



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0108221
 (43) 공개일자 2011년10월05일

(51) Int. Cl.
C07D 403/10 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0065798
 (22) 출원일자 2010년07월08일
 심사청구일자 2010년07월08일
 (30) 우선권주장
 102010013068.0 2010년03월26일 독일(DE)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
벡커 하인리히
 독일 65719 호프하임 임 로르스바흐탈 31
하일 홀거
 독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 할가르텐슈트라쎄 61
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 전자 장치용 화합물

(57) 요약

본 발명은, 전자 장치 내에서 기능성 재료로서의 이용, 특히 유기 전계발광 장치의 전하 운반층 및/또는 발광층 내에서의 이용을 위한 식 (I) 의 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법 및 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 전자 장치 내에서의 식 (I) 의 화합물의 용도 및 식 (I) 의 화합물을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈프라이처 후베르트

독일 68519 피어른하임 브루노-타우트-슈트라쎈 20

슈바이거 요헨

독일 60313 프랑크푸르트 암 마인 필벨러 슈트라쎈
34

포게스 프랑크

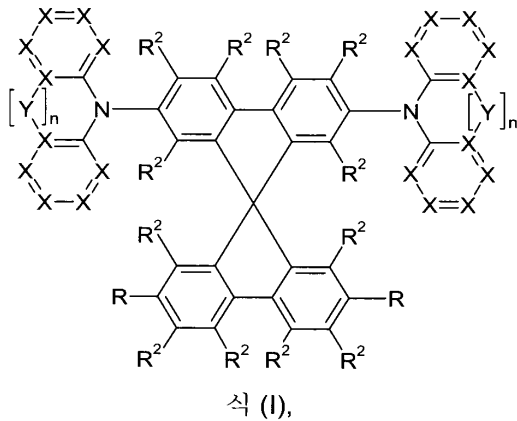
독일 67098 바트 뒤르크하임 바이드플라츠 2

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (I) 의 화합물:

[식 (I)]



[식 중, 사용된 부호 및 지수는 하기와 같다:

X 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, CH 또는 CR¹ 또는 C 이고, 하나 이상의 X 기가 CR¹ 이고,

만약 정확히 하나의 X 기가 두개의 아릴아미노기의 각각의 CR¹ 과 동일할 때, 이는 메타-위치에서 질소 원자에 결합할 수 없고, Y 기가 X 기에 결합되는 경우 X 는 C 이고;

Y 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 단일 결합, O, S, C(R⁴)₂ 또는 NR⁴ 이고;

R 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, CHO, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, OSO₂R³, OH, COOR³, CON(R³)₂, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(이 때 상기 알킬, 알케닐 및 알키닐기 내의 하나 이상의 CH₂ 기가 Si(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, -O-, -S-, -COO- 또는 -CONR³- 으로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알키닐기는 하나 이상의 R³ 기로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고, 이 때 2 개의 라디칼 R 은 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R¹ 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(이 때 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알키닐기 내에서 하나 이상의 CH₂ 기가 Si(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, -O-, -S-, -COO- 또는 -CONR³- 으로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알키닐기는 하나 이상의 R³ 기로 치환될 수 있음)이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R¹ 은 서로 연결될 수 있고, 고리계를 형성할 수 있고;

R² 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar)₂, N(R³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂,

$S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , OH, $COOR^3$, $CON(R^3)_2$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있고, 이 때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^3)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , -O-, -S-, -COO- 또는 $-CONR^3-$ 으로 치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R^2 는 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

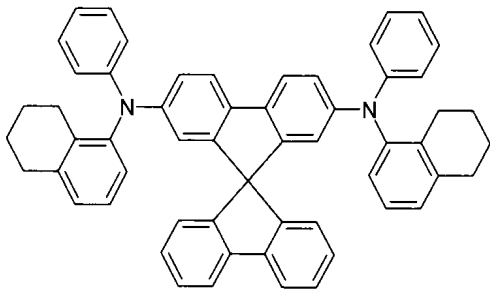
R^3 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하계, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^4)_2$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, OSO_2R^4 , OH, $COOR^4$, $CON(R^4)_2$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 로 치환될 수 있고, 이 때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO, SO_2 , NR^4 , -O-, -S-, -COO- 또는 $-CONR^4-$ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R^3 은 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R^4 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하계, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로 방향족 유기 라디칼이고, 추가로 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 치환될 수 있고; 이때 2 개 이상의 동일 또는 상이한 R^4 는 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

Ar 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하계, 5 내지 60 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있고;

n 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하계, 0 또는 1 이고, 이 때 n = 0 은 Y 기가 존재하지 않음을 의미하고;

그리고, 하기의 화합물은 제외된다:



청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 식 (I) 의 화합물 당 3 개 이상의 X 기가 식 CR^1 기를 나타내는 것을 특징으로 하는,

화합물.

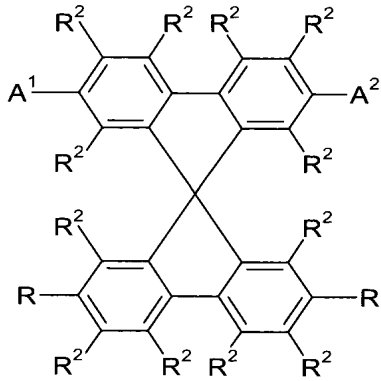
청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 방향족 6-원 고리당 1 내지 4 개의 X 기가 식 CR¹ 기를 나타내는 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하기 식 (II) 인 화합물:

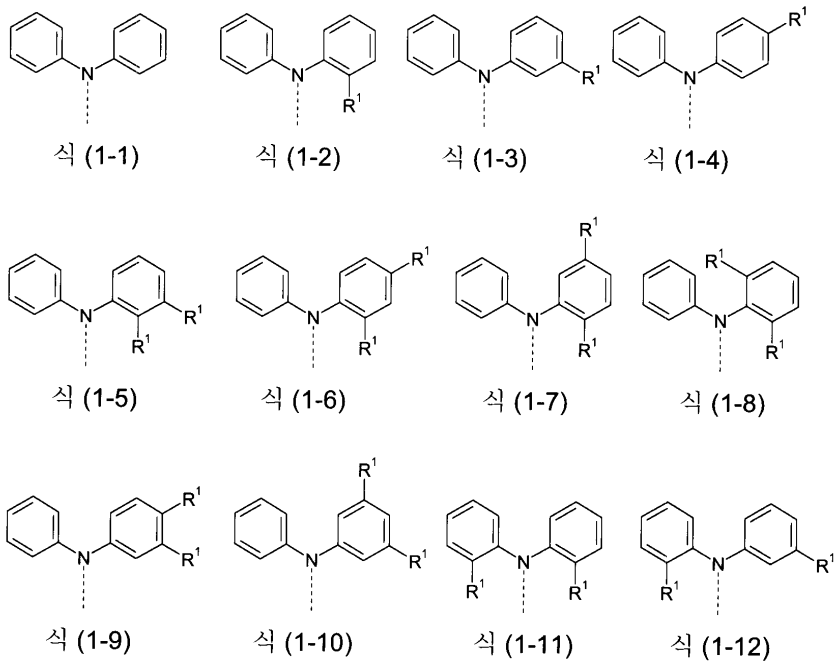
[식 (II)]

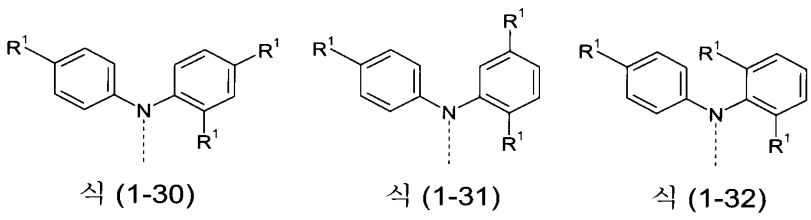
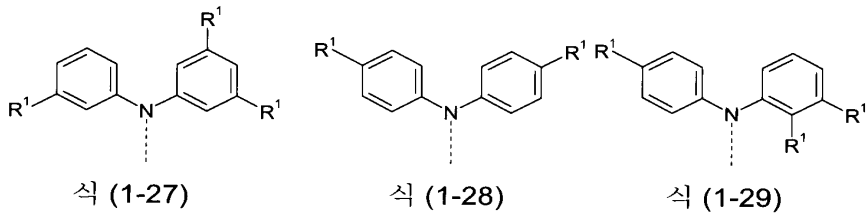
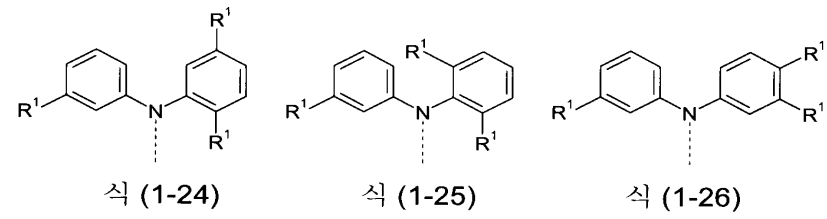
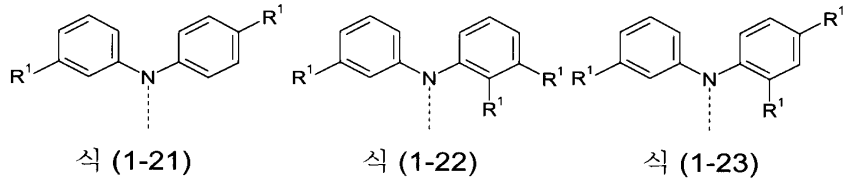
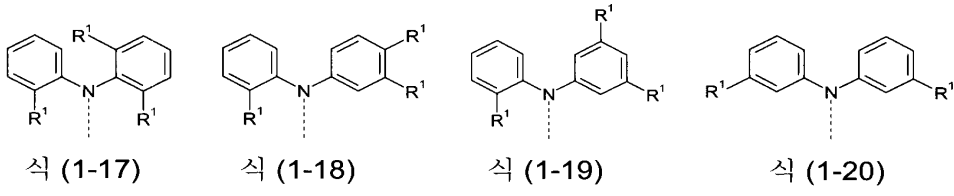
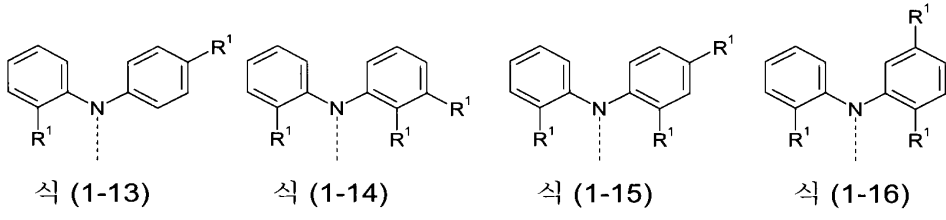


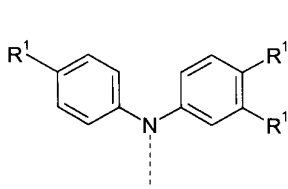
식 (II)

[식 중, R 및 R² 기는 제 1 항에서 정의된 바와 같고, 또한,

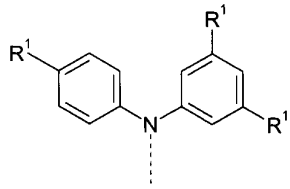
A¹, A² 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 하기의 식 (1-1) 내지 (1-55) 의 기로부터 선택된다:



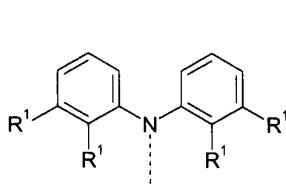




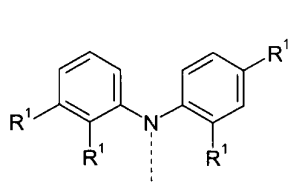
식 (1-33)



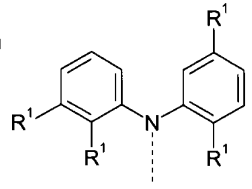
식 (1-34)



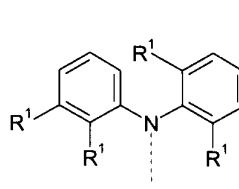
식 (1-35)



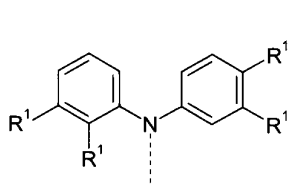
식 (1-36)



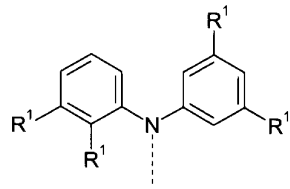
식 (1-37)



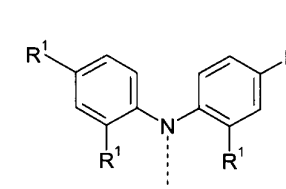
식 (1-38)



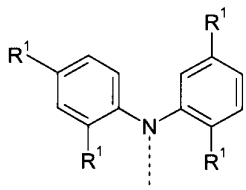
식 (1-39)



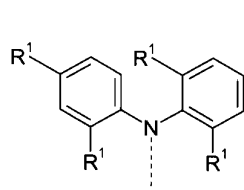
식 (1-40)



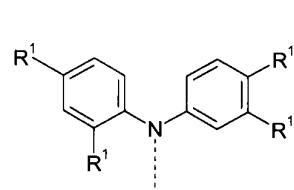
식 (1-41)



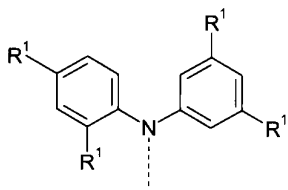
식 (1-42)



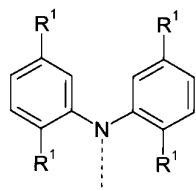
식 (1-43)



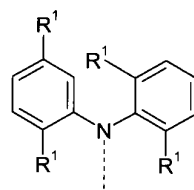
식 (1-44)



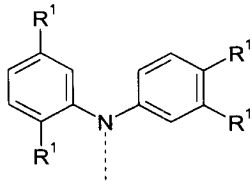
식 (1-45)



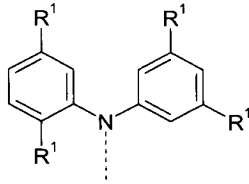
식 (1-46)



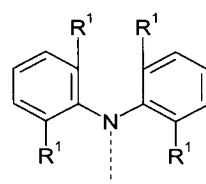
식 (1-47)



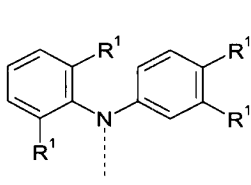
식 (1-48)



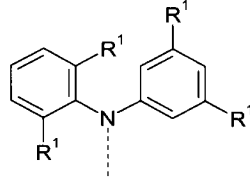
식 (1-49)



식 (1-50)



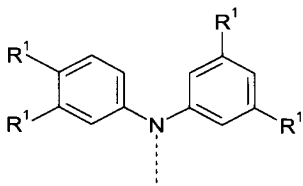
식 (1-51)



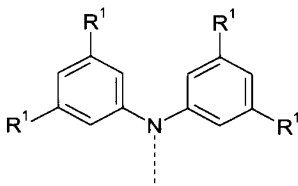
식 (1-52)



식 (1-53)



식 (1-54)



식 (1-55),

(식 중, 점선은 상기 기로부터 스피로비플루오렌 단위로의 결합을 나타내고, R¹ 은 제 1 항에서 정의된 바와 같고, A¹ 및 A² 둘다가 식 (1-1) 의 기를 나타내는 경우는 제외되고, 또한 A¹ 및 A² 둘다가 식 (1-3) 의 기를 나타내는 경우는 제외된다).

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 식 (II) 에서, 2 개의 A¹ 및 A² 기가 동일한 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R 은, 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 으로 치환될 수 있는 5 내지 14 개의 방향족 고리원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R¹ 은, 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기를 나타내고, 이 때 상기 언급된 알킬기의 하나 이상의 CH₂ 기는 Si(R³)₂, C=O, NR³, -O-, -S-, -COO- 또는 -CONR³- 으로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬기는 하나 이상의 R³ 기로 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 8

제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물, 및 인광성 도펀트 및/또는 추가의 매트릭스 재료에서 선택되는 하나 이상의 추가의 화합물을 포함하는 혼합물.

청구항 9

하나 이상의 상기 식 (I) 의 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형.

청구항 10

하나 이상의 아릴아미노기를 스피로비플루오렌 유도체에 주입하기 위해 하나 이상의 유기 금속성 커플링 반응을 사용하는 것을 특징으로 하는, 상기 식 (I) 의 화합물의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 따른 하나 이상의 화합물 및/또는 제 8 항에 따른 혼합물을 포함하는 전자 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 제 1 항에 따른 화합물을 정공 운송층 또는 정공 주입층 내에서 정공 운송 재료로서 사용하고/사용하거나, 발광층 내에서 매트릭스 재료로서 사용하는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 장치.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 전자 장치는 유기 집적 회로(O-IC), 유기 전계-효과(field-effect) 트랜지스터(O-FET), 유기 박막 트랜지스터(O-TFT), 유기 발광 트랜지스터(O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광 수용기, 유기 전계-퀸치(field-quench) 장치 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 장치(OLED) 인 것을 특징으로 하는, 전자 장치.

청구항 14

제 11 항에 있어서, 제 1 항에 따른 화합물을 유기 전계발광 장치 내에서 정공 운송 재료, 매트릭스 재료, 발광체 재료, 전하 차단 재료, 정공 주입 재료 및/또는 정공 차단 재료로서 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 15

제 11 항에 있어서, 제 8 항에 따른 혼합물을 전자 장치의 전계발광층 내에서 사용하는 것을 특징으로 하는, 전자 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전자 장치 내에서 기능성 재료로서의 이용, 특히 유기 전계발광 장치의 전하 운반층 및/또는 발광층에서의 이용에 적합한 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법 및 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 전자 장치 내에서의 상기 화합물의 용도 및 상기 화합물을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 장치용 기능성 재료의 영역, 특히 유기 전계발광 장치(OLED)용 기능성 재료의 영역에 있어, 장치의 성능 데이터의 향상을 달성할 수 있는 신규 화합물에 대한 수요가 있다.

[0003] 유기 전계발광 장치의 일반적인 구조는, 예컨대 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기술되어 있다.

[0004] 이러한 장치의 성능 데이터와 관련하여 하기의 점들에 대한 개선의 요구가 계속되고 있다:

[0005] 1, 특히 형광성 OLED 에 있어, 전력 효율의 증가가 요구된다.

[0006] 2. 장치의 가동 수명에 있어, 특히 청색 발광의 경우 개선의 요구가 있다.

[0007] 3. 장치의 가동 전압을 감소시키는 것이 요구된다. 이것은 특히 모바일 적용에 있어 매우 중요하다.

[0008] 유기 전계발광 장치에서의 이용을 위한 기능성 재료와 관련하여, 하기에 언급되는 특성을 갖는 물질에 대한 수요가 계속되고 있다. 그 중에서도, 이러한 수요는 장치의 물질 특성 및 상기 물질을 포함하는 장치의 성능 데이터의 상관관계 및 상기 물질의 산업 공정화 가능성의 요구로부터 유발되었다.

- [0009] 1. 증가된 전하-담체 이동도(정공 이동도). 이는, 바람직하게는 이용 전압을 감소시키며, 따라서 OLED의 전력 효율이 증가하게 된다. 상기 특성은, 마찬가지로, 장치의 고효율을 달성하기 위한 유기 태양 전지 내의 상기 물질의 이용에도(저(低) 재결합) 상당히 중요하다. 상기 특성은, 마찬가지로, 유기 반도체(예컨대 전계 효과 트랜지스터)로서의 물질의 이용에 상당히 중요한데, 이는 동작 주파수를 높게 할 수 있고, 이는 다수의 적용에 필요하기 때문이다.
- [0010] 2. 증발온도에서, 오랜 기간(바람직하게는 며칠)에 걸친 분해에 대한 물질의 안정성. 이것은, 특히 상기 장치를 제조하는 동안, 승화에 의한 물질의 정제 및 기체 상으로부터의 물질의 침적과 같은 산업 공정에서 중요하다.
- [0011] 3. 바람직하게는 기체 상으로부터의 침적 및/또는 용액으로부터의 프린트 과정 동안에, 적절한 조건 하에 비결정성 필름을 형성하는 경향. 상기 특성은 보통 높은 유리 전이 온도(Tg)와 관련이 있다.
- [0012] 4. 예를 들어 상기 물질의 수송 동안의 취급을 단순화 시켜주는, 산업 공정 동안의 환경적 영향(예컨대 공기 중 산소 및/또는 습도)에 대한 적절한 안정성. 인쇄 공정에서 상기 물질의 이용에 있어, 특히, 문제의 화합물이 적절한 시간에 걸쳐 용액 내에서의 산화에 안정적일 것이 또한 필요하다.
- [0013] 5. 고순도 및 고수율을 달성하기 위한 우수한 합성적 접근가능성. 이는 물질 가격을 낮춰주고, 경제적 효율을 높여준다.
- [0014] 스피로비플루오렌 골격을 갖는 기능성 재료의 이용은 선행 기술로서 공지되어 있다. 예컨대, EP 0676461 A2에는, 스피로비플루오렌 골격의 2, 2'-, 7- 및 7'-위치에 아릴아미노기를 함유하는 화합물을 포함하는 스피로비플루오렌 유도체, 및 유기 전계발광 장치 내에서의 이들의 이용에 대해 기술되어 있다.
- [0015] 상기 화합물들은 테트라(비스아릴아미노)스피로비플루오렌이며, 상대적으로 높은 분자량을 갖는다. 그러나, 특히 상기 언급된 장치간의 온도 안정성에 대한 요구와 관련하여, EP 0676461 A2에 기술된 스피로비플루오렌보다 저분자량을 가지나, 여전히 양호한 성능 특성을 갖는 신규 기능성 재료에 대한 수요가 있다.
- [0016] 또한, US 2009/167161 A1에는, 유기 전계발광 장치 내 기능성 재료로서 이용을 위해, 스피로비플루오렌 골격의 각각의 2,7-위치에 상이한 디아릴아민 치환기를 함유하는, 스피로비플루오렌 유도체가 기술되어 있다. 상기 재료는 2', 7'-위치 내에 디아릴아민 치환기를 운반하지는 않는다.
- [0017] 그러나, 우수한 합성적 접근성을 가지고, 따라서 경제적으로 제조될 수 있는, 특히 동급 또는 향상된 전하-담체 이동도를 갖춘 신규 기능성 재료에 대한 수요가 여전히 있다.
- [0018] 또한, JP 11-273863 A에는, 각각의 2,7-위치에 디아릴아미노 치환기를 갖지만 치환기를 운반하지 않거나 2',7'-위치에 아릴 또는 헤테로아릴 치환기와 같은 기타의 치환기를 운반하지 않는 스피로비플루오렌 유도체가 기술되어 있다. JP 11-273863 A에 기술되어 있는 상기 화합물은, 각각의 디아릴아미노 라디칼의 아릴기에 추가의 치환기를 운반하지 않는다.
- [0019] 그러나, 신규 기능성 재료, 특히 비결정성 필름을 형성하는 강한 성향 및 유기 용매에서의 우수한 용해도를 동시에 가지며, 이와 함께 동급의 전하-담체 이동도를 갖춘 재료에 대한 수요가 여전히 있다.

발명의 내용

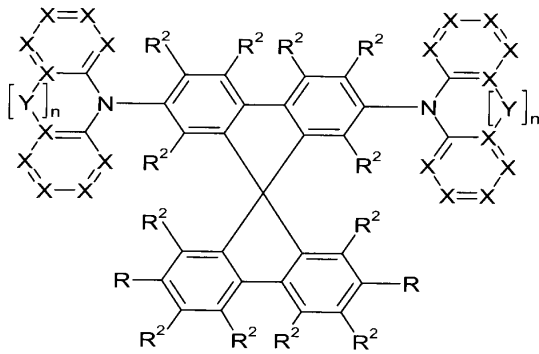
해결하려는 과제

- [0020] 예컨대, 본 발명의 목적은 신규 기능성 재료, 특히 상기 언급된 하나 이상의 유리한 특성을 갖는 전자 장치용 신규 정공 운송 및/또는 정공 주입 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기 기술된 바와 같이, 종래 기술에 기술된 화합물에 있어, 특히 상기 개별적으로 언급된 점들과 관련한 추가적 개선이 요구된다.
- [0022] 놀랍게도, 디아릴아미노 치환기의 아릴기에 하나 이상의 알킬 치환기를 함유하는 2,7-디아릴아미노-치환 스피로비플루오렌 유도체가, 유기 전계발광 장치 내에서 기능성 재료, 특히 정공 운송 및/또는 정공 주입 재료로서의 이용에 매우 적합하다는 것을 발견하였다. 특히, 상기 화합물은 상기 언급된 하나 이상의 특성과 관련된 향상을 수반한다.

[0023] 따라서, 본 발명은 하기 식 (I) 의 화합물을 제공한다:



식 (I),

[0024]

[0025] [식 중, 사용된 부호 및 지수는 하기와 같다:

[0026] X 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, CH 또는 CR¹ 또는 C 이고, 하나 이상의 X 기는 CR¹ 이고,

[0027] 만약 정확히 하나의 X 기가 두개의 아릴아미노기의 각각의 CR¹ 과 동일할 때, 이는 메타-위치에서 질소 원자에 결합할 수 없고, Y 기가 X 기에 결합되는 경우 X 는 C 이고;

[0028] Y 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 단일 결합, O, S, C(R⁴)₂ 또는 NR⁴ 이고;

[0029] R 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, CHO, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, OSO₂R³, OH, COOR³, CON(R³)₂, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(이때 상기 알킬, 알케닐 및 알키닐기 내의 하나 이상의 CH₂ 기가 Si(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, -O-, -S-, -COO- 또는 -CONR³- 로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알키닐기는 하나 이상의 R³ 기로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴 옥시기, 또는 상기 계의 조합이고, 이 때 2 개의 라디칼 R 은 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0030] R¹ 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(이때 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알키닐기 내에서 하나 이상의 CH₂ 기가 Si(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, -O-, -S-, -COO- 또는 -CONR³- 으로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알키닐기는 하나 이상의 R³ 기로 치환될 수 있음) 이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R¹ 은 서로 연결될 수 있고, 고리계를 형성할 수 있고;

[0031] R² 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar)₂, N(R³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, CR³=C(R³)₂, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, OSO₂R³, OH, COOR³, CON(R³)₂, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(각각은 하나 이상의 라디칼 R³ 으로 치환될 수 있고, 이 때 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 Si(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³,

$P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 또는 $-CONR^3-$ 으로 치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R^2 는 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

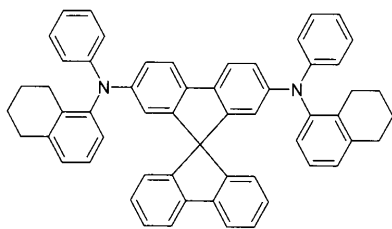
[0032] R^3 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^4)_2$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, OSO_2R^4 , OH, $COOR^4$, $CON(R^4)_2$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기, 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기(각각은 하나 이상의 라디칼 R^4 로 치환될 수 있고, 이 때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO, SO_2 , NR^4 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 또는 $-CONR^4-$ 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^4 로 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계의 조합이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R^3 은 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0033] R^4 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로 방향족 유기 라디칼이고, 추가로 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 치환될 수 있고; 이때 2 개 이상의 동일 또는 상이한 치환기 R^4 는 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0034] Ar 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 5 내지 60 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있고;

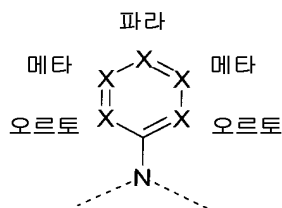
[0035] n 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 0 또는 1 이고, 이 때 n = 0 은 Y 기가 존재하지 않음을 의미한다;

[0036] 그리고, 하기의 화합물은 제외된다:



[0037]

[0038] 페닐 고리 상의 위치는 본 출원에서 유기 화학 분야의 당업자에 의해 통상 사용되는 것처럼 메타-, 파라- 및 오르토- 위치를 나타낸다. 하기에 의해 명확하게 표현된다.



[0039]

[0040] 또한, 본 발명의 목적을 위해, 아릴기는 6 내지 60 개의 탄소 원자를 함유하고; 본 발명의 목적을 위해, 헤테로

아릴기는 탄소 원자와 헤테로원자의 합이 5 이상인 조건에서 1 내지 60 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로 원자를 함유한다. 헤테로 원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본원에서 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순한 방향족 고리, 즉 벤젠 또는 단순한 헤테로 방향족 고리, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 티오피린 등, 또는 축합된(융합된) 아릴 또는 헤테로아릴기, 예컨대 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 카르바졸 등을 나타낸다.

[0041] 각각의 경우 상기 언급된 R² 또는 R³ 또는 R⁴ 로 치환될 수 있고 임의의 필요한 위치에서 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계에 연결될 수 있는 아릴 또는 헤테로 아릴기는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플로라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오피린, 벤조티오피린, 이소벤조티오피린, 디벤조티오피린, 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, 페난트르 이미다졸, 피리드이미다졸, 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 유도된 기를 의미한다.

[0042] 본 발명의 목적을 위해, 방향족 고리계는 6 내지 60 개의 탄소 원자를 고리계 내에서 함유한다. 본 발명의 목적을 위해, 헤테로 방향족 고리계는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 포함하며, 이들 원자중 하나 이상은 헤테로 원자이다. 상기 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 에서 선택된다. 본 발명의 목적을 위해, 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계는 본질적으로 오직 아릴 또는 헤테로아릴기만을 함유하는 것이 아니라, 대신 추가로, 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 비방향족 단위(바람직하게는 H 외의 원자 10% 미만), 예컨대 sp³-혼성 C, Si, N 또는 O 원자, sp²-혼성 C 또는 N 원자 또는 sp-혼성 C 원자에 의해 연결될 수도 있는 계를 의미하는 것으로 의도된다. 따라서, 본 발명의 목적을 위해, 예컨대 9-9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계가 또한 방향족 고리계를 의미하는 것으로 의도되고, 마찬가지로, 2 개 이상의 아릴기가, 예컨대 선형 또는 고리형 알킬, 알케닐, 또는 알키닐기 또는 실릴기에 의해 연결된 계가 방향족 고리계를 의미하는 것으로 의도된다. 2 개 이상의 아릴기 또는 헤테로아릴기가 하나 이상의 단일결합에 의해 서로 연결된 계는 또한 본 발명의 목적을 위한 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계가 된다.

[0043] 또한 각각의 경우 상기 정의된 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 임의의 필요한 위치에서 방향족 고리 또는 헤테로 방향족 고리계에 연결될 수 있는, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트라센, 벤조페난트라센, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플로란센, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인데노플루오렌, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오피린, 벤조티오피린, 이소벤조티오피린, 디벤조티오피린, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리드이미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 테난트록사졸, 이속사졸, 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-테트라아자페릴렌, 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, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸 또는 이들이 조합된 기로부터 유도된 기를 의미하는 것이다.

[0044] 본 발명의 목적을 위해, 추가로 각각의 H 원자 또는 CH₂ 기가 상기 라디칼 R² 및 R³ 의 정의에서 언급된 기로 치

환될 수 있는, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기 또는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기는, 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 의미한다. 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미한다.

[0045] 본 발명에 따르면, 식 (I) 의 화합물 당 2 내지 16 개의 X 기가 식 CR¹ 기를 나타내는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 3 내지 12 개인 것이 특히 바람직하다. 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 4 내지 8 개인 것이 매우 특히 바람직하다.

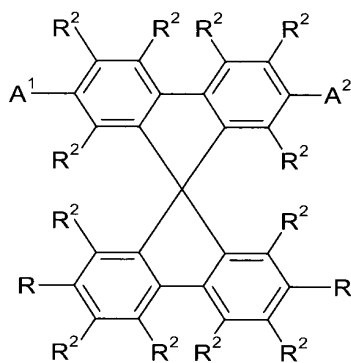
[0046] 본 발명에 따르면, 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 식 (I) 의 화합물 당 3 개 이상인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에 따르면, 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 식 (I) 의 화합물 당 4 개 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0047] 추가의 바람직한 구현예에서, 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 방향족 6-원소 고리 당 1 내지 4 개이고, 특히 바람직하게는 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 방향족 6-원소 고리 당 1 내지 3 개이고, 매우 특히 바람직하게는 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 방향족 6-원소 고리 당 1 내지 2 개이다. 특별하게 바람직하게는, 식 CR¹ 기를 나타내는 X 기는 방향족 6-원소 고리 당 정확히 1 개이다.

[0048] 본 발명의 바람직한 구현예에서, n = 0, 즉 Y 기는 존재하지 않는다.

[0049] 본 발명에 따른 화합물의 바람직한 구현예는 하기 식 (II) 로서 나타난다:

[0050] [식 (II)]

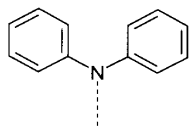


식 (II)

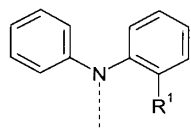
[0051]

[0052] [식 중, R 및 R² 기는 상기 정의된 바와 같고, 또한,

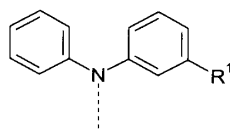
[0053] A^1, A^2 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 하기의 식 (1-1) 내지 (1-55) 의 기로부터 선택된다:



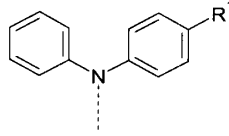
식 (1-1)



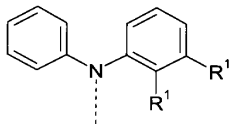
식 (1-2)



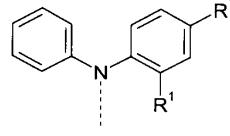
식 (1-3)



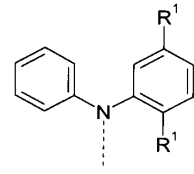
식 (1-4)



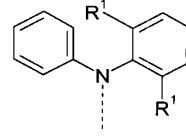
식 (1-5)



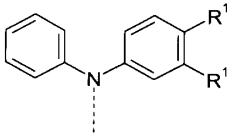
식 (1-6)



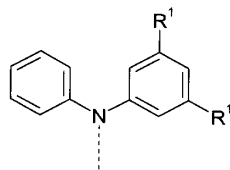
식 (1-7)



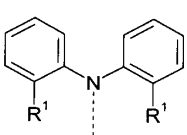
식 (1-8)



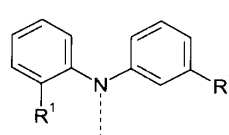
식 (1-9)



식 (1-10)

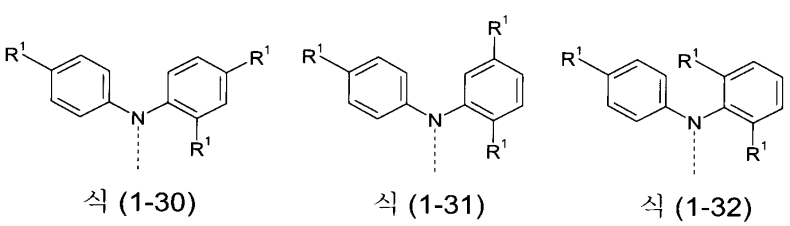
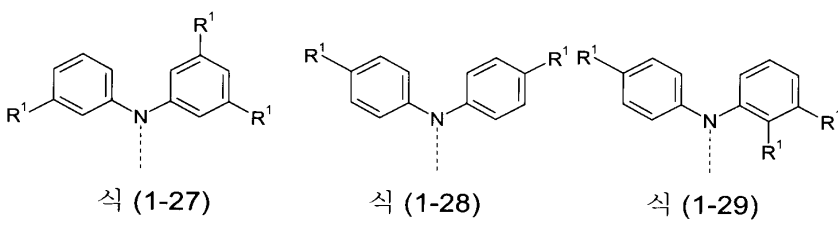
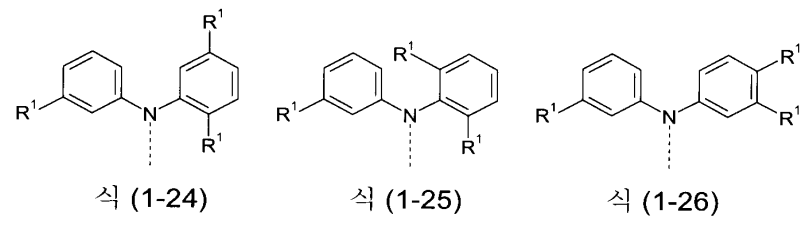
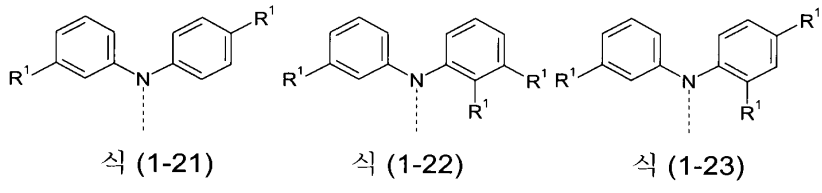
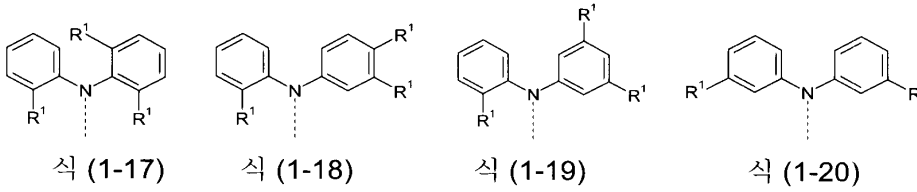
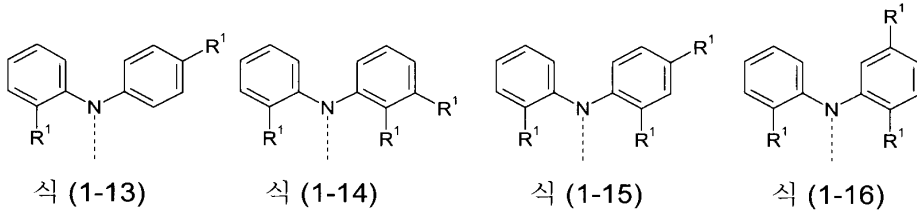


식 (1-11)

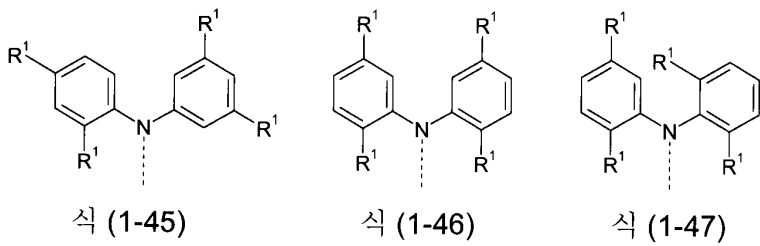
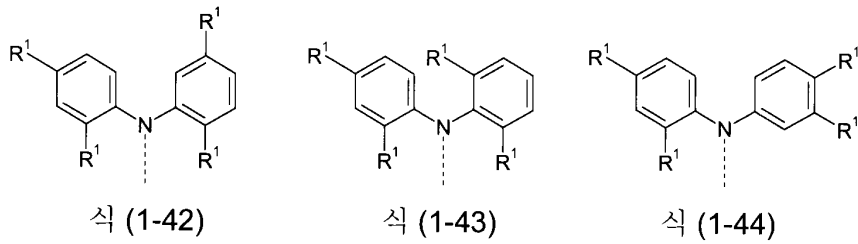
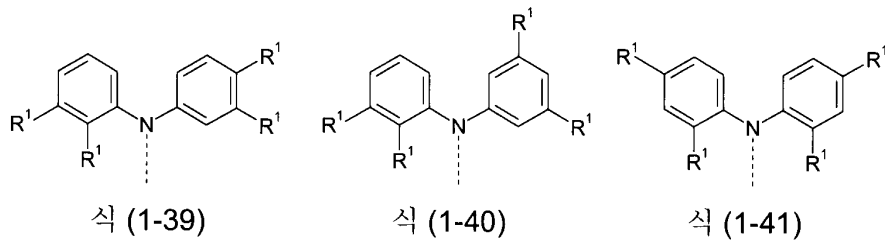
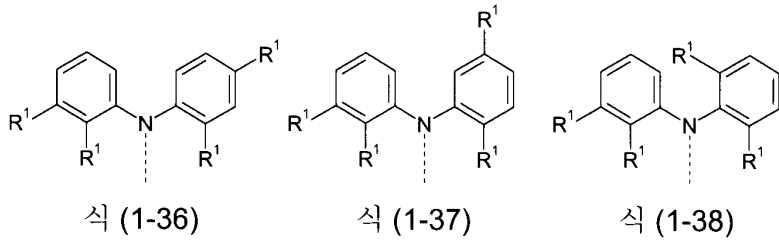
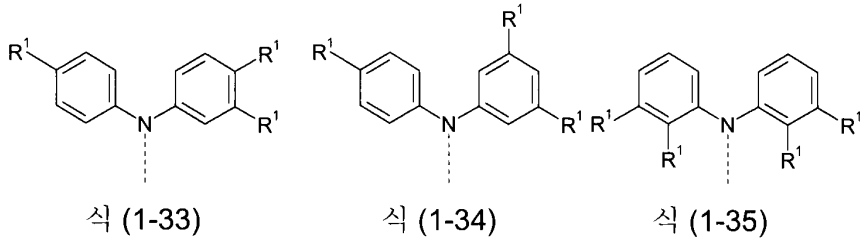


식 (1-12)

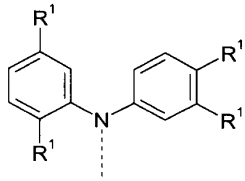
[0054]



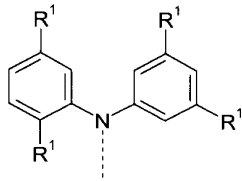
[0055]



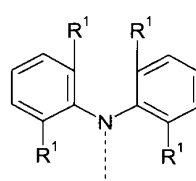
[0056]



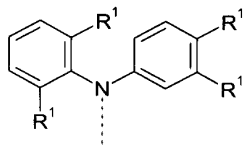
식 (1-48)



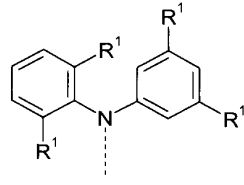
식 (1-49)



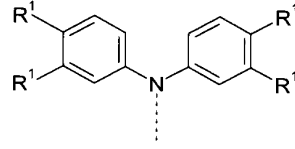
식 (1-50)



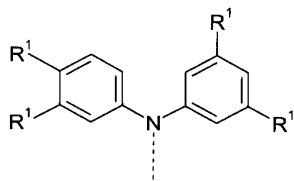
식 (1-51)



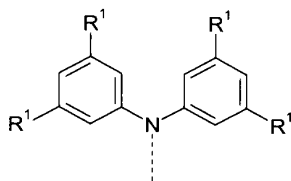
식 (1-52)



식 (1-53)



식 (1-54)



식 (1-55),

[0057]

[0058]

(식 중, 점선은 상기 기로부터 스피로비플루오렌 단위로의 결합을 나타내고, R^1 은 상기 정의된 바와 같고, A^1 및 A^2 둘다가 식 (1-1) 의 기를 나타내는 경우는 제외되고, 또한 A^1 및 A^2 둘다가 식 (1-3) 의 기로 나타내는 경우는 제외된다).

[0059]

A^1 및 A^2 의 기의 바람직한 구현에는 식 (1-4), (1-6), (1-9), (1-13), (1-15), (1-18), (1-21), (1-23), (1-26), (1-28), (1-29), (1-30), (1-31), (1-32), (1-33), (1-34), (1-36), (1-39), (1-41), (1-42), (1-43), (1-44), (1-45), (1-48), (1-51), (1-53) 및 (1-54) 이다.

[0060]

본 발명의 바람직한 구현예에서 A^1 및 A^2 가 동일하다.

[0061]

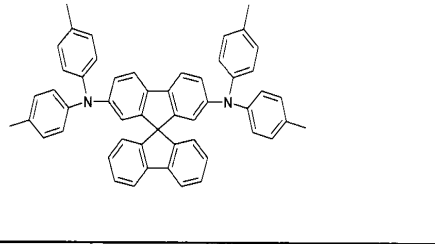
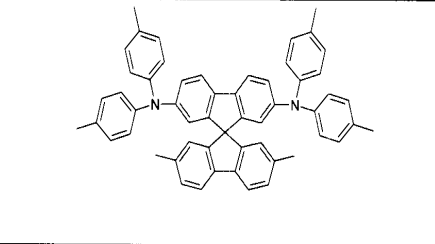
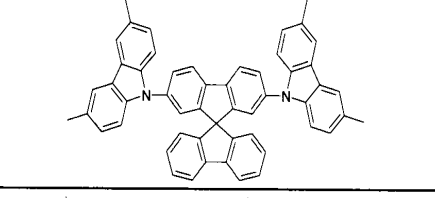
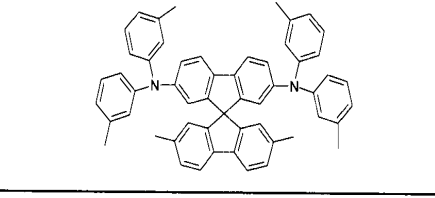
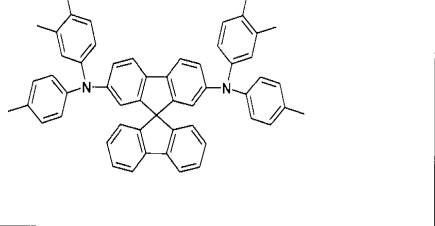
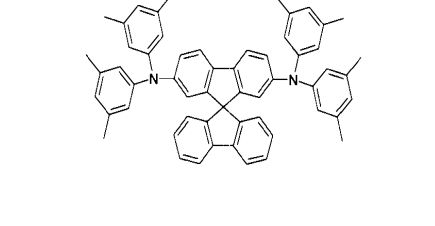
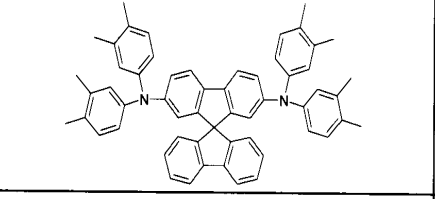
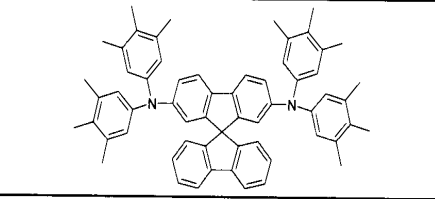
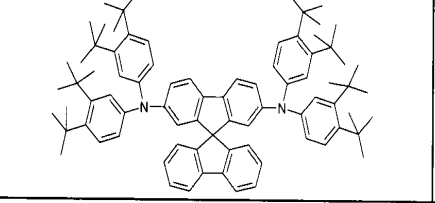
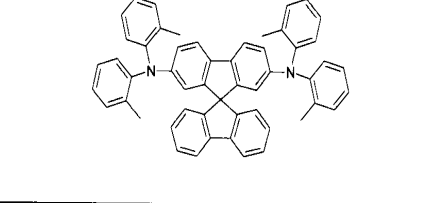
본 발명의 바람직한 구현예에서, R 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, CHO, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, CN, NO₂, $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , OH, COOR³, $CON(R^3)_2$, 또는 알케닐 및 알킬닐기의 하나 이상의 CH₂ 기가 $Si(R^3)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO₂, NR³, -O-, -S-, -COO- 또는 $-CONR^3-$ 으로 치환될 수 있는 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기(이 때 상기 알케닐 또는 알킬닐기는 하나 이상의 R³ 기로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 60 개의 방향족 고리원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기, 또는 상기 계들의 조합이고, 이 때 두 라디칼 R 은 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있다.

[0062]

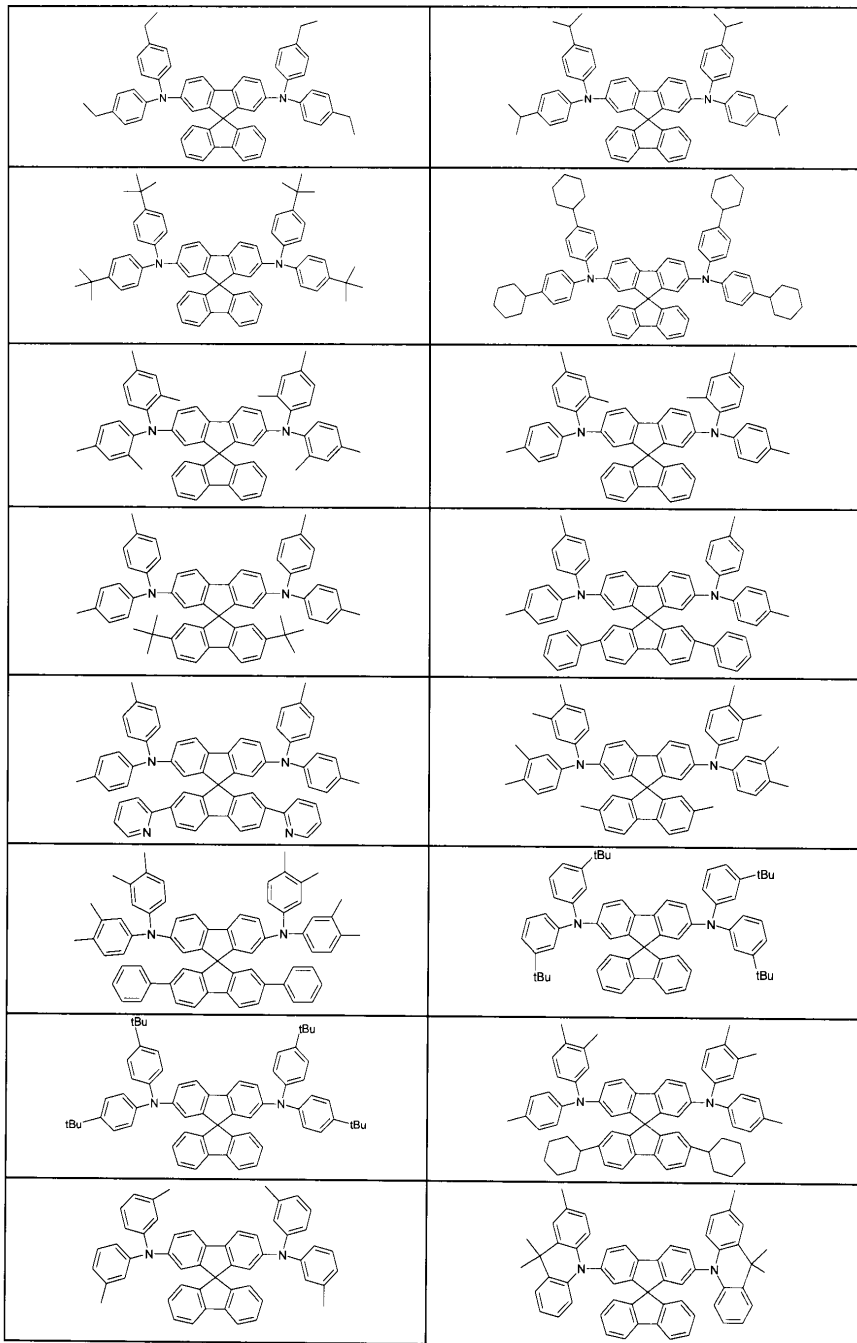
본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, R 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, $C(=O)R^3$, CN, $Si(R^3)_3$, COOR³, $CON(R^3)_2$, 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 또는 헤테로 방향족 고리계, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R³ 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 20 개의 방향족 고리원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기이다.

- [0063] R 은 매우 특히 바람직하게는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, 또는 각각의 경우 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 14 개의 방향족 고리원자를 갖는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계에서 선택된다.
- [0064] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 라디칼 R 은 동일하다.
- [0065] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R^1 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기, 또는 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐기이고, 이 때 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알킬닐기의 하나 이상의 CH_2 기는 $Si(R^3)_2$, $C=O$, NR^3 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 또는 $-CONR^3-$ 으로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬, 알케닐 및 알킬닐기는 하나 이상의 R^3 기로 치환될 수 있고, 2 개 이상의 라디칼 R^1 은 서로 연결될 수 있고, 고리계를 형성할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, R^1 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기이고, 이 때 상기 언급된 알킬기의 하나 이상의 CH_2 기는 $Si(R^3)_2$, $C=O$, NR^3 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 또는 $-CONR^3-$ 으로 치환될 수 있고, 상기 언급된 알킬기는 하나 이상의 R^3 기로 치환될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 매우 특히 바람직한 구현예에서, R^1 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기이고, 이 때, 이 중에서 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 및 2-에틸헥실이 매우 바람직하고, 특히 메틸이 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, R^2 는 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(Ar_2)$, $N(R^3)_2$, 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기(각각은 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있고, 이 때 하나 이상의 인접 또는 비인접 CH_2 기는 $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 또는 $-CONR^3-$ 로 치환될 수 있음), 또는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R^3 에 의해 치환될 수 있는 5 내지 20 의 방향족 고리원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 이 때 2 개 이상의 라디칼 R^2 는 서로 연결될 수 있고, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있다.
- [0069] R^2 는 특히 바람직하게는 H 또는 D 이고, 매우 특히 바람직하게는 H 이다.
- [0070] 본 발명의 추가의 구현예에서, Ar 은 각각의 경우, 동일하거나 상이하게, 하나 이상의 R^3 기로 치환될 수 있는, 5 내지 30 개의 방향족 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이다.
- [0071] 앞선 부분에서 설명된 바람직한 구현예들은, 본 발명에 따라, 필요에 따라 서로 조합될 수 있다. 특히, R , R^1 및 R^2 기의 바람직한 구현예는 본 발명에 따른 식 (II) 의 화합물의 바람직한 구현예와 조합될 수 있다. 또한, X 기의 바람직한 구현예와 R , R^1 및 R^2 기의 바람직한 구현예의 조합은 본 발명의 바람직한 구현예이다.

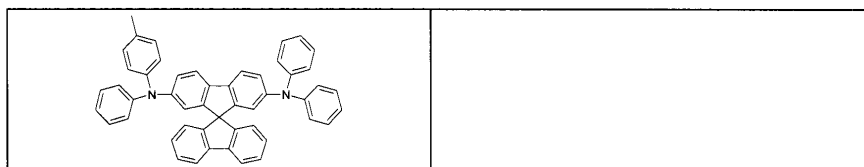
[0072] 본 발명에 따른 화합물의 예는 하기의 표와 같다.

[0073]



[0074]



[0075]

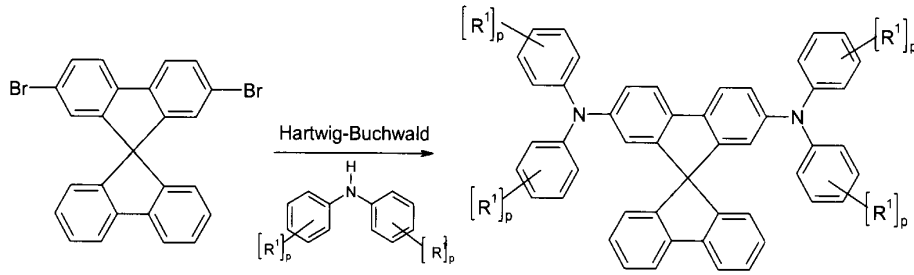
[0076]

본 발명에 따른 화합물은 당업자에게 공지된 합성 단계, 예컨대 브롬화, Suzuki 커플링, Hartwig-Buchwald 커플링 및 추가의 통상적인 유기 합성 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0077]

2'- 및 7'- 위치에서 치환되지 않은 본 발명에 따른 화합물의 제조는 예컨대 2,7-디브로모스피로비플루오렌 (Beijing Aglaia Techn. Develop. 사)으로부터 시작되고, 이것이 Hartwig-Buchwald 커플링에서 디페닐아민 화합물과 반응한다(반응식 1, R¹ 은 상기 정의된 바와 같고, p 는 동일하거나 상이하게, 0 내지 5 의 값이 될 수 있으며, 이 때 모든 p 는 동시에 0 이 될 수 없다). 상이하게 치환된 디페닐아민 중 다수는 상업적으로 이용가능하거나, 또는 이의 합성은 전문 서적에 공지되어 있다.

반응식 1

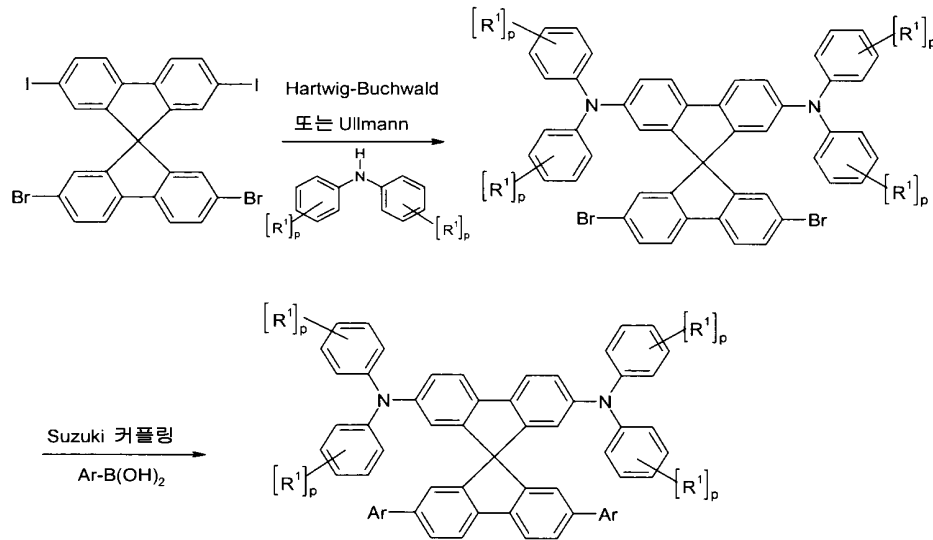


[0078]

[0079]

2'- 및 7'- 위치에서 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환된 본 발명에 따른 화합물의 제조를 위해, 예컨대 반응식 2에 기재된 공정을 따를 수 있다. 반응식 2의 Ar은 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

반응식 2



[0080]

[0081]

상기 공정은 2,7-디요오도-2',7'-디브로모스피로비플루오렌으로부터 시작하며, 합성법은 WO 2003/020790에 기술되어 있다. 제 1 단계에서, Hartwig-Buchwald 커플링 또는 Ullmann 반응에서, 스피로비플루오렌이 디아릴아미노 화합물(상기와 비교)과 반응한다. 제 2 단계에서, Suzuki 커플링에서, Ar기가 연속적으로 2' 및 7' 위치로 연속적으로 주입된다.

[0082]

따라서, 본 발명은, 스피로비플루오렌 유도체 내로 하나 이상의 아릴아미노기를 주입하기 위해 하나 이상의 유기금속 커플링 반응, 바람직하게는 Hartwig-Buchwald 반응을 사용하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 식 (I)의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0083]

본 발명은 또한 하나 이상의 식 (I)의 화합물 및 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형에 관한 것이다.

[0084]

본 발명에 따른 상기 제형은, 예컨대 유기 전계발광 장치의 제조에 이용된다.

[0085]

본 발명에 따른 식 (I)의 화합물은 전자 장치, 특히 유기 전계발광 장치(OLED)에 이용되는데 적합하다. 치환기에 따라, 상기 화합물은 유기 전계발광 장치의 상이한 기능 및 상이한 층에 사용된다. 상기 화합물은 바람직하게는 정공 운송 및/또는 정공 주입 층에 사용된다. 그러나, 상기 화합물은, 예컨대 발광 층 내의 형광 도펀트로서, 또는 발광층 또는 유기 전계발광 장치의 아웃커플링 내에서 형광 도펀트를 위한 매트릭스로서, 기타의 층 및/또는 기능에 사용될 수 있다.

[0086]

따라서, 본 발명은 전자 장치 내에서 본 발명에 따른 식 (I)의 화합물의 용도에 관한 것이다. 본원에서 전자 장치는 바람직하게는 유기 집적 회로(O-IC), 유기 전계-효과(field-effect) 트랜지스터(O-FET), 유기 박막 트랜지스터(O-TFT), 유기 발광 트랜지스터(O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-퀸치(field-quench) 장치 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 이

고, 특히 바람직하게는 유기 전계발광 장치 (OLED) 이다.

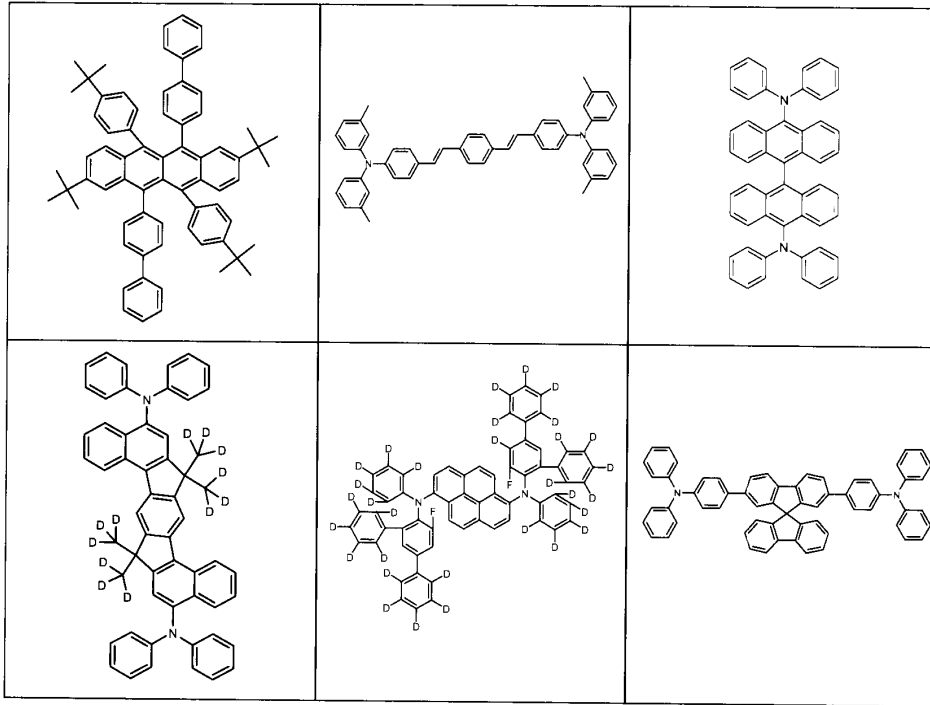
- [0087] 따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 전자 장치, 바람직하게는 유기 전계발광 장치에 관한 것이다.
- [0088] 정공 운송층, 발광층 또는 또 다른 층일 수 있는 하나 이상의 유기층이 식 (I) 의 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 발광층, 양극 및 음극을 포함하는 유기 전계발광 장치가 특히 바람직하다.
- [0089] 상기 층은 반드시 전극 사이에 위치할 필요는 없다.
- [0090] 양극, 음극 및 발광층과는 별도로, 상기 유기 전계발광 장치는 또한 추가의 층을 포함할 수 있다. 추가의 층은, 예컨대 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층, 전공 운송층, 정공 차단층, 전자 운송층, 전자 주입층, 전자 차단층, 여기자 차단층, 간이층, 전하 생성층(IDMC 2003, 대만; 회기 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL 장치 Having Charge Generation Layer*), 유기 또는 무기 p/n 접합 및/또는 아웃커플링층에서 선택된다. 그러나, 상기 각각의 층은 반드시 존재할 필요는 없고, 상기 층의 선택은 항상 사용되는 화합물에 따르며, 특히 또한 장치가 형광 또는 인광 전계발광 장치인지 여부에 따른다는 것에 주의해야 한다.
- [0091] 본 발명의 추가적 구현예에서, 상기 유기전계발광 장치는 다수의 발광층을 포함한다. 이 경우 발광층은, 특히 바람직하게는, 통틀어, 최대 발광 380nm 내지 750nm 의 다수의 발광층을 포함하며, 결국 백색광을 나타내는데, 즉 형광체 또는 인광체가 될 수 있고, 청색 또는 황색, 오렌지색 또는 적색을 발광하는 다양한 발광 화합물이 발광층에 이용된다. 특히 바람직한 것은, 3 원색계, 즉 3 개의 발광층을 갖는 계인데, 여기서 상기 층 중 하나 이상은 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하며, 상기 3 개 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색을 발광한다(예컨대, WO 05/011013 의 기본 구조를 참조). 선택적으로 및/또는 추가로, 본 발명에 따른 화합물은 또한 장치의 정공 운송층 내에 존재할 수 있다. 넓은 영역의 발광 영역을 갖고 따라서 백색광이 나타나는 발광체는 마찬가지로 백색 발광에 적합하다.
- [0092] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 하나 이상의 인광성 도펀트를 포함하는 전자 장치 내에서 사용된다. 본원에서 상기 화합물은 다양한 층에 사용될 수 있으며, 바람직하게는 정공 운송층, 정공 주입층 또는 발광층에 사용될 수 있다.
- [0093] 그러나, 식 (I) 의 화합물은 또한 하나 이상의 형광성 도펀트를 포함하는 전자 장치 내에서 본 발명에 따라 사용될 수 있다.
- [0094] 특히, 적합한 인광성 도펀트(=트리플렛(triplet) 발광체)는 바람직하게는 가시광 영역에서 적합한 여기 상에서 발광하는 화합물로서, 추가로 원자 번호가 20 보다 큰, 바람직하게는 38 보다 크고 84 보다 작은, 특히 바람직하게는 56 보다 크고 80 보다 작은 하나 이상의 원자를 함유한다. 상기 이용되는 인광성 발광체는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유리폼을 함유하고, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 목적을 위해, 모든 발광성 이리듐, 백금 또는 구리 착화물은 인광성 화합물로 간주된다.
- [0096] 상기 기술된 발광체의 예는 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 기술되어 있다. 일반적으로, 인광성 OLED 의 종래 기술에 따라 사용되고, 유기 전계발광 장치의 영역에서 당업자에게 공지된 모든 인광성 착화물이 적합하다. 당업자는 또한 추가의 인광성 착화물을, 유기 전계발광 장치 내에서, 본 발명에 따른 식 (I) 의 화합물과 조합하여 용이하게 사용할 수 있을 것이다.
- [0097] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 정공 운송 재료 또는 정공 주입 재료로서 사용된다. 그 후, 상기 화합물들은 바람직하게는 정공 운송층 및/또는 정공 주입층에서 사용된다. 본 발명의 목적을 위해, 정공 주입층은 음극에 직접 인접한 층이다. 본 발명의 목적을 위해, 정공 운송층은 정공 주입층 및 발광층 사이에 위치한다. 정공 운송층은 발광층에 직접 인접할 수 있다. 만약, 식 (I) 의 화합물이 정공 운송 재료 또는 정공 주입 재료로서 사용된 경우, 전자 수용체 화합물, 예컨대 F₄-TCNQ, 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445 에 기술된 화합물들로 상기 재료들을 도핑하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 추가적 구현예에서, US 2007/0092755 에 기술된 헥사아자트리페닐렌 유도체와 식 (I) 의 화합물을 조합하여 정공 운송 재료로서 사용한다. 본원에서는 상기 헥사아자트리페닐렌 유도체는 분리층에서 특히 바람직하게 사용된다.

- [0098] 따라서, 예를 들어, 바람직한 구조는 하기의 구조를 갖는다: 음극 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 정공 운송층. 마찬가지로, 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 다수의 연속적인 정공 운송층을 사용한 상기 구조가 가능하다. 마찬가지로, 하기의 구조가 바람직하다: 음극 - 정공 운송층 - 헥사아자트리페닐렌 유도체 - 2 개의 정공 운송층 중 하나 이상이 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 정공 운송층. 마찬가지로, 하나의 정공 운송층 대신 구조 내에서 다수의 연속적인 정공 운송층(하나 이상의 정공 운송층은 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함한다)을 사용하는 것이 가능하다.
- [0099] 만약 정공 운송층 내에서 정공 운송 재료로서 식 (I) 의 화합물을 사용하는 경우, 상기 화합물은 순수한 재료로서 사용, 즉 정공 운송체 내에서 100% 의 비율로 사용될 수 있거나, 또는 예컨대 미공개된 DE 102010010481.7 에 기술되어 있는 바와 같이 정공 운송체 내에 하나 이상의 추가적 화합물과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0100] 따라서, 또한 본 발명은 하나 이상의 식 (I) 의 화합물 및 하나 이상의 추가적 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것으로, 상기 추가적 화합물은 바람직하게는 예컨대 F₄-TCNQ 와 같은 전자 수용체 화합물에서 선택된 것이다. 상기 혼합물은 바람직하게는 유기 전계발광 장치 내의 정공 운송층 및/또는 정공 주입층에서 사용된다.
- [0101] 본 발명의 추가적 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 하나 이상의 도펀트, 바람직하게는 인광성 도펀트와 조합되어 매트릭스 재료로서 사용된다.
- [0102] 도펀트는, 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 계 내에서, 혼합물 내에서의 비율이 더 작은 성분을 의미한다. 이에 따라, 매트릭스 재료는, 매트릭스 재료 및 도펀트를 포함하는 계 내에서, 혼합물 내에서의 비율이 더 큰 성분을 의미한다.
- [0103] 발광 층 내에서 매트릭스 재료의 비율은 본원의 경우 50.0 내지 99.9부피%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5부피%, 특히 바람직하게는 형광성 발광층에서는 92.0 내지 99.5부피%, 인광성 발광층에서는 85.0 내지 97.0부피% 이다.
- [0104] 이에 따라, 도펀트의 비율은 0.1 내지 50.0부피%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0부피%, 특히 바람직하게는 형광성 발광층에서는 0.5 내지 8.0부피%, 인광성 발광층에서는 3.0 내지 15.0부피% 이다.
- [0105] 유기 전계발광 장치의 발광층은 또한 다수의 매트릭스 재료(혼합된 매트릭스 계) 및/또는 다수의 도펀트를 포함하는 계를 포함할 수 있다. 이 경우에 또한, 도펀트는 일반적으로 계 내에서 비율이 더 작은 물질이고, 매트릭스 재료는 계 내에서 비율이 더 큰 물질이다. 그러나 각각의 경우, 계 내에서의 각각의 매트릭스 재료의 비율은 각각의 도펀트의 비율보다 더 작을 수 있다.
- [0106] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 혼합된 매트릭스 계의 성분으로서 사용될 수 있다. 상기 혼합된 매트릭스 계는 바람직하게는 2 또는 3 개의 상이한 매트릭스 재료, 특히 바람직하게는 2 개의 상이한 매트릭스 재료를 포함한다. 본원에서, 상기 2 개의 상이한 매트릭스 재료는 1:10 내지 1:1, 바람직하게는 1:4 내지 1:1 의 비율로 존재할 수 있다. 상기 혼합된 매트릭스 계는 하나 이상의 도펀트를 포함할 수 있다. 상기 도펀트 화합물 또는 도펀트 화합물들은 함께, 본 발명에 따라, 혼합물 전체에 대하여 0.1 내지 50.0부피%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0부피% 의 비율을 가진다. 이에 따라, 매트릭스 성분들은 함께 혼합물 전체에 대하여 50.0 내지 99.9부피%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5부피% 의 비율을 가진다.
- [0107] 혼합된 매트릭스 계는 바람직하게는 인광성 유기 전계발광 장치에서 사용된다.
- [0108] 혼합된 매트릭스 계의 매트릭스 성분으로서 본 발명에 따른 화합물과 조합되어 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는, 방향족 케톤, 방향족 포스핀옥시드 또는 예컨대 WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 또는 DE 102008033943 에 따른 방향족 술폰옥시드 또는 술폰, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예컨대 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 08/086851 에 기술된 CBP (N,N-비스-카르바졸릴비페닐) 또는 카르바졸 유도체, 예컨대 WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 인돌로카르바졸 유도체, 예컨대 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 아자카르바졸 유도체, 예컨대 WO 07/137725 에 따른 양극성 매트릭스 재료, 예컨대 WO 05/111172 에 따른 실란, 예컨대 WO 06/117052 에 따른 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 예컨대 DE 102008036982, WO 07/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 트리아진 유도체, 예컨대 EP 652273 또는 WO 09/062578 에 따른 아연 착화물, 예컨대 미공개된 DE 102008056688.8 에 따른 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체, 예컨대 미공개된 DE 102009022858.6 에 따른 디아자포스플 유도체, 또는 예컨대 미공개된 DE 102009023155.2 에 따른 인데노카르바졸 유도체이다.
- [0109] 본 발명에 따른 상기 화합물들을 포함하는 혼합된 매트릭스 계에 사용되는 바람직한 인광성 도펀트는 상기 언급

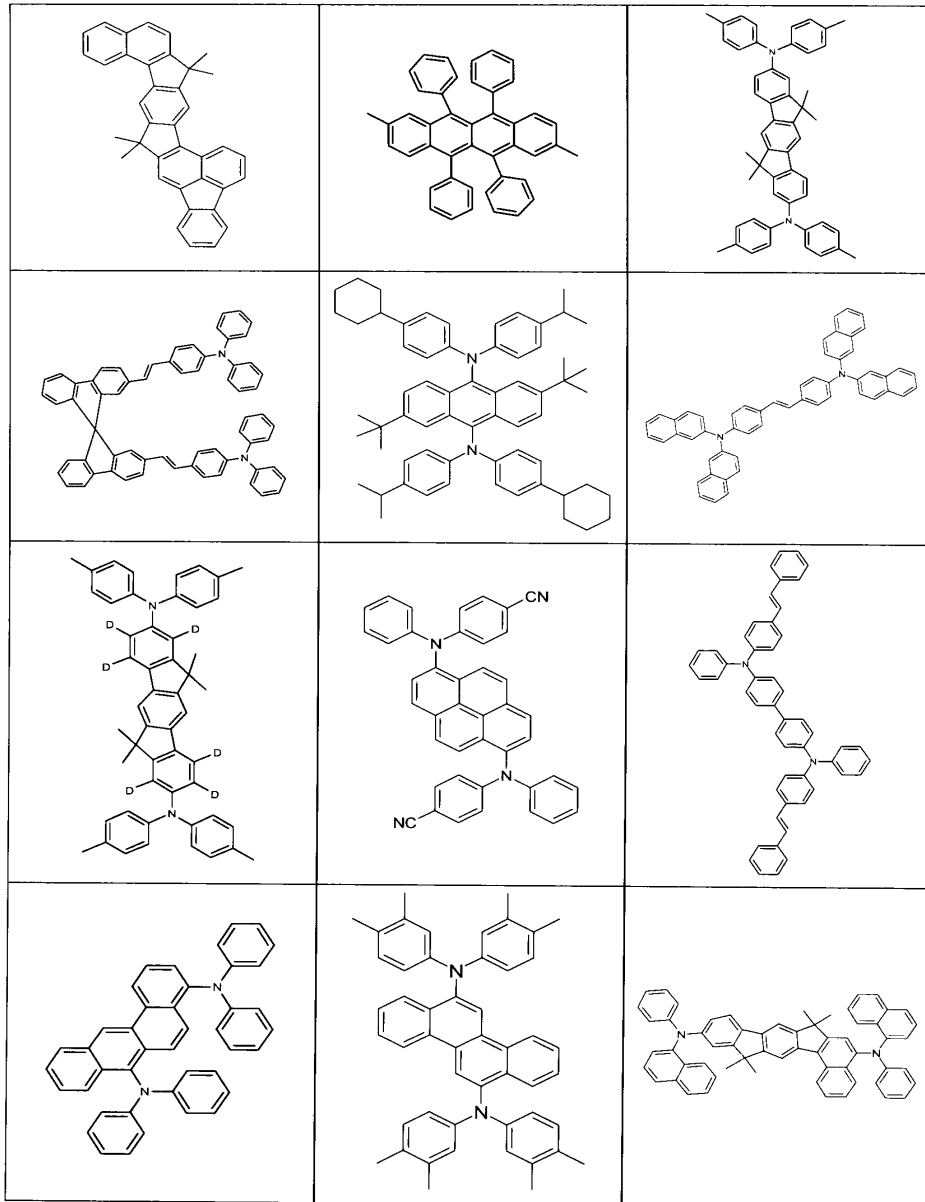
된 인광성 도펀트이다.

- [0110] 따라서, 본 발명은 또한 하나 이상의 식 (I) 의 화합물과, 인광성 도펀트 및/또는 추가적 매트릭스 재료에서 선택되는 하나 이상의 추가적 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이고, 상기 추가적 매트릭스 재료는 바람직하게는 방향족 케톤, 방향족 포스핀옥시드 또는 방향족 술폭시드 또는 술폰, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 아자카르바졸 유도체, 양극성 매트릭스 재료, 실란, 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 트리아진 유도체, 아연 착화물, 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체, 디아자포스플 유도체 및 인데노카르바졸 유도체이다.
- [0111] 본 발명의 추가적 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 발광층에서 형광성 발광 재료로서 사용된다. 이 경우, 본 발명에 따른 상기 화합물들은 바람직하게는 녹색 또는 청색 발광체로서 사용된다.
- [0112] 형광성 발광체로서 본 발명에 따른 화합물과 조합되어 사용되는 바람직한 매트릭스 재료는 하기의 한 부분에서 언급된다. 이들은 하기에서 형광성 발광체에 바람직하다고 언급되는 매트릭스 재료에 상응한다.
- [0113] 본 발명의 더욱 바람직한 구현예에서, 식 (I) 의 화합물은 아웃커플링 층에서 광학 아웃커플링 재료로서 사용된다.
- [0114] 아웃커플링층은 두개의 전극 중 하나의 측면에 적용되며, 전계발광층으로부터 돌려져 있고, 장치에 의한 발광의 아웃커플링을 향상시킨다. 아웃커플링층이 적용되는 전극은 투명하거나 부분적으로 투명하고 유기 전계발광 장치의 음극 또는 양극 중 하나일 수 있다.
- [0115] 아웃커플링층은 바람직하게는 10-200 nm, 특히 바람직하게는 30-100 nm 범위의 두께를 갖는다. 높은 유리 전이 온도를 갖는 본 발명에 따른 재료는 바람직하게는 아웃커플링층에서 사용된다. 아웃커플링층에서 사용되는 재료의 유리 전이 온도는 바람직하게는 120°C 초과, 특히 바람직하게는 150°C 초과이다. 또한, 본 발명에 따른 아웃커플링층에서 사용되는 재료는 가시 파장 영역에서의 흡수성을, 바람직하게는 낮게, 바람직하게는 무시할 수 있을 정도로 갖는다. 400-700 nm 범위에서 화합물의 흡수정도는 바람직하게는 0.05 미만, 특히 바람직하게는 0.01 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.001 미만이다.
- [0116] 각각의 기능 또는 각각의 기능성 층을 위해 본 발명에 따른 전자 장치 내에서 사용되는 재료는 바람직하게는 하기에 언급된다.
- [0117] 바람직한 형광성 발광체 재료는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류에서 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 포함하는 화합물이다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 비치환 스티릴기, 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 비치환 스티릴기, 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 비치환 스티릴기, 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족, 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 스티릴기는, 특히 바람직하게는 스티벤이고, 스티벤은 추가로 치환될 수 있다. 대응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 목적을 위해, 아릴아민 또는 방향족 아민은, 질소에 직접 결합된, 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계를 함유하는 화합물을 의미한다. 상기 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계의 하나 이상은 바람직하게는 축합된 고리계이며, 특히 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리원자를 갖는다. 상기의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 하나의 디아릴아미노기가 안트라센기, 바람직하게는 9-위치에 직접 결합된 화합물을 의미한다. 방향족 안트라센디아민은 두개의 디아릴아미노기가 안트라센기, 바람직하게는 9,10-위치에 직접 결합된 화합물을 의미한다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 상기와 유사하게 정의되는바, 디아릴아미노기가 바람직하게는 피렌의 1-위치 또는 1,6-위치에 직접 결합된다. 추가의 바람직한 발광체 재료는, 예컨대 WO 06/122630 에 따른 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민, 예컨대 WO 08/006449 에 따른 벤조인데노플루오렌아민 및 예컨대 WO 07/140847 에 따른 디벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민에서 선택된다. 스티릴아민의 부류에서의 발광체 재료의 예는 치환 또는 비치환된 트리스틸벤아민 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기술된 발광체 재료이다. 또한, DE 102008035413 에 기술된 축합된 탄화수소가 바람직하다.
- [0118] 바람직한 형광성 발광체 재료는 또한 본 발명에 따른 식 (I) 의 화합물이다.
- [0119] 또한, 적합한 발광체 재료는 하기의 표에 기재된 구조 및 JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO

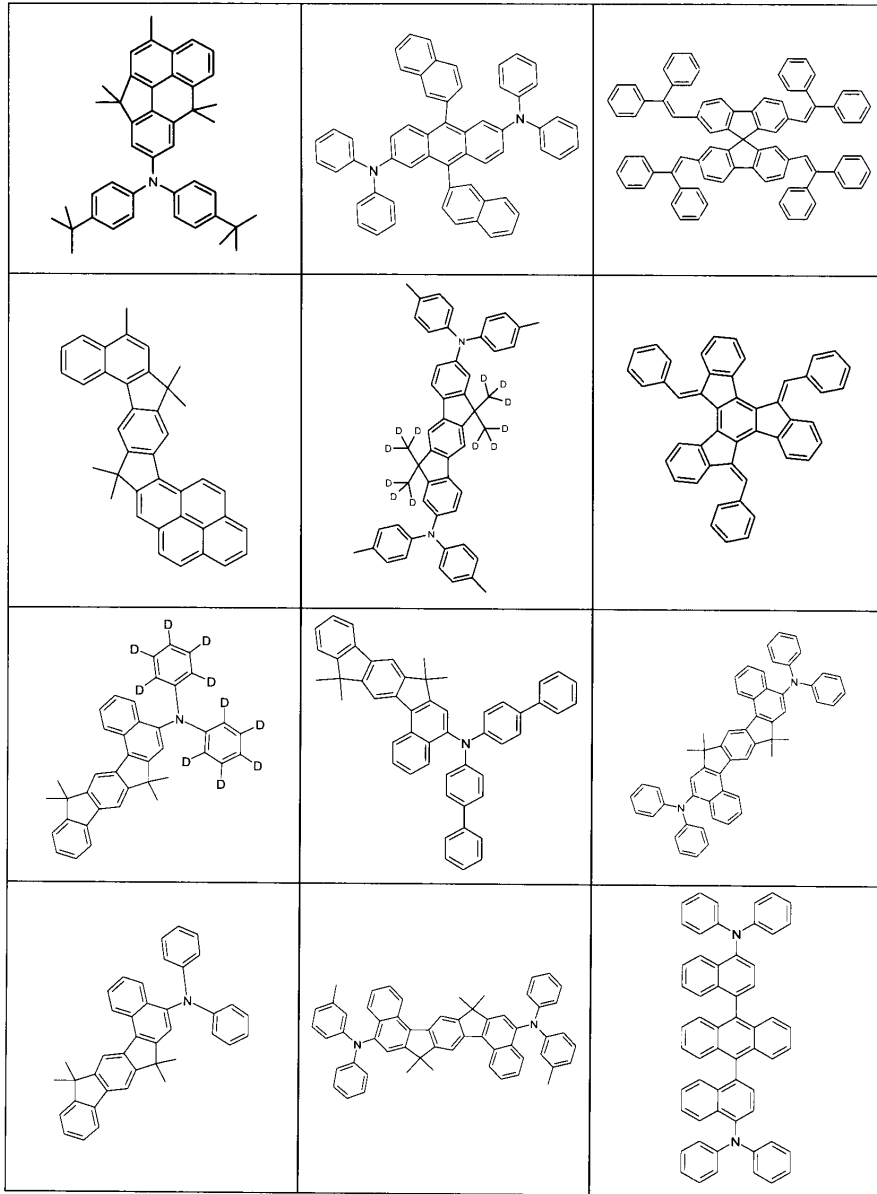
07/065678, US 2005/0260442 및 WO 04/092111 에 기술된 이 구조들의 유도체이다.



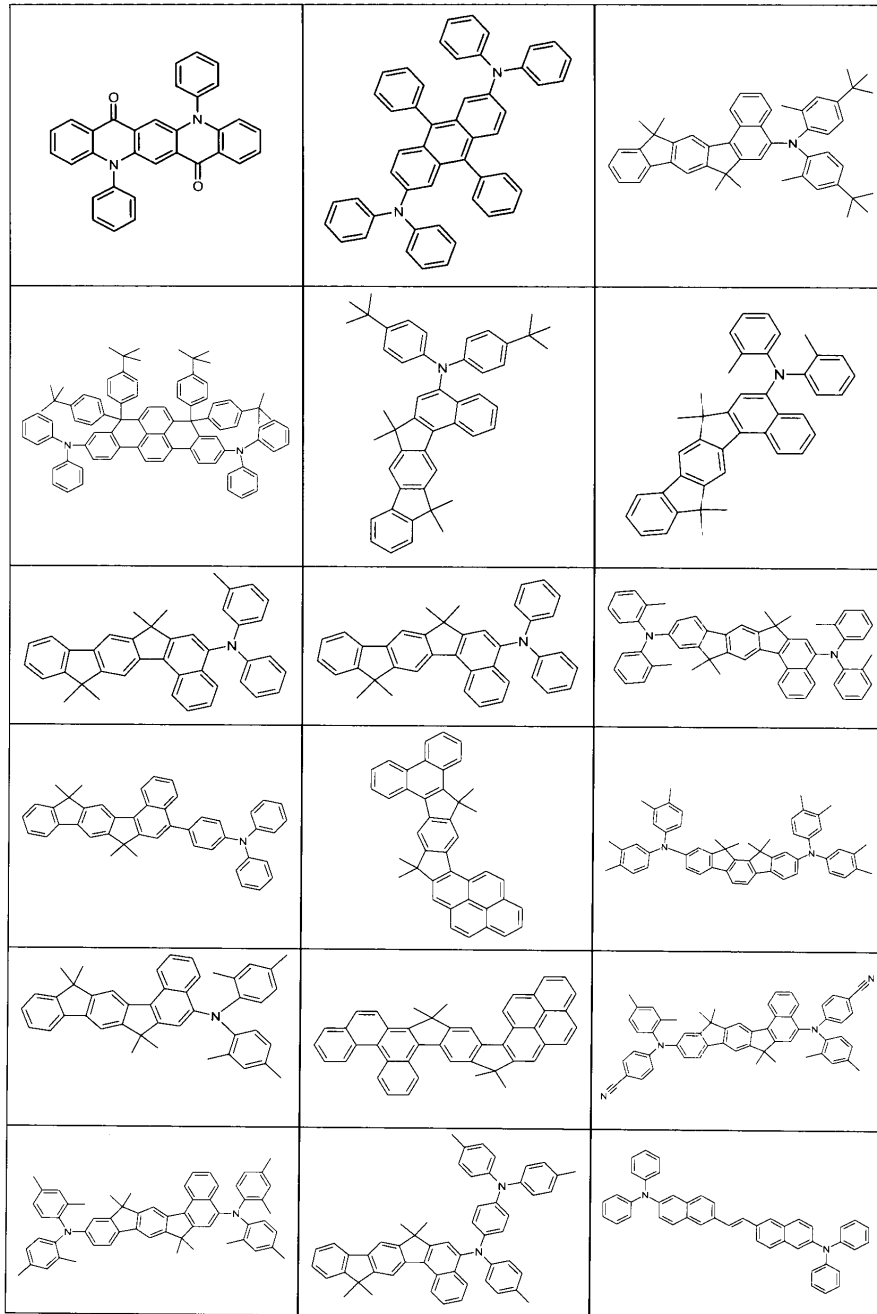
[0120]



[0121]



[0122]



[0123]

[0124]

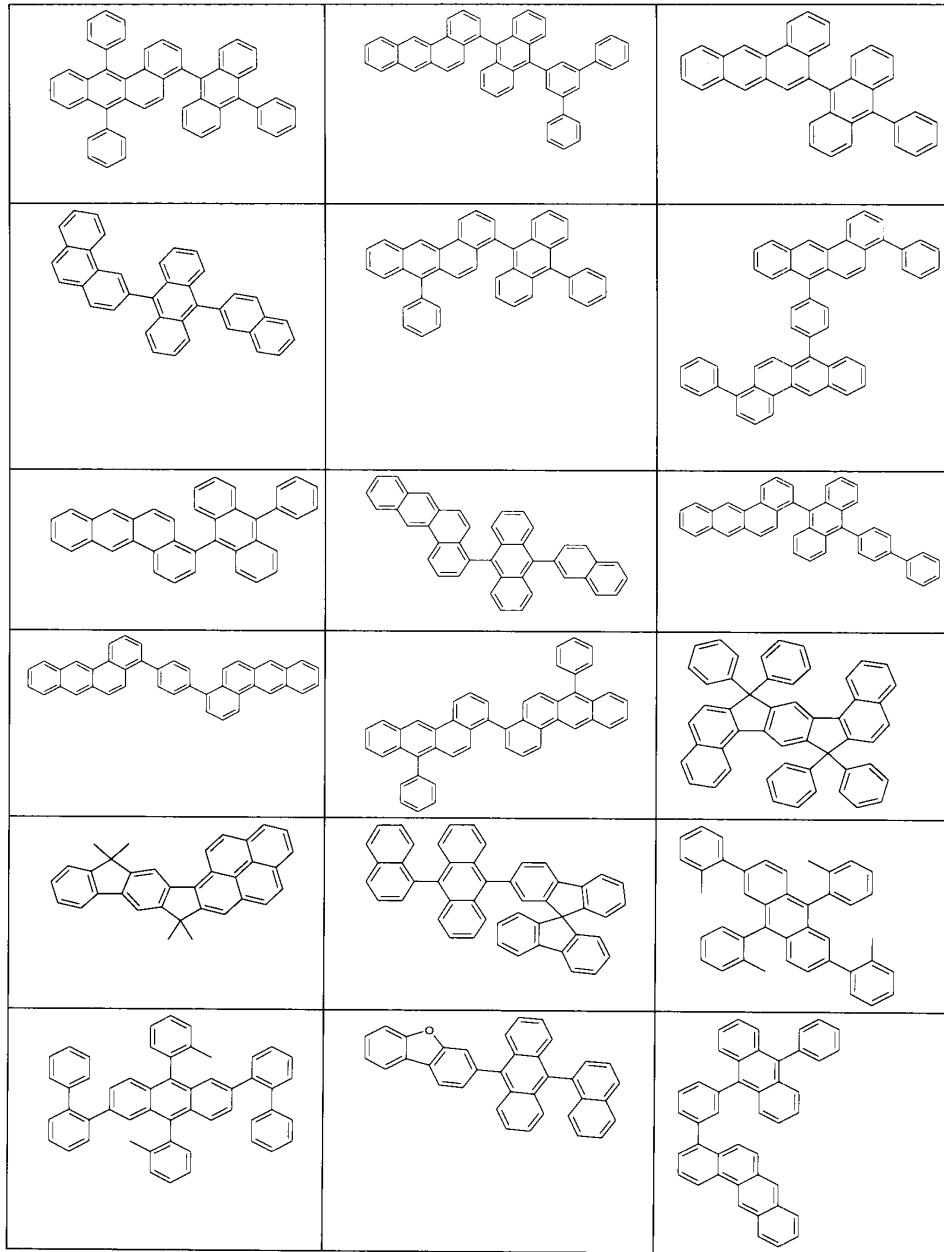
형광성 도펀트로서 바람직하게 사용될 수 있는 매트릭스 재료는, 다양한 부류의 물질로부터의 재료들이다. 바람직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌(예컨대 EP 676461 에 따른 2,2'7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합된 방향족 기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌(예컨대 EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달(polypodal) 금속 착화물(예컨대 WO 04/081017 에 따름), 정공 전도 화합물(예컨대 WO 04/058911 에 따름), 전자 전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀옥시드, 술폭시드 등(예컨대 WO 05/084081 및 WO 05/084082 에 따름), 아트로프 이성체(예컨대 WO 06/048268 에 따름), 보론산 유도체(예컨대 WO 06/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센(예컨대 WO 08/145239에 따름)의 부류에서 선택된다. 또한, 적절한 매트릭스 재료는 바람직하게는 본 발명에 따른 화합물이다. 본 발명에 따른 화합물 이외에, 특히 바람직한 매트릭스 재료는, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프 이성질체를 포함하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀옥시드 및 술폭시드의 부류에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 재료는 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프 이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류에서 선택된다. 본 발명의 목적을 위해, 올리고아릴렌은 3 개 이상의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0125]

바람직하게는 형광성 도펀트를 위한 적절한 매트릭스 재료는, 예컨대 WO 04/018587, WO 08/006449, US

5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 및 US 2005/0211958 에 기술된, 하기의 표에 기재된 재료 및 이들 재료의 유도체이다.

[0126]



[0127]



[0128]

[0129]

본 발명의 화합물에 더하여, 본 발명에 따른 유기 전계발광 장치의 정공 주입 또는 정공 운송층 내에서 또는 전자 운송층 내에서 사용될 수 있는 적절한 전하 운송 재료는, 예컨대 "Y. Shirota 등, *Chem. Rev.* **2007**, *107(4)*, 953-1010" 에 기술된 화합물, 또는 종래 기술에 따른 상기 층에 사용될 수 있는 기타 재료가 있다.

[0130]

유기 전계발광 장치의 양극은 낮은 일함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 다양한 금속, 예컨대 알칼리토금속, 알칼리금속, 주족(main-group) 금속 및 란타노이드(예를 들어 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등)와 같은 금속을 포함하는 다층화된 구조를 포함한다. 또한, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 및 은을 포함하는 합금, 예컨대 마그네슘 및 은을 포함하는 합금이 적합하다. 다층화된 구조의 경우, 상대적으로 높은 일함수를 갖는 추가 금속, 예컨대 Ag 또는 Al 과 같은 금속이 상기 금속에 추가되어 사용될 수 있고, 이에 따라 예컨대 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ba/Ag 과 같은 금속의 조합의 경우가 일반적으로 사용된다. 또한, 금속성 양극 및 유기 반도체

사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 간층(interlayer)에 주입되는 것이 바람직하다. 본 목적을 위해 적절한 것은, 예컨대 알칼리금속 불화물 또는 알칼리토금속 불화물이고, 대응하는 산화물 또는 카르보네이트가 또한 적절하다(예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등). 또한, 리튬 퀴놀리네이트(LiQ)가 본 목적을 위해 사용될 수 있다. 상기 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 사이이다.

[0131] 음극은 바람직하게는 높은 일함수를 갖는 재료를 포함한다. 음극은 바람직하게는 진공에서 4.5 eV 보다 큰 일함수를 갖는다. 본 목적을 위해 적절한 것은, 한편으로는 산화 환원 전위가 큰 금속, 예컨대 Ag, Pt 또는 Au 이다. 다른 한편으로는, 금속/금속산화물 전극(예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x)이 또한 바람직할 수 있다. 소정의 적용에 있어, 유기 재료(유기 태양 전지)의 조사 또는 광(OLED, O-레이저)의 커플링아웃을 용이하게 하기 위해 하나 이상의 전극은 투명하거나 부분적으로 투명하여야 한다. 본원에서 바람직한 음극 재료는 전도성 혼합 금속산화물이다. 특히 바람직한 것은 인듐틴옥사이드(ITO) 또는 인듐아연옥사이드(IZO)이다. 또한 바람직하게는, 전도성, 도핑된 유기 재료, 특히 전도성, 도핑된 중합체이다.

[0132] 전자기성 스펙트럼의 VIS 영역에서 높은 유리 전이 온도, 높은 광학 투명성 및 높은 굴절률을 갖는 재료는 선택적 아웃커플링층에 사용된다. 예를 들어, 다른 방법으로 높게 기능화된 올리고아릴렌, 아릴아민 또는 방향족 화합물이 아웃커플링층에 사용될 수 있다.

[0133] 본 발명에 따른 장치의 수명은 물 및/또는 공기의 존재하에 단축되기 때문에, 적절하게(적용에 따라) 구조화되고, 접촉되며, 최종적으로 밀봉된다.

[0134] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 장치는, 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 적용되며, 이 때 재료는 10⁻⁵ mbar 미만, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 단위내 기상 증착에 의해 적용되는 것을 특징으로 한다. 그러나, 본원에서는 보다 더 낮은 초기압력, 예컨대 10⁻⁷ mbar 미만이 또한 가능하다.

[0135] 마찬가지로 바람직한 유기 전계발광 장치는 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 공정에 의해 적용되거나 또는 담체 기체 승화의 보조를 받아 적용되는 것을 특징으로 하고, 이 때 재료는 10⁻⁵ mbar 내지 1 bar 사이의 압력에서 적용된다. 상기 공정의 특별한 경우로서 OVJP (유기 증기 제트 프린트) 공정이 있고, 이 때 재료는 노즐을 통해 직접 적용되고, 따라서 구조화된다(예를 들어, M. S. Arnold 등, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

[0136] 또한 바람직한 유기 전계발광 장치는, 하나 이상의 층이, 예컨대 스핀 코팅 또는 예컨대 스크린 프린트, 철판 인쇄 프린트, 노즐 프린트 또는 오프셋 프린트, 다만 특히 바람직하게는 LITI(광 열 전사, 열 전달 프린트) 또는 잉크젯 프린트와 같은 임의의 필요한 프린트 공정에 의해, 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 한다. 식 (I) 의 용해성 화합물은 본 목적에 필수적이다. 높은 용해도는 상기 화합물의 적절한 치환을 통해 달성될 수 있다.

[0137] 또한, 용액으로부터 하나 이상의 층 및 승화 공정에 의한 하나 이상의 층의 적용에 의해, 본 발명에 따른 유기 전계발광 장치를 제조하는 것이 바람직하다.

[0138] 본 발명에 따라, 하나 이상의 식 (I) 의 화합물을 포함하는 전자 장치는, 조명 내 광원 및 의료용 및/또는 화장용 광원(예컨대 광선 치료)으로서 디스플레이에서 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0139] 본 발명에 따른 화합물은 바람직하게는 유기 전계발광 장치 내에서 사용시, 종래 기술에 비해 하나 이상의 하기의 이점을 갖는다:

[0140] 1. 상기 화합물은 바람직하게는 100°C 초과와 높은 유리 전이 온도를 갖는다. 높은 유리 전이 온도는 전형적으로 우수한 필름 형성성과 연관있고, 이는 OLED 내에서 사용되는 재료에 대해 중요하게 요구되는 특성이다.

[0141] 2. 상기 화합물은 쉽게 승화되고, 승화시 분해되지 않거나 아주 조금 분해될 수 있다. 이는 화합물의 정제를 단순화시켜 화합물 내에서 높은 순도를 달성한다.

[0142] 3. 상기 화합물은 우수한 전하 운반성을 갖는다. 이는 작동 전압을, 대응하는 정공 운송층 또는 정공 주입층의 층 두께에 사실상 독립적이게 한다.

[0143] 본원의 내용 및 또한 하기의 실시예는, OLED 및 대응하는 디스플레이와 관련한 본 발명에 따른 화합물의 직접적인 이용에 대한 것이다. 발명의 상세한 설명의 한정에도 불구하고, 당업자라면 용이하게 본 발명에 따른 화합물을, 언급은 되었지만 몇몇 적용된 기타 전자 장치, 예컨대 유기 전계-효과 트랜지스터(O-FET), 유기 박막 트랜지스터(O-TFT), 유기 발광 트랜지스터(O-LET), 유기 집적 회로(O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-퀸치(field-quench) 장치 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 광수 용기 또는 또한 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 와 같은 전자 장치에 사용하는 것이 가능하다. 상기 중에, 유기 태양 전지 및 유기 집적 회로에 사용되는 것이 바람직하다.

[0144] 마찬가지로, 본 발명은 대응하는 장치 내에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도 및 상기 장치 자체에 대한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

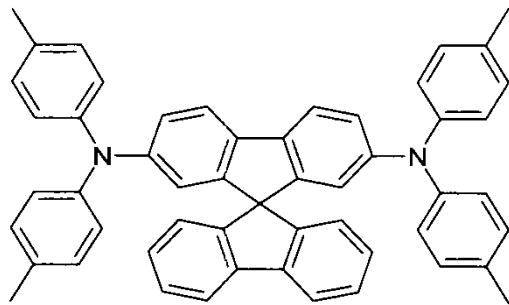
[0145] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 더 상세히 설명되며 다만 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

I. 합성예

[0148] 하기의 합성은 특정한 언급이 없는 경우 보호 기체 분위기 하에 실시되었다. 원료는 특정한 언급이 없는 경우 ALDRICH 또는 ABCR 에서 구입하였다.

[0149] **실시예 1** : N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM1) 의 합성

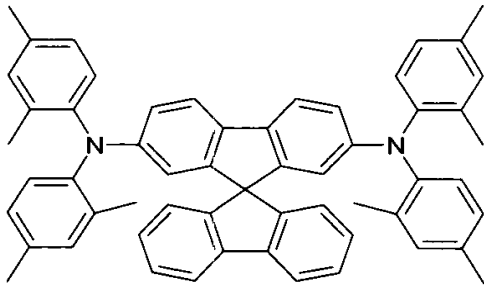


[0150]

[0151] 1.5 l 의 abs. 톨루엔 중 2,7-디브로모스피로비플루오렌 (Beijing Aglaia Techn. Dev. 사) 100 g (211 mmol) 및 NaOtBu 60.8 g (633 mmol) 을, 초기에, N₂ 하에 내부 온도계, 정밀 유리 교반기 및 환류 콘덴서를 갖춘 4 l 의 4-목 플라스크에 주입하고, 30 분 동안 N₂ 를 통과시켜 가스를 제거하였다. 디-t-부틸-클로로포스핀 1.65 ml (8.7 mmol) 및 팔라듐아세테이트 1.15 g (1.5 mmol) 을 이어서 첨가하였다. 이어서, 디-p-톨릴아민 104.1 g (527 mmol) 을 첨가하고, 상기 혼합물을 12 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 냉각된 배치에 아세트산 100 ml 를 적가하고, 이어서 에탄올 500 ml 및 추가로 아세트산 100 ml 을 첨가하였다. 침전된 고체를 프릿(frit)을 통해 석션하여 여과하고, 40℃ 진공내에서 건조시켰다.

[0152] 얻어진 고체를 디옥산으로부터 5 번 재결정화하고, 진공에서 승화시켜(10⁻⁵ mbar, 340℃), N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM1) 63 g (89 mmol, 42%) 을 무색 고체로서 수득하였다. 분석 결과: Tg (DSC) 123℃, 순도 > 99.98%.

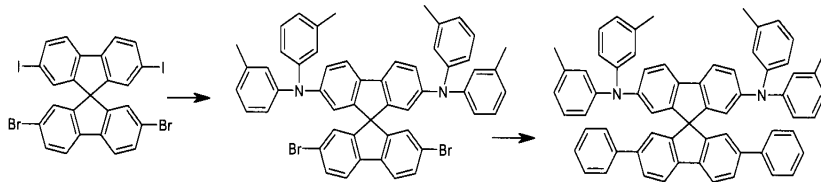
[0153] 실시예 2 : N,N,N',N'-테트라키스(2,4-디메틸페닐)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM2) 의 합성



[0154]

[0155] 실시예 1 과 유사하게 합성을 실시하되, 디(2,4-디메틸페닐)아민 (Wie-Flex Technology) 118.7 g 을 디-p-톨릴아민 대신 사용하였다. 디옥산으로부터 6 번 결정화, 및 승화 (10^{-5} mbar, 350°C) 후에, N,N,N',N'-테트라키스(2,4-디메틸페닐)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM2) 72 g (93 mmol, 45%) 을 무색 고체로서 수득하였다. 분석 결과: Tg (DSC) 128°C , 순도 > 99.98%.

[0156] 실시예 3: N,N,N',N'-테트라키스(3-메틸페닐)-2'-7'-디페닐-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM3) 의 합성



[0157]

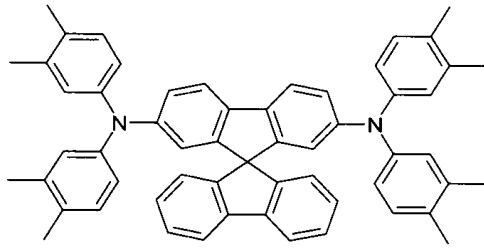
[0158] 원료 2,7-디요오도-2',7'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌의 합성은 WO 2003/020790 에 기술되어 있다.

[0159] a 단계: 실시예 1 과 유사하게 합성을 실시하되, 디(3-메틸페닐)아민 104.1 g (527 mmol) 을 디-p-톨릴아민 대신 사용하고, 2,7-디요오도-2',7'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌 153.1 g (211 mmol) 을 디브로모스피로비플루오렌 대신 사용하였다. 디옥산으로부터 결정화, 및 승화 후에, N,N,N',N'-테트라키스(3-메틸페닐)-2'-7'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 134.5 g (190 mmol, 90%) 을 무색 고체로서 수득하였다.

[0160] b 단계: N,N,N',N'-테트라키스(3-메틸페닐)-2'-7'-디브로모-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 134.5 g (190 mmol), 벤젠보론산 50.4 g (420 mmol) 및 칼륨포스페이트 (195.5 g, 0.92 mol) 을 초기에 4 l 플라스크에 주입하고, 이어서 톨루엔 1200 ml, 물 1200 ml 및 디옥산 475 ml 를 첨가하였다. 상기 혼합물을 30 분 동안 교반하면서 아르곤을 통과시켜 가스를 제거하였다. 이어서 트리스-o-톨릴포스핀 (4.0 g, 13.2 mmol) 을 첨가하고, 상기 혼합물을 짧게 교반하였다. 팔라듐(II) 아세테이트 (480 mg, 2.1 mmol) 을 이어서 첨가하였다. 마지막으로, 상기 혼합물을 환류 하에 12 시간 동안 가열하였다. 추가의 보론산에스테르 10 g 을 첨가하고, 상기 혼합물을 환류 하에 추가로 10 시간 동안 가열하였다. 이어서, 상기 혼합물을 냉각시켰다. 빙초산/에탄올 1:1 (1500 ml) 을 이어서 첨가하였다. 침전된 고체를 석션하여 여과하고, 톨루엔 약 250 ml 로 2 번 세척하고, 물/에탄올 혼합물 (비 1:1) 약 450 ml 로 2 번 세척하고, 마지막으로 에탄올 550 ml 로 2 번 세척하였다. 상기 고체를 톨루엔 2 l 로 고온 추출기에서 5 일 동안 추출하고, 이어서 가스 제거된 디옥산으로부터 4 번 재결정화하였다. 상기 제품을 5×10^{-6} mbar 및 약 330°C 에서 승화시켰다.

[0161] 산출: 79.9 g (이론상 49%); 분석 결과: Tg (DSC) 146°C , 순도 > 99.98%.

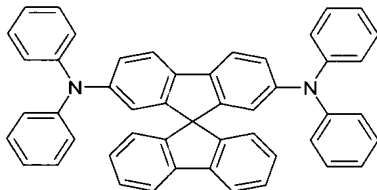
[0162] **실시예 4:** N,N,N',N'-테트라키스(3,4-디메틸페닐)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM4) 의 합성



[0163]

[0164] 실시예 1 과 유사하게 합성을 실시하되, 디(3,4-디메틸페닐)아민 (Wie-Flex Technology) 118.7 g 을 디-p-톨릴아민 대신 사용하였다. 디옥산으로부터 4 번 결정화, 및 승화 (10^{-5} mbar, 345°C) 후에, N,N,N',N'-테트라키스(3,4-디메틸페닐)-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTM4) 70 g (90 mmol, 43%) 을 무색 고체로서 수득하였다. 분석 결과: Tg (DSC) 133°C, 순도 (HPLC) > 99.98%.

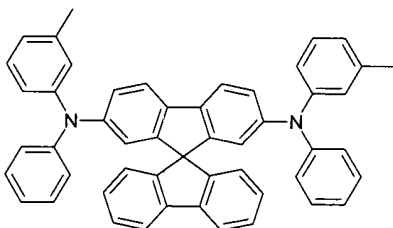
[0165] **비교예 C1:** N,N,N',N'-테트라키스페닐-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTMC1) 의 합성



[0166]

[0167] 실시예 1 과 유사하게 합성을 실시하되, 디페닐아민 89.2 g 을 디-p-톨릴아민 대신 사용하였다. 톨루엔으로부터 6 번 결정화, 및 승화 (10^{-5} mbar, 320°C) 후에, N,N,N',N'-테트라페닐-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTMC1) 53.5 g (82 mmol, 39%) 을 무색 고체로서 수득하였다. 분석 결과: Tg (DSC) 112°C, 순도 (HPLC) > 99.98%.

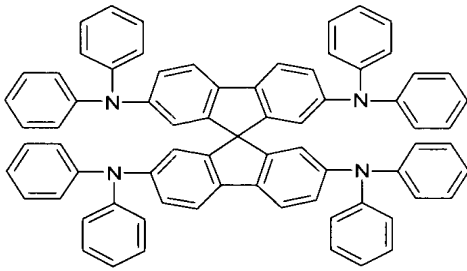
[0168] **비교예 C2:** N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTMC2) 의 합성



[0169]

[0170] 실시예 1 과 유사하게 합성을 실시하되, (m-메틸페닐)페닐아민 96.6 g 을 디-p-톨릴아민 대신 사용하였다. 톨루엔으로부터 10 번 결정화, 및 승화 (10^{-5} mbar, 320°C) 후에, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-9,9'-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTMC2) 50.1 g (74 mmol, 35%) 을 무색 고체로서 수득하였다. 분석 결과: Tg (DSC) 102°C, 순도 (HPLC) 99.98%.

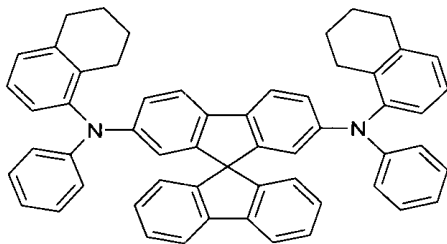
[0171] **비교예 C3:** N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''-옥타키스-페닐-9,9'-스피로비플루오렌-2,2',7,7'-디아민 (HTMC3) 의 합성



[0172]

[0173] EP 1442007 (실시예 1) 에 기술되어 있는 바에 따라 합성을 실시하였다. 99.98% 초과 순도를 얻기 위해, 생성물을 6 번 재결정화하고, 이어서 2 번 승화 (405°C; 5×10^{-5} mbar) 하였다. Tg (DSC) 135°C, 순도 (HPLC) > 99.98%.

[0174] **비교예 C4:** N,N'-디페닐-N,N'-비스(5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸)-9,9-스피로비플루오렌-2,7-디아민 (HTMC4) 의 합성



[0175]

[0176] US 7273953 (실시예 17; 화합물 I-15) 에 기술되어 있는 바에 따라 합성을 실시하였다. 99.98% 초과 순도를 얻기 위해, 생성물을 6 번 재결정화하고, 이어서 2 번 승화 (330°C; 2×10^{-5} mbar) 하였다. Tg (DSC) 121°C, 순도 (HPLC) > 99.98%.

[0177] **II. 재료의 열적 안정성 조사**

[0178] 하기 화합물들을 OLED 제조에 있어 이들의 증착 거동(즉, 온도)과 관련하여 조사하였다. 이어서 재료를, 소위 탬퍼 시험(temper test)에서 대응하는 온도에서 이의 안정성을 조사하였다. 본원에서는 하기의 절차를 따랐다:

[0179] a) 연구 증발기(Lesker, model TUR-035) 내 0.2 nm/s 의 속도에서 대응 재료가 증착되는 온도를 측정하였다.

[0180] b) 이어서, 재료 샘플 (100 mg) 을 진공에서 석영 앰플에 용융-봉합하고, 7 일 동안 (머플 가마에서), 상기 a) 하에 측정된 온도를 초과하는 50°C 이상에서 보관하였다. 상기 50°C 이상까지의 증가는 실험적 경험 값에 대응한다: 상기 증가는 대략적으로 기준 생산 단위로 전환이 기대된다(예컨대 Tokki)

[0181] c) 7 일 후, 앰플을 냉각시키고, 오픈하여 내부의 재료의 순도를 조사하였다(HPLC 및 H NMR 에 의함)

[0182] 얻어진 결과를 하기의 표에 요약하였다.

재료	Lesker 단위 내 온도 [°C]	온도 시험 내 온도 [°C]	온도 시험 전 순도	온도 시험 후 순도
HTM1	180	240	>99.98%	>99.98%
HTM2	170	240	>99.98%	>99.98%
HTM3	225	280	>99.98%	>99.98%
HTM4	180	240	>99.98%	>99.98%
HTMC1	165	220	>99.98%	>99.98%
HTMC2	170	220	~99.98%	~99.98%
HTMC3	285	340	>99.98%	~99.53%

[0183]

[0184] 상기 조사는 본 발명에 따른 재료가 적용에 상응하는 온도에서, HTMC3 과 같은 대응하는 테트라아미노-치환된

스피로비플루오렌에 비하여 증가된 열적 안정성을 갖는다는 것을 보여준다.

III. 비결정성 필름의 형성 및 안정성

두개의 석영 플레이트를 하기의 화합물로 각각 100 nm 두께 필름으로 진공 증발에 의해 코팅하였다(Lesker 연구 증발기, 상기 참조). 상기 플레이트를 아르곤이 가득찬 글로브 박스에 넣고, 여기서 외관 및 투명도를 측정하였다.

상기 필름을 이어서 상기 글로브 박스 내에서 2 개의 상이한 온도에서 4 주 동안 보관하고, 재평가하였다.

조사 결과를 하기의 표에 요약하였다.

재료	증착 직후 필름 특성	22°C 에서 4 주 후 필름 특성	65°C 에서 4 주 후 필름 특성
HTM1	+++	+++	++
HTM2	+++	+++	++
HTM3	+++	+++	+++
HTM4	+++	+++	+++
HTMC1	++	0	--
HTMC2	+++	++	0
HTMC3	+++	+++	+++

시각적 통찰 및 현미경 사진에 의한 필름 특성의 평가: +++ = 깨끗한 투명성 필름, 하자 없음; ++ = 깨끗한 투명성 필름, 아주 조금의 작은 하자; + = 투명 필름, 다수의 작은 하자; 0 = 투명 필름, 결정이 명백하게 보임; - = 약간 흐릿한 필름; -- = 흐릿한 필름; ---; 매우 흐릿한 필름 또는 완전히 결정화된 조각.

상기 조사는 본 발명에 따른 재료가, 대응하는 비치환 또는 저급 알킬 치환 비교 화합물(HTMC1 및 HTMC2)에 비하여 향상된 필름 형성성 및 필름 안정성을 갖는다는 것을 보여준다,

IV. 용액의 안정성

재료가 또한 프린트 공정에서 이용되는 경우에도 적합한지 여부를 조사하기 위해, 재료를 유기 용매에 용해시켰다. 상기 용해를 60°C 에서 6 시간 동안 대응하는 재료를 교반하여 질소-포화 용매에서 실시하였다. 냉각 후, 상기 용액을 조사하였다. 저장 시험을 위해, 상기 용액을 유리병(깨끗한 방, 공기)으로 옮기고, 25°C 에서 용매 캐비닛 안에 저장하였다. 4 주 후, 상기 용액을 재조사하였다. 상기 용액의 농도, 임의의 결정 및 화합물의 잠재적 분해를 조사하였다(조사 마지막에, 각각의 경우, 샘플을 용매로부터 진공에 방치하고 H-NMR 및 HPLC 로 순도를 조사하였다).

재료	용매	용해 직후			4 주 보관 후		
		농도 [g/l]	순도 [%]	침전?	농도 [g/l]	순도 [%]	침전?
HTM1	아니솔	15	99.98	없음	15	99.98	없음
HTM2	아니솔	20	99.98	없음	20	99.98	없음
HTM3	4-메틸- 아니솔	15	99.98	없음	15	99.98	없음
HTM4	4-메틸- 아니솔	20	99.98	없음	20	99.98	없음
HTMC1	4-메틸- 아니솔	15	99.98	없음	13	99.98	있음
HTMC3	4-메틸- 아니솔	12	99.98	없음	~10	99.98	있음
HTMC4	아니솔	20	99.98	없음	20	98.68 ^{*)}	없음

[0194]

[0195]

*) H-NMR 은 테트라린 고리 내에서 과산화물이 형성되었음을 나타내는 신호를 보여준다.

[0196]

상기 조사는 본 발명에 따른 재료는 용액 안정성과 관련하여 향상된 특성을 가지며, 특히 결정성 및 화학적 분해가 적음을 보여준다.

[0197]

V. 장치 실시예

[0198]

본 발명에 따른 OLED 및 종래 기술에 따른 OLED 를 WO 04/058911 에 따른 일반적 공정에 따라 제조하였고, 이때 본원에서 기술된 조건에 맞도록 조정하였다(층-두께 변화, 사용된 재료).

[0199]

다양한 OLED 의 결과가 하기의 실시예에 나타난다. 50 nm 두께 내에서 구조화된 ITO(인듐틴옥사이드)로 코팅된 유리 플레이트가 기판을 형성하고, 여기에 OLED 를 적용한다. 상기 OLED 는 기본적으로 하기의 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공 운송층 (HTL) / 선택적 간층 (IL) / 전하 차단층 (EBL) / 발광층 (EML) / 선택적 정공 차단층 (HBL) / 전하 운송층 (ETL) / 선택적 전하 주입층 (EIL) 및 최종적으로 양극. 상기 양극을 100 nm 두께의 알루미늄 층에 의해 형성시켰다. OLED 의 정확한 구조는 표 1 에 나타나 있다. OLED 의 제조를 위해 사용된 재료는 표 3 에 나타난다.

[0200]

모든 재료를 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용하였다. 본원에서, 상기 발광층은 항상 하나 이상의 매트릭스 재료(주재료) 및 발광 도펀트(발광체) 로 이루어지고, 이는 공동-증발에 의해 특정 부피비 내에서 매트릭스 재료 또는 재료들과 혼합된다. 본원에서 H1:SEB1 (95%:5%) 과 같은 정보는, H1 재료가 95 부피% 의 비율로 층 안에 존재하고 SEB1 은 5 부피% 의 비율로 층 안에 존재하는 것을 의미한다. 유사하게, 전하 운송층 또한 2 가지 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0201]

상기 OLED 는 표준 방법을 특징으로 한다. 본 목적을 위해, 조도의 함수로서, 전류-전압-발광 특성 라인 (IUL 특성 라인) 으로부터 계산된 전계발광 스펙트럼, 전류 효율(cd/A 로 측정), 전압 효율(Im/W 로 측정) 및 외부 양자 효율(EQE, 퍼센트로 측정), 및 수명을 측정하였다. 상기 수명은, 조도가 특정 초기 조도 I₀ 에서 특정 비율로 떨어질 때까지의 시간으로서 정의된다. LD50 이라는 칭호는, 상기 수명이 조도가 0.5 · I₀ (50% 까지) 떨어질 때, 즉 예컨대 6000 cd/m² 에서 3000 cd/m² 로 떨어질 때의 시간인 것을 의미한다.

[0202]

본 발명에 따른 화합물은, 무엇보다도 정공 주입 및 정공 운송 재료로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 HTM1 내지 HTM4 화합물을 본원에서 사용하였다. HTMC2 및 HTMC3 을 종래 기술에 따른 비교예 화합물로서 사용하였다. 청색 발광 도펀트 SEB1 을 포함하는 OLED 를 나타내었다. OLED 에 대해 얻어진 성능 데이터를 표 2 에 요약하였다. O-C1 내지 O-C6 으로 불리는 실험은 HTMC 재료를 사용하여 실시하였고, 비교예로서 역할을 한다. 본 발명에 따른 OLED O-1 내지 O-10 은 본 발명에 따른 재료를 사용하여 제조하였다.

[0203] [표 1]

Ex.	HTL 두께 / nm	IL 두께 / nm	EBL 두께 / nm	EML 두께 / nm	ETL 두께 / nm	EIL 두께 / nm
O-C1	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-C2	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-C3	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-C4	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-C5	HTMC2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-C6	HTMC2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-1	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-2	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-3	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-4	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-5	HTM2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-6	HTM2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-7	HTM3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-8	HTM3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-9	HTM4 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-10	HTM4 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	

[0204]

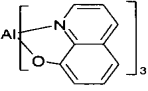
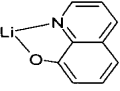
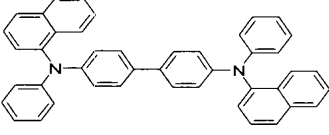
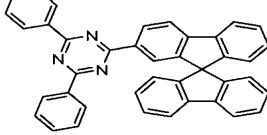
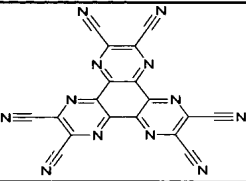
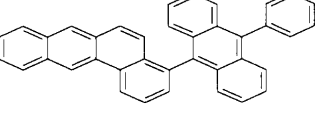
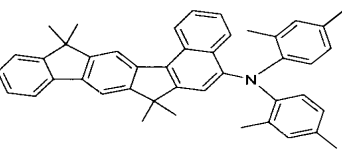
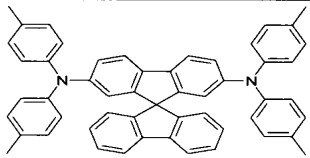
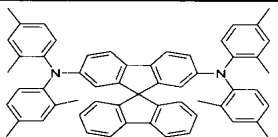
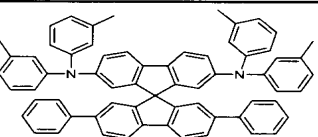
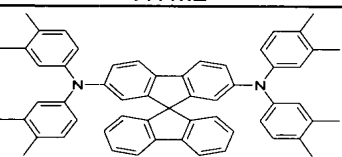
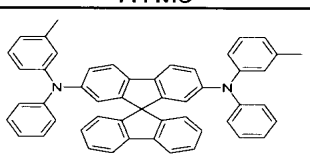
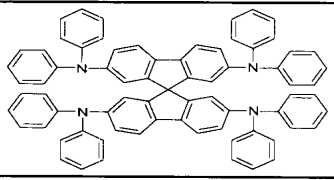
[0205] [표 2]

예	1000 cd/m ² 에서의 효율	1000 cd/m ² 에서의 전압	1000 cd/m ² 에서의 CIE		6000 cd/m ² 에서의 LD50
	[cd/A]	[V]	x	y	[h]
O-C1	7.3	3.7	0.142	0.145	230
O-C2	7.0	4.0	0.141	0.146	450
O-C3	8.7	3.2	0.142	0.148	120
O-C4	4.3	5.4	0.153	0.160	390
O-C5	8.7	3.3	0.141	0.146	125
O-C6	4.2	5.6	0.155	0.160	370
O-1	7.4	3.7	0.142	0.148	240
O-2	7.0	3.9	0.140	0.144	470
O-3	8.6	3.1	0.140	0.147	130
O-4	4.3	5.5	0.155	0.158	410
O-5	7.3	3.7	0.141	0.146	230
O-6	7.0	4.0	0.142	0.144	440
O-7	7.2	3.8	0.143	0.143	240
O-8	7.1	4.1	0.139	0.147	470
O-9	7.3	3.7	0.141	0.148	240
O-10	7.0	4.0	0.143	0.144	430

[0206]

[0207]

[표 3]

	
Alq₃	LiQ
	
NPB	ETM1
	
HIL1	H1
	
SEB1	H1
	
HTM2	HTM1
	
HTM4	HTM3
	
HTMC3	

[0208]

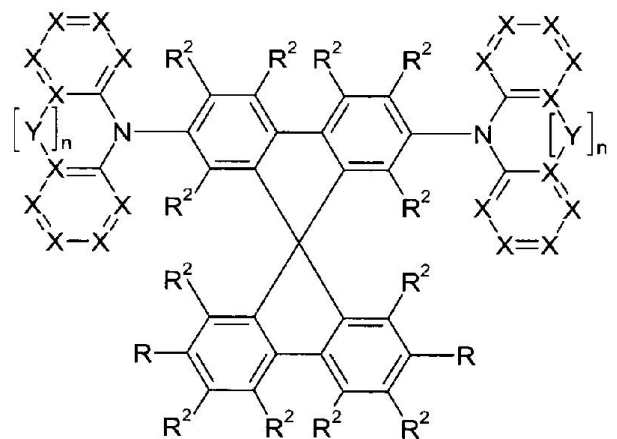
[0209]

상기 실시예는 본 발명에 따른 재료가 전자 장치 내에서 정공 주입 재료 또는 정공 운송 재료로서 이용에 매우 적합하다는 것을 보여준다. 상기 얻어진 성능 데이터는 종래 기술에 비해 유사하게 우수하거나 향상된 결과를 확인할 수 있다.

专利名称(译)	电子设备用化合物		
公开(公告)号	KR1020110108221A	公开(公告)日	2011-10-05
申请号	KR1020100065798	申请日	2010-07-08
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	BECKER HEINRICH 벡커하인리히 HEIL HOLGER 하일홀거 SPREITZER HUBERT 슈프라이처후베르트 SCHWAIGER JOCHEN 슈바이거요헨 VOGES FRANK 포게스프랑크		
发明人	벡커하인리히 하일홀거 슈프라이처후베르트 슈바이거요헨 포게스프랑크		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/10		
CPC分类号	H01L51/006 C07C211/61 C07C2103/94 H01L51/5048 H01L51/0059 Y02E10/549 C07C2603/94 C09B57/008		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	102010013068 2010-03-26 DE		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及在电子器件中用作功能材料的化合物，特别是用于在有机电致发光器件的电荷传输层和/或光中使用的等式 (1) 的螺芴骨架 - 发光层。此外，本发明涉及包含根据本发明的化合物的制备方法和化合物的混合物。此外，本发明涉及电子器件，其包含在电子器件和等式 (1) 中使用式 (1) 化合物的化合物。



식 (I),