



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년01월23일  
(11) 등록번호 10-2069495  
(24) 등록일자 2020년01월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01L 51/0074 (2013.01)  
H01L 51/0058 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7020112
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월08일  
심사청구일자 2017년09월01일
- (85) 번역문제출일자 2017년07월18일
- (65) 공개번호 10-2017-0097163
- (43) 공개일자 2017년08월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/002475
- (87) 국제공개번호 WO 2016/102048  
국제공개일자 2016년06월30일
- (30) 우선권주장  
14004355.5 2014년12월22일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020130078439 A\*  
WO2013120577 A1\*  
WO2014129846 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
메르크 파텐트 게엠베하  
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자  
피슈터 요헨  
독일 64342 제하임-유겐하임 임 방게르트 8  
슈티머 프랑크  
독일 64683 아인하우젠 리드로더 백 8  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 최정예

**(54) 발명의 명칭 전자 디바이스용 재료**

**(57) 요약**

본원은 식 (1) 의 스피로비플루오렌 유도체, 전자 디바이스에서의 그 용도, 및 상기 유도체의 조제 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/006* (2013.01)

*H01L 51/42* (2013.01)

*H01L 51/5012* (2013.01)

*H01L 51/5016* (2013.01)

*H01L 51/506* (2013.01)

*Y02E 10/549* (2013.01)

(72) 발명자

몬테네그로 엘비라

독일 69469 바인하임 호라츠백 5

뮤히카-페르나우드 테레사

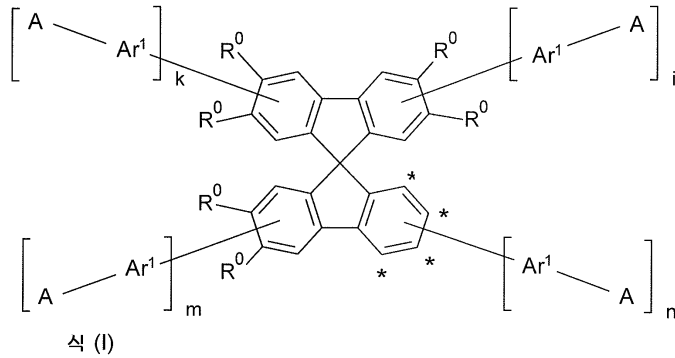
독일 64293 다름슈타트 하인리히슈트라쎄 119

명세서

청구범위

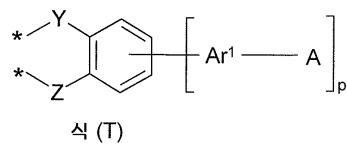
청구항 1

식 (I) 의 화합물로서,



- 여기서, -Ar<sup>1</sup>-A 기는 식 (I) 에서 치환되지 않은 위치에서만 기본 구조에 연결될 수 있고,

- 식 (I) 은 식 (T) 의 기를 가지며,

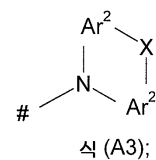
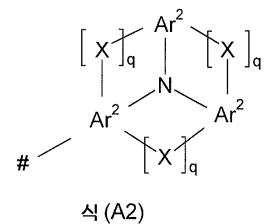
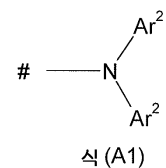


식 (T) 는 식 (I) 의 기본 구조에 \* 로 마킹된 2개의 인접한 위치에서 결합되며, 식 (T) 에서 \* 로 마킹된 임의의 결합이 식 (I) 의 기본 구조에 \* 로 마킹된 위치에서 부착되도록 응축이 되고,

- 식 (I) 은 식 (I) 의 기본 구조 및 식 (T) 의 기에서 비치환된 것으로 표시된 하나 이상의 위치에서 R<sup>1</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 그리고

- 식 (I) 은 하기의 변수의 정의를 갖고;

A 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며 # 로 마킹된 결합을 통해 결합되며 비치환된 것으로 보이는 하나 이상의 위치에서 R<sup>2</sup> 라디칼로 치환될 수도 있는 식 (A1), 식 (A2) 또는 식 (A3) 의 기이고,



Ar<sup>1</sup> 은 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, 단일 결합이거나 또는 6 ~ 30개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

Ar<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, 6 ~ 30개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, 단일 결합이거나 또는 BR<sup>2</sup>, C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, PR<sup>2</sup> 및 P(=O)R<sup>2</sup> 로부터 선택된 기이고;

Y 는 O 및 S 로부터 선택되고;

Z 는 O, S 및 단일 결합으로부터 선택되고, Z 는 Y 가 O 인 경우 단일 결합이 아니고,

R<sup>0</sup> 는 각각의 경우, H 이고;

R<sup>1</sup> 은 각각의 경우 동일 또는 상이하하고, H, D, F, C(=O)R<sup>3</sup>, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>3</sup>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 2 개 이상의 R<sup>1</sup> 라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3-</sup>, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3-</sup>, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO 또는 SO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있고;

R<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하고, H, D, F, C(=O)R<sup>3</sup>, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>3</sup>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 2 개 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3-</sup>, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3-</sup>, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO 또는 SO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있고;

R<sup>3</sup> 은 각각의 경우 동일 또는 상이하하고, H, D, F, C(=O)R<sup>4</sup>, CN, Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>4</sup>, S(=O)R<sup>4</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 2 개 이상의 R<sup>1</sup> 또는 R<sup>2</sup> 라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>4</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>4</sup>C=CR<sup>4-</sup>, -C≡C-, Si(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>4</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>4-</sup>, NR<sup>4</sup>, P(=O)(R<sup>4</sup>), -O-, -S-, SO 또는 SO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있고;

R<sup>4</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하고, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지

40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 2 개 이상의 R<sup>0</sup> 라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬 기, 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 F 또는 CN 에 의해 치환될 수 있고;

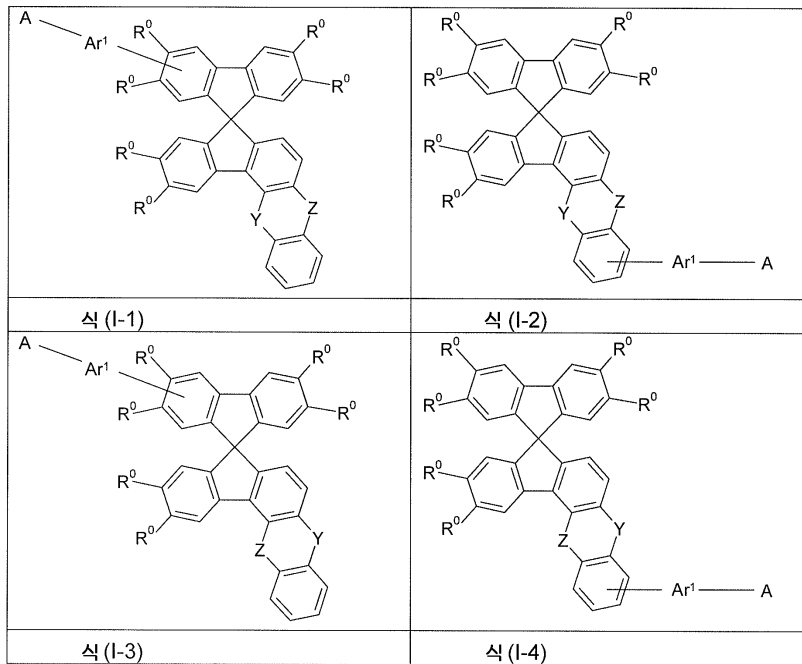
q 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고 0 또는 1 이고, 식 (A2) 에서 적어도 하나의 q 는 1 이고;

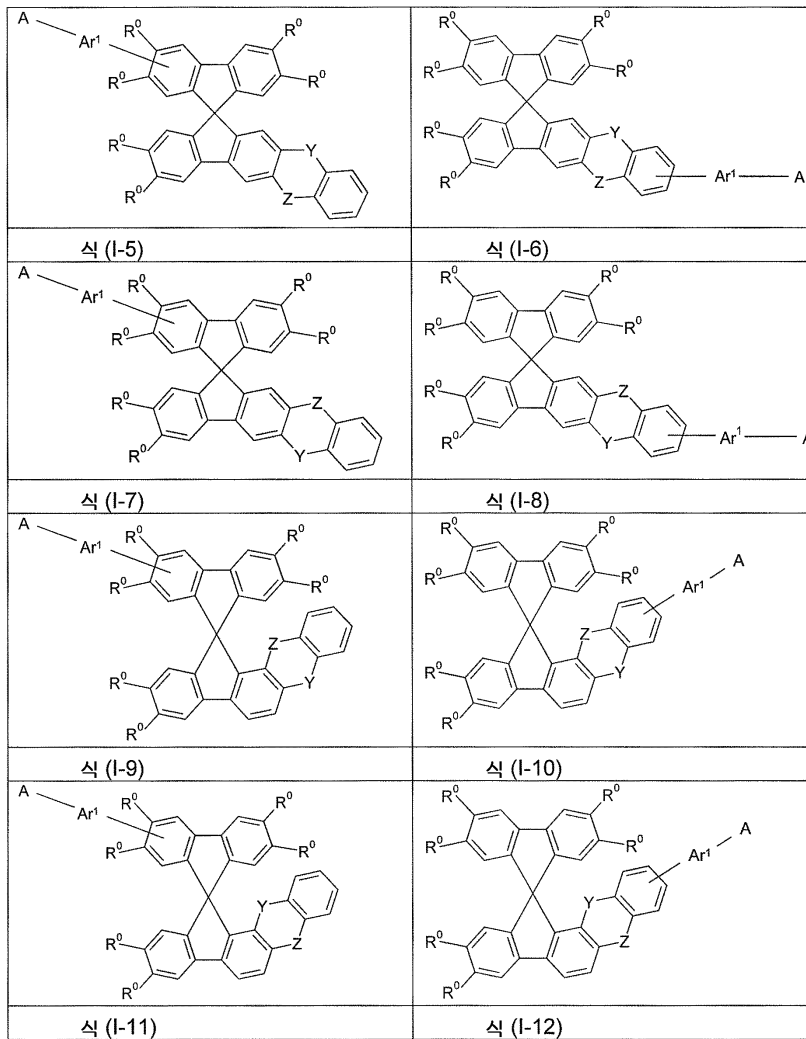
i, k, m, n 및 p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고 0 또는 1 이고, 이들 인덱스 중 적어도 하나는 1 인, 화합물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 식 중 하나에 대응하고;





발생한 기호는 제 1 항에 정의된 바와 같으며, 상기 화합물은  $R^1$  라디칼에 의해 비치환된 것으로 보이는 위치에서 치환될 수도 있고,

$-Ar^1-A$  기는 상기 식 (I-1) 내지 (I-12) 에서 치환되지 않은 위치에서만 기본 구조에 연결될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

A 는 식 (A-1) 의 기인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

$Ar^1$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고,  $R^2$  라디칼로 각각 선택적으로 치환되는 벤젠, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 인데노플루오렌, 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜으로부터 유도된 단일 결합 및 2가 기, 또는 이들 기 중 2개 이상의 조합으로부터 선택되고, 30 개 이하의 방향족 고리 원자가  $Ar^1$ 에 존재할 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

$R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, 페닐, 비페닐, 터페닐, 플루오레닐, 스피로비플루오레닐, 인데노플루오레닐, 나프틸, 페난트레닐, 푸라닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 카르바졸릴, 인돌로카르바졸릴 및 인데노카르바졸릴로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의  $R^2$  라디칼에 의해 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

X 는 단일 결합인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 상기 알킬 및 알콕시 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^3$  라디칼에 의해 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

p 가 1 이고, 모든 다른 인덱스 k, i, m 및 n 이 0 이거나, 또는

k 가 1 이고, 모든 다른 인덱스 i, m, n 및 p 가 0 인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 인덱스 i, k, m, n 및 p 의 총 합이 1 인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 Y 기는 S 이고, 상기 Z 기는 O, S 또는 단일 결합인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 11**

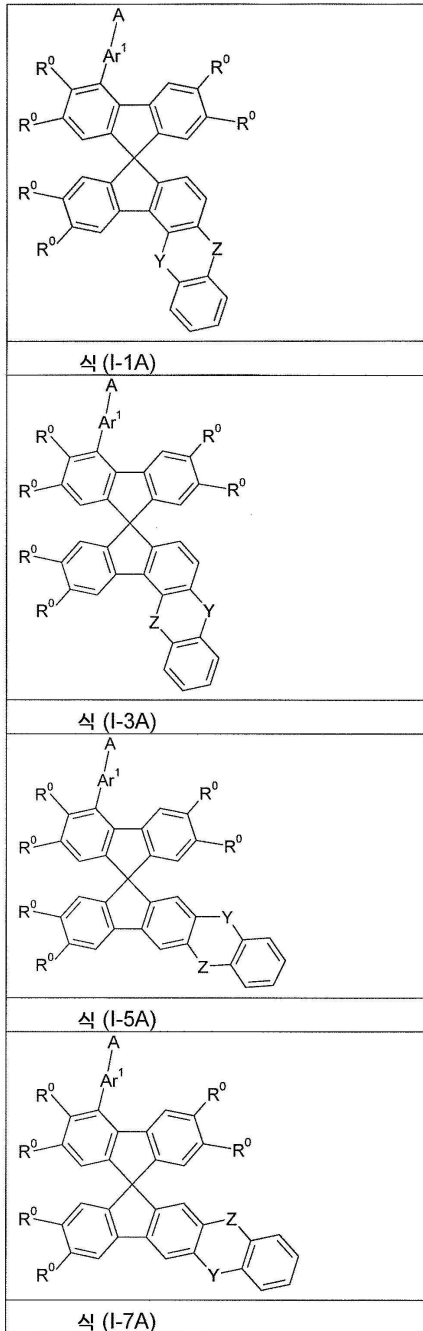
제 1 항에 있어서,

Y 기는 S 이고, Z 기는 단일 결합인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 식 (I-1A), (I-3A), (I-5A) 및 (I-7A) 중 하나에 대응하고;

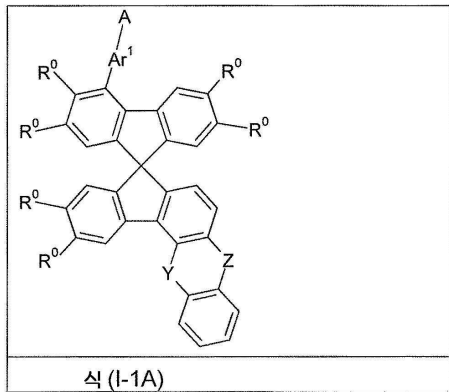


발생한 기호는 제 1 항에 정의된 바와 같으며, 상기 화합물은 R<sup>1</sup> 라디칼에 의해 비치환된 것으로 보이는 위치에 서 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 식 (I-1A) 에 대응하고;



발생한 기호는 제 1 항에 정의된 바와 같으며, 상기 화합물은 R<sup>1</sup> 라디칼에 의해 비치환된 것으로 보이는 위치에서 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 상기 알킬 및 알콕시 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼에 의해 치환될 수도 있고;

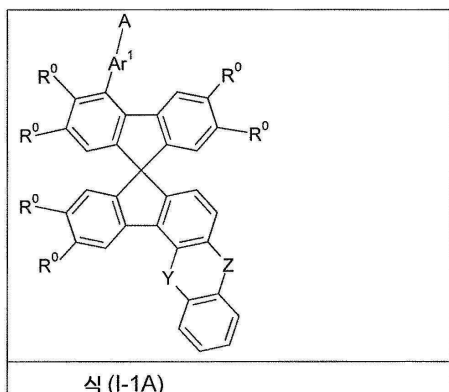
R<sup>3</sup> 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 언급된 알킬 및 알콕시 기 또는 언급된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>4</sup> 라디칼로 치환될 수도 있고;

R<sup>4</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 언급된 알킬 기, 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 F 또는 CN 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 식 (I-1A) 에 대응하고;



발생한 기호는 제 1 항에 정의된 바와 같으며, 상기 화합물은  $R^1$  라디칼에 의해 치환된 것으로 보이는데서 치환될 수도 있고,

$R^1$  및  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 상기 알킬 및 알콕시 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^3$  라디칼에 의해 치환될 수도 있고;

$R^3$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN,  $N(R^4)_2$ , 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 언급된 알킬 및 알콕시 기 또는 언급된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^4$  라디칼로 치환될 수도 있고;

$R^4$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 언급된 알킬 기, 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 F 또는 CN 에 의해 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 16**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 조제 방법으로서,

A) 먼저 반응성 기에 의해 치환된 스피로비플루오렌 기본 골격이 상기 반응성 기를 내포하는 플루오렌 유도체와 디벤조티오페닐 유도체를 반응시킴으로써 조제되고, 나중 단계에서 유기금속 커플링 반응을 통해, 디아릴아미노 또는 카르바졸기 또는 디아릴아미노 또는 카르바졸기에 의해 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기가 상기 반응성 기의 위치에서 도입되거나, 또는

B) 디아릴아미노 또는 카르바졸기 또는 디아릴아미노 또는 카르바졸기에 의해 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기를 내포하는 플루오렌과 디벤조티오페닐 유도체의 반응이 수반되거나, 또는

C) 먼저 스피로비플루오렌 기본 골격이 플루오렌 유도체와 디벤조티오페닐 유도체를 반응시킴으로써 조제되고, 이후 반응성 기에 의해 관능화되고, 그리고 나중 단계에서 유기금속 커플링 반응을 통해, 디아릴아미노 또는 카르바졸기 또는 디아릴아미노 또는 카르바졸기에 의해 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기가 상기 반응성 기의 위치에서 도입되는 것을 특징으로 하는 화합물의 조제 방법.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 식 (I) 의 하나 이상의 화합물을 함유하는 올리고머로서,

상기 올리고머에 대한 결합(들)이 식 (I) 에서  $R^0$ ,  $R^1$  또는  $R^2$  로 치환된 임의의 원하는 위치에 위치할 수 있는, 올리고머.

**청구항 18**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 용매를 포함하는, 조제물.

**청구항 19**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물로서,  
전자 디바이스에서 사용되는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 전자 디바이스.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 전자 디바이스.

**청구항 22**

제 21 항에 기재된 유기 전계발광 디바이스로서,

상기 적어도 하나의 화합물은 정공 수송층 및 방출층으로부터 선택된 층에 존재하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 화합물은 하나 이상의 인광 방출체와 함께 방출층에 존재하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

**청구항 24**

제 22 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 화합물은 하나 이상의 p-도펀트와 함께 정공 수송층에 존재하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

**청구항 25**

제 17 항에 기재된 올리고머 및 적어도 하나의 용매를 포함하는, 조제물.

**청구항 26**

제 17 항에 기재된 올리고머로서,

전자 디바이스에서 사용되는 것을 특징으로 하는 올리고머.

**청구항 27**

제 17 항에 기재된 올리고머를 포함하는, 전자 디바이스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 전자 디바이스에서, 특히 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 에서 사용하기에 적합한 하기에 정의된 식 (I) 의 스피로비플루오렌 유도체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 본 출원의 맥락에서 전자 디바이스들은, 기능성 재료들로서 유기 반도체 재료들을 포함하는, 이른바 유기 전자 디바이스들을 의미하는 것으로 이해된다. 보다 구체적으로, 이들은 OLED 를 의미하는 것으로 이해된다.

[0003] 유기 화합물이 기능성 재료로서 사용되는 OLED 의 구조는, 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재된다. 일반적으로, 용어 OLED 는 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 갖고 전기 전압의 적용시 빛을 방출하는 전자 디바이스를 의미하는 것으로 이해된다.

[0004] 전자 디바이스에서, 특히 OLED 에서, 성능 데이터, 특히 수명, 효율성 및 작동 전압을 개선시키는데 큰 관심이 있다. 이들 양태에서, 임의의 전체적으로 만족스러운 해결책을 찾는 것은 가능하지 않다.

[0005] 본원에서는 전자 디바이스에서 정공 수송 기능을 갖는 층들, 예를 들어, 정공 주입층들, 정공 수송층들, 전자 차단제 층들 및 방출층들이 중요한 역할을 한다. 이들 층에서의 사용을 위해, 정공 수송 특성을 갖는 신규한 재료에 대한 연구가 계속되고 있다.

[0006] 종래 기술에서는, 트리아릴아민이 정공 수송 특성을 갖는 재료로서 이들 층에 사용될 수 있다고 알려져 있다. 트리아릴아민은 예를 들어, JP 1995/053955, WO 2006/123667 및 JP 2010/222268 에 기재된 바와 같은 모노 트리아릴아민, 또는 예를 들어, US 7504163 또는 US 2005/0184657 에 기재된 바와 같은 비스- 또는 기타 올리고아민일 수 있다. OLED 에 대해 정공 수송 특성을 갖는 재료로서 트리아릴아민 화합물의 공지된 예는 트리스-p-비페닐아민, N,N'-디-1-나프틸-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (NPB) 및 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민 (MTDATA) 을 포함한다.

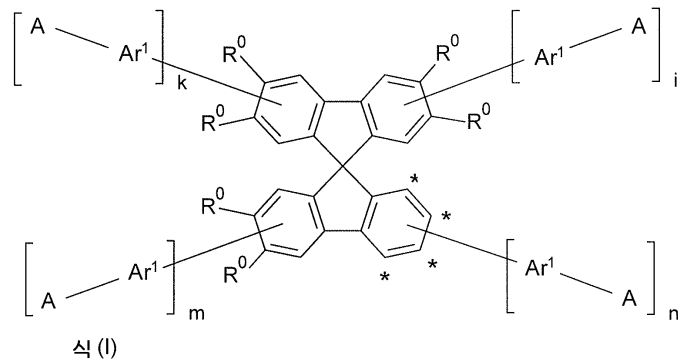
[0007] 종래 기술에서 부가적으로 공지된 것은 정공 수송 재료로서를 포함하여, OLED 에서의 스피로비플루오렌-아릴아미노 화합물의 용도이다 (WO 2012/034627 및 WO 2013/120577).

**발명의 내용**

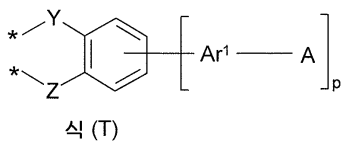
[0008] OLED에서의 사용을 위한 신규 재료와 관련되는 연구 과정에서, 현재 놀랍게도, 아릴아민 또는 카르바졸기가 있고 벤조티오펜 유닛 상에 스피로비플루오렌 단위가 용착된 화합물이 OLED 에서 사용하기에, 특히 정공 수송 기능을 갖는 재료로서 사용하기에 우수한 적합성을 갖는다는 것이 밝혀졌다.

[0009] 발견된 화합물은 매우 양호한 정공 전도 특성, 매우 양호한 전자 차단 특성, 높은 유리 전이 온도, 높은 산화 안정성, 양호한 가용성, 및 높은 열 안정성으로부터 선택되는 하나 이상의 특성을 갖는다. 발견된 화합물이 OLED에 사용되는 경우, 특히 정공 수송 기능으로 사용되는 경우, 매우 양호한 디바이스 성능 데이터, 특히 디바이스의 매우 양호한 수명 및 양자 효율이 관찰된다.

[0010] 따라서, 본 발명은 식 (I) 의 화합물을 제공한다:



[0011] - 식 (I) 은 식 (T) 의 기를 가지며,  
 [0012]

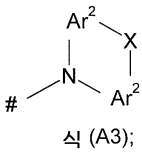
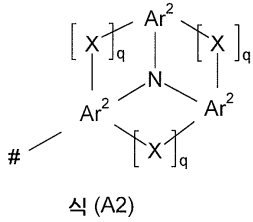
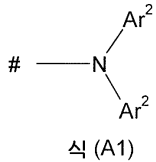


[0013] 식 (T) 는 식 (I) 의 기본 구조에 \* 로 마킹된 2개의 인접한 위치에서 결합되며, 식 (T) 에서 \* 로 마킹된 임의의 결합이 식 (I) 의 기본 구조에 \* 로 마킹된 위치에서 부착되도록 응축이 되고,  
 [0014]

[0015] - 식 (I) 은 식 (I) 의 기본 구조 및 식 (T) 의 기에서 비치환된 것으로 표시된 하나 이상의 위치들에서 R<sup>1</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 그리고

[0016] - 식 (I) 은 하기의 변수의 정의를 갖고

[0017] A 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며 # 로 마킹된 결합을 통해 결합되며 비치환된 것으로 보이는 하나 이상의 위치에서 R<sup>2</sup> 라디칼로 치환될 수도 있는 식 (A1), 식 (A2) 또는 식 (A3) 의 기이고,



[0018]

[0019]

[0020] Ar<sup>1</sup> 은 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, 단일 결합이거나 또는 6 ~ 30개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 라디칼들 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0021] Ar<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, 6 ~ 30개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 라디칼들 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0022] X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, 단일 결합이거나 또는 BR<sup>2</sup>, C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, PR<sup>2</sup> 및 P(=O)R<sup>2</sup>로부터 선택된 기이고;

[0023] Y 는 O, S 및 Se 로부터 선택되고;

[0024] Z 는 O, S, Se 및 단일 결합으로부터 선택되고, Z 는 Y가 O 인 경우 단일 결합이 아니고,

[0025] R<sup>0</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하하며, H, D, F, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 여기서 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO 또는 SO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있고;

[0026] R<sup>1</sup> 은 각각의 경우 동일 또는 상이하하고, H, D, F, C(=O)R<sup>3</sup>, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>3</sup>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 여기서 2 개 이상의 R<sup>1</sup> 라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO 또는 SO<sub>2</sub> 로 대체될 수 있고;

[0027]  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $OR^3$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 여기서 2 개 이상의  $R^2$  라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^3$  라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ , C=O,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO 또는  $SO_2$  로 대체될 수 있고;

[0028]  $R^3$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F,  $C(=O)R^4$ , CN,  $Si(R^4)_3$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $OR^4$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ , 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 여기서 2 개 이상의  $R^1$  또는  $R^2$  라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^4$  라디칼로 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 중의 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^4C=CR^4-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^4)_2$ , C=O,  $C=NR^4$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^4-$ ,  $NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO 또는  $SO_2$  로 대체될 수 있고;

[0029]  $R^4$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 여기서 2 개 이상의  $R^4$  라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고; 언급된 알킬 기, 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 F 또는 CN 에 의해 대체될 수 있고;

[0030] q 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고 0 또는 1 이고, 여기서 식 (A2) 에서 적어도 하나의 q 는 1 이고;

[0031] i, k, m, n 및 p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고 0 또는 1 이고, 여기서 이들 인덱스 중 적어도 하나는 1 이다.

[0032] 인덱스 i, k, m, n 및 p가 있는 대괄호 안의 기는 일반적으로, 물론 이어지는 구조식에서의 기도, 비치환된 것으로 보이는 이들 위치에서만 스피로비플루오렌 기본 골격에 결합될 수 있다. 보다 구체적으로, 이들은  $R^0$  라디칼을 내포하는 위치에서 결합될 수 없다.

[0033] 본 발명의 문맥에서 아릴 기는 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하며, 이 중 어느 것도 헤테로원자가 아니다. 본 발명의 문맥에서 아릴 기는 단순 방향족 사이클, 즉, 벤젠, 또는 융합 방향족 폴리사이클, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌 또는 안트라센을 의미하는 것으로 이해된다. 융합 방향족 폴리사이클은 본 출원의 문맥에서 서로 융합된 2 개 이상의 단순 방향족 사이클로 이루어진다. 사이클 간의 융합은 여기서 사이클이 서로 적어도 하나의 모서리를 공유하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0034] 본 발명의 문맥에서 헤테로아릴 기는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하고 이 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로아릴 기의 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및 S 로부터 선택된다. 본 발명의 문맥에서 헤테로아릴 기는 단순 헤테로방향족 사이클, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 융합 헤테로방향족 폴리사이클, 예를 들어 퀴놀린 또는 카르바졸을 의미하는 것으로 이해된다. 본 출원의 문맥에서 융합 헤테로방향족 폴리사이클은 서로 융합된 2 개 이상의 단순 헤테로방향족 사이클로 이루어진다. 사이클 간의 융합은 여기서 사이클이 서로 적어도 하나의 모서리를 공유하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0035] 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이의 각각은 상기 언급된 라디칼로 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 시스템에 연결될 수 있음) 는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드

로피렌, 크리센, 페틸렌, 트리페닐렌, 플루오란텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도되는 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0036] 본 발명의 문맥에서 방향족 고리계는 고리계 내에 6 내지 60 개의 탄소 원자를 함유하고 방향족 고리 원자로서 임의의 헤테로원자를 포함하지 않는다. 본 발명의 문맥에서 방향족 고리계는 따라서 임의의 헤테로아릴 기를 함유하지 않는다. 본 발명의 문맥에서 방향족 고리계는 오로지 아릴 기만을 반드시 함유하지는 않으나, 또한 다수의 아릴 기가 단일 결합에 의해 또는 비-방향족 단위 (예를 들어 하나 이상의 임의로 치환된 C, Si, N, O 또는 S 원자) 에 의해 결합되는 것이 가능한 시스템을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이 경우, 비-방향족 단위는 시스템 내 H 이외의 원자의 총 수에 대해, 바람직하게는 10% 미만의 H 이외의 원자를 포함한다. 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 및 스티벤과 같은 시스템은 또한 본 발명의 문맥에서 방향족 고리계, 마찬가지로 2 개 이상의 아릴 기가 예를 들어, 선형 또는 환형 알킬, 알케닐 또는 알키닐 기에 의해 또는 실릴 기에 의해 연결되는 시스템으로서 간주되어 진다. 부가적으로, 2 개 이상의 아릴 기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 시스템은 또한 본 발명의 문맥에서 방향족 고리계로서, 예를 들어 비페닐 및 터페닐과 같은 시스템으로서 간주되어 진다.

[0037] 본 발명의 문맥에서 헤테로방향족 고리계는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하며, 이 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로방향족 고리계의 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 헤테로방향족 고리계는 방향족 고리계의 상기 언급된 정의에 상응하나, 방향족 고리 원자 중 하나로서 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는다. 이러한 방식으로, 이것은 본 정의에 따르면, 방향족 고리 원자로서 임의의 헤테로원자를 함유할 수 없는 본 출원의 정의의 의미에서의 방향족 고리계와 상이하다.

[0038] 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계는 특히 아릴 기 및 헤테로아릴 기 아래에서 상기 언급된 기로부터 유도된 기, 및 비페닐, 테르페닐, 쿼테르페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디하이드로벤조안트라센, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 인데노플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 인데노카르바졸로부터, 또는 이들 기의 조합으로부터 선택된 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0039] 본 발명의 문맥에서, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 및 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 및 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기 (이때 개별 수소 원자 또는 CH<sub>2</sub> 기는 또한 라디칼의 정의에서 상기 언급된 기로 대체될 수 있음) 는 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.

[0040] 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬 기 (이때 개별 수소 원자 또는 CH<sub>2</sub> 기는 또한 라디칼의 정의에서 상기 언급된 기로 대체될 수 있음) 는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐

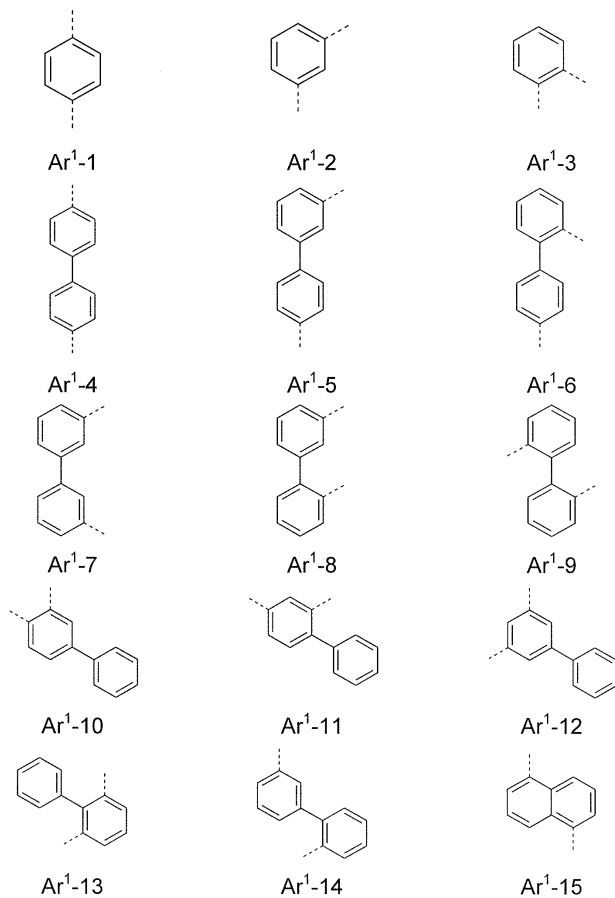
티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미하는 것으로 이해된다.

[0041] 2 개 이상의 라디칼이 함께 고리를 형성할 수 있다는 말은, 본 출원의 문맥에서, 특히, 2 개의 라디칼이 화학 결합에 의해 서로 연결되는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 부가적으로, 그러나, 상기 언급된 말은 또한 2 개의 라디칼 중 하나가 수소인 경우, 두번째 라디칼이 수소 원자가 결합된 위치에 결합되어, 고리를 형성하는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

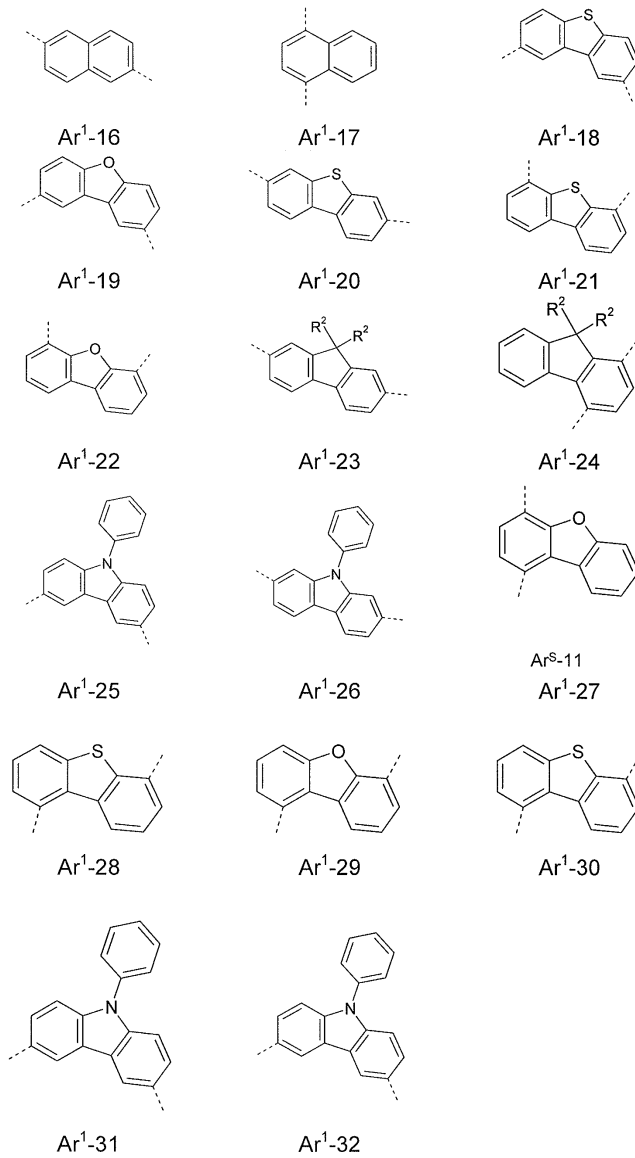
[0042] A 가 식 (A-1) 또는 (A-3) 의 기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 식 (A-1) 의 기이다.

[0043] Ar<sup>1</sup> 기가 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 단일 결합이거나 또는 R<sup>2</sup> 라디칼로 각각 선택적으로 치환되는 벤젠, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 인데노플루오렌, 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜으로부터 유도된 2가 기, 또는 이들 기 중 2개 이상의 조합으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 30 개 이하의 방향족 고리 원자들이 Ar<sup>1</sup>에 존재할 수 있다.

[0044] Ar<sup>1</sup> 기는 바람직하게 하기 식의 기로부터 선택된다:



[0045]



[0046]

[0047]

[0048]

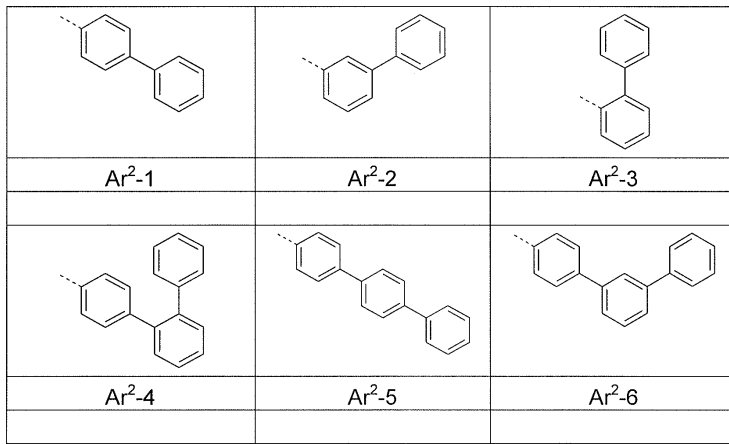
[0049]

여기서 점선 결합은 식의 라디칼에 대한 결합을 나타내고, 이 기는 하나 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있지만, 자유 위치에서 치환되지 않는 것이 바람직하다.

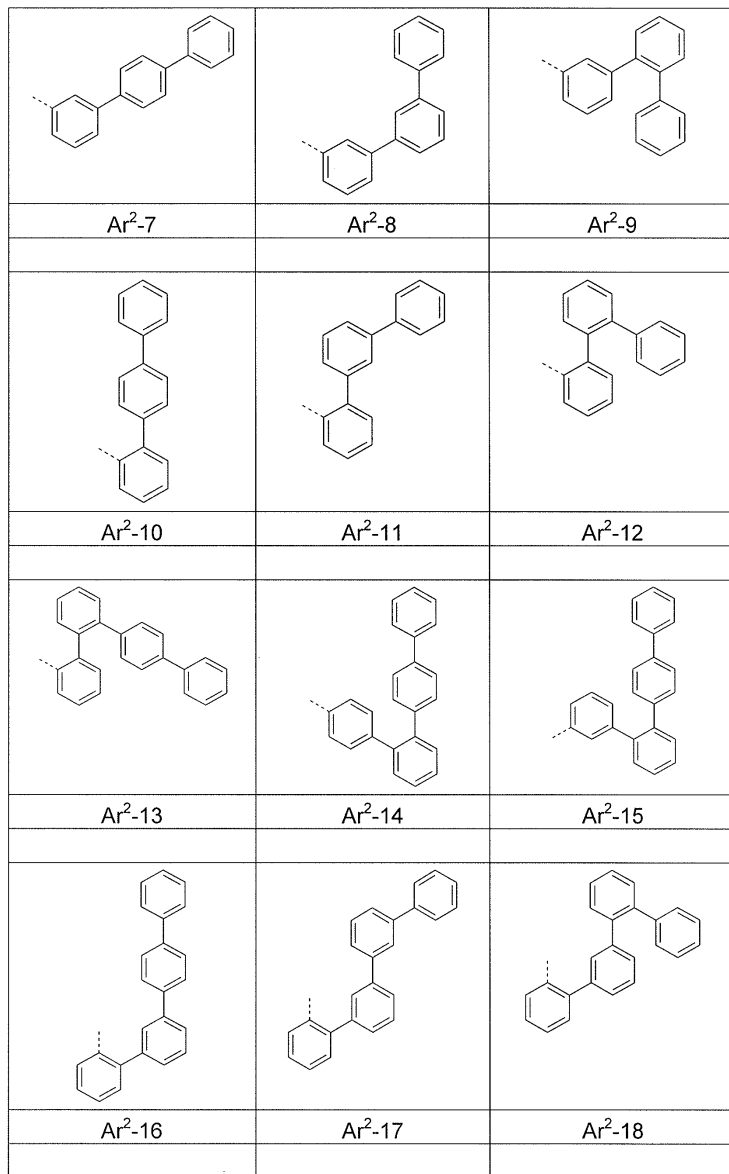
식 (Ar<sup>1</sup>-23) 및 식 (Ar<sup>1</sup>-24) 의 기에서의 R<sup>2</sup>는 바람직하게 동일 또는 상이하고, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 특히 메틸이거나, 또는 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼에 의해 치환될 수 있거나 치환되지 않는 것이 바람직한 페닐기이다. 2개의 알킬기 R<sup>2</sup> 는 또한 스피로 기, 바람직하게는 시클로헥실 고리 또는 시클로펜틸 고리를 형성하는 고리를 형성할 수도 있다.

Ar<sup>2</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, 6 ~ 25개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 라디칼들 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 페닐, 비페닐, 터페닐, 플루오레닐, 스피로비플루오레닐, 인데노플루오레닐, 나프틸, 페난트레닐, 푸라닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 티오펜, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 카르바졸릴, 인돌로카르바졸릴 및 인데노카르바졸릴이고, 이들 각각은 하나 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼에 의해 치환될 수도 있다.

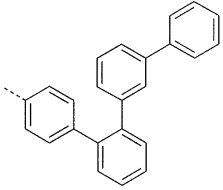
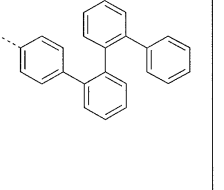
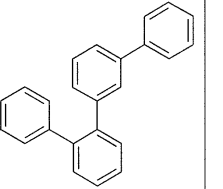
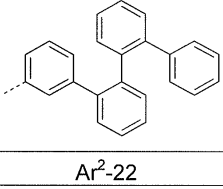
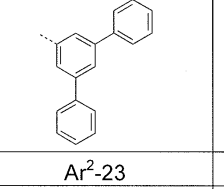
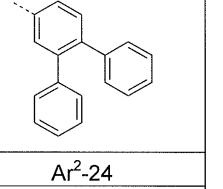
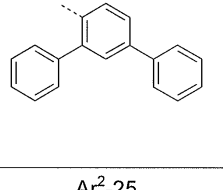
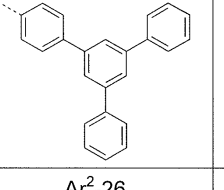
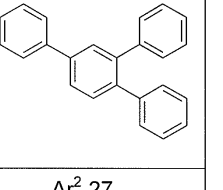
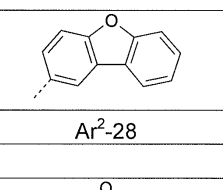
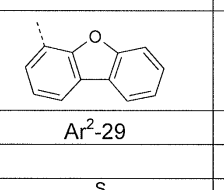
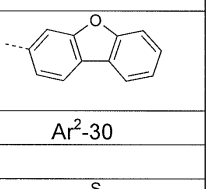
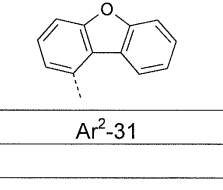
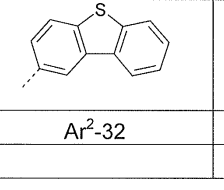
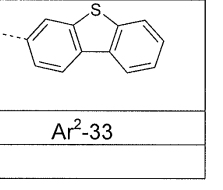
[0050] Ar<sup>2</sup> 기는 바람직하게 각각의 경우 동일 또는 상이하고 하기 식의 기로부터 선택된다:



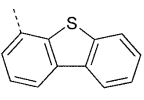
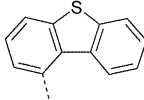
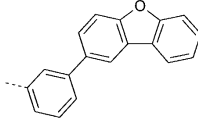
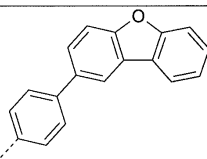
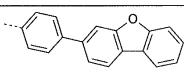
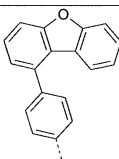
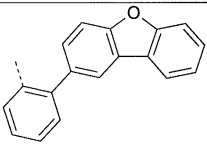
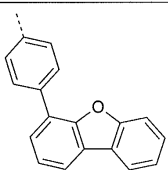
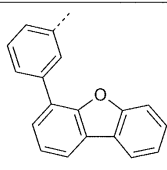
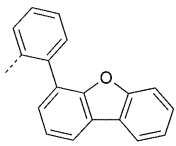
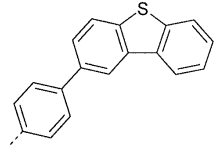
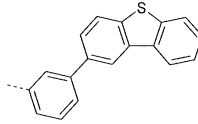
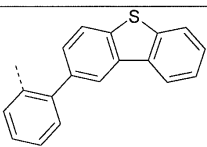
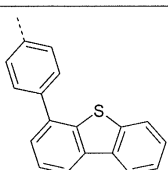
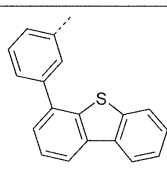
[0051]



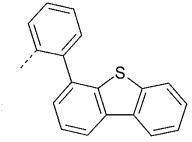
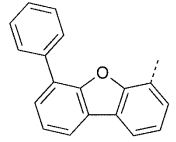
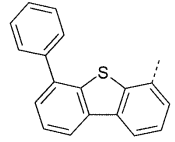
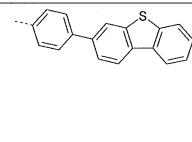
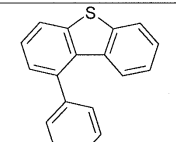
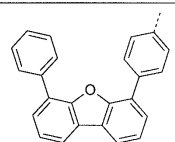
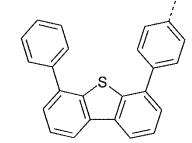
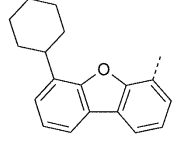
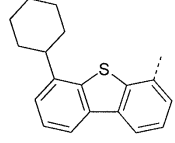
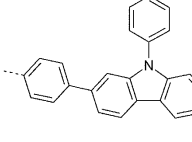
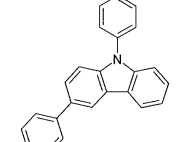
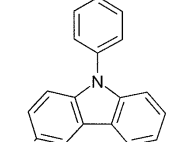
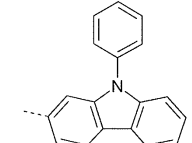
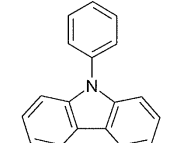
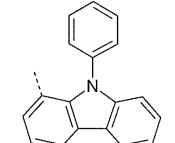
[0052]

		
Ar <sup>2</sup> -19	Ar <sup>2</sup> -20	Ar <sup>2</sup> -21
		
Ar <sup>2</sup> -22	Ar <sup>2</sup> -23	Ar <sup>2</sup> -24
		
Ar <sup>2</sup> -25	Ar <sup>2</sup> -26	Ar <sup>2</sup> -27
		
Ar <sup>2</sup> -28	Ar <sup>2</sup> -29	Ar <sup>2</sup> -30
		
Ar <sup>2</sup> -31	Ar <sup>2</sup> -32	Ar <sup>2</sup> -33

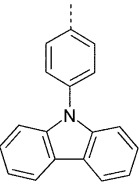
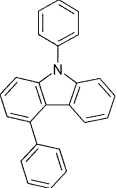
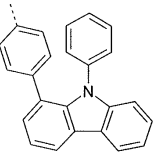
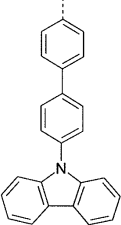
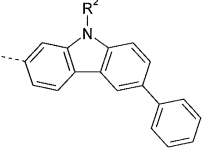
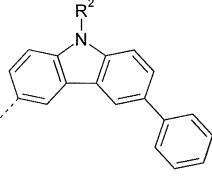
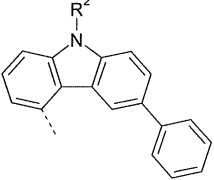
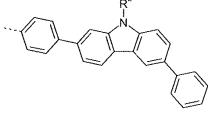
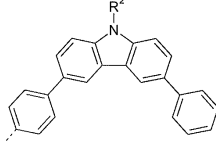
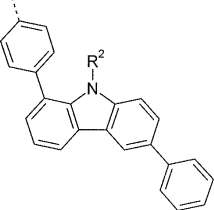
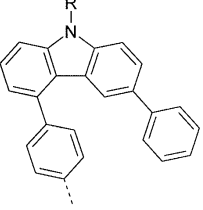
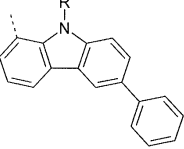
[0053]

		
Ar <sup>2</sup> -34	Ar <sup>2</sup> -35	Ar <sup>2</sup> -36
		
Ar <sup>2</sup> -37	Ar <sup>2</sup> -38	Ar <sup>2</sup> -39
		
Ar <sup>2</sup> -40	Ar <sup>2</sup> -41	Ar <sup>2</sup> -42
		
Ar <sup>2</sup> -43	Ar <sup>2</sup> -44	Ar <sup>2</sup> -45
		
Ar <sup>2</sup> -46	Ar <sup>2</sup> -47	Ar <sup>2</sup> -48

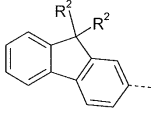
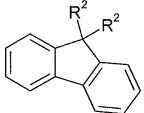
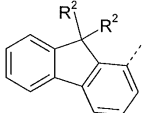
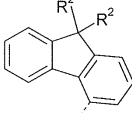
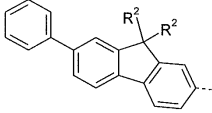
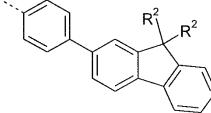
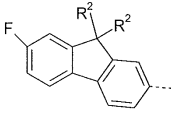
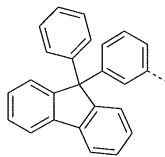
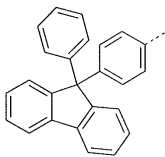
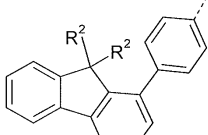
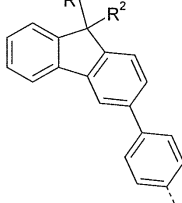
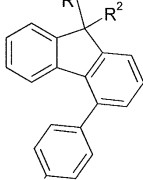
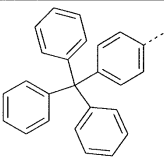
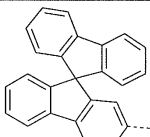
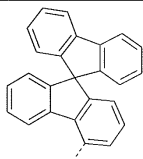
[0054]

		
Ar <sup>2</sup> -49	Ar <sup>2</sup> -50	Ar <sup>2</sup> -51
		
Ar <sup>2</sup> -52	Ar <sup>2</sup> -53	Ar <sup>2</sup> -54
		
Ar <sup>2</sup> -55	Ar <sup>2</sup> -56	Ar <sup>2</sup> -57
		
Ar <sup>2</sup> -58	Ar <sup>2</sup> -59	Ar <sup>2</sup> -60
		
Ar <sup>2</sup> -61	Ar <sup>2</sup> -62	Ar <sup>2</sup> -63

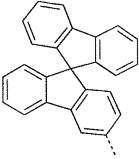
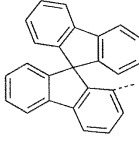
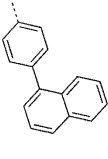
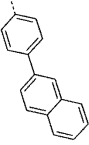
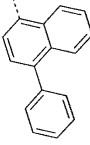
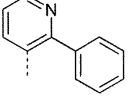
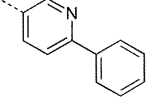
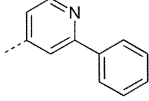
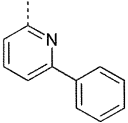
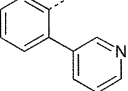
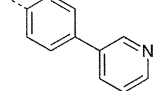
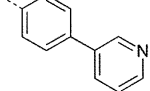
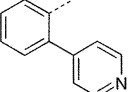
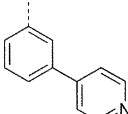
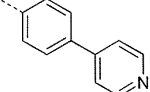
[0055]

		
Ar <sup>2</sup> -64	Ar <sup>2</sup> -65	Ar <sup>2</sup> -66
		
Ar <sup>2</sup> -67	Ar <sup>2</sup> -68	Ar <sup>2</sup> -69
		
Ar <sup>2</sup> -70	Ar <sup>2</sup> -71	Ar <sup>2</sup> -72
		
Ar <sup>2</sup> -73	Ar <sup>2</sup> -74	Ar <sup>2</sup> -75

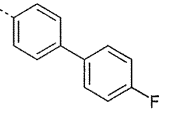
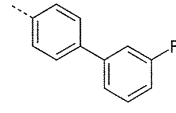
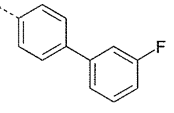
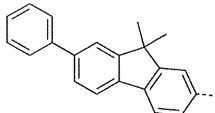
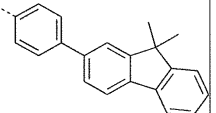
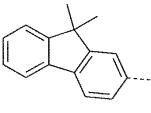
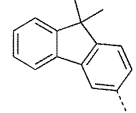
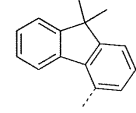
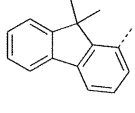
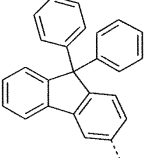
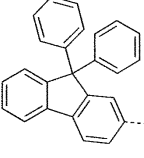
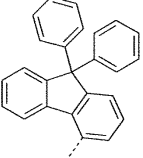
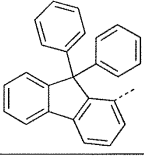
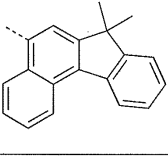
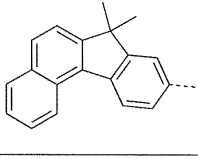
[0056]

		
Ar <sup>2</sup> -76	Ar <sup>2</sup> -77	Ar <sup>2</sup> -78
		
Ar <sup>2</sup> -79	Ar <sup>2</sup> -80	Ar <sup>2</sup> -81
		
Ar <sup>2</sup> -82	Ar <sup>2</sup> -83	Ar <sup>2</sup> -84
		
Ar <sup>2</sup> -85	Ar <sup>2</sup> -86	Ar <sup>2</sup> -87
		
Ar <sup>2</sup> -88	Ar <sup>2</sup> -89	Ar <sup>2</sup> -90


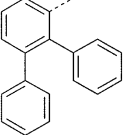
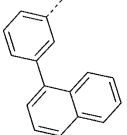
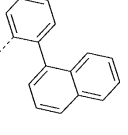
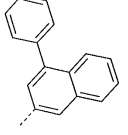
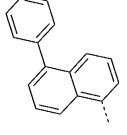
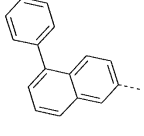
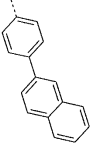
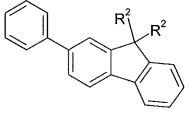
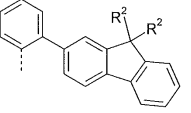
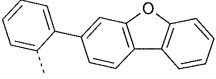
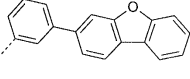
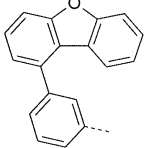
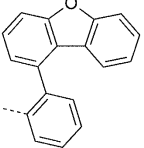
[0057]

		
Ar <sup>2</sup> -91	Ar <sup>2</sup> -92	Ar <sup>2</sup> -93
		
Ar <sup>2</sup> -94	Ar <sup>2</sup> -95	Ar <sup>2</sup> -96
		
Ar <sup>2</sup> -97	Ar <sup>2</sup> -98	Ar <sup>2</sup> -99
		
Ar <sup>2</sup> -100	Ar <sup>2</sup> -101	Ar <sup>2</sup> -102
		
Ar <sup>2</sup> -103	Ar <sup>2</sup> -104	Ar <sup>2</sup> -105

[0058]

		
Ar <sup>2</sup> -106	Ar <sup>2</sup> -107	Ar <sup>2</sup> -108
		
Ar <sup>2</sup> -109	Ar <sup>2</sup> -110	Ar <sup>2</sup> -111
		
Ar <sup>2</sup> -112	Ar <sup>2</sup> -113	Ar <sup>2</sup> -114
		
Ar <sup>2</sup> -115	Ar <sup>2</sup> -116	Ar <sup>2</sup> -117
		
Ar <sup>2</sup> -118	Ar <sup>2</sup> -119	Ar <sup>2</sup> -120

[0059]

		
Ar <sup>2</sup> -121	Ar <sup>2</sup> -122	Ar <sup>2</sup> -123
		
Ar <sup>2</sup> -124	Ar <sup>2</sup> -125	Ar <sup>2</sup> -126
		
Ar <sup>2</sup> -127	Ar <sup>2</sup> -128	Ar <sup>2</sup> -129
		
Ar <sup>2</sup> -130	Ar <sup>2</sup> -131	Ar <sup>2</sup> -132
		
Ar <sup>2</sup> -133	Ar <sup>2</sup> -134	

[0060]

[0061]

여기서 점선 결합은 질소에 대한 결합을 나타내고, 이 기는 하나 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있지만, 자유 위치에서 치환되지 않는 것이 바람직하다.

[0062]

식 (Ar<sup>2</sup>-68) 내지 식 (Ar<sup>2</sup>-82), 식 (Ar<sup>2</sup>-85) 내지 식 (Ar<sup>2</sup>-87), 식 (Ar<sup>2</sup>-129) 및 식 (Ar<sup>2</sup>-130) 의 기에서의 R<sup>2</sup> 는 바람직하게는 동일 또는 상이하고 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 특히 메틸이거나, 또는 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼에 의해 치환될 수 있거나 치환되지 않는 것이 바람직한 페닐기이다. 2개의 알킬기 R<sup>2</sup> 는 또한 스피로 기, 바람직하게는 시클로헥실 고리 또는 시클로펜틸 고리를 형성하는 고리를 형성할 수도 있다.

[0063]

X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, 단일 결합이거나 또는 C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, O, S 및 NR<sup>2</sup>로부터 선택된 기이고, 보다 바람직하게 X 는 단일 결합이다.

[0064]

R<sup>0</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, H, D, F, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계로부터 선택되고; 여기서 언급된 알킬 및 알콕시 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼로 치환될 수 있다. 보다 바람직하게, R<sup>0</sup> 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, H, F, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리계 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 언급된 알킬기 및 언급된 방향족 고리계 및 언급된 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의 R<sup>3</sup> 라디칼로 치환될

수 있다. 가장 바람직하게,  $R^0$  는 H 이다.

[0065] 바람직하게,  $R^1$  및  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN,  $Si(R^3)_3$ , 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 2 개 이상의  $R^1$  또는  $R^2$  라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고, 언급된 알킬 및 알콕시 기 및 언급된 방향족 고리계 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^3$  라디칼로 치환될 수 있고, 언급된 알킬 및 알콕시 기에서의 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-C\equiv C-$ ,  $-R^3C=CR^3-$ ,  $Si(R^3)_2$ , C=O,  $C=NR^3$ ,  $-NR^3-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(=O)O-$  또는  $-C(=O)NR^3-$  에 의해 대체될 수 있다.

[0066] 보다 바람직하게,  $R^1$  및  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 언급된 알킬 및 알콕시 기 및 상기 방향족 및 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^3$  라디칼로 치환될 수 있다. 가장 바람직하게,  $R^1$  및  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, F, CN, 메틸, tert-부틸, 페닐, 비페닐, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 또는 카르바졸이다.

[0067] 바람직하게,  $R^3$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN,  $Si(R^4)_3$ ,  $N(R^4)_2$ , 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 2 개 이상의  $R^3$  라디칼은 서로 연결될 수 있고 고리를 형성할 수 있고, 언급된 알킬 및 알콕시 기 및 언급된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^4$  라디칼로 치환될 수 있고, 언급된 알킬 및 알콕시 기에서의 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-C\equiv C-$ ,  $-R^4C=CR^4-$ ,  $Si(R^4)_2$ , C=O,  $C=NR^4$ ,  $-NR^4-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(=O)O-$  또는  $-C(=O)NR^4-$  에 의해 대체될 수 있다. 보다 바람직하게,  $R^3$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN,  $N(R^4)_2$ , 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 6 내지 25 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고, 여기서 언급된 알킬 및 알콕시 기 또는 언급된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 각각 하나 이상의  $R^4$  라디칼로 치환될 수도 있다.

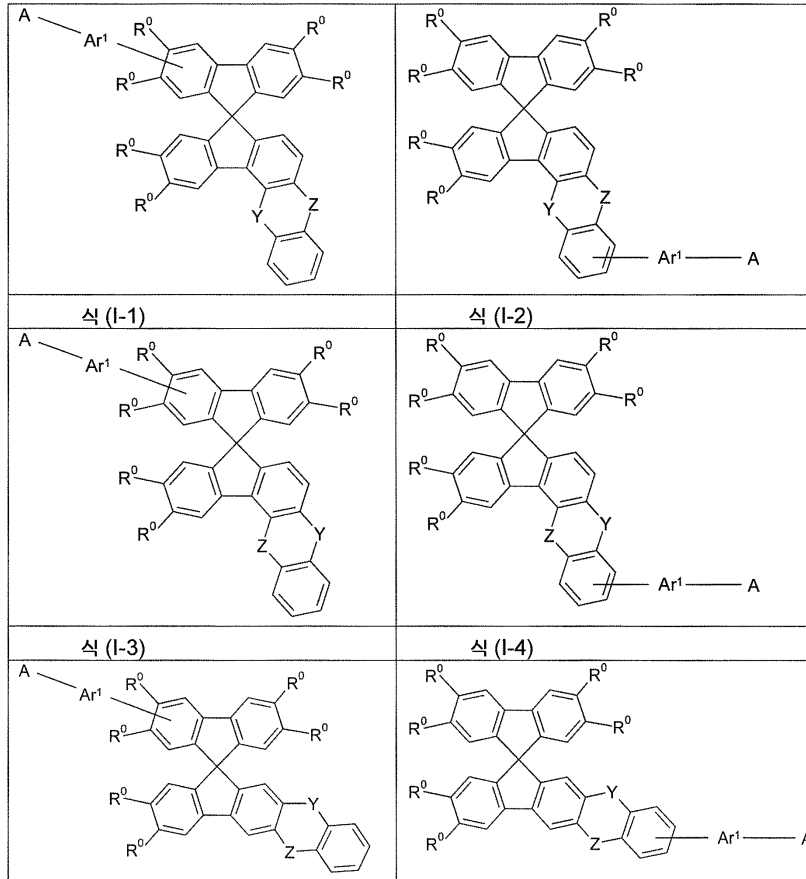
[0068] p 가 1 인 것이 바람직하다. 이 경우, 모든 다른 인덱스 k, i, m 및 n 이 0 인 것이 더욱 바람직하다.

[0069] k 가 1 인 것이 바람직하다. 이 경우, 모든 다른 인덱스 i, m, n 및 p 가 0 인 것이 더욱 바람직하다.

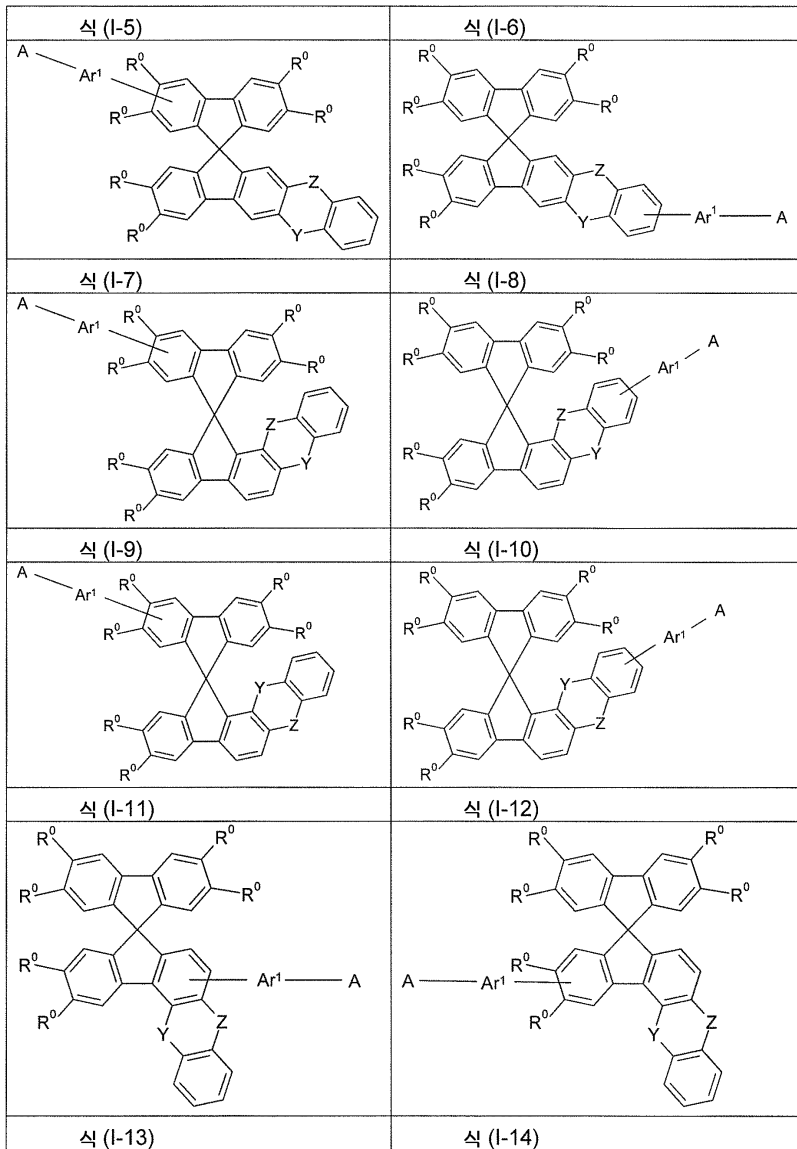
[0070] 인덱스 i, k, m, n 및 p 의 합이 1 또는 2 인 것이 더욱 바람직하고, 1 인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 바람직하게, Y 기는 S 이고, Z 기는 O, S 또는 단일 결합이다. 보다 바람직하게, Y 기는 S 이고, Z 기는 단일 결합이다.

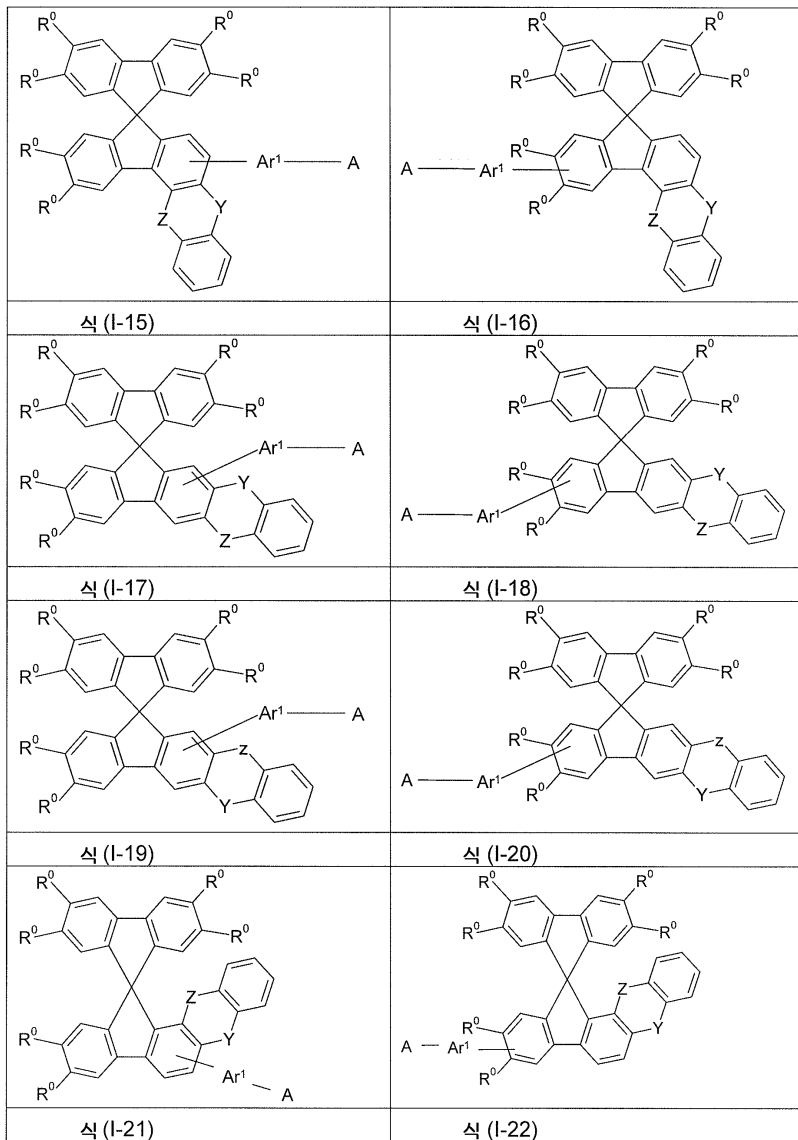
[0072] 식 (I) 의 화합물의 바람직한 실시형태는 하기 식에 대응한다:



[0073]



[0074]



[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

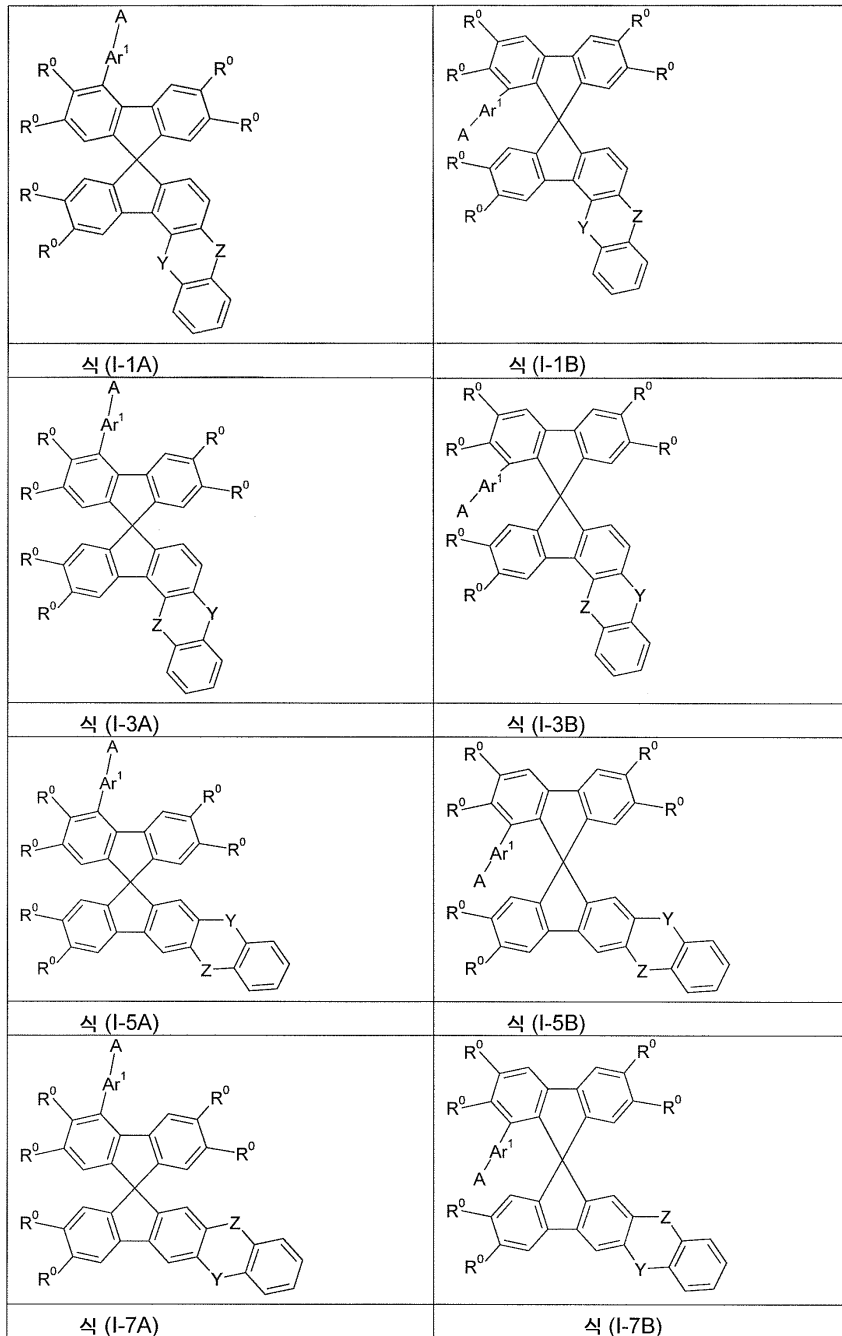
여기서 발생한 기호는 상기에 정의된 바와 같으며, 화합물은 R<sup>1</sup> 라디칼에 의해 비치환된 것으로 보이는 위치에서 치환될 수도 있다.

규정된 식들 중에서 식 (I-1) 내지 식 (I-12) 가 특히 바람직하다.

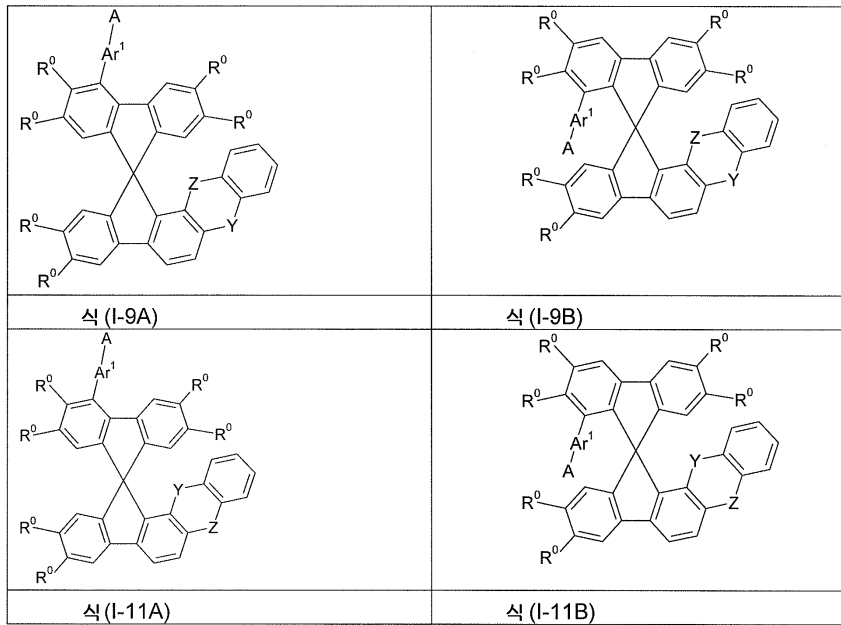
식 (I-1) 내지 식 (I-24) 에 있어서, 특히 R<sup>0</sup>, Ar<sup>1</sup> 및 A 의 바람직한 실시형태가 적용된다. 바람직하게, 식 (I-1) 내지 식 (I-24) 에 있어서, Y 기는 S 이고, Z 기는 O, S 또는 단일 결합이고; 보다 바람직하게, Y 기는 S 이고, Z 기는 단일 결합이다. 부가하여 특히 상기 언급 식들에 있어서, R<sup>0</sup> 가 H 인 것이 바람직하다.

[0080]

식 (I-1), 식 (I-3), 식 (I-5), 식 (I-7), 식 (I-9) 및 식 (I-11) 중에서 가장 바람직한 것은 하기 식이다:



[0081]



[0082]

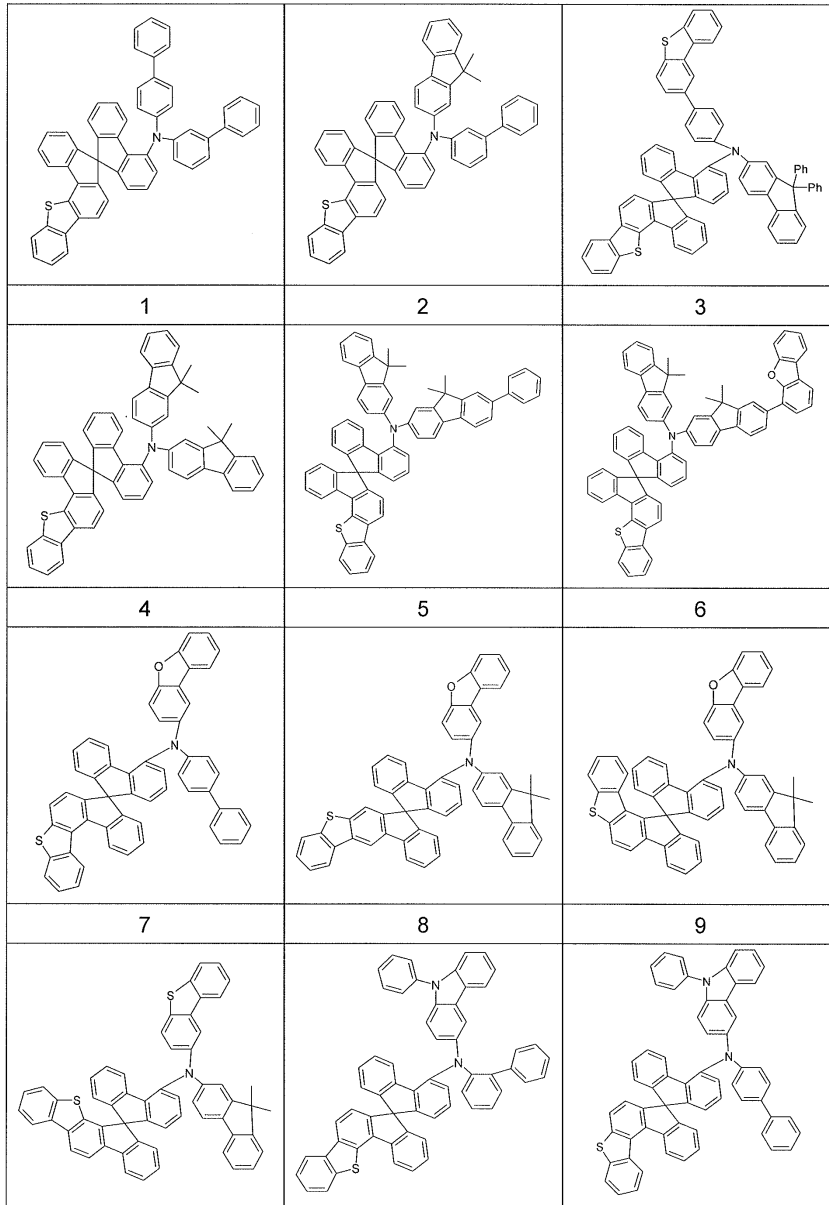
[0083]

여기서 발생한 기호는 상기에 정의된 바와 같으며, 화합물은 R<sup>1</sup> 라디칼로 치환된 것으로 보이는 위치에서 치환될 수도 있다.

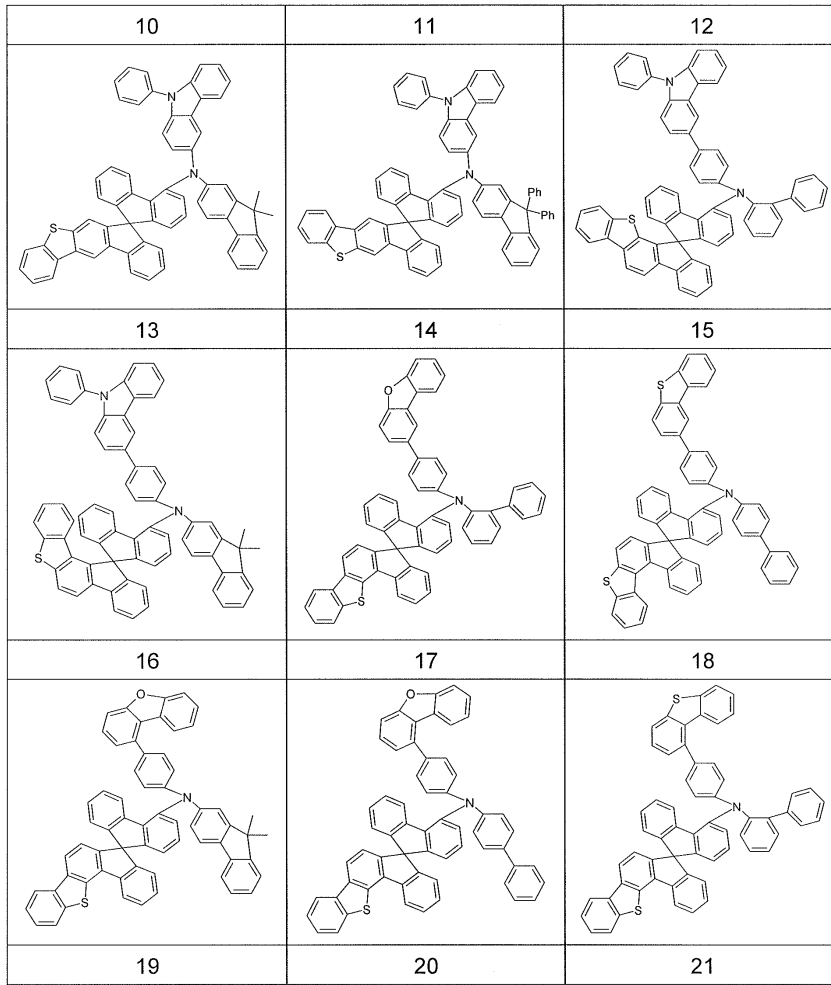
[0084]

이제 막 언급한 식들에 있어서, 특히 R<sup>0</sup>, Ar<sup>1</sup> 및 A 의 바람직한 실시형태가 적용된다. 바람직하게, Y 기는 S 이고, Z 기는 O, S 또는 단일 결합이고; 보다 바람직하게 Y 기는 S 이고, Z 기는 단일 결합이다. 부가하여 특히 상기 언급 식들에 있어서, R<sup>0</sup> 가 H 인 것이 바람직하다.

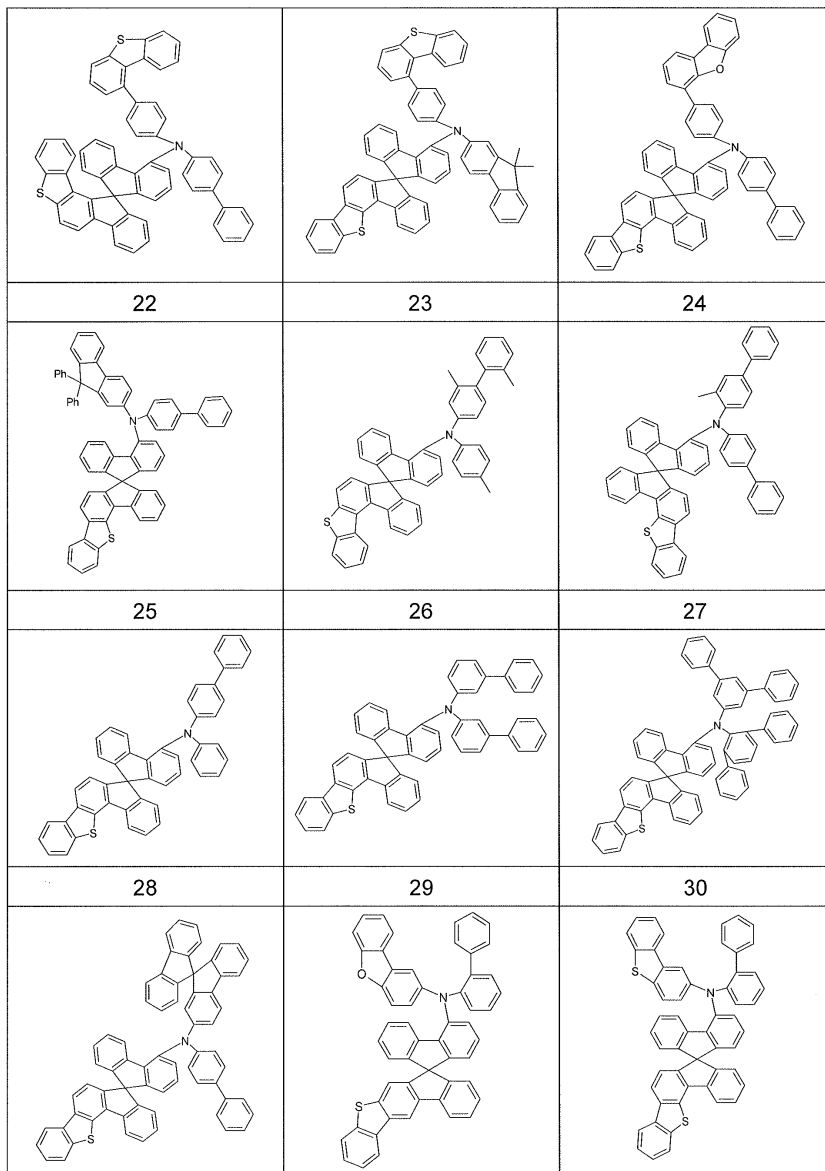
[0085] 하기의 명시적인 화합물은 식 (I) 의 화합물의 바람직한 실시형태이다.



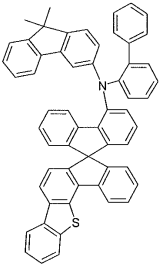
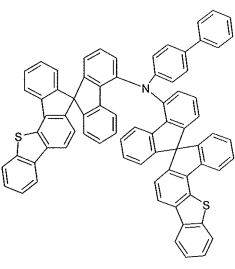
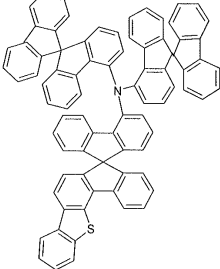
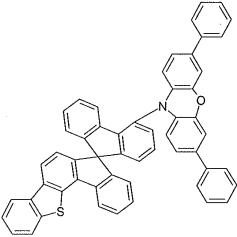
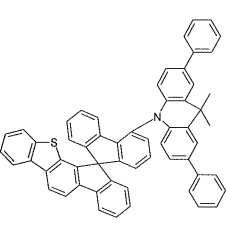
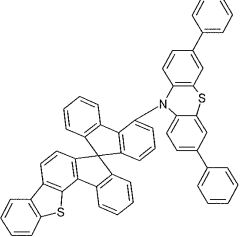
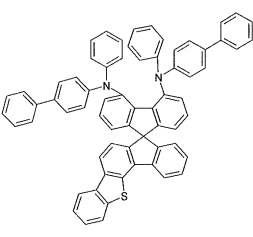
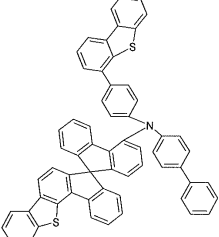
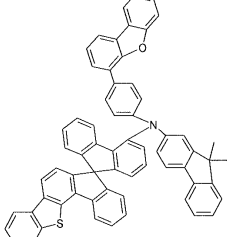
[0086]



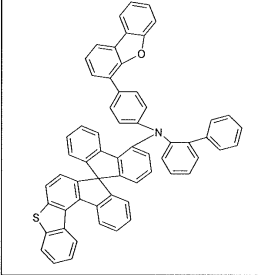
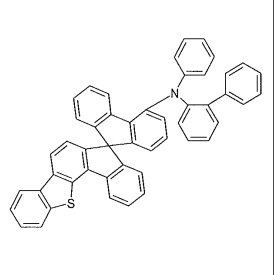
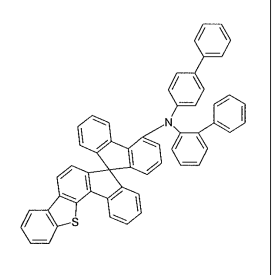
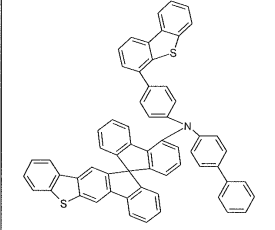
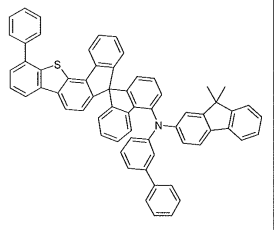
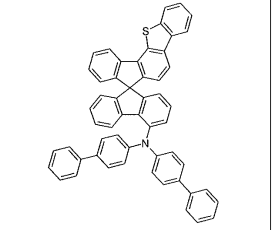
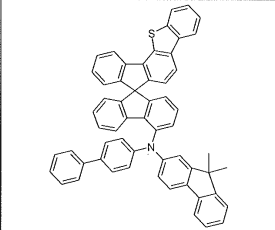
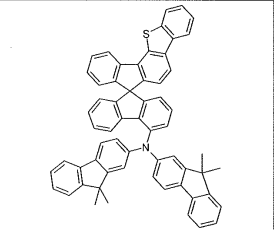
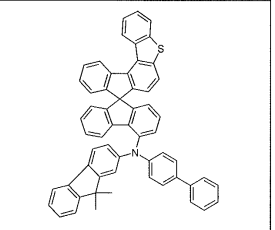
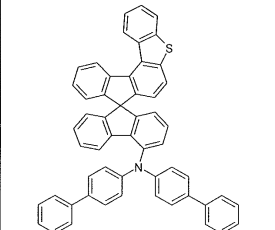
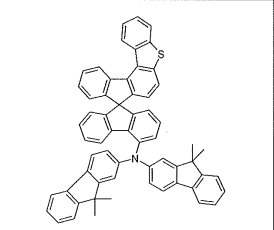
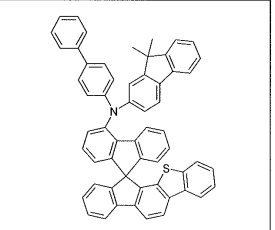
[0087]



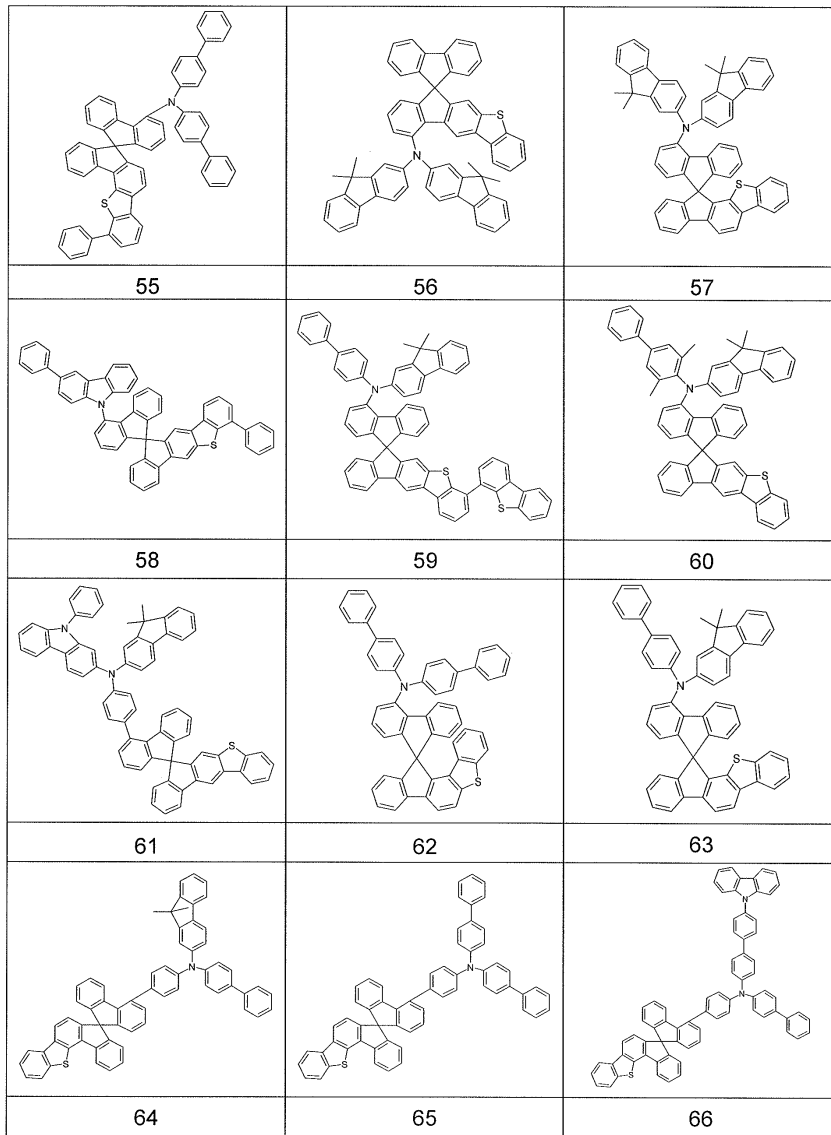
[0088]

<p style="text-align: center;">31</p> 	<p style="text-align: center;">32</p> 	<p style="text-align: center;">33</p> 
<p style="text-align: center;">34</p> 	<p style="text-align: center;">35</p> 	<p style="text-align: center;">36</p> 
<p style="text-align: center;">37</p> 	<p style="text-align: center;">38</p> 	<p style="text-align: center;">39</p> 
<p style="text-align: center;">40</p>	<p style="text-align: center;">41</p>	<p style="text-align: center;">42</p>

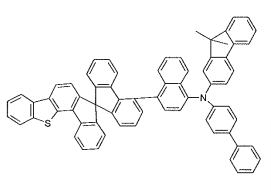
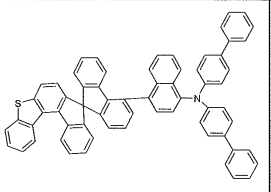
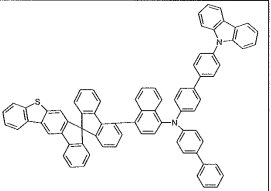
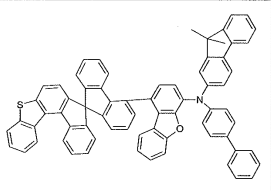
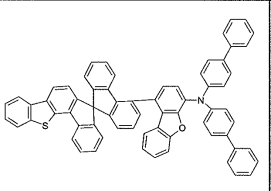
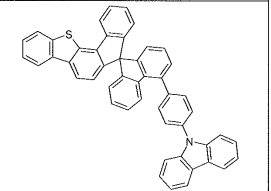
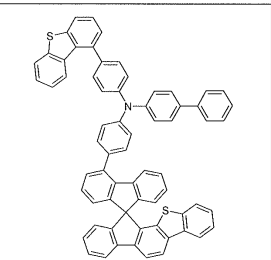
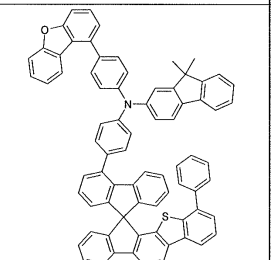
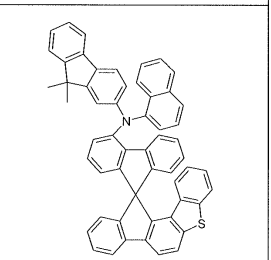
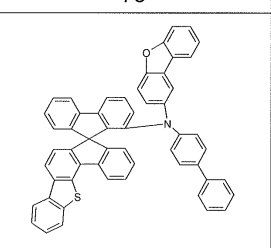
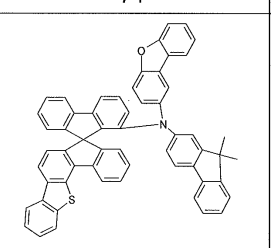
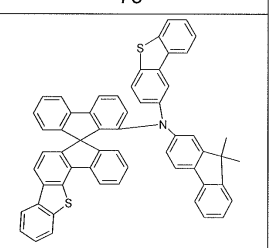
[0089]

		
43	44	45
		
46	47	48
		
49	50	51
		
52	53	54

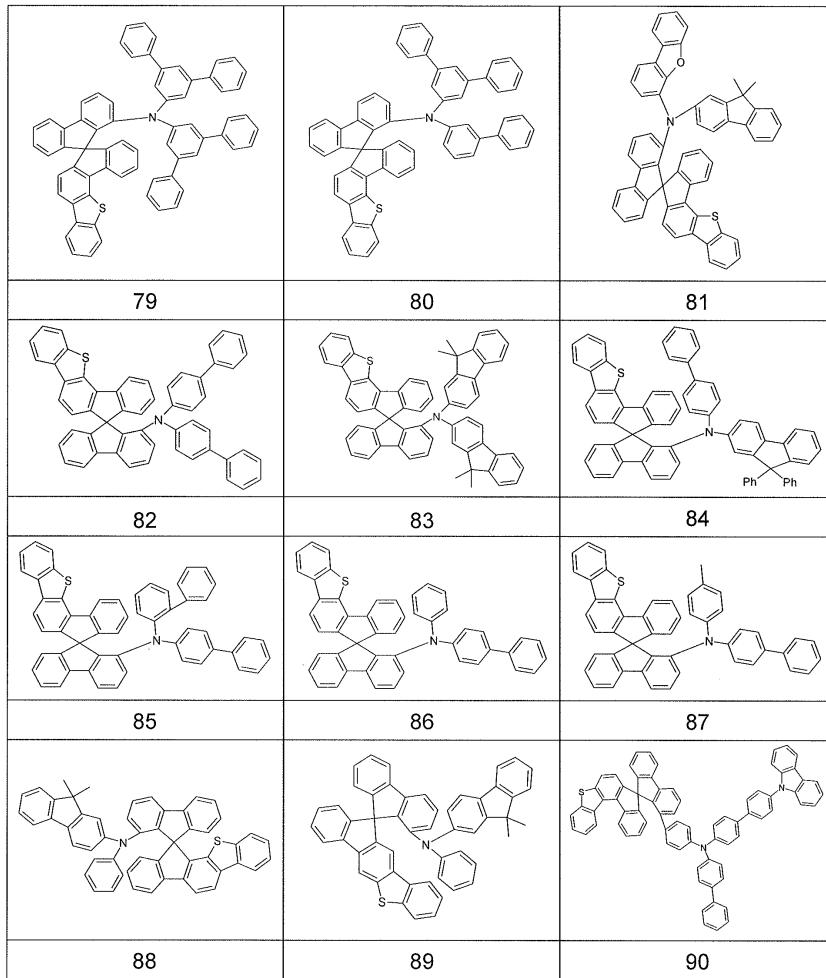
[0090]



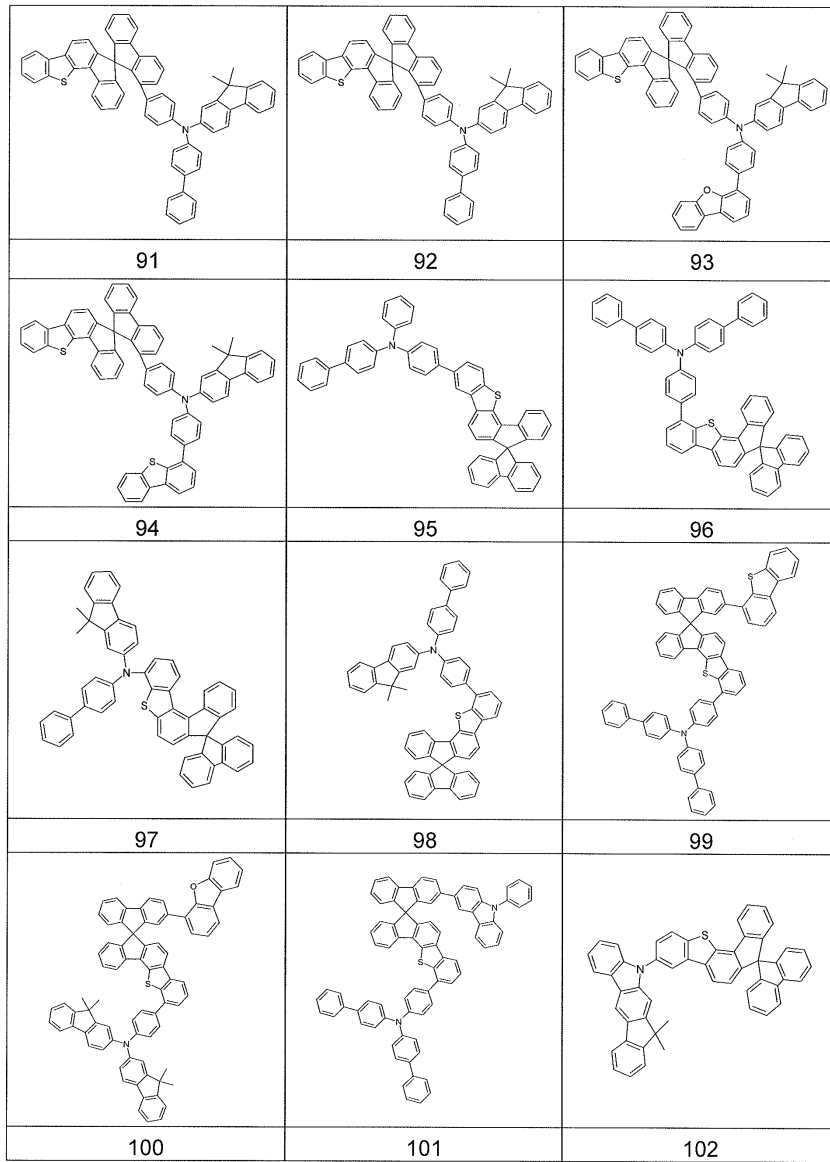
[0091]

		
67	68	69
		
70	71	72
		
73	74	75
		
76	77	78

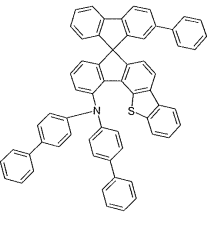
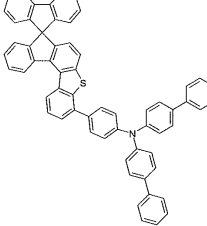
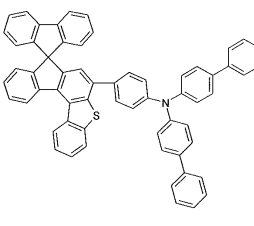
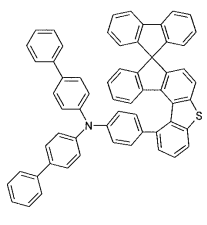
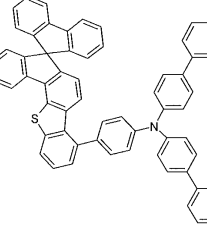
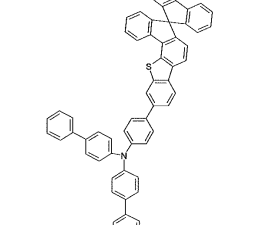
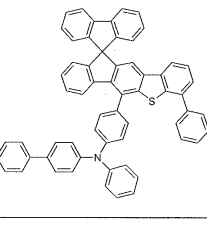
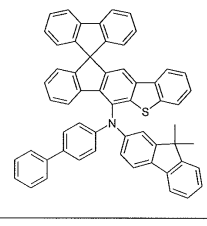
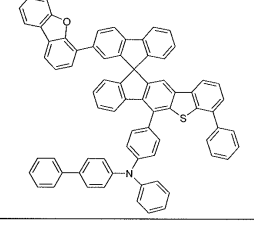
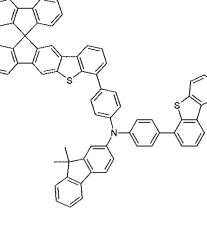
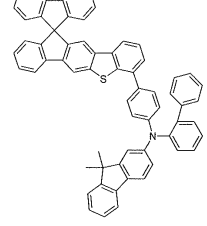
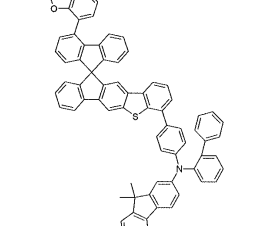
[0092]



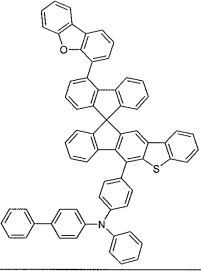
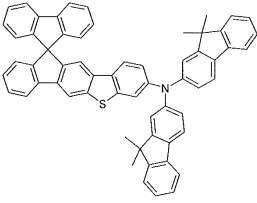
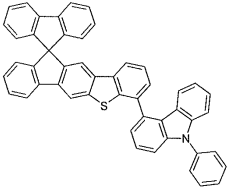
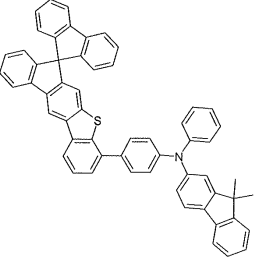
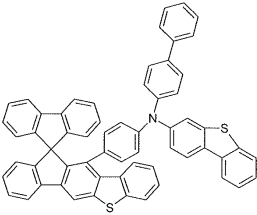
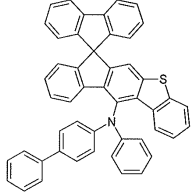
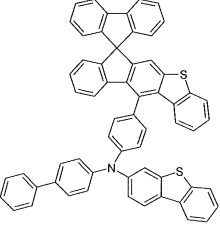
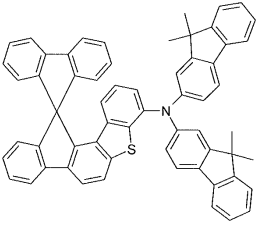
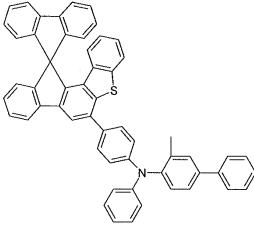
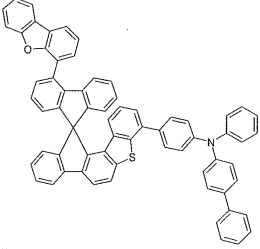
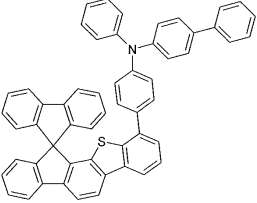
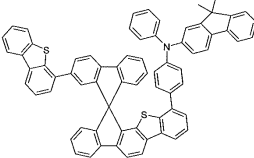
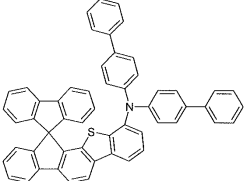
[0093]



[0094]

		
103	104	105
		
106	107	108
		
109	110	111
		
112	113	114

[0095]

		
115	116	117
		
118	119	120
		
121	122	123
		
124	125	126
		
127		

[0096]

[0097]

[0098]

식 (I) 의 화합물의 합성은 종래 기술에 공지된 공정 및 반응 유형, 예를 들어 할로젠화, 유기금속 첨가, 부흐발트 (Buchwald) 커플링 및 스즈키 (Suzuki) 커플링을 이용하여 수행될 수 있다.

[0099]

스킴 1 내지 8 은 본 발명의 화합물의 제조를 위한 가능한 합성 경로를 나타낸다. 그들은 당업자에게 발명을 명료하게 하는 역할을 하고, 제한적인 방식으로 해석되어서는 안된다. 당업자는 종래의 그의 일반 지식의 범위 내에서, 나타낸 합성 경로를 수정하거나, 또는 보다 유리한 것으로 보이는 경우라면 다른 경로를 개발할 수도 있을 것이다.

[0100]

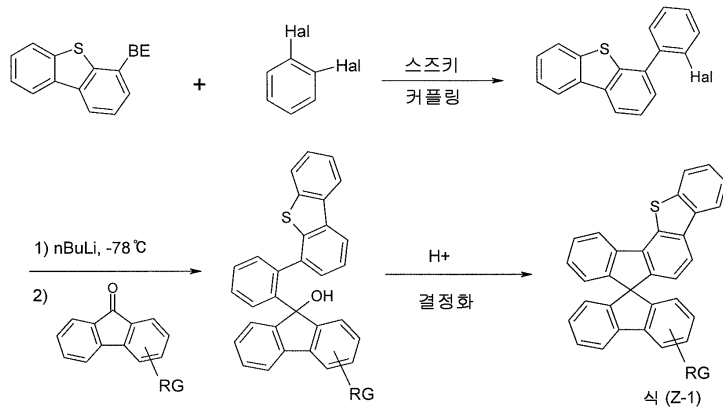
후속하는 모든 합성 스킴에서, 화합물은 비치환된 형태로 나타내진다. 이것은 공정에서 임의의 원하는 치환기의 존재를 배제하지 않는다.

[0101]

스킴 1 은 식 (Z-1) 의 중간체에 대해 적합한 합성을 나타낸다.

[0102]

스킴 1



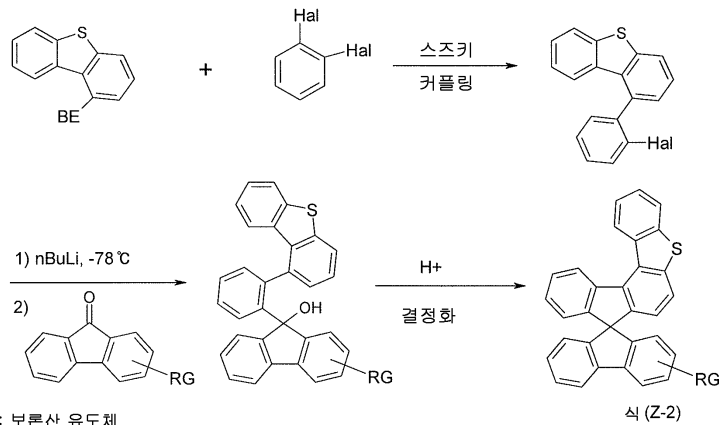
BE: 보론산 유도체  
Hal: 할로겐 원자  
RG: 반응성기, 바람직하게는 Br

[0103]

스킴 2 는 식 (Z-2) 의 중간체에 대해 적합한 합성을 나타낸다.

[0105]

스킴 2



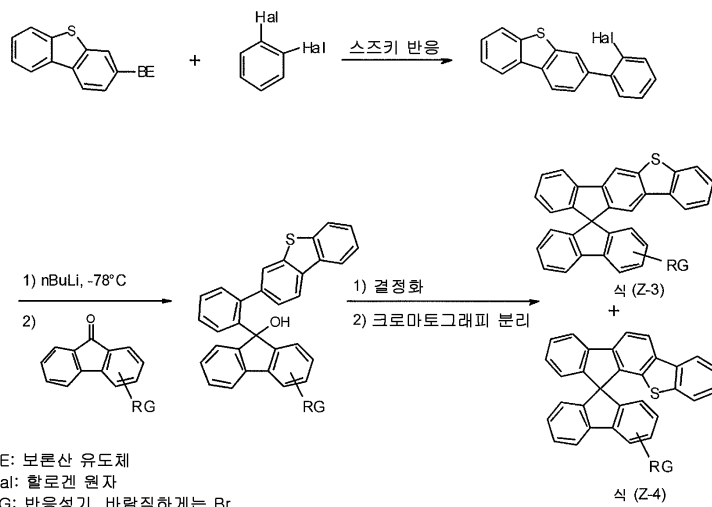
BE: 보론산 유도체  
Hal: 할로겐 원자  
RG: 반응성기, 바람직하게는 Br

[0106]

스킴 3 은 식 (Z-3) 및 (Z-4) 의 중간체에 대해 적합한 합성을 나타낸다.

[0108]

스킴 3



BE: 보론산 유도체  
Hal: 할로겐 원자  
RG: 반응성기, 바람직하게는 Br

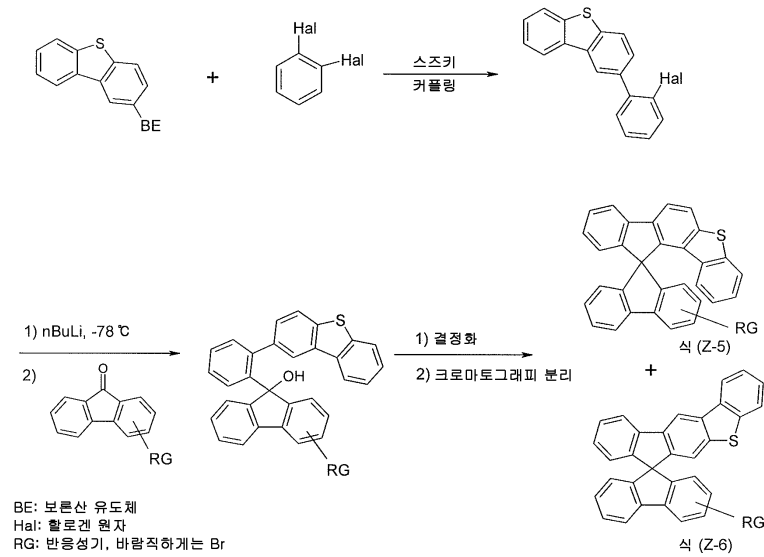
[0109]

[0110]

스킴 4 는 식 (Z-5) 및 (Z-6) 의 중간체에 대해 적합한 대안의 합성을 나타낸다.

[0111]

스킴 4



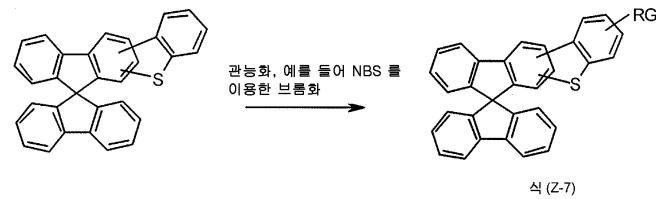
[0112]

[0113]

상기에 나타난 합성 단위에는, 하기 스킴 (식 (Z-7)) 으로 나타난 바와 같이 벤조티오펜 단위에 반응성 기, 예를 들어 브롬이 제공될 수 있다.

[0114]

스킴 5



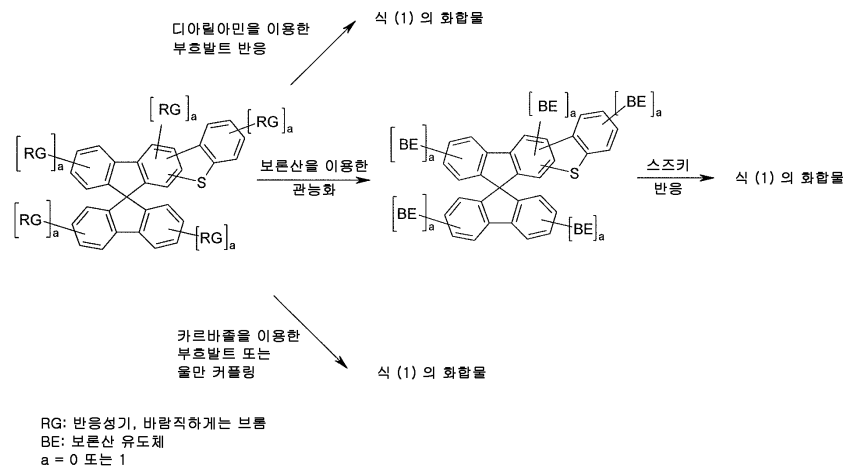
[0115]

[0116]

상기에 나타난 바와 같이, 반응성 기가 제공된 식 (Z-1) 내지 식 (Z-7) 의 중간체는, 하기 스킴으로 나타난 식 (I) 의 화합물로 변환될 수 있는 다양한 합성 단위이다.

[0117]

스킴 6



[0118]

[0119]

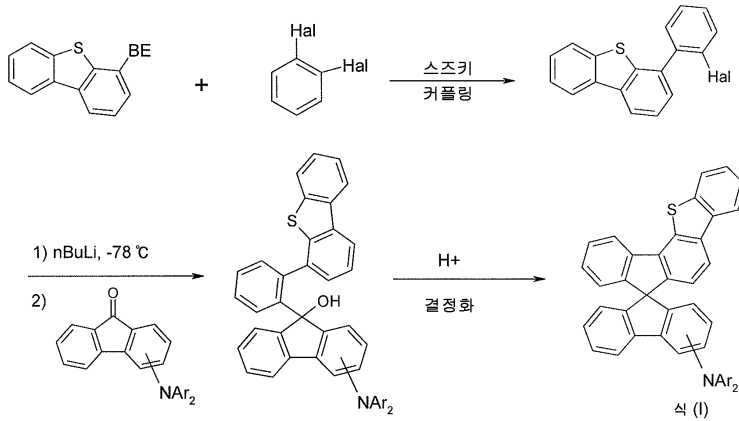
스킴 6으로 나타난 프로세스는, 보론산 (중간) 과의 작용을 통해, 디아릴아민 또는 카르바졸이 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 스페이서를 통해 스피로비플루오렌 유닛에 결합되는 화합물을 제조하는데 특히 적합하다.

[0120]

본 발명의 화합물 (스킴 7) 을 제조하기 위한 대안의 프로세스에 따르면, 디아릴아미노기가 플루오렌 유도체에 서 반응성 RG 기 대신에 존재한다는 것을 제외하고, 절차는 스킴 1 내지 4 와 유사하다. 스킴 7은 단지 스

킴 1과 유사한 반응을 나타낸다. 그러나, 스킴 2 내지 4에 따라 프로세스를 동일한 방식으로 수정하는 것이 또한 가능하며, 각각의 경우 대응하는 디아릴아미노기에 대해 RG 기의 교환에 의한다.

[0121] 스킴 7

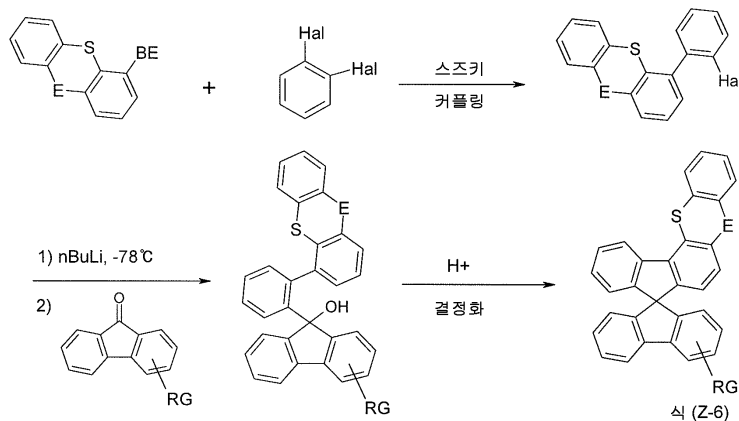


BE: 보론산 유도체  
Hal: 할로겐 원자  
NAr<sub>2</sub>: 디아릴아미노기

[0122]

[0123] 스킴 1 내지 4 및 7에 나타난 프로세스의 수정에 따르면, 기본 골격의 합성에서 디벤조티오펜 유도체보다는 유사 화합물, 예를 들어 티안트렌 유도체를 사용하는 것도 가능하다. 이것은 스킴 8의 예로서 도시된다. 또한, 스킴 2 내지 5에 대응하는 방식으로 변경이 가능하다.

[0124] 스킴 8



E: O, S, Se, 바람직하게는 O 또는 S  
BE: 보론산 유도체  
Hal: 할로겐 원자  
RG: 반응성기, 바람직하게는 Br

[0125]

[0126] 스킴 6에 나타난 바와 같이 얻어진 식 (Z-6)의 화합물은, 식 (I)의 최종 화합물로 또한 전환될 수 있다. 또한, 스킴 7에 따른 합성에 변경을 수행하기 위해 티안트렌 유도체를 사용하는 것도 가능하다.

[0127] 이로써 본 출원은 다음 중 어느 것을 특징으로 하는 식 (I)의 화합물을 제조하는 프로세스를 제공한다,

[0128] A) 먼저 반응성 기에 의해 치환된 스피로비플루오렌 기본 골격이 반응성 기를 내포하는 플루오렌 유도체와 디벤조티오펜 유도체를 반응시킴으로써 제조되고, 나중 단계에서 유기금속 커플링 반응을 통해, 디아릴아미노 또는 카르바졸기 또는 디아릴아미노 또는 카르바졸기에 의해 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기가 반응성 기의 위치에서 도입되거나, 또는

[0129] B) 디아릴아미노 또는 카르바졸기 또는 디아릴아미노 또는 카르바졸기에 의해 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기를 내포하는 플루오렌과 디벤조티오펜 유도체의 반응이 수반되거나, 또는

[0130] C) 먼저 스피로비플루오렌 기본 골격이 플루오렌 유도체와 디벤조티오펜 유도체를 반응시킴으로써 제조되고, 이후 반응성 기에 의해 관능화되고, 그리고 나중 단계에서 유기금속 커플링 반응을 통해, 디아릴아미노 또는 카

르바졸기 또는 디아릴아미노 또는 카르바졸기에 의해 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기가 반응성 기의 위치에서 도입된다.

- [0131] 반응성 기는 바람직하게 할로젠 원자이고, 보다 바람직하게 Br 이다. 유기금속 커플링 반응은 바람직하게 부흐발트 커플링 또는 스즈키 커플링이다.
- [0132] 상기 기재된 화합물, 특히 반응성 이탈기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보론 에스테르로 치환된 화합물은, 상응하는 올리고머, 덴드리머 또는 중합체의 제조를 위한 단량체로서 사용될 수 있다. 적합한 반응성 이탈기는 예를 들어, 브롬, 요오드, 염소, 보론산, 보론 에스테르, 아민, 말단 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 갖는 알케닐 또는 알킬닐기, 옥시란, 옥세탄, 시클로부가 (cycloaddition), 예를 들어 1,3-쌍극성 시클로부가로 유입되는 기, 예를 들어 디엔 또는 아지드, 카르복실산 유도체, 알코올 및 실란이다.
- [0133] 본 발명은 따라서 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머를 추가로 제공하며, 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들)은 식 (I) 에서  $R^0$ ,  $R^1$  또는  $R^2$  로 치환된 임의의 요망되는 위치에 위치할 수 있다. 식 (I) 의 화합물의 연결에 따라, 화합물은 올리고머 또는 중합체의 측쇄의 일부 또는 주쇄의 일부이다. 본 발명의 문맥에서 올리고머는 3 개 이상의 단량체 단위로부터 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 문맥에서 중합체는 10 개 이상의 단량체 단위로부터 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 콘주게이션, 부분적으로 콘주게이션 또는 비-콘주게이션될 수 있다. 본 발명의 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 덴드리머형일 수 있다. 선형 연결을 갖는 구조에서, 식 (I) 의 단위는 서로 직접 연결될 수 있고, 또는 이들은 2가 기를 통해, 예를 들어 치환된 또는 미치환된 알킬렌 기를 통해, 헤테로원자를 통해 또는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 기를 통해 서로 연결될 수 있다. 분지형 및 덴드리머형 구조에서, 예를 들어, 3 개 이상의 식 (I) 의 단위가 3가 또는 고차-원자가 기에 의해, 예를 들어 3가 또는 고차-원자가 방향족 또는 헤테로방향족 기를 통해 연결되어, 분지형 또는 덴드리머형 올리고머 또는 중합체를 산출하는 것이 가능하다.
- [0134] 올리고머, 덴드리머 및 중합체 중의 식 (I) 의 반복 단위에 대해, 동일한 바람직함이 식 (I) 의 화합물에 대해 상기 기재된 바와 같이 적용된다.
- [0135] 올리고머 또는 중합체의 제조를 위해, 본 발명의 단량체는 추가의 단량체로 단독중합 또는 공중합된다. 적합하고 바람직한 공단량체는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 2000/22026 에 따름), 스피로비플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 2006/061181 에 따름), 파라페닐렌 (예를 들어 WO 1992/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 2004/070772 또는 WO 2004/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 2005/014689 또는 WO 2007/006383 에 따름), 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 (예를 들어 WO 2004/041901 또는 WO 2004/113412 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2005/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어 WO 2005/104264 또는 WO 2007/017066 에 따름) 또는 그 밖의 다수의 상기 단위로 부터 선택된다. 중합체, 올리고머 및 덴드리머는 전형적으로 여전히 추가의 단위, 예를 들어 방출 (형광 또는 인광) 단위, 예를 들어 비닐트리아릴아민 (예를 들어 WO 2007/068325 에 따름) 또는 인광 금속 착물 (예를 들어 WO 2006/003000 에 따름), 및/또는 전하 수송 단위, 특히 트리아릴아민 기체의 것을 함유한다.
- [0136] 본 발명의 중합체 및 올리고머는 일반적으로 하나 이상의 단량체 유형의 중합에 의해 제조되며, 이 중 하나 이상의 단량체는 중합체 내의 식 (I) 의 반복 단위를 초래한다. 적합한 중합 반응은 당업자에게 공지되고 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 결합의 형성을 초래하는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 스즈키 (SUZUKI) 중합, 야마모토 (YAMAMOTO) 중합, 스틸레 (STILLE) 중합, 및 하트윅 (HARTWIG)-부흐발트 중합이다.
- [0137] 상기 방법에 의해 중합이 어떻게 수행될 수 있는지 그리고 이후 중합체가 상기 반응 매질로부터 어떻게 분리되고 정제되는지에 대한 방법은 당업자에게 공지되어 있고 문헌, 예를 들어 WO 2003/048225, WO 2004/037887 및 WO 2004/037887 에 상세히 기재되어 있다.
- [0138] 예를 들어 스핀-코팅에 의해 또는 인쇄 방법에 의해, 액상으로부터 본 발명의 화합물을 가공하기 위해서는, 본 발명의 화합물의 제형이 요구된다. 상기 제형은 예를 들어, 용액, 분산액 또는 에멀전일 수 있다. 본 목적을 위해, 2 개 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-펜손, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리딘, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세토펜,  $\alpha$ -터피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐

멘, 시클로헥사놀, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, 메틸 벤조에이트, NMP, p-시멘, 페넨톨, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필 나프탈렌, 펜틸벤젠, 헥실벤젠, 헵틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,4-디메틸페닐)에탄 또는 상기 용매의 혼합물이다.

- [0139] 본 발명은 따라서 하나 이상의 식 (I) 의 화합물 또는 하나 이상의 식 (I) 의 단위를 함유하는 하나 이상의 중합체, 올리고머 또는 덴드리머 및 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 에멀전을 추가로 제공한다. 이러한 용액이 제조될 수 있는 방식은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 그곳에 언급된 문헌에 기재되어 있다.
- [0140] 본 발명의 화합물은 전자 디바이스, 특히 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 에서 사용하기에 적합하다. 치환에 따라, 상기 화합물은 상이한 기능 및 층에서 사용된다.
- [0141] 본 발명은 따라서 추가로 전자 디바이스 중의 식 (I) 의 화합물의 용도를 제공한다. 상기 전자 디바이스는 바람직하게는 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-퀵치 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 로부터 선택된다.
- [0142] 본 발명은 추가로 이미 상기 언급된 바와 같이, 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 전자 디바이스를 제공한다. 상기 전자 디바이스는 바람직하게는 상기 언급된 디바이스로부터 선택된다.
- [0143] 이것은 더욱 바람직하게는, 방출층, 정공 수송층 또는 또다른 층일 수 있는 하나 이상의 유기 층이, 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 방출층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 이다.
- [0144] 캐소드, 애노드 및 방출층 외에, 유기 전계발광 디바이스는 또한 추가의 층을 포함할 수 있다. 이들은 예를 들어, 각 경우 하나 이상의, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전자 차단층, 여기 차단층, 중간층, 전하 발생층 (DMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 정션 (junction) 으로부터 선택된다.
- [0145] 식 (I) 의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 디바이스의 층의 순서는 바람직하게는 하기와 같다: 애노드-정공 주입층-정공 수송층-임의로 추가의 정공 수송층-임의로 전자 차단층-방출층-전자 수송층-전자 주입층-캐소드. 부가적으로 추가의 층이 OLED 에 존재할 수 있다.
- [0146] 본 발명의 유기 전계발광 디바이스는 2 개 이상의 방출층을 함유할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 방출층은 이 경우 전반적으로 380 nm 내지 750 nm 사이의 여러 개의 최대 방출을 가지며, 전반적인 결과는 백색 방출이고; 다른 말로는, 형광 또는 인광일 수 있고 청색, 녹색, 황색, 오렌지색 또는 적색 광을 방출하는 다양한 방출 화합물이 방출층에 사용된다. 특히 바람직한 것은 3개-층 시스템, 즉, 3 개의 방출층을 가진 시스템이고, 상기 3 개의 층이 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어, WO 2005/011013 참조) 을 나타낸다. 본 발명의 화합물은 바람직하게는 정공 수송층, 정공 주입층 또는 전자 차단층에 존재한다.
- [0147] 본 발명에 따르면, 식 (I) 의 화합물이 하나 이상의 인광 방출 화합물을 포함하는 전자 디바이스에서 사용되는 경우가 바람직하다. 이 경우, 화합물은 상이한 층에, 바람직하게는 정공 수송층, 전자 차단층, 정공 주입층 또는 방출층에 존재할 수 있다.
- [0148] 용어 "인광 방출 화합물" 은 전형적으로 빛의 방출이 스핀-금지된 전이, 예를 들어 여기된 삼중선 상태 또는 고차 스핀 양자 수를 갖는 상태, 예컨대 오중선 상태로부터의 전이를 통해 영향을 받는 화합물을 포함한다.
- [0149] 적합한 인광 방출 화합물 (= 삼중선 방출체) 은 특히 적합하게 여기되는 경우, 바람직하게는 가시 영역에서 광을 방출하고, 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과, 내지 84 미만, 더욱 바람직하게는 56 초과 80 미만의 원자수의 원자를 하나 이상 함유하는 화합물이다. 바람직한 것은 인광 방출 화합물로서, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐,

백금 또는 구리를 함유하는 화합물을 사용하는 것이다. 본 발명의 문맥에서, 모든 발광 이리듐, 백금 또는 구리 착물은 인광 방출 화합물인 것으로 고려된다.

[0150] 상기 기재된 인광 화합물의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 및 US 2005/0258742 에서 찾을 수 있다. 일반적으로, 선행기술에 따라 인광 OLED 에 대해 사용되고 유기 전계발광 디바이스 분야의 당업자에게 공지되어 있는 모든 인광 착물이 적합하다. 당업자에게는 또한 진보성을 발휘하지 않으면서, 유기 전계발광 디바이스에서 식 (I) 의 화합물과 조합하여 추가의 인광 착물을 사용하는 것이 가능하다. 추가의 예는 하기에서 이어지는 표에서 나열된다.

[0151] 또한 본 발명에 따르면, 하나 이상의 형광 방출 화합물을 포함하는 전자 디바이스에서 식 (I) 의 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0152] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 정공 수송 재료로서 사용된다. 이 경우, 화합물은 바람직하게는 정공 수송층, 전자 차단제 층 또는 정공 주입층에 존재한다.

[0153] 본 출원에 따른 정공 수송층은 애노드와 방출층 사이에 정공-수송 기능을 갖는 층이다.

[0154] 정공 주입층 및 전자 차단제 층은 본 출원의 문맥에서 정공 수송층의 특정 구현예인 것으로 이해된다. 애노드와 방출층 사이의 다수의 정공 수송층의 경우에, 정공 주입층은, 애노드에 직접 인접하거나 또는 그로부터 오로지 애노드의 단일 코팅에 의해서 분리되는 정공 수송층이다. 애노드와 방출층 사이의 다수의 정공 수송층의 경우에, 전자 차단제 층은, 애노드 면 상에서 방출층에 직접 인접하는 정공 수송층이다.

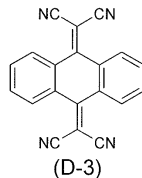
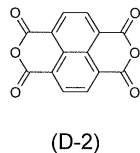
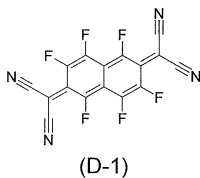
[0155] 식 (I) 의 화합물이 정공 수송층, 정공 주입층 또는 전자 차단제 층에서 정공 수송 재료로서 사용되는 경우, 화합물은 정공 수송층 내에서, 순수한 재료로서, 즉, 100% 의 비율로 사용될 수 있고, 또는 이것은 하나 이상의 추가의 화합물과 조합으로 사용될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물을 함유하는 유기 층은 그러면 부가적으로 하나 이상의 p-도펀트를 함유한다. 본 발명에 따라 사용되는 p-도펀트는 바람직하게는 혼합물 중의 하나 이상의 다른 화합물을 산화시킬 수 있는 이들 유기 전자 수용체 화합물이다.

[0156] p-도펀트의 특히 바람직한 구현예는 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600, WO 2012/095143 및 DE 102012209523 에 기재된 화합물이다.

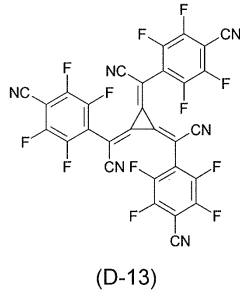
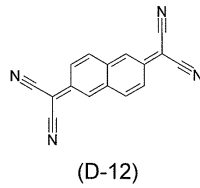
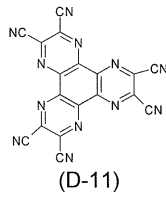
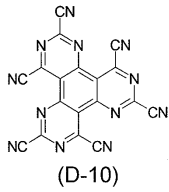
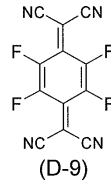
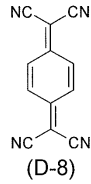
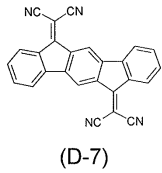
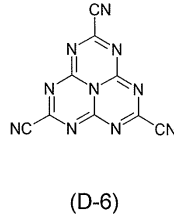
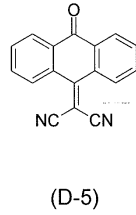
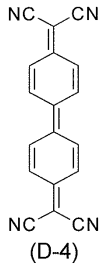
[0157] 특히 바람직한 p-도펀트는 퀴노디메탄 화합물, 아자인데노플루오렌디온, 아자페날렌, 아자트리페닐렌, I<sub>2</sub>, 금속 할라이드, 바람직하게는 전이 금속 할라이드, 금속 옥시드, 바람직하게는 하나 이상의 전이 금속 또는 3 족 금속을 함유하는 금속 옥시드, 및 전이 금속 착물, 바람직하게는 Cu, Co, Ni, Pd 및 Pt 와 결합 부위로서 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 리간드와의 착물이다. 바람직한 것은 추가로 도펀트로서의 전이 금속 옥시드, 바람직하게는 레늄, 몰리브덴 및 텅스텐의 옥시드, 더욱 바람직하게는 Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 및 ReO<sub>3</sub> 이다.

[0158] p-도펀트는 바람직하게는 p-도핑된 층에 실질적으로 균질한 분포로 있다. 이것은 예를 들어, p-도펀트 및 정공 수송 재료 매트릭스의 동시증발 (coevaporation) 에 의해 달성될 수 있다.

[0159] 바람직한 p-도펀트는 특히 하기 화합물이다:



[0160]



[0161]

[0162]

본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 정공 수송 재료로서 US 2007/0092755 에 기재된 바와 같이 헥사아자트리페닐렌 유도체와 조합으로 사용된다. 특히 바람직한 것은 본원에서 분리 층에서 헥사아자트리페닐렌 유도체를 사용하기 위해 제공된다.

[0163]

본 발명의 추가의 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 매트릭스 재료로서 방출층에서 하나 이상의 방출 화합물, 바람직하게는 인광 방출 화합물과 조합으로 사용된다.

[0164]

방출층 중의 매트릭스 재료의 비율은 이 경우 형광 방출층에 대해 50.0 부피% 내지 99.9 부피%, 바람직하게는 80.0 부피% 내지 99.5 부피%, 더욱 바람직하게는 92.0 부피% 내지 99.5 부피% 및 인광 방출층에 대해 85.0 부피% 내지 97.0 부피% 이다.

[0165]

상응하게, 방출 화합물의 비율은 형광 방출층에 대해 0.1 부피% 내지 50.0 부피%, 바람직하게는 0.5 부피% 내지 20.0 부피%, 더욱 바람직하게는 0.5 부피% 내지 8.0 부피% 및 인광 방출층에 대해 3.0 부피% 내지 15.0 부피% 이다.

[0166]

유기 전계발광 디바이스의 방출층은 또한 다수의 매트릭스 재료 (혼합된 매트릭스 시스템) 및/또는 다수의 방출 화합물을 포함하는 시스템을 포함할 수 있다. 이 경우에도 역시, 방출 화합물은 일반적으로 시스템 내에 적은 비율을 갖는 화합물이고, 매트릭스 재료는 시스템 내에 큰 비율을 갖는 화합물이다. 개별 경우에서, 그러나, 시스템 내의 단일 매트릭스 재료의 비율은 단일 방출 화합물의 비율보다 적을 수 있다.

[0167]

식 (I) 의 화합물이 혼합된 매트릭스 시스템의 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 혼합된 매트릭스 시스템은 바람직하게는 2 또는 3 개의 상이한 매트릭스 재료, 더욱 바람직하게는 2 개의 상이한 매트릭스 재료를 포함한다. 바람직하게는, 이 경우, 2 개의 재료 중 하나는 정공-수송 특성을 갖는 재료이고, 다른 재료는 전자-수송 특성을 갖는 재료이다. 식 (I) 의 화합물은 바람직하게는 정공-수송 특성을 갖는 매트릭스 재료이다. 혼합된 매트릭스 성분의 원하는 전자-수송 및 정공-수송 특성은 그러나, 또한 단일 혼합된 매트릭스 성분에서 주로 또는 전적으로 조합될 수 있고, 이 경우 추가의 혼합된 매트릭스 성분(들) 이 다른 기능을 충족

시킨다. 2 개의 상이한 매트릭스 재료는 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 1:1, 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:1 의 비로 존재할 수 있다. 바람직한 것은 인광 유기 전계발광 디바이스에서 혼합된 매트릭스 시스템을 사용하는 것이다. 혼합된 매트릭스 시스템에 대한 더욱 상세한 정보의 하나의 출처는 출원 WO 2010/108579 이다.

[0168] 혼합된 매트릭스 시스템은 하나 이상의 방출 화합물, 바람직하게는 하나 이상의 인광 방출 화합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 혼합된 매트릭스 시스템은 바람직하게는 인광 유기 전계발광 디바이스에서 사용된다.

[0169] 혼합된 매트릭스 시스템의 매트릭스 성분으로서 본 발명의 화합물과 조합으로 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는 어떠한 유형의 방출 화합물이 혼합된 매트릭스 시스템에서 사용되는지에 따라, 인광 방출 화합물에 대해 하기 구체화된 바람직한 매트릭스 재료 또는 형광 방출 화합물에 대한 바람직한 매트릭스 재료로부터 선택된다.

[0170] 혼합된 매트릭스 시스템에서 사용하기 위한 바람직한 인광 방출 화합물은 일반적으로 바람직한 인광 방출체 재료들로서 최대 상세히 기재된 것과 동일하다.

[0171] 전자 디바이스 중의 상이한 기능적 재료의 바람직한 구현에는 본원에서 이하 나열된다.

[0172] 바람직한 인광 방출 화합물은 이미 상기에서 언급하였다.

[0173] 바람직한 형광 방출 화합물은 아릴아민의 계열로부터 선택된다. 아릴아민 또는 방향족 아민은 본 발명의 문맥에서 질소에 직접 결합된 3 개의 치환된 또는 미치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 상기 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 융합된 고리계, 더욱 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는, 융합된 고리계이다. 이들의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 디아릴아미노 기가 안트라센 기에, 바람직하게는 9 위치에서 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노 기가 안트라센 기에, 바람직하게는 9,10 위치에서 직접 결합된 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 유사하게 정의되는데, 이때 디아릴아미노 기가 피렌에서, 바람직하게는 1 위치 또는 1,6 위치에서 결합된다. 추가의 바람직한 방출 화합물은 인데노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2006/108497 또는 WO 2006/122630 에 따름), 벤조인테노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2008/006449 에 따름), 및 디벤조인테노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2007/140847 에 따름), 및 WO 2010/012328 에 기재된 융합된 아릴기를 갖는 인데노플루오렌 유도체이다. 마찬가지로 바람직한 것은 WO 2012/048780 및 WO 2013/185871 에 기재된 피렌아릴아민이다. 마찬가지로 바람직한 것은 WO 2014/037077 에 기재된 벤조인테노플루오렌아민, WO 2014/106522 에 기재된 벤조플루오렌아민 및 WO 2014/111269 에 기재된 확장된 벤조인테노플루오렌이다.

[0174] 유용한 매트릭스 재료 (바람직하게는 형광 방출 화합물에 대한) 예는 다양한 성분 계열의 재료가 포함된다. 바람직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌 (예, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 융합된 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예, EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 (polypodal) 금속 착물 (예를 들어 WO 2004/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어 WO 2004/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드 등 (예를 들어 WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프이성체 (atropisomer) (예를 들어 WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어 WO 2008/145239 에 따름) 의 계열로부터 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 상기 화합물의 아트로프이성체를 포함하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥시드 및 술폭시드의 계열로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 재료는 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 상기 화합물의 아트로프이성체를 포함하는 올리고아릴렌의 계열로부터 선택된다. 올리고아릴렌은 본 발명의 문맥에서 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌 기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 바람직한 것은 추가로 WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442 및 EP 1553154 에 기재된 안트라센 유도체, 및 EP 1749809, EP 1905754 및 US 2012/0187826 에 기재된 피렌 화합물이다.

[0175] 인광 방출 화합물에 대한 바람직한 매트릭스 재료는 식 (I) 의 화합물 뿐 아니라, 방향족 케톤, 방향족 포스핀

옥시드 또는 방향족 스폭시드 또는 스포 (예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어, CBP (N,N-비스카르바졸릴비페닐) 또는 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 기재된 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109, WO 2011/000455 또는 WO 2013/041176 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 2극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 가교 카르바졸 유도체 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 또는 WO 2012/143080 에 따름), 트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 2012/048781 에 따름), 또는 락탐 (예를 들어 WO 2011/116865 또는 WO 2011/137951 에 따름) 이다.

[0176] 본 발명의 전자 디바이스의 정공 주입 또는 정공 수송층 또는 전자 차단층 층 내에서 또는 전자 수송층 내에서 사용가능한 적합한 전하 수송 재료는 식 (I) 의 화합물 뿐 아니라, 예를 들어, 문헌 Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 에 기재된 화합물, 또는 종래 기술에 따른 상기 층에서 사용되는 다른 재료이다.

[0177] 바람직하게는, 본 발명의 OLED는 2종 이상의 상이한 정공-수송층을 포함한다. 식 (I) 의 화합물은 여기서 1종 이상의 정공-수송층에서 또는 모든 정공-수송층에서 사용될 수도 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, 식 (I) 의 화합물은 정확히 하나의 정공-수송층에 사용되고, 다른 화합물, 바람직하게는 방향족 아민 화합물은 존재하는 추가의 정공 수송층에 사용된다.

[0178] 전자 수송층에 대해 사용되는 재료는 전자 수송층에서 전자 수송 재료로서 종래 기술에 따라 사용되는 바와 같은 임의의 재료일 수 있다. 특히 적합한 것은 알루미늄 착물, 예를 들어  $Alq_3$ , 지르코늄 착물, 예를 들어  $Zrq_4$ , 리튬 착물, 예를 들어 Liq, 벤즈이미다졸 유도체, 트리아진 유도체, 피리미딘 유도체, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 퀴놀살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 방향족 케톤, 락탐, 보란, 디아자포스폴 유도체 및 포스핀 옥시드 유도체이다. 추가의 적합한 재료는 JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 및 WO 2010/072300 에 기재된 바와 같은 상기 언급된 화합물의 유도체이다.

[0179] 전자 디바이스의 바람직한 캐소드는 낮은 일함수를 갖는 금속, 다양한 금속, 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주석 금속 또는 란타늄족원소 (예, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 로 구성되는 금속 합금 또는 다중층 구조이다. 부가적으로 적합한 것은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은으로 구성되는 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은으로 구성되는 합금이다. 다중층 구조의 경우에는, 언급된 금속 외에, 비교적 높은 일함수를 갖는 추가의 금속, 예를 들어 Ag 또는 Al 을 사용하는 것이 또한 가능하고, 이 경우 예를 들어 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 금속의 조합이 일반적으로 사용된다. 또한 금속성 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 본 목적을 위해 유용한 재료의 예는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐 아니라, 또한 상응하는 옥시드 또는 카르보네이트 (예,  $LiF$ ,  $Li_2O$ ,  $BaF_2$ ,  $MgO$ ,  $NaF$ ,  $CsF$ ,  $Cs_2CO_3$ , 등) 이다. 또한 상기 목적을 위해 리튬 퀴놀리네이트 ( $LiQ$ ) 를 사용하는 것이 가능하다. 상기 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0180] 바람직한 애노드는 높은 일함수를 갖는 재료이다. 바람직하게는, 애노드는 진공에 대해 4.5 eV 초과 일함수를 갖는다. 첫번째로, 높은 산화환원 전위를 갖는 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 가, 본 목적을 위해 적합하다. 두번째로, 금속/금속 옥시드 전극 (예,  $Al/Ni/NiO_x$ ,  $Al/PtO_x$ ) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 적용의 경우, 전극 중 하나 이상이, 유기 재료의 조사 (유기 태양 전지) 또는 광의 방출 (OLED, O-LASER) 을 가능하게 하기 위해 투명하거나 또는 부분적으로 투명해야만 한다. 바람직한 애노드 재료는 여기서 전도성 혼합 금속 산화물이다. 특히 바람직한 것은 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이다. 바람직한 것은 추가로 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 중합체이다. 부가적으로, 애노드는 또한 2 개 이상의 층, 예를 들어 ITO 의 내부층 및 금속 산화물, 바람직하게는 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물 또는 바나듐 산화물의 외부층으로 이루어질 수 있다.

[0181] 물 및 공기에 의한 손상 영향을 배제하기 위해, 디바이스는 적합하게 (적용에 따라) 구조화되고, 접착-연결되고, 최종적으로 밀봉된다.

[0182] 바람직한 구현예에서, 전자 디바이스는 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 코팅되는 것을 특징으로 한다. 이 경우, 재료는  $10^{-5}$  mbar 미만, 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 시스템 내의 증기 증착에 의해 적용된다. 이 경우, 그러나, 초기 압력이 심지어 더 적은, 예를 들어  $10^{-7}$  mbar 미만인 것이 또한 가능하다.

[0183] 마찬가지로 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기상 증착) 방법에 의해 또는 운반체 기체 승화의 도움으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스가 바람직하다. 이 경우, 재료는  $10^{-5}$  mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다. 상기 방법의 특정 경우는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 방법이고, 이때 재료는 노즐에 의해 직접 적용되고 따라서 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0184] 부가적으로 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀-코팅에 의해, 또는 임의의 인쇄 방법, 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 인쇄, 그러나 더욱 바람직하게는 LITI (광유도 열 이미징화, 열 전달 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스가 바람직하다. 본 목적을 위해, 식 (I) 의 가용성 화합물이 요구된다. 높은 가용성은 화합물의 적합한 치환에 의해 달성될 수 있다.

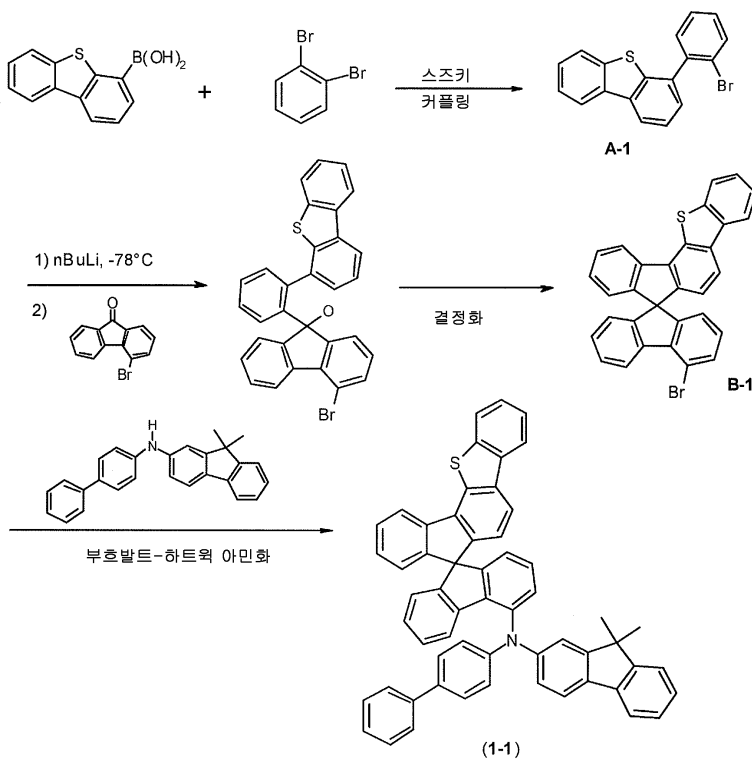
[0185] 본 발명의 전자 디바이스가 용액으로부터 하나 이상의 층 및 승화 방법에 의해 하나 이상의 층을 적용함으로써 제조되는 것이 추가로 바람직하다.

[0186] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 전자 디바이스는 디스플레이에서, 조명 적용에서의 광 공급원으로서 및 의료 및/또는 화장품 적용 (예를 들어, 광선 요법) 에서의 광 공급원으로서 사용될 수 있다.

[0187] **작업예**

[0188] **A) 합성예**

[0189] **예 1: 화합물 (1-1) 내지 화합물 (1-14) 의 합성**



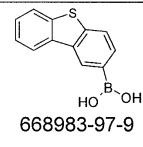
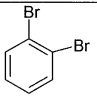
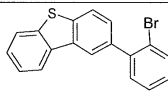
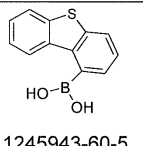
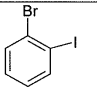
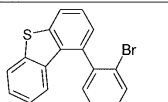
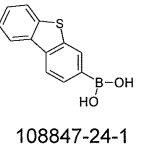
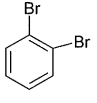
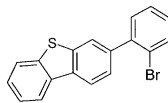
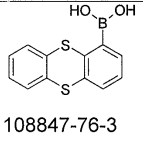
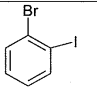
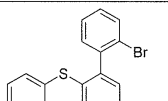
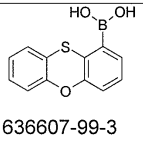
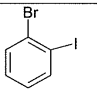
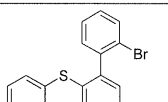
[0190]

[0191] **4-(2-브로모페닐)디벤조티오펜 A-1 의 합성**

[0192] 80 g (351 mmol) 의 디벤조티오펜-4-보론산 (CAS: 108847-20-7), 83 g (351 mmol) 의 1,2-디브로모벤젠 및 8.2 g (7.02 mmol) 의  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  를 700 mL의 디옥산에서 현탁시킨다. 이 현탁액에 440 ml (877 mmol) 의 탄산

칼륨 용액 (2 M) 을 서서히 첨가시키고, 반응 혼합물을 환류 하에서 18 h 동안 가열한다. 냉각 후, 유기상을 제거하고, 실리카겔을 통해 여과하고, 200 mL의 물로 3회 세정하고, 그 다음 농축 건조시킨다. 잔여물을 실리카겔 상의 크로마토그래피에 의해 정제한다. 수율: 95 g (280 mmol), 80% 의 이론, HPLC 에 의한 순도 > 97%.

[0193] 기재된 화합물 A-1 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물을 조제한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
A-2	 668983-97-9			73%
A-3	 1245943-60-5			61%
A-4	 108847-24-1			78%
A-5	 108847-76-3			83%
A-6	 636607-99-3			75%

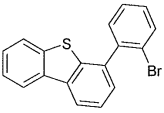
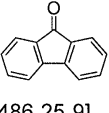
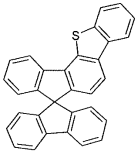
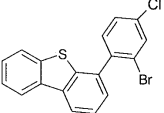
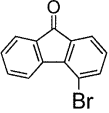
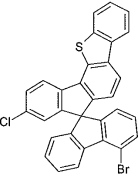
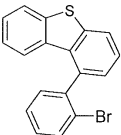
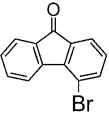
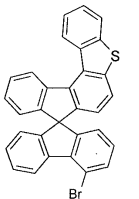
[0194]

[0195] **중간체 B-1 의 합성**

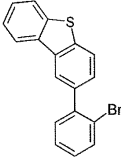
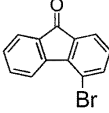
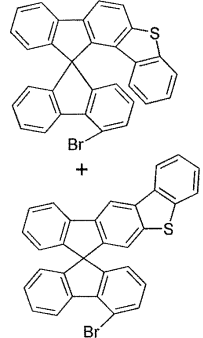
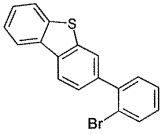
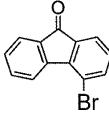
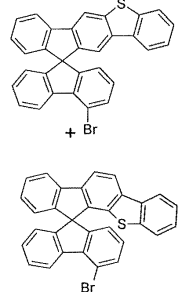
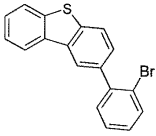
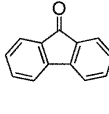
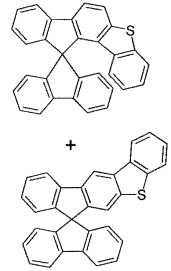
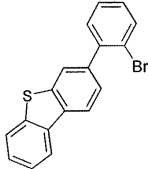
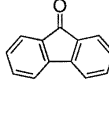
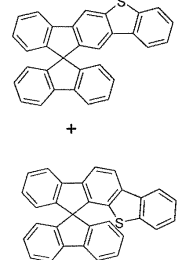
[0196]

56.3 g (166 mmol) 의 4-(2-브로모페닐)디벤조티오펜 A-1 을 초기에 -78℃ 의 700 mL의 THF 에서 충전한다. 이 온도에서, 70 mL의 BuLi (헥산 중 2.5 M) 를 적가한다. 1 시간 후, 200 mL의 THF 중의 45.2 g (174 mmol) 의 플루오렌-9-온을 적가한다. 혼합물을 실온에서 밤새 저온채로 두고, 빙수에 첨가하고 디클로로메탄으로 추출한다. 배합된 유기상을 물로 세정하고 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 용매를 감압 하에서 제거하고 잔여물을 추가 정제없이 밤새 75℃ 에서 90 mL의 HCl 및 1 l 의 AcOH 로 가열한다. 냉각 후, 침전된 고형물을 흡입으로 여과해내고 150 mL의 물로 2회 및 매번 150 ml의 에탄올로 3회 세정하고, 마지막으로 헵탄으로부터 재결정화한다. 수율: 54 g (107 mmol), 65%; <sup>1</sup>H NMR 에 의한 순도 약 98%.

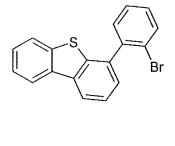
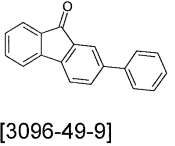
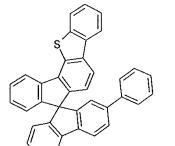
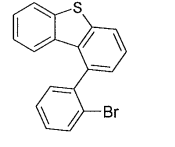
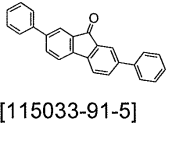
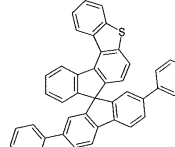
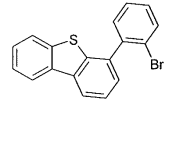
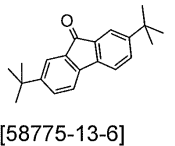
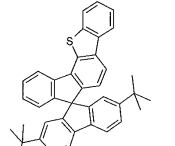
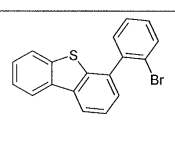
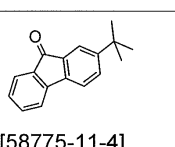
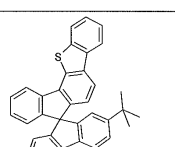
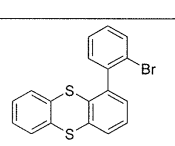
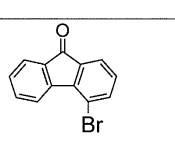
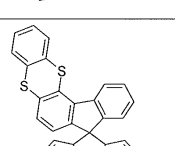
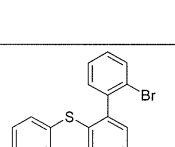
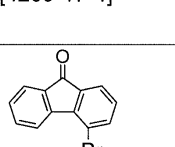
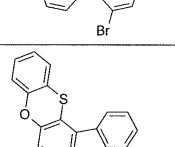
[0197] 기재된 화합물 B-1 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물을 조제한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
B-2		 [486-25-9]		70%
B-3		 [4269-17-4]		62%
B-4		 [4269-17-4]		75%

[0198]

B-5		 [4269-17-4]		68%
B-6		 [4269-17-4]		70%
B-7				65%
B-8				80%

[0199]

<b>B-9</b>		 [3096-49-9]		
<b>B-10</b>		 [115033-91-5]		64%
<b>B-11</b>		 [58775-13-6]		71%
<b>B-12</b>		 [58775-11-4]		70%
<b>B-13</b>		 Br [4269-17-4]	 Br	56%
<b>B-14</b>		 Br [4269-17-4]	 Br	72%

[0200]

[0201]

**화합물 (1-1) 의 합성**

[0202]

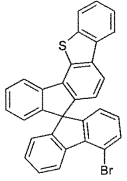
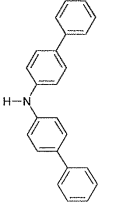
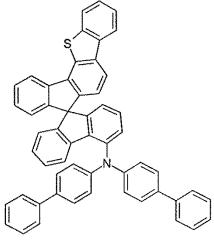
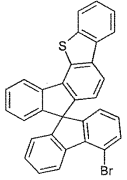
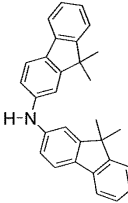
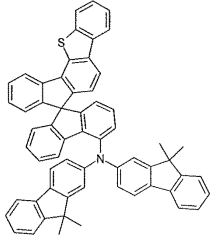
14.3 g (39.5 mmol) 의 비페닐-4-일(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아민 및 19.8 g (39.5 mol) 의 브로모-스피로 유도체 B-1 을 350 mL의 톨루엔에 용해시킨다. 용액을 탈기하고 N<sub>2</sub> 로 포화시킨다. 그 후에, 여기에 1.55 ml (1.55 mmol) 의 1 M 트리-tert-부틸포스핀 용액 및 173 mg (1.44 mmol) 의 Pd(AcO)<sub>2</sub> 를 첨가하고, 그 다음 9.5 g의 나트륨 tert-부톡사이드 (98.7 mmol) 를 첨가한다. 반응 혼합물을 보호성 분위기 하에서 4 h 동안 가열하여 끓인다. 혼합물을 후속하여 톨루엔과 물 사이에 분배시키고 유기상을 물로 3회 세정하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 회전식 증발로로 농축시킨다. 조 생성물을 톨루엔을 사용하여 실리카겔을 통해 여과시키고 나머지 잔여물을 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화하고 마지막으로 고진공 하에서 승화시킨다. 순도도 99.9% (HPLC) 이다. 화합물 (1-1) 의 수율은 22 g 이다 (이론의 73%).

[0203]

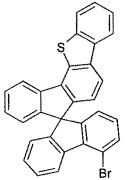
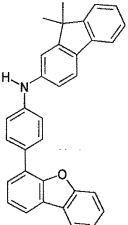
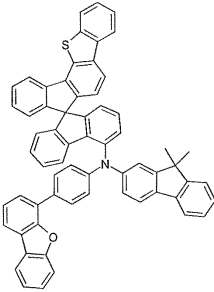
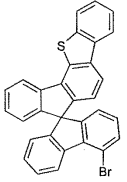
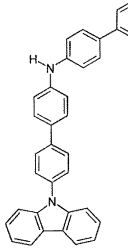
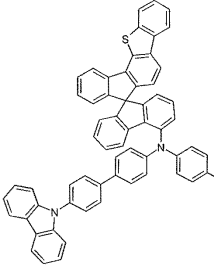
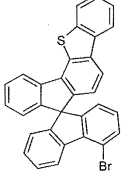
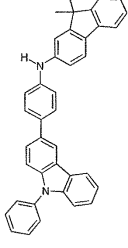
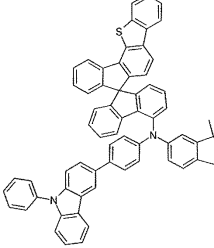
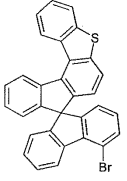
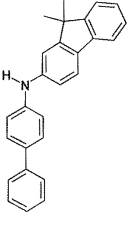
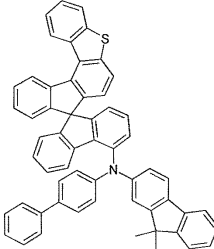
**화합물 (1-2) 내지 화합물 (1-14) 의 합성**

[0204]

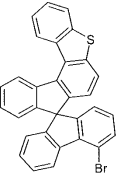
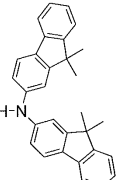
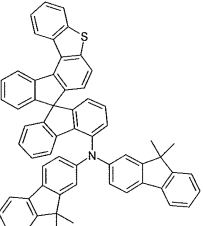
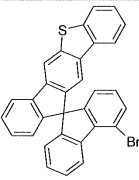
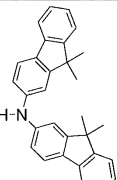
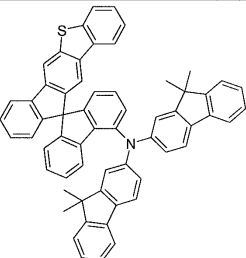
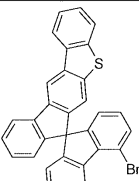
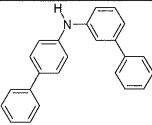
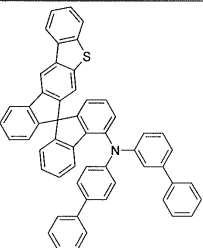
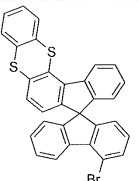
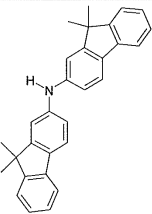
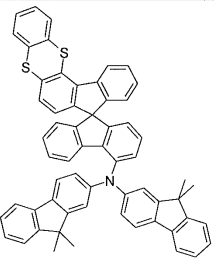
예 1 에 기재된 화합물 (1-1) 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물 (1-2) 내지 화합물 (1-14) 를 또한 조제한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
1-2		 [102113-98-4]		78 %
1-3		 [500717-23-7]		78%

[0205]

1-4				83%
1-5				66%
1-6				67%
1-7				79%

[0206]

<p><b>1-8</b></p>		 <p>[500717-23-7]</p>		<p>77%</p>
<p><b>1-9</b></p>		 <p>[500717-23-7]</p>		<p>72%</p>
<p><b>1-10</b></p>				<p>68%</p>
<p><b>1-11</b></p>				<p>68%</p>

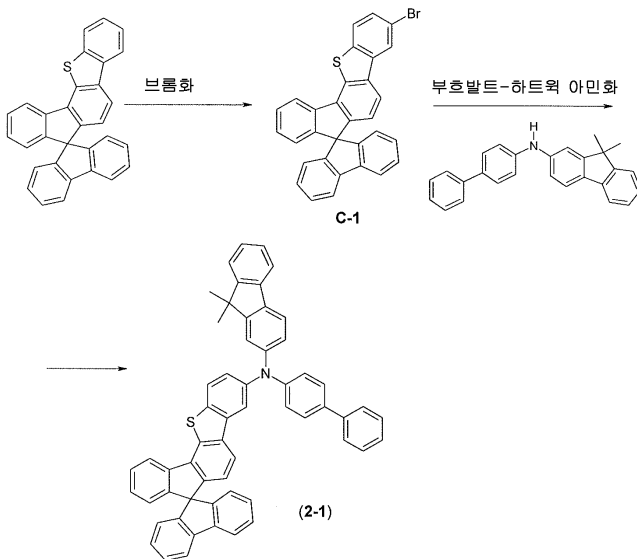
[0207]

1-12				74%
1-13				67%
1-14				71%

[0208]

[0209]

예 2: 화합물 (2-1) 내지 화합물 (2-12) 의 합성



[0210]

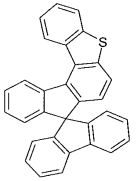
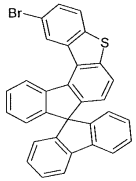
[0211]

중간체 C-1 의 합성

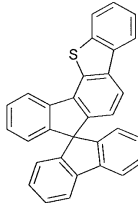
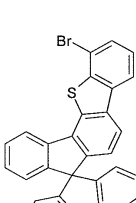
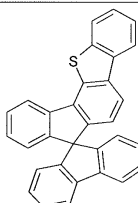
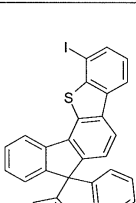
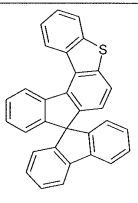
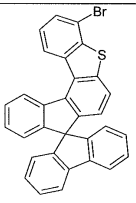
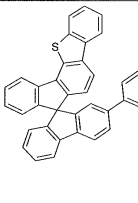
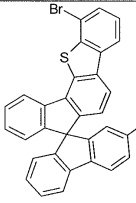
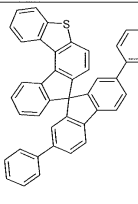
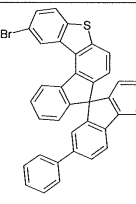
[0212]

18 g (44 mmol) 의 개시 화합물을 200 mL의 아세트니트릴에 용해시키고, 7.5 g (42 mmol) 의 N-브로모숙신이미드를 실온에서 나누어서 첨가한다. 변환의 완료시, 여기에 물 및 에틸 아세테이트를 첨가하고 유기상을 제거하고, 건조시키고 농축한다. 조 생성물을 후속하여 뜨거운 MeOH 로 반복하여 교반한다. 수율: 16.13 g (75%) 의 브로모-스피로 유도체 C-1.

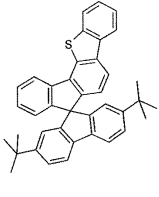
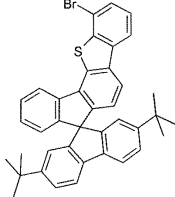
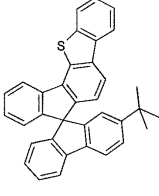
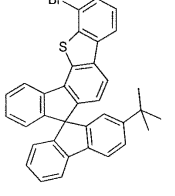
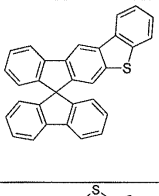
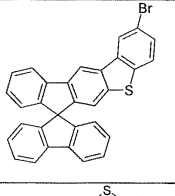
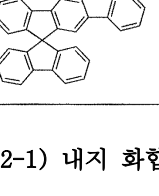
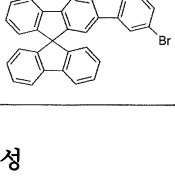
[0213] 유사한 방식으로, 하기 브롬화된 화합물을 조제한다:

	반응물 1	브롬화 시약	생성물	수율
C-2		NBS		68 %

[0214]

C-3		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		50%
C-4		1) nBuLi, -78°C 2) I <sub>2</sub>		45%
C-5		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		40 %
C-6		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		40%
C-7		NBS		66%

[0215]

<b>C-8</b>		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		50%
<b>C-9</b>		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		48%
<b>C-10</b>		NBS		61%
<b>C-11</b>		NBS		60%

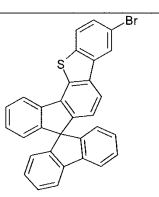
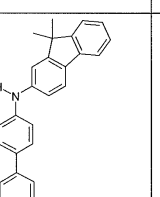
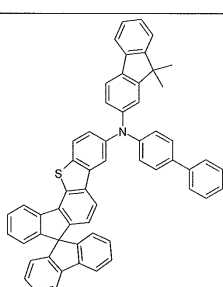
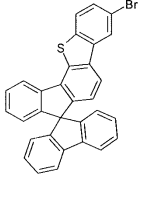
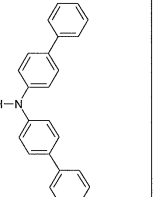
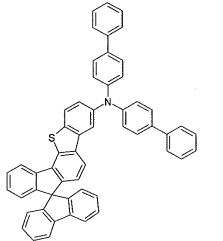
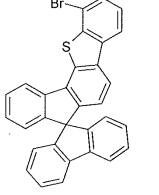
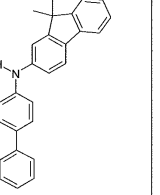
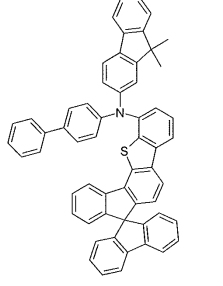
[0216]

[0217]

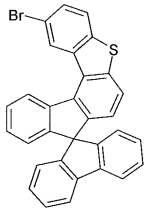
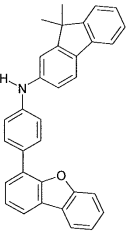
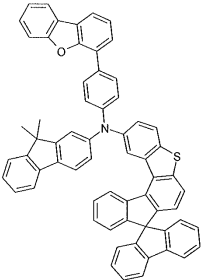
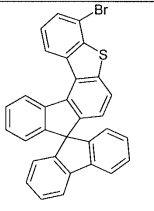
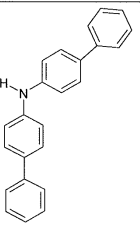
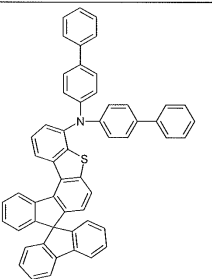
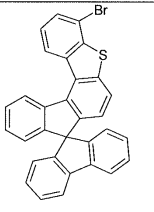
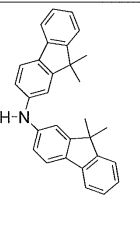
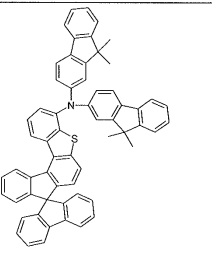
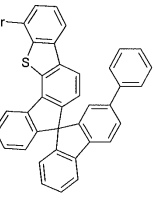
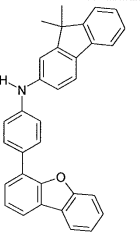
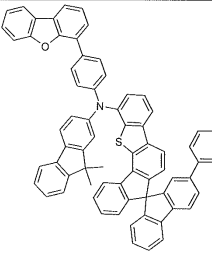
**화합물 (2-1) 내지 화합물 (2-12) 의 합성**

[0218]

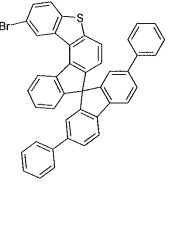
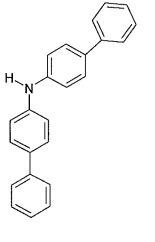
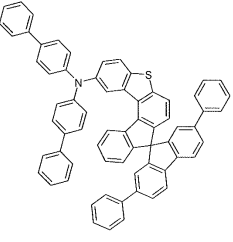
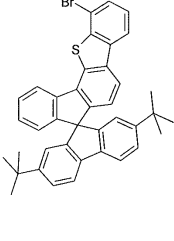
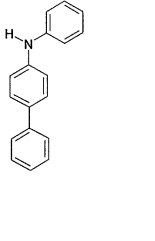
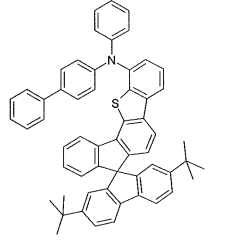
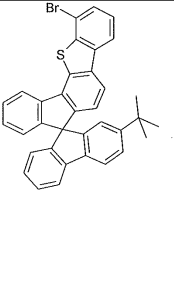
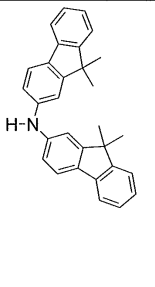
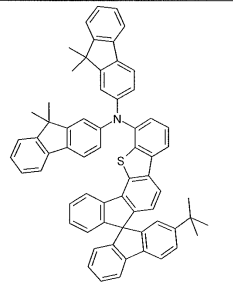
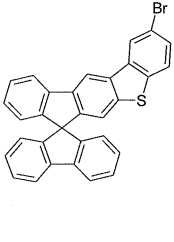
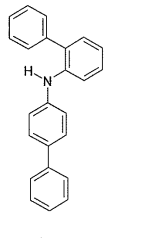
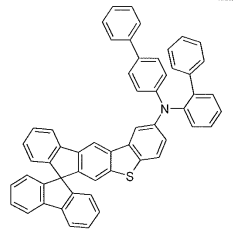
예 1 에 기재된 화합물 (1-1) 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물 (2-1) 내지 화합물 (2-12) 를 또한 조제한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
<b>2-1</b>		 [102113-98-4]		76%
<b>2-2</b>		 [102113-98-4]		80%
<b>2-3</b>				71%

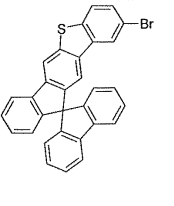
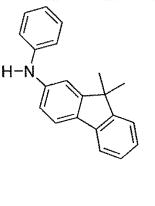
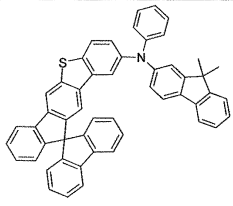
[0219]

2-4				78%
2-5				82%
2-6				77%
2-7				75%

[0220]

2-8				81%
2-9				83%
2-10				75%
2-11				75%

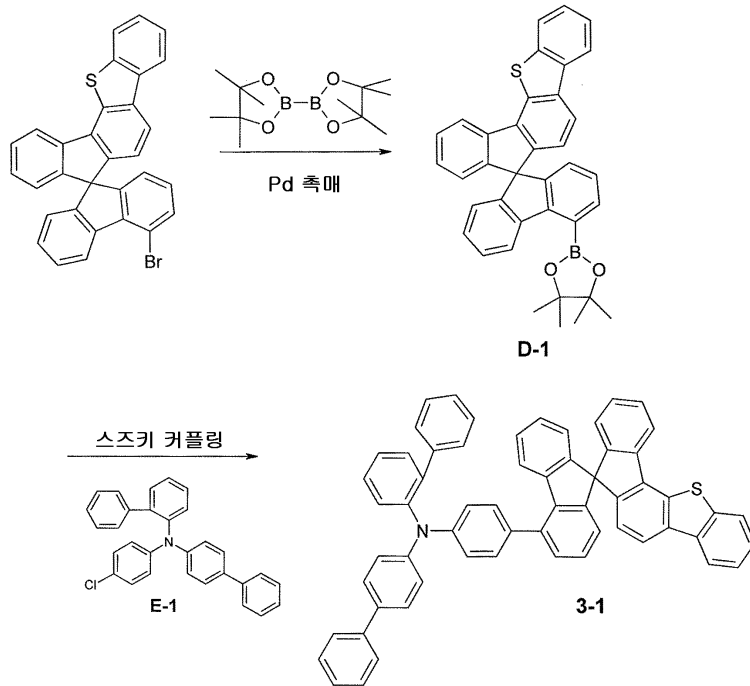
[0221]

2-12				79%
------	---	---	---	-----

[0222]

[0223]

예 3: 화합물 3-1 내지 화합물 3-11 의 합성



[0224]

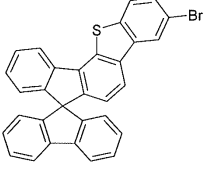
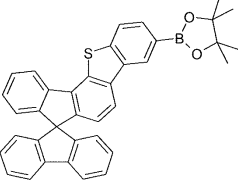
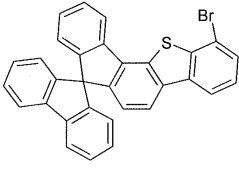
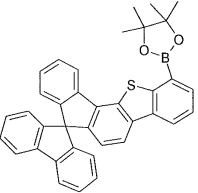
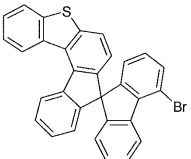
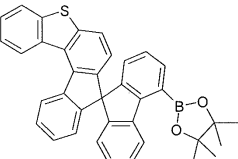
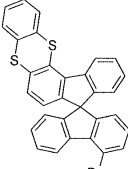
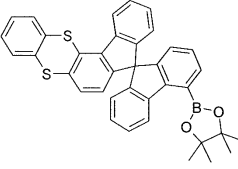
[0225]

스피로플루오렌-보론산 에스테르 유도체 (D-1)

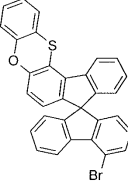
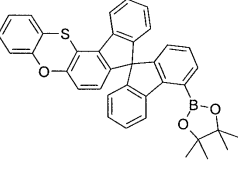
[0226]

25 g (49.9 mmol) 의 스피로플루오렌-브로모 유도체, 14 g (55 mmol) 의 비스(피나콜레이트)디보란 및 14.7 g (150 mmol) 의 아세트산칼륨을 400 mL의 DMF 에서 현탁시킨다. 이 현탁액에 DCM과 1.22 g (1.5 mmol) 의 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센디클로로팔라듐(II) 착물을 첨가한다. 반응 혼합물을 환류 하에서 16 h 동안 가열한다. 냉각 후, 유기상을 제거하고 400 mL의 물로 3회 세정하고 그 다음 농축하여 건조시킨다. 잔여물을 톨루엔으로부터 재결정화한다 (25 g, 92% 수율).

[0227] 이와 유사한 방식으로, 하기 화합물을 조제한다:

	반응물 1	생성물	수율
D-2			80%
D-3			83%
D-4			88%
D-5			88%

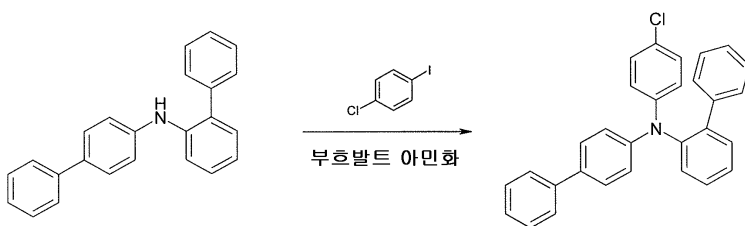
[0228]

D-6			76%
-----	---	---	-----

[0229]

[0230]

비페닐-2-일(비페닐-4-일)(4-클로로페닐)아민 (E-1)



[0231]

[0232]

23.8 g의 비페닐-2-일(비페닐-4-일)아민 (74 mmol) 및 21.2 g의 4-클로로아이오도벤젠 (89 mmol) 을 500 mL의 톨루엔에 용해시킨다. 용액을 탈기하고 N<sub>2</sub> 로 포화시킨다. 그 후에, 여기에 3 ml (3 mmol) 의 1 M 트리-tert-부틸포스핀 용액 및 0.33 g (1.48 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 그 다음 10.7 g의 나트륨 tert-부톡사이드 (111 mmol) 를 첨가한다. 반응 혼합물을 보호성 분위기하에서 12 h 동안 가열하여 끓인다. 혼합물을 후속하여 톨루엔과 물 사이에 분배시키고 유기상을 물로 3회 세정하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 회전식 증발로 농축시킨다. 조 생성물을 톨루엔을 사용하여 실리카겔을 통해 여과시키고 나머지 잔여물을 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화한다. 수율은 29 g 이다 (이론의 90%).

[0233] 이와 유사한 방식으로, 하기 화합물을 조제한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
E-2				78 %
E-3				80%
E-4				81%
E-5				92%
E-6				85%

[0234]

E-7				75%
-----	--	--	--	-----

[0235]

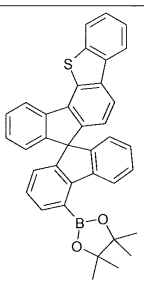
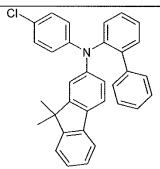
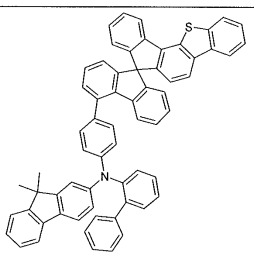
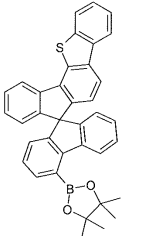
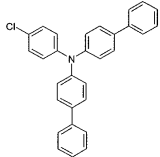
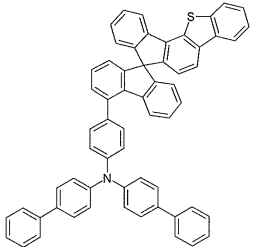
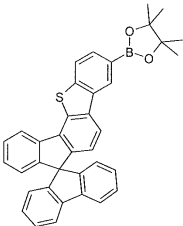
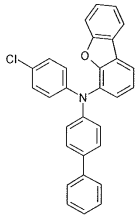
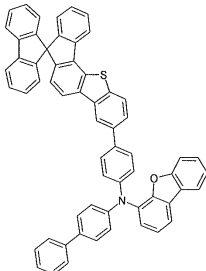
[0236] **화합물 (3-1) 의 합성**

[0237] 19.05 g (35 mmol) 의 스피로플루오렌 피나콜보론산 에스테르 유도체 D-1 및 19.0 g (35 mmol) 의 클로로 유도체 E-1 를 300 mL의 디옥산 및 10.6 g의 세슘 플루오라이드 (69.4 mmol) 에서 현탁시킨다. 이 현탁액에 1.3 g (1.73 mmol) 의 비스(트리사이클로헥실포스핀)팔라듐 이염화물을 첨가하고, 반응 혼합물을 환류 하에서 24 h 동안 가열한다. 냉각 후, 유기상을 제거하고, 실리카겔을 통해 여과하고, 100 mL의 물로 3회 세정하고 그 다음 농축하여 건조시킨다. 조 생성물을 톨루엔으로 실리카겔을 통해 여과시켰고, 나머지 잔여물을 헵탄 /톨루엔으로부터 재결정화하고 마지막으로 고진공 하에서 승화시킨다. 순도는 99.9% 이다. 수율은 21.3 g 이다 (이론의 75%).

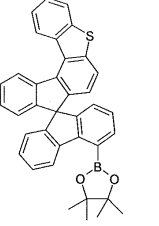
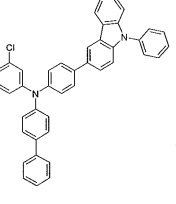
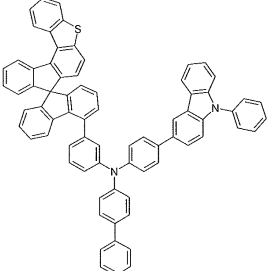
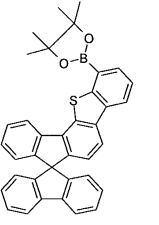
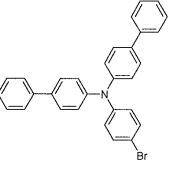
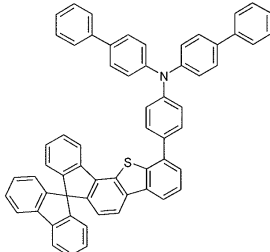
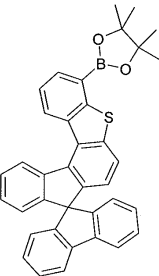
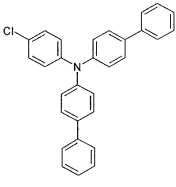
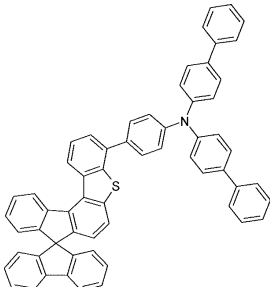
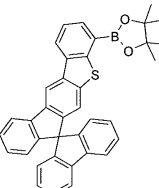
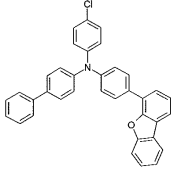
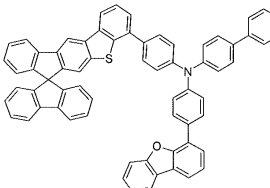
[0238] **화합물 (3-2) 내지 화합물 (3-11) 의 합성**

[0239] 예 1 에 기재된 화합물 (3-1) 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물 (3-2) 내지 화합물 (3-11) 을 또한 조제

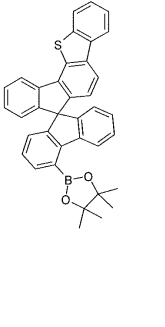
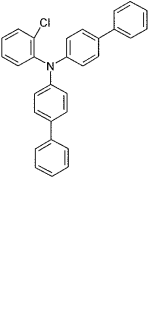
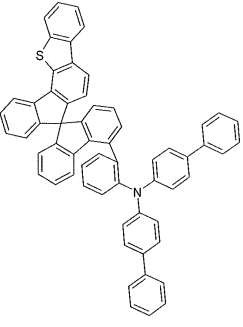
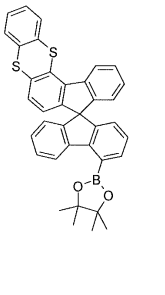
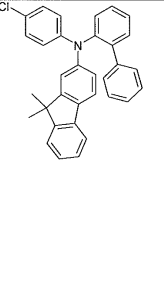
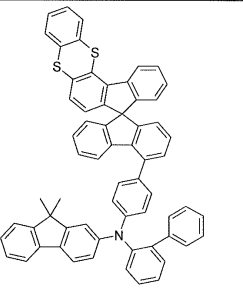
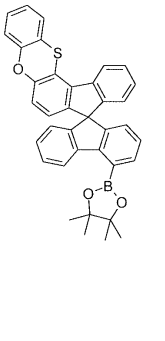
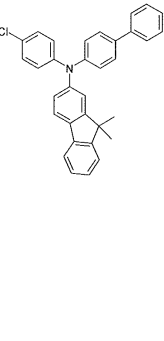
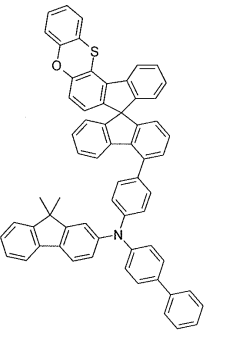
한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
3-2				78 %
3-3				71%
3-4				82%

[0240]

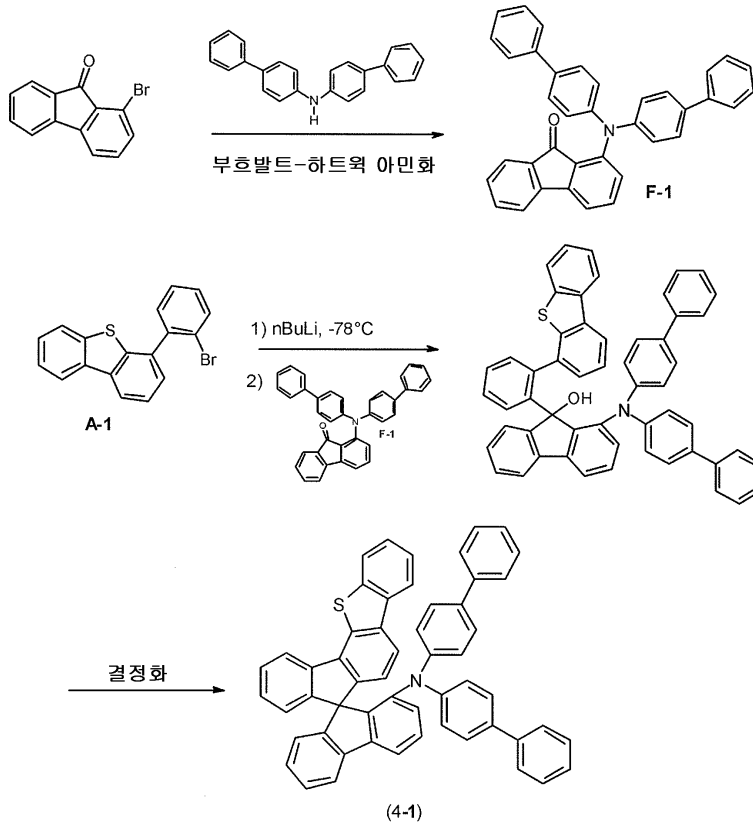
3-5				89%
3-6				69%
3-7				75%
3-8				72%

[0241]

<p>3-9</p>				<p>63%</p>
<p>3-10</p>				<p>75%</p>
<p>3-11</p>				<p>77%</p>

[0242]

[0243] 예 4: 화합물 4-1 내지 화합물 4-9 의 합성



[0244]

[0245] 화합물 F-1 내지 화합물 F-5 의 합성

[0246]

27 g (85 mmol) 의 비스(비페닐)아민 및 22.0 g (85 mmol) 의 1-브로모플루오레논을 170 mL의 톨루엔에 용해시킨다. 용액을 탈기하고 N<sub>2</sub> 로 포화시킨다. 그 후에, 여기에 4 ml (1.7 mmol) 의 10% 트리-tert-부틸포스핀 용액 및 0.2 g (0.89 mmol) 의 Pd(AcO)<sub>2</sub> 를 첨가하고, 그 다음 12.2 g의 나트륨 tert-부톡시드 (127 mmol) 를 첨가한다. 반응 혼합물을 보호성 분위기하에서 12 h 동안 가열하여 끓인다. 혼합물을 후속하여 톨루엔과 물 사이에 분배시키고 유기상을 물로 3회 세정하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 회전식 증발로로 농축시킨다. 조 생성물을 톨루엔을 사용하여 실리카겔을 통해 여과시키고 나머지 잔여물을 헵탄/톨루엔으로부터 재결정화한다. 화합물 F-1 의 수율은 34 g 이다 (이론의 80%).

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
F-2				67%
F-3				75%
F-4				80%
F-5				78%

[0247]

[0248]

**화합물 F-6 내지 화합물 F-8 의 합성**

[0249]

예 1 에 기재된 화합물 (3-1) 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물 (F-6) 내지 화합물 (F-8) 을 또한 조제 한다:

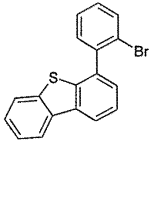
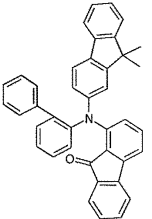
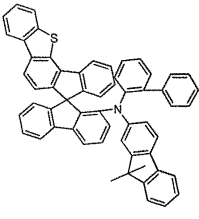
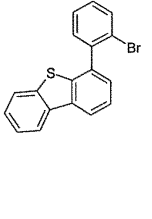
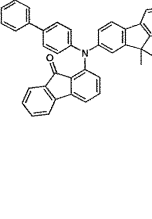
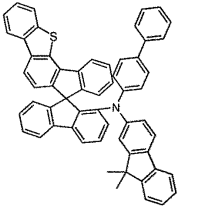
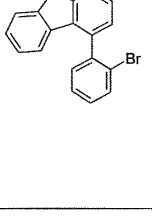
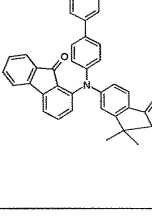
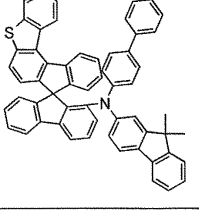
	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
F-6				89%
F-7				85%
F-8				75%

[0250]

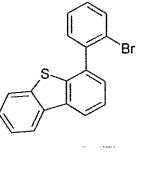
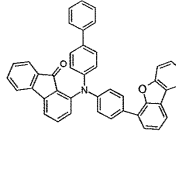
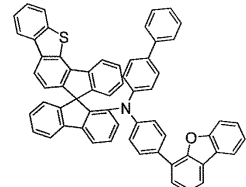
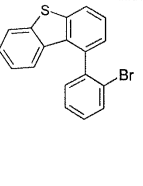
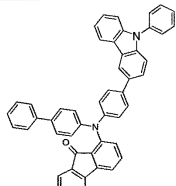
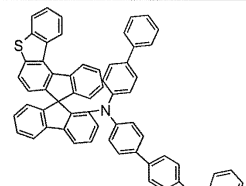
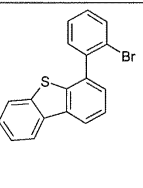
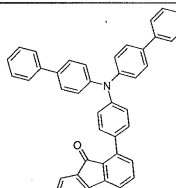
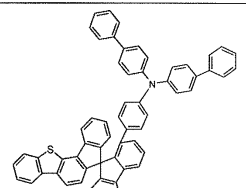
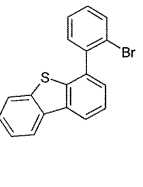
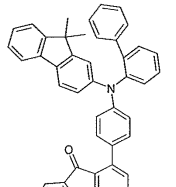
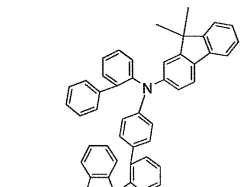
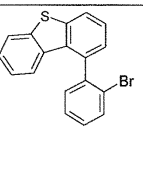
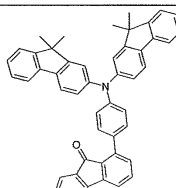
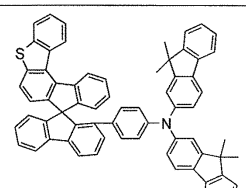
[0251] **화합물 4-1 내지 화합물 4-9 의 합성**

[0252] 30 g (88 mmol) 의 4-(2-브로모페닐)디벤조티오펜을 초기에 -78℃ 의 300 mL의 THF 에서 충전한다. 이 온도에서, 39 mL의 BuLi (2.5 M in 헥산) 를 적가한다. 1 시간 후, 200 mL의 THF 중의 44 g (88 mmol) 의 플루오레논 F-1 을 적가한다. 혼합물을 실온에서 밤새 저온채로 두고, 빙수에 첨가하고 디클로로메탄으로 추출한다. 배합된 유기상을 물로 세정하고 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 용매를 감압 하에서 제거하고 잔여물을 추가 정제없이 밤새 75℃ 에서 100 mL의 HCl 및 1200 mL의 AcOH 로 가열한다. 냉각 후, 침전된 고형물을 흡입으로 여과해내고 100 mL의 물로 1회 및 매번 100 ml의 에탄올로 3회 세정하고, 헵탄으로부터 재결정 화하고, 마지막으로 고진공 하에서 승화시킨다. 수율: 40 g (53 mmol), 60%; <sup>1</sup>H NMR 에 의한 순도: 약 99.9%.

[0253] 유사한 방식으로, 추가 화합물 4-2 내지 화합물 4-9 를 조제하는 것이 가능하다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
4-2				50%
4-3				61%
4-4				48%

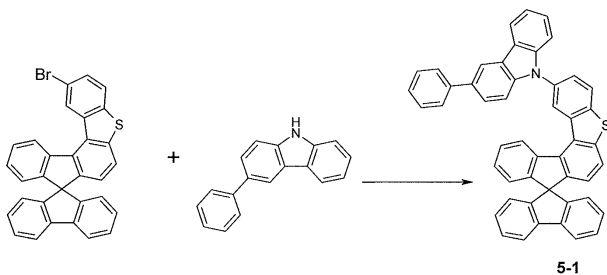
[0254]

4-5				49%
4-6				45%
4-7				60%
4-8				52%
4-9				60%

[0255]

[0256]

예 5: 화합물 5-1 내지 화합물 5-3 의 합성



[0257]

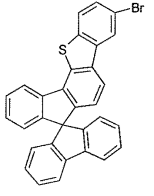
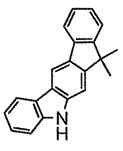
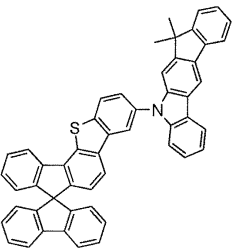
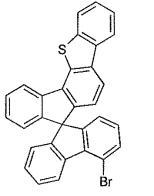
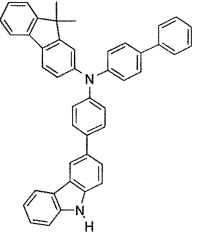
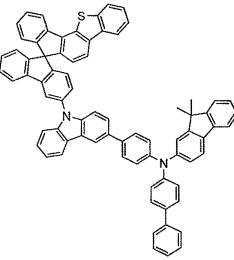
[0258]

10.5 g (43 mmol) 의 3-페닐카르바졸 및 18 g (36 mmol) 의 브로모-스피로 유도체를 30 mL의 톨루엔에 용해시킨다. 그 용액을 탈기하고 N<sub>2</sub> 로 포화시킨다. 그 후, 여기에 1.44 ml (1.44 mmol) 의 1 M 트리-tert-부틸포스핀 용액 및 660 mg (0.72 mmol) 의 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 을 첨가하고, 그 다음 5.28 g의 나트륨 tert-부톡사이드 (53.8 mmol) 를 첨가한다. 반응 혼합물을 보호성 분위기하에서 24 h 동안 가열하여 끓인다. 혼합물을 후속하여 톨루엔과 물 사이에 분배시키고 유기상을 물로 3회 세정하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고 회전식 증발로 농축시킨다. 조 생성물을 톨루엔을 사용하여 실리카겔을 통해 여과시키고 나머지 잔여물을 헵탄/톨루엔 으로부터 재결정화하고 마지막으로 고진공 하에서 승화시킨다. 순도는 99.9% 이다 (HPLC). 화합물 (5-1) 의 수율은 14 g 이다 (이론의 60%).

[0259] **화합물 (5-2) 및 화합물 (5-3) 의 합성**

[0260] 예 1 에 기재된 화합물 (5-1) 의 합성과 유사한 방식으로, 하기 화합물 (5-2) 및 (5-3) 을 또한 조제한다:

[0261] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 수득한다:

	반응물 1	반응물 2	생성물	수율
<b>5-2</b>		 1257220-47-5		50%
<b>5-3</b>		 1427738-11-1		45%

[0262]

[0263] **B) 디바이스 예**

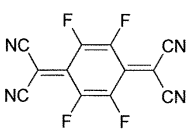
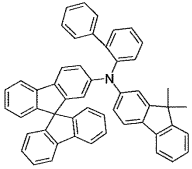
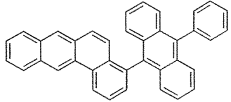
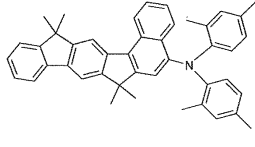
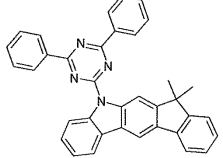
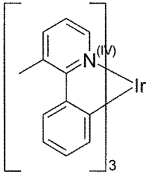
[0264] 본 발명의 OLED 및 선행기술에 따른 OLED 는 WO 04/058911 에 따른 일반적인 방법에 의해 생산되며, 이는 본원에 기재된 상황에 맞게 조정된다 (예를 들어, 재료).

[0265] 이어지는 발명예에서, 다양한 OLED 에 대한 데이터가 제시된다. 사용되는 기판은 두께 50 nm 의 구조화된 ITO (인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된 유리 플레이트이다. OLED 는 하기 층 구조: 기판 / p-도핑된 정공 수송층 (HIL1) / 정공 수송층 (HTL) / p-도핑된 정공 수송층 (HTL2) / 전자 차단층 (EBL) / 방출층 (EML) / 전자 수송층 (ETL) / 전자 주입층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드를 갖는다. 캐소드는 두께 100 nm 의 알루미늄층에 의해 형성된다. OLED 의 제조에 필요한 재료는 표 1 에 제시된다.

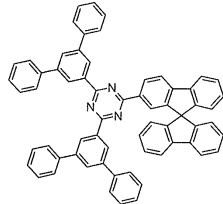

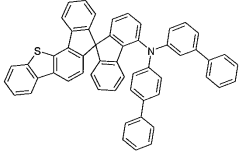
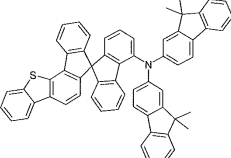
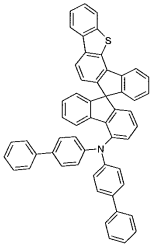
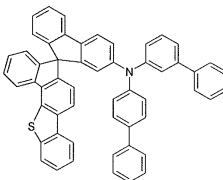
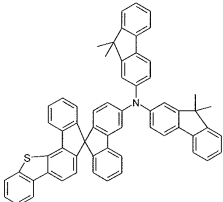
[0266] 모든 재료는 진공 챔버에서 열 증기 증착에 의해 적용된다. 이 경우, 방출층은 항상 동시-증발에 의해 특정 비율 (부피) 로 매트릭스 재료(들) 에 첨가되는, 방출 도펀트 (방출체) 및 하나 이상의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 로 이루어진다. H1:SEB(5%) 와 같은 형태로 제시된 상세한 설명은 본원에서 재료 H1 이 층 내에 95% 의 부피 비율 및 SEB 가 5% 의 비율로 존재하는 것을 의미한다. 유사한 방식으로, 전자 수송층 또는 정공 주입층은 또한 2 개 이상의 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0267] OLED 는 표준 방식을 특징으로 한다. 본 목적을 위해, Lambertian 조사 (radiation) 특징을 가정하는 전류-전압-휘도 특징 (IUL 특징) 으로부터 계산되는 휘도, 및 수명의 함수로서 외부 양자 효율 (EQE, % 로 측정됨) 을 측정한다. 파라미터 EQE @ 10 mA/cm<sup>2</sup> 는 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류 밀도에서의 외부 양자 효율을 말한다. LD80 @ 60 mA/cm<sup>2</sup> 는 60 mA/cm<sup>2</sup> 의 일정한 전류에서 출발 밝기로 제시된 OLED 가, 출발 강도의 80% 로 떨어지기 전의 수명이다.

표 1: 사용된 재료의 구조

		
F4TCNQ	HIM	H1
		
SEB	H2	TEG

[0268]

		
ETM	LiQ	
		
HTM1	HTM2	HTM3
		
HTMv1	HTMv2	

[0269]

[0270]

예 1:

[0271]

본 발명의 화합물 HTM1 및 비교 화합물 HTMv1 는 청색-방출 OLED 스택에서 서로 비교된다. 스택의 구조는 다음과 같다: HIM:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HIM(155 nm) / HTM1:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HTM1(20 nm) / H1:SEB(5%)(20 nm) / ETM:LiQ(50%)(30 nm) / LiQ(1 nm). 비교예에서, HTM1 이라기 보다는, 모든 관련 층에서 HTMv1 이 사용된다.

[0272]

수행된 실험에 대해 10 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 외부 양자 효율성의 평가는 다음의 결과와 같다: HTM1 은 7.7% EQE 를 달성하는 반면, HTMv1 은 7.0% 만을 달성한다. 60 mA/cm<sup>2</sup> 의 정전류에서 개시 강도의 80% 로의 드롭까지 제조된 디바이스의 수명은 화합물 HTM1의 이점을 더욱더 명확히 나타낸다. 이들은 HTM1의 경우 380 시간까지 연장되는 반면, HTMv1 은 270 시간만 달성한다.

[0273]

예 2:

[0274]

다음의 구조를 갖는 삼중선 녹색 구성요소를 제조하기 위해 예 1과 동일한 2가지 물질이 사용된다: HIM:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HIM(210 nm) / HTM1:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HTM1(20 nm) / H2:TEG(10%)(30 nm) / ETM:LiQ(50%)(40 nm) / LiQ(1 nm). 비교예에서, HTM1 은 HTMv1 로 대체된다.

[0275]

외부 양자 효율성은 예 1 의 청색-방출 OLED에서의 것과 유사한 추세를 나타낸다. 이 실험에서의 2 mA/cm<sup>2</sup>

에서의 HTM1 에 대한 외부 양자 효율은 19.4% 이다. HTMv1 을 포함하는 구성요소는 19.1% 를 달성한다. 여기서도 역시 HTM1 의 수명은 비교 HTM 에 비해 훨씬 높다. 20 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 HTM1 은 개시 강도의 80% 로의 드롭 이전에 160 시간의 수명을 갖는다. HTMv1 은 LT80 이 110 시간이다.

[0276] 예 3:

[0277] 추가 실험에서, 화합물 HTM2 및 HTMv2 가 비교된다. 여기서, 상이한 성능 데이터는 더욱더 명확히 구별될 수 있다. 또, 다음 구조의 스택의 청색 단일항 (참조. 예 1) 이 사용된다: HIM:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HIM(155 nm) / HTM2:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HTM2(20 nm) / H1:SEB(5%)(20 nm) / ETM:LiQ(50%)(30 nm) / LiQ(1 nm), 비교 실험에서 스택의 모든 적절한 포인트에서 HTM2 보다는 HTMv2 가 삽입된다.

[0278] 실험적 데이터의 평가에서, HTM2 를 포함하는 실험은 10 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 외부 양자 효율이 7.9% 인 반면에, HTMv2 는 7.3% 만을 나타낸다. 수명은 2가지 물질 간에 명확한 차이가 난다. HTM2 를 포함하는 스택은 60 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 수명 LT80 이 330 시간이다. 동일한 조건 하에서 HTMv2 는 190 시간만을 달성한다.

[0279] 예 4:

[0280] 테스트된 삼중선 녹색 구성요소에서도 유사한 경향이 역시 보여진다. 스택은 상기-기재된 녹색-방출 OLED 스택 (참조. 예 3) 과 유사하다: HIM:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HIM(210 nm) / HTM2:F4TCNQ(5%)(20) / HTM2(20) / H2:TEG(10%)(30 nm) / ETM:LiQ(50%)(40 nm) / LiQ(1 nm). 비교 실험에서, 또, HTM2 는 HTMv2 로 대체된다.

[0281] HTM2 에 대한 2 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 외부 양자 효율은 19.2% 이고; HTMv2 는 17.7% 만을 달성한다. HTM2 스택에서의 LT80 @ 20mA/cm<sup>2</sup> 는 170 시간이고, HTMv2 를 포함하는 비교 구조에서는 100 시간이다.

[0282] 예 5:

[0283] 마지막으로, 화합물 HTM3 은 또한 단일항 청색 스택에서 테스트된다. 이것은 다음의 구조를 갖는다: (HIM:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HIM(155 nm) / HTM3:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HTM3 (20 nm) / H1:SEB(5%)(20 nm) / ETM:LiQ(50%)(30nm) / LiQ(1 nm)). 화합물 HTM3 은 여기서 10 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 외부 양자 효율이 7.6% 이다. 80% 및 60 mA/cm<sup>2</sup> 의 수명은 340 시간이다.

[0284] 예 6:

[0285] 다음의 구조를 갖는 삼중선 녹색 구성요소: HIM:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HIM(210 nm) / HTM3:F4TCNQ(5%)(20 nm) / HTM3(20 nm) / H2:TEG(10%)(30 nm) / ETM:LiQ(50%)(40 nm) / LiQ(1 nm) 에서, 화합물 HTM3 은 2 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 외부 양자 효율이 17.8% 이고 수명 LT80 @ 20 mA/cm<sup>2</sup> 이 150 시간이다.

[0286] 요약하면, 디바이스 예는, 탁월한 성능 데이터, 특히 탁월한 수명 및 양자 효율이 본 발명의 화합물을 갖는 OLED 에서, 형광 에미터를 포함하는 시스템 및 인광 에미터를 포함하는 시스템 모두에서 달성된다는 것을 나타낸다.

[0287] 화합물 HTM1 내지 HTM3 에 존재하는 스피로비플루오렌 상의 특정 위치에서의 아릴아미노 기에 의한 치환은 비교 예 HTMv1 및 HTMv2 에서 존재하는 2 및 3 위치에서의 치환과 비교하여 훨씬 개선된 디바이스 성능으로 이어진다.

专利名称(译)	电子设备材料		
公开(公告)号	<a href="#">KR102069495B1</a>	公开(公告)日	2020-01-23
申请号	KR1020177020112	申请日	2015-12-08
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	피슈터요헨 슈티버프랑크 몬테네그로엘비라 뮤히카페르나우드테레사		
发明人	피슈터 요헨 슈티버 프랑크 몬테네그로 엘비라 뮤히카-페르나우드 테레사		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0074 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/42 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/506 Y02E10 /549 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0512 H01L51/5056		
审查员(译)	最精锐		
优先权	2014004355 2014-12-22 EP		
其他公开文献	KR1020170097163A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及式 (I) 的螺二芴衍生物，涉及其在电子器件中，特别是在有机电致发光器件 ( OLED ) 中的用途，其中它们可以用于空穴传输功能，并涉及制备所述衍生物的方法。所述化合物具有选自非常好的空穴传导性质，非常好的电子阻挡性质，高的玻璃化转变温度，高的氧化稳定性，良好的溶解性和高的热稳定性中的一种或多种性质。

