



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0036122  
(43) 공개일자 2017년03월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 $C07C\ 13/62$  (2006.01)  $C07C\ 13/72$  (2006.01)  
 $C07C\ 17/12$  (2006.01)  $C07D\ 235/02$  (2006.01)  
 $C07D\ 237/30$  (2006.01)  $C07D\ 241/38$  (2006.01)  
 $C07D\ 249/16$  (2006.01)  $C09K\ 11/06$  (2006.01)  
 $H01L\ 51/00$  (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 $C07C\ 13/62$  (2013.01)  
 $C07C\ 13/72$  (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7007786(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2006년07월26일  
 심사청구일자 2017년03월21일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7023404  
 원출원일자(국제) 2006년07월26일  
 심사청구일자 2015년08월27일
- (85) 번역문제출일자 2017년03월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/007386
- (87) 국제공개번호 WO 2007/022845  
 국제공개일자 2007년03월01일
- (30) 우선권주장  
 10 2005 040 411.1 2005년08월26일 독일(DE)

- (71) 출원인  
**메르크 파텐트 게엠베하**  
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자  
**하일 홀거**  
 독일 64295 다름슈타트 보름저 슈트라세 17  
**뷔징 아르네**  
 독일 65929 프랑크푸르트 리테르바허슈트라세 5  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

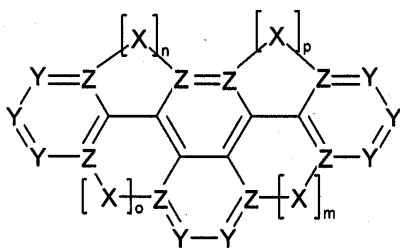
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계 발광 소자용 신규 물질**

**(57) 요약**

본 발명은 화학식 1의 화합물 및 유기 전계 발광 소자에서의 이의 용도에 관한 것이다. 화학식 1의 화합물은 발광층에서 호스트 물질 또는 도펀트로서 사용되고/사용되거나, 정공-수송 물질 및/또는 전자-수송 물질로서 사용된다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

*C07C 17/12* (2013.01)  
*C07D 235/02* (2013.01)  
*C07D 237/30* (2013.01)  
*C07D 241/38* (2013.01)  
*C07D 249/16* (2013.01)  
*C09K 11/06* (2013.01)  
*H01L 51/0056* (2013.01)  
*H01L 51/0062* (2013.01)  
*H01L 51/0067* (2013.01)

(72) 발명자

**슈퇴셀 필립**

독일 60487 프랑크푸르트 조핀슈트라쎄 30

**페스트베버 호르스트**

독일 34630 길제르베르크-빈터샤이트 뎅크말슈트라  
쎄 6

**파르함 아미르**

독일 65929 프랑크푸르트 프란츠-헨레-슈트라쎄 4

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

본원 발명의 상세한 설명에 기재된 모든 발명.

**발명의 설명**

**기술분야**

- [0001] 가장 넓은 의미에서의 전자 산업에 속할 수 있는 각종 유형의 수많은 적용에서, 유기 반도체가 개발되어 왔다. 상기 유기 반도체가 기능성 재료로서 적용되는 유기 전계 발광 소자 (OLED) 의 구조는, 예를 들면, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136 에 기재되어 있다. 그러나, 이 소자는 여전히 긴급한 개선을 필요로 하는 상당한 문제를 제시하고 있다:
- [0002] 1. 작동 수명은 특히 청색 발광의 경우에, 여전히 짧고, 이는 지금까지 상업적으로 단순한 이용을 달성하는 데만 가능했음을 의미한다.
- [0003] 2. 사용된 화합물의 일부는 오직 드물게 공통의 유기 용매에서 녹을 수 있어서, 합성 동안에 이들의 정제를 더욱 어렵게 만들 뿐만 아니라, 또한 유기 전자 소자의 제조의 경우에 공장의 청소도 더욱 어렵게 만든다.
- [0004] 3. 사용된 화합물의 일부는, OLED 에서 양호한 성질을 나타내는 반면, 충분히 높은 유리 전이 온도를 갖지 않는다.

**배경 기술**

- [0005] 선행 기술에 따르면, 형광 OLED 에서, 다양한 융합된 방향족 화합물, 특히, 안트라센 또는 파이렌 유도체, 예를 들면, 9,10-비스(2-나프틸)안트라센 (US5935721) 은, 특히 청색-발광 전계 발광 소자에서 호스트 물질로서 사용된다. WO 03/095445 및 CN 1362464 는 OLED 에서 사용되는 9,10-비스(1-나프틸)안트라센 유도체를 기재하고 있다. 또한, 호스트 물질로서 적합한 안트라센 유도체는 WO 01/076323, WO 01/021729, WO 04/013073, WO 04/018588, WO 03/087023 또는 WO 04/018587 에 기재되어 있다. 아릴-치환된 파이렌 및 크라이센을 기재로 한 호스트 물질은 WO 04/016575 에 기재되어 있다. 고 품질의 이용을 위하여는, 사용가능한 개선된 호스트 물질을 필요로 한다.
- [0006] 청색-발광 화합물의 경우에 언급할 수 있는 선행 기술은 Idemitsu 사제 특정 아릴비닐아민의 사용이다 (예를 들어, WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). 여기에는 매우 긴 수명의 암-청색 발광을 예로 든다. 그러나, 상기 결과들은 사용되는 호스트 물질에 매우 의존적이고, 이는 예시된 수명이 절대적인 수치는 아니지만, 대신에 적합한 체계 내의 오직 통상적인 용도로서는 비교될 수 있음을 의미한다. 또한, 상기 화합물들은 열적으로 불안정하고, 분해 없이는 증발될 수 없으며, 따라서, OLED 제조를 위해 고도의 기술적 복잡성을 요하고, 이는 상당한 기술적 단점으로 나타난다. 추가의 단점은 상기 화합물의 발광 색상이다. Idemitsu 는 암-청색 발광 (CIE y 는 0.15~0.18 범위에 대응됨) 이라고 기재한 반면, 선행 기술에 따르면 단순 소자에서 상기 색상 좌표를 재현하는 것은 불가능하다. 대조적으로, 여기에서는 녹-청색 발광이 수득된다. 청색 발광이 어떻게 상기 화합물에 의해 실제로 생성될 수 있는지는 명백하지 않다. 고 품질의 이용을 위하여, 특히 소자 및 승화 안정성과 관련하여, 사용가능한 개선된 발광기를 필요로 한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 형광 OLED 에 사용된 매트릭스 재료는 종종 4,4'-비스-(N-카르바조일)비페닐 (CBP) 이다. 그 중에서도 특히, 단점은, 여기에서 제조된 소자의 짧은 수명 및 낮은 전력 효율을 야기시키는 낮은 높은 동작 전압이다. 또한, CBP 는 불충분하게 높은 유리 전이 온도를 갖는다. 또한, CBP 는 청색-발광 전계 발광 소자에 있어서 불안정하고, 이는 열악한 효율을 초래한다. 또한, CBP 가 매트릭스 물질로 사용되는 경우 정공 차폐층 및 전자 수송층이 추가로 사용되어야 하기 때문에, 상기 소자의 구조는 복잡체이다. 스피로비플루오렌의 케토 화합물을 기재로 한 개선된 삼중항 매트릭스 물질은 WO 04/09327 에 기재되어 있다. 그러나, 여기에 기재된

가장 좋은 매트릭스 물질에 있어서, 그 합성 동안 독성 무기 시아니드를 요하고, 이는 상기 물질의 제조는 환경적으로 허용될 수 없음을 의미한다. 여기에 기재된 다른 매트릭스 물질의 유리 전이 온도는 여전히 만족스럽지 못하다.

[0008] 유기 전자 발광 소자에 사용되는 전자-수송 화합물은 일반적으로  $AlQ_3$  (알루미늄 트리세히드록시퀴놀리네이트) (US 4539507) 이다. 이는 수많은 단점들이 있다: 이것은 승화 온도에서 부분적으로 분해되기 때문에, 잔류물 없이는 증착될 수 없고, 이는 특히 제조 공장에서 큰 문제점으로 나타난다. 추가의 단점은 낮은 전자 운동성과 같은  $AlQ_3$  의 강한 검습도 (hygroscopicity)이고, 이는 더 높은 전압 및 따라서 더 낮은 전력 효율을 초래한다. 디스플레이 내의 짧은 회로를 방지하기 위해, 층 두께를 증가시키는 것이 바람직하며; 이는 낮은 전자-수송 운동성을 갖는  $AlQ_3$  로는 불가능하고, 그 결과 접압이 상승한다. 또한, 색상 변이를 초래할 수 있는,  $AlQ_3$  고유의 색상 (고체에서 황색) 은 간단하게 청색 OLED 의 경우, 재흡수 및 약한 재발광으로 인해, 매우 바람직하지 않음을 입증한다. 청색 OLED 는 여기서 단지 상당한 효율의 감소 및 색상 위치 장애를 생성할 수 있다. 상기 단점에도 불구하고,  $AlQ_3$  는 지금까지 여전히 OLED 내 전자-수송 물질의 다양한 요구에 가장 적합한 것으로 나타난다.

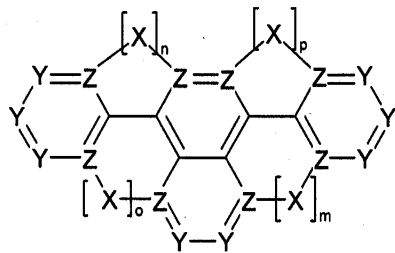
[0009] 따라서, 개선된 물질, 특히 청색 형광 발광기의 호스트 물질 및 삼중항 발광기의 호스트 물질의 요구가 계속될 뿐만 아니라, 유기 전자 소자에서 양호한 효율 및 동시에 긴 수명을 제공하는, 발광기를 위한 정공-수송 물질 및 전자-수송 물질은 소자의 제조 및 동작에 있어서 재생가능한 결과를 제공하고 지속적으로 합성가능하다.

[0010] 놀랍게도, 하기에 기술하는 신규한 구조적 단위를 포함하는 화합물이 선행기술에 비하여 유의적인 개선을 나타낸다는 것을 발견하였다. 상기 물질의 사용은, 선행기술에 따른 물질에 비하여, 유기 전자 소자에서 효율 및 수명의 증가를 가능케 한다. 또한, 상기 물질은 높은 유리 전이 온도를 가지기 때문에, 유기 전자 소자 내의 사용에 매우 적합하다. 그러므로, 본 발명은 상기 물질 및 유기 전자 소자에서 이들의 용도에 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명은 하기 화학식 1 의 화합물에 관한 것이다:

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [식 중, 사용된 기호 및 지수에 하기가 적용됨:

[0015] Y 는 각 경우에, 동일하거나 상이하계,  $CR^1$  또는 N 이고; 또는

[0016] (Y-Y) 또는 (Y=Y) (즉, 2 개의 인접한 Y) 는  $NR^1$ , S 또는 O (단, 각 고리는 5- 또는 6-원 고리임) 를 나타내고;

[0017] Z 는 가교 X 가 Z 기에 결합된 경우 C 와 동일하고, 가교 X 가 Z 기에 결합되지 않은 경우 Y 와 동일하고;

[0018]  $R^1$  은 각 경우에, 동일하거나 상이하계, 수소, F, Cl, Br, I,  $N(Ar)_2$ ,  $C(=O)Ar$ ,  $P(=O)Ar_2$ ,  $S(=O)Ar$ ,  $S(=O)_2Ar$ ,  $CR^2=CR^2Ar$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ , 1 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기, 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 가지는 분지 또는 환형 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의  $R^2$  로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비-인접  $CH_2$  기는  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ , SO,  $SO_2$ ,  $-NR^2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  또는  $-CONR^2-$  로 교체될 수 있고, 또한 하나 이상

의 수소 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub> 로 교체될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 가지는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기이고 (이는 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수 있음), 또는 이들 계의 조합이고; 2 이상의 인접한 라디칼 R<sup>1</sup> 은 또한 여기서 서로 모노- 또는 폴리시클릭의 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고 (여기서, 방향족 고리계의 형성은 X 상에서만 가능함);

[0019] Ar 은 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고 (이는 하나 이상의 비-방향족 라디칼 R<sup>1</sup>에 의해 치환될 수 있음); 동일한 질소 원자 상의 두 개의 라디칼 Ar 은 또한 여기서 단일 결합 또는 가교 X 에 의해 서로 연결되고;

[0020] R<sup>2</sup> 은 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 수소, 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; 2 이상의 인접한 치환체 R<sup>2</sup> 는 또한 여기서 서로 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0021] X 는 각 경우에, 동일하거나 상이하게, B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>), C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, P(=S)R<sup>1</sup> 또는 이들 계의 2, 3 또는 4 개의 조합으로부터 선택되는 2 가 가교이고;

[0022] n, m, p, o 는 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 0 또는 1 이고 (단, m + p = 1 또는 2 및 n + o = 1 또는 2 이고, 여기서, 각 경우에 있어서, n = 0 및 m = 0 및 p = 0 및 o = 0 은 상응하는 가교 X 가 존재하지 않음을 의미함);

[0023] 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기를 포함하는 하나 이상의 치환체 R<sup>1</sup> 이 존재하는 것을 특징으로 함].

[0024] 상기 화학식 1 의 화합물은 바람직하게는 70°C 초과, 특히 바람직하게는 100°C 초과, 매우 특히 바람직하게는 130°C 초과인 유리전이온도 T<sub>g</sub> 를 갖는다.

[0025] 본 발명을 위해, 아릴기는 6 내지 40 개의 탄소 원자를 포함하고; 본 발명을 위해, 헤테로아릴기는, 2 내지 40 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다 (단, 탄소 원자 및 헤테로원자의 총 수는 5 이상임). 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S로부터 선택된다. 여기서, 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순 방향족 고리, 즉, 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들면, 피리딘, 피리미딘, 티오펜, 등, 또는 하기 정의의 의미에서 융합된 아릴 또는 헤테로아릴기 중 어느 하나를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0026] 본 발명을 위해, 방향족 고리계는 고리계에서 6 내지 40 개의 탄소 원자를 포함한다. 본 발명을 위해, 헤테로방향족 고리계는 고리계에서, 2 내지 40 개의 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다 (단, 탄소 원자 및 헤테로원자의 총 수는 5 이상임). 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S로부터 선택된다. 본 발명을 위해, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 반드시 아릴 또는 헤테로아릴기만을 포함하는 것은 아니나, 다수의 아릴 또는 헤테로아릴기는 또한 예를 들면, sp<sup>3</sup>-혼성 C, N 또는 O 원자와 같은 짧은 비-방향족 단위 (수소 이외의 원자가 10% 미만) 에 의해서 개입될 수 있는 계를 의미하는 것으로 여겨진다. 따라서, 예를 들면, 본 발명을 위한 방향족 고리계는 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 등과 같은 계를 의미하는 것으로 또한 여겨진다. 일부 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 또한 본원에서 하기 정의의 의미에서 융합된 기일 수 있다.

[0027] 본 발명을 위해, 융합된 아릴기는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 가지는 고리계 (여기서, 2 이상의 방향족 고리가 서로 "융합" 됨, 즉 서로 축합됨, 즉하나 이상의 공통 모서리 및 공통 방향족 π-전자계를 가짐) 를 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명을 위해, 융합된 헤테로아릴기는 8 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 가지는 고리계 (여기서, 하나 이상은 헤테로방향족인, 2 이상의 방향족 또는 헤테로방향족 고리가 서로 융합됨) 를 의미하는 것으로 여겨진다. 상기 고리계는 치환되거나, 또는 치환되지 않을 수 있다. 융합된 아릴 또는 헤테로아릴기의 예로는 나프탈렌, 퀴놀린, 벤조티오펜, 안트라센, 페난트렌, 페난트롤린, 파이렌, 페릴렌, 크라이센, 아크리딘 등이 있으며, 한편, 비페닐은 예를 들면, 거기에 있는 두 개의 고리계 사이에 공통 모서리가 없기 때문에, 융합된 아릴 기가 아니다. 플루오렌은, 예를 들면, 그곳에 있는 두 개의 페닐 단위가 공통

방향족 고리계를 형성하지 않기 때문에, 마찬가지로 융합된 방향족 고리계가 아니다.

[0028] 본 발명을 위해, C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>40</sub>-알킬기 (개별적인 수소 원자 또는 CH<sub>2</sub> 기는 상기-언급된 기에 의해 또한 치환될 수 있음) 는 특히 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다. C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>40</sub>-알콕시기는 특히 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 여겨진다. 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 가지는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계 (또한 각각의 경우에 상기-언급된 라디칼 R로 치환될 수 있고 임의의 원하는 위치를 통하여 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 연결될 수 있음) 는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 파이렌, 크라이센, 페릴렌, 플로란센, 나프다센, 펜타센, 벤조파이렌, 비페닐, 비페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로파이렌, 테트라히드로파이렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트록센, 이소트록센, 스피로트록센, 스피로이소트록센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프트옥사졸, 안트르옥사졸, 페난트르옥사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자파이렌, 2,3-디아자파이렌, 1,6-디아자파이렌, 1,8-디아자파이렌, 4,5-디아자파이렌, 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, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도되는 기를 의미하는 것으로 여겨진다.

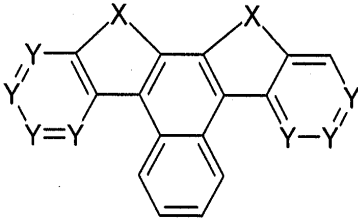
[0029] 바람직하게는, 0, 1, 2 또는 3 개의 헤테로원자를 포함하는 화학식 1 의 화합물은, 동일하거나 상이하게, 각각의 2 개의 외곽에 있어서, 비융합된 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 각 경우에 1 또는 2 개의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있다. 특히 바람직하게는, 화학식 1 의 화합물의 2 개의 외곽에 있어서, 비융합된 아릴 또는 헤테로아릴기는, 동일하거나 상이하게, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진 또는 티오펜을 나타내고, 이들 각각은 1 또는 2 개의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있으며, 특히 벤젠의 경우에 1 또는 2 개의 라디칼 R<sup>1</sup>, 특히 1 개의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있다.

[0030] 또한, 바람직하게는, 화학식 1 에 있어서, 중심 융합된 아릴 또는 헤테로아릴기는, 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 나프탈렌기 또는 1 또는 2 개의 헤테로원자를 가지는 융합된 헤테로아릴기를 나타내고, 이들 각각은 1 또는 2 개의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있다. 중심 융합된 아릴 또는 헤테로아릴기는 특히 바람직하게 나프탈렌, 퀴녹살린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 벤조피리미딘, 벤조티아디아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조티오펜, 벤조트리아졸, 벤조푸란 또는 인돌, 매우 특히 바람직하게는 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 또는 퀴녹살린, 특히 나프탈렌을 나타내고, 이들 각각은 각 경우에 1 또는 2 개의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있다.

[0031] 또한 바람직하게는, 화학식 1 의 구조에 있어서 n + 0 = 1 및 m + P = 1 이다.

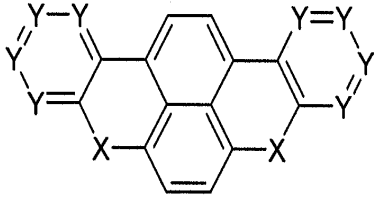
[0032] 특히 바람직하게는, 하기 화학식 2, 3 또는 4 의 구조이다:

[0033] [화학식 2]



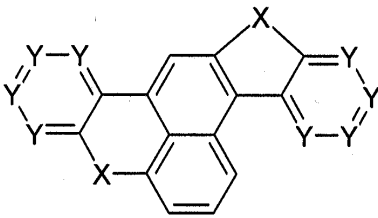
[0034]

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] [화학식 4]

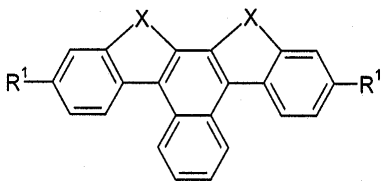


[0038]

[0039] [식 중, 기호 X 및 Y 는 상기 언급한 정의와 동일하고, 중심 나프탈렌기는 하나 이상의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있음].

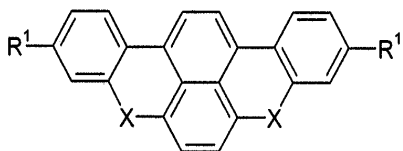
[0040] 매우 특히 바람직하게는, 하기 화학식 2a, 3a 또는 4a 의 구조이다:

[0041] [화학식 2a]



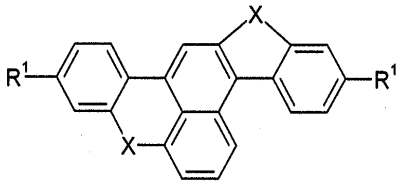
[0042]

[0043] [화학식 3a]



[0044]

[0045] [화학식 4a]



[0046]

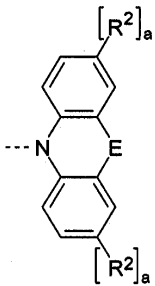
[0047] [식 중, 기호 X 및 R<sup>1</sup> 은 상기 언급한 정의와 동일하고, 나프탈렌기는 하나 이상의 라디칼 R<sup>1</sup> 으로 치환될 수 있음].

[0048] 화학식 2a, 3a 및 4a 의 구조에 있어서, 모든 라디칼 R<sup>1</sup> 은 특히 바람직하게는 수소가 아니다. 중심 나프탈렌기는 또한 상기 구조에서 비치환된 것이 바람직하다.

[0049] 또한 바람직하게는, 화학식 1, 2, 3 및 4 또는 2a, 3a 및 4a 의 화합물에서, 기호 R<sup>1</sup> 은, 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 수소, F, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, -CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>Ar, 1 내지 5 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 알킬기 또는 3 내지 5 개의 탄소원자를 가지는 분지쇄 알킬기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH<sup>2</sup> 기는 -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C- 또는 -O- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 6 내지 16 개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 2 내지 16 개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 또는 스피로비플루오렌기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup> 으로 치환될 수 있음), 또는 이들 계의 2 또는 3 개의 조합을 나타낸다. 중합체 내로의 주입에 있어, 올리고머 또는 덴드리머, 10 미만의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 알킬이 또한 바람직하다.

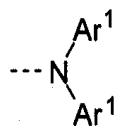
[0050] 또한 바람직하게는, 화학식 1, 2, 3 및 4 또는 2a, 3a 및 4a 의 화합물에서, 기호 R<sup>1</sup> 은, 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 하기 화학식 5 또는 6 의 N(Ar)<sub>2</sub> 기를 나타낸다:

[0051] [화학식 5]



[0052]

[0053] [화학식 6]



[0054]

[0055] [식 중, R<sup>2</sup> 는 상기 언급한 정의와 동일하고, 또한:

[0056] E 는 단일 결합, O, S, N(R<sup>2</sup>) 또는 C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> 를 나타내고;

[0057] Ar<sup>1</sup> 은 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 5 내지 20 개의 방향족 고리 원자를 가지는 아릴 또는 헤테로아릴기

또는 15 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 가지는 트리아릴아민기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼  $R^2$  로 치환될 수 있음), 바람직하게는 6 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 가지는 아릴 또는 헤테로아릴기 또는 18 내지 22 개의 방향족 고리 원자를 가지는 트리아릴아민기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼  $R^2$  로 치환될 수 있음) 이고;

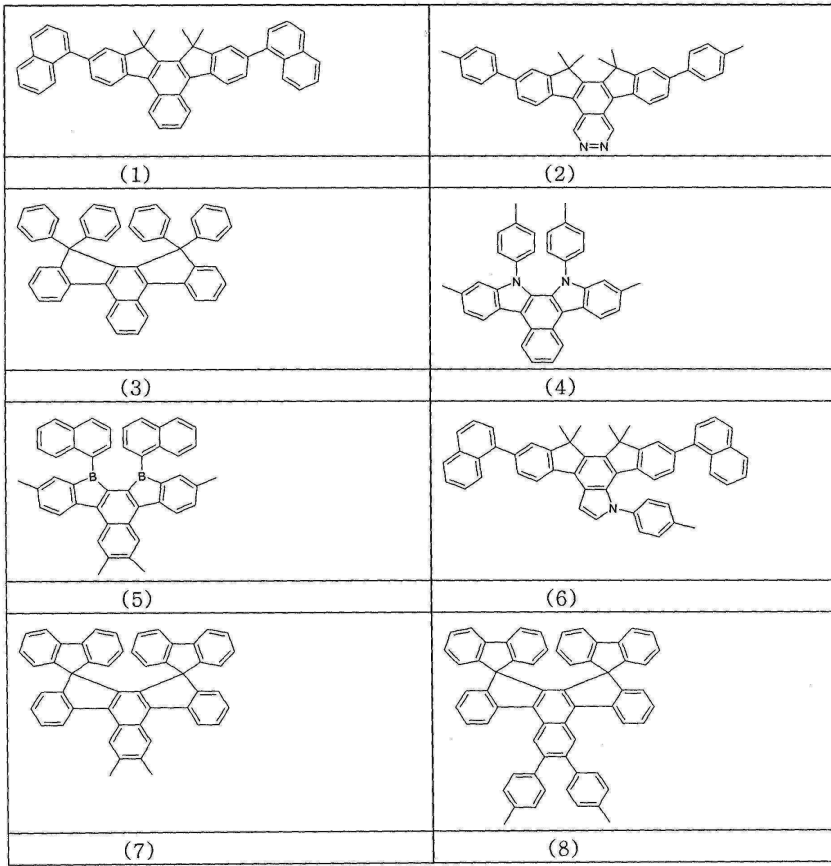
[0058] a 는 각 경우에, 동일하거나 상이하게, 0 또는 1 임].

[0059]  $Ar^1$  은 특히 바람직하게, 동일하거나 상이하게, 페닐, 오르토-, 메타 또는 파라-톨릴, 파라-플로오로페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 트리페닐아민, 나프틸디페닐아민 또는 디나프틸페닐아민을 나타낸다.

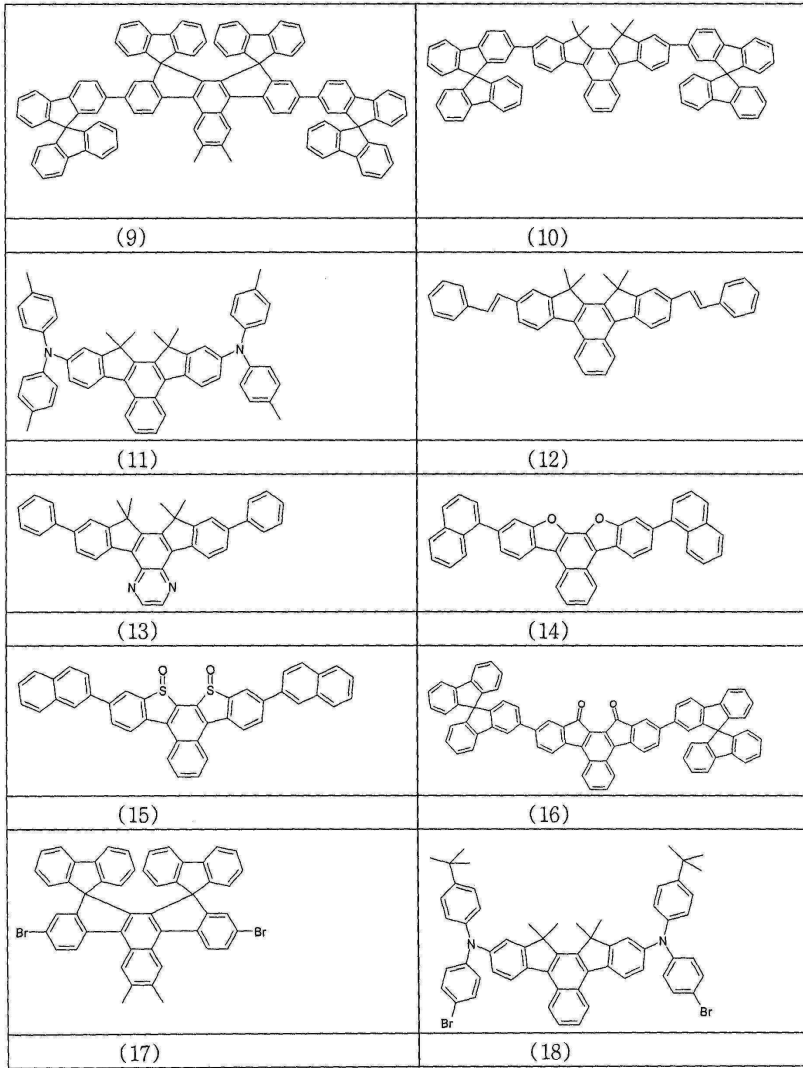
[0060] 또한, 바람직하게는, 화학식 1, 2, 3 및 4 또는 2a, 3a 및 4a 의 화합물에서, 기호 X 는 각 경우에, 동일하거나 상이하게,  $C(R^1)_2$ , C=O,  $C=NR^1$ , O, S, S=O,  $SO_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$ ,  $P(=O)R^1$ ,  $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ,  $C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ,  $C(R^1)_2-O$  및  $C(R^1)_2-O-C(R^1)_2$  로부터 선택되는 2 가 가교이다. 특히 바람직하게는, 화학식 1, 2 및 3 또는 2a 및 3a 의 화합물에서, 기호 X 는 각 경우에, 동일하거나 상이하게,  $C(R^1)_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$  및  $P(=O)(R^1)$ , 매우 특히 바람직하게는,  $C(R^1)_2$  및  $N(R^1)$ , 특히  $C(R^1)_2$  로부터 선택된다. 여기서 복수의 인접 라디칼  $R^1$  은 서로 방향족 또는 지방족 고리계를 또한 형성할 수 있다는 점을 다시 한번 명확하게 지적하여야 한다.  $C(R^1)$  상의 복수 개의 라디칼  $R^1$  들이 서로 고리계를 형성하는 경우, 결과적으로 스피로 구조가 된다.  $C(R^1)$  상의 2 개의  $R^1$  기 사이의 고리계의 형성에 의한 이러한 유형의 스피로 구조의 형성은 본 발명의 추가의 바람직한 구현이다. 특히, 이는  $R^1$  이 치환 또는 비치환 페닐기인 경우 및 2 개의 페닐기가 함께 가교 X 와 고리계를 형성하는 경우 적용한다.

[0061] 또한 바람직하게는, 대칭적 및 대칭적으로 치환된 화합물, 즉, 화학식 1, 2 및 3 또는 2a 및 3a 의 화합물에서, 2 개의 외곽에 있어서, 비융합된 아릴 또는 헤테로아릴기는 동일하고, 기호 X 가 동일하다. 구조 2a, 3a 및 4a 에서 치환체  $R^1$  은 또한 바람직하게는 동일하게 선택된다.

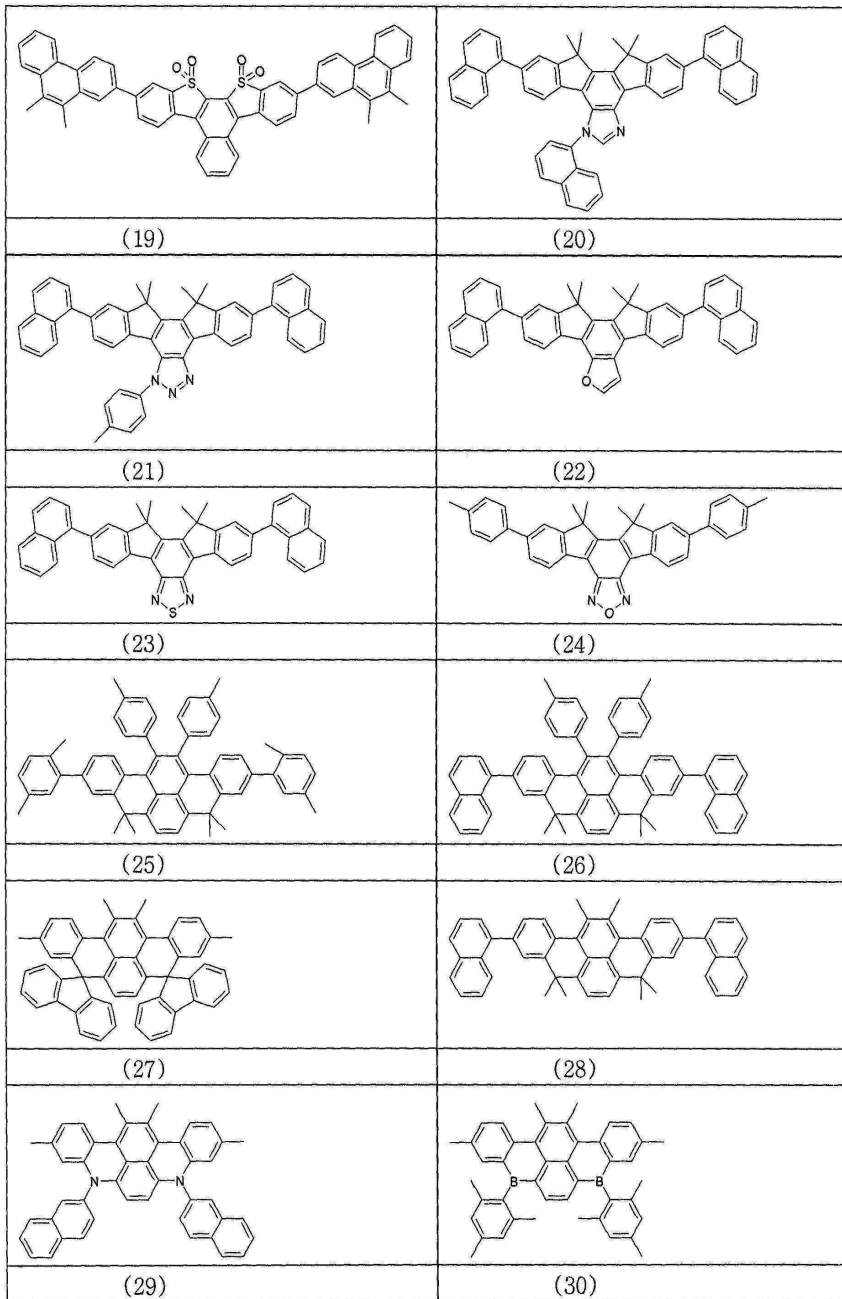
[0062] 화학식 1의 화합물의 예는 하기 나타내진 구조 (1) 내지 (56)이다.



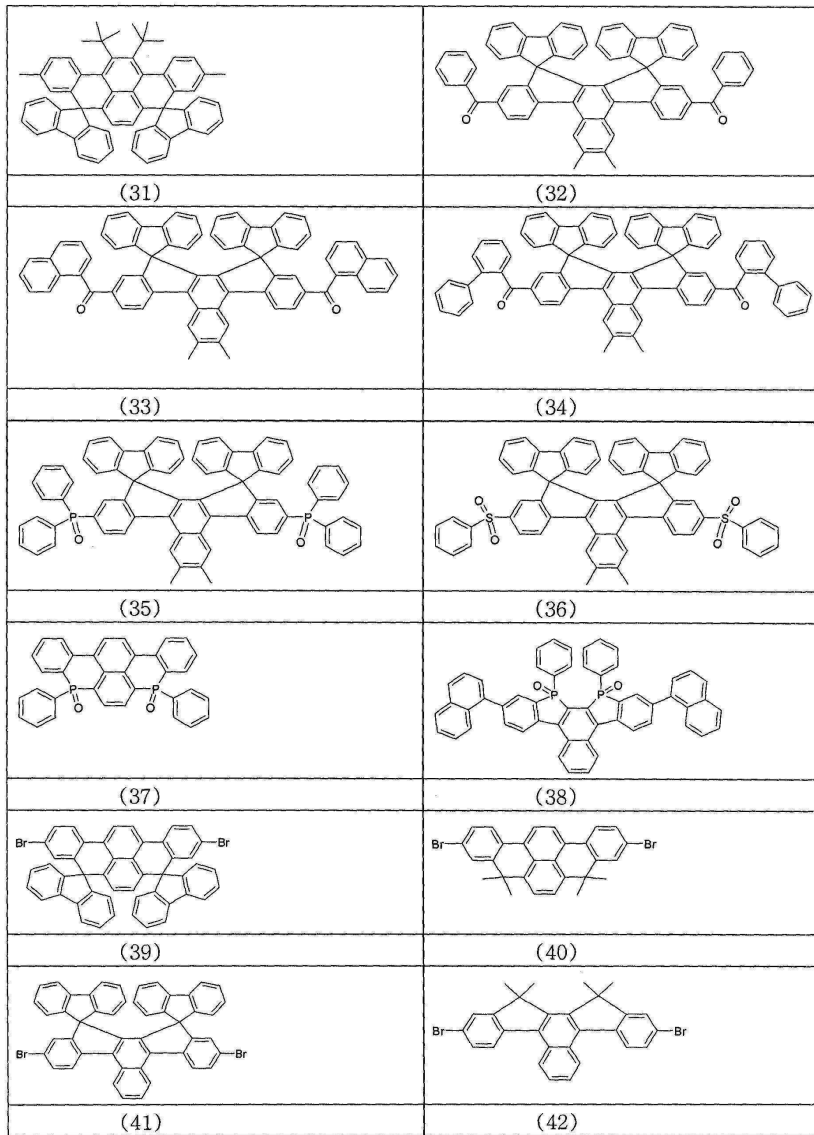
[0063]



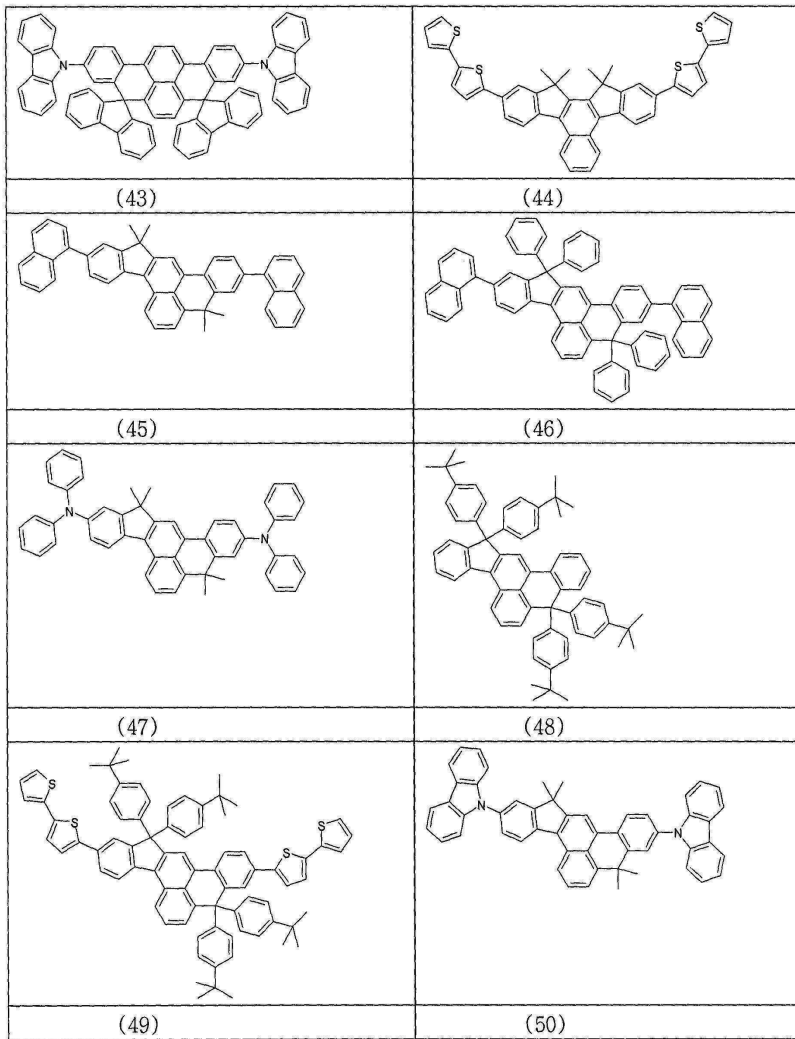
[0064]



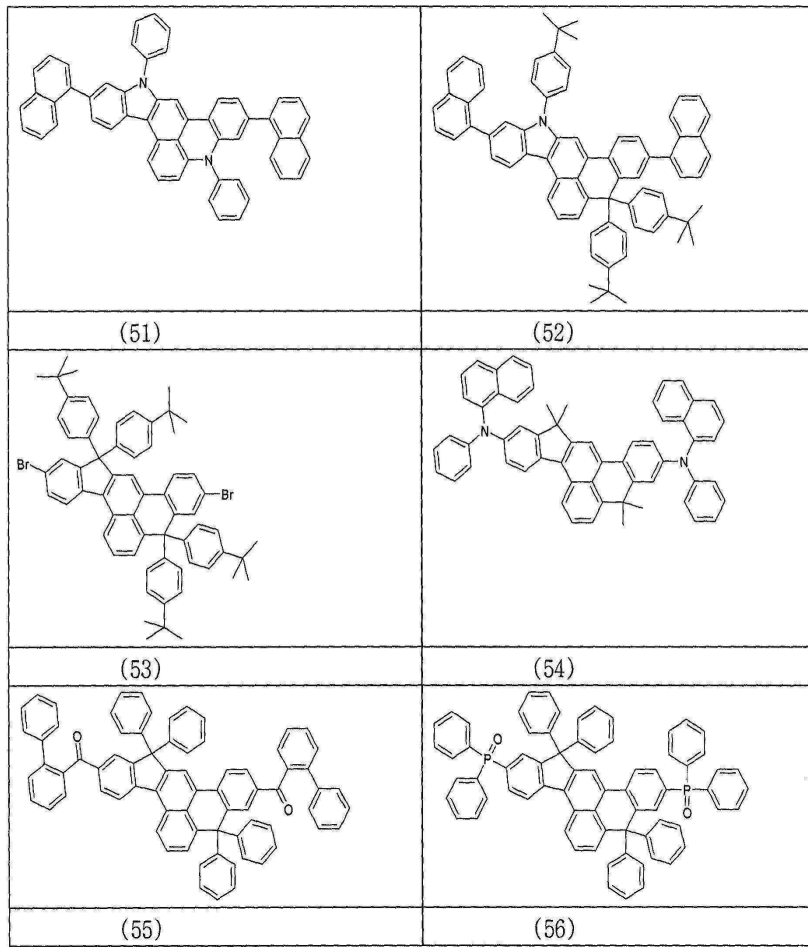
[0065]



[0066]



[0067]



[0068]

[0069]

본 발명에 따른 상기 언급한 화합물들은, 특히, 브롬, 요오드, 보론산 또는 보레이트와 같은 반응성 이탈기에 의해 치환된 화합물들, 예를 들면, 구조 17, 18, 39, 40, 41, 42 및 53 구조의 화합물들, 상응하는 공액, 부분 공액 또는 비-공액 중합체, 올리고머의 제조를 위한 공단량체로서 또는 덴드리머의 핵으로서도 사용될 수 있다. 여기서, 중합은 할로겐 관능화 또는 보론산 관능화를 통하여 바람직하게 수행된다.

[0070]

본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하는 공액, 부분 공액 또는 비-공액 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 관한 것이고, 여기서 하나 이상의 라디칼 R<sup>1</sup>은 화학식 1의 화합물에서 중합체 또는 덴드리머까지의 결합을 나타낸다.

[0071]

상기 언급한 바람직한 점은 중합체, 올리고머 및 덴드리머내의 화학식 1의 반복 단위에 동일하게 적용한다.

[0072]

상기 화학식 1의 반복 단위는 바람직하게는 추가의 공단량체로 공중합된다. 적합한 공단량체는, 플루오렌 (예를 들면 EP 842208 또는 WO 00/22026에 따름), 스피로비플루오렌 (예를 들면 EP 707020, EP 894107 또는 EP 04028865.6에 따름), 파라-페닐렌 (예를 들면 WO 92/18552에 따름), 카르바졸 (예를 들면 WO 04/070772 및 WO 04/113468에 따름), 티오펜 (예를 들면 EP 1028136에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들면 WO 05/014689에 따름), 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 (예를 들면 WO 04/041901 또는 WO 04/113412에 따름), 케톤 (예를 들면 WO 05/040302에 따름), 페난트렌 (예를 들면 WO 05/104264 또는 비공개 특허 출원 DE 102005037734.3에 따름), 또는 복수의 상기 단위로부터 선택된다. 상기 중합체는 또한 일반적으로 추가의 단위, 예를 들면, 비닐트리아릴아민 (예를 들면, 비공개 특허 출원 DE 102005060473.0에 따름) 또는 인광 금속 복합체 (예를 들면, WO 06/003000에 따름)와 같은 발광 (형광 또는 인광) 단위 및/또는 전하-수송 단위, 특히 트리아릴아민 기재의 것들로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0073]

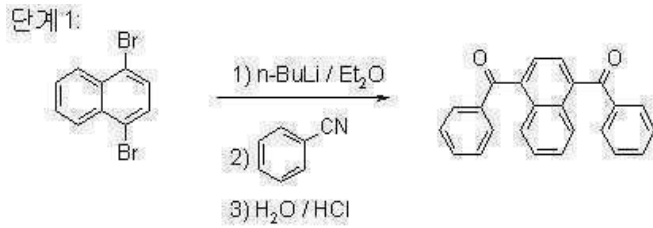
본 발명에 따른 화합물들은, 예를 들면, 브롬화, 스킴키 커플링, Hartwig-Buchwald 커플링, 아실화, 알킬화, 산화적 고리화 등과 같은 당업계에 공지된 합성 단계에 의하여 제조될 수 있다.

[0074]

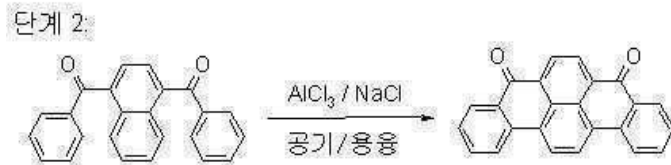
벤조[rst]펜타켄-5,8-디온 골격을 갖는 화합물은, 예를 들면, 공용 알루미늄 클로라이드/소듐 클로라이드 용융 내에서 1,4-디벤조일나프탈렌의 산화적 고리화에 의해 제조될 수 있다 (도식 1).

[0075]

도식 1:



[0076]

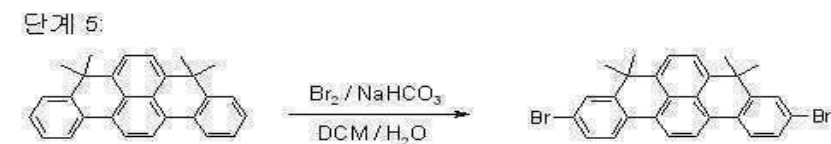
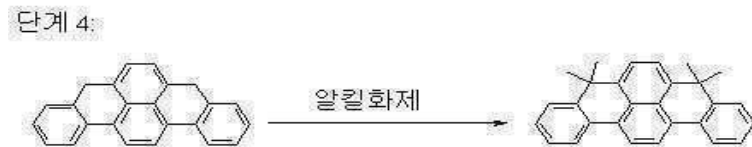
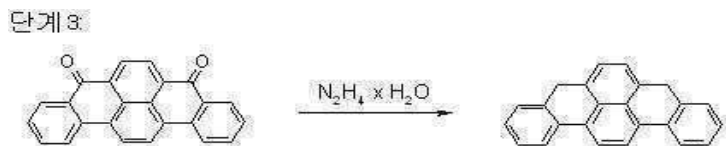


[0077]

Wolf-Kishner 또는 Huang-Minlon 방법에 의해 히드라진 수화물을 사용하여 생성된 벤조[*rst*]펜타펜-5,8-디온 골격의 연속적 환원, 이어서 메틸화 및 최종 브롬화에 의해, 3,10-디브로모-5,5,8,8-테트라메틸벤조[*rst*]펜타펜을 수득한다 (도식 2).

[0078]

도식 2:



[0079]

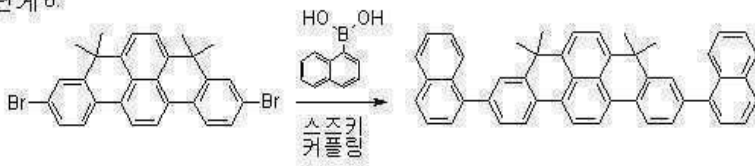
[0080]

3,10-디브로모-5,5,8,8-테트라메틸벤조[*rst*]펜타펜은 이어서, 예를 들면, 아릴보론산 및 아릴보론산 유도체와 스즈키 커플링에 의해 확장된 방향족 탄화수소로 전환될 수 있거나, 디아릴아민과 Buchwald 커플링에 의해 트리 아릴아민 유도체로 전환되거나, 리튬화 및 친전자체, 예를 들면, 벤조니트릴과 반응에 의해 케톤으로 되고, 산화에 이어서 연속적인 산성 가수분해 또는 클로로디페닐포스핀과의 반응에 의해 포스핀 산화물을 얻는다 (도식 3).

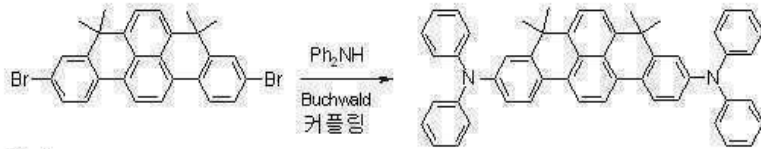
[0081]

도식 3:

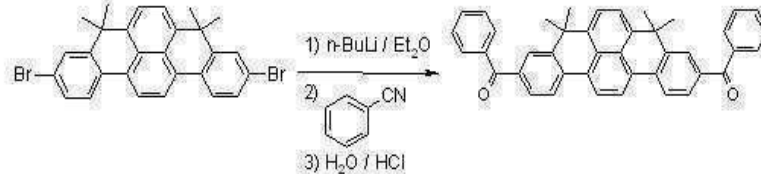
단계 6:



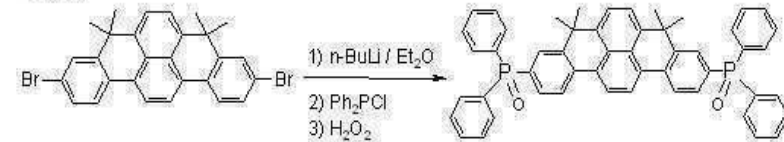
단계 7:



단계 8:



단계 9:



[0082]

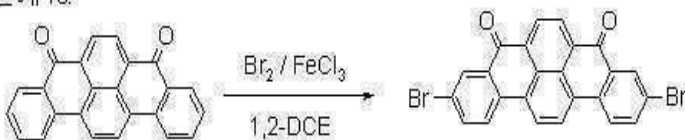
[0083]

상기 브롬화는 물론 벤조[*rst*]펜타헨-5,8-디온 골격 상에서 또한 수행될 수 있다. 비페닐-2-마그네슘 브로마이드와 연속적인 반응 및 중간체 트리알릴메탄올의 산-촉매 고리화는 벤조[*rst*]펜타헨에 상응하는 스피로 화합물을 제공하고 (도식 4), 이는 추가로 도식 3 에 기재된 것처럼 관능화될 수 있다.

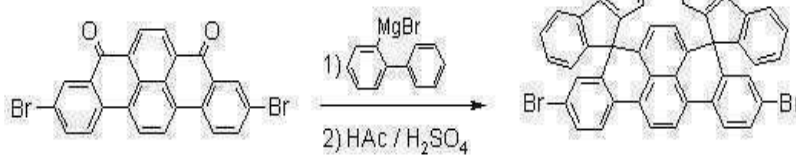
[0084]

도식 4:

단계 10:



단계 11:



[0085]

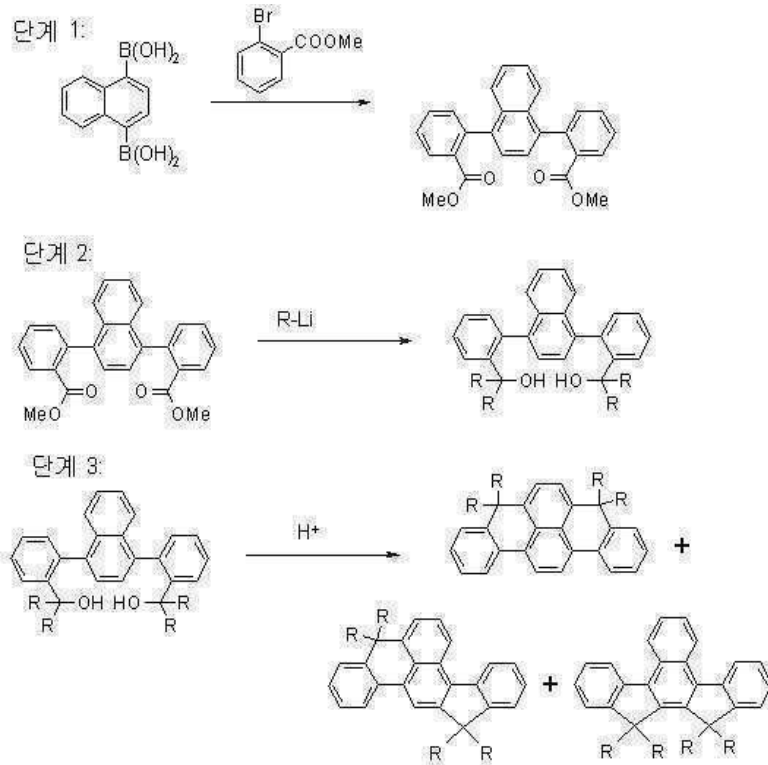
[0086]

벤즈[*c*]인데노[2,1-*a*]플루오렌-13,14-디온은 *Bulletin Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50(1), 273 에 기재된 것처럼 바와 같이 제조될 수 있다. 브롬화는 무수 철(III) 클로라이드의 존재하, 기본적인 브롬을 사용하여 가능하다 (도식 2 와 유사함). 상기 방법으로 수득된 2,11-디브로모벤즈[*c*]인데노[2,1-*a*]플루오렌-13,14-디온은 추가로 도식 2, 3 및 4 와 동일하게 관능화될 수 있다.

[0087]

상기 골격의 대안적인 구조는, 도식 5 에 나타낸 바와 같이, 1,4-비스(2-메톡시카르보닐페닐)나프탈렌으로부터 개시될 수 있다. 형성된 이성질체의 비율은 치환체 및 미세한 합성 조건에 의존한다. 상기 기재한 것과 같이 추가의 관능화가 수행될 수 있다.

[0088] 도식 5:



[0089]

[0090] 브롬화된 화합물 또한, 브롬산 유도체로의 전환에 직접 또는 이후에 중합체, 올리고머 또는 덴드리머를 위한 단량체로서 적용될 수 있다.

[0091] 상기 합성에 있어서, 합성 조건에 따라, 모든 5-원 고리/5-원 고리 유도체 및 또한 6-원 고리/6-원 고리 유도체, 5-원 고리/6-원 고리 유도체 또는 상기 화합물의 혼합물이 형성될 수 있다. 이는 분리되어 순수한 화합물로서 추가로 진행되거나 또는 혼합물로서 적용될 수 있다.

[0092] 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자(OLED, PLED)에서 사용에 매우 적합하다. 치환에 따라, 상기 화합물은 OLED 내의 다양한 기능에 적용된다.

[0093] 그러므로 본 발명은 또한 유기 전자 소자, 특히, 유기 전계 발광 소자에서 화학식 1의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0094] 본 발명은 추가로 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자, 특히, 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하는 하나 이상의 유기층인 것을 특징으로 하는 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0095] 캐소드, 애노드 및 발광층에 대하여, 유기 전계 발광 소자는 또한 추가의 층을 포함할 수 있다. 상기는 예를 들면, 정공-주입층, 정공-수송층, 전자-수송층, 전자-주입층 및/또는 전하-생성층 (IDMC 2003, 대만, Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) 일 수 있다. 그러나, 이 층들의 각각은 필수적으로 존재하여야 하는 것은 아니라는 점이 지적되어야 한다.

[0096] 본 발명의 추가의 바람직한 구현에는, 유기 전계 발광 소자가 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하는 하나 이상의 층인, 복수의 발광층을 포함한다. 상기 발광층은 특히 발광 최대치의 총합이 380 내지 750 nm 이므로, 전체적으로 백색 발광이 발생한다; 즉, 형광 또는 인광할 수 있거나 황색, 오렌지색 또는 적색광을 발광할 수 있는 다양한 발광 화합물들이 발광층에서 사용된다. 특히, 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 포함하고, 3 개의 층이 청색, 녹색, 및 오렌지 또는 적색 발광을 나타내는 3-층계가 바람직하다 (기본 구조는, 예를 들면, WO 05/011013 참조). 마찬가지로, 넓은-밴드 발광 밴드를 가지고 따라서 백색 발광을 나타내는 발광기가 백색 발광에 적합하다.

[0097] 형광 도펀트를 위한 호스트로서 화학식 1의 화합물의 용도에 있어, 하나 이상의 치환체 R<sup>1</sup>이 단순 또는 융합된

아릴 또는 헤테로아릴기, 특히, 페닐, 오르토-, 메타 또는 파라-비페닐, 1- 또는 2-나프틸, 안트릴, 특히, 페닐 안트릴 또는 1- 또는 2-나프틸안트릴, 2-플루오레닐 및 2-스피로비플루오레닐 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼  $R^2$  로 치환될 수 있음) 에서 선택되는 것이 바람직하다. 특히, 이는 화학식 2a, 3a 및 4a 의 구조 상의 라디칼  $R^1$  에 적용한다.

[0098] 호스트 및 도펀트를 포함하는 계의 호스트 물질은 상기 계의 더 높은 비율로 존재하는 성분을 의미하는 것으로 여겨진다. 1 개의 호스트 및 복수의 도펀트를 포함하는 계에서, 호스트는 혼합물의 가장 높은 비율인 성분을 의미한다.

[0099] 발광층 내의 화학식 1 의 호스트 물질의 비율은 50.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 중량%, 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0 중량% 이다. 도펀트의 비율은 상응하게는 0.1 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 10.0 중량% 이다.

[0100] 형광 소자에서, 바람직한 도펀트는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 스티릴기 및 하나 이상의 아민, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 디스티릴아민은 두 개의 스티릴기 및 하나 이상의 아민, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 트리스티릴아민은 세 개의 스티릴기 및 하나 이상의 아민, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 테트라스티릴아민은 네 개의 스티릴기 및 하나 이상의 아민, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다. 본 발명을 위하여, 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접 결합된 세 개의 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 포함하는 화합물이고, 여기서 이들의 하나 이상은 14 이상의 방향족 고리 원자를 가지는 융합된 고리계를 의미하는 것으로 여겨진다. 스티릴기는 특히 바람직하게는 스티벤이고, 이는 또한 추가로 이중 결합 상 또는 방향족 고리상에서 치환될 수 있다. 상기 유형의 도펀트의 예는 치환 또는 비치환 트리스티릴벤아민 또는 예를 들면, WO 06/000388 및 비공개 특허 출원 DE 102004031000.9, EP 04028407.7 및 EP 05001891.0 에 기재된 추가의 도펀트이다. 또한, DE 102005023437.2 에 따른 화합물이 바람직하다.

[0101] 인광 도펀트를 위한 호스트로서 화학식 1 의 화합물의 용도에 있어, 하나 이상의 치환체  $R^1$  은 하나 이상의 C=O, P(=O)( $R^2$ ) 및/또는 SO<sub>2</sub> 기를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 기들은 특히 본 발명에 따른 중심 단위에 직접결합된 것이 바람직하고, 또한, 방향족 치환체를 1 개를 포함하는 것, 포스핀 옥시드의 경우 2 개를 추가로 포함하는 것이 특히 바람직하다. 특히, 이는 화학식 2a, 3a 및 4a 의 구조 상의 라디칼  $R^1$  에 적용한다.

[0102] 인광 소자에서, 도펀트는 바람직하게는 방향족 수가 20 초과인, 바람직하게는 38 초과 84 미만인, 특히 바람직하게는 56 초과 80 미만인 하나 이상의 성분을 포함하는 금속 착물의 부류에서 선택된다. 사용되는 인광 발광기는 바람직하게는 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸, 특히 이리듐 또는 백금을 포함하는 금속 착물이다. 인광 물질을 선행 기술에 따라 사용하는 것이 본 목적에 일반적으로 적합하다.

[0103] 또한, 화학식 1 의 화합물에 있어서, 하나 이상의 치환체  $R^1$  이 하나 이상의 비닐아릴 단위, 하나 이상의 스티벤 단위 및/또는 하나 이상의 아릴아미노 단위를 포함하는 경우, 발광 물질로서 적용되는 것이 바람직하다. 특히, 이는 화학식 2a, 3a 및 4a 의 구조 상의 라디칼  $R^1$  에 적용한다.

[0104] 발광층의 혼합물에 있어서, 화학식 1 의 화합물의 비율은 0.1 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20.0 중량%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0 중량% 이다. 상응하는 호스트 물질의 비율은 50.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 80.0 내지 99.5 중량%, 특히 바람직하게는 90.0 내지 99.0 중량% 이다.

[0105] 다음으로, 적합한 호스트 물질에는 다양한 부류의 물질이 있다. 바람직한 호스트 물질은 하기의 부류에서 선택된다: 올리고아릴렌 (예를 들면, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로비플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 융합된 방향족기를 포함하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들면, EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들면, WO 04/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들면, WO 04/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히, 케톤, 포스핀 옥시드, 술폰옥시드 등 (예를 들면, WO 05/084081 및 WO 05/084082 에 따름), 회전장애 이성질체 (예를 들면, 비공개 특허 출원 EP 04026402.0 에 따

름), 또는 보론산 유도체 (예를 들면, 비공개 특허 출원 EP 05009643.7 에 따름). 본 발명에 따른 적합한 호스트 물질은 또한 상기 언급한 화합물이다. 본 발명에 따른 화합물에 더하여, 특히 바람직한 호스트 물질은 나프탈렌, 안트라센 및/또는 파이렌을 포함하는 올리고아릴렌 또는 상기 화합물의 회전장에 이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀옥시드 및 술폭시드의 부류에서 선택된다. 본 발명에 따른 화합물에 추가로, 매우 바람직한 호스트 물질은 안트라센 및/또는 파이렌을 포함하는 올리고아릴렌 또는 상기 화합물의 회전장해 이성질체, 포스핀옥시드 및 술폭시드의 부류에서 선택된다. 본 발명을 위하여, 올리고아릴렌은 3 개의 아릴 또는 아릴렌기가 서로 결합된 화합물을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0106] 본 발명의 추가의 구현에서, 화학식 1 의 화합물은 정공-수송 물질 또는 정공-주입 물질로서 적용된다. 이어서 화합물은 바람직하게는 하나 이상의  $N(Ar)_2$  기, 바람직하게는 2 개의  $N(Ar)_2$  기로 치환된다. 특히, 이는 화학식 2a, 3a 및 4a 의 구조 상의 라디칼  $R^1$  에 적용한다. 상기 화합물은 바람직하게는 정공-수송층 또는 정공-주입층에 적용한다. 본 발명을 위하여, 정공-주입층은 애노드에 직접적으로 인접한 층이다. 본 발명을 위하여, 정공-수송층은 정공-주입층 및 발광층 사이에 위치한 층이다. 화학식 1 의 화합물이 정공-수송 물질 또는 정공-주입 물질로서 사용되는 경우, 이들은 전자-수용 화합물, 예를 들면,  $F_4$ -TCNQ 또는 EP 1476881 또는 EP 1596445 에 기재된 화합물로 도프되는 것이 바람직하다.

[0107] 또한, 화학식 1 의 화합물은 전자-수송 물질로서 적용되는 것이 바람직하다. 여기서, 하나 이상의 치환체  $R^1$  은 하나 이상의  $C=O$ ,  $P(=O)(R^2)$  및/또는  $SO_2$  를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 기들은 특히 본 발명에 따른 중심 단위에 직접결합된 것이 바람직하고, 또한, 방향족 치환체를 1 개를 포함하는 것, 포스핀 옥시드의 경우 2 개를 추가로 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 화합물은 전자-공여 화합물로 도프되는 것이 바람직할 수 있다. 특히, 이는 화학식 2a, 3a 및 4a 의 구조 상의 라디칼  $R^1$  에 적용한다. 또한, 상기 화합물은 전자-공여 화합물로 도프되는 것이 바람직할 수 있다.

[0108] 화학식 1 의 화합물은 또한 중합체 내에서, 중합체 골격, 발광 단위 및/또는 정공-수송 단위로서 적용될 수 있다. 여기서, 바람직한 치환 패턴은 상기 언급한 것들에 상응한다.

[0109] 또한, 하나 이상의 층이 승화법에 따라 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자가 바람직하다. 여기서, 상기 물질은 진공 승화 단위에서,  $10^{-5}$  mbar 이하, 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar, 특히 바람직하게는  $10^{-7}$  mbar 이하의 압력으로 증착된다.

[0110] 마찬가지로, 유기 전계 발광 소자에서, 하나 이상의 층은 OVPD (유기 증기상 증착) 방법 또는 담체-기체 승화의 도움으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 물질은  $10^{-5}$  mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다.

[0111] 예를 들어, 스펀 코팅, 또는 예를 들어, 스크린 인쇄, 철판 인쇄 (flexographic printing) 또는 오프셋 인쇄와 같은 원하는 임의의 인쇄 방법을 통해, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광유도 열영상(light induced thermal imaging), 열전달 인쇄(thermaltransfer printing)) 또는 잉크젯 인쇄를 통해서, 하나 이상의 층이 용액으로부터 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자가 또한 바람직하다. 가용성 화학식 1 의 화합물이 상기 목적을 위해 필수적이다. 화합물의 적합한 치환을 통해 고용해도가 달성될 수 있다.

[0112] 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계 발광 소자에서의 용도에서 높은 효율 및 높은 안정성을 가지며, 이는 특히 긴 수명으로부터 명백하다. 또한, 상기 화합물은 높은 유리 전이 온도를 갖는다.

**발명의 효과**

[0113] 본 발명의 명세서는 OLED 및 PLED 에 관한 본 발명의 화합물의 용도 및 상응하는 디스플레이에 관한 것이다. 명세서의 상기 제한 예도 불구하고, 당업자라면, 추가의 진보성 없이, 본원 발명에 따른 화합물을 다른 유기 전자 소자, 예를 들면, 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 셀 (LEC), 유기레이저 다이오드 (O-레이저) 또는 유기 광수용체의 추가의 용도로 또한 적용할 수 있다.

[0114] 본 발명은 마찬가지로 상응하는 소자에서 본 발명에 따른 화합물의 용도 및 상기 소자 자체에 관한 것이다.

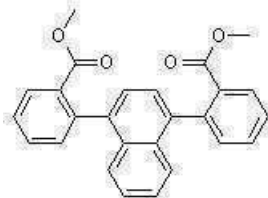
[0115] 본 발명은 하기의 실시예로 더욱 구체적으로 설명하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0116] 다르게 진술하지 않는 한, 하기 합성 방법을 보호-기체 분위기 하에서 수행하였다. 개시 물질은 ALDRICH 또는 ABCR로부터 구입하였다. 1,4-나프탈렌디보론산은 *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*(13), 3952~3960에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0117] **실시예 1: 4,10-테트라메틸-4H-10H-플루오레노[4,3,2-데]-안트라센 및 5,8-테트라메틸-5,8-디히드로벤조[rst]펜타펜의 합성**

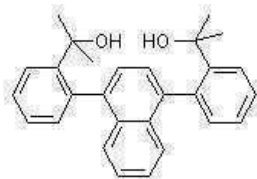
[0118] **a) 1,4-비스(2-메톡시카르보닐페닐)나프탈렌**



[0119]

[0120] Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1.55 g (0.1 mmol) 을, 격렬하게 교반된, 350 ml 물 및 350 ml THF 의 혼합물 중의, 메틸 2-브로모벤조에이트 2.16 g (7.1 mmol) 및 1,4-나프탈렌디보론산 10.1 g (28 mmol) 및 트리포타슘 포스페이트 18.9 g (6.6 mmol) 의 탈기된 현탁액에 첨가하고, 상기 혼합물은 60 시간 환류하였다. 냉각시킨 후, 상기 유기상을 분리하고, 물 200 ml 로 3 회 세척 및 포화 염화 나트륨 용액으로 1 회 세척하고, 이어서 황산 마그네슘으로 건조하였다. 유기상을 회전 증발기에서 감압하에 건조될 때까지 증발시켰다. 상기 방법으로 수득된 회색의 잔류물은 디옥산으로부터 재결정되었다. 침전된 결정을 흡입여과하고, 에탄올 50 ml 로 세척하고, 이어서 감압하에 건조하였다. 수율 : 13 g, 이론상 82 %.

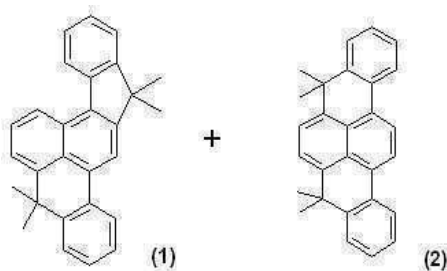
[0121] **b) 1,4-비스(2-메탄올- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸페닐)나프탈렌**



[0122]

[0123] 1,4-비스(2-메톡시카르보닐페닐)나프탈렌 30 g (75 mmol) 을 먼저 질소 대기하에, THF 2000 ml 에 주입하고, -78°C 로 냉각시키고, 2.2 M 메틸리튬 용액 175ml (378 mmol) 을 적가하였다. 이어서 혼합물을 -78°C 에서 16 시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 두었다. 포화된 NH<sub>4</sub>Cl 용액 125 ml 를 사용하여 가수분해 후, 침전물을 흡입여과하고, 에틸 아세테이트로 세척하였다. 여과액을 물로 2 회 추출하고, 유기상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 로서 건조하였다. 용매의 증발 후의 잔류물을 크로마토그래피로 정제하였다 (톨루엔/에틸 아세테이트 6:4). 수율 : 27 g, 이론상 93 %.

[0124] **c) 4,10-테트라메틸-4H-10H-플루오레노[4,3,2-데]안트라센 및 5,8-테트라메틸-5,8-디히드로벤조[rst]펜타펜**



[0125]

[0126] 폴리인산 200 g 을 먼저 주입하였다. 이어서, 1,4-비스(2-메탄올- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸)페닐 나프탈렌 25 g (63.05 mmol) 을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 20 시간 동안 교반하였다. 이어서, 얼음물을 혼합물에 천천히 첨가하였다. 침전된 고체를 흡입여과하고, 건조 캐비닛에서 건조하고, 에틸 아세테이트로 재결정하였다.

[0127]

수율 :

[0128]

4,10-테트라메틸-4H-10H-플루오렌-[4,3,2-데]안트라센 (1) : 9.9 g (이론상 45 %)

[0129]

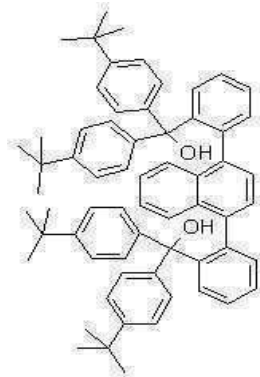
5,8-테트라메틸-5,8-디히드로벤조[*rst*]펜타펜 (2) : 6.6 g (이론상 30 %)

[0130]

실시예 2 : 5,8-테트라(*p-tert*-부틸페닐)-5,8-디히드로벤조[*rst*]펜타펜 및 4,10-테트라(*p-tert*-부틸페닐)-4H-10H-플루오레노[4,3,2-데]안트라센의 합성

[0131]

a) 1,4-비스[2-메탄올- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디(*p-tert*-부틸페닐)페닐]나프탈렌



[0132]

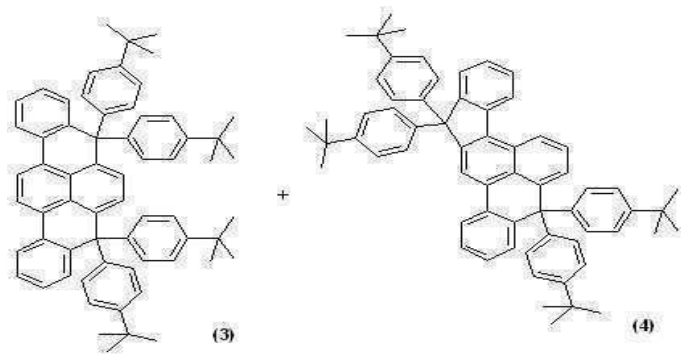
[0133]

1-브로모-4-*tert*-부틸벤젠 8.5 g (40 mmol) 을 먼저 질소 대기 하에, THF 50 ml 에 주입하고, -75°C 로 냉각하고, 1.6 M 의 *n*-부틸리튬 용액 25 ml (40 mmol) 를 적가하고, 혼합물을 상기 온도에서 2 시간 동안 교반하였다.

1,4-비스(2-메톡시카르보닐-페닐)나프탈렌 3.56 g (9 mmol) (실시예 1a 에 기재된 바와 같이 합성됨) 을 THF 50 ml 에 용해시키고, 이어서 온도가 -65°C 를 넘지 않게 하는 속도로 적가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 두었다. 물 200 ml 를 사용하여 가수분해 후, 침전물을 흡입여과하고, EtOH 로 헹궈내고, 에틸 아세테이트로 재결정하였다. 수율 : 15.8 g, 이론상 85 %.

[0134]

b) 5,8-테트라(*p-tert*-부틸페닐)-5,8-디히드로벤조[*rst*]펜타펜 및 4,10-테트라(*p-tert*-부틸페닐)-4H-10H-플루오레노[4,3,2-데]안트라센



[0135]

[0136]

1,4-비스[2-메탄올- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디(*p-tert*-부틸페닐)페닐]나프탈렌 9.7 g (11.2 mmol) 을 먼저 빙초산 120 ml 에 주입하고, 혼합물을 10 분 동안 교반하였다. 이어서, 진한 HCl 0.5 ml 를 첨가하고, 혼합물을 1 시간 동안 환류하였다. 이어서, 얼음물을 혼합물에 천천히 적가하였다. 침전된 고체를 흡입여과하고, 건조 캐비넷에서 건조시키고, 톨루엔으로부터 재결정하였다.

[0137]

수율 :

[0138]

5,8-테트라(*p-tert*-부틸페닐)-5,8-디히드로벤조[*rst*]펜타펜 (3) : 5.8 g, 이론상 50 %

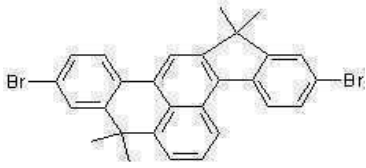
[0139]

4,10-테트라(*p-tert*-부틸페닐)-4H-10H-플루오레노[4,3,2-데]안트라센 (4) : 2.8 g, 이론상 30 %

[0140]

실시예 3 : 아민 D1 의 합성

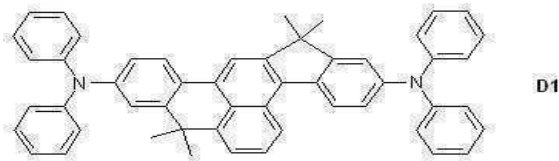
[0141] a) 화합물 1 의 브롬화



[0142]

[0143] 4,10-테트라메틸-4H-10H-플루오레노[4,3,2-디]안트라센 9.0 g (25 mmol) (1) 을 먼저 빛을 배제하고 디클로로메탄 30 ml 에 주입하고, 5°C 로 냉각하였다. 디클로로메탄 25 ml 내 브롬 2.7 ml (50 mmol) 을 15 분 동안 적가하고, 혼합물을 5°C 에서 추가로 7 시간 동안 교반하였다. 전환이 완료된 때, 에탄올 15 ml 을 첨가하여 반응을 종결하고, 생성물은 흡입여과하고, 에탄올로 수회 세척하고, 이어서 NMP 로부터 2 회 재결정하여, HPLC 에 따라, 순도 99.7 % 이상의 담황색 고체 11.2 g (이론상 86 %) 를 수득하였다.

[0144] b) 아민 D1 의 합성

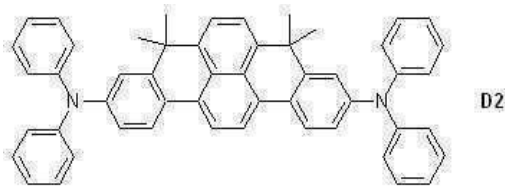


[0145]

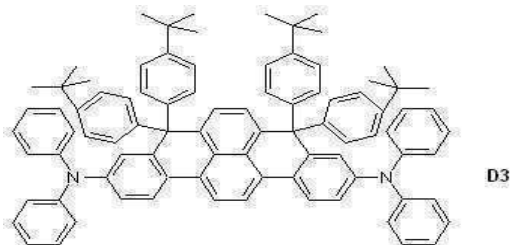
[0146] 실시예 3a 의 브롬 화합물 11.2 g (22 mmol) 및 디페닐아민 9.7 g (58 mmol) 을 무수 톨루엔 250 ml 에 현탁하였다. tri-tert-부틸포스핀 190 ml (0.9 mmol) 및 이어서 Pd(OAc)<sub>2</sub> 107 mg (0.5 mmol) 및 NaO<sup>t</sup>Bu 를 첨가하고, 반응 혼합물을 4 시간 동안 환류하였다. 반응이 완료되면, 물 150 ml 를 첨가하고, 고체를 흡입여과하고, 에탄올로 세척하고, 건조하였다. NMP 로부터 5 회 재결정, 끓는 에탄올로 2 회 추출 및 이어서 2 회 승화 (330°C, 2×10<sup>-5</sup> mbar) 하여, HPLC 에 따라, 순도 99.9 % 초과 의 담황색 고체 11.8 g (77 %) 를 수득하였다.

[0147] 실시예 4 내지 6 : 아민 D2, D3 및 D4 의 합성

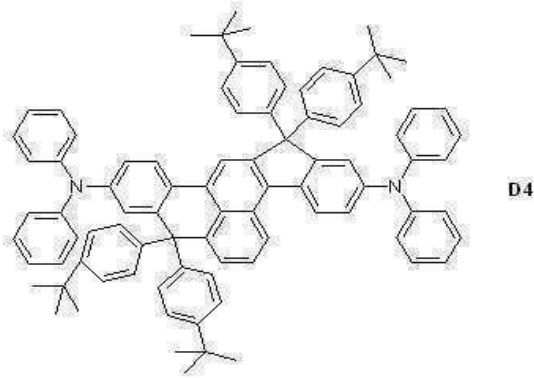
[0148] 실시예 3 과 유사하게, 상응하는 비스(디페닐아민) 유도체를 화합물 (2), (3) 및 (4) (실시예 1 및 2 에 기재된 바와 같이 합성됨) 을 브롬화 및 Hartwig-Buchwald 커플링에 의해 합성하였다. D2, D3 및 D4 의 구조를 하기에 나타낸다:



[0149]



[0150]



[0151]

[0152] **실시예 7: OLED 의 제조**

[0153] OLED를 WO 04/058911에 기재된 바와 같은 일반적인 방법으로 제조하였고, 각각에 경우에서 특정 상황을 적용하였다 (예를 들면 최적의 효율 또는 색채를 달성하기 위한 층-두께 변동).

[0154] 하기 실시예에서, 각종 OLED의 결과를 나타내었다. 발광층 및 정공-주입층에 더하여 사용된 기본 구조, 상기 물질 및 층 두께는 더 나은 비교를 위해 모든 실시예에서 동일하게 하였다. 하기 구조를 가지는 OLED를 상기-언급된 일반적인 방법과 유사한 방법으로 제조하였다:

[0155] 정공-주입층 (HIL) 0 nm 또는 20 nm **HIL 1**, 표 1 참조

[0156] 정공-수송층 (HTL) 40 nm 또는 20 nm NPB (중착; N-나프틸-N-페닐-4,4'-디아미노비페닐)

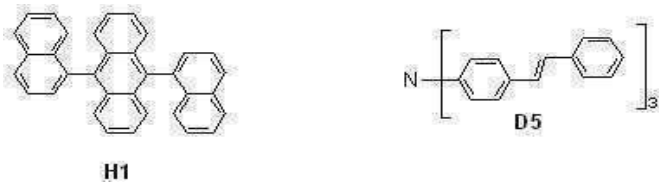
[0157] 발광층 (EML) 물질, 농도 및 층 두께에 있어, 표 1 참조

[0158] 전자 전도체 (ETL) 20 nm AlQ<sub>3</sub> (SynTec 로부터 구입; 트리스(퀴놀리나토)알루미늄(III))

[0159] LiF/Al (캐소드) 상부에 1 nm LiF, 150 nm Al

[0160] 상기 OLED 는 표준 방법에 의해 특징화되었다. 전계 발광 스펙트럼, 효율 (cd/A에서 측정됨), 전류/전압/밝기 특성 라인 (IUL 특성 라인) 으로부터 계산되는, 밝기의 기능으로서의 동력 효율 (lm/W에서 측정됨), 및 수명을 이 목적을 위하여 결정하였다. 수명은 초기 밝기 1000 cd/m<sup>2</sup> 이 절반으로 감소하는 시간으로 정의된다.

[0161] 표 1은 각 경우에 있어서, 층 두께를 포함하는 EML 및 HTL 의 조성에 따른 일부 OLED (실시예 8 내지 11)의 결과를 나타내었다. 여기서 OLED 는 정공-주입 물질 (실시예 9 및 11 에서 **D3** 사용), 발광층에서 호스트 물질 (실시예 8 및 9 에서 **(3)** 사용) 및/또는 발광층에서 도펀트 (실시예 10 및 11 에서 **D3** 사용)로서, 본 발명에 따른 화합물을 포함한다. 호스트 물질 **H1** 및 도펀트 **D5** 의 구조를 하기에 나타낸다:



[0162]

**표 1**

[0163]

실시예	HIL	HTL2	EML	최대 효율 (cd/A)	1000 에서 U(A) cd/m <sup>2</sup>	CIE <sup>a</sup>	수명 (h) <sup>b</sup>
8	-	NPB (40 nm)	<b>(3):D5(5%)</b> (30nm)	3.8	6.8	x=0.15 y=0.11	700
9	<b>D3</b> (20 nm)	NPB (20 nm)	<b>(3):D5(5%)</b> (30nm)	4.0	6.0	x=0.15 y=0.11	2200
10	-	NPB (40 nm)	<b>H1:D3(5%)</b> (30nm)	9.0	5.6	x=0.18 y=0.24	5500
11	<b>D3</b> (20 nm)	NPB (20 nm)	<b>H1:D3(5%)</b> (30nm)	11.0	5.8	x=0.18 y=0.24	8000

<sup>a</sup>CIE 측 : Commission Internationale de l'Eclairage (1931) 에 의한 색 좌표계

<sup>b</sup>수명 : 초기 밝기  $1000 \text{ cd/m}^2$  에서 측정한 초기 밝기가 50 % 밝기로 감소할 때까지의 시간

[0164] 요약하면, 표 1 에서 쉽게 볼 수 있는 것처럼, 화학식 1 에 따른 화합물을 포함하는 OLED 는 매우 긴 수명 및 양호한 효율을 갖는다. 따라서, 상기 화합물은 OLED 에 사용하기에 매우 적합하다.