



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월11일  
(11) 등록번호 10-2716595  
(24) 등록일자 2024년10월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 487/04 (2006.01) C07C 255/58 (2006.01)  
C07D 209/82 (2006.01) C07D 219/00 (2006.01)  
H10K 50/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)
- (52) CPC특허분류  
C07D 487/04 (2022.08)  
C07C 255/58 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0084429
- (22) 출원일자 2019년07월12일  
심사청구일자 2022년01월12일
- (65) 공개번호 10-2020-0007729
- (43) 공개일자 2020년01월22일
- (30) 우선권주장  
62/697,459 2018년07월13일 미국(US)  
16/441,058 2019년06월14일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
US20170077409 A1  
US20150243893 A1  
CN107880056 A  
US20100187984 A1

- (73) 특허권자  
유니버설 디스플레이 코퍼레이션  
미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 블바르 250
- (72) 발명자  
첸 시아오-판  
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375  
월로한 피터  
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375  
툼슨 니콜라스 제이  
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 18 항

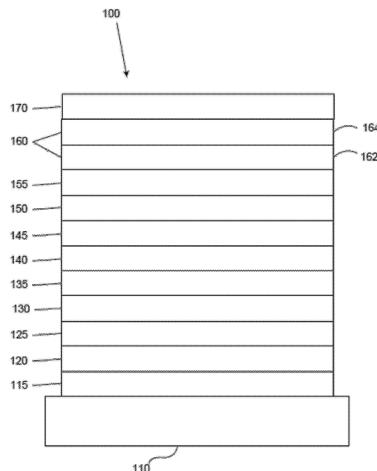
심사관 : 김상인

(54) 발명의 명칭 유기 전계발광 물질 및 디바이스

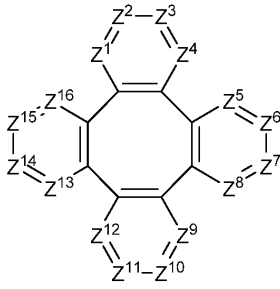
(57) 요약

하기 화학식 I의 구조를 갖는 화합물이 제공된다. 화학식 I에서, 상기 화학식에서, Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>16</sup>은 각각 CR 또는 N 이고; 동일한 고리 내의 Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>16</sup> 중 3개의 연속적인 것은 N일 수 없으며; 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 다양한 치환기로부터 선택된 치환기이며; 하나 이상의 R은 전자 공여체 치환기를 포함하고; 하나 이상의 R은 전 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



자 수용체 치환기를 포함하며; 동일한 고리 상의 임의의 2개의 R은 함께 연결되거나 또는 융합되어 고리를 형성할 수 있다. 상기 화합물을 함유하는 유기 발광 디바이스, 소비자 제품, 배합물, 및 화학 구조체가 또한 개시되어 있다.



(52) CPC특허분류

*C07D 209/82* (2013.01)

*C07D 219/00* (2013.01)

*H10K 50/12* (2023.02)

*H10K 85/625* (2023.02)

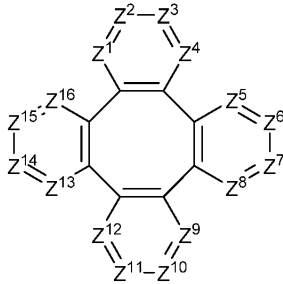
*H10K 85/6572* (2023.02)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 I의 구조를 갖는 화합물:



상기 식에서, Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>16</sup>은 CR이고;

각각의 R은 독립적으로 수소, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술피닐, 술폰닐, 포스포노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

하나 이상의 R은 아릴옥시기, 아미노기, 또는 하나의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 공여체 치환기를 포함하며;

하나 이상의 R은 할로젠, 니트릴기, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리, 및 6-원 헤테로방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 수용체 치환기를 포함하며;

동일한 고리 상의 임의의 2개의 R은 함께 연결되거나 또는 융합되어 고리를 형성할 수 있다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 하나 이상의 R이 카바졸, 디페닐아미노, 페녹사진, 페노티아진, 디벤조아자실린, 피롤리딘, 피페리딘, 페녹사이드, 및 메톡사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공여체 기를 포함하는 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 하나 이상의 R이 시아노, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 아자-카바졸, 아자-디벤조푸란, 및 아자-디벤조티오펜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수용체 기를 포함하는 화합물.

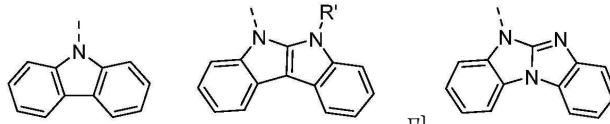
**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**



제1항에 있어서, 하나 이상의 R이 , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학기를 포함하고,

상기 식에서 R'는 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 2개 이상의 R이 공여체 치환기를 포함하며, 하나의 R은 수용체 치환기를 포함하거나; 또는 2개 이상의 R이 수용체 치환기를 포함하며, 하나의 R은 공여체 치환기를 포함하는 화합물.

청구항 8

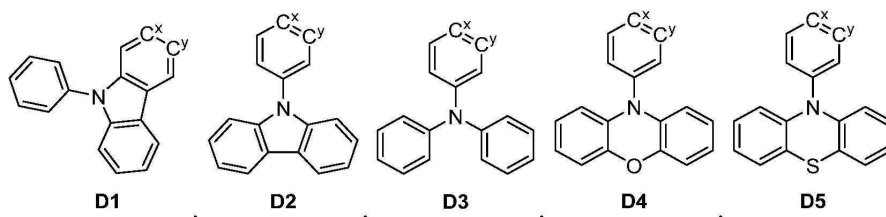
제1항에 있어서, 하기 정의된 화합물 1 내지 화합물 3,064,600로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물:

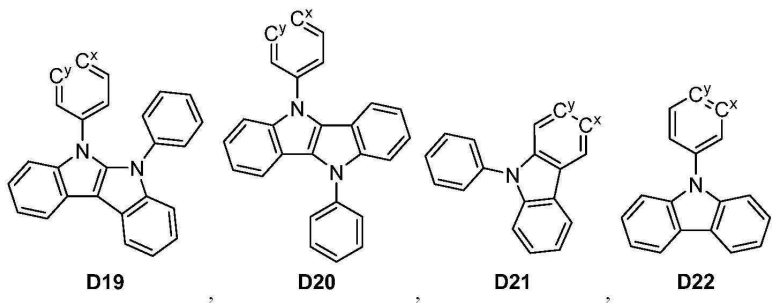
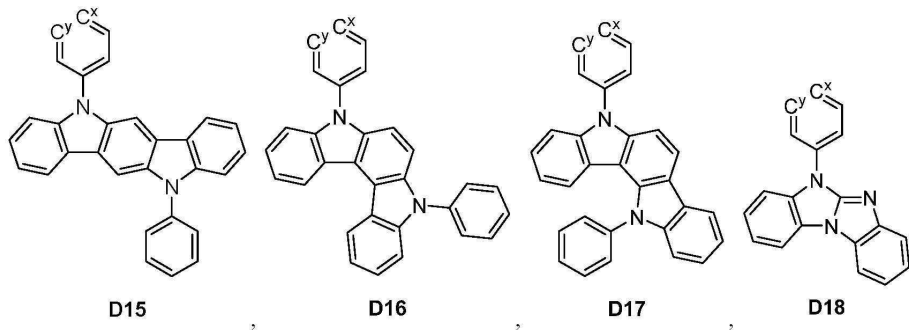
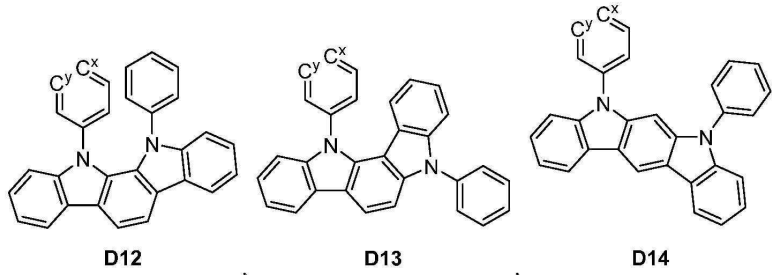
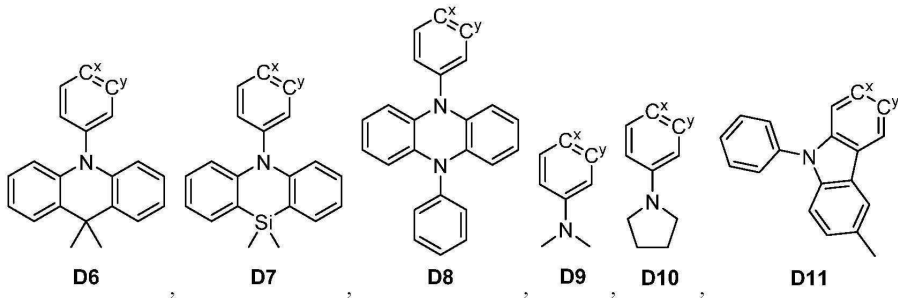
화합물 Z	화합물 Z의 구조	Ar <sup>1</sup> , Ar <sup>2</sup> , Ar <sup>3</sup> , Ar <sup>4</sup>	Z
화합물 1 내지 화합물 540,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, Ar <sup>3</sup> = Ak, 및 Ar <sup>4</sup> = Al, 여기서 i는 1 내지 20의 정수이고, j는 1 내지 30의 정수이고, k는 1 내지 30의 정수이고, 및 l는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 20(j - 1) + 600(k - 1) + 18,000(l - 1),
화합물 540,001 내지 화합물 1436,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Dl, 여기서 i는 1 내지 14의 정수이고, j는 1 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 40의 정수이고, 및 l는 1 내지 40의 정수임,	여기서 Z = i + 14(j - 1) + 560(k - 1) + 22,400(l - 1) + 540,000,
화합물 1,436,001 내지 화합물 1,468,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Dl, 여기서 i는 29 내지 30의 정수이고, j는 1 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 20의 정수이고, 및 l는 1 내지 20의 정수임,	여기서 Z = (i - 28) + 2(j - 1) + 80(k - 1) + 1,600(l - 1) + 1,436,000,
화합물 1,468,001 내지 화합물 1,484,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Dl, 여기서 i는 29 내지 30의 정수이고, j는 21 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 20의 정수이고, 및 l는 21 내지 40의 정수임,	여기서 Z = (i - 28) + 2(j - 21) + 40(k - 1) + 800(l - 21) + 1,468,000,
화합물 1,484,001 내지 화합물 2,204,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Ak, 및 Ar <sup>4</sup> = Al, 여기서 i는 1 내지 20의 정수이고, j는 1 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 30의 정수이고, 및 l는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 20(j - 1) + 800(k - 1) + 24,000(l - 1) + 1,484,000,

화합물 Z	화합물 Z의 구조	Ar <sup>1</sup> , Ar <sup>2</sup> , Ar <sup>3</sup> , Ar <sup>4</sup>	Z
화합물 2,204,001 내 지 화합물 2,924,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Al, 여기서 i는 1 내지 20의 정수이고, j는 1 내지 30의 정수이고, k는 1 내지 40의 정수이고, 및 l는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 20j - 1) + 600(k - 1) + 24,000(l - 1) + 2,204,000,
화합물 2,924,001 내 지 화합물 2,946,400 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 1 내지 40의 정수이고, j는 1 내지 14의 정수이고, 및 k는 1 내지 40의 정수임,	여기서 Z = i + 14j - 1) + 560(k - 1) + 2,924,000,
화합물 2,946,401 내 지 화합물 2,948,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 1 내지 40의 정수이고, j는 29 내지 30의 정수이고, 및 k는 1 내지 20의 정수임,	여기서 Z = i + 40j - 29) + 80(k - 1) + 2,946,400,
화합물 2,948,001 내 지 화합물 2,948,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 21 내지 40의 정수이고, j는 29 내지 30의 정수이고, 및 k는 21 내지 40의 정수임,	여기서 Z = (i - 20) + 2(j - 29) + 40(k - 21) + 2,948,000,
화합물 2,948,801 내 지 화합물 2,966,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, 및 Ar <sup>3</sup> = Ak, 여기서 i는 1 내지 30의 정수이고, j는 1 내지 20의 정수이고, 및 k는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 30j - 1) + 600(k - 1) + 2,948,800,

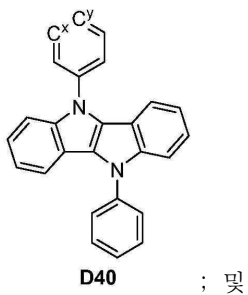
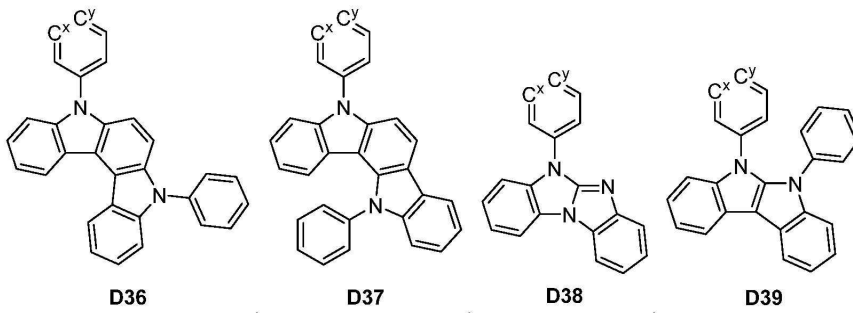
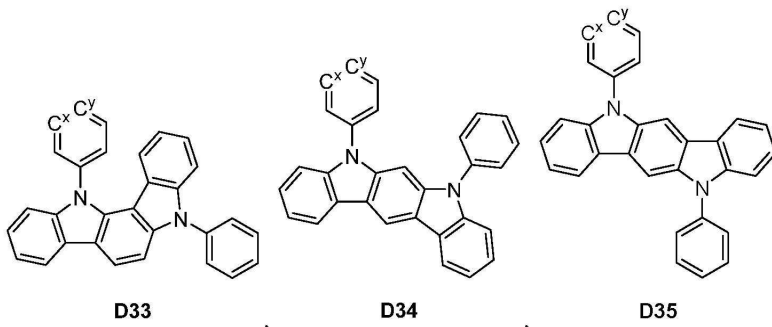
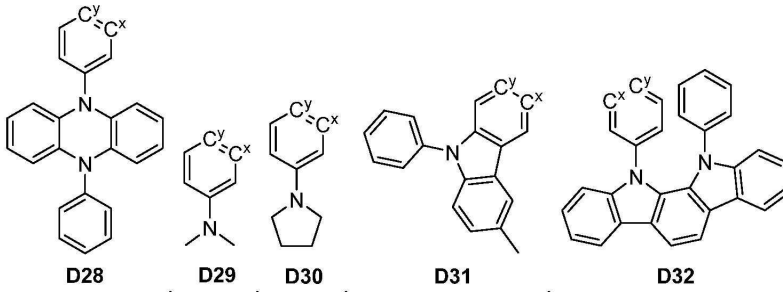
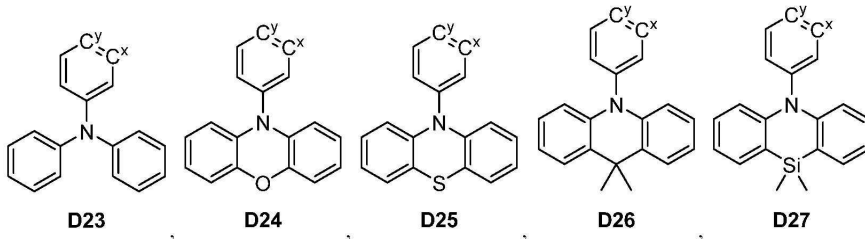
화합물 Z	화합물 Z의 구조	Ar <sup>1</sup> , Ar <sup>2</sup> , Ar <sup>3</sup> , Ar <sup>4</sup>	Z
화합물 2,966,801 내 지 화합물 3,014,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Dj, 및 Ar <sup>3</sup> = Ak, 여기서 i는 1 내지 40의 정수 이고, j는 1 내지 40의 정수이 고, 및 k는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 40(j - 1) + 1,600(k - 1) + 2,966,800,
화합물 3,014,801 내 지 화합물 3,062,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 1 내지 30의 정수 이고, j는 1 내지 40의 정수이 고, 및 k는 1 내지 40의 정수임,	여기서 Z = i + 30(j - 1) + 1,200(k - 1) + 3,014,800,
화합물 3,062,801 내 지 화합물 3,063,400 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di 및 Ar <sup>3</sup> = Aj, 여기서 i는 1 내지 20의 정수 이고, 및 j는 1 내지 30의 정수 임,	여기서 Z = i + 20(j - 1) + 3,062,800,
화합물 3,063,401 내 지 화합물 3,064,600 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di 및 Ar <sup>2</sup> = Aj, 여기서 i는 1 내지 40의 정수 이고 및 j는 1 내지 30의 정수 임,	여기서 Z = i + 40(j - 1) + 3,063,400;

여기서 D1 내지 D40은 하기 구조를 가진다:

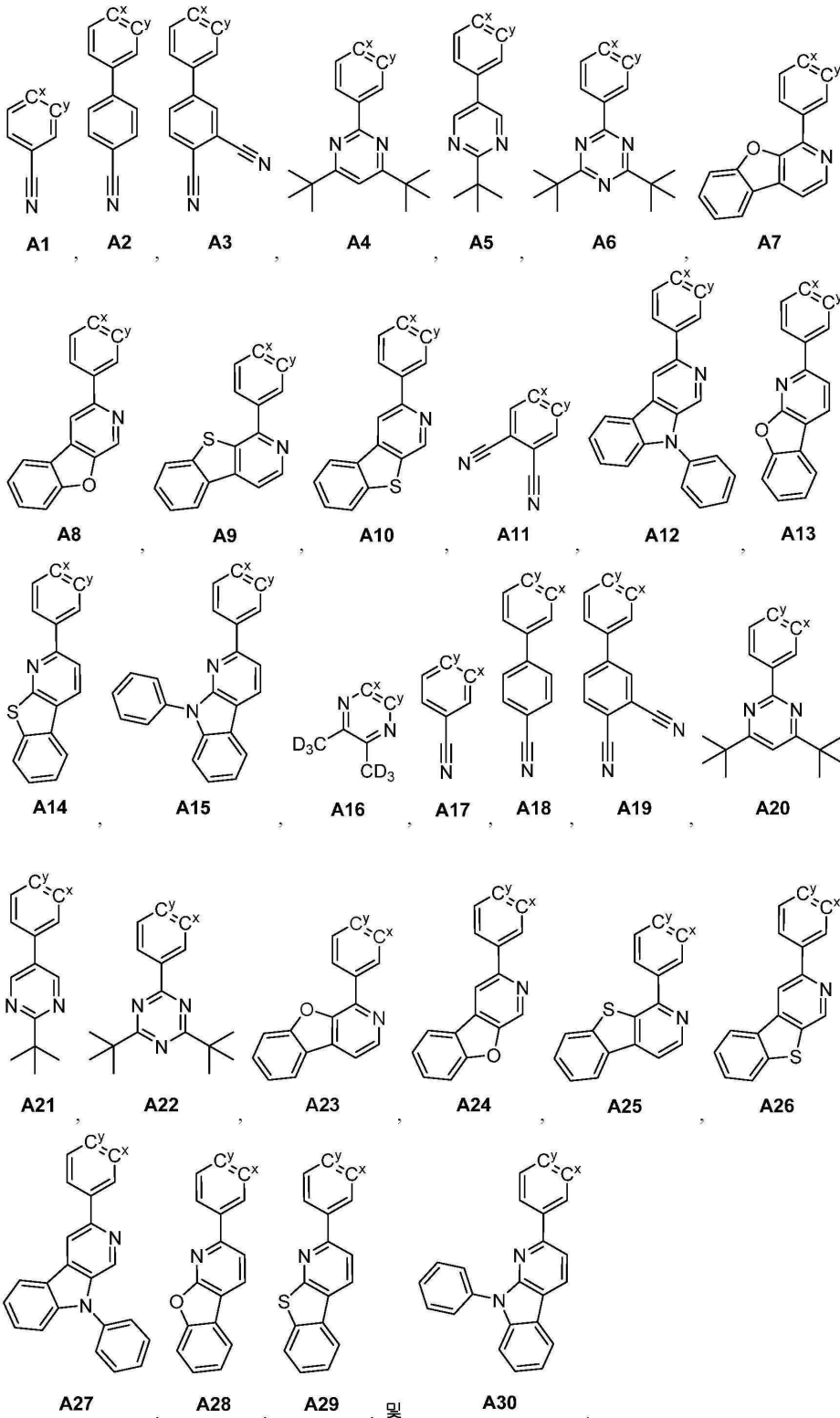








여기서 A1 내지 A30은 하기 구조를 가진다:



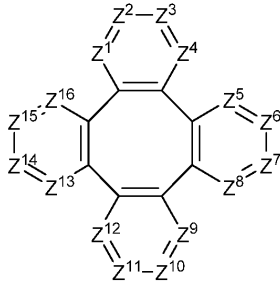
청구항 9

애노드;

캐소드; 및

애노드와 캐소드 사이에 배치되며, 하기 화학식 I의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기층

을 포함하는 유기 발광 디바이스(OLED):



상기 식에서, Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>16</sup>은 CR이고;

각각의 R은 독립적으로 수소, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술피닐, 술폰닐, 포스포노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

하나 이상의 R은 아릴옥시기, 아미노기, 또는 하나의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 공여체 치환기를 포함하며;

하나 이상의 R은 할로젠, 니트릴기, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리, 및 6-원 헤테로방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 수용체 치환기를 포함하며;

동일한 고리 상의 임의의 2개의 R은 함께 연결되거나 또는 융합되어 고리를 형성할 수 있다.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 유기층이 발광층이고, 화합물이 호스트인 OLED.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 유기층이 차단층이고, 화합물이 유기층 내의 차단 물질이거나, 또는 유기층이 수송층이고, 화합물이 유기층 내의 수송 물질인 OLED.

#### 청구항 12

제9항에 있어서, 유기층이 발광층이고, 화합물이 이미터인 OLED.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, OLED는 전압이 제1 유기 발광 디바이스에 인가되는 경우에 실온에서 발광 방사선을 방출하며; 발광 방사선은 지연 형광 프로세스(delayed fluorescent process)를 포함하는 OLED.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 유기층이 증감제를 더 포함하며;

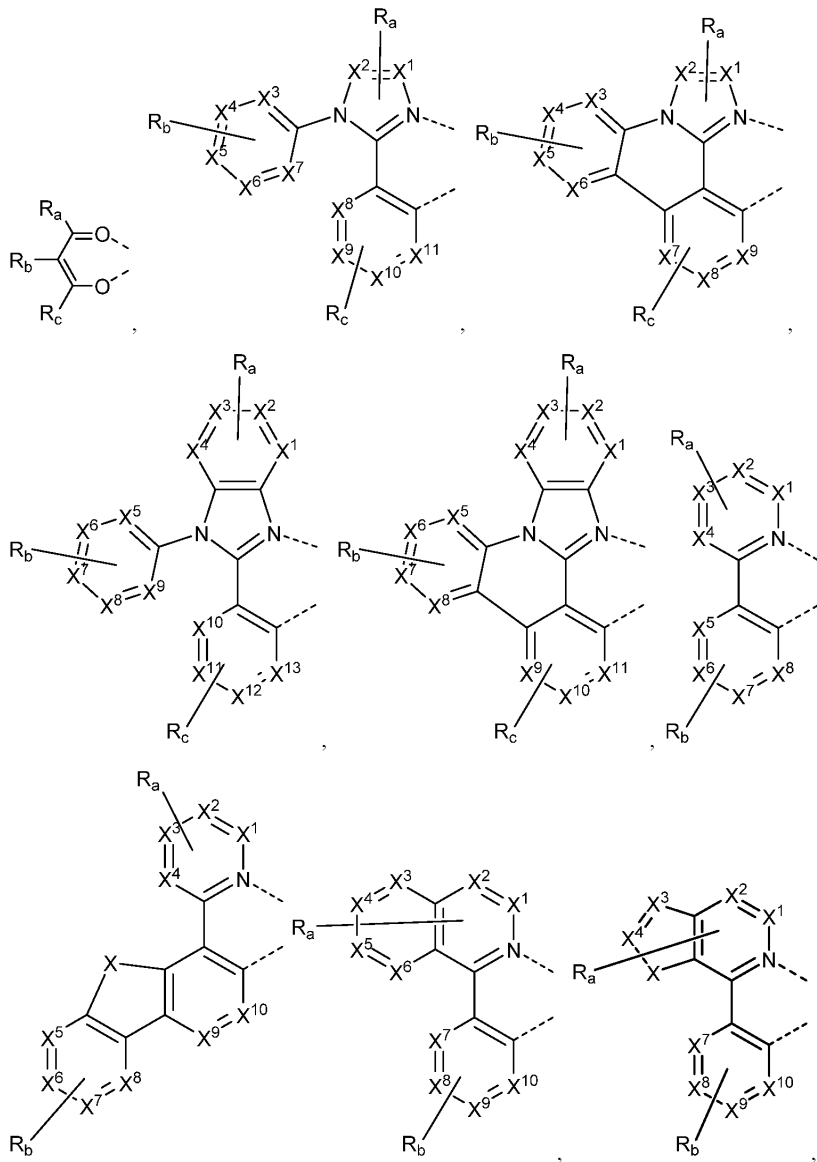
증감제는 인광성 발광 물질인 OLED.

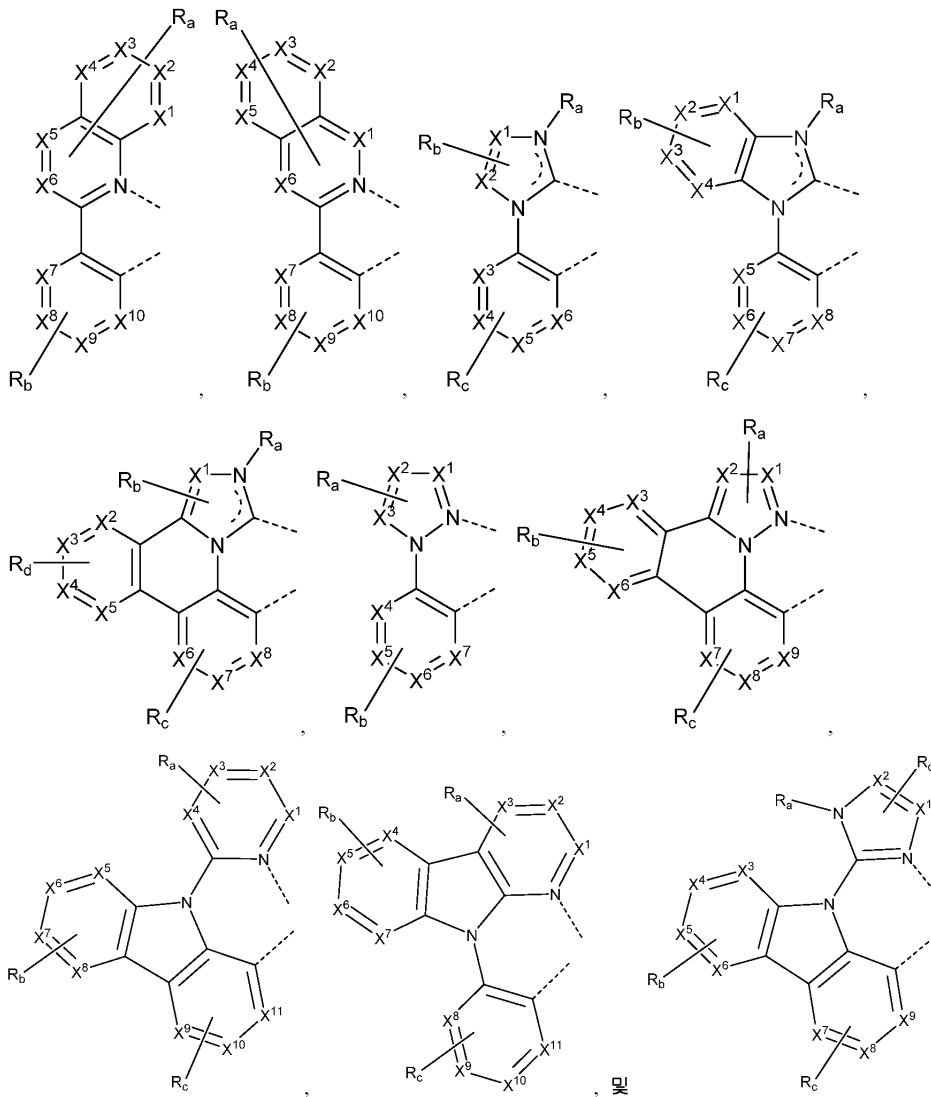
#### 청구항 15

제9항에 있어서, 유기층이 Os, Ir, Pd, Pt, Cu, 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 원자를 포함하는 인광성 발광 물질을 더 포함하는 OLED.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 인광성 발광 물질이 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 리간드를 더 포함하는 OLED:





상기 식에서, 각각의  $X^1$  내지  $X^{13}$ 은 독립적으로 탄소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X는 BR', NR', PR', O, S, Se, C=O, S=O, SO<sub>2</sub>, CR'R'', SiR'R'', 및 GeR'R''로 이루어진 군으로부터 선택되며;

R' 및 R''는 융합되거나 또는 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

각각의 Ra, Rb, Rc, 및 Rd는 단치환 내지 최대 가능한 수의 치환, 또는 비치환을 나타내며;

R', R'', Ra, Rb, Rc, 및 Rd는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술피닐, 술폰닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

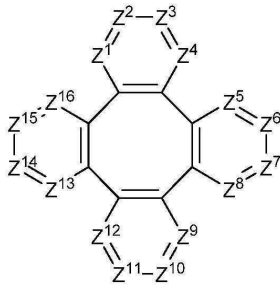
Ra, Rb, Rc, 및 Rd 중 임의의 2개의 인접한 치환기는 융합되거나 또는 연결되어 고리를 형성하거나 또는 여러자리 리간드를 형성할 수 있다.

### 청구항 17

애노드;

캐소드; 및

애노드와 캐소드 사이에 배치되며, 하기 화학식 I의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기층을 포함하는 유기 발광 디바이스(OLED)를 포함하는 소비자 제품;



상기 식에서,  $Z^1$  내지  $Z^{16}$ 은 CR이고;

각각의 R은 독립적으로 수소, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰피닐, 술폰노, 포스포노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

하나 이상의 R은 아릴옥시기, 아미노기, 또는 하나의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 공여체 치환기를 포함하며;

하나 이상의 R은 할로젠, 니트릴기, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리, 및 6-원 헤테로방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 수용체 치환기를 포함하며;

동일한 고리 상의 임의의 2개의 R은 함께 연결되거나 또는 융합되어 고리를 형성할 수 있다.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 평면 패널 디스플레이, 곡면 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 의료용 모니터, 텔레비전, 광고판, 실내 또는 실외 조명 및/또는 신호용 라이트, 헤드업 디스플레이, 완전 또는 부분 투명 디스플레이, 플렉시블 디스플레이, 롤러블 디스플레이, 폴더블 디스플레이, 스트레처블 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 태블릿, 패블릿, 개인용 정보 단말기(PDA), 웨어러블 디바이스, 랩톱 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 대각선이 2인치 미만인 마이크로 디스플레이, 3D 디스플레이, 가상 현실 또는 증강 현실 디스플레이, 차량, 함께 타일링된(tiled) 다중 디스플레이를 포함하는 비디오 월, 극장 또는 스타디움 스크린, 광요법 디바이스, 및 간판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 소비자 제품.

**청구항 19**

제1항에 따른 화합물을 포함하는 배합물.

**청구항 20**

단량체, 중합체, 거대분자, 및 초분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학 구조체로서, 제1항의 화합물의 1가 또는 다가 변이체를 포함하는 화학 구조체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에서 2018년 7월 13일에 출원된 미국 가특허출원 62/697,459호에 대한 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0003] 분야

[0004] 본 발명은 이미터로서 사용하기 위한 화합물, 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드와 같은 디바이스에 관한 것이다.

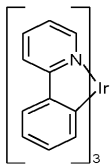
**배경 기술**

[0005] 유기 물질을 사용하는 광전자 디바이스는 여러 이유로 인하여 점차로 중요해지고 있다. 이와 같은 디바이스를 제조하는데 사용되는 다수의 물질들은 비교적 저렴하기 때문에, 유기 광전자 디바이스는 무기 디바이스에 비하여 비용 잇점면에서 잠재성을 갖는다. 또한, 유기 물질의 고유한 특성, 예컨대 이의 가요성은 그 유기 물질이 가요성 기판 상에서의 제작과 같은 특정 적용예에 매우 적합하게 할 수 있다. 유기 광전자 디바이스의 예로는 유기 발광 다이오드/디바이스(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광전지 및 유기 광검출기를 들 수 있다. OLED의 경우, 유기 물질은 통상의 물질에 비하여 성능 면에서의 잇점을 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 발광층이 광을 방출하는 과정은 일반적으로 적절한 도펀트로 용이하게 조절될 수 있다.

[0006] OLED는 디바이스를 가로질러 전압을 인가할 때 광을 방출하는 유기 박막을 사용한다. OLED는 평면 패널 디스플레이, 조명 및 백라이트(backlighting)과 같은 적용예의 용도에 있어 점차로 중요해지는 기술이다. 여러가지의 OLED 재료 및 구성은 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0007] 인광 방출 분자에 대한 하나의 적용예는 풀 컬러 디스플레이이다. 이러한 디스플레이에 대한 산업적 기준은 "포화" 색상으로 지칭되는 특정 색상을 방출하도록 조정된 픽셀을 필요로 한다. 특히, 이러한 기준은 포화 적색, 녹색 및 청색 픽셀을 필요로 한다. 대안적으로 OLED는 백색 광을 방출하도록 설계될 수 있다. 통상적인 액정 디스플레이에서, 백색 백라이트에서 나온 방출이 흡수 필터를 사용하여 여과되어 적색, 녹색 및 청색 방출을 생성한다. 동일한 기법이 또한 OLED에도 사용될 수 있다. 백색 OLED는 단일 EML 디바이스 또는 스택 구조일 수 있다. 색상은 당업계에 주지된 CIE 좌표를 사용하여 측정될 수 있다.

[0008] 녹색 방출 분자의 한 예는, Ir(ppy)<sub>3</sub>으로 표기되는, 하기 구조를 갖는 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐이다:



[0009]

[0010] 본원에서의 이와 같은 화학식 및 하기의 화학식에서, 본 출원인은 질소로부터 금속(여기에서는 Ir)에의 배위 결합을 직선으로 도시한다.

[0011] 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "유기"는 유기 광전자 디바이스를 제작하는 데 사용될 수 있는 중합체 물질뿐 아니라, 소분자 유기 물질도 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 지칭하며, "소분자"는 실제로 꽤 클 수도 있다. 소분자는 일부의 상황에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들면, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하는 것은 "소분자" 유형으로부터 분자를 제외시키지 않는다. 소분자는 또한 예를 들면 중합체 주쇄 상에서의 펜던트 기로서 또는 주쇄의 일부로서 중합체에 혼입될 수 있다. 소분자는 또한 코어 모이어티 상에 생성된 일련의 화학적 셀로 이루어진 덴드리머의 코어 모이어티로서 작용할 수 있다. 덴드리머의 코어 모이어티는 형광 또는 인광 소분자 이미터일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 여겨진다.

[0012] 본원에서 사용한 바와 같이, "상단부"는 기판으로부터 가장 멀리 떨어졌다는 것을 의미하며, "하단부"는 기판에 가장 근접하다는 것을 의미한다. 제1층이 제2층의 "상부에 배치되는" 것으로 기재되는 경우, 제1층은 기판으로부터 멀리 떨어져 배치된다. 제1층이 제2층과 "접촉되어 있는" 것으로 명시되지 않는다면 제1층과 제2층 사이에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들면, 캐소드와 애노드의 사이에 다양한 유기층이 존재한다고 해도, 캐소드는 애노드의 "상부에 배치되는" 것으로 기재될 수 있다.

[0013] 본원에서 사용한 바와 같이, "용액 가공성"은 용액 또는 현탁액 형태로 액체 매체에 용해, 분산 또는 수송될 수 있고/있거나 액체 매체로부터 증착될 수 있다는 것을 의미한다.

[0014] 리간드가 방출 물질의 광활성 특성에 직접적으로 기여하는 것으로 여겨지는 경우, 리간드는 "광활성"으로서 지칭될 수 있다. 보조적 리간드가 광활성 리간드의 특성을 변경시킬 수 있을지라도, 리간드가 방출 물질의 광활성 특성에 기여하지 않는 것으로 여겨지는 경우, 리간드는 "보조적"인 것으로 지칭될 수 있다.

[0015] 본원에서 사용한 바와 같이, 그리고 일반적으로 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 더 근접하는 경우, 제1 "최고 점유 분자 궤도"(HOMO) 또는 "최저 비점유 분자 궤도"(LUMO) 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 전위(IP)가 진공 준위에 대하

여 음의 에너지로서 측정되므로, 더 높은 HOMO 에너지 준위는 더 작은 절댓값을 갖는 IP(더 적게 음성인 IP)에 해당한다. 마찬가지로, 더 높은 LUMO 에너지 준위는 절댓값이 더 작은 전자 친화도(EA)(더 적게 음성인 EA)에 해당한다. 상단부에서 진공 준위를 갖는 통상의 에너지 준위 다이어그램에서, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일한 물질의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 상기 다이어그램의 상단부에 더 근접하게 나타난다.

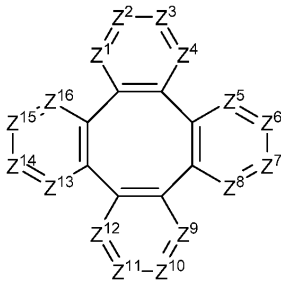
[0016] 본원에서 사용한 바와 같이, 그리고 일반적으로 당업자가 이해하는 바와 같이, 제1 일함수의 절댓값이 더 클 경우, 제1 일함수는 제2 일함수보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 일함수는 일반적으로 진공 준위에 대하여 음의 수로서 측정되므로, 이는 "더 높은" 일함수가 더 음성임을 의미한다. 상단부에서 진공 준위를 갖는 통상의 에너지 준위 다이어그램에서, "더 높은" 일함수는 진공 준위로부터 아래 방향으로 더 먼 것으로서 예시된다. 따라서, HOMO 및 LUMO 에너지 준위의 정의는 일함수와는 상이한 관례를 따른다.

[0017] OLED에 대한 더욱 상세한 내용 및 전술한 정의는, 미국 특허 제7,279,704호에서 찾을 수 있으며, 이의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

**발명의 내용**

[0018] 요약

[0019] 본 개시내용의 양태에 따라, 하기 화학식 I의 구조를 갖는 화합물이 제공된다.



[0020] 상기 화학식 I의 구조에서,  
 [0021]  $Z^1$  내지  $Z^{16}$ 은 각각 CR 또는 N이고;

[0022] 동일한 고리 내의  $Z^1$  내지  $Z^{16}$  중 3개의 연속적인 것은 N일 수 없으며;  
 [0023] 각각의 R은 독립적으로 수소, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술폰닐, 술폰닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

[0024] 하나 이상의 R은 아릴옥시기, 아미노기, 또는 하나의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 공여체 치환기를 포함하며;  
 [0025] 하나 이상의 R은 할로젠, 니트릴기, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리, 및 6-원 헤테로방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 수용체 치환기를 포함하며;

[0026] 동일한 고리 상의 임의의 2개의 R은 함께 연결되거나 또는 융합되어 고리를 형성할 수 있다.  
 [0027] 유기층 내에 본 개시내용의 화합물을 포함하는 OLED가 또한 개시되어 있다.  
 [0028] OLED를 포함하는 소비자 제품이 또한 개시된다.

**도면의 간단한 설명**

[0029] 도 1은 유기 발광 디바이스를 도시한다.  
 도 2는 별도의 전자 수송층을 갖지 않는 역구조 유기 발광 디바이스를 도시한다.  
 도 3은 실온에서 폴리메틸메타크릴레이트 중의, 실온에서 2-메틸테트라하이드로푸란 중의 그리고 77 K에서 2-메



틸테트라하이드로푸란 중의 광발광 스펙트럼을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되어 이에 전기 접속되는 하나 이상의 유기층을 포함한다. 전류가 인가되면, 애노드는 유기층(들)에 정공을 주입하고, 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대로 하진된 전극을 향하여 이동한다. 전자와 정공이 동일한 분자상에 편재화될 경우, 여기된 에너지 상태를 갖는 편재화된 전자-정공 쌍인 "엑시톤"이 생성된다. 엑시톤이 광방출 메커니즘을 통해 이완될 경우 광이 방출된다. 일부의 경우에서, 엑시톤은 엑시머 또는 엑시플렉스 상에 편재화될 수 있다. 비-방사 메커니즘, 예컨대 열 이완이 또한 발생할 수 있으나, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 간주된다.
- [0032] 초기 OLED는 예를 들면 미국 특허 제4,769,292호에 개시된 바와 같은 단일항 상태에서부터 광("형광")을 방출하는 방출 분자를 사용하였으며, 상기 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 형광 방출은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 프레임으로 발생한다.
- [0033] 보다 최근에는, 삼중항 상태에서부터의 광("인광")을 방출하는 방출 물질을 갖는 OLED가 제시되었다. 문헌[Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," Nature, vol. 395, 151-154, 1998:(*"Baldo-I"*)] 및 문헌[Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 4-6(1999)(*"Baldo-II"*)]은 그 전문이 참고로 포함된다. 인광은 참고로 포함되는 미국 특허 제7,279,704호의 컬럼 5-6에 보다 구체적으로 기재되어 있다.
- [0034] 도 1은 유기 발광 디바이스(100)를 나타낸다. 도면은 반드시 축척에 의하여 도시하지는 않았다. 디바이스(100)는 기판(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155), 캐소드(160) 및 배리어층(170)을 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 디바이스(100)는 기재된 순서로 층을 증착시켜 제작될 수 있다. 이들 다양한 층뿐 아니라, 예시 물질의 특성 및 기능은 참고로 포함되는 US 제7,279,704호의 컬럼 6-10에 보다 구체적으로 기재되어 있다.
- [0035] 이들 층 각각에 대한 더 많은 예도 이용 가능하다. 예를 들면 가요성이고 투명한 기판-애노드 조합은 미국 특허 제5,844,363호에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. p-도핑된 정공 수송층의 한 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 50:1의 몰비로 F<sub>4</sub>-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 방출 및 호스트 물질의 예는 미국 특허 제6,303,238호(Thompson 등)에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 BPhen이고, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 그 전문이 참고로 포함되는 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에는, 적층된 투명, 전기전도성 스피터-증착된 ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 박층을 갖는 화합물 캐소드를 비롯한 캐소드의 예가 개시되어 있다. 차단층의 이론 및 용도는 미국 특허 제6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 보다 구체적으로 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 주입층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에 제공되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 보호층의 설명은 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에서 찾아볼 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다.
- [0036] 도 2는 역구조 OLED(200)를 나타낸다. 디바이스는 기판(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 디바이스(200)는 기재된 순서로 층을 증착시켜 제작될 수 있다. 가장 흔한 OLED 구성이 애노드의 위에 캐소드가 배치되어 있는 것이고, 디바이스(200)는 애노드(230)의 아래에 배치된 캐소드(215)를 갖고 있으므로, 디바이스(200)는 "역구조" OLED로 지칭될 수 있다. 디바이스(100)에 관하여 기재된 것과 유사한 물질이 디바이스(200)의 해당 층에 사용될 수 있다. 도 2는 디바이스(100)의 구조로부터 일부 층이 어떻게 생략될 수 있는지의 일례를 제공한다.
- [0037] 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조는 비제한적인 예로서 제공되며, 본 발명의 실시양태는 다양한 기타의 구조와 관련하여 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 기재된 특정한 물질 및 구조는 사실상 예시를 위한 것이며, 기타의 물질 및 구조도 사용될 수 있다. 기능성 OLED는 기재된 다양한 층을 상이한 방식으로 조합하여 달성될 수 있거나, 또는 층은 디자인, 성능 및 비용 요인에 기초하여 전적으로 생략될 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 기타의 층도 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 기재된 물질과 다른 물질을 사용할 수 있다. 본원에 제공된

다수의 예가 단일 물질을 포함하는 것으로 다양한 층을 기재하기는 하나, 물질의 조합, 예컨대 호스트와 도펀트의 혼합물, 또는 보다 일반적으로 혼합물을 사용할 수 있는 것으로 이해된다. 또한, 층은 다양한 하부층을 가질 수 있다. 본원에서 다양한 층에 제시된 명칭은 엄격하게 제한하고자 하는 것은 아니다. 예를 들면, 디바이스 (200)에서, 정공 수송층(225)은 정공을 수송하고 정공을 발광층(220)에 주입하며, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로서 기재될 수 있다. 한 실시양태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 "유기층"을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 이러한 유기층은 단일 층을 포함할 수 있거나, 또는 예를 들면 도 1 및 도 2와 관련하여 기재된 바와 같은 상이한 유기 물질들의 복수의 층을 더 포함할 수 있다.

[0038] 구체적으로 기재하지 않은 구조 및 물질, 예컨대 미국 특허 제5,247,190호(Friend 등)에 개시된 바와 같은 중합체 물질을 포함하는 OLED(PLED)를 또한 사용할 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함된다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED를 사용할 수 있다. OLED는 예를 들면 미국 특허 제5,707,745호(Forrest 등)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들면, 기판은 미국 특허 제6,091,195호(Forrest 등)에 기재된 바와 같은 메사형(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제5,834,893호(Bulovic 등)에 기재된 피트형(pit) 구조와 같은 아웃-커플링(out-coupling)을 개선시키기 위한 각진 반사면을 포함할 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0039] 반대의 의미로 명시하지 않는 한, 다양한 실시양태의 임의의 층은 임의의 적합한 방법에 의하여 증착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법으로는 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호(이 특허 문헌들은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 열 증발, 잉크-젯, 미국 특허 제6,337,102호(Forrest 등)(이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 기상 증착(OVPD) 및 미국 특허 제7,431,968호(이 특허 문헌은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기 제트 프린팅(OVJP)에 의한 증착을 들 수 있다. 기타의 적합한 증착 방법은 스�핀 코팅 및 기타의 용액계 공정을 포함한다. 용액계 공정은 질소 또는 불활성 분위기 중에서 실시되는 것이 바람직하다. 기타의 층의 경우, 바람직한 방법은 열 증발을 포함한다. 바람직한 패턴 형성 방법은 마스크를 통한 증착, 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호(이 특허 문헌들은 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 냉간 용접 및 잉크-젯 및 유기 증기 제트 프린팅(OVJP)과 같은 일부 증착 방법과 관련된 패턴 형성을 포함한다. 다른 방법들도 또한 사용될 수 있다. 증착시키고자 하는 물질은 특정한 증착 방법과 상용성을 갖도록 변형될 수 있다. 예를 들면, 분지형 또는 비분지형, 바람직하게는 3개 이상의 탄소를 포함하는 알킬 및 아릴기와 같은 치환기는 소분자에 사용되어 이의 용액 가공 처리 능력을 향상시킬 수 있다. 20개 이상의 탄소를 갖는 치환기를 사용할 수 있으며, 3개 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 물질은 더 낮은 재결정화 경향성을 가질 수 있기 때문에, 비대칭 구조를 갖는 물질은 대칭 구조를 갖는 물질보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있다. 덴드리머 치환기를 사용하여 소분자의 용액 가공 처리 능력을 향상시킬 수 있다.

[0040] 본 발명의 실시양태에 따라 제작된 디바이스는 배리어층을 임의로 더 포함할 수 있다. 배리어층의 한 목적은 전극 및 유기층이 수분, 증기 및/또는 기체 등을 포함하는 환경에서 유해한 증에 대한 노출로 인하여 손상되지 않도록 보호하는 것이다. 배리어층은 엷지를 포함하는 디바이스의 임의의 기타 부분의 위에서, 전극 또는, 기판의 위에서, 기판의 아래에서 또는 기판의 옆에서 증착될 수 있다. 배리어층은 단일층 또는 다중층을 포함할 수 있다. 배리어층은 다양한 공지의 화학 기상 증착 기법에 의하여 형성될 수 있으며 복수의 상을 갖는 조성물뿐 아니라 단일 상을 갖는 조성물을 포함할 수 있다. 임의의 적합한 물질 또는 물질의 조합을 배리어층에 사용할 수 있다. 배리어층은 무기 또는 유기 화합물 또는 둘 다를 포함할 수 있다. 바람직한 배리어층은 미국 특허 제 7,968,146호, PCT 특허 출원 번호 PCT/US2007/023098 및 PCT/US2009/042829에 기재된 바와 같은 중합체 물질 및 비-중합체 물질의 혼합물을 포함하며, 이들 문헌은 본원에 그 전문이 참고로 포함된다. "혼합물"로 간주되기 위해, 배리어층을 포함하는 전술한 중합체 및 비-중합체 물질은 동일한 반응 조건 하에서 및/또는 동일한 시간에 증착되어야만 한다. 중합체 대 비-중합체 물질의 중량비는 95:5 내지 5:95 범위 내일 수 있다. 중합체 및 비-중합체 물질은 동일한 전구체 물질로부터 생성될 수 있다. 한 예에서, 중합체 및 비-중합체 물질의 혼합물은 본질적으로 중합체 규소 및 무기 규소로 이루어진다.

[0041] 본 발명의 실시양태에 따라 제작된 디바이스는 다양한 전자 제품 또는 중간 부품 내에 포함될 수 있는 광범위하게 다양한 전자 부품 모듈(또는 유닛) 내에 포함될 수 있다. 이러한 전자 제품 또는 중간 부품의 예는 디스플레이 스크린, 발광 디바이스, 예컨대 개별 광원 디바이스 또는 최종 소비자 제품 생산자에 의해 사용될 수 있는 조명 패널 등을 포함한다. 이러한 전자 부품 모듈은 임의로 구동 전자 장치 및/또는 동력원(들)을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따라 제작된 디바이스는 하나 이상의 전자 부품 모듈(또는 유닛)을 그 안에 포함하는

광범위하게 다양한 소비자 제품 내에 포함될 수 있다. OLED 내 유기층에 본 개시내용의 화합물을 포함하는 OLED를 포함하는 소비자 제품이 개시된다. 이러한 소비자 제품은 하나 이상의 광원(들) 및/또는 하나 이상의 어떤 종류의 영상 디스플레이를 포함하는 임의 종류의 제품을 포함할 것이다. 이러한 소비자 제품의 몇몇 예로는 평면 패널 디스플레이, 곡면 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 의료용 모니터, 텔레비전, 광고판, 실내 또는 실외 조명 및/또는 신호용 라이트, 헤드업 디스플레이, 완전 또는 부분 투명 디스플레이, 플렉시블 디스플레이, 롤러블 디스플레이, 폴더블 디스플레이, 스트레처블 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 태블릿, 패블릿, 개인용 정보 단말기(PDA), 웨어러블 디바이스, 랩톱 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로 디스플레이(대각선이 2인치 미만인 디스플레이), 3D 디스플레이, 가상 현실 또는 증강 현실 디스플레이, 차량, 함께 타일링된(tiled) 다중 디스플레이를 포함하는 비디오 월, 극장 또는 스타디움 스크린, 광요법 디바이스, 및 간판이 있다. 패시브 매트릭스 및 액티브 매트릭스를 비롯한 다양한 조절 메커니즘을 사용하여 본 발명에 따라 제작된 디바이스를 조절할 수 있다. 다수의 디바이스는 사람에게 안락감을 주는 온도 범위, 예컨대 18°C 내지 30°C, 더욱 바람직하게는 실온(20°C 내지 25°C)에서 사용하고자 하지만, 상기 온도 범위 밖의 온도, 예컨대 -40°C 내지 +80°C에서도 사용될 수 있다.

- [0042] 본원에 기재된 물질 및 구조는 OLED 이외의 디바이스에서의 적용예를 가질 수 있다. 예를 들면, 기타의 광전자 디바이스, 예컨대 유기 태양 전지 및 유기 광검출기는 상기 물질 및 구조를 사용할 수 있다. 보다 일반적으로, 유기 디바이스, 예컨대 유기 트랜지스터는 상기 물질 및 구조를 사용할 수 있다.
- [0043] 용어 "할로", "할로젠" 및 "할라이드"는 상호교환적으로 사용되며, 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 지칭한다.
- [0044] 용어 "아실"은 치환된 카르보닐 라디칼( $C(O)-R_s$ )을 지칭한다.
- [0045] 용어 "에스테르"는 치환된 옥시카르보닐( $-O-C(O)-R_s$  또는  $-C(O)-O-R_s$ ) 라디칼을 지칭한다.
- [0046] 용어 "에테르"는  $-OR_s$  라디칼을 지칭한다.
- [0047] 용어 "숄피닐" 또는 "티오-에테르"는 상호교환적으로 사용되며,  $-SR_s$  라디칼을 지칭한다.
- [0048] 용어 "숄피닐"은  $-S(O)-R_s$  라디칼을 지칭한다.
- [0049] 용어 "숄포닐"은  $-SO_2-R_s$  라디칼을 지칭한다.
- [0050] 용어 "포스피노"는  $-P(R_s)_3$  라디칼을 지칭하고, 각각의  $R_s$ 는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0051] 용어 "실릴"은  $-Si(R_s)_3$  라디칼을 지칭하고, 각각의  $R_s$ 는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0052] 상기의 것 중 각각에서,  $R_s$ 는 수소 또는 치환기일 수 있고, 상기 치환기는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한  $R_s$ 는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0053] 용어 "알킬"은 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼을 모두를 지칭하고, 이를 포함한다. 바람직한 알킬기는 1~15개의 탄소 원자를 함유하는 것으로서, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필 등을 포함한다. 추가로, 알킬기는 임의로 치환된다.
- [0054] 용어 "시클로알킬"은 단환, 다환, 및 스피로 알킬 라디칼을 지칭하고, 이를 포함한다. 바람직한 시클로알킬기는 3~12개의 고리 탄소 원자를 함유하는 것으로서, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 비시클로[3.1.1]헵틸, 스피로[4.5]데실, 스피로[5.5]운데실, 아다만틸 등을 포함한다. 추가로, 시클로알킬기는 임의로 치환될 수 있다.
- [0055] 용어 "헤테로알킬" 또는 "헤테로시클로알킬"은 각각 헤테로원자에 의해 치환된 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 시클로알킬 라디칼을 지칭한다. 임의로, 하나 이상의 헤테로원자는 O, S, N, P, B, Si, 및 Se, 바람직하게는, O, S, 또는 N으로부터 선택된다. 추가로, 헤테로알킬 또는 헤테로시클로알킬기는 임의로 치환된다.
- [0056] 용어 "알케닐"은 직쇄 및 분지쇄 알켄 라디칼 모두를 지칭하고, 이를 포함한다. 알케닐기는 본질적으로 알킬 사슬에 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 알킬기이다. 시클로알케닐기는 본질적으로 시클로알킬 고리

내에 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 시클로알킬기이다. 본원에 사용되는 용어 "헤테로알케닐"은 헤테로원자에 의해 치환된 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 알케닐 라디칼을 지칭한다. 임의로, 하나 이상의 헤테로원자는 O, S, N, P, B, Si, 및 Se, 바람직하게는, O, S, 또는 N으로부터 선택된다. 바람직한 알케닐, 시클로알케닐, 또는 헤테로알케닐기는 2 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 추가로, 알케닐, 시클로알케닐, 또는 헤테로알케닐기는 임의로 치환된다.

[0057] 용어 "알키닐"은 직쇄 및 분지쇄 알켄 라디칼 모두를 지칭하고, 이를 포함한다. 바람직한 알키닐기는 2 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 추가로, 알키닐기는 임의로 치환된다.

[0058] 용어 "아르알킬" 또는 "아릴알킬"은 상호교환적으로 사용되며, 아릴기로 치환된 알킬기를 지칭한다. 추가로, 아르알킬기는 임의로 치환된다.

[0059] 용어 "헤테로시클릭"은 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 방향족 및 비방향족 시클릭 라디칼을 지칭하고, 이를 포함한다. 임의로, 하나 이상의 헤테로원자는 O, S, N, P, B, Si, 및 Se, 바람직하게는, O, S, 또는 N으로부터 선택된다. 헤테로방향족 시클릭 라디칼은 또한 헤테로아릴과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 바람직한 헤테로비방향족 시클릭기는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하고, 모르폴리노, 피페리디노, 피롤리디노 등과 같은 시클릭 아민, 및 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 테트라히드로티오펜 등과 같은 시클릭 에테르/티오-에테르를 포함하는 3 내지 7개의 고리 원자를 함유하는 것들이다. 추가로, 헤테로시클릭기는 임의로 치환될 수 있다.

[0060] 용어 "아릴"은 단일 고리 방향족 히드로카르빌기 및 폴리시클릭 방향족 고리계 모두를 지칭하고, 이를 포함한다. 폴리시클릭 고리는 2개의 탄소가 두 인접 고리(이들 고리는 "융합됨")에 공통인 2개 이상의 고리를 가질 수 있으며, 여기서, 고리들 중 하나 이상은 방향족 히드로카르빌기이고, 예를 들면, 다른 고리들은 시클로알킬, 시클로알케닐, 아릴, 헤테로사이클 및/또는 헤테로아릴일 수 있다. 바람직한 아릴기는 6~30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6~20개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 6~12개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 6개의 탄소, 10개의 탄소 또는 12개의 탄소를 가진 아릴기가 특히 바람직하다. 적합한 아릴기는 페닐, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 테트라페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페날렌, 펜안트렌, 플루오렌, 피렌, 크리센, 페틸렌 및 아줄렌, 바람직하게는 페닐, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 플루오렌 및 나프탈렌을 포함한다. 추가로, 아릴기는 임의로 치환될 수 있다.

[0061] 용어 "헤테로아릴"은 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 단일 고리 헤테로 방향족기 및 폴리시클릭 방향족 고리계 모두를 포함한다. 헤테로원자는, 비제한적으로, O, S, N, P, B, Si, 및 Se를 포함한다. 다수의 경우에서, O, S, 또는 N은 바람직한 헤테로원자이다. 헤테로 방향족 단일 고리계는 바람직하게는 5 또는 6개의 고리 원자를 갖는 단일 고리이고, 상기 고리는 1 내지 6개의 헤테로원자를 가질 수 있다. 헤테로 폴리시클릭 고리계는 2개의 탄소가 두 인접 고리(이들 고리는 "융합됨")에 공통인 2개 이상의 고리를 가질 수 있으며, 여기서, 고리들 중 하나 이상은 헤테로아릴이고, 예를 들면, 다른 고리들은 시클로알킬, 시클로알케닐, 아릴, 헤테로사이클 및/또는 헤테로아릴일 수 있다. 헤테로 폴리시클릭 방향족 고리계는 폴리시클릭 방향족 고리계의 고리당 1 내지 6개의 헤테로원자를 가질 수 있다. 바람직한 헤테로아릴기는 3~30개의 탄소 원자, 바람직하게는 3~20개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 3~12개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 적합한 헤테로아릴기는 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 피리딘인돌, 피롤로디피리딘, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤즈옥사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 아크리딘, 펜아진, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘, 티에노디피리딘, 벤조셀레노페노피리딘 및 셀레노페노디피리딘, 바람직하게는 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 이미다졸, 피리딘, 트리아진, 벤즈이미다졸, 1,2-아자보린, 1,3-아자보린, 1,4-아자보린, 보라진 및 이의 아자-유사체를 포함한다. 추가로, 헤테로아릴기는 임의로 치환될 수 있다.

[0062] 상기 열거된 아릴기 및 헤테로아릴기 중, 트리페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 이미다졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 및 벤즈이미다졸, 및 이들 각각의 각 아자-유사체가 특히 관심대상의 것이다.

[0063] 본원에 사용되는 용어 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아르알킬, 헤테로시클릭기, 아릴 및 헤테로아릴은 독립적으로 비치환되거나, 또는 독립적으로 하나 이

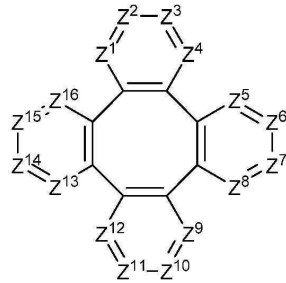


상의 일반 치환기로 치환된다.

- [0064] 다수의 경우에서, 일반 치환기는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술파닐, 술피닐, 술폰닐, 포스피노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0065] 일부 경우에서, 바람직한 일반 치환기는 중수소, 불소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 아릴, 헤테로아릴, 니트릴, 이소니트릴, 술파닐, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0066] 일부 경우에서, 바람직한 일반 치환기는 중수소, 불소, 알킬, 시클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 아릴, 헤테로아릴, 술파닐, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0067] 다른 경우에서, 더욱 바람직한 일반 치환기는 중수소, 불소, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0068] 용어 "치환된" 및 "치환"은 관련된 위치, 예컨대 탄소 또는 질소에 결합되는 H 이외의 치환기를 나타낸다. 예를 들면, R<sup>1</sup>이 일치환을 나타내는 경우, 하나의 R<sup>1</sup>은 H 이외의 것이어야 한다(즉, 치환). 유사하게, R<sup>1</sup>이 이치환을 나타내는 경우, R<sup>1</sup> 중 2개는 H 이외의 것이어야 한다. 유사하게, R<sup>1</sup>이 비치환을 나타내는 경우, R<sup>1</sup>은 예를 들어 벤젠의 탄소 원자 및 피롤의 질소 원자와 같이 고리 원자의 이용가능한 원자가에 대해 수소일 수 있거나, 또는 단순히 완전히 충전된 원자가를 갖는 고리 원자, 예컨대 피리딘의 질소 원자에 대해 아무 것도 나타내지 않을 수 있다. 고리 구조에서 가능한 최대수의 치환은 고리 원자에서 이용가능한 원자가의 총 갯수에 따라 달라진다.
- [0069] 본원에 사용되는 "이들의 조합"은 해당되는 목록 중 하나 이상의 구성요소가 조합되어 본 기술분야의 당업자가 해당하는 목록으로부터 구상할 수 있는 공지되거나 또는 화학적으로 안정한 배열을 형성하는 것을 나타낸다. 예를 들면, 알킬 및 중수소는 조합되어 부분적 또는 전체적 중수소화된 알킬기를 형성할 수 있고; 할로젠 및 알킬은 조합되어 할로겐화된 알킬 치환기를 형성할 수 있고; 할로젠, 알킬, 및 아릴은 조합되어 할로겐화된 아릴알킬을 형성할 수 있다. 하나의 경우에서, 용어 치환은 열거된 기들 중의 2 내지 4개의 조합을 포함한다. 다른 경우에서, 용어 치환은 2 내지 3개의 기의 조합을 포함한다. 또 다른 경우에서, 용어 치환은 2개의 기의 조합을 포함한다. 치환기의 바람직한 조합은 수소 또는 중수소가 아닌 최대 50개의 원자를 함유하는 것이거나, 또는 수소 또는 중수소가 아닌 최대 40개의 원자를 포함하는 것이거나, 또는 수소 또는 중수소가 아닌 최대 30개의 원자를 포함하는 것이다. 다수의 경우에서, 치환기의 바람직한 조합은 수소 또는 중수소가 아닌 최대 20개의 원자를 포함할 것이다.
- [0070] 본원에 기재된 분절(fragment), 즉 아자디벤조푸란, 아자디벤조티오펜 등에서 "아자" 표기는 각각의 방향족 고리에서의 C-H 기 중 하나 이상이 질소 원자로 치환될 수 있다는 것을 의미하며, 예를 들면 아자트리페닐렌은 디벤조[f,h]퀴놀린 및 디벤조[f,h]퀴놀린 모두를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 당업자는 전술된 아자-유도체의 기타 질소 유사체를 용이하게 고려할 수 있으며, 상기 모든 유사체는 본원에 기술된 용어들을 포괄하는 것으로 의도된다.
- [0071] 본원에 사용되는 "중수소"는 수소의 동위원소를 지칭한다. 중수소화된 화합물은 본 기술분야에 공지된 방법을 사용하여 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들면, 그 전문이 본원에 참조로 포함된 미국특허 제8,557,400호, 특허 공개번호 WO 2006/095951, 및 미국특허출원 공개번호 US 2011/0037057은 중수소-치환된 유기금속 착물의 제조를 기술하고 있다. 추가로 문헌[Ming Yan, *et al.*, *Tetrahedron* 2015, 71, 1425-30] 및 문헌[Atzrodt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.(Reviews)* 2007, 46, 7744-65]을 참조하며, 이는 본원에 그 전문이 참조로 포함되어 있으며, 이는 각각 벤질 아민에서 메틸렌 수소의 중수소화 및 중수소로 방향족 고리 수소를 치환하기 위한 효율적인 경로를 기술하고 있다.
- [0072] 분자 분절이 치환기인 것으로 기재되거나 그렇지 않은 경우 또다른 모이어티에 결합되는 것으로 기술되는 경우, 이의 명칭은 분절(예를 들어, 페닐, 페닐렌, 나프틸, 디벤조푸릴)인 것처럼 또는 전체 분자(예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 디벤조푸란)인 것처럼 기재될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서 사용한 바와 같이, 이러한 치환기 또는 결합된 분절의 상이한 표기 방식은 동등한 것으로 간주된다.
- [0073] 일부 경우에, 인접 치환기의 쌍은 임의로 연결되거나 융합되어 고리가 될 수 있다. 바람직한 고리는 5원, 6원 또는 7원 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이고, 치환기의 쌍에 의해 형성된 고리의 일부가 포화되는 경우

및 치환기의 쌍에 의해 형성된 고리의 일부가 불포화되는 경우 모두 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "인접"이란 안정한 융합된 고리계를 형성할 수 있는 한, 2개의 가장 근접한 치환가능한 위치, 예컨대 비페닐의 2, 2' 위치, 또는 나프탈렌의 1, 8 위치를 갖는 2개의 이웃하는 고리 상에, 또는 서로 옆에 있는 동일 고리 상에 관련된 2개의 치환기가 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

[0074] 본 개시내용의 양태에 따라, 하기 화학식 I의 구조를 갖는 화합물이 제공된다.



[0076]

상기 화학식 I의 구조에서,

[0077]

$Z^1$  내지  $Z^{16}$ 은 각각 CR 또는 N이고;

[0078]

동일한 고리 내의  $Z^1$  내지  $Z^{16}$  중 3개의 연속적인 것은 N일 수 없으며;

[0079]

각각의 R은 독립적으로 수소, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술폰닐, 술폰닐, 포스포노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

[0080]

하나 이상의 R은 아릴옥시기, 아미노기, 또는 하나의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 공여체 치환기를 포함하며;

[0081]

하나 이상의 R은 할로젠, 니트릴기, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리, 및 6-원 헤테로방향족 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 수용체 치환기를 포함하며; 동일한 고리 상의 임의의 2개의 R은 함께 연결되거나 또는 융합되어 고리를 형성할 수 있다. 각각의 R이 독립적으로 상기 정의된 군으로부터 선택되며, 정의된 바와 같은 화학식 I의 범위는 R의 모든 순열을 포함하며, 이는 비제한적으로, 실시양태 (a) 화합물에 존재하는 모든 R이 동일한 경우, (b) 화합물 내의 모든 R이 상이한 경우, (c) R의 일부가 동일하며 나머지가 상이한 경우, 및 (d) 상이한 R의 하나 이상의 군이 존재하며, 여기서 각 군 내의 R은 동일하고, 나머지가 상이한 경우를 포함한다.

[0082]

일부 실시양태에서, 아릴옥시기, 아미노기, 또는 하나의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리를 포함하는 각각의 R은 할로젠, 니트릴기, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-원 방향족 고리, 또는 또는 6-원 헤테로방향족 고리를 포함하지 않는다.

[0083]

모든 R이 동일하지 않는 경우, (i) 일부 R은 동일할 수 있고, 일부는 상이할 수 있거나 또는 (ii) 모든 R은 상이할 수 있다. 또한, R이 동일한 경우 복수개의 군이 존재할 수 있다(예를 들어, 2개의 R은 카바졸이고, 2개의 R은 메톡사이드이다). 또한 상이한 고리 상의 Z(예를 들어,  $Z^1$  및  $Z^{16}$ ,  $Z^4$  및  $Z^5$ ,  $Z^8$  및  $Z^9$ , 및  $Z^{12}$  및  $Z^{13}$ )는 연결되어 고리를 형성할 수 없음을 유의해야 한다.

[0084]

일부 실시양태에서, 하나 이상의 R은 카바졸, 디페닐아미노, 페녹사진, 페노티아진, 디벤조아자실린, 피롤리딘, 피페리딘, 페록사이드, 및 메톡사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전자 공여체 기를 포함한다.

[0085]

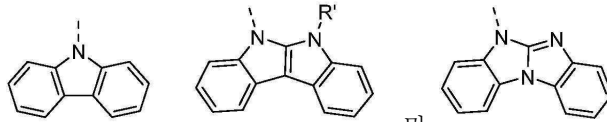
일부 실시양태에서, 하나 이상의 R은 시아노, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 아자-카바졸, 아자-디벤조푸란, 및 아자-디벤조티오펜기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 전자 수용체 기를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 전자 공여체 기 각각은 하나 이상의 전자 수용체 기 각각과 상이한 고리 상에 존재한다.

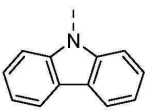
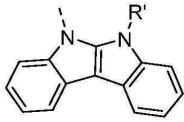
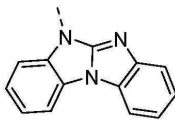
[0086]

일부 실시양태에서,  $Z^1$  내지  $Z^{16}$  중 각각의 하나는 CR이다. 일부 실시양태에서,  $Z^1$  내지  $Z^{16}$  중 하나 이상은 N이다.

[0087]

일부 실시양태에서,  $Z^1$  내지  $Z^{16}$  중 정확하게 하나가 N이다.



[0088] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 R은 , , 및  로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학기를 포함하고, 상기 식에서 R'는 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0089] 일부 실시양태에서, 2개 이상의 R은 공여체 치환기를 포함하고, 하나의 R은 수용체 치환기를 포함하고, 여기서 공여체 치환기는 테트라페닐렌의 상이한 고리 상에, 서로 나란한 2개의 고리 상에, 또는 서로 반대편에 있는 2개의 고리 상에 존재한다. 일부 실시양태에서, 2개의 공여체 R은 동일하고, 일부 실시양태에서, 2개의 공여체 R은 상이하다. 일부 실시양태에서, 2개 이상의 R은 수용체 치환기를 포함하고, 하나의 R은 공여체 치환기를 포함하며, 여기서 수용체 치환기는 테트라페닐렌의 상이한 고리 상에, 서로 나란한 2개의 고리 상에, 또는 서로 반대편에 있는 2개의 고리 상에 존재한다. 일부 실시양태에서, 2개의 수용체 R은 동일하며, 일부 실시양태에서, 2개의 수용체 R은 상이하다.

[0090] 일부 실시양태에서, 화합물은 하기와 같이 정의된 화합물 1 내지 화합물 3,064,600으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

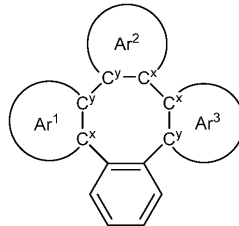
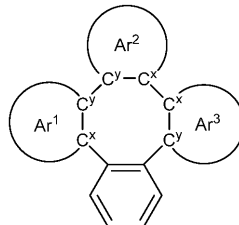
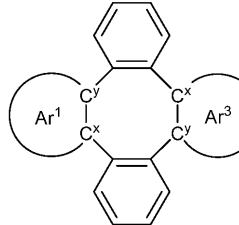
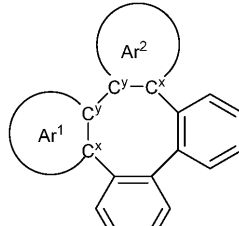
화합물 Z	화합물 Z의 구조	Ar <sup>1</sup> , Ar <sup>2</sup> , Ar <sup>3</sup> , Ar <sup>4</sup>	Z
화합물 1 내지 화합물 540,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, Ar <sup>3</sup> = Ak, 및 Ar <sup>4</sup> = Al, 여기서 i는 1 내지 20의 정수이고, j는 1 내지 30의 정수이고, k는 1 내지 30의 정수이고, 및 l는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 20(j - 1) + 600(k - 1) + 18,000(l - 1),
화합물 540,001 내지 화합물 1436,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Dl, 여기서 i는 1 내지 14의 정수이고, j는 1 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 40의 정수이고, 및 l는 1 내지 40의 정수임,	여기서 Z = i + 14(j - 1) + 560(k - 1) + 22,400(l - 1) + 540,000,
화합물 1,436,001 내지 화합물 1,468,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Dl, 여기서 i는 29 내지 30의 정수이고, j는 1 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 20의 정수이고, 및 l는 1 내지 20의 정수임,	여기서 Z = (i - 28) + 2(j - 1) + 80(k - 1) + 1,600(l - 1) + 1,436,000,
화합물 1,468,001 내지 화합물 1,484,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Dl, 여기서 i는 29 내지 30의 정수이고, j는 21 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 20의 정수이고, 및 l는 21 내지 40의 정수임,	여기서 Z = (i - 28) + 2(j - 21) + 40(k - 1) + 800(l - 21) + 1,468,000,
화합물 1,484,001 내지 화합물 2,204,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Dj, Ar <sup>3</sup> = Ak, 및 Ar <sup>4</sup> = Al, 여기서 i는 1 내지 20의 정수이고, j는 1 내지 40의 정수이고, k는 1 내지 30의 정수이고, 및 l는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 20(j - 1) + 800(k - 1) + 24,000(l - 1) + 1,484,000,

[0091]



화합물 Z	화합물 Z의 구조	Ar <sup>1</sup> , Ar <sup>2</sup> , Ar <sup>3</sup> , Ar <sup>4</sup>	Z
화합물 2,204,001 내 지 화합물 2,924,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, Ar <sup>3</sup> = Dk, 및 Ar <sup>4</sup> = Al, 여기서 i는 1 내지 20의 정수이고, j는 1 내지 30의 정수이고, k는 1 내지 40의 정수이고, 및 l는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 20j - 1) + 600(k - 1) + 24,000(l - 1) + 2,204,000,
화합물 2,924,001 내 지 화합물 2,946,400 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 1 내지 40의 정수이고, j는 1 내지 14의 정수이고, 및 k는 1 내지 40의 정수임,	여기서 Z = i + 14j - 1) + 560(k - 1) + 2,924,000,
화합물 2,946,401 내 지 화합물 2,948,000 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 1 내지 40의 정수이고, j는 29 내지 30의 정수이고, 및 k는 1 내지 20의 정수임,	여기서 Z = i + 40j - 29) + 80(k - 1) + 2,946,400,
화합물 2,948,001 내 지 화합물 2,948,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Aj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 21 내지 40의 정수이고, j는 29 내지 30의 정수이고, 및 k는 21 내지 40의 정수임,	여기서 Z = (i - 20) + 2(j - 29) + 40(k - 21) + 2,948,000,
화합물 2,948,801 내 지 화합물 2,966,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, 및 Ar <sup>3</sup> = Ak, 여기서 i는 1 내지 30의 정수이고, j는 1 내지 20의 정수이고, 및 k는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 30j - 1) + 600(k - 1) + 2,948,800,

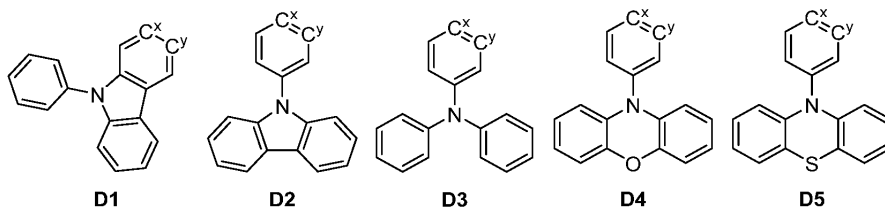
[0092]

화합물 Z	화합물 Z의 구조	Ar <sup>1</sup> , Ar <sup>2</sup> , Ar <sup>3</sup> , Ar <sup>4</sup>	Z
화합물 2,966,801 내 지 화합물 3,014,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di, Ar <sup>2</sup> = Dj, 및 Ar <sup>3</sup> = Ak, 여기서 i는 1 내지 40의 정수 이고, j는 1 내지 40의 정수이 고, 및 k는 1 내지 30의 정수임,	여기서 Z = i + 40(j - 1) + 1,600(k - 1) + 2,966,800,
화합물 3,014,801 내 지 화합물 3,062,800 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Ai, Ar <sup>2</sup> = Dj, 및 Ar <sup>3</sup> = Dk, 여기서 i는 1 내지 30의 정수 이고, j는 1 내지 40의 정수이 고, 및 k는 1 내지 40의 정수임,	여기서 Z = i + 30(j - 1) + 1,200(k - 1) + 3,014,800,
화합물 3,062,801 내 지 화합물 3,063,400 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di 및 Ar <sup>3</sup> = Aj, 여기서 i는 1 내지 20의 정수 이고, 및 j는 1 내지 30의 정수 임,	여기서 Z = i + 20(j - 1) + 3,062,800,
화합물 3,063,401 내 지 화합물 3,064,600 (본 구조를 가짐)		여기서 Ar <sup>1</sup> = Di 및 Ar <sup>2</sup> = Aj, 여기서 i는 1 내지 40의 정수 이고 및 j는 1 내지 30의 정수 임,	여기서 Z = i + 40(j - 1) + 3,063,400;

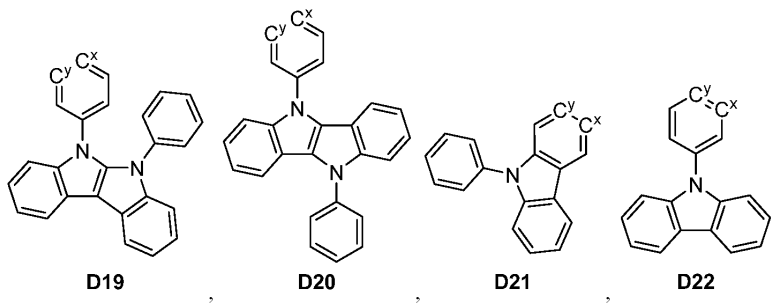
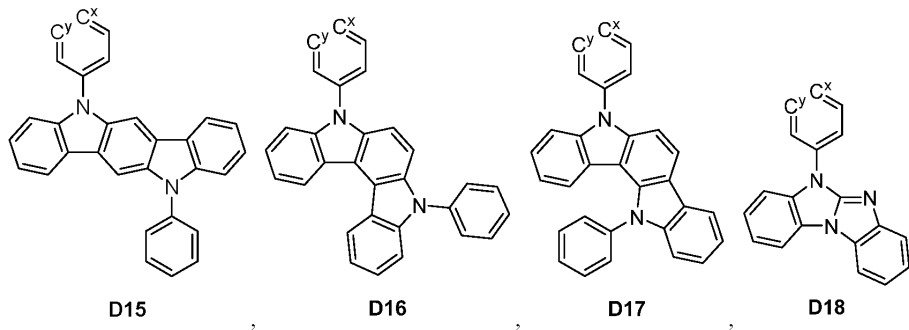
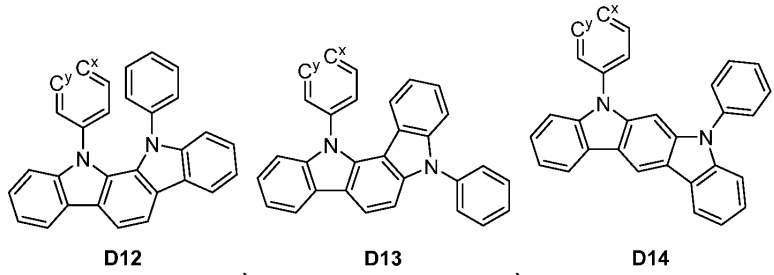
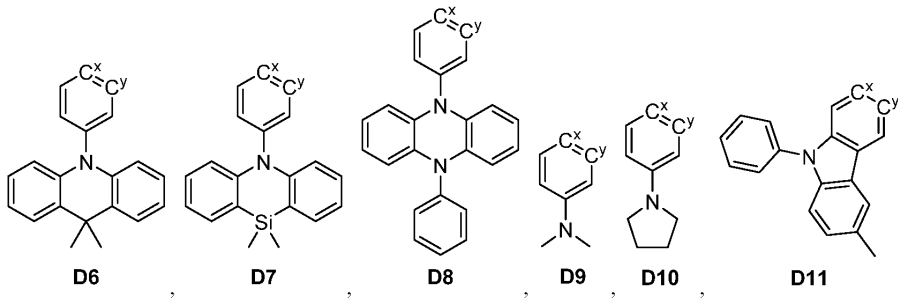
[0093]

[0094]

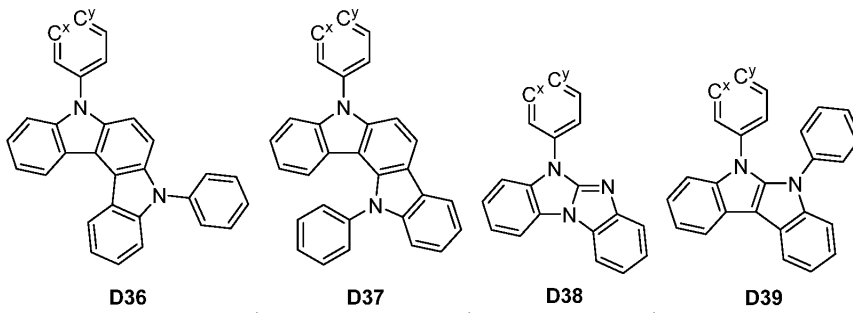
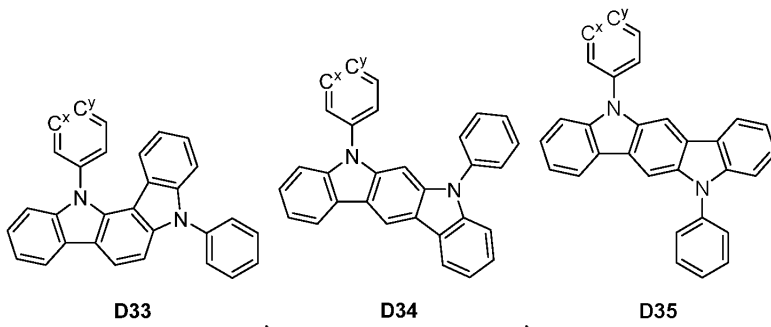
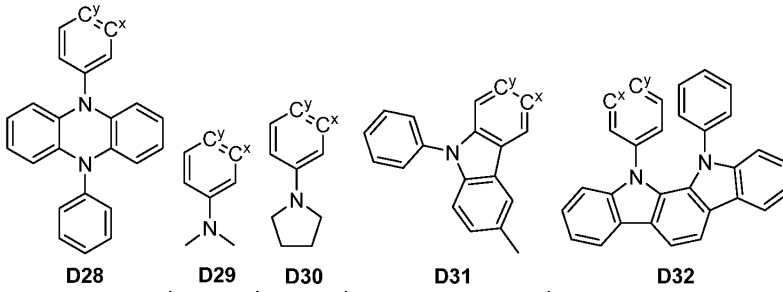
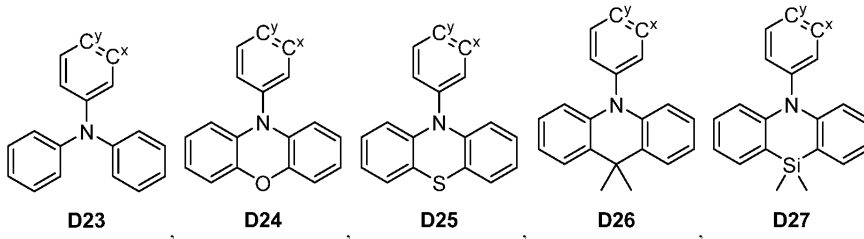
여기서 D1 내지 D40은 하기 구조를 가진다:



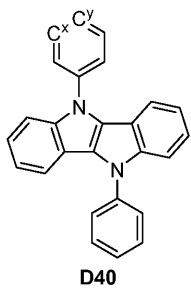
[0095]



[0096]

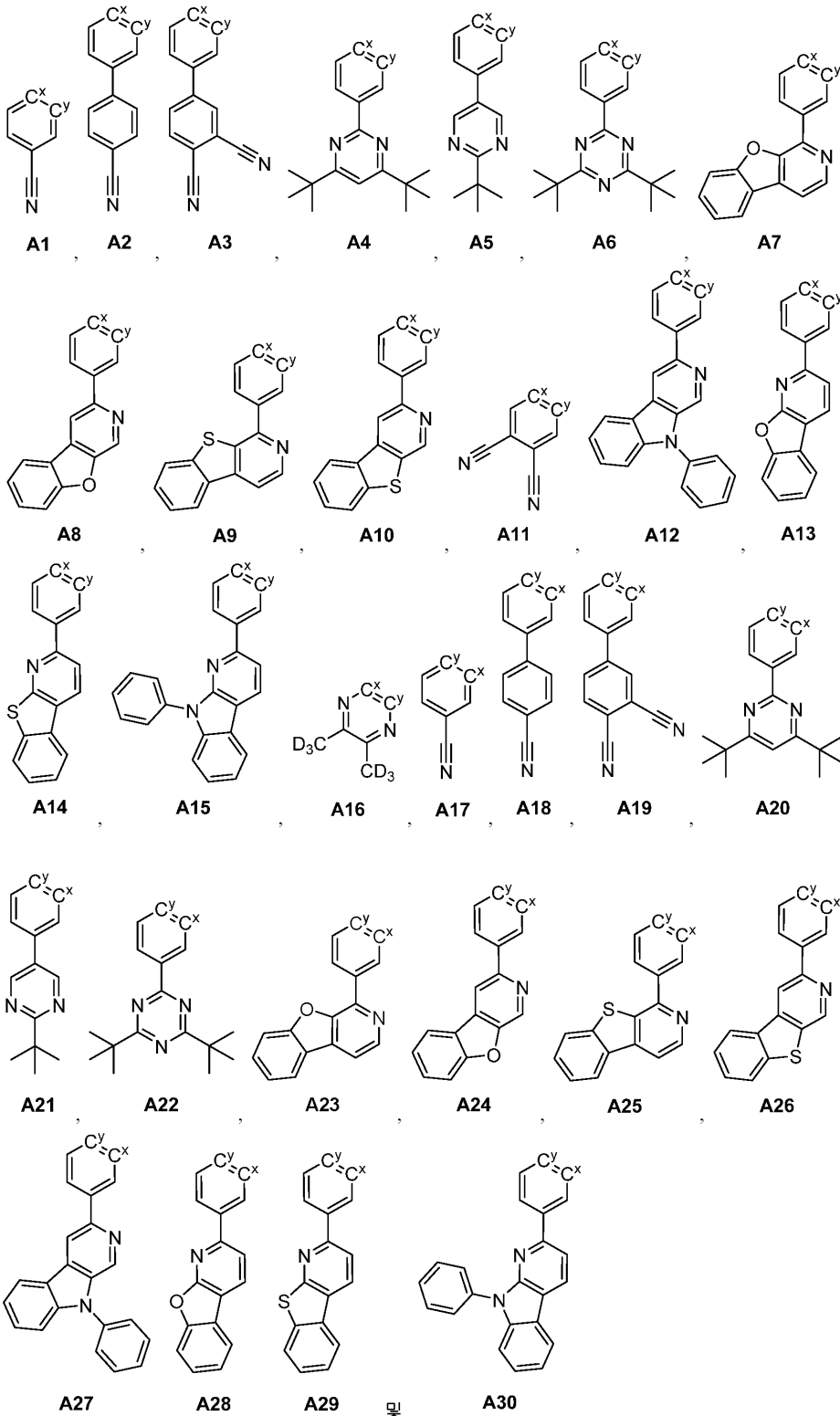


[0097] ; 및



[0098]

[0099] 여기서 A1 내지 A30은 하기 구조를 가진다:

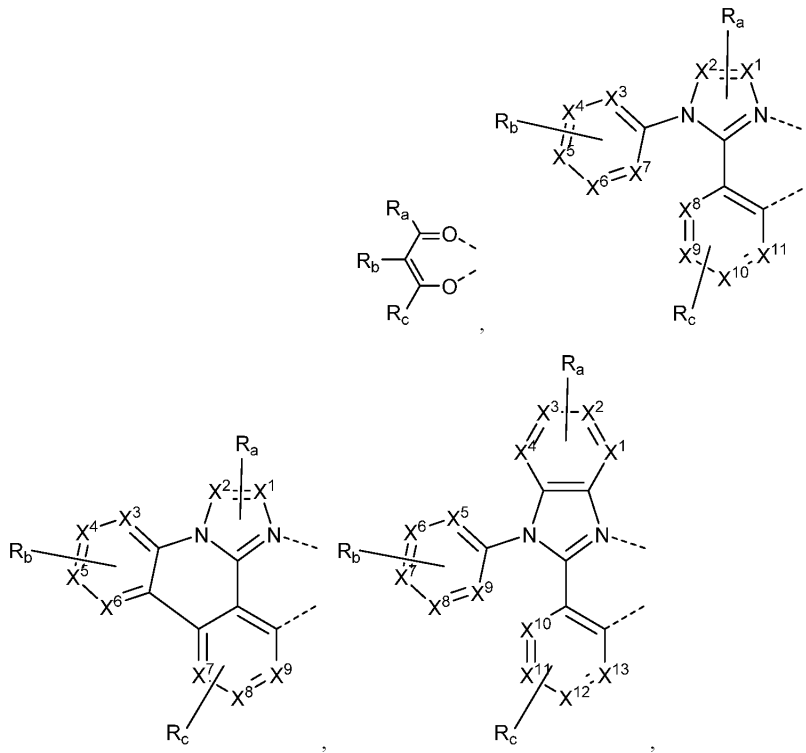


[0101]

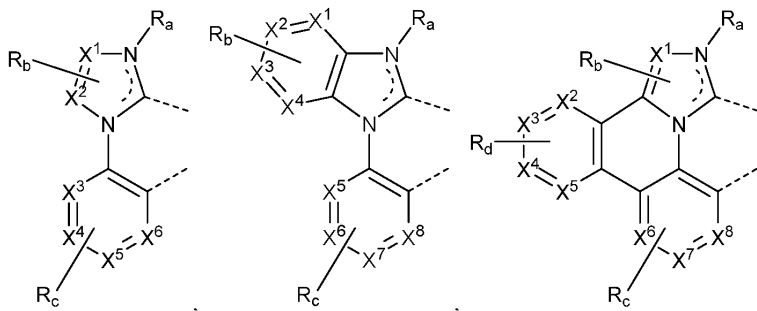
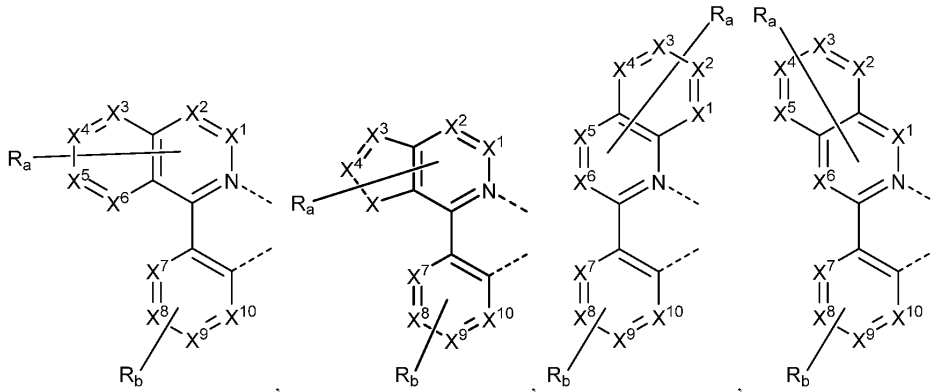
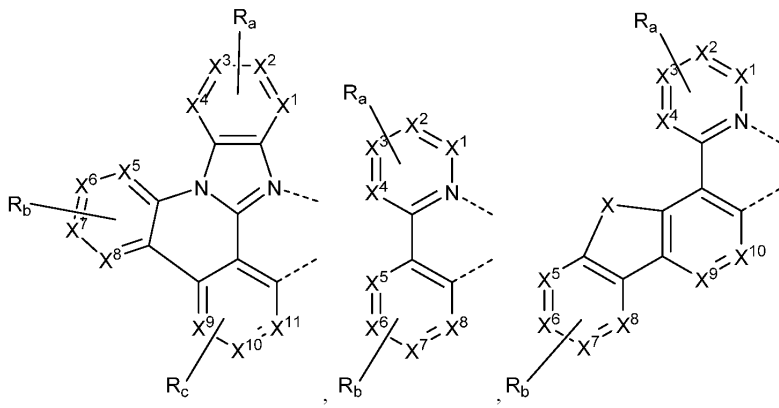
[0102] TADF를 위해 테트라페닐렌 코어를 사용하는 장점은 밀접한 에너지들을 갖는 복수개의 발광 상태가 생성될 수 있다는 것이다. 이러한 TADF 이미터는 보통 단일 전하 수송 상태 유형 이미터(charge transfer state type emitter) 보다 더 빠른 과도 수명(transient lifetime)을 가질 것이다. 이는 하나의 분자에서 2개 이상의 공여체 및 하나의 수용체 또는 2개의 수용체 및 하나의 공여체를 가짐으로써 달성될 수 있다. 이러한 전하 수송 상태는 함께 혼합되어 동등 에너지 공여체 및 수용체 단위로 이루어진 상태보다 더 큰 방사 속도를 가질 수 있는 발광 상태를 야기할 것이다. 테트라페닐렌 코어는 강성이고, 매우 근접하여 복수개의 공여체 또는 수용체 단위가 연결될 수 있게 한다. 또한, 이러한 코어에 기초한 공여체 및 수용체 단위 사이의 더 큰 공간적 분리는 삼중

항 에너지가 청색 발광 영역에서 충분히 높을 수 있게 한다.

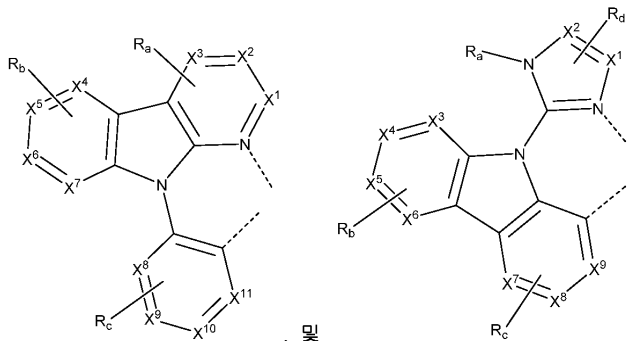
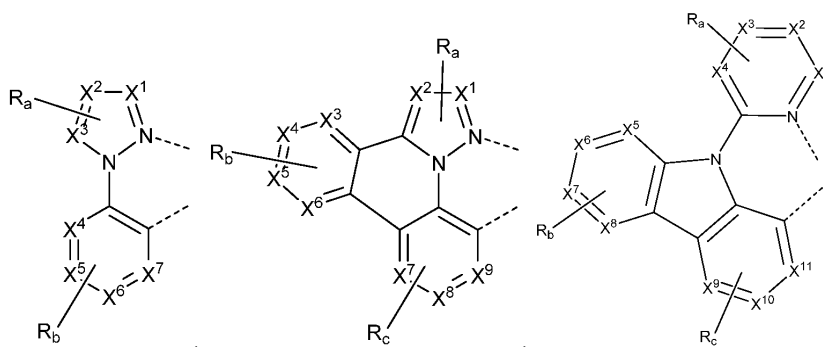
- [0103] 본원에 기재된 일부 양태에서, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 유기층을 포함하는 유기 발광 디바이스(OLED)가 개시되어 있다. 일부 실시양태에서, 유기층은 본원에 기재된 화학식 I의 화합물을 포함한다.
- [0104] 일부 실시양태에서, 유기층은 차단층이고, 화합물은 유기층 내의 차단 물질이다. 일부 실시양태에서, 유기층은 수송층이고, 화합물은 유기층 내의 수송 물질이다.
- [0105] 일부 실시양태에서, 유기층은 발광층이고, 화합물은 이미터이다. 일부 이러한 실시양태에서, 전압이 제1 유기 발광 디바이스에 인가되는 경우에 OLED는 실온에서 발광 방사선(luminescent radiation)을 방출하고; 발광 방사선은 지연 형광 프로세스를 포함한다. 일부 발광층 실시양태에서, 발광층은 제1 인광성 발광 물질을 더 포함한다. 일부 발광층 실시양태에서, 발광층은 제2 인광성 발광 물질을 더 포함한다.
- [0106] 일부 발광층 실시양태에서, 전압이 유기 발광 디바이스에 인가되는 경우에 OLED는 실온에서 백색광을 방출한다. 일부 백색광 발광 실시양태에서, 화합물은 약 400 nm 내지 약 500 nm의 피크 파장을 갖는 청색광을 방출한다. 일부 백색광 발광 실시양태에서, 화합물은 약 530 nm 내지 약 580 nm의 피크 파장을 갖는 황색광을 방출한다. 일부 발광층 실시양태에서, 유기층은 증감제를 더 포함하고, 증감제는 인광성 발광 물질이다.
- [0107] 일부 실시양태에서, 유기층은 Os, Ir, Pd, Pt, Cu, 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원자를 포함하는 인광성 발광 물질을 더 포함한다. 일부 실시양태에서, 인광성 발광 물질은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 리간드를 더 포함한다:



[0108]



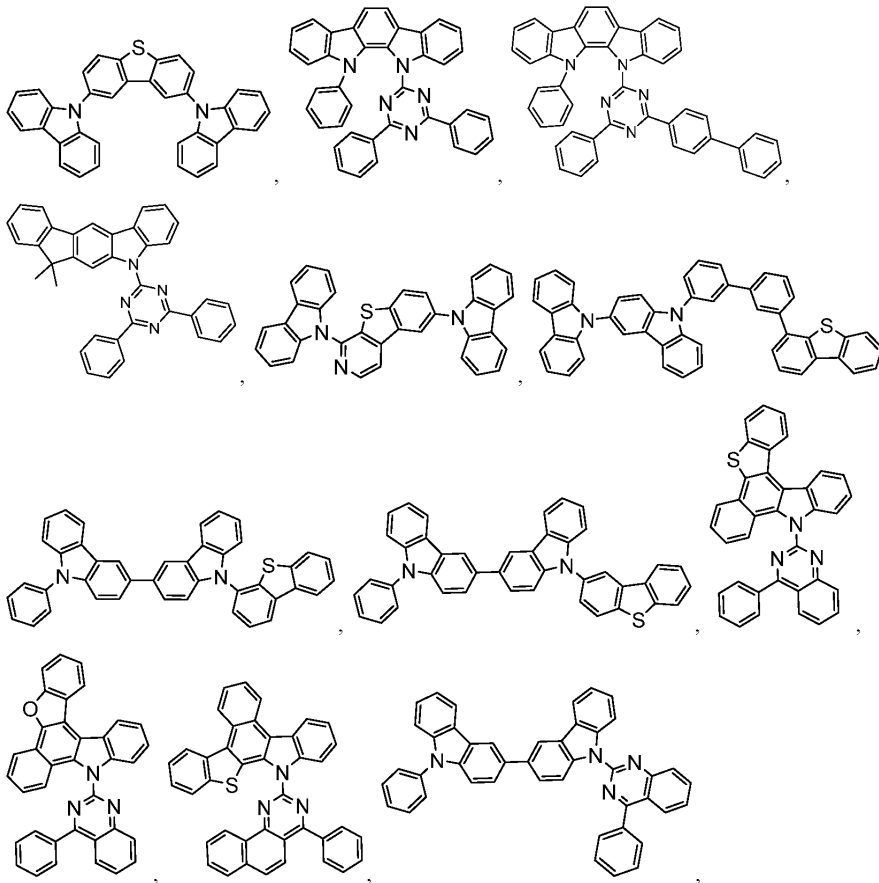
[0109]

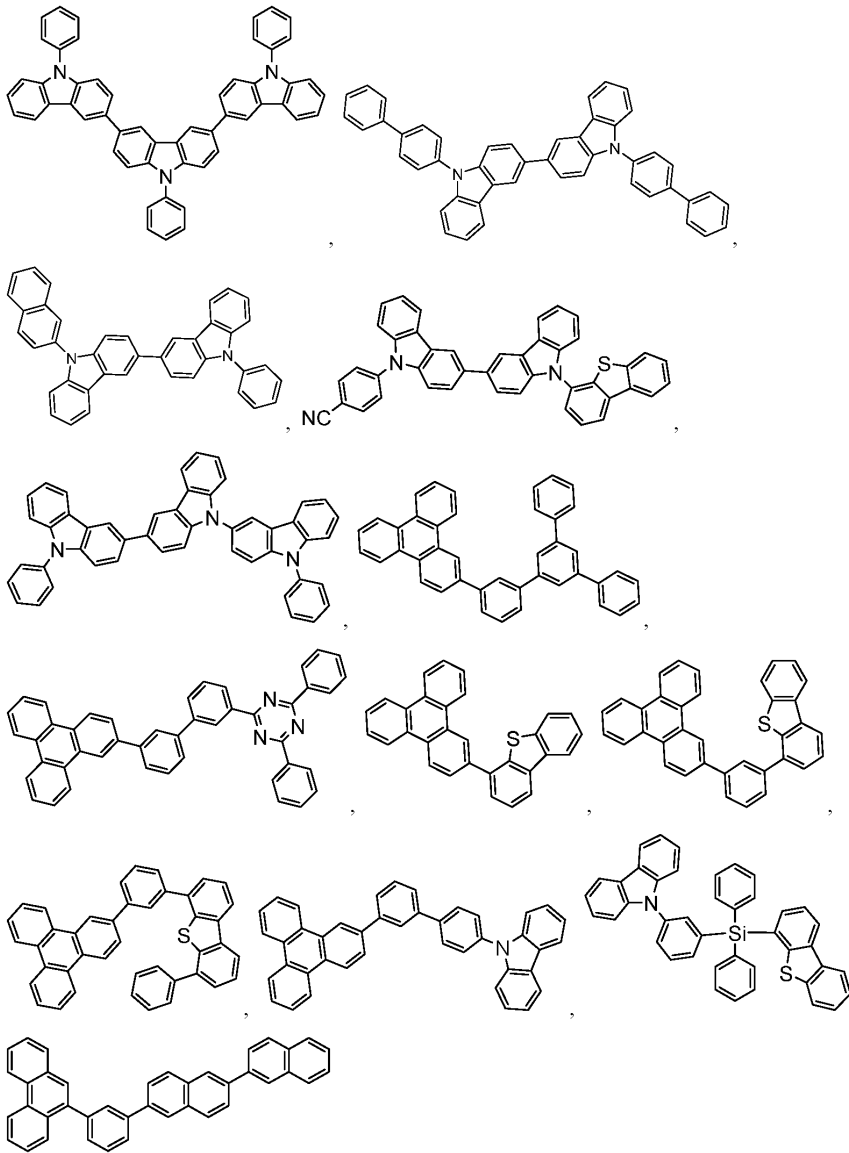


[0110]

- [0111] 상기 리간드 구조에서:
- [0112] 각각의  $X^1$  내지  $X^{13}$ 은 독립적으로 탄소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0113]  $X$ 는  $BR'$ ,  $NR'$ ,  $PR'$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $C=O$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $CR'R''$ ,  $SiR'R''$ , 및  $GeR'R''$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0114]  $R'$  및  $R''$ 는 융합되거나 또는 연결되어 고리를 형성할 수 있고;
- [0115] 각각의  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ , 및  $R_d$ 는 단치환 내지 최대 가능한 수의 치환, 또는 비치환을 나타내며;
- [0116]  $R'$ ,  $R''$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ , 및  $R_d$ 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술피닐, 술폰닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0117]  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ , 및  $R_d$  중 임의의 2개의 인접한 치환기는 융합되거나 또는 연결되어 고리를 형성하거나 또는 여러자리 리간드를 형성할 수 있다.
- [0118] 일부 실시양태에서, OLED는 플렉시블, 롤러블(rollable), 폴더블(foldable), 스트레처블(stretchable) 및 만곡(curved) 특성으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 특성을 갖는다. 일부 실시양태에서, OLED는 투명 또는 반투명하다. 일부 실시양태에서, OLED는 탄소 나노튜브를 포함하는 층을 더 포함한다.
- [0119] 일부 실시양태에서, OLED는 지연 형광 이미터를 포함하는 층을 더 포함한다. 일부 실시양태에서, OLED는 RGB 픽셀 배열, 또는 화이트 플러스 컬러 필터 픽셀 배열을 포함한다. 일부 실시양태에서, OLED는 모바일 디바이스, 핸드 헬드 디바이스, 또는 웨어러블 디바이스이다. 일부 실시양태에서, OLED는 대각선이 10 인치 미만이거나 면적이 50 제곱인치 미만인 디스플레이 패널이다. 일부 실시양태에서, OLED는 대각선이 10 인치 이상이거나 면적이 50 제곱인치 이상인 디스플레이 패널이다. 일부 실시양태에서, OLED는 조명 패널이다.
- [0120] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 화학식 I의 화합물을 포함하는 유기 발광 디바이스에서의 발광 영역이 제공된다. 일부 실시양태에서, 화합물은 발광 도펀트 또는 비발광 도펀트이다.
- [0121] 일부 발광 영역 실시양태에서, 발광 영역은 호스트를 더 포함하고, 여기서 호스트는 금속 착물, 트리페닐렌, 카바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 아자-트리페닐렌, 아자-카바졸, 아자-디벤조티오펜, 아자-디벤조푸란, 및 아자-디벤조셀레노펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유한다. 일부 발광 영역 실시양태에서, 발광 영역은 호스트를 더 포함하며, 여기서 호스트는 하기로 이루어진 군 및 이들의 조합으로부터 선택된다:



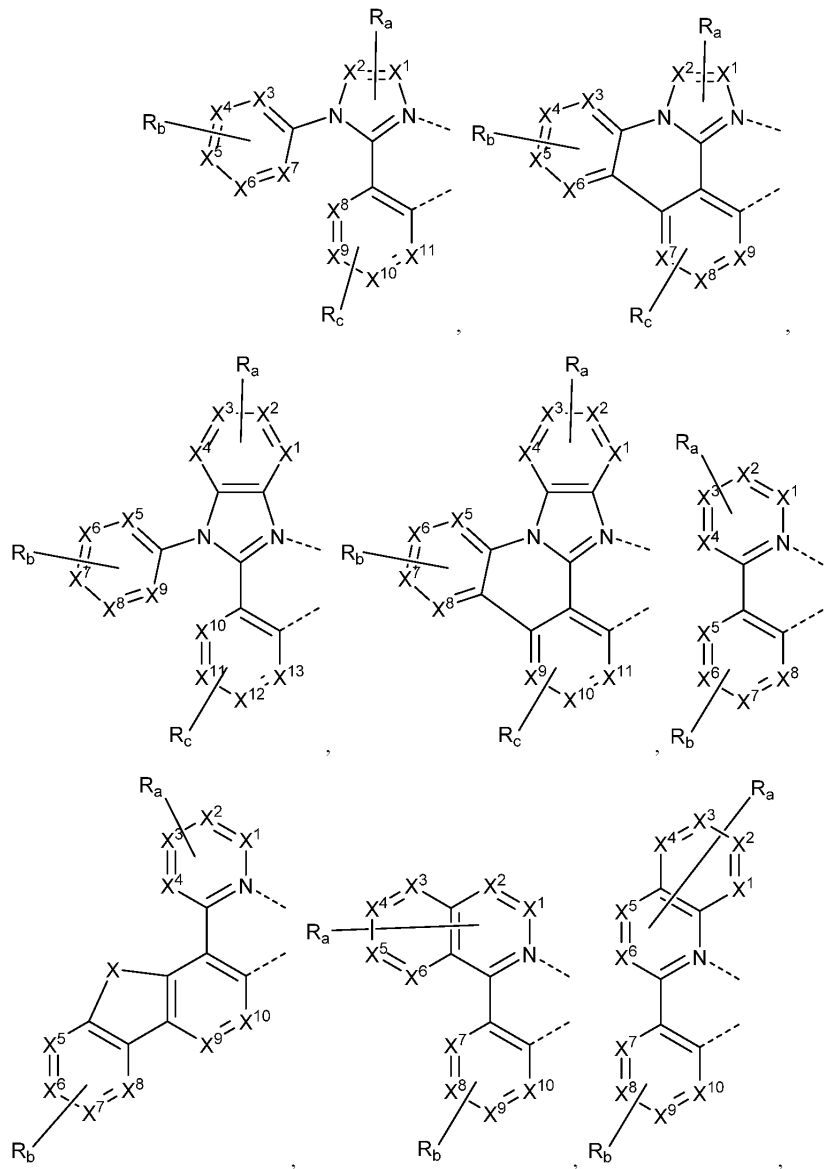




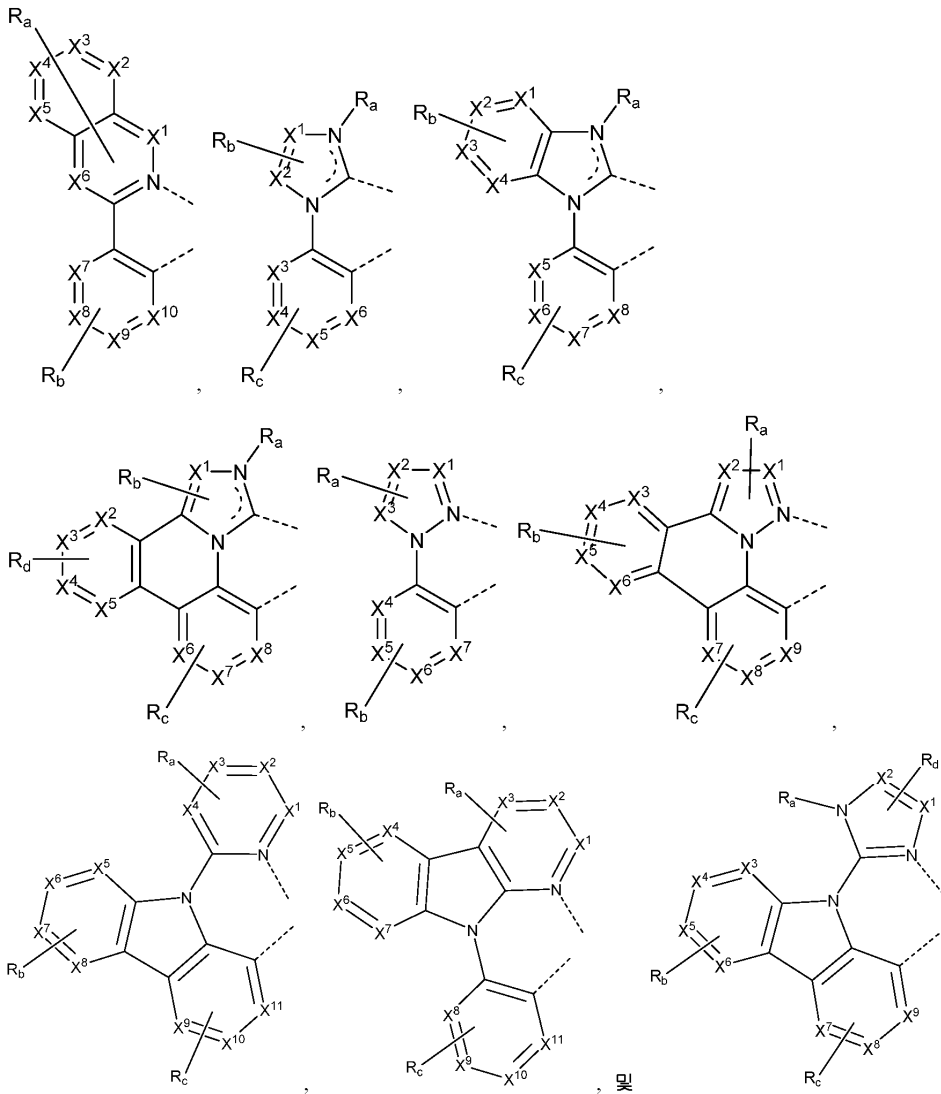
[0123]

[0124]

일부 발광 영역 실시양태에서, 발광 영역은 인광성 발광 도펀트를 더 포함하고; 여기서 발광 도펀트는 리간드가 하기로 이루어진 균으로부터 선택된 2자리 초과인 것인 경우에 하나 이상의 리간드 또는 리간드의 일부를 포함하는 전이 금속 착물이다:



[0125]



[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

상기 전이 금속 착물 리간드에서:

각각의  $X^1$  내지  $X^{13}$ 은 독립적으로 탄소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X는 BR', NR', PR', O, S, Se, C=O, S=O, SO<sub>2</sub>, CR'R'', SiR'R'', 및 GeR'R''로 이루어진 군으로부터 선택되며;

R' 및 R''는 임의로 융합되거나 또는 연결되어 고리를 형성하며;

R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술파닐, 술피닐, 술포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로부터 선택되며,

각각의 Ra, Rb, Rc, 및 Rd는 단치환 내지 가능한 최대 수의 치환, 또는 비치환을 나타내며,

Ra, Rb, Rc, 및 Rd는 각각 독립적으로 수소, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술파닐, 술피닐, 술포닐, 포스피노, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

Ra, Rb, Rc, 및 Rd 중 임의의 2개의 치환기는 임의로 융합되거나 또는 연결되어 고리를 형성하거나 또는 여러자리 리간드를 형성한다.

일부 실시양태에서, 상기 화합물은 발광 도펀트일 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 화합물은 인광, 형광, 열

활성화 지연 형광, 즉, TADF(또한 E형 지연 형광으로도 지칭됨; 예를 들어 그 전문이 본원에 참조로 포함된 미국특허출원 제2019/0081248호 참조함)), 삼중항-삼중항 소멸 또는 이들 과정의 조합을 통해 발광을 생성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 발광 도펀트는 라세믹 혼합물일 수 있거나, 또는 하나의 거울상 이성질체가 농후할 수 있다. 일부 실시양태에서, 화합물은 동종리간드성(각 리간드가 동일)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 화합물은 이종리간드성(적어도 하나의 리간드가 나머지와 상이)일 수 있다.

[0136] 금속에 배위결합되는 하나 초과 리간드가 존재하는 경우, 리간드는 일부 실시양태에서 모두 동일할 수 있다. 일부 다른 실시양태에서, 하나 이상의 리간드는 다른 리간드(들)와 상이하다. 일부 실시양태에서, 모든 리간드는 서로 상이할 수 있다. 이는 또한 금속에 배위결합된 리간드가 이 금속에 배위결합된 다른 리간드와 연결되어 세자리, 네자리, 다섯자리, 또는 여섯자리 리간드를 형성하는 구현예에 적용된다. 따라서, 배위결합된 리간드가 함께 연결되는 경우에 모든 리간드는 일부 실시양태에서 동일할 수 있고, 연결되는 리간드 중 하나 이상은 일부 다른 실시양태에서 다른 리간드(들)와 상이할 수 있다.

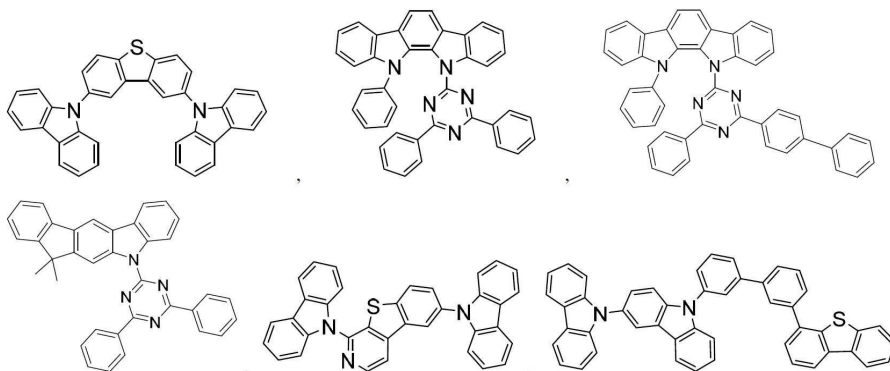
[0137] 일부 실시양태에서, 화합물은 OLED에서 인광성 증감제로서 사용될 수 있고, 이때 OLED 내 하나 또는 복수의 층이 하나 이상의 형광 및/또는 지연 형광 이미터 형태의 엑셉터를 함유한다. 일부 실시양태에서, 화합물은 증감제로서 사용되는 엑시플렉스의 하나의 성분으로서 사용될 수 있다. 인광성 증감제로서, 화합물은 엑셉터로 에너지를 전달할 수 있어야 하고 엑셉터는 에너지를 방출하거나 추가로 최종 이미터로 에너지를 전달한다. 엑셉터 농도는 0.001% 내지 100%의 범위일 수 있다. 엑셉터는 인광성 증감제와 동일한 층 또는 하나 이상의 상이한 층에 있을 수 있다. 일부 실시양태에서, 엑셉터는 TADF 이미터이다. 일부 실시양태에서, 엑셉터는 형광 이미터이다. 일부 실시양태에서, 방출은 증감제, 엑셉터 및 최종 이미터 중 일부 또는 전부로부터 일어날 수 있다.

[0138] 다른 양태에 따라, 본원에 기재된 화합물을 포함하는 배합물이 또한 개시되어 있다.

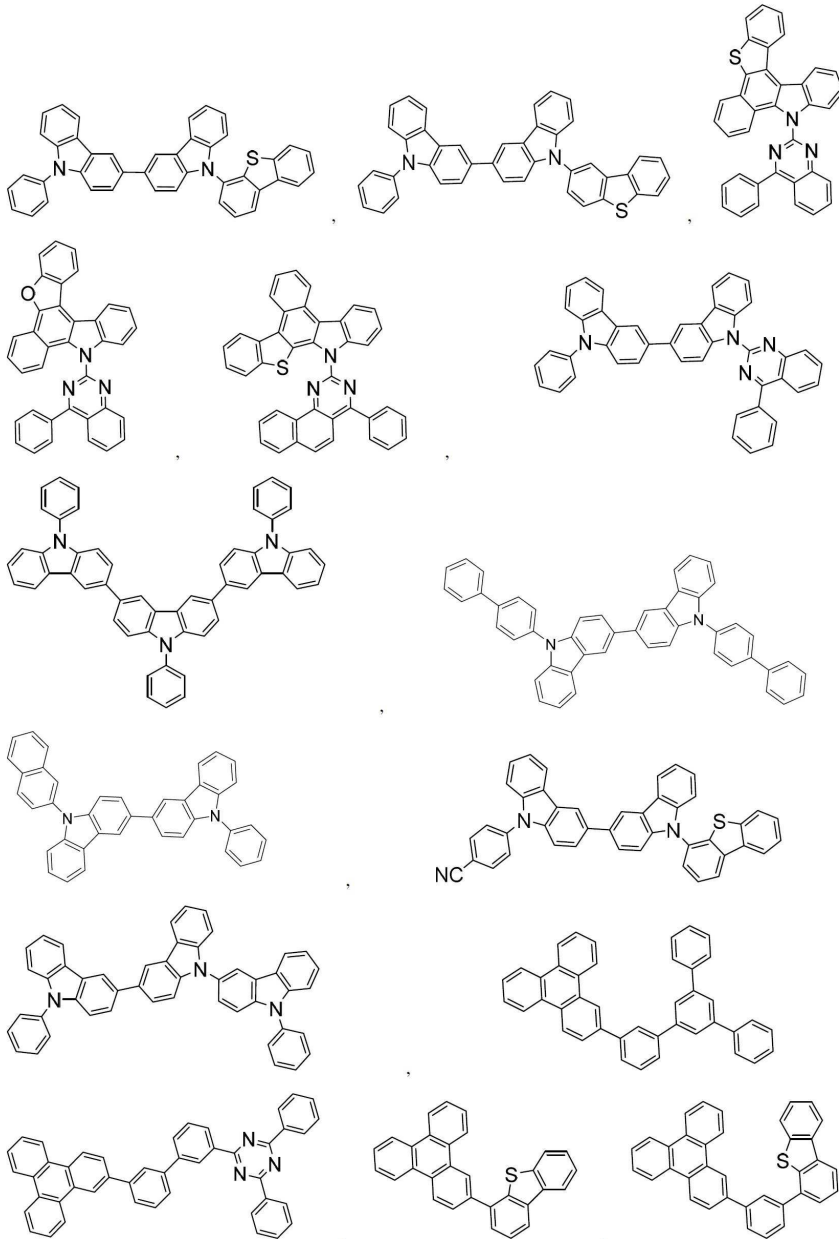
[0139] 본원에 개시된 OLED는 소비자 제품, 전자 부품 모듈 및 조명 패널 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 유기층은 발광층일 수 있고, 상기 화합물은 일부 실시양태에서 발광 도펀트일 수 있고, 한편 상기 화합물은 다른 실시양태에서 비발광 도펀트일 수 있다.

[0140] 유기층은 또한 호스트를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 2개 이상의 호스트가 바람직하다. 일부 실시양태에서, 사용되는 호스트는 a) 바이폴라 물질, b) 전자 수송 물질, c) 정공 수송 물질 또는 d) 전하 수송에서의 역할이 거의 없는 와이드 밴드 갭 물질일 수 있다. 일부 실시양태에서, 호스트는 금속 착물을 포함할 수 있다. 호스트는 트리페닐렌 함유 벤조 융합 티오펜 또는 벤조 융합 푸란일 수 있다. 호스트 중의 임의의 치환기는 독립적으로  $C_nH_{2n+1}$ ,  $OC_nH_{2n+1}$ ,  $OAr_1$ ,  $N(C_nH_{2n+1})_2$ ,  $N(Ar_1)(Ar_2)$ ,  $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ ,  $C\equiv C-C_nH_{2n+1}$ ,  $Ar_1$ ,  $Ar_1-Ar_2$ , 및  $C_nH_{2n}-Ar_1$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비융합 치환기일 수 있거나, 또는 호스트는 치환기를 가지지 않는다. 상기 치환기에서, n은 1 내지 10 범위일 수 있고;  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 독립적으로 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 트리페닐렌, 카르바졸, 및 이의 헤테로방향족 유사체로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 호스트는 무기 화합물일 수 있다. 예를 들어 Zn 함유 무기 물질, 예컨대 ZnS일 수 있다.

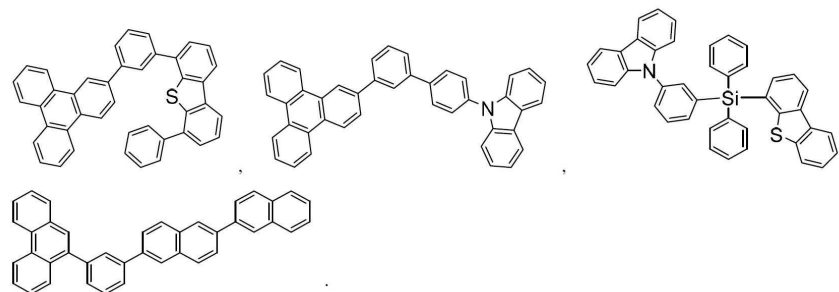
[0141] 호스트는 트리페닐렌, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 아자트리페닐렌, 아자카르바졸, 아자-디벤조티오펜, 아자-디벤조푸란 및 아자-디벤조셀레노펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 화학기를 포함하는 화합물일 수 있다. 호스트는 금속 착물을 포함할 수 있다. 호스트는 하기 화학식 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 특정 화합물일 수 있으나 이에 한정되지 않는다:



[0142]



[0143]



[0144]

[0145] 가능한 호스트에 대한 추가의 정보를 이하에 제공한다.

[0146] 본 개시내용의 또 하나의 다른 양태에서, 본원에 개시된 신규한 화합물을 포함하는 배합물이 기재된다. 배합물은 본 명세서에 개시된 용매, 호스트, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 차단 물질, 정공 차단 물질, 및 전자 수송층 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 성분을 포함할 수 있다.

[0147] 본 개시내용은 본 개시내용의 신규한 화합물을 포함하는 임의의 화학 구조, 또는 이의 1가 또는 2가 변이체를 포괄한다. 환언하면, 본 발명의 화합물, 또는 이의 1가 또는 다가 변이체는 더 큰 화학 구조체의 일부일 수 있

다. 이러한 화학 구조체는 단량체, 중합체, 거대분자, 및 초분자(supramolecule)(초분자(super molecule)로도 지칭됨)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, "화합물의 1가 변이체"는 하나의 수소가 제거되고, 화학 구조의 나머지에의 결합으로 대체된 것을 제외하고 이 화합물과 동일한 모이어티를 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, "화합물의 다가 변이체"는 하나 초과 수소가 제거되고, 화학 구조의 나머지에의 결합 또는 결합들로 대체되는 것을 제외하고 이 화합물과 동일한 모이어티를 지칭한다. 초분자의 경우, 본 발명의 화합물은 또한(예를 들어, 수소 결합을 통해) 공유 결합 없이 초분자 착물에 혼입될 수 있다.

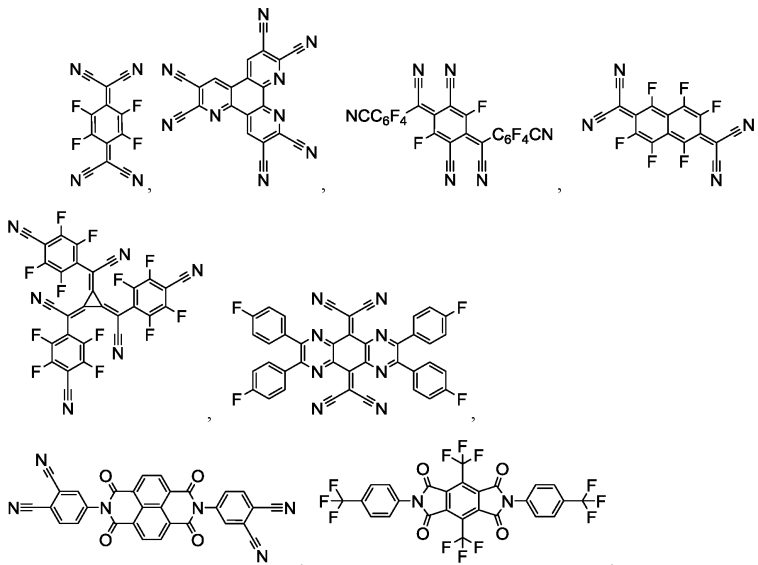
[0148] 기타 물질과의 조합

[0149] 유기 발광 디바이스에서 특정 층에 대하여 유용한 것으로 본원에 기재된 물질은 디바이스에 존재하는 매우 다양한 기타 물질과의 조합으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 본원에 개시된 발광 도펀트는 매우 다양한 호스트, 수송층, 차단층, 주입층, 전극 및 존재할 수 있는 기타 층과 결합되어 사용될 수 있다. 하기에 기재되거나 또는 참조된 물질은 본원에 개시된 화합물과의 조합에 유용할 수 있는 물질의 비제한적인 예시이며, 당업자는 조합에 유용할 수 있는 기타 물질을 식별하기 위해 문헌을 용이하게 참조할 수 있다.

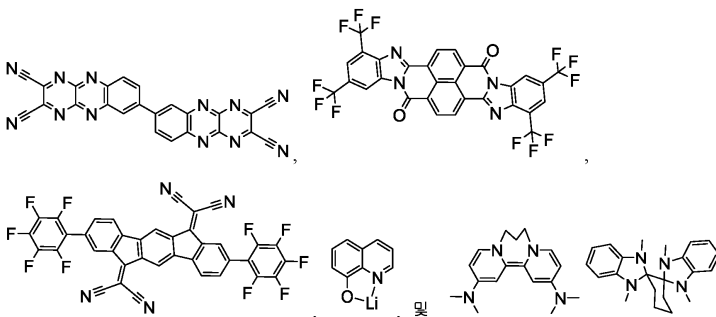
[0150] 전도성 도펀트:

[0151] 전하 수송층은 전도성 도펀트로 도핑되어 이의 전하 캐리어 밀도를 실질적으로 변화시킬 수 있고, 이는 결과적으로 이의 전도성을 변화시킬 것이다. 전도성은 매트릭스 물질에서 전하 캐리어를 생성시킴으로써 증가되며, 도펀트의 유형에 따라, 반도체의 페르미 준위에서의 변화가 또한 달성될 수 있다. 정공 수송층은 p형 전도성 도펀트로 도핑될 수 있고 n형 전도성 도펀트는 전자 수송층에서 사용된다.

[0152] 본원에 개시된 물질과의 조합으로 OLED에서 사용될 수 있는 전도성 도펀트의 비제한적인 예시는 그 물질들을 개시하는 참조문헌과 함께 하기에 예시되어 있다: EP01617493, EP01968131, EP2020694, EP2684932, US20050139810, US20070160905, US20090167167, US2010288362, WO06081780, WO2009003455, WO2009008277, WO2009011327, WO2014009310, US2007252140, US2015060804, US20150123047, 및 US2012146012.



[0153]

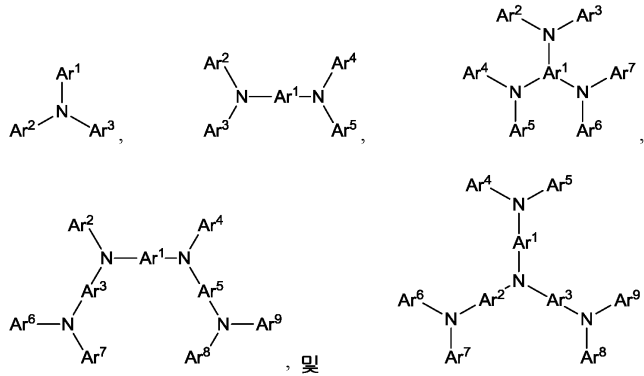


[0154]

[0155] HIL/HTL:

[0156] 본 발명에서 사용하고자 하는 정공 주입/수송 물질은 특정하게 제한되지 않으며, 화합물이 통상적으로 정공 주입/수송 물질로서 사용되는 한 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 물질의 비제한적인 예로는 프탈로시아닌 또는 포르피린 유도체; 방향족 아민 유도체; 인돌로카르바졸 유도체; 플루오로히드로카본을 포함하는 중합체; 전도성 도펀트를 갖는 중합체; 전도성 중합체, 예컨대 PEDOT/PSS; 포스폰산 및 실란 유도체와 같은 화합물로부터 유도된 자체조립 단량체; 금속 산화물 유도체, 예컨대 MoO<sub>x</sub>; p-형 반도체 유기 화합물, 예컨대 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴; 금속 착물 및 가교성 화합물을 들 수 있다.

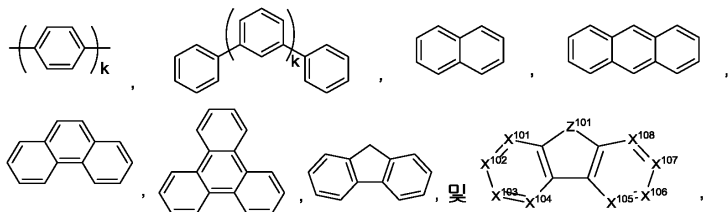
[0157] HIL 또는 HTL에 사용된 방향족 아민 유도체의 비제한적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있다:



[0158]

[0159] 각각의 Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>9</sup>는 벤젠, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페날렌, 페난트렌, 플루오렌, 피렌, 크리센, 페릴렌 및 아줄렌과 같은 방향족 탄화수소 시클릭 화합물로 이루어진 군; 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 피리딜인돌, 피롤로디피리딘, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤족사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘, 티에노디피리딘, 벤조셀레노페노피리딘 및 셀레노페노디피리딘과 같은 방향족 헤테로시클릭 화합물로 이루어진 군; 및 방향족 탄화수소 시클릭 기 및 방향족 헤테로시클릭 기로부터 선택된 동일한 유형 또는 상이한 유형의 군이며 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자, 붕소 원자, 쇠 구조 단위 및 지방족 시클릭 기 중 하나 이상을 통해 결합되거나 서로 직접 결합되는 2 내지 10 개의 시클릭 구조 단위로 이루어진 군으로부터 선택된다. 각각의 Ar는 비치환될 수 있거나, 또는 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술폰, 술폰닐, 포스포노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

[0160] 한 양태에서, Ar<sup>1</sup> 내지 Ar<sup>9</sup>은 독립적으로 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

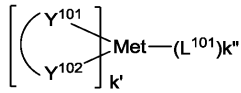


[0161]

[0162] 여기서 k는 1 내지 20의 정수이며; X<sup>101</sup> 내지 X<sup>108</sup>은 C(CH 포함) 또는 N이고; Z<sup>101</sup>은 NAr<sup>1</sup>, O 또는 S이고; Ar<sup>1</sup>은 상기 정의된 바와 동일한 기를 가진다.



[0163] HIL 또는 HTL에 사용된 금속 착물의 비제한적인 예는 하기 화학식을 들 수 있다:

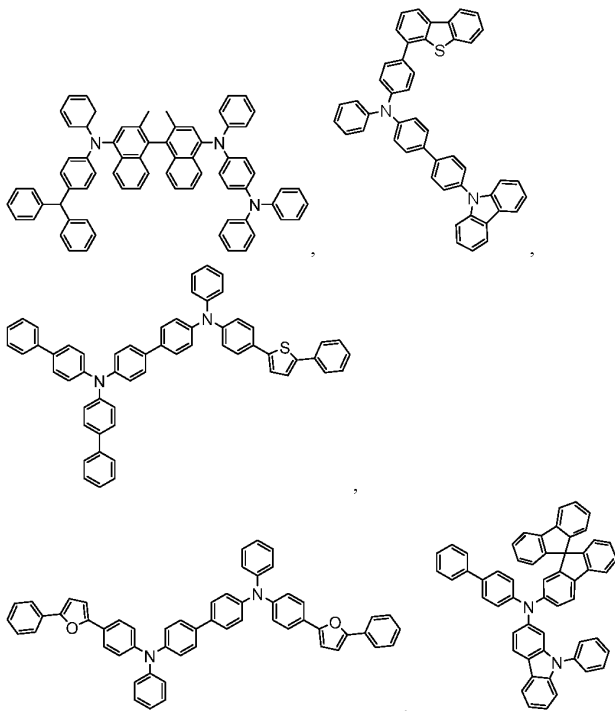


[0164]

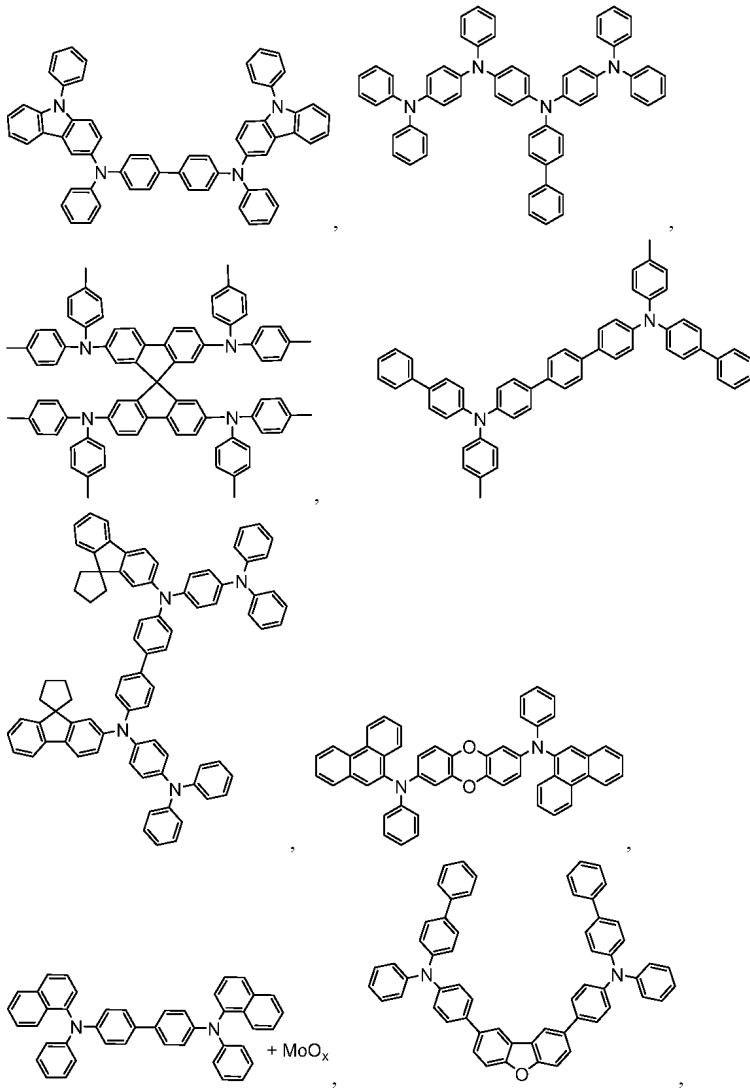
[0165] 여기서 Met는 금속이며, 40 초과 원자량을 가질 수 있고; (Y<sup>101</sup>-Y<sup>102</sup>)는 2좌 리간드이고, Y<sup>101</sup> 및 Y<sup>102</sup>는 독립적으로 C, N, O, P 및 S로부터 선택되며; L<sup>101</sup>은 보조적 리간드이며; k'는 1 내지 금속에 결합될 수 있는 리간드 최대수의 정수값이고; k'+k''는 금속에 결합될 수 있는 리간드 최대수이다.

[0166] 한 양태에서, (Y<sup>101</sup>-Y<sup>102</sup>)는 2-페닐피리딘 유도체이다. 또 다른 양태에서, (Y<sup>101</sup>-Y<sup>102</sup>)는 카르벤 리간드이다. 또 다른 양태에서, Met는 Ir, Pt, Os 및 Zn로부터 선택된다. 추가 양태에서, 금속 착물은 약 0.6 V 미만의 용액 중의 최소 산화 전위 대 Fc<sup>+</sup>/Fc 커플을 가진다.

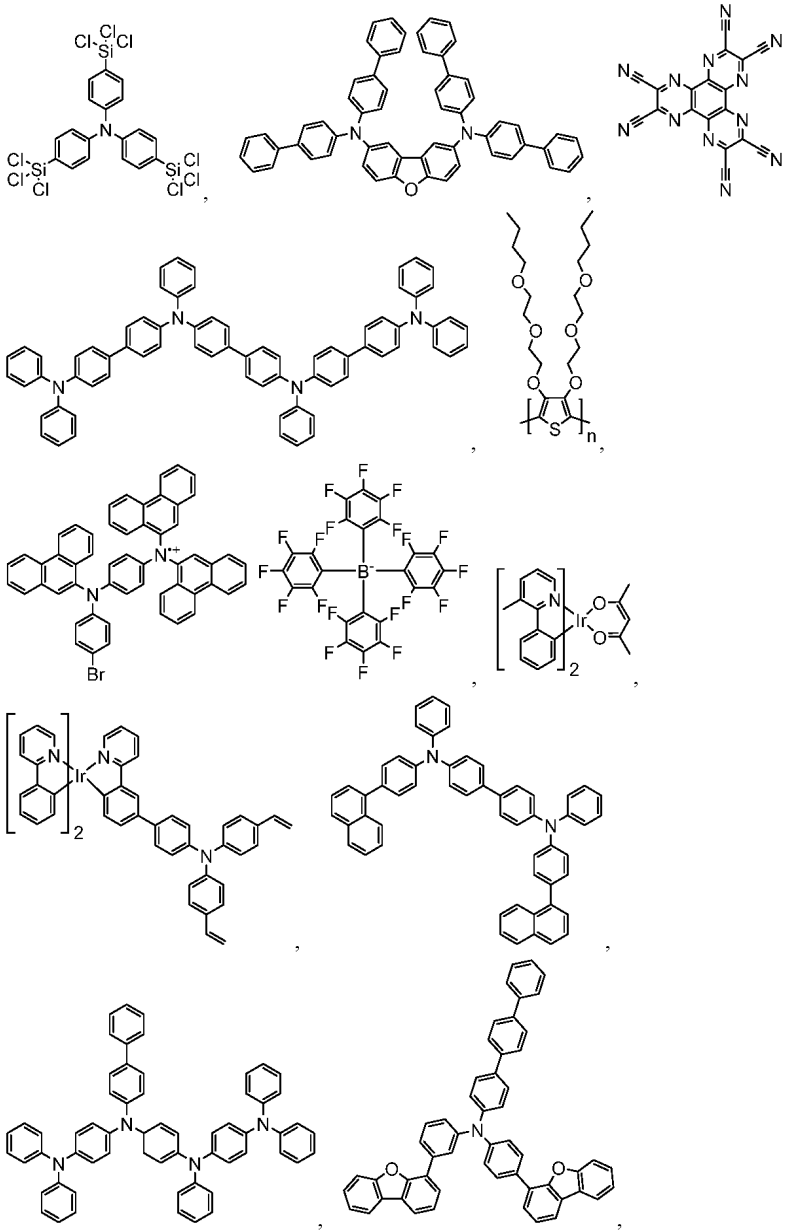
[0167] 본원에 개시된 물질과의 조합으로 OLED에서 사용될 수 있는 HIL 및 HTL 물질의 비제한적인 예시는 그 물질들을 개시하는 참조문헌과 함께 하기에 예시되어 있다: CN102702075, DE102012005215, EP01624500, EP01698613, EP01806334, EP01930964, EP01972613, EP01997799, EP02011790, EP02055700, EP02055701, EP1725079, EP2085382, EP2660300, EP650955, JP07-073529, JP2005112765, JP2007091719, JP2008021687, JP2014-009196, KR20110088898, KR20130077473, TW201139402, US06517957, US20020158242, US20030162053, US20050123751, US20060182993, US20060240279, US20070145888, US20070181874, US20070278938, US20080014464, US20080091025, US20080106190, US20080124572, US20080145707, US20080220265, US20080233434, US20080303417, US2008107919, US20090115320, US20090167161, US2009066235, US2011007385, US20110163302, US2011240968, US2011278551, US2012205642, US2013241401, US20140117329, US2014183517, US5061569, US5639914, WO05075451, WO07125714, WO08023550, WO08023759, WO2009145016, WO2010061824, WO2011075644, WO2012177006, WO2013018530, WO2013039073, WO2013087142, WO2013118812, WO2013120577, WO2013157367, WO2013175747, WO2014002873, WO2014015935, WO2014015937, WO2014030872, WO2014030921, WO2014034791, WO2014104514, WO2014157018.



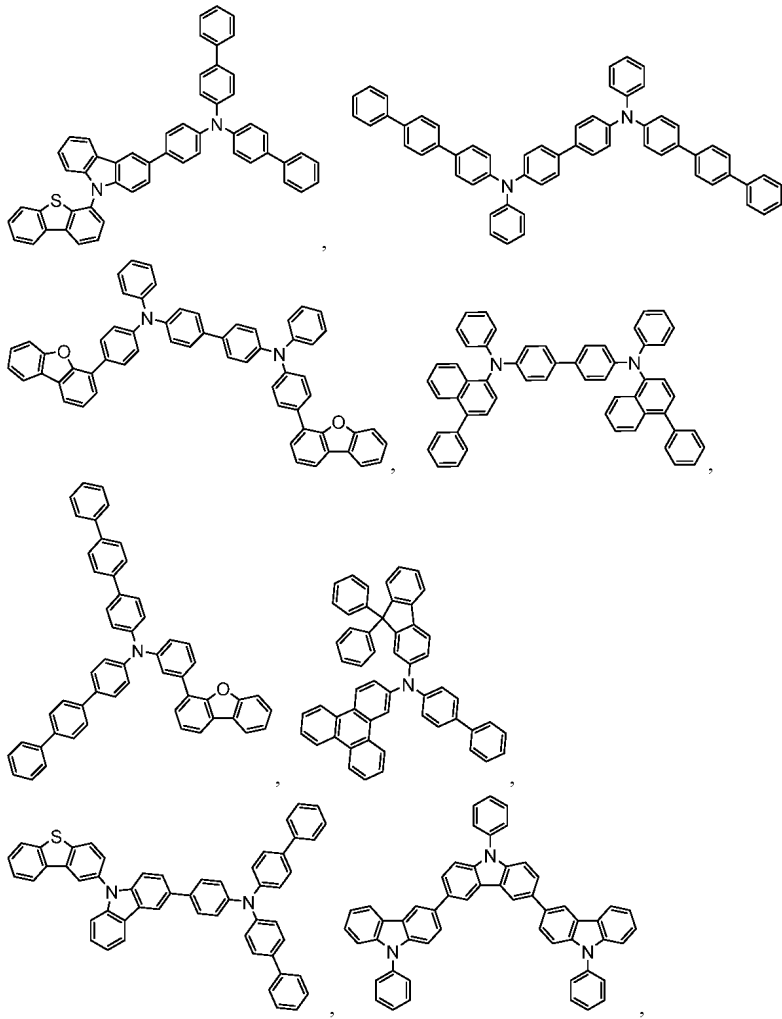
[0168]



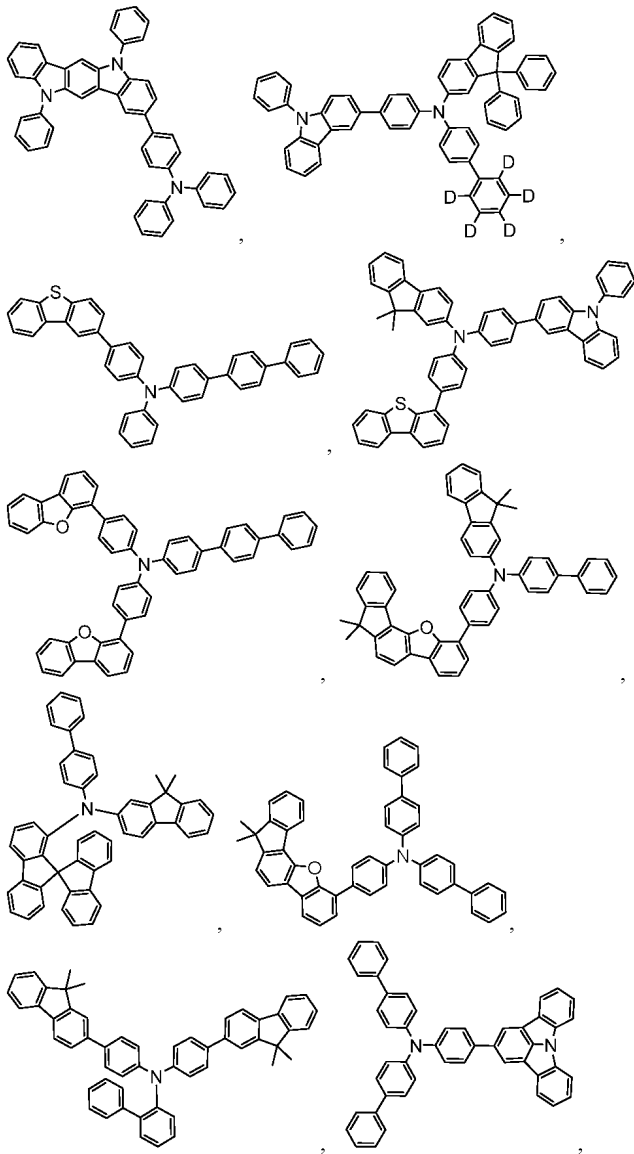
[0169]



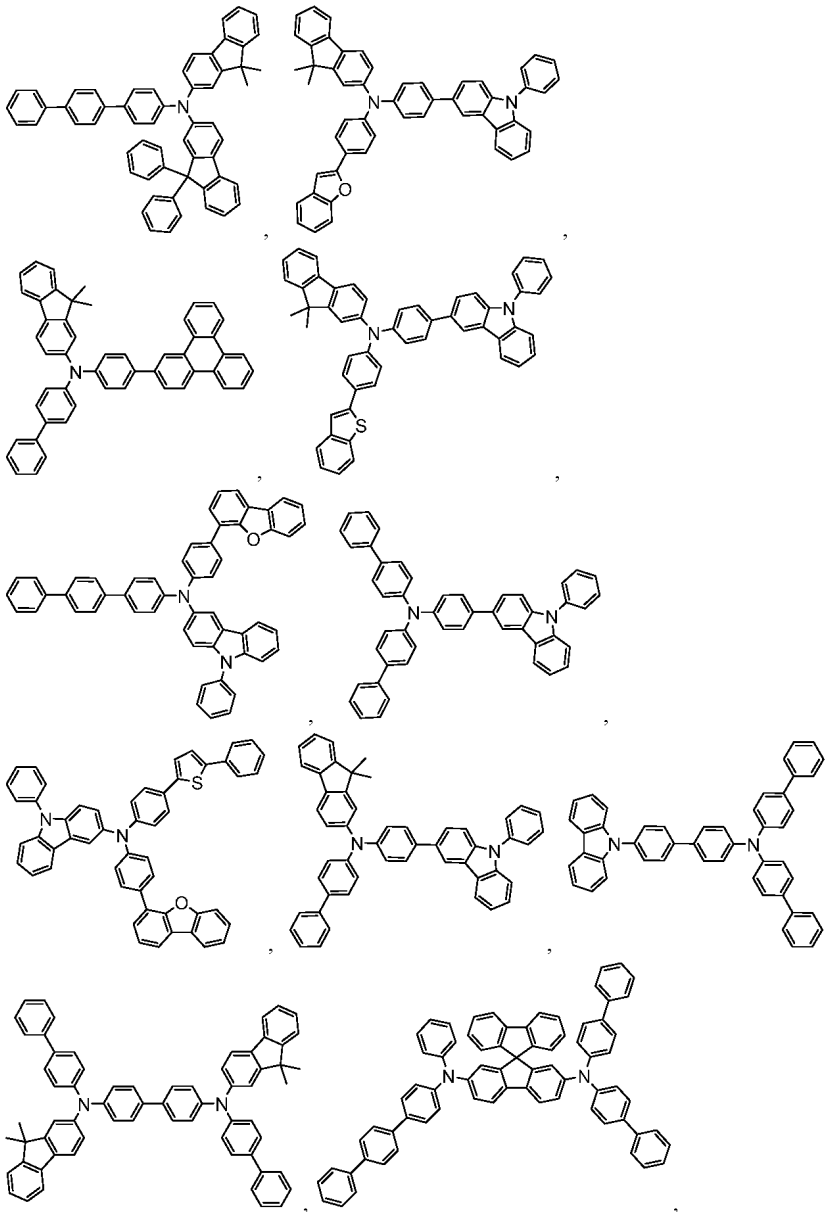
[0170]



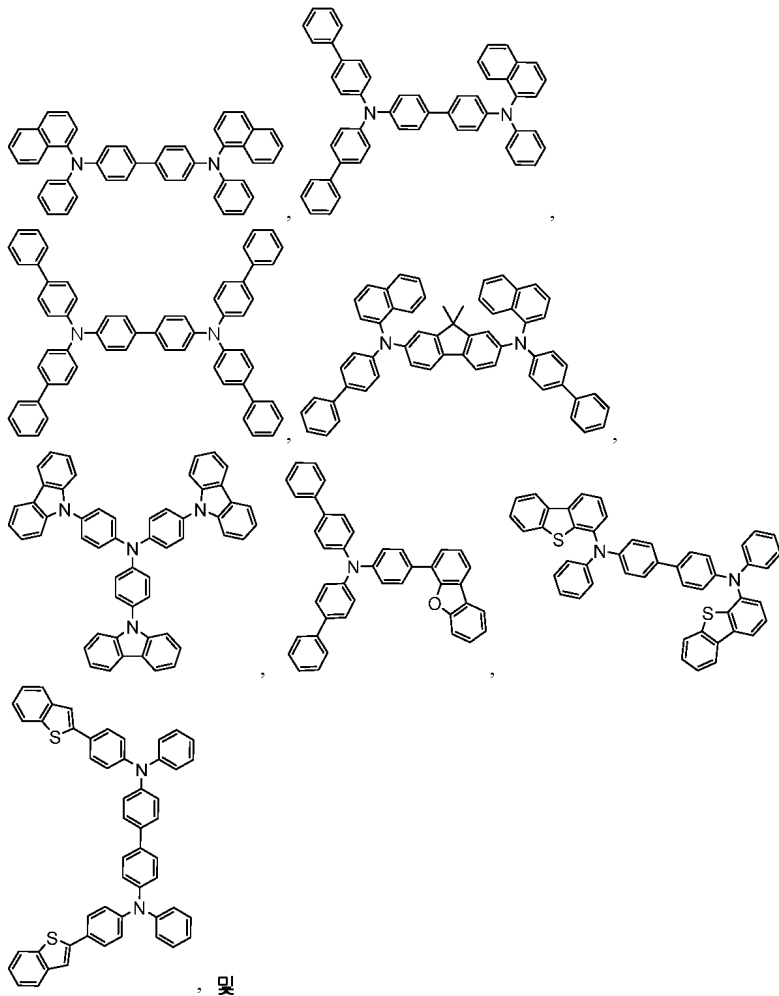
[0171]



[0172]

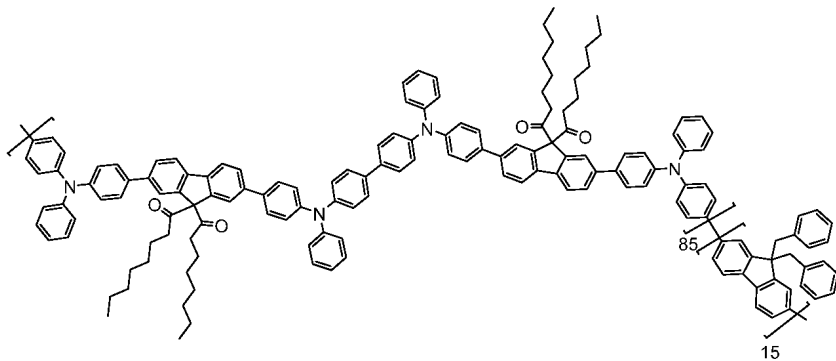


[0173]



및

[0174]



[0175]

[0176]

**EBL:**

[0177]

전자 차단층(EBL)은 발광층을 떠나는 전자 및/또는 엑시톤의 수를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 디바이스 내의 이러한 차단층의 존재는 차단층이 없는 유사한 디바이스와 비교했을 때 상당히 더 높은 효율 및/또는 더 긴 수명을 유도할 수 있다. 또한, 차단층은 OLED의 원하는 영역에 발광을 국한시키기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, EBL 물질은 EBL 계면에 가장 가까운 이미터보다 더 높은 LUMO(진공 수준에 보다 가까움) 및/또는 더 높은 삼중항 에너지를 갖는다. 일부 실시양태에서, EBL 물질은 EBL 계면에 가장 가까운 호스트들 중 하나 이상보다 더 높은 LUMO(진공 수준에 보다 가까움) 및/또는 보다 더 삼중항 에너지를 갖는다. 한 양태에서, EBL에 사용되는 화합물은 이하에 기재된 호스트들 중 하나와 동일한 사용 분자 또는 작용기를 함유한다.

[0178]

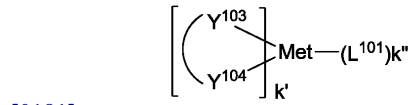
**호스트:**

[0179]

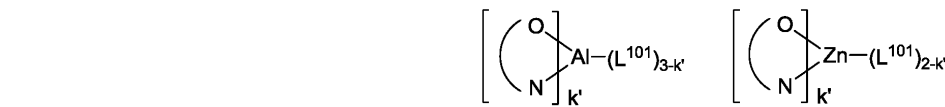
본 발명의 유기 EL 디바이스의 발광층은 바람직하게는 발광 물질로서 적어도 금속 착물을 포함하며, 도펀트 물질로서 금속 착물을 사용하는 호스트 물질을 포함할 수 있다. 호스트 물질의 예는 특별히 제한되지 않으며, 임

의의 금속 착물 또는 유기 화합물은 호스트의 삼중항 에너지가 도펀트의 삼중항 에너지보다 더 크기만 하다면 사용될 수 있다. 삼중항 기준을 충족하는 한, 임의의 호스트 물질은 임의의 도펀트와 함께 사용될 수 있다.

[0180] 호스트로서 사용된 금속 착물의 예는 하기 화학식을 갖는 것이 바람직하다:



[0182] 여기서 Met는 금속이고; (Y<sup>103</sup>-Y<sup>104</sup>)는 2좌 리간드이고, Y<sup>103</sup> 및 Y<sup>104</sup>는 독립적으로 C, N, O, P 및 S로부터 선택되며; L<sup>101</sup>은 또 다른 리간드이며; k'는 1 내지 금속에 결합될 수 있는 리간드의 최대 수의 정수값이고; k'+k''는 금속에 결합될 수 있는 리간드의 최대 수이다.



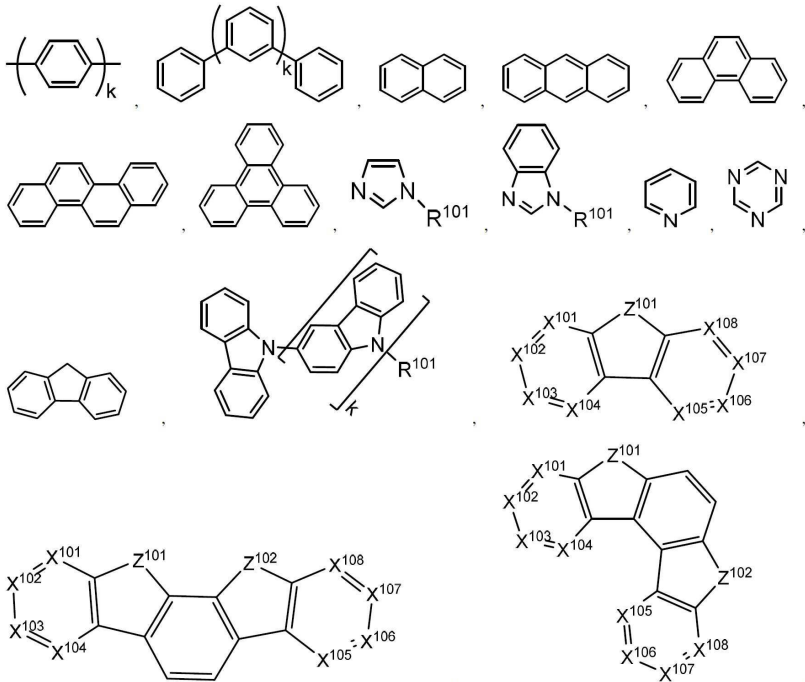
[0183] 한 양태에서, 금속 착물은  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Al} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \right]_{k'}$  이며, 여기서(O-N)은 원자 O 및 N에 배위 결합된 금속을 갖는 2좌 리간드이다.

[0184] 또 다른 양태에서, Met는 Ir 및 Pt로부터 선택된다. 추가 양태에서, (Y<sup>103</sup>-Y<sup>104</sup>)는 카르벤 리간드이다.

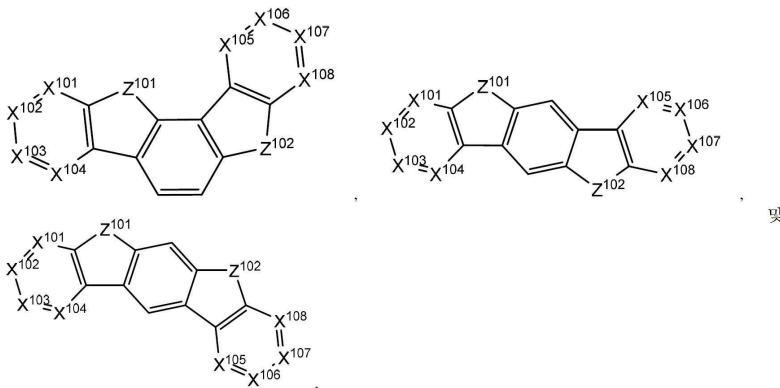
[0185] 일 양태에서, 호스트 화합물은 방향족 탄화수소 시클릭 화합물, 예컨대 벤젠, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 테트라페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 페날렌, 페난트렌, 플루오렌, 피렌, 크리센, 페틸렌 및 아줄렌으로 이루어진 군; 방향족 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜, 푸란, 티오펜, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 피리딜인돌, 피롤로디피리딘, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 옥사진, 옥사티아진, 옥사디아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 인독사진, 벤즈옥사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘, 티에노디피리딘, 벤조셀레노페노피리딘 및 셀레노페노디피리딘으로 이루어진 군; 및 방향족 탄화수소 시클릭 기 및 방향족 헤테로시클릭 기로부터 선택된 동일한 유형 또는 상이한 유형의 기이며 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자, 붕소 원자, 쇠 구조 단위 및 지방족 시클릭 기 중 하나 이상을 통해 결합되거나 서로 직접 결합되는 2 내지 10개의 시클릭 구조 단위로 이루어진 군으로부터 선택된 군 중 적어도 하나를 함유한다. 각각의 기 내의 각 선택지는 비치환될 수 있거나 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰, 술폰, 포스포노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있다.



[0186] 한 양태에서, 호스트 화합물은 분자에 하기 기들 중 하나 이상을 함유한다:



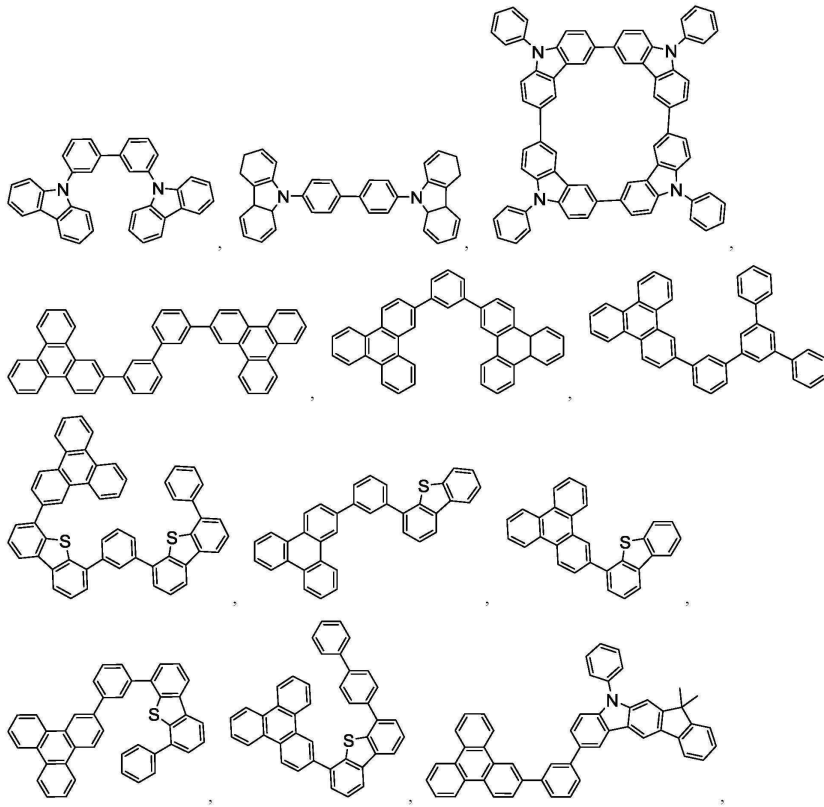
[0187]



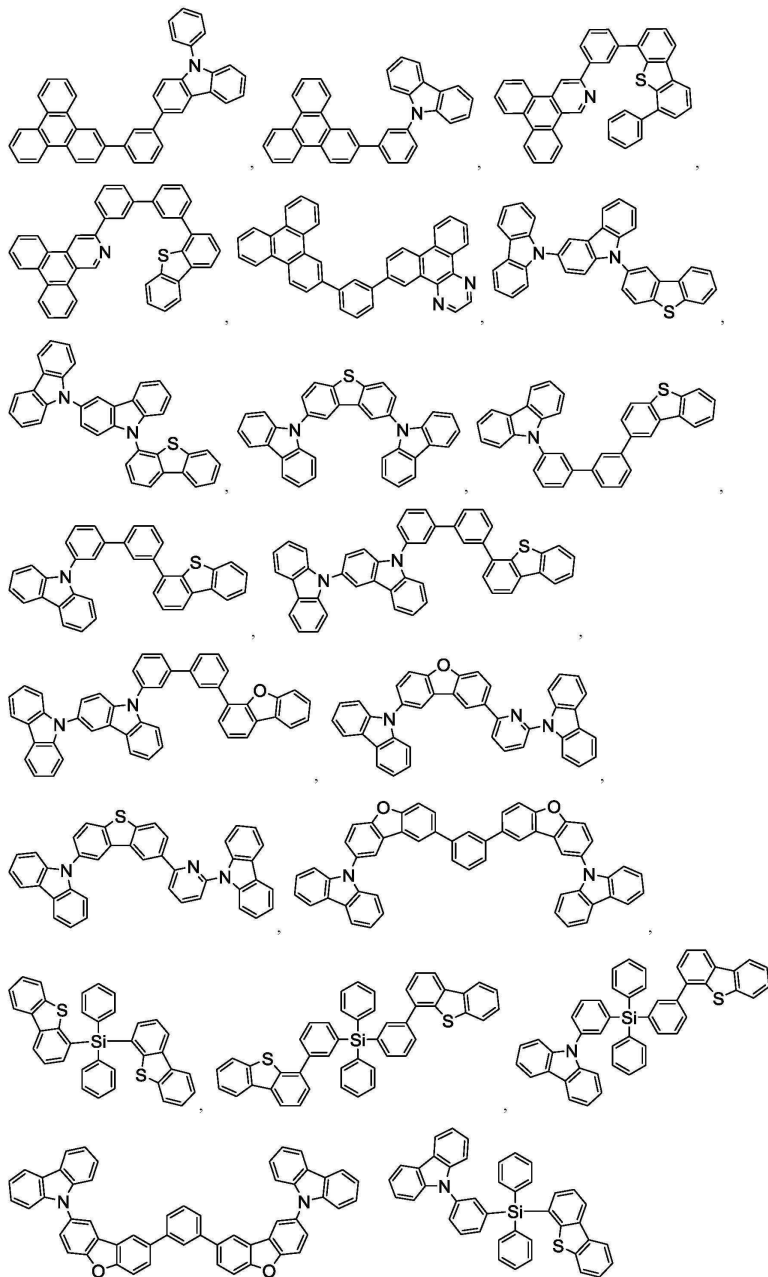
[0188]

[0189] 여기서  $R^{101}$  은 수소, 중수소, 할로겐, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술폰피닐, 술폰포닐, 포스포노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 상기 기술한 Ar과 유사한 정의를 갖는다.  $k$ 는 0 내지 20 또는 1 내지 20의 정수이다.  $X^{101}$  내지  $X^{108}$ 은 독립적으로 C(CH 포함) 또는 N으로부터 선택된다.  $Z^{101}$  및  $Z^{102}$ 는 독립적으로  $NR^{101}$ , O 또는 S로부터 선택된다.

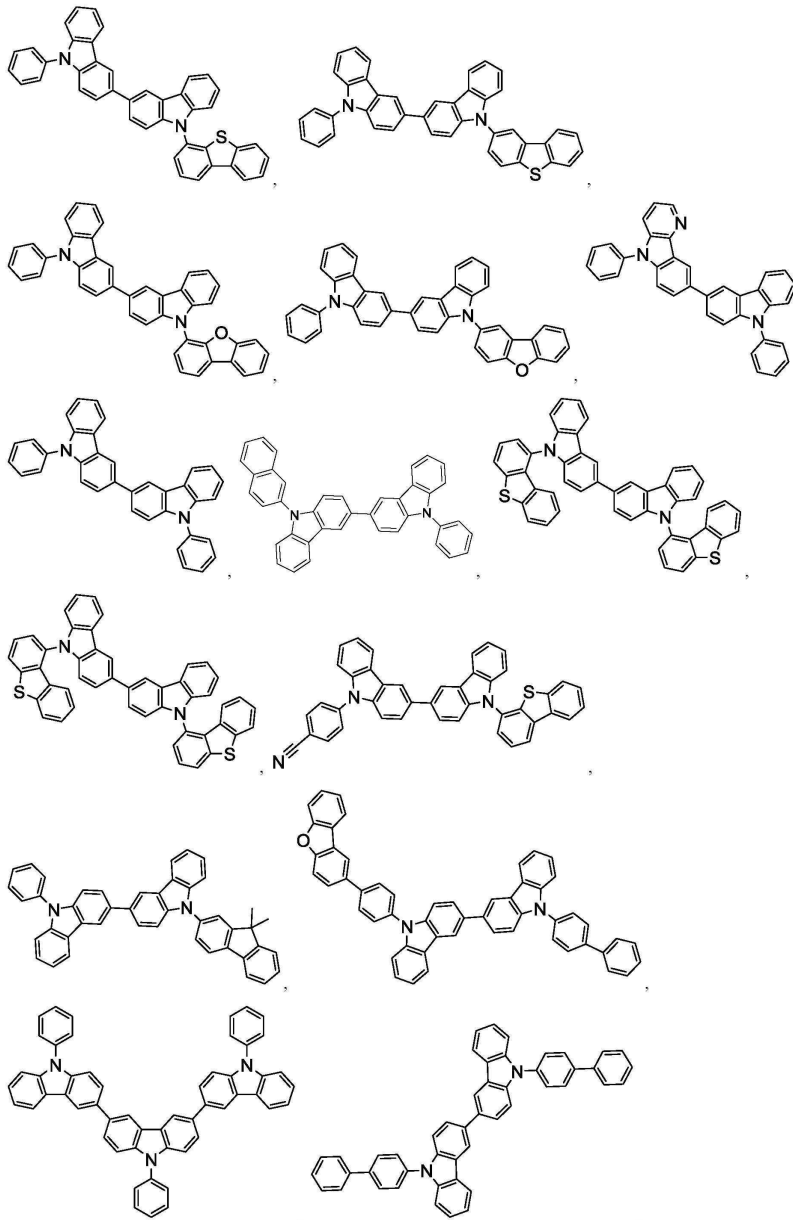
[0190] 본원에 개시된 물질과의 조합으로 OLED에서 사용될 수 있는 추가의 호스트 물질의 비제한적인 예시는 그 물질들을 개시하는 참조문헌과 함께 하기에 예시되어 있다: EP2034538, EP2034538A, EP2757608, JP2007254297, KR20100079458, KR20120088644, KR20120129733, KR20130115564, TW201329200, US20030175553, US20050238919, US20060280965, US20090017330, US20090030202, US20090167162, US20090302743, US20090309488, US20100012931, US20100084966, US20100187984, US2010187984, US2012075273, US2012126221, US2013009543, US2013105787, US2013175519, US2014001446, US20140183503, US20140225088, US2014034914, US7154114, WO2001039234, WO2004093207, WO2005014551, WO2005089025, WO2006072002, WO2006114966, WO2007063754, WO2008056746, WO2009003898, WO2009021126, WO2009063833, WO2009066778, WO2009066779, WO2009086028, WO2010056066, WO2010107244, WO2011081423, WO2011081431, WO2011086863, WO2012128298, WO2012133644, WO2012133649, WO2013024872, WO2013035275, WO2013081315, WO2013191404, WO2014142472, US20170263869, US20160163995, US9466803,



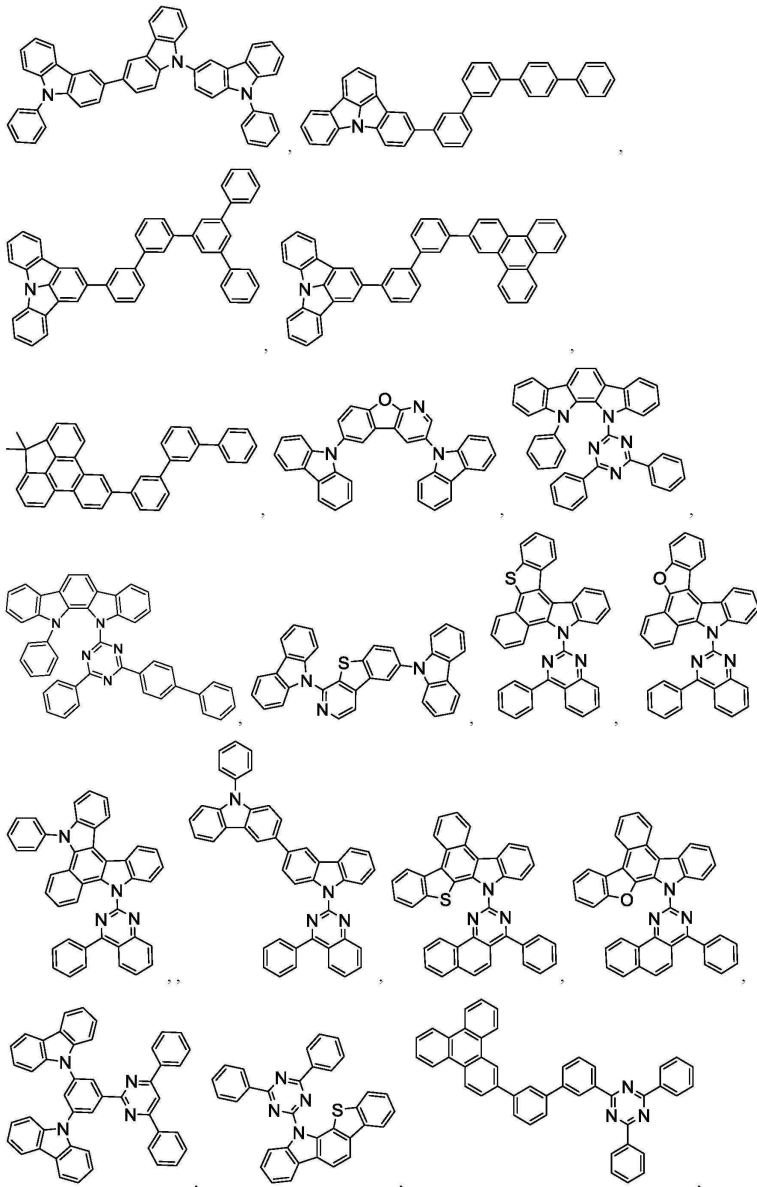
[0191]



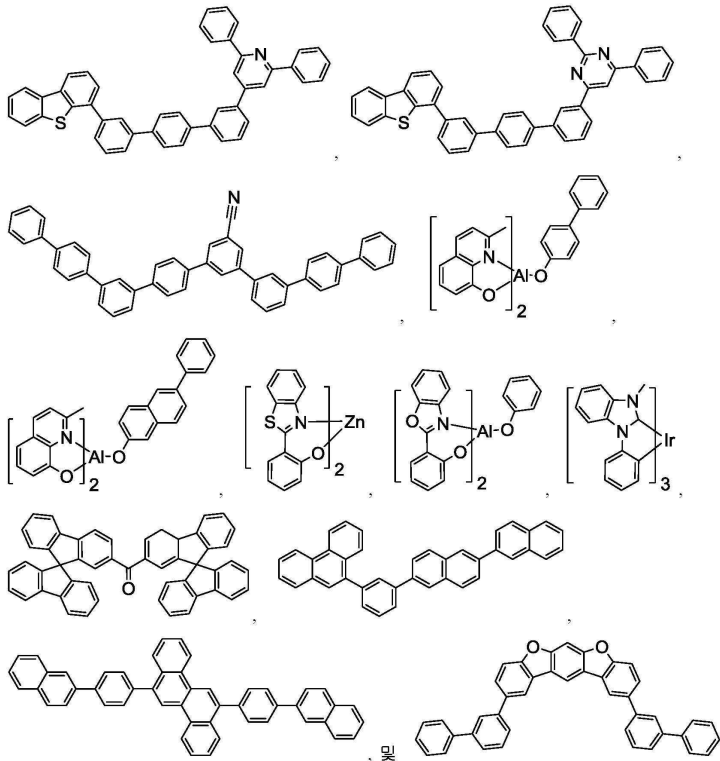
[0192]



[0193]



[0194]



[0195]

[0196]

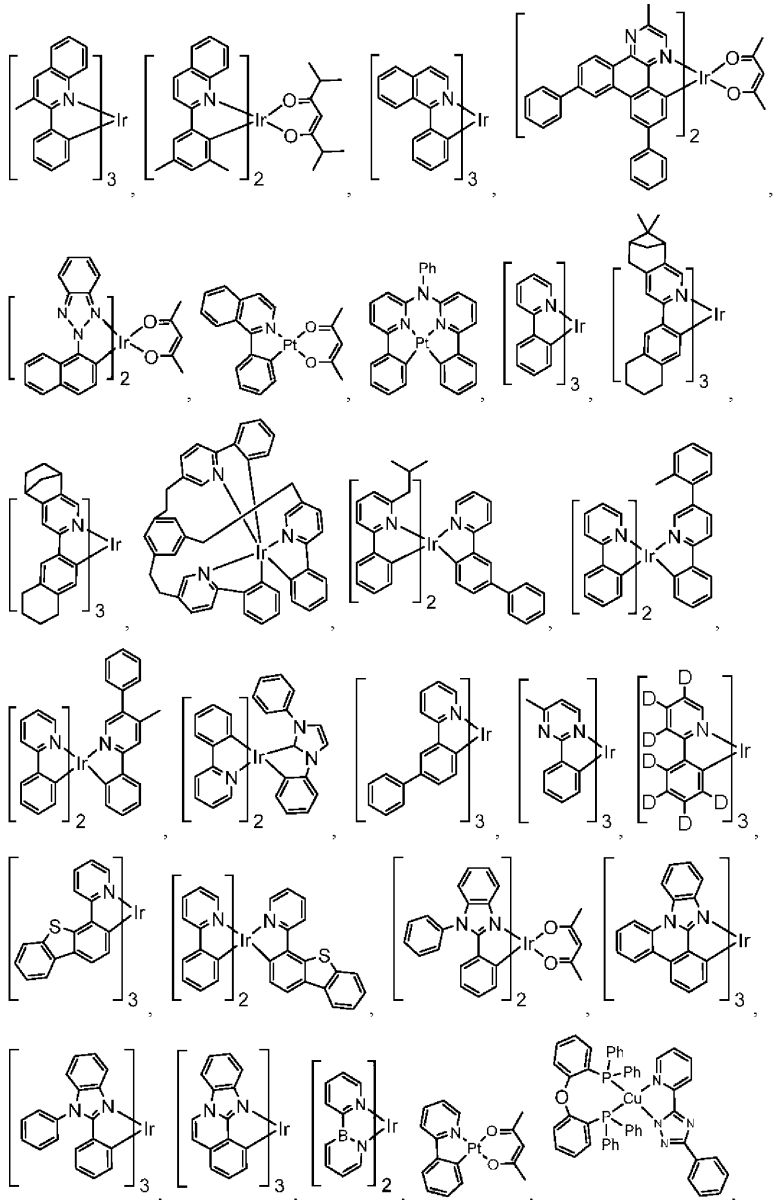
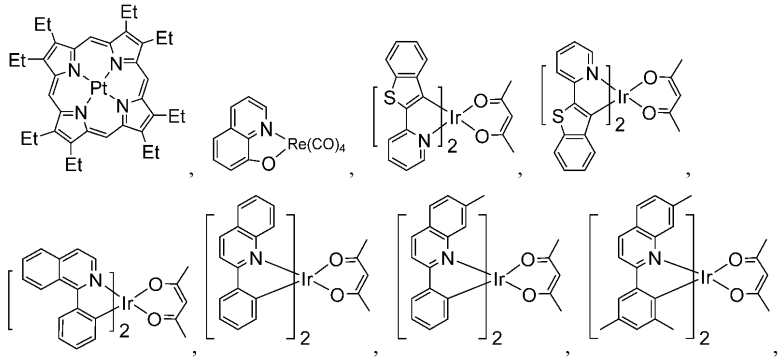
[0197]

[0198]

**추가 이미지:**

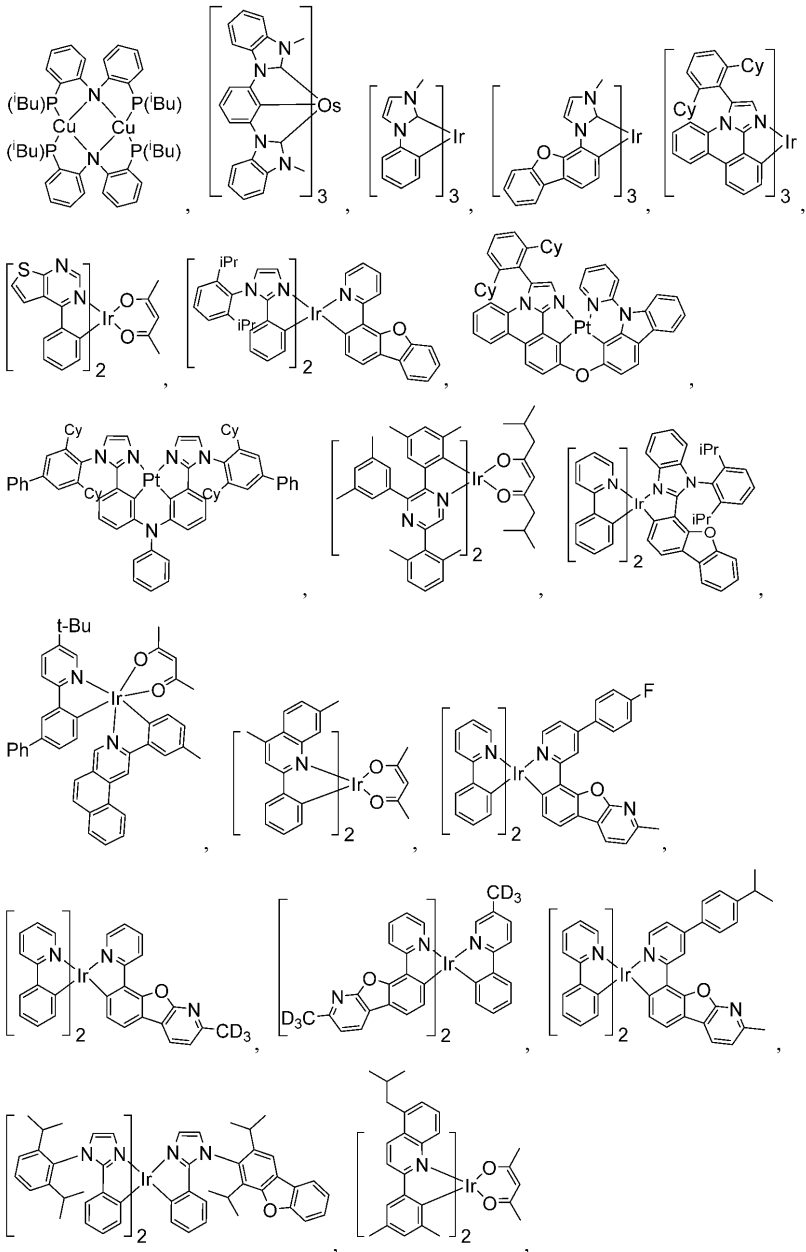
하나 이상의 추가의 이미지 도펀트는 본 개시내용의 화합물과 결합하여 사용될 수 있다. 추가의 이미지 도펀트의 예는 특별히 한정되지 않으며, 이미지 재료로서 전형적으로 사용되는 한 임의의 화합물이 사용될 수 있다. 적합한 이미지 물질의 예는, 인광, 형광, 열 활성화 지연 형광, 즉, TADF(또한 E형 지연 형광으로도 지칭됨), 삼중항-삼중항 소멸 또는 이들 과정의 조합을 통해 방출을 생성할 수 있는 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

본원에 개시된 물질과의 조합으로 OLED에 사용될 수 있는 이미지 물질의 비제한적인 예시는 그 물질들을 개시하는 참조문헌과 함께 하기에 예시되어 있다: CN103694277, CN1696137, EB01238981, EP01239526, EP01961743, EP1239526, EP1244155, EP1642951, EP1647554, EP1841834, EP1841834B, EP2062907, EP2730583, JP2012074444, JP2013110263, JP4478555, KR1020090133652, KR20120032054, KR20130043460, TW201332980, US06699599, US06916554, US20010019782, US20020034656, US20030068526, US20030072964, US20030138657, US20050123788, US20050244673, US2005123791, US2005260449, US20060008670, US20060065890, US20060127696, US20060134459, US20060134462, US20060202194, US20060251923, US20070034863, US20070087321, US20070103060, US20070111026, US20070190359, US20070231600, US2007034863, US2007104979, US2007104980, US2007138437, US2007224450, US2007278936, US20080020237, US20080233410, US20080261076, US20080297033, US200805851, US2008161567, US2008210930, US20090039776, US20090108737, US20090115322, US20090179555, US2009085476, US2009104472, US20100090591, US20100148663, US20100244004, US20100295032, US2010102716, US2010105902, US2010244004, US2010270916, US20110057559, US20110108822, US20110204333, US2011215710, US2011227049, US2011285275, US2012292601, US20130146848, US2013033172, US2013165653, US2013181190, US2013334521, US20140246656, US2014103305, US6303238, US6413656, US6653654, US6670645, US6687266, US6835469, US6921915, US7279704, US7332232, US7378162, US7534505, US7675228, US7728137, US7740957, US7759489, US7951947, US8067099, US8592586, US8871361, WO06081973, WO06121811, WO07018067, WO07108362, WO07115970, WO07115981, WO08035571, WO2002015645, WO2003040257, WO2005019373, WO2006056418, WO2008054584, WO2008078800, WO2008096609, WO2008101842, WO2009000673, WO2009050281, WO2009100991, WO2010028151, WO2010054731, WO2010086089, WO2010118029, WO2011044988, WO2011051404, WO2011107491, WO2012020327, WO2012163471, WO2013094620, WO2013107487, WO2013174471, WO2014007565, WO2014008982, WO2014023377, WO2014024131, WO2014031977, WO2014038456, WO2014112450.



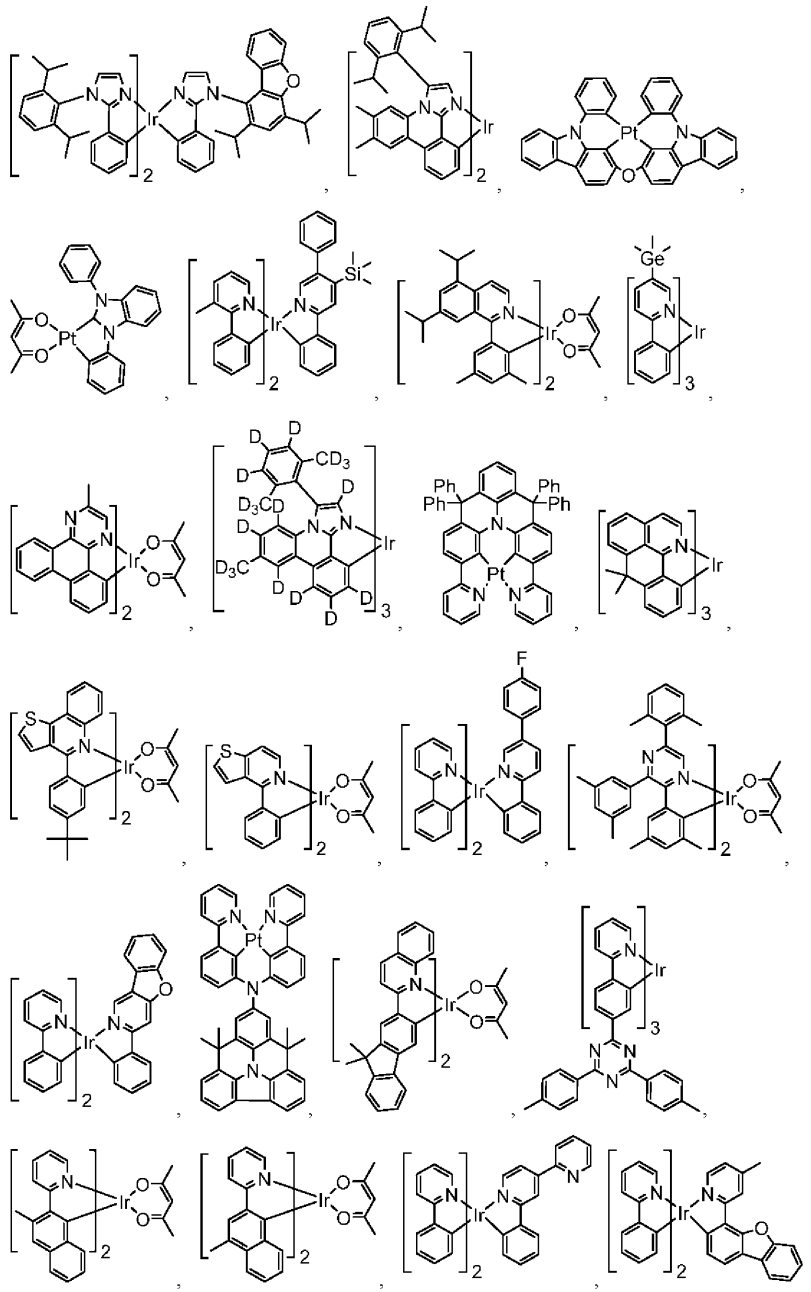
[0199]

[0200]

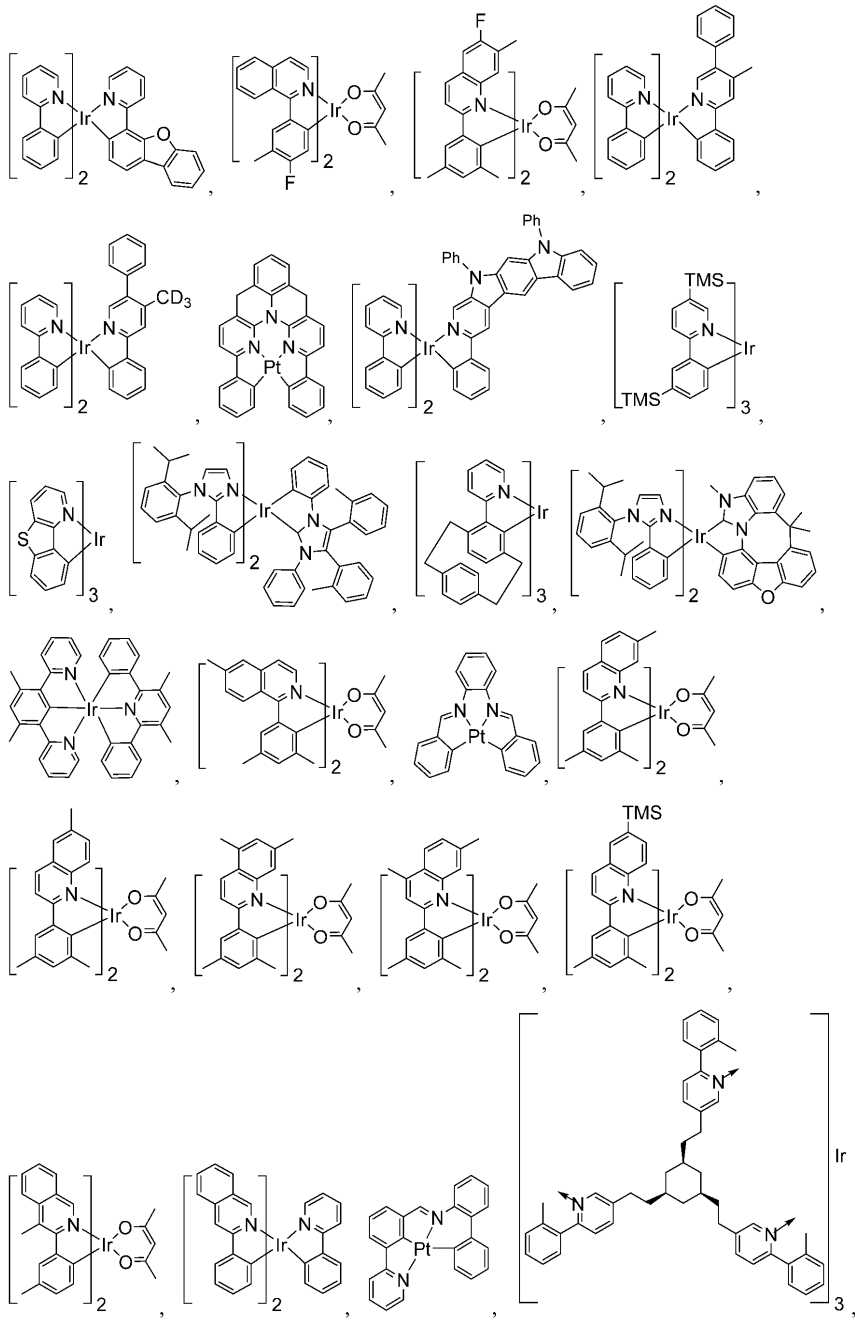


[0201]

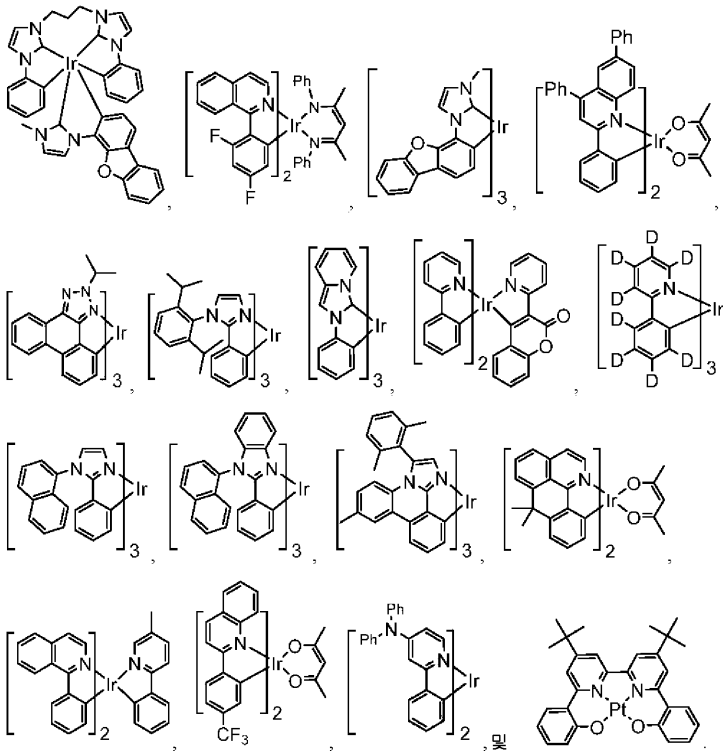




[0202]



[0203]



[0204]

[0205]

[0206]

**HBL:**

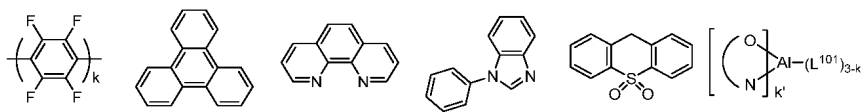
정공 차단층(HBL)은 발광층을 떠나는 정공 및/또는 엑시톤의 수를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 디바이스 내의 이러한 차단층의 존재는 차단층이 없는 유사한 디바이스와 비교했을 때 상당히 더 높은 효율 및/또는 더 긴 수명을 유도할 수 있다. 또한, 차단층은 OLED의 원하는 영역에 발광을 국한시키기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, HBL 물질은 HBL 계면에 가장 가까운 이미터보다 더 낮은 HOMO(진공 수준으로부터 보다 먼) 및/또는 더 높은 삼중항 에너지를 갖는다. 일부 실시양태에서, HBL 물질은 HBL 계면에 가장 가까운 호스트들 중 하나 이상보다 더 낮은 HOMO(진공 수준으로부터 보다 먼) 및/또는 더 높은 삼중항 에너지를 갖는다.

[0207]

한 양태에서, HBL에 사용되는 화합물은 전술한 호스트와 동일한 사용 분자 또는 작용기를 함유한다.

[0208]

또 다른 양태에서, HBL에 사용되는 화합물은 분자에 하기 기들 중 하나 이상을 함유한다:



[0209]

여기서 k는 1 내지 20의 정수이며; L<sup>101</sup>은 또 다른 리간드이고, k'은 1 내지 3의 정수이다.

[0211]

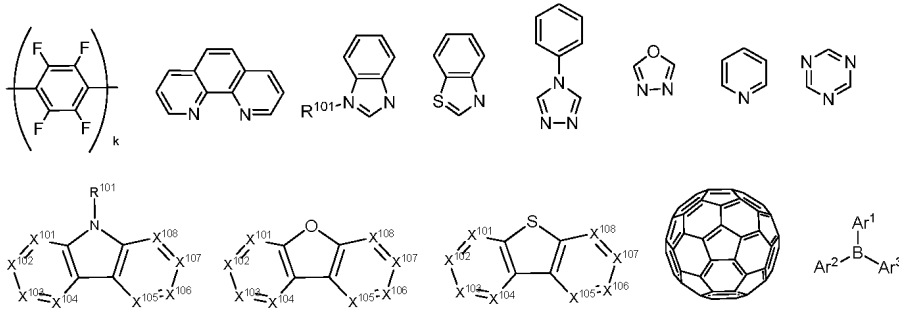
**ETL:**

[0212]

전자 수송층(ETL)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층은 고유하거나(도핑되지 않음) 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도성을 향상시키는데 사용될 수 있다. ETL 물질의 예는 특별히 제한되지는 않으며, 임의의 금속 착물 또는 유기 화합물은 이들이 통상적으로 전자를 수송하는데 사용되는 한 사용될 수 있다.

[0213]

한 양태에서, ETL에 사용되는 화합물은 분자에서 하기 기 중 하나 이상을 포함한다:



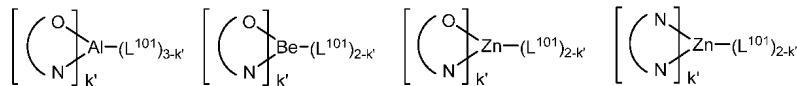
[0214]

[0215]

여기서  $R^{101}$  은 수소, 중수소, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 실릴, 알케닐, 시클로알케닐, 헤테로알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 카르복실산, 에테르, 에스테르, 니트릴, 이소니트릴, 술폰닐, 술피닐, 술폰닐, 포스피노 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 상기 기술한 Ar과 유사한 정의를 가진다.  $Ar^1$  내지  $Ar^3$ 는 상기 기술한 Ar과 유사한 정의를 가진다. k는 1 내지 20의 정수이다.  $X^{101}$  내지  $X^{108}$ 은 C(CH 포함) 또는 N으로부터 선택된다.

[0216]

또 다른 양태에서, ETL에 사용되는 금속 착물은 하기 화학식을 포함하나, 이에 제한되지 않는다:



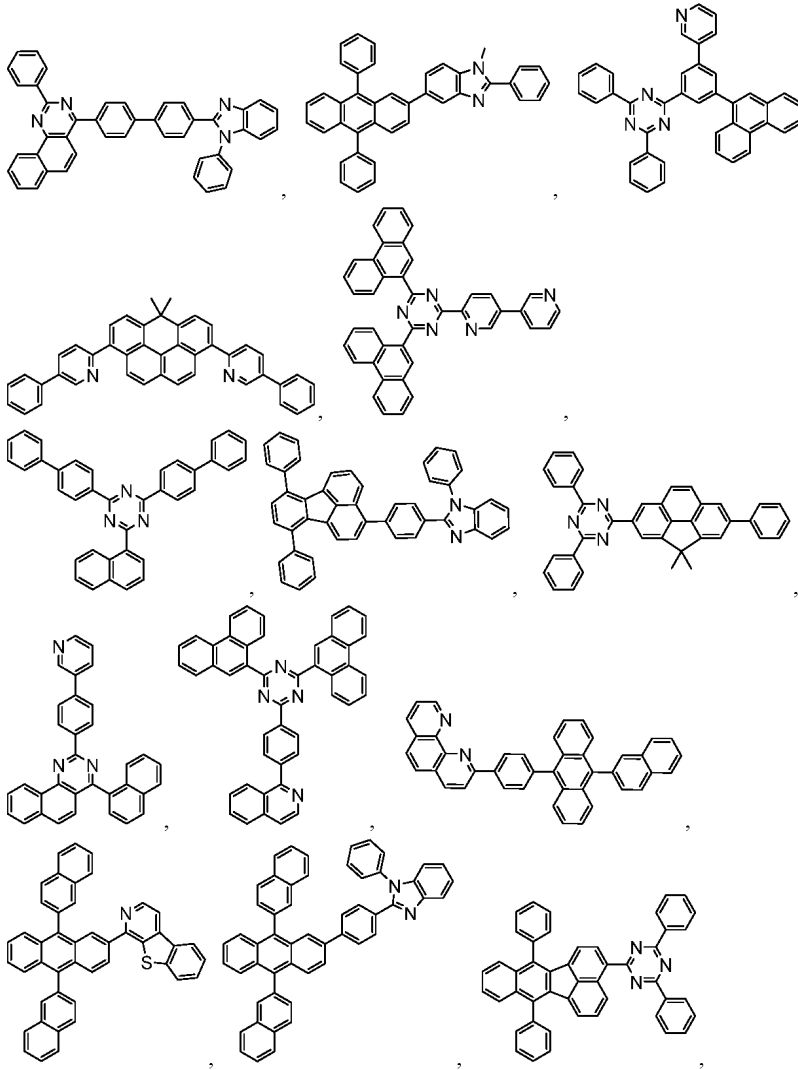
[0217]

[0218]

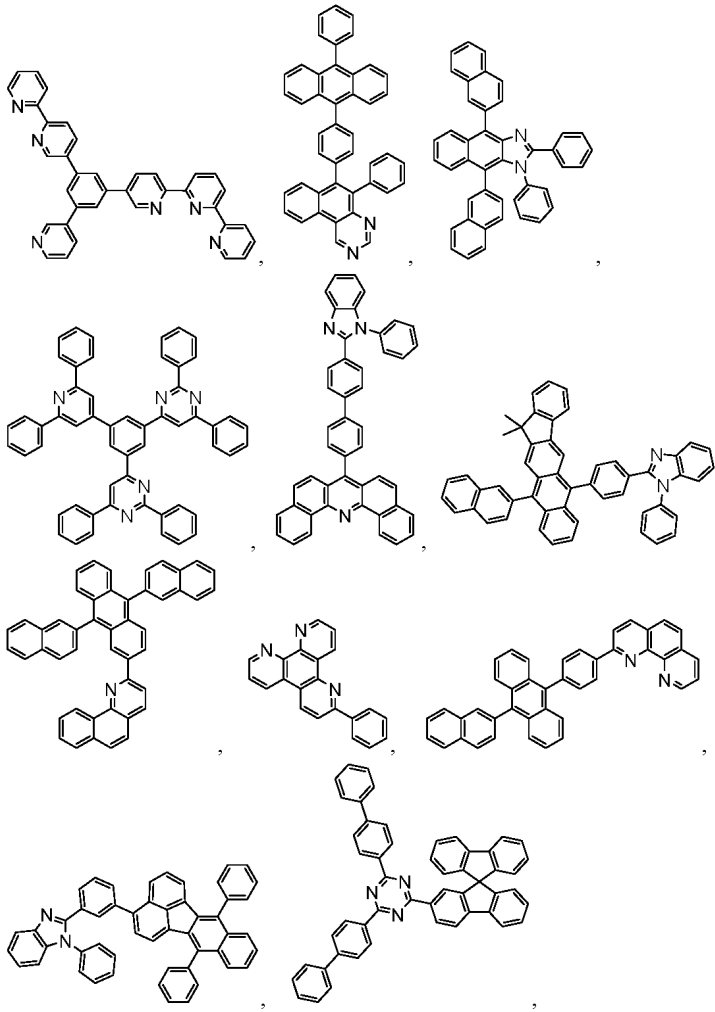
여기서(O-N) 또는(N-N)은 원자 O, N 또는 N, N에 배위 결합한 금속을 갖는 2좌 리간드이며;  $L^{101}$ 은 또 다른 리간드이며; k'은 1 내지 금속이 결합될 수 있는 리간드의 최대 수인 정수 값이다.

[0219]

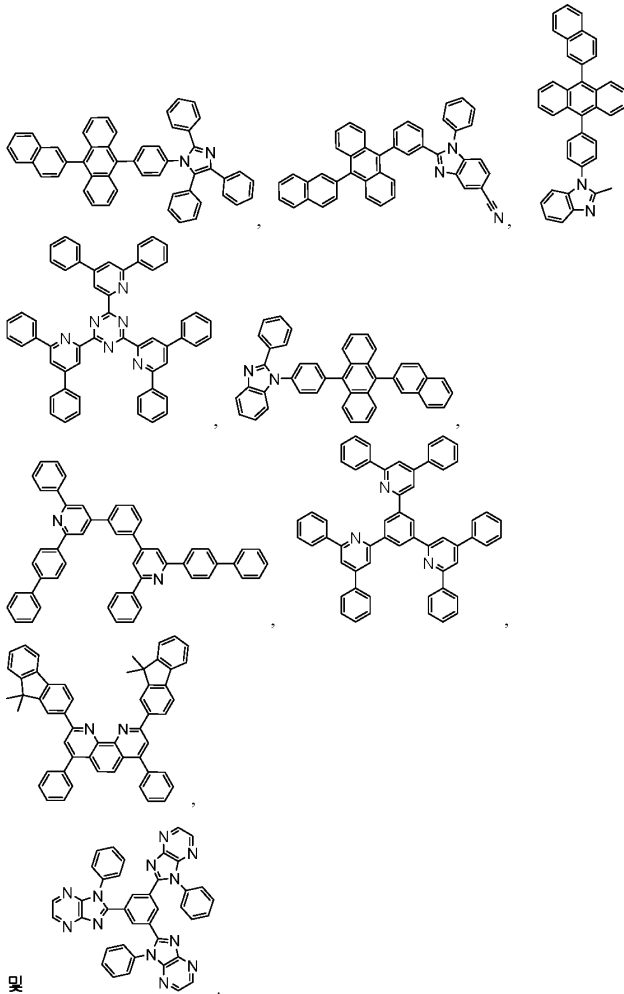
본원에 개시된 물질과의 조합으로 OLED에서 사용될 수 있는 ETL 물질의 비제한적인 예는, 그 물질들을 개시하는 참조문헌과 함께 하기에 예시되어 있다: CN103508940, EP01602648, EP01734038, EP01956007, JP2004-022334, JP2005149918, JP2005-268199, KR0117693, KR20130108183, US20040036077, US20070104977, US2007018155, US20090101870, US20090115316, US20090140637, US20090179554, US2009218940, US2010108990, US2011156017, US2011210320, US2012193612, US2012214993, US2014014925, US2014014927, US20140284580, US6656612, US8415031, WO2003060956, WO2007111263, WO2009148269, WO2010067894, WO2010072300, WO2011074770, WO2011105373, WO2013079217, WO2013145667, WO2013180376, WO2014104499, WO2014104535,



[0220]



[0221]



[0222]

[0223]

[0224]

[0225]

[0226]

[0227]

[0228]

[0229]

**전하 생성층(CGL):**

탠덤형(tandem) 또는 적층형 OLED에서, CGL은 성능 면에서 필수적인 역할을 수행하며, 이는 각각 전자와 정공을 주입하기 위한 n-도핑된 층 및 p-도핑된 층으로 이루어진다. 전자와 정공은 CGL 및 전극으로부터 공급된다. CGL에서 소모된 전자와 정공은 각각 캐소드와 애노드로부터 주입된 전자와 정공에 의해 다시 채워지며; 그 후, 바이폴라 전류는 점차적으로 정상 상태에 도달한다. 통상의 CGL 물질은 수송층에서 사용되는 n 및 p 전도성 도펀트를 포함한다.

OLED 디바이스의 각 층에서 사용되는 임의의 상기 언급한 화합물들에서, 수소 원자는 부분적으로 또는 완전하게 중수소화될 수 있다. 따라서, 임의의 구체적으로 열거된 치환기, 예컨대, 비제한적으로, 메틸, 페닐, 피리딜 등은 이의 비중수소화, 부분 중수소화 및 완전 중수소화된 형태일 수 있다. 마찬가지로, 치환기 유형, 예컨대, 비제한적으로, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 헤테로아릴 등은 또한 이의 비중수소화, 부분 중수소화 및 완전 중수소화된 형태일 수 있다.

**실험**

**합성 실시예**

**화합물 3,063,483의 합성**

**단계 1: 2-아이오도-4'-메톡시-1,1'-바이페닐의 합성:** 물(85 ml) 중의 농축된 염산(4.6 mL, 55 mmol)의 용액을 교반하면서 4'-메톡시-[1,1'-바이페닐]-2-아민(10 g, 42 mmol)에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 얼음 배스에서 냉각시켰고, 물(20 mL) 중의 아질산나트륨(4.38 g, 63.5 mmol)을 적가하여 5°C 내지 10°C의 내부 온도로 유지하였다. 반응 혼합물을 이후 5°C에서 1시간 동안 교반하였고, 이후 아세토니트릴(MeCN)(5 mL)을 첨가하여 침전물을 용해하였다. 우레아(1.40 g, 23.3 mmol)을 첨가하고, 이어서 물(20 mL) 중의 KI(14 g, 85 mmol)의 적가를 후속하였다. 반응 혼합물을 실온(~22°C)에서 18시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 이후 포화 티오황산나트륨

수용액(100 mL)으로 희석시키고, 생성물을 에틸 아세테이트(2 x 250 mL)로 추출하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 물질을 실리카겔 상의 칼럼 플래시 크로마토그래피(0-10% EtOAc/이소헥산)로 정제하여 정치시 서서히 고화되는 황색 오일로서 2-아이오도-4'-메톡시-1,1'-바이페닐(9.0 g, 68% 수율)을 얻었다.

[0230] **단계 2: 2,15-디메톡시테트라페닐렌의 합성:** 단계 1로부터 2-아이오도-4'-메톡시-1,1'-바이페닐(1)(6.0 g, 19 mmol)을 트리플루오로아세트산(TFA)(50 mL) 및 팔라듐(II) 아세테이트(1.09 g, 4.84 mmol)에 용해시키고, 은 카보네이트(2.67 g, 9.67 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 16시간 동안 100°C로 가열시키고, 이후 진공에서 농축시켰다. 잔류물을 디클로로메탄(DCM)(100 mL)에 용해시키고, 실리카겔의 짧은 패드를 통해 여과시키고, 이후 실리카겔 상에 흡착시켰다. 물질을 실리카겔 상의 칼럼 플래시 크로마토그래피(0-40% DCM/이소헥산)로 정제하여 투명한 무색의 검으로서 2:1 비로의 2,15-디메톡시테트라페닐렌 및 2,10-디메톡시테트라페닐렌의 혼합물(1.2 g, 16% 수율)을 얻었다.

[0231] **단계 3: 테트라페닐렌-2,15-디올 및 테트라페닐렌-2,10-디올의 합성:** 단계 2로부터의 2,15-디메톡시테트라페닐렌 및 2,10-디메톡시테트라페닐렌의 2:1 혼합물(1.2 g, 3.3 mmol)을 DCM(30 mL)에 용해시키고, 0°C로 냉각시키고, BBr<sub>3</sub>(1 M in DCM, 15 mL, 15 mmol)를 적가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 실온에서 교반하였고, 이후 진공에서 농축시켰다. 물(20 mL) 및 포화 NaHCO<sub>3</sub>(100 mL) 수용액을 첨가하였고, 수성상을 10% 메탄올/DCM(2 x 100 mL)로 추출하였고, 이후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카겔 상의 칼럼 플래시 크로마토그래피(20% 아세톤/이소헥산)로 정제하여 무색 오일로서 이성질체의 혼합물(780 mg)을 얻었다. 이 물질을 분취 역상-고성능 액체 크로마토그래피(RP-HPLC)(25- 50% 아세토니트릴/물; 10 mM 중탄산암모늄; '위터스 ELSD 시스템'; BEH X-브릿지 19x50 mm 칼럼)으로 정제하여 백색 고체로서(첫 번째 용출된) 테트라페닐렌-2,10-디올(170 mg, 15% 수율) 그리고 백색 고체로서(두 번째 용출된) 테트라페닐렌-2,15-디올(290 mg, 26% 수율)을 얻었다.

[0232] **단계 4: 테트라페닐렌-2,15-디일 비스(트리플루오로메탄설포네이트)의 합성:** 단계 3으로부터의 테트라페닐렌-2,15-디올(160 mg, 0.476 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(263 mg, 1.90 mmol), 및 1,1,1-트리플루오로-N-페닐-N-((트리플루오로메틸)술포닐)메탄설포나미드(510 mg, 1.43 mmol)를 N<sub>2</sub> 하에서 아세토니트릴(20 mL)에 용해시키고, 혼합물을 16시간 동안 실온(~22°C)에서 교반하였다. 반응 혼합물을 빙수(10 mL) 혼합물에 부었고, 에틸 아세테이트(3 x 30 mL)로 추출하였다. 조합된 유기층을 염수(10 mL)로 세정하였고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 실리카겔 상의 칼럼 크로마토그래피(0- 10% 에틸아세테이트/이소헥산, 이후 이소헥산)에 의해 2회 연속 정제하여 백색 고체로서 테트라페닐렌-2,15-디일 비스(트리플루오로메탄설포네이트)(150 mg, 52 % 수율)를 얻었다.

[0233] **단계 5: 15-(디페닐아미노)테트라페닐렌-2-일 트리플루오로메탄설포네이트의 합성:** 톨루엔(10 mL) 중의 디페닐아민(54 mg, 0.32 mmol), 단계 4로부터의 테트라페닐렌-2,15-디일 비스(트리플루오로메탄설포네이트)(190 mg, 0.316 mmol), 및 나트륨 tert-부톡시드(61 mg, 0.63 mmol)의 혼합물을 20분 동안 N<sub>2</sub> 버블링으로 탈기시켰다. 디-tert-부틸(1-메틸-2,2-디페닐시클로프로필)포스판(13 mg, 0.038 mmol) 및 알릴팔라듐 염화물 이량체(3.5 mg, 9.5 μmol)를 첨가하였고, 생성된 혼합물을 16시간 동안 환류 가열시켰다. 반응에 추가적인 추가의 디페닐아민(4 mg, 0.02 mmol), 알릴팔라듐 염화물 이량체(3.5 mg, 9.5 μmol), 및 디-tert부틸(1-메틸-2,2-디페닐시클로프로필)포스판(13 mg, 0.038 mmol)을 재충전하였고, 추가의 3시간 동안 환류 하에 교반하였고, 이후 진공에서 농축시켰다. 잔류물을 물(5 mL)로 희석시켰고, 10% 메탄올/DCM(2 x 5 mL)로 추출하였고, 소수성 상-분리기에 통과시키고, 진공에서 농축시켰다. 실리카겔 상의 칼럼 크로마토그래피(0- 10% 에틸 아세테이트/펜탄; 0-2% 메틸 tert-부틸 에테르(MTBE)/펜탄 2회), 이후 역상(C18) 칼럼 크로마토그래피(0-100% 아세토니트릴/물; 10 mM 중탄산암모늄)에 의해 3회 연속 정제하여 백색 고체로서 15-(디페닐아미노)테트라페닐렌-2-일 트리플루오로메탄설포네이트(41 mg, 18 % 수율)를 얻었다.

[0234] **단계 6: 4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)프탈로니트릴의 합성:** 4-브로모프탈로니트릴(3.0 g, 14 mmol) 및 아세트산칼륨(4.27 g, 43.5 mmol)을 디옥산(30 mL)에 현탁시켰고, 혼합물을 10분 동안 N<sub>2</sub>로 퍼징하였다. 비스(피나콜레이트)디보론(4.60 g, 18.1 mmol) 및 PdCl<sub>2</sub>(dppf)(0.742 g, 1.01 mmol) 을 첨가하였고, 반응 혼합물을 16시간 동안 90°C로 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, DCM(50 mL)로 희석시켰고, 물(25 mL) 및 염수(25 mL)로 세정하였고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과시키고, 진공에서 농축시켰다. 실리카겔 상의 칼럼 크로마토그래피(0-10% MeOH/DCM)에 의해 정제하여 옅은 청색 고체로서 4-(4,4,5,5-테트라메틸-



1,3,2-디옥사보롤란-2-일)프탈로니트릴(1.0 g, 26% 수율)을 얻었다.

[0235] **단계 7: 4-(15-(디페닐아미노)테트라페닐렌-2-일)프탈로니트릴(화합물 3063483)의 합성:** 디옥산(5 mL) 및 물(0.5 mL) 중의 단계 5로부터의 15-(디페닐아미노)테트라페닐렌-2-일 트리플루오로메탄설포네이트(40 mg, 0.065 mmol), 단계 6으로부터의 4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)프탈로니트릴(33 mg, 0.129 mmol) 및 탄산나트륨(14 mg, 0.13 mmol)의 혼합물을 15분 동안 N<sub>2</sub> 버블링 으로 탈기시켰다. 트리스(디벤질리덴아세트)디팔라듐(0)(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>)(2 mg, 3 μmol) 및 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시바이페닐(Sphos)(3 mg, 8 μmol)을 첨가하였고, 혼합물을 16시간 동안 환류 가열시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물(5 mL)로 희석시키고, 10% 메탄올/DCM(3 x 5 mL)로 추출하였고, 진공에서 농축시켰다. 2회 연속 크로마토그래피 정제(역상(C18), 0-80% 아세토니트릴/물; 10 mM 중탄산암모늄; 이후 실리카겔, 0-20% 에틸 아세테이트/이소헥산)로 황색 고형물로서 4-(15-(디페닐아미노)테트라페닐렌-2-일)프탈로니트릴(13 mg, 33% 수율)을 얻었다.

[0236] **데이터 실시예**

[0237] 표 1은 화합물 2,929,762; 화합물 2,946,421; 화합물 3,063,821; 화합물 3,062,822; 화합물 3,062,823; 화합물 3,063,483; 화합물 3,063,006; 화합물 3,063,014; 및 화합물 3,063,126에 대해 밀도 범함수 이론(DFT)를 사용하여 계산된 제1 일중항(S<sub>1</sub>) - 제1 삼중항(T<sub>1</sub>) 값을 나타낸다. 이러한 매우 작은 S<sub>1</sub> - T<sub>1</sub> 갭은 매우 효율적인 열 활성화 지연 형광(TADF) 거동을 야기할 수 있다. 본원에 주어진 다른 양태는 화합물 3,063,821(하나의 공여체)로부터 화합물 2946421(2개의 동일한 공여체) 내지 화합물 2,929,762(2개의 상이한 공여체)까지의 것이고, S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub> 갭은 감소되며, 에너지가 근접된 복수개의 전하 수송 상태가 존재한다. 2개의 약간 상이한 공여체를 갖는 화합물 2,929,762에서, 공여체 상의 메틸기의 부가는 분자의 우측 상에서 공여체 단위의 약간 높은 HOMO 수준을 야기한다. 이는 수용체 단위와 공여체 단위 사이에서 더 낮은 에너지 전하 수송(이에 따른 더 낮은 에너지 S<sub>1</sub> 및 T<sub>1</sub>)을 야기한다. 현재 전하 수송 상태는 분자의 좌측 또는 우측 상에서 수용체 단위와 공여체 단위 사이에서 형성될 수 있다. 이러한 2개의 전하 수송 상태는 에너지가 밀접하고, 혼합될 수 있으며, 이는 화합물 2,946,421 또는 화합물 3,063,821보다 화합물 2,929,762로부터 더 빠른 TADF 발광을 야기할 것이다.

[0238] 분자에서 2개 이상의 공여체 및 하나의 수용체 또는 2개의 수용체 및 하나의 공여체를 사용하는 것은 에너지에 있어서 밀접한 2개 이상의 전하 수송 상태를 발생시킬 수 있고, 상기 논의된 화합물의 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, 및 S<sub>3</sub>를 계산하였다. 이는 하기 표 2에 제시되어 있다. 알 수 있는 바와 같이, 2개의 동일하거나 또는 상이한 공여체를 갖는 화합물은 단지 하나의 공여체를 갖는 것보다 더 작은 S<sub>3</sub>-S<sub>1</sub> 갭을 가진다.

[0239] 바닥 상태 지오메트리에서 6-31G\* 기본 세트 및 THF 용매를 이용하는 B3LYP 범함수와 함께 시간-종속 밀도 범함수 이론(TDDFT)을 사용하는 가우시안 16, 리비전 B.01을 사용하여 일중항 및 삼중항 에너지를 계산하였다. 하기 표 1은 DFT를 사용하여 계산된 일중항(S<sub>1</sub>), 삼중항(T<sub>1</sub>), 및 일중항-삼중항 (S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>) 갭 값 또는 선택된 화합물을 제공한다.

[0240]

[표 1]

	화학 구조	S <sub>1</sub> (nm)	T <sub>1</sub> (nm)	S <sub>1</sub> - T <sub>1</sub> (meV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
화합물 2,929,762		441	453	75	-5.51	-2.25
화합물 2,946,421		432	444	78	-5.59	-2.26
화합물 3,063,821		430	443	85	-5.61	-2.27

[0241]

<p>화합물 3,062,822</p>		429	440	72	-5.52	-2.34
<p>화합물 3,062,823</p>		498	499	5	-5.12	-2.33
<p>화합물 3,063,483</p>		512	513	5	-5.13	-2.34
<p>화합물 3,063,006</p>		517	517	0	-5.07	-2.31
<p>화합물 3,063,014</p>		480	480	0	-5.34	-2.35

[0242]

<p>화합물 3,063,126</p>		401	401	0	-5.07	-2.31
--------------------------	--	-----	-----	---	-------	-------

[0243]

[0244] [표 2]

화합물	S <sub>1</sub> (eV)	S <sub>2</sub> (eV)	S <sub>3</sub> (eV)	ΔS <sub>3</sub> -S <sub>1</sub> (eV)
3,063,821	2.89	3.30	3.64	0.75
2,946,421	2.87	2.90	3.28	0.41
2,929,762	2.81	2.89	3.23	0.42

[0245]

[0246]

도 3은 화합물 3,063,483의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 필름과 2-메틸 테트라하이드로푸란(2-MeTHF) 사이의 실온에서의 유의미한 스펙트럼 시프트는 상기 화합물이 고도의 극성 여기 상태를 가지며, 이는 보통 공여체(들) 및 수용체(들)을 수반하는 분자에 대한 전하 수송 상태이다. 화합물 3,063,483의 경우, 디페닐아민은 공여체이고, 프탈로니트릴은 수용체이다. 77K에서의 2-MeTHF 스펙트럼은 실온에서의 PMMA과 상당히 많이 중첩되고, 이는 TADF 특성에 대한 중요한 기준인 매우 근접한 S<sub>1</sub> 및 T<sub>1</sub>을 나타낸다.

[0247]

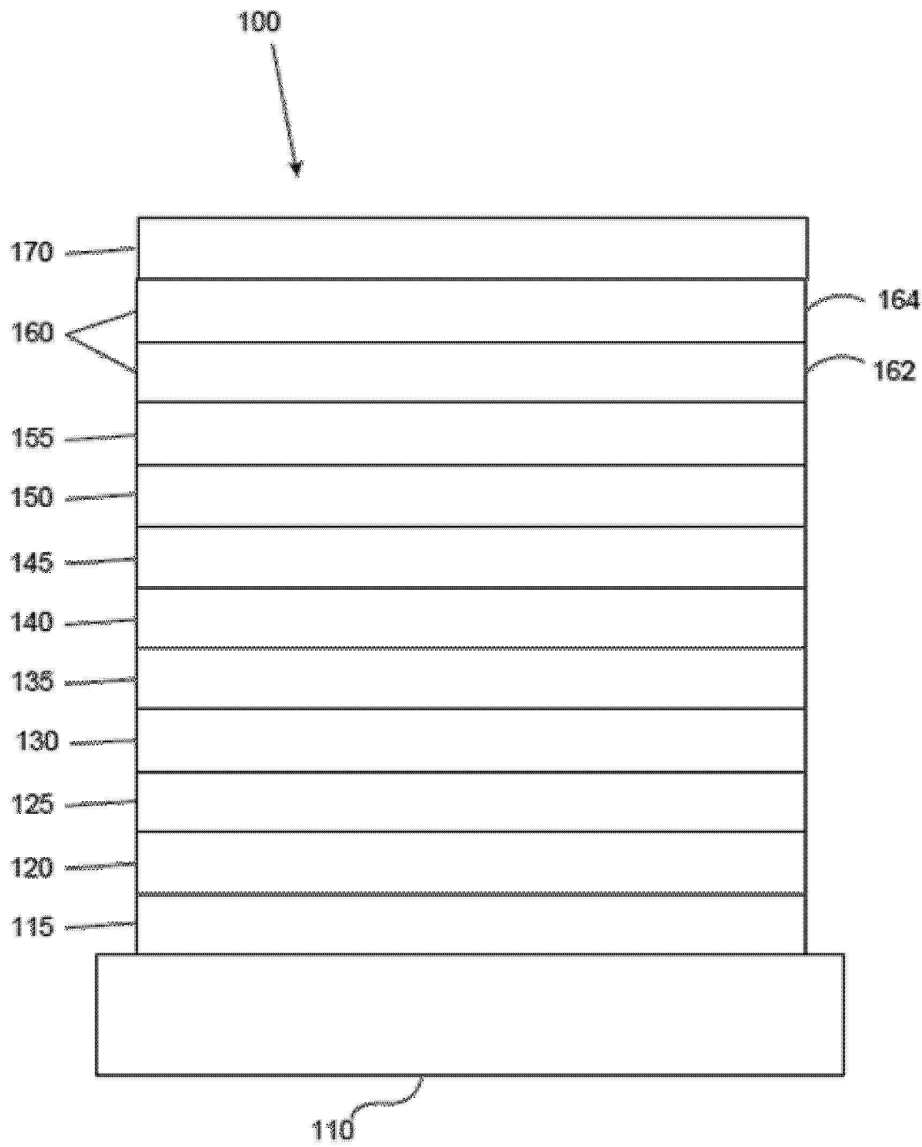
상기 확인된 DFT 범함수 세트 및 기본 세트로부터 얻은 계산은 이론적인 것이다. 컴퓨터 복합 프로토콜, 예컨대 본원에 사용되는 B3LYP 및 CEP-31G 프로토콜을 사용하는 가우시안09는 전자 효과(electronic effect)가 추가적인 것이라는 가정에 좌우되고, 이에 따라 더 큰 기본 세트가 사용되어 완전 기본 세트(complete basis set)(CBS) 제한을 추정할 수 있다. 그러나, 연구의 목적이 일련의 구조 관련 화합물에 대해 HOMO, LUMO, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, 결합 해리 에너지 등에서의 변화를 이해하기 위한 것인 경우, 부가적인 효과는 유사할 것으로 예상된다. 따라서, B3LYP를 사용하는 것으로부터의 절대 오차는 다른 계산 방법과 비교하여 유의미할 수 있는 한편, B3LYP 프로토콜을 사용하여 계산되는 HOMO, LUMO, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, 및 결합 해리 에너지값 사이에서의 상대적 차이는 실험을 상당히 잘 재생할 수 있을 것으로 예상된다. 예를 들어, 문헌 [Hong *et al.*, *Chem. Mater.* 2016, 28, 5791-98, 5792-93] 및 보충 정보(OLED 재료의 백락에서의 DFT 계산의 신뢰성이 논의됨)을 참조한다. 또한, OLED 기술분야에서 유용한 이리듐 또는 백금 착물과 관련하여, DFT 계산으로부터 얻은 데이터는 실제 실험 데이터와 잘 상관된다. 문헌[Tavasli *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 6419-29, 6422](표 3)(다양한 발광 착물에 대한 실제 데이터와 상관되는 DFT 계산을 보여줌); 문헌[Morello, G.R., *J. Mol. Model.* 2017, 23:174](다양한 DFT 기능성 세트 및 기본 세트의 연구 및 B3LYP 및 CEP-31G의 조합이 특히 발광 착물에 대해 정확하다고 결정함)을 참조한다.

[0248]

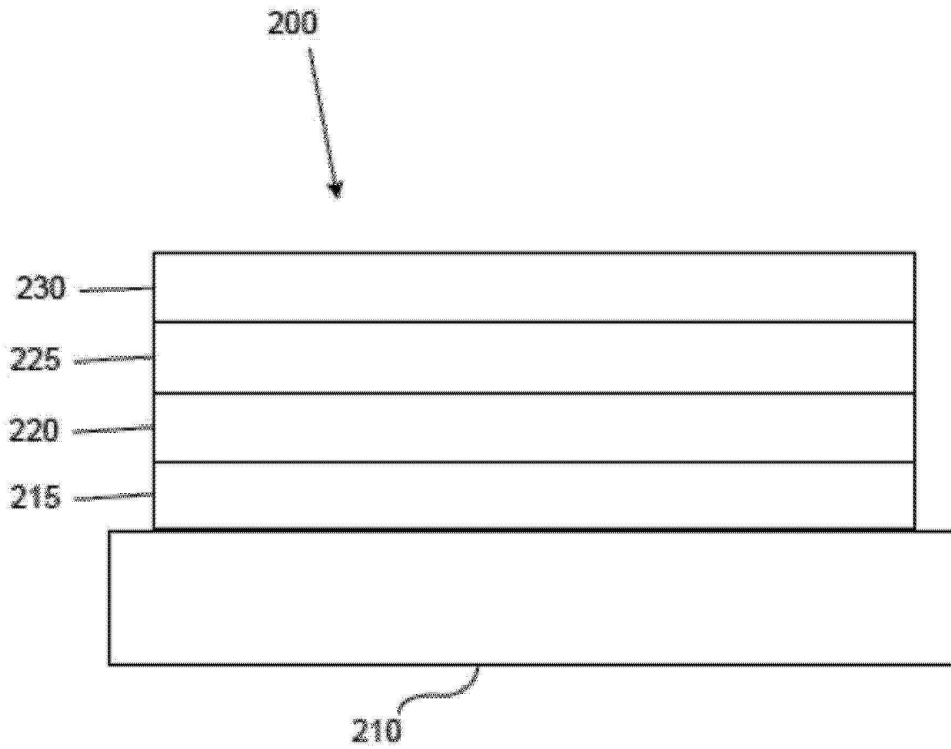
본원에 기술된 다양한 실시양태는 단지 예시이며, 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아님을 이해해야 한다. 예를 들어, 본원에 기술된 다수의 물질 및 구조는 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않으면서 다른 물질 및 구조로 대체될 수 있다. 따라서, 특히 청구된 본 발명은 당업자에게 명백한 바와 같이, 본원에 기술된 특정 실시예 및 바람직한 실시양태로부터 유래하는 변형예를 포함할 수도 있다. 본 발명이 왜 효과가 있는지에 관한 다양한 이론을 한정하려는 의도는 없음을 이해하여야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

