

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0133572 (43) 공개일자 2014년11월19일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07C 211/61</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7025476 (22) 출원일자(국제) 2013년01월21일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년09월12일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/000177 (87) 국제공개번호 WO 2013/120577 국제공개일자 2013년08월22일 (30) 우선권주장 12000929.5 2012년02월14일 유럽특허청(EPO)(EP) 61/716,810 2012년10월22일 미국(US)		(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250 (72) 발명자 몬테네그로 엘비라 독일 69469 바인하임 호라츠벡 5 파르함 아미르 호싸인 독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 프란츠-헨레-슈트라세 4 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자용 스피로비플루오렌 화합물**

(57) 요약

본 발명은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 사용하기에 적합한 화학식 (1) 의 화합물, 및 이러한 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈퇴셀 필립

독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 조핀슈트라쎄 30

뮌히카-페르나우드 테레사

독일 64289 다름슈타트 구텐베르크슈트라쎄 41

포게스 프랑크

독일 67098 바트 뒤르크하임 바이트플라츠 2

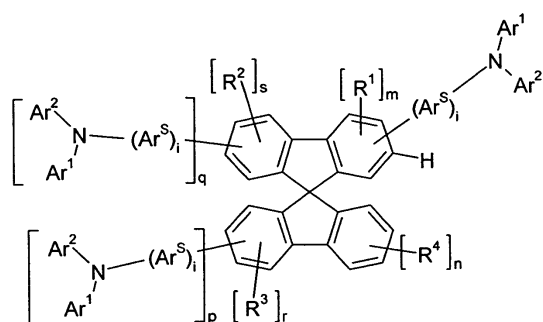
뮌징 아르네

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스뮌켄백 26

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (1) 의 화합물:



화학식 (1)

[식 중, 하기를 사용된 기호 및 지수에 적용함:

Ar^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 비페닐, 테르페닐, 쿼터페닐, 카르바졸, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있음) 이고; 여기서 Ar^1 및 Ar^2 는 또한 기 E 에 의해 서로 연결될 수 있고;

Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음) 이고; Ar^1 및 Ar^2 는 여기서 또한 기 E 에 의해 서로 연결될 수 있고;

Ar^S 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있음) 이고;

E 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 단일 결합, $C(R^5)_2$, NR^5 , O 또는 S 이고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^6)_3$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각 경우에 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^6)_2$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO, SO_2 , NR^6 , O, S 또는 $CONR^6$ 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 로 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접한 치환기 R^1 또는 R^2 또는 R^3 또는 R^4 는 임의로 모노- 또는 폴리-시클릭, 지방족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 로 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^6)_3$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각 경우에 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^6)_2$,

$C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO , SO_2 , NR^6 , O , S 또는 $CONR^6$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 로 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접 치환기 R^5 는 임의로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

R^6 은 H, D, F, 탄소수 1 내지 20 의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 5 내지 30 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (여기서 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접한 치환기 R^6 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계를 형성할 수 있고;

i 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0 또는 1 이고;

m 은 0, 1 또는 2 이고;

n 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

p, q 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0 또는 1 이고;

r, s 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 여기서 $p + r \leq 4$ 이고 $q + s \leq 4$ 임];

또는 상기 정의 대신 하기 정의가 기 Ar^1 및 A^2 에 적용되는 화학식 (1) 의 화합물:

Ar^1 및 Ar^2 는 상기 정의된 바와 같은 기 E 를 통해 서로 연결되고,

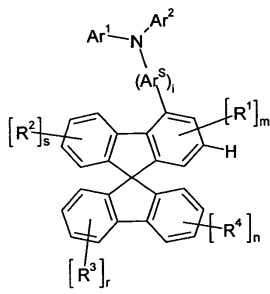
기 Ar^1 및 Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하게 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있음) 임.

청구항 2

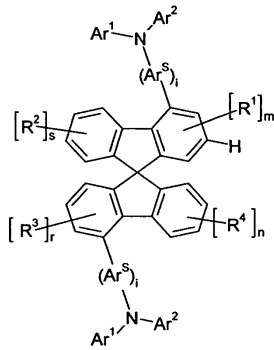
제 1 항에 있어서, 지수 i 가 0 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

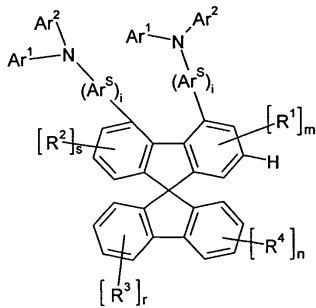
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 화학식 (2) 내지 (10) 의 화합물로부터 선택되는 화합물:



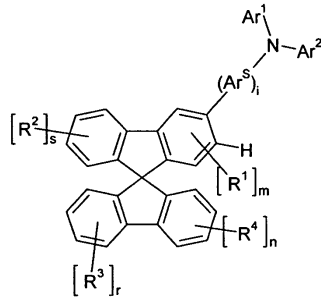
화학식 (2)



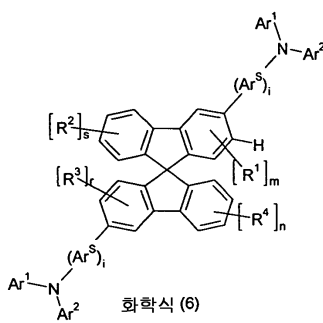
화학식 (3)



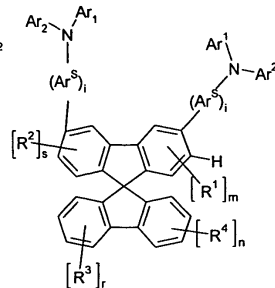
화학식 (4)



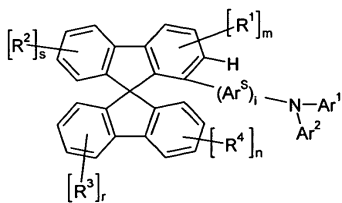
화학식 (5)



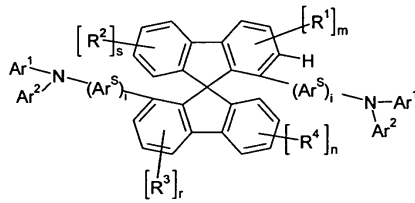
화학식 (6)



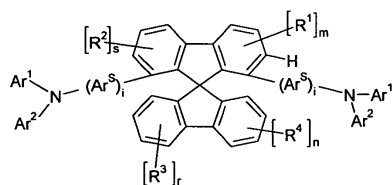
화학식 (7)



화학식 (8)



화학식 (9)

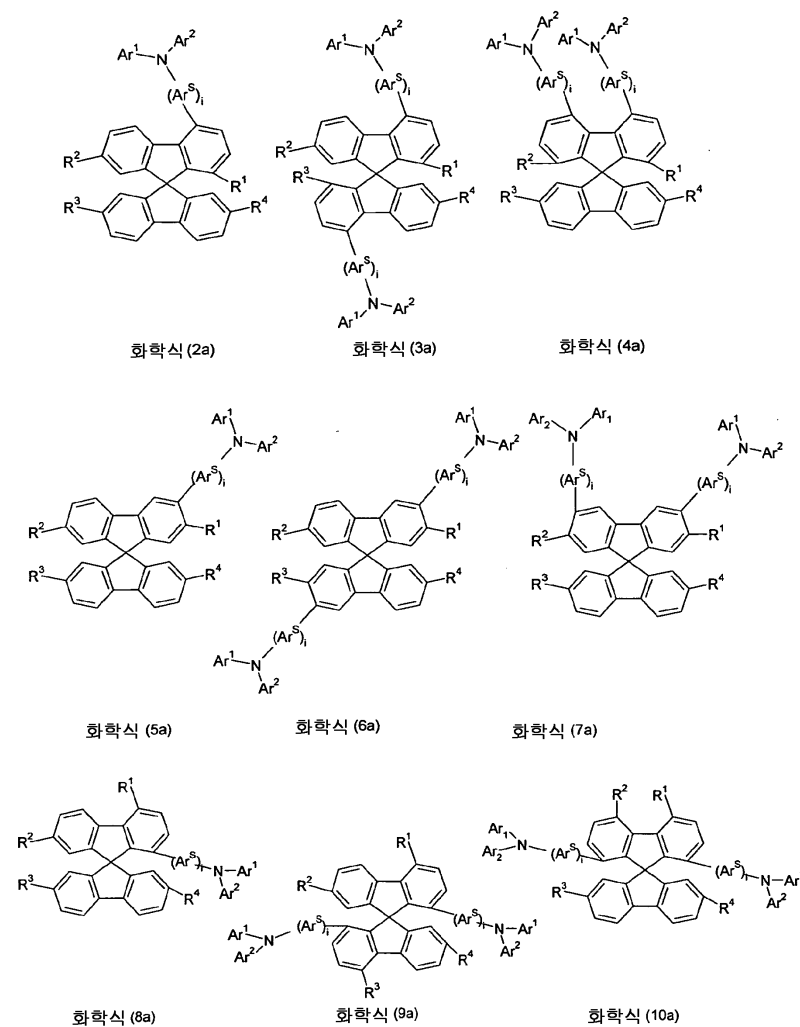


화학식 (10)

[식 중, 사용된 기호 및 지수는 제 1 항 또는 제 2 항에 정의된 바와 같음].

청구항 4

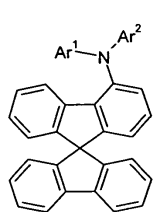
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 (2a) 내지 (10a) 의 화합물로부터 선택되는 화합물:



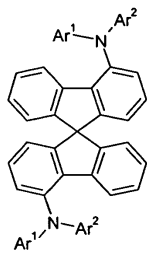
[식 중, 사용된 기호 및 지수는 제 1 항 또는 제 2 항에 정의된 바와 같음].

청구항 5

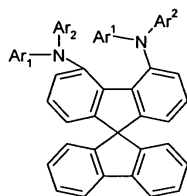
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 (2b) 내지 (10b) 의 화합물로부터 선택되는 화합물:



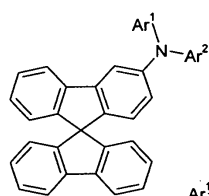
화학식 (2b)



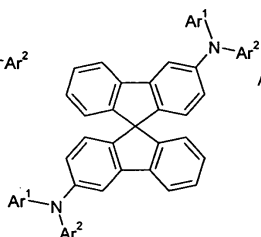
화학식 (3b)



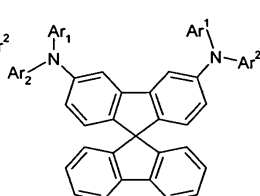
화학식 (4b)



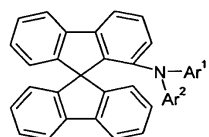
화학식 (5b)



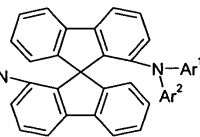
화학식 (6b)



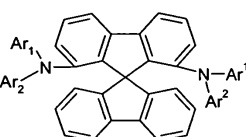
화학식 (7b)



화학식 (8b)



화학식 (9b)

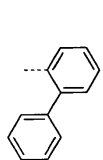


화학식 (10b)

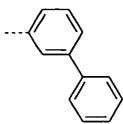
[식 중, 사용된 기호는 제 1 항 또는 제 2 항에 정의된 바와 같음].

청구항 6

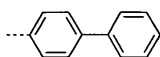
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 기 Ar^1 및 Ar^2 가 각 경우에 동일 또는 상이하게 하기 화학식 (11) 내지 (66) 의 군으로부터 선택되고, 여기서 점선이 질소에 대한 결합을 나타내고, 상기 기가 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있는 화합물:



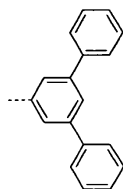
화학식 (11)



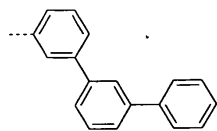
화학식 (12)



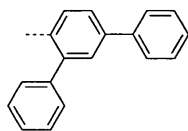
화학식 (13)



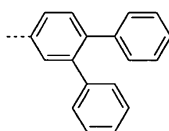
화학식 (14)



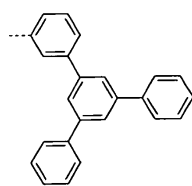
화학식 (15)



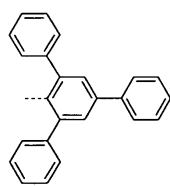
화학식 (16)



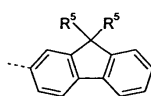
화학식 (17)



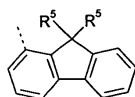
화학식 (18)



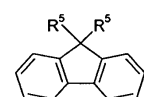
화학식 (19)



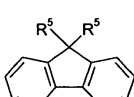
화학식 (20)



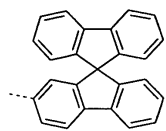
화학식 (21)



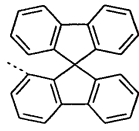
화학식 (22)



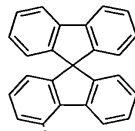
화학식 (23)



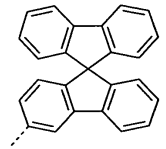
화학식 (24)



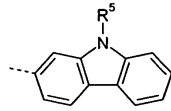
화학식 (25)



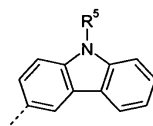
화학식 (26)



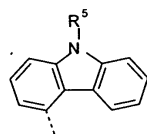
화학식 (27)



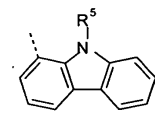
화학식 (28)



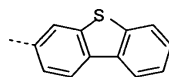
화학식 (29)



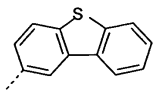
화학식 (30)



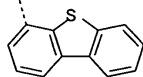
화학식 (31)



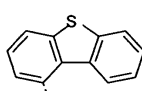
화학식 (32)



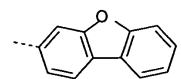
화학식 (33)



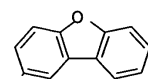
화학식 (34)



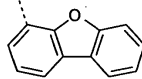
화학식 (35)



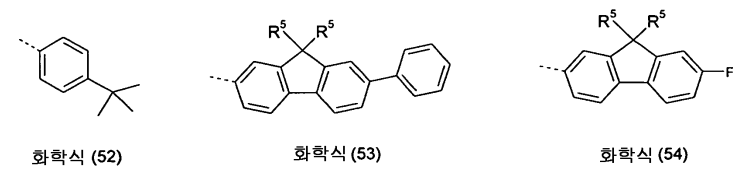
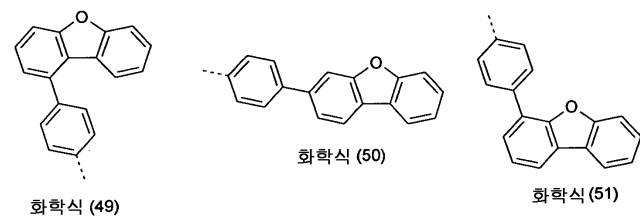
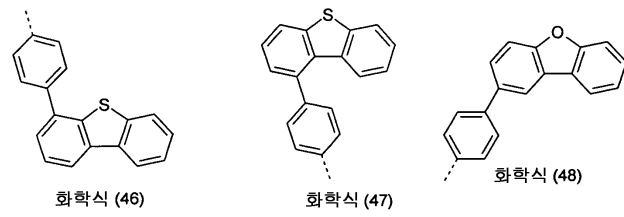
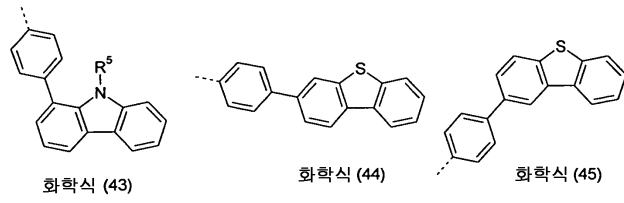
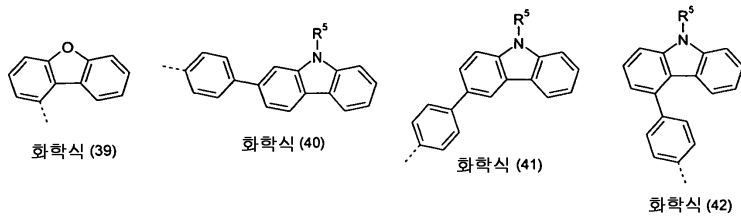
화학식 (36)

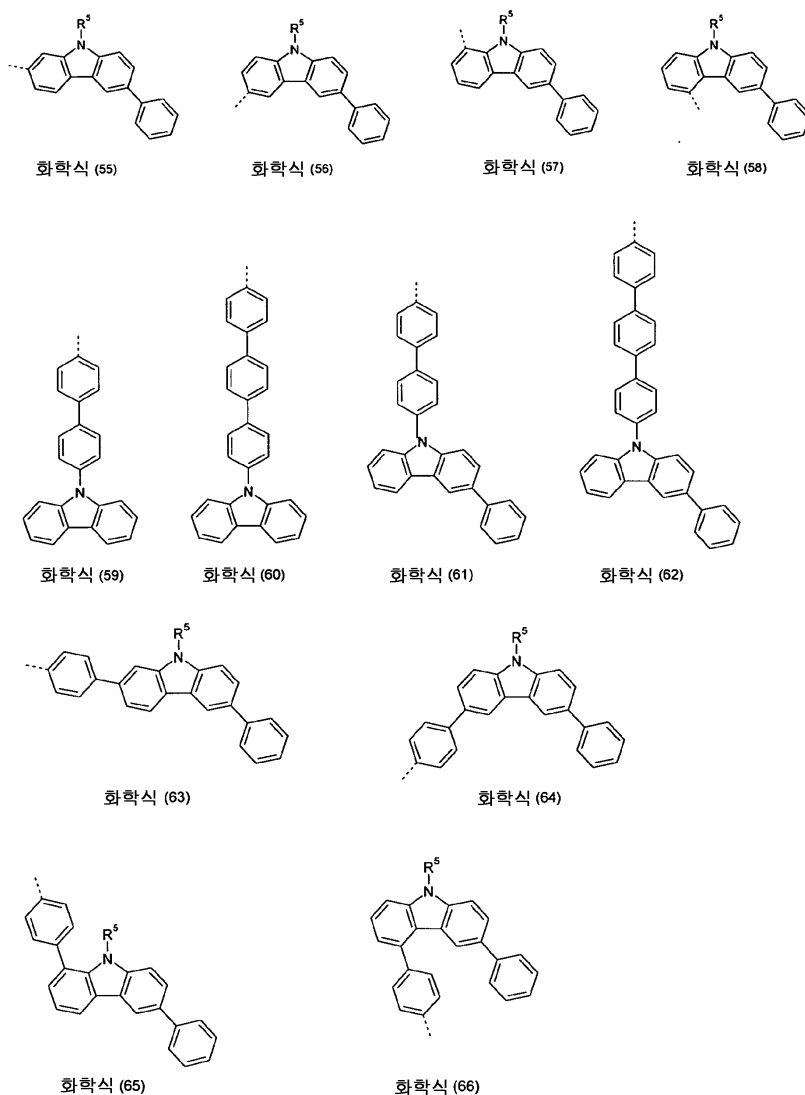


화학식 (37)



화학식 (38)





청구항 7

제 6 항에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 가 각 경우에 동일 또는 상이하게, 화학식 (11), (20) 및 (24) 의 군으로부터 선택되고, 이는 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 기 Ar^1 및 Ar^2 는 서로 상이하게 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 내지 R^4 가 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, F, CN, 탄소 수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 O 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar^1 또는 Ar^2 또는 Ar^S 에 결합되는 라디칼 R^5 가 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기, 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 화합물:

Ar^1 , Ar^2 는 동일 또는 상이하게, 화학식 (11) 내지 (66) 중 하나의 기이고; 또는 $-NAr^1Ar^2$ 는 화학식 (67) 내지 (74) 중 하나의 기를 나타내고;

E 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 단일 결합 또는 $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O 또는 S 이고;

R^1 내지 R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 O 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R^5 는 라디칼 R^5 가 Ar^1 또는 Ar^2 또는 Ar^S 에 결합되는 경우, 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기, 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 또는

화학식 (20) 내지 (23), (53), (54), (68) 및 (72) 에서 탄소 가교에 결합되는 R^5 는 동일 또는 상이하게, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 특히 메틸, 또는 페닐기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 이고; 또는

화학식 (28) 내지 (31), (40) 내지 (43) 또는 (55) 내지 (58), (63) 내지 (66), (71) 및 (73) 에서 질소 가교에 결합된 R^5 는 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있는 페닐기이고;

R^6 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 탄소수 6 내지 24 의 방향족 고리계로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

i 는 0 이고;

m 은 0 또는 1 이고;

n 은 0 또는 1 이고;

p + q 는 0 또는 1 이고;

r 은 0 또는 1 이고;

s 는 0 또는 1 임.

청구항 12

디아릴아미노기가 1- 또는 3- 또는 4-할로젠화 스피로비폴루오렌 및 디아릴아민 사이의 C-N 커플링 반응에 의해 도입되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법.

청구항 13

전자 소자에서 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 14

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 전계발광 소자, 유기 집적 회로, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 염료-감응성 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄칭 소자, 발광 전기화학 전지, 유기 레이저 다이오드 및 유기 플라즈몬 방사 소자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 하나 이상을 포함하는 전자 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 정공-수송 또는 정공-주입 또는 여기자-차단 또는 전자-차단층에서 정공-수송 물질로서 포함되거나, 방사층에서 형광 또는 인광 방사체용 매트릭스 물질로서 포함되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자로부터 선택되는 전자 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 사용하기 위한 물질, 및 이러한 물질을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체가 기능성 물질로서 사용되는 유기 전계발광 소자 (OLED) 의 구조는 예를 들어 US 4,539,507, US 5,151,629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 여기서 사용된 방사성 물질은 점점 더 형광 대신 인광을 나타내는 유기-금속성 착물이다 (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. **1999**, 75, 4-6 참조).

[0003] 선행 기술에 따르면, 정공-수송층 또는 정공-주입층에서 사용된 정공-수송 물질은 특히 흔히 둘 이상의 트리아릴아미노 기 또는 하나 이상의 트리아릴아미노 기 및 하나 이상의 카르바졸 기를 함유하는 트리아릴-아민이다. 이러한 화합물은 흔히 디아릴아미노-치환 트리페닐-아민 (TPA 유형), 디아릴아미노-치환 비페닐 유도체 (TAD 유형) 또는 이러한 베이스 화합물의 조합으로부터 유래된다. 또한, 예를 들어 2 또는 4 개의 디아릴아미노 기에 의해 2,7- 또는 2,2',7,7'-위치에서 치환된 스피로비플루오렌 유도체가 사용된다 (예를 들어, EP 676461 또는 US 7,714,145 에 따름). 또한, 각 경우에 디페닐아미노 기에 의해 4,4'-위치에서 치환되는 스피로비플루오렌 유도체가 공지되어 있다. 이러한 화합물의 경우, 유기 전계발광 소자에서 사용시에 특히 효율, 수명 및 작동 전압에 대하여 형광 및 인광 OLED 의 경우 모두에서 개선이 필요하다.

[0004] 본 발명의 목적은 형광 또는 인광 OLED, 특히 인광 OLED 에서 예를 들어 정공-수송 또는 여기자-차단층에서의 정공-수송 물질로서 또는 방사층에서의 매트릭스 물질로서 사용하기에 적합한 화합물을 제공하는 것이다.

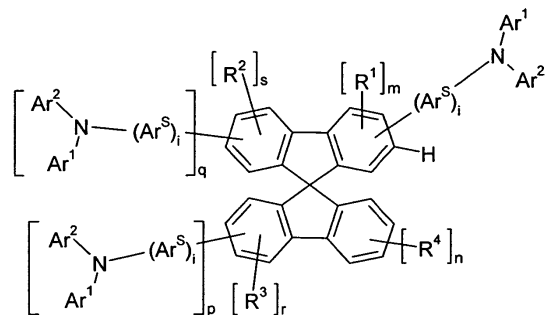
[0005] 놀랍게도, 아래 더 자세하게 기재되는 특정 화합물이 이러한 목적을 달성하고 유기 전계발광 소자에서 특히 수명, 효율 및 작동 전압에 대한 유의한 개선을 산출한다는 것이 밝혀졌다. 이는 특히 정공-수송 물질 또는 매트릭스 물질로서 본 발명에 따른 화합물의 사용시에 인광 및 형광 전계발광 소자에 적용된다. 상기 물질은 일반적으로 높은 열 안정성을 갖고, 이에 따라 분해 및 잔여물 없이 승화될 수 있다. 따라서, 본 발명은 이러한 물질 및 이러한 유형의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

[0006] 특히, 이는 놀랍게도 특히 둘 이상의 질소 원자를 함유하는 정공-수송 물질이 일반적으로 유기 전계발광 소자에서 사용되기 때문에 방향족 모노아민을 사용하여 매우 양호한 결과가 또한 획득된다는 놀라운 결과이다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 따라서 본 발명은 하기 화학식 (1)의 화합물에 관한 것이다:



화학식 (1)

[0008]

[0009]

[식 중, 하기를 사용된 기호 및 지수에 적용함:

[0010]

Ar^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 비페닐, 테르페닐, 퀴터페닐, 카르바졸, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 탄소수 6 내지 60의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있음)이고; 여기서 Ar^1 및 Ar^2 는 또한 기 E에 의해 서로 연결될 수 있고;

[0011]

Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 탄소수 6 내지 60의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 에 의해 치환될 수 있음)이고; Ar^1 및 Ar^2 는 여기서 또한 기 E에 의해 서로 연결될 수 있고;

[0012]

Ar^S 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 탄소수 6 내지 60의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있음)이고;

[0013]

E는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 단일 결합, $C(R^5)_2$, NR^5 , O 또는 S이고;

[0014]

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^6)_3$, 탄소수 1 내지 40의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 또는 탄소수 3 내지 40의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각 경우에 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^6)_2$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO, SO_2 , NR^6 , O, S 또는 $CONR^6$ 로 대체될 수 있고 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I로 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 60의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음)로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접한 치환기 R^1 또는 R^2 또는 R^3 또는 R^4 는 임의로 모노- 또는 폴리-시클릭, 지방족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 로 치환될 수 있음)를 형성할 수 있고;

[0015]

R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^6)_3$, 탄소수 1 내지 40의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 또는 탄소수 3 내지 40의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 각 경우에 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^6)_2$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO, SO_2 , NR^6 , O, S 또는 $CONR^6$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I로 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 60의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 5 내지 60개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기

(이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접 치환기 R^5 는 임의로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 를 형성할 수 있고;

[0016] R^6 은 H, D, F, 탄소수 1 내지 20 의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 5 내지 30 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (여기서 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 둘 이상의 인접한 치환기 R^6 은 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리계를 형성할 수 있고;

[0017] i 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 0 또는 1 이고;

[0018] m 은 0, 1 또는 2 이고;

[0019] n 은 각 경우에 동일 또는 상이하계, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0020] p, q 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 0 또는 1 이고;

[0021] r, s 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고, 여기서 $p + r \leq 4$ 이고 $q + s \leq 4$ 임].

[0022] 또한, 본 발명은 화학식 (1) 의 화합물에 관한 것이고, 단 하기 정의가 상기 정의 대신에 기 Ar^1 및 Ar^2 에 적용된다:

[0023] 기 Ar^1 및 Ar^2 는 상기 정의된 바와 같이 기 E 를 통해 서로 연결되고,

[0024] 기 Ar^1 및 Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 탄소수 6 내지 60 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있음) 임.

[0025] 본 발명의 의미에서 아릴기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 축합 (어닐레이트 (anellate)) 아릴기, 예를 들어 나프탈렌 또는 페난트렌을 의미한다. 대조적으로, 단일 결합, 예를 들어 비페닐 또는 플루오렌에 의해서 연결된 방향족 고리는 아릴 기로 나타내어지지 않고, 대신 방향족 고리계로 나타내어진다.

[0026] 본 발명의 의미에서 헤테로아릴 기는 방향족 고리에 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 N, O 및 S 로부터 선택되는 헤테로원자를 포함한다. 헤테로아릴 기는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 트리아진 또는 티오펜을 포함할 수 있거나, 이는 축합 (어닐레이트) 헤테로아릴 기, 예컨대 퀴놀린 또는 카르바졸일 수 있다.

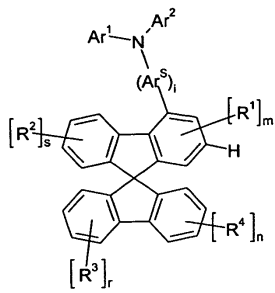
[0027] 본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 6 내지 60 개의 탄소 원자를 고리계에 함유하고, 여기서 방향족 고리계는 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 플루오렌 및 스피로비플루오렌 또는 이러한 기의 조합으로부터 구축될 수 있다. 특히, 본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 또한 다수의 아릴기가 서로 직접 또는 탄소 원자를 통해 연결되는 계를 의미하도록 의도된다. 따라서, 예를 들어 계 예컨대 비페닐, 테르페닐, 쿼터페닐, 플루오렌, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아틸플루오렌 등은 특히 또한 본 발명의 의미에서 방향족 고리계를 의미하도록 의도된다. 여기서, 방향족 고리계는 정의에 의해 아미노 기를 함유하지 않는다. 트리아릴아미노 기는 이에 따라 방향족 고리계의 정의에 포함되지 않는다.

[0028] 유사한 정의가 용어 헤테로방향족 고리계에 적용되는데, 이는 둘 이상의 상호 연결된 아릴 또는 헤테로아릴 기의 조합이고, 이중 하나 이상은 헤테로아릴 기인 것으로 이해된다.

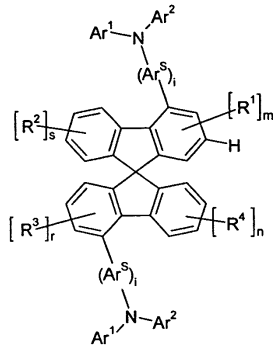
[0029] 아르알킬 기는 아릴기에 의해 치환된 알킬기인 것으로 이해되고, 여기서 아릴기는 상기 정의된 바와 같고, 알킬기는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 알킬기에 대해 상기 정의된 바와 같이 치환될 수 있고, 알킬기에 대해 상기 정의된 바와 같이 대체된 하나 이상의 CH_2 기를 가질 수 있다. 아르알킬 기에서, 알킬기는 화합물의 나머지에 결합하는 기이다. 유사한 정의가 헤테로아릴기가 아릴기 대신에 존재하는 경우에만 용어 헤테로아르알킬 기에 적용된다.

[0030] 아릴옥시 기는 2가 (에테르) 산소 원자를 통해 결합된 아릴기인 것으로 이해된다. 유사한 정의가 헤테로아릴 기가 아릴기 대신 존재하는 경우에만 용어 헤테로아릴옥시 기에 적용된다.

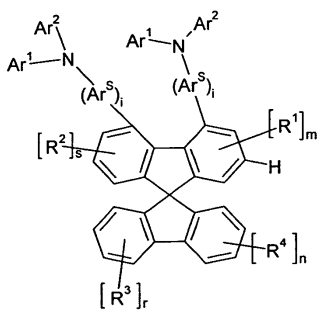
- [0031] 본 발명의 목적의 경우, 지방족 탄화수소 라디칼 또는 알킬기 또는 알케닐 또는 알키닐 기 (이는 전형적으로 1 내지 40 개 또는 또한 1 내지 20 개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 또한 개별적 H 원자 또는 CH₂ 기는 상기 언급된 기로 치환될 수 있음) 는, 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 네오헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미한다.
- [0032] 탄소수 1 내지 40 의 알콕시 기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소키, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시 또는 2,2,2-트리플루오로에톡시를 의미한다.
- [0033] 탄소수 1 내지 40 의 티오알킬 기는 특히 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-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다.
- [0034] 일반적으로, 본 발명에 따른 알킬, 알콕시 또는 티오알킬 기는 직쇄, 분지형 또는 시클릭일 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 상기 언급된 기로 대체될 수 있고; 또한 하나 이상의 H 원자는 또한 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂, 바람직하게는 F, Cl 또는 CN, 또한 바람직하게는 F 또는 CN, 특히 바람직하게는 CN 으로 대체될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 구현예에서, $p + q = 0$ 또는 1 이다. 이에 따라 본 발명에 따른 화합물은 바람직하게는 하나 또는 두 개의 디아릴아미노 기를 함유한다.
- [0036] 바람직한 구현예에서, m, s, r 및 n 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 0 또는 1, 더 바람직하게는 0 이다.
- [0037] 보다 바람직한 본 발명의 구현예에 따르면, 화학식 (1) 에서 하나 이하의 지수 i 는 1 이다. 더 바람직하게는, 지수 i 는 일반적으로 0 이다. 지수 i 가 0 인 경우, 스피로비플루오렌 및 질소 원자가 직접 연결되는 것으로 이해된다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 의 화합물은 하기 화학식 (2) 내지 (10) 의 화합물로부터 선택된다:



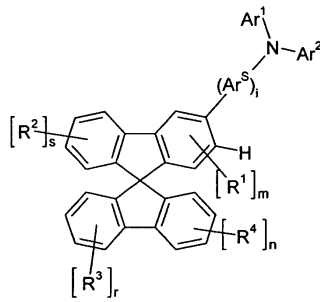
화학식 (2)



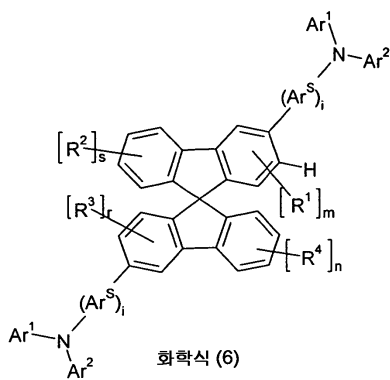
화학식 (3)



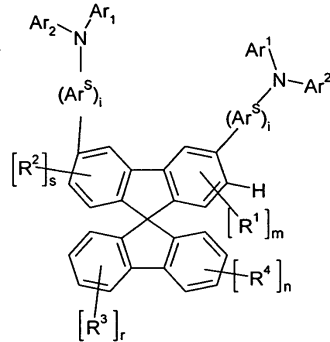
화학식 (4)



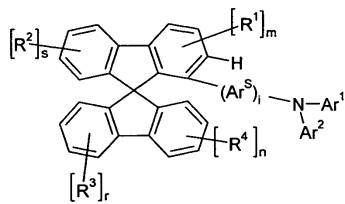
화학식 (5)



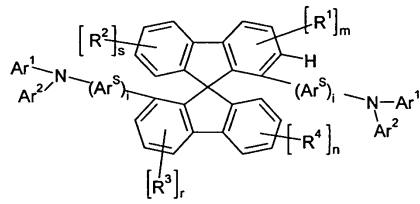
화학식 (6)



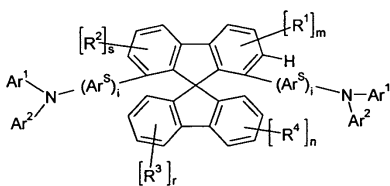
화학식 (7)



화학식 (8)



화학식 (9)



화학식 (10)

[0039]

[0040]

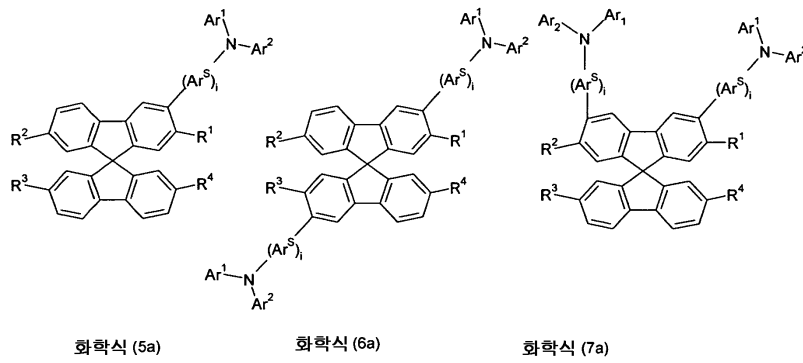
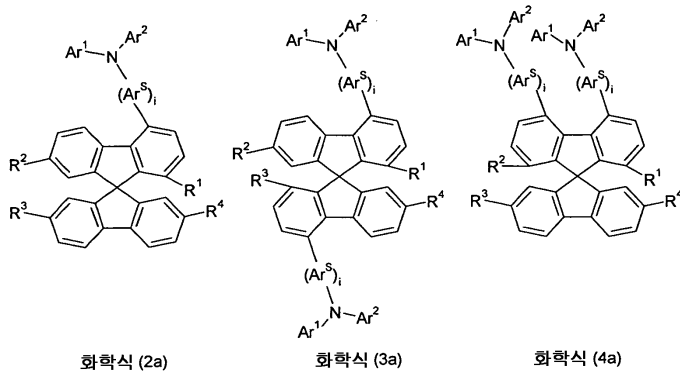
[0041]

[0042]

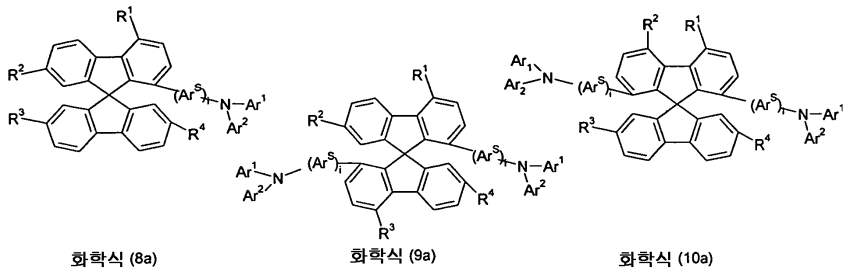
[식 중, 사용된 기호 및 지수는 상기 주어진 의미를 가짐].

상기 화학식 (2) 내지 (10) 에 따른 화합물의 경우, $i = 0$ 인 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 화학식 (2) 내지 (10) 의 화합물은 하기 화학식 (2a) 내지 (10a) 의 화합물로부터 선택된다:



[0044]

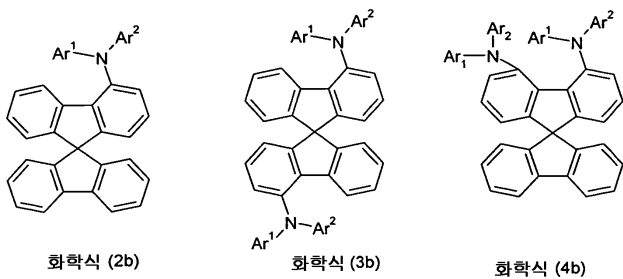


[0045]

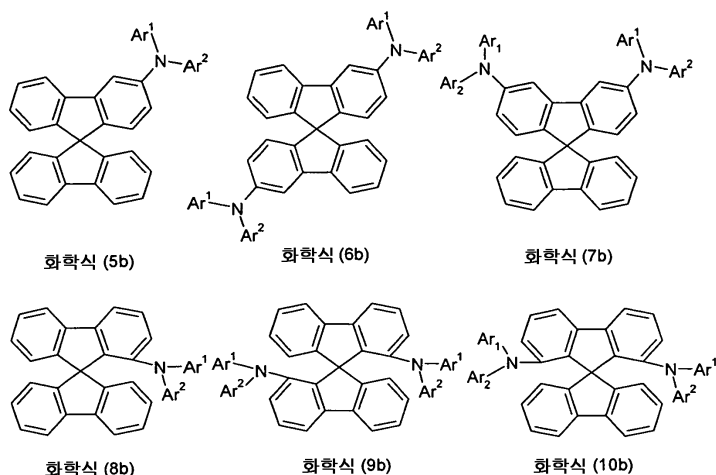
[0046] [식 중, 사용된 기호 및 지수는 상기 주어진 의미를 가짐].

[0047] 상기 화학식 (2a) 내지 (10a) 에 따른 화합물의 경우, $i = 0$ 인 것이 바람직하다.

[0048] 하기 화학식 (2b) 내지 (10b) 의 화합물이 매우 특히 바람직하다:



[0049]



[0050]

[0051]

[식 중, 사용된 기호는 상기 주어진 의미를 가짐].

[0052]

본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 오로지 하나의 디아릴아미노 기 $-NAr^1Ar^2$ 를 함유한다. 따라서 이는 바람직하게는 화학식 (2), (5) 및 (8) 또는 (2a), (5a) 및 (8a) 또는 (2b), (5b) 및 (8b) 의 화합물에 관한 것이다.

[0053]

본 발명의 보다 바람직한 구현예에서, 디아릴아미노 기 $-NAr^1Ar^2$ 는 스피로비플루오렌의 4-위치 또는 4- 및 4'-위치에서 결합된다. 따라서, 이는 바람직하게는 화학식 (2) 및 (3) 또는 (2a) 및 (3a) 또는 (2b) 및 (3b) 의 화합물에 관한 것이다.

[0054]

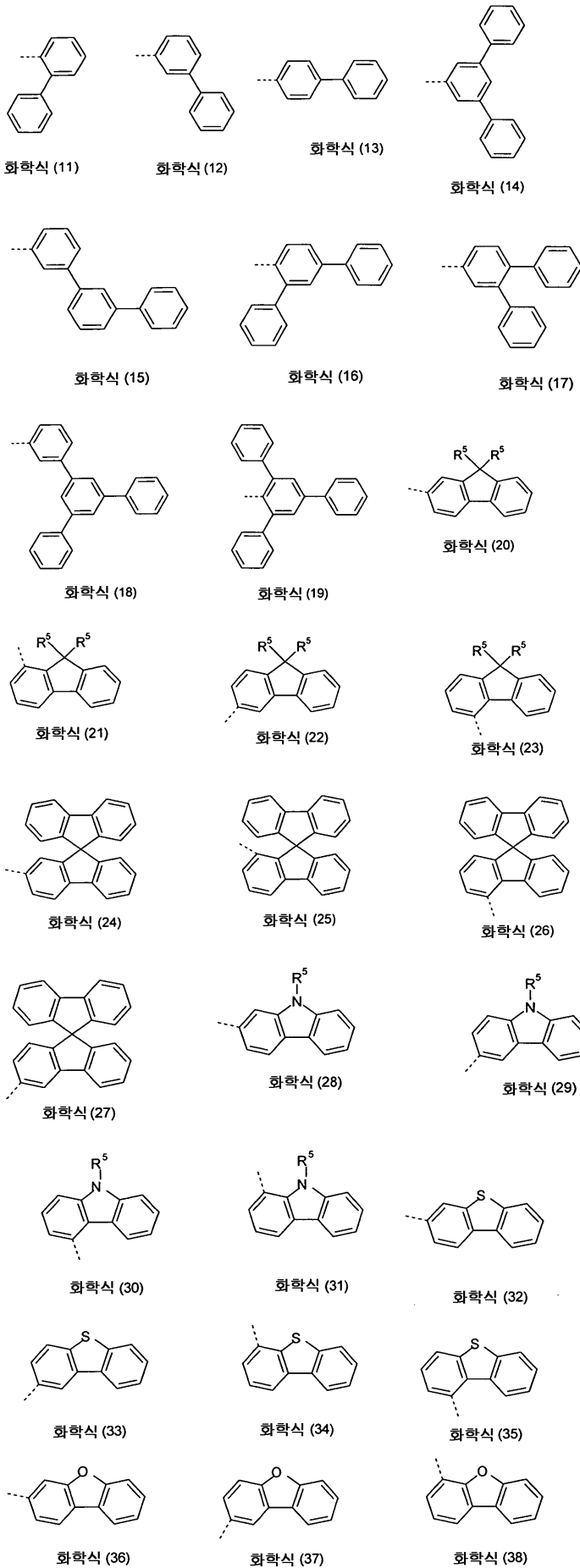
화학식 (2) 또는 (2a) 또는 (2b) 의 화합물이 매우 특히 바람직하다.

[0055]

본 발명의 보다 바람직한 구현예에서, Ar^2 는 동일 또는 상이하게, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 비페닐, 테르페닐, 쿼터페닐, 카르바졸, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있다.

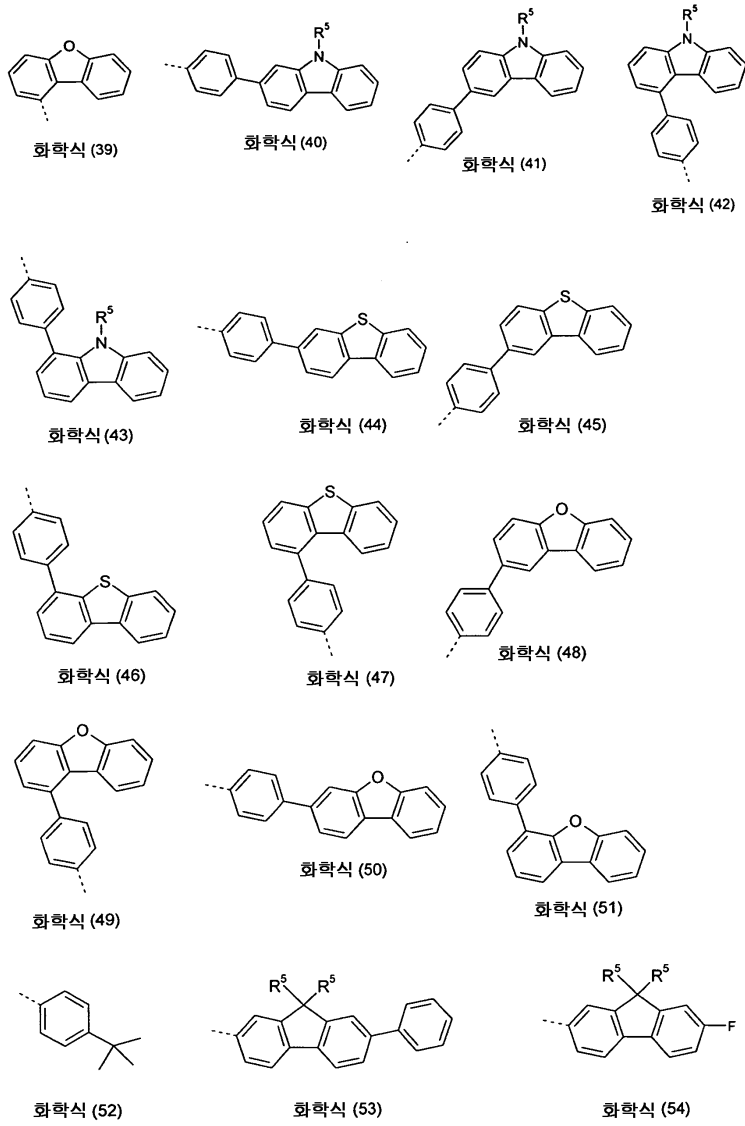
[0056]

여기서, 기 Ar^1 및 Ar^2 는 바람직하게는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 하기 화학식 (11) 내지 (66) 의 기로부터 선택되고, 여기서 점선 결합은 질소에 대한 결합을 나타내고, 상기 기는 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있지만 바람직하게는 비치환된다:

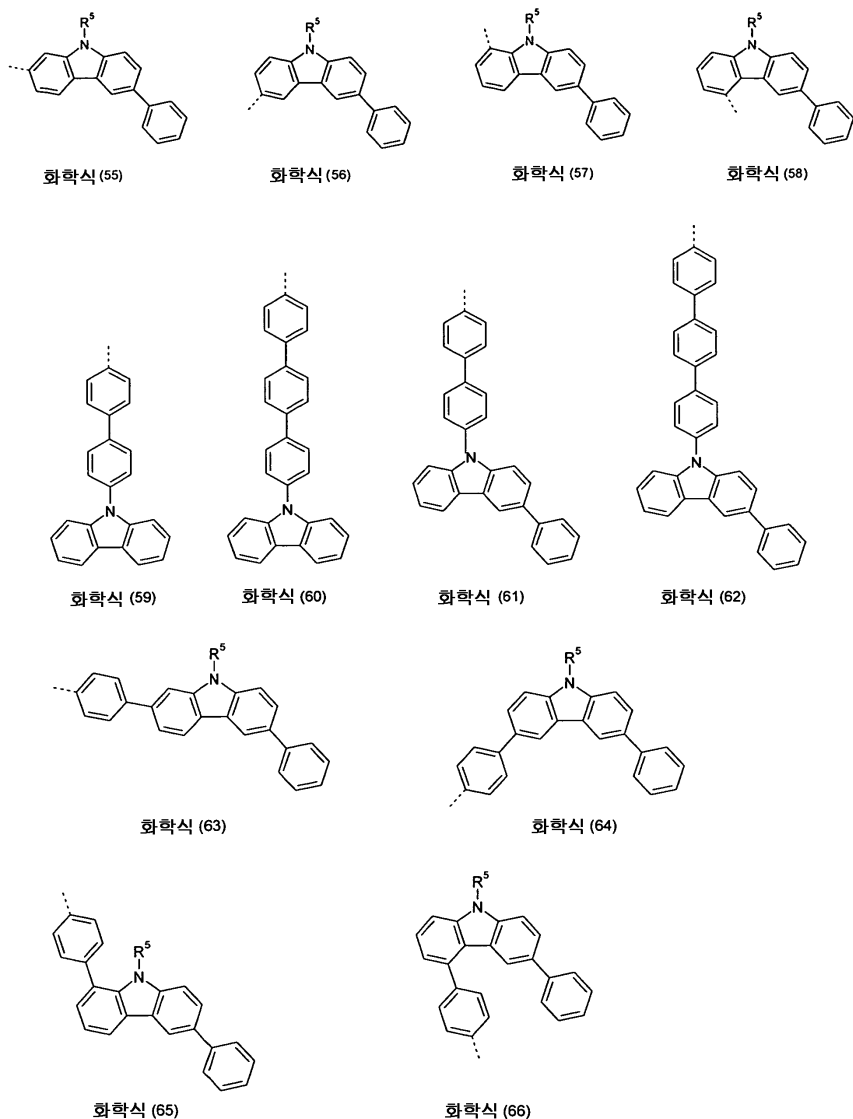


[0057]

[0058]



[0059]



[0060]

[0061] 화학식 (20) 내지 (23), (53) 및 (54) 의 기에서 R^5 는 바람직하게는 동일 또는 상이하계, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 특히 메틸, 또는 페닐기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 를 나타낸다.

[0062] 바람직한 기 Ar^1 및 Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 상기 언급된 화학식 (11), (13), (16), (20), (28), (29), (33), (34), (35), (37), (38), (39), (40), (44), (48), (49), (51) 및 (59) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이러한 기의 모든 가능한 조합은 여기서 가능한 동일하다.

[0063] Ar^1 및 Ar^2 가 각 경우에 동일 또는 상이하계, 상기 언급된 화학식 (11), (13), (20), (29), (35), (38), (39), (49), (51) 및 (59) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.

[0064] 또한, 화학식 (28) 내지 (31) 및 (40) 내지 (43) 및 (55) 내지 (58) 및 (63) 내지 (66) 의 기에서 R^5 는 바람직하게는 페닐기, 오르토-비페닐 기, 메타-비페닐기, 파라-비페닐기, 테르페닐기, 1-나프틸기 또는 2-나프틸기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 를 나타낸다.

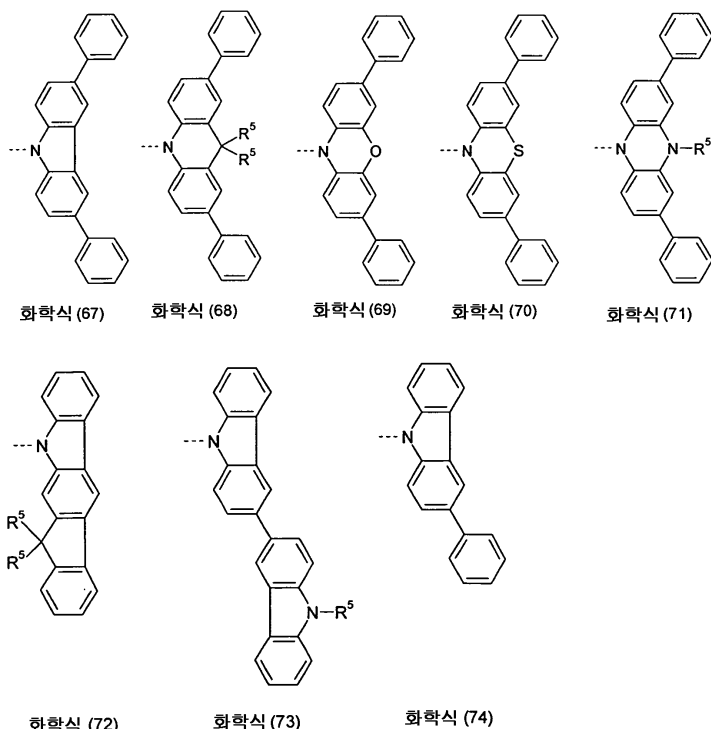
[0065] 바람직하게는, Ar^1 및 Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 화학식 (11), (20) 및 (24) 의 기로부터 선택되고, 이는 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있다.

[0066] 기 Ar^1 및 Ar^2 중 하나 이상은 특히 바람직하게는 화학식 (11) 또는 (20) 의 기이다. 매우 특히 바람직하게는, Ar^1 은 화학식 (11) 의 기를 나타내고, Ar^2 는 화학식 (20) 의 기를 나타낸다.

[0067] 질소에 결합되는 상기 언급된 화학식 (11) 내지 (66) 의 두 기 Ar^1 및 Ar^2 는 원하는 바에 따라 서로 조합될 수 있다.

[0068] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 기 Ar^1 및 Ar^2 는 서로 상이하게 선택된다.

[0069] 화학식 (1) 및 (2) 내지 (10) 또는 바람직한 구현예의 화합물에서 기 Ar^1 및 Ar^2 이 서로 기 E 에 의해 연결되는 경우, 기 $-NAr^1Ar^2$ 는 바람직하게는 하기 화학식 (67) 내지 (74) 중 하나의 구조를 갖는다:



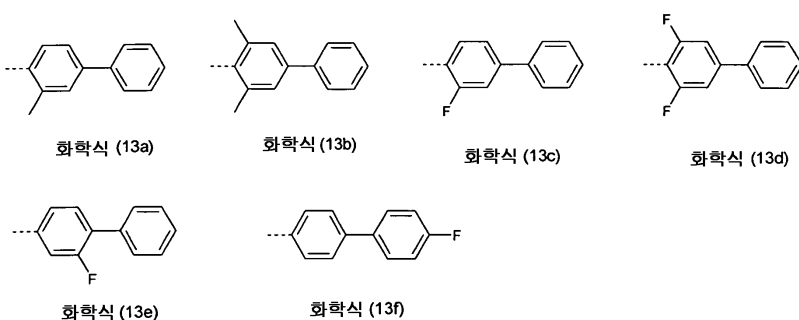
[0070]

[식 중, 사용된 기호는 상기 주어진 의미를 갖고, 점선 결합은 스피로비플루오렌에 대한 결합을 나타냄]. 이러한 기는 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있지만, 바람직하게는 비치환된다.

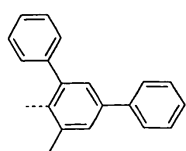
[0072] 화학식 (68) 내지 (72) 의 기에서 R^5 는 바람직하게는 동일 또는 상이하게, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 특히 메틸, 또는 페닐기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 를 나타낸다.

[0073] 또한, 화학식 (71) 및 (73) 의 기에서 R^5 는 바람직하게는 페닐기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 를 나타낸다.

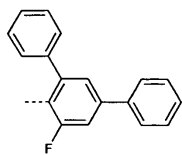
[0074] 화학식 (13) 의 바람직한 치환 구현예는 하기 화학식 (13a) 내지 (13f) 이고, 화학식 (16) 의 바람직한 구현예는 화학식 (16a) 및 (16b) 이고, 화학식 (20) 의 바람직한 구현예는 하기 화학식 (20a) 내지 (201) 이고, 화학식 (21) 의 바람직한 구현예는 하기 화학식 (21a) 내지 (21g) 이고, 화학식 (22) 의 바람직한 구현예는 하기 화학식 (22a), (22b), (22c) 및 (22d) 이고, 화학식 (23) 의 바람직한 구현예는 하기 화학식 (23a), (23b), (23c) 및 (23d) 이다:



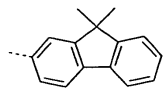
[0075]



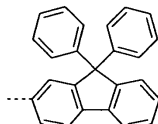
화학식 (16a)



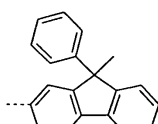
화학식 (16b)



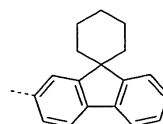
화학식 (20a)



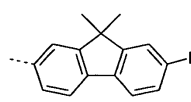
화학식 (20b)



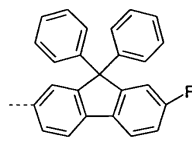
화학식 (20c)



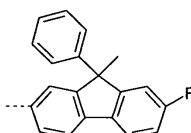
화학식 (20d)



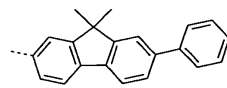
화학식 (20e)



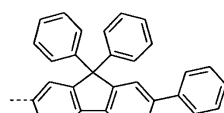
화학식 (20f)



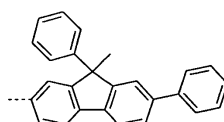
화학식 (20g)



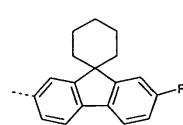
화학식 (20h)



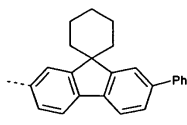
화학식 (20i)



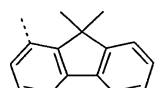
화학식 (2j)



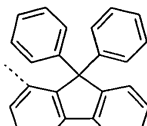
화학식 (20k)



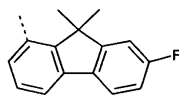
화학식 (20l)



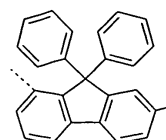
화학식 (21a)



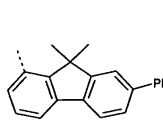
화학식 (21b)



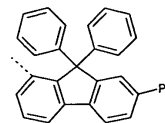
화학식 (21c)



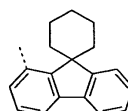
화학식 (21d)



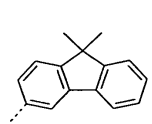
화학식 (21e)



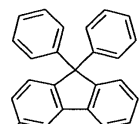
화학식 (21f)



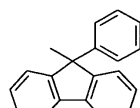
화학식 (21g)



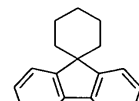
화학식 (22a)



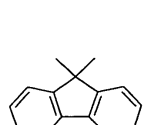
화학식 (22b)



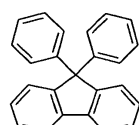
화학식 (22c)



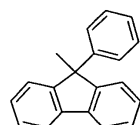
화학식 (22d)



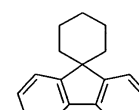
화학식 (23a)



화학식 (23b)



화학식 (23c)



화학식 (23d)

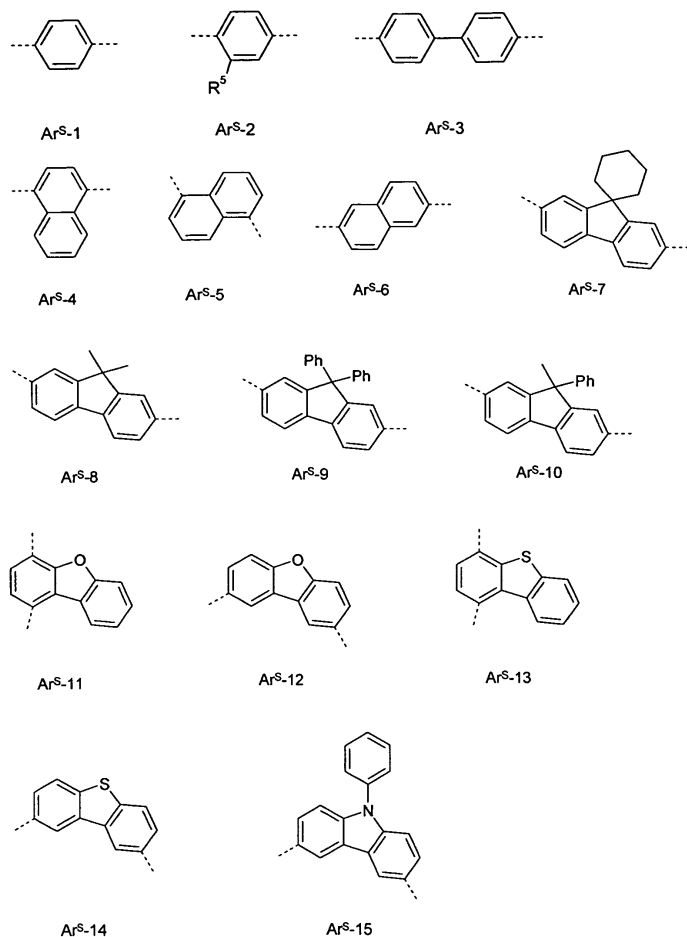
[0076]

[0077]

[0078] [식 중, 점선 결합은 질소에 대한 결합을 나타냄].

[0079] 기 Ar^S 는 바람직하게는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 6 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고, 이는 각 경우에 또한 하나 이상의 라디칼 R^5 로 치환될 수 있다.

[0080] 특히 바람직한 기 Ar^S 는 하기 화학식 (Ar^S-1) 내지 (Ar^S-15) 의 기로부터 선택되고, 여기서 점선 결합은 스피로 비플루오렌 및 아민에 대한 결합을 나타내고, 상기 기는 기 R^5 에 의해 각각의 자유 위치에서 치환될 수 있지만 바람직하게는 비치환된다:



[0081]

[0082] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R^1 내지 R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 O 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0083] 특히 바람직한 본 발명의 구현예에서, R^1 내지 R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, F, 탄소수 1 내지 5 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 6 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0084] 가장 바람직하게는, R^1 내지 R^4 는 동일 또는 상이하게, H, F, 페닐, 메틸 및 tert-부틸로부터 선택된다.

[0085] 화학식 (1) 및 (2) 내지 (10) 및 (2a) 내지 (10a) 의 화합물에서 R^1 내지 R^4 는 매우 특히 바람직하게는 각 경

우에 동일 또는 상이하계, H, F, 메틸, tert-부틸 및 페닐로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

- [0086] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에서, Ar^1 또는 Ar^2 또는 Ar^S 에 결합되는 라디칼 R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기, 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0087] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, Ar^1 또는 Ar^2 또는 Ar^S 에 결합되는 라디칼 R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, 탄소수 1 내지 5 의 직쇄 알킬기, 탄소수 3 내지 6 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0088] 본원에서 라디칼 R^1 내지 R^6 은 바람직하게는 2 개 초과와 방향족 또는 헤테로방향족 6원 고리가 서로 직접 축합되는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 즉 예를 들어 안트라센 또는 피렌 기를 함유하지 않는다. 라디칼 R^1 내지 R^6 은 특히 바람직하게는 방향족 또는 헤테로방향족 6원 고리가 서로 직접 축합되는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 즉 또한 예를 들어 나프탈렌 기를 함유하지 않는다.
- [0089] 플루오렌의 9-위치의 두 개의 치환기 R^5 가 함께 바람직하게는 탄소수 3 내지 8, 특히 바람직하게는 탄소수 5 또는 6 의 시클로알킬 고리를 형성하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0090] 마찬가지로, 화학식 (68) 및 (72) 의 두 개의 치환기 R^5 는 서로 고리계 및 이에 따른 스피로계, 예를 들어 탄소수 3 내지 8, 특히 바람직하게는 탄소수 5 또는 6 의 시클로알킬 고리를 형성할 수 있다.
- [0091] 진공 증발에 의해 가공되는 화합물의 경우, 알킬기는 바람직하게는 4 개 이하의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 1 개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 용액으로부터 가공되는 화합물의 경우, 적합한 화합물은 또한 탄소수 10 이하의 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬기로 치환되거나 올리고아릴렌기, 예를 들어 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 테르페닐 또는 쿼터페닐 기로 치환되는 화합물이다.
- [0092] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R^6 은 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 탄소수 6 내지 24 의 방향족 고리계로 이루어지는 군으로부터 선택된다. R^6 은 특히 바람직하게는 각 경우에 동일 또는 상이하계, H 또는 메틸기, 매우 특히 바람직하게는 H 이다.
- [0093] 화학식 (1) 및 (2) 내지 (10) 및 (2a) 내지 (10a) 및 (2b) 내지 (10b) 의 화합물 (여기서, 상기 언급된 바람직한 구현예가 동일하게 발생함) 이 특히 바람직하다. 따라서 하기와 같은 화합물이 특히 바람직하다:
- [0094] Ar^1 , Ar^2 는 동일 또는 상이하계, 화학식 (11) 내지 (66) 중 하나의 기이고; 또는 $-NAr^1Ar^2$ 는 화학식 (67) 내지 (74) 중 하나의 기를 나타내고;
- [0095] E 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, 단일 결합 또는 $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O 또는 S 이고;
- [0096] R^1 내지 R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 O 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고;
- [0097] R^5 는 라디칼 R^5 가 Ar^1 또는 Ar^2 또는 Ar^S 에 결합되는 경우, 각 경우에 동일 또는 상이하계, H, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기, 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 로

이루어지는 군으로부터 선택되고; 또는

[0098] 화학식 (20) 내지 (23), (53), (54), (68) 및 (72) 에서 탄소 가교에 결합되는 R^5 는 동일 또는 상이하게, 탄소 수 1 내지 10 의 알킬기, 특히 메틸, 또는 페닐기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있음) 이고; 또는

[0099] 화학식 (28) 내지 (31), (40) 내지 (43) 또는 (55) 내지 (58), (63) 내지 (66), (71) 및 (73) 에서 질소 가교에 결합되는 R^5 는 하나 이상의 라디칼 R^6 에 의해 치환될 수 있는 페닐기이고;

[0100] R^6 은 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 탄소수 6 내지 24 의 방향족 고리계로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0101] i 는 0 이고;

[0102] m 은 0 또는 1, 바람직하게는 0 이고;

[0103] n 은 0 또는 1 이고;

[0104] $p + q$ 는 0 또는 1 이고;

[0105] r 은 0 또는 1 이고;

[0106] s 는 0 또는 1 임.

[0107] 화학식 (1) 에 따른 화합물의 바람직한 구조에 관한 예가 아래 열거되어 있다. 화합물은 화학식 (2a), (5a) 및 (8a) 의 기본 구조를 기초로 한다.

화학식	화학식 기본 구조	$i =$	화학식의 Ar^1	화학식의 Ar^2
(2a-1-1)	(2a)	0	(11)	(11)
(2a-1-2)	(2a)	0	(11)	(13)
(2a-1-3)	(2a)	0	(11)	(20)
(2a-1-4)	(2a)	0	(11)	(29)
(2a-1-5)	(2a)	0	(11)	(35)
(2a-1-6)	(2a)	0	(11)	(38)
(2a-1-7)	(2a)	0	(11)	(39)
(2a-1-8)	(2a)	0	(11)	(49)
(2a-1-9)	(2a)	0	(11)	(51)

[0108]

(2a-1-10)	(2a)	0	(11)	(59)
(2a-1-11)	(2a)	0	(13)	(13)
(2a-1-12)	(2a)	0	(13)	(20)
(2a-1-13)	(2a)	0	(13)	(29)
(2a-1-14)	(2a)	0	(13)	(35)
(2a-1-15)	(2a)	0	(13)	(38)
(2a-1-16)	(2a)	0	(13)	(39)
(2a-1-17)	(2a)	0	(13)	(49)
(2a-1-18)	(2a)	0	(13)	(51)
(2a-1-19)	(2a)	0	(13)	(59)
(2a-1-20)	(2a)	0	(20)	(20)
(2a-1-21)	(2a)	0	(20)	(29)
(2a-1-22)	(2a)	0	(20)	(35)
(2a-1-23)	(2a)	0	(20)	(38)
(2a-1-24)	(2a)	0	(20)	(39)
(2a-1-25)	(2a)	0	(20)	(49)
(2a-1-26)	(2a)	0	(20)	(51)
(2a-1-27)	(2a)	0	(20)	(59)
(2a-1-28)	(2a)	0	(29)	(29)
(2a-1-29)	(2a)	0	(29)	(35)
(2a-1-30)	(2a)	0	(29)	(38)
(2a-1-31)	(2a)	0	(29)	(39)
(2a-1-32)	(2a)	0	(29)	(49)
(2a-1-33)	(2a)	0	(29)	(51)
(2a-1-34)	(2a)	0	(29)	(59)
(2a-1-35)	(2a)	0	(35)	(35)
(2a-1-36)	(2a)	0	(35)	(38)
(2a-1-37)	(2a)	0	(35)	(39)
(2a-1-38)	(2a)	0	(35)	(49)
(2a-1-39)	(2a)	0	(35)	(51)
(2a-1-40)	(2a)	0	(35)	(59)
(2a-1-41)	(2a)	0	(38)	(38)
(2a-1-42)	(2a)	0	(38)	(39)
(2a-1-43)	(2a)	0	(38)	(49)
(2a-1-44)	(2a)	0	(38)	(51)

[0109]

(2a-1-45)	(2a)	0	(38)	(59)
(2a-1-46)	(2a)	0	(39)	(39)
(2a-1-47)	(2a)	0	(39)	(49)
(2a-1-48)	(2a)	0	(39)	(51)
(2a-1-49)	(2a)	0	(39)	(59)
(2a-1-50)	(2a)	0	(49)	(49)
(2a-1-51)	(2a)	0	(49)	(51)
(2a-1-52)	(2a)	0	(49)	(59)
(2a-1-53)	(2a)	0	(51)	(51)
(2a-1-54)	(2a)	0	(51)	(59)
(2a-1-55)	(2a)	0	(59)	(59)
(2a-2-1)	(2a)	1	(11)	(11)
(2a-2-2)	(2a)	1	(11)	(13)
(2a-2-3)	(2a)	1	(11)	(20)
(2a-2-4)	(2a)	1	(11)	(29)
(2a-2-5)	(2a)	1	(11)	(35)
(2a-2-6)	(2a)	1	(11)	(38)
(2a-2-7)	(2a)	1	(11)	(39)
(2a-2-8)	(2a)	1	(11)	(49)
(2a-2-9)	(2a)	1	(11)	(51)
(2a-2-10)	(2a)	1	(11)	(59)
(2a-2-11)	(2a)	1	(13)	(13)
(2a-2-12)	(2a)	1	(13)	(20)
(2a-2-13)	(2a)	1	(13)	(29)
(2a-2-14)	(2a)	1	(13)	(35)
(2a-2-15)	(2a)	1	(13)	(38)
(2a-2-16)	(2a)	1	(13)	(39)
(2a-2-17)	(2a)	1	(13)	(49)
(2a-2-18)	(2a)	1	(13)	(51)
(2a-2-19)	(2a)	1	(13)	(59)
(2a-2-20)	(2a)	1	(20)	(20)
(2a-2-21)	(2a)	1	(20)	(29)
(2a-2-22)	(2a)	1	(20)	(35)
(2a-2-23)	(2a)	1	(20)	(38)
(2a-2-24)	(2a)	1	(20)	(39)

[0110]

(2a-2-25)	(2a)	1	(20)	(49)
(2a-2-26)	(2a)	1	(20)	(51)
(2a-2-27)	(2a)	1	(20)	(59)
(2a-2-28)	(2a)	1	(29)	(29)
(2a-2-29)	(2a)	1	(29)	(35)
(2a-2-30)	(2a)	1	(29)	(38)
(2a-2-31)	(2a)	1	(29)	(39)
(2a-2-32)	(2a)	1	(29)	(49)
(2a-2-33)	(2a)	1	(29)	(51)
(2a-2-34)	(2a)	1	(29)	(59)
(2a-2-35)	(2a)	1	(35)	(35)
(2a-2-36)	(2a)	1	(35)	(38)
(2a-2-37)	(2a)	1	(35)	(39)
(2a-2-38)	(2a)	1	(35)	(49)
(2a-2-39)	(2a)	1	(35)	(51)
(2a-2-40)	(2a)	1	(35)	(59)
(2a-2-41)	(2a)	1	(38)	(38)
(2a-2-42)	(2a)	1	(38)	(39)
(2a-2-43)	(2a)	1	(38)	(49)
(2a-2-44)	(2a)	1	(38)	(51)
(2a-2-45)	(2a)	1	(38)	(59)
(2a-2-46)	(2a)	1	(39)	(39)
(2a-2-47)	(2a)	1	(39)	(49)
(2a-2-48)	(2a)	1	(39)	(51)
(2a-2-49)	(2a)	1	(39)	(59)
(2a-2-50)	(2a)	1	(49)	(49)
(2a-2-51)	(2a)	1	(49)	(51)
(2a-2-52)	(2a)	1	(49)	(59)
(2a-2-53)	(2a)	1	(51)	(51)
(2a-2-54)	(2a)	1	(51)	(59)
(2a-2-55)	(2a)	1	(59)	(59)
(5a-1-1)	(5a)	0	(11)	(11)
(5a-1-2)	(5a)	0	(11)	(13)
(5a-1-3)	(5a)	0	(11)	(20)
(5a-1-4)	(5a)	0	(11)	(29)

[0111]

(5a-1-5)	(5a)	0	(11)	(35)
(5a-1-6)	(5a)	0	(11)	(38)
(5a-1-7)	(5a)	0	(11)	(39)
(5a-1-8)	(5a)	0	(11)	(49)
(5a-1-9)	(5a)	0	(11)	(51)
(5a-1-10)	(5a)	0	(11)	(59)
(5a-1-11)	(5a)	0	(13)	(13)
(5a-1-12)	(5a)	0	(13)	(20)
(5a-1-13)	(5a)	0	(13)	(29)
(5a-1-14)	(5a)	0	(13)	(35)
(5a-1-15)	(5a)	0	(13)	(38)
(5a-1-16)	(5a)	0	(13)	(39)
(5a-1-17)	(5a)	0	(13)	(49)
(5a-1-18)	(5a)	0	(13)	(51)
(5a-1-19)	(5a)	0	(13)	(59)
(5a-1-20)	(5a)	0	(20)	(20)
(5a-1-21)	(5a)	0	(20)	(29)
(5a-1-22)	(5a)	0	(20)	(35)
(5a-1-23)	(5a)	0	(20)	(38)
(5a-1-24)	(5a)	0	(20)	(39)
(5a-1-25)	(5a)	0	(20)	(49)
(5a-1-26)	(5a)	0	(20)	(51)
(5a-1-27)	(5a)	0	(20)	(59)
(5a-1-28)	(5a)	0	(29)	(29)
(5a-1-29)	(5a)	0	(29)	(35)
(5a-1-30)	(5a)	0	(29)	(38)
(5a-1-31)	(5a)	0	(29)	(39)
(5a-1-32)	(5a)	0	(29)	(49)
(5a-1-33)	(5a)	0	(29)	(51)
(5a-1-34)	(5a)	0	(29)	(59)
(5a-1-35)	(5a)	0	(35)	(35)
(5a-1-36)	(5a)	0	(35)	(38)
(5a-1-37)	(5a)	0	(35)	(39)
(5a-1-38)	(5a)	0	(35)	(49)
(5a-1-39)	(5a)	0	(35)	(51)

[0112]

(5a-1-40)	(5a)	0	(35)	(59)
(5a-1-41)	(5a)	0	(38)	(38)
(5a-1-42)	(5a)	0	(38)	(39)
(5a-1-43)	(5a)	0	(38)	(49)
(5a-1-44)	(5a)	0	(38)	(51)
(5a-1-45)	(5a)	0	(38)	(59)
(5a-1-46)	(5a)	0	(39)	(39)
(5a-1-47)	(5a)	0	(39)	(49)
(5a-1-48)	(5a)	0	(39)	(51)
(5a-1-49)	(5a)	0	(39)	(59)
(5a-1-50)	(5a)	0	(49)	(49)
(5a-1-51)	(5a)	0	(49)	(51)
(5a-1-52)	(5a)	0	(49)	(59)
(5a-1-53)	(5a)	0	(51)	(51)
(5a-1-54)	(5a)	0	(51)	(59)
(5a-1-55)	(5a)	0	(59)	(59)
(5a-2-1)	(5a)	1	(11)	(11)
(5a-2-2)	(5a)	1	(11)	(13)
(5a-2-3)	(5a)	1	(11)	(20)
(5a-2-4)	(5a)	1	(11)	(29)
(5a-2-5)	(5a)	1	(11)	(35)
(5a-2-6)	(5a)	1	(11)	(38)
(5a-2-7)	(5a)	1	(11)	(39)
(5a-2-8)	(5a)	1	(11)	(49)
(5a-2-9)	(5a)	1	(11)	(51)
(5a-2-10)	(5a)	1	(11)	(59)
(5a-2-11)	(5a)	1	(13)	(13)
(5a-2-12)	(5a)	1	(13)	(20)
(5a-2-13)	(5a)	1	(13)	(29)
(5a-2-14)	(5a)	1	(13)	(35)
(5a-2-15)	(5a)	1	(13)	(38)
(5a-2-16)	(5a)	1	(13)	(39)
(5a-2-17)	(5a)	1	(13)	(49)
(5a-2-18)	(5a)	1	(13)	(51)
(5a-2-19)	(5a)	1	(13)	(59)

[0113]

(5a-2-20)	(5a)	1	(20)	(20)
(5a-2-21)	(5a)	1	(20)	(29)
(5a-2-22)	(5a)	1	(20)	(35)
(5a-2-23)	(5a)	1	(20)	(38)
(5a-2-24)	(5a)	1	(20)	(39)
(5a-2-25)	(5a)	1	(20)	(49)
(5a-2-26)	(5a)	1	(20)	(51)
(5a-2-27)	(5a)	1	(20)	(59)
(5a-2-28)	(5a)	1	(29)	(29)
(5a-2-29)	(5a)	1	(29)	(35)
(5a-2-30)	(5a)	1	(29)	(38)
(5a-2-31)	(5a)	1	(29)	(39)
(5a-2-32)	(5a)	1	(29)	(49)
(5a-2-33)	(5a)	1	(29)	(51)
(5a-2-34)	(5a)	1	(29)	(59)
(5a-2-35)	(5a)	1	(35)	(35)
(5a-2-36)	(5a)	1	(35)	(38)
(5a-2-37)	(5a)	1	(35)	(39)
(5a-2-38)	(5a)	1	(35)	(49)
(5a-2-39)	(5a)	1	(35)	(51)
(5a-2-40)	(5a)	1	(35)	(59)
(5a-2-41)	(5a)	1	(38)	(38)
(5a-2-42)	(5a)	1	(38)	(39)
(5a-2-43)	(5a)	1	(38)	(49)
(5a-2-44)	(5a)	1	(38)	(51)
(5a-2-45)	(5a)	1	(38)	(59)
(5a-2-46)	(5a)	1	(39)	(39)
(5a-2-47)	(5a)	1	(39)	(49)
(5a-2-48)	(5a)	1	(39)	(51)
(5a-2-49)	(5a)	1	(39)	(59)
(5a-2-50)	(5a)	1	(49)	(49)
(5a-2-51)	(5a)	1	(49)	(51)
(5a-2-52)	(5a)	1	(49)	(59)
(5a-2-53)	(5a)	1	(51)	(51)
(5a-2-54)	(5a)	1	(51)	(59)

[0114]

(5a-2-55)	(5a)	1	(59)	(59)
(8a-1-1)	(8a)	0	(11)	(11)
(8a-1-2)	(8a)	0	(11)	(13)
(8a-1-3)	(8a)	0	(11)	(20)
(8a-1-4)	(8a)	0	(11)	(29)
(8a-1-5)	(8a)	0	(11)	(35)
(8a-1-6)	(8a)	0	(11)	(38)
(8a-1-7)	(8a)	0	(11)	(39)
(8a-1-8)	(8a)	0	(11)	(49)
(8a-1-9)	(8a)	0	(11)	(51)
(8a-1-10)	(8a)	0	(11)	(59)
(8a-1-11)	(8a)	0	(13)	(13)
(8a-1-12)	(8a)	0	(13)	(20)
(8a-1-13)	(8a)	0	(13)	(29)
(8a-1-14)	(8a)	0	(13)	(35)
(8a-1-15)	(8a)	0	(13)	(38)
(8a-1-16)	(8a)	0	(13)	(39)
(8a-1-17)	(8a)	0	(13)	(49)
(8a-1-18)	(8a)	0	(13)	(51)
(8a-1-19)	(8a)	0	(13)	(59)
(8a-1-20)	(8a)	0	(20)	(20)
(8a-1-21)	(8a)	0	(20)	(29)
(8a-1-22)	(8a)	0	(20)	(35)
(8a-1-23)	(8a)	0	(20)	(38)
(8a-1-24)	(8a)	0	(20)	(39)
(8a-1-25)	(8a)	0	(20)	(49)
(8a-1-26)	(8a)	0	(20)	(51)
(8a-1-27)	(8a)	0	(20)	(59)
(8a-1-28)	(8a)	0	(29)	(29)
(8a-1-29)	(8a)	0	(29)	(35)
(8a-1-30)	(8a)	0	(29)	(38)
(8a-1-31)	(8a)	0	(29)	(39)
(8a-1-32)	(8a)	0	(29)	(49)
(8a-1-33)	(8a)	0	(29)	(51)
(8a-1-34)	(8a)	0	(29)	(59)

[0115]

(8a-1-35)	(8a)	0	(35)	(35)
(8a-1-36)	(8a)	0	(35)	(38)
(8a-1-37)	(8a)	0	(35)	(39)
(8a-1-38)	(8a)	0	(35)	(49)
(8a-1-39)	(8a)	0	(35)	(51)
(8a-1-40)	(8a)	0	(35)	(59)
(8a-1-41)	(8a)	0	(38)	(38)
(8a-1-42)	(8a)	0	(38)	(39)
(8a-1-43)	(8a)	0	(38)	(49)
(8a-1-44)	(8a)	0	(38)	(51)
(8a-1-45)	(8a)	0	(38)	(59)
(8a-1-46)	(8a)	0	(39)	(39)
(8a-1-47)	(8a)	0	(39)	(49)
(8a-1-48)	(8a)	0	(39)	(51)
(8a-1-49)	(8a)	0	(39)	(59)
(8a-1-50)	(8a)	0	(49)	(49)
(8a-1-51)	(8a)	0	(49)	(51)
(8a-1-52)	(8a)	0	(49)	(59)
(8a-1-53)	(8a)	0	(51)	(51)
(8a-1-54)	(8a)	0	(51)	(59)
(8a-1-55)	(8a)	0	(59)	(59)
(8a-2-1)	(8a)	1	(11)	(11)
(8a-2-2)	(8a)	1	(11)	(13)
(8a-2-3)	(8a)	1	(11)	(20)
(8a-2-4)	(8a)	1	(11)	(29)
(8a-2-5)	(8a)	1	(11)	(35)
(8a-2-6)	(8a)	1	(11)	(38)
(8a-2-7)	(8a)	1	(11)	(39)
(8a-2-8)	(8a)	1	(11)	(49)
(8a-2-9)	(8a)	1	(11)	(51)
(8a-2-10)	(8a)	1	(11)	(59)
(8a-2-11)	(8a)	1	(13)	(13)
(8a-2-12)	(8a)	1	(13)	(20)
(8a-2-13)	(8a)	1	(13)	(29)
(8a-2-14)	(8a)	1	(13)	(35)

[0116]

(8a-2-15)	(8a)	1	(13)	(38)
(8a-2-16)	(8a)	1	(13)	(39)
(8a-2-17)	(8a)	1	(13)	(49)
(8a-2-18)	(8a)	1	(13)	(51)
(8a-2-19)	(8a)	1	(13)	(59)
(8a-2-20)	(8a)	1	(20)	(20)
(8a-2-21)	(8a)	1	(20)	(29)
(8a-2-22)	(8a)	1	(20)	(35)
(8a-2-23)	(8a)	1	(20)	(38)
(8a-2-24)	(8a)	1	(20)	(39)
(8a-2-25)	(8a)	1	(20)	(49)
(8a-2-26)	(8a)	1	(20)	(51)
(8a-2-27)	(8a)	1	(20)	(59)
(8a-2-28)	(8a)	1	(29)	(29)
(8a-2-29)	(8a)	1	(29)	(35)
(8a-2-30)	(8a)	1	(29)	(38)
(8a-2-31)	(8a)	1	(29)	(39)
(8a-2-32)	(8a)	1	(29)	(49)
(8a-2-33)	(8a)	1	(29)	(51)
(8a-2-34)	(8a)	1	(29)	(59)
(8a-2-35)	(8a)	1	(35)	(35)
(8a-2-36)	(8a)	1	(35)	(38)
(8a-2-37)	(8a)	1	(35)	(39)
(8a-2-38)	(8a)	1	(35)	(49)
(8a-2-39)	(8a)	1	(35)	(51)
(8a-2-40)	(8a)	1	(35)	(59)
(8a-2-41)	(8a)	1	(38)	(38)
(8a-2-42)	(8a)	1	(38)	(39)
(8a-2-43)	(8a)	1	(38)	(49)
(8a-2-44)	(8a)	1	(38)	(51)
(8a-2-45)	(8a)	1	(38)	(59)
(8a-2-46)	(8a)	1	(39)	(39)
(8a-2-47)	(8a)	1	(39)	(49)
(8a-2-48)	(8a)	1	(39)	(51)
(8a-2-49)	(8a)	1	(39)	(59)

[0117]

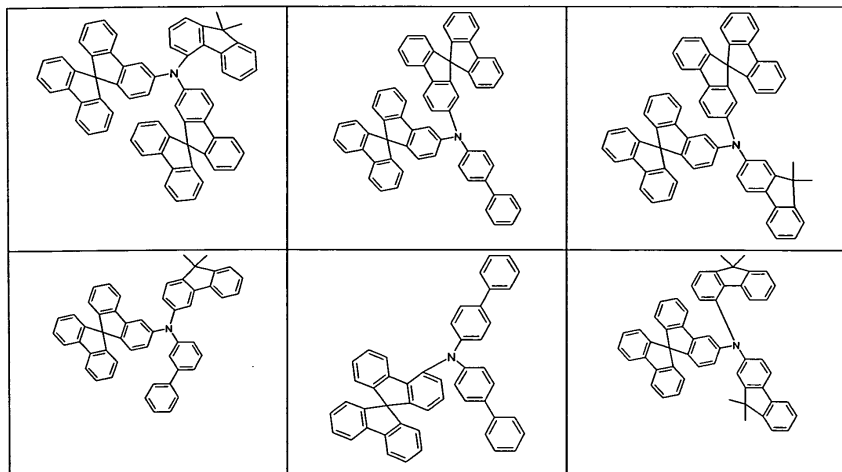
(8a-2-50)	(8a)	1	(49)	(49)
(8a-2-51)	(8a)	1	(49)	(51)
(8a-2-52)	(8a)	1	(49)	(59)
(8a-2-53)	(8a)	1	(51)	(51)
(8a-2-54)	(8a)	1	(51)	(59)
(8a-2-55)	(8a)	1	(59)	(59)

[0118]

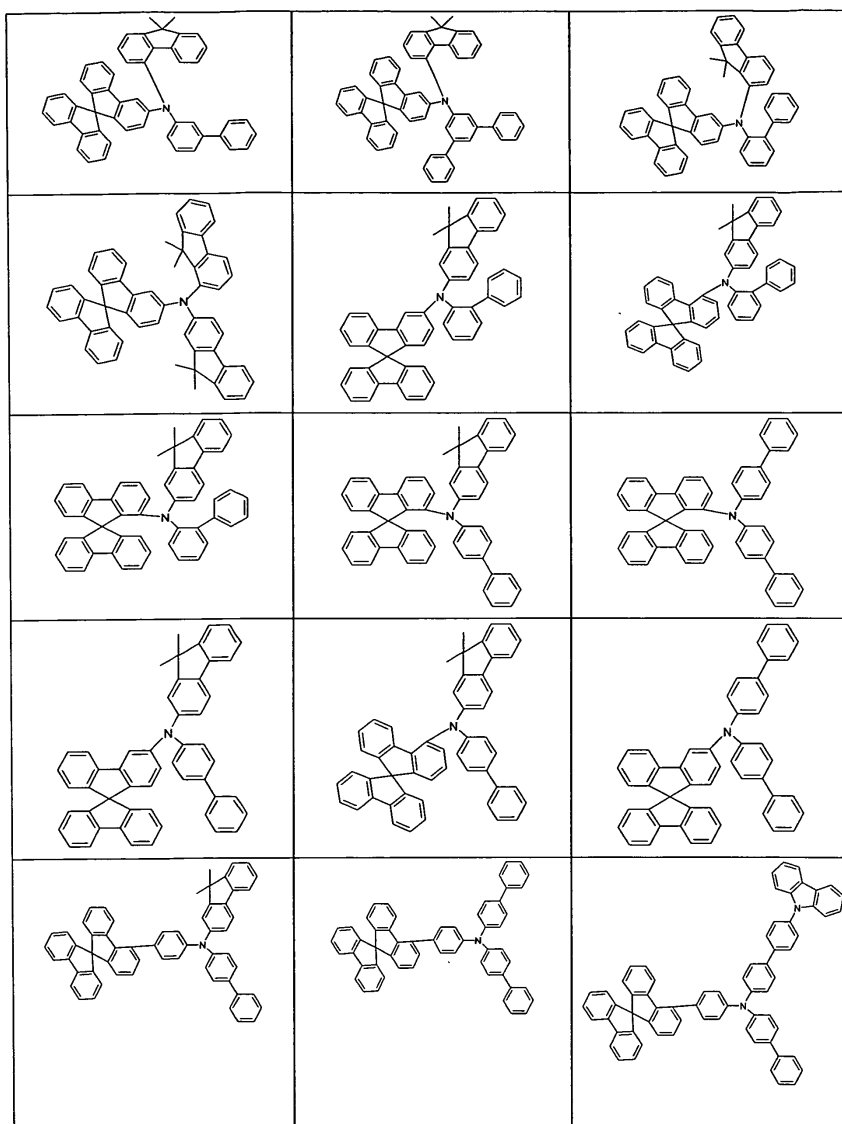
[0119]

상기 목록의 화합물은 바람직하게는 상기 기재된 이러한 기의 바람직한 구형예를 Ar^S 및 R^1 내지 R^4 로서 갖는다. 더 바람직하게는 상기 열거된 화합물에서, Ar^S 는 상기 정의된 바와 같은 기 Ar^S-1 내지 Ar^S-15 로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 열거된 화합물에서 R^1 내지 R^4 는 동일 또는 상이하게 H, F, 페닐, 메틸 및 tert-부틸로부터 선택된다.

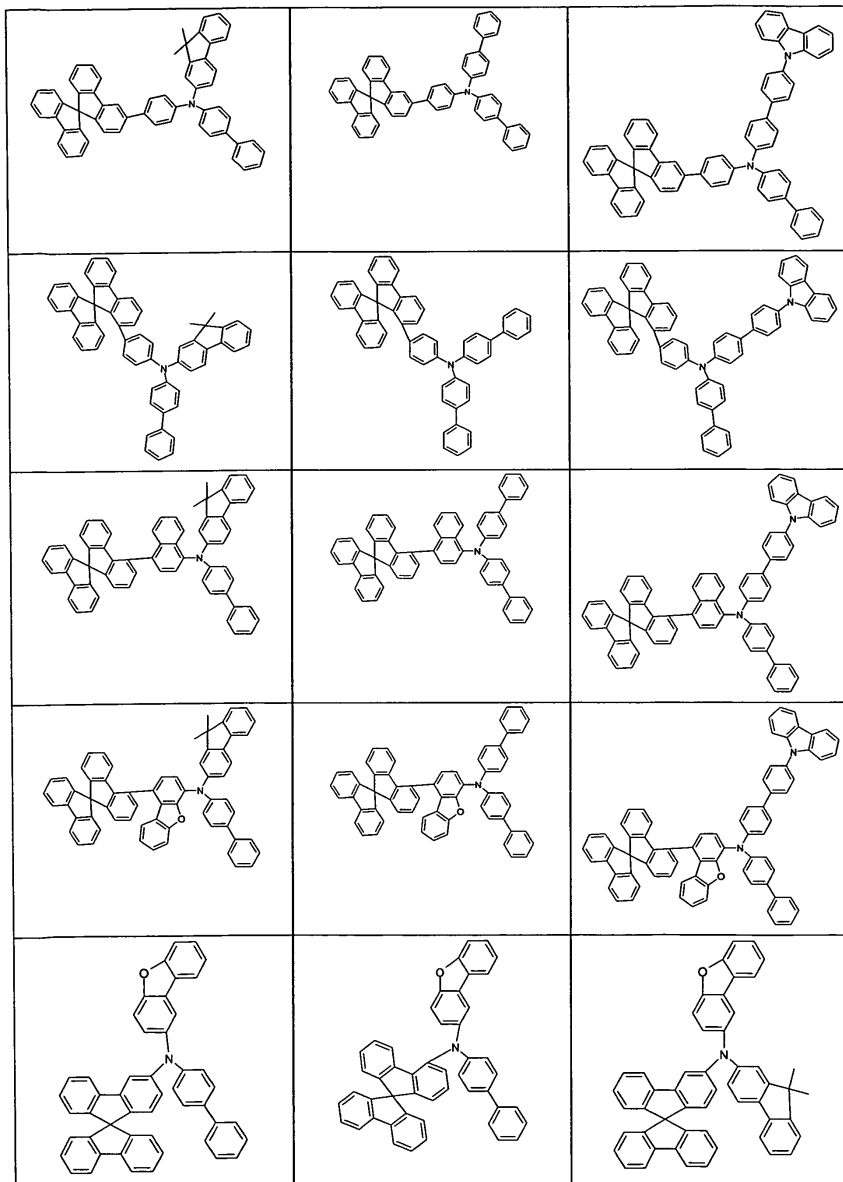
[0120] 본 발명에 따른 적합한 화합물의 예는 하기 표에 나타난 화합물이다:



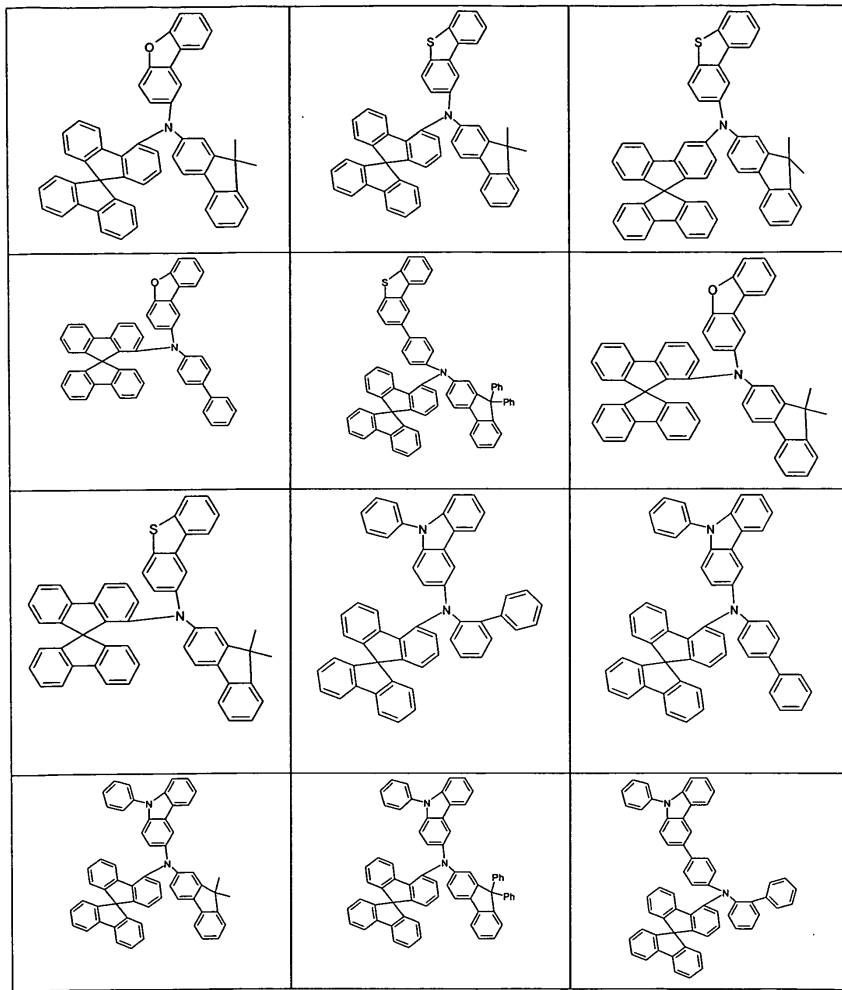
[0121]



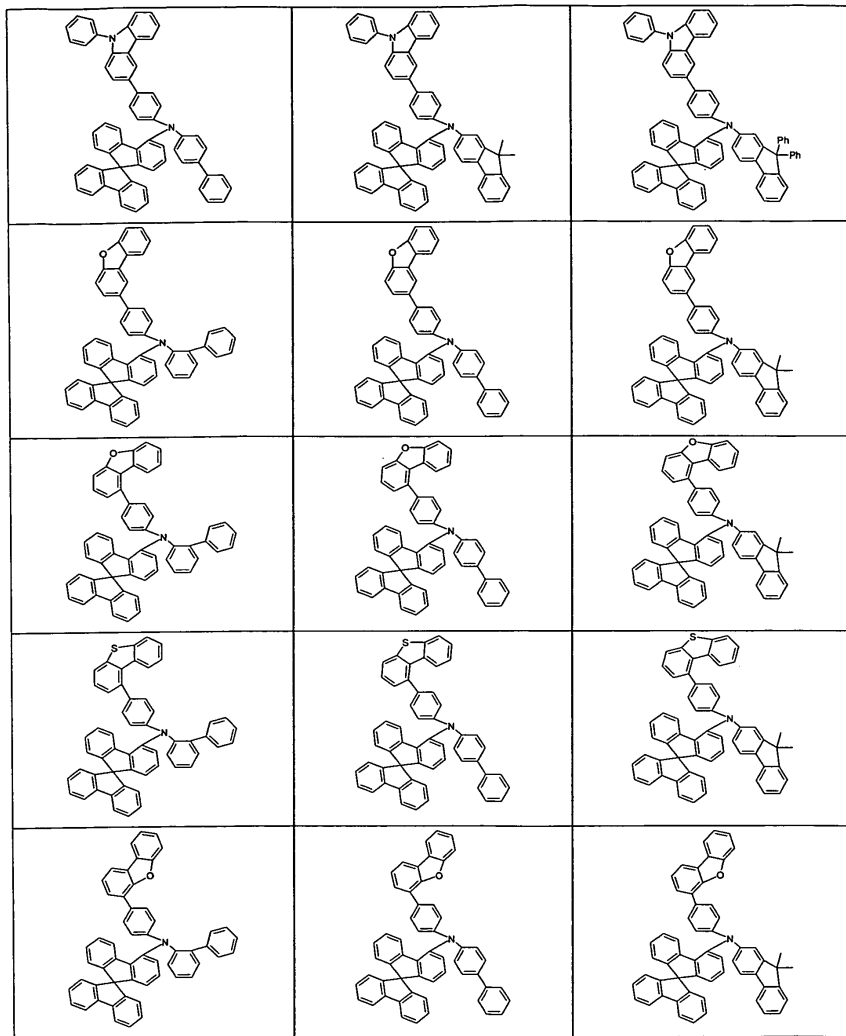
[0122]



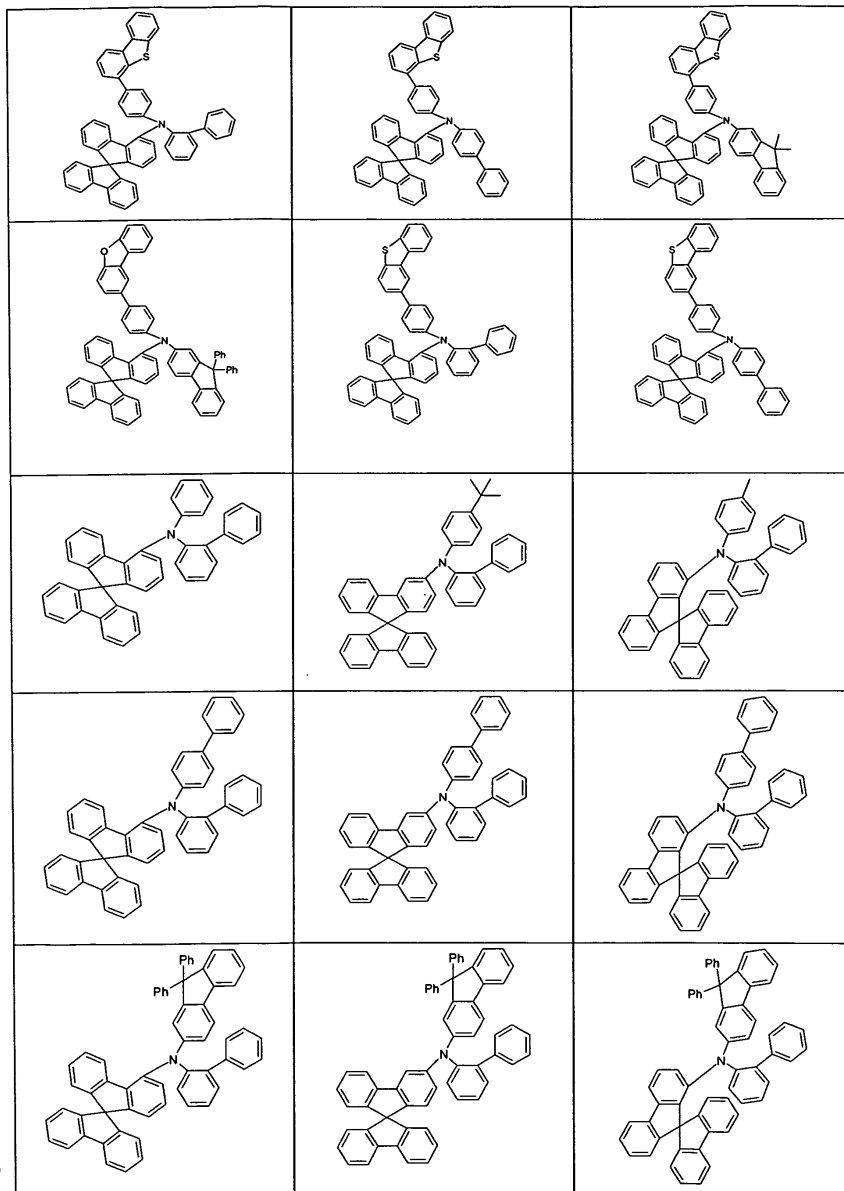
[0123]



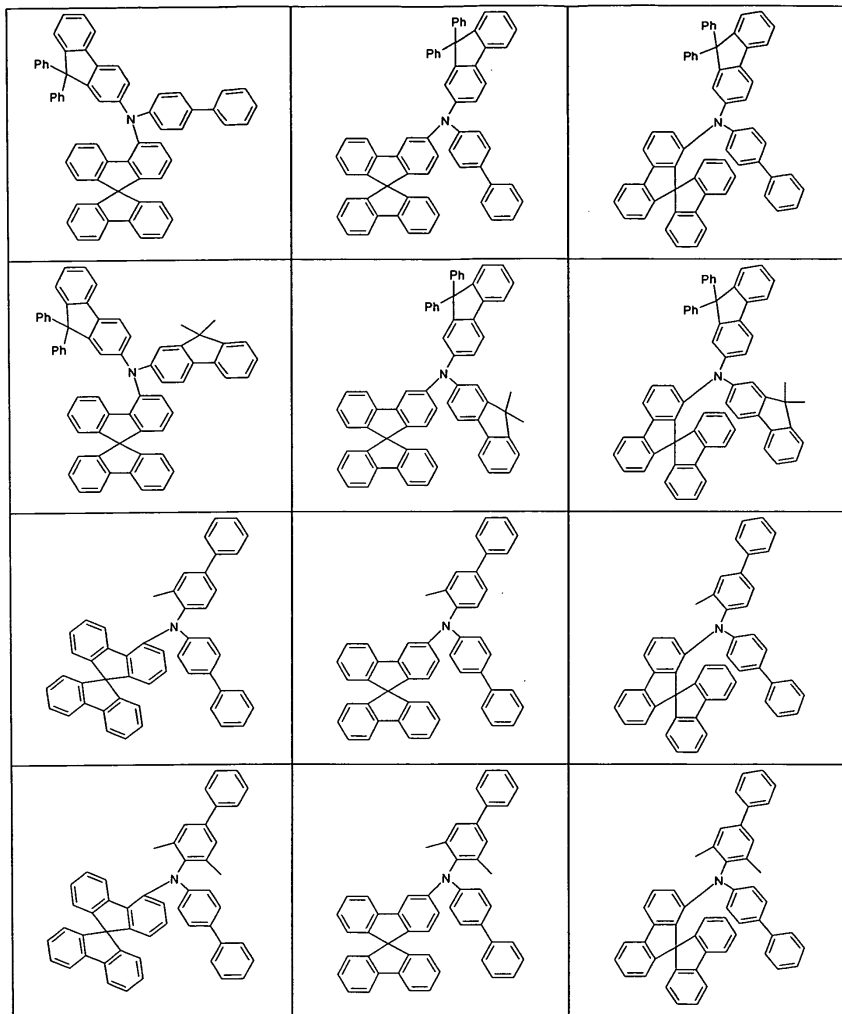
[0124]



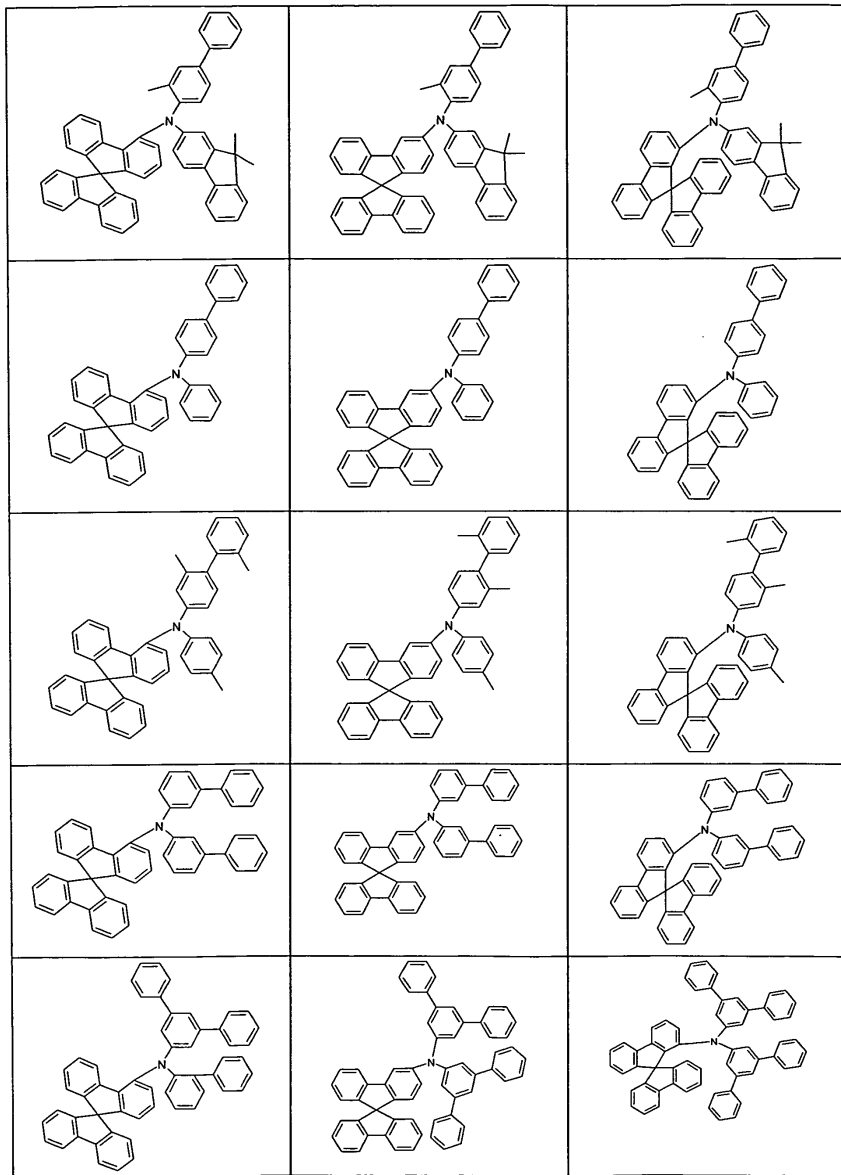
[0125]



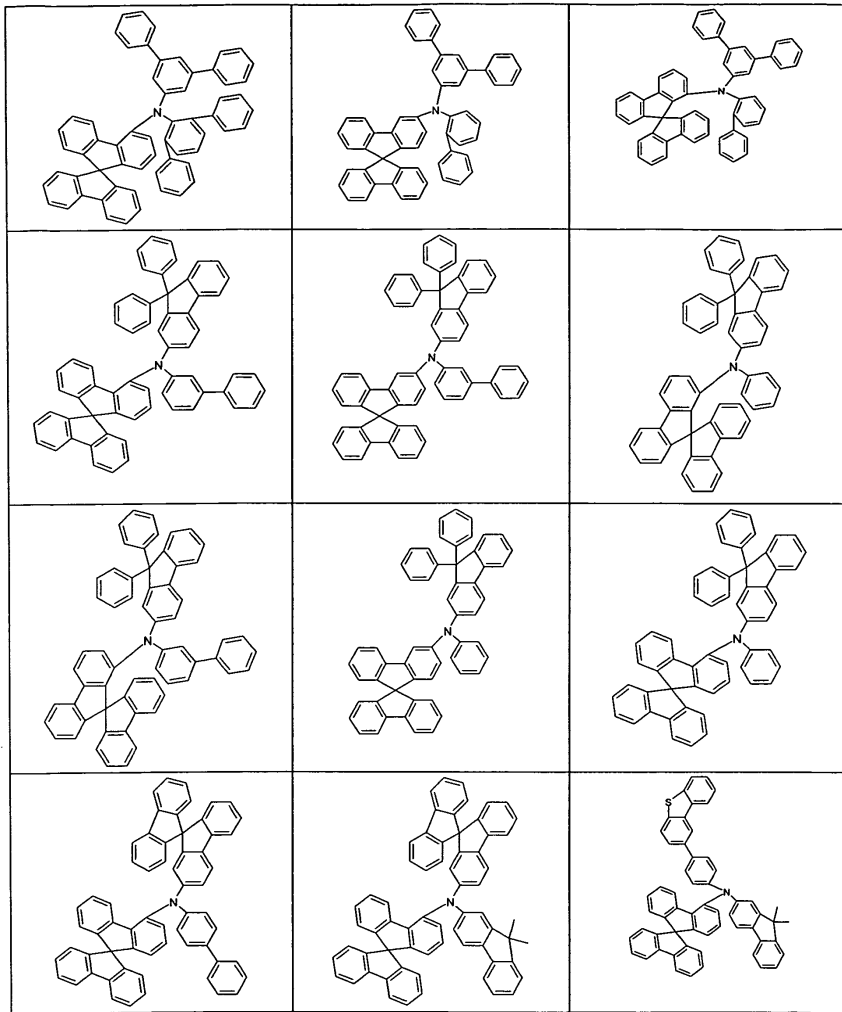
[0126]



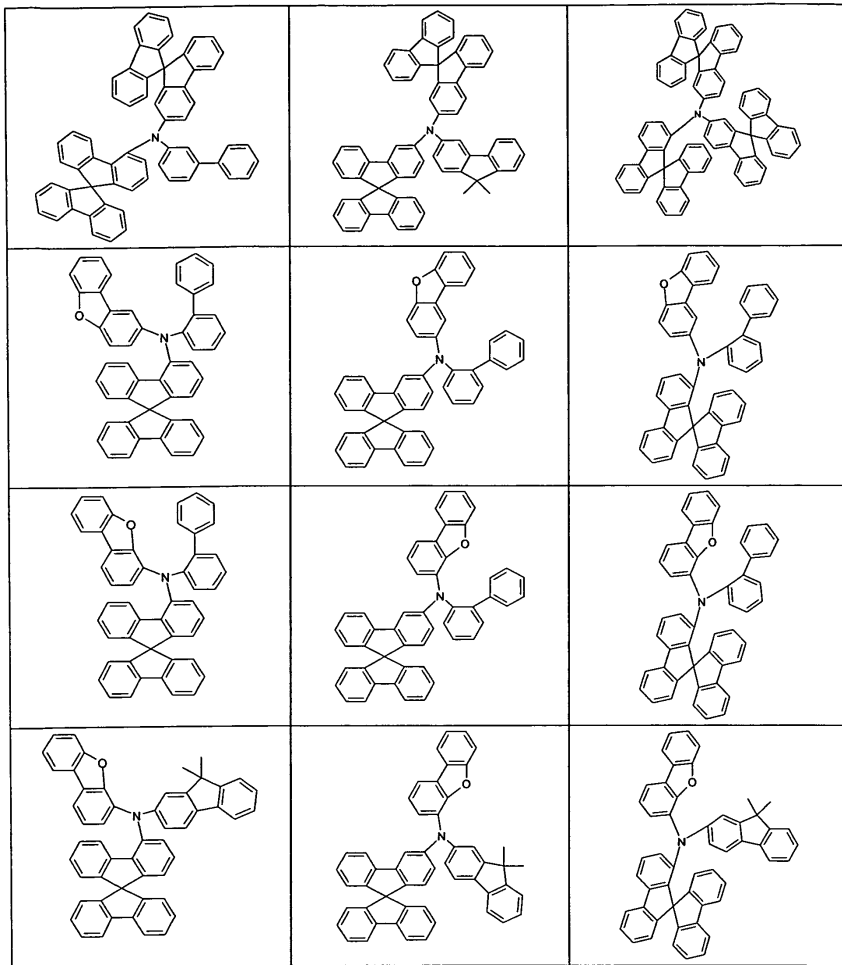
[0127]



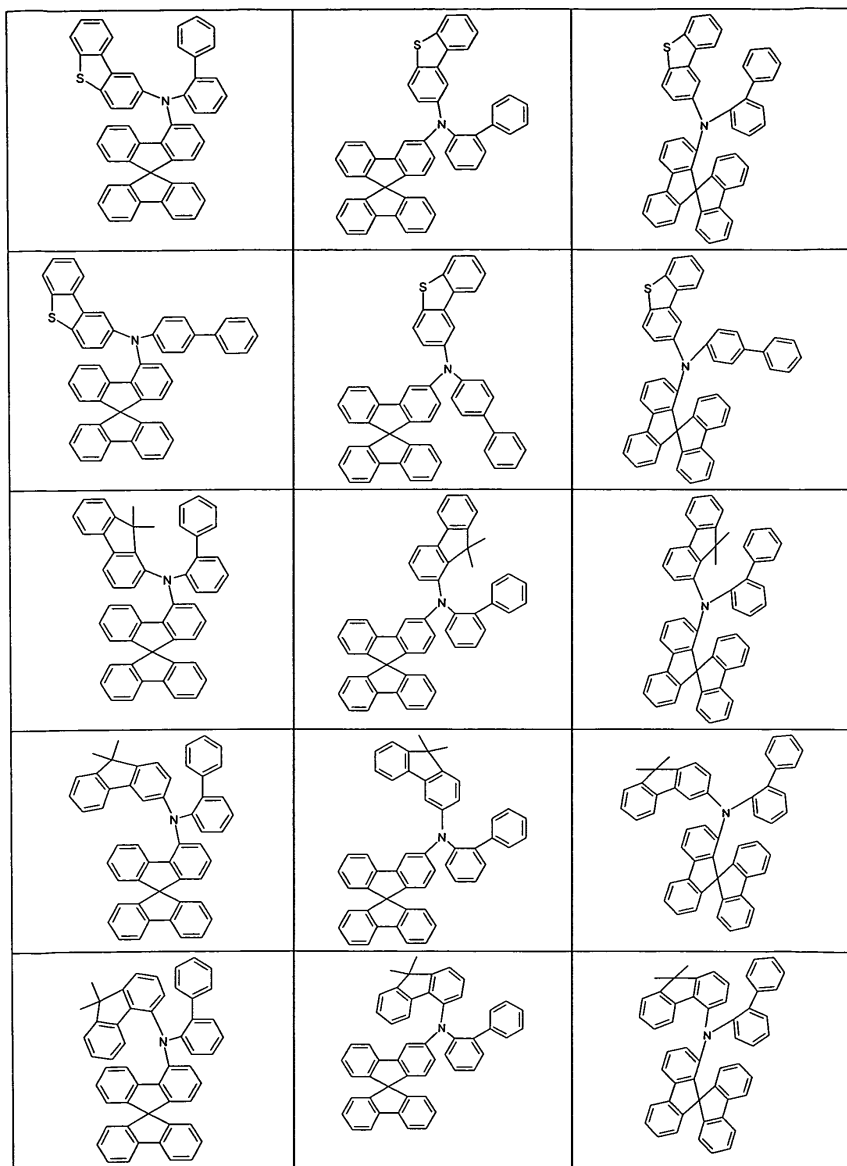
[0128]



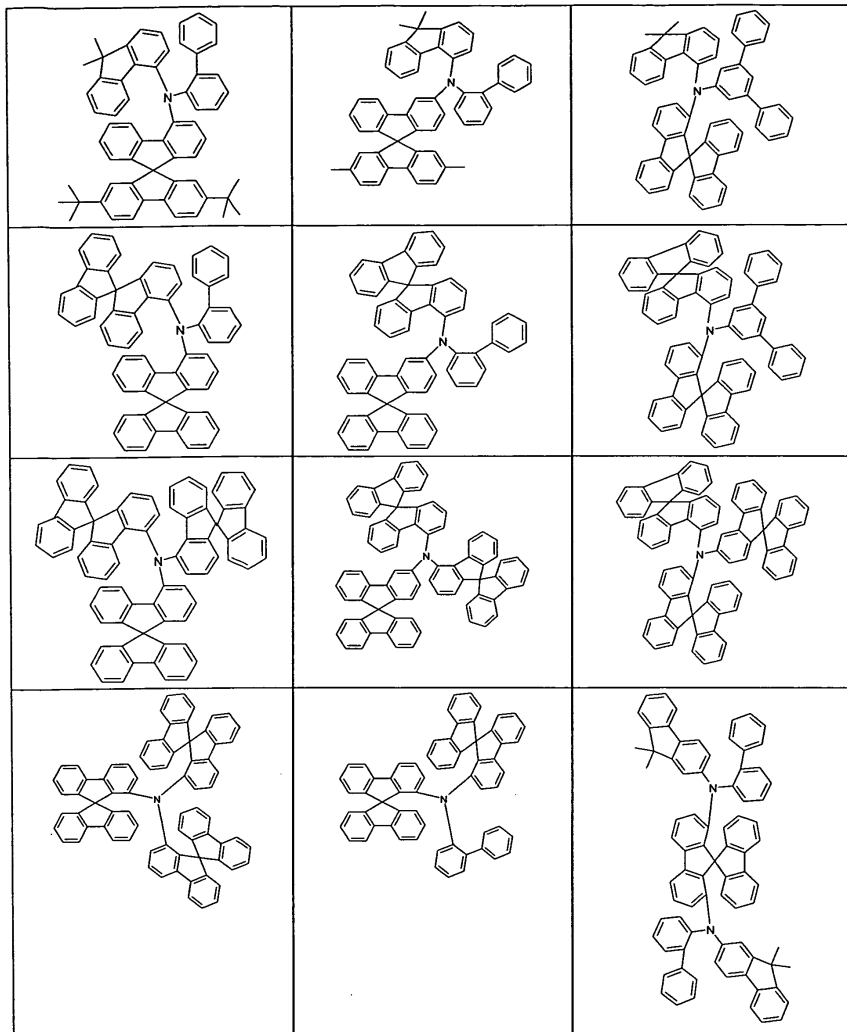
[0129]



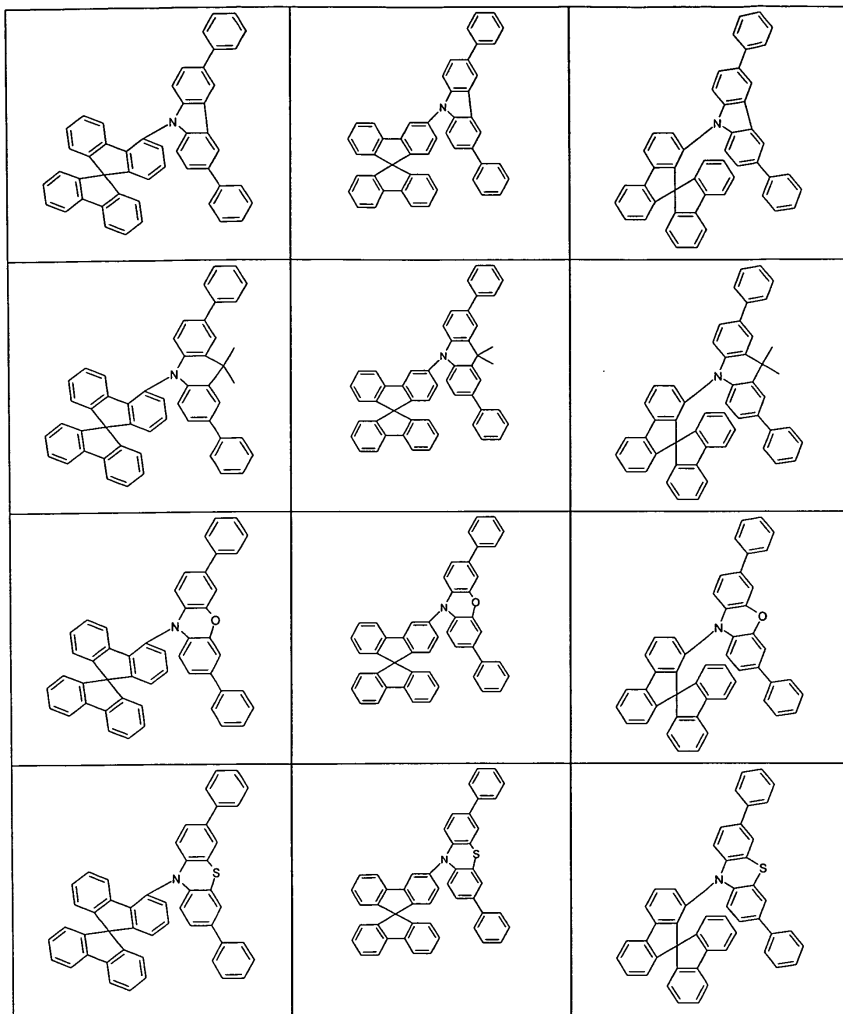
[0130]



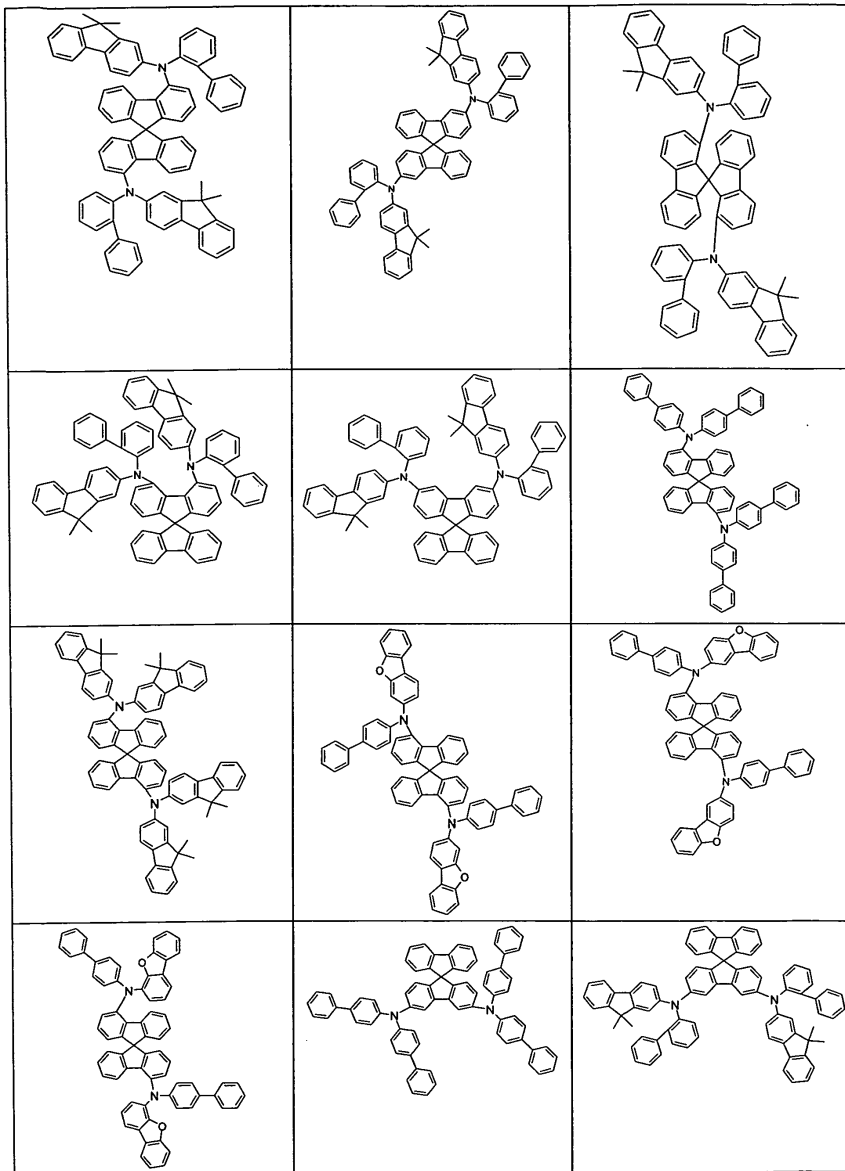
[0131]



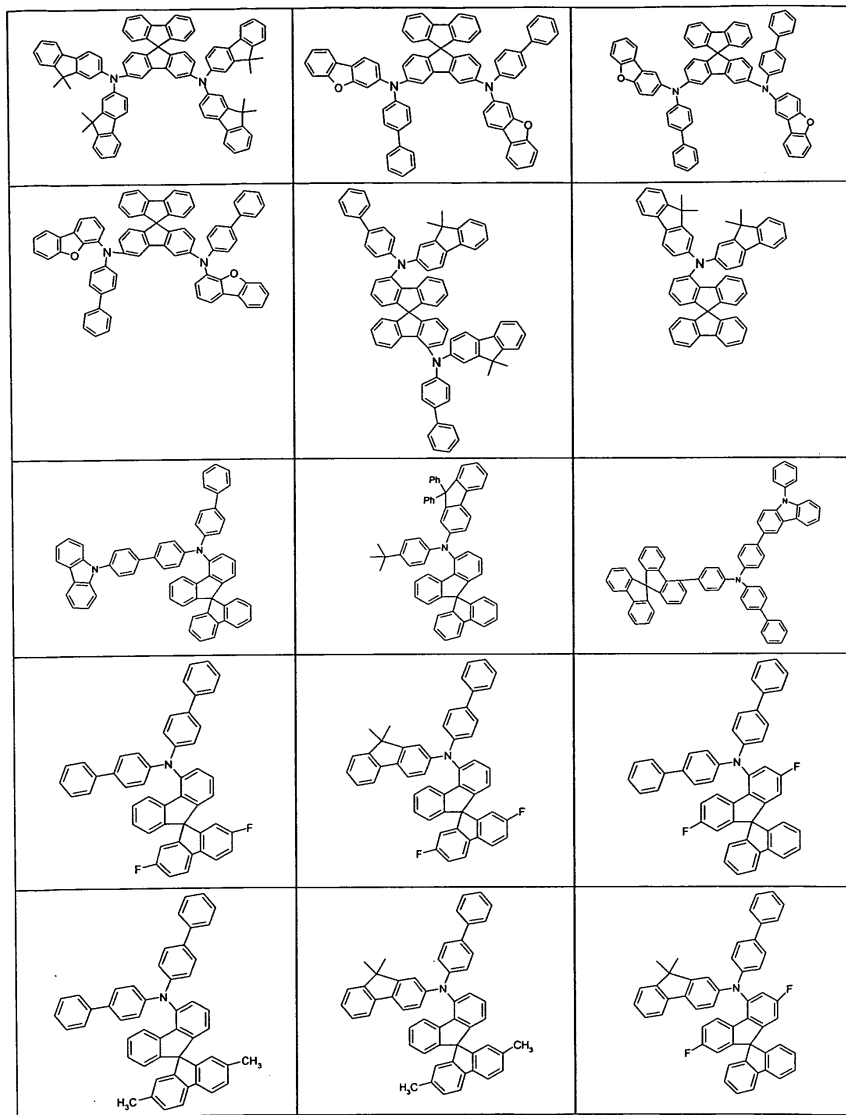
[0132]



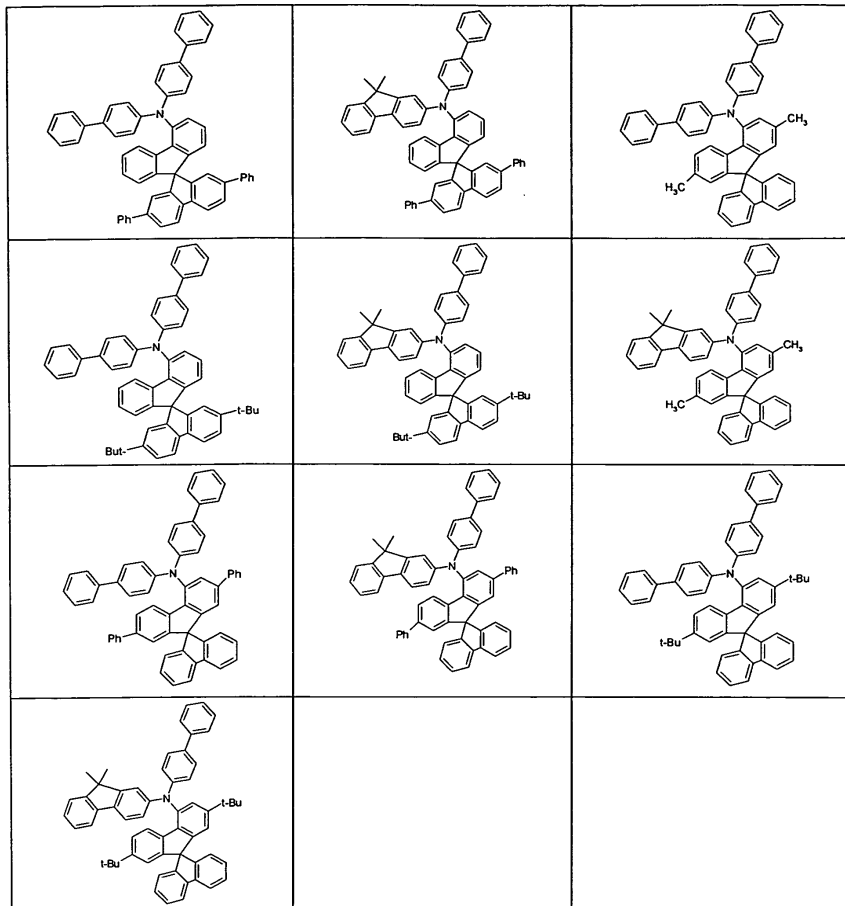
[0133]



[0134]



[0135]



[0136]

[0137]

본 발명에 따른 화합물은 당업자에 공지된 합성 단계, 예를 들어 브롬화, 올만 아릴화, 하트위그-부흐발트 커플링 등에 의해 제조될 수 있다.

[0138]

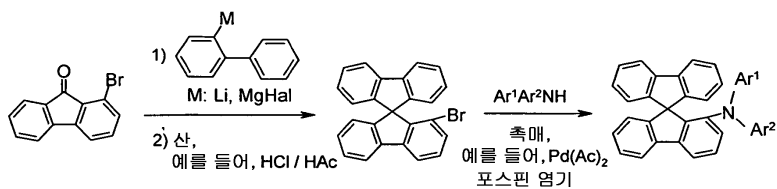
합성은 일반적으로 1-, 3- 또는 4-할로젠화, 특히 브롬화, 스피로비플루오렌 유도체로부터 출발하고, 이후 C-N 커플링 반응, 예를 들어 하트위그-부흐발트 커플링 또는 올만 커플링이 디아릴아미노기의 도입을 위해 뒤따른다. 유사하게, 또다른 적합한 이탈기, 예를 들어 토실레이트 또는 트리플레이트가 할로겐 대신 사용될 수 있다. 1-디아릴아미노스피로비플루오렌의 합성은 도식 1에 나타나 있고, 여기서 두 개의 상이한 브롬화 출발 화합물에 대한 접근 경로가 나타나 있다.

[0139]

도식 1:

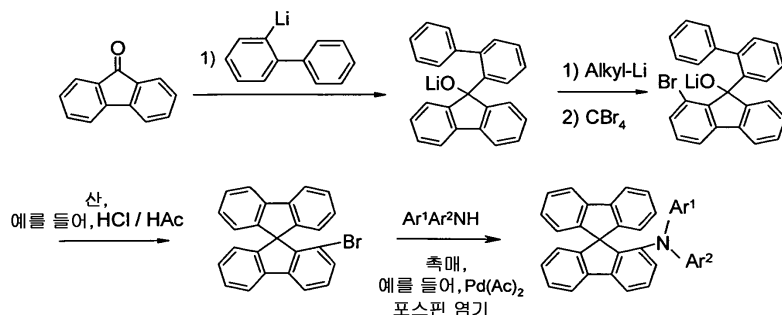
[0140]

a) 전통적 스피로 합성:



[0141]

[0142] b) 플루오레논의 방향성 리튬치환반응:



[0143]

[0144] 상기 나타난 전통적 스피로 합성과 유사하게, 3- 또는 4-위치에서 할로겐화된 상응하는 스피로비플루오렌 유도체는 상응하는 3- 또는 4-할로겐-치환 플루오레논을 출발 물질로서 사용하여 합성될 수 있다. 마찬가지로, 상응하는 치환 구조는 또한 완전히 유사하게 합성될 수 있다.

[0145] 도식 1a 에 나타난 방법의 변형에서, 마찬가지로 플루오레논에 대해 제 1 단계에서 부흐발트 커플링을 수행한 후, 금속화 비페닐의 첨가 및 이후 스피로비플루오렌으로의 폐환을 수행할 수 있다. 더 자세한 사항에 관하여서, 상기 합성 방법은 작업예에 나타나 있다.

[0146] 스피로비플루오렌-가르바졸 화합물은 작업예에 나타난 바와 같이 할로겐-치환 스피로비플루오렌과 카르바졸의 부흐발트 커플링에 의해 합성될 수 있다.

[0147] 따라서 본 발명은 또한 디아릴아미노기가 1- 또는 3- 또는 4-할로겐화 스피로비플루오렌 및 디아릴아민 사이의 C-N 커플링 반응에 의해 도입되는 것을 특징으로 하는, 화학식 (1) 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0148] 상기 기재된 본 발명에 따른 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 치환된 화합물은 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로서 사용될 수 있다. 본원에서 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 관능기 또는 보론산 관능기를 통해 수행된다.

[0149] 따라서 본 발명은 또한 화학식 (1) 의 화합물 하나 이상을 포함하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 관한 것이고, 여기서 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들)은 R¹ 내지 R⁵ 에 의해 치환된 화학식 (1) 의 임의의 원하는 위치에서 편재화될 수 있다. 화학식 (1) 의 화합물의 연결에 따르면, 화합물은 주쇄의 일부 또는 올리고머 또는 중합체의 측쇄의 일부이다. 본 발명의 의미에서 올리고머는 3 개 이상의 단량체 단위로부터 구축된 화합물을 의미한다. 본 발명의 의미에서 중합체는 10 개 이상의 단량체 단위로부터 구축된 화합물을 의미한다. 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 일부 공액 또는 비공액될 수 있다. 본 발명에 따른 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 수지상일 수 있다. 선형 방식으로 연결된 구조에서, 화학식 (1) 의 단위는 서로 직접 연결되거나 2가 기, 예를 들어 치환 또는 비치환 알킬렌기, 헤테로원자 또는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 기를 통해 서로 연결될 수 있다. 분지형 및 수지상 구조에서, 화학식 (1) 의 3 개 이상의 단위는 예를 들어 3가 또는 다가 기, 예를 들어 3가 또는 다가 방향족 또는 헤테로방향족 기를 통해 연결되어, 분지형 또는 수지상 올리고머 또는 중합체를 산출할 수 있다. 화학식 (1) 의 화합물에 대해 상기 기재된 바와 동일한 바람직한 사항들이 올리고머, 덴드리머 및 중합체에서의 화학식 (1) 의 반복 단위에 적용된다.

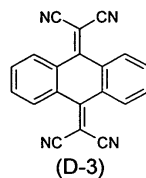
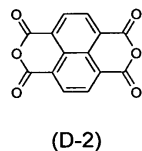
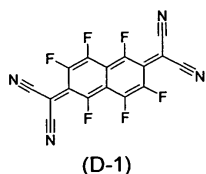
[0150] 올리고머 또는 중합체의 제조의 경우, 본 발명에 따른 단량체는 추가 단량체와 단독중합 또는 공중합된다. 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 스피로비플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 06/061181 에 따름), 파라-페닐렌 (예를 들어 WO 92/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 04/070772 또는 WO 04/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 05/014689 또는 WO 07/006383 에 따름), 시스- 및 트랜스-인데노플루오렌 (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 다수의 이러한 단위로부터 선택된다. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 일반적으로 또한 추가 단위, 예를 들어 방사 (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 기반의 것을 함유한다.

[0151] 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 유리한 특성, 특히 긴 수명, 높은 효율 및 양호한 색채 좌표를

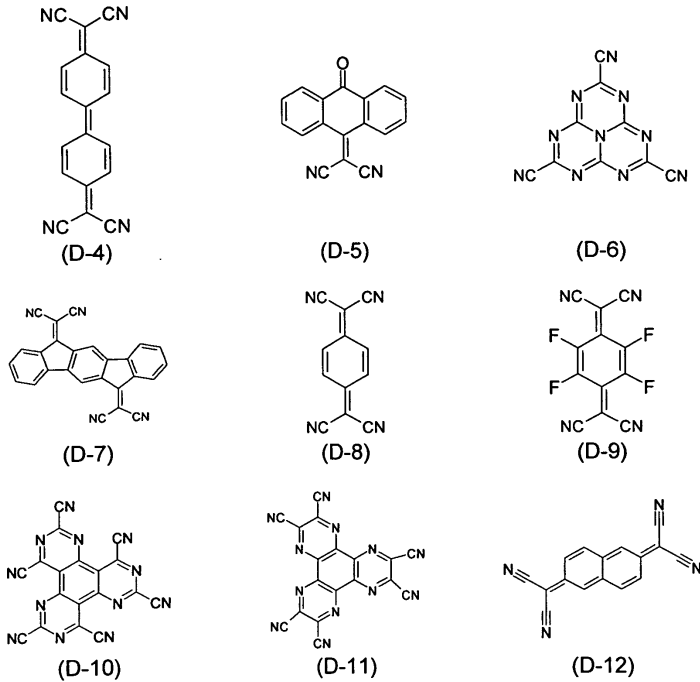
갖는다.

- [0152] 본 발명에 따른 중합체 및 올리고머는 일반적으로 하나 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되고, 이의 단량체 하나 이상은 중합체에서 화학식 (1) 의 반복 단위를 산출한다. 적합한 중합 방법은 당업자에 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 을 산출하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 하기와 같다:
- [0153] (A) 스즈키 중합;
- [0154] (B) 야마모토 중합;
- [0155] (C) 스틸 중합; 및
- [0156] (D) 하트위그-부흐발트 중합.
- [0157] 중합이 이러한 방법에 의해 수행될 수 있는 방법 및 중합체가 이후 반응 매질로부터 분리되고 정제될 수 있는 방법은 당업자에 공지되어 있고 문헌, 예를 들어 WO 2003/048225, WO 2004/037887 및 WO 2004/037887 에 상세히 기재되어 있다.
- [0158] 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따른 중합체, 올리고머 및 덴드리머의 제조 방법에 관한 것이고, 이는 이들이 스즈키 중합, 야마모토 중합, 스틸 중합 또는 하트위그-부흐발트 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 덴드리머는 당업자에 공지된 방법 또는 이와 유사한 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 방법은 문헌, 예를 들어 [Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyper-branched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive poly-mers", Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36]; [Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458]; [Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6]; WO 02/067343 A1 및 WO 2005/026144 A1 에 기재되어 있다.
- [0159] 본 발명에 따른 화합물은 전자 소자에서 사용하기에 적합하다. 본원에서 전자 소자는 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 소자를 의미한다. 그러나, 본원에서 구성 성분은 무기 물질 또는 또한 완전히 무기 물질로부터 구축된 층을 포함할 수 있다.
- [0160] 따라서 본 발명은 또한 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0161] 본 발명은 보다 또한 본 발명에 따른 화합물 하나 이상을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 상기 나타난 바람직한 사항은 마찬가지로 전자 소자에 적용된다.
- [0162] 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (유기 발광 다이오드, 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-감응성 태양 전지 (ODSSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-첸치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 플라즈몬 방사 소자 (D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4), 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 특히 바람직하게는 인광 OLED 로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0163] 유기 전계발광 소자 및 발광 전기화학 전지는 다양한 적용물, 예를 들어 단색 또는 다색 디스플레이, 조명 적용물 또는 의료 및/또는 미용 적용물, 예를 들어 광요법에 사용될 수 있다.
- [0164] 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 방사층을 포함한다. 이러한 층과 별개로, 이는 또한 추가 층을 포함할 수 있고, 예를 들어 각 경우에 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 여기자-차단층, 전자-차단층 및/또는 전하-생성층을 포함할 수 있다. 예를 들어 여기자-차단 기능을 갖는 간층은 마찬가지로 두 방사층 사이에 도입될 수 있다. 그러나, 이러한 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없다는 것이 지적되어야 한다.
- [0165] 본원에서 유기 전계발광 소자는 하나의 방사층 또는 다수의 방사층을 포함할 수 있다. 다수의 방사층이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 전체적으로 380 nm 내지 750 nm 의 방사 최대치를 다수 가져, 전체적으로 백색 방사를 산출하는데, 즉 형광 또는 인광을 낼 수 있는 다양한 방사 화합물이 방사층에 사용된다. 3 개의 방사층을 갖는 시스템이 특히 바람직한데, 여기서 세 개의 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방사를 나타낸다 (기본 구조에 관해서는 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 여기서 모든 방사층이 형광일 수 있거나, 모든 방사층이 인광일 수 있거나, 하나 이상의 방사층이 형광이고 하나 이상의 다른 층이 인광일 수 있다.

- [0166] 상기 나타난 구현예에 따른 본 발명에 따른 화합물은 본원에서 정화학 구조에 따라 상이한 층에서 사용될 수 있다. 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 정공-수송 또는 정공-주입 또는 여기자-차단 또는 전자-차단층에서의 정공-수송 물질로서 또는 방사층에서의 형광 또는 인광 방사체, 특히 인광 방사체용 매트릭스 물질로서 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 상기 나타난 바람직한 구현예는 또한 유기 전자 소자에서의 물질의 사용에 적용된다.
- [0167] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 정공-수송 또는 정공-주입층에서의 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 사용된다. 본원에서 방사층은 형광 또는 인광일 수 있다. 본 발명의 의미에서 정공-주입층은 애노드에 직접 인접한 층이다. 본 발명의 의미에서 정공-수송층은 정공-주입층과 방사층 사이에 위치한 층이다.
- [0168] 본 발명의 보다 또한 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 여기자-차단층에서 사용된다. 여기자-차단층은 애노드측에서 방사층에 직접 인접한 층을 의미한다.
- [0169] 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 특히 바람직하게는 정공-수송 또는 여기자-차단층에서 사용된다.
- [0170] 본 발명의 구현예에서, 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 정공-수송 또는 -주입층과 함께 헥사아자트리페닐렌 유도체, 특히 헥사시아노헥사아자트리페닐렌을 포함하는 층에서 사용된다 (예를 들어 EP 1175470 에 따름). 따라서, 예를 들어 하기와 같이 보이는 조합이 바람직하다: 애노드 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공-수송층 (여기서 정공-수송층은 하나 이상의 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함함). 또한 이러한 구조에서 다수의 연속적 정공-수송층을 사용할 수 있고, 여기서 하나 이상의 정공-수송층은 하나 이상의 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함한다. 보다 바람직한 조합은 하기와 같이 나타난다: 애노드 - 정공-수송층 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공-수송층 (여기서, 두 정공-수송층 중 하나 이상은 하나 이상의 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함함). 또한 이러한 구조에서 하나의 정공-수송층 대신 다수의 연속적 정공-수송층을 사용할 수 있고, 여기서 하나 이상의 정공-수송층은 하나 이상의 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함한다.
- [0171] 화학식 (1) 에 따른 화합물이 정공 수송층, 정공 주입층, 여기자 차단층 또는 전자 차단층에서 정공 수송 물질로서 사용되는 경우, 화합물은 순수한 물질로서, 즉 100 % 의 비율로 층에서 사용될 수 있거나 이는 하나 이상의 기타 물질과 함께 사용될 수 있다. 바람직한 구현예에 따르면, 이러한 경우에 화학식 (1) 에 따른 화합물과 함께 사용되는 하나 또는 기타 화합물은 p-도펀트이다. 사용되는 바람직한 p-도펀트는 전자 수용체 화합물, 바람직하게는 혼합물의 기타 화합물 하나 이상을 산화시킬 수 있는 상기 전자 수용체 화합물이다.
- [0172] p-도펀트는 바람직하게는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 층에 0.1 내지 20 부피%, 바람직하게는 0.5 내지 12 부피%, 더 바람직하게는 1 내지 8 부피%, 가장 바람직하게는 2 내지 6 부피% 의 농도로 존재한다.
- [0173] 본 발명에 따른 화합물과 함께 사용되는 특히 바람직한 p-도펀트는 하기 문헌 중 하나 이상에 개시된 화합물이다: 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 및 WO 2012/095143.
- [0174] 본 발명에 따른 소자에서 사용되는 매우 바람직한 p-도펀트는 퀴노디메탄, 아자인테노플루오렌디온, 아자페날렌, 아자트리페닐렌, I₂, 금속 할로게나이드, 바람직하게는 전이 금속 할로게나이드, 금속 산화물, 바람직하게는 전이 금속 산화물 또는 하나 이상의 제 3 주족 금속을 포함하는 금속 산화물 및 전이 금속 착물, 바람직하게는 Cu, Co, Ni, Pd 또는 Pt 와 하나 이상의 결합 산소 원자를 갖는 리간드와의 착물이다. 바람직한 것은 또한 전이 금속 산화물 예컨대 레늄 산화물, 몰리브덴 산화물 및 텅스텐 산화물, 더 바람직하게는 Re₂O₇, MoO₃, WO₃ 및 ReO₃ 이다.
- [0175] 바람직한 p-도펀트는 또한 하기 화합물이다:



[0176]



[0177]

[0178]

본 발명의 보다 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물은 방사층에서 형광 또는 인광 화합물, 특히 인광 화합물을 위한 매트릭스 물질로서 사용된다. 본원에서 유기 전계발광 소자는 하나의 방사층 또는 다수의 방사층을 포함할 수 있고, 여기서 하나 이상의 방사층은 본 발명에 따른 화합물 하나 이상을 매트릭스 물질로서 포함한다.

[0179]

화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물이 방사층에서의 방사성 화합물용 매트릭스 물질로서 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 인광 물질 (삼중항 방사체) 과 함께 사용된다. 본 발명의 의미에서 인광은 1 초과의 스핀 다중도를 갖는 여기 상태, 특히 여기된 삼중항 상태로부터의 발광을 의미한다. 이러한 적용의 목적을 위하여, 전이 금속 또는 란타늄 원소를 함유하는 모든 발광 착물, 특히 모든 발광 이리듐, 백금 및 구리 착물이 인광 화합물로 여겨진다.

[0180]

화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물 및 방사성 화합물을 포함하는 혼합물은 방사체 및 매트릭스 물질을 포함하는 전체 혼합물을 기준으로, 99.9 내지 1 중량%, 바람직하게는 99 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 97 내지 60 중량%, 특히 95 내지 80 중량% 의 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 포함한다. 상응하여, 혼합물은 방사체 및 매트릭스 물질을 포함하는 전체 혼합물을 기준으로, 0.1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량%, 특히 5 내지 20 중량% 의 방사체를 포함한다. 특히, 상기 나타난 한계는 층이 용액으로부터 적용되는 경우에 적용된다. 층이 증기 증발에 의해 적용되는 경우, 상기 수치 값은 각각의 경우에 부피% 로 나타난 이러한 경우에 백분율로 적용된다.

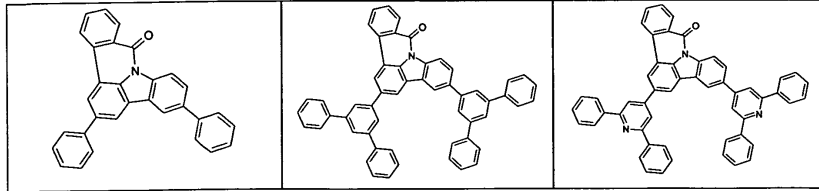
[0181]

본 발명의 특히 바람직한 구현예는 인광 방사체용 매트릭스 물질과 함께 추가 매트릭스 물질로서의 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물의 용도이다. 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물과 함께 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 물질은 방향족 케톤, 방향족 포스핀 산화물 또는 방향족 술폰시드 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), m-CBP 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 또는 WO 2011/000455 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어, EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 쌍극성 매트릭스 물질 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어, WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 08/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어, EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 플루오렌 유도체 (예를 들어, WO 2009/124627 에 따름), 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 또는 가교 카르바졸 유도체 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO

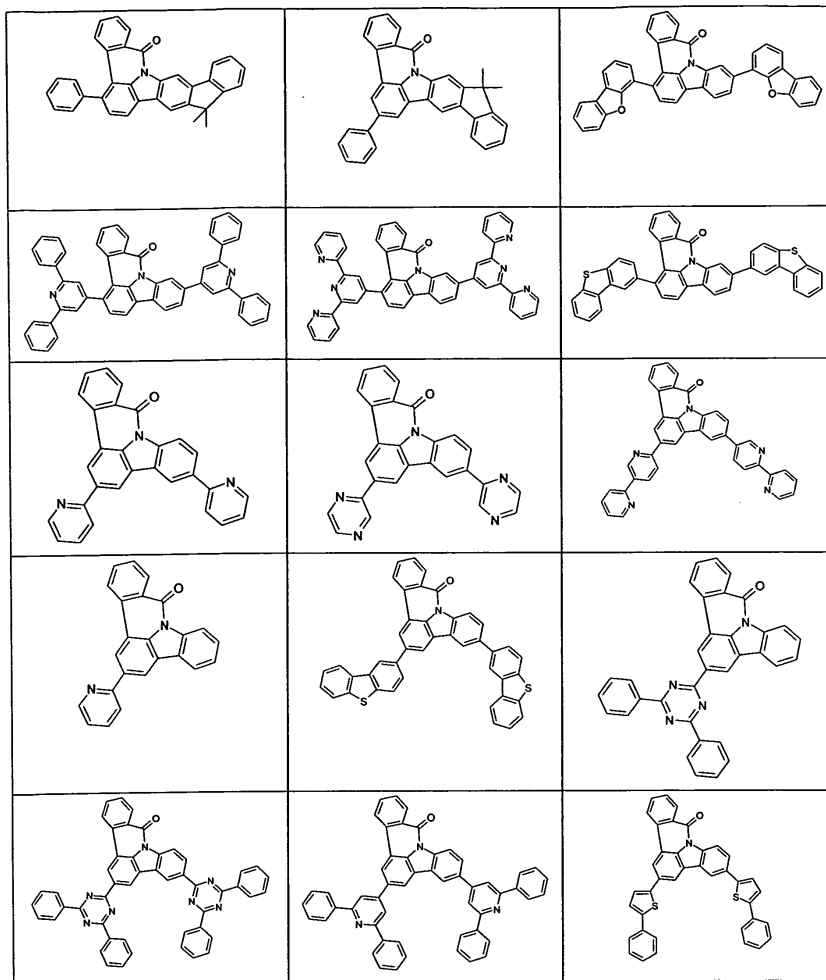
2011/042107 또는 WO 2011/088877 에 따름) 이다. 예를 들어 WO 2010/108579 에 기재된 정공-수송 또는 전자-수송 특성을 갖는 전기적 중성 공동-호스트를 또한 사용할 수 있다.

[0182] 특히 바람직하게는, 화학식 (1) 에 따른 화합물은 락탐 화합물로부터 선택된 제 2 호스트 물질과 함께 하나 이상의 삼중항 방사체용 매트릭스 물질로서 사용된다. 특히 바람직한 것은 WO 2011/116865, WO 2011/137951, 미공개 EP 12007040.7 및 미공개 EP 11008708.7 에 개시된 락탐 화합물이다. 가장 바람직한 것은 상기 출원의 작업예에 나타난 화합물이다.

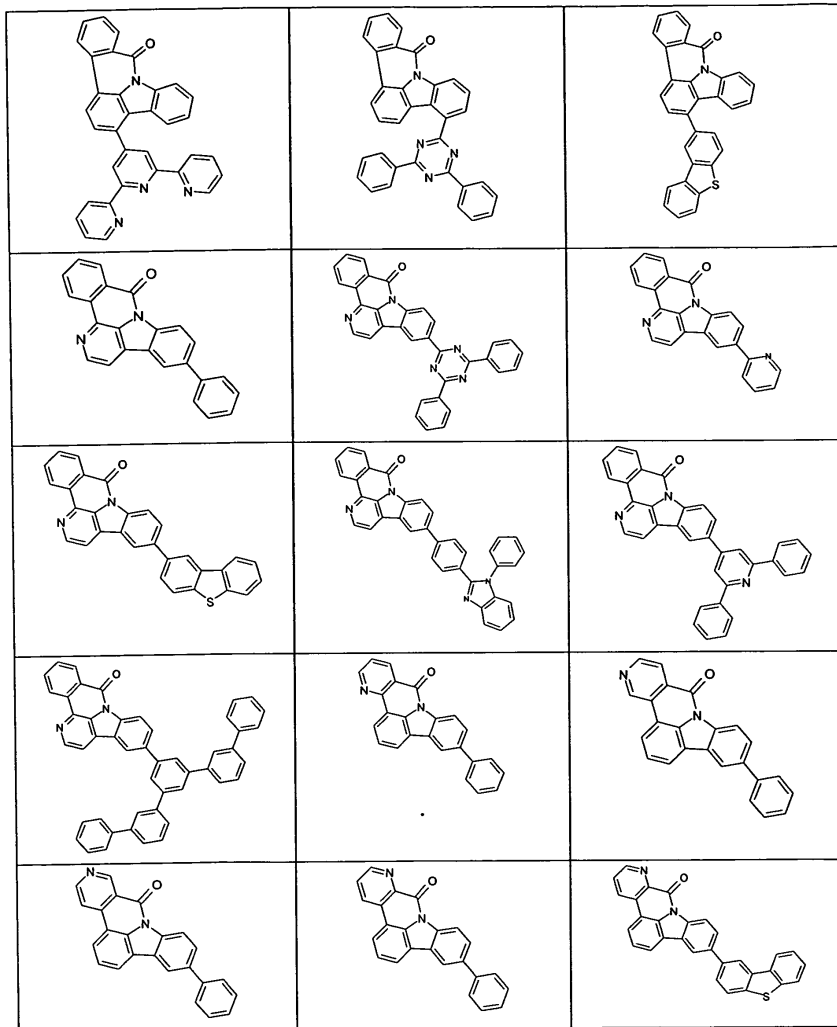
[0183] 방사층에서 화학식 (1) 에 따른 물질과 함께 사용된 바람직한 락탐 화합물의 예는 하기 표에 나타나 있다.



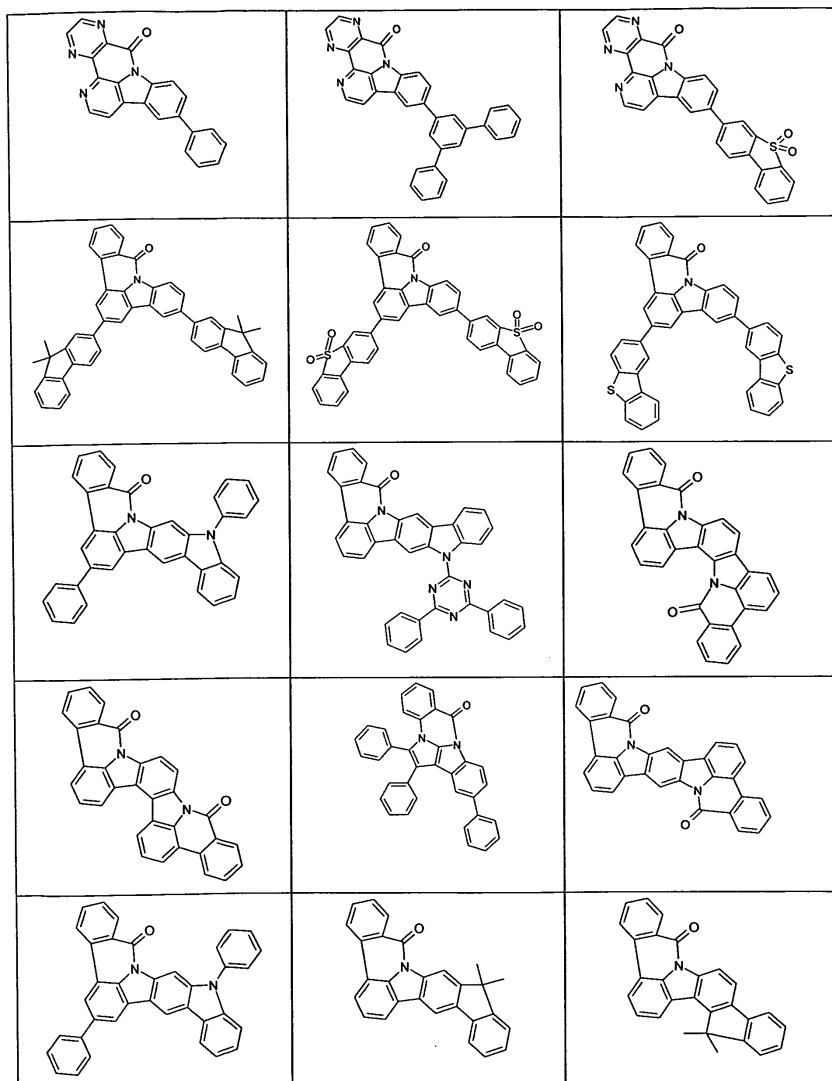
[0184]



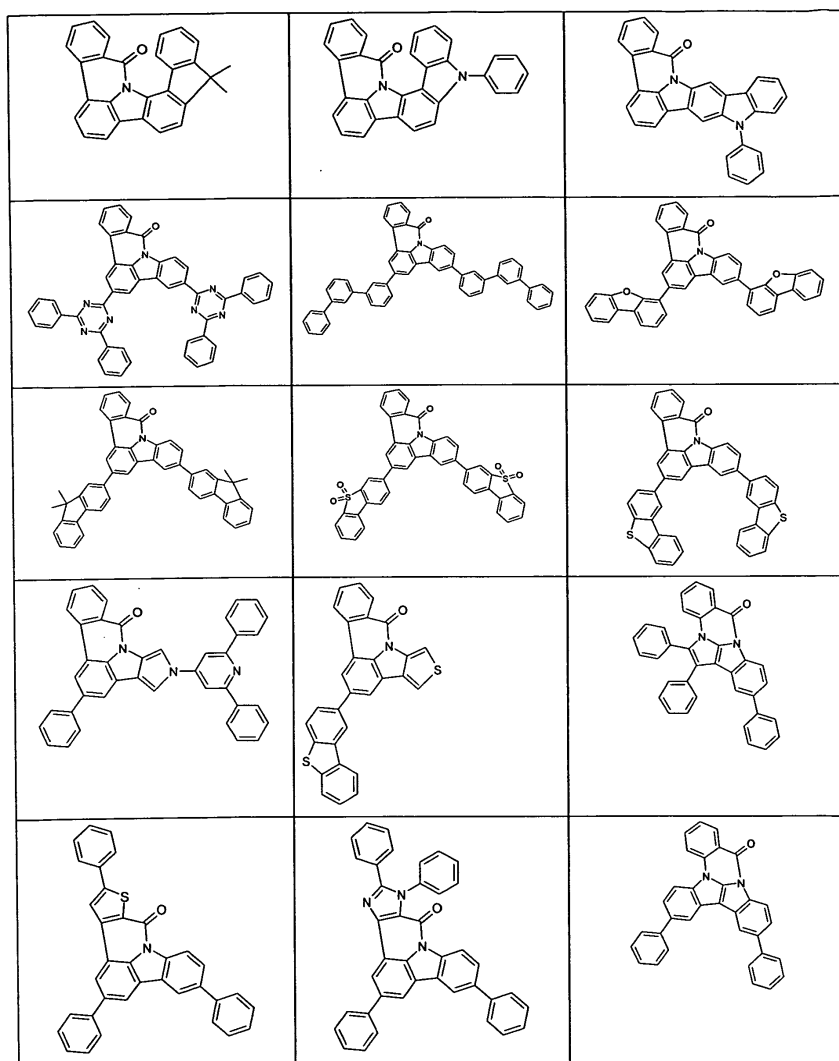
[0185]



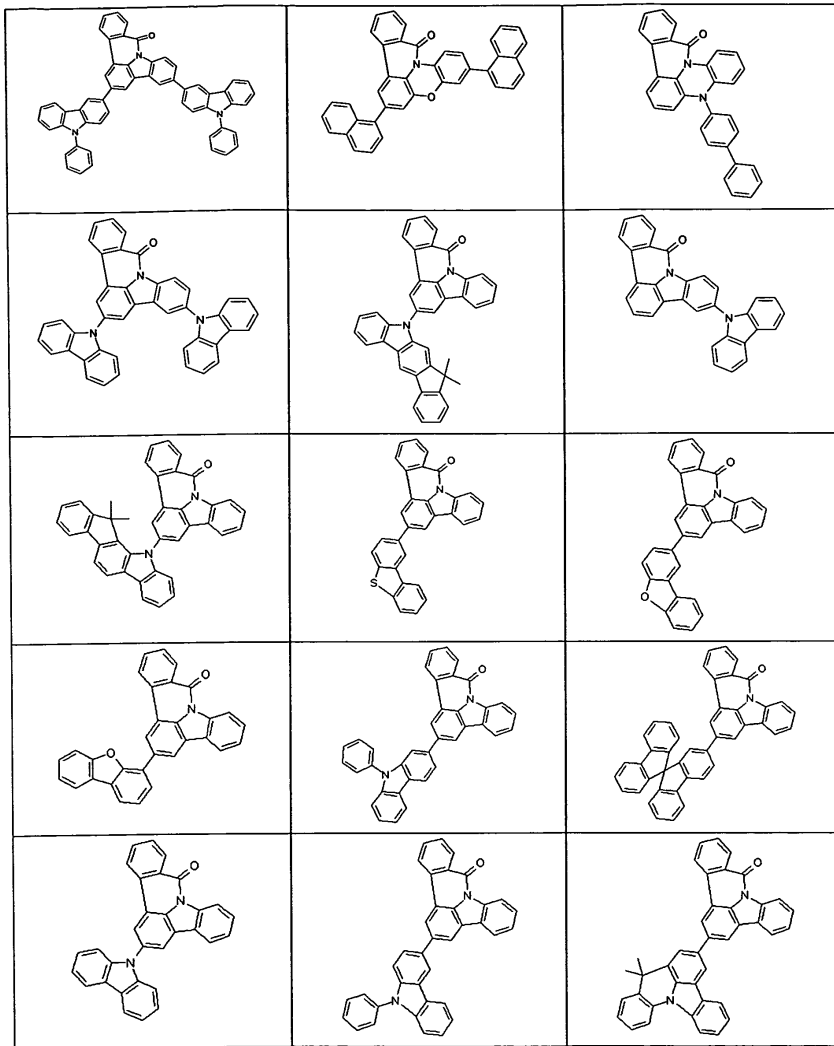
[0186]



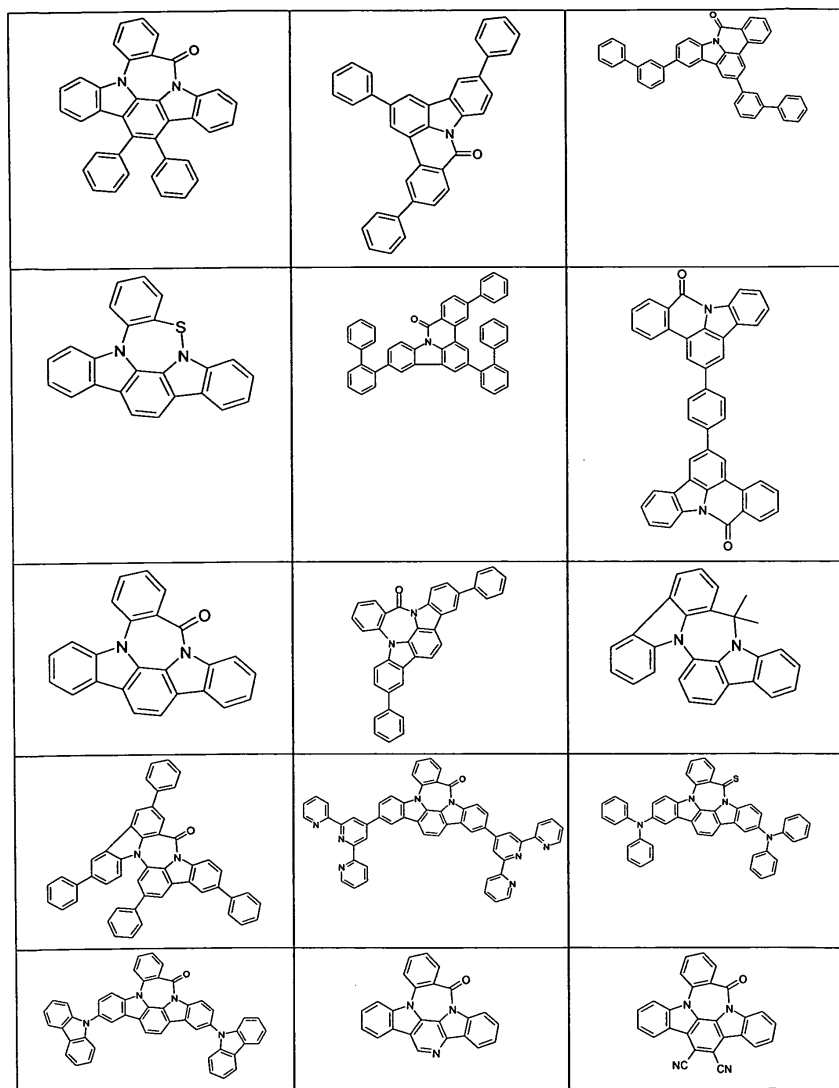
[0187]



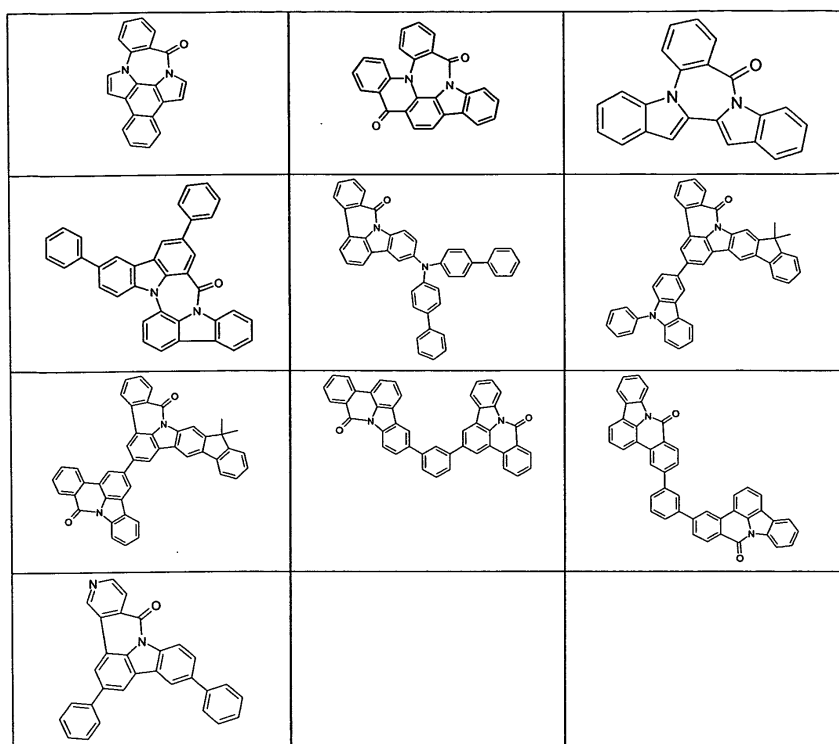
[0188]



[0189]



[0190]



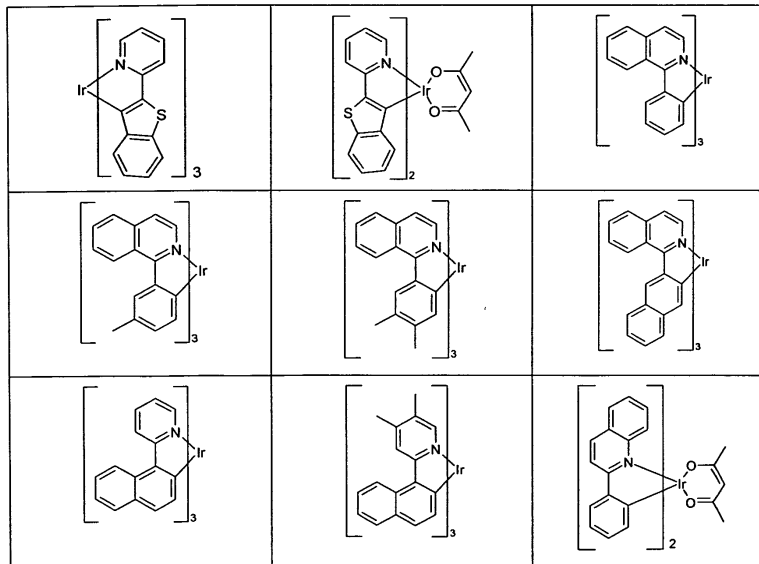
[0191]

[0192] 마찬가지로 혼합물에서 둘 이상의 인광 방사체를 사용할 수 있다. 이러한 경우에, 더 짧은 파장에서 방사하는 방사체가 혼합물에서의 공동-호스트로서 작용한다.

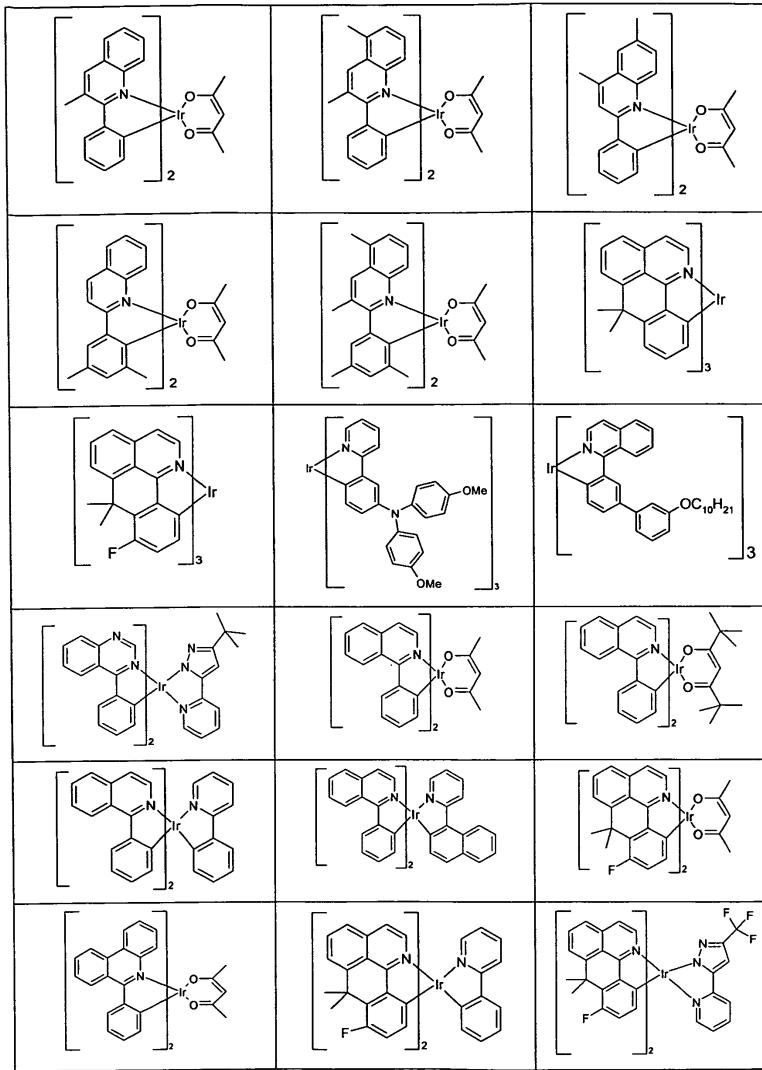
[0193] 적합한 인광 화합물 (= 삼중항 방사체) 는 특히 적합한 여기시에 빛을 바람직하게는 가시광 영역에서 방사하고, 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 및 80 미만의 원자 번호를 갖는 하나 이상의 원자, 특히 이러한 원자 번호를 갖는 금속을 함유하는 화합물이다. 사용된 인광 방사체는 바람직하게는 구리, 몰리브데늄, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.

[0194] 상기 기재된 방사체의 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 에 의해 드러난다. 일반적으로, 인광 OLED 에 관한 선행 기술에 따라 사용된 및 유기 전계발광 영역의 당업자에 공지된 모든 인광 착물이 적합하고, 당업자는 발명 단계 없이 추가 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

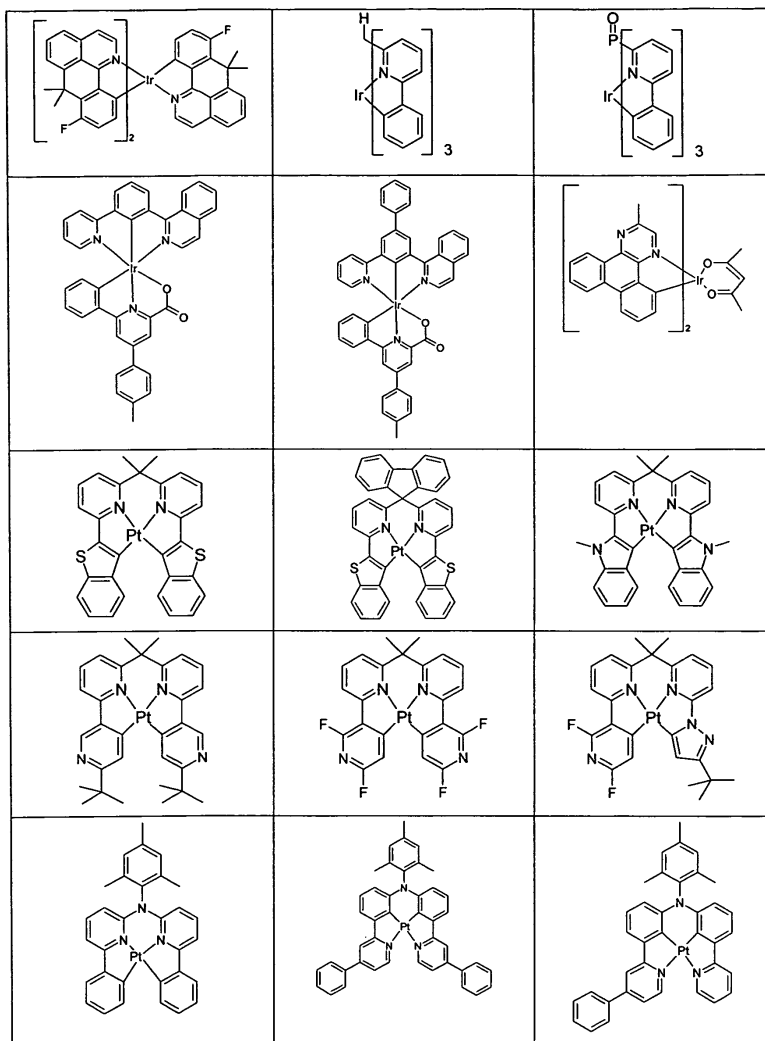
[0195] 본 출원에 따른 소자에서 사용되는 삼중항 방사체의 예는 하기 표에 나타나 있다.



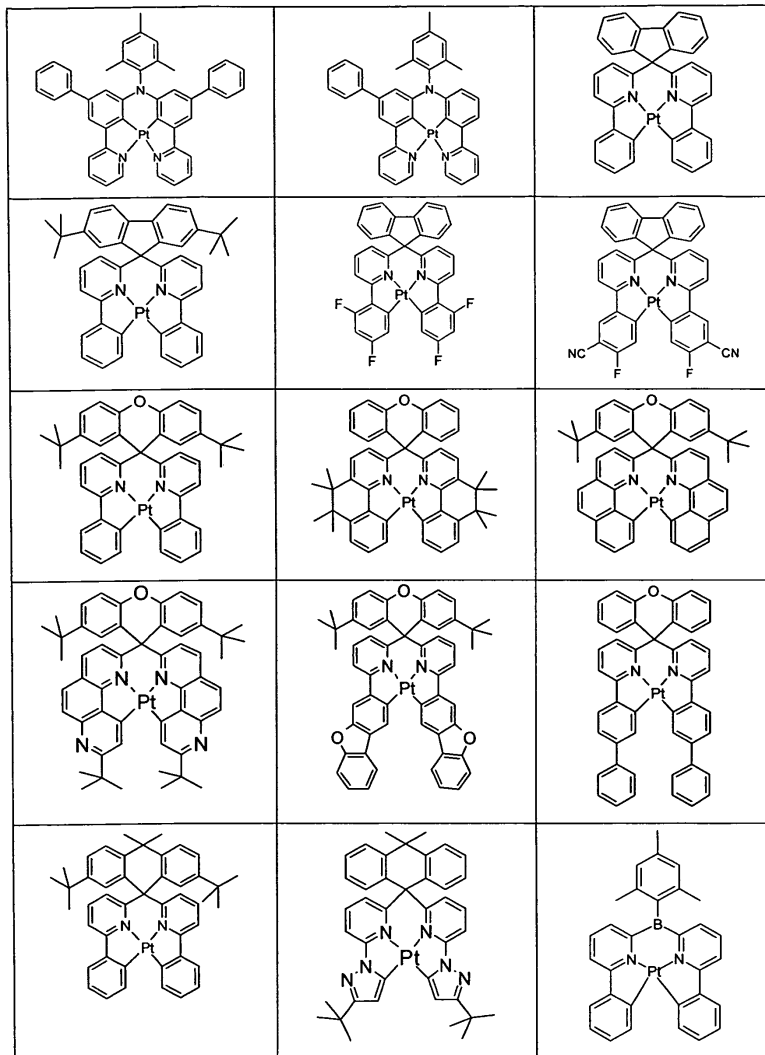
[0196]



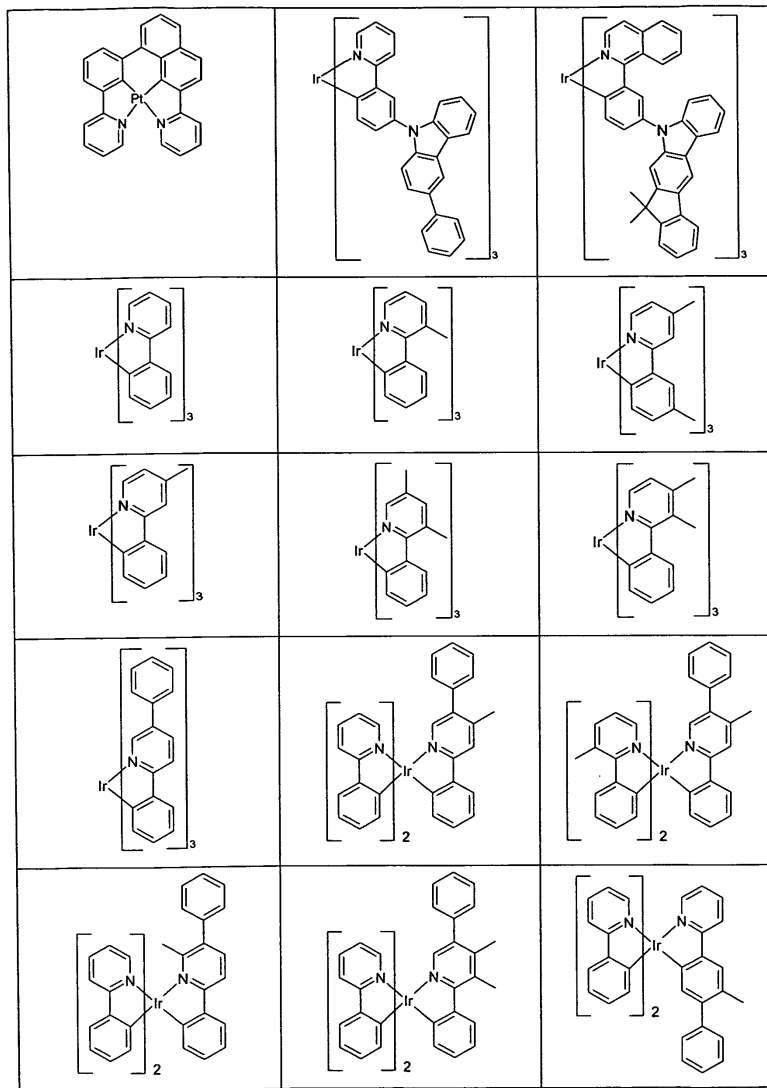
[0197]



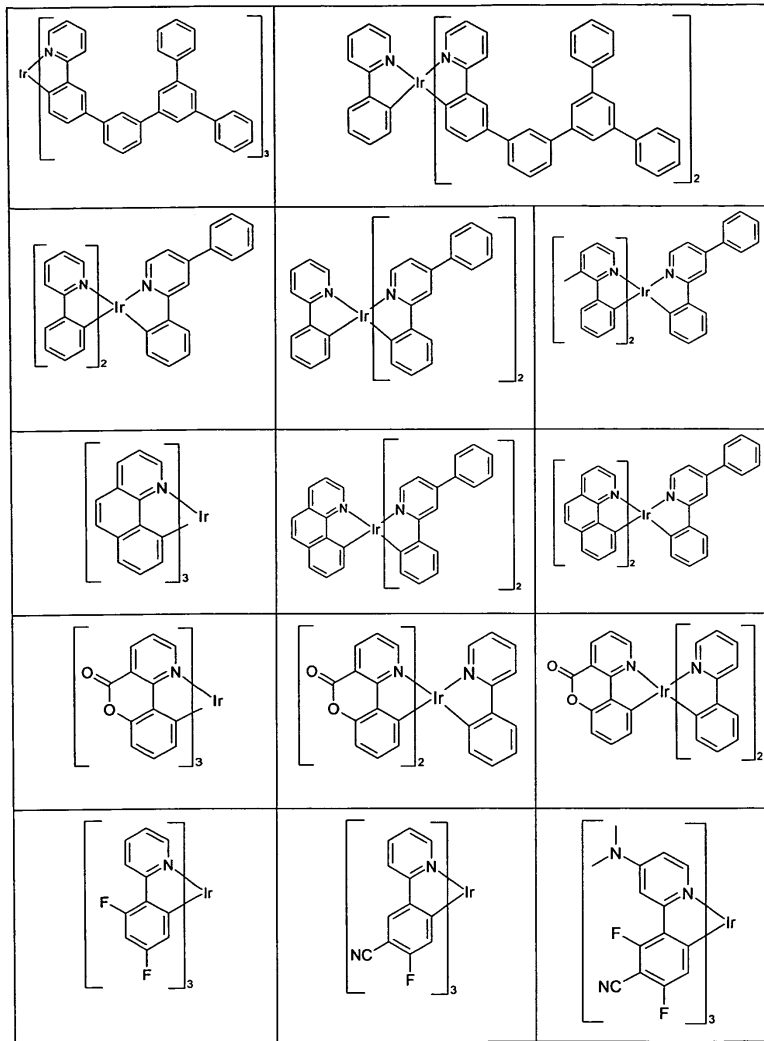
[0198]



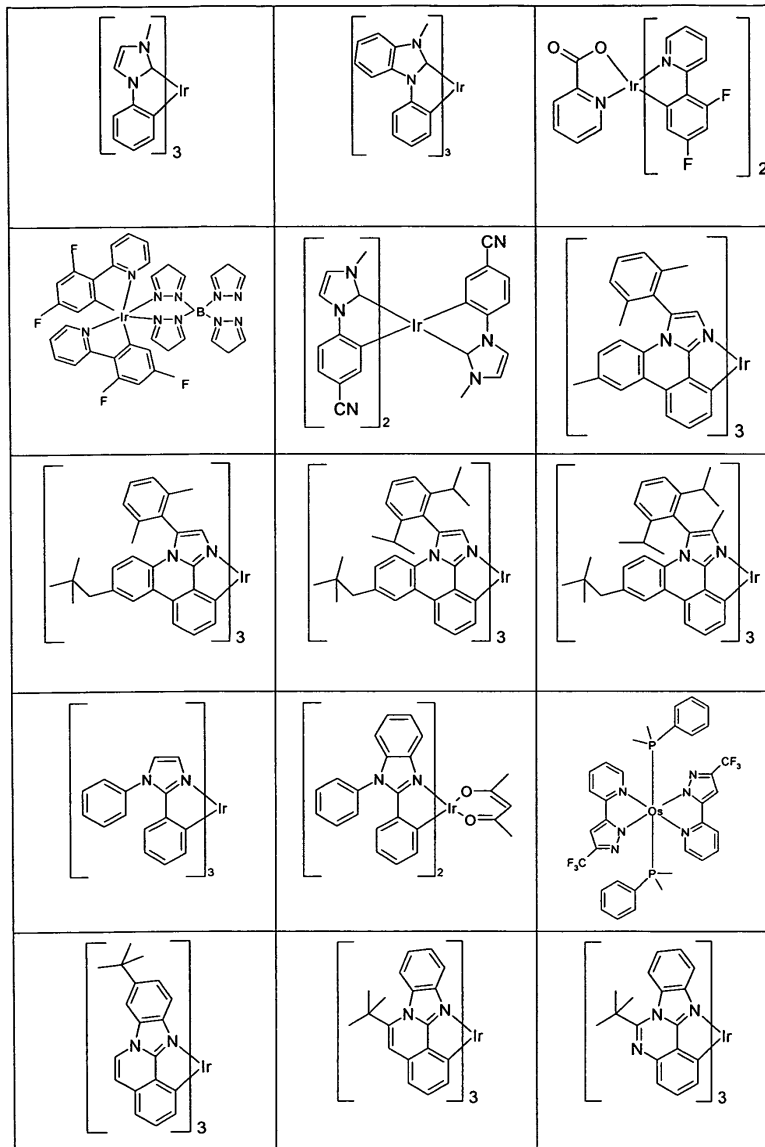
[0199]



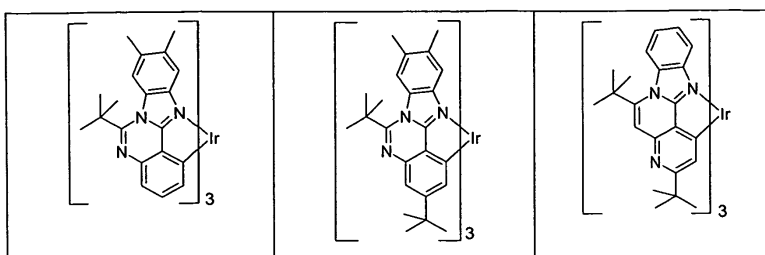
[0200]



[0201]



[0202]



[0203]

[0204]

본 발명의 추가 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 별도의 정공-주입층 및/또는 정공-수송층 및/또는 정공-차단층 및/또는 전자-수송층을 포함하지 않는데, 즉 방사층은 정공-주입층 또는 애노드에 직접 인접하고 및/또는 방사층은 전자-수송층 또는 전자-주입층 또는 캐소드에 직접 인접한다 (예를 들어 WO 2005/053051에 기재된 바와 같음). 또한 예를 들어 WO 2009/030981에 기재된 바와 같이 방사층에 직접 인접한 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 방사층에서의 금속 착물과 동일 또는 유사한 금속 착물을 사용할 수 있다.

[0205]

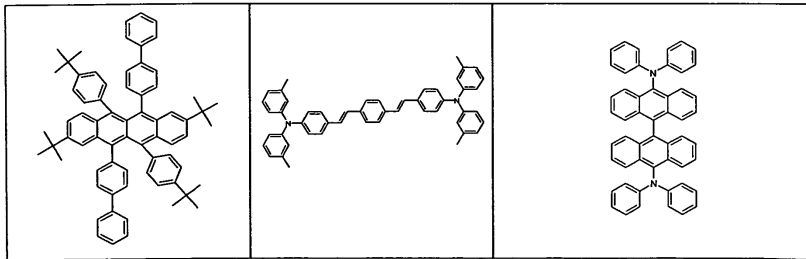
또한 정공-수송층 또는 여기자-차단층에서 및 방사층에서의 매트릭스로서 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물을 사용할 수 있다.

[0206]

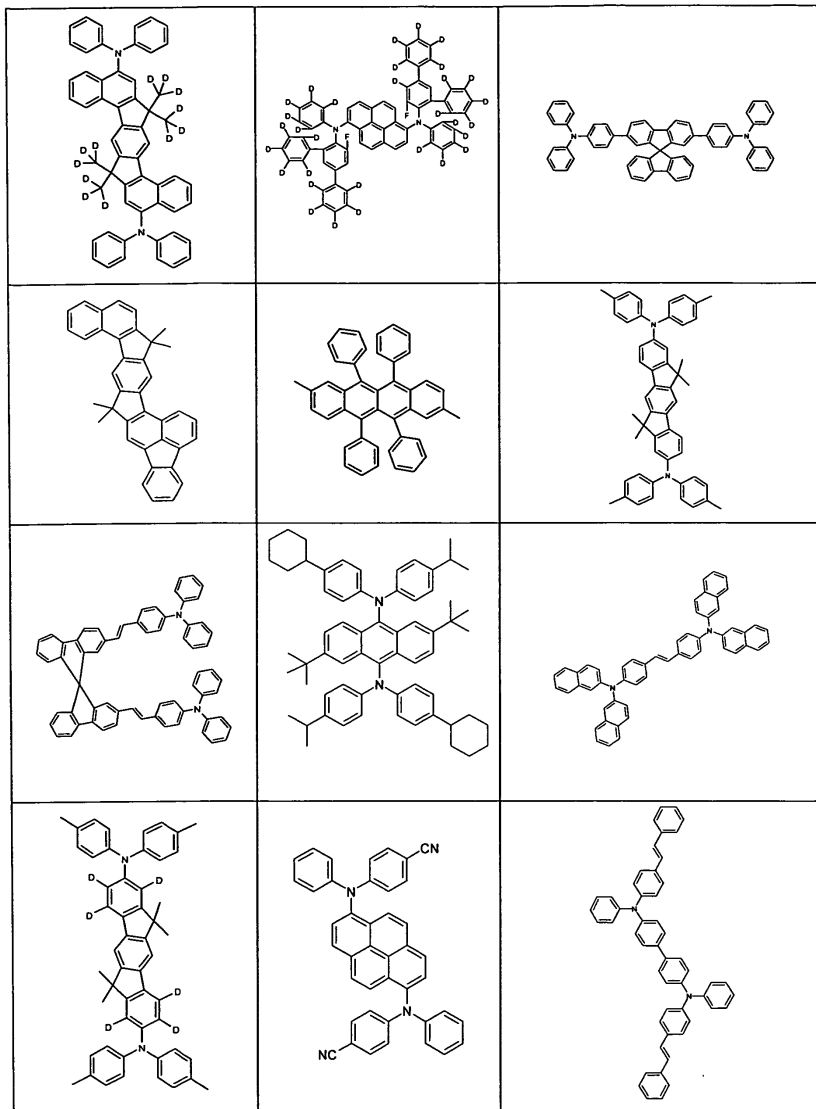
본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 추가 층에서, 선행 기술에 따라 일반적으로 사용되는 모든 물질을 사용할 수 있다. 따라서 당업자는 발명 단계 없이 본 발명에 따른 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물과 함께 유기 전계발광 소자에 관해 공지된 모든 물질을 사용할 수 있을 것이다.

[0207] 바람직한 형광 방사체 물질은 아릴아민의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미한다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 특히 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는 축합 고리계이다. 이의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 하나의 디아릴아미노 기가 안트라센 기에 바람직하게는 9-위치에서 직접 결합되는 화합물을 의미한다. 방향족 안트라센디아민은 두 디아릴아미노 기가 안트라센기에 바람직하게는 9,10-위치에서 직접 결합되는 화합물을 의미한다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되는데, 여기서 디아릴아미노 기는 바람직하게는 1-위치 또는 1,6-위치에서 피렌에 결합된다. 보다 바람직한 방사체 물질은 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 06/122630 에 따름), 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 08/006449 에 따름), 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인데노플루오렌디아민 (예를 들어 WO 07/140847 에 따름) 로부터 선택된다. 스티릴아민의 부류로부터의 방사체 물질의 예는 치환 또는 비치환 트리스티벤아민 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기재된 방사체 물질이다. 또한 출원 WO 10/012328 에 개시된 축합 탄화수소가 바람직하다.

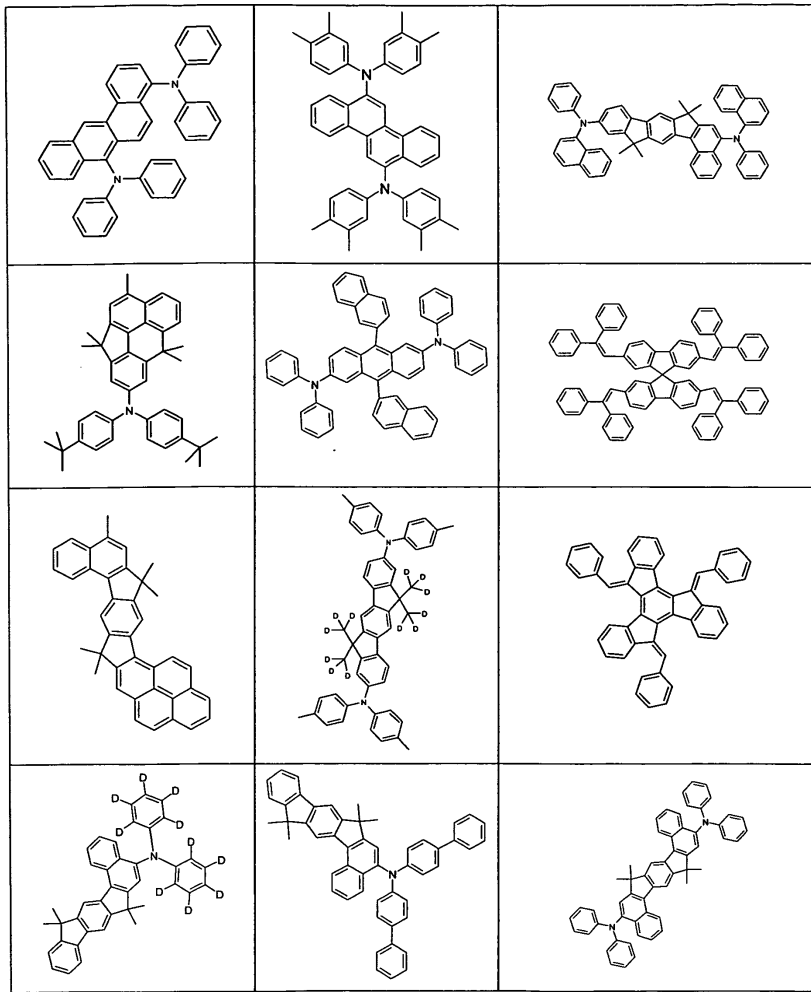
[0208] 적합한 방사체 물질은 또한 하기 표에 도시된 구조이고, 이러한 구조의 유도체는 JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 및 WO 04/092111 에 개시되어 있다.



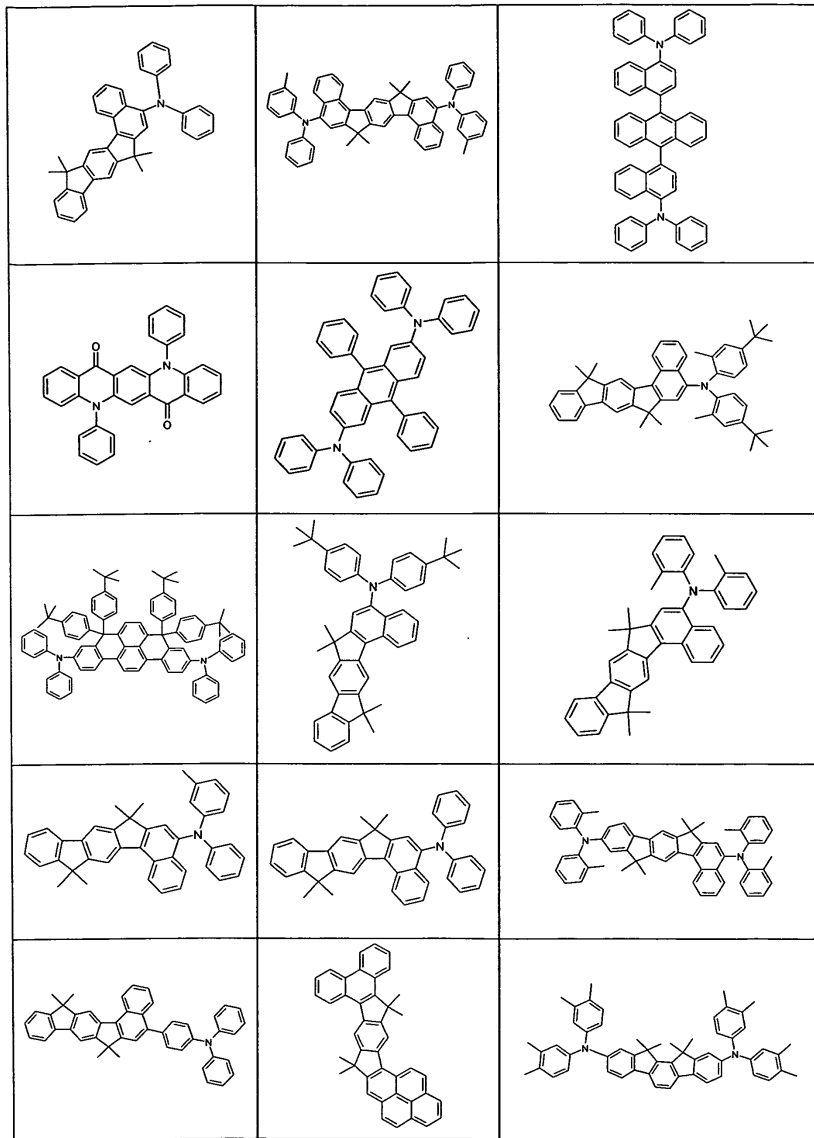
[0209]



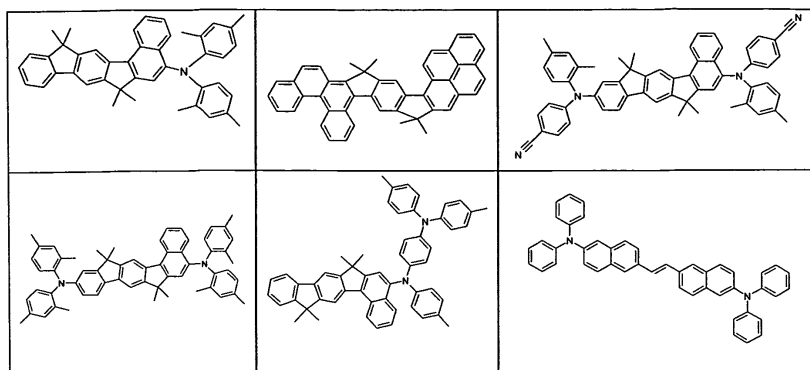
[0210]



[0211]



[0212]



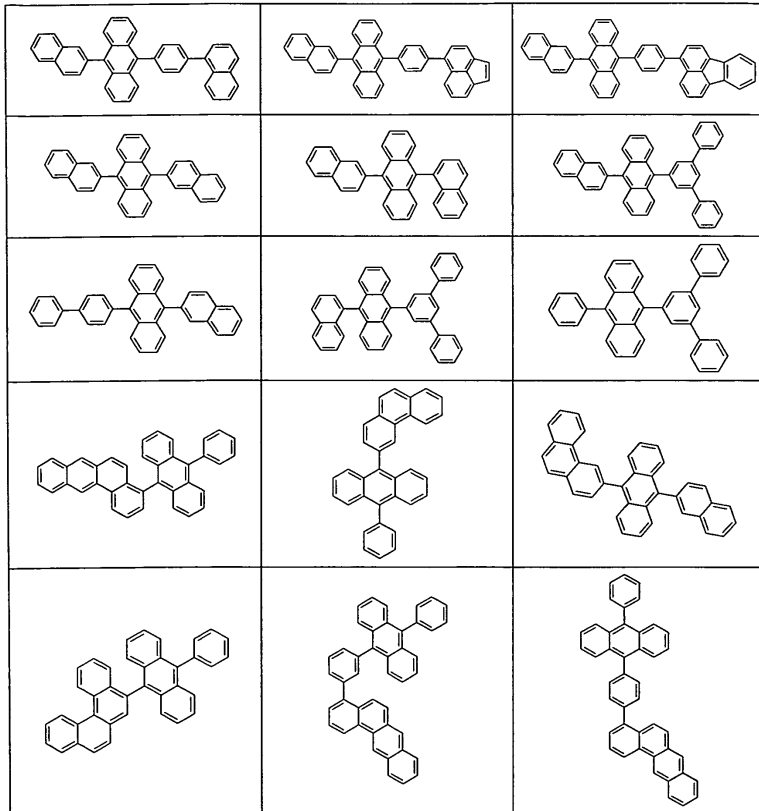
[0213]

[0214]

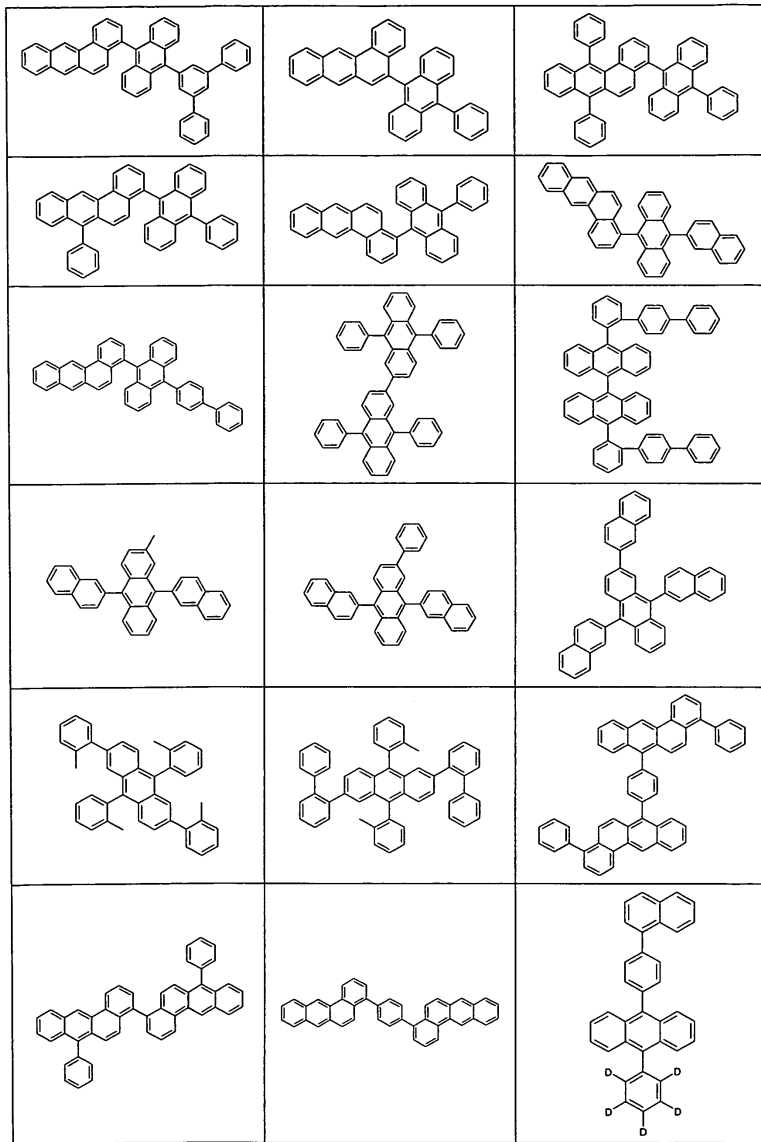
바람직하게는 형광 도펀트에 사용될 수 있는 매트릭스 물질은 다양한 부류의 성분으로부터의 물질이다. 바람직한 매트릭스 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어 WO 04/081017 에 따름), 정공-전도성 화합물 (예를 들어 WO 04/058911 에 따름), 전자-전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폰시드 등 (예를 들어, WO 05/084081 및 WO 05/084082 에 따름), 아트로프이성질체 (예를 들어 WO 06/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 06/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어, WO 08/145239 에 따름)의 부류로부터 선택된다. 적합한 매트릭스 물질은 또한 바람직하게는 본 발명에 따른 화합물이다. 본 발명

에 따른 화합물과 별개로, 특히 바람직한 매트릭스 물질은 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이러한 화합물의 아트로프이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 산화물 및 술폭시드의 부류로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 물질은 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 이러한 화합물의 아트로프이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌 기가 서로 결합되는 화합물을 의미한다.

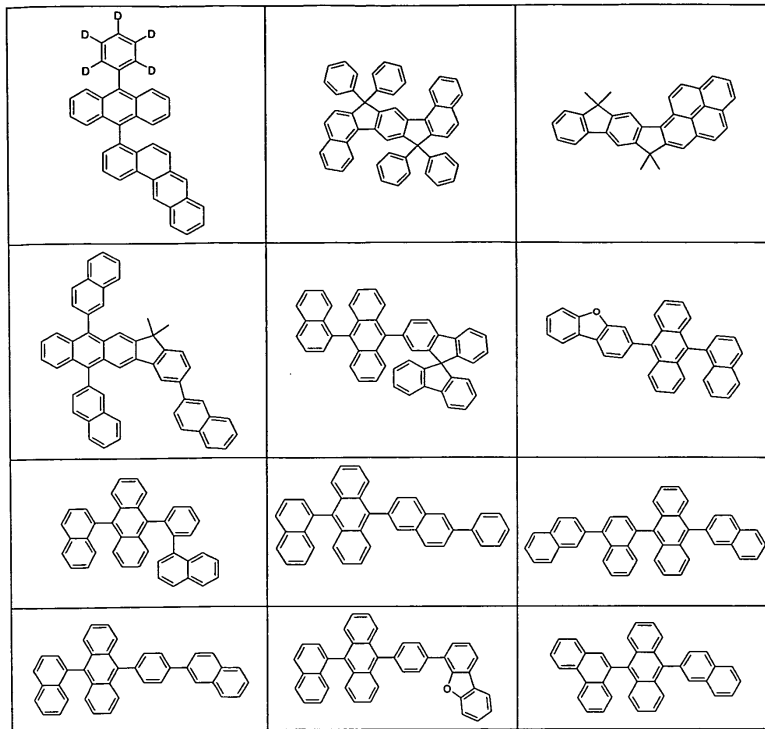
[0215] 바람직하게는 형광 도펀트에 적합한 매트릭스 물질은 예를 들어 하기 표에 도시된 물질이고, 이러한 물질의 유도체는 WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 및 US 2005/0211958 에 개시된 바와 같다.



[0216]



[0217]



[0218]

[0219]

본 발명에 따른 화합물 이외에, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 정공-주입 또는 정공-수송층 또는 전자-수송층 에서 사용될 수 있는 적합한 전하-수송 물질은 예를 들어 [Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010] 에 개시된 화합물 또는 선행 기술에 따라 이러한 층에서 사용된 기타 물질이다.

[0220]

또한 하나 이상의 층이 물질이 일반적으로 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 장치 중에서 증착되는 승화 공정에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 그러나, 또한 초기 압력은 보다 낮을 수 있고, 예를 들어 10^{-7} mbar 미만일 수 있다.

[0221]

하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기 상 침착) 공정에 의해 또는 담체-기체 승화의 도움으로 (여기서 물질은 10^{-5} mbar 내지 1 bar의 압력에서 적용됨) 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 공정의 특수 경우는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 공정이고, 여기서 물질은 노즐을 통해 직접 적용되고 이에 따라 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0222]

또한, 하나 이상의 층이 용액으로부터 예를 들어 스핀 코팅에 의해 또는 임의의 원하는 인쇄 공정 예를 들어 LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 인쇄), 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 예를 들어 적합한 승화에 의해 수득되는 가용성 화합물이 이러한 목적에 필요하다. 이러한 공정은 또한 본 발명에 따른 화합물에 특히 적합한데, 이는 일반적으로 유기 용매 중의 매우 양호한 가용성을 갖기 때문이다.

[0223]

또한 가능한 것은 예를 들어 하나 이상의 층이 용액으로부터 적용되고 하나 이상의 추가 층이 증착에 의해 적용되는 하이브리드 공정이다. 따라서, 예를 들어, 방사층은 증착에 의해 전자-수송층 및 용액으로부터 적용될 수 있다.

[0224]

이러한 공정은 일반적으로 당업자에 공지되어 있고, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 대해 발명 단계 없이 당업자에 의해 적용될 수 있다.

[0225]

예를 들어 스핀 코팅 또는 인쇄 공정에 의해 액체 상으로부터 본 발명에 따른 화합물의 가공은 본 발명에 따른 화합물의 제형을 필요로 한다. 이러한 제형은 예를 들어 용액, 분산액 또는 미니-에멀전일 수 있다. 이러한 목적에 둘 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 메시틸렌, 테트라린, 베라트론, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산 또는 이러한 용매의 혼합물이다. 바람직하게는, WO 2010/093592 에 개시된 용매는 상기 목적에 사용된다.

[0226] 따라서 본 발명은 또한 상기 나타난 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물 하나 이상 및 용매, 특히 유기 용매 하나 이상을 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 미니-에멀전에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방법은 당업자에 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2002/072714, WO 2003/019694, WO 2010/093592 및 이에 언급된 문헌에 기재되어 있다.

[0227] 본 발명은 또한 상기 나타난 화학식 (1) 또는 바람직한 구현예의 화합물 하나 이상 및 추가 화합물 하나 이상을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 예를 들어, 추가 화합물은 본 발명에 따른 화합물이 매트릭스 물질로서 사용되는 경우 예를 들어 형광 또는 인광 도펀트일 수 있다. 혼합물은 이후 또한 추가로 추가적 매트릭스 물질로서 추가 물질을 포함할 수 있다.

[0228] 본 발명에 따른 화합물 및 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 하기 놀라운 선행 기술을 뛰어 넘는 이점에 의해 구별된다:

[0229] 1. 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계발광 소자에서 정공-수송 또는 정공-주입층에 사용하기에 매우 적합하다. 이는 또한 특히 인광 방사층에 직접 인접한 층에서 사용하기에 적합한데, 이는 본 발명에 따른 화합물이 발광을 소멸시키지 않기 때문이다.

[0230] 2. 형광 또는 인광 방사체용 매트릭스 물질로서 사용된 본 발명에 따른 화합물은 매우 높은 효율 및 긴 수명을 산출한다. 특히, 이는 화합물이 추가 매트릭스 물질 및 인광 방사체와 함께 매트릭스 물질로서 사용되는 경우에 적용된다.

[0231] 3. 유기 전계발광 소자에서 사용된 본 발명에 따른 화합물은 높은 효율 및 가파른 전류/전압 곡선과 함께 낮은 사용 및 작동 전압을 산출한다.

[0232] 이러한 상기 언급된 이점은 기타 전기적 특성에 있어서의 장애를 동반하지 않는다.

[0233] 본 발명은 하기 실시예에 의해 더 자세하게 설명되나, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않는다. 상세한 설명을 기초로, 당업자는 개시된 범위 전반에 걸쳐 본 발명을 수행하고, 발명 단계 없이 본 발명에 따른 추가 화합물을 제조하고, 이를 전자 소자에서 사용하거나 본 발명에 따른 공정을 사용할 수 있을 것이다.

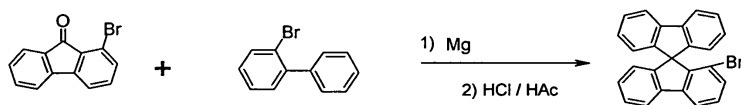
[0234] 실시예

[0235] A) 합성예

[0236] 하기 합성은 달리 나타내지 않는 한, 보호-기체 분위기 하에 수행되었다. 출발 물질은 ALDRICH 또는 ABCR로부터 구입할 수 있다. 문헌에 공지된 출발 물질의 경우에 대괄호 안의 숫자는 CAS 번호에 해당한다.

[0237] 실시예 1: 브롬화 스피로비플루오렌 유도체 (출발 물질) 의 합성

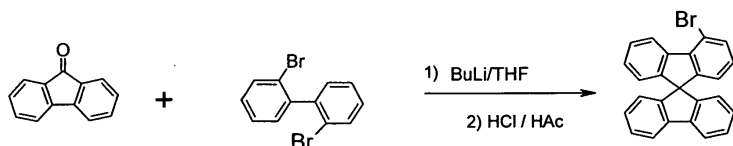
[0238] 1a) 1-브로모스피로-9,9'-비플루오렌의 합성



[0239]

[0240] 70 °C 에서 오일 배쓰를 사용하여 2차 가열하면서 2.7 g (110 mmol) 의 요오드-활성화 마그네슘 터닝 및 25.6 g (110 mmol) 의 2-브로모비페닐, 0.8 ml 의 1,2-디클로로에탄, 50 ml 의 1,2-디메톡시에탄, 400 ml 의 THF 및 200 ml 의 톨루엔의 혼합물로부터 상응하는 그리나르 시약 (Grignard reagent) 을 제조하였다. 마그네슘이 완전히 반응되면, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 500 ml 의 THF 중 25.9 g (100 mmol) 의 1-브로모플루오렌은 [36804-63-4] 의 용액을 이후 적가하고, 반응 혼합물을 4 시간 동안 50 °C 에서 가온시키고, 이후 추가로 12 시간 동안 실온에서 교반하였다. 100 ml 의 물을 첨가하고, 혼합물을 간단히 교반하고, 유기 상을 분리하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 잔여물을 40 °C 에서 빙초산 500 ml 에 현탁시키고, 0.5 ml 의 농축 황산을 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 이후 추가로 2 시간 동안 100 °C 에서 교반하였다. 냉각 이후, 침전 고체를 흡입 여과하고, 100 ml 의 빙초산으로 1 회 세척하고, 각각 100 ml 의 에탄올로 3 회 세척하고, 마지막으로 디옥산으로부터 재결정화하였다. 수율: 26.9 g (68 mmol), 68%; 순도 ¹H-NMR 에 따라 약 98%.

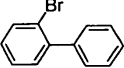
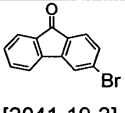
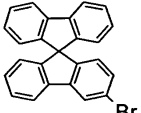
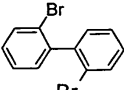
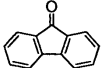
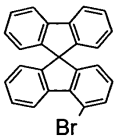
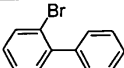
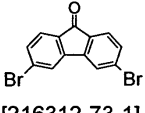
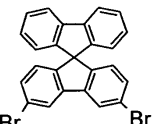
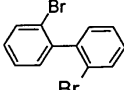
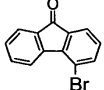
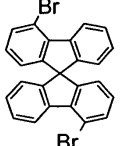
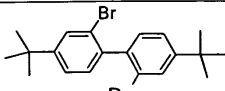
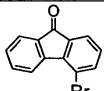
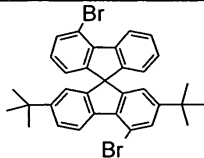
[0241] 1b) 4-브로모스피로-9,9'-비플루오렌의 합성



[0242]

[0243] THF (1900ml) 중 2,2'-디브로모-비페닐 (250 g, 785 mmol) 의 용액을 -78 ℃ 에서 아르곤 하에 318 mL 의 n-BuLi (헥산 중 2,5 M, 785 mmol) 로 처리하였다. 혼합물을 30 분 동안 교반하였다. 1000 mL THF 중 플루오렌-9-온 (144 g, 785 mmol) 의 용액을 적가하였다. 30 분 동안 -78 ℃ 에서 반응을 진행한 후, 실온에서 밤새 교반하였다. 물을 사용해 반응을 켜고, 고체를 여과하였다. 추가 정제 없이, 알코올 (299 g, 92%), 아세트산 (2200 mL) 및 농축 HCl (100 mL) 의 혼합물을 2 시간 동안 환류시켰다. 냉각 이후, 혼합물을 여과하고, 물로 세척하고 진공 하에 건조시켰다. 생성물을 백색 고체의 형태로 분리하였다 (280 g, 이론의 98%).

[0244] 추가 브롬화 스피로비플루오렌 유도체의 합성을 유사하게 수행하였다:

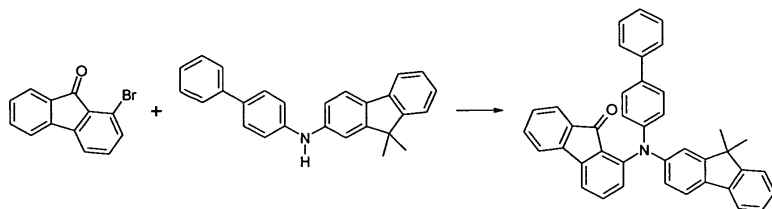
예	브로모-비페닐	브로모-플루오렌	생성물: 브로모- 스피로비플루오렌	수율
1c	 [2052-07-5]	 [2041-19-2]	 [1161009-88-6]	85%
1d	 [13029-09-9]	 [486-25-9]	 [1161009-88-6]	90%
1e	 [2052-07-5]	 [216312-73-1]	 [1161009-88-6]	85%
1f	 [13029-09-9]	 [4269-17-4]	 [1257321-41-7]	90%
1g	 [70728-93-7]	 [4269-17-4]	 [1257321-41-7]	85%

[0245]

1h	 [70728-89-1]	 [4269-17-4]	 [70728-89-1]	90%
1i	 [70728-93-7]	 [486-25-9]	 [70728-93-7]	87%
1j	 [132462-55-6]	 [4269-17-4]	 [132462-55-6]	85%
1k	 [13029-09-9]	 [3096-49-9]	 [13029-09-9]	80%
1l	 [13029-09-9]	 [115033-91-5]	 [115033-91-5]	80%
1m	 [1214351-66-2]	 [4269-17-4]	 [1214351-66-2]	90%
1n	 [124445-98-3]	 [4269-17-4]	 [124445-98-3]	80%

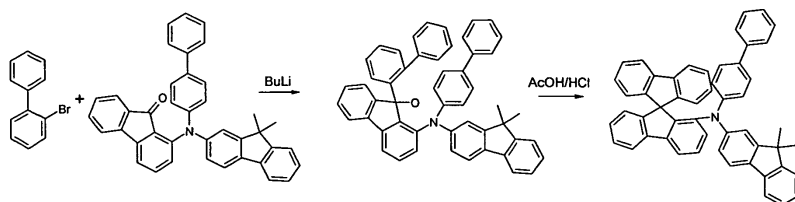
실시예 2: 4-비페닐-2-(9,9'-디메틸플루오레닐)-1-스피로-9,9'-비플루오레닐아민의 합성

1-(1-비페닐-4-일)-(9,9'-디메틸플루오렌-2-일)아민-9H-플루오렌-9-온의 합성



트리-tert-부틸포스핀 (톨루엔 중 1.0 M 용액 4.5 ml, 1.9 mmol), 팔라듐 아세테이트 (217 mg, 0.97 mmol) 및 나트륨 tert-부톡사이드 (13.9 g, 145 mmol) 를 탈기 톨루엔 (200 ml) 중 1-비페닐-일-(9,9'-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아민 (40.0 g, 111 mmol), 1-브로모-플루오렌-9-온 (25 g, 96 mmol) 의 용액에 첨가하고, 혼합물을 환류 하에 밤새 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔으로 증대시키고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 여과액을 진공 하에 증발시키고, 잔여물을 톨루엔/헵탄으로부터 결정화시켰다. 생성물을 담황색 고체의 형태로 단리하였다 (43 g, 이론의 82%).

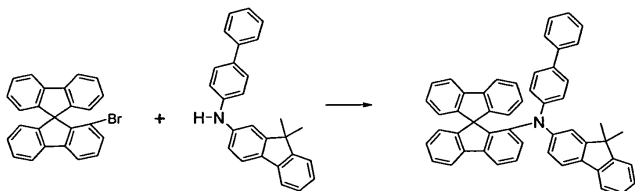
[0251] 4-비페닐-2-(9,9'-디메틸플루오렌)-1-스피로-9,9'-비플루오렌아민의 합성



[0252]

[0253] THF (90 mL) 중 2-브로모비페닐 (17 g, 70 mmol)의 용액을 -78 °C 에서 아르곤 하에 n-BuLi (헥산 중 2.1 M, 70 mmol) 35 mL 로 처리하였다. 혼합물을 30 분 동안 여과하였다. 90 mL THF 중 1-(1-비페닐-4-일)-(9,9'-디메틸플루오렌-2-일)아민-9H-플루오렌-9-온 (38 g, 70 mmol)의 용액을 적가하였다. 30 분 동안 -78 °C 에서 반응을 진행시킨 후, 실온에서 밤새 교반하였다. 반응을 물로 켄칭시키고 에틸 아세테이트로 추출하였다. 중간체 알코올을 용매가 제거된 후에 수득하였다 (31 g, 64%). 추가 정제 없이, 알코올, 아세트산 (700 mL) 및 농축 HCl (62 mL)의 혼합물을 2 시간 동안 환류하였다. 냉각 이후, 혼합물을 여과하고, 물로 세척하였다. 잔여물을 톨루엔으로부터 결정화하였다. 미정제 생성물을 속슬레 추출기 (Soxhlet extractor) (톨루엔)에서 추출하고, 진공 하에 영역 승화에 의해 정제하였다. 생성물을 담황색 고체의 형태로 단리하였다 (13 g, 이론의 43%, HPLC 에 따른 순도 > 99.99%).

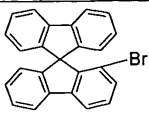
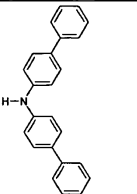
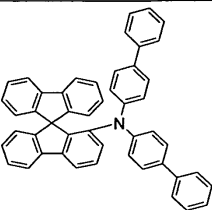
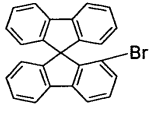
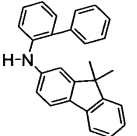
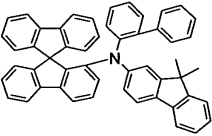
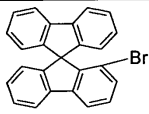
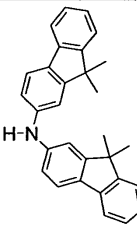
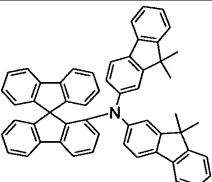
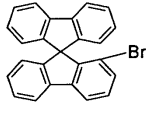
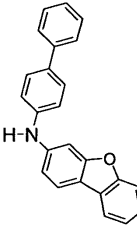
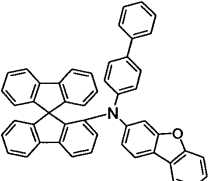
[0254] 실시예 3a: 4-비페닐-2-(9,9'-디메틸플루오렌)-1-스피로-9,9'-비플루오렌아민의 합성



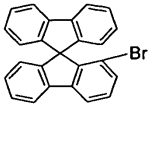
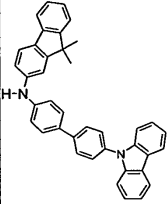
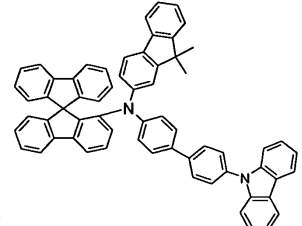
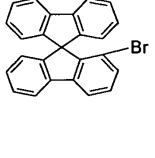
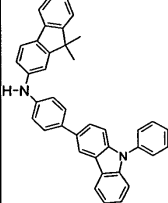
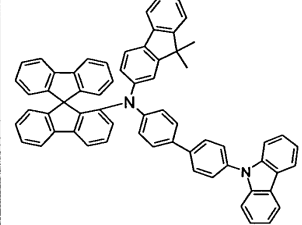
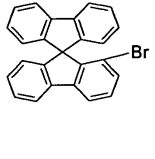
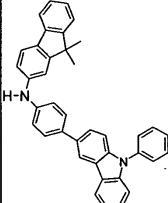
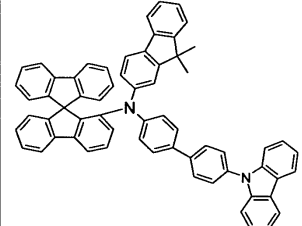
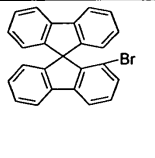
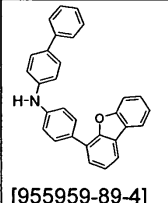
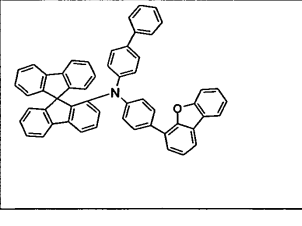
[0255]

[0256] 탈기 톨루엔 (500 mL) 중 비페닐-2-일-(9,9'-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아민 (40.0 g, 111 mmol) 및 4-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 (56.9 g, 144 mmol)의 용액에 트리-tert-부틸포스핀 (4.4 mL의 톨루엔 중 1.0 M 용액, 4.4 mmol), 팔라듐 아세테이트 (248 mg, 1.1 mmol) 및 나트륨 tert-부톡사이드 (16.0 g, 166 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔으로 증대시키고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 여과액을 진공 하에 증발시키고, 잔여물을 에틸 아세테이트/헵탄으로부터 결정화하였다. 미정제 생성물을 속슬레 추출기 (톨루엔)에서 추출하고, 진공 하에 영역 승화에 의해 2 회 정제하였다 ($p = 3 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 298$ °C). 생성물을 담황색 고체의 형태로 단리하였다 (20.4 g, 이론의 27%, HPLC 에 따른 순도 > 99.99%).

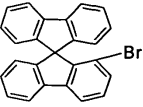
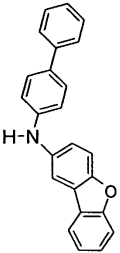
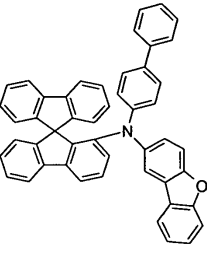
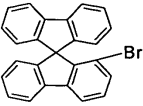
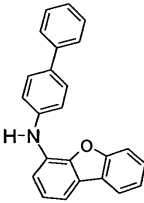
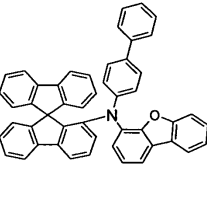
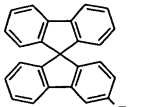
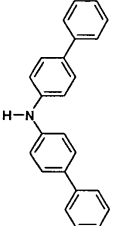
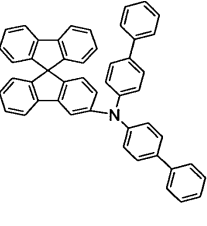
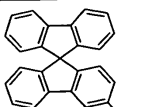
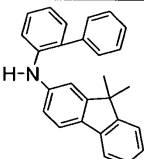
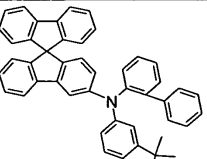
[0257] 하기 화합물을 유사하게 수득하였다:

예	Br-스피로	아민	생성물	수율
3b		 [102113-98-4]		43%
3c		 [1198395-24-2]		56%
3d		 [500717-23-7]		61%
3e		 [1290039-85-8]		72%

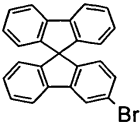
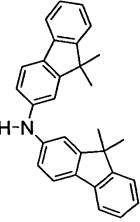
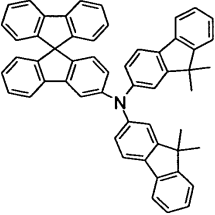
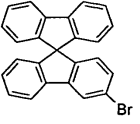
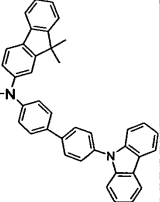
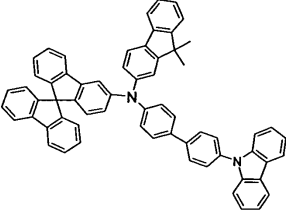
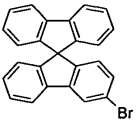
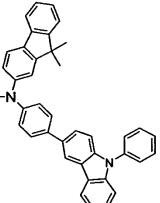
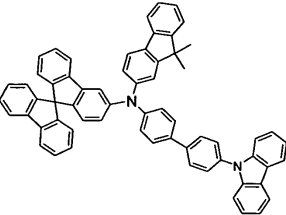
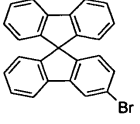
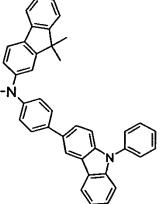
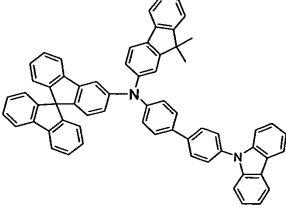
[0258]

3f		 [1267248-54-3]		65%
3g		 [1354653-33-0]		75%
3h		 [1160294-96-1]		80%
3i		 [955959-89-4]		85%

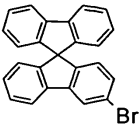
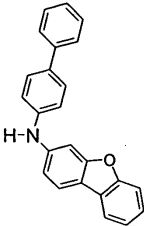
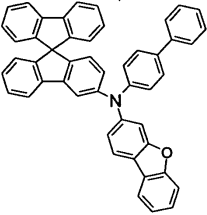
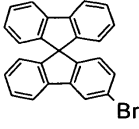
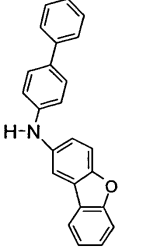
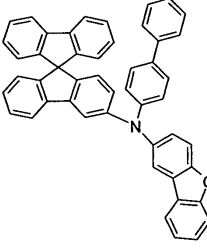
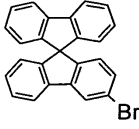
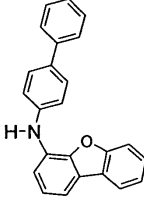
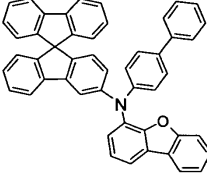
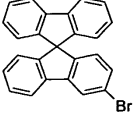
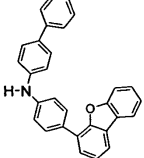
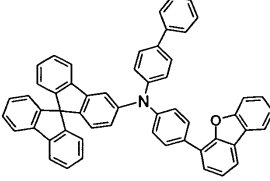
[0259]

3j		 [1300028-94-7]		55%
3k		 [1318338-47-4]		64%
3l		 [102113-98-4]		56%
3m		 [1198395-24-2]		66%

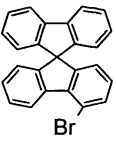
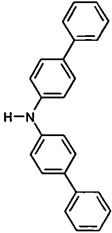
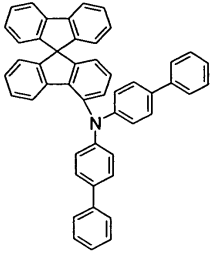
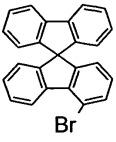
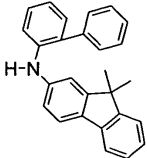
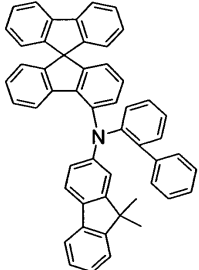
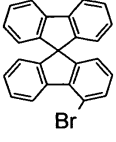
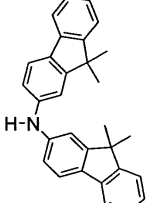
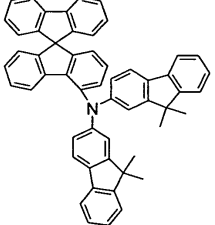
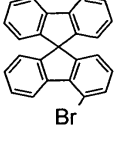
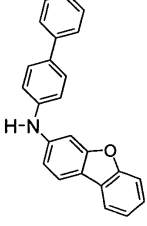
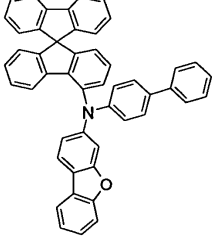
[0260]

3n		 [500717-23-7]		46%
3o		 [1267248-54-3]		60%
3p		 [1354653-33-0]		72%
3q		 [1160294-96-1]		85%

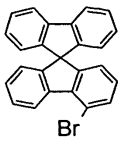
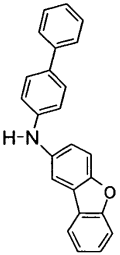
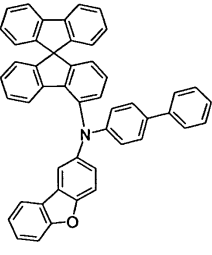
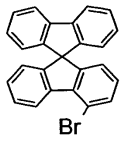
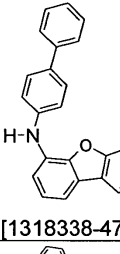
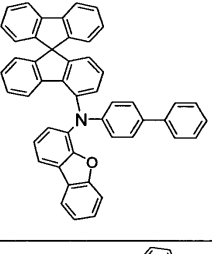
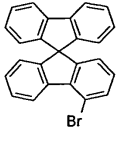
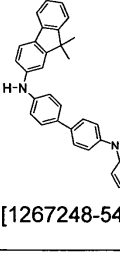
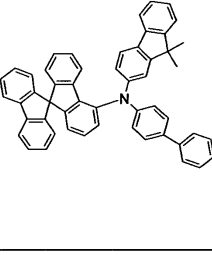
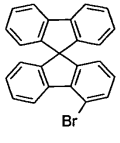
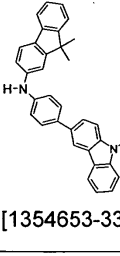
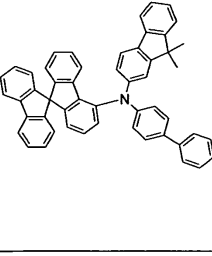
[0261]

3r		 [1290039-85-8]		50%
3s		 [1300028-94-7]		70%
3t		 [1318338-47-4]		67%
3u		 [955959-89-4]		85%

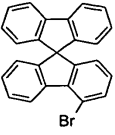
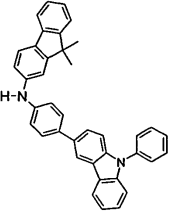
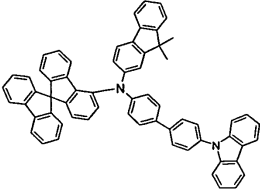
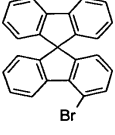
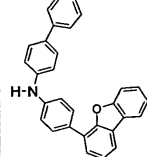
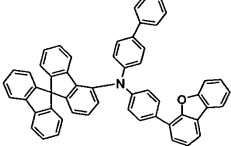
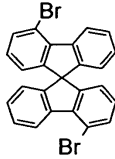
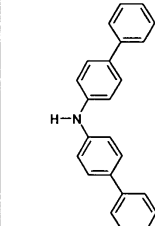
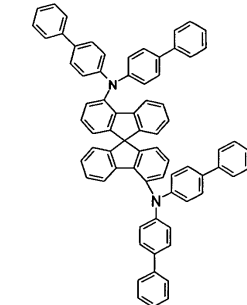
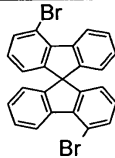
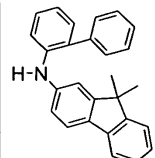
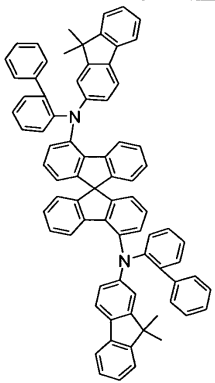
[0262]

3v		 [102113-98-4]		43%
3w		 [1198395-24-2]		76%
3x		 [500717-23-7]		41%
3y		 [1290039-85-8]		50%

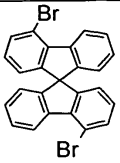
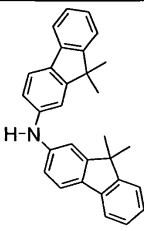
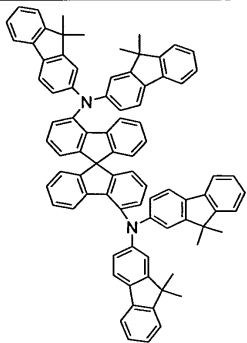
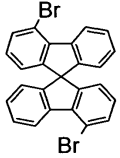
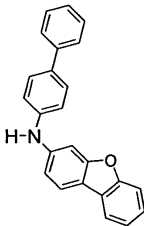
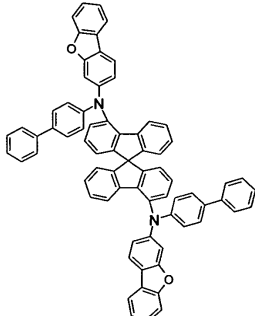
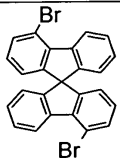
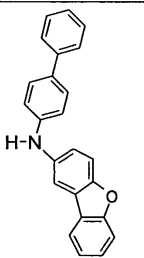
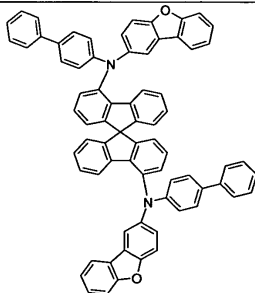
[0263]

3z		 [1300028-94-7]		59%
3aa		 [1318338-47-4]		71%
3ab		 [1267248-54-3]		70%
3ac		 [1354653-33-0]		75%

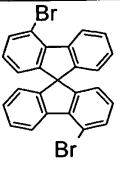
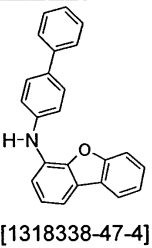
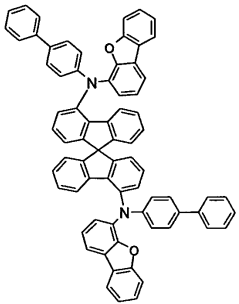
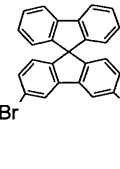
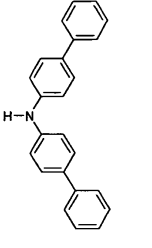
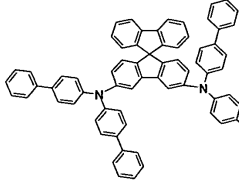
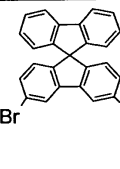
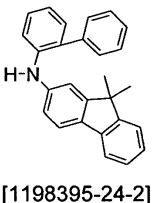
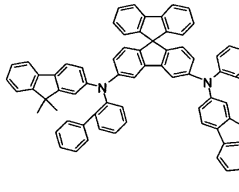
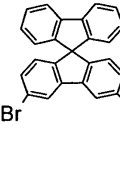
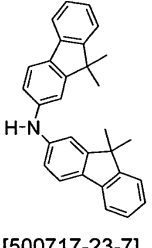
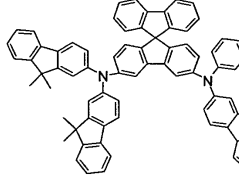
[0264]

3ad	 Br	 [1160294-96-1]		80%
3ae	 Br	 [955959-89-4]		85%
3af	 Br 1257321-41-7	 102113-98-4		48%
3ag	 Br [1257321-41-7]	 [1198395-24-2]		46%

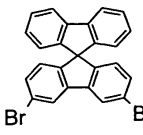
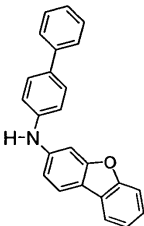
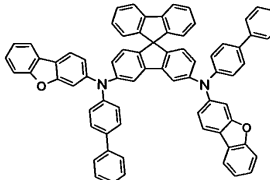
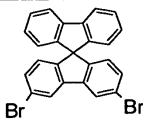
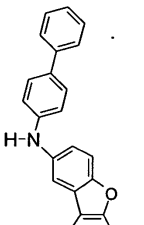
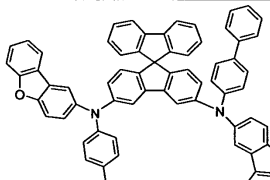
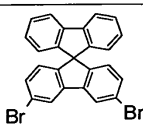
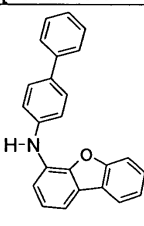
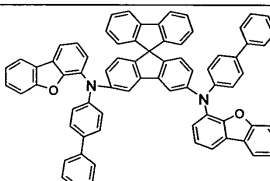
[0265]

3ah	 [1257321-41-7]	 [500717-23-7]	 41%
3ai	 [1257321-41-7]	 [1290039-85-8]	 50%
3aj	 [1257321-41-7]	 [1300028-94-7]	 43%

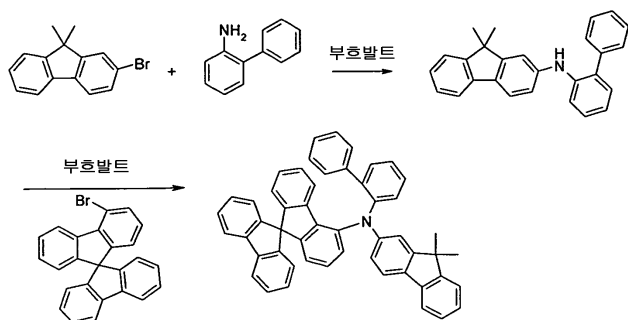
[0266]

3ak	 [1257321-41-7]	 [1318338-47-4]		53%
3al	 Br Br	 [102113-98-4]		33%
3am	 Br Br	 [1198395-24-2]		46%
3an	 Br Br	 [500717-23-7]		41%

[0267]

3ao		 [1290039-85-8]		40%
3ap		 [1300028-94-7]		51%
3aq		 [1318338-47-4]		47%

실시예 4a: 비페닐-2-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-(9,9'-스피로비플루오렌-4-일)-아민의 합성



a) 비페닐-2-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아민의 합성

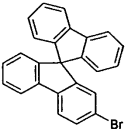
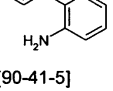
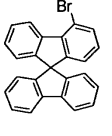
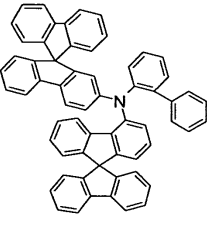
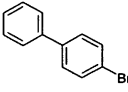
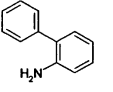
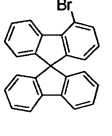
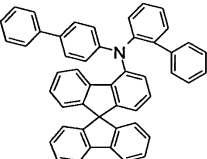
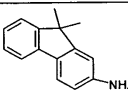
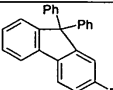
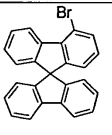
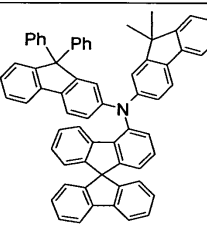
1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센 (1.5 g, 2.7 mmol), 팔라듐 아세테이트 (616 mg, 2.7 mmol) 및 나트륨 tert-부톡시드 (22.9 g, 238 mmol) 를 탈기 톨루엔 (400 ml) 중 비페닐-2-일아민 (31.0 g, 183 mmol) 및 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌 (50.0 g, 183 mmol) 의 용액에 첨가하고, 혼합물을 20 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔으로 증대시키고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 여과액을 물로 증대시키고, 톨루엔으로 재추출하고, 합쳐진 유기 상을 건조시키고, 진공 하에 증발시켰다. 잔여물을 실리카 겔 (헵탄/디클로로메탄) 을 통해 여과하고, 이소프로판올로부터 결정화하였다. 비페닐-2-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아민을 담황색 고체의 형태로 수득하였다 (63.0 g, 이론의 95%).

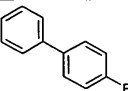
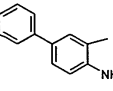
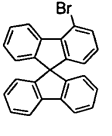
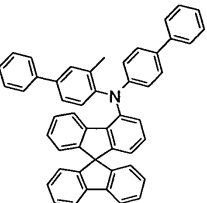
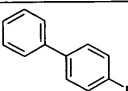
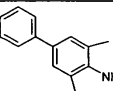
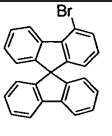
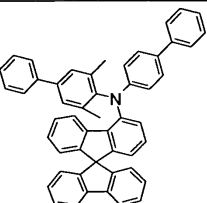
b) 비페닐-2-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-(9,9'-스피로비플루오렌-4-일)아민의 합성

트리-tert-부틸포스핀 (톨루엔 중 1.0 M 용액 4.4 ml, 4.4 mmol), 팔라듐 아세테이트 (248 mg, 1.1 mmol) 및 나트륨 tert-부톡시드 (16.0 g, 166 mmol) 를, 탈기 톨루엔 (500 ml) 중 비페닐-2-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아민 (40.0 g, 111 mmol) 및 4-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 (56.9 g, 144 mmol) 의 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔으로 증대시키고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 여과액을 진공 하에 증발시키고, 잔여물을 에틸 아세테이트/헵탄으로부터 결정화하였다. 미정제 생성물을 속슬레 추출기 (톨루엔) 에서 추출하고, 진공 하에 영역 승화에 의해 2

회 정제하였다 ($p = 3 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 298$ °C). 생성물을 담황색 고체의 형태로 단리하였다 (20.4 g, 이론의 27%, HPLC 에 따른 순도 > 99.99%).

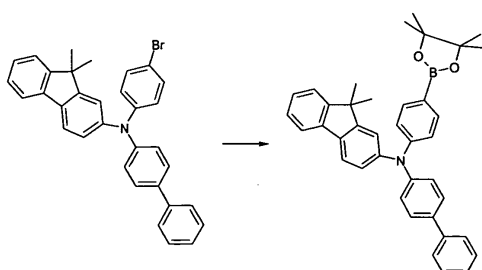
하기 화합물을 유사하게 수득하였다:

예	출발 물질 1	출발 물질 2	출발 물질 3	생성물	수율
4b		 [90-41-5]	 [1161009-88-6]		78%
4c					73%
4d					75%

4e		 [63019-98-7]			79%
4f		 [54810-82-1]			78%

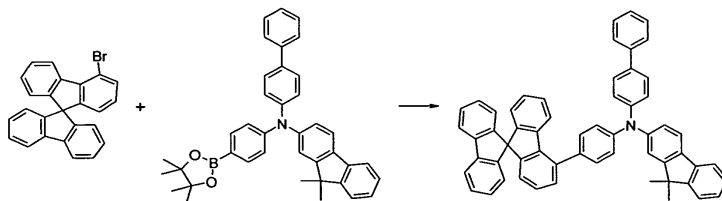
실시예 5a: 비페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-[4-(9,9'-스피로-비플루오렌-4-일)-페닐]-아민의 합성

비페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)(4,4,5,5테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-페닐]-아민의 합성



[0281] 102 g (198 mmol) 의 비페닐-4-일-(4-브로모-페닐)-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-아민, 4,8 g (5,9 mmol) 의 Pd(dppf)Cl_2 , 61,6 g (238 mmol) 의 비스(피나콜레이트)디보론 및 58,3 g (594 mmol) 의 칼륨 아세테이트를 1300 mL 의 1,4-디옥산에 용해시켰다. 반응 혼합물을 환류시키고, 아르곤 분위기 하에 12 시간 동안 진탕시키고, 실온으로 냉각시킨 후에 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하였다. 여과액을 진공 하에 증발시키고, 잔여물을 헵탄으로부터 결정화시켰다. 생성물을 담황색 고체의 형태로 분리시켰다 (87 g, 이론의 78%)

[0282] 비페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-[4-(9,9'-스피로-비플루오렌-4-일)-페닐]-아민의 합성

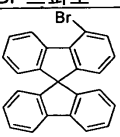
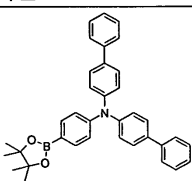
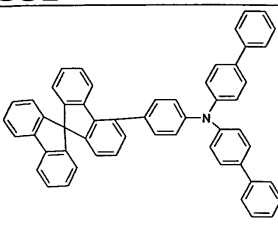
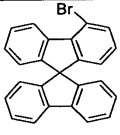
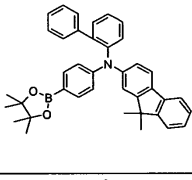
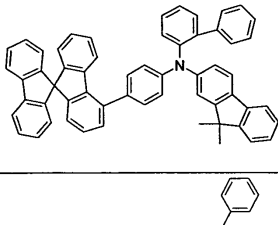
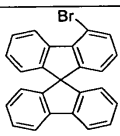
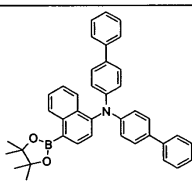
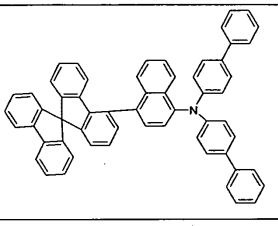
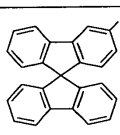
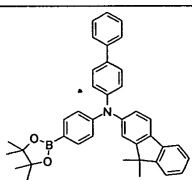
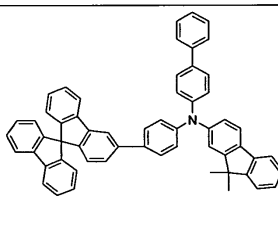
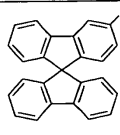
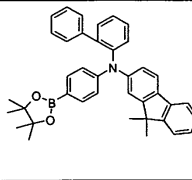
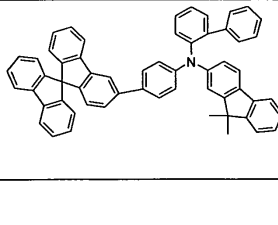


[0283]

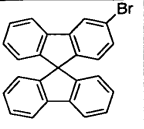
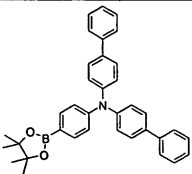
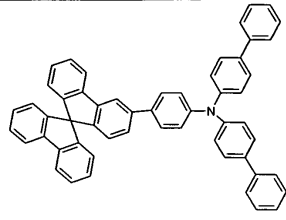
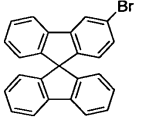
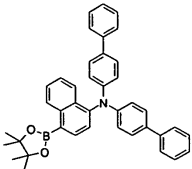
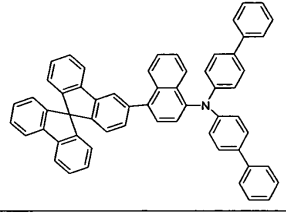
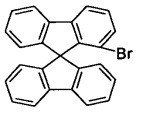
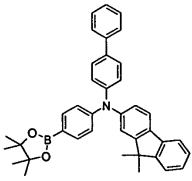
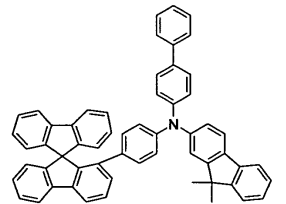
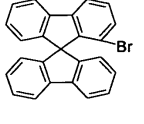
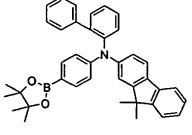
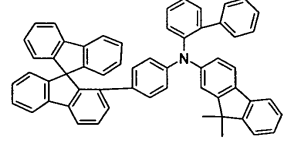
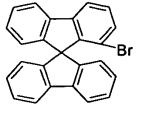
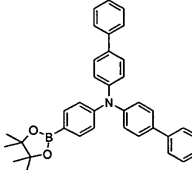
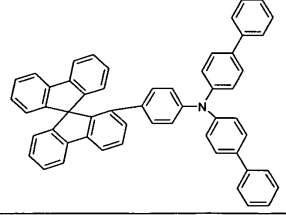
[0284] 28 g (49,4 mmol) 의 비페닐-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일 (4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-페닐)-아민, 20 g (49,4 mmol) 의 4-브롬스피로비플루오렌, 1,8 g (2,5 mmol) 의 $\text{PdCl}_2(\text{Cy})_3$, 15 g (99 mmol) 의 세슘 플루오리드를 톨루엔 500 mL 에 용해시켰다. 반응 혼합물을 환류시키고, 12 시간 동안 아르곤 분위기 하에 진탕시키고, 실온으로 냉각시킨 후에, 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하였다. 여과액을 진공 하에 증발시키고, 잔여물을 헵탄으로부터 결정화하였다. 미정제 생성물을 속슬레 추출기 (톨루엔) 에서 추출하고, 진공 하에 영역 승화에 의해 2 회 정제하였다. 생성물을 담황색 고체의 형태로 분리하였다 (9 g, 이론의 24%, HPLC 에 따른 순도 > 99.99%).

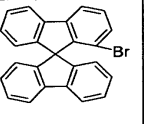
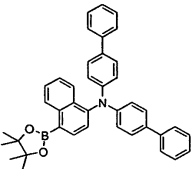
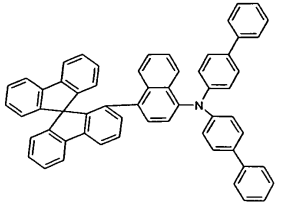
[0285]

하기 화합물을 유사하게 합성하였다:

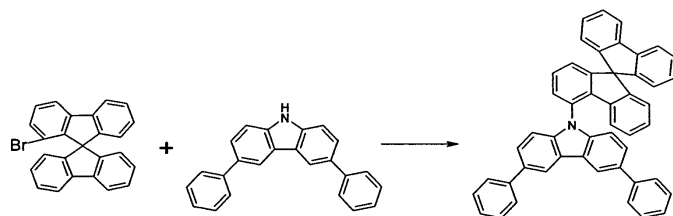
예	Br-스피로	아민	생성물	수율
5b				43%
5c				55%
5d				60%
5e				63%
5f				70%

[0286]

5g				75%
5h				55%
5i				64%
5j				60%
5k				67%

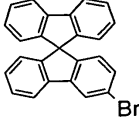
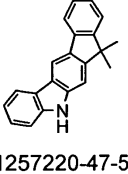
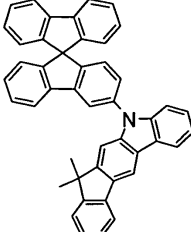
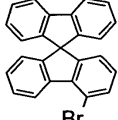
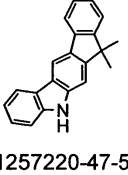
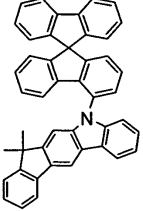
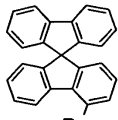
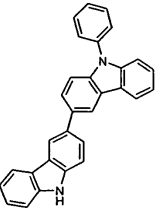
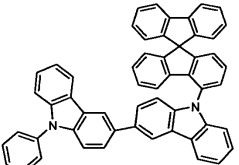
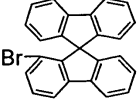
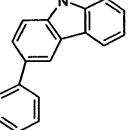
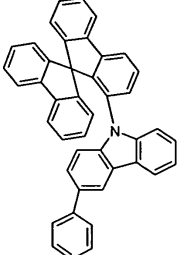
5l				58%
----	---	---	---	-----

실시예 6a: 9-스피로-4-일-3,6-디페닐-9H-카르바졸



19.2 g (47 mmol) 4-브롬-9-스피로비플루오렌, 15 g (47 mmol) 3,6-디페닐-9H-카르바졸 및 29.2 g Rb_2CO_3 을 250 mL p-자일롤에 현탁시켰다. 현탁액에 0.95 g (4.2 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 및 12.6 mL 의 트리-tert-부틸포스핀 1 M 용액을 제공하였다. 혼합물을 환류 하에 24 시간 동안 교반하였다. 냉각 이후 유기 상을 분리하고, 150 mL 물로 3 회 세척하고, 이후 진공 하에 농축하여 건조시켰다. 잔여물을 톨루엔을 사용해 가열 추출하고, 톨루엔으로부터 3 회 재결정화하고, 이후 높은 진공 하에 승화시켰다. 수율은 이론의 66% 에 해당하는 19.6 g (30.9 mmol) 이다. 순도는 HPLC 에 따라 99.9% 이다.

[0292] 하기 화합물을 유사하게 수득하였다:

예	출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
6b		 1257220-47-5		76%
6c		 1257220-47-5		65%
6d		 1060735-14-9		77%
6e		 103012-26-6		69%

[0293]

[0294] B) 소자예

[0295] 본 발명에 따른 OLED 및 선행 기술에 따른 OLED 를 WO 2004/058911 에 따른 일반적 방법 (이는 본원에 기재된 상황 (층-두께 변화, 물질) 에 적합화됨) 에 의해 제조하였다.

[0296] 다양한 OLED 에 관한 데이터를 하기 실시예 1 내지 5 에 나타냈다 (표 1 내지 7 참조).

[0297] 사용된 기판은 50 nm 의 두께의 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물) 로 코팅된 유리 플레이트이다. OLED 는 기본적으로 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공-주입층 (IL) / 정공-수송층 (HTL) / 정공-주입층 (IL) / 전자-차단층 (EBL) / 방사층 (EML) / 전자-수송층 (ETL) 및 마지막으로 캐소드. 표 3 에 따른 소자 구조에서, 제 1 정공 주입층이 생략 되는 것만 제외하고는 유사한 구조가 사용된다.

[0298] 기타 예는 표 6 에 나타낸 하기 일반적 소자 구조로 나타난다: 기판 / p-도핑 정공 수송층 (HIL1) / 정공-수송층 (HTL) / p-도핑된 전자 차단층 (HIL2) / 전자-차단층 (EBL) / 방사층 (EML) / 전자 수송층 (ETL) / 전자 주입층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 100 nm 의 두께로 알루미늄 층에 의해 형성된다.

[0299] 기타 예는 표 7 에 나타낸 하기 일반적 소자 구조로 나타난다. 이러한 구조는 제 2 p-도핑 전자 차단층이 생략되고 정공 차단층 (HBL) 이 방사층과 전자 수송층 사이에 존재한다는 점에서 표 6 의 예의 구조와 상이하다.

[0300] 본 발명의 실시예에서 제조된 모든 OLED 의 정확한 구조는 표 1, 3, 6 및 7 에 나타나 있다. OLED 의 제조에 필요한 물질은 표 5 에 나타나 있다. 얻어진 데이터는 명기되어 있고/있거나 표 2 및 4 에 나타나 있다.

[0301] 모든 물질은 진공 챔버에서 열적 증착에 의해 적용된다. 여기서 방사층은 항상 하나 이상의 매트릭스 물질 (호스트 물질) 및 방사성 도펀트 (방사체) 로 이루어지고, 이는 공동-증발에 의해 부피에 의한 특정 비율로 매트릭스 물질(들) 과 혼합된다. 여기서 H1:SEB1 (95%:5%) 와 같은 표현은 물질 H1 이 95% 의 부피에 의한 비율로 층에 존재하고 SEB1 이 5% 의 비율로 층에 존재함을 의미한다. 유사하게, 전자-수송층은 또한 두 물질의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0302] OLED 는 표준 방법을 특징으로 한다. 이러한 목적으로, 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (cd/A 로 측정됨), 전력 효율 (lm/W 로 측정됨) 및 외부 양자 효율 (EQE, 백분율로 측정됨) (람베르트 방사 특징을 가정한 전류/전압/발광 밀도 특징 선 (IUL 특징 선) 으로부터 계산된 발광 밀도의 함수로서임), 및 수명이 측정된다. 전계발광 스펙트럼은 1000 cd/m² 의 발광 밀도로 측정되고 CIE 1931 x 및 y 색채 좌표가 이로부터 계산된다. 표현 EQE @ 1000 cd/m² 은 1000 cd/m² 의 작동 발광 밀도에서의 외부 양자 효율을 나타낸다. LT80 @ 6000 cd/m² 은 OLED 가 6000 cd/m² 의 발광으로부터 초기 세기의 80 %, 즉 4800 cd/m² 로 저하될 때까지의 수명이다.

LT80 @ 60 mA/cm² 은 OLED 가 60 mA 의 일정한 전류에서의 그 초기 발광으로부터 초기 발광의 80% 로 저하될 때까지의 수명이다. 다양한 OLED 에 대해 얻어진 데이터는 요약하여 명기되어 있고/있거나 표 2 및 4 에 나타나 있다.

[0303] **형광 및 인광 OLED 에서 정공-수송 물질로서 본 발명에 따른 화합물의 용도**

[0304] 특히 본 발명에 따른 화합물은 OLED 에서의 HIL, HTL 또는 EBL 로서 적합하다. 이는 단일 층으로 적합하지만 또한 HIL, HTL, EBL 로서 또는 EML 에서의 혼합 성분으로서도 적합하다.

[0305] **실시예 1**

[0306] 단일 청색 소자는 표 1 및 2 에 나타나 있고, 삼중항 녹색 소자는 표 3 및 4 에 나타나 있다.

[0307] 참조 (V1, V3) 로서 NPB 를 포함하는 소자에 비해, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 샘플은 높은 효율을 나타내고 단일항 청색 및 또한 삼중항 녹색 소자 모두에서 상당히 개선된 수명을 나타낸다. 참조 물질 HTMV1 (V2, V4) 에 비해, 본 발명 HTM1 에 따른 화합물은 상당히 개선된 효율 및 상당히 양호한 수명을 갖는다.

[0308]

표 1: OLED 의 구조						
예	IL	HTL	IL	EBL	EML	ETL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	NPB 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTMV1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm	HTM1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

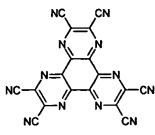
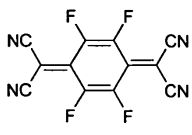
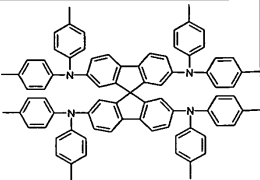
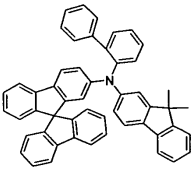
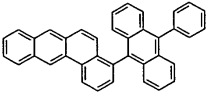
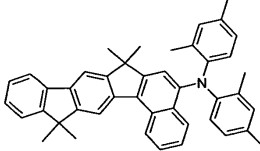
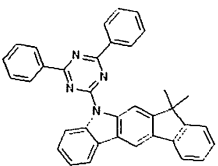
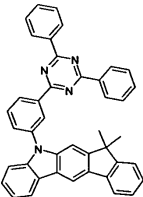
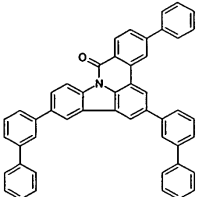
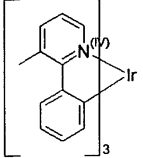
표 2: OLED 에 관한 데이터				
예	EQE @ 1000 cd/m ²	LT80 @ 6000 cd/m ²	CIE	
	%	[h]	x	y
V1	4.8	70	0.14	0.17
V2	4.3	45	0.13	0.15
E1	6.8	130	0.13	0.16

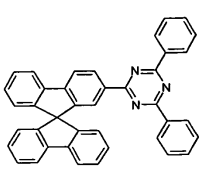
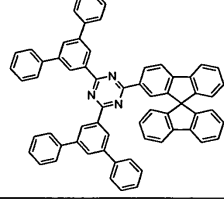
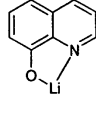
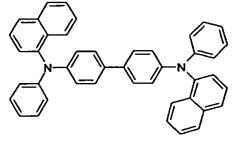
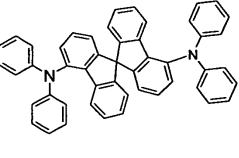
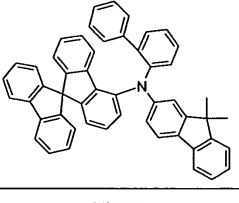
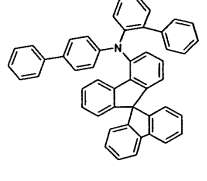
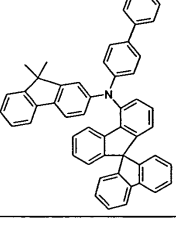
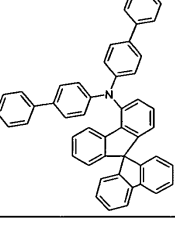
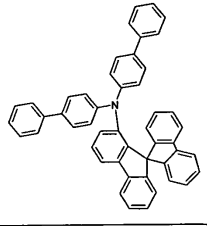
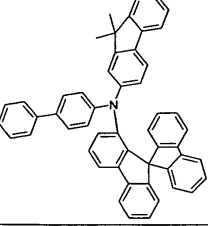
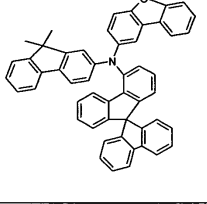
[0309]

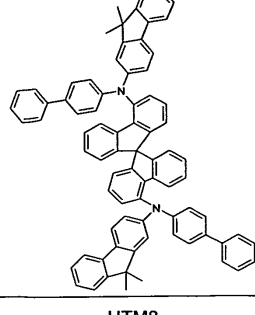
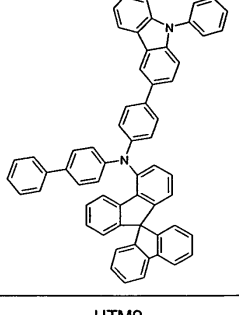
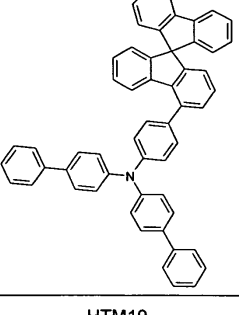
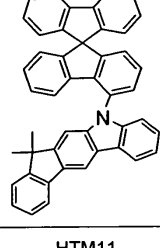
표 3: OLED 의 구조					
예	HTL	IL	EBL	EML	ETL
	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm	두께 / nm
V3	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 90 nm	H2(88%):TEG(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V4	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	HTMV1 90 nm	H2(88%):TEG(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E2	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	HTM1 90 nm	H2(88%):TEG(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm

표 4: OLED 에 관한 데이터				
예	효율 @ 1000 cd/m ²	LT80 @ 8000 cd/m ²	CIE x	y
V3	14.4%	85 h	0.32	0.63
V4	16.6%	60 h	0.37	0.6
E2	17.3%	195 h	0.37	0.61

표 5: 사용된 물질의 구조

		
HIL1	F4TCNQ	HIL2
		
HIL3	H1	SEB1
		
H2	H3	H4
		
TEG		

		
ETM1	ETM2	LiQ
		
NPB	HTMV1	HTM1
		
HTM2	HTM3	HTM4
		
HTM5	HTM6	HTM7

		
HTM8	HTM9	HTM10
		
HTM11		

실시예 2

상기한 청색 형광 소자 구조 (표 6) 에서, 당업계의 최신 기술에 따른 물질을 사용한 참조 소자 V5 및 V6 (NPB 및 HTMV1) 은 본 발명에 따른 화합물 E3 (8.5 %), E4 (8.3 %), E5 (7.9 %), E6 (7.6 %), E7 (7.8 %), E8 (8.9

%), E9 (8.4%), E10 (8.1 %) 및 E11 (8.2 %) 을 포함하는 소자에 비해 낮은 효율 (V5 에 대해 6.2% 및 V6 에 대해 5.8 % 의 EQE @ 10 mA/cm²) 을 갖는다.

[0318] 참조 샘플 V5 및 V6 은 또한 샘플 E3 (305 h), E4 (290 h), E5 (320 h), E6 (390 h), E7 (365 h), E8 (165 h), E9 (280 h), E10(285 h) 및 E11(340 h) 에 비해 낮은 수명 (120 시간의 V5 (LT80 @ 60 mA) 및 105 시간의 V6) 을 갖는다.

[0319] 실시예 3

[0320] 상이한 녹색 인광 소자 구조 (표 6) 에서, 참조 소자 V7 은 본 발명에 따른 화합물 E12 (20.0 %), E13 (19.6 %), E14 (18.9 %), E15 (19.2 %) 및 E16 (20.2 %) 을 포함하는 샘플에 비해 낮은 11.7 % 의 효율 (EQE @ 2mA/cm²) 을 갖는다. 참조 샘플 V6 은 또한 샘플 E12 (90 h), E13 (185 h), E14 (105 h), E15 (205 h) 및 E16 (185 h) 에 비해 80 h (LT80 @ 20 mA) 의 낮은 수명을 갖는다.

표 6 : OLEDs 의 구조							
Bsp.	HIL1	HTL	HIL2	EBL	EML	ETL	EIL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V5	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	NPB:F4TCNQ(3%) 20 nm	NPB 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
V6	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTMV1:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E3	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM2:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E4	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM3 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E5	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM4:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM4 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E6	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM5:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM5 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E7	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM6:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM6 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E8	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM7:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM7 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E9	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM8:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM8 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E10	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM9:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM9 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E11	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 155 nm	HTM10:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM10 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
V7	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 210 nm	NPB:F4TCNQ(3%) 20 nm	NPB 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm

[0321]

	20 nm	210 nm	20 nm	20 nm	30 nm	40 nm	1 nm
E12	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 210 nm	HTM2:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E13	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 210 nm	HTM3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM3 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E14	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 210 nm	HTM4:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM4 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E15	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 210 nm	HTM5:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM5 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E16	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 210 nm	HTM6:F4TCNQ(3%) 20 nm	HTM6 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm

[0322]

표 7 : OLEDs 의 구조							
Bsp.	HIL1	HTL	EBL	EML	HBL	ETL	EIL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V8	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 230 nm		H3:TEG(10%) 40 nm	H2 5 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 25 nm	
E17	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 230 nm		H3:HTM3(60%):TEG(10%) 40 nm	H2 5 nm	ETM2(50%):LiQ(50%) 25 nm	
V9	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 220 nm	HTM3 10 nm	H4:TEG(10%) 40 nm		ETM2(50%):LiQ(50%) 30nm	LiQ 1 nm
E18	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 220 nm	HTM3 10 nm	H4:HTM4(10%):TEG(10%) 40 nm		ETM2(50%):LiQ(50%) 30nm	LiQ 1 nm
E19	HIL3:F4TCNQ(3%) 20 nm	HIL3 220 nm	HTM3 10 nm	H4:HTM11(45%):TEG(10%) 40 nm		ETM2(50%):LiQ(50%) 30nm	LiQ 1 nm

인광 OLED 에서 매트릭스 물질로서 본 발명에 따른 화합물의 용도

실시예 4

상이한 녹색 인광 소자 구조 (표 7) 에서, 방사층의 매트릭스 물질로서 본 발명에 따른 화합물을 갖지 않는 참조 소자 V8 은, EML 에서 혼합 매트릭스 물질로서 사용된, 본 발명에 따른 화합물 HTM3 (16.1 % 의 EQE @ 2 mA/cm²) 을 포함하는 샘플 E17 에 비해 낮은 효율 (14.4 % 의 EQE @ 2 mA/cm²) 을 갖는다. 참조 샘플 V8 은 또한 330 시간의 샘플 E17 에 비해 낮은 305 시간 (LT80 @ 20 mA) 의 수명을 갖는다.

실시예 5

상이한 녹색 인광 소자 구조 (표 7) 에서, 본 발명에 따른 화합물은 락탐 화합물 H4 와 결합하여, 방사층에서 혼합 매트릭스 성분으로서 유리한 효과를 나타낸다는 것이 드러났다. 참조 소자 V9 는 17.6 % 의 효율 (EQE @ 2 mA/cm²) 및 255 시간의 수명을 갖는다. V9 와 비교하여 예 E18 및 E19 에 의해 나타난 바와 같이, 수명은 공동-매트릭스 물질로서 방사층에 본 발명에 따른 화합물을 첨가함으로써 향상될 수 있다. 소자 E18 은 13.4 % 의 효율 및 400 시간의 수명을 나타내고, 소자 E19 는 17.9 % 의 효율 및 270 시간의 수명을 나타내고, 이는 모두 참조 소자 V9 에 비해 개선된 것이다.

专利名称(译)	标题：用于有机电致发光器件的螺茛化合物		
公开(公告)号	KR1020140133572A	公开(公告)日	2014-11-19
申请号	KR1020147025476	申请日	2013-01-21
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	MONTENEGRO ELVIRA 몬테네그로엘비라 PARHAM AMIR HOSSAIN 파르함아미르호싸인 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립 MUJICA FERNAUD TERESA 뮤히카 페르나우드테레사 VOGES FRANK 포게스프랑크 BUESING ARNE 뷔징아르네		
发明人	몬테네그로엘비라 파르함아미르호싸인 슈퇴셀필립 뮤히카 페르나우드테레사 포게스프랑크 뷔징아르네		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/61 H01L51/50 C07D409/14		
CPC分类号	C07C211/54 C07C211/58 C07C211/61 C07D209/86 C07D209/88 C07D265/38 C07D279/22 C07D307/91 C07D333/76 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5016 H01L51/5056 Y02E10/549 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0073 H01L51/5012 H01L51/5096		
优先权	2012000929 2012-02-14 EP 61/716810 2012-10-22 US		
其他公开文献	KR101605987B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含该化合物和这样的化学式 (1) 的化合物的电子元件，其适用于电子元件，特别是有机电致发光器件。

