



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월04일

(11) 등록번호 10-1489992

(24) 등록일자 2015년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 235/08 (2006.01) C07D 498/04 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0057236

(22) 출원일자 2012년05월30일

심사청구일자 2013년05월30일

(65) 공개번호 10-2012-0136288

(43) 공개일자 2012년12월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-128251 2011년06월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010241688 A

WO2010107037 A1

US20030165715 A1

US20070102698 A1

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3조메 30방 2고

(72) 발명자

이와와끼 히로노부

일본 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

오오루이 히로끼

일본 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박충범

심사관 : 강신건

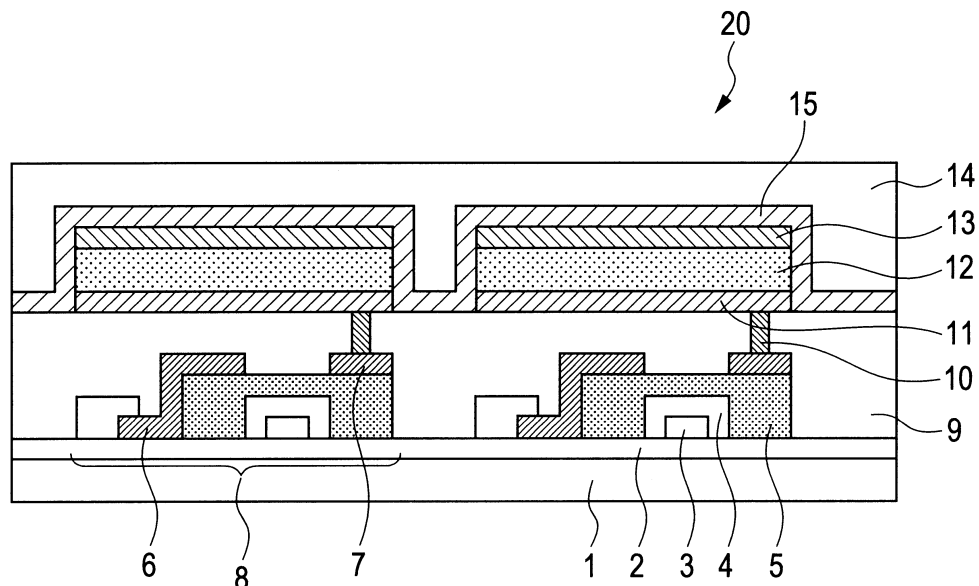
(54) 발명의 명칭 6,12-디나프틸크리센 유도체 및 이 유도체를 사용한 유기 발광 소자

### (57) 요약

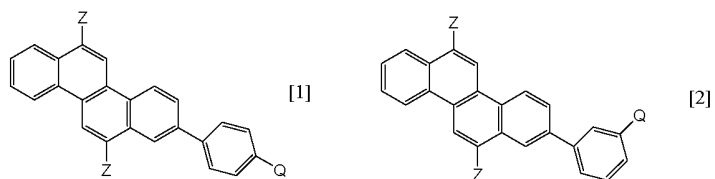
유기 발광 소자에 사용하기에 적합한 열 안정성이 높은 유기 화합물, 및 이 유기 화합물을 사용한 유기 발광 소자를 제공한다. 유기 발광 소자는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 화합물층을 포함하는 유기 발광 소자이며, 상기 유기 화합물층 중 적어도 1층이 하기 화학식 [1] 및 [2] 중 하나로 표

(뒷면에 계속)

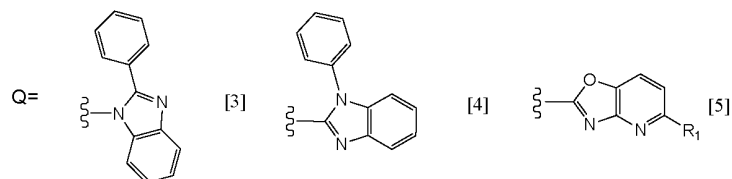
대표도 - 도1



시되는 6,12-디나프틸크리센 유도체를 갖는다.



(화학식 [1] 및 [2]에서, Z는 나프틸기를 나타내고, Q는 하기 화학식 [3] 내지 [5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 흡인성 치환기를 나타내고,



화학식 [5]에서, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄)

(72) 발명자

**지시나 유코**

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내

**무라즈마끼 마사노리**

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내

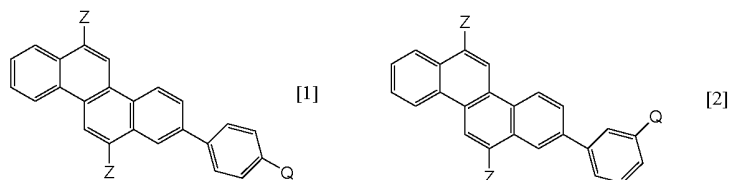
**다카하시 데즈오**

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내

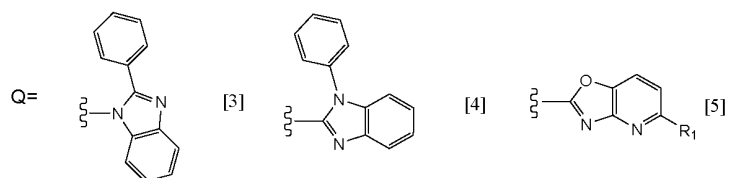
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 [1] 및 [2] 중 하나로 표시되는 화합물을 포함하는, 6,12-디나프틸크리센 유도체.



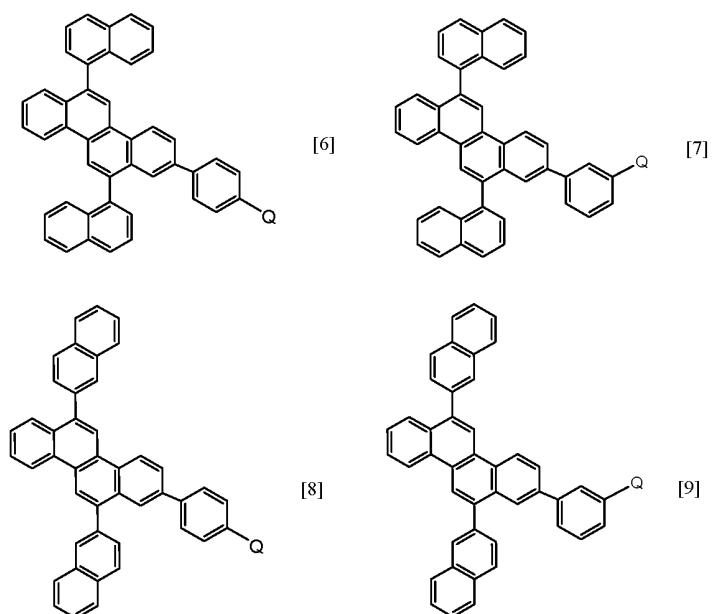
(화학식 [1] 및 [2]에서, Z는 나프틸기를 나타내고, Q는 하기 화학식 [3] 내지 [5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 흡인성(electron-withdrawing) 치환기를 나타내며,



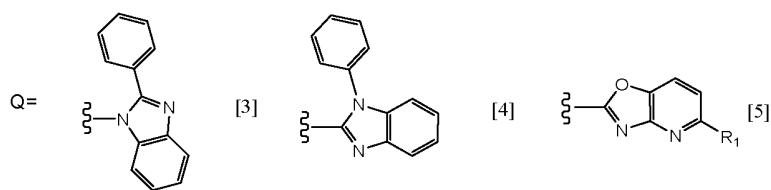
화학식 [5]에서, R<sub>1</sub>은 수소 원자 및 메틸기 중 하나를 나타냄)

### 청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 [6] 내지 [9] 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는, 6,12-디나프틸크리센 유도체.



(화학식 [6] 내지 [9]에서, Q는 하기 화학식 [3] 내지 [5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 흡인성 치환기를 나타내고,



화학식 [5]에서, R<sub>1</sub>은 수소 원자 및 메틸기 중 하나를 나타냄)

### 청구항 3

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 화합물층

을 포함하는 유기 발광 소자이며,

상기 유기 화합물층 중 적어도 1층이 제1항에 따른 6,12-디나프틸크리센 유도체를 갖는, 유기 발광 소자.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기 화합물층이 발광층, 및 상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 배치되는 전자 수송층을 갖고,

상기 전자 수송층이 6,12-디나프틸크리센 유도체를 갖는, 유기 발광 소자.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 유기 화합물층이 발광층, 상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 배치되는 전자 수송층, 및 상기 발광층과 상기 전자 수송층 사이에 배치되는 정공/여기자 블로킹층을 갖고,

상기 정공/여기자 블로킹층이 6,12-디나프틸크리센 유도체를 갖는, 유기 발광 소자.

### 청구항 6

복수의 화소를 포함하는 표시 장치이며,

상기 화소 각각이 제3항에 따른 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자에 전기 접속된 스위칭 소자를 갖는, 표시 장치.

### 청구항 7

화상을 표시하기 위한 표시부; 및

화상 정보를 입력하기 위한 입력부

를 포함하는 화상 입력 장치이며,

상기 표시부가 복수의 화소를 갖고, 상기 화소 각각이 제3항에 따른 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자에 전기 접속되는 스위칭 소자를 갖는, 화상 입력 장치.

### 청구항 8

제3항에 따른 유기 발광 소자; 및

상기 유기 발광 소자와 접속되는 인버터 회로

를 포함하는 조명 장치.

명세서

## 기술분야

[0001] 본 발명은 6,12-디나프틸크리센 유도체 및 이 유도체를 사용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 유기 발광 소자는, 한 쌍의 전극 사이에 형광성 또는 인광성 유기 화합물을 포함하는 박막이 개재되어 있는 전자 소자이다. 각 전극으로부터 전자 및 정공(hole)을 주입하는 경우, 형광성 또는 인광성 화합물의 여기자가 생성되어, 이 여기자가 기저 상태로 복귀될 때에, 유기 발광 소자가 발광한다.

[0003] 유기 발광 소자에서의 최근의 진보는 현저하고, 예를 들어 이하의 특징이 있다. 즉, 유기 발광 소자는 저 인가 전압 및 다양한 발광 파장에서 고 휘도로 발광하고, 고속 응답성을 가지며, 박형 경량의 발광 디바이스화가 가능하다. 이것으로부터, 유기 발광 소자는 광범위한 용도에서의 가능성을 시사하고 있다.

[0004] 그런데, 유기 발광 소자의 구성재료에 요구되는 물성 중 하나로서, 구성재료 자체의 내구성이 있다. 내구성을 고려한 화합물의 설계 및 연구가 현재 활발히 이루어지고 있다. 이 화합물의 구체예로서, 예를 들어 일본 특허 공개 제2010-241687호 공보 또는 국제 공개 제W02009/008353호에 기재된 유기 화합물이 제안되어 있다.

[0005] 그러나, 일본 특허 공개 제2010-241687호 공보 또는 국제 공개 제W02009/008353호에 제안되어 있는 유기 화합물 및 이 화합물을 사용한 유기 발광 소자는 실용화라는 관점에서 한층 개선의 여지가 있다.

[0006] 구체적으로는, 상기 화합물 및 소자는 내구성의 관점에서 한층 개선의 여지가 있으며, 이들의 실용화를 위해서는 이하의 사항이 요구된다.

[0007] (i) 연속 구동 시의 한층 장수명화 및

[0008] (ii) 고온 하에서 장시간 사용하는 것을 고려했을 때에 요구되는 열에 의한 열화 등에 대한 대책

[0009] 또한, 풀컬러 디스플레이 등에의 응용을 고려했을 경우, 예를 들어 소자를 고온에서 장시간 사용하는 조건 하에서도 유기 발광 소자에는 색 순도 및 효율 면에서 초기 특성의 지속적인 유지가 필요하다. 그러나, 이들 문제에 대해서도 아직 충분히 해결되었다고 말할 수 없다.

[0010] 따라서, 특히 내열성이 높은 유기 발광 소자 및 이 소자를 실현하기 위한 재료가 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-241687호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제W02009/008353호

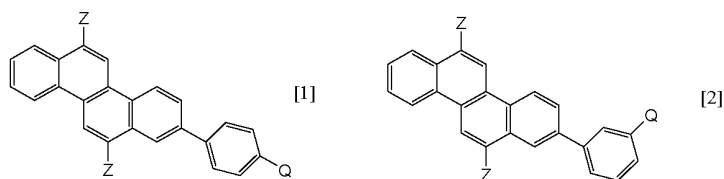
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상술한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것이다. 여기서, 본 발명의 목적은 유기 발광 소자에 사용하기에 적합한 열 안정성이 높은 유기 화합물, 및 이 유기 화합물을 사용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

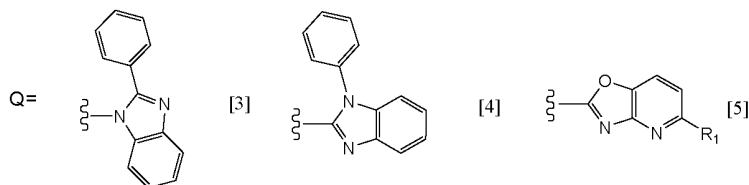
### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는, 하기 화학식 [1] 및 [2] 중 하나로 표시되는 화합물을 포함한다.



[0014]

[0015] (화학식 [1] 및 [2]에서, Z는 나프틸기를 나타내고, Q는 하기 화학식 [3] 내지 [5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 흡인성(electron-withdrawing) 치환기를 나타내고,



[0016]

[0017] 화학식 [5]에서, R<sub>1</sub>은 수소 원자 및 메틸기 중 하나를 나타냄)

### 발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 유기 발광 소자에 사용하기에 적합한 열 안정성이 높은 유기 화합물, 및 이 유기 화합물을 사용한 유기 발광 소자를 제공할 수 있다. 즉, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체를 유기 발광 소자의 구성재료로서 사용함으로써, 넓은 밴드 갭과 높은 유리 전이 온도 양자 모두를 겸비하며, 내구성이 우수한 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

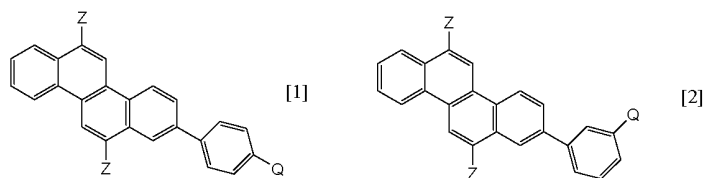
[0019] 본 발명의 추가 특징은 이하 첨부된 도면을 참조로 하여 예시적인 실시형태에 관한 기재로부터 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 유기 발광 소자, 및 이 유기 발광 소자에 전기 접속되는 스위칭 소자의 일례인 TFT 소자를 갖는 표시 장치의 예를 도시하는 단면 모식도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

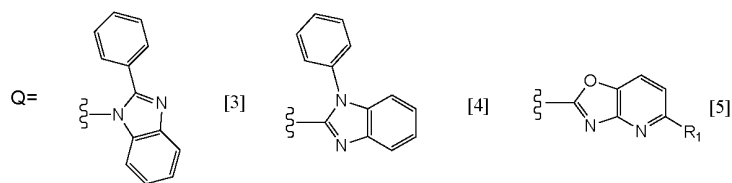
[0021] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다. 우선, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체에 대해서 설명한다. 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 하기 화학식 [1] 또는 [2]로 표시되는 화합물이다.



[0022]

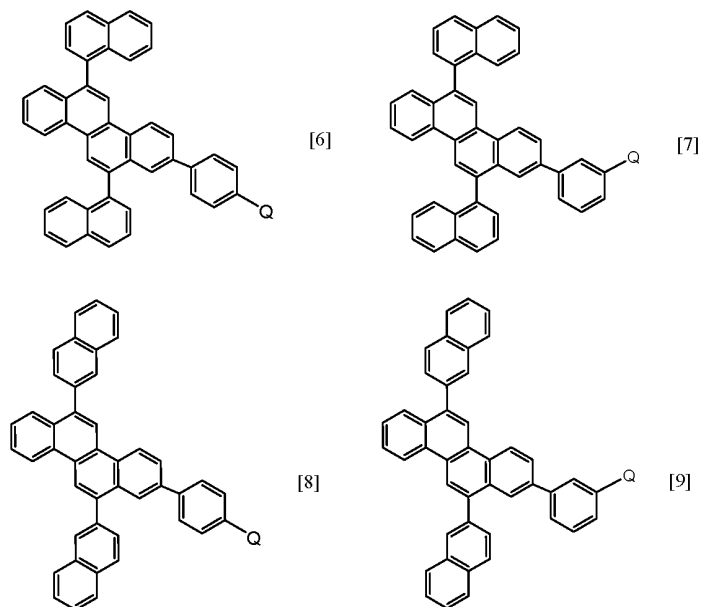
[0023] 화학식 [1] 및 [2]에서, Z는 나프틸기를 나타낸다.

[0024] 화학식 [1] 및 [2]에서, Q는 하기 화학식 [3] 내지 [5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 흡인성 치환기를 나타낸다.



화학식 [5]에서, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는, 바람직하게는 하기 화학식 [6] 내지 [9]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이다.



화학식 [6] 내지 [9]에서, Z는 나프틸기를 나타낸다.

화학식 [6] 내지 [9]에서, Q는 화학식 [3] 내지 [5]로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 흡인성 치환기를 나타낸다.

(화합물에 관한 고찰)

이하, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체에 대해서 보다 상세히 설명한다.

일반적으로, 유기 발광 소자를 고온 하에서 연속적으로 구동할 때에 안정적인 발광(안정적인 소자의 구동 상태)을 유지하기 위해서는, 유기 발광 소자의 구성재료의 열 안정성의 개선이 요구된다. 구체적으로는, 유리 전이 온도를 높게 하는 것이 요구된다.

여기서, 구성재료의 유리 전이 온도와 관계되는 주된 인자로서 여러가지 인자가 있다. 그 중에서, 하기의 인자 (a) 및 (b)가 특히 중요하다.

(a) 화학 구조 및

(b) 분자량

인자 (a)에 대해서는, 분자 구조 전체의 대칭성을 낮게 하는 것이 중요하다. 이것은 동일한 분자량의 화합물 중에서도, 대칭성이 낮은 화합물이 보다 유리 전이 온도가 높아지는 사실에 기인한다. 또한, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체와 같이 일반적으로 저분자량의 화합물로 분류되는 화합물의 경우, 분자량의 면에서 제약이 발생하기 때문에, 분자 자체의 입체적인 구조를 제어하는 방법은 한정된다. 여기서, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체에서는, 크리스엔 골격의 6위치 및 12위치에 나프틸기가 도입되어 있다. 그 결과, 각각의 나프틸기의 1위치 (및 3위치) 또는 2위치에 결합되어 있는 수소 원자와, 크리스엔 골격의 7위치 및 1위치의 탄소 원자에 결합되어 있는 수소 원자 사이에서 입체 장애가 발생한다. 입체 장애에 의해, 나프틸기와 크리스엔 골격이 동일

평면 상에 존재하는 것이 불가능해지므로, 분자 구조 전체의 대칭성을 낮게 할 수 있다.

[0038] 또한, 인자 (a)에 대해서는, 분자를 구성하는 치환기 중 적어도 1개의 치환기에, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 O 또는 N 등의 헤테로 원자가 도입되어 있는 것이 중요하다. 여기서, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체에는, 크리센 골격의 2위치에 질소 원자 또는 산소 원자를 포함하는 치환기, 구체적으로는 화학식 [3] 내지 [5] 중 어느 하나로 표시되는 치환기가 도입된다. 이에 의해, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 분자 전체가 극성을 갖는다. 또한, 극성에 의해, 화합물의 유리 전이 온도가 증가한다.

[0039] 인자 (b)에 대해서는, 분자량을 가능한 한 크게 하는 것이 중요하다. 이것은, 분자량이 커질수록 유리 전이 온도가 높아지는 경향이 있기 때문이다. 일반적으로, 온도가 증가할수록 분자의 운동성이 높고, 따라서 분자가 보다 자유롭게 움직인다고 알려져 있다. 여기서, 이하의 경향이 존재하는 것으로 알려져 있다. 분자량이 증가할수록, 분자 자체가 무거워지고, 분자 자체의 중량이 분자의 자유로운 움직임을 방해하여, 유리 전이 온도가 높아진다. 단, 분자량이 증가된 경우에는, 유기 발광 소자의 구성재료로서의 요건을 만족하도록 주의해야 한다. 특히, 밴드 갭 및 이온화 포텐셜 등으로 대표되는 물성 요건은 무시할 수 없는 물성 요건이 된다. 따라서, 이들 요건을 고려한 분자 설계가 중요하다.

[0040] 여기서, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체에서는, 기본 골격으로서 크리센 골격의 6위치 및 12위치의 탄소 원자에 나프틸기가 도입되고, 2위치의 탄소 원자에 특정한 치환기(화학식 [3] 내지 [5] 중 어느 하나로 표시되는 치환기)를 갖는 페닐렌기가 도입된다. 이에 의해, 유도체는 분자량을 크게 하면서, 상기 물성 요건(밴드 갭, 이온화 포텐셜 등)을 만족하는 구조가 된다.

[0041] 유기 발광 소자의 재료로서 사용할 수 있는 화합물에 요구되는 유리 전이 온도는, 높을수록 좋다. 이것은 유리 전이 온도가 높으면, 소자를 고온 하에서 구동한 경우에도, 소자 특성을 저하시키지 않고 안정적으로 유기 발광 소자를 구동시킬 수 있기 때문이다. 상술한 바와 같이 유리 전이 온도가 높은 것은, 상이한 구성재료로 구성되어 기능이 서로 분리되어 있는 유기 발광 소자를 구성하는 각각의 층에서 공통되는 물성 요건이다. 층 중에서 발광층(이후, "방출층"이라고도 함)과 캐소드 사이에 전자 주입-수송층 또는 정공/여기자 블로킹층에 있어서 유리 전이 온도가 특히 중요한 물성 요건이라고 말할 수 있다. 이것은 이하의 이유 때문이다. 유기 EL 디스플레이를 제조하는 프로세스 동안 증착법, 스퍼터링법 등으로 대표되는 캐소드의 가열 프로세스의 영향을 직접 받기 쉬운 것이, 전자 주입-수송층 또는 정공/여기자 블로킹층이므로, 이러한 층을 구성하는 재료는 높은 유리 전이 온도를 갖는 것이 필요하다. 또한, 캐소드를 형성한 후에, 고체 밀봉막을 가열에 의해 형성하는 경우가 있다. 이들의 가열 프로세스의 온도는, 유기 재료를 가열에 의해 증착할 경우보다 고온이 되기 때문에, 유기 발광 소자의 구성재료는 높은 열 안정성을 갖는 것이 필요하다. 이상에 의해, 특히 전자 주입-수송층이 발광층 또는 정공 주입-수송층과 동등하거나 또는 그 이상의 열 안정성을 갖는 층일 필요가 있다.

[0042] 그런데, 유기 발광 소자의 발광은 유기 화합물층 중에서도 특히 발광층에서 일어난다. 발광층이 캐리어 수송층의 호스트 및 게스트로 형성되는 경우, 발광에 이르는 주된 과정은 이하의 과정으로 이루어진다.

[0043] 1. 발광층 내에서 전자 또는 정공의 수송;

[0044] 2. 호스트의 여기자 생성;

[0045] 3. 호스트 분자 사이의 여기 에너지 전달; 및

[0046] 4. 호스트로부터 게스트로의 여기 에너지 이동

[0047] 각각의 과정에서의 원하는 에너지 이동 및 발광은 다양한 실험 과정과 경쟁적으로 일어난다. 유기 발광 소자의 발광 효율을 높이기 위해서는, 발광 중심 재료 자체의 발광 양자 수율을 증가시키는 것이 필요함은 물론이다. 그러나, 호스트 분자와 다른 호스트 분자 사이에 또는 호스트와 게스트 사이에 에너지 이동을 어떻게 효율적으로 행할 수 있을지도 큰 문제가 된다. 특히, 발광층에 접촉하고 있는 정공 수송층 또는 전자 수송층, 또는 경우에 따라서 전자/여기자 블로킹층 또는 정공/여기자 블로킹층의 물성이, 발광 효율에 크게 기여한다. 예를 들어, 발광층과 캐소드 사이에 배치되는 전자 수송층 또는 정공/여기자 블로킹층의 구성재료의 이온화 포텐셜이 발광층의 호스트와 게스트보다 더 깊어야 한다.

[0048] 만약 이온화 포텐셜이 얇은 경우에는, 발광층 중의 정공이 전자 수송층 또는 정공/여기자 블로킹층으로 누설된다. 그 결과, 발광층 내의 정공을 가두는 효율이 저하하여, 상기 "호스트의 여기자 생성"에서 호스트의 여기자가 생성되는 효율이 저하된다. 또한, 구성재료의 밴드 갭은 발광층 중의 호스트보다 넓은 것이 중요하다. 이것은 이하의 이유 때문이다. 밴드 갭이 호스트보다 좁은 경우에는, 상기 "호스트로부터 게스트로의 여기 에너지



지 이동"에서, 호스트로부터 게스트로의 여기 에너지 이동 후에, 호스트로부터 전자 수송층 또는 정공/여기자 블로킹층으로 우선적으로 여기 에너지를 이동시킨다. 전자 수송층 또는 정공/여기자 블로킹층으로의 여기 에너지 이동에 의해, 발광 효율의 저하가 초래된다. 유기 발광 소자에서 이온화 포텐셜 및 밴드 갭은, 적색 발광층 및 녹색 발광층보다 이온화 포텐셜이 깊고 밴드 갭이 넓은 청색 발광층을 기준으로 할 필요가 있다. 이 경우, 청색 발광층에서 청색 발광 재료의 발광 피크가 430nm 내지 480nm인 것이 일반적이다. 따라서, 특히 색 순도가 양호한 청색 발광 재료의 발광 피크는 440nm 내지 460nm이다. 특히 전자 수송층 또는 정공/여기자 블로킹층의 구성재료는 이온화 포텐셜이 6.10eV보다 깊고 밴드 갭이 3.00eV보다 넓은 것이 바람직하다.

여기서, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는, 상술한 바와 같이 기본 골격으로서 크리센 골격의 6위치 및 12위치의 탄소 원자에 나프틸기가 도입되고, 2위치의 탄소 원자에 특정한 치환기를 갖는 페닐렌기가 도입되어 있다. 이에 의해, 유도체가 하기 (A) 내지 (C)의 특성을 갖는 것을 본 발명자들은 발견하였다.

(A) 높은 유리 전이 온도;

(B) 깊은 이온화 포텐셜; 및

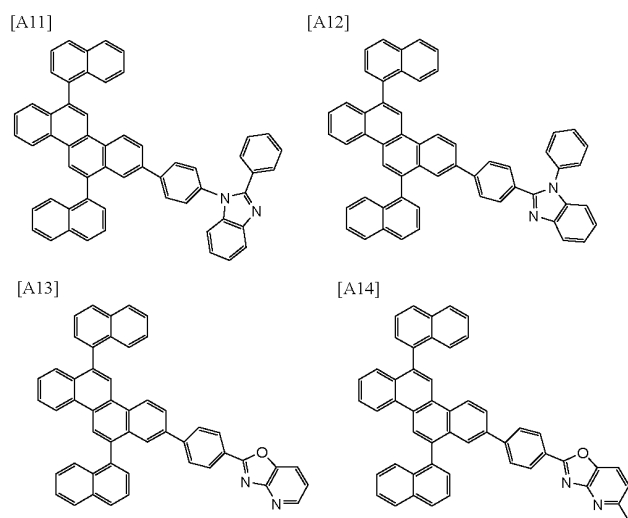
(C) 넓은 밴드 갭

이에 의해, 화합물과 다양한 호스트 및 게스트와의 조합에 좌우되지 않고, 소자는 구동 전압이 낮고 장시간 고 휘도를 유지하며, 통전(energization)에 의한 열화를 저감시킬 수 있다.

본 발명은, 이상의 고찰에 기초하여 분자 설계를 행함으로써 이루어진 것이다.

이하, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체의 구체적인 구조식의 예를 나타내되, 단 이들은 어디까지나 구체 예를 나타내는 것이며, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

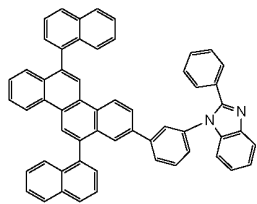
화합물 예 1



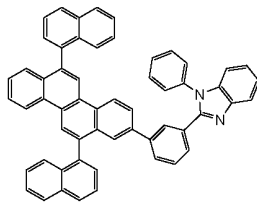
[0058]

화합물예 2

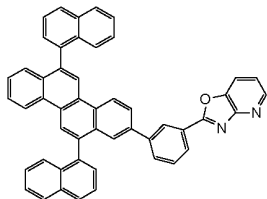
[A21]



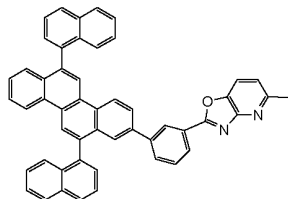
[A22]



[A23]



[A24]

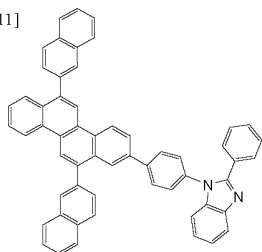


[0059]

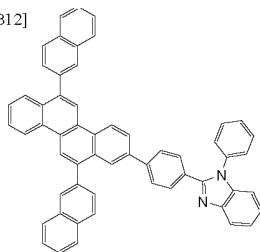
[0060]

화합물예 3

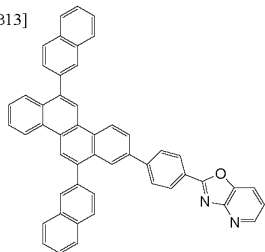
[B11]



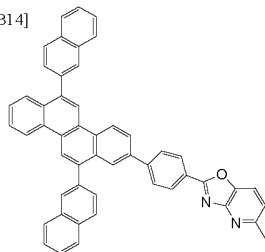
[B12]



[B13]

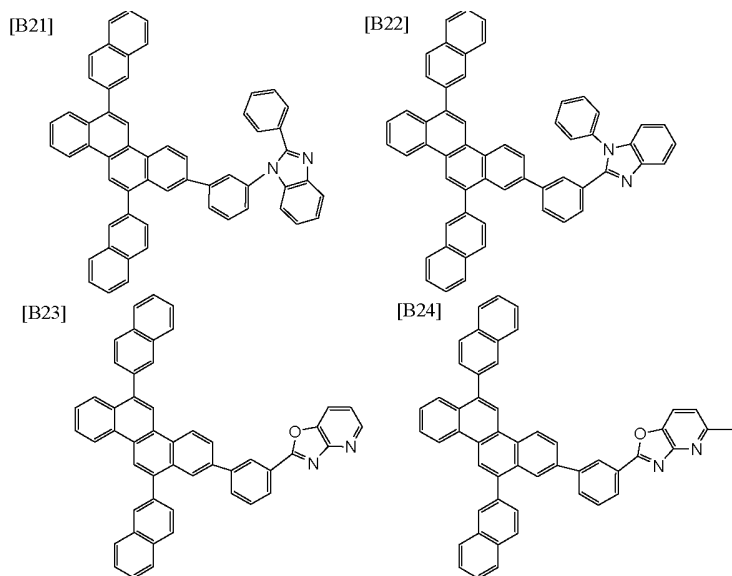


[B14]



[0061]

화합물예 4



(유기 발광 소자)

이어서, 본 발명의 유기 발광 소자에 대해서 설명한다. 본 발명의 유기 발광 소자는, 애노드와 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 유기 화합물층을 갖는다. 여기서, 유기 화합물층은 단층 또는 복수층으로 이루어지는 적층체이며, 본 발명에서는 유기 화합물층 중 적어도 1층이 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체를 갖는다.

본 발명의 유기 발광 소자를 구성하는 유기 화합물층은, 적어도 발광층을 포함하는 단층, 또는 복수층으로부터 이루어지는 적층체이다. 유기 화합물층이 복수층으로 구성되는 적층체인 경우, 유기 화합물층은 발광층 이외에, 예를 들어 정공 주입층, 정공 수송층, 정공/여기자 블로킹층, 전자 수송층, 및 전자 주입층 중 어느 하나를 갖는 적층체이다.

본 발명의 유기 발광 소자에서, 소자를 구성하는 유기 화합물층은, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 발광층과, 발광층과 캐소드 사이에 배치되는 전자 수송층을 갖는 형태가 바람직하다. 상술한 바와 같이, 유기 화합물층이 발광층과 전자 수송층을 갖는 경우, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 전자 수송층에 포함된다.

본 발명의 유기 발광 소자에서, 소자를 구성하는 유기 화합물층은 발광층 및 전자 수송층 이외에, 발광층과 전자 수송층 사이에 배치되는 정공/여기자 블로킹층을 더 갖는 형태도 바람직하다. 상술한 바와 같이, 유기 화합물층이 발광층, 정공/여기자 블로킹층 및 전자 수송층을 갖는 경우, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 정공/여기자 블로킹층에 포함된다.

이하에 본 발명의 유기 발광 소자의 구체예를 나타낸다.

(i) (애노드/발광층/(캐소드);

(ii) (애노드/정공 수송층/전자 수송층/(캐소드);

(iii) (애노드/정공 수송층/발광층/전자 수송층/(캐소드);

(iv) (애노드/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/(캐소드);

(v) (애노드/정공 수송층/발광층/정공-여기자 블로킹층/전자 수송층/(캐소드); 및

(vi) (애노드/정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공-여기자 블로킹층/전자 수송층/(캐소드)

단, 상기 (i) 내지 (vi)의 구성은, 어디까지나 지극히 기본적인 소자 구성의 구체예를 나타내는 것이며, 본 발명의 유기 발광 소자에서의 유기 화합물층의 구성은 이들에 한정되는 것이 아니다.

또한, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 발광층에 포함될 수 있다. 여기서, 본 발명의 6,12-디나프틸크

리센 유도체가 발광층에 포함되는 경우, 발광층은 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체만으로 구성될 수 있거나, 또는 호스트 및 게스트로 구성될 수 있다. 또한, 발광층이 호스트 및 게스트로 구성되는 경우, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 게스트로서 사용할 수 있다.

[0078] 여기서, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체를 게스트로서 사용하는 경우, 호스트에 대한 게스트의 농도는 0.1중량% 이상 30중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5중량% 이상 10중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0079] 본 발명의 유기 발광 소자에서는, 본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체 이외에도, 필요에 따라서 종래 공지 저분자계 및 고분자계 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 호스트, 전자 주입 재료, 전자 수송 재료 등을 구성재료로서 6,12-디나프틸크리센 유도체와 조합하여 사용할 수 있다.

[0080] 이하, 이들 재료의 구체예를 든다.

[0081] 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료는 정공 이동도가 높은 재료인 것이 바람직하다. 정공 주입 성능 또는 정공 수송 성능을 갖는 저분자계 및 고분자계 재료로서는, 트리아릴아민 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 스틸벤 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 폴리(비닐카르바졸), 폴리(티오펜), 기타 도전성 고분자를 들 수 있지만, 물론 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 호스트로서는, 예를 들어 트리아릴아민 유도체, 페닐렌 유도체, 축합 환 방향족 화합물(예를 들어, 나프탈렌 유도체, 페난트렌 유도체, 플루오렌 유도체, 크리센 유도체, 안트라센 유도체, 피렌 유도체 등), 유기 금속 착체(예를 들어, 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄 등의 유기 알루미늄 착체, 유기 베릴륨 착체, 유기 이리듐 착체, 유기 백금 착체) 및 폴리(페닐렌비닐렌) 유도체, 폴리(플루오렌) 유도체, 폴리(페닐렌) 유도체, 폴리(티에닐렌비닐렌) 유도체, 폴리(아세틸렌) 유도체 등의 고분자 유도체를 들 수 있지만, 물론 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 정공/여기자 블로킹층은, 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료의 정공 이동도와, 전자 주입 재료 또는 전자 수송 재료의 전자 이동도 사이의 밸런스를 유지하고, 높은 정공 블로킹 성능과 높은 여기자 블로킹 성능을 갖는 재료로 구성되는 것이 바람직하다.

[0084] 전자 주입 재료 또는 전자 수송 재료는, 예를 들어 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료의 정공 이동도와 밸런스 등을 고려하여 선택된다. 전자 주입 성능 또는 전자 수송 성능을 갖는 재료로서는, 축합 환 방향족 화합물(예를 들어, 나프탈렌 유도체, 페난트렌 유도체, 플루오렌 유도체, 크리센 유도체, 안트라센 유도체, 피렌 유도체 등), 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 피라진 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 페난트롤린 유도체, 유기 알루미늄 착체 등을 들 수 있지만, 물론 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 애노드의 구성재료는 일함수가 가능한 한 큰 것이 권장된다. 그 예로는 금, 백금, 은, 구리, 니켈, 팔라듐, 코발트, 셀레늄, 바나듐, 텅스텐 등의 금속 원소 또는 이들 금속 원소의 합금, 및 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO), 산화아연인듐 등의 금속 산화물을 들 수 있다. 또한, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자도 사용할 수 있다. 이들 전극 물질은 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 복수 종을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 애노드는 단층으로 구성되거나 또는 복수층으로 구성될 수 있다.

[0086] 한편, 캐소드의 구성재료는 일함수가 작은 것이 바람직하다. 이 구성재료의 예로는, 리튬 등의 알칼리 금속, 칼슘 등의 알칼리 토금속, 알루미늄, 티타늄, 망간, 은, 납, 크롬 등의 금속 원소를 들 수 있다. 다르게는, 이들 금속 원소의 조합을 포함한 합금도 사용할 수 있다. 예를 들어, 마그네슘-은, 알루미늄-리튬, 알루미늄-마그네슘 등을 사용할 수 있다. 산화주석인듐(ITO) 등의 금속 산화물의 이용도 가능하다. 이들 전극 물질은 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 복수 종을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 캐소드는 단층으로 구성되거나 또는 복수층으로 구성될 수 있다.

[0087] 본 실시형태에 따른 유기 발광 소자에서, 본 실시형태에 따른 유기 화합물을 포함하는 층 및 유기 화합물로 형성되는 그 밖의 층은, 이하의 방법에 의해 형성된다. 일반적으로, 진공 증착법, 이온화 증착법, 스퍼터링법, 또는 플라즈마법에 의해 층을 형성한다. 다르게는, 화합물을 적당한 용매에 용해시키고 생성물을 공지의 코팅법(예를 들어, 스핀 코팅법, 침지법, 캐스트법, LB법, 잉크젯법 등)에 의해 층을 형성할 수 있다. 여기서, 진공 증착법, 용액 코팅법 등에 의해 층을 형성하는 경우, 층에 결정화 등이 일어나기 어렵고 경시 안정성이 우수하다. 또한, 코팅법에 의해 막을 형성하는 경우, 적당한 바인더 수지와 조합하여 막을 형성할 수도 있다.

[0088] 바인더 수지로서는, 예를 들어 폴리비닐카르바졸 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, ABS 수지,

아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 요소 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 바인더 수지는 1종을 단독중합체 또는 공중합체로서 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 2종 이상을 혼합물로서 사용할 수 있다. 또한, 바인더 수지는 필요에 따라서, 공지의 가소제, 산화방지제, 자외선 흡수제 등의 첨가제를 조합하여 사용할 수 있다.

[0089] (유기 발광 소자의 용도)

[0090] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 표시 장치 또는 조명 장치용 구성 부재로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 소자는 예를 들어, 전자 사진 방식의 화상 형성 장치의 노광 광원 또는 액정 표시 장치의 백라이트로서 용도가 있다. 여기서, 본 발명의 유기 발광 소자를 조명 장치의 구성 부재로서 사용하는 경우, 조명 장치는 예를 들어 본 발명의 유기 발광 소자와 본 발명의 유기 발광 소자에 접속되는 인버터 회로를 구비한다.

[0091] 또한, 상술한 표시 장치는 본 발명의 유기 발광 소자를 표시부에 포함하는 장치이다. 표시부는 복수의 화소를 포함한다. 화소 각각은 본 발명의 유기 발광 소자와, 본 발명의 유기 발광 소자의 발광 휘도를 제어하기 위한 TFT 소자 등의 스위칭 소자를 포함한다. 여기서, 스위칭 소자로서 TFT 소자가 사용되는 경우, 본 발명의 유기 발광 소자의 구성 부재인 애노드 또는 캐소드는 TFT 소자의 드레인 전극 또는 소스 전극에 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 표시 장치는 예를 들어 PC 등의 화상 표시 장치로서 사용할 수 있다.

[0092] 표시 장치는 에어리어 CCD, 리니어 CCD, 메모리 카드 등으로부터 정보를 입력하는 화상 입력부를 포함하며, 입력된 화상을 표시부에 출력하는 화상 출력 장치일 수 있다. 또한, 촬상 장치 또는 잉크젯 프린터에 포함되는 표시부는, 외부로부터 입력된 화상 정보에 기초하여 화상을 표시하는 화상 출력 기능, 및 조작 패널로서 화상에 가공 정보를 입력하는 입력 기능 양자 모두를 구비할 수 있다. 또한, 표시 장치는 다기능 프린터, 헤드-마운트 디스플레이, 또는 디지털 카메라의 표시부에 사용할 수 있다.

[0093] 이어서, 본 발명의 유기 발광 소자를 사용한 표시 장치에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.

[0094] 도 1은 본 발명의 유기 발광 소자 및 이 유기 발광 소자에 전기적으로 접속되는 스위칭 소자의 일례인 TFT 소자를 포함하는 표시 장치의 예를 도시하는 단면 모식도이다. 구조의 상세를 이하에 설명한다.

[0095] 도 1의 표시 장치(20)은, 유리 등으로 제조된 기판(1)과 기판 상에 TFT 소자 또는 유기 화합물층을 보호하기 위한 방습막(2)을 포함한다. 또한, 참조 부호 3은 금속제 게이트 전극이고, 참조 부호 4는 게이트 절연막이며, 참조 부호 5는 반도체층이다.

[0096] TFT 소자(8)는 반도체층(5), 드레인 전극(6) 및 소스 전극(7)을 포함한다. TFT 소자(8)의 상부에는 절연막(9)이 설치되어 있다. 유기 발광 소자의 애노드(11)는 콘택트 홀(관통-홀)(10)을 통해 소스 전극(7)에 접속되어 있다. 또한, 본 발명의 표시 장치는 도 1의 구성에 한정되지 않으며, 애노드 및 캐소드 중 어느 하나가 TFT 소자의 소스 전극 및 드레인 전극 중 어느 하나에 접속되어 있으면 된다.

[0097] 도 1의 표시 장치(20)에서, 단층 또는 복수층 구조인 유기 화합물층(12)은 단층으로서 도시되어 있다. 캐소드(13) 상부에는 유기 발광 소자의 열화를 억제하기 위해 제1 보호층(14) 및 제2 보호층(15)이 설치되어 있다.

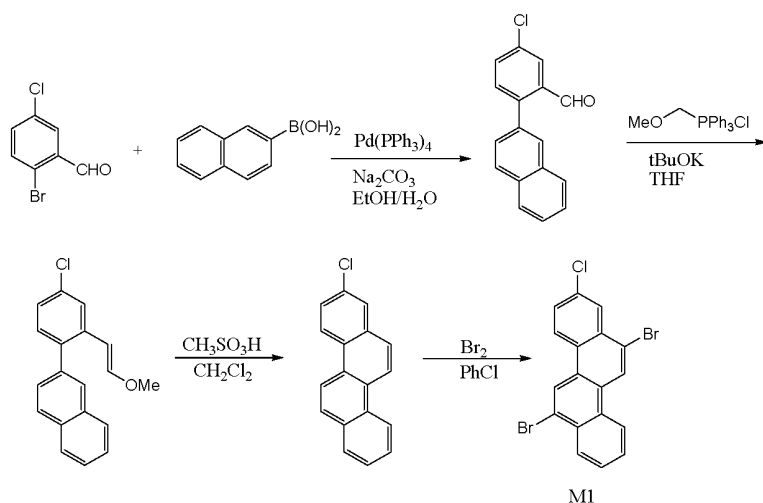
[0098] 또한, 본 발명의 표시 장치에서, 표시 장치를 구성하는 스위칭 소자로서, 예를 들어 TFT 소자, MIM 소자, MOSFET 등을 들 수 있다. 또한, 스위칭 소자에 사용되는 반도체로서, 예를 들어 산화물 반도체, 단결정 실리콘, 또는 아몰퍼스 실리콘 등일 수 있다.

[0099] <실시예>

[0100] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0101] (합성예 1) 중간체 화합물 M1의 합성

[0102] 하기에 나타나는 합성 스킴을 따라 중간체 화합물 M1을 합성하였다.



[0103] 이하, 중간체 화합물 M1의 구체적인 합성 방법에 대해서 설명한다.

[0104] (1) 우선, 2L의 반응 용기에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0105] 에탄올: 500mL

[0106] 2-브로모-5-클로로벤즈알데히드: 50g (0.23mol, 1.0eq)

[0107] 2-나프탈렌 보론산(boronic acid): 40g (0.22mol, 1.02eq)

[0108] 물: 250mL

[0109] 탄산나트륨: 72.5g (0.68mol, 3.0eq)

[0110] 이어서, 반응 용액을 교반하면서 40℃로 가열한 후, 이 액온(40℃)에서 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.95g, 3.42mmol, 0.015eq)를 반응 용액에 첨가하였다. 이어서, 반응 용액을 70℃로 가열한 후, 이 액온(70℃)에서 반응 용액을 18시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 물 500mL를 반응 용액에 첨가한 후, 혼합물을 더욱 교반하였다. 교반 후에 발생된 백색 고체(78.4g)를 여과에 의해 취출하였다. 이어서, 쇼트 칼럼(충전제: 실리카 겔; 용리액: 톨루엔)을 사용하여 원료를 제거한 후, 잔류물은 톨루엔에 의한 재결정을 행하였다. 이와 같이, 백색 고체로서 5-클로로-2-나프틸벤즈알데히드 53.1g (수율: 87.4%)을 얻었다.

[0111] (2) 계속해서, 1L의 반응 용기에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0112] (메톡시메틸)트리페닐포스포늄 클로라이드: 45.5g (0.13mol, 1.5eq)

[0113] 탈수 THF: 400mL

[0114] 이어서, 반응 용기에 t-BuOK (14.9g, 0.13mol, 1.5eq)를 천천히 첨가한 후, 반응 용액을 40분 동안 교반하였다. 이어서, 반응 용기를 수욕에 침지한 후, 5-클로로-2-나프틸벤즈알데히드 (23.6g, 0.088mol, 1.0eq)를 20분에 걸쳐 반응 용기에 첨가하였다. 이어서, 반응 용액을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 물 (1L) 및 톨루엔 (500mL)를 반응 용액에 첨가하여 분액 조작을 행하여 유기층을 회수하였다. 이어서, 회수된 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압 농축하였다. 이와 같이, 갈색의 오일 형상 물질 (33.6g)을 얻었다. 이어서, 이 오일 형상 물질을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(용리액: 헵탄/톨루엔=4/1)로 정제하였다. 이와 같이, 옅은 황색 오일 상태의 2-(4-클로로-2-(2-메톡시비닐)페닐)나프탈렌 23.9g을 얻었다.

[0115] (3) 계속해서, 2L의 반응 용기에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0116] 2-(4-클로로-2-(2-메톡시비닐)페닐)나프탈렌: 23.9g (0.081mol, 1eq)

[0117] 염화메틸렌: 600mL

[0118] 이어서, 메탄술폰산 (7.8g, 0.081mol, 1eq)을 반응 용기에 첨가한 후, 반응 용액을 실온에서 4시간 동안 교반하

었다. 반응 종료 후, 반응 용액을 MeOH (500mL)로 켄칭하였다. 이어서, 켄칭에 의해 석출된 고체를 여과에 의해 취출한 후, MeOH로 세정하였다. 그 후, 세정물을 여과 및 건조하였다. 이와 같이, 백색 고체로서 2-클로로 크리센 10.4g (HPLC 순도: 99.9%)을 얻었다.

[0120] 또한,  $^1\text{H-NMR}$  측정에 의해, 이와 같이 얻어진 화합물의 동정을 행하였다.

( $^1\text{H-NMR}$ , (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ))

$\delta$  8.74 (d, 1H), 8.72 (d, 1H), 8.67 (d, 1H), 8.61 (d, 1H),  
8.00 (d, 1H), 7.98 (dd, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.89 (d, 1H),  
7.73 (td, 1H), 7.63 (m, 1H)

[0121]

[0122] (4) 이어서, 200mL의 반응 용기에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0123] 2-클로로크리센: 3.66g (0.014mol, 1eq)

[0124]  $\text{PhCl}$ : 90mL

[0125] 이어서, 반응 용액을  $65^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 이어서, 반응 용액을  $65^\circ\text{C}$ 로 가열한 상태에서 피리딘 (5.5mg, 0.069mmol, 0.005eq)을 첨가하였다. 이어서,  $\text{Br}_2/\text{PhCl}$ 의 혼합 용매 (5M, 5.7mL, 0.028mol, 2.15eq)를 반응 용액에 적하하였다. 이어서, 반응 종료를 확인하였다. 그 후, 반응 용액의 냉각 시에 석출된 고체를 여과에 의해 취출하였다. 이어서, 여과에 의해 취출된 고체를 MeOH (50mL)로 세정한 후,  $\text{PhCl}$ 에 의한 재결정을 행하였다. 이와 같이, 백색 고체로서 중간체 화합물 M1 4.9g (수율: 84.7%)을 얻었다.

[0126] 또한,  $^1\text{H-NMR}$  측정에 의해, 이와 같이 얻어진 화합물의 동정을 행하였다.

( $^1\text{H-NMR}$ , (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ))

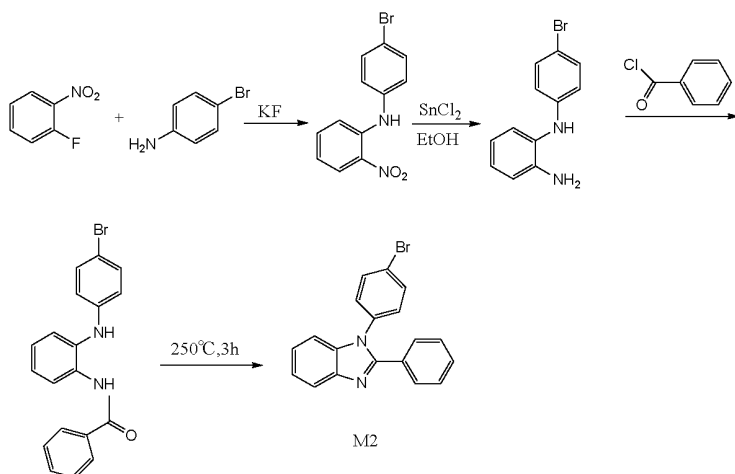
$\delta$  9.00 (s, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.66 (d, 1H), 8.60 (d, 1H),  
8.49-8.34 (m, 2H), 7.76-8.72 (m, 3H)

[0127]

[0128] (합성예 2) 중간체 화합물 M2의 합성

[0129] (중간체 M2, M3, M4 및 M5의 합성)

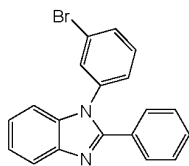
[0130] 하기에 나타내는 합성 스킴에 따라 중간체 화합물 M2를 합성하였다. 또한, 하기에 나타내는 합성 스킴은 문헌 [Chemistry of Materials, 21(12), 2452-2458, 2009]에 기재되어 있다.



[0131]

[0132] [합성예 3] 중간체 화합물 M3의 합성

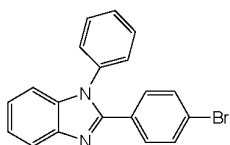
[0133] 합성예 2에서, 원료 중 하나인 4-브로모아닐린 대신에 3-브로모아닐린을 사용한 것 이외에는, 합성예 2와 동일한 방법으로 합성을 행하였다. 이와 같이, 하기에 나타내는 중간체 화합물 M3을 합성하였다.



M3

(합성예 4) 중간체 화합물 M4의 합성

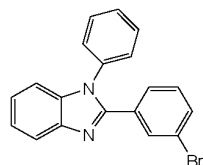
합성예 2에서, 원료 중 하나인 4-브로모아닐린 대신에 아닐린을 사용하고, 원료 중 하나인 벤조일 클로라이드 대신에 4-브로모벤조일 클로라이드를 사용한 것 이외에는, 합성예 2와 동일한 방법으로 합성을 행하였다. 이와 같이, 하기에 나타내는 중간체 화합물 M4를 합성하였다.



M4

(합성예 5) 중간체 화합물 M5의 합성

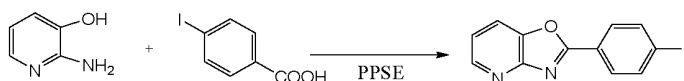
합성예 2에서, 원료 중 하나인 4-브로모아닐린 대신에 아닐린을 사용하고, 원료 중 하나인 벤조일 클로라이드 대신에 3-브로모벤조일 클로라이드를 사용한 것 이외에는, 합성예 2와 동일한 방법으로 합성을 행하였다. 이와 같이, 하기에 나타낸 중간체 화합물 M5를 합성하였다.



M5

(합성예 6) 중간체 화합물 M6의 합성

하기에 나타내는 합성 스킴에 따라 중간체 화합물 M6을 합성하였다.



M6

반응 용기 내에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.

2-아미노-3-히드록시피리딘: 9.77g (0.089mol, 1.1eq)

4-요오도벤조산: 20.0g (0.081mol, 1.0eq)

폴리인산트리메틸실릴에스테르: 71.3g

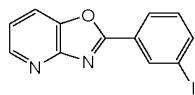
이어서, 반응 용액을 180℃로 가열한 후, 이 온도(180℃)에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 용액을 방냉하였다. 반응 용액에 물 (40mL) 및 10% 수산화나트륨 수용액 (320g)을 첨가하고 교반하였다. 용액의 pH가 7이 된 것을 확인한 후에, 여과를 행하였다. 이어서, 여과에 의해 취출된 고체를 클로로포름에 용해시킨 후, 용액에 물을 첨가하여 분액 조작을 행하여 유기층을 회수하였다. 이어서, 얻어진 유기층을 감압 농축하였다. 얻어진 고체에 대해서, 메탄올을 사용하여 슬러리 세정을 2회 행하였다. 이와 같이, 중간체 화합물 M6



21.8g (수율: 83.9%, 순도: 99.78%)을 얻었다.

(합성예 7) 중간체 화합물 M7의 합성

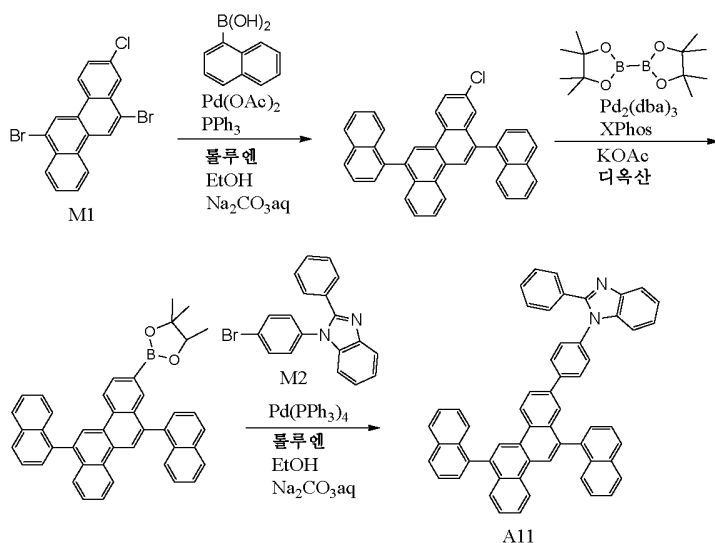
합성예 6에서, 4-요오도벤조산 대신에 3-요오도벤조산을 사용하는 것 이외에는, 합성예 6과 동일한 방법으로 합성을 행하였다. 이와 같이, 하기에 나타내는 중간체 화합물 M7을 합성하였다.



M7

(실시예 1) 예시 화합물 A11의 합성

하기에 나타내는 합성 스킴에 따라 예시 화합물 A11을 합성하였다.



이하에, 예시 화합물 A11의 구체적인 합성 방법에 대해서 설명한다.

(1) 우선, 반응 용기 내에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.

중간체 화합물 M1: 16.0g (0.038mol, 1.0eq)

1-나프탈렌 보론산: 14.1g (0.082mol, 2.15eq)

톨루엔: 640mL

에탄올: 160mL

탄산나트륨 수용액: 160mL (6.0eq)

이어서, 반응 용액을 교반하면서 하기의 시약을 더 첨가하였다.

아세트산팔라듐: 256mg (0.001mol, 0.03eq)

트리페닐포스핀: 2.39g (0.01mol, 0.24eq)

이어서, 반응 용액을 가열 및 환류시키면서 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 용액을 냉각 및 여과하였다. 이어서, 여과에 의해 얻어진 여과액에 대해서 물을 사용하여 3회 분액 조작을 행하여 유기층을 회수하였다. 이어서, 유기층에 실리카 겔 (59.9g)을 투입하여, 겔 흡착을 행하였다. 이어서, 실리카 겔을 여과 분리하여 얻은 여과액을 감압 농축하였다. 이와 같이, 조생성물 22.1g을 얻었다. 이어서, 조생성물을 톨루엔/헵탄의 혼합 용매로 슬러리 세정한 후 여과하였다. 이와 같이, 2-클로로-6,12-디나프틸크리센 17.9g (수율: 91.3%, HPLC 순도: 99.4%)을 얻었다.

- [0166] (2) 계속해서, 반응 용기 내에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.
- [0167] 2-클로로-6,12-디나프틸크리센: 5.0g (0.01mol, 1.0eq)
- [0168] 비스피나콜레이트 디보론: 6.16g (0.024mol, 2.5eq)
- [0169] 아세트산칼륨: 2.86g (0.029mol, 3.0eq)
- [0170] 톨루엔: 590mL
- [0171] 이어서, 반응 용액을 교반하면서, 하기의 시약을 더 첨가하였다.
- [0172] Xphos(2-디시클로헥실포스포노-2',4',6'-트라이소프로필비페닐):
- [0173] 190mg (0.04eq)
- [0174] 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐: 180mg (0.02eq)
- [0175] 이어서, 반응 용액을 가열 및 환류시키면서 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 용액을 냉각 및 여과하였다. 이어서, 여과에 의해 얻어진 여과액에 대해서 물을 사용하여 분액 조작을 행하여 유기층을 회수하였다. 이어서, 유기층에 실리카 겔 (59.9g)을 투입하여, 실리카 겔을 분산하였다. 이어서, 실리카 겔을 여과 분리하여 얻어진 여과액을 감압 농축하였다. 이와 같이, 조생성물을 얻었다. 이어서, 얻어진 조생성물에 메탄올을 첨가한 후, 조생성물에 대해 슬러리 세정 및 여과를 행하였다. 이와 같이, 2-피나콜레이트-6,12-디나프틸크리센 5.71g (수율: 97.0%, HPLC 순도: 99.2%)을 얻었다.
- [0176] (3) 이어서, 반응 용기 내에, 하기의 시약 및 용매를 투입하였다.
- [0177] 2-피나콜레이트-6,12-디나프틸크리센: 2.49g (5.2mmol, 1.1eq)
- [0178] 중간체 화합물 M2: 1.66g (4.7mmol, 1.0eq)
- [0179] 톨루엔: 75mL
- [0180] 탄산나트륨 수용액: 25mL (3.0eq)
- [0181] 이어서, 반응 용액을 교반하면서, 하기의 시약을 더 첨가하였다.
- [0182] Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: 274mg (0.24mmol, 0.05eq)
- [0183] 에탄올: 25mL
- [0184] 이어서, 반응 용액을 가열 및 환류시키면서 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 용액을 냉각하였다. 이어서, 물을 사용하여 분액 조작을 행하여 유기층을 회수하였다. 이어서, 얻어진 유기층을 감압 농축하였다. 이와 같이, 조생성물을 얻었다. 이어서, 얻어진 조생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(용리액: 톨루엔/에틸 아세테이트=10/1)에 의해 정제한 후, 분취한 용액을 감압 농축하였다. 이와 같이, 고체를 얻었다. 이어서, 얻어진 고체에 대해서 메탄올에 의한 슬러리 세정을 행한 후 여과하였다. 이와 같이, 예시 화합물 A11 2.82g (수율: 86.8%, HPLC 순도: 99.8%)을 얻었다.
- [0185] 질량 분석법에 의해, 이 화합물의 M<sup>+</sup>로서 748을 확인하였다.
- [0186] 또한, <sup>1</sup>H-NMR 측정에 의해, 이와 같이 얻어진 화합물의 동정을 행하였다.
- [0187] (<sup>1</sup>H-NMR, (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>))
- δ 8.93 (d, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.09-8.01 (m, 4H), 7.94 (dd, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.77-7.52 (m, 16H), 7.47-7.23 (m, 9H)
- [0188] 또한, 본 실시예에서 얻어진 화합물의 물성을 이하의 방법으로 측정 및 평가하였다.
- [0189] (A) 유리 전이 온도
- [0190] 시차 주사 열량 측정 장치(네쯔시(NETZSCH)제, 상품명: DSC204F1)를 사용하여, 측정 대상물의 유리 전이 온도를 측정하였다. 온도 조건은 이하와 같다. 대상물의 온도를 실온으로부터 410℃까지 10℃/분으로 승온한 후, 410

℃에서 10분 동안 유지하였다. 그 후, 온도를 0℃까지 40℃/분으로 냉각한 후, 0℃에서 10분 동안 유지하였다. 이어서, 온도를 0℃로부터 410℃까지 20℃/분으로 승온한 후, 410℃에서 10분 동안 유지하였다. 그 후, 온도를 실온까지 40℃/분으로 냉각하였다. 2회째의 승온 시에 나타나는 유리 전이 온도를 측정값으로 하였다. 또한, 측정 대상 화합물의 사용량은 2mg 내지 3mg으로 설정하였다.

(B) 밴드 갭

우선, 측정 대상물을 유리 기판 상에 가열 증착하여, 두께 20nm의 증착 박막을 제조하였다. 이어서, 증착 박막에 대해서, 자외 가시 분광 광도계(자스코 코포레이션(JASCO Corporation)제의 V-560)를 사용하여 흡광 스펙트럼을 측정하였다. 이어서, 얻어진 흡광 스펙트럼의 흡수단으로부터 밴드 갭을 산출하였다.

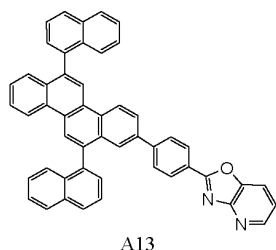
(C) 이온화 포텐셜

측정 대상물 및 클로로포름을 혼합하여 제조된 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅에 의해 도포한 후, 건조하여 두께 15nm의 박막을 얻었다. 이 박막에 대해서, AC-3(리켄 케이키 컴퍼니, 리미티드(RIKEN KEIKI Co., Ltd.)제)을 사용하여 이온화 포텐셜을 측정하였다.

본 실시예에서 얻어진 예시 화합물 A11의 유리 전이 온도는 207.2℃이며, 밴드 갭은 3.33eV이며, 이온화 포텐셜은 6.24eV이었다.

(실시예 2) 예시 화합물 A13의 합성

실시예 1(3)에서, 중간체 화합물 M2 대신에 중간체 화합물 M6을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하기에 나타내는 예시 화합물 A13을 합성하였다.



질량 분석법에 의해, 이 화합물의  $M^+$ 로서 674를 확인하였다.

또한,  $^1H$ -NMR 측정에 의해, 이와 같이 얻어진 화합물의 동정을 행하였다.

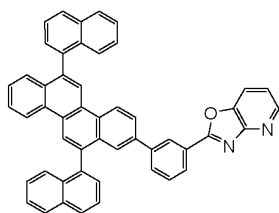
( $^1H$ -NMR, (400 MHz,  $CDCl_3$ ))

$\delta$  8.93 (d, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.84 (d, 1H), 8.57 (dd, 1H), 8.27 (d, 2H), 8.09-8.02 (m, 5H), 7.88 (ss, 1H), 7.94 (dd, 1H), 7.76-7.52 (m, 14H), 7.39-7.33 (m, 2H)

또한, 본 실시예에서 얻어진 예시 화합물 A13의 유리 전이 온도는 208.9℃이고, 밴드 갭은 3.05eV이며, 이온화 포텐셜은 6.29eV이었다.

(실시예 3) 예시 화합물 A23의 합성

실시예 1(3)에 있어서, 중간체 화합물 M2 대신에 중간체 화합물 M7을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하기에 나타내는 예시 화합물 A23을 합성하였다.



A23

[0205]

[0206]

질량 분석법에 의해, 이 화합물의  $M^+$ 로서 674를 확인하였다.

[0207]

또한,  $^1H$ -NMR 측정에 의해, 이와 같이 얻어진 화합물의 동정을 행하였다.

( $^1H$ -NMR, (400 MHz,  $CDCl_3$ ))

$\delta$  8.95 (d, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.84 (s, 1H),  
8.58 (dd, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.23 (d, 2H), 8.09-7.98 (m,  
5H), 7.86 (m, 2H), 7.77-7.71 (m, 4H), 7.68-7.33 (m, 11H)

[0208]

[0209]

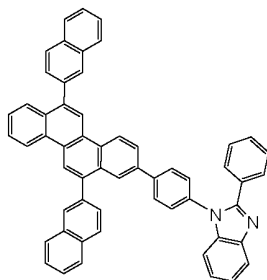
또한, 본 실시예에서 얻어진 예시 화합물 A23의 유리 전이 온도는 192.2℃이고, 밴드 갭은 3.28eV이며, 이온화 포텐셜은 6.23eV이었다.

[0210]

(실시예 4) 예시 화합물 B11의 합성

[0211]

실시예 1(1)에서, 1-나프탈렌 보론산 대신 2-나프탈렌 보론산을 사용하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하기에 나타내는 예시 화합물 B11을 합성하였다.



B11

[0212]

[0213]

질량 분석법에 의해, 이 화합물의  $M^+$ 로서 748을 확인하였다.

[0214]

또한,  $^1H$ -NMR 측정에 의해, 이와 같이 얻어진 화합물의 동정을 행하였다.

( $^1H$ -NMR, (400MHz,  $CDCl_3$ ))

$\delta$  9.00 (d, 1H), 8.90 (d, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.82 (s, 1H),  
8.34 (ss, 1H), 8.20 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.09-8.00 (m,  
8H), 7.89-7.75 (m, 6H), 7.62-7.59 (m, 7H), 7.36-7.27 (m,  
8H)

[0215]

[0216]

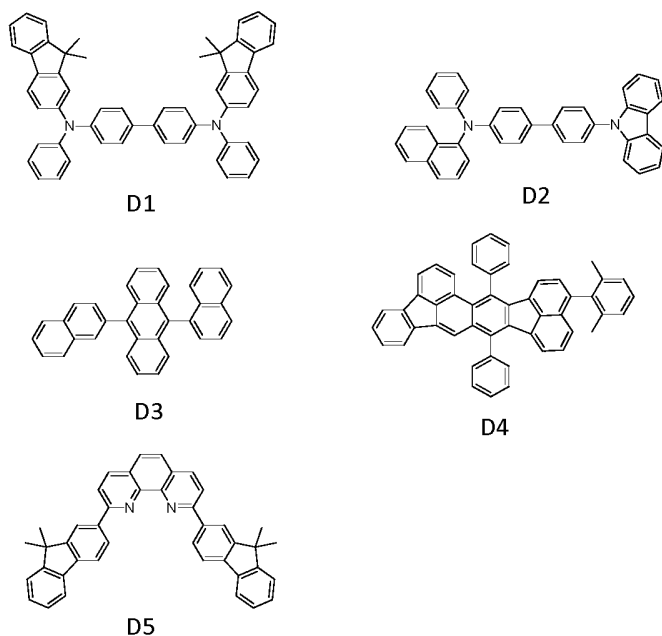
또한, 본 실시예에서 얻어진 예시 화합물 B11의 유리 전이 온도는 175.4℃이고, 밴드 갭은 3.06eV이며, 이온화 포텐셜은 6.16eV이었다.

[0217]

(실시예 5)

[0218]

본 실시예에서는, 기관 상에 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공/여기자 블로킹층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차로 형성되어 있는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이하, 본 실시예에서 사용한 재료의 일부를 나타낸다.



유기 발광 소자의 구체적인 제조 방법을 이하에 설명한다.

스퍼터링법에 의해, 유리 기판 상에 ITO를 성막하였다. 이와 같이, 애노드를 형성하였다. 이때, 애노드의 두께를 120nm로 설정하였다. 상술한 바와 같이 ITO 전극이 형성되어 있는 기판을 투명 도전성 지지 기판(ITO 기판)으로서 이하의 공정에서 사용하였다. 이어서, ITO 기판 상에, 하기 표 1에 나타내는 유기 화합물층 및 전극층을,  $1 \times 10^{-5}$  Pa의 진공 챔버 내에서 저항 가열을 통해 진공 증착에 의해 연속적으로 성막하였다. 이 경우, 대향 전극(금속 전극층 또는 캐소드)의 면적이  $3\text{mm}^2$ 이 되도록 제조하였다.

표 1

|             | 재료                                      | 두께<br>[nm] |
|-------------|---|------------|
| 정공 주입층      | D1                                      | 20         |
| 정공 수송층      | D2                                      | 10         |
| 발광층         | 호스트: D3<br>게스트 <sup>(주 1)</sup> :<br>D4 | 30         |
| 정공/여기자 블로킹층 | 예시 화합물 A11                              | 10         |
| 전자 수송층      | D5                                      | 30         |
| 제1 금속 전극층   | LiF                                     | 1          |
| 제2 금속 전극층   | Al                                      | 100        |

(주 1) 호스트에 대한 게스트의 혼합비: 2중량%

얻어진 소자의 소자 특성을 측정 및 평가하였다. 구체적으로는, 전류-전압 특성을 휴렛-팩커드 컴퍼니(Hewlett-Packard Company)제의 미소 전류계 4140B로 측정하고, 발광 휘도를 탑콘 코포레이션(TOPCON CORPORATION)제의 BM7로 측정하였다. 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 표 2에 기재된 "2% 열화 수명"은, 유기 발광 소자를  $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류 밀도에서 연속 구동시킨 경우에, 휘도가 초기 휘도에 대하여 2% 열화될 때까지 필요한 시간이다.

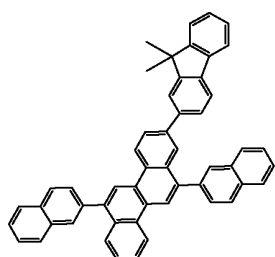
(실시에 6 및 7)

실시에 5에서 게스트를 표 2에 나타내는 화합물로 적절히 변경하는 것 이외에는, 실시에 5와 동일한 방법으로

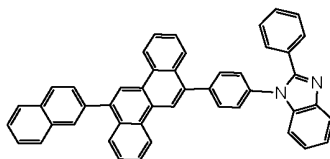
유기 발광 소자를 각각 제조하였다. 얻어진 소자에 대해서 실시예 5와 동일한 방식으로 소자 특성을 측정 및 평가하였다. 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

(비교예 1 및 2)

실시예 5에서 게스트를, 표 2에 나타내는 화합물로 적절히 변경하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자에 대해서 실시예 5와 동일한 방법으로 소자의 특성을 측정 및 평가하였다. 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 비교예 1 및 2에서 각각 사용된 비교 화합물 R1 및 R2의 구조식을 이하에 기재한다.



R1



R2

표 2

|          | 정공/<br>여기자 블로킹층 | 발광 효율<br>[cd/A] | 2% 열화 수명<br>[h] |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 실시예 5    | A11             | 12.0            | 145             |
| 실시예 6    | A23             | 11.0            | 140             |
| 실시예 7    | B11             | 11.7            | 150             |
| 비교예<br>1 | R1              | 11.9            | 110             |
| 비교예<br>2 | R2              | 12.4            | 65              |

(결과와 고찰)

본 발명의 6,12-디나프틸크리센 유도체는 높은 유리 전이 온도, 넓은 밴드 갭, 및 깊은 이온화 포텐셜을 갖는 유기 화합물이며, 이 화합물을 유기 발광 소자의 구성재료로서 사용한 경우, 양호한 발광 효율을 나타냄과 동시에, 특히 내구성이 양호한 발광 소자를 제공할 수 있다.

### 부호의 설명

8: TFT 소자, 11: 애노드, 12: 유기 화합물층, 13: 캐소드

본 발명은 예시적인 실시형태를 참조로 하여 기재되었지만, 발명은 개시된 예시적인 실시형태에 제한되지 않는 것으로 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 등가 구조 및 기능을 포함하도록 최대한 넓게 해석되어야 한다.

도면

도면1

