



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0099705
(43) 공개일자 2008년11월13일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0045595

(22) 출원일자 2007년05월10일

심사청구일자 2007년05월10일

(71) 출원인

대주전자재료 주식회사

경기 시흥시 정왕2동 1236-10

(72) 발명자

이은정

대구 동구 불로동 1000-55

이철원

경기 안산시 상록구 사1동 푸르지오아파트 602동 1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장성구, 위정호

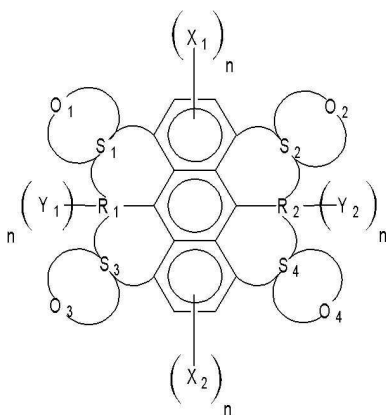
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 스파이로형 유기 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광소자

(57) 요약

본 발명은 스파이로형 유기 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광소자에 관한 것으로, 발광 효율, 내열성 및 성막 가공성이 우수하며, 특히 높은 유기전이온도를 가지며, 양자 효율 및 전하의 이동 속도(mobility)를 제어할 수 있는 특정구조의 신규한 스파이로(spiro)형 유기 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 하기 화학식 1의 스파이로형 유기 화합물이 높은 일함수와 낮은 일함수를 가지는 분리된 두 개의 전극사이에 적어도 한 층은 하기 화학식 1의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자를 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1의 화합물은 치환기에 따라 유기 전기발광 소자를 구성하는 정공 주입 및 수송 재료, 발광 재료, 전자 주입 및 수송 재료로 사용될 수 있다. 특히 발광 재료의 구성 재료로 단일 분자 내 스파이로 고리의 수 및 적절한 치환체를 도입하여 적색, 녹색, 청색 등의 호스트(host) 내지 도판트(dopant) 성질을 부여할 수 있으며, 이러한 물질들로 소자를 제작하였을 때, 소자의 구동 전압, 열적 안정성에 따른 수명 그리고 발광 효율 등을 향상시킬 수 있다.

(72) 발명자

김준우

경기 시흥시 정왕동 대림1단지 6316동 103호

공명선

서울 강남구 일원동 614 개포4차아파트 904호

윤종혁

경북 상주시 신봉동 동아아파트 105동 804호

임일지

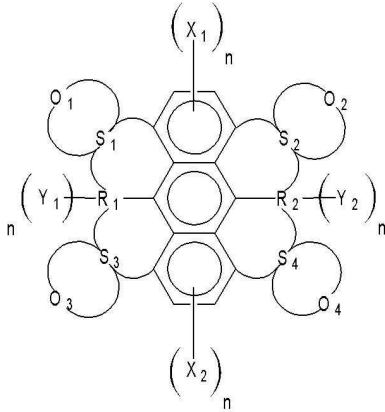
서울 양천구 목5동 목동4단지 414-204

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 스카일로 화합물로 표시되는 유기 전기발광 소자용 재료

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 각 성분은 다음과 같다.

S₁내지 S₄는 탄소, 규소, 게르마늄, 인 또는 황원자이고,

O₁ 내지 O₄는 S₁ 내지 S₄와 스카일로 결합을 하는 환상 구조 형성기이며,

R₁ 내지 R₂는 수소원자 이거나, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알킨일기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 산소, 질소, 탄소, 규소, 게르마늄 또는 황 원자이고,

R₁ 내지 R₂가 모두 수소원자인 경우는 없다.

또한, Y₁ 내지 Y₂는 각각 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이고,

R₁ 내지 R₂가 탄소, 규소 또는 게르마늄 원자이거나, 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기 또는 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기일 경우, Y₁ 내지 Y₂에 OZ₁으로 표시되는 기, NZ₂Z₃으로 표시되는 아미노기, SZ₄로 표시되는 싸이오기, COZ₅ 내지 COOZ₆ 으로 표시되는 카보닐기, 할로젠원자, 사이아노기 또는 나이트로기가 치환될 수 있다.

여기서, Z₁ 내지 Z₆은 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이다.

또한, (Y₁)_n 내지 (Y₂)_n에서 표시되는 n은 각각 독립적으로 0 내지 6의 정수이고, 각각 독립적 내지 인접한 R, X, Z기와 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

X₁ 내지 X₂는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, OZ₇로 표시되는 기, NZ₈Z₉로 표시

되는 아미노기, SZ_{10} 으로 표시되는 싸이오기, COZ_{11} 내지 $COOZ_{12}$ 으로 표시되는 카보닐기, 할로겐원자, 사이아노기, 나이트로기로 치환될 수 있으며, 여기서 Z_7 내지 Z_{12} 는 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이다.

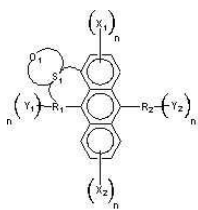
$(X_1)_n$ 내지 $(X_2)_n$ 에서 표시되는 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 각각 독립적 내지 인접한 R, Y, Z기와 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

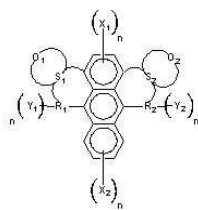
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 스파이로 화합물이 하기 화학식 2 내지 6의 어느 하나로 표시되는 화합물인 유기 전기발광 소자용 재료

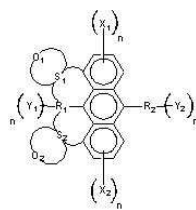
[화학식 2]



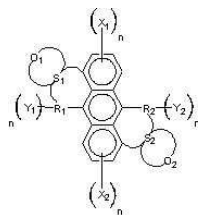
[화학식 3]



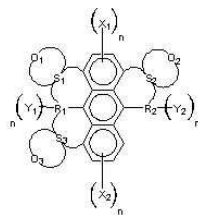
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

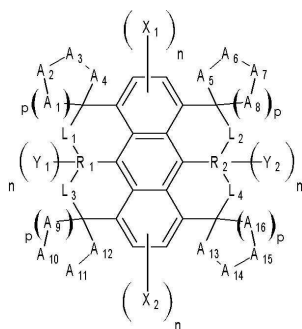


청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 스파이로 화합물이 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 유기 전기발광 소자용 재료

[화학식 7]



상기 화학식 7에서, L_1 내지 L_4 는 단일 결합, R_1 내지 R_2 에 포함되는 탄소 내지 헤테로원자, 독립적으로 $-(CR'R'')_e-$, $-(SiR'R'')_e-$, $-O-$, $-CO-$ 또는 $-NR'-$ 를 나타내며,

여기서 R' 및 R'' 는 각각 독립적으로, 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이고,

e는 1 내지 10의 정수이고, R' 및 R''는 동일하거나 상이할 수 있다.

또한, A₁ 내지 A₁₆은 각각 독립적으로, -CR'R''-, -SiR'R''-, -O-, -NR'- 또는 -CO-를 나타내고,

여기서 R' 및 R''는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수 있다.

p는 1 내지 10의 정수이다.

또한, A₁ 내지 A₁₆ 중 적어도 2개의 인접하는 것이, 각각 -CR'R''-(R' 및 R''는 각각 상기한 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 형성할 수 있다.

청구항 4

양극과 음극사이에 위치하는 것으로서, 적어도 하나의 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 이루어지는 유기 전기발광 소자에 있어서,

상기 유기 박막층 중 1층 이상이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항 이상의 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발광층이 화학식 1로 표시되는 스파이로 화합물을 주성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 발광층에 추가로 도판트 물질을 사용하여 화학식 1로 표시되는 스파이로 화합물을 호스트로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 발광층에 추가로 호스트 물질을 사용하여 화학식 1로 표시되는 스파이로 화합물을 도판트로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 발광 재료 또는 도판트 재료로는 축합 다환 방향족으로서 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 펜타센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 루브렌 및 이들의 유도체, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐부타다이엔, 테트라페닐부타다이엔, 쿠마린, 옥사다이하졸, 알다진, 비스벤족사졸린, 비스스티릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 비닐안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 메로시아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 스틸벤 및 이들의 유도체를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 발광 재료 또는 호스트 재료로는 축합 다환 방향족으로서 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 펜타센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 루브렌 및 이들의 유도체, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐부타다이엔, 테트라페닐부타다이엔, 쿠마린, 옥사다이하졸, 알다진, 비스벤족사졸린, 비스스티릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 비닐안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 메로

시아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 스틸벤 및 이들의 유도체를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 복수층의 정공 주입층이 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 주성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 복수층의 정공 수송층이 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 주성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 12

제4항에 있어서,

상기 복수층의 전자 수송층이 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 주성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 13

제4항에 있어서,

상기 복수층의 전자 주입층이 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 주성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 스피로형 유기 전기발광 재료(Spiro type Organic Light Emitting Materials)에 관한 것으로서, 도막형성 재료, 특히 내열성 및 박막 안정성이 높고 균일하여 수명과 발광 효율을 크게 향상시킬 수 있는 재료 및 이를 이용한 고효율, 장수명의 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.
- <2> 유기 물질을 사용한 유기 전기발광 소자 또는 유기 발광 다이오드는 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전계 방출 디스플레이(FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시 장치의 하나이다. 유기 전기발광 소자의 경우, 기존 평판 표시 소자에 비해 제조 공정상 다양한 장점이 있으며 높은 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답속도가 빠르고 구동전압이 낮아 벽걸이 TV 등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로서 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 엑시톤이 안정한 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 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 박막의 안정성과 관련이 깊으며 고온 또는 구동온도에서 재료의 결정화가 이루어져 소자의 수명을 단축시키는 원인이 되고 있다. 예를 들어, 다이아프틸안트라센 화합물의 경우 좌우 및 상하 대칭성의 분자구조이기 때문에 소자의 온도가 상승하면서 쉽게 결정화가 발생한다. 최근에는 이러한 결정화를 방지하기 위한 수단으로 스피로 구조를 도입함으로써 박막안정성을 개선하고 있다. 예를 들어, 미국특

허 제5840217호는 스파이로바이플루오렌의 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 화합물을 내열성은 우수하나 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 막형성이 곤란하여 소자를 구성하기 위해서는 주로 스핀-코팅방법을 사용해야 하는 단점이 있다.

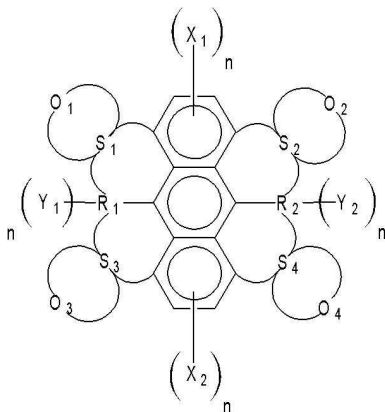
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<4> 따라서, 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여 발광 효율 및 내열성이 우수한 대칭 또는 비대칭 형태의 신규 스파이로 화합물을 제조하고, 이를 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 기존의 스파이로바이플루오렌의 경우에서처럼 대칭 형태가 아닌 안트라센과 직접 결합하는 비대칭 형태의 스파이로 결합을 형성하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의해 개시된 화합물들은 도입하는 치환기의 종류에 따라 청색 또는 녹색 및 적색 발광 재료 뿐만 아니라, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 것으로서 본 발명의 신규한 스파이로 결합 함유 화합물들은 열증착 특성이 우수하며, 유기 용매에 대한 용해도가 높아 잉크젯 또는 스핀 코팅 등의 습식 성막도 가능한 장점을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성 및 작용

<5> 즉, 본 발명은 하기 화학식 1의 스파이로 화합물로 표시되는 유기 전기발광 소자용 재료에 관한 것이다.

<6> [화학식 1]



<7> 화학식 1에 있어서, S₁ 내지 S₄는 스파이로 결합이 가능한 탄소, 규소, 게르마늄, 인 또는 황원자이다.

<8> 화학식 1에 있어서, O₁ 내지 O₄는 S₁ 내지 S₄와 스파이로 결합을 하는 환상 구조 형성기이다.

<9> 화학식 1에 있어서, R₁ 내지 R₂는 수소원자 이거나, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알킬일기, Y₁ 내지 Y₂에서 명시한 치환기를 가지거나 비치환된 산소, 질소, 탄소, 규소, 게르마늄, 황 원자 등이다. R₁ 내지 R₂가 수소원자 경우 스파이로 결합을 형성할 수는 없으며 R₁ 내지 R₂가 모두 수소원자인 경우는 본 발명에 해당되지 않는다.

<10> R₁ 내지 R₂의 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기 등을 들 수 있다. R₁ 내지 R₂의 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 예로서는 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 피리미딜기, 피리다질기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌

릴기, 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-페난트롤린-10-일기, 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-푸라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기 등을 들 수 있다.

<12> 화학식 1에 있어서, Y_1 내지 Y_2 는 각각 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이다. Y_1 내지 Y_2 의 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 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 - t -부틸페닐기, p -(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"- t -부틸- p -터페닐-4-일기 등을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 의 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 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-일

기, 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-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 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-*t*-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-*t*-부틸-1-인돌릴기, 4-*t*-부틸-1-인돌릴기, 2-*t*-부틸-3-인돌릴기, 4-*t*-부틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 의 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, *n*-부틸기, *sec*-부틸기, 아이소부틸기, *t*-부틸기, *n*-펜틸기, *n*-헥실기, *n*-헵틸기, *n*-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소부틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소부틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소부틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소부틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소부틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소부틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소부틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-*t*-부틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 의 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기의 예로서는 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-*t*-부틸기, α -나프틸메틸기, 1- α -나프틸에틸기, 2- α -나프틸에틸기, 1- α -나프틸아이소프로필기, 2- α -나프틸아이소프로필기, β -나프틸메틸기, 1- β -나프틸에틸기, 2- β -나프틸에틸기, 1- β -나프틸아이소프로필기, 2- β -나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, *p*-메틸벤질기, *m*-메틸벤질기, *o*-메틸벤질기, *p*-클로로벤질기, *m*-클로로벤질기, *o*-클로로벤질기, *p*-브로모벤질기, *m*-브로모벤질기, *o*-브로모벤질기, *p*-아이오도벤질기, *m*-아이오도벤질기, *o*-아이오도벤질기, *p*-하이드록시벤질기, *m*-하이드록시벤질기, *o*-하이드록시벤질기, *p*-아미노벤질기, *m*-아미노벤질기, *o*-아미노벤질기, *p*-나이트로벤질기, *m*-나이트로벤질기, *o*-나이트로벤질기, *p*-사이아노벤질기, *m*-사이아노벤질기, *o*-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.

<13>

화학식 1에 있어서, R_1 내지 R_2 가 탄소, 규소, 게르마늄 원자이거나, 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기일 경우, Y_1 내지 Y_2 에 OZ_1 으로 표시되는 기를 도입할 수 있으며 Z_1 은 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 에 NZ_2Z_3 으로 표시되는 아미노기를 도입할 수 있으며 Z_2 내지 Z_3 는 각각 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 에 SZ_4 으로 표시되는 싸이오기를 도입할 수 있으며 Z_4 는 수소원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비

치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 에 COZ_5 내지 $COOZ_6$ 으로 표시되는 카보닐기를 도입할 수 있으며 Z_5 내지 Z_6 은 각각 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 에 카복실기, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기가 치환될 수 있다.

<14> 화학식 1에 있어서, $(Y_1)_n$ 내지 $(Y_2)_n$ 에서 표시되는 n 은 각각 독립적으로 0 내지 6의 정수이고, 0 내지 2이면 바람직하며 각각 독립적 내지 인접한 R_1 내지 R_2 , Y_1 내지 Y_2 , Z_1 내지 Z_{12} 로 정의된 기와 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

<15> 화학식 1에 있어서, X_1 내지 X_2 는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. X_1 내지 X_2 에 OZ_7 으로 표시되는 기를 도입할 수 있으며 Z_7 은 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. X_1 내지 X_2 에 NZ_8Z_9 으로 표시되는 아미노기를 도입할 수 있으며 Z_8 내지 Z_9 는 각각 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. X_1 내지 X_2 에 SZ_{10} 으로 표시되는 싸이오기를 도입할 수 있으며 Z_{10} 은 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. Y_1 내지 Y_2 에 COZ_{11} 내지 $COOZ_{12}$ 으로 표시되는 카보닐기를 도입할 수 있으며 Z_{11} 내지 Z_{12} 은 각각 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이며, 이들의 구체예로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. X_1 내지 X_2 에 카복실기, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이다.

<16> 화학식 1에 있어서, $(X_1)_n$ 내지 $(X_2)_n$ 에서 표시되는 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 0 내지 2이면 바람직하며 각각 독립적 내지 인접한 R_1 내지 R_2 , Y_1 내지 Y_2 , Z_1 내지 Z_{12} 로 정의된 기와 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

<17> 상기 화학식 1에 있어서, R_1 내지 R_2 및 Y_1 내지 Y_2 그리고 X_1 내지 X_2 는 비닐 결합을 가질 수 있는 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 7 내지 50의 아르알킬기를 나타내고, 화학식 1로 표시되는 스파이로 결합 함유기를 포함할 수 있다. R_1 내지 R_2 및 Y_1 내지 Y_2 그리고 X_1 내지 X_2 의 비닐 결합을 가질 수 있는 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 7 내지 50의 아르알킬기로서는 상기 Y_1 내지 Y_2 의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것 및 그것에 치환 또는 비치환된 비닐기가 결합한 것을 들 수 있다.

<18> 상기의 화학식 1과 이하에 나타내는 화학식 2 내지 6에서 나타낸 바와 같이 스파이로 결합의 수는 1 내지 4의 결합을 가질 수 있으며 바람직하게는 1 내지 2이다. 화학식 1과 화학식 3 내지 6에서와 같이 두 개 이상의 스파

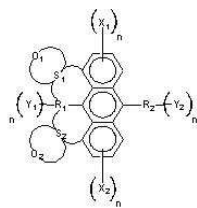
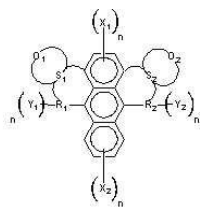
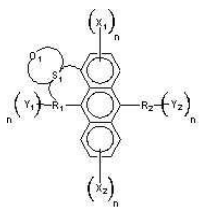
이로 결합을 가지는 화합물에서 각각 다른 스파이로 결합 구조를 가질 수 있다.

<19>

[화학식 2]

[화학식 3]

[화학식 4]

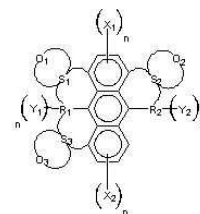
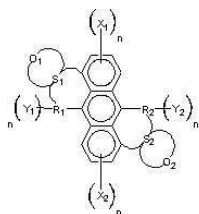


<20>

<21>

[화학식 5]

[화학식 6]



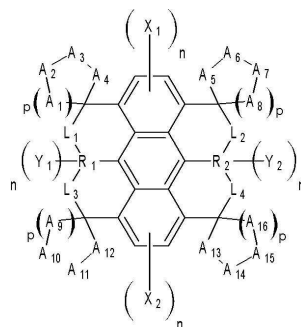
<22>

<23>

화학식 1에 있어서, 스파이로 결합을 가지는 화합물의 결합구조를 화학식 7에 표시되는 결합 함유기이면 바람직하다.

<24>

[화학식 7]



<25>

<26>

화학식 7에 있어서, L₁ 내지 L₂는 단일 결합, R₁ 내지 R₂에 포함되는 탄소 내지 헤테로원자, -(CR'R')_e-, -(SiR'R')_e-, -O-, -CO- 또는 -NR'-을 나타낸다. R' 및 R'는 각각 독립적으로, 수소원자, 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 7 내지 50의 아르알킬기이고, 이들의 구체예로서는 상기 Y₁ 내지 Y₂의 설명에서 예로 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. e는 1 내지 10의 정수이고, R' 및 R'는 동일하거나 상이할 수 있다.

<27>

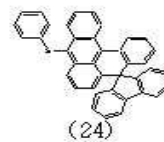
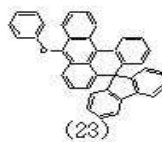
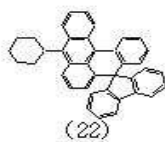
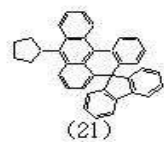
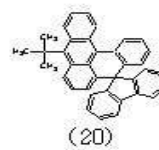
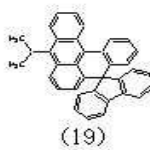
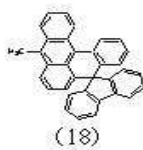
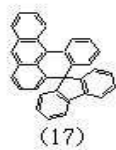
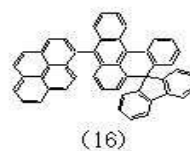
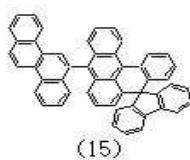
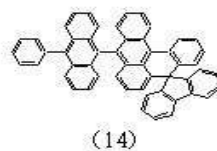
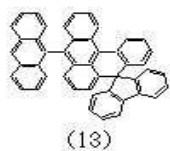
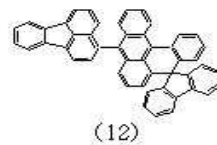
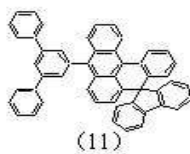
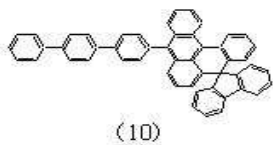
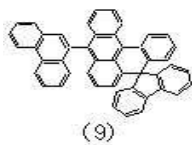
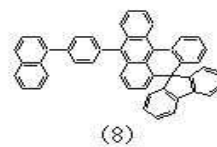
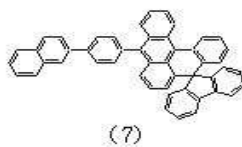
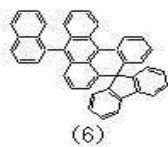
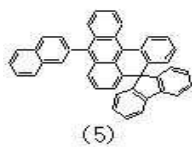
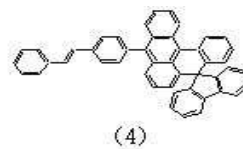
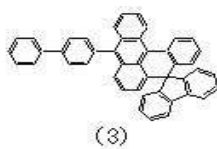
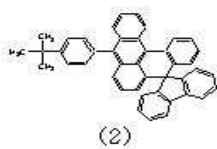
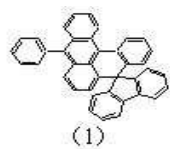
화학식 7에 있어서, A₁ 내지 A₁₆는 각각 독립적으로, -CR'R'-, -SiR'R'-, -O-, -NR'- 또는 -CO-를 나타낸다. R' 및 R'는 각각 독립적으로, 상기한 바와 같고, R' 및 R'는 동일하거나 상이할 수 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있다. 화학식 7에 있어서, p는 1 내지 10의 정수이고, 1 내지 5이면 바람직하다.

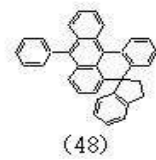
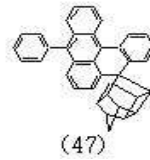
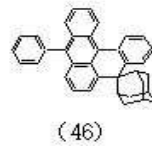
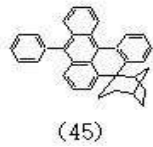
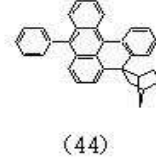
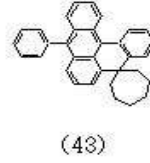
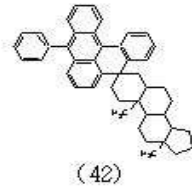
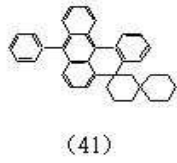
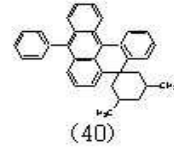
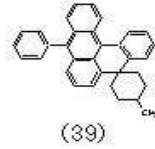
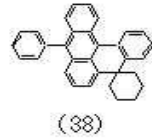
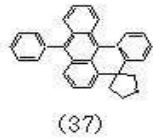
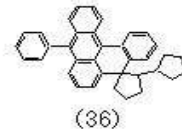
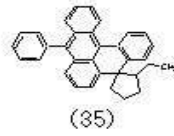
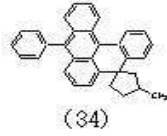
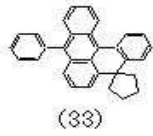
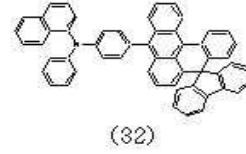
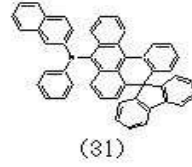
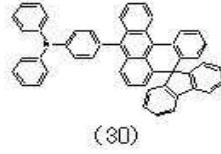
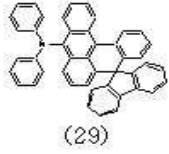
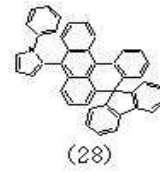
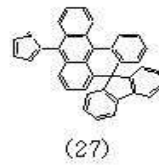
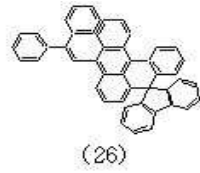
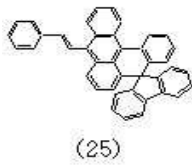
<28>

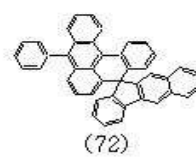
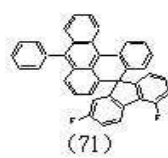
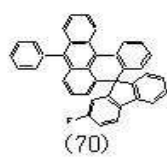
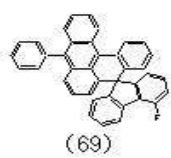
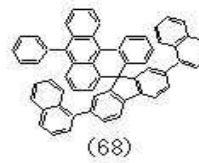
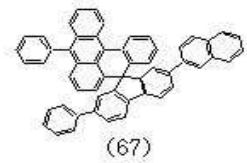
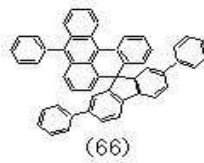
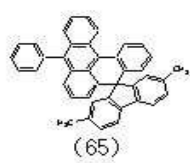
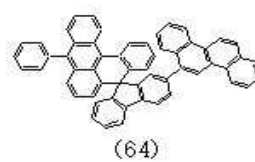
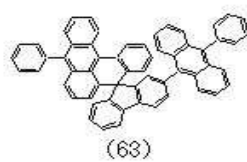
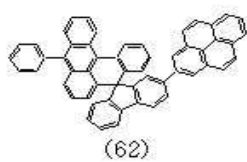
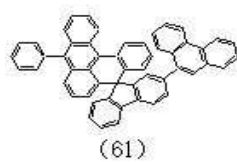
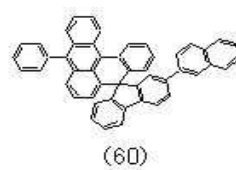
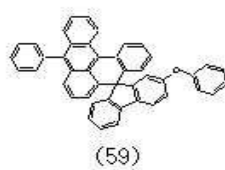
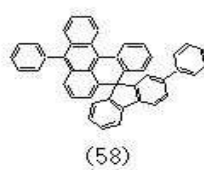
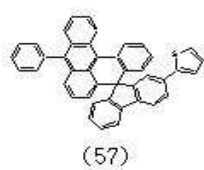
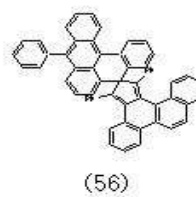
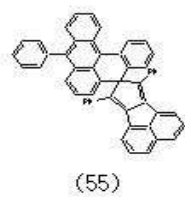
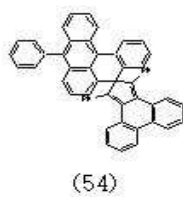
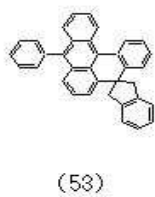
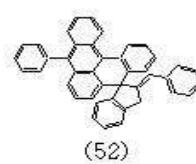
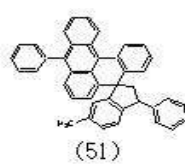
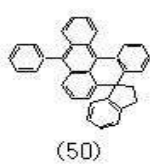
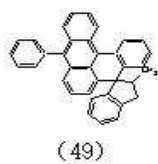
화학식 7에 있어서, A₁ 내지 A₁₆ 중 적어도 2개의 인접하는 것이, 각각 -CR'R'-(R' 및 R'는 각각 상기한 바와 같다)로 표시되고, 또한 인접하는 R'끼리, R'끼리 또는 R'과 R'가 포화 결합 또는 불포화 결합하여, 탄소수 4 내지 50의 환 구조를 형성하고 있으면 바람직하다. 탄소수 4 내지 50의 환 구조로서는 사이클로뷰테인, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 아다만테인, 노보네인 등의 탄소수 4 내지 12의 사이클로알케인, 사이클로뷰텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헥텐, 사이클로옥텐 등의 탄소수 4 내지 12의 사이클로알켄, 사이클로헥사다이엔, 사이클로헥타다이엔, 사이클로옥타다이엔 등의 탄소수 6 내지 12의 사이클로알카다이엔, 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 크라이센, 아세나프탈렌 등의 탄소수 6 내지 50의 방향족환을 들 수 있다.

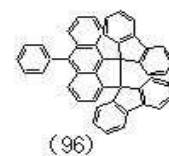
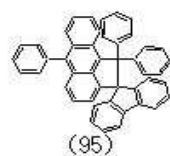
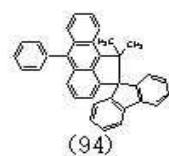
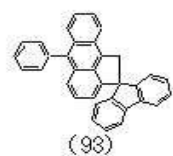
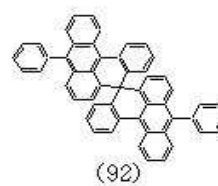
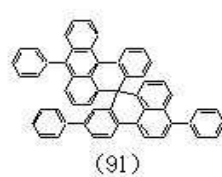
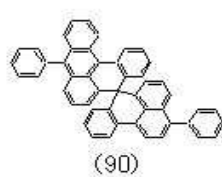
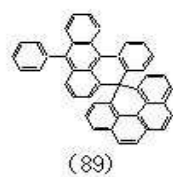
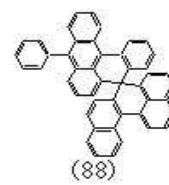
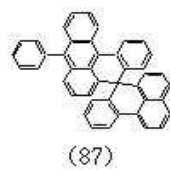
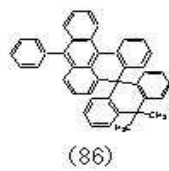
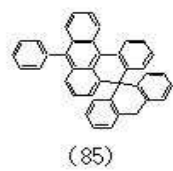
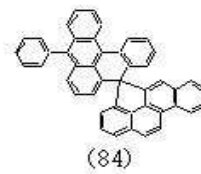
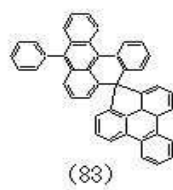
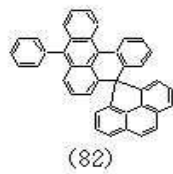
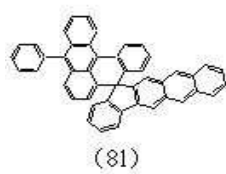
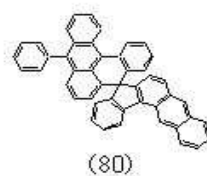
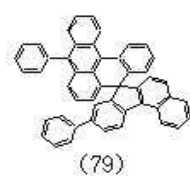
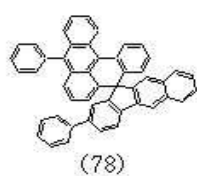
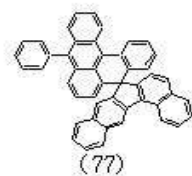
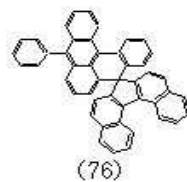
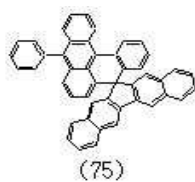
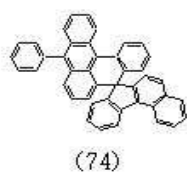
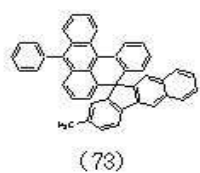
<29>

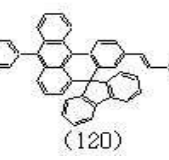
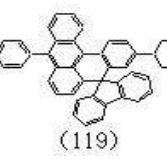
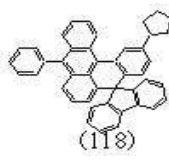
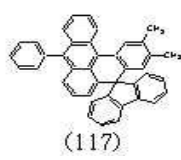
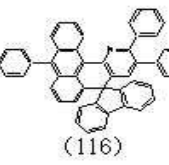
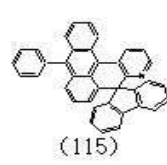
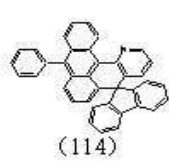
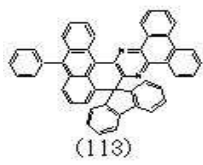
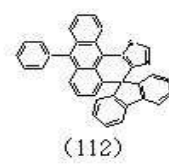
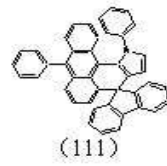
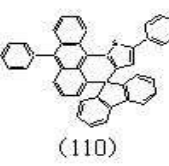
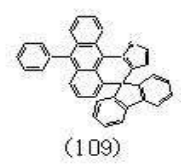
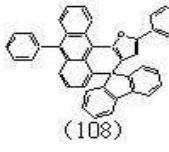
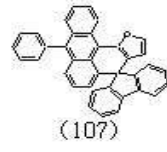
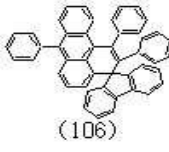
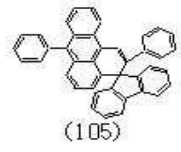
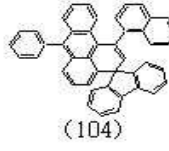
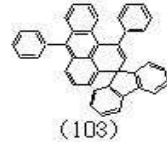
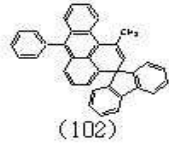
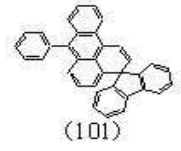
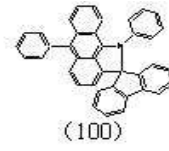
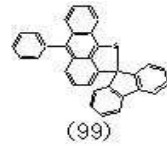
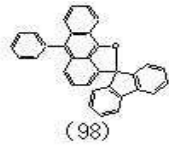
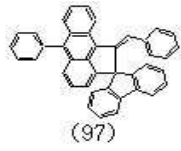
이하에서, 본 발명의 신규한 스파이로 화합물의 대표예 (1) 내지 (165)를 예시하지만, 본 발명이 이들 대표예로 한정되는 것은 아니다.

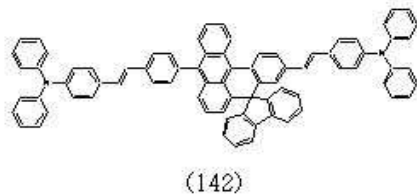
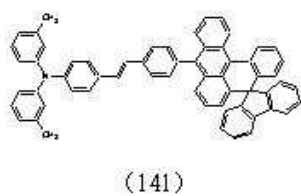
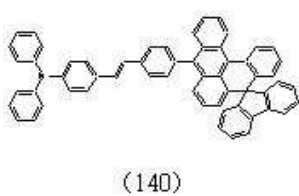
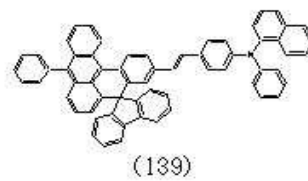
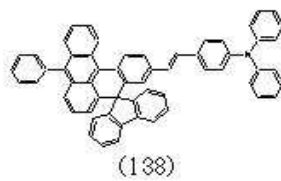
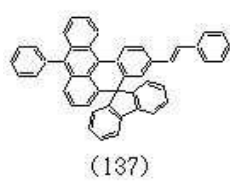
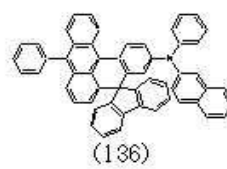
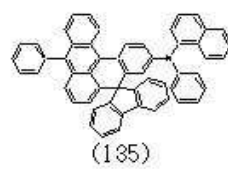
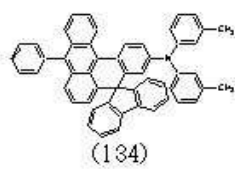
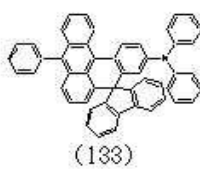
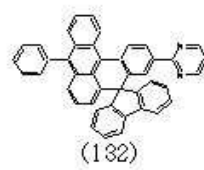
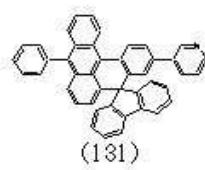
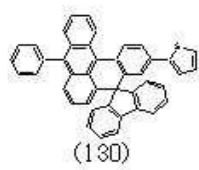
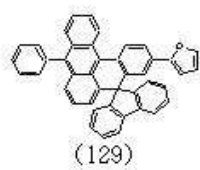
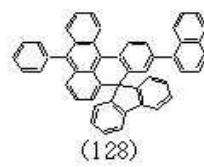
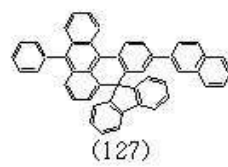
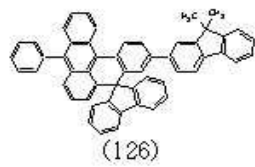
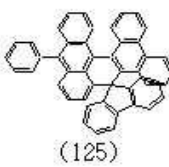
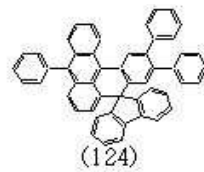
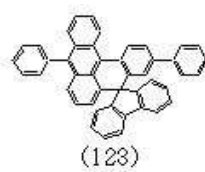
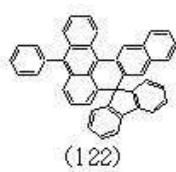
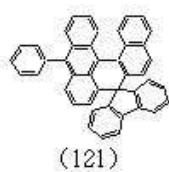


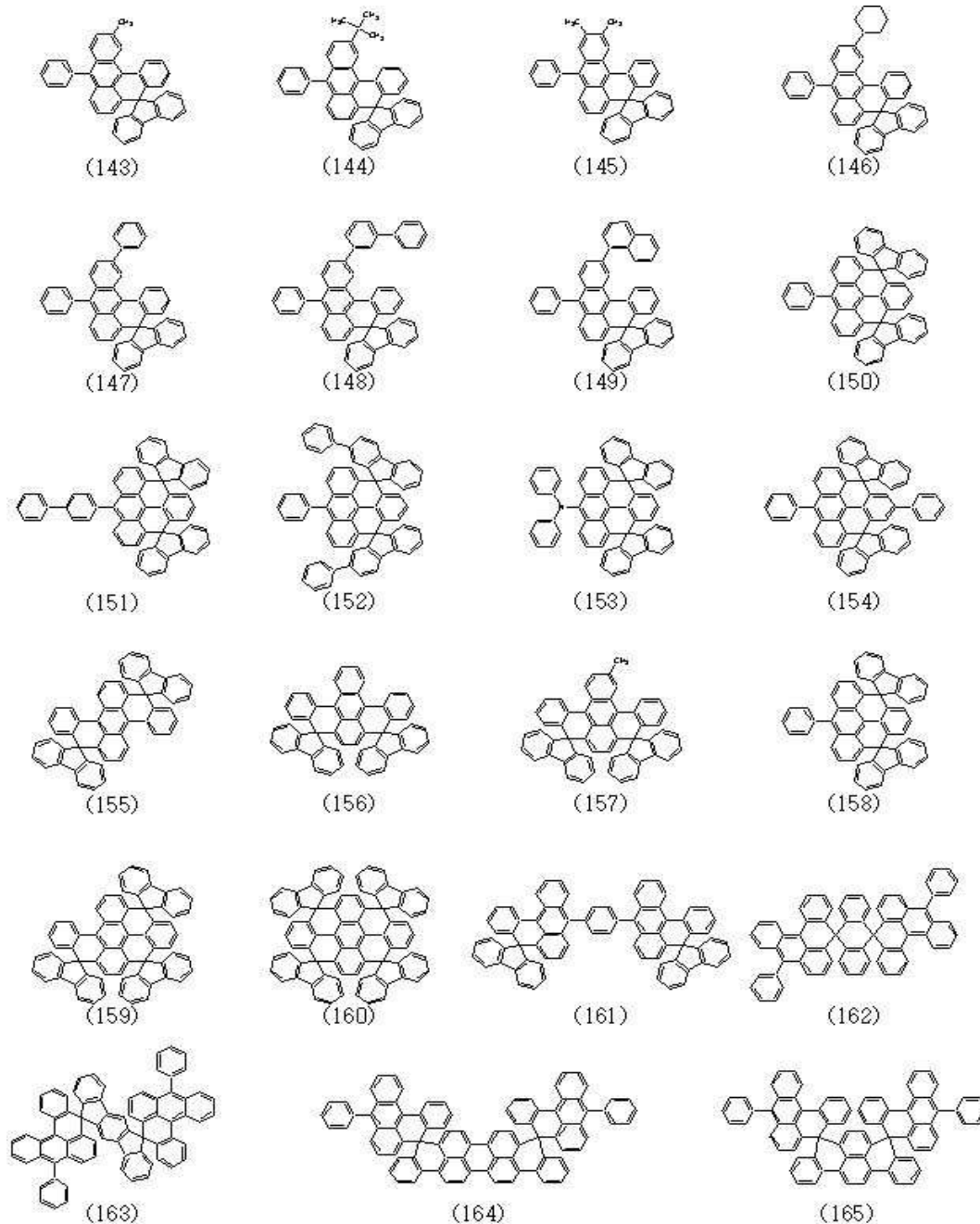












<36>

<37>

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 화합물막 중 1 층 이상의 층이 본 발명의 신규한 화합물을 함유한다. 단층형인 경우, 기관, 양극, 음극 그리고 양극과 음극사이에 발광층이 포함된다. 다층형 유기 전기발광 소자는 아래로부터 기관, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 그리고 음극의 다층 구성으로 적층시킨 것이 있다. 다층 구조의 유기 전기발광 소자를 형성함으로써 퀸칭(quenching)에 의한 휘도 또는 수명의 저하를 방지할 수 있다. 이때, 양극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층, 정공 주입층으로부터 정공을 수송하여 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라 부른다. 마찬가지로, 음극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층, 전자 주입층으로부터 전자를 수송하여 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라 부른다. 또한 필요에 따라서 정공 주입층과 정공 수송층을 따로 구분하지 않고 정공의 주입과 수송을 동시에 할 수 있는 재료를 선택할 수도 있으며 정공의 전자 수송층으로의 이동을 막는 정공 억제층을 유기발광층과 전자 수송층 사이에 형성시킬 수도 있다. 발광층은 기타 도핑 재료의 종류나 함량에 의해, 발광 휘도 또는 발광 효율의 향상, 청색, 녹색, 적색 또는 백색의 발광을 얻을 수 있다. 또한, 유기 발광층은 각각 2층 이상의 층 구성으로 형성하여 상기과 같은 효과를 얻을 수 있다. 상기 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기 화합물막 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 의해 선택되어 사용된다.

<38>

기관은 유기 전기발광 소자에서 지지체 역할을 하며 일반적으로 평탄성과 기계적 강도, 여러 가지 공정을 견딜

수 있는 열적안정성, 휘발성 물질 미배출, 공기 및 수분의 침투 방지 그리고 투명성이 요구된다. 그러나 음극방향이나 측면발광을 필요로 하는 소자의 경우 반사율이 높은 기관을 사용할 수도 있다. 투명성을 지닌 재료로는 유리, 석영, 투명성 수지 필름 등이 있으며, 투명성 수지 필름에는 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 나일론, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 폴리비닐 플루오라이드, 테트라플루오로 에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리에테르 이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 예로 들 수 있다. 투명하지 않은 기관재료로는 실리콘 웨이퍼, 세라믹 또는 크롬, 금 등의 금속 등이 사용될 수 있으며 상기 기관재료들이 다층으로 이루어 사용될 수 있다.

<39> 유기 전기발광 소자의 양극은 박막형태로 존재하여 전원이 연결될 수 있는 도전성 재료로 비교적 높은 일함수(바람직하게는 4 eV이상)를 가지는 것이 적합하고, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 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. 음극에 사용되는 도전성 물질로서는, 4 eV보다 작은 일함수를 갖는 것이 적합하고, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티탄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간, 알루미늄 및 이들의 합금이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 합금으로서는, 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 2층 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.

<40> 발광층의 발광 재료는 극히 높은 형광 양자 효율, 높은 전하 수송 능력과 더불어 가지는 균일한 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 유기 전기발광 소자는, 다층 구조로 하는 것에 의해, 권칭에 의한 휘도나 수명의 저하를 막을 수 있다. 필요에 따라 본 발명의 신규한 스파이로 화합물 단독 또는 2가지 이상을 조합하여 사용하거나 추가적으로 공지된 발광 호스트 재료, 발광 도판트 재료 공동으로 사용할 수 있다. 이러한 신규한 스파이로 화합물의 바람직한 사용법에 있어서, 단독 발광층 재료 또는 호스트 재료로서 사용시에는 농도 100 내지 80중량%로 첨가한다. 또한, 발광 도판트 재료로 이용시에는 농도 0.01 내지 20중량%로 첨가하는 것이 바람직하다. 화학식 1의 화합물과 함께 발광층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 도판트 재료로서는, 예컨대, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로렌, 크라이센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐부타다이엔, 테트라페닐부타다이엔, 쿠마린, 옥사다리아졸, 알다진, 비스벤조사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 비닐안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 멜로사이아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 쿠나크리돈, 루브렌 및 형광 색소 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; 및 2) 호스트 물질의 밴드갭(bandgap)보다 같거나 작은 밴드갭을 갖는 것이다.

<41> 정공 주입 재료로서는, 정공을 수송하는 능력을 갖고, 양극으로부터의 정공 주입 효율이 우수하며, 양극과 안정된 계면을 유지하면서 열안정성이 우수한 화합물을 사용해야 한다. 따라서 상기 화학식 1의 신규한 스파이로 화합물을 사용하거나 이미 공지된 물질을 사용할 수 있다. 공지된 물질은 예컨대, 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알칸, 스틸벤, 부타다이엔, 벤지딘형 트라이페닐아민, 스티릴아민형 트라이페닐아민, 다이아민형 트라이페닐아민 등과 이들의 유도체, 및 폴리비닐카바졸, 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 주입 재료 중에서, 더욱 효과적인 정공 주입 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'*-다이-*m*-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-*n*-부틸페닐)페난트렌-9,10-다이아민, *N,N'*-비스(4-다이-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산 및 상기 방향족3급 아민의 골격 구조를 갖는 올리고머 및 중합체이지만, 이들에 한정되는 것은

아니다. 프탈로시아닌(Pc) 유도체의 구체예는 H_2Pc , $CuPc$, $CoPc$, $NiPc$, $ZnPc$, $PdPc$, $FePc$, $MnPc$, $ClAlPc$, $ClGaPc$, $ClInPc$, $ClSnPc$, Cl_2SiPc , $(HO)AlPc$, $(HO)GaPc$, $VOpc$, $TiOPc$, $MoOPc$, $GaPc-O-GaPc$ 등의 프탈로시아닌 유도체 및 나프탈로시아닌 유도체이지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

<42> 정공 주입층 위에는 정공 수송층이 설치된다. 이러한 정공 수송층은 정공 주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성을 가지며, 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(T_g)가 80 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들은 화학식 1의 신규한 스파이로 화합물, NPB, 스파이로-아릴아민계화합물, 페틸렌-아릴아민계화합물, 아자사이클로헥사트라이엔화합물, 비스(다이페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘케르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 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 스파이로 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 °C 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 포텐셜이 정공 주입층과 발광층 사이의 적절한 값을 갖고 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다.

<43> 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, 또한 박막 형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 화학식 1의 신규한 스파이로 화합물, 플루오레논, 안트라퀴노다이에탄, 다이페노퀸, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아아졸, 이미다졸, 페틸렌테트라카복실산, 플루오레닐리덴메탄, 안트론 등과 이들의 유도체 그리고 이들을 포함하는 본 발명의 스파이로 화합물 유도체를 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<44> 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'-*t*-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-옥사다리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사다리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다리아졸틸)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다리아졸틸)-4-*t*-부틸벤젠], 2-(4'-*t*-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-티아다리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-티아다리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아다리아졸틸)]벤젠, 2-(4'-*t*-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-트리아아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아아졸틸)]벤젠 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것이 아니다.

<45> 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 , Li_2O , BaO , SrO , BaF_2 , SrF_2 등을 들 수 있다.

<46> 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.

<47> 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, 핀홀(pin hole) 등이 발생하여, 전기장을 인가하여도 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않는다. 통상적인 막 두께는 5 nm 내지 10 μm 의 범위가 바람직하나, 10 nm

내지 0.2 μm 의 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 것이 라도 좋다. 또한, 임의의 유기 박막층에 대해, 성막성 향상, 막의 편향 방지 등을 위해 적절한 수지 또는 첨가제를 사용할 수 있다. 사용이 가능한 수지로서는, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로즈 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체; 폴리-N-비닐카바졸, 폴리실란 등의 광도전성 수지; 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는, 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

<48> 본 발명의 유기 전기발광 소자는 예컨대 벽걸이 TV의 평면 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 배면광 또는 계기류 등의 광원, 표시판, 표지등 그리고 조명 등에 이용할 수 있다.

<49> 이하, 제조예 및 실시예를 통하여 본 발명의 구성을 좀 더 상세히 설명한다.

<50> 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것이며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

<51> 제조예 1 (반응식 1 참조)

<52> 1-1. 9-브로모-10-페닐안트라센의 합성

<53> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 9,10-다이브로모안트라센 45.4 g(135.3 mmol), 페닐 보론산 15 g(123.0 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 4.2g(3.6 mmol)을 용해시킨 후 2*N*-탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 환류반응 시켰다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조한 다음 헥산 컬럼을 통해 정제하여 9-브로모-10-페닐안트라센을 69%(28.2 g)의 수율로 얻었다.

<54> 1-2. 9-(2-브로모페닐)-10-페닐안트라센의 합성

<55> 테트라하이드로퓨란 300 mL에 화합물 1의 중간체 9-브로모-10-페닐안트라센 20 g(60.0 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0), 2.0 g(1.8 mmol)을 용해시킨 후 2*N*-탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 1 시간 동안 환류한다. 10 의 테트라하이드로퓨란에 2-브로모페닐 보론산 12.0 g(60.0 mmol)를 용해시켜 적가하고 12 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 9-(2-브로모페닐)-10-페닐안트라센을 57%(14.0 g)의 수율로 얻었다.

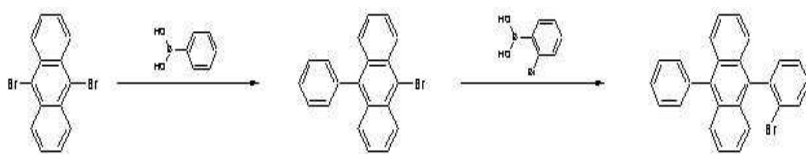
<56> 1-3. 9-[2-(10-페닐-안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올의 합성

<57> 아르곤 분위기 하에서 테트라하이드로퓨란 100 에 화합물 1의 중간체 9-(2-브로모페닐)-10-페닐안트라센 3 g(7.3 mmol)을 용해시키고, -78 $^{\circ}\text{C}$ 에서 *n*-부틸리튬 4.3 mL(10.9 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 교반 후 9-플루오렌은 1.9 g(10.9 mmol)을 테트라하이드로퓨란 5 mL에 용해시킨 용액을 같은 온도에서 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반한 다음 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 감압 하에 용매를 제거하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=1:1)을 통해 정제하여 9-[2-(10-페닐-안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올을 92%(3.4 g)의 수율로 얻었다.

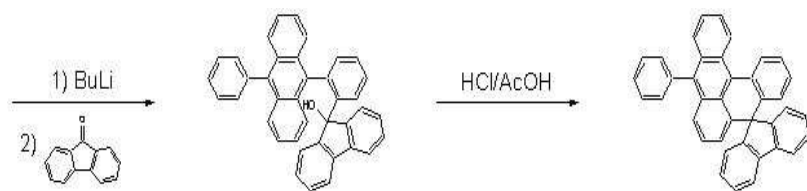
<58> 1-4. 화합물 1의 합성

<59> 아세트산 100 mL에 화합물 1의 전구체인 9-[2-(10-페닐-안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올 3 g을 용해시킨 후 촉매로 염산 3 mL를 첨가하여 12 시간 동안 환류반응 시킨다. 반응 종료 후 필터를 이용하여 고형분과 용매를 분리한 다음 걸러진 고형분을 에탄올, 증류수로 세척하여 화합물 1을 99%(2.8 g)의 수율로 얻었다.

<60> 반응식 1



<61>



<62>

<63> 제조예 2 (반응식 2 참조)

<64> 2-1. 9-(바이페닐-4-일)-10-브로모안트라센의 합성

<65> 테트라하이드로푸란 300 mL에 9,10-다이브로모안트라센 18.6 g(155.5 mmol), 4-바이페닐 보론산 10 g(50.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0), 1.7g(1.5 mmol)을 용해시킨 후 2*N*-탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 100 °C에서 24 시간 동안 환류반응 시켰다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 헥산 컬럼을 통해 정제하여 9-(바이페닐-4-일)-10-브로모안트라센을 79%(16.0 g)의 수율로 얻었다.

<66> 2-2. 9-(바이페닐-4-일)-10-(2-브로모페닐)안트라센의 합성

<67> 테트라하이드로푸란 300 mL에 화합물 3의 중간체 9-(바이페닐-4-일)-10-브로모안트라센 20 g(48.8 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0), 1.6 g(1.4 mmol)을 용해시킨 후 2*N*-탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 1 시간 동안 환류한다. 10 mL의 테트라하이드로푸란에 2-브로모페닐 보론산 9.8 g(48.8 mmol)를 용해시켜 적가하고 12 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 후 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 9-(바이페닐-4-일)-10-(2-브로모페닐)안트라센을 80%(18.9 g)의 수율로 얻었다.

<68> 2-3. 9-[2-(10-바이페닐-4-일-안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올의 합성

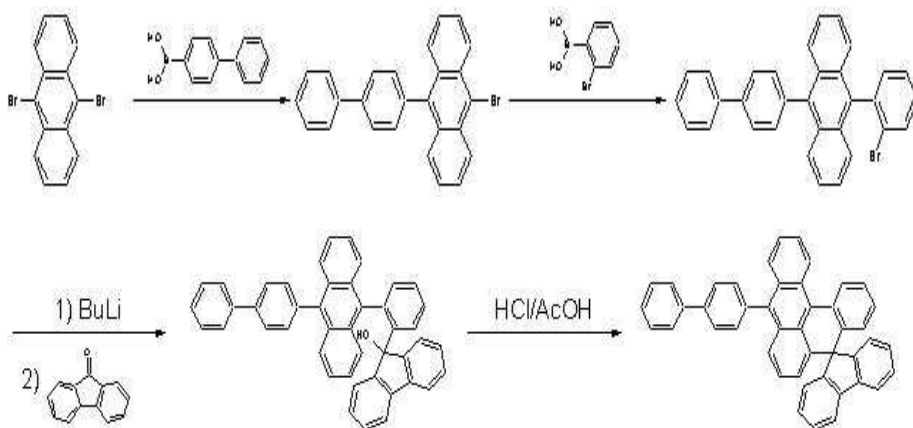
<69> 아르곤 분위기 하에서 테트라하이드로푸란 100 mL에 화합물 3의 중간체 9-(바이페닐-4-일)-10-(2-브로모페닐)안트라센 3 g(6.1 mmol)을 용해시키고, -78 °C에서 *n*-부틸리튬 3.7 mL(9.2 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 9-플루오렌은 1.6 g(9.2 mmol)을 테트라하이드로푸란 5 mL에 용해시킨 용액을 같은 온도에서 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반한 다음 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 감압 하에 용매를 제거하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=1:1)을 통해 정제하여 9-[2-(10-바이페닐-4-일-안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올을 88%(3.1 g)의 수율로 얻었다.

<70> 2-4. 화합물 3의 합성

<71> 아세트산 100 mL에 화합물 3의 전구체 9-[2-(10-바이페닐-4-일-안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올 3 g을 용해시킨 후 촉매로 염산 3 mL를 첨가하여 12 시간 동안 환류반응 시킨다. 반응 종료 후 필터를 이용하여 고형분과 용매를 분리한 다음 걸러진 고형분을 에탄올 걸러진 결정을 에탄올, 증류수로 세척하여 화합물 3을 90%(2.6 g)의 수율로 얻었다.

<72>

반응식 2



<73>

<74>

<75> 제조예 3 (반응식 3 참조)

3-1. 9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성

테트라하이드로퓨란(300 mL)에 9,10-다이브로모안트라센 33.7 g(100.4 mmol), 2-나프틸 보론산 15.7 g(91.2 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 3.1 g(2.7 mmol)을 용해시킨 후 2*N*-탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 100 °C에서 24 시간 동안 환류반응 시켰다. 반응 종료 후 아세트산에틸로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼을 통해 정제하여 9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센을 72%(25.1 g)의 수율로 얻었다.

3-2. 9-(2-브로모페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성

테트라하이드로퓨란 300 mL에 화합물 5의 중간체 9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 20 g(52.1 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 1.8 g (1.5 mmol)을 용해시킨 후 2*N*-탄산칼륨 수용액 120 mL를 첨가하여 1 시간 동안 환류한다. 10 mL의 테트라하이드로퓨란에 2-브로모페닐 보론산 10.4 g(52.1 mmol)를 용해시켜 적가하고 12 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 에틸 아세테이트로 추출한 다음 유기층을 무수 황산 마그네슘을 이용하여 건조하고 컬럼(헥산:다이클로로메탄=10:1)을 통해 정제하여 9-(2-브로모페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센을 62%(14.8 g)의 수율로 얻었다.

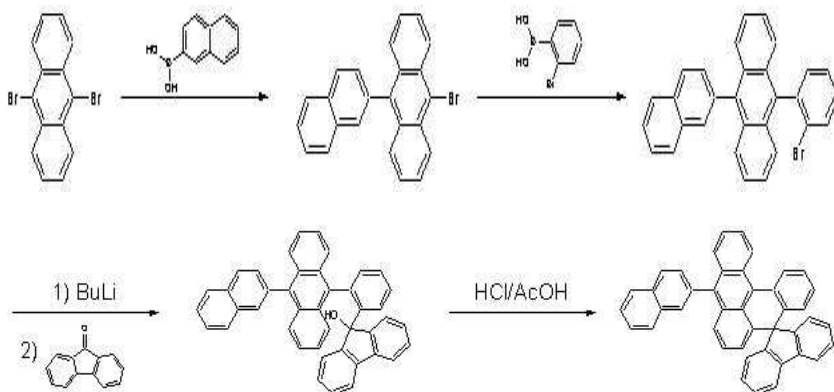
3-3. 9-[2-(10-나프탈렌-2-일 안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올의 합성

테트라하이드로퓨란 100mL에 아르곤 분위기 하에서 화합물 5의 중간체 9-(2-브로모페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 3 g(6.5 mmol)을 용해시키고, -78 °C에서 *n*-부틸리튬 3.9 mL(9.7 mmol)을 첨가한 다음, 약 1 시간 동안 교반하였다. 9-플루오레논 1.7 g(9.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란 5 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 컬럼(헥산:다이클로로메탄=1:1)을 통해 정제하여 9-[2-(10-나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올을 90%(3.2 g)의 수율로 얻었다.

3-4. 화합물 5의 합성

아세트산 100 mL에 화합물 5의 중간체 9-[2-(10-나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐]-9*H*-플루오렌-9-올(3 g)을 용해시킨 후 촉매로 염산 3 mL를 첨가하여 12 시간 동안 환류반응 시킨다. 반응 종료 후 필터를 이용하여 고형분과 용매를 분리한 다음 걸러진 고형분을 에탄올, 증류수로 세척하여 화합물 5를 98%(2.8 g)의 수율로 얻었다.

반응식 3



제조예 1 내지 3에서 얻어진 스파이로 화합물의 용액 중에서의 최대 흡수 파장(UV-Vis spectrum), 최대 발광 파장(Photoluminescence), 유리전이 온도(T_g), 녹는점(T_m)을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

화합물	UV-Vis(nm)	PL(nm)	T_g (°C)	T_m (°C)
제조예 1	444	469	157	302
제조예 2	445	473	173	367
제조예 3	445	475	179	347

- <89> 실시예 1 (유기 전기 전기발광 소자 제조)
- <90> 박막두께가 100 nm인 ITO(인듐 주석 산화물) 투명 전극을 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 크기로 채단 한 기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 10 분 동안 초음파로 세정하고, 증류수에서 10 분 동안 2회 반복 세정하였다. 증류수 세정이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 초음파 세척하고 건조시켰다. 습식세정 후의 산소/아르곤 플라즈마를 이용하여 건식세정을 거친 후 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하여, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 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 30 nm의 상기 화합물 1을 단독으로 증착하여 성막하였다. 이 화합물 1 막은 층으로서 기능한다. 상기 막상에 막 두께 30 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.
- <91> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 8.19 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.247$, $y=0.486$ 에 해당하는 456 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 효율은 5.57 cd/A 이었다.
- <92> 실시예 2
- <93> 화합물 1과 Alq의 성막 두께를 각각 40 nm와 20 nm로 형성하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <94> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 7.69 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.242$, $y=0.481$ 에 해당하는 423 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 5.51 cd/A 이었다.
- <95> 실시예 3
- <96> 화합물 1을 대신해 화합물 3을 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <97> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 5.57 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.187$, $y=0.439$ 에 해당하는 258 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 4.63 cd/A 이었다.
- <98> 실시예 4
- <99> 화합물 3과 Alq의 성막 두께를 각각 40 nm와 20 nm로 형성하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <100> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 4.56 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.181$, $y=0.426$ 에 해당하는 230 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 5.04 cd/A 이었다.
- <101> 실시예 5
- <102> 화합물 1을 대신해 화합물 5를 발광 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <103> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 6.28 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.201$, $y=0.441$ 에 해당하는 268 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 4.27 cd/A 이었다.

- <104> 실시예 6
- <105> 화합물 5와 Alq의 성막 두께를 각각 40 nm와 20 nm로 형성하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <106> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 5.36 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.220$, $y=0.475$ 에 해당하는 191 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 3.57 cd/A 이었다.
- <107> 실시예 7
- <108> 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 1과 C-545T를 100 대 1의 중량비율로 동시에 성막하여 40 nm의 발광층 막을 형성하였다. 화합물 1은 발광층의 호스트 기능을 하며, C-545T는 발광층의 도판트 기능을 한다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다.
- <109> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 7.20 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.255$, $y=0.603$ 에 해당하는 614 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 8.54 cd/A 이었다.
- <110> 실시예 8
- <111> 화합물 1을 대신해 화합물 3을 발광층의 호스트 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 7과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <112> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 5.81 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.233$, $y=0.584$ 에 해당하는 470 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 8.07 cd/A 이었다.
- <113> 실시예 9
- <114> 화합물 1을 대신해 화합물 5를 발광층의 호스트 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 7과 동일한 방식으로 제작하였다.
- <115> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 6.02 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.256$, $y=0.594$ 에 해당하는 413 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 6.86 cd/A 이었다.
- <116> 비교예 1
- <117> 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 Alq를 성막하여 60 nm의 두께를 형성하였다. Alq는 발광층과 전자 수송층의 기능을 한다. 다음에 LiF를 증착하고, 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다.
- <118> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 4.82 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.326$, $y=0.535$ 에 해당하는 136 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 2.82 cd/A 이었다.
- <119> 비교예 2
- <120> 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 Alq와 C-545T를 100 대 1의 중량비율로 동시에 성막하여 40 nm의 발광층 막을 형성하였다. Alq는 발광층의 호스트 기능을 하며, C-545T는 발광층의 도판트 기능을 한다. 다음에 20 nm의 두께로 Alq 막을 증착하고 LiF를 증착시켰다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기

전기발광 소자를 제조하였다.

<121> 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 5 V의 전압으로 측정한 결과 전류밀도가 4.08 mA/cm^2 로 형성되었으며, 이때 발광은 1931 CIE 색좌표 기준으로 $x=0.290$, $y=0.630$ 에 해당하는 371 cd/m^2 밝기의 스펙트럼이 관찰되었으며 발광 효율은 9.09 cd/A 이었다.

<122> 상기 실시예와 비교예에서 제작된 유기 전기발광 소자의 결과들을 하기 표2에 나타내었다.

표 2

<123>

실시예 비교예	호스트*		도판트**	최대발광파 장(nm) @ 5V	휘도 (cd/m^2) @ 5V	발광 효율 (cd/A) @ 5V	색좌표 @ 5V
	종류	두께	종류				
실시예 1	화합물 1	30	-	(475) 518***	456	5.57	$x=0.247$ $y=0.486$
실시예 2	화합물 1	40	-	(475) 518***	423	5.51	$x=0.242$ $y=0.481$
실시예 3	화합물 3	30	-	485	258	4.63	$x=0.187$ $y=0.439$
실시예 4	화합물 3	40	-	485	230	5.04	$x=0.181$ $y=0.426$
실시예 5	화합물 5	30	-	484	268	4.27	$x=0.201$ $y=0.441$
실시예 6	화합물 5	40	-	484	191	3.57	$x=0.220$ $y=0.475$
실시예 7	화합물 1	40	C-545T	504	614	8.54	$x=0.255$ $y=0.603$
실시예 8	화합물 3	40	C-545T	504	470	8.07	$x=0.233$ $y=0.584$
비교예 1	Alq	30	-	520	136	2.82	$x=0.326$ $y=0.535$ $y=0.594$

<124> * 호스트의 두께가 30 nm일 경우 전자 수송층인 Alq의 성막두께는 30 nm이며, 호스트의 두께가 40 nm일 경우 전자 수송층인 Alq의 성막두께는 20 nm이다.

<125> ** 도판트 농도는 1% 이다.

<126> *** 두 개의 특성 피크가 존재.

발명의 효과

<127> 앞서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 신규한 스파이로 화합물을 사용하는 유기 전기발광 소자는 내열성이 우수하고, 소자를 구성하는 박막의 안정성이 높아 수명이 길며, 발광 효율 및 발광휘도가 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.

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	KR1020080099705A	公开(公告)日	2008-11-13
申请号	KR1020070045595	申请日	2007-05-10
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 EUN JUNG 이은정 LEE CHIL WON 이칠원 KIM JOON WOO 김준우 GONG MYOUNG SEON 공명선 YUN JONG HYEOK 윤종혁 LIM IL JI 임일지		
发明人	이은정 이칠원 김준우 공명선 윤종혁 임일지		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	AE KIM RA 张居正, KU SEONG KIM, SUN JANG		
其他公开文献	KR100943535B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及作为螺型有机材料的发光效率和使用其的有机电致发光器件，耐热性，以及具有特定结构的新型螺型有机化合物，其具有优异的沉积加工性并且特别是具有高的特性。玻璃化转变温度可以控制电荷的转变速度（迁移率）和量子效率。本发明提供含有螺环化合物的有机电致发光器件，其中在两个电极之间指示至少单层，所述电极被分离以达到高功函数和低功函数，如化学式2至5中任一个。它可以用作空穴注入和转移材料，其中表示为化学式2至5中任一个的螺环化合物根据发光材料的取代基和电子注入和转移材料组织有机电致发光器件。特别地，引入了单分子内部的发光材料的构成材料的数量，并且引入了环和适当的取代基，并且可以给出包括红色，绿色，蓝色等的掺杂剂性质的主体。并且当用这种材料制造器件时，器件的驱动电压，根据热稳定性和发光效率等的寿命可以得到改善。螺，有机电致发光器件，长寿，发光层。

