



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월16일
(11) 등록번호 10-2265997
(24) 등록일자 2021년06월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 251/24 (2006.01) C07C 13/567 (2006.01)
C07C 13/72 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) C07D 403/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 251/24 (2013.01)
C07C 13/567 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7028349(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년07월11일
심사청구일자 2020년10월27일
- (85) 번역문제출일자 2020년09월29일
- (65) 공개번호 10-2020-0116555
- (43) 공개일자 2020년10월12일
- (62) 원출원 특허 10-2019-7024514
원출원일자(국제) 2013년07월11일
심사청구일자 2019년08월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/002057
- (87) 국제공개번호 WO 2014/023388
국제공개일자 2014년02월13일
- (30) 우선권주장
12005829.2 2012년08월10일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR102015270 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
몬테네그로 엘비라
독일 69469 바인하임 호라츠벡 5
파르함 아미르 호싸인
독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 프란츠-헨레-슈트라세 4
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 장봉호

(54) 발명의 명칭 유기 전계발광 소자용 물질

(57) 요약

본 발명은 전자 소자, 보다 특히 유기 전계발광 소자에 사용하기에 적합한 식 (1) 또는 식 (2) 에 따른 화합물, 및 또한 상기 화합물을 함유하는 전자 소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07C 13/72 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
C07D 307/91 (2013.01)
C07D 333/76 (2013.01)
C07D 401/14 (2013.01)
C07D 403/04 (2013.01)
C09K 11/06 (2021.01)
H01L 51/50 (2013.01)

(72) 발명자

야치 안야

독일 60486 프랑크푸르트 암 마인 폴타슈트라쎄 6
9아

플롬 크리슈토프

독일 64291 다름슈타트 비른가르텐백 131

크뢰버 요나스 팔렌틴

독일 60311 프랑크푸르트 암 마인 파르가쎄 4

에베를레 토마스

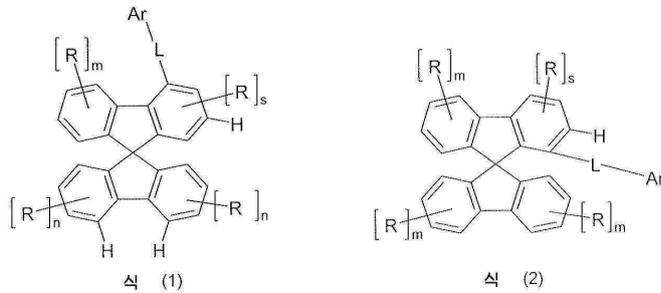
독일 76829 란다우 빌리-브란트-슈트라쎄 6

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1) 또는 (2) 의 화합물:



(식 중, 사용된 기호 및 인덱스에는 하기 사항이 적용된다:

Ar 은 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있고 탄소원자를 통해 L 에 결합됨) 이고;

L 은 단일 결합이고;

R, R^1 는 각 경우, 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^2)_3$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 로 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬기 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 2 개 이상의 인접 치환기 R 또는 R^1 은 임의적으로는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리 시스템 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 을 형성할 수 있고;

R^2 는 H, D, F, 탄소수 1 내지 20 의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 5 내지 30 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (여기서 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 2 개 이상의 인접 치환기 R^2 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

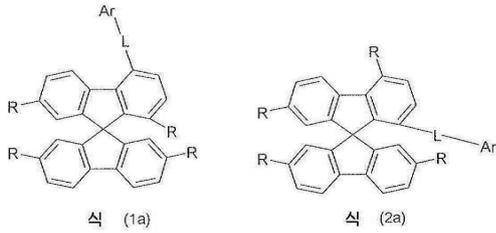
s 는 0, 1 또는 2 이고;

m 은 각 경우, 동일 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

n 은 각 경우, 동일 또는 상이하게, 0, 1, 2 또는 3 임).

청구항 2

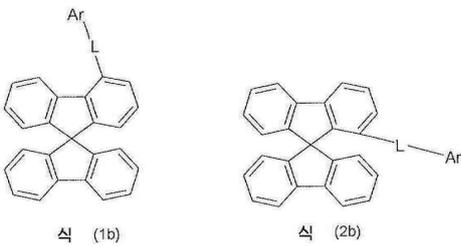
제 1 항에 있어서, 하기 식 (1a) 및 식 (2a) 의 화합물로부터 선택되는 화합물:



(식 중, 사용된 기호는 제 1 항에 제시된 의미를 지님).

청구항 3

제 1 항에 있어서, 하기 식 (1b) 및 (2b) 의 화합물로부터 선택되는 화합물:



(식 중, 사용된 기호는 제 1 항에 제시된 의미를 지님).

청구항 4

제 1 항에 있어서, Ar 이 카르바졸, 인데노카르바졸 및 인돌로카르바졸 (각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있음) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, R 및 R^1 이, 동일 또는 상이하게 각 경우, H, D, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (각각은 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 으 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, R^1 이, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이 는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, R^1 이, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 사용된 기호에 대해 하기 사항이 적용되는 것을 특징으로 하는 화합물:

Ar 이, 카르바졸, 인데노카르바졸 및 인돌로카르바졸 (각각은 하나 이상의 라디칼 R^1 으로 치환될 수 있음) 로

부터 선택되고;

R^1 이, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 으로부터 선택됨.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법으로서, 기 -L-Ar 이 1- 또는 4-관능화된 스피로바이폴루오렌과 관능화된 기 -L-Ar 사이의 금속-촉매화 커플링 반응에 의해 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 용액, 분산액 또는 미니에멀전인 제형물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 형광 또는 인광 화합물을 포함하는 혼합물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물, 또는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 형광 또는 인광 화합물을 포함하는 하나 이상의 혼합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 유기 전계발광 소자, 유기 집적 회로, 유기 전계효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 염료 감응형 유기 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자, 발광 전기화학 전지, 유기 레이저 다이오드 및 유기 플라스몬 발광 소자로 이루어진 군으로부터 선택되는 전자 소자.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 상기 화합물이 전자-수송 또는 정공-차단층에서의 전자-수송 물질로서 또는 방출층에서의 형광 또는 인광 이미터의 매트릭스 물질로서 이용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 사용되는 물질, 및 이들 물질을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체가 기능성 물질로서 이용되고 있는 유기 전계발광 소자 (OLED) 의 구조는, 예컨대 US 4,539,507,

US 5,151,629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 여기서 이용되는 발광 물질은 놀랍게도 형광 대신 인광을 나타내는 유기금속 착물이다 (M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6).

[0003] 종래 기술에 따르면, 인광 화합물에 이용되는 매트릭스 물질 및 이용되는 전자-수송 물질은 종종 헤테로방향족 화합물, 예컨대 트리아진 유도체 또는 벤즈이미다졸 유도체이다. 인광 화합물에 적합한 매트릭스 물질은 또한 카르바졸 유도체이다. 이 기능에 대해서는 예를 들어, WO 2010/015306 및 WO 2010/072300 에 개시된 바와 같이, 2-위치에 트리아진기로 치환되어 있는 스피로바이폴루오렌 유도체가 공지되어 있다. 또한, 4,4'-위치에 2 개의 트리아진기로 치환되어 있는 스피로바이폴루오렌 유도체가 공지되어 있다. 형광 및 인광 OLED 의 두 경우에 있어서는, 특히, 유기 전계발광 소자에 사용시 효율, 수명 및 작동 전압과 관련하여 이들 화합물에서의 개선이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 형광 또는 인광 OLED, 특히 인광 OLED 에서 예를 들어 전자-수송 또는 정공-차단 층에서의 전자-수송 물질로서 또는 방출층에서의 매트릭스 물질로서 사용하기에 적합한 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

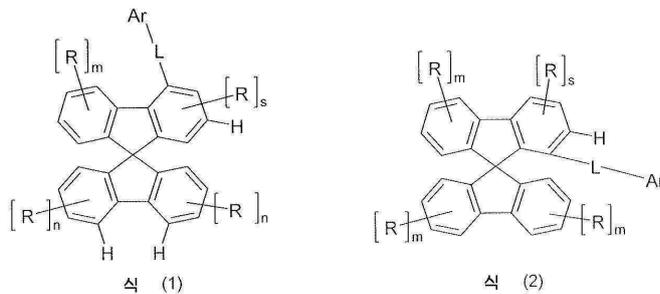
[0005] 놀랍게도, 이하에 기재하는 화합물은 이러한 목적을 달성하며 유기 전계발광 소자에서, 특히 수명, 효율성 및 작동 전압과 관련하여 현저한 개선을 제공하는 것이 발견되었다. 이것은 특히 본 발명에 따른 화합물이 전자-수송 물질로서 또는 매트릭스 물질로서 사용되는 인광 또는 형광 전계발광 소자에 적용된다. 상기 물질은 일반적으로 높은 열 안정성을 가지며 따라서 분해 없이 및 잔류물 없이 승화될 수 있다. 본 발명은 따라서 이들 물질 및 이러한 유형의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

발명의 효과

[0006] 본 발명은 유기 전계발광 소자에서, 특히 수명, 효율성 및 작동 전압과 관련하여 현저한 개선을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명은 따라서 이하의 식 (1) 또는 (2) 의 화합물에 관한 것이다:



[0008]

[0009] (식 중, 사용된 기호 및 인덱스에는 하기 사항이 적용된다:

[0010] Ar 은 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는, L 이 단일 결합을 나타내는 경우 탄소 원자를 통해 L 에 결합되고 L 이 단일 결합이 아닌 경우 탄소 원자 또는 질소 원자를 통해 L 에 결합되며, 이는 하나 이상의 라디칼 R^1 로 치환될 수 있음) 이거나; 또는 Ar 은 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 (이는 L 이 C(=O) 를 나타내는 경우 하나 이상의 라디칼 R^1 로 치환될 수 있음) 이고;

[0011] L 은 단일 결합, C(=O), 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 (이는 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이고;

[0012] R, R^1 는 각 경우, 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^2)_3$, 탄소수 1 내지 40 의 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 또는 탄소수 3 내지 40 의 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬기 (각각은 하

나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있고, 여기서 각 경우 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 $Si(R^2)_2$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S 또는 $CONR^2$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 D, F, Cl, Br 또는 I 로 대체될 수 있음), 탄소수 6 내지 40 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시기 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬기 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 2 개 이상의 인접 치환기 R 또는 R^1 은 임의적으로는 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리 시스템 (이는 하나 이상의 라디칼 R^2 로 치환될 수 있음) 을 형성할 수 있고;

[0013] R^2 는 H, D, F, 탄소수 1 내지 20 의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 5 내지 30 의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (여기서 하나 이상의 H 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음) 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 2 개 이상의 인접 치환기 R^2 는 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

[0014] s 는 0, 1 또는 2 이고;

[0015] m 은 각 경우, 동일 또는 상이하게, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0016] n 은 각 경우, 동일 또는 상이하게, 0, 1, 2 또는 3 임).

[0017] 본 발명의 의미에서 아릴기는 6 내지 24 개의 C 원자를 함유하고; 본 발명의 의미에서 헤테로아릴기는 2 내지 24 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하며, 단 C 원자와 헤테로원자의 합계는 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴기 또는 헤테로아릴기는 여기서 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 티오펜, 등, 또는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 예컨대 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하는 것이다.

[0018] 본 발명의 의미에서 방향족 고리 시스템은 고리 시스템 내에 6 내지 40 개의 C 원자를 함유한다. 본 발명의 의미에서 헤테로방향족 고리 시스템은 고리 시스템 내에 1 내지 40 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하며, 단 C 원자와 헤테로원자의 합계는 5 이상이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 의미에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 아릴 또는 헤테로아릴기만 함유할 필요는 없지만, 그 대신에, 또한, 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기에 비-방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자가 10% 미만), 예컨대 C, N 또는 O 원자 또는 카르보닐기가 삽입될 수 있는 시스템을 의미하는 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로바이폴루오렌, 9,9-디아릴폴루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스티벤, 등과 같은 시스템이 또한 본 발명의 의미에서 방향족 고리 시스템을 의미하며, 이는 2 개 이상의 아릴기에 예컨대 선형 또는 시클릭 알킬기 또는 실릴기가 삽입된 시스템이다. 더욱이, 2 개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 서로 직접 결합된 시스템, 예컨대 바이페닐, 터페닐 또는 쿼터페닐이 마찬가지로 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템으로서 여겨지는 것으로 의도된다.

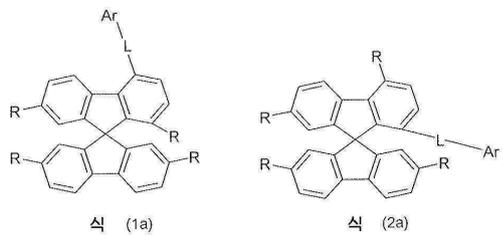
[0019] 본 발명의 의미에서 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기는 모노시클릭, 바이시클릭 또는 폴리시클릭기를 의미하는 것이다.

[0020] 본 발명의 목적을 위해, C_{1-} 내지 C_{40-} 알킬기는, 또한, 개개의 H 원자 또는 CH_2 기가 상기한 기로 치환될 수 있으며, 예를 들어, 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 시클로프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 시클로부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, tert-펜틸, 2-펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, tert-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 네오헥실, 시클로헥실, 1-메틸시클로펜틸, 2-메틸펜틸, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로옥틸, 1-바이시클로-[2.2.2]옥틸, 2-바이시클로-[2.2.2]옥틸, 2-(2,6-디메틸)옥틸, 3-(3,7-디메틸)옥틸, 아다만틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1,1-디메틸-n-헥스-1-일-, 1,1-디메틸-n-헵트-1-일-, 1,1-디메틸-n-옥트-1-일-, 1,1-디메틸-n-데-1-실-, 1,1-디메틸-n-도데-1-실-, 1,1-디메틸-n-테트라데-1-실-, 1,1-디메틸-n-헥사데-1-실-, 1,1-디메틸-n-옥타데-1-실-, 1,1-디에틸-n-헥스-1-일-, 1,1-디에틸-n-헵트-1-일-, 1,1-디에틸-n-옥트-1-일-, 1,1-디에틸-n-데-1-실-, 1,1-디에틸-n-도데-1-실-, 1,1-디에틸-n-테트라데-1-실-, 1,1-디에틸-n-헥사데-1-실-, 1,1-디에틸-n-옥타데-1-실-, 1-(n-프로필)-시클로헥스-1-일-, 1-(n-부틸)-시클로헥스-1-일-, 1-(n-헥실)-시클

로hex-1-일-, 1-(n-옥틸)-시클로hex-1-일- 및 1-(n-데실)-시클로hex-1-일- 을 의미하는 것이다. 알케닐 기는 예를 들어 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐을 의미하는 것이다. 알킬닐기는 예를 들어 에틸닐, 프로피닐, 부틸닐, 펜틸닐, 헥실닐, 헵틸닐 또는 옥틸닐을 의미하는 것이다. C₁- 내지 C₄₀-알콕시기는 예를 들어 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것이다.

[0021] 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 또한 각 경우 상기 언급한 라디칼로 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템에 연결될 수 있음) 은, 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오플루오렌, 시스- 또는 트랜스-모노벤조인덴오플루오렌, 시스- 또는 트랜스-디벤조인덴오플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소-퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프트옥사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 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 벤조티아디아졸로부터 유래된 기를 의미하는 것이다.

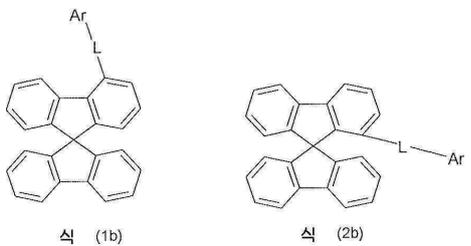
[0022] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 식 (1) 의 화합물은 하기 식 (1a) 의 화합물로부터 선택되고, 식 (2) 의 화합물은 하기 식 (2a) 의 화합물로부터 선택된다:



[0023] (식 중, 사용된 기호는 상기 제시된 의미를 가짐).

[0024]

[0025] 하기 식 (1b) 및 (2b) 의 화합물이 특히 바람직하다:



[0026] (식 중, 사용된 기호는 상기 제시된 의미를 가짐).

[0027]

[0028] 기 -L-Ar 이 스피로바이플루오렌의 4-위치에 결합되는 식 (1) 또는 (1a) 또는 (1b) 의 화합물이 매우 특히 바람직하다.

[0029] 본 발명의 바람직한 구현예에서, L 은 단일 결합, C(=O) 또는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 (이는 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 이다. L 은 특히 바람직하게는 단일 결합 또

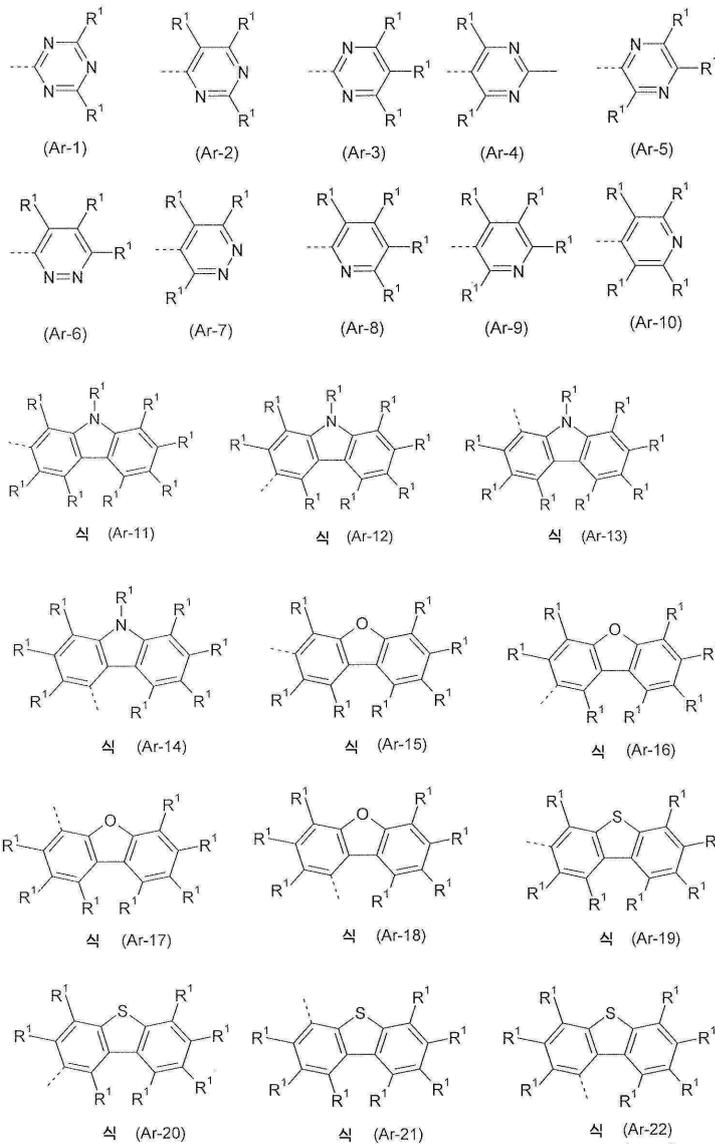
는 오르토-, 메타- 또는 파라-연결된 페닐렌기 (이는 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있지만, 바람직하게는 비치환됨) 이다.

[0030] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, Ar 은 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자, 특히 5 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있음) 이다.

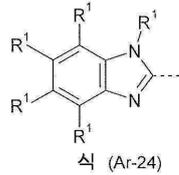
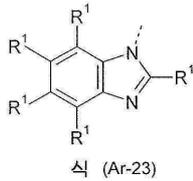
기 Ar 은 L 이 단일 결합을 나타내는 경우 탄소 원자를 통해 L 에 결합된다. 추가로, 또한 L 이 단일 결합이 아닌 경우 질소 원자를 통해 L 에 결합될 수 있으며, 예를 들어 질소 원자를 통해 결합된 카르바졸기, 인돌로카르바졸기 또는 인데노카르바졸기가 있다. Ar 은 추가로 바람직하게는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템이며, 이는 L 이 C(=O) 를 나타내는 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있다.

[0031] 특히 바람직한 기 Ar 은 트리아진, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피리딘, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 인돌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸, 인데노카르바졸 및 인돌로카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있다.

[0032] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 기 Ar 은 하기 식 (Ar-1) 내지 (Ar-24) 의 구조로부터 선택된다.



[0033]



[0034]

[0035] (식 중, 점선은 L 에 대한 결합을 나타내고, R¹ 은 상기 제시된 의미를 지님).

[0036] 추가로, 기 (Ar-11) 내지 (Ar-14) 및 (Ar-24) 에서 질소 원자에 결합되는 라디칼 R¹ 은 바람직하게는 페닐기를 나타내며, 이는 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있다.

[0037] Ar 은 특히 바람직하게는 트리아진기, 즉 상기한 식 (Ar-1) 의 기이다.

[0038] L 이 C(=O) 를 나타내는 경우, Ar 은 추가로 바람직하게는 페닐, 바이페닐, 오르토-, 메타- 또는 파라-터페닐, 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 쿼터페닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-플루오레닐 또는 1-, 2-, 3- 또는 4-스피로바이플루오레닐 (각각은 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 고리 시스템을 나타낸다.

[0039] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R 또는 R¹ 은, 동일 또는 상이하게 각 경우 H, D, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비-인접 CH₂ 기는 O 로 치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0040] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, R 또는 R¹ 은 각 경우 동일 또는 상이하게, H, F, 탄소수 1 내지 5 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 6 의 분지형 또는 시클릭 알킬기, 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0041] 라디칼 R, R¹ 및 R² 는 여기서 바람직하게는 2 개 초과와 방향족 또는 헤테로방향족 6-원 고리가 서로에 대해 직접 축합되어 있는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 예컨대 안트라센 또는 피렌기를 함유하지 않는다. 라디칼 R, R¹ 및 R² 는 특히 바람직하게는 방향족 또는 헤테로방향족 6-원 고리가 서로에 대해 직접 축합되어 있는 축합 아릴 또는 헤테로아릴기, 즉, 또한 예를 들어 나프탈렌기를 절대로 함유하지 않는다.

[0042] 진공 증발에 의해 가공되는 화합물의 경우, 알킬기는 여기서 바람직하게는 4 이하의 C 원자, 특히 바람직하게는 1 이하의 C 원자를 가진다. 용액으로부터 가공되는 화합물의 경우는, 탄소수 10 이하의 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬기로 치환되거나 또는 올리고아릴렌기, 예를 들어 오르토-, 메타-, 파라- 또는 분지형 터페닐 또는 쿼터페닐기로 치환되는 화합물이 또한 적합하다.

[0043] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R² 는, 동일 또는 상이하게 각 경우, H, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬기 또는 탄소수 6 내지 24 의 방향족 고리 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택된다. R² 는 특히 바람직하게는, 동일 또는 상이하게 각 경우, H 또는 메틸기, 매우 특히 바람직하게는 H 이다.

[0044] 상기 언급한 바람직한 구현예가 동시에 존재하는 식 (1), (1a), (1b) 또는 (2), (2a) 및 (2b) 의 화합물이 특히 바람직하다. 따라서 하기와 같은 화합물이 특히 바람직하다:

[0045] L 이 단일 결합, C(=O), 또는 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템이고;

[0046] Ar 이 탄소수 5 내지 13 의 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있음) 으로, 이때 Ar 은 L 이 단일 결합을 나타내는 경우 탄소 원자를 통해 L 에 결합되거나 또는 L 이 단일 결합이 아닌 경

우 탄소 또는 질소 원자를 통해 L 에 결합되는 것이거나; 또는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 (이는 L 이 C(=O) 를 나타내는 경우 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있음) 이고;

[0047] R, R¹ 이, 동일 또는 상이하게 각 경우, H, D, F, CN, 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 10 의 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 비-인접 CH₂ 기는 O 으로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

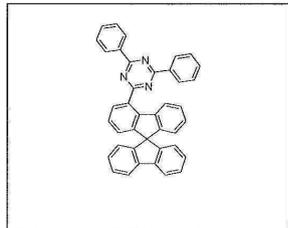
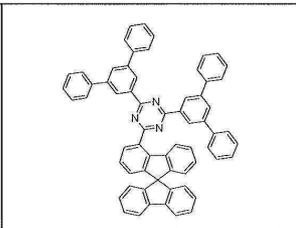
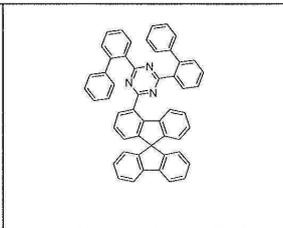
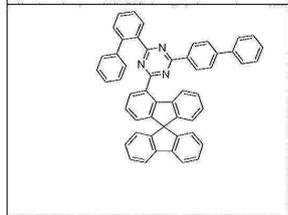
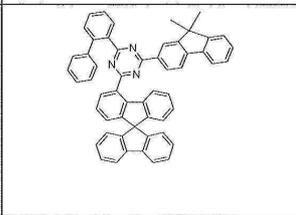
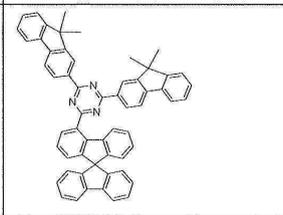
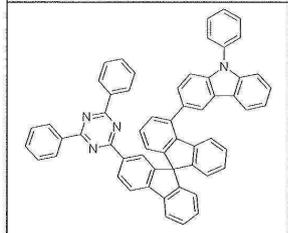
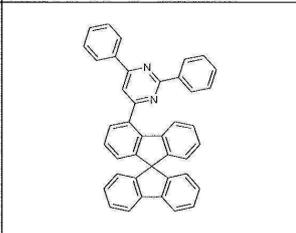
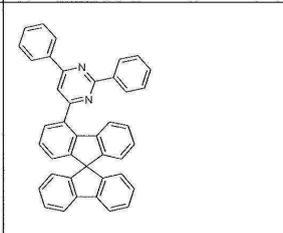
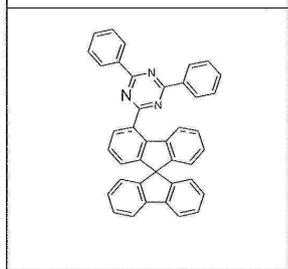
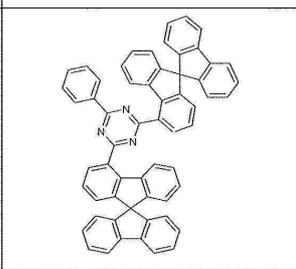
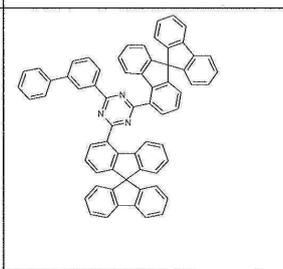
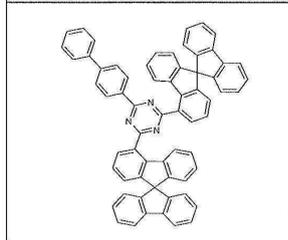
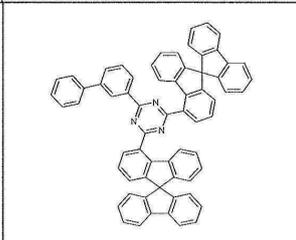
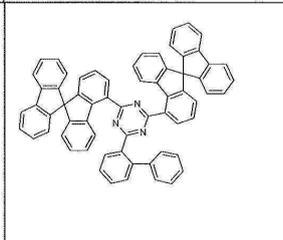
[0048] 매우 특히 바람직하게는 하기와 같은 식 (1), (1a), (1b) 또는 (2), (2a) 및 (2b) 의 화합물이다:

[0049] L 이 단일 결합 또는 오르토-, 메타- 또는 파라-결합된 페닐렌기 (이는 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있지만 바람직하게는 비치환됨) 이고;

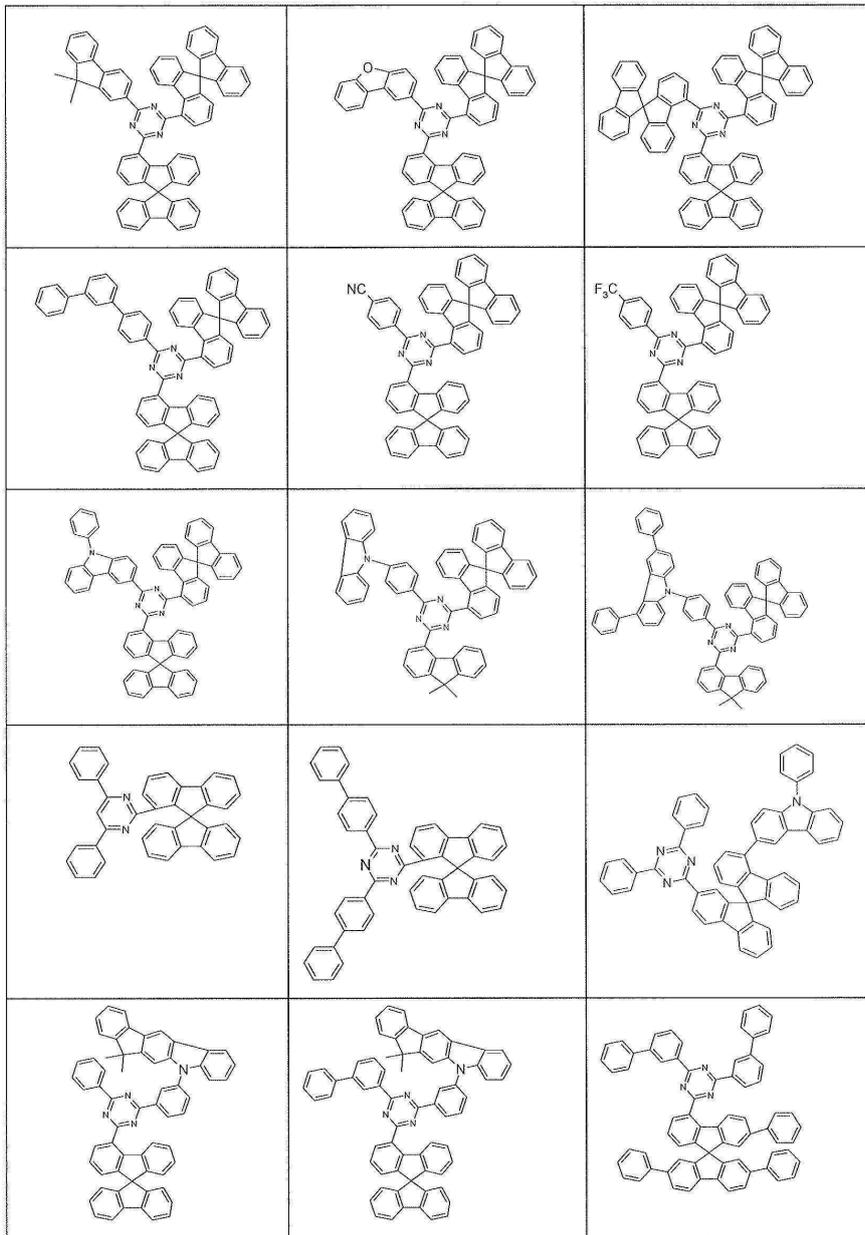
[0050] Ar 이 트리아진, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피리딘, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 인돌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸, 인데노카르바졸 및 인돌로카르바졸 (이들 기는 각각 하나 이상의 라디칼 R¹ 로 치환될 수 있음), 바람직하게는 식 (Ar-1) 내지 (Ar-22) 의 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0051] R, R¹ 이 각 경우, 동일 또는 상이하게, H, F, 탄소수 1 내지 5 의 직쇄 알킬기 또는 탄소수 3 내지 6 의 분지형 또는 시클릭 알킬기, 5 내지 18 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 (이는 각 경우 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있음) 으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

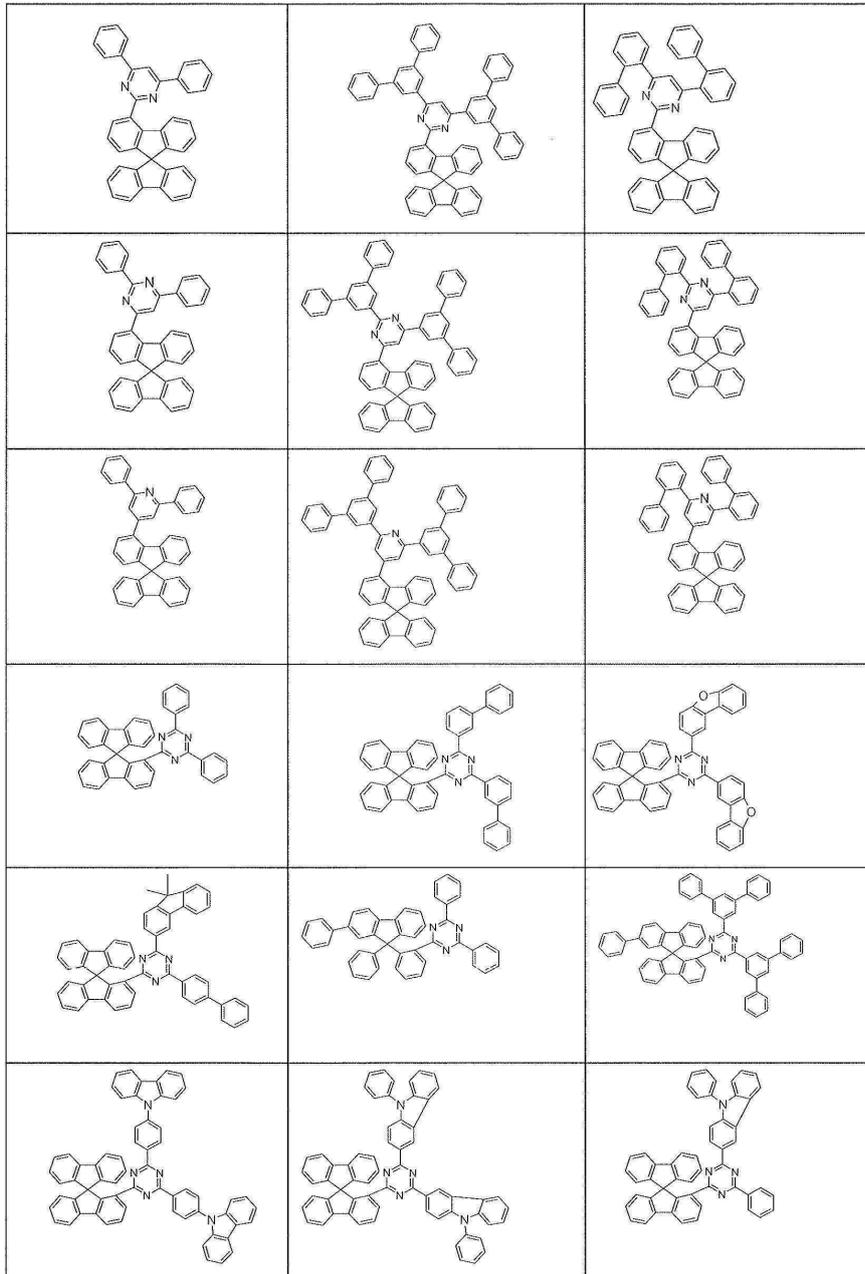
[0052] 본 발명에 따른 적합한 화합물의 예는 하기 표에 제시된 화합물이다:

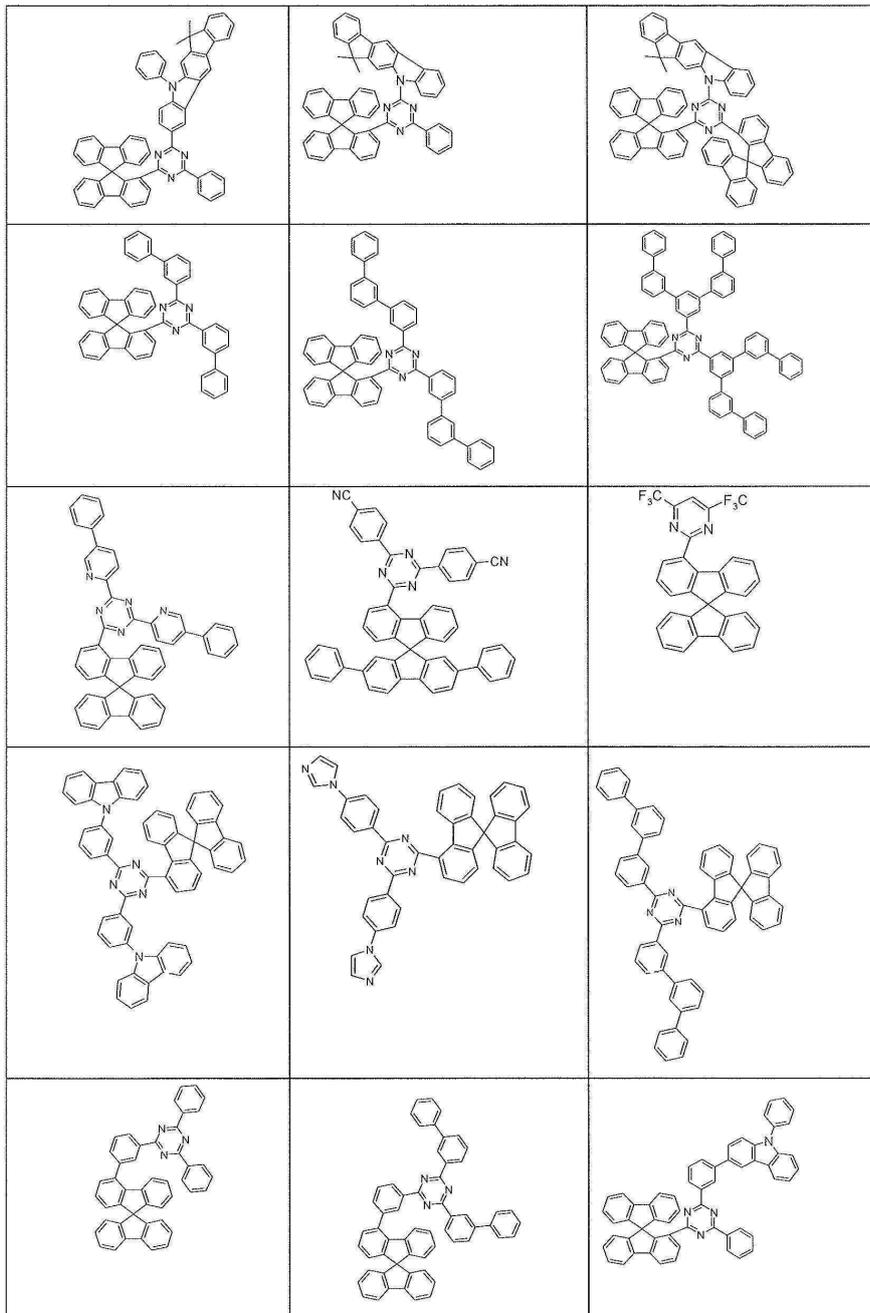
[0053]



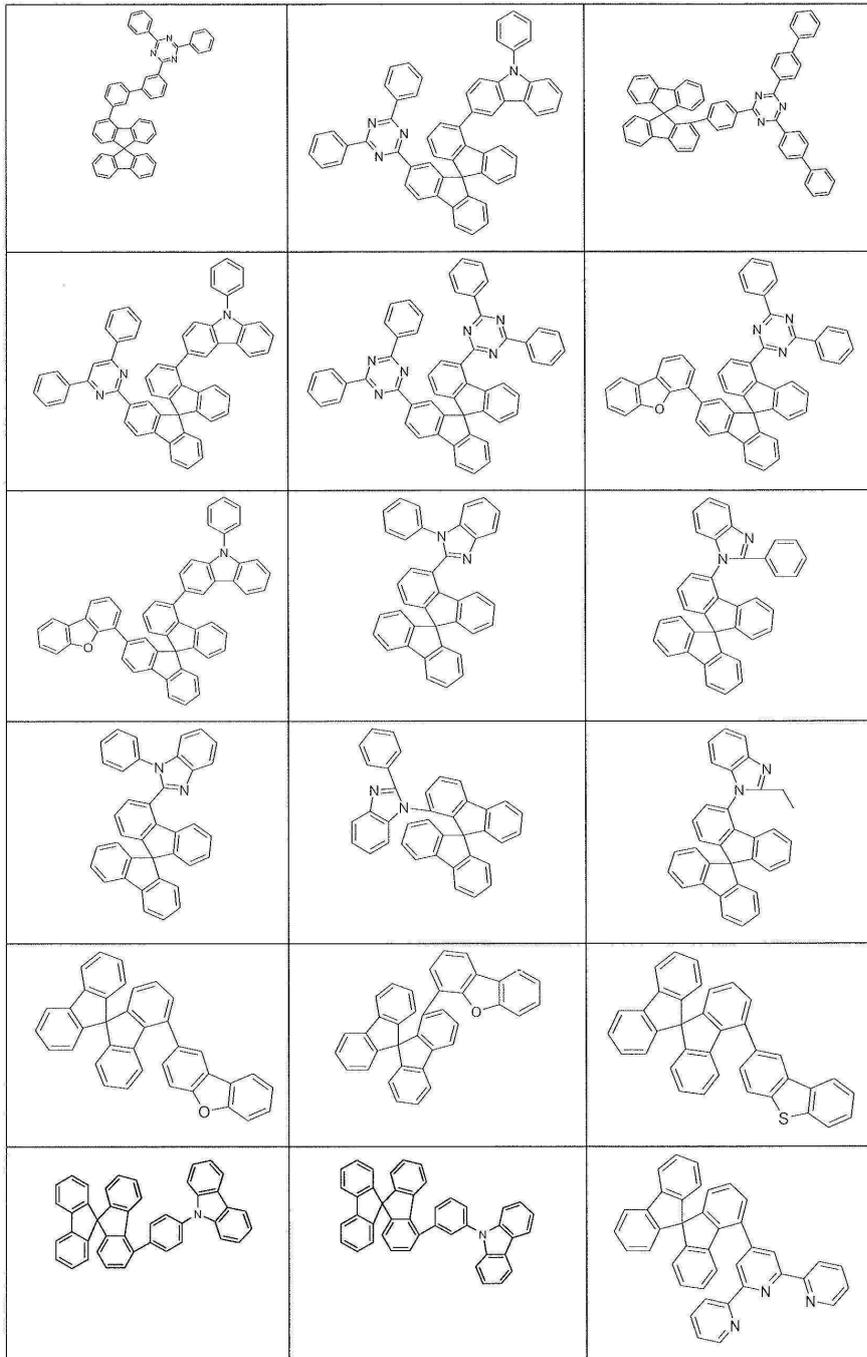
[0054]



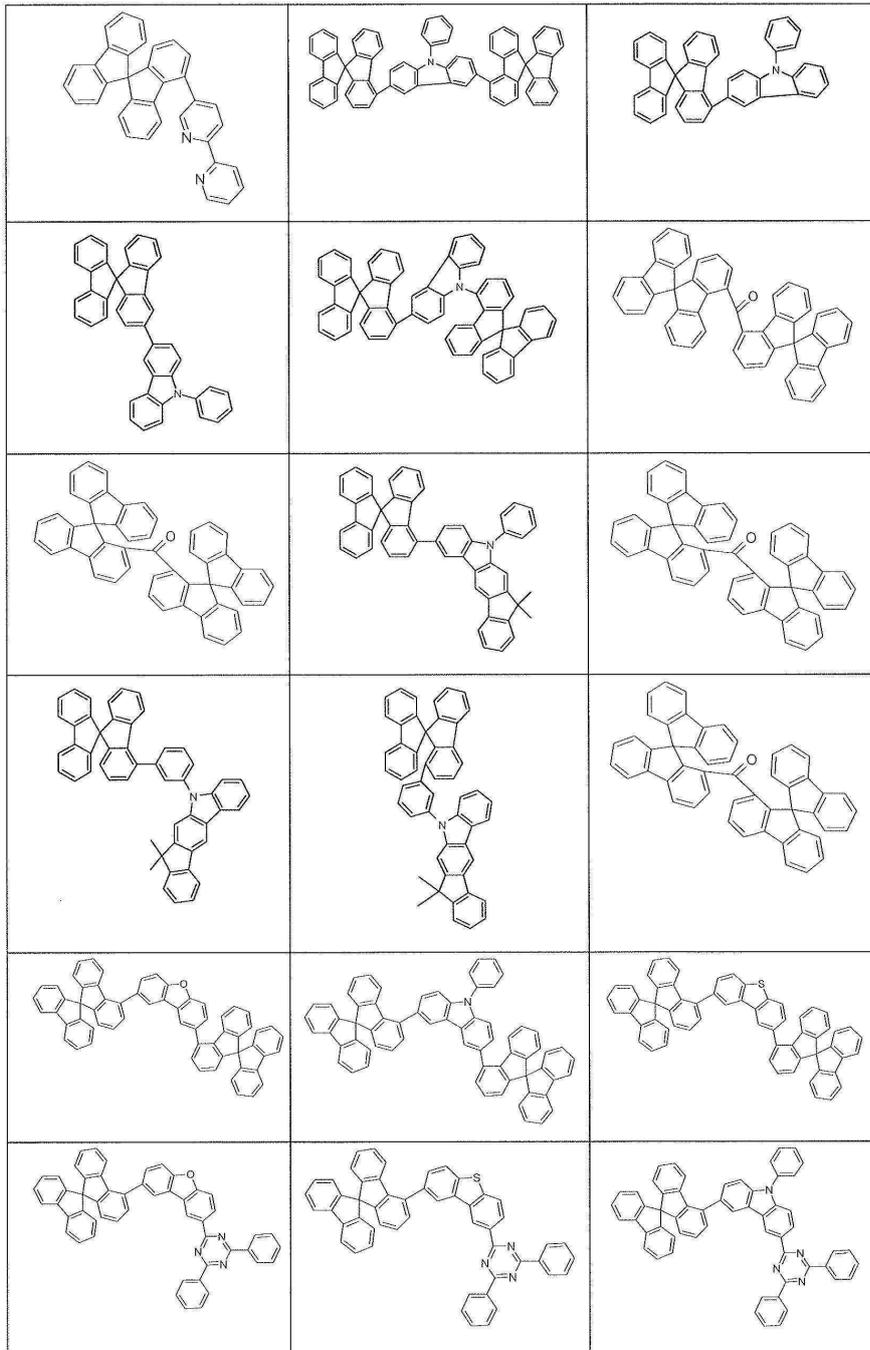
[0055]



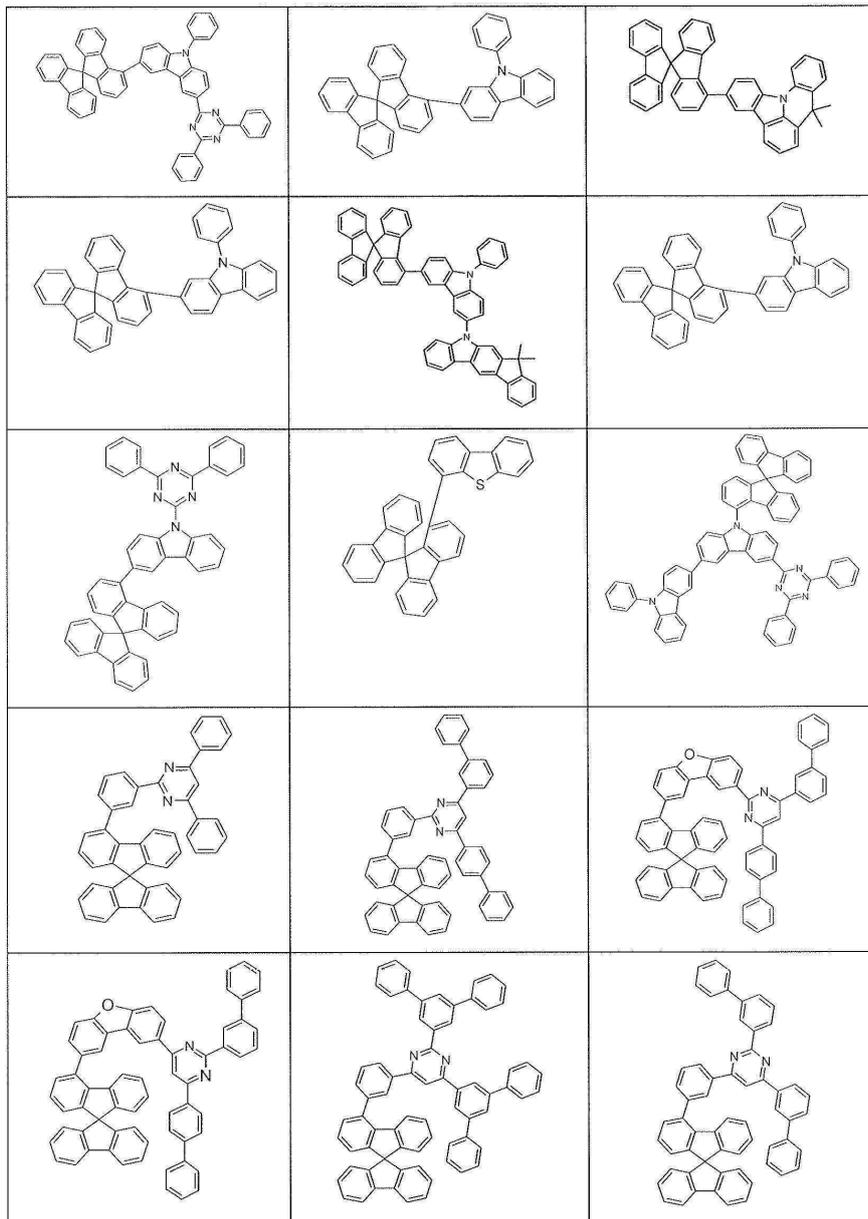
[0056]



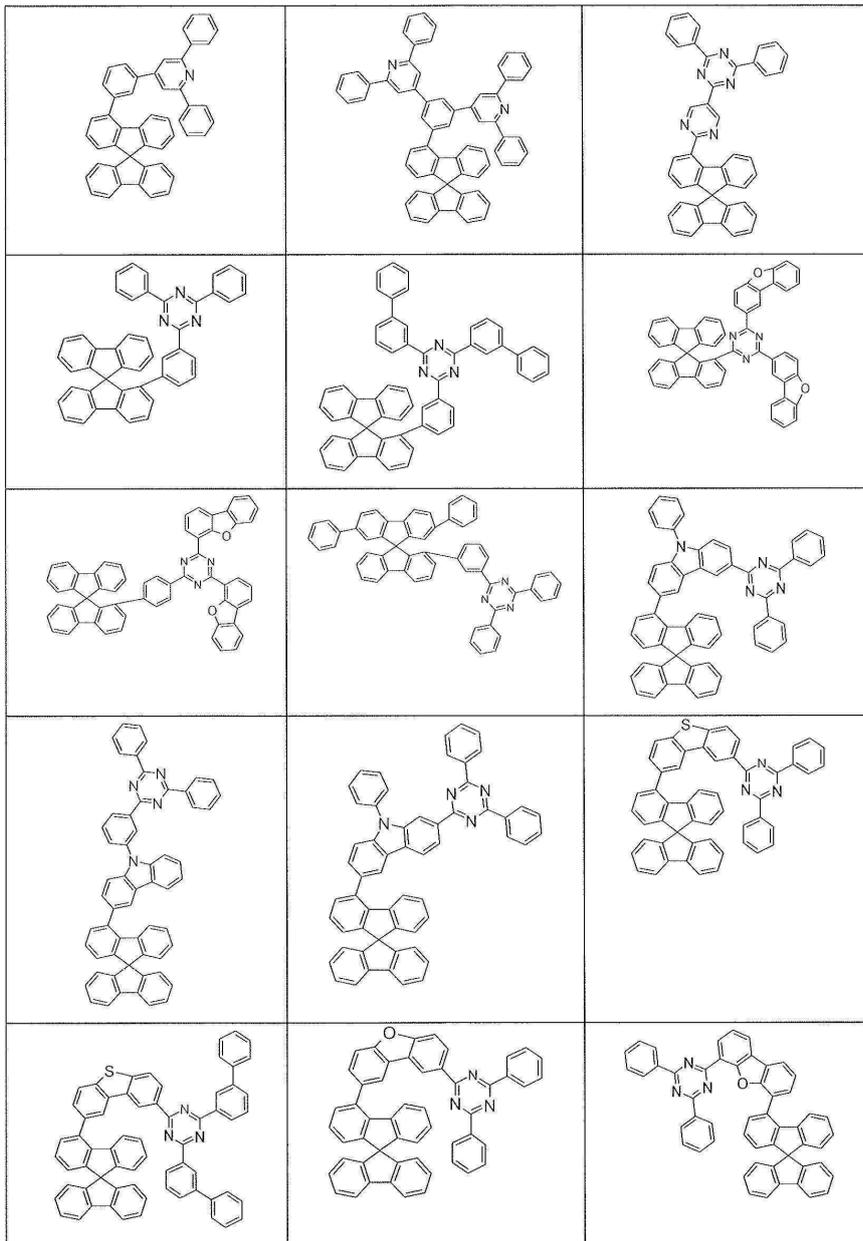
[0057]



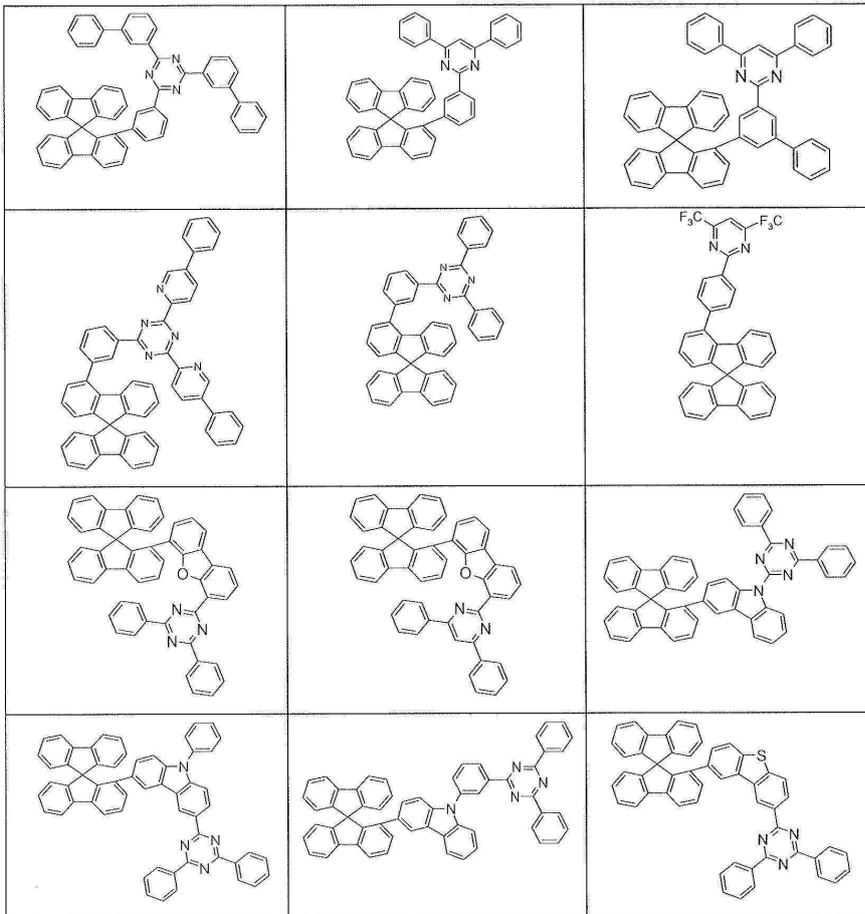
[0058]



[0059]



[0060]



[0061]

[0062]

본 발명에 따른 화합물은 당업자에게 공지된 합성 단계, 예컨대 브롬화, Ullmann 아릴화, Hartwig-Buchwald 커플링 등에 의해 제조될 수 있다.

[0063]

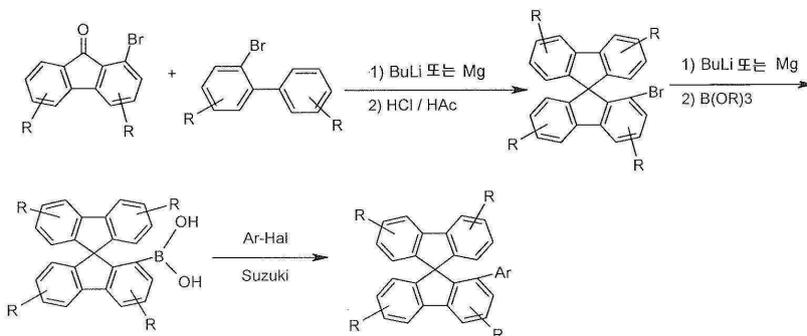
여기서 합성은 일반적으로 1- 또는 4-할로겐화, 특히 브롬화 스피로바이플루오렌 유도체로부터 출발한 후, 기-Ar 또는 -L-Ar 의 도입, 특히 금속-촉매화 커플링 반응, 예컨대 Suzuki 커플링이 이어진다.

[0064]

또다른 적합한 이탈기, 예컨대 토실레이트 또는 트리플레이트가 유사하게 할로젠 대신에 이용될 수 있다. 1-위치에서 Ar 로 치환되는 스피로바이플루오렌의 합성이 스킴 1 에 제시되어 있다. 4-위치에서 Ar 로 치환되는 스피로바이플루오렌이 스킴 2 에 제시되어 있다.

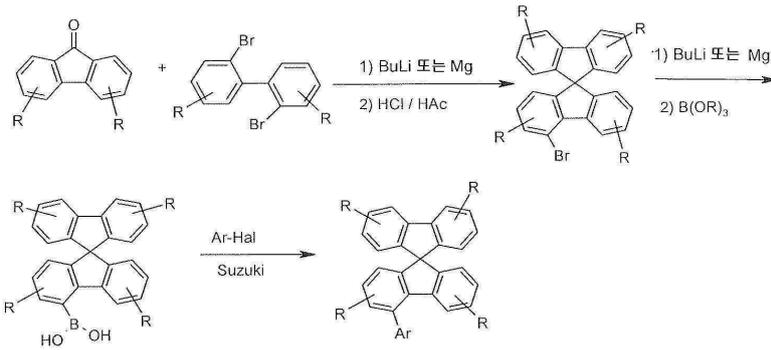
[0065]

스킴 1:



[0066]

[0067] 스킴 2:



[0068]

[0069]

기 Ar 이 스피로바이플루오렌에 직접 결합되지 않는 대신에, 단일 결합을 나타내지 않는 기 L 을 통해 결합되는 상응하는 화합물도 마찬가지로 또한 할로겐화 방향족 화합물 Ar-Hal 대신 상응하는 화합물 Ar-L-Hal 을 이용함으로써 유사하게 전부 합성될 수 있다.

[0070]

기 -L-Ar 의 보론산 유도체에 커플링되는 할로겐화 스피로바이플루오렌 유도체가 마찬가지로 유사하게 전부 이용될 수 있다.

[0071]

본 발명은 따라서 추가로 기 -L-Ar 이 1- 또는 4-관능화된 스피로바이플루오렌과 관능화된 기 -L-Ar 과의 사이의 금속-촉매화 커플링 반응에 의해 도입되는 것을 특징으로 하는, 식 (1) 또는 (2) 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 스피로바이플루오렌 유도체는 할로겐-관능화된 화합물이며, 기 -L-Ar 은 보론산 유도체에 의해 관능화된 화합물이다. 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 스피로바이플루오렌 유도체는 보론산 유도체에 의해 관능화된 화합물이며, 기 -L-Ar 은 할로겐-관능화된 화합물이다.

[0072]

본 발명에 따른 화합물은 전자 소자에 사용하기에 적합하다. 전자 소자는 여기서 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 소자를 의미하는 것이다. 한편, 구성요소는 여기서 무기 물질 또는 또한 무기 물질로 전부 구성된 층을 포함할 수 있다.

[0073]

따라서 본 발명은 추가로 전자 소자에서, 특히 유기 전계발광 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0074]

본 발명은 또한 추가로 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다. 상기 명시된 바람직한 예가 마찬가지로 전자 소자에 적용된다.

[0075]

전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (유기 발광 다이오드, OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 염료 감응형 태양 전지 (ODSSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-퀵치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 및 유기 플라즈몬 발광 소자 (D.M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* 2008, 1-4), 그러나 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 특히 바람직하게는 인광 OLED 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0076]

유기 전계발광 소자 및 발광 전기화학 전지는 각종 응용에, 예컨대 단색성 또는 다색성 디스플레이에, 조명 응용에 또는 의료 및/또는 화장 응용에, 예를 들어 광선요법에 이용될 수 있다.

[0077]

유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 방출층을 포함한다. 이러한 층 이외에, 추가의 층, 예를 들어 각 경우 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 여기자-차단층 및/또는 전자-차단층 및/또는 전하-발생층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 여기자-차단 기능을 갖는 중간층이 마찬가지로 두 개의 방출층 사이에 도입될 수 있다. 그러나, 이러한 각각의 층은 반드시 존재할 필요는 없다는 것이 주목되어야 한다.

[0078]

본원에서 유기 전계발광 소자는 하나의 방출층 또는 복수의 방출층을 포함할 수 있다. 복수의 방출층이 존재하는 경우, 이들은 전부 바람직하게는 380 nm 내지 750 nm 에서 복수의 방출 최대치를 가져, 전반적으로 백색 방출을 생성하며, 즉 형광 또는 인광일 수 있는 다양한 방출 화합물이 방출층에서 사용된다. 특히 바람직하게는 세개의 방출층을 갖는 시스템이며, 이때 세 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 나타낸다 (예를 들어 기본 구조에 대해서는 WO 05/011013 참조). 여기서 모든 방출층이 형광이거나 모든 방출층이 인광

이거나 또는 하나 이상의 방출층이 형광이거나 하나 이상의 다른 층이 인광인 것이 가능하다.

- [0079] 상기 제시된 구현예에 따른 본 발명에 따른 화합물은 본원에서 상세 구조에 따라 상이한 층에 이용될 수 있다. 전자-수송 또는 정공-차단 층에서의 전자-수송 물질로서 또는 형광 또는 인광 이미터, 특히 인광 이미터에 대한 매트릭스 물질로서, 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 상기 제시된 바람직한 구현예에는 또한 유기 전자 소자에서의 물질의 용도에도 적용된다.
- [0080] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예는 전자-수송층에서의 전자-수송 물질로서 이용된다. 본원에서 방출층은 형광성 또는 인광성일 수 있다. 추가로, 전자-수송층은 애노드에 바로 인접할 수 있거나, 또는 캐소드와 전자-수송층 사이에 위치하는 추가적인 전자-주입층이 존재할 수 있다. 마찬가지로, 복수의 전자-수송층이 존재하는 것이 가능하며, 그 중 하나 이상의 층은 식 (1) 또는 (2) 의 화합물을 하나 이상 포함한다.
- [0081] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예가 정공-차단층에 이용된다. 정공-차단층은 캐소드 측에서 방출층과 바로 인접하는 층을 의미하는 것이다.
- [0082] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예는 방출층에서 형광 또는 인광 화합물, 특히 인광 화합물에 대해 매트릭스 물질 (= 호스트 물질) 로서 이용된다. 유기 전계 발광 소자는 여기서 하나의 방출층 또는 복수의 방출층을 포함할 수 있는 한편, 하나 이상의 방출층은 매트릭스 물질로서 본 발명에 따른 화합물을 하나 이상 포함한다.
- [0083] 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예가 방출층에서의 방출 화합물에 대한 매트릭스 물질로서 이용되는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 인광 물질 (삼중항 이미터) 와 조합하여 이용된다. 본 발명의 의미에서 인광이란 스핀 다중도 > 1 을 갖는 여기된 상태로부터, 특히 여기된 삼중항 상태로부터의 발광을 의미하는 것이다. 본 출원의 목적을 위해, 전이 금속 또는 란타노이드를 함유하는 모든 발광성 착물, 특히 모든 발광성 이리듐, 백금 및 구리 착물은, 인광 화합물로서 여겨질 수 있다.
- [0084] 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예 및 방출성 화합물을 포함하는 혼합물은, 이미터 및 매트릭스 물질을 포함하는 전체 혼합물을 기준으로 99.9 내지 1 중량%, 바람직하게는 99 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 97 내지 60 중량%, 특히 95 내지 80 중량% 의, 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예를 포함한다. 상응하게, 상기 혼합물은 이미터 및 매트릭스 물질을 포함하는 전체 혼합물을 기준으로 0.1 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량%, 특히 5 내지 20 중량% 의, 이미터를 포함한다. 상기 제시된 한계치는 특히 용액으로부터 층이 도포되는 경우에 적용된다. 층이 진공 증발에 의해 도포되는 경우, 동일한 수치값이 적용되며, 이 경우의 백분율은 각 경우 부피% 로 제시된다.
- [0085] 본 발명의 특히 바람직한 구현예는 추가의 매트릭스 물질과 조합하여 형광 이미터에 대한 매트릭스 물질로서의 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예의 용도이다. 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예와 조합하여 이용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스는 방향족 케톤, 방향족 포스포닉 옥시드 또는 방향족 술폰시드 또는 술폰, 예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따른 것, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스-카르바졸릴바이페닐), m-CBP 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 개시된 것), 인돌로카르바졸 유도체, 예컨대 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따른 것, 인데노카르바졸 유도체, 예컨대 WO 2010/136109 또는 WO 2011/000455 에 따른 것, 아자카르바졸 유도체, 예컨대 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 것, 양극성 매트릭스 물질, 예컨대 WO 2007/137725 에 따른 것, 실란, 예컨대 WO 2005/111172 에 따른 것, 아자보롤 또는 보론산 에스테르, 예컨대 WO 2006/117052 에 따른 것, 트리아진 유도체, 예컨대 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 08/056746 에 따른 것, 아연 착물, 예컨대 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따른 것, 플루오렌 유도체, 예컨대 WO 2009/124627 에 따른 것, 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체, 예컨대 WO 2010/054729 에 따른 것, 디아자포스포유도체, 예컨대 WO 2010/054730 에 따른 것, 또는 가교 카르바졸 유도체, 예컨대 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 또는 WO 2011/088877 에 따른 것이다. 추가로 예컨대 WO 2010/108579 에 기재된 바와 같은 정공-수송이 아니거나 전자-수송 특성이 아닌 전기적으로 중성의 공동-호스트를 이용하는 것이 가능하다.
- [0086] 마찬가지로 2 개 이상의 인광 이미터를 혼합물로 이용하는 것이 가능하다. 이 경우, 보다 단파장에서 방출하는 이미터가 혼합물로 하여 공동-호스트로서 작용한다.
- [0087] 적합한 인광 화합물 (=삼중항 이미터) 은, 특히, 적절한 여기서 바람직하게는 가시 영역에서 광을 방출하고, 또

한 20 초과, 바람직하게는 38 초과 및 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 및 80 미만의 원자수를 갖는 원자를, 특히 이러한 원자수를 갖는 금속을 하나 이상 함유하는 화합물이다. 사용된 인광 이미터는 바람직하게는 구리, 폴리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.

[0088] 상기 기재된 이미터의 예는 출원 WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/157339 또는 WO 2012/007086 에 의해 개시된다. 일반적으로, 인광 OLED 에 대해 종래 기술에 따라 사용되며 유기 전계발광 분야에서 당업자에게 공지되어 있는 모든 인광 착물이 적합하며, 당업자는 독창적 단계 없이 추가의 인광성 착물을 사용할 수 있다.

[0089] 본 발명의 추가의 구현예에서, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 별도의 정공-주입층 및/또는 정공-수송층 및/또는 정공-차단층 및/또는 전자-수송층을 포함하지 않으며, 즉 방출층은 전자-수송층 또는 전자-주입층 또는 캐소드에 바로 인접하여 있으며, 예를 들어 WO 2005/053051 에 기재된 바와 같다. 추가로 방출층에 바로 인접한 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 방출층 내 금속 착물과 동일 또는 유사한 금속 착물을 사용하는 것이 가능하며, 예를 들어 WO 2009/030981 에 기재된 바와 같다.

[0090] 추가로 정공-차단층 또는 전자-수송층에서 및 또한 방출층에서의 매트릭스로서의 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예의 용도에 관한 것이다.

[0091] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 추가 층에 있어서, 종래 기술에 따라 통상 이용되는 모든 물질을 사용하는 것이 가능하다. 당업자는 따라서 독창적 단계 없이, 본 발명에 따른 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현예와 조합하여 유기 전계발광 소자에 공지된 모든 물질을 이용할 수 있다.

[0092] 추가로 통상 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 장치에서 물질을 증기-증착시키는 승화 방법에 의해 하나 이상의 층이 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 한편, 초기 압력은 또한 상기 보다 더 낮은, 예컨대 10^{-7} bar 미만인 것이 가능하다.

[0093] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기상 증착) 법에 의하거나, 운반-기체 승화의 도움으로 코팅되고, 상기 재료가 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 방법의 특별한 경우는 상기 물질이 노즐을 통해 직접 적용되고 이로써 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 공정이다 (예컨대 M. S. Arnold 등, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

[0094] 하나 이상의 층이, 예를 들어, 스핀 코팅, 또는 예를 들어 LITI (light induced thermal imaging, 광 유도 열 이미지화, 열 전사 인쇄), 잉크-젯 인쇄, 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄 등의 임의의 원하는 인쇄법에 의해 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이를 위해, 예컨대 적합한 치환에 의해 수득되는 가용성 화합물이 필요하다. 이들 방법은 또한 본 발명에 따른 화합물에 있어서 특히 적합하며, 그 이유는 통상 이들이 유기 용매 중에 매우 양호한 용해성을 갖기 때문이다.

[0095] 또한 예를 들어 하나 이상의 층이 용액으로부터 적용되고 하나 이상의 추가의 층이 증기 증착에 의해 적용되는 혼성 방법도 가능하다. 따라서, 예를 들어 방출층이 용액으로부터 적용되고 전자-수송층이 증기 증착에 의해 적용될 수 있다.

[0096] 이들 방법은 통상 당업자에게 공지되어 있으며 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자에 대해 독창적 단계 없이 적용가능하다.

[0097] 액상으로부터 예를 들어 스핀 코팅에 의해 또는 인쇄 방법에 의한 본 발명에 따른 화합물의 가공은, 본 발명에 따른 화합물의 제형물을 필요로 한다. 이들 제형물은, 예를 들어, 용액, 분산액 또는 미니-에멀전일 수 있다. 이러한 목적을 위해 2 개 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 메시틸렌, 테트라렌, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산 또는 이들 용매 혼합물이다.

[0098] 본 발명은 따라서 추가로, 상기 제시된 하나 이상의 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 그 바람직한 구현예 및 하나 이상의 용매, 특히 유기 용매를 포함하는 제형물, 특히 용액, 분산액 또는 미니-에멀전에 관한 것이다.

이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 그에 인용된 문헌에 기재되어 있다.

[0099] 본 발명은 추가로 상기 제시된 하나 이상의 식 (1) 또는 식 (2) 의 화합물 또는 바람직한 구현에 및 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 추가 화합물은 본 발명에 따른 화합물이 매트릭스 물질로서 사용되는 경우 예를 들어 형광 또는 인광 도펀트일 수 있다. 그 혼합물은 또한 추가 매트릭스 물질로서 추가 물질을 포함할 수 있다.

[0100] 본 발명에 따른 화합물 및 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 종래 기술에 비해 이하의 놀라운 이점이 구별된다:

[0101] 1. 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계발광 소자에서의 정공-차단 또는 전자-수송층에 사용하기에 매우 특히 적합하다. 이들은 또한, 특히, 본 발명에 따른 화합물이 발광을 소멸시키지 않기 때문에, 인광 방출층에 바로 인접하여 있는 정공-차단층에 사용하기에 적합하다.

[0102] 2. 본 발명에 따른 화합물은, 형광 또는 인광 이미터의 매트릭스 물질로서 이용시, 매우 높은 효율 및 긴 수명을 제공한다. 이는, 특히, 상기 화합물이 추가 매트릭스 물질 및 인광 이미터와 함께 매트릭스 물질로서 이용되는 경우에 적용된다.

[0103] 3. 본 발명에 따른 화합물은, 유기 전계발광 소자에 이용시, 높은 효율 및 낮은 사용 및 작동 전압에서의 가파른 전류/전압 곡선을 제공한다.

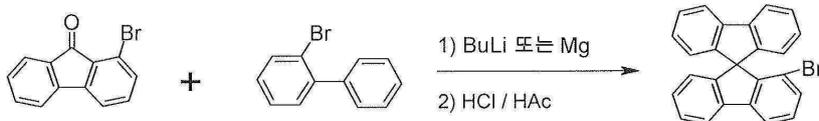
[0104] 이들 상기 언급한 이점들은 다른 전자 특성의 저해를 동반하지 않는다.

[0105] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하며 본 발명은 이에 의해 제한되지 않는다. 기재 내용에 기초하여, 당업자는 개시된 범위 전반에 걸쳐 본 발명을 실시하고 독창적 단계 없이 본 발명에 따른 추가의 화합물을 제조할 수 있고, 전자 소자에 이들을 사용하거나 본 발명에 따른 방법을 사용할 수 있다.

[0106] **실시예:**

[0107] 이하의 합성을, 달리 지시하지 않는 한, 보호 기체 분위기 하에 건조 용매 중에서 실시한다. 출발 물질은 ALDRICH (불화칼륨 (분무-건조됨), tri-tert-부틸포스핀, 팔라듐(II) 아세테이트) 로부터 구입 가능하다. 3-클로로-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진은 EP 577559 와 유사하게 제조한다. 2',7'-디-tert-부틸스피로-9,9'-바이플루오렌-2,7-비스보론산 글리콜 에스테르를 WO 2002/077060 에 따라 제조하고, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 US 5,438138 에 따라 제조한다. 스피로-9,9'-바이플루오렌-2,7-비스(보론산 글리콜 에스테르) 를 WO 2002/077060 와 유사하게 제조한다. 문헌에 공지된 출발 물질의 경우의 숫자 (그 중 일부는 중괄호 안에 나타냄) 는 상응하는 CAS 번호이다.

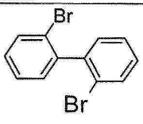
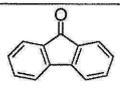
[0108] **실시예 1: 1-브로모스피로-9,9'-바이플루오렌**



[0109]

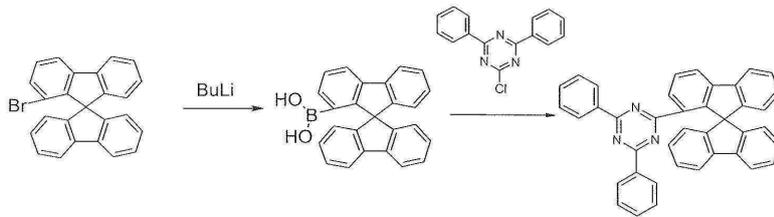
[0110] 상응하는 Grignard 시약을 2.7 g (110 mmol) 의 요오도-활성화된 마그네슘 터닝, 및 25.6 g (110 mmol) 의 2-브로모바이페닐, 0.8 ml 의 1,2-디클로로에탄, 50 ml 의 1,2-디메톡시-에탄, 400 ml 의 THF 및 200 ml 의 톨루엔의 혼합물로부터 제조하고, 70 °C 의 오일 베스를 이용하여 2 차 가열한다. 마그네슘이 완전히 반응되는 경우, 혼합물을 실온으로 방냉시키고, 500 ml 의 THF 중의 25.9 g (100 mmol) 의 1-브로모플루오렌 [36804-63-4] 의 용액을 이후 적가하고, 반응 혼합물을 4 h 동안 50 °C 에서 가온한 후, 추가 12 h 동안 실온에서 교반한다. 100 ml 물을 첨가하고, 혼합물을 간단히 교반하고, 유기 상을 분리해 내고, 용매를 진공 하에 제거한다. 잔사를 500 ml 의 40 °C 미온의 빙초산 중에 현탁시키고, 0.5 ml 의 진한 황산을 상기 현탁액에 첨가하고, 혼합물을 후속하여 추가 2 h 동안 100 °C 에서 교반한다. 냉각 후, 침전된 고체를 흡인 여과해 내고, 100 ml 빙초산으로 1 회 세정하고, 각 회 100 ml 의 에탄올로 3 회 세정하고, 최종적으로 디옥산으로부터 재결정화한다. 수율: 26.9 g (68 mmol), 68%; ¹H-NMR 에 따른 순도 약 98%.

[0111] 이하의 화합물을 유사하게 수득한다:

	출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
1a	 13029-09-9	 486-25-9	 1161009-88-6	90%

[0112]

[0113] 실시예 2: 4-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)스피로-9,9'-바이플루오렌의 합성

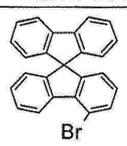
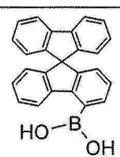


[0114]

[0115] 단계 1) 스피로-9,9'-바이플루오렌-1-보론산의 합성

[0116] 110 ml (276 mmol)의 n-부틸리튬 (헥산 중 2.5 M) 을, 1500 ml의 디에틸 에테르 중의 106 g (270 mmol)의 1-브로모-9-스피로바이플루오렌의, -78 °C로 냉각한 용액에 적가한다. 반응 혼합물을 -78 °C에서 30분 동안 교반한다. 혼합물을 실온으로 방냉시키고, -78 °C로 재냉각시키고, 혼합물을 50 ml의 디에틸 에테르 중의 40 ml (351 mmol)의 트리메틸보레이트의 혼합물을 이후 재빨리 첨가한다. -10 °C로 가온 후, 혼합물을 135 ml의 2 N 염산을 이용하여 가수분해한다. 유기 상을 분리해 내고, 물로 세정하고, 황산 나트륨으로 건조시키고, 증발 건조시킨다. 잔사를 300 ml의 n-헵탄에 흡수시키고, 무색 고체를 흡인 여과해 내고, n-헵탄으로 세정하고, 진공 하에 건조시킨다. 수율: 94.5 g (255 mmol), 이론치의 99%; 순도: HPLC에 따라 99%.

[0117] 이하의 화합물을 유사하게 수득한다:

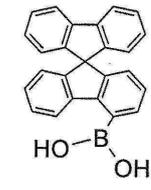
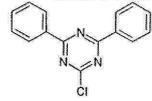
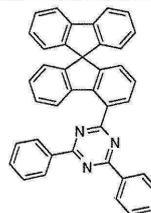
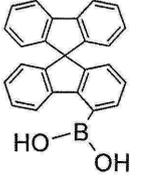
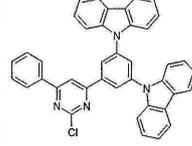
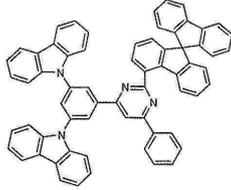
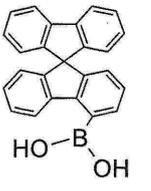
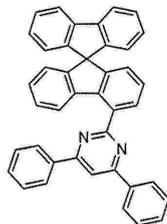
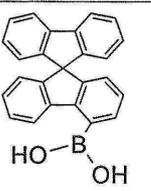
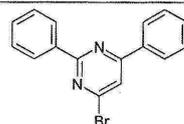
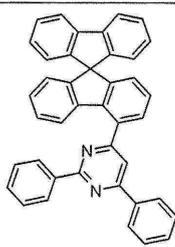
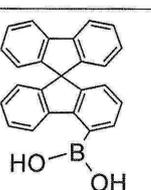
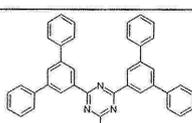
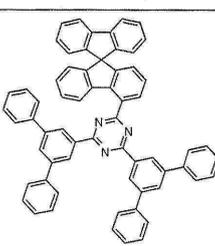
	출발 물질 1	생성물	수율
2a	 Br	 HO-B-OH	83%

[0118]

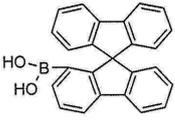
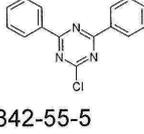
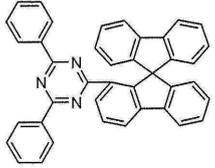
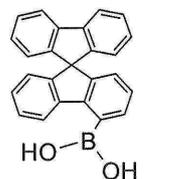
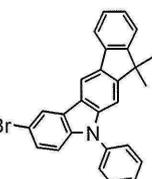
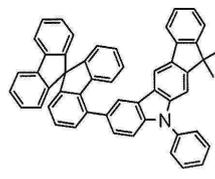
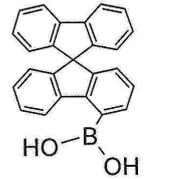
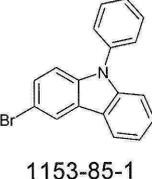
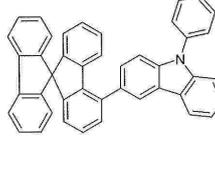
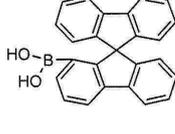
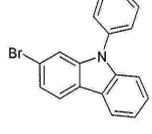
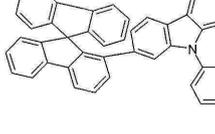
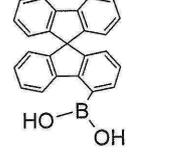
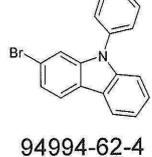
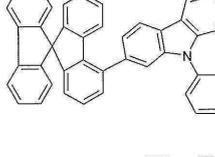
[0119] 단계 2) 1-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)스피로-9,9'-바이플루오렌의 합성

[0120] 56.8 g (110 mmol)의 스피로-9,9'-바이플루오렌-1-보론산, 29.5 g (110.0 mmol)의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 및 44.6 g (210.0 mmol)의 인산3칼륨을 500 ml의 톨루엔, 500 ml의 디옥산 및 500 ml의 물 중에 현탁시킨다. 913 mg (3.0 mmol)의 트리-o-톨릴포스핀 및 이후 112 mg (0.5 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트를 이 현탁액에 첨가하고, 반응 혼합물을 16 h 동안 환류 하에 가열한다. 냉각 후, 유기 상을 분리해 내고, 실리카 겔을 통해 여과하고, 200 ml의 물로 3회 세정하고, 이후 증발 건조시킨다. 잔사를 톨루엔으로부터 및 디클로로메탄/이소프로판올로부터 재결정화하고, 최종적으로 고진공 ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 377$ °C)에서 승화시킨다. 수율은 38.7 g (43.5 mmol)이며, 이는 이론치의 87%에 해당한다.

[0121] 이하의 화합물을 유사하게 수득한다:

	출발 물질 1	출발 물질 2	생성물	수율
2b	 HO-B-OH	 3842-55-5		81%
2c	 HO-B-OH	 1333505-18-2		80%
2d	 HO-B-OH	 2915-16-4		79%
2e	 HO-B-OH	 40734-4-5		77%
2f	 HO-B-OH	 1205748-51-1		87%

[0122]

2g	 HO-B HO	 3842-55-5		76%
2h	 HO-B OH	 1257220-44-2		65%
2i	 HO-B OH	 1153-85-1		79%
2j	 HO-B HO	 94994-62-4		69%
2k	 HO-B OH	 94994-62-4		73%

[0123]

[0124] 실시예 3: OLED 의 제조

[0125] 본 발명에 따른 OLED 및 종래 기술에 따른 OLED 를 WO 2004/058911 에 따른 일반적인 방법에 의해서 본원에 기재된 상황 (층 두께 변화, 물질) 에 맞게 수정하여 제조한다.

[0126] 각종 OLED 의 데이터를 이하의 실시예 V1 내지 E3 (표 1 및 2 참조) 에 제시한다. 두께 50 nm 의 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물) 을 갖는 유리 판을, 개선된 가공을 위해 Heraeus Precious Metals GmbH Germany 로부터 CLEVIOS™ P VP AI 4083 으로서 구입한 20 nm 의 PEDOT:PSS (폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌술포네이트) 로 코팅한다. 이들 코팅된 유리 판은 OLED 가 적용되는 기판을 형성한다. OLED 는 기본적으로 이하의 층 구조를 가진다: 유리 기판 / ITO / 임의적인 정공-주입층 (HIL) / 정공-수송층 (HTL) / 임의적인 중간층 (IL) / 전자-차단층 (EBL) / 방출층 (EML) / 임의적인 정공-차단층 (HBL) / 전자-수송층 (ETL) / 임의적인 전자-주입층 (EIL) 및 최종적으로 캐소드. 상기 캐소드를 100 nm 의 두께를 갖는 알루미늄 층으로 형성한다. OLED 의 상세 구조는 표 1 에 제시된다. OLED 의 제조에 요구되는 다른 물질들은 표 3 에 제시된다.

[0127] 모든 물질을 진공실에서 열적 증기 증착에 의해 적용한다. 여기서 방출층은 항상 하나 이상의 매트릭스 물질 (또한 호스트 물질) 및 방출성 도펀트 (이미터) 로 이루어지며, 이는 공-증발에 의해 매트릭스 물질 또는 매트릭스 물질들과 특정한 부피 비율로 혼합된다. Host1: Host3: TEG1 (30%: 60%: 10%) 등의 표현은 여기서 물질 Host3 이 60% 의 부피 비율로 층에 존재하고, Host1 이 30% 의 비율로 층에 존재하고, TEG1 이 10% 의 비율로 층에 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자-수송층이 또한 두 물질의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0128] OLED 를 표준 방법에 의해 특성 평가한다. 이를 위해, 시감 밀도 (luminous density) 에 따른, 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (cd/A 로 측정됨), 전력 효율 (lm/W 로 측정됨) 및 외부 양자 효율 (EQE, 퍼센트로 측정됨) 을, Lambert 방출 특성을 가정하여 전류/전압/시감 밀도 특성으로부터 산출하고, 수명을 구한다. 전계발광

스펙트럼을 시감 밀도 1000 cd/m^2 에서 구하고, CIE 1931 x 및 y 색 좌표를 그로부터 산출한다. 표 2 에서의 용어 U1000 은 1000 cd/m^2 의 시감 밀도에 대해 요구되는 전압을 나타낸다. CE1000 및 PE1000 은 1000 cd/m^2 에서 달성되는 전류 및 전력 효율을 각각 나타낸다. 최종적으로, EQE1000 은 1000 cd/m^2 의 작동 시감 밀도에서의 외부 양자 효율을 나타낸다.

[0129] 각종 OLED 의 데이터를 표 2 에 요약한다. 예 V1 내지 V4 는 종래 기술에 다른 비교예이고, 예 E1 내지 E3 은 본 발명에 따른 물질을 포함하는 OLED 의 데이터를 나타낸다.

[0130] 예시 중 일부를 본 발명에 따른 화합물의 이점을 설명하기 위하여 이하에서 보다 상세하게 설명한다. 한편, 이것은 단지 표 2 에 제시된 다양한 데이터를 대표한다는 것에 유의해야 한다.

[0131] 전자-수송층에서의 본 발명에 따른 화합물의 사용

[0132] 화합물 Host2 가 전자-수송층으로서 이용되는 경우, 3.5 V 의 낮은 작동 전압 및 거의 17% 의 매우 양호한 양자 효율이 얻어지며 (예 E2), 이들 값은 종래 기술에 따른 화합물 Host1 의 사용 (예 V2) 시에는 더 나쁘다.

[0133] 인광 OLED 에서 매트릭스 물질로서의 본 발명에 따른 화합물의 사용

[0134] 녹색 도펀트 TEG1 과 조합하여 단일 매트릭스 물질로서 본 발명에 따른 물질의 사용시, 4.4 V 의 매우 낮은 작동 전압 및 15.6% 의 매우 양호한 양자 효율이 얻어지고 (예 E1), 반면 비교 예 V1 에서의 전압은 사실상 동일한 효율에 대하여 더 높다.

[0135] 매우 양호한 성능 데이터는 또한 본 발명에 따른 물질을 이용한 혼합 매트릭스 시스템에서 취득된다. 물질 Host3 과의 조합시, 예를 들어, 매우 낮은 작동 전압 3.6 V 가 얻어지고 (예 E3), 반면 이는 비교 예 V4 에서는 현저히 더 높다.

표 1

표 1: OLED 의 구조

예	HIL 두께	HTL 두께	IL 두께	EBL 두께	EML 두께	HBL 두께	ETL 두께	EIL 두께
V1	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM1 90nm	Host1:TEG1 (90%:10%) 30nm	HBM1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM2 90nm	HBM1:TEG1 (90%:10%) 30nm		Host1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V3	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM1 90nm	Host4:Host3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	HBM1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V4	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM1 90nm	Host1:Host3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	HBM1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E1	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM1 90nm	Host2:TEG1 (90%:10%) 30nm	HBM1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM2 90nm	HBM1:TEG1 (90%:10%) 30nm		Host2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E3	---	HIM1 70nm	HATCN 5nm	HTM1 90nm	Host2:Host3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	HBM1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0136]

표 2

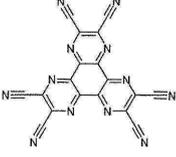
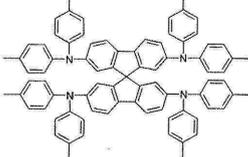
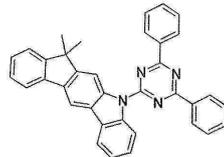
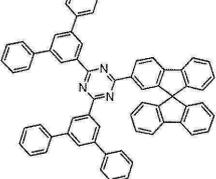
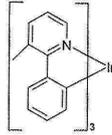
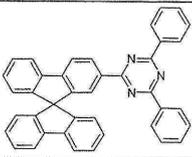
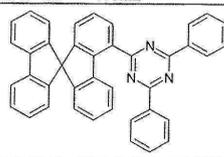
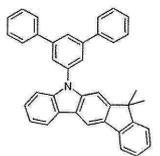
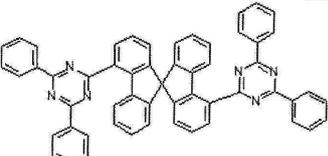
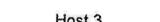
표 2: OLED 의 데이터

예	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE1000 (%)	1000 cd/M1 에서의 CIE x/y
V1	4.8	55	36	15.9	0.39/0.58
V2	3.8	56	46	16.0	0.38/0.59
V3	4.0	52	41	14.7	0.39/0.58
V4	3.9	53	43	15.0	0.39/0.58
E1	4.4	54	39	15.6	0.39/0.58
E2	3.5	59	53	16.9	0.38/0.59
E3	3.6	54	46.5	15.0	0.38/0.59

[0137]

표 3

표 3: OLED 용 물질의 구조식

	
HATCN	HIM1
	
HBM1	ETM1 (중래 기술)
	
LIQ	TEG1
	
HTM1	HTM2
	
Host 1 (중래 기술)	Host 2 (본 발명에 따름)
	
Host 3	Host 4 (중래 기술)

[0138]