



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월07일
(11) 등록번호 10-2564613
(24) 등록일자 2023년08월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H10K 50/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/0816 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7016114
- (22) 출원일자(국제) 2017년11월06일
심사청구일자 2020년10월27일
- (85) 번역문제출일자 2019년06월04일
- (65) 공개번호 10-2019-0082278
- (43) 공개일자 2019년07월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/078262
- (87) 국제공개번호 WO 2018/087020
국제공개일자 2018년05월17일
- (30) 우선권주장
16197670.9 2016년11월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020140015202 A*
KR1020150105584 A*
KR1020150143964 A*
W02016116520 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
뮤히카-페르나우드 테레사
독일 64283 다름슈타트 하인리히슈트라세 119
아네미앙 르미
서울특별시 용산구 대사관로11길 42 코피어스빌 2
1층 101호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 전자 소자용 화합물

(57) 요약

본 출원은 특정 화학식에 따른 실라플루오렌 유도체에 관한 것이다. 실라플루오렌 유도체는 전자 소자에 사용될 수 있다. 또한, 본 출원은 실라플루오렌 유도체의 제조 방법, 및 실라플루오렌 유도체를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H10K 50/11 (2023.02)

H10K 50/15 (2023.02)

H10K 85/40 (2023.02)

C09K 2211/1018 (2013.01)

(72) 발명자

강 현휘

경기도 의왕시 오리나무1길 38

정 일

경기도 용인시 수지구 포은대로 231 서원마을현대
홈타운아파트 203-304

김 준호

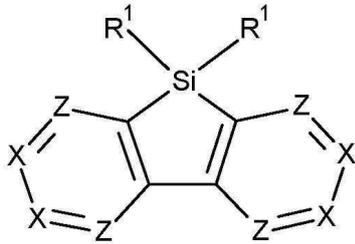
경기도 화성시 동탄중앙로 220 메타폴리스 디-1504

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 (I) 의 화합물:



화학식 (I)

[식 중, 변수 기에 다음이 적용됨:

Z 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, CR^A 및 N 으로부터 선택되고, 적어도 하나의 기 Z 는 CR^A 이고;

X 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, CR² 및 N 으로부터 선택되고;

R¹ 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R¹ 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;

R^A 및 R² 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 및 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^A 및/또는 R² 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;

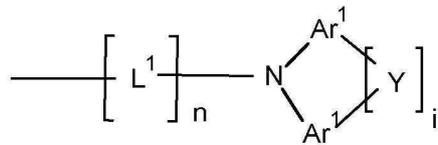
R⁴ 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, N(R⁵)₂, P(=O)(R⁵)₂, OR⁵, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R⁴ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁵ 에

의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁵-, NR⁵, P(=O)(R⁵), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;

R⁵ 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 6 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R⁵ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기, 방향족 고리 시스템 및 헤테로방향족 고리 시스템은 F 및 CN 에 의해 치환될 수 있고;

단,

적어도 하나의 라디칼 R^A 는 화학식 (A) 에 따른 기로 대체되고;



화학식 (A)

여기서 화학식 (A) 에 따른 기가 화학식 (A) 의 구조의 왼쪽에 자유 결합을 통해 부착되고, 화학식 (A) 에서의 변수는 하기와 같이 정의된다:

Ar¹ 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 페닐, 비페닐, 분지형 터페닐, 비분지형 터페닐, 분지형 퀴터페닐, 비분지형 퀴터페닐, 플루오레닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 퀴놀리닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 카르바졸릴, 플루오레닐-페닐레닐, 디벤조푸라닐-페닐레닐, 디벤조티오펜-페닐레닐, 페난트레닐 및 트리페닐릴 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있음) 에서 선택되고;

L¹ 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 및 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있음) 에서 선택되고;

Y 는 단일 결합, C(R³)₂, Si(R³)₂, BR³, NR³, O 및 S 로부터 선택되고;

R³ 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R³ 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;

i 는 0 이고;

n 은 0, 1, 2 또는 3 임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 정확하게 하나의 라디칼 R^A 가 제 1 항에 정의된 바와 같이, 화학식 (A) 에 따른 기로 대체

되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R^1 이 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고, 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, R^A 가 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 및 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^A 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, R^2 가 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 및 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^2 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, R^3 이 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, $N(R^4)_2$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^3 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, R^4 가 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, $N(R^5)_2$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^4 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

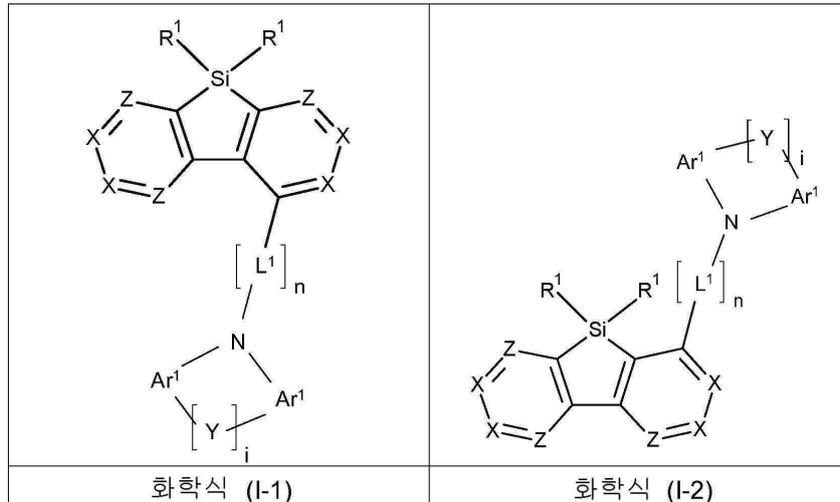
청구항 8

제 1 항에 있어서, n 이 0 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물이 화학식 (I-1) ~ (I-2) 중 하나에 상응하는 것을 특징으로 하는 화합

물:



식 중, 존재하는 변수는 상기 정의된 바와 같고, 라디칼 R^A 는 화학식 (A) 에 따른 기로 대체되지 않고, R^1 기의 수소 원자 또는 치환기 R^4 는 화학식 (A) 에 따른 기로 대체되지 않음.

청구항 10

모노- 또는 디할로겐화 실릴 유도체가 할로겐화 비페닐기와 실라플루오렌 유도체로 반응하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머로서, 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들) 이 화학식 (I) 에서 R^1 , R^2 또는 R^3 에 의해 치환되는 임의의 원하는 위치에 위치할 수 있는, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 (I) 의 화합물, 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 제형.

청구항 13

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

청구항 14

제 13 항에 있어서, 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 발광층 또는 정공 수송층인, 소자의 적어도 하나의 유기층이 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

청구항 15

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 소자에서 사용되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 출원은 특정 화학식에 따른 실라플루오렌 유도체에 관한 것이다. 실라플루오렌 유도체는 전자 소자에 사용될 수 있다. 또한, 본 출원은 실라플루오렌 유도체의 제조 방법, 및 실라플루오렌 유도체를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 출원에 따른 전자 소자는 유기 반도체 재료를 기능적 재료로서 함유하는, 유기 전자 소자인 것으로 이해된다. 특히, 전자 소자는 유기 전계발광 소자 (OLED) 이다. 본 출원의 의미에서, OLED 는 하나 이상의 유기 화합물 층을 포함하고, 전압이 인가되는 경우에 빛을 방출하는 전자 소자인 것으로 이해된다. OLED 의 구조뿐 아니라 기본 작동 모드는 물론, OLED 의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0003] 전자 소자, 특히 OLED 에 관해서는, OLED 에 사용될 수 있는 대체 화합물을 찾는 것에 대해 큰 관심이 있다. 또한, 특히 소자의 수명, 효율 및 작동 전압과 관련하여, 전자 소자의 성능을 향상시키는 화합물을 발견하는 것에 대해 큰 관심이 있다. 또한, 가공이 용이하고, 온도 안정성이 있으며, 유리 상태의 안정성이 높은 화합물을 발견하는 것에 대해 큰 관심이 있다. 여전히 지난 수십 년 동안의 강력한 연구 노력에도 불구하고, 이러한 요구는 아직 충족되지 못했다.

[0004] 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 차단층 및 발광층과 같은 정공 수송 기능을 갖는 층은 OLED 의 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 이러한 층에 사용하기에 적합한 신규 재료, 특히 정공 수송 특성을 갖고 바람직하게는 OLED 의 전술한 특성의 개선을 야기하는 신규 재료에 대한 강한 요구가 있다.

[0006] 선행 기술에서, 트리아릴아민은 정공 수송 기능을 갖는 층에 사용하기에 적합한 물질의 부류로서 공지되어 있다. 많은 상이한 구조적 요소를 갖는 트리아릴아민, 예를 들어 플루오렌 아민 및 스피로비플루오레닐 아민이 공지되어 있다.

발명의 내용

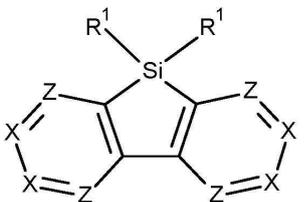
해결하려는 과제

[0007] 본 발명에 따르면, 전자 소자, 특히 OLED 소자의 성능은 실라플루오렌 상의 위치 1 및 4 중 적어도 하나에 부착된 아민기를 갖는 실라플루오렌 아민을 사용함으로써 개선되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 실라플루오렌 아민을 사용하면 다음과 같은 효과 중 하나 이상이 달성된다:

- [0008] - 소자 수명 증가
- [0009] - 소자 효율 증가
- [0010] - 작동 전압 감소
- [0011] - 재료의 가공성 향상
- [0012] - 재료의 온도 안정성 향상
- [0013] - 재료의 유리 상태의 안정성 향상.

과제의 해결 수단

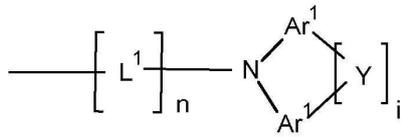
[0014] 따라서, 본 출원의 과제는 하기 화학식 (I) 의 화합물이다:



[0015]

- [0016] 화학식 (I)
- [0017] [식 중, 변수 기에 다음이 적용됨:
- [0018] Z 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, CR^A 및 N 으로부터 선택되고, 적어도 하나의 기 Z 는 CR^A 이고;
- [0019] X 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, CR² 및 N 으로부터 선택되고;
- [0020] R¹ 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R¹ 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;
- [0021] R^A 및 R² 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^A 및/또는 R² 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;
- [0022] R⁴ 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, N(R⁵)₂, P(=O)(R⁵)₂, OR⁵, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R⁴ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁵ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁵-, NR⁵, P(=O)(R⁵), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 에 의해 대체될 수 있고;
- [0023] R⁵ 는 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 6 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R⁵ 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기, 방향족 고리 시스템 및 헤테로방향족 고리 시스템은 F 및 CN 에 의해 치환될 수 있고;
- [0024] 단,

[0025] a) 적어도 하나의 라디칼 R¹는 화학식 (A)에 따른 기로 대체되고



[0026]

[0027] 화학식 (A)

[0028] 및/또는

[0029] b) 적어도 하나의 기 R¹ 중의 적어도 하나의 수소 원자 또는 적어도 하나의 치환기 R⁴는 화학식 (A)에 따른 기로 대체되고;

[0030] 여기서 화학식 (A)에 따른 기가 화학식 (A)의 구조의 왼쪽에 자유 결합을 통해 부착되고, 화학식 (A)에서의 변수는 하기와 같이 정의된다:

[0031] Ar¹은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R³에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0032] L¹은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 및 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R³에 의해 치환될 수 있음) 이고;

[0033] Y는 단일 결합, C(R³)₂, Si(R³)₂, BR³, NR³, O 및 S로부터 선택되고;

[0034] R³은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R³은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기에서의 하나 이상의 CH₂기는 -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO 또는 SO₂에 의해 대체될 수 있고;

[0035] i는 0 또는 1 이고;

[0036] n은 0, 1, 2 또는 3 임.

[0037] 하기 정의가 일반 정의로서 사용되는 화학 기에 적용된다. 이들은 더 구체적인 정의가 제시되지 않는 한 적용된다.

[0038] 본 발명의 맥락에서 아릴기는 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하는데, 이 중 어느 것도 헤테로원자가 아니다. 아릴기는 여기서 단순 방향족 고리, 예를 들어, 벤젠, 또는 융합 방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌 또는 안트라센을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 출원의 맥락에서 축합 방향족 폴리사이클은 서로 축합된 2 개 이상의 단순 방향족 고리로 이루어진다.

[0039] 본 발명의 맥락에서 헤테로아릴기는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하고, 이 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S에서 선택된다. 헤테로아릴기는 여기서 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 출원의 맥락에서 축합 헤테로방향족 폴리사이클은 서로 축

합된 2 개 이상의 단순 헤테로방향족 고리로 이루어진다.

[0040] 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이의 각각은 상기 언급된 라디칼에 의해 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템에 연결될 수 있음) 는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유래하는 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0041] 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 고리 시스템 내에 6 내지 40 개의 탄소 원자를 함유하고, 방향족 고리 원자로서 어떠한 헤테로원자도 포함하지 않는다. 따라서, 본 출원의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 어떠한 헤테로아릴기도 포함하지 않는다. 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 아릴기만을 반드시 함유하지는 않으나, 또한 복수의 아릴기가 비-방향족 단위, 예컨대 하나 이상의 임의 치환된 C, Si, N, O 또는 S 원자에 의해 결합될 수 있는 시스템을 의미하는 것으로 의도된다. 이러한 경우, 비-방향족 단위는 전체 방향족 고리 시스템의 H 이외의 원자의 총 수를 기준으로, 바람직하게는 10% 미만의 H 이외의 원자를 포함한다. 따라서, 예컨대 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 및 스틸벤과 같은 시스템은, 2 개 이상의 아릴기가 예를 들어 선형 또는 시클릭 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 기에 의해, 또는 실릴 기에 의해 연결되는 시스템과 같이, 또한 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템을 의미하는 것으로 의도된다. 또한, 2 개 이상의 아릴기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 시스템은 또한 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템, 예를 들어, 비페닐 및 터페닐과 같은 시스템인 것으로 여겨진다.

[0042] 본 발명의 맥락에서 헤테로방향족 고리 시스템은 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하고, 이중 적어도 1 개는 헤테로원자이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 또는 S 에서 선택된다. 헤테로방향족 고리 시스템은, 방향족 고리 원자 중 하나로서 적어도 하나의 헤테로원자를 얻어야만 한다는 차이점을 제외하고는, 상기 방향족 고리 시스템으로서 정의된다. 이러한 방식으로, 이는 방향족 고리 원자로서 임의의 헤테로원자를 함유할 수 없는 본 출원의 정의에 따른 방향족 고리 시스템과 상이하다.

[0043] 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템은 특히 상기 언급된 아릴 또는 헤테로아릴 기에서 유래된 기, 또는 비페닐, 터페닐, 쿼터페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 인데노플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센 및 인데노카르바졸로부터 유래하는 기이다.

[0044] 본 발명의 목적을 위해, 또한 개별적 H 원자 또는 CH₂ 기가 라디칼의 정의 하에 상기 언급된 기에 의해 치환될 수 있는, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기는 바람직하게는, 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0045] 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬기는 바람직하게는, 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오

로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0046] 화학식 (I)의 방향족 고리 개당 기 Z 및 X로부터 선택되는 2 개 이하의 기, 바람직하게는 기 Z 및 X로부터 선택되는 1 개 이하의 기가 N 인 것이 바람직하다. 또한, 화학식 (I)의 기 Z 및 X로부터 선택되는 2 개 이하의 기가 N 인 것이 바람직하다. Z가 CR^A인 것이 보다 바람직하다. X가 CR²인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 화학식 (I)에서, 적어도 하나의 라디칼 R^A가 상기 정의된 바와 같이, 화학식 (A)에 따른 기로 대체되는 것이 바람직하다. 정확하게 하나의 또는 정확하게 2 개의 라디칼 R^A가 상기 정의된 바와 같이, 화학식 (A)에 따른 기로 대체되는 것이 더욱 바람직하다. 화학식 (I)에서, 정확하게 하나의 라디칼 R^A가 상기 정의된 바와 같이, 화학식 (A)에 따른 기로 대체되는 것이 가장 바람직하다.

[0048] R¹은 바람직하게는 각각의 경우, F, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R¹은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있다. 두 개 이상의 라디칼 R¹이 서로 연결되어 고리를 형성한다면, 이 고리는 바람직하게는 2 개의 라디칼 R¹이 스피로 원자로서 결합된 규소 원자를 갖는 실라-시클로알킬 고리이고, 실라-시클로알킬 고리는 바람직하게는 실라-시클로프로필, 실라-시클로부틸, 실라-시클로펜틸, 및 실라-시클로헥실로부터, 가장 바람직하게는 실라-시클로펜틸 및 실라-시클로헥실로부터 선택된다. 대안적으로 및 동등하게 바람직하게는, 2 개 이상의 라디칼 R¹이 서로 연결되어 고리를 형성한다면, 실라-스피로비플루오렌은 2 개의 라디칼 R¹이 실라-스피로비플루오렌의 중심 규소 원자로서 결합된 규소 원자와 함께, 화학식 (I)의 화합물로서 형성된다.

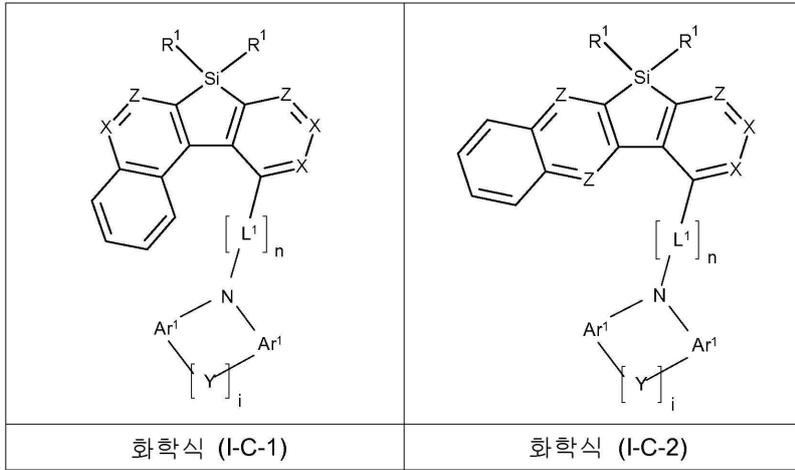
[0049] 더욱 바람직하게는, R¹은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고, 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있다. 가장 바람직하게는, R¹은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 페닐, 비페닐, 터페닐, 플루오레닐 및 나프틸로부터 선택되며, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환된다.

[0050] R¹은 바람직하게는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^A는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있다. 가장 바람직하게는, R^A는 H이다.

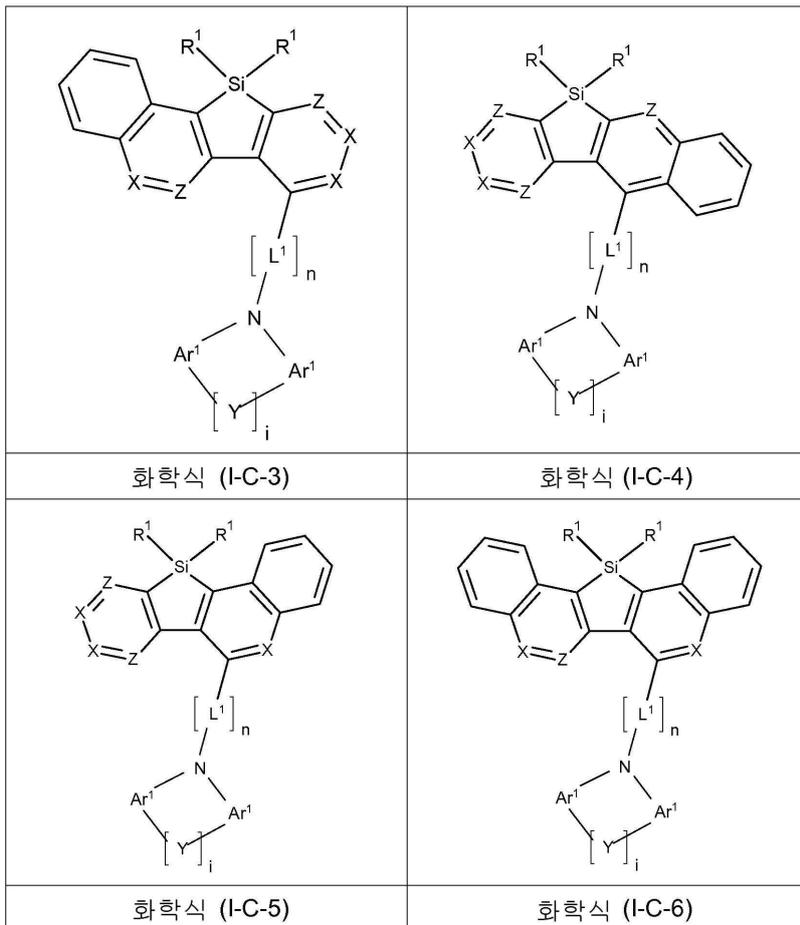
[0051] R²은 바람직하게는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R²는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R⁴에 의해 치환될 수 있다. 가장 바람직하게는,

R^2 는 H 이다.

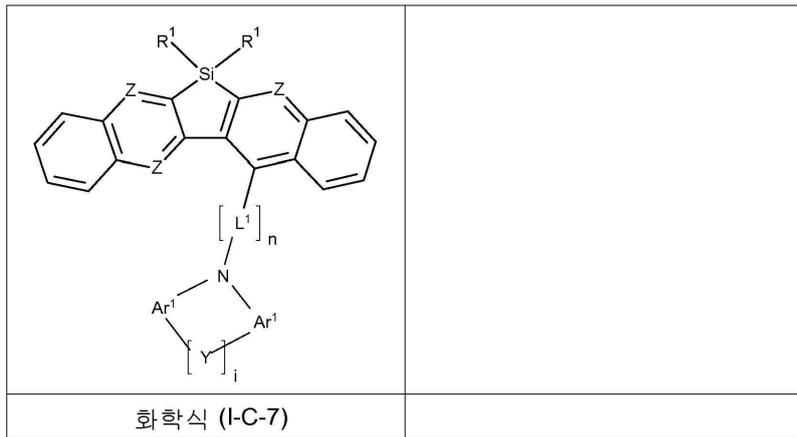
[0052] 2 개의 라디칼 R^A 및/또는 R^2 가 고리를 형성하는 경우, 각각의 라디칼 R^A 및/또는 R^2 가 결합된 벤젠 고리 상에 축합된 벤젠 고리가 형성되는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 이러한 경우, 하기 화학식 중 하나의 화합물이 형성된다:



[0053]



[0054]



[0055]

[0056]

식 중, 존재하는 변수는 위에 정의된 바와 같다.

[0057]

R^3 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, $N(R^4)_2$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^3 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^4 에 의해 치환될 수 있다.

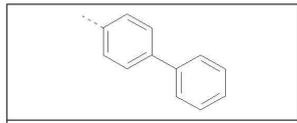
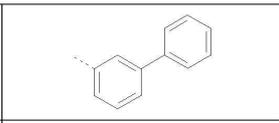
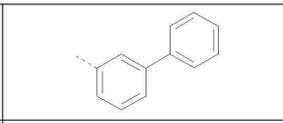
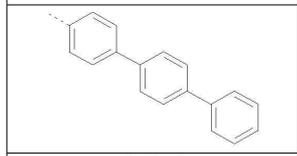
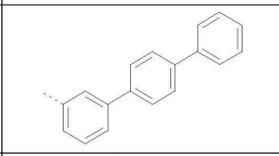
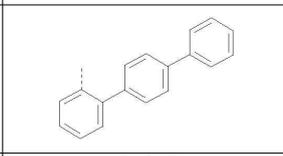
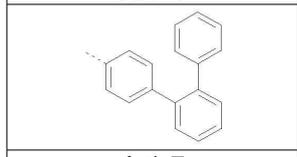
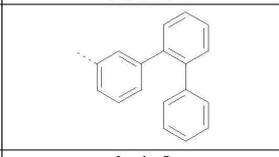
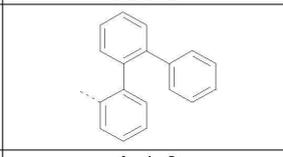
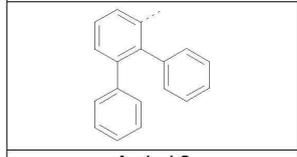
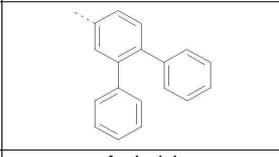
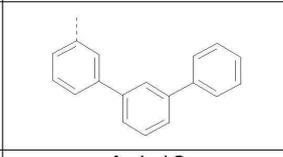
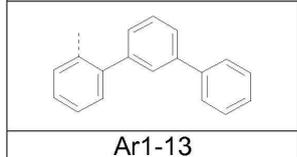
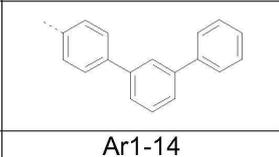
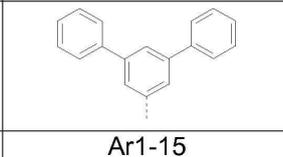
[0058]

R^4 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, H, D, F, CN, $N(R^4)_2$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템에서 선택되고; 여기서 2 개 이상의 라디칼 R^4 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 상기 알킬기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있다.

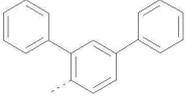
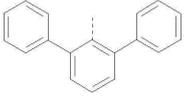
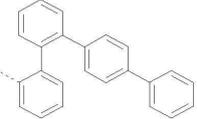
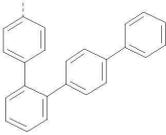
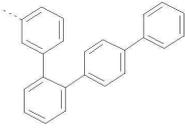
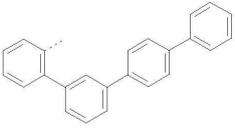
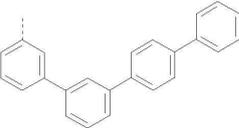
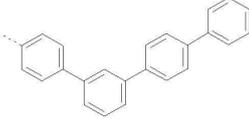
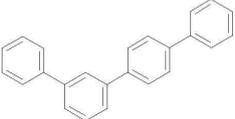
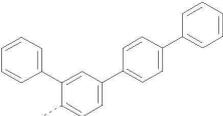
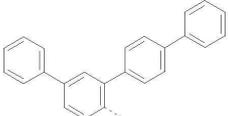
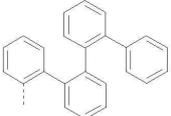
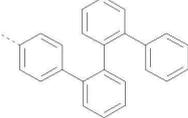
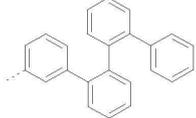
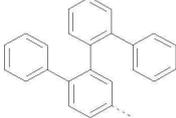
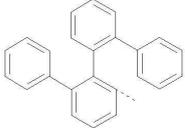
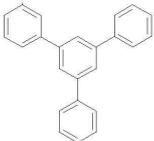
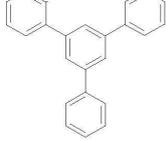
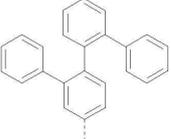
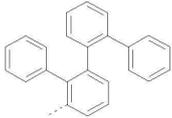
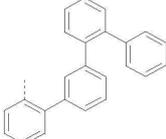
[0059]

Ar^1 은 바람직하게는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있음) 으로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, Ar^1 은 페닐, 비페닐, 분지형 터페닐, 비분지형 터페닐, 분지형 쿼터페닐, 비분지형 쿼터페닐, 플루오레닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 퀴놀리닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오페닐, 카르바졸릴, 플루오레닐-페닐레닐, 디벤조푸라닐-페닐레닐, 디벤조티오페닐-페닐레닐, 페난트레닐 및 트리페닐릴로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있다.

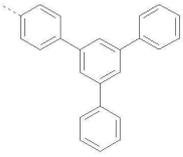
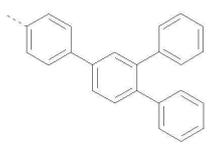
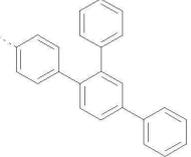
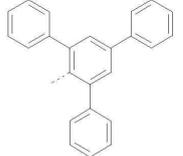
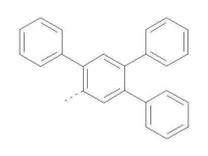
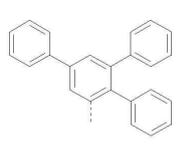
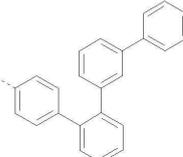
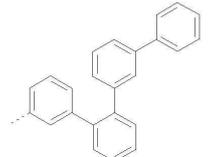
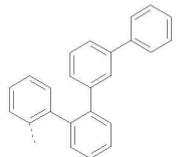
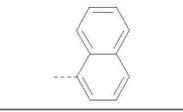
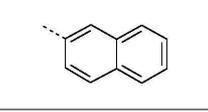
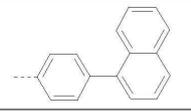
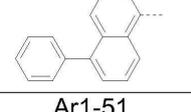
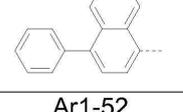
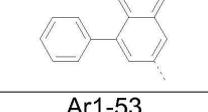
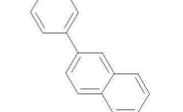
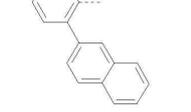
[0060] 특히 바람직하게는, Ar¹ 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 하기 그룹으로부터 선택된다

		
Ar1-1	Ar1-3	Ar1-3
		
Ar1-4	Ar1-5	Ar1-6
		
Ar1-7	Ar1-8	Ar1-9
		
Ar1-10	Ar1-11	Ar1-12
		
Ar1-13	Ar1-14	Ar1-15

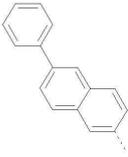
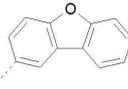
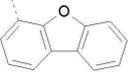
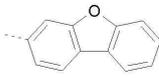
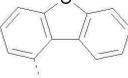
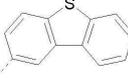
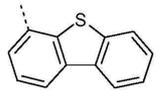
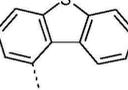
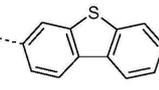
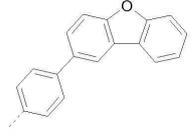
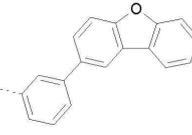
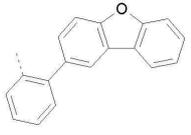
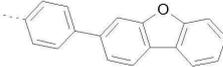
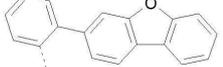
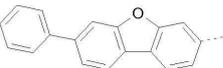
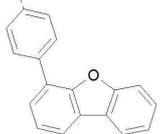
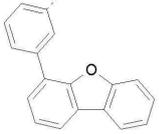
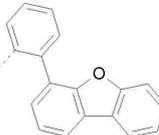
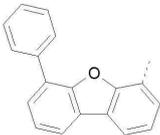
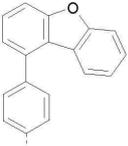
[0061]

		
Ar1-16	Ar1-17	Ar1-18
		
Ar1-19	Ar1-20	Ar1-21
		
Ar1-22	Ar1-23	Ar1-24
		
Ar1-25	Ar1-26	Ar1-27
		
Ar1-28	Ar1-29	Ar1-30
		
Ar1-31	Ar1-32	Ar1-33
		
Ar1-34	Ar1-35	Ar1-36

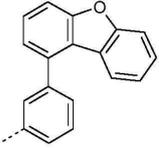
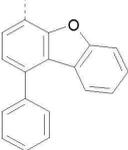
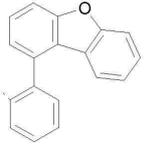
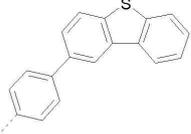
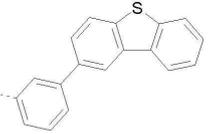
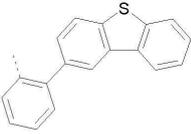
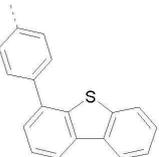
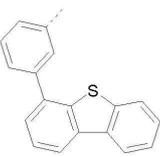
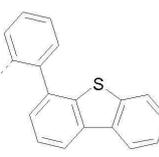
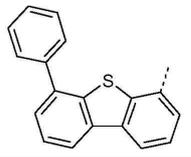
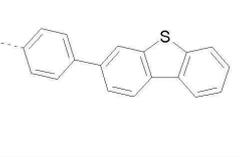
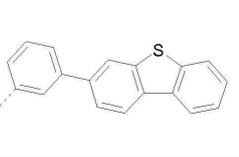
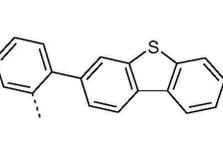
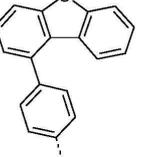
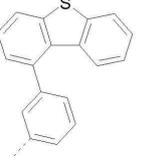
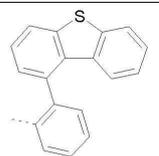
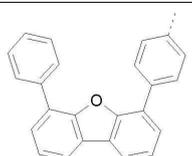
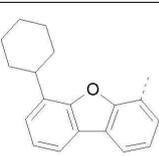
[0062]

		
Ar1-37	Ar1-38	Ar1-39
		
Ar1-40	Ar1-41	Ar1-42
		
Ar1-43	Ar1-44	Ar1-45
		
Ar1-46	Ar1-47	Ar1-48
		
Ar1-49	Ar1-50	Ar1-51
		
Ar1-52	Ar1-53	Ar1-54
		
Ar1-55	Ar1-56	Ar1-57

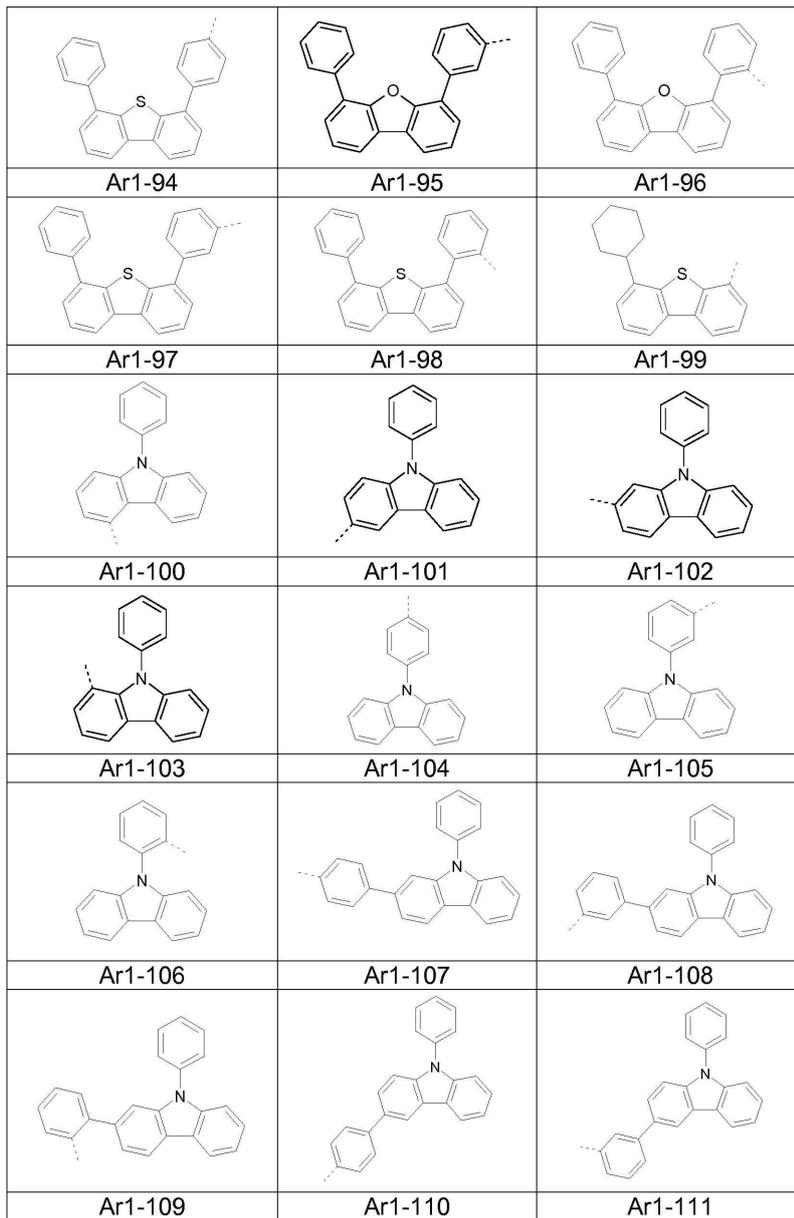
[0063]

		
Ar1-58	Ar1-59	Ar1-60
		
Ar1-61	Ar1-62	Ar1-63
		
Ar1-64	Ar1-65	Ar1-66
		
Ar1-67	Ar1-68	Ar1-69
		
Ar1-70	Ar1-71	Ar1-72
		
Ar1-73	Ar1-74	Ar1-75
		
Ar1-76	Ar1-77	Ar1-78

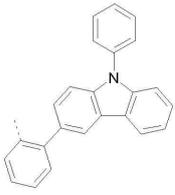
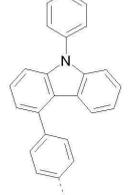
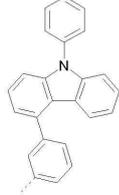
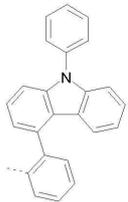
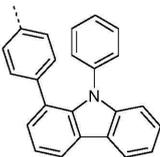
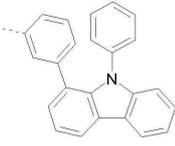
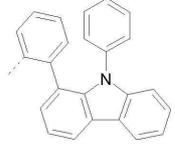
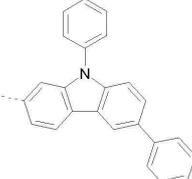
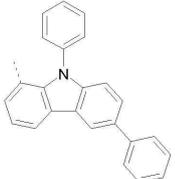
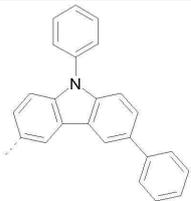
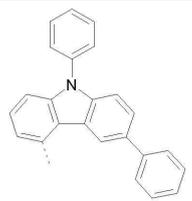
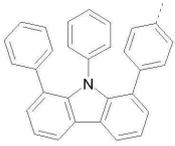
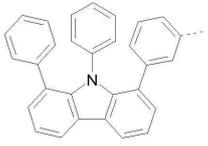
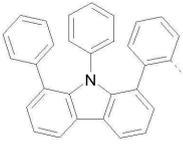
[0064]

		
Ar1-79	Ar1-80	Ar1-81
		
Ar1-82	Ar1-83	Ar1-84
		
Ar1-85	Ar1-86	Ar1-87
		
Ar1-88	Ar1-89	Ar1-90
		
Ar1-91	Ar1-92	Ar1-93
		
Ar1-94	Ar1-95	Ar1-96

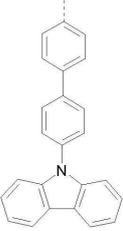
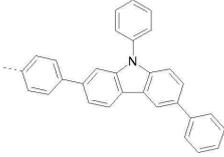
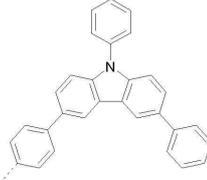
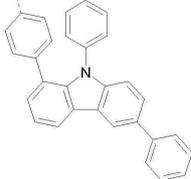
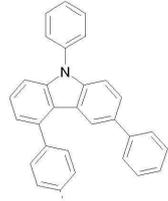
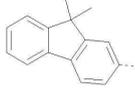
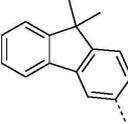
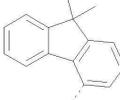
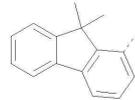
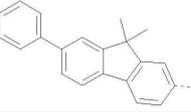
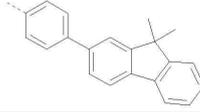
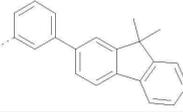
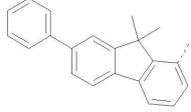
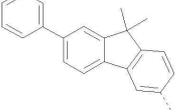
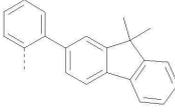
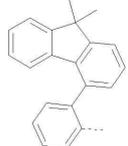
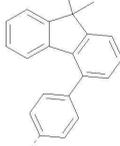
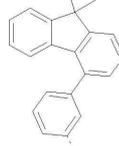
[0065]



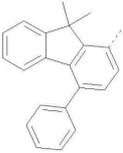
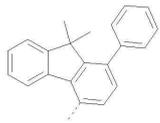
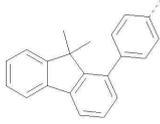
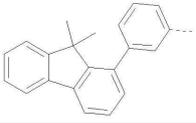
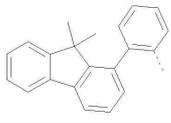
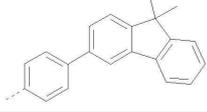
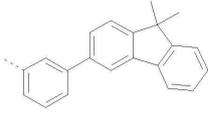
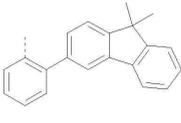
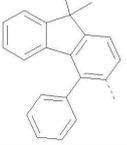
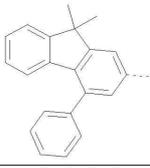
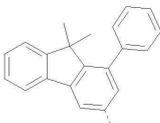
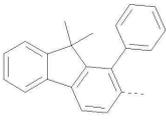
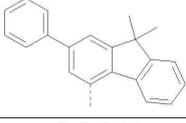
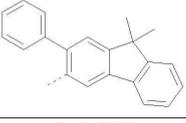
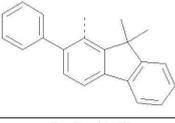
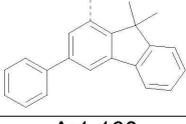
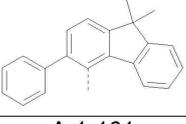
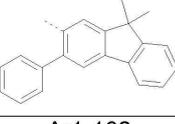
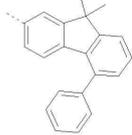
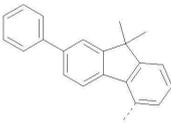
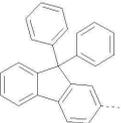
[0066]

		
Ar1-112	Ar1-113	Ar1-114
		
Ar1-115	Ar1-116	Ar1-117
		
Ar1-118	Ar1-119	Ar1-120
		
Ar1-121	Ar1-122	Ar1-123
		
Ar1-124	Ar1-125	Ar1-126

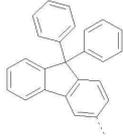
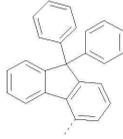
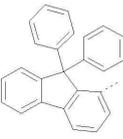
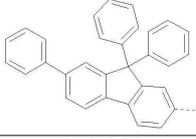
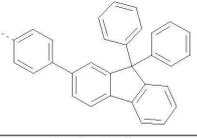
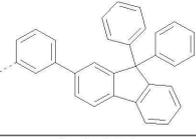
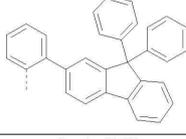
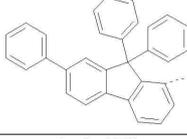
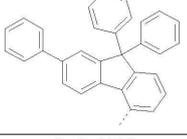
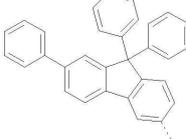
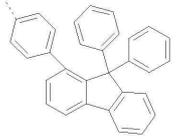
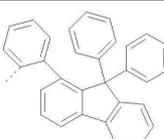
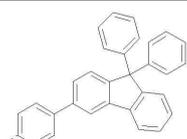
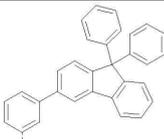
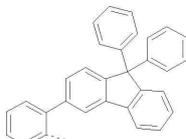
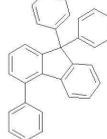
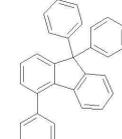
[0067]

		
Ar1-127	Ar1-128	Ar1-129
		
Ar1-130	Ar1-131	Ar1-132
		
Ar1-133	Ar1-134	Ar1-135
		
Ar1-136	Ar1-137	Ar1-138
		
Ar1-139	Ar1-140	Ar1-141
		
Ar1-142	Ar1-143	Ar1-144

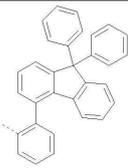
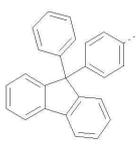
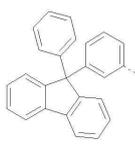
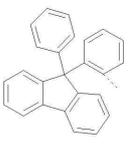
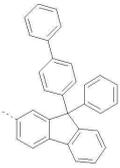
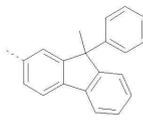
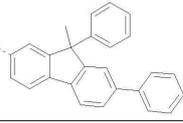
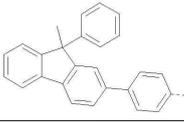
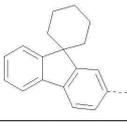
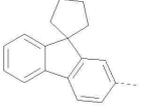
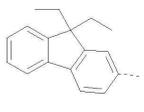
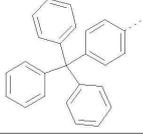
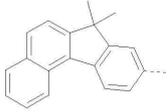
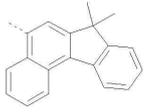
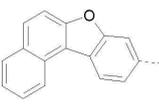
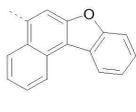
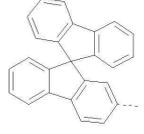
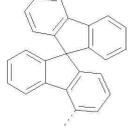
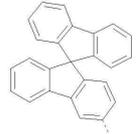
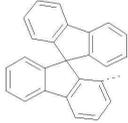
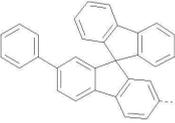
[0068]

		
Ar1-145	Ar1-146	Ar1-147
		
Ar1-148	Ar1-149	Ar1-150
		
Ar1-151	Ar1-152	Ar1-153
		
Ar1-154	Ar1-155	Ar1-156
		
Ar1-157	Ar1-158	Ar1-159
		
Ar1-160	Ar1-161	Ar1-162
		
Ar1-163	Ar1-164	Ar1-165

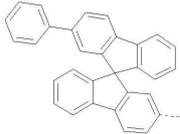
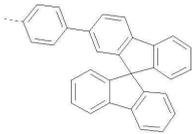
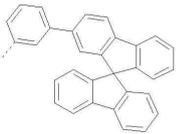
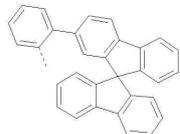
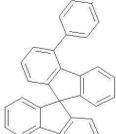
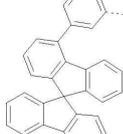
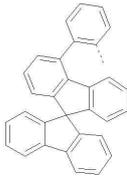
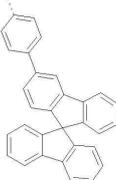
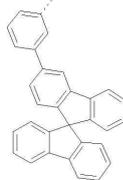
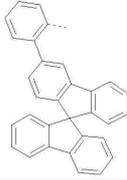
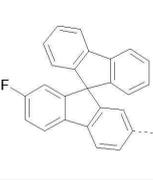
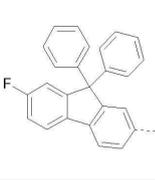
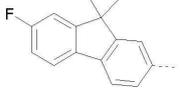
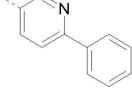
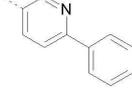
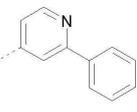
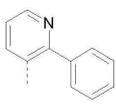
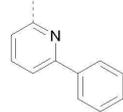
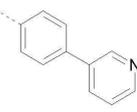
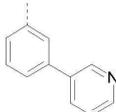
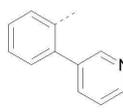
[0069]

		
Ar1-166	Ar1-167	Ar1-168
		
Ar1-169	Ar1-170	Ar1-171
		
Ar1-172	Ar1-173	Ar1-174
		
Ar1-175	Ar1-176	Ar1-177
		
Ar1-178	Ar1-179	Ar1-180
		
Ar1-181	Ar1-182	Ar1-183

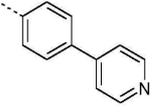
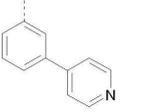
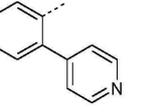
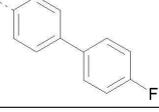
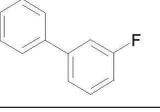
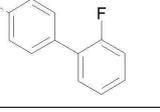
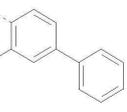
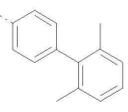
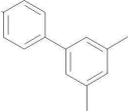
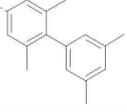
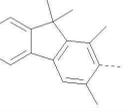
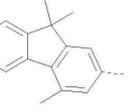
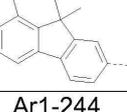
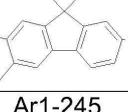
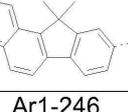
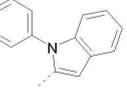
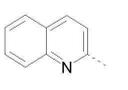
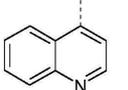
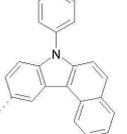
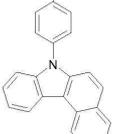
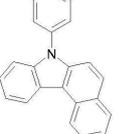
[0070]

		
Ar1-184	Ar1-185	Ar1-186
		
Ar1-187	Ar1-188	Ar1-189
		
Ar1-190	Ar1-191	Ar1-192
		
Ar1-193	Ar1-194	Ar1-195
		
Ar1-196	Ar1-197	Ar1-198
		
Ar1-199	Ar1-200	Ar1-201
		
Ar1-202	Ar1-203	Ar1-204

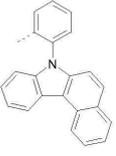
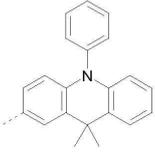
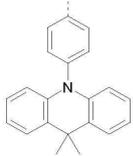
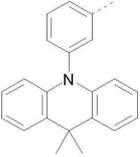
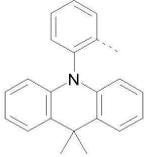
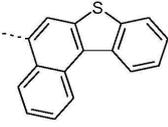
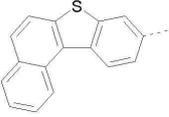
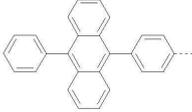
[0071]

		
Ar1-205	Ar1-206	Ar1-207
		
Ar1-208	Ar1-209	Ar1-210
		
Ar1-211	Ar1-212	Ar1-213
		
Ar1-214	Ar1-215	Ar1-216
		
Ar1-217	Ar1-218	Ar1-219
		
Ar1-220	Ar1-221	Ar1-222
		
Ar1-223	Ar1-224	Ar1-225

[0072]

		
Ar1-226	Ar1-227	Ar1-228
		
Ar1-229	Ar1-230	Ar1-231
		
Ar1-232	Ar1-233	Ar1-234
		
Ar1-235	Ar1-236	Ar1-237
		
Ar1-238	Ar1-239	Ar1-240
		
Ar1-241	Ar1-242	Ar1-243
		
Ar1-244	Ar1-245	Ar1-246
		
Ar1-247	Ar1-248	Ar1-249
		
Ar1-250	Ar1-251	Ar1-252

[0073]

		
Ar1-253	Ar1-254	Ar1-255
		
Ar1-256	Ar1-257	Ar1-258
		
Ar1-259	Ar1-260	

[0074]

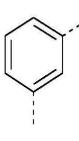
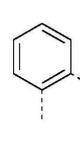
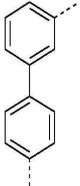
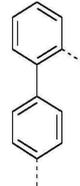
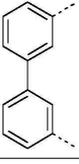
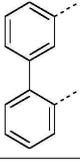
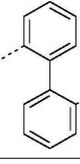
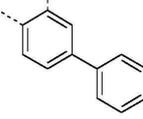
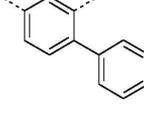
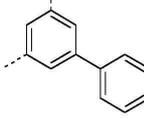
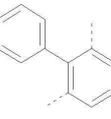
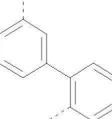
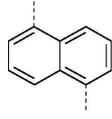
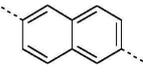
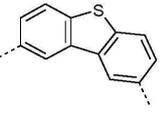
[0075]

이들은 상기 비치환된 것으로 제시된 위치에서 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 이들 위치에서 비치환되고, 점선 결합을 통해 화학식 (A) 의 나머지에 결합됨.

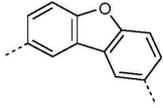
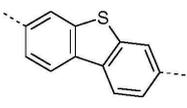
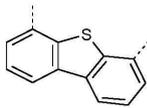
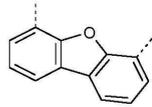
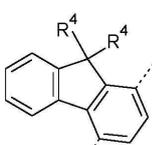
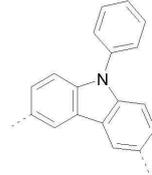
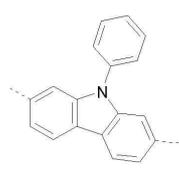
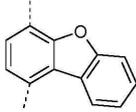
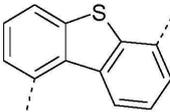
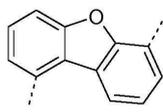
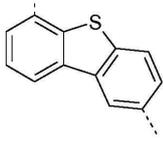
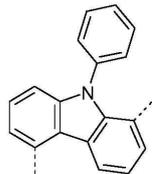
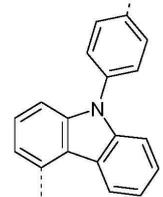
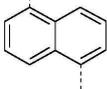
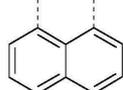
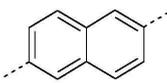
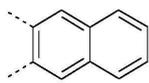
[0076]

L^1 은 바람직하게는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 벤질, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 인데노플루오렌, 카르바졸, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜으로부터 유도된 2가 그룹으로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직하게는, L^1 은 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오르토-페닐렌, 파라-비페닐렌, 메타-비페닐렌, 및 오르토-비페닐렌으로부터 선택되며, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있다.

[0077] L¹ 은 바람직하게는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, 하기 그룹으로부터 선택된다:

		
L-1	L-2	L-3
		
L-4	L-5	L-6
		
L-7	L-8	L-9
		
L-10	L-11	L-12
		
L-13	L-14	L-15
		
L-16	L-17	L-18

[0078]

		
L-19	L-20	L-21
		
L-22	L-23	L-24
		
L-25	L-26	L-27
		
L-28	L-29	L-30
		
L-31	L-32	L-33
		
L-34	L-35	L-36

[0079]

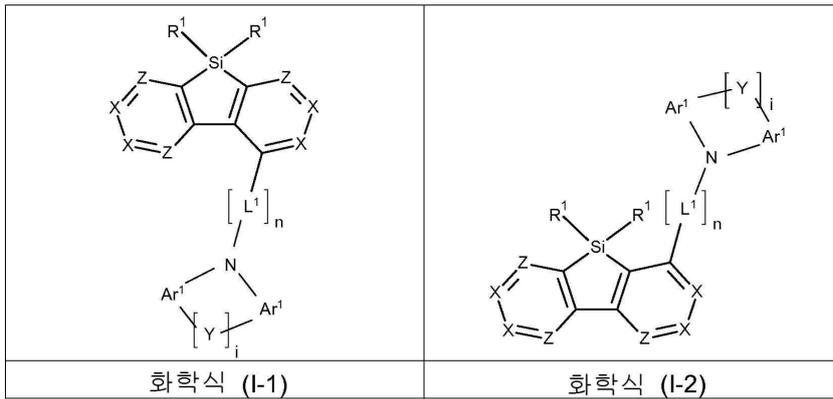
[0080] 여기서, 점선 결합은 화학식 (A)의 나머지에 대한 결합이고, 기는 각각의 자유 위치에서 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 이들 위치에서 비치환된다.

[0081] 바람직하게는, 지수 n 은 0 또는 1, 가장 바람직하게는 0이다. n 이 0인 화학식 (I)의 화합물은 보다 낮은 HOMO를 가지므로, 전자 차단 재료로서 사용하기에 특히 적합하다.

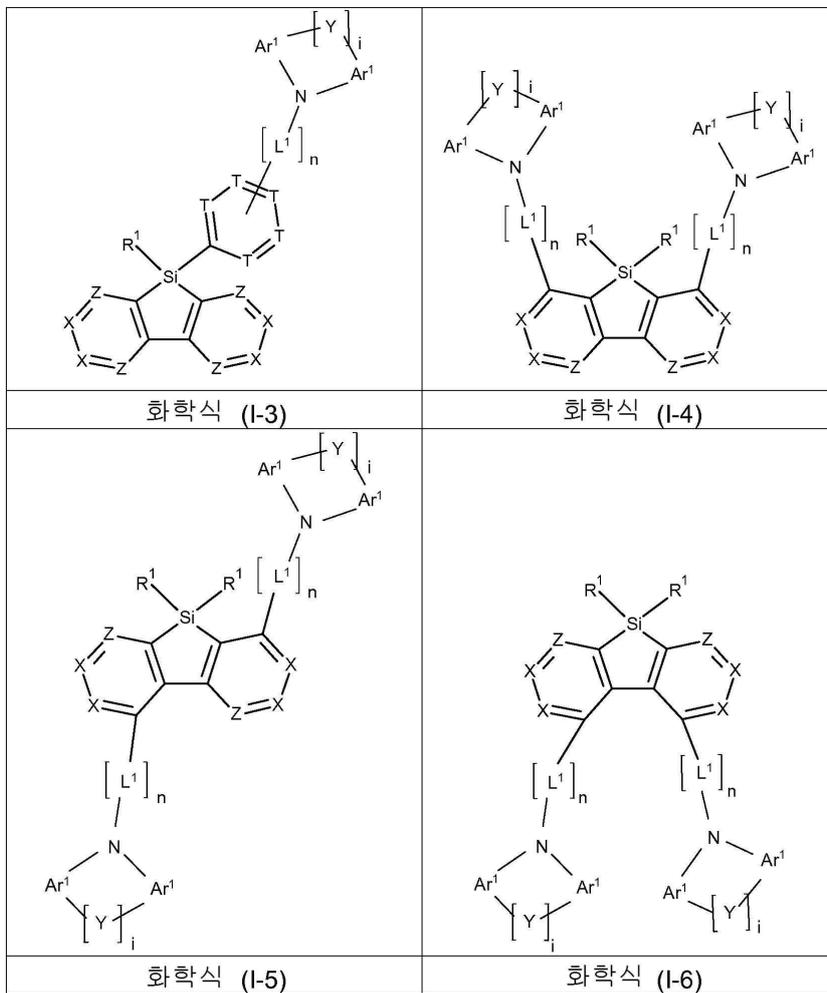
[0082] Y 는 바람직하게는 단일 결합, $C(R^3)_2$, NR^3 , O 또는 S 이고, 더욱 바람직하게는 단일 결합이다.

[0083] 지수 i 는 바람직하게는 0이다.

[0084] 본 발명에 따른 화합물의 바람직한 구현예는 하기 화학식 (I-1) 내지 (I-6) 중 하나에 해당한다:



[0085]



[0086]

[0087] 존재하는 변수는 상기 정의된 바와 같고, 라디칼 R^A 는 화학식 (A) 에 따른 기로 대체되지 않고, R^1 기의 수소 원자 또는 치환기 R^4 는 화학식 (A) 에 따른 기로 대체되지 않고,

[0088] 화학식 (I-3) 에 있어서,

[0089] T 는 각각의 경우 동일하게 또는 상이하게, CR^4 또는 N 또는 C 이고, 여기서 T 는 기 $-[L^1]_n-N(Ar^1)_2$ 이 T 에 결합되는 경우에만 C 이다.

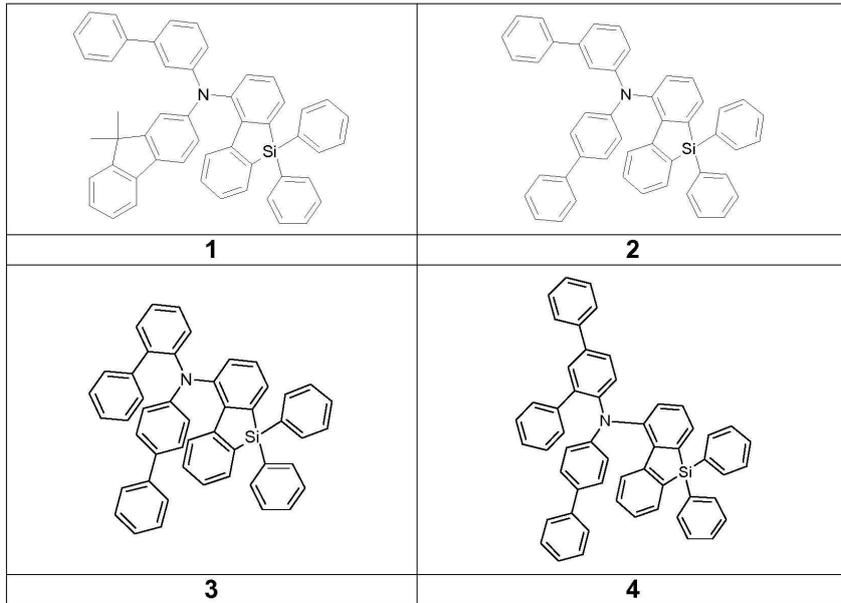
[0090] 화학식 (I-3) 에서, 바람직하게는 T 는 CR^4 또는 C 이고, 여기서 T 는 기 $-[L^1]_n-N(Ar^1)_2$ 이 T 에 결합되는 경우

에만 C 이다. 또한, 바람직하게는 화학식 (I-3) 에서, Z 는 바람직하게는 CR^A 이다. 또한, 바람직하게는 화학식 (I-3) 에서, X 는 CR² 이다.

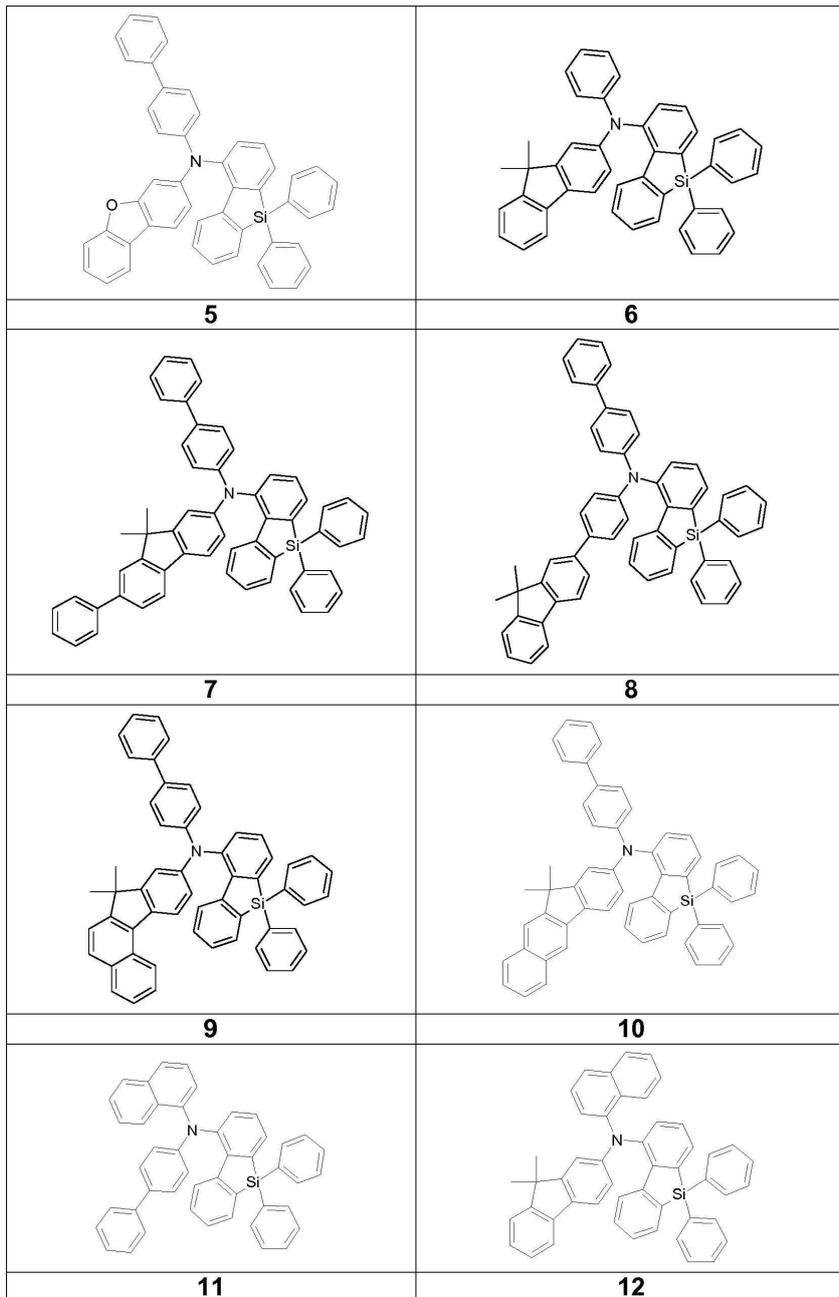
[0091] 바람직하게는, 상기 화학식 (I-1) 내지 (I-6) 의 경우, 상기 변수의 바람직한 구현예가 적용된다. 특히 바람직하게는, Z 는 CR^A 이다. 또한, 특히 바람직하게는, X 는 CR² 이다.

[0092] 화학식 (I-1) 내지 (I-6) 중 바람직한 것은 화학식 (I-1) 및 (I-2) 이고, 특히 바람직한 것은 화학식 (I-1) 이다.

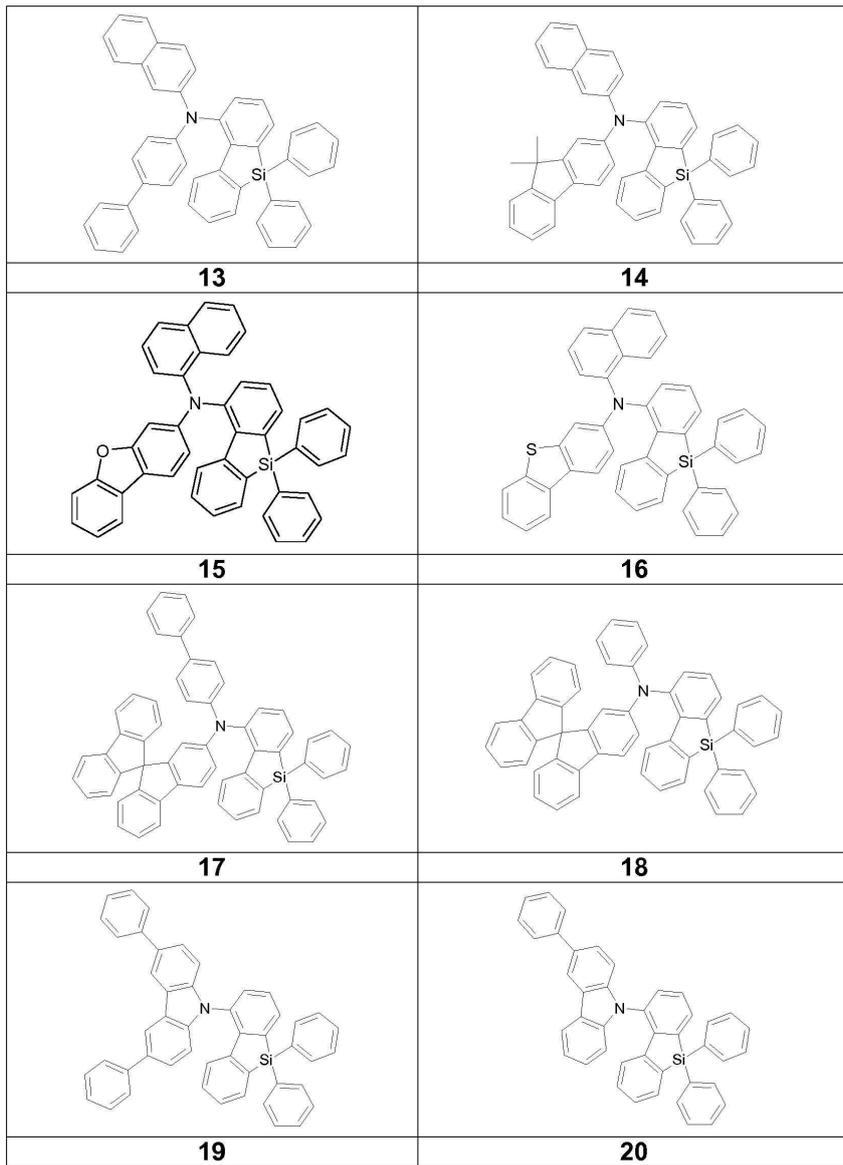
[0093] 화학식 (I) 에 따른 바람직한 화합물은 하기 표에 제시된다:



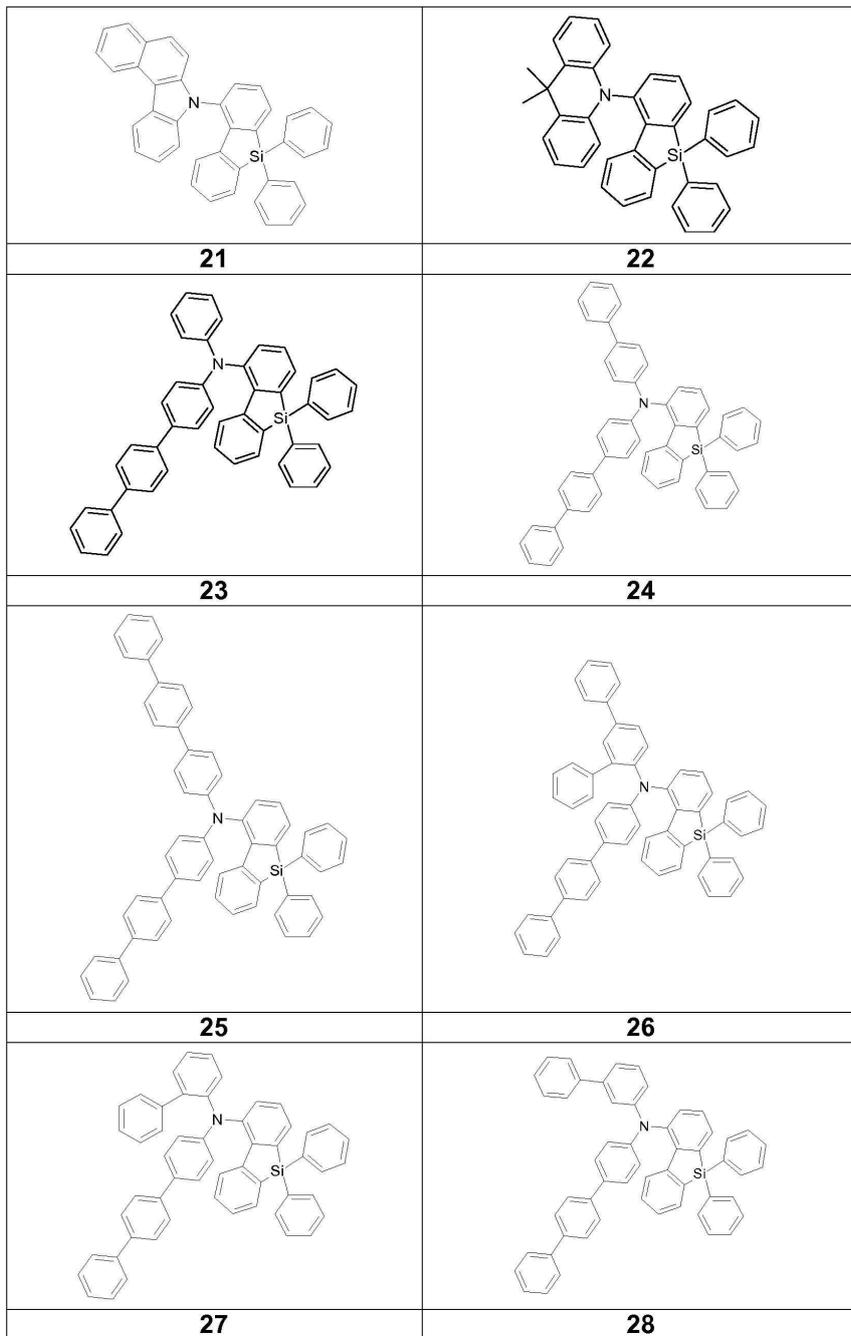
[0094]



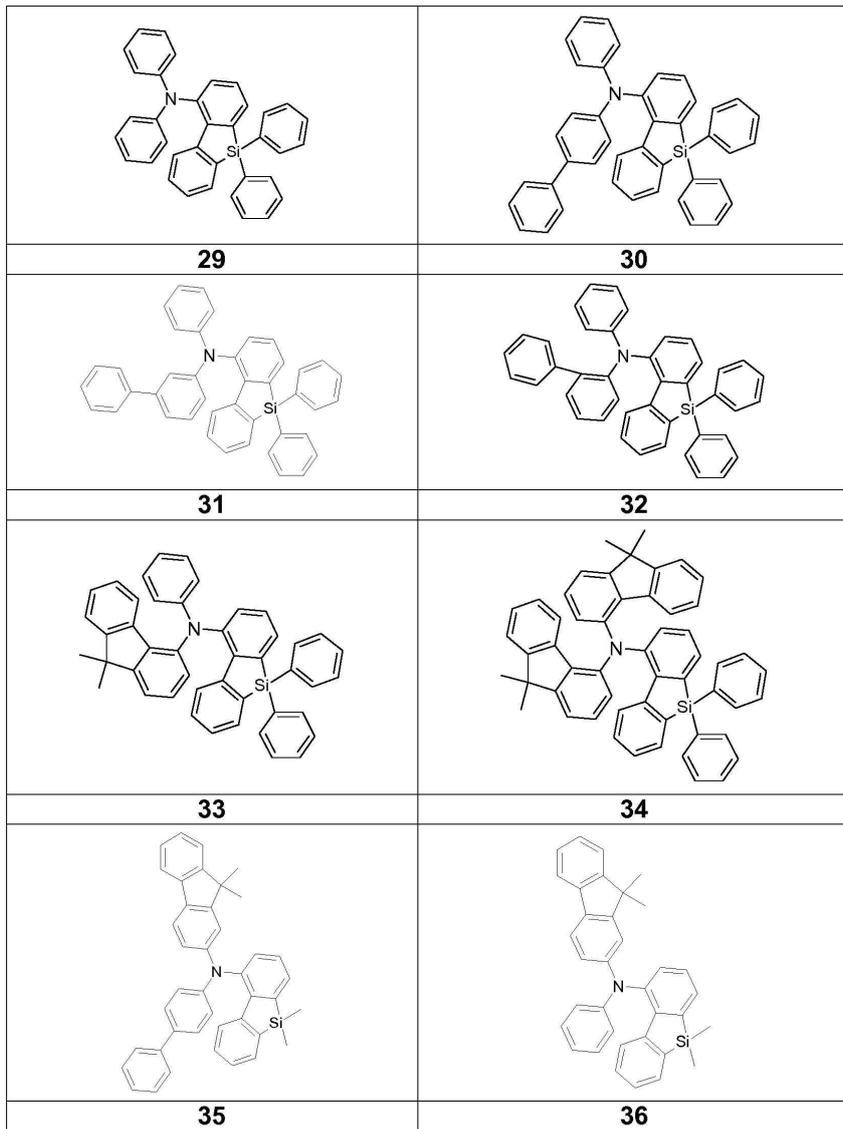
[0095]



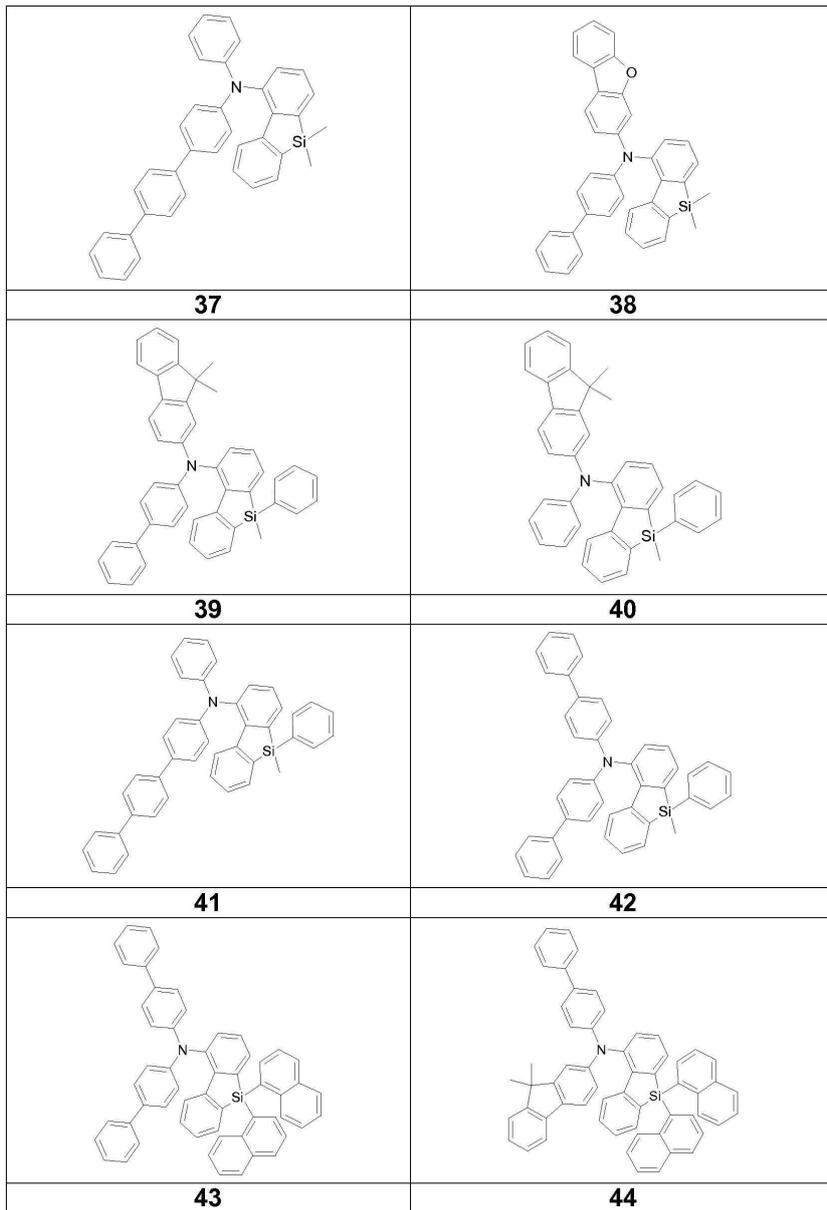
[0096]



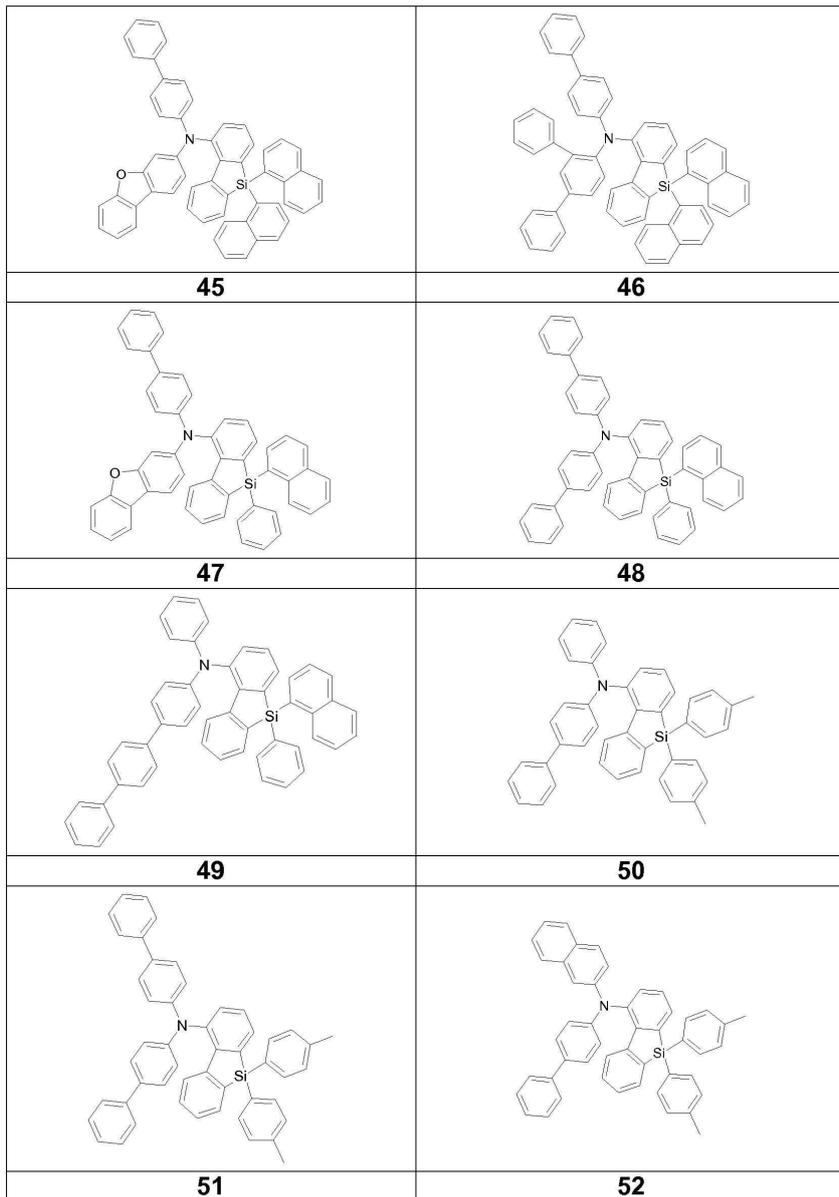
[0097]



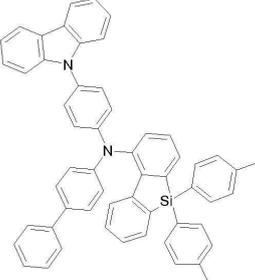
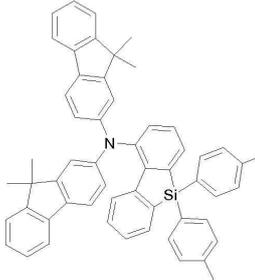
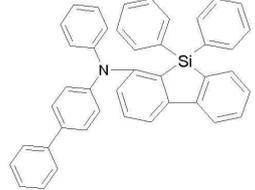
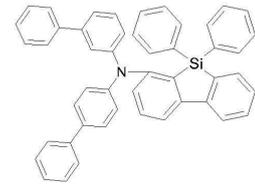
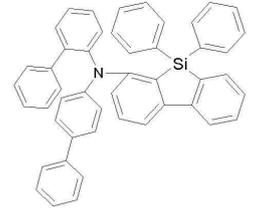
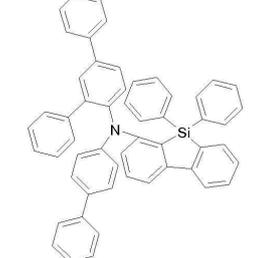
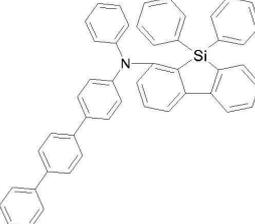
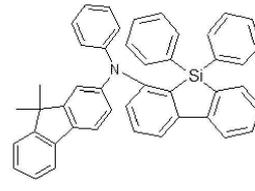
[0098]



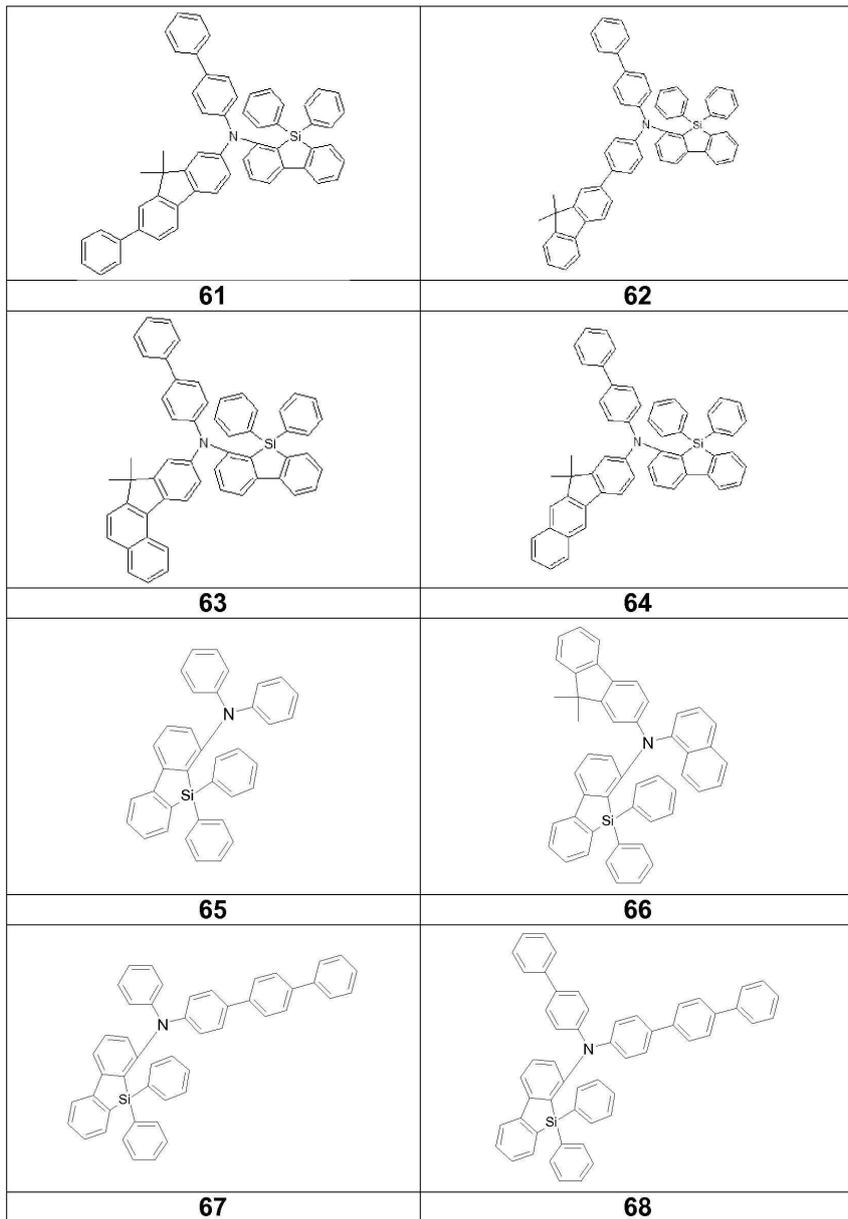
[0099]



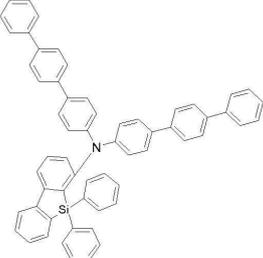
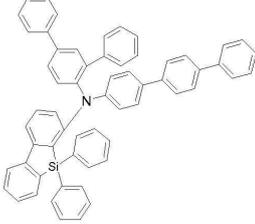
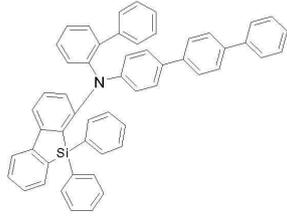
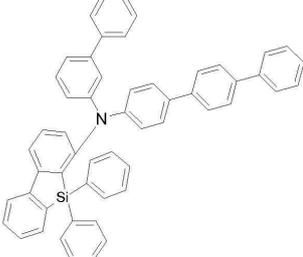
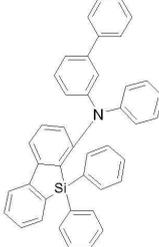
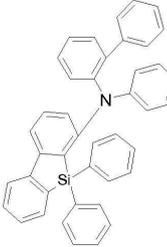
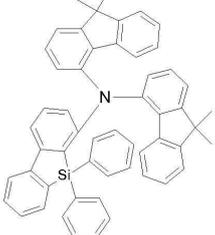
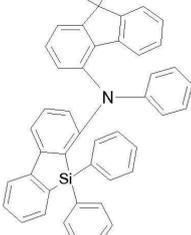
[0100]

	
53	54
	
55	56
	
57	58
	
59	60

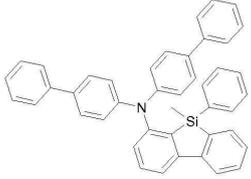
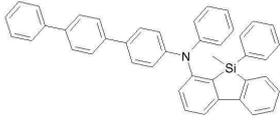
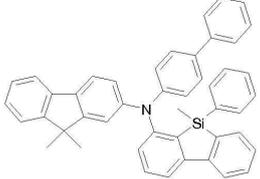
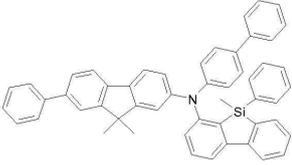
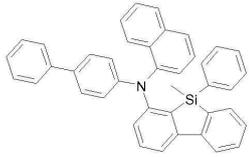
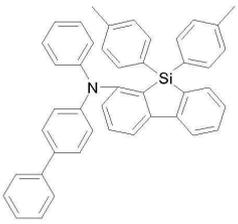
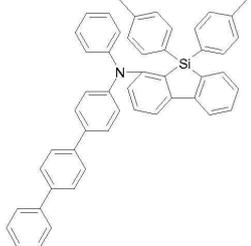
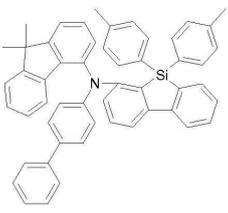
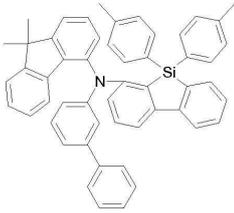
[0101]



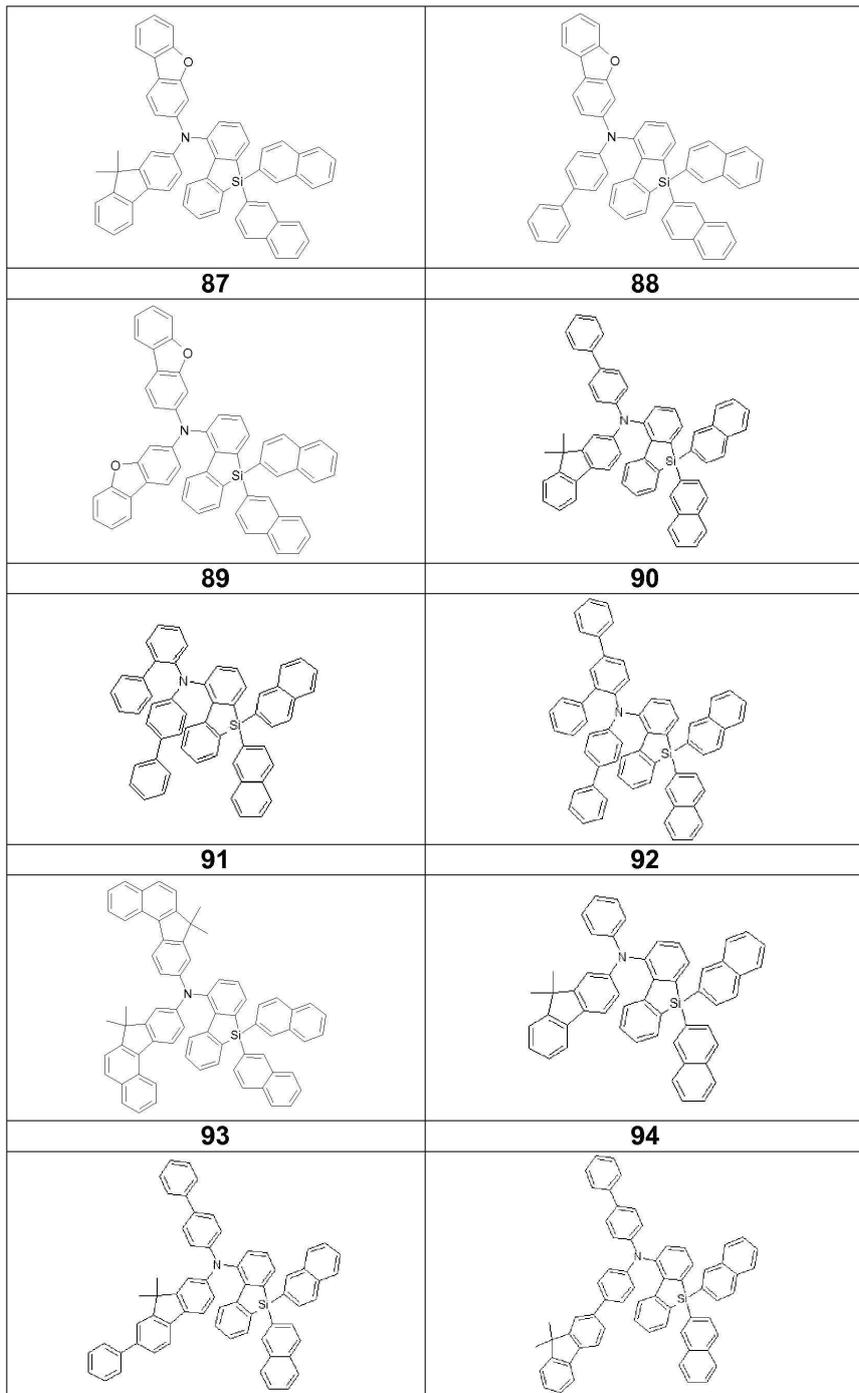
[0102]

	
69	70
	
71	72
	
73	74
	
75	76

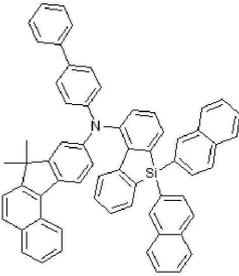
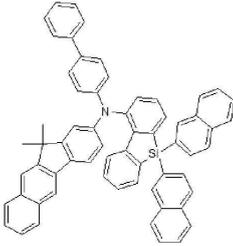
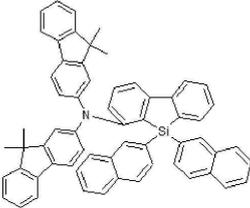
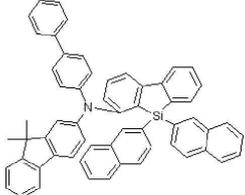
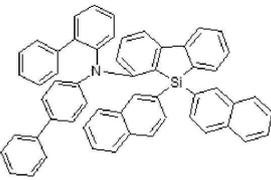
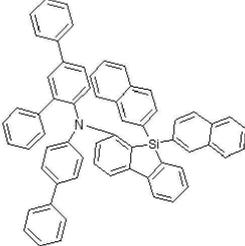
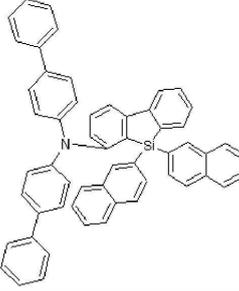
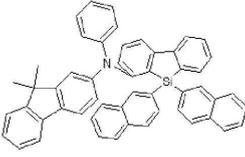
[0103]

 <p>77</p>	 <p>78</p>
 <p>79</p>	 <p>80</p>
 <p>81</p>	 <p>82</p>
 <p>83</p>	 <p>84</p>
 <p>85</p>	 <p>86</p>

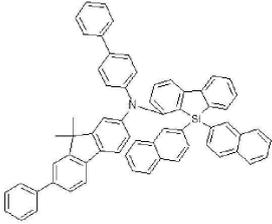
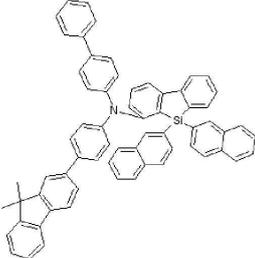
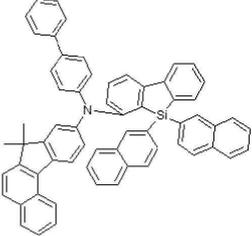
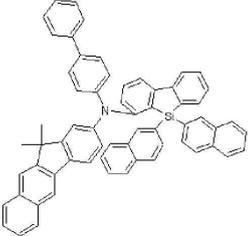
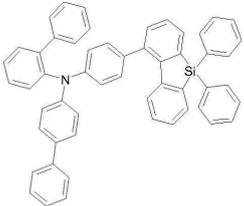
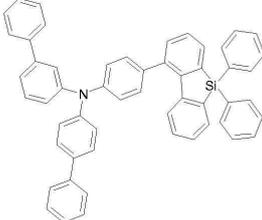
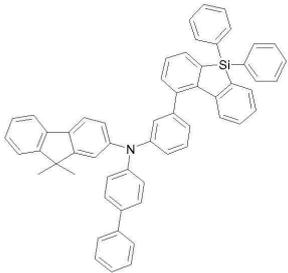
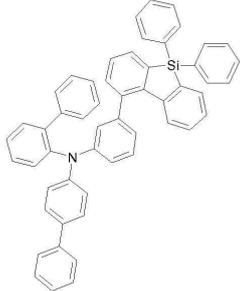
[0104]



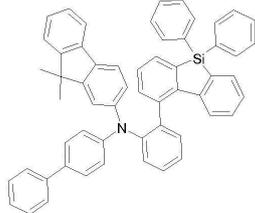
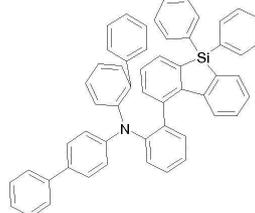
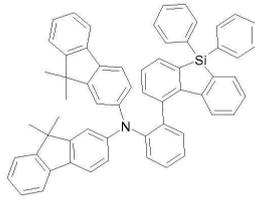
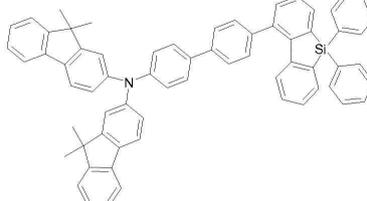
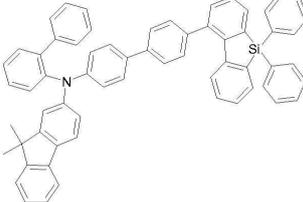
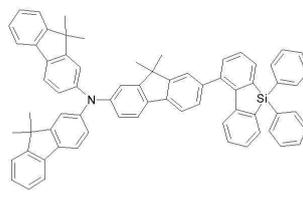
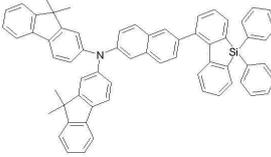
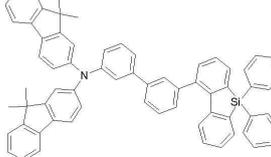
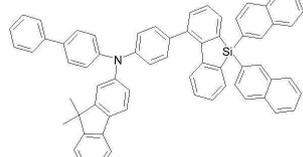
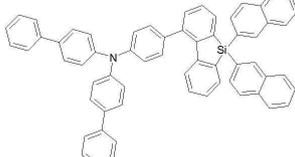
[0105]

<p style="text-align: center;">95</p> 	<p style="text-align: center;">96</p> 
<p style="text-align: center;">97</p> 	<p style="text-align: center;">98</p> 
<p style="text-align: center;">99</p> 	<p style="text-align: center;">100</p> 
<p style="text-align: center;">101</p> 	<p style="text-align: center;">102</p> 
<p style="text-align: center;">103</p>	<p style="text-align: center;">104</p>

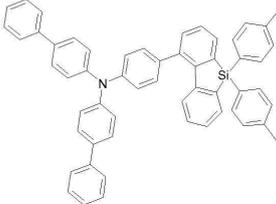
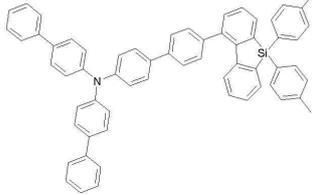
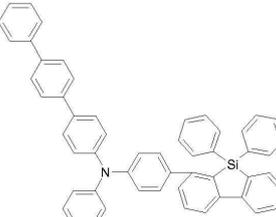
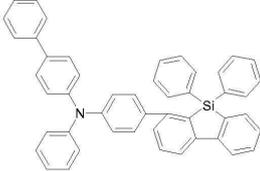
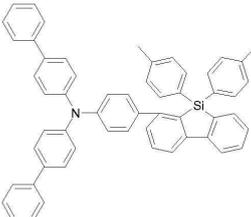
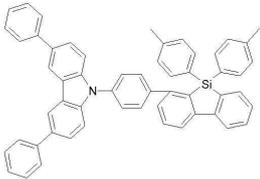
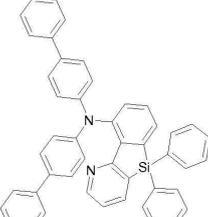
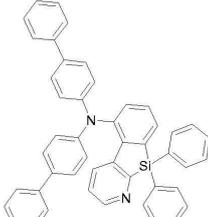
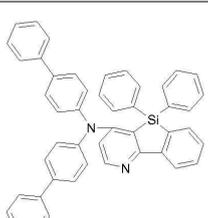
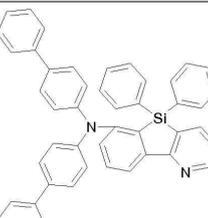
[0106]

	
105	106
	
107	108
	
109	110
	
111	112

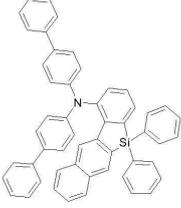
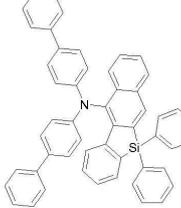
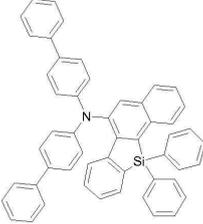
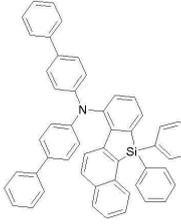
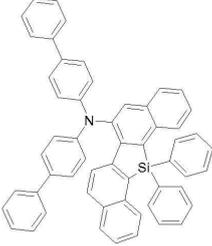
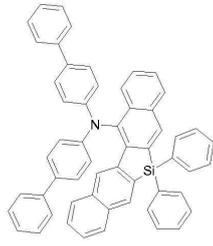
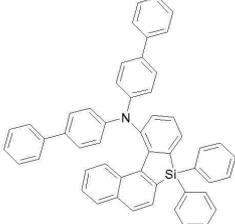
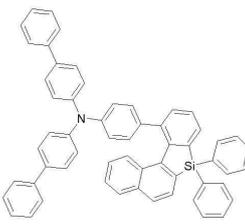
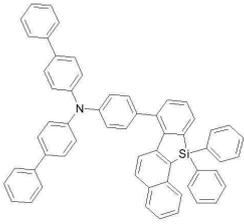
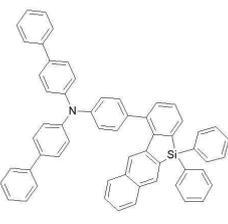
[0107]

	
113	114
	
115	116
	
117	118
	
119	120
	
121	122

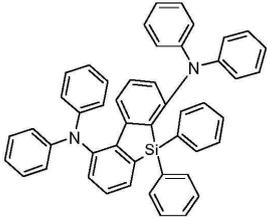
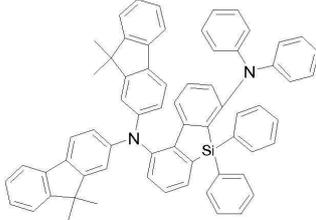
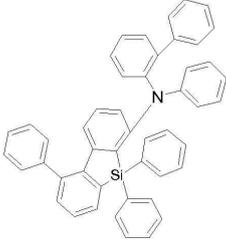
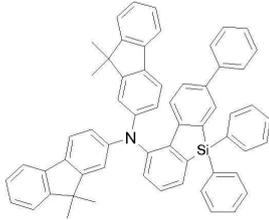
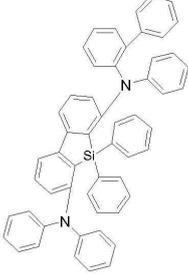
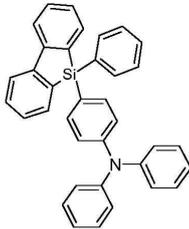
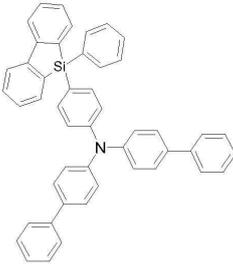
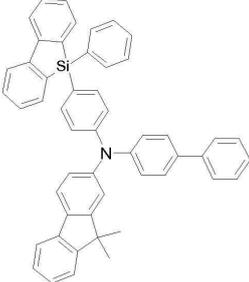
[0108]

	
<p style="text-align: center;">123</p>	<p style="text-align: center;">124</p>
	
<p style="text-align: center;">125</p>	<p style="text-align: center;">126</p>
	
<p style="text-align: center;">127</p>	<p style="text-align: center;">128</p>
	
<p style="text-align: center;">129</p>	<p style="text-align: center;">130</p>
	
<p style="text-align: center;">131</p>	<p style="text-align: center;">132</p>

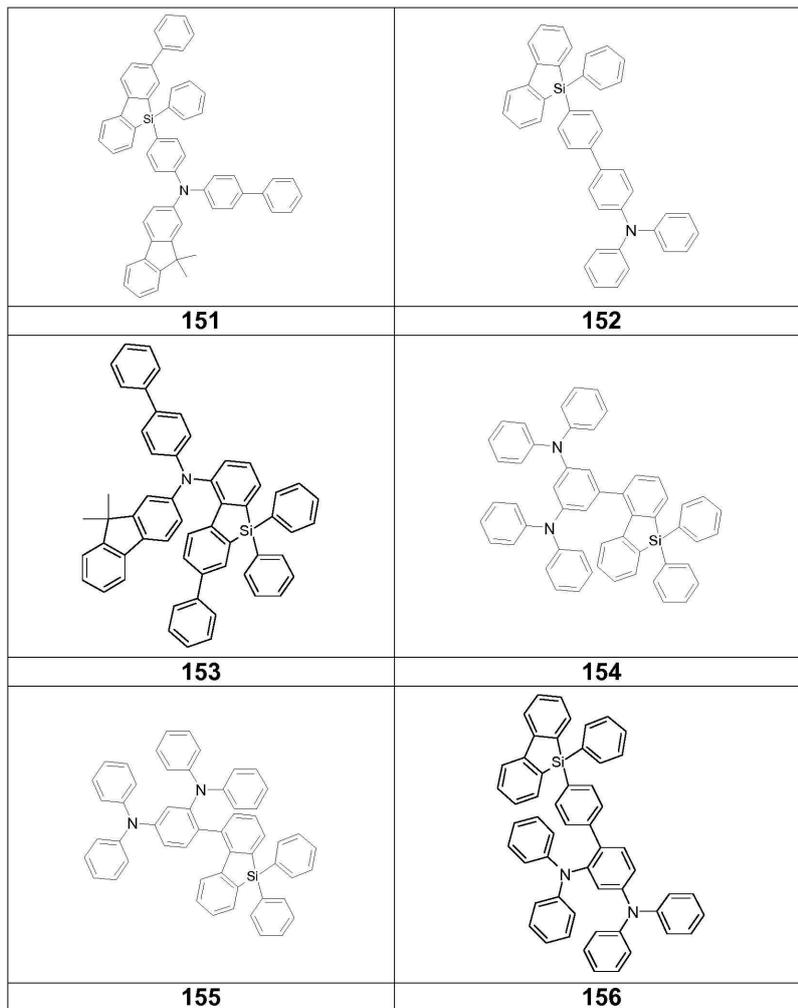
[0109]

	
133	134
	
135	136
	
137	138
	
139	140
	
141	142

[0110]

	
143	144
	
145	146
	
147	148
	
149	150

[0111]



[0112]

[0113]

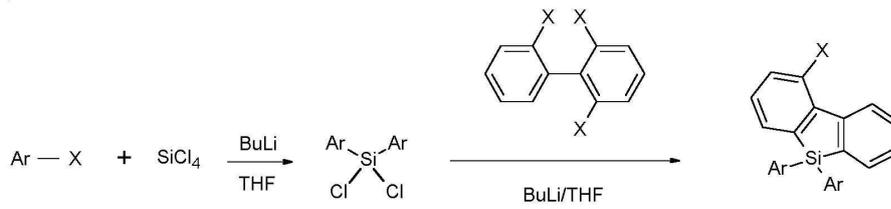
화학식 (I) 에 따른 화합물은 합성 유기 화학의 표준 반응, 예컨대 전이 금속 촉매화 커플링 반응, 바람직하게는 부흐발트 또는 스즈키 커플링에 의해 제조될 수 있다.

[0114]

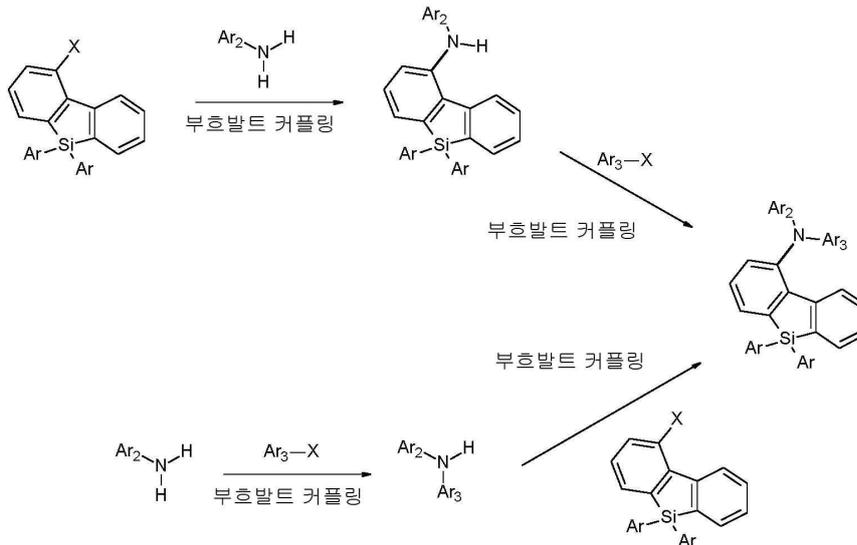
아민기가 실라-플루오레닐 기본 구조의 4-위치에 부착된 화학식 (I) 에 따른 화합물의 바람직한 합성 절차는 반응식 1 에 제시되어 있다.

[0115] 반응식 1

i)



ii)

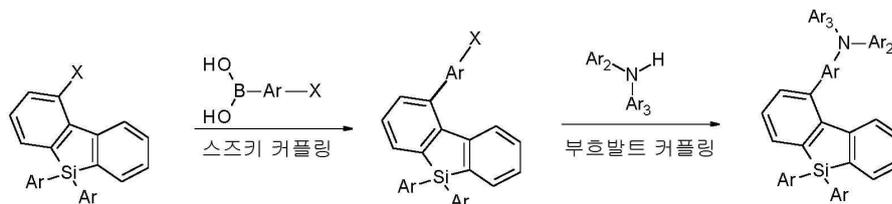


Ar, Ar₂, Ar₃ = 아릴 또는 헤테로아릴 기

X = 할로겐

[0116]

[0117] 반응식 1b



Ar, Ar₂, Ar₃ = 아릴 또는 헤테로아릴 기

X = 할로겐

[0118]

[0119] 제 1 단계에서, 비스-염소화 디아릴실란이 제조된다. 이어서, 이 중간체를 트리스할로겐화 비페닐 유도체와 반응시켜, 4-할로겐화 실라플루오렌을 획득한다. 바람직하게는, 이 단계는 트리스-할로겐화 비페닐 유도체의 BuLi 로의 비스-리튬화 (bis-lithiation) 에 이어, 비스-염소화된 디아릴실란의 첨가에 의해 수행되어, 실라플루오렌의 고리를 형성한다. 이 단계에서 4-위치에서 할로겐화된 실라플루오렌이 형성된다.

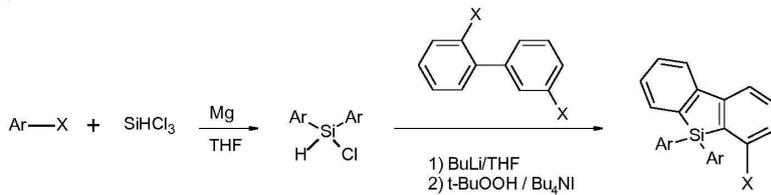
[0120] 이어서, 이 화합물은 부흐발트 반응에서 디아릴아민기에 커플링된다.

[0121] 대안적인 반응에서, 반응식 1b 에 따라, 4-할로겐화 실라플루오렌을 먼저 스즈키 반응에서 아릴기와 커플링시킨 다음, 디아릴아민과 부흐발트 커플링 반응을 수행한다. 이 방법에 의해, 실라플루오렌의 4-위치에 아릴렌 링커를 통해 결합된 아미노기를 갖는 실라플루오렌 유도체를 제조할 수 있다.

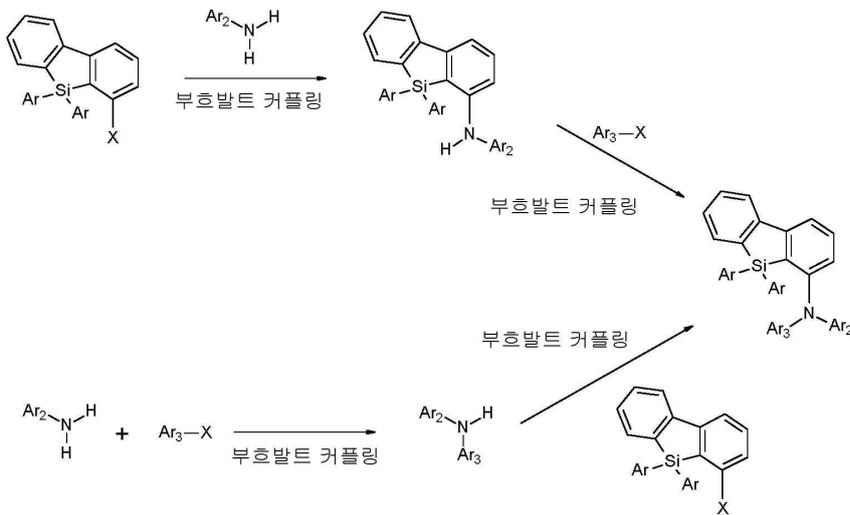
[0122] 아민기가 실라-플루오레닐 기본 구조의 1-위치에 부착된 화학식 (I) 에 따른 화합물의 바람직한 합성 절차는 반응식 2 에 제시되어 있다.

[0123] 반응식 2

i)



ii)

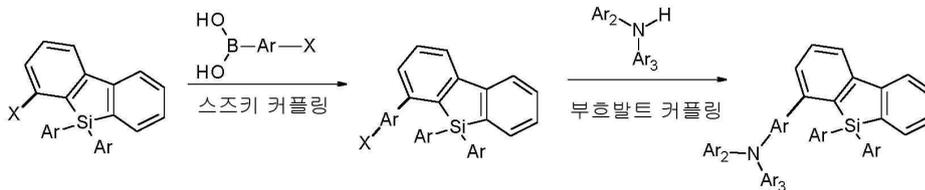


Ar, Ar₂, Ar₃ = 아릴 또는 헤테로아릴 기

X = 할로겐

[0124]

[0125] 반응식 2b



Ar, Ar₂, Ar₃ = 아릴 또는 헤테로아릴 기

X = 할로겐

[0126]

[0127] 제 1 단계에서, 모노-염소화 디아릴실란이 제조된다. 이어서, 이 중간체를 비스-할로겐화 비페닐 유도체와 반응시켜, 1-할로겐화 디페닐실라플루오렌을 수득한다. 바람직하게는, 이 단계는 비스-할로겐화 비페닐 유도체의 BuLi 로의 리튬화 (lithiation) 에 이어, 모노-염소화된 디아릴실란의 첨가, 이후 히드르퍼옥시드 및 테트라부틸암모늄 요오다이드와의 반응 하에 고리 폐쇄 반응에 의해 수행된다.

[0128] 이어서, 이 화합물은 부흐발트 반응에서 디아릴아민기에 커플링된다.

[0129] 대안적인 반응에서, 반응식 2b 에 따라, 1-할로겐화 실라플루오렌을 먼저 스즈키 반응에서 아릴기와 커플링시킨 다음, 디아릴아민과 부흐발트 커플링 반응을 수행한다. 이 방법에 의해, 실라플루오렌의 1-위치에 아릴렌 링커를 통해 커플링된 아미노기를 갖는 실라플루오렌 유도체를 제조할 수 있다.

[0130] 따라서, 본 발명의 추가의 구현에는 모노- 또는 디할로겐화 실릴 유도체가 할로겐화 비페닐기와 실라플루오렌 유도체로 반응하는 것을 특징으로 하는, 화학식 (I) 에 따른 화합물의 제조 방법이다.

[0131] 바람직하게는, 실릴 유도체는 디할로겐화된다. 더욱 바람직하게는, 비페닐기는 트리스-할로겐화된다. 더욱 바람직하게는, 생성된 실라플루오렌 유도체는 1-위치 및 4-위치로부터 선택된 위치에서 할로겐 원자, 바람

직하계는 Cl, Br 또는 I 를 가지며, 여기서 4-위치가 1-위치보다 바람직하다.

- [0132] 바람직하게는, 제 2 단계에서, 생성된 실라플루오렌을 부호발트 반응 또는 스즈키 반응과 후속 부호발트 반응에서, 화학식 (I) 의 최종 화합물로 반응시킨다.
- [0133] 상기 기재된 본 발명에 따른 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 불소, 염소, 브롬, 요오드, 토실레이트, 트리플레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 치환된 화합물은, 해당 올리고머, 덴드리머 또는 폴리머의 제조를 위한 모노머로서 사용될 수 있다. 여기서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로젠 관능성 또는 보론산 관능성을 통해 실시된다.
- [0134] 따라서, 본 발명은 나아가 하나 이상의 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머에 관한 것으로, 여기서 상기 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머에의 결합(들)은 R^1 , R^2 또는 R^3 에 의해 치환되는 화학식 (I) 내의 임의의 목적하는 위치에 위치할 수 있다. 화학식 (I) 의 화합물의 연결에 따라, 화합물은 올리고머 또는 폴리머의 측쇄의 일부 또는 주쇄의 일부이다. 본 발명의 의미에서, 올리고머는 적어도 3 개의 모노머 단위로부터 구축되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 의미에서 폴리머는 적어도 10 개의 모노머 단위로부터 구축되는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명에 따른 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 부분 공액 또는 비-공액될 수 있다. 본 발명에 따른 올리고머 또는 폴리머는 선형, 분지형 또는 덴드리머형 (dendritic) 일 수 있다. 선형 방식으로 연결된 구조에서, 화학식 (I) 의 단위는 서로 직접 연결될 수 있거나, 또는 2 가 기를 통해, 예를 들어 치환 또는 직쇄된 알킬렌기를 통해, 헤테로원자를 통해, 또는 2 가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 서로 연결될 수 있다. 분지형 및 덴드리머형 구조에서, 예를 들어, 화학식 (I) 의 3 개 이상의 단위는 3가 또는 다가 기, 예를 들어 3가 또는 다가 방향족 또는 헤테로방향족기를 통해 연결되어, 분지형 또는 덴드리머형 올리고머 또는 폴리머를 형성할 수 있다. 화학식 (I) 의 화합물에 대해 상기 기재된 바와 동일한 바람직한 것이 올리고머, 덴드리머 및 폴리머에서의 화학식 (I) 의 반복 단위에 적용된다.
- [0135] 올리고머 또는 폴리머의 제조를 위해, 본 발명에 따른 모노머는 추가의 모노머와 공중합되거나 또는 단독중합된다. 적합하고 바람직한 코모노머는 플루오렌 (예를 들어, EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 스피로비플루오렌 (예를 들어, EP 707020, EP 894107 또는 WO 06/061181 에 따름), 파라-페닐렌 (예를 들어, WO 92/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어, WO 04/070772 또는 WO 04/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어, EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어, WO 05/014689 또는 WO 07/006383 에 따름), 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 (예를 들어, WO 04/041901 또는 WO 04/113412 에 따름), 케톤 (예를 들어, WO 05/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어, WO 05/104264 또는 WO 07/017066 에 따름) 또는 또한 복수의 이들 단위로부터 선택된다. 폴리머, 올리고머 및 덴드리머는 통상적으로 추가의 단위, 예를 들어 발광 (형광 또는 인광) 단위, 예를 들어 비닐트리아릴아민 (예를 들어, WO 07/068325 에 따름) 또는 인광 금속 착물 (예를 들어, WO 06/003000 에 따름) 및/또는 전하 수송 단위, 특히 트리아릴아민 기재의 것들을 또한 함유한다.
- [0136] 본 발명에 따른 폴리머 및 올리고머는 일반적으로 하나 이상의 유형의 모노머의 중합에 의해 제조되며, 이 중 적어도 하나의 모노머는 폴리머에서 화학식 (I) 의 반복 단위를 유도한다. 적합한 중합 반응은 당업자에게 공지되어 있고, 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 연결을 산출하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 하기와 같다:
 - [0137] (A) 스즈키 (SUZUKI) 중합;
 - [0138] (B) 야마모토 (YAMAMOTO) 중합;
 - [0139] (C) 스틸 (STILLE) 중합; 및
 - [0140] (D) 하트비그-부호발트 (HARTWIG-BUCHWALD) 중합
 - [0141] (E) 그리나드 (GRIGNARD) 중합.
- [0142] 중합이 이러한 방법에 의해 수행될 수 있는 방식 및 그 후 폴리머가 반응 매질로부터 분리 및 정제될 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 하기 문헌에 상세하게 기재되어 있다: WO 2003/048225, WO 2004/037887 및 WO 2004/037887.
- [0143] 따라서, 본 발명은 또한 스즈키 중합, 야마모토 중합, 스틸 중합 또는 하트비그-부호발트 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 폴리머, 올리고머 및 덴드리머의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에

따른 덴드리머는 당업자에게 공지된 방법에 의해 또는 이와 유사하게 제조될 수 있다. 적합한 방법은, 예를 들어 하기와 같은 문헌에 기재되어 있다: [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 Polymer), 403-458]; [Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6]; WO 02/067343 A1 및 WO 2005/026144 A1.

- [0144] 본 발명에 따른 화합물은 전자 소자에서의 사용에 적합하다. 전자 소자는 적어도 하나의 유기 화합물을 함유하는 적어도 하나의 층을 포함하는 소자를 의미하는 것으로 이해된다. 그러나, 구성성분은 또한 무기 재료 또는 그렇지 않으면 무기 재료로부터 완전히 형성된 층들을 포함할 수도 있다.
- [0145] 따라서, 본 발명은 또한 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0146] 본 발명은 나아가 적어도 하나의 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 상기 언급된 바람직함은 전자 소자에도 마찬가지로 적용된다.
- [0147] 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 염료-감응형 태양 전지 (ODSSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-퀵 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 플라즈몬 발광 소자로 이루어지는 군, 그러나 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED) 로부터 선택된다.
- [0148] 유기 전계발광 소자 및 발광 전기화학 전지는 다양한 용도, 예를 들어 단색 또는 다색 디스플레이용, 조명용 또는 의료 및/또는 화장 용도, 예를 들어 광선요법에 사용될 수 있다.
- [0149] 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 발광층을 포함한다. 이들 층 외에도, 이것은 추가의 층, 예를 들어 각 경우 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 엑시톤 차단층, 전자 차단층 및/또는 전하 발생층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어, 엑시톤-차단 기능을 갖는 중간층이 2 개의 발광층 사이에 도입될 수 있다. 그러나, 각각의 이러한 층이 반드시 존재해야 하는 것은 아님에 유의해야 한다.
- [0150] 여기서 유기 전계발광 소자는 하나의 발광층 또는 복수의 발광층을 포함할 수 있다. 복수의 발광층이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 종합적으로 백색 발광을 초래하도록, 전체적으로 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 발광 최대값을 갖고, 즉 형광 또는 인광을 발할 수 있는 다양한 발광 화합물이 발광층에 사용된다. 3 개의 발광층을 갖는 시스템이 특히 바람직하며, 여기서 3 개의 층은 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 발광을 나타낸다 (기본 구조에 관해, 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 여기서 모든 발광층이 형광성이거나 모든 발광층이 인광 성이거나 하나 이상의 발광층이 형광성이고 하나 이상의 다른 층이 인광성인 것이 가능하다.
- [0151] 상기 표시된 구현예에 따른 본 발명에 따른 화합물은 정확한 구조에 따라 상이한 층에서 사용될 수 있다. 정공 수송 또는 정공 주입 또는 엑시톤 차단층에서의 정공 수송 재료로서 또는 형광 또는 인광 발광체, 특히 인광 발광체를 위한 매트릭스 재료로서 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 상기 표시한 바람직한 구현예는 유기 전자 소자에서 재료의 사용에도 적용된다.
- [0152] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 정공 수송 또는 정공 주입 층에서 정공 수송 또는 정공 주입 재료로서 사용된다. 여기의 발광층은 형광성 또는 인광성일 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 정공 주입층은 애노드에 직접 인접하는 층이다. 본 발명의 맥락에서, 정공 수송층은 정공 주입층과 발광층 사이에 위치하는 층이다.
- [0153] 본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 엑시톤 차단층에 사용된다. 엑시톤 차단층은 애노드 측면 상의 발광층에 직접 인접한 층을 의미하는 것으로 간주된다.
- [0154] 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 특히 바람직하게는 정공 수송 또는 엑시톤 차단층에 사용된다.
- [0155] 화학식 (I) 의 화합물이 정공 수송층, 정공 주입층 또는 엑시톤 차단층에서 정공 수송 재료로서 사용되는 경우, 화학식 (I) 의 화합물은 단일 재료, 즉 100% 의 비율로 그러한 층에서 사용될 수 있거나, 화학식 (I) 의 화합물은 그러한 층에서 하나 이상의 추가 화합물과 조합으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이들 추가의 화합물

은 당업계에 공지된 전형적인 정공 수송 화합물로부터 선택된다.

[0156] 바람직한 구현예에 따르면, 화학식 (I) 의 화합물을 포함하는 유기 층은 부가적으로 하나 이상의 p-도펀트를 포함한다. 본 발명에 대해 바람직한 p-도펀트는 전자를 수용할 수 있고 (전자 수용체) 혼합물에 존재하는 하나 이상의 다른 화합물을 산화시킬 수 있는 유기 화합물이다.

[0157] p-도펀트의 특히 바람직한 구현예는 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600, WO 2012/095143 및 DE 102012209523 에 개시된 화합물이다.

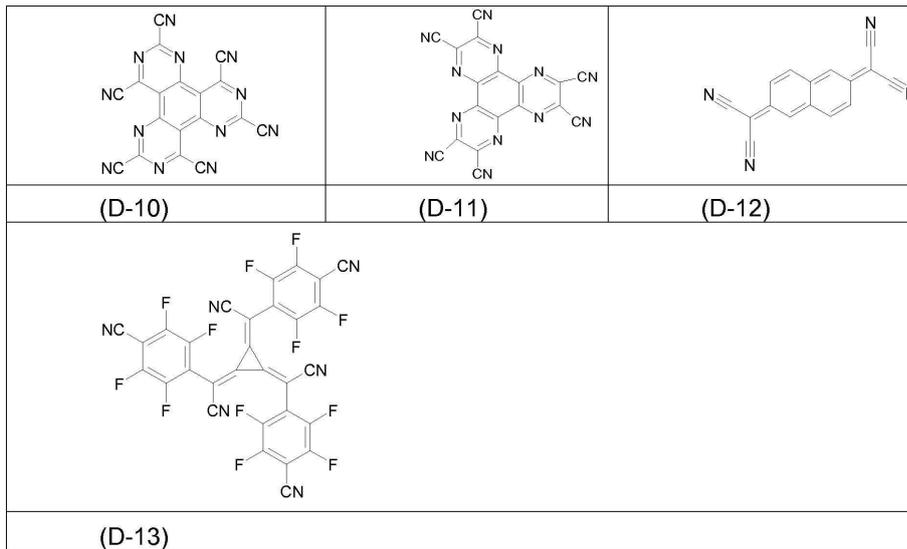
[0158] 특히 바람직한 p-도펀트는, 퀴노디메탄 화합물, 아자인데노플루오렌디온, 아자페날렌, 아자트리페닐렌, I₂, 금속 할라이드, 바람직하게는 전이 금속 할라이드, 금속 옥시드, 바람직하게는 적어도 하나의 전이 금속 또는 제 3 주족의 금속을 포함하는 금속 옥시드, 및 전이 금속 착물, 바람직하게는 Cu, Co, Ni, Pd 및 Pt 와 결합 부위로서 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 리간드의 착물이다. 도펀트로서 전이 금속 옥시드, 바람직하게는 레늄, 몰리브덴 및 텅스텐의 옥시드, 보다 바람직하게는 Re₂O₇, MoO₃, WO₃ 및 ReO₃ 이 또한 바람직하다.

[0159] p-도펀트는 바람직하게는 p-도핑된 층 내에 실질적으로 균질한 분포로 존재한다. 이는 예를 들어, p-도펀트 및 정공 수송 재료 매트릭스의 동시증발에 의해 달성될 수 있다.

[0160] 특히 바람직한 p-도펀트는 화합물 (D-1) 내지 (D-13) 으로부터 선택된다:

(D-1)	(D-2)	(D-3)
(D-4)	(D-5)	(D-6)
(D-7)	(D-8)	(D-9)

[0161]



[0162]

[0163]

본 발명의 구현예에서, 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 헥사아자트리페닐렌 유도체, 특히 헥사아노헥사아자트리페닐렌을 포함하는 층과 함께 정공 수송 또는 정공 주입 층에서 사용된다 (예를 들어, EP 1175470 에 따름). 따라서, 예를 들어, 애노드 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공 수송층과 같은 조합이 바람직하며, 여기서 정공 수송층은 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 하나 이상의 화합물을 포함한다. 이 구조에서, 적어도 하나의 정공 수송층이 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 복수의 연속적인 정공 수송층을 사용하는 것도 가능하다. 추가의 바람직한 조합은 애노드 - 정공 수송층 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공 수송층으로 나타내며, 여기서 2 개의 정공 수송층 중 적어도 하나는 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 하나 이상의 화합물을 포함한다. 이 구조에서, 적어도 하나의 정공 수송층이 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 하나의 정공 수송층 대신에 복수의 연속적인 정공 수송층을 사용하는 것도 가능하다.

[0164]

바람직하게는, 본 발명의 OLED 는 2 개 이상의 상이한 정공 수송층을 포함한다. 화학식 (I) 의 화합물은 여기서 하나 이상의 또는 모든 정공 수송층에서 사용될 수 있다. 바람직한 구현예에 따르면, 화학식 (I) 의 화합물은 정확하게 1 개의 정공 수송층에서 사용되며, 다른 화합물, 바람직하게는 방향족 아민 화합물은 존재하는 추가의 정공 수송층에서 사용된다.

[0165]

본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 형광 또는 인광 화합물, 특히 인광 화합물에 대한 매트릭스 재료로서 발광층에서 사용된다. 유기 전계발광 소자는 하나의 발광층 또는 복수의 발광층을 포함할 수 있고, 적어도 하나의 발광층은 매트릭스 재료로서 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

[0166]

화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물이 발광층 중 발광 화합물에 대한 매트릭스 재료로서 사용되는 경우, 바람직하게는 하나 이상의 인광 재료 (삼중선 발광체) 와 조합으로 사용된다. 인광은 본 발명의 문맥에서 스핀 다중도 > 1 을 갖는 여기된 상태, 특히 여기된 삼중선 상태로부터의 발광을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 출원의 문맥에서, 전이 금속 또는 란타늄족을 함유하는 모든 발광 착물, 특히 모든 발광 이리듐, 백금 및 구리 착물은 인광 화합물로서 간주되어 진다.

[0167]

화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함하는 매트릭스 재료 및 발광 화합물을 포함하는 혼합물은 발광체 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물에 대해, 99.9 부피% 내지 1 부피%, 바람직하게는 99 부피% 내지 10 부피%, 더욱 바람직하게는 97 부피% 내지 60 부피%, 특히 95 부피% 내지 80 부피% 의 매트릭스 재료를 포함한다. 따라서, 혼합물은 발광체 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물에 대해, 0.1 부피% 내지 99 부피%, 바람직하게는 1 부피% 내지 90 부피%, 특히 바람직하게는 3 부피% 내지 40 부피%, 특히 5 부피% 내지 20 부피% 의 발광체를 포함한다.

[0168]

본 발명의 특히 바람직한 구현예는 추가의 매트릭스 재료와 조합으로 인광 발광체를 위한 매트릭스 재료로서의 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물의 용도이다. 화학식 (I) 의 화합물과 조합하여 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는 바람직한 삼중선 항원 매트릭스 재료로서 하기 언급되는 것들이다.

[0169] 또한, 정공 수송층 또는 엑시톤 차단층 및 발광층의 매트릭스로서 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

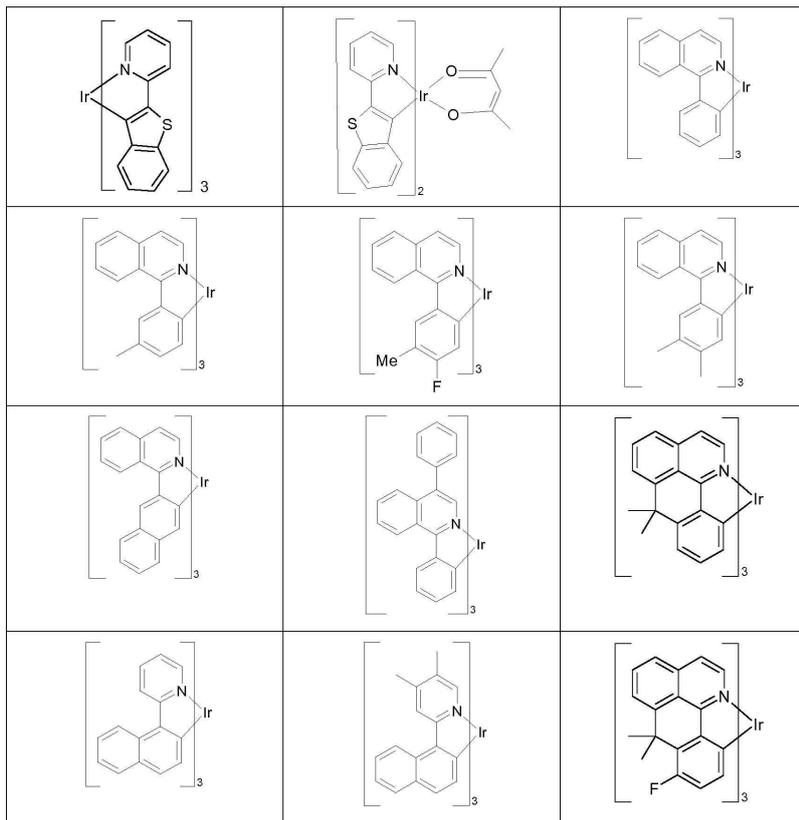
[0170] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 추가의 층에서, 종래 기술에 따라 통상적으로 사용되는 모든 재료를 사용할 수 있다. 따라서, 당업자는, 진보성 없이, 본 발명에 따른 화학식 (I) 또는 바람직한 구현예의 화합물과 조합하여 유기 전계발광 소자에 대해 알려진 모든 재료를 사용할 수 있다.

[0171] 전자 소자에서의 상이한 기능적 재료의 바람직한 구현예가 이하에 열거된다.

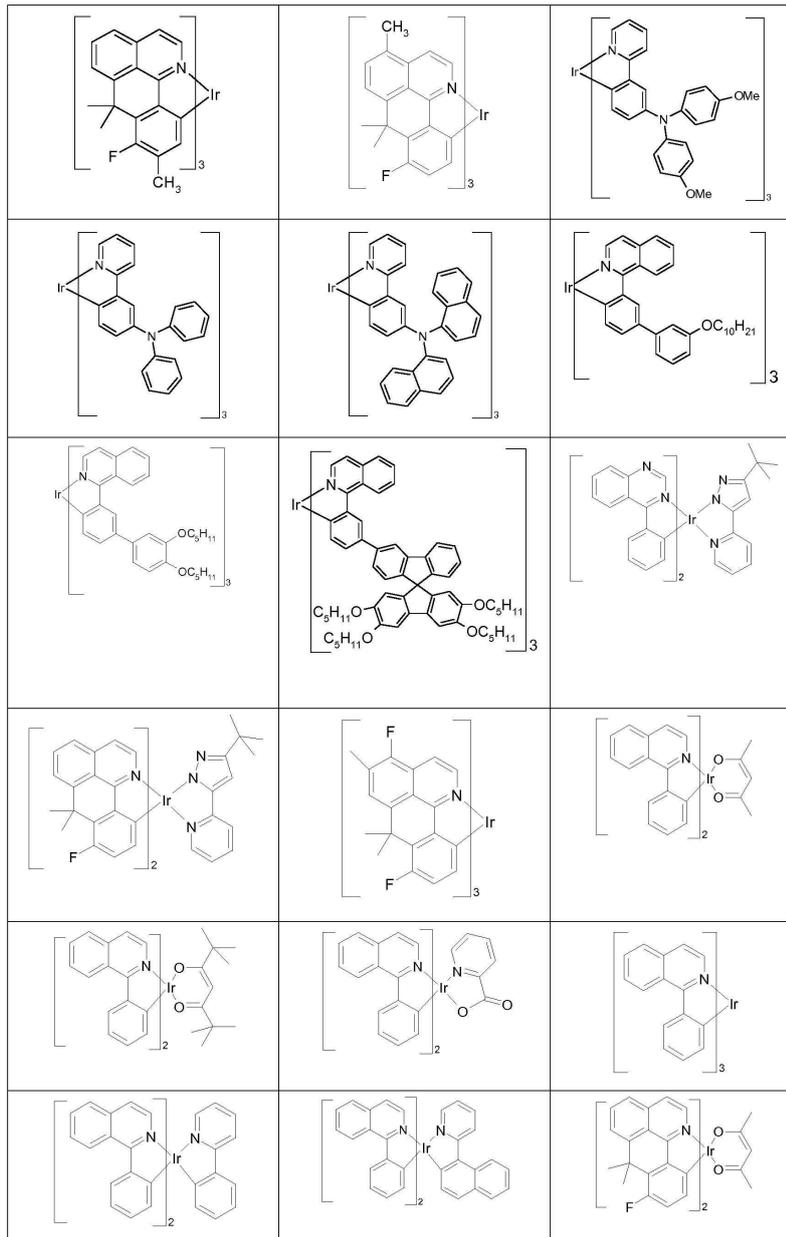
[0172] 특히, 적합한 인광 화합물 (= 삼중항 발광체) 은 바람직하게는 가시 영역에서 적합한 여기에서 발광되는 화합물이고, 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 및 80 미만의 원자 번호를 갖는 적어도 하나의 원자, 특히 상기 원자 번호를 갖는 금속을 함유한다. 사용되는 인광 발광체는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 यू로퓼을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.

[0173] 상기 기재된 발광체의 예는 출원 WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/157339 또는 WO 2012/007086 에서 밝혀진다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대한 선행 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 공지된 바와 같은 모든 인광 착물이 적합하며, 당업자는 진보성 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

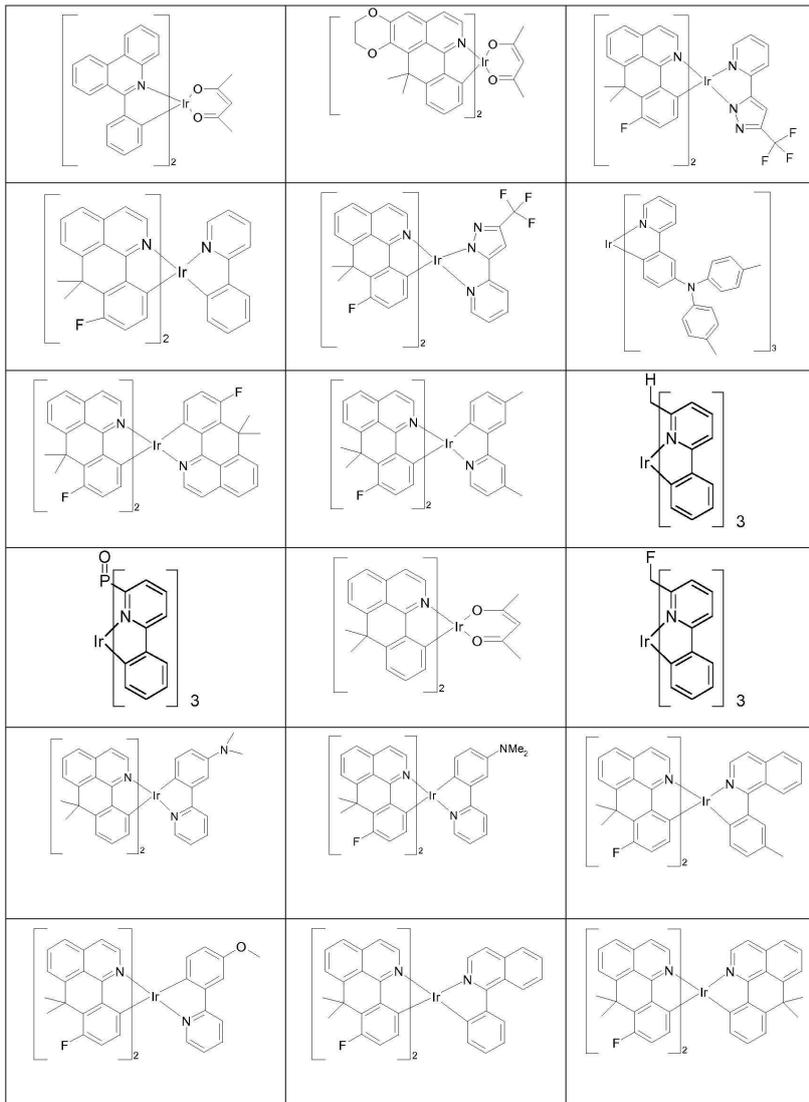
[0174] 바람직한 인광 발광 화합물은 상기 언급된 것들, 및 하기 표에 열거 된 것들이다.



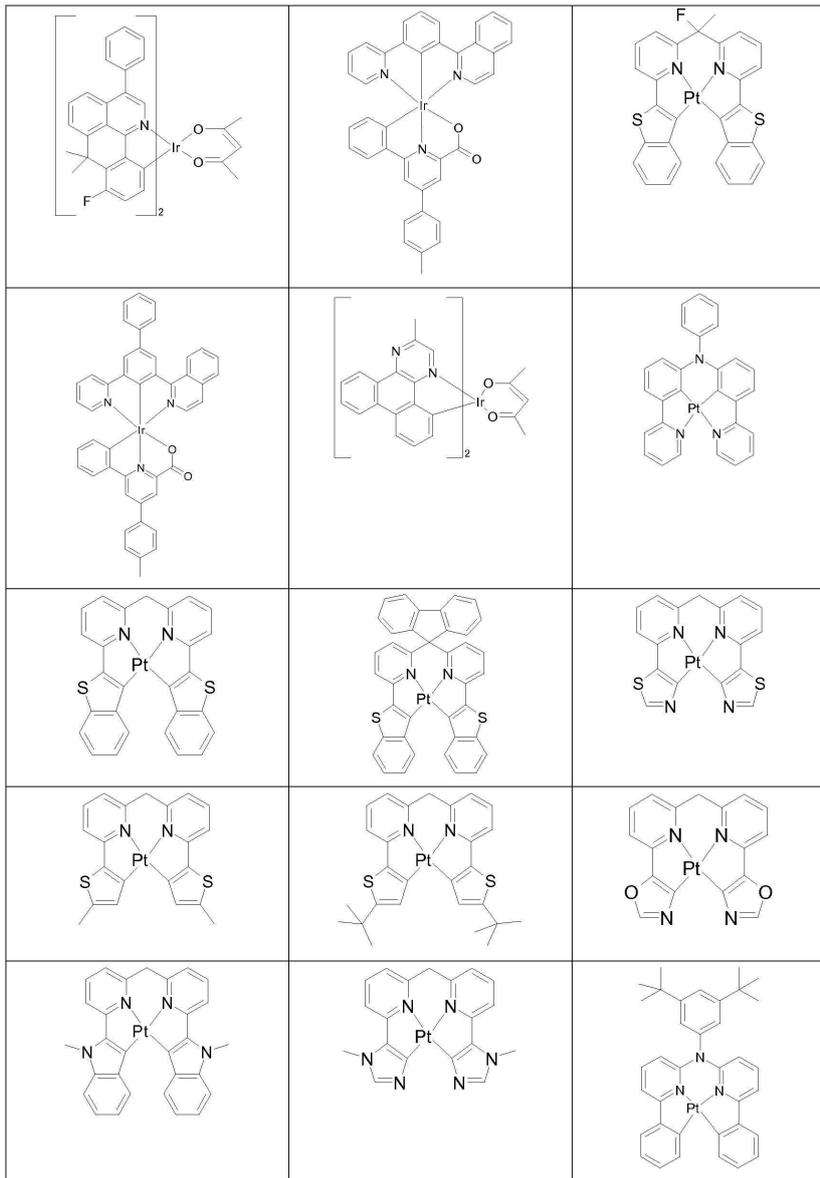
[0175]



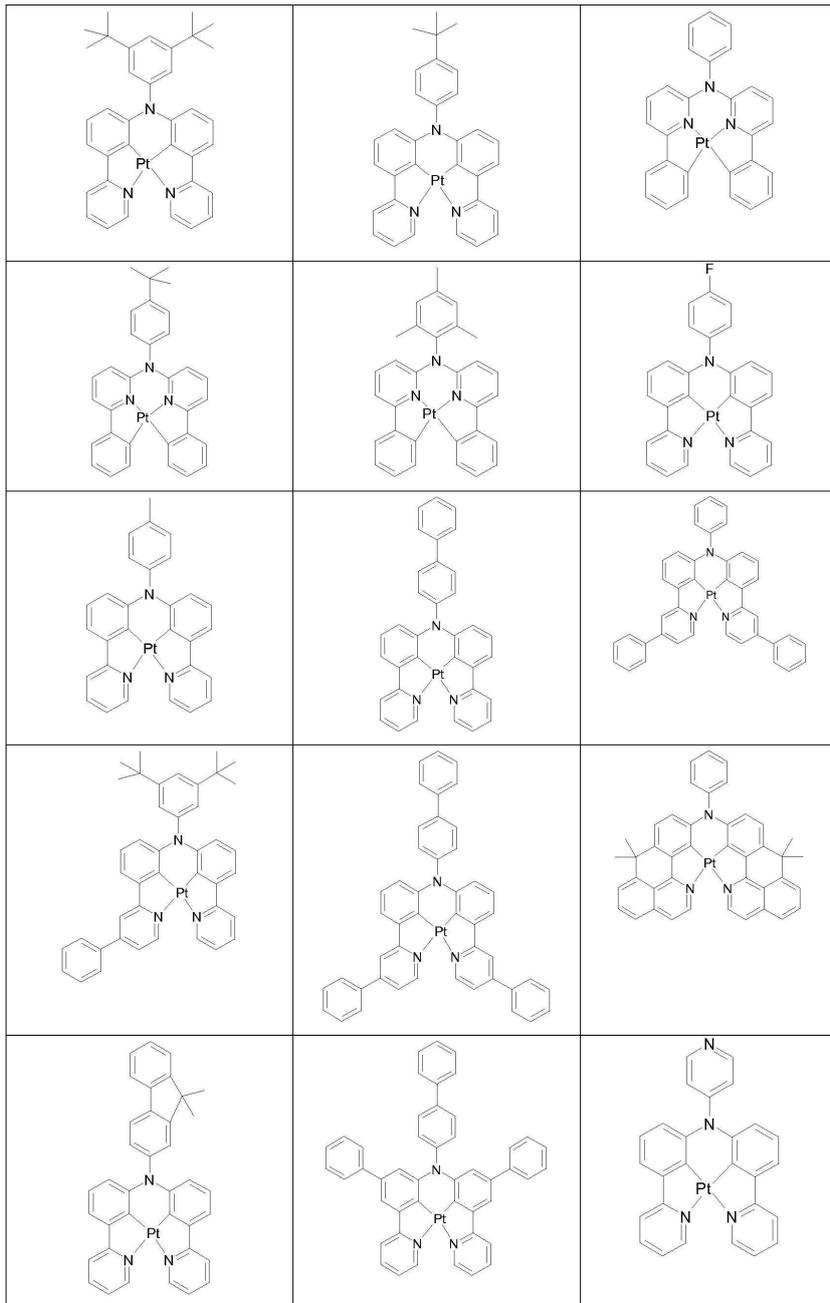
[0176]



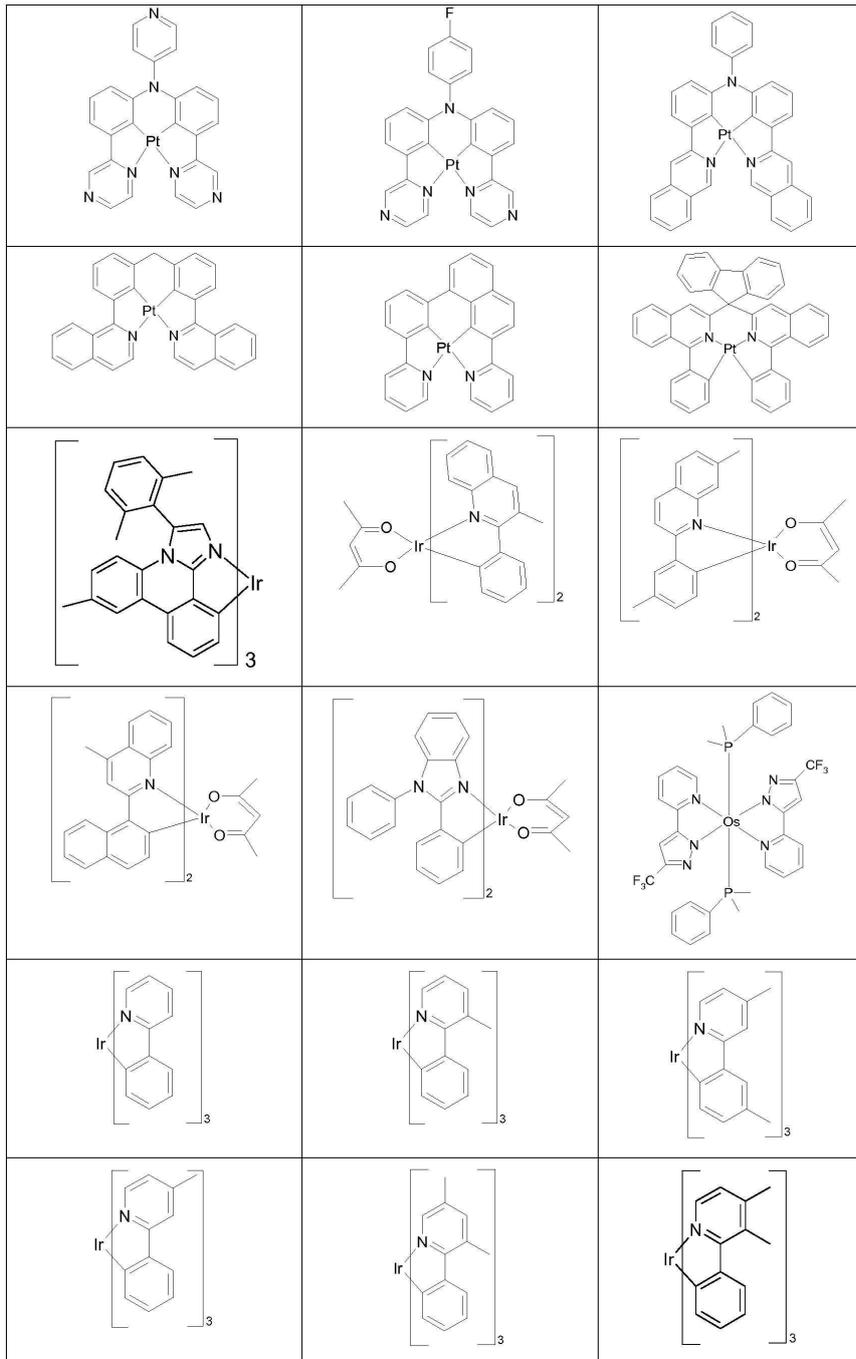
[0177]



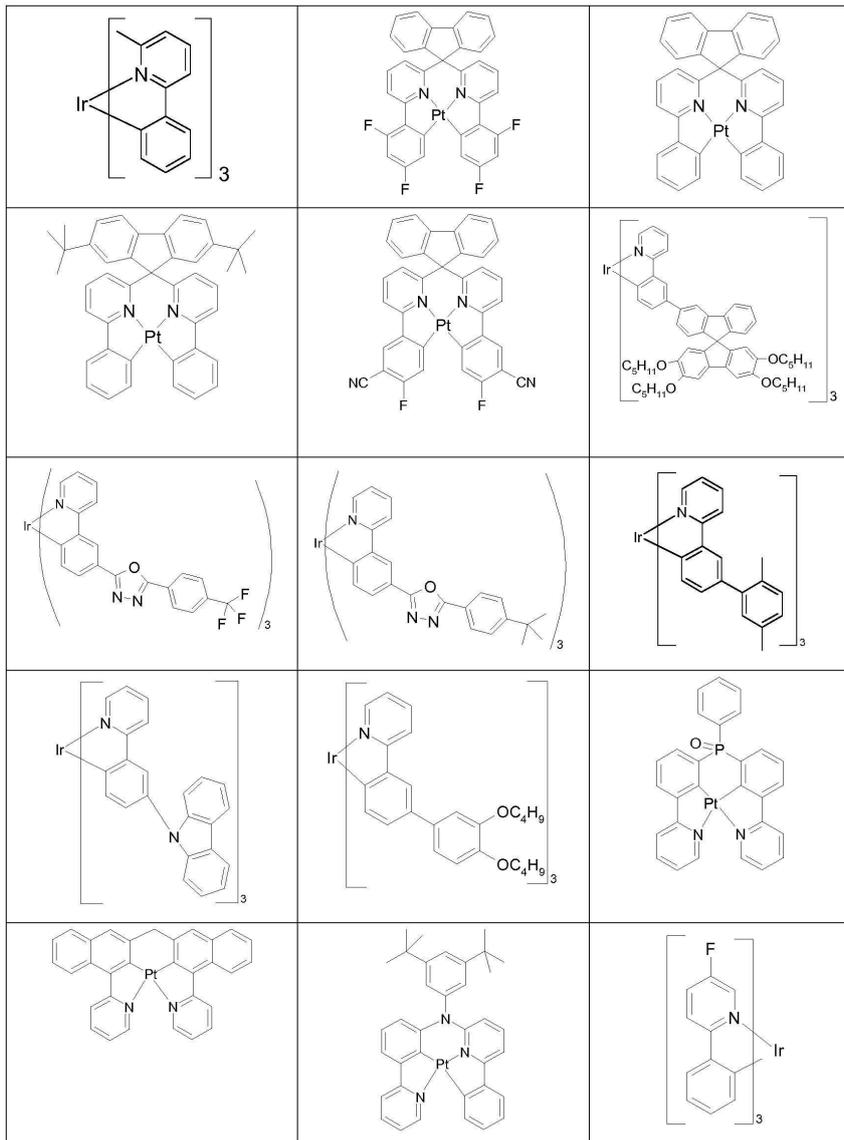
[0178]



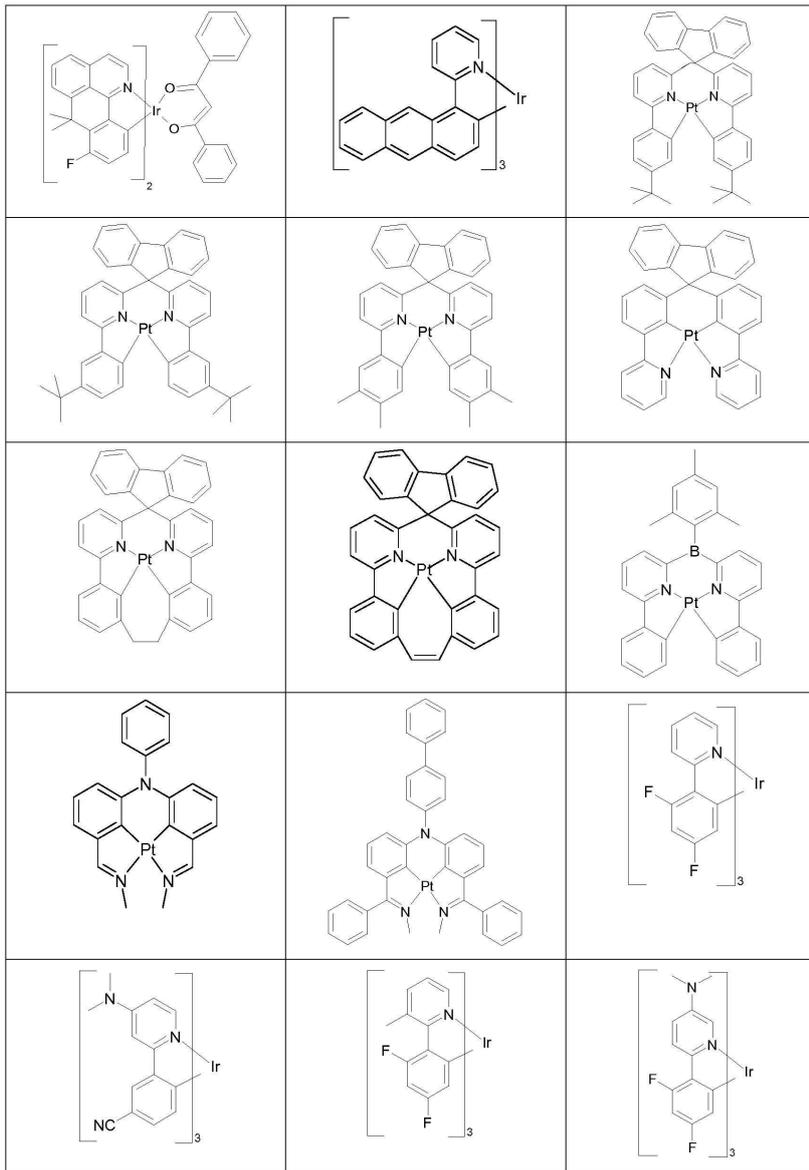
[0179]



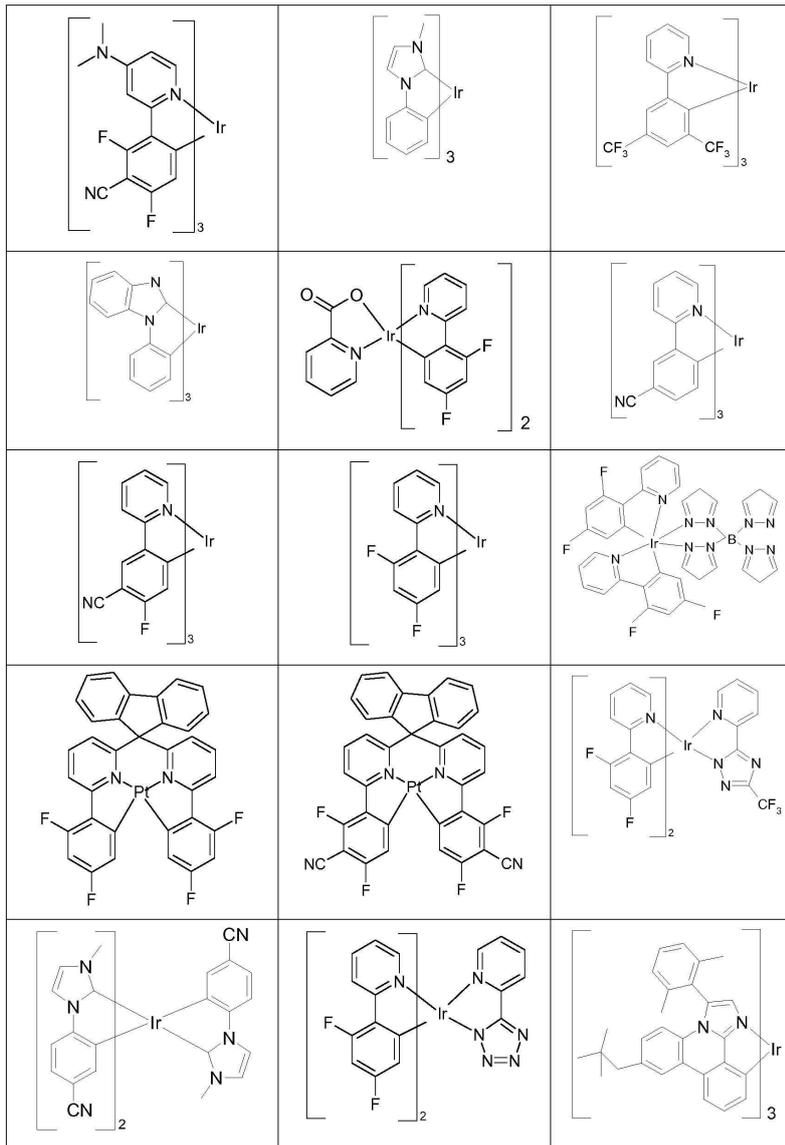
[0180]



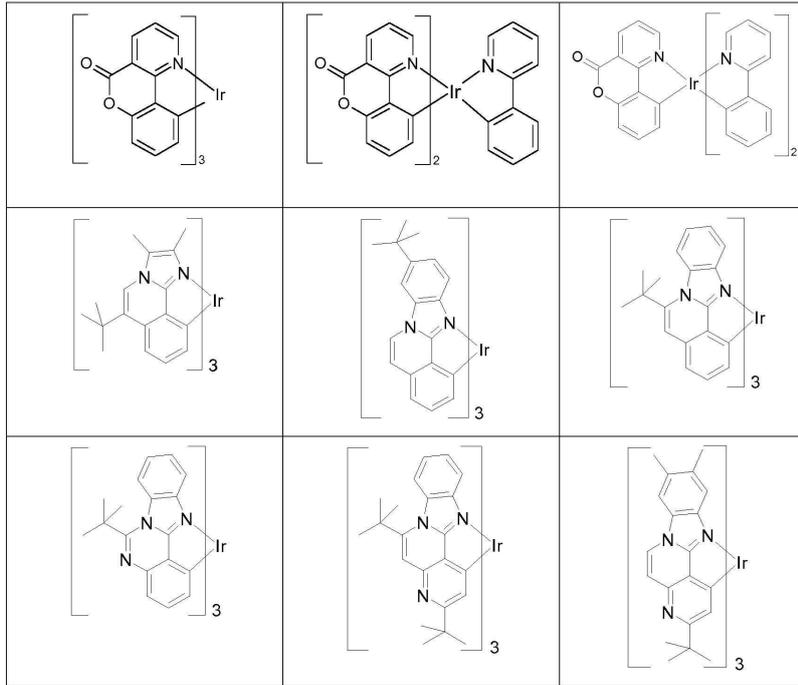
[0181]



[0182]



[0183]



[0184]

[0185]

바람직한 형광 발광 화합물은 아릴아민의 부류에서 선택된다. 본 발명의 맥락에서 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접 결합된 3 개의 치환된 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 이러한 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 중 적어도 하나는 융합 고리 시스템, 보다 바람직하게는 적어도 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 융합 고리 시스템이다.

이들의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 디아릴아미노기가, 바람직하게는 9 위치에서, 안트라센기에 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가, 바람직하게는 9,10 위치에서, 안트라센기에 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.

방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 유사하게 정의되는데, 여기서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1 위치 또는 1,6 위치에서 피렌에 결합된다. 추가의 바람직한 발광 화합물은 인데노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2006/108497 또는 WO 2006/122630 에 따름), 벤조인데노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2008/006449 에 따름), 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2007/140847 에 따름), 및 WO 2010/012328 에 개시된 융합된 아릴 기를 갖는 인데노플루오렌 유도체이다.

마찬가지로 바람직한 것은 WO 2012/048780 및 WO 2013/185871 에 개시된 피렌아릴아민이다. 마찬가지로 WO 2014/037077 에 개시된 벤조인데노플루오렌아민, WO 2014/106522 에 개시된 벤조플루오렌아민 및 WO 2014/111269 에 개시된 확장 벤조인데노플루오렌이 바람직하다.

[0186]

바람직하게는 형광 발광 화합물에 대해 유용한 매트릭스 재료는 다양한 성분 부류의 재료를 포함한다. 바람직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 융합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어, WO 2004/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어, WO 2004/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드 등 (예를 들어, WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 회전장애이성질체 (예를 들어, WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어, WO 2008/145239 에 따름) 의 부류에서 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 회전장애이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 술폭시드에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 재료는 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 회전장애이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류에서 선택된다.

본 발명의 맥락에서 올리고아릴렌은 적어도 3 개의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 바람직한 것은 추가로 WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442 및 EP 1553154 에 기재된 안

트라센 유도체, 및 EP 1749809, EP 1905754 및 US 2012/0187826 에 기재된 피렌 화합물이다.

[0187] 인광 발광 화합물에 대한 바람직한 매트릭스 재료는 화학식 (I) 의 화합물 뿐만 아니라, 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥시드 또는 방향족 술폰옥시드 또는 술폰 (예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 개시됨), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109, WO 2011/000455 또는 WO 2013/041176 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 양극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보로닉 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디아자실물 또는 테트라아자실물 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 브릿지 연결 (bridged) 카르바졸 유도체 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 또는 WO 2012/143080 에 따름), 트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 2012/048781 에 따름), 또는 락탐 (예를 들어 WO 2011/116865 또는 WO 2011/137951 에 따름) 이다.

[0188] 본 발명의 전자 소자의 정공 주입 또는 정공 수송층 또는 전자 차단층 또는 전자 수송층에서 사용가능하기에 적합한 전하 수송 재료는, 화학식 (I) 의 화합물 뿐만 아니라, 예를 들어, [Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010] 에 개시된 화합물, 또는 선행 기술에 따라 이들 층에서 사용되는 다른 재료이다.

[0189] 전자 수송층에 사용되는 재료는 전자 수송층에서 전자 수송 재료로서 선행 기술에 따라 사용되는 바와 같은 임의의 재료일 수 있다. 특히 적합한 것은 알루미늄 착물, 예를 들어 Alq₃, 지르코늄 착물, 예를 들어 Zrq₄, 리튬 착물, 예를 들어 Liq, 벤즈이미다졸 유도체, 트리아진 유도체, 피리미딘 유도체, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 퀴놀살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 방향족 케톤, 락탐, 보란, 디아자포스폴 유도체 및 포스핀 옥시드 유도체이다. 추가의 적합한 재료는 JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 및 WO 2010/072300 에 기재된 바와 같은 상기 언급된 화합물의 유도체이다.

[0190] 전자 소자의 바람직한 캐소드는 낮은 일함수를 갖는 금속, 다양한 금속, 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주석 금속 또는 란타노이드 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 로 구성되는 금속 합금 또는 다중층 구조이다. 추가적으로 적합한 것은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은으로 구성된 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은으로 구성된 합금이다. 다중층 구조의 경우에는, 언급된 금속에 추가로, 상대적으로 높은 일 함수를 갖는 추가의 금속, 예를 들어 Ag 또는 Al 을 또한 사용할 수 있으며, 이 경우 예를 들어 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 금속의 조합이 일반적으로 사용된다. 또한 금속성 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 목적을 위해 유용한 재료의 예는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐만 아니라, 또한 상응하는 옥시드 또는 카르보네이트 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, 등) 이다. 또한 이러한 목적을 위해 리튬 퀴놀리네이트 (LiQ) 를 사용할 수 있다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

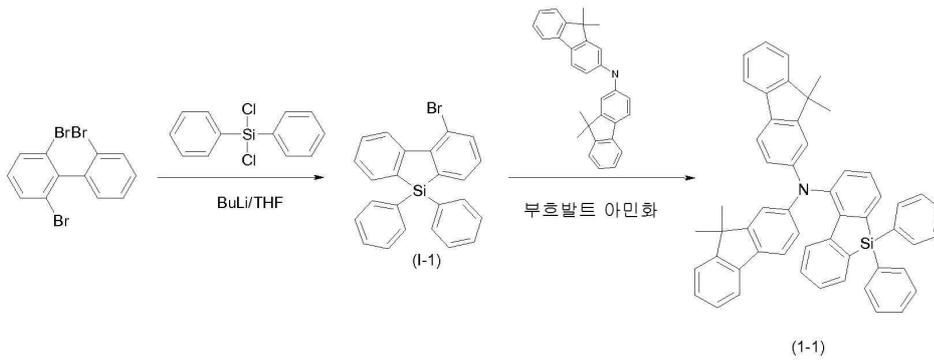
[0191] 바람직한 애노드는 높은 일함수를 갖는 재료이다. 바람직하게, 애노드는 진공에 대하여 4.5 eV 초과 일 함수를 갖는다. 첫 번째로, 높은 산화환원 전위를 갖는 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 가 이러한 목적을 위해 적합하다. 두 번째로, 금속/금속 옥시드 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용의 경우, 전극 중 적어도 하나가, 유기 재료의 조사 (유기 태양 전지) 또는 광의 방출 (OLED, O-LASER) 을 가능하게 하기 위해 투명하거나 또는 부분적으로 투명해야만 한다. 여기서, 바람직한 애노드 재료는 전도성 혼합 금속 옥시드이다. 인듐 주석 옥시드 (ITO) 또는 이리듐 아연 옥시드 (IZO) 가 특히 바람직하다. 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 폴리머가 또한 바람직하다. 추가로, 애노드는 또한 2 개 이상의 층, 예를 들어 ITO 의 내부층 및 금속 옥시드, 바람직하게는 텅스텐 옥시드, 몰리브덴 옥시드 또는 바나듐 옥시드의 외부층으로 이루어질 수 있다.

[0192] 나아가, 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 적용되고, 여기서 재료가 진공 승화 장치 내에서 통상적으로는 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력에서 증착되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 그러나, 또한 초기 압력이 더 낮을 수 있다 (예를 들어 10⁻⁷ mbar 미만).

- [0193] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 침착) 방법에 의해 또는 운반 기체 승화의 도움으로 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하고, 여기서 재료는 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다. 이러한 공정의 특수한 경우는 재료가 노즐을 통해 직접 적용되고 그에 따라 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 프린팅) 공정이다 (예를 들어 M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).
- [0194] 나아가, 하나 이상의 층이, 예를 들어 스핀 코팅에 의해 용액으로부터 제조되거나, 또는 예를 들어 LITI (광 유도 열 이미지화, 열전사 인쇄), 잉크-젯 인쇄, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 목적을 위해서는 예를 들어 적합한 치환을 통해 수득되는 가용성 화합물이 필요하다. 이들 공정은 또한 일반적으로 유기 용매에서 매우 우수한 용해도를 가지므로 본 발명에 따른 화합물에 특히 적합하다.
- [0195] 부가적으로, 예를 들어, 하나 이상의 층이 용액으로부터 적용되고, 하나 이상의 추가의 층이 증기 침착에 의해 적용되는 하이브리드 방법이 가능하다. 따라서, 예를 들어, 발광층은 용액 및 전자 수송층으로부터 증기 침착에 의해 적용될 수 있다.
- [0196] 이들 공정은 일반적으로 당업자에게 알려져 있고, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 진보성 없이 당업자에 의해 문제 없이 적용될 수 있다.
- [0197] 예를 들어 스핀-코팅에 의해 또는 인쇄 방법에 의해, 액상으로부터 본 발명의 화합물을 가공하기 위해서는, 본 발명의 화합물의 제형이 요구된다. 이들 제형은 예를 들어, 용액, 분산액 또는 에멀전일 수 있다. 이러한 목적을 위해, 둘 이상의 용매의 혼합물을 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어 톨루엔, 아니솔, *o*-, *m*- 또는 *p*-크실렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-벤존, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리딘, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세트페논, α -테르피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐멘, 시클로헥사놀, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, 메틸 벤조에이트, NMP, *p*-시멘, 페넨톨, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필나프탈렌, 펜틸벤젠, 헥실벤젠, 헵틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,4-디메틸페닐)에탄 또는 이들 용매의 혼합물이다.
- [0198] 따라서 본 발명은 적어도 하나의 화학식 (I) 또는 상기 표시된 바람직한 구현예의 화합물 및 적어도 하나의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 미니-에멀전에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 상기 문헌에 인용된 문헌에 기재되어 있다.
- [0199] 본 발명은 또한 적어도 하나의 화학식 (I) 또는 상기 표시된 바람직한 구현예의 화합물 및 적어도 하나의 추가의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 추가 화합물은 예를 들어, 본 발명에 따른 화합물이 매트릭스 재료로서 사용되는 경우 형광 또는 인광 발광체일 수 있다. 혼합물은 추가의 매트릭스 재료로서 추가의 재료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0200] 본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명되며, 본 발명은 하기 실시예에 제한되지 않는다. 설명에 기초하여, 당업자는 개시된 범위 내에서 본 발명을 수행할 수 있고, 진보성 없이 본 발명에 따른 추가의 화합물을 제조할 수 있고 전자 소자에서 사용하거나 본 발명에 따른 방법을 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0201] 작용예
- [0202] A) 합성예
- [0203] 실시예 1:
- [0204] 비스(플루오레닐-2-일)-(9,9-디페닐-9H-플루오렌-4-일)-아민 (1-1) 및 유도체 (1-2) 내지 (1-15) 의 합성



[0205]

[0206] **4'-브로모-9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌 (중간체 I-1) 의 합성**

[0207]

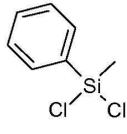
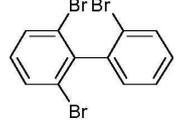
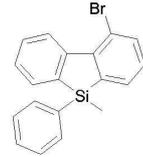
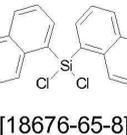
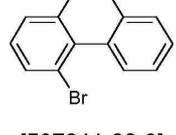
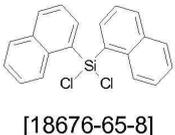
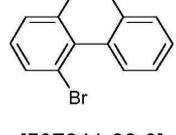
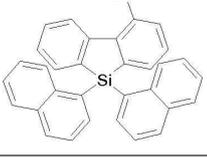
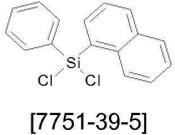
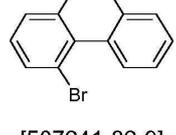
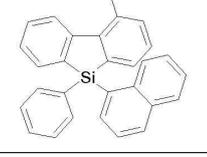
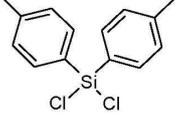
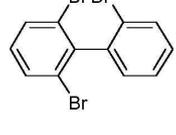
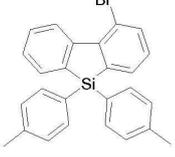
Ar 분위기 하에서 2,6,2'-트리브로모비페닐 10 g (25.58 mmol) 을 120 mL 의 디에틸 에테르에 현탁시킨 후 -30 ~ 40℃ 로 냉각시킨다. 22.51 mL (56.28 mmol/헥산 중 2.5 M) 의 *n*-BuLi 을 -30 ~ 40℃ 에서 적가하고, 혼합물을 동일한 온도에서 1 시간 동안 교반한다. 그다음, 디에틸 에테르 (30 mL) 중 디클로로디페닐실란 6.8 g (26.86 mmol) 을 -30℃ ~ -40℃ 에서 적가하고, 혼합물을 동일한 온도에서 3 시간 동안 교반한 다음 실온으로 가온시킨다. 반응 완료 후, 200 mL 의 H₂O 및 300 mL 의 디클로로메탄을 플라스크에 첨가한다. 유기 상을 분리시키고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과시킨 후 증발 건조시킨다. 잔류물을 300 mL 의 헵탄으로 세척한다. 수율은 4.2 g (10.16 mmol) 이며, 이는 이론치의 40% 에 상응한다.

[0208]

하기 화합물들을 유사하게 합성한다:

Ex	디클로로실란	트리브로모비페닐	생성물	전체 수율
I-2	 [1796541-30-4]	 [507241-82-9]	 34%	
I-3	 37%	 37%	 37%	

[0209]

	[75-78-5] 	[507241-82-9] 		
I-4	[149-74-6] 	[507241-82-9] 		42%
I-5	[18676-65-8] 	[507241-82-9] 		31%
I-6	[7751-39-5] 	[507241-82-9] 		31%
I-7	[18414-38-5] 	[507241-82-9] 		44%

[0210]

[0211]

비스(플루오레닐-2-일)-(9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌-4-일)-아민 (1-1) 의 합성

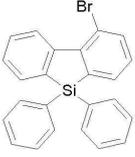
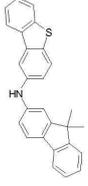
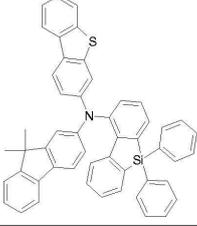
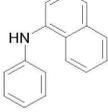
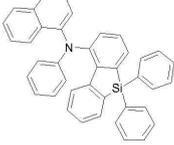
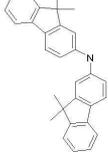
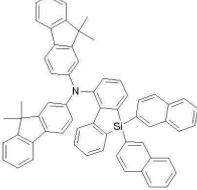
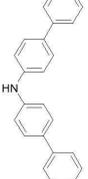
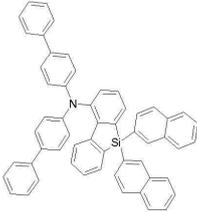
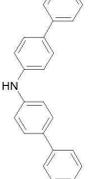
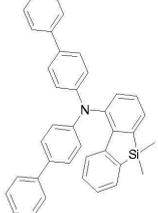
[0212]

Ar 분위기 하에서 화합물 (I-1) 3.5 g (8.47 mmol) 과 비스(9,9-디메틸플루오렌)아민 3.57 g (8.89 mmol) 을 50 mL 의 톨루엔에 현탁시킨다. 트리-tert-부틸-포스핀 0.34 mL (0.34 mmol) 을 플라스크에 첨가하고 Ar 분위기 하에서 교반한다. 팔라듐(II) 아세테이트 0.04 g (0.17 mmol) 을 플라스크에 첨가하고 Ar 분위기 하에서 교반한다. 이어서, 나트륨 tert-부톡사이드 1.22 g (12.70 mmol) 을 플라스크에 첨가한다. 반응 혼합물을 120°C 로 가열하고, 환류 하에 16 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 유기상을 물로 켄칭시키고, 100 mL 의 톨루엔으로 3 회 추출하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과시킨 후 증발 건조시킨다. 잔류물을 에틸 아세테이트로 세척한다. 수율은 4.2 g (5.72 mmol) 이며, 이는 이론치의 68% 에 상응한다.

[0213] 하기 화합물들을 유사하게 합성한다:

Ex	할로겐화 디페닐실라플루오렌	아민	생성물	수율
1-2				63%
		[1198395-24-2]		
1-3				70%
		[897671-69-1]		
1-4				57%
		[1923735-83-4]		
1-5				72%
		[102113-98-4]		
1-6				51%
		[1613331-99-9]		

[0214]

1-7		 [1429508-81]		69%
1-8		 [90-30-2]		79%
1-9		 [500717-23-7]		61%
1-10		 [102113-98-4]		70%
1-11		 [102113-98-4]		75%

[0215]

1-12				66%
1-13				62%
1-14				55%
1-15				69%

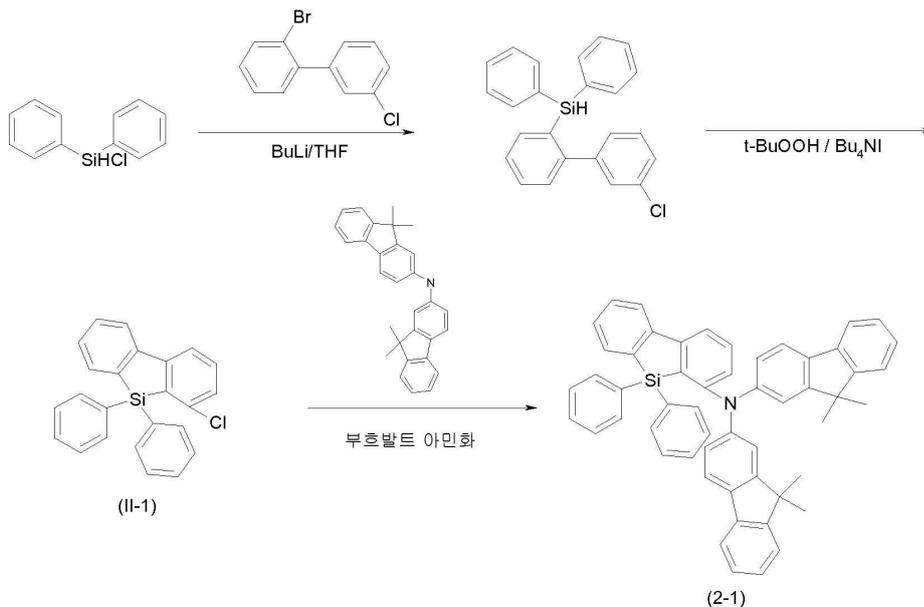
[0216]

[0217]

[0218]

실시예 2:

비스(플루오레닐-2-일)-(9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌-2-일)-아민 (2-1) 및 유도체 (2-2) 내지 (2-8) 의 합성



[0219]

[0220]

1-클로로-9,9-디페닐-7H-9-실라플루오렌 (중간체 II-1) 의 합성

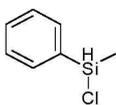
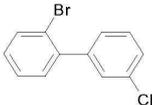
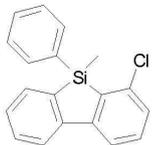
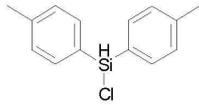
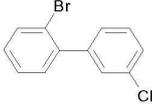
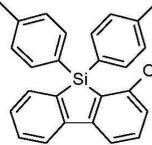
[0221]

Ar 분위기 하에서 2-브로모-3'-클로로비페닐 8.59 g (32.1 mmol) 을 150 mL 의 THF 에 용해한 후 -78°C 로 냉각시킨다. 24 mL (38 mmol/헥산 중 1.6 M) 의 *n*-BuLi 을 -78°C 에서 적가하고, 혼합물을 동일한 온도에서

30 분 동안 교반한다. 그다음, 디에틸 에테르 (100 mL) 중 클로로디페닐실란 7.5 ml (38 mmol) 을 -78℃ 에서 적가하고, 혼합물을 동일한 온도에서 3 시간 동안 교반한 다음 실온으로 가온시킨다. 반응 완료 후, 혼합물을 수 중 NH₄Cl 의 포화 수용액으로 켄칭시킨다. 디에틸에테르 (3 x 100 mL) 로 추출한 후, 용액을 MgSO₄ 로 건조시키고, 여과하고, 이어서 증발 건조시킨다. 잔류물을 300 mL 의 헵탄으로 세척한다. 수율은 10 g (27 mmol) 이며, 이는 이론치의 83% 에 상응한다.

[0222] 테트라부틸암모늄요오다이드 (90 mg, 25.1 mmol, 1 mol %) 및 tert-부틸 히드رو퍼옥시드 용액 (15 mL/데칸 중 5.5 M, 0.83 mmol, 3.3 eq.) 을 톨루엔 (200 mL) 중의 2-(3'-클로로)비페닐디페닐실란 8.89 g (25.1 mmol) 의 용액에 첨가한다. 실온에서 5 분 동안 교반한 후, 혼합물을 90℃ 로 가열하고, 이 온도에서 24 시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시킨다. 디클로로메탄 (1800 mL) 으로 용출시키는 실리카의 숯 패드를 통한 여과, 디브로모메탄을 내부 표준으로서 사용하는 미정제 1H-NMR 분석 및 진공에서의 농축 후, 잔류물을 분별 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적하는 실라플루오렌 (II-1) 을 수득한다. 분석을 위해, 화합물을 디클로로메탄 및 아세트니트릴로부터 재결정화한다. 수율은 3.8 g (10.3 mmol) 이며, 이는 이론치의 41% 에 상응한다.

[0223] 하기 화합물들을 유사하게 합성한다:

Ex	클로로실란	2-브로모-3'-클로로비페닐	생성물	전체 수율
II-2	 [1631-82-9]	 [154407-17-7]		31%
II-3	 [18551-61-6]	 [154407-17-7]		28%

[0224]

[0225] 비스(플루오레닐-2-일)-(9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌-2-일)-아민 (2-1) 의 합성

[0226] Ar 분위기 하에서 화합물 (I-1) 3.1 g (8.4 mmol) 과 비스(9,9-디메틸플루오렌)아민 3.57 g (8.9 mmol) 을 100 mL 의 톨루엔에 현탁시킨다. 트리-tert-부틸-포스핀 0.34 mL (0.34 mmol) 을 플라스크에 첨가하고 Ar 분위기 하에서 교반한다. 팔라듐 (II) 아세테이트 0.04 g (0.17 mmol) 를 플라스크에 첨가하고 Ar 분위기 하에서 교반한 다음 나트륨 tert-부톡시드 1.22g (12.70 mmol) 을 플라스크에 첨가한다. 반응 혼합물을 120℃ 로 가열하고, 환류 하에 24 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 유기 상을 물로 켄칭시키고, 100 mL 의 톨루엔으로 3 회 추출하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과시킨 후 증발 건조시킨다. 잔류물을 에틸 아세테이트로 세척한다. 수율은 3.6 g (4.9 mmol) 이며, 이는 이론치의 58% 에 상응한다.

[0227] 하기 화합물들을 유사하게 합성한다:

Ex	할로겐화 디페닐실라플루오렌	아민	생성물	수율
2-2		 [355832-04-1]		51%
2-3		 [897671-69-1]		48%
2-4		 [102113-98-4]		55%
2-5		 [500717-23-7]		42%

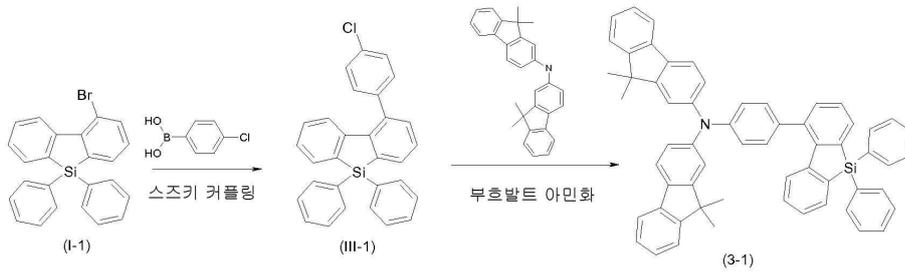
[0228]

2-6		 [1429508-81]		43%
2-7		 [500717-23-7]		50%
2-8		 [102113-98-4]		40%

[0229]

[0230] 실시예 3:

[0231] 비스(플루오레닐-2-일)-(9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌-2-일)-4-페닐-아민 (3-1) 및 유도체 (3-2) 내지 (3-8)의 합성



[0232]

[0233] 4-(4-클로로페닐)-9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌 (중간체 III-1) 의 합성

[0234] 27.7 g (67 mmol) 의 화합물 (I-1), 11.1 g (71 mmol) 의 4-클로로-페닐 보론산 및 14.3 g (135 mmol) 의 탄산나트륨을 500 mL 의 EtOH, 500 mL 의 H₂O 및 200 mL 의 톨루엔에 현탁시키고, Ar 분위기 하에서 교반한다. 2.3 g (2 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 플라스크에 첨가한다. 반응 혼합물을 밤새 환류 하에 교반한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 반응 혼합물을 켄칭시킨다. 유기 상을 분리시키고, 200 mL 의 물로 3 회 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과시킨 후 증발 건조시킨다. 잔류물을 DCM/헵탄 (1:10) 의 혼합물을 사용하는 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제한다. 수율은 20.3 g (49 mmol) 이며, 이는 이론치의 73% 에 상응한다.

[0235] 하기 화합물들을 유사하게 합성한다:

Ex	Educt 1	아릴보론산	생성물	수율
III-2	 (I-1)	 [3900-89-8]		65%
III-3	 (I-7)	 [1679-18-1]		67%
III-4	 (II-1)	 [1765-93-1]		62%
III-5	 (II-3)	 [1765-93-1]		63%

[0236]

[0237] 비스(플루오레닐-2-일)-(9,9-디페닐-9H-9-실라플루오렌-2-일)-4-페닐-아민 (3-1) 의 합성

[0238] Ar 분위기 하에서 화합물 (III-1) 5.0 g (11.2 mmol) 과 비스(9,9-디메틸플루오렌)아민 4.97 g (12.4 mmol) 을

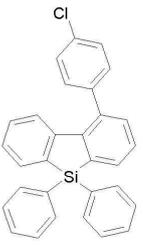
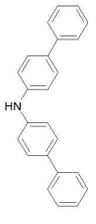
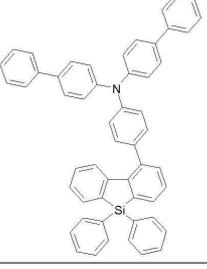
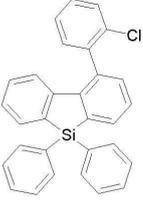
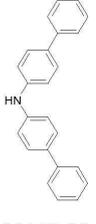
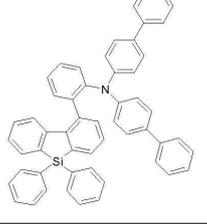
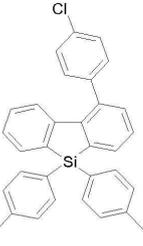
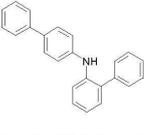
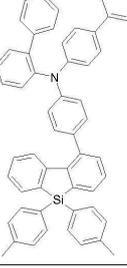
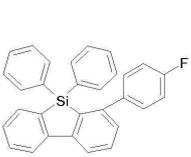
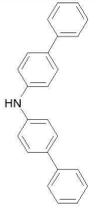
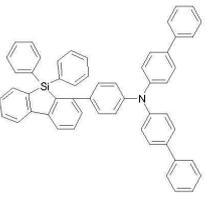
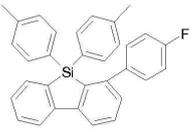
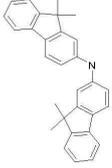
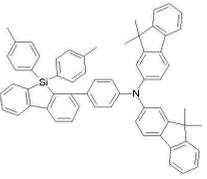
톨루엔 200 mL 에 현탁시킨다. 트리-tert-부틸-포스핀 0.45 mL (0.45 mmol) 을 플라스크에 첨가하고 Ar 분위기 하에서 교반한다. 팔라듐(II) 아세테이트 0.05 g (0.22 mmol) 을 플라스크에 첨가하고 Ar 분위기 하에서 교반한다. 이어서, 나트륨 tert-부톡시드 1.62 g (16.9 mmol) 을 플라스크에 첨가한다. 반응 혼합물을 120°C 로 가열하고, 환류 하에 24 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 유기 상을 물로 켄칭시키고, 100 mL 의 톨루엔으로 3 회 추출하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과시킨 후 증발 건조시킨다. 잔류물을 에틸 아세테이트로 세척한다. 수율은 5.2 g (6.4 mmol) 이며, 이는 이론치의 57% 에 상응한다.

[0239]

하기 화합물들을 유사하게 합성한다:

Ex	할로겐화 디페닐실라플루오렌	아민	생성물	수율
3-2		 [1609484-31-2]		65%
3-3		 [897671-69-1]		66%

[0240]

3-4		 [102113-98-4]		75%
3-5		 [102113-98-4]		70%
3-6		 [1372775-52-4]		61%
3-7		 [102113-98-4]		53%
3-8		 [500717-23-7]		59%

[0241]

[0242] B) 소자에

[0243] OLED 소자를 하기 방법에 따라 제조한다:

[0244] 사용된 기판은 두께가 50 nm 인 구조화 ITO (인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된 유리 플레이트이다. OLED 는 하기의 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공 주입층 (HIL) / 정공 수송층 (HTL) / 정공 주입층 (HTL2) / 전자 차단층 (EBL) / 방출층 (EML) / 전자 수송층 (ETL) / 전자 주입층 (EIL) 및 최종적으로 캐소드. 캐소드는 알루미늄 층에 의해 두께 100 nm 로 형성된다. 제조된 OLED 의 정밀 구조가 표 1 에 제시되어 있다. OLED 의 제조에 필요한 재료는 표 3 에 제시되어 있다.

[0245] 모든 재료는 진공 챔버에서 열 증기 침착에 의해 증발된다. 여기서 방출층은 항상 최소 하나의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 발광 도펀트 (발광체) (이는 동시-증발에 의해 매트릭스 재료(들) 와 일정한 부피 비율로 혼합되어 있음) 로 이루어진다. 여기서 H1:SEB (5%) 와 같은 표현은, 재료 H1 이 95% 의 부피비로 층에 존재하고, SEB 가 5% 의 비로 층에 존재하는 것을 의미한다. 유사하게, 다른 층은 또한 2 가지 이상의 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0246] OLED 를 표준 방법에 의해 특성분석한다. 이 목적을 위해, 램버트 방출 특징을 가정하는 전류/전압/발광 밀

도 특징 선 (IUL 특징 선) 으로부터 계산된, 발광 밀도의 함수로서 전계발광 스펙트럼 및 외부 양자 효율 (EQE, 퍼센트로 측정됨), 및 수명이 결정된다. 표현 EQE @ 10mA/cm² 는 10 mA/cm² 의 작동 전류 밀도에서의 외부 양자 효율을 말한다. LT80 @ 60mA/cm² 는, 임의의 가속 인자 없이, OLED 가 그의 초기 휘도, 즉 5000cd/m² 로부터 초기 강도의 80%, 즉 4000cd/m² 로 떨어질 때까지의 수명이다. 본 발명 및 비교 재료를 함유하는 다양한 OLED 에 대한 데이터를 표 2 에 요약하고 있다.

[0247] 본 발명에 따른 화합물은 OLED 의 EML 에서 HIL, HTL, EBL 또는 매트릭스 재료로서 적합하다. 이들은 단일 층으로서 적합하며, 또한 HIL, HTL, EBL 로서 또는 EML 내에서 혼합 성분으로서 적합하다.

[0248] 선행 기술로부터의 화합물 (V1 내지 V6) 과 비교하여, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 샘플 (E1 내지 E6) 은 더욱 높은 효율을 나타내면서 일중향 청색 발광 소자에서 개선된 수명을 둘 다 나타낸다.

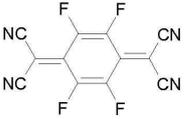
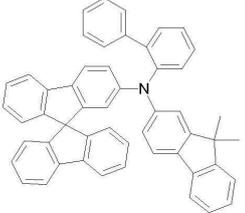
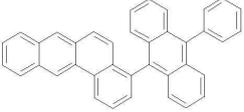
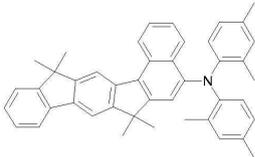
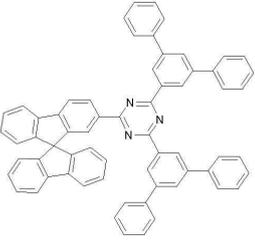
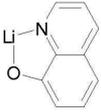
표 1: OLED 의 구조

Ex	HIL	HTL	HTL2	EBL	EML	ETL	EIL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm
E1	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTM1:F4TCNQ(5%) 20nm	HTM1 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
E2	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTM2:F4TCNQ(5%) 20nm	HTM2 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
E3	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTM3:F4TCNQ(5%) 20nm	HTM3 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
E4	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTM4:F4TCNQ(5%) 20nm	HTM4 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
E5	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTM5:F4TCNQ(5%) 20nm	HTM5 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
E6	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTM6:F4TCNQ(5%) 20nm	HTM6 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
V1	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTMv1:F4TCNQ(5%) 20nm	HTMv1 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
V2	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTMv2:F4TCNQ(5%) 20nm	HTMv2 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
V3	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTMv3:F4TCNQ(5%) 20nm	HTMv3 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
V4	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTMv4:F4TCNQ(5%) 20nm	HTMv4 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
V5	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTMv5:F4TCNQ(5%) 20nm	HTMv5 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm
V6	HIM:F4TCNQ (5%) 20nm	HIM 160nm	HTMv6:F4TCNQ(5%) 20nm	HTMv6 10nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LIQ (50%) 30 nm	LiQ 1nm

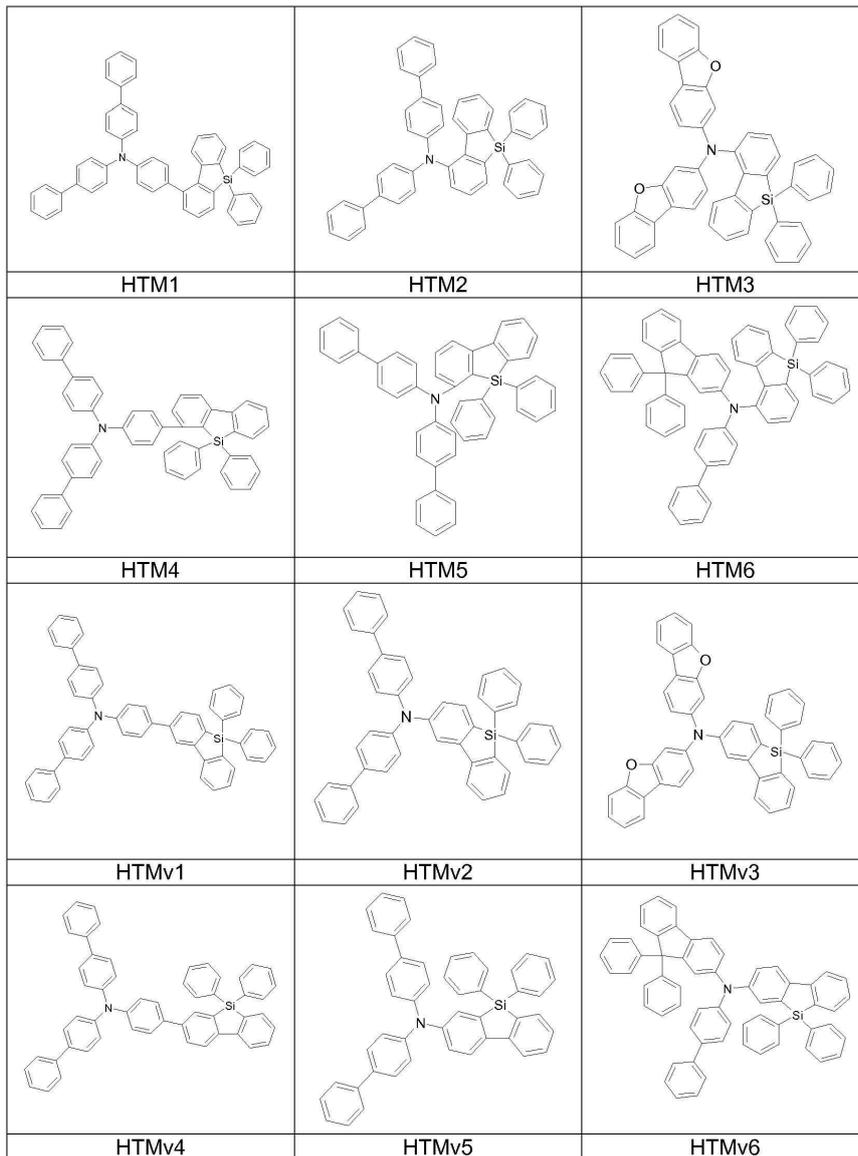
[0249]

표 2: OLED 에 대한 데이터		
Ex.	EQE @ 10mA/cm ²	LT80 @ 60mA/cm ²
E1	7.9	350
E2	8.2	370
E3	7.9	350
E4	7.7	340
E5	8.3	360
E6	8.4	350
V1	7.2	290
V2	7.4	310
V3	7.4	300
V4	7.1	290
V5	7.3	300
V6	7.2	280

[0250]

표 3 - 사용된 재료의 구조		
		
F4TCNQ	HIM	H1
		
SEB	ETM	LiQ

[0251]



[0252]

[0253]

상기 예에서, 본 발명의 재료 HTM1 내지 HTM6 을 갖는 10mA/cm² 에서의 소자의 외부 양자 효율은 비교예 중 하나보다 높다는 것이 제시된다. 심지어 수명은, 발명예 E1 내지 E6 이 참고보다 훨씬 우수하다. HTM2 가 있는 소자는 60 mA/cm² 일정한 구동 전류 밀도 370 시간에서 초기 밝기의 80% 까지 수명이 감소된다. 6 개의 비교예는 280 시간에서 310 시간을 달성한다. 또한 다른 5 개의 본 발명예는 340 시간 및 2 회는 360 시간으로 참조보다 높은 수명을 보여준다.

[0254]

본 발명에 따른 기술적 효과를 볼 수 있는 직접 비교를 위한 소자는 다음과 같다

[0255]

i) E1 및 E4 를 V1 및 V4 와 비교,

[0256]

i) E2 및 E5 를 V2 및 V5 와 비교,

[0257]

iii) E3 을 V3 와 비교, 및

[0258]

iv) E6 을 V6 과 비교.