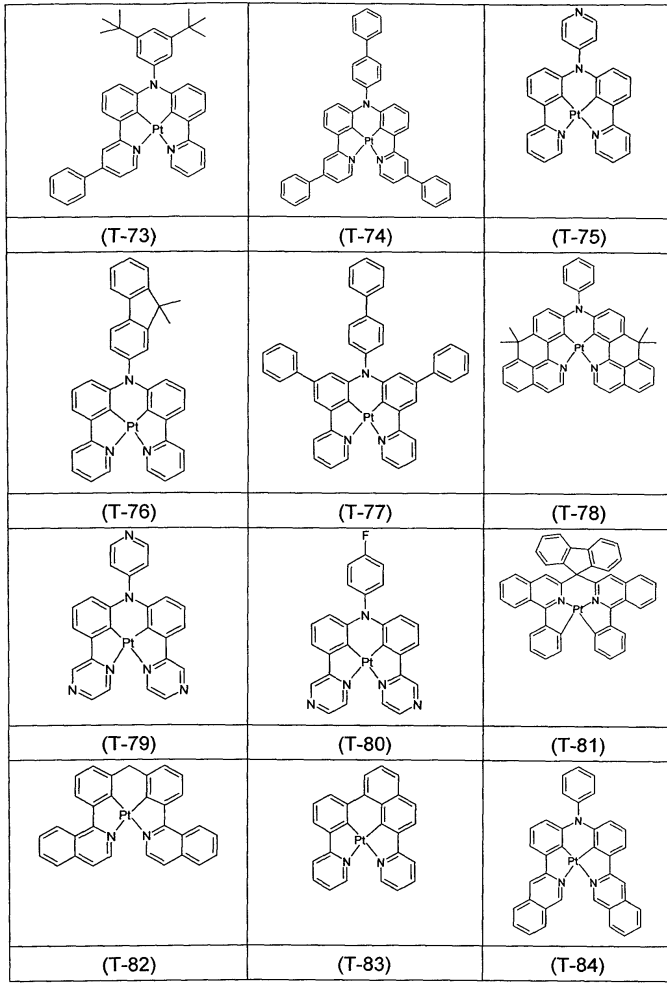
[0260]



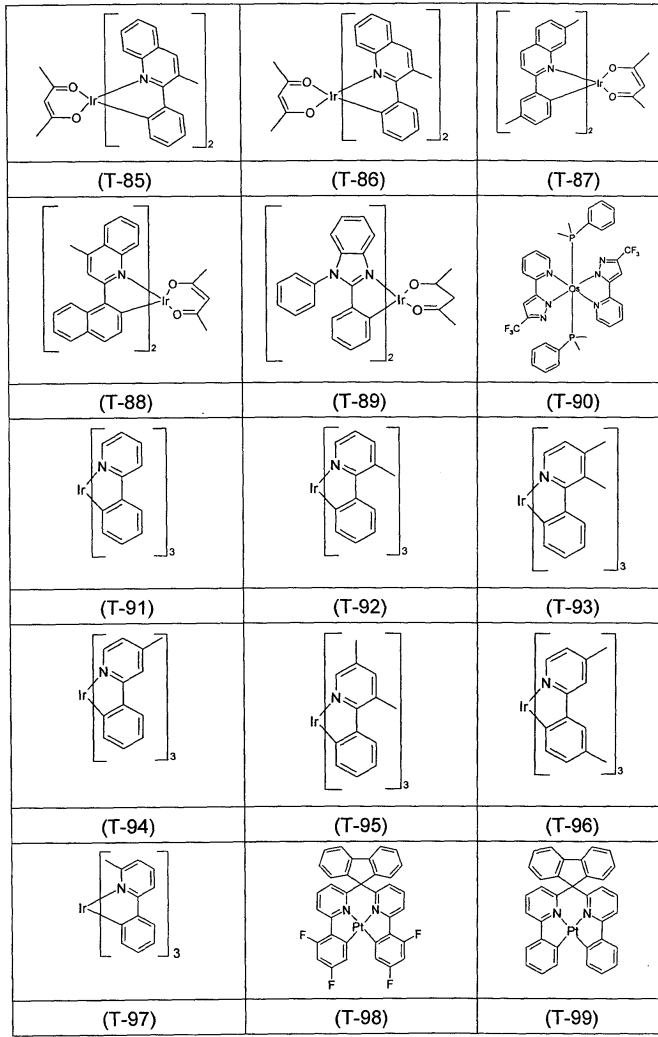
[0261]

		
(T-61)	(T-62)	(T-63)
		
(T-64)	(T-65)	(T-66)
		
(T-67)	(T-68)	(T-69)
		
(T-70)	(T-71)	(T-72)

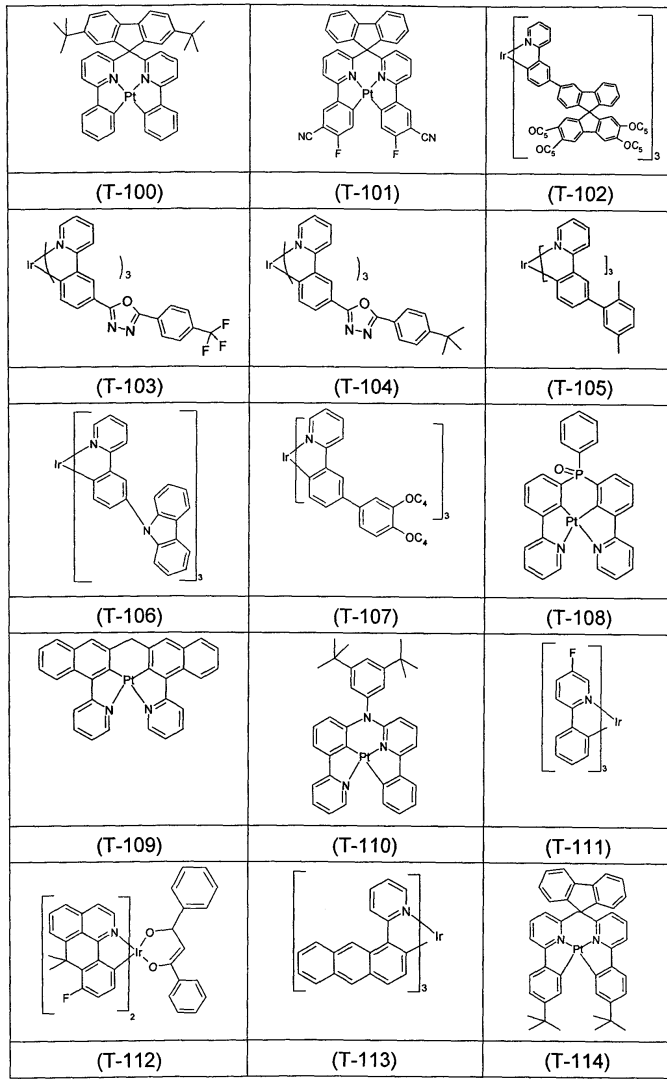
[0262]



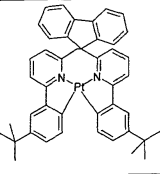
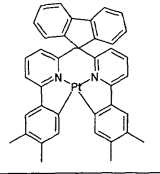
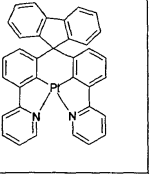
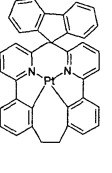
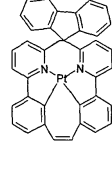
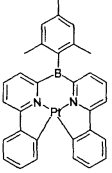
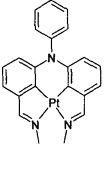
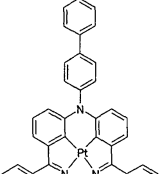
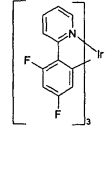
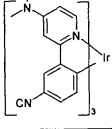
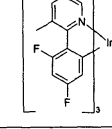
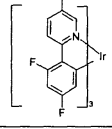
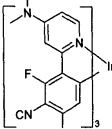
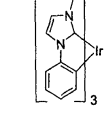
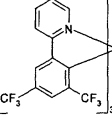
[0263]



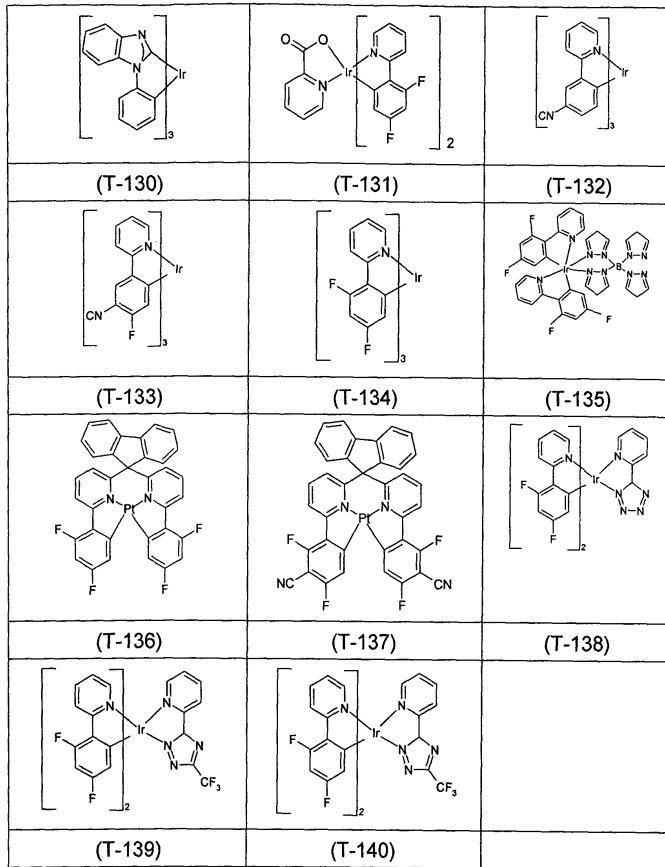
[0264]



[0265]

		
(T-115)	(T-116)	(T-117)
		
(T-118)	(T-119)	(T-120)
		
(T-121)	(T-122)	(T-123)
		
(T-124)	(T-125)	(T-126)
		
(T-127)	(T-128)	(T-129)

[0266]



[0267]

[0268]

본 발명에 따른 혼합물은 바람직하게:

[0269]

a) 1 ~ 70 중량%, 특히 바람직하게 5 ~ 60 중량% 및 매우 특히 바람직하게 10 ~ 50 중량% 의 적어도 하나의 L=X 구조 단위를 포함하는 폴리머,

[0270]

b) 0.1 ~ 40 중량%, 특히 바람직하게 0.5 ~ 30 중량% 및 매우 특히 바람직하게 1 ~ 25 중량% 의 삼중항 에미터,

[0271]

c) 1 ~ 70 중량%, 특히 바람직하게 5 ~ 60 중량% 및 매우 특히 바람직하게 10 ~ 50 중량% 의 카르바졸 화합물 또는 중성 가용성의 화합물을 포함한다.

[0272]

본 발명의 추가 실시형태에서, 혼합물은 또한 하나 이상의 용매들을 포함한다. 즉, 혼합물은 조성물의 형태이다. 이 조성물은 용액으로부터 층들을 제조하기에 매우 적합하다.

[0273]

적합하고 바람직한 용매들은, 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, 크실렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 트리메틸벤젠, 테트라린, 베라트롤, 테트라히드로푸란, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠, 그리고 그 혼합물들이다.

[0274]

본 발명에 따른 혼합물은 유기 전계발광 디바이스들 (OLED들, PLED들) 에서의 사용, 특히 이러한 디바이스들의 발광층 (luminescent layer) 에서의 사용에 적합하다.

[0275]

따라서, 본 발명은 또한 유기 전자 디바이스들에서의 본 발명에 따른 혼합물의 사용에 관한 것이다.

[0276]

여기서 전자 디바이스는 유기 전계발광 디바이스들 (OLEDs, PLEDs), 유기 전계 효과 트랜지스터들 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터들 (O-TFTs), 유기 발광 트랜지스터들 (O-LETs), 유기 집적 회로들 (O-ICs), 유기 태양 전지들 (O-SCs), 유기 필드 렌치 디바이스들 (O-FQDs), 발광 전기화학 전지들 (LECs), 유기 광수용체들, 유기 레이저 다이오드들 (O-lasers) 또는 광학적으로 펌핑된 유기 레이저들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0277]

여기서 유기 전계발광 디바이스들에서의 본 발명에 따른 혼합물의 사용이 특히 바람직하다.

[0278]

본 발명은 또한 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 유기 전자 디바이스들, 특히 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 방출층 (emitting layer) 을 포함하고, 적어도 하나의 층이 본 발명에 따른 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스들에 관한 것이다.

[0279]

캐소드, 애노드 및 상술된 적어도 하나의 방출층 이외에, 유기 전계발광 디바이스는 또한 추가층들을 포함할 수

도 있다. 이들은, 예를 들어, 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층들, 정공 수송층들, 정공 차단층들, 전자 수송층들, 전자 주입층들, 전자 차단층들, 여기자 차단층들, 전하 발생층들 및/또는 유기 또는 무기 p/n 정션들로부터 선택된다. 추가하여, 예를 들어, 디바이스 내의 전하 균형을 제어하는 층간층들이 존재할 수도 있다. 특히, 이러한 층간층들은, 2개의 방출층들 사이의 층간층으로서 적절할 수도 있고, 특히 형광층과 인광층 사이의 층간층으로서 적절할 수도 있다. 또한, 층들, 특히 전하 수송층들이 또한 도핑될 수도 있다.

층들의 도핑은 개선된 전하 수송에 이로울 수도 있다. 하지만, 상기에서 언급된 층들 각각이 반드시 존재해야 하는 것은 아니며, 층들의 선택은 항상 사용되는 화합물들에 의존한다는 것에 주목해야 한다. 이러한 종류의 층들의 사용은 당업자에게 알려져 있으며, 당업자는 진보성 없이 이 목적을 위한 층들로 알려져 있는 모든 재료들을 종래 기술에 따라서 사용할 수 있다.

[0280] 또한, 상이한 에미션 컬러들을 갖는 것이 바람직한, 1층 초과인 방출층, 예를 들어, 2층 또는 3층의 방출층들을 사용하는 것도 가능하다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태는 백색 방출 유기 전계발광 디바이스에 관한 것이다. 이것은, 0.28/0.29 ~ 0.45/0.41 의 범위에서 CIE 색 좌표들을 갖는 광을 방출하는 것을 특징으로 한다. 이러한 종류의 백색 방출 전계발광 디바이스의 일반적인 구조는, 예를 들어, WO 05/011013 에 개시되어 있다.

[0281] 본 발명에 따른 전계발광 디바이스의 캐소드는 일 함수가 낮은 금속들, 금속 합금들 또는 상이한 금속들, 예를 들어, 알칼리 토금속들, 알칼리 금속들, 주석 금속들 또는 란타노이드들 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb 및 Sm) 을 포함하는 적층 구조들을 포함하는 것이 바람직하다. 적층 구조들의 경우, 상기 금속들 이외에 추가로, 예를 들어, Ag 와 같이 일함수가 상대적으로 높은 다른 금속들이 또한 사용될 수도 있으며, 이 경우, 금속들의 조합물, 예를 들어, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 가 일반적으로 사용된다. 마찬가지로, 금속 합금들, 특히 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은을 포함하는 합금들이 바람직하고, Mg 및 Ag 의 합금이 특히 바람직하다. 또한, 금속 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 층간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 이 목적을 위해서는, 예를 들어, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드들이 적합하지만, 또한 상응하는 산화물들 또는 탄화물들 (예를 들어, LiF, Li₂O, CsF, Cs₂CO₃, BaF₂, MgO 및 NaF) 도 적합하다. 이 층의 층 두께는 바람직하게 0.5 ~ 5nm 이다.

[0282] 본 발명에 따른 전계발광 디바이스의 애노드는 일 함수가 높은 재료들을 포함하는 것이 바람직하다. 애노드는 진공에 비해 4.5 eV 초과인 일 함수를 갖는 것이 바람직하다. 이 목적을 위해서는, 한편으로, 높은 레독스 포텐셜을 갖는 금속, 예를 들어, Ag, Pt 또는 Au 가 적합하다. 다른 한편으로는, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들어, Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수도 있다. 전극들 중 적어도 하나는 여기서 광의 커플링 아웃을 용이하게 하기 위해서 투명해야 한다. 바람직한 구조는 투명 애노드를 사용한다. 바람직한 애노드 재료들은 여기서 전도성의 혼합 금속 산화물들이다. 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이 특히 바람직하다. 또한, 전도성의 도핑된 유기 재료들, 특히 전도성의 도핑된 폴리머들이 바람직하다.

[0283] 디바이스는 (애플리케이션에 의존하여) 상응하도록 구조화되고, 콘택들이 제공되며, 그리고 마지막으로 이러한 종류의 디바이스들의 수명은 물 및/또는 공기의 존재하에서 급속도로 단축되기 때문에 기밀하게 봉지된다.

[0284] 일반적으로, 유기 전계발광 디바이스들에 있어서 종래 기술에 따라 채용된 모든 추가 재료들은 본 발명에 따른 혼합물과 조합하여 방출층에서 채용될 수 있다.

[0285] 하나 이상의 층들이 용액으로부터, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 원하는 인쇄 프로세스, 예컨대, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 또는 오프셋 인쇄, 특히 바람직하게 LITI (Light Induced Thermal Imaging, 열 전달 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 매우 특히 바람직하다. 이 목적을 위해서 본 발명에 따른 혼합물에 의해 제공되는 가용성 계층들이 필요하다.

[0286] 유기 전계발광 디바이스는 또한 하이브리드 시스템으로서, 용액으로부터 1층 이상의 층들을 형성하고 증착 (vapour deposition) 에 의해 1층 이상의 추가층들을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0287] 이로써, 재료들이 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력의 진공 승화 (sublimation) 유닛들에서 증착되는, 승화 프로세스에 의해 하나 이상의 층들이 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하다. 하지만, 초기 압력이 또한 심지어 더 낮을 수도 있으며, 예를 들어, 10⁻⁷ mbar 미만일 수도 있음에 유의해야 한다.

[0288] 마찬가지로, 재료들이 10^{-5} mbar ~ 1 bar 의 압력에서 형성되는, 캐리어 가스 승화의 도움으로 또는 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) 프로세스에 의해 하나 이상의 층들이 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하다. 이 프로세스의 특별한 경우는 OVJP (Organic Vapour Jet Printing) 프로세스이며, 여기서 재료들은 노즐을 통해 직접 형성되며, 이로써 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold 등, Appl. Phys. Lett. 2008년, 92, 053301).

[0289] 이 프로세스들은 일반적으로 당업자에게 알려져 있으며, 당업자에 의해 진보성 없이 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스들에 적용될 수 있다.

[0290] 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스들은 종래 기술에 비해 하기의 놀라운 이점들을 갖는다:

[0291] 1. 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는 매우 높은 효율성을 갖는다.

[0292] 2. 본 발명에 따른 유기 전계발광 디바이스는 동시에 개선된 수명을 갖는다.

[0293] 본 발명은 하기 실시예들에 의해 보다 상세히 기재되며, 이것에 의해 한정되는 것은 원치 않는다. 당업자는, 진보성 없이, 본 발명에 따라서 다른 유기 전계발광 디바이스들을 제조할 수 있을 것이다.

[0294] **작용 실시예들**

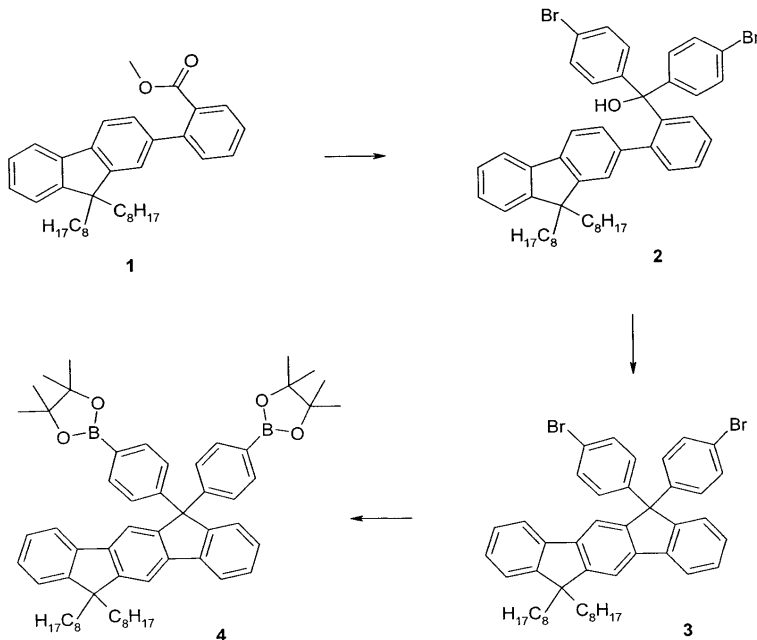
[0295] 실시예들 1 내지 7: 모노머들의 제조

[0296] 하기 합성들은, 다른 언급이 없는 한, 보호 가스 분위기 하의 건조된 용매들에서 실행된다. 시작 재료들, 모노머 M6 및 용매들은 (예를 들어, Merck 로부터) 상업적으로 구매될 수 있다. 화합물 1 은 WO 2004/041091 와 유사하게 제조될 수 있다. 모노머 M4 는 Org. Lett., 10, 23, 5429-5432, 2008 에 따라 제조될 수 있고, 모노머 M5 는 Org. Lett., 7, 24, 5361-5364, 2005 에 따라 제조될 수 있다.

[0297] 실시예 1

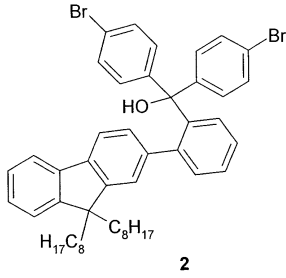
[0298] 화합물 4 (M1) 의 제조

[0299] 화합물 4는 다음과 같이 제조된다:



[0300]

[0301] 1.1 화합물 2



[0302]

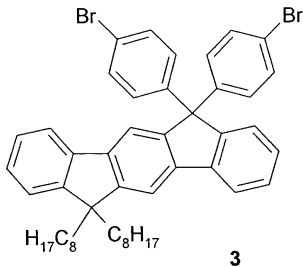
[0303] 처음에 104.3 g (2 몰 당량, 0.442 mol) 의 1,4-디브로모벤젠을 300 ml 의 THF 에 도입하고 아세톤/드라이아이스 배스에서 -75℃ 로 냉각한다. 117 ml (2 몰 당량, 0.442 mol) 의 n-부틸리튬 (헥산에서 2.5 M) 을 내부 온도가 -69℃ 를 초과하지 않는 속도로 적하 첨가하고, 후속하여 혼합물을 추가 1시간 동안 -72℃ 에서 교반한다. 이후 116 g (1 몰 당량, 0.221 mol) 의 화합물 1을 220 ml 의 THF 에서 용해하고, 내부 온도가 -69℃ 를 초과하지 않는 속도로 -72℃ 에서 천천히 적하 첨가한다. 반응 용액을 -70℃ 에서 추가 시간 동안 및 실온에서 하룻밤 교반한다.

[0304] 120 ml 의 아세트산 (50%) 을 배치에 첨가한다. 상분리한다. 수상 (aqueous phase) 을 헵탄을 이용하여 추출한다. 조합된 유기상은 물을 이용하여 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 감압하에서 증발시킨다.

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 0.51 (s broad, 4H), 0.81 (t, 6H, J = 7.25), 0.94 - 1.25 (m, 20H), 1.55 - 1.85 (m, 4H), 6.73 (d, 1H, J = 8.0), 6.87 - 6.90 (m, 2H), 6.95 - 7.05 (m broad, 4H), 7.21 (d, 1H, J = 7.55), 7.24 (d, 1H, J = 7.75), 7.28 - 7.36 (m, 4H), 7.42 (d, 4H, J = 8.6), 7.56 (d, 1H, 7.75), 7.66 - 7.68 (m, 1H)

[0305]

[0306] 1.2 화합물 3



[0307]

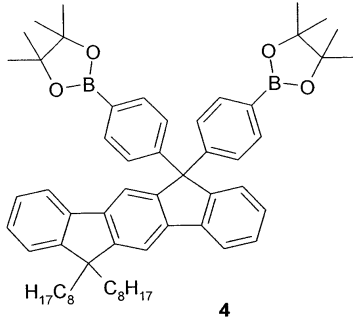
[0308] 177.4 g (1 몰 당량, 0.22 mol) 의 화합물 2 를 353.2 ml (2.8 몰 당량, 6.1 mol) 의 아세트산에 용해하고 데워서 환류시킨다. 19.6 ml (1.1 몰 당량, 0.24 mol) 의 농축 염화수소산을 환류하에서 첨가하고, 혼합물을 환류하에서 1.5 시간 동안 가열한다. TLC 체크 (헵탄/에틸 아세테이트) 이후, 2 × 2 ml 의 농축 염화수소산을 반응시간 3시간 내에 계속한다. 반응이 완료된 때, 25 ml 의 물을 주의깊게 첨가한다. 후속하여 상분리를 위해 추가 50 ml 의 물을 첨가한다. 디클로로메탄 (DCM) 을 이용하여 혼합물을 추출하고, 조합된 유기상은 이후 물 및 NaHCO₃ 를 이용하여 추출하고, 황산 나트륨 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 감압하에서 증발시킨다.

[0309] 재결정 (아세트니트릴/톨루엔) 에 의해 정제를 실행하여 백색 고체 (99%) 를 제공한다.

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.79 (t, 6H, J = 7.25), 0.99 - 1.25 (m, 20H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.10 (d, 4H, J = 8.75), 7.26 - 7.29 (m, 3H), 7.33 - 7.41 (m, 7H), 7.57 (s, 1H), 7.60 - 7.62 (m, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.55)

[0310]

[0311] 1.3 화합물 4



[0312]

[0313] 30 g (1 몰 당량, 0.038 mol) 의 화합물 3에, 250 ml 의 디옥산, 19.33 g (2 몰 당량, 0.076 mol) 의 비스(피나콜라토)디보란 및 10.83 g (2.9 몰 당량, 0.11 mol) 의 아세트산 칼륨을 첨가한다. 1.11 g (1.4 mmol) 의 1,1-비스(디페닐포스핀)페로센팔라듐(II) 클로라이드 (디클로로메탄과의 착물 (1:1), Pd: 13%) 를 후속하여 첨가한다. 배치를 110℃ 로 가열한다. TLC 체크 이후, 배치를 실온으로 냉각하고, 200 ml 의 물을 첨가한다. 후속하여 상분리를 위해 추가 50 ml 의 물을 첨가한다. 에틸 아세테이트를 이용하여 혼합물을 추출하고, 조합된 유기상은 이후 황산 나트륨 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 감압하에서 증발시킨다.

[0314] 정제를 컬럼 (헵탄/에틸 아세테이트) 상에서 재결정 (헵탄) 에 의해서 수행하여 백색 고체 (100%) 를 제공한다.

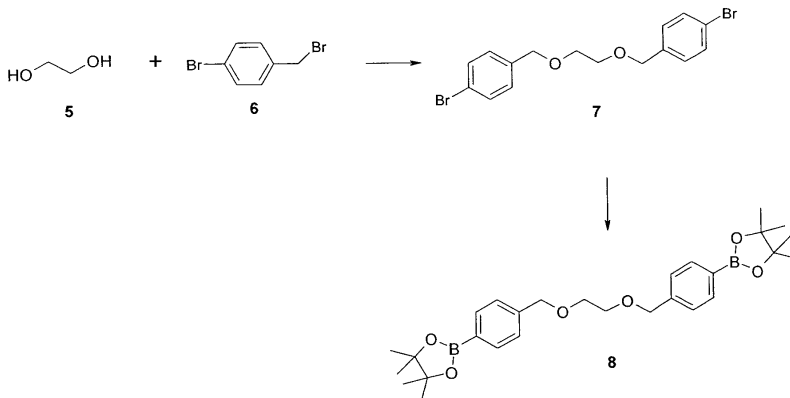
¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.80 (t, 6H, J = 7.25), 0.99 - 1.23 (m, 20H), 1.28 (s, 24H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.23 (d, 4H, J = 8.2), 7.26 - 7.28 (m, 3H), 7.32 - 7.34 (m, 1H), 7.37 - 7.40 (m, 2H), 7.57 - 7.59 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.68 (d, 4H, J = 8.25), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.40)

[0315]

[0316] 실시예 2

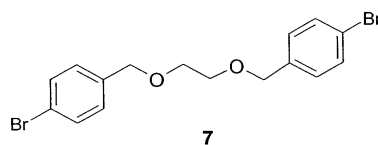
[0317] 화합물 8 (M2) 의 제조

[0318] 화합물 8 은 다음과 같이 제조된다:



[0319]

[0320] 2.1 화합물 7



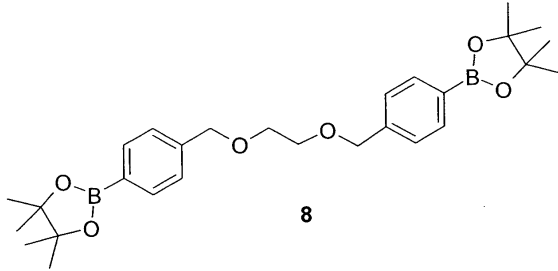
[0321]

[0322] 처음에 80.02 g 의 NaH (10 몰 당량, 2.0 mol) 를 600 ml 의 THF 에 도입하고, 200 ml 의 THF 중의 11.3 ml 의 에틸렌 글리콜 (1 몰 당량, 0.2 mol) 을 약 0℃ 에서 보호 가스하에서 첨가하고, 그리고 0℃ 에서 1시간 교반한

이후, 300 ml 의 THF 중의 100 g 의 4-브로모벤질 브롬화물 (2 몰 당량, 0.4 mmol) 을 0℃ 에서 천천히 적하 첨가한다. 배치를 36시간 동안 환류 하에서 교반하고, 후속하여 0℃ 에서 냉각하고, 200 ml 의 물을 0℃ 에서 천천히 적하 첨가한다. DCM 을 이용하여 3회 흔들어 줌으로써 수상을 추출한다. 조합된 유기상은 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 회전 증발기에서 증발시킨다. 에탄올로부터의 재결정은 생성물 7 (30.6 g, 38 %) 을 제공한다.

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)): 3.64 (s, 4H), 4.52 (s, 4H), 7.21 (d, 4H, J = 8.4), 7.46 (d, 4H, J = 8.4)

2.2 화합물 8



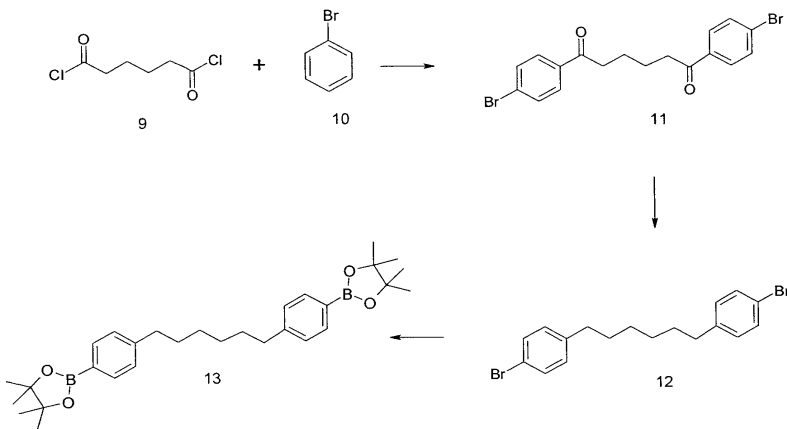
37.29 g (1 몰 당량, 93.2 mmol) 의 화합물 7 에, 200 ml 의 THF, 100 ml THF 중의 52.53 g (2.2 몰 당량, 206.9 mmol) 의 비스(피나콜라토)디보란, 200 ml THF 중의 60.78 g (6.6 몰 당량, 619.3 mmol) 의 칼륨 아세테이트 및 2.71 g (0.04 몰 당량, 3.7 mmol) 의 1,1-비스(디페닐포스핀)페로센팔라듐(II) 클로라이드 (디클로로메탄과의 착물 (1:1), Pd: 13%) 를 첨가한다. 배치를 80℃ 에서 5시간 동안 교반하고, 200 ml 의 냉수를 천천히 적하 첨가한다. DCM을 이용하여 3회 흔들어 줌으로써 수상을 추출한다. 조합된 유기상은 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 회전 증발기에서 증발시킨다. 헵탄으로부터의 재결정은 생성물 8 (9.1 g, 20 %) 을 제공한다.

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 1.32 (s, 24H), 3.65 (s, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.35 (d, 4H, J = 7.9), 7.79 (d, 4H, J = 7.9)

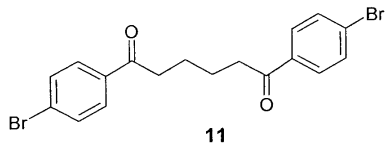
실시예 3

화합물 13 (M3) 의 제조

화합물 13 은 다음과 같이 제조된다:



[0332] 3.1 화합물 11



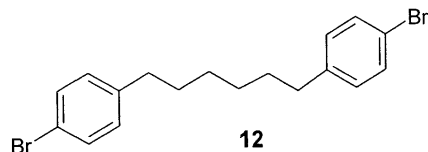
[0333]

[0334] 처음에 218.55 g 의 알루미늄 클로라이드 (2.4 몰 당량, 1.64 mol) 을 288 ml (4.0 몰 당량, 2.73 mol) 의 브로모벤젠에 도입한다. 100 ml 의 아디포일 클로라이드 (1 몰 당량, 0.68 mmol) 를 실온에서 보호 가스 하에서 적하 첨가한다. 배치를 1시간 동안 50°C 에서 교반하고, 200 ml 의 물을 0°C 에서 천천히 적하 첨가한다. DCM 을 이용하여 3회 흔들어서 수상을 추출한다. 조합된 유기상은 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 회전 증발기에서 증발시킨다. 에탄올로부터의 재결정은 생성물 11 (74.0 g, 26 %) 을 제공한다.

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)): 1.81 - 1.85 (m, 4H), 2.97 - 3.02 (m, 4H), 7.60 (d, 4H, J = 8.6), 7.81 (d, 4H, J = 8.6)

[0335]

[0336] 3.2 화합물 12



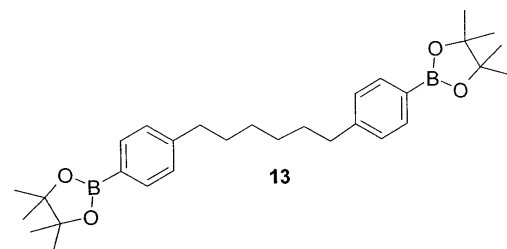
[0337]

[0338] 처음에 68.20 g (1 몰 당량, 0.16 mol) 의 화합물 11 및 72.38 g (8 몰 당량, 1.29 mol) 의 KOH 를 1 l 의 트리 에틸렌 글리콜에 도입한다. 39.57 g 의 히드라진 수화물 (7.5 몰 당량, 1.21 mol) 을 실온에서 보호 가스하에서 천천히 적하 첨가한다. 배치를 28시간 동안 160°C 에서 교반하고, 400 ml 의 물을 0°C 에서 천천히 적하 첨가한다. DCM 을 이용하여 3회 흔들어서 수상을 추출한다. 조합된 유기상은 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 회전 증발기에서 증발시킨다. 실리카 겔 상의 여과는 생성물 12 (10.3 g, 16 %) 를 제공한다.

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)): 1.29 - 1.35 (m, 4H), 1.56 - 1.60 (m, 4H), 2.52 - 2.55 (m, 4H), 7.02 (d, 4H, J = 8.4), 7.38 (d, 4H, J = 8.4)

[0339]

[0340] 3.3 화합물 13



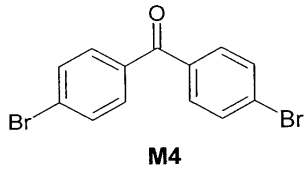
[0341]

[0342] 10.10 g (1 몰 당량, 25 mmol) 의 화합물 12 에, 55 ml 의 THF, 30 ml THF 중의 14.22 g (2.2 몰 당량, 56 mmol) 의 비스(피나콜라토)디보란, 50 ml THF 중의 16.19 g (6.6 몰 당량, 165 mmol) 의 칼륨 아세테이트 및 0.73 g (0.04 몰 당량, 1 mmol) 의 1,1-비스(디페닐포스핀)페로센팔라듐(II) 클로라이드 (디클로로메탄과의 착물 (1:1), Pd: 13%) 를 첨가한다. 배치를 80°C 에서 3시간 동안 교반하고, 200 ml 의 냉수를 천천히 적하 첨가한다. DCM을 이용하여 3회 흔들어서 수상을 추출한다. 조합된 유기상은 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 여과하고 그리고 회전 증발기에서 증발시킨다. 헵탄으로부터의 재결정은 생성물 13 (5.10 g, 19 %) 을 제공한다.

¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)): 1.33 (s, 24H), 1.57 - 1.61 (m, 4H), 2.58 - 2.61 (m, 4H), 7.17 (d, 4H, J = 7.9), 7.72 (d, 4H, J = 7.9)

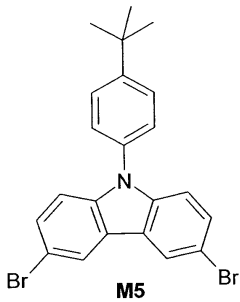
[0343]

[0344] 실시예 4:



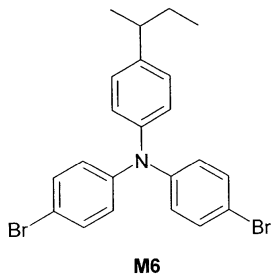
[0345]

[0346] 실시예 5:



[0347]

[0348] 실시예 6:

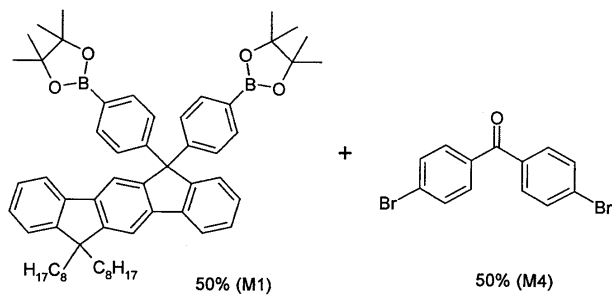


[0349]

[0350] 실시예 7 내지 실시예 13: 폴리머들의 제조

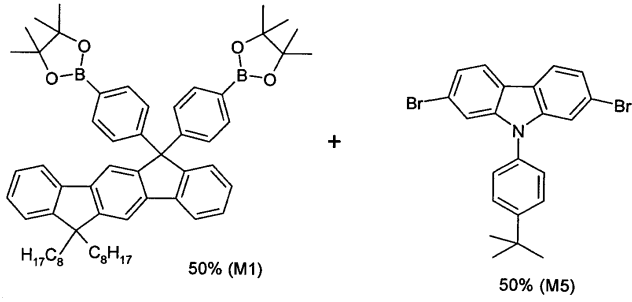
[0351] 본 발명에 따른 폴리머들 P1 내지 P7 및 비교 폴리머들 V1 및 V2 는 WO 03/048225 A2 에 따른 스즈키 커플링에 의해서 하기 모노머들 (페센트 데이터 = mol%) 을 사용하여 합성된다.

[0352] 실시예 7 (폴리머 P1)



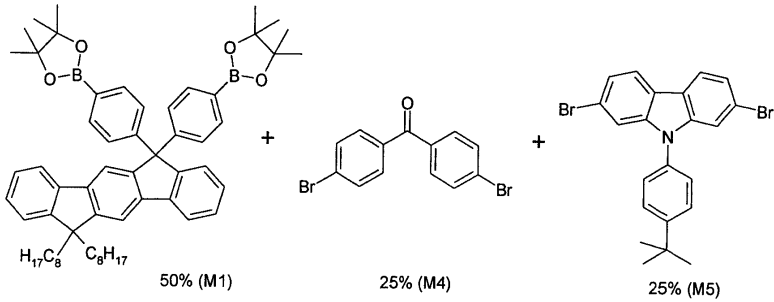
[0353]

[0354] 실시예 8 (폴리머 P2)



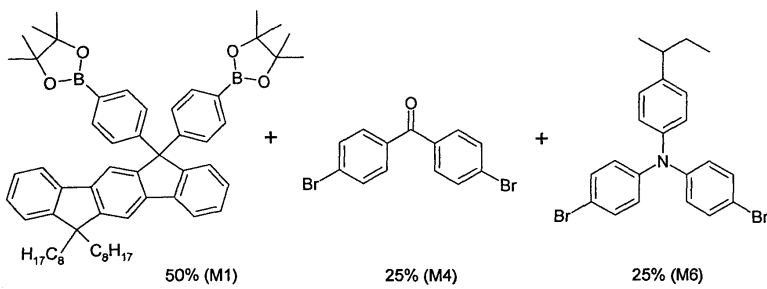
[0355]

[0356] 실시예 9 (폴리머 P3)



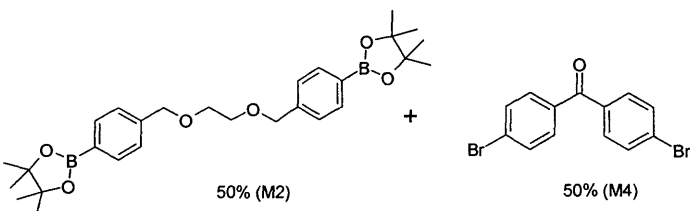
[0357]

[0358] 실시예 10 (폴리머 P4)



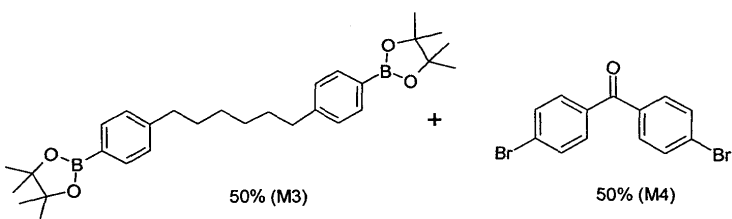
[0359]

[0360] 실시예 11 (폴리머 P5)



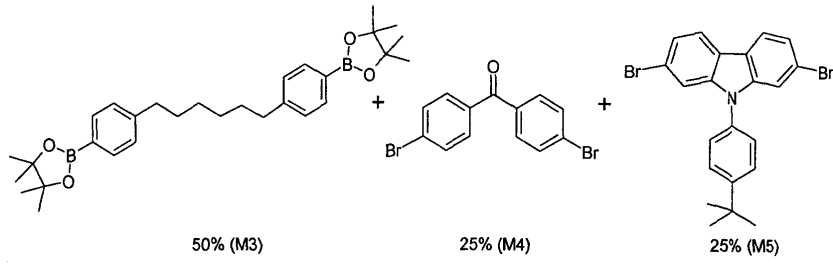
[0361]

[0362] 실시예 12 (폴리머 P6)



[0363]

[0364] 실시예 13 (폴리머 P7)

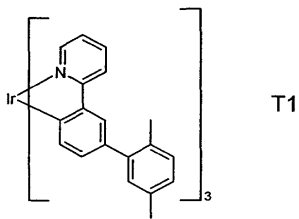


[0365]

[0366] 실시예 14 내지 실시예 45: PLED들의 제조

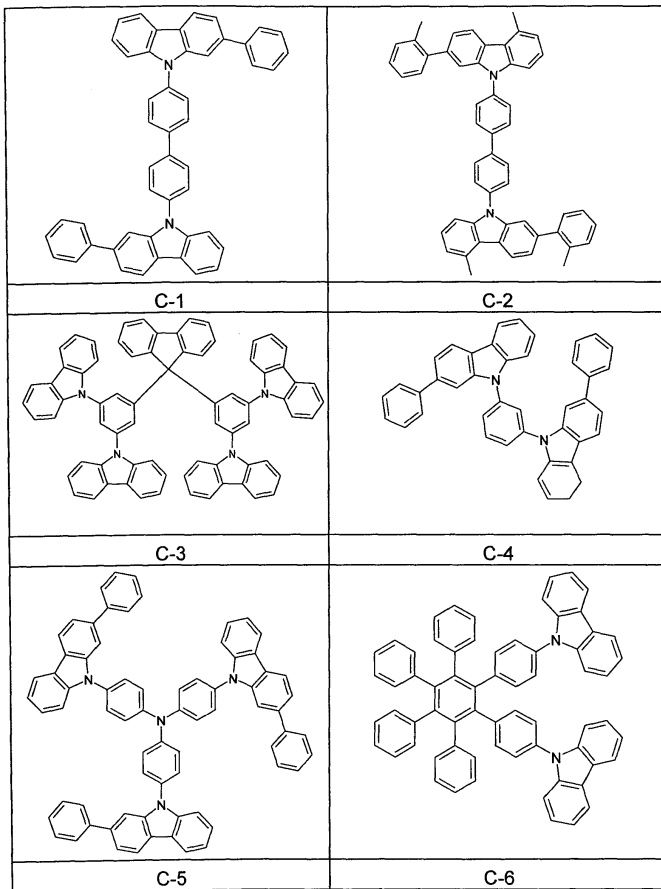
[0367] 에미터 T1, 본 발명에 따른 카르바졸들 C-1 내지 C-6 및 본 발명에 따른 중성 화합물들 N-1 ~ N-3 의 구조들은 명료함을 위해서 아래에 도시된다.

[0368] 에미터 T1 의 구조



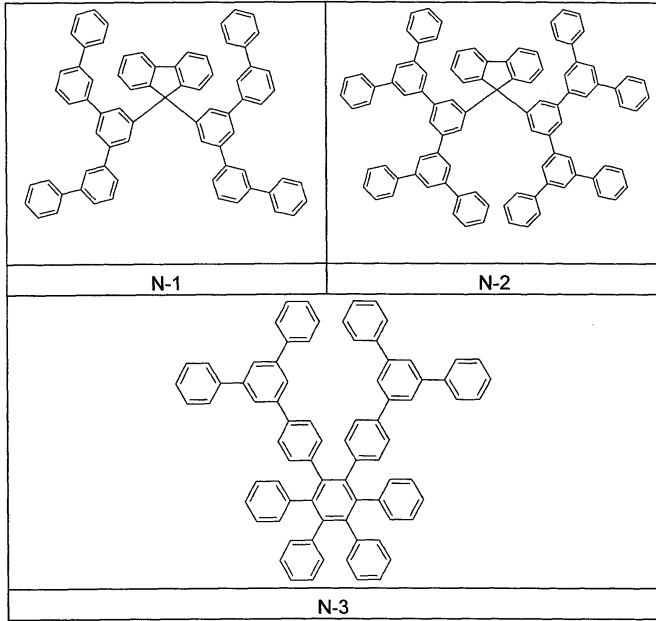
[0369]

[0370] 카르바졸 화합물들의 구조들



[0371]

[0372] 중성 화합물들의 구조들



[0373]

[0374]

본 발명에 따른 재료들은 용액으로부터 사용되며, 그림에도 불구하고 양호한 특성들을 갖는 상당히 더 단순한 디바이스들을 초래한다. 본 경우, 본 발명에 따른 화합물들은 톨루엔 또는 클로로벤젠에 용해된다. 여기서 주어진 실시예들에서 채용된 농도는 20 중량%의 에미터, 40 중량%의 폴리머 P1 ~ P7 및 40 중량%의 화합물들 C-1 ~ C-6 또는 N-1 ~ N-3이다. 여기에서와 같이, 디바이스에 대해 통상적인 80 nm의 층 두께가 스핀 코팅에 의해 달성된다면, 이러한 용액들의 통상적인 고체들 함량은 16 ~ 25 g/l이다.

[0375]

도 1은 이러한 종류의 디바이스의 통상적인 구조를 도시한다. EML은 비정질층의 형태로 공동으로 용해된 매트릭스 재료들 및 에미터를 포함한다.

[0376]

중합성 유기 발광 다이오드 (PLED)의 제조는 이미 문헌(예를 들어, WO 2004/037887 A2)에 다수 기재되었다. 본 발명을 예시적으로 설명하기 위해서, PLED들은 폴리머들 P1 ~ P3 및 비고 폴리머 V1로 스핀 코팅에 의해 제조된다. 통상적인 디바이스는 도 1에 도시된 구조를 갖는다.

[0377]

이를 위해서, 테크노프린트로부터 특별히 제작된 기관들이 이 목적을 위해 특별히 설계된 레이아웃에서 사용된다(도 2, 좌측 도면: 유리 지지체에 형성된 ITO 구조체, 우측 도면: ITO, 증착된 캐소드 및 선택적인 납의 금속피복을 구비한 완전한 전자 구조체). ITO 구조체(인듐 주석 산화물인 투명한 전도성 애노드)가 2 × 2 mm로 측정된 4개의 화소들이 획득되는 그러한 패턴으로 스퍼터링에 의해 소다라임 유리에 형성되고, 제조 프로세스 마지막에 캐소드가 증착된다.

[0378]

탈이온수 및 세제(Deconex 15 PF)를 이용하여 클린 룸에서 기관을 세정한 후, UV/오존 플라즈마 처리에 의해 활성화한다. 이후 80 nm의 PEDOT 층(PEDOT는 H. C. Starck, Goslar로부터의 폴리티오펜 유도체(Baytron P VAI 4083sp.)이고, 수성 분산액으로서 공급됨)을 스핀 코팅에 의해, 마찬가지로 클린 룸에서 형성한다. 요구되는 스핀 속도는 희석 정도 및 특정 스핀 코터 지오메트리에 의존한다(통상 80 nm에 대해: 4500 rpm). 층으로부터 잔류수를 제거하기 위해서, 기관을 180°C의 핫플레이트 상에서 10분 동안 가열함으로써 건조한다. 다음, 비활성 가스 분위기(본 경우: 아르곤)하에서, 먼저 20 nm의 증간층(통상적으로 정공이 우세한 폴리머, 여기서는 Merck로부터의 HIL-012) 및 이후 80 nm의 방출층들이 톨루엔 또는 클로로벤젠 용액으로부터 형성된다(증간층의 농도 5 g/l, 방출층에 대해서는 각각의 경우 농도 16 ~ 25 g/l). 이 2개 층들은 180°C에서 적어도 10분 동안 가열함으로써 건조된다. 이후 Ba/Al 캐소드를 증착 마스크를 통해서 나타낸 패턴으로 증착한다(Aldrich로부터의 고순도 금속들, 특히 바륨 99.99% (오더 No. 474711); Lesker 등으로부터의 증착 유닛들, 통상적인 진공 레벨 5 × 10⁻⁶ mbar). 마지막으로, 디바이스를 특히, 공기 및 대기 습도에 대해 캐소드를 보호하기 위해서 인캡슐레이션한다.

[0379]

EML와 캐소드 사이에, 추가층들(예를 들어 HBL 및 ETL)이 증착에 의해 형성될 수 있고, 증간층은 또한, 단지 용액으로부터의 EML 성막의 후속하는 프로세싱 단계에 의해 다시 탈착되지 않는 조건을 만족시켜야 하는 하나

이상의 층들에 의해 대체될 수도 있다.

- [0380] 용액 프로세싱된 디바이스들은 표준 방법들에 의해 특성화되며, 언급된 OLED 예들은 최적화되어 있지 않다.
- [0381] 이를 위해서, 기관 사이즈로 특별히 제작된 홀더들 내부로 디바이스들을 클램핑하고 스프링 콘택트들을 제공한다. 외광 (extraneous light) 으로부터의 영향을 배제하기 위해서 아이 리스폰스 필터 (eye response filter) 를 구비한 포토다이오드가 측정 홀더 상에 직접 배치될 수 있다. 통상적인 측정 셋업은 도 3에 도시된다.
- [0382] 전압은 통상 0 에서 최대 20 V 까지 0.2 V 단계로 증가되고 다시 감소된다. 각 측정 포인트에 대해서, 획득된 광전류 및 디바이스를 통한 전류는 포토다이오드에 의해 측정된다. 이 방식으로, 테스트 디바이스들의 IVL 데이터가 획득된다. 중요한 파라미터들은 100 cd/m² 대해 요구되는 전압 및 측정된 최대 효율성 (cd/A 단위의 "Max. eff.") 이다.
- [0383] 또한, 테스트 디바이스들의 컬러 및 정밀한 전계발광 스펙트럼을 알기 위해서, 100 cd/m² 대해 요구되는 전압이 제 1 측정 이후 다시 인가되고, 포토다이오드가 스펙트럼 측정 헤드에 의해 대체된다. 이것은 광 섬유에 의해 분광기 (Ocean Optics) 에 연결된다. 색 좌표 (CIE: Commission Internationale de l'Éclairage, 1931 표준 관측자) 가 측정 스펙트럼으로부터 유도될 수 있다.
- [0384] 재료들의 유용성에 특히 중요한 것은 디바이스들의 수명이다. 이것은, 초기 발광 밀도 (initial luminous density)(예를 들어 1000 cd/m²) 를 설정하는 것에 의한 제 1 측정과 매우 유사한 측정 셋업으로 측정된다. 이 발광 밀도에 대해 요구되는 전류는 일정하게 유지되는 한편, 전압은 통상적으로 증가하고 발광 밀도는 감소한다. 수명은, 초기 발광 밀도가 초기 값의 50% 로 떨어질 때 도달된다.
- [0385] 표 1 에서, 본 발명에 따른 화합물들 C-1 ~ C-6 또는 N-1 ~ N-3 가 없는 디바이스 결과들은 본 발명에 따른 재료들을 포함하는 혼합층에 의해 획득되는 디바이스 결과들과 비교된다.

표 1

도 1 의 디바이스 구성에서의 결과들

실시예	EML 80 nm	최대 효율성 [cd/A]	100 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)	수명 [h], 초기 휘도 1000 cd/m ²
14 (비교예)	P1 : T1	28,4	5,30	0,35/0,61	970
15	P1 : C-1 : T1	33,6	4,22	0,34/0,62	5000
16	P1 : C-2 : T1	31,3	4,25	0,34/0,62	3200
17	P1 : C-3 : T1	32,8	4,37	0,35/0,61	3370
18	P1 : C-4 : T1	31,9	4,23	0,34/0,62	6140
19	P1 : C-5 : T1	28,0	4,31	0,35/0,61	2410
20	P1 : N-1 : T1	32,7	4,31	0,34/0,62	4870
21	P1 : N-3 : T1	31,2	4,31	0,34/0,62	3270
22 (비교예)	P1 : P2 : T1	36,1	4,84	0,34/0,62	890
23	P1 : P2 : C-1 : T1	37,4	4,24	0,34/0,62	3100
24 (비교예)	P3 : T1	31,2	5,84	0,34/0,62	3290
25	P3 : C-1 : T1	34,2	5,47	0,33/0,62	5470
26	P3 : N-3 : T1	26,7	5,37	0,34/0,62	6870
27 (비교예)	P4 : T1	25,8	5,60	0,33 /0,62	486
28	P4 : C-6 : T1	29,2	4,47	0,33/0,62	2470
29	P4 : N-3 : T1	33,7	4,51	0,34/0,62	3530
30 (비교예)	P5 : T1	17,4	5,70	0,34 /0,62	360
31	P5 : C-1 : T1	25,4	4,22	0,33/0,62	2710
32	P5 : N-3 : T1	26,6	4,31	0,34/0,62	1870
33 (비교예)	P6 : T1	22,8	5,58	0,34/0,61	835
34	P6 : C-1 : T1	27,6	4,66	0,34/0,62	3780
35	P6 : C-2 : T1	29,9	4,62	0,34/0,62	3200
36	P6 : C-3 : T1	30,0	4,67	0,34/0,62	3460
37	P6 : C-6 : T1	31,5	4,65	0,34/0,62	2710
38	P6 : N-2 : T1	30,3	4,63	0,34/0,62	3590
39	P6 : N-3 : T1	31,5	4,66	0,34/0,62	3020
40 (비교예)	P7 : T1	27,4	5,20	0,33 /0,62	890
41	P7 : C-2 : T1	29,7	4,52	0,34/0,62	5080
42	P7 : C-3 : T1	30,1	4,57	0,34/0,62	3030
43	P7 : C-4 : T1	33,7	4,45	0,34/0,62	4070
44	P7 : N-1 : T1	32,2	4,53	0,34/0,62	2050
45	P7 : N-3 : T1	32,4	4,56	0,34/0,62	3150

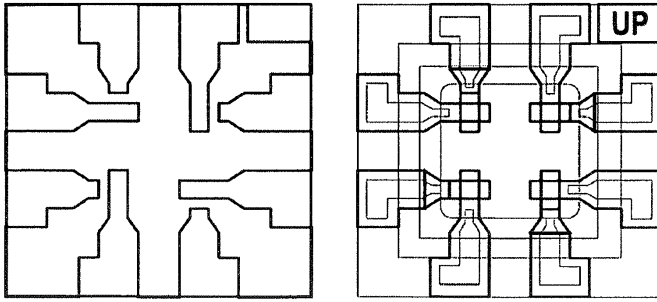
[0386]

도면

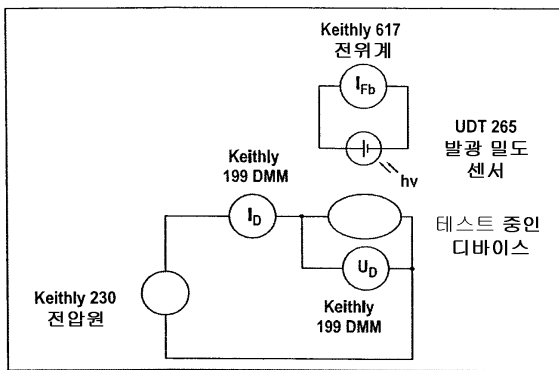
도면1

3 nm / 150 nm	캐소드	Ba/Al
80 nm	EML	P1~P7, C1~C6 및/또는 N1~N3에서의 T1
20 nm	IL	HIL-012
80 nm	버퍼층	PEDOT
	IT	

도면2



도면3

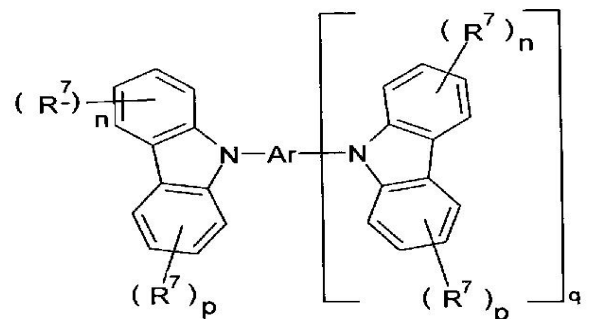


专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	KR1020140009184A	公开(公告)日	2014-01-22
申请号	KR1020137012362	申请日	2011-09-15
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	LUDEMANN AURELIE 루데망오렐리 ANEMIAN REMI MANOUK 아네미앙르미마누크 HEUN SUSANNE 호인주잔네 RAPP ALMUT 라프알무트		
发明人	루데망오렐리 아네미앙르미마누크 호인주잔네 라프알무트		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H05B33/10 H01L51/0035 C08L65/00 C08G2261/411 C08G2261/5242 C09K2211/185 C09K2211/1408 C08G2261/126 C09K11/06 H01L2251/5376 H01L51/0043 C08G2261/344 C08G2261/95 C08G2261 /3241 C08G2261/342 H01L51/5016 H01L51/5024 Y02E10/549 H01L51/0072 C08G2261/3424 C08K5 /0091 C08K5/3417		
优先权	102010048498 2010-10-14 DE		
其他公开文献	KR101964475B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种混合物，其包含a) 包含至少一个L = X结构单元的聚合物，b) 三重态发光体化合物和c) 咪唑化合物或可溶性中性分子。本发明还涉及包含根据本发明的混合物的有机电致发光器件。

상기 카르바졸 화합물은 식 (2) 의 호



식 중, 사용된 심볼들 및 인덱스들에