



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0110895  
 (43) 공개일자 2010년10월13일

(51) Int. Cl.

*C09K 11/06* (2006.01) *C07C 15/60* (2006.01)  
*C07D 235/18* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7019981

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월13일  
 심사청구일자 **없음**

(85) 번역문제출일자 2010년09월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/001028

(87) 국제공개번호 WO 2009/100925

국제공개일자 2009년08월20일

(30) 우선권주장

10 2008 008 953.2 2008년02월13일 독일(DE)

(71) 출원인

**메르크 패트ент 게엠베하**

독일 64293 다틈스타트 프랑크푸르터 스트라세  
 250

(72) 발명자

**뷔징 아르네**

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 그라스뮈켄백  
 26

**하일 홀거**

독일 64295 다틈슈타트 보름저 슈트라쎄 17

**슈퇴셀 필립**

독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 조핀슈트라쎄  
 30

(74) 대리인

**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 유기 전계발광 소자용 신규 물질

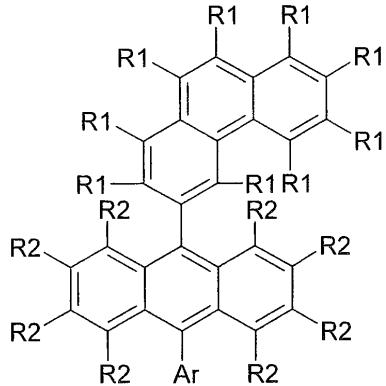
### (57) 요 약

본 발명은 화학식 (1)의 화합물, 및 이들 화합물이 발광층의 호스트 물질 및/또는 전자-수송 물질로서 사용되는 유기 전계발광 소자, 특히 청색-발광 소자에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 (1) 의 화합물:



화학식 (1)

식 중, 페난트렌 단위의 C-R1기는 또한 N으로 대체될 수 있고, 안트라센 단위의 하나 이상의 C-R2기는 또한 N으로 대체될 수 있으며, 사용된 기호에 대해 다음의 내용이 적용된다:

Ar 은 H, D, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 으로 치환될 수 있는, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계이고;

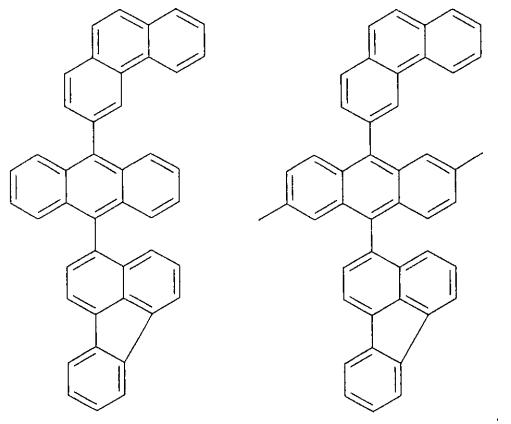
R1 은 각각 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar1)<sub>2</sub>, C(=O)Ar1, P(Ar1)<sub>2</sub>, P(=O)(Ar1)<sub>2</sub>, S(=O)Ar1, S(=O)<sub>2</sub>Ar1, CR3=CR3Ar1, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R3)<sub>3</sub>, B(OAr1)<sub>2</sub>, B(OR3)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R3, OH, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 으로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub>기는 R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, Ge(R3)<sub>2</sub>, Sn(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O, S 또는 CONR3 으로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub>로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음), 또는 상기 고리계의 조합이고;

R2 는 각각 동일 또는 상이하게 R1 이거나, 또는 2 개 이상의 인접한 치환기 R2 가 서로 단환 또는 다환식, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고;

Ar1 은 각각 동일 또는 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤�테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R3 으로 치환될 수 있음) 이고; 동일 질소 또는 인 원자에 결합되어 있는 2 개의 라디칼 Ar1 은 또한 여기서 단일 결합 또는 B(R3), C(R3)<sub>2</sub>, Si(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=NR3, C=C(R3)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R3), P(R3) 및 P(=O)R3 에서 선택되는 브릿지에 의해 서로 연결될 수 있고;

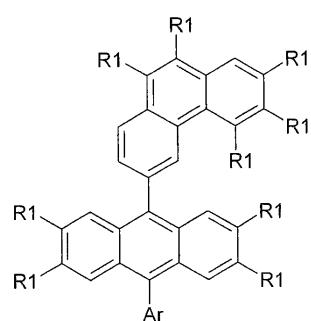
R3 은 각각 동일 또는 상이하게, H, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (또한, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 인접한 치환기 R3 은 여기서 또한 서로 단환 또는 다환식 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며;

하기 2 개의 화합물들은 본 발명에서 제외된다:

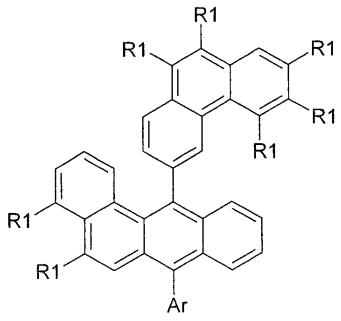


## 청구항 2

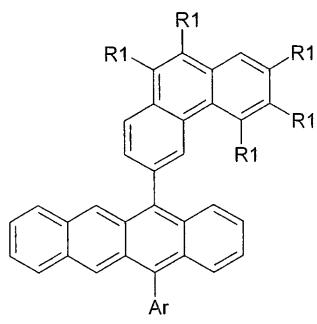
제 1 항에 있어서, 하기 화학식 (2) 내지 화학식 (7) 의 화합물:



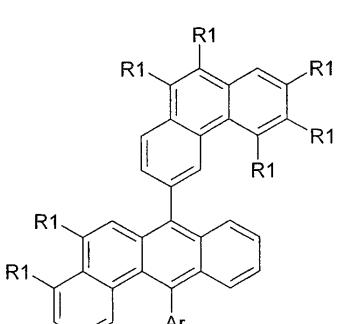
화학식 (2)



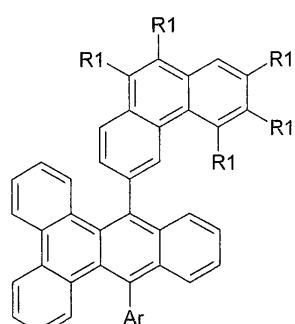
화학식 (3)



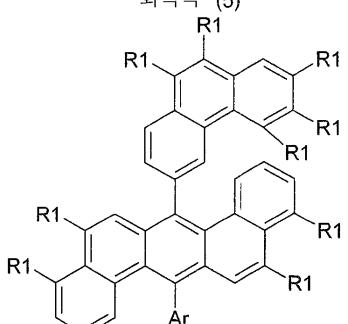
화학식 (4)



화학식 (5)



화학식 (6)



화학식 (7)

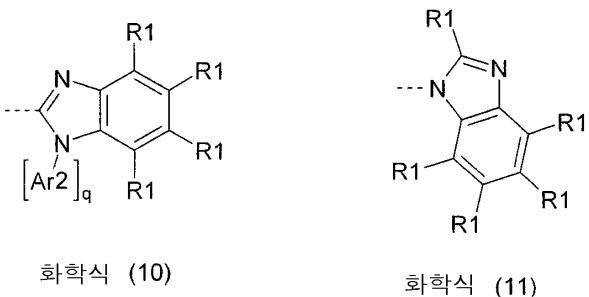
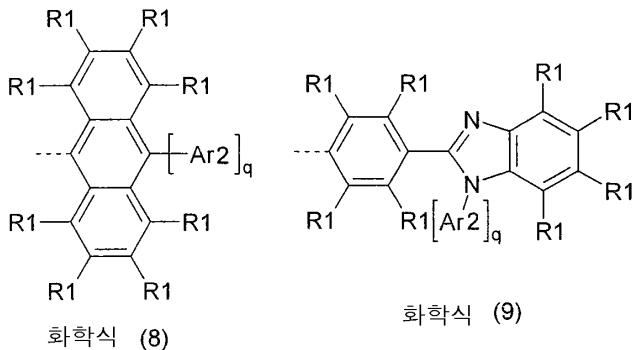
식 중, Ar 및 R1 은 제 1 항에 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.

## 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, Ar 기가 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 카르바졸, 폐난트렌, 벤즈안트라센, 크리센, 피렌, 폐난트롤린, 트리아진 및 벤즈이미다졸 기로부터 이루어지는 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar 기가 폐닐, 오르토-, 메타- 또는 파라-비페닐, 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3- 또는 9-폐난트레닐, 파라-페닐렌-1-나프틸, 파라-페닐렌-2-나프틸, 2-플루오레닐 또는 2-스페로비플루오레닐로부터 선택되며, 이들은 각각 하나 이상의 라디칼 R1 로 치환될 수 있거나, 또는 Ar 기가 하기 화학식 (8), (9), (10) 및 (11)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



식 중, R1 은 제 1 항에 주어진 의미를 갖고, 또한

Ar2 는 5 내지 16 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 바람직하게는 폐닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 9-안트릴, 크리세닐, 1-피렌닐, 2-피렌닐, 2-폐난트레닐, 3-폐난트레닐, 9-폐난트레닐, 2-벤즈이미다졸 또는 플루오란테닐이며, 이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R1 로 치환될 수 있고;

q 는 0, 1, 2 또는 3 이다.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 R1 및 R2 가 각각 동일 또는 상이하게 H, F, N(Ar1)<sub>2</sub>, C(=O)Ar1, P(Ar1)<sub>2</sub>, P(=O)(Ar1)<sub>2</sub>, S(=O)Ar1, S(=O)<sub>2</sub>Ar1, CR3=CR3Ar1, Si(R3)<sub>3</sub>, B(OAr1)<sub>2</sub>, B(OR3)<sub>2</sub>, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 으로 치환될 수 있으며 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, C=O, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O 또는 S 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음) 또는 상기 고리계의 조합을 나타내거나; 또는 화학식 (1) 의 화합물에서의 복수의 치환기 R2 가 서로 방향족 고리계를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법으로서, 반응성 이탈기, 특히 염소, 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르, 또는 상응하는 벤즈[a]안트라센 또는 테트라센에 의해 10-위치에서 치환되어 있는 9-아릴-치환된 안트라센을, 특히 염소, 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이

트, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 3-위치에서 관능기화되어 있는 페난트렌 유도체에 커플링하며, 상기 페난트렌과 또한 안트라센 둘 다, 벤즈안트라센 또는 테트라센이 하나 이상의 치환기 R1로 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서의 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 셀 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 또는 유기 광수용체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 소자.

#### 청구항 10

애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 하나 이상의 유기층이 발광층 또는 다른 층일 수 있으며 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 형광 도편트를 위한 호스트 물질로서 이용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

#### 청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 형광 도편트로서, 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르, 아릴아민, 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민, 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민 또는 디벤조인덴플루오렌아민 또는 디벤조인덴플루오렌아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

#### 청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 형광 또는 인광 소자에서 전자-수송 물질 또는 정공-차단 물질로서 이용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 유기 반도체 및 유기 전자 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

유기 반도체는 다양한 유형의 수많은 전자 장비 응용을 위해 개발되고 있다. 이러한 유기 반도체가 기능성 재료로 사용되는 유기 전계발광 소자 (OLED)의 구조는 예컨대 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136에 기재되어 있다. 그러나, 이러한 소자는 고품질 고수명 디스플레이에 사용될 수 있기 전에 추가적인 개선을 여전히 요구하고 있다. 따라서, 특히 암정색 (deep-blue)-발광 유기 전계발광 소자의 수명 및 효율에 대해서는 여전히 개선을 요하는 문제점을 나타낸다. 또한, 높은 열 안정성 및 높은 유리 전이 온도를 갖고 분해 없이 승화될 수 있는 화합물을 필요로 한다. 특히 높은 온도에서의 사용시 긴 수명을 달성하기 위해서는 높은 유리 전이 온도가 필수적이다.

[0003]

형광 OLED 의 경우, 주로 축합된 방향족 화합물, 특히 안트라센 유도체가 종래 기술에 따라 호스트 물질로서 사용되며, 특히 청색-발광 전계발광 소자의 경우 예컨대 9,10-비스(2-나프틸)안트라센이 사용된다 (US 5935721). WO 03/095445 및 CN 1362464 는 OLED 에 사용하는 9,10-비스(1-나프틸)안트라센 유도체를 개시하고 있다. 추가의 안트라센 유도체가 WO 01/076323, WO 01/021729, WO 04/013073, WO 04/018588, WO 03/087023 또는 WO 04/018587 에 개시되어 있다. 아릴-치환 피렌 및 크리센계 호스트 물질이 WO 04/016575 에 개시되어 있다. 고품질 응용을 위해서는 이용 가능한 개선된 호스트 물질을 가질 필요가 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004]

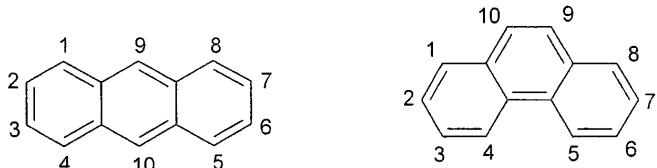
따라서, 유기 전자 소자에 있어서 양호한 효율 및 동시에 긴 수명을 제공하고, 소자의 생산 및 작동 과정에서 재생 가능한 결과를 유도하고, 높은 유리 전이 온도를 갖고, 분해 없이 승화될 수 있는 개선된 물질, 특히 형광 이미터용, 특히 청색-형광 이미터용 호스트 물질에 대한 요구가 계속 존재한다. 또한 전자-수송 물질에 대해서도 추가적인 개선이 요구된다.

[0005]

놀랍게도, 9-위치에서 3-페난트레닐기에 의해 치환된 안트라센 유도체 (안트라센과 또한 페난트렌 둘 다 추가 치환될 수 있다) 가 여기서 상당한 개선을 보이고 유기 전계발광 소자에 사용하기 매우 적합하다는 것을 발견하였다. 이러한 화합물들은 종래 기술에 따른 물질에 비해 유기 전자 소자의 효율 및 특히 수명의 증가가 달성될 수 있게 한다. 이는 특히 암청색-형광 소자에 적용된다. 또한, 이러한 화합물들은 높은 열 안정성을 갖는다. 일반적으로, 이들 물질은 높은 유리 전이 온도를 가지므로 유기 전자 소자에 사용하기 매우 적합하다. 따라서, 본 발명은 이러한 물질 및 유기 전자 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다.

[0006]

명확히 하기 위해, 안트라센 및 페난트렌 위치의 번호를 다음과 같이 붙인다.



[0007]

JP 2001/332384 는 페난트렌 유도체를 함유하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 페난트렌이 또한 다른 치환기들이외에도 방향족기에 의해 치환될 수 있는 소자를 청구하고 있다. 그러나, JP 2001/332384 는 특히 3-페난트레닐기가 9-위치에 결합되어 있는 안트라센이 유기 전계발광 소자에 있어서 특별히 양호한 결과를 달성한다는 것은 교시하고 있지 않다.

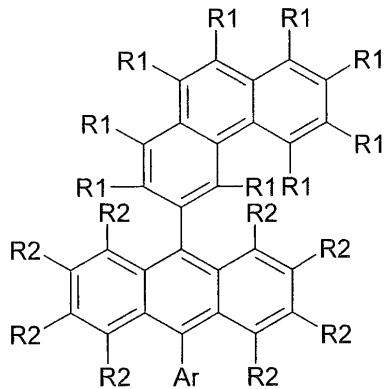
[0009]

WO 07/123256 은 일반적으로 유기 전계발광 소자에 사용하는 플루오란텐-9-안트라센 화합물을 청구하고 있다. 상기 안트라센은 또한 10-위치에서 추가적인 방향족기에 의해 치환될 수도 있다. 다수의 다른 방향족기들 이외에, 또한 안트라센의 10-위치에서 3-페난트레닐기를 함유하는 2 개의 구조가 언급되어 있다. 그러나, 이들 화합물의 독창적인 효과는 플루오란텐 단위와 9-안트라센 단위의 조합의 결과에 의한 것이다. 페난트레닐기의 존재에는 어떠한 중요성도 부여되지 않는다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010]

본 발명은 화학식 (1)의 화합물에 관한 것이다.



화학식 (1)

[0011]

식 중, 페난트렌 단위의 C-R1기는 또한 N으로 대체될 수 있고, 안트라센 단위의 하나 이상의 C-R2기는 또한 N으로 대체될 수 있으며, 사용된 기호에 대해 다음의 내용이 적용된다:

[0013]

Ar 은 H, D, 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 으로 치환될 수 있는, 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 혜테로방향족 고리계이고;

[0014]

R1 은 각각 동일 또는 상이하게, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar1)<sub>2</sub>, C(=O)Ar1, P(Ar1)<sub>2</sub>, P(=O)(Ar1)<sub>2</sub>, S(=O)Ar1, S(=O)<sub>2</sub>Ar1, CR3=CR3Ar1, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R3)<sub>3</sub>, B(OAr1)<sub>2</sub>, B(OR3)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R3, OH, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 으로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, Ge(R3)<sub>2</sub>, Sn(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O, S 또는 CONR3 으로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I, CN 또는 NO<sub>2</sub>로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 혜테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음) 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 혜테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음), 또는 상기 고리계의 조합이고;

[0015]

R2 는 각각 동일 또는 상이하게 R1 이거나, 또는 2 개 이상의 인접한 치환기 R2 가 서로 단환 또는 다환식, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고;

[0016]

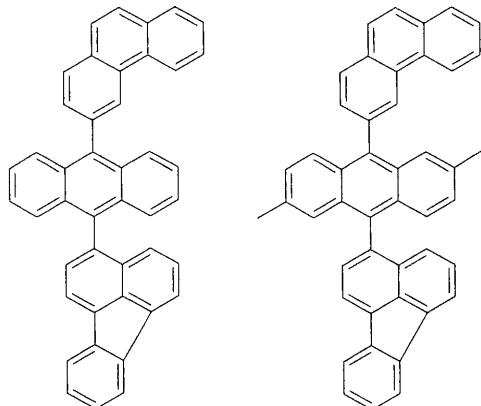
Ar1 은 각각 동일 또는 상이하게, 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 혜테로방향족 고리계 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R3 으로 치환될 수 있음) 이고; 동일 질소 또는 인 원자에 결합되어 있는 2 개의 라디칼 Ar1 은 또한 여기서 단일 결합 또는 B(R3), C(R3)<sub>2</sub>, Si(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=NR3, C=C(R3)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R3), P(R3) 및 P(=O)R3 에서 선택되는 브릿지에 의해 서로 연결될 수 있고;

[0017]

R3 은 각각 동일 또는 상이하게, H, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 혜테로방향족 탄화수소 라디칼 (여기서 또한 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음) 이고; 2 개 이상의 인접한 치환기 R3 이 여기서 또한 서로 단환 또는 다환식 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있으며;

[0018]

하기 2 개의 화합물들은 본 발명에서 제외된다:



[0019]

[0020]

화학식 (1) 의 화합물은 바람직하게는 70 °C 초과, 특히 바람직하게는 100 °C 초과, 매우 특히 바람직하게는 120 °C 초과의 유리 전이 온도  $T_g$  를 갖는다.

[0021]

본 발명의 바람직한 구현예에서, Ar 은 플루오란텐기를 나타내지 않고, 또한 안트라센에 직접 연결된 플루오란텐기를 포함하지 않는다.

[0022]

본 발명의 목적을 위해, 아릴기는 6 내지 60 개의 C 원자를 포함하고; 본 발명의 목적을 위해, 헤테로아릴은 2 내지 60 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자 (단, C 원자 및 헤테로원자의 합은 5 이상임) 를 포함한다.

상기 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 여기서, 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단일 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단일 헤테로방향족 고리, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 아릴 또는 헤테로아릴기, 예컨대, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 벤즈이미다졸, 페난트렌 등을 의미한다.

[0023]

본 발명의 목적을 위해, 방향족 고리계는 고리계 내에 6 내지 60 개의 C 원자를 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 헤테로방향족 고리계는 고리계 내에 2 내지 60 개의 C 원자 및 하나 이상의 헤테로원자 (단, C 원자 및 헤테로원자의 합은 5 이상임) 를 포함한다. 상기 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 목적을 위해, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 아릴 또는 헤테로아릴기만 포함할 필요는 없으며, 대신에 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기는 예컨대  $sp^3$ -혼성된 C, N 또는 O 원자와 같은, 짧은 비방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자가 10% 미만임) 에 의해 방해받을 수도 있는 계를 의미한다. 따라서, 예컨대 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 시스- 및 트랜스-인데노플루오렌, 벤즈인데노플루오렌, 디벤조인데노플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤, 벤조페논 등과 같은 계가 또한 본 발명의 목적을 위한 방향족 고리계를 의미한다. 마찬가지로 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 복수의 아릴 또는 헤테로아릴기가 단일 결합에 의해 서로 연결되어 있는 계, 예컨대 비페닐, 테르페닐 또는 비피리딘을 의미한다.

[0024]

본 발명의 목적을 위해,  $C_1$ - 내지  $C_{40}$ -알킬기 (여기서 또한 각각의 H 원자 또는  $CH_2$  기는 상기 언급된 기로 치환될 수 있다) 는 특히 바람직하게는 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, 웬타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 웬테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부테닐, 웬티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미한다.  $C_1$ - 내지  $C_{40}$ -알콕시기는 특히 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로포시, i-프로포시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미한다. 5~60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 또한 각 경우에 상기 언급된 라디칼 R 로 치환될 수도 있고, 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있음) 는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 나프타센, 웬타센, 벤즈안트라센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트룩센, 이소트룩센, 스피로트룩센, 스피로이소트룩센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티

오펜, 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, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프록사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자페렌, 2,3-디아자페렌, 1,6-디아자페렌, 1,8-디아자페렌, 4,5-디아자페렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기를 의미한다.

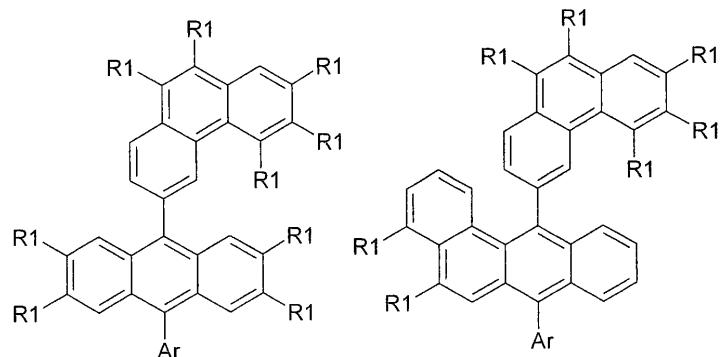
[0025]

본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 의 안트라센 단위의 최대 하나의 C-R2 기가 N 으로 대체된다. 특히 바람직하게는 어떠한 C-R2 기도 N 으로 대체되지 않으며, 즉 안트라센이긴 하지만 해테로시클릴은 아니다.

또한 바람직하게는 페난트렌 단위의 어떠한 C-R1 기도 또한 N 으로 대체되지 않으며, 즉 페난트렌이긴 하지만 해테로시클릴은 아니다.

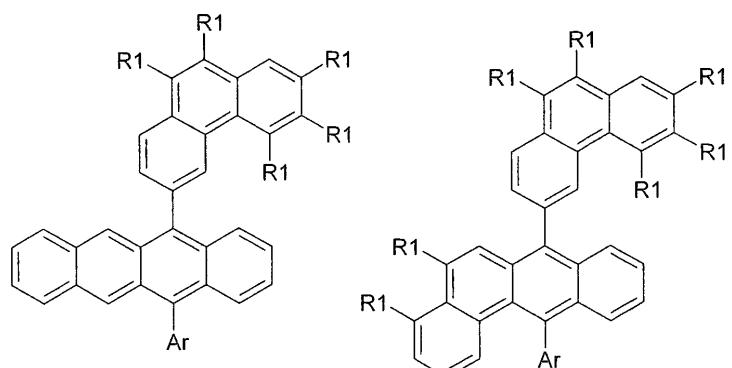
[0026]

본 발명의 바람직한 구현예는 하기 화학식 (2) 내지 화학식 (7) 의 화합물이다:



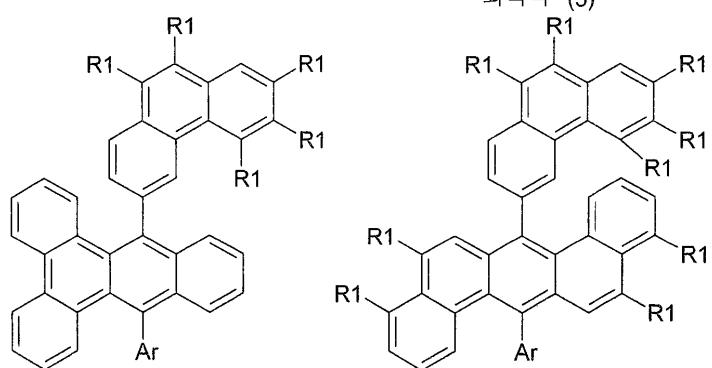
화학식 (2)

화학식 (3)



화학식 (4)

화학식 (5)



화학식 (6)

화학식 (7)

[0027]

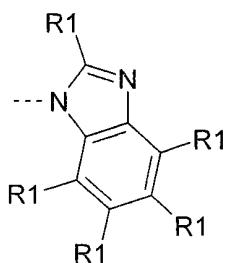
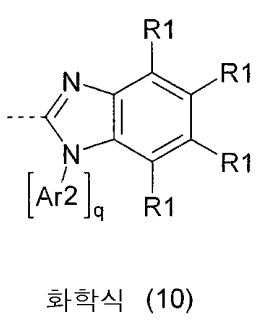
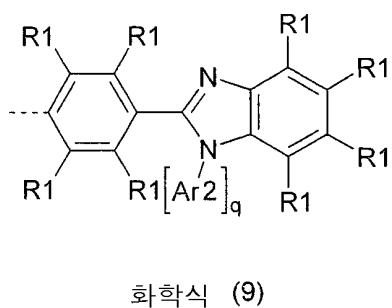
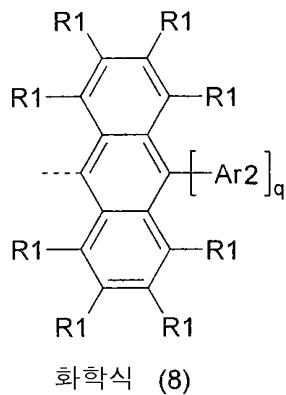
식 중, Ar 및 R1 은 상기한 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0028]

화학식 (5) 의 Ar 기는 바람직하게는 H 또는 D 를 나타낸다.

[0029]

화학식 (2) ~ (4), (6), (7) 에서, Ar 기는, 바람직하게는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 으로 치환될 수 있는 5 대지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다. Ar 기는 특히 바람직하게는 방향족 또는 헤테로방향족기인 벤젠, 나트탈렌, 안트라센, 카르바졸, 페난트렌, 벤즈안트라센, 크리센, 피렌, 페난트롤린, 트리아진 및 벤즈이미다졸로부터 이루어진다. 매우 특히 바람직한 Ar 기는 페닐, 오르토-, 메타- 또는 파라-비페닐, 1- 또는 2-나프틸, 2-, 3- 또는 9-페난트레닐, 파라-페닐렌-1-나프틸, 파라-페닐렌-2-나프틸, 2-플루오레닐 또는 2-스페로비플루오레닐 (이들은 각각 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 으로 치환될 수 있음)로부터 선택되거나, 또는 Ar 기는 하기 화학식 (8), (9), (10) 또는 (11)로부터 선택된다:



[0031]

식 중, R1 은 상기 주어진 의미를 갖고,

[0033]

Ar2 는 5 내지 16 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 9-안트릴, 크리세닐, 1-페레닐, 2-페레닐, 2-페난트레닐, 3-페난트레닐, 9-페난트레닐, 2-벤즈이미다졸 또는 플루오란테닐이며, 이를 각각은 하나 이상의 라디칼 R1 으로 치환될 수 있고;

[0034]

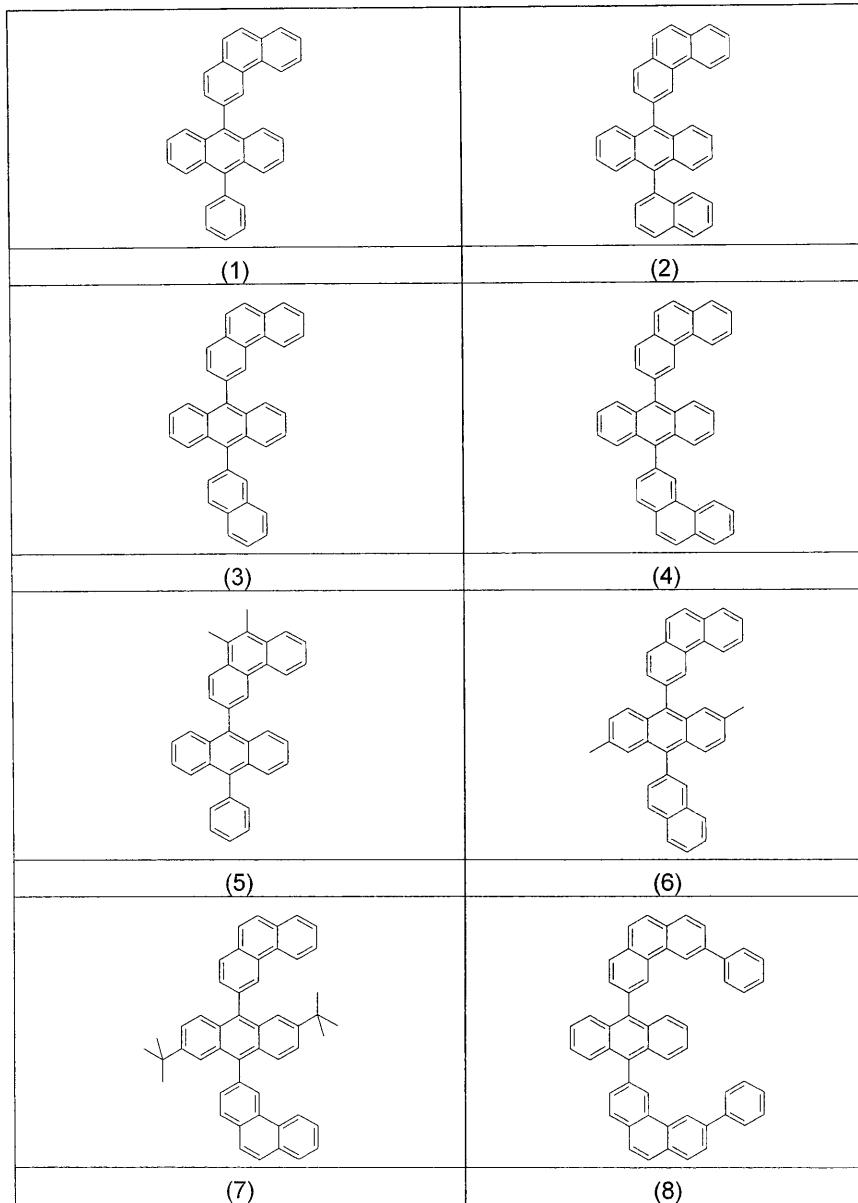
q 는 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 1 이다.

[0035]

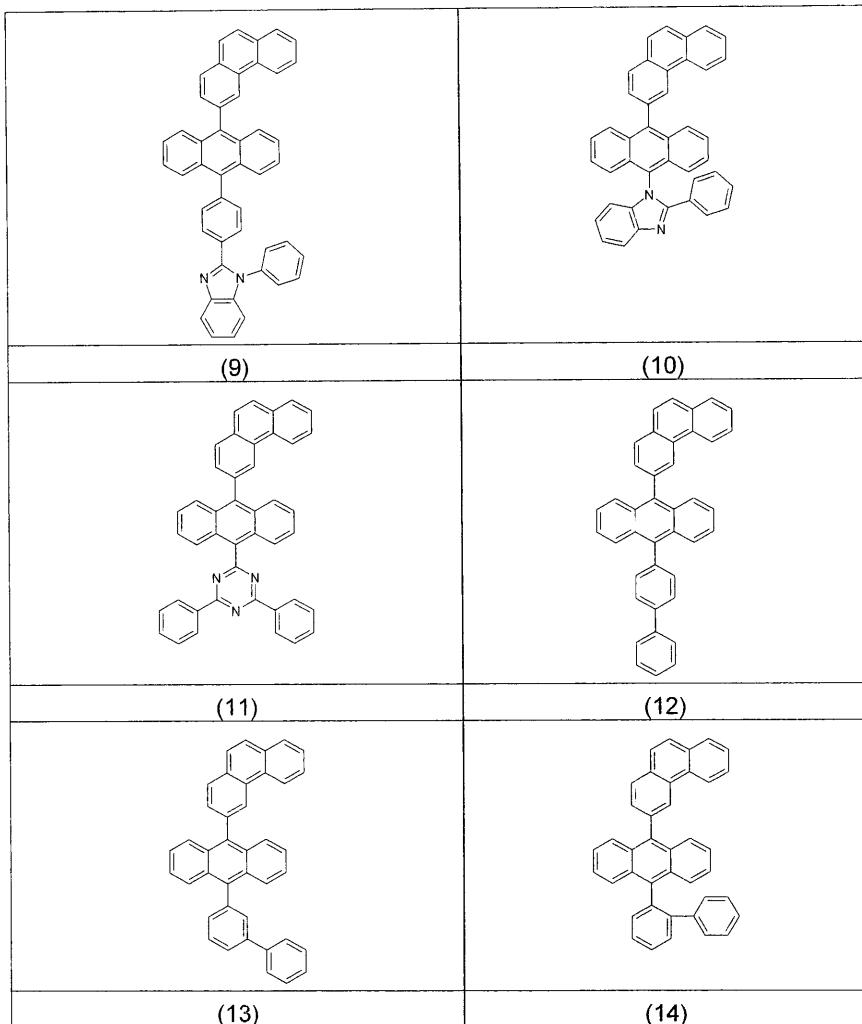
화학식 (1) 의 화합물 및 화학식 (2) 내지 (7) 의 화합물에서의 기호 R1 및 R2 는 바람직하게는 각각 동일 또는 상이하게 H, F, N(Ar1)<sub>2</sub>, C(=O)Ar1, P(Ar1)<sub>2</sub>, P(=O)(Ar1)<sub>2</sub>, S(=O)Ar1, S(=O)<sub>2</sub>Ar1, CR3=CR3Ar1, Si(R3)<sub>3</sub>, B(OAr1)<sub>2</sub>, B(OR3)<sub>2</sub>, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기, 또는 3 내지 20 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 으로 치환될 수 있으며 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, C=O, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O 또는 S 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음), 또는 상기 고리계의 조합을 나타낸다. 화학식 (1) 의 화합물에서의 라디칼 R2 는 더욱 바람직하게는 방향족 고리계를 형성한다. 화학식 (1) 의 화합물 및 화학식 (2) 내지 (7) 의 화합물에서의 기호 R1 및 R2 는 특히 바람직하게는 각각 동일 또는 상이하게 H, F, N(Ar1)<sub>2</sub>, C(=O)Ar1, P(=O)(Ar1)<sub>2</sub>, S(=O)Ar1, CR3=CR3Ar1, Si(R3)<sub>3</sub>, B(OAr1)<sub>2</sub>, B(OR3)<sub>2</sub>, 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 3 내지 10 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 고리형 알킬기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R3 으로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 R3C=CR3, C≡C, NR3 또는 O 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음) 또는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤�테로방향족 고리계 (이들 각각은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 로 치환될 수 있음), 또는 상기 고리계의 조합을 나타낸다.

[0036]

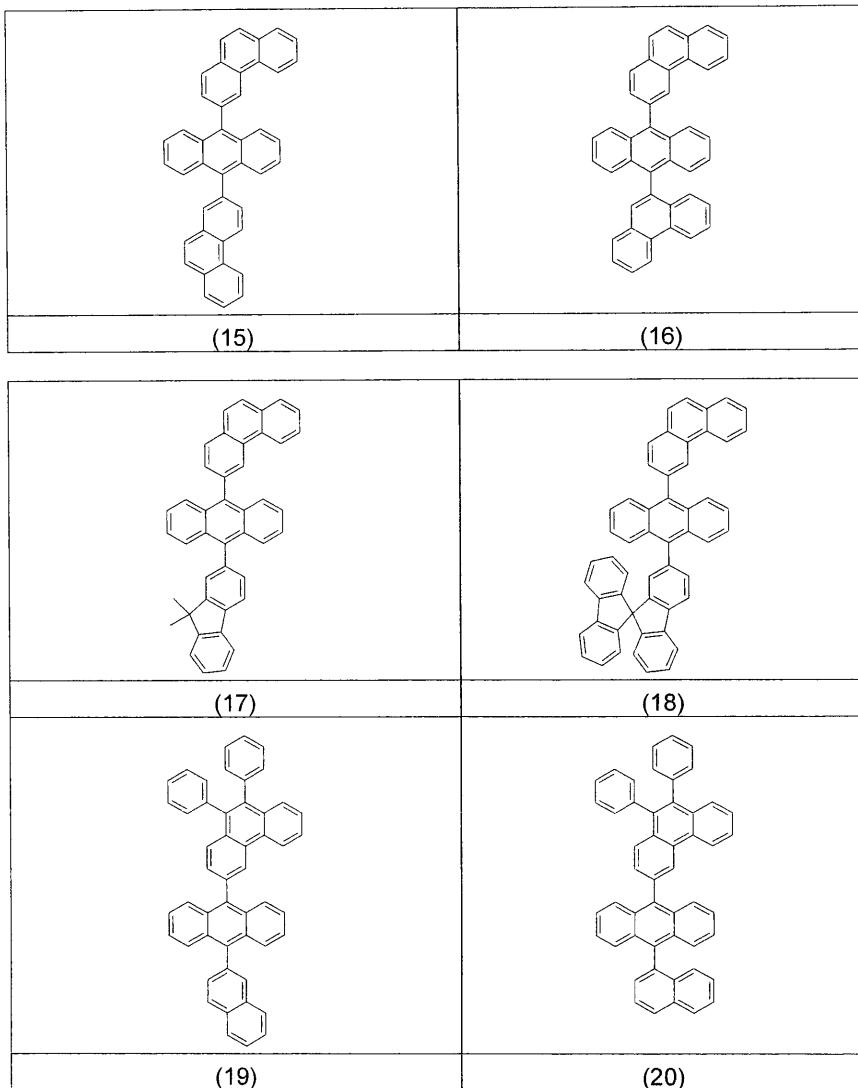
바람직한 화학식 (1) 또는 화학식 (2) 내지 (7) 의 화합물의 예는 하기에 나타내는 구조 (1) 내지 (122) 이다.



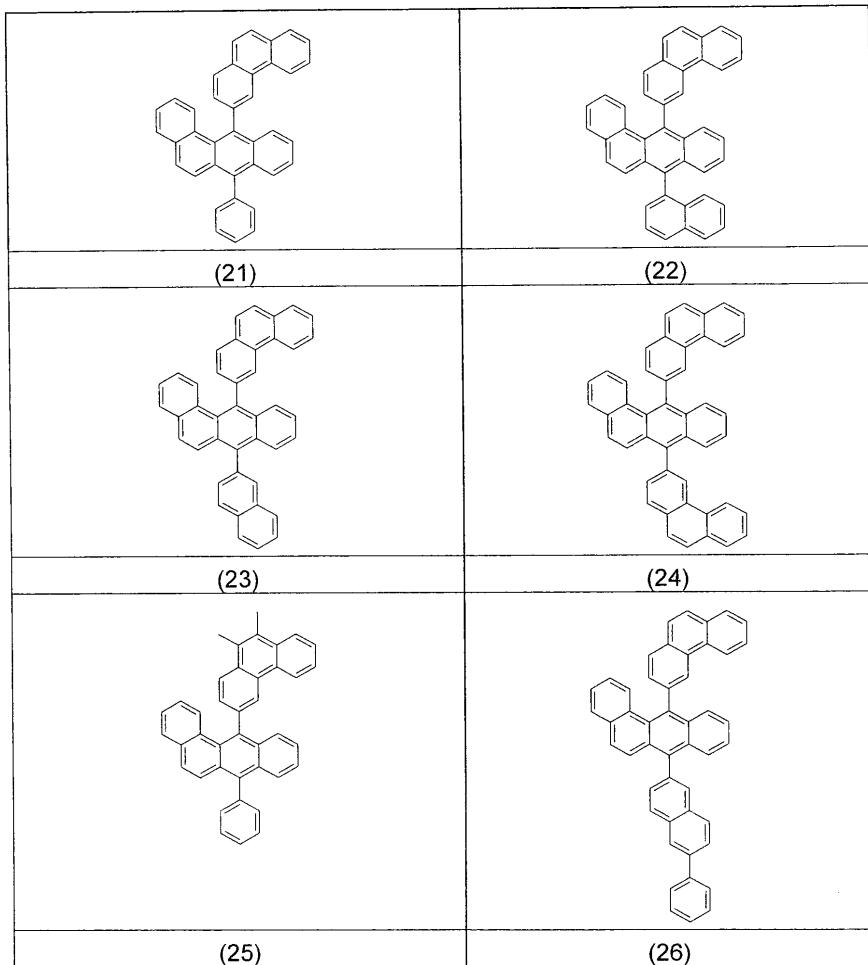
[0037]



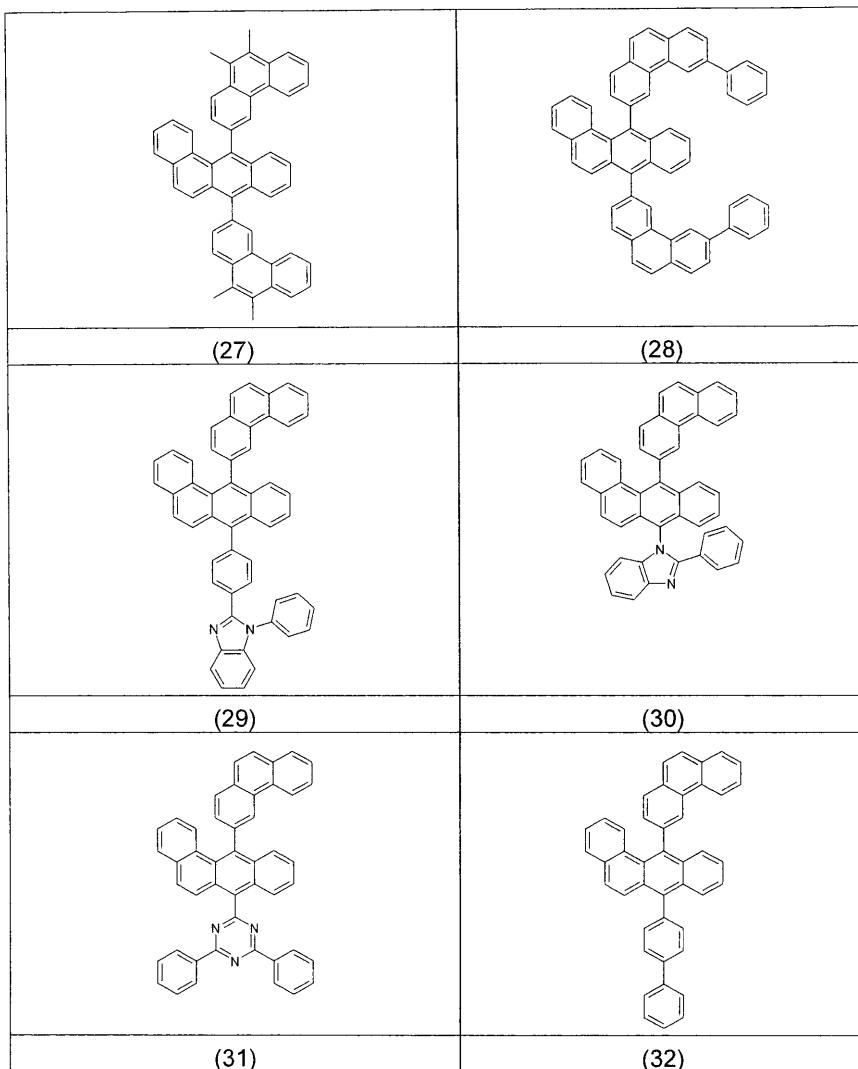
[0038]



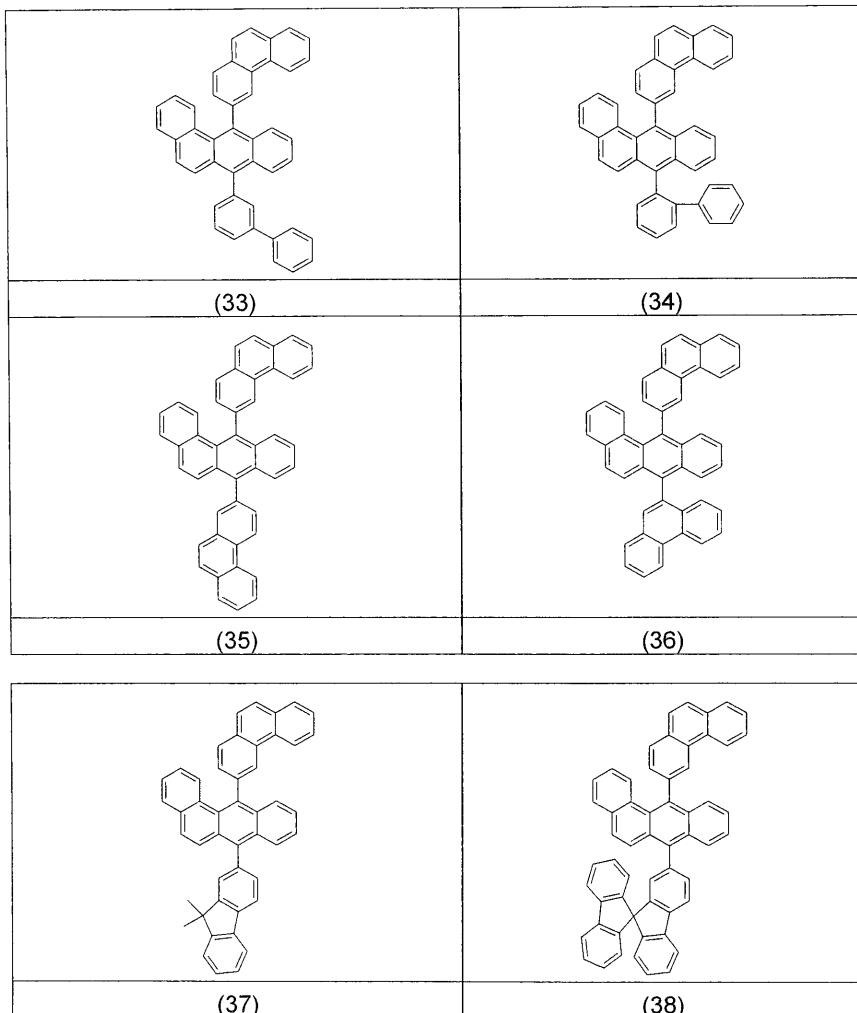
[0039]



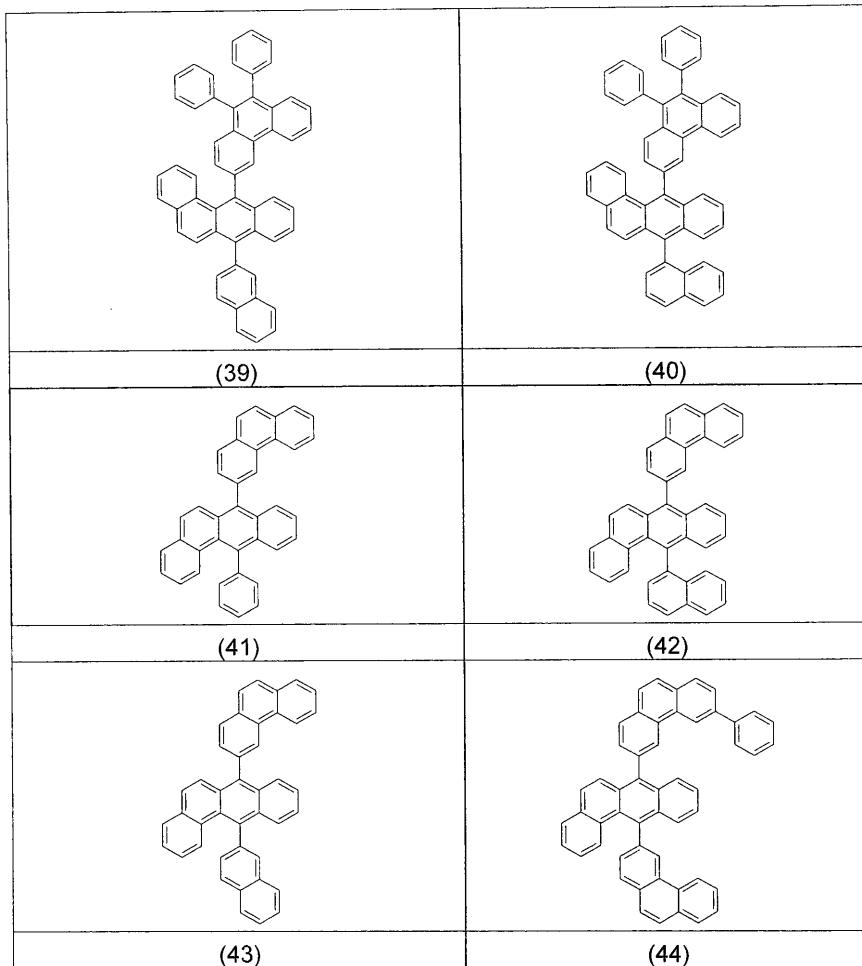
[0040]



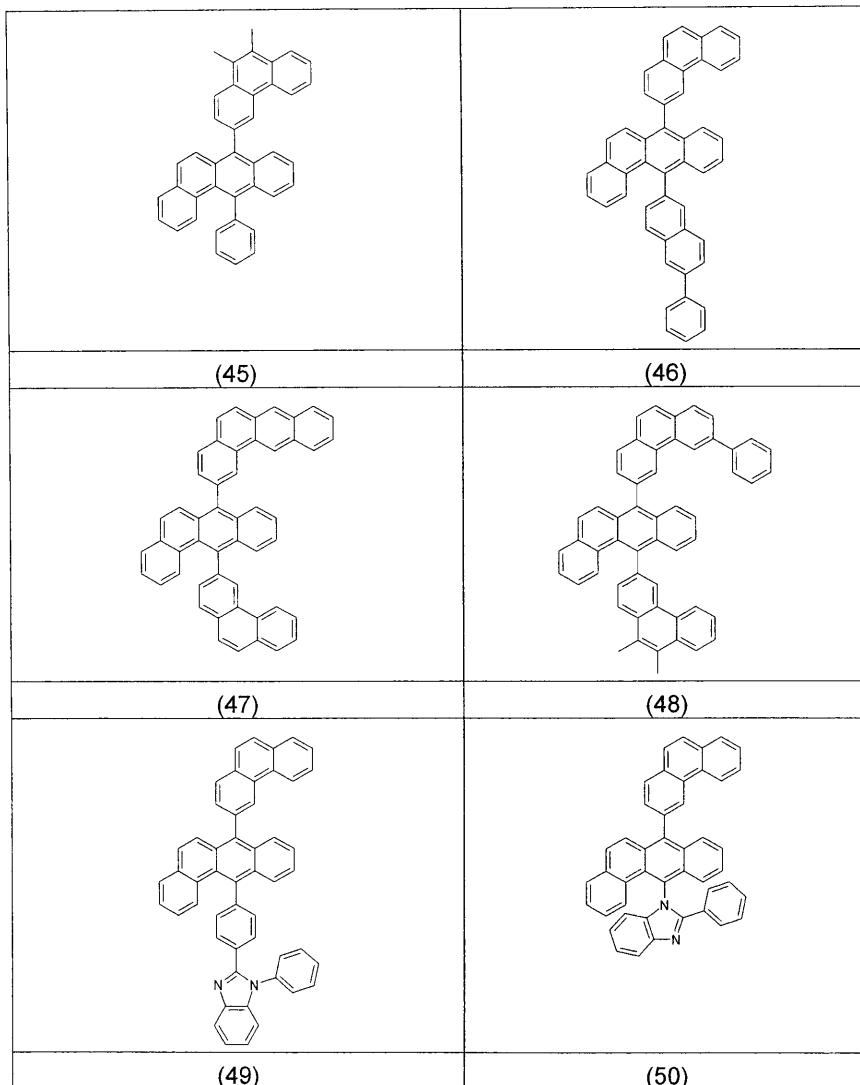
[0041]



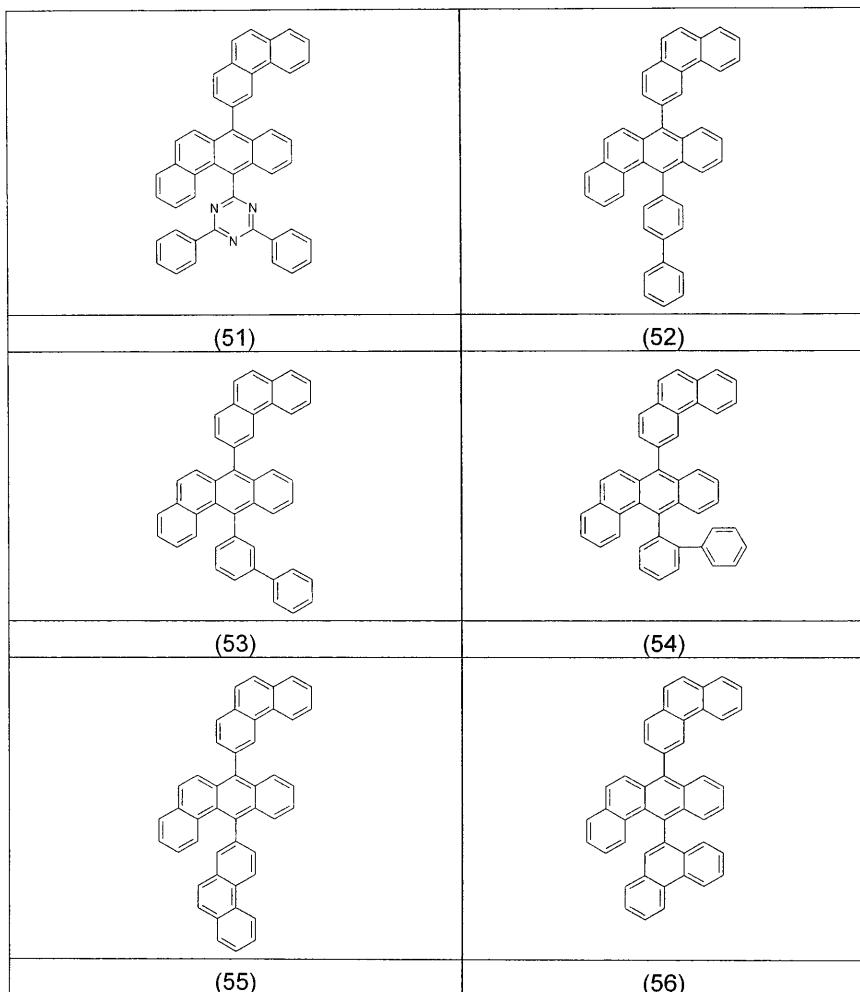
[0042]



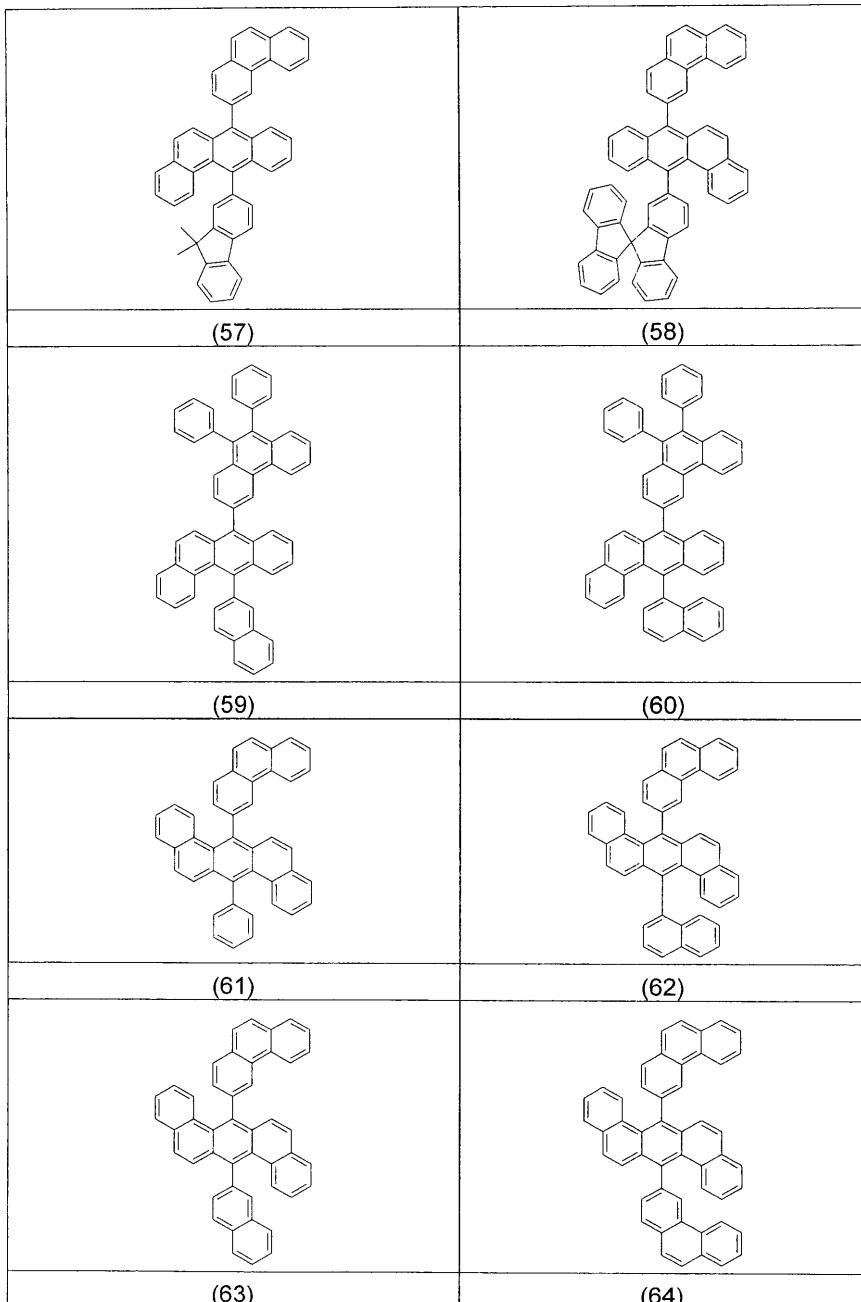
[0043]



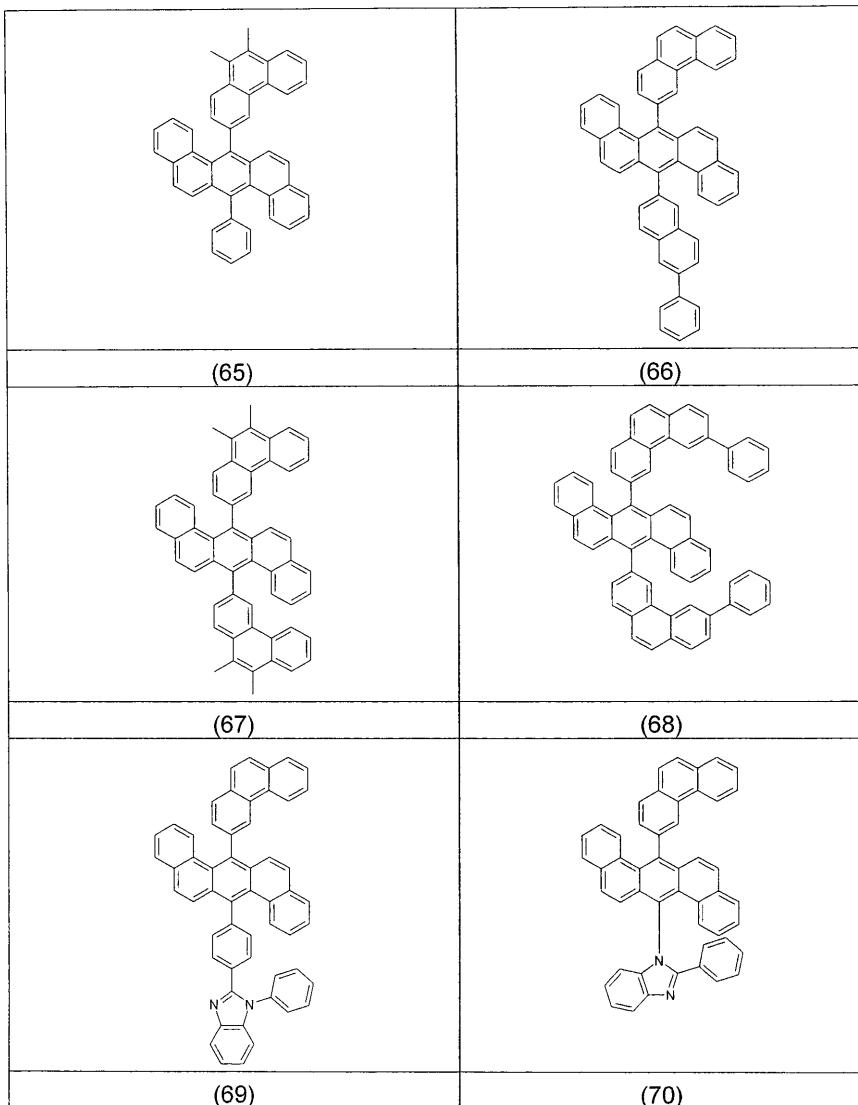
[0044]



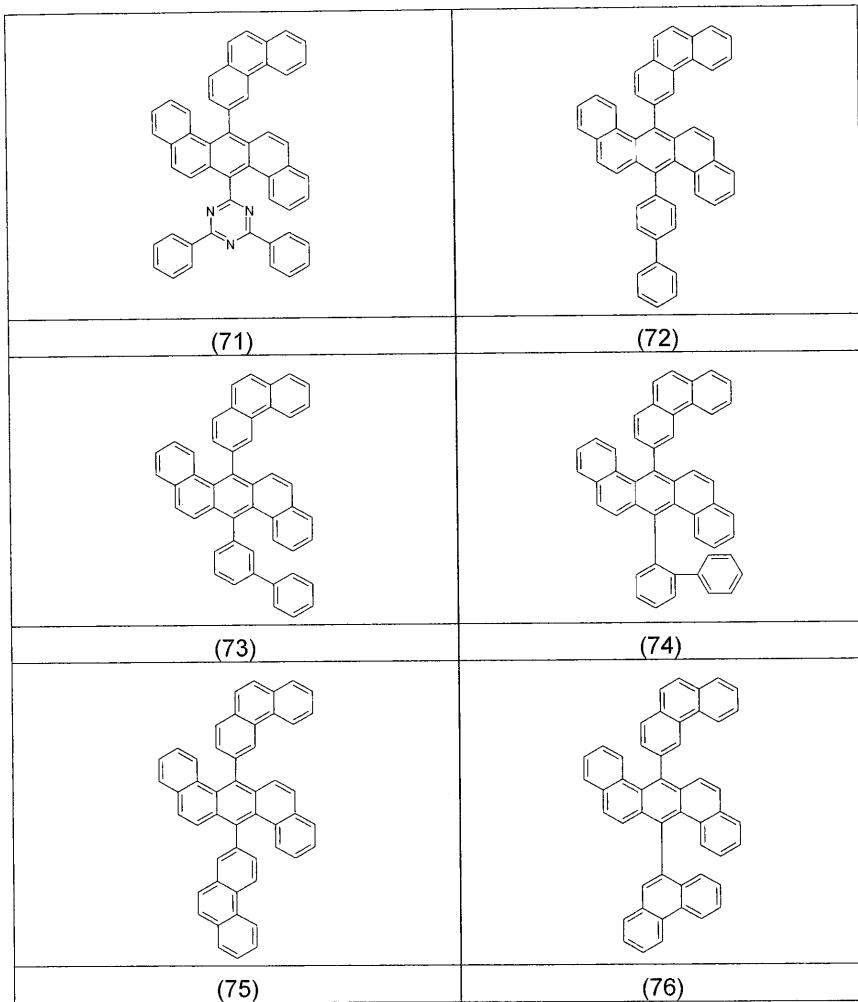
[0045]



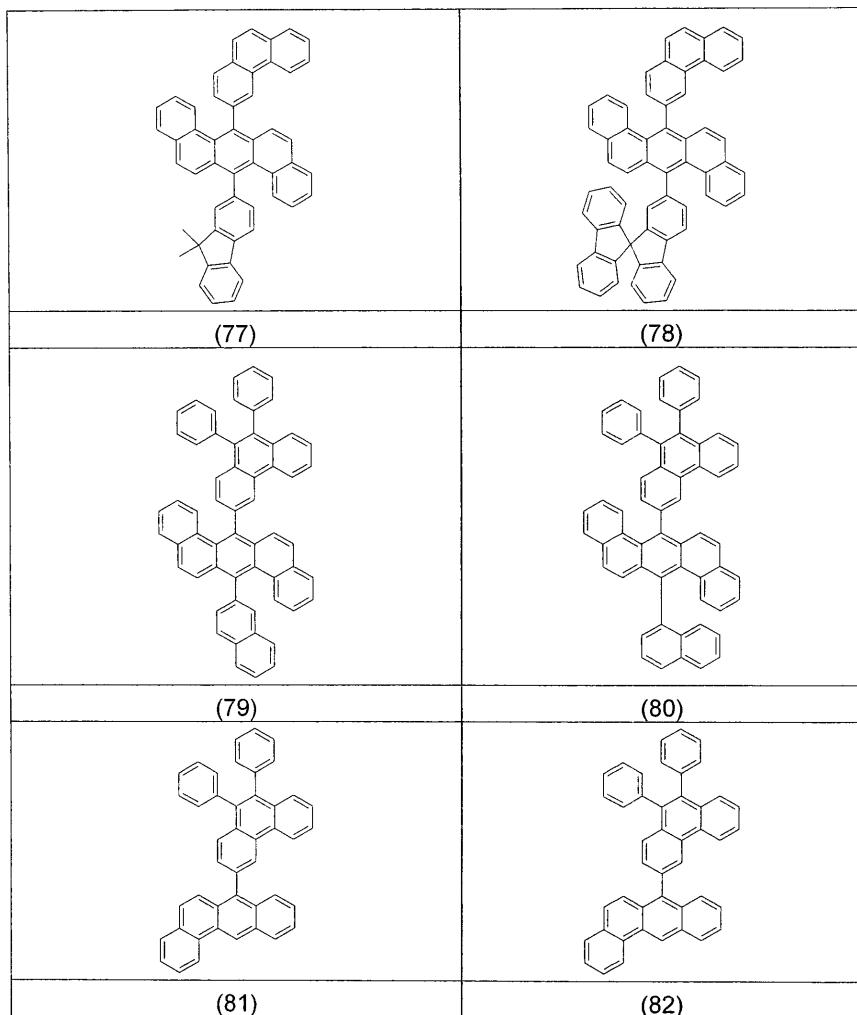
[0046]



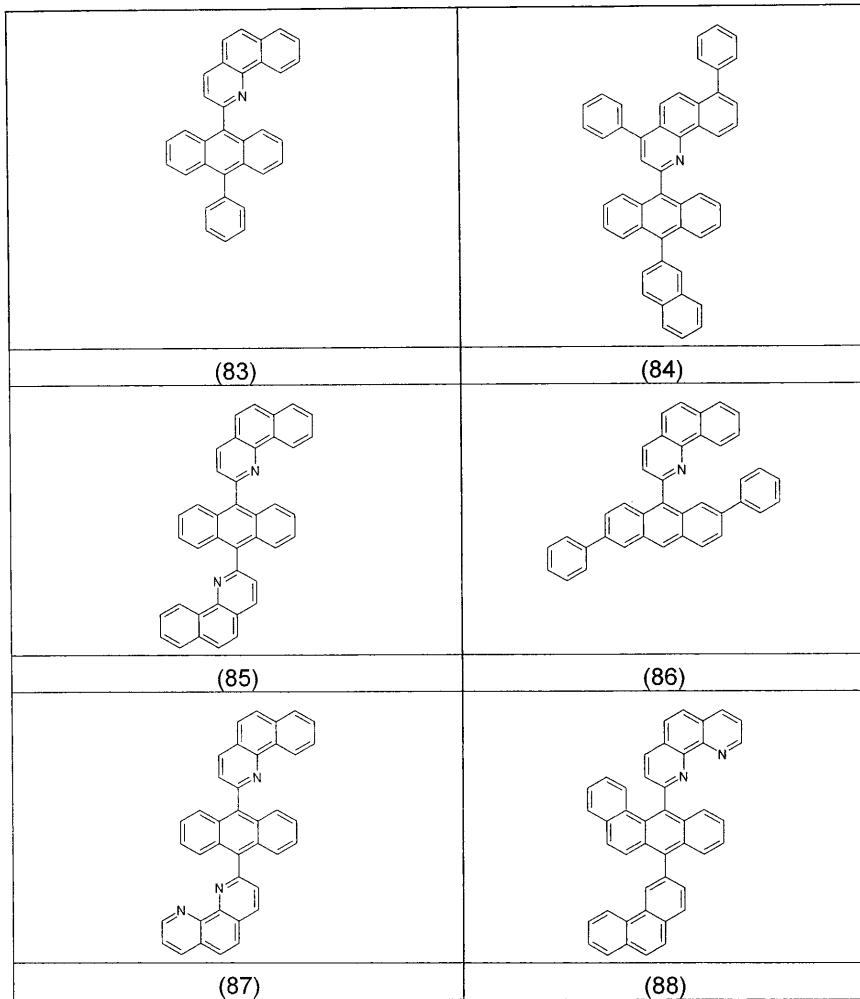
[0047]



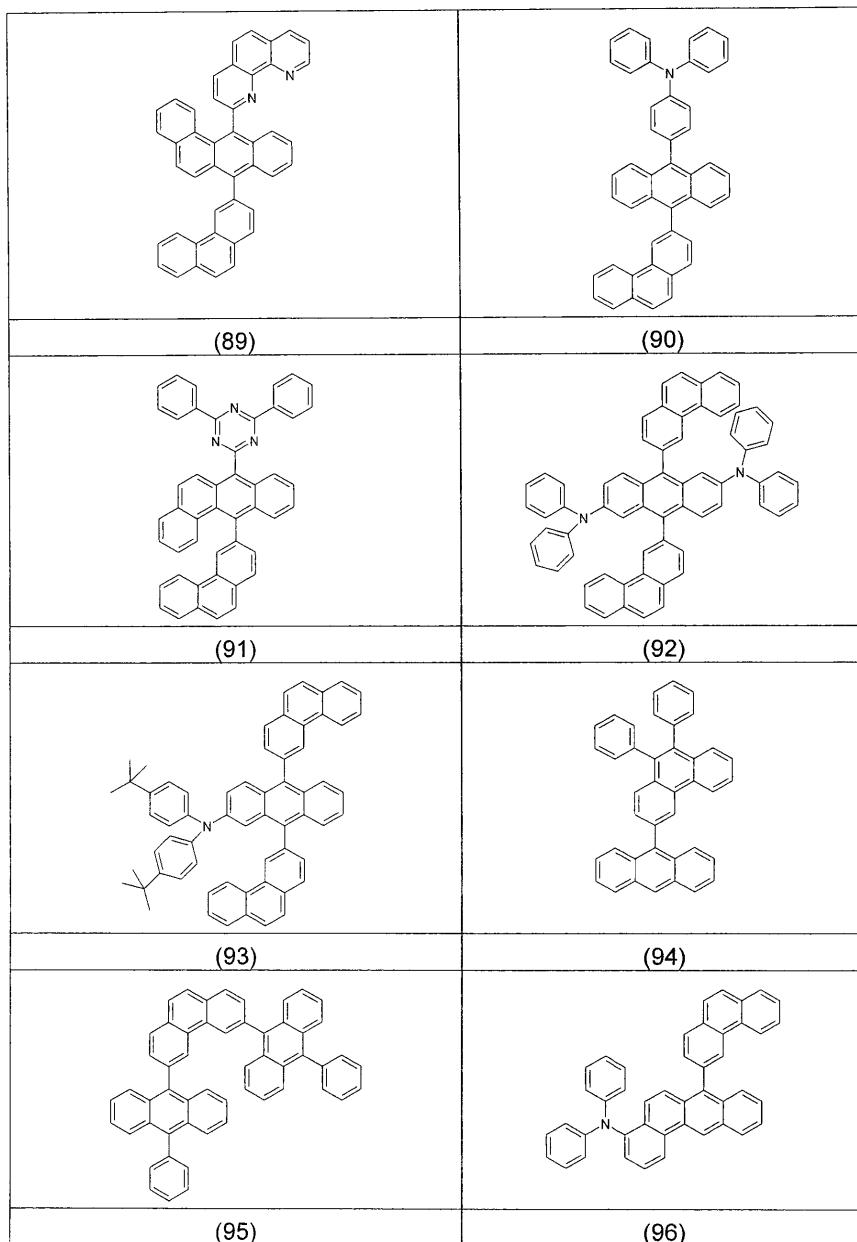
[0048]



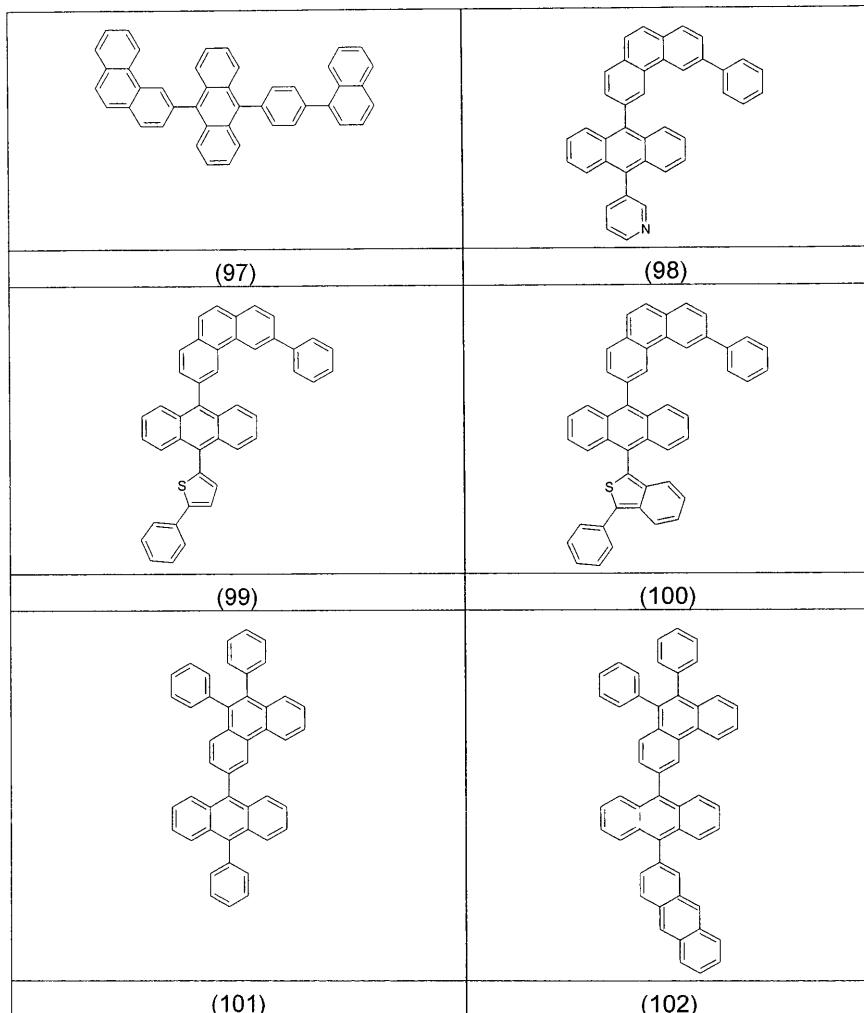
[0049]



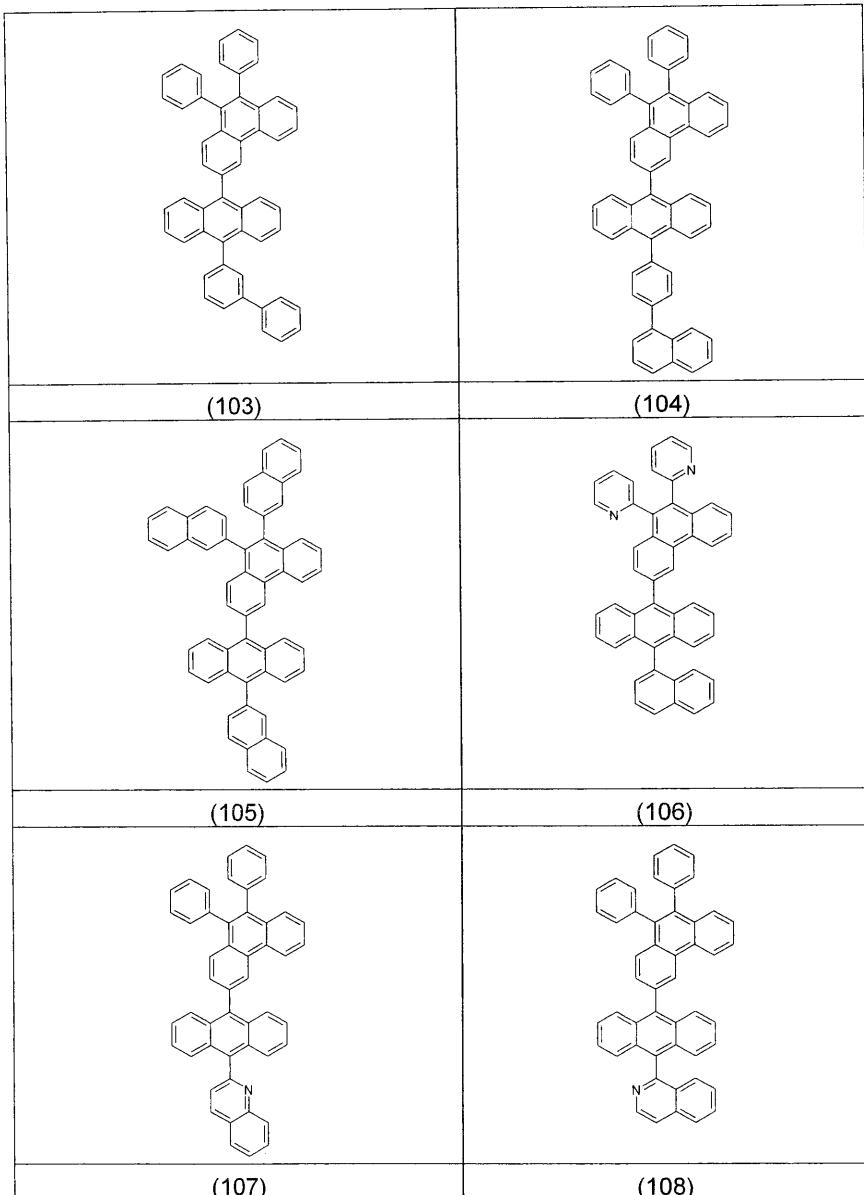
[0050]



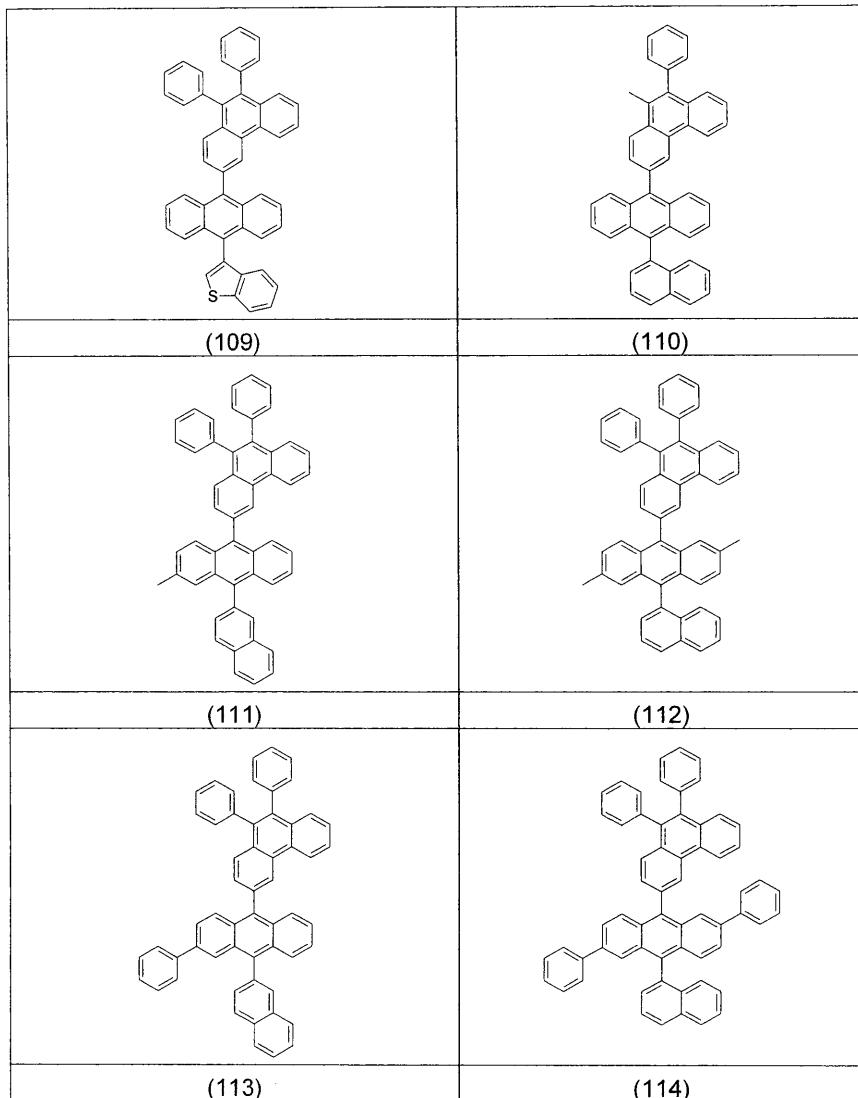
[0051]



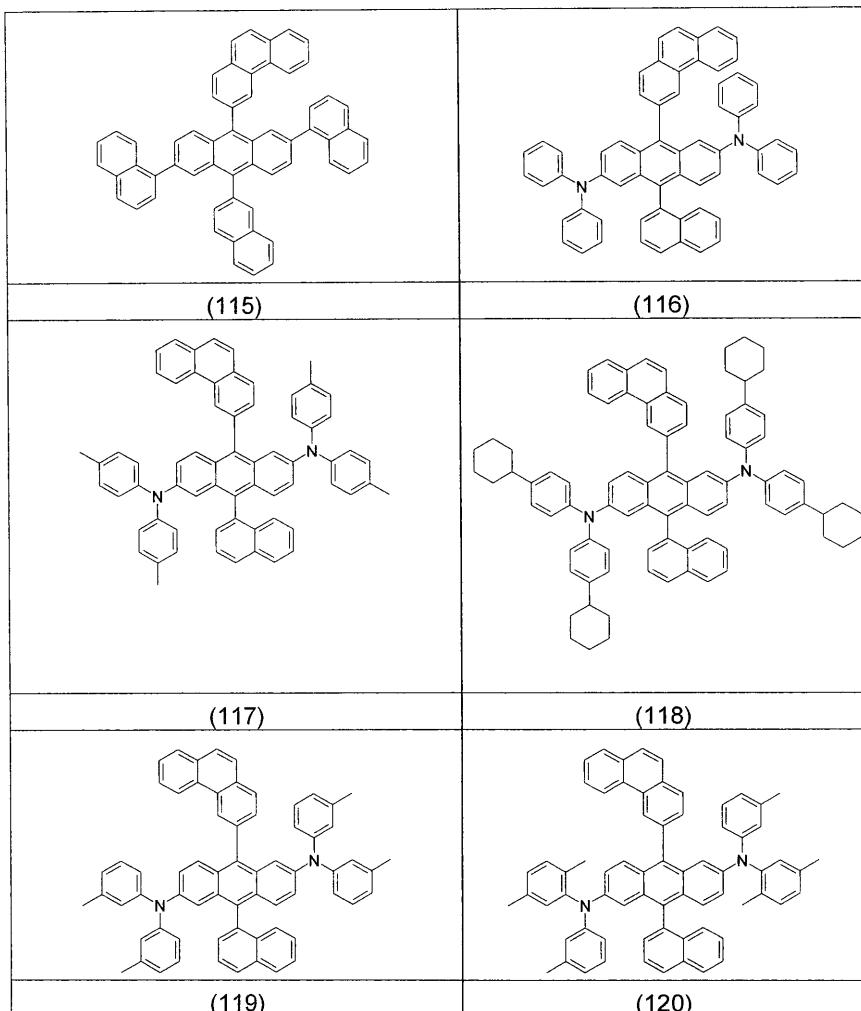
[0052]



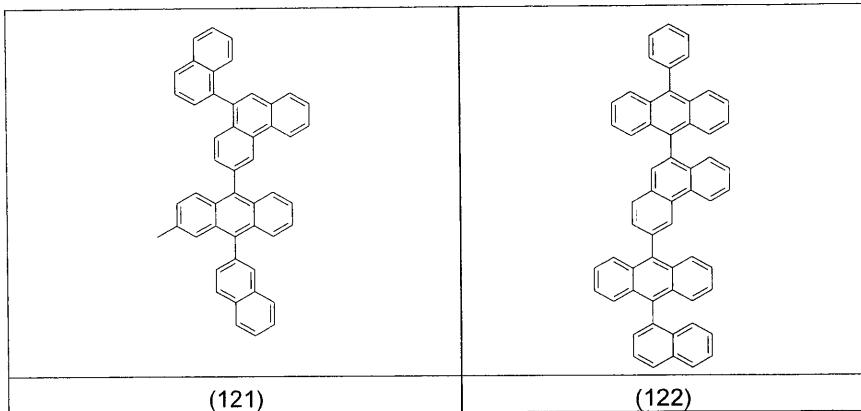
[0053]



[0054]



[0055]



[0056]

본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물은 당업계의 숙련자에게 일반적으로 공지되어 있는 합성 단계에 의해 제조될 수 있다. 사용된 출발 화합물은 예컨대 상응하는 3-브로모페난트렌 및 9-브로모안트라센 또는 9,10-디브로모-안트라센 또는 7- 또는 12-브로모벤즈[a]안트라센 또는 7,12-디브로모벤즈[a]-안트라센일 수 있다. 염소, 요오드, 트리플레이트 또는 토실레이트 등의 상응하는 이탈기로 치환된 화합물도 마찬가지로 출발 화합물로서 제공될 수 있으며, 이들은 이후 상응하는 보론산 유도체로 임의로 전환된다. 상기 화합물의 스즈키 커플링 반응은 유기 화학 분야의 숙련자에게 공지되어 있는 바와 같이 표준 조건 하에서 수행될 수 있다.

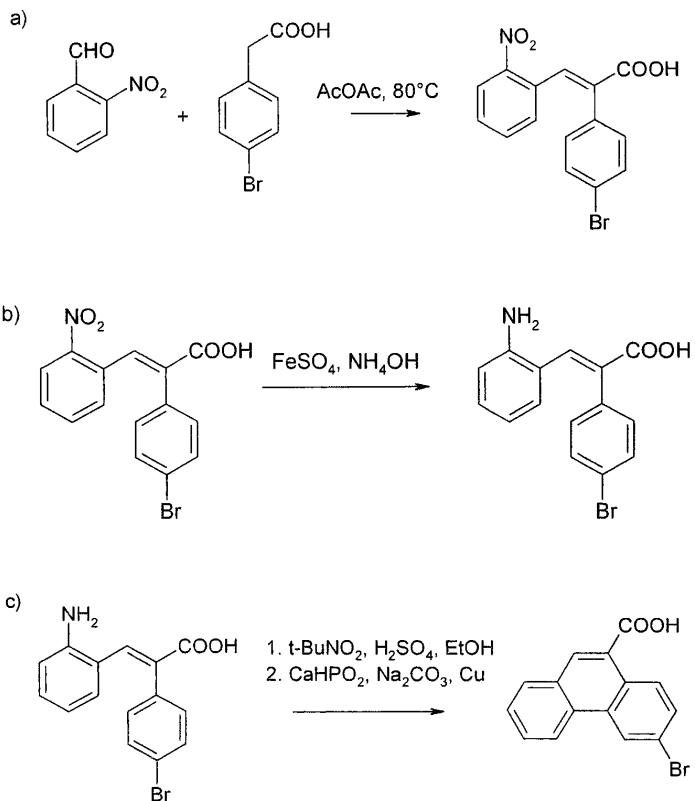
[0058]

3-브롬-치환된 페난트렌은, 반응식 1에 제시된 바와 같이, 변형된 프쇼르(Pschorr) 페난트렌 합성에 의해 제조될 수 있다. 이 반응은 제 1 단계로 오르토-니트로벤즈알데히드 및 파라-브로모페닐아세트산의 입체특이적 퍼킨(Perkin) 축합 반응으로 이루어진다 (반응식 1a). 상기 제 1 단계에서 수득한 니트로신남산 유도체의 니트로기는 예컨대 철(II)에 의해 아미노기로 환원된다 (반응식 1b). 마지막 단계에서, 신남산 유도체는

디아조화 후, 구리 분말의 존재 하에 분자내 샌드마이어(Sandmeyer) 반응에 의해 상응하는 3-브로모페난트렌으로 전환된다 (반응식 1c) (D.W.Scott, R.A.Bunce, N.F.Matere, *Organic Preparations and Procedures* 2006, 38(3), 325-346; W.Fleischhacker, F.Viebock, *Monatshefte der Chemie* 1965, 96(5), 1512-1519).

[0059]

(반응식 1)



[0060]

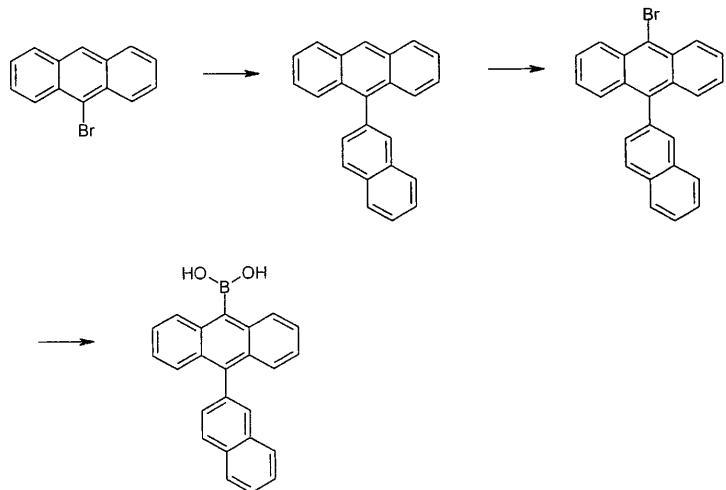
[0061] 상기 페난트렌 유도체는 또한 카르복실기로 치환될 수도 있으며, 이제 추가적인 커플링 반응에 이용될 수 있다. 또한, 치환된 출발 화합물을 사용함으로써 상응하는 치환된 3-브로모페난트렌 유도체를 합성할 수도 있음을 물론이다.

[0062]

안트라센 성분의 합성을 2-나프틸안트라센을 예로 들어 반응식 2 에 나타낸다. 또한, 2-나프틸기 대신 또 다른 아릴기를 선택할 수 있음은 물론이고/하거나 아릴기가 치환될 수 있다. 마찬가지로, 비치환된 안트라센 대신 치환된 안트라센 또는 치환 또는 비치환된 벤즈안트라센 또는 테트라센을 사용할 수 있다. 9-브로모-안트라센으로부터 출발하여 방향족 Ar 기, 여기서는 2-나프틸기가 스즈키 커플링 반응으로 보론산 유도체로서 도입된다. 이러한 반응은 유기 합성 분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이 표준 조건 하에서 수행될 수 있다. 마찬가지로 다른 커플링 반응도 물론 가능하다. 이렇게 수득된 9-아릴안트라센 유도체는 10-위치에서 관능기화 되어 있으며, 예컨대 브롬화되어 있으며, 상기 브롬화는 유기 합성 분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이 표준 조건 하에, 예컨대 아세트산 또는 클로로포름 중에서 브롬 원소를 사용하여 또는 THF 중에서 NBS 를 사용하여 수행될 수 있다. 브로모안트라센은 예컨대 리튬화(lithiation) 및  $B(O^iPr)_3$  과의 반응에 의해 보론산으로 전환될 수 있다.

[0063]

(반응식 2)



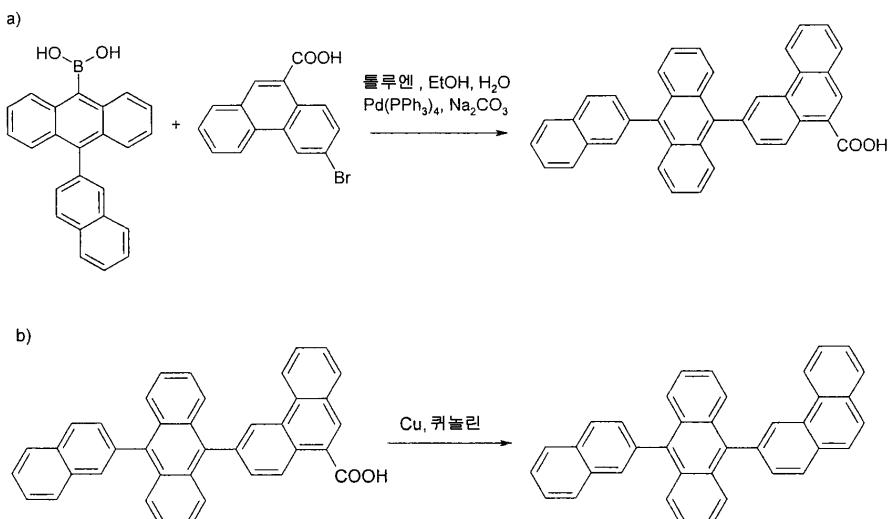
[0064]

[0065]

이러한 보론산은 이제 반응식 3에 나타낸 바와 같이 3-브로모페난트렌으로의 커플링 반응에 이용될 수 있다.  
여기서 스즈키 커플링은 유기 화학의 표준 조건 하에, 예컨대 촉매로서  $Pd(PPh_3)_4$  및 염기로서 탄산나트륨을 사용하여 수행될 수 있다 (반응식 3a). 최종 단계에서, 아직까지 페난트렌에 결합되어 있는 카르복실산은 구리 및 퀴놀린의 작용에 의해 이제 절단될 수 있다 (반응식 3b).

[0066]

(반응식 3)



[0067]

[0068]

본 발명은 또한 반응성 이탈기, 특히 염소, 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르, 또는 상응하는 벤즈[a]안트라센 또는 테트라센에 의해 10-위치에서 치환되어 있는 9-아릴-치환된 안트라센을, 특히 염소, 브롬, 요오드, 트리플레이트, 토실레이트, 보론산 또는 보론산 에스테르에 의해 3-위치에서 관능기화되어 있는 페난트렌 유도체에 커플링함으로써 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기 페난트렌과 또한 안트라센 둘 다, 벤즈안트라센 또는 테트라센은 또한 여기서 치환기 상기 제시한 치환기 R1 또는 R2에 의해 치환될 수 있다. 특히 바람직하게는, 하나의 성분은 관능성 이탈기로서 브롬을 포함하고, 다른 성분은 관능성 이탈기로서 보론산 또는 보론산 에스테르를 포함한다. 적합한 커플링 반응은 특히 전이금속 촉매화 커플링 반응, 특히, 팔라듐 촉매를 사용한 스즈키 커플링이다.

[0069]

화학식 (1)의 화합물은 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED)에 사용하기 적합하다. 치환기에 따라, 상기 화합물은 상이한 기능 및 층에 이용된다.

[0070]

따라서, 본 발명은 화학식 (1)의 화합물의 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에서의 용도에 관한 것이다.

[0071]

또한, 본 발명은 하나 이상의 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 유기 전자 소자, 특히 애노드, 캐소드 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 상기 하나 이상의 유기층은 발광층 또는 다른 층

일 수 있으며 하나 이상의 화학식 (1) 의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0072] 캐노드, 애소드 및 발광층 이외에, 유기 전계발광 소자는 또한 추가의 층을 포함할 수 있다. 이는 예컨대, 정공-주입층, 정공-수송층, 전자-수송층, 전자-주입층 및/또는 전하-발생층으로부터 선택된다 (IDMC 2003, Taiwan; 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*). 그러나, 각각의 이를 층은 반드시 존재할 필요는 없음에 유의해야 한다. 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 유기 전계발광 소자는 복수의 발광층의 포함하는데, 여기서 하나 이상의 유기층은 하나 이상의 화학식 (1) 의 화합물을 포함한다. 이러한 발광층은 바람직하게는 380 nm 내지 750 nm 사이에서 복수의 발광 최대치를 모두 가지므로 전체적으로 백색 발광을 나타내어, 즉 형광 또는 인광 발광 및 청색 및 황색 발광, 주황색 또는 적색 발광이 가능한 각종 발광 화합물이 상기 발광층에 사용된다. 화학식 (1) 의 화합물은 바람직하게는 여기서 청색-발광층에 사용된다. 3 층 시스템, 즉 3 개의 발광층을 갖는 시스템으로 이들 층 중 한 층 이상이 화학식 (1) 의 화합물을 하나 이상 포함하고, 3 개의 층이 청색, 녹색 및 주황색이나 적색 발광을 나타내는 것이 특히 바람직하다 (기본 구조에 대해서는 예컨대 WO 05/011013 을 참조). 광대역 발광을 가짐에 따라 백색 발광을 나타내는 이미터가 마찬가지로 백색 발광에 대해 적합하다.

[0073] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 내지 (7) 의 화합물은 형광 도편트, 특히 청색-형광 도편트를 위한 호스트 물질로서 이용된다. 이러한 경우, Ar 기는 바람직하게는 단순 또는 축합된 아릴기, 특히 폐닐, 오르토-, 메타- 또는 파라-비페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-, 3- 또는 9-페난트레닐 또는 4- 또는 5-벤즈[a]안트라센 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R1 로 치환될 수 있음) 으로부터 선택된다.

[0074] 호스트 및 도편트를 포함하는 시스템에서의 호스트 물질이란 당해 시스템에서 높은 비율로 존재하는 성분을 의미한다. 하나의 호스트 및 복수의 도편트를 포함하는 시스템에서, 호스트는 혼합물에서 가장 높은 비율을 차지하는 성분을 의미한다.

[0075] 발광층에서의 화학식 (1) 및 (2) 내지 (7) 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. 이에 상응하여 도편트의 비율은 0.01 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 매우 특히 바람직하게는 1.0 내지 10.0 중량% 이다.

[0076] 바람직한 도편트는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴에테르 및 아릴아민의 부류에서 선택된다. 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 비치환 스티릴기 및 하나 이상의 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 스틸리기는 스틸벤이 특히 바람직하며, 이는 또한 추가로 치환될 수 있다. 상응하는 포스핀 및 에테르는 아민과 유사하게 정의된다. 본 발명의 목적을 위해, 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접 결합된 3 개의 치환 또는 비치환 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 포함하는 화합물을 의미한다.

상기 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중 하나 이상은 바람직하게는 14 개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는 축합 고리계인 것이 바람직하다. 그의 바람직한 예로는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이 있다. 방향족 안트라센은 하나의 디아릴아미노기가 안트라센기의 바람직하게는 9-위치에 직접 결합되어 있는 화합물을 의미한다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가 안트라센기의 바람직하게는 9,10-위치에 직접 결합되어 있는 화합물을 의미한다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 이와 유사하게 정의되며, 디아릴아미노기가 바람직하게는 피렌의 1-위치 또는 1,6-위치에 결합되어 있다. 더욱 바람직한 도편트는 인데노플루오렌아민 또는 인데노플루오렌디아민, 예컨대 WO 06/122630 에 따른 것, 벤조인데노플루오렌아민 또는 벤조인데노플루오렌디아민, 예컨대 WO 08/006449 에 따른 것, 및 디벤조인데노플루오렌아민 또는 디벤조인덴플루오렌디아민, 예컨대 WO 07/140847 에 따른 것으로부터 선택된다. 스티릴아민의 부류로부터의 도편트의 예는 치환 또는 비치환 트리스틸벤아민 또는 WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 및 WO 07/115610 에 기재된 도편트이다.

[0077] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에서, 화학식 (1) 및 (2) 내지 (7) 의 화합물은 전자-수송 물질 및/또는 정공-차단 물질로서 이용된다. 여기서 하나 이상의 치환기 R1 및/또는 R2 가 하나 이상의 C=O, P(=O) 및/또는

$\text{SO}_2$  단위를 포함하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 여기서 하나 이상의 치환기 R1 및/또는 R2 가 전자-결핍 성 헤테로시클릴, 예컨대 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 트리아졸, 옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 폐난트롤린 등을 포함하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, Ar 기가 전자-결핍성 헤�테로시클릴, 예컨대 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 트리아졸, 옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 폐난트롤린 등을 포함하거나, 또는 Ar 기가 이들 헤테로시크릴 중 하나 이상을 나타내는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 Ar 기는 화학식 (1) 내지 (7) 의 화합물이 전자-수송 화합물로서 사용되도록 의도되는 경우 화학식 (9), (10) 및 (11) 의 기이다. 또한 상기 화합물이 전자-공여 화합물로 도핑되어 있는 것이 바람직할 수 있다.

[0078] 화학식 (1) 및 (2) 내지 (7) 의 화합물이 전자-수송 화합물로서 이용되는 경우 형광 또는 인광 전계발광 소자에서 전자-수송층 또는 전자-주입층에 이용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, 전자-수송층은 한 층이 발광층 또는 정공-차단층에 인접하고, 다른 한 층이 전자-주입층 또는 캐소드에 인접한 층을 의미한다. 전자-주입층은 한 층이 캐소드에 인접하고 다른 한 층이 발광층 또는 정공-차단층 또는 전자-수송층에 인접한 층을 의미한다.

[0079] 화학식 (1) 및 (2) 내지 (7) 의 화합물이 정공-차단 화합물로서 이용되는 경우 형광 또는 인광 전계발광 소자에서 정공-차단층에 이용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, 정공-차단층은 한 층이 발광층에 인접하고 다른 한 층이 전자-수송층에 인접한 층을 의미한다.

[0080] 본 발명의 추가의 구현예에서, 식 (1) 및 (2) 내지 (7) 의 화합물은 특히 호스트 물질과 조합하여 발광 물질로서 이용된다. 여기서 하나 이상의 치환기 R1 및/또는 R2, 특히 하나 이상의 치환기 R2 가 식  $\text{N}(\text{Ar1})_2$  의 기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0081] 또한 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 도포되고  $10^{-5}$  mbar 미만, 바람직하게는  $10^{-6}$  mbar 미만, 특히 바람직하게는  $10^{-7}$  mbar 미만의 압력 하에 진공 승화 유닛에서 상기 물질이 증착되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다.

[0082] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 법에 의하거나 또는 운반가스 승화의 도움으로 도포되고, 물질이  $10^{-5}$  mbar 내지 1 bar 의 압력 하에 도포되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자가 바람직하다.

[0083] 또한, 하나 이상의 층이 예컨대 스판 코팅에 의하거나 또는 예컨대 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 또는 오프셋 인쇄와 같은 임의의 원하는 인쇄법, 그러나 특히 바람직하게는 LITI (광 유도 열 이미징, 열 전사 인쇄) 또는 잉크-젯 인쇄에 의해 용액으로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자가 바람직하다. 이러한 목적을 위해서는 가용성 화합물이 필수적이다. 높은 용해도는 화합물의 적절한 치환을 통해 달성을 수 있다. 마찬가지로 마이크로에멀젼 형태의 물질의 가공 및 도포가 바람직하다.

[0084] 이러한 공정은 일반적으로 당업계의 숙련자에게 공지되어 있으며, 당업계의 숙련자라면 독창적인 단계 없이 본 발명에 따른 물질에 대해 사용할 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계발광 소자에 사용시 증가된 효율 및 현저하게 긴 수명을 가져, 고품질의 긴 수명 디스플레이에 사용하기에 특히 적합한 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자를 제조한다. 이는 특히 상기 물질을 청색 도편트를 위한 호스트 물질 및/또는 전자-수송 물질로서 사용하는데 적용된다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 높은 열 안정성 및 높은 유리 전이 온도를 가져 분해 없이 승화될 수 있다.

[0086] 본 출원 명세서는 OLED 및 상응하는 디스플레이와 관련한 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다. 이러한 상세한 설명의 제한에도 불구하고, 당업계의 숙련자라면 추가의 독창적인 단계 없이 본 발명에 따른 화합물을 또한 다른 전자 소자, 예컨대 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 셀 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 또는 유기 광수용체에 이용할 수 있다.

[0087] 본 발명은 또한 상응하는 소자에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도 및 이들 소자 자체에 관한 것이다.

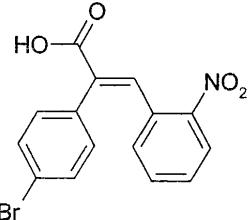
[0088] 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하지만 이에 의해 제한되지 않는다. 당업계의 숙련자는 독창적인 단계 없이 추가의 본 발명에 따른 화합물을 제조할 수 있으며 이를 유기 전자 소자에 사용할 수 있을 것이다.

[0089] 실시예

[0090] 하기 합성은 다른 지시가 없는 한 보호 가스 분위기 하에 건조 용매 중에서 수행된다. 출발 물질은 ALDRICH 사로부터 구입할 수 있다.

[0091] 실시예 1: 6-(10-나프탈렌-2-일안트라센-9-일)페난트렌

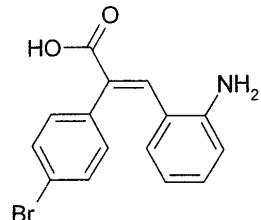
[0092] a) (E)-2-(4-브로모페닐)-3-(2-니트로페닐)아크릴산



[0093]

[0094] 2-니트로벤즈알데히드 64.7 g (0.43 mol) 및 4-브로모페닐아세트산 나트륨염 105.7 g (0.43 mol) 을 아세트산 무수물 500 mL 중에 용해하고 80 °C에서 2 시간 동안 교반한다. 반응이 완결된 후, 상기 혼합물을 물 1000 mL 및 EtOH 750 mL로 중량하고, 110 °C로 가열하고, 20 분 후, 주황색 고체를 흡입 여거하고, 물 및 MeOH로 세척하고, 건조하여 황색 분말 107 g (71.8%)을 수득한다.

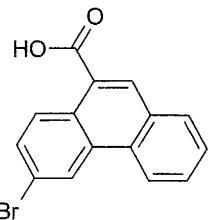
[0095] b) (E)-2-(4-브로모페닐)-3-(2-아미노페닐)아크릴산



[0096]

[0097] 황화철(II) 506 g (1.8 mol)을 물 475 mL 및 25% NH4OH 용액 1000 mL에 먼저 도입하고, 가열하여 비등시킨다. 10% NH4OH 용액 150 mL 및 THF 200 mL의 혼합물을 중의 (E)-2-(4-브로모페닐)-3-(2-니트로페닐)아크릴산 79.3 g (228 mmol)을 30 분에 걸쳐 적가하고, 상기 혼합물을 비등점에서 추가 30 분 동안 가열한다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 고온 여과하고, 따뜻한 10% NH4OH 용액으로 세척하고 아세트산을 이용하여 중화하고, 수득한 고체를 흡입 여거하고, 물 및 MeOH로 세척하고, 건조시킨다. 황색의 펠트형 (felt-like) 결정의 수율: 52 g (72.3%).

[0098] c) 6-브로모페난트렌-9-카르복실산



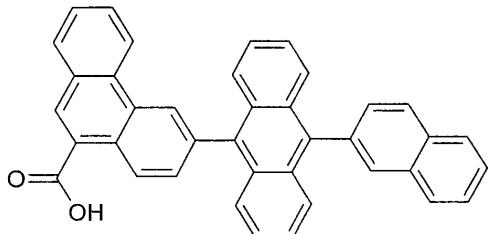
[0099]

[0100] 용액 1: (E)-2-(4-브로모페닐)-3-(2-아미노페닐)-아크릴산 25.5 g (80 mmol)을 EtOH 440 mL 중에 혼탁시키고, tert-부틸 니트라이트 15.2 mL (128 mmol)를 적가한 후, 진한 H2SO4 9 mL를 빙냉하면서 적가하고, 상기 혼합물을 5 °C에서 1 시간 동안 교반한다. 혼합물을 물 140 mL로 중량시킨다.

[0101] 용액 2: 80 °C의 물 770 mL 중의 칼슘 하이포포스파이트 93.6 g (551 mmol)의 용액을 80 °C의 물 550 mL 중의 탄산나트륨 용액에 첨가하고, 침전물을 흡입 여거하고, 여액을 먼저 제 2 장치에 도입하고 내부 온도를 50 °C로 하고, 구리 분말 440 mg (7 mmol)을 첨가한다. 용액 1을 상기 혼탁액에 적가하고, 혼합물을 50 °C에서 3 시간 동안 격렬히 교반한다. 침전물을 흡입 여거하고, 물 및 MeOH로 세척하고, 톨루엔에 용해하고 실리카겔을 통해 여과한다.

[0102] 수율: 황색 분말 21.8 g (90.4%)

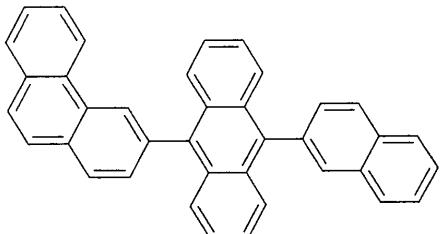
[0103] d) 6-(10-나프탈렌-2-일안트라센-9-일)페난트렌-9-카르복실산



[0104]

[0105] 10-나프트-2-일안트라센-9-일보론산 51.6 g (148 mmol) 및 6-브로모페난트렌-9-카르복실산 37.2 g (124 mmol) 및 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 220 ml 를 1 L 툴루엔 및 1 L EtOH 에 혼탁시키고, 혼탁액을 N<sub>2</sub> 로 포화시키고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 2.9 g (3 mmol) 을 첨가하고, 상기 혼합물을 비등점에서 2 시간 동안 가열한다. 혼합물을 물/MeOH/6M HCl 1:1:1 의 혼합물 3 L 에 붓고, 베이지색 침전물을 흡인 여겨하고, 물, EtOH 및 툴루엔으로 세척하고, 건조한다. <sup>1</sup>H-NMR 에 따른 생성물의 함량은 약 94% 이고 전체 수율은 58 g (90%) 이다.

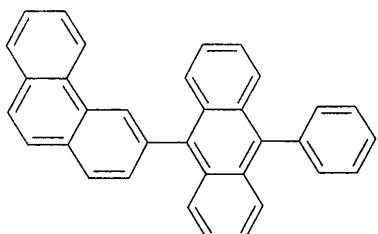
[0106] e) 6-(10-나프탈렌-2-일안트라센-9-일)페난트렌



[0107]

[0108] 6-(10-나프트-2-일안트라센-9-일)페난트렌-9-카르복실산 49 g (94 mmol) 을 퀴놀린 250 ml 중에 혼탁시키고, 혼탁액을 N<sub>2</sub> 로 포화시키고, 구리 크로마이트 11.8 g (38 mmol) 을 첨가하고, 혼합물을 비등점에서 8 시간 동안 가열한다. 이어서, 혼합물을 MeOH/물 1 L 에 붓고, 검은색 고체를 흡인 여겨하고, MeOH 로 세척하고 CHCl<sub>3</sub> 로 속슬렛 추출한다. 용매 제거하여 회색조의 고체를 수득하고, 이를 클로로벤젠으로 4 회 재결정화하고 진공(p = 1x10<sup>-5</sup> mbar, T = 360 °C) 하에 2 회 승화시킨다. 수율은 32 g (71%)이며 순도는 >99.9% 이다.

[0109] 실시예 2: 9-페난트렌-3-일-10-페닐안트라센

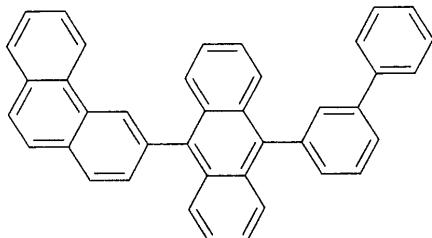


[0110]

[0111] 10-페닐안트라센-9-보론산 30 g (100 mmol) 및 6-브로모페난트렌-9-카르복실산 23.9 g (90 mmol) 으로부터 출발하여, 실시예 1 d) 및 e) 에 기재된 바와 유사한 방법으로, 클로로벤젠으로 4 회 재결정화하고, 390 °C (1x10<sup>-5</sup> mbar) 에서 승화시킨 후 얇은 황색 고체 (24.4 g, 63%) 를 수득한다.

[0112]

실시예 3: 9-비페닐-3-일-10-페난트렌-3-일안트라센



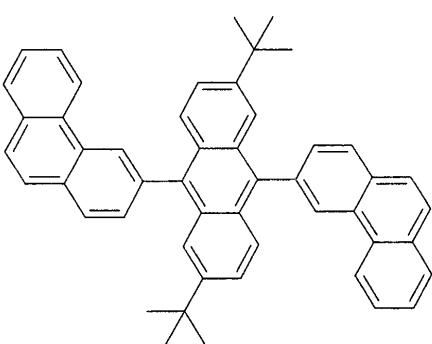
[0113]

[0114]

10-(3-페닐)페닐안트라센-9-보로산 45 g (100 mmol) 및 6-브로모페난트렌-9-카르복실산 23.9 g (90 mmol) 으로부터 출발하여, 실시예 1 d) 및 e) 에 기재된 바와 유사한 방법으로, NMP 로 4 회 재결정화하고,  $365\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1\times 10^{-5}\text{ mbar}$ ) 에서 승화시킨 후 얇은 황색 고체 (20.5 g, 45%) 를 수득한다.

[0115]

실시예 4: 2,6-디-tert-부틸-9,10-비스(페난트렌-3-일)안트라센



[0116]

[0117]

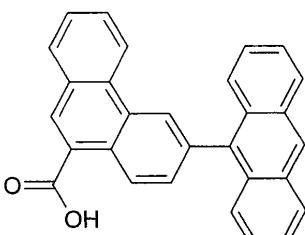
2,6-디-tert-부틸안트라센-9,10-디-보론산 18.9 g (50 mmol) 및 6-브로모페난트렌-9-카르복실산 26.6 g (100 mmol) 으로부터 출발하여, 실시예 1 d) 및 e) 에 기재된 바와 유사한 방법으로, 디옥산으로 3 회 재결정화하고,  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1\times 10^{-5}\text{ mbar}$ ) 에서 승화시킨 후 얇은 황색 고체 (23.7 g, 74%) 를 수득한다.

[0118]

실시예 5: 2-[4-(10-페난트렌-3-일안트라센-9-일)페닐]-1-페닐-1H-벤즈이미다졸

[0119]

a) 6-안트라센-9-일페난트렌-9-카르복실산

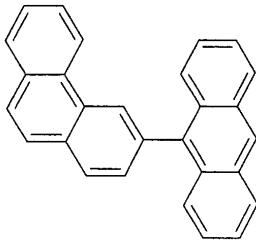


[0120]

[0121]

안트라센-9-보론산 32.86 g (148 mmol), 6-브로모페난트렌-9-카르복실산 37.2 g (124 mmol) 및 2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액 220 mL 를 1 L 툴루엔 및 1 L EtOH 에 혼탁시키고, 혼합물을  $\text{N}_2$  로 포화시키고, 테트라카르(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 2.9 g (3 mmol) 을 첨가하고, 혼합물을 비등점에서 2 시간 동안 가열한다. 혼합물을 물/MeOH/6M HCl 1:1:1 의 혼합물 3 L 에 붓고, 베이지색 침전물을 흡인 여겨하고, 물, EtOH 및 툴루엔으로 세척하고, 건조시킨다.  $^1\text{H-NMR}$  에 따른 생성물의 합량은 약 96% 이고 전체 수율은 38.7 g (78%) 이다.

[0122] b) 9-페난트렌-3-일안트라센

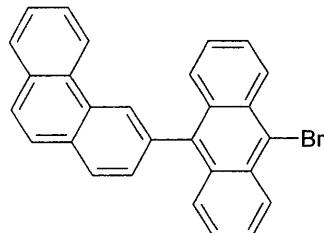


[0123]

[0124] 6-안트라센-9-일페난트렌-9-카르복실산 40 g (94 mmol) 을 퀴놀린 250 ml 중에 혼탁시키고, 혼탁액을 N<sub>2</sub>로 포화시키고, 구리 크로마이트 11.8 g (38 mmol) 을 첨가하고, 혼합물을 비등점에서 8 시간 동안 가열한다. 이어서, 혼합물을 1 L의 MeOH/물에 붓고, 검은색 고체를 흡인 여겨하고, MeOH로 세척하고, CHCl<sub>3</sub>로 속슬렛 추출한다. 용매 제거하여 회색조의 고체를 수득하고, 이를 디옥산으로 2 회 재결정화한다. 수율은 30.6 g (92%) 이다.

[0125]

c) 9-브로모-10-페난트렌-3-일안트라센

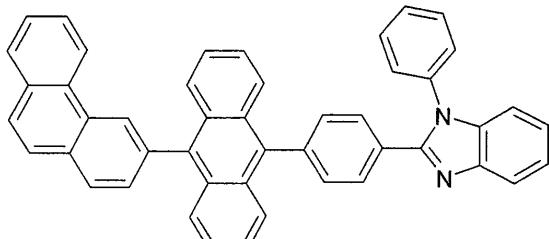


[0126]

[0127] 9-페난트렌-3-일안트라센 30 g (80 mmol) 을 THF 300 ml 중에 혼탁시키고, NBS 14.2 g (80 mmol) 을 첨가하고, 혼합물을 RT에서 2 시간 동안 광 차단하에 교반한다. 이어서, 용매를 진공하에 제거하고, 잔류물을 EtOH 중에서 비등시키고, 디옥산으로 2 회 재결정화하여 황색 결정으로서 브로마이드 32.9 g (95%) 을 수득한다.

[0128]

d) 2-[4-(10-페난트렌-3-일안트라센-9-일)페닐]-1-페닐-1H-벤즈이미다졸



[0129]

[0130] 9-브로모-10-페난트렌-3-일안트라센 32 g (70 mmol), 4-(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)페닐보로산 26.3 g (84 mmol) 및 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 125 ml 를 툴루엔 500 ml 및 EtOH 500 ml 중에 혼탁시키고, 혼합물을 N<sub>2</sub>로 포화시키고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.7 g (1.8 mmol) 을 첨가하고, 상기 혼합물을 비등점에서 2 시간 동안 가열한다. 혼합물을 물/MeOH/6M HCl 1:1:1 의 혼합물 1.5 L 에 붓고, 황색 침전물을 흡인 여겨하고, 물, EtOH 및 툴루엔으로 세척하고, 건조시킨다. 이어서 클로로포름으로 속슬렛 추출하고, 용매를 제거하고, 툴루엔으로 3 회 재결정화하고, 진공 (p = 1x10<sup>-5</sup> mbar, T = 385 °C) 하에 2 회 승화시켜 순도 >99.9% 의 엷은 황색 분말 30 g (68%) 을 수득한다.

[0131]

실시예 6: OLED 의 제조

[0132] OLED 를 WO 04/058911 에 기재된 일반적인 방법에 의해 제조하며, 각 상황에 따라 개개의 경우에 맞게 조정된다 (예를 들어 최적의 효율이나 색을 달성하기 위한 층-두께의 변화).

[0133]

하기 실시예 7 내지 17 은 각종 OLED 에 대한 결과를 보여준다. 구조화된 ITO (indium tin oxide: 인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된 유리 플레이트는 OLED 의 기판을 형성한다. OLED 는 하기 층 배열로 이루어진다:

기판 / 정공-주입층 (HIL1) 60 nm / 정공-수송층 (HTM1) 60 nm / 발광층 (EML) 30 nm / 전자-수송층 (ETM) 20 nm 및 마지막으로 캐소드. 상기 물질을 전공 챔버에서 열 증착시킨다. 여기서 발광층은 항상 매트릭스 물질 (호스트) 및 도편트로 이루어지며, 상기 도편트는 공-증발에 의해 상기 호스트와 혼합된다. 상기 캐소드는 1 nm 두께의 LiF 층 및 그 위에 침착된 150 nm Al 층에 의해 형성된다.

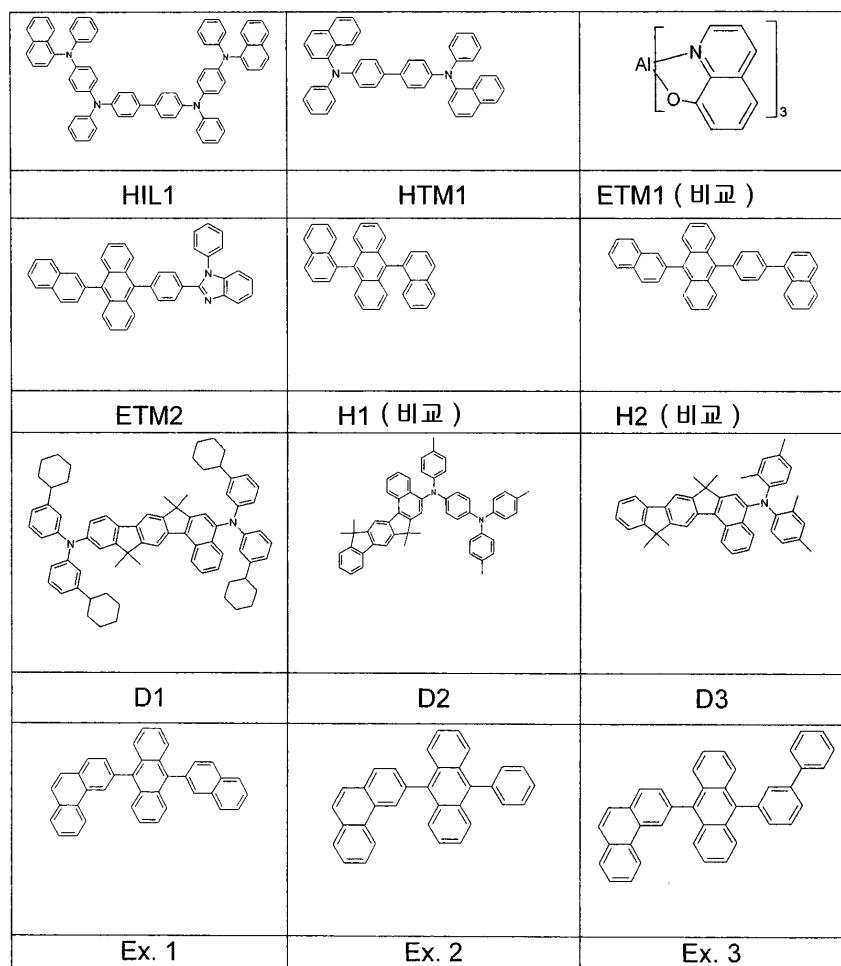
[0134] 표 1 은 OLED 를 만들기 위해 사용된 물질의 구조를 나타낸다.

[0135] 이러한 OLED 는 표준 방법에 의해 특징지어진다; 상기 목적을 위해, 전계발광 스펙트럼, 효율 (cd/A 로 측정됨), 전류/전압/발광 특징선 (IUL 특징선) 으로부터 산출된, 휘도의 함수로서의 전력 효율 (lm/W 로 측정됨), 및 수명을 측정하였다. 수명은 초기 휘도가 4000 cd/m<sup>2</sup> 에서 절반으로 떨어진 후의 시간으로 정의된다.

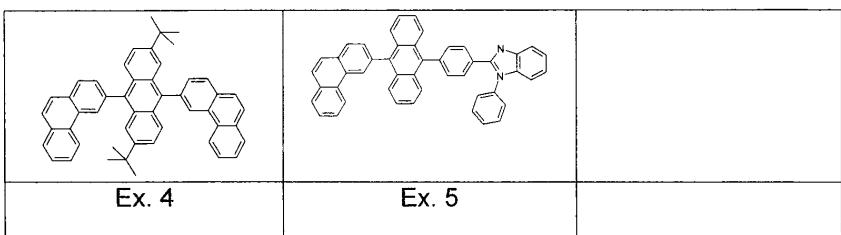
[0136] 표 2 는 일부 OLED (실시예 7 내지 17) 에 대한 결과를 나타낸다. 사용된 본 발명에 따른 호스트 물질 또는 전자-수송 물질은 실시예 1 내지 4 또는 5 의 화합물이다. 비교예는 종래 기술에 따른 호스트 H1 또는 전자-수송 물질 ETM1 및 ETM2 가 사용된다.

[0137] 표 2 의 결과로부터 명확히 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계발광 소자는 종래 기술에 따른 유기 전계발광 소자보다 더욱 긴 수명 및 더 나은 효율을 갖는다.

[0138] [표 1]



[0139]



[0140]

[0141]

[표 2]

실시예	EML	ETM	최대 효율 (cd/A)	1000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 전압 (V)	CIE	6000 cd/m <sup>2</sup> 에서의 수명 (h)
7( <b>비교</b> )	H1 + 5% of D1	ETM1	6.8	5.6	x=0.14/y=0.18	390
8( <b>비교</b> )	H2 + 5% of D1	ETM1	7.2	5.5	x=0.15/y=0.19	420
9( <b>비교</b> )	H2 + 5% of D1	ETM2	7.8	5.3	x=0.15/y=0.19	350
10	Ex. 1 + 5% of D1	ETM1	7.4	5.7	x=0.15/y=0.19	440
11	Ex. 2 + 5% of D1	ETM1	7.3	5.3	x=0.15/y=0.19	400
12	Ex. 3 + 5% of D1	ETM1	7.5	5.7	x=0.15/y=0.19	480
13	Ex. 1 + 5% of D1	Ex.5	8.1	5.6	x=0.16/y=0.18	390
14	Ex. 2 + 5% of D1	Ex.5	8.4	5.2	x=0.16/y=0.19	370
15	Ex. 3 + 5% of D1	Ex.5	8.5	5.7	x=0.15/y=0.20	420
16	Ex. 4 + 5% of D2	ETM1	20	5.8	x=0.29/y=0.60	3500
17	Ex. 4 + 5% of D2	Ex.5	24	5.9	x=0.29/y=0.61	4200
18	Ex. 1 + 5% of D3	ETM1	6.1	5.6	x=0.15/y=0.15	390

[0142]

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新材料		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020100110895A</a>	公开(公告)日	2010-10-13
申请号	KR1020107019981	申请日	2009-02-13
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	BUESING ARNE 뷔징아르네 HEIL HOLGER 하일홀거 STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립		
发明人	뷔징아르네 하일홀거 슈퇴셀필립		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/60 C07D235/18 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0058 C07D471/04 H01L51/006 C07C15/30 H01L51/5048 C07C2103/52 C07C2103/24 C07C211/61 C09K11/06 C07C2103/94 C07C2101/14 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0081 C07C13/72 C07C2103/26 C07D251/24 C07C211/54 C07D333/72 C07C15/20 C07D221/10 C07D333 /08 C07C13/567 C07C15/38 H05B33/14 C07D235/18 C09K2211/1059 C07C2103/42 C07C2103/18 Y02E10/549 C07C2601/14 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/26 C07C2603/42 C07C2603/52 C07C2603/94 Y10S428/917		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	102008008953 2008-02-13 DE		
其他公开文献	KR101573096B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

本发明涉及所用的有机电致发光器件，特别是作为化学式(1)的化合物的蓝光发光器件，这些化合物是发光层和/或电子转移材料的主体材料。

