



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월29일

(11) 등록번호 10-1884027

(24) 등록일자 2018년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *C07C 13/72* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7003816  
(22) 출원일자(국제) 2012년06월18일  
심사청구일자 2015년06월17일  
(85) 번역문제출일자 2012년02월13일  
(65) 공개번호 10-2012-0052316  
(43) 공개일자 2012년05월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/003697  
(87) 국제공개번호 WO 2011/006574  
국제공개일자 2011년01월20일  
(30) 우선권주장  
10 2009 032 922.6 2009년07월14일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2001518913 A\*  
JP2001515879 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**메르크 파텐트 게엠베하**  
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250  
(72) 발명자  
**파르함 아미르 호싸인**  
독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 프란츠-헨레-슈트라세 4  
**호인 주잔네**  
독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23  
**브로이닝 에스터**  
독일 64372 오버-람슈타트 포츠다머 슈트라세 64  
(74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 20 항

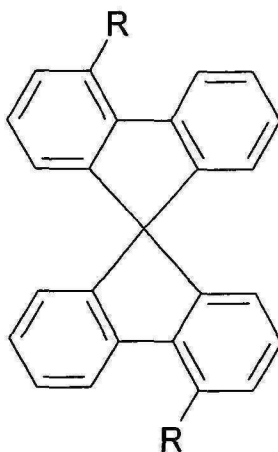
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 디바이스용 재료**

### (57) 요약

본 발명은 4,4'-치환된 스피로비플루오렌에 관한 것으로, 이것은 우수한 특성들 때문에 유기 전계발광 디바이스용 기능성 재료로 적합하다. 또한, 본 발명은 4,4'-치환된 스피로비플루오렌의 제조 방법 및 이들 화합물의 유기 전계발광 디바이스에서의 용도에 관한 것이다.

### 대표도



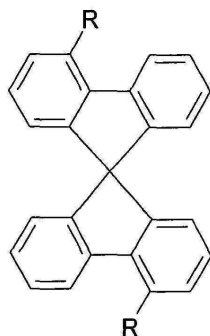
식 (II)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

식 II 의 화합물.



식 (II)

식 중, 사용된 심볼들은 하기의 의미를 갖는다:

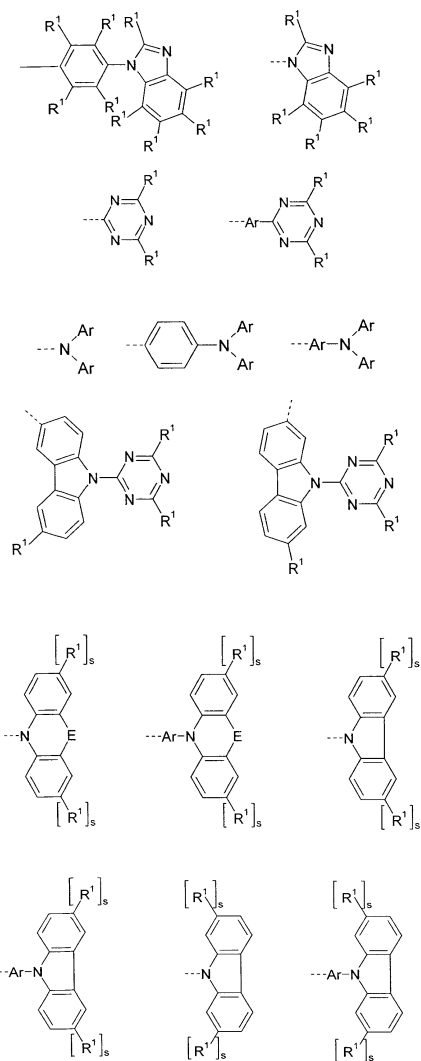
R 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, F, CN, NO<sub>2</sub>, ArNAr<sub>2</sub>, NAr<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)Ar<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)<sub>2</sub>Ar, -CR<sup>2</sup>=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> 및 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R<sup>1</sup> 에 의해 치환될 수도 있으며; 여기서 동일한 질소 또는 인 원자에 결합되는 두개의 라디칼들 Ar 은 또한 B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) 및 P(=O)R<sup>2</sup>로부터 선택된 브릿지 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수도 있고;

R<sup>1</sup> 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, OH, CN, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 및 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼들 R<sup>2</sup> 에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기들은 R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O 또는 S 에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 에 의해 대체될 수도 있으며; 또한 라디칼 R 에 근접하는 위치에 위치한 각각의 R<sup>1</sup> 은, R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 경우, 기 R 에 연결되는 이가 단위일 수 있고;

Ar 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R<sup>1</sup> 에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

R<sup>2</sup> 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN 및 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 또한 하나 이상의 H 원자들은 F, CN, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기에 의해 대체될 수도 있고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R<sup>2</sup> 는 여기서 또한 공유 결합에 의해 서로 연결될 수도 있거나, 또한 수반되는 R<sup>2</sup> 가 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼들인 경우 하나 이상의 이가 지방족 탄화수소 단위들에 의해 서로 연결될 수도 있다.





여기서 기들에서의 점선은 기가 이 위치에서 결합되는 것을 표현하는 것으로 의도되고, 라디칼들  $\text{Ar}$ ,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 것과 동일한 의미를 갖는 것으로 의도되며, s 및 q 각각은 서로 독립적으로 0 또는 1 이고, s=0 또는 q=0 인 경우 문제의  $\text{R}^1$  은 H로 대체되며, E는  $\text{C}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, C=O, S, S=O 및  $\text{S}(\text{O})_2$  로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서,

Ar은 5 ~ 14 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인, 화합물.

## 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 제조 방법으로서,

반응성 탈리기에 의해 4,4'-위치에서 치환되는 스피로비플루오렌 또는 스피로비플루오렌 유도체가 관능화된 방향족 화합물 또는 일치환 또는 이치환된 아민에, 팔라듐 촉매와의 스즈키 (Suzuki) 커플링에 의해 또는 팔라듐 촉매화된 하트위그-부흐발트 (Hartwig-Buchwald) 커플링에 의해 커플링되는, 화합물의 제조 방법.

## 청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물 및 적어도 1종의 다른 화합물을 포함하는, 혼합물.

## 청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 1종의 화합물 또는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물 및 적어도 1종의 다른 화합물을 포함하는 혼합물 및 적어도 1종의 용매를 포함하는, 조성물 또는 용액.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화합물은 전자 디바이스들에서 사용되는, 화합물.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 1종의 화합물 또는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물 및 적어도 1종의 다른 화합물을 포함하는 적어도 1종의 혼합물을 포함하는, 유기 전계발광 디바이스들, 유기 전계 효과 트랜지스터들 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터들 (O-TFTs), 유기 발광 트랜지스터들 (O-LETs), 유기 집적 회로들 (O-ICs), 유기 태양 전지들 (O-SCs), 유기 전계 쿼치 디바이스들 (O-FQDs), 발광 전기 화학 전지들 (LECs), 유기 레이저 다이오드들 (O-lasers) 또는 유기 광수용체들로부터 선택되는, 전자 디바이스.

#### 청구항 11

제 10 항에 기재된 유기 전계발광 디바이스로서,  
상기 화합물은 호스트 재료로서 형광 또는 인광 도펀트들에 채용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

#### 청구항 12

제 11 항에 기재된 유기 전계발광 디바이스로서,  
상기 화합물은 방출 재료 (도펀트) 로서, 정공 수송 재료로서, 정공 주입 재료로서 그리고/또는 전자 수송 재료로서 채용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

#### 청구항 13

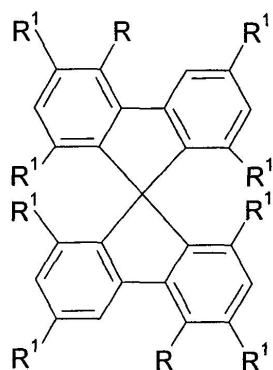
제 7 항에 있어서,  
상기 혼합물은 전자 디바이스들에서 사용되는, 혼합물.

#### 청구항 14

제 8 항에 있어서,  
상기 조성물 또는 용액은 전자 디바이스들에서 사용되는, 조성물 또는 용액.

#### 청구항 15

식 I 의 화합물이 인광 도펀트용 호스트 재료로서 발광층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.



식 I

식 중, 사용된 심볼들은 하기의 의미를 갖는다:

R 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, F, CN, NO<sub>2</sub>, ArNAr<sub>2</sub>, NAr<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)Ar<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)<sub>2</sub>Ar, -CR<sup>2</sup>=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> 및 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R<sup>1</sup>에 의해 치환될 수도 있으며; 여기서 동일한 질소 또는 인 원자에 결합되는 두개의 라디칼들 Ar 은 또한 B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) 및 P(=O)R<sup>2</sup>로부터 선택된 브릿지 또는 단일 결합에 의해서로 연결될 수도 있고;

R<sup>1</sup> 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬 그룹 및 3 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬 그룹으로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼들 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기들은 R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O 또는 S에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub>에 의해 대체될 수도 있으며; 또한 라디칼 R에 근접하는 위치에 위치한 각각의 R<sup>1</sup>은, R이 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 경우, 기 R에 연결되는 이가 단위일 수 있고;

Ar 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R<sup>1</sup>에 의해 치환될 수도 있는 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

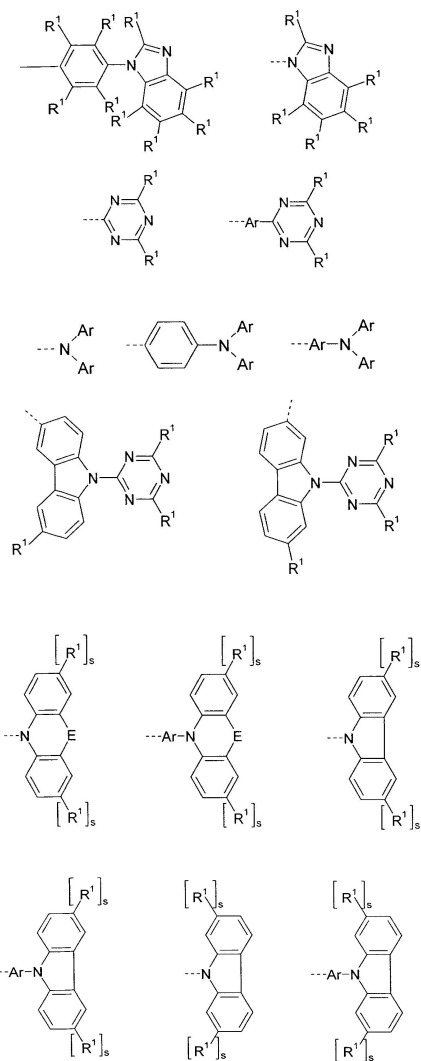
R<sup>2</sup> 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN 및 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 또한 하나 이상의 H 원자들은 F, CN, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기에 의해 대체될 수도 있고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R<sup>2</sup>는 여기서 또한 공유 결합에 의해 서로 연결될 수도 있거나, 또한 수반되는 R<sup>2</sup>가 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼들인 경우 하나 이상의 이가 지방족 탄화수소 단위들에 의해 서로 연결될 수도 있다.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 R은 NAr<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>, 5 ~ 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R<sup>1</sup>에 의해 치환될 수도 있으며; 여기서 또한 동일한 질소 원자에 결합되는 두개의 라디칼들 Ar 은 C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, O, S 및 N(R<sup>2</sup>)로부터 선택된 브릿지 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수도 있는, 유기 전계발광 디바이스.





여기서 기틀에서의 점선은 기가 이 위치에서 결합되는 것을 표현하는 것으로 의도되고, 라디칼들 Ar,  $R^1$  및  $R^2$  는 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 것과 동일한 의미를 갖는 것으로 의도되며, s 및 q 각각은 서로 독립적으로 0 또는 1 이고, s=0 또는 q=0 인 경우 문제의  $R^1$  은 H로 대체되며, E는  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O, C=O, S, S=O 및  $S(O)_2$  로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

제 15 항에 있어서,

Ar은 5 ~ 14 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인, 유기 전계발광 디바이스.

#### 청구항 21

제 15 항에 있어서,

식 I 에 따른 화합물인 첫번째 호스트 재료 이외에, 상기 발광층에 두번째 호스트 재료가 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스.

#### 발명의 설명



## 기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 특성들로 인해 유기 전계발광 디바이스의 기능성 재료로 적합한 4,4'-치환된 스피로비플루오렌에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 4,4'-치환된 스피로비플루오렌의 제조 방법 및 이들 화합물의 유기 전계발광 디바이스에서의 용도에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 유기 전계발광 디바이스의 일반적인 구조는, 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 하지만, 이들 디바이스에 있어서의 개발은 여전히 요구되고 있다.

[0003] 1. 동작 수명이 특히 청색 또는 녹색 방출인 경우 여전히 짧고, 이것은 지금까지 단지 상업적으로 간단한 애플리케이션을 달성하는 것이 가능했다는 것을 의미한다.

[0004] 2. 사용되는 화합물들은 몇몇 경우 통상의 유기 용매에 겨우 조금만 용해되며, 이것은 합성 동안 그 정제를 보다 곤란하게 하고, 또한 용액으로부터의 재료의 프로세싱 및 전자 디바이스들의 제조시 장비의 세정을 보다 곤란하게 한다.

[0005] 3. 종래 기술에 따라 사용되는 재료, 특히 스피로비플루오렌 재료는 낮은 삼중항 에너지를 빈번히 갖는다. 이것은 결과적으로 삼중항 상태에서부터 방출되는 재료와의 조합시 방출을 퀀칭(quenching) 시키고, 그 결과 효율성을 감소시킨다.

[0006] JP 2006/256982 및 WO 2002/051850 에는 스피로비플루오렌 단위들의 2,2'-위치를 통해 연결되는 부분 공액 스피로비플루오렌 화합물들이 기재되어 있다.

[0007] DE 19804310 및 EP 676461 에는 스피로비플루오렌 단위들의 2,2',7,7',4,4'-위치를 통해 연결되는 부분 공액 스피로비플루오렌 화합물들이 기재되어 있다.

[0008] 특히, 우수한 가공성이 이들 재료들의 이점으로 언급된다. 하지만, 전자 특성과 관련하여, 전압, 효율 및 수명에 대한 언급없이 전계발광이 부적절하게 높은 전압의 인가시 관측된다는 것만이 보고되어 있다.

[0009] 재료들이 유기 전계발광 디바이스들에 이용가능하지만, 열적으로 안정하고, 그 결과 유기 전계발광 디바이스에서의 효율이 우수해지고 동시에 수명이 길어지고, 디바이스의 동작 및 제조에서의 재현가능한 결과를 제공하며, 그리고 합성적으로 용이하게 접근가능한, 개선된 재료들에 대한 요구가 계속되고 있다. 또한, 정공 및 전자 수송 재료들에서의 추가 개발도 필요하다.

[0010] 스피로비플루오렌 재료들은 증착 OLED 에서 사용하기에 주요 이점을 갖고, 또한 매우 우수한 제막 특성 및 높은 유리 전이 온도로 인해 스피로비플루오렌 폴리머들의 필름 중의 용액으로부터 또는 용해성 있는 스피로비플루오렌 분자들로서 사용하기에 주요 이점을 갖는다. 하지만, 일반적인 연결(2,2'-위치 또는 2,7-위치)로 인해, 파라-연결된 비페닐 브릿지 및 이로 인한 최소의 공액을 항상 함유하고, 이것은 밴드 갭의 조절기능(adjustability)을 감소시킨다. 이것은 트리아릴아민 이량체들에서 특히 명백해지며, 각각의 경우 1개의 트리아릴아민 상의 2개의 아릴 단위들이 제 2 트리아릴아민 단위에 스피로 방식으로 연결되고, 결과적으로 브릿지되지 않은 트리아릴아민보다 더 작은 밴드 갭을 갖는다.

[0011] 비대칭 스피로 화합물이 알려져 있고 제조될 수 있지만, 양호한 수율 및 순도 면에서 합성적으로 접근가능하며 단지 곤란함을 갖는다.

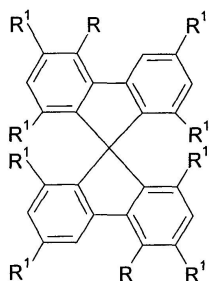
[0012] 스피로비플루오렌의 4,4'-치환은 정공 및 전자 전도체, 또한 방출체가 파라-연결된 비페닐 브릿지의 형성 및 이로 인한 상술된 단점들의 발생 없이 스피로 단위에 연결될 수 있게 한다. 이것은, 예를 들어, 녹색 또는 청색 삼중항 방출을 퀀칭하지 않는 정공 수송 스피로 재료를 가능하게 하고, 매우 작은 트리포닐아민 또는 트리스톨릴아민과 반대로 우수한 제막 특성 및 보다 높은 유리 전이 온도를 갖는다. 동일한 효과가 전자 전도체들에 이용될 수 있지만, 여기서 그 삼중항 에너지와 관련하여 비페닐 브릿지의 유사한 단점들이 관측되고 있다. 심청색 방출체들 및 삼중항 방출체들용 매트릭스 재료들도 마찬가지로 가능하다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 하기 식 I 의 화합물에 관한 것이다.



식 I

[0014]

[0015] 식 중, 사용된 심볼들은 하기의 의미를 갖는다:

[0016]

R 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, F, CN, NO<sub>2</sub>, ArNAr<sub>2</sub>, NAr<sub>2</sub>, C(=O)Ar, ArC(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)Ar<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)<sub>2</sub>Ar, -CR<sup>2</sup>=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> 및 5 ~ 60 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼들 R<sup>1</sup> 에 의해 치환될 수도 있으며; 여기서 동일한 질소 또는 인 원자에 결합되는 두개의 라디칼들 Ar 은 또한 B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) 및 P(=O)R<sup>2</sup>로부터 선택된 브릿지 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수도 있고;

[0017]

R<sup>1</sup> 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, OH, CN, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 및 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 2 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 알케닐 또는 알킬닐기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼들 R<sup>2</sup> 에 의해 치환될 수도 있으며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기들은 R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O 또는 S 에 의해 대체될 수도 있고, 하나 이상의 H 원자들은 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 에 의해 대체될 수도 있으며; 또한 라디칼 R 에 근접하는 위치에 위치한 각각의 R<sup>1</sup> 은, R 이 방향족 또는 헤테로방향족 고리계인 경우, 기 R 에 연결되는 이가 단위일 수 있고;

[0018]

Ar 은 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, 하나 이상의 라디칼들 R<sup>1</sup> 에 의해 치환될 수도 있는, 5 ~ 30 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

[0019]

R<sup>2</sup> 는 각각의 존재시, 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN 및 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 또한 하나 이상의 H 원자들은 D, F, CN, 1 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기에 의해 대체될 수도 있고; 2개 이상의 인접하는 치환기들 R<sup>2</sup> 는 여기서 또한 공유 결합에 의해 서로 연결될 수도 있거나, 또한 수반되는 R<sup>2</sup> 가 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼들인 경우 하나 이상의 이가 지방족 탄화수소 단위들에 의해 서로 연결될 수도 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 바람직하게 5 ~ 60 개, 특히 바람직하게 5 ~ 40 개, 보다

바람직하게 5 ~ 30 개, 보다 더 바람직하게 5 ~ 20 개, 더욱 더 바람직하게 6 ~ 14 개, 가장 바람직하게 6 ~ 12 개의 방향족 고리 원자들을 함유한다. 본 발명의 의미에서 방향족 고리계는 고리계 중에 6 ~ 60 개의 C 원자들을 함유한다. 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리계는 고리계 중에 1 ~ 60 개의 C 원자들 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며, 단 C 원자들 및 헤테로원자들의 합은 적어도 5이다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및/또는 S로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기만을 함유해야 하는 것은 아닌 계, 대신에 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 예를 들어 C, N 또는 O 원자들과 같은 짧은 비방향족 단위에 의해 연결될 수도 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 즉, 예를 들어, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤, 벤조페논 등과 같은 계들이 또한 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리계를 의미하는 것으로 의도된다. 마찬가지로, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기들이 단일 결합들, 예를 들어, 비페닐, 터페닐 또는 비피리딘에 의해 서로 연결되는 계를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0021]

각각의 경우 상술한 라디칼  $R^1$ , 바람직하게는 라디칼  $R^1$ 의 비방향족 대표예들에 의해 또한 치환될 수 있고, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 상의 임의의 원하는 위치를 통해 연결될 수도 있는, 본 발명에 의한 방향족 또는 헤테로방향족 고리계의 예들은 이하를 포함한다: 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 디벤즈안트라센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인데노플루오렌, cis- 또는 trans-인돌로카르바졸, cis- 또는 trans-인데노카르바졸, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 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, 페난트로이미다졸, 피리디이미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 안트로옥사졸, 페난트로옥사졸, 이소옥사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸.

[0022]

본 발명의 목적을 위해서, 직사슬형, 분지형 또는 환형 알킬기는 각각 바람직하게 1 ~ 40 개의 C 원자들, 보다 바람직하게 1 ~ 20 개의 C 원자들 또는 3 ~ 40 개의 C 원자들, 보다 바람직하게 3 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 알킬, 알케닐 또는 알킬닐기를 의미하는 것으로 여겨진다. 환형 알킬기들은 단환, 이환 또는 다환 알킬기일 수 있다. 각각의  $-CH-$  또는  $-CH_2-$  기들은 N, NH, O 또는 S에 의해 대체될 수도 있다. 라디칼들 메틸 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸(1-메틸프로필), tert-부틸, 이소펜틸, n-펜틸, tert-펜틸(1,1-디메틸프로필), 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필(네오펜틸), 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, n-헥실, 이소헥실, 1,2-디메틸부틸, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸부틸, 1-메틸부틸, 1,1-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로메틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에틸닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 및 옥티닐이 바람직하다.

[0023]

직사슬형, 분지형 또는 환형 알콕시기 또는 티오알콕시기는 O 또는 S 원자를 개재하여 화합물의 나머지에 결합되는 상기에서 정의된 알킬기를 의미하는 것으로 여겨진다. 바람직한 알콕시기들은 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시이다.

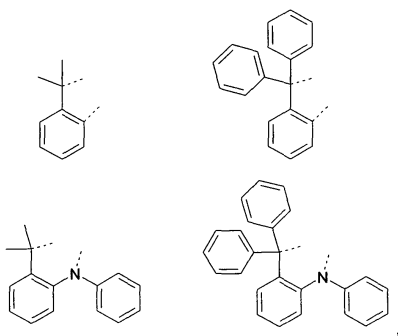
[0024]

1 ~ 20 개 또는 3 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 본 발명에 의한 지방족 탄화수소들은 바람직하게 하나 이상의 탄소 원자들이 O, N 또는 S에 의해 대체될 수 있는 선형, 분지형 또는 환형 알킬기, 알케닐기 또는 알킬닐기이다. 또한, 하나 이상의 수소 원자들은 불소에 의해 대체될 수 있다. 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 지방족 탄화수소들의 예들은 상기에서 언급된 기들이다.

[0025] 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소는 바람직하게 5 ~ 20 개, 보다 바람직하게 5 ~ 10 개, 가장 바람직하게 5 또는 6 개의 방향족 고리 원자들을 함유한다. 단위가 방향족 단위라면, 고리 원자들로서 바람직하게 6 ~ 20 개, 보다 바람직하게 6 ~ 10 개, 가장 바람직하게 6 개의 C 원자들을 함유한다. 단위가 헤테로 방향족 단위라면, 5 ~ 20 개, 보다 바람직하게 5 ~ 10 개, 가장 바람직하게 5 개의 방향족 고리 원자들을 함유하고, 그 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로원자들은 바람직하게 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 방향족 또는 헤테로방향족 단위는 여기서 단순한 방향족 고리, 즉, 벤젠, 또는 단순한 헤테로방향족 고리, 예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 벤조티오펜, 벤조푸란 및 인돌 등을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0026] 이에 따라, 방향족 또는 헤테로방향족 단위의 본 발명에 의한 예들은 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이미 상기에서 언급된 기체들이다.

[0027] 라디칼 R 에 근접하는 위치에 위치한  $R^1$  이 기 R 에 연결되는 이가 단위라면, 이가 단위는 바람직하게  $-C(R^3)_2-$  단위이고, 여기서  $R^3$  은 1 ~ 20 개, 바람직하게 1 ~ 10 개, 보다 바람직하게 1 ~ 6 개 및 가장 바람직하게 1 ~ 3 개의 탄소 원자들을 갖는 지방족 탄화수소 라디칼이거나 또는 5 ~ 20 개, 보다 바람직하게 5 ~ 10 개 및 가장 바람직하게 5 또는 6 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이다.  $R^3$  은 각각의 경우 특히 바람직하게 동일하거나 또는 상이하게, 바람직하게는 동일하게, 각각의 존재시, 메틸 또는 페닐이다. 이 경우, 라디칼  $R^1$  및 R 은 함께 이가 단위를 형성하고, 이는 바람직하게 하기로부터 선택된다:



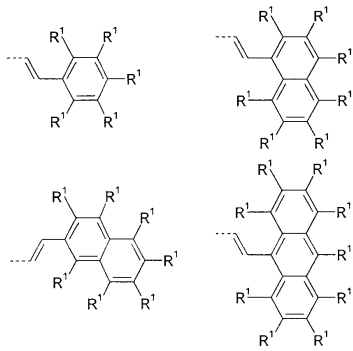
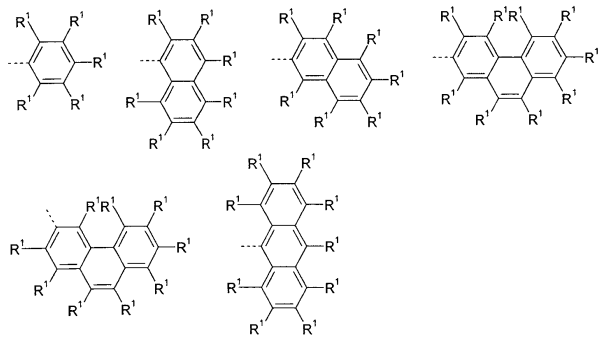
[0028]

[0029] 여기서 점선은 상응하는  $R^1$  및 R 이 드로잉되는 위치에서 스피로비플루오렌에 대한 결합들을 나타내는 것으로 의도되고, 페닐기 상의 점선 또는 질소 원자 상의 점선은 치환기로서 R 이 드로잉되는 원자에 대한 결합을 나타내는 것으로 의도된다.

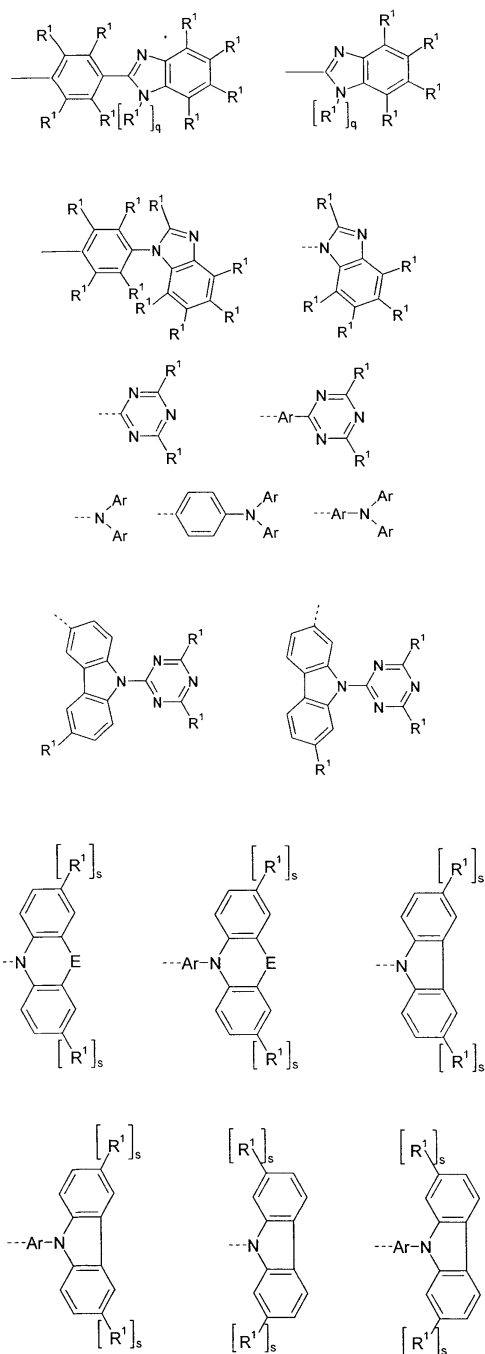
[0030] 본 발명의 다른 실시형태에서, 식 I의 화합물의 R 은 바람직하게 각각의 경우 서로 독립적으로,  $NAr_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $CR^2=C(R^2)_2$  및 5 ~ 40 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 이들은 하나 이상의 비방향족 라디칼들  $R^1$  로 치환될 수도 있으며; 또한 동일한 질소 원자에 결합되는 두개의 라디칼들 Ar 은  $C(R^2)_2$ ,  $C=O$ , O, S 및  $N(R^2)$  로부터 선택되는 브릿지 또는 단일 결합에 의해 서로 연결될 수도 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 식 I의 화합물의 R은 바람직하게 서로 독립적으로  $NAr_2$  또는 5 ~ 20 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다. R 이  $NAr_2$  또는 5 ~ 20 개, 보다 바람직하게 6 ~ 12개의 방향족 고리 원자들을 갖는 단환 또는 다환 헤테로방향족 고리계와 동일한 것이 보다 바람직하고, 여기서 고리 원자들의 하나 이상은 질소 원자이다. 즉, R은 전자 결핍성 헤테로방향족 기이다. 이에 따라, 6개의 방향족 고리 원자들을 갖는 헤테로방향족기가 보다 더 바람직하며, 이 중 적어도 하나는 N 원자 또는 5개의 방향족 고리 원자들을 갖는 헤테로방향족기이고, 이 중 적어도 두개는 헤테로원자이고, 바람직하게 그 하나는 N 원자이다. 그 바람직한 예들은 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 티아졸, 벤조티아졸, 옥사졸, 벤조옥사졸이다. R 은 가장 바람직하게 치환 또는 비치환된 1,3,5-트리아진 또는 벤즈이미다졸이다.

[0032] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 식 I의 화합물의 R 은 바람직하게 하기 라디칼들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.



[0033]



[0034]

[0035]

[0036]

여기서 기들의 점선은 이 위치에서 기가 결합되는 것을 나타내는 것으로 의도되고, 라디칼들 Ar 및  $R^1$  은 상기와 동일한 의미를 갖는 것으로 의도되며, 그리고 s 및 q 각각은 서로 독립적으로 0 또는 1 이며, 여기서 s=0 또는 q=0 인 경우, 문제의  $R^1$  은 H 에 의해 대체된다. E 는  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O, C=O, S, S=O 및  $S(O)_2$  로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0037]

본 발명의 또 다른 실시형태에서,  $R^1$  은 바람직하게 각각의 존재시 동일하거나 또는 상이하게, H, D, F, CN, 1 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 직사슬형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 및 3 ~ 20 개의 C 원자들을 갖는 분지형 또는 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기로부터 선택되고; 또한 라디칼 R 에 근접하는 위치에 위치한 각각의  $R^1$  은 이가 단위일 수 있고, 이들은 기 R 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수도 있다.

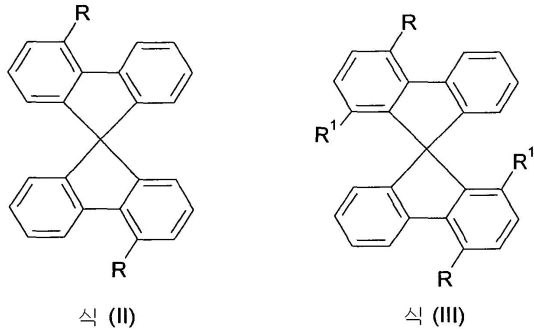
[0038]

바람직하게 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼들을 서로 연결하는 이가 지방족 탄화수소 단위는 바람직하게  $-CH_2-(CH_2)_h-CH_2$  기 (여기서 h 는 0, 1, 2 또는 3과 동일함) 이고, 그리고 다가 단위, 바람직하게 3 가 또는 4가 단위인 경우, 4 ~ 10 개의 탄소 원자들을 갖는 지방족기이다. 이들 단위 중 하나 이상의, 바람

직하계는 하나의 CH<sub>2</sub> 기들은 NH, O 또는 S 에 의해 대체될 수 있고, 그리고 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 CH 기들은 N 에 의해 대체될 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, Ar 은 바람직하게 5 ~ 14 개의 방향족 고리 원자들을 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이다.

[0040] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 식 I의 화합물은 하기 식 II 또는 식 III 에 의해 특징된다:

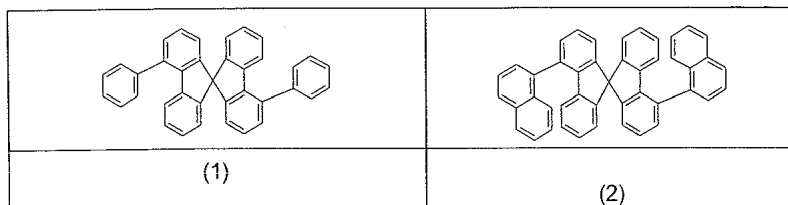


[0041]

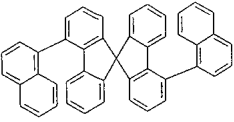
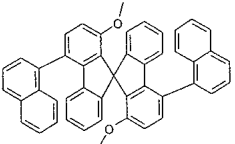
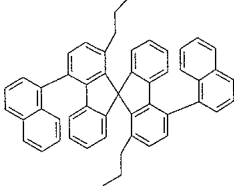
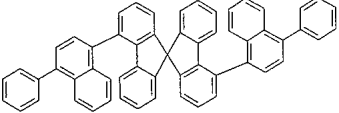
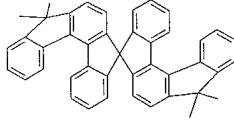
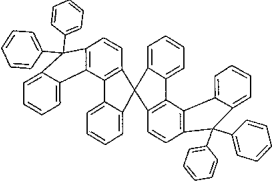
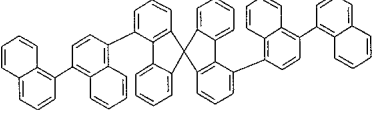
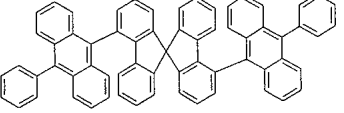
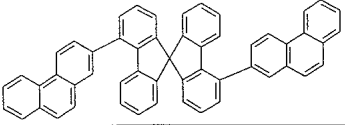
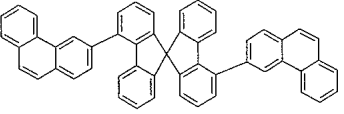
[0042] 여기서 심볼들 R 및 R<sup>1</sup> 은 상기 실시형태들에서와 동일한 의미를 갖는다. 상기 언급된 바람직한 실시형태들은 또한 식 II 또는 식 III 의 화합물에도 적용된다.

[0043] 본 발명의 일부는 상기 실시형태들, 또는 본 발명의 바람직한 범위들 또는 정의들이 원하는대로 서로 조합될 수 있다는 것이다.

[0044] 일반식 I 의 화합물이 하기 구조식들에 따르는 것이 더욱 바람직하다:

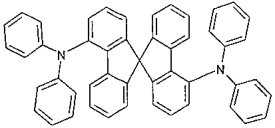
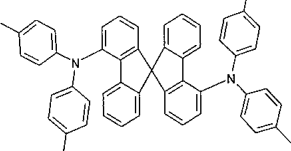
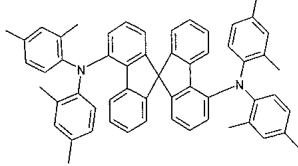
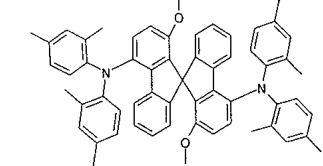
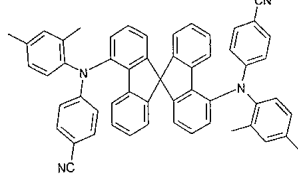
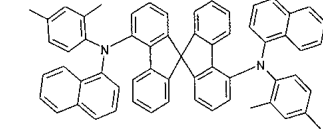
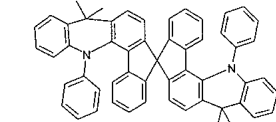
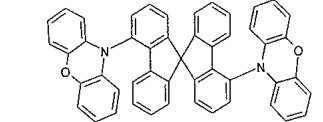
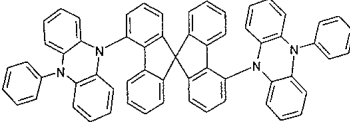
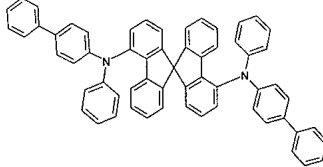


[0045]

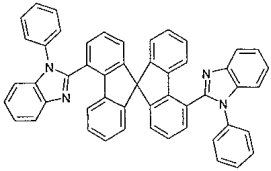
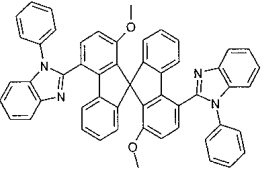
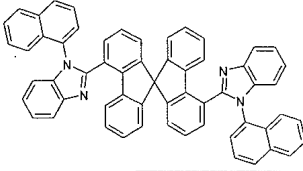
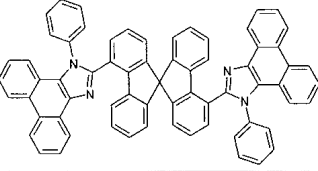
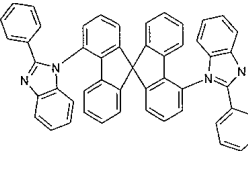
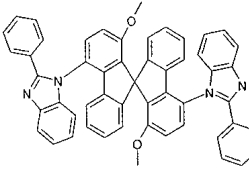
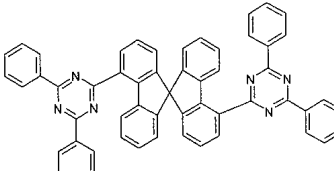
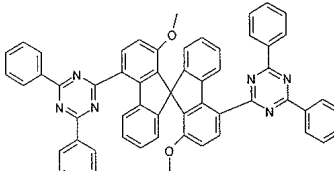
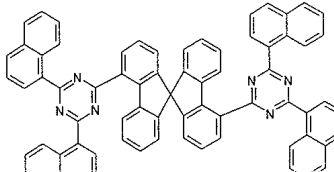
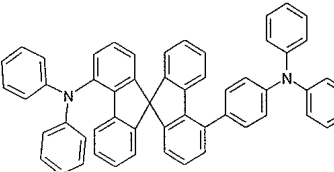
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)
	
(7)	(8)
	
(9)	(10)
	
(11)	(12)

[0046]

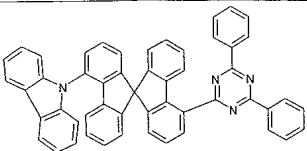
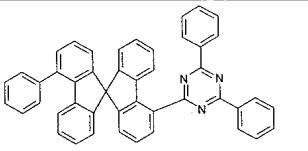
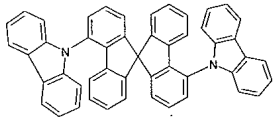
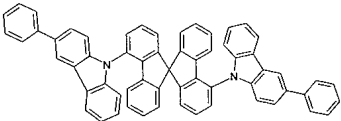
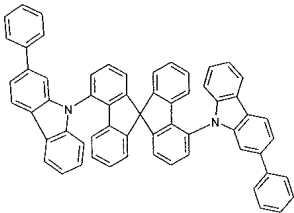
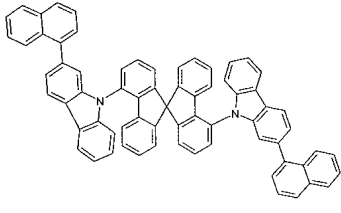
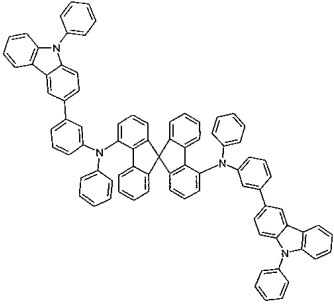
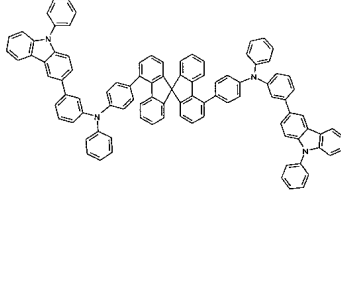
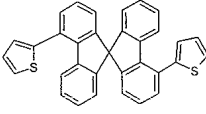
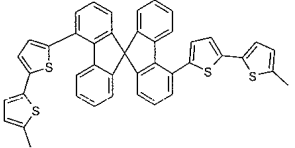


	
(13)	(14)
	
(15)	(16)
	
(17)	(18)
	
(19)	(20)
	
(21)	(22)

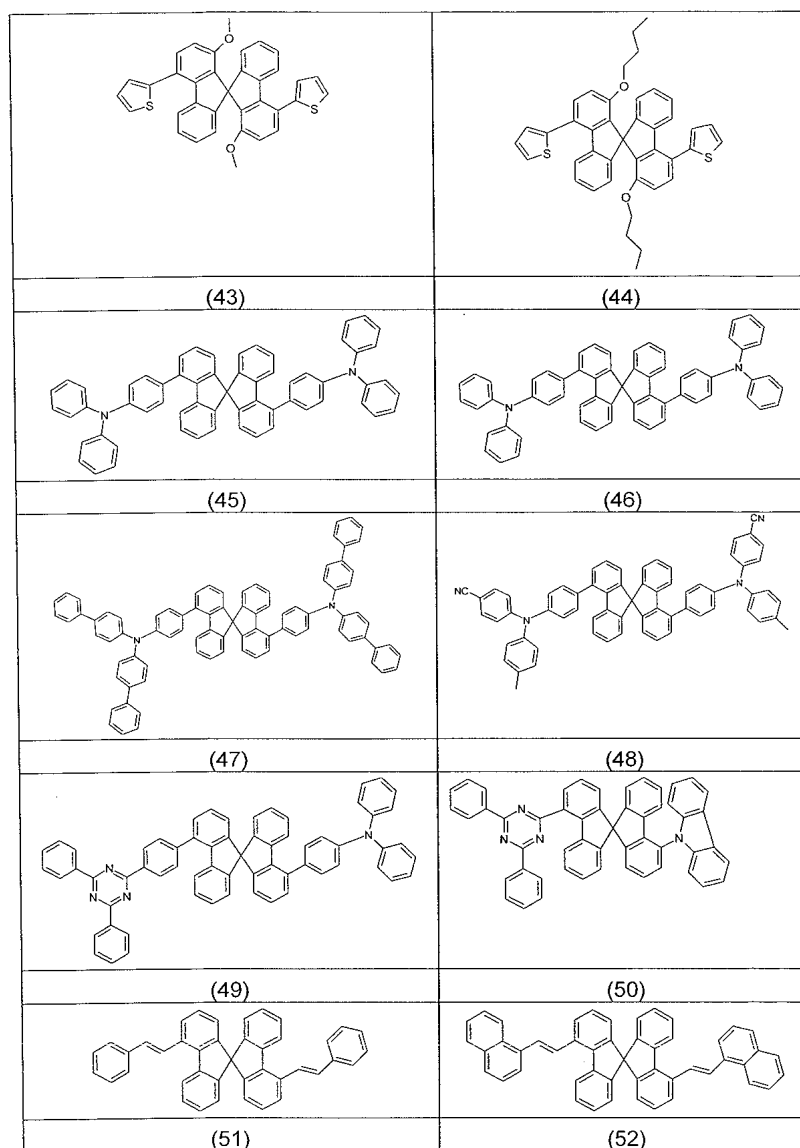
[0047]

	
(23)	(24)
	
(25)	(26)
	
(27)	(28)
	
(29)	(30)
	
(31)	(32)

[0048]

	
(33)	(34)
	
(35)	(36)
	
(37)	(38)
	
(39)	(40)
	
(41)	(42)

[0049]



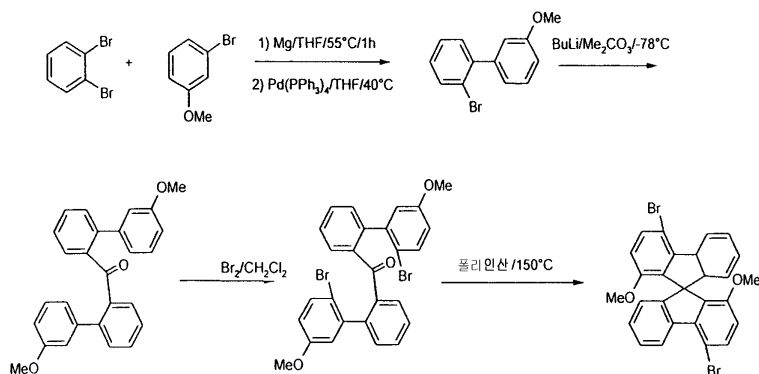
[0050]

[0051]

본 발명에 의한 화합물들은 당업자에게 알려져 있는 합성 단계들에 의해 제조될 수 있다. 사용되는 시작 물질은 바람직하게 4,4'-디브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌이고, 이는 스킴 1에 나타난 프로세스에 의해 제조될 수 있다.

[0052]

스킴 1:



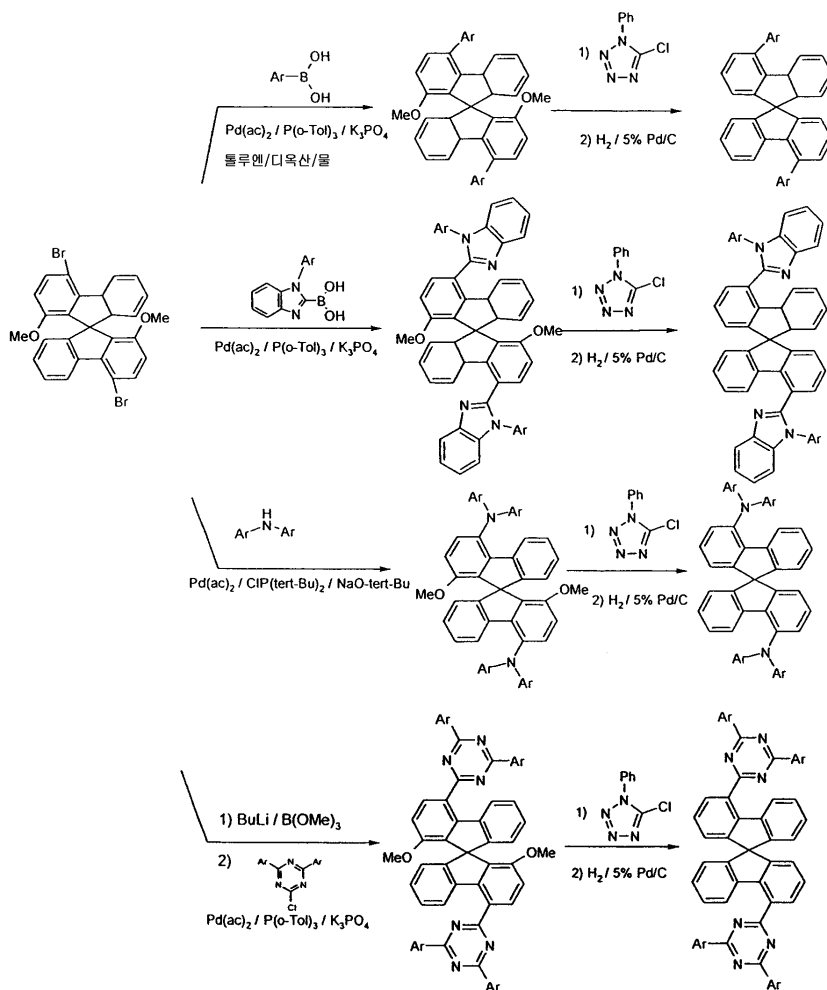
[0053]

[0054]

이를 위해, 1,2-디브로모벤젠 및 1-메톡시-3-브로모벤젠을 제 1 단계에서 그리냐르 (Grignard) 반응으로 서로 커플링하여 2-브로모-5'-메톡시비페닐을 제공한다. 계속해서, 이 분자들 중 2개를 브롬 원자들을 제거한 부틸리튬의 존재하에서 CO 기를 개재하여 서로 커플링한다. 각각의 2'-위치에서의 후속하는 브롬화 이후, 산의 존재하에서 고리화 (cyclisation) 를 수행하여 4,4'-디브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌을 제공

한다.

[0055] 스킴 2:



[0056]

[0057] 스킴 2 는 4,4'-디브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌으로부터 본 발명에 의한 화합물의 제조를 위한 4가지의 상이한 가능성들을 나타낸다. 처음 2가지 경우는 스즈키 (Suzuki) 커플링을 수반하고, 여기서 시작 화합물이 상응하는 보론산과 반응한다. 세번째 반응은 하트위그-부흐발트 (Hartwig-Buchwald) 반응이다. 마지막 경우는 다시 스즈키 커플링을 수반하고, 여기서 스피로비플루오렌의 보론산 유도체가 헤테로방향족 클로라이드와 반응한다. 양 종류의 반응은 당업자에게 알려져 있으며 문헌에도 여러번 기재되어 왔다. 모든 스킴의 일반적인 특징은, 예를 들어, N-페닐-5-클로로테트라졸 및 H<sub>2</sub> 와의 반응에 의한 메톡시기들의 환원적 제거이다.

[0058] 본 발명은 또한 일반식 I ~ III 의 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 반응성 탈리기, 특히 염소, 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 4 및 4' 위치에서 치환되는 스피로비플루오렌 또는 스피로비플루오렌 유도체가 광산화된 방향족 화합물 또는 일치환 또는 이치환된 아민에, 특히 팔라듐 촉매와의 스즈키 커플링에 의해 또는 팔라듐 촉매화된 하트위그-부흐발트 커플링에 의해 커플링되는 것을 특징으로 한다.

[0059] 본 발명은 또한 식 I, II 또는 III 의 적어도 1종의 화합물 및 적어도 1종의 다른 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 여기서 다른 화합물은, 예를 들어, 방출 화합물, 예를 들어, 인광 방출체, 및/또는 호스트 재료일 수 있다.

[0060] 본 발명에 의한 화합물을 용액으로부터 프로세스하기 위해서, 화합물들의 용액 및 조성물이 필요하다. 따라서, 본 발명은 또한 식 I, II 또는 III 의 적어도 1종의 화합물 및 적어도 1종의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 조성물 또는 용액에 관한 것이다.

- [0061] 본 발명은 또한 상기에서 정의된 본 발명에 의한 화합물의 전자 디바이스에서의 용도에 관한 것이다.
- [0062] 본 발명은 또한 상기에서 정의된 바와 같이 본 발명에 의한 적어도 1종의 화합물을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이다.
- [0063] 전자 디바이스는 바람직하게 유기 전계발광 디바이스들 (OLEDs), 유기 전계 효과 트랜지스터들 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터들 (O-TFTs), 유기 발광 트랜지스터들 (O-LETs), 유기 집적 회로들 (O-ICs), 유기 태양 전지들 (O-SCs), 유기 전계 퀀치 디바이스들 (O-FQDs), 발광 전기 화학 전지들 (LECs), 유기 광수용체들 또는 유기 레이저 다이오드들 (O-lasers) 로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.
- [0064] 유기 전계발광 디바이스는 애노드, 캐소드 및 적어도 1층의 방출층을 포함하며, 정공 수송층, 정공 주입층, 방출층, 전자 수송층 또는 다른 층일 수 있는 적어도 1층이 식 I ~ III 의 적어도 1종의 화합물을 포함한다.
- [0065] 복수의 방출 화합물들이 동일 층 또는 상이한 층들에서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 특히 바람직하게 전체적으로 380 nm ~ 750 nm 에서 복수의 방출 최대를 갖고, 그 결과 전반적으로 백색 방출이 발생하며, 즉, 식 I ~ III 의 화합물 이외에 추가하여 형광 또는 인광을 발할 수 있는 적어도 하나의 다른 방출 화합물이 사용된다. 3층 시스템이 특히 바람직하며, 그 중 적어도 1층은 식 I ~ III 의 화합물을 포함하고, 그 층들은 청색, 녹색 및 오렌지 또는 적색 방출을 나타낸다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어, WO 05/011013 을 참조한다). 백색 방출 OLED 를 위해 광밴드 방출체들이 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0066] 캐소드, 애노드 및 방출층으로부터 떨어져, 유기 전계발광 디바이스는 다른 층을 또한 포함할 수도 있다. 이들은, 예를 들어, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 차단층, 여기자 차단층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 유기 또는 무기 p/n 정션 및/또는 전하 발생층일 수 있다 (T. Matsumoto et al., Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5)). 하지만, 이들 층 각각이 반드시 존재해야 하는 것은 아님에 주목해야 한다. 대안으로, 호스트 재료가 전자 수송층 내에서 전자 수송 재료로서 동시에 쓰일 수도 있다. 마찬가지로, 유기 전계발광 디바이스가 별도의 정공 수송층을 포함하지 않고, 방출층이 정공 주입층 또는 애노드에 직접 인접하는 것이 바람직할 수도 있다. 또한, 식 I ~ III 의 화합물이 동시에 방출층에서 호스트로, 치환기에 의존하여, 정공 수송층 및/또는 정공 주입층에서 (순수 물질 또는 혼합물로서의) 정공 전도성 화합물로 또는 전자 수송층에서 (순수 물질 또는 혼합물로서의) 전자 전도성 화합물로 사용되는 것이 바람직할 수도 있다.
- [0067] 본 발명의 바람직한 실시형태에서는, 식 I ~ II 의 화합물이 정공 수송 재료 및/또는 정공 주입 재료로 채용된다. 여기서 방출층은 형광층 또는 인광층일 수도 있다. 그러나, 이것은 특히 R이 -NAr<sub>2</sub> 또는 -Ar-NAr<sub>2</sub> 를 나타내는 경우에도 적용된다. 이 화합물은 정공 수송층 및/또는 정공 주입층에도 채용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 의미에서의 정공 주입층은 애노드에 바로 인접하는 층이다. 본 발명의 의미에서 정공 수송층은 정공 주입층 및 방출층 사이에 위치하는 층이다. 식 I ~ III 의 화합물이 정공 수송 재료 또는 정공 주입 재료로 사용되는 경우, 전자 수용체 화합물, 예를 들어, F<sub>4</sub>-TCNQ (테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄) 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445 에 기재된 화합물로 도핑되는 것이 바람직할 수도 있다.
- [0068] 식 I ~ III 의 화합물이 정공 수송층에서 정공 수송 재료로 채용되는 경우, 100 % 의 비율, 즉, 이 화합물의 순수 재료로서의 사용이 또한 바람직할 수도 있다.
- [0069] 본 발명의 실시형태에서, 식 I ~ III 의 화합물은 헥사아자트리페닐렌 유도체, 특히, 헥사시아노헥사아자트리페닐렌 (예를 들어, EP 1175470 에 의함) 을 포함하는 층과 조합하여 정공 수송층 또는 정공 주입층에 사용된다. 즉, 예를 들어, 다음과 같은 조합이 바람직하다: 애노드 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공 수송층, 여기서 정공 수송층은 식 I ~ III 의 하나 이상의 화합물을 포함한다. 마찬가지로, 이 구조에서 복수의 연속되는 정공 수송층을 사용하는 것이 가능하며, 적어도 1층의 정공 수송층은 식 I ~ III 의 적어도 1종의 화합물을 포함한다. 다른 바람직한 조합은 다음과 같다: 애노드 - 정공 수송층 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 정공 수송층, 여기서 2층의 정공 수송층 중 적어도 1층은 식 I ~ III 의 1종 이상의 화합물을 포함한다. 마찬가지로, 이 구조에서 1층의 정공 수송층 대신에 복수의 연속되는 정공 수송층을 사용하는 것이 가능하며, 적어도 1층의 정공 수송층은 식 I ~ III 의 적어도 1종의 화합물을 포함한다.
- [0070] 식 I ~ III 의 화합물이 형광성 및 인광성 OLED 의 전자 수송 재료 및/또는 정공 수송 재료로 채용되는 것이 더욱 바람직하다. 이것은, 특히, R 이 전자 결핍성 헤테로방향족 라디칼, 예를 들어, 트리아진 또는 벤즈이미

다줄을 나타내거나 또는 함유하거나, 또는 카르보닐 치환기를 함유하는 경우이다.

- [0071] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 식 I ~ III 의 화합물은 방출층에서의 형광성 또는 인광성 화합물의 매트릭스 재료로 채용된다. 여기서 유기 전계발광 디바이스는 1층의 방출층 또는 복수의 방출층들을 포함할 수 있고, 적어도 1층의 방출층은 매트릭스 재료로서 본 발명에 의한 적어도 1종의 화합물을 포함한다.
- [0072] 식 I ~ III 의 화합물이 방출층에서 방출 화합물의 매트릭스 재료로 채용되는 경우, 1종 이상의 인광성 재료들(삼중항 방출체들)과 조합하여 채용되는 것이 바람직하다. 본 발명에 의한 화합물의 구조는, 그들이 높은 삼중항 레벨을 가지므로 인광성 전계발광 디바이스에서 사용하기에 아주 매우 적합하다는 것을 의미한다. 본 발명의 의미에서 인광은 상대적으로 높은 스핀 다중도, 즉, 스핀 다중도 > 1 을 갖는 여기 상태로부터의, 특히 여기 삼중항 상태로부터의 발광을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 출원의 목적을 위해서, 제 2 및 제 3 전이 금속 계열들로부터의 금속들을 함유하는 모든 발광성 착물들, 특히 모든 이리듐 및 백금 착물들, 및 모든 발광성 구리 착물들이 인광성 화합물들로 간주된다. 여기서 인광성 화합물은 가시 스펙트럼을 통한 광, 특히, 적색, 주황색, 황색, 녹색 또는 청색 광을 방출하는 화합물일 수 있다.
- [0073] 바람직한 실시형태 또는 식 I ~ III 의 화합물의 혼합물 및 방출 화합물은, 방출체 및 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 기초하여, 식 I ~ III 의 화합물의 99 ~ 1 중량%, 바람직하게 98 ~ 10 중량%, 특히 바람직하게 97 ~ 60 중량%, 특히 95 ~ 80 중량% 를 포함한다. 대응되게, 혼합물은 방출체 및 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 기초하여, 방출체의 1 ~ 99 중량%, 바람직하게 2 ~ 90 중량%, 특히 바람직하게 3 ~ 40 중량%, 특히 5 ~ 20 중량% 를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태는 인광성 방출체용 매트릭스 재료로서의 식 I ~ III 의 화합물을 다른 매트릭스 재료와 조합하여 사용하는 것이다. 식 I ~ III 의 화합물과 조합하여 채용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는, 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥사이드 또는 방향족 술폰시드 또는 술폰 (예를 들어, WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 WO 2010/006680 에 의함), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체 (예를 들어, WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851 에 개시되어 있는 카르바졸 유도체 또는 CBP (N,N-비스카르바졸틸비페닐)), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 의함), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어, EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 의함), 쌍극성 매트릭스 재료 (예를 들어, WO 07/137725 에 의함), 실란 (예를 들어, WO 05/111172 에 의함), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어, WO 06/117052 에 의함), 트리아진 유도체 (예를 들어, WO 2010/015306, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 의함), 아연 착물 (예를 들어, EP 652273 또는 WO 09/062578 에 의함), 디아자실릴 또는 테트라아자실릴 유도체 (예를 들어, 비공개 출원 DE 102008056688.8 에 의함), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어, 비공개 출원 DE 102009022858.9 에 의함), 또는 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어, 비공개 출원 DE 102009023155.2 및 DE 102009031021.5 에 의함) 이다.
- [0075] 적합한 인광성 화합물 (= 삼중항 방출체) 은, 특히 적합한 여기서, 바람직하게 가시 영역에서 광을 방출하고, 추가로 원자 번호가 20 초과, 바람직하게 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게 56 초과 및 80 미만인 적어도 하나의 원자를 함유하는 화합물이다. 사용되는 인광성 방출체는 바람직하게 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물이고, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물이다.
- [0076] 상술된 방출체의 예들은 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 에 의해 나타난다. 또한, 예를 들어, 비공개 출원 EP 10006208.2 및 DE 102010027317.1 에 의한 착물이 적합하다. 일반적으로, 인광성 OLED 에 대해 종래 기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에게 알려져 있는 모든 인광성 착물들이 적합하고, 그 분야의 당업자들은 진보성 없이 다른 인광성 착물들을 사용할 수 있을 것이다.
- [0077] 본 발명의 실시형태에서, 본 발명에 의한 유기 전계발광 디바이스는 별도의 정공 주입층 및/또는 정공 수송층 및/또는 정공 차단층 및/또는 전자 수송층을 포함하지 않고, 즉, 예를 들어, WO 05/053051 에 기재된 바와 같이 방출층이 정공 주입층 또는 애노드에 바로 인접하고, 및/또는 방출층이 전자 수송층 또는 전자 주입층 또는 캐소드에 바로 인접한다. 또한, 예를 들어, WO 09/030981 에 기재된 바와 같이, 방출층에 바로 인접하는 정공 수송 재료 또는 정공 주입 재료로서 방출층에서의 금속 착물과 동일 또는 유사한 금속 착물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0078] 본 발명의 또 다른 실시형태에서는, 식 I ~ III 의 화합물이 방출층에, 바람직하게 적어도 하나의 다른 화합물



과의 혼합물로 채워진다. 혼합물 중의 식 I ~ III 의 화합물이 방출 화합물 (도펀트) 인 것이 바람직하다.

바람직한 호스트 재료는, 방출이 식 I ~ III 의 화합물의 파장보다 더 짧은 파장이거나 방출을 하지 않는 유기 화합물이다. 방출층의 혼합물 중의 식 I ~ III 의 화합물의 비율은 0.1 ~ 99.0 중량%, 바람직하게 0.5 ~ 50.0 중량%, 특히 바람직하게 1.0 ~ 20.0 중량%, 특히 1.0 ~ 10.0 중량% 이다. 대응되게, 층 중의 호스트 재료의 비율은 1.0 ~ 99.9 중량%, 바람직하게 50.0 ~ 99.5 중량%, 특히 바람직하게 80.0 ~ 99.0 중량%, 특히 90.0 ~ 99.0 중량% 이다.

[0079] 적합한 호스트 재료는 다양한 클래스의 물질이다. 바람직한 호스트 재료는 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461 에 의한 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 올리고아릴렌 함유 축합 방향족기, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어, EP 676461 에 의한 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 (polypodal) 금속 착물 (예를 들어, WO 04/081017 에 의함), 정공 전도성 화합물 (예를 들어, WO 04/058911 에 의함), 전자 전도성 화합물, 특히 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폭시드 등 (예를 들어, WO 05/084081 또는 WO 05/084082 에 의함), 아트로프 이성체 (예를 들어, EP 1655359 에 의함), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 06/117052 에 의함), 벤즈안트라센 유도체 (예를 들어, WO 08/145239 에 의함) 또는 벤즈페난트렌 유도체 (예를 들어, WO 09/069566 에 의하거나 또는 비공개 출원 DE 102009005746.3 에 의함) 의 클래스로부터 선택된다. 특히 바람직한 호스트 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌을 포함하는 올리고아릴렌, 또는 이들 화합물의 아트로프 이성체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 옥사이드 및 술폭시드의 클래스로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 호스트 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 벤즈페난트렌 및/또는 피렌을 포함하는 올리고아릴렌, 또는 이들 화합물의 아트로프 이성체의 클래스로부터 선택된다.

[0080] 캐소드는 바람직하게 일 함수가 낮은 금속, 금속 합금 또는 예를 들어, 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주석 금속 또는 란타노이드 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 와 같은 여러가지 금속을 포함하는 다층 구조체를 포함한다. 다층 구조체의 경우, 일 함수가 상대적으로 높은 다른 금속들, 예를 들어, Ag 가 상기 금속들 이외에 추가하여 또한 사용될 수 있으며, 이 경우 금속들의 조합, 예를 들어, Mg/Ag, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 이 일반적으로 사용된다. 마찬가지로, 금속 합금들, 특히 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은을 포함하는 합금들, 특히 바람직하게 Mg 및 Ag 의 합금이 바람직하다. 또한, 금속성 캐소드 및 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 층간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 이 목적을 위해, 예를 들어, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 불화물, 또한 상응하는 산화물 또는 탄화물 (예를 들어, LiF, Li<sub>2</sub>O, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF 등) 이 적합하며, 이들 금속의 유기 착물, 예를 들어, 리튬 퀴놀리네이트 (Liq) 도 적합하다. 이 층의 층 두께는 바람직하게 0.5 ~ 5 nm 이다.

[0081] 애노드는 바람직하게 일 함수가 높은 재료들을 포함한다. 애노드는 바람직하게 진공에 대해 4.5 초과의 일 함수를 갖는다. 이 목적을 위해서는 한편으로 높은 레독스 포텐셜을 갖는 금속들, 예를 들어, Ag, Pt 또는 Au 이 적합하다. 다른 한편, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들어, Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) 이 또한 바람직할 수도 있다. 몇몇 애플리케이션에 대해, 유기 재료 (O-SC) 의 방사 또는 광의 커플링-아웃 (OLEDs/PLEDs, O-lasers) 을 가능하게 하기 위해서, 전극들 중 적어도 하나는 투명 또는 부분적으로 투명해야 한다. 바람직한 애노드 재료들은 여기서 전도성 혼합 금속 산화물이다. 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이 특히 바람직하다. 전도성 있는, 도핑된 유기 재료들, 특히 전도성 있는, 도핑된 폴리머들이 더욱 바람직하다.

[0082] 디바이스는 (애플리케이션에 의존하여) 대응되게 구조화되고, 콘택이 제공되며, 최종적으로 밀봉되는데, 그 이유는 이러한 종류의 디바이스들의 수명이 수분 및/또는 공기의 존재하에서 급격히 단축되기 때문이다.

[0083] 1층 이상의 층들이 승화 공정에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하고, 여기서 재료들은 초기 압력이 10<sup>-5</sup> mbar 미만, 바람직하게 10<sup>-6</sup> mbar 미만인 진공 승화 유닛에서 증착에 의해 도포된다. 하지만, 초기 압력이, 예를 들어, 10<sup>-7</sup> mbar 미만으로, 더 낮을 수도 있음을 이해해야 한다.

[0084] 마찬가지로, 1층 이상의 층들이 OVPD (유기 기상 증착) 공정에 의해 또는 캐리어 가스 승화의 도움으로 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 바람직하고, 여기서 재료들은 10<sup>-5</sup> mbar ~ 1 bar 의 압력에서 도포된다. 이 공정의 특별한 케이스는 OVJP (Organic Vapour Jet Printing) 공정이며, 여기서 재료들은 노즐에 의해 직접 도포되고 이로써 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold 등, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

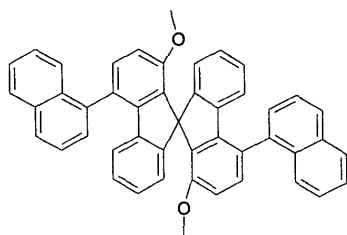


- [0085] 1층 이상의 층들이 용액으로부터, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해, 또는 임의의 원하는 인쇄 공정, 예를 들어, 스크린 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 오프셋 프린팅, LITI (Light Induced Thermal Imaging), 열 전자 프린팅), 잉크젯 프린팅 또는 노즐 프린팅에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디바이스가 더욱 바람직하다. 이를 위해 식 I ~ III 의 가용성 화합물이 요구된다. 화합물의 적합한 치환을 통해 고용해성이 달성될 수 있다.
- [0086] 유기 전계발광 디바이스에서의 사용시, 본 발명에 의한 화합물들은 종래 기술에 비해 하기의 놀라운 이점들을 갖는다.
- [0087] 1. 상응하는 디바이스들의 양자 효율이, 비슷한 치환기들이 스피로비플루오렌의 2,2'-위치에 결합되는 종래 기술에 의한 시스템과 비교하여 더 높아진다. 그 이유는, 가능하게는, 퀀칭 효과가 파라-연결된 비페닐 브릿지의 부재 및 필름 내에서의 보다 우수한 기하학적 무질서로 인해 감소되기 때문이다.
- [0088] 2. 상응하는 디바이스들의 안정성이 종래 기술에 따른 시스템과 비교하여 보다 높아지며, 이는 특히 상당히 더 긴 수명으로부터 명백하며, 특히 두꺼운 층의 사용시 그러하다.
- [0089] 3. 정공 수송 및/또는 정공 주입층에서 정공 수송 재료로서 본 발명에 의한 화합물들의 사용시, 전압이 상응하는 정공 수송층 또는 정공 주입층의 층 두께에 덜 의존적이라는 것이 명백하다. 반대로, 정공 수송층 또는 정공 주입층의 상대적으로 더 두꺼운 층 두께의 경우 전압의 더 큰 증가가 종래 기술에 의한 재료들에 의해 획득되며, 그것은 차례로 OLED 의 보다 낮은 전력 효율을 야기시킨다.
- [0090] 4. 그러나, 특히, 본 발명에 의한 화합물들의 결정성이 향상된다. 종래 기술에 의한 화합물은 일부의 경우 증착 동안 증착원에서 결정화되어, 산업적 대량 생산을 하는 경우 연장된 증착시 증착원을 결과적으로 폐색시키는 반면, 이 현상은 본 발명에 의한 화합물들의 경우 전혀 관측되지 않거나 또는 최소한의 정도로만 관측된다. 따라서, 본 발명에 의한 화합물들이 종래 기술에 의한 화합물들보다 대량 생산에 이용하기에 보다 적합하다.
- [0091] 5. 상응하는 2,2'-치환된 스피로비플루오렌 유도체가 이 목적을 위해 덜 적합한 반면, 높은 삼중항 레벨은 본 발명에 의한 화합물들이 청색 및 녹색 인광성 전계발광 디바이스에서 사용하기에도 또한 적합하게 한다.
- [0092] 본 출원 명세서, 또한 아래의 실시예는 OLED 및 상응하는 디스플레이와 관련한 본 발명에 의한 화합물들의 사용에 관한 것이다. 이러한 설명의 한정에도 불구하고, 당업자들은 추가 진보성 없이 다른 전자 디바이스에도 또한 사용하기 위해 본 발명에 의한 화합물들을 또한 채용하는 것이 가능하다.
- [0093] 이하, 하기 실시예들에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이로써 본 발명을 한정하는 것은 원치 않는다. 당업자들은 또한 설명의 기본에 개시된 범위를 통해 본 발명을 수행할 수 있고, 진보성 없이 본 발명에 의한 다른 화합물들을 제조할 수 있고 전자 디바이스에서 그들을 이용하거나 또는 본 발명에 의한 공정을 이용할 수 있다.

# [0094] 실시예

- [0095] 하기 합성은 다른 언급이 없는 한 건조된 용매 중에서 보호 가스 분위기 하에서 수행된다. 시작 재료로 사용되는 4,4'-디브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌은 X. Cheng 등, Organic Letters 2004, 6(14), 2381-2383 에 따라 합성될 수 있다.

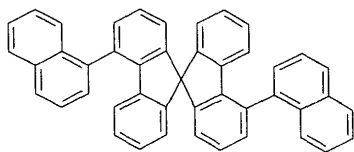
- [0096] 실시예 1: 4,4'-비스(나프틸-1-일)-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌의 합성



- [0097]
- [0098] 300 ml 의 톨루엔, 100 ml 의 디옥산 및 400 ml 의 물의 혼합물 중의 25.5 g (120 mmol) 의 인산 삼칼륨, 913 mg (3 mmol) 의 트리-*o*-톨릴포스핀, 다음 112 mg (0.5 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 26.7 g (50 mmol) 의 4,4'-디-브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌 및 22.4 g (130 mmol) 의 1-나프틸보론산의 잘 교반된 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 계속해서 16 h 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 침전된 고체를 석션으로 여

과하고, 50 ml 의 톨루엔으로 3회, 50 ml 의 에탄올 : 물 (1:1, v:v) 로 3회, 그리고 100 ml 의 에탄올로 3회 세정하고, 계속해서 DMF (약 10 ml/g) 로부터 3회 재결정화한다. 수율: 20 g (31 mmol), 65.0 %, 순도: 99.9 % (HPLC).

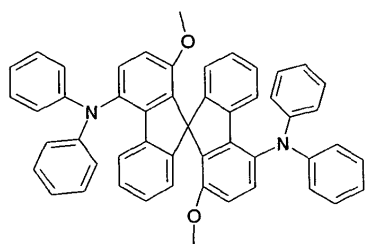
[0099] 실시예 2: 4,4'-비스(나프트-1-일)-9,9'-스피로비플루오렌의 합성



[0100]

[0101] 31.5 g (50 mmol) 의 4,4'-비스(나프트-1-일)-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌, 18.1 g (100 mmol) 의 1-페닐-5-클로로-테트라졸 및 27.6 g (200 mmol) 의  $K_2CO_3$  의 잘 교반된 현탁액을 250 ml 의 아세톤에서 18h 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 침전된 고체를 석션으로 여과하고 건조한다. 고체를 200 ml 의 톨루엔에서 용해하고, 6 g 의 5 % Pd/C 를 첨가하고, 그리고 혼합물을 수소 분위기 하에서 40℃ 에서 8 h 동안 교반한다. 용매의 제거 이후, 잔여물을 50 ml 의 에탄올 : 물 (1:1, v:v) 로 3회 그리고 100 ml 의 에탄올로 3회 세정하고, 계속해서 DMF (약 10 ml/g) 로부터 3회 재결정화한다. 수율: 18.7 g (33 mmol), 69.0 %, 순도: 99.9 % (HPLC).

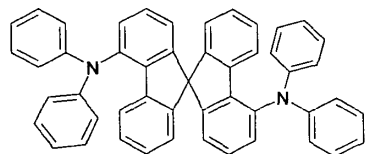
[0102] 실시예 3: 4,4'-비스(디페닐아미노)-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌의 합성



[0103]

[0104] 190  $\mu$ l (1 mmol) 의 디-tert-부틸포스핀 염화물 및 이후 112 mg (0.5 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 500 ml 의 톨루엔 중의 19.7 g (37 mmol) 의 4,4'-디브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌, 10.2 g (60 mmol) 의 디페닐아민 및 7.7 g (80 mmol) 의 나트륨 tert-부톡사이드의 현탁액에 첨가하고, 그 혼합물을 계속해서 5 h 동안 환류하에서 가열한다. 60℃로 냉각한 후, 500 ml 의 물을 첨가하고, 유기상을 분리하며, 실리카 겔을 통해 여과하고, 그리고 진공 중 80℃ 에서 건조한 상태로 사실상 증발시키며, 그리고 이후 300 ml 의 에탄올을 첨가한다. 냉각 후, 고체를 석션으로 여과한다. 디옥산 (약 8 ml/g) 으로부터 5회 재결정. 수율: 18.8 g (26.5 mmol), 72 %, 순도 87 % (HPLC).

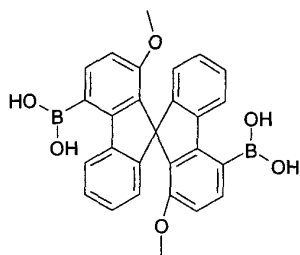
[0105] 실시예 4: 4,4'-비스(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌의 합성



[0106]

[0107] 35.5 g (50 mmol) 의 4,4'-비스(디페닐아미노)-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌, 18.1 g (100 mmol) 의 1-페닐-5-클로로테트라졸 및 27.6 g (200 mmol) 의  $K_2CO_3$  의 잘 교반된 현탁액을 250 ml 의 아세톤 중에서 18 h 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 침전된 고체를 석션으로 여과하고 건조한다. 고체를 200 ml 의 톨루엔에서 용해하고, 6 g 의 Pd/C (5 %) 를 첨가하고, 그리고 혼합물을 수소 분위기하에서 40℃ 에서 8 h 동안 교반한다. 용매의 제거 이후, 잔여물을 50 ml 의 에탄올 : 물 (1:1, v:v) 로 3회 및 100 ml 의 에탄올로 3회 세정하고, 계속해서 DMF (약 10 ml/g) 로부터 3회 재결정화한다. 수율: 21.1 g (32.43 mmol), 65.0 %, 순도: 99.9 % (HPLC).

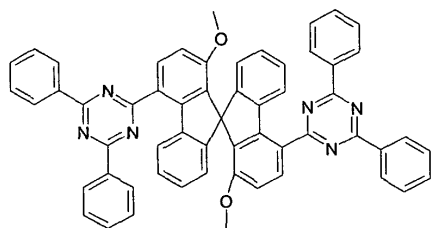
[0108] 실시예 5: 1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌-4,4'-보론산의 합성



[0109]

[0110] 73.7 ml (184 mmol)의 n-부틸리튬 (헥산에서 2.5 M) 을, -78℃로 냉각된, 950 ml의 디에틸 에테르 중의 48 g (90 mmol)의 4,4'-디브로모-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌의 용액에 적하 첨가한다. 반응 혼합물을 -78℃에서 30 min 동안 교반한다. 혼합물을 실온으로 되게 하고 -78℃로 재냉각하며, 이후 50 ml의 디에틸 에테르 중의 26.4 ml (234 mmol)의 트리메틸 보레이트의 혼합물을 급속히 첨가한다. -10℃로 가온한 후, 혼합물을 90 ml의 2N 염산을 이용하여 가수분해한다. 유기상을 분리하고, 물로 세정하고, 나트륨 설페이트 상에서 건조하며 그리고 건조한 상태로 증발시킨다. 잔여물을 200 ml의 n-헵탄에서 취하고, 무색 고체를 석션으로 여과하고, n-헵탄으로 세정하며 그리고 진공 중에서 건조한다. 수율: 40.5 g (870 mmol), 이론은 97 % ; 순도:  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 97 %.

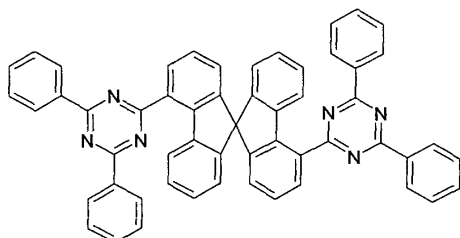
[0111] 실시예 6: 4,4'-비스(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌의 합성



[0112]

[0113] 23.2 g (50 mmol)의 1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌-4,4'-보론산, 29.5 g (110 mmol)의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 및 44.6 g (210 mmol)의 인산 삼칼륨을 500 ml의 톨루엔, 500 ml의 디옥산 및 500 ml의 물 중에 현탁시킨다. 이 현탁액에 913 mg (3 mmol)의 트리-o-톨릴-포스핀, 다음 112 mg (0.5 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 반응 혼합물을 16 h 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 유기상을 분리하고, 실리카 겔을 통해 여과하고, 200 ml의 물로 3회 세정하고, 계속해서 건조한 상태로 증발시킨다. 잔여물을 톨루엔 및 디클로로메탄/이소프로판올로부터 재결정화하고, 마지막으로 고진공 ( $p = 5 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 385^\circ\text{C}$ ) 중에서 승화시킨다. 수율은 36.4 g (43 mmol) 이고, 이론 87.5 %에 상응함. 순도:  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 98 %.

[0114] 실시예 7: 4,4'-비스(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌의 합성



[0115]

[0116] 41.9 g (50 mmol)의 4,4'-비스(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-1,1'-디메톡시-9,9'-스피로비플루오렌, 18.1 g (100 mmol)의 1-페닐-5-클로로테트라졸 및 27.6 g (200 mmol)의  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 잘 교반된 현탁액을 250 ml의 아세톤 중에서 18 h 동안 환류하에서 가열한다. 냉각 후, 침전된 고체를 석션으로 여과하고 건조한다. 고체를 200 ml의 톨루엔에서 용해하고, 6 g의 Pd/C (5 %)를 첨가하고, 그리고 혼합물을 수소 분위기하에서 40℃에서 8 h 동안 교반한다. 용매의 제거 이후, 잔여물을 50 ml의 에탄올 : 물 (1:1, v:v)로 3회 및

100 ml 의 에탄올로 3회 세정하고, 계속해서 DMF (약 10 ml/g) 로부터 3회 재결정화한다. 수율: 25.6 g (32.96 mmol), 66.0 %, 순도: 99.9 % (HPLC).

- [0117] 사용 실시예:
- [0118] 실시예 8 ~ 12 및 비교예 1 ~ 5:
- [0119] 4,4'-치환된 스피로 재료들의 이점들을 나타낼 수 있도록, OLED 디바이스들을 본 발명에 대한 용액으로부터 제조한다. 첫째, 여기서, 재료들을 혼합하는 것이 상대적으로 간단하고, 둘째, 방출층 (EML) 의 층 두께가 일반적으로, 수송 재료들이 또한 EML 중에 존재해야 하는 다른 제조 공정의 경우에서보다 훨씬 더 두껍다 (용액으로부터의 EML 통상적으로 60 - 80 nm, 증착: 20 - 40 nm). 하지만, 이 수송 재료들의 농도는 일반적으로 ~ 20 중량 % 의 범위에서 변하며, 이는 방출의 완전한 퀀칭이 기대될 수 없다는 것을 의미한다. 하지만, 2,2'-치환된 스피로비플루오렌의 4,4'-치환된 스피로비플루오렌과의 비교는, 효율면에서의 시스템적인 개선이 4,4'-연결된 재료들의 경우에서 나타날 수 있게 한다.
- [0120] 용액 처리된 OLED 의 제조는 또한 소분자에 대한 중합성 유기 발광 다이오드 (PLED) 에 기초한다. 이것은 이미 여러번 문헌 (예를 들어, WO 04/037887) 에서 기재되어 왔다. 통상적인 디바이스는 도 1에 도시된 구조를 가지며, 여기서 중심층 (3) 이 선택적이라는 것에 유의해야 한다. 도 1의 도면 부호는 하기의 의미를 갖는다.
- [0121] 1: ITO (인듐 주석 산화물);
- [0122] 2: PEDOT 버퍼층, 약 80 nm;
- [0123] 3: 층간층, 약 20 nm;
- [0124] 4: EML, 약 80 nm;
- [0125] 5: Ba/Al 캐소드; 3 nm/150 nm.
- [0126] 용액 처리된 OLED 의 제조를 위해서는, 하기의 절차가 뒤따른다.
- [0127] Technoprint 로부터 특별히 제작된 기판이 테스트 디바이스들의 구성 (도 2, 좌측 도면: 유리 지지체에 도포된 ITO 구조체, 우측 도면: ITO, 증착된 캐소드 및 선택적인 금속화 (metallisation) 된 공급 배선을 구비한 완전한 전자 구조체) 을 위해 특별히 설계된 레이아웃에서 사용된다. ITO 구조체 (인듐 주석 산화물, 투명한 전도성 애노드) 가 소정의 패턴으로 스퍼터링함으로써 소다 라임 유리에 도포되어, 2 × 2 mm 의 4 픽셀들이 제조 공정의 마지막에 증착되는 캐소드에 의해 발생한다.
- [0128] 기판을 클린 룸에서 탈이온수 및 세제 (Deconex 15 PF) 로 클리닝한 후, UV/오존 플라즈마 처리 (UVP 로부터의 UV 오존 광반응기에서 15 분) 에 의해 활성화한다. 80 nm 의 PEDOT 층 (PEDOT 는 H. C. Starck, Goslar 로부터의 폴리티오펜 유도체 (Baytron P VAI 4083sp.) 이고, 이것은 수분산액으로서 공급된다) 을 이후 마찬가지로 클린 룸에서 스핀 코팅에 의해 도포한다. 요구되는 스핀 속도는 특정 스핀 코터 지오메트리 및 회석 정도에 의존한다 (통상 80 nm 의 경우: 4500 rpm). 층으로부터 잔여수를 제거하기 위해서, 기판을 180℃ 의 열판 상에서 10 분 동안 가열한다. 이후, 먼저 20 nm 의 층간층 (통상 정공 우세 폴리머, 여기서는 Merck 로부터의 HIL-012), 다음 80 nm 의 활성층을, 필요하다면 불활성 가스 분위기 (질소 또는 아르곤) 하에서 톨루엔 용액 (층간층의 농도 5 g/l, 소분자들에 대한 고체 농도는 통상 12 ~ 30 mg/ml) 으로부터 도포한다. 2 개의 층이 180℃ 에서 적어도 10 분 동안 가열함으로써 건조된다. 이후 Ba/Al 캐소드를 증착 마스크 (Aldrich 로부터의 고순도 금속, 특히 바륨 99.99 % 를 통해 표시된 패턴으로 증착한다 (오더 No. 474711); Lesker 등로부터의 증착 유닛, 통상적인 진공 레벨  $5 \times 10^{-6}$  mbar). 캐소드를, 특히, 공기 및 대기 수분에 대해 보호하기 위해서, 디바이스를 최종적으로 인캡슐레이션한 다음 특성화한다.
- [0129] 이를 위해, 구체적으로 기판 사이즈로 제작되고 스프링 콘택이 제공된 홀더에 디바이스들이 클램핑된다. 외부광으로부터의 영향을 배제하기 위해서 아이 리스폰스 필터 (eye response filter) 를 구비한 포토다이오드가 측정 홀더 상에 직접 배치될 수 있다. 통상적인 측정 설정은 도 3에 도시된다. 도 3의 도면 부호는 다음 의미를 갖는다.
- [0130] 6: 전위계 (Keithley 617);
- [0131] 7: 광 세기의 측정을 위한 측정 도구 (UDT 265 휘도 센서);

[0132] 8: 측정되는 광 세기 ( $h\nu$ ) 를 나타내는 화살표;

[0133] 9: 광 세기가 측정되는 디바이스;

[0134] 10: 전압계 (Keithley 199 DMM);

[0135] 11: 전류계 (Keithley 199 DMM);

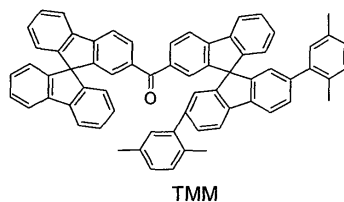
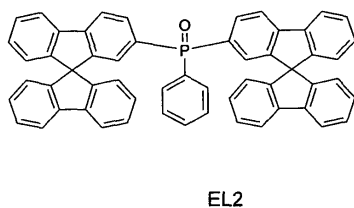
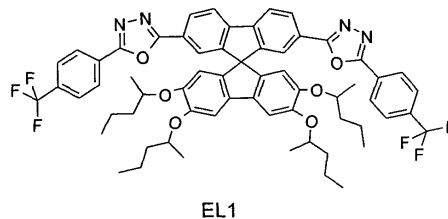
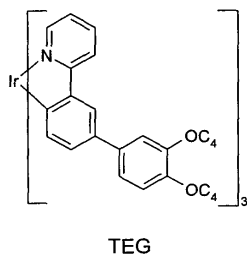
[0136] 12: 전압원 (Keithley 230).

[0137] 전압은 통상 0 에서 최대 20 V 까지 0.2 V 단계로 증가되고 다시 감소된다. 각 측정 포인트에 대해서, 디바이스를 통한 전류 및 획득된 광전류는 포토다이오드에 의해 측정된다. 이러한 방식으로, 테스트 디바이스들의 IUL 데이터가 획득된다. 여기서 가장 중요한 파라미터들은 측정된 최대 효율 ( $\text{cd/A}$  단위의 "Max. eff.") 이다.

[0138] 또한, 테스트 디바이스들의 색상 및 정밀한 일렉트로루미네선스 스펙트럼을 알기 위해서,  $100 \text{ cd/m}^2$  대해 요구되는 전압이 제 1 측정 이후 다시 인가되고, 포토다이오드가 스펙트럼 측정 헤드에 의해 대체된다. 이것은 광 섬유에 의해 분광기 (Ocean Optics) 에 연결된다. 색 좌표 (CIE: Commission Internationale de l'éclairage, 1931 로부터 표준 관측) 가 측정된 스펙트럼으로부터 유도될 수 있다.

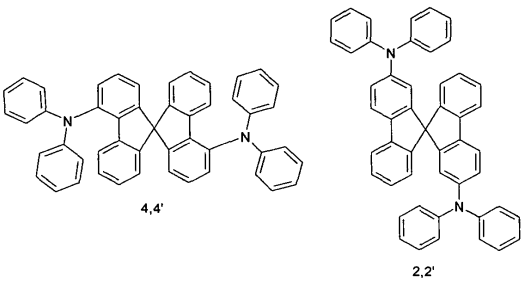
[0139] 재료들의 유용성에 특히 중요한 것은 디바이스의 수명이다. 이것은 초기 발광 밀도 ( $\text{luminous density}$ ) 가 설정 (예를 들어,  $1000 \text{ cd/m}^2$ ) 되는 방식으로 제 1 평가와 매우 유사한 측정 설정으로 측정된다. 이 발광 밀도에 요구되는 전류는 일정하게 유지되는 한편, 전압은 통상 증가하고 발광 밀도는 감소한다. 초기 발광 밀도가 초기값의 50% 로 떨어질 때 수명이 도달한다.

[0140] 명확히 하기 위해 사용되는 재료들의 구조를 아래에 도시한다.



[0141]

[0142] 본 발명을 설명하기 위해서, 먼저 층간층이 없는 녹색 삼중항 디바이스들을 실시예 8 및 9 그리고 비교예 1 및 2 에서 제조한다. 층의 조성은 각각의 경우 바인더로서의 30 % 의 폴리스티렌 (Alfa Aesar 로부터의 GPC 표준,  $200,000 \text{ g/mol}$ ) 으로 이루어지는 매트릭스 중의 8 % 의 삼중항 방출체 (Merck 로부터의 TEG), 20 % 의 전자 전도체 (모두 Merck 로부터인 EL1 및 EL2), 30 % 의 광 밴드 갭 삼중항 매트릭스 (Merck 로부터의 TMM-004) 및 20 % 의 정공 전도체로 이루어진다. 채용된 정공 전도체는 한편 (실시예 4 에 따른) 4,4'-연결된 화합물이고, 다른 한편 상응하는 2,2'-연결된 화합물이다. 결과는 표 1에 나타난다. 명확히 하기 위해 (종래 기술에 따라 2,2'-연결되고 본 발명에 따른 화합물로서 4,4'-연결된) 사용된 정공 전도체들을 아래에 도시한다.



[0143]

표 1

[0144]

	전자 전도체	정공 전도체	Max.eff. [cd/A]
비교예 1	EL1	2,2'	27.4 cd/A
실시예 8	EL1	4,4'	29.4 cd/A
비교예 2	EL2	2,2'	12.7 cd/A
실시예 9	EL2	4,4'	20.7 cd/A

[0145]

제 2 시리즈의 실험들 (실시예 10 및 11 그리고 비교예 3 및 4) 에서, 층 중의 방출체 농도는 20 중량% 로 증가 된다. 반면, 디바이스 구조는 실시예 8 및 9 그리고 비교예 1 및 2 에서와 동일하다. 보다 높은 방출체 농도로 인해, 방출체가 퀀칭 분자의 직접적인 부근에 위치할 확률도 또한 증가한다. 예측에 따라서, 4,4'-빌딩 블록으로 달성될 수 있는 효율에 대한 영향도 결과적으로 마찬가지로 증가된다. 이 증가된 방출체 농도의 결과는 표 2에 나타낸다.

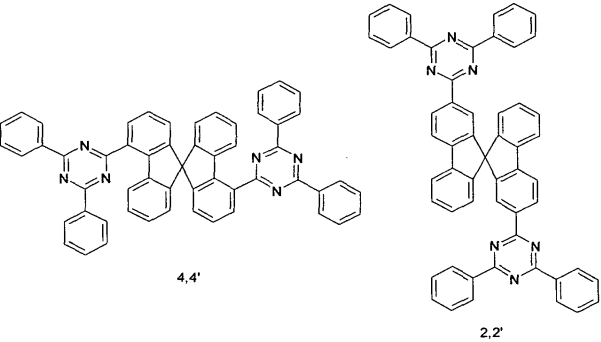
표 2

[0146]

	전자 전도체	정공 전도체	Max.eff. [cd/A]
비교예 3	EL1	2,2'	15.4 cd/A
실시예 10	EL1	4,4'	23.5 cd/A
비교예 4	EL2	2,2'	18.7 cd/A
실시예 11	EL2	4,4'	24.5 cd/A

[0147]

제 3 시리즈의 실험들 (실시예 12 및 비교예 5) 에서, 정공 전도체 대신에 (실시예 7에 의한) 4,4'-구성의 전자 전도체가 2,2'-구성의 전자 전도체와 비교된다. 어떠한 정공 전도체도 이 경우 채용되지 않기 때문에, 층간 층 (Merck 로부터의 HIL-012) 이 사용된다. 삼중항 방출체 (TEG, 20 중량 %, 전술한 실시예에서와 같음) 와 달리, EML 은 또한 다시 광 밴드 갭 매트릭스 (Merck 로부터의 TMM) 및 바인더로서의 폴리스티렌을 포함하였다. 이 경우 삼중항 층이 PEDOT 와 직접 접촉하지 않기 때문에, 수명이 여기서 또한 측정된다. 반면, 디바이스 구조는 상기에서 주어진 실시예에서와 동일하다. 여기서 4,4'-연결된 재료들도 또한 중요한 파라미터에 이로운 효과를 갖는다는 것이 명백하다. 이 시리즈의 실험들의 결과는 표 3에 나타낸다. 명확히 하기 위해 (종래 기술에 따라 2,2'-연결되고 및 본 발명에 따른 화합물로서 4,4'-연결된) 사용된 전자 전도체들을 아래에 도시한다.



[0148]

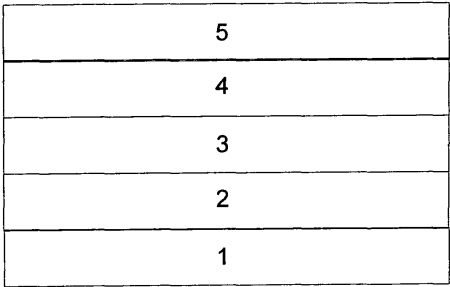
[0149]

표 3

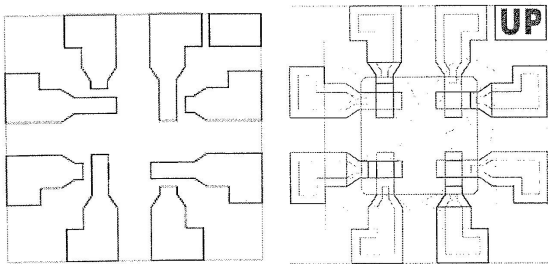
	전자 전도체	Max.eff. [cd/A]	수명 @ 1000 cd/m²
비교예 5	2,2'	20.5 cd/A	3200 h
실시예 12	4,4'	22.7 cd/A	4500 h

도면

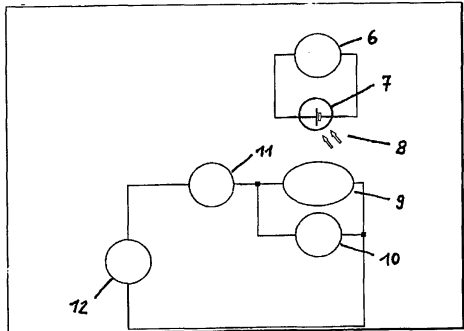
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제 3항, 제 17항

【변경전】

NAr2(위첨자)

【변경후】

NAr2 (아랫첨자)



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">KR101884027B1</a>	公开(公告)日	2018-08-29
申请号	KR1020127003816	申请日	2010-06-18
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	PARHAM AMIR HOSSAIN 파르함아미르호싸인 HEUN SUSANNE 호인주잔네 BREUNING ESTHER 브로이닝에스터		
发明人	파르함아미르호싸인 호인주잔네 브로이닝에스터		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/72 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/5048 C07D333/08 C07D403/10 C07C211/61 C07C217/94 C07D241/48 C09K2211/1029 C09K2211/1044 Y10S428/917 C09K11/06 C07C13/72 C07C43/21 C07C49/665 C07C2603/94 C07D209/86 C07D235/20 C07D251/24 C07D265/38 C07D333/16 C07D471 /10 C07F9/5325 C09B1/00 C09B23/14 C09B57/00 C09B57/008 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1033 C09K2211/1059 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10 /549		
优先权	102009032922 2009-07-14 DE		
其他公开文献	KR1020120052316A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及被4,4'-取代的螺芴，因此适用于具有优异特性的有机电致发光器件的功能材料。此外，本发明涉及在有机电致发光器件中用4,4'-取代的螺芴的制备方法和这些化合物的用途。

