



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월23일
(11) 등록번호 10-0923309
(24) 등록일자 2009년10월16일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0075124

(22) 출원일자 2007년07월26일

심사청구일자 2007년07월26일

(65) 공개번호 10-2009-0011488

(43) 공개일자 2009년02월02일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040016274 A

KR1020020028040 A

(73) 특허권자

대주전자재료 주식회사

경기 시흥시 정왕2동 1236-10

(72) 발명자

이칠원

경기 안산시 상록구 사1동 푸르지오아파트 602동 1003호

이은정

대구 동구 불로동 1000-55

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위정호, 장성구

전체 청구항 수 : 총 9 항

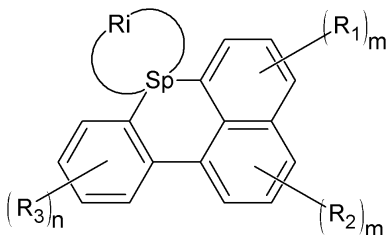
심사관 : 정명주

(54) 스피로형 유기 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

(57) 요약

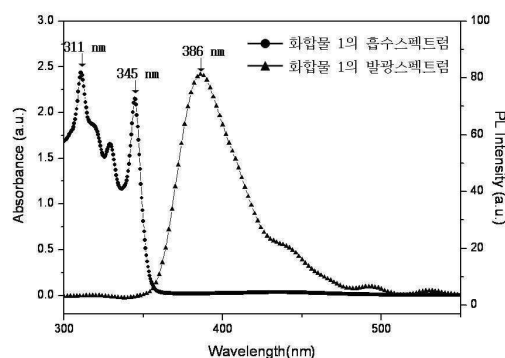
본 발명은 하기 일반식 1의 스피로형 유기 화합물로 표시되는 유기 전기발광 재료 및 이를 이용한 소자에 관한 것으로, 발광 효율, 내열성 및 성막 가공성이 우수하며, 특히 높은 용점을 가지며, 양자 효율 및 전하의 이동 속도(mobility)가 우수한 스피로(spiro)형 유기 화합물이 특징이다.

[일반식 1]



상기 일반식 1의 화합물은 치환기의 종류 및 특성에 따라 유기 전기발광 소자를 구성하는 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 발광 재료, 전자 수송 재료 및 전자 주입 재료로 사용될 수 있다. 또한 발광층의 구성 재료로 일반식 1에 적절한 치환체를 도입하여 발광층의 호스트(host) 내지 도판트(dopant) 성질을 부여할 수 있으며, 이러한 물질들로 소자를 제작하였을 때, 소자의 구동 전압, 열적 안정성에 따른 수명, 색순도 그리고 발광 효율 등을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김준우

경기 시흥시 정왕동 대림1단지 6316동 103호

윤종혁

경북 상주시 신봉동 동아아파트 105동 804호

공명선

서울 강남구 일원동 614 개포4차아파트 904호

임일지

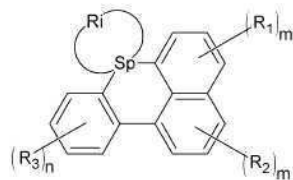
서울 양천구 목5동 목동4단지 414-204

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는 스파이로 화합물:

[일반식 1]



상기 식에서,

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 C₆₋₃₀ 아릴이고;

m은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고;

n은 1 내지 4의 정수이고;

Sp는 스파이로 결합이 가능한 탄소원자이고;

Ri는 상기 Sp와 스파이로 결합된 플루오레닐로서, 상기 Ri는 스파이로 결합을 갖거나 갖지 않는 C₆₋₃₀ 아릴로 치환될 수 있으며, 이 C₆₋₃₀ 아릴 치환기는 추가로 스파이로 결합을 갖거나 갖지 않는 C₆₋₃₀ 아릴로 치환되거나, 또는 C₆₋₂₀ 아릴 또는 아릴아미노기를 갖는 C₂₋₆ 알케닐로 치환될 수 있다.

청구항 2

삭제

청구항 3

양극, 음극, 및 상기 두 전극 사이에 적어도 하나의 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서,

상기 유기 박막층중 1층 이상이 제1항의 스파이로 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 발광층이 상기 스파이로 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 발광층이 추가의 도판트 물질과 함께 상기 스파이로 화합물을 호스트로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 발광층이 추가의 호스트 물질과 함께 상기 스파이로 화합물을 도판트로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 복수층이 상기 스파이로 화합물을 함유하는 정공 주입층을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 복수층이 상기 스파이로 화합물을 함유하는 정공 수송층을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 복수층이 상기 스파이로 화합물을 함유하는 전자 수송층을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 복수층이 상기 스파이로 화합물을 함유하는 전자 주입층을 포함하는 유기 전기발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 스파이로형 유기 전기발광 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것으로서, 유기 전기발광 소자의 도막형성 재료, 특히 내열성 및 박막 안정성이 높고 균일하거나, 재료의 절대양자효율이 높아 수명과 발광 효율을 크게 향상시킬 수 있는 재료를 제공하고, 이를 이용하여 고효율, 장수명 그리고 발광재료로 이용할 경우 높은 색순도를 보이는 유기 전기발광 소자를 제조하는데 그 목적이 있다.

배경 기술

<2> 유기 전기발광 소자는 기존 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전계 방출 디스플레이(FED) 등의 타 평판 표시 소자에 비해 구조가 간단하고, 제조 공정상 다양한 장점이 있으며 높은 휘도 및 시야각 특성이 우수하며, 응답속도가 빠르고 구동전압이 낮아 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로 사용되도록 활발하게 개발이 진행되고 있다.

<3> 유기 전기발광 소자는 일반적으로 직류전압을 인가하였을 때 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며 이 엑시톤의 에너지를 발광 재료에 전달함에 의해 빛으로 변환된다. 유기 전기발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위해 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang)등에 의해 두 개의 반대 전극 사이에 적층형 유기물 박막을 구성하여 저전압 구동 유기 전기발광 소자가 보고(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 51권 913페이지, 1987년)된 이래, 다층 박막 구조형 유기 전기발광 소자용 유기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 적층형 유기 전기발광 소자의 수명은 박막 및 재료의 안정성과 관련이 깊다. 예컨대, 재료의 열안정성이 떨어질 경우 고온 또는 구동온도에서 재료의 결정화가 이루어져 소자의 수명을 단축시키는 원인이 되고 있다. 대표적인 예로, 다이아프틸안트라센 화합물의 경우 좌우 및 상하 대칭성의 분자구조이기 때문에 소자의 온도가 상승하면서 쉽게 결정화가 발생한다. 최근에는 이러한 결정화를 방지하기 위한 수단으로 스파이로 구조를 도입함으로써 박막안정성을 개선하고 있다. 예를 들어, 미국특허 제 5840217호는 스파이로바이폴루오렌의 유도체인 스파이로-섹시페닐, 스파이로-DPVBi 등의 단분자를 개시하고 있으며, 미국특허 제 5621131호 및 5763636호는 반복단위로 스파이로 화합물을 포함하는 폴리머를 개시하고 있다. 그러나 상기에서 공지된 스파이로 화합물은 내열성은 우수하나 플루오렌을 핵단위로 이용하여 구동전압의 높거나 고효율의 발광을 발휘하지 못하는 단점이 있으며 주로 청색영역 재료로 국한되어 사용되고 있다. 스파이로 폴리머의 경우 불순물이나 말단에 미반응 잔기가 남아 있어 발광성능이 낮고 증착에 의한 막 형성이 곤란하여 소자를 구성하기 위해서는 스핀-코팅이나 잉크젯 방법만을 이용해야 하는 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<4> 따라서 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여 발광 효율 및 내열성이 우수한 대칭 또는 비대칭 형태의 새로운 스파이로 화합물을 제조하고, 이를 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 기존의 스파이로바이폴루오렌의 경우에서처럼 스파이로 분자가 대칭 형태로 국한되는 것이 아니라, 주로 비대칭 형태의 스파이로 결합이 포함되는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<5> 본 발명은 발광 효율 및 내열성이 우수한 대칭 또는 비대칭 형태의 신규 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 스파이로 분자가 비대칭 형태의 스파이로 결합도 포함한다.

<6> 또한 일반식 1에 의해 개시된 화합물들은 도입하는 치환기의 종류에 따라 발광층 재료뿐만 아니라, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있다. 본 발명의 새로운 스파이로 결합 함유 화합물들은 열 증착 특성이 우수하며, 유기 용매에 대한 용해도가 높아 습식 정제 수율이 높으며 잉크젯 또는 스핀 코팅 등의 습식 성막도 가능한 장점을 보이는 것이 특징이다.

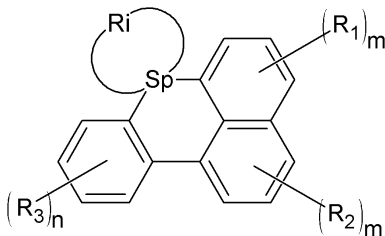
효과

<7> 본 발명의 새로운 스파이로 화합물을 사용하는 유기 전기발광 소자는 내열성이 우수하고, 소자를 구성하는 박막의 안정성이 높아 수명이 길며, 색순도 및 발광 효율이 높고, 저전압구동이 가능하다. 이로 인해, 본 발명의 유기 전기발광 소자는, 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이, 조명 또는 디스플레이의 배면광 등의 다양한 유기 전기발광 소자에 사용되어질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<8> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 일반식 1로 표시되는 새로운 스파이로 화합물을 제공한다.

<9> [일반식 1]



<10> 일반식 1에 있어서, Sp는 스파이로 결합이 가능한 탄소, 규소, 게르마늄, 인 또는 황원자이다.

<11> 일반식 1에 있어서, Ri는 Sp와 스파이로 결합을 하는 환상 구조 형성기이다.

<12> 일반식 1에 있어서, R1 내지 R3은 일부 또는 전부가 수소원자일 수 있으며,

<13> 일반식 1에 있어서, R1 내지 R3은 각각 동일하거나 상이한 치환기로서, 하기 "치환기군"으로 구성되는 군으로부터 단일 또는 다중으로 선택된다. "치환기군"에는 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기이거나 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기, -CZ1=CZ2Z3으로 표시되는 알켄일기, -C≡CZ4로 표시되는 알킨일기, COZ5 내지 COOZ6으로 표시되는 카보닐기, OZ7로 표시되는 옥시기, NZ8Z9로 표시되는 아미노기, SZ10으로 표시되는 싸이오기, SiZ11Z12Z13으로 표시되는 실릴기 BZ14Z15로 표시되는 보란일기 이거나, 일반식 1로 표시되거나 일반적으로 공지된 스파이로 결합 함유기를 포함할 수 있다. 이하에서 언급되는 치환기는 상기 치환기군에서 언급한 것과 동일하다.

<14> R1 내지 R3의 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기에서, 치환기로 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 치환기가 단일 또는 다중으로 치환될 수 있다. 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기로서의 구체적인 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴

기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, *p*-터페닐-4-일기, *p*-터페닐-3-일기, *p*-터페닐-2-일기, *m*-터페닐-4-일기, *m*-터페닐-3-일기, *m*-터페닐-2-일기, *o*-톨릴기, *m*-톨릴기, *p*-톨릴기, *p*-*tert*-부틸페닐기, *p*-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-*tert*-부틸-*p*-터페닐-4-일기 등을 들 수 있다.

<16>

R_1 내지 R_3 의 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기에서, 치환기로 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 치환기가 단일 또는 다중으로 치환될 수 있다. 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 구체적인 예로서는 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 피리미딜기, 피리다질기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-*tert*-부틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-*tert*-부틸-1-인돌릴기, 4-*tert*-부틸-1-인돌릴기, 2-*tert*-부틸-3-인돌릴기, 4-*tert*-부틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<17>

R_1 내지 R_3 의 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기에서, 치환기로 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 치환기가 단일 또는 다중으로 치환될 수 있다. 또한 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기에서 방향족성을 가지지 않는 불포화 고리 화합물도 포함될 수 있다. 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기의 구체적인 예로서는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *n*-펜틸기, *n*-부틸, *n*-헥실기, *n*-헵틸기, *n*-옥틸기, *n*-데카닐, *n*-에이코사닐 아이소프로필기, *sec*-부틸기, 아이소부틸기, *tert*-부틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소부틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소부틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소부틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소부틸기, 1,2-다이아이오

도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소부틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소부틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소부틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-*tert*-부틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.

<18> R_1 내지 R_3 에 $-CZ_1= CZ_2Z_3$ 으로 표시되는 알켄일기를 도입할 수 있으며 Z_1 내지 Z_3 은 일부 또는 전부가 수소 원자일 수 있으며, 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 $-CZ_1= CZ_2Z_3$ 으로 표시되는 알켄일기의 구체적인 예로, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 2-메틸-에테닐, 2-메틸-프로페닐, 2-메틸-부테닐, 2-메틸-펜테닐 또는 2-메틸-헥세닐기 등을 들 수 있다.

<19> R_1 내지 R_3 에 $-C \equiv CZ_4$ 로 표시되는 알킨일기를 도입할 수 있으며 Z_4 는 수소원자이거나, 상기 "치환기군"에서 선택된 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 $-C \equiv CZ_4$ 로 표시되는 알킨일기의 구체적인 예로, 2-메틸에티닐, 2-메틸프로피닐, 2-메틸부티닐, 3-메톡시헵티닐기 등을 들 수 있다.

<20> R_1 내지 R_3 에 OZ_5 로 표시되는 옥시기를 도입할 수 있으며 Z_5 는 수소원자이거나, 상기 "치환기군"에서 선택된 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 OZ_5 로 표시되는 옥시기의 구체적인 예로 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시, 아이소프로폭시, 아이소부톡시 *tert*-부톡시, 네오-펜톡시, 페녹시, 나프톡시, 바이페녹시, 3-메틸-페녹시, 4-메틸-나프톡시 또는 2-메틸-바이페녹시기 등을 들 수 있다.

<21> R_1 내지 R_3 에 NZ_6Z_7 로 표시되는 아미노기를 도입할 수 있으며 Z_6 내지 Z_7 은 일부 또는 전부가 수소원자일 수 있으며, 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 NZ_6Z_7 로 표시되는 아미노기의 구체적인 예로, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 아이소프로필아민, 아이소부틸아민, *tert*-부틸아민, 2-펜틸아민, 네오-펜틸아민, 페닐아민, 나프틸아민, 바이페닐아민, 안트라세닐아민, 3-메틸-페닐아민, 4-메틸-나프틸아민, 2-메틸-바이페닐아민 또는 9-메틸-안트라세닐아민, 페닐메틸아민, 페닐에틸아민, 나프틸메틸아민, 나프틸에틸아민, 바이페닐메틸아민, 3-메틸-페닐메틸아민, 페닐(아이소프로필)아민, 나프틸(아이소프로필)아민, 나프틸(아이소부틸)아민 또는 바이페닐(아이소프로필)아민기 등을 들 수 있다.

<22> R_1 내지 R_3 에 SZ_8 로 표시되는 싸이오기를 도입할 수 있으며 Z_8 는 수소원자이거나, 상기 "치환기군"에서 선택된 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 SZ_8 로 표시되는 싸이오기의 구체적인 예로, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오, 트라이(아이소프로필)티오, 트라이(아이소부틸)티오, 트라이(*tert*-부틸)티오, 트라이(2-부틸)티오, 페닐티오, 나프틸티오, 바이페닐티오, (3-메틸페닐)티오, (4-메틸나프틸)티오, (2-메틸바이페닐)티오기 등을 들 수 있다.

<23> R_1 내지 R_3 에 COZ_9 내지 $COOZ_{10}$ 으로 표시되는 카보닐기를 도입할 수 있으며 Z_9 내지 Z_{10} 은 일부 또는 전부가 수소원자일 수 있으며, 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 COZ_9 내지 $COOZ_{10}$ 으로 표시되는 카보닐기의 구체적인 예로, 아세틸, 에타노일, 프로판오일기 등을 들 수 있다.

<24> R_1 내지 R_3 에 $SiZ_{11}Z_{12}Z_{13}$ 으로 표시되는 실릴기를 도입할 수 있으며 Z_{11} 내지 Z_{13} 은 일부 또는 전부가 수소 원자일 수 있으며, 상기 "치환기군"에서 선택된 동일하거나 상이한 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 $SiZ_{11}Z_{12}Z_{13}$ 으로 표시되는 실릴기의 구체적인 예로, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴, 또는 트라이부틸실릴, 보다 바람직하게 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴, 트라이(아이소프로필)실릴, 트라이(아이소부틸)실릴, 트라이(*tert*-부틸)실릴, 트라이(2-부틸)실릴, 트라이페닐실릴, 트라이나프틸실릴, 트라이바이페닐실릴, 트라이(3-메틸페닐)실릴, 트라이(4-메틸나프틸)실릴, 트라이(2-메틸바이페닐)실릴, 페닐메틸실릴, 페닐에틸실릴, 나프틸메틸실릴, 나프틸에틸실릴, 바이페닐메틸실릴, 3-메틸-페닐메틸실릴, 페닐(아이소프로필)실릴, 나프틸(아이소프로필)실릴 또는 바이페닐(아이소프로필)실릴기 등을 들 수 있다.

<25> R_1 내지 R_3 에 $BZ_{14}Z_{15}$ 로 표시되는 보란일기를 도입할 수 있으며 Z_{14} 내지 Z_{15} 는 일부 또는 전부가 수소원자 일 수 있으며, 상기 "치환기준"에서 선택된 동일하거나 상이한 기일 수 있다. R_1 내지 R_3 에 $BZ_{14}Z_{15}$ 로 표시되는 보란일기의 구체적인 예로, 다이메틸보라닐, 다이에틸보라닐, 다이프로필아민, 다이부틸아민, 다이펜틸아민, 다이(아이소프로필)보라닐, 다이(아이소부틸)보라닐, 다이(*tert*-부틸)보라닐, (아이소프로필)(아이소부틸)아민, 다이페닐보라닐, 다이나프틸보라닐, 다이바이페닐보라닐, 다이(3-메틸페닐)보라닐, 다이(4-메틸나프틸)보라닐, 다이(4-메틸나프틸)보라닐, 페닐메틸보라닐, 페닐에틸보라닐, 나프틸메틸보라닐, 나프틸에틸보라닐, 바이페닐메틸보라닐, 3-메틸-페닐메틸보라닐, 페닐(아이소프로필)보라닐기 등을 들 수 있다.

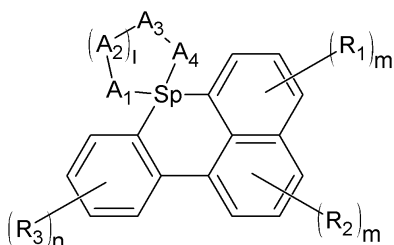
<26> 상기 일반식 1에 있어서, $(R_1)_m$ 내지 $(R_2)_m$ 에서 표시되는 m 은 1 내지 3의 정수이고, 1 내지 2이면 바람직하며, 각각 독립적 내지 인접한기와 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

<27> 일반식 1에 있어서, $(R_3)_n$ 에서 표시되는 n 은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 1 내지 2이면 바람직하며, 각각 독립적 내지 인접한기와 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

<28>

<29> 일반식 1에 있어서, 스파이로 결합을 가지는 화합물의 결합구조를 일반식 2에 표시되는 결합 함유기이면 바람직하다.

<30> [일반식 2]



<31>

<32> 일반식 2에 있어서, A_1 내지 A_4 는 각각 독립적으로, $-CR'R''-$, $-SiR'R''-$, $-O-$, $-NR'-$ 또는 $-CO-$ 를 나타낸다. R' 및 R'' 은 각각 독립적으로, 수소원자, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기이거나 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 알킬환기이다. 또한 일반식 2에 있어서, R' 및 R'' 은 치환 또는 비치환된 알켄일기, 치환 또는 비치환된 알킨일기, 치환 또는 비치환된 카보닐기, 치환 또는 비치환된 옥시기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 싸이오기, 치환 또는 비치환된 실릴기 또는 치환 또는 비치환된 보란일기 이거나, 일반식 1로 표시되거나 일반적으로 공지된 스파이로 결합 함유기를 포함할 수 있다. R' 및 R'' 은 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있다.

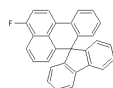
<33> 일반식 2에 있어서, 1은 1 내지 10의 정수이고, 1 내지 3이면 바람직하다.

<34> 일반식 2에 있어서, A_1 내지 A_4 중 적어도 2개의 인접하는 것이, 각각 $-CR'R''-(R'$ 및 R'' 는 각각 상이한 바와 같다)로 표시되고, 또한 인접하는 R' 끼리, R'' 끼리 또는 R' 과 R'' 가 포화 결합 또는 불포화 결합하여, 탄소수 4 내지 50의 환 구조를 형성하고 있으면 바람직하다.

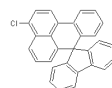
<35> 이하에서, 본 발명의 새로운 스파이로 화합물의 대표예 (1) 내지 (327)를 예시하지만, 본 발명이 이들 대표예로 한정되는 것은 아니다.



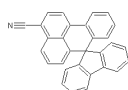
(1)



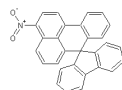
(2)



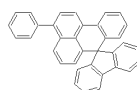
(3)



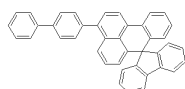
(4)



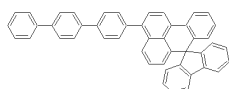
(5)



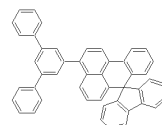
(6)



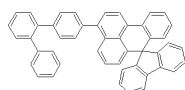
(7)



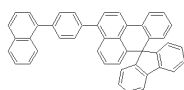
(8)



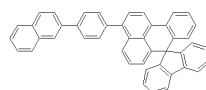
(9)



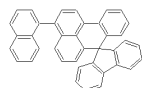
(10)



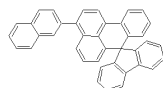
(11)



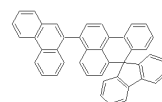
(12)



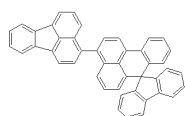
(13)



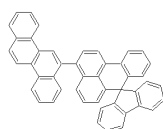
(14)



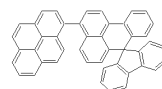
(15)



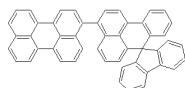
(16)



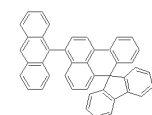
(17)



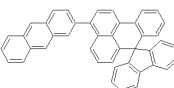
(18)



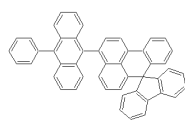
(19)



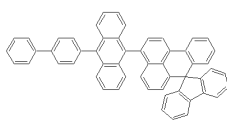
(20)



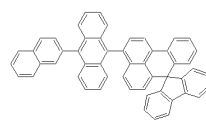
(21)



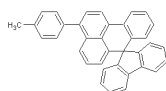
(22)



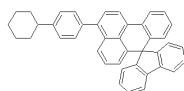
(23)



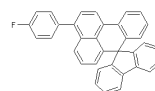
(24)



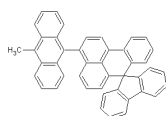
(25)



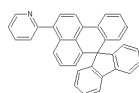
(26)



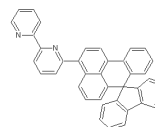
(27)



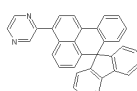
(28)



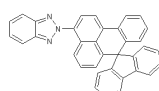
(29)



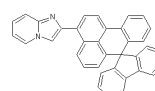
(30)



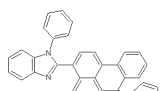
(31)



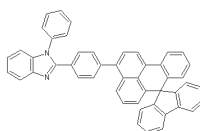
(32)



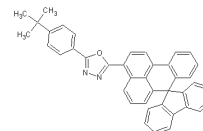
(33)



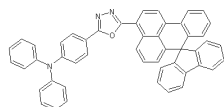
(34)



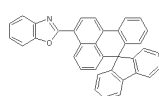
(35)



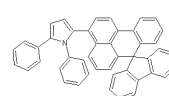
(36)



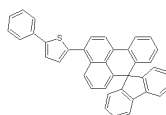
(37)



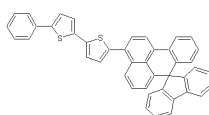
(38)



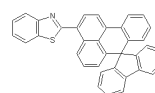
(39)



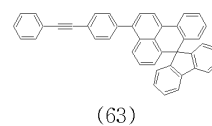
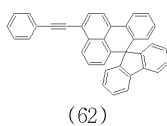
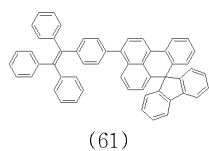
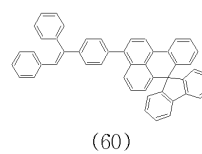
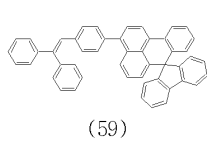
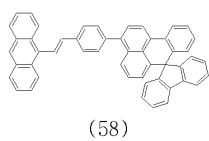
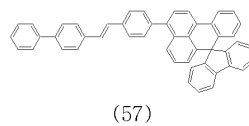
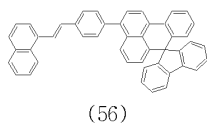
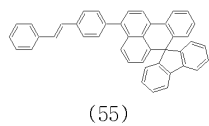
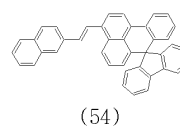
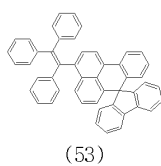
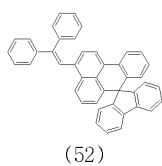
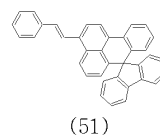
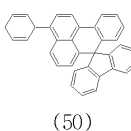
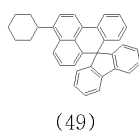
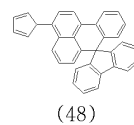
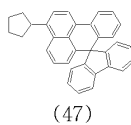
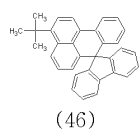
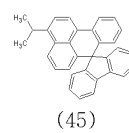
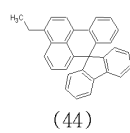
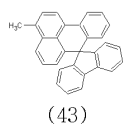
(40)

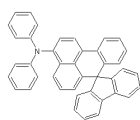


(41)

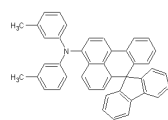


(42)

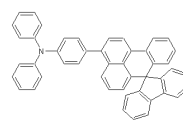




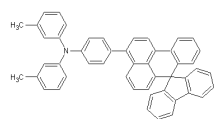
(64)



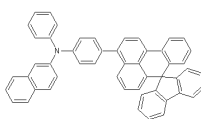
(65)



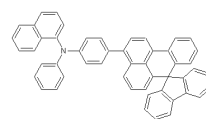
(66)



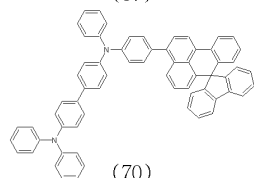
(67)



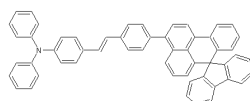
(68)



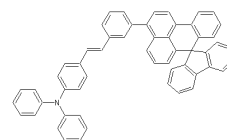
(69)



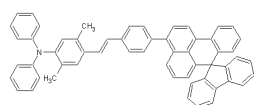
(70)



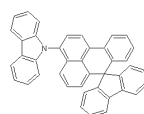
(71)



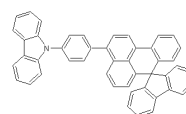
(72)



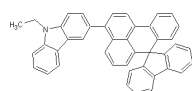
(73)



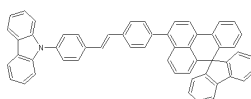
(74)



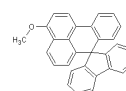
(75)



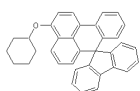
(76)



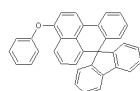
(77)



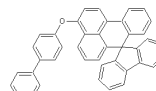
(78)



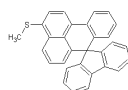
(79)



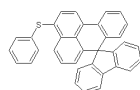
(80)



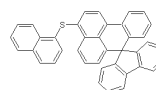
(81)



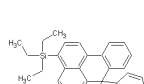
(82)



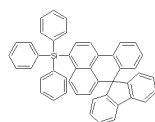
(83)



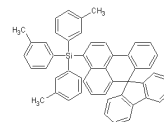
(84)



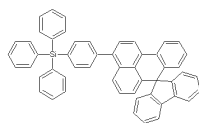
(85)



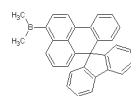
(86)



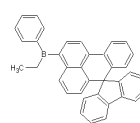
(87)



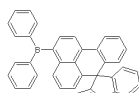
(88)



(89)



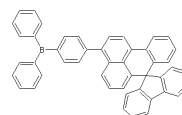
(90)



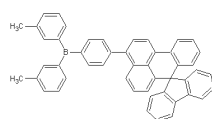
(91)



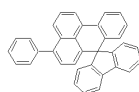
(92)



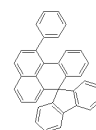
(93)



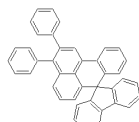
(94)



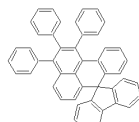
(95)



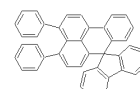
(96)



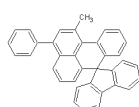
(97)



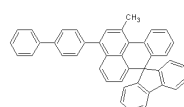
(98)



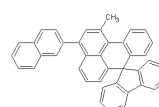
(99)



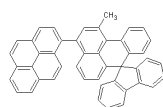
(100)



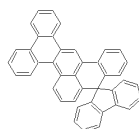
(101)



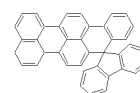
(102)



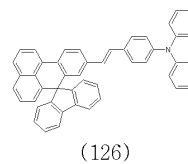
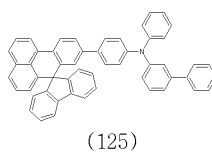
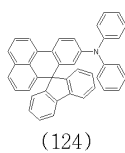
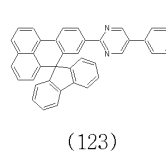
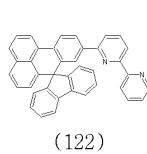
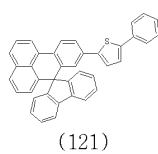
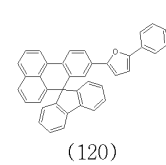
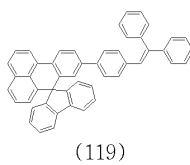
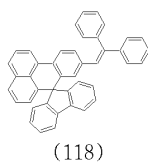
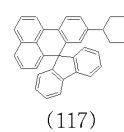
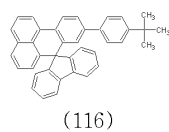
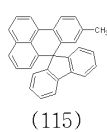
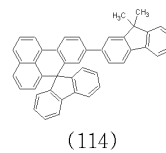
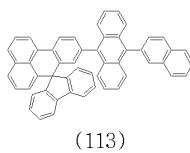
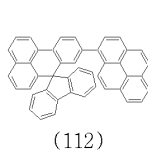
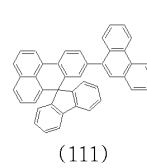
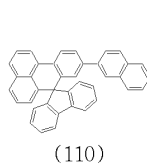
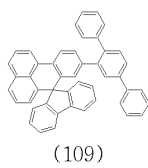
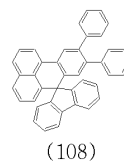
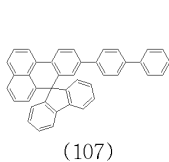
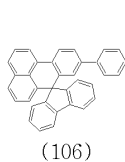
(103)

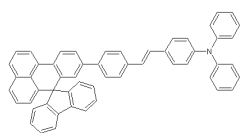


(104)

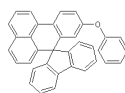


(105)

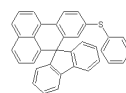




(127)



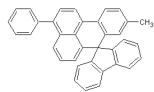
(128)



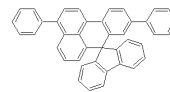
(129)



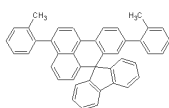
(130)



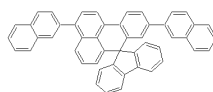
(131)



(132)



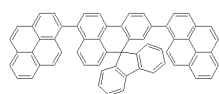
(133)



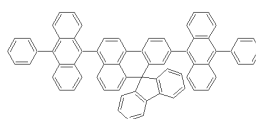
(134)



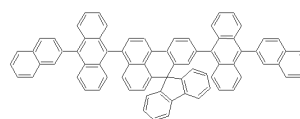
(135)



(136)



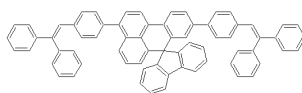
(137)



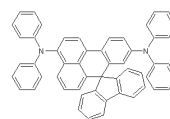
(138)



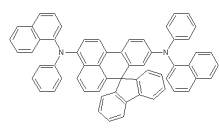
(139)



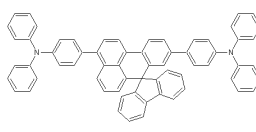
(140)



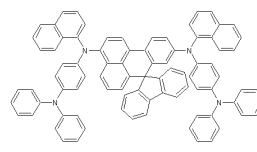
(141)



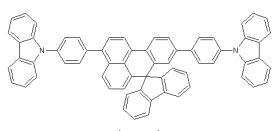
(142)



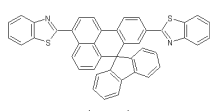
(143)



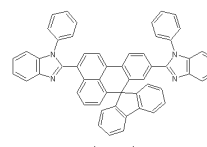
(144)



(145)



(146)



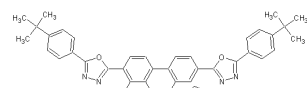
(147)



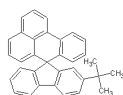
(148)



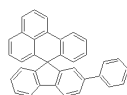
(149)



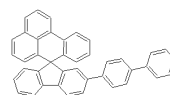
(150)



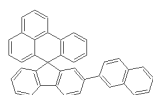
(151)



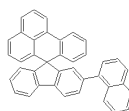
(152)



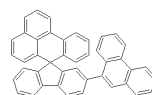
(153)



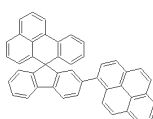
(154)



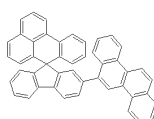
(155)



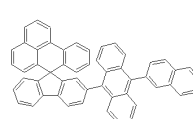
(156)



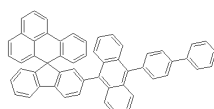
(157)



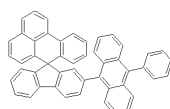
(158)



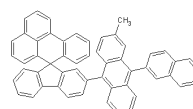
(159)



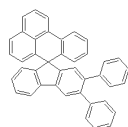
(160)



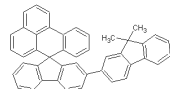
(161)



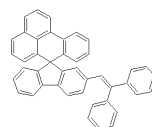
(162)



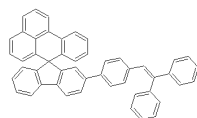
(163)



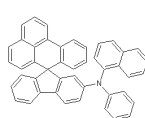
(164)



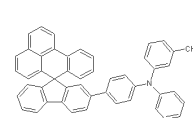
(165)



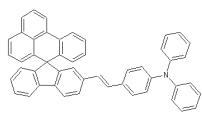
(166)



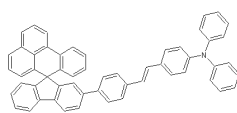
(167)



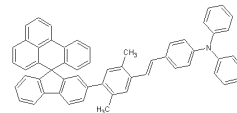
(168)



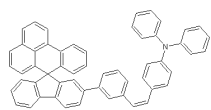
(169)



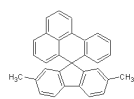
(170)



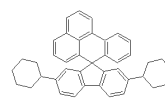
(171)



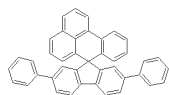
(172)



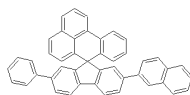
(173)



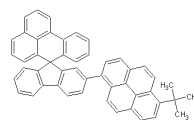
(174)



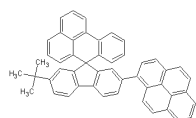
(175)



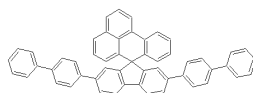
(176)



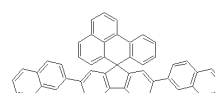
(177)



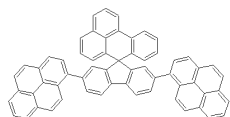
(178)



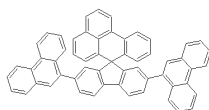
(179)



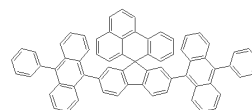
(180)



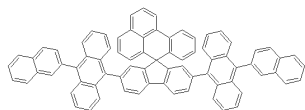
(181)



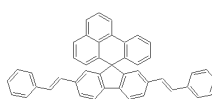
(182)



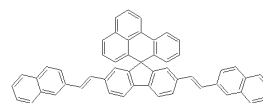
(183)



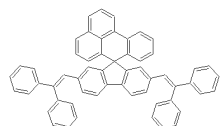
(184)



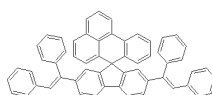
(185)



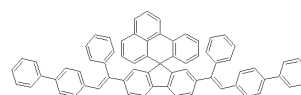
(186)



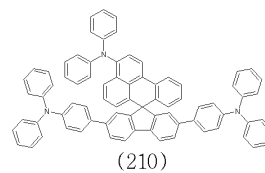
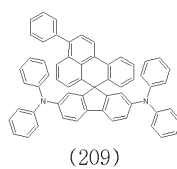
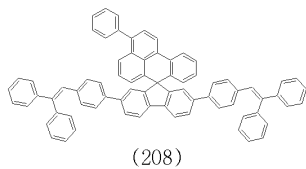
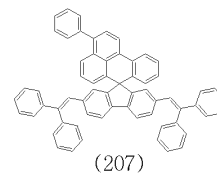
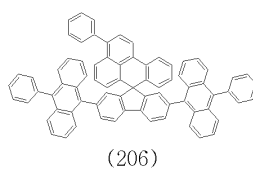
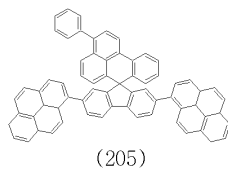
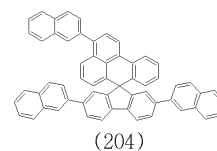
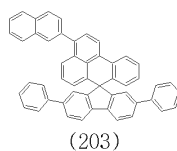
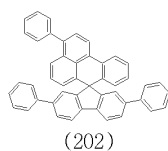
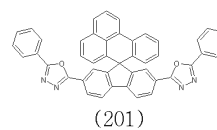
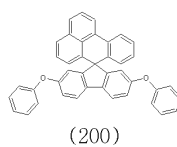
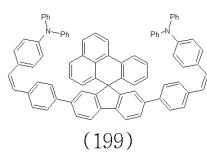
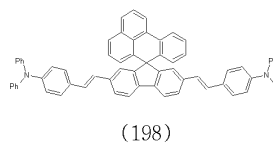
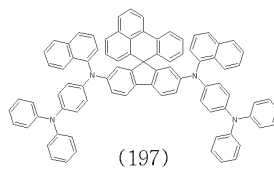
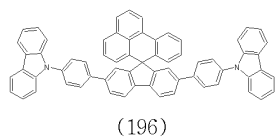
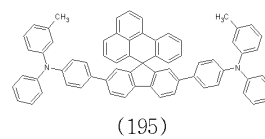
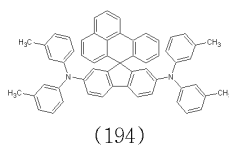
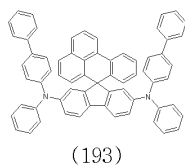
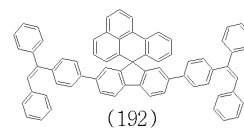
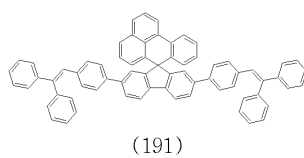
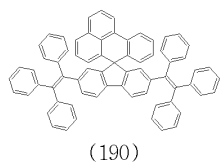
(187)

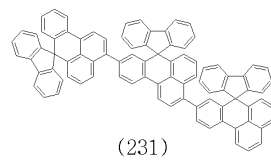
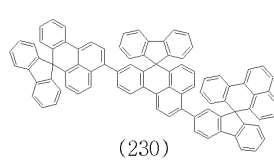
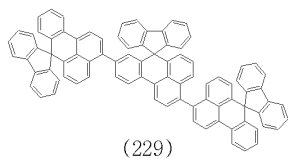
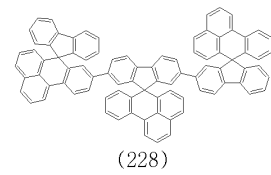
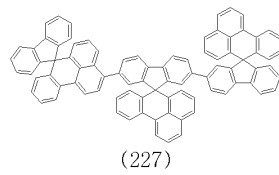
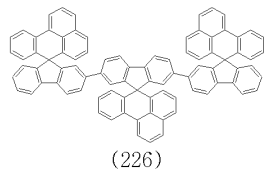
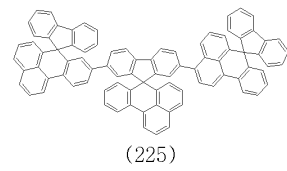
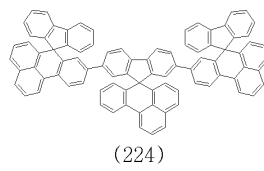
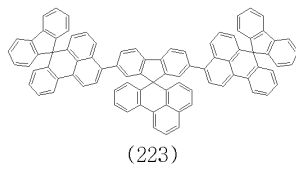
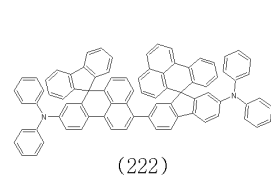
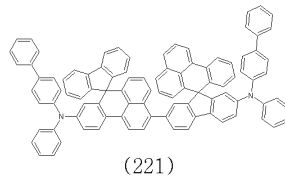
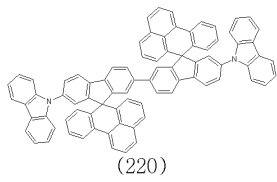
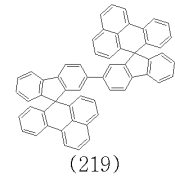
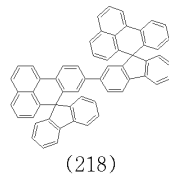
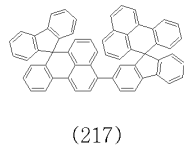
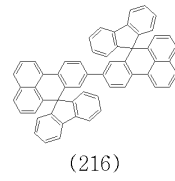
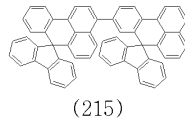
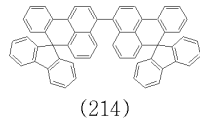
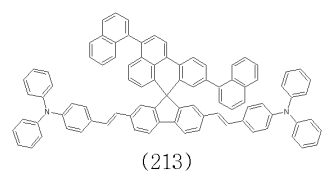
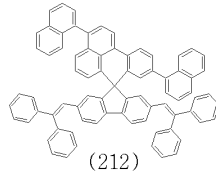
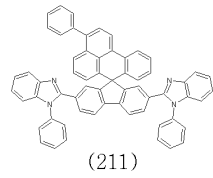


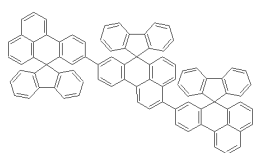
(188)



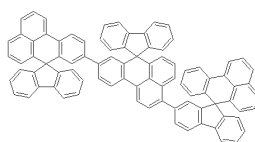
(189)



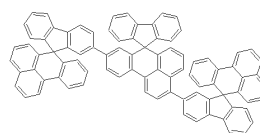




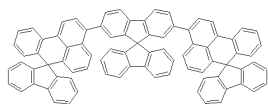
(232)



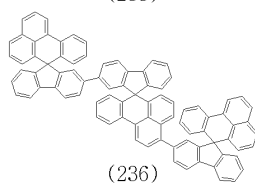
(233)



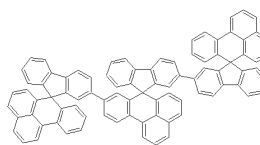
(234)



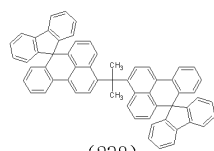
(235)



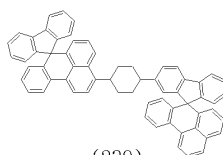
(236)



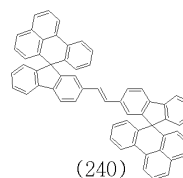
(237)



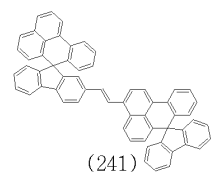
(238)



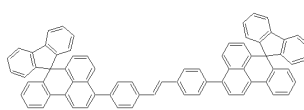
(239)



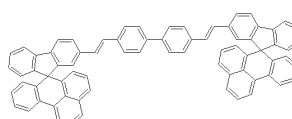
(240)



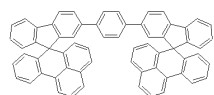
(241)



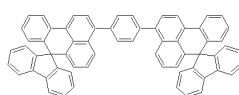
(242)



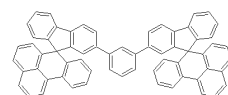
(243)



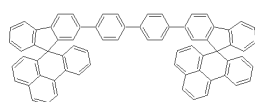
(244)



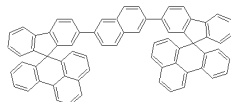
(245)



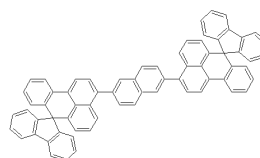
(246)



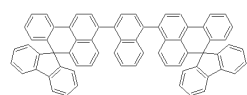
(247)



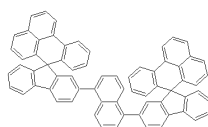
(248)



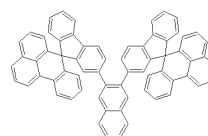
(249)



(250)



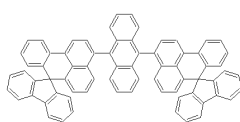
(251)



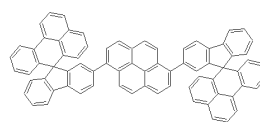
(252)



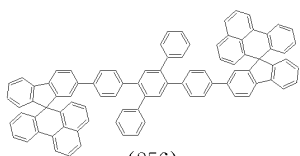
(253)



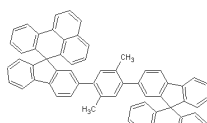
(254)



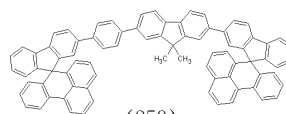
(255)



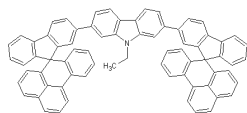
(256)



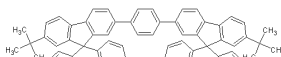
(257)



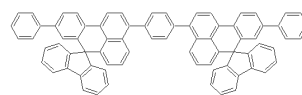
(258)



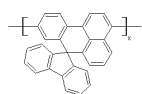
(259)



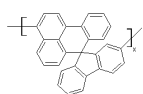
(260)



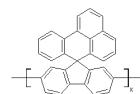
(261)



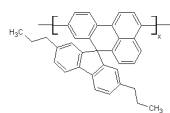
(262)



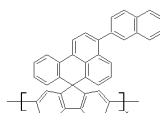
(263)



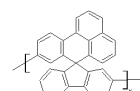
(264)



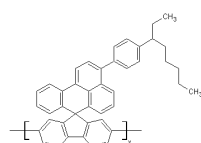
(265)



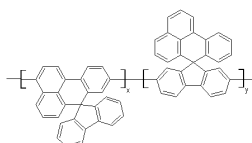
(266)



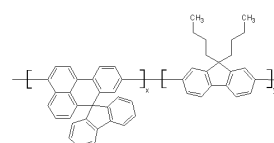
(267)



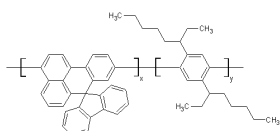
(268)



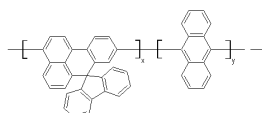
(269)



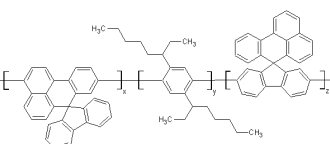
(270)



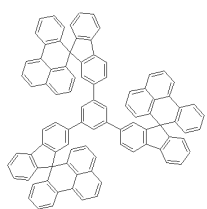
(271)



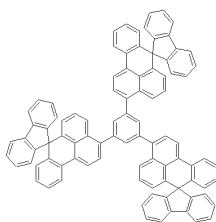
(272)



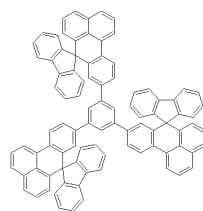
(273)



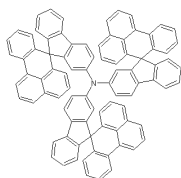
(274)



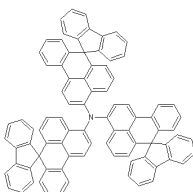
(275)



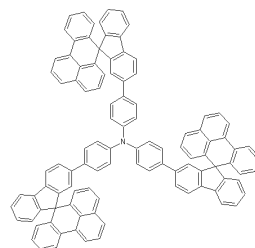
(276)



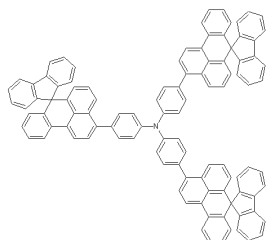
(277)



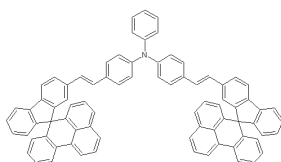
(278)



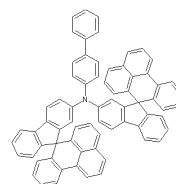
(279)



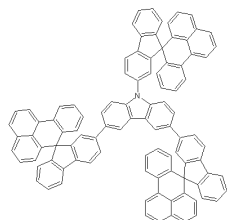
(280)



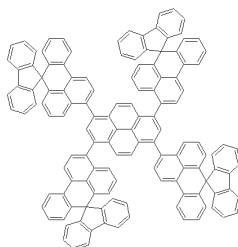
(281)



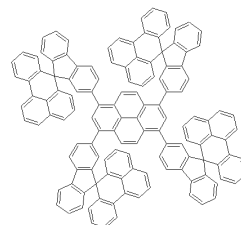
(282)



(283)



(284)



(285)



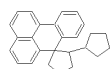
(286)



(287)



(288)



(289)



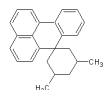
(290)



(291)



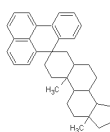
(292)



(293)



(294)



(295)



(296)



(297)



(298)



(299)



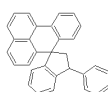
(300)



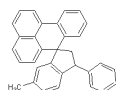
(301)



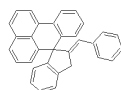
(302)



(303)



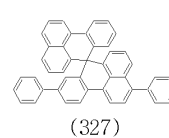
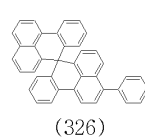
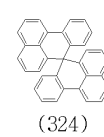
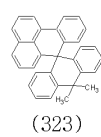
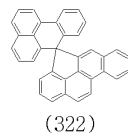
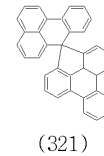
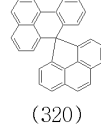
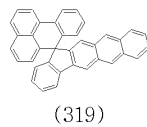
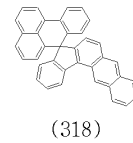
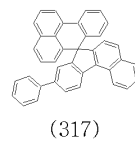
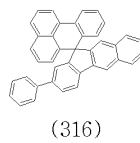
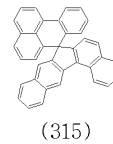
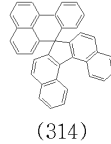
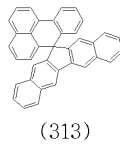
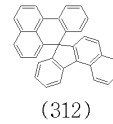
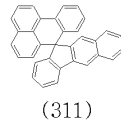
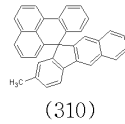
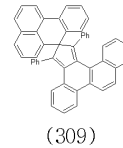
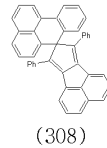
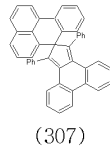
(304)



(305)



(306)



<51>

<52>

본 발명의 유기 전기발광 소자는 한 쌍의 전극 사이에, 적어도 하나의 발광층을 포함하는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 화합물 막을 갖는 유기 전기발광 소자이고, 상기 유기 화합물 막 중에서 적어도 1 층 이상이 일반식 1의 화합물을 포함한다. 단층형인 경우 기판, 양극, 음극 그리고 양극과 음극사이에 발광층이 포함되며, 다층형 유기 전기발광 소자는 양극과 음극사이에 유기물 또는 유기금속착체, 금속염 등의 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 유기 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층을 구성물질의 종류 및 특성에 따라 적절하게 조합하여 2층 이상을 적층시킨 것이 있다. 다층 구조의 유기 전기발광 소자의 장점은 퀸칭(quenching)에 의한 휘도 또는 수명의 저하를 방지하거나 인가전압을 낮출 수 있다. 양극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층, 정공 주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라 부르며, 전자의 정공 수송층으로의 이동을 막는 전자 저지층을 유기발광층과 정공 수송층 사이에 형성시킬 수도 있다. 또한 필요에 따라서 정공 주입층과 정공 수송층을 따로 구분하지 않고 정공의 주입과 수송을 동시에 할 수 있는 재료를 선택할 수도 있다. 마찬가지로, 음극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층, 전자 주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라 부른다. 정공의 전자 수송층으로의 이동을 막는 정공 저지층을 유기발광층과 전자 수송층 사이에 형성시킬 수도 있다. 발광층은 정공과 전자가 재결합을 통해 빛을 발생시키는 층으로 단독 또는 2~5 가지의 물질로 구성될 수 있다. 2 물질 이상으로 발광층을 구성할 경우, 발광재료의 역할에 따라 막의 주된 구성 재료를 호스트라 하며, 다른 화합물(들)을 도판트라 불린다. 일반식 1의 화합물은 호스트 내지 도판트 재료로 사용이 가능하다. 또한 일반식 1의 화합물을 호스트로 사용하고 일반식 1이 아닌 화합물을 도판트로 사용할 수도 있으며, 반대로 호스트가 일반식 1이 아닌 화합물을 사용하고

도판트로 일반식 1의 화합물을 사용할 수도 있다. 또한 일반식 1의 화합물의 발광파장에 따라 청색, 녹색, 적색 또는 이를 혼합 내지 발광층을 2층 이상 형성시켜 백색의 발광을 얻을 수도 있다. 상기 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기 화합물막 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 의해 선택되어 사용된다. 본 발명에서 바람직한 소자의 층 구성으로 기판으로부터 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 그리고 음극의 순으로 형성하였다.

<53> 기판은 유기 전기발광 소자의 제조과정 동안의 지지체 및 소자의 구성을 위한 보호층으로의 기능을 한다. 일반적으로 평탄성과 기계적 강도, 여러 가지 공정을 견딜 수 있는 열적 안정성, 휘발성 물질 미배출, 공기 및 수분의 침투 방지 그리고 투명성이 요구된다. 그러나 음극방향이나 측면발광을 필요로 하는 소자의 경우 반사율이 높은 기판을 사용할 수도 있다. 투명성을 지닌 재료로는 유리, 석영, 투명성 수지 필름 등이 있으며, 투명성 수지 필름에는 폴리에틸렌, 에틸렌-바이닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-바이닐알코올 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화바이닐, 폴리바이닐 알코올, 폴리바이닐 부티랄, 나일론, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 바이닐 에테르 공중합체, 폴리바이닐 플루오라이드, 테트라플루오로 에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 폴리바이닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리에테르 이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 예로 들 수 있다. 투명하지 않은 기판재료로는 실리콘 웨이퍼, 세라믹 또는 크롬, 금 등의 금속 등이 사용될 수 있으며 상기 기판재료들이 다층으로 이루어 사용될 수 있다.

<54> 유기 전기발광 소자의 양극은 박막형태로 존재하여 전원이 연결될 수 있는 도전성 재료로 정공 주입이 원활할 수 있도록 비교적 높은 일함수(바람직하게는 4 eV이상)를 가지는 것이 적합하다. 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 크롬, 구리, 아연, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 및 이들의 합금, ITO, 산화주석, 산화인듐 등의 산화금속, 및 폴리티오펜 또는 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지가 사용될 수 있다. 양극의 두께는 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 500 nm이다.

<55> 음극에 사용되는 도전성 물질로서는, 전자의 주입을 위하여 비교적 낮은 일함수(4 eV 이하)를 갖는 것이 적합하고, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티탄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간, 알루미늄 및 이들의 합금이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 합금으로서의 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 대표예로서 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 합금의 비율은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 제어되며, 적절한 비율로 선택된다. 양극 및 음극은 필요에 따라 2 층 이상의 적층 구조를 가질 수 있다. 효율적인 발광을 위해 유기 전기발광 소자의 한쪽 면 이상이 소자의 발광 파장 영역에 있어서 충분히 투명한 것이 바람직하다. 투명 전극은 상기 도전성 재료를 사용하고, 증착 또는 스퍼터링 등의 방법으로 예비 결정된 투광성이 확보되도록 설정한다. 발광면의 전극은 10% 이상의 광투과율을 갖는 것이 바람직하다.

<56> 발광층의 발광 재료는 극히 높은 형광 양자 수율(~1.0), 높은 전하 수송 능력과 더불어 가지는 균일한 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 유기 전기발광 소자는, 다층 구조로 하는 것에 의해 퀸칭에 의한 휘도나 수명의 저하를 막을 수 있다. 필요에 따라 본 발명의 새로운 스파이로 화합물 단독 또는 2 가지 이상을 조합하여 사용하거나 추가적으로 공지된 발광 호스트 재료, 발광 도판트 재료를 공동으로 사용할 수 있다. 이러한 새로운 스파이로 화합물의 바람직한 사용법에 있어서, 단독 발광층 재료 또는 호스트 재료로서 사용시에는 농도 100 내지 80 중량%로 첨가한다. 또한, 발광 도판트 재료로 이용시에는 농도 0.01 내지 20 중량%로 첨가하는 것이 바람직하다. 일반식 1의 화합물과 함께 발광층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 도판트 재료로서는, 예컨대, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크라이센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 프탈로페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐부타다이엔, 테트라페닐부타다이엔, 쿠마린, 옥사다리아졸, 알다진, 비스벤족사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 바이닐안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 멜로사이아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌 및 이들의 유도체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다. 상기 발광 재료를 도판트 재료로 사용할 경우 재료의 선택 기준은, 1) 도판트 분자가 고효율의 형광 또는 인광을 갖는 것; 2) 호스트 물질의 밴드갭보다 약 60% 내지 100%, 바람직하게는 80% 내지 100%의 값을 가지는 재료이다.

<57> 정공 주입층 재료는 인가되는 전계에서 양극으로부터 다수의 정공을 주입시키는 기능을 하는 재료로, 양극과 정공 수송층간의 계면장력이 충분히 크지 않거나, 양극의 일함수가 인접층의 최고 준위 분자 궤도(Highest occupied molecular orbital:HOMO)와 상당한 차이가 있을 경우에 형성된다. 정공 주입층은 정공 주입의 전위 장벽을 효율적으로 감소시켜 결과적으로 유기 전기발광 소자의 구동 전압을 감소시킨다. 따라서 정공을

수송하는 능력을 갖고, 양극으로부터의 정공 주입 효율이 우수하며, 양극과 안정된 계면을 유지하면서 기본적으로 열안정성이 우수한 화합물을 사용해야 한다. 따라서 상기 일반식 1의 스카일로 화합물을 사용하거나 이미 공지된 물질을 사용할 수 있다. 공지된 물질은 예컨대, 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알칸, 스틸벤, 부타다이엔, 벤지딘형 트라이페닐아민, 스티릴아민형 트라이페닐아민, 다이아민형 트라이페닐아민 등과 이들의 유도체 및 폴리바이닐카바졸, 폴리실란, 도전성 고분자(PEDOT/PSS)등의 고분자 재료를 예로 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 유기 전기발광 소자에 사용할 수 있는 정공 주입층 재료 중에서, 더욱 효과적인 정공 주입층 재료는 방향족 3급 아민 유도체 또는 프탈로시아닌 유도체이다. 방향족 3급 아민 유도체의 구체예는 트라이페닐아민, 트라이톨릴아민, 톨릴다이페닐아민, *N,N'*-다이페닐-*N,N'*-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, *N,N,N',N'*-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-다이아민, *N,N,N',N'*-(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, *N,N'*-다이페닐-*N,N'*-다이나프틸-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, 4,4'-비스{*N*-[4-(*N,N'*-다이하이드로-톨릴아미노)페닐]-*N'*-페닐아미노}바이페닐, *N,N'*-다이페닐-*N,N'*-비스-[4-(페닐-*m*-톨릴-아미노)-페닐]-바이페닐-4,4'-다이아민, *N,N'*-(메틸페닐)-*N,N'*-(4-*m*-부틸페닐)페난트렌-9,10-다이아민, *N,N'*-비스(4-다이-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산 및 상기 방향족 3급 아민의 골격 구조를 갖는 올리고머 및 중합체이지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 프탈로시아닌(Phthalocyanine;Pc) 유도체의 구체예는 H₂Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc 등의 프탈로시아닌유도체 및 나프탈로시아닌 유도체이지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

<58>

정공 수송층은 정공 주입층 또는 양극으로부터 발광층을 향하여 정공을 원활히 전달하는 기능을 한다. 정공 수송층은 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성을 가지며, 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적인 요구 이외에 차폐 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(*T_g*)가 80 ℃ 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 일반식 1의 스카일로 화합물, 4,4'-비스[*N*-(1-나프틸)-*N'*-페닐아미노]바이페닐(NPB), 스카일로-아릴아민계화합물, 페틸렌-아릴아민계화합물, 아자사이클로헥타트라이엔 화합물, 비스(다이페닐바이닐페닐)안트라센, 실리콘케르마늄옥사이드 화합물, 실리콘계 아릴아민 화합물 등이 있다. 한편, 정공 수송층용 유기 단분자 물질은 높은 정공 이동 속도와 전기적 안정성이 뛰어난 아릴아민계가 대표적 물질이다. 아릴아민계 물질의 열적 안정성을 높이기 위해 나프틸 치환체나 스카일로 그룹을 도입한 정공 수송물질이 사용되고 있다. 초기의 정공 수송층 유기 물질로는 *N,N'*-다이페닐-*N,N'*-비스(3-메틸페닐)-1,1'-다이페닐-4,4'-다이아민(TPD)이 흔히 사용되었으나 60 ℃ 이상에서 불안정하기 때문에 유리 전이 온도가 좀 더 높은 *N*-나프틸-*N'*-페닐-1,1'-다이페닐-4,4'-다이아민(NPB) 계열 또는 좀 더 많은 방향족기가 치환된 아민류를 사용하고 있다. 특히 정공 수송층 유기 단분자 물질은 정공 이동속도가 빨라야 하며 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공 수송층-발광층 계면 여기자의 발생을 억제하기 위해서 이온화 퍼텐셜이 정공 주입층과 발광층 사이의 적절한 값을 갖고 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다.

<59>

전자 수송층 재료로서는 전자를 수송하는 능력이 있고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대해 우수한 전자 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자가 정공 수송층으로 이동하는 것을 방지하고, 박막 형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 일반식 1의 새로운 스카일로 화합물, 플루오레논, 안트라퀴노다이에탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아아졸, 이미다졸, 페틸렌테트라카복실산, 플루오레닐리텐메탄, 안트론 등과 이들의 유도체 그리고 이들을 포함하는 본 발명의 스카일로 화합물 유도체를 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<60>

본 발명의 유기 전기발광 소자에서, 더욱 효과적인 전자 수송 재료는 금속 착체 화합물 또는 질소 함유 5원환 유도체이다. 금속 착체 화합물의 구체예는 (8-퀴놀리놀)리튬, 비스(8-퀴놀리놀)아연, 비스(8-퀴놀리놀)구리, 비스(8-퀴놀리놀)망간, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(8-퀴놀리놀)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[*h*]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[*h*]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(*σ*-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 질소함유 5원 유도체는 옥사졸, 티아졸, 옥사다리아졸, 티아다리아졸 또는 트리아아졸 유도체가 바람직하다. 구체적으로는, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-티아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사다리아졸, 2-(4'-*tert*-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-옥사다리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사다리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다리아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다리아졸릴)-4-*tert*-부틸벤젠], 2-(4'-*tert*-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-티아다리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-

1,3,4-티아다리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아다리아졸릴)]벤젠, 2-(4'-*tert*-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-트리아아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아아졸릴)]벤젠 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것이 아니다.

<61> 본 발명에 있어서, 전하 주입성 향상을 위해 발광층과 전극 사이에 무기 화합물 층을 배치할 수 있다. 이러한 무기 화합물 층으로서, 알칼리 금속 화합물(불화물, 산화물 등), 알칼리 토금속 화합물 등이 있으며, 구체적으로는 LiF, Li₂O, BaO, SrO, BaF₂, SrF₂ 등을 들 수 있다.

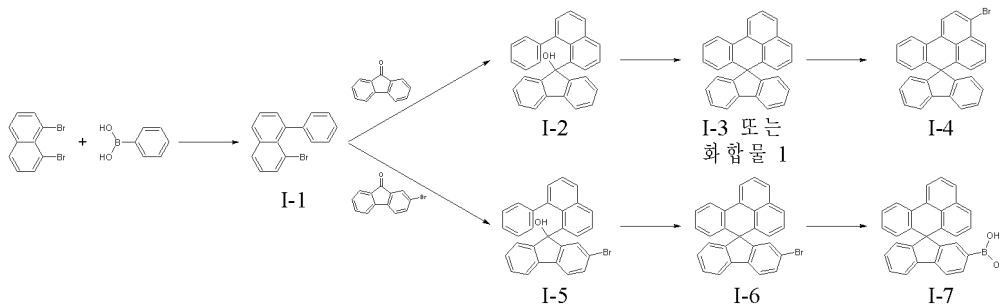
<62> 본 발명의 유기 전기발광 소자는 온도 및 습도 분위기 등에 대한 안정성 및 수명의 향상을 위해, 소자 표면에 보호층을 형성시키거나, 실리콘 오일 또는 수지 등으로 소자 전체를 피복하여 보호할 수 있다.

<63> 유기 전기발광 소자의 각층은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온 도금 등의 건식 성막법 또는 방사 피복, 침지 피복, 유동 피복 등의 습식 성막법 중 임의의 방법을 적용하여 형성시킬 수 있다. 막 두께는 특별히 한정되지 않으나, 적절한 막 두께를 설정할 필요가 있다. 막 두께가 너무 두꺼우면, 일정한 광 출력을 얻기 위해 높은 인가전압이 필요하여 효율이 나빠진다. 막 두께가 너무 얇으면, 핀 홀(pin hole) 등이 발생하여, 전기장을 인가하여도 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않는다. 통상적인 막 두께는 5 nm 내지 10 μm의 범위가 바람직하나, 10 nm 내지 0.2 μm의 범위가 더욱 바람직하다. 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하지만, 그 용매는 어떤 것이라도 좋다. 또한, 임의의 유기 박막층에 대해, 성막성 향상, 막의 핀 홀 방지 등을 위해 적절한 수지 또는 첨가제를 사용할 수 있다. 사용이 가능한 수지로서는, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로즈 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체; 폴리-N-바이닐카바졸, 폴리실란 등의 광도전성 수지; 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

<64> 이하, 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 구성을 좀 더 상세히 설명한다.

<65> [제조예]

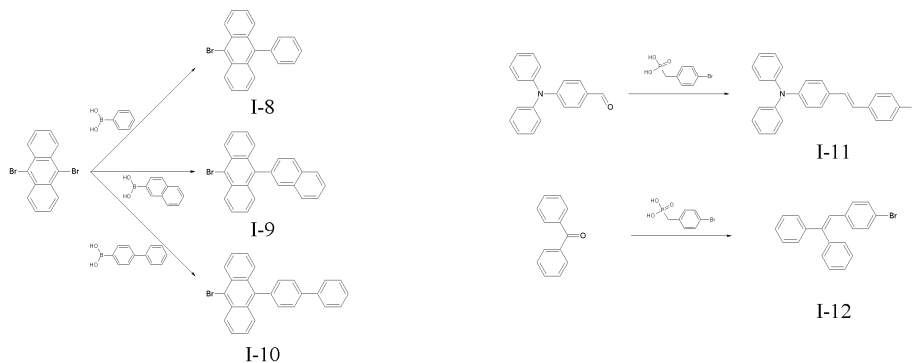
<66> 하기 제조예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것이며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 안 된다.



<67>

<68>

반응식 1 (스파이로형 중간체)



<69>

<70>

<71>

<72>

제조예 1. 스파이로형 중간체 I-1의 합성

테트라하이드로퓨란 2000 mL에 1,8-다이브로모나프탈렌(200 g, 698 mmol), 페닐보론산(70.8 g, 581

mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(33 g, 29.0 mmol) 을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 800 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 다음 용매를 제거하여 흰색 고체를 얻었다. 이 후 헥산 컬럼을 통해 정제하여 스파이로형 중간체 I-1을 73%(120 g)의 수율로 얻었다.

<73> 제조예 2. 스파이로형 중간체 I-2의 합성

<74> 테트라하이드로퓨란 1000 mL에 아르곤 분위기하에서 스파이로형 중간체 I-1 (100 g, 353.5 mmol)을 용해시키고 -78 °C에서 *n*-부틸리튬(169.6 mL, 424.2 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 9-플루오레논(66.8 g, 370.8 mmol)을 테트라하이드로퓨란 1500 mL에 용해시킨 용액을 같은 온도에서 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반한 다음 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 감압 하에 용매를 제거하고 다이에틸에테르로 재결정하여 스파이로형 중간체 I-2를 73%(99 g)의 수율로 얻었다.

<75> 제조예 3. 스파이로형 중간체 I-3(화합물 1)의 합성

<76> 아세트산 3000 mL에 스파이로형 중간체 I-2(99 g)를 용해시킨 후 촉매로 염산 30 mL를 첨가하여 12 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 뜨거운 상태에서 차가운 물에 침전시킨 후 필터를 이용하여 고형분과 용액을 분리시켰다. 고형분을 아세트산에틸로 녹여 추출한 후 유기층을 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조한 다음 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 스파이로형 중간체 I-3(화합물 1)을 98%(92 g) 수율로 얻었다.

<77> 제조예 4. 스파이로형 중간체 I-4의 합성

<78> 아르곤 분위기하에서 사염화탄소 530 mL에 스파이로형 중간체 I-3(70 g, 189.9 mmol)을 넣고 완전히 녹을 때 까지 가열하였다. 스파이로형 중간체 I-3이 완전히 녹은 것을 확인한 후, 브로민(10.7 mL, 208.9 mmol)을 넣고 48 시간동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 상온에서 감압필터 한 후 수산화나트륨 수용액으로 세척한 후 걸러진 고형분을 진공 건조하여 스파이로형 중간체 I-4를 81%(68.8 g) 수율로 얻었다.

<79> 제조예 5. 스파이로형 중간체 I-5의 합성

<80> 테트라하이드로퓨란 1000 mL에 아르곤 분위기하에서 스파이로형 중간체 I-1(100 g, 353.5 mmol)을 용해시키고 -78 °C에서 *n*-부틸리튬(169.6 mL, 424.2 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 2-브로모-9-플루오레논(96.2 g, 371.1 mmol)을 테트라하이드로퓨란 1500 mL에 용해시킨 용액을 같은 온도에서 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반한 다음 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 감압 하에 용매를 제거하고 다이에틸에테르로 재결정하여 스파이로형 중간체 I-5를 58%(95.1 g)의 수율로 얻었다.

<81> 제조예 6. 스파이로형 중간체 I-6의 합성

<82> 아세트산 3000 mL에 스파이로형 중간체 I-5(80 g)를 용해시킨 후 촉매로 염산 30 mL를 첨가하여 12 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 뜨거운 상태에서 차가운 물에 침전시켜 필터를 이용하여 고형분과 용액을 분리시켰다. 고형분을 아세트산에틸로 녹여 추출한 후 유기층을 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조한 다음 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 스파이로형 중간체 I-6을 98% (78.0 g) 수율로 얻었다.

<83> 제조예 7. 스파이로형 중간체 I-7의 합성

<84> 테트라하이드로퓨란 2000 mL에 아르곤 분위기하에서 스파이로형 중간체 I-6(60 g, 134.8 mmol)을 용해시키고 -78 °C에서 *n*-부틸리튬 (70.1 mL, 175.3 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 트라이에틸 보레이트(29.7 mL, 175.3 mmol)를 같은 온도에서 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반한 다음 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조한 다음 다이클로로메탄을 전개용매로 하여 컬럼을 통해 스파이로형 중간체 I-7을 70%(38 g) 수율로 얻었다.

<85> 제조예 8. 안트라센형 중간체 I-8의 합성

<86> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 9,10-다이브로모안트라센(45.4 g, 135.3 mmol), 페닐보론산(15 g, 123.0 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(4.2 g, 3.6 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 다음 헥산 컬럼을 통해 정제하여 안트라센형 중간체 I-8을 69%(28.2 g)의 수율로 얻었다.

- <87> 제조예 9. 안트라센형 중간체 I-9의 합성
- <88> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 9,10-다이브로모안트라센(33.7 g, 100.4 mmol), 2-나프틸보론산(15.7 g, 91.2 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(3.1 g, 2.7 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 안트라센형 중간체 I-9를 72%(25.1 g)의 수율로 얻었다.
- <89> 제조예 10. 안트라센형 중간체 I-10의 합성
- <90> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 9,10-다이브로모안트라센 (18.6 g, 55.5 mmol), 4-바이페닐보론산(10 g, 50.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.7g, 1.5 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 100 °C에서 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 안트라센형 중간체 I-10을 79%(16.0 g)의 수율로 얻었다.
- <91> 제조예 11. 바이닐형 중간체 I-11의 합성
- <92> 테트라하이드로퓨란 350 mL에 아르곤 분위기 하에서 4-(다이페닐아미노)벤즈알데하이드(10 g, 36.5mmol), (4-브로모벤질)포스포닉엑시드 다이에틸에테르(13.4 g, 43.9 mmol)를 첨가한 후 상온에서 30분간 천천히 교반하였다. 1 몰 농도의 *tert*-부톡시화칼륨(40.0 mL, 43.9 mol)을 천천히 적하시킨 후 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 아이소프로필알코올로 재결정을 통해 바이닐형 중간체 I-11을 72%(11.2 g)의 수율로 얻었다.
- <93> 제조예 12. 바이닐형 중간체 I-12의 합성
- <94> 테트라하이드로퓨란 350 mL에 아르곤 분위기 하에서 (4-브로모 벤질)포스포닉엑시드 다이에틸에테르(20 g, 65.1 mmol), 벤조페논(17.79g, 58.6 mmol)을 첨가한 후 90 °C에서 30분간 천천히 교반하였다. 1 몰 농도의 *tert*-부톡시화칼륨(71 mL, 71.6 mol)을 천천히 적하시킨 후 12시간동안 환류반응하였다. 헥산 컬럼을 통해 분리한 후 진공건조시켜 흰색 결정의 바이닐형 중간체 I-12를 76%(16.6g)의 수율로 얻었다.
- <95> 제조예 13. 화합물 14의 합성
- <96> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 스파이로형 중간체 1-4(22.3 g, 50.0 mmol), 2-나프틸보론산(10.3 g, 60.0 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(2.99 g, 2.5 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 화합물 14를 76%(18.7 g)의 수율로 얻었다.
- <97> 제조예 14. 화합물 159의 합성
- <98> 테트라하이드로퓨란 200 mL에 안트라센형 중간체 1-9(8 g, 20.8 mmol), 스파이로형 중간체 I-7(9.52 g, 23.1 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.2 g, 1.0 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 80 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 화합물 159를 68%(9.1 g)의 수율로 얻었다.
- <99> 제조예 15. 화합물 160의 합성
- <100> 테트라하이드로퓨란 200 mL에 안트라센형 중간체(8 g, 19.57 mmol), 스파이로형 중간체 I-7(8.92 g, 21.7 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.13 g, 0.9 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 80 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 화합물 160을 70%(9.5 g)의 수율로 얻었다.
- <101> 제조예 16. 화합물 161의 합성
- <102> 테트라하이드로퓨란 200 mL에 안트라센형 중간체 1-8(8 g, 24.1 mmol), 스파이로형 중간체 I-7(11 g, 26.8 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.39 g, 1.2 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 80 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 화합물 161을 65%(9.6 g)의 수율로 얻었다.
- <103> 제조예 17. 화합물 166의 합성

- <104> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 바이닐형 중간체 I-12(10 g, 29.8 mmol), 스카이로형 중간체 I-7(14.6 g, 35.7 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.7 g, 1.4 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 아세트산에틸과 헥산으로 재결정 하여 화합물 166을 51%(9.4 g)의 수율로 얻었다.
- <105> 제조예 18. 화합물 170의 합성
- <106> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 바이닐형 중간체 I-11(10 g, 23.4 mmol), 스카이로형 중간체 I-7(11.5 g, 28.1 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.3 g, 1.1 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 170을 62%(10.3 g) 수율로 얻었다.
- <107> 제조예 19. 화합물 219의 합성
- <108> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 스카이로형 중간체 I-6(10 g, 22.4 mmol), 스카이로형 중간체 I-7(11.0 g, 26.9 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 1.2 g(1.1 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 219를 63%(8.7 g) 수율로 얻었다.
- <109> 제조예 20. 화합물 253의 합성
- <110> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 9.10-다이브로모 안트라센(10 g, 29.7 mmol), 스카이로형 중간체 I-7(26.8 g, 65.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.7 g, 1.4 mmol)을 용해시킨 후 2-노르말의 탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 24 시간 동안 환류반응하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 화합물 253을 50% (13.4g) 수율로 얻었다.
- <111> [실시예]
- <112> 실시예 1 (유기 전기발광 소자 제조)
- <113> 박막두께가 100 nm인 ITO(인듐 주석 산화물) 투명 전극을 40 mm × 40 mm × 0.7 mm 크기로 재단한 기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 10 분 동안 초음파로 세정하고, 증류수에서 10 분 동안 2 회 반복 세정하였다. 증류수 세정이 끝나면 아이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 초음파 세척하고 건조시켰다. 습식세정 후 산소/아르곤 플라즈마를 이용하여 건식세정을 거친 다음 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하여, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 층의 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60 nm의 *N,N'*-다이페닐-*N,N'*-비스-[4-(페닐-*m*-톨릴아미노)페닐]-바이페닐-4,4'-다이아민 막(이하, DNTPD 막)을 성막하였다. 상기 DNTPD 막은, 정공 주입층으로서 기능을 한다. 다음에, DNTPD 막상에 막 두께 30 nm의 4,4'-비스[*N*-(1-나프틸)-*N'*-페닐아미노]바이페닐 막(이하, NPB 막)을 성막하였다. 이 NPB 막은 정공 수송층으로서 기능을 한다. 다음에, NPB 막상에 막 두께 40 nm의 상기 화합물 159를 단독으로 증착하여 성막하였다. 이 화합물 159 막은 발광층으로서 기능한다. 상기 막상에 막 두께 20 nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄 막(이하, Alq 막)을 성막하였다. 이 Alq 막은, 전자 수송층으로서 기능한다. 다음에 LiF를 증착시켜, 전자 주입층 막을 형성했다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 8.59 mA/cm²이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.156, y=0.103에 해당하는 145 cd/m² 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 1.69 cd/A로 나타났다.
- <114> 실시예 2
- <115> 화합물 159를 대신해 화합물 160을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 3.57 mA/cm²이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 x=0.147, y=0.134에 해당하는 95.6 cd/m² 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 2.68 cd/A로 나타났다.

- <116> 실시예 3
- <117> 화합물 159를 대신해 화합물 161을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 4.94 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.152$, $y=0.139$ 에 해당하는 121 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 2.45 cd/A 로 나타났다.
- <118> 실시예 4
- <119> 실시예 1에서와 동일한 방법으로 습식 및 건식 세정한 ITO 투명 기판에 DNTPD 막과 NPB 막의 성막 두께를 각각 60 nm 및 30 nm로 증착한 후 화합물 159와 화합물 170을 100 대 5의 중량비율로 동시에 성막하여 40 nm의 발광층 막을 형성하였다. 화합물 159는 발광층의 호스트 역할을 하며, 화합물 170은 발광층의 도판트 역할을 한다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 4.51 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.149$, $y=0.213$ 에 해당하는 277 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 6.15 cd/A 로 나타났다.
- <120> 실시예 5
- <121> 화합물 159를 대신해 화합물 160을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 4와 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 3.73 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.148$, $y=0.190$ 에 해당하는 228 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 6.12 cd/A 로 나타났다.
- <122> 실시예 6
- <123> 화합물 159를 대신해 화합물 161을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 4와 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 8.82 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.148$, $y=0.164$ 에 해당하는 536 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 6.08 cd/A 로 나타났다.
- <124>
- <125> 실시예 7
- <126> 실시예 1에서와 동일한 방법으로 습식 및 건식 세정한 ITO 투명 기판에 DNTPD 막과 NPB 막의 성막 두께를 각각 60 nm 및 30 nm로 증착한 후 화합물 159와 화합물 170을 100 대 5의 중량비율로 동시에 성막하여 30 nm의 발광층 막을 형성하였다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 9.98 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.151$, $y=0.191$ 에 해당하는 507 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 5.08 cd/A 로 나타났다.
- <127>
- <128> 실시예 8
- <129> 화합물 159를 대신해 화합물 161을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 7과 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 6.17 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.149$, $y=0.161$ 에 해당하는 344 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 5.58 cd/A 로 나타났다.
- <130>
- <131> 실시예 9
- <132> 실시예 1에서와 동일한 방법으로 습식 및 건식 세정한 ITO 투명 기판에 DNTPD 막과 NPB 막의 성막 두

께를 각각 60 nm 및 30 nm로 증착한 후 화합물 159와 화합물 170을 100 대 5의 중량비율로 동시에 성막하여 20 nm의 발광층 막을 형성하였다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 20.6 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.153$, $y=0.175$ 에 해당하는 850 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 4.13 cd/A로 나타났다.

<133> 실시예 10

<134> 화합물 159를 대신해 화합물 161을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 9와 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 16.6 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.152$, $y=0.150$ 에 해당하는 773 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 4.66 cd/A로 나타났다.

<135>

<136> 실시예 11

<137> 실시예 1에서와 동일한 방법으로 습식 및 건식 세정한 ITO 투명 기판에 DNTPD 막과 NPB 막의 성막 두께를 각각 60 nm 및 30 nm로 증착한 후 화합물 161과 화합물 170을 100 대 10의 중량비율로 동시에 성막하여 20 nm의 발광층 막을 형성하였다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 26.1 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.152$, $y=0.168$ 에 해당하는 1280 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 4.90 cd/A로 나타났다.

<138> 비교예 1

<139> 화합물 159를 대신해 공지된 2-메틸-9,10-다이 나프탈렌-2-일 안트라센(이하, MADN)을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 7과 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 10.6 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.155$, $y=0.194$ 에 해당하는 453 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 4.28 cd/A로 나타났다.

<140> 비교예 2

<141> 화합물 159를 대신해 공지된 MADN을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 9와 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 23.5 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.158$, $y=0.181$ 에 해당하는 778 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 3.31 cd/A로 나타났다.

<142> 비교예 3

<143> 화합물 159를 대신해 공지된 MADN을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 11과 동일한 방식으로 제작하였다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 7 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 28.8 mA/cm^2 이었으며, 이때 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.159$, $y=0.199$ 에 해당하는 1054 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 소자의 발광효율은 7 V에서 3.68 cd/A로 나타났다.

<144> 상기 실시예와 비교예에서 제작된 유기 전기발광 소자의 결과들을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예 비교예	호스트		도판트 ¹		최대 발광 파장 (nm) @ 7V	휘도 (cd/m ²) @ 7V	발광 효율 (cd/A) @ 7V	전류 밀도 (mA/cm ²) @ 7V	색좌표 @ 7V	
	종류	두께 (nm)	농도						x	y
실시예 1	화합물159	40	-		456	145	1.69	8.59	0.157	0.103
실시예 2	화합물160	40	-		466	95.6	2.68	3.57	0.147	0.134
실시예 3	화합물161	40	-		464	121	2.45	4.94	0.152	0.139
실시예 4	화합물159	40	5%		460	277	6.15	4.51	0.149	0.213
실시예 5	화합물160	40	5%		456	228	6.12	3.73	0.148	0.190
실시예 6	화합물161	40	5%		454	536	6.08	8.82	0.148	0.164
실시예 7	화합물159	30	5%		456	507	5.08	9.98	0.151	0.191
실시예 8	화합물161	30	5%		452	344	5.58	6.17	0.149	0.161
실시예 9	화합물159	20	5%		456	850	4.13	20.6	0.153	0.175
실시예 10	화합물161	20	5%		452	773	4.66	16.6	0.152	0.150
실시예 11	화합물161	20	10%		452	1280	4.9	26.1	0.152	0.168
비교예 1	MADN	30	5%		452	453	4.28	10.6	0.155	0.194
비교예 2	MADN	20	5%		452	778	3.31	23.5	0.158	0.181
비교예 3	MADN	20	10%		456	1054	3.68	28.8	0.159	0.199

* 사용된 도판트는 화합물 170 이다.

위 표에서와 같이 본 발명의 실시예들은 발광효율 및 휘도등에서 기존에 공지된 호스트 재료인 MADN에 비해 우수하며, 실시예 및 비교예의 전기발광 스펙트럼의 최대 발광 파장이 모두 455 nm 부근에서 관찰되었으나 색순도에 있어 비교예보다 순청 부근에서 나타나 본 발명의 소재가 더 우수함을 알 수 있다.

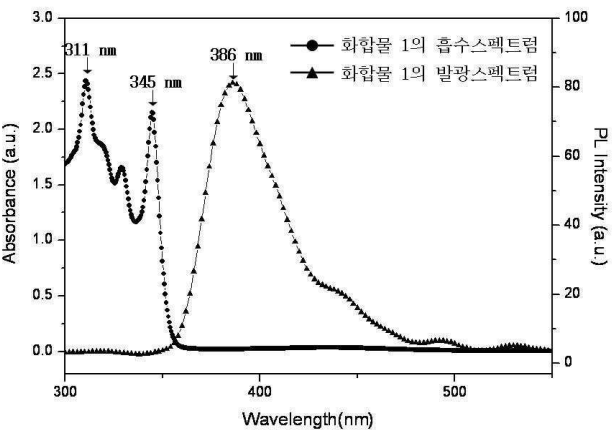
도면의 간단한 설명

도 1은 화합물 1의 흡수 및 발광 스펙트럼.

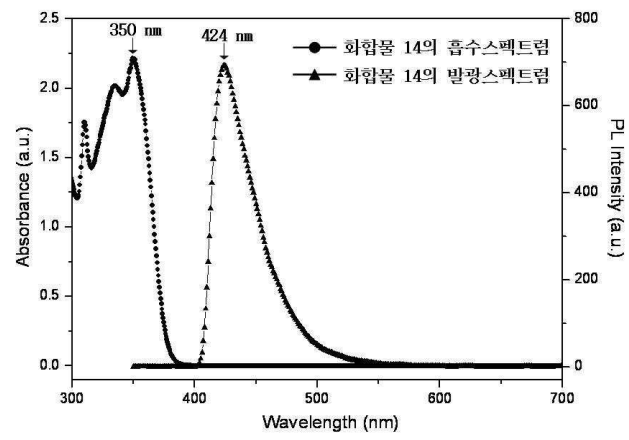
도 2는 화합물 14의 흡수 및 발광 스펙트럼.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	螺型有机材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100923309B1	公开(公告)日	2009-10-23
申请号	KR1020070075124	申请日	2007-07-26
申请(专利权)人(译)	台州电子材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	台州电子材料有限公司		
[标]发明人	LEE CHIL WON 이칠원 LEE EUN JUNG 이은정 KIM JOON WOO 김준우 YUN JONG HYEOK 윤종혁 GONG MYOUNG SEON 공명선 LIM IL JI 임일지		
发明人	이칠원 이은정 김준우 윤종혁 공명선 임일지		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	张居正, KU SEONG		
其他公开文献	KR1020090011488A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及以下述通式(1)表示的螺环型有机化合物为代表的有机电致发光材料及使用其的装置,发光效率,耐热性,成膜加工性优异,熔点特别高,其特征在于具有优异迁移性的螺型有机化合物。[公式1]根据取代基的种类和特性,通式(1)的化合物可用作空穴注入材料,空穴传输材料,发光材料,电子传输材料和构成有机电致发光器件的电子注入材料。另外,作为发光层的构成材料,可以在通式(1)中引入适当的取代基,得到发光层的主体或掺杂性质。当使用这种材料制造器件时,可以提高稳定性,寿命,色纯度和发光效率。

